

NUCLEATION AND PLASTICIZATION DUAL FUNCTIONS OF MULTI-BRANCHED POLY(*L*-LACTIC ACID) (PLLA) FOR PLA

Thammanoon Khamsarn

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2013

I28372499


Thesis Title: Nucleation and Plasticization Dual Functions of Multi-branched Poly(L-lactic acid) (PLLA) for PLA

By: Thammanoon Khamsarn


Program: Polymer Science


Thesis Advisors: Prof. Suwabun Chirachanchai

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Prof. Suwabun Chirachanchai)


.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)

Winita Punyodom
.....
(Asst. Prof. Winita Punyodom)

ABSTRACT

5472052063

5372005063: Polymer Science Program

Thammanoon Khamsarn: Nucleation and Plasticization Dual
Functions of Multi-branched Poly(*L*-lactic acid) (PLLA) for PLA

Thesis Advisors: Prof. Suwabun Chirachanchai 49 pp.

Keywords: Dual functions, Multi-branched PLLA, Multi-branched
polyethylenimide, Poly(*L*-lactide), Nucleating agent, Plasticizer

Poly(lactic acid) (PLA) is the most reliable biodegradable polymer due to the industrial scale production and the variety of the products in the market. However, PLA performs extremely slow crystallization in comparison to other commercial petroleum-based polymers such as polypropylene (PP), polyethylene (PE), 1/70 times of high density polyethylene (HDPE) and shows the glass transition temperature (T_g) above room temperature (58 °C). This leads to brittleness and low impact resistance. For the past several years, the improvement of PLA by enhancing crystallization as well as plasticization via adding nucleating agents such as starch and talc, and blending with flexible polymer such as poly(butylene succinate) (PBS), poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) (PBAT), etc. have been reported. However, the phase separation is still the main problem. Here, we propose multi-branched polymers as a dual functions additive, i.e. nucleating agent and plasticizer evidenced from the significantly accelerated crystallization and the lowering of T_g without phase separation.

บทคัดย่อ

ธรรมเนียม คำสาร: การเตรียมและสังเคราะห์พอลิ(แลคติก แอซิด) แบบหลายกิ่งก้าน เพื่อใช้เป็นสารเร่งการเกิดผลึกในพอลิ(แลคติก แอซิด) (Nucleation and Plasticization Dual Functions of Multi-branched Poly(L-lactic acid) (PLLA) for PLA) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. สุวบุญ จิระชาญชัย 49 หน้า

พอลิ(แลคติก แอซิด)ได้รับความนิยมมากในปัจจุบัน เนื่องจากสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพและสามารถผลิตได้ระดับอุตสาหกรรม นอกจากนี้ยังมีผลิตภัณฑ์ที่หลากหลายในท้องตลาด แต่อย่างไรก็ตาม พอลิ(แลคติก แอซิด) มีความสามารถในการตกผลึกได้ช้ามากเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่มาจากปิโตรเคมีคอลต่างๆ เช่น พอลิเอธิลีนและพอลิโพรพิลีน ซึ่งมีการค้นพบว่า พอลิ(แลคติก แอซิด) เกิดผลึกได้ช้ากว่าพอลิเอธิลีนความหนาแน่นสูงถึง 70 เท่า และยังมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วสูงถึง 58 องศาเซลเซียส ด้วยเหตุผลที่กล่าวมานี้ ส่งผลให้พอลิ(แลคติก แอซิด) เปราะมากและแตกหักง่าย ในอดีตได้มีการศึกษาหาวิธีในการปรับปรุงพอลิ(แลคติก แอซิด) โดยใช้สารเติมแต่งเพื่อเร่งการตกผลึก ได้แก่ สารก่อผลึก เช่น ดินเหนียวและแป้ง และสารเพิ่มความยืดหยุ่น เช่น พอลิบิวทิลีนซัดซีนิก และ พอลิบิวทิลีน อะดิเพท-โค-ธาล์พทาเรต) เป็นต้น จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าสารเติมแต่งเหล่านี้ส่งผลทำให้เกิดการแยกวัฏภาคกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ซึ่งเป็นปัญหาหลักทำให้ความแข็งแรงและความยืดหยุ่นของพอลิ(แลคติก แอซิด) ลดลง ในการศึกษาครั้งนี้ พบว่า ความแข็งแรงและยืดหยุ่นของพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้เสนอพอลิ(แลคติก แอซิด)แบบหลายกิ่งก้าน เพื่อใช้เป็นสารเร่งการตกผลึกของพอลิ(แลคติก แอซิด) ที่สามารถปรับปรุงความแข็งแรงและความยืดหยุ่นให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ซึ่งพบว่าพอลิ(แลคติก แอซิด)ในเกรดอุตสาหกรรมสามารถยืดได้ถึง 200% และมีอุณหภูมิคล้ายแก้วลดลงอย่างชัดเจนหลังจากทำการผสมกับพอลิ(แลคติก แอซิด)แบบหลายกิ่งก้าน

ACKNOWLEDGEMENTS

This research would have been achievement due to many people and departments which provide the knowledge, advice, techniques and others. The author really appreciates in their kindness and would like to sincerely thank here.

The author acknowledges his advisor, Prof. Suwabun Chirachanchai for the useful guidance, continuous attention and motivation him during work.

The author wishes to thank these committee, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan and Asst. Prof. Winita Punyodom for the worth suggestions and contribution to the practical experiences.

He appreciates all Suwabun's group members for their encouragement, friendships and all good memories.

This thesis work is funded by Junior Science Talent Project (JSTP) No. JSTP-06-54-05E, National Science and Technology Development Agency(NSTDA) and the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

Furthermore, the author would like to extend his acknowledgement to PTT Public Company Limited, Thailand for supplying L-lactide.

Finally, He is indebted to his parents and brothers for being important encouragement to complete this work.

[TABLE OF CONTENTS]

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
List of Schemes	xii
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	3
2.1 General Information of Poly(lactic acid) (PLA)	3
2.2 Synthesis of PLA	4
2.2.1 Direct Melt Polycondensation of Lactic Acid	5
2.2.2 Ring-opening Polymerization (ROP) of Lactide	5
2.3 Advantages and Limitations of PLA	6
2.3.1 PLA Advantages	6
2.3.2 PLA Limitations	7
2.4 Nucleating Agents for PLA	8
2.4.1 Inorganic Compounds	8
2.4.2 Organic Compounds	9
2.4.3 Stereocomplexation of PLLA and PDLA	10
2.4.4 Polymers	11
2.4.5 Supramolecular PLLA	12
2.5 Plasticization of PLA	14

CHAPTER	PAGE	
III	EXPERIMENTAL	17
3.1	Materials	17
3.2	Methodology	17
3.2.1	Preparation of Multi-branched Polyethylenimide-co-Poly(lactic acid)	17
3.2.2	Preparation of PLA/ <i>m</i> PEI-PLLA _n Blend Films	18
3.3	Characterization	18
3.3.1	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	18
3.3.2	Nuclear Magnetic Resonance (NMR)	18
3.3.3	Differential Scanning Calorimeter (DSC)	19
3.3.4	Thermogravimetric Analysis (TGA)	19
3.3.5	Scanning Electron Microscope (SEM)	19
3.3.6	Mechanical Properties	20
3.3.7	Crystallization Behavior	20
IV	NUCLEATION AND PLASTICIZATION DUAL FUNCTIONS OF MULTI-BRANCHED POLY(L-LACTIC ACID) (PLLA) FOR PLA	21
4.1	Abstract	21
4.2	Introduction	21
4.3	Experiment	22
4.3.1	Materials and Chemicals	22
4.3.2	Preparation of Multi-branched Polyethylenimide-co-Poly(lactic acid)	23
4.3.3	Preparation of PLA/ <i>m</i> PEI-PLLA _n Blend Films	24
4.3.4	Characterization	24
4.4	Result and Discussion	25
4.4.1	Structural Characterization of <i>m</i> PEI-PLLA _n Copolymers	25
4.4.2	Thermal Properties of PEI-PLLA _n Copolymers	29

CHAPTER	PAGE
4.4.3 Thermal Properties of PLA/ <i>m</i> PEI-PLLA _n blends	30
4.4.4 Mechanical Property of PEI-PLLA _n /PLA Blend Films	32
4.4.5 Morphology of PEI-PLLA _n /PLA Blend Films	33
4.4.6 Effects of PEI-PLLA _n on PLA Spherulite Formation	35
4.5 Conclusions	37
4.6 Acknowledgements	37
4.7 References	37
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	40
REFERENCES	41
APPENDICES	45
Appendix A Structural Characterization of PEI-PLLA _n Copolymers	46
Appendix B Thermal Properties of PEI-PLLA _n	48
CURRICULUM VITAE	49

LIST OF TABLE

TABLE		PAGE
4.1	Average molecular weight of <i>m</i> PEI-PLLA copolymers from NMR and GPC techniques	28
4.2	Glass transition (T_g), crystalline (T_c) and melting (T_m) temperature of PLA and its blends measured by DSC	31
4.3	Enthalpy changes of crystallization (ΔH_c) and melting (ΔH_m) and degree of crystallinity (X_c), obtained from the 2 nd DSC scan	32

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Stereoisomers of lactic acids.	3
2.2 Synthesis methods for high-molecular weight PLA.	4
2.3 Optical micrographs of (a) neat PLLA, and PLLA with nucleating agents of (b) CaCO ₃ , (c) talc, and (d) α -CD at the isothermal crystallization temperature of 127 °C.	9
2.4 Structure of poly(L-lactic acid) (PLLA) and poly(D-lactic acid).	10
2.5 Optical micrographs of PLLA-PDLA blends grown isothermally at 120 °C after cooling from 200 °C.	11
2.6 Structure of p-tert-butylcalix[8]arene (TBC8-eb).	12
2.7 Structure of dendritic hyperbranched polymer (DHP).	13
2.8 Chemical preparation of star-shaped PLLAs initiated with diverse reduced sugar alcohols.	14
3.1 Synthesis and molecular structures of PEI-PLLAs.	18
4.1 Preparation of <i>m</i> PEI-PLLAs.	23
4.2 FTIR spectra of a) <i>m</i> PEI, b) <i>m</i> PEI-PLLA ₃ , c) <i>m</i> PEI-PLLA ₅ , d) <i>m</i> PEI-PLLA ₁₀ , e) <i>m</i> PEI-PLLA ₁₄ , f) <i>m</i> PEI-PLLA ₄₀ , and g) PLA.	26
4.3 Glass transition temperature (T_g) of <i>m</i> PEI-PLLAs in various DPn with various PLLA-arm length.	29
4.4 SEM micrographs of PLA/ <i>m</i> PEI-PLLAs 90/10 blend films; a) <i>m</i> PEI-PLLA ₃ , b) <i>m</i> PEI-PLLA ₅ , c) <i>m</i> PEI-PLLA ₁₀ , d) <i>m</i> PEI-PLLA ₁₄ , e) <i>m</i> PEI-PLLA ₄₀ and f) <i>m</i> PEI-PLLA ₈₀ .	33
4.5 Optical micrographs of a) PLA and PLA/ <i>m</i> PEI-PLLAs blends with varied weight ratios at 110 °C: b) PLA/ <i>m</i> PEI-PLLA ₃ 10%, c) PLA/ <i>m</i> PEI-PLLA ₃ 20%, d) PLA/ <i>m</i> PEI-PLLA ₃ 30%, e) PLA/ <i>m</i> PEI-PLLA ₅ 20%, f) PLA/ <i>m</i> PEI-PLLA ₁₄ 20%, g) PLA/ <i>m</i> PEI-PLLA ₄₀ 20 %, and h) PLA/ <i>m</i> PEI-PLLA ₈₀ 20 %	34
4.6 Mechanical properties of PLA/ <i>m</i> PEI-PLLA _n (A) tensile strength,	

and (B) elongation at break

36

LIST OF SCHEMES

SCHEME		PAGE
1.1	Practical approaches for PLA crystallization improvement.	1
1.2	Crystallization based on multi-branched PLLA.	2
4.1	A graphical abstract of methods to improved properties of PLA	22
4.2	Crystallization based on multi-branched PLLA	23