

บทที่ 2

ปริทัศน์วรรณกรรม

พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต [Polyhydroxyalkanoate (PHA)]

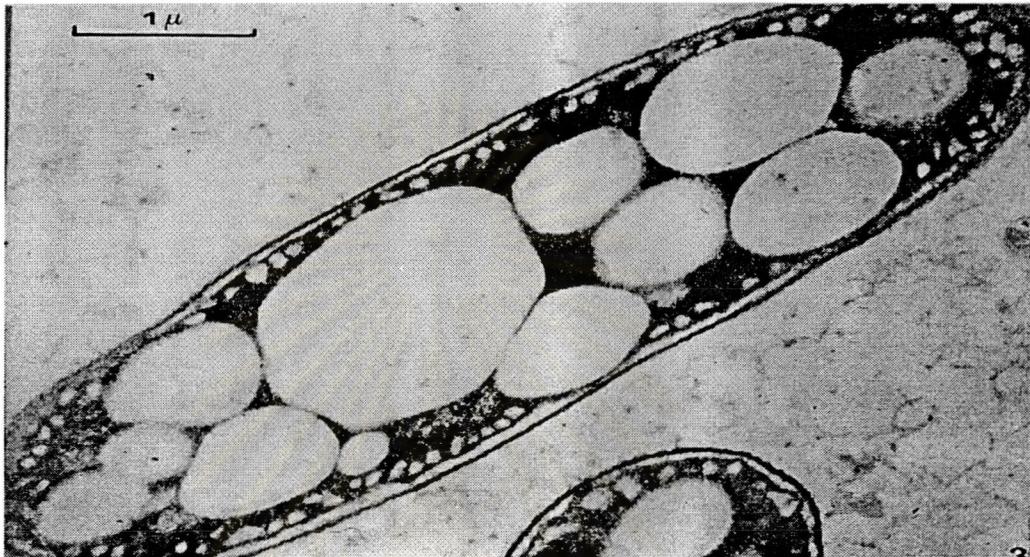
เป็นพอลิเมอร์ในกลุ่มของ hydroxyalkanoate ซึ่งถูกสังเคราะห์ขึ้นและสะสมได้ทั้งในสิ่งมีชีวิตประเภทโปรคาริโอต (prokaryote) และ ยูคาริโอต (eukaryote) ได้แก่ แบคทีเรียแกรมบวก แบคทีเรียแกรมลบ รา สาหร่ายและเยื่อสีต์ PHA ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1926 จากรายงานของ Lemoigne (อ้างถึงใน Brauneegg, 1998) โดยจากการงานพบ พอลิไฮดรอกซีบิวทิเรต (polyhydroxybutyrate, PHB) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งในกลุ่มของ PHA ในเชื้อ *Bacillus megaterium* และเชื่อว่าทำหน้าที่เป็นแหล่งพลังงานสะสม ต่อมาในปี 1958 ความสนใจเกี่ยวกับการสร้างและสะสม PHB ในเซลล์ของ *Bacillus spp.* กลับมาได้รับความสนใจอีกครั้งหนึ่งโดย Macrae และ Wilkinson พบว่า *Bacillus megaterium* สะสม PHB ในสภาวะที่อาหารมีสัดส่วนของคาร์บอนต่อไนโตรเจน (C/N ratio) อยู่ในสัดส่วนที่สูง และอัตราการย่อยสลายของ PHB ในเซลล์ *Bacillus megaterium* และ *Bacillus cereus* เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเซลล์อยู่ในสภาวะที่ขาดแหล่งคาร์บอนและพลังงาน จากรายงานนี้เป็นการสนับสนุนว่าเซลล์สร้างและสะสม PHB เพื่อใช้เป็นแหล่งคาร์บอนและแหล่งพลังงาน จากนั้นจึงได้มีการศึกษาสมบัติด้านอื่น ๆ ของ PHB ทั้งทางด้านเคมี และเชิงกล นอกจาก PHB แล้วในปี ค.ศ. 1974 Wallen และ Rohwedder ได้รายงานว่าพบโมโนเมอร์ชนิดใหม่ เช่น 3-hydroxyvalerate หรือ 3HV 3-hydroxyoctanotae หรือ 3HC และ 3-hydroxyheptanoate หรือ 3HH ซึ่งจะประกอบรวมกับ PHB เป็นเยทเทอร์โร-พอลิเมอร์ที่สกัดด้วยคลอโรฟอร์ม โดยพอลิเมอร์ชนิดนี้มีสมบัติที่แตกต่างจาก PHB คือ มีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าและละลายในออกซานอลร้อน จึงเสนอให้เรียกสารกลุ่มนี้ว่า PHA จากการค้นพบข้างต้นทำให้มีนักวิจัยหลายคณะได้ทำการศึกษาและรายงานการค้นพบ PHA ในจุลินทรีย์ชนิดต่าง ๆ มากถึง 80 ชนิด (Brauneegg, 1998) ดังตัวอย่างที่แสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 จุลินทรีย์ที่สามารถสร้างและสะสม PHA (Brandl และคณะ, 1990; Doi, 1990; Hassan และคณะ, 1996; Suzuki และคณะ, 1996)

<i>Acidovorax</i>	<i>Gamphosphaeria</i>	<i>Photobacterium</i>
<i>Acinetobacter</i>	<i>Hamophilus</i>	<i>Pseudomonas</i>
<i>Actinobacillus</i>	<i>Halobacterium</i>	<i>Rhizobium</i>
<i>Actinomycetes</i>	<i>Hydrogenophaga</i>	<i>Rhodobacter</i>
<i>Alcaligenes</i>	<i>Hyphomicrobium</i>	<i>Rhodospirillum</i>
<i>Aphanethece</i>	<i>Lamprocystis</i>	<i>Sphaerotilus</i>
<i>Aquaspirillum</i>	<i>Lampropedia</i>	<i>Spirillum</i>
<i>Azotobacter</i>	<i>Leptotrix</i>	<i>Spirulina</i>
<i>Bacillus</i>	<i>Methylobacterim</i>	<i>Streptomyces</i>
<i>Beggiatoa</i>	<i>Methylocystis</i>	<i>Synechococcus</i>
<i>Beijerinckia</i>	<i>Methylosinus</i>	<i>Syntrophomonas</i>
<i>Burkladeria</i>	<i>Micrococcus</i>	<i>Thiobacillus</i>
<i>Caulobacter</i>	<i>Microcoleus</i>	<i>Thiocapsa</i>
<i>Chlorofrexeus</i>	<i>Microcystis</i>	<i>Thiocystis</i>
<i>Chlorogloea</i>	<i>Moraxella</i>	<i>Thiodictyon</i>
<i>Chromatium</i>	<i>Mycoplana</i>	<i>Thiopedia</i>
<i>Chromobacterium</i>	<i>Nitrobacter</i>	<i>Thiosphaera</i>
<i>Clostridium</i>	<i>Nitococcus</i>	<i>Vibrio</i>
<i>Dexia</i>	<i>Nocardia</i>	<i>Xanthobacter</i>
<i>Ectothiorhodospira</i>	<i>Oceanospirillum</i>	<i>Zoogloea</i>
<i>Escherichia</i>	<i>Paracoccus</i>	
<i>Ferrobacillus</i>	<i>Paucispirillum</i>	

โดยการสะสมของ PHA นี้ เป็นการสะสมอยู่ในรูปของเกรนูลภายในเซลล์ ซึ่งพบว่ามีการสะสม แกรนูล ในระดับที่สูงถึง 90 % ของน้ำหนักเซลล์แห้ง (Madison, 1999) จุลินทรีย์ใช้ PHA เป็นแหล่งพลังงาน/แหล่งคาร์บอน หรือเป็น reducing – power ในจุลินทรีย์ รวมทั้งใช้สำหรับการสร้างสปอร์ (sporulation) ใน *Bacillus* spp. (Williamson และ Wilkinson, 1958) และ การสร้างชีสต์ (encysment) ใน *Azotobacter* spp. (Dawes, 1974) เช่นเดียวกับการสะสมแบ่งในพืชและการสะสมไกลโคเจนในสิ่งมีชีวิตชั้นสูง (Bloembergen และคณะ, 1986) เริ่มมีการสะสม

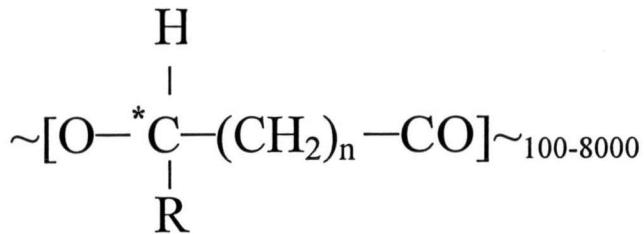
PHA ภายในเซลล์ของจุลินทรีย์ เมื่อการเจริญอยู่ในสภาวะที่มีปริมาณแหล่งคาร์บอนมากเกินพอก็จะมีปริมาณของแหล่งในต่อเจนจำกัด ลักษณะของแกนนูลที่สะสมในเซลล์แบคทีเรียดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 แกนนูลของ PHB ที่สะสมอยู่ในเซลล์แบคทีเรีย (<http://www.friendlypackaging.org.uk>)

โครงสร้างของ PHA

PHA มีโครงสร้างเป็นโพลีเอสเทอร์สายตรง ซึ่งประกอบด้วยโมโนเมอร์ในกลุ่มไอกโรกซีที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะเอสเทอร์ระหว่าง หมู่ carbobochiralิกของโมโนเมอร์ตัวหนึ่ง กับหมู่ไอกโรกซีของโมโนเมอร์อีกตัวหนึ่ง ตรงตำแหน่งบีต้า carbon ซึ่งเป็นไครัล carbon (chiral carbon) ที่แสดงโครงสร้างเป็น R-configuration การเชื่อมกันของแต่ละโมโนเมอร์เป็นแบบหางต่อหัว (isotactic) ดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 สูตรโครงสร้างของ PHA ซึ่ง ~ หมายถึง พันธะเอสเทอร์ และ * หมายถึง ตำแหน่งบีตา คาร์บอน (Lee, 1996a; Lee, 1996b; Doi, 1990)

เมื่อ n = 1	R = ไฮโดรเจน (H)	สารนี้คือ พอลิ(3-ไฮดรอกซีโพพิโอน)	; P(3HP)
	R = เมทธิล (CH ₃)	สารนี้คือ พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต)	; P(3HB)
	R = เอทธิล (C ₂ H ₅)	สารนี้คือ พอลิ(3-ไฮดรอกซีวาวาเลอเรต)	; P(3HV)
	R = โพเพล (C ₃ H ₇)	สารนี้คือ พอลิ(3-ไฮดรอกซีเอกซ์โนเอต)	; P(3HC)
	R = บิวทิล (C ₄ H ₉)	สารนี้คือ พอลิ(3-ไฮดรอกซีเขปตานโนเอต)	; P(3HH)
	R = เพนทิล (C ₅ H ₁₁)	สารนี้คือ พอลิ(3-ไฮดรอกซีออกตานโนเอต)	; P(3HO)
	R = เอกซิล (C ₆ H ₁₃)	สารนี้คือ พอลิ(3-ไฮดรอกซีโนนาโนเอต)	; P(3HN)
	R = เอปทิล (C ₇ H ₁₅)	สารนี้คือ พอลิ(3-ไฮดรอกซีเดกคาโนเอต)	; P(3HD)
	R = ออยทิล (C ₈ H ₁₇)	สารนี้คือ พอลิ(3-ไฮดรอกซีอันเดกคาโนเอต)	; P(3HUD)
	R = โนนิล (C ₉ H ₁₉)	สารนี้คือ พอลิ(3-ไฮดรอกซีดีเดกคาโนเอต)	; P(3HDD)
เมื่อ n = 2	R = ไฮโดรเจน (H)	สารนี้คือ พอลิ(4-ไฮดรอกซีบิวทิเรต)	; P(4HB)
เมื่อ n = 3	R = ไฮโดรเจน (H)	สารนี้คือ พอลิ(5-ไฮดรอกซีวาวาเลอเรต)	; P(5HV)

การจำแนกกลุ่มของ PHA โดยการใช้ชนิดของโมโนเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบในสาร PHA (Valentin และคณะ, 1994) แบ่งเป็น 2 ประเภท ดังนี้

1. ไฮโมพอลิเมอร์ (homopolymer) คือ พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยโมโนเมอร์เพียงชนิดเดียวมาต่อกัน เช่น พอลิบีต้าไฮดรอกซีบิวทิเรต หรือ Poly(β -hydroxybutyrate) ; P(3HB) เป็นต้น
2. เอทเทอร์โรพอลิเมอร์ (heteropolymer) คือ พอลิเมอร์ซึ่งประกอบด้วยโมโนเมอร์มากกว่า 1 ชนิด ซึ่งจะเรียกชื่อตามจำนวนชนิดของโมโนเมอร์ ดังนี้
 - 2.1 โคพอลิเมอร์ (copolymer) ประกอบด้วยโมโนเมอร์ 2 ชนิด มาต่อกันเป็น

สายพอลิเมอร์ เช่น พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) หรือ Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) ; P(3HB-co-3HV) พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-4-ไฮดรอกซีบิวทิเรต) หรือ Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) ; P(3HB-co-4HB) พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีเอกซ์โนเอต) หรือ Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) ; P(3HB-co-3HH) และพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซี-โพรพิโอนেต) หรือ Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxypropionate) ; P(3HB-co-3HP) เป็นต้น

2.2 เทอร์พอลิเมอร์ (terpolymer) ประกอบด้วยโมโนเมอร์ 3 ชนิด เช่น พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต-โค-4-ไฮดรอกซีบิวทิเรต) หรือ Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate-co-4-hydroxybutyrate) ; P(3HB-co-3HV-co-4HB) พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต-โค-4-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) หรือ Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate-co-4-hydroxyvalerate) ; P(3HB-co-3HV-co-4HV) และพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีเอกซ์โนเอต-โค-4-ไฮดรอกซีออกตัตโนเอต) หรือ Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate-co-3-hydroxyoctanoate) ; P(3HB-co-3HH-co-3OH) เป็นต้น

การแบ่งประเภทของ PHA ตามจำนวนอะตอมของคาร์บอนในโมโนเมอร์
(Doi และคณะ, 1995 ; Jendrossek และคณะ, 1996) แบ่งได้เป็น 3 กลุ่ม ดังนี้

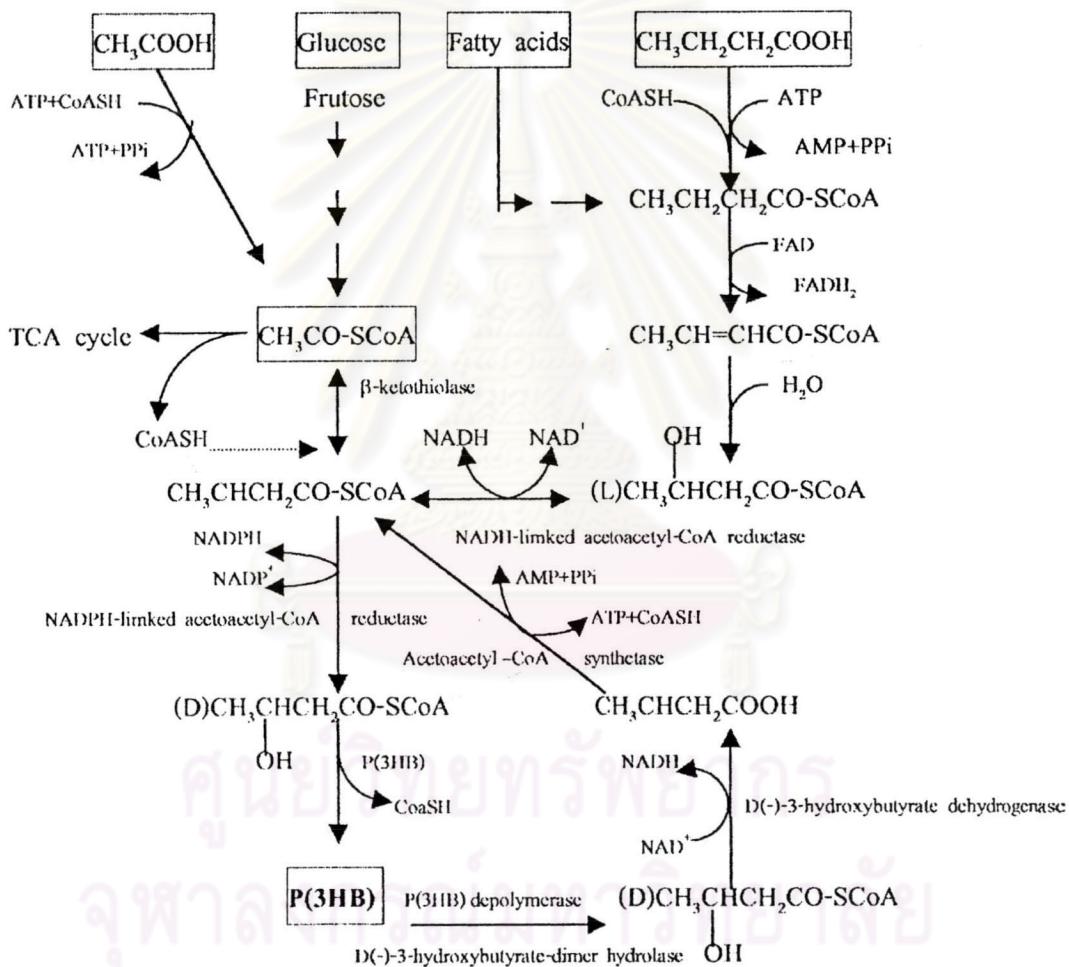
1. Short-chain-length PHA (PHA_{SCL}) มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนเท่ากับ 3-5 อะตอม
2. Medium-chain-length PHA (PHA_{MCL}) มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนเท่ากับ 6-15 อะตอม
3. Long-chain-length PHA (PHA_{LCL}) มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนมากกว่า 15 อะตอม

PHA ที่จุลินทรีย์สังเคราะห์ขึ้นจะเป็น PHA ชนิดใดขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ ปัจจัยที่สำคัญ ได้แก่ สายพันธุ์ของจุลินทรีย์ ชนิดของแหล่งคาร์บอนที่ประกอบในอาหารเลี้ยงเชื้อ และ สภาวะในการเลี้ยงเชื้อ

การสังเคราะห์ PHA

วิถีการสังเคราะห์ PHB

ในปี ค.ศ. 1973 Dawes และ Senior ; Oeding และ Schlegel ได้รายงานการสังเคราะห์ PHB ให้ว่า อะเซติลโคเอ (acetyl CoA) เป็นสารตั้งต้นของวิถีการสังเคราะห์ PHB และศึกษาถึงความเกี่ยวข้องกับสารมัธยันตร์ของวัฏจักรทีซีอ (TCA cycle) และการที่อะเซติลโคเอ จะถูกออกซิไดซ์เข้าสู่วัฏจักรทีซีอ หรือเข้าสู่วิถีการสังเคราะห์ PHB นั้นจะขึ้นอยู่กับสภาวะแวดล้อมภายนอก

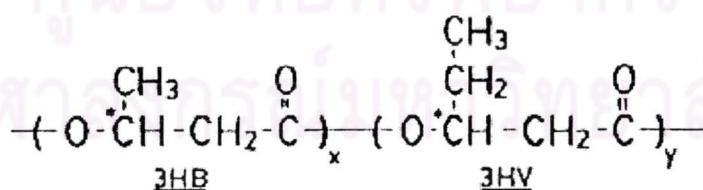


รูปที่ 5 วิถีการสังเคราะห์ PHB โดย *A. eutrophus* เมื่อใช้แหล่งคาร์บอนต่างชนิดกัน
(Doi, 1990)

จากรูปที่ 5 แสดงวิถีการสังเคราะห์ PHB โดยสารตั้งต้นคือ อะเซติลโคเอ ถูกเปลี่ยนไปเป็น อะซิโตอะซิติลโคเอ (acetoacetyl-CoA) และ ไฮdroอกซีบิวทิริลโคเอ (hydroxybutyryl-CoA)

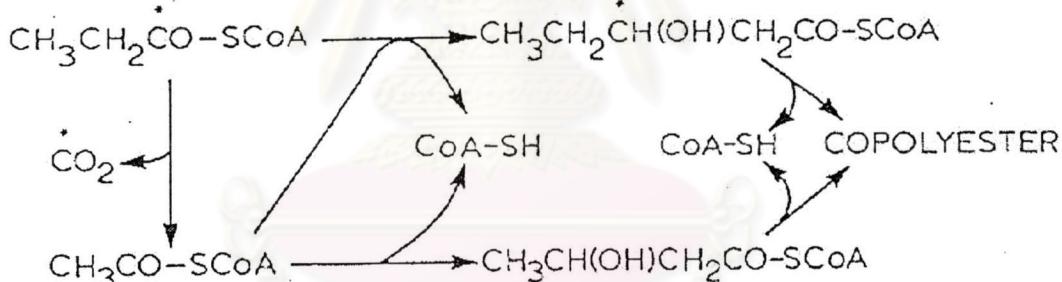
โดยการทำงานของเอนไซม์ บีต้า-คีโตโอลे�ส (β -ketothiolase) และเอนไซดีพีเอช/เอนไซดีเอช-ลิงค์ อะซิโตอะซิติลโคเคร็ติกเตส (NADPH/NADH-linked acetoacetyl-CoA reductase) ตามลำดับ หลังจากนั้นจะเกิดกระบวนการการพอลิเมอร์ไรซีฟัน (polymerization) ของไอกราอกซีบิวทิริล โคเอยเป็น PHB ด้วยเอนไซม์ PHB ซินเทส (PHB synthase) การสะสม PHB จะเกิดขึ้นในสภาวะที่มีปริมาณของแหล่งคาร์บอนมากเกินพอด้วยการจำกัดปริมาณธาตุบางชนิด เช่นออกซิเจน ในต่อเรน ชัลเฟต แมกนีเซียม ฟอสเฟต โพಡेसเซียมและเหล็ก (Braunegg และคณะ, 1998) โดยในสภาวะที่ถูกจำกัดในต่อเรน เอนไซม์ซิตรัตซินเทส (citrate synthase) ในวัฏจักรที่เชื่อมโยงยังเป็นผลให้ปริมาณโคเอนไซม์อภัยในเซลล์ลดลง อะซิติลโคเอยจึงเข้าสู่วัฏจักรที่เชื่อมโยงยังเป็นผลให้ปริมาณโคเอนไซม์อภัยในเซลล์เพิ่มขึ้น จึงไปยังวิถีการสังเคราะห์ PHB แต่มีข้อยกเว้นคือถ้าใช้กรดไขมันเป็นแหล่งคาร์บอน กรดไขมันจะถูก เมtabolize ให้เป็น อะซิโตอะซิติลโคเอย(acetoacetyl-CoA) ดังนั้นกระบวนการจำกัดแหล่งในต่อเรนจึงไม่มีผลต่อการสังเคราะห์ PHB (Heinzle และ Lafferty, 1980 ; Suzuki และคณะ, 1986 ; Steinbuchel และ Schlegel, 1989 ; Doi, 1990 และ Doi, 1992)

วิถีการสังเคราะห์ P(3HB-co-3HV)



รูปที่ 6 สูตรโครงสร้างของ P(3HB-co-3HV) (Doi, 1990)

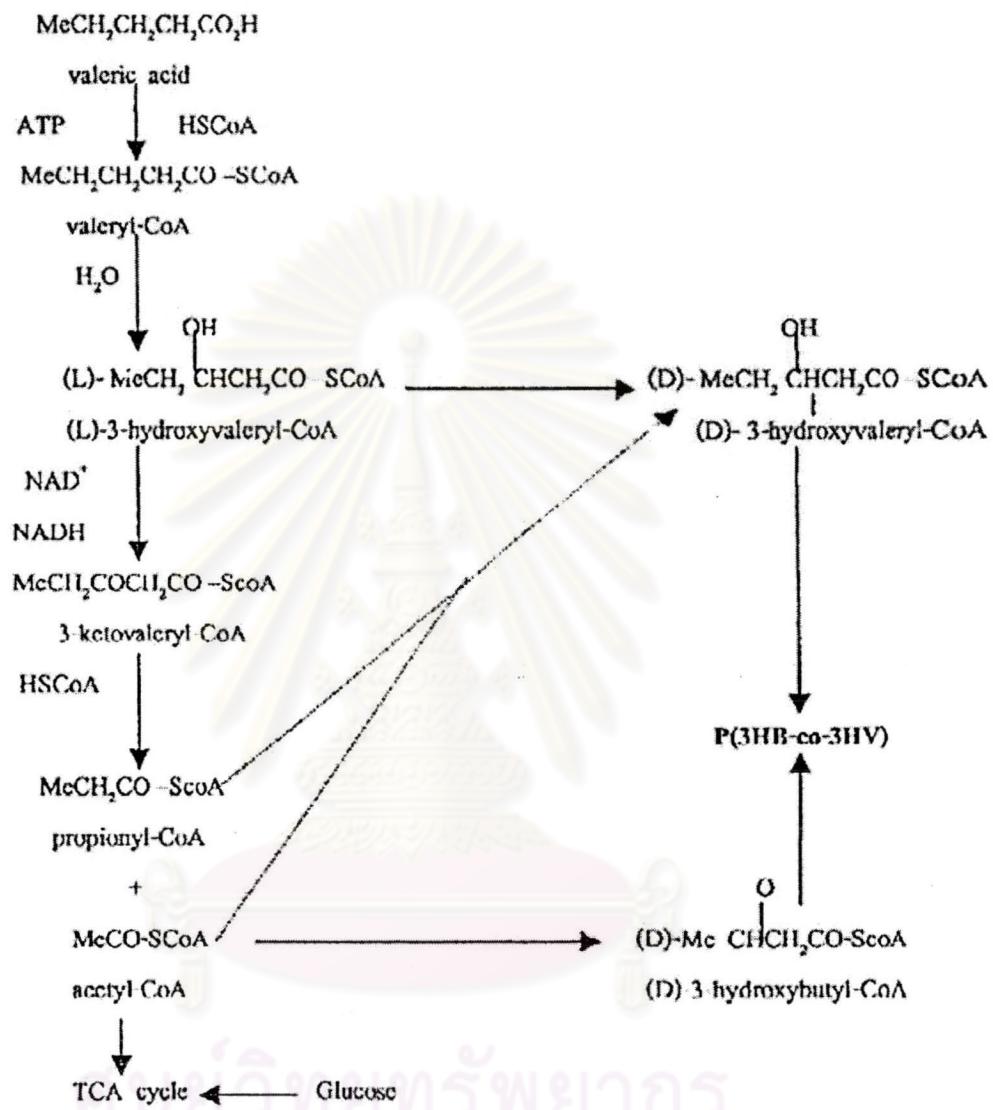
Holmes (1985) รายงานว่าแบคทีเรียที่เรียกว่าสังเคราะห์ไฮโอมอลิเมอร์ PHB "ได้จะสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ในรูปของโคพอลิเมอร์ (copolymer) ได้ ได้แก่ P(3HB-co-3HV) ซึ่งโคพอลิเมอร์มีสมบัติทั้งทางเคมีและทางกายภาพแตกต่างไปจาก PHB หลายประการ เช่น จุดหลอมเหลวและความสามารถในการตอกผลึกที่ลดลง ซึ่งมีผลทำให้ความแข็ง (stiffness : Young's modulus) ลดลงโดยที่ความเหนียว (Toughness : Impact strength) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีค่าสูงขึ้น ในกรณีศึกษาวิถีการสร้างและสะสม P(3HB-co-3HV) จากโพลิโอลีฟอโนเจต (C_3) โดยการตรวจสอบโมโนเมอร์ 3HB และโมโนเมอร์ 3HV จากการติดฉลากสารกัมมันตภารังสี [1-C¹³] จากรายงานของ Doi และคณะ ในปี ค.ศ. 1987 ซึ่งแสดงในรูปที่ 7 ซึ่งพบว่าโพลิโอลีฟอโนเจตถูกเปลี่ยนเป็นโพลิโอนิลโคเอ (propionyl-CoA) ซึ่งโพลิโอนิลโคเอสามารถถูกเปลี่ยนเป็นอะเซติลโคเอได้โดยปล่อยคาร์บอนในหมู่คาร์บอนนีลออกมา ด้วยปฏิกิริยาดีكار์บอคซิเดชัน (decarboxylation) ดังนั้น 3-ไฮดรอกซีวีแลอเรต (3-hydroxyvalerate); 3HV ที่ได้มาจากการปฏิกิริยาระหว่างโพลิโอนิลโคเอร่วมกับอะเซติลโคเอ และได้ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต (3-hydroxybutyrate); 3HB จากการรวมตัวกันของอะเซติลโคเอสองโมเลกุล



รูปที่ 7 วิถีการสังเคราะห์ของโคพอลิเมอร์ ที่ประกอบด้วยหน่วยของ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต (3HB) และ 3-ไฮดรอกซีวีแลอเรต (3HV) (Doi และคณะ, 1987a)

Doi และคณะ (1987a) ได้ทดลองใช้กรดเพนทาโนิก(กรดวาวาเลอิก) เพื่อการผลิตโคพอลิเมอร์โดย *A. eutrophus* ซึ่งได้สัดส่วนโมโนเมอร์ของ 3HB เท่ากับ 10 มิลลิเปอร์เซ็นต์ และ 3HV เท่ากับ 90 มิลลิเปอร์เซ็นต์ โดยที่กรดเพนทาโนิกจะถูกเมtababolize ด้วยปฏิกิริยาบีต้าออกซิเดชัน (β -oxidation) เป็น D-3-hydroxyvaleryl-CoA ซึ่งเป็น 3HV โดยตรงที่ไม่มีการตัดสายคาร์บอน (Carbon skeleton) ส่วน L-3-hydroxyvaleryl-CoA ถูกถลายไปเป็นอะซิติลโคเอ และโพลิโอนิลโคเอ ซึ่ง อะซิติลโคเอ ถูกเมtababolize เข้า วิถีที่ซีเอ และบางส่วนจะถูกเปลี่ยนอยู่ใน

รูป ดี-3-ไฮดรอกซีบิวทิริโคเอ แล้วถูกเมtababolize เป็น 3HB ต่อมาก็เป็น 3HV และไมโนเมอร์ 3HB เกิดปฏิกิริยา polymerase โดยเอนไซม์ polymerase (PHA polymerase) รวมกันได้เป็น P (3HB-co-3HV) แสดงวิถีการสังเคราะห์ P(3HB-co-3HV) จากกรดวาเลอเริกในรูปที่ 8

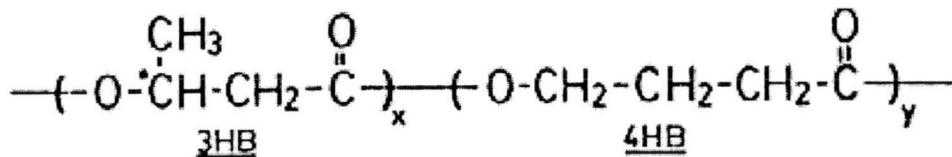


รูปที่ 8 วิถีการสังเคราะห์ P(3HB-co-3HV) โดย *A. eutrophus* เมื่อใช้กรดวาเลอเริกเป็น แหล่งคาร์บอนเดี่ยว (Doi และคณะ 1987b)

การศึกษาการสร้างและสะสม P(3HB-co-3HV) โดยจุลินทรีย์

ปี 1990 Ramsay และคณะ ได้รายงานการศึกษาผลของชนิด และความเข้มข้นสารตั้งต้นต่อสัดส่วนของ 3HV จากเชื้อแบคทีเรียชนิดต่าง ๆ ได้แก่ *Alcaligenes latus*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas pseudoflava*, *Pseudomonas cepacia*, *Micrococcus halodenitrificans* และ *Alcaligenes eutrophus* สามารถผลิต P(3HB-co-3HV) โดยใช้สารตั้งต้นผสมที่ประกอบด้วย กลูโคสและกรดโพธิโอนิกเป็นสารตั้งต้นพบว่า การเจริญและการสังเคราะห์พอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับชนิดของจุลินทรีย์ โดยการศึกษานี้สามารถผลิต 3HV ได้สูงถึง 50 มลเปอร์เซ็นต์ จาก *B. cereus* ถึงแม้ว่าปริมาณพอลิเมอร์ที่ได้จะมีปริมาณน้อย นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังรายงานว่าเมื่อใช้กรดวาเลอริกแทนกรดโพธิโอนิกใน *A. latus* พบร่วมกับการผลิต 3HV ได้สูงขึ้น สำหรับการศึกษาผลของสารตั้งต้นเดียวต่อสัดส่วนของ 3HV จากการศึกษาของ Son และ Lee (1996) โดยใช้ กรดกลูโคนิก กรดโพธิโอนิก กรดวาเลอริก อย่างใดอย่างหนึ่ง เป็นสารตั้งต้นเดียวในการผลิต 3HV โดยเชื้อ *Pseudomonas* sp. EL-2 พบร่วมกับความสามารถผลิต 3HV สูงถึง 49.3 มลเปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้กรดโพธิโอนิกเป็นสารตั้งต้น ซึ่งจากการศึกษาข้างต้นแสดงให้เห็นว่า สัดส่วนโมโนเมอร์ที่ผลิตขึ้นอยู่กับชนิดของจุลินทรีย์ โดยอาจมี影响สำคัญ ในการสังเคราะห์ 3HV หรือมีผลต่อการเข้ามต่อของสายพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน ในการผลิต P(3HB-co-3HV) นั้น สามารถควบคุมให้มีสัดส่วนของ 3HV ได้โดยการแปรผันชนิดและความเข้มข้นของสารตั้งต้นหลัก ได้แก่ คาร์บอน ในตัวเรื่อง และ เกลือแร่ อีก 1 รายการนี้ ในการแปรผันของระบบทะเลการเลี้ยงและสภาพอื่น ๆ ก็มีผลต่อสัดส่วนของ 3HV เช่นเดียวกัน ตัวอย่างเช่นการศึกษาถึงผลของชนิด และความเข้มข้นของสารตั้งต้น ต่อสัดส่วนของ 3HV จากแบคทีเรีย *Alcaligenes eutrophus* ATCC 17699 ในอาหารที่มีการเติมกรดโพธิโอนิกร่วมกับฟรอกโนสที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน พบร่วมกับความเข้มข้นของโพธิโอนิกเท่ากับ 0.5 กรัมต่อลิตร ให้เปอร์เซ็นต์ของ 3HV สูงสุด และเมื่อปรับปูนวิธีการเลี้ยงเป็นแบบเพดแบค (fed-bacth) พบร่วมกับการสังเคราะห์ 3HV มีค่าสูงถึง 50 มลเปอร์เซ็นต์ (Kim, J.H. และคณะ, 1992) แหล่งคาร์บอนที่มีการศึกษาเป็นสารตั้งต้นอีกชนิดหนึ่งคือ แอลกอฮอล์ ได้แก่ Bourgue และคณะ (1992) รายงานว่า *Methylobacterium extorqueus* สามารถใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้นเพื่อการผลิต PHB และเมื่อใช้ โซเดียมวาเลอเรตร่วมกับเมทานอลเป็นสารตั้งต้นผสม สามารถสังเคราะห์ P(3HB-co-3HV) Park และ Damodaran (1994) รายงานการผลิต P(3HB-co-3HV) จากเอกทานอลและเพนทานอล จาก *Alcaligenes eutrophus* NCIMB 12080 ด้วยการเลี้ยงแบบเพดแบค ซึ่งสามารถสังเคราะห์ 3HV ได้สูงถึง 99 มลเปอร์เซ็นต์ เป็นต้น

วิธีการสังเคราะห์ P(3HB-co-4HB)

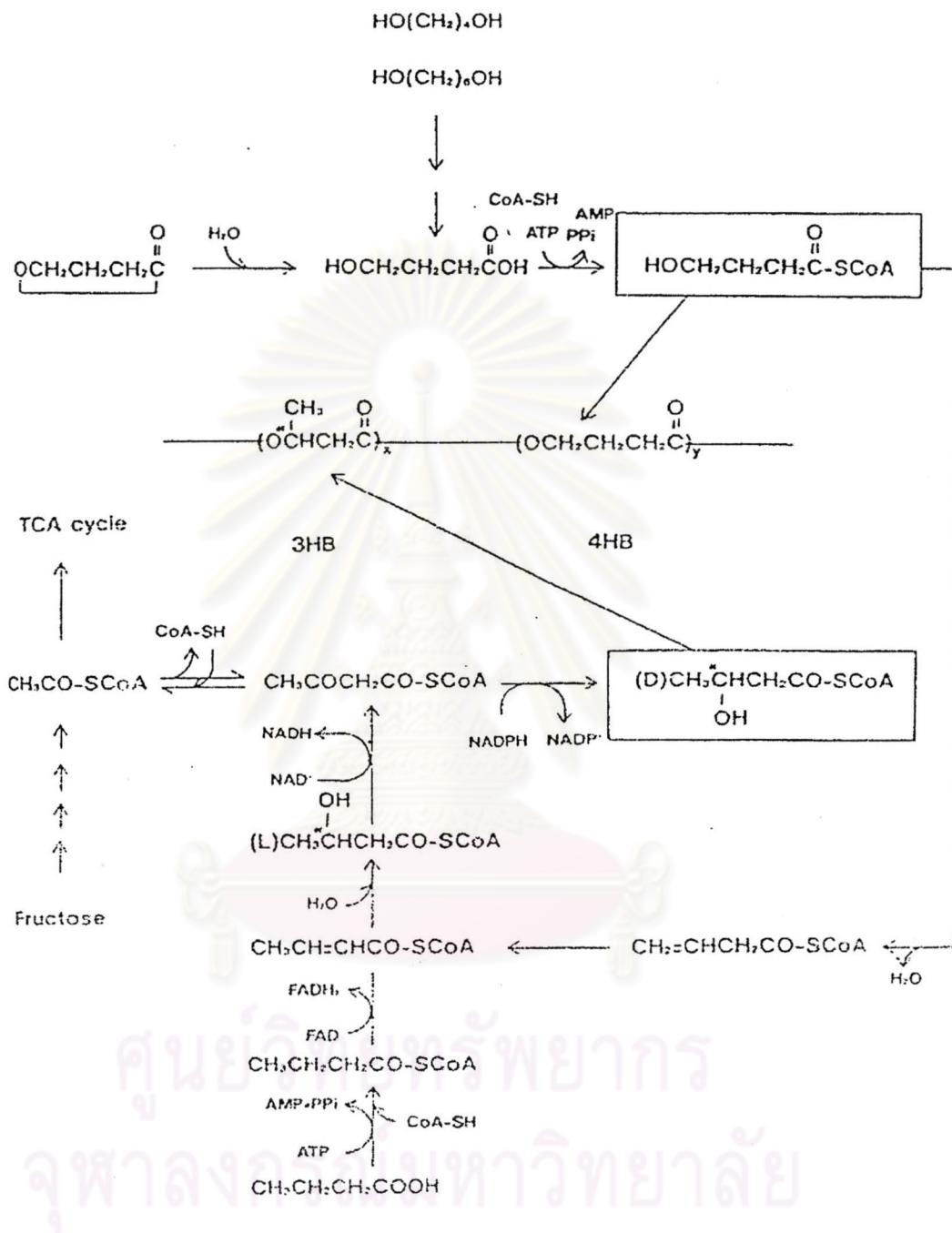


รูปที่ 9 โครงสร้างของ P(3HB-co-4HB) (Doi, 1990)

P(3HB-co-4HB) ถูกพบร่วงแรกโดย Doi , Kunioka และคณะ ในปี1988 ซึ่งผลิตจากเชื้อ *Alcaligenes eutrophus* เมื่อเดิมเชื้อโดยใช้ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต และ 4-ไฮดรอกซีบิวทิเรต เป็นสารตั้งต้น ต่อมาในปี 1989 Kunioka และ Doi ได้เสนอวิธีการสังเคราะห์โคโพลิเมอร์ P (3HB-co-4HB) จาก *Alcaligenes eutrophus* โดยการสังเคราะห์โคโพลิเมอร์เกิดจากการเขื่อนพันธะกันอย่างอิสระระหว่าง โมโนเมอร์ 2 ชนิด โดยสัดส่วนของ 4HB มากหรือน้อยนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณสารตั้งต้นของ 4HB ในอาหารเลี้ยงเชื้อเพื่อการผลิต โดยสารตั้งต้นที่สามารถใช้ในการสร้าง 4HB ได้มีหลายชนิด เช่น กรด 4-ไฮดรอกซีบิวทิริก (4-hydroxybutyric acid) กรด 4-คลอโรบิทิริก (4-chlorobutyric acid) 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-butanediol) แคมมา-บิวทิโรแลกโตน (γ -butyrolactone) หรือ 1,6-บิวเทนไดออล (1,6-butanediol) เป็นต้น (Kimura และ คณะ, 1999 ; Choi, 1999 ; Doi, 1990 และ Mitomo และคณะ ,2001) โดยเมื่อใช้สารตั้งต้น เป็นกรด 4-ไฮดรอกซีบิวทิริก จะถูกเมtababolize ไปเป็น 4-ไฮดรอกซีบิวทิริวโคเอ (4-hydroxybutyryl-CoA) จากนั้น 4-ไฮดรอกซีบิวทิริวโคเอ ส่วนหนึ่งผ่านเข้าสู่ปฏิกิริยา ปีต้า-ออกซิเดชัน ซึ่งในปฏิกิริยานี้พบว่า 4-ไฮดรอกซีบิวทิริวโคเอ ถูกเปลี่ยนเป็น 3-ไฮดรอกซีบิวทิริวโคเอ และจะถูกเปลี่ยนเป็นโมโนเมอร์ของ 3HB ในที่สุด และเกิดปฏิกิริยาโคโพลิเมอร์ไรเซชัน (copolymerization) ของ 3-ไฮดรอกซีบิวทิริวโคเอ กับ 4-ไฮดรอกซีบิวทิริวโคเอ ภายใต้การทำงานของโดยเอนไซม์ PHB ชีนเทส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ส่วนสารตั้งต้นชนิดอื่นจะต้องผ่านปฏิกิริยาอื่นก่อน เช่น แคมมา-บิวทิโรแลกโตน เป็นสารตั้งต้น แคมมา-บิวทิโรแลกโตน ถูกไฮดรอลาย เป็น 4-ไฮดรอกซีบิวทิริวโคเอ ในขณะที่ กรด 4-คลอโรบิทิริก ต้องผ่านปฏิกิริยาดีคลอรินেชัน (dechlorination) เพื่อเปลี่ยนให้เป็น 4-ไฮดรอกซีบิวทิริวโคเอ ส่วน 1,4-บิวเทนไดออล 1,6-บิวเทนไดออล รวมทั้ง อัลเคนไดออล

(alkanediol) อื่น ๆ ที่มีจำนวน carbon บนอะตอมเป็นเลขคู่ จะถูกเปลี่ยนเป็น 4-ไฮดรอกซีบิวทิรโคเคนได้โดยผ่านขั้นตอนออกซิเดชัน ดังแสดงในรูปที่ 10



รูปที่ 10 วิถีการสังเคราะห์ P(3HB-co-4HB) โดย *Alcaligenes eutrophus* จากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน (Doi และคณะ, 1990)

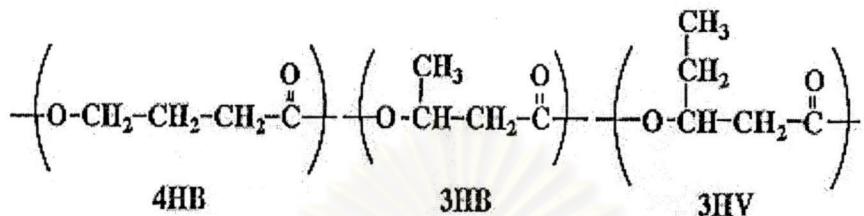
การเลือกใช้ ฟรอกโตส และ แคมมา-บิวทิโรแลกโต่น เป็นสารตั้งต้น พบว่า ดี-3-ไฮดรอกซีบิวทิโรโคลโค เที่ยได้มาจากสารตั้งต้นทั้งสองชนิด ซึ่งจะมีผลทำให้ปริมาณ 4HB ในโคลพอลิเมอร์ลดลง แต่ถ้าใช้ กรดบิวทิริก คู่กับ แคมมา-บิวทิโรแลกโต่น พบร่วมกับ กรดบิวทิริก เป็น ดี-3-ไฮดรอกซีบิวทิโรโคลโค โดยผ่านอะซิโตอะซิติลโคลโค ใน วิธีบีต้า-ออกซิเดชัน สารมอยันต์ที่เกิดขึ้นในวิธีบีต้า-ออกซิเดชัน ของ กรดบิวทิริก อาจจะยับยั้งการเปลี่ยน 4-ไฮดรอกซีบิวทิโรโคลโค ไปเป็น ดี-3-ไฮดรอกซีบิวทิโรโคลโค ซึ่งมีผลให้โคลพอลิเมอร์ ที่ได้จาก กรดบิวทิริก กับ แคมมา-บิวทิโรแลกโต่น เป็นสารตั้งต้น มีอัตราส่วนของปริมาณ 4HB สูง (Doi, 1990)

การศึกษาการสร้างและสะสม P(3HB-co-4HB) โดยจุลินทรีย์

Kunioka และคณะ (1989) ได้ศึกษาการผลิต P(3HB-co-4HB) จาก *Alcaligenes eutrophus* โดยใช้สารตั้งต้นหลาย ๆ ชนิด ดังนี้ กรด 4-ไฮดรอกซีบิวทิริก กรด 4-คลอโรบิวทิริก 1,4-บิวเทนไดออกอล และ แคมมา-บิวทิโรแลกโต่น เป็นสารตั้งต้นของ 4HB โดยแปรความเข้มข้นร่วมกับการแปรความเข้มข้นของกรดบิวทิริก ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของ 3HB ผลการศึกษาพบว่า เมื่อใช้ กรด 4-ไฮดรอกซีบิวทิริก เป็นสารตั้งต้นทำให้ได้สัดส่วนของ 4HB สูงที่สุด 36 มิลเบอร์เรียนต์ Kimura และคณะ(1992) ได้ทำการศึกษาการผลิต P(3HB-co-4HB) โดยใช้เชื้อ *Pseudomonas acidovorans* ในการผลิต สารตั้งต้นที่ถูกเลือกใช้ในการศึกษาคือ 1,4-บิวเทนไดออกอล และ เพนทานอล ผลการทดลองพบว่า สัดส่วนของ 4HB สูงถึง 93-99 มิลเบอร์เรียนต์ เมื่อใช้ 1,4-บิวเทนไดออกอล เป็นสารตั้งต้นเพียงชนิดเดียว ในปี 1993 Hiramitsu ได้รายงานการศึกษาการผลิตโคลพอลิเมอร์จาก *Alcaligenes latus* (ATCC 29713) โดยใช้การเลี้ยงแบบขั้นตอนเดียว(one-stage cultivation) สารตั้งต้นที่ให้ก็คือ โซโครัส และ แคมมา-บิวทิโรแลกโต่น ได้สัดส่วนของ 4HB สูงสุด 45 มิลเบอร์เรียนต์ ในขณะที่ความเข้มข้นของ แคมมา-บิวทิโรแลกโต่นเพิ่มขึ้นกลับทำให้การเจริญลดลงและปริมาณ PHA ในเซลล์แห้งลดลง จากรายงานของ Doi (1990) ได้รายงานการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการสะสม 4HB จากเชื้อ *Alcaligenes eutrophus* ซึ่งสามารถเปลี่ยน แคมมา-บิวทิโรแลกโต่น เป็น 4HB ได้เพียง 3 มิลเบอร์เรียนต์ เท่านั้น แต่ใน *Alcaligenes latus* พบร่วมกับ 4HB สูงกว่า ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าความสามารถในการสังเคราะห์ 4HB ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ชนิดของสารตั้งต้นในการผลิต ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และชนิดของเชื้อจุลินทรีย์ เป็นต้น สำหรับเชื้อ *Hydrogenophaga pseudoflava* สามารถผลิต

P(4HB) ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยงแบบสามขั้นตอน โดยใช้ แกรมมา-บิวทิโอลีกโนน เป็นสารตั้งต้น (Choi และคณะ, 1999)

การศึกษาการสร้างและสะสม P(3HB-co-3HV-co-4HB) โดยจุลินทรีย์



รูปที่ 11 โครงสร้างของเทอร์โพลิเมอร์ P(3HB-co-3HV-co-4HB) (Kimura, 1999)

จากรายงานของ Kunioka ในปี 1988 (อ้างถึงใน Brauneck, 1998) การผลิตเทอร์โพลิเมอร์ P(3HB-co-3HV-co-4HB) โดยใช้สารตั้งต้นผสมระหว่าง กรดบิวทิริก กรดวาเลอวิค และโซเดียม 4-ไฮดรอกซีบิวทิเรต (sodium 4-hydroxybutyrate ; Na-4HB) จากเชื้อ *Alcaligenes eutrophus* ปี 1999 Kimura รายงานว่าเชื้อ *Ralstonia eutropha* H16 สามารถผลิตเทอร์โพลิเมอร์ ได้เมื่อใช้สารตั้งต้นผสมระหว่าง โซเดียม 4-ไฮดรอกซีบิวทิเรต กับ กรดวาเลอวิค หรือโซเดียม 4-ไฮดรอกซีบิวทิเรต กับ กรดโพธิโอนิก พบร่องรอยการใช้กรดโพธิโอนิก เชื้อสามารถผลิตเทอร์โพลิเมอร์ ได้สูงที่สุดโดยประมาณเทอร์โพลิเมอร์เท่ากับ 34 เปอร์เซ็นต์ต่อน้ำหนักเซลล์แห้ง และมีน้ำหนักเซลล์แห้งสูงกว่าการใช้กรดวาเลอวิค ในการศึกษาการผลิตจาก *Alcaligenes sp. A-04* สามารถใช้ 1,4-บิวแทนไดออกอล เป็นสารตั้งต้นของ 4HB โดยการเลี้ยงเชื้อแบบสองขั้นตอน ซึ่งสามารถผลิตเทอร์โพลิเมอร์ได้ปริมาณสูงสุดเท่ากับ 67.83 เปอร์เซ็นต์ต่อน้ำหนักเซลล์แห้ง และสามารถผลิตเทอร์โพลิเมอร์ที่มี 3HV ตั้งแต่ 3-40 มิลลิเปอร์เซ็นต์ และ 4HB ตั้งแต่ 50-93 มิลลิเปอร์เซ็นต์ ด้วยการแปรผันสัดส่วนของสารตั้งต้นทั้งสามชนิดในการเลี้ยงเชื้อ ซึ่งจากรายงานนี้พบว่า การแปรผันสัดส่วนของสารตั้งต้นของโมโนเมอร์แต่ละชนิดในอาหารเลี้ยงเชื้อนั้น มีผลต่อสัดส่วนของโมโนเมอร์ทั้งสามชนิดในเทอร์โพลิเมอร์ (สุชาดา จันทร์ประทีป, 2539) ปี 2000 Madden ได้รายงานการผลิตเทอร์โพลิเมอร์จาก *Ralstonia eutropha* ด้วยการเลี้ยงแบบเพดแบค โดยให้สารตั้งต้นผสมสำหรับผลิตเป็น กลูโคส กรดโพธิโอนิก แกรมมา-บิวทิโอลีกโนน และสามารถผลิตเทอร์โพลิเมอร์ได้สูงถึง 63.6 เปอร์เซ็นต์ต่อน้ำหนักเซลล์แห้ง

สมบัติทางกายภาพ (physical property) และสมบัติเชิงกล (mechanical property) ของ PHA

โครงสร้างของ PHA เป็นแบบหัวต่อหาง (head-to-tail configuration) และเป็นแบบไอโซ-แทกติก (isotactic) โดยทั่วไป PHA มีน้ำหนักโมเลกุล (molecular mass) อยู่ในช่วง 50,000 – 1,000,000 ดาลตัน ซึ่งสูงกว่าพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่มีคุณสมบัติที่ใกล้เคียงกัน เช่น พอลิโพร์-เพลสิล เป็นต้น (Madison, 1999) สมบัติของ PHA เป็นเทอร์โมพลาสติก คือเมื่อได้รับความร้อน จะอ่อนตัวและหลอมเหลวเป็นของเหลวหนืด (viscous liquid) และเมื่อยืดหักกลับจะสามารถขึ้นรูป เป็นของแข็งได้ใหม่ (rehardness) ซึ่งจัดเป็นข้อดีของพลาสติกกลุ่มเทอร์โมพลาสติกคือสามารถเข้าสู่กระบวนการการรีไซเคิลได้

ความหลากหลายของ PHA ที่ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของโมโนเมอร์ที่อยู่ภายในโครงสร้าง ทำให้พอลิเมอร์แต่ละชนิดมีคุณสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกล ที่แตกต่างกัน ดังนั้นการพิจารณาว่าพอลิเมอร์ชนิดใดจะเหมาะสมกับการใช้งานประเภทใดนั้นขึ้นกับสมบัติทั้งสองนี้

สมบัติทางกายภาพ

1. อุณหภูมิกลางวดหิน (glass transition temperature; Tg) เป็นอุณหภูมิที่พอลิเมอร์ในส่วน อัลตราไวโอเล็ตเปลี่ยนสถานะจากของแข็งที่เปราะคล้ายแก้ว ไปเป็นของแข็งที่มีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยาง เมื่อได้รับความร้อน ทำให้อุณหภูมิต่ำกว่า อุณหภูมิกลางวดหิน พอลิเมอร์จะมีลักษณะแข็งและเปราะคล้ายแก้ว เนื่องจากมีการเคลื่อนไหวของโมเลกุลเพียงการสั่น ในขณะที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิกลางวดหิน ปริมาณของพอลิเมอร์จะเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากได้รับพลังงานจากน้ำ ทำให้บางส่วนของโมเลกุลมีการเคลื่อนไหวมากขึ้นและเกิดการหมุนรอบแกน พันธะเดี่ยว โมเลกุลจึงอ่อนตัวและยืดหยุ่น (flexible) แต่ไม่ถึงกับหลอมเหลวยังคงอยู่ในสถานะของแข็ง

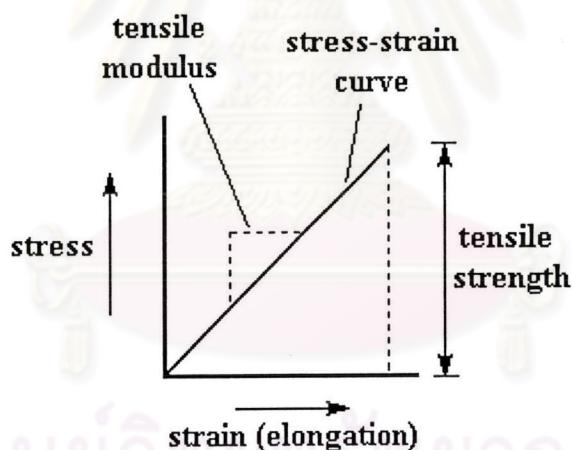
2. อุณหภูมิหลอมเหลว (melting temperature; Tm) คือ อุณหภูมิที่พอลิเมอร์เปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลวหนืด พอลิเมอร์สัมภูติจะเปลี่ยนสถานะจากของแข็งที่เปราะคล้ายแก้ว ไปเป็นของแข็งที่มีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยาง เมื่อได้รับความร้อนจนถึงอุณหภูมิหลอมเหลวจึงหลอมเหลวเป็นของแข็งหนืด

สมบัติเชิงกล

1. ความเค้น (stress) คือแรงด้านทานภายในของวัสดุที่พยายามด้านทานแรงจากภายในนอกที่มากกระทำ เพื่อไม่ให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดและรูปร่าง ซึ่งความเค้นจะกระจายอย่างสม่ำเสมอบนพื้นที่หน้าตัดของวัสดุที่รับแรง ความเค้นเป็นอัตราส่วนของแรง ที่มากกระทำต่อพื้นที่หน้าตัดของวัสดุ มีหน่วยเป็น ปอนด์ต่อตารางนิ้ว หรือ นิวตันต่อพื้นที่ 1 ตารางเมตร หรือ ปาสกัล

2. ความเครียด (strain) เมื่อวัสดุได้รับแรงกระทำจากภายนอกจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดและรูปร่างไปในทิศทางของแรงที่มากกระทำ เช่น เมื่อได้รับแรงดึง วัสดุจะยืดตัวออก (elongate) ความเครียดเป็นอัตราส่วนระหว่างความยาวของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากการยืดหรือหดตัวความยาวเดิมของวัสดุก่อนถูกแรงกระทำ ค่าความเครียดจะไม่มีหน่วย นิยมแสดงผลเป็นเปอร์เซนต์ เรียกว่า ค่าเปอร์เซ็นต์ การยืดตัว (% elongation)

3. ค่ายังส์โมดูลัส (Young's modulus หรือ tensile modulus) เป็นอัตราส่วนระหว่างความเค้นต่อความเครียดตามกฎของฮooke (Hooke) คือ อัตราส่วนระหว่างความเค้นกับความเครียด (stress/strain) ซึ่งใช้ในการบอกถึงความสามารถในการต่อต้านการเปลี่ยนรูปร่างของวัสดุ ดังแสดงในรูปที่ 12



รูปที่ 12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความเค้น - ความเครียด
(<http://www.mechanical.co.th>)

โดยการทวนแรงดึง (tensile strength) คือ ความเค้นดึงสูงสุดซึ่งวัสดุสามารถทนทานได้โดยไม่เกิดการแตกหัก จากกราฟ ความสูงของเส้นกราฟระหว่างความเค้นและความเครียด ส่วนค่าความชันของเส้นกราฟคือค่า tensile modulus ยิ่งความชันมาก ค่า tensile modulus ก็จะยิ่งมาก ซึ่งนั้นหมายถึงวัสดุมีความสามารถในการต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่างมาก ในขณะที่ค่าความชันของกราฟน้อยแสดงว่าวัสดุนั้นอ่อนนุ่มทนต่อแรงกระทำและเปลี่ยนรูปร่างได้ง่ายนั้นเอง

ผลของสัดส่วน 3HB, 3HV และ 4HB (โมลเปอร์เซ็นต์) ที่มีผลต่อสมบัติด้านต่าง ๆ ของ เทอร์พอลิเมอร์

องค์ประกอบของโมโนเมอร์ใน PHA ส่งผลโดยตรงกับสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ โดย ไฮโมพอลิเมอร์ PHB มีหมุนเวียนภายในเส้นสายพอลิเมอร์ ซึ่งทำให้ PHB มีความเป็นผลึก (crystallinity) แข็งและเบาะมาก มีจุดหลอมเหลวสูง (ประมาณ 180 องศาเซลเซียส) ส่วนสมบัติ ด้านเชิงกลของ PHB ทั้งค่า Young's modulus และ tensile strength มีค่าใกล้เคียงกับ พอลิ- โพลีเพลิน แต่ PHB จะเบาะกว่า (Doi, 1990) จากจุดหลอมเหลวที่สูงของ PHB ทำให้เกิด ปัญหาในการขึ้นรูปในระดับอุตสาหกรรม ดังนั้นการผลิตโคพอลิเมอร์ และเทอร์พอลิเมอร์จึงได้ รับความสนใจ เพื่อพัฒนาพอลิเมอร์ชนิดนี้ให้มีสมบัติที่ดีขึ้นและสามารถนำมาทดแทนพลาสติก สำหรับเครื่องหีดมากชนิดขึ้น (Amass, 1998)

Bluhum (1986) รายงานการศึกษา P(3HB-co-3HV) ที่มีสัดส่วนโมโนเมอร์ 3HV ต่าง ๆ กัน โดยเปรียบเทียบกับ PHB พบว่า P(3HB-co-3HV) มีการเรียงตัวของโมโนเมอร์เป็นแบบสุ่ม แสดงลักษณะเป็นไอโซได莫ร์ฟิซึม (isodimorphism) ซึ่งประกอบด้วยโมโนเมอร์สองชนิดที่คล้าย กันจึงสร้างผลึกร่วมกัน (cococrystallization) ด้วยโครงสร้างที่ต่างไปจึงทำให้สมบัติด้านต่าง ๆ ของ P(3HB-co-3HV) แตกต่างจาก PHB ดังนี้ อุณหภูมิหลอมเหลว อุณหภูมิกาสทรานสิชัน และค่าความร้อนของการหลอมเหลว โดยเมื่อสัดส่วนของโมโนเมอร์ 3HV เพิ่มขึ้น ทำให้อุณหภูมิ หลอมเหลวลดลงเรื่อย ๆ จนกระทั่งที่สัดส่วนของโมโนเมอร์ 3HV เท่ากับ 40 ให้อุณหภูมิหลอม เหลวต่ำที่สุดเท่ากับ 75 องศาเซลเซียส ระดับความเป็นผลึกของ P(3HB-co-3HV) ลดลงเมื่อสัด ส่วนของ 3HV เพิ่มขึ้น โดย 3HV อยู่ในช่วง 20 ถึง 40 โมลเปอร์เซ็นต์ เมื่อจากเป็นช่วงที่เกิดความ ไม่เป็นระเบียบในแผ่นพอลิเมอร์ แต่เมื่อสัดส่วนของ 3HV สูงขึ้น ความเป็นระเบียบของโครงสร้าง จะเพิ่มขึ้นทำให้ค่าความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากระดับความเป็นผลึกของ PHBV น้อยจึงทำ ให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีลักษณะที่แตกต่างจาก PHB Kunioka และคณะ (1989) รายงาน สมบัติเชิงกลของ P(3HB-co-3HV) โดยพบว่าค่า Young's modulus และ tensile strength ลดลง ตามสัดส่วนของ 3HV ในโครงสร้างของพอลิเมอร์ ซึ่งส่งผลให้ความหนึบเพิ่มขึ้น (toughness) และยืดหยุ่นดีขึ้น ในทางการค้า โคพอลิเมอร์ P(3HB-co-3HV) มีการควบคุมสัดส่วนของ 3HV ให้ อยู่ในช่วง 10-20 โมลเปอร์เซ็นต์ เพื่อความเหมาะสมโดยผลิตภัณฑ์จะมีความยืดหยุ่น ความ หนึบ และความแข็งแรง (Cox, 1994; Lee และคณะ, 1998 และ <http://www.monsato.com>)

จากรายงานของ Kunioka ในปี 1988 (อ้างถึงใน Doi, 1990) ศึกษาระดับความเป็นผลึก ของแผ่นพีล์ม P(3HB-co-4HB) พีล์ม ที่มีสัดส่วนของ 4HB ตั้งแต่ 0-49 โมลเปอร์เซ็นต์ ซึ่งพบว่า เมื่อ 4HB เพิ่มขึ้นระดับความเป็นผลึกลดลงจาก 55-14 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการที่มีองค์

ประกอบของโมโนเมอร์ 4HB อุญี่ปุ่นพอลิเมอร์จะมีผลต่อการทำลายการเรียงตัวเป็นผลึกของ P (3HB) โดยสมบัตินี้จะทำให้ P(3HB-co-4HB) มีสมบัติระหว่างลักษณะเป็นผลึก หรือยืดหยุ่น อุญี่ปุ่นในช่วงที่กว้างมากขึ้นอยู่กับสัดส่วนของโมโนเมอร์ 4HB ในโภคพอลิเมอร์นั้น Madison และ Huisman (1999) รายงานสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์ม P(3HB-co-4HB) ที่มีสัดส่วนของ 4HB ต่าง ๆ กันพบว่าตัวอย่างที่มีสัดส่วนของโมโนเมอร์ 4HB เท่ากับ 44 มอลเปอร์เซ็นต์ ทำให้พอลิเมอร์ มีความอ่อนตัวมากขึ้นและสมบัติในการยืดตัว (elongation) นั้นมากถึง 444 มอลเปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีลักษณะเป็นยางยืด (elastic rubber) จากรายงานของ Doi (1990) พบว่า P(3HB-co-4HB) ที่มีสัดส่วนของ 4HB ในช่วง 0-18 มอลเปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิหลอมเหลวมีค่าลดลงเล็กน้อยจาก 178 องศาเซลเซียส เป็น 150 องศาเซลเซียส เมื่อสัดส่วนของ 4HB สูงขึ้น นอกจากนี้ จากรายงานของ Nakamura (1992) และ Mitomo และคณะ (2001) พบว่าเมื่อสัดส่วนของ 4HB ในองค์ประกอบของโภคพอลิเมอร์ มากกว่า 20 มอลเปอร์เซ็นต์ มีผลให้อุณหภูมิกลางานซีซัน และอุณหภูมิหลอมเหลวลดลงอย่างรวดเร็ว และต่ำที่สุดเท่ากับ -46 และ 51 องศาเซลเซียส (เมื่อสัดส่วนของ 4HB สูงถึง 94 มอลเปอร์เซ็นต์) จึงเป็นโภคพอลิเมอร์ที่มีสมบัติของวัสดุหลากหลายตั้งแต่พลาสติกที่มีความเป็นผลึก ไปจนถึงพลาสติกที่มีความยืดหยุ่นคล้ายยาง

Kunioka และ Doi (1989) ได้รายงานการย่อยสลายพอลิเมอร์จากจุลทรรศน์ในดิน พบว่า อัตราการย่อยสลายพอลิเมอร์ P(3HB-co-9%4HB) ตีที่สุด รองลงมาคือ P(3HB) และ P(3HB-co-50%3HV) ซึ่งใกล้เคียงกัน อัตราการย่อยสลายของ P(3HB-co-9%4HB) จะเร็วกว่าพอลิเมอร์ชนิดอื่น และถูกย่อยสลายโดยสมบูรณ์ภายใน 2 สัปดาห์ จากรายงานของ Doi และคณะ ในปี 1990 พบว่าเมื่อสัดส่วนของ 4HB ในโภคพอลิเมอร์มากขึ้น อัตราการย่อยสลายของพอลิเมอร์นั้นมากขึ้น โดย P(3HB-co-27%4HB) มีอัตราการย่อยสลายมากกว่า P(3HB-co-17%4HB) P (3HB-co-10%4HB) P(3HB-co-45%3HV)

Madden และคณะ (2000) ได้รายงานการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเทอร์พอลิเมอร์ P (3HB-co-3HV-co-4HB) โดยพบว่า 3HB ในสายเทอร์พอลิเมอร์ซึ่งสามารถเกิดผลึกร่วมกับ 3HV ทำให้เทอร์พอลิเมอร์มีจุดหลอมเหลวสูงขึ้น รวมทั้งเพิ่มค่า Young's modulus ดังนั้นเทอร์พอลิเมอร์ซึ่งมีทั้งความเนียนยว ความใส ความยืดหยุ่นและแข็งแรง และสามารถถูกย่อยสลายในธรรมชาติได้เร็วขึ้น เช่น เทอร์พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วย 3HB 78 มอลเปอร์เซ็นต์ 3HV 11 มอลเปอร์เซ็นต์ และ 4HB 11 มอลเปอร์เซ็นต์ พบว่ามีสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความยืดหยุ่น และ การย่อยสลายของแผ่นพอลิเมอร์ ต่ำกว่า P(3HB-co-30% 3HV) และมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพซ้ำกับสัดส่วนอื่น ๆ ที่ทำการศึกษา จากรายงานของ สุชาดา จันทร์ประทีป (2539) พบว่า เทอร์พอลิเมอร์ P(11%3HB-co-31%3HV-co-55%4HB) ซึ่งผลิตจาก *Alcaligenes sp. A-04* มีค่า Young's modulus ใกล้เคียงกับถุงร้อนชนิดใส (PP) ดังนั้นการผลิตเทอร์พอลิเมอร์ให้มี

สมบัติหลากหลายให้เหมาะสมกับวัตถุประสงค์ในการใช้งาน นั้นขึ้นอยู่กับการแปรสัดส่วนของโมโนเมอร์แต่ละชนิดที่เป็นองค์ประกอบในเทอร์พอลิเมอร์นั้น สรุปว่า PHA แต่ละชนิดจะมีสมบัติที่แตกต่างกัน เนื่องจากชนิดและสัดส่วนของโมโนเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบในพอลิเมอร์



ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย