

# โครงสร้างผลึกและกระบวนการก่อผลึกของพอลิแลกไทด์

วรศักดิ์ เพชรโรทัย<sup>1\*</sup> และ นีรนุช ภู่อันติ<sup>2</sup>

## บทคัดย่อ

การใช้พอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพเพื่อทดแทนการใช้งานพลาสติกที่ได้จากปิโตรเลียมเป็นทางเลือกหนึ่งในหลายๆ ทางที่น่าสนใจเพื่อลดปริมาณการสะสมของขยะพลาสติกซึ่งก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม พอลิแลกไทด์เป็นหนึ่งในพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่โดดเด่นมากที่สุดชนิดหนึ่งเนื่องจากมีข้อดีหลายประการ เช่น สมบัติเชิงกลสูง ความสามารถในการขึ้นรูปได้ง่าย ความใส และสามารถย่อยสลายได้ในเวลาไม่นาน แต่อย่างไรก็ตาม ข้อด้อยของพอลิแลกไทด์ คือ ความแข็งเปราะ ความเป็นผลึกที่ต่ำ รวมทั้งการมีอัตราการเกิดผลึกช้าซึ่งล้วนจำกัดการนำพอลิแลกไทด์ไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ เช่น ด้านยานยนต์และด้านบรรจุภัณฑ์ ดังนั้นการเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกและกระบวนการก่อผลึกจึงสำคัญอย่างยิ่งต่อการควบคุมและออกแบบความเป็นผลึกของพอลิแลกไทด์ในแต่ละการนำไปประยุกต์ใช้งาน การศึกษาเกี่ยวกับพฤติกรรมและการเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ช่วยให้เข้าใจและนำไปสู่การพัฒนาสมบัติต่างๆ ของวัสดุ เช่น อัตราการสลายตัว ความต้านทานต่อความร้อน ความใส ความแข็งแรงเชิงกล และสมบัติขงกัน บทความนี้ได้อธิบายและรวบรวมความรู้พื้นฐานและองค์ความรู้ปัจจุบันจากงานวิจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ วัตถุประสงค์เพื่อความเข้าใจที่ชัดเจนถึงผลของสายโซ่โมเลกุล โครงสร้างผลึก วิทยาศาสตร์ทางความร้อน กระบวนการก่อผลึก และสารก่อผลึกต่างๆ ที่มีต่อพฤติกรรมและการเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ ปัจจุบันต่างๆ ที่แตกต่างกันเหล่านี้สามารถนำไปใช้เพื่อปรับปรุงการเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์และขยายขอบเขตการใช้งานพร้อมการมีสมบัติต่างๆ ที่ดีขึ้น

**คำสำคัญ:** พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โครงสร้างผลึก กระบวนการก่อผลึก สารก่อผลึก พอลิแลกไทด์

<sup>1</sup>ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

<sup>2</sup>ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

\*ผู้นิพนธ์ประสานงาน, Email: w.phetwarotal@hotmail.com, worasak.ph@psu.ac.th

# Crystal Structure and Nucleation Process of Polylactide

Worasak Phetwarotai<sup>1\*</sup> and Neeranuch Phusunti<sup>2</sup>

---

## ABSTRACT

The usage of biodegradable polymers for replacing petroleum-based plastics is one of the alternative ways to reduce the accumulation of plastic wastes that causes environmental pollutions. Polylactide (PLA) is one of the most outstanding biodegradable polymers because of high mechanical properties, easy processability, transparency, and biodegradability in a few weeks. On the other hand, the disadvantages of PLA are brittleness, low crystallinity, and slow crystallization rate that limit some applications, such as automotive and packaging. Hence, understanding about crystal structure and nucleation process is particularly crucial to control and design the proper PLA's crystallinity for each specific application. In addition, the study about crystallization behavior leads to the development in terms of degradation rate, heat resistance, transparency, mechanical strength, and barrier properties of PLA. This article explains and reviews the basic knowledge and current researches on PLA crystallization. The objective of this article is to clearly understand the effects of molecular chain, crystal structure, thermal transition, nucleation process, and nucleating agent on the crystallization behaviors of PLA. These different factors can be applied for improving the PLA properties and for supporting widespread applications.

**Keywords:** Biodegradable plastic, Crystal structure, Nucleation process, Nucleating agent, Polylactide

---

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University

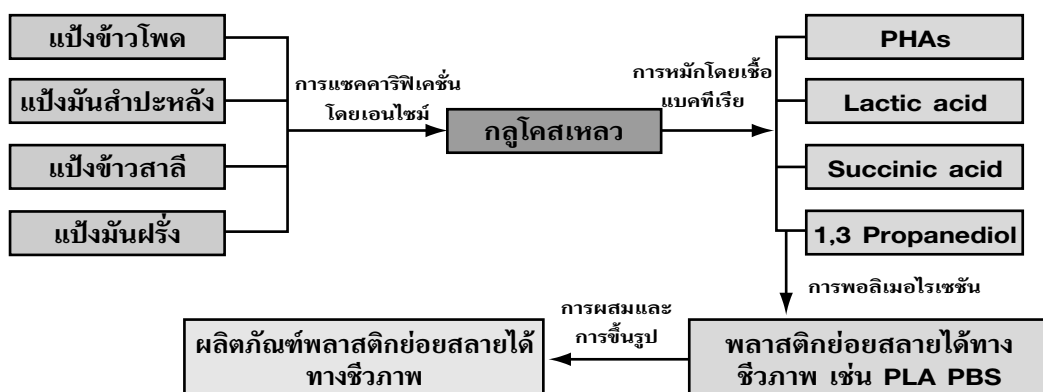
<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University

\*Corresponding author, Email: w.phetwarotal@hotmail.com, worasak.ph@psu.ac.th

## บทนำ

พลาสติกสังเคราะห์ที่ได้มาจากปิโตรเลียมและปิโตรเคมีเป็นที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในช่วงหลายทศวรรษที่ผ่านมา เนื่องจากพลาสติกเหล่านี้สามารถทำเป็นผลิตภัณฑ์รูปแบบต่างๆ ได้อย่างหลากหลายตอบสนองต่อการใช้งานได้อย่างกว้างขวาง มีน้ำหนักเบาทำให้ประหยัดพลังงานในการขนส่ง มีความคงทนสูง มีสมบัติเชิงกลที่ดี ตลอดจนมีราคาที่เหมาะสม ทำให้การใช้งานพลาสติกเข้ามาแทนที่การใช้งานวัสดุต่างๆ เช่น ไม้ โลหะ อลูมิเนียม แก้ว และอื่นๆ มากขึ้น [1] อย่างไรก็ตาม การใช้งานที่เพิ่มมากขึ้นของพลาสติกเหล่านี้ก่อให้เกิดผลกระทบต่อมากมายที่ตามมา เนื่องจากไม่สามารถย่อยสลายได้ในสิ่งแวดล้อม จึงเกิดตกค้างกลายเป็นขยะที่เพิ่มจำนวนมากขึ้นมหาศาล อีกทั้งการกำจัดด้วยกระบวนการเผาที่มีประสิทธิภาพนั้นมีต้นทุนที่สูง ส่วนการเผาทั่วไปเพื่อกำจัดก็ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมด้วยการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) จำนวนมากสู่ระบบนิเวศ นำไปสู่ภาวะโลกร้อนและปรากฏการณ์เรือนกระจก ในประเทศไทยเองก็มีปัญหานี้เช่นกัน ดังนั้น ขยะพลาสติกจึงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและสะสมตกค้างจำนวนมากในสิ่งแวดล้อม ทั้งนี้เพราะการเผากำจัดทำได้ไม่เพียงพอ อีกทั้งกระบวนการหลักในการจัดการขยะ คือ การฝังกลบก็ต้องใช้พื้นที่จำนวนมาก การนำกลับมาใช้และการรีไซเคิลยังมีสัดส่วนที่น้อย ปัญหาต่างๆ เหล่านี้จึงผลักดันให้เกิดการพัฒนาและวิจัยวัสดุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งการสนับสนุนให้มีการใช้งานพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

การผลิตพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เริ่มจากวัตถุดิบชีวมวล ได้แก่ แป้งข้าวโพด และแป้งมันสำปะหลัง นำไปผ่านกระบวนการแซคคาริฟิเคชัน (Saccharification) โดยการใช้เอนไซม์เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างจากพอลิแซคคาไรด์ให้เป็นกลูโคสเหลว จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการหมักด้วยแบคทีเรียที่เหมาะสมได้เป็นสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน แล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ได้เป็นพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพชนิดต่างๆ [2] ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 กระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพชนิดต่างๆ จากวัสดุชีวมวล [2]

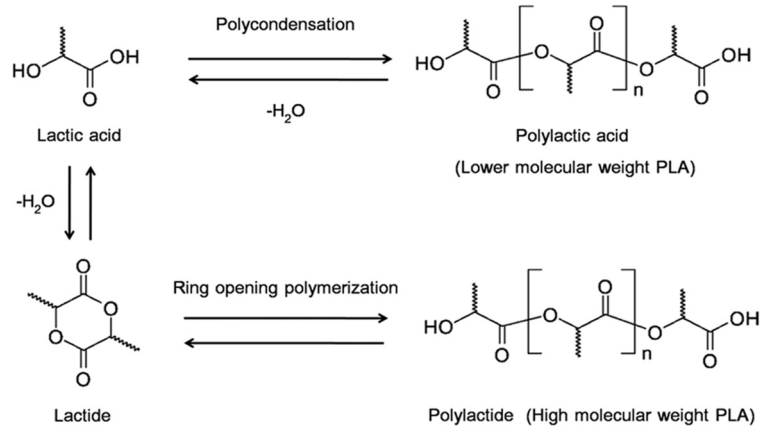
ปัจจุบันพอลิแลกไทด์ (PLA) เป็นหนึ่งในพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่นิยมใช้กันมากที่สุด เนื่องจากมีสมบัติและข้อโดดเด่นมากมาย เช่น ความใส การที่ขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้หลากหลาย ไม่เป็นพิษ ย่อยสลายได้อย่างสมบูรณ์ในระยะเวลาไม่นาน สมบัติเชิงกลที่ดี และมอดูลัสที่สูงเทียบเท่ากับ พลาสติกทางการค้า เช่น พอลิสไตรีน (PS) และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) เป็นต้น [3] ด้วยเหตุผลเหล่านี้ พอลิแลกไทด์ได้กลายเป็นวัสดุที่ได้รับการยอมรับและใช้งานอย่างแพร่หลายมากขึ้น เพื่อทดแทนพลาสติกที่ได้จากปิโตรเลียมและปิโตรเคมี ในอดีตการใช้งานพอลิแลกไทด์นิยมใช้ในทางด้านการแพทย์ และเภสัชกรรม เพื่อเป็นวัสดุนำส่งยา (drug delivery system) รวมทั้งใช้ในงานวิศวกรรมเนื้อเยื่อ (tissue engineering) [4] เนื่องจากพอลิแลกไทด์มีสมบัติที่ดีหลายประการ แต่กระบวนการผลิตที่ยังยากซับซ้อน ทำให้มีราคาสูง จึงนำมาประยุกต์ใช้งานได้อย่างจำกัด ภายหลังจากได้มีการผลิตพอลิแลกไทด์ทางการค้าได้เป็นผลสำเร็จโดยบริษัท Nature Work ทำให้ราคาถูกลง การประยุกต์ใช้งานจึงมีความหลากหลายมากยิ่งขึ้น โดยเฉพาะการนำมาใช้ในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ (packaging industry)

พอลิแลกไทด์ (polylactide) และพอลิแลกติกแอซิด (poly(lactic acid)) แม้จะใช้ตัวย่อว่า PLA เหมือนกัน แต่ PLA ที่ผลิตทางการค้าเพื่อการนำมาใช้งานต่างๆ ผลิตโดยการผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงแหวนของแลกไทด์ (ring-opening polymerization) โดยแลกไทด์ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีเป็นวงแหวนแตกต่างจากแลกติกแอซิด ดังนั้น สิ่งที่ถูกต้องควรเรียก PLA ทางการค้าว่า “พอลิแลกไทด์” มากกว่า “พอลิแลกติกแอซิด” ส่วนพอลิแลกติกแอซิดนั้นได้มาจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นจากมอนอเมอร์แลกติกแอซิดโดยตรง ในงานวิจัยต่างๆ มักใช้ทั้ง 2 คำนี้แทนกันได้ อีกสิ่งหนึ่งที่ต้องเข้าใจให้ถูกต้องเกี่ยวกับ PLA นั่นคือ PLA มีสเตอริโอไอโซเมอร์ (stereoisomer) ที่เป็นไอแนนทิโอเมอร์ด้วยลักษณะของโมเลกุลแบบนี้จึงส่งผลต่อโครงสร้างผลึกและกระบวนการก่อผลึกของพอลิแลกไทด์อย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นการศึกษาลักษณะโครงสร้างโมเลกุลจะช่วยให้เข้าใจพฤติกรรม การเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์และกระบวนการก่อผลึกซึ่งส่งผลต่อสมบัติของพอลิแลกไทด์ นอกจากนี้ การศึกษาและเข้าใจพฤติกรรมการเกิดผลึกเป็นสิ่งสำคัญซึ่งช่วยให้การออกแบบและควบคุมสมบัติของวัสดุ สามารถทำได้ ซึ่งจะนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานที่หลากหลายมากยิ่งขึ้น

## โครงสร้างสายโซ่โมเลกุล

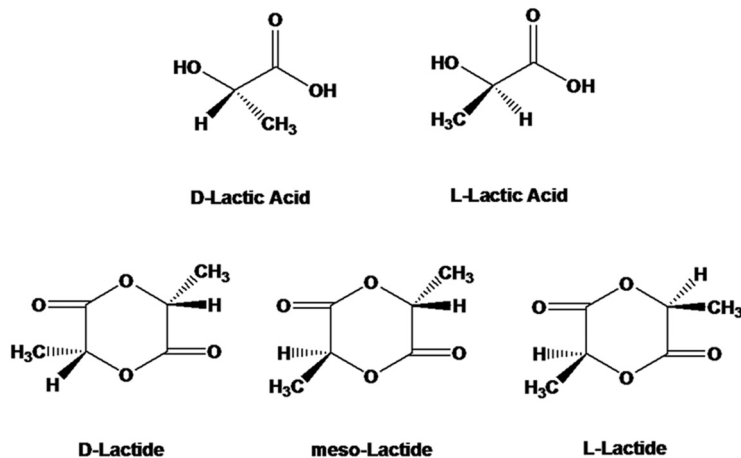
เพื่อเข้าใจโครงสร้างผลึกและกระบวนการก่อผลึกของพอลิแลกไทด์ การศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างสายโซ่โมเลกุลมีความจำเป็นอย่างยิ่ง อย่างที่กล่าวไปก่อนหน้านี้ว่า กระบวนการในการสังเคราะห์ PLA นั้น สามารถทำได้ 2 แนวทาง คือ 1) กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นโดยใช้แลกติกแอซิดเป็นมอนอเมอร์เริ่มต้น ได้ผลพลอยได้ (by product) เป็นน้ำซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับในระบบได้ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นพอลิแลกติกแอซิดมีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมากนัก สมบัติเชิงกลจึงต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแนวทางที่สอง 2) กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงแหวนของแลกไทด์มอนอเมอร์ สารตั้งต้นได้มาจากการเปิดวงแหวนของแลกติกแอซิดได้เป็นแลกไทด์ จากนั้นจึงเข้าสู่กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงแหวนโดยใช้แลกไทด์ไดเมอร์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแลกไทด์ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่า เนื่องจากไม่มีผลพลอยได้เป็นน้ำที่กระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ดังแสดงในรูปที่ 2 กระบวนการนี้มีความยุ่งยากซับซ้อน ต้องมีการควบคุมอุณหภูมิและความดันทำให้ต้นทุนในการผลิตมีค่าใช้จ่ายสูง ราคาของ

พอลิแลกไทด์จึงสูงตามไปด้วย ข้อดีของกระบวนการนี้ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูง นำไปสู่สมบัติเชิงกลและสมบัติต่างๆ ที่มากกว่าแนวทางที่ 1



**รูปที่ 2** กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลกติกแอซิดและพอลิแลกไทด์จากมอนอเมอร์แลกติกแอซิด

พอลิแลกติกแอซิดใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิต PLA แลกติกแอซิดมีไครัลคาร์บอน 1 ตำแหน่ง (Chiral carbon) จึงมีไอโซเมอร์ 2 แบบ เรียกว่า แอล-แลกติกแอซิด (L-lactic acid) และ ดี-แลกติกแอซิด (D-lactic acid) เมื่อผลิตเป็นวงแหวนแลกไทด์ ทำให้เกิดเป็นวงแหวนแลกไทด์ได้ 3 แบบ คือ 1) แอล-แลกไทด์ (L-lactide) ซึ่งเกิดจาก แอล-แลกไทด์ 2 โมเลกุลรวมกัน 2) ดี-แลกไทด์ (D-lactide) ซึ่งเกิดจาก ดี-แลกไทด์ 2 โมเลกุล และ 3) มีโซ-แลกไทด์ (meso-lactide) ซึ่งเกิดจากการรวมกันของ แอล-และ ดี-โมเลกุล ซึ่งมีสเตอริโอเคมีดังแสดงในรูปที่ 3



**รูปที่ 3** สเตอริโอเคมีของแลกติกแอซิดและแลกไทด์ [5]

พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก แอล-แลกไทด์ หรือ ดี-แลกไทด์ เพียงอย่างเดียวจะเรียกว่า PLLA และ PDLA ตามลำดับ พอลิแลกไทด์ทางการค้า นั้นมักมีส่วนของ แอล-แลกไทด์ ซึ่งได้จากกระบวนการหมักบ่มโดยแบคทีเรียเป็นส่วนประกอบหลัก แม้จะมีการทำให้บริสุทธิ์ก็ยังมีส่วนที่เป็น ดี-แลกไทด์ อย่างน้อย 1-2% ผสมอยู่ เนื่องจากทั้ง 2 องค์ประกอบมีการตอบสนองต่อแสงโพลาไรซ์ได้แตกต่างกัน โดยสารหนึ่งหมุนระนาบแสงไปทางซ้าย อีกสารหนึ่งหมุนระนาบแสงไปทางขวาด้วยจำนวนองศาที่หมุนไปเท่ากัน ดังนั้นการมีองค์ประกอบของสารใดสารหนึ่งมากกว่าในสายโซ่โมเลกุลของพอลิแลกไทด์ย่อมส่งผลต่อมุมและทิศทางการหมุนของแสงโพลาไรซ์ โมเลกุลที่แตกต่างกันนี้จึงส่งผลกระทบต่อพฤติกรรมกาเกิดผลึก (crystallization behaviors) ของพอลิแลกไทด์ ซึ่งจะกล่าวต่อไป

นอกจากโครงสร้างโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์ ลักษณะของสายโซ่โมเลกุลก็เป็นอีกสิ่งที่สำคัญต่อโครงสร้างผลึกและกระบวนการก่อผลึกของพอลิแลกไทด์ โดยทั่วไปแล้วพอลิแลกไทด์นั้นมีลักษณะสายโซ่โมเลกุลเป็นเส้นตรง (linear chain) แต่สามารถสังเคราะห์ให้มีลักษณะแบบกิ่ง (branched chain) โดยการใช้อยู่ตัวริเริ่มที่มีหมู่ฟังก์ชันมากกว่าหนึ่งหมู่ (multifunctional initiator) [6-8] หรือใช้โคมอนอเมอร์ที่มีลักษณะเป็นอยู่ตัวริเริ่มในระหว่างปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน [9, 10] บางกรณีอาจมีการใช้ตัวขยายสายโซ่ที่มีมากกว่าหนึ่งหมู่ฟังก์ชัน (multifunctional chain extender) เพื่อให้ได้โครงสร้างพอลิแลกไทด์ที่มีลักษณะเป็นกิ่งสาขา โครงสร้างที่เป็นกิ่งจะไปขัดขวางการเกิดผลึกภายในโมเลกุลของพอลิแลกไทด์ ทำให้ปริมาณผลึกมีแนวโน้มลดลง ดังนั้น การเข้าใจปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดกิ่งสาขาของโครงสร้างพอลิเมอร์ เช่น ความยาวของกิ่งสาขา ปริมาณและชนิดของอยู่ตัวริเริ่มที่ใช้ มีประโยชน์ทำให้เข้าใจและออกแบบพฤติกรรมกาเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ได้ตามที่ต้องการ

## โครงสร้างผลึก

งานวิจัยหลายงานได้รายงานเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันหลายรูปแบบของพอลิแลกไทด์ ซึ่งรูปแบบที่แตกต่างกันนี้ขึ้นอยู่กับสถานะที่ใช้ในการเกิดผลึก รูปแบบผลึกอาจเป็นแบบแอลฟา ( $\alpha$ ) แอลฟาพรีม ( $\alpha'$ ) บีตา ( $\beta$ ) และแกมมา ( $\gamma$ ) ผลึกรูปแบบ  $\alpha$  เป็นรูปแบบทั่วไปที่เกิดขึ้นในสถานะการหลอมเหลวและการตกผลึกแบบสารละลาย (solution crystallization) ของพอลิแลกติกแอซิด ซึ่งรายงานเป็นครั้งแรกโดย De Santis และ Kovacs [11] ต่อมา Zhang และคณะ [12] ได้รายงานการพบรูปแบบผลึก  $\alpha'$  ของพอลิแลกไทด์ ที่เกิดจากการตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 120 องศาเซลเซียส ด้วยการใช้ข้อมูลจากการทดลองด้วย WAXD และ IR ระบบผลึกและการเปลี่ยนรูปร่างโมเลกุลจากการหมุนของพันธะเดี่ยว (chain conformation) ของผลึกแบบ  $\alpha'$  อยู่แบบหลวมและหนาแน่นน้อยกว่าแบบ  $\alpha$  งานวิจัยหลายงานชี้ให้เห็นว่าผลึกรูปแบบ  $\alpha'$  นั้น เกิดขึ้นที่อุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature :  $T_c$ ) ต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส ขณะที่ช่วงการตกผลึกระหว่างอุณหภูมิ 100 ถึง 120 องศาเซลเซียส จะให้ทั้งรูปแบบผลึกแบบ  $\alpha$  และ  $\alpha'$  ร่วมกันภายในโมเลกุลพอลิแลกไทด์ [13, 14] ผลึกแบบ  $\alpha'$  ทำให้สมบัติขวางกัน (barrier properties) และมอดูลัสของวัสดุลดลง แต่ให้การยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) สูงขึ้นเปรียบเทียบกับผลึกแบบ  $\alpha$  [15]

Eling และคณะ [16] ได้ศึกษาผลึกแบบ  $\beta$  ซึ่งเกิดขึ้นจากการดึงยืดผลึกแบบ  $\alpha$  ภายใต้อุณหภูมิที่สูงและอัตราส่วนดึงยืด (draw ratio) ที่สูง เช่น กระบวนการดึงยืดเส้นใยหลอมเหลว หรือเส้นใยจากสารละลายที่อุณหภูมิสูง [16, 17] โครงสร้างผลึกแบบ  $\beta$  ทำให้อุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature :  $T_m$ ) ต่ำกว่าโครงสร้างผลึกแบบ  $\alpha$  ประมาณ 10 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่า ผลึกแบบ  $\beta$  นั้นมีเสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability) ที่ต่ำกว่าผลึกแบบ  $\alpha$  [17] คล้ายคลึงกับงานวิจัยของ Puiggali และคณะ [18] ที่รายงานว่า ผลึกแบบ  $\beta$  นั้น มีโครงสร้างการจัดเรียงตัวแบบส้อมและเป็นผลึกแบบไตรโกนอล (trigonal crystal) ส่วนผลึกแบบ  $\gamma$  นั้นรายงานและศึกษาโดย Cartier และคณะ [19] ซึ่งใช้เรียกผลึกที่มีการก่อตัวเป็นผลึกที่ซ้อนกันเป็นชั้นๆ มากขึ้น ผลึกแบบ  $\gamma$  นั้นเกิดจากการที่ผลึกมีการเติบโตบนพื้นผิวของผลึกที่เป็นตัวรองรับ (crystalline substrate) ที่มีมาก่อนแล้วซ้อนเป็นชั้นจัดเรียงตัวและเติบโตต่อไป หรือการตกผลึกจากการเติบโตของผลึกซ้อนต่อกันไป (epitaxial crystallization) นอกจากนี้ยังมีรูปแบบผลึกอีกประเภท เรียกว่า สเตริโอคอมเพล็กซ์ (stereocomplex) ซึ่งเกิดจากการมีแอล-แลกไทด์ และ ดี-แลกไทด์ในโครงสร้างโมเลกุลของพอลิแลกไทด์ ซึ่งศึกษาโดย Ikada และคณะ [20] ผลการทดลองพบว่ารูปแบบผลึกแบบสเตริโอคอมเพล็กซ์ของพอลิแลกไทด์ประกอบไปด้วยผลึกจากสายโซ่ของ PLLA และ PDLA นอกจากนี้ยังพบว่าจุดหลอมเหลวของผลึกแบบสเตริโอคอมเพล็กซ์นั้นมีค่าสูงกว่าผลึกแบบเดี่ยว (homocrystal) ของพอลิแลกไทด์ถึง 50 องศาเซลเซียส ดังนั้นการมีผลึกแบบนี้อาจช่วยเพิ่มความต้านทานต่ออุณหภูมิและความต้านทานต่อความร้อนของวัสดุได้ ทั้งนี้การเพิ่มขึ้นของจุดหลอมเหลวอาจเนื่องมาจากการใช้พลังงานความร้อนที่สูงขึ้นมากในการไปหลอมผลึกที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวซ้อนกันเป็นชั้นๆ เปรียบเทียบกับผลึกทั่วไป

## โครงสร้างผลึกกับอุณหภูมิการเปลี่ยนวิภาค

### อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว

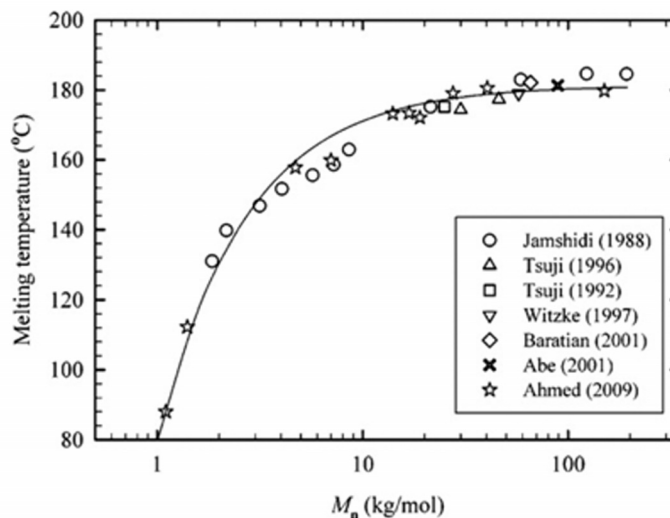
อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ) เป็นอุณหภูมิที่เกี่ยวข้องกับการบอกความสามารถในการเคลื่อนไหวได้ของสายโซ่พอลิเมอร์ (polymer chain mobility) ซึ่งมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อการประเมินช่วงอุณหภูมิการตกผลึกของพอลิแลกไทด์ เพราะการเคลื่อนไหวของสายโซ่ได้ง่ายหรือยากจะส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลเพื่อก่อตัวเป็นผลึก ปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อค่า  $T_g$  คือ น้ำหนักโมเลกุล ค่า  $T_g$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อน้ำหนักของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น 80 ถึง 100 kg/mol แต่ถ้ามากกว่านี้ ค่า  $T_g$  มีแนวโน้มค่อนข้างคงที่ การเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลโดยเพิ่มส่วนที่เป็นไอโซเมอร์ที่แตกต่างกัน เช่น เพิ่มส่วนที่เป็น ดี-แลกไทด์ ในกรณีสายโซ่ส่วนใหญ่เป็น แอล-แลกไทด์ และ/หรือในทางกลับกัน การเพิ่มแบบนี้จะส่งผลให้ค่า  $T_g$  มีแนวโน้มลดลงได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการหลอมเหลว ( $T_m$ ) เนื่องจากมีผลโดยตรงต่อการเกิดผลึก

นอกจากนี้ลักษณะรูปแบบของสายโซ่พอลิแลกไทด์เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีผลต่อค่า  $T_g$  เช่น โครงสร้างพอลิแลกไทด์ที่มีรูปแบบกิ่งสาขาจะมีค่า  $T_g$  ที่ต่ำกว่ารูปแบบเส้นตรง ทั้งนี้เนื่องจากการมีปริมาตรอิสระ (free volume) ที่สูงกว่า ซึ่งเป็นผลมาจากการมีหมู่ปลายสายโซ่มีแนวโน้มเคลื่อนไหวได้ง่ายกว่า ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Pitet และคณะ [9] พบว่า พอลิแลกไทด์ที่มีการแตกกิ่งสาขาจำนวนมาก (hyperbranched PLA) มีค่า  $T_g$  ลดลง 10 องศาเซลเซียส โดยการทำให้พอลิเมอร์เชนของแลกไทด์และไกลซีดอล

สอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhao และคณะ [21] รายงานว่าพอลิแลกไทด์ที่มีรูปร่างแบบดาว 32 แขน (32-arms star shaped PLA) มีค่า  $T_g$  ลดลงประมาณ 5 องศาเซลเซียสเปรียบเทียบกับพอลิแลกไทด์ที่มีโครงสร้างแบบเส้นตรง

#### อุณหภูมิการหลอมเหลว

อุณหภูมิการหลอมเหลว ( $T_m$ ) เป็นอุณหภูมิที่เกี่ยวข้องโดยตรงกับการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ เนื่องจากการหลอมเหลวของผลึกขึ้นอยู่กับพลังงานที่ต้องใช้ในการทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะจากของแข็ง (ผลึก) ไปเป็นของไหลหนืด ดังนั้นปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการก่อตัวของผลึกให้มีอัตราเร็วหรือช้า ผลึกเกิดได้ง่ายหรือยาก ปริมาณผลึกมากหรือน้อย และผลึกมีขนาดใหญ่หรือเล็ก ย่อมส่งผลโดยตรงต่อค่า  $T_m$  ของพอลิเมอร์ โดยทั่วไป PLLA บริสุทธิ์มีค่า  $T_m$  สูงสุดอยู่ในช่วงระหว่าง 175 ถึง 180 องศาเซลเซียส ขึ้นกับแต่ละข้อมูลงานวิจัยซึ่งจุดหลอมเหลวมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่อง แปรผันตรงกับปริมาณของ แอล-แลกไทด์อย่างทีกล่าวไปข้างต้น น้ำหนักโมเลกุลก็เป็นอีกหนึ่งในปัจจัยสำคัญที่มีผลกระทบต่อค่า  $T_m$  อย่างมีนัยสำคัญ งานวิจัยหลายแหล่งให้ข้อมูลและรายงานผลไปในทิศทางคล้ายกัน รูปที่ 4 แสดงผลของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ( $M_n$ ) ของพอลิแลกไทด์ที่มีผลต่อค่า  $T_m$  โดยรวบรวมมาจากงานวิจัยต่างๆ ที่มีการใช้พอลิแลกไทด์ที่มีส่วนไอโซเมอร์รองน้อยกว่าร้อยละ 1.25 ในตัวไอโซเมอร์หลัก จากข้อมูลพบว่า ค่า  $T_m$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นโดยเฉพาะในช่วงน้ำหนักโมเลกุลต่ำ แต่มีแนวโน้มใกล้เคียงกันเมื่อค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนมากกว่า 100 kg/mol



รูปที่ 4 ผลของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนที่มีต่ออุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิแลกไทด์ [22-28]

นอกจากนี้ โครงสร้างของผลึกที่ให้อารมณ์แบบผลึกที่แตกต่างกันซึ่งส่งผลต่อพฤติกรรมทางความร้อนที่น่าสนใจโดยเฉพาะอย่างยิ่งต่อ  $T_m$  ซึ่งสังเกตเห็นได้จากการวิเคราะห์เทอร์โมแกรมของเทคนิค DSC โดยทั่วไปพีค  $T_m$  ของพอลิแลกไทด์ปรากฏเป็นพีคเดี่ยว แต่หลายงานวิจัยพบว่า 1) พีค  $T_m$  เกิดได้โดยเป็นพีคเล็กเกิดขึ้นก่อนแล้วจึงเกิดเป็นพีค  $T_m$  ขนาดใหญ่ตามมา 2) เกิดพีค  $T_m$  แยกออกเป็น 2 หัว ภายในพีคเดียวกัน (double melting peak) ทั้ง 2 ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้โดยการพิจารณาจากสภาวะที่ใช้ในการเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ที่มีผลึกแบบ  $\alpha$  และแบบ  $\alpha'$  [13, 14, 29] ดังได้กล่าวไปแล้ว



ในรูปแบบการเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ พืดขนาดเล็กนั้นเกิดจากการหลอมเหลวของผลึกที่ไม่สมบูรณ์ซึ่งใช้พลังงานน้อยกว่าในการหลอม จึงปรากฏขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า โดยเกิดขึ้นก่อนพีคการหลอมเหลวหลักซึ่งรูปแบบนี้เกิดจากการหลอมของผลึกแบบ  $\alpha'$  หรืออาจเกิดขึ้นจากการเปลี่ยนรูปแบบผลึกที่อยู่กันหลวมๆของ  $\alpha'$  ไปเป็นรูปแบบที่แน่นขึ้นของ  $\alpha$  พฤติกรรมการเห็น  $T_m$  สองค่านี้จะปรากฏก็ต่อเมื่ออุณหภูมิการเกิดผลึกอยู่ในช่วงที่เหมาะสมให้มีการก่อผลึกทั้งที่เป็นแบบ  $\alpha$  และ  $\alpha'$  เท่านั้น กรณีที่อุณหภูมิการเกิดผลึกอยู่ในช่วงที่สูง (มากกว่า 120 องศาเซลเซียส) รูปแบบผลึกมีเพียงแค่แบบ  $\alpha$  ทำให้พบพีค  $T_m$  เพียงพีคเดียว กรณีโครงสร้างโมเลกุลแบบกิ่งก้านของพอลิแลกไทด์มีผลคล้ายคลึงกับที่กล่าวไปก่อนหน้านี้ใน  $T_g$  นั่นคือโครงสร้างที่มีกิ่งก้านสาขาจำนวนมากมีผลโดยตรงต่อการจัดเรียงตัวเป็นผลึกของพอลิแลกไทด์ ทำให้ผลึกเกิดได้ยากและปริมาณน้อยกว่า ส่งผลให้ค่า  $T_m$  ลดลงอย่างชัดเจน เช่น พอลิแลกไทด์ที่มีกิ่งสาขา 9 แขน [8] และ 32 แขน [21] มีค่า  $T_m$  ลดลงประมาณ 5 ถึง 40 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนถึงการเกิดผลึกที่ถูกขัดขวางโดยการมีกิ่งสาขาและปลายสายโซ่ที่มากขึ้น

## กระบวนการก่อผลึก

การก่อผลึกหรือนิวเคลียชัน เป็นกระบวนการเริ่มต้นในการเกิดเป็นนิวเคลียสเพื่อเติบโตและขยายขนาดเป็นผลึกที่มีขนาดและรูปแบบต่างๆ โดยกระบวนการนี้มักเป็นกระบวนการทางกายภาพมากกว่ากระบวนการทางเคมี โดยทั่วไปการก่อผลึกของพอลิเมอร์แบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ ได้แก่ 1) กระบวนการก่อผลึกแบบเนื้อเดียว (homogeneous nucleation) และ 2) กระบวนการก่อผลึกแบบเนื้อผสม (heterogeneous nucleation) กระบวนการก่อผลึกแบบเนื้อเดียว คือ การริเริ่มการก่อผลึกโดยมีเพียงพอลิเมอร์ชนิดเดียวและไม่มีการเติมสารอื่นใดในการช่วยให้เกิดผลึก กรณีของพอลิแลกไทด์พบว่า ในสถานะแบบการก่อผลึกแบบเนื้อเดียวนั้นอัตราการเกิดผลึกและกระบวนการก่อผลึกเกิดได้ค่อนข้างช้า โดยทั่วไปจึงนิยมใช้สารก่อผลึก (nucleating agent) เพื่อช่วยปรับปรุงจลนศาสตร์การเกิดผลึก (crystallization kinetic) ในกรณีของกระบวนการที่มีการเติมสารก่อผลึกหรือสิ่งปนเปื้อนแล้วช่วยให้พอลิเมอร์ก่อผลึกได้เร็วขึ้นจัดเป็นกระบวนการก่อผลึกแบบเนื้อผสม การเข้าใจหลักการและวิธีการก่อผลึกของพอลิแลกไทด์ จะช่วยควบคุมและกำหนดช่วงของปริมาณผลึก ขนาดผลึก และอัตราเร็วในการเกิดผลึกให้เป็นไปตามการนำไปประยุกต์ใช้งาน สารก่อผลึกที่ใส่แบ่งเป็นประเภทใหญ่ๆได้เป็น 4 ประเภท ดังนี้

### 1. สารก่อผลึกอนินทรีย์ (Inorganic nucleating agents)

สารก่อผลึกอนินทรีย์ที่ใช้กับพอลิแลกไทด์มีหลายชนิดด้วยกัน เช่น ทัลค์ (talc) [30-36] เคลย์ (clay) [37] มอนต์มอริลโลไนท์ [38] เป็นต้น ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Kolstad [34] พบว่าการเติมทัลค์ที่ร้อยละ 6 ในพอลิแลกไทด์ช่วยเพิ่มความหนาแน่นการก่อผลึก (nucleation density) ถึง 500 เท่า และลดครึ่งเวลาในการเกิดผลึก (crystallization half-time :  $t_{1/2}$ ) ลงถึง 7 เท่าเปรียบเทียบกับ การไม่เติมสารก่อผลึก Li และ Huneault รายงานคล้ายกันพบว่า การเติมทัลค์ร้อยละ 1 ในพอลิแลกไทด์ทำให้  $t_{1/2}$  ลดลง 35 เท่าและอุณหภูมิในการเกิดผลึกเพิ่มขึ้นจาก 100 เป็น 120 องศาเซลเซียส [35] การเติมเคลย์ในพอลิแลกไทด์ทำให้พีคของอุณหภูมิการเกิดผลึกแบบเย็น (cold crystallization temperature :  $T_{cc}$ ) แคบลง [37] นอกจากนี้ อัตราการเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์เพิ่มขึ้นร้อยละ 50 เมื่อเติมร้อยละ 4 ของมอนต์มอริลโลไนท์ Krikorian และ Pochan พบว่า ลักษณะสัณฐานวิทยาแบบที่ถูกขยายขึ้นต่างๆ

(exfoliation) ของเคลย์ออกส่งผลให้การก่อผลึกเกิดได้น้อยกว่า แต่ทำให้อัตราการเติบโตของผลึกเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าเคลย์ที่มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาต่างกันส่งผลต่อการเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ต่างกัน [38]

## 2. สารก่อผลึกอินทรีย์ (Organic nucleating agent)

วัสดุอินทรีย์หลายชนิดสามารถนำมาใช้เป็นสารก่อผลึกได้ โดยทั่วไปสารประเภทนี้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ทำให้ก่อผลึกได้ดี เช่น แคลเซียมแลกเตต (calcium lactate) [39] โซเดียมสเตียเรต (sodium stearate) [35] เอธิลีน-บิส (12-ไฮดรอกซีสเตียราไมด์) (EBHSA) [40] เป็นต้น การเติม EBHSA ในพอลิแลกไทด์ทำให้ค่า  $T_{cc}$  ลดลงจาก 100.7 เหลือ 79.7 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่า EBHSA เป็นสารก่อผลึกที่ดีกับพอลิแลกไทด์ [40] นอกจากนี้ หลายงานวิจัยแสดงให้เห็นว่าชีวมวล (biomaterials) บางชนิดสามารถใช้เป็นสารก่อผลึกกับพอลิแลกไทด์ได้ เช่น แป้ง และ นาโนเซลลูโลส Li และ Huneault [41] ใช้แป้งเทอโมพลาสติกรับปรุงการเกิดผลึกในพอลิแลกไทด์ พบว่า เวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกลดลงเหลือ 75 วินาที งานวิจัยของ Pei และคณะ [42] ใช้นาโนเซลลูโลสที่มีการดัดแปรปรับปรุงพฤติกรรมการเกิดผลึก พบว่าปริมาณผลึกของพอลิแลกไทด์เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญจากร้อยละ 14 เป็นร้อยละ 30 และเวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกลดลงถึง 2 เท่า

## 3. สารก่อผลึกทางเคมี

สารก่อผลึกประเภทนี้ใช้กระบวนการก่อผลึกผ่านกระบวนการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Legras และคณะ [43] ใช้เกลือโซเดียมในการช่วยเร่งการเกิดผลึกของพอลิเอสเทอร์ สารเหล่านี้เกิดปฏิกิริยากับหมู่เอสเทอร์ผ่านกลไกการตัดสายโซ่ (chain scission mechanism) ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงและช่วยเร่งจลนศาสตร์การเกิดผลึกได้ เช่นเดียวกับการใช้เกลือโซเดียมเป็นสารก่อผลึกในพอลิแลกไทด์ซึ่งทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลกไทด์ลดลง แต่ปรับปรุงอัตราเร็วเกิดผลึกเพียงเล็กน้อย [35]

## 4. สเตอริโอคอมเพล็กซ์ของพอลิแลกไทด์

งานวิจัยหลายงานแสดงให้เห็นว่าสเตอริโอคอมเพล็กซ์ของพอลิแลกไทด์ใช้เป็นสารก่อผลึกให้กับ พอลิแลกไทด์ได้ เช่น Brochu และคณะ [44] พบว่า สเตอริโอคอมเพล็กซ์ของพอลิแลกไทด์ส่งผลให้ความหนาแน่นของผลึกสูงกว่าของพอลิแลกไทด์บริสุทธิ์ ซึ่งเป็นผลมาจากการปนกันของคู่อิโซเมอร์ของพอลิแลกไทด์ ผลึกที่เกิดขึ้นเป็นผลึกที่เกิดแบบการซ้อนกันเป็นชั้นๆ (epitaxial crystals) Schaidt และ Hillmyer [45] รายงานว่าความเป็นผลึกของพอลิแลกไทด์เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PDLA เพิ่มขึ้น แต่ที่ความเข้มข้น PDLA สูง แนวโน้มการเพิ่มขึ้นจะเริ่มคงที่ นอกจากนี้ Tsuji และคณะ [36] ศึกษาการใช้สเตอริโอคอมเพล็กซ์ของพอลิแลกไทด์เปรียบเทียบกับทลด์ ฟลูเออรีน และเคลย์ พบว่า สเตอริโอคอมเพล็กซ์ให้ประสิทธิภาพในการก่อผลึกกับพอลิแลกไทด์ได้ดีกว่าทลด์ ฟลูเออรีน และเคลย์ ตามลำดับ

## บทสรุป

พอลิแล็กไทด์เป็นพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีประสิทธิภาพในการแข่งขันกับพลาสติกที่ได้จากปิโตรเลียมปิโตรเคมี แต่ข้อด้อยที่จำกัดการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ ของพอลิแล็กไทด์ คือ การเกิดผลึกได้ยากและอัตราการเกิดผลึกช้า ความเข้าใจถึงปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก กระบวนการก่อผลึก และพฤติกรรมของการเกิดผลึกของพอลิแล็กไทด์ช่วยทำให้สามารถออกแบบและควบคุมปริมาณผลึกเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเหมาะสมกับการใช้งานที่หลากหลายมากยิ่งขึ้น ทั้งนี้การควบคุมอัตราและระยะเวลาในการย่อยสลายได้อย่างแม่นยำจะทำให้สามารถนำพอลิแล็กไทด์ไปใช้งานเป็นผลิตภัณฑ์ทางด้านชีวการแพทย์ได้ดีขึ้น เช่น ใช้เป็นไหมละลายสำหรับเย็บแผลผ่าตัดซึ่งย่อยสลายได้ในเวลาที่กำหนด ลดการใส่ยากับผู้ป่วย ลดค่าใช้จ่ายการผ่าตัด และลดความเสี่ยงจากการติดเชื้อ ใช้กับระบบนำส่งยาเพื่อให้ค่อยๆ ปลดปล่อยยาออกมาทีละน้อยตามเวลาที่กำหนดซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราการย่อยสลายของพอลิแล็กไทด์ทำให้เพิ่มประสิทธิภาพในการรักษาและลดความถี่ในการรับยาได้ ใช้เป็นวัสดุตามกระดูกที่แตกหักแทนที่โลหะ เมื่อกระดูกต่อกันดีแล้ววัสดุพอลิแล็กไทด์ที่ตามไว้ก็จะย่อยสลายไปผ่านระบบกำจัดโดยไม่เป็นพิษต่อร่างกาย ใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ต่างๆ เพื่อให้มีสมบัติเชิงกล ความใส การทนต่อความร้อน และการเลือกผ่านก๊าซได้ตามที่กำหนด การประยุกต์ใช้งานเหล่านี้ล้วนออกแบบได้ด้วยการควบคุมปริมาณผลึก ขนาดผลึก และอัตราการเกิดผลึกทั้งสิ้น โดยขึ้นกับปัจจัยสำคัญที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างสายโซ่โมเลกุล โครงสร้างผลึก รูปแบบผลึก และการใช้สารก่อผลึกที่เหมาะสม ซึ่งมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อกระบวนการก่อผลึกและพฤติกรรมของการเกิดผลึกของพอลิแล็กไทด์ ดังนั้น การปรับปรุงสมบัติของพอลิแล็กไทด์เพื่อให้เหมาะแก่การใช้งานในเชิงอุตสาหกรรมด้วยการออกแบบควบคุมปริมาณผลึกและอัตราเร็วในการเกิดผลึกผ่านกระบวนการก่อผลึกถือเป็นแนวทางที่ยังเปิดกว้างต่อการวิจัย รวมถึงการพัฒนานวัตกรรมวัสดุเพื่อการใช้งานในอนาคตอันใกล้ แนวโน้มงานวิจัยและพัฒนาในด้านนี้จะมีส่วนสำคัญอย่างยิ่งเพื่อช่วยลดต้นทุนในการผลิตและขยายขอบเขตการประยุกต์ใช้งานของพอลิแล็กไทด์ให้กว้างขึ้นสำหรับทดแทนการใช้งานพลาสติกทั่วไปได้อย่างเพียงพอและยั่งยืน

## เอกสารอ้างอิง

1. Aht-Ong, D., and Charoenkongthum, K. 2002. Thermal Properties and Moisture Absorption of LDPE/Banana Starch Biocomposite Films. *Journal of Metals, Materials, and Minerals* 12: 1-10.
2. สำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ. 2551. แผนที่นำทางแห่งชาติการพัฒนากอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพไทย. กรุงเทพมหานคร. งานส่งเสริมภาพลักษณ์องค์กร สำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. หน้า 46.
3. Phetwarotai, W., Potiyaraj, P., and Aht-Ong, D. 2012. Characteristics of Biodegradable Polylactide/Gelatinized Starch Films: Effects of Starch, Plasticizer, and Compatibilizer. *Journal of Applied Polymer Science* 126: E162-E172.
4. Ren, J., Fu, H., Ren, T., and Yuan, W. 2009. Preparation, Characterization and Properties of Binary and Ternary Blends with Thermoplastic Starch, Poly(lactic acid) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymer* 77(3): 576-582.

5. Saeidlou, S., Huneault, M. A., Li, H., and Park, C. B. 2012. Poly(lactic acid) Crystallization. *Progress in Polymer Science* 37: 1657-1677.
6. Kim, E. S., Kim, B. C., and Kim, S. H. 2004. Structural Effect of Linear and Star-Shaped Poly(l-lactic acid) on Physical Properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 42: 939-946.
7. Kim, S. H., Han, Y. K., Ahn, K. D., Kim, Y. H., and Chang, T. 1993. Preparation of Starshaped Polylactide with Pentaerythritol and Stannous Octoate. *Die Makromolekulare Chemie* 194: 3229-3236.
8. Korhonen, H., Helminen, A., and Seppala, J. V. 2001. Synthesis of Polylactides in the Presence of Co-Initiators with Different Numbers of Hydroxyl Groups. *Polymer* 42: 7541-7549.
9. Pitet, L. M., Hait, S. B., Lanyk, T. J., and Knauss, D. M. 2007. Linear and Branched Architectures from the Polymerization of Lactide with Glycidol. *Macromolecules* 40: 2327-2334.
10. Wolf, F.K., and Frey, H. 2009. Inimer-Promoted Synthesis of Branched and Hyperbranched Polylactide Copolymers. *Macromolecules* 42: 9443-9456.
11. De Santis, P., and Kovacs, A. J. 1968. Molecular Conformation of Poly(S-lactic acid). *Biopolymers* 6: 299-306.
12. Zhang, J., Duan, Y., Sato, H., Tsuji, H., Noda, I., Yan, S., and Ozaki, Y. 2005. Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(l-lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy. *Macromolecules* 38: 8012-8021.
13. Kawai, T., Rahman, N., Matsuba, G., Nishida, K., Kanaya, T., Nakano, M., Okamoto, H., Kawada, J., Usuki, A., Honma, N., Nakajima, K., and Matsuda, M. 2007. Crystallization and Melting Behavior of Poly(l-lactic acid). *Macromolecules* 40: 9463-9469.
14. Zhang, J., Tashiro, K., Tsuji, H., and Domb, A. J. 2008. Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules* 41: 1352-1357.
15. Cocca, M., Lorenzo, M. L. D., Malinconico, M., and Frezza, V. 2011. Influence of Crystal Polymorphism on Mechanical and Barrier Properties of Poly(lactic acid). *European Polymer Journal* 47: 1073-1080.
16. Eling, B., Gogolewski, S., and Pennings, A. J. 1982. Biodegradable Materials of Poly (l-lactic acid)-1. Melt-Spun and Solution-Spun Fibres. *Polymer* 23: 1587-1593.
17. Hoogsteen, W., Postema, A. R., Pennings, A. J., Brinke, G. T., and Zugenmaier, P. 1990. Crystal Structure Conformation and Morphology of Solution-Spun Poly(L-lactide) Fibers. *Macromolecules* 23: 634-642.
18. Puiggali, J., Ikada, Y., Tsuji, H., Cartier, L., Okihara, T., and Lotz, B. 2000. The Frustrated Structure of Poly(l-lactide). *Polymer* 41: 8921-8930.

19. Cartier, L., Okihara, T., Ikada, Y., Tsuji, H., Puiggali, J., and Lotz, B. 2000. Epitaxial Crystallization and Crystalline Polymorphism of Polylactides. *Polymer* 41: 8909-8919.
20. Ikada, Y., Jamshidi, K., Tsuji, H., and Hyon, S. H. 1987. Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactides). *Macromolecules* 20: 904-906.
21. Zhao, Y. L., Cai, Q., Jiang, J., Shuai, X. T., Bei, J. Z., Chen, C. F., and Xi, F. 2002. Synthesis and Thermal Properties of Novel Star-Shaped Poly(L-lactide) with Starburst PAMAM-OH Dendrimer Macroinitiator. *Polymer* 43: 5819-5825.
22. Tsuji, H., and Ikada, Y. 1996. Crystallization from the Melt of Poly(lactide)s with Different Optical Purities and their Blends. *Macromolecular Chemistry and Physics* 197: 3483-3499.
23. Abe, H., Kikkawa, Y., Inoue, Y., and Doi, Y. 2001. Morphological and Kinetic Analyses of Regime Transition for Poly[(S)-lactide] Crystal Growth. *Biomacromolecules* 2: 1007-1014.
24. Jamshidi, K., Hyon, S. H., and Ikada, Y. 1988. Thermal Characterization of Polylactides. *Polymer* 29: 2229-2234.
25. Witzke, D. R. 1997. Introduction to Properties Engineering and Prospects of Polylactide Polymers. PhD Dissertation. E. Lansing, MI: Michigan State University.
26. Baratian, S., Hall, E. S., Lin, J. S., Xu, R., and Runt, J. 2001. Crystallization and Solid-State Structure of Random Polylactide Copolymers: Poly(L-lactide-co-D-lactide). *Macromolecules* 34: 4857-4864.
27. Tsuji, H., and Ikada, Y. 1992. Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s. 6. Binary Blends from Copolymers. *Macromolecules* 25: 5719-5723.
28. Ahmed, J., Zhang, J. X., Song, Z., and Varshney, S. K. 2009. Thermal Properties of Polylactides: Effect of Molecular Mass and Nature of Lactide Isomer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 95: 957-964.
29. Pan, P., Kai, W., Zhu, B., Dong, T., and Inoue, Y. 2007. Polymorphous Crystallization and Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactide): Molecular Weight Dependence. *Macromolecules* 40: 6898-6905.
30. Urayama, H., Kanamori, T., Fukushima, K., and Kimura, Y. 2003. Controlled Crystal Nucleation in the Melt-Crystallization of Poly(L-lactide) and Poly(L-lactide)/Poly(D-lactide) Stereocomplex. *Polymer* 44: 5635-5641.
31. Anderson, K. S., and Hillmyer, M. A. 2006. Melt Preparation and Nucleation Efficiency of Polylactide Stereocomplex Crystallites. *Polymer* 47: 2030-2035.
32. Kawamoto, N., Sakai, A., Horikoshi, T., Urushihara, T., and Tobita, E. 2007. Nucleating Agent for Poly(L-lactic acid)-an Optimization of Chemical Structure of Hydrazide Compound for Advanced Nucleation Ability. *Journal of Applied Polymer Science* 103: 198-203.

33. Ke, T., and Sun, X. 2003. Melting Behavior and Crystallization Kinetics of Starch and Poly(lactic acid) Composites. *Journal of Applied Polymer Science* 89: 1203-1210.
34. Kolstad, J. J. 1996. Crystallization Kinetics of Poly(L-lactide-co-mesolactide). *Journal of Applied Polymer Science* 62: 1079-1091.
35. Li, H., and Huneault, M. A. 2007. Effect of Nucleation and Plasticization on the Crystallization of Poly(lactic acid). *Polymer* 48: 6855-6866.
36. Tsuji, H., Takai, H., Fukuda, N., and Takikawa, H. 2006. Non-isothermal Crystallization Behavior of Poly(L-lactic acid) in the Presence of Various Additives. *Macromolecular Materials and Engineering* 291: 325-335.
37. Ogata, N., Jimenez, G., Kawai, H., and Ogihara, T. 1997. Structure and Thermal/Mechanical Properties of Poly(L-lactide)-Clay Blend. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 35: 389-396.
38. Krikorian, V., and Pochan, D. J. 2004. Unusual Crystallization Behavior of Organoclay Reinforced Poly(L-lactic acid) Nanocomposites. *Macromolecules* 37: 6480-6491.
39. Bigg, D. M. 2003. Controlling the Performance and Rate of Degradation of Polylactide Copolymers. In: 61<sup>st</sup> Annual Technical Conference ANTEC 2003, vol. 3. Nashville TN: Society of Plastics Engineers; p. 2816-2822.
40. Nam, J. Y., Okamoto, M., Okamoto, H., Nakano, M., Usuki, A., and Matsuda, M. 2006. Morphology and Crystallization Kinetics in a Mixture of Low-Molecular Weight Aliphatic Amide and Polylactide. *Polymer* 47: 1340-1347.
41. Li, H., and Huneault, M. A. 2008. Crystallization of PLA/Thermoplastic Starch Blends. *International Polymer Processing* 23: 412-418.
42. Pei, A., Zhou, Q., and Berglund, L. A. 2010. Functionalized Cellulose Nanocrystals as Biobased Nucleation Agents in Poly(L-lactide) (PLLA)-Crystallization and Mechanical Property Effects. *Composites Science and Technology* 70: 815-821.
43. Legras, R., Mercier, J. P., and Nield, E. 1983. Polymer Crystallization by Chemical Nucleation. *Nature* 304: 432-434.
44. Brochu, S., Prud'homme, R. E., Barakat, I., and Jerome, R. 1995. Stereocomplexation and Morphology of Polylactides. *Macromolecules* 28: 5230-5239.
45. Schmidt, S. C., and Hillmyer, M. A. 2001. Polylactide Stereocomplex Crystallites as Nucleating Agents for Isotactic Polylactide. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 39: 300-313.

ได้รับบทความวันที่ 19 ตุลาคม 2558

ยอมรับตีพิมพ์วันที่ 15 ธันวาคม 2558