

การปรับปรุงสมบัติทางกลของพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้โดยธรรมชาติชนิด  
พอลิปีตาไฮดรอกซีบิวทิเรตที่ผลิตได้จากแบคทีเรีย



นายวีระพงษ์ ไชยรักษ์

ศูนย์วิทยพัทยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-1437-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

MECHANICAL PROPERTY MODIFICATION OF BIODEGRADABLE POLYMER  
[POLY( $\beta$ -HYDROXYBUTYRATE)] PRODUCED FROM BACTERIA



Mr. WEERAPONG CHAIYARUX

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University


Academic Year 2001

ISBN 974-03-1437-6


Thesis Title Mechanical Property Modification of Biodegradable  
Polymer [poly( $\beta$ -hydroxybutyrate)] Produced from  
Bacteria  
By Mr. Weerapong Chaiyarux  
Field of study Chemical Engineering  
Thesis Advisor Assistant Professor Siriporn Damrongsakkul, Ph.D.

---

Accepted by the Faculty of engineering, Chulalongkorn University in  
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

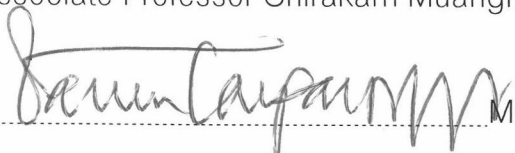
  
..... Dean of Faculty of Engineering  
(Professor Somsak Panyakeow, D. Eng.)

THESIS COMMITTEE

  
..... Chairman  
(Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.)

  
..... Thesis Advisor  
(Assistant Professor Siriporn Damrongsakkul, Ph.D.)

  
..... Member  
(Associate Professor Chirakarn Muangnapoh, Dr. Ing.)

  
..... Member  
(Varun Taepaisitphongse, Ph.D.)

วีระพงษ์ ไชยรักษ์ : การปรับปรุงสมบัติทางกลของพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้โดยธรรมชาติชนิดพอลิปีตาไฮดรอกซีบิวทิเรตที่ผลิตได้จากแบคทีเรีย (MECHANICAL PROPERTY. MODIFICATION OF BIODEGRADABLE POLYMER [POLY[ $\beta$ -HYDROXYBUTYRATE)] PRODUCED FROM BACTERIA). อ.ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.ศิริพร ดำรงค์ศักดิ์กุล, 175 หน้า. ISBN 974-03-1437-6

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาคุณลักษณะและสมบัติของพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้โดยธรรมชาติชนิด พอลิปีตาไฮดรอกซีบิวทิเรต [Poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) หรือ PHB] ซึ่งผลิตได้จากแบคทีเรีย และทำการศึกษาถึงอิทธิพลของปริมาณของสารปรับปรุงสมบัติ (Modifying agent) ได้แก่ Polypropylene glycol, Propylene glycol และ Epoxidized soybean oil ที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของ PHB ซึ่ง PHB ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มี 2 ชนิด ชนิดแรกคือ Biomer ซึ่งซื้อจากบริษัท Biomer และชนิดที่ 2 คือ f-PHB ซึ่งได้จากการสังเคราะห์และสกัดขึ้นเองในงานวิจัยนี้ จากการศึกษาสมบัติเชิงกลพบว่าสมบัติเชิงกลของ Biomer และ f-PHB1 (ส่วนที่ 1 ของ f-PHB) มีค่าใกล้เคียงกันมาก และค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature), ค่าอุณหภูมิหลอมเหลว (Melting temperature) และค่าระดับความเป็นผลึก (Degree of crystallinity) ของ Biomer และ f-PHB1 ก็มีค่าใกล้เคียงกัน ความใกล้เคียงกันของสมบัติทางความร้อนและค่าระดับความเป็นผลึกของ Biomer และ f-PHB1 สอดคล้องกับความใกล้เคียงกันของสมบัติเชิงกลของ Biomer และ f-PHB1 และสำหรับทุกๆ ระบบของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PHB และสารปรับปรุงสมบัติ ค่าความแข็งแรงทางแรงดึงสูงสุด (Maximum tensile strength) และค่าโมดูลัสของการยืดหยุ่น (Modulus of elasticity) จะค่อยๆ ลดลงเมื่อปริมาณของสารปรับปรุงสมบัติเพิ่มขึ้น และพบว่าสำหรับ PHB ชนิดเดียวกันสารปรับปรุงสมบัติแต่ละตัวมีผลที่แตกต่างกันต่อค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวที่จุดแตกหัก (%Elongation at break) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PHB และสารปรับปรุงสมบัติ โดยที่ปริมาณของสารปรับปรุงสมบัติตั้งแต่ 10%-50% โดยน้ำหนัก ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวที่จุดแตกหักของผสมระหว่าง PHB และสารปรับปรุงสมบัติมีค่ามากขึ้นแต่ไม่เกิน 9% ยกเว้นค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวที่จุดแตกหักของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง f-PHB1 และ 50% โดยน้ำหนักของ PPG มีค่ามากที่สุดถึง 58.82% ซึ่งอาจเป็นผลมาจากคุณลักษณะที่ต่างกันของ PHB เช่นน้ำหนักโมเลกุล จากการศึกษาโครงสร้าง (Morphology) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าพื้นผิวชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบแรงดึงแล้วของ Biomer และ f-PHB1 มีลักษณะใกล้เคียงกัน และลักษณะของพื้นผิวและพื้นผิวน้ำดับบริเวณจุดแตกหักของพอลิเมอร์ผสมจะเปลี่ยนไปเมื่อปริมาณของ PPG เพิ่มมากขึ้น และตรวจพบรอยแตกบนพื้นผิวในระบบของ f-PHB1/30%PPG, f-PHB1/50%PPG และ Biomer/50%PPG รอยแตกที่พบในระบบของ f-PHB1/50%PPG มากกว่ารอยแตกที่ตรวจพบในระบบของ Biomer/50%PPG ลักษณะของรอยแตกที่แตกต่างกันในระบบของ f-PHB1/50%PPG และ Biomer/50%PPG สอดคล้องกับความแตกต่างกันของค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวที่จุดแตกหักของระบบ ของ f-PHB1/50%PPG และ Biomer/50%PPG

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2544

ลายมือชื่อผู้ผลิต..... วีระพงษ์ ไชยรักษ์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

## 4170533921 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: POLY( $\beta$ -HYDROXYBUTYRATE)/ PHB/ MODIFYING AGENT/ MECHANICAL PROPERTY MODIFICATION/ BIODEGRADABLE POLYMER

WEERAPONG CHAIYARUX: MECHANICAL PROPERTY MODIFICATION OF BIODEGRADABLE POLYMER [POLY( $\beta$ -HYDROXYBUTYRATE)] PRODUCED FROM BACTERIA. THESIS ADVISOR: ASSISTANT PROFESSOR SIRIPORN DAMRONGSAKKUL, Ph.D., 175 pp. ISBN 974-03-1437-6.

This research is concerned about studying the characteristics and properties of biodegradable poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) or PHB which is produced from bacterial fermentation and studying the effects of the content of modifying agent, i.e., polypropylene glycol, propylene glycol and epoxidized soybean oil on the mechanical properties of PHB. Two types of PHB were used in this work; Biomer (which is purchased from Biomer Company) and f-PHB (self-fermented and purified in this work). It was found that the mechanical properties of pure Biomer and pure f-PHB1 (first batch of f-PHB) are similar. The thermal properties, i.e., glass transition temperature, melting temperature and degree of crystallinity, of Biomer and f-PHB1 are also very similar. The similarity in the mechanical properties of pure Biomer and pure f-PHB1 can be supported by the similarity in the thermal properties of Biomer and f-PHB1. For PHB blends, it was found that the maximum tensile strength and modulus of elasticity of all PHB/modifying agent blends gradually decreases with an increasing of the modifying agent content. For the same type of PHB, each modifying agent has a different effect on the %elongation at break of the blends. At 10-50% of modifying agent, the %elongation at break of the Biomer/modifying agent blends is improved but not more than 9% except the %elongation at break of the f-PHB1/50%PPG blend which is most improved up to 58.82%. This maybe due to many reasons such as the fundamental characteristics of PHB caused from different synthesis methods., eg. Molecular weight

From SEM micrographs, it was shown that the morphology of Biomer/PPG and f-PHB1/PPG blends is changed with an increasing of PPG content. The surface of pure f-PHB1 and Biomer are similar. The cracking lines are observed on the surface of f-PHB1/30%PPG, f-PHB1/50%PPG and Biomer/50%PPG blends after the tensile testing. The cracking lines noticed on the surface of f-PHB1/50%PPG blends are much more than those seen on the surface of Biomer/50%PPG blends. Different surface morphology of Biomer/50%PPG and f-PHB1/50%PPG blends corresponds to the difference in the %elongation at break of the blends.

Department Chemical Engineering

Student's signature.....Weerapong Chaiyarux.....

Field of study Chemical Engineering

Advisor's signature.....Siriporn Damrongsakkul.....

Academic year 2001

## ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express his sincere gratitude to Assistant Professor Siriporn Damrongsukkul, who supervised, suggested and encouraged him throughout this work, to Assistant Professor Seeroong Prichanont for her kindly support and to Dr. Sarawut Rimdusit for his guidance and invaluable suggestions. The author is also grateful to Professor Piyasan Prasertdam, Associate Professor Chirakarn Muangnapoh and Dr. Varun Taepaisitphongse for serving as the chairman and the members of the thesis committee, respectively, whose comments were constructively and especially helpful.

The author would like to thank Komkrit Dolarom for his help in PHB fermentation and his suggestions, to Dr. Urs J. Hanggi for supplying Biomer and his helpful suggestions.

The author would like to thank the staffs of Scientific and Technological Research Equipment Center (STREC) and National Metal Materials Technology Center (NMMTC) for their help with experiments. He would like to extend his grateful thanks to all members of polymer group at the Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University as well, particular Pichèt, Sirirat, Supachai, Prasert and Suraphan who always give the useful suggestions and build up a joyful ambience in the lab.

Finally, his greatest thank should go to his family especially his parents, who always support, undoubtedly believe and understand him.

# CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
1.1 Project objective.....	3
1.2 Scope of the project.....	3
II THEORY.....	4
2.1 Poly ( $\beta$ -hydroxybutyrate).....	4
2.2 Characterization of molecular weight and molecular weight distribution.....	8
2.3 Tensile properties .....	10
2.3.1 Stress.....	12
2.3.2 Strain.....	12
2.3.3 Young's modulus or modulus of elasticity.....	13
2.3.4 Yield point .....	13
2.3.5 Elongation.....	14
2.3.6 Area under the stress strain curve.....	14
2.4 Amorphous and crystalline polymer .....	15
2.5 Differential scanning calorimetry.....	21
2.6 Scanning electron microscopy.....	22

## CONTENTS (continued)

	PAGE
III LITERATURE REVIEW.....	24
IV EXPERIMENTAL WORK.....	36
4.1 Materials.....	36
4.1.1 PHB.....	36
4.1.2 Modifying agents.....	37
4.2 PHB characterization.....	39
4.2.1 IR spectroscopy.....	39
4.2.2 Molecular weight measurement .....	39
4.2.3 DSC measurement.....	40
4.3 Blend preparation .....	40
4.4 Tensile properties testing .....	43
4.5 Morphology.....	44
V RESULT AND DISCUSSION.....	45
5.1 PHB characterization.....	45
5.1.1 IR spectroscopy.....	45
5.1.2 Molecular weight measurement .....	54
5.1.3 DSC measurement .....	59
5.2 Effects of modifying agents on PHB properties .....	70
5.2.1 Mechanical properites.....	70
5.2.1.1 Biomer/PPG blends.....	70
5.2.1.2 Biomer/PG blends.....	75
5.2.1.3 Biomer/ESO blends.....	80
5.2.1.4 f-PHB1/PPG blends.....	85
5.2.1.4 f-PHB2/ESO blends.....	90



## CONTENTS (continued)

	PAGE
5.2.2 Effect of modifying agent types on the mechanical properties of Biomer.....	94
5.2.3 Effect of modifying agent types on the mechanical properties of f-PHB1.....	98
5.2.4 Effect of PHB source on the mechanical properties of PHB/ESO blends.....	101
5.2.5 Effect of PHB source on the mechanical properties of PHB/PPG blends.....	105
5.3 Morphology study .....	110
5.3.1 Morphology of pure Biomer and pure f-PHB1.....	110
5.3.2 Morphology of Biomer/30%PPG and f-PHB1/30%PPG.....	114
5.3.3 Morphology of Biomer/50%PPG and f-PHB1/50%PPG.....	120
<b>VI CONCLUSION AND RECOMMENDATION.....</b>	<b>128</b>
6.1 Conclusion .....	128
6.1 Recommendation .....	129
<b>REFERENCES.....</b>	<b>130</b>
<b>APPENDIX.....</b>	<b>137</b>
<b>CURRICULUM VITAE.....</b>	<b>173</b>

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	PHB accumulating microorganisms .....	5
2.2	Fundamental characteristics and properties of PHB and PP .....	7
4.1	Fundamental characteristics of modifying agents.....	37
4.2	Five PHB/modifying agent blend systems studied in this work.....	41
5.1	Wave number of absorption peaks and molecular vibration of five PHB samples .....	51
5.2	$M_w$ , $M_n$ and MWD of f-PHB and Biomer.....	54
5.3	$M_w$ , $M_n$ and MWD of PHB fermented with various types of carbon source and PHB isolation method.....	57
5.4	Thermal properties of Biomer, f-PHB1 and f-PHB2.....	67
5.5	Thermal properties of PHB presented in literatures .....	68
5.6	Tensile properties of the Biomer/PPG blends .....	70
5.7	Tensile properties of the Biomer/PG blends.....	75
5.8	Tensile properties of the Biomer/ESO blends.....	80
5.9	Tensile properties of the f-PHB1/PPG blends.....	85
5.10	Tensile properties of the f-PHB2/PPG blends.....	90
A-1	Mechanical properties of pure Biomer .....	138
A-2	Mechanical properties of Biomer/10%PPG .....	139
A-3	Mechanical properties of Biomer/20%PPG .....	140
A-4	Mechanical properties of Biomer/30%PPG .....	141
A-5	Mechanical properties of Biomer/40%PPG .....	142

## LIST OF TABLES (continued)

TABLE	PAGE
A-6 Mechanical properties of Biomer/50%PPG .....	142
A-7 Mechanical properties of Biomer/10%PG .....	143
A-8 Mechanical properties of Biomer/20%PG .....	144
A-9 Mechanical properties of Biomer/30%PG .....	145
A-10 Mechanical properties of Biomer/40%PG .....	146
A-11 Mechanical properties of Biomer/50%PG .....	146
A-12 Mechanical properties of Biomer/10%ESO .....	147
A-13 Mechanical properties of Biomer/20% ESO .....	148
A-14 Mechanical properties of Biomer/30% ESO .....	149
A-15 Mechanical properties of Biomer/40% ESO .....	150
A-16 Mechanical properties of Biomer/50% ESO .....	150
A-17 Mechanical properties of pure f-PHB1.....	151
A-18 Mechanical properties of f-PHB1/10%PPG .....	152
A-19 Mechanical properties of f-PHB1/20%PPG .....	153
A-20 Mechanical properties of f-PHB1/30%PPG .....	154
A-21 Mechanical properties of f-PHB1/40%PPG .....	155
A-22 Mechanical properties of f-PHB1/50%PPG .....	156
A-23 Mechanical properties of pure f-PHB2.....	157
A-24 Mechanical properties of f-PHB2/10%ESO .....	158
A-25 Mechanical properties of f-PHB2/20%ESO .....	159
A-26 Mechanical properties of f-PHB2/30%ESO .....	160
A-27 Mechanical properties of f-PHB2/40%ESO .....	161
A-28 Mechanical properties of f-PHB2/50%ESO .....	162
B-1 The mechanical properties of PHB at various samples storage day.....	163

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Typical chemical structure of PHAs and PHB.....	4
2.2	Chemical structure of Poly( $\beta$ -hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) or PHBV.....	7
2.3	Schematic diagram of typical GPC.....	9
2.4	Schematic diagram of polymer size separation in GPC .....	10
2.5	The effects of temperature and strain rate on stress-strain curves.....	11
2.6	A typical stress-strain curve for plastics.....	12
2.7	Example of the young's modulus determined on the initial portion of the stress strain curve.....	13
2.8	Typical stress-strain curves for several types of polymers.....	14
2.9	A chain of amorphous polymer which described by freely joint chain model .....	15
2.10	Random coil model of bulk amorphous polymer.....	16
2.11	The schematic diagram of the fringed micelle model.....	17
2.12	The schematic diagram of the folded-chain model.....	18
2.13	The schematic diagram of the switchboard model.....	18
2.14	Model of spherulite structure.....	19
2.15	The plot between heat added and temperature of glass transition and melting process .....	21
2.16	Operation principle of DSC; differential energy (dashed line); differential temperature (dotted line).....	22
2.17	Schematic diagram of typical SEM.....	23
4.1	Structural formula of propylene glycol (PG).....	38
4.2	Structural formula of polypropylene glycol (PPG).....	38
4.3	Structural formula of epoxidized soybean oil (ESO).....	38
5.1	FT-IR spectra of Biomer in the wave number range of 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ .....	46
5.2	FT-IR spectra of f-PHB1 in the wave number range of 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ .....	47
5.3	FT-IR spectra of f-PHB2 in the wave number range of 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ .....	48

## LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
5.4 FT-IR spectra of "PHB-Dolarom".....	49
5.5 FT-IR spectra of "PHB-Japan".....	50
5.6 DSC thermogram of the first heating cycle of Biomer.....	61
5.7 DSC thermogram of the second heating cycle of Biomer.....	62
5.8 DSC thermogram of the first heating cycle of f-PHB1.....	63
5.9 DSC thermogram of the second heating cycle of f-PHB1.....	64
5.10 DSC thermogram of the first heating cycle of f-PHB2.....	65
5.11 DSC thermogram of the second heating cycle of f-PHB2.....	66
5.12 Maximum tensile strength of the Biomer/PPG blends.....	71
5.13 %Elongation at break of the Biomer/PPG blends.....	72
5.14 Modulus of Elasticity of the Biomer/PPG blends.....	73
5.15 Extension-load curve of the Biomer/PPG blend at various PPG contents.....	74
5.16 Maximum tensile strength of the Biomer/PG blends.....	76
5.17 %Elongation at break of the Biomer/PG blends.....	77
5.18 Modulus of elasticity of the Biomer/PG blends.....	78
5.19 Extension and load curve of the Biomer/PG blend at various PG contents.....	79
5.20 Maximum tensile strength of the Biomer/ESO blends.....	81
5.21 %Elongation at break of the Biomer/ESO blends.....	82
5.22 Modulus of Elasticity of the Biomer/ESO blends.....	83
5.23 Extension-load curve of the Biomer/ESO blend at various ESO contents.....	84
5.24 Maximum tensile strength of the f-PHB1/PPG blends.....	86
5.25 %Elongation at break of the f-PHB1/PPG blends.....	87
5.26 Modulus of elasticity of the f-PHB1/PPG blends.....	88
5.27 Extension-load curve of the f-PHB1/PPG blends at various PPG contents.....	89
5.28 Maximum tensile strength of the f-PHB2/ESO blend.....	91
5.29 %Elongation at break if the f-PHB2/ESO blends.....	92

## LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
5.30 Modulus of elasticity of the f-PHB2/ESO blend.....	93
5.31 Effects of modifying agent on the maximum tensile strength of Biomer/modifying agent blends.....	95
5.32 Effects of modifying agent on the %elongation at break of Biomer/modifying agent blends.....	96
5.33 Effects of modifying agent on the modulus of elasticity of Biomer/modifying agent blends.....	97
5.34 Effects of two modifying agents on the maximum tensile strength of f-PHB.....	98
5.35 Effects of two modifying agents on the %elongation at break of f-PHB .....	99
5.36 Effects of the modifying agents on the modulus of elasticity of f-PHB .....	100
5.37 Effect of PHB sources on the maximum tensile strength of the PHB/ESO blends .....	101
5.38 Effects of PHB sources on the %elongation at break of the PHB/ESO blends..	102
5.39 Effects of PHB sources on the %elongation at break of the PHB/ESO blend...	103
5.40 Effects of PHB sources on the maximum tensile strength of PHB/PPG blends.....	105
5.41 Effect of PHB sources on the %elongation at break of PHB/PPG blends.....	107
5.42 Effect of PHB sources on the modulus of elasticity of PHB/PPG blends.....	108
5.43 Morphology of the (a) pure Biomer and (b) pure f-PHB.....	111
5.44 Fracture surface of pure Biomer at two magnification (a) x500 and (b) X2000.....	112
5.45 Fracture surface of pure f-PHB1 at two magnification (a) x500 and (b) X2000.....	113
5.46 Morphology of the surface of the (a) Biomer/30%PPG blend and (b) f-PHB1/30%PPG blend.....	115
5.47 Fracture surface of Biomer/30%PPG blend.....	116

## LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
5.48 Morphology of the (a) sponge-like morphology and (b) completely solid morphology in the Biomer/30%PPG blend at high magnification (x2000).....	117
5.49 Fracture surface of the f-PHB1/30%PPG blend.....	118
5.50 Morphology of (a) the spong-like morphology and (b) completely solid morphology in the f-PHB1/30%PPG at high magnification (x2000).....	119
5.51 Morphology of the surface of the (a) Biomer/50%PPG blend and (b) f-PHB1/50%PPG blend.....	123
5.52 Surface morphology at the edge of the specimen of Biomer/50%PPG occurred (a) by tensile fracture and (b) by specimen cutting .....	124
5.53 The cracks on the surface of the f-PHB1/50%PPG blend at two magnifications .....	125
5.54 Fracture surface of the (a) Biomer/50%PPG blend and (b) f-PHB1/50%PPG blend at low magnification (x500).....	126
5.55 Fracture surface of the (a) Biomer/50%PPG blend and (b) f-PHB1/50%PPG blend at high magnification(x2000).....	127
B-1 The effect of the sample storage day on the maximum tensile strength of PHB.....	164
B-2 The effect of the sample storage day on the %elongation at break of PHB.....	165
B-3 The effect of the sample storage day on the modulus of elasticity of PHB .....	166
D-1 Critical value for student's t.....	172