



พอลิเมอร์เบลนด์แบบรีแอคทีฟระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

พอลิเมอร์เบแลนด์แบบรีแอคทีฟระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

REACTIVE BLENDING OF POLYHYDROXYBUTYRATE AND POLY (LACTIC ACID)



By

MR. Kritha JEENSIKHONG

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for Master of Engineering (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Department of MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

Graduate School, Silpakorn University

Academic Year 2019

Copyright of Graduate School, Silpakorn University

59402210 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท

คำสำคัญ : พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต, พอลิแลคติกแอซิด, การเบลนด์แบบรีแอคทีฟ

นาย กริธา จินศรีคง: พอลิเมอร์เบลนด์แบบรีแอคทีฟระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์

พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต (PHB) และพอลิแลคติกแอซิด (PLA) เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่มีความเข้ากันได้ไม่ตึง ทำให้พอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้มีสมบัติที่ไม่ดี ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาการปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PHB และ PLA โดยใช้สองวิธี คือ การใช้โคพอลิเมอร์และการใช้สารรีแอคทีฟเพื่อปรับปรุงความเข้ากันได้ ในงานวิจัยนี้จะแบ่งออกเป็น 4 ส่วน คือ การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ผ่านการหลอมผสมโดยมีไทเทเนียมบิวทอกไซด์ (TBT) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำไปทดสอบ NMR TGA และ DMA พบว่าการใช้ TBT ปริมาณ 2.5 phr ทำให้สารที่ได้มีปริมาณโคพอลิเมอร์มากที่สุด ต่อมาเป็นการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PHB และ PLA ที่อัตราส่วน 80:20 50:50 และ 20:80 โดยใช้โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เป็นสารปรับปรุงความเข้ากันได้ ปริมาณ 2 phr จะพบว่า PHB และโคพอลิเมอร์จะช่วยเหนี่ยวนำให้ PLA เกิดผลึกได้มากขึ้น และโคพอลิเมอร์จะช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ และทำให้ค่า Young's modulus ลดลง แต่ tensile strength และ elongation at break เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะในสูตรที่มีปริมาณ PLA 50% ขึ้นไป และในส่วนที่ 3 จะศึกษาการใช้สารรีแอคทีฟชนิดเปอร์ออกไซด์และมัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์เพื่อปรับปรุงความเข้ากันได้ พบว่า สารรีแอคทีฟทั้งสองชนิดจะทำให้ PHB มีความหนืดน้อยลง แต่จะเพิ่มความหนืดให้ PLA จากผล SEM ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 50:50 และ 20:80 เมื่อเติมสารรีแอคทีฟแล้วจะพบว่าขนาดเฟสกระจายจะลดลงและมีการยึดติดระหว่างเฟสมากขึ้น ส่งผลให้มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น โดยมัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์จะทำให้มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าการเติมเปอร์ออกไซด์และโคพอลิเมอร์ และจากผล DSC ทำให้เห็นว่าสารรีแอคทีฟจะทำให้การเกิดผลึกของ PLA ลดลง และสุดท้ายเป็นการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลจำลอง พบว่า PHB สามารถเกิดการย่อยสลายในน้ำทะเลได้โดยจะเริ่มมีน้ำหนักลดลงเมื่อผ่านการทดสอบ 30 วัน และในพอลิเมอร์เบลนด์เมื่อปริมาณ PLA เพิ่มขึ้น จะทำให้การลดลงของน้ำหนักมีค่าน้อยลง และจากภาพ SEM จะพบแบคทีเรียบริเวณผิวของชิ้นงาน และเมื่อนำไปทดสอบ metagenomics sequencing พบว่าพบแบคทีเรีย *Desulfotomaculum glycolicum* และ *Desulfotomaculum toluenicum* มากที่สุด โดยกลไกการย่อยสลายทางชีวภาพจะมีสองขั้นตอนคือ enzyme degradation และ biota degradation

59402210 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : Polyhydroxybutyrate, Polylactic acid, Reactive blends

MR. KRITHA JEENSIKHONG : REACTIVE BLENDING OF POLYHYDROXYBUTYRATE AND POLY (LACTIC ACID) THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR SUPAKIJ SUTRIRUENGWONG, Dr.Ing.

Polyhydroxybutyrate (PHB) and polylactic acid (PLA) are immiscible blends. Their blends have poor properties. This work aims to study compatibilization of polymer blend between PHB and PLA 2 methods; first the addition of copolymer and second the addition of reactive agents. The experiment consists of 3 parts; the first part involves a synthesis of copolymer between PHB and PLA via transesterification reaction. The catalyst is titanium butoxide (TBT). Then the characterization is performed by NMR, TGA and DMA. The result from NMR shows the addition of TBT 2.5 phr yields the most copolymer content. In the second part, the polymer blends between PHB and PLA are prepared by melt blending with and without copolymer adding. Three ratios of PHB: PLA is 80:20, 50:50 and 20:80 %wt. and the copolymer content of 2 phr are prepared. The results show PHB and copolymer can induce crystallization of PLA. The addition of copolymer reduces the viscosity of polymer blends and can make PHB and PLA compatible. The tensile test reveals the addition of copolymer decreases Young's modulus and increases tensile strength and elongation at break, especially more than 50 wt% of PLA blends. The third part of this work is the compatibilization by adding reactive agents (peroxide and multi-functional epoxide). The reactive agents increase the viscosity of PLA, but decrease the viscosity of PHB. SEM results of the blends show that the dispersed phase size decrease and the interfacial adhesion increase, especially when more than 50 wt% of PLA blends added. Reactive agents can improve tensile properties and multi-functional epoxide is better than peroxide. DSC results show that reactive agents reduce PLA crystallization of blends. The reactive agents can improve the properties of the blends better than using the synthesized copolymer. The marine biodegradation test shows the neat PHB sample starts to decrease weight since the first 30 days of the test. The reduction of weight of the blends samples becomes lower when the amount of PLA increases. SEM images show sample surfaces that

have a lot of bacteria cells. The species of bacteria found from the metagenomic sequencing test are *Desulfotomaculum glycolicum* and *Desulfotomaculum toluenicum*. This can confirm marine biodegradation of PHB. The mechanism of biodegradation has 2 steps, the first step is enzyme degradation and the second step is biota degradation.



กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยความช่วยเหลือจากหลายท่าน ผู้ทำการวิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร. มนัส แซ่ด่าน อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ทั้งการ สนับสนุนทางด้านวัสดุ อุปกรณ์ สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการทำงานวิจัย และคำชี้แนะสำหรับวิธีการ แก้ปัญหาและการวิเคราะห์ผลการทดสอบ ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นอย่างดี

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์ และอาจารย์ ดร. นที ศรีสวัสดิ์ ที่ สละเวลาในการสอบวิทยานิพนธ์ นอกจากนี้ขอขอบคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะ วิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม ที่ให้ความอนุเคราะห์ทุนในการทำวิจัย สถานที่ อุปกรณ์ และเครื่องมือต่าง ๆ

ขอขอบคุณ คุณพินิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ ที่คอยอำนวยความสะดวกในด้านการจัดหาอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย และเจ้าหน้าที่ สำนักงานภาควิชาที่คอยอำนวยความสะดวกด้านการทำเอกสารต่าง ๆ รวมถึงการเบิกจ่ายทุนสำหรับ การ ดำเนินการวิจัย

ขอขอบคุณ บริษัท Total Corbion PLA (Thailand) Ltd. ที่ให้ความอนุเคราะห์เม็ดพลาสติก พอลิแลคติกแอซิด (PLA) เกรด LX-175 สำหรับใช้ในการดำเนินการวิจัย

ขอขอบคุณอาจารย์ ดร. อรรวรรณ บริรักษ์ อาจารย์ภาควิชาจุลชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่คอยอำนวยความสะดวก ในการจัดหาอุปกรณ์ สารเคมีและสถานที่ในการเตรียม ตัวอย่างเพื่อนำไปทดสอบ metagenomic sequencing

สุดท้ายนี้ ขอขอบคุณรุ่นพี่ปริญญาเอก ปริญญาโท เพื่อนๆ รุ่นน้องและครอบครัวที่ให้กำลังใจ และคอยให้ความช่วยเหลือในการดำเนินงานวิจัยของข้าพเจ้าให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีตลอดมา

กริษา จินศรีคง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ช
สารบัญ.....	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 แนวคิดของงานวิจัย	2
1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย.....	3
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป.....	3
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต.....	5
2.2 พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต.....	5
2.3 พอลิแลคติกแอซิด.....	7
2.4 พอลิเมอร์เบลนด์.....	9
2.5 การปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์.....	10
2.6 รายงานผลงานวิจัยที่ผู้อื่นได้ทำมาแล้ว	10
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	24
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	24
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย.....	25

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	26
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	34
4.1 การศึกษาการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด 35	
4.1.1 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค NMR.....	37
4.1.2 ผลการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TGA	41
4.1.3 สมบัติรีโอโลยีของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้	44
4.2 การศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต พอลิแลคติกแอซิดและโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้.....	46
4.2.1 สมบัติรีโอโลยีของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีและไม่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ..	46
4.2.2 สมบัติทางความร้อน	49
4.3.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีและไม่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์	54
4.3.4 สมบัติความทนทานต่อการดึงยึดของพอลิเมอร์เบลนด์ที่และไม่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้	59
4.3 การศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดที่ใช้สารรีแอคทีฟเป็นสารปรับปรุงความเข้ากันได้.....	62
4.3.1 ผลของสารรีแอคทีฟที่มีต่อค่า torque ของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด.....	62
4.3.2 สมบัติรีโอโลยีของพอลิเมอร์เบลนด์แบบรีแอคทีฟ	66
4.3.3 สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์แบบรีแอคทีฟระหว่าง PHB และ PLA	69
4.3.4 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์แบบรีแอคทีฟ	73
4.3.5 สมบัติความทนทานต่อการดึงยึดของพอลิเมอร์เบลนด์.....	80
4.4 การทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลจำลอง.....	85
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	90

5.1 สรุปผลการวิจัย.....	90
5.2 ข้อเสนอแนะ	91
ภาคผนวก.....	92
ภาคผนวก ก. ข้อมูลและผลการทดสอบสมบัติต่าง ๆ	93
ภาคผนวก ข. การคำนวณที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย.....	106
ภาคผนวก ค. การนำเสนอผลงานวิจัย	107
รายการอ้างอิง	113
ประวัติผู้เขียน.....	118



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1 แสดงสัดส่วนการผสมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้	28
ตารางที่ 3.2 แสดงสูตรและสัดส่วนการผสมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด.....	30
ตารางที่ 3.3 แสดงสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมน้ำทะเลสังเคราะห์ตามมาตรฐาน ISO 14851	32
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคของตำแหน่ง 1.6 ppm และ 4.2 ppm ที่ได้จากการทดสอบ ¹ H-NMR	40
ตารางที่ 4.2 แสดงผลการศึกษาการสลายทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้.....	43
ตารางที่ 4.3 แสดงค่าสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์สูตรต่าง ๆ	53
ตารางที่ 4.4 แสดงค่า Tensile Strength Young's Modulus และ elongation at break ของ PHB PLA และพอลิเมอร์เบลนด์อัตราส่วนต่าง ๆ	60
ตารางที่ 4.5 แสดงค่า tensile strength Young's modulus และ elongation at break ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีและไม่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้	62
ตารางที่ 4.6 แสดงสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์แบบรีแอกทีฟ	72
ตารางที่ 4.7 แสดงค่า Tensile Strength Young's Modulus และ elongation at break ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 20:80 ที่มีและไม่มีการเติมสารรีแอกทีฟ	82
ตารางที่ 4.8 แสดงค่า Tensile Strength Young's Modulus และ elongation at break ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 50:50 ที่มีและไม่มีการเติมสารรีแอกทีฟ	83
ตารางที่ 4.9 แสดงค่า Tensile Strength Young's Modulus และ elongation at break ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 80:20 ที่มีและไม่มีการเติมสารรีแอกทีฟ	85

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1 สูตรโครงสร้างของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต	5
ภาพที่ 2.2 กลไกการสลายตัวทางความร้อนของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต[4]	7
ภาพที่ 2.3 สูตรโครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิด	9
ภาพที่ 2.4 แสดงภาพ AFM ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิด (PLLA) และอะแทคติกพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต	12
ภาพที่ 2.5 แสดงกราฟระหว่าง (a) storage modulus กับอุณหภูมิ และ (b) loss modulus กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด	13
ภาพที่ 2.6 แสดงค่า (a) elongation at break และ (b) tensile strength ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดอัตราส่วนต่าง ๆ	14
ภาพที่ 2.7 แสดง stress-strain curve ของ PLA และ PLA/PHB	15
ภาพที่ 2.8 แสดงภาพ SEM ของ a PLA, b PHB, c PLA-PHB, d PLA-PEG, e PLA-ATBC, f PLA-PHB-PEG and g PLA-PHB-ATBC	17
ภาพที่ 2.9 แสดงภาพ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเอาเฟสของพอลิแลคติกแอซิดออกโดยใช้ตัวทำละลาย DMF และ (a) PHB/PDLLA (70/30), (b) PHB/PDLLA (50/50), (c) PHB/PDLLA (30/70), (d) PHB/PDLLA (70/30) p 0.2wt% DCP and (e) PHB/PDLLA (70/30) p 0.5 wt% DCP	18
ภาพที่ 2.10 ¹ H-NMR spectra ของ PLA-PEG block-copolymer ที่ผ่านการสกัดด้วยเมทานอล	22
ภาพที่ 2.11 กราฟแสดงค่า %W ของ PEG ในโคพอลิเมอร์เทียบกับเวลาที่ทำปฏิกิริยา	23
ภาพที่ 3.1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต	24
ภาพที่ 3.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด	24
ภาพที่ 3.3 โครงสร้างทางเคมีของ Di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene	25
ภาพที่ 3.4 โครงสร้างทางเคมีของ multifunctional epoxide	25
ภาพที่ 3.5 โครงสร้างทางเคมีของไทเทเนียมบิวทอกไซด์	25
ภาพที่ 3.6 ภาพการจัดชุดการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในสภาวะน้ำทะเลจำลอง	33

ภาพที่ 4.1 ภาพแสดงการเข้าทำปฏิกิริยาของ TBT ในสายโซ่ PLA.....	35
ภาพที่ 4.2 ภาพแสดงการเข้าทำปฏิกิริยาของ TBT ในสายโซ่ PHB	36
ภาพที่ 4.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่อาจเกิดขึ้นระหว่าง PHB และ PLA โดยมี TBT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
ภาพที่ 4.4 กราฟ ¹ H-NMR ของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต (PHB) และพอลิแลคติกแอซิด (PLA)	39
ภาพที่ 4.5 กราฟ ¹ H-NMR ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากการเติมไทเทเนียมบิวทอกไซด์ 2.5 phr ที่ผ่านการล้างเอา PLA ออกแล้ว	40
ภาพที่ 4.6 TGA thermogram (a) และ DTG thermogram(b) ของ PLA PHB และโคพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์สูตรต่าง ๆ	42
ภาพที่ 4.7 TGA thermogram (a) และ DTG thermogram(b) ของ PLA และ PHB ที่มีและไม่มี การเติมไทเทเนียมบิวทอกไซด์ 2.5 phr.....	43
ภาพที่ 4.8 กราฟแสดง (a)ค่า complex viscosity (b)storage และ loss modulus ที่ความถี่เชิงมุมค่าต่าง ๆ อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสของโคพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์สูตรต่าง ๆ	45
ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า complex viscosity และความถี่เชิงมุมของ PHB PLA และพอลิเมอร์เบลนด์อัตราส่วนต่าง ๆ	47
ภาพที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า complex viscosity และความถี่เชิงมุมของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติมและมีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ปริมาณ 2 phr	48
ภาพที่ 4.11 DSC thermogram ของ PHB PLA และพอลิเมอร์เบลนด์สูตรต่าง ๆ (a) second heating (b) cooling.....	49
ภาพที่ 4.12 DSC thermogram กราฟ second heating ของพอลิเมอร์เบลนด์สูตรต่าง ๆ.....	52
ภาพที่ 4.13 DSC thermogram กราฟ cooling ของพอลิเมอร์เบลนด์สูตรต่าง ๆ.....	53
ภาพที่ 4.14 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าของ Neat PHB (a) และพอลิเมอร์เบลนด์ (b)80H20L, (c)50H50L และ (d)20H80L	55
ภาพที่ 4.15 ผลการทดสอบ EDX ของอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแผ่นใน PHB.....	56
ภาพที่ 4.16 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าของพอลิเมอร์เบลนด์ 80H20L ที่มีการละลายเอาเฟส PLA ออกด้วยไดคลอโรมีเทน	56

ภาพที่ 4.17 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าของพอลิเมอร์เบลนด์ (a)20H80L และ (b)20H80L-2c	57
ภาพที่ 4.18 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าของพอลิเมอร์เบลนด์ (a)50H50L และ (b)50H50L-2c	58
ภาพที่ 4.19 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าของพอลิเมอร์เบลนด์ (a)80H20L และ (b)80H20L-2c ที่มีการละลายเอาเฟส PLA ออกด้วยไดคลอโรมีเทน	58
ภาพที่ 4.20 กราฟ stress-strain ของ PHB PLA และพอลิเมอร์เบลนด์อัตราส่วนต่าง ๆ	60
ภาพที่ 4.21 กราฟ stress-strain ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีและไม่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้	61
ภาพที่ 4.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า torque กับเวลาในระหว่างการผสม PHB กับ (a) เปอร์ออกไซด์ และ (b) Joncryl ที่ได้จากเครื่องผสมแบบปิด	63
ภาพที่ 4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า torque กับเวลาในระหว่างการผสม PLA กับ (a) เปอร์ออกไซด์ และ (b) Joncryl ที่ได้จากเครื่องผสมแบบปิด	64
ภาพที่ 4.24 กราฟระหว่าง complex viscosity และความถี่เชิงมุมของ (a) PHB (b) PLA ที่มีการเติมสารรีแอกทีฟ	65
ภาพที่ 4.25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า complex viscosity และความถี่เชิงมุมของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 20:80 ที่มีและไม่มีการเติมสารรีแอกทีฟ	66
ภาพที่ 4.26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า complex viscosity และความถี่เชิงมุมของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 50:50 ที่มีและไม่มีการเติมสารรีแอกทีฟ	67
ภาพที่ 4.27 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า complex viscosity และความถี่เชิงมุมของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 80:20 ที่มีและไม่มีการเติมสารรีแอกทีฟ	68
ภาพที่ 4.28 DSC thermogram ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีอัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 20:80 (a) second heating (b) cooling	70
ภาพที่ 4.29 DSC thermogram ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีอัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 50:50 (a) second heating (b) cooling	70

ภาพที่ 4.30 DSC thermogram ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีอัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 80:20 (a) second heating (b) cooling 71

ภาพที่ 4.31 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าของพอลิเมอร์เบลนด์ (a)80H20L, (b)80H20L-0.1p, (c)80H20L-0.3p, (d)80H20L-1j และ (e)80H20L-2j 74

ภาพที่ 4.32 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าของพอลิเมอร์เบลนด์ (a)80H20L, (b)80H20L-0.1p, (c)80H20L-0.3p, (d)80H20L-1j และ (e)80H20L-2j ที่มีการละลายเอาเฟส PLA ออกด้วยไดคลอโรโรมีเทน 75

ภาพที่ 4.33 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าของพอลิเมอร์เบลนด์ (a)50H50L, (b)50H50L-0.1p, (c)50H50L-0.3p, (d)50H50L-1j และ (e)50H50L-2j 76

ภาพที่ 4.34 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าของพอลิเมอร์เบลนด์ (a)20H80L, (b)20H80L-0.1p, (c)20H80L-0.3p, (d)20H80L-1j และ (e)20H80L-2j 77

ภาพที่ 4.35 ผลการทดสอบ Molau test ของพอลิเมอร์เบลนด์สูตรต่าง ๆ (a) 20H80L, (b)20H80L-0.1p, (c) 20H80L-0.3p, (d) 20H80L-1j และ (e) 20H80L-2j..... 80

ภาพที่ 4.36 กราฟ stress-strain ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 20:80 สูตรต่าง ๆ..... 81

ภาพที่ 4.37 กราฟ stress-strain พอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 50:50 สูตรต่าง ๆ 82

ภาพที่ 4.38 กราฟ stress-strain ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA = 80:20 สูตรต่าง ๆ 84

ภาพที่ 4.39 กราฟแสดงน้ำหนักที่ลดลงของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลจำนวน 225 วัน โดยคำนวณจากน้ำหนักตั้งต้นเฉลี่ยลบด้วยน้ำหนักเฉลี่ยในแต่ละวัน 87

ภาพที่ 4.40 ภาพ SEM บริเวณผิวชิ้นงานที่กำลังขยาย 2,000 เท่า ของชิ้นงาน (a)Neat PLA, (b)Neat PHB, (c)80H20L, (d)50H50L, (e)20H80L, (f)80H20L-0.3p และ (g)80H20L-1j ที่ผ่านการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลเป็นเวลา 180 วัน 88

ภาพที่ 4.41 ภาพ SEM บริเวณผิวของชิ้นงานที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของชิ้นงาน Neat PHB ที่ผ่านการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลเป็นเวลา 180 วัน 89

ภาพที่ 4.42 ภาพ SEM บริเวณผิวของชิ้นงานที่กำลังขยาย 5,000 เท่า ของชิ้นงาน 50H50L ที่ผ่านการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลเป็นเวลา 180 วัน โดยที่เห็นเป็นเส้นยาวคาดว่าน่าจะเป็นราน้ำ..... 89



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันนี้มีการนำวัสดุพอลิเมอร์มาใช้งานกันเพิ่มมากขึ้น ไม่ว่าจะนำไปใช้ในด้านการบรรจุภัณฑ์ การเกษตร ประมง หรือนำมาผลิตเป็นเครื่องใช้ในชีวิตประจำวัน แต่พอลิเมอร์ส่วนใหญ่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ จึงส่งผลให้เกิดการสะสมของขยะพลาสติกและเป็นสาเหตุให้เกิดปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมขึ้นมา จึงทำให้มีการคิดค้นและสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพขึ้นมา เพื่อที่จะนำมาใช้ทดแทนพอลิเมอร์ทั่ว ๆ ไป และเพื่อช่วยลดปัญหาทางสิ่งแวดล้อมที่ทวีความรุนแรงขึ้นในทุก ๆ วัน

พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต (PHB) เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่สามารถสังเคราะห์ได้จากแบคทีเรีย โดยจะมีปริมาณผลึกสูง ทำให้มีสมบัติการขวางกันที่ดี และมีจุดเด่นคือใช้เวลาในการย่อยสลายทางชีวภาพที่น้อย อีกทั้งยังสามารถย่อยสลายในน้ำทะเลได้อีกด้วย[1] แต่พอลิเมอร์ชนิดนี้ก็ยังมีข้อจำกัดในด้านการใช้งานหลายประการ ได้แก่ มีสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนที่ไม่ดี การขึ้นรูปทำได้ยากเนื่องจากมีอุณหภูมิการหลอมผลึกมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัว และราคาสูง ทำให้ต้องมีการปรับปรุงข้อจำกัดเหล่านี้ เพื่อที่จะสามารถนำมาใช้งานได้หลากหลายยิ่งขึ้น การทำพอลิเมอร์เบลนด์ก็ถือเป็นอีกวิธีหนึ่งที่น่าสนใจ โดยพอลิเมอร์ที่นิยมใช้นำมาเบลนด์กับพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตมากที่สุด คือ พอลิแลคติกแอซิด (PLA) เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ มีสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนที่ดี สามารถขึ้นรูปได้ง่าย และมีราคาต่ำกว่าพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตมาก แต่พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดนี้ไม่สามารถเข้ากันได้ จึงต้องมีการปรับปรุงความเข้ากันให้กับพอลิเมอร์ทั้งสอง ซึ่งการปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์นั้นมีด้วยกัน 3 วิธี คือ การเติมองค์ประกอบที่สามลงไป การใช้โคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด และการเบลนด์แบบรีแอคทีฟหรือทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นระหว่างการเบลนด์ ซึ่งสามารถทำได้โดยต้องทำให้สายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาหรืออาจจะมีการเติมสารที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลงไป เช่น สารประกอบเปอร์ออกไซด์ และเมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีแล้วก็จะทำให้การยึดติดกันระหว่างเฟสของพอลิเมอร์ทั้งสองดีขึ้น ส่งผลให้พอลิเมอร์เบลนด์มีความเข้ากันได้มากขึ้น

ดังนั้นในงานวิจัยครั้งนี้จึงได้ทำการศึกษาและปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดด้วยกระบวนการเบลนด์แบบรีแอคทีฟและการเติมโคพอลิเมอร์ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด และจะทำการศึกษาสมบัติด้านต่าง ๆ ของพอลิเมอร์

เบลนด์ที่ได้ ได้แก่ สมบัติทางความร้อน สมบัติรีออลยี สมบัติเชิงกล ลักษณะสัณฐานวิทยา และความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพในทะเล

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาการเตรียมโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน
- 2) เพื่อศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดด้วยกระบวนการเบลนด์แบบรีแอคทีฟ
- 3) เพื่อปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด
- 4) เพื่อศึกษาสมบัติด้านต่าง ๆ ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้ ได้แก่ สมบัติทางความร้อน สมบัติรีออลยี สมบัติเชิงกล ลักษณะสัณฐานวิทยา และความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลจำลอง

1.3 แนวคิดของงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดด้วยการเบลนด์แบบรีแอคทีฟ และการใช้โคพอลิเมอร์ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด โดยจะแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วน คือ

ส่วนที่ 1 เตรียมการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด ซึ่งจะทำให้การสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้สารตั้งต้นเป็นพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด และมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โทเทเนียมบิวทอกไซด์ การสังเคราะห์จะกระทำในกระบวนการหลอมเหลวด้วยเครื่องผสมแบบปิด และใช้ปริมาณโทเทเนียมบิวทอกไซด์ไม่เกิน 2.5 phr จากนั้นนำไปทดสอบเพื่อพิสูจน์ความเป็นโคพอลิเมอร์ของสารที่เตรียมได้

ส่วนที่ 2 เตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต พอลิแลคติกแอซิดและใช้โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เป็นสารช่วยในการปรับปรุงความเข้ากันได้โดยจะใช้อยู่ที่ปริมาณไม่เกิน 5 phr จากนั้นนำไปทดสอบเพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ สมบัติทางความร้อน สมบัติรีออลยี สมบัติเชิงกล และลักษณะสัณฐานวิทยา

ส่วนที่ 3 เตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดที่อัตราส่วนต่าง ๆ และมีการใช้สารรีแอคทีฟ (reactive agent) 2 ชนิด คือ เปอร์ออกไซด์ และมัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์ ที่ปริมาณต่าง ๆ กัน จากนั้นนำไปทำการทดสอบเพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ สมบัติทางความร้อน สมบัติรีออลยี สมบัติเชิงกล และลักษณะสัณฐานวิทยา

ส่วนที่ 4 ศึกษาความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลจำลองของพอลิไฮดรอกซีชีวพอลิเมอร์ที่เรต พอลิแลคติกแอซิดและพอลิเมอร์เบลนด์

1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย

วัสดุและสารเคมีที่ใช้ จะแสดงดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 แสดงสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

ลำดับ	ชื่อสารเคมี	หน้าที่
1	Polyhydroxy butyrate	วัสดุหลัก
2	Poly(lactic acid)	วัสดุหลัก
3	Di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene (Perkadox)	สารรีแอคทีฟ
4	Multifunctional epoxide	สารรีแอคทีฟ
5	Titanium (IV) butoxide	ตัวเร่งปฏิกิริยา
6	Chloroform	ตัวทำละลาย
7	dichloromethane	ตัวทำละลาย

1.4.1 Polyhydroxy butyrate ที่ใช้เกรด P304 (Biomer)

1.4.2 Poly (lactic acid) ที่ใช้เกรด LX-175 (Corbion)

1.4.3 สารประกอบเปอร์ออกไซด์ที่ใช้คือ Di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene หรือ (Perkadox) และใช้ในปริมาณไม่เกิน 1 phr

1.4.4 มัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์ที่ใช้คือ Joncryl ADR 4368

1.4.5 โคลพอลิเมอร์จะทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการหลอมเหลว และมีการเติมโคลพอลิเมอร์ในพอลิเมอร์เบลนด์ปริมาณไม่เกิน 5 phr

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป

1.5.1 ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ให้เข้ากับงานวิจัยได้อย่างเหมาะสม

1.5.2 ออกแบบและวางแผนวิธีการทดลอง

จัดซื้อสารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ที่จะใช้

1.5.3 ดำเนินงานวิจัย

1) สังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด

- สังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดเป็นสารตั้งต้นและใช้ไทเทเนียมบิวทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณต่าง ๆ ด้วยกระบวนการหลอมผสม จากนั้นนำโคพอลิเมอร์ที่ได้นำไปทดสอบเพื่อวิเคราะห์สูตรโครงสร้างและยืนยันการเป็นโคพอลิเมอร์

2) การเตรียมและศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้

- ทำการหลอมผสมพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต พอลิแลคติกแอซิดและโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่อัตราส่วนต่าง ๆ จากนั้นนำไปขึ้นรูปเพื่อทำการทดสอบต่อไป

- ทำการทดสอบสมบัติด้านต่าง ๆ ได้แก่ ศึกษาลักษณะสัญญาณวิทยา สมบัติทางความร้อน สมบัติรีโอโลยี และสมบัติเชิงกล

3) การเตรียมและศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดด้วยการเบลนด์แบบรีแอคทีฟ

- ทำการหลอมผสมพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต พอลิแลคติกแอซิด และมีการใช้สารรีแอคทีฟ (reactive agent) 2 ชนิด คือ เปอร์ออกไซด์ และมัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์ ที่ปริมาณต่าง ๆ กัน จากนั้นนำไปขึ้นรูปเพื่อทำการทดสอบต่อไป

- ทำการทดสอบสมบัติด้านต่าง ๆ ได้แก่ ศึกษาลักษณะสัญญาณวิทยา สมบัติทางความร้อน สมบัติรีโอโลยี และสมบัติเชิงกล

4) การทดสอบย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลจำลอง

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1. สามารถเตรียมโคพอลิเมอร์ของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด โดยผ่านปฏิกิริยา ทรานส์เอสเตอริฟิเคชันได้

2. สามารถเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดได้ โดยกระบวนการเบลนด์แบบรีแอคทีฟ

3. สามารถปรับปรุงความเข้ากันได้และสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดได้

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

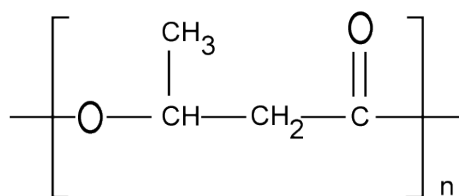
2.1 พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต

พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (PHA) เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพสังเคราะห์ขึ้นโดยเซลล์แบคทีเรียและไซยาโนแบคทีเรียภายใต้ภาวะปกติ ภาวะเครียดหรือภายใต้ภาวะการเจริญเติบโตที่ไม่สมดุล เพื่อควบคุมระดับ acetyl CoA ภายในเซลล์ที่มากเกินไปและลดระดับ NADH+H⁺ โดยเฉพาะในภาวะที่มีแหล่งคาร์บอนมากเกินไปหรือมีแหล่งอาหารไม่เพียงพอต่อการเจริญเติบโต และเมื่ออยู่ในภาวะที่ไม่สมดุลนี้ เซลล์จะสังเคราะห์และสะสม PHA เพิ่มขึ้น โดยแบคทีเรียสายพันธุ์ที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรม เช่น *Azotobacter vinelandii* และ *Ralstonia eutropha* เป็นต้น [2]

พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต ประกอบขึ้นด้วยมอนอเมอร์สองกลุ่มที่แตกต่างกัน คือ พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากมอนอเมอร์ชนิดเดียวกันเรียกว่า โฮโมพอลิเมอร์ เช่น พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต และพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากมอนอเมอร์หลายชนิด เรียกว่า โคพอลิเมอร์ เช่น PHBV PHBH เป็นต้น โดยโคพอลิเมอร์จะมีสมบัติความแข็งแรงที่สูงกว่าโฮโมพอลิเมอร์ สมบัติทั่วไปของ PHA คือ ไม่ละลายน้ำ ทนต่อรังสียูวี ยืดหยุ่น สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติและสามารถเข้ากันได้ทางชีวภาพกับเซลล์สิ่งมีชีวิตได้ จึงไม่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง ทำให้มีการนำมาประยุกต์ใช้ในผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ เช่น อุปกรณ์ในการเย็บแผล การผ่าตัด [2]

2.2 พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต

พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต (Polyhydroxybutyrate) หรือ PHB เป็นอนุพันธ์ของพอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (PHA) ซึ่งจัดเป็นพอลิเมอร์ประเภทพอลิเอสเตอร์โซ่ตรง (aliphatic polyester) โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.1



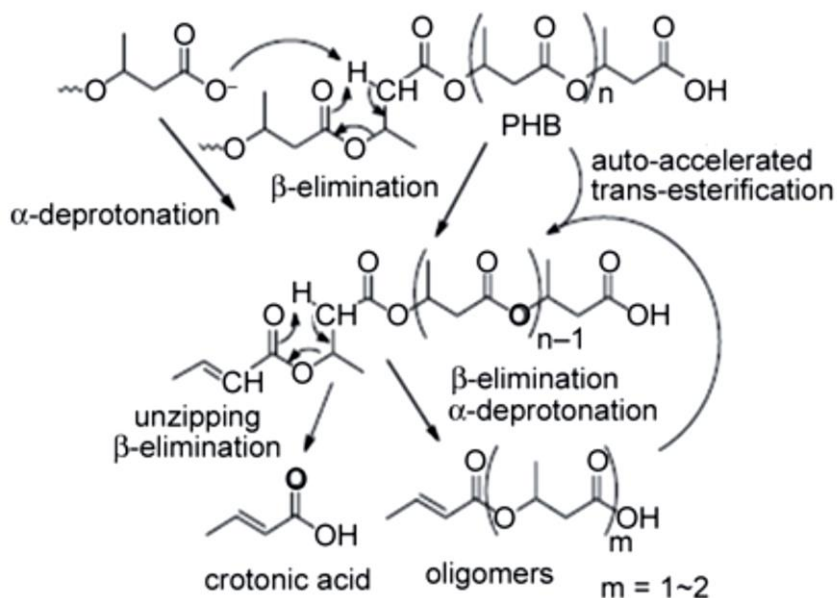
ภาพที่ 2.1 สูตรโครงสร้างของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต

การสังเคราะห์พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต

พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตสามารถสังเคราะห์ได้จากการย่อยสลายของแบคทีเรีย *Alcaligenes eutrophus* โดยมีสารตั้งต้นเป็นน้ำตาลกลูโคสหรือแป้ง และจะถูกเปลี่ยนเป็น acetyl CoA โดยแบคทีเรีย ซึ่งสารนี้จะเป็นมอนอเมอร์สำหรับการใช้ในการผลิตเป็น PHB ในการสังเคราะห์ PHB จากจุลินทรีย์ *Alcaligenes eutrophus* จะมีเอนไซม์เข้ามาเกี่ยวข้องในปฏิกิริยาทั้งหมด 3 ชนิด คือ เอนไซม์ 3-ketothiolase จะเร่งให้เกิดการรวมตัวกันของ Acetyl CoA ได้เป็น Acetoacetyl-CoA แล้วเอนไซม์ acetoacetyl-CoA reductase จะเป็นตัวรีดิวซ์ acetoacetyl-CoA ไปเป็น R(-)-3-hydroxybutyryl-CoA จากนั้นเอนไซม์ PHA synthase จะมาเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน สาร R(-)-3-hydroxybutyryl-CoA ได้เป็นพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต [3]

สมบัติของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต

พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตจะมีอุณหภูมิการหลอมเหลวประมาณ 170 องศาเซลเซียส อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว 1 ถึง 3 องศาเซลเซียส และเป็นพอลิเมอร์ที่มีปริมาณผลึกอยู่ที่ 50-70% จึงทำให้มีสมบัติเชิงกลที่ใกล้เคียงกับพอลิพรอพิลีน และยังสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 120 องศาเซลเซียส อีกทั้งยังเป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติการขวางกั้นที่ดี ทำให้อุณหภูมิและก๊าซต่าง ๆ สามารถซึมผ่านได้ต่ำ และนอกจากพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตจะเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถผลิตได้จากแหล่งธรรมชาติแล้วยังเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ดี และใช้เวลาในการสลายตัวที่น้อยกว่าพอลิเมอร์ทางชีวภาพชนิดอื่น ๆ และเป็นพอลิเมอร์เพียงไม่กี่ชนิดที่สามารถย่อยสลายในน้ำทะเลได้อีกด้วย แต่พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตจะสามารถสลายตัวทางความร้อนได้ง่าย โดยมีอุณหภูมิเริ่มการสลายตัวที่มากกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวเพียงเล็กน้อย และเมื่อเกิดการหลอมเหลวที่อุณหภูมิดังกล่าว จะเกิดการสลายตัวผ่านปฏิกิริยาการตัดสายโซ่แบบสุ่มและจะเกิดผลิตภัณฑ์ประเภทสารประกอบโอเลฟินิกและกรดคาร์บอกซิลิกขึ้นมา ได้แก่ กรดโครโตนิก และโอลิโกเมอร์ ซึ่งจะสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ที่รุนแรงได้ ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงอย่างรวดเร็วและความหนืดก็จะลดลงด้วยเช่นกัน[4] โดยกลไกการสลายตัวของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตจะแสดงในภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 กลไกการสลายตัวทางความร้อนของพอลิไฮดรอกซีบีวทีเรต[4]

การนำไปใช้งาน

จากสมบัติของพอลิไฮดรอกซีบีวทีเรตที่สามารถย่อยสลายได้ง่ายทางชีวภาพ จึงได้มีการนำไปใช้ประโยชน์ในदानต่าง ๆ มากมาย ได้แก่ ในด้านการแพทย์ ถูกนำมาใช้เป็นไหมเย็บแผล (sutures) ตัวเย็บแผล (staples) วัสดุปิดแผล (wound dressing) อุปกรณ์ฝังในร่างกาย (surgical implants) อุปกรณ์สำหรับยึดกระดูก (orthopedic fixation devices) วัสดุขนส่งและปลดปล่อยตัวยา ซึ่งสามารถควบคุมอัตราและ ระยะเวลาในการปลดปล่อยยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในด้านการเกษตร เช่น ภาชนะสำหรับการปลูกพืช วัสดุห่อหุ้มและปลดปล่อยปุ๋ยให้แก่พืชตามเวลาที่กำหนด และในदानบรรจุภัณฑ์ เช่น ภาชนะบรรจุอาหาร ขวดน้ำ ถังพลาสติก กล่องโฟม ฟิล์มสำหรับห่อ เม็ดโฟมกันกระแทก สารเคลือบภาชนะกระดาษเพื่อป้องกันความชื้น [5]

2.3 พอลิแลคติกแอซิด

พอลิแลคติกแอซิด (Poly (lactic acid)) หรือ PLA เป็นพอลิเอสเทอร์ชนิดหนึ่งที่สังเคราะห์ได้จากวัสดุทางธรรมชาติจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด อ้อยหรือมันสำปะหลัง กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดถูกคิดค้นครั้งแรกโดยนักวิจัยจากบริษัท Dupont ในสหรัฐอเมริกา ที่ชื่อ W.H. Carothers เมื่อปี ค.ศ. 1932 [6] หลังจากนั้นก็มีการศึกษาและพัฒนากระบวนการผลิตอย่างต่อเนื่องจนถึงปัจจุบันมีบริษัทที่ผลิตพอลิเมอร์ชนิดนี้ทางการค้าหลากหลายบริษัท

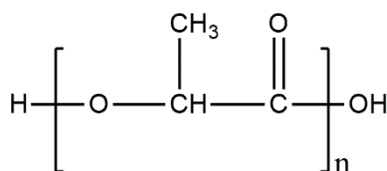
กระบวนการผลิตพอลิแลคติกแอซิดเริ่มต้นจากขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบโดยการนำเอาแป้งหรือน้ำตาลจากวัตถุดิบทางการเกษตรมาผ่านกระบวนการหมักโดยใช้จุลินทรีย์บางชนิดเพื่อย่อย

โมเลกุลของแป้งและน้ำตาลให้เป็นกรดแลคติก ซึ่งจะใช้เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ โดยสามารถจำแนกได้เป็น 2 กระบวนการที่แตกต่างกันคือ กระบวนการควบแน่น (Polycondensation) และกระบวนการเปิดวง (Ring-opening polymerization) โดยพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากกระบวนการควบแน่นมักจะเรียกว่า พอลิแลคติกแอซิด เนื่องจากกระบวนการนี้จะทำการเปลี่ยนกรดแลคติกไปเป็นพอลิเมอร์โดยตรง และสำหรับกระบวนการที่สองจะเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวของกรดแลคติก 2 โมเลกุลได้เป็นสารประกอบแบบวงที่มีชื่อว่า แลคไทด์ (Lactide) ก่อน จากนั้นก็ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์สายโซ่ยาวจากแลคไทด์ โดยพอลิเมอร์จากกระบวนการนี้เรียกว่า พอลิแลคไทด์ แต่พอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการทั้งสองนั้นก็ยังเป็นสารชนิดเดียวกัน

ข้อได้เปรียบของพอลิแลคติกแอซิดเมื่อเปรียบเทียบกับพลาสติกทั่ว ๆ ไปคือ สามารถผลิตได้จากผลิตผลทางการเกษตร ไม่ต้องใช้วัตถุดิบที่เป็นปิโตรเลียม แต่ในขณะนี้เทคโนโลยีในการผลิตยังคงถูกจำกัดอยู่ในวงแคบทำให้ต้นทุนการผลิตยังคงสูงกว่าพลาสติกทั่ว ๆ ไปอยู่ แต่คาดว่าในอนาคตราคาของพอลิแลคติกแอซิดจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อมีผู้ผลิตเข้าสู่ตลาดมากขึ้น เมื่อพูดถึงสมบัติด้านความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม การลดอัตราการปลดปล่อยของเสียสู่สิ่งแวดล้อมนับได้ว่าเป็นจุดเด่นที่ทำให้พอลิแลคติกแอซิดได้รับความสนใจอย่างยิ่งนอกจากจะสามารถลดอัตราการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์และขึ้นรูปเพื่อนำมาใช้ประโยชน์แล้ว เมื่อพิจารณาตั้งแต่ขั้นตอนเริ่มต้นในกระบวนการผลิตพอลิแลคติกแอซิดจะเห็นว่าในขั้นการผลิตวัตถุดิบคือแป้งข้าวโพดและวัตถุดิบทางการเกษตร ซึ่งต้นพืชจะดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากบรรยากาศมาใช้ในการสังเคราะห์แสงเป็นปริมาณมาก ดังนั้นผลที่ได้จากทั้งสองปัจจัยนี้จึงสามารถกล่าวได้ว่า กระบวนการผลิตพอลิแลคติกแอซิดช่วยลดปริมาณของก๊าซดังกล่าวในชั้นบรรยากาศได้ ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหนึ่งในต้นเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดสภาวะเรือนกระจก (Greenhouse effect) หรือสภาวะที่ทำให้อุณหภูมิของชั้นบรรยากาศโลกสูงขึ้น และจุดเด่นในด้านความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกประการหนึ่งของพอลิแลคติกแอซิดคือ ความสามารถในการย่อยสลายได้เองทางชีวภาพเนื่องจากพอลิแลคติกแอซิดจะสามารถถูกย่อยสลายได้โดยจุลินทรีย์หรือใช้เอนไซม์บางชนิด ทำให้สายโซ่โมเลกุลเกิดการแตกตัวได้เป็นกรดแลคติกแล้วจะถูกย่อยสลายต่อกลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในที่สุด จากสมบัติการย่อยสลายทางชีวภาพนี้เอง จึงได้มีการนำเอาพอลิแลคติกแอซิดและอนุพันธ์มาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายเช่นเดียวกับพอลิเมอร์ที่เป็นผลิตภัณฑ์จากปิโตรเคมี โดยผลิตภัณฑ์จากพอลิแลคติกแอซิดส่วนใหญ่ถูกใช้ในงานที่เน้นคุณสมบัติการย่อยสลายได้ เช่น การใช้งานในด้านบรรจุภัณฑ์ ด้านการเกษตร เป็นต้น [7]

โครงสร้างและสมบัติทั่วไป

พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ ที่จัดอยู่ในกลุ่มพอลิเอสเทอร์สายโซ่ตรง (Aliphatic polyester) โดยโครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิดสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.2



ภาพที่ 2.3 สูตรโครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิด

พอลิแลคติกแอซิดมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 1.25 และเป็นพอลิเมอร์ที่ค่อนข้างเปราะ มีความคงรูป (Stiffness) และความแข็งแรง (Strength) สูง เมื่อนำไปผ่านการดัดยัดให้มีการจัดเรียงตัวที่ดีจะมีสมบัติเชิงกลใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต (Polyethylene terephthalate, PET) และดีกว่าพอลิสไตรีน และพอลิแลคติกแอซิดยังมีค่ามอดูลัสแรงดึงและแรงดัด (Tensile and flexural moduli) ที่สูงกว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) พอลิสไตรีน (PS) และพอลิโพรพิลีน (PP) แต่จะมีค่าความทนต่อแรงกระแทก (Izod impact strength) และการยืดที่จุดแตกหัก (Elongation at break) ต่ำกว่าพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ ในส่วนของอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) จะมีค่าที่ค่อนข้างสูงกว่าเทอร์โมพลาสติกทั่วไป โดยจะมีอุณหภูมิกลาสทรานสิชันประมาณ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งจะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราส่วนไอโซเมอร์และประวัติทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิด และจะมีอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) อยู่ในช่วง 130-180 องศาเซลเซียส ซึ่งจะขึ้นอยู่กับปริมาณไอโซเมอร์ที่สามารถตกผลึกได้ของพอลิแลคติกแอซิด [8]

2.4 พอลิเมอร์เบลนด์

พอลิเมอร์เบลนด์ คือ การนำพอลิเมอร์ต่างชนิดมาเบลนด์กันผ่านกระบวนการทางความร้อนหรือการใช้ตัวทำละลาย เพื่อให้ได้วัสดุที่มีสมบัติที่ต้องการและสามารถนำไปใช้เป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ได้โดยไม่จำเป็นต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ขึ้นมา ซึ่งการทำพอลิเมอร์เบลนด์นอกจากจะมีข้อดีในด้านการปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์ให้ดีขึ้นได้แล้ว ยังสามารถที่จะลดต้นทุนการผลิตได้อีกด้วย แต่การที่จะเบลนด์พอลิเมอร์เข้าด้วยกันเพื่อให้ได้สมบัติที่ดีขึ้นนั้นจำเป็นต้องพิจารณาปัจจัยและองค์ประกอบต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ด้วย เช่น สูตรโครงสร้างโมเลกุล สมบัติ และความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์แต่ละชนิด ซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้

พอลิเมอร์เบลนด์สามารถแบ่งประเภทได้ตามความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ ซึ่งสามารถจำแนกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่

- พอลิเมอร์เบลนด์แบบเข้ากันได้ (Miscible polymer blend) คือ พอลิเมอร์ที่เบลนด์กันแล้วมีความเข้ากันได้ในระดับโมเลกุล เนื่องจากเกิดอันตรกิริยาที่จำเพาะขึ้น

- พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีความเข้ากันได้บางส่วน (Partial miscible polymer blend) คือพอลิเมอร์เบลนด์ที่จะมีส่วนหนึ่งที่สามารถละลายเข้ากันได้ และจะมีบางส่วนที่เกิดการแยกเฟสกัน

- พอลิเมอร์เบลนด์ที่เข้ากันไม่ได้ (Immiscible polymer blend) ซึ่งพอลิเมอร์เบลนด์ชนิดนี้จะมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสที่ไม่ดี ทำให้เกิดการแยกเฟสกันของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด โดยส่งผลให้สมบัติในด้านต่าง ๆ ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้นั้นไม่ดี

2.5 การปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์

การปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ (compatibilization) คือการทำให้พอลิเมอร์เบลนด์ที่เข้ากันไม่ได้ (Immiscible polymer blend) มีความเข้ากันได้มากยิ่งขึ้นโดยการลดแรงตึงผิวระหว่างเฟสและเพิ่มการยึดติดระหว่างเฟสมากยิ่งขึ้น ซึ่งการปรับปรุงความเข้ากันได้มีด้วยกัน 3 วิธี ได้แก่

- 1) การเติมองค์ประกอบที่สาม โดยสารที่จะเติมลงไปนั้นอาจจะเป็นพลาสติกไซเซเซอร์ ฟิลเลอร์ หรือพอลิเมอร์ตัวอื่น ๆ ในปริมาณเล็กน้อย

- 2) การใช้โคพอลิเมอร์ของพอลิเมอร์เบลนด์ ในวิธีนี้จะใช้โคพอลิเมอร์เพื่อช่วยให้การยึดติดกันระหว่างเฟสของพอลิเมอร์เบลนด์ดีขึ้น ซึ่งในวิธีนี้จะต้องทำให้โคพอลิเมอร์นั้นไปอยู่ในพื้นที่ระหว่างเฟส เพื่อที่จะทำให้การปรับปรุงความเข้ากันได้มีประสิทธิภาพที่ดี

- 3) การปรับปรุงความเข้ากันได้โดยทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น (Reactive compatibilization) .ในวิธีการนี้จะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นระหว่างเฟสของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยอาจจะมีการปรับปรุงให้พอลิเมอร์มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น หรืออาจเติมสารที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีลงไป เช่น สารประกอบเปอร์ออกไซด์ เพื่อทำให้เกิดพันธะเคมีขึ้นระหว่างพอลิเมอร์เบลนด์ซึ่งอาจจะได้เป็นโคพอลิเมอร์แบบบล็อก การเชื่อมขวางกันระหว่างสายโซ่โมเลกุล หรืออาจจะเกิดการตัดสายโซ่พอลิเมอร์ได้ [9]

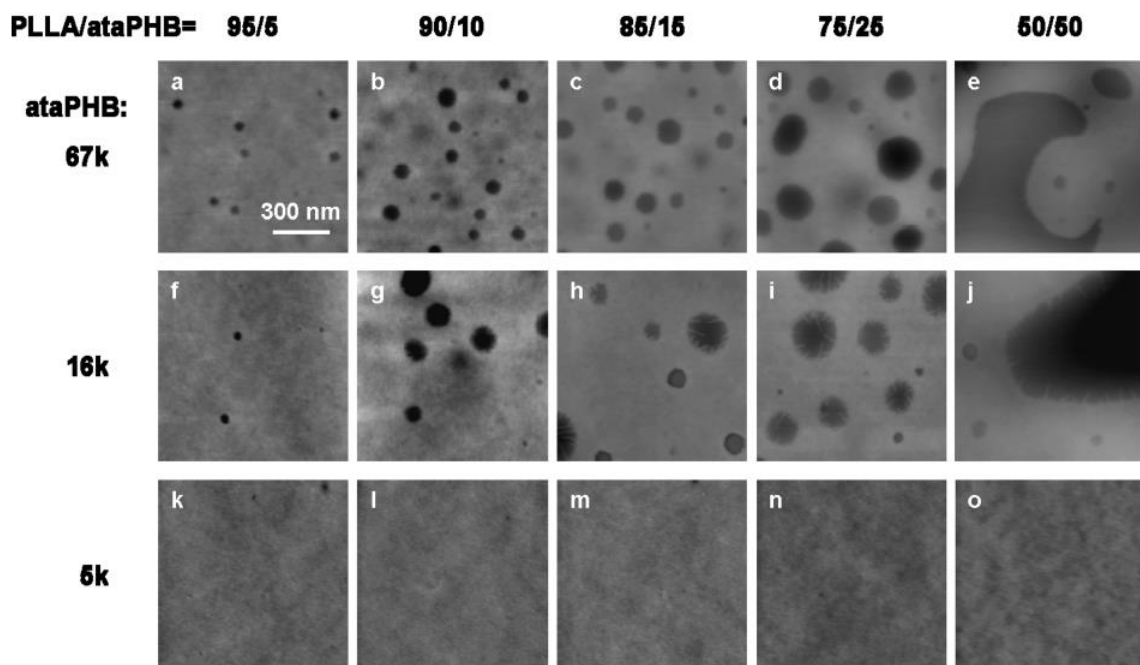
2.6 รายงานผลงานวิจัยที่ผู้อื่นได้ทำมาแล้ว

Yoshihiro Kikkawa และคณะ [10] ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิด (PLLA) และอะแทคติกพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต โดยกระบวนการขึ้นรูปด้วยสารละลาย

(solution casting) ซึ่งมีวัตถุประสงค์เพื่อจะศึกษา ผลของน้ำหนักโมเลกุล และปริมาณของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตที่มีต่อความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ และจะทำการศึกษาความเข้ากันได้ด้วยเทคนิค DSC และ AFM ในการทดลองจะใช้พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต 3 ชนิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกัน คือ 67000 , 16000 และ 5000 g/mol และทำการเบลนด์กับพอลิแลคติกแอซิดในอัตราส่วน 95/5 , 90/10 , 85/15 , 75/25 และ 50/50 โดยใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย และเมื่อขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้แล้วก็นำไปทดสอบ DSC และนำไปแช่ในสารละลายเอนไซม์ Proteinase K เพื่อให้ PHB สลายตัวออกแล้วจึงนำไปทดสอบ AFM ทั้งก่อนและหลังการแช่ จากผลการทดลองพบว่าในพอลิเมอร์เบลนด์ที่ใช้ PHB ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 67000 จะมีค่า T_g ด้วยกันสองค่า แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งสองชนิดไม่สามารถเข้ากันได้ และจากภาพ AFM ก็พบว่ามีการแยกเฟสกันของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดอย่างชัดเจน และในสูตรที่มีการใช้พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตที่มีน้ำหนักโมเลกุล 16000 จะพบว่าค่า T_g ที่ได้จากการทดสอบ DSC นั้น ที่ปริมาณ PHB มากกว่า 25% จะมีค่า T_g ด้วยกันสองค่าแต่จะมีค่าที่เลื่อนเข้าหากัน แต่ที่ปริมาณ PHB น้อยกว่า 25% จะพบว่ามีค่า T_g เพียงค่าเดียวเท่านั้น และเมื่อพิจารณาภาพ AFM จะพบว่าเกิดการแยกเฟสกันอยู่แต่น้อยกว่าที่น้ำหนักโมเลกุล 67000 และเมื่อดูผลของการใช้ PHB ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 5000 พบว่า ในทุก ๆ อัตราส่วนจะมีค่า T_g เพียงค่าเดียวเท่านั้น ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง T_g ของ PLLA และ PHB และจากภาพ AFM จะเห็นได้ว่ามีลักษณะที่เป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มีการแยกเฟส จากผลการทดสอบสามารถสรุปได้ว่า PLLA จะสามารถเข้ากันกับ PHB ได้เมื่อ PHB มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

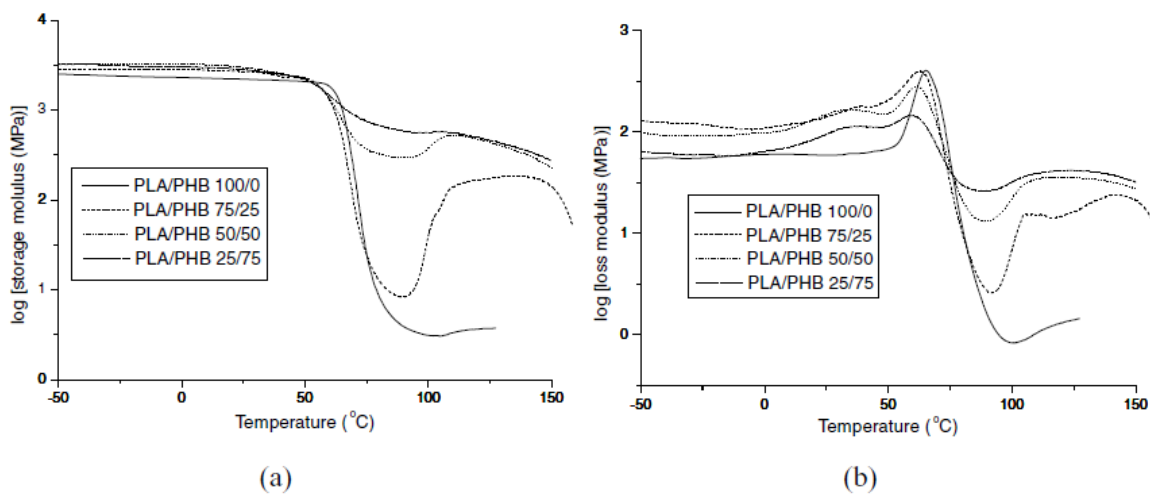
ตารางที่ 2.1 แสดงค่าที่ได้จากการทดสอบ DSC[10]

samples	composition (w/w)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
PLLA/ataPHB-67k ²²	100/0	59	139	179
	95/5	5, 59	127	179
	90/10	0, 57	127	178
	85/15	1, 58	128	178
	75/25	-1, 57	124	178
	50/50	0, 54	124	178
PLLA/ataPHB-16k	0/100	-1	-	-
	95/5	55	116	179
	90/10	55	105	180
	85/15	51	101	178
	75/25	4, 52	105	181
	50/50	4, 49	109	181
PLLA/ataPHB-5k	0/100	-1	-	-
	95/5	50	108	179
	90/10	39	92	175
	85/15	29	82	173
	75/25	20	80	174
	50/50	11	76	171
	0/100	-13	-	-

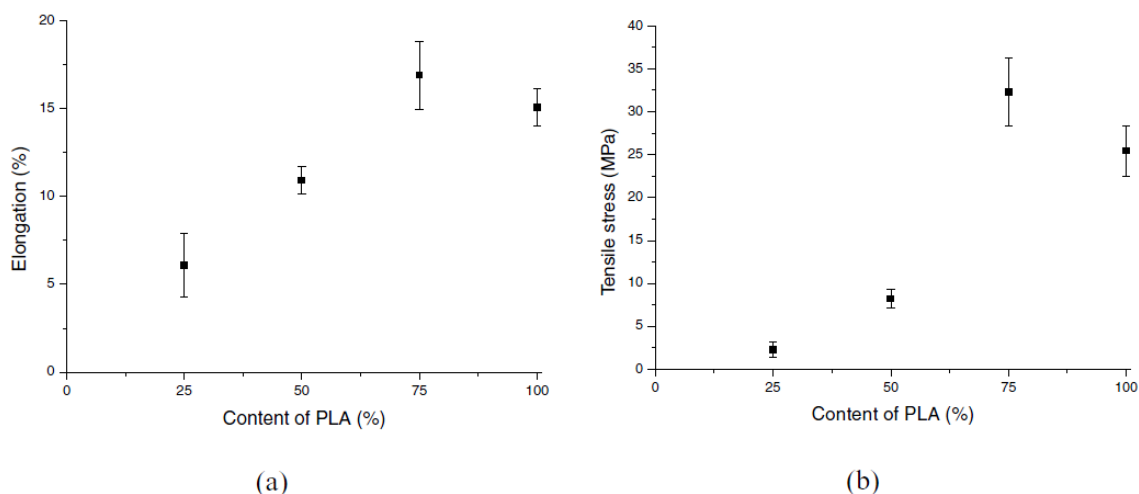


ภาพที่ 2.4 แสดงภาพ AFM ของพอลิเมอร์เบลนדרะหว่างพอลิแลคติกแอซิด (PLLA) และอะแทคติกพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต[10]

Min Zhang และคณะ[11] ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิด (PLA) และพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต (PHB) ด้วยกระบวนการหลอมผสม และได้ศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยทำการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตในอัตราส่วน 75:25 , 50:50 และ 25:75 %โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองพบว่าพอลิแลคติกแอซิดและพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตไม่สามารถเข้ากันได้แต่จะมีอันตรกิริยาเกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล และการเติมพอลิแลคติกแอซิดลงในพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตจะช่วยปรับปรุงความสามารถในการขึ้นรูป และสมบัติเชิงกลให้กับพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตได้ โดยเมื่อปริมาณพอลิแลคติกแอซิดเพิ่มขึ้น ค่า tensile strength และค่า elongation at break จะมีค่าเพิ่มขึ้น และการเติมพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตลงในพอลิแลคติกแอซิดจะทำให้พอลิแลคติกแอซิดสามารถเกิดการตกผลึกซ้ำได้มากยิ่งขึ้น มีอัตราการเกิดผลึกของพอลิแลคติกแอซิดสูงขึ้น และยังส่งผลให้พอลิเมอร์เบลนด์มีค่า Heat distortion temperature ที่สูงกว่าพอลิแลคติกแอซิด อีกทั้งการเติมพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตนั้นยังช่วยทำให้ชิ้นงานเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้เร็วขึ้นอีกด้วย



ภาพที่ 2.5 แสดงกราฟระหว่าง (a) storage modulus กับอุณหภูมิ และ (b) loss modulus กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด[11]



ภาพที่ 2.6 แสดงค่า (a) elongation at break และ (b) tensile strength ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดอัตราส่วนต่าง ๆ [11]

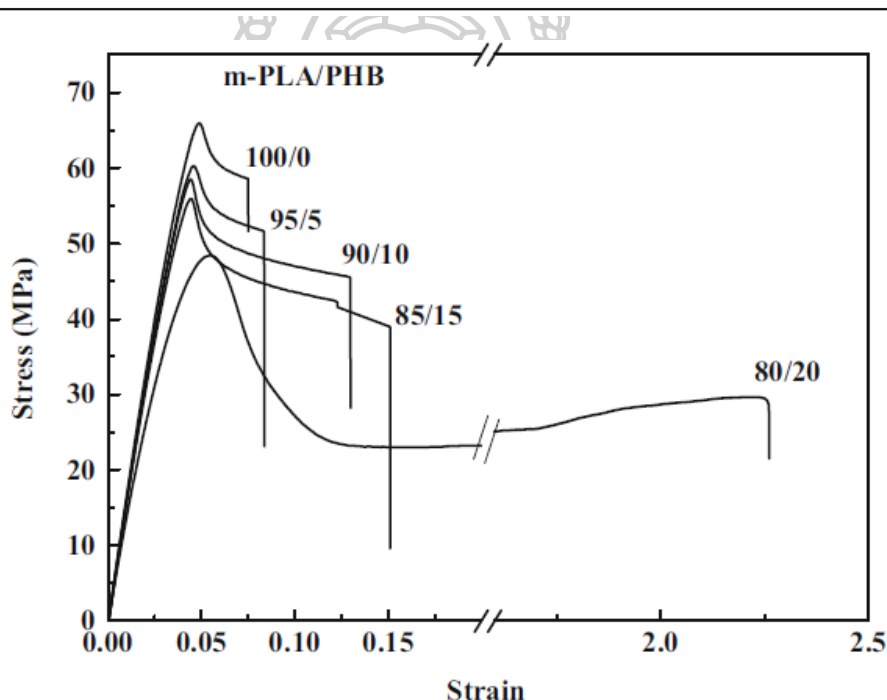
Sun-Mou Lai และคณะ [12] ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตด้วยกระบวนการหลอมผสม เพื่อศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลที่มีต่อความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสอง โดยใช้วิธีลดน้ำหนักโมเลกุลของ PHB คือการใช้เวลาในการหลอมผสมให้นานขึ้น เพื่อให้ PHB เกิดการสลายตัวและมีน้ำหนักโมเลกุลลดลง ส่งผลให้มีความเข้ากันได้มากยิ่งขึ้น จากผลการทดลอง พบว่า เมื่อทำการเบลนด์ PLA และ PHB ที่อัตราส่วน 95/5 และ 80/20 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที จะทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ PHB ลดลงจาก 110.2 kg/mol เหลือ 8.4-8.9 kg/mol และ PLA มีน้ำหนักโมเลกุลของ PHB ลดลงจาก 156 kg/mol เหลือ 132 และ 102 kg/mol ตามลำดับ และจากผลการทดสอบ DSC พบว่า พอลิเมอร์เบลนด์จะมีค่า T_g เพียงค่าเดียว และจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ PHB เพิ่มขึ้นแสดงให้เห็นว่า PHB ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะสามารถทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ได้ แต่เมื่อพิจารณาค่า T_m จะพบว่าเมื่อปริมาณ PHB น้อยกว่า 15 % จะมีค่า T_m เพียงค่าเดียว และเมื่อปริมาณ PHB เพิ่มขึ้นจะพบว่ามีค่า T_m ด้วยกันสองค่า ซึ่งเป็นของ PLA และ PHB การเพิ่มปริมาณ PHB ยังทำให้ปริมาณผลึกของ PLA เพิ่มขึ้นอีกด้วย

จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่าเมื่อปริมาณ PHB เพิ่มขึ้น จะทำให้ค่า Elongation at break เพิ่มขึ้น แต่ค่า Tensile strength และ modulus มีค่าลดลง แสดงให้เห็นว่า PHB สามารถทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ได้ และเมื่อพิจารณาภาพ SEM จะพบว่าอนุภาคของ PHB มีขนาดเล็กมาก และมีการกระจายตัวได้ดีใน PLA matrix และในภาพ SEM ของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบการดึงยึด จะพบว่าพอลิเมอร์เบลนด์จะมีผิวการแตกหักที่เป็นลักษณะไม่เรียบและมีการยืดออกมา ต่างจาก

ชิ้นงาน PLA ที่จะมีลักษณะพื้นผิวที่ค่อนข้างเรียบ ซึ่งก็เป็นการยืนยันว่าการเป็นพลาสติกไฮเซอรัลของ PHB ให้กับ PLA

ตารางที่ 2.2 แสดงค่าต่าง ๆ ที่ได้จากการทดสอบ DSC[12]

PLA/ PHB (wt/wt)	T_g (°C)	$T_{c,PLA}$ (°C)	$\Delta H_{c,PLA}$ (J/g- PLA)	$T_{m,PLA}$ (°C)	$T_{m,PHB}$ (°C)	$\Delta H_{m,PLA}$ (J/g-PLA)	$\Delta H_{m,PHB}$ (J/g- PHB)	$X_{c,PLA}^*$ (%)	$X_{c,PHB}$ (%)
100/0	58.3	126.6	8.8	151.8	–	11.9	–	3.3	–
95/05	53.2	126.5	10.9	151.2/ 155.4	–	12.5	–	1.8	–
90/10	47.4	119.9	21.3	146.3/ 154.8	162.1	25.9	2.6	5.5	1.8
85/15	43.7	112.5	30.3	145.8/ 154.7	162.0	34.3	10.4	5.1	7.1
80/20	39.8	114.7	34.1	147.1/ 155.0	163.2	39.9	11.0	7.8	7.5



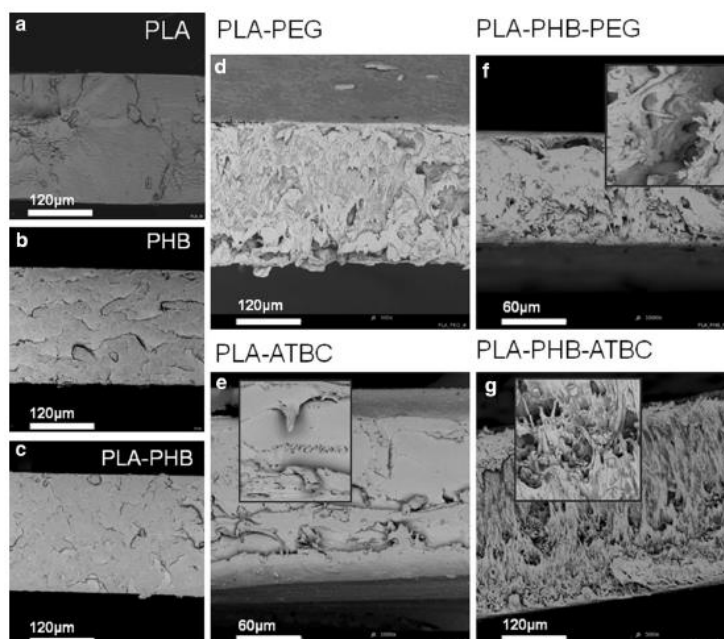
ภาพที่ 2.7 แสดง stress-strain curve ของ PLA และ PLA/PHB[12]

Marina P. Arrieta และคณะ [13] ได้ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต เพื่อนำไปใช้งานในด้านบรรจุภัณฑ์อาหาร โดยทำการหลอมผสมพอลิแลคติกแอซิดและพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตในอัตราส่วน 75/25 %โดยน้ำหนัก และมีการเติมพลาสติกไฮเซอรัลสองชนิดด้วยกัน คือ PEG และ ATBC ในปริมาณ 15 wt% เพื่อเพิ่มความเหนียวและความยืดหยุ่นให้กับพอลิเมอร์เบลนด์ จากผลการทดสอบพบว่า ในการทดสอบ DSC พอลิเมอร์เบลนด์จะมีค่า T_g ที่ต่ำกว่า PLA แสดงว่า พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีการเข้ากันได้ในระดับหนึ่ง และเมื่อเติมพลาสติก

ไซเซอรจะทำให้ค่า T_g มีค่าลดลงไปอีกเนื่องจากพลาสติกไซเซอรจะไปแทรกตัวอยู่ระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ ทำให้มี free volume มากขึ้น พอลิเมอร์จึงสามารถเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น และ PHB ยังสามารถทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกให้กับ PLA ได้อีกด้วย เนื่องจากทำให้ปริมาณผลึกของ PLA เพิ่มขึ้น เพราะว่า PHB นั้นสามารถเกิดผลึกได้ง่ายจึงสามารถเหนี่ยวนำให้ PLA ตกผลึกได้ และการเติมพลาสติกไซเซอรยังทำให้ปริมาณผลึกของ PLA มีค่าเพิ่มขึ้นอีกด้วย เนื่องจากพลาสติกไซเซอรไปทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA เกิดการเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น จึงสามารถเกิดการตกผลึกได้ง่ายขึ้นด้วย เมื่อพิจารณาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์พบว่าพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PHB จะมีค่า modulus และ tensile strength ที่สูงกว่า PLA เล็กน้อยซึ่งอาจจะเป็นเพราะว่า PHB นั้นสามารถเกิดผลึกได้ง่าย ทำให้ผลึกนั้นทำหน้าที่เป็นสารเสริมแรง และผลของการเติมพลาสติกไซเซอรพบว่า ATBC จะทำให้พอลิเมอร์เบลนด์มีค่า elongation at break ที่สูงกว่าการเติม PEG แสดงให้เห็นว่า ATBC เป็นพลาสติกไซเซอรที่เหมาะสมกับ PLA/PHB มากกว่า และเมื่อพิจารณา พบว่าพอลิเมอร์เบลนด์จะมีลักษณะฐานที่ค่อนข้างเรียบและมีความเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งสอดคล้องกับผล DSC และในสูตรที่มีการเติมพลาสติกไซเซอรพบว่าพลาสติกไซเซอรนั้นจะมีการกระจายที่ดีและทำให้มีลักษณะการแตกหักแบบเหนียว

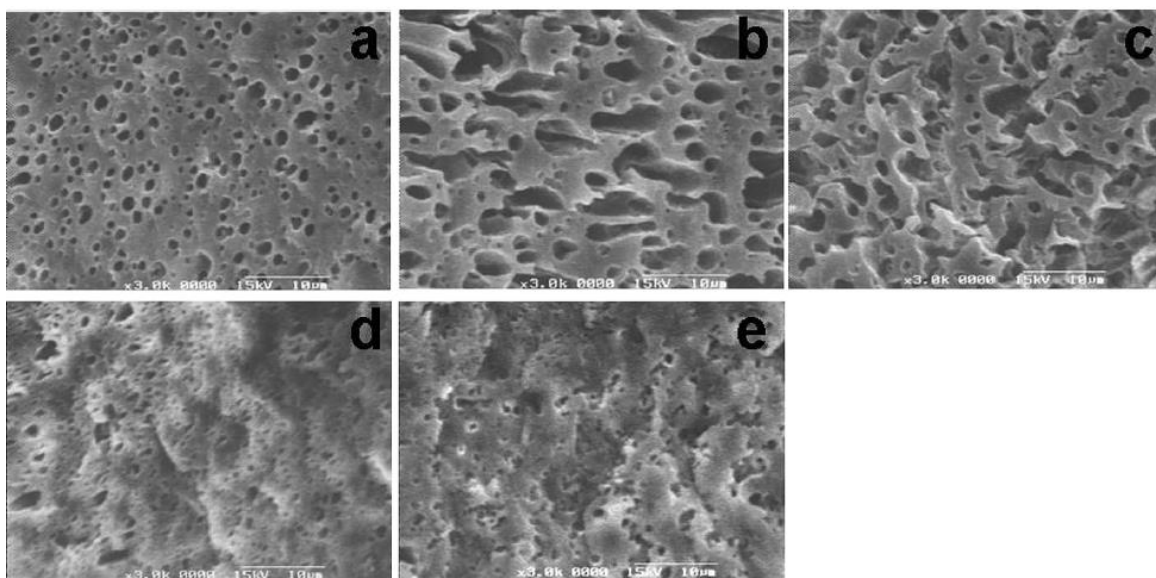
ตารางที่ 2.3 แสดงค่าต่าง ๆ ที่ได้จากการทดสอบ DSC [13]

Formulation	DSC parameters			
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	χ_c (%)
PLA	60.4	103.0	167.3	5.1
PLA-PEG	26.8	70.0	160.0	18.4
PLA-ATBC	34.6	74.1	161.3	8.1
PHB	—	—	174.2	40.7 ^a
PLA-PHB	58.1	105.2	167.4	16.4
PLA-PHB-PEG	25.1	64.2	160.2	36.5
PLA-PHB-ATBC	31.8	76.4	160.4	27.0



ภาพที่ 2.8 แสดงภาพ SEM ของ a PLA, b PHB, c PLA-PHB, d PLA-PEG, e PLA-ATBC, f PLA-PHB-PEG and g PLA-PHB-ATBC[13]

Weifu Dong และคณะ [14] ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต (PHB) และพอลิแลคติกแอซิด (PDLLA) ในอัตราส่วน 70:30 แล้วทำการเติมไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (DCP) ในปริมาณต่าง ๆ เพื่อช่วยให้เกิดการเชื่อมขวางกันบางส่วนแล้วทำการศึกษาถึงผลในด้านสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน พฤติกรรมการไหล สันฐานวิทยาและความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเติม DCP ปริมาณมากขึ้น จะทำให้ปริมาณเจลเพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดการเชื่อมขวางบางส่วนและมีโซ่กิ่งเกิดขึ้น และการเติม DCP นั้นจะมีส่วนช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด โดยขนาดอนุภาคของเฟส PDLLA จะลดลงและรอยต่อระหว่างเฟสจะมีความไม่ชัดเจนมากขึ้นเมื่อมีการเติม DCP ลงไป นอกจากนี้ยังช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ได้อีกด้วย โดยในการเติม DCP ลงไป 0.5% โดยน้ำหนักจะทำให้ค่า tensile strength เพิ่มขึ้น 5 MPa และค่า impact toughness เพิ่มขึ้น 30% แต่จะทำให้ค่า flexural modulus มีค่าที่ลดลง และในด้านสมบัติทางความร้อนพบว่า การเติม DCP นั้นจะทำให้พฤติกรรมการตกผลึกของ PHB เปลี่ยนแปลงไปโดยจะมีอุณหภูมิการตกผลึกและปริมาณผลึกที่ลดลง



ภาพที่ 2.9 แสดงภาพ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเอาเฟสของพอลิแลคติกแอซิดออกโดยใช้ตัวทำละลาย DMF และ (a) PHB/PDLLA (70/30), (b) PHB/PDLLA (50/50), (c) PHB/PDLLA (30/70), (d) PHB/PDLLA (70/30) p 0.2wt% DCP and (e) PHB/PDLLA (70/30) p 0.5 wt% DCP.[14]

Thibaud Debuissy และคณะ [15] ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิ (3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-บิวทีลีนอะดิเปต) ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ไทเทเนียม (IV) ไอโซพรอปอโรไซด์ (TTIC) และมีสารตั้งต้นเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งจะทำการสังเคราะห์ด้วยกัน 2 วิธี คือ solution และ bulk ในวิธีการสังเคราะห์แบบ solution จะทำโดยนำพอลิเอสเทอร์แต่ละชนิดมาละลายใน 1,2-ไดคลอโรเบนซีนอัตราส่วน 1 กรัมของพอลิเอสเทอร์ต่อ 1.5 ml ของ 1,2-ไดคลอโรเบนซีน ละลายในขวดก้นกลมที่อุณหภูมิ 150-175 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นทำการเติม TTIC ละลายใน 1,2-ไดคลอโรเบนซีน 20 wt% แล้วใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง จากนั้นทำการหยุดปฏิกิริยาโดยเติมปิโตรเลียมอีเทอร์เย็นลงไป พร้อมกับการกวนอย่างรุนแรง เพื่อให้โคพอลิเมอร์ที่ได้ตกตะกอน แล้วทำการกรอง จากนั้นต้องผ่านการทำให้บริสุทธิ์โดยนำไปละลายในคลอโรฟอร์มแล้วทำการตกตะกอนซ้ำด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์แล้วจึงทำการกรอง เมื่อได้โคพอลิเมอร์มาแล้วจึงนำไปอบในตู้อบแบบลดความดันที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ส่วนวิธีการสังเคราะห์แบบ bulk จะมีวิธีเช่นเดียวกับแบบ solution แต่จะมีการระเหยเอาตัวทำละลายออกก่อนที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ภายใต้ความดัน 3 mbar จากนั้นทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โคพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ พบว่า ในสูตรแรก (Copo-BA-1) จะสังเคราะห์โดยใช้วิธีแบบ

solution ที่ 150 องศาเซลเซียส และใช้ปริมาณ TTIP 1 mol% จะทำให้ได้โคพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่าสารตั้งต้นค่อนข้างมาก และยังพบว่าโคพอลิเมอร์จะมีโครงสร้างเป็นแบบบล็อกโคพอลิเมอร์ ส่วนในสูตรอื่นทั้งที่ใช้การสังเคราะห์แบบ solution ที่ 175 องศาเซลเซียส และการสังเคราะห์แบบ bulk พบว่า โคพอลิเมอร์ที่ได้จะมีโครงสร้างแบบสุ่ม (random copolymer)

ตารางที่ 2.4 แสดงข้อมูลของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้[15]

Table 1
Copolyesters obtained from organometallic transesterification of PHB and PBA.

Sample	Experimental conditions								Yield wt. %	¹ H-NMR		SEC M _n kg/mol	¹³ C-NMR			
	Feed HB/BA mol. %	M _{n,PBA} kg/mol	M _{n,PHB} kg/mol	Reaction type	Temp. ^a °C	Time h	Pressure mbar	TTIP amount mol. %		Exp. HB/BA ^b mol. %	Therm. degrad. ^c mol. %		Đ	L _{BA}	L _{HB}	R
Copo-BA-1	1/1	20.0	7.0	Solution	150	4	1000	1	91	0.92/1	0	6.1	1.7	43	19	0.07
Copo-BA-2	1/1	8.0	4.0	Bulk	210	2	3	1	79	0.89/1	8	8.7	2.0	3.3	1.4	0.99
Copo-BA-3	2/1	8.0	4.0	Bulk	175	2	3	1	81	1.89/1	1	8.5	1.9	2.1	2.0	0.96
Copo-BA-4	2/1	8.0	4.0	Solution	175	4	1000	10	74	1.84/1	6	2.6	1.5	2.2	1.9	0.98

^a Reaction temperature.

^b Experimental HB/BS molar ratio determined by ¹H-NMR.

^c Percentage of PHB thermal degradation calculated using ¹H-NMR.

Maurizio Tosin และคณะ [16] ได้ทำการศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพของพลาสติกในทะเล โดยใช้พอลิเมอร์ในการทดสอบ 3 ชนิด คือ เซลลูโลส (กระดาษกรอง) พลาสติก LDPE หนา 20 ไมโครเมตร และฟิล์ม Mater-Bi หนา 22 ไมโครเมตร ซึ่งได้จำลองสภาพในแต่ละพื้นที่ในทะเล จะทำการทดสอบด้วยกัน 3 วิธี คือ Method A จะเป็นการจำลองสิ่งแวดล้อมในทะเลในบริเวณ Pelagic (บริเวณที่พลาสติกลอยอยู่ในน้ำทะเล) ที่มีความเข้มข้นสารอาหารต่ำ โดยใช้น้ำทะเลที่ได้มาจากท่าเรือ Seccheto ประเทศอิตาลี ใช้ตาข่ายห่อชิ้นงานพลาสติกที่นำมาทดสอบเพื่อป้องกันเศษพลาสติกหลุดร่วงไป และมีการติดตั้งปั๊มเพื่อให้ น้ำหมุนเวียน อีกทั้งยังมีการวัดปริมาณเกลือทุก ๆ สองสัปดาห์ และทำการเปลี่ยนน้ำปริมาณสองในสามทุก ๆ 3 เดือน พร้อมเก็บตัวอย่างนำมาทดสอบสมบัติเชิงกลตามมาตรฐาน ISO 527 ส่วนใน Method B จะเป็นการจำลองสภาพในบริเวณ Tidal zone (บริเวณใกล้ชายฝั่งที่มีการเคลื่อนที่ของคลื่นทะเล) จะจำลองโดยใช้กล่องรีแอกเตอร์ทำมาจากพอลิพรอพิลีนภายในบรรจุตะกอนทรายเปียกและน้ำทะเล ที่เก็บตัวอย่างมาจากอ่าว Marina di Campo ประเทศอิตาลี ทำการวางชิ้นงานที่ก้นกล่องฝังไว้ในทรายตะกอน ซึ่งชิ้นงานจะถูกขึงอยู่กับกรอบขนาด 5.5 cm x 5.5 cm เพื่อเป็นการจำลองการโดนคลื่นกระทำ และใน Method C เป็นการทดสอบการย่อยสลายของพลาสติกในบริเวณระหว่างตะกอนทรายและน้ำทะเล จำลองโดยใช้ตะกอนทรายทะเลและน้ำทะเลที่ได้จากการสังเคราะห์ ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง ทำการทดสอบการย่อยสลายโดยวัดการย่อยสลายโดยใช้เครื่อง Oxi-Top@BOD Respirometer System ซึ่งจะวัดปริมาณออกซิเจนที่ใช้ในการ

ย่อยสลาย (ThOD) ตามมาตรฐาน ISO 14851 และมีการศึกษาลักษณะทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไปด้วย

จากผลการทดสอบพบว่า การทดสอบใน Method A ใช้เวลาในการทดสอบ 2 ปี ชิ้นงาน Mater-Bi จะมีสมบัติเชิงกลที่ลดลงอย่างมากโดยค่า tensile strength at break ลดลง 66% และ elongation at break ลดลง 96% ต่างจาก LDPE ที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น ผลการทดสอบใน Method B พบว่า พลาสติก Mater-Bi เกิดการขาดและย่อยสลายในเวลา 9 เดือน ส่วน LDPE เกิดการขาดเล็กน้อยแต่ไม่มีการย่อยสลาย และในการทดสอบ Method C พบว่า เมื่อเวลาผ่านไป 236 วัน กระดาษกรองจะมีค่า oxygen consumed 78.0% และ Mater-Bi จะมีค่า 68.9% ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับมาตรฐานที่ 88.2%

ตารางที่ 2.5 แสดงปริมาณสารในน้ำทะเลสังเคราะห์[16]

Table 1 | Synthetic sea water composition.

Salts	Concentration (g/L)
NaCl	22
MgCl ₂ ·6H ₂ O	9.7
Na ₂ SO ₄	3.7
CaCl	1
KCl	0.65
NaHCO ₃	0.20
H ₃ BO ₃	0.023

After Italian Decree Law (2003).

ตารางที่ 2.6 แสดงผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของชิ้นงานก่อนและหลังการทดสอบใน Method A[16]

Specimen	Exposure time (months)	Thickness (μm)	F _b (N)	ε _b (%)	ΔF _b (%)	Δε _b (%)
LDPE carrier bags	0	20	7.3	421		
	24	20	10.4	466	42	11
Mater-Bi carrier bags	0	22	4.7	211		
	3	22	4.1	208	-13	-1
	18	20	2.9	42	-38	-80
	24	18	1.6	9	-66	-96

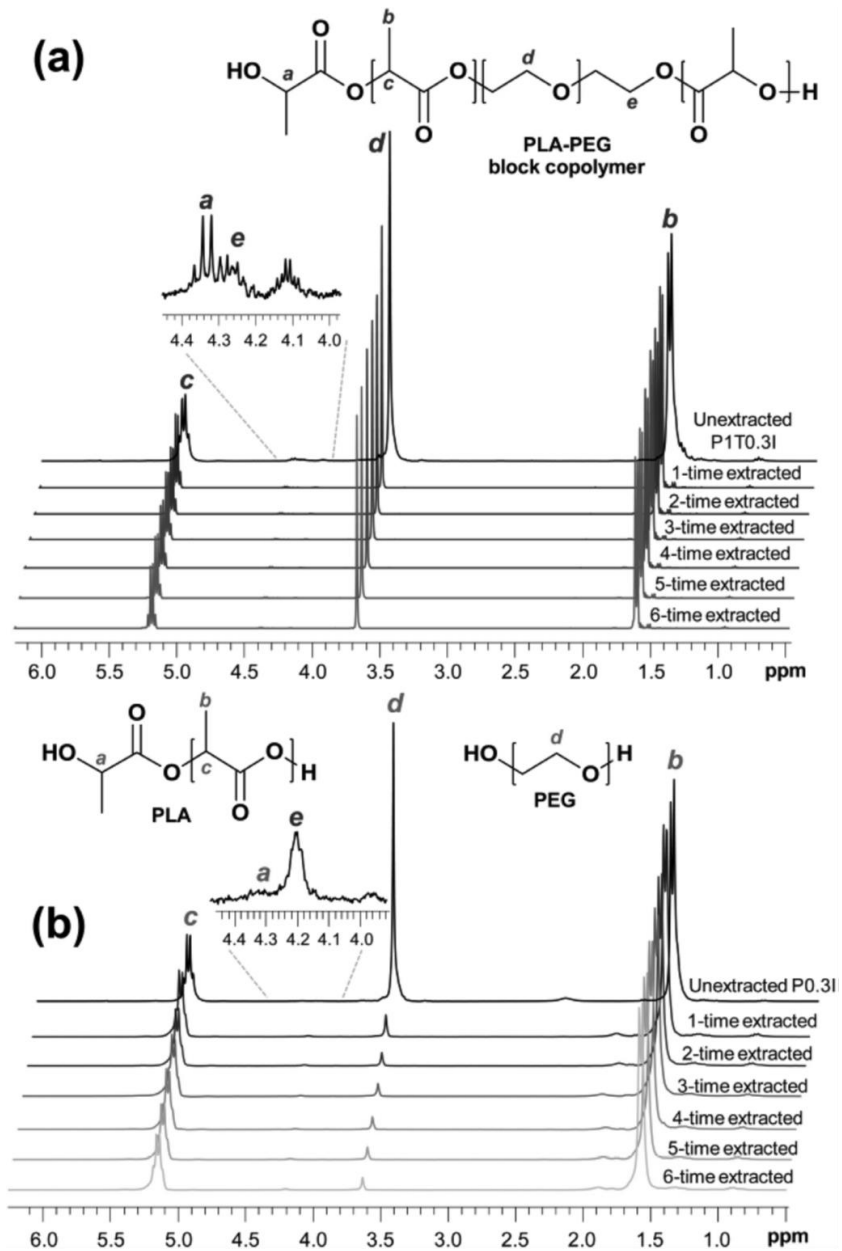
F_b = tensile strength at break; ε_b, % = elongation at break; ΔF_b = [(F_b at time t / F_b at time 0) × 100%]; Δε_b = [(ε_b at time t / ε_b at time 0) × 100%].

ตารางที่ 2.7 แสดงค่า oxygen consumed ของตัวอย่างหลังการทดสอบ 236 วัน [16]

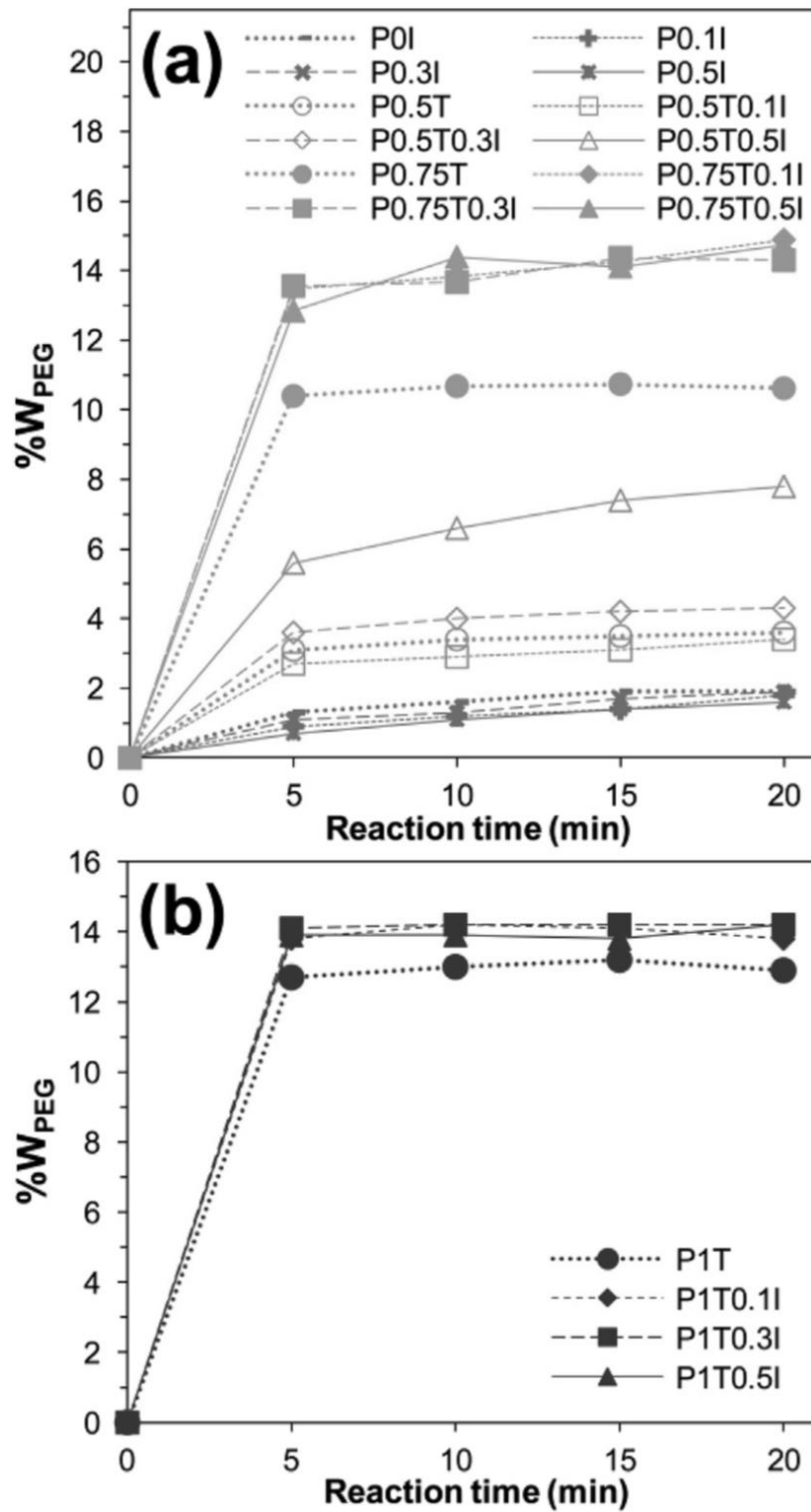
Reactor		Total oxygen consumed (mg/L)	Net oxygen consumed (mg/L)
R1	Blank	120.90	–
R2	Blank	107.50	–
R3	Blank	131.70	–
R7	Mater-Bi	242.40	122.37
R8	Mater-Bi	376.00	255.97
R9	Mater-Bi	215.10	95.07
R10	Filter paper	306.30	186.27
R11	Filter paper	277.30	157.27
R12	Filter paper	357.40	237.37

Wasin Koosomsuan และคณะ[17] ได้ศึกษาการเตรียมมัลติบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอล โดยใช้สารตั้งต้นเป็นพอลิเมอร์เรซินที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และกระทำการเตรียมด้วยกระบวนการหลอมเหลวโดยใช้เครื่องผสมแบบปิด ซึ่งจะมีขั้นตอนในการเตรียมสองขั้นตอนด้วยกันคือ ขั้นแรกจะทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันโดยใช้เตตระบิวทิลไททาเนต (TBT) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้โคพอลิเมอร์สายสั้น ๆ และในขั้นที่สองจะเป็นการนำโคพอลิเมอร์สั้น ๆ นั้นมาต่อกันเป็นมัลติบล็อกโคพอลิเมอร์ด้วยเฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต (HDI) แล้วนำไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ ต่อไป โดยในขั้นตอนแรกจะใช้พอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอลในอัตราส่วน 80:20 และใช้ TBT ที่ปริมาณต่าง ๆ คือ 0.5, 0.75, 1.0 และ 1.5 phr และมีการเติมฟีนอลิกแอนติออกซิแดนท์ลงไปด้วย เพื่อช่วยลดการสลายตัวทางความร้อน โดยจะทำการผสมที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบ 50 rpm ซึ่งจะทำให้การผสม PLA PEG และ แอนติออกซิแดนท์เป็นเวลา 10 นาทีก่อนเพื่อให้พอลิเมอร์เกิดการหลอมเหลวได้อย่างสมบูรณ์ จากนั้นจึงเติม TBT ลงไปแล้วทำการผสมต่อและทำการเก็บตัวอย่างเมื่อผ่านการผสมทุก ๆ 5 นาที ไปแช่ในไนโตรเจนเหลวเพื่อหยุดการเกิดปฏิกิริยา แล้วนำไปละลายในคลอโรฟอร์มและตกตะกอนในเมทานอลเพื่อกำจัดเอา PEG ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาออกไป จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปทำการทดสอบ $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ เพื่อพิสูจน์ว่ามีการเกิดโคพอลิเมอร์หรือไม่ โดยจากผลการทดสอบ $^1\text{H-NMR}$ จะพบพีคสำคัญ คือ 3.6 ppm และ 5.2 ppm เป็นพีคเอกลักษณ์ของเมทิลีนโปรตอนของ PEG และ เมทิลีนโปรตอนของ PLA จากนั้นนำค่าอินทิกรัลของพีคมาคำนวณตามสมการจะทำให้ได้ค่า %W ของ PEG ซึ่งถ้ามีค่ามากก็จะแสดงว่าเกิดโคพอลิเมอร์ขึ้นเยอะ จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเติม TBT จะทำให้มีค่า %W ของ PEG เพิ่มขึ้น จนถึงการเติมที่ปริมาณ 0.75 phr จะพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ TBT ขึ้น จะไม่ทำให้ค่าเพิ่มมากนักแสดงว่าปริมาณ TBT ที่เหมาะสมกับการเตรียมโคพอลิเมอร์นี้คือ 0.75 phr และการใช้เวลาในการผสมนานกว่า 5 นาทีก็ทำให้มีค่า %W ที่ใกล้เคียงกันแสดงว่าเวลา 5 นาทีก็ทำ

ให้สามารถการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันได้อย่างสมบูรณ์แล้ว และการเติมสารแอนติออกซิแดนท์ก็จะช่วย ทำให้เกิดโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นได้เนื่องจากสามารถช่วยลดการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ได้



ภาพที่ 2.10 $^1\text{H-NMR}$ spectra ของ PLA-PEG block-copolymer ที่ผ่านการสกัดด้วยเมทานอล [17]

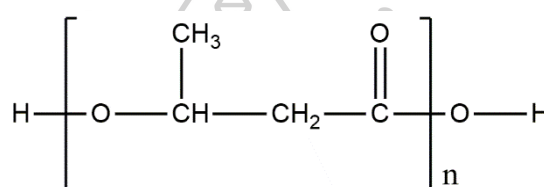


ภาพที่ 2.11 กราฟแสดงค่า %W ของ PEG ในโคพอลิเมอร์เทียบกับเวลาที่ทำปฏิกิริยา[17]

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

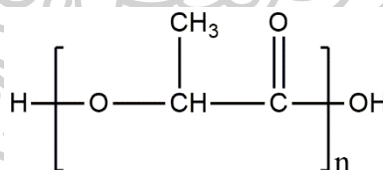
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต (Polyhydroxybutyrate, PHB) .เกรด P304 จากบริษัท Biomer ประเทศเยอรมนี ความหนาแน่น 1.3 g/cm^3 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเท่ากับ $1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ อุณหภูมิการหลอมเหลวที่ $165 \text{ }^{\circ}\text{C}$ และมีปริมาณผลึกประมาณ 50 ถึง 70% มีค่า melt flow index เท่ากับ 60 กรัมต่อสปีบนาที ($190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.16 kg) โดยจะมีส่วนผสมของทัลก์ประมาณ 2 ถึง 3% ซึ่งช่วยในการขึ้นรูป



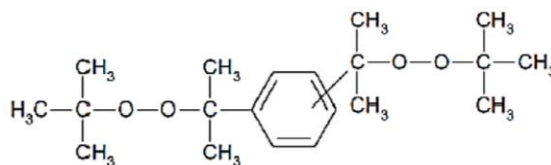
ภาพที่ 3.1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต

3.1.2 พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) เกรด LX175 จากบริษัท Total Corbion Thailand ความหนาแน่น 1.24 g/cm^3 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเท่ากับ $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ อุณหภูมิการหลอมเหลวที่ $155 \text{ }^{\circ}\text{C}$ และมีค่า %L-isomer เท่ากับ 96% มีค่า melt flow index เท่ากับ 10 กรัมต่อสปีบนาที ($190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.16 kg)



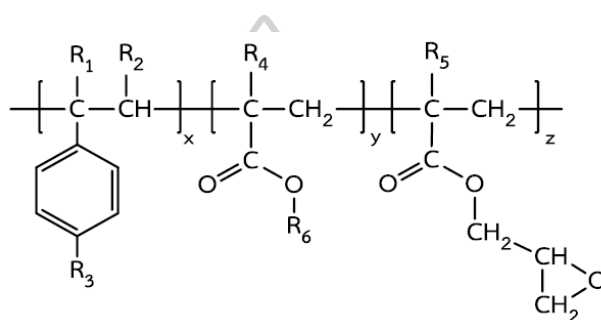
ภาพที่ 3.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด

3.1.3 สารประกอบเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ คือ Di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene ชื่อทางการค้า Perkadox® 14s จากบริษัท AkzoNobel มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด มีปริมาณเปอร์ออกไซด์อยู่ที่ 40% โดยน้ำหนัก และมีแคลเซียมคาร์บอเนตและซิลิกาเป็นองค์ประกอบส่วนที่เหลือ



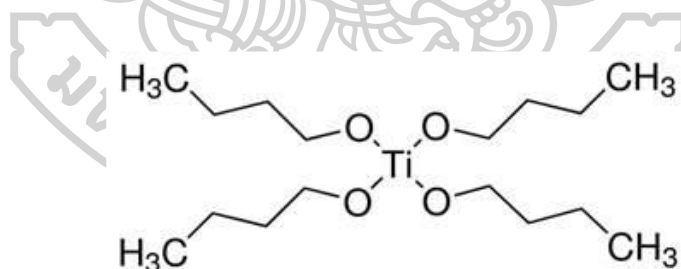
ภาพที่ 3.3 โครงสร้างทางเคมีของ Di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene[18]

3.1.4 สารปรับปรุงความเข้ากันได้ชนิด multifunctional epoxide ชื่อทางการค้า Joncryl ® เกรด ADR-4368F ผลิตโดยบริษัท BASF Corporation น้ำหนักโมเลกุล 6,800 g/mol และมีค่า epoxy equivalent weight 285 g/mol



ภาพที่ 3.4 โครงสร้างทางเคมีของ multifunctional epoxide[19]

3.1.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบิวทอกไซด์ (Titanium butoxide :TBT) จากบริษัท Sigma-Aldrich มีลักษณะเป็นของเหลวใส เกรด reagent ค่า assay 97% จุดเดือด 206 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 3.5 โครงสร้างทางเคมีของไทเทเนียมบิวทอกไซด์

3.1.6 ไตคลอโรมีเทน (Dichloromethane) ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลาย

3.1.7 คลอโรฟอร์ม (Chloroform) ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลาย

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

3.2.1 เครื่องมือสำหรับการผสมพอลิเมอร์ คือ เครื่องผสมแบบปิด (Internal mixer) รุ่น MX 105-D40L50 ผลิตโดยบริษัท เจริญทัศน์ ประเทศไทย

3.2.2 เครื่องมือสำหรับขึ้นรูปชิ้นงาน คือ เครื่องอัดขึ้นรูปพลาสติก (compression molding) รุ่น PR10-W300L350 ผลิตโดยบริษัท เจริญทัศน์ ประเทศไทย

3.2.3 เครื่องมือทดสอบ Nuclear magnetic resonance (NMR) รุ่น AVANCE300 ผลิตโดยบริษัท Bruker ประเทศเยอรมนี

3.2.4 เครื่องมือวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (Thermogravimetric analyzer, TGA) รุ่น TGA1 จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.5 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนโดยใช้ความแตกต่างทางความร้อน (Differential scanning calorimeter, DSC) รุ่น DSC1 จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.6 เครื่องมือที่ใช้ทดสอบสมบัติรีอโลยี Dynamic mechanical analyzer หรือ Modular compact rheometer รุ่น MCR-302 บริษัท Anton Paar ประเทศเยอรมนี

3.2.7 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเชิงกล Universal testing machine รุ่น 5969 บริษัท Instron Engineering Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.8 เครื่องมือสำหรับศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) รุ่น MIRA3 TESCAN จากประเทศสาธารณรัฐเช็ก

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ส่วนที่ 1 การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด

การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดจะทำการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาเคมีทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งมีสารตั้งต้นคือ พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต และพอลิแลคติกแอซิด และไทเทเนียมบิวทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีขั้นตอนดังนี้

3.3.1 ทำการเบลนด์พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 ด้วยเครื่องผสมแบบปิด ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบ 60 rpm เป็นเวลา 10 นาที

3.3.2 เมื่อครบ 10 นาทีจึงเติม ไทเทเนียมบิวทอกไซด์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ได้แก่ 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 phr แล้วทำการผสมต่ออีก 15 นาที

3.3.3 นำสารที่ได้ไปทำการทดสอบการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค thermogravimetric analysis (TGA) โดยทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 50–500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

3.3.4 ทำการทดสอบหุ้มฟังก์ชันทางเคมีด้วยเทคนิค Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$) โดยเตรียมตัวอย่างได้จากการนำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มาละลายในคลอโรฟอร์ม จากนั้นนำไปตกตะกอนในไดคลอโรมีเทนทำการกรองและล้างด้วยไดคลอโรมีเทนหลายๆ ครั้ง เพื่อกำจัด PLA ที่ไม่ทำปฏิกิริยาออกไป และนำตัวอย่างไปอบให้แห้งที่ 50 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปละลายใน d-chloroform และนำไปทดสอบ $^1\text{H-NMR}$

3.3.5 นำตัวอย่างไปขึ้นรูปเป็นแผ่นหนา 1 มิลลิเมตรด้วยเครื่อง compression molding และทดสอบสมบัติรีโอโลยีด้วยเครื่อง Dynamic mechanical analyzer ทำการทดสอบโดยใช้ parallel plate ขนาด 25 มิลลิเมตร อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ในโหมด frequency sweep ใช้ความถี่เชิงมุมในช่วง 1 ถึง 100 rad/s ที่ 1% strain

ส่วนที่ 2 การเตรียมและทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต พอลิแลคติกแอซิดและโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

พอลิเมอร์เบลนด์จะถูกเตรียมจากกระบวนการหลอมผสมโดยมีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จาก ส่วนที่ 1 ลงไปเพื่อช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด โดยขั้นตอนการเตรียมมีดังนี้

- 1) นำพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดไปอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในตู้อบสุญญากาศ
- 2) ทำการเบลนด์พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดในอัตราส่วน 80/20 50/50 และ 20/80 โดยน้ำหนัก ใช้โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ปริมาณ 2 phr โดยจะทำการผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที โดยการตั้งชื่อสูตรจะใช้อัตราส่วนตามด้วยตัวอักษร จะใช้ H เป็นตัวแทน PHB L เป็นตัวแทน PLA และ c เป็นตัวแทนโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ เช่น สูตร 80H20L-2c ก็จะมี PHB 80% PLA 20% และมีโคพอลิเมอร์ 2 phr
- 3) นำพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้ไปทำการขึ้นรูปเป็นชิ้นงานด้วยสำหรับการทดสอบต่อไป

ตารางที่ 3.1 แสดงสัดส่วนการผสมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

สูตร	PHB (wt%)	PLA (wt%)	Copolymer (phr)
Neat PHB	100	-	-
Neat PLA	-	100	-
80H20L	80	20	-
50H50L	50	50	-
20H80L	20	80	-
80H20L-2c	80	20	2
50H50L-2c	50	50	2
20H80L-2c	20	80	2

4) การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์เบลนด์

- ศึกษาสมบัติทางความร้อนพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC) ในโหมด non-isothermal แบบ Heat-Cool-Heat ในช่วงอุณหภูมิ -10 ถึง 185 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และปริมาณผลึก (%X_c) ของพอลิเมอร์เบลนด์สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (1)

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{w \Delta H_m^\circ} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ %X_c คือปริมาณผลึกของพอลิเมอร์

w คือสัดส่วนของพอลิเมอร์ในพอลิเมอร์เบลนด์

ΔH_m คือพลังงานความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลว (J/g) โดยได้มาจากพื้นที่ใต้กราฟในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองจาก DSC thermogram

ΔH_{cc} คือพลังงานความร้อนที่ใช้ในการตกผลึกซ้ำในขณะที่ได้รับความร้อน (J/g)) โดยได้มาจากพื้นที่ใต้กราฟในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองจาก DSC thermogram

ΔH_m คือพลังงานความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลวผลึก สำหรับพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึก 100% โดยกรณีของ PLA จะมีค่าเท่ากับ 93.1 J/g และ PHB จะมีค่าเท่ากับ 146.6 J/g

- ศึกษาพฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่อง Dynamic mechanical analyzer ทำการทดสอบโดยใช้ parallel plate ขนาด 25 มิลลิเมตร อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ใช้ความถี่เชิงมุมในช่วง 1 ถึง 100 rad/s ที่ 1% strain

- ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา โดยนำชิ้นงานไปแช่ในไนโตรเจนเหลวประมาณ 15 ถึง 30 นาที แล้วจึงทุบให้ชิ้นงานเกิดการแตกหัก จากนั้นเคลือบด้วย Pd และนำไปทดสอบพื้นผิวการแตกหักด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning electron microscope, FE-SEM)

- ศึกษาสมบัติเชิงกล โดยจะทำการทดสอบการดึงยึดด้วยเครื่อง universal testing machine ทำตามมาตรฐาน ASTM D638 Type 5 Load cell 5 kN ความเร็วในการดึงยึดอยู่ที่ 1 มิลลิเมตรต่อ นาที ค่าที่ได้จากการทดสอบจะประกอบไปด้วย ค่า tensile strength, tensile modulus และ elongation at break

ส่วนที่ 3 การเตรียมและทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด โดยใช้สารรีแอคทีฟ (reactive agent)

พอลิเมอร์เบลนด์จะถูกเตรียมจากกระบวนการหลอมผสมและมีการใช้สารรีแอคทีฟสองชนิด คือ สารประกอบเปอร์ออกไซด์ และมัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์ เพื่อช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด โดยขั้นตอนการเตรียมมีดังนี้

1) นำพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดไปอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในตู้อบสุญญากาศ

2) ทำการเบลนด์พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดในอัตราส่วน 80/20 50/50 และ 20/80 โดยน้ำหนัก ใช้สารประกอบเปอร์ออกไซด์ 0.1 และ 0.3 phr และมัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์ 1 และ 2 phr โดยจะทำการผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบ 60 rpm เป็นเวลา 10 นาที โดยการตั้งชื่อสูตรจะใช้อัตราส่วนตามด้วยตัวอักษร จะใช้ H เป็นตัวแทน PHB L เป็นตัวแทน PLA p เป็นตัวแทนเปอร์ออกไซด์ และ j เป็น

ตัวแทนมัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์หรือ Joncryl เช่น สูตร 80H20L-0.1p ก็จะมี PHB 80% PLA 20% และมีเปอร์ออกไซด์ 0.1 phr

3) นำพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้ไปทำการขึ้นรูปเป็นชิ้นงานด้วยเครื่อง compression molding ที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 3.2 แสดงสูตรและสัดส่วนการผสมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด

สูตร	PHB (wt%)	PLA (wt%)	Peroxide (phr)	Joncryl (phr)
80H20L-0.1p	80	20	0.1	-
80H20L-0.3p	80	20	0.3	-
80H20L-1j	80	20	-	1
80H20L-2j	80	20	-	2
50H50L-0.1p	50	50	0.1	-
50H50L-0.3p	50	50	0.3	-
50H50L-1j	50	50	-	1
50H50L-2j	50	50	-	2
20H80L-0.1p	20	80	0.1	-
20H80L-0.3p	20	80	0.3	-
20H80L-1j	20	80	-	1
20H80L-2j	20	80	-	2

4) การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์เบลนด์

- ศึกษาสมบัติทางความร้อนพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC) ในโหมด non-isothermal แบบ Heat-Cool-Heat ในช่วงอุณหภูมิ -10 ถึง 185 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และปริมาณผลึก (%X_c) ของพอลิเมอร์เบลนด์สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (1)

- ศึกษาพฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่อง Dynamic mechanical analyzer ทำการทดสอบโดยใช้ parallel plate ขนาด 25 มิลลิเมตร อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ใช้ความถี่เชิงมุมในช่วง 1 ถึง 100 rad/s ที่ 1% strain

- ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา โดยนำชิ้นงานไปแช่ในไนโตรเจนเหลวประมาณ 15 ถึง 30 นาที แล้วจึงทุบให้ชิ้นงานเกิดการแตกหัก จากนั้นเคลือบด้วย Pd และนำไปทดสอบพื้นผิวการแตกหักด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning electron microscope, FE-SEM)

- ศึกษาสมบัติเชิงกล โดยจะทำการทดสอบการดึงยึดด้วยเครื่อง universal testing machine ในการทดสอบจะทำตามมาตรฐาน ASTM D638 Type 5 Load cell 5 kN ความเร็วในการดึงยึดอยู่ที่ 1 มิลลิเมตรต่อนาที ค่าที่ได้จากการทดสอบจะประกอบไปด้วย ค่า tensile strength, tensile modulus และ elongation at break

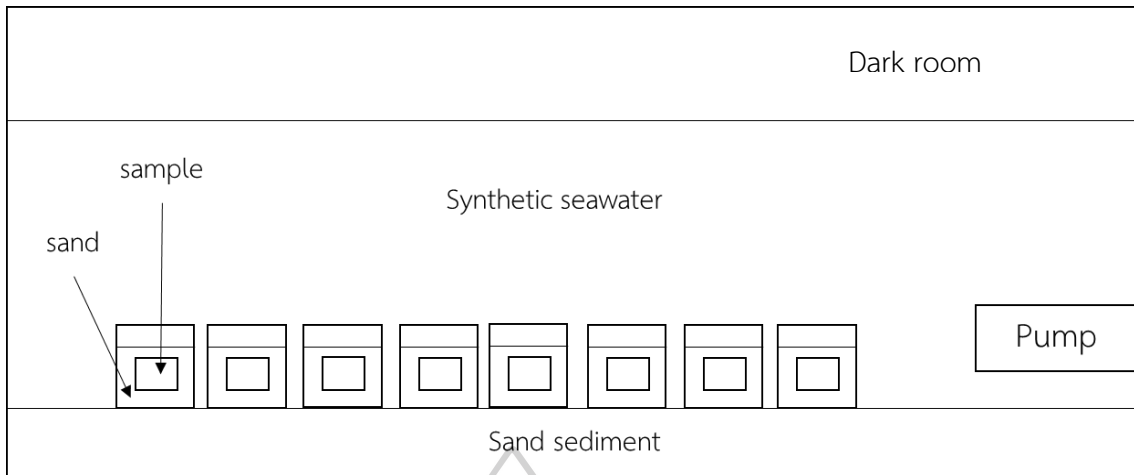
ส่วนที่ 4 การศึกษาการย่อยสลายตัวทางชีวภาพของพอลิเมอร์ในสภาวะน้ำทะเลจำลอง

ในการทดสอบจะใช้น้ำทะเลจำลองที่เตรียมโดยใช้น้ำกลั่นปริมาณ 50 ลิตรและเกลือชนิดต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.3 ทำการละลายให้เกลือละลายจนหมด จากนั้นนำน้ำทะเลจำลองที่ได้ใส่ลงในภาชนะทรงสี่เหลี่ยมขนาดกว้าง 30 cm ยาว 60 cm และสูง 50 cm ติดตั้งปั๊มเพื่อให้เกิดการไหลเวียนของน้ำและอากาศ เพื่อป้องกันไม่ให้น้ำทะเลเกิดการเน่าเสีย จากนั้นทำการเติมตะกอนทรายทะเลที่นำมาจากบริเวณชายหาดประมาณ 6 กิโลกรัมของน้ำหนักเปียก และนำชิ้นงานลงแช่ในน้ำทะเลจำลอง โดยชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบจะมีลักษณะเป็นแผ่นสี่เหลี่ยม ขนาด 1 ตารางเซนติเมตร หนาประมาณ 1 มิลลิเมตร ชุดการทดลองจะมีลักษณะดังภาพที่ 3.6 และต้องมีการปิดชุดการทดลองป้องกันไม่ให้แสงส่องเข้าไป เพื่อไม่ให้มีตะไคร่น้ำเกิดขึ้น ซึ่งจะมีการใส่ชิ้นงานในภาชนะที่มีทรายอยู่ภายใน เพื่อแยกชิ้นงานแต่ละชิ้น แต่ละสูตร จะทำการควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วง 25 ถึง 28 องศาเซลเซียส ใน

ระหว่างการทดสอบจะวัดน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปทุก ๆ สัปดาห์ และเมื่อการทดสอบผ่านไประยะหนึ่งจึงนำชิ้นงานไปศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยากล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) การทดสอบครั้งนี้จะใช้เวลา 225 วัน แล้วจึงนำชิ้นงานไปสกัดเอาแบคทีเรียออกมาเพื่อนำไปวิเคราะห์หาชนิดของแบคทีเรียด้วยเทคนิค DNA metagenomics sequencing (บริษัท Macrogen ประเทศเกาหลีใต้)

ตารางที่ 3.3 แสดงสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมน้ำทะเลสังเคราะห์ตามมาตรฐาน ISO 14851 [16]

สารเคมี	ความเข้มข้น (กรัมต่อลิตร)
โซเดียมคลอไรด์ (NaCl)	22
แมกนีเซียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	9.7
โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4)	3.7
แคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$)	1
โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl)	0.65
โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ($NaHCO_3$)	0.20
กรดบอริก (H_3BO_3)	0.023



ภาพที่ 3.6 ภาพการจัดชุดการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในสภาวะน้ำทะเลจำลอง โดยทำการทดลองในที่มืด อุณหภูมิ 25-28 องศาเซลเซียส



บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต (PHB) เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่สามารถสังเคราะห์ได้จากแบคทีเรีย และยังสามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ง่ายในสิ่งแวดล้อมที่หลากหลายทั้งในดิน น้ำ หรือแม้แต่ในท้องทะเล แต่พอลิเมอร์ชนิดนี้ยังมีข้อจำกัดหลายด้าน ในการนำไปใช้งานจึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงสมบัติ โดยอาจจะเบลนด์กับพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ เพื่อให้มีสมบัติที่ดีขึ้น พอลิแลคติกแอซิด (PLA) จึงเป็นพอลิเมอร์ที่นิยมนำมาใช้เพื่อที่จะปรับปรุงสมบัติเชิงกลและความสามารถในการขึ้นรูปของ PHB แต่พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดนี้มีความเข้ากันได้ต่ำ ทำให้สมบัติที่ได้หลังจากการเบลนด์ไม่ได้ดีมากนัก ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด โดยใช้ 2 วิธีด้วยกัน คือ การเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้และการเติมสารรีแอคทีฟทำให้สามารถแบ่งการทดลองออกได้เป็น 4 ส่วน ดังนี้

ส่วนที่ 1 เตรียมการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด ซึ่งจะทำการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้สารตั้งต้นเป็นพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดและมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ไทเทเนียมบิวทอกไซด์ การสังเคราะห์จะกระทำในกระบวนการการหลอมเหลวด้วยเครื่องผสมแบบปิด และใช้ปริมาณไทเทเนียมบิวทอกไซด์ไม่เกิน 2.5 phr จากนั้นนำไปทดสอบเพื่อพิสูจน์ความเป็นโคพอลิเมอร์ของสารที่เตรียมได้

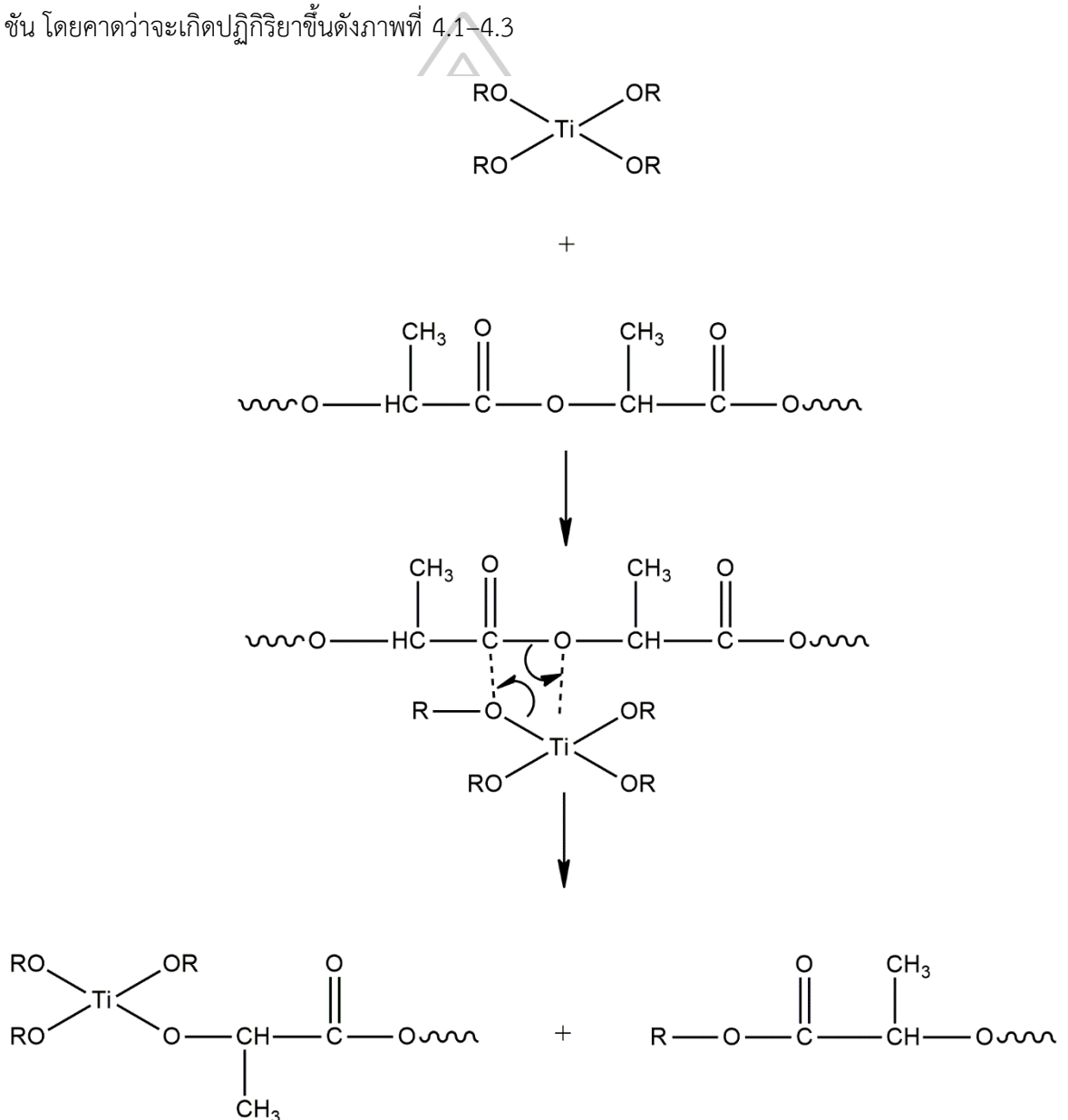
ส่วนที่ 2 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต พอลิแลคติกแอซิดและใช้โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เป็นสารช่วยในการปรับปรุงความเข้ากันได้โดยจะใช้อยู่ที่ปริมาณ 2 phr จากนั้นนำไปทดสอบเพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ

ส่วนที่ 3 เตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดที่อัตราส่วนต่าง ๆ และมีการใช้สารรีแอคทีฟ (reactive agent) 2 ชนิด คือ เพอร์ออกไซด์ และมัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์ ที่ปริมาณต่าง ๆ กัน จากนั้นนำไปทำการทดสอบเพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ

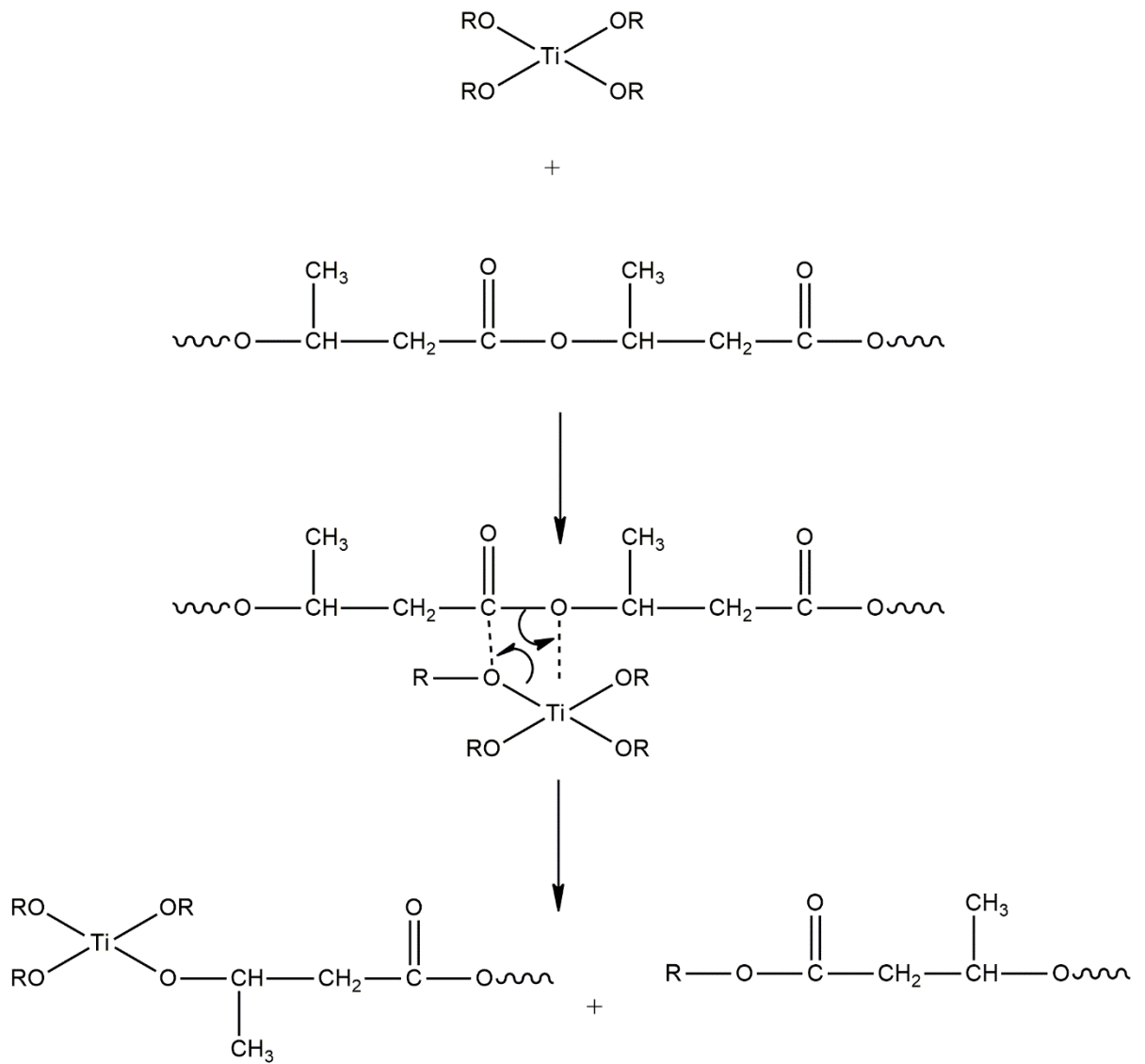
ส่วนที่ 4 การทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลจำลอง จะทำการวัดน้ำหนักที่เปลี่ยนไปของชิ้นงาน ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของผิวชิ้นงาน และการหาชนิดของแบคทีเรียที่คาดว่าจะทำหน้าที่ย่อยสลายทางชีวภาพ

4.1 การศึกษาการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด

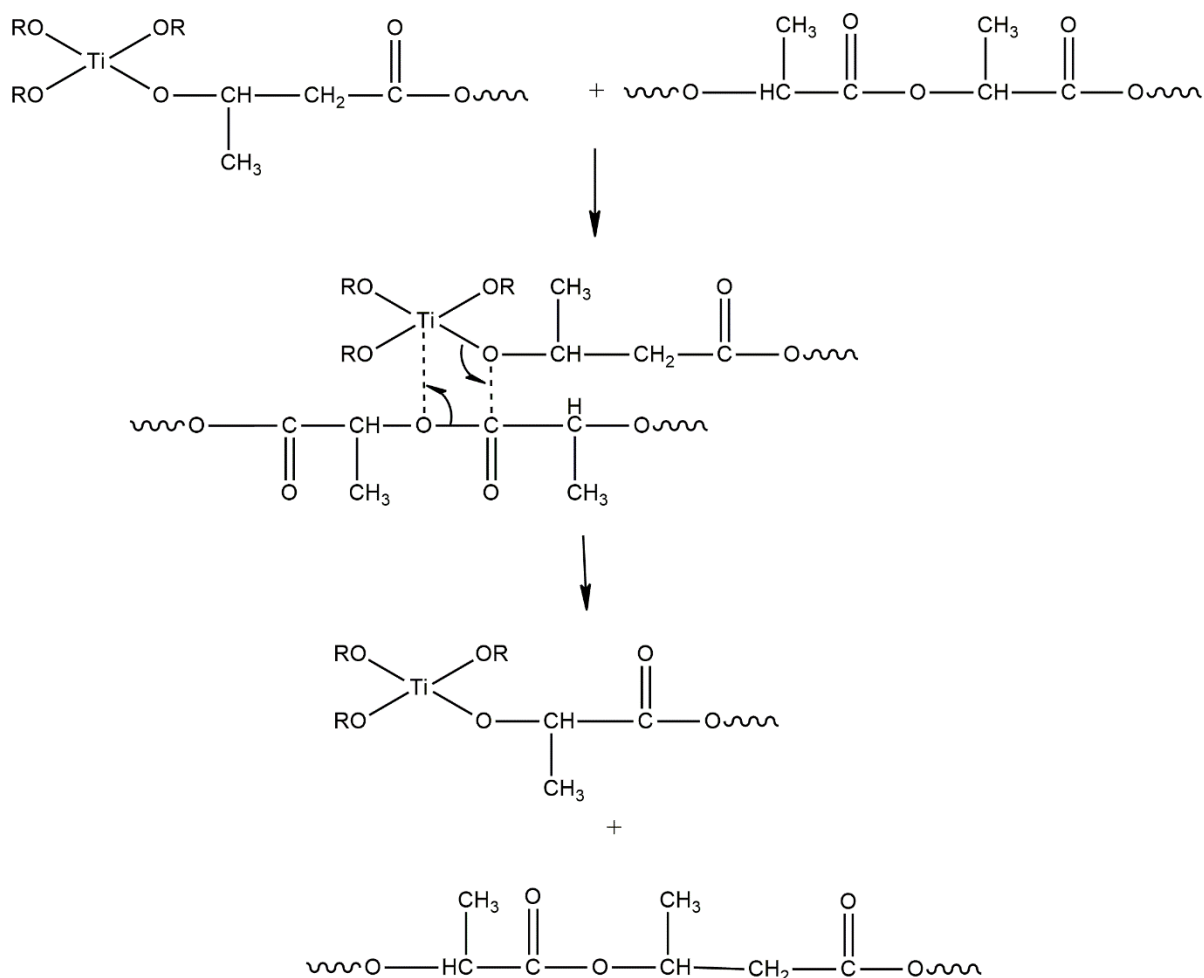
การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดมีด้วยกันหลายวิธี แต่วิธีที่ทางผู้วิจัยเลือกใช้การสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไทเทเนียมบิวทอกไซด์ และใช้สารตั้งต้นเป็นพอลิแลคติกแอซิดและพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตที่อัตราส่วน 1:1 ซึ่งจะทำให้การสังเคราะห์โดยกระบวนการหลอมผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาดผสม 25 นาทีแบ่งเป็น 10 นาทีแรกใช้ในการหลอมพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดและจะเติมไทเทเนียมบิวทอกไซด์และผสมอีก 15 นาที เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยคาดว่าจะเกิดปฏิกิริยาขึ้นดังภาพที่ 4.1-4.3



ภาพที่ 4.1 ภาพแสดงการเข้าทำปฏิกิริยาของ TBT ในสายโซ่ PLA[20]



ภาพที่ 4.2 ภาพแสดงการเข้าทำปฏิกิริยาของ TBT ในสายโซ่ PHB[20]

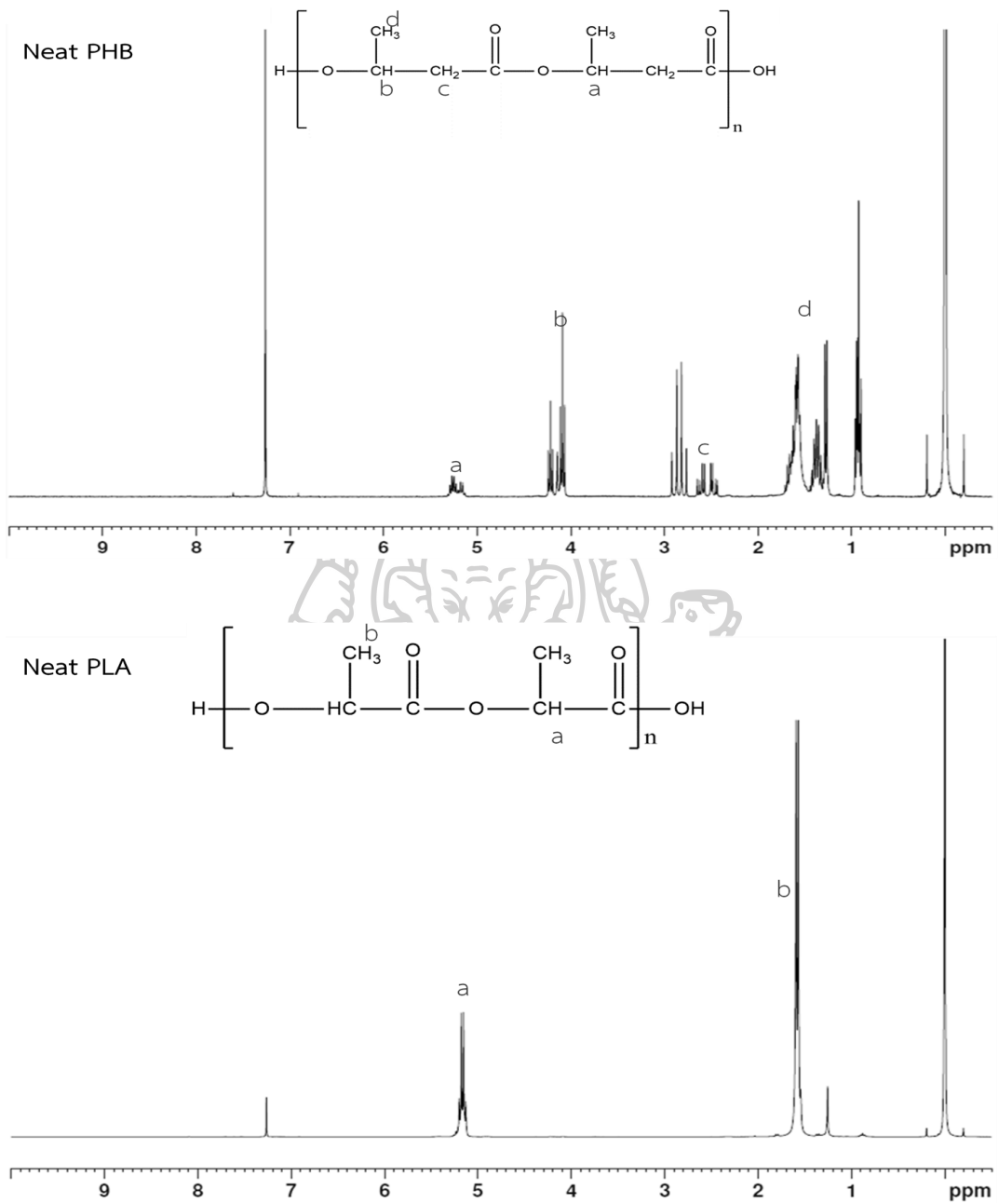


ภาพที่ 4.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่อาจเกิดขึ้นระหว่าง PHB และ PLA โดยมี TBT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา[20]

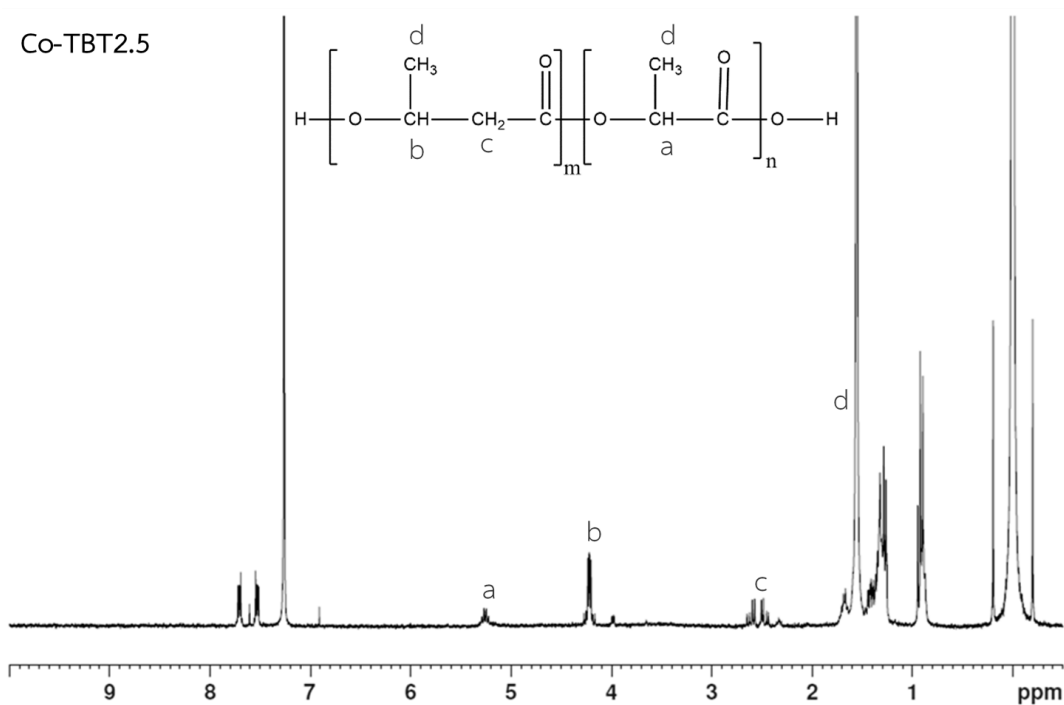
4.1.1 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค NMR

เมื่อทำการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ผ่านกระบวนการหลอมผสม โดยใช้สารตั้งต้นเป็นพอลิแลคติกแอซิดและพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตที่อัตราส่วน 1:1 และนำตัวอย่างที่ได้มาทำการแยกเอา PLA ออกไปก่อนซึ่งสามารถทำได้โดยนำตัวอย่างที่ได้ไปละลายในคลอโรฟอร์ม และนำไปตกตะกอนในไดคลอโรมีเทนแล้วนำไปกรองและล้างหลาย ๆ ครั้งเพื่อให้ PLA ละลายออกทั้งหมด แล้วจึงนำตัวอย่างที่ได้ไปทดสอบ NMR เพื่อศึกษาโครงสร้างทางเคมี โดยจะต้องนำตัวอย่างมาละลายในดิวเทอเรียมคลอโรฟอร์ม (CDCl_3) ก่อนนำไปทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ เมื่อทำการทดสอบแล้วจะได้ผลเป็นสเปกตรัม ดังภาพที่ 4.6 โดยสามารถแปลความหมายสเปกตรัมได้จากหลายส่วนด้วยกัน คือ ตำแหน่งของพีคและพื้นที่ใต้พีค ซึ่งจะมีพีคเอกลักษณ์ที่ตำแหน่ง chemical shift ค่าต่าง ๆ ดังนี้ ตำแหน่ง 5.3 ppm พีคเอกลักษณ์ของ Methine proton ($>\text{CH-}$) ตำแหน่ง 4.2 ppm จะเป็นพีคเอกลักษณ์ของ

โปรตอนในหมู่ Methoxy ที่ปลายสายโซ่โมเลกุลของ PHB ตำแหน่ง 2.5 ppm จะเป็นพีคเอกลักษณ์ของ Methylene proton ($-CH_2-$) ใน PHB และพีคตำแหน่ง 1.6 ppm จะเป็นพีคเอกลักษณ์ของ Methyl proton ซึ่งจะมีทั้งใน PHB และ PLA เมื่อพิจารณาอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคของตำแหน่ง 1.6 ppm และ 4.2 ppm จะพบว่าในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ เมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบิวทอกไซด์เพิ่มขึ้นจะทำให้อัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคของตำแหน่ง 1.6 ppm และ 4.2 ppm เพิ่มขึ้นด้วย และการใช้ไทเทเนียมบิวทอกไซด์ที่ปริมาณ 2.5 phr จะมีค่าอัตราส่วนที่มากที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณไทเทเนียมบิวทอกไซด์จะทำให้มีโคพอลิเมอร์เกิดเพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งสาเหตุที่พิจารณาที่อัตราส่วนนี้ เนื่องจากการที่มีพื้นที่ใต้พีคของตำแหน่ง 1.6 ppm โดยพีคนี้ของ PLA ได้พีคที่มากกว่า PHB มาก ถือเป็นพีคเอกลักษณ์ของ PLA และในตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ ก่อนการทดสอบ ^1H-NMR ตัวอย่างจะผ่านการล้างเอา PLA ออกด้วยไดคลอโรมีเทนก่อนแล้ว ทำให้มั่นใจได้ว่าพีคตำแหน่ง 1.6 ppm ที่เกิดขึ้นจะเป็นของ PLA ที่เกิดเป็นโคพอลิเมอร์กับ PHB แล้ว และการที่พื้นที่ใต้พีคของเพิ่มขึ้นแสดงว่ามีโมเลกุลของ PLA สายโซ่ของโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นด้วย และเหตุผลที่ใช้พีคตำแหน่งที่ 4.2 เนื่องจากเป็นพีคเอกลักษณ์ที่พบเฉพาะใน PHB และตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ทุก ๆ ตัวอย่าง แต่จะไม่พบในตัวอย่าง PLA และในงานวิจัยของ Wasin Koosomsuan [17] ได้มีการศึกษาอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคของโคพอลิเมอร์ระหว่าง PEG และ PLA ที่นำไปล้างเอา PEG ออกแล้ว โดยศึกษาที่อัตราส่วนระหว่างพีค 3.6 ppm และ 5.2 ppm จะเป็นพีคเอกลักษณ์ของ methylene proton ของ PEG และ methine proton ของ PLA ตามลำดับซึ่งจะเป็นพีคเอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด โดยอัตราส่วนนี้จะแสดงปริมาณของ PEG ที่เกิดเป็นโคพอลิเมอร์กับ PLA ในการทดสอบครั้งนี้อาจจะมีการใช้พีคเอกลักษณ์ที่ไม่เหมือนกับงานวิจัยข้างต้นแต่ก็สามารถบอกได้ถึงปริมาณของโคพอลิเมอร์ได้เช่นเดียวกัน



ภาพที่ 4.4 กราฟ $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต (PHB) และพอลิแลคติกแอซิด (PLA)



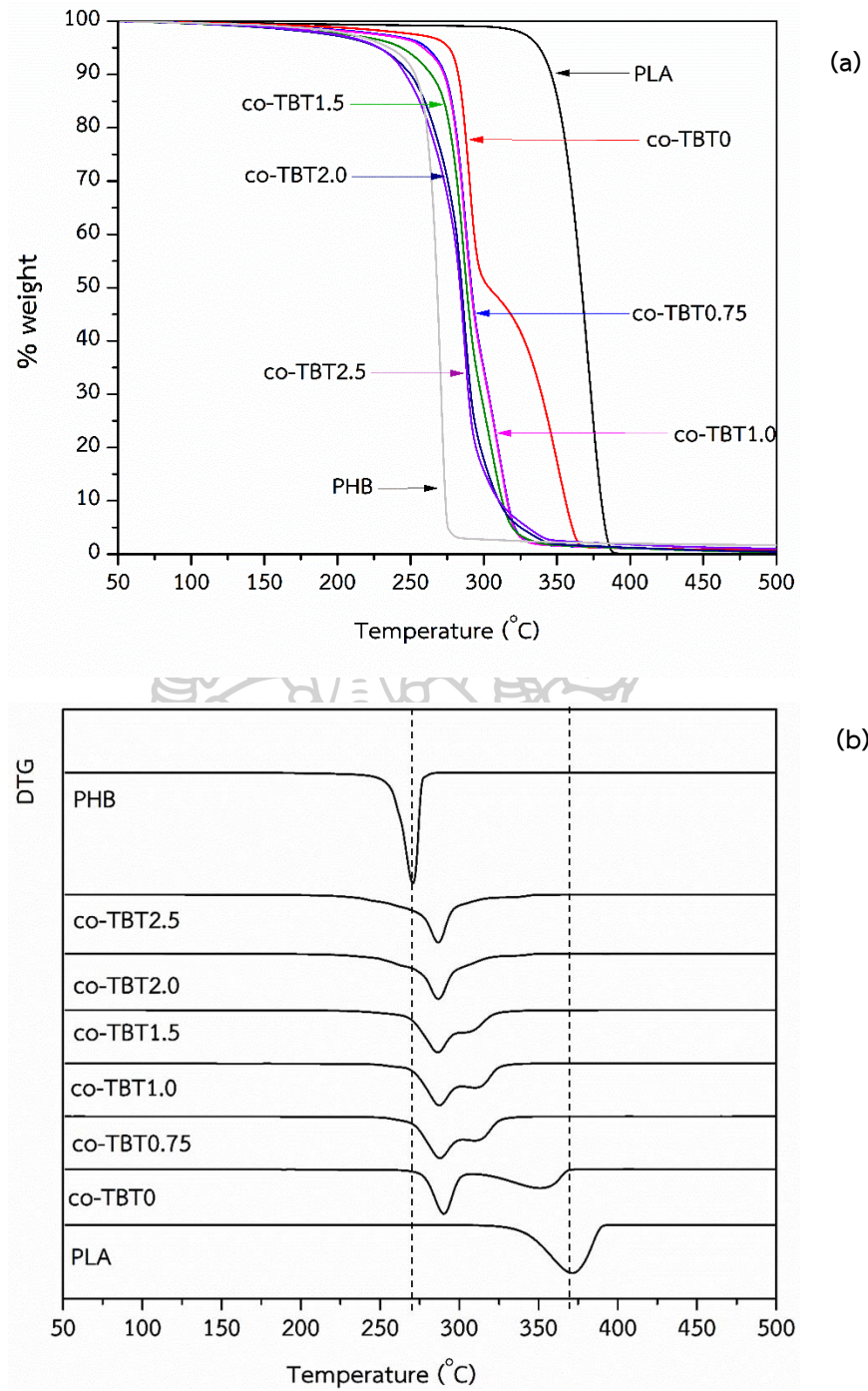
ภาพที่ 4.5 กราฟ $^1\text{H-NMR}$ ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากการเติมเทเทเนียมบิวทอกไซด์ 2.5 phr ที่ผ่านการล้างเอา PLA ออกแล้ว

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคของตำแหน่ง 1.6 ppm และ 4.2 ppm ที่ได้จากการทดสอบ $^1\text{H-NMR}$

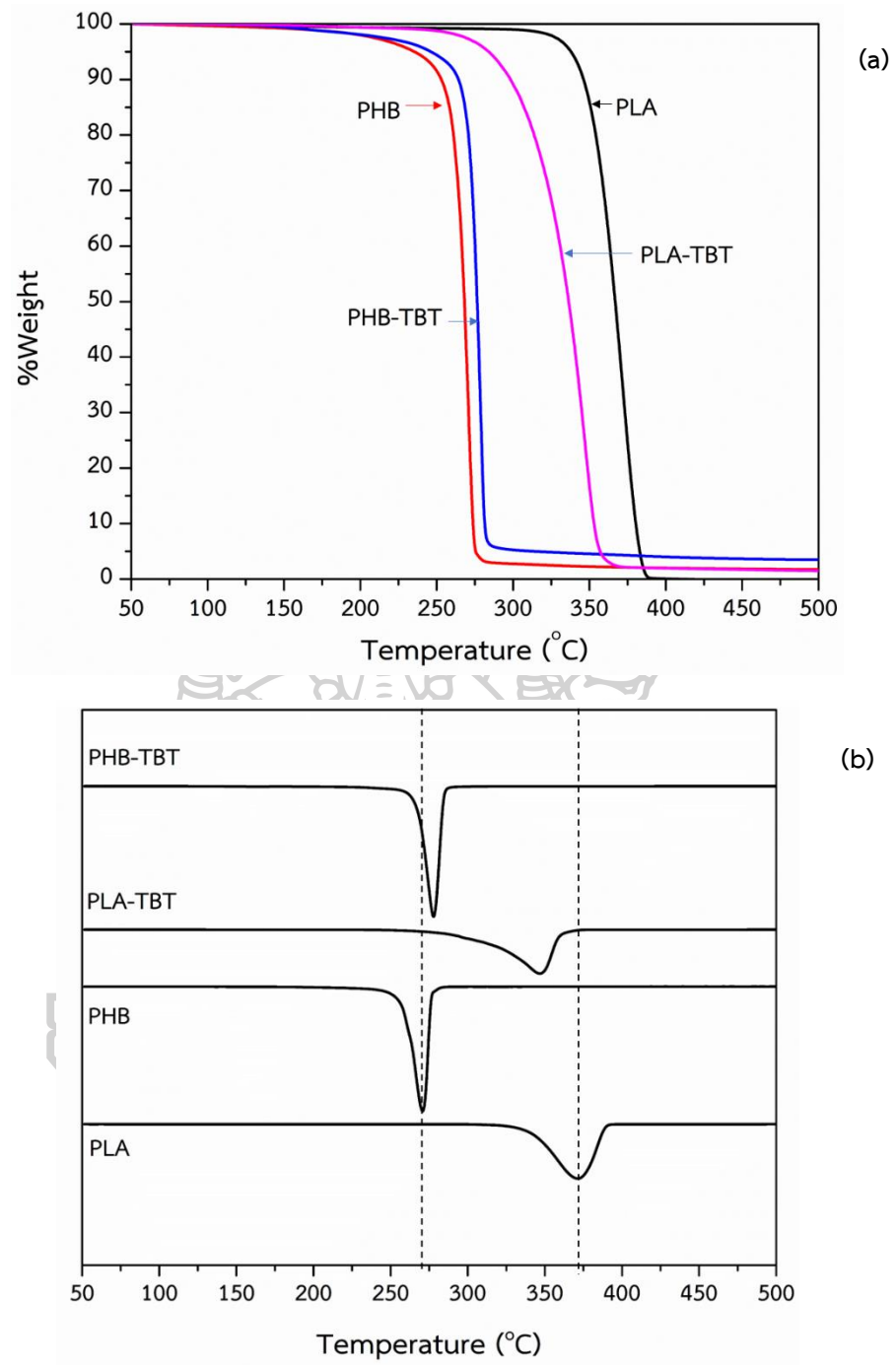
สูตร	อัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคของตำแหน่ง 1.6 ppm และ 4.2 ppm
PHB	7.99
Co-TBT0	14.43
Co-TBT0.75	12.94
Co-TBT1.0	19.64
Co-TBT1.5	18.80
Co-TBT2.0	22.95
Co-TBT2.5	24.91

4.1.2 ผลการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TGA

ตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ที่จะมีส่วนผสมระหว่าง PHB และ PLA ในอัตราส่วน 1:1 จะถูกนำไปทดสอบสมบัติเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA โดยทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 500 องศาเซลเซียสและใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน โดยได้ผลการทดสอบดังภาพที่ 4.6 และตารางที่ 4.2 พบว่าพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต (PHB) จะเริ่มมีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 261.6 องศาเซลเซียส พอลิแลคติกแอซิด (PLA) จะเริ่มมีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 351.5 องศาเซลเซียส และตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้สูตรที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบิวทอกไซด์ (TBT) จะมีการสลายตัวสองขั้นตอน โดยขั้นแรกจะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 282.5 องศาเซลเซียส จะเป็นการสลายตัวของ PHB และขั้นที่สองจะเริ่มสลายตัวที่ 338.4 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของ PLA และเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบิวทอกไซด์ อัตราส่วน 0.75 ถึง 1.5 phr จะพบการสลายตัวสองขั้นตอนอยู่โดยขั้นแรกจะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 274 - 276 องศาเซลเซียส และขั้นที่สองจะเริ่มสลายตัวที่ 300 ถึง 305 องศาเซลเซียส โดยเมื่อปริมาณไทเทเนียมบิวทอกไซด์เพิ่มขึ้นจะทำให้อุณหภูมิจากการสลายตัวมีค่าลดลง และเมื่อปริมาณไทเทเนียมบิวทอกไซด์เพิ่มเป็น 2.0 และ 2.5 phr จะทำให้เกิดการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว โดยจะเริ่มสลายตัวที่ 271 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจจะบอกได้ว่าการใช้ไทเทเนียมบิวทอกไซด์ปริมาณ 2.0 และ 2.5 phr ทำให้สารที่สังเคราะห์ได้จะมีปริมาณโคพอลิเมอร์ระหว่าง PHB และ PLA เยอะที่สุด เช่นเดียวกับผลที่ได้จากการทดสอบ $^1\text{H-NMR}$ ที่พบว่า อัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคของตำแหน่ง 1.6 ppm และ 4.2 ppm ของตัวอย่าง co-TBT2.0 และ co-TBT2.5 จะมีค่ามากที่สุด และเมื่อพิจารณาผลของ % residue ก็พบว่าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ TBT เพิ่มขึ้น โดย % residue จะมาจากสองส่วน คือ PHB และ TBT และจากกราฟภาพที่ 4.7 พบว่าการเติมไทเทเนียมบิวทอกไซด์จะส่งผลต่อ PLA มากกว่าคือจะทำให้อุณหภูมิจากการสลายตัวของ PLA มีค่าลดลงจาก 351.5 องศาเซลเซียส เป็น 343.8 องศาเซลเซียส แต่จะไม่ส่งผลทำให้อุณหภูมิจากการสลายตัวของ PHB มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าไทเทเนียมบิวทอกไซด์อาจทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบตัดสายโซ่ใน PLA ได้มากกว่าใน PHB



ภาพที่ 4.6 TGA thermogram (a) และ DTG thermogram(b) ของ PLA PHB และโคพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์สูตรต่าง ๆ



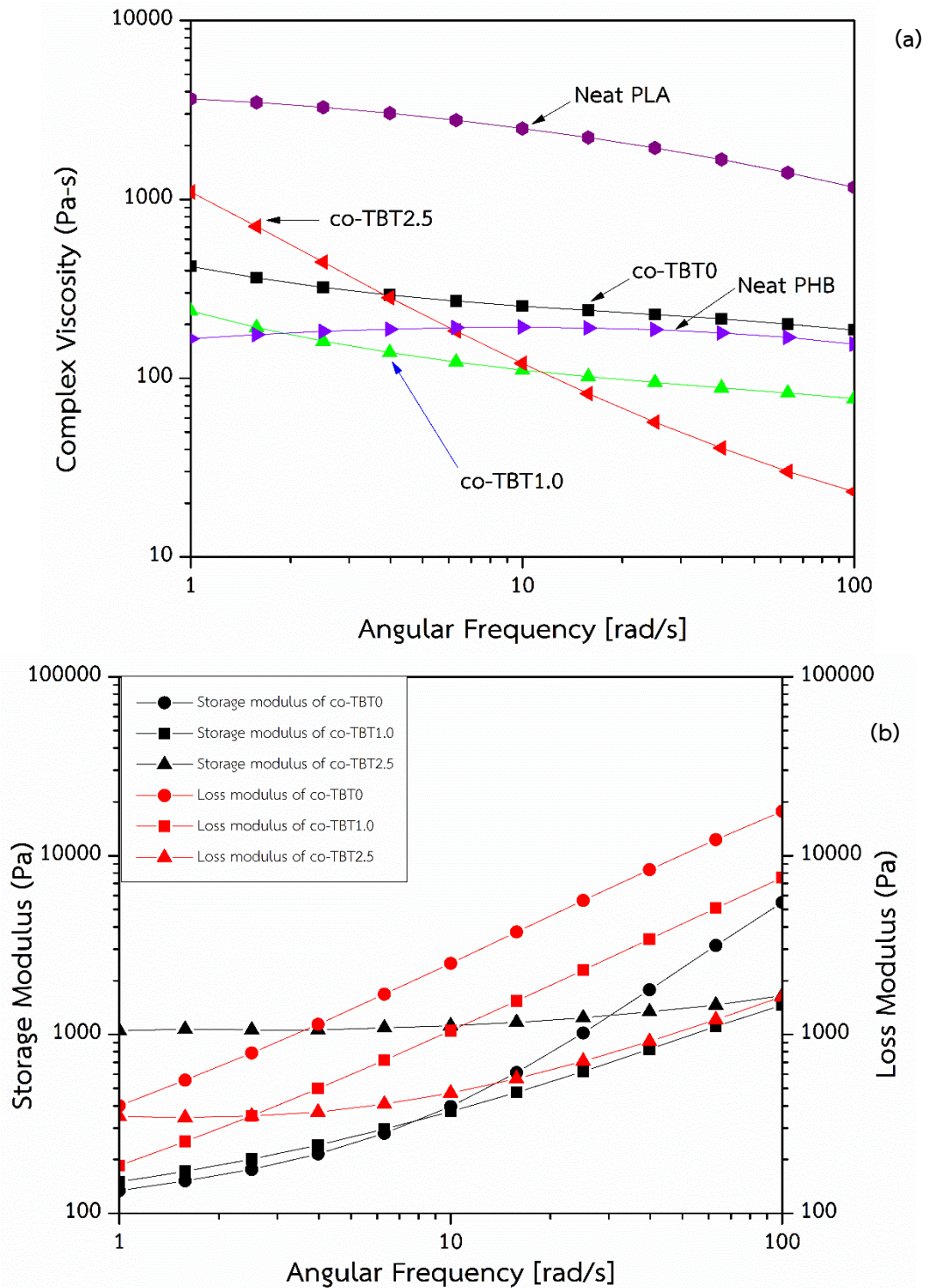
ภาพที่ 4.7 TGA thermogram (a) และ DTG thermogram(b) ของ PLA และ PHB ที่มีและไม่มี การเติมไทเทเนียมบิวทอกไซด์ 2.5 phr

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการศึกษาศึกษาการสลายทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

สูตร	onset temperature (°C)	Degradation temperature (°C)	% residue
PHB	261.6	269.2	2.76
PLA	351.5	368.2	0.00
co-TBT0	282.5, 338.4	290.6, 351.0	1.26
co-TBT0.75	276.5, 305.2	287.1, 309.0	1.76
co-TBT1.0	276.0, 304.9	287.0, 309.2	1.79
co-TBT1.5	274.3, 299.9	285.9, 300.5	1.72
co-TBT2.0	271.3	286.8	2.08
co-TBT2.5	271.0	285.9	2.30
PHB-TBT	270.4	274.0	4.96
PLA-TBT	319.1	343.8	2.15

4.1.3 สมบัติรีออลยีของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

จากกราฟภาพที่ 4.8 แสดงค่า complex viscosity ที่ความถี่เชิงมุมค่าต่าง ๆ ของสารที่ได้จากการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ซึ่งมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน โดยนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปขึ้นรูปด้วยเครื่อง compression molding เป็นแผ่นหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร แล้วนำไปทดสอบด้วยเครื่อง Dynamic mechanical analyzer จะพบว่า ที่ความถี่เชิงมุมเท่ากับ 100 rad/s ค่า complex viscosity จะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของไทเทเนียมบิวทอกไซด์เพิ่มขึ้น และยังพบอีกว่า กราฟจะมีความชันมากยิ่งขึ้นเมื่อปริมาณของไทเทเนียมบิวทอกไซด์เพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยที่สูตร co-TBT2.5 กราฟที่ได้จะมีความชันมากที่สุด ซึ่งจะแสดงพฤติกรรมการไหลแบบ shear-thinning และเมื่อพิจารณากราฟ storage และ loss modulus จะพบว่า สูตร co-TBT2.5 จะมีค่า storage modulus มากกว่า loss modulus แสดงว่า มีพฤติกรรมการไหลอยู่ในช่วง rubbery plateau region แตกต่างจากสูตรอื่น ๆ ที่จะอยู่ในช่วง terminal region ซึ่งอาจจะเป็นเพราะว่ามีโคพอลิเมอร์เกิดขึ้นมากที่สุดจึงทำให้ความเป็นอีลาสติกของพอลิเมอร์มีมากขึ้น



ภาพที่ 4.8 กราฟแสดง (a)ค่า complex viscosity (b)storage และ loss modulus ที่ความถี่เชิงมุม ค่าต่าง ๆ อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสของโคพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์สูตรต่าง ๆ

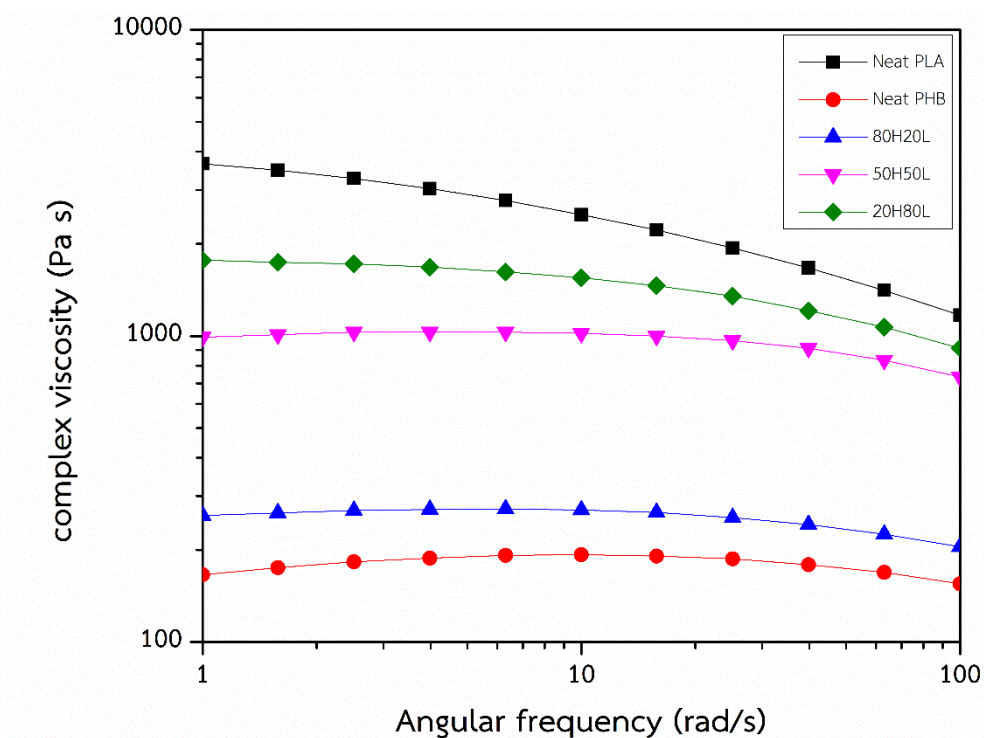
จากผลการทดสอบ $^1\text{H-NMR}$ TGA และการทดสอบรีออลยี ทำให้สามารถเลือกตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันในกระบวนการหลอมผสมโดยใช้ไทเทเนียมบิวทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไปทำการผสมกับพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดเพื่อเป็นตัวช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ ก็คือสูตรที่มีการใช้ปริมาณ ไทเทเนียมบิวทอกไซด์เท่ากับ 2.5 phr

4.2 การศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต พอลิแลคติกแอซิดและโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

จากงานส่วนที่ 1 การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด ทำให้ได้โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบิวทอกไซด์อัตราส่วน 2.5 phr จากนั้นจึงนำไปเติมในพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดที่มีอัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 80:20 50:50 และ 20:80 โดยน้ำหนัก ซึ่งจะมีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้อัตราส่วน 2 phr จากนั้นจึงนำไปศึกษาสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ สมบัติรีออลยี ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางความร้อน และสมบัติความทนทานต่อการดึงยืด

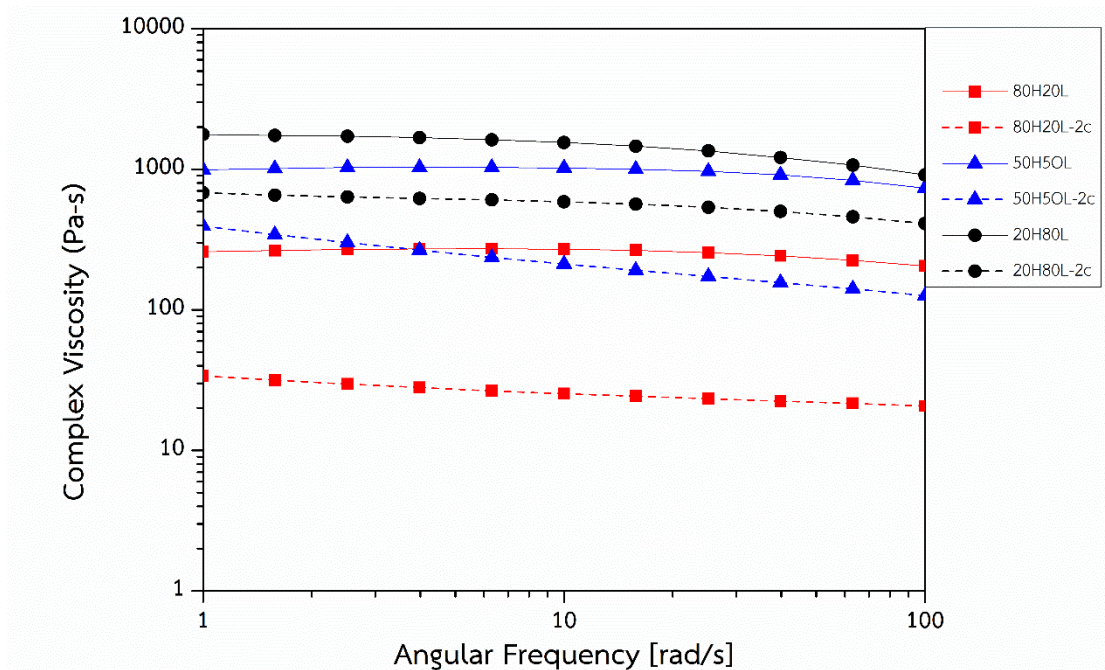
4.2.1 สมบัติรีออลยีของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีและไม่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

การศึกษาสมบัติรีออลยีจะทำการศึกษาโดยใช้เครื่อง Dynamic mechanical analyzer โดยใช้ Parallel plate ในโหมดการทดสอบการเปลี่ยนแปลงความถี่ (Frequency sweep) ในช่วงความถี่เชิงมุม 1 – 100 rad/s การทดสอบทำที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส และเปอร์เซ็นต์สเตรน (% strain) เท่ากับ 1 % โดยชิ้นงานจะเตรียมได้จากการนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นหนา 1 มิลลิเมตร ด้วยเครื่อง compression molding



ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า complex viscosity และความถี่เชิงมุมของ PHB PLA และพอลิเมอร์เบลนด์อัตราส่วนต่าง ๆ

จากภาพที่ 4.9 จะแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง complex viscosity และความถี่เชิงมุมของ PLA, PHB และพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ จะเห็นได้ว่า PLA จะแสดงพฤติกรรมการไหลค่อนข้างที่จะเป็นแบบ shear-thinning ส่วน PHB จะมีพฤติกรรมการไหลแบบนิวโตเนียนเช่นเดียวกันและมีค่า complex viscosity อยู่ประมาณ 200 Pa.s ซึ่งมีค่าน้อยกว่า PLA ค่อนข้างมาก และในพอลิเมอร์เบลนด์ ค่า complex viscosity จะเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ PLA ที่เพิ่มขึ้น เพราะการที่ PLA มีความหนืดสูงกว่า PHB เมื่อได้รับแรงเฉือนขณะทำการเบลนด์กันที่อัตราส่วนที่ PLA เป็นเฟสหลักจะทำให้ PHB กระจายตัวในเมทริกซ์ได้ดีจึงทำให้ความหนืดมีค่าสูงได้

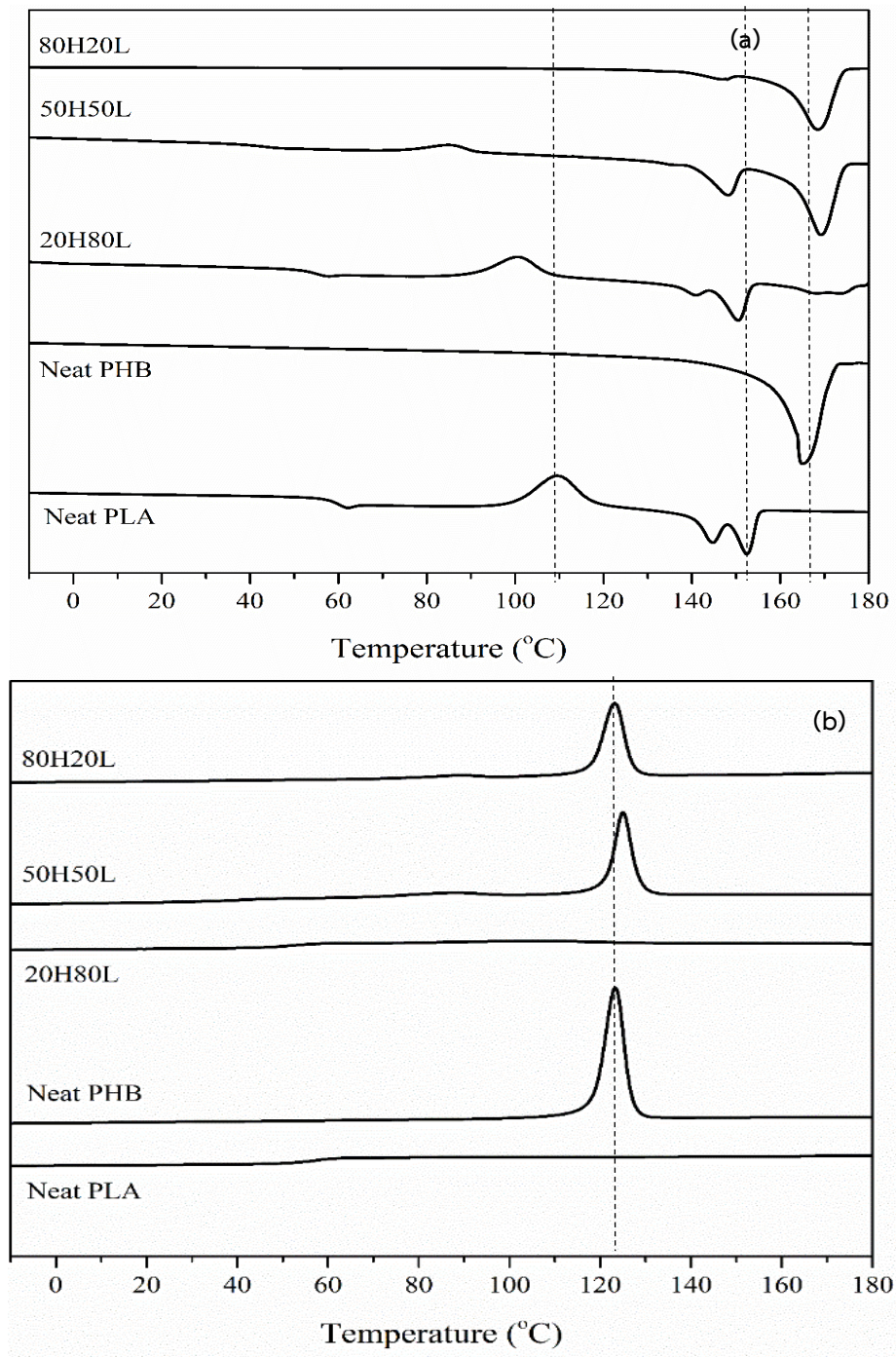


ภาพที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า complex viscosity และความถี่เชิงมุมของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติมและมีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ปริมาณ 2 phr

จากภาพที่ 4.10 ซึ่งเป็นกราฟระหว่างค่า complex viscosity และความถี่เชิงมุมของพอลิเมอร์เบลนด์อัตราส่วนต่าง ๆ ที่มีและไม่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ จะสังเกตได้ว่า พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ในทุกอัตราส่วนจะมีค่า complex viscosity ต่ำกว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติม ซึ่งอาจเป็นเพราะว่าในโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจึงทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ และในโคพอลิเมอร์นั้นยังมีไทเทเนียมบิวทอกไซด์เหลืออยู่ จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันได้อีกจึงส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลง ความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์จึงมีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัย [17, 20] ที่ได้ศึกษาผลของการเติมไทเทเนียมบิวทอกไซด์ในพอลิเอสเตอร์ พบว่า การเติมไทเทเนียมบิวทอกไซด์จะทำให้ความหนืดของพอลิเมอร์ลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยจะพบว่า ที่สูตร 80H20L จะมีความหนืดลดลงมากที่สุด เพราะว่ามีปริมาณ PHB มากที่สุด ซึ่ง PHB เกิดการสลายตัวทางความร้อนได้ง่าย เมื่อมีการโคพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำก็จะยิ่งส่งผลให้การสลายตัวเกิดขึ้นได้ง่ายขึ้น ค่าความหนืดจึงลดลงมากที่สุด

4.2.2 สมบัติทางความร้อน

4.2.2.1 สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PHB และ PLA



ภาพที่ 4.11 DSC thermogram ของ PHB PLA และพอลิเมอร์เบลนด์สูตรต่าง ๆ (a) second heating (b) cooling

จากผลการทดสอบ DSC (ภาพที่ 4.11 และตารางที่ 4.3) ในช่วง -10°C ถึง 180°C โดยใช้ อัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ เท่ากับ 5°C ต่อนาที พบว่าใน PHB ในขั้นตอน heating จะไม่ปรากฏ พิกัด glass transition temperature (T_g) และ cold crystallization temperature (T_{cc}) แต่จะพบ พิกัด melting temperature (T_m) ที่ 165°C ซึ่งแสดงว่า PHB มีโครงสร้างผลึกเพียงรูปแบบเดียว และในขั้นตอน cooling จะพบพิกัดของ crystallization temperature (T_c) ที่ 123°C ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PHB เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถเกิดผลึกได้ง่ายและมีปริมาณผลึกเท่ากับ 51.2% ต่อมาเมื่อ พิจารณาผล DSC ของ PLA พบว่าในขั้นตอน cooling จะไม่ปรากฏพิกัด crystallization temperature (T_c) แสดงให้เห็นว่า PLA เป็นพอลิเมอร์ที่เกิดผลึกได้ยาก และในขั้นตอน heating จะ ปรากฏ พิกัด glass transition temperature (T_g) ที่ 61.9°C และ cold crystallization temperature (T_{cc}) 109.6°C และจะพบพิกัด melting temperature (T_m) ที่ 144 และ 152°C การพบ T_m 2 ตำแหน่ง แสดงให้เห็นว่า ในการเกิดผลึกของ PLA อาจมีผลึกเกิดขึ้นด้วยกัน 2 รูปแบบ ที่มีการจัดเรียงตัวและขนาดผลึกที่แตกต่างกัน ซึ่งผลึกของ PLA ที่เกิดขึ้น 2 รูปแบบ คือ แบบ α' และ α เมื่อเกิดการหลอมเหลว โครงสร้างผลึก α' จะใช้พลังงานในการหลอมเหลวผลึกน้อยกว่า โครงสร้างผลึกแบบ α เนื่องจากโครงสร้างผลึกแบบ α' มีการจัดเรียงตัวที่หนาแน่นของสายโซ่ PLA ที่น้อยกว่าในกรณีของโครงสร้างผลึกแบบ α จึงส่งผลให้อุณหภูมิในการหลอมผลึกมีค่าต่ำกว่าผลึกใน รูปแบบ α [21] และเมื่อคำนวณปริมาณผลึกของ PLA จะมีค่าอยู่ที่ 0.5 % ซึ่งเป็นค่าที่น้อยมาก ๆ เมื่อเทียบกับ PHB

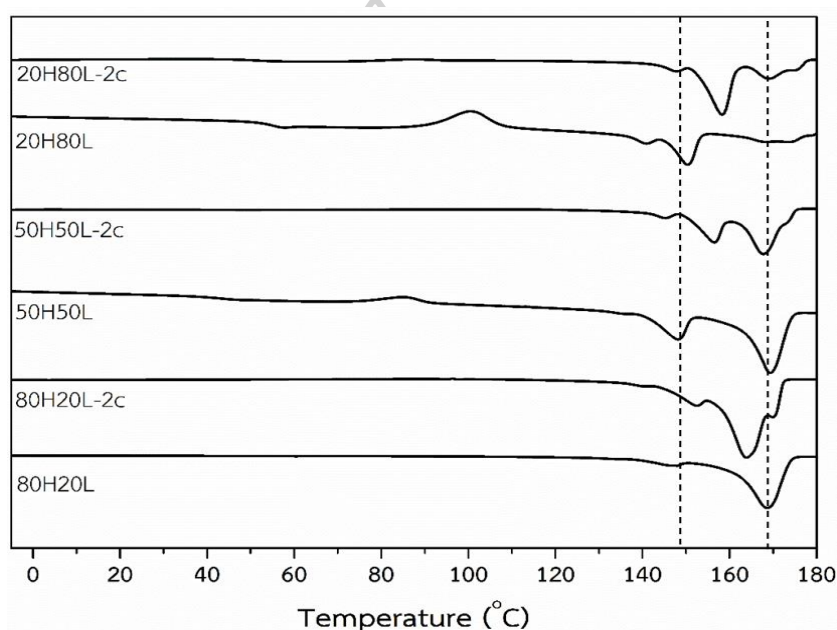
เมื่อพิจารณาผล DSC ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ พบว่า ที่สูตร 80H20L จะ พบว่า ในกราฟเทอร์โมแกรมในขั้นตอน heating จะไม่ปรากฏพิกัด T_g ของทั้ง PHB และ PLA รวมถึง พิกัด T_{cc} ด้วย แต่จะพบเพียงพิกัด melting temperature ด้วยกัน 2 พิกัด คือที่ 148 และ 168.6°C แสดงถึงการหลอมผลึกของ PLA และ PHB ตามลำดับ และในกราฟการ cooling จะพบพิกัด crystallization temperature (T_c) 2 พิกัดเช่นกันที่ 88.9 และ 123°C ซึ่งเป็นค่า T_c ของ PLA และ PHB ซึ่งจะเห็นได้ว่า ที่อัตราส่วนนี้มีพิกัด T_c ของ PLA เกิดขึ้นแต่จะไม่พบพิกัด T_{cc} แสดงให้เห็นว่า PHB มีส่วนช่วยเหนี่ยวนำให้ PLA สามารถเกิดผลึกขึ้นได้ เนื่องจาก PHB นั้นเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถเกิด ผลึกได้ง่ายและได้เร็ว และที่สูตร 50H50L ในขั้นตอนการ heating จะปรากฏ พิกัด T_g ที่ 46.6°C ซึ่งมี ค่าน้อยกว่า T_g ของ PLA แสดงถึงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์สองชนิด และยังปรากฏพิกัด T_{cc} ที่ 85.1°C และ T_m ด้วยกัน 2 พิกัดที่ 148.1 และ 169.2°C และในกราฟการ cooling จะพบพิกัด T_c สองพิกัดเช่นกันที่ 87.3 และ 125°C แสดงให้เห็นว่าสูตร 50H50L PHB ก็ยังสามารถช่วยเหนี่ยวนำให้

PLA เกิดผลึกง่ายขึ้น เนื่องจากมีพีค T_c ของ PLA เกิดขึ้น และค่า T_{cc} มีค่าที่ลดลง และเมื่อพิจารณาที่สูตร 20H80L ในขั้นตอนการ heating จะพบพีค T_g ที่ 57.4 °C และยังปรากฏพีค T_{cc} ที่ 100.7 °C นอกจากนี้ยังปรากฏพีค T_m ทั้งหมด 3 พีคด้วยกัน คือที่ 140.9, 150.3 และ 173.6 °C และในกราฟ cooling จะไม่ปรากฏพีค T_c เลย ซึ่งอาจเป็นเพราะว่าอาจมีปริมาณ PHB ที่น้อยเกินไป ทำให้ไม่เพียงพอที่จะเหนี่ยวนำให้ PLA เกิดการตกผลึกได้รวมทั้ง PLA เองก็จะไปขัดขวางการเกิดผลึกของ PHB ได้อีกด้วย และเมื่อพิจารณาถึงปริมาณผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์เบลนด์ ก็จะพบว่าปริมาณผลึกของ PLA จะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของ PHB เพิ่มขึ้น เป็นการยืนยันได้ว่า PHB สามารถเหนี่ยวนำให้ PLA เกิดผลึกได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Min Zhang และคณะ[11] ที่พบว่า เมื่อปริมาณ PHB ในพอลิเมอร์เบลนด์เพิ่มขึ้นจะทำให้ PLA สามารถเกิดผลึกซ้ำได้ดีขึ้นและช่วยเหนี่ยวนำให้ PLA มีปริมาณผลึกที่เพิ่มขึ้นด้วย

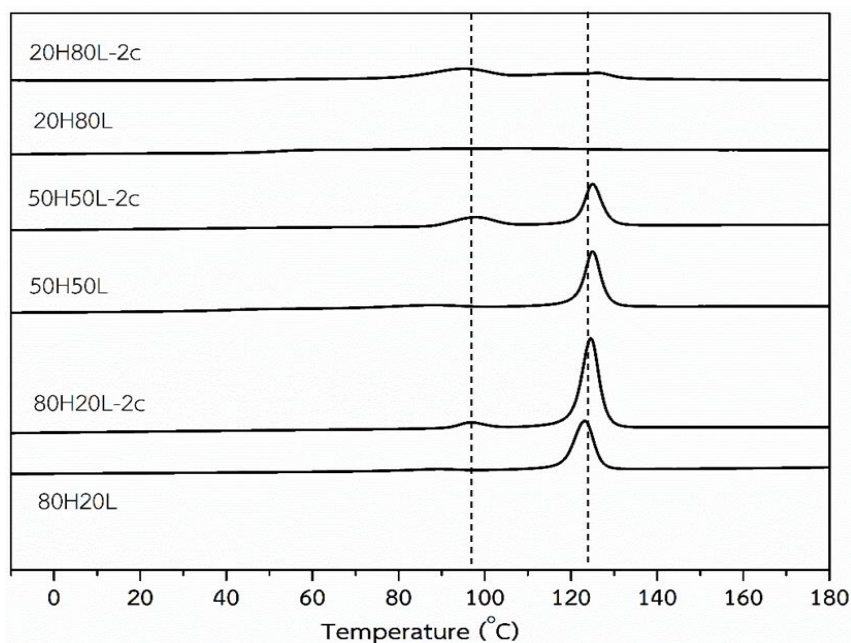
4.2.2.2 สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC พบว่า พอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 80:20 ที่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ จะไม่พบพีค glass transition temperature (T_g) และ cold crystallization temperature (T_{cc}) และจะพบพีค melting temperature (T_m) ของ PLA ที่ 152.5 °C พีค T_m ของ PHB ด้วยกัน 2 พีค คือ 163.7 °C และ 169.9 °C และในกราฟ cooling จะพบพีค crystallization temperature (T_c) 2 ค่าด้วยกัน คือ 96.8 °C ซึ่งเป็นของ PLA และ 124.7 °C ของ PHB เมื่อเปรียบเทียบกับสูตรที่ไม่มีการเติม พบว่าพีค T_m ของ PHB จะเกิดขึ้น 2 พีคด้วยกันแสดงว่า โคพอลิเมอร์อาจจะเข้าไปทำให้ PHB เกิดผลึกขึ้นสองแบบ และยังพบว่า พีค T_c ของ PLA มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงว่า PLA นั้นเกิดผลึกได้ง่ายขึ้นเมื่อมีการเติมโคพอลิเมอร์ และยังมีปริมาณผลึก PLA เพิ่มขึ้นจาก 40.5 เป็น 73.4% เป็นเพราะว่าโคพอลิเมอร์ที่เติมลงไปจะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจึงสามารถเหนี่ยวนำให้ PLA เกิดผลึกได้ง่ายขึ้น ต่อมาเมื่อพิจารณาพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 50:50 ที่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ จะพบพีคสำคัญได้แก่ พีค T_m ของ PLA ที่ 144.0 °C และ 155.0 °C พีค T_m ของ PHB ที่ 166.3 °C พีค T_c ของ PLA ที่ 97.7 °C และพีค T_c ของ PHB ที่ 125.0 °C เมื่อเปรียบเทียบกับสูตรที่ไม่มีการเติมโคพอลิเมอร์ จะพบว่า พีค T_c ของ PLA มีค่าเพิ่มขึ้น และพีค T_{cc} ได้หายไป ซึ่งแสดงว่า PLA นั้นเกิดผลึกได้ง่ายขึ้นเมื่อมีการเติมโคพอลิเมอร์ และยังมีปริมาณผลึก PLA เพิ่มขึ้นจาก 28.7 เป็น 49.2% เนื่องจากโคพอลิเมอร์มีส่วนช่วยในการเหนี่ยวนำให้ PLA เกิดผลึกได้ดีขึ้น ต่อมาเมื่อพิจารณาพอลิเมอร์

เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 20:80 ที่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ จะพบพีคสำคัญ ได้แก่ T_g เท่ากับ $56.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ พีค T_m ของ PLA ที่ $146.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $156.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ พีค T_m ของ PHB ที่ $167.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ พีค T_c ของ PLA ที่ $94.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ และพีค T_c ของ PHB ที่ $126.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ เมื่อทำการเปรียบเทียบกับสูตรที่ไม่มีการเติมโคพอลิเมอร์จะเห็นได้ว่า พีค T_{cc} ได้หายไป และเกิดพีค T_c ของ PLA และ PHB ขึ้นมา ยิ่งเป็นการยืนยันได้ว่าการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้นั้น จะทำให้ช่วยเหนี่ยวนำให้ PLA สามารถเกิดผลึกได้ง่ายยิ่งขึ้น ซึ่งเป็นเพราะว่าโคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันจะมี น้ำหนักโมเลกุลต่ำจึงสามารถเกิดผลึกได้ง่ายและสามารถเหนี่ยวนำให้ PLA สามารถเกิดผลึกได้อีกด้วย



ภาพที่ 4.12 DSC thermogram กราฟ second heating ของพอลิเมอร์เบลนด์สูตรต่าง ๆ



ภาพที่ 4.13 DSC thermogram กราฟ cooling ของพอลิเมอร์เบลนด์สูตรต่าง ๆ

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์สูตรต่าง ๆ

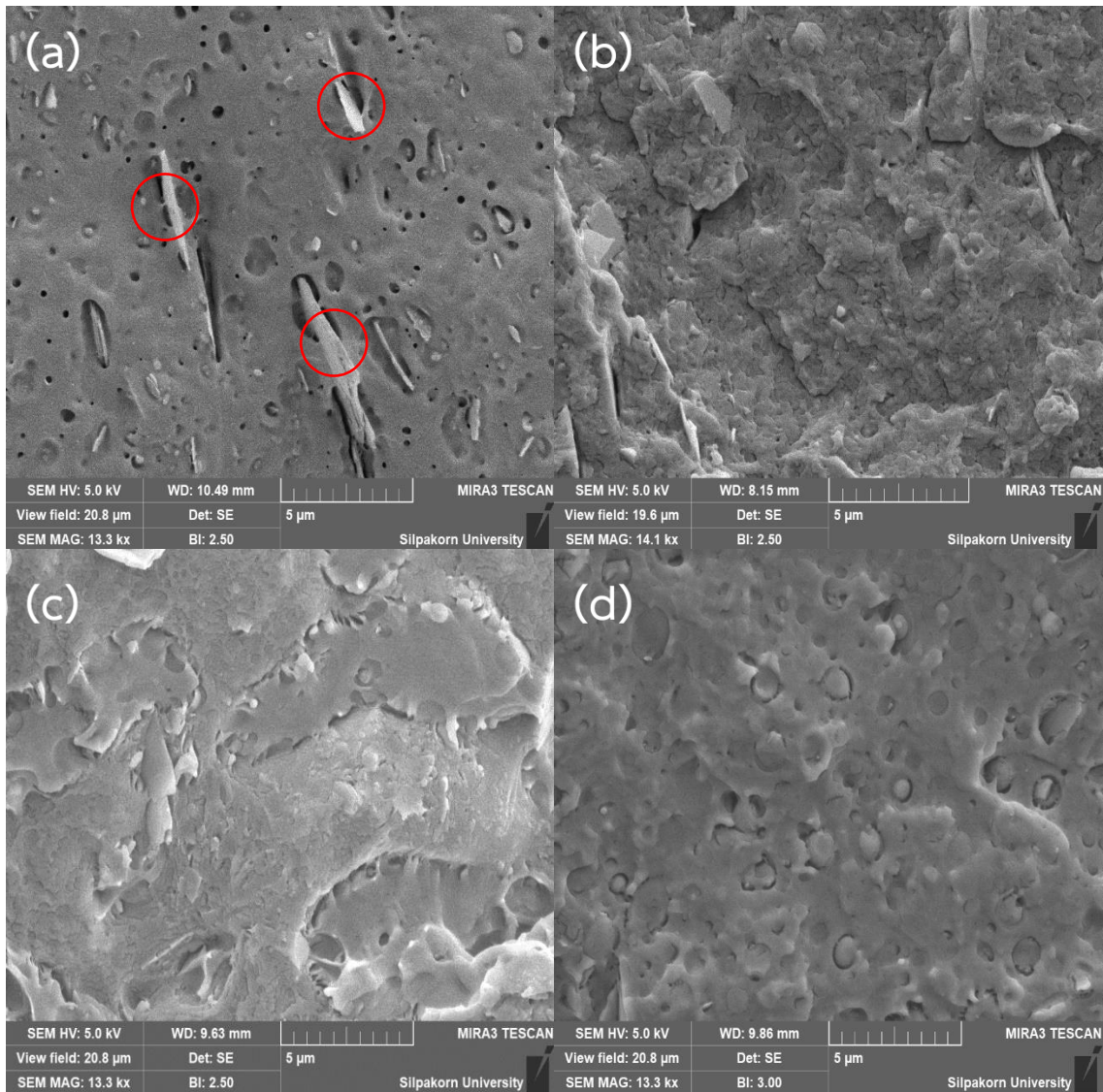
สูตร	Thermal properties (°C)							ΔH_{cc}	ΔH_m			$\%X_c$	
	T_g	T_c PLA	T_c PHB	T_{m1} PLA	T_{m2} PLA	T_m PHB	T_{cc}	PLA	PLA	PHB	PLA	PHB	
Neat PHB	-	123.0	-	-	-	165.0	-	-	-	75.1	-	51.2	
Neat PLA	61.9	-	-	144.6	152.4	-	109.6	26.8	27.3	-	0.5	-	
80H20L	-	88.9	123.0	148.0	-	168.6	-	-	7.5	48.9	40.5	41.7	
50H50L	46.6	87.3	125.0	148.1	-	169.2	85.1	5.2	18.5	39.0	28.7	53.2	
20H80L	57.4	-	-	140.9	150.3	173.6	100.7	18.9	7.1	14.6	3.7	32.7	
80H20L-2c	-	96.8	124.7	152.5	-	163.7, 169.9	-	-	13.7	54.7	73.4	46.6	
50H50L-2c	-	97.7	125.0	144.0	155.0	166.3	-	-	22.9	31.2	49.2	42.5	
20H80L-2c	56.6	94.4	126.1	146.6	156.9	167.9	-	-	22.3	8.25	30.0	28.1	

4.3.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีและไม่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์

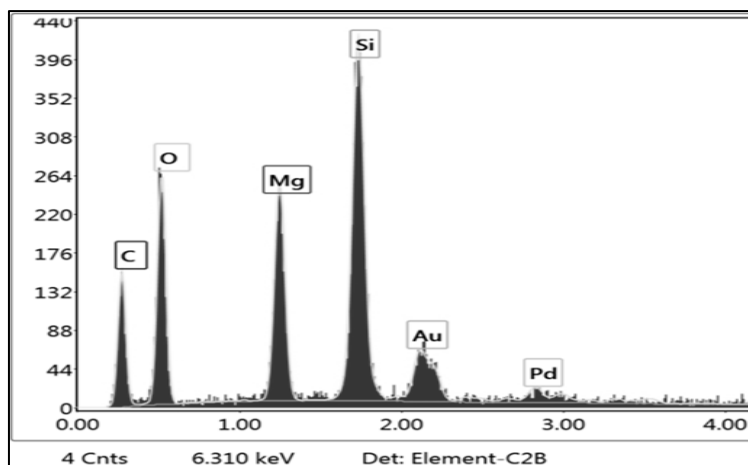
การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวการแตกหักแบบ cryofracture หรือการนำชิ้นงานไปแช่ไนโตรเจนเหลวก่อนที่จะทำให้เกิดการแตกหัก โดยจะทำการศึกษาด้วยเทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

จากภาพ SEM ของ Neat PHB (ภาพที่ 4.14(a)) จะเห็นว่าภายใน PHB จะพบอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแผ่นบางกระจายอยู่ทั่วชิ้นงาน โดยจากการทดสอบ EDX (ภาพที่ 4.15) จะพบว่าอัตราธาตุออกซิเจน แมกนีเซียมและซิลิคอนเป็นองค์ประกอบหลักของอนุภาคดังกล่าว โดยจะพบอยู่ที่ 26.5 12.5 และ 21.5% ตามลำดับ สามารถสรุปได้ว่าอนุภาคนั้นคือแมกนีเซียมซิลิเกตหรือทัลก์ที่ทางผู้ผลิตได้เติมลงไปเพื่อช่วยในการขึ้นรูป และจากภาพ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์สูตร 20H80L (ภาพที่ 4.14(b)) จะเห็นถึงการกระจายตัวของ PHB ในเมทริกซ์ PLA ที่มีช่องว่างระหว่างเฟสที่ค่อนข้างมาก แสดงถึงความไม่เข้ากันของพอลิเมอร์สองชนิดนี้ และที่น่าสังเกตอีกอย่างหนึ่งคือขนาดอนุภาคของเฟสกระจายจะค่อนข้างเล็ก โดยมีขนาดไม่เกิน 3 ไมครอน ซึ่งก็เป็นผลมาจากการที่ PHB มีความหนืดน้อยกว่า PLA มาก ทำให้เมื่อได้รับแรงเฉือนในระหว่างการผสม PHB จึงสามารถไหลกระจายตัวในเมทริกซ์ PLA ได้ดี ต่อมาเมื่อพิจารณาภาพ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์สูตร 50H50L (ภาพที่ 4.14(c)) จะเห็นการแยกตัวระหว่างเฟสที่ค่อนข้างชัดเจนและแต่ละเฟสจะมีขนาดใหญ่ เนื่องจากพอลิเมอร์สองชนิดมีอัตราส่วนเท่ากัน

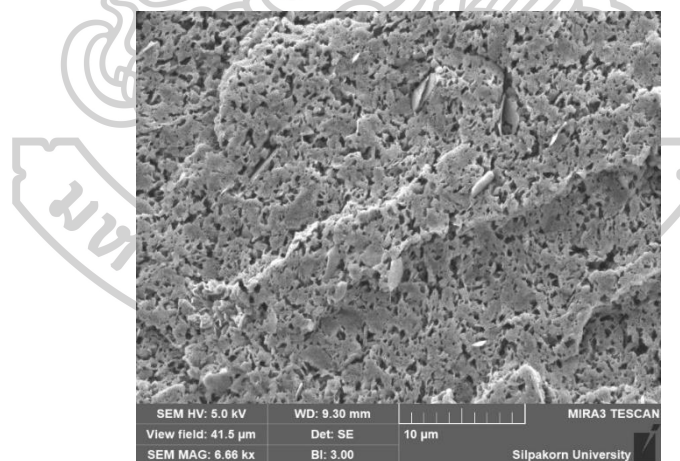




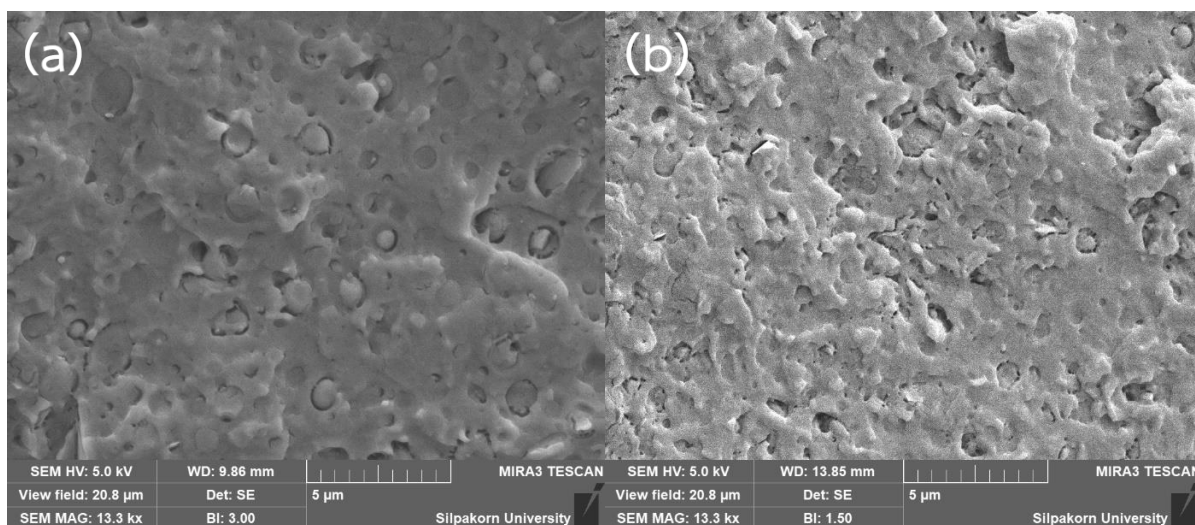
ภาพที่ 4.14 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าของ Neat PHB (a) และพอลิเมอร์เบลนด์ (b)80H20L, (c)50H50L และ (d)20H80L



ภาพที่ 4.15 ผลการทดสอบ EDX ของอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแผ่นใน PHB และจากภาพ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์สูตร 80H20L (ภาพที่ 4.14(b)) จะเห็นการแยกเฟสที่ไม่ชัดเจน ดังนั้นจึงได้มีการนำชิ้นงานที่เกิดการแตกหักไปละลายในไดคลอโรมีเทนเพื่อเอา PLA ออกไป ทำให้สามารถเห็นการกระจายตัวของ PLA ได้ ดังภาพที่ 4.16 จะเห็นได้ว่ามีส่วนมีกระจายอยู่ทั่วชิ้นงาน ซึ่งส่วนมีเด้นั้นก็คือเฟส PLA ที่ถูกละลายออกไป ซึ่งแสดงถึงการกระจายตัวที่ดีของ PLA ในเมทริกซ์ PHB

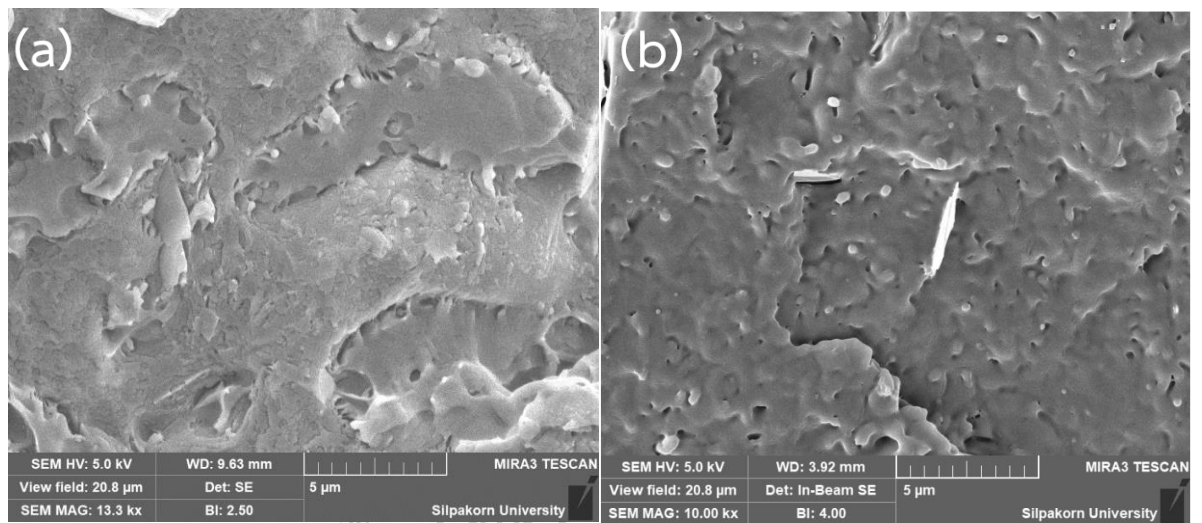


ภาพที่ 4.16 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าของพอลิเมอร์เบลนด์ 80H20L ที่มีการละลายเอาเฟส PLA ออกด้วยไดคลอโรมีเทน

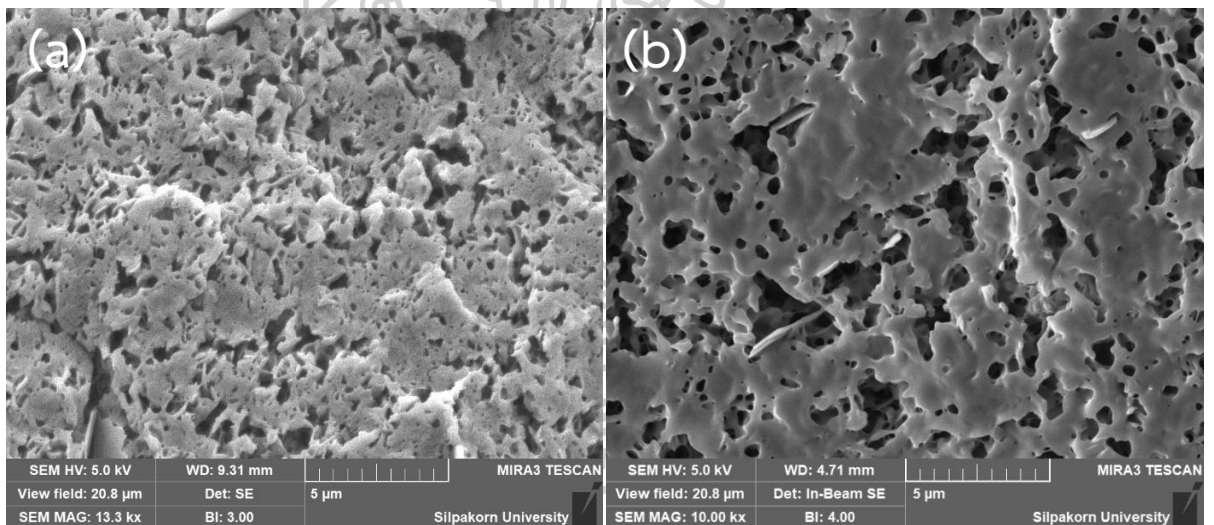


ภาพที่ 4.17 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าของพอลิเมอร์เบลนด์ (a)20H80L และ (b)20H80L-2c

จากภาพที่ 4.17 จะแสดงภาพ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 20:80 โดยภาพ (a) จะเป็นชิ้นงานที่ไม่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ส่วนภาพ (b) จะเป็นชิ้นงานที่มีการเติมโคพอลิเมอร์ จะเห็นได้ว่า เมื่อมีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ 2 phr จะมีลักษณะการกระจายตัวที่เปลี่ยนแปลงไป โดยจะสังเกตการแยกเฟสได้ยากขึ้น เป็นเพราะว่าโคพอลิเมอร์ที่เติมลงไปจะไปช่วยเพิ่มการยึดติดระหว่างเฟสมากขึ้นและในโคพอลิเมอร์นั้นอาจมีไทเทเนียมบิวทอกไซด์หลงเหลืออยู่ ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันขึ้น จึงมีโคพอลิเมอร์เกิดมากขึ้น ซึ่งช่วยเพิ่มการยึดติดระหว่างเฟสมากยิ่งขึ้น และเช่นเดียวกันกับพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 50:50 ดังภาพที่ 4.18 เมื่อมีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ จะทำให้แต่ละเฟสมีการกระจายตัวได้ดีและมีการยึดติดกันระหว่างเฟสที่ดีขึ้น



ภาพที่ 4.18 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าของพอลิเอทิลีน (a)50H50L และ (b)50H50L-2c

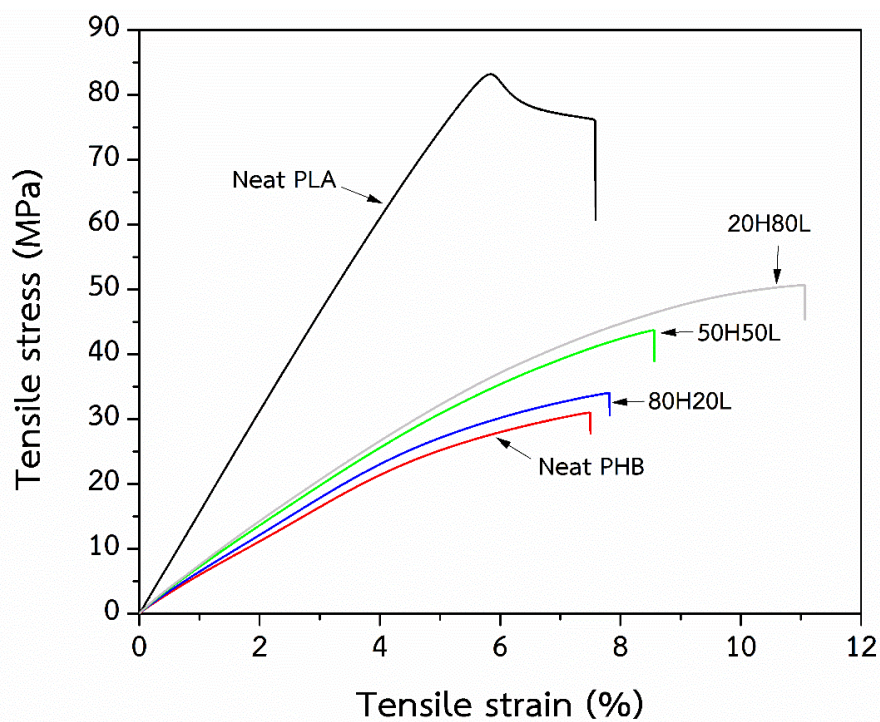


ภาพที่ 4.19 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าของพอลิเอทิลีน (a)80H20L และ (b)80H20L-2c ที่มีการละลายเอาเฟส PLA ออกด้วยไดคลอโรมีเทน

เมื่อพิจารณาภาพ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 80:20 จากภาพที่ 4.19 ได้มีการละลายเอา PLA ออกเพื่อที่จะได้เห็นการกระจายตัวของ PLA ได้ชัดเจนมากยิ่งขึ้น ซึ่งเมื่อเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ลงไป พบว่า PLA มีการกระจายตัวที่ไม่ค่อยดี มีการรวมกลุ่มกันของ PLA แสดงให้เห็นว่า โคพอลิเมอร์ที่เติมลงไปอาจจะไม่ช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วนนี้มากนัก เพราะอาจเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันขึ้น ทำให้ความหนืดของ PHB ต่ำ ในระหว่างการเบลนด์ PLA จึงเกิดกระจายตัวได้ไม่ดี

4.3.4 สมบัติความทนทานต่อการดึงยึดของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต พอลิแลคติกแอซิด พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีและไม่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกทำการศึกษาศสมบัติความทนทานต่อการดึงยึดตามมาตรฐาน ASTM D638 โดยชิ้นงานจะถูกขึ้นรูปด้วยวิธี compression molding และใช้อัตราการดึงที่ 1 มิลลิเมตรต่ออนาที โดยจะมีค่าที่ได้จากการทดสอบคือ ค่า Tensile strength Young's modulus และค่า elongation at break ซึ่งจะแสดงดังภาพที่ 4.20 และตารางที่ 4.4 จากผลการทดสอบการดึงยึดของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด พบว่า พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดจะมีการแตกหักแบบเปราะ โดยจะมีค่า elongation at break ใกล้เคียงกันที่ 7.54 และ 7.85 % ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาที่ค่า Young's modulus และ tensile strength จะพบว่าพอลิแลคติกแอซิด จะมีค่าทั้งสอง มากกว่าพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต ถึง 2.8 เท่า และในพอลิเมอร์เบลนด์จะเห็นได้ว่าเมื่ออัตราส่วนของ PLA มีค่าเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่า Young's modulus Tensile strength และค่า Elongation at break มีค่าเพิ่มขึ้น โดยพอลิเมอร์เบลนด์ในแต่ละอัตราส่วนจะมีค่า Young's modulus ใกล้เคียงกับ PHB เป็นเพราะว่า PHB มีความหนืดน้อยกว่า PLA มาก ทำให้ในระหว่างการผสม PHB สามารถกระจายตัวได้ดี แม้จะมีจะอัตราส่วนที่น้อยก็ตาม และเมื่อเป็นผลให้ค่า Tensile strength และ Elongation at break มีค่าเพิ่มขึ้นอีกด้วย โดยสูตร 20H80L จะพบว่ามีค่า Tensile strength และ elongation at break สูงที่สุด โดยมีค่าถึง 50.73 MPa และ 11.81 % ตามลำดับ เนื่องจากการมี PLA เป็นเฟสหลักและมี PHB เป็นเฟสกระจายโดย PHB จะเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดผลึกได้ง่ายจึงเหนี่ยวนำให้ PLA เกิดผลึกได้มากขึ้นจึงทำหน้าที่เป็นสารเสริมแรง[11]

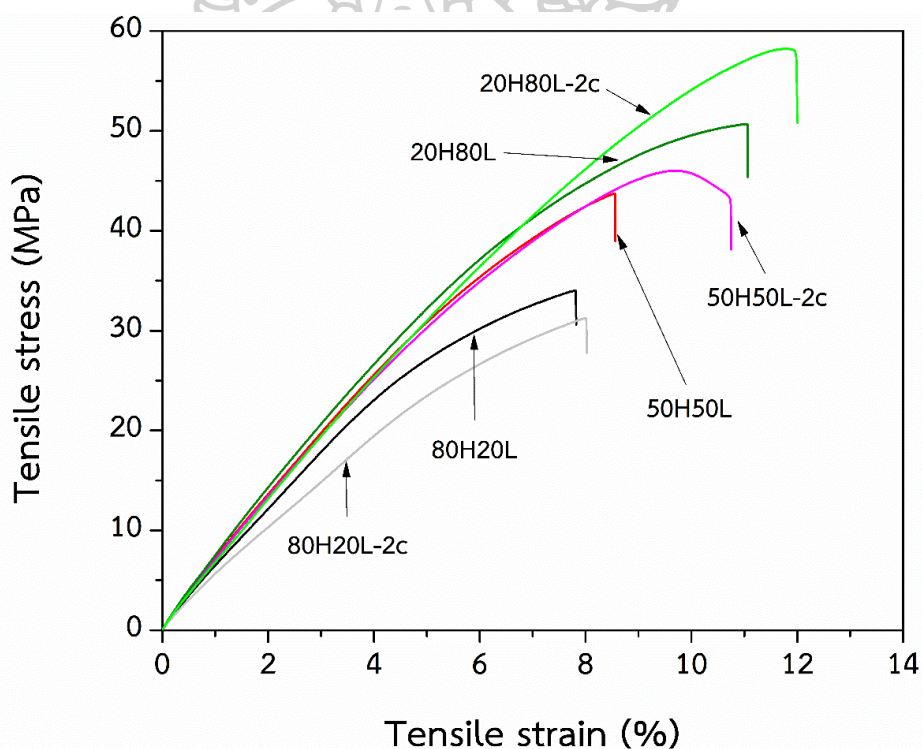


ภาพที่ 4.20 กราฟ stress-strain ของ PHB PLA และพอลิเมอร์เบลนด์อัตราส่วนต่าง ๆ

ตารางที่ 4.4 แสดงค่า Tensile Strength Young's Modulus และ elongation at break ของ PHB PLA และพอลิเมอร์เบลนด์อัตราส่วนต่าง ๆ

สูตร	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
Neat PLA	83.07 ± 4.90	1,573.28 ± 47.22	7.85 ± 1.52
Neat PHB	29.75 ± 1.45	564.44 ± 23.91	7.54 ± 1.05
80H20L	33.33 ± 3.21	640.03 ± 61.06	7.71 ± 0.59
50H50L	42.22 ± 1.65	700.37 ± 21.12	8.54 ± 0.55
20H80L	50.73 ± 1.17	720.50 ± 7.46	11.81 ± 1.34

เมื่อพิจารณาผลการทดสอบพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่า พอลิเมอร์เบลนด์สูตร 80H20L-2c ที่มีการเติมโคพอลิเมอร์จะมีค่า tensile strength และค่า Young's modulus ลดลงจากสูตร 80H20L เนื่องจากจะเห็นได้จากภาพ SEM เฟส PLA มีการกระจายตัวที่ไม่ดีในเมทริกซ์ PHB และการที่มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงจากที่มีค่า complex viscosity ลดลง และเมื่อพิจารณาพอลิเมอร์เบลนด์ที่สูตร 50H50L-2c และ 20H80L-2c จะพบว่า เมื่อเติมโคพอลิเมอร์จะมีค่า tensile strength และ elongation at break เพิ่มขึ้น เนื่องจากโคพอลิเมอร์ที่เติมลงไปนั้นจะช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์สองชนิดนี้ได้มากขึ้น โดยจากภาพ SEM จะสังเกตเห็นการยึดติดระหว่างเฟสกันที่ดีกว่าสูตรที่ไม่มีการเติม จึงทำให้สามารถเกิดการส่งผ่านแรงระหว่างเฟสกันได้ดีขึ้น แต่จะมีค่า Young's modulus ลดลง เป็นเพราะจากผลรีอโลยีเมื่อมีการเติมโคพอลิเมอร์ลงไปจะทำให้ความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์มีค่าลดลง จึงอาจทำให้ค่า Young's modulus มีค่าลดลงด้วย



ภาพที่ 4.21 กราฟ stress-strain ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีและไม่มีการเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ 4.5 แสดงค่า tensile strength Young's modulus และ elongation at break ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีและไม่มีคาร์บอนแบล็กที่สังเคราะห์ได้

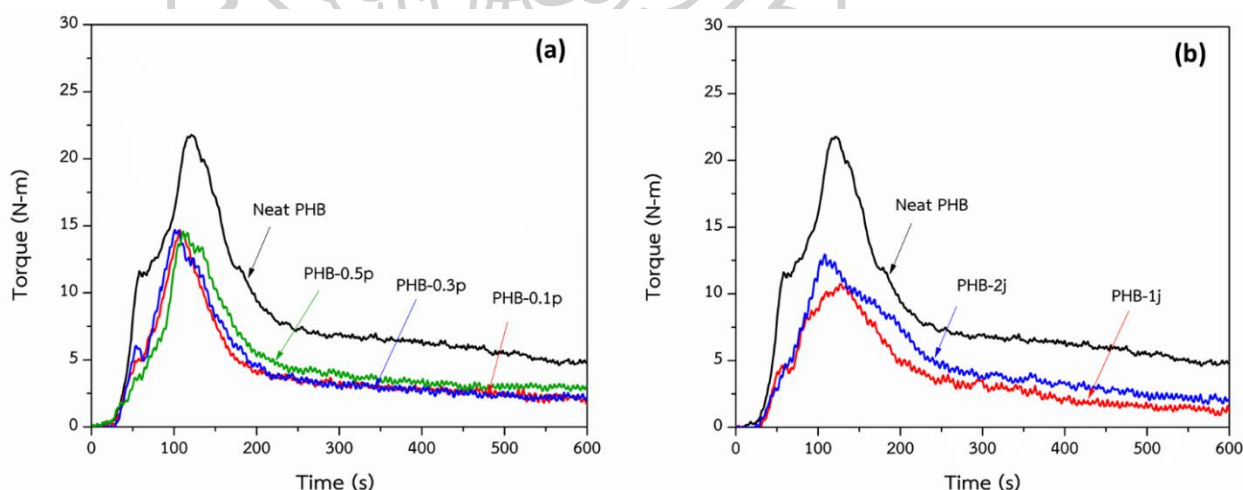
สูตร	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
80H20L	33.33 ± 3.21	640.03 ± 61.06	7.71 ± 0.59
50H50L	42.22 ± 1.65	700.37 ± 21.12	8.54 ± 0.55
20H80L	50.73 ± 1.17	720.50 ± 7.46	11.81 ± 1.34
80H20L-2c	32.40 ± 1.86	549.78 ± 25.70	8.67 ± 0.83
50H50L-2c	45.49 ± 1.19	675.03 ± 38.09	10.31 ± 0.63
20H80L-2c	59.72 ± 3.76	648.50 ± 25.80	12.84 ± 1.86

4.3 การศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิดที่ใช้สารรีแอคทีฟเป็นสารปรับปรุงความเข้ากันได้

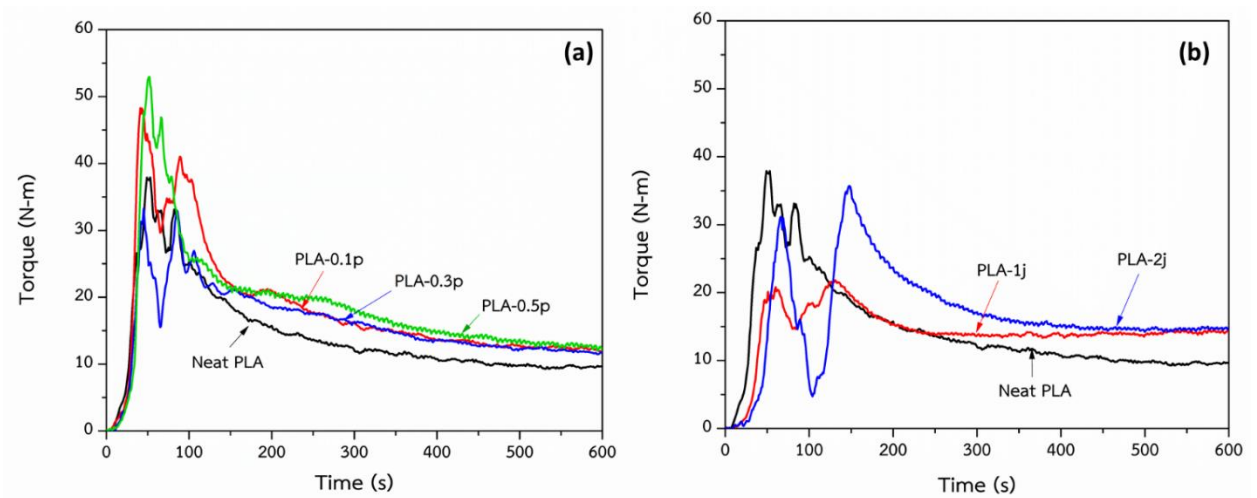
4.3.1 ผลของสารรีแอคทีฟที่มีต่อค่า torque ของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด

ก่อนจะศึกษาผลของการเติมสารรีแอคทีฟในพอลิเมอร์เบลนด์ จะต้องศึกษาว่าสารรีแอคทีฟแต่ละชนิดจะส่งผลต่อพอลิเมอร์แต่ละชนิดอย่างไรบ้าง โดยสามารถศึกษาจากค่า torque หรือค่าแรงบิดระหว่างการผสมที่ได้จากเครื่องผสมแบบปิด ในขณะที่พอลิเมอร์เกิดการหลอมเหลว ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของค่า torque จะสัมพันธ์กับความหนืด คือ ถ้าค่า torque เพิ่มขึ้น แสดงว่าสารผสมมีความหนืดเพิ่มขึ้น โดยความหนืดที่มีการเปลี่ยนแปลงก็อาจจะเกิดจากการมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นในระหว่างการผสม จากกราฟในภาพที่ 4.22 จะพบว่า เมื่อทำการผสมพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตกับเปอร์ออกไซด์จะทำให้ค่า torque จะลดลงต่ำกว่าที่ไม่มีการเติม และเมื่อเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์ จะทำให้ค่า torque มีค่าลดลงมากยิ่งขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นเพราะว่า PHB เป็นพอลิเมอร์ที่มีการสลายตัวทางความร้อนได้ง่ายและเปอร์ออกไซด์เมื่อได้รับความร้อนก็จะเกิดการแตกตัวเป็น free radical และสามารถไปเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมีทั้งการตัดสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์และการเกิดการเชื่อมขวางกันระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ แต่ในกรณีของ PHB นั้นจะเกิดการสลายตัวทางความร้อนได้ง่าย และเมื่อมีเปอร์ออกไซด์มากขึ้นก็จะยิ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ที่มากขึ้น ทำให้ความหนืดของพอลิเมอร์มีค่าลดลงเช่นเดียวกันกับงานวิจัยของ Kolahchi, Ahmad[22] ที่ได้ทำการเติมเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP ใน PHB แล้วนำไปทดสอบสมบัติรีออลยีพบว่า เมื่อมีการเติม DCP

ใน PHB จะทำให้มีค่า complex viscosity ต่ำกว่า Neat PHB และในกรณีการเติมมัลติฟังก์ชันนอล อีพอกไซด์หรือ Joncryl ลงไปก็จะได้ผลเช่นเดียวกันกับเปอร์ออกไซด์ ซึ่งมีสาเหตุมาจากสารที่เกิดจากการสลายตัวของ PHB ได้แก่ กรดโครโคนิก และโอลิโกเมอร์ อาจจะสามารถเกิดปฏิกิริยากับ Joncryl แล้วทำให้การสลายตัวของ PHB สามารถเกิดได้มากยิ่งขึ้น ส่งผลให้ความหนืดของ PHB ยิ่งลดลง ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยของ Glenn Bousfield[23] ที่พบว่าเมื่อการเติม Joncryl ใน PHB จะทำให้ความหนืดของ PHB เพิ่มขึ้น เนื่องจากโมเลกุลของ PHB มีหมู่ไฮดรอกซีที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่เอพอกไซด์ของ joncryl ได้ ทำให้ joncryl สามารถทำหน้าที่เป็น chain extender ได้ และต่อมาเมื่อพิจารณาในภาพที่ 4.23 เมื่อพิจารณาค่า torque ของพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเติมเปอร์ออกไซด์ จะพบว่า ค่า torque จะเพิ่มขึ้นจาก Neat PLA และเมื่อเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์ก็จะทำให้ค่ายิ่งเพิ่มขึ้นอีกด้วย เนื่องจาก PLA สามารถเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางได้มากกว่าการตัดสายโซ่โมเลกุลจาก free radical ที่เกิดจากการแตกตัวของเปอร์ออกไซด์ทำให้มีความหนืดที่เพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาผลของการเติม Joncryl จะพบว่าเมื่อปริมาณ Joncryl มากขึ้นก็ยิ่งทำให้ ค่า torque มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจาก Joncryl จะมีหมู่เอพอกไซด์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซีที่ปลายสายโซ่ของ PLA ได้ ทำให้สายโซ่โมเลกุลมีความยาวมากขึ้นและเกิดการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่ได้มากขึ้น ส่งผลให้ความหนืดจึงมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย และเมื่อเปรียบเทียบค่า torque ของ Neat PHB และ Neat PLA จะเห็นได้ว่า Neat PLA จะมีค่ามากกว่า Neat PHB ประมาณสองเท่า ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่า PLA จะมีความหนืดในระหว่างการผสมมากกว่า PHB สองเท่า



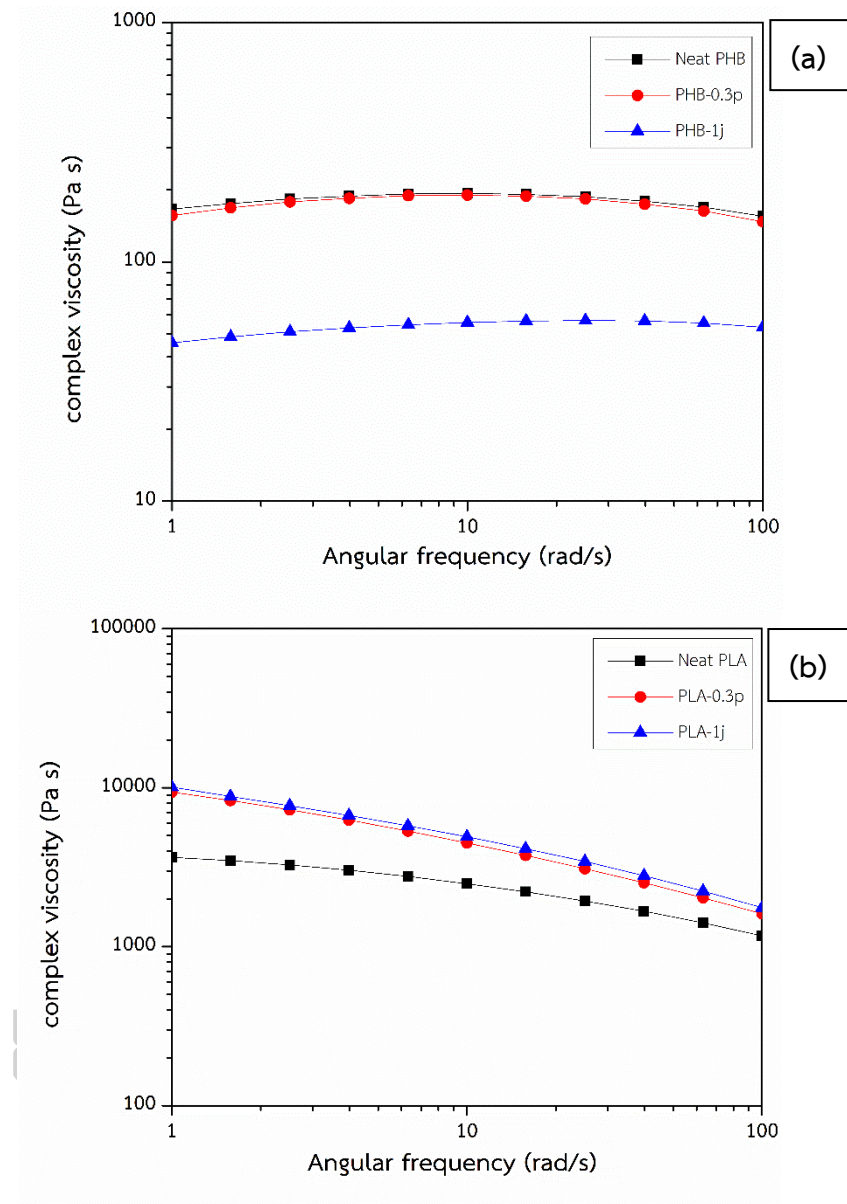
ภาพที่ 4.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า torque กับเวลาในระหว่างการผสม PHB กับ (a) เปอร์ออกไซด์ และ (b) Joncryl ที่ได้จากเครื่องผสมแบบปิด



ภาพที่ 4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า torque กับเวลาในระหว่างการผสม PLA กับ (a)เปอร์ออกไซด์ และ (b)Joncryl ที่ได้จากเครื่องผสมแบบปิด

และในผลการทดสอบรีอโลยีที่พบว่า การเติมสารรีแอกทีฟใน PHB จะทำให้ค่า complex viscosity ของพอลิเมอร์มีค่าลดลง ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าสารรีแอกทีฟส่งผลให้ PHB เกิดการสลายตัวทางความร้อนได้ง่ายขึ้นจึงมีความหนืดที่ลดลงโดยเฉพาะการเติม Joncryl จะพบว่าทำให้ความหนืดของ PHB ลดลงมาก และใน PLA จะส่งผลที่ตรงกันข้ามกับ PHB คือการเติมสารรีแอกทีฟ จะทำให้ความหนืดของ PLA เพิ่มขึ้น

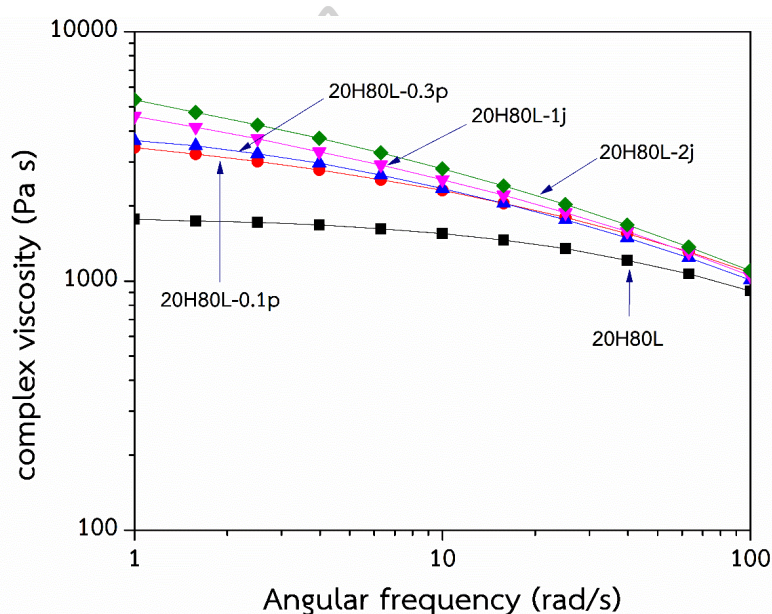




ภาพที่ 4.24 กราฟระหว่าง complex viscosity และความถี่เชิงมุมของ (a) PHB (b) PLA ที่มีการเติมสารรีแอคทีฟ (180 องศาเซลเซียส)

4.3.2 สมบัติรีอโลยีของพอลิเมอร์เบลนด์แบบรีแอคทีฟ

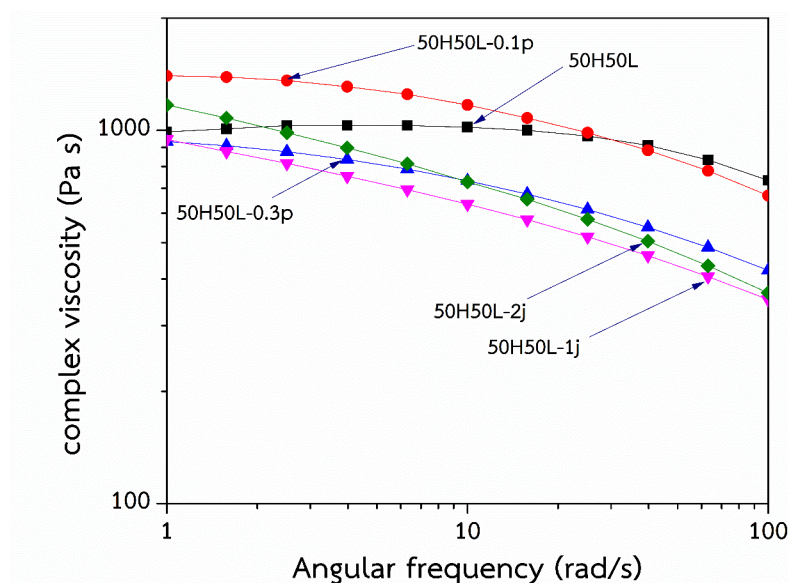
การศึกษาสมบัติรีอโลยีจะทำการศึกษาโดยใช้เครื่อง Dynamic mechanical analyzer โดยใช้ Parallel plate ในโหมดการทดสอบการเปลี่ยนแปลงความถี่ (Frequency sweep) ในช่วงความถี่เชิงมุม 1 – 100 rad/s การทดสอบทำที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส และเปอร์เซ็นต์สเตรนเท่ากับ 1 % โดยชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบจะมีลักษณะเป็นแผ่นหนา 1 มิลลิเมตรขึ้นรูปด้วยกระบวนการ compression molding ในการทดสอบทำให้ทราบค่า complex viscosity ของพอลิเมอร์เบลนด์และทราบผลของสารรีแอคทีฟที่มีต่อความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์



ภาพที่ 4.25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า complex viscosity และความถี่เชิงมุมของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 20:80 ที่มีและไม่มีสารรีแอคทีฟ

จากภาพที่ 4.25 เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 20:80 พบว่า ในสูตร 20H80L-0.1p ที่มีการเติมสารเปอร์ออกไซด์จะทำให้ค่า complex viscosity มีค่าเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะที่ความถี่เชิงมุมต่ำ ๆ จะมีค่า complex viscosity ที่สูงขึ้นอย่างชัดเจน และจะมีพฤติกรรมการไหลแบบ shear thinning คือ ความหนืดจะมีค่าลดลงเมื่อมีการเพิ่มความถี่เชิงมุม ซึ่งเกิดจากเมื่อมีการเติมเปอร์ออกไซด์จะมีปฏิกิริยาทางเคมีเกิดขึ้นคือ เปอร์ออกไซด์จะมีการแตกตัวเมื่อได้รับความร้อนเกิดเป็น free radical และจะเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของพอลิเมอร์ ทำให้เกิดการเชื่อมขวางขึ้นระหว่างสายโซ่โมเลกุล การเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลก็เกิดได้ยากขึ้นส่งผลให้พอลิเมอร์มีความหนืดที่เพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาผลของการเติมมัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์หรือ Joncryl ก็พบว่า

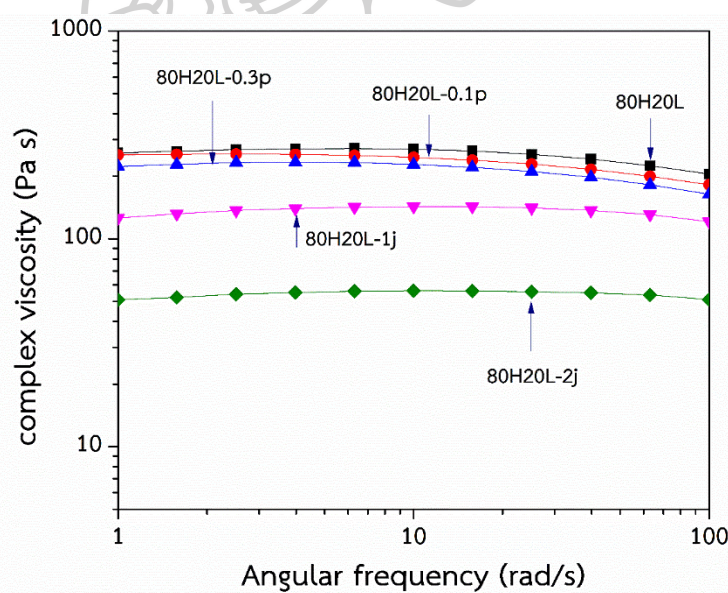
จะทำให้พอลิเมอร์เบลนด์พฤติกรรมการไหลแบบ shear thinning และมีค่า complex viscosity เพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงกว่าการเติมเปอร์ออกไซด์และเมื่อเพิ่มปริมาณ Joncryl ก็พบว่าค่า complex viscosity มีค่าเพิ่มขึ้น เป็นเพราะว่า Joncryl จะทำหน้าที่เป็น chain extender โดยหมู่ฮิพอกไซด์ จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซีที่ปลายสายโซ่ของพอลิเมอร์ ทำให้น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น ความหนืดจึงมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย



ภาพที่ 4.26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า complex viscosity และความถี่เชิงมุมของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 50:50 ที่มีและไม่มีสารเติมสารรีแอคทีฟ

และจากภาพที่ 4.26 เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีอัตราส่วนของ PHB:PLA เท่ากับ 50:50 ก็จะได้เห็นว่า พอลิเมอร์เบลนด์สูตร 50H50L จะค่า complex viscosity ที่ค่อนข้างคงที่ที่ความถี่เชิงมุมต่ำ และจะมีค่าลดลงเมื่อความถี่เชิงมุมมีค่าสูงขึ้น และมีค่า complex viscosity ที่ใกล้เคียงกับ PLA เนื่องจากพอลิเมอร์ทั้งสองสามารถกระจายตัวในกันและกันได้ค่อนข้างดีทำให้ความหนืดมีค่าไม่ต่างจาก PLA มาก ต่อมาเมื่อพิจารณาผลของการเติมเปอร์ออกไซด์ จะเห็นได้ว่าสูตร 50H50L-0.1p จะทำให้ค่า complex viscosity ของพอลิเมอร์เบลนด์มีค่าเพิ่มขึ้นและพฤติกรรมการไหลก็จะเปลี่ยนไปเป็น non-Newtonian fluid คือ ค่า complex viscosity จะมีค่าที่ลดลงเมื่อทำการเพิ่มความถี่เชิงมุมในทุก ๆ ช่วงความถี่ แต่ในสูตร 50H50L-0.3p ที่มีการเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์ จะทำให้ค่า complex viscosity ลดลง โดยลดลงต่ำกว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีสารเติมเปอร์ออกไซด์ แต่มีพฤติกรรมการไหลแบบ non-Newtonian fluid เหตุผลที่ทำให้ความหนืดของพอลิเมอร์

ลิเมอร์เบลนด์มีค่าลดลงอาจจะเป็นเพราะว่า เพอร์ออกไซด์นั้นสามารถจะทำให้เกิดได้ทั้งปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่และปฏิกิริยาการตัดสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ การที่เติมเปอร์ออกไซด์ในปริมาณมากขึ้นจึงอาจทำให้เกิดการตัดสายโซ่ได้มากยิ่งขึ้นจึงส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง ความหนืดจึงมีค่าลดลงได้ด้วย และการเติมสารรีแอคทีฟชนิดมัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์หรือ Joncryl จะทำให้ค่า complex viscosity ของ 50H50L-1j มีค่าลดลงจากพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติมสารรีแอคทีฟเป็นเพราะว่า Joncryl สามารถทำหน้าที่เป็น chain extender ให้ PLA ทำให้มีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นได้ แต่ในขณะเดียวกัน Joncryl จะทำให้ PHB มีความหนืดลดลง ซึ่งพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน 50:50 ผลของ Joncryl ต่อ PHB จึงอาจส่งผลต่อความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์ได้มากกว่า PLA แต่ผลของ Joncryl ที่มีต่อ PLA ก็ให้เห็นได้จากพฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เปลี่ยนไปเป็นแบบ non-Newtonian fluid และเมื่อมีการเพิ่มปริมาณ Joncryl จะเห็นได้ว่าในสูตร 50H50L-2j จะมีค่า complex viscosity จะเพิ่มขึ้นจาก 50H50L-1j โดยเฉพาะที่ความถี่เชิงมุมค่าต่ำ ๆ ซึ่งเป็นเพราะว่าการที่มีปริมาณ Joncryl เพิ่มขึ้นก็อาจจะทำให้ Joncryl สามารถเกิดปฏิกิริยากับ PLA และ PHB ได้มากขึ้น จึงส่งผลให้ความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์เพิ่มขึ้นได้



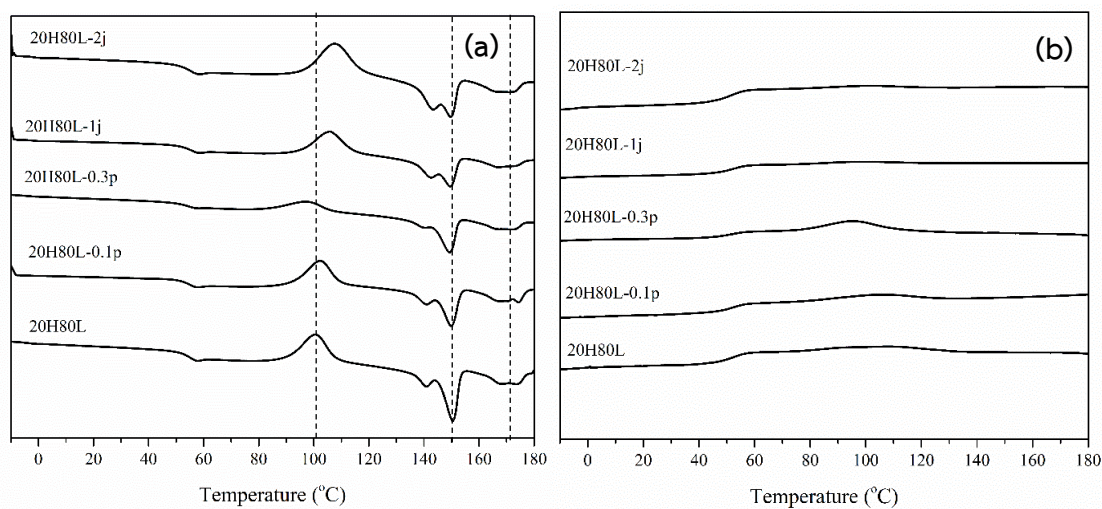
ภาพที่ 4.27 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า complex viscosity และความถี่เชิงมุมของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 80:20 ที่มีและไม่มีสารเติมสารรีแอคทีฟ

และจากภาพที่ 4.27 เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 80:20 จะพบว่าในสูตร 80H20L มีพฤติกรรมการไหลแบบนิวโตเนียน คือจะมีค่า complex viscosity ค่อนข้าง

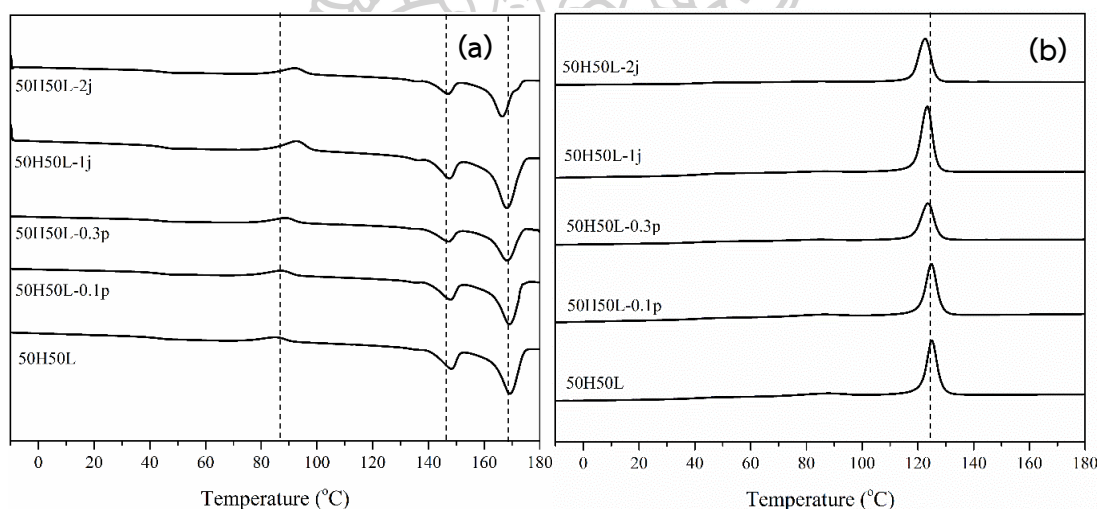
คงที่เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความถี่เชิงมุม โดยจะมีค่า complex viscosity ประมาณ 260 Pa-s และเมื่อมีการเติมเปอร์ออกไซด์ จะทำให้ค่า complex viscosity มีค่าลดลงเล็กน้อย เพราะว่า เปอร์ออกไซด์จะเกิดการตัดสายโซ่ของ PHB ทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงและความหนืดจึงลดลงไปด้วย และผลจากการเติมมัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์หรือ Joncryl พบว่า 80H20L-1j จะมีค่า complex viscosity ลดลงค่อนข้างมากและ ในสูตร 80H20L-2j ที่มีการเพิ่มปริมาณ Joncryl ขึ้นก็ยิ่งทำให้ค่า complex viscosity ยังมีค่าลดลงมากขึ้นไปอีก อาจจะมีสาเหตุมาจากสารบางชนิดที่เกิดจากการสลายตัวของ PHB เช่น กรดโครโตนิกและโอลิโกเมอร์ สามารถเกิดปฏิกิริยากับ Joncryl แล้วทำให้ช่วยเพิ่มการสลายตัวของ PHB เข้าไปอีก ส่งผลให้ความหนืดของ PHB ยิ่งลดลง

4.3.3 สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์แบบรีแอคทีฟระหว่าง PHB และ PLA

จากผลการทดสอบ DSC ในช่วง $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยใช้อัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่า ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 20:80 เมื่อมีการเติมสารรีแอคทีฟชนิดเปอร์ออกไซด์ จะทำให้สมบัติทางความร้อนค่าต่าง ๆ มีค่าใกล้เคียงกับสูตรที่ไม่มีการเติมไม่ว่าจะเป็น T_g , T_{cc} และ T_m ยกเว้น จะมีการปรากฏพีค crystallization temperature (T_c) เกิดขึ้นที่ 104.4 และ $94.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในสูตร 20H80L-0.1p และ 20H80L-0.3p ตามลำดับ และยังพบว่าปริมาณผลึกของ PLA ยังมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยอีกด้วย แสดงให้เห็นว่าเปอร์ออกไซด์อาจเกิดปฏิกิริยาการตัดสายโซ่โมเลกุลของ PLA ทำให้ PLA สามารถเกิดผลึกได้ง่ายขึ้น และเมื่อมีการเติมสารรีแอคทีฟชนิดมัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์หรือ Joncryl พบว่าในสูตร 20H80L-1j และ 20H80L-2j จะมีค่าสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับสูตร 20H80L ยกเว้นค่า T_{cc} ที่จะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก $100.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็น 106.0 และ $107.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ ซึ่งค่า T_{cc} ที่เพิ่มขึ้นแสดงให้เห็นถึงการจัดเรียงตัวของผลึกเกิดยากขึ้นในขั้นตอนการให้ความร้อน ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการที่ Joncryl จะสามารถเกิดปฏิกิริยากับ PLA ทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA ยาวขึ้น จึงเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ยากขึ้น [19] ซึ่งสอดคล้องกับ ปริมาณผลึกที่ลดลงจาก 3.7 % เหลือเพียง 0.8 และ 0.3 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.28 DSC thermogram ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีอัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 20:80 (a) second heating (b) cooling

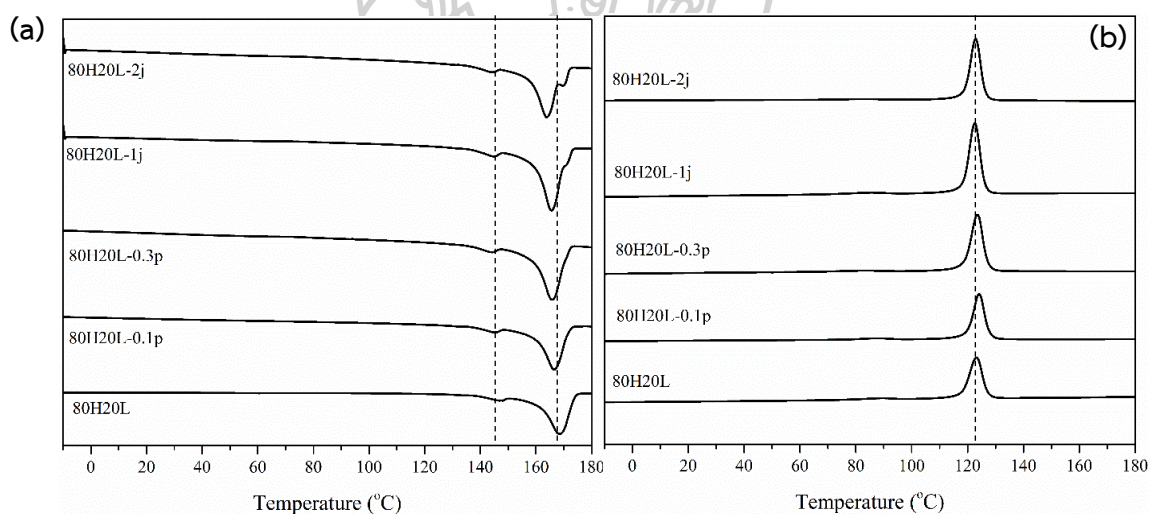


ภาพที่ 4.29 DSC thermogram ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีอัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 50:50 (a) second heating (b) cooling

เมื่อพิจารณาผลการทดสอบ DSC ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 50:50 พบว่า เมื่อมีการเติมเปอร์ออกไซด์ทำให้พอลิเมอร์เบลนด์สูตร 50H50L-0.1p และ 50H50L-0.3p จะมีสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย และจุดที่มีเปลี่ยนแปลงมากที่สุดคือการเพิ่มขึ้นของค่า T_{cc} และปริมาณผลึกของ PLA ที่จะมีค่าลดลงจาก 28.7 % เป็น 15.6 และ 16.5% ตามลำดับ ซึ่งอาจเป็นเพราะว่าเปอร์ออกไซด์ที่เติมลงไปสามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ซึ่งทำให้การเคลื่อนไหวของสายโซ่โพลีเมอร์ทำได้ยากขึ้นการเรียงตัวเป็นผลึกจึงทำได้ยากขึ้น และเมื่อ

พิจารณาผลของการเติม Joncryl ที่มีต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์สูตร 50H50L-1j และ 50H50L-2j จะเห็นได้ว่า สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์มีการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับการเติมเปอร์ออกไซด์ คือ มีการเพิ่มขึ้นของค่า T_{cc} และมีการลดลงของปริมาณผลึกของ PLA ซึ่งอาจเป็นเพราะ Joncryl สามารถที่จะเกิดปฏิกิริยาทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น จึงเกิดการเกิดผลึกซ้ำในขณะการให้ความร้อนได้ยากขึ้น [19]

และเมื่อพิจารณาผลการทดสอบ DSC ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 80:20 จะเห็นได้ว่าในสูตร 80H20L-0.1p และ 80H20L-0.3p สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย โดยจะมีปริมาณผลึกของทั้ง PLA และ PHB เพิ่มขึ้นประมาณ 10% อาจเป็นเพราะว่าเปอร์ออกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาการตัดสายโซ่โมเลกุลและการเชื่อมขวางทำให้พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีความเข้ากันได้มากขึ้น PHB ที่เกิดผลึกได้ง่ายจึงสามารถเหนี่ยวนำให้ PLA เกิดผลึกตามมาได้ด้วย และเมื่อดูผลของการเติม Joncryl ก็ไม่ทำให้สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์เปลี่ยนแปลงไป



ภาพที่ 4.30 DSC thermogram ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีอัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 80:20 (a) second heating (b) cooling

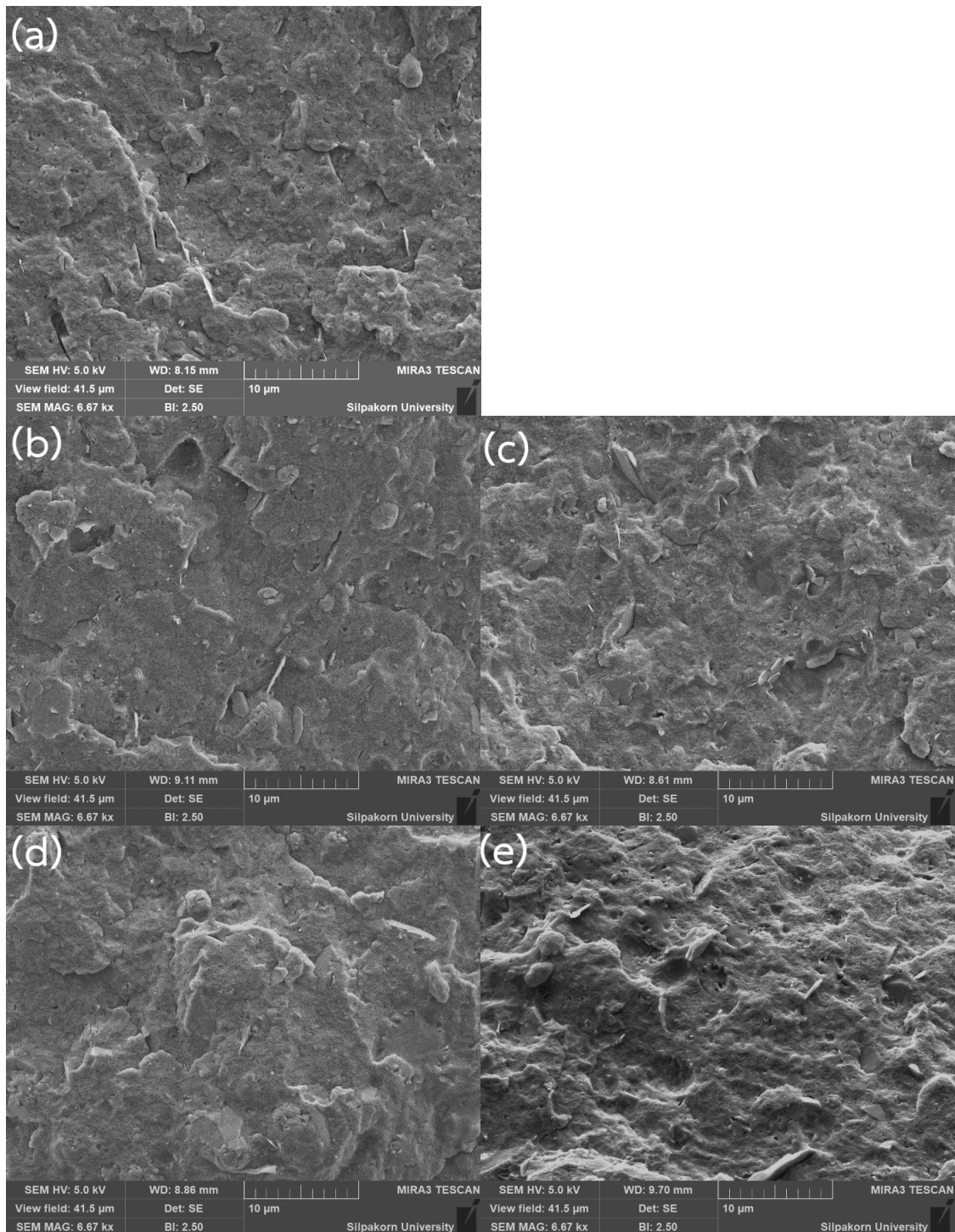
ตารางที่ 4.6 แสดงสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์แบบรีแอคทีฟ

สูตร	Thermal properties (°C)							H _{cc}	H _m		%X _c	
	T _g	T _c PLA	T _c PHB	T _{m1} PLA	T _{m2} PLA	T _m PHB	T _{cc}	PLA	PLA	PHB	PLA	PHB
20H80L	57.4	-	-	140.9	150.3	173.6	100.7	18.9	21.7	9.6	3.7	32.7
20H80L-0.1p	57.3	-	104.4	140.9	149.9	174.4	102.3	17.3	20.4	9.3	4.1	31.8
20H80L-0.3p	57.1	71.5	94.8	140.3	149.3	167.8	97.6	12.3	19.6	7.91	9.7	27.0
20H80L-1j	57.9	-	-	142.6	149.5	167.3	106.0	18.5	19.1	6.0	0.8	20.4
20H80L-2j	57.8	-	-	143.4	149.7	167.9	107.7	19.5	19.7	6.2	0.3	21.2
50H50L	46.6	87.3	125.0	148.1	-	169.2	85.1	5.2	18.5	39.0	28.7	53.2
50H50L-0.1p	46.9	85.5	124.8	147.8	-	169.1	87.1	5.7	12.9	34.0	15.6	46.4
50H50L-0.3p	47.3	83.4	123.5	147.1	-	168.3	88.6	6.8	14.5	35.9	16.5	49.0
50H50L-1j	48.1	85.7	123.3	147.4	-	168.1	92.7	7.8	15.8	37.1	17.2	50.6
50H50L-2j	47.5	-	122.5	147.0	-	166.5	92.0	8.0	13.1	36.2	11.0	49.4
80H20L	-	88.9	123.0	148.0	-	168.6	-	-	7.5	48.9	40.5	41.7
80H20L-0.1p	-	87.4	124.0	145.4	-	166.7	-	-	10.4	59.4	55.7	50.6
80H20L-0.3p	-	82.4	123.5	144.1	-	165.8	-	-	9.6	60.8	51.5	51.8
80H20L-1j	-	85.0	122.6	144.9	-	165.6	-	-	9.5	58.7	51.0	50.0
80H20L-2j	-	83.1	122.8	144.1	-	163.9, 169.8	-	-	7.5	60.6	40.4	51.7

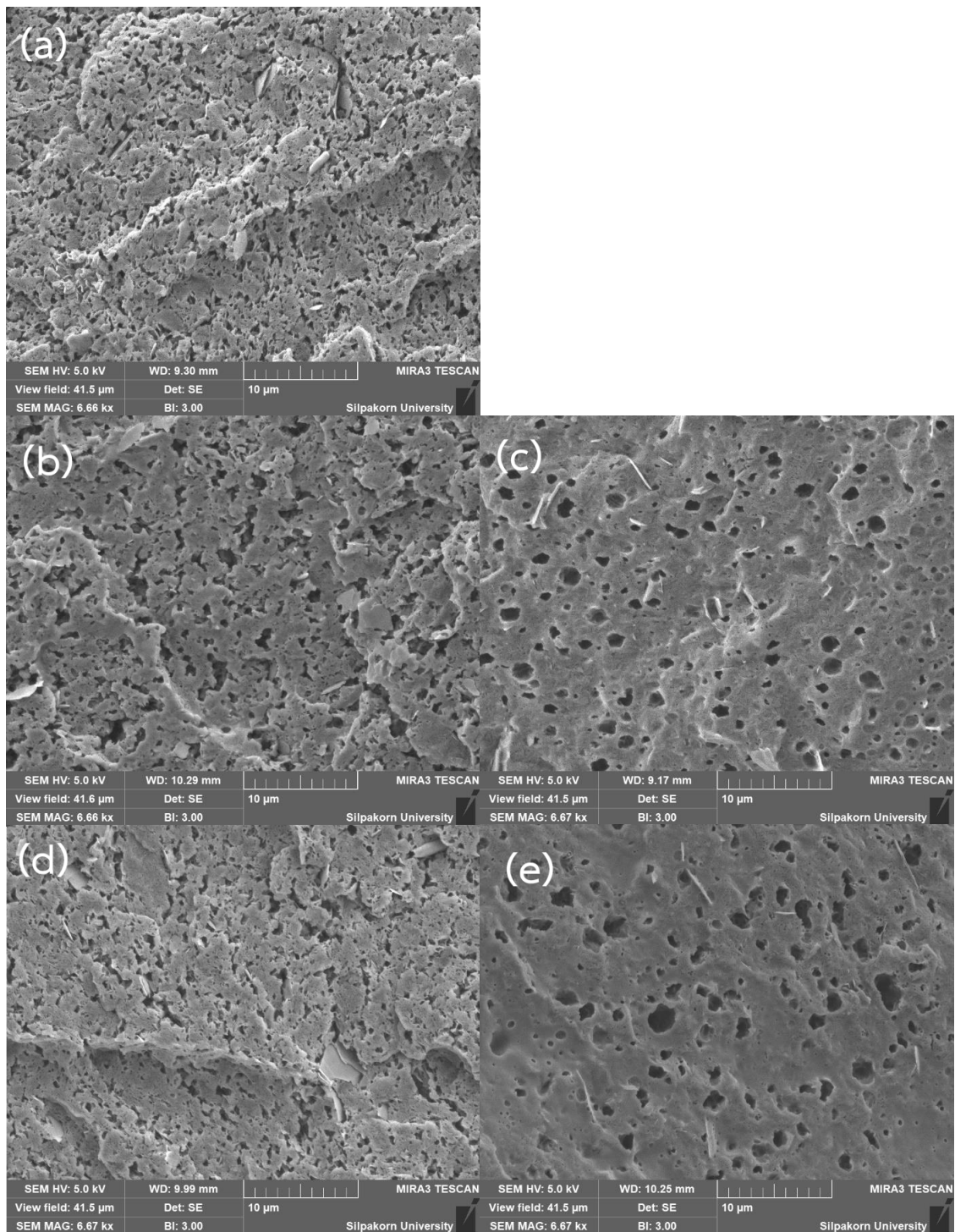
4.3.4 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์แบบรีแอคทีฟ

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวการแตกหักแบบ cryofracture โดยจะทำการศึกษาด้วยเทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

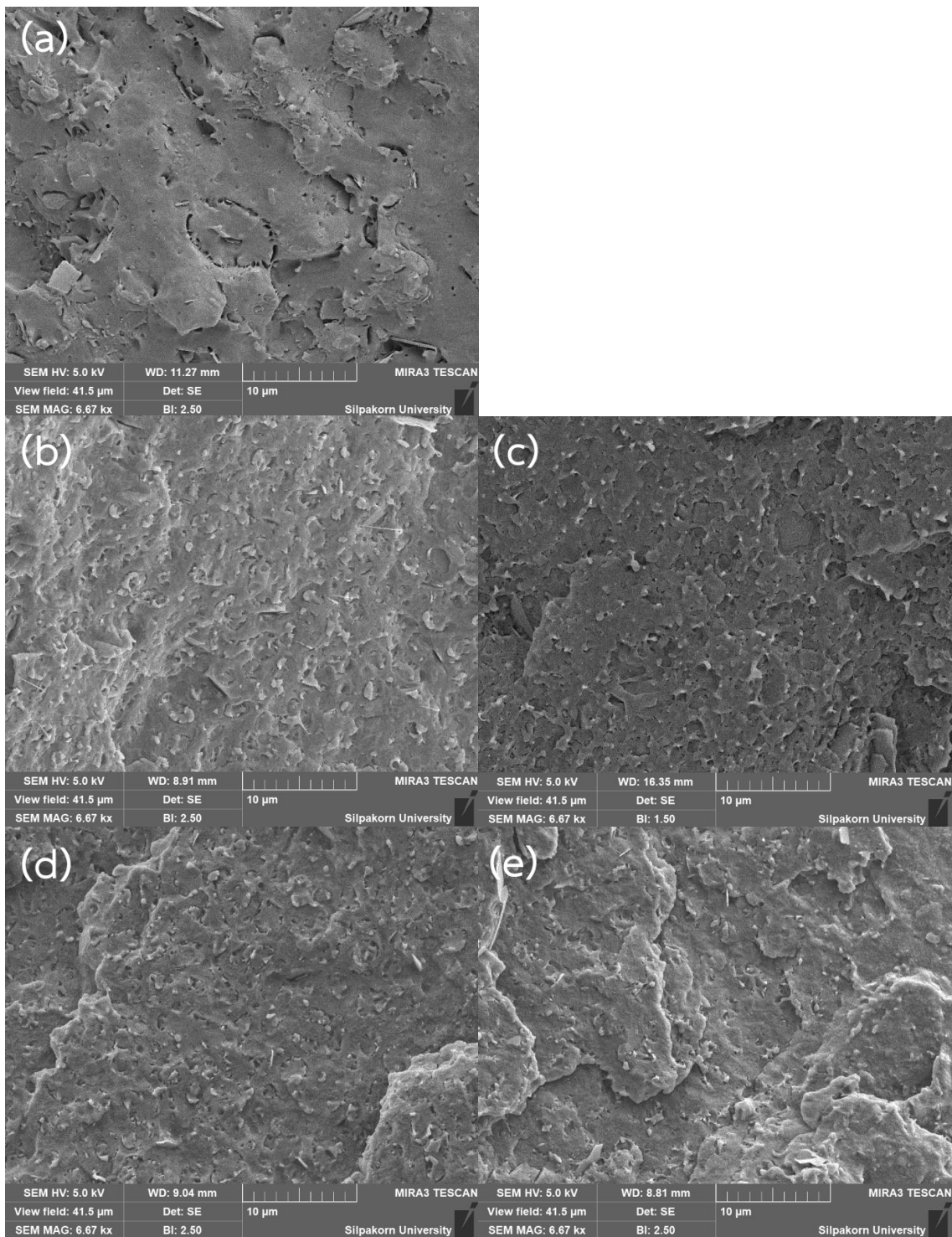
จากภาพที่ 4.31 จะแสดงภาพ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 80:20 ที่มีการเติมและไม่มีการเติมสารรีแอคทีฟ พบว่า จะสังเกตเห็นการกระจายตัวของแต่ละเฟสค่อนข้างยาก ทำให้ได้มีการนำชิ้นงานไปละลายเอาเฟส PLA ออกก่อนด้วยไดคลอโรมีเทน ทำให้ได้ภาพ SEM ดังภาพที่ 4.32 ซึ่งจะเห็นการกระจายตัวของ PLA ชัดเจนมากยิ่งขึ้น และสามารถวิเคราะห์ผลได้ว่าเมื่อมีการเติมเปอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วน 0.1 phr (ภาพที่ 4.32 (b)) จะทำให้ลักษณะการกระจายตัวของเฟสกระจายยังคงไม่ต่างจากสูตรที่ไม่มีการเติมมาก แต่เฟส PLA จะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น เพราะว่าเปอร์ออกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางได้ดีกับ PLA ทำให้ความหนืดของ PLA เพิ่มขึ้นและในขณะเดียวกันเปอร์ออกไซด์ก็ทำให้ความหนืดของ PHB ลดลงผ่านการตัดสายโซ่โมเลกุลได้เช่นกัน จึงทำให้ขนาดเฟสของ PLA จึงเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณของเปอร์ออกไซด์ก็ยิ่งทำให้ความหนืดของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดยิ่งต่างกันมากขึ้น ส่งผลให้ลักษณะสัณฐานแตกต่างออกไปโดยเฟส PLA จะมีขนาดใหญ่ขึ้น แสดงว่าความหนืดของทั้งสองมีค่าที่แตกต่างกันมากขึ้นและผลของการเติม Joncryl ได้ผลเช่นเดียวเปอร์ออกไซด์ เนื่องจาก Joncryl มีหมู่อีพอกไซด์ในโครงสร้างจำนวนมากซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซีที่ปลายสายโซ่โมเลกุลของ PLA จึงทำให้น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น ความหนืดจึงเพิ่มขึ้นด้วย แต่ในขณะเดียวกัน Joncryl ก็ทำให้ PHB มีความหนืดลดลง ส่งผลให้เฟสกระจายมีขนาดเพิ่มขึ้น ดังภาพที่ 4.32 (d) และในภาพที่ 4.32 (e) จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ Joncryl จาก 1 เป็น 2 phr จะทำให้ลักษณะสัณฐานเปลี่ยนไป ซึ่งเป็นเพราะความหนืดที่ต่างกันมากขึ้นของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด



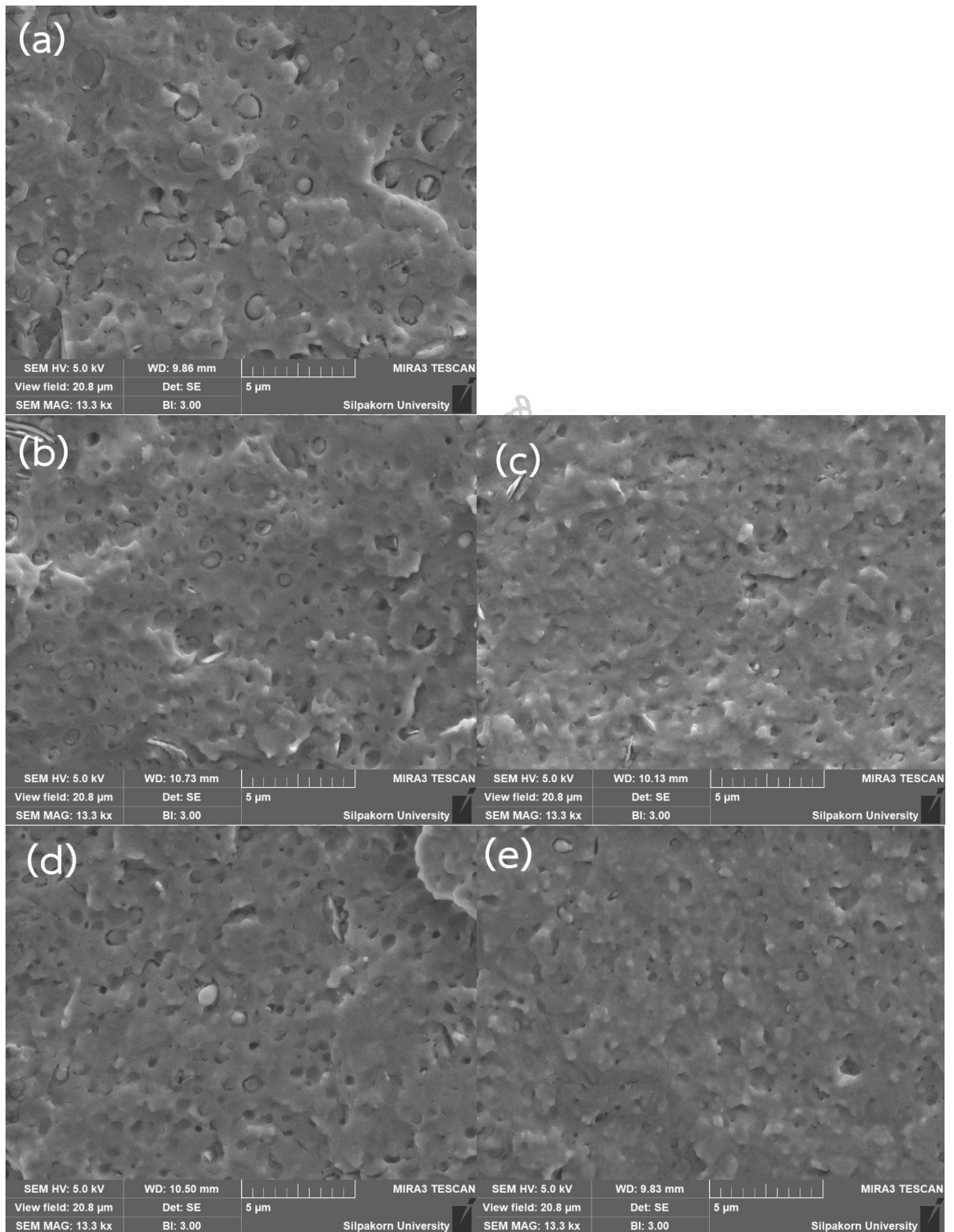
ภาพที่ 4.31 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าของพอลิเอทิลีน (a)80H20L, (b)80H20L-0.1p, (c)80H20L-0.3p, (d)80H20L-1j และ (e)80H20L-2j



ภาพที่ 4.32 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าของพอลิเมอร์เบลนด์ (a)80H20L, (b)80H20L-0.1p, (c)80H20L-0.3p, (d)80H20L-1j และ (e)80H20L-2j ที่มีการละลายเอาเฟส PLA ออกด้วยไดคลอโรมีเทน



ภาพที่ 4.33 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าของพอลิเมอร์เฮลนด์ (a)50H50L, (b)50H50L-0.1p, (c)50H50L-0.3p, (d)50H50L-1j และ (e)50H50L-2j



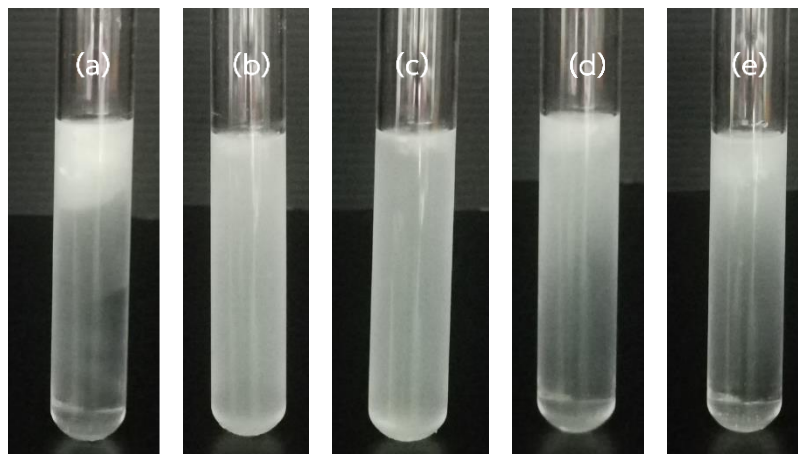
ภาพที่ 4.34 ภาพ SEM พื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าของพอลิเมอร์เฮลนด์ (a)20H80L, (b)20H80L-0.1p, (c)20H80L-0.3p, (d)20H80L-1j และ (e)20H80L-2j

จากภาพที่ 4.33 จะแสดงภาพ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 50:50 ที่มีการเติมและไม่มีการเติมสารรีแอคทีฟ พบว่า ในสูตร 50H50L-0.1p ที่มีการเติมเปอร์ออกไซด์ (ภาพที่ 4.33 (b)) จะมีลักษณะการกระจายตัวที่เปลี่ยนแปลงไปโดยจะมีขนาดเฟสที่เล็กลงมากเมื่อเทียบกับที่สูตรไม่มีการเติม (50H50L) และยังพบช่องว่างระหว่างเฟสน้อยลง เฟสมีการยึดติดกันมากขึ้น ซึ่งเป็นเพราะว่าเปอร์ออกไซด์สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง และการเกิดโคพอลิเมอร์ระหว่างเฟสได้ และการเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์ก็จะทำให้ปฏิกิริยาเหล่านี้เกิดได้มากขึ้น จึงส่งผลให้ในสูตร 50H50L-0.3p มีการยึดติดระหว่างเฟสมีมากขึ้น (ภาพที่ 4.33 (c)) และเมื่อพิจารณาการเติม Joncryl จะเห็นได้ว่า ในภาพที่ 4.33 (d และ e) ที่แสดงภาพ SEM ของสูตร 50H50L-1j และ 50H50L-2j จะพบเฟสของพอลิเมอร์สองชนิดมีการกระจายตัวได้ดีขึ้นและมีการยึดติดกันระหว่างเฟสมากขึ้นโดยจะพบช่องว่างระหว่างเฟสน้อยมาก และเมื่อเพิ่มปริมาณ Joncryl ก็ยิ่งทำให้การยึดติดระหว่างเฟสมีมากขึ้นจนแทบจะเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากหมู่อีพอกไซด์ของ Joncryl สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซีที่ปลายสายโซ่ของ PLA และอาจจะสามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซีที่ปลายสายโซ่ของ PHB ได้ จึงทำให้ช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์สองชนิดนี้ได้

จากภาพที่ 4.34 แสดงภาพ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 20:80 ที่มีการเติมและไม่มีการเติมสารรีแอคทีฟ พบว่าเมื่อมีการเติมเปอร์ออกไซด์ จะทำให้สูตร 20H80L-0.1p มีการกระจายตัวของเฟสกระจายที่เป็น PHB เป็นไปได้ดีขึ้น เฟสกระจายมีขนาดลดลงและมีการยึดติดกันระหว่างเฟสดีขึ้นดังแสดงในภาพที่ 4.34 (b) และเมื่อเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์จะเห็นได้ว่า ในสูตร 20H80L-0.3p มีการยึดติดระหว่างเฟสมากขึ้น โดยสังเกตจากการที่มีช่องว่างระหว่างเฟสน้อยมาก ๆ (ดังภาพที่ 4.34 (c)) เนื่องจากเปอร์ออกไซด์เมื่อเกิดการแตกตัวทางความร้อนจะได้เป็น free radical ที่สามารถทำปฏิกิริยากับสายโซ่พอลิเมอร์ได้ โดยอาจจะเกิดการตัดสายโซ่ การเชื่อมขวาง และการเกิดกราฟโคพอลิเมอร์ขึ้นได้ และการที่มีเปอร์ออกไซด์มากขึ้นย่อมทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาเหล่านี้ได้มากขึ้นด้วย ต่อมาเมื่อการเติม Joncryl ก็จะทำให้ในสูตร 20H80L-1j จะมีขนาดของเฟสกระจายลดลงและช่องว่างระหว่างเฟสก็น้อยลงเช่นกัน (ดังภาพที่ 4.34 (d)) แสดงว่า Joncryl มีส่วนช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ได้ โดย Joncryl ที่มีหมู่อีพอกไซด์จะสามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซีที่ปลายสายโซ่โมเลกุลของพอลิเอสเทอร์ได้ สามารถทำให้มีโคพอลิเมอร์เกิดขึ้นที่ระหว่างเฟสได้ จึงอาจจะเป็นตัวช่วยเพิ่มการยึดติดระหว่างเฟสของพอลิเมอร์สองชนิดนี้ได้ และการเพิ่มปริมาณ Joncryl ก็จะทำให้มีการเกิดปฏิกิริยาเหล่านี้ได้มากขึ้น จึงเห็นได้ว่ามีการเข้ากันได้ที่มากขึ้นของพอลิเมอร์สองชนิดนี้ดังภาพที่ 4.34 (e) เช่นเดียวกับงานวิจัยของคุณ WORALAK

CHERYKHUNTHOD [24] ที่มีการใช้เปอร์ออกไซด์และมัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์เป็นสารรีแอคทีฟในการเบลนด์พอลิแลคติกแอซิด (PLA) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) โดยผลที่ได้พบว่า เมื่อมีการเติมสารรีแอคทีฟแต่ละชนิดลงไป ก็จะทำให้จากพอลิเมอร์ทั้งสองมีความเข้ากันได้มากขึ้น เฟสกระจายมีขนาดเล็กลงและมีการยึดติดกันระหว่างเฟสมากขึ้น เนื่องจากสารรีแอคทีฟทั้งสองชนิดจะช่วยให้เกิดกราฟโคพอลิเมอร์ขึ้นระหว่างเฟส ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยครั้งนี้ เนื่องจากพอลิเมอร์ที่ศึกษาเป็นพอลิเมอร์ประเภทพอลิเอสเทอร์เหมือนกันปฏิกิริยาต่าง ๆ ก็จะสามารถเกิดได้เช่นเดียวกัน

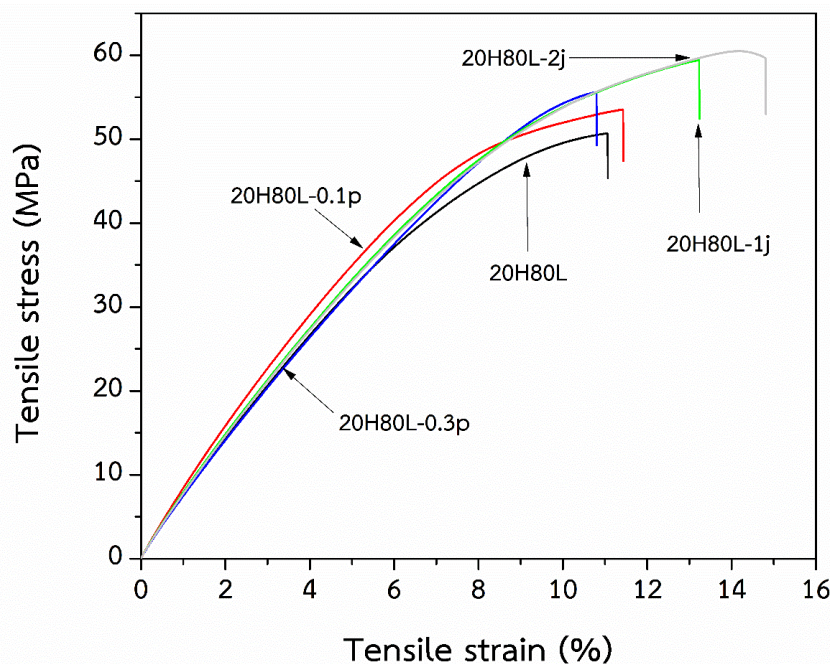
และเพื่อเป็นการยืนยันว่ามีโคพอลิเมอร์เกิดขึ้นจริงหรือไม่ จึงได้มีการนำพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 20:80 สูตรต่าง ๆ ไปทำการทดสอบ Molau โดยการนำไปละลายในไดคลอโรมีเทน เพราะสามารถละลาย PLA ได้ แต่ไม่สามารถละลาย PHB ได้ ถ้าเฟสทั้งสองไม่เข้ากันจะเกิดการแยกเฟสหรือตะกอนในสารละลายขึ้น และถ้ามีโคพอลิเมอร์เกิดขึ้น จะพบว่าจะมีสารแขวนลอยเกิดขึ้น ทำให้สารละลายมีความขุ่นมากขึ้น เมื่อทำการละลายทิ้งไว้ 48 ชั่วโมง จะได้ผลการทดลองดังภาพที่ 4.35 จะเห็นได้ว่า ในภาพ (a) จะเป็นพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติมสารรีแอคทีฟใด ๆ (20H80L) ซึ่งจะเห็นการแยกชั้นกันของสารละลายอย่างชัดเจน โดยด้านบนจะขุ่นและด้านล่างจะเป็นสารละลายที่ค่อนข้างใส เนื่องจากความหนาแน่นของไดคลอโรมีเทนที่มากกว่าพอลิเมอร์ทำให้ตะกอนไม่ตกลงมา และการที่แยกชั้นกันก็เพราะพอลิเมอร์สองชนิดนี้มีความเข้ากันได้ได้น้อย และเมื่อมีการเติมเปอร์ออกไซด์ก็จะทำให้สารละลายที่ได้มีความขุ่นมากขึ้นและไม่เห็นการแยกชั้นกัน ดังภาพ (b) และ (c) แสดงว่าอาจจะมีการเกิดโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองขึ้น เช่นเดียวกับการเติม Joncryl ทำให้สารละลายที่ได้มีความขุ่นเช่นกันแต่จะขุ่นน้อยกว่าที่เติมเปอร์ออกไซด์ ดังภาพ (d) และ (e) แสดงว่า Joncryl อาจจะทำให้มีโคพอลิเมอร์เกิดขึ้นน้อยกว่าเปอร์ออกไซด์อาจจะเป็นเพราะว่าเปอร์ออกไซด์จะสามารถเกิดปฏิกิริยาผ่าน free radical ซึ่งจะเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ จึงอาจจะสามารถเกิดเป็นโคพอลิเมอร์ได้เยอะกว่า Joncryl ที่จะเกิดปฏิกิริยาผ่านหมู่ฟังก์ชัน



ภาพที่ 4.35 ผลการทดสอบ Molau test ของพอลิเมอร์เบลนด์สูตรต่าง ๆ (a) 20H80L, (b) 20H80L-0.1p, (c) 20H80L-0.3p, (d) 20H80L-1j และ (e) 20H80L-2j

4.3.5 สมบัติความทนทานต่อการดึงยืดของพอลิเมอร์เบลนด์

การศึกษาสมบัติความทนทานต่อการดึงยืดของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่อง universal testing machine ตามมาตรฐาน ASTM D638 ซึ่งชิ้นงานที่ใช้ทดสอบจะมีลักษณะเป็นรูปดัมเบลล์ที่มีความยาวเกจ (Gauge length) 17 มิลลิเมตร โดยขึ้นรูปด้วยวิธี compression molding ในการทดสอบจะใช้ความเร็วในการดึงชิ้นงานที่ 1 มิลลิเมตรต่อนาที โดยการทดสอบจะแสดงพฤติกรรมของพอลิเมอร์เมื่อได้รับการดึงยืด และค่าที่ได้จากการทดสอบจะประกอบไปด้วย ค่า Young's modulus Tensile strength และค่า Elongation at break



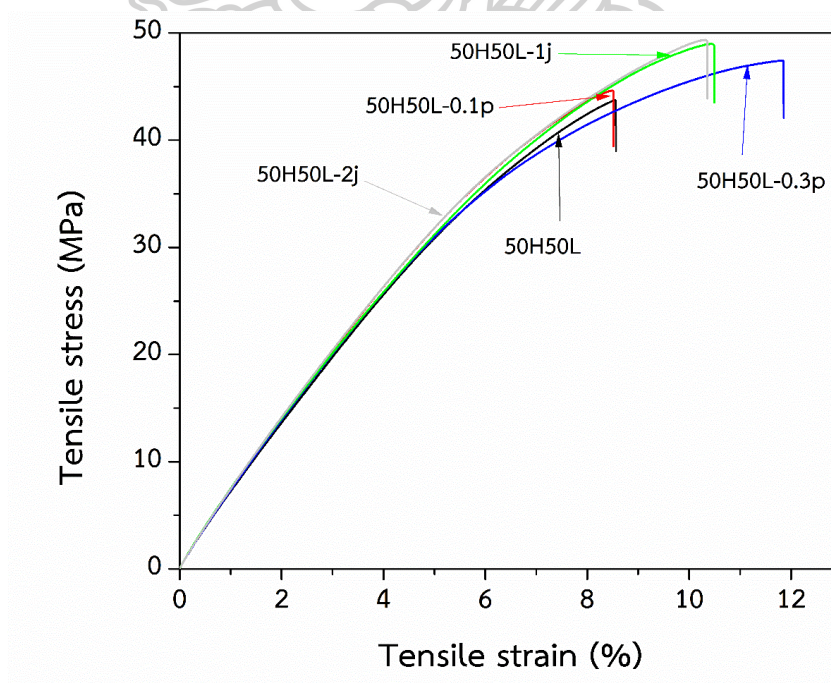
ภาพที่ 4.36 กราฟ stress-strain ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 20:80 สูตรต่าง ๆ

ต่อมาเมื่อพิจารณาผลของการเติมสารรีแอคทีฟ โดยพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 20:80 จะพบว่า เมื่อมีการเติมเปอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วน 0.1 phr จะทำให้สูตร 20H80L-0.1p มีค่า Young's modulus Tensile strength และค่า Elongation at break มีค่าเพิ่มขึ้น โดยเพิ่มจาก 720.50 MPa เป็น 795.94 MPa, 50.73 MPa เป็น 53.91 MPa และ 11.81% เป็น 12.07% ตามลำดับ เนื่องจากเปอร์ออกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างเฟสของ PLA และ PHB ได้และอาจมีโคพอลิเมอร์เกิดขึ้นได้ การยึดติดกันระหว่างเฟสจึงมีมากขึ้น ทำให้การส่งผ่านแรงระหว่างกันทำได้ดีขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์เป็น 0.3 phr จะพบว่าในสูตร 20H80L-0.3p มีค่า Tensile strength เพิ่มขึ้นเป็น 56.6 MPa เพราะว่าปริมาณเปอร์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางและการเกิดโคพอลิเมอร์ที่บริเวณระหว่างเฟสได้มากขึ้น ส่งผลให้การยึดติดระหว่างเฟสเพิ่มขึ้น การส่งผ่านแรงระหว่างกันจึงทำได้ดีขึ้น และเมื่อมีการเติมมัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์หรือ Joncryl พบว่าสูตร 20H80L-1j จะมีค่า Young's modulus Tensile strength และค่า Elongation at break มีค่าเพิ่มขึ้นจากสูตรที่ไม่มีเติม 2.9% 17.4% และ 19.6% ตามลำดับ เนื่องจาก Joncryl สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกับ PLA ช่วยให้ PLA มีความเหนียวมากขึ้น จึงทำให้ PHB ที่เป็นเฟสกระจายสามารถกระจายตัวดีขึ้น และสามารถเกิดปฏิกิริยากับ PHB ได้ด้วย ทำให้เกิดการยึดติดระหว่างเฟสได้มากขึ้น การถ่ายเทแรงระหว่างเฟสจึงเกิดได้ดีขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณ Joncryl

จะพบว่า สมบัติเชิงกลของสูตร 20H80L-2j จะมีค่าใกล้เคียงกับสูตร 20H80L-2j แสดงให้เห็นว่า ปริมาณ Joncryl เหมาะสมในพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PHB และ PLA ที่อัตราส่วน 20:80 โดย น้ำหนัก คือ 1 phr

ตารางที่ 4.7 แสดงค่า Tensile Strength Young's Modulus และ elongation at break ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 20:80 ที่มีและไม่มีสารเติมสารรีแอคทีฟ

สูตร	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
20H80L	50.73 ± 1.17	720.50 ± 7.46	11.81 ± 1.34
20H80L-0.1p	53.91 ± 4.10	795.94 ± 34.79	12.07 ± 0.41
20H80L-0.3p	56.60 ± 2.51	752.25 ± 26.80	11.55 ± 1.43
20H80L-1j	59.53 ± 0.89	741.26 ± 31.14	14.13 ± 2.34
20H80L-2j	59.50 ± 1.56	745.98 ± 19.91	14.49 ± 3.20

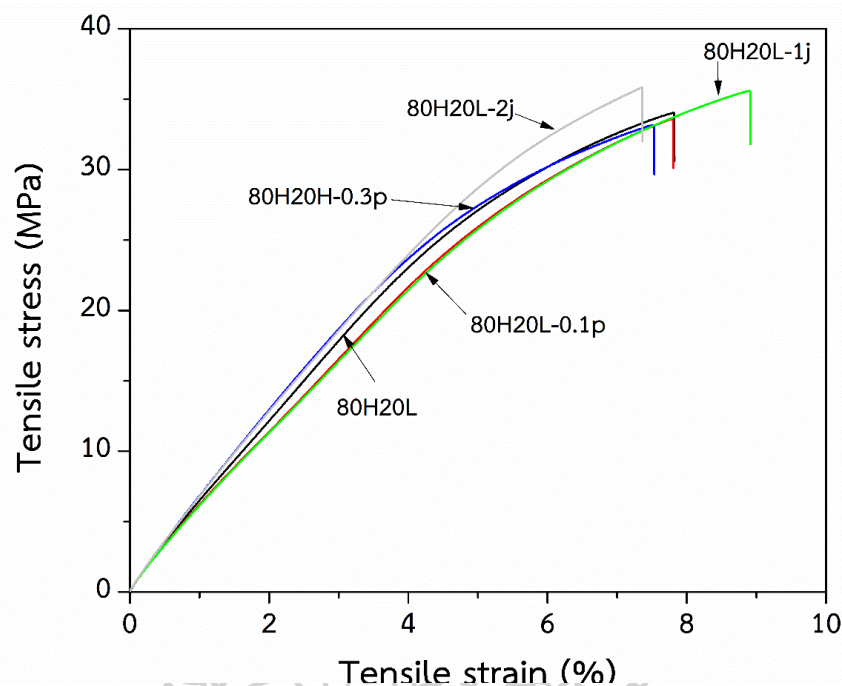


ภาพที่ 4.37 กราฟ stress-strain พอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 50:50 สูตรต่าง ๆ

ต่อมาเมื่อพิจารณาที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 50:50 จะเห็นได้ว่า การเติมเปอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วน 0.1 phr จะทำให้สูตร 50H50L-0.1p มีค่า Young's modulus Tensile strength และค่า Elongation at break มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย คือ 1.1% 7.5% และ 4.6% ตามลำดับ แต่เมื่อมีการเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์เป็น 0.3 phr จะเห็นได้ว่าค่า Young's modulus Tensile strength และค่า Elongation at break มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน โดยเพิ่มขึ้นจากสูตร 50H50L 3.6% 14.6% และ 35.5% ตามลำดับ เนื่องจากเปอร์ออกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด ทำให้ช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์เบลนด์และมีการยึดติดระหว่างเฟสเกิดได้ดีขึ้น ดังที่สังเกตได้จากผล SEM จึงส่งผลให้มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น และเมื่อพิจารณาผลของการเติมเม็ดตีฟังก์ชั้นนอกอีพอกไซด์หรือ Joncryl เป็นสารรีแอกทีฟ จะเห็นได้ว่าที่สูตร 50H50L-1j จะทำให้ค่า Young's modulus Tensile strength และค่า Elongation at break มีค่าเพิ่มขึ้นจากสูตรที่ไม่มีการเติม 5.2% 15.0% และ 21.5% ตามลำดับ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ Joncryl พบว่าสูตร 50H50L-2j จะมีค่าต่าง ๆ เพิ่มขึ้นจากสูตร 50H50L-1j เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ทำให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณ Joncryl จะไม่ค่อยส่งผลต่อสมบัติเชิงกลมากนัก

ตารางที่ 4.8 แสดงค่า Tensile Strength Young's Modulus และ elongation at break ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 50:50 ที่มีและไม่มีการเติมสารรีแอกทีฟ

สูตร	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
50H50L	42.22 ± 1.65	700.37 ± 21.12	8.54 ± 0.55
50H50L-0.1p	45.39 ± 2.72	707.79 ± 33.85	8.93 ± 0.72
50H50L-0.3p	48.39 ± 0.97	725.27 ± 16.88	11.57 ± 1.46
50H50L-1j	48.54 ± 1.32	736.74 ± 28.21	10.38 ± 1.44
50H50L-2j	49.69 ± 1.83	749.14 ± 23.63	10.64 ± 0.76



ภาพที่ 4.38 กราฟ stress-strain ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA = 80:20 สูตรต่าง ๆ

ต่อมาเมื่อพิจารณาผลของการเติมสารรีแอคทีฟจะพบว่า ที่สูตร 80H20L-0.1p จะทำให้ค่า Young's modulus Tensile strength และค่า Elongation at break มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ซึ่งอาจจะเป็นเพราะว่าเปอร์ออกไซด์ที่เติมลงไปอาจจะเข้าทำปฏิกิริยาการตัดสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์มากกว่าที่จะเกิดการเชื่อมขวางระหว่าง PHB และ PLA และเมื่อเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์จาก 0.1 เป็น 0.3 phr พบว่าในสูตร 80H20L-0.3p ค่าต่าง ๆ มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเช่นกัน แสดงให้เห็นว่าเปอร์ออกไซด์อาจจะไม่ได้ทำหน้าที่สารที่ช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วนนี้ ซึ่งเช่นเดียวกับการเติมเม็ดฟุ้งกันนอลิพอกไซด์หรือ Joncryl ก็พบว่าในสูตร 80H20L-1j และ 80H20L-2j จะมีสมบัติเชิงกลค่าต่าง ๆ ที่ใกล้เคียงกับสูตรที่ไม่มีการเติม แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนนี้การเติมสารรีแอคทีฟทั้งสองชนิดจะไม่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ ซึ่งไม่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Weifu Dong [14] ทำการเบลนด์ PHB กับ PLA ที่อัตราส่วน 70:30 โดยน้ำหนักและมีการใช้ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (DCP) เป็นสารรีแอคทีฟ พบว่า เมื่อเติม DCP 0.5% จะทำให้ค่า tensile strength เพิ่มขึ้นมา 5 MPa

ตารางที่ 4.9 แสดงค่า Tensile Strength Young's Modulus และ elongation at break ของพอลิเมอร์เบรนด์ที่อัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 80:20 ที่มีและไม่มีสารเติมสารรีแอกทีฟ

สูตร	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
80H20L	33.33 ± 3.21	640.03 ± 61.06	7.71 ± 0.59
80H20L-0.1p	32.77 ± 1.97	585.30 ± 89.83	8.46 ± 2.15
80H20L-0.3p	32.95 ± 2.61	651.32 ± 26.42	7.12 ± 1.21
80H20L-1j	35.42 ± 1.72	607.21 ± 43.00	8.28 ± 1.18
80H20L-2j	34.52 ± 1.30	655.07 ± 29.83	7.04 ± 0.84

4.4 การทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลจำลอง

ในการศึกษาความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเล จะทำการศึกษาในน้ำทะเลสังเคราะห์ที่มีการเติมทรายที่เก็บมาจากชายหาด เพื่อให้ในการทดสอบมีจุลินทรีย์อยู่ และในการทดสอบจะควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วง 25 ถึง 30 องศาเซลเซียส ในแต่ละสูตรจะใช้ชิ้นงานสูตร 5 ชิ้น และจะทำการวัดผลโดยการนำชิ้นงานมาชั่งน้ำหนักในทุก ๆ หนึ่งถึงสองสัปดาห์ และทำการทดสอบ SEM เมื่อทดสอบไปสักระยะหนึ่ง

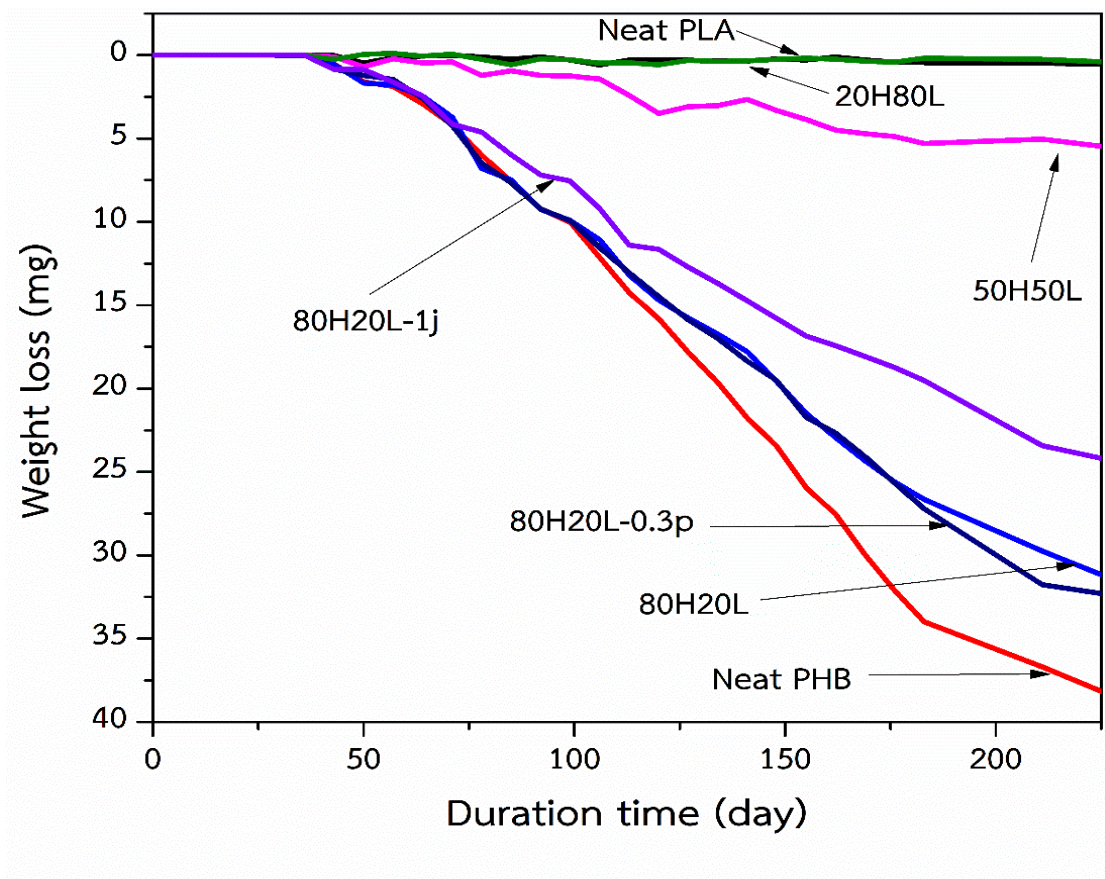
จากภาพที่ 4.39 จะเป็นกราฟแสดงน้ำหนักที่ลดลงของชิ้นงานสูตรต่าง ๆ เมื่อผ่านการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลเป็นเวลา 225 วัน จะพบว่าในช่วง 30 วันแรกชิ้นงานทุกชิ้นจะมีน้ำหนักที่ค่อนข้างคงที่ ในการคือน้ำหนักที่ลดลงจะทำโดยนำน้ำหนักชิ้นงานใน 30 วันแรกมาเฉลี่ย แล้วนำไปลบกับน้ำหนักชิ้นงานในวันหลังๆ และนำน้ำหนักที่ลดลงทั้ง 5 ชิ้นในแต่ละสูตรมาหาค่าเฉลี่ยอีกที ทำให้ได้ค่าน้ำหนักที่ลดลงในแต่ละสูตร ซึ่งจะเห็นได้ว่า ชิ้นงาน Neat PLA และ 20H80L จะน้ำหนักค่อนข้างที่ตลอดการทดสอบ แสดงว่าในระยะเวลาแค่นี้ PLA ยังไม่เกิดการย่อยสลายทางชีวภาพ เนื่องจากโดยปกติแล้ว PLA จะเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลได้น้อยมาก และต้องใช้เวลาในการทดสอบที่นานมากกว่านี้ แต่จากภาพ SEM จะพบผิวของชิ้นงานมีการแตกเล็กน้อยดังภาพที่ 4.40(a) ซึ่งอาจจะมีการเกิด Hydrolysis เกิดขึ้นเนื่องจากชิ้นงานถูกแช่อยู่ในน้ำทะเล และในชิ้นงาน 20H80L จะมีปริมาณ PLA ถึง 80 % ทำให้เกิดการย่อยสลายได้ยากเช่นกัน แต่

จากภาพ SEM (ภาพที่ 4.40(e)) จะพบว่า ชี้นงานจะมีลักษณะเป็นรูพรุน ซึ่งอาจมีการหายไปของเฟส PHB เนื่องจาก PHB เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพในทะเลได้

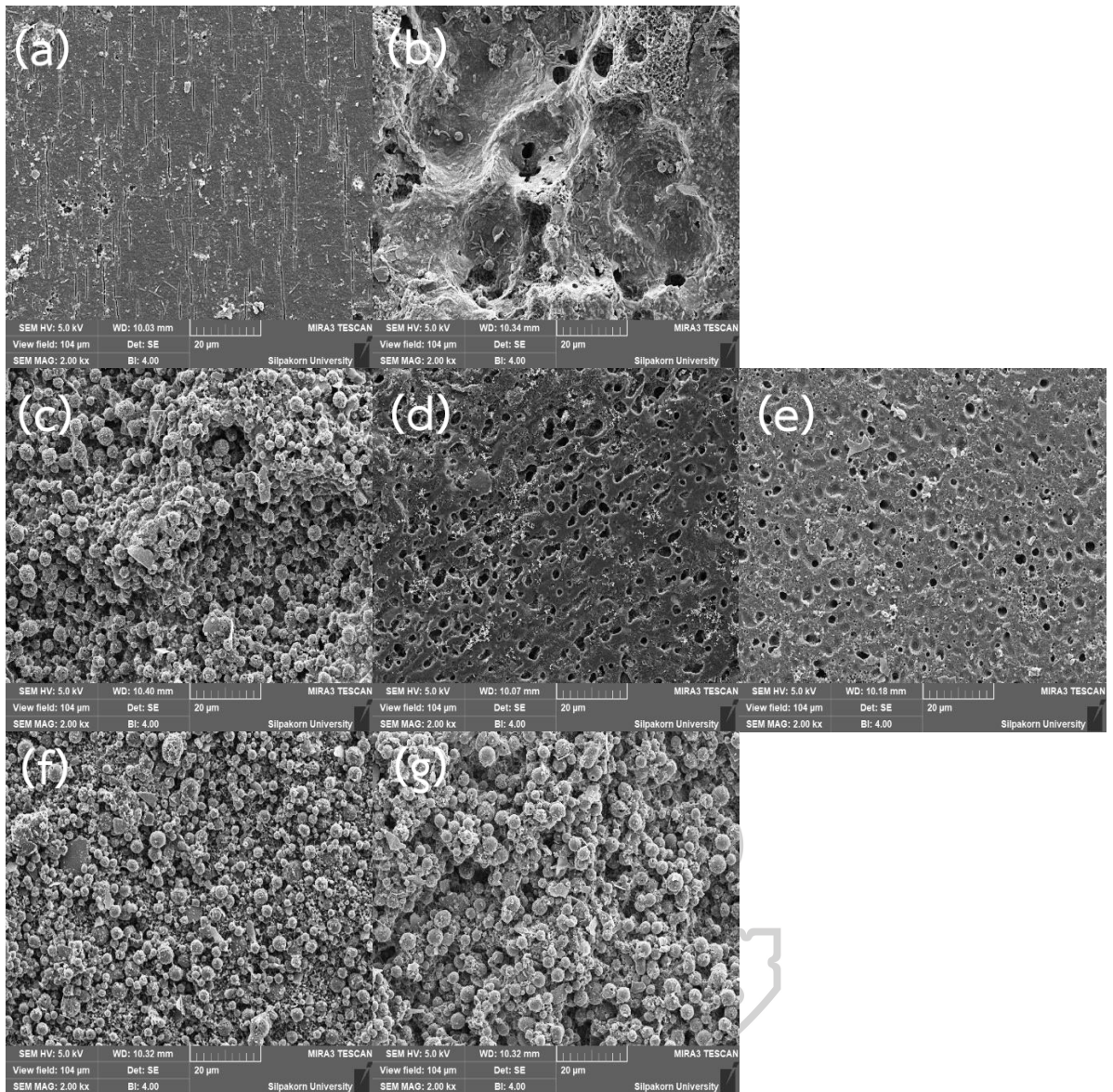
เมื่อพิจารณาชี้นงานในสูตรอื่นจะพบว่า Neat PHB, 80H20L, 80H20L-0.3p และ 80H20L-1j จะเริ่มมีน้ำหนักที่ลดลงเมื่อผ่านไป 30 วันและจะมีน้ำหนักลดลงเรื่อย ๆ เมื่อเวลาผ่านไป ส่วนชี้นงาน 50H50L จะเริ่มมีน้ำหนักลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อผ่านไป 100 วัน และเมื่อพิจารณา น้ำหนักที่ลดลงจะพบว่า ชี้นงาน Neat PHB จะมีน้ำหนักลดลงมากที่สุด รองลงมาคือ 80H20L, 80H20L-0.3p, 80H20L-1j และ 50H50L ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณ PHB เพิ่มขึ้นจะทำให้ชี้นงานเกิดการย่อยสลายได้มากขึ้น และในกรณีของชี้นงาน 80H20L-1j จะมีการลดลงของน้ำหนักน้อยกว่า 80H20L-0.3p อาจจะสามารถบอกได้ว่าการเติม Joncryl ช่วยทำให้ชี้นงานสามารถทนต่อการสลายตัวได้ดีกว่าการเติมเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากอาจทำให้การยึดติดระหว่างเฟสของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดเกิดได้ดีขึ้น

ต่อมาเมื่อพิจารณาผลการทดสอบ SEM ของชี้นงานที่ผ่านการทดสอบมาแล้ว 180 วัน จากภาพที่ 4.40 จะพบว่า บริเวณผิวของชี้นงาน Neat PHB จะมีลักษณะขรุขระ มีหลุมขนาดใหญ่เกิดขึ้น และจะพบแบคทีเรียบริเวณผิวของชี้นงานจำนวนมากดังภาพที่ 4.41 เมื่อนำไปทดสอบ metagenomics sequencing พบว่ามีแบคทีเรียด้วยกันหลายชนิด โดยชนิดที่พบมากที่สุดคือ *Desulfotomaculum glycolicum* และรองลงมาคือ *Desulfotomaculum toluenicum* ซึ่งเป็นแบคทีเรียที่พบในตะกอนดินและทรายทะเล แสดงให้เห็นว่า PHB เกิดการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลได้ และเมื่อพิจารณาชี้นงาน 80H20L, 80H20L-0.3p และ 80H20L-1j (ภาพที่ 4.40(c, f และ g)) จะพบว่ามีลักษณะสัณฐานที่เหมือนกันคือ จะมีการหายไปของเฟส PHB และจะเหลือเพียง PLA ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมจำนวนมากที่มีขนาดในช่วง 1 ถึง 5 ไมครอน และพบอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแผ่นบางปะปนอยู่บนผิวชี้นงานด้วย โดยคาดว่าน่าจะเป็นอนุภาคทัลคที่มีอยู่ในเรซิน PHB และเมื่อพิจารณาภาพ SEM ของชี้นงาน 50H50L (ภาพที่ 4.40(d)) จะเห็นได้ว่าลักษณะพื้นผิวของชี้นงานจะมีการหายไปของเฟส PHB และนอกจากนี้ยังมีการพบแบคทีเรียและราน้ำบริเวณผิวชี้นงานอีกด้วย โดยแบคทีเรียที่พบน่าจะมาจากตะกอนทราย ซึ่งแสดงในภาพที่ 4.42 ซึ่งการพบแบคทีเรียบริเวณผิวของชี้นงานก็จะเป็นการยืนยันได้ว่า ในการทดสอบครั้งนี้ PHB สามารถย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลได้ และกลไกการย่อยสลายทางชีวภาพจะมีด้วยกันสองขั้นตอน ดังที่ได้มีผู้วิจัยหลายกลุ่ม [25-28] ได้ศึกษาถึงกลไกการย่อยสลายทางชีวภาพของ PHB การย่อยสลายทางชีวภาพ ขั้นที่ 1 จะเรียกว่า enzyme degradation จะเกิดขึ้นโดยจุลินทรีย์จะมารวมกลุ่มกันและเกาะที่ผิวของชี้นงาน PHB มีลักษณะ

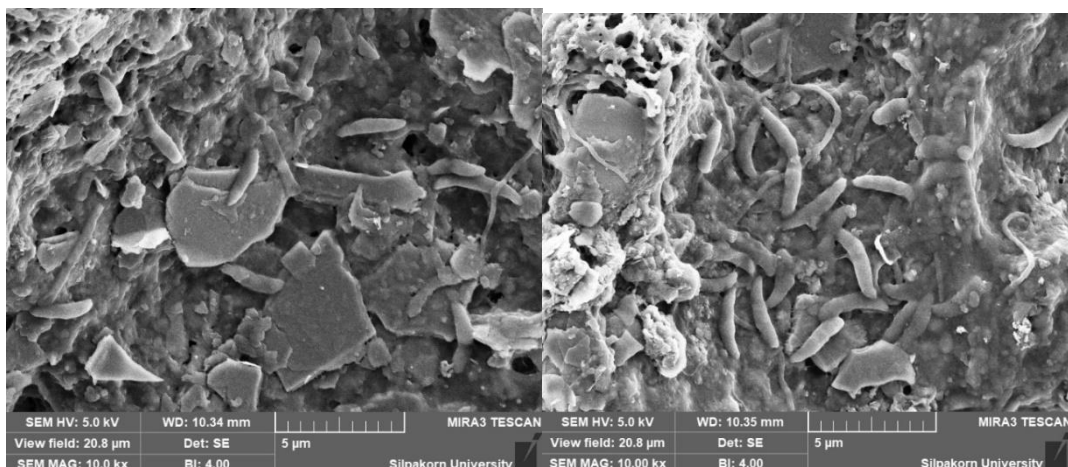
เป็นไบโอฟิล์ม จากนั้นจะมีปล่อยเอนไซม์ออกมาย่อยโมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดเป็นสารโมเลกุลสั้น ๆ เช่น โอลิโกเมอร์ ไดเมอร์และมอนอเมอร์ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส ส่วนขั้นที่ 2 จะเรียกว่า biota degradation คือการที่สารที่ผ่านการย่อยด้วยเอนไซม์แล้ว จนสามารถผ่านเข้าไปในเซลล์ของแบคทีเรียได้ เมื่อเข้าสู่เซลล์แล้วจึงเกิดกระบวนการเมตาบอลิซึม เกิดเป็นก๊าซ CO_2 น้ำ มีเทน และสารชีวมวลในที่สุด



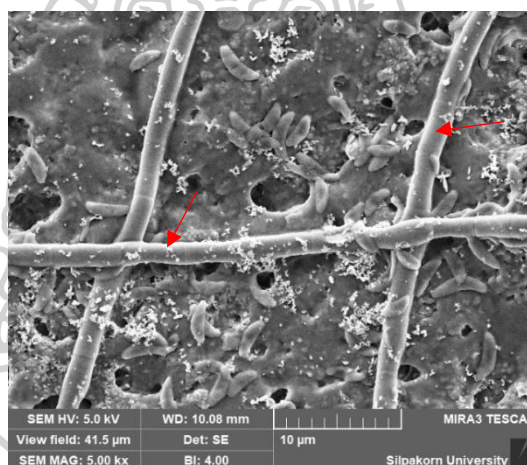
ภาพที่ 4.39 กราฟแสดงน้ำหนักที่ลดลงของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลจำนวน 225 วัน โดยคำนวณจากน้ำหนักตั้งต้นเฉลี่ยลบด้วยน้ำหนักเฉลี่ยในแต่ละวัน



ภาพที่ 4.40 ภาพ SEM บริเวณผิวชิ้นงานที่กำลังขยาย 2,000 เท่า ของชิ้นงาน (a)Neat PLA, (b)Neat PHB, (c)80H20L, (d)50H50L, (e)20H80L, (f)80H20L-0.3p และ (g)80H20L-1j ที่ผ่านการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลเป็นเวลา 180 วัน



ภาพที่ 4.41 ภาพ SEM บริเวณผิวของชิ้นงานที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของชิ้นงาน Neat PHB ที่ผ่านการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลเป็นเวลา 180 วัน



ภาพที่ 4.42 ภาพ SEM บริเวณผิวของชิ้นงานที่กำลังขยาย 5,000 เท่า ของชิ้นงาน 50H50L ที่ผ่านการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลเป็นเวลา 180 วัน โดยที่เห็นเป็นเส้นยาวคาดว่าน่าจะเป็นราน้ำ

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด โดยใช้สองวิธีด้วยกัน คือ การใช้โคพอลิเมอร์ และการใช้สารรีแอคทีฟ แล้วทำการศึกษาสมบัติต่าง ๆ เช่น ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติรีโอโลยี สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล และการย่อยสลายทางชีวภาพในทะเลจำลอง ซึ่งจากการศึกษาจะสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

5.1.1 สามารถสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่าง PHB และ PLA ผ่านกระบวนการหลอมเหลว โดยใช้ไทเทเนียมบิวทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน โดยยืนยันได้จากผลการทดสอบ $^1\text{H-NMR}$, TGA และสมบัติรีโอโลยี

5.1.2 จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาพบว่า การใช้โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ และการใช้สารรีแอคทีฟ จะช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์โดยจะทำให้เฟสกระจายมีขนาดเล็กลงและมีการยึดติดระหว่างเฟสมากขึ้น

5.1.3 จากการศึกษาสมบัติรีโอโลยี พบว่า การเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ จะทำให้พอลิเมอร์เบลนด์มีความหนืดลดลงในทุก ๆ อัตราส่วนการผสม และการใช้สารรีแอคทีฟทั้งสองชนิด จะทำให้ ความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มี PLA เป็นเฟสหลักเพิ่มขึ้น แต่จะส่งผลตรงกันข้ามกับพอลิเมอร์เบลนด์ที่มี PHB เป็นเฟสหลัก และในอัตราส่วน PHB:PLA เท่ากับ 50:50 ความหนืดจะมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนักเมื่อมีการเติมสารรีแอคทีฟ

5.1.4 จากการศึกษาผลการทดสอบสมบัติทางความร้อน ทำให้ทราบว่า PHB สามารถเหนี่ยวนำให้ PLA สามารถเกิดผลึกได้ การเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ก็สามารถเหนี่ยวนำให้ PLA เกิดผลึกได้เช่นกัน และการใช้สารรีแอคทีฟมีส่วนทำให้ PLA เกิดผลึกได้ยากขึ้น เนื่องจากสารรีแอคทีฟจะทำให้สายโซ่โมเลกุลสามารถเคลื่อนไหวได้ยากขึ้น

5.1.5 จากการศึกษาความทนทานต่อการดึงยืด จะพบว่า การเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ จะทำให้ค่า Young's modulus ของพอลิเมอร์เบลนด์มีค่าลดลงในทุก ๆ อัตราส่วนโดยจะลดลง 3–14% และทำให้ในสูตร 50H50L และ 20H80L มีค่า tensile strength เพิ่มขึ้น 7.7% และ 14.4% และทำให้ค่า elongation at break เพิ่มขึ้น 20.7% และ 8.7% ตามลำดับ แต่ค่าดังกล่าวแทบไม่

เปลี่ยนแปลง ในสูตร 80H20L และการเติมสารรีแอกทีฟจะส่งผลต่อสมบัติเชิงกล คือ ในสูตร 80H20L ค่าต่าง ๆ จะมีค่าที่เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย แต่ในสูตร 50H50L และ 20H80L การเติมสารรีแอกทีฟจะทำให้ค่า Young's modulus เพิ่มขึ้น 1.1-10.5% ค่า tensile strength เพิ่มขึ้น 6.3-17.7% และค่า elongation at break จะมีค่าเพิ่มขึ้น 2.2-35.5% โดยสารรีแอกทีฟที่ทำให้มีสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุดคือ มัลติฟังก์ชันนอลอีพอกไซด์

5.1.6 จากการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในน้ำทะเลจำลอง จะพบว่า พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต จะเริ่มมีน้ำหนักลดลงเมื่อผ่านการทดสอบ 30 วัน และจะมีน้ำหนักลดลงเรื่อย ๆ ตลอดการทดสอบ 225 วันโดยเมื่อเพิ่มปริมาณ PLA ขึ้น จะทำให้น้ำหนักลดลงได้ช้าลง และการเติมสารรีแอกทีฟในพอลิเมอร์เบลนด์จะทำให้การลดลงของน้ำหนักขึ้นงานน้อยกว่าที่ไม่มีการเติม และจากภาพ SEM จะพบแบคทีเรียบริเวณผิวของชิ้นงาน และเมื่อนำไปทดสอบ metagenomics sequencing พบว่า มีแบคทีเรียด้วยกันหลายชนิด โดยชนิดที่พบมากที่สุดคือ *Desulfotomaculum glycolicum* และรองลงมาคือ *Desulfotomaculum toluenicum* เป็นการยืนยันได้ว่า PHB สามารถย่อยสลายทางชีวภาพในทะเลได้ ซึ่งมีกลไกการย่อยสลายทางชีวภาพสองขั้นตอนด้วยกันคือ enzyme degradation และ biota degradation

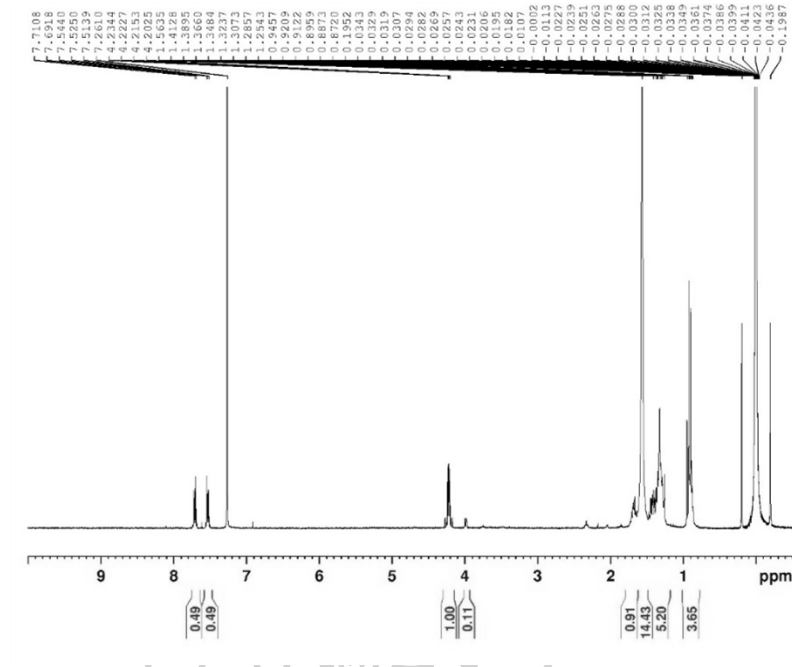
5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1) ศึกษาผลของสารรีแอกทีฟชนิดอื่น ๆ ที่มีต่อสมบัติต่าง ๆ และความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตและพอลิแลคติกแอซิด
- 2) ศึกษาการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิเมอร์ในสภาวะทะเลจริง

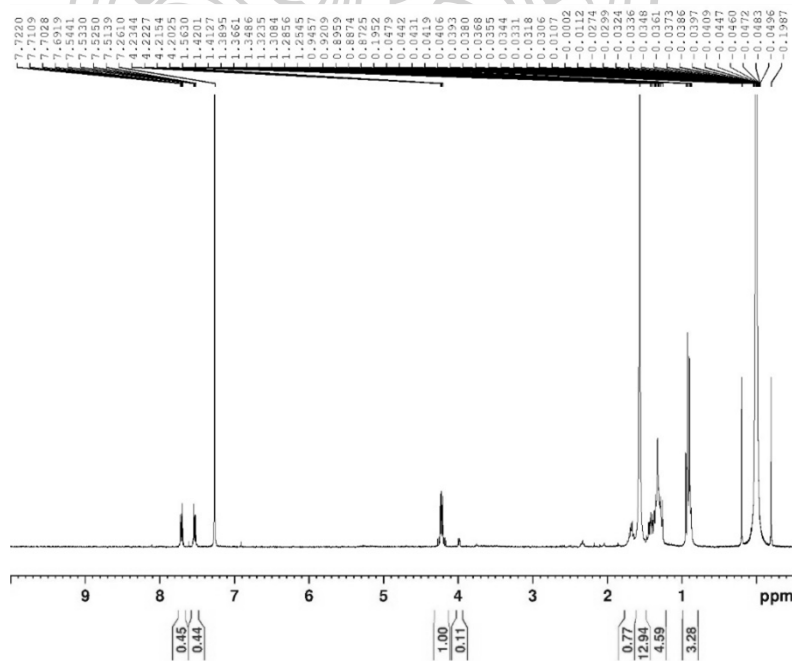


ภาคผนวก

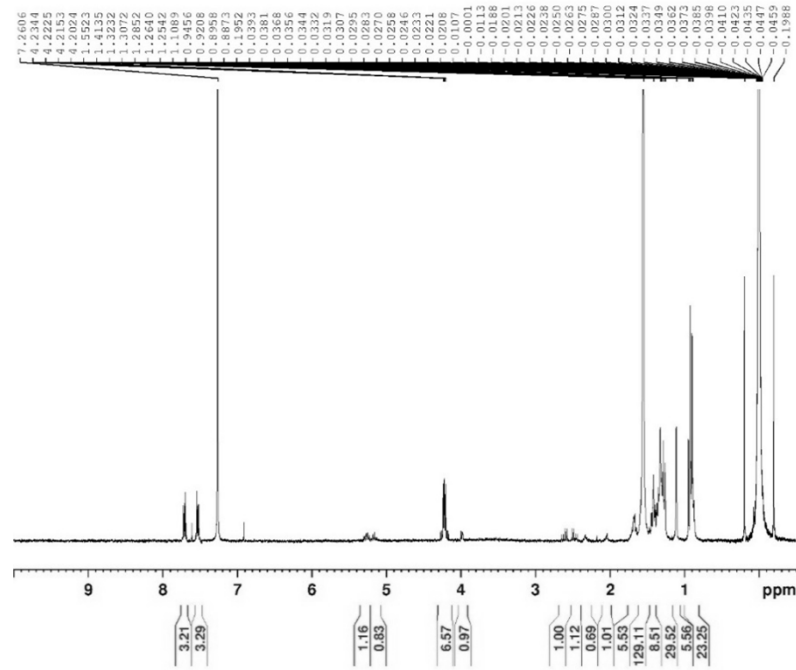
ภาคผนวก ก. ข้อมูลและผลการทดสอบสมบัติต่าง ๆ



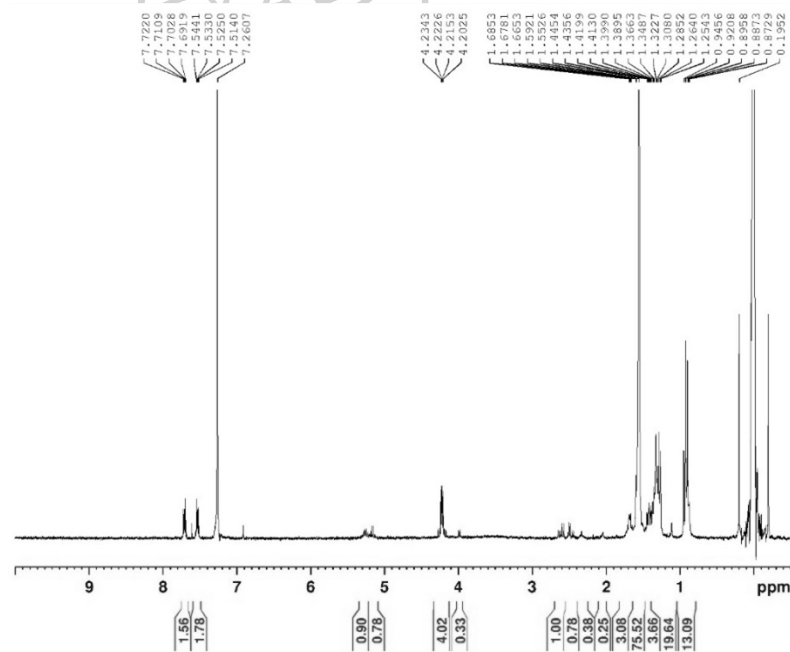
ภาพที่ ก.1 $^1\text{H-NMR}$ ของตัวอย่างที่ได้จากการเบลนด์ PHB และ PLA อัตราส่วน 1:1 เป็นเวลา 25 นาที ที่ไม่มีการเติม TBT



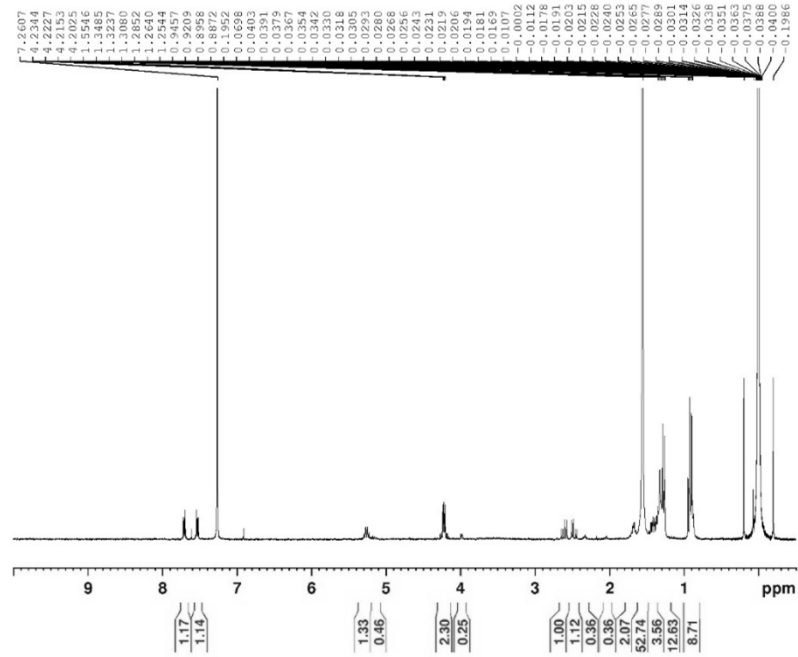
ภาพที่ ก.2 $^1\text{H-NMR}$ ของตัวอย่างที่ได้จากการเบลนด์ PHB และ PLA อัตราส่วน 1:1 เป็นเวลา 25 นาที ที่มีการเติม TBT 0.75 phr



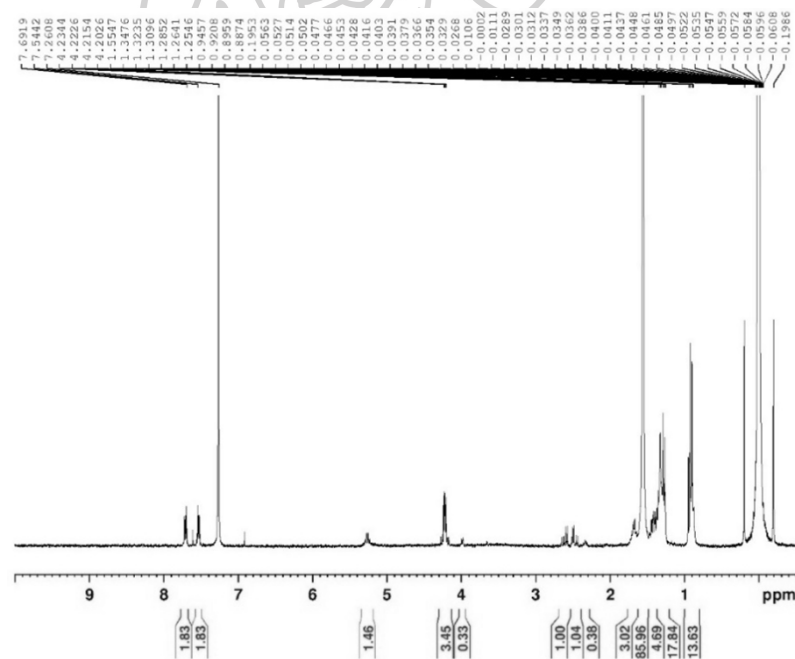
ภาพที่ ก.3 $^1\text{H-NMR}$ ของตัวอย่างที่ได้จากการเบลนด์ PHB และ PLA อัตราส่วน 1:1 เป็นเวลา 25 นาที ที่มีสารเติม TBT 1.0 phr



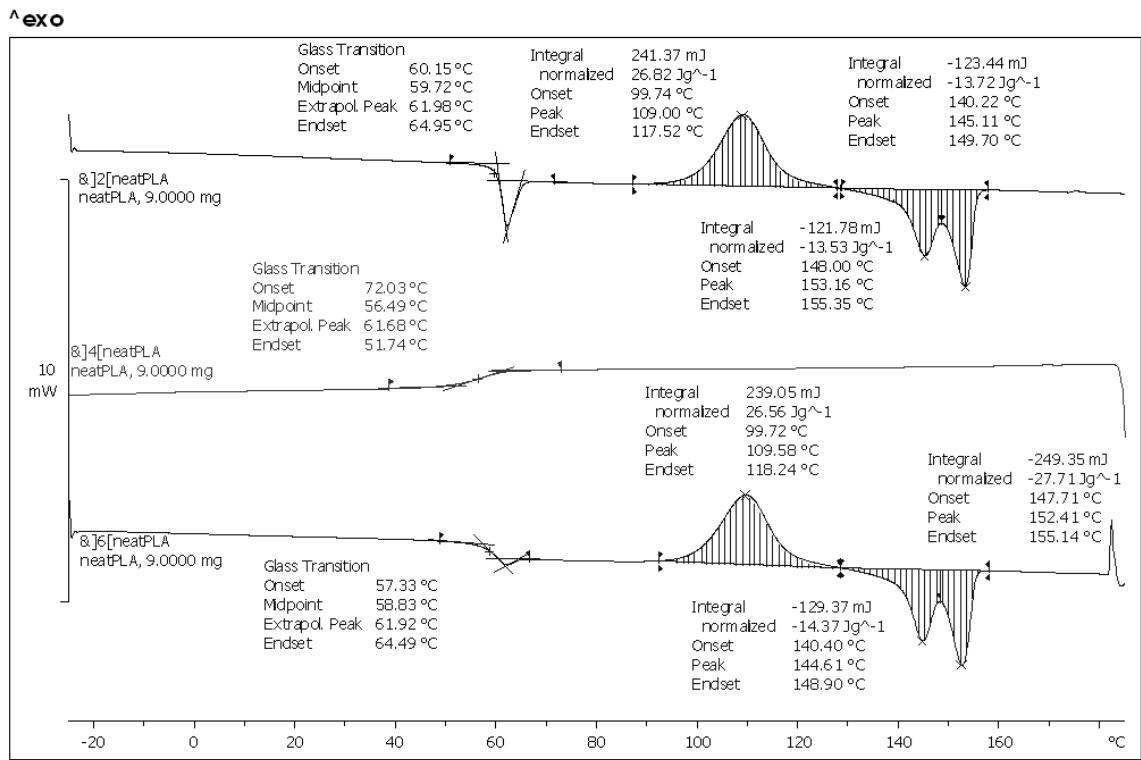
ภาพที่ ก.4 $^1\text{H-NMR}$ ของตัวอย่างที่ได้จากการเบลนด์ PHB และ PLA อัตราส่วน 1:1 เป็นเวลา 25 นาที ที่มีสารเติม TBT 1.5 phr



ภาพที่ ก.5 $^1\text{H-NMR}$ ของตัวอย่างที่ได้จากการเบลนด์ PHB และ PLA อัตราส่วน 1:1 เป็นเวลา 25 นาที ที่มีการเติม TBT 2.0 phr



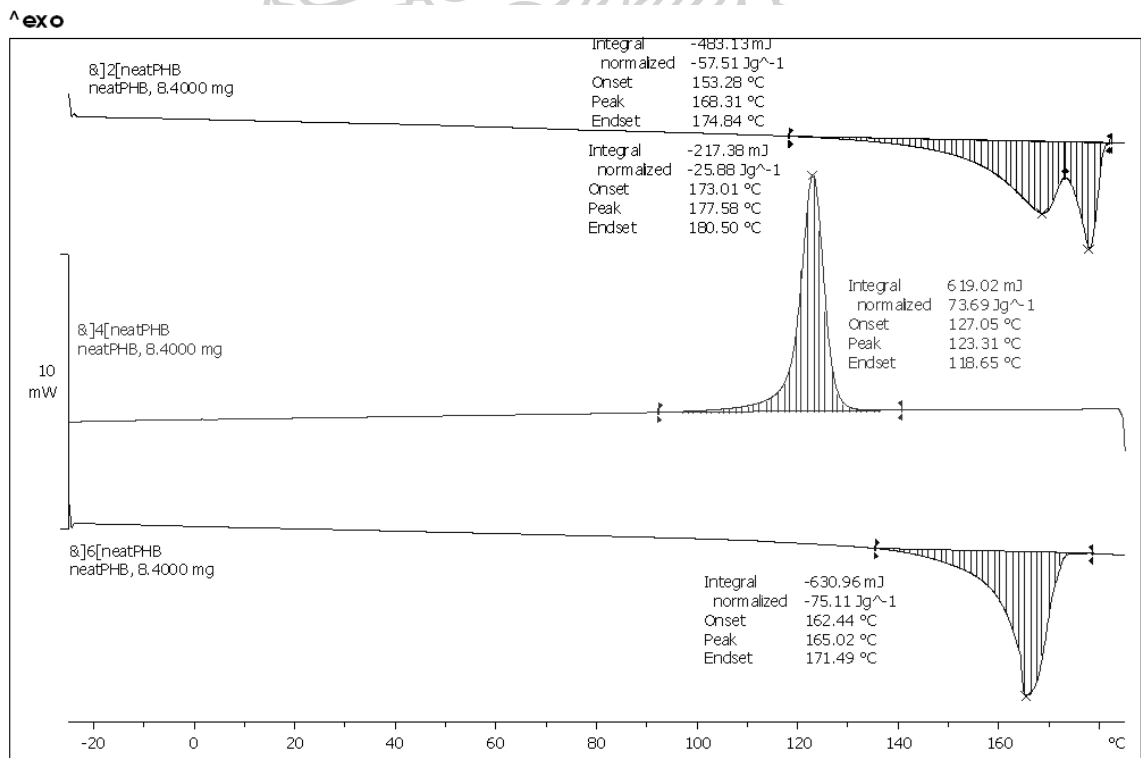
ภาพที่ ก.6 $^1\text{H-NMR}$ ของตัวอย่างที่ได้จากการเบลนด์ PHB และ PLA อัตราส่วน 1:1 เป็นเวลา 25 นาที ที่มีการเติม TBT 2.5 phr



Lab: METTLER

STAR^e SW 10.00

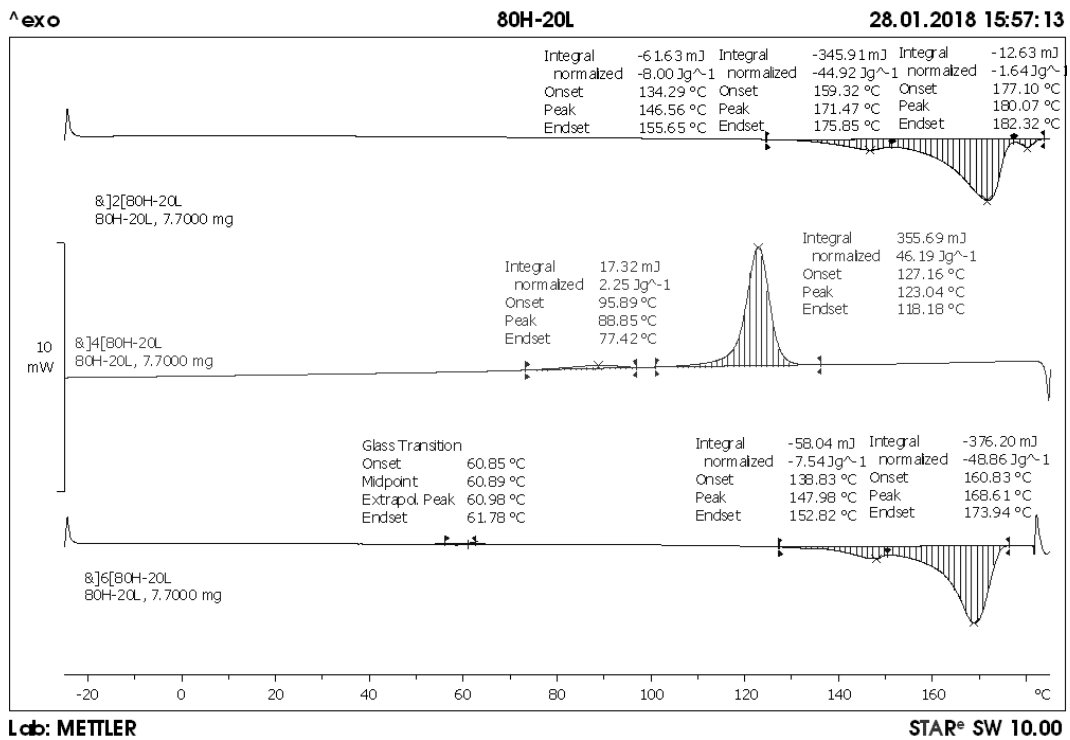
ภาพที่ ก.7 DSC Thermogram ของ Neat PLA



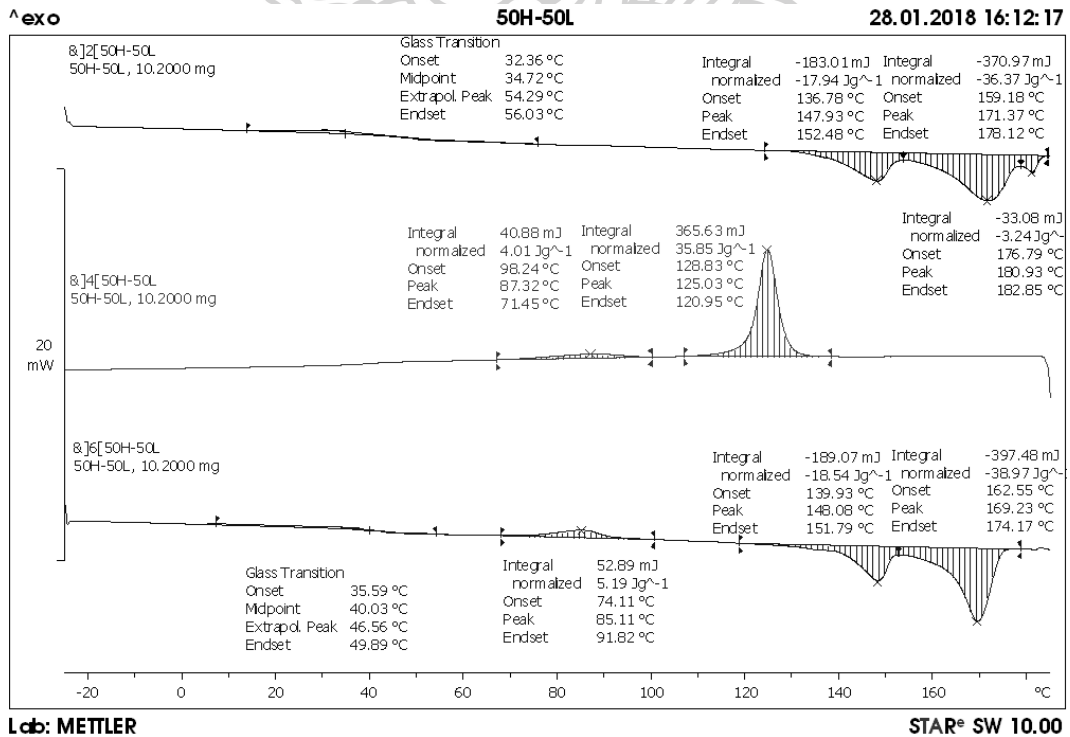
Lab: METTLER

STAR^e SW 10.00

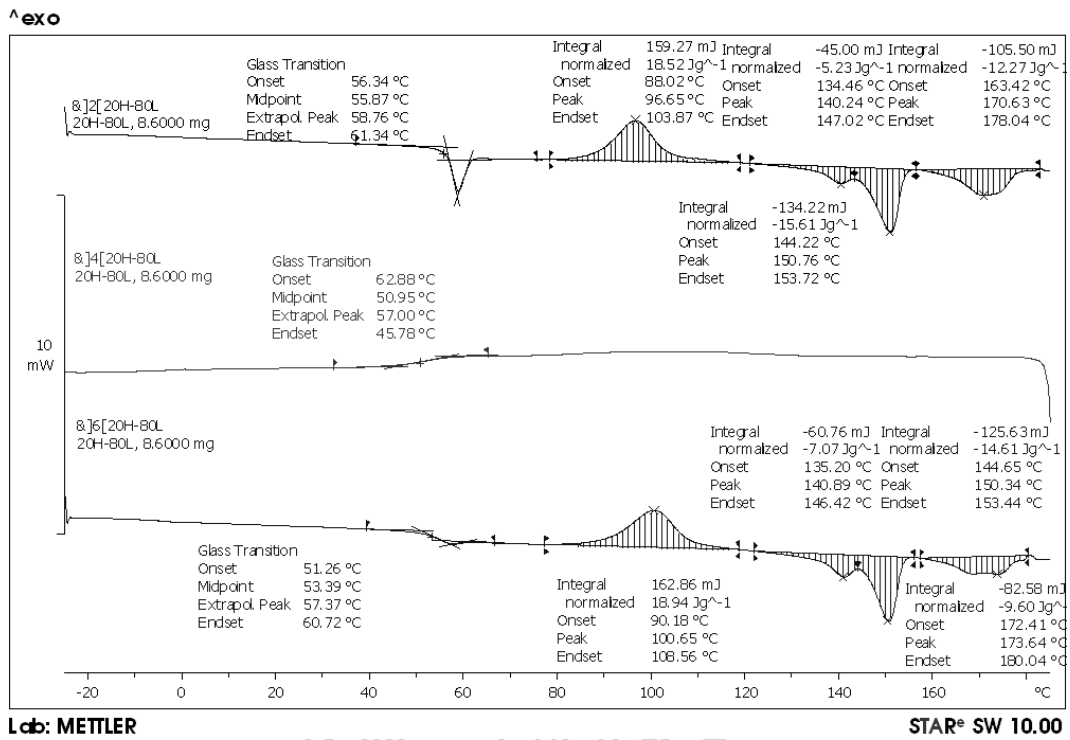
ภาพที่ ก.8 DSC Thermogram ของ Neat PHB



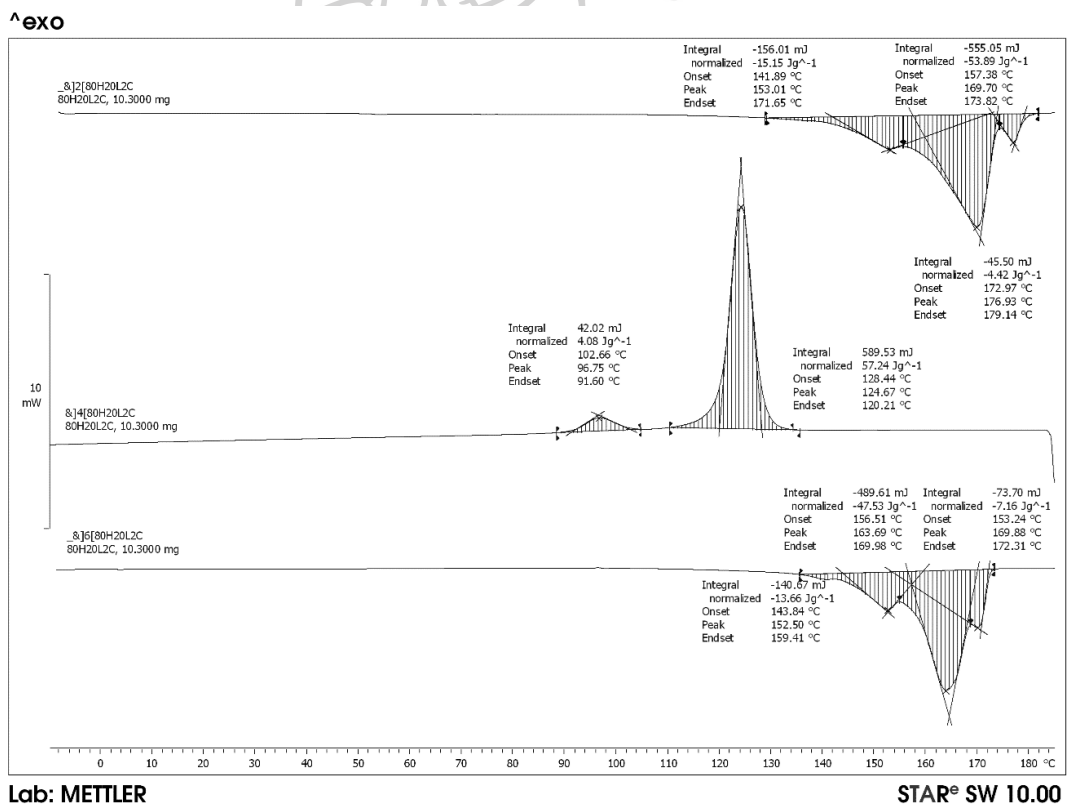
ภาพที่ ก.9 DSC Thermogram ของ 80H20L



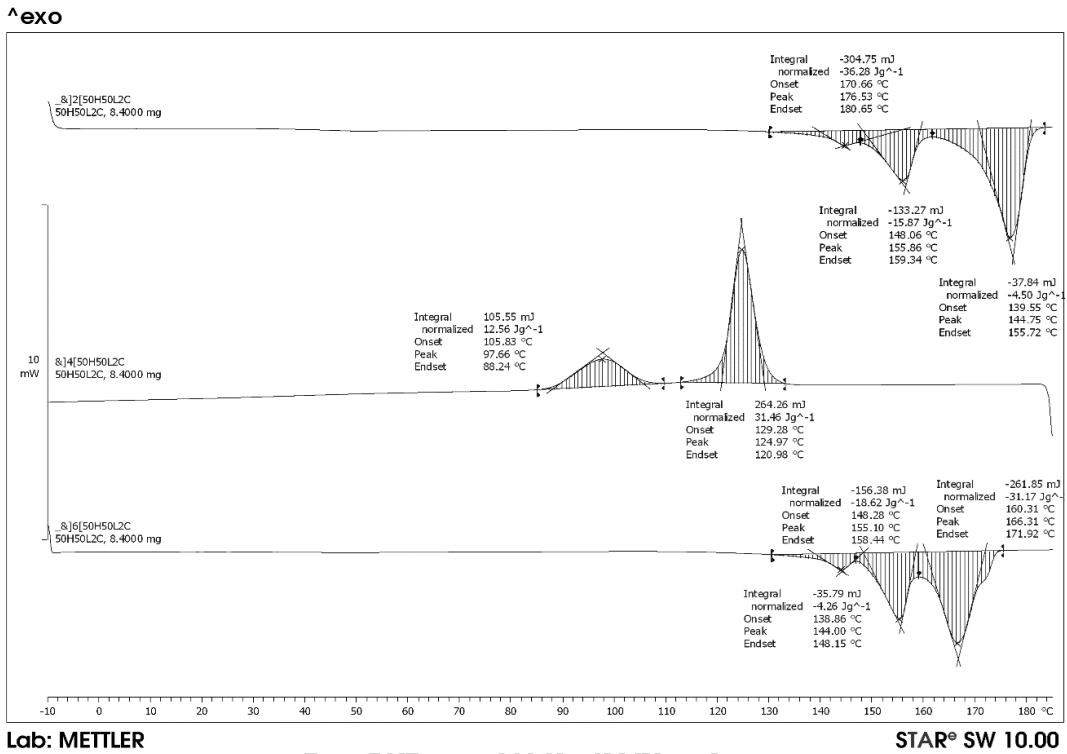
ภาพที่ ก.10 DSC Thermogram ของ 50H50L



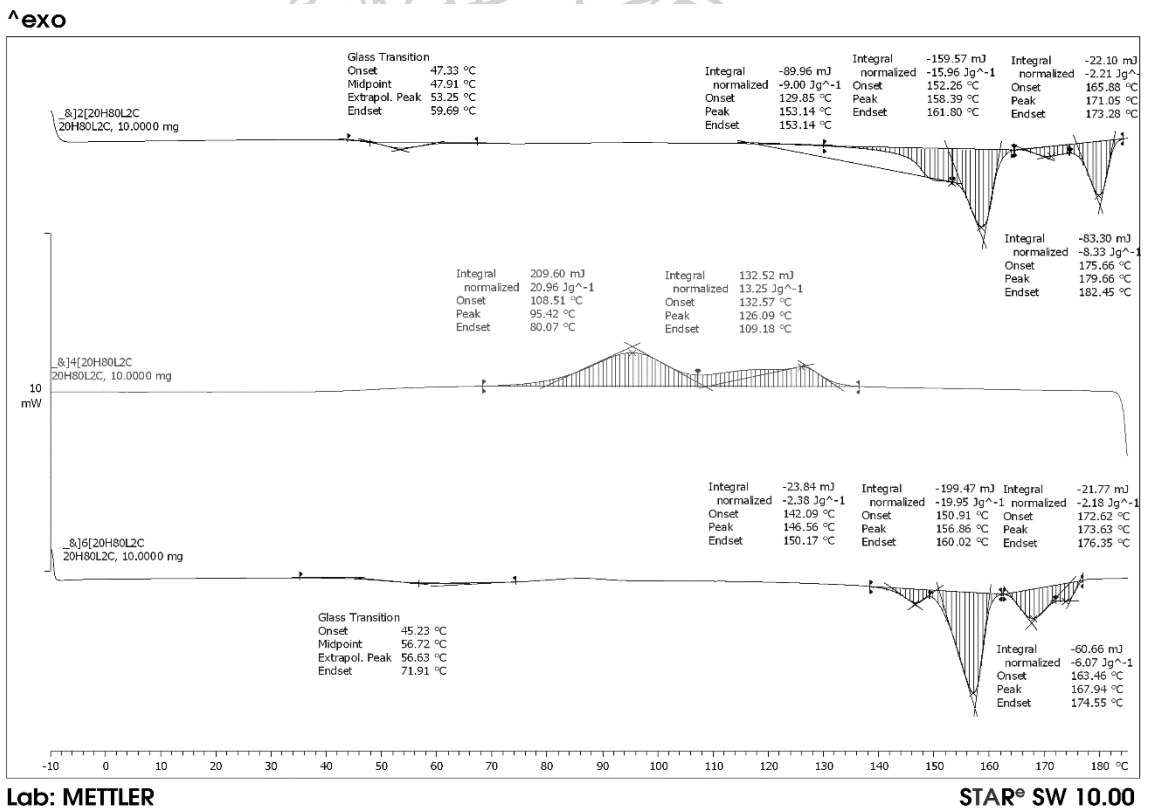
ภาพที่ ก.11 DSC Thermogram ของ 20H80L



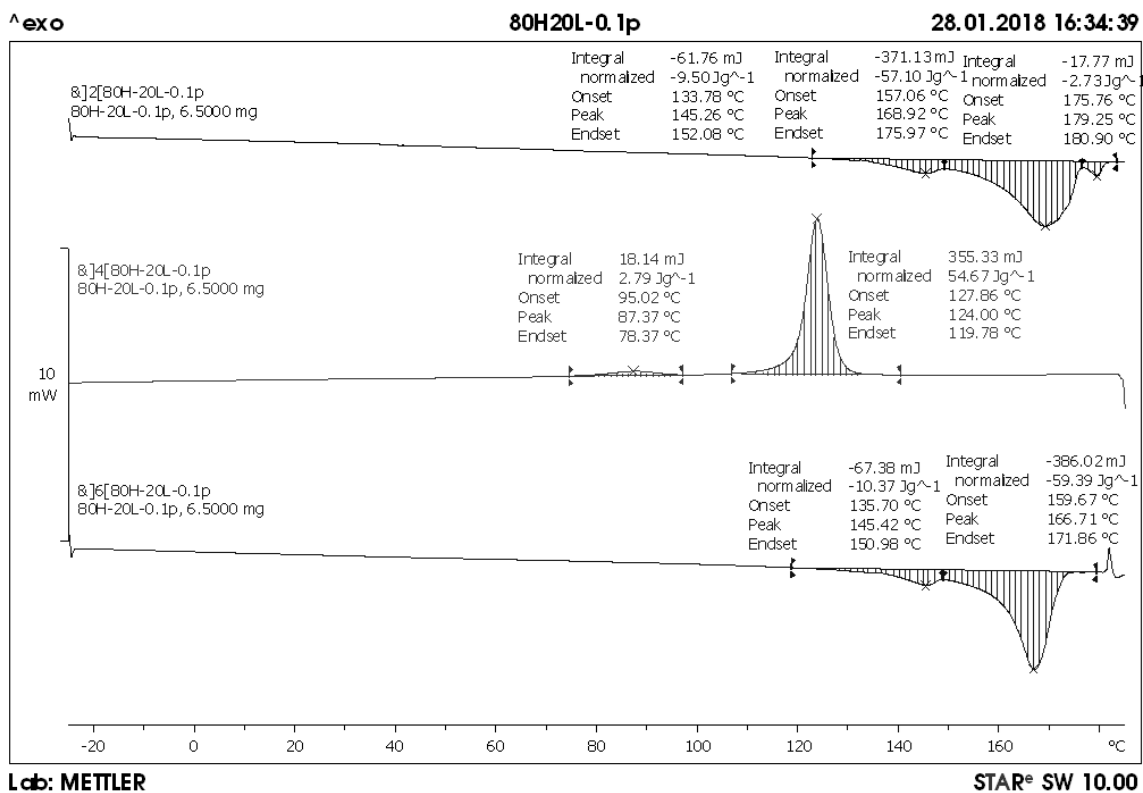
ภาพที่ ก.12 DSC Thermogram ของ 80H20L-2c



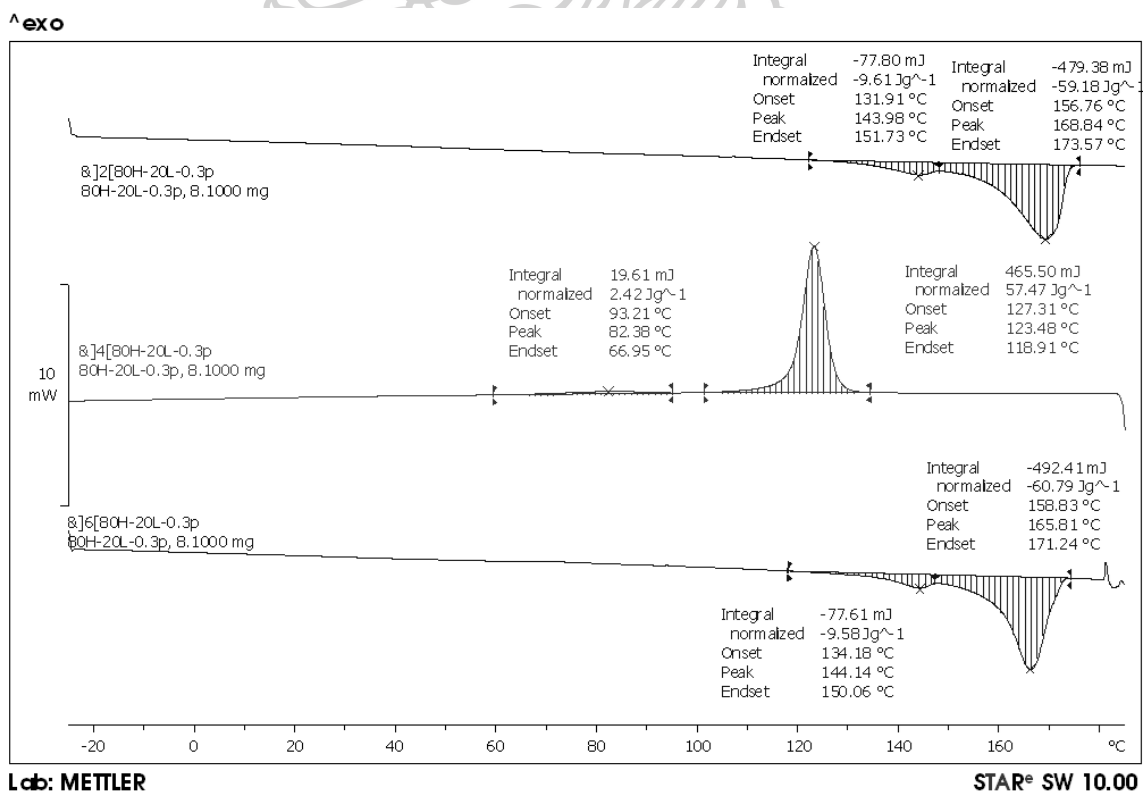
ภาพที่ ก.13 DSC Thermogram ของ 50H50L-2c



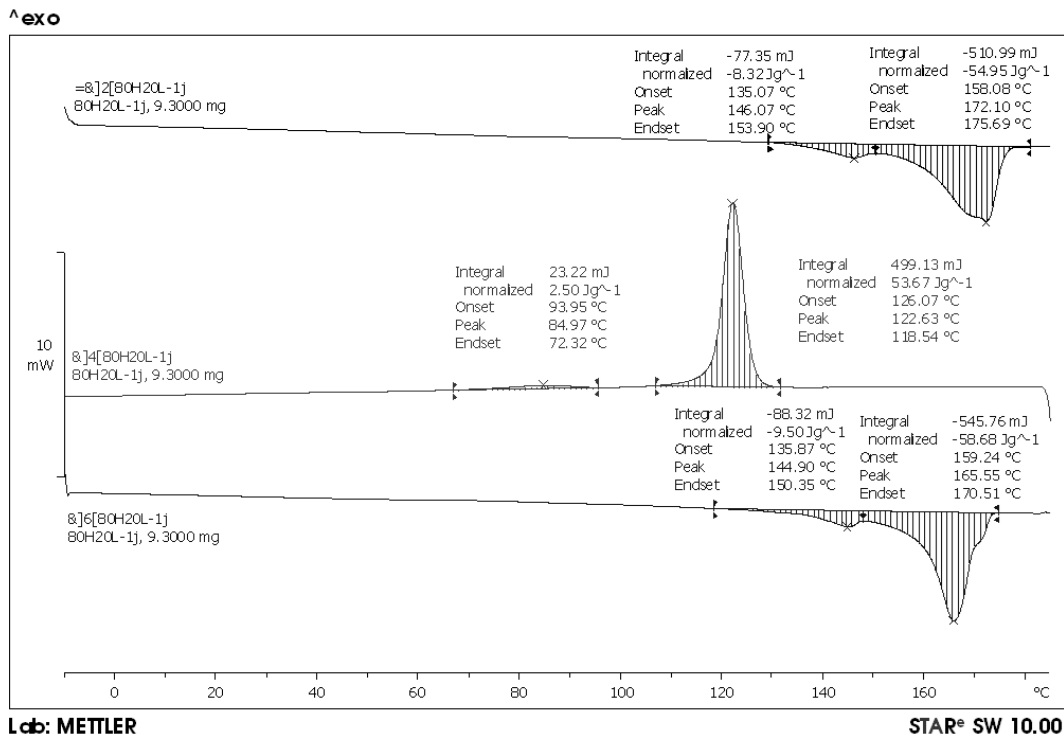
ภาพที่ ก.14 DSC Thermogram ของ 20H80L-2c



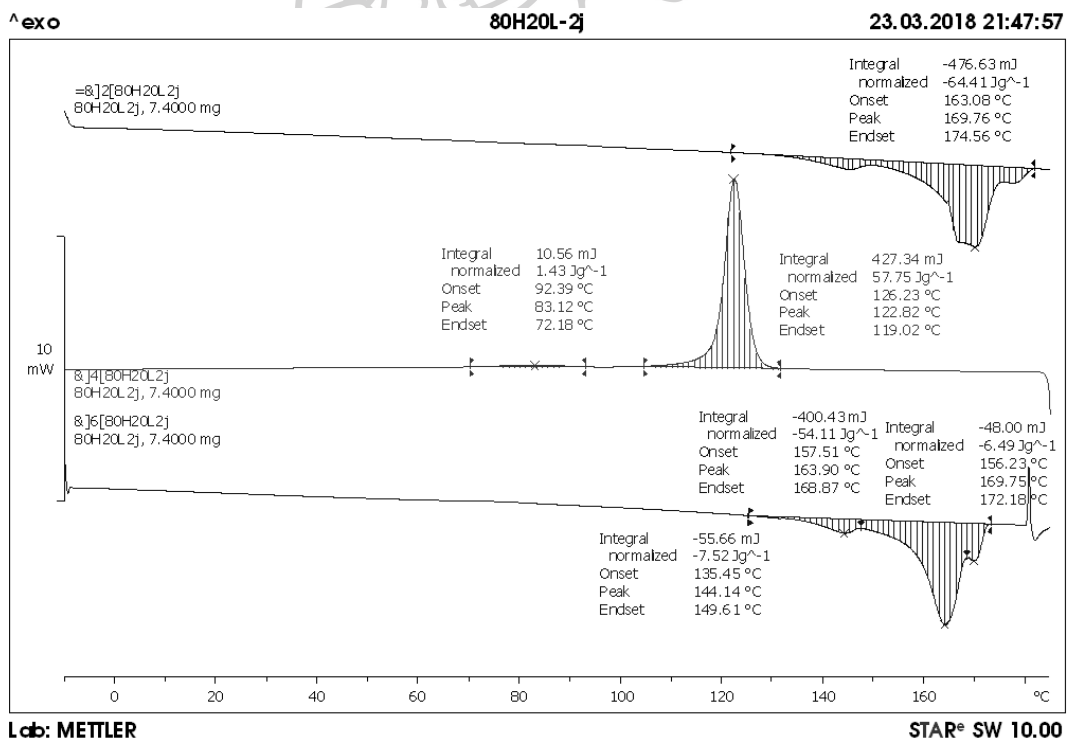
ภาพที่ ก.15 DSC Thermogram ของ 80H20L-0.1p



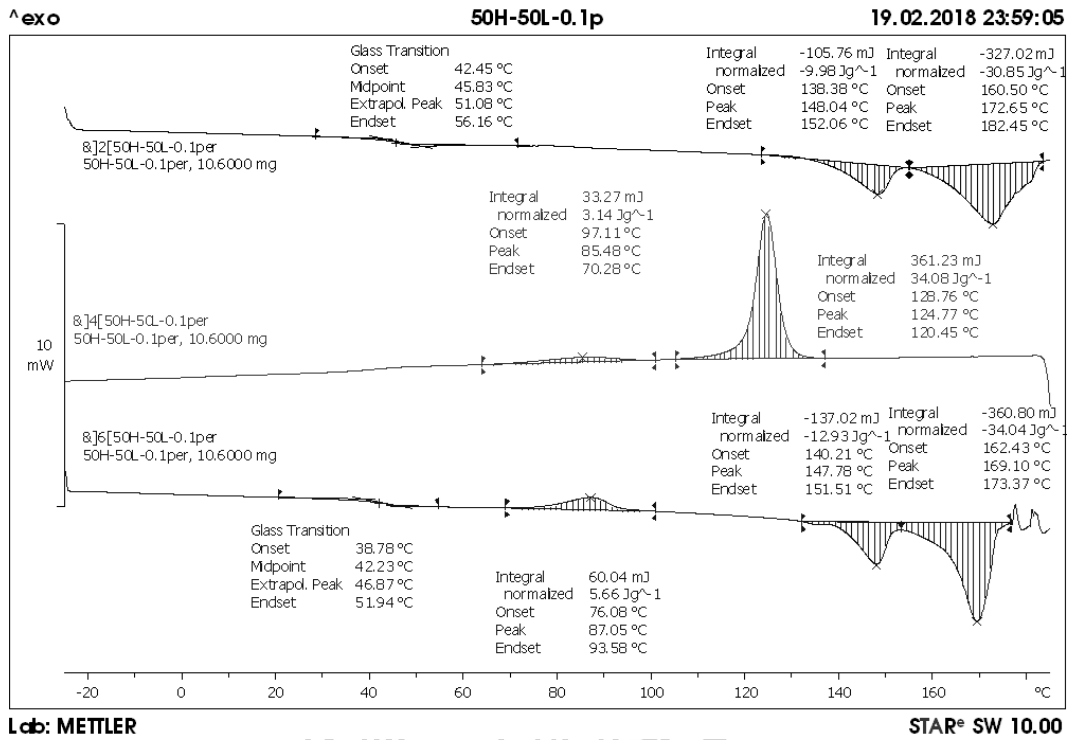
ภาพที่ ก.16 DSC Thermogram ของ 80H20L-0.3p



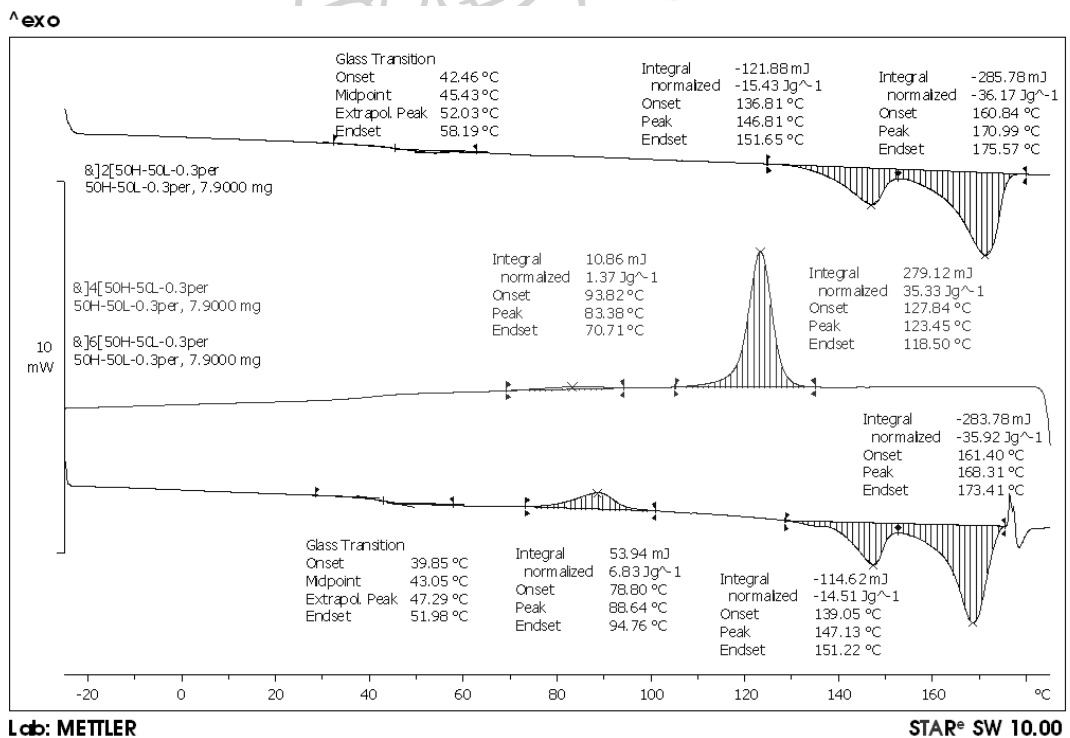
ภาพที่ ก.17 DSC Thermogram ของ 80H20L-1j



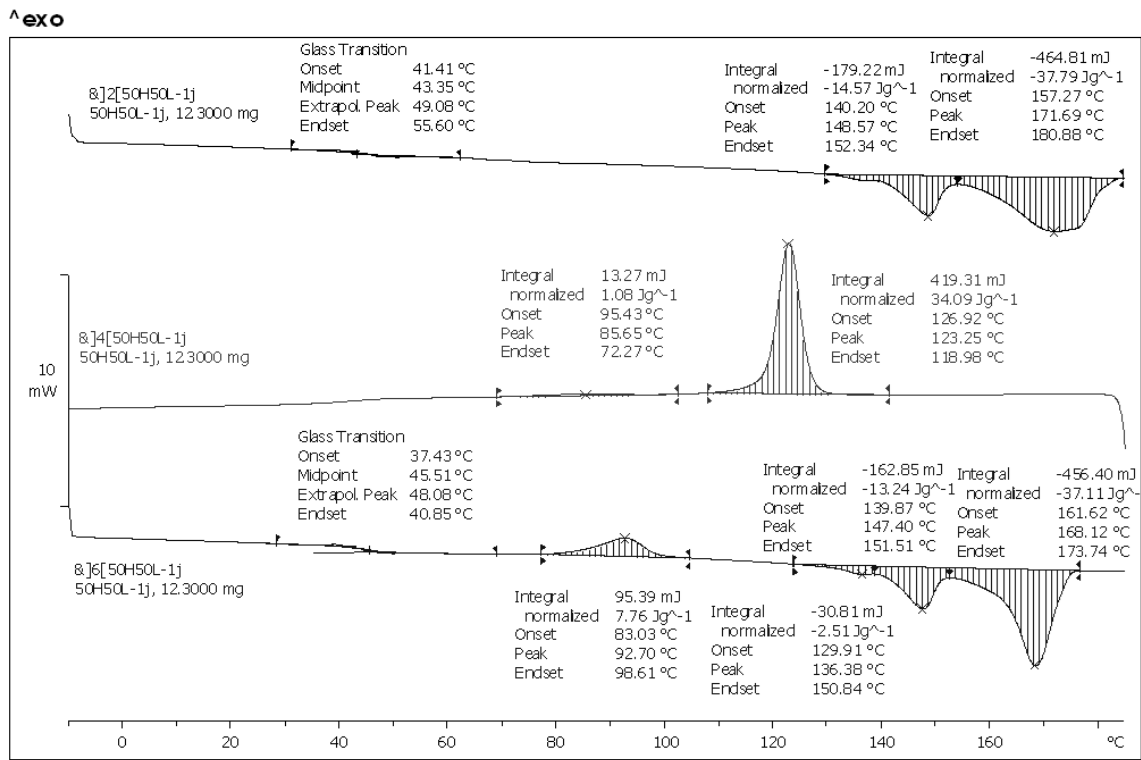
ภาพที่ ก.18 DSC Thermogram ของ 80H20L-2j



ภาพที่ ก.19 DSC Thermogram ของ 50H50L-0.1p



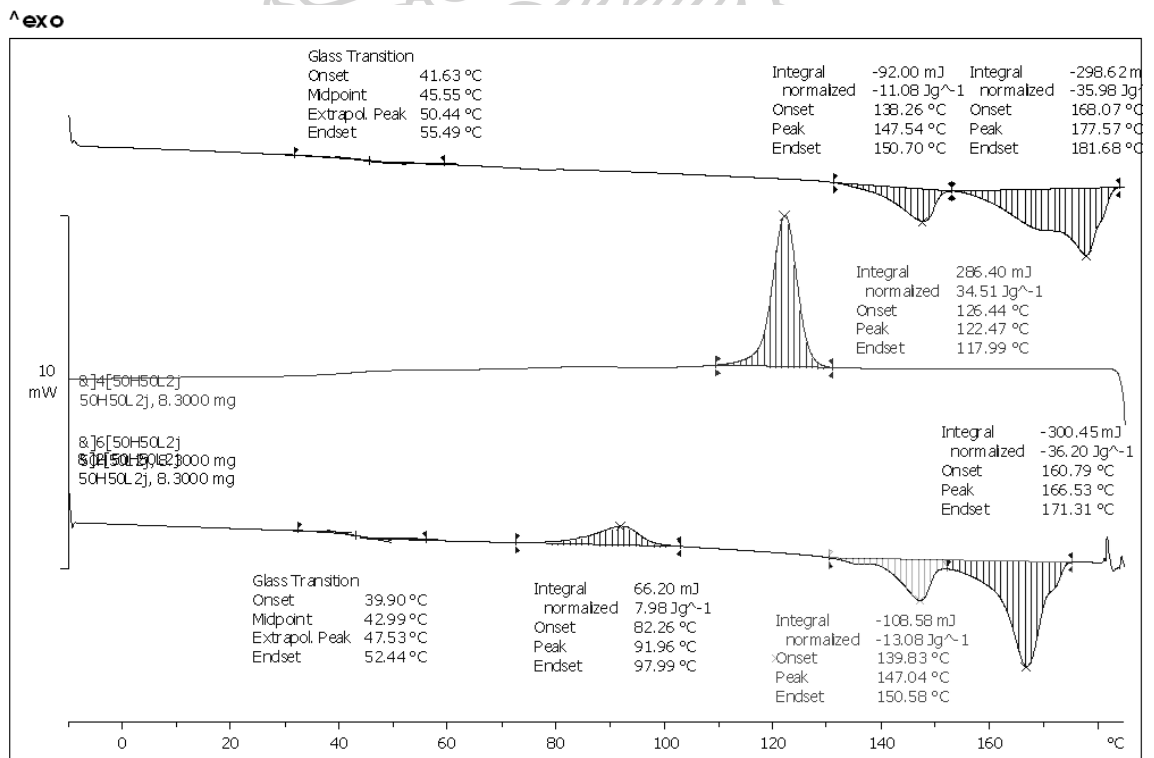
ภาพที่ ก.20 DSC Thermogram ของ 50H50L-0.3p



Lab: METTLER

STAR^e SW 10.00

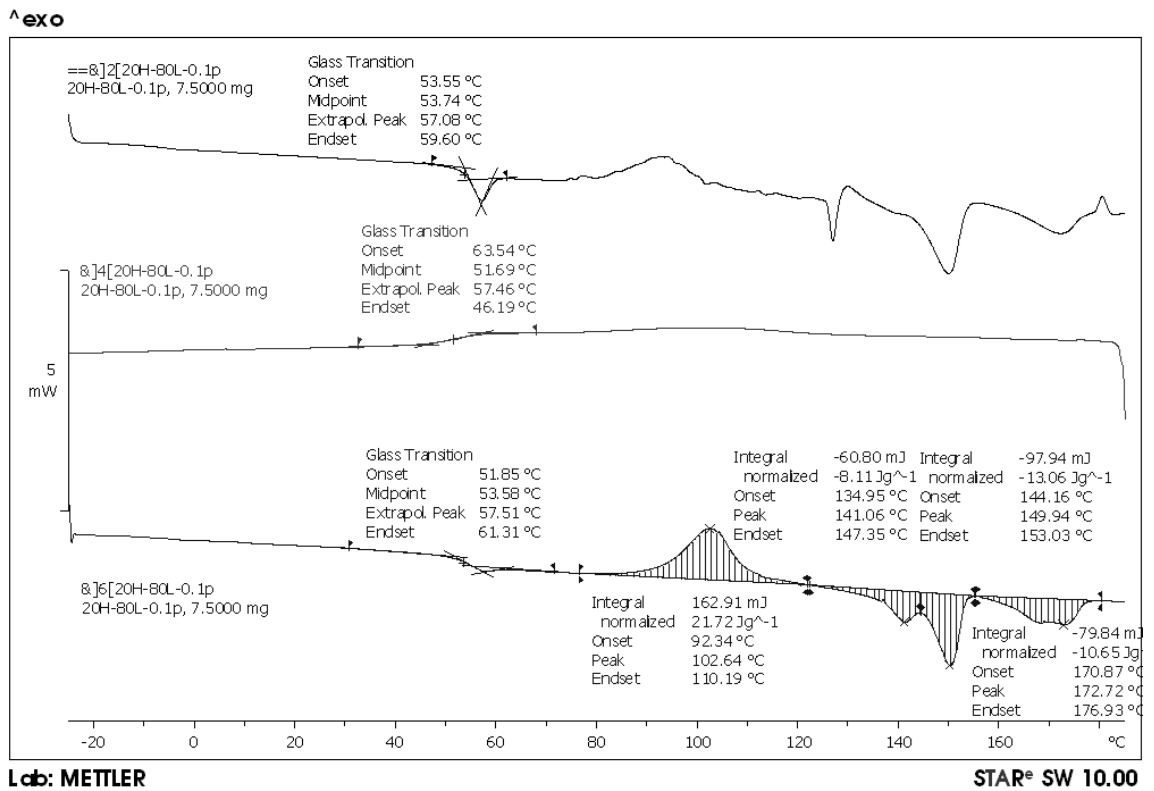
ภาพที่ ก.21 DSC Thermogram ของ 50H50L-1j



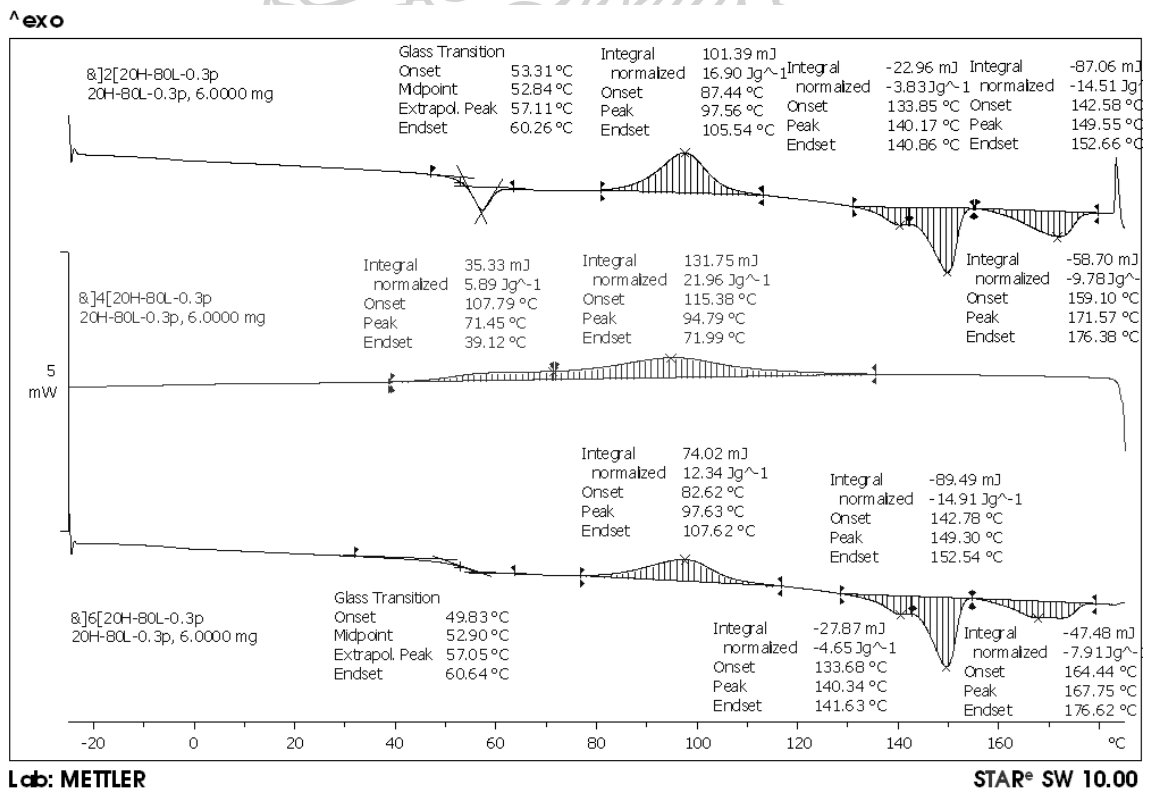
Lab: METTLER

STAR^e SW 10.00

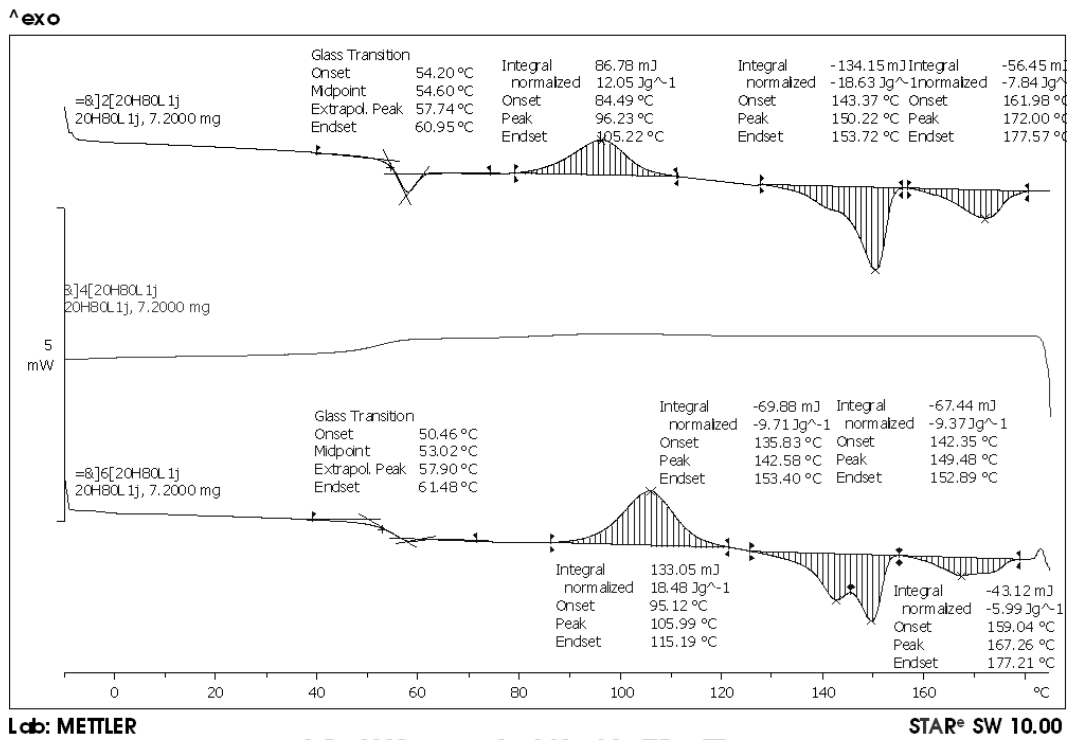
ภาพที่ ก.22 DSC Thermogram ของ 50H50L-2j



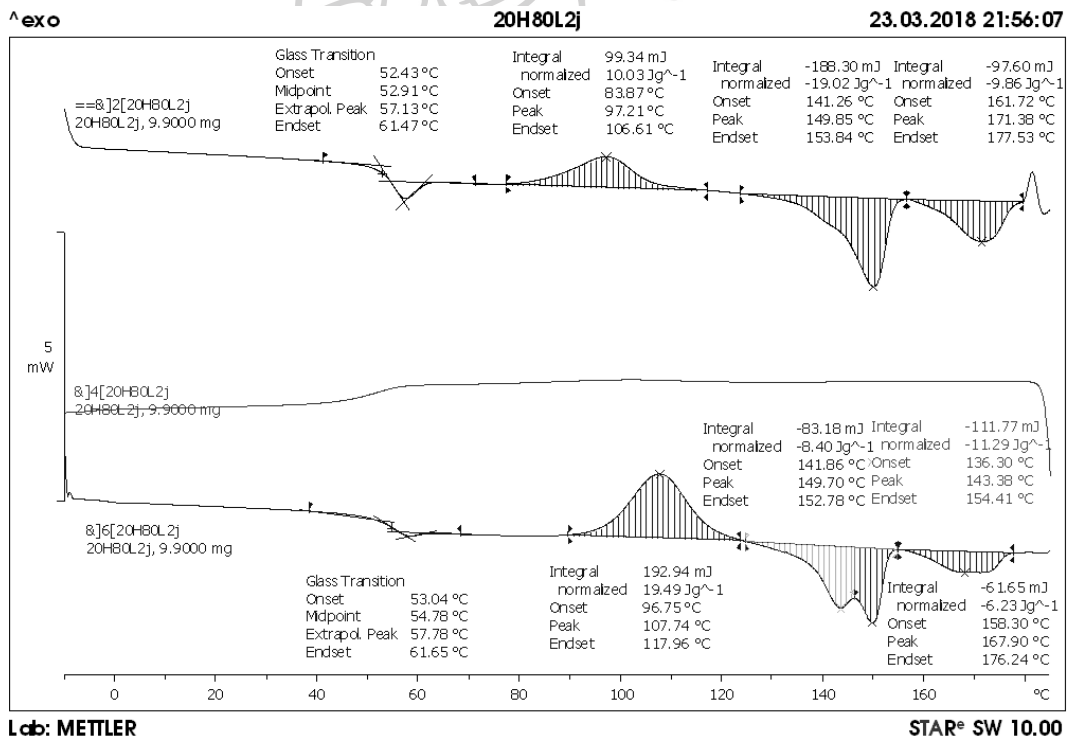
ภาพที่ ก.23 DSC Thermogram ของ 20H80L-0.1p



ภาพที่ ก.24 DSC Thermogram ของ 20H80L-0.3p



ภาพที่ ก.25 DSC Thermogram ของ 20H80L-1j



ภาพที่ ก.26 DSC Thermogram ของ 20H80L-2j

ภาคผนวก ข. การคำนวณที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

ข-1 การคำนวณปริมาณผลึก (%X_c)

ปริมาณผลึกของพอลิเมอร์เบลนด์สามารถคำนวณได้ตามสมการ ข.1

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{w \Delta H_m^0} \times 100$$

เมื่อ w คือสัดส่วนของพอลิเมอร์ในพอลิเมอร์เบลนด์

ΔH_m คือพลังงานความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลว (J/g) โดยได้มาจากพื้นที่ใต้กราฟในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองจาก DSC thermogram

ΔH_{cc} คือพลังงานความร้อนที่ใช้ในการตกผลึกซ้ำในขณะที่ได้รับความร้อน (J/g) โดยได้มาจากพื้นที่ใต้กราฟในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองจาก DSC thermogram

ΔH_m^0 คือพลังงานความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลวผลึก สำหรับพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึก 100% โดยกรณีของ PLA จะมีค่าเท่ากับ 93.1 J/g และ PHB จะมีค่าเท่ากับ 146.6 J/g

ตัวอย่าง การคำนวณปริมาณผลึกของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PHB และ PLA สูตร 50H50L

จากภาพที่ ก.10 จะพบ $\Delta H_m(\text{PLA}) = 18.54 \text{ J/g}$ $\Delta H_{cc}(\text{PLA}) = 5.19 \text{ J/g}$ และ $\Delta H_m(\text{PHB}) = 38.97 \text{ J/g}$

โดยมีปริมาณของ PLA 50% และมี PHB 50%

$$\%X_{c, \text{PLA}} = [(18.54 - 5.19)/(0.5 \times 93.1)] \times 100\% = 28.7\%$$

$$\%X_{c, \text{PHB}} = [38.97/(0.5 \times 146.6)] \times 100\% = 53.2\%$$

พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PHB และ PLA สูตร 50H50L มีปริมาณผลึกของ PLA เท่ากับ 28.7 %

และมีปริมาณผลึกของ PHB เท่ากับ 53.2 %

ภาคผนวก ค. การนำเสนอผลงานวิจัย



Proceeding Book
**The 14th Eco-Energy and Materials Science and
Engineering Symposium 2018**

Session Topics:
Environment,
Energy Technology,
Materials,
Social Impact and Development and
New Energy and Fusion

Reactive Compatibilization of Poly (3-hydroxybutyrate) and Polylactic Acid Blends

Kritha Jeensikhong¹,

Supakij Suttiruengwong^{1*}

Department of Materials Science and Engineering
Faculty of Engineering and Industrial Technology
Silpakorn University

Nakhon Pathom Thailand

jeensikhong_k@su.ac.th, suttiruengwong_s@su.ac.th

Manus Seadan²

Department of Physics
Faculty of Science, Silpakorn University
Nakhon Pathom, Thailand

Abstract— High molecular weight poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly (lactic acid) (PLA) are known to be immiscible. In this work, it was aimed to explore the effect of reactive agent types and amounts on the morphology, thermal properties, and rheological properties of PHB/PLA blends. The different PHB/PLA weight ratios (80/20, 50/50 and 20/80) with and without peroxide and multifunctional epoxide were melt-blended using an internal mixer. The morphological observations, thermal transitions and rheological properties were measured using SEM, DSC and rheometer respectively. SEM micrographs showed that PHB/PLA blends were incompatible as voids and holes being observed regarding PLA or PHB as a matrix phase. The addition of peroxide and multifunctional epoxide resulted in the reduction of the dispersed phase size, suggesting that the compatibility of the blends was improved. DSC results revealed that PHB could induce crystallization of PLA. The cold crystalline temperature (T_{cc}) decreased and the crystallization temperature (T_c) of PLA appeared when PHB was added, probably due to the formation of suitable size of spherulitic crystals of PHB which acted as effective nucleating agents for PLA [1]. The complex viscosity of the reactive blends in 20PHB/80PLA ratio was increased, however, it was decreased for the other ratios. The peroxide might promote more thermal degradation of PHB, causing the decrease in complex viscosity of PHB.

Keywords— Poly(3-hydroxybutyrate); Polylactic acid; Reactive blends; Compatibilization

I. INTRODUCTION

Poly (3-hydroxybutyrate) or PHB is bio-based aliphatic polyester achieved by bacterial fermentation. PHB could biodegrade in many ecosystems such as soil water and marine environment. PHB is a semi-crystalline polymer with a high degree of crystallinity and high melting temperature. PHB has not been commonly used yet because of its expensive, poor processability, brittleness and low thermal stability [2]. Polylactic acid (PLA) is bio-based and biodegradable thermoplastic polyester. In comparison with PHB, PLA

processes greater mechanical properties, e.g. higher modulus, strength and toughness [3]. The Blending of these two polymers was interested because PHB could promote the biodegradation rate in various environmental conditions and induce crystallization of PLA[4] whereas PLA offers the blend better mechanical, flow properties, thermal degradation and processability [4]. However, PHB and PLA is an incompatible blend. The blend of PHB and PLA requires the compatibilizers. Dong et al. [3] studied the effect of peroxide on mechanical properties and morphology of PHB/PDLLA blend. They found that peroxide could improve interfacial adhesion by form branching and partial crosslink at the interfaces. The particle size of PLA dispersed phase could be reduced. Cherykhunthod et al. [5] studied the effect of a multifunctional epoxide on the morphology and mechanical properties of PLA/PBS blends. They found that graft-copolymer were formed at the interface when the multifunctional epoxide was added.

The use of a reactive compatibilizer is convenient to improve compatibility and interfacial adhesion for these blends. The main advantages of using reactive compatibilizers are the ease of processing, the choices of reactions and the ability to tuning properties with multiple reagents. Therefore, the aim of this work was to study the effect of types and contents of reactive agents on the morphology, thermal properties, and rheological properties of PHB/PLA blends. The reactive agents used in this work were peroxide and multifunctional epoxide.

II. EXPERIMENTAL

A. Materials

Poly (3-hydroxybutyrate), PHB P304 grade was provided by Biomer, Germany. Poly (lactic acid) (PLA) LX175 grade was kindly supplied by Corbion, Thailand. Peroxide: Di (2-tert-butylperoxyisopropyl) benzene (Perkadox[®] 14S) was purchased from AkzoNobel, Thailand. Multifunctional epoxide (Joncryl[®] ADR 4368) was purchased from BASF, Thailand.

B. Sample preparation

PHB and PLA were dried in vacuum oven at 60 °C

for 24 h prior to blending. Blends of PHB and PLA at different PHB/PLA ratios (80/20, 50/50 and 20/80 wt. %) was performed using an internal mixer (Charoen Tut) with a rotational speed of 60 rpm, 185 °C for 10 min. The blend of PHB and PLA with reactive agents was also performed using an internal mixer. The different amounts of peroxide (0.1 and 0.3 phr) and multifunctional epoxide (1 and 2 phr) were premixed with PHB and PLA before melt-blending. The tensile specimen of the blends was prepared by compression molding at 185 °C for 6 minutes.

C. Testing and Characterization

The torque was measured during melt-mixing in an internal mixer at 185 °C and the rotor speed of 60 rpm.

The flow behavior of the blends was estimated on an Anton Paar MCR 302 rheometer equipped with a parallel plate geometry using 25 mm in diameter and 1 mm thickness at 185 °C. The rheometer was operated in the dynamic oscillatory mode with frequency range of 1 to 100 rad/s in the linear viscoelastic range of the samples.

Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) Tescan Mira3 was used to investigate the cryo-fractured surfaces morphology of the blends.

Differential scanning calorimetry (DSC) was measured on a Mettler DSC1 from TA instruments, under nitrogen gas. The samples were heated from -10 to 185 °C at a heating rate of 5 °C min⁻¹, holding 1 min then cooled down to -10 °C, holding 1 min and then reheated to 185 °C. The cooling and reheating rate set at 5 °C min⁻¹. The degree of crystallinity of PHB and PLA were calculated by (1):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{W \cdot \Delta H_{100}} \times 100 \quad (1)$$

Where ΔH_m was the fusion enthalpy per gram of polymer and ΔH_{100} was the fusion enthalpy of a polymer with 100% crystallinity was taken as 146.6 J g⁻¹ and 93.1 J g⁻¹ for PHB and PLA, respectively where w was the mass fraction of PHB or PLA in the blends.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Flow properties

Flow properties were evaluated by the torque measurements of PHB and PLA with and without peroxide and multifunctional epoxide as shown in Fig.1. The experiment was conducted to evaluate the reaction of the peroxide and multifunctional epoxide with the polymer over the mixing time in the molten state. It was acknowledged that the torque increase was associated to melt viscosity increase, which might be caused by molecular weight increase. In the case of PHB, the torque values were decreased when reactive agents were added. The lower torque values could result from the chain scission reaction by peroxide. The reactive agents

might promote thermal degradation of PHB. For PLA, it was observed that PLA incorporated with peroxide or multifunctional epoxide showed the increase in torque values compared to the neat PLA (Fig. 1b). It indicated that peroxide and multifunctional epoxide could react with the PLA and increased the molecular weight of PLA.

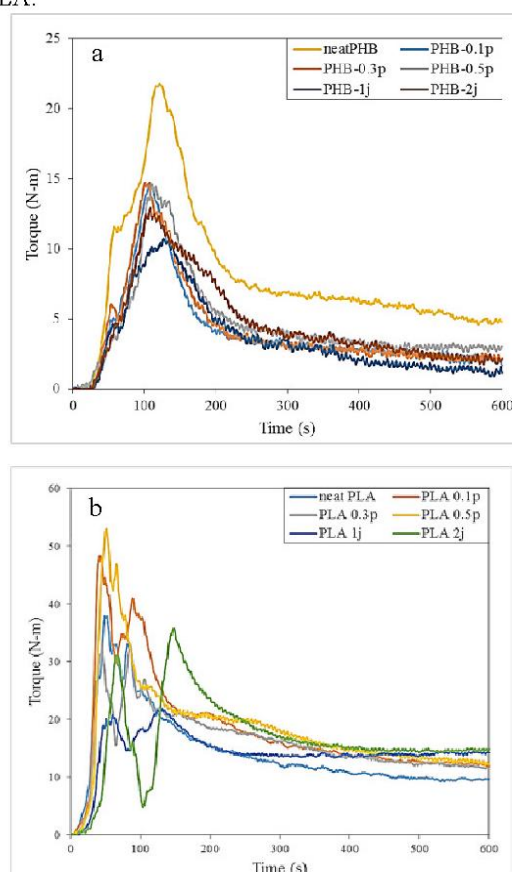


Fig. 1. torque versus time of (a) PHB, (b) PLA with and without reactive agent during mix in internal mixer

Fig. 2. showed the complex viscosity of PHB PLA 80PHB/20PLA and 20PHB/80PLA blends. Complex viscosity of PHB and PLA exhibited the characteristic of Newtonian fluid. The complex viscosity of PLA was greater than PHB. The viscosity of PHB was less than the viscosity of PLA about 10 times. The viscosity of the blend 80PHB/20PLA with and without the reactive agent showed the characteristic of Newtonian fluid and had complex viscosity value similar to that of PHB. In the case of 80PHB/20PLA blend with reactive agents, the complex viscosity of multifunctional epoxide reactive blend decreased the complex viscosity from 259 Pa.s to 126 Pa.s at the frequency rate of 1 rad/s whereas 80PHB/20PLA blend with peroxide had the comparable complex viscosity of 80PHB/20PLA blend without reactive agents. On the other hand, for

20PHB/80PLA blend with peroxide and multifunctional epoxide, the complex viscosity increased and had the characteristic curve of shear thinning behavior. This could be resulted from the reaction of peroxide and multifunctional epoxide with PLA e.g. crosslinking and chain extension reactions.

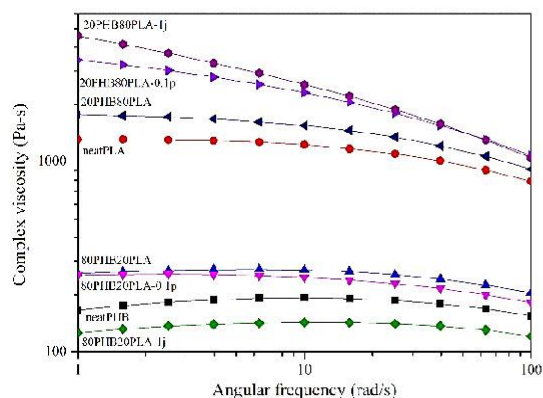


Fig. 3. Complex viscosity of PHB/PLA blends.

B. Morphological observation

Field emission scanning electron microscopy was used to investigate the cryo-fractured surface morphology of PHB/PLA blends. The micrographs of PLA/PHB blends in ratio PHB: PLA of 20:80 with and without reactive agent were illustrated in Fig.3. It was found that the blend exhibited a good distribution of PHB particles on PLA matrix. However, voids and holes were observed for all compositions, indicating the poor interfacial adhesion between two polymers. The presence of peroxide and multifunctional epoxide improved interfacial adhesion as voids and holes were diminished. That might be due to the compatibilization effect of peroxide and multifunctional epoxide in PHB and PLA blend.

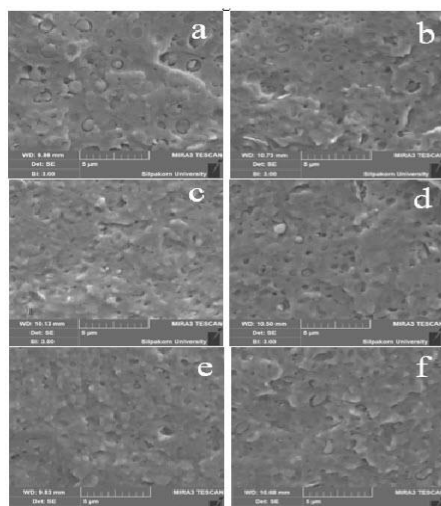


Fig. 4. SEM micrographs of the cryofracture surface of PHB/PLA blends: (a) 20PHB/80PLA, (b) 20PHB/80PLA/0.1p, (c) 20PHB/80PLA/0.3p, (d) 20PHB/80PLA/1j, (e) 20PHB/80PLA/2j, (f) 20PHB/80PLA/0.1p/1j

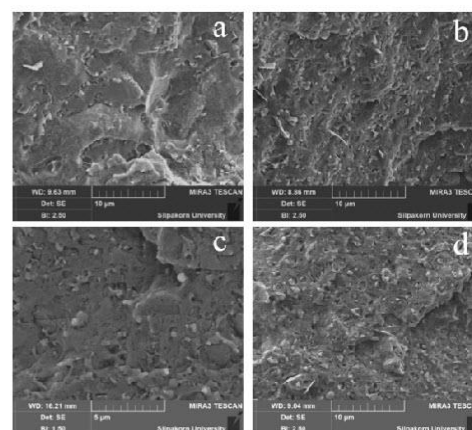


Fig. 4. SEM micrographs of the cryofracture surface of PHB/PLA blends: (a) 50PHB/50PLA, (b) 50PHB/50PLA/0.1p, (c) 50PHB/50PLA/0.3p, (d) 50PHB/50PLA/1j

All of 50PHB/50PLA blend with and without reactive agent exhibited co-continuous phase morphology. For the non-reactive blend system. Voids between interphase presented poor interfacial adhesions were seen. In the case of reactive blend system (Fig. 5b, c and d) finer morphology was observed. The interfacial adhesion between two polymers was improved as the voids were reduced.

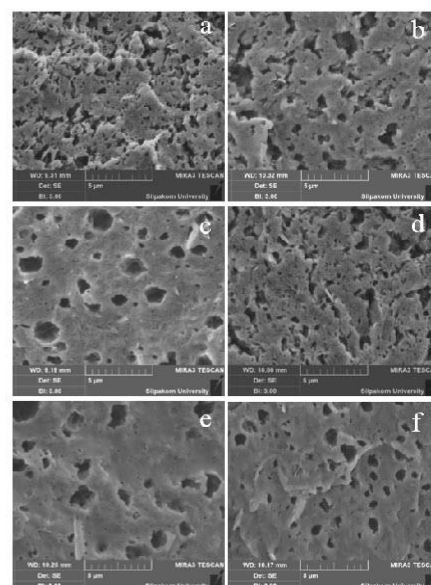


Fig. 5. SEM micrographs of the cryofracture surface of the specimens PHB/PLA blends where the PLA phase was removed by using dichloromethane as a solvent: (a) 80PHB/20PLA, (b) 80PHB/20PLA/0.1p,

(c) 80PHB/20PLA/0.3p, (d) 80PHB/20PLA/1j,
(e) 80PHB/20PLA/2j and (f) 80PHB/20PLA/0.1p/1j

In the case of 80PHB/20PLA blend with and without reactive agent, PLA particles were unevenly distributed in PHB matrix as observed when PLA phase was removed by dichloromethane micrograph as shown in Fig. 5. When reactive agent was used, PLA dispersed phase size was increased due to possible crosslinking reaction or chain extension in PLA phase. As the higher contents of reactive agents increased, the dispersed size also increased. The presence of peroxide and multifunctional epoxide together however provided the fine distribution and lower dispersed phase size when compared to the addition of either peroxide or multifunctional epoxides.

C. Thermal properties

DSC thermograms (cooling and second heating) were showed in Fig 6. The Glass transition temperature (T_g), the cold crystallization temperature (T_{cc}) and the melting temperature (T_m) of neat PLA was 62, 110, and 144, 152 °C, respectively. However, the crystallization peak (T_c) was not observed. For neat PHB, the melting temperature was observed at 165 °C and the crystallization peak was shown at about 123 °C. The melting and crystallization peaks of PHB in 20PHB/80PLA blend with and without reactive agent were disappeared. It indicated that supercool effect occurred in this case.

The cold crystallization temperature of PLA (T_{cc}) decreased when the PHB fraction increased. In the case of 80PHB/20PLA, the cold crystallization peak was disappeared. This implied that PHB could induce crystallization of PLA, probably due to the formation of the proper size of spherulitic crystals of PHB which acted as efficient nucleating agents for PLA [1]. Thermal properties were summarized in Table 1. For PHB/PLA (80/20) with peroxide and multifunctional

epoxide, the degree of crystallinity of PHB and PLA was increased. The reactive agents might promote thermal degradation of PHB which led to lower molecular weight and resulted in the fast crystallization. The low molecular weight PHB could also induce PLA crystallization

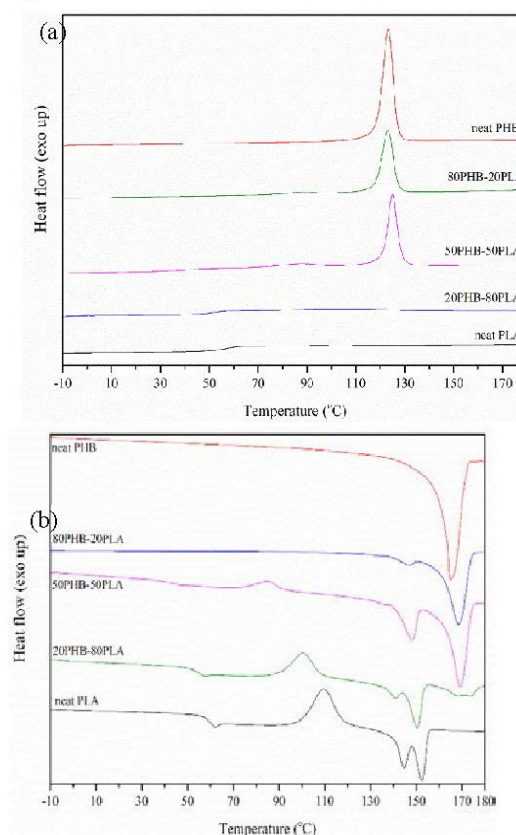


Fig. 6. DSC thermograms of PHB/PLA and these blends (a) cooling curve, (b) second heating curve.

TABLE I. THERMAL PARAMETER OF NEAT POLYMER AND PHB/PLA BLENDS.

Recipe	T_g	T_{cc}	$T_{c,PLA}$	$T_{c,PHB}$	$T_{m,PLA}$		$T_{m,PHB}$	$\%X_c$	
					T_{m1}	T_{m2}		PLA	PHB
neatPHB	-	-	-	123.0	-	-	165.0	-	51.23
neatPLA	61.9	109.6	-	-	144.6	152.4	-	16.67	-
80PHB/20PLA	-	-	88.9	123.0	148.0	-	168.6	40.49	41.66
50PHB/50PLA	46.6	85.1	87.3	125.0	148.1	-	169.2	28.68	53.17
20PHB/80PLA	57.4	100.7	-	-	140.9	150.3	173.6	3.68	32.74
80PHB/20PLA-0.1p	-	-	87.37	124	145.42	-	166.71	55.69	50.64
80PHB/20PLA-0.3p	-	-	82.38	123.48	144.14	-	165.81	51.45	51.83
80PHB/20PLA-1j	-	-	84.97	122.63	144.9	-	165.55	51.02	50.03
80PHB/20PLA-2j	-	-	83.12	122.82	144.14	-	163.9	40.39	51.67
80PHB/20PLA-0.1p-1j	-	-	86.47	121.31	145.56	-	165.91	67.83	45.30

IV. CONCLUSIONS

The addition of peroxide and multifunctional epoxide could increase the melt viscosity of PLA but decrease the melt viscosity of PHB. The addition of reactive agents into 80PHB/20PLA resulted in the increase in the dispersed phase size. In the case of 20PHB/80PLA, the dispersed phase size was decreased and the interfacial adhesion between PLA and PHB was enhanced. Co-continuous phase morphology was observed for 50:50 blend ratio while the interfacial adhesion between PHB and PLA could be enhanced upon addition of peroxide and multifunctional epoxides. Based on the DSC results, PHB could induce crystallization of PLA.

ACKNOWLEDGMENT

This work is supported by Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology and Department Physics, Faculty of Science, Silpakorn University. The authors gratefully acknowledge Corbion (Thailand) Co., Ltd for supplied PLA resin and National Research Council of Thailand for financial support.

REFERENCES

- [1] Ni, C., R. Luo, K. Xu, and G.-Q. Chen. "Thermal and crystallinity property studies of poly (L-lactic acid) blended with oligomers of 3-hydroxybutyrate or dendrimers of hydroxyalkanoic acids", *J APPL POLYM SCI*, vol.111, pp.1720-1727, 2009.
- [2] Yamaguchi, M. and K. Arakawa. "Effect of thermal degradation on rheological properties for poly(3-hydroxybutyrate)", *EUR POLYM J*, vol.42, pp.1479-1486, 2006.
- [3] Dong, W., P. Ma, S. Wang, M. Chen, X. Cai, and Y. Zhang. "Effect of partial crosslinking on morphology and properties of the poly(β -hydroxybutyrate)/poly(d,l-lactic acid) blends", *POLYM DEGRAD STABIL*, vol.98, pp.1549-1555, 2013.
- [4] Zhang, M. and N.L. Thomas. "Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties", *ADV POLYM TECH* vol.30, pp.67-79, 2011.
- [5] Cherykhunthod, W., M. Seadan, and S. Suttirungwong. "Effect of peroxide and chain extender on mechanical properties and morphology of poly (butylene succinate)/poly (lactic acid) blends", *IOP CONF SER-MAT SCI*, vol.87, pp.012073, 2015.

รายการอ้างอิง

1. Atsuyoshi Nakayama, Naoko Yamano, and Norioki Kawasaki, Biodegradation in seawater of aliphatic polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 2019. 166: p. 290-299.
2. Chanchanok Duangsri and Wuttinun Raksajit, Polyhydroxyalkanoates: an Alternative Biomaterial for Renewable Plastic. *Unit Sci. Technol. Environ. Learning* 2016 7: p. 414-423.
3. RAHUL VIKRAM SINGH, Polyhydroxybutyrate (PHB): Biodegradable, Bioplastics Produced by Microorganisms. *International Journal of Pharmaceutical Research*, 2015. 7(2): p. 17-23.
4. Elodie Bugnicourt, Patrizia Cinelli, Vera Alvarez, and Andrea Lazzeri, Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. *eXPRESS Polymer Letters*, 2014. 8: p. 791-808.
5. ตริตาภรณ์ จันทร์เทศ and พรเทพ ถนนแก้ว, โพลีไฮดรอกซีบิวทิเรต : พลาสติกชีวภาพที่ย่อยสลายได้ง่าย. *วารสารศูนย์บริการวิชาการ*, 2010. 18: p. 27-30.
6. M. Savioli Lopes, A. L. Jardini, and R. Maciel Filho, Poly (Lactic Acid) Production for Tissue Engineering Applications. *Procedia Engineering*, 2012. 42: p. 1402-1413.
7. อมรรัตน์ เลิศวรสิริกุล, พอลิแลกติกแอซิด: พอลิเอสเทอร์จากทรัพยากรที่สร้างทดแทนใหม่ได้. *วิศวกรรมสาร มก.*, 2011. 24(77): p. 99-110.
8. L. T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 2008. 33(8): p. 820-852.
9. L. A. Utracki, *POLYMER BLENDS HANDBOOK*. Vol. 1. 2002, P.O. Box 17, 3300 AA Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 1387.
10. Yoshihiro Kikkawa, Takayuki Suzuki, Takeharu Tsuge, Masatoshi Kanetsato, Yoshiharu Doi, and Hideki Abe, Phase Structure and Enzymatic Degradation of Poly(l-lactide)/Atactic Poly(3-hydroxybutyrate) Blends: An Atomic Force Microscopy Study. *Biomacromolecules*, 2006. 7(6): p. 1921-1928.
11. Min Zhang and Noreen L. Thomas, Blending polylactic acid with

- polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties. *ADV POLYM TECH* 2011. 30(2): p. 67-79.
12. Sun-Mou Lai, Yi-Hsun Liu, Chao-Tsai Huang, and Trong-Ming Don, Miscibility and toughness improvement of poly(lactic acid)/poly(3 -Hydroxybutyrate) blends using a melt-induced degradation approach. *Journal of Polymer Research*, 2017. 24(7): p. 102.
 13. Marina P. Arrieta, María D. Samper, Juan López, and Alfonso Jiménez, Combined Effect of Poly(hydroxybutyrate) and Plasticizers on Polylactic acid Properties for Film Intended for Food Packaging. *Journal of Polymers and the Environment*, 2014. 22(4): p. 460-470.
 14. Weifu Dong, Piming Ma, Shifeng Wang, Mingqing Chen, Xiaoxia Cai, and Yong Zhang, Effect of partial crosslinking on morphology and properties of the poly(β -hydroxybutyrate)/poly(d,l-lactic acid) blends. *POLYM DEGRAD STABIL*, 2013. 98(9): p. 1549-1555.
 15. Thibaud Debuissy, Eric Pollet, and Luc Avérous, Titanium-catalyzed transesterification as a route to the synthesis of fully biobased poly(3 -hydroxybutyrate-co-butylene dicarboxylate) copolyesters, from their homopolyesters. *European Polymer Journal*, 2017. 90: p. 92-104.
 16. Maurizio Tosin, Miriam Weber, Michela Siotto, Christian Lott, and Francesco Degli-Innocenti, Laboratory Test Methods to Determine the Degradation of Plastics in Marine Environmental Conditions. *Frontiers in Microbiology*, 2012. 3(225).
 17. Wasin Koosomsuan, Pranee Phinyocheep, and Kalyanee Sirisinha, Facile melt processing technique for the preparation of super ductile PLA-PEG multiblock copolymers: The roles of catalyst and antioxidant loadings. *Polymer Degradation and Stability*, 2018. 157: p. 160-174.
 18. AkzoNobel. Product data sheet. Available from: http://www.polymerpds.akzonobel.com/PolymerChemicalsPDS/showPDF.aspx?pd_id=458.
 19. Liliane Cardoso Arruda, Marina Magaton, Rosário Elida Suman Bretas, and

- Marcelo Massayoshi Ueki, Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. *Polymer Testing*, 2015. 43: p. 27-37.
20. Maria-Beatrice Coltelli, Stefania Savi, Irene Della Maggiore, Vincenzo Liuzzo, Mauro Aglietto, and Francesco Ciardelli, A Model Study of Ti(OBu)₄ Catalyzed Reactions during Reactive Blending of Polyethylene (PE) and Poly(ethylene terephthalate) (PET). *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004. 289(5): p. 400-412.
 21. Hideto Tsuji, Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications. *Macromolecular Bioscience*, 2005. 5(7): p. 569-597.
 22. Ahmad Rezaei Kolahchi and Marianna Kontopoulou, Chain extended poly(3-hydroxybutyrate) with improved rheological properties and thermal stability, through reactive modification in the melt state. *Polymer Degradation and Stability*, 2015. 121: p. 222-229.
 23. Glenn Bousfield. Effect of Chain Extension on Rheology and Tensile Properties of PHB and PHB-PLA Blends. 2014.
 24. W. Cherykhunthod, M. Seadan, and S. Suttiruengwong, Effect of peroxide and chain extender on mechanical properties and morphology of poly (butylene succinate)/poly (lactic acid) blends. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2015. 87: p. 012073.
 25. Antonio José dos Santos, Luiz Veriano Oliveira Dalla Valentina, Andrey Alayo Hidalgo Schulz, and Marcia Adriana Tomaz Duarte, From Obtaining to Degradation of PHB: A Literature Review. Part II. *Ingeniería y Ciencia*, 2018. 14: p. 207-228.
 26. Carolina Zanon Costa, Marcos de C. C. de Albuquerque, Maria Cristina Brum, and Aline Machado de Castro, DEGRADAÇÃO MICROBIOLÓGICA E ENZIMÁTICA DE POLÍMEROS: UMA REVISÃO. *Química Nova*, 2015. 38: p. 259-267.
 27. Aamer Ali Shah, Fariha Hasan, Abdul Hameed, and Safia Ahmed, Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 2008. 26(3): p. 246-265.

28. S. K. Ghosh, S. Pal, and S. Ray, Study of microbes having potentiality for biodegradation of plastics. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2013. 20(7): p. 4339-55.





ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	กริธา จินศรีคง
วัน เดือน ปี เกิด	27 ธันวาคม 2536
สถานที่เกิด	นครศรีธรรมราช
วุฒิการศึกษา	พ.ศ.2551 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้นจากโรงเรียนปากพ่อง จังหวัดนครศรีธรรมราช พ.ศ.2554 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน เบญจมราชูทิศ จังหวัดนครศรีธรรมราช พ.ศ.2558 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมี และวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม พ.ศ.2559 ศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิทยาการและวิศวกรรม พอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัย ศิลปากร จังหวัดนครปฐม
ที่อยู่ปัจจุบัน	368 หมู่ที่ 5 ตำบลปากพ่องฝั่งตะวันออก อำเภอปากพ่อง จังหวัด นครศรีธรรมราช
ผลงานตีพิมพ์	Kritha Jeensikhong, Manus seadan and Supakij Suttiruengwong, "Reactive Compatibilization of Poly (3-hydroxybutyrate) and Polylactic Acid Blends", The 14th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES2018), April 03-06, 2018, Kyoto, Japan.