

# การปรับปรุงแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเซลลูโลสจากชานอ้อยและพอลิแลกติกแอซิด โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลเป็นสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล

## Enhancement of Bagasse Cellulose-Poly(Lactic Acid) Interaction Using Poly(Ethylene Glycol) Chain Extender

สรินญา ชวพันธ์ และ ธารา มานะงาน\*

Sarinya Shawaphun and Thara Manangan\*

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ 10800 ประเทศไทย

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, King Mongkut's University of Technology North Bangkok, 10800, Thailand

### บทคัดย่อ

เยื่อกากอ้อยเป็นผลพลอยได้ปริมาณมหาศาลในอุตสาหกรรมผลิตน้ำตาลทรายในประเทศไทย ซึ่งนอกจากจะปลูกทดแทนได้แล้ว ยังเป็นวัสดุเสริมแรงที่ดีมากสำหรับพลาสติกชีวภาพ เช่น พอลิแลกติกแอซิด เพื่อใช้ผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์แตกสลายทางชีวภาพได้สำหรับใส่อาหารอีกด้วย อย่างไรก็ตามการผสมโดยตรงด้วยความร้อนนั้นจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิและแรงดันที่สูงมากเนื่องจากความแตกต่างของขั้วในองค์ประกอบทั้งสอง งานวิจัยนี้พบความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ระหว่างพอลิแลกติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอลในระบบพอลิเมอร์หลอมเหลวและระบบการหลอมอัดด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 10 นาที เช่นเดียวกับระบบการหลอมอัดของเยื่อกากอ้อยพอกขาวที่ผ่านกระบวนการเคลือบบางส่วนด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอลและพอลิแลกติกแอซิด นอกจากนี้ยังพบการเสริมแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเซลลูโลสในเยื่อกากอ้อยพอกขาวและพอลิแลกติกแอซิดในวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้ เมื่อมีปริมาณ PEG ในช่วง 10-20% โดยน้ำหนักเทียบกับพอลิแลกติกแอซิด และปริมาณเยื่อกากอ้อยพอกขาว 5-10% โดยน้ำหนัก

**คำสำคัญ:** การแลกเปลี่ยนเอสเทอร์, บรรจุภัณฑ์แตกสลายทางชีวภาพได้, วัสดุเชิงประกอบชีวภาพ, การดัดแปรโครงสร้าง

### ABSTRACT

Sugar cane bagasse pulp is one of the most abundant natural cellulose fiber available as by-product from sugar industries of Thailand. The bagasse fiber, not only renewable but also biodegradable, provides a huge potential in reinforcement of bioplastic such as poly(lactic acid) (PLA) to be used for biodegradable food packaging. However, direct biocomposite fabrication using melt mixing process requires high blending temperature and massive amount of torque due to difference in polarity of the two components. In this study, trans-esterification between PLA and poly(ethylene glycol) (PEG) has been proved possible in both melt-mixing and compression moulding processes at 180 °C for 10 minutes as well as in the compression moulding of bleached bagasse pulp (BBP) partially pre-coated with PEG and PLA. In addition, the obtained copolymer PLA-b-PEG showed high improved of reinforcement in the BBP/PLA/PEG composite when PEG content is 10-20% by weight and BBP content not more than 5-10% were used.

**KEYWORDS:** transesterification, biodegradable packaging, biocomposite, structural modification

\*Corresponding Author: thara.m@sci.kmutnb.ac.th

Received: 25/06/2022; Revised: 21/02/2023; Accepted: 10/04/2023

### 1. บทนำ

เพื่อลดปัญหาสิ่งแวดล้อมจากขยะบรรจุภัณฑ์พลาสติกสังเคราะห์จากปิโตรเคมีพลาสติกที่ใช้กันทั่วไป เช่น พอลิโพรพิลีน (poly propylene, PP) และพอลิเอทิลีน

(polyethylene, PE) ซึ่งใช้เวลานานในการย่อยสลาย ผลักดันให้มีการคิดค้นวัสดุทดแทนที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกันแต่สามารถย่อยสลายตัวโดยวิธีธรรมชาติได้หรือที่เรียกว่า “พอลิเมอร์แตกสลายทางชีวภาพได้ (biodegradable polymer)” (Kaplan, 1998; Vroman *et.al*,

2009) โดยเฉพาะอย่างยิ่งกลุ่มพอลิเอสเทอร์ที่เป็นพลาสติกชีวภาพชนิดหมุนเวียน (renewable bioplastics) ซึ่งผลิตจากวัตถุดิบจากการเกษตร เช่น พอลิแลคติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) ได้รับความนิยมในเชิงพาณิชย์อย่างมากในปัจจุบันเนื่องจากมีคุณสมบัติทางความร้อนใกล้เคียงกับพลาสติก PP และ PE มาก ทำให้ไม่ต้องปรับเปลี่ยนกระบวนการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์มากนัก อีกทั้งมีความโปร่งใส ทนต่อน้ำและไขมันได้ดี (Garlotta, 2001, Jem *et.al*, 2020) และมีความปลอดภัยสำหรับใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สัมผัสอาหาร ได้รับการรับรองเป็น GRAS (Generally Recognized As Safe) โดยสำนักงานอาหารและยาของสหรัฐอเมริกา (US FDA) (Conn *et.al.*, 1995) แต่เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (semi-crystalline) มีอุณหภูมิหลอม (melting temperature,  $T_m$ ) อยู่ในช่วง 170–180 °C และมีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ) ที่สูงถึง 50–60 °C จึงทำให้มีความแข็งแรงแต่เปราะ ขาดความยืดหยุ่น บิดงอที่อุณหภูมิต่ำ และขาดความคงสภาพเมื่อรับแรงกระแทก ส่งผลให้ขึ้นรูปเป็นแผ่นหรือฟิล์มบางได้ยาก (Lim *et.al.*, 2008) เพื่อช่วยลดข้อจำกัดเหล่านี้ได้มีการศึกษาจำนวนมากเกี่ยวกับการผสม PLA กับสารเสริมสภาพพลาสติก (plasticizer) หลากหลาย เช่น กลุ่มซิเตรตเอสเทอร์ (citrate ester) มาโลเนตเอสเทอร์ (malonate ester) กลุ่มกลีเซอไรด์ (glyceride) และกลุ่มพอลิเอทิลีนไกลคอล (poly(ethylene glycol), PEG) เป็นต้น (Sheth *et.al.*, 1997; Martino *et.al.*, 2006; Nofar, *et.al.*, 2019) พบว่า พอลิเอทิลีนไกลคอล (poly(ethylene glycol), PEG) มีความโดดเด่นและได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากสามารถเลือกใช้น้ำหนักโมเลกุลหลากหลายปลอดภัยและมีความเข้ากันได้ดีกับ PLA ไม่มีการแยกกันของวัฏภาคที่ปริมาณของ PEG ไม่เกิน 20% มีผลให้พอลิเมอร์ผสม PLA/PEG มีค่า  $T_g$  ลดลงต่ำสุดถึง 19 °C โดยยังคงมี  $T_m$  อยู่ในช่วง 150–160 °C ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus, Y-mod) อยู่ในช่วง 500–1600 MPa และมีความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (elongation at break,  $E_b$ ) สูงถึงร้อยละ 528 เมื่อใช้ PEG น้ำหนักโมเลกุล 600 g/mol แต่พอลิเมอร์ผสมนี้มีความคงทนต่อแรงดึง (tensile strength, TS) ลดลง (Piorowska *et. al.*, 2006; Shin, *et. al.*, 2022; Sirisinha, *et.al.*, 2022) ดังนั้นการเสริมแรงด้วยวัสดุธรรมชาติ (bioreinforcement) ด้วยเส้นใยธรรมชาติ เส้นใยเซลลูโลสหลากหลายชนิดถูกนำมาใช้และมีการศึกษาอย่างแพร่หลาย เพื่อให้ได้วัสดุเชิงประกอบของ PLA ที่ยังคงสามารถแตกสลายโดย

ธรรมชาติได้และมีสมบัติทางเชิงกลเหมาะสำหรับการขึ้นรูปเป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร (Huda *et.al.*, 2008; Suryanegara *et.al.*, 2009; Graupner *et.al.*, 2009; Jonoobi *et.al.*, 2010) งานวิจัยนี้เล็งเห็นการนำเส้นใยเซลลูโลสจากเยื่อกากอ้อยฟอกขาว (bleached bagasse pulp, BBP) ซึ่งเป็นวัสดุเหลือใช้จากโรงงานน้ำตาลที่มีอยู่มากในประเทศไทยมาผสมเพื่อเป็นวัสดุเสริมแรงสำหรับ PLA/PEG เพื่อขึ้นรูปด้วยการหลอมอัดเป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร แต่การนำเส้นใยเซลลูโลสที่มีความเป็นขั้วสูงนั้นมาผสมกับ PLA นั้นทำได้ยากและมีการยึดเหนี่ยวต่ำเนื่องจากความไม่เหมาะสมของสภาพขั้วและลักษณะทางกายภาพของเส้นใยที่มักจับรวมกันเป็นก้อน (Bras *et.al.*, 2010; Bledzki *et.al.*, 2009) ทำให้เกิดแรงต้านในกระบวนการผสม ความไม่เข้ากันในเนื้อวัสดุเชิงประกอบที่ได้ การกระจายตัวของเส้นใยต่ำ และการเกิดฟองอากาศภายในเนื้อวัสดุ ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบที่ได้ (Nakagaito *et.al.*, 2009; Okubo *et.al.*, 2009) เมื่อพิจารณาโครงสร้างของ PEG จะเห็นว่าหมู่ไฮดรอกซิล (–OH) ที่ปลายสายโซ่ทั้ง 2 ด้าน จึงมีแนวโน้มจะทำปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ (trans-esterification) ระหว่าง PLA กับ PEG ในระหว่างการขึ้นรูปด้วยความร้อน เพื่อให้เกิดเป็นพอลิเมอร์ร่วมแบบกลุ่ม PLA-b-PEG ซึ่งมีส่วนของสายโซ่ที่มีขั้วสูงของ PEG ที่ช่วยให้มีแรงยึดเหนี่ยวกับเส้นใยเซลลูโลสในเยื่อกากอ้อยฟอกขาวได้ดียิ่งขึ้นและมีส่วนของสายโซ่ที่มีขั้วต่ำของ PLA ที่จะสามารถช่วยการกระจายตัวของเยื่อในพอลิเมอร์ผสมได้ (Xiao, *et.al.*, 2010; Zang *et.al.*, 2009) ในเบื้องต้นจะศึกษาความเป็นไปได้และเวลาที่ต้องใช้ให้เกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในเครื่องผสมระบบปิด (internal mixer) ติดตามและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy,  $^1\text{H}$  NMR) ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) วิเคราะห์ความแตกต่างของพลังงาน (Differential scanning calorimetry, DSC) แล้วนำไปปรับใช้ในระบบการขึ้นรูปด้วยเครื่องหลอมอัดขึ้นรูปพลาสติก (compression moulding) ทั้งที่ผสม BBP ที่อัตราส่วนต่างๆ และไม่ได้ผสม แล้วทำการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกล เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเสริมแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเซลลูโลสจาก BBP และ PLA เพื่อใช้เป็นพื้นฐานของกระบวนการต้นแบบในการ

เตรียมเม็ดวัสดุซึ่งประกอบด้วยเซลลูโลสอื่น ๆ ในระดับอุตสาหกรรมการผลิตบรรจุภัณฑ์แตกสลายทางชีวภาพได้

## 2. วิธีการทดลอง

วัสดุ และสารเคมี

เยื่อกากอ้อยฟอกขาว (Bleached bagasse pulp, BBP; Environment Pulp & Paper Co.Ltd. (EPPCO); Thailand), พอลิแล็กติกแอซิด; (PLA 2002D; MW 101,000 g/mol, Natureworks LLC; USA) พอลิเอทิลีน ไกลคอล (PEG 4000D; MW 4,000 g/mol Union Chemical 1986 Co.Ltd.; Thailand) เมทานอล ไคคลอโรมีเทนและเอทิลแอลกอฮอล์ (analytical grade, Sigma-Aldrich Co.LLC; USA)

### 2.1 การศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในระบบพอลิเมอร์หลอมเหลว

เพื่อติดตามความก้าวหน้า หาเวลาที่เหมาะสมและความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ นำพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากการผสม PLA (32.0 g) กับ PEG (8.0 g) ด้วยเครื่องผสมระบบปิด (Brabender Internal Mixer, Brabender PLASTI-CORDER internal mixer, MELCHERS TECHEXPORT, Germany) ด้วยความเร็วรอบ 50 rpm ที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 2, 4, 8 และ 10 นาที มาวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนและวิเคราะห์ผลผลิตกัมมันต์พอลิเมอร์ผสมที่ได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ต่อไปนี้

#### 2.1.1 การวิเคราะห์ด้วยโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

นำผลผลิตกัมมันต์ที่ตัดและบดละเอียดประมาณ 30 mg มาทำละลายด้วยดิวเทอเรตคลอโรฟอร์ม (deuterated chloroform, CDCl<sub>3</sub>) ปริมาตร 4 mL แล้วบันทึกสเปกตรัม <sup>1</sup>H-NMR ด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Nuclear magnetic resonance spectrometer, Bruker Ascend 400MHz) จำนวน 128 สแกน

#### 2.1.2 การวิเคราะห์ด้วยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

นำผลผลิตกัมมันต์ที่ได้มาตัดและบดให้ละเอียด แล้วเติม KBr ลงไปบดรวมให้ละเอียดในอัตราส่วน 1:10 หลังจากอัดเป็นแผ่นบาง (disc) บันทึกสเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier-transform infrared spectrometer; Nicolet 6700) ที่ช่วงเลขคลื่น 400-4000 cm<sup>-1</sup> จำนวน 16 สแกน

#### 2.1.3 การวิเคราะห์ความแตกต่างของพลังงาน

ซึ่งผลิตกัมมันต์ที่ได้หนัก 5-10 mg มาวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์ความแตกต่างของพลังงาน (Differential scanning calorimeter, DSC 2910; TA Instruments, Thailand) เริ่มจากอุณหภูมิ 30 °C คงที่เป็นเวลา 5 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 10 °C/นาที จนถึง 200 °C หลังจากอุณหภูมิคงที่เป็นเวลา 5 นาทีและให้เย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ให้ความร้อนรอบที่ 2 จากอุณหภูมิ 30 °C จนถึง 200 °C ด้วยอัตรา 10 °C/นาที โดยให้อุณหภูมิคงที่ ที่อุณหภูมิ 30 และ 200 °C เป็นเวลา 5 นาที ก่อนและหลังการให้ความร้อน ทำการวิเคราะห์ผลจากการให้ความร้อนในรอบที่ 2

### 2.2 การศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในระบบการหลอมอัด

2.2.1 เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในระบบการหลอมอัด นำผง PLA ที่บดละเอียด (32.0 g) กับ PEG (8.0 g) มาผสมให้เข้ากันดีแล้วนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นด้วยเครื่องหลอมอัดขึ้นรูปพลาสติก (Compression moulding, LabTec Engineering Company Ltd., Thailand) โดยให้ความร้อนแม่พิมพ์ทั้ง 2 ด้าน ที่อุณหภูมิ 180 °C ความดัน 1500 psi เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำผลผลิตกัมมันต์ที่ได้ไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์ความแตกต่างของพลังงานและวิเคราะห์เอกลักษณ์ของผลผลิตกัมมันต์ที่ได้จากปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ด้วยเทคนิค FTIR และ <sup>1</sup>H NMR spectroscopy

2.2.2 เพื่อศึกษาผลของปริมาณ PEG ต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่เกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในระบบหลอมอัด โดยนำผง PLA ที่บดละเอียดมาผสมกับ PEG 10, 20, 43 และ 50% โดยน้ำหนักเทียบกับ PLA มาให้ความร้อนด้วยเครื่องหลอมอัดขึ้นรูปพลาสติกภายใต้สภาวะเดียวกันกับข้างต้น แล้วนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนและทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเครื่องวัดความต้านทานต่อการยืดดึง (Universal testing machine, Tensile H5K-T; Calserve, Thailand) ภายใต้สภาวะทดสอบมาตรฐาน ASTM D882 จากตัวอย่างอย่างน้อย 5 ชิ้นงาน ที่มีขนาดกว้าง x ยาว (13cm x 2cm) ใช้แรงดึง (load range) 500 N ความเร็ว 2 mm/นาที และความยาวพิกัด 90 mm

### 2.3 การศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในระบบการหลอมอัดเมื่อผสมเยื่อกากอ้อยฟอกขาว

เพื่อให้เกิดการผสมกันเส้นใยเยื่อกากอ้อยฟอกขาวกับ PLA และ PEG จึงต้องผ่านกระบวนการเคลือบด้วย

พอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดก่อน โดยตัวอย่างกระบวนการเตรียมของผสมเยื่อจากอ้อยฟลอกขาว BBP20% กับ PEG 20% เทียบกับ PLA ดังนี้ นำ BBPหนัก 7.5 g มาปั่นจนให้กระจายตัวในน้ำกลั่น 250 mL ด้วยเครื่องกวนผสมสาร (overhead stirrer) เป็นเวลา 30 นาที แล้วนำไปบดย่อยต่อด้วยเครื่องบอลมิล (ball mill) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้เยื่อแยกออกเป็นเส้นใยเดี่ยวขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 20  $\mu\text{m}$  และความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 112  $\mu\text{m}$  (วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์ Meiji MT4300L, Japan ที่กำลังขยาย 400 เท่า) จากนั้นถ่ายลงในอ่างสแตนเลสขนาด 1 L และกวนด้วยเครื่องกวนสารชนิดให้ความร้อนตลอดเวลา แล้วเติมสารละลาย PEGหนัก 7.5 g ในเมทานอล 250 mL อย่างช้า ๆ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมเมทานอล 100 mL เพิ่มความร้อนจนมีอุณหภูมิประมาณ 60  $^{\circ}\text{C}$  จึงเติมสารละลาย PLAหนัก 30.0 g ในไดคลอโรมีเทน 500 mL อย่างช้า ๆ จนหมด กวนและให้ความร้อนต่อเนื่องจนปริมาตรของผสมลดลงครึ่งหนึ่ง จึงเทของผสมทั้งหมดลงในถาดระเหยสแตนเลส เกลี่ยให้บางสม่ำเสมอ แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 120  $^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หรือจนน้ำหนักคงที่ ก่อนนำมาศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในขณะขึ้นรูปเป็นแผ่นด้วยเครื่องหลอมอัดขึ้นรูปพลาสติก ภายใต้สภาวะเดียวกันกับข้างต้น นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC และแบ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้หนัก 3 g นำไปสกัดแบบต่อเนื่อง (Sohxlet extraction) ด้วยไดคลอโรมีเทนเป็นเวลา 3 ชั่วโมงและระเหยตัวทำละลายออกก่อน จึงนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy เช่นเดียวกับที่กล่าวไว้ข้างต้น

#### 2.4 การศึกษาผลของอัตราส่วน PEG/PLA ต่อการเสริมแรงยึดเหนี่ยวกับ BBP

เตรียมของผสมเยื่อจากอ้อยฟลอกขาวที่มี BBP คงที่ 20% กับ PEG และ PLA ตามวิธีที่นำเสนอเป็นตัวอย่างไว้ข้างต้น แต่กำหนดให้มี PEG 10, 20, 43 และ 50% โดยน้ำหนักเทียบกับ PLA (หรือคิดเป็นอัตราส่วน BBP:PEG เท่ากับ 1:0.5, 1:1, 1:2.25 และ 1:2.5) นำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นบางเครื่องหลอมอัดขึ้นรูปพลาสติกแล้ววิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนและทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเครื่องวัดความต้านทานต่อการยืดดึง ภายใต้สภาวะทดสอบมาตรฐาน ASTM D882 เช่นเดียวกันกับข้างต้น

#### 2.5 การศึกษาผลของอัตราส่วนของ BBP ต่อการเสริมแรงยึดเหนี่ยวกับ PLA-b-PEG

เตรียมของผสมเยื่อจากอ้อยฟลอกขาวกับ PEG และ PLA ตามวิธีที่นำเสนอไว้ข้างต้นที่มีปริมาณ BBP 5, 10, 15, 20, 25, 30 และ 35% แต่กำหนดให้มี PEG คงที่ที่ 43% โดยน้ำหนักเทียบกับ PLA (ซึ่งมากกว่า BBP ในทุกอัตราส่วน) แล้วนำไปก่อดัดความร้อนด้วยเครื่องหลอมอัดขึ้นรูปพลาสติก วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อน และการทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเครื่องวัดความต้านทานต่อการยืดดึงภายใต้สภาวะเดียวกันที่กล่าวไว้ข้างต้น

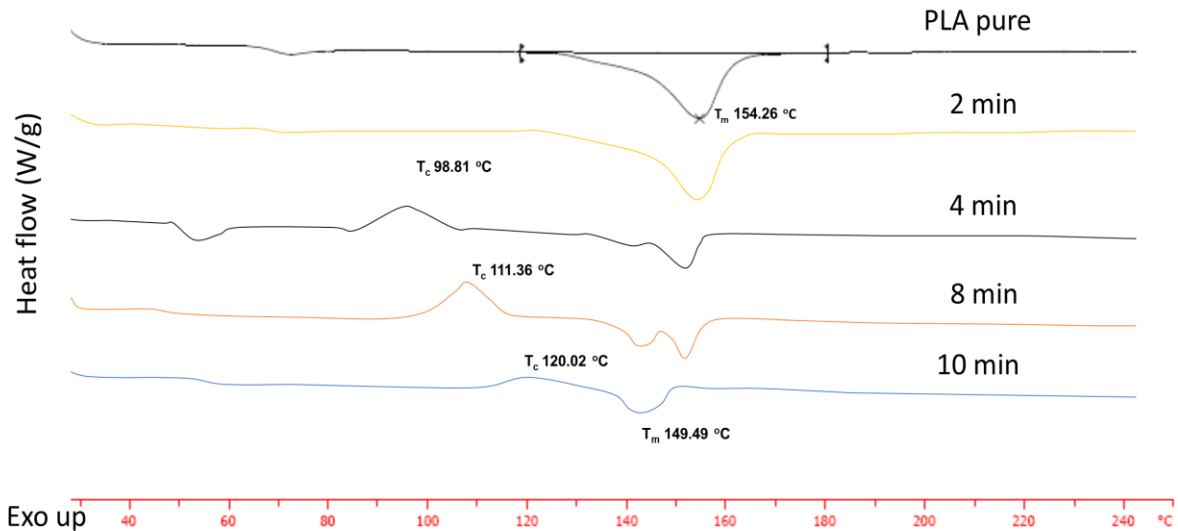
### 3. ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 3.1 ผลการศึกษาสภาวะของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในระบบพอลิเมอร์หลอมเหลว

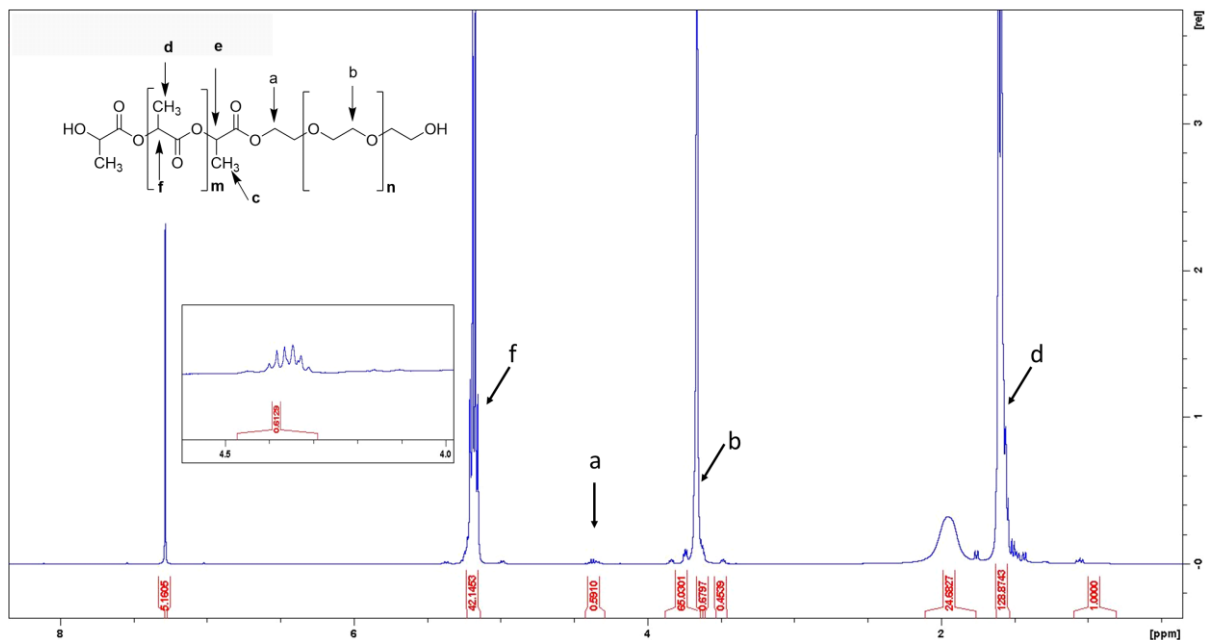
ผลการศึกษาและติดตามความก้าวหน้าปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ระหว่าง PLA กับ PEG 20% โดยน้ำหนัก ในระบบพอลิเมอร์หลอมเหลวด้วยเครื่องผสมระบบปิด ที่อุณหภูมิ 180  $^{\circ}\text{C}$  ที่เวลา 2, 4, 8 และ 10 นาที ตามลำดับ เทียบกับ PLA บริสุทธิ์ พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่ได้มี  $T_m$  ลดลงตามเวลาที่เพิ่มขึ้น จนถึงเวลา 10 นาที ไม่พบผลึกดั้งเดิมของ PLA ที่  $T_m = 154^{\circ}\text{C}$  อยู่เลย แต่ปรากฏผลึกชนิดใหม่ทั้งหมดที่  $T_m = 149^{\circ}\text{C}$  แทน ดังรูปที่ 1 นอกจากนี้อุณหภูมิการเกิดผลึกขณะเย็นตัว (cool crystallization temperature,  $T_c$ ) ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป สเปกตรัม  $^1\text{H}$  NMR ของพอลิเมอร์ผสมที่ได้ ณ เวลา 10 นาทีนี้ บ่งชี้การเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น PEG-b-PLA ปรากฏพีคที่เคมีคัลชิฟท์ 4.36 ppm แสดงถึงหมู่  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  ในพันธะเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นใหม่ ดังรูปที่ 2 สอดคล้องกับรายงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่สังเคราะห์ PEG-b-PLA ด้วยวิธีการเปิดวงแลคไทด์ด้วย PEG (Xu, et. al., 2016) และการใช้ตัวเร่งในปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในเครื่องผสมระบบปิด (Sirisinha, et. al., 2022) เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR spectroscopy พบพีคการสั่นของพันธะเอสเทอร์ ( $\text{C}=\text{O}$  stretching) ในส่วนของ PLA ที่เลขคลื่น 1760  $\text{cm}^{-1}$  และพีคการสั่นของพันธะเอสเทอร์ ( $\text{C}=\text{O}$  stretching) ของ PEG-b-PLA ที่เลขคลื่น 1714  $\text{cm}^{-1}$  ดังรูปที่ 3

#### 3.2 ผลการศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในระบบการหลอมอัด

3.2.1 ผลการศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในระบบหลอมอัดด้วยเครื่องหลอมอัดขึ้นรูปพลาสติก ที่



รูปที่ 1 แสดงความก้าวหน้าของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในระบบพอลิเมอร์หลอมเหลว



รูปที่ 2 สเปกตรัม  $^1\text{H}$  NMR ของผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในระบบพอลิเมอร์หลอมเหลว

อุณหภูมิ  $180^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 10 นาที เช่นเดียวกับในระบบพอลิเมอร์หลอมเหลว โดยใช้ PEG 20 % (20%PEG/PLA) เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy ก็สามารเห็นพีกที่เคมีคัลชิฟท์ 4.36 ppm ของหมู่  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  ในพันธะเอสเทอร์ที่เกิดใหม่ของ PEG-b-PLA เช่นเดียวกัน ดังแสดงในเปรียบเทียบในรูปที่ 4A แต่สเปกตรัม FTIR เห็นการเปลี่ยนแปลงของพีกคาร์บอนิลที่เลขคลื่นลดลงเล็กน้อย และเมื่อใช้เยื่อกากอ้อยฟอกขาวที่ผ่านกระบวนการเคลือบด้วย 20 % PEG/PLA ซึ่ง มี BBP อยู่ 20 % (20 % BBP/20 % PEG/PLA) มาทำปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ระบบหลอมอัดด้วยเครื่องหลอมอัดขึ้นรูปพลาสติกภายใต้สภาวะเดียวกัน แล้วนำไปสกัด

แบบต่อเนื่องและวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy ก็ยืนยันการเกิดพันธะเอสเทอร์ใหม่ของ PEG-b-PLA เช่นเดียวกัน ที่เคมีคัลชิฟท์ 4.36 ppm ดังแสดงเปรียบเทียบในรูปที่ 4A และรูปที่ 4B

3.2.2 ผลของอัตราส่วน PEG ต่อการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์และสมบัติเชิงกลวัสดุพอลิเมอร์ผสมในระบบหลอมอัด ที่อุณหภูมิ  $180^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 10 นาที เช่นเดียวกันกับข้างต้น พบว่า ภายใต้สภาวะนี้ PLA บริสุทธิ์ มี  $Y\text{-mod} = 380 \text{ MPa}$  แต่  $\%E_b = 9.08 \%$  จึงมีลักษณะแข็งแต่เปราะ เมื่อผสมกับ PEG 20% โดยน้ำหนัก เพื่อให้เกิด PEG-b-PLA ขึ้นในแผ่นวัสดุพอลิเมอร์ผสม ทำให้ค่าความยืดหยุ่นสูงสุด ณ จุดขาด เพิ่มขึ้นกว่า 10 เท่า โดยที่  $Y\text{-mod}$  และ TS ลดลงครึ่งหนึ่ง ดังรูปที่ 5

ตารางที่ 1 แสดงผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของแผ่นวัสดุ 20%BBP/PEG/PLA ที่ได้จากการหลอมอัดขึ้นรูป

|             | %PEG<br>(BBP:PEG) | PEG                    |                                  |                        | PLA                    |                               |                         |                                   |                         |                                   |                 |
|-------------|-------------------|------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------|
|             |                   | T <sub>m</sub><br>(°C) | ΔH<br>(T <sub>m</sub> )<br>(J/g) | T <sub>g</sub><br>(°C) | T <sub>c</sub><br>(°C) | ΔH (T <sub>c</sub> )<br>(J/g) | T <sub>m1</sub><br>(°C) | ΔH<br>(T <sub>m1</sub> )<br>(J/g) | T <sub>m2</sub><br>(°C) | ΔH<br>(T <sub>m2</sub> )<br>(J/g) | %X <sub>c</sub> |
| No<br>BBP   | 0                 | –                      | –                                | 64.02                  | –                      | –                             | –                       | –                                 | 153.04                  | 0.34                              | 0.004           |
|             | 43                | 56.17                  | 36.53                            | –                      | –                      | –                             | –                       | –                                 | 153.56                  | 16.17                             | 0.305           |
|             | 100               | 64.13                  | 112.4                            | –                      | –                      | –                             | –                       | –                                 | –                       | –                                 | –               |
| With<br>BBP | 20 (1:1.0)        | –                      | –                                | 60.23                  | 118.24                 | 16.56                         | –                       | –                                 | 155.17                  | 19.25                             | 0.043           |
|             | 33 (1:1.65)       | –                      | –                                | –                      | –                      | –                             | 141.13                  | 0.60                              | 153.10                  | 11.06                             | 0.219           |
|             | 43(1:2.25)        | –                      | –                                | –                      | –                      | –                             | 129.46                  | 1.15                              | 144.02                  | 11.17                             | 0.264           |
|             | 50 (1:2.50)       | 52.44                  | 19.20                            | –                      | –                      | –                             | 138.87                  | 0.07                              | 151.76                  | 11.40                             | 0.280           |

ตารางที่ 2 สมบัติทางความร้อนของแผ่นวัสดุ PLA/PEG และ BBP/43%PEG/PLA ที่ได้จากการหลอมอัดขึ้นรูป

| % BBP<br>(BBP:PEG) | PEG                 |          |                      | PLA                            |                      |                                | %X <sub>c</sub> |
|--------------------|---------------------|----------|----------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------|
|                    | T <sub>m</sub> (°C) | ΔH (J/g) | T <sub>m1</sub> (°C) | ΔH (T <sub>m1</sub> )<br>(J/g) | T <sub>m2</sub> (°C) | ΔH (T <sub>m2</sub> )<br>(J/g) |                 |
| 0 (0 :1)           | 56.17               | 36.53    | -                    | -                              | 153.56               | 16.17                          | 0.305           |
| 5 (1: 9)           | -                   | -        | 133.24               | 3.521                          | 147.72               | 15.99                          | 0.381           |
| 10 (1: 4)          | -                   | -        | 134.02               | 0.0854                         | 148.39               | 13.94                          | 0.370           |
| 15 (1: 3)          | 61.12               | 8.188    | -                    | -                              | 155.38               | 24.72                          | 0.510           |
| 20 (1:2)           | -                   | -        | 129.46               | 1.149                          | 144.02               | 11.17                          | 0.264           |

และเมื่อเพิ่มปริมาณ PEG มากขึ้นอีกจะทำให้ความต้านทานแรงดึงลดต่ำลงอย่างมาก จนแทบไม่สามารถขึ้นรูปได้ที่ PEG 50% ซึ่งสอดคล้องกับรายงานวิจัยก่อนหน้านี้ (Maglio, *et.al*, 2003; Shin, *et. al.*, 2022; Sirisinha, *et. al.*, 2022)

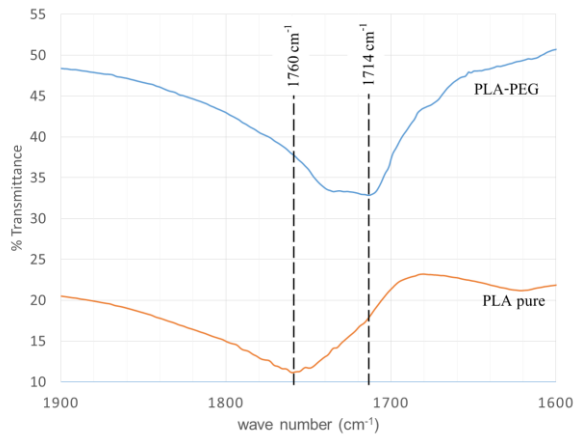
### 3.3 ผลการศึกษาพฤติกรรมการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในระบบการหลอมอัดเมื่อผสมเยื่อจากอ้อยฟอกขาว

จากการทดลอง เมื่อกำหนดให้ แผ่นวัสดุที่มี BBP 20% แล้วเพิ่มปริมาณ PEG ขึ้นเรื่อยๆ พบว่า เมื่อใช้ PEG 10% ซึ่งน้อยกว่า BBP นั้นไม่สามารถหลอมอัดขึ้นรูปเป็นแผ่นได้สมบูรณ์ เพราะ PEG ไม่เพียงพอที่จะเคลือบ BBP แต่เมื่ออัตราส่วน BBP: PEG เท่ากับ 1:1 (20% PEG/PLA) ขึ้นไป จะสามารถหลอมอัดขึ้นรูปเป็นแผ่นได้จนถึงอัตราส่วน PEG:BBP เท่ากับ 1:2.5 (50% PEG/PLA) ดังรูปที่ 6 จากการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่า BBP จะทำให้แผ่นวัสดุเชิงประกอบที่ได้มีลักษณะแข็งตึงมากกว่าวัสดุพอลิเมอร์ผสม 20%PEG/PLA ที่ปราศจาก BBP ภายใต้สภาวะเดียวกัน โดยที่ Y-mod สูงกว่าถึง 80% และมี TS คงที่ใกล้เคียงกัน ในขณะที่ %E<sub>b</sub> ลดลงอย่างมาก ซึ่งเกิดจากแรงยึดเหนี่ยวที่เพิ่มขึ้นระหว่างเส้นใย BBP และ PLA นั้นเอง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ PEG มากกว่าปริมาณ BBP จะมีผลทำให้ค่า Y-mod และ TS ลดลงอย่างต่อเนื่อง แต่ %E<sub>b</sub> เพิ่มขึ้น ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วน BBP:PEG ต้องมีปริมาณพอ

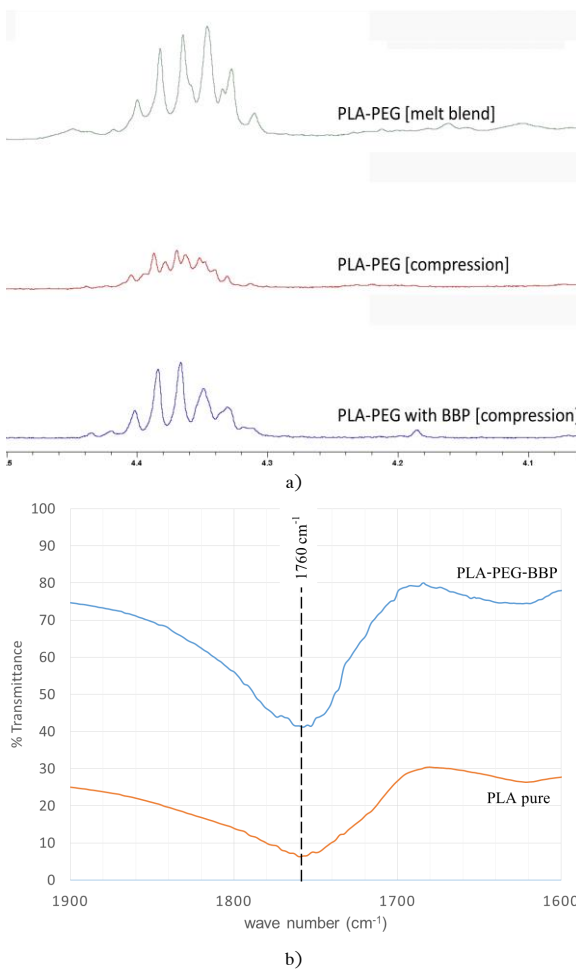
กัน คือ ประมาณ 1:1 เมื่อติดตามผลการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์จากการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงความร้อน พบว่า วัสดุพอลิเมอร์ผสม 43%PEG/PLA ที่ได้จากระบบหลอมอัดขึ้นรูป ปรากฏทั้งพีค T<sub>m</sub> ของ PEG ที่ 56.17 °C และพีค T<sub>m</sub> ของ PLA ที่ตำแหน่ง 153.56 °C ซึ่งมีร้อยละความเป็นผลึก (percent crystallinity, %X<sub>c</sub>) เท่ากับ 0.305% ซึ่งมากกว่าใน PLA บริสุทธิ์ เพราะ PEG-b-PLA ที่เกิดขึ้นและ PEG เหลืออยู่ทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพพลาสติก จึงทำให้สายโซ่เกิดการเคลื่อนที่ได้ดีและสามารถจัดเรียงตัวใหม่ได้ และการที่ปรากฏพีค T<sub>m</sub> ของ PEG อยู่ แสดงว่ามี PEG มากเกินไป แต่เมื่อมี BBP ผสมเข้าไปในอัตราส่วน BBP:PEG 1:1.0 ไปจนถึง 1:2.25 ไม่ปรากฏพีค T<sub>m</sub> ของ PEG ดังแสดงในตารางที่ 1 แต่ปรากฏอีกครั้งที่อัตราส่วน 1:2.50 หรือ 20%BBP/50%PEG/PLA

### 3.4 ผลของอัตราส่วนของ BBP ต่อการแรงยึดเหนี่ยวกับ PLA-b-PEG

เพื่อจะทดสอบหาปริมาณ BBP สูงสุดที่สามารถนำมาผสมหลอมอัดขึ้นรูปได้ จึงกำหนดให้ใช้ PEG ปริมาณคงที่ที่ 43% และมีปริมาณ BBP 5, 10, 15, 20, 25, 30 และ 35% แล้วขึ้นรูปด้วยเครื่องหลอมอัดขึ้นรูปพลาสติก ภายใต้สภาวะเดียวกันกับข้างต้น เมื่อพิจารณาสมบัติเชิงกลของแผ่นวัสดุที่มีปริมาณ PEG คงที่ที่ 43% พบว่า ปริมาณ BBP ที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่า Y-mod เพิ่มขึ้นอย่างมาก จากเดิม 82MPa ไปเป็น 255 MPa และเพิ่ม TS เพิ่มขึ้น

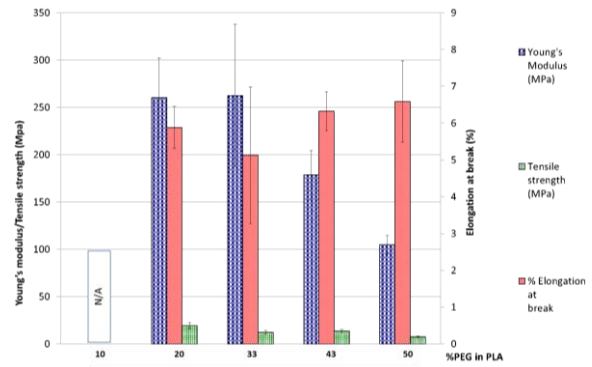


รูปที่ 3 สเปกตรัม FTIR ของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในระบบพอลิเมอร์หลอมเหลว

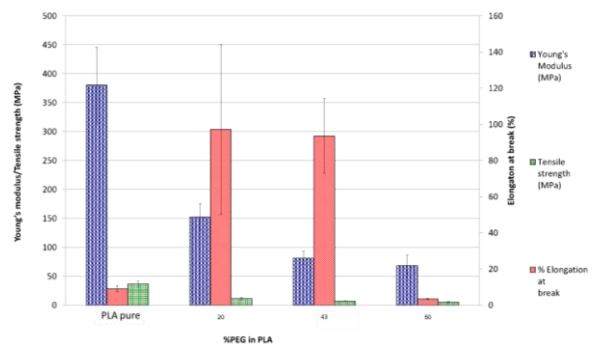


รูปที่ 4 สเปกตรัม  $^1\text{H}$  NMR และ FTIR ของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ในระบบพอลิเมอร์หลอมอัด a) สเปกตรัม  $^1\text{H}$  NMR ของ PLA-PEG จากระบบต่าง ๆ b) สเปกตรัม FTIR ของ PLA-PEG-BBP เทียบกับ PLA

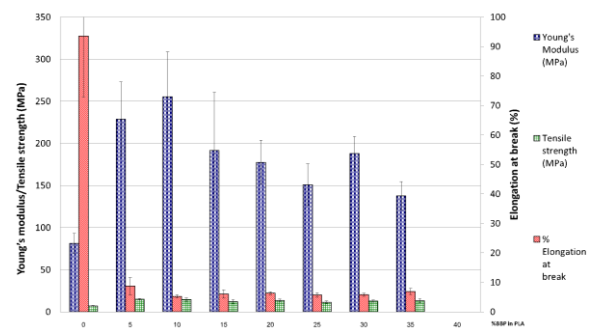
จากเดิม 7.1 MPa ไปเป็น 11–15 MPa ในขณะที่  $\%E_b$  ลดลงอย่างมีนัยสำคัญตั้งแต่ BBP 5% แรก เดิม 93.5% เหลือเพียง 6–8% ดังรูปที่ 7 ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณของ PEG ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์เหลืออยู่ปริมาณมากเกิน 20% เมื่อเทียบกับ PLA ที่เหลืออยู่ในแผ่นวัสดุ สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อน ดังแสดงในตารางที่ 2 แผ่นวัสดุที่มี BBP 5, 10 และ



รูปที่ 5 สมบัติเชิงกลของแผ่นวัสดุพอลิเมอร์ผสม PEG/PLA ที่มีปริมาณ PEG ต่างกัน



รูปที่ 6 สมบัติเชิงกลของแผ่นวัสดุเชิงประกอบ 20%BBP/PEG/PLA ที่มีปริมาณ PEG ต่างกัน



รูปที่ 7 ผลของปริมาณ BBP ต่อความต้านทานต่อแรงดึงของแผ่นวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณ PEG คงที่ที่ 43%

20% ไม่ปรากฏพิกัด  $T_m$  ของ PEG อยู่เลย แต่เกิดผลึก PLA ขึ้นรูปแบบใหม่ที่มี  $T_m$  เท่ากับ  $133^\circ\text{C}$  และรูปแบบเดิมที่มี  $T_m$  เท่ากับ  $148^\circ\text{C}$  ซึ่งเป็นผลึกรูปแบบที่ 2 ของ PLA ซึ่งไม่ใช่ผลึกของ PLA บริสุทธิ์ตั้งต้น  $T_m = 154^\circ\text{C}$  จากนอกจากนี้ยังพบว่า  $\%X_c$  ที่เพิ่มสูงขึ้นย่อมส่งผลให้วัสดุมีความแข็งแรงโดยดูจาก Y-mod และ TS เพิ่มขึ้นมากกว่าวัสดุพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มี BBP จนถึงปริมาณ BBP 35%

#### 4. สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ของ PLA กับ PEG ทั้งในระบบพอลิเมอร์หลอมเหลวและในระบบหลอมอัด ที่อุณหภูมิ  $180^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 10 นาที

ก่อให้เกิดปฏิกิริยาเกิดเป็นพอลิเมอร์ร่วมแบบกลุ่ม PEG-b-PLA ที่มีอุณหภูมิหลอมเหลวลดลงและมีความเปราะลดลง และเมื่อผสมกับเส้นใย BBP ในผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยการหลอมอัดขึ้นรูป พบว่า อัตราส่วน BBP: PEG และ BBP:PLA ที่สามารถทำให้เกิดการขึ้นรูปได้จะต้องมีค่าอย่างน้อย 1:1 และ 1:3 ตามลำดับ จากการทดสอบสมบัติเชิงกลของวัสดุประกอบ BBP/PEG/PLA ที่เกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ได้ดีจะมีอัตราส่วน BBP:PEG:PLA ที่ 0.5:2:4 และให้การเสริมแรงสูงที่สุด ปริมาณ BBP 5 - 10% และ PEG 10-20% ทั้งนี้จะเห็นได้ว่า PEG-b-PLA เป็นตัวแปรหลักในการประสาน PLA เข้ากับ BBP ที่มีสภาพชื้นสูง

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากคณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ประจำปีงบประมาณ 2556 และความอนุเคราะห์เยื่อกากอ้อยฟอกขาวจากบริษัท Environment Pulp & Paper Co.Ltd (EPPCO) อ. ตาคลี จ. นครสวรรค์

### เอกสารอ้างอิง

- Bledzki, A. K., Jazkiewicz, A., & Scherzer, D. (2009). Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres. *Composites: Part A*, 40, 404-412.
- Bras, J., Hassan, M.L., Bruzesse, C., Hassan E.A., El-Wakil N.A., & Dufresne, A. (2010). Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, 32, 627-633.
- Conn, R. E., Kolstad, J. J., Borzelleca, J. F., Dixler, D. S., Filer, L. J., & Ladu, B. N. (1995). Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer. *Food and Chemical Toxicology*, 33(4), 273-283. [https://doi.org/10.1016/0278-6915\(94\)00145-E](https://doi.org/10.1016/0278-6915(94)00145-E)
- Garlotta, D. A. (2001). Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 63-84. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
- Graupner, N., Herrmann, A. S., & Mussig, J. (2009). Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas. *Composites: Part A*, 40, 810-821.
- Huda, M. S., Drzal, L. T., Mohanty A. K., & Misra, M. (2008). Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. *Composites Science and Technology*, 68, 424-432.
- Jem, K. J., & Tan, B. (2020). The development and challenges of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid). *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(2), 60-70. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>
- Jonoobi M., Harun, J., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2010). Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composite Science and Technology*, 70, 1742-1747.
- Kaplan, D. L. (1998). *Biopolymers from renewable resources*. Heidelberg, Germany: Springer-Verlag.
- Lim, L.-T., Auras, R., & Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33, 820-852.
- Maglio, G., Miglioni, A., & Palumbo, R. (2003). Thermal properties of di- and triblock copolymers of poly(l-lactide) with poly(oxyethylene) or poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Polymer*, 44, 369-375.
- Martino, V.P., Ruseckaite, R. A., & Jiménez, A. (2006). Thermal and mechanical characterization of plasticized poly(L-lactide-co-D,L-lactide) films for food packaging. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86(3), 707-712. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7897-3>
- Nakagaito, A.N. Fujimura, A. Sakai, T. Hama Y., & Yano, H. (2009). Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. *Composites Science and Technology*, 69, 1293-1297.
- Nofar, M., Sacligil, D., Carreau, P. J., Kamal, M. R., & Heuzey, M. C. (2019). Poly(lactic acid) blends: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125, 307-360. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002>
- Okubo, K., Fujii T., & Thostenson, E. T. (2009). Multi-scale hybrid biocomposite: Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose. *Composites: Part A*, 40, 469-475.
- Piorkowska, E., Kulinski, Z., Galeski, A., & Masirek, R. (2006), Plasticization of semicrystalline poly(l-lactide) with poly(propylene glycol). *Polymer*, 47(20), 7178-7188. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.115>
- Sheth, M., Kumar, R. A., Davé, V., Gross, R. A., & McCarthy, S. P. (1997). Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol). *Journal of Applied Polymer Science*, 66(8), 1495-1505.
- Shin, H., Thanakkasaranee, S., Sadeghi, K., & Seo, J. (2022). Preparation and characterization of ductile PLA/PEG blend films for eco-friendly flexible packaging application. *Food Packaging and Shelf Life*, 34, 100966-100975. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100966>
- Sirisinha K., Wirasate S., Sirisinha C., & Wattanakrai N. (2022). One-Pot Reactive Melt Recycling of PLA Post-Consumer Waste for the Production of Block Copolymer Nanocomposites of High Strength and Ductility. *Polymers*, 14(17), 3642-3654. <https://doi.org/10.3390/polym14173642>
- Suryanegara, L., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2009). The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA-composites. *Composites Science and Technology*, 69, 1187-1192.
- Vroman, I., & Tighzert, L. (2009). Biodegradable Polymers. *Materials*, 2, 307-344. <https://doi.org/10.3390/ma2020307>
- Xiao, R. Z., Zeng, Z. W., Zhou, G. L., Wang, J. J., Li, F. Z., & Wang, A. M. (2010). Recent advances in PEG-PLA block copolymer nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*, 5, 1057-1065. <https://doi.org/10.2147/IJN.S14912>
- Xu, G., Chen, S., Yan, X., Yang, C., & Chen, Z. (2016). Synthesis and Hydrophilic Performance of Poly(Lactic Acid)-Poly(Ethylene Glycol) Block Copolymers. *American Journal of Analytical Chemistry*, 7, 299-305. <http://doi.org/10.4236/ajac.2016.73028>
- Zang, H., Xia, H., Wang, J., & Li, Y. (2009). High intensity focused ultrasound-responsive release behavior of PLA-b-PEG. *Journal of Controlled Release*, 139, 31-39.