

**OVERCOMING POLY(LACTIC ACID) BRITTLENESS BASED ON
BALANCING OF CRYSTALLINE AND AMORPHOUS PHASES VIA
APPROACHES OF COMPATIBLE NUCLEATION, PLASTICIZER
ADDITION, AND BIAXIAL STRETCHING**

Piyawanee Jariyasakoolroj

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2015

I 28368915

580066

Thesis Title: Overcoming Poly(Lactic Acid) Brittleness Based on Balancing of Crystalline and Amorphous Phases via Approaches of Compatible Nucleation, Plasticizer Addition, and Biaxial Stretching

By: Piyawanee Jariyasakoolroj

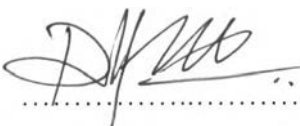
Program: Polymer Science

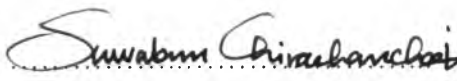
Thesis Advisors: Prof. Suwabun Chirachanchai
Prof. Kohji Tashiro


Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

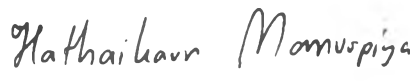

..... Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

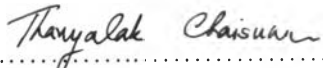
Thesis Committee:



.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)


.....
(Prof. Suwabun Chirachanchai)


.....
(Prof. Kohji Tashiro)


.....
(Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya)


.....
(Asst. Prof. Thanyaluk Chaisuwan)


.....
(Dr. Wannee Chinsirikul)

ABSTRACT

5182007063: Polymer Science Program
Piyawanee Jariyasakoolroj: Overcoming Poly(Lactic Acid)
Brittleness based on Balancing of Crystalline and Amorphous Phases
via Approaches of Compatible Nucleation, Plasticizer Addition, and
Biaxial Stretching
Thesis Advisors: Prof. Suwabun Chirachanchai, and Prof. Kohji
Tashiro 137 pp.
Keywords: Poly(lactic acid)/ Starch/ Thermoplastic starch/ Silane coupling
agent/ Compatibility/ Reactive blend/ Biaxial orientation/
Microstructural regularization/ Block copolymer

The present work aims to improve poly(lactic acid) (PLA) toughness through practical approaches based on crystalline and amorphous phases optimization (i.e. nucleating agent and plasticizer additions and process conditions control). In case of nucleating agent addition, various silane modified starch were studied on both detailed structures and their effective functions for nucleation and compatibilization. Chloropropyl trimethoxysilane (CPMS) successfully formed covalent bonds with starch and PLA to produce the reactive PLA/CP-starch blend. This leads to the effective compatibility improvement as well as the significant increases of degree of crystallinity and chain mobility. This work is extended to produce PLA/modified thermoplastic starch film which performs the potential in use as mulch film. For applying of biaxial-stretching, the structural and thermal analyses under systematically varied stretching rates and draw ratios declare the relationship between PLA mechanical properties and PLA microstructure. When the high stretching rate combined with the high draw ratio (75 mm/s and 5×5), many but small PLA crystals (δ -crystallite) were created isotropically. It is the key factor for toughening PLA film. Furthermore, the present work also studies poly(L-lactic acid)-poly(ethylene glycol)-poly(L-lactic acid) (PLLA-PEG-PLLA) triblock copolymer with various PLLA chain length as miscible plasticizer. The difference in PLLA chain length has an effect on crystallization behavior of block copolymers. The

recrystallization of PEG in PLA/PEG homopolymers blend could be evitable by using PLLA-PEG-PLLA to replace PEG. The miscibility between PLA/PLLA-PEG-PLLA was significantly enhanced while its toughness was remained as high as that of PLA/PEG homopolymers blend.

บทคัดย่อ

ปิยะวณิ จริยะสกุลโรจน์ : การแก้ปัญหาความเปราะบางของพอลิแลคติกเอซิด โดยอาศัยความสมดุลของความเป็นผลึกและอสัณฐานเป็นพื้นฐาน ผ่านทางการเร่งตกผลึกที่เข้ากันได้ การเติมสารเพิ่มความเหนียวพลาสติก และการดึงในสองทิศทาง (Overcoming Poly(Lactic Acid) Brittleness based on Balancing of Crystalline and Amorphous Phases via Approaches of Compatible Nucleation, Plasticizer Addition, and Biaxial Stretching) อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. สุวบุญ จิระชาญชัย และ ศาสตราจารย์ ดร. โคจิ ทาชิโระ 137 หน้า

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการปรับปรุงความเหนียวของพอลิแลคติกเอซิดผ่านหนทางที่อาศัยความสมดุลของความเป็นผลึกและอสัณฐานเป็นพื้นฐาน ซึ่งได้แก่ การใช้สารเร่งตกผลึกที่เข้ากันได้ การเติมสารเพิ่มความเหนียวพลาสติก และการควบคุมสภาวะขณะขึ้นรูป ในกรณีของการเติมสารเร่งตกผลึก สตาร์ชได้ถูกดัดแปรด้วยสารเชื่อมโซ่หลากหลายชนิด ซึ่งถูกศึกษารายละเอียดของโครงสร้างและการทำหน้าที่ในการก่อตัวของผลึกและการเพิ่มความเข้ากันได้ที่มีประสิทธิภาพ สารเชื่อมโซ่หลากหลายชนิดที่ประกอบด้วยโพรพิลีน ไตรเมทอกซีสามารถสร้างพันธะโควาเลนต์เชื่อมสตาร์ชเข้ากับพอลิแลคติกเอซิดได้สำเร็จและก่อให้เกิดรีแอกทีฟเอนด์ของพอลิแลคติกเอซิดกับสตาร์ช ซึ่งนำไปสู่การปรับปรุงความเข้ากันได้และการเพิ่มขึ้นของปริมาณผลึกและการเคลื่อนที่ของสายโซ่อย่างเห็นได้ชัด งานวิจัยนี้ได้ถูกศึกษาต่อเนื่องไปถึงการขึ้นรูปฟิล์มของพอลิแลคติกเอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชดัดแปร ซึ่งมีศักยภาพในการนำไปใช้เป็นฟิล์มคลุมดิน สำหรับการศึกษารังสีสองทิศทาง จากการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างและสมบัติทางความร้อนภายใต้การเปลี่ยนแปลงของความเร็วและระยะทางที่ดึงอย่างเป็นระบบ มันได้ชี้ให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกเอซิดกับโครงสร้างระดับโมเลกุล โดยเมื่อฟิล์มถูกดึงด้วยความเร็วสูงร่วมกับระยะทางการดึงที่สูง มันได้เหนียวทำให้เกิดผลึกของพอลิแลคติกเอซิดเล็กๆจำนวนมาก ที่จัดเรียงตัวในทุกทิศทาง ซึ่งถือว่าเป็นปัจจัยสำคัญสำหรับการทำให้ฟิล์มพอลิแลคติกเอซิดเหนียวมากขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นงานวิจัยยังได้ศึกษาพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิแลคติกเอซิดกับพอลิเอทิลีน ไกลคอลที่มีความยาวของสายโซ่พอลิแลคติกเอซิดที่แตกต่างกัน เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเหนียวพลาสติกที่เข้ากันได้ ความยาวสายโซ่มีผลต่อพฤติกรรมการตกผลึกของพอลิเมอร์ร่วม การกลับมาตกผลึกใหม่ของพอลิเอทิลีน ไกลคอลสามารถหลีกเลี่ยงได้โดยการใช้พอลิเมอร์ร่วมของพอลิแลคติกเอซิดกับพอลิเอทิลีน ไกลคอลแทน ซึ่งช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ในขณะที่เดียวกันมันยังสามารถคงความเหนียวของฟิล์มพอลิแลคติกเอซิดผสมพอลิเมอร์ร่วมเอาไว้ในระดับที่สูงได้

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is grateful to her advisor, Professor Suwabun Chirachanchai, for her continuous support and guidance. His expertise in atmospheric sciences and climate modeling improved her research skills and prepared her for future challenges. Thanks for being her role model.

She would like to extend her acknowledgement to Professor Kohji Tashiro (Department of Future Industry-oriented Basic Science and Materials, Toyota Technological Institute, Japan) for giving her a chance to experience doing the research in his laboratory and worth advices, including good taking care of her when she was in Japan. She also wishes to thank to Dr. Taiyo Yoshioka and all Tashiro's laboratory members for their many helpful suggestions.

She appreciates Dr. Wannee Chinsirikul and Dr. Noppadon Kerddonfag (National Metal and Materials Technology Center, National Science and Technology, Thailand) for a chance to do the research in processing laboratory and giving many helpful suggestions.

She wishes to thank her thesis committee, Asst. Prof. Pomthong Malakul, Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya and Asst. Prof. Thanyaluk Chaisuwan for their suggestions and invaluable guidance during her study.

She would like to show her gratitude to the scholarship from The Royal Golden Jubilee (RGJ), Thailand Research Fund for the Ph.D program and the short-term research in Japan. In addition, she also thanks The Center for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Chulalongkorn University and The Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand, for research facilities.

Her thanks are also to all Suwabun's group members for their helps, good suggestions, friendship and all the good memories.

Last, but not least, she thanks her family for giving her life, encouragement, and unconditional support to pursue her interests, especially for their love and understanding, including her friends for taking care of her and encouraging.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vi
Table of Contents	vii
List of Schemes	x
List of Tables	xi
List of Figures	xii
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	
REVIEW	3
2.1 General Information of Poly(Lactic Acid) (PLA)	3
2.2 Properties of PLA	4
2.3 PLA Heterogeneous Nucleation and Plasticization	11
2.4 Miscibility between Binary Polymer Phases Development	16
2.5 Strain Induced Crystallization of PLA via Process	19
2.6 Points of Research	21
 III SILANE MODIFIED STARCH FOR COMPATIBLE REACTIVE BLEND WITH POLY(LACTIC ACID)	
REACTIVE BLEND WITH POLY(LACTIC ACID)	23
3.1 Abstract	23
3.2 Introduction	23
3.3 Materials and Experimental	25
3.4 Results and Discussion	29

CHAPTER	PAGE
3.5 Conclusions	42
3.6 Acknowledgements	42
3.7 References	42
IV ISOTROPICALLY SMALL CRYSTALLINE LAMELLAE INDUCED BY HIGH BIAXIAL-STRETCHING RATE AS A KEY MICROSTRUCTURE FOR SUPER-TOUGH POLYLACTIDE FILM	47
4.1 Abstract	47
4.2 Introduction	48
4.3 Experimental	50
4.4 Results and Discussion	52
4.5 Conclusions	69
4.6 Acknowledgements	71
4.7 References	71
V POTENTIAL BIODEGRADABLE MULCH FILM FROM POLY(LACTIC ACID)/SILANE-MODIFIED THERMOPLASTIC STARCH BLEND	74
5.1 Abstract	74
5.2 Introduction	74
5.3 Materials and Experimental	76
5.4 Results and Discussion	79
5.5 Conclusions	91
5.6 Acknowledgements	91
5.7 References	92

CHAPTER	PAGE
VI POLY(L-LACTIC ACID)-POLY(ETHYLENE GLYCOL)-POLY(L-LACTIC ACID) (PLLA-PEG-PLLA) TRIBLOCK COPOLYMER AND ITS PERFORMANCE IN PLA-BASED FILM	95
6.1 Abstract	95
6.2 Introduction	95
6.3 Materials and Experimental	97
6.4 Results and Discussion	98
6.5 Conclusions	109
6.6 Acknowledgements	109
6.7 References	109
VII CONCLUSIONS	111
REFERENCES	113
APPENDICES	128
Chapter III: Supporting Information S1	128
Chapter III: Supporting Information S2	128
Chapter III: Supporting Information S3	129
Chapter III: Supporting Information S4	129
Chapter IV: Supporting Information S1	130
Chapter IV: Supporting Information S2	130
Chapter IV: Supporting Information S3	131
Chapter IV: Supporting Information S4	132
CURRICULUM VITAE	134

LIST OF SCHEMES

SCHEME		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Schematic draw of synthesis methods for obtaining high molecular weight PLA	4
2.2	Proposed chemical reactions among PLA, starch, MA and initiator L101	17
CHAPTER III		
3.1	Steps of starch coupling reaction with CPMS and melt blend	29
CHAPTER IV		
4.1	Illustration for microstructure change of BOPLA films under varied biaxial-stretching rates	69

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Thermal properties of PLA/silane-starch blends	39
3.2	Mechanical properties of PLA/silane-starch 90/10 blends	40
CHAPTER V		
5.1	\overline{M}_v and \overline{M}_n with PDI of PLA, PLA/TPS 60/40, and PLA/mTPS 60/40 films after QUV accelerated weathering test at various periods of time.	90
CHAPTER VI		
6.1	Molecular weights of PLLA-PEG-PLLA triblock copolymers obtained from varied molar feeding ratios	101
6.2	Thermal properties of neat PLA, PEG, and PLLA-PEG-PLLA block copolymers	103

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Chemical structures of lactic acid and lactide.	3
2.2	Metastable states of high molecular weight amorphous poly lactides.	6
2.3	Metastable states of high molecular weight semicrystalline poly lactides.	6
2.4	Spherulite density as a function of crystallization temperature.	8
2.5	$t_{1/2}$ as a function of PDLA ($M_n \approx 14$ kg/mol) and talc concentration for two PLLAs of $M_n \approx 56$ and 94 kg/mol.	13
CHAPTER III		
3.1	FTIR spectra (A) of GP-starch (a), AP-starch (b), and CP-starch (c), and degree of substitution of silane on starch (DS) (B) of GP-starch (○), AP-starch (□), and CP-starch (△) calculated following to Eq. (1).	31
3.2	$^1\text{H}-^1\text{H}$ TOCSY NMR spectra of GP-starch in DMSO- d_6 (a), AP-starch in D ₂ O (b), and CP-starch in DMSO- d_6 (c).	32
3.3	Water contact angle of PLA film (a), starch (b), GP-starch (c), AP-starch (d), and CP-starch (e).	34
3.4	TGA thermograms (A) and WAXD patterns (B) of starch (a), GP-starch (b), AP-starch (c), and CP-starch (d).	35
3.5	SEM micrographs (A) of PLA blended with 10 wt% starch (a), GP-starch (b), AP-starch (c), and CP-starch (d). AFM micrographs (B), and surface height (C) of PLA/starch (a) and PLA/CP-starch (b).	37
3.6	$^1\text{H}-^1\text{H}$ TOCSY NMR spectrum of the reactive PLA/CP-starch blend.	41

FIGURE	PAGE
CHAPTER IV	
4.1 (A) Stress vs strain curves and (B) plots of mechanical properties as a function of biaxial-stretching rate of PLA and BOPLA films.	53
4.2 ATR-FTIR spectra of PLA precursor sheet, and 3×3- and 5×5-BOPLA films with varied biaxial-stretching rate.	54
4.3 ATR-FTIR peak intensity ratios of crystalline phase and mesophase of various BOPLA films as a function of biaxial-stretching rate.	55
4.4 (A) WAXD patterns at room temperature (25 °C) and (B) crystallite size $\langle L \rangle_{200/110}$ of 3×3-, and 5×5-BOPLA.	56
4.5 2D-SAXS (upper) and 2D-WAXD (bottom) patterns of PLA precursor sheet and 3×3-BOPLA films obtained from biaxial-stretching rates of 3, 16, and 75 mm/s, respectively.	58
4.6 2D-SAXS (upper) and 2D-WAXD (bottom) patterns of 5×5-BOPLA films produced under various stretching rates.	59
4.7 Long period, size and thickness of stacked lamellae as a function of stretching rate for (A) 3×3-, and (B) 5×5-BOPLA films.	61
4.8 DSC thermograms of BOPLA films at draw ratios of (A) 3×3 and (B) 5×5 by varied stretching rates.	62
4.9 Plots of X_c derived from DSC thermograms against the stretching rate for 3×3- and 5×5-BOPLA films.	63
4.10 (A) Temperature dependence of WAXD patterns, and (B) DSC thermogram with intensity and half width of (200/110) diffraction for PLA precursor sheet.	64
4.11 Temperature dependence of WAXD patterns, and intensity and half width of (200/110) diffraction compared with DSC thermograms measured simultaneously for 3×3-BOPLA by (A, B) 3, and (C, D) 75 mm/s, respectively.	65
4.12 Intensity and half-width of (200/110) diffraction compared with the DSC thermogram measured simultaneously for 5×5-BOPLA at 16 mm/s stretching rate.	67

FIGURE	PAGE
4.13 Relationship between the mechanical properties and the inversed crystallite size ((200/110) diffraction) plotted for a series of BOPLA films.	70
CHAPTER V	
5.1 Water contact angles of (a) PLA film, (b) starch, (c) CP-starch, (d) TPS, and (e) mTPS.	80
5.2 SEM micrographs of cross-section surfaces of (A) PLA/TPS and (B) PLA/mTPS blends at weight ratios of (a) 90/10 and (b) 50/50 (w/w).	81
5.3 Surface topology images of (A) PLA, (B) PLA/TPS 50/50, and (C) PLA/mTPS 50/50 films as observed by AFM and (D) determined R_a (stripe) and R_T (blank) of each film.	82
5.4 T_g and X_c values of PLA/TPS (open) and PLA/mTPS (closed) films.	84
5.5 Oxygen permeability of PLA/TPS (open) and PLA/mTPS (closed) films.	85
5.6 (A) Young's modulus, (B) tensile strength, and (C) elongation at break of PLA/TPS (open) and PLA/mTPS (closed) films.	87
5.7 Appearance of (A) PLA, (B) PLA/TPS 60/40, and (C) PLA/mTPS 60/40 films after QUV accelerated weathering test at various time periods.	89
CHAPTER VI	
6.1 ^1H NMR spectrum of PLLA-PEG-PLLA 1 triblock copolymer obtained from L-LA/PEG molar feeding ratio 100/1.	99
6.2 2D HMBC NMR spectra of (A) PLLA-PEG-PLLA1 and (B) PLLA-PEG-PLLA2.	100
6.3 DSC thermogram of pure PLLA, PEG and PLLA-PEG-PLLA1 and 2.	102

FIGURE		PAGE
6.4	DSC thermogram of 70/30 PLA/PEG and PLA/PLLA-PEG-PLLA blends.	104
6.5	WAXD profiles of PLA, PEG and PLA/PEG and PLLA-PEG-PLLA 70/30 blend.	105
6.6	Temperature dependence WAXD patterns of PLA, PEG and PLLA-PEG-PLLA block copolymers.	106
6.7	Temperature dependence WAXD patterns of PLA/PEG and PLA/PLLA-PEG-PLLA 70/30 blends.	107
6.8	%Elongation at break and tensile strength of PLA/PEG and varied PLLA-PEG-PLLA blends as a function of plasticizer content (● PEG, ▲ PLLA-PEG-PLLA1, ■ PLLA-PEG-PLLA2).	108