



พอลิเมอร์จากแหล่งชีวภาพ: การทบทวนวรรณกรรม Polymers from Biological Sources: A Literature Review

พีระศักดิ์ เกาประเสริฐ*

PeerasakPaoprasert*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

*Correspondent author:peerasak@tu.ac.th

บทคัดย่อ

พอลิเมอร์ที่ใช้ในปัจจุบันส่วนใหญ่ผลิตจากสารปิโตรเคมีแต่ปัญหาแหล่งทรัพยากรปิโตรเลียมที่มีจำกัดและปัญหาการตกค้างของขยะพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายยากนั้นทำให้พอลิเมอร์จากแหล่งชีวภาพได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเพราะเป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากวัตถุดิบที่ผลิตขึ้นทดแทนได้นอกจากนี้พอลิเมอร์ชีวภาพหลายชนิดสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติจึงไม่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมบทความนี้จะกล่าวถึงพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากวัตถุดิบและกระบวนการทางชีวภาพได้แก่พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต พอลิแลคติกแอซิด พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต และพอลิไตรเมทิลีนเทรฟทาเลต และยังรวมถึงวิธีการสังเคราะห์คุณสมบัติเชิงกลและความร้อนและงานประยุกต์ที่เกี่ยวข้องด้วย

Abstract

Currently, a majority of polymers is produced from petrochemical substances. Due to the limited resources of petroleum and the non-degradability nature of these petrochemical-based polymers, the polymers from biological sources have been increasingly of interest. This type of polymers can be produced from renewable resources and most of them are biodegradable. This review article will describe the polymers that are synthesized from biological sources and processes including polyhydroxyalkanoate, poly(lactic acid), poly(butylene succinate), polyethylene, polypropylene, poly(ethylene terephthalate), and poly(trimethylene terephthalate). In addition, the synthesis, mechanical and thermal properties, and related applications of these polymers will be described.

คำสำคัญ: พอลิเมอร์ แหล่งชีวภาพ ความสามารถในการแตกสลายทางชีวภาพ

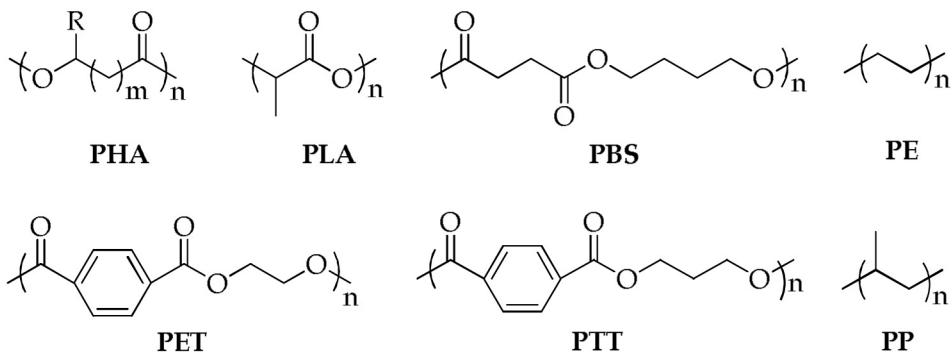
Keyword: Polymer, Biological Source, Biodegradability

1. บทนำ

พอลิเมอร์หรือสารโมเลกุลใหญ่นั้นได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์มากมายในรูปของผลิตภัณฑ์พลาสติกต่างๆ ปัจจุบันพอลิเมอร์เกือบทั้งหมดผลิตจากสารปิโตรเคมีถึงแม้ว่าพอลิเมอร์จากสารปิโตรเคมีจะมีจุดเด่นในเรื่องของต้นทุนที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ที่ผลิตด้วยวิธีอื่นแต่ก็มีปัญหาของการย่อยสลายช้าจึงตกค้างอยู่ในธรรมชาติ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องกำจัดด้วยการเผาอันก่อให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกหรือการฝังกลบซึ่งอาจทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมอื่นๆ ตามมาจากกระแสความสนใจในการแก้ไขปัญหาสิ่งแวดล้อมเหล่านี้ทำให้พอลิเมอร์ที่สามารถผลิตได้จากแหล่งชีวภาพหรือเรียกว่าสั้นๆว่า พอลิเมอร์ชีวภาพได้เข้ามามีบทบาทในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์มากขึ้นเพราะพอลิเมอร์ชีวภาพหลายชนิดสามารถย่อยสลายในธรรมชาติได้เร็วกว่าพอลิเมอร์ที่ผลิตจากสารปิโตรเคมีนอกจากนี้สารปิโตรเคมีนั้นได้มาจากปิโตรเลียมซึ่งเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่อย่างจำกัดและกำลังหมดไปดังนั้นการหาวัตถุดิบหรือวัสดุทดแทนจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในปัจจุบันเป็นที่ยอมรับกัน

ว่าการใช้พอลิเมอร์ชีวภาพซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบที่สามารถผลิตทดแทนได้เรื่อยๆจะเป็นแนวทางหนึ่งในลดการใช้สารปิโตรเคมีและจะเป็นทางเลือกใหม่ที่ที่น่าสนใจสำหรับอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ในอนาคต(1,2)

พอลิเมอร์จากแหล่งชีวภาพมีความหมายที่กว้างเพราะอาจรวมถึงพอลิเมอร์ที่ได้จากแหล่งธรรมชาติโดยตรงเช่นพอลิแซคคาไรด์ (Polysaccharide) โปรตีน(Protein)หรือยางธรรมชาติ (Natural rubber) เป็นต้นแต่บทความนี้จะกล่าวถึงเฉพาะพอลิเมอร์ที่สามารถสังเคราะห์ได้จากมอนอเมอร์ (Monomer) หรือเป็นพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากกระบวนการทางชีวภาพกล่าวคือจากการหมักหรือย่อยโดยจุลชีพเช่นแบคทีเรียและยีสต์พอลิเมอร์เหล่านี้ได้แก่ Poly (hydroxyalkanoate) (PHA), Poly (lactic acid) (PLA), Poly (butylene succinate) (PBS), Polyethylene (PE), Polypropylene (PP), Poly (ethylene terephthalate) (PET), และPoly (trimethylene terephthalate) (PTT) ดังแสดงในรูปที่ 1 นอกจากนี้บทความนี้ยังกล่าวถึงคุณสมบัติที่สำคัญและความเป็นไปได้ในการนำพอลิเมอร์ชีวภาพเหล่านี้ไปใช้ในงานประยุกต์ต่างๆซึ่งจะกล่าวถึงตามลำดับดังนี้

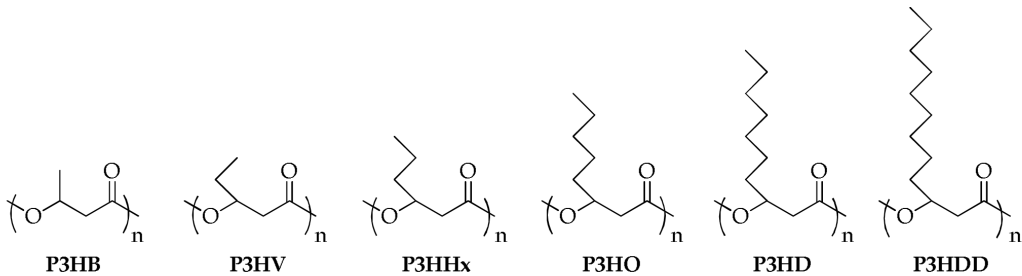


รูปที่ 1. โครงสร้างของ Poly (hydroxyalkanoate) (PHA), Poly (lactic acid) (PLA), Poly (butylene succinate) (PBS), Polyethylene (PE), Poly (ethylene terephthalate) (PET), Poly (trimethylene terephthalate) (PTT), และ Polypropylene(PP)

2. พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (Polyhydroxyalkanoate)

พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (Polyhydroxyalkanoate) หรือPHAเป็นพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ในเซลล์ของแบคทีเรียโดยตรงจึงถือว่าเป็นพอลิเมอร์ที่ผลิตจากกระบวนการชีวภาพโดยสมบูรณ์แบคทีเรียสามารถผลิตPHAได้จากวัตถุดิบหลายแหล่งได้แก่กรดไขมันสารประกอบอัลเคนและคาร์โบไฮเดรตแบคทีเรียบางชนิดสามารถผลิตPHAได้ถึงร้อยละ90ของน้ำหนักตัวPHAถือเป็นแหล่งสะสมคาร์บอนและพลังงานของแบคทีเรียแบคทีเรียที่มีPHAสะสมมากกว่าจะอยู่รอดได้ดีกว่าแบคทีเรียที่มีปริมาณPHA น้อยกว่า(3)PHA จัดเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถสังเคราะห์ได้หลายแบบไม่ว่าจะเป็นแบบพอลิเมอร์เอกพันธุ์ (Homopolymer) พอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม (Random copolymer) หรือพอลิเมอร์ร่วมแบบกลุ่ม

(Block copolymer) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของแบคทีเรียและสภาวะการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย (2) ตัวอย่างเช่นแบคทีเรียPseudomonas putidaสามารถสังเคราะห์PHAได้ทั้งพอลิเมอร์เอกพันธุ์หรือพอลิเมอร์ร่วมแบบกลุ่มปริมาณของPHAที่ผลิตจากแบคทีเรียขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของเซลล์แบคทีเรียและอัตราการเจริญเติบโตของเซลล์แบคทีเรียสามารถสังเคราะห์PHAในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน (Anaerobic condition) อย่างไรก็ตามอัตราการเจริญเติบโตของแบคทีเรียก็จะลดลง ปัจจุบันมีการค้นพบPHAมากกว่า150ชนิดที่สามารถผลิตได้โดยแบคทีเรีย (4, 5) PHA เหล่านี้มีคุณสมบัติที่หลากหลายไม่ว่าจะเป็นความสามารถในการแตกสลายทางชีวภาพ (Biodegradability) และความเข้ากันได้กับเซลล์ของสิ่งมีชีวิต (Biocompatibility) จึงทำให้PHAเป็นพอลิเมอร์ที่น่าสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ โดยเฉพาะทางด้านทางการแพทย์ (6)



รูปที่ 2. ตัวอย่างของPHAที่สังเคราะห์โดยแบคทีเรีย: Poly (3-hydroxybutyrate) (P3HB), Poly (3-hydroxyvalerate) (P3HV), Poly (3-hydroxyhexanoate) (P3HHx), Poly (3-hydroxyoctanoate) (P3HO), Poly (3-hydroxydecanoate) (P3HD), และ Poly (3-hydroxydodecanoate) (P3HDD)

PHA มีคุณสมบัติที่หลากหลายขึ้นอยู่กับโครงสร้างกล่าวคือจำนวนคาร์บอนในมอนอเมอร์และความแตกต่างของหมู่Rที่เกาะอยู่ในสายโซ่หลัก (รูปที่ 1) ซึ่งหมู่Rส่วนใหญ่เป็นหมู่อัลคิลที่มีความยาวต่างกัน (รูปที่ 2) และการรวมตัวของมอนอเมอร์ (ในกรณีของพอลิเมอร์ร่วม) เช่นมีอุณหภูมิหลอม (Melting point) ตั้งแต่ 60°C ถึง 177°C มีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (Glass transition temperature, Tg) ตั้งแต่ -50 °C ถึง 4°C อุณหภูมิการสลายตัว (Decomposition temperature) ตั้งแต่ 227 °C ถึง 256°C มีความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (Elongation at break) ตั้งแต่

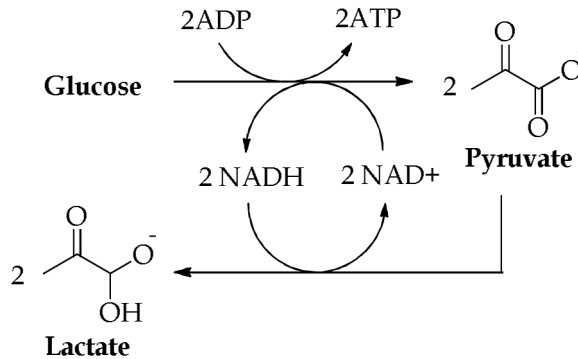
2% ถึง 1000% จึงถือว่าเป็นพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูงมีความทนแรงดึง (Tensile strength) ตั้งแต่ 17MPa ถึง 104MPa(5)คุณสมบัติทางกายภาพของPHAมีความคล้ายคลึงกับพอลิโพรพิลีน (Polypropylene) แต่ปรารถกว่าสามารถนำมาอัดขึ้นเป็นเส้นใยหรือทำเป็นฟิล์มได้PHAสามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติปัจจุบันPHAนิยมใช้เป็นบรรจุภัณฑ์และวัสดุทางการแพทย์นอกจากนี้PHAหลายชนิดสามารถเปลี่ยนเป็น (R)-3-hydroxybutyrate methyl ester (3HBME) และ Hydroxyalkanoate methyl ester (3HAME) ด้วยปฏิกิริยาการสลายด้วยน้ำ

(Hydrolysis) ที่มีกรดเป็นตัวเร่ง 3HBME และ 3HAME เป็นสารประกอบที่ให้ความร้อนจากการเผาไหม้เทียบเท่าเอทานอลการผสม 3HBME และ 3HAME กับเอทานอลจะเพิ่มความร้อนจากการเผาไหม้ของเอทานอลจาก 27kJ/g เป็น 30 kJ/g และ 35kJ/gตามลำดับ (7, 8) ดังนั้น PHA จึงเป็นทางเลือกหนึ่งสำหรับอุตสาหกรรมพลังงานทดแทนในอนาคต

3. พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid)

พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid)) หรือ PLA เป็นพอลิเอสเตอร์ที่เตรียมจากกรดแลคติก (Lactic acid) กรดแลคติกสามารถสังเคราะห์ได้ทั้งทางเคมีและชีวภาพ การสังเคราะห์ด้วยวิธีการทางเคมีจะให้กรดแลคติกทั้งแบบ D และ L (Racemic mixture) PLA ที่สังเคราะห์

จากกรดแลคติกแบบ D นั้นไม่เหมาะสมในการนำไปแปรรูปใช้กับอุตสาหกรรมอาหารและยาเนื่องจากความเป็นพิษต่อกระบวนการเมแทบอลิซึม (Metabolism) ดังนั้นเพื่อใช้ในงานประยุกต์เหล่านี้กรดแลคติกจะต้องเป็นแบบLและมีความบริสุทธิ์สูงซึ่งเตรียมได้จากแบคทีเรีย กรดแลคติกสามารถสังเคราะห์จากกลูโคสโดยผ่านกระบวนการไกลโคไลซิส (Glycolysis) ซึ่งจะเปลี่ยนกลูโคสเป็นกรดไพรูวิก (Pyruvic acid) ที่อยู่ในรูปของคอนจูเกตเบส (Conjugate base) หรือไพรูเวต (Pyruvate) แบคทีเรียหลายชนิดจะมีเอนไซม์ที่ชื่อว่า Lactate dehydrogenase (LDH) ที่สามารถเปลี่ยนไพรูเวตเป็นแลคเตต (Lactate) หรือคอนจูเกตเบสของกรดแลคติกนั่นเอง (รูปที่ 3) กลูโคสหนึ่งโมเลกุลใช้สังเคราะห์กรดแลคติกได้สองโมเลกุล ความบริสุทธิ์ของกรดแลคติกขึ้นอยู่กับชนิดของแบคทีเรียและความจำเพาะของเอนไซม์ LDH(2, 5)



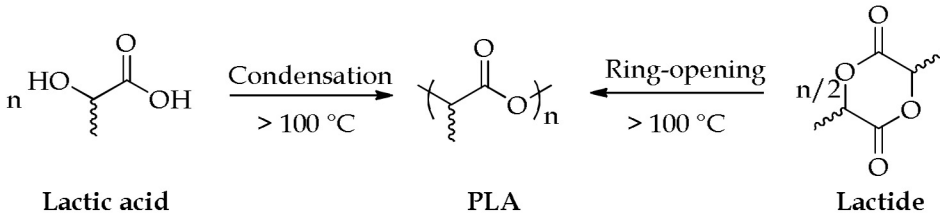
รูปที่ 3. กระบวนการไกลโคไลซิสในการสังเคราะห์แลคเตตจากกลูโคส

การสังเคราะห์ PLA สามารถทำได้สองวิธีคือ ปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation) ของกรดแลคติกและ ปฏิกิริยาเปิดวง (Ring-opening) ของแลคไทด์ (Lactide) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 °C (รูปที่4) (แลคไทด์คือไดเมอร์แบบวงของกรดแลคติกที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาการขจัดน้ำ (Dehydration) ของกรดแลคติกสองโมเลกุล) ทั้งสองวิธีนี้จะให้พอลิแลคติกแอซิดที่มีความบริสุทธิ์มวลโมเลกุลและผลผลิตร้อยละที่สูงแต่ในทางอุตสาหกรรมจะนิยมสังเคราะห์แบบ Ring opening ของแลคไทด์โดยใช้ตัวเร่งแบบ Organometal (5, 9-11) คุณสมบัติของ PLA

ขึ้นอยู่กับ Stereochemistry ของสายโซ่ถ้า PLA เป็นแบบ ไอโซแทกติก (Isotactic) ก็จะเป็นพอลิเมอร์แบบกึ่งผลึก (Semicrystalline) ที่มีอุณหภูมิหลอมประมาณ 180°C ในขณะที่ PLA ที่เป็นแบบอะแทกติก (Atactic) จะเป็นพอลิเมอร์แบบอสัณฐาน (Amorphous) ในทางกลับกันพอลิเมอร์ผสม (Polymer blend) ระหว่าง PLA แบบ D และ L ในปริมาณที่เท่ากันจะมีอุณหภูมิหลอมที่สูงถึง 230 °C (9)ถ้าโครงสร้างของ PLA เป็นแบบDตั้งแต่ 4% จะมีคุณสมบัติที่เปราะ PLA โดยทั่วไปมีค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดประมาณ 2.4-5.2% แต่มีค่าความทนแรงดึง

ประมาณ 49.6-61.6MPa และมอดุลัสของยัง (Young's modulus) ประมาณ 2000-3000 MPa ซึ่งสูงมากเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นและมีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว ประมาณ 60°C (5) มีสมบัติเชิงกลที่ใกล้เคียงกับพอลิโพรพิลีนและพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตจึงสามารถนำไปขึ้นรูปด้วยเทคนิคการขึ้นรูปของเทอร์มอพลาสติก (Thermoplastic) ทั่วไปได้เช่นการอัดรีด (Extrusion) การฉีด (Injection molding) PLA มีความไวสทนต่อการตีไฟ

ทนความร้อนมีสมบัติขวางกั้นที่ดี (Good barrier) เข้ากับเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิตได้จึงสามารถนำไปทำเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลากหลายไม่ว่าจะเป็นบรรจุภัณฑ์ต่างๆและวัสดุทางการแพทย์เช่นไหมละลายสำหรับเย็บแผล (12-15) PLA สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 60 °C (16) จึงจัดเป็นพอลิเมอร์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

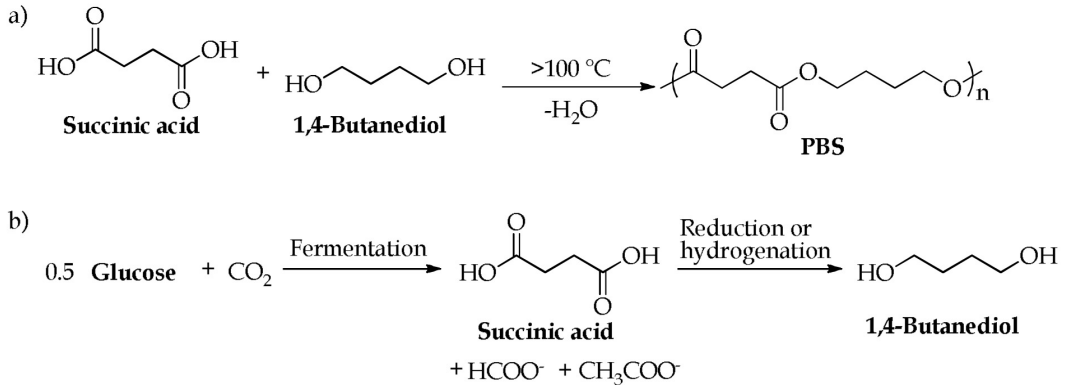


รูปที่ 4. ภาพแสดงการสังเคราะห์ PLA ด้วยปฏิกิริยาควบแน่นของกรดแลคติกและปฏิกิริยาเปิดวงของแลคไทด์

4. พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Poly (butylene succinate))

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Poly (butylene succinate)) หรือ PBS เป็นพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างกรดซัคซินิก (Succinic acid) และ 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol) (รูปที่ 5a) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 °C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น Tetra-n-butyl-titanate และ Tetra-isopropyl titanate (17) กรดซัคซินิกสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีทางเคมีและชีวภาพเช่นเดียวกับกรดแลคติกจุลินทรีย์หลายชนิดสามารถสร้างกรดซัคซินิกได้เช่นแบคทีเรียในลำไส้,

แบคทีเรียรูเมน (Rumen), แบคทีเรีย Lactobacillus spp, แบคทีเรีย Actinobacillus succinogenes, แบคทีเรีย Anaerobiospirillum succiniciproducens, และแบคทีเรีย Mannheimia succiniciproducens (18-24) วัตถุดิบที่ใช้ในการสังเคราะห์ได้แก่แป้งข้าวโพดหางนม (Whey) กากน้ำตาลกลีเซอรอลธัญพืช (17) ในการสังเคราะห์กรดซัคซินิก 1 โมลจะใช้กลูโคส 0.5 โมลและคาร์บอนไดออกไซด์ 1 โมล และได้อะซีเตตและฟอร์มเมทเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงกรดซัคซินิกสามารถเปลี่ยนเป็น 1, 4-บิวเทนไดออลด้วยปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) หรือไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) (รูปที่ 5b) นอกจากนี้บริษัท Genomatica ประเทศสหรัฐอเมริกาได้พัฒนาวิธีการสังเคราะห์ 1, 4-บิวเทนไดออลจากซูโครสด้วย (2)

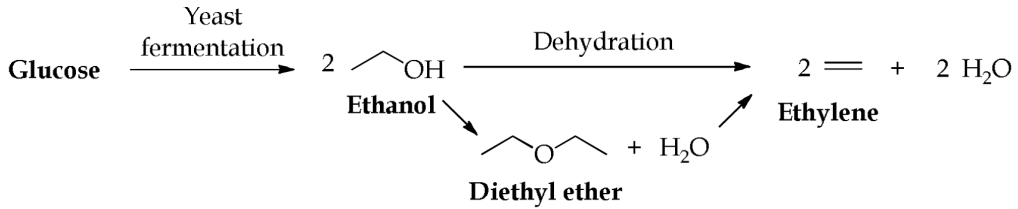


รูปที่ 5. a) ปฏิกิริยาการสังเคราะห์PBSb) ปฏิกิริยาการสังเคราะห์กรดซัคซินิกและ1,4-บิวเทนไดออลจากกลูโคส

PBSเป็นพอลิเมอร์สีขาวมีความหนาแน่น 1.23 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตรซึ่งใกล้เคียงกับพอลิแลคติกแอซิด (25) PBS มีอุณหภูมิหลอมประมาณ 112-116°C มีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วตั้งแต่ -33 °C ถึง -37°C และอุณหภูมิการสลายตัวเท่ากับ 353 °C(5) โดยทั่วไปแล้ว PBS ทนความร้อนได้ถึง 200°C โดยไม่เสียสภาพอีกทั้งสามารถนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีรูปร่างต่างๆและยังยึดติดสีได้คืออีกด้วยเนื่องจากPBSเป็นพอลิเอสเทอร์การย่อยสลายของPBSเกิดขึ้นที่พันธะเอสเทอร์โดยเริ่มจากการย่อยสลายตามธรรมชาติโดยผ่านกลไกของปฏิกิริยาการสลายด้วยน้ำซึ่งส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์สั้นลงหรือน้ำหนักโมเลกุลของPBSลดลงและจากนั้นสามารถย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์อื่นๆต่อไปมีงานวิจัย(25) ระบุว่าแผ่นฟิล์มPBSที่มีความหนา 40 ไมโครเมตรสามารถถูกย่อยสลายได้ถึงร้อยละ 50 ภายในเดือนในดินที่ใช้เพาะปลูกทั่วไปPBSมีสมบัติเชิงกลที่ต่ำกว่าคือมีค่ามอดูลัสของยังความยืดสูงสุด ๓ จุดขาดและความทนแรงดึงเท่ากับ 268 MPa, 175%, และ 25MPa ตามลำดับ (5) PBS จัดว่าเป็นพอลิเมอร์ที่ยืดหยุ่นและแข็งแรงพอสมควรเหมาะสำหรับงานประยุกต์หลายประเภทได้แก่หลอดฉีดยาฟิล์มบรรจุอาหารขวดน้ำผลิตภัณฑ์อ่อนนัมยเบาะโฟมฟิล์มคลุมดินกระถางต้นไม้ เป็นต้น (26, 27)

5. พอลิเอทิลีน (Polyethylene)

พอลิเอทิลีน (Polyethylene) หรือ PE เป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากเอทิลีนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอลนั้นมีมายาวนานแล้วโดยเริ่มตั้งแต่คริสต์ศักราชที่ 20 จนกระทั่งปีค.ศ.1980 การผลิตเอทิลีนจากสารปิโตรเคมีได้รับความนิยมมากกว่าเนื่องจากมีต้นทุนที่ต่ำกว่าปัจจุบันเอทานอลถูกผลิตหลายล้านตันต่อปีส่วนใหญ่เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงและเครื่องคัมเอทานอลสามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักแป้งและน้ำตาลโดยใช้ยีสต์ (28) และเริ่มมีการผลิตเอทานอลจากต้นข้าวโพดและต้นไม้อื่นๆด้วยเมื่อนำเอทานอลมาทำปฏิกิริยาขจัดน้ำจะได้เอทิลีนโดยปกติใช้ Activated clay กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid) กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid) โลหะทรานซิชันออกไซด์หรือซีโอไลต์ (Zeolite) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (29) หากปฏิกิริยาการขจัดน้ำดำเนินที่อุณหภูมิ 150-300 °C พบว่ามีไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether) เกิดขึ้นอยู่ในปฏิกิริยาซึ่งเป็นสารมัธยันตร์ (Intermediate) แต่ปริมาณของไดเอทิลอีเทอร์จะลดลงหากปฏิกิริยาดำเนินที่อุณหภูมิ 320-500 °C (30) (รูปที่6)



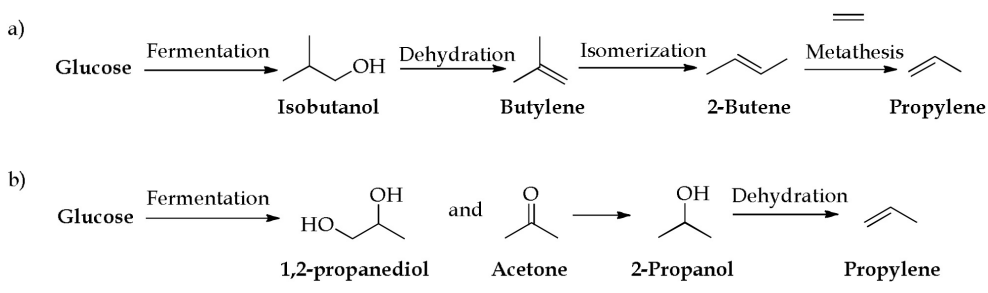
รูปที่ 6. ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เอทิลีนจากกลูโคส

การสังเคราะห์ PE จากเอทิลีนที่ผลิตจากสารชีวภาพนั้นเหมือนการสังเคราะห์ PE จากเอทิลีนที่ได้จากสารปิโตรเคมีในทางอุตสาหกรรมการสังเคราะห์ PE นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะทรานซิชันเช่น Ziegler-Nattacatalyst คุณสมบัติของ PE ได้แก่มีอุณหภูมิหลอมประมาณ 125-135°C อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วตั้งแต่ -133°C ถึง -113 °C ขึ้นอยู่กับชนิดของ PE และมีอุณหภูมิการสลายตัวประมาณ 350 °C(5) และมีความยืดสูงสุด ณ จุดขาดมอดูลัสของยังและความทนแรงดึงเท่ากับ12-700%, 413-1034 MPaและ17.9-33.1 MPaตามลำดับ(31)PEใช้ผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์พลาสติกได้หลากหลายประเภทจึงเป็นพอลิเมอร์ที่ผลิตและใช้ในปริมาณที่มากที่สุด

6. พอลิโพรพิลีน (Polypropylene)

พอลิโพรพิลีน (Polypropylene) หรือ PP เป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากโพรพิลีน (Propylene) การผลิตโพรพิลีนจากสารชีวภาพนั้นซับซ้อนและมีขั้นตอนมากกว่าการผลิตเอทิลีนและยังไม่มีการผลิตเพื่อเชิงการค้า (2) การผลิตโพรพิลีนนั้นทำได้สองวิธีวิธีแรกนั้นเริ่มจากการ

สังเคราะห์ไอโซบิวทานอล (Isobutanol) จากการหมักกลูโคสโดยใช้แบคทีเรียเช่น E. coli จากนั้นนำไอโซบิวทานอลไปทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำกลายเป็นบิวทิลีน (Butylene) ซึ่งจะเกิด Isomerization ได้ 2-บิวทีน (2-Butene) จากนั้นนำ 2-บิวทีนมาทำปฏิกิริยา Metathesis กับเอทิลีนจะได้โพรพิลีนสองโมเลกุล (32-34) (รูปที่7a) วิธีที่สองคือการสกัด 1, 2-โพรเพนไดออล (1,2-Propanediol) หรือ อะซิโตน (Acetone) ที่ได้กระบวนการหมักกลูโคสแล้วทำปฏิกิริยาต่อได้ 2-โพรพานอล (2-Propanol) แล้วนำ 2-โพรพานอลไปทำปฏิกิริยาขจัดน้ำจะได้โพรพิลีน (35)(รูปที่7b) คุณสมบัติของ PP ที่สังเคราะห์จากโพรพิลีนที่ได้จากสารชีวภาพก็เหมือนกับคุณสมบัติของ PP ที่สังเคราะห์จากโพรพิลีนที่ได้จากสารปิโตรเคมีคุณสมบัติของ PP ได้แก่มีอุณหภูมิหลอมประมาณ 161-165°C อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วตั้งแต่-13°Cถึง-2 °C และอุณหภูมิการสลายตัวเท่ากับ 330 °C ส่วนสมบัติเชิงกลของ PP นั้นมีค่า ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดมอดูลัสของยังและความทนแรงดึงเท่ากับ 500-900%, 1032-1720 MPa และ 29.3-38.6 MPa ตามลำดับ (36) PP สามารถใช้ทำเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติกที่หลายหลายเช่นเดียวกับ PE

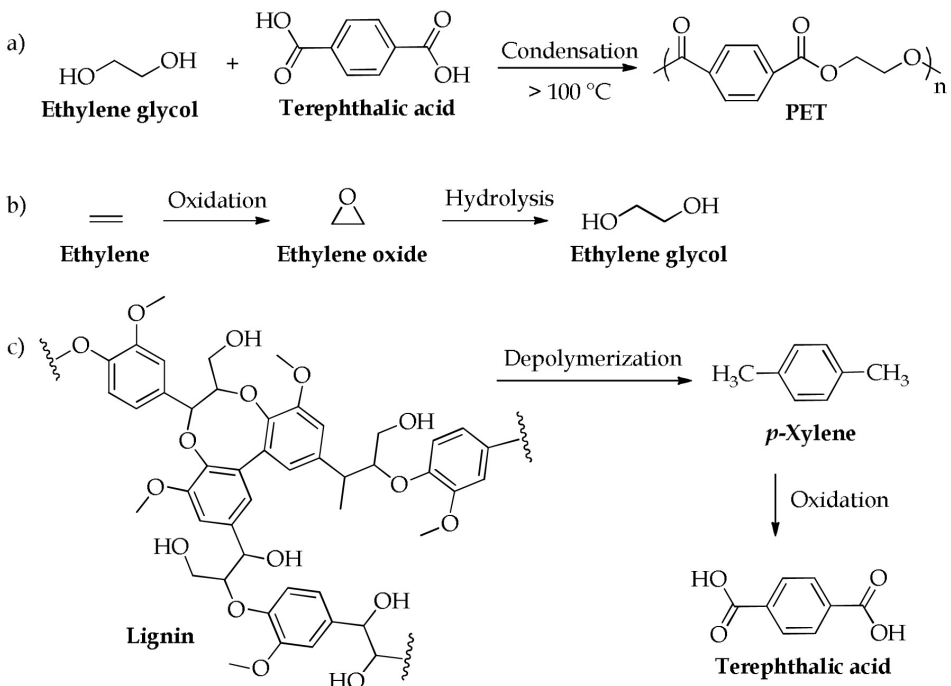


รูปที่ 7. กระบวนการสังเคราะห์โพรพิลีนจากกลูโคส

7. พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Poly(ethylene terephthalate))

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Poly(ethylene terephthalate)) หรือPETเป็นพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาควมแน่นระหว่างเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) และกรดเทเรฟทาลิก (Terephthalic acid) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 °C(2) (รูปที่8a) การสังเคราะห์เอทิลีนไกลคอลจากเอทิลีนนั้นเริ่มจากนำเอทิลีนมาทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เอทิลีนออกไซด์ (Ethylene oxide) จากนั้นนำเอทิลีนออกไซด์ไปทำปฏิกิริยาการสลายด้วยน้ำได้เอทิลีนไกลคอล (37, 38)(รูปที่8b) เอทิลีนสามารถสังเคราะห์ได้จากกลูโคสอย่างที่ยังข้างต้นในส่วนของพอลิเอทิลีนส่วนกรดเทเรฟทริกสามารถผลิตได้จากพาราไซลีน (*p*-Xylene) ที่สามารถสังเคราะห์ได้จากลิกนินด้วยกระบวนการหลุดจากโซ่พอลิเมอร์ (Depolymerization) ลิกนินเป็นสารอะโรมาติกที่มีปริมาณมากมายในเปลือกไม้ (39, 40) นอกจากนี้ในปีคศ. 2010 คณะวิจัยใน

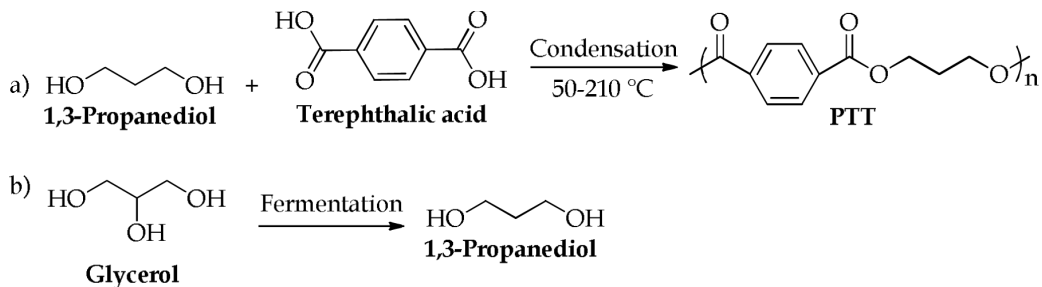
สหรัฐอเมริกาได้รายงานวิธีสังเคราะห์พาราไซลีนจากไอโซบิวทานอลด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำ Isomerization และ Aromatization ตามลำดับ (41) เมื่อนำพาราไซลีนที่ได้มาทำปฏิกิริยาออกซิเดชันจะได้กรดเทเรฟทาลิก (รูปที่8c) กรดเทเรฟทาลิกยังสามารถนำไปเป็นมอนอเมอร์สำหรับการสังเคราะห์พอลิไตรเมทิลีนเทเรฟทาเลตหรือ PTT ได้อีกด้วยซึ่งจะกล่าวภายหลังหลายบริษัทเช่น Coca Cola ได้นำ PET ที่ผลิตจากสารชีวภาพมาทำเป็นบรรจุภัณฑ์เพื่อการค้าเป็นที่เรียบร้อยแล้ว (41) PET ที่ผลิตจากสารชีวภาพมีคุณสมบัติที่เหมือนกับPETที่สังเคราะห์จากสารประกอบปิโตรเคมีกล่าวคือมีอุณหภูมิหลอมเท่ากับ 265°C อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วประมาณ 69-115 °C และอุณหภูมิการสลายตัวเท่ากับ 420 °C และมีค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดมอดูลัสของยังและความทนแรงดึงเท่ากับ 180%, 2000-2700 MPa และ 50MPa ตามลำดับ (42, 43) นอกจากขวดน้ำดื่มแล้ว PET ยังใช้ทำเป็นเส้นใยสำหรับเสื้อผ้าและบรรจุภัณฑ์ต่างๆ เนื่องจาก PET เป็นพอลิเมอร์ที่เหนียวและป้องกันการซึมผ่านของน้ำและอากาศได้ดี



รูปที่ 8. ภาพแสดงการสังเคราะห์ a) PET, b) Ethylene glycol, และ c) Terephthalic acid

8. พอลิไตรเมทิลีนเทเรฟทาเลต (Poly (trimethylene terephthalate))

พอลิไตรเมทิลีนเทเรฟทาเลต (Poly (trimethylene terephthalate)) หรือ PTT เป็นพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาควนแน่นระหว่างกรดเทเรฟทาลิกและ 1,3-โพรเพนไดออล (1,3-Propanediol) ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 50 °C ถึง 210 °C (44) (รูปที่ 9a) กรดเทเรฟทาลิกสามารถสังเคราะห์ได้จากกลินินหรือไอโซบิวทานอลอย่างทีกล่าวไว้ในข้างต้นสำหรับการสังเคราะห์ 1,3-โพรเพนไดออลแบคทีเรียหลายชนิดสามารถผลิตได้จากกลีเซอรอล (Glycerol) (รูปที่ 9b) เช่น *Klebsiella pneumoniae*, *Enterobacter agglomerans*, *Citrobacter freundii*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium butyricum*, *Clostridium pasteurianum*, *Lactobacillus brevis*, และ *Lactobacillus buchneri*. โดยเฉพาะ *K. pneumoniae*, *C. freundii*, และ *C. butyricum* จะให้ 1,3-โพรเพนไดออลในปริมาณที่สูงเมื่อเทียบกับแบคทีเรียชนิดอื่นๆ (19) กลีเซอ



รูปที่ 9. ภาพแสดงการสังเคราะห์ a) PTT และ b) 1,3-propanediol

9. สรุป

ในปัจจุบันพอลิเมอร์ชีวภาพได้รับความสนใจเป็นอย่างมากทั้งในเชิงธุรกิจและการศึกษาวิจัยพอลิเมอร์ชีวภาพบางชนิดได้มีการผลิตในระดับอุตสาหกรรมแล้วและได้รับการยอมรับเป็นอย่างดีจากผู้ผลิตและผู้บริโภค เนื่องจากมีปัจจัยหนุนหลายประการไม่ว่าจะเป็นปัญหาแหล่งทรัพยากรปิโตรเลียมที่มีจำกัดถึงแม้ว่าปัจจุบันต้นทุนการผลิตพอลิเมอร์ชีวภาพยังคงสูงเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ที่ผลิตจากสารปิโตรเคมีแต่ถ้าหากมีการผลิต

รอลนั้นได้มาจากการย่อยไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) หรือไขมันนั่นเองนอกจากนี้บริษัท Dupont ประเทศสหรัฐอเมริกาได้พัฒนาการผลิต 1,3-โพรเพนไดออลจากน้ำตาลกลูโคสที่ได้จากแป้งข้าวโพดโดยนำกลูโคสมาย่อยสลายด้วยแบคทีเรีย *E. coli* ที่ผ่านการตัดต่อทางพันธุวิศวกรรมและถูกเปลี่ยนเป็น 1,3-โพรเพนไดออลโดยตรงในตัวเซลล์ของแบคทีเรียโดยผ่านกระบวนการหายใจแบบใช้ออกซิเจน (Aerobic respiration pathway) จากนั้น 1,3-โพรเพนไดออลจะถูกแยกจากน้ำหมัก (Fermentation broth) โดยการกรองและนำไปประเหยเพื่อให้ความเข้มข้นขึ้นและทำให้บริสุทธิ์โดยการกลั่น (25) PTT เป็นพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นกว่าคือมีค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดเท่ากับ 159% มีค่ามอดูลัสของยังและค่าความทนแรงดึงเท่ากับ 729 MPa และ 49 MPa ตามลำดับ PTT มีอุณหภูมิหลอมอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว และอุณหภูมิการสลายตัวเท่ากับ 228 °C, 43 °C, และ 364 °C ตามลำดับ _ENREF_5(5) ปัจจุบัน PTT ใช้ทำเสื้อผ้าและพรม

อย่างจริงจังในปริมาณที่มากก็จะช่วยลดต้นทุนได้และราคาของปิโตรเลียมยังเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องก็จะทำให้พอลิเมอร์ชีวภาพมีราคาต้นทุนใกล้เคียงกับพอลิเมอร์จากสารปิโตรเคมีในอนาคตปัญหาสิ่งแวดล้อมก็ทำให้พอลิเมอร์ชีวภาพได้รับความสนใจมากขึ้นเพราะพอลิเมอร์ชีวภาพโดยเฉพาะที่เป็นพอลิเอสเทอร์เช่นพอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอตพอลิแลคติกแอซิดและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตสามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาตินอกจากนี้พอลิเมอร์ชีวภาพมีคุณสมบัติหลายประการที่เทียบเท่าหรือใกล้เคียงพอลิเมอร์จากสารปิโตรเคมีจึงสามารถนำพอลิ

เมอร์ซีวภาพมาใช้เป็นวัสดุทดแทนได้ด้วยเหตุผลที่ดีเหล่านี้ คาดว่าพอลิเมอร์ซีวภาพจะได้รับส่วนแบ่งทางการตลาด (8) เพิ่มมากขึ้นในอนาคตอันใกล้

10. กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณผู้พิจารณาบทความสำหรับคำแนะนำที่เป็นประโยชน์มา ณ ที่นี้ด้วย

11. เอกสารอ้างอิง

- (1) Gandini A. Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. *Macromolecules*. 2008;41(24):9491-504.
- (2) Chen GQ, Patel MK. Plastics Derived from Biological Sources: Present and Future: A Technical and Environmental Review. *Chem Rev*. 2012;112:2082-99.
- (3) Chee J-Y, Yoga S-S, Lau N-S, Ling S-C, Abed RMM, Sudesh K. Bacterially Produced Polyhydroxyalkanoate (PHA): Converting Renewable Resources into Bioplastics. *Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*. 2010:1395-404.
- (4) Wu Q, Sun SQ, Yu P, Chen GQ. Environmental dependence of microbial synthesis of polyhydroxyalkanoates. *Acta Polym Sin*. 2000;6:751-6.
- (5) Chen GQ. Plastics from Bacteria, Natural Functions and Applications. 2010.
- (6) Pornthap Thanonkeo et.al. Poly(hydroxybutyrate): Easily biodegradable plastic. *University Academic Service Center Journal*. 2010, 18(1): 27-30.
- (7) Chen GQ. A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry. *Chem Soc Rev*. 2009;38:2434-46.
- (8) Gao X, Chen J-C, Wu Q, Chen G-Q. Polyhydroxyalkanoates as a source of chemicals, polymers, and biofuels. *Current Opinion in Biotechnology*. 2011;22:768-74.
- (9) Tang Z, Chen X, Pang X, Yang Y, Zhang X, Jing X. Stereoselective polymerization of rac-lactide using a monoethylaluminum Schiff base complex. *Biomacromolecules*. 2004;5(3):965-70.
- (10) Pang X, Du H, Chen X, Wang X, Jing X. Enolic Schiff base aluminum complexes and their catalytic stereoselective polymerization of racemic lactide. *Chemistry - A European Journal*. 2008;14(10):3126-36.
- (11) Du H, Pang X, Yu H, Zhuang X, Chen X, Cui D, et al. Polymerization of rac-lactide using schiff base aluminum catalysts: Structure, activity, and stereoselectivity. *Macromolecules*. 2007;40(6):1904-13.
- (12) Garlotta D. A Literature Review of Poly (Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*. 2001;9(2):63-84.
- (13) Lasprilla AJR, Martinez GAR, Lunelli BH, Jardini AL, Filho RM. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. *Biotechnol Adv*. 2011;30(1):321-8.
- (14) Dorgan JR, Braun B, Wegner JR, Knauss DM. Poly(lactic acids): A Brief Review. *Degradable Polymers and Materials: ACS Symposium Series*; 2006. p. 102-25.
- (15) Jamshidian M, Tehrany EA, Imran M, Jacquot M, Desobry S. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2010;9(5):552-71.

- (16) Bonhomme S, Cuer A, Delort AM, Lemaire J, Sancelme M, Scott G. Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. 2003;81(3):441-52.
- (17) Xu J, Guo BH. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. *Biotechnology Journal*. 2010;5(11):1149-63.
- (18) Kaneuchi C, Seki M, Komagata K. Production of succinic acid from citric acid and related acids by *Lactobacillus* strains. *Appl Environ Microbiol*. 1988;54:3053-6.
- (19) Guettler MV, Rumler D, Jain MK. *Actinobacillus succinogenes* sp. nov., a novel succinic-acid-producing strain from the bovine lumen. *International Journal of Systematic Bacteriology*. 1999;49(1):207-16.
- (20) Ryu HW, Kang KH, Yun JS. Bioconversion of fumarate to succinate using glycerol as a carbon source. *Appl Biochem Biotechnol*. 1999;78:511-20.
- (21) Ryu HW, Wee YJ. Characterization of bioconversion of fumarate to succinate by alginate immobilized *Enterococcus faecalis* RKY1. *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*. 2001;91-93:525-35.
- (22) Vemuri GN, Eiteman MA, Altman E. Succinate production in dual-phase *Escherichia coli* fermentations depends on the time of transition from aerobic to anaerobic conditions. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2002;28(6):325-32.
- (23) Lee PC, Lee SY, Hong SH, Chang HN. Batch and continuous cultures of *Mannheimia succiniciproducens* MBEL55E for the production of succinic acid from whey and corn steep liquor. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2003;26(1):63-7.
- (24) Bechthold I, Bretz K, Kabasci S, Kopitzky R, Springer A. Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources. *Chem Eng Technol*. 2008;31(5):647-54.
- (25) Department of Science Service, Ministry of Science and Technology. *Biodegradable plastics. Information Processing and use*. 2010.
- (26) Xu J, Guo B-H. Poly(butylene succinate) and its copolymers: research, development and industrialization. *Biotechnol J*. 2010;5(11):1149-63.
- (27) Xu J, Guo B-H. Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications. *Plastics from Bacteria*. 2010;14:347-88.
- (28) Huang H. *Natural Functions and Applications*: Springer: Heidelberg; 2010.
- (29) Huang YM, Li H, Huang XJ, Hu YC, Hu Y. Advances of bio-ethylene. *Chin J Bioprocess Eng*. 2008;6:1.
- (30) Morschbacker, A. Bio-Ethanol Based Ethylene. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 2009;49:79-84.
- (31) Boustead I. Polyethylene (Separate Reports for High Density Polyethylene/HDPE, Low Density Polyethylene/LDPE and Linear Low Density Polyethylene/LLDPE) Eco-profiles of the European Plastics Industry. 2005.
- (32) Luo X, Tang D, Li M. Quantum investigation on the mechanism of isomerization of 1-butylene catalyzed by Rh-complex. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2005;731(1-3):139-47.
- (33) Atsumi S, Hanai T, Liao JC. Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher

- alcohols as biofuels. *Nature*. 2008;451(7174):86-9.
- (34) Li X, Guan J, Zheng A, Zhou D, Han X, Zhang W, et al. DFT studies on the reaction mechanism of cross-metathesis of ethylene and 2-butylene to propylene over heterogeneous Mo/HBeta catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2010;330(1-2):99-106.
- (35) van Haveren J, Scott EL, Sanders J. Bulk chemicals from biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2008;2(1):41-57.
- (36) Boustead I. Polypropylene. *Eco-Profiles of the European Plastics Industry*. Plastics Europe. 2005;Brussels, March 2005; <http://lca.plasticseurope.org/main2.htm>.
- (37) Brüggling W, Rüter J, Kaminsky W. Thermoplastic Polyesters. *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000.
- (38) Rebsdatt S. Ethylene Glycol. *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000.
- (39) Lebo Jr SE, Gargulak JD, McNally TJ. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2001:1-32.
- (40) Gruter GJ, de Jong E. Furanics: novel biofuel options from carbohydrates. *Biofuels Technol*. 2009;1:11-17.
- (41) Ryan C. Biobutanol potential for bio-based monomers and polymers, Gevo Presentation given at the conference Emerging Trends in Single and Multi-Use Plastic Packaging. 2010.
- (42) Boustead I. Polyethylene Terephthalate *Eco-Profiles of the European Plastics Industry*. 2005.
- (43) Mialon L, Pemba AG, Miller SA. Biorenewable polyethylene terephthalate mimics derived from lignin and acetic acid. *Green Chemistry*. 2010;12(10):1704-6.
- (44) Liu HJ, Ou X, Zhou S, Liu DH. *Plastics from Bacteria Natural Functions and Applications*: Springer: Heidelberg; 2010. p. 405-26.