



ผลกระทบของแคลเซียมคาร์บอเนตต่อสมบัติทางความร้อนและสมบัติทางกลของวัสดุ เชิงประกอบชีวภาพพีแอลเอ/พีบีเอที่ผ่านการขึ้นรูปซ้ำ บวรกิตต์ เนคมานุรักษ์*, ปิยนุช ม่วงทอง และนุร ชูทอง

Effect of Calcium Carbonate on Thermal Properties and Mechanical Properties of Reprocessed PLA/PBAT Biocomposite

Bawornkit Nekhamanurak*, Piyanut Muangtong and Nuorn Choothong

สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์ อ.พุทธมณฑล จ.นครปฐม 73170

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Rattanakosin,
Phutthamonthon, Nakhon Pathom, 73170

*Corresponding author. E-mail address: bawornkit.nek@rmutr.ac.th

Received: 16 March 2016; Accepted: 26 June 2016

บทคัดย่อ

พอลิเมอร์ผสม PLA/PBAT (ชื่อทางการค้า Ecovio) เป็นพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติโดยมีสมบัติเป็นพลาสติกชีวภาพที่มีความแข็งแรงและความเหนียว แต่การขึ้นรูปด้วยความร้อนซ้ำจะส่งผลให้สมบัติของผลิตภัณฑ์พลาสติกเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาผลของการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตต่อสมบัติทางความร้อนและสมบัติทางกลของพลาสติกชีวภาพ Ecovio ที่ผ่านการขึ้นรูปซ้ำ ซึ่งจากการศึกษาด้วยเทคนิค melt flow index, DSC, TGA, การทดสอบแรงดึง และการทดสอบแรงกระแทก พบว่าการขึ้นรูปซ้ำด้วยกระบวนการอัดรีดเป็นจำนวน 3 ครั้ง ส่งผลให้พลาสติกชีวภาพ Ecovio มีค่าดัชนีการไหลเพิ่มขึ้น อัตราการตกผลึกและการหลอมผลึกเพิ่มขึ้น ในขณะที่เสถียรภาพทางความร้อนลดลง เมื่อศึกษาผลของการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่า การเติมแคลเซียมคาร์บอเนตส่งผลให้มี T_c , T_{cc} และ T_m เพิ่มขึ้นในขณะที่เสถียรภาพทางความร้อนลดลง ในด้านสมบัติทางกล พบว่า ค่าความทนทานต่อแรงกระแทก และความทนทานต่อแรงดึง มีค่าลดลงอย่างชัดเจนตามปริมาณการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตที่เพิ่มมากขึ้นเนื่องจากการมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างผิวที่ไม่ดีระหว่างแคลเซียมคาร์บอเนตและ Ecovio ซึ่งแสดงให้เห็นได้จากผลการทดสอบ SEM นอกจากนี้การเติมแคลเซียมคาร์บอเนตในปริมาณที่มากขึ้น ยังส่งผลให้ค่าดัชนีการไหลของ Ecovio ลดลง สำหรับผลของการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตลงใน Ecovio และผ่านการขึ้นรูปซ้ำ พบว่าสมบัติทางความร้อนและทางกลคล้ายคลึงกับ Ecovio ที่ไม่ผ่านการขึ้นรูปซ้ำ

คำสำคัญ: วัสดุเชิงประกอบชีวภาพ แคลเซียมคาร์บอเนต การขึ้นรูปซ้ำ สมบัติทางความร้อน สมบัติทางกล

Abstract

The blend of PLA/PBAT (commercial name is Ecovio) is a biodegradable plastic which has high strength and toughness. However, the properties of plastic are typically changed when it was reprocessed. Therefore, this research interested in investigating the effect of calcium carbonate on thermal properties and mechanical properties of reprocessed Ecovio. In this study, Ecovio and Ecovio- CaCO_3 compound were reprocessed in a twin-screws extruder by three processing cycles. Melt flow index, DSC, TGA, tensile and impact testing were studied. With raising the number of the extrusion cycles, the melt flow index, the rate of crystallization and the rate of melting clearly increased but the thermal stability slightly diminished. Ecovio and reprocessed Ecovio were reinforced by calcium carbonate particles through melt compounding. Higher T_c , T_{cc} and T_m were found in reprocessed composite but the melt flow index and the thermal stability of the reprocessed composites were lower than neat Ecovio. With the increasing of calcium carbonate particles, tensile strength and impact strength clearly diminished. The changes in mechanical properties were caused by the low interfacial adhesion between calcium carbonate and Ecovio that was confirmed by SEM. The properties of the reprocessed composites were similar to the first processing of neat Ecovio that was fabricated without reprocessing.

Keywords: Biocomposite, Calcium carbonate, Reprocess, Thermal properties, Mechanical properties

บทนำ

ปัจจุบันเป็นที่ตระหนักว่าการแก้ปัญหาด้านพลังงาน และสิ่งแวดล้อมเป็นวาระเร่งด่วนของทุกประเทศในระดับสากล พลาสติกชีวภาพเป็นวัสดุประเภทหนึ่งที่เข้ามามีบทบาทสำคัญในการจัดการปัญหาสิ่งแวดล้อม เนื่องจากวัตถุดิบตั้งต้นเป็นได้ทั้งสารชีวมวลและผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีที่ย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ (biodegradable plastics) พลาสติกชีวภาพชนิด PLA/PBAT (ชื่อทางการค้า Ecovio) เป็นพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติและมีสมบัติทางกลที่ดี (Diaz, Katsarava, & Puiggali, 2014) ซึ่งเป็นสมบัติที่เกิดจากการผสมผสานสมบัติที่ดีของพลาสติกชีวภาพ PLA ที่มีความแข็งแรงคล้ายกับพอลิสไตรีน (PS) และพอลิเอทิลีนเทอเรพทาเลท (PET) (Al-Itty, Lamnawar & Maazouz, 2012) และ PBAT ซึ่งมีความสามารถในการดึงยืดได้สูง โดย PBAT ถูกออกแบบให้มีสมบัติใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) (Jiang, Wolcott, & Zhang, 2006) Ecovio มีการผลิตและใช้งานอย่างกว้างขวาง สามารถนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่หลากหลาย อาทิเช่น ถุงพลาสติกใส่ของ ฟิล์มคลุมดิน ผลิตภัณฑ์เคลือบกระดาษ ฟิล์มห่ออาหาร เป็นต้น (Siegenthaler, Kunkel, Skupin, & Yamamoto, 2012; Mitrus, Wojtowicz, & Moscicki, 2009) ทั้งนี้การนำเทคโนโลยีสารเติมแต่งเข้ามาช่วยในกระบวนการผลิตจะช่วยพัฒนาศักยภาพของวัสดุให้สามารถใช้เป็นผลิตภัณฑ์ได้อย่างหลากหลาย แต่จากสถานการณ์ในปัจจุบันพบว่าอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพยังมีการขยายตัวไม่มากนัก โดยอุปสรรคหนึ่งซึ่งพบในการพัฒนาอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ คือราคาพลาสติกชีวภาพที่ยังสูงกว่าพลาสติกจากปิโตรเลียมประมาณ 2 - 4 เท่า อีกทั้งในอุตสาหกรรมฉีดพลาสติกโดยทั่วไปจะพบปริมาณของเสียเกิดขึ้นในกระบวนการผลิต ซึ่งปริมาณของเสียนี้จะมีปริมาณแปรผันโดยตรงกับกำลังการผลิต (Nguyen, 2004)

วิธีการหนึ่งในการลดต้นทุนกระบวนการขึ้นรูปพลาสติกคือการนำกลับมาขึ้นรูปใหม่ (Reprocess) ซึ่งวิธีการนี้จะช่วยลดปริมาณขยะพลาสติกที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิต และสร้างความคุ้มค่าต่อการใช้วัตถุดิบพลาสติกชีวภาพที่มีราคาสูง แต่การนำพลาสติก

มาขึ้นรูปใช้ใหม่จะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ได้มีสมบัติต่ำกว่าการขึ้นรูปในครั้งแรก เช่น สมบัติทางกลลดลง สมบัติทางความร้อนเปลี่ยนไป อุณหภูมิการสลายตัวลดลง และความหนืดลดลง เป็นต้น เนื่องจากสมบัติของพอลิเมอร์โดยส่วนใหญ่ขึ้นอยู่กับมวลโมเลกุลซึ่งการขึ้นรูปใหม่ด้วยความร้อนจะทำให้พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลลดลง ส่งผลให้สมบัติดังกล่าวลดลง (Chanda & Roy, 2006; Spinace & Paoli, 2001) ตัวอย่างเช่นงานวิจัยของ Zenkiewicz et al. (2009) ได้ศึกษาสมบัติของพลาสติกชีวภาพ PLA ที่ผ่านกระบวนการอัดรีดจำนวน 9 รอบ พบว่า จำนวนรอบที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่า tensile strength และ impact strength ลดลง ในขณะที่ความหนืดและอัตราการซึมผ่านของน้ำและออกซิเจนมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน (Zenkiewicz et al., 2009) สำหรับการนำพลาสติกที่เป็นของเสียในระหว่างกระบวนการผลิตมาใช้ร่วมกับพลาสติกที่ยังไม่ผ่านกระบวนการขึ้นรูป จากงานวิจัยของ Ferenc Ronkay พบว่าการใช้ PC ที่เป็นของเสียไม่เกิน 20% ในการขึ้นรูปอีกครั้งสมบัติทางกลของพลาสติกจะเปลี่ยนแปลงไปจากการใช้ PC ที่ยังไม่ผ่านการใช้งานไม่มากนัก แต่ถ้าใช้ PC ที่เป็นของเสียเกิน 20% จะเกิดการลดลงของ elongation at break อย่างมากเนื่องจาก PC ที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูปมาแล้วอย่างน้อย 1 ครั้งนั้น มีน้ำหนักโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์ลดลงส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนผ่านกันได้ง่าย (Ronkay, 2013)

การเติมสารตัวเติมลงไปในพลาสติกสามารถช่วยลดต้นทุนการผลิต เนื่องจากมีราคาถูกกว่าพลาสติกมาก อีกทั้งยังช่วยเสริมสมบัติทางกลและทางความร้อนของพลาสติกให้ดีขึ้นทั้งพลาสติกที่เป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีและพลาสติกชีวภาพ สารตัวเติมมีหลายชนิด เช่น นาโนเคลย์ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) เส้นใยชนิดต่างๆ เป็นต้น (Chanda & Roy, 2006; Edenbaum, 1992; Lam, Hoang, Quangb, & Kimc, 2009) โดย CaCO_3 ถูกใช้อย่างกว้างขวางในการเป็นสารตัวเติมและช่วยเพิ่มความเหนียว (toughness) เพิ่มขึ้น โดยความแข็งตึง (stiffness) ไม่สูญเสียไป (Shi, Zhang, Siligardi, Ori, & Lazzeri, 2015) จากงานวิจัยของ Long Jiang และคณะ ได้ทำการเปรียบเทียบผลของการเติม CaCO_3 ขนาดนาโนและมอนต์มอริลโลไนท์ (MMT) ต่อสมบัติ



ของ PLA พบว่า สามารถเติม CaCO_3 ลงไปใน PLA ได้ ปริมาณที่มากกว่า MMT โดยที่ยังให้สมบัติทางกลที่ดี (Jiang, Zhang, & Wolcott, 2007) และจากงานวิจัยของ Shi et al. (2015) ได้ทำการเปรียบเทียบผลของการเติม CaCO_3 และ Halloysite nanotubes (HNTs) ต่อสมบัติของ PLA พบว่า การเติม CaCO_3 เพิ่มขึ้นทำให้ค่า elongation at break ของ PLA เพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่า tensile strength ลดลง ส่วนการเติม HNTs ไม่ได้ส่งผลต่อสมบัติทางกลของ PLA อย่างชัดเจน (Shi et al., 2015) นอกจากนี้ยังมีหลายงานวิจัยที่ศึกษาผลของการเติม CaCO_3 ต่อสมบัติของพลาสติก เช่น งานวิจัยของ Tran Dai Lam และคณะ ได้ศึกษาผลของการเติม CaCO_3 ที่มีการปรับปรุงผิวลงในพอลิโพรพิลีน (PP) พบว่า CaCO_3 มีการกระจายตัวที่ดีใน PP ซึ่งทำให้มีความเสถียรทางความร้อนเพิ่มขึ้นและช่วยเสริมสมบัติเชิงกลในด้าน tensile strength โดยพบว่าให้ค่า tensile strength สูงสุดเมื่อเติม CaCO_3 ในปริมาณ 15-20% โดยน้ำหนัก (Lam, Hoang, Quangb, & Kimc, 2009) ทั้งนี้ การเติม CaCO_3 ลงในพลาสติกชีวภาพ Ecovio อาจส่งผลให้สมบัติของพลาสติกชีวภาพ Ecovio ที่ผ่านการขึ้นรูปมากกว่า 1 ครั้ง มีสมบัติที่ดีขึ้น และสามารถใช้งานใหม่ได้แม้ผ่านการขึ้นรูปมากกว่า 1 ครั้ง ทำให้ต้นทุนในการขึ้นรูปพลาสติกชีวภาพลดลงเพราะสามารถนำกลับมาขึ้นรูปใช้ใหม่ได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาอิทธิพลการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตต่อสมบัติทางความร้อนและทางกลของ Ecovio ที่ผ่านการขึ้นรูปซ้ำมากกว่า 1 ครั้ง

EcoCa5% และ EcoCa10% ตามลำดับ) ด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนคู่หมุนทางเดียวกัน (co-rotating twin screws extruder, Harden Industries, ME-DI 22/40) หลังจากนั้นนำ Ecovio, EcoCa0.1%, EcoCa1%, EcoCa5% และ EcoCa10% มาผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำครั้งที่ 2 และ 3 แล้วขึ้นรูปด้วยเครื่องฉีดพลาสติก (Shuangsheng, SSF-K5)

ขึ้นงาน Ecovio, EcoCa0.1%, EcoCa1%, EcoCa5% และ EcoCa10% ที่ผ่านกระบวนการอัดรีด 1, 2 และ 3 ครั้ง ได้นำมาศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง scanning electron microscope (SEM, HITACHI, Tabletop Microscope TM3030) ศึกษาค่าดัชนีการไหลด้วยเครื่อง melt flow indexer (MFI, Kayeness) ตามมาตรฐาน ASTM D-1238 ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง differential scanning calorimeter (DSC, Mettler Toledo, DSC1) ด้วยอัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิเป็น 10°C ต่อนาที โดยทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ $40 - 180^\circ\text{C}$ และเครื่อง thermogravimetric analyzer (TGA, Mettler Toledo, TGA/DSC1) ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C ต่อนาที โดยทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ $50 - 500^\circ\text{C}$ ศึกษาสมบัติทางกลด้วยเครื่อง universal testing machine (Instron, 5965 Series dual column table frames) ตามมาตรฐาน ASTM D-638 และเครื่อง impact tester (Zwick, B5102.202) ตามมาตรฐาน ASTM D-256 แบบ Izod

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการศึกษา

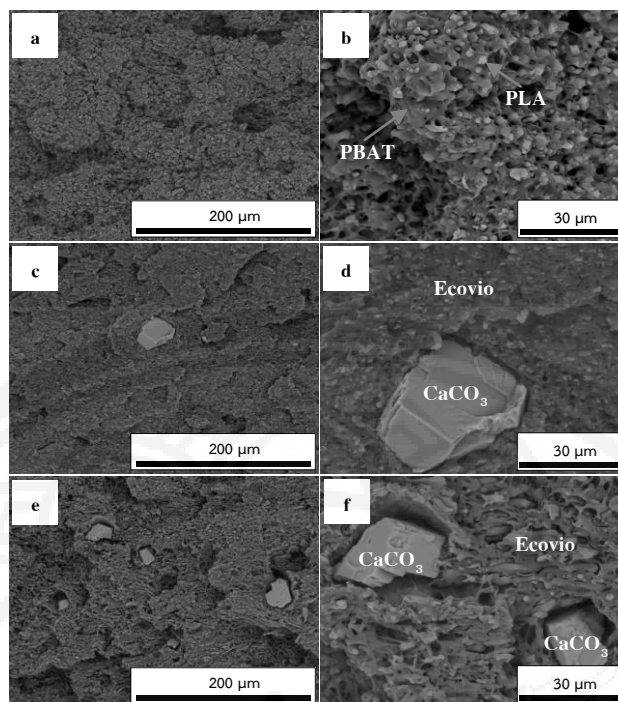
พลาสติกชีวภาพที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ พลาสติกชีวภาพ Ecovio เกรด Ecovio® F Blend C2224 จากบริษัท BASF Corporation แคลเซียมคาร์บอเนต เกรด PolyCal CC15 จากบริษัท Thai Poly Chemical มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 15.936 ไมโครเมตร

การวิจัยนี้เตรียมตัวอย่างทดสอบโดยผสม Ecovio กับ CaCO_3 ในอัตราส่วน CaCO_3 0, 0.1, 1, 5 และ 10 ส่วนต่อน้ำหนัก Ecovio (Ecovio ที่เติม CaCO_3 0.1, 1, 5 และ 10 ส่วนเขียนแทนด้วย EcoCa0.1%, EcoCa1%,

ผลการศึกษาและอภิปรายผลการศึกษา

สมบัติทางสัณฐานวิทยา

จากภาพถ่าย SEM ที่แสดงในรูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่า Ecovio ประกอบด้วย 2 เฟสคือเฟสของ PBAT และ PLA โดยจะมี PBAT เป็นเฟสหลักและมี PLA กระจายตัวอยู่ใน PBAT ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การผสม PLA และ PBAT ทำให้เกิดการผสมแบบไม่เข้ากัน (immiscible blend) (Signori, Coltelli, & Bronco, 2009) นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคของ CaCO_3 ที่กระจายตัวอยู่ในเนื้อ Ecovio มีทั้งอนุภาคที่มีขนาดใหญ่และขนาดเล็ก



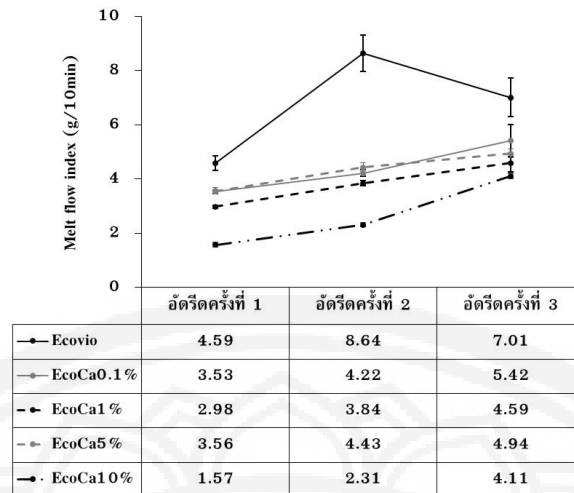
รูปที่ 1 ภาพถ่าย SEM ของ a) Ecovio กำลังขยาย 500 เท่า b) Ecovio กำลังขยาย 2000 เท่า c) EcoCa0.1% กำลังขยาย 500 เท่า d) EcoCa0.1% กำลังขยาย 2000 เท่า e) EcoCa1% กำลังขยาย 500 เท่า f) EcoCa1% กำลังขยาย 2000 เท่า

และเมื่อพิจารณาภาพถ่าย SEM ของ Ecovio ที่เติม CaCO_3 ที่กำลังขยาย 2000 เท่าพบว่าระหว่างอนุภาค CaCO_3 กับ Ecovio มีช่องว่างเกิดขึ้น ซึ่งแสดงถึงการมี interfacial adhesion ที่ไม่ดีระหว่างอนุภาค CaCO_3 กับ Ecovio (Jang, Shin, Lee, & Narayan, 2007; Orozco, Brostow, Chonkaew, & Lopez, 2009; Yuan, Liu, & Ren, 2009) เมื่อเปรียบเทียบภาพถ่าย SEM ของ EcoCa0.1% และ EcoCa1% ที่กำลังขยาย 2000 เท่าพบว่าช่องว่างระหว่าง CaCO_3 และ Ecovio ของ EcoCa1% มีความกว้างของช่องว่างมากกว่าของ EcoCa0.1% ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อเติม CaCO_3 เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ความเข้ากันระหว่าง CaCO_3 และ Ecovio ลดลง

ค่าดัชนีการไหล

จากผลการทดลองที่แสดงในรูปที่ 2 พบว่า ค่าดัชนีการไหลของ Ecovio และ Ecovio ที่เติม CaCO_3 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อผ่านการขึ้นรูปด้วยจำนวนครั้งที่

เพิ่มขึ้น ซึ่งค่าดัชนีการไหลที่เพิ่มขึ้นนี้สัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุล แรงภายในและแรงระหว่างโมเลกุลที่ลดลง (Al-Itry et al., 2012) โดยในระหว่างกระบวนการขึ้นรูปภายใต้แรงเฉือน ความชื้นจะเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและความร้อนจะทำให้เกิดการตัดสายโซ่มอเลกุลแบบสุ่มของพอลิเอสเตอร์ (Le Marec et al., 2014) ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของวัสดุลดลงจึงทำให้สายโซ่เคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น ความหนืดจึงลดลงนั่นเอง (Al-Itry et al., 2012) ทั้งนี้ในส่วนของ Ecovio ที่ไม่มีการเติม CaCO_3 เมื่อผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดรีด 2 ครั้งมีค่าเฉลี่ยดัชนีการไหลที่สูงกว่า 3 ครั้งเล็กน้อย อาจเนื่องมาจาก ในกระบวนการขึ้นรูปครั้งที่ 3 ซึ่งเกิดการตัดสายโซ่อาจมีการรวมกันของสายโซ่เล็กๆ ของพอลิเมอร์เกิดขึ้นบ้าง ก่อให้เกิดโครงสร้างโมเลกุลแบบกิ่งทำให้เกิดการเกี่ยวพันกันของสายโซ่บางส่วนไปขัดขวางการไหลของพอลิเมอร์หลอมเหลว จึงทำให้ค่าเฉลี่ยของดัชนีการไหลลดลงเล็กน้อย



รูปที่ 2 กราฟแสดงค่าดัชนีการไหลของ Ecovio, EcoCa0.1%, EcoCa1%, EcoCa5% และ EcoCa10% ที่ผ่านการขึ้นรูป 1, 2 และ 3 ครั้ง

สำหรับการเติม CaCO_3 ส่งผลให้ค่าดัชนีการไหลของ Ecovio มีค่าลดลงตามปริมาณ CaCO_3 ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจากภาพถ่าย SEM พบว่าอนุภาคของ CaCO_3 ที่กระจายตัวอยู่ใน Ecovio ทำให้เกิดการกีดขวางการไหลของสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้พอลิเมอร์หลอมเหลวมีความหนืดสูงขึ้น (Nurdina, Mariatti, & Samayamutthirian, 2009; Liang, Tang, Zhou, He, & Tsui, 2011) อย่างไรก็ตาม Ecovio ที่เติม CaCO_3 และผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดรีด 3 ครั้งจะมีค่าดัชนีการไหลใกล้เคียงกับ Ecovio ที่ไม่เติม CaCO_3 และผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดรีดเพียงครั้งเดียว

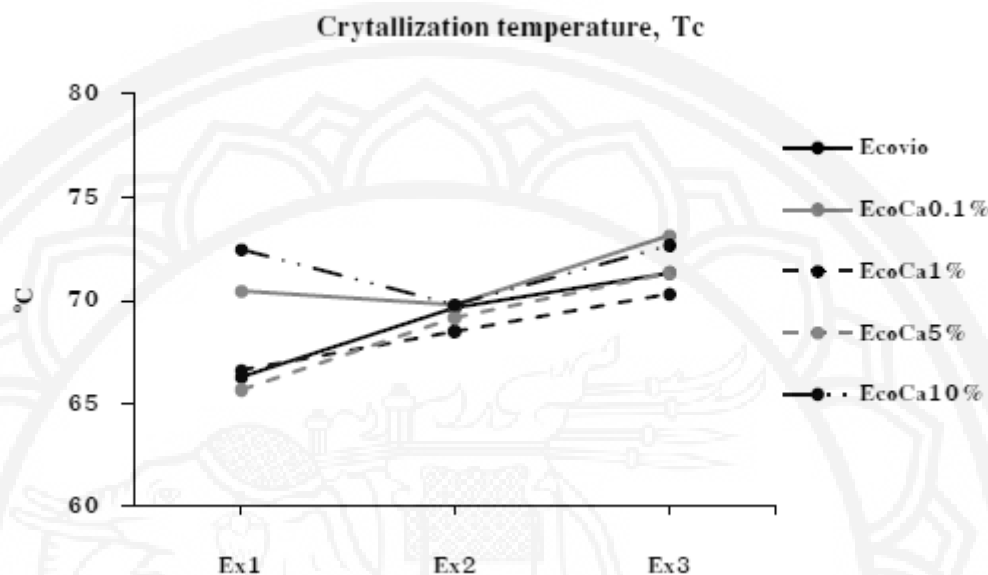
สมบัติทางความร้อน

สำหรับการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ในขั้นที่ 1 เป็นการให้ความร้อนกับตัวอย่างจากอุณหภูมิ 40 °C ถึง 180 °C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C เพื่อเป็นการทำลาย thermal history ของตัวอย่างที่นำมาทดสอบ ขั้นที่ 2 จะทำการลดอุณหภูมิของสารตัวอย่างลงจาก 180 °C จนถึง 40 °C ด้วยอัตราการลดอุณหภูมิ 10 °C เพื่อทำให้ตัวอย่างทุกตัวลดอุณหภูมิลงมาด้วยความเร็วเท่ากัน เนื่องจากอัตราเร็วในการลดลงอุณหภูมิจะส่งผลต่อความเป็นผลึกและขนาดของผลึกของตัวอย่างที่นำมาทดสอบได้ โดยผลการทดสอบจะพบค่า อุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystallization temperature (T_c)) ในขั้นนี้ และขั้นที่ 3 เป็นการให้ความร้อนกับตัวอย่างทุกตัวอีกครั้งจากอุณหภูมิ 40 °C ถึง 180 °C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C ซึ่งการทดสอบขั้นนี้ทำ

ให้ได้ค่า อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature (T_g)) อุณหภูมิการเกิดผลึกเมื่อให้ความร้อน (Cold crystallization temperature (T_{cc})) และอุณหภูมิการหลอมผลึก (Melting temperature (T_m)) มาวิเคราะห์ผลทดลองต่อไป โดยค่าอุณหภูมิ T_c , T_g , T_{cc} และ T_m ของ Ecovio และ Ecovio ที่เติม CaCO_3 แสดงในตารางที่ 1 ซึ่งพบว่า Ecovio ที่เติม CaCO_3 มีค่า T_c สูงกว่า Ecovio ที่ไม่เติม CaCO_3 เนื่องจาก CaCO_3 สามารถทำหน้าที่เป็น nucleating agent จึงทำให้เมื่อลดอุณหภูมิลง Ecovio ที่เติม CaCO_3 สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกที่อุณหภูมิสูงกว่า Ecovio ที่ไม่เติม CaCO_3 ซึ่งแสดงถึงอัตราการตกผลึกที่สูงขึ้นด้วยเช่นกัน (Fuad et al., 2010) จากการเปรียบเทียบค่า T_c ที่แสดงในรูปที่ 3 พบว่าค่า T_c ของ Ecovio ที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนตในปริมาณต่างๆ มีทั้งอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและลดลงเมื่อมีปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตมากขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นผลเนื่องมาจากการมีอยู่ของ CaCO_3 สามารถทำหน้าที่เป็น nucleating agent จึงเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกได้เร็ว แต่การเติม CaCO_3 ในปริมาณมากขึ้นทำให้เกิดจับกลุ่ม (agglomerate) ของ CaCO_3 ได้ซึ่งจะส่งผลให้มี nucleating agent น้อยลง อีกทั้งการมี CaCO_3 ในปริมาณที่มากจะทำให้เกิดการกีดขวางสายโซ่พอลิเมอร์ที่จะมาจัดเรียงตัวเป็นผลึกซึ่งจากเหตุผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการทดลองในงานวิจัยอื่นๆ ที่ T_c มีทั้งอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและลดลงเมื่อเติมแคลเซียมคาร์บอเนตเพิ่มขึ้น (Fuad et al., 2010; Chan, Wu, Li,

& Cheung, 2002) สำหรับ Ecovio, EcoCa0.1%, EcoCa1%, EcoCa5% และ EcoCa10% ผ่านการขึ้นรูปด้วยจำนวนครั้งที่มากขึ้นจะมี T_c แสดงถึงการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ที่เกิดเร็วขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิ ซึ่งเป็นผลมาจากการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ผ่าน

การขึ้นรูปด้วยความร้อนหลายครั้งทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์เพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้เกิดอัตราการตกผลึกได้เร็วขึ้น และการมี CaCO_3 กระจายตัวอยู่นั้น เป็นส่วนส่งเสริมให้อัตราการตกผลึกของ Ecovio สูงขึ้น (Su, Lin, & Lin, 2007)



รูปที่ 3 กราฟแสดงค่า Crystallization temperature ของ Ecovio, EcoCa0.1%, EcoCa1%, EcoCa5% และ EcoCa10% ที่ผ่านการขึ้นรูป 1, 2 และ 3 ครั้ง

สำหรับค่านอกจากนี้การเติม CaCO_3 ส่งผลให้ค่า T_g สูงกว่า Ecovio ที่ไม่เติม CaCO_3 ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ CaCO_3 ไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้สายโซ่เคลื่อนที่ได้ยากขึ้นจึงต้องใช้พลังงานในการเคลื่อนที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ T_g ของ Ecovio ที่เติม CaCO_3 สูงกว่า Ecovio ที่ไม่เติม CaCO_3 แต่เมื่อเปรียบเทียบค่า T_g ของ Ecovio ที่เติม CaCO_3 ที่ปริมาณต่าง ๆ พบว่ามีทั้งค่า T_g ที่เพิ่มขึ้นและลดลง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของค่า T_g นี้สามารถเกิดได้จากหลายสาเหตุ เช่น การจัดตำแหน่งของหมู่แทนที่ (tacticity) น้ำหนักโมเลกุล และการจับกลุ่ม (agglomerate) ของ CaCO_3 ซึ่งส่งผลต่อการขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์

ส่วน T_{cc} ของ Ecovio ที่เติม CaCO_3 สูงกว่า สูตรที่ไม่เติม ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดผลึกที่ไม่สมบูรณ์บนอนุภาค CaCO_3 จึงทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ ส่งผลให้ต้องใช้พลังงานมากขึ้นจึงทำให้ค่า T_{cc} ของ Ecovio ที่เติม CaCO_3 สูงกว่า สูตรที่ไม่เติม (Joseph,

Deenadayalan, & Mahanwar, 2014) อีกทั้งยังพบว่า Ecovio และ Ecovio ที่เติม CaCO_3 มีค่า T_{cc} ต่ำลงเมื่อผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดรีดซ้ำเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นเพราะเมื่อผ่านกระบวนการขึ้นรูปหลายครั้งทำให้ Ecovio มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงส่งผลให้การเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์เป็นไปได้ง่ายขึ้นจึงเกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่ำลงหรือเกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ได้ง่ายขึ้นนั่นเอง (Homklin, & Hongscriphan, 2013)

นอกจากนี้ยังพบว่าการเติม CaCO_3 ใน Ecovio ส่งผลให้ T_m สูงกว่าสูตรที่ไม่เติม CaCO_3 เนื่องจากจำนวนของผลึกที่สมบูรณ์ที่เกิดบนผิวของอนุภาค CaCO_3 มีน้อยจึงเกิดการจัดเรียงตัวใหม่แล้วเกิดการหลอมที่อุณหภูมิสูงขึ้น (Joseph et al., 2014) สำหรับ Ecovio และ Ecovio ที่เติม CaCO_3 มีแนวโน้มค่า T_m ลดลงเมื่อมีจำนวนครั้งในการขึ้นรูปเพิ่มขึ้นซึ่งเนื่องมาจากการขึ้นรูปหลายครั้งส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์สั้นลงและมีน้ำหนัก



โมเลกุลลดลง ซึ่งน้ำหนักโมเลกุลเป็นตัวแปรตัวหนึ่งที่ส่งผลต่อค่า Tm จากงานวิจัยในบทความวิจัยในด้านการเกิดผลึกของ PLA พบว่าค่า Tm มีค่าลดลงเมื่อพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลลดลง (Saeidlou, Huneault, Li, & Park, 2012)

จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC พบว่า Ecovio ที่เติม CaCO_3 และผ่านกระบวนการ

ขึ้นรูป 3 ครั้ง มีค่า Tc, Tg, Tcc และ Tm ใกล้เคียงกับ Ecovio ที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูปเพียง 1 ครั้ง หรือกล่าวได้ว่าการเติม CaCO_3 ช่วยให้สมบัติทางความร้อนของ Ecovio ที่ผ่านการขึ้นรูปซ้ำมีความใกล้เคียงกับ Ecovio ที่ผ่านการขึ้นรูปเพียงครั้งเดียว ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้เพื่อเป็นประโยชน์ในการรีไซเคิล Ecovio หรือการขึ้นรูปซ้ำในทางอุตสาหกรรมต่อไป

ตารางที่ 1 แสดงค่า Tc, Tg, Tcc และ Tm ของ Ecovio, EcoCa0.1%, EcoCa1%, EcoCa5% และ EcoCa10% ที่ผ่านการขึ้นรูป 1, 2 และ 3 ครั้ง

ตัวอย่าง	อัดรีดครั้งที่	Tc (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)
Ecovio	1	66.3	51.1	117.9	147.5
	2	69.6	50.8	113.9	146.4
	3	71.3	50.7	112.4	145.4
EcoCa0.1%	1	70.5	55.1	131.3	149.5
	2	68.5	50.7	112.2	145.0
	3	73.1	55.2	119.7	148.4
EcoCa1%	1	66.6	54.9	131.9	149.2
	2	68.5	51.9	116.0	147.4
	3	70.3	51.6	114.0	147.0
EcoCa5%	1	65.6	51.5	121.2	147.9
	2	69.1	51.7	113.2	146.5
	3	71.3	51.4	110.9	145.4
EcoCa10%	1	72.5	54.7	131.9	149.0
	2	69.8	51.2	112.5	146.2
	3	72.6	55.7	120.5	149.2

จากผลการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อน (Td) ซึ่งแสดงในตารางที่ 2 พบว่า Td ของ Ecovio, EcoCa0.1%, EcoCa1%, EcoCa5% และ EcoCa10% อยู่ที่ประมาณ 330–345 °C และ 385–400°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิการสลายตัวของ PLA และ PBAT ตามลำดับ ไม่ใช่อุณหภูมิการสลายตัวของ CaCO_3 เนื่องจาก CaCO_3 จะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 °C (Kim, Park, Choi, & Yoon, 2008) ทั้งนี้ Ecovio ที่เติม

CaCO_3 เริ่มเกิดการสลายตัวทางความร้อน (Tonset) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า Ecovio และมี Td ต่ำกว่า Ecovio ที่เป็นเช่นนี้เพราะโดยธรรมชาติของ CaCO_3 จะมีการเร่งปฏิกิริยาการสลายพันธะเอสเทอร์ของ PLA และ PBAT จึงส่งผลให้ Ecovio ที่เติม CaCO_3 มีเสถียรภาพทางความร้อนลดลงเล็กน้อย (Kim et al., 2008) และปริมาณการเติม CaCO_3 ที่มากขึ้นไม่ส่งผลให้ต่อการลดลงของเสถียรภาพทางความร้อนของ Ecovio มากนัก

ตารางที่ 2 สถิติสภาพทางความร้อนของ Ecovio, EcoCa0.1%, EcoCa1%, EcoCa5% และ EcoCa10% ที่ผ่านการขึ้นรูป 1, 2 และ 3 ครั้ง

ตัวอย่าง	อัตราครั้งที่	1 st onset (°C)	1 st Td (°C)	1 st endset (°C)	2 nd onset (°C)	2 nd Td (°C)	2 nd endset (°C)
Ecovio	1	326.56	345.37	351.53	380.16	394.06	411.18
	2	322.61	344.04	348.97	379.93	393.54	412.81
	3	327.69	345.75	351.43	381.23	392.90	412.19
EcoCa0.1 %	1	324.07	339.30	345.65	375.12	385.70	403.47
	2	325.73	342.38	348.95	377.71	390.25	410.29
	3	319.88	340.03	347.36	376.54	387.38	404.19
EcoCa1 %	1	324.02	343.26	348.62	375.53	385.76	404.43
	2	319.80	331.09	349.27	379.65	392.13	410.14
	3	325.26	344.46	348.80	380.17	386.11	404.64
EcoCa5 %	1	318.40	339.77	345.73	380.07	393.45	411.96
	2	318.94	345.56	351.85	378.38	395.77	412.25
	3	321.35	341.72	349.08	379.07	394.02	411.76
EcoCa10 %	1	324.43	343.67	348.82	375.62	383.40	404.80
	2	316.24	336.55	350.63	376.47	385.83	407.97
	3	318.62	340.40	346.65	380.12	397.18	413.33

สมบัติทางกล

จากการศึกษาอิทธิพลของ CaCO_3 ต่อสมบัติทางกลของ Ecovio พบว่า Ecovio ที่เติม CaCO_3 จะมีค่า tensile modulus และ %elongation at break สูงกว่าแต่มีค่า tensile strength และ impact strength ต่ำกว่า Ecovio ที่ไม่เติม CaCO_3 เล็กน้อยแสดงในรูปที่ 4 และ 5 สำหรับค่า tensile modulus ของ Ecovio ที่เติม CaCO_3 มีค่าสูงกว่า Ecovio ที่ไม่เติม CaCO_3 ประมาณ 2-6% แต่เมื่อพิจารณาค่า tensile modulus ของทุกสูตร (Ecovio ที่ไม่เติม CaCO_3 และ Ecovio ที่เติม CaCO_3) ที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดรีดครั้งที่ 1, 2 และ 3 พบว่าค่า tensile modulus มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อผ่านการขึ้นรูปด้วยจำนวนครั้งที่เพิ่มขึ้น สำหรับค่า tensile strength ของ Ecovio ที่เติม CaCO_3 มีค่าต่ำกว่า Ecovio ที่ไม่เติม CaCO_3 เนื่องมาจากการเติม CaCO_3 ส่งผลให้เกิด stress concentration ขึ้นภายในชิ้นงานขณะทำการทดสอบเกิดเป็นจุดที่อ่อนแอของชิ้นงาน ประกอบกับภาพถ่าย SEM ของ EcoCa0.1 และ %EcoCa1% ที่ปรากฏช่องว่างระหว่าง CaCO_3 กับ Ecovio ซึ่งแสดงถึงการมี interfacial adhesion ที่ไม่ดีระหว่างกัน จึงทำให้การส่งแรงผ่านรอยต่อระหว่าง Ecovio และ CaCO_3 ไม่ดี และมีแนวโน้มทำให้ค่า tensile strength ลดลงตามปริมาณ CaCO_3 ที่สูงขึ้น (Rungruang, Grady, & Supaphol, 2006) นอกจากนี้พบว่าค่า tensile strength ของทุกสูตรการผสมมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามจำนวนครั้ง

ที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดรีด และการเติม CaCO_3 ลงใน Ecovio เป็นการช่วยทำให้ค่า tensile strength ของสูตรที่เติม CaCO_3 และผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดรีด 3 ครั้ง มีค่าใกล้เคียงกับสูตรที่ไม่เติม CaCO_3 และผ่านการขึ้นรูปเพียงครั้งเดียว

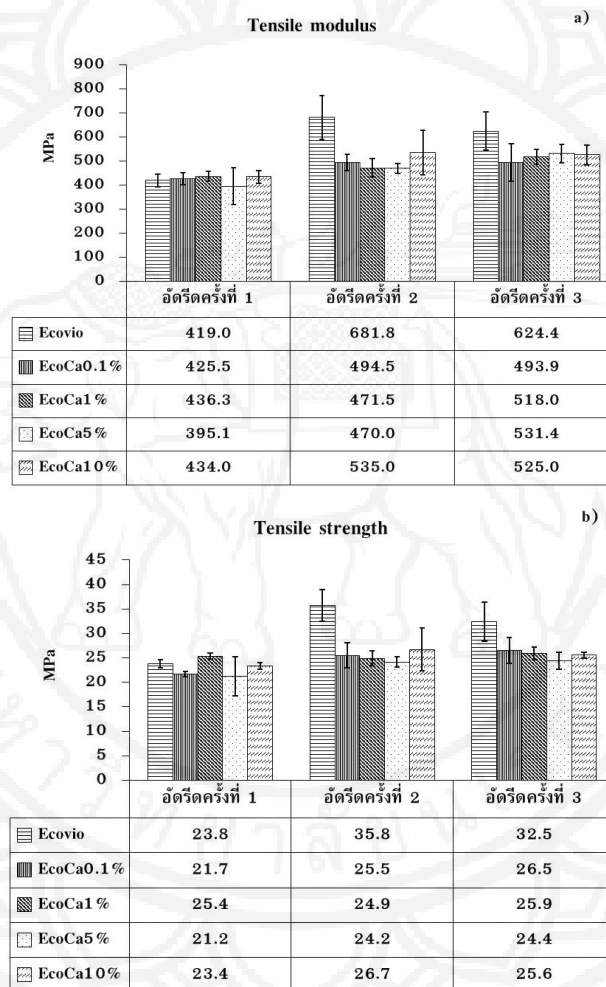
สำหรับค่า %elongation at break ของ Ecovio ที่ไม่เติม CaCO_3 และ Ecovio ที่เติม CaCO_3 มีทั้งค่าต่างกันอย่างไม่ชัดเจน ทั้งนี้ Ecovio ประกอบด้วยพอลิเมอร์ที่แข็งเปราะอย่าง PLA และพอลิเมอร์เหนียวอย่าง PBAT ซึ่งการเติม CaCO_3 ลงในพอลิเมอร์ที่มีความแข็งเปราะจะเป็นการเพิ่มความ rigid โดย CaCO_3 จะไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์แต่สำหรับพอลิเมอร์ที่มีความเหนียวการเติม CaCO_3 นั้นไม่ส่งผลต่อพอลิเมอร์เนื่องจากโมเลกุลของพอลิเมอร์สามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายอยู่แล้ว (Hongscriphan, Burirut, Niratsungnern, & Trongteng) โดย %elongation at break ของ Ecovio ที่เติม CaCO_3 และผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดรีด 3 ครั้ง มีค่าใกล้เคียงกับ Ecovio ที่ไม่เติม CaCO_3 และผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดรีดเพียงครั้งเดียว

จากผลการทดสอบ impact test ที่แสดงในรูปที่ 5 พบว่า ที่กระบวนการอัดรีดเพียงครั้งเดียว ค่า impact strength ของ Ecovio ที่เติม CaCO_3 มีค่าต่ำกว่า Ecovio ที่ไม่เติม CaCO_3 และมีแนวโน้มค่า impact strength ลดลงตามปริมาณการเติม CaCO_3 ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจาก impact test เป็นการทดสอบโดยการให้วัสดุรับแรงในช่วง

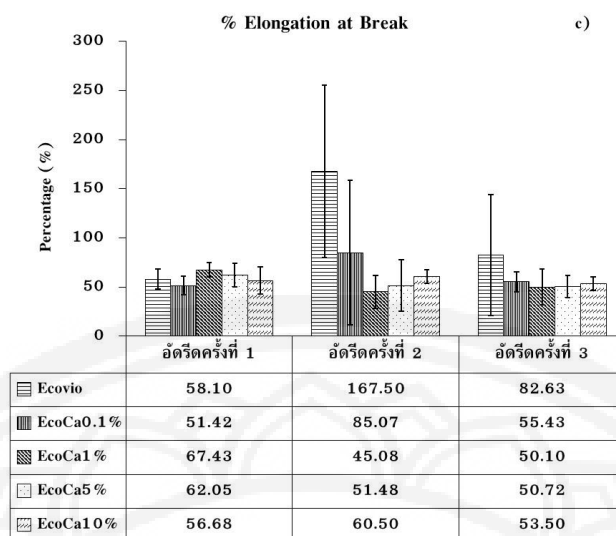


ระยะเวลาสั้นๆ ดังนั้นวัสดุที่สามารถทนต่อแรงกระแทกได้ดีคือวัสดุที่สามารถกระจายแรงหรือส่งผ่านแรงภายในเนื้อวัสดุได้ดี ถ้าหากภายในเนื้อวัสดุมีส่วนที่ทำให้การส่งผ่านแรงเป็นไปยากก็จะทำให้วัสดุทนทานต่อแรงกระแทกไม่ดี ซึ่งจากภาพถ่าย SEM แสดงช่องว่างระหว่างอนุภาค CaCO_3 และ Ecovio ซึ่งช่วยยืนยันถึงการส่งผ่านแรงที่ไม่ดีระหว่าง Ecovio และ CaCO_3 อันเนื่องมาจากการมีช่องว่างระหว่างเฟสมาขัดขวางการส่งผ่านแรงนั่นเอง (Jiang et al., 2005; Zou et al.,

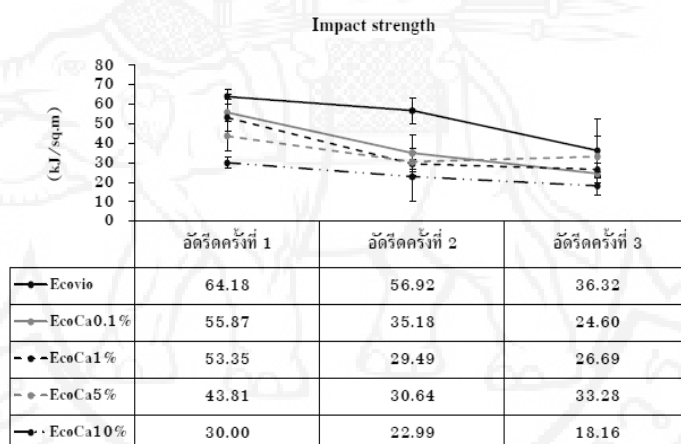
2009) เมื่อพิจารณาค่า impact strength ของทุกสูตร (Ecovio ที่ไม่เติม CaCO_3 และ Ecovio ที่เติม CaCO_3) ที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดรีดครั้งที่ 1, 2 และ 3 พบว่าค่า impact strength มีแนวโน้มลดลงตามจำนวนครั้งที่เพิ่มขึ้นในการขึ้นรูป ซึ่งเป็นผลเนื่องจากการที่สายโซ่พอลิเมอร์ถูกตัดให้สั้นลงขณะที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยความร้อนหลายครั้งจึงมีการเกี่ยวพันกันของสายโซ่ลดลงส่งผลให้การส่งผ่านแรงระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์จึงเกิดได้ยากขึ้น (Su et al., 2007)



รูปที่ 4 แผนภูมิแสดงค่า a) tensile modulus, b) tensile strength และ c) %elongation at break ของ Ecovio, EcoCa0.1%, EcoCa1%, EcoCa5% และ EcoCa10% ที่ผ่านการขึ้นรูป 1, 2 และ 3 ครั้ง



รูปที่ 4 (ต่อ)



รูปที่ 5 กราฟแสดงค่า impact strength ของ Ecovio, EcoCa0.1%, EcoCa1%, EcoCa5% และ EcoCa10% ที่ผ่านการขึ้นรูป 1, 2 และ 3 ครั้ง

สรุปผลการศึกษา

การขึ้นรูปด้วยความร้อนซ้ำส่งผลให้สมบัติของผลิตภัณฑ์พลาสติกเปลี่ยนแปลง ทั้งนี้ผลการวิจัยพบว่าการเติม CaCO_3 ส่งผลให้ Ecovio มีค่า T_c , T_{cc} และ T_m เพิ่มขึ้นในขณะที่เสถียรภาพทางความร้อนลดลง สำหรับผลของ CaCO_3 ต่อสมบัติทางกลแสดงผลชัดเจนต่อค่า impact strength และ tensile strength โดยค่า impact strength และ tensile strength มีค่าลดลงเนื่องจากช่องว่างระหว่างอนุภาค CaCO_3 กับ Ecovio มีเพิ่มขึ้น ตามปริมาณการเติม CaCO_3 ที่มากขึ้น ส่วนค่า

tensile modulus และ %elongation at break ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงมากนัก นอกจากนี้การเติม CaCO_3 ยังส่งผลต่อค่าดัชนีการไหลของ Ecovio โดยจะทำให้ค่าดัชนีการไหลของ Ecovio มีค่าลดลงเมื่อมีการเติม CaCO_3 ลงไปในปริมาณที่มากขึ้น สำหรับผลของการผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดรีดที่มากกว่า 1 ครั้งของ Ecovio ที่เติม CaCO_3 พบว่า สมบัติทางด้านความร้อนและทางกลมีแนวโน้มเดียวกับ Ecovio ที่ไม่เติม CaCO_3 นอกจากนี้การเติม CaCO_3 ลงใน Ecovio ที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดรีด 3 ครั้ง ส่งผลให้สมบัติทางความร้อน, ค่าดัชนีการไหล, tensile modulus และ



%elongation at break ใกล้เคียงกับ Ecovio ที่ไม่เติม CaCO_3 และผ่านกระบวนการอัดรีดเพียงครั้งเดียว ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้เพื่อเป็นประโยชน์ในการรีไซเคิล Ecovio ต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ สบับวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์ สำหรับการอนุมัติงบประมาณในการทำวิจัยนี้ และขอขอบคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร สำหรับความอนุเคราะห์การใช้เครื่องมือทดสอบสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกล

References

- Al-Itry, R., Lamnawar, K., & Maazouz, A. (2012). Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability*, 97(10), 1898-1914.
- Chan, C. M., Wu, J., Li, J. X., & Cheung, Y. K. (2002). Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Polymer*, 43(10), 2981-2992.
- Chanda, M., & Roy, S. K. (2006). *Plastic Technology Handbook*. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.
- Diaz, A., Katsarava, R., & Puiggali, J. (2014). Synthesis, Properties and Applications of Biodegradable Polymers Derived from Diols and Dicarboxylic Acids: From Polyesters to Poly (ester amide) s. *Int. J. Mol. Sci.*, 15(5), 7064-7123.
- Edenbaum, J. (1992). *Plastics Additives and Modifiers Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold.
- Fuad, M. Y. A., Hanim, H., Zarina, R., Ishak, Z. M., & Hassan, A. (2010). Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites-effects of processing techniques and maleated polypropylene compatibiliser. *eXPRESS Polymer Letters*, 4(10), 611-620.
- Homklin, R., & Hongsriphan, N. (2013). Mechanical and thermal properties of PLA/PBS co-continuous blends adding nucleating agent. *Energy Procedia*, 34, 871-879.
- Hongsriphan, N., Burirat, T., Niratsungnem, P., & Trongteng, S. (2013). Influence of calcium carbonate nanoparticles on mechanical behavior of poly (lactic acid)/poly (butylene succinate) blend. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 23(1), 41-47.
- Jang, W. Y., Shin, B. Y., Lee, T. J., & Narayan, R. (2007). Thermal properties and morphology of biodegradable PLA/starch compatibilized blends. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13(3), 457-464.
- Jiang, L., Lam, Y. C., Tam, K. C., Chua, T. H., Sim, G. W., & Ang, L. S. (2005). Strengthening acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate. *Polymer*, 46(1), 243-252.
- Jiang, L., Wolcott, M. P., & Zhang, J. (2006). Study of biodegradable polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) lends. *Biomacromolecules*, 7(1), 199-207.
- Jiang, L., Zhang, J., & Wolcott, M. P. (2007). Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: reinforcing effects and toughening mechanisms. *Polymer*, 48(26), 7632-7644.



- Joseph, S., Deenadayalan, E., & Mahanwar, P. A. (2015). Studies on Melt Processable Biocomposites of Polylactic Acid. *Journal of Polymers and the Environment*, 23(3), 321–333.
- Kim, H. S., Park, B. H., Choi, J. H., & Yoon, J. S. (2008). Mechanical properties and thermal stability of poly (L-lactide)/calcium carbonate composites. *Journal of applied polymer science*, 109(5), 3087–3092.
- Lam, T. D., Hoang, T. V., Quang, D. T., & Kim, J. S. (2009). Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO₃/polypropylene nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, 501(1), 87–93.
- Le Marec, P. E., Ferry, L., Quantin, J. C., Bénézet, J. C., Bonfils, F., Guilbert, S., & Bergeret, A. (2014). Influence of melt processing conditions on poly (lactic acid) degradation: molar mass distribution and crystallization. *Polymer Degradation and Stability*, 110, 353–363.
- Liang, J. Z., Tang, C. Y., Zhou, L., He, L., & Tsui, C. P. (2011). Melt density and flow property of PDLLA/nano-CaCO₃ bio-composites. *Composites Part B: Engineering*, 42(7), 1897–1900.
- Mitrus, M., Wojtowicz, A., & Moscicki, L. (2009). *Biodegradable Polymers and Their Practical Utility. Thermoplastic Starch*, 1–33.
- Nguyen, D. T. (2004). *Injection Molding Scrap Reduction: A Study in the Relationships of Plastics Processing Method*. (Doctoral dissertation). Management Technology Science, The Graduate College, University of Wisconsin.
- Nurdina, A. K., Mariatti, M., & Samayamutthirian, P. (2009). Effect of single-mineral filler and hybrid-mineral filler additives on the properties of polypropylene composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 15(1), 20–28.
- Orozco, V. H., Brostow, W., Chonkaew, W., & Lopez, B. L. (2009). Preparation and characterization of poly (Lactic acid)-g-maleic anhydride+ starch blends. *Macromolecular symposia*, 277(1), 69–80.
- Ronkay, F. (2013). Effect of recycling on the rheological, mechanical and optical properties of polycarbonate. *Acta Polytechnica Hungarica*, 10(1), 209–220.
- Rungruang, P., Grady, B. P., & Supaphol, P. (2006). Surface-modified calcium carbonate particles by admicellar polymerization to be used as filler for isotactic polypropylene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 275(1), 114–125.
- Saeidlou, S., Huneault, M. A., Li, H., & Park, C. B. (2012). Poly (lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science*, 37(12), 1657–1677.
- Shi, X., Zhang, G., Siligardi, C., Ori, G., & Lazzeri, A. (2015). Comparison of precipitated calcium carbonate/polylactic acid and halloysite/polylactic acid nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 16(1), 67.
- Siegenthaler, K. O., Kunkel, A., Skupin, G., & Yamamoto, M. (2011). Ecoflex® and Ecovio®: Biodegradable, Performance- Enabling Plastics. *Adv Polym Sci*, 245, 91–136.
- Signori, F., Coltelli, M. B., & Bronco, S. (2009). Thermal degradation of poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polymer degradation and stability*, 94(1), 74–82.



- Spinace, M. A., & De Paoli, M. A. (2001). Characterization of poly (ethylene terephthalate) after multiple processing cycles. *Journal of Applied Polymer Science*, 80(1), 20-25.
- Su, K. H., Lin, J. H., & Lin, C. C. (2007). Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6. *Journal of Materials Processing Technology*, 192, 532-538.
- Yuan, H., Liu, Z., & Ren, J. (2009). Preparation, characterization, and foaming behavior of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) blend. *Polymer Engineering & Science*, 49(5), 1004-1012.
- Zenkiewicz, M., Richert, J., Rytlewski, P., Moraczewski, K., Stepczynska, M., & Karasiewicz, T. (2009). Characterisation of multi-extruded poly (lactic acid). *Polymer Testing*, 28(4), 412-418.