

พอลิเมอร์ผสมฐานชีวภาพจากพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต)
และยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์



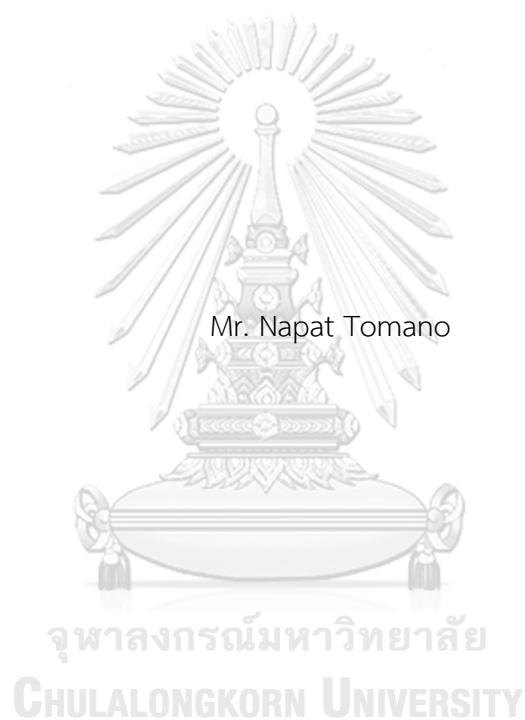
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

BIO-BASED POLYMER BLENDS FROM POLY(3-HYDROXYBUTYRATE-
CO-3-HYDROXYVALERATE) AND EPOXIDIZED NATURAL RUBBER



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science

Field of Study of Petrochemistry and Polymer Science

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2021

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	พอลิเมอร์ผสมฐานชีวภาพจากพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต)และยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์
โดย	นายณพรรดิ โตมะโน
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร.อรทัย บุญดำเนิน
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.ชวนชม อ่วมเนตร

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ประธานกรรมการ
.....	
(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.อรทัย บุญดำเนิน)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.ชวนชม อ่วมเนตร)	
.....	กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.กนกทิพย์ บุญเกิด)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.ชารินทร์ วิโนทพรรษ์)	

ณพรดี โทมะโน : พอลิเมอร์ผสมฐานชีวภาพจากพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต)และยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์. (BIO-BASED POLYMER BLENDS FROM POLY(3-HYDROXYBUTYRATE-CO-3-HYDROXYVALERATE) AND EPOXIDIZED NATURAL RUBBER) อ.ที่ปรึกษาหลัก : อ.ดร.อรรถัย บุญดำเนิน, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.ชวนชม อ่วมเนตร

งานวิจัยนี้ได้ปรับปรุงสมบัติเชิงกลในด้านความทนแรงกระแทกของพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) ด้วยการทำพอลิเมอร์ผสมกับยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ (ร้อยละ 25, และ 50) ร่วมกับการใส่สารช่วยผสมพอลิบิวตะไดอินกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์เพื่อช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ให้แก่วัสดุภาค PHBV และ ENR ด้วยเครื่องผสมระบบปิดที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียสและความเร็วโรเตอร์ 50 รอบต่อนาที ในการวิจัยขั้นแรกเป็นการศึกษาผลของสัดส่วน PHBV ต่อ ENR ที่ 100/0, 90/10, 80/20, และ 70/30 จากนั้นจึงเทียบกับการใส่สารช่วยผสมในปริมาณร้อยละ 0, 5, และ 10 จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพบว่าที่สัดส่วน 70/30 PHBV/ENR/5%PB-g-MA ของทั้ง ENR-25 และ ENR-50 ให้ค่าความทนแรงกระแทกได้สูงถึง 6.92 ± 0.35 , และ 7.33 ± 1.19 J/m ซึ่งมากกว่า 100 PHBV ถึง 2 และ 2.3 เท่าตามลำดับ ในขั้นตอนต่อมาได้นำพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ไปเพิ่มสมบัติเชิงกลจากการทำไดนามิกสวัลคาโนเซชันเพื่อให้เกิดการเชื่อมขวางในวัสดุภาค ENR โดยใช้ DCP เป็นสารเชื่อมขวางปริมาณ 2 ส่วนในร้อยละ จากการวิเคราะห์สมบัติความทนแรงกระแทกพบว่า 70/30 PHBV/ENRv/5%PB-g-MA ของทั้ง ENRv-25 และ ENRv-50 สามารถเพิ่มค่าความทนแรงกระแทกได้สูงถึง 62.99 ± 14.76 และ 24.40 ± 2.84 J/m ซึ่งมากกว่าการเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยวิธีปกติถึง 9.10 และ 3.10 เท่าตามลำดับ นอกจากนี้พอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสมที่สัดส่วน ENR ร้อยละ 30 ที่เตรียมได้ยังถูกนำไปทดสอบความสามารถในการย่อยสลายด้วยการฝังดินเป็นระยะเวลา 3 เดือน ผลที่ได้พบว่าพอลิเมอร์ PHBV มีปริมาณน้ำหนัหายไปถึงร้อยละ 37.11 ± 3.08 และเมื่อทำพอลิเมอร์ผสมพบว่า น้ำหนักพอลิเมอร์ผสมของ 70/30 PHBV/ENR/5%PB-g-MA ของทั้ง ENR-25 และ ENR-50 ได้หายไปถึงร้อยละ 45.69 ± 2.02 และ 40.14 ± 3.70 ตามลำดับแสดงให้เห็นว่าการผสมยางลงไปเพื่อแก้ไขสมบัติความเปราะยังช่วยให้การย่อยสลายเกิดได้ดีขึ้นอีกด้วย

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิ ลายมือชื่อนิสิต

เมอร์

ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6272032923 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), PHBV, Epoxidized natural rubber, Polybutadiene grafted with maleic anhydride, Polymer blend

Napat Tomano : BIO-BASED POLYMER BLENDS FROM POLY(3-HYDROXYBUTYRATE-CO-3-HYDROXYVALERATE)

AND EPOXIDIZED NATURAL RUBBER. Advisor: ORATHAI BOONDAMNOEN, Ph.D.

Co-advisor: Chuanchom Aumnate, Ph.D.

The goal of this research is to enhance the mechanical characteristics in the terms of toughness of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with epoxidized natural rubber (25, and 50), as well as to increase the compatibility of PHBV/ENR blends with polybutadiene grafted with maleic anhydride (3 MA groups/chain). The mixes were made utilizing a melt mixing method using an internal mixer set to 175°C with a rotor speed of 50 rpm. The PHBV/ENR blends were mixed in proportions of 100/0, 90/10, 80/20, and 70/30 with PB-g-MA at 0, 5, and 10% (wt./wt.). The findings indicated that at a 70/30 PHBV/ENR composition, the impact strength of each 25 and 50 epoxide content was greatest at 6.92 ± 0.35 J/m and 7.33 ± 1.19 J/m, respectively, which is higher than 100 PHBV for 2 and 2.3 times. The 70/30 PHBV/ENR (25, and 50) blends were improved mechanical characteristics such as toughness via using dynamic vulcanization with the DCP as crosslink-agent of 2 (phr). The dynamic vulcanization of the 70/30 PHBV/ENR blends of ENR-25 and ENR-50 exhibited the maximum impact strength, with 62.99 ± 14.76 J/m and 24.40 ± 2.84 J/m, respectively. Despite this, the 100 PHBV, 70/30 PHBV/ENR-25, and 70/30 PHBV/ENR-50 were all buried in soil for three months to test their biodegradability. The 100 PHBV was decreased to 37.11 ± 3.08 percent after three months, while the 70/30 PHBV/ENR of each 25 and 50 was dropped to 45.69 ± 2.02 percent and 40.14 ± 3.70 percent, respectively. In addition, the ENR-enhanced mixtures improve toughness while simultaneously increasing PHBV degradation.

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science Student's Signature

Academic Year: 2021 Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีเนื่องจากการได้รับความช่วยเหลือ ความร่วมมือ และได้รับการสนับสนุนเป็นอย่างดีจากบุคคลากรหลายท่านและหลายหน่วยงาน ข้าพเจ้าในฐานะผู้วิจัยจึงต้องกราบขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาหลัก และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วมที่ให้ความกรุณาในการให้คำแนะนำ พร้อมทั้งคำปรึกษา ตลอดไปจนถึงข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์จนงานวิจัยนี้สามารถสำเร็จได้อย่างสมบูรณ์ โดยมีรายนามดังต่อไปนี้

- 1) อาจารย์ ดร.อรรถัย บุญดำเนิน ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- 2) ดร.ชวนชม อ่วมเนตร สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- 3) ศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.กนกทิพย์ บุญเกิด กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.ชารินทร์ วิโนทพรพรซ์ กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย ที่กรุณามาเป็นคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

นอกจากนี้ยังขอขอบคุณคณาจารย์ประจำหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้ความรู้และประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ข้าพเจ้า ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ เจ้าหน้าที่ภาควิชาวัสดุศาสตร์ เจ้าหน้าที่สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อำนวยความสะดวกเอื้อเพื่อต่อสถานที่และเครื่องมือวิทยาศาสตร์รวมถึงสารเคมีต่าง ๆ ขอขอบคุณ ศูนย์เครื่องมือคณะวิทยาศาสตร์ และสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเพื่อให้ใช้เครื่องมือวิทยาศาสตร์ขั้นสูงและให้คำปรึกษาเกี่ยวกับการเตรียมชิ้นงานและการทดสอบตัวอย่าง

ขอขอบคุณกลุ่มงานวิจัยของอาจารย์ ดร.อรรถัย บุญดำเนิน และกลุ่มวิจัย 3D printed polymer composites lab ที่ช่วยเหลือและคอยให้คำปรึกษาเกี่ยวกับงานวิจัย

สุดท้ายนี้ต้องขอขอบคุณบุคคลที่มีส่วนเกี่ยวข้องที่ทำให้งานวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จโดยสมบูรณ์ นายคอลิด ถิ่นเกาะแก้ว เพื่อนสนิทที่คอยช่วยเหลือและให้คำแนะนำในการทำวิจัย ขอขอบพระคุณกำลังใจจากคุณพ่อ คุณแม่ คุณยายและครอบครัว อาจารย์ทุกท่าน เพื่อนทุกคน และอีกหลายท่านที่มีได้กล่าวถึงใน ณ ที่นี้ คุณงามความดีที่พึงจะได้รับจากการทำงานวิจัยนี้ ผู้จัดทำขอมอบให้บุคคลที่กล่าวมาทั้งหมดทั้งสิ้น

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....ค	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....ง	ง
กิตติกรรมประกาศ.....จ	จ
สารบัญ.....ฉ	ฉ
สารบัญตาราง.....ญ	ญ
สารบัญรูป.....ฎ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ..... 1	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย..... 1	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย..... 3	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย..... 3	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... 3	3
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์..... 4	4
2.1 พลาสติกชีวภาพ (bioplastics)..... 4	4
2.1.1 พลาสติกที่ผลิตขึ้นมาจากชีวภาพ (bio – based plastics)..... 4	4
2.1.2 พลาสติกที่ผลิตขึ้นมาจากชีวภาพและย่อยสลายได้ในธรรมชาติ (bio - based, bio - degradable)..... 4	4
2.1.3 พลาสติกที่ผลิตจากปิโตรเคมี (fossil – based or petroleum – based) 5	5
2.2 พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต..... 6	6
2.2.1 โครงสร้างทางเคมีของ PHAs..... 6	6
2.2.2 การแบ่งประเภทของ PHAs..... 7	7
2.2.3 สมบัติและการนำไปใช้งานของ PHAs..... 8	8

2.3 โพลี(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต).....	9
2.3.1 โครงสร้างทางเคมีของ PHBV.....	9
2.3.2 สมบัติและการนำไปใช้งานของ PHBV.....	9
2.3.3 การย่อยสลายของ PHBV.....	10
2.4 ยางธรรมชาติ (natural rubber).....	11
2.4.1 โครงสร้างทางเคมีและองค์ประกอบของยางธรรมชาติ.....	11
2.4.3 การทำให้ยางคงรูป.....	14
2.4.4 การตัดแปรงยางธรรมชาติ [6].....	16
2.5 ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ (epoxidized natural rubber).....	19
2.6 โพลีเมอร์ผสม (polymer blend).....	21
2.6.1 ความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของโพลีเมอร์ผสม [53].....	21
2.6.2 การแบ่งประเภทของโพลีเมอร์ผสม.....	22
2.7 สารช่วยผสม (compatibilizer).....	23
2.7.1 โพลีบิวตะไดอินกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (polybutadiene grafted maleic anhydride).....	24
2.8 เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนเซต (thermoplastic vulcanizate; TPV).....	24
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย.....	35
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	35
3.2 อุปกรณ์.....	35
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	36
3.4 วิธีการทดลอง.....	37
3.5 วิเคราะห์และทดสอบ.....	39
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	44

4.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-พอลิไฮดรอกซีวาเลอเรต) กับ ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ (PHBV/ENR).....	44
4.1.1 สมบัติทางความร้อน.....	44
4.1.1.1 เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA.....	44
4.1.1.2 พฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC	48
4.1.2 วิเคราะห์องค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค XRD	54
4.1.3 สมบัติเชิงกล	56
4.1.3.1 สมบัติความทนแรงกระแทก.....	59
4.1.3.2 สมบัติเชิงกลด้านแรงดึง	62
4.1.3.3 สมบัติความทนแรงดัดโค้ง	65
4.1.4 สันฐานวิทยา.....	67
4.1.5 การย่อยสลายด้วยการฝังดิน.....	69
4.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv ด้วยกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน	71
4.2.1 สมบัติทางความร้อน.....	71
4.2.1.1 เสถียรภาพทางความร้อนจากเทคนิค TGA.....	71
4.2.2 สมบัติเชิงกล.....	75
4.2.2.1 สมบัติความทนแรงกระแทก.....	78
4.2.2.2 สมบัติเชิงกลด้านแรงดึง	79
4.2.3 สันฐานวิทยา.....	81
4.2.4 การบวมตัวและการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ในพอลิเมอร์ผสม	83
4.3 เปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv กับพอลิเมอร์เชิงพาณิชย์	85
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	86
5.1 สรุปผลการวิจัย	86
บรรณานุกรม	89

ประวัติผู้เขียน 114



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติของ PHBV เทียบกับกับ PP และ LDPE [14]	10
ตารางที่ 2.2 สมบัติของยางธรรมชาติที่พ็อกซีไดซ์ 25 และ 50 [52].....	20
ตารางที่ 2.3 สมบัติของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติที่พ็อกซีไดซ์ [48].....	20
ตารางที่ 2.4 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PHB/ENR	27
ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PHBV/ENR และ PHBV/ENRv.....	38
ตารางที่ 4.1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของ PHBV และ PHBV/ENR-50/PB-g-MA	47
ตารางที่ 4.2 สมบัติทางความร้อนของ PHBV และ PHBV/ENR-50/PB-g-MA.....	53
ตารางที่ 4.3 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25	57
ตารางที่ 4.4 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-50	58
ตารางที่ 4.5 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงาน PHBV พอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 และพอลิ เมอร์ผสม PHBV/ENR-50 ที่สัดส่วน 70/30 ที่ไม่ใส่และใส่สารช่วยผสม.....	69
ตารางที่ 4.6 การสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv-25 และ PHBV/ENRv-50	73
ตารางที่ 4.7 สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR50	75
ตารางที่ 4.8 สมบัติเชิงกลของสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR5 เปรียบเทียบกับ PHBV/ENRv-25 และ PHBV/ENRv-50	77
ตารางที่ 4.9 เปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv กับพอลิเมอร์เชิงพาณิชย์...85	85

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 เปรียบเทียบระยะเวลาที่ใช้ในการย่อยสลายพลาสติก [11]	5
รูปที่ 2.2 ลักษณะสัญญาณวิทยาของแกรนูลที่สะสมภายในแบคทีเรีย [21], [22]	6
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของพอลิเมอร์ตระกูล PHAs [16].....	7
รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของ PHBV	9
รูปที่ 2.5 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ.....	12
รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาควบรูปยางด้วยกำมะถัน [43].....	15
รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาควบรูปยางด้วยเพอร์ออกไซด์ [45]	16
รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของ ENR.....	20
รูปที่ 2.9 พอลิเมอร์ผสมระหว่างการใส่สารช่วยผสมและไม่ใส่สารช่วยผสม [55].....	23
รูปที่ 2.10 สารช่วยผสม PB-g-MA	24
รูปที่ 2.11 การผกผันของภูมิภาคในกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน [56].....	25
รูปที่ 2.12 Polarized light microscope denoting spherulite.....	28
รูปที่ 2.13 พฤติกรรมทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม.....	29
รูปที่ 2.14 ปฏิกิริยาทางเคมีระหว่าง PHB กับ ENR-50 [65].....	32
รูปที่ 2.15 การรวมตัวของยางระหว่างทำและไม่ทำไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน.....	33
รูปที่ 2.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น และความเครียดของพอลิเมอร์ผสม MNR/HDPE TPVs [67].....	34
รูปที่ 3.1 ภาพรวมขั้นตอนการทดลอง.....	39
รูปที่ 3.2 ขนาดชิ้นงานทดสอบความทนแรงกระแทก.....	41
รูปที่ 3.3 ขนาดชิ้นงานทดสอบความทนแรงดึง	41
รูปที่ 3.4 ขนาดชิ้นงานทดสอบแรงดัดแบบ 3 จุด.....	42

รูปที่ 3.5 การฝังดินชิ้นงาน42

รูปที่ 4.1 เทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 (ก) TGA (ข) DTG45

รูปที่ 4.2 เทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-50 (ก) TGA (ข) DTG46

รูปที่ 4.3 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการเย็นตัว (ก) พอลิเมอร์ PHBV และ พอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 (ข) พอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-50.....50

รูปที่ 4.4 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สอง (ก) พอลิเมอร์ PHBV และ พอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 และ (ข) พอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-50.....52

รูปที่ 4.5 XRD ของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม.....55



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพเป็นหนึ่งในวัสดุที่ได้รับความนิยมน่าสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน จากรายงานแนวโน้มทางการตลาดของพลาสติกย่อยสลายได้พบว่า ทั่วโลกมีการใช้งานพลาสติกประเภทนี้สูงมากกว่า 600 เท่าในช่วงศตวรรษที่ผ่านมา [1] และในอุตสาหกรรมต่าง ๆ มีแนวโน้มปรับตัวมาใช้งานผลิตภัณฑ์ทางชีวภาพที่มากขึ้น เพื่อลดการพึ่งพาพลาสติกที่ไม่สามารถย่อยสลายได้หรือพลาสติกฐานปิโตรเลียม เนื่องจากนโยบายลดการใช้งานพลาสติกแบบใช้ครั้งเดียว ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อม จากรายงานสถานการณ์มลพิษแห่งประเทศไทยประจำปี พ.ศ.2563 ได้กล่าวไว้ว่าประเทศไทยมีปริมาณขยะพลาสติกที่ต้องกำจัดมากถึง 2 ล้านตันต่อปี มีกระบวนการที่แตกต่างกันไปแต่ก็ยังเป็นวิธีที่รบกวนต่อสิ่งแวดล้อมโดยตรง เช่น การกำจัดแบบเผา การกำจัดแบบเทกอง และการกำจัดแบบฝังดิน เป็นต้น [2] ในทางกลับกันพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ผลิตจากวัตถุดิบมวลชีวภาพ มีความสามารถในการย่อยสลายได้ด้วยตัวเองโดยการฝังดินและเกิดการย่อยสลายโดยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีตามสภาวะแวดล้อมที่เหมาะสมเกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำโดยใช้ระยะเวลาเพียง 6 – 24 เดือน [3] ซึ่งน้อยกว่าพลาสติกฐานปิโตรเลียมถึงหลักร้อยเท่า

พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ใช้งานกันในปัจจุบันมีอยู่หลากหลายชนิด เช่น พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid; PLA) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (polybutylene succinate; PBS) และพอลิเมอร์ตระกูลพอลิไฮดรอกซีอัลคานอเอต (polyhydroxyalkanoates; PHAs) เป็นต้น ซึ่งพอลิเมอร์ตระกูลไฮดรอกซีอัลคานอเอตเป็นที่น่าสนใจมากกว่าพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพชนิดอื่น ๆ เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ขึ้นและสะสมภายในแกรนูลของแบคทีเรียในสภาวะต่าง ๆ อีกทั้งยังสามารถย่อยสลายด้วยตัวเองในระยะเวลาอันรวดเร็วโดยการฝังดิน และไม่ต้องพึ่งสภาวะแวดล้อมและเกิดชีวมวลในการย่อยสลายเหมือน PLA พอลิเมอร์ตระกูล PHAs เกิดขึ้นโดยมอนอเมอร์ 2 กลุ่มที่แตกต่างกัน คือ พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากมอนอเมอร์ชนิดเดียวกันเรียกว่าโฮโมพอลิเมอร์ (homopolymer) เช่น พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต (poly(3-hydroxybutyrate); PHB) พอลิไฮดรอกซีวาเลอเรต (poly(3-hydroxyvalerate); PHV) และสังเคราะห์จากโมโนเมอร์หลายชนิดเรียกว่า โคพอลิเมอร์ (copolymer) เช่น พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-ไฮดรอกซีวาเลอเรต (poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate); PHBV) [4] ซึ่งพอลิเมอร์ชนิด PHBV

เป็นโคพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า อย่างไรก็ตามสมบัติของ PHBV ยังมีข้อจำกัดในเรื่องความเปราะสูงเนื่องจากมีความสามารถในการเกิดผลึกได้ช้าและมีความหนาแน่นผลึกต่ำ รวมถึงช่วงการใช้งานอุณหภูมิที่แคบทำให้การขึ้นรูปชิ้นงานและการนำไปใช้งานยังคงถูกจำกัด [5] ทำให้มีงานวิจัยหลากหลายงานพยายามแก้ไขข้อจำกัดของ PHBV โดยการนำพอลิเมอร์ผสมกับยางธรรมชาติ (natural rubber; NR) เนื่องจากมีสมบัติเด่นด้านความเหนียวสูง อีกทั้งยังเป็นพอลิเมอร์จากธรรมชาติจึงไม่มีปัญหาในด้านของการย่อยสลาย แต่ข้อจำกัดของยางธรรมชาติในการทำพอลิเมอร์ผสมคือมีหมู่ฟังก์ชันที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาน้อย ยางธรรมชาติดัดแปรจึงเป็นตัวเลือกที่มีความน่าสนใจมากกว่าในด้านของโครงสร้างทางเคมี ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ (epoxidized natural rubber; ENR) คือยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการอีพอกซิเดชันเพื่อเพิ่มปริมาณหมู่อีพอกไซด์ (epoxide group) ลงในโครงสร้าง [6] เพื่อช่วยให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันของ PHBV และ ENR จากสมบัติความเหนียวสูงของยางธรรมชาติส่งผลให้ความหนืดของยางสูงตามไปด้วย ทำให้การผสมกันระหว่างพอลิเมอร์ผสมต้องอาศัยแรงเฉือนเพื่อช่วยลดความหนืดของยางด้วยเครื่องมือผสมระบบปิด (internal mixer) และเพื่อการผสมที่เป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้นจึงมีการใช้สารช่วยผสมโดยสารช่วยผสมที่นิยมใช้ในการผสมพอลิเมอร์ PHBV กับ ENR คือพอลิบิวตะไดอินกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (polybutadiene grafted maleic anhydride; PB-g-MA) เนื่องจากมีหมู่มาเลอิกช่วยให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันระหว่างพอลิเมอร์ที่มากกว่าเดิม [7]

นอกจากการเพิ่มสมบัติเชิงกลและความเป็นเนื้อเดียวกันของ PHBV ด้วยการผสม ENR กับสารช่วยผสมแล้ว ยังมีอีกหนึ่งวิธีที่น่าสนใจในการช่วยเพิ่มการกระจายตัวของวัฏภาคของ ENR ในวัฏภาคหลัก PHBV โดยการทำให้ไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน (dynamic vulcanization; DV) มีงานวิจัยพบว่าการใช้ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (dicumyl peroxide; DCP) เป็นสารเชื่อมขวางในการผสมที่อุณหภูมิสูง [8] จะช่วยให้วัฏภาคเกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลเกิดเป็นโครงร่าง 3 มิติ อีกทั้งยังช่วยลดขนาดวัฏภาคยางเพื่อให้เกิดการกระจายตัวได้ดีกว่าเดิมส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น [9], [10]

งานวิจัยนี้จึงสนใจปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PHBV โดยการเตรียมผสมพอลิเมอร์ระหว่าง PHBV กับ ENR ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์แตกต่างกันด้วยเครื่องมือผสมระบบปิด และเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมโดยใช้สารผสม PB-g-MA อีกทั้งยังเพิ่มสมบัติเชิงกลจากการทำให้ไดนามิกส์วัลคาไนเซชันโดยใช้ DCP เป็นสารเชื่อมขวาง เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ผสมฐานชีวภาพ PHBV/ENR ที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาสมบัติพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ (3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) และยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ที่มีปริมาณอีพ็อกซีไธซ์ร้อยละ 25 และ 50

1.2.2 ปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิ (3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) และยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ด้วยสารช่วยผสมพอลิบิวตะไดอินกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์

1.2.3 ศึกษาสมบัติพอลิเมอร์ผสมชนิดวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์โดยใช้ไดควิมิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารเชื่อมขวางในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ที่มีปริมาณอีพ็อกซีไธซ์ร้อยละ 25 และ 50

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 เตรียมพอลิเมอร์ผสมจากพอลิ (3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) และศึกษายางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ต่างกัน (ร้อยละ 25, และ 50) (PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR-50) ที่สัดส่วน 90/10 80/20 และ 70/30 โดยมีพอลิบิวตะไดอินกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PB-g-MA) เป็นสารช่วยผสมที่ปริมาณ ร้อยละ 0, 5, และ 10 โดยน้ำหนัก

1.3.2 เตรียมพอลิเมอร์ผสมพอลิ (3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) และยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์จากกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนซ์เซชัน (PHBV/ENRv-25 และ PHBV/ENRv-50) ทั้งที่มีการใส่และไม่ใส่สารช่วยผสมร่วมด้วย

1.3.3 ศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และตรวจสอบสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR ที่เตรียมได้

1.3.4 ศึกษาความสามารถในการย่อยสลายของพอลิเมอร์ผสมของ PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR-50 ที่ใส่และไม่ใส่สารช่วยผสม โดยการฝังดินเป็นระยะเวลา 3 เดือน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้พอลิเมอร์ผสมฐานชีวภาพจากพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) และยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ที่มีสมบัติเชิงกลดีขึ้น

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 พลาสติกชีวภาพ (bioplastics)

พลาสติกชีวภาพ คือพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจากการรวมตัวของมอนอเมอร์ที่เกิดจากสารประกอบอินทรีย์ไม่ละลายน้ำ มีความแข็งแรง และยืดหยุ่น พลาสติกชีวภาพจะมีสมบัติทางกายภาพ และเคมีที่ค่อนข้างใกล้เคียงกับพลาสติกที่สังเคราะห์จากกระบวนการทางเคมี แตกต่างกันตรงที่ที่มาของวัสดุที่ใช้ในการสังเคราะห์ ซึ่งพลาสติกชีวภาพถูกวิจัยและผลิตขึ้นมาเพื่อให้เกิดการใช้งานพลาสติกที่ยั่งยืนจากการใช้ทรัพยากรหมุนเวียน อีกทั้งยังช่วยลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นสาเหตุหลักของปรากฏการณ์แก๊สเรือนกระจก และยังช่วยประหยัดทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดไปอีกด้วย พลาสติกชีวภาพนั้นอาจมีได้หลายความหมาย ทำให้ในปัจจุบันสมาคมพลาสติกชีวภาพแห่งสหภาพยุโรป (european bioplastics; EuBP) แบ่งแบ่งพลาสติกชีวภาพออกเป็น 3 ประเภท [1], [11] ดังนี้

2.1.1 พลาสติกที่ผลิตขึ้นมาจากชีวภาพ (bio – based plastics)

พลาสติกที่ผลิตขึ้นมาจากวัตถุดิบชีวภาพหรือชีวมวล (biomass) เช่น เปลือกข้าวโพด ชาญอ้อย เซลลูโลส เป็นต้น โดยพอลิเมอร์อาจสังเคราะห์ขึ้นมาจากชีวมวลบางส่วนหรือทั้งหมดก็ได้ แต่พลาสติกประเภทนี้จะไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยมีงานวิจัยของ Christina Andreeßen และคณะ ทำการศึกษาการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนจากกระบวนการหมักชีวมวล จนเกิดเป็นเอทานอล จากนั้นผ่านกระบวนการดีไฮเดรชัน (dehydration) เกิดเป็นแก๊สเอทิลีนและทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจนเกิดเป็นพอลิเอทิลีน หรือพอลิพรอพิลีนที่เกิดจากการนำแก๊สเอทิลีนไปทำปฏิกิริยาไดเมอไรเซชัน (dimerization) และเมตาทีสิส (metathesis) เกิดเป็นแก๊สพรอพิลีน จากนั้นทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจนเกิดเป็นพอลิพรอพิลีน นอกจากพอลิเมอร์ 2 ชนิดนี้แล้วยังมีพอลิเมอร์อีกหลายชนิด เช่น พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตจากเอทิลีนไกลคอลและกรดเทเรพทาติก พอลิเอไมด์จากกรดอะดิปิกและกรดซีบาซิก เป็นต้น [12]

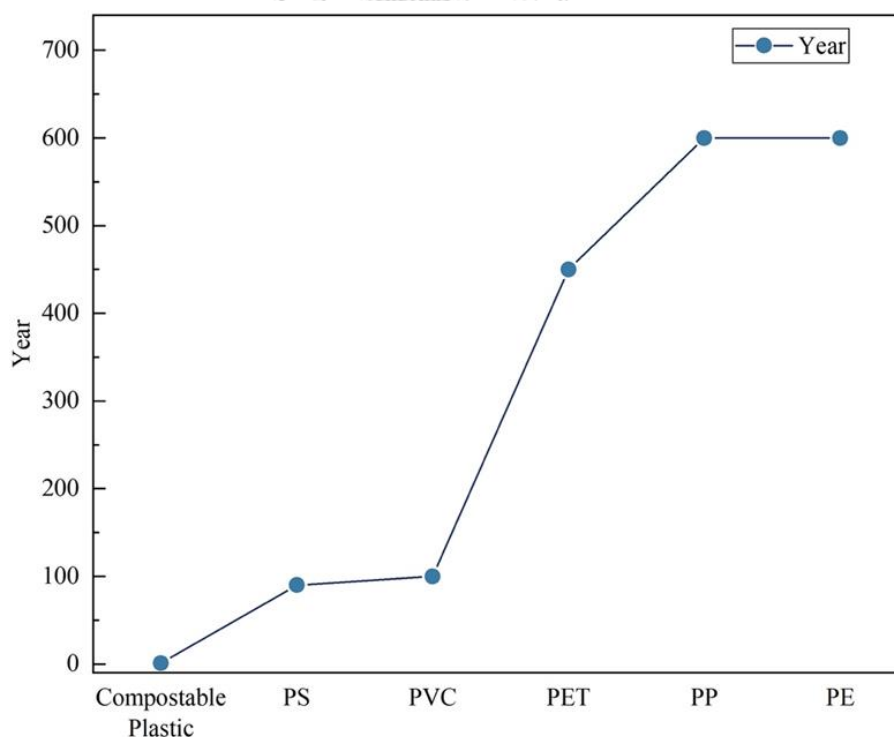
2.1.2 พลาสติกที่ผลิตขึ้นมาจากชีวภาพและย่อยสลายได้ในธรรมชาติ (bio - based, bio - degradable)

พลาสติกที่ผลิตจากวัตถุดิบชีวมวล เช่น แป้งจากมันสำปะหลัง ข้าวโพด โฮลวีท ข้าวสาลี น้ำมันจากพืช โดยผ่านกระบวนการหมักเพื่อให้ได้มาซึ่งกรดแลคติกจากนั้นนำกรดแลคติกที่ได้

มาทำปฏิกิริยาสังเคราะห์พอลิเมอร์ต่อไป หรือสังเคราะห์ขึ้นมาโดยการใช้อุณหภูมิโดยมีการเลือก จุลินทรีย์ประเภทต่าง ๆ มาทำการสังเคราะห์ภายใต้สภาวะที่กำหนดเพื่อให้เกิดการสร้างพอลิเมอร์ ขึ้นมาและสะสมในแกรนูล โดยพลาสติกประเภทนี้ี้มีความสามารถในการย่อยสลายได้ในธรรมชาติ ด้วยจุลินทรีย์จนเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำซึ่งไม่ก่อให้เกิดผลเสียต่อธรรมชาติ เช่น พอลิแลคติกแอซิด พอลิเมอร์ตระกูลพอลิ(3-ไฮดรอกซีอัลคาโนเอท) พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต) พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-พอลิไฮดรอกซีวาเลอเรต) พอลิบิวทีลีนซัคซิเนต เป็นต้น

2.1.3 พลาสติกที่ผลิตจากปิโตรเคมี (fossil – based or petroleum – based)

พลาสติกที่ผลิตจากซากพืชซากสัตว์ที่เกิดการทับถมกันหรือปิโตรเคมี โดยพลาสติกประเภท นี้จะใช้เวลาในการย่อยสลายเป็นเวลาหรือเรียกได้ว่าแทบจะไม่สามารถย่อยสลายได้ในธรรมชาติ จากงานวิจัยของ J. H. Song และคณะ [13] ทำการศึกษาระยะเวลาในการย่อยสลายของพลาสติก ที่ผลิตจากปิโตรเลียมเทียบกับพลาสติกที่ผลิตจากชีวมวล แสดงดังรูปที่ 2.1 พบว่าระยะเวลา ของการย่อยสลายแตกต่างกันตั้งแต่ 80 ไปจนถึง 600 เท่า โดยเฉพาะพลาสติกพอลิเอทิลีน กับพอลิพรอพิลีนซึ่งเป็นพลาสติกมีการใช้งานมากที่สุด ทำให้ปัจจุบันมีการหลีกเลี่ยงการใช้งาน พลาสติกประเภทนี้ โดยหาพลาสติกประเภทที่ 2.1.2 และ 2.1.3 มาใช้งานทดแทน



รูปที่ 2.1 เปรียบเทียบระยะเวลาที่ใช้ในการย่อยสลายพลาสติก [11]

2.2 พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต

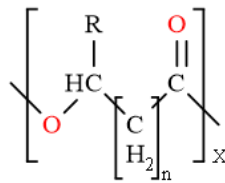
พอลิเมอร์ตระกูลพอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (polyhydroxyalkanoates; PHAs) เป็นพอลิเอสเทอร์ชีวภาพ (biopolyesters) ที่เกิดจากการสังเคราะห์ขึ้นจากเซลล์ของสิ่งมีชีวิตประเภทแบคทีเรีย และไซยาโนแบคทีเรีย โดยการสะสม PHAs ในรูปแกรนูล (granules) ที่ไม่ละลายน้ำ ขนาดประมาณ 0.2 – 0.5 ไมครอน ภายในเซลล์หรือไซโตพลาสซึม [14] แสดงดังรูปที่ 2.2 แกรนูลที่สะสมนั้นเกิดจากจุลินทรีย์ที่มีการเจริญเติบโตในสภาวะไม่สมดุล (unbalance growth condition) [15], [16] เช่น สภาวะที่สารอาหารชนิด ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส หรือซัลเฟตที่มีอยู่อย่างจำกัด หรือสภาวะที่มีปริมาณออกซิเจนน้อย ๆ เพื่อควบคุมระดับ acetyl CoA ภายในเซลล์ให้มากเกินไปและลดปริมาณ $\text{NADH}+\text{H}^+$ [4], [17] เพื่อให้เซลล์สังเคราะห์และสะสม PHAs เพิ่มขึ้น โดยแบคทีเรียที่สามารถผลิต PHAs ได้นั้นมีหลากหลายสายพันธุ์ที่นิยมใช้ผลิตในระดับอุตสาหกรรม เช่น *Azotobacter vinelandii* [18] *Ralstonia eutropha* [19] หรือเกิดจากการหมักด้วยจุลินทรีย์ของน้ำตาล ไขมัน หรือผลพลอยได้จากอาหารที่มีปริมาณคาร์บอนปริมาณสูง [20]



รูปที่ 2.2 ลักษณะสัณฐานวิทยาของแกรนูลที่สะสมภายในแบคทีเรีย [21], [22]

2.2.1 โครงสร้างทางเคมีของ PHAs

พอลิเมอร์ตระกูล PHAs เป็นพอลิเอสเทอร์ที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรงเกิดจากมอนอเมอร์กลุ่มไฮดรอกซีกันด้วยพันธะเอสเทอร์ระหว่างหมู่คาร์บอกซิลิกของมอนอเมอร์ตัวแรกกับหมู่ไฮดรอกซีของมอนอเมอร์ตัวถัดไปที่ตำแหน่งปีตาคาร์บอน การต่อกันของมอนอเมอร์เป็นแบบหัวต่อหางที่มีหมู่อัลคิล (R) ต่อที่ด้านเดียวกันของสายโซ่คาร์บอน ทำให้โครงสร้างของ PHAs มีความคล้ายคลึงกับพอลิพรอพิลีนแบบไอโซแทคติก [16] โดยโครงสร้างของ PHAs มีชื่อเรียกได้หลายแบบขึ้นกับมอนอเมอร์หมู่อัลคิล (R) แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 2.3



เมื่อ n = 1	เมื่อ R เป็น ไฮโดรเจน	(H)	สารนี้คือ	พอลิ(3-ไฮดรอกซีโพรพิโนเอต)	;P(3HP)
	เมื่อ R เป็น เมทิล	(CH ₃)	สารนี้คือ	พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต)	;P(3HB)
	เมื่อ R เป็น เอทิล	(C ₂ H ₅)	สารนี้คือ	พอลิ(3-ไฮดรอกซีวาลเอเรต)	;P(3HV)
	เมื่อ R เป็น โพรพิล	(C ₃ H ₇)	สารนี้คือ	พอลิ(3-ไฮดรอกซีเฮกซะโนเอต)	;P(3HC)
	เมื่อ R เป็น บิวทิล	(C ₄ H ₉)	สารนี้คือ	พอลิ(3-ไฮดรอกซีเฮปตะโนเอต)	;P(3HH)
	เมื่อ R เป็น เพนทิล	(C ₅ H ₁₁)	สารนี้คือ	พอลิ(3-ไฮดรอกซีออกตะโนเอต)	;P(3HO)
	เมื่อ R เป็น เฮกซิล	(C ₆ H ₁₃)	สารนี้คือ	พอลิ(3-ไฮดรอกซีนอนาโนเอต)	;P(3HN)
	เมื่อ R เป็น เฮปทิล	(C ₇ H ₁₅)	สารนี้คือ	พอลิ(3-ไฮดรอกซีเดคาโนเอต)	;P(3HD)
	เมื่อ R เป็น ออกซิล	(C ₈ H ₁₇)	สารนี้คือ	พอลิ(3-ไฮดรอกซีอันเดคาโนเอต)	;P(3HUD)
	เมื่อ R เป็น โนนิล	(C ₉ H ₁₉)	สารนี้คือ	พอลิ(3-ไฮดรอกซีโดเดคาโนเอต)	;P(3HDD)
เมื่อ n = 2	เมื่อ R เป็น ไฮโดรเจน	(H)	สารนี้คือ	พอลิ(4-ไฮดรอกซีบิวทิเรต)	;P(4HB)
เมื่อ n = 3	เมื่อ R เป็น ไฮโดรเจน	(H)	สารนี้คือ	พอลิ(5-ไฮดรอกซีวาลเอเรต)	;P(5HV)

รูปที่ 2.3 โครงสร้างของพอลิเมอร์ตระกูล PHAs [16]

2.2.2 การแบ่งประเภทของ PHAs

PHAs สามารถแบ่งประเภทจากชนิดของมอนอเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบในสายโซ่ PHAs ออกเป็น 2 ประเภท ดังนี้

1) โฮโมพอลิเมอร์ (homopolymer) เกิดจากมอนอเมอร์ชนิดเดียวกันต่อกันเป็นพอลิเมอร์ เช่น พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต) พอลิ(3-ไฮดรอกซีวาลเอเรต)

2) โคพอลิเมอร์ (copolymer) เกิดจากมอนอเมอร์ที่แตกต่างกัน 2 ชนิดขึ้นไปมาต่อกันเป็นพอลิเมอร์ เช่น พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาลเอเรต)

หรือแบ่งประเภทจากความแตกต่างของความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดจากจำนวนอะตอมคาร์บอนของมอนอเมอร์ ออกเป็น 3 ประเภท ดังนี้ [23]

1) ความยาวสายโซ่พอลิเมอร์สั้น (short chain length PHAs; scl – PHAs) หรือ PHAs ที่มีอะตอมคาร์บอน 3 – 4 อะตอม เรียกว่าเป็นสายโซ่สั้น เช่น พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต) พอลิ(4-ไฮดรอกซีบิวทิเรต) พอลิ(3-ไฮดรอกซีวาลเอเรต) พอลิ(4-ไฮดรอกซีวาลเอเรต) และ พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาลเอเรต) [24] นิยมใช้ในบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร หรือผลิตภัณฑ์แบบใช้ครั้งเดียว [25]

2) ความยาวสายโซ่พอลิเมอร์กลาง (medium chain length PHAs; mcl – PHAs) หรือ PHAs ที่มีอะตอมคาร์บอน 6 – 14 อะตอม เรียกว่าเป็นสายโซ่ปานกลางเกิดจากโฮโมพอลิเมอร์ เช่น พอลิ(3-ไฮดรอกซีเฮกซะโนเอท) พอลิ(3-ไฮดรอกซีออกตะโนเอท) [24] การนำไปใช้งาน มีความหลากหลายขึ้นกับชนิดพอลิเมอร์ [26]

3) ความยาวสายโซ่พอลิเมอร์ยาว (long chain length PHAs; lcl – PHAs) หรือ PHAs ที่มีอะตอมคาร์บอนมากกว่า 15 อะตอม เรียกว่าเป็นสายโซ่ยาว ซึ่งหาได้ยากในธรรมชาติและมีความน่าสนใจน้อยกว่าความยาวสายโซ่สั้นและปานกลาง

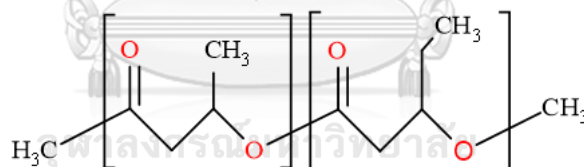
2.2.3 สมบัติและการนำไปใช้งานของ PHAs

PHAs มีสมบัติที่น่าสนใจคือเป็นวัสดุหมุนเวียนตามธรรมชาติ (naturally renewable) เนื่องจากสามารถผลิตได้จากแบคทีเรีย และไซยาโนแบคทีเรียตามที่กล่าวไว้ใน 2.2 อีกทั้งยังมีความสามารถในการย่อยสลายได้ทางธรรมชาติโดยการนำไปฝังกลบใต้ดินเพื่อให้จุลินทรีย์ที่มีอยู่ทั่วไปในชีวภาพช่วยย่อยในสภาพแวดล้อมปกติ ไม่ต้องอาศัยอุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์ การย่อย PHAs จะเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และมวลชีวภาพที่มีขนาดเล็กในระดับไมโครเมตรส่งผลให้จุลินทรีย์สามารถใช้เป็นอาหารได้ เมื่อเปรียบเทียบการย่อยสลายของ PHAs กับพลาสติกย่อยสลายได้ประเภทอื่น ๆ เช่น พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid; PLA) ที่ต้องอาศัยอุณหภูมิ 50 – 60 องศาเซลเซียส และความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 – 60 จึงจะทำให้ PLA เกิดการย่อย ดังนั้นจึงทำให้ PHAs มีความน่าสนใจมากกว่า PLA นอกจากนี้แล้วยังมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (biocompatibility) หรือหมายถึงสามารถนำไปใช้งานกับร่างกายของสิ่งมีชีวิตได้โดยไม่ก่อให้เกิดความเป็นพิษ จากสมบัติที่กล่าวมาข้างต้นทำให้มีการนำ PHAs ไปใช้งานเกี่ยวกับอุปกรณ์ทางการแพทย์ เช่น วัสดุค้ำจุนเพื่อช่วยการผลานกระดูก วัสดุที่ใช้ในงานผ่าตัด ไหมเย็บสำหรับเย็บแผล ผ้าตาข่ายสำหรับรองแผล [27] นอกจากนี้ PHAs ยังมีสมบัติอื่น ๆ เช่น ไม่ละลายน้ำ ทำให้ต้านทานต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ต้านทานต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ต หรือรังสียูวี มีความยืดหยุ่นและยึดตัว แต่อย่างไรก็ตาม PHAs ยังมีข้อจำกัดในการใช้งาน เช่น ความเปราะสูงเนื่องจาก PHAs มีความสามารถในการเกิดผลึกได้ช้าและมีความหนาแน่นผลึกต่ำ รวมถึงช่วงการใช้งานอุณหภูมิแคบ ทำให้การขึ้นรูปขึ้นงานและการนำไปใช้งานยังคงมีข้อจำกัด [5] ทำให้มีงานวิจัยมีการศึกษาการแก้ไขข้อจำกัดของ PHAs โดยการทำพอลิเมอร์ผสม เป็นต้น

2.3 พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต)

พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) (poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate); PHBV) เป็นหนึ่งในพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางธรรมชาติในตระกูล PHAs โดย PHBV เป็นโคพอลิเมอร์ที่เกิดจากมอนอเมอร์ของพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต) กับพอลิ(3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) หรือเป็นพอลิเมอร์ประเภทความยาวสายโซ่สั้น [23] PHBV มีความน่าสนใจมากกว่าโฮโมพอลิเมอร์ชนิด PHB เนื่องจาก PHB มีอุณหภูมิการเสื่อมสลายสูงกว่าอุณหภูมิการหลอมเหลวไม่มากส่งผลให้ PHB เกิดความไม่เสถียรในช่วงการหลอมเหลว หรือเกิดการสลายตัวได้ง่ายระหว่างกระบวนการขึ้นรูป [28] ทำให้เกิดข้อจำกัดทางด้านการใช้งานของ PHB จึงทำให้นักวิจัยพยายามพัฒนาและปรับปรุงสมบัติเพื่อตอบสนองการใช้งานให้ดีขึ้นจากการทำโคพอลิเมอร์โดยการเติมหมู่ Valeriate (HV) ลงในสายโซ่หลักของ PHB จากนั้นพบว่าโครงสร้างแสดงความเป็น isodimorphism ตามปริมาณหมู่ HV ที่เติมลงไป [29] เมื่อทำการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่า PHBV มีประสิทธิภาพทางการยึดตัวที่มากกว่า PHB แต่ความสามารถในการทนต่อแรงดึงและโมดูลัสมีค่าน้อยกว่าเล็กน้อย [30]

2.3.1 โครงสร้างทางเคมีของ PHBV



รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของ PHBV

2.3.2 สมบัติและการนำไปใช้งานของ PHBV

PHBV มีสมบัติคล้ายคลึงกันกับ PHAs ที่กล่าวไว้ข้างต้น 2.2.3 มีความสามารถในการย่อยสลายและเข้ากันได้ทางชีวภาพ ไม่ละลายน้ำ ต้านทานต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ต้านทานต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ต แต่มีความยืดหยุ่นและยึดตัวมากกว่าพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ ในตระกูล PHAs เช่น PHB เนื่องจากความเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่าง 3HB กับ 3HV ส่งผลให้มีอุณหภูมิการหลอมเหลวที่สูงกว่า และมีอุณหภูมิการสลายตัวที่สูงกว่า จากข้อมูล แสดงดังตารางที่ 2.1 PHBV มีอุณหภูมิการหลอมเหลวอยู่ที่ 180 องศาเซลเซียสซึ่งมีค่าเท่ากับอุณหภูมิการสลายตัวของ PHB ซึ่งหมายความว่า PHBV มีช่วงอุณหภูมิการใช้งานที่กว้างกว่าส่งผลให้การนำไปผ่านกระบวนการแปรรูปได้ง่ายกว่า

โดยไม่เสียสภาพ งานวิจัยของ Sudesh, K. และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาสมบัติของ PHBV เทียบกับกับพอลิเมอร์เชิงพาณิชย์ที่นิยมใช้กันอยู่ในปัจจุบัน เช่น PP LDPE แสดงดังตารางที่ 2.1 จะเห็นได้ว่า PHBV มีอุณหภูมิการหลอมเหลวที่ใกล้เคียงกันกับ PP แต่มีค่า Young's Modulus ที่มากกว่าถึง 2 เท่าและมีค่าทนต่อแรงดึงสูงกว่าในขณะที่เมื่อเทียบกับ LDPE พบว่ามีค่า Young's Modulus ที่มากกว่าถึง 17.5 เท่าและมีค่าทนต่อแรงดึงที่สูงกว่าทำให้ PHBV มีสมบัติค่อนข้างใกล้เคียงกันกับพอลิเมอร์เชิงพาณิชย์แบบ PP และ LDPE โดยสามารถนำมาใช้งานทดแทนกันในสมบัติทางด้านทนต่อแรงดึงหรือสมบัติที่เกี่ยวข้องกับความแข็งแรงได้ดี อีกทั้งยังมีสมบัติความสามารถในการย่อยสลายได้อีกด้วยจากสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าของ PHBV และสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพทำให้มีการนำ PHBV ไปใช้งานทางด้านอุปกรณ์ทางการแพทย์ที่หลากหลายกว่า PHAs เช่น การสร้างขดลวดหัวใจและหลอดเลือด [31] การปลดปล่อยยาและขนส่งยา [32], [33] การสร้างวัสดุที่มีรูพรุนเพื่อใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูก [34], [35] เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 สมบัติของ PHBV เทียบกับกับ PP และ LDPE [14]

Property	PHBV	PP	LDPE
Melting Temperature (T _m , °C)	180	176	130
Glass Transition Temperature (T _g , °C)	4	-10	-30
Young's Modulus (GPa)	3.5	1.7	0.2
Tensile Strength (MPa)	40	38	10
Elongation at Break (%)	5	400	620

2.3.3 การย่อยสลายของ PHBV

การย่อยสลายของ PHBV สามารถเกิดได้ง่ายโดยการนำไปฝังดินในสภาวะแวดล้อมปกติ ดังที่กล่าวไปในหัวข้อ 2.2.3 ซึ่งเป็นข้อได้เปรียบเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพชนิดอื่นที่จะต้องควบคุมสภาวะการย่อยสลายให้เหมาะสม เช่น อุณหภูมิ 40 - 60 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 40 และการกำจัดชีวมวลหลังจากการย่อยสลายเป็นต้น จากงานวิจัยของ Promkongboon, W., และคณะ [36] ได้ทำการทดสอบการย่อยสลายของ PHBV โดยการฝังลงในดินปุ๋ยหมักที่มีเชื้อจุลินทรีย์ *Actinomadura* sp. สายพันธุ์ TF1 อยู่ภายในดินปุ๋ยหมักเป็นเวลา 1 และ 2 สัปดาห์ ผลการทดลองพบว่าชิ้นงาน PHBV สามารถถูกย่อยด้วยจุลินทรีย์สายพันธุ์นี้ที่มีอยู่ในดินปุ๋ยหมักโดยระยะเวลาเพียง 2 สัปดาห์น้ำหนักของชิ้นงานได้ลดลงไปถึงร้อยละ 88 นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Jeensikhong, K., และคณะ [37] ได้ทำการศึกษาการย่อยสลายของ PHBV ใน

น้ำทะเลพบว่า PHB มีกลไกการย่อยสลายทางชีวภาพ ขั้นที่ 1 คือการเกิดการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ (enzyme degradation) จากจุลินทรีย์ในทะเล โดยจุลินทรีย์จะมารวมตัวและเกาะกลุ่มอยู่ที่ผิวของชิ้นงานเปรียบเสมือนไปโอฟิล์มทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการขาดออก จากนั้นขั้นที่ 2 จะเกิดการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ที่มีขนาดเล็กกว่า (biota degradation) ทำให้สารที่ผ่านการย่อยด้วยเอนไซม์จากขั้นตอนแรกเข้าไปในเซลล์ของแบคทีเรียจนเกิดกระบวนการเมตาบอลิซึม เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ มีเทน เป็นต้น โดยชิ้นงานจะมีการสูญเสียน้ำหนักไปในปริมาณร้อยละ 38 เมื่อเวลาผ่านไป 225 วัน จากงานวิจัยข้างต้นแสดงให้เห็นว่า PHBV สามารถเกิดการย่อยสลายได้ทั้งภายในดินที่มีสภาวะปกติ และย่อยสลายได้ในน้ำทะเลทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีข้อได้เปรียบเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น

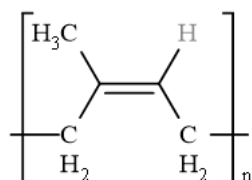
2.4 ยางธรรมชาติ (natural rubber)

ยางธรรมชาติ หรือยางพาราเป็นพืชเศรษฐกิจของประเทศไทยและเป็นสินค้าการเกษตรที่มีการส่งออกสูงอันดับ 1 มีมูลค่าการส่งออกประมาณ 190,633 ล้านบาท (ข้อมูลในปีพ.ศ. 2562) [38] โดยส่งออกไปยังสาธารณรัฐประชาชนจีน สหพันธรัฐมาเลเซีย เป็นหลัก ยางธรรมชาตินั้นสามารถปลูกได้ในทุกพื้นที่ จากข้อมูลอัตราการผลิตยางพาราของประเทศไทยในปีพ.ศ. 2562 พบว่าภาคใต้มีผลผลิตสูงถึง 3,237,215 ตัน รองลงมาคือภาคตะวันออกเฉียงเหนือ ภาคกลาง และภาคเหนือมีผลผลิต 1,124,474 ตัน, 444,527 ตัน, และ 217,661 ตัน ตามลำดับ [39] โดยที่ภาคใต้มีผลผลิตสูงสุดเนื่องด้วยปัจจัยของสภาพภูมิอากาศ ภูมิประเทศ สภาพดิน และปริมาณฝน รวมไปถึงแรงงาน พันธุ์ยางพาราที่ปลูกในประเทศไทยคือพันธุ์ฮีเวียบราซิลเลียนซิส (*Hevea brasiliensis*) ซึ่งเป็นพันธุ์ยางที่มีคุณภาพดีกว่าพันธุ์อื่น ๆ มีถิ่นกำเนิดแถบแอมะซอนในทวีปอเมริกาใต้ ต้นยางในสกุลฮีเวียบราซิลเลียนซิสสามารถเติบโตได้ในประเทศเขตร้อน ซึ่งมีปริมาณน้ำฝนไม่ต่ำกว่า 200 เซนติเมตร/ปี และอุณหภูมิอยู่ในช่วง 25-35 องศาเซลเซียส [40]

2.4.1 โครงสร้างทางเคมีและองค์ประกอบของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติ หรือยางพารา เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) ที่ไม่อิ่มตัว มีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ C_5H_8 หรือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (*cis*-1,4-polyisoprene) แสดงดังรูปที่ 2.5 โดยโครงสร้างแบบซิส (*cis*-configuration) สามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction) มวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (\bar{M}_w) ประมาณ $10^4 - 10^6$ ตาลตัน, มวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\bar{M}_n) ประมาณ 10^5 ตาลตัน, และ

การกระจายค่าของน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index, \bar{M}_w/\bar{M}_n หรือ PDI) มีค่าต่างกัน ตั้งแต่ 2 – 11 แสดงถึงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกันค่อนข้างสูง [41]



รูปที่ 2.5 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ

น้ำยางธรรมชาติที่ได้จากต้นยางพารา นั้นเป็นของเหลวที่มีความเป็นกรด-ด่าง (pH) ประมาณ 6 และเมื่อนำน้ำยางธรรมชาติมาทำการปั่นเหวี่ยง (centrifuged) ที่ความเร็วรอบสูง ๆ ประมาณ 13,000 รอบ/นาที จะพบว่ามีการแยกชั้นขององค์ประกอบในน้ำยางเกิดขึ้น ดังนี้

2.4.1.1 เนื้อยาง (rubber phase)

เป็นส่วนของชั้นยางสีขาวอยู่ชั้นสุดมีอัตราส่วนร้อยละ 30 – 36 โดยอนุภาคของยางธรรมชาติมีขนาดประมาณ 0.05–3 ไมครอน อนุภาคส่วนมากเป็นทรงกลม และที่ผิวของอนุภาคจะถูกล้อมรอบไปด้วยโปรตีนและไขมัน ส่งผลให้อนุภาคของยางเกิดการแขวนลอยได้อย่างเสถียร

2.4.1.2 ชั้นน้ำหรือซีรัม (serum phase)

อัตราส่วนร้อยละ 44–55 ประกอบด้วยกรดอะมิโน โปรตีนบางชนิดที่ละลายน้ำได้ คาร์โบไฮเดรต เอนไซม์ และไอออนของโลหะ

2.4.1.3 ตะกอน (bottom phase)

อยู่ชั้นล่างสุดอัตราส่วนร้อยละ 15 – 20 ประกอบด้วยอนุภาคลูทอยด์ (lutoid particle) เป็นสารที่มีความหนืด น้ำหนักสูงกว่าเนื้อยาง โดยจะมีสารจำพวกโปรตีน คาร์โบไฮเดรต กรด และเกลือ

สรุป น้ำยางธรรมชาติจะประกอบไปด้วยอัตราส่วนของเนื้อยางเพียงร้อยละ 30 – 36 โดยองค์ประกอบต่าง ๆ ในน้ำยางธรรมชาติจะขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น ลักษณะดิน อายุต้นยาง ลักษณะการกรีต รวมถึงฤดูกาลที่มีการวิจัยและรายงานผลเอาไว้ว่าการกรีตยางในฤดูหนาวจะทำให้ได้ปริมาณของส่วนที่ไม่ใช่เนื้อยางน้อยที่สุดซึ่งจะส่งผลต่อคุณสมบัติของยางธรรมชาติอีกด้วย

2.4.2 สมบัติของยางธรรมชาติ [41]

ยางธรรมชาติมีสมบัติที่โดดเด่นหลายอย่าง ดังนี้

2.4.2.1 สมบัติความยืดหยุ่น (elasticity)

ยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูง โดยสามารถคืนกลับรูปร่างเดิม หรือขนาดเดิม เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากแรงกระทำภายนอก เช่น การดึง

2.4.2.2 สมบัติความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength)

ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อแรงดึงสูง เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถเกิดผลึกได้เมื่อได้รับแรงกระทำภายนอกอย่างการดึง (strain-induced crystallization) ซึ่งการเกิดการตกผลึกนี้ทำให้ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อแรงดึงที่สูงขึ้น และหลังได้รับการทำให้คงรูป

2.4.2.3 สมบัติความทนทานต่อการฉีกขาด (tear strength)

ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อการฉีกขาดสูงเป็นผลโดยตรงมาจากการเกิดผลึกของยางเมื่อได้รับแรงดึง โดยผลึกที่เกิดขึ้นมานี้จะมีการจัดเรียงตัวในแนวเดียวกันกับแรงดึง และจัดเรียงตัวในแนวตั้งฉากกับรอยฉีกขาด ส่งผลให้ขัดขวางการฉีกขาดได้

2.4.2.4 สมบัติการกระด้างกระดอน (rebound resilience)

ยางธรรมชาติมีสมบัติการกระด้างกระดอนสูงมาก และในระหว่างการเปลี่ยนแปลงรูปร่างยางจะมีการสูญเสียพลังงานที่ต่ำ (hysteresis) ทำให้เมื่อยางธรรมชาติถูกใช้งานในทางไดนามิกส์จะมีความร้อนสะสมต่ำ (heat build-up)

2.4.2.5 ความทนทานต่อการขัดถู (abrasion resistance)

ยางธรรมชาติมีความคงทนต่อการขัดถูที่ดี

2.4.2.6 สมบัติความเหนียวติดกัน (tack)

ยางธรรมชาติมีสมบัติเหนียวติดกันที่สูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งไม่ผ่านการทำให้คงรูป สามารถยึดติดกับวัสดุอื่น ๆ ได้

2.4.2.7 สมบัติความเป็นฉนวนไฟฟ้า (insulation)

ยางธรรมชาติมีสมบัติความเป็นฉนวนไฟฟ้าที่สูงมาก โดยยางธรรมชาติมีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะสูง (specific resistivity) ประมาณ $1 \times 10^{15} - 2 \times 10^{15}$ โอห์ม - ซม.

2.4.2.8 สมบัติความทนทานต่อสารเคมี (chemical resistance)

ยางธรรมชาติมีข้อจำกัดทำให้ทนทานต่อสารเคมีหรือตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น อะซิโตน แอลกอฮอล์ ในทางกลับกันยางธรรมชาติจะไม่สามารถทนทานต่อสารเคมีหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วได้ เช่น น้ำมันปิโตรเลียม เบนซีน โทลูอีน เฮกเซน และคลอโรฟอร์ม ซึ่งเป็นไปตามกฎ Like dissolves Like

2.4.2.9 สมบัติการเสื่อมสภาพ (aging property)

ยางธรรมชาติมีพันธะคู่ในโครงสร้างทำให้เกิดการเสื่อมสภาพจากแสงแดด ความร้อน และโอโซน เนื่องจากพันธะคู่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ โดยเฉพาะถ้ามีแสงแดด หรือความร้อนเข้ามาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้การเสื่อมสภาพของยางเกิดได้ง่าย โดยในปกติจะมีการใส่สารป้องกันการเสื่อมสภาพของยาง (anti-degradant) หรือสารป้องกันการเกิดออกซิเดชัน (antioxidant)

2.4.2.10 สมบัติความแปรปรวนของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติมีความแปรปรวนในเรื่องของสมบัติเนื่องจากองค์ประกอบของยางธรรมชาติที่ไม่คงที่ ซึ่งเกิดจากหลายปัจจัยที่ได้กล่าวไปในหัวข้อที่ 2.4.1 เช่น ลักษณะดิน อายุต้นยาง ลักษณะการกรีด และฤดูกาล นอกจากนี้ยังมีปรากฏการณ์การแข็งตัวของยางระหว่างการจัดเก็บ (storage hardening) ก็ส่งผลต่อสมบัติความแปรปรวนของยางธรรมชาติอีกด้วย

2.4.2.11 อุณหภูมิการใช้งานของยางธรรมชาติ (service temperature)

ยางธรรมชาติมีช่วงอุณหภูมิการใช้งานตั้งแต่ -55°C ถึง 70°C แต่ในบางกรณีที่มีการออกสูตรยางที่เติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลงไปอาจทำให้ยางธรรมชาติสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงได้ แต่อาจจะสูญเสียสมบัติเชิงกลบางประการไประหว่างใช้งาน

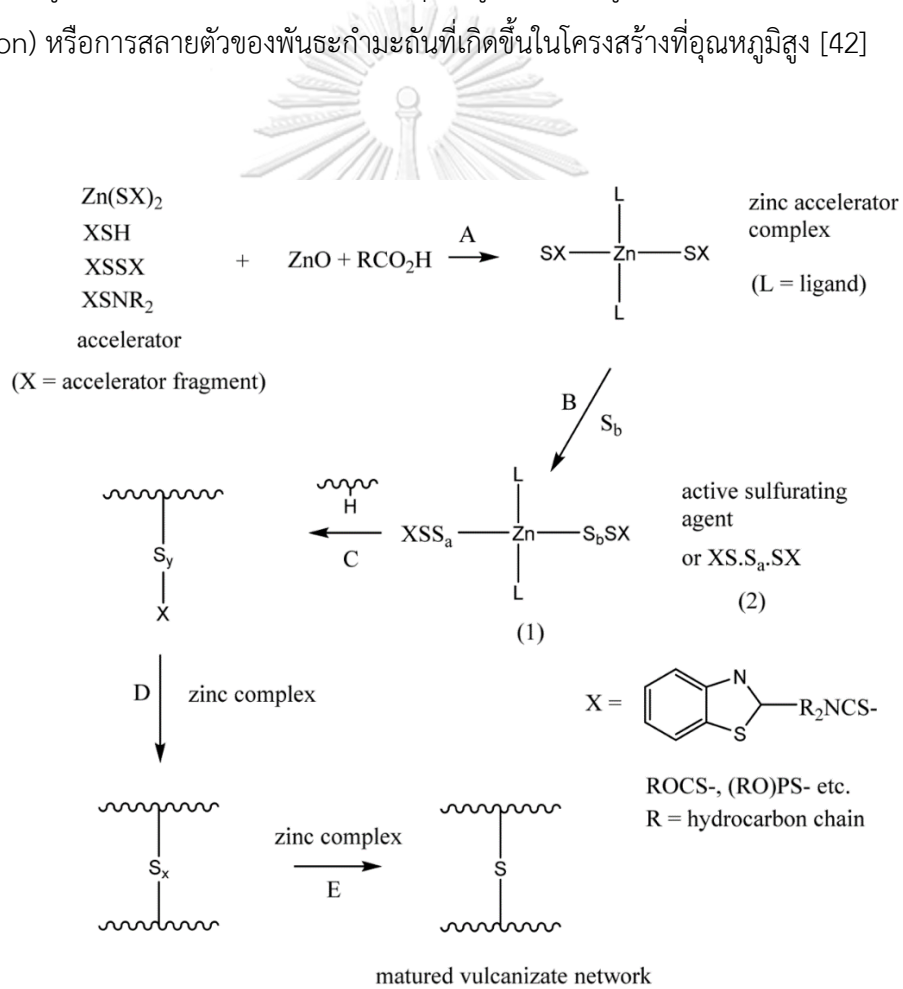
2.4.3 การทำให้ยางคงรูป

การทำให้ยางคงรูปหรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าการทำให้ยางสุก (vulcanizing or curing) นั้น ASTM (American Society of Testing and Materials) จำกัดความหมายไว้ว่าเป็นกระบวนการที่ไม่สามารถผันกลับได้ เนื่องจากกระบวนการนั้นได้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีหรือเกิดพันธะเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลเกิดเป็นโครงสร้างแบบร่างแห ส่งผลให้ยางมีสมบัติความเป็นพลาสติกลดลง มีความยืดหยุ่นและแข็งแรงสูงขึ้น มีความเสถียรมากขึ้น ทำให้ทนทานต่อปัจจัยภายนอก เช่น แสงแดด อุณหภูมิ และโอโซน นอกจากนี้รูปร่างของยางจะคงที่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างไปจากเดิมทำให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลายยิ่งขึ้น โดยการทำให้ยางคงรูปนั้นจะต้องอาศัยสารเคมีบางชนิด (vulcanizing or curing agent) และอาศัยอุณหภูมิเป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยา โดยการทำให้ยางคงรูปที่นิยมใช้กันในปัจจุบันสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ ดังนี้

2.4.3.1 การทำให้ยางคงรูปด้วยกำมะถัน (sulfur vulcanization)

การคงรูปยางด้วยกำมะถันเป็นที่รู้จักและนิยมใช้กันมานาน โดยลำดับของการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายอย่างง่าย ดังรูปที่ 2.6 ขั้นตอนแรก อันตรกิริยาของสารเคมี

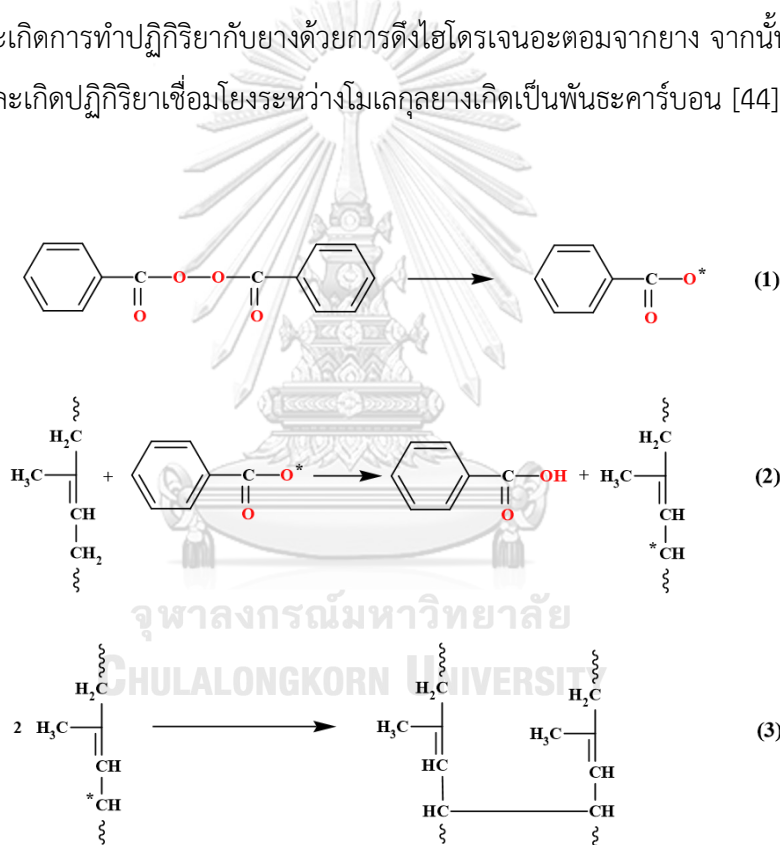
ในระบบจะก่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนพร้อมทั้งยัง ก่อให้เกิดสารที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ต่อไปอย่างจะก่อตัวของโครงร่างการคงรูปแบบปฐมภูมิ จากการเชื่อมขวางด้วยกำมะถันหลายอะตอม และขั้นตอนสุดท้ายโครงสร้างร่างแหของยางคงรูปจะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากการเชื่อมขวางด้วยกำมะถันหลายอะตอมกลายเป็นกำมะถัน 1 หรือ 2 อะตอม และการเกิดโครงร่างตาข่ายที่แผ่ออกไปอย่างกว้างขวางของยางคงรูปเป็นขั้นตอนสุดท้ายที่เกิดขึ้นในกลไกทางเคมี โดยข้อดีของการคงรูปยางด้วยกำมะถันคืออย่างที่ไ้จะมีสมบัติเชิงกลสูง ทั้งในด้านความทนต่อแรงดึงและการฉีกขาด สมบัติเชิงพลวัตและทนต่อความล้าเชิงพลวัตดี ทนต่อการขัดสี แต่เมื่อเทียบกับกันกับการคงรูปด้วยเพอร์ออกไซด์กำมะถันทนอุณหภูมิในการคงรูปได้น้อยกว่า และอาจเกิดรีเวอร์ชัน (reversion) หรือการสลายตัวของพันธะกำมะถันที่เกิดขึ้นในโครงสร้างที่อุณหภูมิสูง [42]



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาคงรูปยางด้วยกำมะถัน [43]

2.4.3.2 การทำให้ยางคงรูปด้วยเพอร์ออกไซด์ (peroxide vulcanization)

การคงรูปยางด้วยเพอร์ออกไซด์ถือเป็นอีกหนึ่งระบบที่นิยมรองลงมาจากกำมะถัน โดยเพอร์ออกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ตึกับยางทั้งที่มีพันธะคู่และไม่มี แต่เมื่อเทียบกับการคงรูปด้วยกำมะถันแล้วสมบัติเชิงกลในด้านความทนต่อแรงดึงที่ได้จะต่ำกว่า แต่สามารถทำได้ง่ายกว่า เนื่องจากไม่จำเป็นต้องใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยา สารกระตุ้นและสารหน่วงปฏิกิริยา นอกจากนี้เพอร์ออกไซด์ยังมีสมบัติระเหยเป็นไอได้ต่ำส่งผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยาและสามารถวัลคาไนซ์ได้ที่อุณหภูมิสูง กลไกการคงรูปยางด้วยเพอร์ออกไซด์สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอน ดังรูปที่ 2.7 โดยขั้นตอนแรกเพอร์ออกไซด์จะเกิดการแตกตัวที่อุณหภูมิสูง จนเกิดอนุมูลอิสระ และขั้นตอนต่อไปอนุมูลอิสระจะเกิดการทำปฏิกิริยากับยางด้วยการดึงไฮโดรเจนอะตอมจากยาง จากนั้นยางจะเกิดเป็นอนุมูลอิสระและเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลยางเกิดเป็นพันธะคาร์บอน [44]



รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาคงรูปยางด้วยเพอร์ออกไซด์ [45]

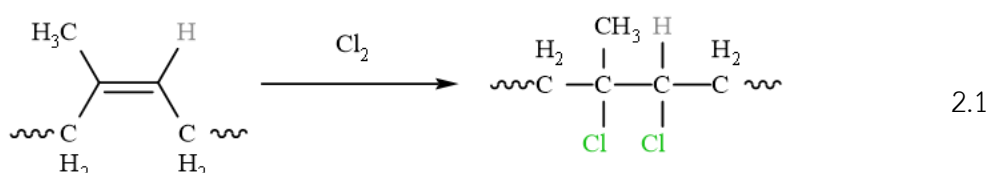
2.4.4 การตัดแปรรยางธรรมชาติ [6]

การตัดแปรรยางธรรมชาติเกิดจากความต้องการในการแก้ไขข้อจำกัดของยางธรรมชาติ เช่น ความต้านทานต่อน้ำมันต่ำ ความต้านทานต่อตัวทำละลายไม่มีขี้ขี้ต่ำ ความต้านทานต่อสภาพอากาศต่ำ เนื่องจากโครงสร้างของยางธรรมชาติมีพันธะคู่ซึ่งเป็นพันธะที่ไม่เสถียร ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ไวกับออกซิเจนและโอโซน ในอากาศ อีกทั้งรังสีอัลตราไวโอเล็ต

และอุณหภูมิยังสามารถเร่งปฏิกิริยาทำให้ยางธรรมชาติเสื่อมสภาพได้เร็วยิ่งขึ้น ดังนั้นจึงมีการตัดแปรรยางธรรมชาติเกิดขึ้นเพื่อแก้ไขข้อจำกัดดังกล่าว เพื่อเป็นการปรับปรุงและเพิ่มสมบัติให้แก่อยางธรรมชาติในระดับโมเลกุลหรือโครงสร้างเพื่อเพิ่มความสามารถในการใช้งาน โดยสามารถทำการตัดแปรรได้ทั้งทางกายภาพ ทางกล ทางเคมี โดยวิธีที่นิยมทำการตัดแปรรมีดังนี้

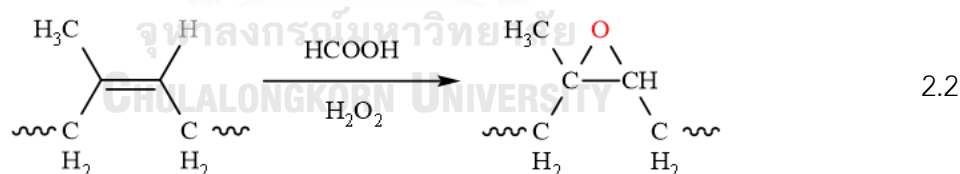
2.4.4.1 การตัดแปรรยางธรรมชาติด้วยวิธีคลอรีเนชัน (chlorination)

คลอรีเนชันเป็นการเตรียมยางธรรมชาติตัดแปรรโดยอาศัยปฏิกิริยาการเติมอะตอมคลอรีนเข้าไปแทนที่ตำแหน่งพันธะคู่ของยางธรรมชาติ แสดงดังสมการที่ 2.1 โดยการเตรียมด้วยวิธีนี้สามารถเตรียมได้จากน้ำยางธรรมชาติ หรือยางแห้ง แต่ในทางพาณิชย์นิยมเตรียมในรูปสารละลายมากกว่าโดยการนำน้ำยางธรรมชาติไปละลายในตัวทำละลาย เช่น คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน คาร์บอนเตตระคลอไรด์ เป็นต้น จากนั้นมาทำปฏิกิริยากับแก๊สคลอรีนได้ออกมาเป็นยางธรรมชาติคลอรีเนต (chlorinated natural rubber) โดยปกติแล้วจะทำปฏิกิริยากันในช่วงอุณหภูมิ 50 – 100 องศาเซลเซียส แต่ก็มีงานวิจัยของ Amerongen และคณะ [46] ได้ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติคลอรีเนตโดยใช้ตัวทำละลายคาร์บอนเตตระคลอไรด์ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 77 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 – 16 ชั่วโมง พบว่ายางธรรมชาติคลอรีเนตที่ได้มีปริมาณคลอรีนร้อยละ 40 – 68 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ Friese และคณะ [47] ทำการเตรียมยางธรรมชาติคลอรีเนตเช่นเดียวกัน แต่ใช้ตัวทำละลายคือไดคลอโรมีเทน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่ายางธรรมชาติคลอรีเนตที่เตรียมได้มีปริมาณคลอรีนร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก ทำให้สามารถสรุปได้ว่าปริมาณของคลอรีนในโครงสร้างยางธรรมชาติคลอรีเนตขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ระยะเวลา และตัวทำละลาย เป็นต้น นอกจากนี้ปริมาณของคลอรีนในโครงสร้างยังส่งผลต่อสมบัติการต้านทานแรงดึง การเสื่อมสภาพด้วยออกซิเจน โอโซน รังสีอัลตราไวโอเล็ต และต้านทานต่อความเป็นกรด - ด่าง โดยยางชนิดนี้นิยมใช้มาผลิตสารเคลือบผิวเพื่อยืดอายุการใช้งานของวัตถุดิบในอุตสาหกรรมสี เป็นต้น [48]



2.4.4.2 การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยวิธีอีพอกซิเดชัน (epoxidation)

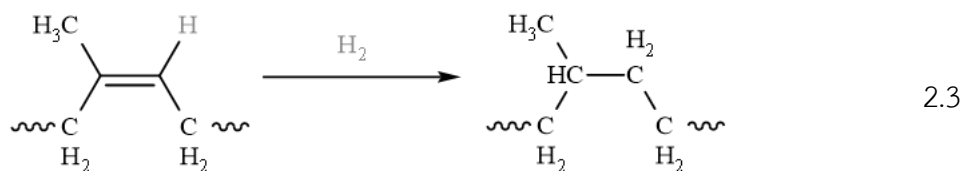
อีพอกซิเดชันเป็นการเตรียมยางธรรมชาติตัดแปรงโดยอาศัยปฏิกิริยาการเติมอะตอมออกซิเจนเข้าไปที่ตำแหน่งพันธะคู่ เกิดการจับตัวกันเป็นวงแหวนอีพอกไซด์ (epoxide ring) แสดงดังสมการที่ 2.2 โดยการเตรียมด้วยวิธีนี้สามารถเตรียมได้จากน้ำยางธรรมชาติโดยใช้กรดฟอร์มิก (HCOOH) ใส่ลงไปโดยตรง หรือเตรียมจากสภาวะสารละลายโดยการนำยางธรรมชาติไปละลายด้วยตัวทำละลาย จากนั้นใส่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และกรดอะซิติก (CH_3COOH) ลงไป ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่นิยมใช้งานจะมีตั้งแต่ร้อยละ 10 – 50 โดยโมล ซึ่งปริมาณหมู่อีพอกไซด์ขึ้นกับอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยปกติจะมีการทำปฏิกิริยากันในช่วงอุณหภูมิ 50 – 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 – 24 ชั่วโมง โดยยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีสมบัติต้านทานต่อการละลายในสารละลายไม่มีขี้ การเสื่อมสภาพจากออกซิเจน โอโซน รังสีอัลตราไวโอเล็ต การซึมผ่านของอากาศ และแรงดึง นอกจากนี้เนื่องจากความเป็นขี้ที่มากขึ้นยังส่งผลให้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีความสามารถในการต้านทานน้ำมัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้ามีปริมาณของหมู่อีพอกไซด์ที่มากขึ้น [49], [50] จากงานวิจัยของ Amerongen และ [46] คณะ กับคุณ Saowaroj และคณะ [49] พบว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์ 65 มีความสามารถในการต้านทานน้ำมันใกล้เคียงกับยางไนไตรล์ (nitrile rubber) และต้านทานการซึมผ่านอากาศใกล้เคียงกับยางบิวทิล (butyl rubber) อีกด้วยและยังมีการนำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ไปใช้งานทางด้านอุตสาหกรรมกาว สารยึดติด



2.4.4.3 การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยวิธีไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation)

ไฮโดรจิเนชันเป็นวิธีที่ทำให้โครงสร้างยางธรรมชาติที่ไม่อิ่มตัวจากพันธะคู่ในโครงสร้างเกิดเป็นโครงสร้างที่อิ่มตัวโดยการเติมอะตอมออกซิเจนลงไป แสดงดังสมการที่ 2.3 โดยการเตรียมด้วยวิธีนี้สามารถเตรียมได้จากน้ำยางธรรมชาติมาละลายด้วยตัวทำละลาย เช่น โทลูอีน ไชโคลเฮกเซน จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนกลายเป็นยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (hydrogenated natural rubber) ซึ่งมีโครงสร้างที่อิ่มตัว ส่งผลให้มีสมบัติต้านทานต่อ

การเสื่อมสภาพจากออกซิเจน โอโซน รังสีอัลตราไวโอเล็ต และความร้อนได้ดีขึ้น เหมาะกับการใช้งานในผลิตภัณฑ์ที่ต้องรองรับแรงสั่นสะเทือน



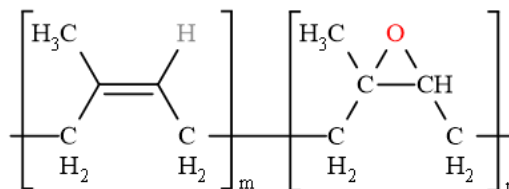
2.4.4.4 การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยวิธีการกราฟต์ (grafting rubber)

การกราฟต์เป็นวิธีที่เกิดจากการนำยางธรรมชาติมาทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์หรือพอลิเมอร์เพื่อปรับปรุงและเพิ่มสมบัติให้ยางธรรมชาติ อีกทั้งยังเพิ่มความสามารถในการใช้งานโดยสมบัติที่ได้จะเป็นสมบัติร่วมกันระหว่างยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ การเตรียมยางธรรมชาติด้วยวิธีการกราฟต์สามารถเตรียมได้ทั้งในรูปของสารละลาย น้ำยาง และยางแห้ง หมู่ฟังก์ชันที่นิยมนำมากราฟต์กับยางธรรมชาติแบบมีขั้ว เช่น อะคริเลต อะคริโลไนไตรล์ มาลิกแอนไฮไดรด์ และไม่มีขั้ว เช่น สไตรีน

2.5 ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ (epoxidized natural rubber)

ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ หรือยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการอีพ็อกซิเดชัน ตามที่กล่าวไว้ข้างต้น 2.4.4.2 ในปัจจุบันยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ในทางพาณิชย์จะมีปริมาณอีพอกไซด์ร้อยละ 25 และร้อยละ 50 ซึ่งจะมีโครงสร้าง แสดงดังรูปที่ 2.8 และมีสมบัติแตกต่างกันเล็กน้อย แสดงดังตารางที่ 2.2 และ 2.3 เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างจะเห็นว่าปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในโครงสร้าง (epoxidized level) จะส่งผลให้ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) มีค่าลดลงหรือยางมีความแข็งมากขึ้นที่อุณหภูมิห้อง และความหนาแน่นของยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ก็มีค่ามากขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Anil K. Bhowmick และคณะ [51] ได้เปรียบเทียบสมบัติของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ แสดงดังตารางที่ 2.2 และ 2.3 พบว่าสมบัติของยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์จะมีข้อได้เปรียบในด้านของความแข็งแรงที่เพิ่มมากขึ้น และทนต่อการสึกกร่อน จึงทำให้ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ได้รับความนิยมต่อการนำไปใช้งานมากกว่ายางธรรมชาติ โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับพอลิเมอร์ผสมได้นำยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ไปใช้งานมากกว่ายางธรรมชาติเนื่องจากว่าโครงสร้างของยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์จะมีวงแหวนอีพอกไซด์ (epoxide ring) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ทำหน้าที่เกิดปฏิกิริยา หรือเกิดอันตรกิริยากับพอลิเมอร์คู่ผสมได้ดีกว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากวงแหวนอีพอกไซด์จะอยู่ในรูปที่ไม่เสถียรทำให้เมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อนจะส่งผลให้วงแหวนเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแล้วไปจับกับหมู่มฟังก์ชันอื่นของพอลิเมอร์คู่ผสม

ซึ่งหมายความว่า การที่มีปริมาณหมู่เอพอกไซด์ในปริมาณที่มากกว่า อาจจะทำให้เกิดอันตรกิริยาได้ดีกว่า



รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของ ENR

ตารางที่ 2.2 สมบัติของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ 25 และ 50 [52]

สมบัติ	Epoxidized Natural Rubber	
	25	50
Epoxide level, %	25 ± 2	50 ± 2
Glass transition temp, °C	- 47	- 24
Density, mg/m ³	0.97	1.02
Solubility parameter, (j m ⁻³) ^{0.5}	17.4	18.2
Lovibond color	4.5	3.5
Mooney viscosity	70 – 90	70 – 90
ML(1+4), 100 °C	80 – 100	80 – 100
Protein level, amg/g rubber	0.0008	0.0008
Latex allergen activity, normalized unit	2 – 4	2 – 4

ตารางที่ 2.3 สมบัติของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ [48]

สมบัติ	NR	ENR-25	ENR-50
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	28	27	25
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	560	530	520
โมดูลัส 300% (MPa)	13	13	12
ความแข็ง (IRHD)	65	66	68
การกระด้างตัวที่อุณหภูมิ 23°C (%)	61	44	26
ความทนต่อการฉีกขาด (แบบ crescent, N/mm)	150	71	57
ความทนการกัดอัด เวลา 1 วัน ที่อุณหภูมิ 70°C (%)	25	21	37
การสึกกร่อนแบบ DIN (%)	100	79	65

สมบัติ	NR	ENR-25	ENR-50
การสึกกร่อนแบบ Akron (ปริมาตร สูญเสีย mm ³ /1000 rev)	0.05	0.03	0.03
ความร้อนสะสม (°C)	18	20	27
การล้าตัว (Ring fatigue, 0-100%, kcs)	88	77	237

2.6 พอลิเมอร์ผสม (polymer blend)

พอลิเมอร์ผสมเป็นหนึ่งในวิธีที่นิยมนำมาใช้เพื่อปรับปรุงและเพิ่มสมบัติให้แก่พอลิเมอร์ โดยพอลิเมอร์ผสมเกิดจากการนำพอลิเมอร์ 2 ชนิดขึ้นไปมาผสมกันเพื่อให้ได้พอลิเมอร์ชนิดใหม่ โดยวิธีการผสมนี้เป็นวิธีที่ง่ายกว่าการสังเคราะห์พอลิเมอร์ขึ้นมาให้โดยให้มีสมบัติตามที่ต้องการ การทำพอลิเมอร์ผสมจะเน้นเอาสมบัติที่ดีของพอลิเมอร์แต่ละชนิดมาผสมกันให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ ข้อดีของการทำพอลิเมอร์ผสมนอกจากจะทำได้ง่ายแล้วยังประหยัดราคา และต้นทุนในการผลิตอีกด้วย แต่การทำพอลิเมอร์ผสมก็มีข้อจำกัดเนื่องจากการผสมนั้นจะต้องดูถึงโครงสร้างสมบัติ ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม เนื่องจากการผสมที่เข้ากันได้ดีหรือไม่ดีจะเป็นตัวกำหนดสมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ ในความเป็นจริงการทำพอลิเมอร์ผสมที่มีความเข้ากันได้เป็นเนื้อเดียวกันนั้นมีความเป็นไปได้น้อยมากเนื่องจากพอลิเมอร์ผสมไม่ได้เกิดการละลายเข้าเป็นเนื้อเดียวกันอย่างสมบูรณ์ แต่จะอยู่ในลักษณะของพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งเป็นวัฏภาคหลัก (continuous phase) และพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งเป็นวัฏภาครองหรือวัฏภาคที่กระจายตัว (dispersed phase) โดยการกระจายตัวนั้นเป็นตัวสำคัญในการกำหนดสมบัติถ้ากระจายตัวได้ดีอย่างสม่ำเสมอสมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ก็จะดี แต่ถ้าหากเกิดการรวมตัว (aggregate) หรือรวมกลุ่มกันเป็นก้อนใหญ่ (agglomerate) ก็จะทำให้เกิดเป็นข้อบกพร่อง (defects) ให้แก่พอลิเมอร์ผสม

2.6.1 ความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของพอลิเมอร์ผสม [53]

ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมมักจะถูกอธิบายด้วยความสัมพันธ์ของเทอร์โมไดนามิกส์ เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมที่ผสมเข้ากันได้ดีเป็นวัฏภาคเดียวกันจะมีค่าพลังงานอิสระในการผสม (Gibbs free energy, ΔG_m) การผสมน้อยกว่าศูนย์หรือเป็นลบ โดยค่า ΔG_m หาได้ ดังสมการที่ 2.4

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad 2.4$$

จากสมการที่ 2.4 จะสังเกตได้ว่าถ้าต้องการให้พจน์ ΔG_m เป็นลบได้ก็ต่อเมื่อค่าเอนทัลปี (enthalpy, ΔH_m) หรือค่าความร้อนของการผสมที่เปลี่ยนแปลงไปมีค่าน้อยกว่าค่าของผลคูณ

ระหว่างเอนโทรปีกับค่าเอนโทรปีที่เปลี่ยนแปลงไป (entropy, ΔS_m) ซึ่งในความเป็นจริงไม่มีทางที่ พจน์ของ $T\Delta S_m$ จะเป็นลบได้เนื่องจากเอนโทรปีที่อยู่ในหน่วยขององศาเคลวิน (K) ไม่มีโอกาสติดลบ เนื่องจากเอนโทรปีต่ำสุดคือ 0 องศาเคลวิน และค่าเอนโทรปีของพอลิเมอร์มักจะมีค่าเป็นบวกเสมอ เนื่องมาจากความยุ่งเหยิงของสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้ต้องพิจารณาที่พจน์ของ ΔH_m เป็นส่วนใหญ่ โดยถ้าจะให้ค่าของ ΔH_m ติดลบได้การผสมนั้นจะต้องเกิดปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic)

2.6.2 การแบ่งประเภทของพอลิเมอร์ผสม

พอลิเมอร์ผสมสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท เมื่อพิจารณาตามวิถุภาคของ พอลิเมอร์ผสม [53]

2.6.2.1 ผสมเข้ากันได้ (miscible blends)

การพิจารณาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมมักจะพิจารณาที่ค่าเอนโทรปี สถานะแก้ว (glass transition temperature, T_g) ที่แสดงออกมาเพียงค่าเดียวโดยจะมีค่าอยู่ระหว่าง ค่า T_g ของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันโดยที่ค่าของ T_g ที่ได้จะมีลักษณะเป็นพีคกว้าง (broad peak) การผสมเข้ากันเป็นวิถุภาคเดียวของพอลิเมอร์ผสมนี้จะเข้ากันจนถึงในระดับนาโนเมตรแต่จะไม่เข้าไป จนถึงระดับโมเลกุล ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์อาจเกิดได้จากสมบัติของพอลิเมอร์ ที่มีความเข้ากันได้ โครงสร้างทางเคมี ความเป็นขั้ว ความหนืด อันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์คู่ผสม

2.6.2.2 ผสมเข้ากันไม่ได้ (immiscible blends)

พอลิเมอร์ที่ผสมเข้ากันไม่ได้จะแสดงค่า T_g ออกมาเป็น 2 ค่าหรือหมายถึง แสดงค่า T_g ของพอลิเมอร์แต่ละชนิดออกมาอย่างชัดเจน อีกทั้งยังเกิดการแยกวิถุภาคออกจากกัน ไม่รวมเป็นวิถุภาคเดียวหรือมีรอยต่อระหว่างวิถุภาคที่ไม่ดีส่งผลให้สมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่ เตรียมได้นั้นแย่งไปกว่าสมบัติเดิมของพอลิเมอร์ ซึ่งการแยกออกของวิถุภาคสามารถแก้ไขได้โดย การเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมโดยใช้สารช่วยผสม (compatibilizer) เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ให้แก่พอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด

จากการแบ่งประเภทของพอลิเมอร์ผสมที่กล่าวไปข้างต้น ทำให้งานวิจัยของ Koning, C. และคณะ [54] ได้เพิ่มประเภทของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นไปอีก 1 ประเภทที่อยู่ระหว่างการผสม เข้ากันได้และการผสมเข้ากันไม่ได้ ดังนี้

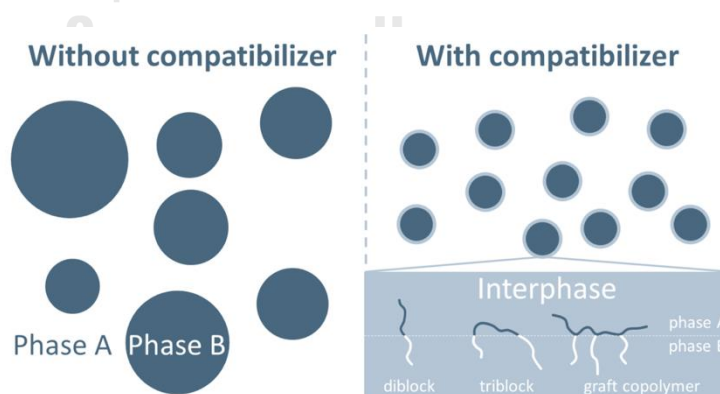
2.6.2.3 ผสมเข้ากันได้บางส่วน (partially miscible blends)

พอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันได้บางส่วนอาจเกิดจากการผสมพอลิเมอร์ที่มีความเข้ากัน ได้เล็กน้อยในระดับไม่ถึงนาโนเมตรแต่มีสมบัติที่ดีขึ้นกว่าเดิมหรือยอมรับได้ หรือเกิดจากการใช้

สารช่วยผสมเข้ามาเป็นตัวประสานให้รอยต่อระหว่างวัฏภาคมีความเข้าเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น หรือมีอันตรกิริยาเกิดขึ้นระหว่างหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด โดยพอลิเมอร์ผสมประเภทนี้จะมีค่า T_g แสดงออกมาไม่เท่ากับค่าเดิมก่อนการผสมแต่จะแยกกันเหมือนการผสมเข้ากันไม่ได้ที่มีค่า T_g เคลื่อนเข้าหากัน (shift)

2.7 สารช่วยผสม (compatibilizer)

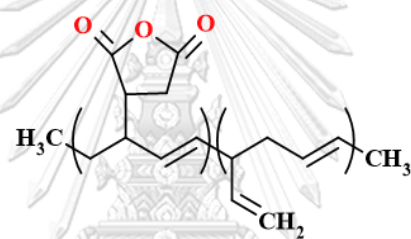
สารช่วยผสม หรือเรียกอีกอย่างว่าสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้จากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างวัฏภาค โดยทำหน้าที่เหมือนสารลดแรงตึงผิวตัดแปรพื้นผิวสัมผัสของพอลิเมอร์เพื่อให้สามารถเกิดปฏิกิริยาและกระจายตัวในพอลิเมอร์อีกชนิดได้ดีขึ้น หรือช่วยในเรื่องของการยึดติดระหว่างวัฏภาค หรือการยึดติดระหว่างผิวสัมผัสโดยสารช่วยผสมอาจจะเป็นพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อก (block copolymer) หรือพอลิเมอร์ร่วมแบบต่อกิ่ง (grafted copolymer) โดยที่โครงสร้างของสารช่วยผสมจะมีโครงสร้างส่วนหนึ่งคล้ายคลึงกับพอลิเมอร์ชนิดแรกเพื่อให้เกิดการละลายหรือผสมเข้ากันได้ และโครงสร้างอีกส่วนหนึ่งคล้ายคลึงกับพอลิเมอร์คู่ผสมโดยการใส่สารช่วยผสมด้วยวิธีนี้จะช่วยให้การผสมของพอลิเมอร์ผสมเป็นได้ดีขึ้น หรือเป็นสารช่วยผสมที่เกิดจากพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหรือส่วนที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา โดยหมู่ฟังก์ชันของสารช่วยผสมจะเกิดปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์คู่ผสมเพื่อช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ให้ดียิ่งขึ้น หมู่ฟังก์ชันที่เกิดปฏิกิริยาที่ว่องไวและนิยมนำมาใช้งานเป็นจำนวนมากคือ มาเลอิกแอนไฮไดรด์ เป็นต้น จากรูปที่ 2.9 จะเห็นได้ว่าเมื่อไม่ใส่สารช่วยผสมจะเห็นวัฏภาค A และ B เกิดการแยกตัวกันโดยที่วัฏภาคมีขนาดใหญ่ แต่เมื่อทำการใส่สารช่วยผสมแล้วที่บริเวณรอยต่อระหว่างวัฏภาคจะมีอันตรกิริยาเกิดขึ้นส่งผลให้มีความเข้ากันได้ดีกว่า



รูปที่ 2.9 พอลิเมอร์ผสมระหว่างการใส่สารช่วยผสมและไม่ใส่สารช่วยผสม [55]

2.7.1 พอลิบิวตะไดอินกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (polybutadiene grafted maleic anhydride)

สารช่วยผสมที่งานวิจัยนี้เลือกใช้ คือ พอลิบิวตะไดอินกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ หรือ PB-g-MA เนื่องจากมีงานวิจัยของ Yashodhan Parulekar และคณะ [7] ได้ศึกษาถึงผลของการทำพอลิเมอร์ผสมโดยใช้ PB-g-MA พบว่าสามารถช่วยให้ PHB เกิดความเข้ากันได้กับยางได้มากที่สุด อีกทั้งยังสามารถเพิ่มสมบัติเชิงกลให้แก่ PHB เนื่องจาก PB-g-MA เป็นสารช่วยผสมที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ แสดงดังรูปที่ 2.10 สอดคล้องกันกับการขาดออกของสายโซ่แบบสุ่มของ PHBV ระหว่างการผสมและเมื่อมีแรงเฉือนและแรงบิดเข้ามาช่วยลดขนาดวัฏภาคอย่างส่งผลให้เกิดการอันตรกิริยาระหว่างหมู่คาร์บอนิลของ PHBV หมู่อีพ็อกไซด์ของ ENR และหมู่มาเลอิกแอนไฮไดรด์ของ PB-g-MA ทำให้สารช่วยผสมนี้มีความน่าสนใจในการนำมาปรับปรุงสมบัติของ PHBV

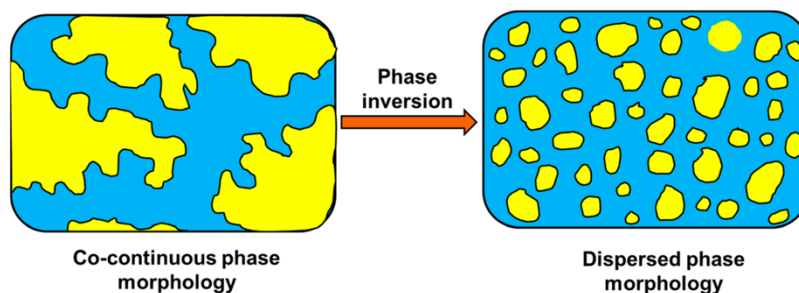


Polybutadiene Grafted Maleicanhydride

รูปที่ 2.10 สารช่วยผสม PB-g-MA

2.8 เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนเซต (thermoplastic vulcanizate; TPV)

คือ พอลิเมอร์ผสมระหว่างพลาสติกและยาง แต่วัฏภาคยางจะถูกทำให้คงรูปโดยการใส่สารคงรูปเพื่อให้เกิดการเชื่อมขวางในวัฏภาคของยางในระหว่างกระบวนการผสมหรือที่เรียกว่ากระบวนการไดนามิกวัลคาไนเซชัน (dynamic vulcanization; DV) แสดงดังรูปที่ 2.11 จะเห็นได้ว่าจากเดิมที่วัฏภาคของพอลิเมอร์ผสมเป็นแบบวัฏภาคร่วมกัน (co-continuous phase) แต่เมื่อทำการใส่สารคงรูปแล้วในระหว่างกระบวนการผสมวัฏภาคยางที่เกิดการเชื่อมขวางจะมีความหนืดสูงเมื่อเจอกับแรงเฉือนและแรงบิดจะทำให้วัฏภาคยางเกิดการยึดตัวและขาดออกเป็นวัฏภาคขนาดเล็ก (dispersed phase) อยู่ในวัฏภาคของพอลิเมอร์ผสมหรือเรียกได้ว่าการผกผันของวัฏภาคเป็นต้น โดยข้อดีของการทำ DV คือการทำให้วัฏภาคยางมีขนาดลดลง และลดการรวมตัวกลับมาเป็นก้อนของยาง นอกจากนี้จะยังช่วยให้สมบัติเชิงกลในด้านความแข็งแรงของพอลิเมอร์ผสมดีขึ้น และช่วยให้ทนต่อความร้อน ทนต่อการเสื่อมสภาพต่อสิ่งแวดล้อม เช่น แสงอัลตราไวโอเล็ต โอโซน เป็นต้น



รูปที่ 2.11 การผกผันของวัฏภาคในกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน [56]

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันงานวิจัยเกี่ยวกับพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพเริ่มหันมาสนใจพอลิเมอร์ตระกูลพอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอทมากขึ้น เนื่องจากพอลิเมอร์ตระกูลนี้มีความได้เปรียบมากกว่าพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ชนิดอื่น ๆ เช่น พอลิแลคติกแอซิด พอลิบิวทีลีนซัคซิเนต เนื่องจากการย่อยสลายไม่จำเป็นต้องกำหนดสภาวะแวดล้อม อีกทั้งยังไม่มีชีวมวลเกิดขึ้นหลังจากการย่อยสลาย (ตามที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.2.3) แม้ว่าจะมีข้อได้เปรียบทางการย่อยสลายแต่ก็เป็นที่รู้กันว่าพอลิเมอร์ตระกูลนี้มีความเปราะสูง และพอลิเมอร์ที่งานวิจัยนี้สนใจศึกษา คือ พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) นำไปสู่งานวิจัยการปรับปรุงสมบัติความเปราะโดยการทำพอลิเมอร์ผสมร่วมกับยางธรรมชาติ

Chutamas Maneewong และคณะ [57] ศึกษาการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) กับยางธรรมชาติเทียบกับยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ 50 ในอัตราส่วน 90/10, 80/20, 70/30 โดยศึกษาผลกระทบของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride; MA) ในปริมาณร้อยละ 0.5, 1, และ 1.5 โดยน้ำหนักกับเบนโซอิลเพอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide; BPO) ในปริมาณร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนักผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสองสกรู (twin – screw extruder) ที่อุณหภูมิ 140 ถึง 172 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 50 รอบต่อนาที ผลการศึกษาพบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) กับยางธรรมชาติไม่ส่งผลให้ค่าความทนแรงกระแทกสูงขึ้น หรือไม่สามารถเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิเมอร์ผสมได้ ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต)กับยางอิพ็อกซิไดซ์ธรรมชาติสามารถเพิ่มความทนแรงกระแทกจาก 8.5 กิโลจูลล์ต่อตารางเมตร เป็น 12.48 กิโลจูลล์ต่อตารางเมตร อีกทั้งยังเพิ่มค่ายืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) อีกด้วยซึ่งผลการทดสอบสมบัติเชิงกลเป็นไปในทางเดียวกันกับการศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าการผสมด้วยยางอิพ็อกซิไดซ์ธรรมชาติมีความเป็นเนื้อเดียวกัน จากงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่าการทำพอลิเมอร์ผสมโดยใช้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ โดยมี MA และ BPO เป็นสารช่วยให้เกิดอนุโมลอิสระในสายโซ่พอลิเมอร์ ช่วยให้

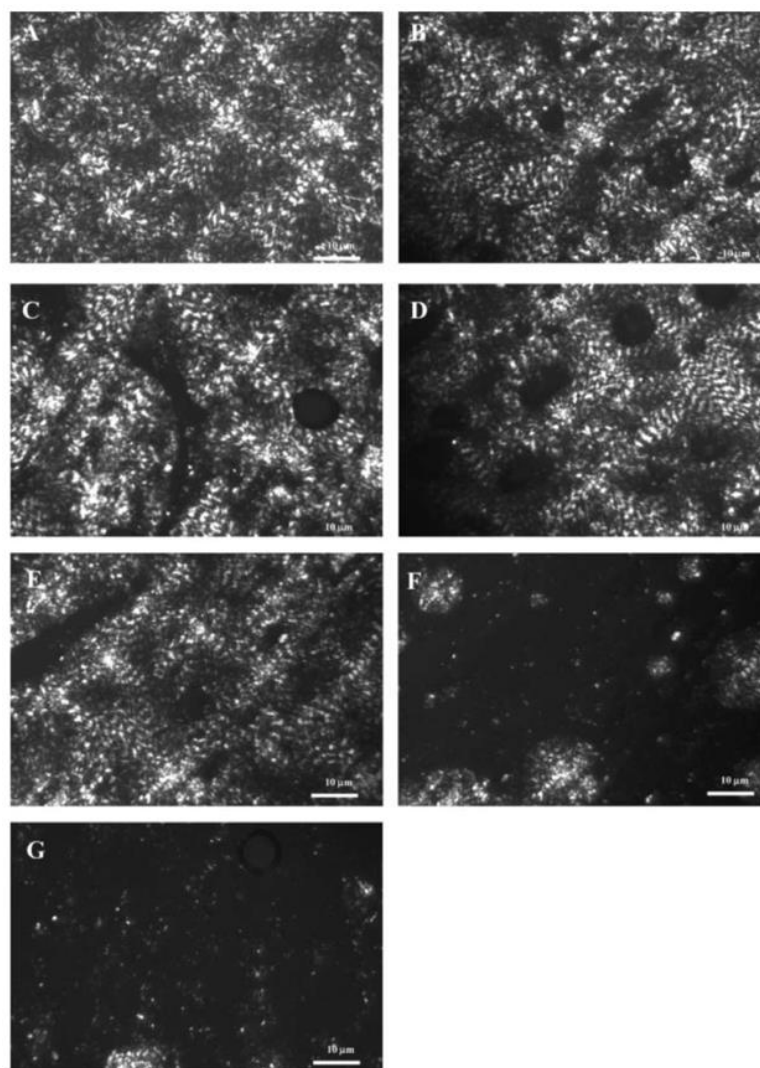
พอลิเมอร์มีความเข้ากันเป็นเนื้อเดียวกันที่มากขึ้นจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์

นอกจากนี้ Yashodhan Parulekar และคณะ [7] ศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต) กับยางธรรมชาติเทียบกับยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ 25 โดยมีมาลีเอทพอลิบิวตะไดอิน (maleate polybutadiene) ที่มีปริมาณหมู่มาเลอิกแอนไฮไดรด์ 2 หมู่ต่อสายโซ่ เทียบกับกับหมู่มาเลอิกแอนไฮไดรด์ 6 หมู่ต่อสายโซ่ เป็นสารช่วยผสม เนื่องจากความต่างกันของสมบัติการไหลระหว่างพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดมีค่าแตกต่างกันถึง 20 - 50 เท่า ทำให้พอลิเมอร์ผสมนี้เป็นพอลิเมอร์ผสมชนิดเข้ากันไม่ได้ (immiscible blend) จึงทำการผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสองสกรูเพื่ออาศัยแรงเฉือนจากสกรูช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ให้แก่พอลิเมอร์ พบว่าสมบัติความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PHB กับ NR เทียบกับ PHB กับ ENR ค่าแทบจะไม่ได้แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.4 เห็นว่ายางธรรมชาติที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ (epoxide group) ร้อยละ 25 ไม่ได้ช่วยให้การผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันอย่างที่เป็นนัยยะสำคัญ แต่เมื่อมีการใช้สารช่วยผสมค่าความทนแรงกระแทกมีค่าสูงขึ้นเป็นไปได้อีกว่าหมู่อีพ็อกไซด์ในยางอาจจะเกิดอันตรกิริยาร่วมกันกับหมู่มาเลอิกแอนไฮไดรด์ในสารช่วยผสม นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบสารช่วยผสมทั้ง 2 ชนิดที่ใส่ไปแล้วพบว่าสารช่วยผสมที่มีปริมาณหมู่มาเลอิกแอนไฮไดรด์ในปริมาณมาก (MR2; หมู่มาเลอิก 6 หมู่ต่อสายโซ่) เกิดอันตรกิริยาได้ดีกว่า อีกทั้งยังช่วยเพิ่มค่าความทนแรงกระแทกให้สูงถึง $124 \pm 4.64 \text{ J/m}$ หรือสามารถบอกได้ว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้มีค่าความเหนียว (toughness) ที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์เชิงพาณิชย์ที่มีค่าความทนแรงกระแทกสูง เช่น Thermoplastic olefin กับ High impact polystyrene พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ก็ยังมีค่าความทนแรงกระแทกที่สูงกว่าอยู่ดี โดยงานวิจัยนี้ได้อธิบายถึงพฤติกรรมความเป็นผลึกของพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต) ว่าสมบัติเชิงกลทางด้านความเหนียวที่เพิ่มขึ้นนั้นเป็นผลมาจากผลึกมีขนาดที่เล็กลง เนื่องจากวัฏภาคยางที่ใส่ลงไปเป็นส่วนหนึ่งในการขัดขวางการเกิดผลึกของพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต) แสดงดังรูปที่ 2.12 เป็นภาพที่ถูกถ่ายด้วยเครื่องมือ Polarized light microscope จากภาพสามารถสังเกตเห็นได้ว่าขนาดของสเฟียร์รูโลทจะเล็กลงเมื่อทำการเติมยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ ร่วมกันกับการใส่สารช่วยผสม ทำให้งานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จากพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต) ปริมาณร้อยละ 60 กับยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ 25 ปริมาณร้อยละ 30 และมาลีเอทพอลิบิวตะไดอินปริมาณร้อยละ 10 ที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ 6 หมู่ต่อสายโซ่เป็นสารช่วยผสม เป็นพอลิเมอร์ผสมที่มีสมบัติเชิงกลทางด้านความเหนียวที่สูงกว่า จากพฤติกรรมทางด้านผลึกของพอลิเมอร์เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์เชิงพาณิชย์ อีกทั้งยังมีข้อได้เปรียบทางด้านการย่อยสลายทางธรรมชาติอีกด้วย

ตารางที่ 2.4 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PHB/ENR

No	Composition	Impact strength (J/m)
1	PHB	23 ± 1.53
2	PHB + 40% NR	24 ± 1.53
3	PHB + 30% NR + 10% MR1	22 ± 1.61
4	PHB + 30% NR + 10% MR2	28 ± 1.57
5	PHB + 40% ENR	25 ± 2.32
6	PHB + 30% ENR + 10% MR1	62 ± 0.92
7	PHB + 30% ENR + 10% MR2	124 ± 4.64
8	Thermoplastic olefin (TPO)	84 ± 1.17
9	High impact polystyrene (HIPS)	70 ± 4.98

PHB; Poly(3-hydroxybutyrate), NR; Natural Rubber, ENR; Epoxidized Natural Rubber, MR1; RI131MA5, MR2; RI130MA20, HIPS; Dow Styron 421, TPO; Basell Research grade TPO.

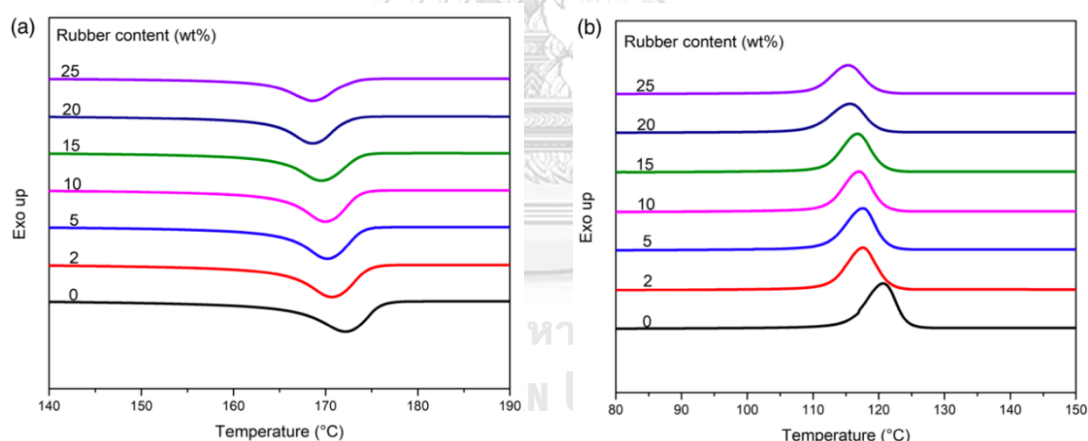


รูปที่ 2.12 Polarized light microscope denoting spherulite.

(A) PHB, (B) PHB + 40% NR, (C) PHB + 30% NR + MR1, (D) PHB + 30% NR + MR2, (E) PHB + 40% ENR, (F) PHB + 30% ENR + MR1, (G) PHB + 30% ENR + MR2 [7]

Xiaoying Zhao และคณะ [58] ศึกษาการทำพอลิเมอร์ผสมฐานชีวภาพจากพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) กับยางธรรมชาติในปริมาณร้อยละ 0, 2, 5, 10, 15, 20, และ 25 และมีการใช้เพอร์ออกไซด์ในปริมาณ 2 ส่วนเทียบจากยาง 100 ส่วน เป็นสารช่วยให้เกิดการคงรูป ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน แสดงดังรูปที่ 2.13 อธิบายได้ว่าการเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติ ทำให้อุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ผสมอยู่ที่ประมาณ 168 องศาเซลเซียส ซึ่งน้อยกว่า พอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) ที่ยังไม่ทำการผสมที่ประมาณ 175 องศาเซลเซียส เนื่องจากเหตุผลของวิฎภาคยางไปขัดขวางการก่อผลึก [59] และส่งผลต่อปริมาณผลึก

ทำให้ความสามารถในการทนความร้อนของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงเช่นเดียวกับค่าอุณหภูมิการก่อผลึกของพอลิเมอร์ที่มีค่าความต่างของ $T_{c(\text{onset})}$ กับ $T_{c(\text{peak})}$ ที่มากขึ้นแสดงถึงอัตราการเกิดผลึกที่น้อยลง [60] ส่งผลให้ปริมาณผลึกลดน้อยลงไปตามลำดับ ผลการศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมพบว่าที่อัตราส่วนยางธรรมชาติที่ปริมาณมากกว่าร้อยละ 10 จะช่วยเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิเมอร์ผสมได้เนื่องจากอนุภาคยางในพอลิเมอร์ผสมจะก่อให้เกิดการสะสมความเค้นรอบ ๆ ทำให้สายโซ่รอบ ๆ อนุภาคยางเกิดการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบมากขึ้นส่งผลให้มีความสามารถในการต้านทานแรงกระแทกได้สูงขึ้น [61] จากงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่าสามารถแก้ไขข้อจำกัดเกี่ยวกับสมบัติความเปราะของพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) ได้โดยการทำพอลิเมอร์ผสมกับยางธรรมชาติ โดยมีเพอร์ออกไซด์เป็นสารช่วยให้วัฏภาคยางเกิดการคงรูปและกระจายตัวอยู่วัฏภาคพลาสติก เพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลทางด้านความเหนียวให้แก่พอลิเมอร์ผสม



รูปที่ 2.13 พฤติกรรมทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม

(a) อุณหภูมิหลอมเหลว (b) อุณหภูมิการก่อผลึก [58]

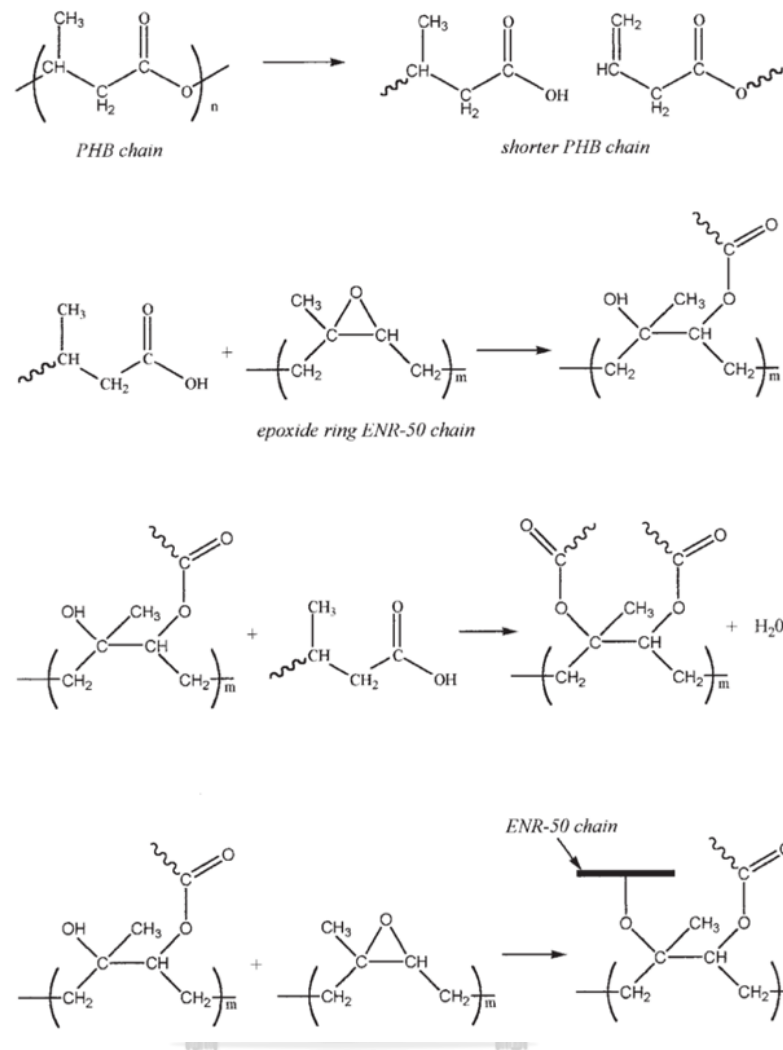
Xiaoying Zhao และคณะ [62] ศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) กับยางธรรมชาติในอัตราส่วน 90/10, 85/15, 80/20 มีเพอร์ออกไซด์ร้อยละ 1, 2, และ 3 เป็นสารช่วยให้วัฏภาคยางเกิดการคงรูป และมีไตรเมทิลโลโพรเพน ไตรอะคริเลต (trimethylolpropane triacrylate; TMPTA) เป็นสารเสริมการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่ (co-agent) โดยใช้การออกแบบการทดลอง (design of experiment)

เพื่อช่วยวิเคราะห์ถึงปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงกล ค่าความทนแรงกระแทก ค่าความทนแรงดึง ค่าความทนแรงดัดโค้ง ของพอลิเมอร์ผสมเพื่อปรับใช้ในงานบรรจุภัณฑ์แทนพลาสติกที่ย่อยสลายไม่ได้ จากงานวิจัยสามารถสรุปผลการทดลองได้ว่า ที่อัตราส่วนระหว่าง PHBV กับ NR 85/15 เพอร์ออกไซด์ร้อยละ 3 ส่วนเทียบจากยาง 100 ส่วน และมี TMPTA ร้อยละ 4.2 จะสามารถให้ค่าความทนแรงกระแทกได้สูงถึง 27.5 ± 6.0 จูลล์ต่อเมตร และจากผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม JMP 11.0 สามารถสรุปได้ว่าตัวแปรของผลคูณ ระหว่างเปอร์ออกไซด์กับ TMPTA เป็นตัวแปรที่มีผลต่อค่าความทนแรงกระแทกอย่างเป็นนัยยะสำคัญ หรือแปลได้ว่าตัวแปรเปอร์ออกไซด์ และ TMPTA ส่งผลซึ่งกันและกันทำให้การเพิ่มปริมาณของทั้งสองตัวแปรจะช่วยให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าความทนแรงกระแทกสูงขึ้นไปด้วย เนื่องจากเหตุผลของยางมีการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลด้วยเปอร์ออกไซด์ทำให้โครงสร้างของยางที่มีการเชื่อมขวางกันมีการสะสมความเค้นอยู่รอบ ๆ ทำให้มีการจัดเรียงตัวของสายโซ่ที่ค่อนข้างแน่นจึงส่งผลต่อความสามารถในการรับแรงกระแทก [63] ในขณะที่เดียวกันตัวแปรของยาง และ TMPTA เป็นตัวแปรที่ส่งผลกระทบต่อค่าความทนแรงดึง หรือแปลได้ว่าการลดปริมาณของยาง และการเพิ่มปริมาณของ TMPTA จะส่งผลให้ค่าทนแรงดึงมีค่าสูงขึ้นและค่าความทนแรงดัดโค้งมีตัวแปรของยาง และ TMPTA ที่ส่งผลอย่างเป็นนัยยะสำคัญ เช่นเดียวกันแต่ลดลงของปริมาณยาง และ TMPTA จะช่วยเพิ่มค่าความทนแรงดัดโค้ง นอกจากนี้ งานวิจัยนี้ยังทดสอบความสามารถในการย่อยสลายของ PHBV เทียบกับพอลิเมอร์ผสม PHBV/NR โดยการฝังดินตามมาตรฐาน ISO 14855 – 2 สรุปได้ว่าเมื่อเวลาผ่านไป 24 วัน PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/NR มีการแตกออกของชิ้นงาน และมีบางส่วนย่อยสลายไปกับดิน และเมื่อผ่านไป 53 วันพบว่า PHBV มีการย่อยสลายไปมากกว่า 70% ซึ่งมากกว่าเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสม โดยงานวิจัยกล่าวไว้ว่าการย่อยสลายของพอลิเมอร์ผสมเกิดได้ยากกว่าเนื่องจากอนุภาคของยางมีขนาดใหญ่ทำให้อาจจะขัดขวางการย่อยสลายได้ทำให้งานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มขึ้นของสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PHBV/NR มีค่าสูงจนเทียบเท่ากับพอลิเมอร์เชิงพาณิชย์ เช่น PET, PP, และ HDPE ทำให้สามารถนำพอลิเมอร์ผสมมาใช้ในงานทางด้านบรรจุภัณฑ์เพื่อทดแทนพลาสติกที่ไม่ย่อยสลายได้ เป็นต้น

Chan Chin Han และคณะ [64] ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาการผสมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) กับยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ 50 ด้วยวิธีการหล่อสารละลาย มีอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสมตั้งแต่ 0/100 ไปจนถึง 100/0 โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน

พบว่าเมื่อนำพอลิเมอร์ผสมในอัตราส่วนต่าง ๆ ไปทำการอบอ่อน (annealing) ที่อุณหภูมิ 220 ถึง 234 องศาเซลเซียสพบว่าจากเดิมก่อนอบอ่อนจะมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) 2 ค่าที่อุณหภูมิ -3 และ -17 องศาเซลเซียส แต่เมื่อผ่านการอบอ่อนแล้วจะทำให้มีค่า T_g เพียงค่าเดียวคือที่อุณหภูมิ -8 องศาเซลเซียส ซึ่งหมายความว่าพอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น หลังผ่านการอบอ่อน และผลการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาพบว่าหลังการอบอ่อนระบบผลึกของพอลิเมอร์ผสมถูกการรบกวนโดยขนาสเฟียร์รูโลท์หลังการอบอ่อนมีขนาดใหญ่ขึ้น แสดงถึงอัตราการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ผสมนั้นลดลงหลังการอบอ่อน ทำให้สามารถสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิสูง PHBV และ ENR สามารถเกิดการหลอมเหลวและพยายามรวมกันเป็นเนื้อเดียวทำให้ส่งผลต่อพฤติกรรมทางความร้อน และค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสม

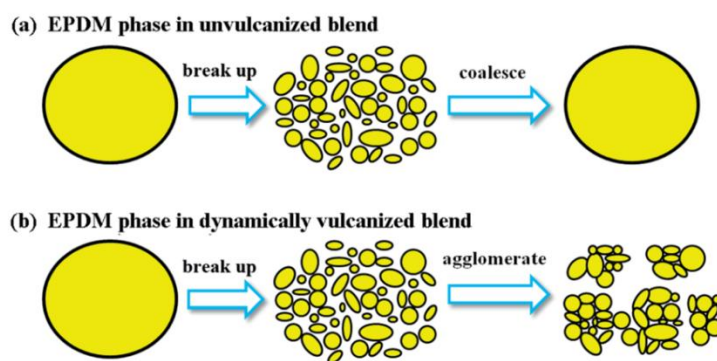
H. K. Lee และคณะ [65] ทำการศึกษาปฏิกิริยาการผสมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต) กับยางอีพ็อกซีไดไซเบอร์รามาติ 50 ด้วยวิธีการหล่อสารละลาย มีอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำไปทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 184 ถึง 199 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนพบว่าที่อัตราส่วน 50/50 ของพอลิเมอร์ผสมจะมีความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด (heat of reaction) หรือหมายถึงการเกิดผลึก การจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังศึกษาถึงปฏิกิริยาทางเคมีที่มีความเป็นไปได้ของพอลิเมอร์ผสม แสดงดังรูปที่ 2.14 สามารถอธิบายได้ว่าการทำปฏิกิริยาผสมระหว่างพอลิเมอร์ผสมจะเริ่มจากสายโซ่พอลิเมอร์ของ PHBV เกิดการขาดออกจากกันด้วยความร้อนเกิดเป็นสายโซ่สั้น ๆ ของ PHB จากนั้นหมู่คาร์บอกซิลิก (carboxyl group) ที่สายโซ่ PHB จะเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่พอลิเมอร์ ENR-50 อย่างทันทีจากนั้นหมู่ออกซิเรน (oxirane group) ของ ENR-50 จะเกิดปฏิกิริยาเปิดวงก่อให้เกิดการจับตัวกับหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) และเกิดปฏิกิริยาไปเรื่อย ๆ จนได้สายโซ่ที่ยาวขึ้น



รูปที่ 2.14 ปฏิกิริยาทางเคมีระหว่าง PHB กับ ENR-50 [65]

Hanguang Wu และคณะ [66] ทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของวัสดุยางในเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนเซชันของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) กับพอลิพรอพิลีน (PP) อัตราส่วน 60/40 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส หลังผ่านกระบวนการทำไดนามิกวัลคาไนเซชัน (dynamic vulcanization; DV) โดยเปรียบเทียบระหว่างใส่ Resol และ SnCl₂ เป็นสารเชื่อมขวาง ผลการศึกษาสัณฐานวิทยา แสดงดังรูปที่ 2.15 พบว่าการทำ DV โดยไม่ใส่สารเชื่อมขวาง (a) จะทำให้วัสดุยางเกิดการกลับมารวมตัวกันจนกลายเป็นวัสดุขนาดใหญ่ดั้งเดิมส่งผลให้ความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ผสมเป็นไปในทางที่ไม่ดี ในขณะที่เดียวกันการทำ DV โดยใส่สารเชื่อมขวาง (b) จะช่วยให้วัสดุยางมีขนาดที่เล็กลงและไม่เกิดการกลับมารวมตัวกันอีกทั้งยังช่วยให้การกระจายตัวของวัสดุยางซึ่งเป็นวัฏภาครองได้ดีในวัสดุพลาสติกซึ่งเป็นวัฏภาคหลักอีกด้วย ทำให้สามารถสรุปได้ว่าการทำ DV โดยการ

ใส่สารเชื่อมขวางนอกจากจะให้วิฏภาคยางเกิดการเชื่อมขวางกันเป็นร่างแหแล้ว ยังช่วยให้วิฏภาคยางมีขนาดเล็กและเกิดการกระจายตัวได้ดีอีกด้วย



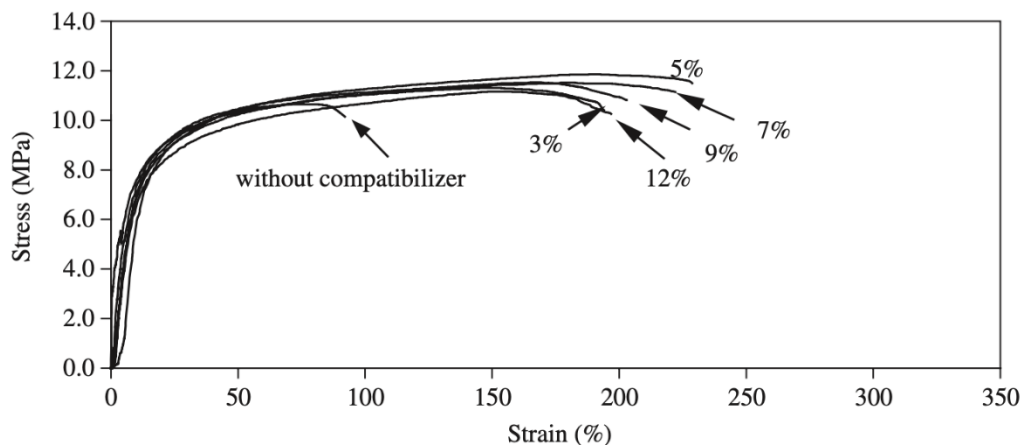
รูปที่ 2.15 การรวมตัวของยางระหว่างทำและไม่ทำไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน

(a) การกลับมารวมตัวของวิฏภาคยาง, (b) การกระจายตัวของวิฏภาคยาง [66]

Minghuan Zheng และคณะ [8] ทำการศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงของวิฏภาคระหว่าง การผสม PLA/ENR ที่ผ่านกระบวนการทำ DV พบว่าเมื่อทำการเตรียมคอมพาวด์ระหว่าง ENR กับ DCP ในปริมาณ 3 ส่วนจากร้อยส่วน แล้วนำไปผสมกับ PLA ด้วยเครื่องผสมระบบปิดโดยศึกษาถึง ผลกระทบของอุณหภูมิตั้งแต่ 150 – 170 องศาเซลเซียส สามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิมีผลต่อ การเปลี่ยนแปลงของวิฏภาคระหว่างกระบวนการผสมโดยที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสจะมีแนวโน้ม การย่อยสลายของวิฏภาคยางที่ถูกเชื่อมขวางได้น้อยกว่า เมื่อเทียบกับอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เมื่อระยะเวลาผ่านไป 12 และ 20 นาทีวิฏภาคยางที่ถูกเชื่อมขวางจะเริ่มเกิดการขาดออกแสดงถึง การเสื่อมสลายตัวของพันธะซึ่งให้ผลไปในทางเดียวกันกับค่าปริมาณการเชื่อมขวางที่ถูกคำนวณ ด้วยสมการของ Flory – Rehner ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสจะมีปริมาณการเชื่อมขวาง ที่มากกว่าโดยรูปแบบของกราฟค่าปริมาณการเชื่อมขวางต่อเวลาจะให้ผลไปในทางเดียวกันกับ ความสัมพันธ์ของค่าแรงเฉือนที่เปลี่ยนแปลงไปต่อเวลา เมื่อค่าแรงเฉือนมากเกิดจากการที่มี ปริมาณการเชื่อมขวางสูง

Skulrat Pichaiyut และคณะ [67] ทำการศึกษาผลของใส่สารช่วยผสมต่อการทำ DV ของ พอลิเมอร์ผสม MNR/HDPE TPVs พบว่าการใส่สารช่วยผสมจะส่งผลให้ลักษณะสัญญาณวิทยาของ พอลิเมอร์ผสมเปลี่ยนแปลงไปโดยมีขนาดวิฏภาคที่เล็กลงมีความเข้ากันได้ที่มากขึ้นพื้นผิว มีความขรุขระบ่งบอกถึงความเหนียว ในขณะที่ไม่ใส่สารช่วยผสมจะมีวิฏภาคของยางที่มีขนาดใหญ่ และเมื่อศึกษาสมบัติเชิงกล แสดงดังรูปที่ 2.16 พบว่าเมื่อทำการใส่สารช่วยผสมในปริมาณที่ แตกต่างกันตั้งแต่ร้อยละ 3, 5, 7, 9, และ 12 จะมีค่าการยืดตัว (strain) ที่มากขึ้นซึ่งบ่งบอก

ถึงค่าความเหนียวที่สูงขึ้นด้วย ทำให้งานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่าสารช่วยผสมมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของสมบัติเชิงกล การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสม เป็นต้น



รูปที่ 2.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น และความเครียดของพอลิเมอร์ผสม

MNR/HDPE TPVs [67]

จากการทบทวนวรรณกรรมจากวิจัยที่ได้กล่าวมาข้างต้นทั้งหมดพบว่าในปัจจุบันพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการย่อยสลายได้ในทางชีวภาพได้เข้ามามีบทบาทสำคัญในด้านของการทำวัสดุทดแทนพอลิเมอร์จากปิโตรเลียมเพื่อแก้ไขปัญหาทางด้านขยะ และสิ่งแวดล้อม แต่พอลิเมอร์ย่อยสลายได้ในทางชีวภาพมักมีข้อจำกัดในด้านของสมบัติเชิงกลที่ส่งผลให้การใช้งานยากขึ้น จึงมีงานวิจัยที่เน้นการทำพอลิเมอร์ผสมเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว โดยนิยมผสมกับยางธรรมชาติเพื่อเพิ่มความเหนียวและแก้ปัญหามันเปราะแตกหักง่าย โดยยางธรรมชาติที่ให้ผลการผสมที่ดีที่สุดคือยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ที่ถูกดัดแปรเพื่อเพิ่มหมู่อีพ็อกไซด์ในโครงสร้าง โดยปริมาณของหมู่อีพ็อกไซด์จะส่งผลต่อการทำปฏิกิริยาและการเกิดอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์คู่ผสม แต่ยังไม่มีการศึกษาและเปรียบเทียบถึงความแตกต่างในด้านสมบัติเชิงกล สันฐานวิทยาของความแตกต่างของหมู่อีพ็อกไซด์ระหว่างร้อยละ 25 และร้อยละ 50 งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาและเปรียบเทียบ ร่วมกันกับการใส่สารช่วยผสมพอลิโพรพิลีนไดออกไซด์อินกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์เพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชัน ในการทำปฏิกิริยาระหว่างพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด อีกทั้งยังศึกษาการเพิ่มสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมเมื่อผ่านกระบวนการไดนามิกสวัลคาไนเซชันเพื่อช่วยเรื่องการกระจายตัวและการคงรูปของวัสดุอย่างด้วย DCP อีกด้วย

บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุดิบและสารเคมี

3.1.1 พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรตโคไฮดรอกซีวาเลอเรต (poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)); PHBV) บริษัท Helianpolymer, China

3.1.2 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์-25 (epoxidized Natural Rubber-25; ENR-25) บริษัท Sanyo Trading Asia Co., Ltd, Thailand

3.1.3 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์-50 (epoxidized Natural Rubber-50; ENR-50) บริษัท Sanyo Trading Asia Co., Ltd, Thailand

3.1.4 พอลิบิวตะไดอินกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (polybutadiene grafted maleic anhydride; PB-g-MA) บริษัท Chemical Innovation Co., Ltd, Thailand

3.1.5 ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (dicumyl peroxide) บริษัท Acros organics, Belgium

3.2 อุปกรณ์

3.2.1 เกรียงทองเหลือง (brass trowel) ขนาด 1, 1.5, 2, และ 3 นิ้ว

3.2.2 เกรียงทองเหลืองแบบแบน (brass spatula) ขนาด 1 นิ้ว

3.2.3 ประแจแหวน 2 ข้าง (ring spanner) เบอร์ 28

3.2.4 เครื่องวัดอุณหภูมิอินฟราเรด (infrared thermometer)

รุ่น GIS – 500 บริษัท Bosch, USA

3.2.5 แม่แบบ (mold) ขึ้นงานทดสอบสมบัติความทนแรงกระแทก
ตามมาตรฐาน ASTM D256

3.2.6 แม่แบบ (mold) ขึ้นงานทดสอบสมบัติความทนแรงดึง
ตามมาตรฐาน ASTM D638

3.2.7 แม่แบบ (mold) ขึ้นงานทดสอบสมบัติความทนแรงดัดโค้ง
ตามมาตรฐาน ASTM D790

3.2.8 กรรไกร (scissor)

- 3.2.9 คัตเตอร์ (cutter)
- 3.2.10 เลื่อย (saw)
- 3.2.11 แปรงทองเหลือง (brass brush)
- 3.2.12 ช้อนตักสารสแตนเลส (spatula stainless)

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 3.3.1 เครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) รุ่น MX500-D75L90 บริษัท Charoen Tut Co., Ltd, Thailand (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- 3.3.2 เครื่องบดผสมยางแบบสองลูกกลิ้ง (two roll mill) บริษัท Labtech Engineering Co., Ltd, Thailand (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- 3.3.3 เครื่องบดลดขนาด (pulverizer machine) บริษัท Momunda, Thailand (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- 3.3.4 เครื่องขึ้นรูปแบบอัดด้วยความร้อน (compression molding) (สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- 3.3.5 เครื่องชั่งสารทศนิยม 4 ตำแหน่ง (precision balance) รุ่น ATX224R บริษัท Shimadzu (สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- 3.3.6 ตู้อบลมร้อน (hot air dryer) บริษัท Fisher Scientific, USA (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- 3.3.7 เครื่องวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบและขนาดผลึก (x-ray diffractometer (XRD)) รุ่น D8 Advance บริษัท Bruker, USA
- 3.3.8 เครื่องวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อน Differential Scanning Calorimeter (DSC) รุ่น DSC 3500 Sirius บริษัท NETZSCH, Germany
- 3.3.9 เครื่องทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน (Thermalgravimetric Analysis (TG/DTA)) รุ่น STA200 บริษัท Netzsch, Germany
- 3.3.10 เครื่องทดสอบสมบัติความทนแรงกระแทก (izod Impact Tester) บริษัท Gotech, Taiwan
- 3.3.11 เครื่องบากมุม (notching machine) บริษัท Taiwan Shang Yang, Taiwan

3.3.12 เครื่องทดสอบเนกประสงค์ (universal testing machine; UTM) รุ่น Tinius Olsen H50SK บริษัท Calserve, Thailand

3.3.13 เครื่องทดสอบสัณฐานวิทยา (scanning electron microscope; SEM) รุ่น JSM – 6480LV บริษัท Jeol, Japan (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย) และรุ่น SU3500 บริษัท Hitachi, Japan (สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

3.3.14 เครื่องเคลือบตัวอย่าง (sample coater) บริษัท Structure probe, Inc., USA (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย) และรุ่น SC7620 บริษัท Quorum, USA (สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) และยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ (PHBV/ENR)

เตรียมเม็ดพลาสติกพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) โดยการนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นออกจากเม็ดพลาสติก บดยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ 25 และ 50 โดยรีดผ่านลูกกลิ้งคู่เป็นแผ่นแล้วตัดเป็นชิ้นกว้างประมาณ 1 นิ้ว ในขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์ผสมจะดำเนินการผสมด้วยเครื่องผสมระบบปิด เริ่มจากอุ่นเครื่องผสมที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิคงที่เติมเม็ดพลาสติกพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) ตามปริมาณที่แสดงในตารางที่ 3.1 ลงไปในห้องผสมเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเริ่มให้แรงเฉือนโดยใช้ความเร็วรอบของโรเตอร์ 50 รอบต่อนาที แล้วใส่ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ 25 หรือ 50 และสารช่วยผสมลงไปในห้องผสม โดยปริมาณที่ผสมในแต่ละตัวอย่างนั้นแสดงในตารางที่ 3.1 ทำการผสมต่อไปอีกเวลา 5 นาที จากนั้นนำพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ออกจากเครื่องผสม ปล่อยให้อุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วจึงนำไปบดด้วยเครื่องบดหยาบ แล้วจึงจัดเก็บไว้ที่อุณหภูมิต่ำเพื่อนำไปขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดด้วยความร้อน (compression molding) ในขั้นตอนต่อไป

3.4.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต) และยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์แบบไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน (PHBV/ENRv)

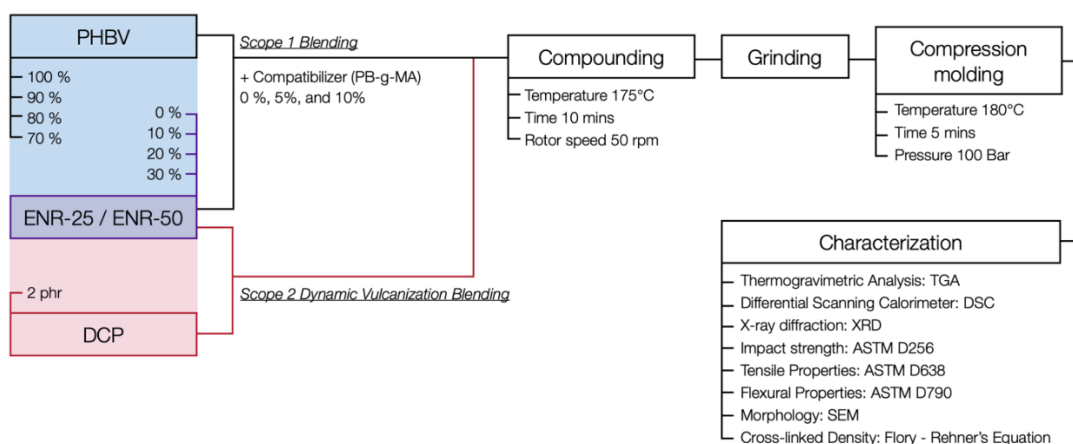
เตรียมคอมปาวด์ยางธรรมชาติที่ออกไซด์ในอัตราส่วนผสม ดังตารางที่ 3.2 โดยผสม ENR-25 และ ENR-50 กับไดควิมิลเปอร์ออกไซด์ในปริมาณร้อยละ 2 ส่วนของยาง ด้วยเครื่องบดผสม แบบแบบสองลูกกลิ้งที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที โดยใช้ความเร็วรอบของโรเตอร์ 50 รอบต่อนาที จากนั้นนำคอมปาวด์ยางที่เตรียมได้ออกจากห้องผสม แล้วปรับอุณหภูมิ เป็น 175 องศาเซลเซียส เพื่อเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PHBV/ENRv โดยดำเนินการตามขั้นตอน เช่นเดียวกับ 3.4.1

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PHBV/ENR และ PHBV/ENRv

Sample	PHBV	ENR-25	ENR-50	PB-g-MA
100 PHBV	100	-	-	-
90/10 PBHV / ENR-25	90	10	-	0, 5, 10
80/20 PBHV / ENR-25	80	20	-	0, 5, 10
70/30 PBHV / ENR-25	70	30	-	0, 5, 10
Blend				
90/10 PBHV / ENR-50	90	-	10	0, 5, 10
80/20 PBHV / ENR-50	80	-	20	0, 5, 10
70/30 PBHV / ENR-50	70	-	30	0, 5, 10
Dynamic vulcanization blend				
70/30 PHBV / ENRv-25	70	30	-	0, 5
70/30 PHBV / ENRv-50	70	-	30	0, 5

3.4.3 การขึ้นรูปชิ้นงาน

นำพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านการบดหยาบมาเตรียมขึ้นรูปชิ้นงานด้วยกระบวนการอัดด้วยความร้อน โดยให้ความร้อนก่อนการอัด (preheat) เป็นเวลา 210 วินาทีที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส จากนั้นใส่อากาศเพื่อป้องกันการเกิดฟองอากาศในชิ้นงานด้วยแรงอัดความดัน 100 บาร์ เป็นเวลา 30 วินาทีจำนวน 3 รอบแล้วกดอัดขึ้นรูปชิ้นงานที่แรงอัดความดัน 100 บาร์ อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 60 วินาที ปล่อยให้ชิ้นงานเย็นตัวในแม่แบบ จากนั้นนำชิ้นงานออกแล้วเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องก่อนนำไปทดสอบ



รูปที่ 3.1 ภาพรวมขั้นตอนการทดลอง

3.5 วิเคราะห์และทดสอบ

3.5.1 ศึกษาองค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสม และขนาดผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

ศึกษาองค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer ศึกษาที่มุม $10 - 80$ องศา โดยใช้ $\text{Cu K}\alpha = 1.54060 \text{ \AA}$ โดยเตรียมชิ้นงานรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส ขนาดความกว้าง 2 เซนติเมตรและความยาว 2 เซนติเมตร วางชิ้นงานลงบนแม่แบบ จากนั้นนำไปวางที่แท่นวางแม่แบบแล้วเริ่มทำการวิเคราะห์ โดยเทคนิคนี้จะใช้สมบัติของรังสี X-ray ที่เกี่ยวข้องกับความยาวคลื่น ตำแหน่ง และความเข้มข้นของ X-ray ที่เลี้ยวเบนออกไปหลังจากกระทบกับผลึกของแข็ง ทำให้สามารถวิเคราะห์โครงสร้าง องค์ประกอบ ขนาดอนุภาค และการจัดเรียงตัวของผลึก โดยทำการเทียบกับฐานข้อมูลพิกมาตรฐานเพื่อเทียบว่าเป็นสารชนิดไหน จากนั้นนำข้อมูลที่ได้อั้ววิเคราะห์เพื่อหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer's Equation) สมการที่ 3.1

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{สมการ 3.1}$$

โดย	t	คือ	ขนาดผลึก
	χ	คือ	ค่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์
	β	คือ	ความกว้างของพีค ณ ความสูงครึ่งหนึ่ง (full width half maximum; FWHM)
	θ	คือ	มุมของแบร็ก (Bragg's Angle)

3.5.2 ศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeter (DSC)

วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน อุณหภูมิการเกิดผลึก ของ PHBV ENR-25 ENR-50 PB-g-MA PHBV/ENR และ PHBV/ENRv ในช่วงอุณหภูมิ -70 องศาเซลเซียสถึง 200 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่องมือ Differential Scanning Calorimeter ด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที และนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณร้อยละผลึก ดังสมการที่ 3.2

$$X = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{ref}} \times 100\% \quad \text{สมการ 3.2}$$

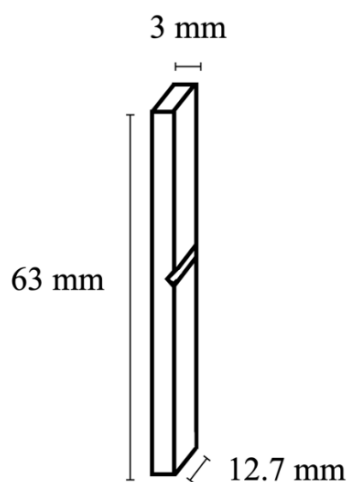
โดย X คือ ค่าร้อยละผลึก
 ΔH_{ref} คือ ค่าเอนทาลปีของ PHBV (109 J/g) [68]

3.5.3 ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเทคนิค Thermalgravimetric Analysis (TGA)

ศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของ PHBV ENR-25 ENR-50 PB-g-MA PHBV/ENR และ PHBV/ENRv เมื่อได้รับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป ด้วยเทคนิค Thermalgravimetric Analysis โดยทำการศึกษาแบบ non – isothermal ที่ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 50 องศาเซลเซียส ถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

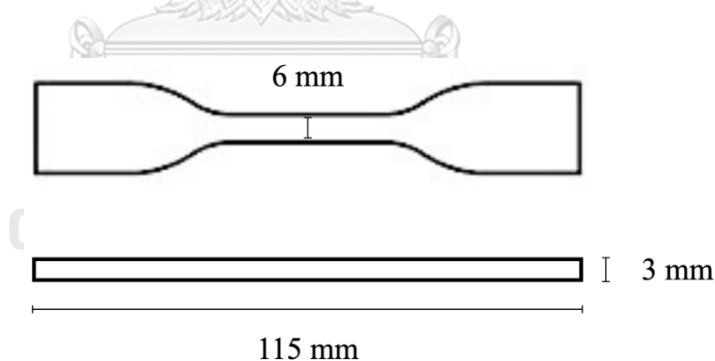
3.5.4 ทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PHBV/ENR

3.5.4.1 สมบัติความทนแรงกระแทก (impact strength) หรือค่าพลังงานที่สามารถดูดซับได้ก่อนเกิดการแตกหักของ PHBV และ PHBV/ENR ด้วยเครื่องทดสอบ Izod Impact Tester ตามมาตรฐาน ASTM D256 โดยความกว้างของชิ้นงาน 12.7 มิลลิเมตร ความยาว 63 มิลลิเมตร และความหนา 3 มิลลิเมตร และมีรอยบากตรงกลางชิ้นงานเป็นมุม 45° ความลึก 0.25 มิลลิเมตร (ดังรูปที่ 3.2) และใช้ลูกตุ้มเบอร์ 1 ขนาด 1 จูลล์ โดยวางชิ้นงานในแนวตั้ง จากนั้นปล่อยลูกตุ้มให้ลงมากระทบชิ้นงานพลังงานจากลูกตุ้มจะถูกชิ้นงานดูดซับเอาไว้อ่านค่ามุมมองศาแล้วคำนวณหาค่าพลังงานที่ถูกดูดซับ โดยทดสอบชิ้นงานซ้ำอย่างน้อย 5 ชิ้น เพื่อหาค่าเฉลี่ย



รูปที่ 3.2 ขนาดชิ้นงานทดสอบความทนแรงกระแทก

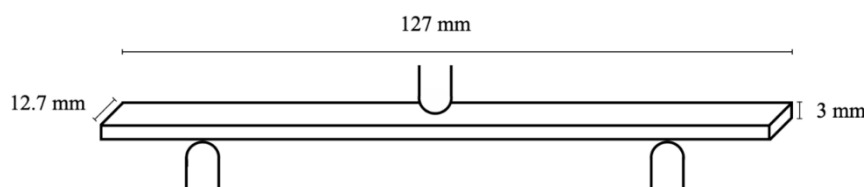
3.5.4.2 สมบัติความทนแรงดึง (tensile strength) ของ PHBV และ PHBV/ENR ตามมาตรฐาน ASTM D638 ชิ้นงานมีขนาดตามประเภทที่ 4 ความกว้างของชิ้นงานช่วงแคบ (narrow section) 6 มิลลิเมตร ความยาว 115 มิลลิเมตร และความหนา 3 มิลลิเมตร ดังรูปที่ 3.3 ด้วยเครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal Testing Machine) โดยใช้ load cell ขนาด 5000 นิวตัน ความเร็วในการดึง (crosshead speed) 50 มิลลิเมตรต่อนาที โดยทดสอบชิ้นงานช้าอย่างน้อย 5 ชิ้น เพื่อหาค่าเฉลี่ย



รูปที่ 3.3 ขนาดชิ้นงานทดสอบความทนแรงดึง

3.5.4.3 สมบัติความทนแรงดัดโค้ง (flexural strength) ของ PHBV และ PHBV/ENR ตามมาตรฐาน ASTM D790 ความกว้างของชิ้นงาน 12.7 มิลลิเมตร ความยาว 127 มิลลิเมตร และความหนา 3 มิลลิเมตร ดังรูปที่ 3.4 จากเครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal Testing Machine) load cell ขนาด 5000 นิวตัน ความเร็วในการดึง (crosshead speed) 2 มิลลิเมตรต่อนาที ติดตั้ง

หัวกดและฐานรองชิ้นงานเป็นแบบการทดสอบแรงดัดแบบ 3 จุด (3 point bending test) โดยทดสอบชิ้นงานซ้ำอย่างน้อย 5 ชิ้น เพื่อหาค่าเฉลี่ย



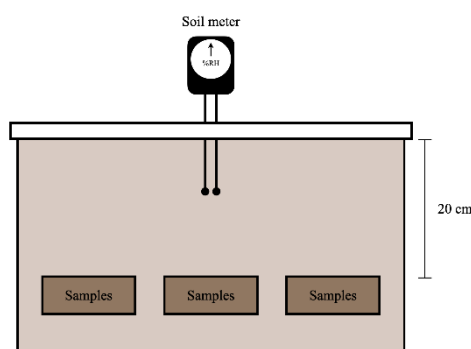
รูปที่ 3.4 ขนาดชิ้นงานทดสอบแรงดัดแบบ 3 จุด

3.5.5 ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

ศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PHBV/ENR ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JSM – 6480 LV ยี่ห้อ Jeol, Japan ที่กำลังขยาย 500 เท่า ใช้ชิ้นงานจากการทดสอบแรงกระแทก สังเกตรอยแตกระหว่างชิ้นงานและรอยแยกระหว่างวัฏภาค ของ PHBV และ ENR โดยนำชิ้นงานที่หักได้ไปเคลือบพื้นผิวด้วยทองภายใต้สุญญากาศ ด้วยเครื่องเคลือบ โดยมีค่าศักย์เร่งอิเล็กตรอน 15 กิโลโวลต์ก่อนนำไปทดสอบด้วยเครื่อง SEM

3.5.6 ศึกษาความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PHBV/ENR ด้วยการฝังดิน

ศึกษาการย่อยสลายของ PHBV และ PHBV/ENR นำชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมจากการทดสอบความทนแรงดึงที่มีความกว้างของชิ้นงานช่วงแคบ (narrow section) 6 มิลลิเมตร ความยาว 115 มิลลิเมตร ความหนา 3 มิลลิเมตร ไปฝังในดินที่มีความลึก 20 เซนติเมตร ควบคุมความชื้นที่ประมาณ 40% ใช้ระยะเวลาในการฝัง 90 วัน โดยอ้างอิงตามมาตรฐานการฝังดิน ISO 14855-2 ชิ้นงานทั้งสองชนิดขึ้นมาถ่ายภาพสังเกตการณ์เปลี่ยนแปลง และชั่งน้ำหนักเพื่อดูลักษณะการเปลี่ยนแปลงของชิ้นงานเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่มีความหนาต่างกัน



รูปที่ 3.5 การฝังดินชิ้นงาน

3.5.7 ศึกษาปริมาณการเชื่อมขวางในยางธรรมชาติที่พอกซีไคซ์ด้วยวิธีการบวมตัว

ศึกษาปริมาณการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติที่พอกซีไคซ์ในพอลิเมอร์ผสมที่มีการวัลคาไนเซชันแบบไดนามิกส์ที่ผ่านการเชื่อมขวางด้วย DCP โดยการนำชิ้นงานไปแช่น้ำหนักแล้วจึงแช่ในตัวทำละลายโทลูอีนเป็นเวลา 7 วัน เก็บที่อุณหภูมิห้องโดยเก็บในที่มืด จากนั้นนำชิ้นงานออกมาแช่น้ำหนักหลังแช่และนำไปอบเพื่อให้ตัวทำละลายระเหยแล้วชั่งน้ำหนักอีกรอบ จากนั้นนำค่าน้ำหนักที่ได้มาคำนวณหาร้อยละการบวมตัว ดังสมการที่ 3.3

$$\%Swelling = \frac{W_s - W_x}{W_x} \times 100 \quad \text{สมการ 3.3}$$

จากนั้น คำนวณหาสัดส่วนปริมาตรของ ENR ที่จุดสมดุล ดังสมการที่ 3.4

$$V_r = \frac{1}{1 + \left(\frac{\rho_{ENR}}{\rho_s}\right) \times \left(\frac{W_s - W_0}{W_0 - fW_x}\right)} \times 100 \quad \text{สมการ 3.4}$$

จากนั้น คำนวณหาปริมาณการเชื่อมขวาง จากสมการของ Flory – Rehner ดังสมการที่ 3.5

$$-\ln(1 - V_r) - V_r - \chi V_r^2 = 2\rho_{ENR}V_0(2M_c)^{-1}V_r^{1/3} \quad \text{สมการ 3.4}$$

โดย	χ	คือ	ค่าพารามิเตอร์การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง ENR กับโทลูอีน (ENR-50 and toluene = 0.376) [69]
	ρ	คือ	ค่าความหนาแน่น ($\rho_{ENR-25} = 0.97 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{ENR-50} = 1.02 \text{ g/cm}^3$, $\rho_s = 0.87 \text{ g/mol}$)
	V_0	คือ	ปริมาตรต่อโมลของโทลูอีน (toluene = 106.04 mol/ml)
	V_r	คือ	สัดส่วนปริมาตรของ ENR ที่จุดสมดุล
	W_x	คือ	น้ำหนักเริ่มต้นของชิ้นงานก่อนแช่โทลูอีน
	W_s	คือ	น้ำหนักชิ้นงานหลังแช่โทลูอีนเป็นเวลา 7 วัน
	W_0	คือ	น้ำหนักชิ้นงานหลังอบแห้ง
	f	คือ	สัดส่วนปริมาตรของปริมาณพอลิเมอร์คู่ผสม

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

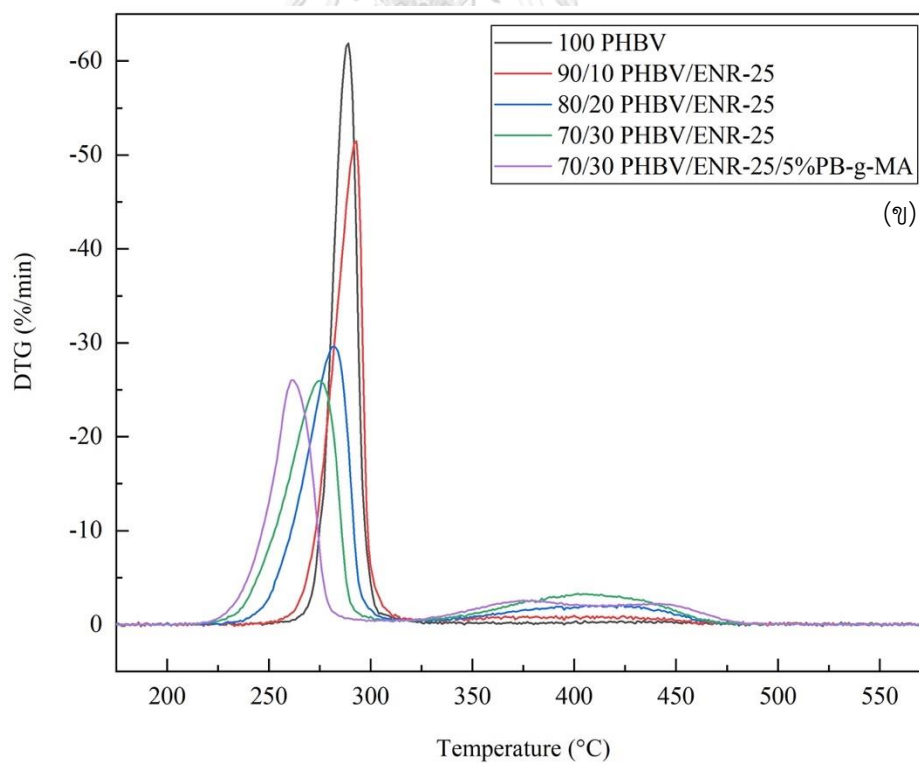
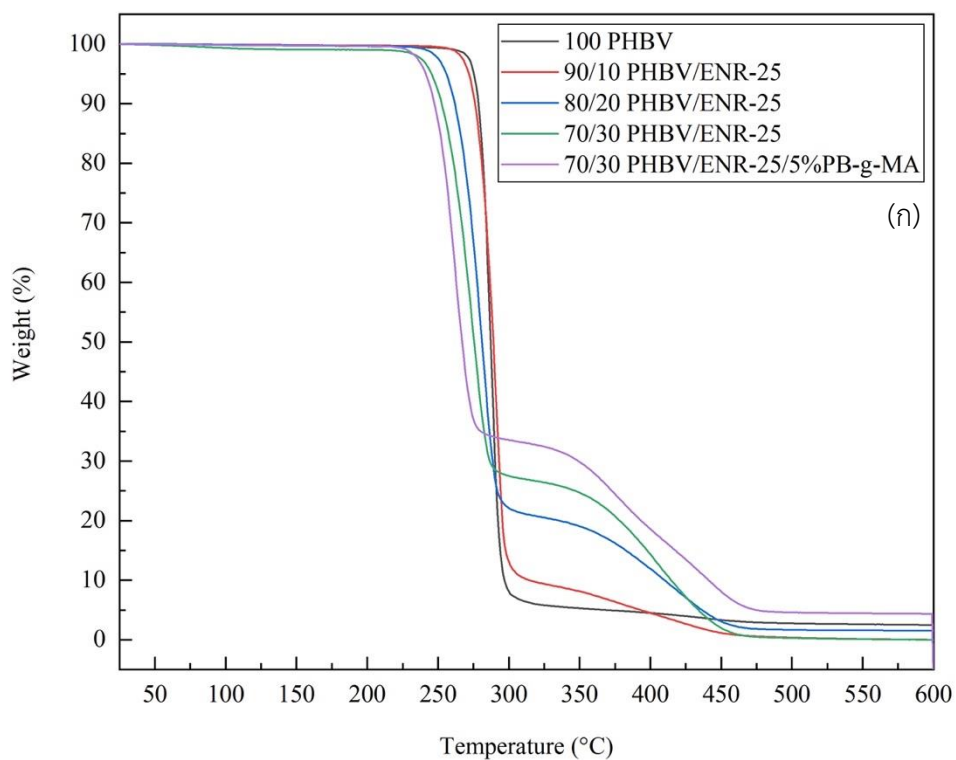
งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมจากพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-พอลิไฮดรอกซีวาเลอเรต) กับยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ซึ่งที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ร้อยละ 25 และ 50 ที่สัดส่วนการผสมต่าง ๆ เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกล โดยมีสารช่วยผสมพอลิบิวตะไดอินกราฟมาเลอิกแอนไฮไดรด์ในปริมาณร้อยละ 5 และ 10 เพื่อปรับปรุงการผสมของพอลิเมอร์ผสม พร้อมทั้งศึกษาสมบัติที่เกี่ยวข้องต่อการนำไปใช้งาน อีกทั้งยังศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมแบบไดนามิกส์วัลคาไนเซชันเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม โดยในรายงานผลการวิจัยและอภิปรายผลนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่ 1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม และส่วนที่ 2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมแบบไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน ดังนี้

4.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมพอลิ(3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-พอลิไฮดรอกซีวาเลอเรต) กับยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ (PHBV/ENR)

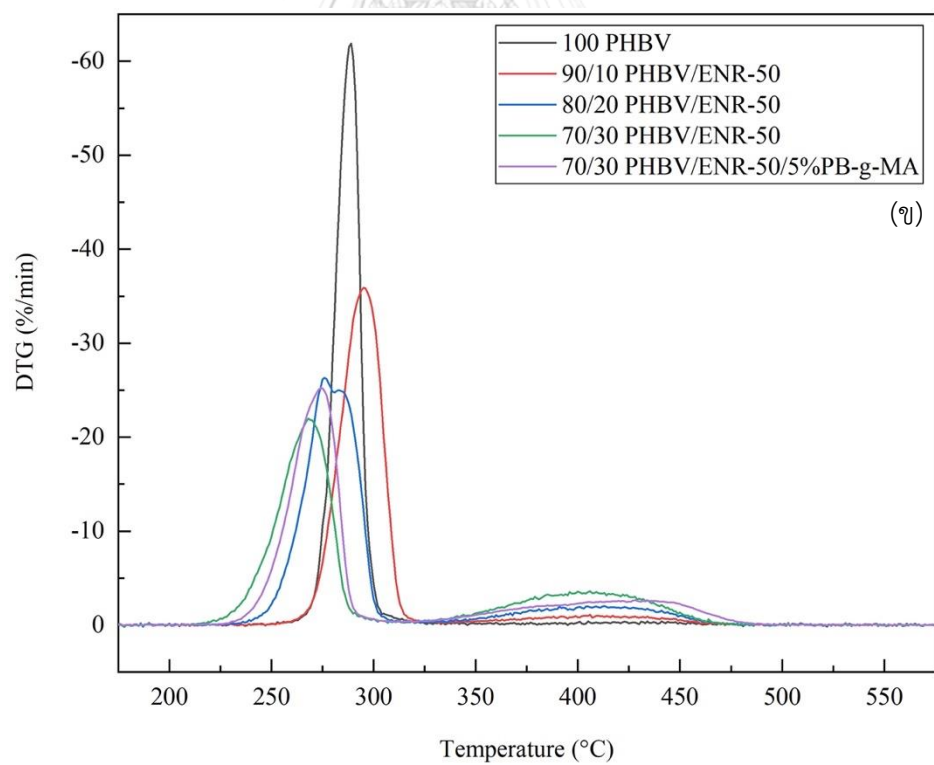
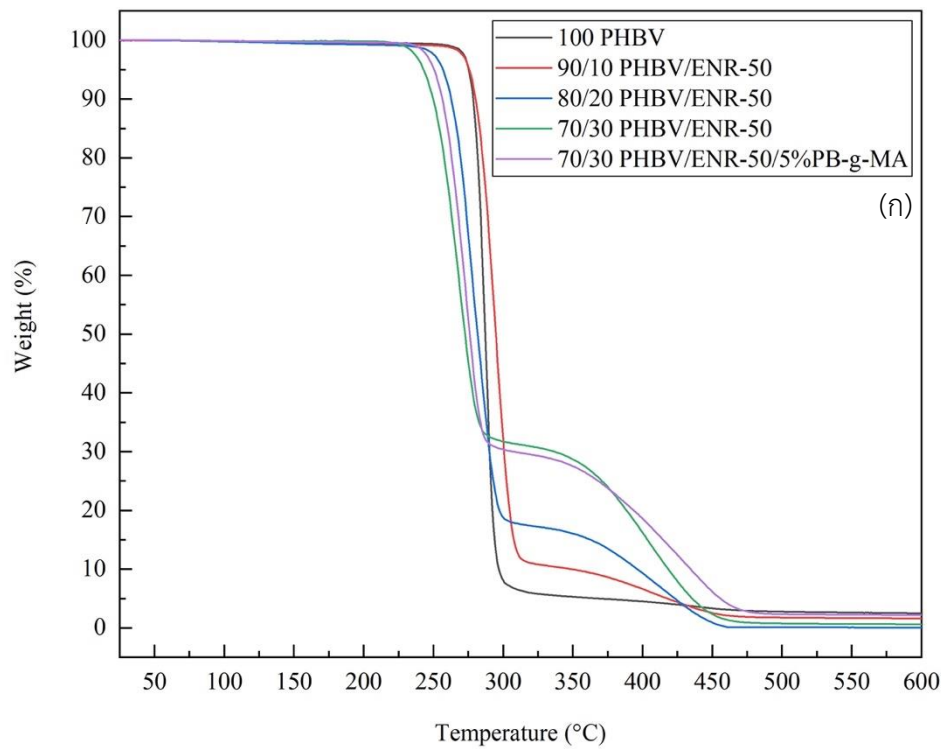
4.1.1 สมบัติทางความร้อน

4.1.1.1 เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

รูปที่ 4.1 (ก-ข) และ 4.2 (ก-ข) แสดง TGA และ DTG เทอร์โมแกรมของการสลายตัวทางความร้อนของ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25, PHBV/ENR-25/PB-g-MA, PHBV/ENR-50 และ PHBV/ENR-50/PB-g-MA ด้วยเทคนิค TGA ที่ช่วงอุณหภูมิ 25.0 ถึง 600.0 องศาเซลเซียส พบว่า 100 PHBV มีช่วงอุณหภูมิการสลายตัวอยู่ที่อุณหภูมิระหว่าง 279.4 ถึง 296.0 องศาเซลเซียส และพอลิเมอร์ผสมของทั้ง PHBV/ENR-25 (4.1 (ก-ข)) และ PHBV/ENR-50 (4.2 (ก-ข)) ที่สัดส่วน ENR ต่าง ๆ พบว่าการสลายตัวทางความร้อนแบ่งออกเป็น 2 ช่วงอุณหภูมิ โดยช่วงแรกเป็นช่วงอุณหภูมิที่สัมพันธ์กับการสลายตัวของ PHBV และช่วงที่สองเป็นช่วงอุณหภูมิที่สัมพันธ์กับการสลายตัวของ ENR [70]



รูปที่ 4.1 เทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 (ก) TGA (ข) DTG



รูปที่ 4.2 เทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-50 (ก) TGA (ข) DTG

ตารางที่ 4.1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของ PHBV และ PHBV/ENR-50/PB-g-MA

Sample	PHBV		ENR		ร้อยละน้ำหนัก คงเหลือ
	$T_{\text{onset}}-T_{\text{endset}}$	T_{max}	$T_{\text{onset}}-T_{\text{endset}}$	T_{max}	
100 PHBV	279.4 – 296.0	288.8	–	–	2.48
PHBV / ENR-25					
90 / 10	278.6– 301.0	292.5	297.2 – 450.0	365.0	1.01
80 / 20	263.8 – 295.0	281.7	290.6 – 460.0	366.0	1.53
70 / 30	254.3 – 291.0	276.0	285.0 – 460.0	369.0	1.11
PHBV / ENR -25 / 5%PB-g-MA					
70 / 30	247.8 – 280.0	261.5	272.8 – 460.0	372.0	4.36
PHBV / ENR-50					
90 / 10	281.2 – 304.0	294.8	305.5 – 450.0	367.0	1.61
80 / 20	262.6 – 296.0	275.7	294.5 – 460.0	369.0	0.32
70 / 30	249.7 – 282.0	268.4	280.8 – 460.0	372.0	0.62
PHBV / ENR-50 / 5%PB-g-MA					
70 / 30	256.2 – 287.0	274.2	283.7 – 460.0	379.0	2.15

ตารางที่ 4.1 แสดงอุณหภูมิการสลายตัวเริ่มต้น (T_{onset}) อุณหภูมิการสลายตัวสูงสุด (T_{max}) และอุณหภูมิการสลายตัวสุดท้าย (T_{endset}) ของ PHBV, PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR-50 พิจารณาจากพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 พบว่า 100PHBV, PHBV/ENR-25 สัดส่วน 90/10, 80/20 และ 70/30 มี T_{onset} T_{max} ของส่วน PHBV มีแนวโน้มลดลงตามสัดส่วน ENR-25 ที่เพิ่มมากขึ้น และช่วงการสลายตัวของ ENR-25 เกิดขึ้นในช่วง 272.8 – 460.0 องศาเซลเซียส และมีน้ำหนักที่หายไปน้อยลงตามสัดส่วนที่เติม ENR-25 ลงไป ซึ่งเป็นไปในทางเดียวกันกับพอลิเมอร์ผสม ENR-50 โดยการสลายตัวของ PHBV มีช่วงอุณหภูมิลดลงตามสัดส่วน ENR-50 ที่มากขึ้นแต่การสลายตัวในช่วงของ ENR-50 จะมีอุณหภูมิสูงกว่า ENR-25 เล็กน้อยซึ่งเป็นไปตามสมบัติทางความร้อนของ ENR-50 โดยเหตุผลที่ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของ PHBV มีค่าลดลงทั้งพอลิเมอร์ผสมของ ENR-25 และ ENR-50 ในระหว่างกระบวนการผสมเมื่อพอลิเมอร์ PHBV

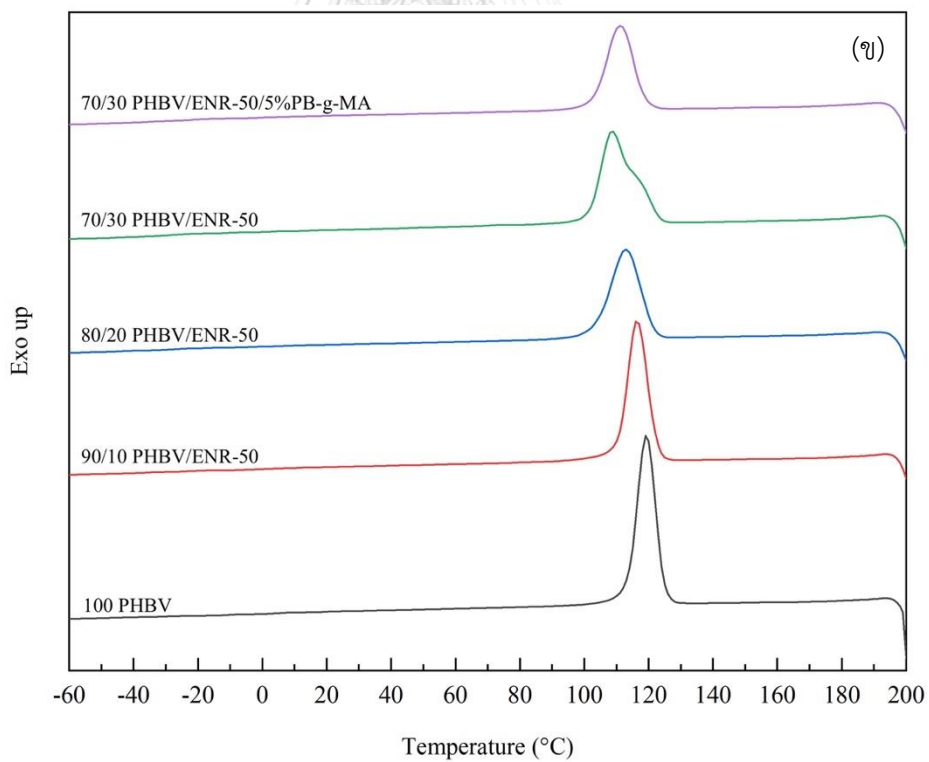
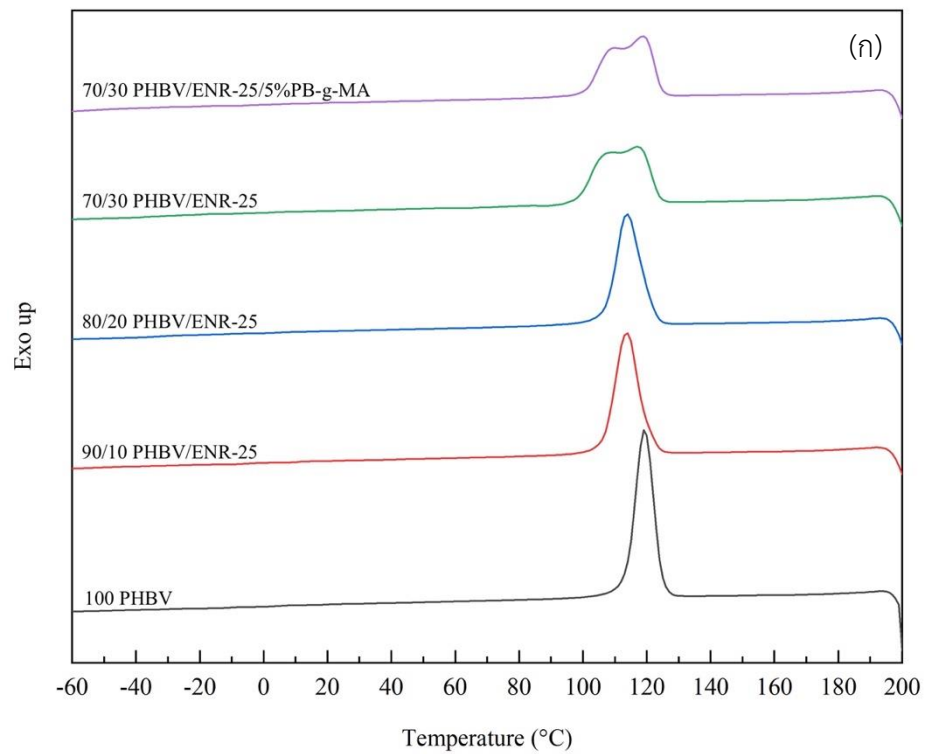
สัมผัสกับความร้อนจะทำให้สายโซ่เกิดการขาดออกจากปฏิกิริยาการตัดสายโซ่แบบสุ่ม และจะเกิดสารประกอบโอเลฟินิกกับกรดคาร์บอกซิลิก เช่น กรดโครโตนิก โอลิโกเมอร์ เป็นต้น [71] เมื่อเพิ่มสัดส่วน ENR ลงไปจึงอาจส่งผลให้การกระจายความร้อน (dissipating heat) ของ ENR-25 หรือ ENR-50 ในพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณร้อยละ 30 เป็นตัวเหนี่ยวนำให้เกิดการกระจายตัวทางความร้อนอย่างทั่วถึง [58] ซึ่งกรดที่เกิดขึ้นจากการสลายตัวของสายโซ่ PHBV ดังกล่าวข้างต้นจะเป็นตัวเหนี่ยวนำให้เกิดการตัดสายโซ่ที่รุนแรงส่งผลให้การสลายตัวทางความร้อนเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องและรวดเร็ว [71] PHBV จึงเกิดการสลายตัวได้เร็วกว่าในพอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนปริมาณของ ENR ร้อยละ 10, และ 20 เป็นต้น สำหรับช่วงการสลายตัวของ ENR พบว่า T_{max} สูงขึ้นเมื่อมีปริมาณ ENR เพิ่มขึ้น ทั้งกรณี ENR-25 และ ENR-50 เป็นไปได้ว่าบางส่วนของ PHBV ได้เกิดอันตรกิริยาหรือกราฟต์บนสายโซ่โมเลกุลและล้อมรอบวงวนของ ENR ที่มีการกระจายเป็นวงวนขนาดเล็กจึงอาจช่วยหน่วงการสลายตัวของ ENR [8] และเมื่อผสมสารช่วยผสมลงไป 70/30 PHBV/ENR-25/5%PB-g-MA จะมี T_{onset} และ T_{max} ของ PHBV ที่อุณหภูมิ 247.8 และ 261.5 องศาเซลเซียสตามลำดับ เห็นได้ว่ามีค่าต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ใส่สารช่วยผสมในสัดส่วนเดียวกันเนื่องจากสารช่วยผสมทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่าง PHBV กับ ENR จนทำให้วงวน ENR เกิดการกระจายตัวเป็นวงวนที่ดีขึ้นและมีขนาดเล็กลง ส่งผลให้การกระจายความร้อนไปยังสายโซ่ PHBV เกิดมากขึ้นตามไปด้วย

4.1.1.2 พฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

DSC เทอร์โมแกรมของ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR25 และ PHBV/ENR50 ที่สัดส่วนต่างๆ และผสมสารช่วยผสมแสดงดังรูป 4.3 (ก - ข) และตารางที่ 4.2 แสดงอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) และ รูปที่ 4.4 (ก - ข) อุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) และค่าร้อยละความเป็นผลึกของ PHBV (ดังสูตรที่ 3.2) ของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้

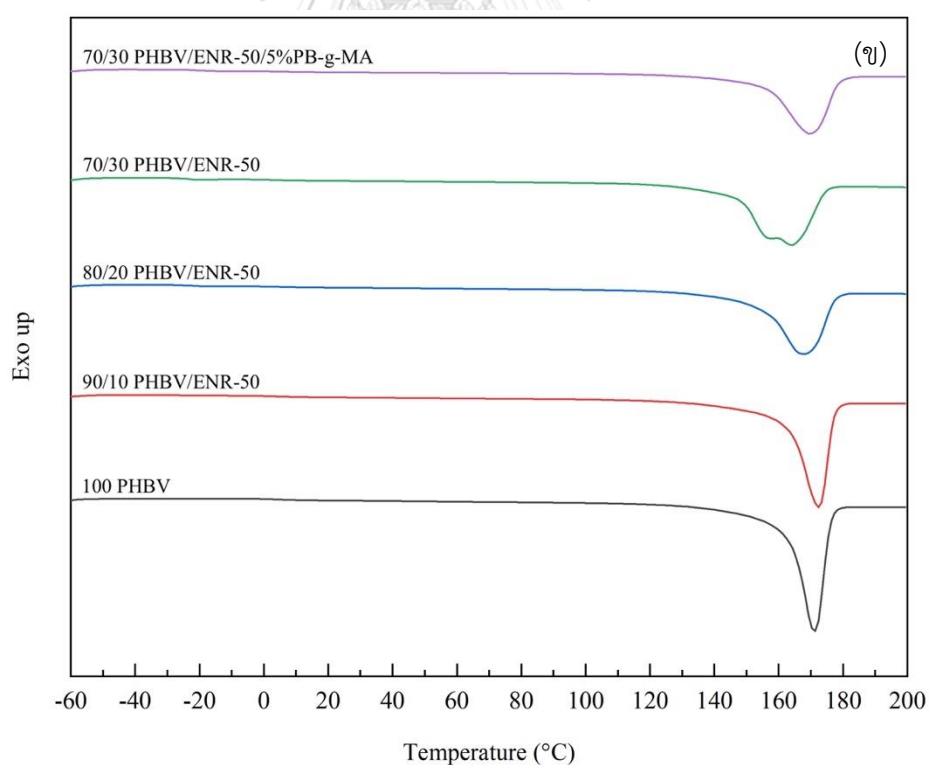
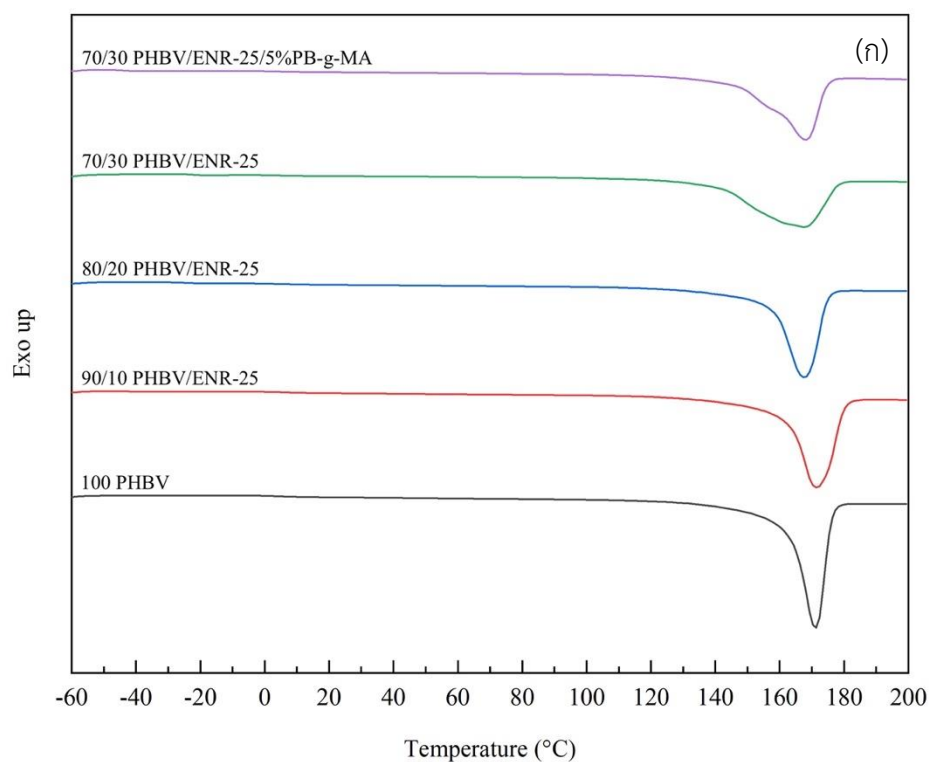
รูปที่ 4.3 (ก - ข) แสดงเทอร์โมแกรมของการเย็นตัว (cooling thermogram) ของ PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR-50 ที่ไม่ใส่และใส่สารช่วยผสม จากการลดอุณหภูมิจาก 200 ถึง -70 องศาเซลเซียสนั้น PHBV ปรากฏ T_c ซึ่งเป็นพีคการคายความร้อนที่แสดงถึงการจัดเรียงตัวของผลึก ที่อุณหภูมิ 119.30 องศาเซลเซียส (ตารางที่ 4.2) โดยสังเกตได้ว่าเมื่อมีการผสม ENR-25 ในสัดส่วนร้อยละ 10 และ 20 ทำให้ T_c ลดต่ำลง และพีคเลื่อนไปทางซ้ายโดยปรากฏที่อุณหภูมิ 113.7 และ 113.8 องศาเซลเซียสตามลำดับ เห็นได้ว่ามีแนวโน้มในทิศทางที่ลดลงซึ่งคล้ายกันกับพอลิเมอร์

ผสมที่ผสม ENR-50 ในปริมาณร้อยละ 10 และ 20 ปรากฏ T_c ที่อุณหภูมิ 116.4 และ 112.8 องศาเซลเซียส ตามลำดับ อาจเป็นไปได้ว่าภูมิภาค ENR ที่เติมลงไปจะขัดขวางการเกิดผลึกทำให้ผลึกเกิดได้ช้าลง นอกจากนี้ปรากฏขนาดพื้นที่กว้างขึ้นและมีความสูงของพีกที่ลดลง ทั้งนี้การผสม ENR-25 ที่ปริมาณร้อยละ 30 ปรากฏพีกคล้าย 2 ตำแหน่งแต่ปรากฏไม่ชัดเจนในกรณีการผสมกับ ENR-50 โดยมีความกว้างของช่วงพีกดังกล่าวตั้งแต่ 105.0 ถึง 108.7 องศาเซลเซียส เป็นไปได้ว่าภูมิภาค ENR ที่กระจายตัวก่อให้เกิดผลึกสามารถเกิดได้ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ กัน เกิดผลึกที่มีขนาดไม่เท่ากัน โดยเกิดในช่วงอุณหภูมิที่กว้างดังที่กล่าวข้างต้น และมีแนวโน้มเกิดผลึกส่วนใหญ่ที่อุณหภูมิต่ำกว่าซึ่งสังเกตจากพีกที่มีความเข้มมากกว่าในตำแหน่งอุณหภูมิต่ำกว่า บอกเป็นนัยว่ากรณีการผสม PHBV ด้วย ENR-25 หรือ ENR-50 ที่อัตราส่วน 70/30 นั้น ขนาดผลึกของ PHBV ของพอลิเมอร์ผสมถูกรบกวนด้วย ENR ซึ่งเป็นไปได้ว่าอาจมีบางส่วนที่สามารถเข้ากันได้ เมื่อพิจารณาการใส่สารช่วยผสมลงในพอลิเมอร์ผสม 70PHBV/30ENR พบว่า T_c ในกรณี PHBV/ENR-50 กลับมีค่าสูงกว่าเล็กน้อยเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ใส่สารช่วยผสม แต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนในกรณี PHBV/ENR-25 อาจเกิดจากการกระจายตัวของ ENR-25 และ ENR-50 ที่แตกต่างกันในระหว่างกระบวนการผสม



รูปที่ 4.3 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการเย็นตัว (ก) พอลิเมอร์ PHBV และ พอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 (ข) พอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-50

รูปที่ 4.4 (ก - ข) แสดงเทอร์โมแกรมของการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่ 2 (2nd heating thermogram) จากอุณหภูมิ -70 ถึง 200 องศาเซลเซียส โดยพบว่าไม่ปรากฏอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะ คล้ายแก้วของทั้ง ENR และ PHBV โดยปกติค่า T_g ของ PHBV จะอยู่ที่ตำแหน่งประมาณ 1 ถึง 2 องศาเซลเซียส [72], T_g ของ ENR-25 จะอยู่ที่ -19 องศาเซลเซียส และ T_g ของ ENR-50 จะอยู่ที่ -43 [73] โดยค่า T_g ของพอลิเมอร์สามารถนำมาอธิบายถึงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม โดยหากพอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันได้ จะแสดงค่า T_g เปลี่ยนแปลงไปจากค่าเดิมโดยการเลื่อนเข้าหากัน ซึ่งหมายถึงการพันเกี่ยวของสายโซ่ระหว่างพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด หรืออธิบายอิทธิพลของการผสมต่อการเคลื่อนไหวสายโซ่โมเลกุลในส่วนอสัณฐานซึ่งจะปรากฏออกมาในพฤติกรรมทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมนั้นๆ อย่างไรก็ตามการไม่ปรากฏ T_g ในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PHBV กับ ENR ทั้งในกรณี ENR-25 และ ENR-50 ทั้งนี้จะเกิดจากความเป็นผลึกสูงของ PHBV ทำให้มีสัดส่วนของความเป็นอสัณฐานในโครงสร้างน้อย รวมทั้ง ENR-25 และ ENR-50 ในพอลิเมอร์ผสม มีขนาดตัวภาคเล็กทำให้เครื่องวิเคราะห์ตรวจสอบได้ไม่ชัดเจนจึงไม่พบความเปลี่ยนแปลงของพลังงาน จึงไม่ปรากฏค่า T_g ในพอลิเมอร์ผสม จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปจะพบอุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) ซึ่งบ่งบอกถึงการหลอมพอลิเมอร์ในส่วนที่เป็นผลึกของ PHBV ซึ่งเป็นพีคเดียวที่แสดงถึงค่า T_m ที่ตำแหน่ง 171.1 องศาเซลเซียส โดยมีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการผสมปริมาณเข้าไปในปริมาณที่เพิ่มขึ้น อีกทั้งความสูงของพีคก็ลดลงและมีความกว้างของพีคมากขึ้น เนื่องจากวัฏภาคจะไปยังยังการก่อผลึกของวัฏภาค PHBV [74] ในกรณีการผสม ENR ในปริมาณร้อยละ 30 สังเกตได้ชัดเจนว่ามีการเปลี่ยนแปลงตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 111.2 ถึง 118.0 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับค่า T_c ยืนยันการเปลี่ยนแปลงของผลึกจากการผสม ENR พอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR-50 ที่มีการผสม ENR ในสัดส่วนต่าง ๆ ให้ค่า T_m ในช่วงประมาณ 164.0 ถึง 172.4 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.4 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สอง (ก) พอลิเมอร์ PHBV และ พอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 และ (ข) พอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-50

ตารางที่ 4.2 สมบัติทางความร้อนของ PHBV และ PHBV/ENR-50/PB-g-MA

ตัวอย่าง	T _c	T _m	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g)	ร้อยละผลึก
100 PHBV	119.3	171.1	92.0	91.6	84.0
PHBV / ENR-25					
90 / 10	113.7	171.4	85.1	95.6	87.7
80 / 20	113.8	167.6	80.7	86.6	79.4
70 / 30	117.0	167.6	77.3	86.7	79.6
PHBV / ENR -25 / 5%PB-g-MA					
70 / 30	118.8	168.1	74.3	77.8	71.4
PHBV / ENR-50					
90 / 10	116.4	172.4	84.5	91.6	84.1
80 / 20	112.8	167.6	75.9	82.3	69.7
70 / 30	108.7	164.0	83.9	91.6	84.0
PHBV / ENR-50 / 5%PB-g-MA					
70 / 30	111.2	169.8	65.2	71.7	65.7

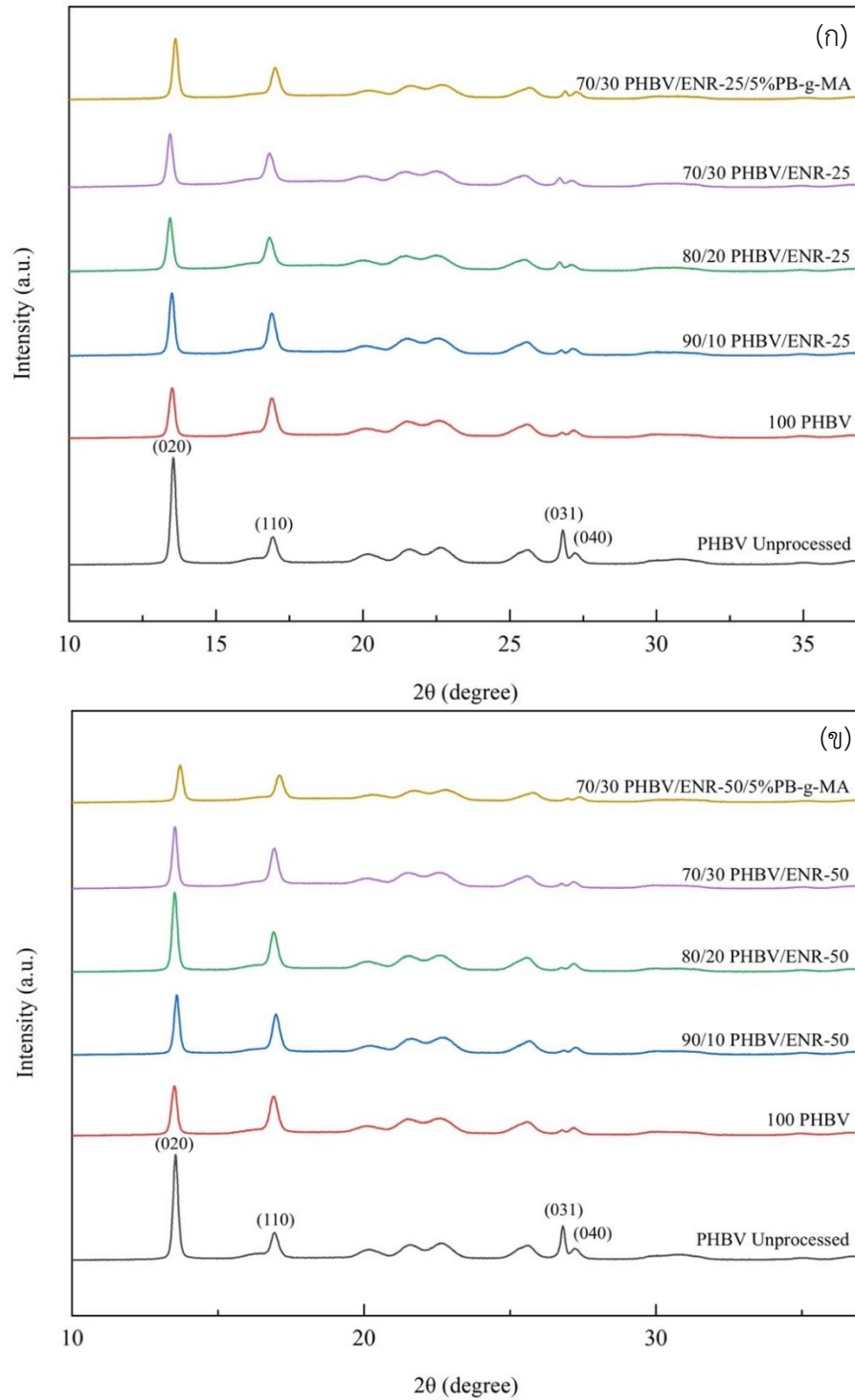
ตารางที่ 4.2 พิจารณาจากปริมาณร้อยละของผลึก (%X_c) พบว่าเมื่อทำการเติมวัฏภาคยางลงไปปริมาณร้อยละ 10 ของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ ENR-25 ร้อยละ 10 จะมีปริมาณผลึกอยู่ที่ร้อยละ 87.7 ซึ่งมีความมากกว่า 100 PHBV ที่มีปริมาณผลึกอยู่ที่ร้อยละ 84.0 โดยเมื่อเทียบจากอุณหภูมิการเกิดผลึกพบว่า 100 PHBV มีอุณหภูมิการเกิดผลึกที่ 119.30 องศาเซลเซียสซึ่งสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ ENR-25 ร้อยละ 10 เป็นไปได้ว่า PHBV สามารถเริ่มเกิดผลึกได้ง่ายกว่าแต่ผลึกที่ได้อาจมีขนาดใหญ่และมีปริมาณผลึกน้อยกว่า ในส่วนของ 90/10 PHBV/ENR-25 ปริมาณผลึกที่สูงขึ้นอาจเกิดจากวัฏภาคยางที่กระจายตัวเป็นวัฏภาคขนาดเล็กจะเป็นตัวเหนี่ยวนำ (นิวเคลียส) ให้สายโซ่พอลิเมอร์ของ PHBV เกิดการก่อตัวของผลึกได้ดีขึ้น [58] แต่การผสม ENR-50 ที่ร้อยละ 10 ไม่ส่งผลต่อปริมาณผลึกอย่างมีนัยสำคัญอาจเป็นไปได้ว่าวัฏภาค ENR-50 ในระหว่างกระบวนการผสมไม่ได้เกิดการกระจายตัวเป็นวัฏภาคเล็กพอที่จะเหนี่ยวนำให้วัฏภาค PHBV เกิดผลึกได้ดีขึ้น แต่เมื่อทำการเพิ่มปริมาณ ENR-25 หรือ ENR-50 ลงไปเป็นร้อยละ 20 ค่าปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสมจะลดลงเกิดจากการเพิ่มปริมาณยาง ทำให้วัฏภาคยางมีมากขึ้นแต่ขนาดอาจไม่สม่ำเสมอมีการกระจายของขนาดในช่วงกว้างซึ่งจะส่งผลต่อการเกิดผลึกในทางกลับกันเมื่อเพิ่มปริมาณยางลงไปปริมาณ 30 พบว่าปริมาณร้อยละของ

ผลึกของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ ENR-50 ที่ร้อยละ 30 จะมีปริมาณผลึกอยู่ที่ร้อยละ 84.03 ซึ่งมีค่ามากและใกล้เคียงกับ PHBV และพอลิเมอร์ผสมที่มี ENR ร้อยละ 10 อาจเนื่องจากเมื่อปริมาณยางเพิ่มขึ้นในปริมาณที่เหมาะสมช่วยเพิ่มความหนืดในระบบการผสมสูงขึ้น จนทำให้มีแรงเสียดทานในระบบมากพอที่จะทำให้วัฏภาคของยางเกิดการขาดออกเป็นขนาดเล็กและกระจายตัวได้อย่างเหมาะสม จนกลายเป็นตัวเหนียวนำ (นิวเคลียส) ให้สายโซ่พอลิเมอร์ PHBV กลับมาีความเป็นผลึกในปริมาณมากขึ้น แต่อาจมีขนาดที่หลากหลายสังเกตจากการปรากฏ 2 พีค จากนั้นเมื่อทำการใส่สารช่วยผสมจะเห็นได้ว่าปริมาณร้อยละของผลึกลดลงชัดเจนในกรณี ENR-50 แต่กรณี ENR-25 นั้นไม่ชัดเจนอาจเนื่องจากสารช่วยผสมนั้นมีอันตรกิริยากับ ENR-50 และ PHBV มากกว่ากรณี ENR-25 ด้วยจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลที่มากกว่าซึ่งการเกิดอันตรกิริยาที่มากนั้นจะขัดขวางการจัดเรียงตัวของสายโซ่ในการก่อเกิดผลึก

4.1.2 วิเคราะห์องค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค XRD

จากรูปที่ 4.5 (ก - ข) แสดงพีคมาตรฐานของ PHBV ที่ไม่ผ่านกระบวนการผสม (unprocessed PHBV) เกิดขึ้นที่มุม 13.25° , 16.63° , 25.17° , 26.52° (2θ) หรือมีระนาบที่บ่งบอกถึงความเป็น PHBV อยู่ที่ (020), (110), (031), และ (040) ตามลำดับ [75] ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก [76] จะสังเกตได้ว่าเมื่อ PHBV ผ่านกระบวนการขึ้นรูปด้วยสภาวะเดียวกับการเตรียมพอลิเมอร์ผสมนั้น ปริมาณและขนาดผลึกกลับลดลง เนื่องจากผลึกได้ถูกหลอมและเกิดผลึกขึ้นใหม่ด้วยสภาวะ ระยะเวลา และอัตราในการเกิดผลึกที่ต่างจากเดิม แสดงให้เห็นว่าสภาวะในกระบวนการส่งผลต่อการผลึกของพอลิเมอร์ชนิดนี้ได้อย่างเห็นได้ชัด และเมื่อพิจารณาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ ENR-25 และ ENR-50 ปริมาณร้อยละ 10, 20, และ 30 รวมถึงพอลิเมอร์ผสมที่สารช่วยผสมในปริมาณร้อยละ 5 พบว่าความเข้มของพีคลดลงและเกิดการเลื่อนของมุมของระนาบ (020) จากเดิม 13.25° ไปเป็นช่วง $13.49^{\circ} - 13.70^{\circ}$, ระนาบ (110) จากเดิม 16.63° ไปเป็น $16.89^{\circ} - 17.10^{\circ}$, ระนาบ (031) จากเดิม 25.17° ไปเป็น $25.58^{\circ} - 25.75^{\circ}$, และระนาบ (040) จากเดิม 26.52° ไปเป็น $26.79^{\circ} - 26.99^{\circ}$ ตามลำดับ ซึ่งเป็นการเลื่อนตำแหน่งมุมของ PHBV เล็กน้อย เนื่องจากวัฏภาคยางที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐานเกิดการกระจายตัวที่วัฏภาค PHBV ทำให้รังสีเอกซเรย์ที่ส่องกระทบโครงสร้างผลึกของ PHBV ไปยังอุปกรณ์รับสัญญาณเกิดค่าที่เปลี่ยนแปลงไป อย่างไรก็ตามความเข้มพีคที่ลดลงและความกว้างของพีคที่เพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.5 สามารถนำข้อมูลดังกล่าวมาคำนวณตามสมการของ Scherrer's พบว่าที่ความกว้าง ณ ครึ่งหนึ่งของความสูงพีค (full width half maximum; FWHM) มีค่าลดลงซึ่งหมายความว่าขนาดของผลึก PHBV

มีค่าลดลงเมื่อทำการเติมปริมาณยางลงไป ซึ่งเกิดจากการที่วิฤภาคยางไปขัดขวางการก่อตัวของผลึก ทำให้การโตของผลึกเกิดได้น้อยลง ผลึกของ PHBV จึงถูกรบกวนจากการผสมยางเข้าไป [64]



รูปที่ 4.5 XRD ของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม

(ก) PHBV/ENR-50 และ (ข) PHBV/ENR-25

4.1.3 สมบัติเชิงกล

ในขั้นตอนนี้ได้นำ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR-50 ที่เตรียมได้ รวมถึงพอลิเมอร์ผสมที่ใส่สารช่วยผสมปริมาณร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก มาทดสอบสมบัติเชิงกลต่าง ๆ ดังนี้ สมบัติความทนแรงกระแทก สมบัติความทนแรงดึง และสมบัติความทนแรงดัดโค้ง สรุปผลดังตารางที่ 4.3 และตารางที่ 4.4



ตารางที่ 4.3 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25

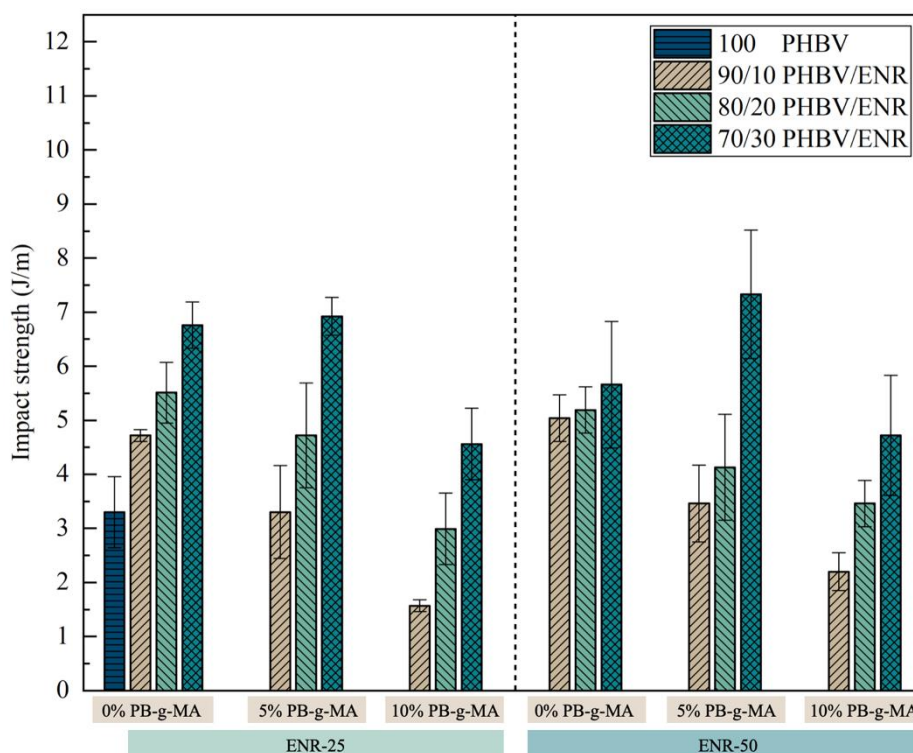
ตัวอย่าง	ปริมาณร้อยละ สารช่วยผสม	สมบัติความทนแรงดึง							ร้อยละความเค้นดึง ตัดได้ (%)
		ความทนแรงกระแทก (J/m)	ความทนแรงดึง (MPa)	ความทนการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	มอดุลัสของยัง (MPa)	ความทนแรงตัดได้	(MPa)		
100 PHBV	-	3.30 ± 0.66	28.34 ± 3.37	6.65 ± 0.73	868.29 ± 149.77	3,020.89 ± 178.00		4.14 ± 0.81	
PHBV / ENR-25									
90 / 10	-	4.72 ± 0.10	21.98 ± 2.44	5.51 ± 0.62	851.79 ± 36.00	2,287.90 ± 59.36		6.72 ± 0.52	
80 / 20	-	5.51 ± 0.56	13.85 ± 1.93	2.70 ± 0.18	689.78 ± 39.39	1,775.94 ± 65.37		7.10 ± 0.66	
70 / 30	-	6.76 ± 0.43	5.60 ± 1.09	5.47 ± 0.66	343.59 ± 76.89	671.25 ± 47.03		8.09 ± 1.19	
PHBV / ENR-25 / 5% PB-g-MA									
90 / 10	5	3.30 ± 0.86	25.83 ± 1.43	5.35 ± 0.49	802.71 ± 53.78	2,655.55 ± 96.24		5.24 ± 0.47	
80 / 20	5	4.72 ± 0.97	15.01 ± 1.03	3.56 ± 0.12	655.82 ± 24.41	1,760.64 ± 61.46		6.09 ± 0.66	
70 / 30	5	6.92 ± 0.35	4.70 ± 0.60	3.36 ± 0.22	315.90 ± 4.52	1,240.33 ± 192.55		7.63 ± 0.89	
PHBV / ENR-25 / 10% PB-g-MA									
90 / 10	10	1.57 ± 0.10	28.00 ± 2.92	6.02 ± 1.21	819.74 ± 75.96	2,512.57 ± 91.43		4.81 ± 0.26	
80 / 20	10	2.99 ± 0.66	14.06 ± 1.98	2.88 ± 0.41	637.43 ± 52.53	1,837.75 ± 90.52		5.32 ± 0.46	
70 / 30	10	4.56 ± 0.66	5.67 ± 0.60	2.63 ± 0.61	361.97 ± 53.15	825.72 ± 52.49		5.78 ± 0.72	

ตารางที่ 4.4 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-50

ตัวอย่าง	ปริมาณร้อยละสารช่วยผสม	สมบัติความทนแรงดึง						
		ความทนแรงกระแทก (J/m)	ความทนแรงดึง (MPa)	ความทนการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	มอดุลัสของยัง (MPa)	ความทนแรงดึงต่อตั้ง (MPa)	ร้อยละความเค้นยึดต่อตั้ง (%)	
100 PHBV	-	3.30 ± 0.66	28.34 ± 3.37	6.65 ± 0.73	868.29 ± 149.77	3,020.89 ± 178.00	4.14 ± 0.81	
PHBV / ENR-50								
90 / 10	-	5.04 ± 0.43	22.64 ± 2.41	6.57 ± 0.61	751.70 ± 43.87	2,670.14 ± 81.03	6.09 ± 0.63	
80 / 20	-	5.19 ± 0.43	12.58 ± 1.96	2.95 ± 0.66	652.04 ± 76.78	1,769.67 ± 58.47	6.46 ± 0.58	
70 / 30	-	5.66 ± 1.17	8.24 ± 1.65	2.31 ± 0.68	534.33 ± 6.02	1,285.12 ± 92.16	6.81 ± 0.92	
PHBV / ENR-50 / 5% PB-g-MA								
90 / 10	5	3.46 ± 0.71	22.46 ± 2.59	6.14 ± 1.20	712.49 ± 73.36	2,733.01 ± 19.17	5.08 ± 0.22	
80 / 20	5	4.13 ± 0.98	17.40 ± 1.40	4.39 ± 0.62	655.65 ± 73.88	1,813.33 ± 49.84	6.36 ± 1.01	
70 / 30	5	7.33 ± 1.19	5.55 ± 1.18	3.98 ± 1.35	328.41 ± 32.40	1,236.34 ± 143.46	8.29 ± 0.61	
PHBV / ENR-50 / 10% PB-g-MA								
90 / 10	10	2.20 ± 0.35	27.28 ± 2.16	5.36 ± 0.63	844.05 ± 37.76	2,390.16 ± 95.70	5.45 ± 0.72	
80 / 20	10	3.46 ± 0.43	19.29 ± 1.57	4.50 ± 0.35	644.01 ± 66.95	1,763.56 ± 52.36	6.99 ± 0.37	
70 / 30	10	4.72 ± 1.11	10.59 ± 0.93	3.43 ± 0.58	407.06 ± 75.13	1,186.28 ± 90.60	7.32 ± 0.44	

4.1.3.1 สมบัติความทนแรงกระแทก

จากรูปที่ 4.6 พบว่า PHBV มีค่าความทนแรงกระแทก $3.30 \pm 0.66 \text{ J/m}^2$ ผลมาจาก PHBV มีความเป็นผลึกสูงและขนาดใหญ่ [28] ส่งผลให้ PHBV แสดงพฤติกรรมเป็นพอลิเมอร์ที่มีความแข็งแรงแต่เปราะแตกง่าย จึงทำการปรับปรุงให้มีสมบัติความทนแรงกระแทกด้วยการเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR พบว่าการผสม ENR-25 หรือ ENR-50 ในปริมาณร้อยละ 10, 20, และ 30 ช่วยให้พอลิเมอร์ผสมมีความทนแรงกระแทกสูงขึ้นตามลำดับเมื่อปริมาณ ENR มากขึ้น โดยการผสม ENR-25 และ ENR-50 ที่ร้อยละ 30 ให้ค่าความทนแรงกระแทกสูงสุดที่ $6.76 \pm 0.43 \text{ J/m}$ และ $5.66 \pm 1.17 \text{ J/m}$ ตามลำดับ (ตารางที่ 4.3, 4.4) ซึ่งสามารถปรับปรุงความทนแรงกระแทกจากของ PHBV โดยสูงขึ้นประมาณ $3.46 \pm 0.33 \text{ J/m}$ และ $2.36 \pm 0.72 \text{ J/m}$ ตามลำดับ ทั้งนี้พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้มีความอ่อนตัวหรือเหนียวเพิ่มขึ้นจากการเติม ENR อีกทั้งสามารถการเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกไซด์ของ ENR และหมู่คาร์บอนิลของ PHBV (รูปที่ 4.7) ส่งผลให้เมื่อมีแรงกระแทกจากภายนอกนั้นแรงดังกล่าวจะสามารถส่งผ่านจากวัฏภาคของ PHBV ที่มีความทนแรงกระแทกต่ำสู่วัฏภาคของ ENR ดังนั้นจึงสามารถทนแรงกระแทกหรือดูดซับแรงกระแทกก่อนขึ้นงานเกิดการแตกหักได้มากขึ้นเมื่อมี ENR มากขึ้น เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสมที่ผสม ENR ต่างชนิดกันที่สัดส่วนต่างๆ พบว่า PHBV/ENR-25 มีแนวโน้มให้ค่าความทนแรงกระแทกสูงกว่า PHBV/ENR-50 อาจเนื่องจาก ENR-25 มีการกระจายตัวดีกว่าเมื่ออยู่ในกระบวนการผสมด้วยเครื่องผสมระบบปิดซึ่งมีแรงเฉือนเท่ากัน โดยสามารถอธิบายเพิ่มเติมในส่วนการวิเคราะห์ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในหัวข้อ (4.1.4) ต่อไป ซึ่งในสัดส่วน 80/20 PHBV/ENR-50 พบกลุ่มยางขนาดใหญ่ไม่กระจายตัว ทำให้เกิดการกระจายแรงและกีดขวางรอยแตกเร็วกว่าการแตกหักได้ต่ำกว่า [77]

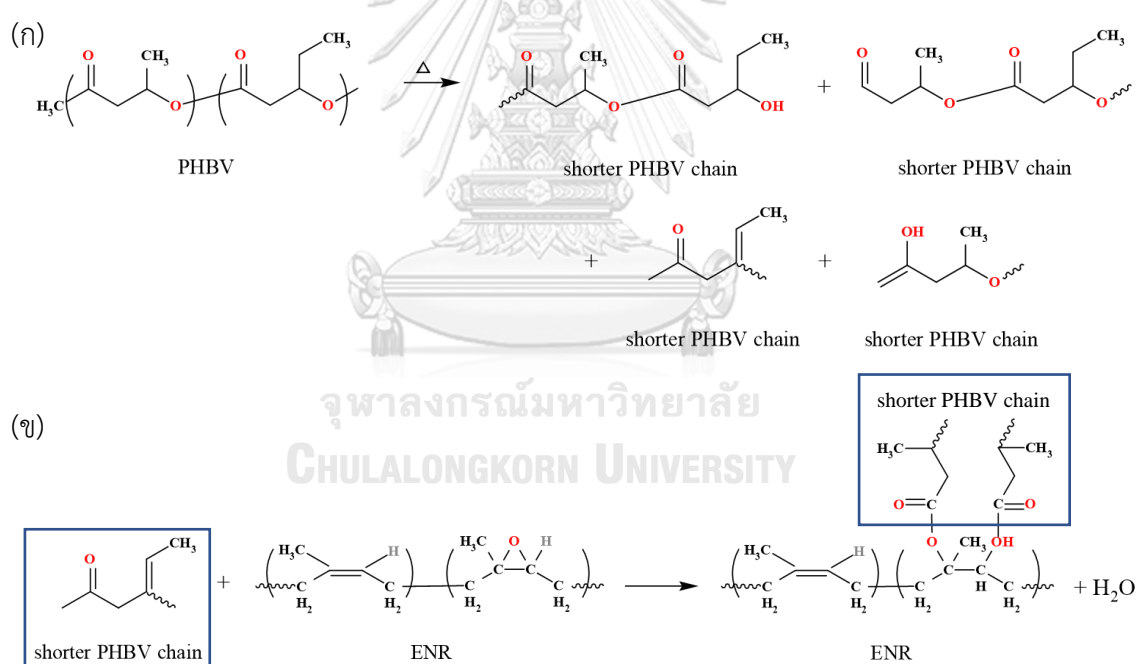


รูปที่ 4.6 ความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR

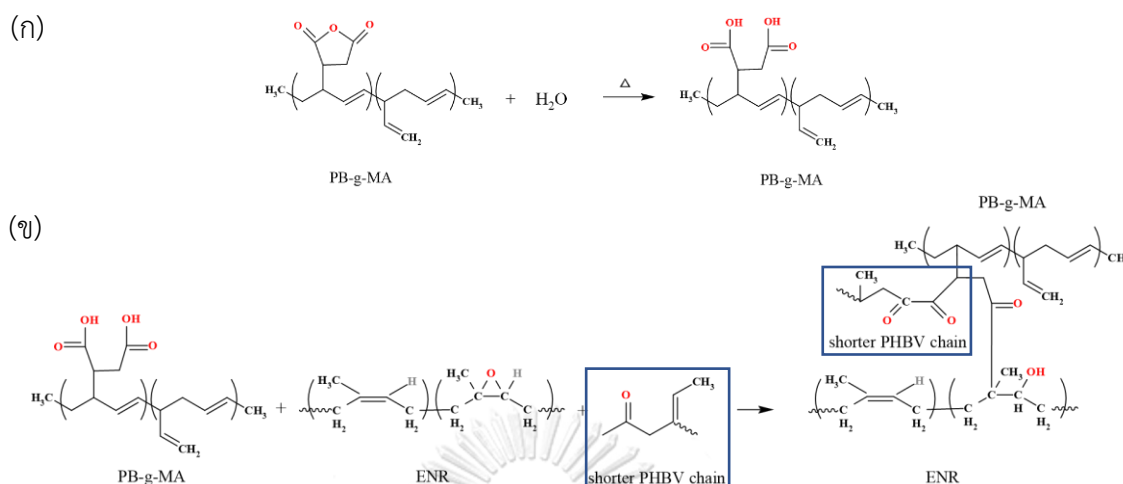
เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสมที่มีสารช่วยผสม PB-g-MA ร้อยละ 5 และ 10 พบว่าค่าความทนแรงกระแทกมีแนวโน้มลดลง ยกเว้นกรณีการใช้สารช่วยผสมที่ร้อยละ 5 ที่สัดส่วน 70/30 PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR-50 ที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน ทั้งนี้ขนาดและการกระจายตัวของวิภาคจะมีผลต่อการส่งผ่านกันระหว่างวิภาคซึ่งเป็นปัจจัยหลักสำหรับการรับแรงกระแทก โดยสารช่วยผสมที่มีหมู่มาเลอิกแอนไฮไดรด์จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่อีพอกไซด์ของ ENR และหมู่คาร์บอนิล ของ PHBV (รูปที่ 4.8) ซึ่งจะเสริมแรงยึดระหว่างวิภาคทั้งสองมากขึ้นจากการไม่ผสมสารช่วยผสม โดยจะล้อมรอบวิภาคกระจายโดย PHBV/ENR-50 ให้ผลที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับ PHBV/ENR-25 (ที่สัดส่วน 70/30) อาจเป็นไปได้ว่าในกรณีการใส่สารช่วยผสมร้อยละ 10 เป็นปริมาณที่มากเกินไปทำให้สารช่วยผสมบางส่วนแยกวิภาคและจับกลุ่มกันเอง ทำให้ขนาดและการกระจายตัวของวิภาคนั้นไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นจึงมีผลต่อสมบัติความทนแรงกระแทก นอกจากนี้ยังส่งผลชัดเจนต่อพอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนของ ENR น้อย (ส่งผลต่อ 90/10 และ 80/20 มากกว่า 70/30 PHBV/ENR) เนื่องจากในระบบที่มีสัดส่วนของ ENR น้อยจะมีค่าแรงเฉือนในระบบต่ำทำให้เกิดการกระจายตัวของวิภาค ENR ต่ำส่งผลให้สารช่วยผสมไม่สามารถเกิดอันตรกิริยาอย่างเต็มประสิทธิภาพและมากพอที่จะเพิ่มค่าความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้

จากรูปที่ 4.7 (ก - ข) ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการผสม PHBV และ ENR โดยพบว่าจาก (ก) จะเป็นปฏิกิริยาการขาดออกของสายโซ่ PHBV แบบสุ่มเมื่อได้รับความร้อนระหว่างกระบวนการผสมเกิดเป็นสายโซ่ขนาดสั้นลงที่เกิดขึ้นได้หลายรูปแบบ [78] จากนั้น (ข) หมู่คาร์บอนิลของสายโซ่ PHBV จะทำปฏิกิริยากับหมู่อีพอกไซด์ของ ENR โดยเปิดวงแหวนออกซิเรน (oxirane ring) เกิดอันตรกิริยาระหว่าง PHBV และ ENR ในพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR โดยอาจมี PHBV ทำปฏิกิริยาทั้ง 2 ข้างของวงแหวนออกซิเรนที่เปิดออกและมีน้ำเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.8 (ก - ข) สารช่วยผสม PB-g-MA (ก) ประกอบด้วยหมู่มาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่สามารถเปิดออกได้โดยน้ำและความร้อนจากกระบวนการผสมเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่ (ข) และเมื่อทำการผสมกับ PHBV และ ENR พบว่าหมู่ไฮดรอกซิลสามารถทำปฏิกิริยากับ ENR ที่วงแหวนออกซิเรน และทำปฏิกิริยากับ PHBV ที่หมู่คาร์บอนิล



รูปที่ 4.7 (ก - ข) ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นระหว่าง PHBV และ ENR [65], [78]



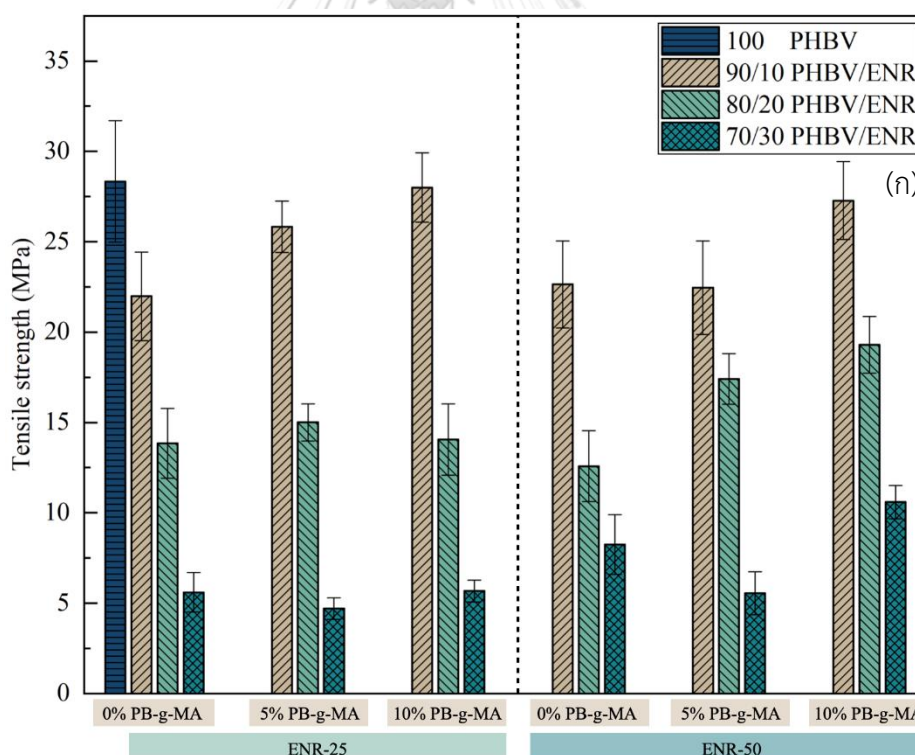
รูปที่ 4.8 (ก - ข) ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นระหว่างสารช่วยผสม PB-g-MA และ PHBV/ENR [79]

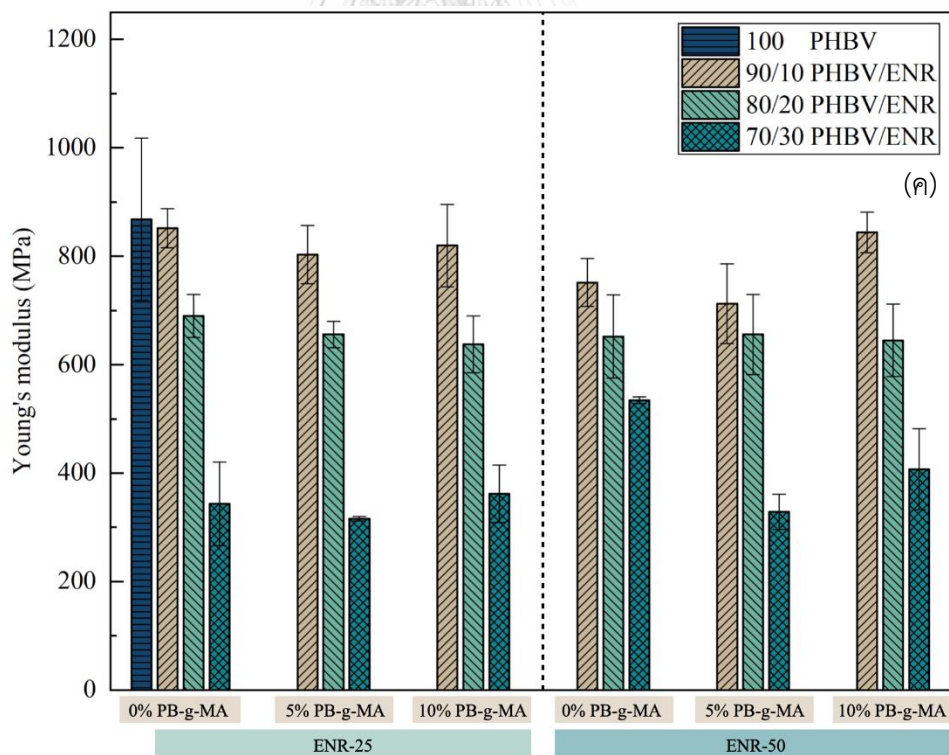
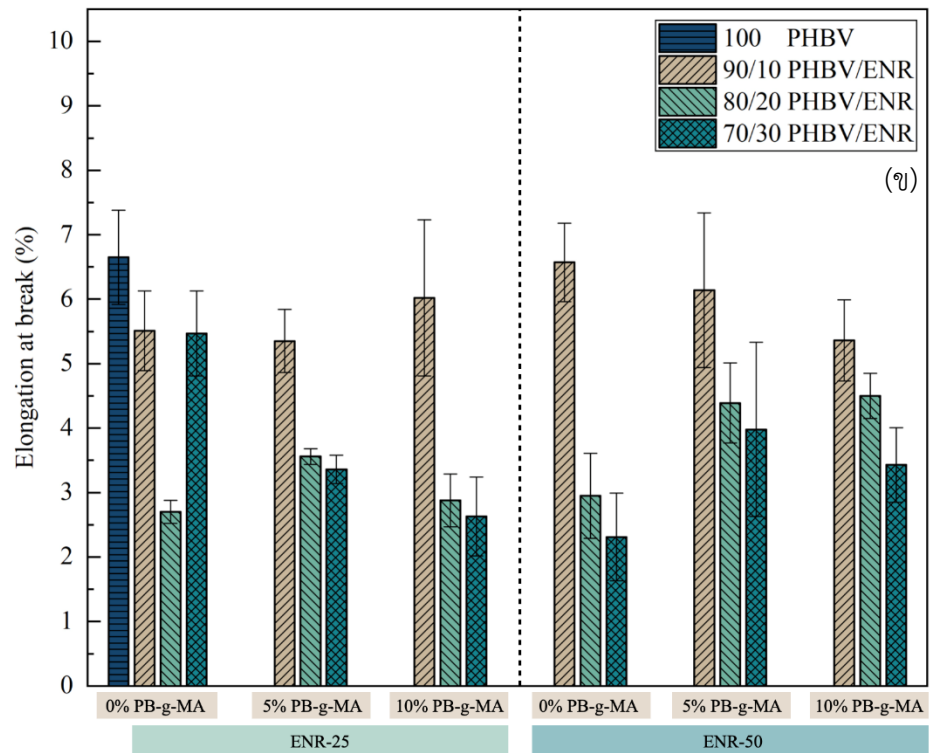
4.1.3.2 สมบัติเชิงกลด้านแรงดึง

จากการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงพบว่า PHBV มีค่าความทนแรงดึง 28.34 ± 3.37 MPa, ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด 6.65 ± 0.73 %, และค่ามอดุลัสของยัง 868.29 ± 149.77 MPa ดังที่แสดงในตารางที่ 4.3 และ 4.4 บ่งบอกว่า PHBV เป็นพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นต่ำและมีความแข็งแรงค่อนข้างสูง จากนั้นเมื่อผสม PHBV กับ ENR-25 และ ENR-50 จะเห็นได้ว่าความทนแรงดึง (รูปที่ 4.9 ก) และค่ามอดุลัสของยังมีค่าลดลงเมื่อปริมาณ ENR เพิ่มขึ้นทั้งในกรณีของ ENR-25 และ ENR-50 เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนพอลิเมอร์ที่มีความแข็งแรงต่ำกว่าโดย PHBV/ENR-50 มีแนวโน้มความคงทนแรงดึงสูงกว่า PHBV/ENR-25 เล็กน้อย (สังเกตในกรณี 80/20 และ 70/30 PHBV/ENR-25) เนื่องจาก ENR-50 มีหมู่ไฮดรอกไซด์ที่สามารถเกิดอันตรกิริยามากกว่า ENR-25 ส่งผลให้แรงยึดระหว่างวัฏภาคอาจมีมากกว่า

แต่เมื่อพิจารณาค่าการยืดตัว ณ จุดขาด (รูปที่ 4.9 ข) พบว่าการผสม ENR-25 ปริมาณร้อยละ 10-30 ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด มีแนวโน้มลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ PHBV บริสุทธิ์ (100 PHBV) เนื่องจากสมบัติของยาง ENR ที่มีความแข็งแรงต่ำและวัฏภาคของยาง ENR ที่ใส่ลงไป เข้าได้เพียงบางส่วนกับ PHBV ในบางสัดส่วนซึ่งปรากฏในผลของ DSC และ XRD หรือมีการกระจายตัวของวัฏภาค ENR ที่ต่ำจึงอาจจะทำให้เกิดการเกาะกลุ่มของวัฏภาค ENR และเมื่อขึ้นงานถูกให้แรงดึงแรงยึดระหว่างวัฏภาคอาจแข็งแรงไม่เพียงพอที่จะยึดวัฏภาคทั้งสองไม่ให้ขาดออกได้ [7]

หรือขาดออกกระหว่างวิฏภาคที่เกิดการเกาะกลุ่มส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้มีค่าความต้านทานแรงดึงได้น้อยลงเมื่อเทียบกับ PHBV อย่างไรก็ดีตาม สำหรับการยึดตัว ณ จุดขาด พบว่า 90/10 PHBV/ENR-50 มีค่า ไกล่เคียงกับ PHBV เป็นไปได้ว่าอัตราส่วนผสมดังกล่าวนี้ยังคงแสดงสมบัติที่เด่นชัดของ PHBV มีแนวโน้มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมสูงการแยกของวิฏภาคน้อย เห็นได้ว่าพอลิเมอร์ผสมที่มี ENR-25 มีแนวโน้มให้ค่าความทนแรงดึงและการยึดตัว ณ จุดขาดต่ำกว่าการผสมกับ ENR-50 ทั้งนี้อาจสามารถอธิบายได้ว่า ENR-50 มีหมู่ฮิพอกไซด์ที่จะสามารถเกิดอันตรกิริยากับ PHBV ได้มากกว่าทำให้ระหว่างวิฏภาคมีแรงยึดกันมากกว่าและเมื่อทำการใส่สารช่วยผสม PB-g-MA ลงไปในปริมาณร้อยละ 5 และ 10 จะเห็นได้ว่าพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มมีความทนแรงดึงและการยึดตัว ณ จุดขาดที่มากขึ้น อาจเกิดจากการมีอันตรกิริยาระหว่างวิฏภาค PHBV และวิฏภาค ENR โดยมีสารช่วยผสมช่วยเพิ่มความเข้ากันได้จากหมู่มาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ทำปฏิกิริยากับหมู่ฮิพอกไซด์ของวิฏภาค ENR และหมู่คาร์บอนิลของวิฏภาค PHBV



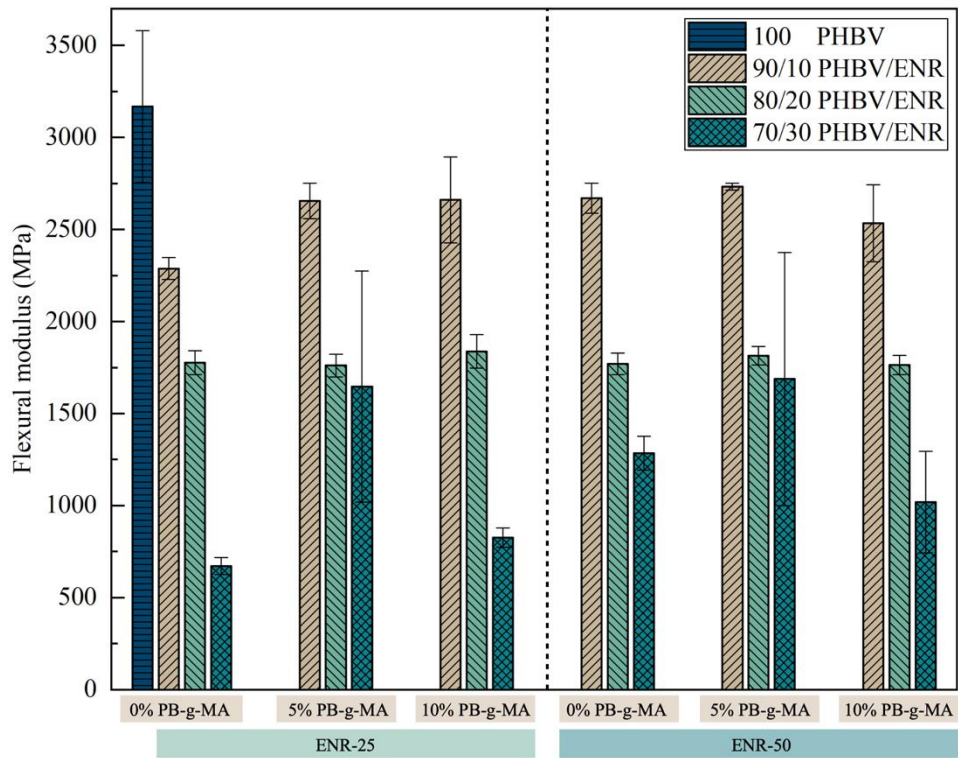


รูปที่ 4.9 สมบัติทางด้านแรงดึงของยังของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR

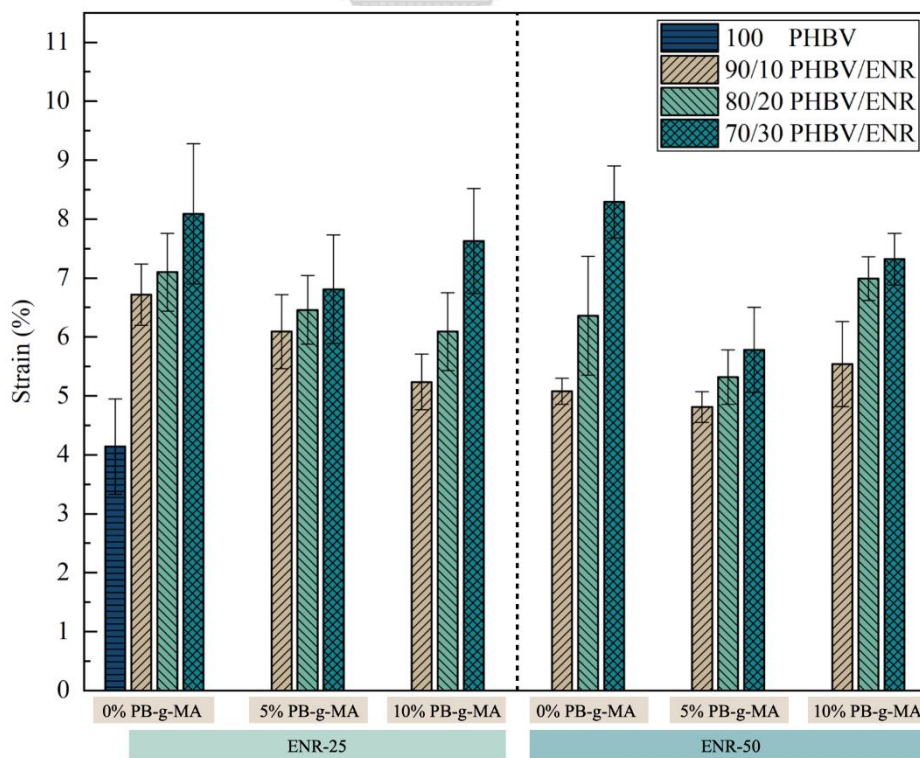
(ก) ความทนแรงดึง (ข) การยืดตัว ณ จุดขาด (ค) โมดูลัสของยัง

4.1.3.3 สมบัติความทนแรงดัดโค้ง

รูปที่ 4.10 และ 4.11 แสดงมอดูลัสแรงดัดโค้งและระยะดัดโค้ง พบว่า PHBV มีค่าความทนแรงดัดโค้งสูงที่สุด โดยการทดสอบนี้มีกทดสอบกับวัสดุที่มีลักษณะแข็งเปราะเมื่อชิ้นงานได้รับแรงกดแรงดังกล่าวจะกระทำกับชิ้นงานในแนวตั้งฉากกับแกนกลางของชิ้นงาน ดังนั้นจะเกิดแรงสองชนิดเกิดขึ้นนั่นคือแรงกดบนชิ้นงานจากผิวและแรงดึงในแนวตรงข้าม ความทนแรงดัดโค้งสัมพันธ์กับความแข็งดึง (modulus) การยึดติดระหว่างวัสดุ และการต้านทานการแตกร้าวของวัสดุนั้นๆ PHBV แสดงค่ามอดูลัสแรงดัดโค้ง $3,167.43 \pm 411.94$ MPa แต่เมื่อทำการผสมกับ ENR-25 และ ENR-50 พบว่ามีแนวโน้มของความทนแรงดัดโค้งลดลงตามปริมาณที่เพิ่มขึ้น กล่าวคือพอลิเมอร์ผสมมีความยืดหยุ่นมากขึ้น [58] การผสมพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นยอมทำให้พอลิเมอร์ผสมมีมอดูลัสลดลงอีกทั้งวัสดุ ENR อาจมีขนาดอนุภาคที่ไม่เท่ากันและมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ไม่สม่ำเสมอ ส่งผลให้เกิดการแยกของวัสดุ เมื่อได้รับแรงกดจากภายนอกจึงเกิดรอยแตกระหว่างอนุภาคของ ENR และ PHBV ก่อนแทนที่จะไปช่วยขัดขวางกระบวนการขยายตัวของรอยแตกของอนุภาค PHBV เมื่อได้รับแรงกด ส่งผลให้ค่าความทนแรงดัดโค้งมีค่าลดลง เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสมที่สารช่วยผสม ผลการทดสอบโดยรวมพบว่าการใช้สารช่วยผสม PB-g-MA สามารถปรับปรุงความคงทนดัดโค้งได้ในพอลิเมอร์ผสมที่สัดส่วน 90/10 และ 70/30 (เฉพาะกรณี PB-g-MA ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก) ในขณะที่ 80/20 PHBV/ENR มีการกระจายตัวของอนุภาคต่ำจึงไม่ปรากฏการปรับปรุงสมบัติที่ชัดเจน



รูปที่ 4.10 ความทนแรงดัดโค้งของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR



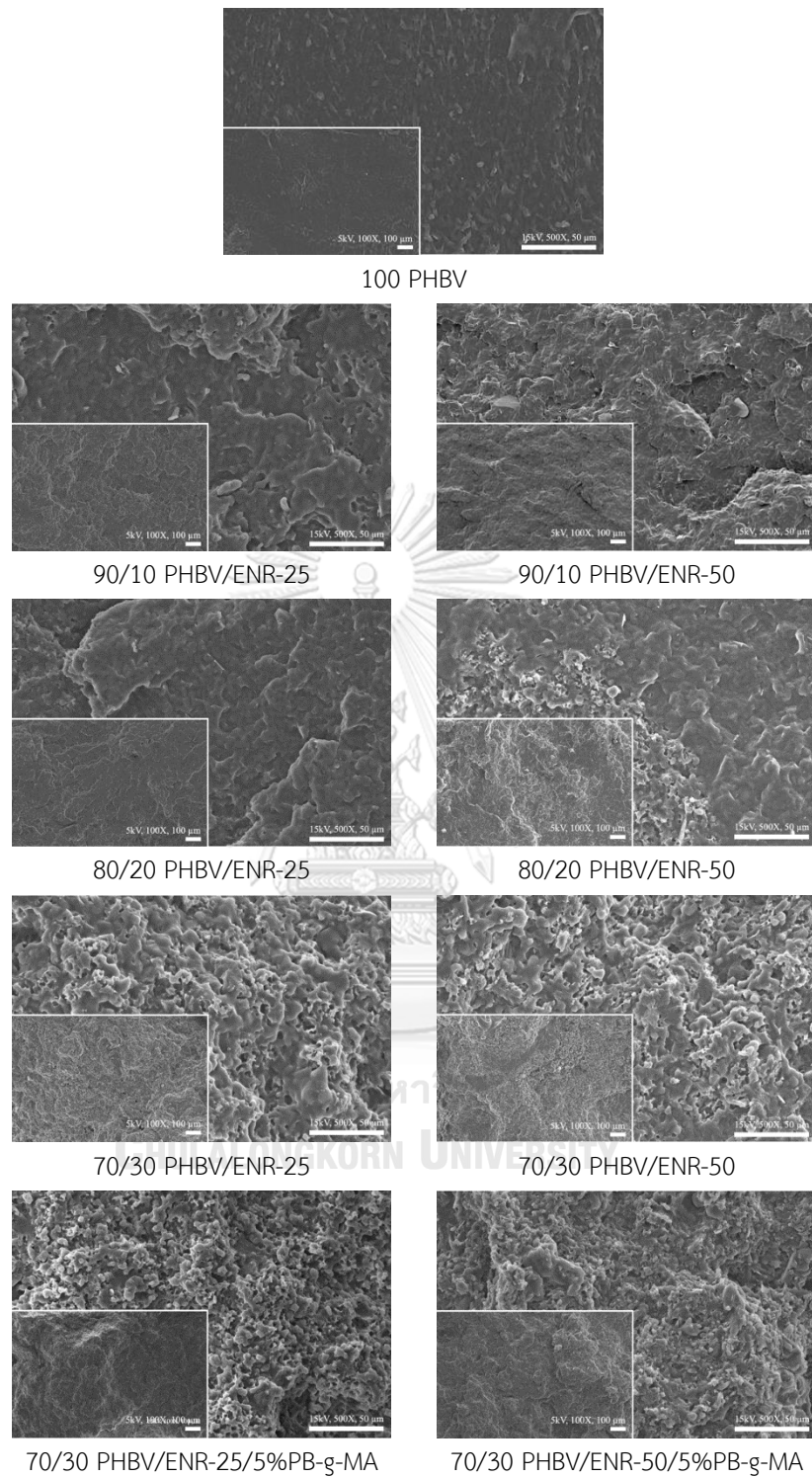
รูปที่ 4.11 ร้อยละความเครียดดัดโค้งของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR

4.1.4 สัณฐานวิทยา

รูปที่ 4.12 แสดงสัณฐานวิทยาบริเวณรอยแตกหักของชิ้นงานทดสอบความทนแรงกระแทกของ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 PHBV/ENR-50 PHBV/ENR-25/5%PB-g-MA และ PHBV/ENR-50/5%PB-g-MA ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดที่กำลังขยาย 100 และ 500 เท่า

จากการสังเกตพบว่าชิ้นงาน PHBV มีรอยแตกหักแบบพื้นผิวเรียบซึ่งเป็นลักษณะการแตกของวัสดุที่มีความเปราะสูง [80] ซึ่งให้ผลไปในทางเดียวกันกับค่าความทนแรงกระแทกที่มีค่าน้อย (ตาราง 4.3 และ 4.4) แต่เมื่อเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมโดยผสมกับ ENR-25 หรือ ENR-50 จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณของยางมากขึ้นการแตกหักของชิ้นงานจะเริ่มมีความขรุขระมากขึ้นตามไปด้วยแสดงถึงเส้นทางรอยแตกจากการกระแทกที่มีการกีดขวางมากขึ้นจาก ENR ทำให้ความเหนียวของชิ้นงานมีค่ามากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณยางลงไป [81] ที่สัดส่วน 80/20 PHBV/ENR พบวิถุภาคของ ENR ที่เกาะกลุ่มและกระจายตัวไม่ดีโดยเฉพาะในพอลิเมอร์ผสมที่ผสม PHBV กับ ENR-50 จากข้อสันนิษฐานความสามารถในการขาดออกของวิถุภาคระหว่างกระบวนการผสม เมื่อเพิ่มปริมาณ ENR-25 หรือ ENR-50 เป็นร้อยละ 30 พบว่าพื้นผิวรอยแตกมีความขรุขระเพิ่มขึ้นและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมออย่างเห็นได้ชัดซึ่งสอดคล้องกับความทนแรงกระแทกที่มากกว่าการผสม ENR ที่ร้อยละ 10 และ 20 โดย 70/30 PHBV/ENR-25 และ 70/30 PHBV/ENR-50 ให้ค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ PHBV ถึง 2 และ 1.7 เท่าตามลำดับ (รูปที่ 4.11)

จากนั้นเมื่อทำการเพิ่มสารช่วยผสม PB-g-MA ลงไปร้อยละ 5 ที่อัตราส่วนการผสม 70/30 PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR-50 จะเห็นความขรุขระของพื้นผิวที่บริเวณรอยแตกหัก โดยเกิดจากการกระจายตัวของวิถุภาค ENR ที่มีขนาดเล็กทั่วชิ้นงานและสังเกตได้ชัดเจนจากช่องว่างที่เล็กลงของวิถุภาคที่หลุดออกอาจเกิดจากการที่สารช่วยผสมช่วยทำให้วิถุภาคของ ENR เล็กลง (สังเกตได้ชัดเจนในกรณี ENR-50 ที่มีการผสมสารช่วยผสม) เมื่อวิถุภาคขาดออกในขณะการผสมแล้วสารช่วยผสมที่อาจเกิดอันตรกิริยากับวิถุภาค ENR จะช่วยลดโอกาสการกลับมาเกาะกลุ่มเป็นกลุ่มใหญ่



รูปที่ 4.12 สัณฐานวิทยาชิ้นงานทดสอบความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 กับ PHBV/ENR-50

4.1.5 การย่อยสลายด้วยการฝังดิน

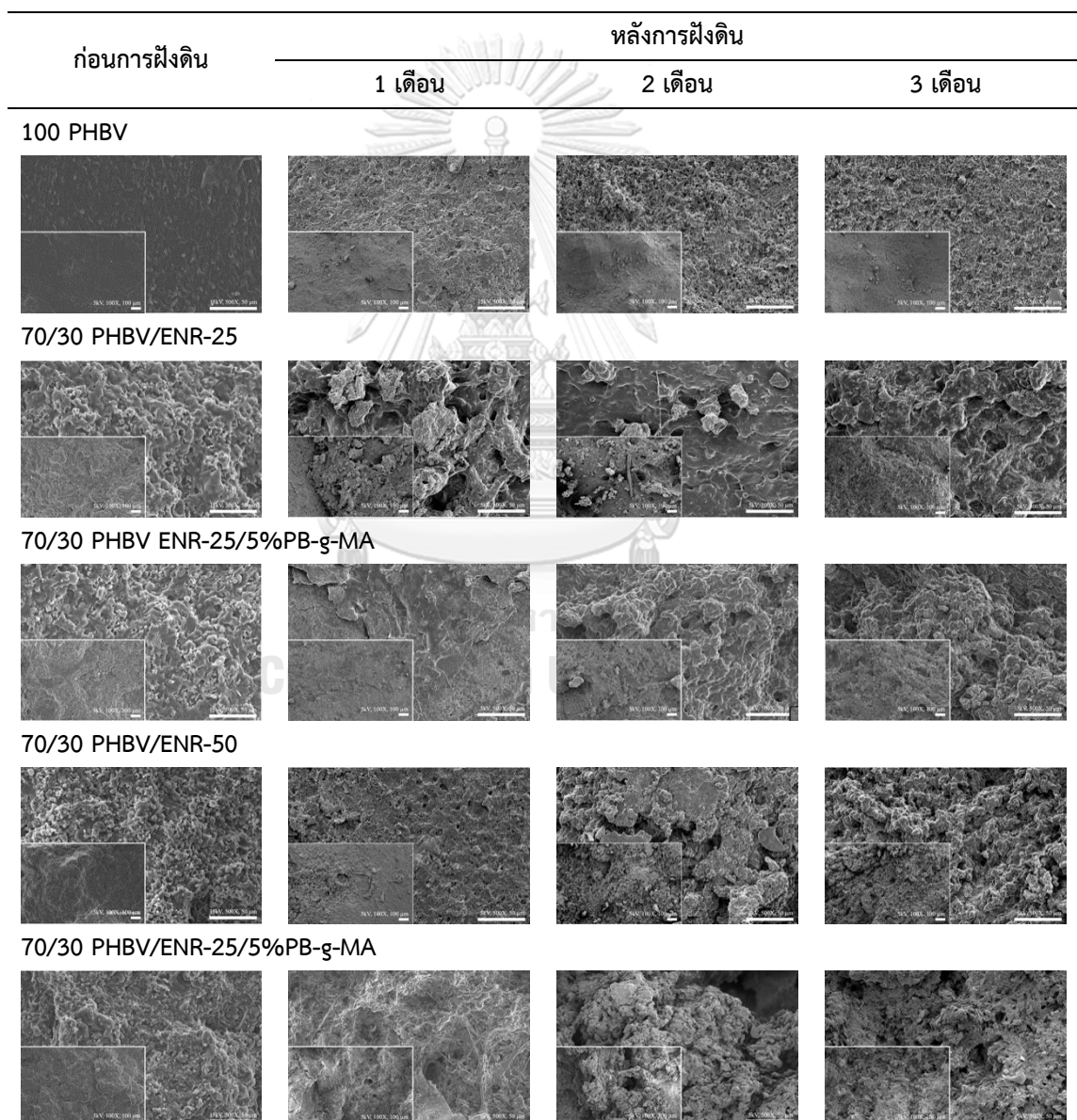
ตารางที่ 4.5 แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงาน PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-50 และ PHBV/ENR-50/PB-g-MA โดยสำรวจก่อนและหลังการฝังดิน และบรรยายลักษณะของชิ้นงานหลังการฝังดินเป็นเวลา 3 เดือน

ตารางที่ 4.5 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงาน PHBV พอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-50 ที่สัดส่วน 70/30 ที่ไม่ใส่และใส่สารช่วยผสม

ตัวอย่าง	ร้อยละน้ำหนักที่หายไป	ลักษณะชิ้นงาน
100 PHBV	37.11 ± 3.08	ชิ้นงานบางลง ผิวขรุขระ มีรูพรุน
70/30 PHBV/ENR-25	52.74 ± 1.13	มีรูพรุน สีเข้มขึ้น ชิ้นงานนุ่มเหมือนยาง
70/30 PHBV/ENR-25/5%PB-g-MA	45.69 ± 2.02	มีรูพรุน สีเข้มขึ้น ชิ้นงานนุ่มเหมือนยาง
70/30 PHBV/ENR-50	50.83 ± 3.70	มีรูพรุน สีเข้มขึ้น ชิ้นงานนุ่มเหมือนยาง
70/30 PHBV/ENR-50/5%PB-g-MA	40.14 ± 3.70	มีรูพรุน สีเข้มขึ้น ชิ้นงานนุ่มเหมือนยาง

รูปที่ 4.13 แสดงภาพพื้นผิวของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR ทั้งก่อนและหลังฝังดินเป็นเวลา 1, 2 และ 3 เดือน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าก่อนการฝังกลบชิ้นงาน 100PHBV มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบโดยที่พอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-50 ที่สัดส่วน 70/30 ที่ไม่มีและมีสารช่วยผสมมีผิวขรุขระ จากนั้นเมื่อฝังกลบตามระยะเวลาที่ได้ระบุไว้ พบว่าพื้นผิวของชิ้นงานทั้งสามตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อผ่านไป 2 เดือน พบว่ามีความเป็นรูพรุนและโพรงเกิดขึ้นตามระยะเวลาการฝังกลบ เมื่อพิจารณาน้ำหนักที่หายไปของ 100PHBV, 70/30 PHBV/ENR-25, 70/30 PHBV/ENR-50, 70/30 PHBV/ENR-50/5%PB-g-MA และ 70/30 PHBV/ENR-50/5%PB-g-MA หลังการฝังกลบที่เวลา 3 เดือน ดังตารางที่ 4.5 พบว่าน้ำหนักหายไปร้อยละ 37.11 ± 3.08 , 52.74 ± 1.13 , 50.83 ± 3.70 , 45.69 ± 2.02 และ 40.14 ± 3.70 ตามลำดับ พื้นผิวของชิ้นงานที่มีความขรุขระมากขึ้นตามระยะเวลาที่ฝังแสดงถึงความสามารถในการย่อยสลายของ PHBV ที่เกิดจากการย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ในดิน การย่อยสลายเกิดจากจุลินทรีย์ในดินสปีชีส์ Pseudomonads จะมาเกาะและรวมตัวอยู่บนพื้นผิวเปรียบเสมือนไปโอฟิล์ม ซึ่งจุลินทรีย์จะทำหน้าที่ในการลดขนาดสายโซ่โดยทำให้สายโซ่เกิดการขาดออก จากนั้นเมื่อสายโซ่มีขนาดเล็กลงจะช่วยทำให้จุลินทรีย์เกิดการย่อยได้ดีมากขึ้น [82] ทั้งนี้พบว่าพอลิเมอร์ผสม 70/30 PHBV/ENR และ 70/30 PHBV/ENR/5%PB-g-MA ย่อยสลายด้วยการฝังดินได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ PHBV โดยพอลิเมอร์ผสม 70/30 PHBV/ENR-25 และ 70/30 PHBV/ENR-50

ซึ่งไม่มีการผสมสารช่วยผสมสามารถย่อยสลายได้เร็วโดยสังเกตจากร้อยละของน้ำหนักที่หายไป เป็นไปได้ว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้มีความไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกันของ 2 วัสดุภาค (PHBV และ ENR) ทำให้รอยต่อหรือช่องว่างระหว่างวัสดุภาคทั้งสอง ที่ไม่เข้ากันส่งผลให้จุลินทรีย์สามารถเข้าแทรกในเนื้อ ในช่องว่างได้มากกว่ามีผลทำให้เกิดการช่วยส่งเสริมการย่อยสลายได้ดีขึ้น การใส่สารช่วยผสมช่วยให้ เกิดการยึดติดระหว่างวัสดุภาคมากขึ้นส่งผลให้การย่อยสลายเกิดน้อยกว่าเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ ไม่มีสารช่วยผสม แต่อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR-50 ที่ไม่ใส่และ ใส่สารช่วยผสมเกิดการย่อยสลายมากกว่าเมื่อเทียบกับ PHBV เพียงอย่างเดียว



รูปที่ 4.13 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR หลังผ่านการทดสอบ การย่อยสลายด้วยการฝังดิน

จากผลการทดสอบข้างต้นในหัวข้อการเตรียมพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR-50 พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่สัดส่วน 70/30 PHBV/ENR ที่มีการปรับปรุงด้วยสารช่วยผสม PB-g-MA ที่ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก มีสมบัติเชิงกลโดยรวมและการกระจายตัวของวัฏภาคขนาดเล็ก และสม่ำเสมอมากกว่าเมื่อเทียบกับสัดส่วนอื่นและที่ใช้การใช้สารช่วยผสมที่ปริมาณอื่น ดังนั้นได้เลือกสัดส่วนของพอลิเมอร์ผสมและปริมาณของสารช่วยผสมดังกล่าวเพื่อศึกษาผลของเตรียมด้วยกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชันในขั้นตอนถัดไป

4.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv ด้วยกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน

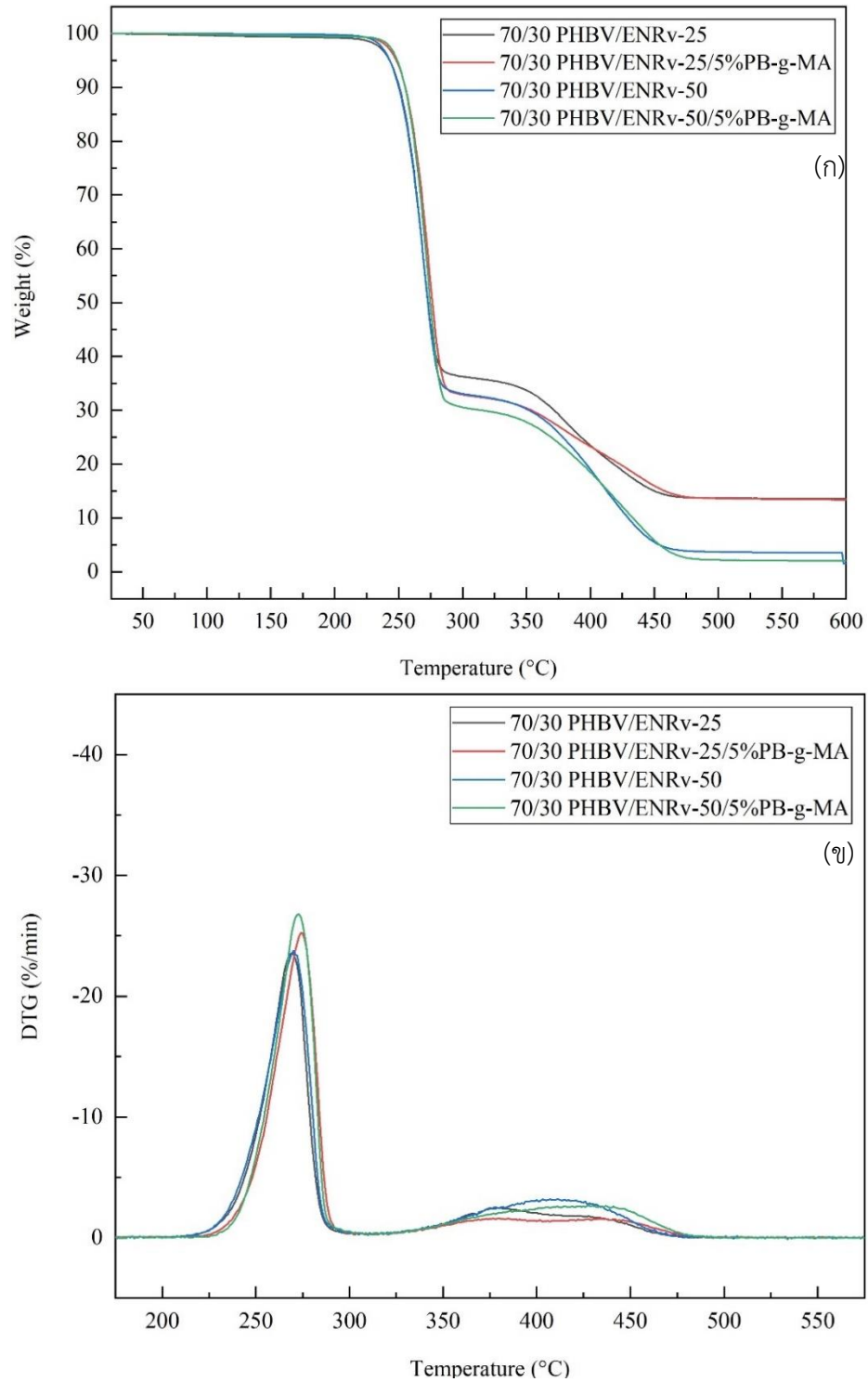
4.2.1 สมบัติทางความร้อน

4.2.1.1 เสถียรภาพทางความร้อนจากเทคนิค TGA

TGA และ DTG เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ PHBV และพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv-25 และ PHBV/ENRv-50 ที่ไม่ใส่และใส่สารช่วยผสม แสดงดังรูป 4.13 (ก - ข) โดยสรุปช่วงอุณหภูมิการสลายตัว (T_{onset} - T_{endset}) อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว (T_{max}) ดังตารางที่ 4.6

จากรูปที่ 4.14 (ก - ข) แสดงการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv-25 และ PHBV/ENRv-50 ด้วยเทคนิค TGA ในช่วงอุณหภูมิ 25 – 600 องศาเซลเซียส พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านกระบวนการทำไดนามิกส์วัลคาไนเซชันจะมีช่วงการสลายตัวทางความร้อนแบ่งออกเป็น 2 ช่วง โดยช่วงแรกเป็นการสลายตัวของ PHBV ที่ช่วงอุณหภูมิ 251.6 ถึง 256.4 องศาเซลเซียส และช่วงที่สองเป็นการสลายตัวของ ENRv-25 หรือ ENRv-50 ที่ช่วงอุณหภูมิ 292.0 – 460.0 องศาเซลเซียส ตามลำดับ สังเกตได้ว่าอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมที่ใส่สารช่วยผสมจะมีอุณหภูมิการสลายที่สูงกว่าไม่ใส่สารช่วยผสม โดยอาจเกิดจากส่งเสริมกันของสารช่วยผสมในการเกิดอันตรกิริยาร่วมกันกับการทำไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน อาจเป็นเพราะว่าการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของ PHBV กับ ENR ทำให้อุณหภูมิเริ่มต้นสลายตัวในช่วงแรกที่เป็นการสลายตัวของ PHBV มีแนวโน้มสูงขึ้น โดยพบว่า 70/30 PHBV/ENRv-25/5%PB-g-MA มีอุณหภูมิการสลายตัวเริ่มต้นของ PHBV และ ENRv สูงสุดถึง 256.4 และ 294.0 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เมื่อพิจารณาน้ำหนักที่คงเหลือพบว่า 70/30 PHBV/ENRv-25 (ไม่มีใส่สารช่วยผสม) มีน้ำหนักที่เหลืออยู่มากกว่าเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่นทั้งนี้อาจเป็นไปได้ว่าน้ำหนักที่เหลืออยู่นั้นเป็นเถ้าของยางที่มีการเชื่อมขวาง ในวัฏภาคของ ENRv-25 อาจเกิดการเชื่อมขวางได้มากกว่า ENRv-50 จากการมีพันธะคู่หรือตำแหน่งที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้มากกว่า และเกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลยางในพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ใส่สารช่วยผสมได้ดีกว่าเนื่องจาก DCP อาจถูกดูดซึมด้วยสารช่วยผสมและ

เกิดปฏิกิริยาทำให้ปริมาณ DCP ที่จะทำปฏิกิริยากับพันธะคู่และเกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ ENR นั้นลดลง



รูปที่ 4.14 เทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv

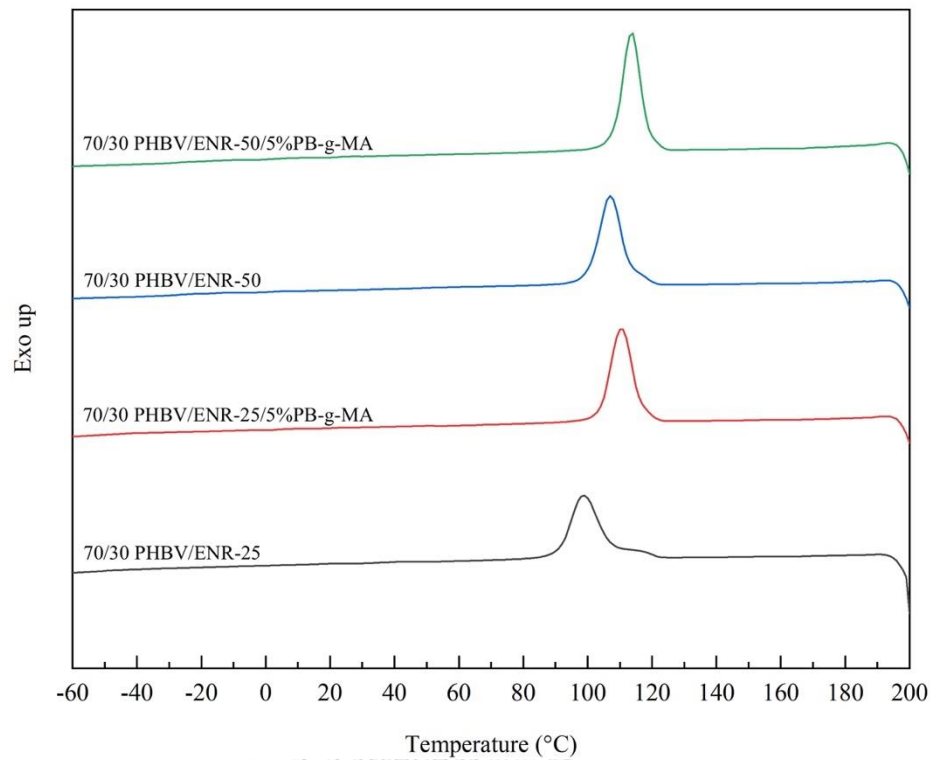
(ก) TGA (ข) DTG

ตารางที่ 4.6 การสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv-25 และ PHBV/ENRv-50

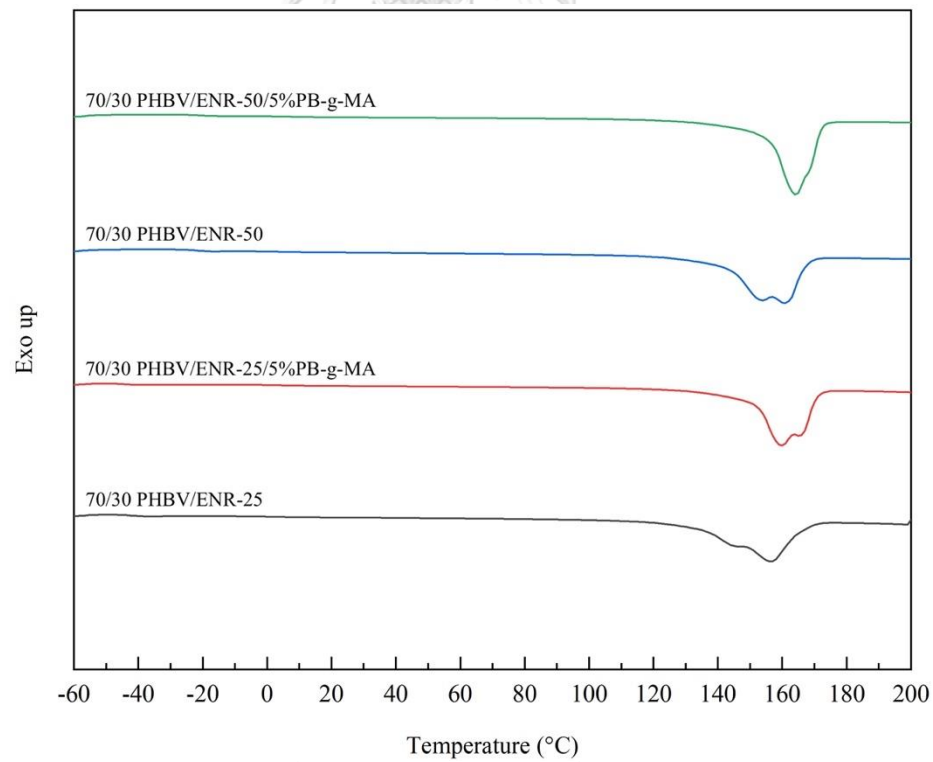
ตัวอย่าง	PHBV		ENR		ร้อยละน้ำหนัก คงเหลือ
	T _{onset} -T _{endset}	T _{max}	T _{onset} -T _{endset}	T _{max}	
PHBV / ENRv-25					
70 / 30	251.6 – 278.4	268.9	292.0 – 460.0	350.0	13.63
PHBV / ENRv -25 / 5%PB-g-MA					
70 / 30	256.4 – 283.4	274.3	294.0 – 460.0	351.0	13.37
PHBV / ENRv-50					
70 / 30	253.5 – 282.0	272.0	294.0 – 460.0	350.0	3.52
PHBV / ENRv-50 / 5%PB-g-MA					
70 / 30	255.8 – 282.0	272.6	296.0 – 460.0	351.0	2.01

4.2.1.2 พฤติกรรมทางความร้อนจากเทคนิค DSC

จากรูปที่ 4.15 และ 4.16 แสดงเทอร์โมแกรมของการเย็นตัว (cooling thermogram) ของพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน 70/30 PHBV/ENRv-25 และ 70/30 PHBV/ENRv-50 แบบไม่ใส่และใส่สารช่วยผสมจากการลดอุณหภูมิจาก 200 ถึง -70 องศาเซลเซียส ปรากฏพิกัด T_c ที่อุณหภูมิจาก 98.9 ถึง 113.6 องศาเซลเซียส โดยพบว่าเมื่อเปรียบเทียบพอลิเมอร์ผสมทั้ง ENR-25 และ ENR-50 พบว่าการใส่สารช่วยผสมลงไปจะทำให้ T_c มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้เกิดผลึกเกิดได้เร็วขึ้นอาจเนื่องมาจากการทำไดนามิกส์วัลคาไนเซชันทำให้วัสดุภาค ENR จะเกิดการเชื่อมขวางร่วมกับการเกิดอันตรกิริยากับสารช่วยผสมจนส่งผลให้อาจเกิดการกระจายตัวเป็นวัสดุภาคขนาดเล็กได้ดีจนเกิดการเหนียวนำไปผลึกของ PHBV เกิดได้ไวขึ้น แต่ปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นไม่ได้แตกต่างกันมากนักเมื่อเทียบกับการไม่ใส่และใส่สารช่วยผสม



รูปที่ 4.15 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการเ็นตัวของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv



รูปที่ 4.16 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv

ตารางที่ 4.7 สมบัติทางความร้อนของของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR50

ตัวอย่าง	T _c	T _m	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g)	ร้อยละผลึก
PHBV / ENRv-25					
70 / 30	98.9	156.5	58.5	62.1	56.9
PHBV / ENRv-25 / 5% PB-g-MA					
70 / 30	110.6	159.1	63.9	58.9	54.0
PHBV / ENRv-50					
70 / 30	107.0	160.0	62.3	67.8	62.2
PHBV / ENRv-50 / 5%PB-g-MA					
70 / 30	113.6	163.6	66.7	68.6	62.9

และตารางที่ 4.7 แสดงเทอร์โมแกรมของการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่ 2 จากอุณหภูมิ -70 ถึง 200 องศาเซลเซียส โดยพบว่าไม่เกิดอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของทั้ง ENR และ PHBV แต่จะพบอุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) ของพอลิเมอร์ผสมเป็นพีกคู่ที่มีความกว้างแสดงให้เห็นว่าผลึกที่เกิดขึ้นนั้นอาจมีขนาดไม่เท่ากันจึงส่งผลให้เกิดพีกคู่ที่มีความกว้าง นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv-25 จะมีอุณหภูมิการหลอมเหลวที่ 156.5 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิการหลอมเหลวของ PHBV/ENRv-50 ที่ 160.0 องศาเซลเซียส และเมื่อทำการใส่สารช่วยผสมร่วมกับไดนามิกส์วัลคาไนเซชันพบว่าอุณหภูมิการหลอมเหลวได้เพิ่มสูงขึ้น โดยENRv-25 จะอยู่ที่ 159.1 องศาเซลเซียสและ ENRv-50 จะอยู่ที่ 163.6 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าการทำไดนามิกส์วัลคาไนเซชันร่วมกับการใส่สารช่วยผสม อาจเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่คาร์บอนิลของ PHBV หมู่อีพ็อกไซด์ของ ENR และหมู่มาเลอิก แอนไฮไดรด์ร่วมกันโดยทำให้มีรอยต่อระหว่างวัฏภาคยึดติดกันมากขึ้นเมื่อเทียบกับการทำไดนามิกส์วัลคาไนเซชันแบบไม่ใส่สารช่วยผสม

4.2.2 สมบัติเชิงกล

ตารางที่ 4.8 สรุปค่าความทนแรงกระแทก (impact strength) ค่าความทนแรงดึง (tensile strength) ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) และมอดูลัสของยัง (Young's modulus) ของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR-50 โดยผ่านกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน ทั้งที่มีการผสมสารช่วยผสมร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

(PHBV/ENRv/5%PB-g-MA) และไม่วผสมสารช่วยผสมที่สัดส่วน 70/30 PHBV/ENRv เปรียบเทียบกับ
พอลิเมอร์ผสม 70/30 PHBV/ENR จากกระบวนการปกติ

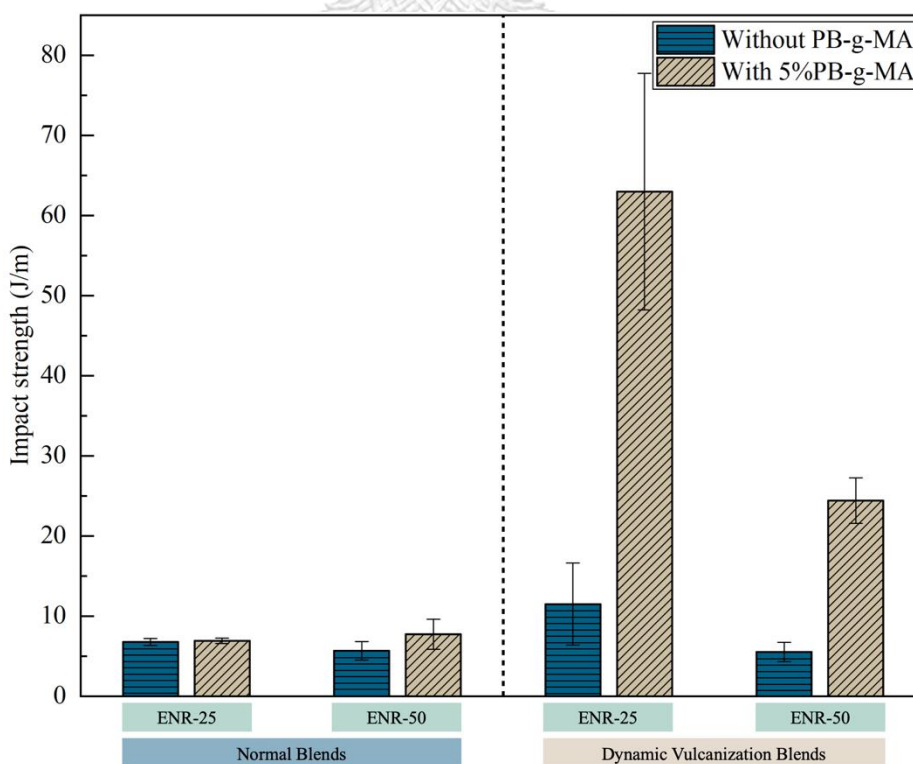


ตารางที่ 4.8 สมบัติเชิงกลของผสมบิตูเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR5 เปรียบเทียบกับ PHBV/ENRv-25 และ PHBV/ENRv-50

ตัวอย่าง	ความทนแรงกระแทก (J/m)	ความทนแรงดึง (MPa)	การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	มอดุลัสของยัง (MPa)
PHBV / ENR-25				
70 / 30	6.76 ± 0.43	5.60 ± 0.95	5.47 ± 0.66	343.59 ± 76.89
PHBV / ENR-25 / 5% PB-g-MA				
70 / 30	6.92 ± 0.35	4.70 ± 0.60	3.36 ± 0.22	315.90 ± 4.52
PHBV / ENRv-25				
70 / 30	11.49 ± 5.12	1.70 ± 0.41	14.53 ± 5.01	110.41 ± 77.41
PHBV / ENRv-25 / 5% PB-g-MA				
70 / 30	62.99 ± 14.76	7.02 ± 0.85	7.22 ± 1.20	152.63 ± 40.88
PHBV / ENR-50				
70 / 30	5.66 ± 1.17	8.24 ± 1.65	2.31 ± 0.68	534.33 ± 6.02
PHBV / ENR-50 / 5% PB-g-MA				
70 / 30	7.33 ± 1.19	5.55 ± 1.18	3.98 ± 1.35	328.41 ± 32.40
PHBV / ENRv-50				
70 / 30	5.51 ± 1.20	1.03 ± 0.61	3.37 ± 0.76	111.00 ± 86.00
PHBV / ENRv-50 / 5% PB-g-MA				
70 / 30	24.40 ± 2.84	7.39 ± 0.54	5.78 ± 1.81	378.14 ± 132.45

4.2.2.1 สมบัติความทนแรงกระแทก

จากรูปที่ 4.17 พบว่าเมื่อเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน PHBV/ENRv-25 สามารถปรับปรุงความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมได้ โดย PHBV/ENRv-25 มีค่าทนแรงกระแทก 11.49 ± 5.12 J/m (ตารางที่ 4.8) ซึ่งมากกว่าการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระบบปกติถึง 1.70 เท่า อย่างไรก็ตาม PHBV/ENRv-50 มีค่าทนแรงกระแทก 5.51 ± 1.20 J/m มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงไปจากระบบปกติ เห็นได้ชัดเจนว่า ENR-25 ให้ผลจากระบบไดนามิกส์วัลคาไนเซชันที่ดีกว่า ENR-50 อาจเนื่องจากในโครงสร้างของ ENR-25 มีพันธะคู่บนสายโซ่โมเลกุลมากกว่า ENR-50 โดยพันธะคู่นั้นจะสามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ด้วย DCP มากกว่า เมื่อวัฏภาคที่มีการเชื่อมขวางนั้นรับแรงเฉือนในกระบวนการผสมทำให้วัฏภาคของขาคอกมีขนาดและการกระจายที่ดีกว่า และเป็นที่น่าสนใจอย่างยิ่งเมื่อมีการปรับปรุงด้วยสารช่วยผสมร่วมในกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชันพบว่าพอลิเมอร์ผสม 70/30 PHBV/ENRv-25/5%PB-g-MA และ 70/30 PHBV/ENRv-50/5%PB-g-MA มีความทนแรงกระแทกที่ถูกปรับปรุงสูงเพิ่มขึ้นมากถึง 9.10 และ 3.10 เท่า ตามลำดับ เนื่องจาก PB-g-MA จะเข้าล้อมรอบ (surrounding) วัฏภาคที่ขาคอกเหล่านั้นทำให้ขนาดของวัฏภาคจะมีขนาดเล็กและสม่ำเสมอมากยิ่งขึ้นส่งผลให้ PHBV/ENRv-25/5%PB-g-MA มีความสามารถในการรับแรงกระแทกสูงที่สุดที่ 62.99 ± 14.76 J/m

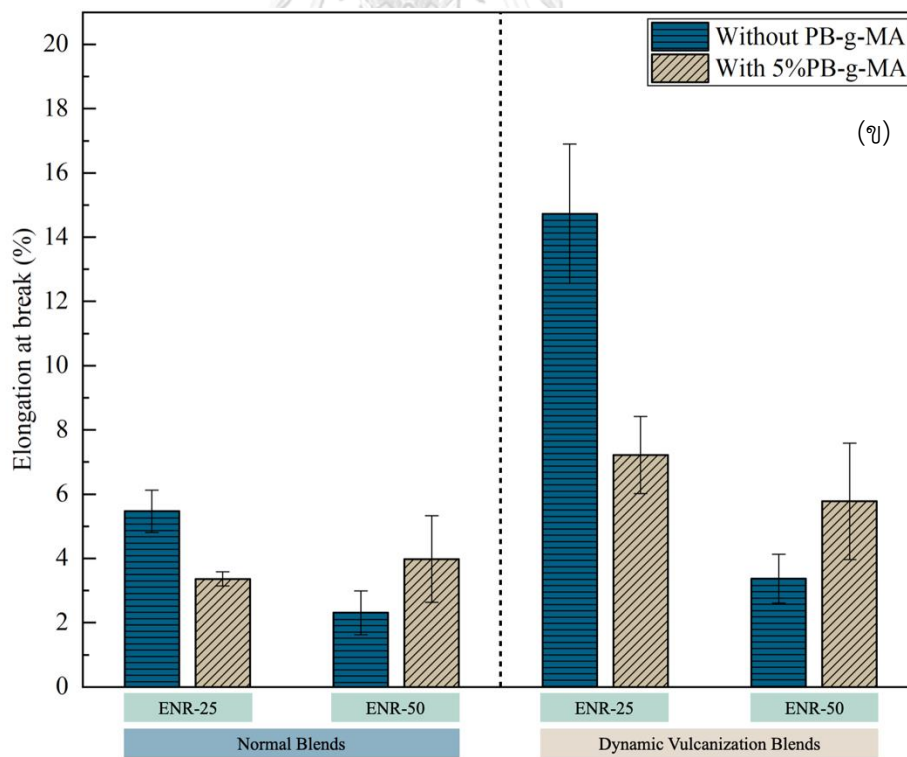
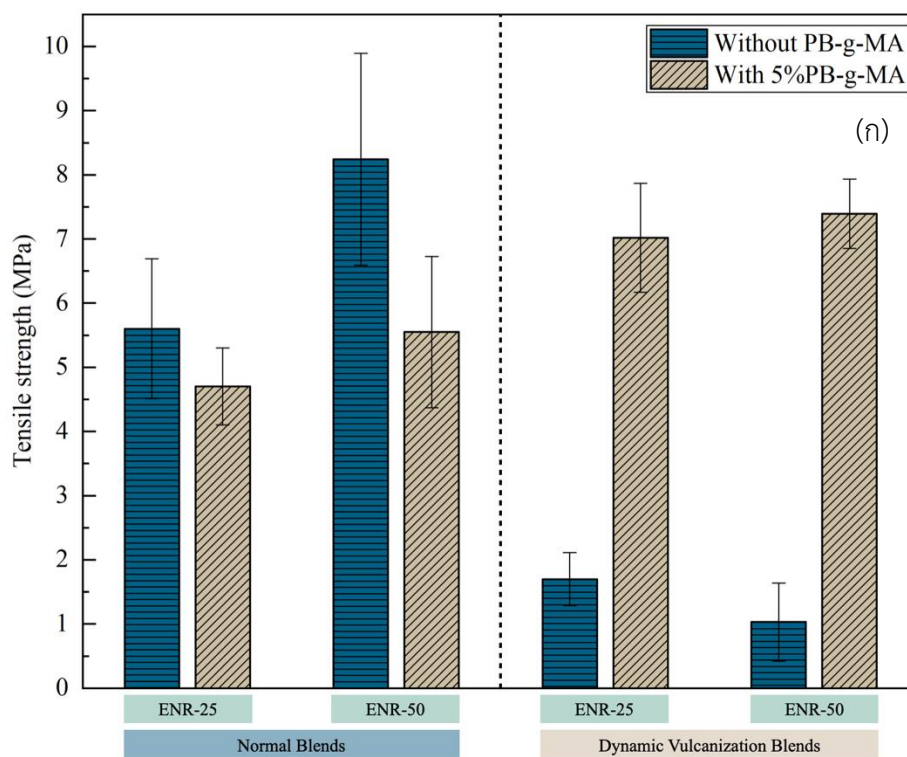


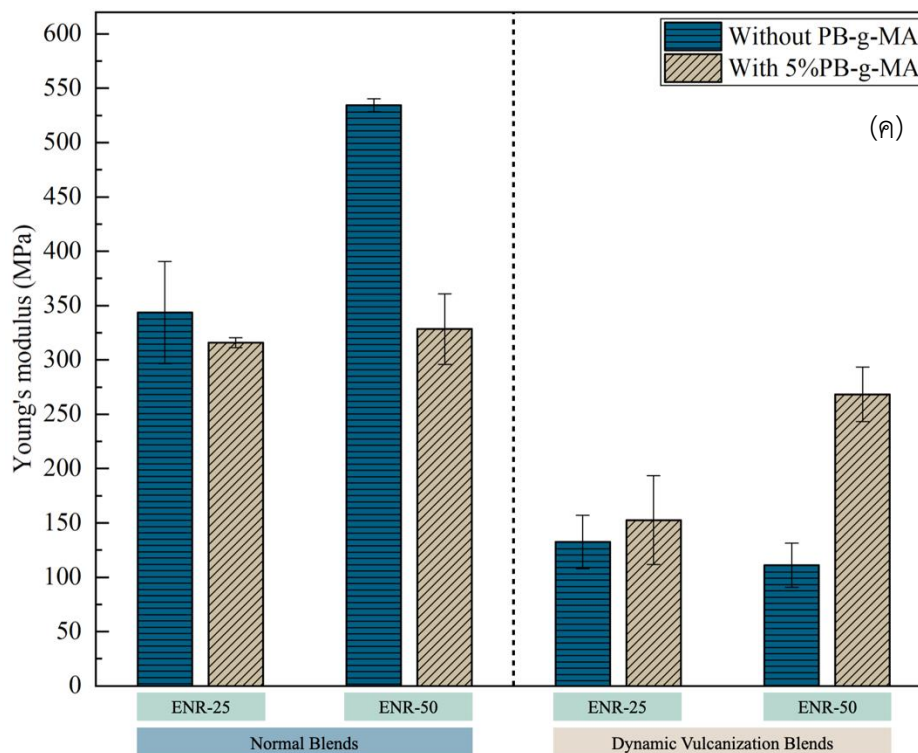
รูปที่ 4.17 ความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv

4.2.2.2 สมบัติเชิงกลด้านแรงดึง

จากรูปที่ 4.18 (ก – ค) พอลิเมอร์ผสม 70/30 PHBV/ENRv/5%PB-g-MA แสดงความทนแรงดึง ค่าการยืดตัว ณ จุดขาดและมอดุลัสของยังของพอลิเมอร์ผสมทั้ง 70/30 PHBV/ENRv-25 และ 70/30 PHBV/ENRv-50 แบบไม่ใส่สารช่วยผสมที่เตรียมด้วยกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน

จากการทดสอบพบว่ากรณีไม่ใส่สารช่วยผสม พอลิเมอร์ผสมจากกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชันมีค่าความทนแรงดึงต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับจากการเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยกระบวนการปกติ โดย 70/30 PHBV/ENR-25 ลดลง จาก 5.60 ± 0.95 MPa เป็น 1.70 ± 0.41 MPa และ 70/30 PHBV/ENR-50 ลดลงจาก 8.24 ± 1.65 MPa เป็น 1.03 ± 0.62 MPa เมื่อผ่านกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน แม้ว่ากระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชันจะช่วยให้วัฏภาคของ ENR มีขนาดและกระจายตัวที่สม่ำเสมอมากขึ้นแต่แรงยึดเหนี่ยวภายในโมเลกุลมีมากกว่าดังนั้นก็ทำให้แรงยึดติดระหว่างวัฏภาคของ PHBV และ ENRv ยิ่งน้อยลงไป แต่เมื่อมีสารช่วยผสม PB-g-MA ช่วยทำให้ขนาดวัฏภาคเล็กและสม่ำเสมอมากขึ้น อีกทั้งส่งเสริมแรงยึดติดระหว่างวัฏภาคดีขึ้น เมื่อพิจารณาจากสัดส่วนการผสม 70/30 PHBV/ENRv-25 พบว่ามีค่าการยืดตัว ณ จุดขาดสูงถึงร้อยละ 14.53 ± 5.01 MPa อาจจะแสดงให้เห็นว่าการทำไดนามิกส์วัลคาไนเซชันส่งผลให้วัฏภาคที่มีการเชื่อมขวางมีความสามารถในการยึดตัวได้ดีกว่ากระบวนการปกติ จากผลเห็นได้ชัดว่าในพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชันร่วมกับการใช้สารช่วยผสมนั้นมีค่าความทนแรงดึง ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด และมอดุลัสของยังสูงขึ้นมากกว่าการเตรียมด้วยวิธีการปกติอย่างชัดเจนบ่งบอกถึงแรงยึดติดระหว่างวัฏภาคที่แข็งแรงขึ้น โดย 70/30 PHBV/ENRv-25/5%PB-g-MA มีค่าความทนแรงดึงและการยืดตัว ณ จุดขาดที่ 7.02 MPa และร้อยละ 7.22 ตามลำดับ ในขณะที่ 70/30 PHBV/ENR-25 ค่าความทนแรงดึงและการยืดตัว ณ จุดขาดที่ 4.70 ± 0.60 MPa และ ร้อยละ 3.36 ± 0.22 ตามลำดับ และในกรณี 70/30 PHBV/ENRv-50/5%PB-g-MA มีค่าความทนแรงดึงและการยืดตัว ณ จุดขาดที่สูงกว่า 70/30 PHBV/ENR-50 ที่ 7.39 ± 0.54 MPa และร้อยละ 5.78 ± 1.81 ตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงการพัฒนาในการยืดตัว ณ จุดขาดที่ชัดเจนจากร้อยละ 2.31 ± 0.68 เป็นร้อยละ 5.78 ± 1.81



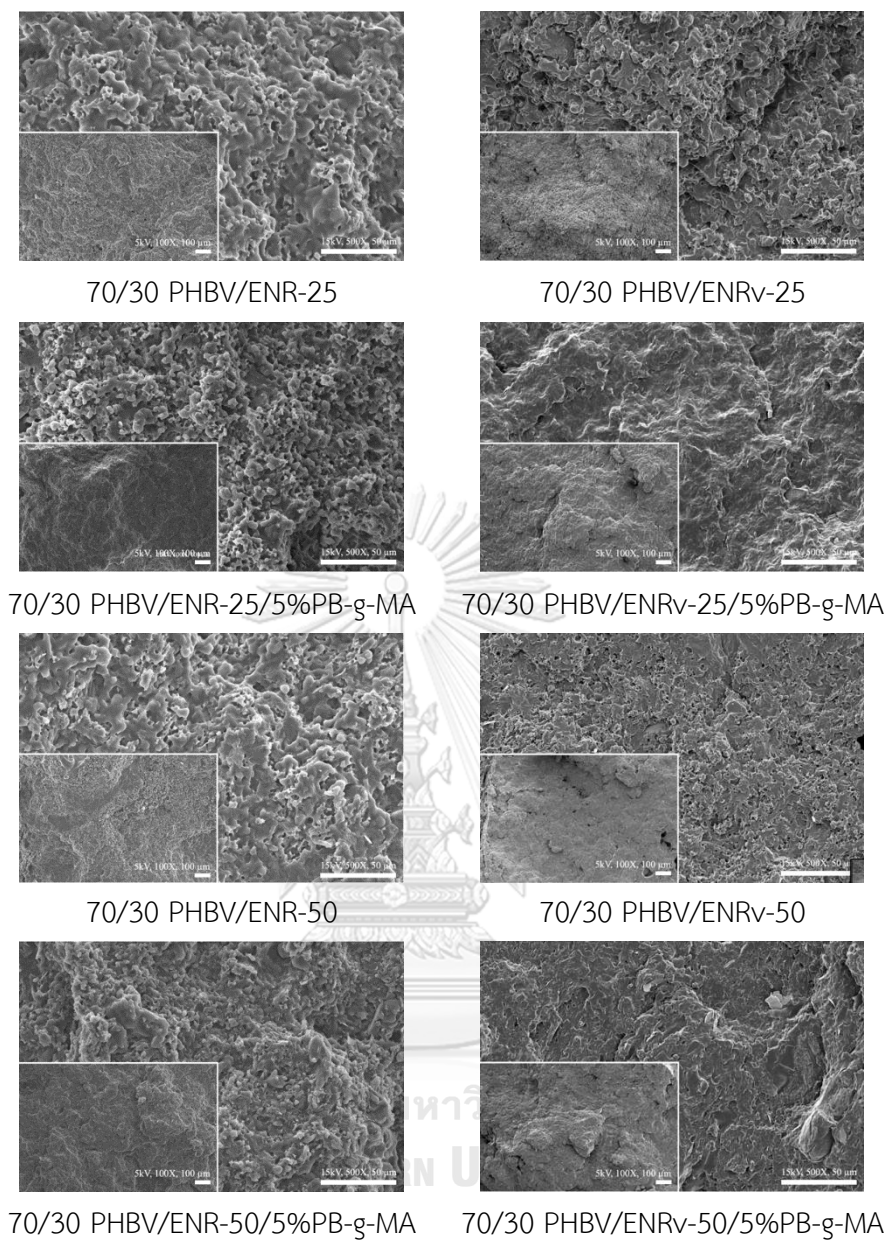


รูปที่ 4.18 สมบัติทางด้านแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv

(ก) ความทนแรงดึง (ข) การยืดตัว ณ จุดขาด (ค) มอดุลัสของยัง

4.2.3 สันฐานวิทยา

รูปที่ 4.19 แสดงสันฐานวิทยาบริเวณรอยแตกหักของชิ้นงานทดสอบความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน 70/30 PHBV/ENRv-25 และ 70/30 PHBV/ENRv-50 ทั้งที่ไม่มีและมีการใช้สารช่วยผสม PB-g-MA เทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านกระบวนการปกติ สังเกตรอยแตกหักดังกล่าวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดที่กำลังขยาย 100 และ 500 เท่า



รูปที่ 4.19 สัณฐานวิทยาของรอยแตกชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม (ซ้าย) PHBV/ENR และ (ขวา) พอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv

จากรูปที่ 4.19 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านการเตรียมด้วยกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน จาก 70/30 PHBV/ENRv-25 จากการแตกหักของชิ้นงานด้วยการทดสอบแรงกระแทกพบว่าลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานมีความขรุขระเช่นเดียวกับการเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยวิธีการปกติ แต่ขนาดวัฏภาคของ ENR-25 นั้นมีขนาดเล็กลงและมีการกระจายตัวได้ทั่วพื้นที่มากกว่า โดยที่พื้นผิวจะเห็นได้ว่ามีรูพรุนปริมาณมากซึ่งอาจเกิดจากการหลุดออกของ

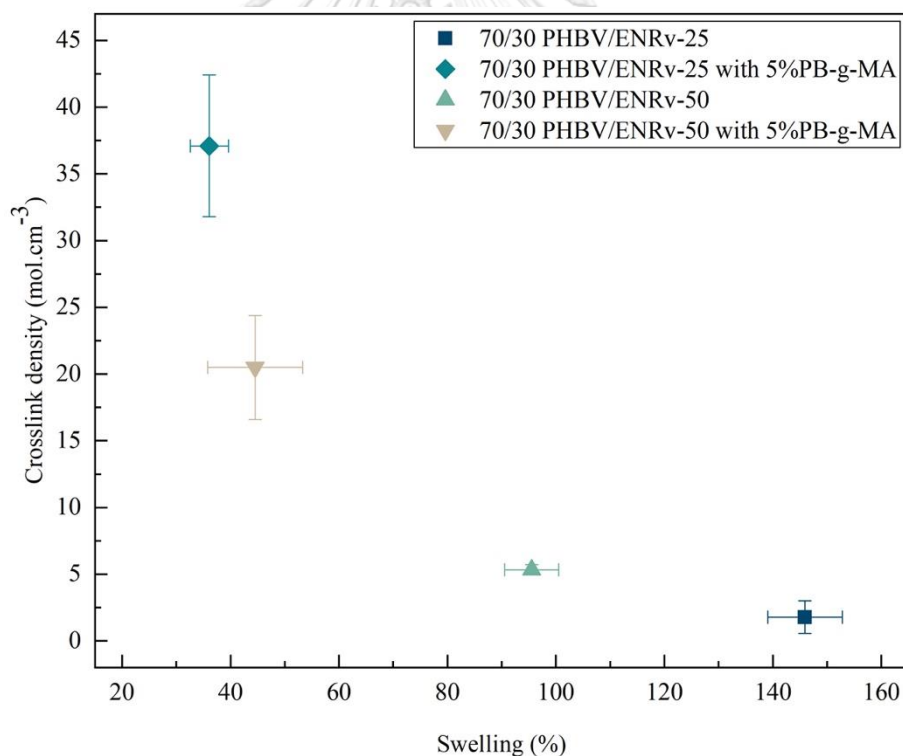
วัสดุภาค ENRv-25 เมื่อถูกแรงกระแทก และเมื่อทำการใส่สารช่วยผสมลงไป ปริมาณร้อยละ 5 พบว่าลักษณะพื้นผิวได้มีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม โดยการแตกของชิ้นงานสังเกตจากความขรุขระแบบทั่วทั้งพื้นผิวแสดงถึงการเกิดขวางของวัสดุภาคต่อการร้าวแตกส่งผลให้ความเหนียวค่าความทนแรงกระแทกของชิ้นงานสูงขึ้นและเมื่อเปรียบเทียบกับ 70PHBV/30ENRv-50 พบว่าลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานมีการกระจายตัวของวัสดุภาค ENRv-50 ที่มีขนาดเล็กเช่นเดียวกันแต่กระจายตัวไม่ทั่วทั้งหมดเนื่องจากยังมีบางส่วนของพื้นผิวแสดงถึงการแตกหักแบบเรียบของวัสดุภาค PHBV มากกว่า และเมื่อเปรียบเทียบกับ การใส่สารช่วยผสมพบว่าลักษณะการแตกหักของชิ้นงานมีความขรุขระ และไม่ปรากฏรูที่เกิดการหลุดออกของวัสดุภาค ENRv-25 และพบน้อยในกรณีของ ENRv-50 แสดงถึงขนาดและการกระจายตัวของวัสดุภาค ENR ที่สม่ำเสมอซึ่งส่งผลให้มีความสามารถดูดซับแรงกระแทกที่สูง ดังที่ปรากฏสอดคล้องกับความสามารถทนแรงกระแทกที่สูงในกรณีเตรียมพอลิเมอร์ผสมโดยผ่านกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนซ์เซชันร่วมกับการใช้สารผสมผสม ทั้งกรณี ENRv-25 และ ENRv-50

จากผลการทดลองข้างต้นบอกได้ว่า สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลโดยเฉพาะสมบัติการทนแรงกระแทกของ PHBV ได้อย่างชัดเจนและน่าสนใจ ด้วย ENR ทั้งสองชนิด ที่ผ่านกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนซ์เซชันร่วมกับการใช้สารช่วยผสม PB-g-MA โดย ENRv-25 จะให้ผลที่ดีกว่าการปรับปรุงด้วย ENRv-50

4.2.4 การบวมตัวและการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ในพอลิเมอร์ผสม

จากการทดสอบการหาร้อยละการบวมตัวและคำนวณความหนาแน่นในการเชื่อมขวาง ($2M_c$)¹ ของ PHBV/ENRv-50 และ PHBV/ENRv-25 ที่ไม่มีและมีสารช่วยผสม PB-g-MA ด้วยการประยุกต์วิธีการจากการบวมตัวในโทลูอีน [8], [58] พบว่าร้อยละการบวมตัวสูงจะมีค่าความหนาแน่นการเชื่อมขวางต่ำเนื่องจากโทลูอีนสามารถแทรกเข้าไประหว่างสายโซ่โมเลกุลได้มาก รูปที่ 4.20 แสดงความหนาแน่นในการเชื่อมขวางโมเลกุลของ PHBV/ENRv-25 ที่มีสารช่วยผสมสูงสุดที่ $37.10 \pm 5.33 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ และการบวมตัวต่ำสุดที่ร้อยละ 36.09 ± 3.52 ทั้งนี้เนื่องจากการใส่สารช่วยผสมลงไปจะเป็นตัวขัดขวางการบวมตัวเนื่องจากอาจเกิดอันตรกิริยาระหว่าง PHBV และ ENRv ส่งผลให้โทลูอีนแทรกเข้าไปในวัสดุภาคระหว่างสายโซ่ได้น้อยกว่า แม้ว่า ENRv-50 ในกรณี PHBV/ENRv-50 ที่มีสารช่วยผสมนั้นอาจเกิดอันตรกิริยาระหว่างวัสดุภาคได้มากกว่า แต่ภายในวัสดุภาค ENRv-50 นั้นเกิดการเชื่อมขวางน้อยกว่าจากการมีพันธะคู่หรือตำแหน่งที่เกิดการเชื่อมขวางได้น้อยกว่า (ปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์มากกว่า) [83] จึงปรากฏค่าความหนาแน่นในการเชื่อมขวางและการบวมตัวที่ $26.96 \pm 3.89 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ และร้อยละ 38.38 ± 0.04 ตามลำดับ

เมื่อพิจารณากรณีพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีสารช่วยผสมพบว่าการบวมตัวของวัสดุภาค ENRv-25 ในกรณี PHBV/ENRv-25 มีการบวมตัวสูงถึงร้อยละ 145.93 ± 6.86 ในขณะที่วัสดุภาค ENRv-50 ใน PHBV/ENRv-25 มีการบวมตัวร้อยละ 95.54 ± 5.00 ถึงแม้ว่า ENR-25 มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดการเชื่อมขวางของโมเลกุลมากกว่ากรณี ENR-50 แต่ในกรณีนี้เมื่อพิจารณาแล้วพบว่าวัสดุภาคของ ENR เป็นวัสดุภาคกระจายในวัสดุภาคของ PHBV และเมื่อพิจารณาภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่งกราดกรณี PHBV/ENRv ที่ไม่ใส่สารช่วยผสม พบว่าขนาดของวัสดุภาค ENRv-25 ใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับ ENRv-50 ทำให้กรณี ENRv-50 มีพื้นที่จำกัดในการบวมตัว ดังนั้นการบวมตัวและการเชื่อมขวางที่คำนวณนั้น เป็นไปได้ว่าอาจเป็นค่าที่คลาดเคลื่อนจากความเป็นจริงด้วยข้อจำกัดในการทดสอบ ดังนั้นในกรณีการทดสอบความหนาแน่นการเชื่อมขวางในกรณีที่วัสดุภาคของยางเป็นวัสดุภาคกระจายในพอลิเมอร์ผสมนั้น อาจจำเป็นต้องพิจารณาวิธีการทดสอบที่เหมาะสมกว่าการประยุกต์จากวิธีการบวมตัวด้วยตัวทำละลาย



รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการบวมตัวและการเชื่อมขวางของ PHBV/ENRv-25 และ PHBV/ENRv-50 ที่ไม่ใส่และใส่สารช่วยผสม PB-g-MA

4.3 เปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv กับพอลิเมอร์เชิงพาณิชย์

จากผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้นในหัวข้อ 4.2 ของการเตรียมพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv/PB-g-MA ด้วยวิธีไดนามิกส์วัลคาไนเซชันพบว่าค่าความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้มีค่ามากกว่างานวิจัยที่ผ่านมาของ Xiaoying Zhao และคณะที่เตรียมพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv [62] อีกทั้งยังมีค่ามากกว่าพอลิพรอพิลีน (PP) [84] และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) [62] ที่เป็นพอลิเมอร์ที่นิยมใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ในปัจจุบัน ทำให้พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้สามารถนำไปทดแทนการใช้งาน PP และ PET ซึ่งเป็นพลาสติกที่ไม่สามารถย่อยสลายได้เพื่อแก้ปัญหาขยะพลาสติกบรรจุภัณฑ์ในอนาคตได้

ตารางที่ 4.9 เปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv กับพอลิเมอร์เชิงพาณิชย์

	ค่าความทนแรงกระแทก (J/m)	อ้างอิง
70/30 PHBV/ENRv-25/5%PB-g-MA	62.99 ± 14.76	งานวิจัยนี้
70/30 PHBV/ENRv-50/5%PB-g-MA	24.40 ± 2.84	งานวิจัยนี้
PHBV/NR	27.50 ± 6.00	[62]
PP	20.00 – 37.00	[84]
PET	8.00 – 32.00	[62]

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ส่วนที่ 1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PHBV/ENR

งานวิจัยนี้ในส่วนแรกได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PHBV/ENR โดยศึกษาอิทธิพลของปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ (ร้อยละ 25, และ 50) ของยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์และปริมาณสารช่วยผสมพอลิบิวตะไดอินกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรต์ (ร้อยละ 0, 5, และ 10) ต่อความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมที่ส่งผลต่อการเพิ่มสมบัติเชิงกลทางด้านทนแรงกระแทกให้แก่ PHBV จากผลการศึกษาพบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณของ ENR ส่งผลให้ความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น โดยค่าความทนแรงดึงมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของยางที่เพิ่มขึ้น ซึ่งให้ผลไปในทางเดียวกันกับค่าความทนการยืดตัว ณ จุดขาด, ค่ามอดูลัสของยัง, และค่าความทนแรงดัดโค้ง

การใส่สารช่วยผสม PB-g-MA ลงไปในปริมาณร้อยละ 5 และ 10 พบว่า PB-g-MA ที่ปริมาณร้อยละ 5 (70/30 PHBV/ENR-25/5%PB-g-MA และ 70/30 PHBV/ENR-50/5%PB-g-MA) มีความสามารถในการทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้น 2.3 เท่าเมื่อเทียบกับ PHBV แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ PB-g-MA เป็นร้อยละ 10 พบว่าส่งผลให้สมบัติเชิงกลของ PHBV/ENR ลดต่ำลง ทำให้สามารถสรุปได้ว่าปริมาณสารช่วยผสม PB-g-MA ที่เหมาะสมแก่พอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR คือร้อยละ 5 ซึ่งเป็นปริมาณที่สารช่วยผสมและพอลิเมอร์ผสมระหว่าง 2 ภูมิภาคเกิดการกระจายตัวและเข้ากันได้ดีที่สุด สอดคล้องกับผลพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ที่พบว่า 70/30 PHBV/ENR-25/5%PB-g-MA และ 70/30 PHBV/ENR-50/5%PB-g-MA มีปริมาณผลึกสูงขึ้นเนื่องจากภูมิภาค ENR ที่กระจายตัวเป็นตัวเหนียวหนา (นิวเคลียส) และผลการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA พบว่าช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มลดลงตามสัดส่วนยางที่เพิ่มขึ้นเนื่องจาก ENR มีการกระจายความร้อนไปยังสายโซ่ของ PHBV ในระหว่างกระบวนการผสมส่งผลให้การสลายตัวของ PHBV เกิดขึ้นได้ไวกว่าเดิม

จากที่กล่าวมาข้างต้นทำให้สามารถสรุปงานวิจัยในส่วนแรกได้ว่าที่สัดส่วนการผสมของ ENR (25, 50) ร้อยละ 30 ร่วมกับสารช่วยผสมร้อยละ 5 สามารถเพิ่มค่าความทนแรงกระแทกให้แก่พอลิเมอร์ผสมได้ดีที่สุด นอกจากนี้ยังได้มีการทดสอบความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพเป็นระยะเวลา

3 เดือนของพอลิเมอร์ PHBV พอลิเมอร์ผสม 70/30 PHBV/ENR-25, 70/30 PHBV/ENR-50, 70/30 PHBV/ENR-25/5%PB-g-MA, และ 70/30 PHBV/ENR-50/5%PB-g-MA สามารถสรุปได้ว่าพอลิเมอร์ผสมสามารถในการย่อยสลายของ PHBV ดีขึ้นเนื่องจากพื้นที่สัมผัสกับจุลินทรีย์ในดินมากขึ้น การใส่สารช่วยผสมพบว่าการย่อยสลายเกิดขึ้นได้น้อยกว่าเมื่อเทียบกับไม่ใส่ โดยอาจเกิดการที่หุ้มาเล็กลง แอนไฮไดรต์ในสารช่วยผสมเกิดอันตรกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของ PHBV และหมู่ไฮดรอกซิลใน ENR จึงอาจส่งผลให้มีรอยต่อระหว่างวัฏภาคที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับการไม่ใส่สารช่วยผสม

ส่วนที่ 2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv ด้วยกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน

งานวิจัยในส่วนนี้ได้นำอัตราส่วนพอลิเมอร์ผสมที่มีผลสมบัติเชิงกลด้านทนแรงกระแทกที่ดีที่สุดในส่วนแรกมาทำไดนามิกส์วัลคาไนเซชันเพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลให้ดีขึ้นด้วยการใส่สารคงรูป DCP ในส่วนของวัฏภาค ENR (25, 50) ในปริมาณ 2 ส่วนในร้อยละพบว่ามีผล DCP ลงไปจะช่วยให้วัฏภาคของ ENR เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลและเกิดการลดขนาดของวัฏภาคส่งผลให้มีการกระจายตัวที่ดีขึ้นยืนยันจากผลการศึกษาศูนย์ฐานวิทยาด้วยเทคนิคการส่องกราด อีกทั้งพอลิเมอร์ผสมที่ถูกเตรียมด้วยวิธีนี้จะให้ค่าสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้นกว่าการผสมแบบปกติโดยเฉพาะ ENR-25 เนื่องจาก DCP สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาและกระจายตัวได้ง่ายกว่า ทำให้ 70/30 PHBV/ENRv-25 ให้ผลค่าความทนแรงกระแทกสูงกว่าการเตรียมจากระบบปกติถึง 1.7 เท่า ในขณะที่ 70/30 PHBV/ENRv-50 ให้ผลไม่แตกต่างไปจากเดิม และเมื่อผสมสารช่วยผสมลงไปปริมาณร้อยละ 5 พบว่า 70/30 PHBV/ENRv-25/5%PB-g-MA สามารถทนแรงกระแทกได้สูงกว่าการเตรียมพอลิเมอร์ผสมแบบปกติถึง 9.1 เท่า สามารถสรุปได้ว่าการเตรียมไดนามิกส์วัลคาไนเซชันโดยการใส่สารช่วยผสมสามารถช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลได้ดีกว่าการเตรียมพอลิเมอร์ผสมแบบปกติได้อย่างชัดเจน

จากผลการศึกษากการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PHBV/ENR (25, 50) และ PHBV/ENRv (25, 50) โดยมี PB-g-MA เป็นสารช่วยผสมพบที่สามารถแก้ไขข้อจำกัดของ PHBV ทางด้านสมบัติเชิงกลในเรื่องของความเปราะ แตกหักง่ายได้ และยังมีค่าความทนแรงกระแทกมากกว่า PP และ PET ที่เป็นพอลิเมอร์ทางพาณิชย์ที่นิยมใช้ในปัจจุบัน อีกทั้งพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ยังสามารถเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้ในธรรมชาติอีกด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรขยายผลการศึกษาต่อในเรื่องของสารช่วยผสมชนิดอื่น ๆ ในปริมาณที่แตกต่างกันที่สามารถช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลให้แก่พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมด้วยวิธีปกติและการเตรียมด้วยวิธีไดนามิกส์วัลคาไน

เซชัน และปรับใช้เครื่องมือที่ช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ให้แก่พอลิเมอร์ผสม เช่น การใช้เครื่องเอกซ์ทรูเดอร์ชนิดเกลียวคู่ในการผสม และใช้กระบวนการขึ้นรูปพลาสติกด้วยการฉีดขึ้นรูปเพื่อช่วยเพิ่มแรงเฉือนให้แก่พอลิเมอร์ผสม เป็นต้น โดยวิธีการผสมด้วยเครื่องผสมระบบปิดของงานวิจัยนี้สามารถเป็นแนวทางแก้ไขสมบัติความเปราะให้แก่พอลิเมอร์ที่สลายได้ทางชีวภาพชนิดอื่น ๆ อีกด้วย



บรรณานุกรม

1. (TCDC), T.C.D.C. *Biodegradable*. 2021; Available from: <https://web.tcdc.or.th>.
2. กรมควบคุมมลพิษกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, รายงานสถานการณ์มลพิษของประเทศไทย ปี2562, กรมควบคุมมลพิษกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม., Editor. 2563, สไตลครีเอทีฟแฮ้าส์: กรุงเทพฯ.
3. Deconinck, S. and B. De Wilde, *Benefits and challenges of bio-and oxo-degradable plastics*. PlasticEurope AISBL, 2013.
4. Duangsri, C. and W. Raksajit, *Polyhydroxyalkanoates: An alternative biomaterial for renewable plastic*. Journal of Research Unit on Science, Technology and Environment for Learning, 2016. **7**(2): p. 414-423.
5. Yeo, J.C.C., et al., *Recent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials: Approaches, advantages and applications*. Materials Science and Engineering: C, 2018. **92**: p. 1092-1116.
6. Wongthong, P., *Chemical modifications of natural rubber: a concise literature review*. Journal of KMUTT research and Development, 2017. **40**(4): p. 491-508.
7. Parulekar, Y. and A.K. Mohanty, *Biodegradable toughened polymers from renewable resources: blends of polyhydroxybutyrate with epoxidized natural rubber and maleated polybutadiene*. Green Chemistry, 2006. **8**(2): p. 206-213.
8. Zheng, M., et al., *Structure evolution of bio-based PLA/ENR thermoplastic vulcanizates during dynamic vulcanization processing*. Polymer Testing, 2020. **82**: p. 106324.
9. Carvalho, A.P.A.d., et al., *Effects of Rotor Speed on Peroxide/Bismaleimide Cured Polypropylene/Nitrile Rubber Thermoplastic Vulcanizates (TPVs)*. Materials Research, 2018. **21**.
10. TANPRASERT, T. and C. Thongpin, *Preparation of thermoplastic elastomer from natural rubber and polycaprolactone blend*. 2019, Silpakorn University.
11. Bioplastics, E. *What are bioplastic?* 2021; Available from: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>
12. Andreeßen, C. and A. Steinbüchel, *Recent developments in non-biodegradable*

- biopolymers: Precursors, production processes, and future perspectives*. Applied microbiology and biotechnology, 2019. **103**(1): p. 143-157.
13. Song, J., et al., *Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics*. Philosophical transactions of the royal society B: Biological sciences, 2009. **364**(1526): p. 2127-2139.
 14. Sudesh, K., H. Abe, and Y. Doi, *Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters*. Progress in polymer science, 2000. **25**(10): p. 1503-1555.
 15. Drosig, B., et al., *Photo-autotrophic production of poly (hydroxyalkanoates) in cyanobacteria*. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 2015. **29**(2): p. 145-156.
 16. Obruca, S., et al., *Involvement of polyhydroxyalkanoates in stress resistance of microbial cells: Biotechnological consequences and applications*. Biotechnology advances, 2018. **36**(3): p. 856-870.
 17. Bhati, R., et al., *Poly- β -hydroxybutyrate accumulation in cyanobacteria under photoautotrophy*. Biotechnology journal, 2010. **5**(11): p. 1181-1185.
 18. Díaz-Barrera, A., et al., *Poly-3-hydroxybutyrate production by Azotobacter vinelandii strains in batch cultures at different oxygen transfer rates*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2016. **91**(4): p. 1063-1071.
 19. Riedel, S.L., et al., *Polyhydroxyalkanoates production with Ralstonia eutropha from low quality waste animal fats*. Journal of biotechnology, 2015. **214**: p. 119-127.
 20. Modi, S.J., et al., *Mechanical and rheological properties of phbv bioplastic composites engineered with invasive plant fibers*. Transactions of the ASABE, 2016. **59**(6): p. 1883-1891.
 21. Nuti, M., M.d. Bertoldi, and A. Lepidi, *Influence of phenylacetic acid on poly- β -hydroxybutyrate (PHB) polymerization and cell elongation in Azotobacter chroococcum Beij.* Canadian journal of microbiology, 1972. **18**(8): p. 1257-1261.
 22. Laycock, B., et al., *The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates*. Progress in polymer science, 2013. **38**(3-4): p. 536-583.

23. Pötter, M. and A. Steinbüchel, *Biogenesis and structure of polyhydroxyalkanoate granules*, in *Inclusions in prokaryotes*. 2006, Springer. p. 109-136.
24. Hazer, B. and A. Steinbüchel, *Increased diversification of polyhydroxyalkanoates by modification reactions for industrial and medical applications*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2007. **74**(1): p. 1-12.
25. Johnston, B., et al., *The microbial production of polyhydroxyalkanoates from waste polystyrene fragments attained using oxidative degradation*. *Polymers*, 2018. **10**(9): p. 957.
26. Mozejko-Ciesielska, J., K. Szacherska, and P. Marciniak, *Pseudomonas species as producers of eco-friendly polyhydroxyalkanoates*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019. **27**(6): p. 1151-1166.
27. ศิริพรวิศาล, ศ. โพลีไฮดรอกซีอัลคาโนเอต. 2551 [cited 2564 01/03]; Available from: https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/239_70-73.pdf.
28. Kenny, S.T., et al., *Development of a bioprocess to convert PET derived terephthalic acid and biodiesel derived glycerol to medium chain length polyhydroxyalkanoate*. *Applied microbiology and biotechnology*, 2012. **95**(3): p. 623-633.
29. Bluhm, T.L., et al., *Isodimorphism in bacterial poly (β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate)*. *Macromolecules*, 1986. **19**(11): p. 2871-2876.
30. Avella, M., E. Martuscelli, and M. Raimo, *Review Properties of blends and composites based on poly (3-hydroxy) butyrate (PHB) and poly (3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate)(PHBV) copolymers*. *Journal of materials science*, 2000. **35**(3): p. 523-545.
31. Smith, J.R. and D.A. Lamprou, *Polymer coatings for biomedical applications: a review*. *Transactions of the IMF*, 2014. **92**(1): p. 9-19.
32. Riekes, M.K., et al., *Development and evaluation of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and polycaprolactone microparticles of nimodipine*. *Current pharmaceutical design*, 2013. **19**(41): p. 7264-7270.
33. Vilos, C., et al., *Paclitaxel-PHBV nanoparticles and their toxicity to endometrial*

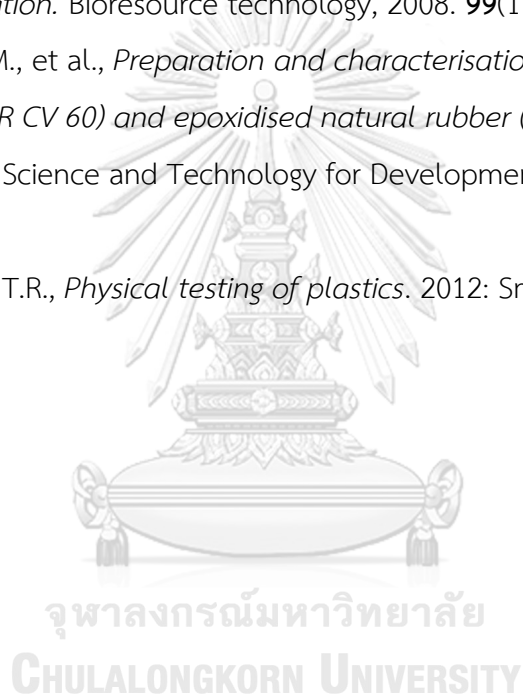
- and primary ovarian cancer cells. *Biomaterials*, 2013. **34**(16): p. 4098-4108.
34. Gheibi, A., et al., *Application of electrospun nanofibrous PHBV scaffold in neural graft and regeneration: A mini-review*. *Nanomedicine Research Journal*, 2016. **1**(2): p. 107-111.
 35. Hutmacher, D.W., *Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage*. *Biomaterials*, 2000. **21**(24): p. 2529-2543.
 36. Promkongboon, W., T. Sriyapai, and P. Sriyapai, *Optimization for Production of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Depolymerase from Actinomadura sp. Strain TF1*. *Srinakharinwirot Science Journal*, 2016. **33**(2): p. 177-193.
 37. Marathe, R., *Development of controlled release antimicrobial films from low methoxyl pectin*. 2008, Rutgers University-Graduate School-New Brunswick.
 38. สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร, สถิติการเกษตรของประเทศไทยปี, สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร, Editor. 2563.
 39. สมาคมยางพาราไทย, ปริมาณการส่งออกยางพาราไทยปี 2563, สมาคมยางพาราไทย, Editor. 2563.
 40. ศักดาภิพาณิชย์, จ., เทคโนโลยียางธรรมชาติ. 2553, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์เทคโนโลยีคอมมิวนิเคชั่นส์.
 41. Kovuttikulrangsie, S. and J.T. Sakdapipanich, *The molecular weight (MW) and molecular weight distribution (MWD) of NR from different age and clone Hevea trees*. *Songklanakarin J Sci Technol*, 2005. **27**(2): p. 337-342.
 42. Siriwong, C. and S. Boonchiangma, *Sulfur vulcanization of rubber compounds – Overview*. *Khonkaen University Science Journal*, 2018. **46**(1): p. 1-13.
 43. Chapman, A.V., *Sulphur vulcanization chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1988: p. 63-92.
 44. Class, J.B. and P.R. Dluzneki, *Vulcanization of Rubber-B. Peroxides, Basic Elastomer Technology*. The Rubber Division, 2001: p. 191-207.
 45. นิธิอุทัย, พ., สารเคมีสำหรับยาง. 2528, สงขลานครินทร์: มหาวิทยาลัย คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี.
 46. vAN AMERoNGEN, G., C. Koningsberger, and G. Salomon, *Chlorination of Natural Rubber. I. Preparation and Properties of Chlorinated Rubber*. *Rubber Chemistry*

- and Technology, 1951. **24**(2): p. 414-424.
47. Friese, K., et al., *A novel process for the chlorination of polymers in solution*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics, 1996. **234**(1): p. 119-132.
 48. สำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม. การดัดแปรยางธรรมชาติทางเคมี. 2564; Available from: <http://www.oie.go.th/>.
 49. Chuayjuljit, S., et al., *Oil resistance and physical properties of in situ epoxidized natural rubber from high ammonia concentrated latex*. Journal of applied polymer science, 2006. **100**(5): p. 3948-3955.
 50. Tanrattanakul, V., et al., *In situ epoxidized natural rubber: improved oil resistance of natural rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **90**(1): p. 261-269.
 51. STEPHENS, L.H., *Additional Types of Thermoplastic Elastomers. Handbook of Elastomers*. New Developments and Technology, 1988. **19**: p. 411.
 52. Asia, S.T. ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ 25 และ 50. 2564; Available from: <https://sanyocorp.com/wp-content/uploads/2012/06/Epoxyprene.pdf>.
 53. Robeson, L.M., *Polymer blends*. A Comprehensive review, 2007.
 54. Koning, C., et al., *Strategies for compatibilization of polymer blends*. Progress in polymer science, 1998. **23**(4): p. 707-757.
 55. Imre, B., et al., *Reactive compatibilization of plant polysaccharides and biobased polymers: Review on current strategies, expectations and reality*. Carbohydrate polymers, 2019. **209**: p. 20-37.
 56. Bhattacharya, A.B., T. Chatterjee, and K. Naskar, *Automotive applications of thermoplastic vulcanizates*. Journal of Applied Polymer Science, 2020. **137**(27): p. 49181.
 57. Chutamas, M., et al. *Improving mechanical properties of poly- β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate by blending with natural rubber and epoxidized natural rubber*. in *Advanced Materials Research*. 2014. Trans Tech Publ.
 58. Zhao, X., et al., *Bio-based blends from poly (3-hydroxybutyrate-co-3-*

- hydroxyvalerate) and natural rubber for packaging applications. Journal of Applied Polymer Science, 2019. 136(15): p. 47334.*
59. Li, J., M. Lai, and J. Liu, *Effect of poly (propylene carbonate) on the crystallization and melting behavior of poly (β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate).* Journal of applied polymer science, 2004. **92**(4): p. 2514-2521.
 60. 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.
 61. Rodgers, B., *Rubber compounding: chemistry and applications.* 2015: CRC press.
 62. Zhao, X., et al., *Optimal mechanical properties of biodegradable natural rubber-toughened PHBV bioplastics intended for food packaging applications.* Food Packaging and Shelf Life, 2019. **21**: p. 100348.
 63. Walker, I. and A. Collyer, *Rubber toughening mechanisms in polymeric materials, in Rubber toughened engineering plastics.* 1994, Springer. p. 29-56.
 64. Chan, C. and H. Kammer, *Thermal properties of blends comprising poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and epoxidized natural rubber.* Polymer bulletin, 2009. **63**(5): p. 673-686.
 65. Lee, H., 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.
 66. Wu, H., et al., *New understanding of microstructure formation of the rubber phase in thermoplastic vulcanizates (TPV).* Soft matter, 2014. **10**(11): p. 1816-1822.
 67. Pichaiyut, S., et al., *Influences of blend compatibilizers on dynamic, mechanical, and morphological properties of dynamically cured maleated natural rubber and high-density polyethylene blends.* Polymer Testing, 2008. **27**(5): p. 566-580.
 68. Scandola, M., et al., *Polymer blends of natural poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and a synthetic atactic poly (3-hydroxybutyrate). Characterization and biodegradation studies.* Macromolecules, 1997. **30**(9): p.

- 2568-2574.
69. Gelling, I., A. Tinker, and H. bin Abdul Rahman, *Solubility parameters of epoxidised natural rubber*. Journal of Natural Rubber Research (Malaysia), 1991.
 70. He, C., et al., *Thermal degradation kinetics and mechanism of epoxidized natural rubber*. Journal of Polymer Engineering, 2013. **33**(4): p. 331-335.
 71. Arun, A., et al., *Microbial production of poly- β -hydroxybutyrate by marine microbes isolated from various marine environments*. Bioresource technology, 2009. **100**(7): p. 2320-2323.
 72. Catoni, S.E., et al., *Influence of poly (ethylene glycol)-(PEG) on the properties of influence of poly (3-hydroxybutyrate-CO-3-hydroxyvalerate)-PHBV*. Polimeros, 2013. **23**(3): p. 320-325.
 73. Yusoff, S.M., et al., *Studies on thermal and conductivity of modified natural rubber*. Journal of Advanced Research in Materials Science, 2015. **12**(1): p. 1-11.
 74. Lisowski, M.S., et al., *Crystallization behavior of poly (ethylene oxide) and its blends using time-resolved wide-and small-angle X-ray scattering*. Macromolecules, 2000. **33**(13): p. 4842-4849.
 75. Naphade, R. and J. Jog, *Electrospinning of PHBV/ZnO membranes: structure and properties*. Fibers and Polymers, 2012. **13**(6): p. 692-697.
 76. Abdelwahab, M.A., et al., *Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends*. Polymer degradation and stability, 2012. **97**(9): p. 1822-1828.
 77. Zhang, K., M. Misra, and A.K. Mohanty, *Toughened sustainable green composites from poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) based ternary blends and miscanthus biofiber*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014. **2**(10): p. 2345-2354.
 78. 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.
 79. Nakason, C., P. Wannavilai, and A. Kaesaman, *Thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends: Effect of epoxide levels in*

- ENR molecules*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **101**(5): p. 3046-3052.
80. Liu, G.-C., et al., *In situ formed crosslinked polyurethane toughened polylactide*. Polymer Chemistry, 2014. **5**(7): p. 2530-2539.
81. Wang, Y., et al., *Supertoughened biobased poly (lactic acid)–epoxidized natural rubber thermoplastic vulcanizates: fabrication, co-continuous phase structure, interfacial in situ compatibilization, and toughening mechanism*. The Journal of Physical Chemistry B, 2015. **119**(36): p. 12138-12146.
82. Bhatt, R., et al., *PHA–rubber blends: Synthesis, characterization and biodegradation*. Bioresource technology, 2008. **99**(11): p. 4615-4620.
83. Sasitaran, M., et al., *Preparation and characterisation of crosslinked natural rubber (SMR CV 60) and epoxidised natural rubber (ENR-50) blends*. ASEAN Journal on Science and Technology for Development, 2017. **34**(2): p. 106–118-106–118.
84. Crompton, T.R., *Physical testing of plastics*. 2012: Smithers Rapra.



ภาคผนวก ก

การทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR

ตารางที่ ก-1 ค่าสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ PHBV/ENR-25 และ PHBV/ENR-25/PB-g-MA

ตัวอย่าง	ปริมาณร้อยละ สารช่วยผสม	สมบัติความทนแรงดึง						
		ความทนแรงกระแทก (J/m)	ความทนแรงดึง (MPa)	ความทนการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	มอดุลัสของยัง (MPa)	ความทนแรงตัดโค้ง (MPa)	ร้อยละความเค้น ตัดโค้ง (%)	
PHBV / ENR-25		2.36	23.47	7.50	726.06	2873.88	2.96	
100 / 0	-	3.14	28.55	5.74	805.56	2897.10	3.73	
		3.14	30.67	6.54	865.60	2933.80	4.40	
		3.93	30.69	6.81	1075.96	3104.54	4.59	
		3.93	-	-	-	3295.15	4.14	
Mean		3.30	6.65	6.65	868.29	3020.89	5.04	
SD		0.66	0.73	0.73	149.77	178.00	0.81	
PHBV / ENR-25		4.72	20.15	5.64	853.07	2,189.38	6.22	
90 / 10	-	4.72	21.04	4.84	815.26	2,279.74	6.38	
		4.72	24.75	6.05	887.03	2,305.94	6.52	
		4.72	-	-	-	2,326.27	6.95	
		4.72	-	-	-	2,338.15	7.52	
Mean		4.72	21.98	5.51	851.79	2,287.90	6.72	
SD		0	2.44	0.62	35.90	59.36	0.52	

ตัวอย่าง	สมบัติความทนแรงดึง							
	ปริมาณร้อยละสารช่วยผสม	ความทนแรงกระแทก (J/m)	ความทนแรงดึง (MPa)	ความทนการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	มอดูลัสของยัง (MPa)	ความทนแรงตัดโค้ง (MPa)	ร้อยละความเค้นยืดตัดโค้ง (%)	
PHBV / ENR-25	-	4.72	12.09	2.53	667.04	1,673.98	6.40	
80 / 20	-	5.51	13.54	2.68	667.04	1,750.42	6.42	
	-	5.51	15.91	2.89	735.26	1,798.65	7.26	
	-	5.51	-	-	-	1,823.75	7.62	
	-	6.29	-	-	-	1,832.90	7.82	
Mean	-	5.51	13.85	2.70	689.78	1,775.94	7.10	
SD	-	0.56	1.93	0.18	39.39	65.37	0.66	
PHBV / ENR-25	-	6.29	4.55	4.62	310.41	623.63	6.19	
70 / 30	-	6.29	4.80	5.60	409.19	633.89	7.65	
	-	7.08	6.26	6.23	250.54	659.41	8.75	
	-	7.08	6.78	5.43	404.22	706.28	8.86	
	-	7.08	-	-	-	733.04	8.98	
Mean	-	6.76	5.60	5.47	343.59	671.25	8.09	
SD	-	0.43	1.09	0.66	76.89	47.03	1.19	

ตัวอย่าง	ปริมาณร้อยละ สารช่วยผสม	ความทนแรงกระแทก (J/m)	สมบัติความทนแรงดึง					ร้อยละความเคียด ตัดโค้ง (%)
			ความทนแรงดึง (MPa)	ความทนการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	มอดูลัสของยัง (MPa)	ความทนแรงตัดโค้ง (MPa)	ความทนแรงดึง	
PHBV / ENR-25		2.36	24.32	5.13	716.03	2,494.28	4.45	
90 / 10	5	2.36	24.81	5.94	812.15	2,647.70	5.18	
		3.93	25.35	4.65	845.57	2,686.04	5.36	
		3.93	27.13	5.46	847.63	2,710.05	5.56	
		3.93	27.53	5.58	792.18	2,739.67	5.63	
Mean		3.30	25.83	5.35	802.71	2,655.55	5.24	
SD		0.86	1.43	0.49	53.78	96.24	0.47	
PHBV / ENR-25		3.14	13.58	3.41	629.12	1,686.31	5.35	
80 / 20	5	4.72	14.98	3.54	682.89	1,702.21	5.37	
		4.72	15.47	3.59	668.69	1,797.45	6.49	
		5.51	15.99	3.70	642.56	1,798.35	6.60	
		5.51	-	-	-	1,818.89	6.62	
Mean		4.72	15.01	3.56	655.82	1,760.64	6.09	
SD		0.97	1.03	0.12	24.41	61.46	0.66	

ตัวอย่าง	ปริมาณร้อยละสารช่วยผสม	สมบัติความทนแรงดึง							
		ความทนแรงกระแทก (J/m)	ความทนแรงดึง (MPa)	ความทนการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	มอดูลัสของยัง (MPa)	ความทนแรงตัดโค้ง (MPa)	ร้อยละความเค้นยึดตัดโค้ง (%)		
PHBV / ENR-25 70 / 30	5	6.29	4.04	3.17	310.69	1060.05	6.62		
		7.08	4.84	3.32	318.30	1113.20	6.86		
Mean	SD	7.08	5.22	3.61	-	1304.34	8.29		
		7.08	-	-	-	1543.66	8.71		
Mean	SD	6.92	4.70	3.36	315.90	1240.43	7.63		
		0.35	0.60	0.22	4.52	192.55	0.89		
PHBV / ENR-25 90 / 10	10	1.57	25.60	5.22	793.96	2390.71	4.52		
		1.57	25.66	5.19	788.99	2483.12	4.55		
Mean	SD	1.57	29.11	7.76	764.06	2485.95	4.94		
		1.57	31.62	5.92	931.98	2577.23	5.03		
Mean	SD	1.57	-	-	-	2625.85	5.03		
		1.57	27.99	4.13	637.43	2512.57	4.81		
Mean	SD	0	2.92	3.17	52.53	91.43	0.26		

ตัวอย่าง	สมบัติความทนแรงดึง							
	ปริมาณร้อยละสารช่วยผสม	ความทนแรงกระแทก (J/m)	ความทนแรงดึง (MPa)	ความทนการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	มอดูลัสของยัง (MPa)	ความทนแรงดัดโค้ง (MPa)	ร้อยละความเค้นยืด	ดัดโค้ง (%)
PHBV / ENR-25		2.36	12.29	2.29	636.37	1755.56		4.57
80 / 20		2.36	12.85	2.62	618.35	1768.84		5.25
		3.14	13.42	3.13	584.34	1793.45		5.43
		3.14	14.44	3.10	623.21	1925.04		5.64
	10	3.93	17.30	3.26	724.90	1945.87		5.74
Mean		2.99	14.06	2.88	637.43	1837.75		5.32
SD		0.66	1.98	0.41	52.53	90.52		0.46
PHBV / ENR-25		3.93	4.87	1.55	408.96	734.30		4.74
70 / 30		3.93	5.43	2.95	289.99	832.90		5.56
		4.72	5.65	2.80	420.00	842.23		5.68
		4.72	5.90	2.83	345.45	854.80		6.47
	10	5.51	6.51	3.02	345.45	864.35		6.47
Mean		4.56	5.67	2.63	361.97	825.72		5.78
SD		0.66	0.60	0.61	53.15	52.49		0.72

ตารางที่ ก-2 ค่าสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ PHBV พอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-50 และ PHBV/ENR-50/PB-g-MA

ตัวอย่าง	สมบัติความทนแรงดึง							ร้อยละความเคียด ตัดโค้ง (%)
	ปริมาณร้อยละ สารช่วยผสม	ความทนแรงกระแทก (J/m)	ความทนแรงดึง (MPa)	ความทนการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	มอดุลัสของยัง (MPa)	ความทนแรงดึงตัดโค้ง (MPa)	ร้อยละความเคียด ตัดโค้ง (%)	
PHBV / ENR-50	-	4.72	20.14	6.77	648.98	2,569.17	5.27	
90 / 10	-	4.72	20.95	6.39	768.97	2,599.24	5.61	
		4.72	21.77	7.02	686.82	2,712.61	6.19	
		5.51	24.63	5.60	767.33	2,714.10	6.66	
		5.51	25.70	7.09	783.66	2,755.60	6.71	
Mean		5.04	22.64	6.57	731.15	2,670.14	6.09	
SD		0.43	2.41	0.61	43.87	81.03	0.63	
PHBV / ENR-50	-	4.72	10.58	2.42	534.56	1,708.17	5.56	
80 / 20	-	4.72	10.68	2.35	625.90	1,726.10	6.39	
		5.51	12.65	2.68	672.67	1,752.97	6.57	
		5.51	14.10	3.42	689.98	1,818.24	6.66	
		5.51	14.91	2.68	737.07	1,842.86	7.14	
Mean		5.19	12.58	2.95	652.04	1,769.67	6.46	
SD		0.43	1.96	0.66	76.78	58.47	0.58	

ตัวอย่าง	สมบัติความทนแรงดึง							
	ปริมาณร้อยละ สารช่วยผสม	ความทนแรงกระแทก (J/m)	ความทนแรงดึง (MPa)	ความทนการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	มอดูลัสของยัง (MPa)	ความทนแรงดึงต่อ ตัดโค้ง (MPa)	ร้อยละความเคียว ตัดโค้ง (%)	
PHBV / ENR-50		3.93	6.94	2.07	525.78	1,213.09	5.69	
70 / 30	-	5.51	7.39	1.83	535.85	1,219.70	6.19	
		5.51	7.98	2.02	539.93	1,239.98	6.98	
		6.29	10.63	3.31	535.75	1,322.60	7.10	
		7.08	-	-	-	1,430.25	8.10	
Mean		5.66	8.24	2.31	534.33	1,285.12	6.81	
SD		1.17	1.65	0.68	6.02	92.16	0.92	
PHBV / ENR-50		3.14	19.94	4.57	693.78	2,701.44	4.86	
90 / 10	5	3.14	21.29	6.16	616.56	2,729.39	4.95	
		3.14	22.62	4.21	766.47	2,740.79	4.99	
		3.14	25.98	6.92	773.17	2,743.25	5.17	
		4.72	-	-	-	2,750.20	5.42	
Mean		3.46	22.46	5.46	712.49	2,733.01	5.08	
SD		0.71	2.59	1.29	73.36	19.17	0.22	

สมบัติความทนแรงดึง							
ตัวอย่าง	ปริมาณร้อยละสารช่วยผสม	ความทนแรงกระแทก (J/m)	ความทนแรงดึง		ความทนการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	มอดูลของยัง (MPa)	ร้อยละความเคี้ยวตัดได้ (%)
			(MPa)	(MPa)			
PHBV / ENR-50		3.14	15.57	5.23	537.31	1,752.65	5.03
80 / 20	5	3.36	16.73	3.78	697.93	1,793.67	5.95
		3.93	17.12	3.97	638.13	1,804.51	6.06
		4.72	18.73	4.84	676.41	1,827.77	7.23
		5.51	18.87	4.13	728.46	1,888.05	7.50
Mean		4.13	17.40	4.39	655.65	1,813.33	6.36
SD		0.98	1.40	0.62	73.88	49.84	1.01
PHBV / ENR-50		5.51	4.16	2.44	374.72	1136.12	7.73
70 / 30	5	6.92	4.58	3.70	325.49	1164.66	7.78
		7.70	6.39	4.32	301.48	1166.33	8.16
		7.87	7.07	3.36	311.95	1229.04	8.60
		8.66	-	-	-	1485.95	9.19
Mean		7.33	5.55	3.45	328.41	1236.42	8.29
SD		1.19	1.18	0.79	32.40	143.56	0.61

ตัวอย่าง	สมบัติความทนแรงดึง						
	ปริมาณร้อยละ สารช่วยผสม	ความทนแรงกระแทก (J/m)	ความทนแรงดึง (MPa)	ความทนการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	มอดูลัสของยัง (MPa)	ความทนแรงดึงต่อโค้ง (MPa)	ร้อยละความเคียว ตัดโค้ง (%)
PHBV / ENR-50		1.57	24.58	5.02	781.07	2268.66	4.50
90 / 10	10	2.36	25.35	4.53	842.43	2339.00	4.93
		2.36	28.30	5.86	867.71	2369.42	5.75
		2.36	28.82	6.10	851.56	2478.92	5.83
		2.36	29.34	5.28	877.49	2494.79	6.25
Mean		2.20	27.28	5.36	844.05	2390.16	5.45
SD		0.35	2.16	0.63	37.76	95.70	0.72
PHBV / ENR-50		3.14	18.32	4.30	591.36	1,714.21	6.47
80 / 20	10	3.14	18.35	4.02	641.01	1,729.26	6.86
		3.14	18.50	4.94	591.57	1,741.72	6.90
		3.93	19.27	4.55	640.81	1,790.67	7.33
		3.93	22.01	4.69	755.31	1,841.93	7.37
Mean		3.46	19.29	4.50	644.01	1,763.56	6.99
SD		0.43	1.57	0.35	66.95	52.36	0.37

ตัวอย่าง	ปริมาณร้อยละ สารช่วยผสม	สมบัติความทนแรงดึง							ร้อยละความเคียว ตัดโค้ง (%)
		ความทนแรงกระแทก (J/m)	ความทนแรงดึง (MPa)	ความทนการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	มอดูลัสของยัง (MPa)	ความทนแรงดึงตัดโค้ง (MPa)	ร้อยละความเคียว ตัดโค้ง (%)		
PHBV / ENR-50		6.29	9.59	2.70	461.57	1038.53	6.58		
		5.51	10.32	3.21	303.54	1180.61	7.28		
70 / 30	10	3.93	10.64	3.40	399.60	1192.64	7.53		
		3.93	11.81	3.54	463.55	1256.13	7.54		
		3.93	-	-	-	1267.47	7.70		
Mean		4.72	20.59	3.21	421.85	1186.28	7.32		
SD		1.11	0.93	0.37	72.98	90.60	0.44		

ตารางที่ ก-3 ค่าสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENRv-25, PHBV/ENRv-50, PHBV/ENRv-25/PB-g-MA และ PHBV/ENRv-50/PB-g-MA

ตัวอย่าง	ปริมาณร้อยละสารช่วยผสม	ความทนแรงกระแทก (J/m)	ความทนแรงดึง (MPa)	ความทนการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	มอดุลัสของยัง (MPa)
PHBV / ENRv-25 70 / 30		7.08	1.42	14.04	150.28
		6.29	1.57	15.96	140.74
Mean		11.81	1.78	13.47	135.59
		13.38	1.86	12.35	103.03
SD		18.89	1.89	17.84	170.13
		11.49	1.70	14.73	132.41
PHBV / ENRv-25 70 / 30		5.12	0.20	2.17	24.50
		42.51	6.72	5.98	140.74
Mean		55.90	6.89	6.81	144.43
		62.20	6.92	4.98	180.13
SD		77.16	7.06	7.84	202.28
		77.16	7.49	7.90	95.59
Mean		62.99	7.02	6.70	152.63
		14.76	0.29	1.25	40.88

ตัวอย่าง	ปริมาณร้อยละสารช่วยผสม	ความทนแรงกระแทก (J/m)	ความทนแรงดึง (MPa)	ความทนการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	มอดุลัสของยัง (MPa)
PHBV / ENRv-50		3.93	0.472	2.90	107.84
70 / 30		4.72	0.942	3.99	97.92
		5.51	1.04	4.98	90.87
		6.29	1.29	2.96	142.21
		7.08	1.50	1.97	120.45
		5.51	1.04	3.36	111.86
		1.24	0.41	1.16	20.29
PHBV / ENRv-50		21.25	6.63	5.23	280.972
70 / 30	5	22.04	7.18	4.18	232.77
		25.19	7.51	4.55	255.10
		25.19	7.51	8.70	298.22
		28.34	8.12	6.27	274.38
		24.40	7.39	5.78	268.29
		2.84	0.54	1.81	25.15

ภาคผนวก ข

การคำนวณหาขนาดผลึก

การคำนวณหาขนาดผลึกของ PHBV ด้วยสมการของ Sherrer

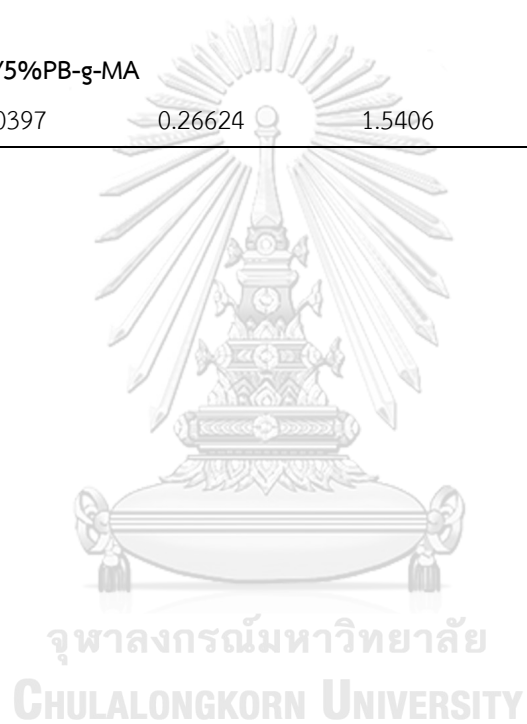
$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$
สมการ 3.1

โดย	t	คือ	ขนาดผลึก
	χ	คือ	ค่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์
	β	คือ	ความกว้างของพีค ณ ความสูงครึ่งหนึ่ง (full width half maximum; FWHM)
	θ	คือ	มุมของแบรกก (Bragg's Angle)

ตัวอย่างการคำนวณ

ตัวอย่าง	θ (degree)	FWHM	λ	Shape Factor	ขนาดผลึก (nm)
100 PHBV	13.54013	0.18432	1.5406	0.9	13.3805
90/10 PHBV/ENR-25	13.49917	0.24576	1.5406	0.9	9.4727
80/20 PHBV/ENR-25	13.45821	0.22528	1.5406	0.9	9.8008
70/30 PHBV/ENR-25	13.43773	0.20480	1.5406	0.9	9.5162
70/30 PHBV/ENR-25/5%PB-g-MA	13.62205	0.26624	1.5406	0.9	10.5714

ตัวอย่าง	θ (degree)	FWHM	λ	Shape Factor	ขนาดผลึก (nm)
90/10 PHBV/ENR-50	13.58109	0.24576	1.5406	0.9	10.6882
80/20 PHBV/ENR-50	13.51965	0.20480	1.5406	0.9	11.6927
70/30 PHBV/ENR-50	13.51965	0.18432	1.5406	0.9	12.9919
70/30 PHBV/ENR-50/5%PB-g-MA	13.70397	0.26624	1.5406	0.9	12.4063



ภาคผนวก ค

การคำนวณหาร้อยละการบวมตัวและปริมาณการเชื่อมขวาง

การคำนวณหาร้อยละการบวมตัวที่เกิดในวัสดุภาคยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ (ENR)

$$\%Swelling = \frac{W_s - W_x}{W_x} \times 100$$

โดย W_x คือ น้ำหนักเริ่มต้นของชิ้นงานก่อนแช่โทลูอีน W_s คือ น้ำหนักชิ้นงานหลังแช่โทลูอีนเป็นเวลา 7 วัน

ตัวอย่างการคำนวณ

นำชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ ENR-25 ร้อยละ 30 ไปหาร้อยละการบวมตัวที่เกิดขึ้นในวัสดุภาค ENR-25 โดยนำไปทดสอบโดยการแช่ชิ้นงานลงในโทลูอีนเป็นเวลา 7 วัน เก็บในที่มืด ได้ข้อมูลดังนี้

น้ำหนักชิ้นงานพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 ก่อนแช่โทลูอีน = 1.29 (กรัม)

น้ำหนักชิ้นงานพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 หลังแช่โทลูอีน = 3.11 (กรัม)

ดังนั้น ร้อยละการบวมตัวในวัสดุภาค ENR-25 = $\frac{3.11-1.29}{1.29} \times 100$

CHULALONGKORN UNIVERSITY = 141.09

การคำนวณหาความหนาแน่นการเชื่อมขวางที่เกิดในวัสดุยางธรรมชาติพ็อกซีได้ซ์ (ENR)
ด้วยสมการของ Flory – Rehner

$$V_r = \frac{1}{1 + \left(\frac{\rho_{ENR}}{\rho_S}\right) \times \left(\frac{W_s - W_0}{W_0 - fW_x}\right)} \times 100$$

$$-\ln(1 - V_r) - V_r - \chi V_r^2 = 2\rho_{ENR}V_0(2M_c)^{-1}V_r^{1/3}$$

โดย	χ	คือ	ค่าพารามิเตอร์การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง ENR กับโพลูอิน (ENR-50 and toluene = 0.376, Gelling, I. R., 1991)
	ρ	คือ	ค่าความหนาแน่น ($\rho_{ENR-25} = 0.97 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{ENR-50} = 1.02 \text{ g/cm}^3$, $\rho_S = 0.87 \text{ g/mol}$)
	V_0	คือ	ปริมาตรต่อโมลของโพลูอิน (toluene = 106.04 mol/ml)
	V_r	คือ	สัดส่วนปริมาตรของ ENR ที่จุดสมดุล
	W_x	คือ	น้ำหนักเริ่มต้นของชิ้นงานก่อนแช่โพลูอิน
	W_s	คือ	น้ำหนักชิ้นงานหลังแช่โพลูอินเป็นเวลา 7 วัน
	W_0	คือ	น้ำหนักชิ้นงานหลังอบแห้ง
	f	คือ	สัดส่วนปริมาตรของปริมาณพอลิเมอร์ผสม

ตัวอย่างการคำนวณ

นำชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ ENR-25 ร้อยละ 30 ไปหาร้อยละการบวมตัวที่เกิดขึ้นในวัสดุภาค ENR-25 โดยนำไปทดสอบโดยการแช่ชิ้นงานลงในโพลูอินเป็นเวลา 7 วัน เก็บในที่มืด ได้ข้อมูลดังนี้

น้ำหนักชิ้นงานพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 ก่อนแช่โพลูอิน	=	1.29 (กรัม)
น้ำหนักชิ้นงานพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 หลังแช่โพลูอิน	=	3.11 (กรัม)
น้ำหนักชิ้นงานพอลิเมอร์ผสม PHBV/ENR-25 หลังอบแห้ง	=	1.21 (กรัม)

คำนวณสัดส่วนปริมาตรของ ENR ที่จุดสมดุล

$$Vr = \frac{1}{1 + \left(\frac{0.97}{0.87}\right) \times \left(\frac{3.11 - 1.21}{1.21 - (0.7 \times 1.29)}\right)} \times 100$$

$$Vr = 0.1266$$

คำนวณความหนาแน่นการเชื่อมขวาง

$$-\ln(1 - 0.127) - 0.127 - (0.376 \times 0.127^2) = 2 \times 0.970 \times 106.040 \times (2M_c)^{-1} \times 0.127^{1/3}$$

$$(2M_c)^{-1} = 2.65 \times 10^{-5}$$

ผลการคำนวณ

ตัวอย่าง	ร้อยละการบวมตัว	(2M _c) ⁻¹ (×10 ⁻⁵)
70/30 PHBV/ENRv-25	145.93 ± 6.86	1.78 ± 1.23
70/30 PHBV/ENRv-25/5%PB-g-MA	36.09 ± 3.52	37.10 ± 5.32
70/30 PHBV/ENRv-50	95.54 ± 5.00	5.60 ± 0.37
70/30 PHBV/ENRv-50/5%PB-g-MA	38.38 ± 0.04	26.96 ± 3.89

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ณพรรดิ โตมะโน
วัน เดือน ปี เกิด	6 มกราคม 2540
สถานที่เกิด	กรุงเทพฯ
ที่อยู่ปัจจุบัน	212/193 ถนนพหลโยธิน แขวงสามเสนใน เขตพญาไท กรุงเทพฯ 10400
ผลงานตีพิมพ์	Tomano, N., Prokaew, A., Boonyuen, S., & Ummartyotin, S. (2020). Development of Sr/CaO catalyst derived from cuttlebone (<i>Sepia officinalis</i>) for biodiesel production. <i>Journal of Metals, Materials and Minerals</i> , 30(1).

