

การสังเคราะห์และสมบัติทางธรรมชาติของอิพ็อกซิไดซ์เชื่อมขวางด้วยพอลิแล็กติกแอซิดไกลโคไลเสต



นางสาวภุคคี สุขพ่วง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2556

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5273835323

347531423

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID) GLYCOLYSATES- CROSSLINKED  
EPOXIDIZED NATURAL RUBBER

Miss Phrutsadee Sukpuang

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Materials Science

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2013

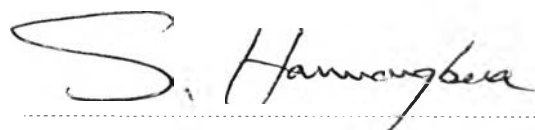
Copyright of Chulalongkorn University



Thesis Title SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID)  
GLYCOLYSATES-CROSSLINKED EPOXIDIZED NATURAL  
RUBBER  
By Miss Phrutsadee Sukpuang  
Field of Study Materials Science  
Thesis Advisor Assistant Professor Mantana Opaprakasit, Ph.D.  
Thesis Co-Advisor Associate Professor Dr.Pakorn Opaprakasit, Ph.D.  
Atitsa Petchsuk, Ph.D.

---

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of  
the Requirements for the Doctoral Degree



..... Dean of the Faculty of Science

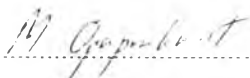
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

#### THESIS COMMITTEE



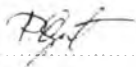
..... Chairman

(Assistant Professor Sirithan Jiemsirilers, Ph.D.)



..... Thesis Advisor

(Assistant Professor Mantana Opaprakasit, Ph.D.)



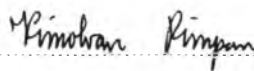
..... Thesis Co-Advisor

(Associate Professor Pakorn Opaprakasit, Ph.D.)



..... Thesis Co-Advisor

(Atitsa Petchsuk, Ph.D.)



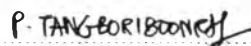
..... Examiner

(Associate Professor Vimolvan Pimpan, Ph.D.)



..... Examiner

(Associate Professor Onusa Saravari)



..... External Examiner

(Professor Pramuan Tangboriboonrat, Ph.D.)

ภคศิริ สุขพ่วง : การสังเคราะห์และสมบัติยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์เชื่อมขวางด้วยพอลิแล็กติกแอซิดไกลโคไลเสต. (SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID) GLYCOLYSATES- CROSSLINKED EPOXIDIZED NATURAL RUBBER) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.มันทนา โอภาประภาสิต, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ. ดร.ปรกรณ์ โอภาประภาสิต, ดร.อติยศ เพ็ชรสุข, 104 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนายางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์เชื่อมขวางด้วยพอลิแล็กติกแอซิดไกลโคไลเสต โดยศึกษาผลของความยาวสายโซ่และปริมาณของพอลิแล็กติกแอซิดไกลโคไลเสต ต่อโครงสร้างเคมีและความหนาแน่นเชื่อมขวางของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ โดยวิธีการเชื่อมขวางแบบปฏิกิริยาเคมีและแบบรีแอกทีฟ ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ เทคนิคแมสสเปกโทรเมตรี และเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่เชื่อมขวางด้วยพอลิแล็กติกแอซิดไกลโคไลเสต ประกอบด้วยโครงสร้างทางเคมี 3 แบบ คือ แบบเชื่อมขวาง แบบกราฟต์ และแบบของผสมปกติ ที่อัตราส่วนแตกต่างกัน ซึ่งส่งผลต่อสมบัติของวัสดุ

ในการเชื่อมขวางแบบปฏิกิริยาเคมีนั้น พบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางขึ้นอยู่กับความยาวโซ่เป็นหลัก โดยในขั้นเริ่มต้นปฏิกิริยานั้น สารเชื่อมขวางจะกระจายตัวในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ หลังจากนั้นการเชื่อมขวางจะเกิดขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป สำหรับสารเชื่อมขวางที่มีโมเลกุลใหญ่ (G44) ภายหลังจากการเชื่อมขวางสิ้นสุดลงจะเกิดการแยกเฟสของยางและสารเชื่อมขวางขึ้น ในขณะที่สารเชื่อมขวางโมเลกุลเล็กกว่าจะแสดงตัวเป็นสารเพิ่มเสถียรภาพแทนประสิทธิภาพการเชื่อมขวาง เมื่อใช้พอลิแล็กติกแอซิดไกลโคไลเสตที่มีความยาวโซ่ต่ำ (G2) จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสัดส่วนโครงสร้างแบบเชื่อมขวางสูงที่สุด เนื่องจากมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและมีจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลที่มาก ในขณะที่การเชื่อมขวางแบบรีแอกทีฟนั้น G2 จะเกิดโครงสร้างของกราฟต์มากขึ้นเพราะมีแรงเฉือนและเพราะการเกิดกราฟต์เกิดขึ้นได้ง่ายในช่วงแรกของปฏิกิริยา สำหรับประสิทธิภาพการเชื่อมขวางโดยวิธีรีแอกทีฟซึ่งวิเคราะห์ได้จากผล MDR พบว่า สัดส่วนของยางต่อสารเชื่อมขวางเป็น 2:1 (ใช้สารเชื่อมขวางร้อยละ 33 โดยน้ำหนัก) จะให้ประสิทธิภาพดีที่สุด

สมบัติทางแรงดึงของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ดัดแปร มีผลมาจากโครงสร้างทางเคมีอย่างเห็นได้ชัด ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่ดัดแปรด้วยพอลิแล็กติกแอซิดไกลโคไลเสต G44 ในปริมาณร้อยละ 33 แสดงให้เห็นถึงความทนแรงดึงได้สูง เนื่องจากมีโครงสร้างแบบเชื่อมขวางมากและส่วนหนึ่งเนื่องมาจาก G44 มีมอดูลัสสูง ในขณะที่ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่ดัดแปรด้วยพอลิแล็กติกแอซิดไกลโคไลเสต G10 มีค่ามอดูลัสสูง เนื่องมาจากการเกี่ยวพันกันของสายโซ่ เพราะมีโครงสร้างแบบกราฟต์ในปริมาณสูง

ในที่สุดท้าย เป็นการนำยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ดัดแปรที่ผลิตได้ มาใช้ประโยชน์เป็นสารเพิ่มความเหนียวของผลิตภัณฑ์พอลิแล็กติกแอซิด นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ดัดแปรในปริมาณร้อยละ 5 ช่วยเพิ่มความสามารถในการดึงยึดให้พอลิแล็กติกแอซิดได้ โดยไม่ทำให้ค่าความทนแรงดึงและมอดูลัสลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณเป็นร้อยละ 10-15 พบว่าค่าความทนแรงดึงและมอดูลัสของพอลิแล็กติกแอซิดมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อย และการใช้ยางดัดแปรด้วย G10 และ G44 ในปริมาณร้อยละ 10-15 ช่วยเพิ่มความความสามารถในการดึงยึดและค่าความทนแรงกระแทกของพอลิแล็กติกแอซิดได้มากกว่าการใช้ยางดัดแปรด้วย G2

ภาควิชา วัสดุศาสตร์  
สาขาวิชา วัสดุศาสตร์  
ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อนิติ Phnudsadee Sukprang  
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก M. Apprath  
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม P. S.  
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม A. A. P.

# # 5273835323 : MAJOR MATERIALS SCIENCE

KEYWORDS: EPOXIDIZED NATURAL RUBBER, POLYLACTIC ACID, GLYCOLYSIS, POLYMERIC CROSSLINKER, CROSSLINKING

PHRUTSADEE SUKPUANG: SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID) GLYCOLYSATES- CROSSLINKED EPOXIDIZED NATURAL RUBBER. ADVISOR: ASST. PROF. MANTANA OPAPRAKASIT, Ph.D., CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. PAKORN OPAPRAKASIT, Ph.D., ATITSA PETCHSUK, Ph.D., 104 pp.

This research is aimed to developed cured rubber materials by using a novel crosslinker, polylactic acid glycolysates (GPLA). Effects of chain lengths and contents of GPLA on chemical structures and the degree of crosslinking of epoxidized natural rubber (ENR) by employing chemical reactions and reactive cross linking processes are investigated. NMR, MALDI-TOF, and FTIR spectra indicate 3 possible chemical structures of GPLA-cured ENR, which are “crosslinked”, “grafted” and “simple blend” structures.

In a chemical reaction method, mechanism of crosslinking is dependent on sizes of the crosslinker. In an early stage, the crosslinker disperses into ENR matrix with a progress of crosslinking reaction. After the reaction, large-sized crosslinker molecules (G44) are separated from ENR, and 2-phase morphology is observed. In contrast, smaller crosslinkers (G10 and G2) act as stabilizer after crosslinking reaction. Crosslinking efficiency of the samples from the reactive crosslinking method is examined by MDR. An optimum ENR:crosslinker ratio of 2:1 is observed.

G44-cured ENR with a 33wt% content shows the highest tensile strength, likely due to its high content of the “crosslinked” structure and partly due to high modulus of the polymer chains. The incorporation of G10 leads to an improvement in tensile modulus, due to the higher degree of chain entanglements derived from the high contents of “grafted” structure.

The resulting GPLA-cured ENR materials with different chemical structures are further applied as toughening agents for polylactic acid (PLA) products. An incorporation of GPLA-cured ENR, at 5 wt%, into a commercial PLA resin shows an improvement in elongation at break, without significant decrease in tensile strength and modulus of the PLA matrix. A further increase of the contents to 10-15 wt%, however, results in a slight drop in these properties. At this high blend compositions range, G44- and G10-cured ENR are more effective in improving tensile and impact strengths of PLA resin, compared to the small-sized G2-cured ENR.

Department: Materials Science

Field of Study: Materials Science

Academic Year: 2013

Student's Signature Phrutsadee Sukpuang

Advisor's Signature M. Opaprakasit

Co-Advisor's Signature P. Sait

Co-Advisor's Signature Atitza Petchsuk



## ACKNOWLEDGEMENTS

I would never have been able to finish my dissertation without the guidance of my committee members, help from friends, and support from my family. I would like to express my deepest gratitude to my advisor, Asst. Prof. Dr. Mantana Opaprakasit, and co-advisor, Assoc. Prof. Dr. Pakorn Opaprakasit for their excellent guidance, caring, patience, and providing me with an excellent atmosphere for conducting research. I would like to thank Dr. Atitsa Petchsuk, who let me experience and develop my skills in polymer synthesis.

This work is supported by the National Research University Project of Thailand, Office of Higher Education Commission, and The Thailand Research Fund (TRF)/Office of Higher Education Commission grant (RTA5480007).



## CONTENTS

	Page
THAI ABSTRACT .....	iv
ENGLISH ABSTRACT .....	v
ACKNOWLEDGEMENTS .....	vi
CONTENTS .....	vii
CONTENTS OF FIGURES .....	x
CONTENTS OF TABLES .....	xv
CHAPTER I INTRODUCTION .....	1
CHAPTER II LITERATURE REVIEWS .....	3
2.1. Polylactic acid .....	3
2.1.1. Synthesis of polylactic acid (PLA).....	3
2.1.2. Properties of PLA .....	6
2.1.3. Advantages of PLA.....	8
2.1.4. Properties enhancement of PLA.....	11
2.1.5. Glycolysis of PLA.....	17
2.2. Epoxidized Natural Rubber (ENR) .....	19
2.2.1. General characteristic of ENR .....	19
2.2.2. Crosslinking of ENR .....	21
2.3. Rubber toughened PLA .....	24
CHAPTER III EXPERIMENTAL .....	29
3.1. Materials .....	29
3.2. Instruments and characterizations .....	29
3.2.1 Sample preparation:.....	29
3.2.2 Mechanical testing.....	29
3.2.3 Characterizations.....	29
3.3. Synthesis and characterization of PLA glycolysate (GPLA).....	30
3.4 Synthesis and characterization of ENR .....	32
3.5 Preparation of GPLA-cured ENR .....	33



9475381822

	Page
3.5.1 Curing of ENR via chemical reactions .....	34
3.5.2 Curing of ENR via reactive crosslinking in Moving Die Rheometer (MDR) ..	34
3.6 Characterizations and testing of GPLA-cured ENR products .....	34
3.6.1 Sequential solvent fractionation .....	34
3.6.2 Solvent swelling method .....	35
3.6.3 Gel content determination .....	35
3.6.4 Chemical structure .....	36
3.6.5 Tensile properties .....	36
3.7 Preparation and testing of GPLA/ENR/PLA blends .....	36
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION .....	38
4.1. Materials preparation and characterizations .....	38
4.1.1 OH-terminated lactic acid oligomer (PLA-glycolysate:GPLA) .....	38
4.1.2. Analysis of Epoxidized natural rubber (ENR) .....	46
4.2. Preparation of GPLA-cured ENR materials .....	48
4.2.1. Curing characteristic of ENR and NR .....	48
4.2.2. GPLA-cured ENR via chemical crosslinking reaction (GER) .....	54
4.2.2.1. Chemical structure of GER products .....	54
4.2.2.2. Crosslinking efficiency of GER products .....	61
4.2.3. GPLA-cured ENR via reactive crosslinking (GET) .....	63
4.2.3.1. Chemical structures of GET products .....	63
4.2.3.2. Reaction efficiency of GET products .....	69
4.2.4. Effects of GPLA content and GPLA molecular weight on crosslinking behaviors .....	71
4.2.5. Tensile properties of GPLA-cured ENR materials .....	74
4.2.6. Thermal properties and weight compositions of GPLA-cured ENR products .....	77
4.3. GPLA-cured ENR products as a toughening agent for PLLA resins .....	81
4.3.1 Tensile properties of GPLA-cured ENR/PLLA blends .....	81





	Page
4.3.2. Impact strength of GPLA-cured ENR/PLLA blends .....	84
CHAPTER V CONCLUSIONS .....	87
REFERENCES .....	89
APPENDIX .....	96
Appendix 1: <sup>1</sup> H-NMR spectrum of GPLAs and ENR .....	97
1.1 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of GPLAs .....	97
1.2. <sup>1</sup> H-NMR and calculation of mole epoxide of ENR.....	98
Appendix 2: Calculation of Mole percent of GPLA-cured ENR. ....	99
Appendix 3: SEM micrograph of the ENR/PLA blends at different content and type of ENR. ....	100
3.1. SEM micrograph of using uncured ENR as toughening agent for PLA .....	100
3.2. SEM micrograph of using G2-cured ENR as toughening agent for PLA.....	101
3.3. SEM micrograph of using G10-cured ENR as toughening agent for PLA ....	102
3.4. SEM micrograph of using G44-cured ENR as toughening agent for PLA ....	103
VITA.....	104



## CONTENTS OF FIGURES

	Page
Figure 2.1 Stereoisomers of lactic acid. ....	3
Figure 2.2 Direct polycondensation of lactic acid.....	3
Figure 2.3 Degradation of oligo (polylactic acid) by chain-end scission (back-biting) ...	4
Figure 2.4 Ring-opening polymerization of lactide .....	4
Figure 2.5 Synthesis routes of PLA .....	5
Figure 2.6 Life cycle of PLA .....	8
Figure 2.7 PLA hydrolysis in alkaline conditions .....	9
Figure 2.8 PLA hydrolysis in acidic conditions .....	10
Figure 2.9 Stress-strain curve of brittle and ductile polymers .....	12
Figure 2.10 Synthesis and structure of PCLA multiblock copolymers .....	13
Figure 2.11 Schematic representation of structure of a complete amorphous PLA film and a crystallized PLA film .....	14
Figure 2.12 Hydrolysis rate of linked-GlyPLA(I), compared to copolymer of GlyPLA-BHET copolymer of GlyPLA-B, with aliphatic/aromatic composition of 1:3, 1:22, and 1:50 .....	15
Figure 2.13 Glycolysis reaction of PET.....	17
Figure 2.14 Glycolysis reaction of polylactic acid and ethylene glycol .....	17
Figure 2.15 <sup>13</sup> C-NMR spectra of commercial PLA and GlyPLA2.....	18
Figure 2.16 Epoxidation reaction of natural rubber latex. ....	19
Figure 2.17 Mole percentage of epoxide in synthesized ENR at various reaction times .....	20



Figure 2.18 SEM micrograph of un-crosslinked ENR/PA6 and crosslinked ENR/PA6	22
Figure 2.19 Crosslinking reaction of ENR and triblock PLA/PEG copolymers	23
Figure 2.20 Proposed crosslinking reaction of ENR by OH-capped PLA/PEG copolymers, and the possible structures of the products and their solvent solubility.	23
Figure 2.21 Tensile strength of PLA and the blend of EPM/PLA, AEM/PLA, IR/PLA, and NBR/PLA (10%wt rubber content)	25
Figure 2.22 Izod impact strength of PLA and the blend of EPM/PLA, AEM/PLA, IR/PLA, and NBR/PLA by various of rubber content	26
Figure 2.23 SEM micrographs of freeze-fractured surfaces of 10 wt % NBR (a), AEM (b), IR (c), and EPM (d) blends.[4]	26
Figure 2.24 SEM micrographs of PLA/PBAT/3%GMA at different magnifications (a) 1,500 (b) 1,000 and (c) 500 X [56].	27
Figure 2.25 Effect of BE content in PLA/BE blends on tensile toughness and impact strength, and their SEM micrograph [57].	28
Figure 4.1 Chemical structures of CPLA (a) and propose chemical structure of GPLAs: LAa (b), LAB (c), and LAc (d).	39
Figure 4.2 $^{13}\text{C}$ NMR spectra of cPLA (a), G44 (b), G10 (c), and G2 (d).	39
Figure 4.3 MALDI-TOF Mass spectrum of G2.	41
Figure 4.4 MALDI-TOF mass spectrum of G10.	42
Figure 4.5 MALDI-TOF mass spectrum of G44.	42
Figure 4.6 ATR-FTIR spectra of G44 (a), G10 (b), and G2 (c).	44
Figure 4.7 TGA and DTGA thermograms of commercial PLLA and GPLAs.	45



Figure 4.8 $^1\text{H}$ NMR spectrum and chemical structure of ENR.....	47
Figure 4.9 ATR-FTIR spectra of ENR (a) and NR (b).....	47
Figure 4.10 Plots of elastic torque, as a function of curing time, of G44/ENR mixtures (a) and G44/NR mixtures (b), prepared at different rubber/GPLA ratios. ....	49
Figure 4.11 Plots of viscous torque, as a function of curing time, of G44/ENR mixture (a) and G44/NR mixtures (b), prepared at different rubber/GPLA ratios. ....	50
Figure 4.12 Plots of $\text{Tan } \delta$ , as a function of curing time, of G44/ENR mixture (a) and G44/NR mixtures (b), prepared at different rubber/GPLA ratios.....	51
Figure 4.13 DTGA thermograms of toluene-insoluble fraction obtained from G44ET14 (a) and G44NT14 (b) cured products. ....	52
Figure 4.14 Crosslinking reaction of ENR by GPLA macromolecular crosslinker.....	54
Figure 4.15 Possible structures of GPLA-cured ENR products and their solvent solubility.....	54
Figure 4.16 MALDI-TOF mass spectra of G10ER11( $S_{\text{THF}}$ ) (a), G10ER11( $S_{\text{TOl}}$ ) (b), and ENR (c) in a range of 4300 - 5900 m/z.....	55
Figure 4.17 MALDI-TOF Mass spectra of G10ER11( $S_{\text{THF}}$ ) (a), G10ER11( $S_{\text{TOl}}$ ) (b) in a range of 2200 - 2700 m/z.....	56
Figure 4.18 MALDI-TOF mass spectra (full scale) of G10ER11( $S_{\text{THF}}$ ) (a), G10ER11( $S_{\text{TOl}}$ ) (b), and ENR (c).....	57
Figure 4.19 $^1\text{H}$ -NMR spectra of G10 (a), ENR (b), G10ER11( $S_{\text{THF}}$ ) (c), and G10ER11( $S_{\text{TOl}}$ ) (d).....	58
Figure 4.20 Normalized ATR-FTIR spectra of G10ER14, as a function of curing time. ...	59
Figure 4.21 Normalized ATR-FTIR spectra of G44ER14, as a function of curing time. ...	60
Figure 4.22 Normalized ATR-FTIR spectra of G2ER14, as a function of curing time.....	61



Figure 4.23 Weight content of each extracted fractions obtained from sequential solvent fractionation of G2ER (a), G10ER (b), and G44ER (c) cured samples.....	62
Figure 4.24 FTIR spectra of G44 (a), ENR (b), G44ET14 mixture (c), cured-G44ET14 (d), and different curve of cured-G44ET14 and G44ET14 mixture (e).....	64
Figure 4.25 Normalized FTIR spectra of G44ET cured samples obtained at various compositions: G44ET11 (a), G44ET12 (b), and G44ET14-cured samples (c).....	65
Figure 4.26 FTIR spectra of $S_{THF}$ (a), $S_{Tot}$ (b), and $I_{Tot}$ fractions (c) of GPLA-cured ENR products generated from different feed contents. ....	66
Figure 4.27 ATR-FTIR spectra of pure-ENR (a), cPLA (b), THF-soluble fraction of G44 (c), G44ET11 (d), G44ET12 (e), G44ET14 (f), G10 (g), G10ET11 (h), G10ET12 (i), G10ET14 (j), G2 (k), G2ET11 (l), G2ET12 (m), and G2ET14 (n). ....	67
Figure 4.28 Normalized ATR-FTIR spectra of toluene-insoluble fraction of G44ET11 (a), G44ET12 (b), G44ET14 (c), G10ET11 (d), G10ET12 (e), G10ET14 (f), G2ET11 (g), G2ET12 (h), and G2ET14 (i). ....	68
Figure 4.29 Weight content of each extracted fractions obtained from sequential solvent fractionation of G2ET (a), G10ET (b), and G44ET (c) cured samples.....	69
Figure 4.30 Elastic torque vs. time curves of G2ET11 (a), G2ET12 (b), and G2ET14 (c) G10ET11 (d), G10ET12 (e), G10ET14 (f), G44ET11 (g), G44ET12 (h), G44ET14 (i), and pure-ENR (j).....	72
Figure 4.31 Crosslinking characteristics, in terms of elastic/viscous torque and $\tan \delta$ , of G2/ENR (a), G10/ENR (b), and G44/ENR mixtures (c), as a function of GPLA contents. ....	73
Figure 4.32 Stress-strain curves of GPLA-cured ENR products obtained from GPLAs with different molecular weights. ....	76

Figure 4.33 Proposed morphology of GPLA-cured ENR materials. ....	76
Figure 4.34 TGA and DTGA curves of neat ENR (a), cured G2ET14 (b), cured G2ET12 (c), cured G2ET11 (d), and pure G2 (e).....	77
Figure 4.35 TGA and DTGA curves of neat ENR (a), cured G10ET14 (b), cured G10ET12 (c), cured G10ET11 (d), and pure G10 (e).....	78
Figure 4.36 TGA and DTGA curves of neat ENR (a), cured G44ET14 (b), cured G44ET12 (c), cured G44ET11 (d), and pure G44 (e).....	79
Figure 4.37 Tensile strength of GPLA-cured ENR/PLLA blended samples at various blend compositions. ....	81
Figure 4.38 Young's modulus of GPLA-cured ENR/PLLA blended samples at different blend compositions. ....	82
Figure 4.39 Elongation at break of GPLA-cured ENR/PLLA blended samples at different blend compositions.....	83
Figure 4.40 Breaking energy of GPLA-cured ENR/PLLA blended samples at various blend compositions. ....	84
Figure 4.41 Impact strength of GPLA-cured ENR/PLA blended samples at various blend compositions. ....	85



## CONTENTS OF TABLES

	Page
Table 2.1 Comparison of typical properties of PLA and several petroleum-based commodity plastics .....	6
Table 2.2 Physical, thermal properties and degradability of PLAs .....	7
Table 3.1 Glycolysis conditions of PLA resin. ....	31
Table 3.2. Curing conditions and sample notations of ENR and NR by GPLA. ....	33
Table 4.1 Glycolysis conditions of PLA resin and properties of GPLA products. ....	43
Table 4.2 Thermal properties of commercial PLA and GPLAs.....	46
Table 4.3 Weight percentage of extracted fractions obtained from sequential solvent fractionation, degree of swelling, and gel contents of ENR and NR blends. ....	51
Table 4.4 Weight contents of each extracted fraction obtained from sequential solvent fractionation, degree of swelling, and gel contents of GPLA-cured ENR products from chemical crosslinking reaction.....	63
Table 4.5 Weight contents of extracted product obtained from sequential solvent fractionations, degree of swelling, and gel contents of the cured ENR materials prepared from a reactive crosslinking method. ....	70
Table 4.6 Tensile properties of GPLA-cured ENR with GPLA at various molecular weights.....	75
Table 4.7 Thermal degradability of cured ENR samples prepared from various GPLA/ENR compositions and GPLA molecular weights. ....	80
Table 4.8 SEM micrographs of GPLA-cured ENR/PLLA blends using different GPLA at various blend compositions. ....	86

