

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

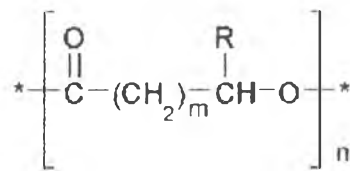
2.1 ข้อมูลเบื้องต้น

พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพกำลังได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากจัดเป็นวัสดุที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม กลุ่มอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จึงตื่นตัวในการพัฒนาพอลิเมอร์สังเคราะห์ และพอลิเมอร์ธรรมชาติให้มีสมบัติดังกล่าว รวมทั้งปรับปรุงให้มีสมบัติเชิงกลและกายภาพเหมาะสมกับการใช้งานได้ดีเทียบเท่ากับพลาสติกที่เป็นที่ยอมรับกันในปัจจุบัน พลาสติกย่อยสลายทางชีวภาพที่รู้จักในปัจจุบัน เช่น

1. พอลิเอสเทอร์แบบสายโซ่ตรง

- พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (polyhydroxyalkanoates ; PHAs)

พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอตมีโครงสร้างเคมีแสดงได้ดังรูปที่ 2.1 ตัวอย่างของพอลิเมอร์ในกลุ่มนี้คือ poly(lactic acid) poly(3-hydroxybutyrate) และ poly(3-hydroxyvalerate) ซึ่งมีจำนวนคาร์บอนในสายโซ่ที่แสดงด้วย m และหมู่ R แตกต่างกัน ดังปรากฏในตารางที่ 2.1



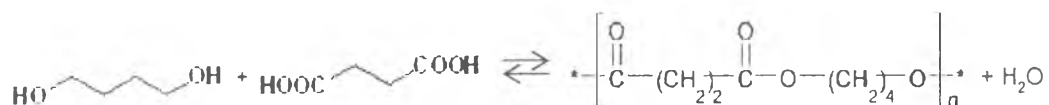
รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างอย่างง่ายของพอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต

ตารางที่ 2.1 m และ R ของพอลิเมอร์ในกลุ่มของพอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต

PHA	m	side chain, R
poly(lactic acid); PLA	0	-CH ₃
poly(3-hydroxybutyrate); PHB	1	-CH ₃
poly(3-hydroxyvalerate); PHV	1	-CH ₂ CH ₃
poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate); PHBV	1	-CH ₃ และ -CH ₂ CH ₃

- พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (poly(butylenes succinate); PBS)

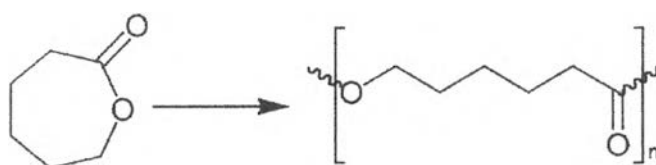
พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตสังเคราะห์โดยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของ 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-butane diol) และกรดซัคซินิก (succinic acid) แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของ 1,4-บิวเทนไดออลและกรดซัคซินิก

- พอลิคาโพรแล็กโทน (poly(ϵ -caprolactone) ; PCL)

พอลิคาโพรแล็กโทนเป็นพอลิเอสเทอร์แบบสายโซ่ตรงผลิตได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerization) ของ ϵ -caprolactone ดังรูป 2.3



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของคาโพรแล็กโทน

2. โคพอลิเอสเทอร์

เป็นที่รู้กันดีว่าพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอโรแมติกไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพจึงมีการพัฒนาพอลิเมอร์ร่วมระหว่างแอโรแมติกเอสเทอร์และแอลิฟาติกเอสเทอร์ซึ่งส่วนใหญ่ประกอบด้วยพอลิเมอร์ในตระกูลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (ตารางที่ 2.2) เพื่อผนวกสมบัติด้านการย่อยสลายได้ของแอลิฟาติกเอสเทอร์เข้ากับสมบัติเชิงกลที่ดีของแอโรแมติกเอสเทอร์

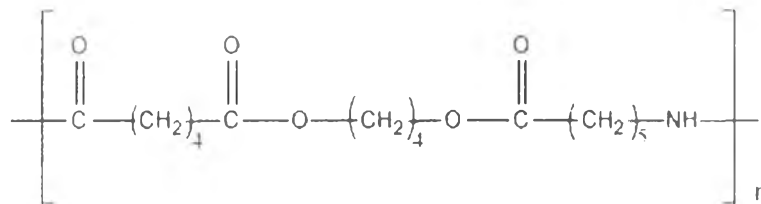
ตารางที่ 2.2 โคพอลิเอสเทอร์ที่มีผลิตในทางการค้า

ชื่อทางการค้า	ผู้ผลิต ที่ตั้ง	เว็บไซต์
Biomax® Poly(butylenes succinate terephthalate) PBST	DuPont, USA	www.dupont.com
Eastar Bio® Poly(butylenes adipate terephthalate) PBAT	Eastman Chemicals* Japan	www.eastman.com
Ecoflex® Poly(butylenes adipate terephthalate) PBAT	BASF, Germany	www.basf.com
Sorora™ Poly(trimethylene terephthalate) PTT	DuPont, USA	www.dupont.com
Cortera® (PTT)	Shell, Canada	www.shellchemicals.com
PemaStat (PTT)	RTP, USA	www.rtpcompany.com

*In 2004 Eastar Bio technology was bought by Novamont

3. พอลิเอสเทอร์เอไมด์ (polyesteramides ; PEA)

พอลิเอสเทอร์เอไมด์ที่ใช้ทางการค้า เช่น BAK 1095 (รูปที่ 2.4) ประกอบด้วยพอลิเมอร์พื้นฐานคือ คาโปรแล็กแทม (nylon 6) บิวเทนไดออล (butane diol)



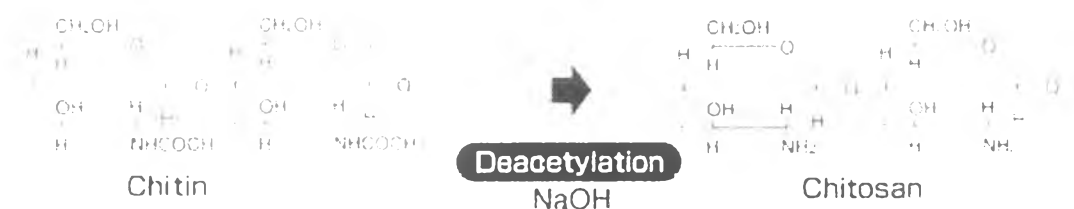
รูปที่ 2.4 โครงสร้างของพอลิเอสเทอร์เอไมด์ BAK 1095

4. พลาสติกที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบพื้นฐาน (thermoplastic starch; TPS)

พลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ควรมีแป้งเป็นองค์ประกอบมากกว่าร้อยละ 60 โดยปริมาณแป้งที่มากขึ้นจะส่งผลให้ความสามารถในการถูกย่อยสลายดีขึ้น และทิ้งสารตกค้าง (recalcitrant residues) ปริมาณน้อยลง ตัวอย่างของพอลิเมอร์ที่มีการนำมาผสมกับแป้งได้แก่ พอลิแล็กติกแอซิด พอลิคาโปรแล็กโทน พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เป็นต้น

5. ไคโตซาน (chitosan หรือ poly(N-acetyl-D-glucosamine))

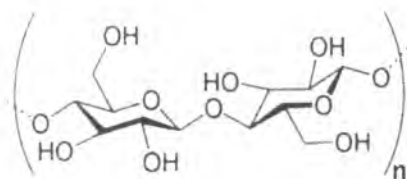
ไคโตซานได้จากการกระบวนการอัลคาไลไนไฮโดรลิซิส (alkaline hydrolysis) ของไคติน (รูปที่ 2.5) หรืออาจเรียกว่ากระบวนการ deacetylation เนื่องจากหลังจากที่ไคตินถูกไฮโดรลิซิสแล้ว acetamido groups ($-\text{NHC}=\text{OCH}_3$) บางส่วนจะถูกเปลี่ยนเป็น amino groups ($-\text{NH}_2$)



รูปที่ 2.5 กระบวนการอัลคาไลไนไฮโดรลิซิสของไคตินได้เป็นไคโตซาน

6. เซลลูโลส (cellulose)

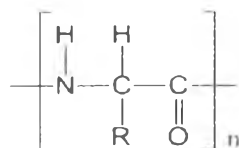
โครงสร้างเซลลูโลสคือพอลิแซ็กคาไรด์ที่จัดเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติซึ่งมีมากที่สุดเป็นอันดับหนึ่ง ประกอบด้วยมอนอเมอร์ชนิดแอนไฮโดรกลูโคไพรานอส (anhydroglucopyranoses) ที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ β -1,4-glycosidic linkage ดังรูป 2.6



รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส ($n = 2,000$ ถึง $10,000$)

7. โปรตีน (protein หรือ polypeptide)

โปรตีนเป็นพอลิเอไมด์ที่เกิดจากการเชื่อมต่อของกรดอะมิโนด้วยพันธะแอลฟาเอไมด์ (หรือที่เรียกว่าพันธะเพปไทด์) ซึ่งกรดอะมิโนที่เป็นองค์ประกอบมีได้หลากหลาย แต่ละชนิดจะแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของหมู่แทนที่ แทนด้วย R ในรูปที่ 2.7 ตัวอย่างโปรตีนที่ใช้เป็นองค์ประกอบพื้นฐานของพลาสติก เช่น โปรตีนจากถั่วเหลือง (Soy protein-based plastic)



รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของโปรตีน

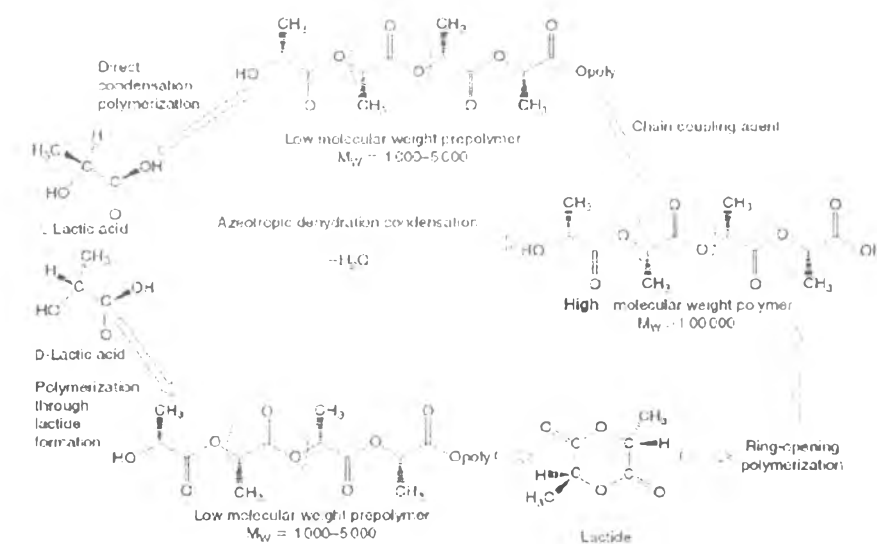
2.2 พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid) ; PLA)

พอลิแล็กติกแอซิดกำลังได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและสังเคราะห์ได้จากพืชหมุนเวียน เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง มอนอเมอร์ของพอลิแล็กติกแอซิดสามารถเตรียมได้จากการหมักบ่มผลผลิตทางการเกษตรด้วยจุลินทรีย์เฉพาะซึ่งทำหน้าที่ย่อยโมเลกุลขนาดใหญ่ของแป้งและน้ำตาลให้ได้กรดแล็กติก (lactic acid, $C_3H_6O_3$) สำหรับใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดต่อไป

พอลิแล็กติกแอซิดหรือพอลิแล็กโทดพัฒนาขึ้นโดย W.H. Carothers นักวิจัยของบริษัท Dupont ในปี ค.ศ. 1930 โดยการให้ความร้อนแก่กรดแล็กติกภายใต้สุญญากาศ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ หลังจากนั้นได้มีการศึกษาและพัฒนากระบวนการผลิตอย่างต่อเนื่อง แต่เนื่องจากราคาที่สูงทำให้การนำไปใช้งานมุ่งเน้นไปทางด้านการแพทย์และเภสัชกรรมเป็นส่วนใหญ่ ต่อมาในปี ค.ศ. 1987 บริษัท Cargill, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา ได้เริ่มทำการวิจัยเพื่อผลิตกรดแล็กติก แล็กโทดและพอลิแล็กติกแอซิด และสามารถเริ่มการผลิตในระดับโรงงานต้นแบบในปี ค.ศ. 1992 จากนั้นได้ร่วมลงทุนกับบริษัท Dow Chemical Company, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา จัดตั้งบริษัท Cargill Dow LLC ในปี ค.ศ. 1997 เพื่อพัฒนาเทคโนโลยีและผลิตภัณฑ์พอลิแล็กติกแอซิดเพื่อการค้าอย่างเต็มรูปแบบ ต่อมาในปี ค.ศ. 2001 ได้ส่งผลิตภัณฑ์ที่มีชื่อทางการค้าว่า NatureWorks[®] ออกมาสู่ตลาด จนกระทั่งในปี ค.ศ. 2005 บริษัท Dow Chemical Company, Inc. ได้ถอนตัวออก จึงมีการเปลี่ยนชื่อเป็นบริษัท NatureWorks[®] แทน [1]

การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิด (รูปที่ 2.8) ทำได้ด้วยกระบวนการดังนี้คือ พอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง และกระบวนการอื่น ๆ เช่น พอลิเมอไรเซชันแบบเชื่อมต่อโซ่ เนื่องจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นโดยตรงเป็นปฏิกิริยาสมดุล เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้พอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวต้องกำจัดน้ำที่ได้ระหว่างการสังเคราะห์ อย่างไรก็ตามการกำจัดน้ำออกให้หมดเป็นเรื่องยาก ส่งผลให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงนัก ถึงแม้ว่าบริษัท Mitsui Toatsu Chemicals ได้คิดค้นและจดสิทธิบัตรกระบวนการกลั่นแบบอะซีโอโทป โดยอาศัยตัวทำละลายที่มีจุดเดือดสูงช่วยผลักดันการกำจัดน้ำที่ได้ออกไปเพื่อให้ได้พอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงแล้วก็ตามแต่ต้นทุนการผลิตค่อนข้างสูง ดังนั้นในปัจจุบันการผลิตพอลิแล็กติกแอซิดจึงนิยมเตรียมจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันโดยการเปิดวง ซึ่งบริษัท Cargill Dow LLC ได้พัฒนาและ จดสิทธิบัตรกระบวนการผลิตพอลิแล็กติกแอซิดที่ต่อเนื่องและต้นทุนการผลิตต่ำ โดยเริ่มจากปฏิกิริยาการควบแน่นแบบต่อเนื่องของกรดแล็กติกเพื่อผลิต

พรีพอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จากนั้นพรีพอลิเมอร์จะถูกเปลี่ยนไปเป็นแล็กไทด์และเข้าสู่กระบวนการพอลิเมอไรเซชันจากการเปิดวงโดยการเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบดีบุก (ได้แก่ ทินออกไซด์) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง นอกจากนี้การควบคุมกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงสามารถผลิตพอลิแล็กติกแอซิดชนิดแอล (PLLA) ซึ่งได้จากการพอลิเมอไรเซชันของแอล-แล็กไทด์บริสุทธิ์ โดย PLLA จะมีสมบัติทางกายภาพและเชิงกลที่ดีกว่า PLA ที่ได้จากการพอลิเมอไรเซชันของ ดี- และ แอล-แล็กไทด์ และเนื่องจากไม่มีการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์กระบวนการนี้จึงมีต้นทุนการผลิตต่ำและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแล้วแล็กไทด์ที่เหลือจะถูกกลั่นออกมาภายใต้สุญญากาศและนำกลับไปใช้อีก



รูปที่ 2.8 การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดหรือพอลิแล็กไทด์ [2]

2.2.1 สมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด

พอลิแล็กติกแอซิดมีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก มีอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) ใกล้เคียง 60 องศาเซลเซียส อุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) อยู่ในช่วง 120-175 องศาเซลเซียส มีลักษณะใส มีความแวววาวสูง สามารถกักก๊าสและรสชาติได้ดี มีความต้านทานต่อน้ำมันและไขมันสูง ในขณะที่แก๊สออกซิเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำสามารถแพร่ผ่านได้ดี และสามารถย่อยสลายได้ทั้งในร่างกายและในสภาวะนอกร่างกายของสิ่งมีชีวิต ซึ่งสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของพอลิแล็กติกแอซิดอาจแตกต่างกันขึ้นอยู่กับบริษัทผู้ผลิตและเกรด ดังแสดงตามตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สมบัติของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้าเกรดต่างๆ [3]

	Nature Works® PLA	Nature Works® PLA Resin General purpose	Biomer® L9000	Hycail HM 1011
Physical properties				
Melt flow rate (g/10min)		10-30	3-6	2-4
Density (g/cm ³)	1.25	1.24	1.25	1.24
Haze	2.2			
Yellowness index	20-60			
Clarity		Transparent		
Mechanical properties				
Tensile strength at yield (MPa)	53	48	70	60
Elongation at yield (%)	10-100	2.5	2.4	3-5
Flexural modulus (MPa)		3828	3600	
Flexural strength (MPa)		83		
Notched izod impact (J/m)		0.16		
Thermal properties				
HDT (°C)	40-45, 135			
Vicat softening point (°C)	-*		56	
Glass transition temperature (°C)	55-65			60-63
Melting point (°C)	120-170**			150-175

* Close to glass transition temperature

** Amorphous and crystalline, respectively

2.2.2 การใช้ประโยชน์

1. ด้านการแพทย์ เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable) สามารถเข้ากับเนื้อเยื่อ (biocompatible) และสามารถถูกดูดซึม (bioresorbable) ได้โดยระบบชีวภาพ (biological system) ในร่างกาย จึงทำให้พอลิแล็กติกแอซิดเป็นวัสดุที่มีศักยภาพสูงสำหรับงานทางการแพทย์ และถูกนำมาใช้ทางด้านนี้มานานกว่า 2 ทศวรรษ เช่น ไหมเย็บแผล (sutures) ตัวเย็บแผล (staples) วัสดุปิดแผล (wound dressing) อุปกรณ์ฝังในร่างกาย (surgical implants) อุปกรณ์สำหรับยึดกระดูก (orthopedic fixation devices) วัสดุสำหรับนำพาหรือปลดปล่อยตัวยา ซึ่งสามารถควบคุมอัตราและระยะเวลาในการปลดปล่อยยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ
2. ด้านการเกษตร เช่น ภาชนะปลูกพืช วัสดุห่อหุ้มและปลดปล่อยยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช หรือปุ๋ยตามเวลาที่กำหนด
3. ด้านบรรจุภัณฑ์ เช่น บรรจุภัณฑ์ที่ใช้แล้วทิ้ง ภาชนะบรรจุอาหาร ขวดน้ำ ถุงพลาสติก กล่องโฟม ฟิล์มสำหรับหีบห่อ เม็ดโฟมกันกระแทก ตัวเคลือบภาชนะกระดาษ
4. ด้านเส้นใย และแผ่นผ้าแบบ non-woven เช่น ผลิตภัณฑ์อนามัย ผ้าอ้อมสำเร็จรูป เสื้อผ้าและเครื่องนุ่งห่ม เส้นใยสำหรับบรรจุในเครื่องนอน
5. ด้านยานยนต์ เช่น อุปกรณ์ลดแรงกระแทก (bumpers) แผ่นรองพื้น (floor mats) และอุปกรณ์ตกแต่งภายใน
6. ด้านอิเล็กทรอนิกส์ และการสื่อสาร เช่น ชิ้นส่วนประกอบในโทรศัพท์ เคลื่อนที่ ชิ้นส่วนประกอบในคอมพิวเตอร์ แผ่นซีดี
7. อื่นๆ เช่น อุปกรณ์เครื่องเขียน บัตรพลาสติก ผลิตภัณฑ์ใช้ในบ้านเรือน สารเคลือบกระดาษ สารยึดติด ท่อพลาสติกชั่วคราว

2.3 การย่อยสลายของพอลิเมอร์

2.3.1 กลไกการย่อยสลายของพอลิเมอร์ สามารถแบ่งเป็น 5 ประเภทใหญ่ ๆ ได้ดังนี้

1. การแตกสลายด้วยแสง (photodegradation)

การแตกสลายโดยแสงมักเกิดจากการเติมสารเติมแต่งที่มีความไวต่อแสงลงในพอลิเมอร์หรือสังเคราะห์พอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันหรือพันธะเคมีที่ไม่แข็งแรงแตกหักง่ายภายใต้รังสียูวี (UV) เช่น หมู่คีโตน (ketone group) อยู่ในโครงสร้าง เมื่อสารหรือหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสัมผัสกับรังสียูวีจะเกิดการแตกของพันธะกลายเป็นอนุมูลอิสระ (free radical) ซึ่งไม่เสถียร จึงเข้าทำปฏิกิริยาต่ออย่างรวดเร็วที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้เกิดการขาด

ของสายโซ่ แต่การย่อยสลายนี้จะไม่เกิดขึ้นภายในบ่อฝังกลบขยะ กองคอมโพสท์ หรือสถานะแวดล้อมอื่นที่มีดินหรือแม้กระทั่งชั้นพลาสติกที่มีการพิมพ์ด้วยหมึกที่หนาจนเกินไป เนื่องจากพลาสติกจะไม่ได้สัมผัสกับรังสียูวีโดยตรง

2. การแตกสลายเชิงกล (mechanical degradation)

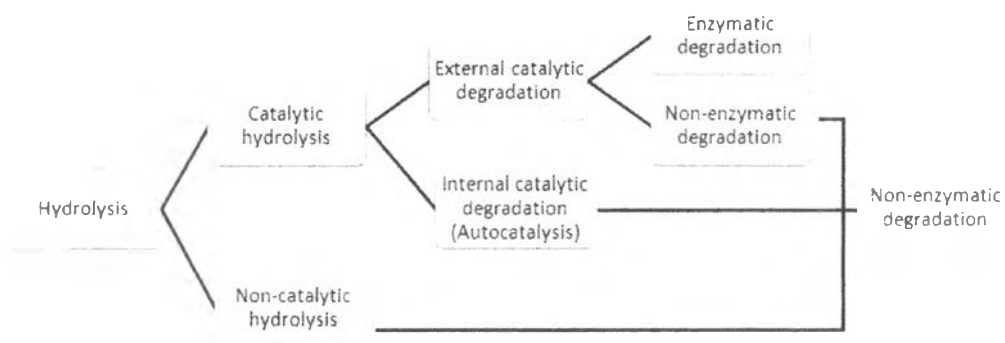
การแตกสลายทางกลเกิดขึ้นเมื่อให้แรงกระทำแก่ชั้นพลาสติกทำให้ชั้นพลาสติกแตกออกเป็นชิ้นเล็กๆ

3. การแตกสลายด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidative degradation)

การแตกสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของพลาสติก เป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนลงในโมเลกุลของพอลิเมอร์ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติอย่างช้า ๆ โดยมีออกซิเจน และ ความร้อน แสงยูวีหรือแรงทางกลเป็นปัจจัยสำคัญ เกิดเป็นสารประกอบเปอร์ออกไซด์ (peroxide ; ROOH) ในพลาสติกที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่งที่ทำหน้าที่เพิ่มความเสถียร (stabilizing additive) แสงและความร้อนจะทำให้ ROOH แตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ (RO• และ •OH) ที่ไม่เสถียร และเข้าทำปฏิกิริยาที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการแตกหักและสูญเสียสมบัติเชิงกลอย่างรวดเร็ว

4. การแตกสลายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (hydrolytic degradation)

พอลิเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์หรือเอไมด์สามารถเกิดการแตกสลายของสายโซ่ ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสโดยมีความชื้นจากสถานะแวดล้อมและสารเคมีหรือเอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสเกิดขึ้นโดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท (รูปที่ 2.9) คือ ประเภทที่ไม่ใช้คะตะลิสต์ (non-catalytic hydrolysis) และประเภทที่ใช้คะตะลิสต์ (catalytic hydrolysis) ซึ่งประเภทหลังนี้ยังแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ



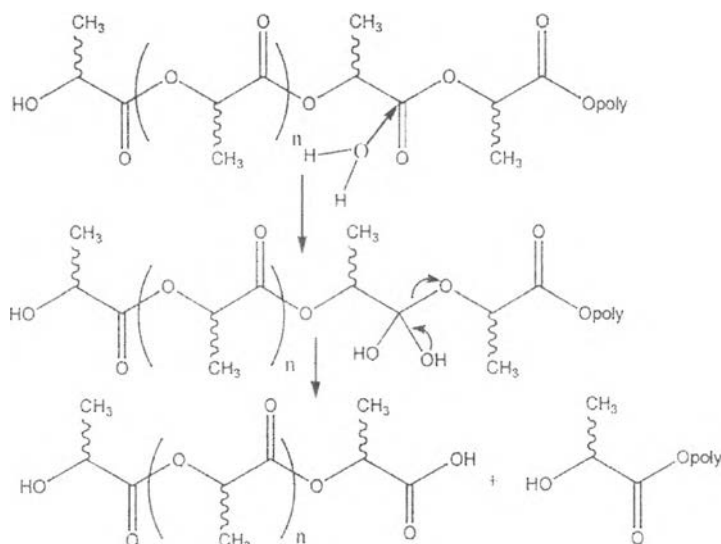
รูปที่ 2.9 การแบ่งประเภทของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

- แบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายนอกโมเลกุลของพอลิเมอร์เร่งให้เกิดการย่อยสลาย (external catalytic degradation) มี 2 ชนิด คือ คะตะลิสต์ทางชีวภาพที่เป็นเอนไซม์ต่าง ๆ เช่น depolymerase lipase esterase และ glycohydrolase เป็นต้น และคะตะลิสต์ที่ไม่ใช่เอนไซม์หรือคะตะลิสต์ทางเคมี เช่น โลหะแอลคาไลด์ (alkaline metal) เบส (base) และกรด (acid) ที่มีอยู่ในสภาวะแวดล้อมในธรรมชาติ
- แบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์เองในการเร่งให้เกิดการย่อยสลาย (internal catalytic degradation) โดยใช้หมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) ของหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์บริเวณปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

5. การแตกสลายทางชีวภาพ (biodegradation)

พอลิเมอร์บางชนิดสามารถแตกสลายได้ด้วยเอนไซม์จากสิ่งมีชีวิต โดยทั่วไปประกอบด้วย 2 ขั้นตอน เนื่องจากขนาดของสายโซ่พอลิเมอร์ยังมีขนาดใหญ่และไม่ละลายน้ำในขั้นตอนแรกของการย่อยสลายจึงเกิดขึ้นภายนอกเซลล์โดยการปลดปล่อยเอนไซม์ของจุลินทรีย์ซึ่งเกิดได้ 2 แบบ คือแบบใช้ endo-enzyme หรือเอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะภายในสายโซ่พอลิเมอร์อย่างไม่เป็นระเบียบ และแบบ exo-enzyme หรือเอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะที่ละหน่วยจากหน่วยซ้ำที่เล็กที่สุดที่อยู่ด้านปลายของสายโซ่พอลิเมอร์เมื่อพอลิเมอร์แตกตัวจนมีขนาดเล็กพอจะแพร่ผ่านผนังเซลล์เข้าไปในเซลล์ก็จะเกิดการย่อยสลายต่อในขั้นที่สอง ได้ผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนสุดท้าย (ultimate biodegradation) คือ พลังงานและสารประกอบขนาดเล็กที่เสถียรในธรรมชาติ (mineralization) เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน น้ำ เกลือ แร่ธาตุต่างๆ และมวลชีวภาพ (biomass)

พอลิแล็กติกแอซิดสามารถย่อยสลายได้ในสภาวะคอมโพสท์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยแบ่งเป็น 2 ระยะ ในระยะแรก พันธะเอสเทอร์ของพอลิเมอร์ถูกไฮโดรไลสส์ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ถูกตัดสั้นลงจนมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (รูปที่ 2.10) ในขั้นตอนนี้พลาสติกจะมีลักษณะแตกหักเป็นชิ้นเล็กๆ ส่วนในระยะที่สอง โมเลกุลที่สั้นลงนี้สามารถถูกเอนไซม์ของจุลินทรีย์ย่อยสลาย เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำและมวลชีวภาพ แต่พอลิแล็กติกแอซิดย่อยสลายได้ไม่ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60 องศาเซลเซียส ดังนั้นวิธีการที่ดีที่สุดในการกำจัดพอลิแล็กติกแอซิดภายหลังการใช้งานคือ ส่งไปยังโรงคอมโพสท์หรือโรงหมักปุ๋ยอินทรีย์แบบใช้ออกซิเจนพร้อมกับขยะอินทรีย์อื่น ๆ



รูปที่ 2.10 กลไกการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของพอลิเมทิลเมทิลแอซิด [4]

2.3.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการย่อยสลายของพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

ความสามารถในการถูกย่อยสลายของพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับปัจจัยสำคัญดังนี้

1. โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์

พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้จำเป็นต้องมีโครงสร้างโมเลกุลที่เอื้ออำนวยต่อการทำงานของเอนไซม์ทั้งภายนอกและภายในร่างกายของจุลินทรีย์ ซึ่งส่วนใหญ่ก็ต้องมีไฮดรอกซิลอะตอม เช่น อะตอมของธาตุดอกซิเจนหรือไนโตรเจนอยู่ในสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ หรือมีพันธะอีเทอร์ เอไมด์ หรือเอสเทอร์ ซึ่งง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ถูกตัดให้สั้นลง และน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงเรื่อย ๆ จนละลายได้ดีในน้ำและสามารถแพร่ผ่านผนังเซลล์ของจุลินทรีย์ได้ นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นๆ อีก เช่น โครงสร้างของพอลิเมอร์ที่เป็นกึ่งก้าน หากมีมากเกินไปจะทำให้อัตราการย่อยสลายช้าลงได้ เพราะเกิดการกีดขวางเนื่องจากขนาด (steric hindrance) การเข้ามาสัมผัสโดยเอนไซม์จึงเป็นเรื่องยาก ในขณะที่พอลิเมอร์แบบโซ่ตรง หรือมีกึ่งก้านเล็กน้อยจะช่วยลดการบดบังและเกิดการสัมผัสกับเอนไซม์ได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้การมีหมู่ฟังก์ชันที่มีสมบัติเข้ากันได้กับน้ำ เช่น $-NH_2$ $-COOH$ $-OH$ และ $-NCO$ จะทำให้เกิดการย่อยสลายได้ดีขึ้น พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ มักเกิดการย่อยสลายได้ง่ายเนื่องจากถูกส่งผ่านเข้าสู่จุลินทรีย์ได้ง่าย อย่างไรก็ตามในการเลือกใช้งานมักต้องใช้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงพอสมควร การจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์หรือความเป็นผลึก (crystallinity) ส่งผลโดยตรงต่ออัตราการย่อยสลายด้วย เนื่องจากเอนไซม์เริ่มต้นทำงานในส่วนที่สามารถผ่านเข้าไป

ได้ง่ายก่อน คือบริเวณที่เป็นอสังฐานสูงและวัสดุผิวหยาบซึ่งมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่าจะถูกย่อยสลายได้ดีกว่าวัสดุผิวเรียบ

2. ชนิดของจุลินทรีย์

จุลินทรีย์แต่ละชนิดสามารถสังเคราะห์เอนไซม์ที่มีความเฉพาะและเหมาะสมต่อการย่อยสลายพอลิเมอร์ประเภทใดประเภทหนึ่งโดยเฉพาะ การแตกสลายได้ทางชีวภาพของพอลิเมอร์หรือพลาสติกไม่จำเป็นต้องเกิดจากการทำงานของจุลินทรีย์ชนิดเดียวกัน สำหรับพอลิเมอร์ในธรรมชาติ เช่นพอลิแซคคาไรด์และโปรตีนเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้ง่ายเนื่องจากมีจุลินทรีย์จำนวนมากในธรรมชาติที่สังเคราะห์เอนไซม์ที่ย่อยสลายพอลิเมอร์เหล่านี้ได้ในสภาวะแวดล้อมที่ไม่มีจุลินทรีย์การย่อยสลายได้ทางชีวภาพของพอลิเมอร์แทบจะไม่เกิดขึ้นได้เลย

3. สภาวะแวดล้อม

กระบวนการย่อยสลายได้ทางชีวภาพมักเกิดได้ดีในสภาพแวดล้อมที่เหมาะสมกับการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ชนิดที่ทำให้พลาสติกเกิดการย่อยสลายได้อย่างรวดเร็วโดยมีปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ มีดังนี้

อุณหภูมิ (temperature) อุณหภูมิมีผลควบคุมทั้งกระบวนการทางเคมี ทางกายภาพ หรือกิจกรรมของจุลินทรีย์ในดินโดยตรง อุณหภูมิที่สูงขึ้นจะเร่งอัตราการย่อยสลายได้ทางชีวภาพมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ถึง 35 องศาเซลเซียส จัดเป็นช่วงที่เหมาะสมต่อกิจกรรมของจุลินทรีย์ที่พบอยู่ทั่วไปในธรรมชาติ การคอมโพสต์เป็นรูปแบบหนึ่งของการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของอุณหภูมิ ซึ่งสารอินทรีย์จะย่อยสลายได้รวดเร็วที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 52 ถึง 60 องศาเซลเซียส

ปริมาณแก๊สออกซิเจน แก๊สออกซิเจนช่วยในการเกิดการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันและเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการย่อยสลายได้ทางชีวภาพโดยจุลินทรีย์ ถึงแม้ว่าในธรรมชาติจะมีจุลินทรีย์ชนิดที่ไม่ใช้ออกซิเจนอยู่มาก แต่มีจุลินทรีย์ชนิดที่ใช้ออกซิเจนในปริมาณที่มากกว่า การย่อยสลายของจุลินทรีย์เป็นแบบไม่ใช้ออกซิเจนจะเป็นกระบวนการย่อยสลายที่ช้ากว่าและทำให้เกิดกลิ่นเหม็น (CH_4) ได้แก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)

ความชื้น (moisture) น้ำและความชื้น ช่วยในการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและเป็นปัจจัยที่สำคัญของการย่อยสลายทางชีวภาพ เนื่องจากน้ำและความชื้นมีความสำคัญต่อการดำรงชีวิตของจุลินทรีย์ โดยช่วยละลายสารประกอบของธาตุอาหารต่าง ๆ

เป็นที่อยู่อาศัยและช่วยในการเคลื่อนที่ของจุลินทรีย์ ปริมาณความชื้นในดินมีความสัมพันธ์กับอัตราการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ หากดินมีความชื้นสูงเกินไป อัตราการย่อยสลายจะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากขาดแก๊สออกซิเจน แต่หากความชื้นของดินต่ำกว่าระดับที่เหมาะสม อัตราการย่อยสลายจะค่อย ๆ ลดลงทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความสามารถในการทนความแห้งแล้งของจุลินทรีย์ด้วย

ขนาด (particle size) ขนาดของวัตถุอินทรีย์ยิ่งเล็กจะทำให้กระบวนการย่อยสลายได้เร็วขึ้น เนื่องจากมีพื้นที่ให้จุลินทรีย์เข้าทำการย่อยสลายได้มากขึ้น แต่ไม่ควรให้เกิดการอัดแน่นเกินไป

ความเป็นกรด-ด่าง (pH) เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลกระทบต่ออัตราการย่อยสลายสารอินทรีย์ในดิน โดยทั่วไปแล้วเมื่อ pH เป็นกลาง การสลายตัวจะเกิดขึ้นได้รวดเร็วกว่าในช่วงเป็นกรดหรือด่างมากเกินไป

2.4 การรีไซเคิล [5-7]

การรีไซเคิลพลาสติกตามความหมายของ ASTM D5033-90 เป็นการนำพลาสติกที่ผ่านกระบวนการผลิตหรือที่ผ่านการใช้งานแล้วมาผ่านกระบวนการผลิตเพื่อทำเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดเดิมหรือเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดใหม่ โดยอาจนำไปผสมกับวัตถุดิบบริสุทธิ์หรือไม่ก็ได้ หรือทำให้เกิดการสลายตัวทางเคมีเพื่อให้ได้มอนอเมอร์หรือสารเคมีพื้นฐานต่างๆ ซึ่งสามารถแบ่งเป็น 4 ประเภทดังนี้

1. การรีไซเคิลระดับที่ 1 (primary recycling) เป็นการนำเศษพลาสติกที่เกิดจากกระบวนการผลิตมาผ่านกระบวนการผลิตอีกครั้งเพื่อนำไปใช้ในการทำผลิตภัณฑ์เดิมหรือใกล้เคียง

2. การรีไซเคิลระดับที่ 2 (secondary recycling) เป็นการนำผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ใช้แล้ว มาผ่านกระบวนการผลิตให้เป็นผลิตภัณฑ์แบบอื่นที่แตกต่างจากการใช้งานครั้งแรก ซึ่งมักพบว่าพลาสติกชนิดอื่นปนเปื้อนอยู่เป็นจำนวนมาก

3. การรีไซเคิลระดับที่ 3 (tertiary recycling) เป็นการนำขยะพลาสติกมาใช้ผลิตสารเคมีพื้นฐานทั่วไป โดยมุ่งเน้นขยะพลาสติกจากแหล่งชุมชนหรือขยะพลาสติกที่ผ่านการคัดแยก ซึ่งกระบวนการที่ใช้จะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีต่างๆ เช่น กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) เป็นต้น

4. การรีไซเคิลระดับที่ 4 (quaternary recycling) เป็นการนำพลังงานที่ได้จากการเผาขยะพลาสติกมาใช้

2.4.1 การรีไซเคิลทางกายภาพ

การรีไซเคิลโดยใช้กระบวนการทางกายภาพ คือ การนำขยะพลาสติกทั้งที่เป็นขยะจากกระบวนการผลิตและจากการบริโภคมาใช้เป็นวัตถุดิบใหม่อีกครั้ง โดยอาจนำไปผสมกับวัตถุดิบบริสุทธิ์หรือไม่ก็ได้ แล้วนำไปผ่านกระบวนการผลิตเพื่อให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ชนิดเดิมหรือชนิดใหม่อีกครั้ง ซึ่งจัดเป็นการรีไซเคิลระดับที่หนึ่งและระดับที่สองตามที่จำแนกไว้ใน ASTM D5033-90 ทั้งนี้พอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบของขยะพลาสติกจะไม่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี การรีไซเคิลทางกายภาพสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี

- กระบวนการรีเคลมเมชัน (reclamation process) โดยการแยกขยะพลาสติกตามชนิดของพอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบแล้วนำไปผ่านกระบวนการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์หรือเป็นเม็ดพลาสติกรีไซเคิลเพื่อนำไปใช้ในกระบวนการผลิตอื่นๆ ต่อไป
- กระบวนการจัดการขยะพลาสติกแบบคอมมิงเกิลด์ (commingled plastic waste processing) เป็นการนำขยะพลาสติกซึ่งอยู่ในสภาพที่เป็นขยะผสมไปผ่านกระบวนการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ออกมาเลย

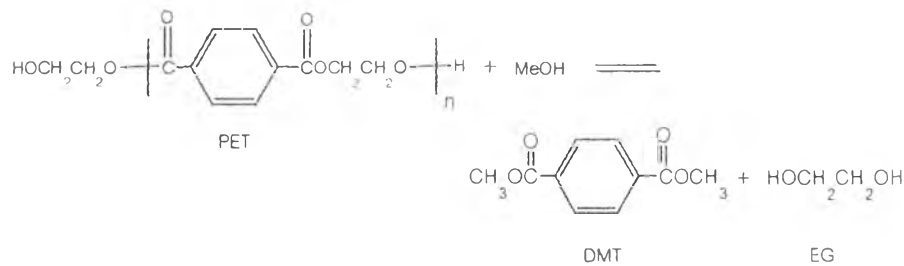
2.4.2 การรีไซเคิลทางเคมี

ตามที่จำแนกไว้ใน ASTM D5033-90 จัดเป็นการรีไซเคิลระดับที่ 3 และ 4 โดยทำให้ขยะพลาสติกเกิดการสลายตัวทางเคมีเพื่อให้ได้มอนอเมอร์หรือสารเคมีพื้นฐานต่างๆ ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิเมอร์และสารเคมีชนิดอื่นๆต่อไป หรือนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง นั่นคือพอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบของขยะพลาสติกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี

ในการรีไซเคิลเปิดด้วยกระบวนการทางเคมีเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง ในขั้นแรกต้องย่อยสลายเปิดด้วยกระบวนการทางเคมีก่อน จากนั้น จึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารชนิดอื่นต่อไป ซึ่งการย่อยสลายเปิดสามารถทำได้หลายวิธีแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับชนิดของสารย่อยสลายดังนี้

1 ปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิส (alcoholysis reaction)

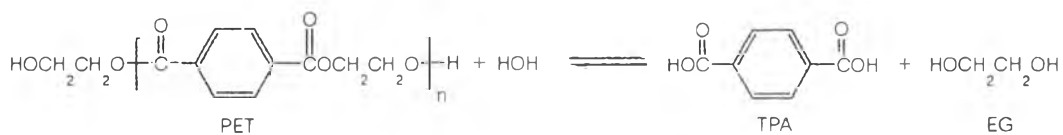
การย่อยสลายพืดด้วยปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิส (รูปที่ 2.11) เป็นการใช้อัลกอฮอล์บางชนิดเป็นสารย่อยสลายภายใต้ความร้อน และความดัน ซึ่งปัจจุบันนิยมใช้เมทานอลจึงมักเรียกกระบวนการนี้ว่า "เมทานอลลิซิส" (methanolysis) และผลที่ได้จากปฏิกิริยา คือ ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (DMT) และ เอทิลีนไกลคอล แต่เอทิลีนไกลคอลซึ่งเป็นผลผลิตจากกระบวนการสามารถละลายน้ำได้ดีจึงแยกออกได้ยาก ทำให้มีปัญหาเกี่ยวกับการบำบัดน้ำเสีย



รูปที่ 2.11 ปฏิกิริยาเมทานอลลิซิส

2 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (hydrolysis reaction)

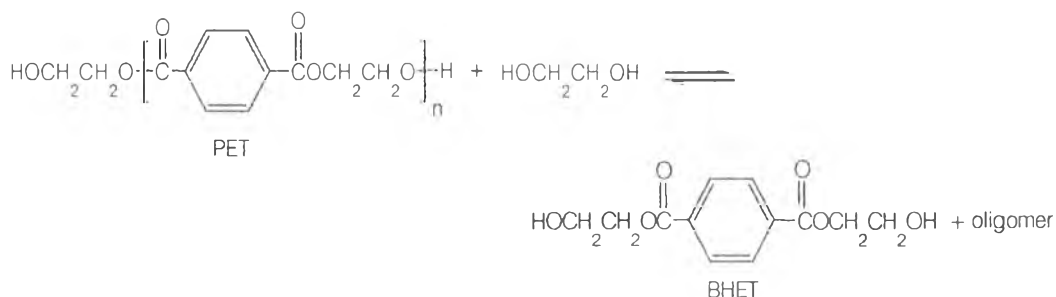
ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสจะใช้น้ำเป็นสารย่อยสลาย (รูปที่ 2.12) โดยใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดหรือให้เกิดปฏิกิริยาในภาวะที่ค่อนข้างรุนแรง (ใช้อุณหภูมิและความดันสูง) ซึ่งถ้าใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเรียกว่า "ปฏิกิริยาแอซิดไฮโดรลิซิส" (acid hydrolysis) หรือถ้าใช้สารอัลคาไลน์ที่มีฤทธิ์เป็นเบสจะเรียกว่า "ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรลิซิส" (alkaline hydrolysis) ซึ่งผลที่ได้จากปฏิกิริยา คือ กรดเทเรฟทาสิกและเอทิลีนไกลคอล โดยกรดเทเรฟทาสิกที่ได้สามารถทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกจากตัวทำละลายและสามารถนำกลับไปใช้เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดอื่นต่อไปได้ แต่กระบวนการไฮโดรลิซิส มีข้อเสียหลายประการ เช่น ปัญหาเกี่ยวกับการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ภาวะที่รุนแรงในการดำเนินปฏิกิริยา การแยกผลผลิตที่ได้จากเอทิลีนไกลคอล



รูปที่ 2.12 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

3 ปฏิกิริยาไกลโคไลซิส (glycolysis reaction)

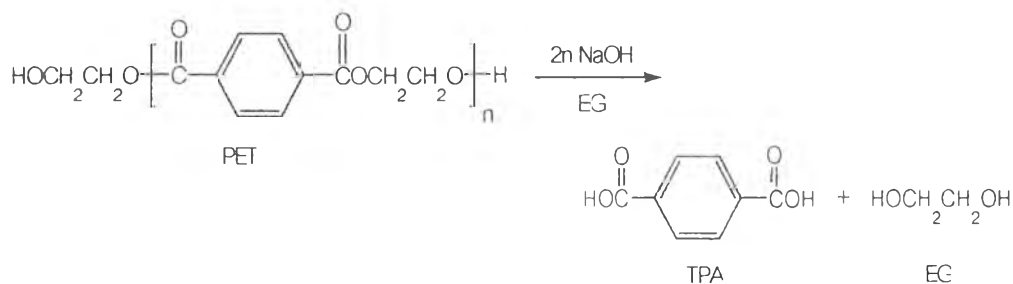
การย่อยสลายขวดพีตด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส (รูปที่ 2.13) เป็นการนำไกลคอล เช่น เอทิลีนไกลคอล และ โพรพิลีนไกลคอล เป็นต้น มาใช้เป็นสารย่อยสลาย ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น ซิงค์แอซิเตต (zinc acetate) ผลที่ได้จากปฏิกิริยา เช่น บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต (bis(2-hydroxyethyl)terephthalate, BHET) และโอลิโกเมอร์ (2-10 เมอร์)



รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาไกลโคไลซิส

4 ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ดีคอมโพสิชัน (alkali decomposition)

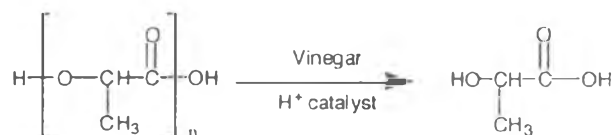
ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ดีคอมโพสิชันใช้เบสเป็นตัวย่อยสลาย (รูปที่ 2.15) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิ และความดันสูง ข้อดีของวิธีนี้ คือ สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกันได้ง่าย และได้เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสูงในระยะเวลาอันสั้น ซึ่งผลที่ได้จากปฏิกิริยา คือ กรดเทเรฟทาสิก และเอทิลีนไกลคอล ดังสมการต่อไปนี้



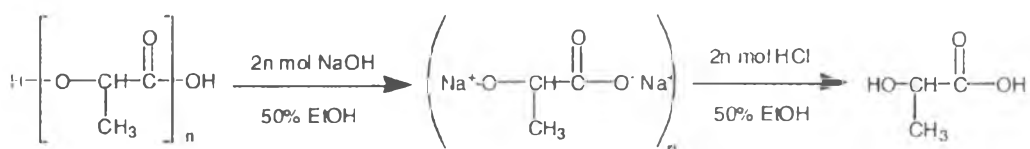
รูปที่ 2.14 ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ดีคอมโพสิชัน

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การศึกษาเกี่ยวกับการรีไซเคิลพอลิแล็กติกแอซิดทางเคมีมีอยู่ค่อนข้างจำกัด มีเพียงการศึกษาของ Boice และคณะ [8] ที่ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของแก้วพอลิแล็กติกแอซิดที่ผ่านการใช้งานแล้วที่อุณหภูมิห้องในภาวะที่เป็นกรดและเบส (รูปที่ 2.15 และ 2.16) โดยใช้ PLA บดปริมาณ 5.0 กรัม (0.07 โมล) ในภาวะกรดเหนี่ยวนำสลายซุกรวมเกินพอการไฮโดรไลซิสเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์เมื่อใช้เวลา 65 ชั่วโมง ได้ของเหลวสีเหลืองใสของน้ำและแล็กติกแอซิด ในภาวะเบสใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อพอลิแล็กติกแอซิดอัตราส่วน 2:1 โดยโมล พบว่าเกิดไฮโดรไลซิสอย่างสมบูรณ์ภายในหนึ่งชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือกรดแล็กติก น้ำ เอทานอล และโซเดียมคลอไรด์



รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาแอซิดไฮโดรไลซิสของ PLA

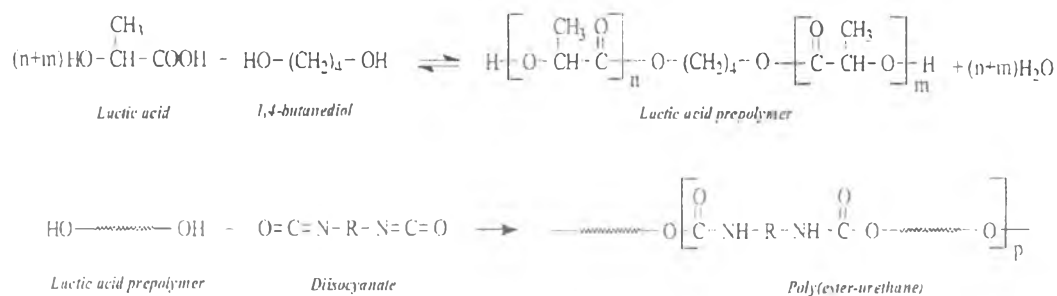


รูปที่ 2.16 ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรไลซิสของ PLA

พอลิแล็กแอซิดประกอบด้วยพันธะเอสเทอร์ในโครงสร้างเช่นเดียวกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) การรีไซเคิลทางเคมีของ PET สามารถทำได้ด้วยปฏิกิริยาเคมีหลากหลาย [9] เช่น เมทานอลิซิส (methanolysis) ไกลคอลิซิส (glycolysis) และไฮโดรไลซิส (hydrolysis) เป็นต้น ซึ่งปฏิกิริยาเหล่านี้แตกต่างกันด้วยชนิดของสารตั้งต้นที่นำมาใช้ อุณหภูมิ ความดันที่เหมาะสม รวมถึงให้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่มีโครงสร้างเคมีต่างกัน งานวิจัยนี้สนใจที่จะพัฒนากระบวนการรีไซเคิลทางเคมีของพอลิแล็กติกแอซิดด้วยปฏิกิริยาไกลคอลิซิส จึงศึกษาปฏิกิริยาไกลคอลิซิสของขวดเปิดเป็นแนวทางในการพัฒนาการไกลคอลิซิสของพอลิแล็กติกแอซิดต่อไป งานวิจัยในการรีไซเคิลพื้ทางเคมีด้วยปฏิกิริยาไกลคอลิซิสมีมากมาย ที่สำคัญเช่น

การศึกษาปฏิกิริยาไกลโคไลซิสขาดเพ็ดใช้แล้วด้วยเอทิลีนไกลคอล โดยใช้โคบอลต์แอซีเตต เป็นสารเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนเอทิลีนไกลคอลต่อเพ็ดเป็น 2:1 โดยน้ำหนัก โดย Chen และคณะ [10, 11] ได้ปรับเปลี่ยนอุณหภูมิ เวลา และปริมาณโคบอลต์แอซีเตต พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วย โอลิโกเมอร์ ไดเมอร์ และมอนอเมอร์ของ BHET ภาวะที่เกิดปฏิกิริยาไกลโคไลซิสสูงสุด (glycolysis conversion) (100%) คือใช้อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที ปริมาณโคบอลต์แอซีเตต 0.002 โมล การปรับเปลี่ยนภาวะที่ใช้มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไกลโคไลซิส ความสำคัญเรียงลำดับดังนี้ ระยะเวลาในการไกลโคไลซิส < อุณหภูมิในการไกลโคไลซิส < ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ Xi และคณะ [12] ศึกษาปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเอทิลีนไกลคอลที่อุณหภูมิ 196 องศาเซลเซียส จากการปรับเปลี่ยนปริมาณเอทิลีนไกลคอลต่อเพ็ด (0.5:1 ถึง 6:1 โดยน้ำหนัก) ปริมาณซิงค์แอซีเตตซึ่งเป็นสารเร่งปฏิกิริยา (0% ถึง 1.5% โดยน้ำหนักของเพ็ด) และเวลาที่ใช้ในการทำการไกลโคไลซิส (1 ถึง 5 ชั่วโมง) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วย โอลิโกเมอร์ ไดเมอร์ และมอนอเมอร์ของ BHET ทั้งนี้มอนอเมอร์ของ BHET มีสัดส่วนสูงสุด (84.5%) เมื่อใช้ปริมาณซิงค์แอซีเตตที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของเพ็ด และอัตราส่วนเอทิลีนไกลคอลต่อเพ็ดเป็น 5:1 โดยทำปฏิกิริยานาน 3 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้มากมาย เช่น ใช้เป็นสารตั้งต้นในการทำพอลิเอสเทอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัว โฟมพอลิยูรีเทน หรือใช้เป็นมอนอเมอร์เริ่มต้นของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเอง

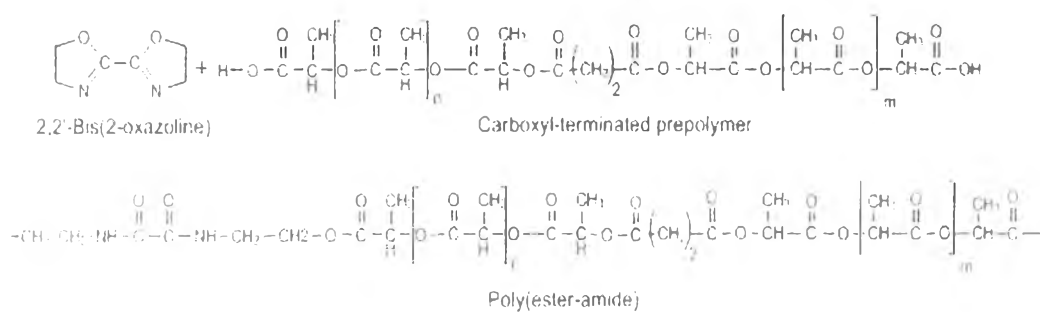
ดังที่กล่าวในวัตถุประสงค์ของงานวิจัย นอกจากสนใจที่จะพัฒนากระบวนการรีไซเคิลทางเคมีของพอลิแล็กติกแอซิดด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส ยังศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ประโยชน์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กติกแอซิดเป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยการเชื่อมต่อโซ่ โดยเริ่มจากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสพอลิแล็กติกแอซิดเป็นพรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ สารเชื่อมต่อนิยมใช้กับพอลิเอสเทอร์คือ ไดไอโซไซยานต ไดอิพ็อกไซด์ บิสออกซาไซลีนและแอนไฮไดรด์ ตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Kylmä และคณะ [13] ศึกษาการสังเคราะห์พอลิแล็กติกโดยการเชื่อมต่อโซ่ด้วย hexamethylene diisocyanate ในเครื่องผสมบราเบนเดอร์ (Brabender melt mixer) พบว่าพรีพอลิเมอร์ของกรดแล็กติกที่ทำให้หมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลโดยทำปฏิกิริยากับ 1,4-butanediol (รูปที่ 2.17) สามารถเชื่อมต่อโซ่ได้ดีกว่าพรีพอลิเมอร์ที่มีทั้งหมู่คาร์บอกซิลและไฮดรอกซิล อัตราส่วน OH:NCO มีผลต่อน้ำหนักโมเลกุล โดยพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดเมื่ออัตราส่วนดังกล่าวมีค่าระหว่าง 1:1.1 และ 1:1.2 โดยโมล (ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลคำนวณ จากค่าความเป็นกรด) ความเร็ว 60 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส นาน 80 ถึง 100 นาที



รูปที่ 2.17 ปฏิกิริยาการเตรียมพรีพอลิเมอร์ของกรดแล็กติกให้มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิล และปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่ระหว่างพรีพอลิเมอร์ของกรดแล็กติกและไดไอโซไซยาเนต

Hiltunen และคณะ [14] สังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลโดยทำปฏิกิริยากับ 1,4-butanediol จากนั้นทำปฏิกิริยากับสารเชื่อมต่อโซ่คือเฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต ภายใต้บรรยากาศอาร์กอนโดยให้ความร้อนกับแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่ 150 องศาเซลเซียส เมื่อพรีพอลิเมอร์หลอมเหลวหมดจึงเพิ่มอุณหภูมิเป็น 180 องศาเซลเซียส จากนั้นเติมเฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนตและดำเนินปฏิกิริยาต่อไปเป็นเวลา 100 นาที โดยมีการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลต่อไอโซไซยาเนต ระหว่าง 0.67 ถึง 1.50 พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนหมู่ไฮดรอกซิลต่อหมู่ไอโซไซยาเนตเป็น 1:1 (ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลคำนวณจากเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$) ทำให้พอลิแล็กติกแอซิดที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด

นอกจากใช้แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลแล้ว Hiltunen และคณะ [15] ยังเปลี่ยนหมู่ปลายของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ให้เป็นหมู่คาร์บอกซิลโดยทำปฏิกิริยากับ succinic anhydride (SAH) จากนั้นทำปฏิกิริยากับสารเชื่อมต่อโซ่คือ 2,2'-bis(2-oxazoline) (BOX) (รูปที่ 2.18) ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน เป็นเวลา 60 นาที ปรับเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ 190 200 และ 210 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของหมู่ออกซาโซลีนต่อคาร์บอกซิล (BOX:COOH) ที่ 1:1 1.1:1 1.2:1 และ 1.3:1 พบว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดเมื่ออัตราส่วนดังกล่าวมีค่า 1.2:1 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.18 ปฏิกริยาการเชื่อมต่อโซ่ระหว่างพรีพอลิเมอร์ของกรดแล็กติกมีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิล และ 2,2'-bis(2-oxazoline)

ปฏิกริยาเชื่อมต่อโซ่ นอกจากเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลแล้วยังสามารถพัฒนาสมบัติเชิงกลและความสามารถในการย่อยสลายของพอลิแล็กติกแอซิดได้อีกด้วย ดังงานวิจัยของ Tuominen และคณะ [16] ได้สังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ของกรดแล็กติกให้หมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลหรือหมู่คาร์บอกซิลก่อน แล้วเชื่อมต่อโมเลกุลด้วยสารเชื่อมต่อโซ่ ซึ่งเลือกใช้ 1,6-hexamethylene diisocyanate และ 2,2'-bis(2-oxazoline) ได้โคพอลิเมอร์เป็นพอลิเอสเตอร์ยูรีเทนและพอลิเอสเตอร์เอไมด์ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบสมบัติต่างๆของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าพอลิเอสเตอร์เอไมด์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลของสูงกว่า และยังมีความสามารถในการทนแรงดึงและค่ามอดูลัสที่สูงกว่าด้วย แต่พอลิเอสเตอร์ยูรีเทนมีความยืดหยุ่นที่ดีกว่า ส่วนในด้านการย่อยสลายได้ทางชีวภาพนั้น พอลิเอสเตอร์เอไมด์มีอัตราการย่อยสลายที่เร็วกว่าพอลิเอสเตอร์ยูรีเทน

นอกจากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแล็กติกแอซิด ยังมีงานวิจัยที่ทำการเชื่อมต่อโซ่กับแอลิแฟติกพอลิเอสเตอร์ชนิดอื่น เช่น Lee และคณะ [17] เชื่อมต่อโซ่พอลิไฮดรอกซีออกทานในเอตด้วยเฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยานาตร้อยละ 0.2 0.375 และ 0.55 โดยน้ำหนัก ทำปฏิกริยาในเครื่องผสมสกรูคู่ อัตราการหมุน 40 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 นาที พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไฮดรอกซีออกทานในเอตมีค่าสูงสุดเมื่อใช้เฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยานาตร้อยละ 0.55 โดยน้ำหนัก และยังพบว่าความหนืดของพอลิเมอร์มีค่าสูงขึ้นทำให้ง่ายต่อกระบวนการขึ้นรูปโดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่

ภฤศดี สุขพวง [18] ศึกษาการใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กติกแอซิดและพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตสำหรับการสังเคราะห์เป็นแอลิฟาติก:แอโรแมติกโคพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ด้วย 1,6-hexamethylene diisocyanate (HMDI) ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ตใช้แล้วซึ่งเตรียมได้ที่อุณหภูมิ 196 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมง ประกอบด้วยไดเมอร์และมอนอเมอร์ของบิส(2-ไฮดรอกซีเอทิล)เทเรฟทาเลต การไกลโคไลซ์พอลิแล็กแอซิดทางการค้าที่อุณหภูมิ 196 องศาเซลเซียส โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของเอทิลีนไกลคอลต่อพอลิแล็กติกแอซิด (EG:PLA) เป็น 1:1 และ 3:1 โดยน้ำหนัก และปรับเปลี่ยนเวลาที่ใช้เป็น 30 และ 90 นาที พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงในช่วง 2.7×10^4 ถึง 0.93×10^4 กรัม/โมล และเมื่อใช้อัตราส่วน EG:PLA เป็น 3:1 นาน 90 นาที ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงมากจนไม่สามารถแยกตะกอนออกมาใช้ได้ เมื่อทดลองเชื่อมต่อโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิดและขวดเพ็ตด้วย HMDI โดยใช้อัตราส่วนของไฮดรอกซิลต่อไอโซไซยาเนตเท่ากับ 1:1 1:2.5 1:3 และ 1:3.5 โดยโมล ตามลำดับ พบว่าอัตราส่วน OH:NCO ที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่มีค่าระหว่าง 1:2.5 และ 1:3 อย่างไรก็ตามโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สภาวะในการเชื่อมต่อโซ่ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส 100 นาที ยังมีน้ำหนักโมเลกุลที่ค่อนข้างต่ำเนื่องจากคาดว่ามีการสลายตัวของพอลิเมอร์เกิดขึ้น

ดังนั้นในการศึกษาวิทยานิพนธ์นี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการเชื่อมต่อโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิดให้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น