



การปรับปรุงสมบัติเชิงกลและการศึกษาความเสถียรทางความร้อนของ PHBV ด้วยวิธีไบโอพอลิเมอร์
เบสนต์และพอลิเมอร์คอมโพสิต



โดย
นายพงศกร นุชนงค์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2563

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร





การปรับปรุงสมบัติเชิงกลและการศึกษาความเสถียรทางความร้อนของ PHBV ด้วยวิธีไบโอ
พอลิเมอร์เบลนด์และพอลิเมอร์คอมโพสิต



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2563

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

IMPROVEMENT OF MECHANICAL PROPERTIES AND INVESTIGATION OF
THERMAL STABILITY OF PHBV WITH BIO-POLYMER BLEND AND POLYMER
COMPOSITE METHOD



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 2020
Copyright of Graduate School, Silpakorn University

หัวข้อ การปรับปรุงสมบัติเชิงกลและการศึกษาความเสถียรทางความร้อน
ของ PHBV ด้วยวิธีไบโอพอลิเมอร์เบลนด์และพอลิเมอร์คอมโพสิต
โดย พงศกร นุชนงค์
สาขาวิชา วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผนก ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา
มหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.จุไรรัตน์ นันทานิช)

พิจารณาเห็นชอบโดย

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร.มนัส แซ่ด่าน)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร.ทวิชัย อมรศักดิ์ชัย)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก
(รองศาสตราจารย์ ดร.กัลยาณี สิริสิงห)

61402216 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท

คำสำคัญ : พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-ไฮดรอกซีวารีเลต, พอลิบิวทีลีนซัคซิเนตโคอะดิเปต, รีแอกทีฟเบลน, เส้นใยสปะรด, การให้สภาวะแบบเร่ง

นาย พงศกร นุชนงค์: การปรับปรุงสมบัติเชิงกลและการศึกษาความเสถียรทางความร้อนของ PHBV ด้วยวิธีไบโอพอลิเมอร์เบลนด์และพอลิเมอร์คอมโพสิต อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์

พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-ไฮดรอกซีวารีเลต (PHBV) เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีแต่มีข้อจำกัดคือมี processing window ที่แคบ, ความทนทานต่อแรงกระแทกที่ต่ำ ในงานวิจัยนี้จึงปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนระหว่าง process ของ PHBV ผ่านปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง free radical และ condensation ปรับปรุงสมบัติเชิงกลโดยเบลนด์ กับพอลิบิวทีลีนซัคซิเนตโคอะดิเปต (PBSA) และทำคอมโพสิตโดยการเติมเส้นใยสปะรด (SPF) จากการทดลองพบว่าการใช้ปฏิกิริยา free radical โดยเติม di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene (DB) 0.3 phr ร่วมกับ triallyl isocyanurate (TAIC) 0.1 phr ปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง free radical และ condensation โดยเติม DB 0.3 phr, TAIC 0.1 phr และ multifunctional epoxy chain extender (ECE) 0.5 phr สามารถปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนและสามารถควบคุมความหนืดระหว่างกระบวนการของ PHBV ได้ การเบลนด์ PHBV ร่วมกับ PBSA ที่อัตราส่วน 80:20 ทำให้สมบัติเชิงกลลดลงเนื่องจากความเข้ากันได้ไม่ดีระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสอง เมื่อเติม DB 0.3 phr, TAIC 0.1 phr และ ECE 0.5 phr ทำให้พอลิเมอร์ทั้งสองเข้ากันได้ดีขึ้นโดยขนาดอนุภาคของ dispersed phase ลดลงจาก 2-10 เป็น 0.3-1 micron, tensile strength เพิ่มขึ้นจาก 35.3 เป็น 38.1 MPa, elongation at break เพิ่มขึ้นจาก 7.9 เป็น 20.9% และ impact strength เพิ่มขึ้นจาก 2.1 เป็น 3.7 kJ/m² การเติมเส้นใยสปะรดที่ผ่านการปรับปรุงด้วย maleic anhydride (TSPF) 5 phr ร่วมกับการเติม DB 0.3 phr, TAIC 0.1 phr และ ECE 0.5 phr ทำให้ Young's modulus เพิ่มขึ้นจาก 1268 เป็น 1354 MPa โดยที่ Tensile strength และ elongation at break ไม่มีการเปลี่ยนแปลงแบบมีนัยสำคัญ เมื่อเปรียบเทียบกับ PHBV80/PBSA20/TSPF5 และ impact strength มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.4 เป็น 3.3 kJ/m² นอกจากนี้ยังได้ศึกษาอิทธิพลของการให้สภาวะในระหว่างการจัดเก็บในสภาวะปกติและการให้สภาวะแบบเร่ง พบว่าสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยหลังจากจัดเก็บที่อุณหภูมิ 30 °C ความชื้น 70%RH เป็นเวลา 4 สัปดาห์ ในขณะที่สมบัติเชิงกลมีการลดลงอย่างต่อเนื่องในกรณีทำการทดสอบในสภาวะเร่ง เป็นเวลาทั้งหมด 4 สัปดาห์โดย PHBV มีค่า Young's modulus ลดลง 36.4% , tensile strength ลดลง 55.9% , elongation at break ลดลง 51.1% และ impact strength ลดลง 41.3% PHBV,

PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composites มีความสามารถในการย่อยสลายได้ทั้งในป่าชายเลนและน้ำทะเลซึ่งพบการลดลงของน้ำหนักตัวอย่างต่อเนื่องระหว่างการทดสอบเป็นระยะเวลา 4 สัปดาห์โดยตัวอย่างทดสอบสามารถย่อยสลายในป่าชายเลนได้มากกว่าในน้ำทะเลคาดว่าเป็นอิทธิพลของความแตกต่างกันของประชากรจุลินทรีย์



61402216 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : PHBV/PBSA reactive blend/pineapple fiber accelerated weathering condition

MR. PONGSAKORN NUCHANONG : IMPROVEMENT OF MECHANICAL PROPERTIES AND INVESTIGATION OF THERMAL STABILITY OF PHBV WITH BIO-POLYMER BLEND AND POLYMER COMPOSITE METHOD
THESIS ADVISOR : ASSOCIATE PROFESSOR SUPAKIJ SUTTIRUENGWONG, Dr.-Ing.

Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) possesses good mechanical properties. However, this polymer has limitations such as narrow processing window and low impact resistance. Therefore, in this research thermal stability during processing of PHBV was improved via combined reaction between free radical and condensation. Mechanical properties of PHBV were also improved by blending with poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) and prepared short pine apple fiber (SPF) composite. Thermal stability of PHBV was enhanced via free radical reaction by adding di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene (DB) 0.3 phr with triallyl isocyanurate (TAIC) 0.1 phr and combined reaction between free radical and condensation reactions using DB 0.3 phr, TAIC 0.1 phr and multifunctional epoxy chain extender (ECE) 0.5 phr. The melt viscosity of PHBV was maintained instead of gradually decreased during processing which indicated an improved thermal stability after applied with these reactive agents. Blending PHBV with PBSA without reactive agents deteriorated mechanical properties due to poor compatibility between these polymers. When DB 0.3 phr, TAIC 0.1 phr and ECE 0.5 phr were added, decreased dispersed phase sizes from 2-10 to 0.3-1 micron, increased tensile strength from 35.3 to 38.1 MPa, elongation at break from 7.9 to 20.9 MPa and impact strength from 2.1 to 3.7 kJ/m² were observed. An incorporation of maleic anhydride treated SPF (TSPF) 5 phr increased tensile strength from 35.3 to 41.2 MPa and decreased elongation at break from 7.9 to 6.4%. When DB 0.3 phr, TAIC 0.1 phr and ECE 0.5 phr were applied, increased Young's modulus from 1268 to 1354 MPa with an insignificantly changed tensile strength and elongation at break when compared with PHBV80/PBSA20/TSPF5 without reactive agent could be observed. Furthermore, mechanical properties stability of PHBV, PHBV/PBSA blends and PHBV/PBSA/SPF composites was also

studied under storage and accelerated condition. Under storage conditions at 30 °C with humidity of 70%RH for 4 weeks, slightly decreased mechanical properties could be observed. Meanwhile, mechanical properties gradually decreased during testing under accelerated condition. Young's modulus of PHBV decreased 36.4%, tensile strength decreased 55.9% and elongation at break decreased 41.3%. PHBV, PHBV/PBSA blends and PHBV/PBSA/SPF composite possessed marine biodegradability in mangrove and open sea water condition as observed by gradually decreased sample weight with testing time. In mangrove condition, higher degradation rate was observed which may be related to a difference in microbial population.



กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลือจาก รองศาสตราจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ ผู้เป็นที่ปรึกษางานวิจัย และ รองศาสตราจารย์ ดร.มนัส แซ่ด่าน ผู้เป็นที่ปรึกษาร่วมงานวิจัย ในเรื่องของเครื่องมือ อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย ตลอดจนการให้คำปรึกษา การแก้ปัญหา และวิเคราะห์ผลการทดลองในงานวิจัย รวมถึงตรวจสอบความเรียบร้อย เพื่อให้เล่มวิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย ผู้เป็นที่ปรึกษาร่วมงานวิจัย ผู้ให้ความอนุเคราะห์เส้นใยสัปรดที่ใช้ในงานวิจัย

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.กัลยาณี สิริสิงห์ ที่สละเวลามาเป็นประธานและกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ตลอดจนให้คำแนะนำในการแก้ไขข้อบกพร่องเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี นอกจากนี้ขอขอบคุณคณาจารย์และบุคลากรทุกท่านในภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่อำนวยความสะดวกด้านการทำเอกสาร การให้ความอนุเคราะห์ในเรื่องของทุนค่าเล่าเรียน เครื่องมือทางวิทยาศาสตร์และสถานที่สำหรับทำงานวิจัย รวมถึงภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากรที่อนุเคราะห์เครื่องมือและสถานที่สำหรับทำงานวิจัย และ ศูนย์วิจัยทรัพยากรทางทะเลและชายฝั่งอ่าวไทยฝั่งตะวันออกที่อนุเคราะห์พื้นที่และอำนวยความสะดวกในการทดสอบความสามารถในการย่อยสลายในทะเลของตัวอย่างสำหรับงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ปริญญาโท สำหรับกำลังใจ มิตรภาพ รวมถึงคำปรึกษาต่างๆ เพื่อให้งานวิจัยดำเนินไปได้ด้วยดี รวมถึงคนในครอบครัวที่ให้การอบรมและเป็นกำลังใจในการแก้ปัญหาและอุปสรรคต่างๆจนกระทั่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี

พงศกร นุชนงค์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ฉ
กิตติกรรมประกาศ	ช
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	๗
สารบัญรูป	ด
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 แนวคิดของงานวิจัย	2
1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย.....	2
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป.....	3
1.6 การดำเนินงานวิจัย	3
1.6.1 การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนในระหว่างขึ้นรูปของ PHBV	3
1.6.2 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยการเบลนด์แบบรีเอ็กทีปและทำพอลิเมอร์ คอมโพสิต	4
1.6.2.1 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยเบลนด์กับ PBSA	4
1.6.2.2 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV/PBSA blends โดยทำพอลิเมอร์คอมโพ สิตด้วยเส้นใยสัปะรด	4
1.6.3 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite ในการจัดเก็บในสภาวะปกติและการให้สภาวะเร่ง.....	4

1.6.3.1 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite ในระหว่างการจัดเก็บในสภาวะปกติ....	4
1.6.3.2 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite ในสภาวะเร่ง.....	4
1.6.4 การศึกษาความสามารถในการย่อยสลายในทะเลตามธรรมชาติของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composites.....	5
1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องและเอกสารอ้างอิง.....	6
2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.2 Bio-plastic [19] [20].....	14
2.2.1 Bio-based biodegradable plastic.....	14
2.2.2 Bio-based non-biodegradable plastic.....	14
2.2.3 Non-biobased biodegradable plastic.....	14
2.3 Polyhydroxyalkanoate (PHAs).....	14
2.4 Natural fiber [23].....	17
2.4.1 Pineapple leaf fiber.....	18
2.5 เทอร์โมไดนามิกส์ของพอลิเมอร์เบลนด์ [19, 26, 27].....	19
2.6 Drop break up mechanism [19, 27].....	20
2.6.1 การ break ของ droplet จากการเฉือน	23
2.6.2 การ break ของ droplet ผ่านการเกิดเป็น filament	23
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย	25
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	25
3.2 เครื่องมือที่ใช้ผสมและขึ้นรูป.....	28
3.3 เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์	28
3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	29

3.4.1 การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนในระหว่างขึ้นรูปของ PHBV	29
3.4.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ PHBV หลังจากทำการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อน ในระหว่างขึ้นรูปของ	31
3.4.1.2 การทดสอบสมบัติเชิงกลของ PHBV หลังจากทำการปรับปรุงเสถียรภาพทาง ความร้อน	31
3.4.2 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยการเบลนด์แบบรีเอ็กทีปและทำพอลิเมอร์ คอมโพสิต	32
3.4.2.1 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยการเบลนด์แบบรีเอ็กทีป	32
3.4.2.2 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV/PBSA blend โดยทำพอลิเมอร์คอมโพ สิตด้วยเส้นใยสัปะรด	32
3.4.2.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลของ PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA composites	33
3.4.2.4 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ PHBV/PBSA blends	34
3.4.3. การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA composite ในระหว่างการจัดเก็บในสภาวะปกติและการให้สภาวะแบบ เร่ง	34
3.4.3.2 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA composite ในระหว่างการจัดเก็บในสภาวะปกติ	35
3.4.3.3. การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA composite ในระหว่างการให้สภาวะเร่ง.....	35
3.4.3.4. การทดสอบสมบัติเชิงกลของตัวอย่างในระหว่างการจัดเก็บในสภาวะปกติและ ในสภาวะเร่ง.....	35
3.4.4. การศึกษาความสามารถในการย่อยสลายในทะเลตามธรรมชาติของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composites.....	35
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	36
4.1 การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนในระหว่างขึ้นรูปของ PHBV	36

4.1.1	อิทธิพลของปฏิกิริยา condensation ต่อเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV	37
4.1.2	อิทธิพลของปฏิกิริยา free radical ต่อเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV.....	38
4.1.3	อิทธิพลของการใช้ปฏิกิริยาร่วมกันระหว่างปฏิกิริยา free radical และ condensation ต่อ เสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV	43
4.1.4	ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในระหว่างการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV	43
4.1.5	อิทธิพลของการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนต่อโครงสร้างทางเคมีของ PHBV...	45
4.1.6	อิทธิพลของการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนต่อค่าดัชนีการไหลของของ PHBV	47
4.1.7	อิทธิพลของปฏิกิริยาเคมีต่อสมบัติเชิงกลของ PHBV	48
4.1.8	อิทธิพลของปฏิกิริยา free radical, condensation และปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง free radical และ condensation ต่อสมบัติทางความร้อนของ PHBV	49
4.2	การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยการเบลนด์กับ soft polymer.....	51
4.3	การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยใช้การเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟและทำ polymer composite ด้วยเส้นใยสัปะรด	59
4.4	การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA composite ในระหว่างการจัดเก็บ	64
4.5	การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA composite ในระหว่างการให้สภาวะด้วย accelerated weathering tester.....	70
4.6	ความสามารถในการย่อยสลายในทะเลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composites	77
บทที่ 5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	82
5.1	สรุปผลการวิจัย	82
5.2	ข้อเสนอแนะ	83
	รายการอ้างอิง	84
	ภาคผนวก.....	89
	ภาคผนวก ก.....	90

ภาคผนวก ข.....	100
ภาคผนวก ค.....	102
ภาคผนวก ง.....	105
ประวัติผู้เขียน.....	117



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 อิทธิพลของ isothermal temperature ต่อน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PHBV หลังทำการทดสอบเป็นเวลา 30 นาที [5]	7
ตารางที่ 2.2 activation energy ของ PHBV ที่ weight loss fraction ต่างๆ [5].....	7
ตารางที่ 2.3 Heats of Reactions, $t_{0.5}$ และ $1/t_{0.5}$ ของ Melt Reaction ใน PHB/ENR-50 Blends [14]	11
ตารางที่ 2.4 Notched Izod impact strength, modulus และขนาดโดยประมาณของ rubber particle [16].....	12
ตารางที่ 2.5 Glass transition temperatures, T_g ($^{\circ}\text{C}$) และ specific heat capacities, C_p ($\text{J/g}^{\circ}\text{C}$) ของ PHB และ PHBV หลังจากทำการทดสอบเป็นเวลา 1, 4 และ 168 วัน และของ PHBV ที่ผ่านการ quenched ด้วย liquid nitrogen ทันทีหลังจากหลอมเหลว [18].....	14
ตารางที่ 2.6 สมบัติเชิงกลของ PHAs และพอลิเมอร์ชนิดอื่น [22].....	16
ตารางที่ 2.7 คุณสมบัติทางความร้อนของ PHAs และพอลิเมอร์ชนิดอื่น [22].....	16
ตารางที่ 2.8 Permeability properties ของ PHAs และพอลิเมอร์ชนิดอื่น [22]	16
ตารางที่ 2.9 สมบัติของ natural fiber และ conventional synthetic fiber [24]	19
ตารางที่ 2.10 องค์ประกอบของ pineapple leaf fiber [25].....	19
ตารางที่ 2.11 การเกิด droplet breakup ที่ viscosity ratio ต่างๆ [28].....	24
ตารางที่ 3.1 สัดส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV.....	30
ตารางที่ 3.2 สัดส่วนของสารเคมีและวัสดุที่ใช้ในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV.....	33
ตารางที่ 3.3 สัดส่วนของสารเคมีและวัสดุที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่างในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของตัวอย่างในระหว่างการจัดเก็บและการให้สภาวะแบบเร่ง.....	34
ตารางที่ 4.1 แสดงดัชนีการไหล (melt flow index, MFI) และแรงบิดที่เวลา 600 วินาทีในเครื่องผสมภายในแบบปิดของ neat PHBV และ PHBV หลังปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อน	47
ตารางที่ 4.2 สมบัติเชิงกลของ PHBV และ PHBV ที่ผ่านการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อน.....	48

ตารางที่ 4.3 สมบัติทางความร้อนของ PHBV และ PHBV ที่ผ่านการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อน	49
ตารางที่ 4.4 การสลายตัวทางความร้อนของ PHBV และ PHBV ที่ผ่านการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อน	50
ตารางที่ 4.5 Young's modulus ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการจัดเก็บที่อุณหภูมิ 30 °C ความชื้น 70%RH เป็นเวลา 4 สัปดาห์.....	66
ตารางที่ 4.6 Tensile strength ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการจัดเก็บที่อุณหภูมิ 30 °C ความชื้น 70%RH เป็นเวลา 4 สัปดาห์.....	67
ตารางที่ 4.7 Elongation at break ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการจัดเก็บที่อุณหภูมิ 30 °C ความชื้น 70%RH เป็นเวลา 4 สัปดาห์.....	68
ตารางที่ 4.8 Impact strength ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการจัดเก็บที่อุณหภูมิ 30 °C ความชื้น 70%RH เป็นเวลา 4 สัปดาห์.....	69
ตารางที่ 4.9 Young's modulus ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการให้สถานะแบบ accelerated weathering tester เป็นเวลา 4 สัปดาห์	73
ตารางที่ 4.10 Tensile strength ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการให้สถานะแบบ accelerated weathering tester เป็นเวลา 4 สัปดาห์	74
ตารางที่ 4.11 Elongation at break ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการให้สถานะแบบ accelerated weathering tester เป็นเวลา 4 สัปดาห์	75
ตารางที่ 4.12 Impact strength ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการให้สถานะแบบ accelerated weathering tester เป็นเวลา 4 สัปดาห์	76
ตารางที่ 4.13 การลดลงของน้ำหนัก(%) PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite ในระหว่างการทดสอบความสามารถในการย่อยสลายในทะเลที่สภาพแวดล้อมป่าชายเลน.....	80

ตารางที่ 4.14 การลดลงของน้ำหนัก(%) PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite ในระหว่างการทดสอบความสามารถในการย่อยสลายในทะเลที่สภาพแวดล้อมน้ำทะเล

..... 81



สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 การสลายตัวทางความร้อนของ PHBV ผ่านการเกิด six-membered ring transition state.....	8
รูปที่ 2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ PHBV และ PHBV-g-GMA: (a) FTIR spectrum และ (b) GPC chromatograms ของตัวอย่าง P0 ถึง P3 [7]	8
รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของ PHB/ENR-50 melt blends [14]	11
รูปที่ 2.4 อิทธิพลของเวลาในการทดสอบต่อ crystallinity ของ PHB และ PHBV [18]	13
รูปที่ 2.5 โครงสร้างโดยทั่วไปของพอลิเมอร์ในกลุ่ม PHAs [21].....	15
รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีของ PHB (a) และ PHBV (b).....	17
รูปที่ 2.7 โครงสร้างของ (A) cellulose, (B) hemicellulose และ (C) lignin [23].....	17
รูปที่ 2.8 อิทธิพลของ lignocellulose component ต่อสมบัติเชิงกลและทางกายภาพของ natural fiber [23].....	18
รูปที่ 2.9 พอลิเมอร์เบลนด์ตามทฤษฎีของ Flory-Huggins [27].....	19
รูปที่ 2.10 การเสีรูรูปของ droplet ในสภาวะ uniform shear [19]	21
รูปที่ 2.11 กราฟการเปลี่ยนแปลง critical capillary number ตามการเปลี่ยนแปลงของ viscosity ratio ภายใต้สภาวะ simple shear และ 2-D elongational flow [27].....	23
รูปที่ 2.12 sinusoidal deformation ของ Polyamide6 filament ใน PS matrix ที่อุณหภูมิ 230 °C ที่เวลา 0, 15, 30, 45 และ 60 วินาที [27].....	24
รูปที่ 3.1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตโควารีเรต โดยที่ R คือหมู่ -CH ₃ หรือ -CH ₂ CH ₃	25
รูปที่ 3.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทีลีนซัคซิเนตโคอะดิเปต.....	25
รูปที่ 3.3 เส้นใยสปประรด	26
รูปที่ 3.4 โครงสร้างทางเคมีของ Di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene	26

รูปที่ 3.5 โครงสร้างทางเคมีของ Joncryl® ADR 4468 โดยที่ R₁ ถึง R₅ เป็น H, CH₂ หรือหมู่ alkyl 27

รูปที่ 3.6 โครงสร้างทางเคมีของมาเลอิกแอนไฮไดรด์..... 27

รูปที่ 3.7 โครงสร้างทางเคมีของ Triallyl isocyanurate 27

รูปที่ 3.8 โครงสร้างทางเคมีของ Chloroform 28

รูปที่ 4.1 แรงบิดในระหว่างผสมของ PHBV ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยความเร็วโรเตอร์ 100 rpm..... 36

รูปที่ 4.2 แรงบิดในระหว่างผสมของ PHBV โดยเติม ECE ในปริมาณที่แตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยความเร็วโรเตอร์ 100 rpm..... 38

รูปที่ 4.3 แรงบิดในระหว่างผสมของ PHBV โดยเติม DB ในปริมาณที่แตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยความเร็วโรเตอร์ 100 rpm..... 39

รูปที่ 4.4 การเกิดการสลายตัวทางความร้อนของ PHBV ผ่านปฏิกิริยา free radical [34] 40

รูปที่ 4.5 แรงบิดในระหว่างผสมของ PHBV โดยเติม DB 0.1-0.3 phr ร่วมกับ TAIC 0.1-0.3 phr ในปริมาณที่แตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยความเร็วโรเตอร์ 100 rpm..... 42

รูปที่ 4.6 แรงบิดในระหว่างผสมของ PHBV โดยเติม DB 0.3 phr, TAIC 0.1 phr และ ECE 0.5 phr ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยความเร็วโรเตอร์ 100 rpm 43

รูปที่ 4.7 ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการของ PHBV โดยมีการเติม DB และ TAIC..... 44

รูปที่ 4.8 ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการของ PHBV โดยมีการเติม ECE..... 45

รูปที่ 4.9 ¹H NMR ของ PHBV (a) และ PHBV/DB0.3/TAIC0.1 (b) 46

รูปที่ 4.10 สันฐานวิทยาของรอยแตกจากการทดสอบการกระแทกของ PHBV (a), PHBV80/PBSA20 (b), PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1 (c), PHBV80/PBSA20/ECE0.5 (d), PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 ที่กำลังขยาย 2500 เท่า (e) และ PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 ที่กำลังขยาย 10000 เท่า (f) 53

รูปที่ 4.11 สันฐานวิทยาของรอยแตกจากการทดสอบการดึงยึดของ PHBV (a), PHBV80/PBSA20 (b), PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1 (c), PHBV80/PBSA20/ECE0.5 (d) และ PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 (e) 55

รูปที่ 4.12 Young's modulus ของ PHBV และ PHBV/PBSA blends.....	57
รูปที่ 4.13 Tensile strength ของ PHBV และ PHBV/PBSA blends.....	58
รูปที่ 4.14 Elongation at break ของ PHBV และ PHBV/PBSA blends	58
รูปที่ 4.15 Impact strength ของ PHBV และ PHBV/PBSA blends	59
รูปที่ 4.16 FTIR spectra ของ SPF, TSPF และ maleic anhydride	60
รูปที่ 4.17 ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดในการปรับปรุงพื้นผิวของ SPF ด้วย maleic anhydride.....	60
รูปที่ 4.18 Young's modulus ของ PHBV/PBSA/SPF composites	62
รูปที่ 4.19 Tensile strength ของ PHBV/PBSA/SPF composites	62
รูปที่ 4.20 Elongation at break ของ PHBV/PBSA/SPF composites.....	63
รูปที่ 4.21 Impact strength ของ PHBV/PBSA/SPF composites.....	63
รูปที่ 4.22 ชิ้นงาน PHBV ก่อน (a) และหลัง (b) ให้สภาวะแบบเร่งโดยมีการฉายแสง UVB ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอยู่ภายใต้สภาวะ condensation ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เป็นเวลา 4 สัปดาห์.....	70
รูปที่ 4.23 พื้นผิวของ PHBV จาก optical microscope ก่อน (a) ,หลังทดสอบการย่อยสลายในป่าชายเลน (b) และน้ำทะเล (c) เป็นเวลา 3 สัปดาห์.....	77
รูปที่ 4.24 ชิ้นงาน PHBV ก่อน (a) ,หลังทดสอบการย่อยสลายในป่าชายเลน (b) และน้ำทะเล (c) เป็นเวลา 4 สัปดาห์.....	78

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญปัญหา

การใช้งานพลาสติกจากแหล่งปิโตรเลียมนำมาซึ่งปัญหาสิ่งแวดล้อมจากขยะพลาสติกที่สะสมและไม่ถูกกำจัดอย่างถูกวิธี ไม่สามารถย่อยสลายได้ ประกอบกับการใช้ทรัพยากรจากแหล่งปิโตรเลียมที่เป็นทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดไป ทำให้ในปัจจุบันมีการแก้ไขปัญหาเหล่านี้โดยการวิธีคิดแบบเศรษฐกิจหมุนเวียนและการพัฒนาที่ยั่งยืนมาใช้ เช่น นำพลาสติกกลับมาใช้ใหม่, การเลิกหรือลดใช้พลาสติกแบบใช้ครั้งเดียวทิ้ง รวมไปถึงการใช้พลาสติกชีวภาพที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพในภาวะธรรมชาติ ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากทรัพยากรที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้และสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพเช่น เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (Thermoplastic starch (TPS)), พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid) (PLA)), พอลิบิวทีลีนซัคซิเนต (Poly(butylene succinate)) รวมไปถึงพอลิเมอร์ในกลุ่มพอลิไฮดรอกซีอัลคานอยด์ (Polyhydroxyalkanoate (PHAs)) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากจุลินทรีย์

พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-ไฮดรอกซีวาลิเรต (Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV)) เป็นหนึ่งในพอลิเมอร์ในกลุ่ม PHAs โดยเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต (Polyhydroxybutyrate (PHB)) และพอลิไฮดรอกซีวาลิเรต (Polyhydroxyvalerate (PHV)) โดย PHB เป็นพอลิเมอร์ที่มีความทนต่อแรงดึงและมอดูลัสสูง แต่มีข้อจำกัดอยู่บางประการที่สำคัญในการนำมาใช้งานคือมี processing window ที่แคบ, ความทนทานต่อแรงกระแทก (Impact resistance) ที่ต่ำ [1, 2] การเพิ่มส่วนของ HV เข้าไปใน PHBV จะทำให้ PHBV มีความทนทานต่อแรงกระแทก (Impact resistance), ความเหนียว (Toughness), ความยืดหยุ่น (Flexibility) ที่มากขึ้นและทำให้อุณหภูมิการหลอมลดลง PHBV ที่มีปริมาณ hydroxyvalerate (HV) ต่ำ เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีมีความทนต่อแรงดึงประมาณ 39 MPa, มอดูลัสประมาณ 1600-2100 MPa นอกจากนี้พอลิเมอร์ชนิดนี้ยังเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถสลายตัวได้ทางชีวภาพ (Compostable plastic) และสามารถย่อยสลายได้ในน้ำทะเล แต่ PHBV ยังคงมีข้อเสียคือเป็นพอลิเมอร์เปราะ (Brittle) มี elongation at break ประมาณ 5-7%, มีความเสถียรทางความร้อนต่ำ (Low thermal stability) และมีราคาแพง [2, 3]

ในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะปรับปรุงเสถียรทางความร้อนและความเปราะของ PHBV โดยใช้กระบวนการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟกับพอลิบิวทีลีนซัคซิเนตโคอะดิเปต (Poly(butylene succinate-co-adipate), PBSA) และเติม short pineapple fiber (SPF) พร้อมทั้งศึกษาสมบัติเชิงกล, สมบัติการกระแทก, สมบัติเชิงความร้อน, ความสามารถในการย่อยสลายในทะเล (marine biodegradability) ของ PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composites ในสภาวะป่าชายเลนและน้ำทะเล รวมไปถึงศึกษาความเสถียรของสมบัติเชิงกลหลังจากผ่านการให้สภาวะเร่ง (accelerated weathering condition)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV ในกระบวนการ process

1.2.2 เพื่อศึกษา mechanical stability properties ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/short pineapple fiber composite ภายใต้ accelerated weathering condition

1.2.3 เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติการกระแทกของ PHBV ด้วยการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟกับ bio-plastic และทำ composite ด้วยการเติม short pine apple fiber

1.2.4 เพื่อศึกษา marine biodegradability ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/short pineapple fiber composite

1.3 แนวคิดของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV ผ่านปฏิกิริยา free radical ร่วมกับ condensation โดยเติม peroxide, coagent และ chain extender, สมบัติเชิงกลและสมบัติการกระแทกของ PHBV โดยเบลนด์กับ PBSA และเตรียม PHBV composite โดยใช้ short pineapple fiber ผ่านกระบวนการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟพร้อมการศึกษาความสามารถในการย่อยสลายในทะเลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite รวมไปถึงศึกษาความเสถียรของสมบัติเชิงกล (mechanical stability properties) ภายใต้สภาวะเร่ง (accelerated weathering condition)

1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย

1.4.1 ใช้ PHBV ที่มี HV ประมาณ 3-10%

1.4.2 PHBV เบลนด์กับ PBSA

1.4.3 Short pineapple fiber ที่ใช้มีความยาวไม่เกิน 6 mm, diameter ไม่เกิน 100 micrometer โดยเติม pineapple fiber ไม่เกิน 30%

1.4.4 การเบลนด์และทำ composite ดำเนินการในเครื่อง internal mixer

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป

1.5.1. ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.5.2. ออกแบบวิธีการทดลองและวางแผนการทดลอง

1.5.3. จัดหาวัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1.5.4. ดำเนินงานวิจัยโดยแบ่งออกเป็น 4 ส่วน

1.5.5 วิเคราะห์และสรุปผลการวิจัย

1.5.6 นำเสนอส่วนหนึ่งของผลงานวิจัยในงานสัมมนาทางวิชาการ

1.5.7 ทำรายงานผลการวิจัย

1.5.8 การสอบงานวิจัย

1.6 การดำเนินงานวิจัย

1.6.1 การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนในระหว่างขึ้นรูปของ PHBV

การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV ดำเนินการปรับปรุงโดยผ่านปฏิกิริยาใน 3 ลักษณะคือ 1.ปฏิกิริยา free radical โดยในส่วนของปฏิกิริยา free radical นี้จะแบ่งออกเป็น 2 ระบบคือระบบที่มีการเติม free radical initiator โดยในที่นี้คือ Di(tertbutylperoxyisopropyl)benzene (DB) เพียงอย่างเดียวในปริมาณ 0.1-0.3 phr และระบบที่มีการเติม DB 0.1-0.3 phr ร่วมกับ coagent ซึ่งคือ Triallyl isocyanurate (TAIC) ในปริมาณ 0.1-0.3 phr 2.ปฏิกิริยา condensation ดำเนินการโดยเติม Multi-functional epoxy chain extender (ECE) ในปริมาณที่แตกต่างกัน 0.5-2 phr และ 3.ปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง free radical และ condensation โดยเติม DB ร่วมกับ TAIC และ ECE โดยทำการผสมด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 180 °C ความเร็วโรเตอร์ 100 รอบต่อนาที จากนั้นจึงนำตัวอย่างที่ได้ไปศึกษาสมบัติเชิงกล, ความหนืดของพอลิเมอร์, สมบัติเชิงความร้อน รวมไปถึงโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์หลังทำการปรับปรุง

1.6.2 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟและทำพอลิเมอร์คอมโพสิต

1.6.2.1 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยเบลนด์กับ PBSA

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV ดำเนินการโดยเบลนด์ PBSA ซึ่งเป็น soft polymer กับ PHBV ที่อัตราส่วน PHBV:PBSA 80:20 โดยมีการเติม DB, TAIC และ ECE เพื่อใช้ในการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนและใช้เป็นสารในการเพิ่มความเข้ากันได้ซึ่งดำเนินการเบลนด์ด้วยเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยความเร็วโรเตอร์ 100 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นจึงนำตัวอย่างที่ได้ไปศึกษาสมบัติเชิงกล

1.6.2.2 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV/PBSA blends โดยทำพอลิเมอร์คอมโพสิตด้วยเส้นใยสัปปะรด

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV/PBSA blend ดำเนินการโดยเติมเส้นใยสัปปะรด (short pineapple fiber, SPF) ที่ปริมาณ 5 phr โดยใช้เส้นใย 2 แบบคือ 1.เส้นใยสัปปะรดที่ไม่ผ่านการปรับปรุงผิว (SPF) และ 2.เส้นใยสัปปะรดที่ผ่านการปรับปรุงผิว (TSPF) ที่ปรับปรุงผิวของ SPF ด้วย maleic anhydride (MA) ที่ปริมาณ 2%wt ของน้ำหนักเส้นใยโดยแช่ SPF ในสารละลาย MA และอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในการผสมดำเนินการโดยการผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยความเร็วโรเตอร์ 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นจึงนำตัวอย่างที่ได้ไปศึกษาสมบัติเชิงกล

1.6.3 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite ในการจัดเก็บในสภาวะปกติและการให้สภาวะเร่ง

1.6.3.1 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite ในระหว่างการจัดเก็บในสภาวะปกติ

การทดลองในส่วนนี้ดำเนินการนำชิ้นงานใส่ตู้ควบคุมความชื้น (Stability test chamber) ที่อุณหภูมิ 30 °C ความชื้น 70%RH เป็นเวลา 4 สัปดาห์ โดยทำการเก็บตัวอย่างสัปดาห์ละ 1 ครั้งเพื่อติดตามสมบัติเชิงกลในแต่ละสัปดาห์

1.6.3.2 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite ในสภาวะเร่ง

การทดลองในส่วนนี้ดำเนินการนำชิ้นงานใส่ในเครื่องทดสอบความเสื่อมภายใต้สภาวะเร่ง (Accelerated weathering tester) โดยใช้สภาวะตามมาตรฐาน ASTM G154 โดยมีการฉายแสง UVB ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นจึงให้ชิ้นงานอยู่ภายใต้สภาวะแบบ condensation

ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เป็นเวลาทั้งหมด 4 สัปดาห์ โดยทำการเก็บตัวอย่างสัปดาห์ละ 1 ครั้งเพื่อติดตามสมบัติเชิงกลในแต่ละสัปดาห์

1.6.4 การศึกษาความสามารถในการย่อยสลายในทะเลตามธรรมชาติของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composites

การทดลองในส่วนนี้ดำเนินการโดยนำชิ้นงานที่ได้บรรจุลงในถุงตาข่ายและนำไปไว้ในทะเลที่ ศูนย์วิจัยทรัพยากรทางทะเลและชายฝั่งอ่าวไทยฝั่งตะวันออก เลขที่ 309 ม.1 ต.ปากน้ำกระแสะ อ.แกลง จ.ระยอง 21170 โดยนำชิ้นงานไปใส่ไว้ในพื้นที่ 2 ลักษณะคือป่าชายเลน (mangrove field) ที่พิกัด 12.698228 N 101.704296 E และลอยในน้ำทะเล (open sea water) ที่พิกัด 12.698357 N 101.703213 E เป็นเวลา 4 สัปดาห์ โดยทำการเก็บตัวอย่างสัปดาห์ละ 1 ครั้ง ในการติดตามความสามารถในการย่อยสลายของตัวอย่างดำเนินการโดยติดตามการเปลี่ยนแปลงไปของน้ำหนักของตัวอย่างในช่วงเวลาต่างๆในการทดสอบ

1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.7.1 สามารถปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV ได้

1.7.2 สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติการกระแทกของ PHBV จากการเบลนด์แบบรีเอ็กทีป และรีเอ็กทีปคอมโพสิตกับ PBSA และ short pineapple fiber ได้

1.7.3 สามารถประเมินความสามารถในการย่อยสลายของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite ในน้ำทะเล ได้

1.7.4 สามารถประเมินการทนทานต่อสภาพแวดล้อมของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite จากการทดสอบในสภาวะ accelerated weathering

บทที่ 2

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องและเอกสารอ้างอิง

2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yoshihiro Aoyagi และคณะ [4] ได้ศึกษา thermal degradation ของ PHB โดยให้สภาวะแบบ isothermal temperature ที่อุณหภูมิ 170 °C จากการทดลองพบว่า number average degree of polymerization (P_n) ของ PHB มีการลดลงอย่างรวดเร็วในลักษณะที่เป็น non-linear relationship กับเวลาในระหว่างการให้สภาวะข้างต้นในช่วง 10 นาทีแรกของการทดสอบโดยที่ค่า $1/P_n$ แปรผันตรงกับเวลาดังสมการที่ 1 แสดงให้เห็นว่า PHB เกิดการ degrade แบบ random chain scission ในช่วงแรกของการเกิด thermal degradation โดยที่น้ำหนักของ PHB ไม่เปลี่ยนแปลงแสดงให้เห็นว่าไม่มีการเกิด volatile ขึ้นมาในระหว่างการทดสอบการเป็นเวลา 30 นาที

$$\frac{1}{P_{n,t}} = k_d t + \frac{1}{P_{n,0}} \quad (1)$$

โดยที่ $P_{n,t}$ และ $P_{n,0}$ คือ number average degree of polymerization ที่เวลา t และ 0 ตามลำดับ และ k_d คือ rate constant ของการเกิด degradation

Hengxue Xiang และคณะ [5] ได้ศึกษา thermal depolymerization mechanism ของ PHBV พบว่าน้ำหนักของ PHBV มีการเปลี่ยนแปลงแบบไม่มีนัยสำคัญถึงแม้จะให้อุณหภูมิที่ 180 °C เป็นเวลา 30 นาที ในขณะที่ M_n ของ PHBV มีการลดลงจาก 110,990 g/mol ไปเป็น 21,050 g/mol โดยการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิทดสอบมีผลทำให้ M_n ของ PHBV มีค่าลดลงมากขึ้น ในขณะที่ PDI มีค่าเพิ่มขึ้นหลังจากทำการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 2.1 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ เมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวของ PHBV จะทำให้เกิดปฏิกิริยา chain scission ขึ้นส่งผลให้มีการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลอย่างต่อเนื่องร่วมกับการเพิ่มขึ้นของ PDI นอกจากนี้ยังพบว่า activation energy, ΔE_{td} ในการเกิด thermal degradation ของ PHBV ในสภาวะ nitrogen และ air ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเมื่อ weight loss fraction มีค่าต่ำกว่า 50% อย่างไรก็ตามเมื่อ weight loss fraction มีค่ามากกว่า 50% จะทำให้ ΔE_{td} ภายใต้สภาวะ nitrogen มีค่าสูงกว่าในสภาวะ air แสดงให้เห็นว่าก๊าซออกซิเจนไม่ได้มีอิทธิพลในการทำให้ PHBV เกิดการสลายตัวทางความร้อนในช่วงแรกของการสลายตัว อย่างไรก็ตามเมื่อ weight loss

fraction มีค่าสูงกว่า 50% intermediate product ที่เกิดขึ้นมีความ sensitive ต่อ oxygen ทำให้ ΔE_{td} ในสภาวะ oxygen มีค่าต่ำกว่าภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนดังแสดงตารางที่ 2.2

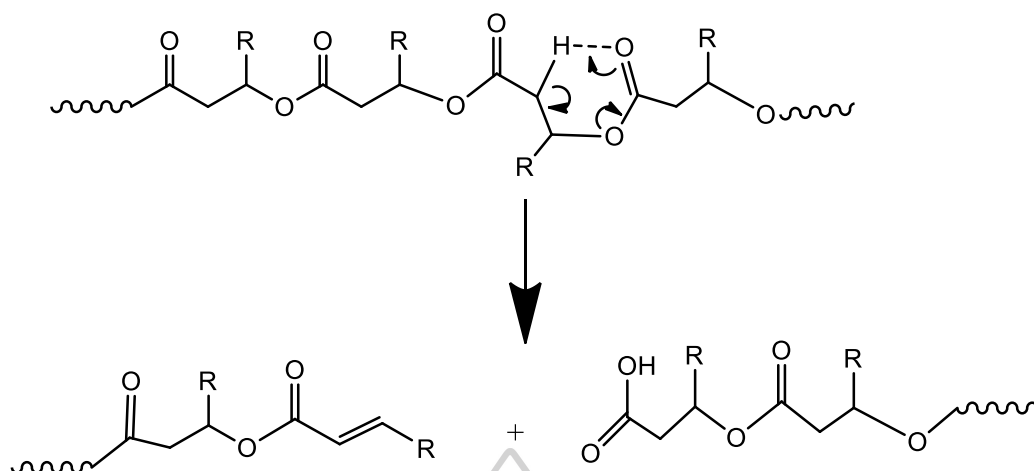
ตารางที่ 2.1 อิทธิพลของ isothermal temperature ต่อน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PHBV หลังทำการทดสอบเป็นเวลา 30 นาที [5]

Isothermal Temperature (°C)	M_n	M_w	M_w/M_n
Neat PHBV	110,990	176,470	1.59
180 °C	21,050	76,620	3.64
195 °C	10,130	69,070	6.82
230 °C	4410	10,790	2.44

ตารางที่ 2.2 activation energy ของ PHBV ที่ weight loss fraction ต่างๆ [5]

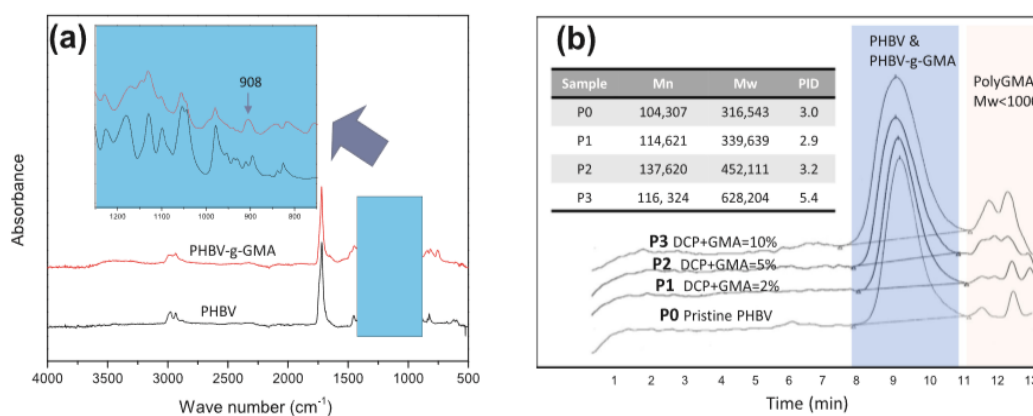
Weight loss fractions(%)	Nitrogen atmosphere		Air atmosphere	
	Slop coefficient	ΔE_{td} (kJ/mol)	Slop coefficient	ΔE_{td} (kJ/mol)
5	19.55	162.52	19.433	161.57
10	18.90	157.14	18.931	157.39
15	18.81	156.36	18.93	157.38
30	18.23	151.57	18.216	151.45
50	17.61	146.42	17.271	143.59
70	17.15	142.62	15.812	131.46
90	16.92	140.64	16.247	135.08

ในหลายงานวิจัยที่ผ่านมา[4-6] ได้รายงานเกี่ยวกับการเกิด thermal degradation ของ PHBV โดยผ่าน beta elimination random chain scission โดยเกิดผ่าน six-membered ring transition state เนื่องจาก C atom ที่ตำแหน่ง alpha ของ ester oxygen มี electron donating effect ที่ดี ในขณะที่ methylene group ที่ตำแหน่ง beta ของ ester oxygen มี negative inductive effect ที่ดีส่งผลให้เกิดการขาดของสายโซ่ PHBV ได้ง่ายโดยเกิดผ่าน transition state ดังกล่าวส่งผลให้มีการเกิดขึ้นมาของ carboxylic ended group และ vinyl ended group oligomer ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 การสลายตัวทางความร้อนของ PHBV ผ่านการเกิด six-membered ring transition state

Ting Zhenga และคณะ [7] ได้ทำการเตรียม PHBV/cellulose nanocrystal (CNCs) composite โดยมีการเตรียม coupling agent คือ PHBV-g-Glycidyl methacrylate (GMA) โดยใช้ reactive extrusion process โดยใช้ DCP เป็น initiator พบว่าสามารถ graft GMA ลงบน PHBV ได้จริงซึ่งพบ peak ที่ wavenumber 908 cm^{-1} บ่งบอกถึงหมู่ epoxide โดย %grafting ขึ้นอยู่กับ GMA content มากกว่า initiator concentration โดยที่ grafting reaction ทำให้ M_n และ M_w เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ PHBV และ PHBV-g-GMA: (a) FTIR spectrum และ (b) GPC chromatograms ของตัวอย่าง P0 ถึง P3 [7]

Clement Matthew Chana และคณะ [8] ได้ศึกษาการอิทธิพลของการเติม Boron nitride (BN) และ talc ใน radiate pine wood flour/PHBV composite โดยมีการเติมปริมาณ wood คล้ายกับ commercial wood plastic composite ในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมตัวอย่างโดย

ใช้ single-step extrusion process จากการทดลองพบว่าทั้ง BN ที่ 1%wt และ talc ที่ 5%wt แสดง nucleating effect ในการเกิดผลึกโดย BN มีประสิทธิภาพที่ดีกว่า การเติม talc 5 และ 10%wt ทำให้มีการเพิ่มขึ้นของ tensile strength และ tensile modulus ของ PHBV/wood flour composite (50/50 w/w) composite โดย micron-sized talc ได้เข้าไปเติมในช่องว่างของ composite

Elisabeta Elena Tănase และคณะ [9] ได้ปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHB โดยการเติม natural fiber ในปริมาณที่แตกต่างกันตั้งแต่ 2% ถึง 10% จากงานวิจัยพบว่าการเติม Cellulose fiber (CF) ลงใน polymer matrix มีผลทำให้ melt viscosity ลดลงส่งผลให้ process ได้ง่ายมากขึ้น จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR พบว่า PHB composite แสดง band คล้ายคลึงกับ PHB โดยมีการ shift ของ peak ไปที่ frequency ที่ต่ำลงเล็กน้อยแสดงให้เห็นถึงการเกิด interaction ขึ้น การเติม CF ทำให้อุณหภูมิหลอมลดลงตามปริมาณการเติม CF และทำให้ degree of crystallinity ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ neat PHB นอกจากนี้ PHB/CF composite ยังแสดง UV blocking effect และทำให้ %transmittance ในช่วง visible region ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของ CF content ใน composite โดยที่ทุกตัวอย่างมีการลดลงของ transmittance โดยที่ยังคงมี transparency ที่สูง

Sanjeev Singh และคณะ [10] ได้ทำการเตรียม hybrid bio-composite โดยการเติม talc และ wood fiber ลงใน PHBV โดยทำการขึ้นรูปตัวอย่างด้วยกระบวนการฉีด จากการทดลองพบว่าการเติม wood fiber และ talc 20% จะทำให้มีการเพิ่มขึ้นของ Young's modulus และ flexural modulus ประมาณ 200% โดยมีการลดลงของ impact strength เมื่อมีการเติม talc และ wood fiber การเติม talc ไม่มีอิทธิพลต่อ crystallization ของ PHBV

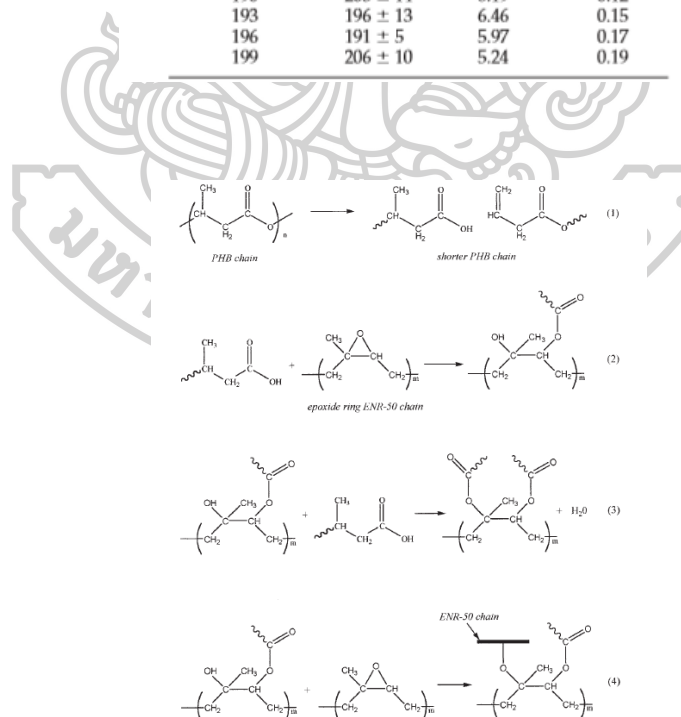
Adriana da Silva Moura และคณะ [11] ได้ประเมินสมบัติทางความร้อน, สมบัติเชิงกล และสัณฐานวิทยา รวมไปถึงความสำคัญของการปรับปรุง coconut fiber (CF) โดยทำการเตรียม PHB/CF composite ด้วยกระบวนการฉีดจากการทดลองพบว่าการ treat coconut fiber (CF) โดยใช้น้ำร้อนทำให้สามารถกำจัด low molar mass compound ได้บางส่วนโดยที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของ fiber structure แสดงให้เห็นว่าการ treat CF ด้วยน้ำร้อนสามารถใช้ทดแทนการปรับปรุงด้วยสารเคมีได้ PHB/CF composite มีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิหลอมโดยที่ยังคง thermal stability ไว้ได้ทั้งในระบบของ CF และ treated CF จากผลการทดสอบด้วย tensile testing พบว่า composite ที่เตรียมได้ทั้งหมดมีความ rigid มากขึ้น โดยพบว่า PHB และ CF เกิด interfacial adhesion ที่ดีจากการทดสอบ morphological analysis และ crystallinity ในระบบของ treated CF มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับในระบบของ CF ที่ไม่ได้ treat

Eduardo Braga Costa Santos และคณะ [12] ได้ treat fiber ด้วยน้ำอุ่น (50 °C) ทำให้เกิด defibrillation ของ fiber ได้ดีขึ้น พร้อมทั้งทำให้ได้ fiber ที่มี crystallinity index, surface area มากขึ้น และไม่ได้มีผลในการเปลี่ยนแปลง constitution และ crystalline structure ของ fiber Clement Matthew Chan และคณะ [13] ได้ประเมินอิทธิพลของสภาพแวดล้อม outdoor (natural, non-soil) ต่อสมบัติของวัสดุซึ่งเป็น PHBV/wood flour (WF) composite โดยทำการทดสอบเป็นเวลา 1 ปีจากการทดลองพบว่า neat PHBV และ PHBV/WF composite ที่ผ่าน natural weathering มีการเกิด bleaching effect จากการโดนแสง UV, มีการเติบโตของเชื้อราใน wood composite แต่ไม่พบการเติบโตใน neat PHBV จากการทดสอบด้วย tensile testing พบว่า neat PHBV และ PHBV/20%WF มีความเปลี่ยนแปลงของสมบัติเชิงกลเล็กน้อยหลังจากผ่าน natural weathering เป็นเวลา 1 ปี ในขณะที่ PHBV/50%WF มีการลดลงของ tensile strength และ modulus หลังจากทำการทดสอบ

H. K. Lee และคณะ [14] ได้เบลนด์ poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) กับ Epoxidized Natural Rubber (ENR-50) ด้วยวิธี solvent casting จากนั้นจึงทำการ annealing ที่ 184, 187, 190, 193, 196, และ 199 °C จากการทดลองพบว่า morphology ของ PHB/ENR-50 blend เปลี่ยนแปลงไปตามองค์ประกอบของพอลิเมอร์ที่ใช้ในการเบลนด์โดยมี stratified PHB phase เมื่อเบลนด์ PHB:ENR-50 ที่อัตราส่วน 40/60, spherical dispersion ENR-50 phase ที่ 60/40 และเกิด phase inversion ที่ 50/50 จากการนำตัวอย่างไป annealing พบว่ามีการเกิด melt reaction ในขณะที่ annealing ในช่วง 184 ถึง 199°C ด้วย DSC technique ดังตารางที่ 2.3 โดยเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 Heats of Reactions, $t_{0.5}$ และ $1/t_{0.5}$ ของ Melt Reaction ใน PHB/ENR-50 Blends [14]

Annealing temperature (°C)	ΔH_r (Jg ⁻¹)	$t_{0.5}$ (min)	$1/t_{0.5}$ (min ⁻¹)
30/70			
184	181 ± 1	8.31	0.12
187	199 ± 1	7.15	0.14
190	204 ± 8	5.82	0.17
193	195 ± 4	4.84	0.21
196	206 ± 4	4.28	0.23
199	204 ± 9	3.42	0.29
40/60			
184	201 ± 3	9.20	0.11
187	213 ± 9	8.63	0.12
190	234 ± 1	6.91	0.14
193	256 ± 5	6.09	0.16
196	220 ± 7	4.68	0.21
199	218 ± 7	3.72	0.27
50/50			
184	210 ± 7	9.77	0.10
187	213 ± 6	8.48	0.12
190	219 ± 1	6.74	0.15
193	218 ± 8	5.83	0.17
196	213 ± 8	4.77	0.21
199	218 ± 7	3.89	0.26
60/40			
184	178 ± 7	11.36	0.09
187	177 ± 9	9.16	0.11
190	176 ± 8	7.54	0.13
193	167 ± 5	6.29	0.16
196	179 ± 6	5.61	0.18
199	188 ± 9	4.52	0.22
70/30			
184	184 ± 9	11.20	0.09
187	196 ± 3	9.51	0.11
190	203 ± 14	8.19	0.12
193	196 ± 13	6.46	0.15
196	191 ± 5	5.97	0.17
199	206 ± 10	5.24	0.19



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของ PHB/ENR-50 melt blends [14]

Piming Ma และคณะ [15] ได้เตรียม PHB/PBS และ PHBV/PBS blend ด้วยวิธี in situ compatibilization โดยใช้ DCP เป็น initiator จากการทดลองพบว่า PHBV หรือ PHB และ PBS มี compatibility ที่ไม่ดีต่อกันทำให้เกิด disperse phase ที่มี particle size ใหญ่ และมี interfacial adhesion ที่น้อย เมื่อมีการใช้ DCP ทำให้ขนาดอนุภาคของ PHB เล็กลงและมี interfacial adhesion ที่ดีขึ้น ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของ PHBV/PBS หรือ PHB/PBS ดีมากขึ้น

Yashodhan Parulekar และ Amar K. Mohanty [16] ได้ปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHB โดยการเติม functionalized elastomeric component จากงานวิจัยพบว่า การเติม ENR50 ลงใน PHB matrix โดยที่ไม่มี compatibilizer ไม่มีผลต่อการเพิ่ม toughness ของ PHB เนื่องจากขาด interfacial adhesion ระหว่างเฟสทั้งสอง โดยผู้ทำการวิจัยได้เลือกใช้ maleated rubber เป็น compatibilizer โดยใช้ compatibilizer ที่แตกต่างกันคือ maleated rubber ที่มีปริมาณ MA (6 groups ต่อ 1 สายโซ่) สูงแต่มี MW ต่ำ (3100) และ maleated rubber ที่มีปริมาณ MA ต่ำ (2 groups ต่อ 1 สายโซ่) แต่มี MW สูง (4700) โดยพบว่า compatibilizer ชนิดแรกสามารถเพิ่ม impact strength ของ PHB ได้ดีดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 Notched Izod impact strength, modulus และขนาดโดยประมาณของ rubber particle [16]

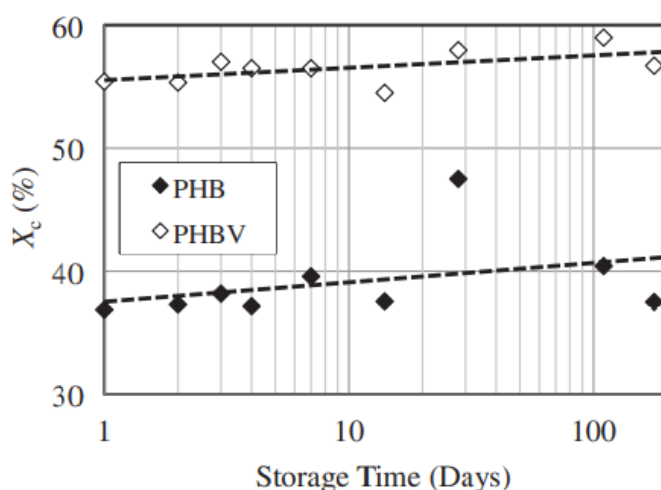
No.	Composition	Impact strength/J m ⁻¹	Storage modulus/GPa at 23 °C	Rubber particle size/μm
1	PHB	23 ± 1.53	1.6 ± 0.03	—
2	PHB + 40% NR	24 ± 1.53	0.6 ± 0.02	25–30
3	PHB + 30% NR + 10% MR1	22 ± 1.61	0.8 ± 0.01	15–25
4	PHB + 30% NR + 10% MR2	28 ± 1.57	0.8 ± 0.01	15–25
5	PHB + 40% ENR	25 ± 2.32	0.5 ± 0.02	20–25
6	PHB + 30% ENR + 10% MR1	62 ± 0.92	0.6 ± 0.01	15–25
7	PHB + 30% ENR + 10% MR2	124 ± 4.64	0.8 ± 0.03	1–5
8	Thermoplastic olefin (TPO)	84 ± 1.17	1 ± 0.08	—
9	High impact polystyrene (HIPS)	70 ± 4.98	2.4 ± 0.08	—

PHB: Polyhydroxybutyrate, NR: Natural Rubber, MR1: R1131MA5, ENR: Epoxidized Natural Rubber, MR2: R1130MA20, HIPS: Dow Styron 421, TPO: Basell Research grade TPO.

Estefanía Lidón Sánchez-Safont และคณะ [17] ได้ปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยการเติม thermoplastic polyurethane (TPU) เป็น impact modifier และ cellulose เป็น สารเสริมแรง จากการทดลองพบว่า TPU และ cellulose สามารถกระจายตัวได้ดีใน PHBV โดยที่ไม่ต้องมี compatibilizer และพบว่า การเติม TPU ทำให้เกิด plastic deformation และมีการเพิ่มขึ้นของ toughness ในขณะที่เดียวกับการเติม cellulose เข้าไปจะทำให้พื้นที่เสริมแรงทำให้ทดแทนสมบัติเชิงกลที่ลดลงเมื่อมีการผสม TPU เข้าสู่ PHBV matrix

W.V. Srubar III และคณะ [18] ได้ศึกษาอิทธิพลของ ambient aging ต่อสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของ PHB และ PHBV ซึ่งให้สภาวะกับตัวอย่างทดสอบภายใต้สภาวะไร้แสงโดยควบคุมที่อุณหภูมิ (15 °C) และความชื้นเป็นระยะเวลา 168 วัน จากการทดลองพบว่าทั้ง PHB และ

PHBV มีความ stiff มากขึ้นหลังจากการให้สภาวะเป็นเวลา 168 วันโดย Young's modulus มีค่าเพิ่มขึ้น 134% ในกรณีของ PHB และ 154% ในกรณีของ PHBV, elongation at break ของพอลิเมอร์ทั้งสองมีค่าลดลงเช่นเดียวกันโดยลดลง 64% ในกรณีของ PHB และ 72% ในกรณีของ PHBV เช่นเดียวกับ tensile strength ที่มีค่าลดลง 28% ในกรณีของ PHB และ 8.9 % ในกรณีของ PHBV ซึ่งคาดว่า การเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลข้างต้นเป็นอิทธิพลของการเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของ polymer semicrystalline microstructure อย่างไรก็ตามจากการทดสอบด้วยเทคนิค DSC พบการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยของปริมาณผลึกทั้ง PHB และ PHBV ดังแสดงในรูปที่ 2.4 นอกจากนี้ยังพบการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิหลอมอย่างไม่มีนัยสำคัญร่วมกับการพบการเปลี่ยนแปลงของ glass transition temperature ของทั้ง PHB และ PHBV ดังแสดงตารางที่ 2.5 โดยพบว่า initial glass transition ของ PHB เพิ่มขึ้นจาก -9.3 ไปเป็น -0.17 °C ในขณะที่ PHBV เพิ่มขึ้นจาก -9.8 ไปเป็น 6.8 °C เมื่อทำการให้สภาวะเป็นเวลา 168 วัน ในขณะเดียวกัน second order transition ของ PHB เพิ่มขึ้นจาก 35 ไปเป็น 36.2 °C และของ PHBV เพิ่มขึ้นจาก 44.3 ไปเป็น 56 °C แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของทั้ง PHB และ PHBV ในงานวิจัยนี้ไม่ได้เกิดขึ้นจากการเกิด secondary crystallization หรือ lamella thickening โดยคาดว่าเกิดขึ้นจากการจัดเรียงตัวในบริเวณ inter-lamellar amorphous region อย่างต่อเนื่องร่วมกับการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยของโครงสร้างและเสถียรภาพของ crystalline state



รูปที่ 2.4 อิทธิพลของเวลาในการทดสอบต่อ crystallinity ของ PHB และ PHBV [18]

ตารางที่ 2.5 Glass transition temperatures, T_g ($^{\circ}\text{C}$) และ specific heat capacities, C_p ($\text{J/g}^{\circ}\text{C}$) ของ PHB และ PHBV หลังจากทำการทดสอบเป็นเวลา 1, 4 และ 168 วัน และของ PHBV ที่ผ่านการ quenched ด้วย liquid nitrogen ทันทีหลังจากหลอมเหลว [18]

	PHB					LN ₂ quenched PHBV					PHBV				
	$T_{g,1}$	$T_{g,2}$	C_p (-15 $^{\circ}\text{C}$)	C_p (25 $^{\circ}\text{C}$)	C_p (80 $^{\circ}\text{C}$)	$T_{g,1}$	$T_{g,2}$	C_p (-15 $^{\circ}\text{C}$)	C_p (25 $^{\circ}\text{C}$)	C_p (80 $^{\circ}\text{C}$)	$T_{g,1}$	$T_{g,2}$	C_p (-15 $^{\circ}\text{C}$)	C_p (25 $^{\circ}\text{C}$)	C_p (80 $^{\circ}\text{C}$)
Day 1	-9.3	35.0	1.71	2.04	2.24	-0.73	34.2	2.69	3.82	4.49	-9.8	44.3	1.55	1.91	2.17
Day 14	-0.90	37.1	1.51	1.78	2.17	-	-	-	-	-	5.9	50.2	1.25	1.55	1.91
Day 168	-0.17	36.2	2.51	3.08	3.89	-	-	-	-	-	6.8	56.0	2.34	2.91	3.81

2.2 Bio-plastic [19] [20]

Bio-plastic หรือพลาสติกชีวภาพเป็นพลาสติกที่ผลิตได้จาก renewable resource (bio-based plastic) หรือเป็นพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ (biodegradable plastic) จึงสามารถจำแนก bio-plastic ได้ 3 ชนิดคือ

2.2.1 Bio-based biodegradable plastic

Bio-based biodegradable plastic หรือพลาสติกที่ผลิตได้จาก renewable resource และสามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ พลาสติกชนิดนี้สามารถผลิตจาก biomass เช่น ข้าว, อ้อย, ข้าวโพด, มันสำปะหลัง ตัวอย่างของพลาสติกชนิดนี้เช่น Poly(lactic acid) หรือ PLA, poly(butylene succinate) หรือ PBS, Polyhydroxyalkanoate หรือ PHAs

2.2.2 Bio-based non-biodegradable plastic

Bio-based non-biodegradable plastic หรือพลาสติกที่ผลิตได้จาก renewable resource แต่ไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ตัวอย่างของพลาสติกชนิดนี้เช่น Bio-polyethylene หรือ Bio-PE, Bio-poly(ethylene terephthalate) หรือ Bio-PET

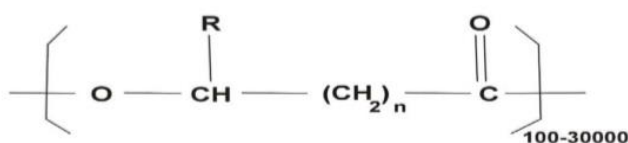
2.2.3 Non-biobased biodegradable plastic

Non-biobased biodegradable plastic หรือพลาสติกที่ไม่ได้ผลิตจาก renewable resource แต่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ พลาสติกชนิดนี้ผลิตจาก petroleum based material แต่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ตัวอย่างของพลาสติกชนิดนี้เช่น Poly(butyleneadipate-co-terephthalate) หรือ PBAT, Polycaprolactone หรือ PCL

2.3 Polyhydroxyalkanoate (PHAs)

Polyhydroxyalkanoate (PHAs) เป็นกลุ่มของ polymer ที่จัดเป็น polyester ที่เป็น bio-based biodegradable plastic ซึ่งพบในรูปของ carbon source ของจุลินทรีย์อยู่ในลักษณะที่เป็น granule จากอดีตจนถึงปัจจุบันมีจุลินทรีย์มากมายหลายชนิดที่สามารถผลิต PHAs ขึ้นมาได้ซึ่ง

สามารถแบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ 1.กลุ่มที่จะผลิต PHAs เมื่อได้รับ metabolic stress โดยจำกัด nutrients บางชนิดเช่น phosphorus, nitrogen, magnesium และจุลินทรีย์ที่ใช้ออกซิเจนกลุ่มนี้ จะไม่มีการสะสมของ PHAs ในระหว่าง growth phase และ 2.กลุ่มที่จะมีการสะสมของ PHAs ในช่วง growth phase แต่จะไม่มีการผลิต PHAs เมื่อได้รับ metabolic stress โดยโครงสร้างของ PHAs โดยทั่วไปแสดงดังรูปที่ 2.5 [21, 22]



รูปที่ 2.5 โครงสร้างโดยทั่วไปของพอลิเมอร์ในกลุ่ม PHAs [21]

Polymer ในกลุ่ม PHAs มีอยู่ด้วยกันหลากหลายชนิดแตกต่างกันไปตามหมู่ -R และ n เช่น poly(3-hydroxybutyrate) (R=methyl, n=1), poly(3-hydroxypropionate) (R=hydrogen, n=1), poly(3-hydroxydodecanoate) (R=nonyl, n=1) ด้วยโครงสร้างของ polymer ที่มีความหลากหลายนี้ทำให้พอลิเมอร์ในกลุ่มนี้มีสมบัติที่หลากหลาย ในบรรดาพอลิเมอร์ในกลุ่ม PHAs พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต (poly(3-hydroxybutyrate) (PHB)) เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติใกล้เคียงกับพอลิพรอพิลีน (polypropylene (PP)) และพอลิสไตรีน (polystyrene (PS)) โดยมี Gas barrier properties และ Moisture resistance ที่ดี โดยมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ตั้งแต่ -50 จนถึง 4 °C, อุณหภูมิหลอม (T_m) ตั้งแต่ 40 ถึง 180 °C โดยสมบัติเชิงกล แข็งความร้อนและสมบัติการแพร่ผ่าน (Permeability properties) ของ PHB ที่เปรียบเทียบกับ conventional plastic แสดงดังตารางที่ 2.6, 2.7 และ 2.8

ตารางที่ 2.6 สมบัติเชิงกลของ PHAs และพอลิเมอร์ชนิดอื่น [22]

Polymer*	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	Strain at break (%)
PHB	40	1700–3500	3–6
PHBV	30–38	700–2900	20
PLA	28–50	1200–2700	7–9
PCL	16	400	120–800
PET	56	2200	70–100
LDPE	10–15	200	300–500
PP	35–40	1700	150
PS	12–50	1600–3100	3–4
PVC	10–60	300–2400	12–32

* Values for individual films will depend on a number of factors including polymer molecular weight, crystallinity and film orientation as well as the mechanical testing conditions.
Source: adapted from Sudesh *et al.*, 2000; Khanna and Srivastava, 2005; Philip *et al.* 2007.

ตารางที่ 2.7 คุณสมบัติทางความร้อนของ PHAs และพอลิเมอร์ชนิดอื่น [22]

Polymer	T_g (°C)	T_m (°C)
PHB	15	175
PHBV	-1	136–162
LDPE	-81	105–110
PP	-7 to -35	160–168

Source: adapted from Kuusipalo, 2000a.

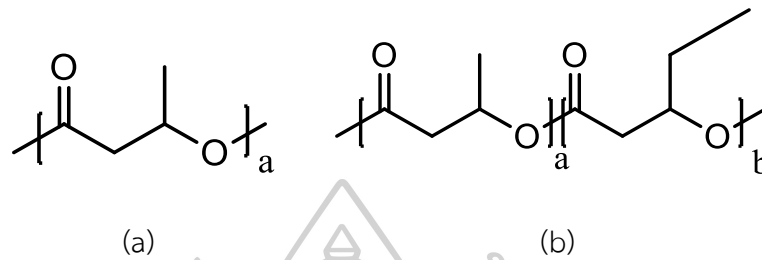
ตารางที่ 2.8 Permeability properties ของ PHAs และพอลิเมอร์ชนิดอื่น [22]

Polymer*	O ₂ permeability at 23°C, 0–50% RH (ml mm m ⁻² day ⁻¹ atm ⁻¹)	Water vapour permeability at 23°C–38°C, 50–90% RH (g mm m ⁻² day ⁻¹)	CO ₂ permeability at 23°C, 0–50% RH (ml mm m ⁻² day ⁻¹ atm ⁻¹)
PHB	2–10	1–5	3
PHBV	5–14	1–3	–
PLA	15–25	5–7	35–70
PCL	20–200	300	–
LDPE	50–200	0.5–2	800–1000
PET	1–5	0.5–2	15–20
PP	50–100	0.2–0.4	200–400
PS	100–150	1–4	250–500
PVC	2–8	1–2	10–15

* Values for individual films will depend upon a number of factors including polymer molecular weight and crystallinity as well as the permeability testing conditions.
Source: adapted from Lange and Wyser, 2003; Miguel *et al.* 1997; Thellen *et al.* 2008; Sanchez-Garcia *et al.* 2007, 2008.

Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) หรือ PHBV เป็นพอลิเมอร์หนึ่งในกลุ่ม PHAs โดยเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่าง 3-hydroxybutyrate (HB) และ 3-hydroxyvalerate ซึ่งสมบัติของพอลิเมอร์ชนิดนี้จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของ HB และ HV โดย PHBV เป็นพอลิเมอร์ที่เปราะ

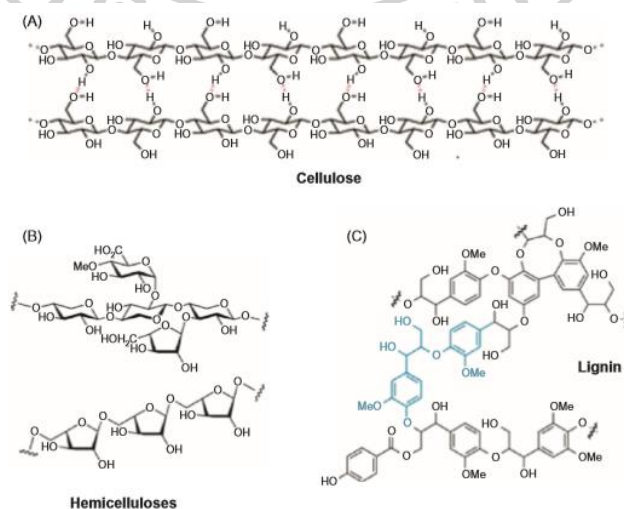
(brittle) โดยที่ที่มีความทนต่อแรงดึงและความสามารถในการต้านทานการเปลี่ยนรูปที่สูง ในขณะที่เดียวกันการเพิ่มขึ้นของปริมาณ HV ใน PHBV จะทำให้พอลิเมอร์มีสมบัติเปลี่ยนแปลงไปคือจะทำให้มีความยืดหยุ่น flexible มากขึ้นแต่ก็จะทำให้ความทนต่อแรงดึงและมอดูลัสลดลง โครงสร้างของ PHB และ PHBV แสดงดังรูปที่ 2.6a และ 2.6b ตามลำดับ



รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีของ PHB (a) และ PHBV (b)

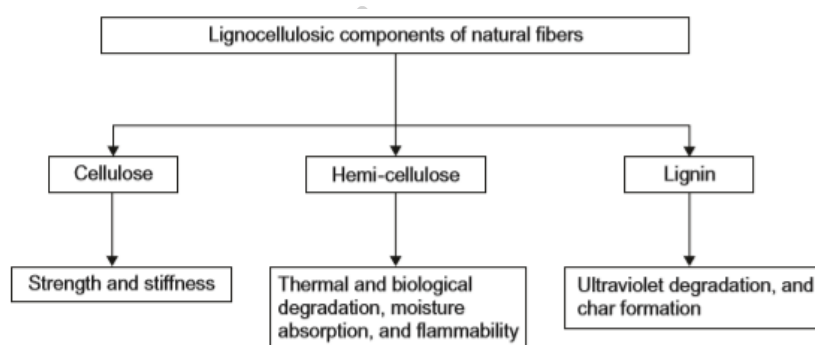
2.4 Natural fiber [23]

Natural fiber จัดเป็น lignocellulosic material ซึ่งประกอบไปด้วย 3 องค์ประกอบหลักด้วยกันคือ 1. เซลลูโลส (Cellulose) ซึ่งเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ (Polysaccharide) ที่เกิดขึ้นจาก glucose unit เชื่อมต่อกันด้วย β -glycosidic bond เกิดขึ้นเป็นโฮโมพอลิเมอร์สายโซ่ตรง (Linear homopolymer), 2. เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากการต่อพันธะกันของโฮโมและเฮเทอโรพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำโดยมีกิ่งมากของ anhydro- β -(1-4)-D-xylopyranose, glucopyranose, mannopyranose, และ galactopyranose units และ 3. ลิกนิน (Lignin) ซึ่งแสดงโครงสร้างดังรูปที่ 2.7 [23]



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของ (A) cellulose, (B) hemicellulose และ (C) lignin [23]

Natural fiber แต่ละชนิดมีความแตกต่างกันขององค์ประกอบต่างๆทำให้ fiber ที่ได้มาจากแต่ละแหล่งมีสมบัติที่แตกต่างกันเช่นในกรณีของ fiber ที่มีปริมาณเฮมิเซลลูโลสสูงซึ่งมีเสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability) ที่ต่ำทำให้ fiber ชนิดนี้เกิดการสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า หรือในกรณีของ fiber ที่มีเซลลูโลสสูงซึ่งทำให้เกิด inter- และ intramolecular hydrogen bonding ที่สูงทำให้ mechanical strength ของ fiber มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณเซลลูโลสซึ่งอิทธิพลขององค์ประกอบในวัสดุกลไกโนเซลลูโลสต่อสมบัติของ fiber แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 อิทธิพลของ lignocellulose component ต่อสมบัติเชิงกลและทางกายภาพของ natural fiber [23]

2.4.1 Pineapple leaf fiber

Pineapple leaf fiber (PALF) เป็น fiber ที่ได้มาจาก renewable resource จากการเพาะปลูกสัปะรด จากส่วนใบของสัปะรดซึ่งจัดเป็น waste หลังจากทำการเพาะปลูก โดยมีปริมาณสูงถึง 40-60 tonnes/hectare ด้วยเหตุนี้จึงมีการนำ PALF มาใช้งานในด้านต่างๆมากขึ้นไม่จะเป็นการผลิตสิ่งทอจาก pineapple leaf fiber หรือผลิตภัณฑ์อื่นๆ รวมไปถึงมีการนำเอา PALF ไปศึกษาในงานวิจัยต่างๆ เมื่อทำการเปรียบเทียบ PALF กับ natural fiber ที่ได้จากส่วนใบของพืชชนิดอื่นแล้ว PALF ถือเป็น fiber ที่มี cellulose content สูงที่สุดโดยมีปริมาณสูงถึง 80% และมี microfibrillar angle ที่ต่ำทำให้ fiber ชนิดนี้มี tensile properties ที่ดีเมื่อเทียบกับ fiber ชนิดอื่น [24] ดังตารางที่ 2.9 โดยองค์ประกอบของ PALF จะแตกต่างกันไปตามแหล่งที่มาหรือการเพาะปลูกสัปะรด รวมไปถึงสายพันธุ์ของสัปะรดดังแสดงตารางที่ 2.10

ตารางที่ 2.9 สมบัติของ natural fiber และ conventional synthetic fiber [24]

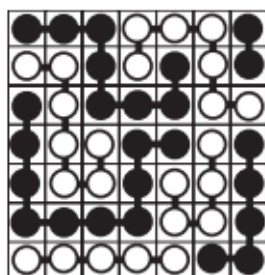
Fibers	Density (g/cm ³)	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation at break (%)
Ramie	1.5	400-938	61.4-128	1.2-3.8
PALF	1.44	413-1627	34.5-82.5	1.6
Flax	1.5-3	450-1100	27.6	2.7-3.2
Jute	1.3-1.45	393-773	13-26.5	7-8
Hemp	-	690	-	1.6
Sisal	1.45	468-640	9.4-22	3-7
Cotton	1.5-1.6	287-800	5.5-12.6	7-8
Coir	1.15	131-175	4-6	15-40
E-glass	2.5	2000-3500	70	2.5
S-glass	2.5	4570	86	2.8
Aramid	1.4	3000-3150	63-67	3.3-3.7
Carbon	1.7	4000	230-240	1.4-1.8

ตารางที่ 2.10 องค์ประกอบของ pineapple leaf fiber [25]

PALF Chemical constituents composition wt %								
Sr.no.	Cellulose	Hemicellulose	Hollocellulose	Lignin	Pectin	Fat and Wax	Ash	Extractive
2	69.5	-	-	4.4	1.2	4.2	2.7	-
3	73.4	-	80.5	10.5	-	-	2	5.5
4	68.5	18.8	-	6.04	1.1	3.2	0.9	-
7	67.12-69.3	-	82.3-85.5	14.5-15.4	-	-	1.21	3.83-0.87
10	80-83	15-20	-	8-12	2-4	4-7	2-6	-

2.5 เทอร์โมไดนามิกส์ของพอลิเมอร์เบลนด์ [19, 26, 27]

พื้นฐานเทอร์โมไดนามิกส์ของ polymer mixture ถูกเขียนไว้โดย Flory และ Huggins ซึ่งเป็นทฤษฎีที่มาจากทฤษฎีของ regular solution ของ simple liquid โดยมีสมมติฐานอยู่ 3 ข้อคือ 1. ไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรในระหว่างผสม 2. มีเพียงการเกิด translation entropy ของสายโซ่พอลิเมอร์ที่นำมาพิจารณา และ 3. Conformation ของสายโซ่พอลิเมอร์ใน mixture ยังคงเหมือนกับตอนที่เป็น pure polymer ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 พอลิเมอร์เบลนด์ตามทฤษฎีของ Flory-Huggins [27]

ในกรณีของพอลิเมอร์เบลนด์สองชนิดที่มี degree of polymerization N_A และ N_B สามารถเขียนสมการ free energy of mixing per site ได้เป็น

$$\frac{\Delta G_m}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \quad (2)$$

โดยที่ ϕ_i คือ volume fraction ของพอลิเมอร์เมื่อ $i=A$ หรือ B

ตัวแปร 2 term แรกในสมการที่ 2 แสดงถึง entropy of mixing, ΔS ในขณะที่ term สุดท้ายแสดงถึง enthalpic contribution ของ mixture การจะเบลนด์พอลิเมอร์เข้ากันได้จะต้องมี ΔG_m เป็นลบ

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m < 0 \quad (3)$$

ในกรณีของของผสมที่ไม่มีโมเลกุลใหญ่ส่งผลให้ term ของ entropy มีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับ term ของ enthalpy จึงประมาณได้ว่า

$$\frac{\Delta G_m}{k_B T} \approx \chi_{AB} \phi_A \phi_B \quad (4)$$

ซึ่ง Flory parameter, χ_{AB} ของพอลิเมอร์ A และ B ขึ้นกับ interaction ของพอลิเมอร์ทั้งสองที่เกิดจากการ contact กันของ A-B, A-A และ B-B

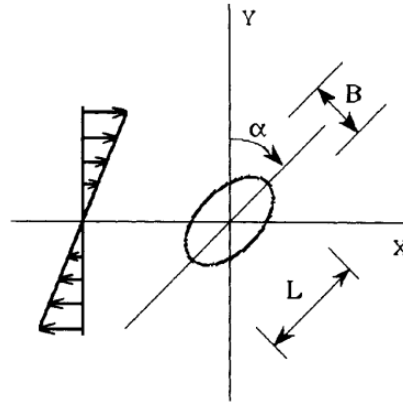
$$\chi_{AB} = \frac{1}{k_B T} \left[\epsilon_{AB} - \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} \right] \quad (5)$$

โดยที่ ϵ_{AB} , ϵ_{AA} และ ϵ_{BB} คือ interaction energy ที่เกิดขึ้นจากการ contact กันของ A-B, A-A และ B-B ตามลำดับโดยทั่วไปแล้ว interaction ในพอลิเมอร์โดยส่วนใหญ่จะเป็น van der Waals force ทำให้ interaction energy ϵ_{AB} ขึ้นอยู่กับ polarizability ของโมเลกุล A และ B $\epsilon_{AB} = -\kappa P_A P_B$ โดยที่ κ เป็นค่าคงที่ที่มีค่าบวก ดังนั้น $\chi_{AB} \propto (P_A - P_B)^2 > 0$ กล่าวคือในกรณีที่ไม่เกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นระหว่างพอลิเมอร์ A และ B ซึ่งจะมีเพียง van der Waals force จะทำให้ ΔG_m มีค่าเป็นบวกหรือเข้าใกล้ศูนย์เท่านั้น ดังนั้นในการเบลนด์พอลิเมอร์โดยส่วนใหญ่จะต้องมีการทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นในระบบเพื่อที่จะเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ที่ใช้ในการเบลนด์

2.6 Drop break up mechanism [19, 27]

G.I. Taylor [19] ได้ศึกษาการกระจายตัวของ single droplet ของ Newtonian liquid ใน Newtonian liquid อีกชนิดหนึ่งโดยคำนวณ velocity และ pressure field ทั้งด้านในและด้านนอก droplet ซึ่งพบว่า droplet มีการเสียรูปไปเป็นวงรีดังแสดงในรูปที่ 2.10 ซึ่งขึ้นอยู่กับตัวแปรไร้มิติ 2 ตัวแปรคือ capillary number, \mathcal{K} ดังสมการที่ 6 โดยที่ σ คือ local shear stress ซึ่งมีค่า

เท่ากับ $\eta_m \dot{\gamma}$ ซึ่ง $\dot{\gamma}$ คือ shear rate, d คือ droplet diameter และ σ_{12} คือ interfacial tension coefficient



รูปที่ 2.10 การเสียรูปของ droplet ในสภาวะ uniform shear [19]

$$\kappa = \sigma d / \mathbf{v}_{12} \quad (6)$$

และ viscosity ratio, λ ดังสมการที่ 7 โดยที่ η_m และ η_d คือความหนืดของ matrix และ dispersed phase ตามลำดับ

$$\lambda = \eta_d / \eta_m \quad (7)$$

รูปร่างของ droplet ที่มีการเสียรูปในสภาวะ simple shear สามารถเขียนได้ใน term ของ total shear strain $\gamma = \dot{\gamma} t$ โดยที่ B และ L คือความกว้างและความยาวของ droplet ตามลำดับ

$$B/d = (1 + \gamma^2)^{-1/4} \quad (8)$$

$$L/d = (1 + \gamma^2)^{1/2} \quad (9)$$

ในกรณีที่ term ของ interfacial tension มีค่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับ term ของ viscous (viscosity ratio มีค่าต่ำ) ความสามารถในการเสียรูป (deformability, D) และ orientation angle (α) ของ droplet สามารถคำนวณได้จาก

$$D = (L-B)/(L+B) = (\kappa/2)[(19\lambda + 16)/(16\lambda + 16)] \quad \text{และ} \quad \alpha = \pi/4 \quad (10)$$

เนื่องจากค่าของ viscosity ratio มีค่าได้ตั้งแต่ 0 ถึง infinite จึงได้ว่าค่าในวงเล็บทางด้านขวาของสมการ 10 มีค่าประมาณ 1 กล่าวคือ deformability มีค่าประมาณ $\kappa/2$ ในขณะเดียวกันเมื่อ term ของ interfacial tension มีค่าน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับ term ของ viscous (viscosity ratio มีค่าสูง) จึงได้ว่า

$$D = 5\kappa/8 \text{ และ } \alpha = \pi/2 \quad (11)$$

โดย Taylor ทำนายว่า droplet จะ break ได้เมื่อ $D \geq D_{crit} = 0.5$ อย่างไรก็ตามทฤษฎีของ Taylor สามารถใช้ได้เพียง 2 กรณีคือ 1.กรณีเมื่อ term ของ interfacial tension มีค่ามากกว่า viscous หรือ 2.กรณีเมื่อ term ของ interfacial tension มีค่าน้อยกว่า viscous นอกจากนี้ Cox ได้พัฒนาทฤษฎีของ Taylor ทำให้สามารถใช้ได้กับทุก viscosity ratio ซึ่ง deformability และ orientation angle สามารถคำนวณได้จาก

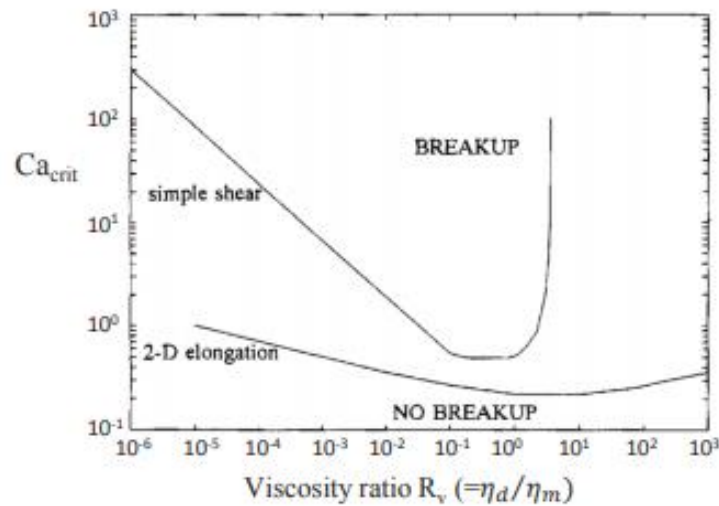
$$D = (L-B)/(L+B) = (\kappa/2)[(19\lambda + 16)/(16\lambda + 16)]/[(19\lambda\kappa/40)^2 + 1]^{1/2}$$

$$\text{และ } \alpha = \pi/4 + 0.5 \tan^{-1}(19\lambda\kappa/20) \quad (12)$$

จากสมการข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการเสีรูปของ droplet จะขึ้นอยู่กับทั้ง capillary number ซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่าง hydrodynamic force ซึ่งสัมพันธ์กับความหนืดของ matrix และ interfacial tension force ระหว่าง phase ของพอลิเมอร์เบสตันด์ซึ่งเป็นแรงที่ทำให้ dispersed phase เปลี่ยนรูปร่างกลับมามีลักษณะเป็นทรงกลม [28] รวมไปถึง viscosity ratio ของ matrix และ dispersed phase

นอกจากนี้ Grace [29] ได้ศึกษาอิทธิพลของทั้งในสภาวะ simple shear และ planar elongational flow ดังแสดงในรูปที่ 2.11 โดยพบว่าภายใต้ simple shear การจะทำให้เกิดการ break ของเฟสรองจะเกิดขึ้นได้ง่ายเมื่อ viscosity ratio อยู่ระหว่าง 0.1-1 โดย viscosity ratio=4 เป็นลิมิตของการทำให้ droplet เกิดการ break ถ้าหาก viscosity ratio มีค่าเกินกว่าลิมิตนี้ droplet จะเกิดการหมุนไปตามแรงเฉือนที่ได้รับแต่ไม่มีการเสีรูป จาก curve นี้แสดงให้เห็นว่า fluid droplet ใน viscous matrix สามารถเกิดการยืดออกโดยแรงเฉือนและขาดออกเป็น droplet ขนาดเล็กได้ ในทางกลับกัน fluid matrix จะไม่สามารถทำให้ viscous droplet เกิดการ break ภายใต้สภาวะ simple shear ในกรณีของสภาวะ extensional flow พบว่า viscosity ratio มี

อิทธิพลต่อ capillary number เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้น drop สามารถเกิดการ break ของ droplet ได้



รูปที่ 2.11 กราฟการเปลี่ยนแปลง critical capillary number ตามการเปลี่ยนแปลงของ viscosity ratio ภายใต้สภาวะ simple shear และ 2-D elongational flow [27]

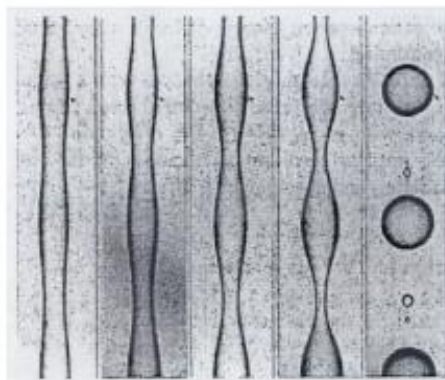
2.6.1 การ break ของ droplet จากการเฉือน

ในช่วงเริ่มต้นของการเบลนด์ droplet ของเฟสน้อยจะมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของ polymer pellet ก่อนที่จะเกิดการหลอมเหลวใน continuous matrix ที่เกิดการหลอมเหลวก่อน เมื่อพิจารณาในระบบของ Newtonian fluid ซึ่ง $K_{critical}$ มีค่าใกล้เคียง 1 โดยที่ viscosity ratio มีค่าใกล้เคียง 1 ทำให้ได้สภาวะที่ ($K \gg K_{critical}$) ซึ่งเป็นสภาวะที่ shear stress มีค่ามากกว่า interfacial stress ทำให้ drop เกิดการ deform พร้อมกับ matrix ซึ่งในช่วงแรกของการผสม drop จะเกิดการยืดออกเป็น ellipsoid จากนั้นจึงเกิดการยืดออกเป็น filament ซึ่งรูปร่างของ filament จะขึ้นอยู่กับค่าของ viscosity ratio ในกรณีที่ viscosity ratio มีค่ามากกว่า 1 filament ที่ได้จะมีปลายในลักษณะกลม (round end) ในขณะเดียวกันถ้า viscosity ratio น้อยกว่า 1 filament ที่ได้จะมีปลายแหลม (pointed end)

2.6.2 การ break ของ droplet ผ่านการเกิดเป็น filament

เมื่อ drop ถูกยืดออกเป็น filament ทำให้มีการลดลงของรัศมีร่วมกับการที่ interfacial tension มีอิทธิพลต่อ capillary number มากขึ้น เมื่อรัศมีของ filament มีขนาดเล็กถึง 1 micron จะทำให้


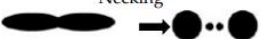
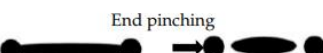
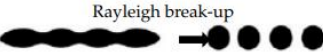

shear stress มีค่าใกล้เคียงกับ interfacial tension จะทำให้เกิด capillary wave บน interface ของ filament จากนั้นจึงเกิดการขาดออกของ filament เป็น droplet ขนาดเล็กซึ่งเรียกรวมการขาด โดยการเกิด capillary wave instability นี้ว่า Rayleigh mechanism ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 sinusoidal deformation ของ Polyamide6 filament ใน PS matrix ที่อุณหภูมิ 230 °C ที่เวลา 0, 15, 30, 45 และ 60 วินาที [27]

นอกจากนี้ยังพบการ break ของ droplet ลักษณะอื่นที่ได้ถูกรายงานในงานวิจัยอื่นๆเช่น end-pinching mechanism, tip-streaming mechanism ซึ่งขึ้นอยู่กับ viscosity ratio ของพอลิเมอร์ เบลนด์ดังแสดงในตารางที่ 2.11 รวมไปถึง stepwise equilibrium mechanism ซึ่งเป็นกลไกที่เกิดการแบ่ง droplet ออกเป็นสอง drop ที่มีขนาดเท่าๆกันอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งไม่สามารถแบ่งได้อีก โดยที่ไม่มีการเกิดเป็น filament ก่อน อย่างไรก็ตาม mechanism นี้มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดได้น้อย

ตารางที่ 2.11 การเกิด droplet breakup ที่ viscosity ratio ต่างๆ [28]

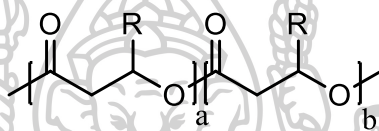
Viscosity Ratio (p)	Break-up Mechanism	Description
Much lower 0.1	Tip streaming 	The break-up occurs at the tip of the deformed droplet and generally produce very fine droplets
$0.1 < p < 1$	Necking 	The deformed droplet breaks up into two daughter droplets.
	End pinching 	The deformation produces a dumbbell shape, after which the break-up occurs in the two droplets formed at the ends.
$1 < p < 3.8$	Rayleigh break-up 	Interfacial instabilities produce disturbances that will break up the fibril into a line of droplets.
$p > 3.8$	No break-up 	The break-up of the droplet under shear is not possible.

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

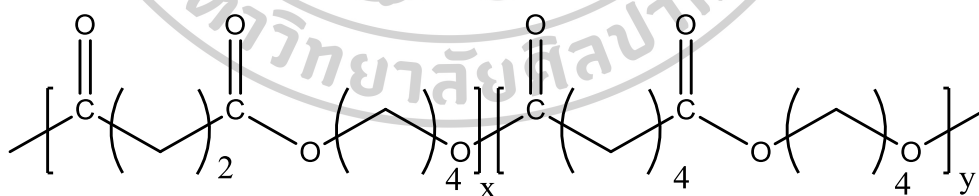
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตโควาริเรต (Poly(hydroxybutyrate-co-valerate), PHBV) ENMAT Y1000P ได้ซื้อจาก บริษัท Tianan Biologic material จำกัด ประเทศจีน โดยมีปริมาณไฮดรอกซีวาริเรต (hydroxyvalerate content) ที่ 3 mol%, Young's modulus 2800-3500 MPa, Tensile strength 39 MPa, Elongation at break 2% และอุณหภูมิหลอม 170-176 °C



รูปที่ 3.1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตโควาริเรต โดยที่ R คือหมู่ $-CH_3$ หรือ $-CH_2CH_3$

3.1.2 พอลิบิวทีลีนซัคซิเนตโคอะดิเปต (Poly(butylene succinate-co-adipate), PBSA) BioPBS™ FD92PM ได้ซื้อจาก PTT MCC Biochem Company Limited โดย tensile modulus 280 MPa, yield stress 18 MPa, stress at break 32 MPa, strain at break 600% และอุณหภูมิหลอม 84 °C



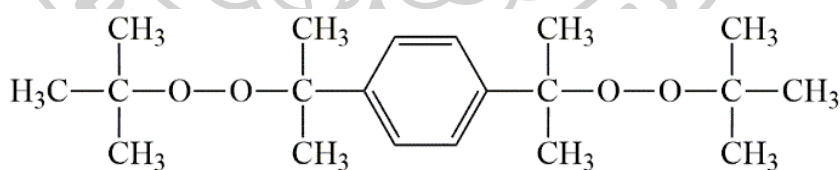
รูปที่ 3.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทีลีนซัคซิเนตโคอะดิเปต

3.1.3 เส้นใยสับปะรด (Pineapple fiber, SPF) ที่ได้จากของเหลือทิ้งจากภาคการเกษตร บริเวณอำเภอนครไทย จังหวัดพิษณุโลก ประเทศไทย ที่ผ่านกระบวนการตัด บด ปั่น กระทั่งได้เส้นใยสับปะรด ลักษณะเป็นปุย สีขาวอมน้ำตาลอ่อน ดังแสดงในภาพที่ 3.3



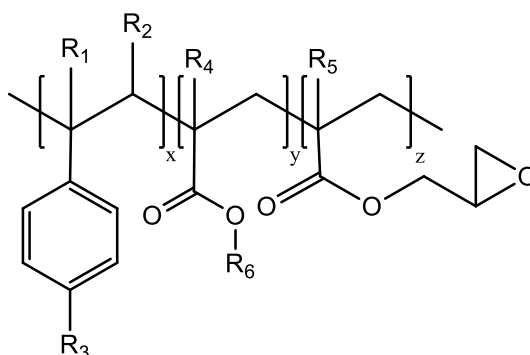
รูปที่ 3.3 เส้นใยสับปะรด

3.1.4 Di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene (Perkadox® 14S) (DB) มีลักษณะเป็นผงสีขาว มีปริมาณเปอร์ออกไซด์ 40% โดยน้ำหนัก ส่วนองค์ประกอบอื่นเป็น CaCO_3 และ SiO_2 ผลิตจากบริษัท Akzo Nobel ประเทศไทย ใช้เป็น free radical initiator เพื่อใช้ในการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนระหว่างกระบวนการของ PHBV และใช้เป็น compatibilizer ในการเบลนด์ PHBV และ PBSA โดยมีช่วงอุณหภูมิหลอม 46-52 °C โดยมี $T_{1/2}$ ที่อุณหภูมิ 180 °C ประมาณ 38 วินาที



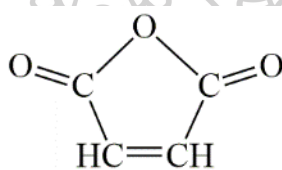
รูปที่ 3.4 โครงสร้างทางเคมีของ Di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene

3.1.5. Multifunctional epoxy chain extender Joncryl® ADR 4468 (ECE) เป็นสารเคมีประเภท Multifunctional epoxide ทำหน้าที่เป็นตัวขยายสายโซ่ (Chain extender) และสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ผลิตจากบริษัท BASF Chemical Co., Ltd. มีลักษณะเป็นผลึกใส มีค่า Epoxy equivalent weight เท่ากับ 310 กรัมต่อโมล, อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) 59 °C, น้ำหนักโมเลกุล 7250 และอุณหภูมิหลอมในช่วง 120-140 °C



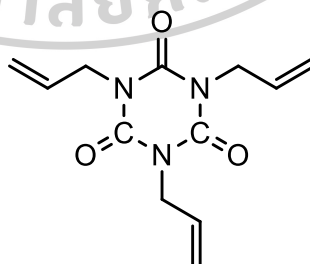
รูปที่ 3.5 โครงสร้างทางเคมีของ Joncryl® ADR 4468 โดยที่ R₁ ถึง R₅ เป็น H, CH₂ หรือหมู่ alkyl

3.1.6. มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) เกรด AR จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา ใช้เป็นสารเพื่อใช้ในการปรับปรุงผิวของเส้นใยสัปะรดเพื่อให้ความเข้ากันได้กับ polymer matrix มากขึ้น โดยมีความหนาแน่นเท่ากับ 1.48 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 52.8 °C



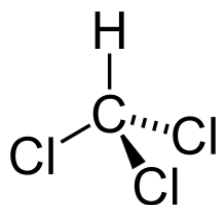
รูปที่ 3.6 โครงสร้างทางเคมีของมาเลอิกแอนไฮไดรด์

3.1.7. Triallyl isocyanurate (TAIC) ชื่อจากบริษัท Innomax จำกัด ประเทศไทยเพื่อปรับปรุงความเสถียรทางความร้อนของ PHBV ในระหว่างกระบวนการ มีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองใส โดยมีอุณหภูมิหลอม 24.8 °C, จุดเดือด 149-152 °C และ flash point ที่ 245 °C



รูปที่ 3.7 โครงสร้างทางเคมีของ Triallyl isocyanurate

คลอโรฟอร์ม (Chloroform) เกรด GPR ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan Limited มีลักษณะเป็นของเหลวใส มีกลิ่นเอกลักษณ์ น้ำหนักโมเลกุล 119.38 g/mol ความหนาแน่น 1.48 g/cm³ ใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับ PHBV



รูปที่ 3.8 โครงสร้างทางเคมีของ Chloroform

3.2. เครื่องมือที่ใช้ผสมและขึ้นรูป

3.2.1 เครื่องผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) รุ่น MX 105-D40L50 จากบริษัทเจริญทัศน์ ประเทศไทย

3.2.2 เครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว (Single screw extruder) รุ่น SE-D28L540 บริษัท เจริญทัศน์ จำกัด ประเทศไทย

3.2.3 เครื่องอัดขึ้นรูป (Compression molding) รุ่น PR10-W300L350 จากบริษัทเจริญทัศน์ ประเทศไทย

3.3 เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์

3.3.1 เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR) รุ่น ADVANCE III HD จากบริษัท Bruker Optic ประเทศเยอรมัน

3.3.2 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Spectrum 100 จากบริษัท Perkin Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) รุ่น MIRA3 จากบริษัท TESCAN ประเทศสาธารณรัฐเช็ก

3.3.4 เครื่องทดสอบดัชนีการไหล (Melt Flow Indexer) รุ่น Plastometer: MFR1 จากบริษัทเจริญทัศน์ ประเทศไทย

3.3.7 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)/Thermal gravimetric analyzer (TGA) รุ่น TGA/DSC 3+ จากบริษัท Mettler-Toledo จำกัด

3.3.8 เครื่องทดสอบสมบัติการดึงยืด (Universal Testing Machine) รุ่น 5659 จากบริษัท Instron Engineering Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.3.9. เครื่องทดสอบสมบัติการกระแทก (Impact tester) รุ่น CEAST 9050 จากบริษัท Instron

3.3.10. ตู้ควบคุมความชื้น (Stability test chamber) model SH-242 จากบริษัท espec ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.3.11. เครื่องทดสอบความเสื่อมภายใต้สภาวะเร่ง (Accelerated weathering tester) รุ่น QUV-SPRAY บริษัท Q-Lab corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.3.12. Optical microscope รุ่น Seekscope i-Measure HD บริษัท VSK consummate CO.,LTD.

3.3.13. เครื่องมือศึกษาสมบัติเชิงกลแบบไดนามิก (Dynamic mechanical analyzer, DMA) รุ่น MCR 302 จากบริษัท Anton Paar ประเทศไทย

3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.4.1 การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนในระหว่างขั้นรูปของ PHBV

จากในส่วนของ literature review ทำให้พบว่า PHBV มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำจากการที่สามารถเกิด thermal degradation ได้ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิหลอมผลึก (melting temperature) ทำให้มีการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลวอย่างต่อเนื่องในระหว่างกระบวนการส่งผลให้การดำเนินการขั้นรูปโดยวิธีหลอมเหลวเป็นไปได้ยาก ในส่วนแรกของงานวิจัยนี้จึงดำเนินการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV โดยผ่านปฏิกิริยาใน 3 ลักษณะคือปฏิกิริยา free radical โดยในส่วนของปฏิกิริยา free radical นี้จะแบ่งออกเป็น 2 ระบบคือระบบที่มีการเติม free radical initiator โดยในที่นี้คือ DB เพียงอย่างเดียวในปริมาณ 0.1-0.3 phr และระบบที่มีการเติม DB 0.1-0.3 phr ร่วมกับ coagent ซึ่งคือ TAIC ในปริมาณ 0.1-0.3 phr ปฏิกิริยาที่สองคือปฏิกิริยา condensation ซึ่งดำเนินการโดยเติม ECE ในปริมาณที่แตกต่างกัน 0.5-2 phr และปฏิกิริยาลักษณะสุดท้ายคือปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง free radical และ condensation โดยเติม DB ร่วมกับ TAIC และ ECE โดยสัดส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการทดลองได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ในการทดลองดำเนินการผสม PHBV ร่วมกับสารเคมีข้างต้นด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 10 นาที โดยใช้ความเร็วหมุนของใบกวน 100 rpm โดยมีการติดตามค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเพื่อติดตามความหนืดในระหว่างกระบวนการของพอลิเมอร์ในระบบ หลังจากนั้นจึงนำพอลิเมอร์ที่ได้ไปบดด้วยเครื่องบด (grinder)

ตารางที่ 3.1 สัดส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV

ระบบ	Sample	DB (phr)	TAIC (phr)	ECE (phr)
Neat PHBV	Neat PHBV	-	-	-
Free radical	PHBV/DB0.1	0.1	-	-
	PHBV/DB0.2	0.2	-	-
	PHBV/DB0.3	0.3	-	-
	PHBV/DB0.1/TAIC0.1	0.1	0.1	-
	PHBV/DB0.1/TAIC0.2		0.2	-
	PHBV/DB0.1/TAIC0.3		0.3	-
	PHBV/DB0.2/TAIC0.1	0.2	0.1	-
	PHBV/DB0.2/TAIC0.2		0.2	-
	PHBV/DB0.2/TAIC0.3		0.3	-
	PHBV/DB0.3/TAIC0.1	0.3	0.1	-
	PHBV/DB0.3/TAIC0.2		0.2	-
	PHBV/DB0.3/TAIC0.3		0.3	-
condensation	PHBV/ECE0.5	-	-	0.5
	PHBV/ECE1	-	-	1
	PHBV/ECE2	-	-	2
Free radical + condensation	PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	0.3	0.1	0.5

3.4.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ PHBV หลังจากทำการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนในระหว่างขึ้นรูปของ

การติดตามผลของการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนต่อโครงสร้างทางเคมีของ PHBV ดำเนินการโดยวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ โดยนำตัวอย่าง PHBV, PHBV/DB0.3/TAIC0.1, PHBV/ECE0.5 และ PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 ไปทดสอบ ในการเตรียมตัวอย่างดำเนินการโดยทำละลาย PHBV ใน chloroform จากนั้นจึงนำ PHBV solution ที่ได้ไปกรองด้วย syringe filter ก่อนที่จะนำไปทดสอบ และดำเนินการด้วยเทคนิค Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR)

ค่าดัชนีการไหล (melt flow indexer) ดำเนินการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D1238 ที่อุณหภูมิ 190 °C น้ำหนักที่ใช้กด 2.16 กิโลกรัม โดยนำตัวอย่างมาอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C ก่อนที่จะทำการทดสอบ

พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน (thermal degradation behaviors) ดำเนินการโดยทดสอบ ตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 25-600 °C ด้วย heating rate 10 °C/min ในขณะที่สมบัติทางความร้อน (thermal properties) ดำเนินการทดสอบตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ -20-200 °C ด้วย heating rate 10 °C/min จากนั้นจึงคงอุณหภูมิไว้ที่ 200 °C เป็นเวลา 1 นาที แล้วจึงทำการสแกนอุณหภูมิจาก 200 ไปที่ -20 °C ด้วย heating rate -10 °C/min จากนั้นจึงคงอุณหภูมิไว้ที่ -20 °C เป็นเวลา 1 นาที และจึงทำการสแกนตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ -20-200 °C ด้วย heating rate 10 °C/min ด้วย TGA/DSC 3+, Mettler-Toledo ซึ่งคำนวณปริมาณผลึกของตัวอย่างโดยใช้สมการ

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\%$$

โดยที่ X_c คือปริมาณผลึกที่เกิดขึ้น (%)

ΔH_m คือค่า Enthalpy of melting (J/g)

ΔH_m^0 คือค่า Enthalpy of melting ของ PHBV ที่มีปริมาณผลึก 100% 146 J/g [30].

3.4.1.2 การทดสอบสมบัติเชิงกลของ PHBV หลังจากทำการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อน

ในการเตรียมตัวอย่างขึ้นงานในการทดสอบสมบัติการดึงยึด (tensile properties) ทำการเตรียมโดยใช้เครื่องอัดขึ้นรูป (Compression molding) ที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นรูปดัมเบลชนิด V (dumbbell shape type V) ตามมาตรฐาน ASTM D638 โดยดำเนินการทดสอบโดยใช้

Universal testing machine ตามมาตรฐาน ASTM D638 ด้วยอัตราการดึงยืด 10 mm/min ด้วย load cell 5 kN

3.4.2 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟและทำพอลิเมอร์คอมโพสิต

3.4.2.1 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟ

ในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV ดำเนินการโดยการนำ PBSA ซึ่งเป็น soft polymer มาเบลนด์ร่วมกับ PHBV ที่อัตราส่วน PHBV:PBSA 80:20 โดยมีการเติม DB, TAIC และ ECE เพื่อใช้ในการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนและใช้เป็นสารในการเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) ซึ่งดำเนินการผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยความเร็วโรเตอร์ 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นจึงนำพอลิเมอร์ที่ได้ไปบดด้วยเครื่องบด (grinder) และนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C ก่อนที่จะนำไปทดสอบต่อไปโดยสัดส่วนของสารเคมีและพอลิเมอร์แสดงไว้ดังตารางที่ 3.2

3.4.2.2 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV/PBSA blend โดยทำพอลิเมอร์คอมโพสิตด้วยเส้นใยสัปะรด

ในการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยสัปะรด (SPF) ดำเนินการโดยการใช้ maleic anhydride ที่ปริมาณ 2%wt ของน้ำหนักเส้นใย ดำเนินการทำละลาย maleic anhydride ใน acetone จากนั้นจึงนำสารละลายที่ได้ใส่ลงในเส้นใยก่อนที่จะนำไปใส่ในเตาอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง [31] จึงได้ออกมาเป็นเส้นใยสัปะรดที่ผ่านการปรับปรุง (TSPF)

ในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV/PBSA blend ดำเนินการโดยเติมเส้นใยสัปะรด (pineapple fiber, SPF) ที่ปริมาณ 5 phr โดยใช้เส้นใย 2 แบบคือเส้นใยสัปะรดที่ไม่ผ่านการปรับปรุงผิว (SPF) และเส้นใยสัปะรดที่ผ่านการปรับปรุงผิว (TSPF) ในการผสมดำเนินการโดยการผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยความเร็วโรเตอร์ 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นจึงนำพอลิเมอร์ที่ได้ไปบดด้วยเครื่องบด (grinder) และนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C ก่อนที่จะนำไปทดสอบต่อไปโดยสัดส่วนของสารเคมีและพอลิเมอร์แสดงไว้ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สัดส่วนของสารเคมีและวัสดุที่ใช้ในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV

Sample	PHBV (%)	PBSA (%)	SPF (phr)	TSPF (phr)	DB (phr)	TAIC (phr)	ECE (phr)
PHBV	100	-	-	-	-	-	-
PHBV80/PBSA20	80	20	-	-	-	-	-
PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1	80	20	-	-	0.3	0.1	-
PHBV80/PBSA20/ECE0.5	80	20	-	-	-	-	0.5
PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	80	20	-	-	0.3	0.1	0.5
PHBV80/PBSA20/SPF5	80	20	5	-	-	-	-
PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1	80	20	5	-	0.3	0.1	-
PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	80	20	5	-	0.3	0.1	0.5
PHBV80/PBSA20/TSPF5	80	20	-	5	-	-	-
PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1	80	20	-	5	0.3	0.1	-
PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	80	20	-	5	0.3	0.1	0.5

3.4.2.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลของ PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA composites

การทดสอบสมบัติเชิงกลดำเนินการทดสอบสมบัติเชิงกลทั้งสมบัติการดึงยืด (tensile properties) และสมบัติการกระแทก (impact properties) ทำการเตรียมโดยใช้เครื่องอัดขึ้นรูป (Compression molding) ที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นรูปดัมเบลชนิด V (dumbbell shape type V) ตามมาตรฐาน ASTM D638 และรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า (rectangular shape) ตามมาตรฐาน ASTM D256 ตามลำดับ ในการทดสอบสมบัติการดึงยืดดำเนินการทดสอบโดยใช้ Universal testing machine ตามมาตรฐาน ASTM D638 ด้วยอัตราการดึงยืด 10 mm/min ด้วย load cell 5 kN ในกรณีของการทดสอบสมบัติการกระแทกดำเนินการทดสอบในลักษณะชิ้นงานแบบบาก (Notched) ด้วย Pendulum Impact tester CEAST 9050 โดยใช้ hammer capacity 1 J

3.4.2.4 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ PHBV/PBSA blends

การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวอย่างดำเนินการโดยนํารอยแตกของชิ้นงานทดสอบสมบัติการดึงยืดและสมบัติการกระแทกมาเคลือบด้วยทอง จากนั้นจึงนำไปทดสอบด้วยเทคนิค SEM

3.4.3. การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA composite ในระหว่างการจัดเก็บในสภาวะปกติและการให้สภาวะแบบเร่ง

ในการเตรียมตัวอย่างทดสอบดำเนินการด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยวโดยเตรียมตัวอย่างในอัตราส่วนดังแสดงในตารางที่ 3.3 ด้วยอุณหภูมิตั้งแต่ส่วนป้อนเม็ดจนถึงส่วนหัวตายดังนี้ 90, 160, 180 และ 180 °C ใช้ความเร็วรอบการหมุนสกรู 50 รอบต่อนาที เส้นเอกทรีเดต (extrudate) ที่ออกมาจากหัวตายจะถูกหล่อเย็นด้วยน้ำแล้วนำเข้าสู่เครื่องตัดจนได้เป็นเม็ด (pellet) หลังจากนั้นจึงนำ pellet ที่ได้ไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C จากนั้นจึงนำไปขึ้นรูปชิ้นงานรูปดัมเบลชนิด V (dumbbell shape type V) ตามมาตรฐาน ASTM D638 และชิ้นงานรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า (rectangular shape) ตามมาตรฐาน ASTM D256 โดยใช้เครื่องอัดขึ้นรูป (Compression molding) ที่อุณหภูมิ 190 °C

ตารางที่ 3.3 สัดส่วนของสารเคมีและวัสดุที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่างในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของตัวอย่างในระหว่างการจัดเก็บและการให้สภาวะแบบเร่ง

Sample	PHBV (%)	PBSA (%)	SPF (phr)	TSPF (phr)	DB (phr)	TAIC (phr)	ECE (phr)
PHBV	100	-	-	-	-	-	-
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	100	-	-	-	0.3	0.1	0.5
PHBV80/PBSA20	80	20	-	-	-	-	-
PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	80	20	-	-	0.3	0.1	0.5
PHBV80/PBSA20/SPF5	80	20	5	-	-	-	-
PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	80	20	5	-	0.3	0.1	0.5
PHBV80/PBSA20/TSPF5	80	20	-	5	-	-	-
PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	80	20	-	5	0.3	0.1	0.5

3.4.3.2 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA composite ในระหว่างการจัดเก็บในสภาวะปกติ

การทดลองในส่วนนี้ดำเนินการนำชิ้นงานใส่ตู้ควบคุมความชื้น (Stability test chamber) ที่อุณหภูมิ 30 °C ความชื้น 70%RH เป็นเวลา 4 สัปดาห์ โดยทำการเก็บตัวอย่างสัปดาห์ละ 1 ครั้งเพื่อติดตามสมบัติเชิงกลในแต่ละสัปดาห์

3.4.3.3. การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA composite ในระหว่างการให้สภาวะเร่ง

การทดลองในส่วนนี้ดำเนินการนำชิ้นงานใส่ในเครื่องทดสอบความเสื่อมภายใต้สภาวะเร่ง (Accelerated weathering tester) โดยใช้สภาวะตามมาตรฐาน ASTM G154 โดยมีการฉายแสง UVB ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นจึงให้ชิ้นงานอยู่ภายใต้สภาวะแบบ condensation ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เป็นเวลาทั้งหมด 4 สัปดาห์ โดยทำการเก็บตัวอย่างสัปดาห์ละ 1 ครั้งเพื่อติดตามสมบัติเชิงกลในแต่ละสัปดาห์

3.4.3.4. การทดสอบสมบัติเชิงกลของตัวอย่างในระหว่างการจัดเก็บในสภาวะปกติ และในสภาวะเร่ง

ในการทดสอบสมบัติเชิงกลดำเนินการทดสอบทั้งสมบัติการดึงยึดและสมบัติการกระแทกของชิ้นงานในแต่ละสัปดาห์ ในการทดสอบสมบัติการดึงยึดดำเนินการทดสอบโดยใช้ Universal testing machine ตามมาตรฐาน ASTM D638 ด้วยอัตราการดึงยึด 10 mm/min ด้วย load cell 5 kN ในกรณีของการทดสอบสมบัติการกระแทกดำเนินการทดสอบในลักษณะชิ้นงานแบบบาก (Notched) ด้วย Pendulum Impact tester CEAST 9050 โดยใช้ hammer capacity 1 J

3.4.4. การศึกษาความสามารถในการย่อยสลายในทะเลตามธรรมชาติของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composites

ในการศึกษาความสามารถในการย่อยสลายในน้ำทะเลของตัวอย่างดำเนินการนำเม็ดคอมพาวด์ที่ได้จากการทดลองในตอน 3.4.3.1 ไปขึ้นรูปเป็นชิ้นรูปเป็นชิ้นงานรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า 1 cm x 4 cm x 1 mm ด้วยเครื่องอัดขึ้นรูป (Compression molding) ที่อุณหภูมิ 190 °C จากนั้นจึงนำชิ้นงานที่ได้บรรจุลงในถุงตาข่ายและนำไปไว้ในทะเลที่ ศูนย์วิจัยทรัพยากรทางทะเลและชายฝั่งอ่าวไทยฝั่งตะวันออก เลขที่ 309 ม.1 ต.ปากน้ำกระแสะ อ.แกลง จ.ระยอง 21170 โดยนำชิ้นงานไปใส่ไว้ในพื้นที่ 2 ลักษณะคือป่าชายเลน (mangrove field) และสภาวะในน้ำทะเล (sea water) เป็นเวลา 4 สัปดาห์ โดยทำการเก็บตัวอย่างสัปดาห์ละ 1 ครั้ง ในการติดตามความสามารถในการย่อยสลายของตัวอย่างดำเนินการโดยติดตามการเปลี่ยนแปลงไปของน้ำหนักของตัวอย่างในช่วงเวลาต่างๆ

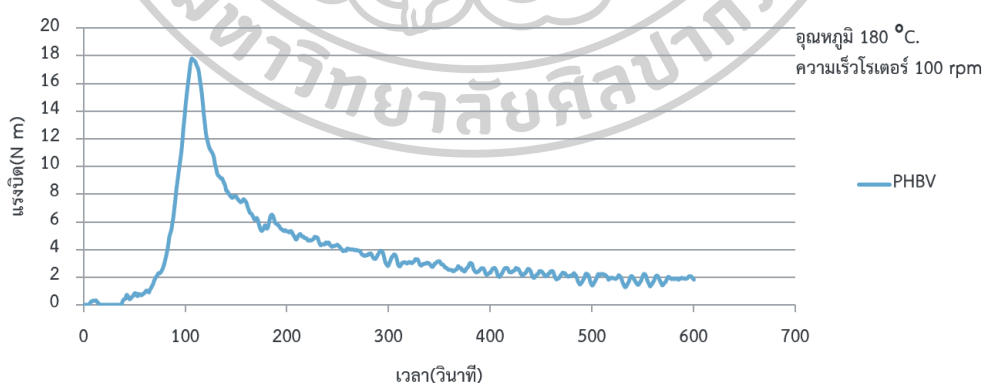
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนในระหว่างขึ้นรูปของ PHBV

จากการสืบค้นงานวิจัยที่ผู้อื่นได้ทำมาแล้วนั้นพบว่า PHBV มีข้อเสียหลักในเรื่องของเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ ซึ่งพอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถเกิดการสลายตัวเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิหลอม พอลิเมอร์มีความเปราะ รวมไปถึงปัญหาในการเกิด physical aging ในระหว่างการจัดเก็บทำให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ชนิดนี้มีการเปลี่ยนแปลงไประหว่างการจัดเก็บ จากปัญหาที่กล่าวข้างต้นทำให้ในงานวิจัยนี้เริ่มดำเนินการโดยการดำเนินการแก้ไขปัญหาในส่วนของเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำของ PHBV ซึ่งเป็นปัญหาที่ที่จะเป็นอุปสรรคต่อการดำเนินการขึ้นรูปด้วยกระบวนการทางความร้อนของพอลิเมอร์โดยทั่วไปเช่นกระบวนการอัดรีด กระบวนการเป่าฟิล์ม และ กระบวนการฉีด

เนื่องจากแรงบิด (torque) ในระหว่างผสมพอลิเมอร์หลอมสัมพันธ์กับความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ การทดลองในส่วนนี้จึงดำเนินการโดยพิจารณาค่าแรงบิดในระหว่างผสม PHBV ในเครื่องผสมภายในแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 180 °C ความเร็วโรเตอร์ 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที เพื่อใช้ในการประเมินเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV ในระหว่าง กระบวนการ



รูปที่ 4.1 แรงบิดในระหว่างผสมของ PHBV ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยความเร็วโรเตอร์ 100 rpm

จากรูปที่ 4.1 พบว่าแรงบิดในเครื่องผสมของ PHBV ที่อุณหภูมิ 180 °C มีการลดลงอย่างต่อเนื่องตั้งแต่ 4 N.m. ที่เวลา 300 วินาที ไปจนถึง 2 N.m. ที่เวลา 600 วินาที การลดลงอย่าง

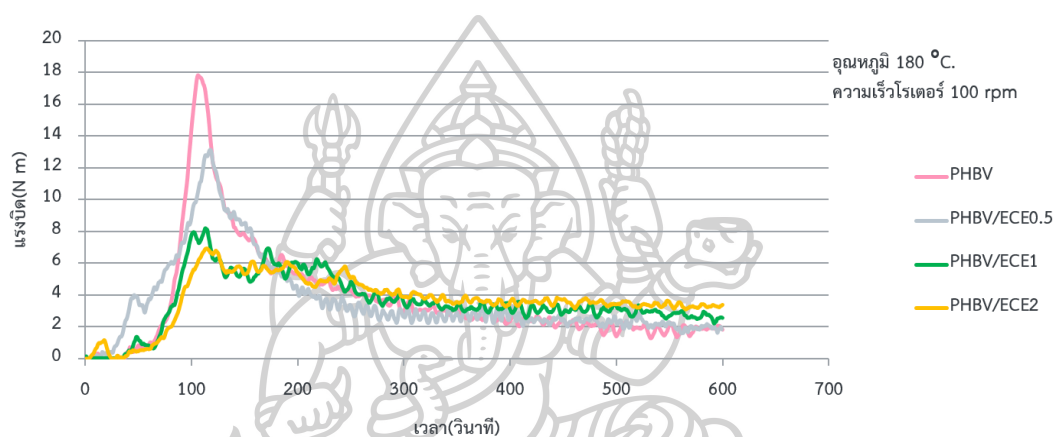
ต่อเนื่องของแรงบิดในระหว่างผสมแสดงให้เห็นถึงการลดลงอย่างต่อเนื่องของความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลของ PHBV ในระหว่างกระบวนการและเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำของ PHBV ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Hengxue Xiang และคณะ [5] ที่ได้ทำการศึกษา thermal depolymerization mechanism ของ PHBV พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของ PHBV ลดลงจาก 110990 g/mol เป็น 21050 g/mol หลังจากให้อุณหภูมิที่ 180 °C เป็นเวลา 30 นาที และ Yoshihiro Aoyagi และคณะ [4] ศึกษาการสลายตัวทางความร้อน ของ PHB โดยให้ให้อุณหภูมิ 170 °C เป็นเวลา 10 นาที พบว่า number average degree of polymerization ของ PHB ลดลงจาก 1000 เหลือประมาณ 500 แสดงให้เห็นถึงเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำของ PHB

เนื่องจาก thermal degradation ของ PHBV ทำให้เกิด oligomer ที่มีหมู่ปลายเป็น double bond และหมู่ carboxylic ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ในส่วนของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ร่วมกับการที่ B. IMMIRZI และคณะ [32] ได้รายงานการลดลงของ inherent viscosity ของ PHB จาก 2.09 ไปเป็น 0.69 และ 0.76 dl/g เมื่อมีการ treat สารละลาย PHB ด้วย DCP ที่ปริมาณ 5 และ 10% ตามลำดับแสดงให้เห็นว่าการเติม free radical initiator ลงใน PHB ทำให้มีการเกิด PHB macro free radical ขึ้นมาและทำให้เกิดการสลายตัวผ่านปฏิกิริยา free radical ได้ จึงทำให้ในงานวิจัยนี้มีแนวคิดในการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV โดยดำเนินการด้วยปฏิกิริยาใน 3 รูปแบบ คือ 1.ปฏิกิริยา free radical โดยการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์จากการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ PHBV macro free radical ซึ่งเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง tertiary carbon จากการเติม free radical initiator, 2.ปฏิกิริยา condensation โดยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ carboxylic ของ PHBV และหมู่ epoxide ใน multi-functional epoxy chain extender, Joncryl, (ECE) และ 3.การใช้ปฏิกิริยา free radical ร่วมกับ condensation เพื่อที่จะควบคุมหรือเพิ่มความหนืดซึ่งเกี่ยวข้องอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลของ PHBV ในระหว่างกระบวนการที่อุณหภูมิใกล้เคียงอุณหภูมิหลอมเหลว

4.1.1 อิทธิพลของปฏิกิริยา condensation ต่อเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV

เนื่องจากในโครงสร้างของ PHBV มีหมู่ carboxylic อยู่ที่ปลายสายโซ่ ในงานวิจัยนี้จึงดำเนินการโดยใช้ multi-functional epoxy chain extender, Joncryl (ECE) ซึ่งประกอบไปด้วย epoxide group ซึ่งมีความว่องไวต่อหมู่ carboxylic เพื่อปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV ในระหว่างกระบวนการใกล้เคียงกับอุณหภูมิหลอมของ PHBV ในงานวิจัยนี้ดำเนินการทดลองโดยเติม ECE ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 0.5, 1 และ 2 phr ด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด

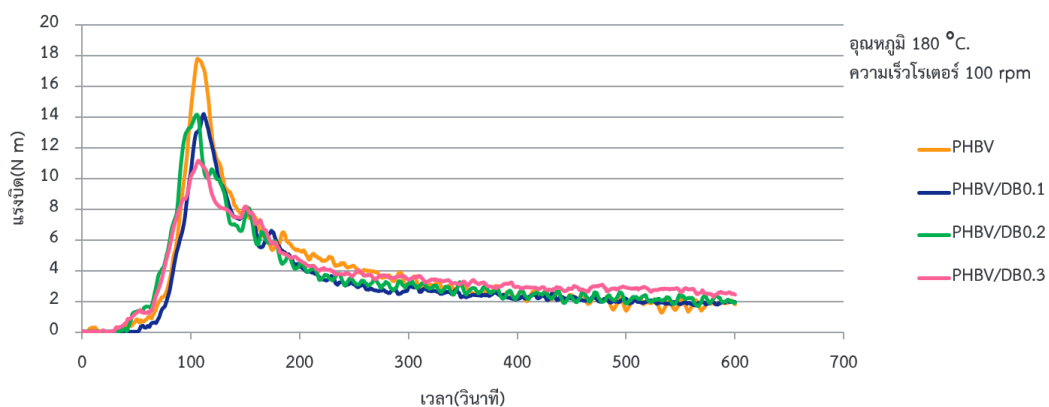
(internal mixer) ที่อุณหภูมิ 180 °C ความเร็วโรเตอร์ 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที โดยติดตามค่าแรงบิดในระหว่างผสมดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าแรงบิดในระหว่างผสม PHBV มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อมีการเติม ECE ที่ 1 และ 2 phr อย่างไรก็ตามถึงแม้จะมีการเติม ECE ในปริมาณที่สูงที่สุดที่ 2 phr แต่ก็ยังพบการลดลงอย่างต่อเนื่องของแรงบิดในระหว่างการผสมตลอด 600 วินาที จากผลการทดลองในส่วนนี้แสดงให้เห็นว่าการเติม ECE ที่ปริมาณ 0.5-2 phr ยังไม่เพียงพอที่จะปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนในระหว่างกระบวนการที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิหลอมเหลวของ PHBV ได้



รูปที่ 4.2 แรงบิดในระหว่างผสมของ PHBV โดยเติม ECE ในปริมาณที่แตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยความเร็วโรเตอร์ 100 rpm

4.1.2 อิทธิพลของปฏิกิริยา free radical ต่อเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV

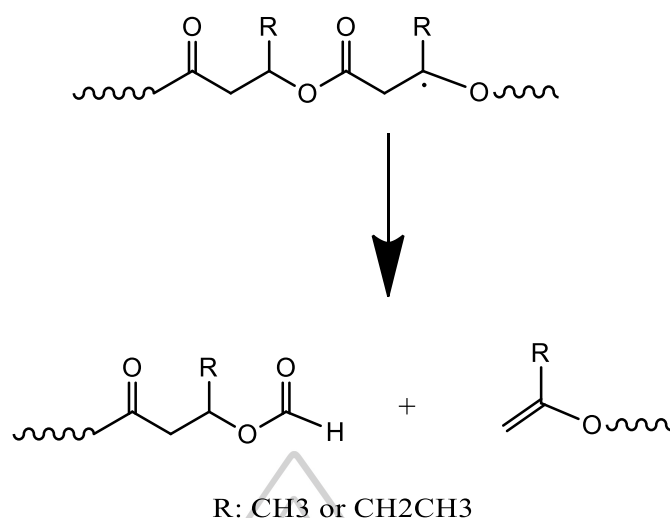
การทดลองในส่วนนี้ดำเนินการโดยการใช้ Di(tertbutylperoxyisopropyl)benzene, Perkadox 14s, (DB) เป็น free radical initiator ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 0.1, 0.2 และ 0.3 phr เพื่อปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV ด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 180 °C ความเร็วโรเตอร์ 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที โดยติดตามค่าแรงบิดในระหว่างผสมดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าการเติม free radical initiator เพียงอย่างเดียวที่ปริมาณ 0.1-0.3 phr ยังไม่สามารถแก้ปัญหาหรือปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV ได้โดยยังคงพบการลดลงอย่างต่อเนื่องของแรงบิดในระหว่างผสมของ PHBV



รูปที่ 4.3 แรงบิดในระหว่างผสมของ PHBV โดยเติม DB ในปริมาณที่แตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยความเร็วโรเตอร์ 100 rpm

จากผลการทดลองในส่วนของการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนผ่านปฏิกิริยา free radical ร่วมกับผลการทดลองของการปรับปรุงโดยผ่านปฏิกิริยา condensation ทำให้มีข้อสังเกตว่า PHBV อาจมีการเกิดการสลายตัวทางความร้อนนอกเหนือจากการเกิดผ่าน six-membered ring transition state ในส่วนของปฏิกิริยา condensation พบว่าถึงแม้จะเติม ECE ซึ่งประกอบไปด้วย หมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อหมู่ carboxylic ของ PHBV และของ oligomer ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นมาหลังจากเกิด thermal degradation แต่แรงบิดของ PHBV/ECE กลับเปลี่ยนแปลงแบบไม่มีนัยสำคัญเมื่อเติม ECE 0.5 phr และมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเติม ECE 1 และ 2 phr โดยยังคงมีแนวโน้มที่ลดลงอย่างต่อเนื่องในระหว่างผสม รวมไปถึงเมื่อเติม DB 0.1-0.3 phr แล้วยังคงมีการเปลี่ยนแปลงแบบไม่มีนัยสำคัญของค่าแรงบิดในระหว่างการผสมดังแสดงในรูปที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ หรือมีการลดลงของความหนืดดังงานวิจัยของ F. Bin และคณะ [33] ซึ่งได้ใช้ DCP เป็น free radical initiator ในการ crosslink PHBV แต่กลับพบว่าการเติม DCP ที่ 0.17 และ 0.5 phr ทำให้มีการเพิ่มขึ้นของ melt flow index (MFI) จาก 12.48 ไปเป็น 34.09 และ 28.22 g/10min ตามลำดับ

จากผลการทดลองร่วมกับรายงานจากงานวิจัยข้างต้นแสดงให้เห็นว่า PHB หรือ PHBV มีการเกิดการสลายตัวผ่านปฏิกิริยา free radical โดยคาดว่าจะเกิด chain scission ผ่าน macro free radical ที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการดังแสดงในรูปที่ 4.4

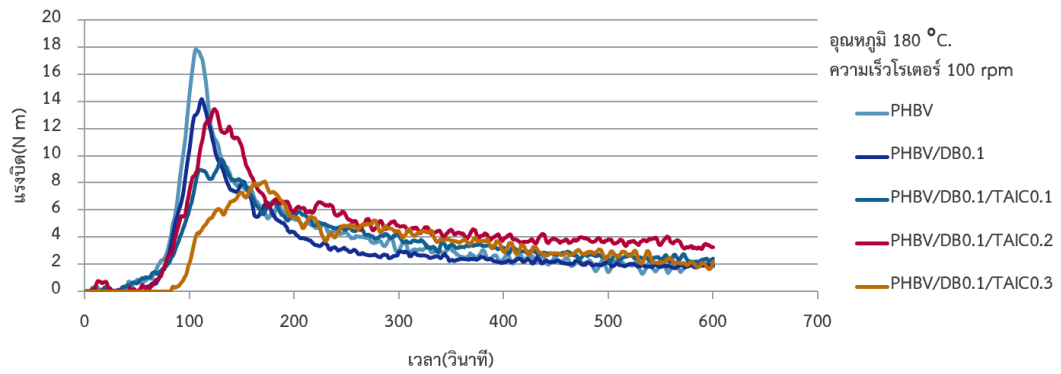


รูปที่ 4.4 การเกิดการสลายตัวทางความร้อนของ PHBV ผ่านปฏิกิริยา free radical [34]

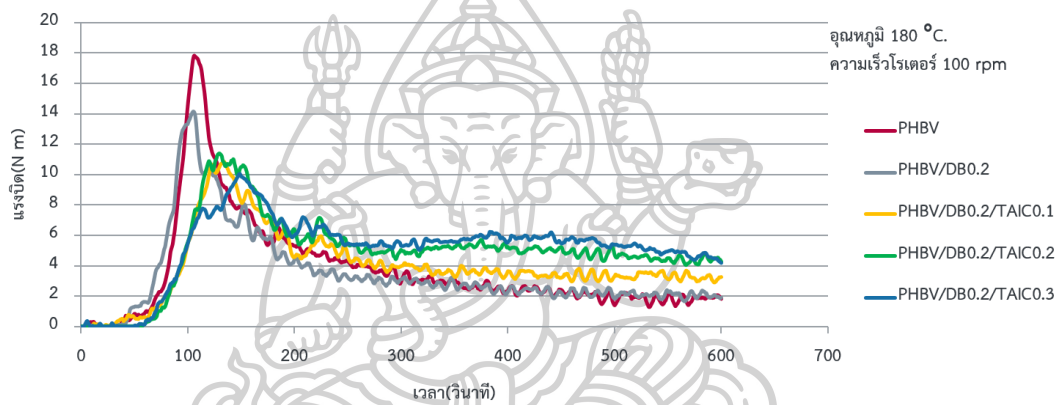
การเกิดการสลายตัวทางความร้อนผ่าน free radical ของ PHBV นี้จะทำให้มีการเกิดขึ้นของ vinyl ended group และ aldehyde ended group oligomer ทำให้ถึงแม้จะมีการเติม ECE ซึ่งประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อหมู่ carboxylic แต่ไม่ว่องไวต่อหมู่ aldehyde ส่งผลให้การเติม compound ดังกล่าวไม่สามารถใช้ในการควบคุมหรือเพิ่มความหนืดในระหว่างกระบวนการที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิหลอมเหลวของ PHBV ได้ นอกจากนี้การเติม free radical initiator เข้าไปในระบบจึงอาจทำให้มีการเกิด macro free radical บนสายโซ่พอลิเมอร์มากขึ้นจึงส่งผลให้ความหนืดของ PHBV ลดลงมากขึ้นจากการเกิดการสลายตัวผ่านปฏิกิริยา free radical

ด้วยเหตุนี้ในการทดลองขั้นต่อไปจึงมีการใช้ coagent ร่วมกับ DB โดย coagent เป็น monomer ที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา free radical ซึ่งประกอบไปด้วยหมู่ double bond ในโครงสร้างส่งผลให้มีการเพิ่ม site group ในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นในระบบทำให้มีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์แทนที่จะเกิดปฏิกิริยา degradation ผ่าน free radical โดยในส่วนนี้ดำเนินการทดลองโดยใช้ DB ที่ปริมาณ 0.1-0.3 phr ร่วมกับ triallyl isocyanurate (TAIC) ที่ปริมาณ 0.1-0.3 phr ด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 180 °C ความเร็วโรเตอร์ 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที โดยติดตามค่าแรงบิดในระหว่างผสมดังแสดงในรูปที่ 4.5a พบว่าในระบบที่เติม DB 0.1 phr ร่วมกับ TAIC 0.1-0.3 phr ยังคงพบการลดลงอย่างต่อเนื่องของแรงบิดในระหว่างผสมของ PHBV แสดงให้เห็นว่าการเติมสารเคมีในปริมาณข้างต้นยังคงไม่เพียงพอต่อการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ DB ไปที่ 0.2 phr ดังแสดงในรูปที่ 4.5b พบว่าแรงบิดในระหว่างผสมของ PHBV มีการเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ TAIC โดยเมื่อเติม DB 0.2 phr ร่วมกับ TAIC 0.1 phr จะทำให้แรงบิดใน

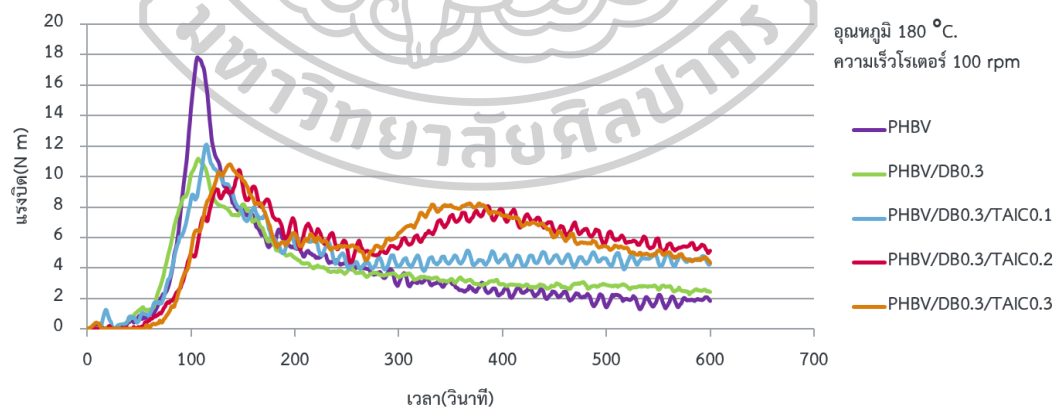
ระหว่างผสมมีค่าค่อนข้างคงที่ตลอดการผสมเป็นเวลา 600 วินาทีที่ประมาณ 3 N.m. ซึ่งคาดว่าป็นจากการที่มีการเกิดปฏิกิริยาแข่งขันกันระหว่างปฏิกิริยาเชื่อมขวางและปฏิกิริยาการสลายตัวอย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณ TAIC ไปที่ 0.2 และ 0.3 phr จะทำให้ค่าแรงบิดเพิ่มขึ้นไปจนถึงเวลา 300 s และลดลงในระหว่างผสมที่เวลา 400 s จากนั้นจึงมีการลดลงของแรงบิดในระหว่างผสมไปที่ 4.2 N.m. หลังจากดำเนินการผสมเป็นเวลา 600 วินาที ซึ่งแสดงถึงการเกิด torque reversion ในระหว่างการผสมแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณ TAIC มากขึ้นทำให้มี reactive site ในระบบเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ปฏิกิริยาที่เกิดแข่งขันกันมีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางมากขึ้นในช่วงแรกของการผสมทำให้พบการเพิ่มขึ้นของแรงบิดในช่วงแรกของการทดลองจากนั้นจึงมีการเกิด torque reversion จากการที่ C-C linkage ที่เกิดขึ้นมาจากปฏิกิริยาข้างต้นอาจไม่แข็งแรงเพียงพอ โดยมีการพบเหตุการณ์ในลักษณะที่คล้ายคลึงกันในกรณีของการเติม DB 0.3 phr ร่วมกับ TAIC 0.1-0.3 phr เมื่อเพิ่มปริมาณของ DB ไปที่ 0.3 phr ดังแสดงในรูปที่ 4.5c พบว่าแรงบิดในระหว่างการผสมมีการเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของ TAIC เช่นเดียวกันโดยพบว่าเมื่อมีการเติม DB ที่ 0.3 phr ร่วมกับ TAIC 0.1 phr ทำให้แรงบิดในระหว่างการผสมของ PHBV มีค่าค่อนข้างคงที่ที่ประมาณ 4.2 N.m. ตลอดการผสมเป็นเวลา 600 วินาที แต่เมื่อมีการเพิ่มขึ้นของปริมาณ TAIC ไปที่ 0.2 และ 0.3 phr จะมีการพบการเพิ่มขึ้นของแรงบิดในระหว่างการผสมอย่างต่อเนื่องซึ่งแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางแล้วมีการลดลงของค่าแรงบิดแสดงถึงการเกิด torque reversion ไปที่ประมาณ 4.2 N.m. จากผลการทดลองข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการใช้ปฏิกิริยา free radical โดยการเติม free radical initiator ร่วมกับ coagent จะต้องมีการเติมสารเคมีทั้งสองในปริมาณที่เหมาะสมในกรณีที่มีการเติมสารเคมีดังกล่าวในปริมาณที่น้อยจนเกินไปจะทำให้ยังคงมีการลดลงของความหนืดหรือน้ำหนักโมเลกุลอย่างต่อเนื่องในระหว่างผสม ในขณะที่เดียวกันการเติมสารเคมีข้างต้นในปริมาณที่มากจนเกินไปจะทำให้เกิดการเชื่อมขวางจากนั้นจึงเกิด torque reversion ในระหว่างผสมได้



(a)



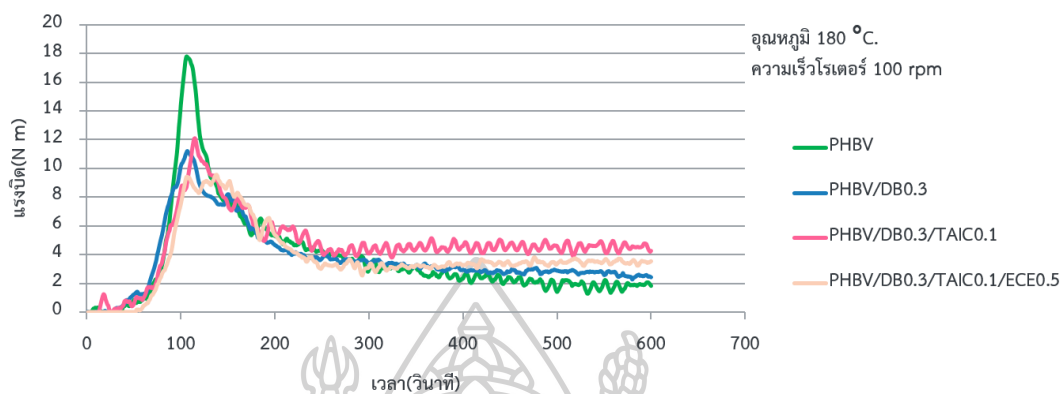
(b)



(c)

รูปที่ 4.5 แรงบิดในระหว่างผสมของ PHBV โดยเติม DB 0.1-0.3 phr ร่วมกับ TAIC 0.1-0.3 phr ใน ปริมาณที่แตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยความเร็วโรเตอร์ 100 rpm

4.1.3 อิทธิพลของการใช้ปฏิกิริยาร่วมกันระหว่างปฏิกิริยา free radical และ condensation ต่อเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV



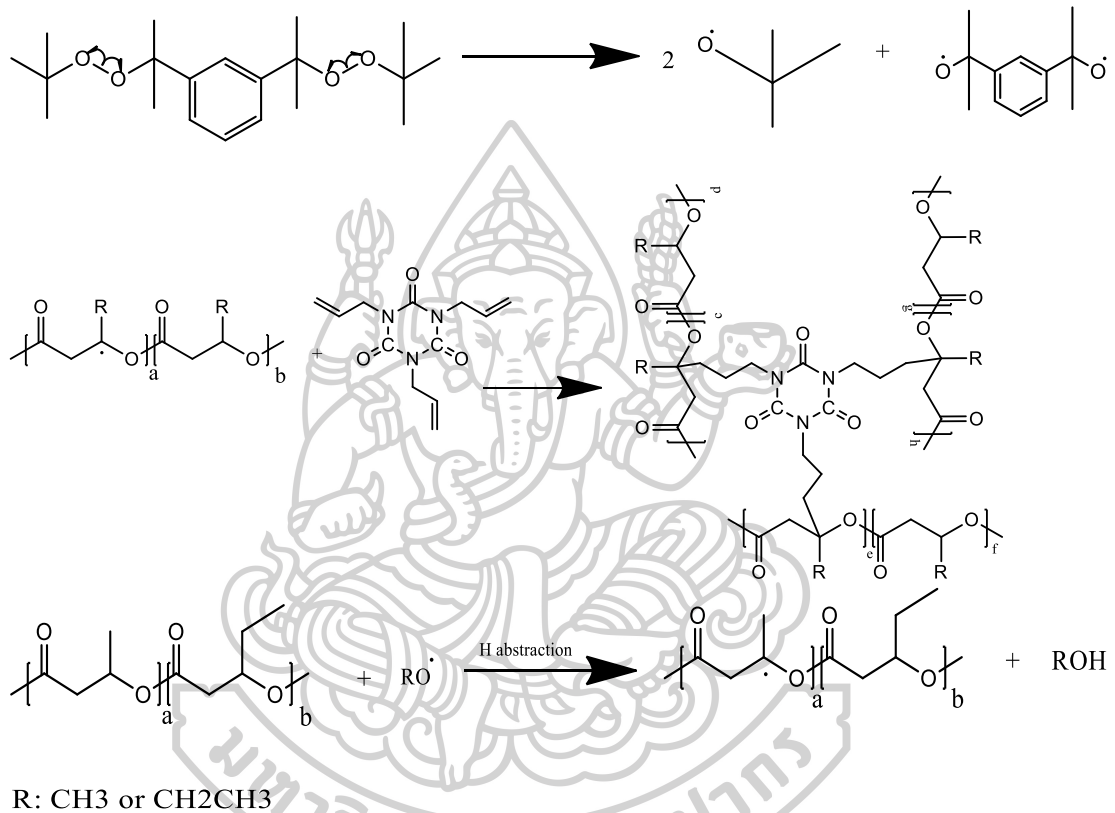
รูปที่ 4.6 แรงบิดในระหว่างผสมของ PHBV โดยเติม DB 0.3 phr, TAIC 0.1 phr และ ECE 0.5 phr ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยความเร็วโรเตอร์ 100 rpm

จากรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อมีการใช้ปฏิกิริยา free radical ร่วมกับปฏิกิริยา condensation โดยเติม DB 0.3 phr, TAIC 0.1 phr และ ECE 0.5 phr จะทำให้แรงบิดในระหว่างการผสมของ PHBV มีค่าค่อนข้างคงที่ที่ประมาณ 3.5 N.m. ตลอดระยะเวลาการผสม 600 วินาทีแสดงให้เห็นว่าการใช้ปฏิกิริยาร่วมกันระหว่างปฏิกิริยา free radical ร่วมกับปฏิกิริยา condensation สามารถใช้ในการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV ได้

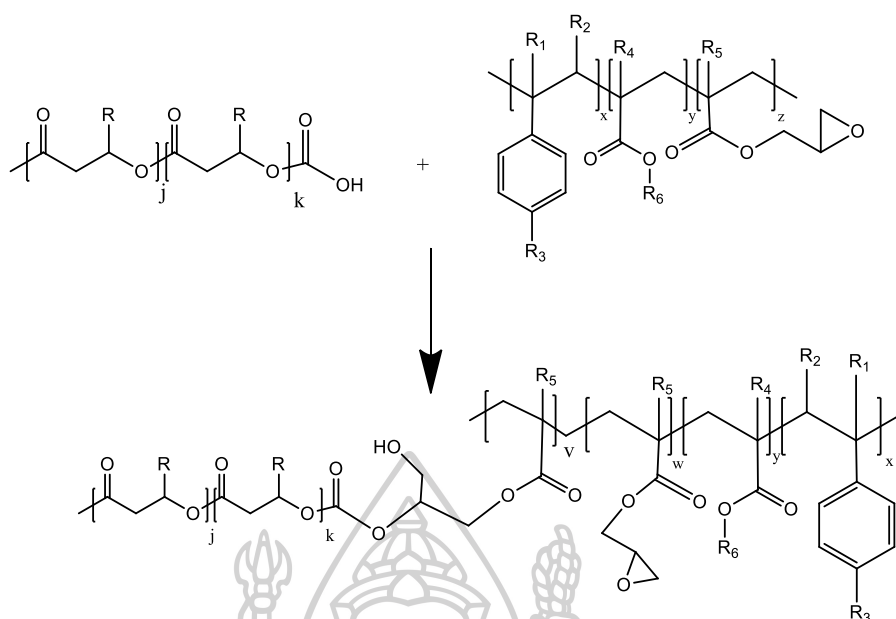
4.1.4 ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในระหว่างการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV

ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในระหว่างการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV ผ่านปฏิกิริยา free radical แสดงดัง รูปที่ 4.7 ในขั้นแรก DB เกิดการแตกตัวเป็น free radical จากการที่ได้รับความร้อนในระบบที่อุณหภูมิ 180 °C จากนั้น free radical ที่เกิดขึ้นจะเข้า abstract H atom ที่ตำแหน่ง tertiary carbon ของ PHBV ทำให้เกิด PHBV macro free radical ซึ่ง macro free radical นี้สามารถเกิดปฏิกิริยาด้วยกันกับ macro free radical ด้วยกันเองทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางหรือการเกิดโซ่กึ่งระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ได้ นอกจากนี้ macro free radical ที่เกิดขึ้นยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับ TAIC ทำให้มีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ ในขณะเดียวกันการเติม ECE ทำให้มีการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ epoxide และ carboxylic ended group ของ PHBV ส่งผลให้มีการเพิ่มขึ้นของความหนืดหรือน้ำหนักโมเลกุลของ PHBV ได้ดังแสดงใน

รูปที่ 4.8 อย่างไรก็ตาม PHBV ยังคงมีการเกิด thermal degradation ในระหว่างกระบวนการที่อุณหภูมิใกล้เคียงหลอมเหลวดังแสดงในรูปที่ 2.1 (ในส่วนของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง) และ 4.4 ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเกิดในลักษณะที่แข่งขันกันระหว่างปฏิกิริยาสลายตัวและปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง [34] ส่งผลให้มีการพบการเปลี่ยนแปลงของแรงบิดในระหว่างผสมดังผลการทดลองที่แสดงในส่วนก่อนหน้า



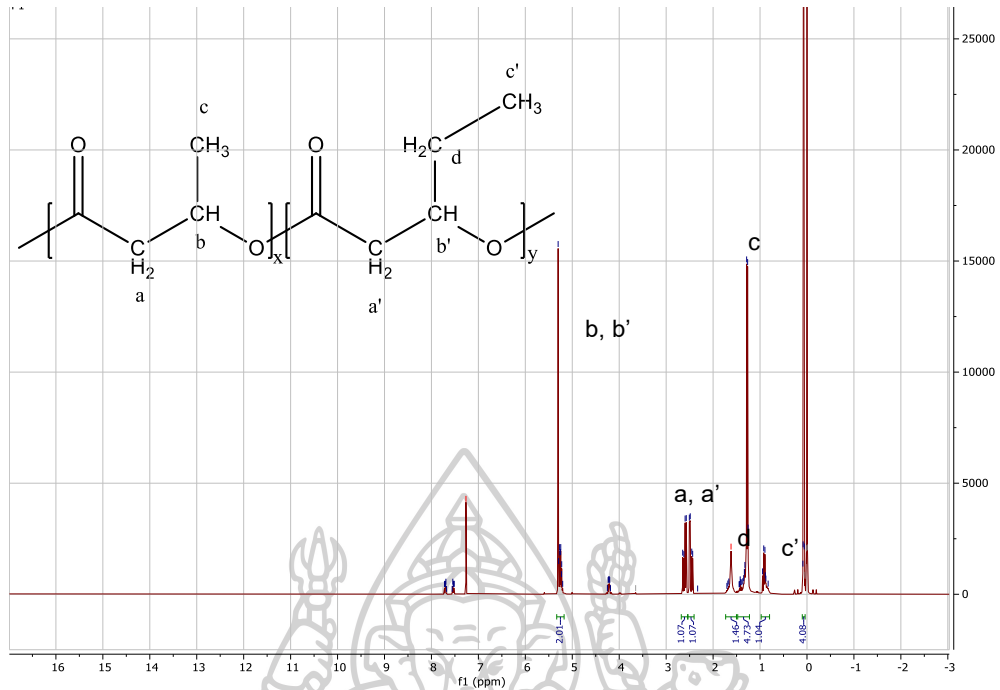
รูปที่ 4.7 ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการของ PHBV โดยมีการเติม DB และ TAIC



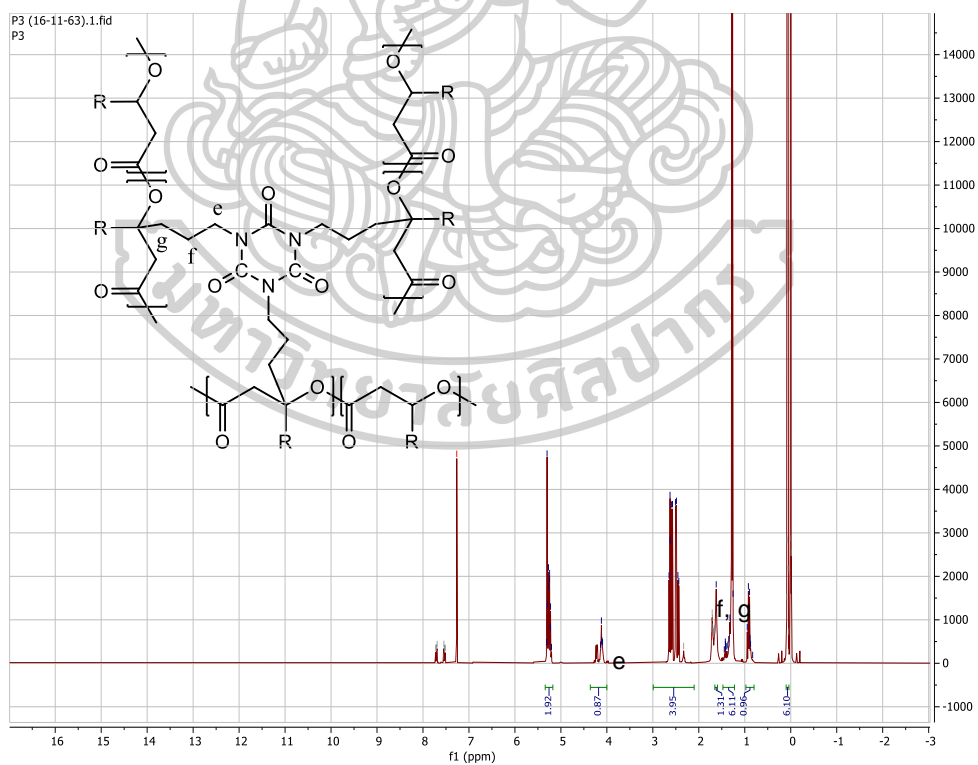
รูปที่ 4.8 ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการของ PHBV โดยมีการเติม ECE

4.1.5 อิทธิพลของการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนต่อโครงสร้างทางเคมีของ PHBV

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิค ^1H NMR เพื่อศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PHBV หลังจากปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนผ่านปฏิกิริยา free radical ดังแสดงในรูปที่ 4.9 จากการทดลองพบว่า PHBV แสดง chemical shift ที่ตำแหน่ง 5.27 ppm ซึ่งแสดงถึงหมู่ CH (b, b') ของ HB และ HV sequence, 2.53 ppm ซึ่งแสดงถึงหมู่ $-\text{CH}_2-$ group (a, a'), 1.61 ppm ซึ่งแสดงถึงหมู่ $-\text{CH}_2-$ ของ HV side group (d), 1.27 ppm ซึ่งแสดงถึงหมู่ methyl group ของ HB (c) และ 0.91 ppm ซึ่งแสดงถึงหมู่ methyl group of HV (c') [35-37] ในกรณีของ PHBV/DB0.3/TAIC0.1 พบว่า chemical shift ของ PHBV มีการเปลี่ยนแปลงที่ตำแหน่ง 4.1 ppm ซึ่งคาดว่าเป็น chemical shift ของ H-C-N ในโครงสร้างของ coagent (e) และที่ตำแหน่ง 1.71 ppm ซึ่งแสดงถึงการเกิด linkage ระหว่าง PHBV และ TAIC (f,g) นอกจากนี้ยังไม่มีการพบ chemical shift ของ double bond ในโครงสร้างของ TAIC ที่ตำแหน่ง 5.1-5.3 และ 5.7-5.9 ppm [38] แสดงให้เห็นว่า double bond ของ TAIC สามารถเกิดปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยา free radical ทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ได้หมดในระหว่างกระบวนการส่งผลให้สามารถควบคุมหรือมีการเพิ่มขึ้นของความหนืดของ PHBV



(a)



(b)

รูปที่ 4.9 ^1H NMR ของ PHBV (a) และ PHBV/DB0.3/TAIC0.1 (b)

4.1.6 อิทธิพลของการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนต่อค่าดัชนีการไหลของของ PHBV

จากตารางที่ 4.1 พบว่า PHBV มีค่า MFI สูงถึง 51.6 g/10 min และแรงบิดที่ 600 วินาทีในการผสมในเครื่องผสมภายในแบบปิด 1.8 N.m เนื่องจากการเกิด thermal degradation ในระหว่างกระบวนการทำให้น้ำหนักโมเลกุลและความหนืดของ PHBV ลดลง การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV ผ่านปฏิกิริยา free radical ทำให้ MFI มีค่าลดลงจาก 51.6 ไปเป็น 28.7 g/10 min ซึ่งสอดคล้องกับค่าแรงบิดที่เวลา 600 วินาทีที่เพิ่มขึ้นจาก 1.8 ไปเป็น 4.2 N.m เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ส่งผลให้ความหนืดของ PHBV มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งคล้ายคลึงกับในกรณีของการใช้ปฏิกิริยาร่วมกันระหว่างปฏิกิริยา free radical และ condensation ที่มีการลดลงของ MFI จาก 51.6 ไปเป็น 29.5 g/10 min และแรงบิดที่เวลา 600 วินาทีเพิ่มขึ้นจาก 1.8 ไปเป็น 3.5 N.m อย่างไรก็ตามการใช้ปฏิกิริยา condensation เพียงอย่างเดียวยังคงมีค่า MFI และแรงบิดที่ 600 วินาทีใกล้เคียงกับ neat PHBV แสดงให้เห็นว่าการเติม ECE 0.5 phr ไม่เพียงพอที่จะปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV ในระหว่างกระบวนการ

ตารางที่ 4.1 แสดงดัชนีการไหล (melt flow index, MFI) และแรงบิดที่เวลา 600 วินาทีในเครื่องผสมภายในแบบปิดของ neat PHBV และ PHBV หลังปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อน

Sample	MFI (g/10min) (190 °C)	แรงบิดที่เวลา 600 วินาที (N.m)
Neat PHBV	51.6	1.8
PHBV/ECE0.5	50.5	1.8
PHBV/DB0.3/TAIC0.1	28.7	4.2
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	29.5	3.5

4.1.7 อิทธิพลของปฏิกิริยาเคมีต่อสมบัติเชิงกลของ PHBV

ตารางที่ 4.2 สมบัติเชิงกลของ PHBV และ PHBV ที่ผ่านการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อน

Sample	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PHBV	1,440 ± 100	40.4 ± 1.0	12.4 ± 3.7
PHBV/DB0.1/TAIC0.1	1,651 ± 74	47.7 ± 1.6	7.4 ± 0.9
PHBV/DB0.1/TAIC0.2	1,692 ± 23	50.0 ± 1.7	9.2 ± 1.7
PHBV/DB0.1/TAIC0.3	1,715 ± 53	52.0 ± 1.5	9.7 ± 1.5
PHBV/DB0.2/TAIC0.1	1,664 ± 106	50.9 ± 1.6	8.7 ± 0.7
PHBV/DB0.2/TAIC0.2	1,676 ± 31	52.2 ± 1.5	9.6 ± 1.5
PHBV/DB0.2/TAIC0.3	1,693 ± 81	52.0 ± 2.1	9.9 ± 0.9
PHBV/DB0.3/TAIC0.1	1,643 ± 80	46.9 ± 1.5	7.4 ± 1.8
PHBV/DB0.3/TAIC0.2	1,698 ± 49	51.4 ± 1.4	10.5 ± 1.7
PHBV/DB0.3/TAIC0.3	1,770 ± 41	53.0 ± 1.7	9.7 ± 1.2
PHBV/ECE0.5	1,875 ± 87	57.4 ± 4.7	6.1 ± 0.9
PHBV/ECE1	1,889 ± 88	57.5 ± 4.2	5.3 ± 0.5
PHBV/ECE2	1,855 ± 81	57.5 ± 0.7	6.8 ± 0.8
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	1,803 ± 99	55.5 ± 1.7	6.5 ± 1.4

การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV ผ่านปฏิกิริยา free radical โดยการเติม free radical initiator ร่วมกับ coagent มีผลทำให้ Young's modulus และ Tensile strength ของตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นโดยมีการลดลงของ Elongation at break เมื่อเปรียบเทียบกับ neat PHBV โดยปริมาณของ free radical initiator และ coagent ที่เติมมีอิทธิพลต่อสมบัติเชิงกลของ PHBV เมื่อมีการเพิ่มขึ้นของปริมาณ free radical initiator และ TAIC จะทำให้มีการเพิ่มขึ้นของ Young's modulus และ Tensile strength ดังแสดงในตารางที่ 4.2 โดยมี Young's modulus และ Tensile strength ที่สูงที่สุดที่ 1770 MPa และ 53.0 MPa เมื่อมีการเติม DB 0.3 phr และ TAIC 0.3 phr

ถึงแม้การปรับปรุง PHBV ด้วยปฏิกิริยา condensation จะทำให้ความหนืดในระหว่างกระบวนการของ PHBV มีการเปลี่ยนแปลงแบบไม่มีนัยสำคัญแต่การปรับปรุงด้วยวิธีดังกล่าวกลับมี

อิทธิพลต่อสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยพบว่า PHBV/ECE มีค่า Young's modulus และ Tensile strength ที่สูงขึ้นโดยมีการลดลงของ Elongation at break เมื่อเปรียบเทียบกับ neat PHBV นอกจากนี้ยังพบว่าการเปลี่ยนแปลงปริมาณของ ECE จาก 0.5 ไปเป็น 1 และ 2 phr ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV อย่างไม่มีนัยสำคัญ

การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV โดยผ่านปฏิกิริยา free radical ร่วมกับ condensation มีผลทำให้ Young's modulus และ Tensile strength มีค่าเพิ่มขึ้นโดยมีการลดลงของ Elongation at break เมื่อเปรียบเทียบกับ neat PHBV โดยมีค่า Young's modulus, Tensile strength และ Elongation at break ที่ 1803 MPa, 55.5 MPa และ 6.5% เมื่อมีการเติม DB ที่ 0.3 phr, TAIC 0.1 phr และ ECE 0.5 phr จากผลการทดลองข้างต้นแสดงให้เห็นว่าสามารถใช้ปฏิกิริยาปฏิกิริยา free radical เพียงอย่างเดียวโดยเติม free radical initiator ร่วมกับ coagent รวมไปถึงการใช้ปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง free radical และ condensation เพื่อปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนในระหว่างกระบวนการของ PHBV โดยมีผลทำให้ Young's modulus และ tensile strength มีค่าสูงขึ้น

4.1.8 อิทธิพลของปฏิกิริยา free radical, condensation และปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง free radical และ condensation ต่อสมบัติทางความร้อนของ PHBV ตารางที่ 4.3 สมบัติทางความร้อนของ PHBV และ PHBV ที่ผ่านการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อน

Sample	Cooling			2 nd heating			X _c (%)
	T _{c,onset} (°C)	T _{c,peak} (°C)	T _{c,endset} (°C)	T _{m,onset} (°C)	T _{m,peak} (°C)	T _{m,endset} (°C)	
PHBV	125	122	117	166	172	177	67
PHBV/DB0.3/TA IC0.1	125	122	116	163	170	177	65
PHBV/ECE0.5	123	119	114	165	172	177	66
PHBV/DB0.3/TA IC0.1/ECE0.5	123	119	113	163	170	176	61

จากตารางที่ 4.3 พบว่าการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV โดยผ่านปฏิกิริยา free radical, condensation และการใช้ทั้งสองปฏิกิริยาร่วมกันส่งผลให้สมบัติทางความร้อนของ PHBV เปลี่ยนแปลงแบบไม่มีนัยสำคัญ การใช้ปฏิกิริยา free radical ทำให้อุณหภูมิหลอมเปลี่ยนจาก 172 °C ไปเป็น 170 °C และ degree of crystallinity เปลี่ยนจาก 67% ไปเป็น 65% โดยมีการเปลี่ยนแปลงของ crystallization temperature แบบไม่มีนัยสำคัญในขณะเดียวกันการใช้ปฏิกิริยา condensation ทำให้ crystallization temperature มีค่าเปลี่ยนจาก 122 °C ไปเป็น 119 °C และ degree of crystallinity มีเปลี่ยนจาก 67% ไปเป็น 66% และการใช้ปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง free radical และ condensation ทำให้ crystallization temperature เปลี่ยนจาก 122 °C ไปเป็น 119 °C , melting temperature เปลี่ยนจาก 172 °C ไปเป็น 170 °C และ degree of crystallinity ของ PHBV เปลี่ยนจาก 67% ไปเป็น 61% ตามลำดับ

ตารางที่ 4.4 การสลายตัวทางความร้อนของ PHBV และ PHBV ที่ผ่านการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อน

Sample	T _{onset} (°C)	Inflection point (°C)	T _{endset} (°C)
PHBV	285	295	302
PHBV/DB0.3/TAIC0.1	287	297	301
PHBV/ECE0.5	287	297	303
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	288	298	303

พฤติกรรมสลายตัวทางความร้อนของ PHBV และ PHBV ที่มีการเติม DB, TAIC และ ECE แสดงดังตารางที่ 4.4 จากการทดลองพบว่า PHBV แสดงการสลายตัวทางความร้อนแบบ 1 ขั้นตอนโดยเริ่มมีการลดลงของน้ำหนักที่อุณหภูมิ (T_{onset}) 285 °C สิ้นสุดที่อุณหภูมิ 302 °C และ inflection point ที่ 295 °C การปรับปรุง PHBV โดยการเติม DB ร่วมกับ TAIC ถึงแม้จะสามารถปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนในระหว่างกระบวนการได้ดังแสดงในการทดลองในส่วนก่อนหน้านี้ แต่การเติมสารเคมีข้างต้นทำให้พฤติกรรมสลายตัวทางความร้อนเปลี่ยนแปลงแบบไม่มีนัยสำคัญ โดยมีการเปลี่ยนแปลงของ T_{onset} และ inflection point จาก 285 ไปเป็น 287 °C และ 295 ไปเป็น 297 °C เช่นเดียวกับการเติม ECE ที่พบว่าพฤติกรรมสลายตัวทางความร้อนไม่มีการเปลี่ยนแปลง

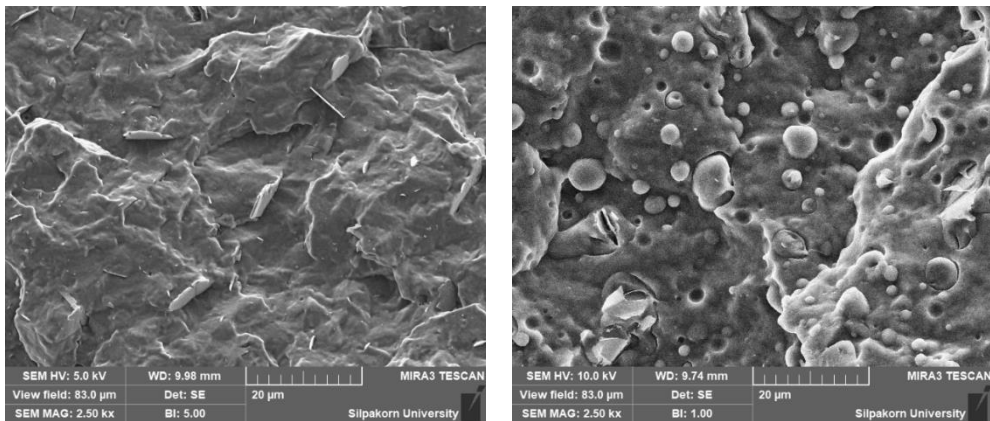
แบบมีนัยสำคัญ โดยมีเปลี่ยนแปลงของ T_{onset} จาก 285 ไปเป็น 287 °C และ inflection point จาก 295 ไปเป็น 297 °C นอกจากนี้การใช้ปฏิกิริยาร่วมระหว่างปฏิกิริยา free radical และ condensation ก็ทำให้พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนมีการเปลี่ยนแปลงแบบไม่มีนัยสำคัญ โดยมีเปลี่ยนแปลงของ T_{onset} จาก 285 ไปเป็น 288 °C และ inflection point จาก 295 ไปเป็น 298 °C จากผลการทดลองในส่วนนี้แสดงให้เห็นว่าถึงแม้การเติม DB, TAIC ร่วมกับ ECE จะสามารถปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนในระหว่างการขึ้นรูปได้โดยพิจารณาจาก mixing torque ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่มีค่าค่อนข้างคงที่ในระหว่างกระบวนการแต่การเติม reactive agent ดังกล่าวกลับไม่มีผลในการปรับปรุงการสลายตัวทางความร้อนของ PHBV อย่างมีนัยสำคัญ

4.2 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยการเบลนด์กับ soft polymer

จากที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นนอกจากปัญหาเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำของ PHBV แล้วพอลิเมอร์ชนิดนี้ยังคงมีข้อเสียในด้านความเปราะทำให้ในงานวิจัยนี้ดำเนินการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยการเบลนด์กับ PBSA ซึ่งเป็น soft polymer โดยสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้จะขึ้นอยู่กับ phase structure ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้หลังจากทำการเบลนด์ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมปัจจัยต่างๆที่มีอิทธิพลต่อการเกิดและพัฒนา phase structure ของพอลิเมอร์เบลนด์ในงานวิจัยนี้ จากทฤษฎีทางเทอร์โมไดนามิกส์ของพอลิเมอร์เบลนด์รวมไปถึงของ Taylor พบว่ามีหลายปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการพัฒนา phase structure ซึ่งมีอิทธิพลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งในส่วนของสัดส่วนของพอลิเมอร์ในการเบลนด์, อัตราส่วนความหนืด และ แรงเฉือนในระหว่างการผสม ดังนั้นปัญหาของการเกิด thermal degradation ของ PHBV ในระหว่างกระบวนการจึงมีความสำคัญที่จะแก้ไขปัญหาล่วงหน้าก่อนที่จะทำการทดลองต่อไป โดยในงานวิจัยนี้ทำการทดลองโดยเบลนด์ PHBV กับ PBSA ที่อัตราส่วน PHBV:PBSA 80:20 ด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 180 °C ความเร็วโรเตอร์ 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จากการทดลองพบว่า การแตกหักของ PHBV หลังจากทำการทดสอบ impact test มีการแตกหักแบบเปราะ โดยพบผิวรอยแตกที่เรียงดังแสดงในรูปที่ 4.10a โดยพบการกระจายตัวของ filler ที่ถูกเติมเข้ามาใน PHBV resin ในลักษณะที่เป็นแผ่นมีความยาวที่ประมาณ 5 micron หนาประมาณ 1 micron ในขณะที่รอยแตกของ PHBV/PBSA แสดงในรูปที่ 4.10b พบว่า dispersed phase มีการกระจายตัวในลักษณะที่เป็น droplet โดยมีขนาดของ droplet ที่ค่อนข้างหลากหลายตั้งแต่ 2-10 micron และพบ cavity ซึ่งเกิดจากการหลุดออกของ disperse phase จาก PHBV matrix หลังจากขึ้นงานได้รับ

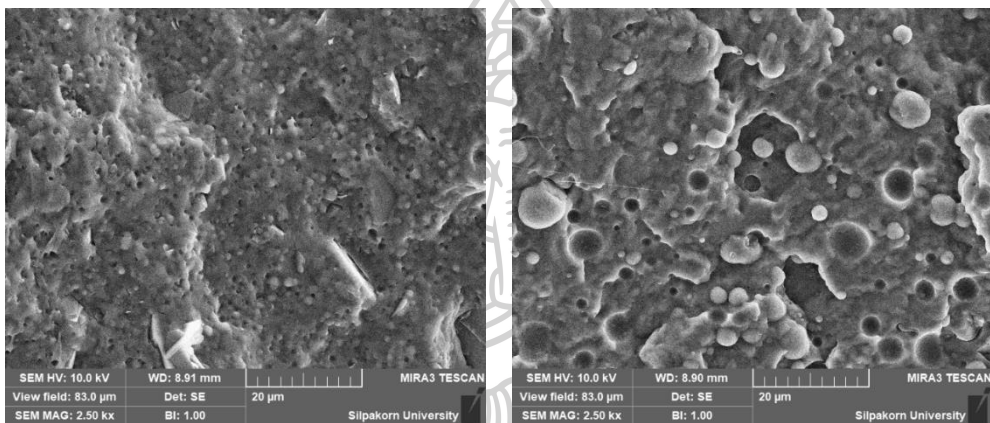
impact load แสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้ (compatibility) และการยึดติดระหว่างเฟส (interfacial adhesion) ที่ไม่ดีของ PHBV และ PBSA คาดว่าเป็นอิทธิพลของการเกิด thermal degradation ของ PHBV ทำให้ความเหนียวของพอลิเมอร์ชนิดนี้มีการลดลงอย่างต่อเนื่องในระหว่างผสมส่งผลให้ความเหนียวระหว่าง PHBV และ PBSA มีความแตกต่างกัน

การเบลนด์ PHBV และ PBSA โดยการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟทำให้ disperse phase มีขนาดเล็กลงอย่างมีนัยสำคัญโดยมีขนาดอยู่ที่ประมาณ 0.5-1 เมื่อเติม DB 0.3 phr และ TAIC 0.1 phr และมีขนาด 0.3-1 micron เมื่อเติม DB 0.3 phr, TAIC 0.1 phr และ ECE 0.5 phr ดังแสดงในรูปที่ 4.10c และ 4.10e-f แสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้ที่พัฒนาขึ้น (improved compatibility) หลังจากเติมสารเคมีข้างต้น เนื่องจากการเติม DB ร่วมกับ TAIC ทำให้สามารถควบคุมหรือเพิ่มความเหนียวของ PHBV ในระหว่างกระบวนการดัดแปลงในการทดลองในส่วนก่อนหน้านี้ รวมไปถึงการเกิดปฏิกิริยากันที่ interface ระหว่าง PHBV และ PBSA ทำให้เกิด linkage ระหว่าง PHBV และ PBSA ส่งผลให้มีการลดลงของ interfacial tension ของ PHBV-PBSA การเสีรูปร่างของ PBSA droplet ในระหว่างกระบวนการเบลนด์จะทำให้ droplet เปลี่ยนรูปร่างไปเป็น fibril ในขณะที่ surface tension และความเป็นวิสโคอีลาสติก (viscoelasticity) ของ PHBV และ PBSA จะเป็นส่วนที่ต้านการเสีรูปร่างหรือทำให้ droplet คืนรูปเป็นทรงกลม ดังนั้นเมื่อ interfacial tension ระหว่างทั้งสองพอลิเมอร์มีค่าลดลงจึงทำให้ PBSA สามารถเกิดการเสีรูปร่างไปเป็น fibril ที่มีขนาดเล็กลงได้มากขึ้นจนกระทั่ง shear stress ที่กระทำกับ fibril และ interfacial tension มีค่าใกล้เคียงกัน จึงทำให้เกิด Rayleigh disturbance ขึ้นบริเวณ surface ของ PBSA fibril และเกิดการขาดออกเป็น droplet ที่มีขนาดเล็กลง [27] นอกจากนี้ PHBV-PBSA linkage ที่เกิดขึ้นบริเวณ interface ยังมีส่วนในการป้องกันหรือลดการเกิดการรวมตัวของ PBSA ส่งผลให้ PBSA droplet ที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กลงอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่เดียวกัน linkage ที่เกิดขึ้นยังส่งผลให้มี interfacial adhesion ที่ดีขึ้นระหว่าง matrix และ disperse phase ส่งผลให้ PHBV matrix สามารถถ่ายเท load ไปที่ dispersed phase ซึ่งเป็น soft polymer ได้ดีมากขึ้น [39] อย่างไรก็ตามในกรณีของการเติม ECE 0.5 phr เพียงอย่างเดียวกลับพบว่ายังคงมี PBSA droplet ที่มีขนาดใหญ่และมีขนาดที่หลากหลายโดยมีขนาดอยู่ในช่วง 2-10 micron เช่นเดียวกับกรณีของ non-reactive blend ดังแสดงในรูปที่ 4.10d แสดงให้เห็นว่าการเติม ECE 0.5 phr ไม่เพียงพอต่อการปรับปรุงความเข้ากันได้ในการเบลนด์ PHBV และ PBSA ที่อัตราส่วน 80:20



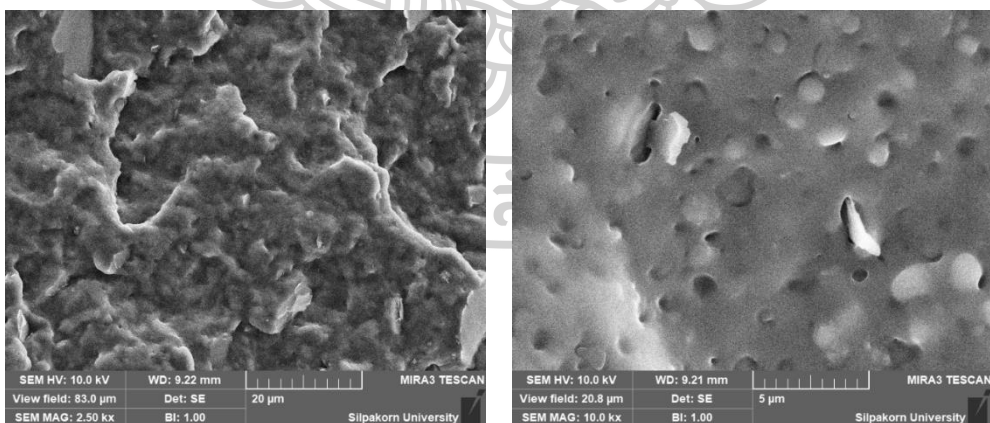
(a)

(b)



(c)

(d)

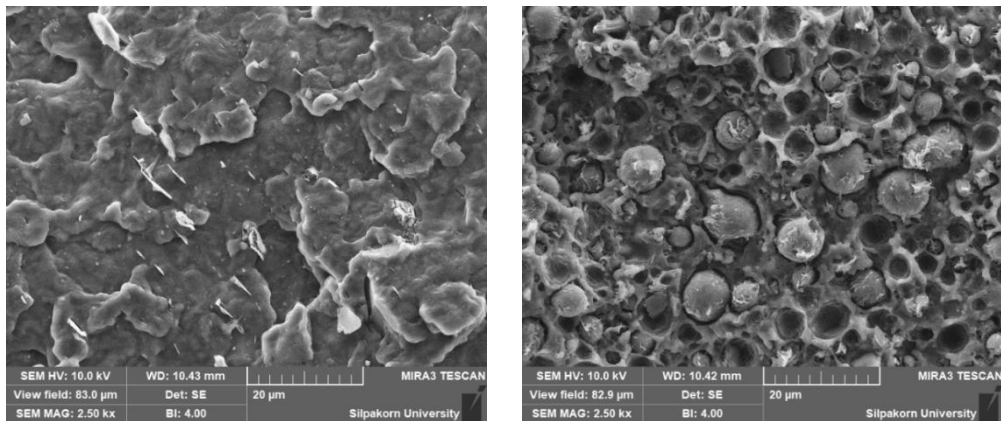


(e)

(f)

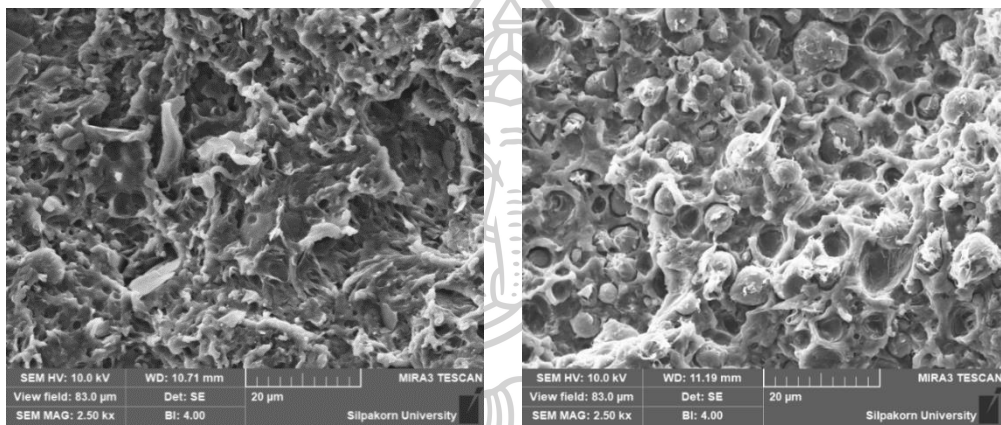
รูปที่ 4.10 สัณฐานวิทยาของรอยแตกจากการทดสอบการกระแทกของ PHBV (a), PHBV80/PBSA20 (b), PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1 (c), PHBV80/PBSA20/ECE0.5 (d), PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 ที่กำลังขยาย 2500 เท่า (e) และ PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 ที่กำลังขยาย 10000 เท่า (f)

ลักษณะการแตกหักของ PHBV หลังจากทำการทดสอบ tensile test มีลักษณะเป็นผิวเรียบซึ่งแสดงถึงการแตกหักแบบเปราะ ดังแสดงในรูปที่ 4.11a ในกรณีของ PHBV/PBSA blend ที่อัตราส่วน 80:20 พบว่ามีการกระจายตัวของ PBSA ที่หลากหลายขนาดโดยมีขนาดอยู่ในช่วง 2-10 micron โดยมีการพบ cavity ซึ่งเกิดขึ้นหลังจาก PBSA หลุดออกจาก PHBV matrix หลังจากได้รับ tension load และยังมีการพบช่องว่างขนาดเล็กระหว่าง PHBV และ PBSA ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้และการยึดติดระหว่างผิวที่ตำระหว่าง PHBV และ PBSA ดังแสดงในรูปที่ 4.11b เมื่อมีการใช้วิธีการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟผ่านปฏิกิริยา free radical พบว่ารอยแตกของชิ้นงานมีการเกิดขึ้นของ PBSA fibril รวมไปถึงการยึดออกเล็กน้อยของ PHBV matrix ดังแสดงในรูปที่ 4.11c ซึ่งแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของความเข้ากันได้และการยึดติดระหว่างผิวระหว่างสองพอลิเมอร์นี้ อย่างไรก็ตามในกรณีของการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟผ่านปฏิกิริยา condensation พบว่าถึงแม้จะมีการเติม ECE ที่ 0.5 phr ก็ยังคงพบ PBSA หลากหลายขนาดกระจายตัวอยู่ใน PHBV รวมไปถึงพบการหลุดออกของ PBSA จาก PHBV matrix หลังจากได้รับ tension load แสดงให้เห็นว่าการเติม ECE ที่ 0.5 phr ยังไม่เพียงพอต่อการปรับปรุง compatibility ระหว่าง PHBV และ PBSA ที่อัตราส่วน 80:20 ดังแสดงในรูปที่ 4.11d เมื่อทำการผสมโดยผ่านปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง free radical และ condensation โดยการเติม DB 0.3 phr, TAIC 0.1 phr และ ECE 0.5 phr พบว่ารอยแตกของตัวอย่างมีการยึดออกของ matrix หลังจากได้รับแรงดึงดังรูปที่ 4.11e แสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้และ interfacial adhesion ระหว่าง PHBV และ PBSA ที่ถูกปรับปรุงขึ้นทำให้มีการถ่ายเทแรงจาก matrix ไปที่ dispersed phase ได้ดีมากขึ้น [39] ส่งผลให้ tensile strength และ elongation at break มีค่าเพิ่มขึ้น



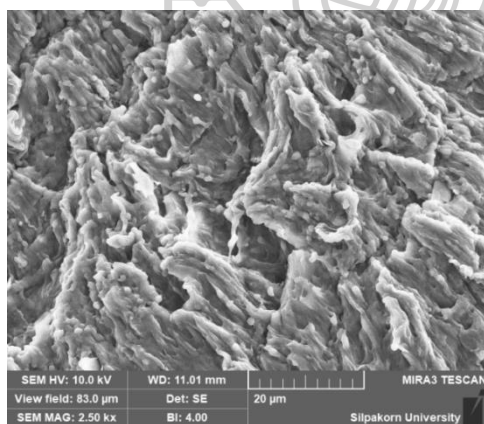
(a)

(b)



(c)

(d)



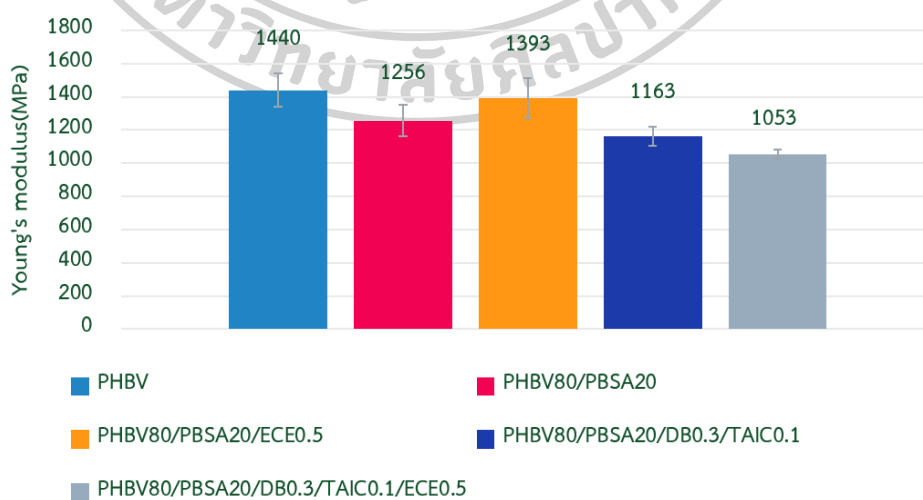
(e)

รูปที่ 4.11 สัณฐานวิทยาของรอยแตกจากการทดสอบการดึงยืดของ PHBV (a), PHBV80/PBSA20 (b), PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1 (c), PHBV80/PBSA20/ECE0.5 (d) และ PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 (e)

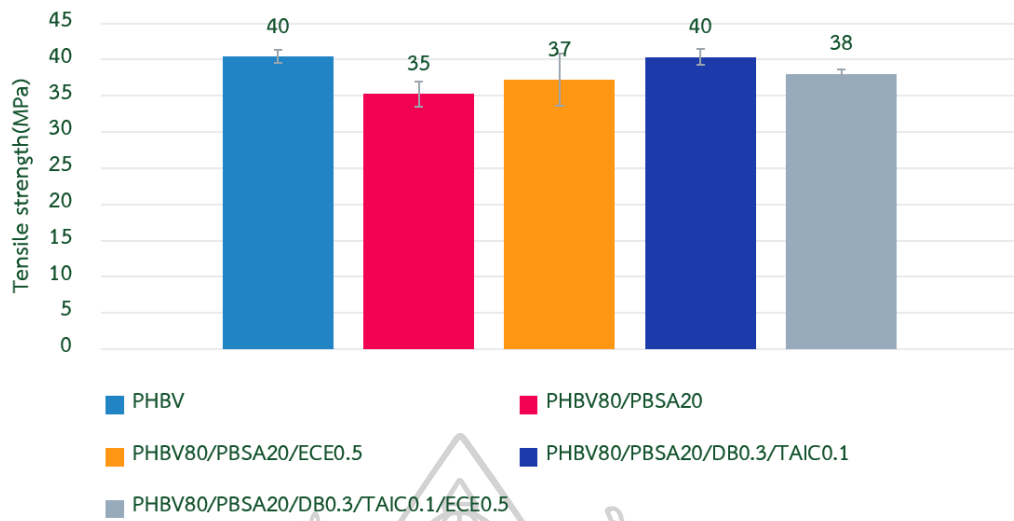
สมบัติเชิงกลของ PHBV/PBSA blends แสดงดังรูปที่ 4.12-4.15 การผสม PHBV ร่วมกับ PBSA 20% โดยน้ำหนักมีผลทำให้ impact strength มีค่าลดลงเล็กน้อยจาก 2.3 ไปเป็น 2.1 kJ/m² ในขณะที่เดียวกันการเบลนด์ PHBV80/PBSA20 โดยการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟโดยการเติม DB 0.3 phr และ TAIC 0.1 phr ทำให้ impact strength มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.1 เป็น 2.5 kJ/m² ในขณะที่การเติม DB 0.3 phr, TAIC 0.1 phr และ ECE 0.5 phr ทำให้ impact strength มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.1 เป็น 3.7 kJ/m² ซึ่งเป็นผลจากการที่ความเข้ากันได้ของ PHBV และ PBSA ถูกปรับปรุงขึ้นทำให้มีการเพิ่มขึ้นของ interfacial adhesion โดยทั่วไปแล้ว rubber-toughened polymeric material มี 2 แนวทางหลักด้วยกันคือการเกิด internal cavity ใน dispersed phase เมื่อการยึดติดระหว่างผิวของ matrix-dispersed phase มีค่าสูงเพียงพอและ debonding cavity บริเวณ interface ระหว่าง matrix และ dispersed phase [40] เมื่อเบลนด์ PHBV ร่วมกับ PBSA ที่อัตราส่วน 80:20 จะทำให้ PBSA เป็น dispersed phase ซึ่งจะเป็จุดศูนย์รวมแรง (stress concentration) ใน PHBV matrix เนื่องจากแรงยึดติดระหว่างผิวของ PHBV และ PBSA ที่ไม่ดี เมื่อใช้การเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟโดยการเติม DB, TAIC ร่วมกับ ECE ทำให้ PBSA droplet มีขนาดเล็กลงอย่างมีนัยสำคัญ ร่วมกับการเพิ่มขึ้นของแรงยึดติดระหว่างผิว PHBV-PBSA ส่งผลเมื่อชิ้นงานได้รับแรงกระแทก (impact load) ต้องใช้พลังงานในการทำให้ชิ้นงานแตกที่เพิ่มมากขึ้นในการแตกผ่าน debonding cavitation ซึ่งพบการหลุดออกของ PBSA ทำให้เกิดพื้นผิวใหม่ส่งผลให้ต้องใช้พลังงานในการทำให้ชิ้นงานแตกที่เพิ่มมากขึ้น รวมไปถึงการเสีรูปร่างของ PBSA จากการได้รับแรงแบบกระแทก ดังแสดงในรูปที่ 4.10f ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า impact strength ของ PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 มีการเพิ่มขึ้นผ่านการเกิด internal cavitation mechanism จากการเสีรูปร่างของ PBSA และการเกิด de-bonding cavitation mechanism จากการหลุดออกของ PBSA droplet จาก PHBV matrix นอกจากนี้การเติม ECE 0.5 phr เพียงอย่างเดียวมีผลในการเปลี่ยนแปลง impact strength อย่างไม่มีนัยสำคัญ

การเบลนด์ PHBV ร่วมกับ PBSA 20%wt มีผลทำให้มีการลดลงของ Young's modulus จาก 1440 ไปเป็น 1256 MPa, Tensile strength จาก 40.4 ไปเป็น 35.3 MPa และ elongation at break จาก 12.5 ไปเป็น 7.9% จากการที่ PHBV และ PBSA มีความเข้ากันได้ที่ไม่ดี (poor compatibility) จึงส่งผลให้มีการลดลงของสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ ในขณะที่เดียวกันการผสม PHBV80/PBSA20 โดยการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟผ่านปฏิกิริยา free radical โดยการเติม DB 0.3 phr และ TAIC 0.1 phr ทำให้มีการลดลงของ Young's modulus จาก 1256 เป็น 1163 MPa โดย

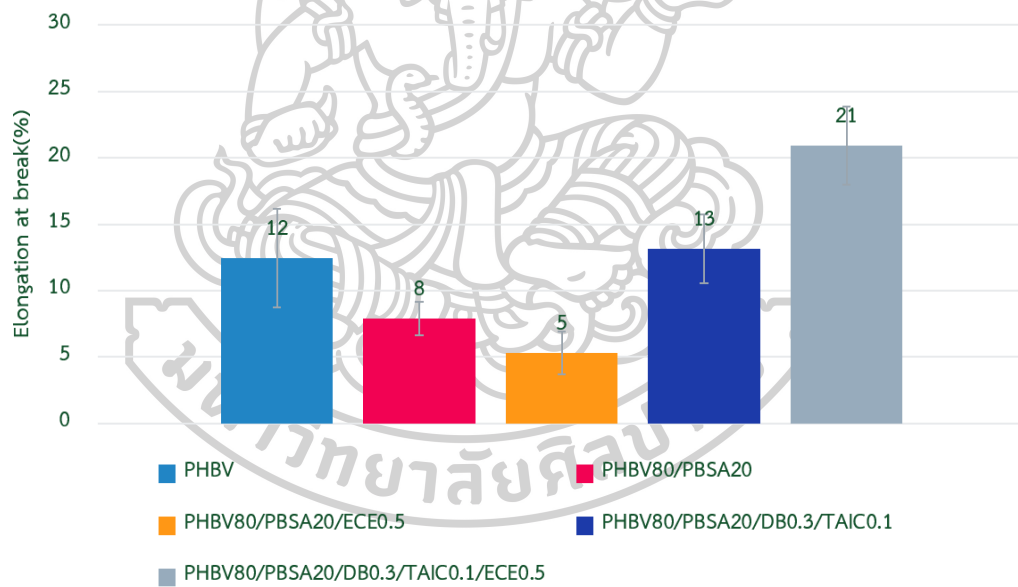
มีการเพิ่มขึ้นของ Tensile strength จาก 35.3 เป็น 40.4 MPa และ Elongation at break จาก 7.9 ไปเป็น 13.1% ในขณะที่การผสม PHBV80/PBSA20 โดยการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟผ่านปฏิกิริยา condensation ทำให้มีการเพิ่มขึ้นของ Young's modulus จาก 1256 ไปเป็น 1392 MPa และ tensile strength จาก 35.3 ไปเป็น 37.2 MPa โดยมีการลดลงของ Elongation at break จาก 7.9 ไปเป็น 5.3% ในกรณีของการผสม PHBV80/PBSA20 โดยการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟผ่านการร่วมกันระหว่างปฏิกิริยา free radical และ condensation โดยการเติม DB 0.3 phr, TAIC 0.1 phr และ ECE 0.5 phr มีผลทำให้ Young's modulus, Tensile strength และ Elongation at break มีค่าเป็น 1053.02 MPa, 38.06 MPa และ 20.93% การเพิ่มขึ้นของ tensile strength และ elongation at break ของ PHBV/PBSA blend หลังจากทำการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟที่เกิดขึ้นจาก สันฐานวิทยารวมไปถึงความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองที่ถูกพัฒนาขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.11e ซึ่งพบการยืดออกของ matrix แทนที่จะเกิดการแตกหักแบบเรียบแสดงให้เห็นถึงการถ่ายเท load จาก PHBV matrix ไปยัง PBSA dispersed phase ซึ่งเป็น soft polymer ได้ดีมากขึ้นหลังจากมีการเติม DB, TAIC และ ECE ทำให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ดีขึ้น เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Z.Peter และคณะ [41] ที่ได้ปรับปรุงความเหนียว (toughness) ของ PHBV โดยการเบลนด์กับ PCL โดยใช้ 2,5- bis(tert-butyl-peroxy)-2,5-dimethylhexane เป็น free radical initiator ร่วมกับ TAIC เป็น coagent พบว่าความเข้ากันได้ระหว่าง PHBV และ PCL จะถูกปรับปรุงก็ต่อเมื่อเติม free radical initiator ร่วมกับ coagent ส่งผลให้ผลความเหนียวถูกปรับปรุงขึ้นโดยมีการเพิ่มขึ้นของ elongation at break 380% และ impact strength 22.0%



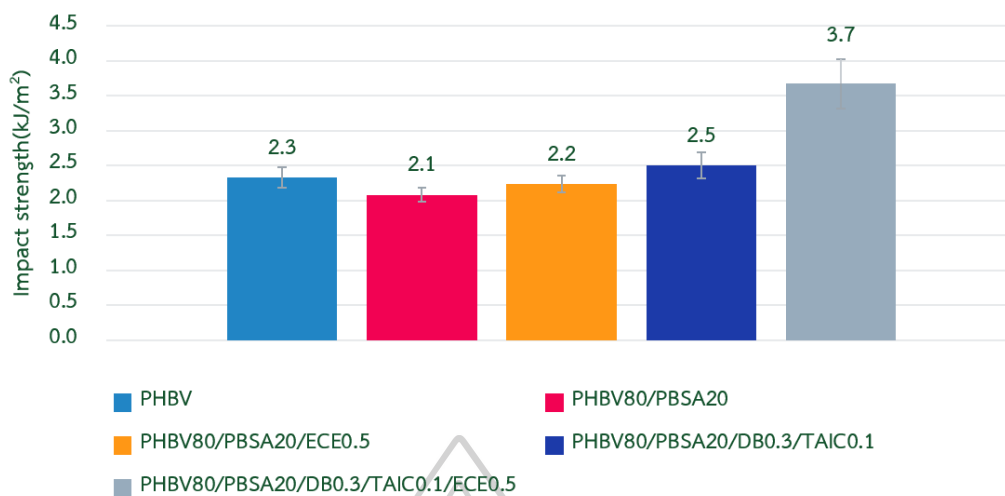
รูปที่ 4.12 Young's modulus ของ PHBV และ PHBV/PBSA blends



รูปที่ 4.13 Tensile strength ของ PHBV และ PHBV/PBSA blends



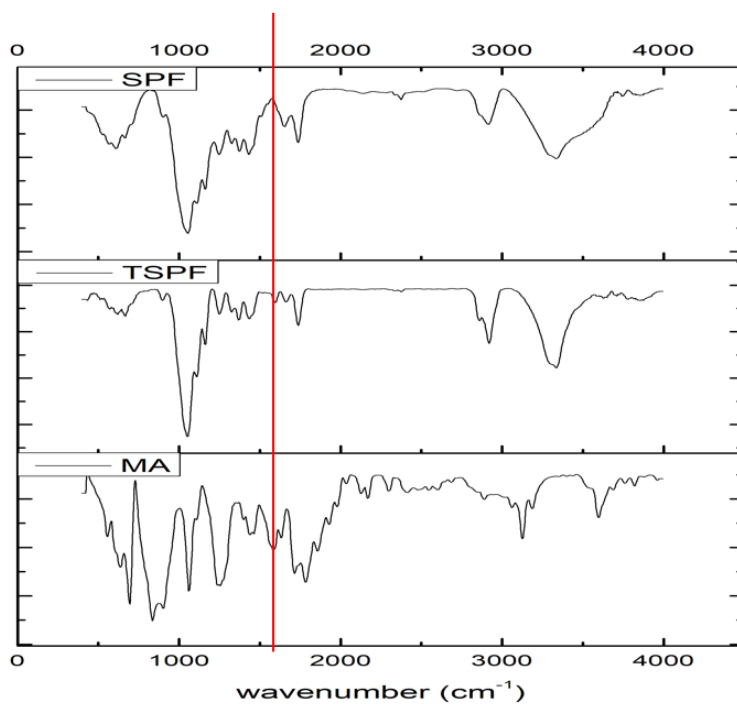
รูปที่ 4.14 Elongation at break ของ PHBV และ PHBV/PBSA blends



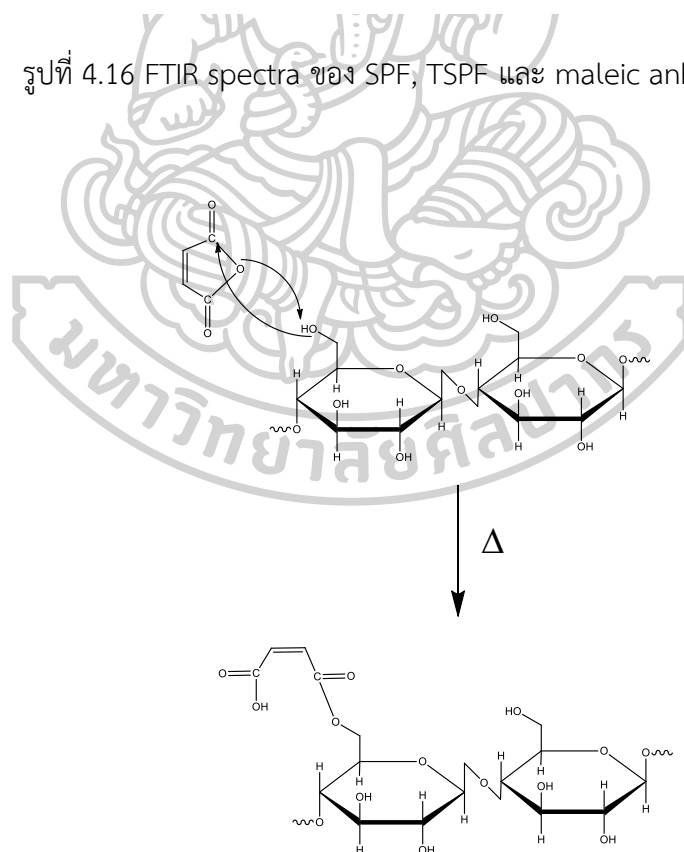
รูปที่ 4.15 Impact strength ของ PHBV และ PHBV/PBSA blends

4.3 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยใช้การเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟและทำ polymer composite ด้วยเส้นใยสัปะรด

จากการผสม PHBV ร่วมกับ PBSA ซึ่งเป็น soft polymer ส่งผลให้มีการลดลงของ Young's modulus และ tensile strength ในงานวิจัยในส่วนต่อไปจึงทำการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV/PBSA blends โดยการเติมเส้นใยสัปะรด (SPF) ที่ปริมาณ 5 phr โดยแบ่งเส้นใยที่ใช้ในการทดลองเป็น 2 ชนิดคือเส้นใยสัปะรดที่ผ่านการปรับปรุง (TSPF) และเส้นใยสัปะรดที่ไม่ผ่านการปรับปรุง (SPF) ในการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยดำเนินการโดยใช้ maleic anhydride ซึ่งเป็นสารเคมีที่มีหมู่ anhydride ที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับหมู่ hydroxyl ของ cellulose ด้วยอุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR ดังแสดงในรูปที่ 4.16 สามารถพบ peak ของ C=C stretching ที่ wave number 1595 cm⁻¹ และไม่พบ peak เอกลักษณะของ C=O ของหมู่ anhydride ที่ wave number 1706, 1783 และ 1858 cm⁻¹ แสดงให้เห็นว่าหมู่ anhydride ของ maleic anhydride สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ hydroxyl ของ cellulose [31] ดังแสดงในรูปที่ 4.17 ทำให้สามารถเพิ่ม reactive site ในการเกิดปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยา free radical ได้



รูปที่ 4.16 FTIR spectra ของ SPF, TSPF และ maleic anhydride



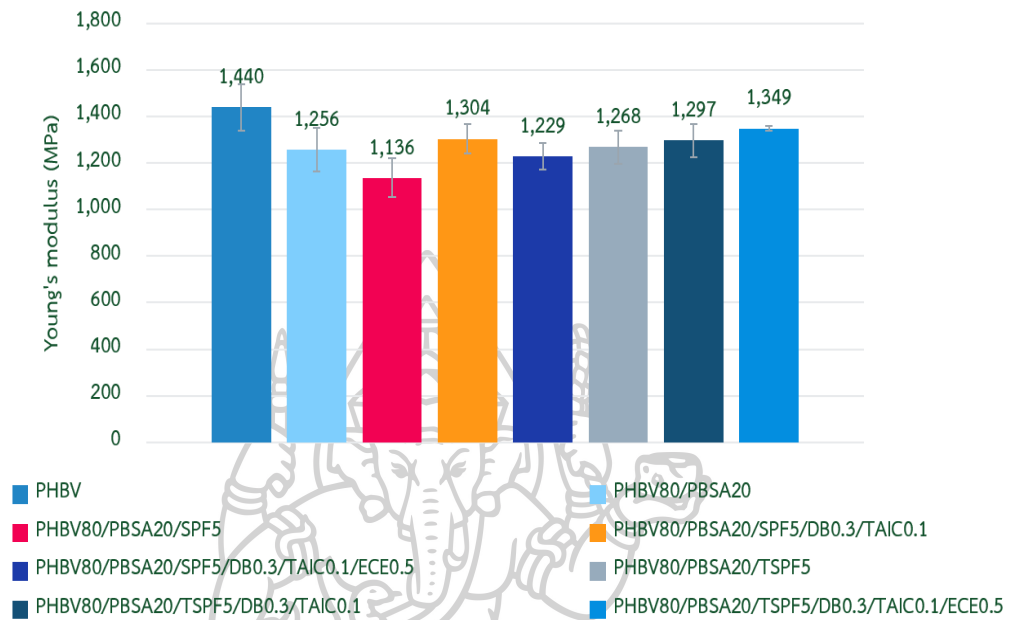
รูปที่ 4.17 ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดในการปรับปรุงพื้นผิวของ SPF ด้วย maleic anhydride

ในการทดลองดำเนินการเบลนด์ด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 180 °C ความเร็วโรเตอร์ 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที โดยสรุปผลการทดลองไว้ในรูปที่ 4.18-4.21 จากการทดลองพบว่า การเติม SPF ลงใน PHBV80/PBSA20 ทำให้มีการลดลงของ Young's modulus และมีการเพิ่มขึ้นของ tensile strength ในขณะเดียวกันการเติม TSPF ทำให้มีการเพิ่มขึ้นของ Tensile strength และมีการลดลงของ elongation at break โดยค่า impact strength ของ composite ที่ได้ค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.08 (PHBV/PBSA20) ไปเป็น 2.3 และ 2.4 kJ/m² เมื่อมีการเติม SPF และ TSPF 5 phr ตามลำดับ

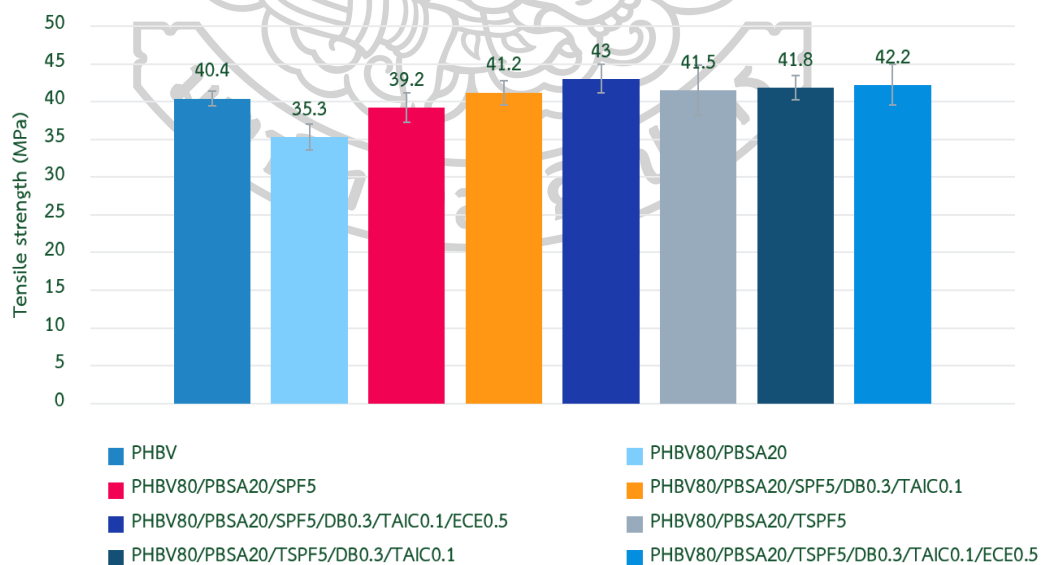
ในกรณีของระบบที่มีการเติม SPF 5 phr การใช้วิธีการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟที่ผ่านปฏิกิริยา free radical ทำให้มีการเพิ่มขึ้นของ Young's modulus จาก 1136 ไปเป็น 1304 MPa และ Tensile strength จาก 39.2 ไปเป็น 41.2 MPa โดยที่ elongation at break มีการเปลี่ยนแปลงแบบไม่มีนัยสำคัญ ในขณะที่การใช้ปฏิกิริยาร่วมระหว่าง free radical และ condensation ทำให้มีการเพิ่มขึ้นของ Young's modulus จาก 1136 ไปเป็น 1229 MPa และ Tensile strength จาก 39.2 ไปเป็น 43.05 MPa โดยที่ elongation at break เพิ่มขึ้นจาก 2.3 ไปเป็น 3.4% โดย impact strength มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.3 ไปเป็น 3.1 และ 3.4 kJ/m² เมื่อมีการใช้ปฏิกิริยา free radical และการใช้ปฏิกิริยาร่วมระหว่างปฏิกิริยา free radical และ condensation ตามลำดับ

การปรับปรุงพื้นผิวของ SPF ด้วย maleic anhydride ทำให้มีการลดลงของ hydroxyl group บนพื้นผิวของเส้นใยสัปรดรวมไปถึงเป็นการเพิ่มหมู่ C=C บนพื้นผิวของเส้นใยจากการทำปฏิกิริยากันระหว่าง anhydride group และ hydroxyl group ซึ่งเป็นการเพิ่ม reactive site และลดความเป็น hydrophilic ของเส้นใยทำให้สามารถเข้ากันได้กับ PHBV หรือ PBSA มากขึ้น อย่างไรก็ตาม tensile properties ของ composite มีการเปลี่ยนแปลงแบบไม่มีนัยสำคัญถึงแม้จะมีการผสมผ่านปฏิกิริยา free radical ในขณะที่ composite ที่ทำการผสมผ่านปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง free radical และ condensation ทำให้มีการเพิ่มขึ้นของ Young's modulus จาก 1268 ไปเป็น 1354 MPa โดยที่ tensile strength และ elongation at break มีการเปลี่ยนแปลงแบบไม่มีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับ PHBV80/PBSA20/TSPF5 impact strength มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.4 ไปเป็น 3.1 เมื่อเติม DB 0.3 phr ร่วมกับ TAIC 0.1 phr และเพิ่มขึ้นเป็น 3.3 kJ/m² เมื่อเติม DB 0.3 phr, TAIC 0.1 phr และ ECE 0.5 phr โดยค่า

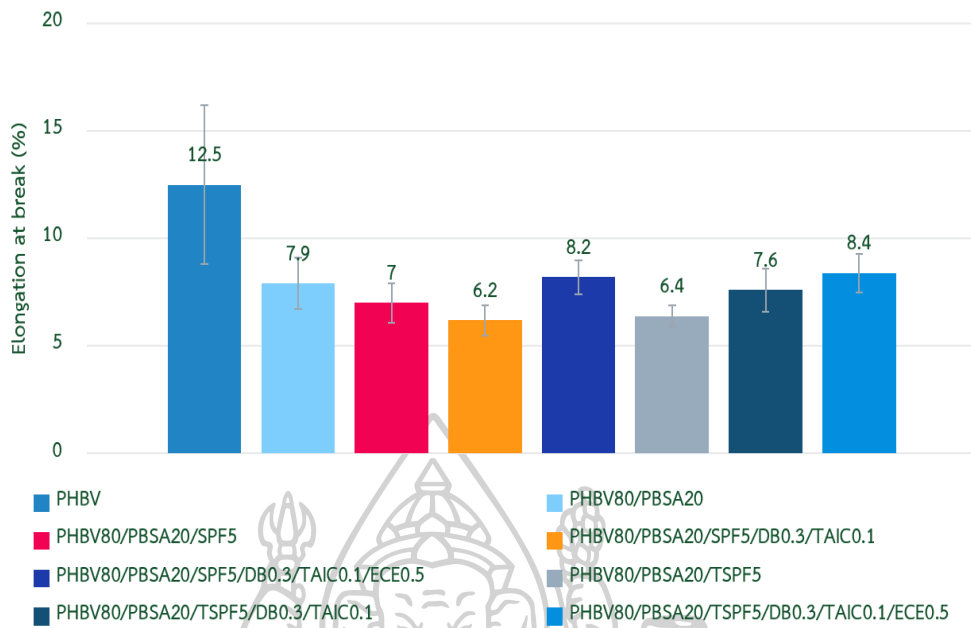
tensile strength ของ composite มีค่าสูงกว่าหรือเทียบเท่าของ neat PHBV ร่วมกับการเพิ่มขึ้นของ impact strength แต่มีการลดลงของ elongation at break



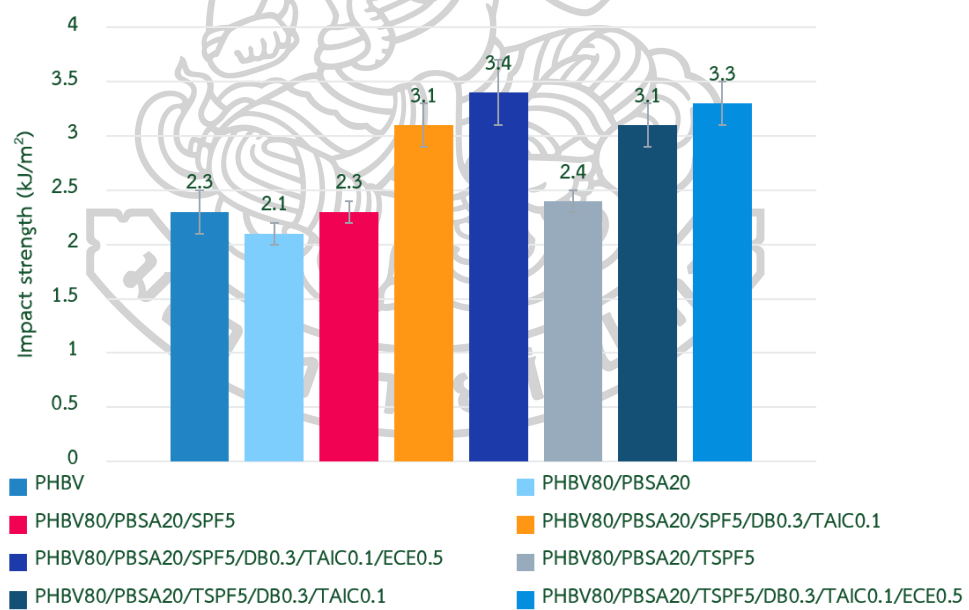
รูปที่ 4.18 Young's modulus ของ PHBV/PBSA/SPF composites



รูปที่ 4.19 Tensile strength ของ PHBV/PBSA/SPF composites



รูปที่ 4.20 Elongation at break ของ PHBV/PBSA/SPF composites



รูปที่ 4.21 Impact strength ของ PHBV/PBSA/SPF composites

4.4 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA composite ในระหว่างการจัดเก็บ

จากข้อมูลในส่วนของ literature review พบว่านอกเหนือจากปัญหา thermal stability ที่ต่ำและความเปราะของ PHBV แล้วยังคงมีปัญหาของการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV ในระหว่างการจัดเก็บที่อุณหภูมิห้อง แต่เนื่องจากต้องใช้ชิ้นงานในปริมาณมากการทดลองในการทดลองส่วนนี้จึงผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (single screw extruder) ด้วยอุณหภูมิตั้งแต่ส่วนป้อนเม็ดจนถึงส่วนหัวตายดังนี้ 90, 160, 180 และ 180 °C ใช้ความเร็วรอบการหมุนสกรู 50 รอบต่อนาที การทดลองในส่วนนี้ได้ติดตามการเปลี่ยนแปลงทั้ง tensile properties และ impact properties ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA composite ในระหว่างการจัดเก็บภายใต้ อุณหภูมิ 30 °C ความชื้น 70%RH และได้สรุปผลการทดลองลงในตารางที่ 4.5, 4.6, 4.7 และ 4.8 ตามลำดับ จากการทดลองพบว่า tensile properties ของ PHBV มีแนวโน้มลดลงในระหว่างการทดสอบ โดย Young's modulus ของ PHBV ลดลงจาก 1029 เป็น 887 MPa, tensile strength ลดลงจาก 49.3 เป็น 48.6 MPa, Elongation at break ลดลงจาก 9.8 เป็น 8.9% หลังจากให้ สภาวะเป็นเวลา 4 สัปดาห์ เช่นเดียวกับ PHBV ที่ผ่านการปรับปรุงความเสถียรทางความร้อนซึ่ง Young's modulus มีแนวโน้มลดลงจาก 1133 เป็น 1091 MPa, tensile strength ลดลงจาก 56.2 เป็น 54.9 MPa, Elongation at break ลดลงจาก 8.3 เป็น 7.7%

ในกรณีของ PHBV/PBSA blends พบว่าทั้ง tensile และ impact properties ของ ตัวอย่างทดสอบมีแนวโน้มลดลง ซึ่ง tensile strength ของ PHBV80/PBSA20 ลดลงจาก 49.5 เป็น 47.6 MPa, elongation at break ลดลงจาก 8.2 เป็น 7.7% และ impact strength ลดลงจาก 2.4 เป็น 2.1 kJ/m² โดยมีการเพิ่มขึ้นของ Young's modulus จาก 900 เป็น 904 MPa ในกรณีของการเบลน PHBV และ PBSA แบบรีเอ็กทีฟพบว่า tensile strength ของตัวอย่างลดลงจาก 47.9 เป็น 44 MPa, elongation at break ลดลงจาก 8.3 เป็น 7.3% และ impact strength ลดลงจาก 2.5 เป็น 2.2 kJ/m² โดยมีการเพิ่มขึ้นของ Young's modulus จาก 879 เป็น 885 MPa หลังจากให้ สภาวะเป็นเวลา 4 สัปดาห์

ในกรณีของ PHBV/PBSA/SPF composite ก็พบการลดลงของทั้ง tensile และ impact properties ของตัวอย่างทดสอบทั้งในระบบของ SPF และ TSPF ซึ่งพบว่า Young's modulus ของ PHBV80/PBSA20/SPF5 ลดลงจาก 894 เป็น 850 MPa, tensile strength ลดลงจาก 31.2 เป็น 29.9 MPa ในขณะที่ PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAICO.1/ECE0.5 มีการลดลงของ Young's

modulus จาก 836 เป็น 804 MPa, tensile strength ลดลงจาก 35.6 เป็น 32.2 MPa, elongation at break จาก 5.9 เป็น 5.2% และ impact strength ลดลงจาก 2.3 เป็น 2.0 kJ/m² เช่นเดียวกับ PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 ที่พบการลดลงของ Young's modulus จาก 876 เป็น 803 MPa, tensile strength จาก 38.1 เป็น 32.5 MPa, elongation at break จาก 6.6 เป็น 5.3% และ impact strength จาก 2.5 เป็น 2.0 kJ/m² หลังจากให้สภาวะเป็นเวลา 4 สัปดาห์ จากผลการทดลองในส่วนนี้แสดงให้เห็นว่าการจัดเก็บในสภาวะภายใต้อุณหภูมิ 30 °C ความชื้น 70%RH ส่งผลให้ทั้ง tensile และ impact properties ของทั้ง PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite มีแนวโน้มลดลงหลังจากให้สภาวะเป็นเวลา 4 สัปดาห์ ซึ่งแตกต่างไปจากงานวิจัยของ W.V. Srubar III และคณะ [18] ที่ได้ศึกษาอิทธิพลของ ambient aging ต่อสมบัติเชิงกลของ PHBV ซึ่งให้สภาวะกับตัวอย่างทดสอบภายใต้สภาวะไร้แสงโดยควบคุมทั้ง อุณหภูมิ (15 °C) และความชื้นเป็นระยะเวลา 168 วัน จากการทดลองพบว่า PHBV มีความ stiff มากขึ้นหลังจากการให้สภาวะเป็นเวลา 168 วันโดย Young's modulus มีค่าเพิ่มขึ้น 154%, elongation at break มีค่าลดลง 72% และ tensile strength มีค่าลดลง 8.9 % คาดว่าการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลข้างต้นเป็นอิทธิพลของการเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของ polymer semicrystalline microstructure ในบริเวณ inter-lamellar amorphous region อย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ J.Mike และคณะ [42] ได้รายงานการเปลี่ยนแปลงของสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของ PHBV หลังจากทำการจัดเก็บที่อุณหภูมิ 20 และ 50 °C เป็นเวลา 1 สัปดาห์โดยพบการเพิ่มขึ้นของ degree of crystallinity, อุณหภูมิหลอม, อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว, Young's modulus และ tensile strength ซึ่งแสดงถึงการเกิด secondary crystallization

ตารางที่ 4.5 Young's modulus ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการจัดเก็บที่อุณหภูมิ 30 °C ความชื้น 70%RH เป็นเวลา 4 สัปดาห์

Sample	Young's modulus (MPa)				
	0 week	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
PHBV	1029±44	1089±51	905±45	900±29	887±43
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	1133±50	1181±60	1014±29	1028±17	1091±41
PHBV80/PBSA20	900±35	1050±49	978±26	926±23	904±61
PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	879±19	933±25	921±22	906±34	885±19
PHBV80/PBSA20/SPF5	894±43	955±18	819±12	869±30	850±30
PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	836±26	931±43	807±11	796±30	804±46
PHBV80/PBSA20/TSPF5	885±48	965±30	952±50	932±39	981±54
PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	876±43	935±12	791±23	796±13	803±20

ตารางที่ 4.6 Tensile strength ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการจัดเก็บที่อุณหภูมิ 30 °C ความชื้น 70%RH เป็นเวลา 4 สัปดาห์

Sample	Tensile strength (MPa)				
	0 week	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
PHBV	49.3±1.1	54.1±1.0	45.6±3.6	49.3±2.6	48.6±1.8
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	56.2±2.4	58.6±1.9	51.9±1.3	51.5±1.7	54.9±1.8
PHBV80/PBSA20	49.5±1.9	50.5±1.8	43.1±1.0	45.2±0.8	47.6±1.6
PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	47.9±1.5	45.8±1.9	41.9±3.5	43.8±3.7	44.0±2.5
PHBV80/PBSA20/SPF5	31.2±3.1	35.0±3.4	28.6±5.5	26.7±4.6	29.9±5.9
PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	35.6±3.2	37.0±4.1	28.0±4.1	32.1±3.9	32.2±2.7
PHBV80/PBSA20/TSPF5	36.4±3.8	38.8±2.3	31.5±4.5	31.8±2.7	37.1±2.6
PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	38.5±1.9	37.3±3.5	32.4±2.6	33.0±2.8	32.5±3.5

ตารางที่ 4.7 Elongation at break ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการจัดเก็บที่อุณหภูมิ 30 °C ความชื้น 70%RH เป็นเวลา 4 สัปดาห์

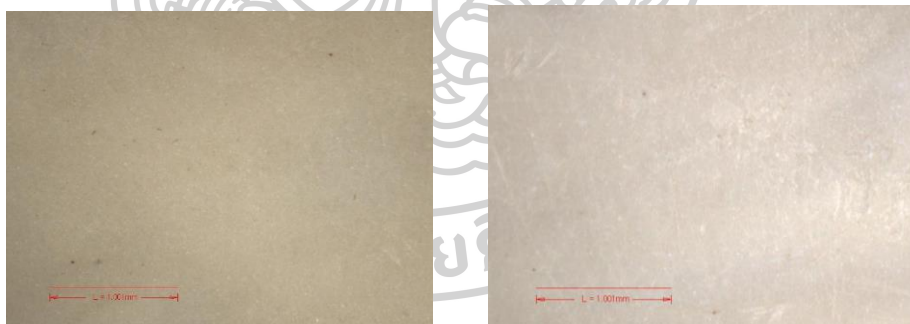
Sample	Elongation at break (%)				
	0 week	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
PHBV	9.8±1.9	9.4±1.5	8.9±2.2	8.9±0.9	8.9±0.9
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	8.3±1.1	8.7±1.3	8.6±0.5	8.6±1.0	7.7±1.1
PHBV/PBSA20	8.2±0.7	7.8±0.7	7.4±0.6	7.6±0.5	7.7±0.4
PHBV/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	8.3±0.6	7.4±0.8	7.6±1.6	7.3±1.0	7.3±0.6
PHBV/PBSA20/SPF5	4.5±0.5	4.6±0.6	4.6±0.8	4.2±1.0	4.5±1.0
PHBV/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	5.9±1.0	5.3±0.6	4.7±0.7	5.5±0.8	5.2±0.4
PHBV/PBSA20/TSPF5	5.4±0.5	5.3±0.4	4.4±0.7	4.5±0.4	4.9±0.6
PHBV/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	6.6±0.6	5.6±0.6	5.7±0.7	5.5±0.6	5.3±0.7

ตารางที่ 4.8 Impact strength ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการจัดเก็บที่อุณหภูมิ 30 °C ความชื้น 70%RH เป็นเวลา 4 สัปดาห์

Sample	Impact strength (kJ/m ²)				
	0 week	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
PHBV	2.4±0.4	2.5±0.2	2.4±0.1	2.6±0.1	2.5±0.3
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	2.1±0.2	2.1±0.8	1.9±0.1	2.2±0.3	2.0±0.3
PHBV/PBSA20	2.4±0.1	2.2±0.3	1.9±0.1	2.1±0.2	2.1±0.1
PHBV/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	2.5±0.3	2.2±0.2	2.3±0.3	2.3±0.2	2.2±0.2
PHBV/PBSA20/SPF5	2.0±0.1	1.8±0.1	2.0±0.2	1.9±0.1	1.9±0.4
PHBV/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	2.3±0.4	2.2±0.3	1.9±0.1	2.0±0.2	2.0±0.2
PHBV/PBSA20/TSPF5	1.9±0.2	2.2±0.3	1.9±0.2	1.8±0.3	1.9±0.3
PHBV/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	2.5±0.2	2.1±0.2	2.1±0.3	2.4±0.4	2.0±0.4

4.5 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA composite ในระหว่างการให้สภาวะด้วย accelerated weathering tester

ในการติดตามการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV ระหว่างการนำไปใช้งานเป็นระยะเวลานานจะต้องใช้ชิ้นงานในปริมาณมากการทดลองในการทดลองส่วนนี้จึงผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (single screw extruder) ด้วยอุณหภูมิตั้งแต่ส่วนป้อนเม็ดจนถึงส่วนหัวตายดังนี้ 90, 160, 180 และ 180 °C ใช้ความเร็วรอบการหมุนสกรู 50 รอบต่อนาที ชิ้นตัวอย่างจะถูกนำไปให้สภาวะแบบ accelerated weathering condition ตามมาตรฐาน ASTM G154 โดยมีการฉายแสง UVB ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอยู่ภายใต้สภาวะ condensation ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานมีการเปลี่ยนแปลงไปตลอดระยะเวลาของการให้สภาวะโดย PHBV มีการเปลี่ยนสีจากสีน้ำตาลมาเป็นสีขาวมากขึ้นตลอด ระยะเวลาการให้สภาวะดังแสดงในรูปที่ 4.22 ซึ่งได้มีรายงานไว้ในงานวิจัยอื่นๆโดยเกิดจากการเกิด crack ขนาดเล็กบนพื้นผิวของชิ้นงานทำให้มีการเพิ่มขึ้นของ surface roughness และ diffuse reflectance ส่งผลให้ visible light ที่มากระทบลงบนพื้นผิวของ PHBV ถูกสะท้อนออกจากพื้นผิวจึงทำให้เห็นชิ้นงานมีสีขาวมากขึ้น [43, 44] ซึ่งมีการพบการเปลี่ยนสีนี้ทั้งในชิ้นงาน PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite



(a)

(b)

รูปที่ 4.22 ชิ้นงาน PHBV ก่อน (a) และหลัง (b) ให้สภาวะแบบเร่งโดยมีการฉายแสง UVB ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอยู่ภายใต้สภาวะ condensation ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เป็นเวลา 4 สัปดาห์

ในส่วน of สมบัติเชิงกลได้สรุปไว้ดังตารางที่ 4.9, 4.10, 4.11 และ 4.12 พบว่าทั้ง tensile และ impact properties ของ ตัวอย่าง PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF

composites มีแนวโน้มลดลงตลอดระยะเวลาการทดสอบเป็นเวลา 4 สัปดาห์ซึ่งคาดว่าเป็นผลจากการที่การฉาย UV ในระหว่างการให้สภาวะทำให้เกิด chain scission ของ PHBV ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของ PHBV ลดลง โดย Young's modulus มีค่าลดลงจาก 1029 ไปเป็น 654 MPa, tensile strength มีค่าลดลงจาก 49.3 ไปเป็น 21.7 MPa และ elongation at break มีค่าลดลงจาก 9.8 เป็น 4.8% เช่นเดียวกับ impact strength ของ PHBV ที่ลดลงอย่างต่อเนื่องตลอดระยะเวลาในการให้สภาวะโดยลดลงจาก 2.4 ไปเป็น 1.4 kJ/m² หลังจากให้สภาวะเป็นเวลา 4 สัปดาห์ PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 มีการลดลงของ Young's modulus จาก 1133 ไปเป็น 1047 MPa, tensile strength ลดลงจาก 56 ไปเป็น 41 MPa, elongation at break ลดลงจาก 8.3 ไปเป็น 5.6% และ impact strength ลดลงจาก 2.1 ไปเป็น 1.6 kJ/m²

ในกรณีของ PHBV/PBSA blends พบว่า Young's modulus ของ PHBV80/PBSA20 เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 900 ไปเป็น 928 MPa, tensile strength ลดลงจาก 49.5 ไปเป็น 37.2 MPa, elongation at break ลดลงจาก 8.2 ไปเป็น 5.3% และ impact strength ลดลงจาก 2.4 ไปเป็น 1.8 kJ/m² ในขณะที่ PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 มีค่า Young's modulus ลดลงจาก 879 ไปเป็น 869 MPa, tensile strength ลดลงจาก 47.9 ไปเป็น 35.6 MPa, elongation at break ลดลงจาก 8.3 ไปเป็น 5.4% และ impact strength ลดลงจาก 2.5 ไปเป็น 1.8 kJ/m² หลังจากทำการทดสอบเป็นเวลา 4 สัปดาห์

ในกรณีของ PHBV/PBSA/SPF composite พบว่า Young's modulus ของ PHBV80/PBSA20/SPF5 ลดลงจาก 894 ไปเป็น 733 MPa, tensile strength ลดลงจาก 31.2 เป็น 12.2 MPa, elongation at break ลดลงจาก 4.5 ไปเป็น 2.2% และ impact strength ลดลงจาก 2.0 ไปเป็น 1.2 kJ/m² เช่นเดียวกับ PHBV80/PBSA20/SPF/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 ที่มีค่า Young's modulus ลดลงจาก 836 ไปเป็น 750 MPa, tensile strength ลดลงจาก 35.6 ไปเป็น 13.1 MPa, elongation at break 5.9 เป็น 2.3% และ impact strength จาก 2.3 เป็น 1.6 kJ/m² PHBV80/PBSA20/TSPF มีค่า Young's modulus เพิ่มขึ้นจาก 885 ไปเป็น 993 MPa, tensile strength ลดลงจาก 36.4 ไปเป็น 21.3 MPa, elongation at break 5.4 ไปเป็น 2.9% และ impact strength จาก 1.9 ไปเป็น 1.7 kJ/m² ในขณะที่ PHBV80/PBSA20/TSPF/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 มีค่า Young's modulus ลดลงจาก 876 ไปเป็น 754 MPa, tensile strength ลดลงจาก 38.5 ไปเป็น 16.7 MPa, elongation at break 6.6 เป็น 3.1% และ impact strength ลดลงจาก 2.5 ไปเป็น 1.8 kJ/m² หลังจากทำการทดสอบเป็น

เวลา 4 สัปดาห์ ซึ่งค่อนข้างแตกต่างไปจากงานวิจัยของ Roberta K. Sadi และคณะ [43] ที่ทำการศึกษา photo degradation ของ PHB โดยให้สภาวะแบบ accelerated weathering condition โดยการฉาย UVA ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงและและอยู่ภายใต้สภาวะ condensation ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่า Young's modulus ของ PHB มีค่าค่อนข้างคงที่ตลอดระยะเวลาการทดสอบ 12 สัปดาห์ ในขณะที่ tensile strength, elongation at break มีค่าค่อนข้างคงที่จนกระทั่งถึงสัปดาห์ที่ 3 และมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องโดยในสัปดาห์ที่ 12 มีค่าลดลง 59% และ 65% เช่นเดียวกับ impact strength ที่มีค่าลดลง 65% หลังจากให้สภาวะเป็นเวลา 12 สัปดาห์ จากการทดลองข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการให้สภาวะแบบเร่งโดยฉาย UVB ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงและและอยู่ภายใต้สภาวะ condensation ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เป็นระยะเวลาทั้งหมด 4 สัปดาห์มีผลทำให้ทั้ง tensile และ impact properties ของ PHBV, PHBV ที่ผ่านการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อน รวมไปถึง PHBV ที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติเชิงกลโดยเบลนด์กับ PBSA และเสริมแรงด้วยเส้นใยสัปะรด มีการลดลงอย่างต่อเนื่องตลอดระยะเวลาการทดลองซึ่งเกิดจากการเกิด photo degradation ของ PHBV หลังจากได้รับแสง UV ซึ่งถูกรายงานไว้ในงานวิจัยของ Renate Maria Ramos Wellen และคณะ [44] ที่ศึกษา photo degradation ของ PHB โดยให้สภาวะแบบ accelerated weathering condition โดยการฉาย UVA ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงและและอยู่ภายใต้สภาวะ condensation ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เป็นเวลา 12 สัปดาห์ พบว่าสีของชิ้นงานเปลี่ยนแปลงจากสีน้ำตาลเป็นสีขาวซีดเนื่องจากการเกิด crack ขนาดเล็กบน surface ทำให้เกิดการสะท้อนกลับของ visible light ในขณะที่ tensile strength และ elongation at break ค่อนข้างคงที่จนกระทั่งถึงสัปดาห์ที่ 3 และลดลงอย่างต่อเนื่องโดยลดลง 31.3% และ 33.8% ตามลำดับหลังจากให้สภาวะเป็นเวลา 12 สัปดาห์ สาเหตุที่ผลการทดลองในงานวิจัยนี้ค่อนข้างแตกต่างไปจากงานวิจัยข้างต้นคาดว่าเป็นอิทธิพลของ UV source ที่แตกต่างกันโดยในงานวิจัยนี้ใช้ UVB ซึ่งมีพลังงานสูงกว่า UVA ในงานวิจัยข้างต้นจึงทำให้เกิด degradation ในงานวิจัยนี้เกิดได้มากกว่า

ตารางที่ 4.9 Young's modulus ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการให้สภาวะแบบ accelerated weathering tester เป็นเวลา 4 สัปดาห์

Sample	Young's modulus (MPa)				
	0 week	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
PHBV	1029±44	915±132	994±51	917±84	654±94
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE 0.5	1133±50	1088±53	1114±36	1128±14	1047±54
PHBV80/PBSA20	900±35	936±38	926±13	970±26	928±56
PHBV80/PBSA20/DB0.3/T AIC0.1/ECE0.5	879±19	852±8	865±18	941±27	869±71
PHBV80/PBSA20/SPF5	894±43	863±65	913±44	909±52	733±38
PHBV80/PBSA20/SPF5/D B0.3/TAIC0.1/ECE0.5	836±26	847±46	899±61	771±92	750±14
PHBV80/PBSA20/TSPF5	885±48	942±51	925±35	973±29	993±21
PHBV80/PBSA20/TSPF5/ DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	876±43	810±39	908±30	892±19	754±62

ตารางที่ 4.10 Tensile strength ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการให้สภาวะแบบ accelerated weathering tester เป็นเวลา 4 สัปดาห์

Sample	Tensile strength (MPa)				
	0 week	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
PHBV	49.3±1.1	41.0±4.3	43.7±3.2	29.1±4.0	21.7±3.6
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	56.2±2.4	50.0±4.6	44.4±4.9	36.3±3.1	41.0±4.7
PHBV80/PBSA20	49.5±1.9	45.2±1.4	37.6±2.6	34.2±2.6	37.2±2.4
PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	47.9±1.5	43.0±1.9	36.0±2.8	32.5±3.8	35.6±3.6
PHBV80/PBSA20/SPF5	31.2±3.1	27.4±3.2	31.1±5.5	27.1±1.7	12.2±3.2
PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	35.6±3.2	28.1±1.8	30.5±5.1	22.7±3.2	13.1±2.3
PHBV80/PBSA20/TSPF5	36.4±3.8	38.7±3.7	26.6±4.7	24.9±2.3	21.3±1.3
PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	38.5±1.9	31.2±4.8	28.5±4.2	25.1±2.3	16.7±1.9

ตารางที่ 4.11 Elongation at break ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการให้สภาวะแบบ accelerated weathering tester เป็นเวลา 4 สัปดาห์

Sample	Elongation at break (%)				
	0 week	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
PHBV	9.8±1.9	7.9±2.1	6.7±0.2	4.7±1.1	4.8±0.7
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	8.3±1.1	8.2±1.9	6.5±0.9	4.9±0.4	5.6±0.8
PHBV80/PBSA20	8.2±0.7	8.0±0.5	6.1±0.7	5.1±0.6	5.3±0.5
PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	8.3±0.6	8.1±0.9	6.7±1.0	4.9±0.9	5.4±1.1
PHBV80/PBSA20/SPF5	4.5±0.5	4.3±0.9	4.7±1.0	3.8±0.1	2.2±0.5
PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	5.9±1.0	4.5±0.4	4.9±1.1	4.2±1.1	2.3±0.4
PHBV80/PBSA20/TSPF5	5.4±0.5	6.1±0.8	4.0±0.7	3.4±0.2	2.9±0.3
PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	6.6±0.6	5.7±0.8	4.3±0.7	3.9±0.5	3.1±0.4

ตารางที่ 4.12 Impact strength ของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA /SPF composites ในระหว่างการให้สภาวะแบบ accelerated weathering tester เป็นเวลา 4 สัปดาห์

Sample	Impact strength (kJ/m ²)				
	0 week	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
PHBV	2.4±0.4	2.7±0.2	1.8±0.1	1.3±0.2	1.4±0.1
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE 0.5	2.1±0.2	2.1±0.2	2.0±0.1	1.9±0.2	1.6±0.2
PHBV80/PBSA20	2.4±0.1	2.3±0.1	2.0±0.2	1.8±0.1	1.8±0.1
PHBV80/PBSA20/DB0.3/T AIC0.1/ECE0.5	2.5±0.3	2.4±0.1	2.2±0.1	1.8±0.2	1.8±0.3
PHBV80/PBSA20/SPF5	2.0±0.1	2.0±0.2	1.8±0.2	1.2±0.1	1.2±0.2
PHBV80/PBSA20/SPF5/D B0.3/TAIC0.1/ECE0.5	2.3±0.4	3.0±0.2	1.9±0.3	1.6±0.3	1.6±0.3
PHBV80/PBSA20/TSPF5	1.9±0.2	1.8±0.1	1.8±0.1	1.8±0.3	1.7±0.1
PHBV80/PBSA20/TSPF5/ DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	2.5±0.2	2.5±0.2	2.1±0.2	2.0±0.2	1.8±0.2

4.6 ความสามารถในการย่อยสลายในทะเลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composites

การศึกษาความสามารถการย่อยสลายในทะเลดำเนินการโดยนำตัวอย่างไปทดสอบในสภาพแวดล้อม 2 ลักษณะคือป่าชายเลน (mangrove field) ที่พิกัด 12.698228 N 101.704296 E และสภาน้ำทะเล (open sea water) ที่พิกัด 12.698357 N 101.703213 E โดยติดตามน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของตัวอย่างตลอดระยะเวลา 4 สัปดาห์ โดยเตรียมตัวอย่างด้วยการผสมโดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (single screw extruder) ด้วยอุณหภูมิตั้งแต่ส่วนบ่อนเม็ดจนถึงส่วนหัวตายดังนี้ 90, 160, 180 และ 180 °C ใช้ความเร็วรอบการหมุนสกรู 50 รอบต่อนาที จากการทดลองพบว่าพื้นผิวของชิ้นงานขรุขระมากขึ้นหลังจากนำชิ้นงานไปทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.23 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิด surface erosion ในระหว่างการทดสอบซึ่งเกิดจากจุลินทรีย์ ปล่อย enzyme มาย่อยสลายบนพื้นผิวของ PHBV [45, 46] ซึ่งคล้ายคลึงกับงานวิจัยของ D.Morgan และคณะ [45] ที่ศึกษาความสามารถในการย่อยสลายในน้ำทะเลของ PHBV ซึ่งพบการเกิด surface erosion ร่วมกับการลดลงของน้ำหนักตัวอย่างในระหว่างการทดสอบอย่างต่อเนื่องและย่อยสลายไปหมดในระยะเวลา 9 เดือน



(a)

(b)



(c)

รูปที่ 4.23 พื้นผิวของ PHBV จาก optical microscope ก่อน (a) ,หลังทดสอบการย่อยสลายในป่าชายเลน (b) และน้ำทะเล (c) เป็นเวลา 3 สัปดาห์

นอกจากนี้พบว่าสีของชิ้นงานเปลี่ยนแปลงจากสีน้ำตาลเป็นสีขาวซีดหลังจากทำการทดสอบการย่อยสลายในทะเลคาดว่า เป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของตัวอย่างซึ่งมีความขรุขระมากขึ้นและสะท้อน visible light ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 ชิ้นงาน PHBV ก่อน (a) ,หลังทดสอบการย่อยสลายในป่าชายเลน (b) และน้ำทะเล (c) เป็นเวลา 4 สัปดาห์

จากการติดตามน้ำหนักของชิ้นงานในระหว่างทดสอบในสภาพแวดล้อมป่าชายเลนและน้ำทะเลดังแสดงในตารางที่ 4.13 และ 4.14 ตามลำดับ พบว่าน้ำหนักของ PHBV ลดลงอย่างต่อเนื่องในระหว่างการทดสอบทั้งสองสภาพแวดล้อมตลอดระยะเวลาการทดสอบโดยลดลง 19.12% และ 4.16% หลังจากอยู่ภายใต้สภาพแวดล้อมป่าชายเลนและน้ำทะเลเป็นเวลา 4 สัปดาห์ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า PHBV มีความสามารถในการย่อยสลายได้ในทะเล ในการทดลองที่ป่าชายเลนมีการลดลงของน้ำหนักตัวอย่างมากกว่าในสภาวะน้ำทะเลคาดว่า เป็นอิทธิพลของความแตกต่างกันประชากร

จุลินทรีย์ซึ่งสามารถผลิต enzyme สำหรับย่อย PHBV ได้ในสองสภาพแวดล้อมนี้ เช่นเดียวกับในกรณีของ PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 ที่น้ำหนักลดลงอย่างต่อเนื่องระหว่างการทดสอบโดยลดลง 5.68% และ 3.22% หลังจากอยู่ภายใต้สภาพแวดล้อมป่าชายเลนและน้ำทะเลเป็นเวลา 4 สัปดาห์ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า PHBV ยังคงมีความสามารถในการย่อยสลายในทะเลถึงแม้จะผ่านการปรับปรุงผ่านปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง free radical และ condensation อย่างไรก็ตามในสภาวะป่าชายเลน PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 มีการลดลงของน้ำหนักน้อยกว่า neat PHBV คาดว่าเป็นอิทธิพลของการเติมสารรีเอ็กทีฟทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้เกิดการย่อยสลายได้ยากมากขึ้น[46]

ในกรณีของ PHBV/PBSA blends พบว่า PHBV80/PBSA20 มีน้ำหนักลดลงอย่างต่อเนื่องในระหว่างการทดสอบโดยลดลง 14.72% และ 7.46% เช่นเดียวกับ PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 ซึ่งน้ำหนักลดลง 14.47% และ 3.42% หลังจากอยู่ภายใต้สภาพแวดล้อมป่าชายเลนและน้ำทะเลเป็นเวลา 4 สัปดาห์ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า PHBV ยังคงมีความสามารถในการย่อยสลายในทะเลถึงแม้จะผ่านการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟกับ PBSA ผ่านปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง free radical และ condensation

เช่นเดียวกับในกรณีของ PHBV/PBSA/SPF composite ที่พบการลดลงอย่างต่อเนื่องของน้ำหนักตัวอย่างในระหว่างการทดลองโดย PHBV80/PBSA20/SPF5 มีน้ำหนักลดลง 14.54% และ 4.54%, PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 มีน้ำหนักลดลง 16.10% และ 5.59% หลังจากอยู่ภายใต้สภาพแวดล้อมป่าชายเลนและน้ำทะเลเป็นเวลา 4 สัปดาห์ตามลำดับ ในขณะที่ PHBV80/PBSA20/TSPF5 น้ำหนักลดลง 12.74% และ 5.15%, PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 มีน้ำหนักลดลง 12.5% และ 3.43% หลังจากอยู่ภายใต้สภาพแวดล้อมป่าชายเลนและน้ำทะเลเป็นเวลา 4 สัปดาห์ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า PHBV ยังคงมีความสามารถในการย่อยสลายในน้ำทะเลถึงแม้จะปรับปรุงสมบัติเชิงกลด้วยการเบลนด์แบบรีเอ็กทีฟที่ปร่วมกับการทำ composite ด้วยเส้นใยสับปะรด ในขณะที่ M.Kjeld และคณะ [47] ได้ศึกษาอิทธิพลของการเติม natural filler ต่อความสามารถในการย่อยสลายตามธรรมชาติในทะเลของ PHBV พบว่าการเติมเส้นใย Miscanthus grass 15 และ 20%w/w จะทำให้ความสามารถในการย่อยสลายตามธรรมชาติในทะเลสูงกว่า neat PHBV 15% และ 20% ตามลำดับ เช่นเดียวกับ S.Maurizia [48] ที่พบว่าการเติมเส้นใย Posidonia oceanica 30%w/w ลงใน PHBV จะเพิ่ม

ความสามารถในการย่อยสลายในทะเลได้ทำให้ตัวอย่าง PHBV สามารถย่อยสลายได้หมดในเวลาต่ำกว่า 6 เดือน

ตารางที่ 4.13 การลดลงของน้ำหนัก(%) PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite ในระหว่างการทดสอบความสามารถในการย่อยสลายในทะเลที่สภาพแวดล้อมป่าชายเลน

Sample	Weight reduction (%)			
	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
PHBV	1.00	5.47	13.86	19.12
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	0.63	13.95	8.28	5.68
PHBV80/PBSA20	1.65	2.12	12.05	14.72
PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	0.81	2.08	8.76	14.47
PHBV80/PBSA20/SPF5	1.61	10.25	7.99	14.54
PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	0.49	5.19	6.13	16.10
PHBV80/PBSA20/TSPF5	2.00	13.29	15.3	12.74
PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	1.30	6.84	7.07	12.50

ตารางที่ 4.14 การลดลงของน้ำหนัก(%) PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite ในระหว่างการทดสอบความสามารถในการย่อยสลายในทะเลที่สภาพแวดล้อมน้ำทะเล

Sample	Weight reduction (%)			
	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
PHBV	0.39	2.84	1.65	4.16
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	0.44	2.25	1.89	3.22
PHBV80/PBSA20	0.73	2.96	2.17	7.46
PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	0.34	2.38	8.76	3.42
PHBV80/PBSA20/SPF5	0.8	4.23	2.87	4.46
PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	0.69	3.35	6.13	5.59
PHBV80/PBSA20/TSPF5	0.95	2.19	2.74	5.15
PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	0.78	3.17	2.73	3.43

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยได้ปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV ในระหว่างกระบวนการผ่านปฏิกิริยา free radical และ condensation, สมบัติเชิงกลและสมบัติการแตกของ PHBV ได้ปรับปรุงโดยแบบรีเอ็กทีป กับ PBSA ร่วมกับการใช้เส้นใยสัปะรดที่ผ่านการปรับปรุงผิวด้วย maleic anhydride เพื่อใช้ในการเสริมแรง PHBV/PBSA blend นอกจากนี้ยังได้ติดตามการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composites ภายใต้การให้สถานะแบบเร่งและการให้สถานะที่อุณหภูมิ 30 °C และความชื้น 70%RH รวมไปถึงศึกษาความสามารถในการย่อยสลายในทะเลโดยในการศึกษาสามารถแบ่งการทดลองออกเป็น 4 ส่วนด้วยกัน

ส่วนที่ 1 การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนในระหว่างขึ้นรูปของ PHBV จากการทดลองพบว่าสามารถปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนในระหว่างกระบวนการของ PHBV ได้ผ่านปฏิกิริยา free radical โดยเติม free radical initiator ร่วมกับ coagent พบว่าการเติม DB 0.3 phr และ TAIC 0.1 phr มีความเหมาะสมที่สุดจากการที่สามารถควบคุมความหนืดของ PHBV ในระหว่างกระบวนการได้และมีความหนืดสูงขึ้นโดยที่ไม่มีการเกิด torque reversion เช่นเดียวกับกรณีการใช้ปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง free radical และ condensation เมื่อเติม DB 0.3 phr, TAIC 0.1 phr และ ECE 0.5 phr

ส่วนที่ 2 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยการเบลนด์แบบรีเอ็กทีปและการทำ SPF composite จากการทดลองพบว่าการเบลนด์ PHBV ร่วมกับ PBSA แบบรีเอ็กทีปผ่านการปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง free radical และ condensation สามารถปรับปรุงความเข้ากันได้และแรงในการยึดติดระหว่าง PHBV และ PBSA โดย Young's modulus ลดลงจาก 1256 ไปเป็น 1053 MPa, tensile strength เพิ่มขึ้นจาก 35.3 ไปเป็น 38.1 MPa และ elongation at break เพิ่มขึ้นจาก 7.9 ไปเป็น 20.9% ในขณะที่ impact strength มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.1 ไปเป็น 3.7 kJ/m² การเติมเส้นใยสัปะรดที่ผ่านการปรับปรุง maleic anhydride (TSPF) 5 phr ร่วมกับปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง

ปฏิกิริยา free radical และ condensation ทำให้ Young's modulus มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1053 ไปเป็น 1349 MPa, tensile strength เพิ่มขึ้นจาก 38.1 ไปเป็น 42.2 MPa โดยที่ยังคง impact strength ไว้ได้ที่ 3.3 kJ/m²

ส่วนที่ 3 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite ในระหว่างการจัดเก็บและการให้สภาวะแบบเร่ง จากการทดลองพบว่าสมบัติเชิงกลของ PHBV PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composite มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยหลังจากอยู่ในสภาวะจัดเก็บที่อุณหภูมิ 30 °C ความชื้น 70%RH เป็นเวลา 4 สัปดาห์ ในกรณีทำการทดสอบในสภาวะแบบเร่งตามมาตรฐาน ASTM G154 เป็นเวลาทั้งหมด 4 สัปดาห์ พบว่าสมบัติเชิงกลและสมบัติการกระแทกของตัวอย่างทดสอบมีการลดลงอย่างต่อเนื่องตลอดระยะเวลาการทดลอง

ส่วนที่ 4 การศึกษาความสามารถในการย่อยสลายในทะเลของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composites ซึ่งดำเนินการทดลองในสภาพแวดล้อมแบบป่าชายเลนและน้ำทะเลเป็นเวลา 4 สัปดาห์โดยติดตามการลดลงของน้ำหนักในระหว่างการทดลอง พบว่าตัวอย่างทุกชนิดมีความสามารถในการย่อยสลายทั้งในป่าชายเลนและในน้ำทะเลซึ่งพบการลดลงอย่างต่อเนื่องของตัวอย่างในระหว่างการทดสอบแสดงให้เห็นว่า PHBV ยังคงมีความสามารถในการย่อยสลายในทะเลถึงแม้จะผ่านการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนด้วยปฏิกิริยาร่วมกันระหว่าง free radical และ condensation, การปรับปรุงสมบัติเชิงกลโดยเบลนด์กับ PBSA และเสริมแรงด้วยเส้นใยสัปะรด

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษาการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV โดยใช้ free radical initiator และ coagent ชนิดอื่น

5.2.2 ควรเติม free radical initiator และ coagent ในปริมาณที่เหมาะสมในการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PHBV ในงานวิจัยนี้พบว่าควรเติม DB และ TAIC ที่ 0.3 และ 0.1 phr ตามลำดับ

รายการอ้างอิง

1. Ten, E., et al., *Mechanical performance of polyhydroxyalkanoate (PHA)-based biocomposites*, in *Biocomposites*. 2015. p. 39-52.
2. Yeo, J.C.C., et al., *Recent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials: Approaches, advantages and applications*. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2018. 92: p. 1092-1116.
3. Liu, Q.-S., et al., *Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. 94(1): p. 18-24.
4. Aoyagi, Y., K. Yamashita, and Y. Doi, *Thermal degradation of poly((R)-3-hydroxybutyrate), poly(ϵ -caprolactone), and poly((S)-lactide)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. 76: p. 53-59.
5. Xiang, H., et al., *Thermal depolymerization mechanisms of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)*. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2016. 26(1): p. 58-64.
6. Liu, Q.-S., et al., *Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. 94: p. 18-24.
7. Zheng, T., et al., *PHBV-graft-GMA via reactive extrusion and its use in PHBV/nanocellulose crystal composites*. *Carbohydr Polym*, 2019. 205: p. 27-34.
8. Chan, C.M., et al., *Mechanical performance and long-term indoor stability of polyhydroxyalkanoate (PHA)-based wood plastic composites (WPCs) modified by non-reactive additives*. *European Polymer Journal*, 2018. 98: p. 337-346.
9. Tănase, E.E., et al., *PHB/Cellulose Fibers Based Materials: Physical, Mechanical and Barrier Properties*. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2015. 6: p. 608-615.
10. Singh, S., A.K. Mohanty, and M. Misra, *Hybrid bio-composite from talc, wood fiber and bioplastic: Fabrication and characterization*. *Composites Part A*:

- Applied Science and Manufacturing, 2010. 41(2): p. 304-312.
11. da Silva Moura, A., et al., *The influence of the coconut fiber treated as reinforcement in PHB (polyhydroxybutyrate) composites*. Materials Today Communications, 2019. 18: p. 191-198.
 12. Santos, E.B.C., et al., *Rheological and thermal behavior of PHB/piassava fiber residue-based green composites modified with warm water*. Journal of Materials Research and Technology, 2019. 8(1): p. 531-540.
 13. Chan, C.M., et al., *Mechanical and physical stability of polyhydroxyalkanoate (PHA)-based wood plastic composites (WPCs) under natural weathering*. Polymer Testing, 2019. 73: p. 214-221.
 14. Lee, H.K., et al., *Melt reaction in blends of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and epoxidized natural rubber (ENR-50)*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. 95(1): p. 113-129.
 15. Ma, P., et al., *Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS Blends via In situ Compatibilization Using Dicumyl Peroxide as a Free-Radical Grafting Initiator*. Macromolecular Materials and Engineering, 2012. 297(5): p. 402-410.
 16. Parulekar, Y. and A.K. Mohanty, *Biodegradable toughened polymers from renewable resources: blends of polyhydroxybutyrate with epoxidized natural rubber and maleated polybutadiene*. Green Chem., 2006. 8(2): p. 206-213.
 17. Sánchez-Safont, E.L., et al., *PHBV/TPU/cellulose compounds for compostable injection molded parts with improved thermal and mechanical performance*. Journal of Applied Polymer Science, 2019. 136(13).
 18. Srubar, W.V., et al., *Characterizing the effects of ambient aging on the mechanical and physical properties of two commercially available bacterial thermoplastics*. Polymer Degradation and Stability, 2012. 97(10): p. 1922-1929.
 19. Utracki, L.A. and Z.H. Shi, *Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: Droplet dispersion and coalescence—a review*. Polymer Engineering & Science, 1992. 32(24): p. 1824-1833.
 20. ประเภทของพลาสติกชีวภาพ. 2017 [cited 2017 Dec 16]; Available from: <http://www.nia.or.th/nia/strategy/innovation-project/strategy/bio-based-materials/>.

21. Raza, Z.A., S. Abid, and I.M. Banat, *Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, production, recent developments and applications*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018. 126: p. 45-56.
22. Plackett, D. and I. Siró, 18 - *Polyhydroxyalkanoates (PHAs) for food packaging*, in *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging*, J.-M. Lagarón, Editor. 2011, Woodhead Publishing. p. 498-526.
23. Panthapulakkal, S., et al., *Natural fiber and hybrid fiber thermoplastic composites*, in *Green Composites*. 2017. p. 39-72.
24. Kengkhetkit, N. and T. Amornsakchai, *Utilisation of pineapple leaf waste for plastic reinforcement: 1. A novel extraction method for short pineapple leaf fiber*. Industrial Crops and Products, 2012. 40: p. 55-61.
25. Todkar, S.S. and S.A. Patil, *Review on mechanical properties evaluation of pineapple leaf fibre (PALF) reinforced polymer composites*. Composites Part B: Engineering, 2019. 174.
26. Horák, Z., et al., *Polymer Blends*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*.
27. Epinat, C., *Morphology development and rheological properties of reactively compatibilized Polyamide 6 / High Density Polyethylene blends*. 2014.
28. Garcia-Masabet, V., et al., *PLA/PA Bio-Blends: Induced Morphology by Extrusion*. Polymers (Basel), 2019. 12(1).
29. Gracet, H.P., *DISPERSION PHENOMENA IN HIGH VISCOSITY IMMISCIBLE FLUID SYSTEMS AND APPLICATION OF STATIC MIXERS AS DISPERSION DEVICES IN SUCH SYSTEMS*. Chemical Engineering Communications, 1982. 14(3-6): p. 225-277.
30. Oner, M., et al., *The Effect of Boron Nitride on the Thermal and Mechanical Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)*. Nanomaterials (Basel), 2018. 8(11).
31. NANTHANANON, P., *Bio-based plastics reinforced with natural fibers/hybrid composites through reactive processing*. Silpakorn University.
32. Immirzi, B., et al., *Blends of biodegradable polyesters by reactive blending: preparation, characterisation and properties*. Journal of Materials Science, 1999. 34(7): p. 1625-1639.

33. Fei, B., et al., *Crosslinking of poly[(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)] using dicumyl peroxide as initiator*. *Polymer International*, 2004. 53(7): p. 937-943.
34. Nuchanong, P., et al., *Thermal stability enhancement of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) through in situ reaction*. *Designed Monomers and Polymers*, 2021. 24(1): p. 113-122.
35. Bhattacharyya, A., et al., *Utilization of vinasse for production of poly-3-(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) by Haloferax mediterranei*. *AMB Express*, 2012. 2: p. 34.
36. Elsayy, M., G. Saad, and M. Elsabee, *Grafting of N-isopropyl Acrylamide onto Bacterial Polyhydroxybutyrate/Hydroxyvalerate Copolymers*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2011. 50: p. 1055-1063.
37. Zhao, X., K. Cornish, and Y. Vodovotz, *Synergistic Mechanisms Underlie the Peroxide and Coagent Improvement of Natural-Rubber-Toughened Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Mechanical Performance*. *Polymers*, 2019. 11: p. 565.
38. Li, H., et al., *Synthesis and Application of a Thermoplastic Plate of Poly(lactide-epsilon-caprolactone) for Radiation Therapy*. *Biomolecules*, 2019. 10(1).
39. Muthuraj, R., M. Misra, and A.K. Mohanty, *Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018. 135(24): p. 45726.
40. Song, X., et al., *Study on Tough Blends of Polylactide and Acrylic Impact Modifier*. *BioResources*, 2014. 9.
41. Zytner, P., et al., *Toughening of Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Poly(epsilon-caprolactone) Blends by In Situ Reactive Compatibilization*. *ACS Omega*, 2020. 5(25): p. 14900-14910.
42. Jenkins, M.J., K.E. Robbins, and C.A. Kelly, *Secondary crystallisation and degradation in P(3HB-co-3HV): an assessment of long-term stability*. *Polymer Journal*, 2018. 50(5): p. 365-373.
43. Sadi, R.K., G.J.M. Fehine, and N.R. Demarquette, *Photodegradation of poly(3-hydroxybutyrate)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. 95(12): p. 2318-2327.
44. Wellen, R.M.R., et al., *Photodegradation and Photostabilization of Poly(3-*

- Hydroxybutyrate*). *Materials Research*, 2016. 19(4): p. 759-764.
45. Deroiné, M., et al., *Natural Degradation and Biodegradation of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) in Liquid and Solid Marine Environments*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2015. 23(4): p. 493-505.
46. Meereboer, K.W., M. Misra, and A.K. Mohanty, *Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites*. *Green Chemistry*, 2020. 22(17): p. 5519-5558.
47. Meereboer, K.W., et al., *The effect of natural fillers on the marine biodegradation behaviour of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)*. *Sci Rep*, 2021. 11(1): p. 911.
48. Seggiani, M., et al., *New Bio-Composites Based on Polyhydroxyalkanoates and Posidonia oceanica Fibres for Applications in a Marine Environment*. *Materials (Basel)*, 2017. 10(4).

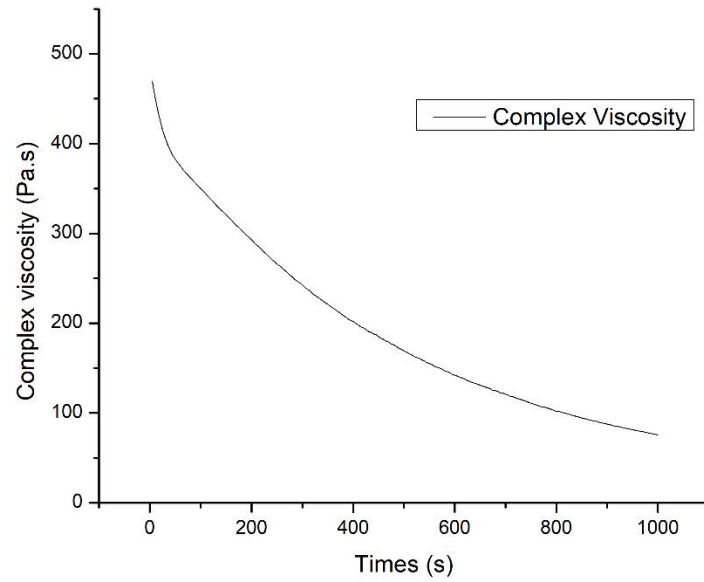




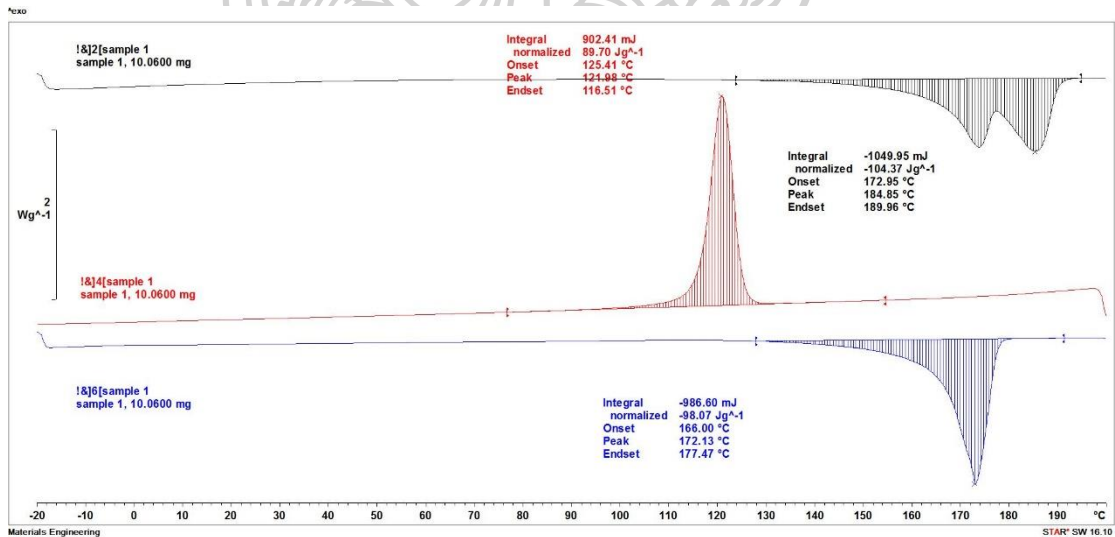
ภาคผนวก



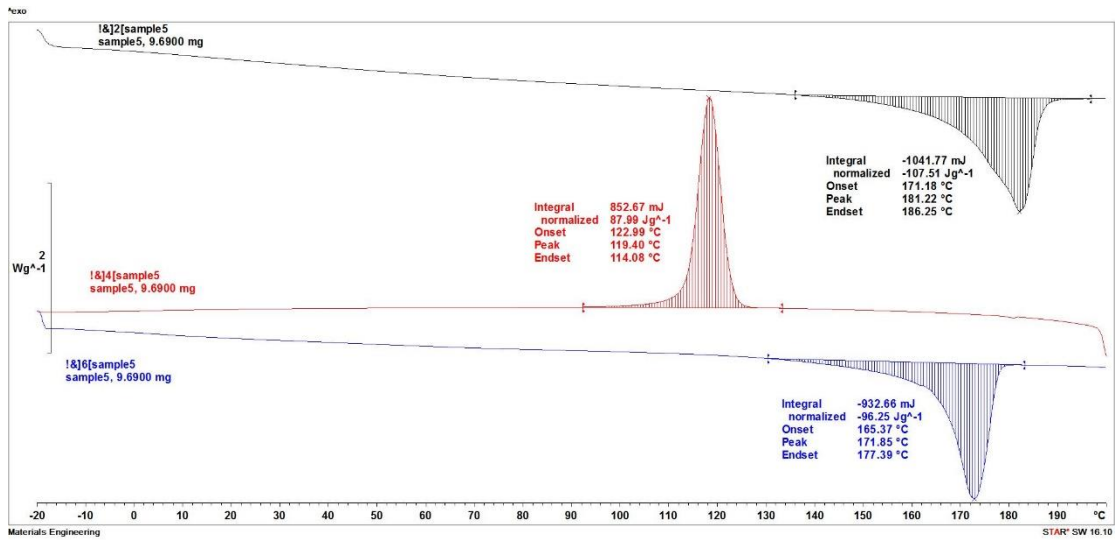
ภาคผนวก ก.
ข้อมูลและผลการทดสอบต่าง ๆ



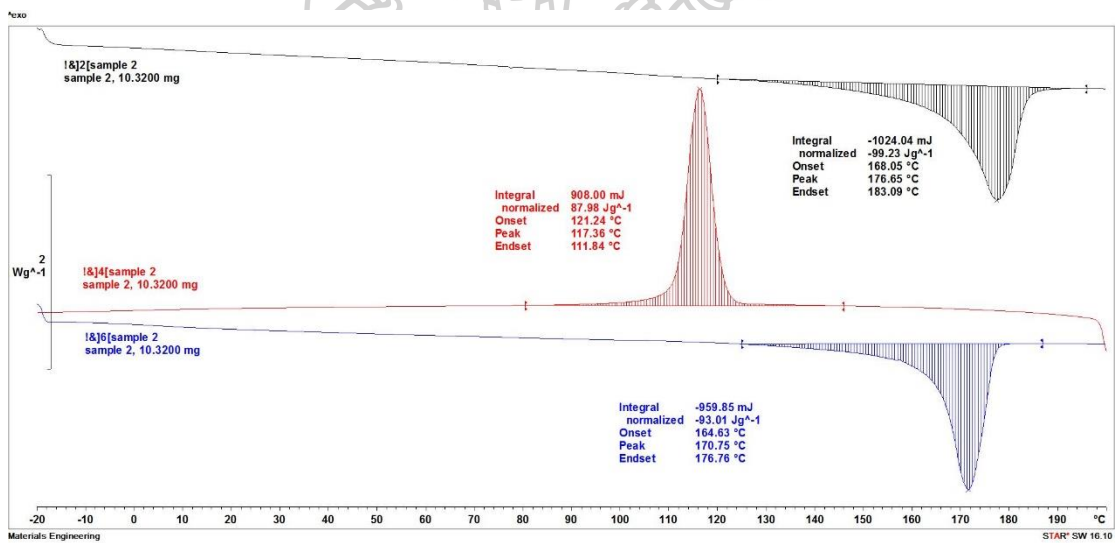
ภาคผนวก ก.1 Complex viscosity ของ PHBV ในระหว่างการทดสอบใน rheometer ที่อุณหภูมิ 185 °C, 1% strain และ frequency 1 Hz



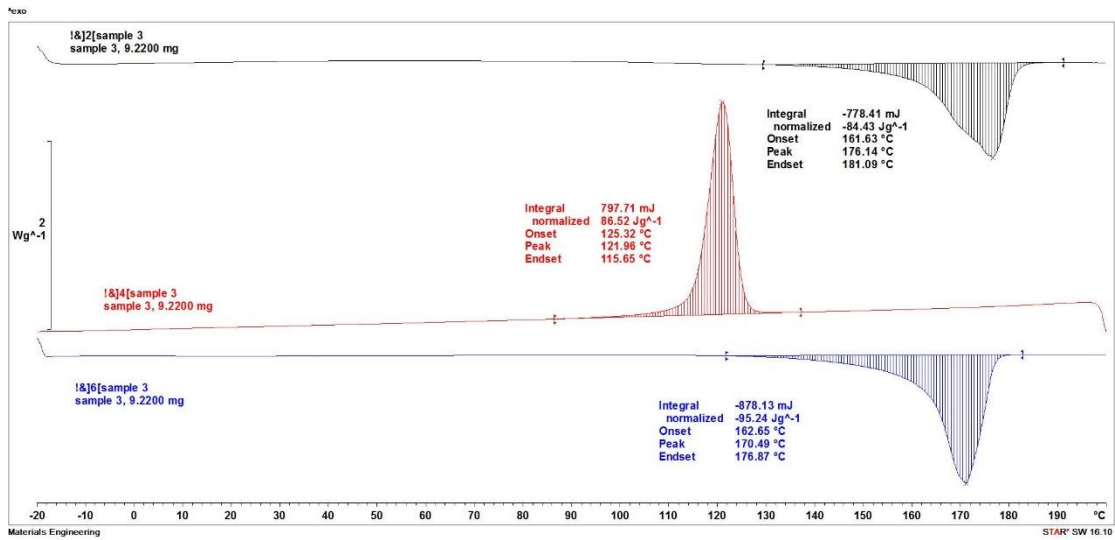
ภาคผนวก ก.2 DSC thermogram ของ neat PHBV



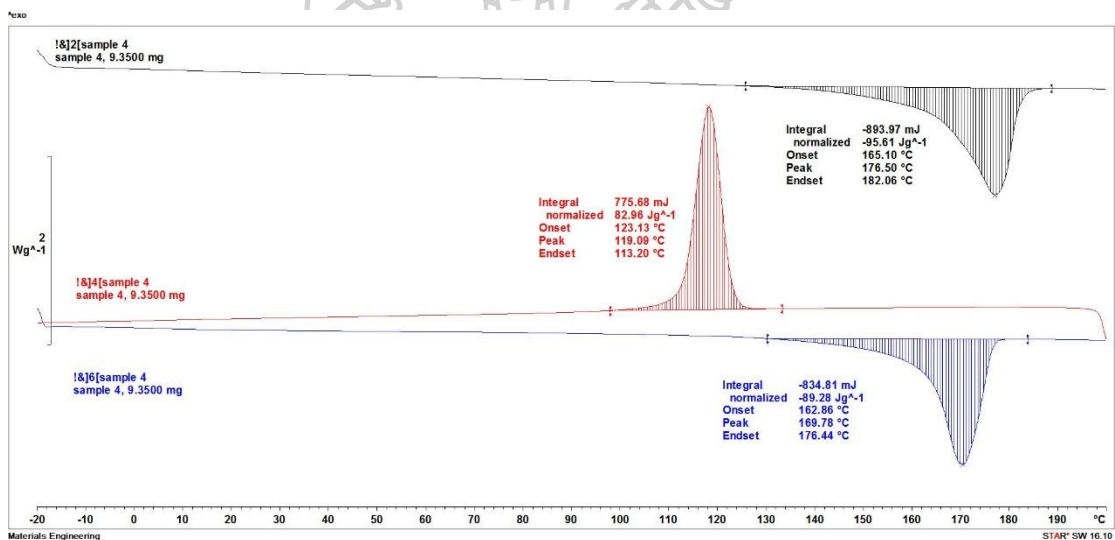
ภาคผนวก ก.3 DSC thermogram ของ PHBV/ECE0.5



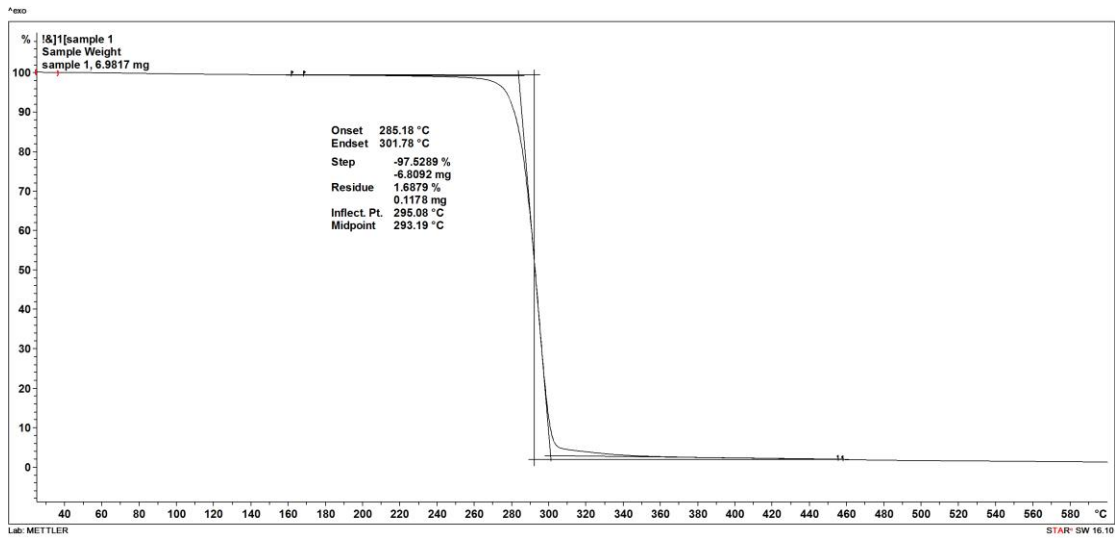
ภาคผนวก ก.4 DSC thermogram ของ PHBV/DB0.3



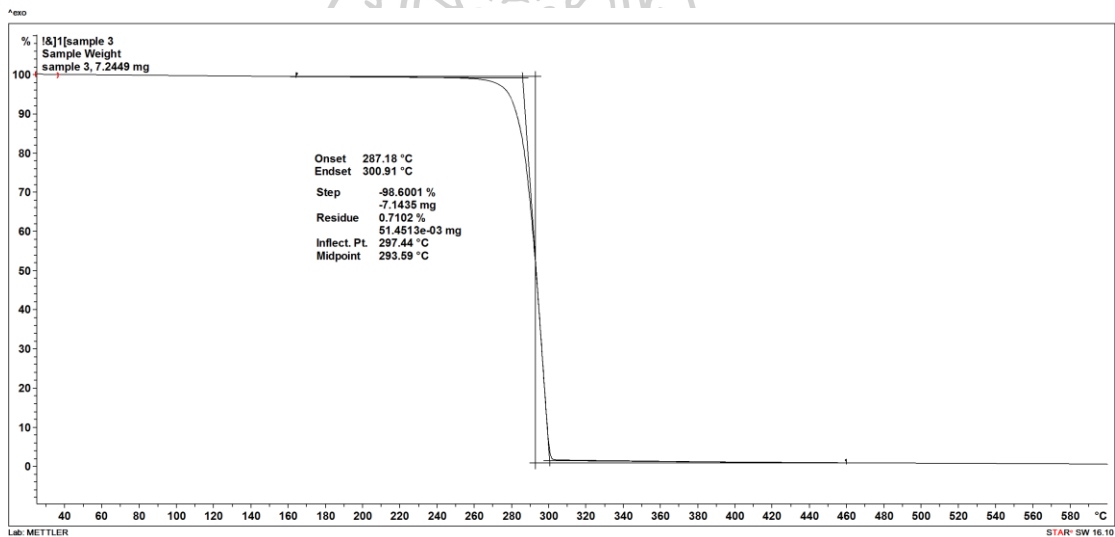
ภาคผนวก ก.5 DSC thermogram ของ PHBV/DB0.3/TAIC0.1



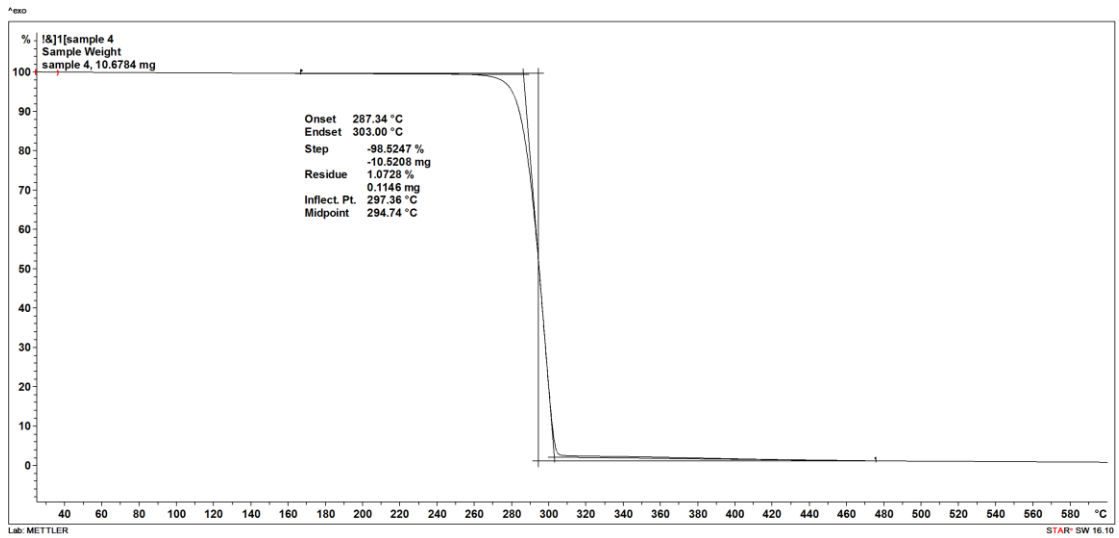
ภาคผนวก ก.6 DSC thermogram ของ PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5



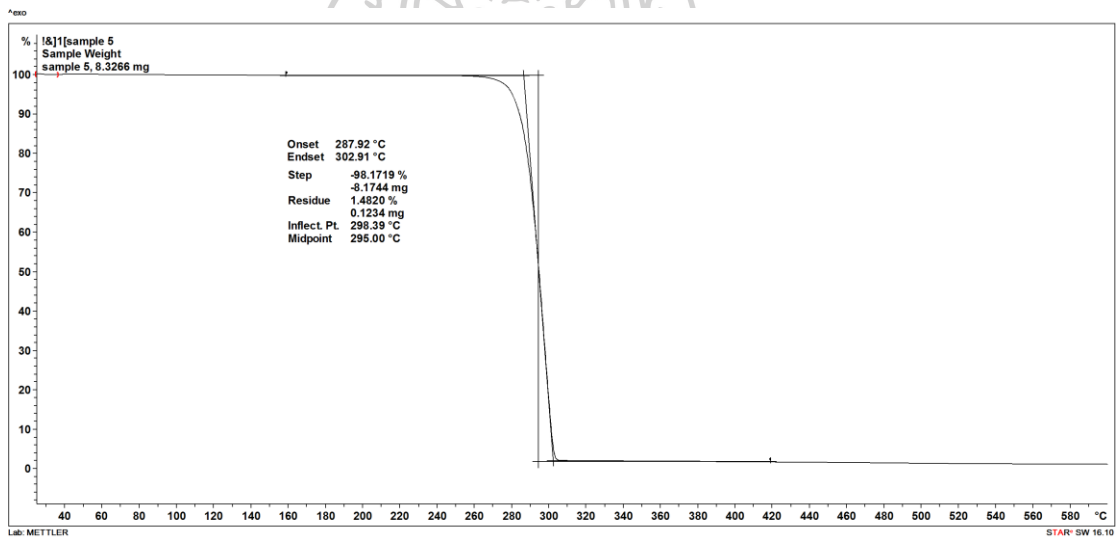
ภาคผนวก ก.7 TGA thermogram ของ PHBV



ภาคผนวก ก.8 TGA thermogram ของ PHBV/DB0.3/TAIC0.1



ภาคผนวก ก.9 TGA thermogram ของ PHBV/ECE0.5












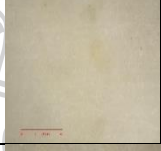
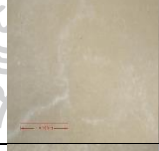










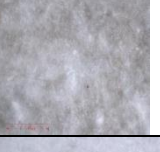






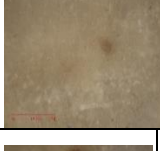

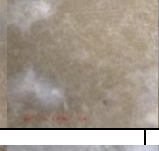
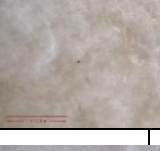








ภาคผนวก ก.10 TGA thermogram ของ PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5











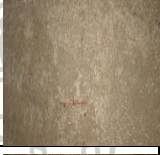














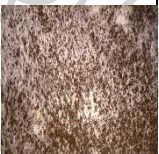




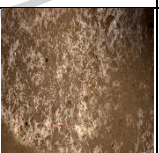
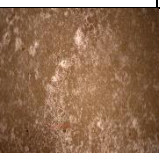

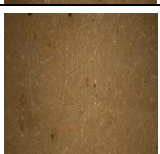


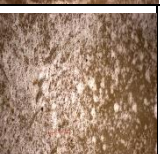

ภาคผนวก ก.11 สมบัติเชิงกลและสมบัติการกระแทกของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composites

Sample		Tensile properties			Impact properties
		Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Impact strength (kJ/m ²)
Neat	PHBV	1,440±100	40.4±1.0	12.5±3.7	2.3±0.2
Polymer blends	PHBV80/PBSA20	1,256±94	35.3±1.7	7.9±1.2	2.1±0.1
	PHBV80/PBSA20/ECE0.5	1,392±121	37.2±3.6	5.3±1.6	2.2±0.1
	PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1	1,163±57	40.4±1.1	13.1±2.6	2.5±0.2
	PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	1,053±29	38.1±0.6	20.9±2.9	3.7±0.4
Polymer blend/composite	PHBV80/PBSA20/SPF5	1,136±83	39.2±2.0	7.0±0.9	2.3±0.1
	PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1	1,304±62	41.2±1.6	6.2±0.7	3.1±0.2
	PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	1,229±56	43.0±1.9	8.2±0.8	3.4±0.3
	PHBV80/PBSA20/TSPF5	1,268±70	41.5±3.3	6.4±0.5	2.4±0.1
	PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1	1,297±72	41.8±1.6	7.6±1.0	3.1±0.2
	PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	1,349±8.6	42.2±2.7	8.4±0.9	3.3±0.2





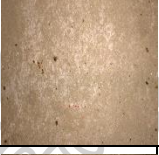






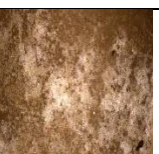

ภาคผนวก ก.12 พื้นผิวของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composites ในระหว่างการให้สภาวะแบบเร่งโดยฉาย UVB ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และภายใต้สภาวะแบบ condensation ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เป็นเวลาทั้งหมด 4 สัปดาห์

Sample	Time (weeks)				
	0	1	2	3	4
PHBV					
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5					
PHBV80/PBSA20					
PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5					
PHBV80/PBSA20/SPF5					
PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5					
PHBV80/PBSA20/TSPF5					
PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5					

ภาคผนวก ก.13 พื้นผิวของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composites ในระหว่างทดสอบความสามารถในการย่อยสลายในทะเลในสภาวะป่าชายเลน

Sample	Time (weeks)				
	0	1	2	3	4
PHBV					
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5					
PHBV80/PBSA20					
PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5					
PHBV80/PBSA20/SPF5					
PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5					
PHBV80/PBSA20/TSPF5					
PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5					

ภาคผนวก ก.14 พื้นผิวของ PHBV, PHBV/PBSA blends และ PHBV/PBSA/SPF composites ในระหว่างทดสอบความสามารถในการย่อยสลายในทะเลในสภาวะน้ำทะเล

Sample	Time (weeks)				
	0	1	2	3	4
PHBV					
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5					
PHBV80/PBSA20					
PHBV80/PBSA20/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5					
PHBV80/PBSA20/SPF5					
PHBV80/PBSA20/SPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5					
PHBV80/PBSA20/TSPF5					
PHBV80/PBSA20/TSPF5/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5					



ภาคผนวก ข.1 แสดงวิธีคำนวณปริมาณผลึกของ PHBV จากการทดสอบด้วยเทคนิค DSC

ปริมาณผลึกของ PHBV สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

โดยที่ X_c คือปริมาณผลึกที่เกิดขึ้น (%)

ΔH_m คือค่า Enthalpy of melting (J/g)

ΔH_m^0 คือค่า Enthalpy of melting ของ PHBV ที่มีปริมาณผลึก 100% 146 J/g [30].

ตัวอย่าง จากตารางที่ 4.3 จะแสดงวิธีการคำนวณปริมาณผลึกของ PHBV

โดยที่ PHBV มีค่า

ΔH_m เท่ากับ 98.07 J/g,

ΔH_m^0 เท่ากับ 146 J/g

แทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการ 1

$$\text{จะได้ } X_c = \frac{98.07}{146} \times 100\% = 67\%$$





ภาคผนวก ค.

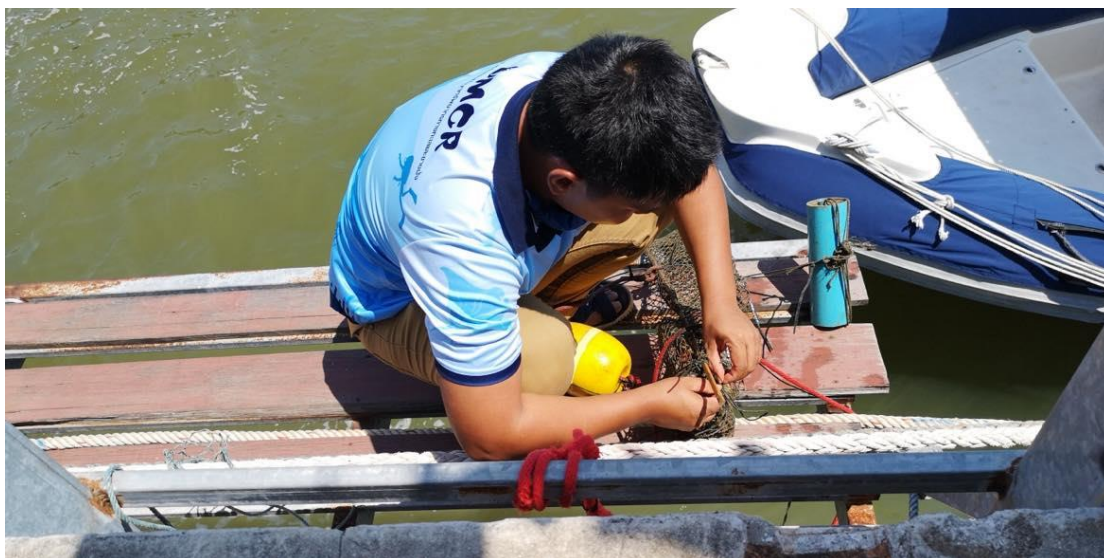
รูปการปฏิบัติงาน



ภาคผนวก ค.1 วางตัวอย่างทดสอบความสามารถการย่อยสลายในน้ำทะเล



ภาคผนวก ค.2 วางตัวอย่างทดสอบความสามารถการย่อยสลายในป่าชายเลน



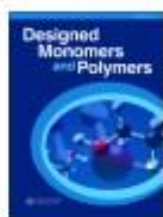
ภาคผนวก ค.1 เก็บตัวอย่างทดสอบความสามารถการย่อยสลายในน้ำทะเล



ภาคผนวก ค.2 เก็บตัวอย่างทดสอบความสามารถการย่อยสลายในป่าชายเลน



ภาคผนวก ง.
การนำเสนอผลงานวิจัย



Thermal stability enhancement of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) through *in situ* reaction

Pongsakorn Nuchanong, Manus Seadan, Rattikarn Khankruea & Supakij Suttiruengwong

To cite this article: Pongsakorn Nuchanong, Manus Seadan, Rattikarn Khankruea & Supakij Suttiruengwong (2021) Thermal stability enhancement of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) through *in situ* reaction, *Designed Monomers and Polymers*, 24:1, 113-122, DOI: [10.1080/15685551.2021.1914406](https://doi.org/10.1080/15685551.2021.1914406)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/15685551.2021.1914406>



© 2021 The Author(s). Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group.



Published online: 30 Apr 2021.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 90



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

Thermal stability enhancement of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) through *in situ* reaction

Pongsakorn Nuchanong^a, Manus Seadan^b, Rattikarn Khankrua^c and Supakij Suttiruengwong^{a*}

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom, Thailand; ^bDepartment of Physics, Faculty of Science, Silpakorn University, Nakhon Pathom, Thailand; ^cDepartment of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Rattanakosin, Nakhon Pathom, Thailand

ABSTRACT

Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) has recently caught more and more attention due to its renewability, good mechanical and barrier properties, as well as marine biodegradability. However, the severe thermal degradation during processing is a major drawback and limits its application. In this work, the thermal stability of PHBV during melt-processing was investigated by incorporating reactive agents. Various contents of Di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene (DB), Triallyl isocyanurate (TAIC) and multi-functional epoxy chain extender (ECE) were used. The mixing torque, mechanical and thermal properties were studied. The results revealed that the mixing torque of PHBV gradually decreased during 10 min of melting time and eventually dropped to 2 N. m. Upon adding ECE, the mixing torque slightly increased but still decreased during 10 min period. For the system consisting of DB/TAIC or DB/TAIC/ECE, the mixing torque reached the equilibrium and their values were roughly twofold higher than PHBV alone. The possible crosslinking reaction and torque reversion were predominantly observed when adding high contents of DB and TAIC. ¹H NMR spectra suggested the reaction of DB/TAIC and PHBV. Young's modulus and tensile strength of system consisting of DB at 0.3 phr, TAIC at 0.1 phr and ECE at 0.5 phr increased from 1440 and 40.4 MPa to 1803 and 55.5 MPa, respectively. TGA thermograms showed that the onset temperature and inflection point were improved when adding DB/TAIC and ECE. From the findings, it indicated that the combination of DB/TAIC and ECE was one of the simplest and effective ways to improve the melt viscosity without sacrificing the mechanical properties.

ARTICLE HISTORY

Received 1 February 2021
Accepted 5 April 2021

KEYWORDS

Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate); thermal stability; reactive agents; melt viscosity

1. Introduction

Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate (PHBV) as a family of Poly(hydroxyalkanoates) (PHAs) has become popular among researchers due to its renewability and biodegradability. This group of polymer is a polyester derived from microorganism, including bacterial fermentation of starting raw sugars or lipids. The marine biodegradability as well as good mechanical properties comparable to Polypropylene make it very attractive in terms of the sustainability of renewable resources and circular economy. However, low thermal stability of PHBV is one of the main disadvantages that has been frequently reported. The thermal processing of PHBV results in the severe thermal degradation through beta elimination random chain scission resulting in the decline of molecular weights and viscosity during melt processing [1,2]. In order to maintain the desired properties for certain applications, the thermal stability of PHBV must be improved. In other aspect, the thermal degradation of PHBV should be prevented.

H. Xiang et al. [2] reported that M_n of PHBV rapidly decrease to 20% of initial M_n of its initial M_n after applied heat at 180°C for 30 min. Similar study was conducted by Y. Aoyagi and his coworkers [3], they studied the thermal degradation of Polyhydroxybutyrate (PHB) and found that the number average degree of polymerization of PHB rapidly decreased from 1000 to about 500 after applied temperature at 170°C for 10 min. As a result of this severe problem, several researches [4–10] have concentrated on the improvement of the thermal stability of PHB or PHBV. There are a few existing methods aimed to ease the thermal degradation. For instance, the molecular weights can be maintained through the addition of peroxide [9,11] or chain extender [4,5,7] and other coagents [6,9,10]. To some extents, the side reaction might result in the adverse effect such as when adding peroxide alone in the processed conditions. A. Rezaei and coworker [9] reported that complex viscosity of PHB was decreased from 607 Pa.s to 435 Pa.s and 444 Pa.s after applied DCP at 0.2 and 0.3 phr. X. Zhao et al. [12] also illustrated the reduction of complex viscosity of

CONTACT Supakij Suttiruengwong  suttiruengwong_s@su.ac.th  Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom, Thailand 73000

© 2021 The Author(s). Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group.

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

PHBV treated peroxide. This indicated that the addition of peroxide induced degradation reaction instead of the light crosslinking reaction in melt processing. B. Fei et al. [11] reported an increasing of PHBV melt index from 12.48 to 34.09 g/10 min after applied with DCP 0.17% wt. However, the reduction of melt index was observed when further increased DCP content to 3 phr with melt index at 6 g/10 min and gel content more than 50% as a result of crosslinking reaction. The appropriate amounts of peroxide should be taken into account due to the undesired reactions such as chain scission or heavy crosslinking reaction. In addition, B. Immirzi et al. [13] reported that the reduction of inherent viscosity of peroxide treated PHB from 2.09 to 0.69 dl/g after treated PHB with 5%DCP in PHB solution under nitrogen atmosphere and temperature at 120°C for 24 h. This result confirmed that peroxide could induced degradation reaction of PHB result in the decreased viscosity.

Coagents are multifunctional monomers with high reactivity to free radicals or other reactions, which can be used in peroxide-induced crosslinking by increasing the reactive sites or the rate of reaction results in the reduction of the side reactions. These reactive agents can be classified into two types. Type I coagents increase both the rate of reaction and the reactive sites such as bismaleimide and methacrylates coagent, whereas Type II coagents increase the reactive site during free radical reaction such as allyl-containing cyanurates, isocyanurates and phthalates [12,14,15]. A. Rezaei et al. [9] modified PHB by using dicumyl peroxide with triallyl trimetate (TAM) as coagents. This resulted in crosslinking reaction as indicated by the increase of viscosity. Bor-Kuan Chen et al. [6] illustrated that when incorporating PHB with benzoyl peroxide and coagent acryloyloxethyl isocyanate, the formation of crosslink between PHB chains and poly(ester-urethane) linkage at ended group of PHB increased M_n and restrict chain mobility resulting in the formation of six membered ring transition state become harder and improved thermal stability of PHB. T. Zheng et al. [10] prepared PHBV grafted GMA using DCP as an initiator through reactive extrusion process. The crosslinking reaction, grafting of GMA into PHBV chain and intermolecular chain extension reaction through DCP and GMA, caused the increase in M_n and M_w . However, to the best of our knowledge, no works on have yet been reported an emphasized on the PHBV and other coagents.

In this work, we focus on the improvement of the thermal stability during melt processing of PHBV through a combination between the free radical and condensation reaction. Di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene (DB) was selected as a free radical initiator and triallyl isocyanurate (TAIC) was used as a coagent

for inducing the crosslinking reaction, hence controlling the melt viscosity and molecular weight of PHBV through free radical reaction. Meanwhile, a multifunctional epoxy chain extender (ECE) was used for condensation reaction of PHBV during melt processing. The effect of free radical reaction, condensation reaction, and combination between free radical and condensation reaction on mechanical properties, thermal properties and chemical structure as well as thermal stability during melt processing were systematically investigated and discussed.

2. Materials and methods

Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) Enmat Y1000P with 3 mol % hydroxyvalerate (HV) content was purchased from Tianan Biologic Material Co. (Ningbo, P. R. China) with Young's modulus 1600–2100 MPa, Tensile strength 39 MPa and DSC melting temperature at 175–180 °C. Di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene (DB) (assay 96.0%min), peradox14s-fl, was purchased from AkzoNobel Co., Ltd. in slightly yellow flake form with active oxygen content peroxide 9.08% min. Triallyl isocyanurate (TAIC) was purchased from Innomax Thailand. Multi-functional epoxy chain extender (ECE) Joncryl ADR[®] 4468 was purchased from BASF Co., Ltd. in solid flake form with epoxy equivalent weight 310 g/mol.

The reactive melt processing of PHBV with various reactive agents was performed using a torque rheometer model MX 105-D40L50 CHAREON TUT CO., LTD. at 180°C with rotor speed 100 rpm for 10 min. For free radical reaction, PHBV with different contents of DB (0.1, 0.2, and 0.3 phr) and TAIC (0.1, 0.2 and 0.3 phr) were studied. For the sake of clarification, the sample designated as PHBV/DB0.1/TAIC0.1 was referred to 0.1 phr of DB and 0.1 phr of TAIC incorporated into PHBV. This referred designation was used throughout the text. For the condensation reaction, PHBV with various contents of ECE were studied at 0.5, 1 and 2 phr and the combination between free radical and condensation reaction was carried out using 0.3 phr of DB, 0.1 phr of TAIC and 0.5 phr of ECE.

Melt flow index (MFI) was measured according to ASTM D1238 using Plastometer: MFR1 CHAREON TUT CO., LTD. The tensile test was conducted according to ASTM D638 at speed of testing at 10 mm/min using an Instron universal testing machine model 5659 Instron CO. LTD. Test specimens were prepared by a compression molding process in dumbbell shape type V.

The chemical structure of the samples were characterized by using the nuclear magnetic resonance

spectroscopy (NMR) ADVANCE III HD Bruker Optic, Germany and the Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) Spectrum 100 Perkin Elmer, USA.

Thermal properties were investigated by heating from -20 to 200°C with the heating rate $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and held for 1 min, then cooling from 200 to -20°C with the cooling rate $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and reheating from -20 to 200°C with heating rate $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and Thermal decomposition behaviour was investigated by heating from 25 to 60°C with the heating rate $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ under nitrogen atmosphere using TGA/DSC 3⁺ Mettler-Toledo. The crystallization temperature and melting temperature were investigated in cooling scan and 2nd heating scan, respectively. Specific melting enthalpy (ΔH_m) was investigated from 2nd heating scan. The degree of crystallinity (X_c) was calculated from the melting enthalpy (ΔH_m) using the following equation.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

Where ΔH_m^0 of PHBV was taken to be 146 J/g [16].

3. Results and discussion

3.1. Torque versus time of PHBV and its reactive coagents

Typically, the change of the mixing torque during time interval in an internal mixer can imply the change in polymer viscosity and the molecular weight of polymer. Therefore, the observation of the evolution of the mixing torque can be used for monitoring and investigating the melt viscosity and molecular weight changes as well as the thermal stability of polymers during melt processing.

The evolution of the mixing torque of PHBV and PHBV with various contents of DB is shown in Figure 1(a). The mixing torque of PHBV declined from about

4 N.m at 300 s to 2 N.m at 600 s . The declination of the mixing torque indicated the reduction of the melt viscosity and possible reduced molecular weight of PHBV as a result of the thermal degradation of PHBV [5,17]. This result confirmed that PHBV experienced the degradation under the constant processed temperature. Similar to other researches [1–4,18], the thermal degradation of PHB or PHBV near the melting temperature resulted in the decrease in the viscosity as well as its molecular weight through beta-elimination random chain scission. The evolution of the mixing torque of PHBV/DB insignificantly changed as compared to neat PHBV and the declination of the mixing torque still observed even at the highest contents of DB. These results were similar to those reported by A. Rezaei and coworker [9]. They found the reduction of PHB complex viscosity from 607 Pa.s to 435 Pa.s and 444 Pa.s after applied DCP at 0.2 and 0.3 phr , respectively, as a result of the degradation reaction through chain scission. B. Fei et al. [11] also reported the decreasing of PHBV melt viscosity that implied by melt index. Melt index of DCP treated PHBV increased from $12.48 \text{ g}/10 \text{ min}$ to $34.09 \text{ g}/10 \text{ min}$ after applied with $0.17\% \text{wt}$ of DCP. However, increasing melt viscosity was observed when further increased DCP content upto $1\% \text{wt}$ with a melt index at $11.66 \text{ g}/10 \text{ min}$. This result indicated that an addition of a free radical initiator ranging from 0.1 to 0.3 phr was insufficient to tune the thermal stability of PHBV.

The addition of ECE could promote the extents of the molecular weights as a result of the reaction of the epoxide groups with the carboxylic end groups of polyester. Thus, the viscosity and molecular weights of polyester could be altered or even increased during the melt processing. However, the evolution of the mixing

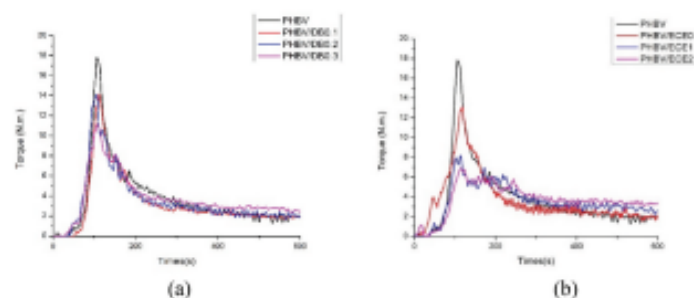


Figure 1. Mixing torques versus time of PHBV and PHBV with various contents of DB (a) and ECE (b).

torques of PHBV with various contents of ECE (0.5–2 phr) as shown in Figure 1(b) demonstrated the insignificant change when compared to neat PHBV. The declination of the mixing torques was still observed even at the highest content of ECE of 2 phr. This finding was consistent with other researches that also modified PHB or PHBV through condensation reaction [4,5,7,9]. The addition of ECE ranging from 0.5 to 2 phr was unable to improve the thermal stability of PHBV.

The evolution of the mixing torque of PHBV incorporated with DB at 0.2 phr and various contents of TAIC (0.1–0.3 phr) is shown in Figure 2(a). The mixing torque of PHBV/DB0.2/TAIC0.1 showed the improved thermal stability. Almost constant torque at 300 s to 600 s of about 3 N.m was noteworthy observed, implying the constant melt viscosity of PHBV. The reason for this might be the expense of two or more competing reactions, such as the competition between the degradation reaction and crosslinking-branching reaction. However, the increase in the mixing torque at about 300 s followed by decreasing of the mixing torque at about 400 s were observed when the higher contents of TAIC was added. This phenomenon implied that the competing reactions could shift toward the crosslinking reaction at the beginning as a result of high concentration of reactive sites from coagent. The newly formed network may not be strong enough and the breakage of C-C network bonds between polymer chains can simultaneously occur and could lead to the decrease in the mixing torque or torque reversion. The constant torques were also observed in the case of 0.3 phr of DB with various contents of TAIC (0.1, 0.2, and 0.3 phr) as shown in Figure 2(b). PHBV/DB0.3/TAIC0.1 showed the constant torque from 300s to 600s at about 4.2 N.m, which indicated the improved thermal stability of PHBV. As expected, the crosslinking reaction followed by the torque reversion was also observed when the higher

content of TAIC was added. The addition of free radical initiator combined with TAIC coagent could improve the thermal stability of PHBV, depending on the concentration of both. The sufficient content of initiator and coagent is required to optimally improve the thermal stability of PHBV. Otherwise, the crosslinking reaction and torque reversion or the declination of mixing torque would be observed. In addition, the melt viscosity of PHBV/DB/TAIC insignificantly changed when compared to neat PHBV and the reduction of the mixing torque was still seen when low content of DB at 0.1 phr and various contents of TAIC (0.1, 0.2 and 0.3 phr) were added (data not shown). Upon combining both systems, the evolution of the mixing torque of PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 showed the constant mixing torque during process from 300 s to 600 s at 3.5 N.m, which implied the improved thermal stability of PHBV as illustrated in Figure 3.

3.2. Melt flow index (MFI)

The melt viscosity of the polymer is inversely related to the melt flow index (MFI) of polymer. Table 1 shows MFI values of PHBV and PHBV with different reactive agents. Neat PHBV and PHBV/ECE0.5 possessed high MFI values possibly due to the thermal degradation of PHBV during melt processing, thus the lower molecular weight and the melt viscosity of PHBV. As expected, MFI value of PHBV/DB0.3/TAIC0.1 was dropped by 44.4% when compared to that of neat PHBV. This could be due to the formation of crosslink-branching between polymer chains. This higher melt viscosity was correlated well with the mixing torque measurement. Similar to PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5, the lower MFI value when compared

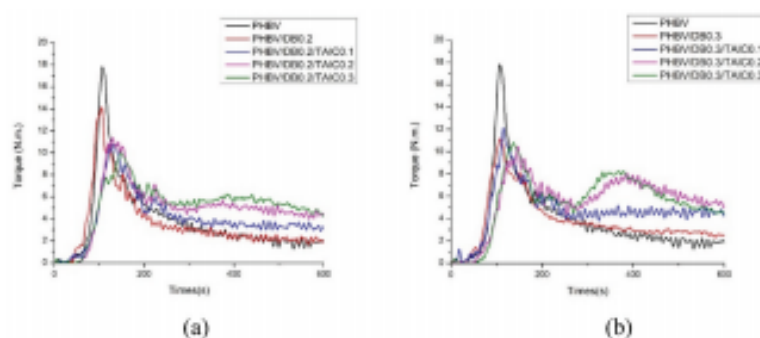


Figure 2. Mixing torques versus time of PHBV and PHBV with various contents of DB (a) and TAIC (b).

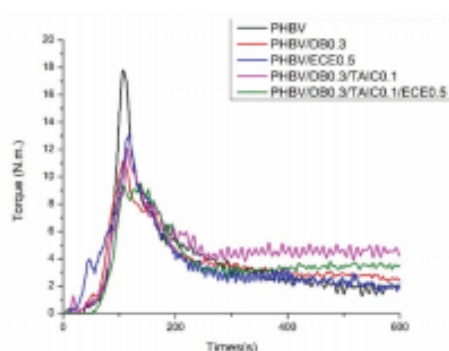


Figure 3. Comparison of mixing torque curve of PHBV and PHBV with different reactive agents.

Table 1. Melt flow index of PHBV and PHBV with different reactive agents.

Sample	MFI (g/10 min)
Neat PHBV	51.6
PHBV/ECE0.5	50.5
PHBV/DB0.3/TAIC0.1	28.7
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	29.5

to neat PHBV indicated the higher melt viscosity after adding DB, TAIC and ECE.

3.3. Chemical structure analysis

^1H NMR was performed to elucidate the chemical structure of PHBV after applying the free radical reaction. ^1H NMR spectra of PHBV and PHBV/DB0.3/TAIC0.1 are demonstrated in Figure 4. PHBV showed the chemical shift at 5.27 ppm, which was related to CH (b, b') of HB and HV sequence. The chemical shift at 2.53 ppm was assigned to $-\text{CH}_2-$ group (a, a'). The chemical shifts at 1.61 ppm, 1.27 ppm and 0.91 ppm were corresponded to $-\text{CH}_2-$ of HV side group (d), methyl group of HB (c), and methyl group of HV (c'), respectively [12,19,20]. As expected for PHBV/DB0.3/TAIC0.1, the spectrum showed the different chemical shift at 4.1 ppm, which might correspond to H-C-N of the coagent (d) and 1.71 ppm, which was related to the formed linkage between PHBV and TAIC (e, f). In addition, the chemical shift of vinyl group of TAIC at 5.1–5.3 and 5.7–5.9 ppm [21] was not observed. It indicated that all vinyl groups of TAIC reacted to form the linkage between the polymer chains, leading to the higher molecular

structure of branching. Consequently, the melt viscosity of PHBV was maintained or even increased as discussed in the previous section. Surprisingly, ^1H NMR spectrum of PHBV/ECE0.5 (data not shown) was similar to that of neat PHBV. The condensation reaction might not be concentrated enough. It is known that the thermal degradation of PHBV resulted in small molecular weight fractions when exposed to a longer period. In order to be reacted with epoxide groups, the available carboxylic end groups, the longer period of mixing and higher concentration of ECE should be taken into account. H. Xiang and his groups [2] studied the thermal degradation processes and decomposition mechanisms of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) using thermal gravity analysis (TGA). They reported that the depolymerization of PHBV clearly relied on the isothermal temperature and degradation time as high as 30 min. In general, the polymer processing such as for cast and blown film often operate less than 5 min. The degradation can only occur for the residual polymers in the processing equipment and might accelerate the reaction in the screw barrel.

The effect of various reactive agents on chemical structure of PHBV was also investigated using ATR-FTIR. PHBV showed the peak at around 1720 cm^{-1} corresponding to C = O stretching vibration, the peaks at 1278 and 1054 cm^{-1} corresponding to C-O stretching and the peaks at 2981 , 2934 and 2880 cm^{-1} corresponding to C-H stretching of PHBV [22]. After various reactive agents were added, the clear difference of the spectra was not pronounced. Modified PHBV showed almost similar spectra to that of neat PHBV (data not shown). It may be suggested that the reaction may not be concentrated enough to detect by this technique.

3.4. Mechanical properties

The mechanical properties of PHBV are summarized in Table 2. For PHBV/DB0.3/TAIC0.1, the tensile strength and Young's modulus of PHBV with reactive agents were slightly increased while elongation at break was slightly decreased when compared to that of neat PHBV. Young's modulus of 1642.66 MPa , Tensile strength of 46.91 MPa and elongation at break of 7.37% were obtained when DB and TAIC were added at 0.3 and 0.1 phr, respectively. Although the addition of ECE hardly affected the melt viscosity of PHBV but this reactive agent appeared to alter the mechanical properties of PHBV. PHBV/ECE0.5 showed higher Young's modulus

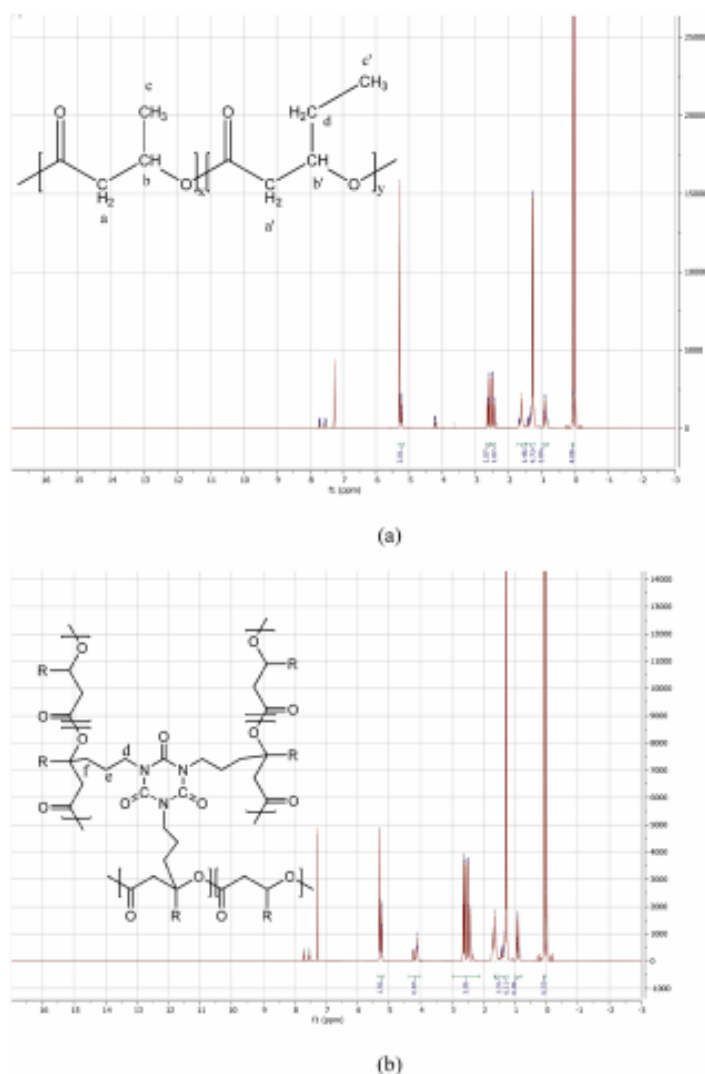


Figure 4. ^1H NMR spectra of PHBV (a) and PHBV/DB0.3/TAIC0.1 (b).

and tensile strength and lower elongation at break when compared to that of neat PHBV. On the other hand, PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5 had higher Young's modulus and tensile strength with slightly lower elongation at break when compared to that of

PHBV/DB0.3/TAIC0.1. Based on this finding, it suggested that the addition of ECE together with DB and TAIC did not hinder the effect of DB and TAIC reaction, but improved the mechanical properties of PHBV.

Table 2. Mechanical properties of PHBV and PHBV with various reactive agents.

Sample	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PHBV	1,440 ± 100	40.4 ± 1.0	12.5 ± 3.7
PHBV/DB0.3/TAIC0.1	1,643 ± 80	46.9 ± 1.5	7.4 ± 1.8
PHBV/ECE0.5	1,875 ± 87	57.4 ± 4.7	6.1 ± 1.0
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	1,802 ± 99	55.5 ± 1.6	6.5 ± 1.4

Table 3. Thermal properties of PHBV and PHBV with various reactive agents.

Sample	Cooling scan			2 nd heating scan			X _c (%)
	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	T _{endset} (°C)	
PHBV	125	122	117	166	172	177	67
PHBV/DB0.3	121	117	112	165	171	177	64
PHBV/DB0.3/TAIC0.1	125	122	116	163	170	177	65
PHBV/ECE0.5	123	119	114	165	172	177	66
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	123	119	113	163	170	176	61

3.5. Thermal properties

Thermal properties of PHBV and PHBV with various reactive agents are summarized in Table 3. PHBV showed the single melting temperature (T_m) at 172.13 °C and the crystallization temperature (T_c) at 121.98 °C. Thermal properties of PHBV were insignificantly altered after applying the free radical and condensation reactions. However, the degree of crystallinity (X_c) of PHBV with various reactive agents was slightly decreased from 67 to 61% in the case of PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5. The decrease in the crystallization temperature and the degree of crystallinity of with various reactive agent samples may be due to the effect of formed crosslinking-branching between the polymer chains, which prevented the chain arrangement into crystalline lamella, leading to the retardation of crystallization and decreasing of crystallinity of polymer [11,23,24].

TGA thermograms of PHBV and PHBV with various reactive agents are illustrated in Figure 5 and summarized in Table 4. PHBV showed one main degradation step from 285.2 to 301.78°C with inflection point at 295.1°C. After incorporating with DB 0.3 phr and TAIC at 0.1 phr, the onset degradation temperature and the inflection point of PHBV were slightly increased from 285.2 to 287.2 °C and 295.1 to 297.4, respectively. Although the addition of ECE at 0.5 phr was insufficient to improve the thermal stability during melt processing of PHBV as observed in the torque curve but the onset degradation temperature and the inflection point of PHBV/ECE0.5 were slightly increased from 285.2 to 287.3 °C and 295.1 to 297.4 °C. In the case of the combination between free radical and condensation reactions (PHBV/DB0.3/TAIC0.3/ECE0.5), the onset degradation temperature and the inflection point were improved

from 285.2 to 287.9 °C and 295.1 to 298.4 °C, respectively. When considering the DTG curves of various reactive agents Figure 5(b), it was evident that, the combination of two reaction systems resulted in the delayed degradation compared to that of neat PHBV. Based on these findings, it could be pointed out that although an incorporation of free radical reaction combined with condensation reaction could improve the thermal stability during the melt processing of PHBV as indicated by almost stable mixing torque during mixing, these reaction systems could result in the slight improvement of the thermal stability in the case of TGA test. This finding was similar to the work reported by D.Sitthi and his coworker [7]. They studied the effect of chain extender on thermal degradation behavior of PHBV and founded that although the chain extender was added up to 1%wt, the thermal degradation temperature insignificantly changed when compared with neat PHBV.

3.6. Possible reaction mechanism

During melt process, thermal degradation of PHBV occurs result in the decreasing the melt viscosity and molecular weight. This reaction has previously been reported through beta-elimination random chain scission involving six-membered ring transition state. As a result, the vinyl end group and carboxyl end group polymer are generated as illustrated in Scheme 1 [1–3]. Typically, the addition of ECE will react with carboxylic end group and formed the chain extension or branch structures, subsequently increasing the viscosity and molecular weight [25–27]. However, the addition of this reactive compound insignificantly altered the melt

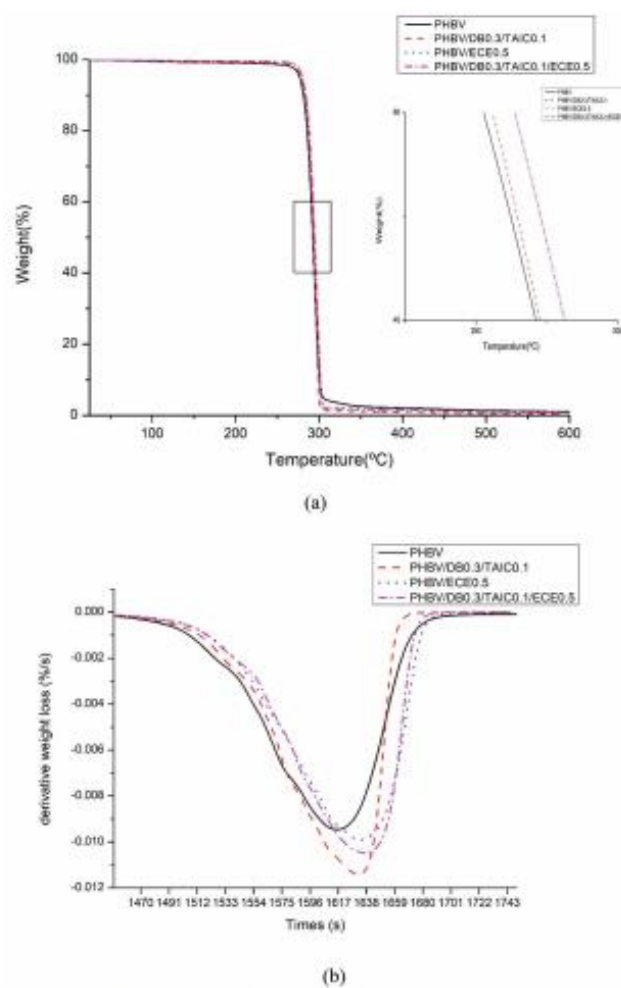


Figure 5. TGA thermograms of PHBV and PHBV with various reactive agents.

viscosity of PHBV as shown earlier. Similarly, the addition of DB also did not change the melt viscosity of PHBV but could lower the melt viscosity of PHBV [11]. Therefore, we proposed another degradation pathway through free radical as illustrated in Scheme 2. This mechanism results in the formation of aldehyde and vinyl ended

group polymers. As a result of low reactivity between aldehyde and epoxide groups, so that melt viscosity did not change significantly even when the high content of ECE was added.

The schematic representations of the possible reactions, free radical and condensation reactions of PHBV,

Table 4. Thermal degradation temperature of PHBV and PHBV with various reactive agents.

Sample	T _{onset} (°C)	Inflection point (°C)	T _{max} (°C)
PHBV	285.2	295.1	301.8
PHBV/DB0.3/TAIC0.1	287.2	297.4	300.9
PHBV/ECE0.5	287.3	297.4	303.0
PHBV/DB0.3/TAIC0.1/ECE0.5	287.9	298.4	302.9

were illustrated in Scheme 3 and 4. Firstly, DB dissociated and generated alkoxy radical when heated at the appropriate temperature. These generated free radicals can abstract H from tertiary C on PHBV chains to form macro-free radical (3a). The newly formed macro-free radicals can further react with coagent (3b), which is a multifunctional monomer that increases reactive site for free radical and results in the induced crosslink-branching reaction instead of the degradation side reaction. The reaction can however compete with another adverse reactions such as other degradation reactions. This phenomenon results in an increased or maintained melt viscosity as well as improved thermal stability of PHBV for the period of processing. In the case of the epoxide groups on the ECE chain, which has high reactivity to carboxylic group, can react with carboxylic end group of PHBV through condensation reaction [7]. Although ¹H NMR technique could not provide the clear evidence, the branching can also be possibly formed due to the several reactive epoxide groups. The competition between crosslinking-branching reaction, condensation reaction and degradation reaction could also take place during reactive melt process and gives rise to a variation of mixing torque behavior during melt process. The formation of branching and crosslinking between polymer chains as well as ester linkage derived from condensation reaction resulted in an increased melt viscosity and improved thermal stability of PHBV during melt processing as well as mechanical properties of PHBV.

4. Conclusions

Thermal stability of PHBV was enhanced through both free radical and condensation reactions. The addition of DB and TAIC coagent could result in the formation of branching-crosslinking between PHBV chains, hence improving the thermal stability of PHBV during the period of the melt processing as well as the increase in the melt viscosity. However, the sufficient contents of DB and TAIC must be added, in this case 0.3 phr of DB and 0.1 phr of TAIC. The incorporation of ECE alone insignificantly altered the melt viscosity during processing. The

¹H NMR results suggested the reaction of TAIC in the presence of DB with PHBV. The reactions of ECE, TAIC and DB could not however be observed using ATR-FTIR technique. The increase in the tensile strength and Young's with the expense of elongation at break was observed when the free radical and condensation was applied. The mixing torque of PHBV incorporated with 0.3 phr of DB, 0.1 phr of TAIC and 0.5 phr of ECE reached an equilibrium about 3.8 N.m, where the tensile strength and Young's modulus were increased to 55.54 MPa, 1802.74 MPa and the elongation at break was dropped slightly to 6.47%. The free radical and condensation reactions slightly affected the thermal properties of PHBV with various reactive agents. The melting temperature, crystallization temperature and degree of crystallinity were slightly lower when compared to neat PHBV. TGA thermograms confirmed the slight improvement of the thermal degradation when combining two reaction systems. These results indicated that combination of DB/TAIC/ECE is one of the simplest and effective ways to improve thermal stability of PHBV without sacrificing thermal and mechanical properties of PHBV.

Scheme 1. Thermal degradation mechanism of PHBV through beta-elimination random chain scission involving six-membered ring transition state.

Scheme 2. Proposed thermal degradation of PHBV through beta-elimination from the formed free radicals.

Scheme 3. Possible free radical reaction of PHBV with DB and TAIC.

Scheme 4. Possible condensation reaction between PHBV and ECE (R is methyl or ethyl. R1–R5 are H, CH₃, a higher alkyl group, or combinations of them; R6 is an alkyl group, and x, y and z are each between 1 and 20).

Acknowledgments

The authors greatly acknowledge the financial support provided by Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University.


Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

Funding

This work was supported by the Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University.

ORCID

Supakij Suttirueangwong  <http://orcid.org/0000-0002-8175-452X>

References

- [1] Chen Y, Chou IN, Tsai Y-H, et al. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in drying treatment. *J Appl Polym Sci*. 2013;130:3659–3667.
- [2] Xiang H, Wen X, Miu X, et al. Thermal depolymerization mechanisms of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Prog Nat Sci Mater Int*. 2016;26(1):58–64.
- [3] Aoyagi Y, Yamashita K, Doi Y. Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[(ε-caprolactone)], and poly[(S)-lactide]. *Polym Degrad Stab*. 2002;76(1):53–59.
- [4] Arza CR, Jannasch P, Johansson P, et al. Effect of additives on the melt rheology and thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid]. *J Appl Polym Sci*. 2015;132:15.
- [5] Bousfield G. Effect of chain extension on rheology and tensile properties of PHB and PHB-PLA blends. 2014.
- [6] Chen B-K, Lo SH, Shih CC, et al. Improvement of thermal properties of biodegradable polymer poly(3-hydroxybutyrate) by modification with acryloyloxyethyl isocyanate. *Polym Eng Sci*. 2012;52. DOI:10.1002/pen.23099
- [7] Duangphet S, Szegda D, Song J, et al. The effect of chain extender on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): thermal degradation, crystallization, and rheological behaviours. *J Polym Environ*. 2014;22(1):1–8.
- [8] Liu Q-S, Zhu M-F, Wu W-H, et al. Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability. *Polym Degrad Stab*. 2009;94:18–24.
- [9] Rezaei A, Kontopoulou M. Chain extended poly(3-hydroxybutyrate) with improved rheological properties and thermal stability, through reactive modification in the melt state. *Polym Degrad Stab*. 2015;121. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2015.09.008.
- [10] Zheng T, Zhang Z, Shukla S, et al. PHBV-graft-GMA via reactive extrusion and its use in PHBV/nanocellulose crystal composites. *Carbohydr Polym*. 2019;205:27–34.
- [11] Fei B, Chen C, Chen S, et al. Crosslinking of poly[(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)] using dicumyl peroxide as initiator. *Poly Int*. 2004;53:937–943.
- [12] Zhao X, Cornish K, Vodovotz Y. Synergistic mechanisms underlie the peroxide and coagent improvement of natural-rubber-toughened poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) mechanical performance. *Polymers*. 2019;11:565.
- [13] Immirzi B, Malinconico M, Orsello G, et al. Blends of biodegradable polyesters by reactive blending: preparation, characterisation and properties. *J Mater Sci*. 1999;34(7):1625–1639.
- [14] George KE, Varghese S, Rajan R. Role of coagents in peroxide vulcanization of natural rubber. *Rubber Chem Technol*. 2013;86(3):488–502.
- [15] Henning SK, In CR. Fundamentals of curing elastomers with peroxides and coagents I: coagent structure-property relationships, 167th technical meeting of the rubber division. *Am Chem Soc*. 2005;2005:16–18.
- [16] Oner M, Kizil G, Keskin G, et al. The effect of boron nitride on the thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Nanomaterials (Basel)*. 2018;8:11.
- [17] Souza Junior OF, Staffa LH, Costa LC, et al. Thermal and rheological behavior of binary blends of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate) with different vinyl acetate content. *Macromol Symp*. 2019;383:1.
- [18] Wang S, Chen W, Xiang H, et al. Modification and potential application of short-chain-length poly(hydroxyalkanoate (SCL-PHA)). *Polymers (Basel)*. 2016;8:8.
- [19] Bhattacharyya A, Pramanik A, Maji S, et al. Utilization of vinasse for production of poly-3-(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) by *Haloferax mediterranei*. *AMB Express*. 2012;2:34.
- [20] Elsayy M, Saad G, Elsayeb M. Grafting of N-isopropyl acrylamide onto bacterial poly(hydroxybutyrate/hydroxyvalerate) copolymers. *Polym-Plast Technol Eng*. 2011;50:1055–1063.
- [21] Li H, Li W, Wu H, et al. Synthesis and application of a thermoplastic plate of poly(lactide-ε-caprolactone) for radiation therapy. *Biomolecules*. 2019;10:1.
- [22] Bai J, Dai J, Li G. Electrospun composites of PHBV/pearl powder for bone repairing. *Prog Nat Sci Mater Int*. 2015;25(4):327–333.
- [23] Niu Y-H, Liang W-B, Zhang Y-L, et al. Crosslinking kinetics of polyethylene with small amount of peroxide and its influence on the subsequent crystallization behaviors. *Chin J Polym Sci*. 2016;34(9):1117–1128.
- [24] Zhang X-H, Yang H-M, Song Y-H, et al. Influence of crosslinking on physical properties of low density polyethylene. *Chin J Polym Sci*. 2012;30(6):837–844.
- [25] Khankua R, Pivsa-Art S, Hiroiyuki H, et al. Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: potential application in PLA/polyamide 6 blend. *Polym Degrad Stab*. 2014;108:232–240.
- [26] Arruda LC, Magaton M, Bretas RES, et al. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. *Polym Test*. 2015;43:27–37.
- [27] Al-Itty R, Lamnawar K, Maazouz A. Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: physico-chemical and rheological properties. *Eur Polym J*. 2014;58:90–102.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	พงศกร นุชนงค์
วัน เดือน ปี เกิด	5 มีนาคม 2539
สถานที่เกิด	เพชรบุรี
วุฒิการศึกษา	พ.ศ. 2556 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนพรหมานุสรณ์ จังหวัดเพชรบุรี พ.ศ. 2560 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตร เคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม พ.ศ. 2561 ศึกษาต่อระดับปริญญาโทบัณฑิต สาขาวิทยาการและ วิศวกรรมพอลิเมอร์คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม
ที่อยู่ปัจจุบัน	83/8 หมู่6 ต.บ้านแหลม อ.บ้านแหลม จ.เพชรบุรี 76110
ผลงานตีพิมพ์	Nuchanong, P.; Seadan, M.; Khankrua, R.; Suttiruengwong, S., Thermal stability enhancement of poly(hydroxybutyrate-co- hydroxyvalerate) through in situ reaction. Designed Monomers and Polymers 2021, 24, (1), 113-122. DOI. 10.1080/15685551.2021.1914406
รางวัลที่ได้รับ	The best Oral presentation ในหัวข้อ Thermal processability enhancement of PHBV through reactive processing ในงานประชุม วิชาการ The 5th International Conference on Smart Materials and Nanotechnology (SmartMat@2020) December 1 - 4, 2020, Pattaya, Thailand