Catalytic Extrusion of Polylactide/Ethylene Vinyl Alcohol Bioplastic Film

Patcharakamon Nooeaid

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
2008

Thesis Title:	Catalytic Extrusion of Polylactide/Ethylene Vinyl Alcohol Bioplastic Film
By:	Patcharakamon Nooeaid
Program:	Polymer Science
Thesis Advisor:	Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan

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

..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

.....
(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)

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

.....
(Prof. Dr. Narongrit Sombatsompop)

ABSTRACT

4972030063: Polymer Science Program
Patcharakamon Nooeaid: Catalytic Extrusion of Polylactide/Ethylene Vinyl Alcohol Bioplastic Film.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan 107 pp.
Keywords: reactive extrusion, polylactide, ring-opening polymerization

The ring-opening polymerization of lactide was generated by a continuous single-step reactive extrusion process in the presence of 2-ethylhexanoic acid tin(II) salt, $Sn(Oct)_2$, as a catalyst to obtain high molecular weight polylactide (PLA). For good practical applications of PLA, the softness of the PLA was modified via the graft copolymerization from poly(ethylene-co-vinyl alcohol) EVOH, which is a biocompatible, flexible and soft random copolymer. To investigate the chemical structure of the graft copolymer, the products were characterized by FTIR. The results show that the strong absorption emerged at 1740 cm^{-1} in the spectra of EVOH-g-PLA and pure PLA was identical, which assigned to carbonyl (C=O) in PLA. Therefore, these results could be confirmed that the ring-opening polymerization of lactide with EVOH by using catalytic extrusion was carried out successfully. Furthermore, the EVOH-g-PLA copolymers gave the number average molecular weight (M_w) ranging from $24.5x10^4$ to $36.6x10^4$ g/mol. The amount of graft copolymer and the grafting degree showed a maximum at catalyst content around 0.5 wt%. The optimized LA/EVOH content and the screw speed were 50/50 wt% and 40 rpm, respectively. Furthermore, the EVOH-g-PLA copolymers were fabricated into bioplastic films by compression moulding technique for morphological study by SEM and mechanical testing. The elongation of grafted PLA were improved significantly compared to pure PLA. The tradeoff included the reduction of tensile strength.

บทคัดย่อ

พัชรกมน หนูเอียด : ฟิล์มธรรมชาติ โพลีแลคไทด์/เอทธีลีนไวนิลแอลกอฮอล์ สังเคราะห์โดยเทคนิคแคททาไลติก เอคทรูชั่น (Catalytic Extrusion of Polylactide/Ethylene Vinyl Alcohol Bioplastic Film) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์ 107 หน้า

ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชั่นแบบเปิดวงของแลคไทด์เกิดขึ้นโดยใช้เทคนิครีแอกทีพเอกทรูชั่นซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาในขั้นตอนเดียว โดยใช้กรดเกลือของธาตุสแตนนัสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำการสังเคราะห์โพลีแลคไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง แต่เนื่องด้วยความเปราะของโพลีแลคไทด์ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการใช้งานหลายประเภท โพลีแลคไทด์จึงจำเป็นอย่างยิ่งต่อการปรับปรุงสมบัติทางด้านความอ่อนนุ่มด้วยวิธีการพอลิเมอร์ไรเซชั่นแบบกราฟ โดยเลือกใช้เอทธีลีนไวนิลแอลกอฮอล์ โคพอลิเมอร์ เป็นสายโซ่หลัก เนื่องจากเอทธีลีนไวนิลแอลกอฮอล์ โคพอลิเมอร์ มีสมบัติทางด้านความยืดหยุ่นและเข้ากับวัสดุธรรมชาติด้วยกันได้ดี เพื่อศึกษาโครงสร้างทางเคมีของกราฟโคพอลิเมอร์ที่ได้ เครื่องฟรูเรียทรานสฟอร์มสเปกโทรสโคปีถูกใช้ในการวิเคราะห์ พบว่าการปรากฏของพีคที่ 1740 cm^{-1} แสดงถึงหมู่คาร์บอนิลในโพลีแลคไทด์ซึ่งเป็นสายโซ่กิ่งในกราฟโคพอลิเมอร์ ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าปฏิกิริยาพอลิเมอรไรเซชั่นแบบเปิดวงของแลคไทด์โดยใช้หมู่ไฮดรอกซิลในเอทธีลีนไวนิลแอลกอฮอล์ โคพอลิเมอร์เป็นส่วนที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาสามารถประสบความสำเร็จได้ด้วยเทคนิคแคททาไลติกเอกทรูชั่น ซึ่งกราฟโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักประมาณ 24.5×10^4 ถึง 36.6×10^4 กรัม/โมล นอกจากนี้ ยังมีการศึกษาถึงผลกระทบของอัตราส่วนระหว่างแลคไทด์และเอทธีลีนไวนิลแอลกอฮอล์ โคพอลิเมอร์ ความเร็วรอบหมุนของสกรู และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปริมาณของกราฟโคพอลิเมอร์และประสิทธิภาพในการกราฟให้ค่าสูงสุด เมื่อใช้อัตราส่วนของแลคไทด์ต่อเอทธีลีนไวนิลแอลกอฮอล์ประมาณ 50/50 เปอร์เซ็นน้ำหนัก ความเร็วรอบหมุนเท่ากับ 40 รอบต่อนาที และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.1 เปอร์เซ็นน้ำหนัก และคุณสมบัติเชิงกลของกราฟโคพอลิเมอร์ได้ทำการศึกษาโดยการทดสอบด้วยเครื่องดึงยืด พบว่าสมบัติการยืดออกเพิ่มขึ้น แลกกับการลดลงของความแข็งแรง

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, the author would like to give special thanks to her advisors, Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan for her intensive suggestions, valuable guidance and vital help throughout this research. In addition, the author deeply thanks to Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya and Prof. Dr. Narongrit Sombatsompop for serving on her thesis committee.

The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the Postgraduate Education and Research Programs in The National Excellent Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand, National Research Council of Thailand (NRCT), and Polymer Processing and Polymer Nanomaterial Research Units.

Special thanks go to all of the Petroleum and Petrochemical College's faculties who have tendered invaluable knowledge and to the college staff who willingly gave supports and encouragements.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank PPC Ph.D. students and all her PPC friends for their assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. Also, the author is greatly indebted to her parents and her family for their support, love and understanding.

ต้นฉบับ หน้าขาดหาย

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

ABBREVIATIONS

LA	Lactide
PLA	Polylactide
EVOH	Ethylene vinyl alcohol copolymer
EVOH-g-PLA	Ethylene vinyl alcohol copolymer graft polylactide