บทที่ 2
ทฤษฎี

2.1 พอลิเอสเทอร์ (Polyesters)

พอลิเอสเทอร์เป็นพอลิเมอร์กลุ่มใหญ่ที่สุดกลุ่มหนึ่งที่มีสมบัติเป็นทั้งเทอร์โมพลาสติกและเทอร์โมเซ็ท มีหน่วยโครงสร้าง –CO-O- บรรจุอยู่ในสายโซ่หลัก (main chain) พอลิเมอร์ประเภทพอลิไวนิลอะซิเตต พอลิเมธิลเมธาไครเลต ก็มีหมู่เอสเทอร์เหมือนกันแต่ไม่ได้อยู่ในสายโซ่หลัก เกาะเป็นกิ่งสาขาอยู่ จึงไม่จัดเป็นพอลิเอสเทอร์

พอลิเอสเทอร์แบ่งเป็นกลุ่มย่อยๆ ได้ 4 กลุ่ม คือ

1. พอลิเอสเทอร์สายโซ่ตรงอิ่มตัว (Linear saturated polyesters) เป็นเทอร์โมพลาสติก
2. พอลิเอสเทอร์สายโซ่ตรงไม่อิ่มตัว (Linear unsaturated polyesters) เป็นเทอร์โมเซต
3. แอลคิดเรซิน (Alkyd resins) เป็นเทอร์โมเซต
4. พอลิคาร์บอเนต (Polycarbonate) เป็นเทอร์โมพลาสติก

พอลิเอสเทอร์สายโซ่ตรงอิ่มตัวมีผลิต 2 ประเภทคือ ประเภทน้ำหนักโมเลกุลต่ำไม่ถึง 10,000 ส่วนใหญ่ให้ทำพลาสติไซเซอร์ เตรียมโดยปฏิกิริยาควบแน่นของไดออลกับกรดคาร์บอกซิลิก ปฏิกิริยาใช้อุณหภูมิประมาณ 200-250 °C ในบรรยากาศก๊าซเฉื่อย

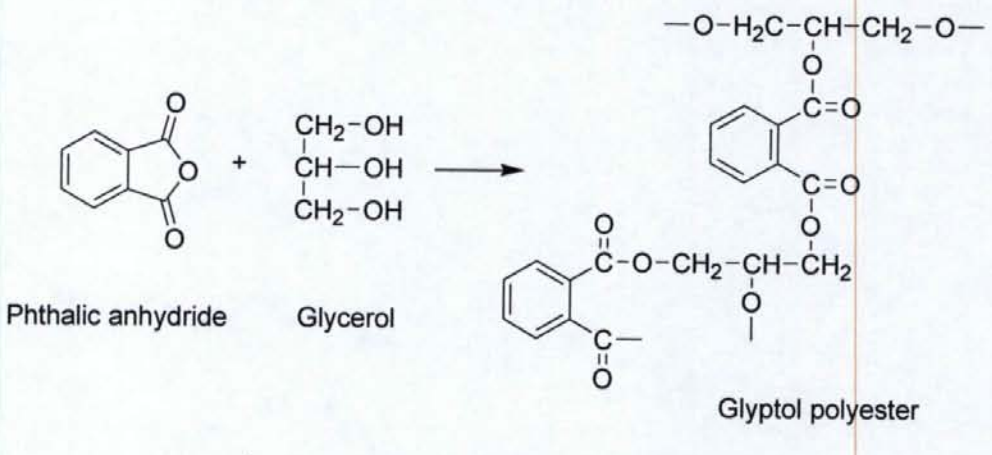
พอลิเอสเทอร์สายโซ่ตรงอิ่มตัวประเภทที่ 2 เป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เช่น พอลิเอธิลีเทเรฟธอลเลต ซึ่งเป็นสารที่มีลักษณะแข็ง ไม่มีสี มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ตรงมีระเบียบ จึงมีความเป็นผลึกสูง

พอลิเอสเทอร์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติกเป็นอะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ ในปัจจุบันพบว่า อะโรมาติกพอลิเอสเทอร์บางชนิดเป็นพลาสติกที่ย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradable plastics)

จากการศึกษาพบว่ามีอะลิฟาติกโคพอลิเอสเทอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ที่สายโซ่หลักแสดงการสลายตัวทางชีวภาพที่ดี และพลาสติกชนิดนี้ละลายในน้ำที่อุณหภูมิ 37 °C ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้สูงที่จะเตรียมพลาสติกผสมโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ซึ่งเป็นผลดีต่อการปฏิบัติงานการเตรียมพลาสติกผสม

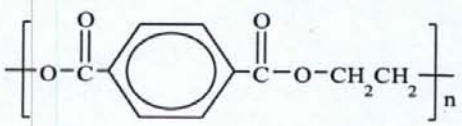
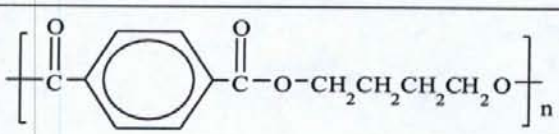
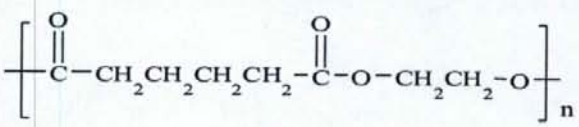
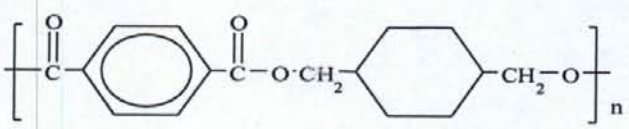
Carother [4] และคณะได้ทำการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ โดยผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นขึ้นเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1930 และเนื่องจากพอลิเอสเทอร์มีสมบัติที่สามารถทนต่อการขัดถู เสียดสีได้ดี มีความแข็งแรง ความเหนียว ทนต่อตัวทำละลายสูงและมีแนวโน้มในการย่อยสลายทางธรรมชาติ จึงได้มีการนำพอลิเอสเทอร์ไปประยุกต์ใช้งานกันอย่างกว้างขวางในการผลิตเป็นเส้นใยและฟิล์ม ต่อมาได้มีแนวคิดที่จะพัฒนาพอลิเอสเทอร์ชนิดต่างๆ เพื่อให้เหมาะสมกับการนำไปใช้งาน ตัวอย่างเช่นปี 1990 Y. Doi และคณะ [9] ร่วมวิจัยศึกษาการสังเคราะห์พอลิไฮดรอกซีบิวทิเรต (Polyhydroxybutyrate, PHB) พบว่าพอลิไฮดรอกซีบิวทิเรตที่สังเคราะห์ขึ้นมีความแข็งแรงและความสามารถในการย่อยสลายใกล้เคียงกับพอลิไฮดรอกซีบิวทิเรตที่ได้จากธรรมชาติ และในปี 1991 ได้มี

การสังเคราะห์ Glyptal Polyester โดยการนำ Phthalic anhydride มาทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอล (Glycerol) จะได้ผลิตภัณฑ์ที่คงรูปมีความแข็งแรงสูงและเป็นพอลิเมอร์แบบเชื่อมโยง 3 มิติ ดังรูปที่ 2.1



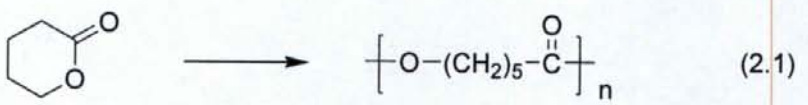
รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ Glyptal Polyester

ตารางที่ 2.1 สมบัติบางประการของพอลิเอสเทอร์ [9]

ชื่อและโครงสร้าง	T_m (°C)	T_g (°C)
 Poly(ethylene terephthalate), PET	280	69
 Poly(buthylene terephthalate), PBT	226	54
 Poly(ethylene adipate), PEA	65	-40
 Poly(1,4cyclohexylidene dimethyl terephthalate), Kodel Type	290	70

2.1.1 อะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ (Aliphatic Polyesters)

อะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ เป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับการยอมรับว่า มีความสามารถในการย่อยสลายได้ภายใต้สภาวะธรรมชาติ จึงได้มีการศึกษาวิธีที่สามารถสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์อย่าง กว้างขวาง เช่น ปฏิกิริยาการเปิดวง (Ring-Opening Polymerization, ROP) ของคาโปรแลคโตน(Caprolactone) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิคาโปรแลคโตน (Poly-Ɛ-Caprolactone, PCL) ซึ่งเป็นอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ที่มีความสำคัญในเชิงการค้าของพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ ปฏิกิริยาแสดงดังสมการ (2.1)



(2.1)

2.12.2 อะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ (Aromatic Polyesters)

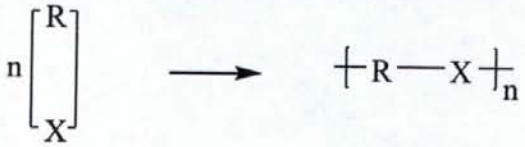
อะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ เช่น พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต poly(ethylene terephthalate) (PET) มีวิธีการสังเคราะห์ที่คล้ายกับอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ คือผ่านปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งพอลิเมอร์เชิงเส้นตรงที่ได้จะมีหมู่ที่เพิ่มความแข็งแรง คือ มีหมู่อะโรมาติกอยู่ภายในสายโซ่หลักทำให้พอลิเอสเทอร์ประเภทนี้มีสมบัติเชิงกลที่ดีและถูกนำไปใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์อย่างกว้างขวาง เช่น พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตเป็นพอลิเมอร์ที่มีความเหนียวและมีความแข็งแรงสูง ซึ่งถูกนำมาใช้ในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น ขวดน้ำดื่ม และฟิล์ม เป็นต้น แต่เนื่องจาก อะโรมาติกพอลิ เอสเทอร์ มีความสามารถย่อยสลายในสภาพแวดล้อมธรรมชาติต่ำ อาจต้องใช้เวลาในการย่อยสลายเป็นระยะเวลานาถึง 16-48 ปี ดังที่ได้มีการศึกษาผลการย่อยสลายของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตภายในร่างกายคนและสัตว์ โดยในปี 1979 T.E. Rudakova และคณะ [7] ได้ ทำการศึกษาความสามารถในการย่อยสลายพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตพบว่าพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตจะถูกย่อยสลายหมดไปภายใน 30 ปี

2.1.3 อะลิฟาติก-อะโรมาติก โคพอลิเอสเทอร์ (Aliphatic- Aromatic Copolyester)

การสังเคราะห์อะลิฟาติก-อะโรมาติก โคพอลิเอสเทอร์ มีวัตถุประสงค์เพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติบางประการของพอลิเมอร์เพื่อที่สามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายขึ้น โครงสร้างประกอบด้วยส่วนที่เป็นอะลิฟาติกเอสเทอร์ซึ่งมีแนวโน้มที่จะถูกย่อยสลายได้ง่าย แต่จะมีสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลที่ต่ำ เช่น อุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว การทนแรงยืดดึง และความแข็งแรง เป็นต้น และส่วนที่เป็นอะโรมาติกเอสเทอร์ซึ่งจะให้สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ แต่จะมีความต้านทานต่อการย่อยสลายของจุลินทรีย์ และการแยกสลายด้วยน้ำสูงและไม่ย่อยสลายในสภาพแวดล้อมธรรมชาติ ดังนั้นจึงได้คิดค้นพัฒนากาสังเคราะห์อะลิฟาติก-อะโรมาติกโคพอลิเอสเทอร์โดยมีการเปลี่ยนแปลงชนิดและสัดส่วนของอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ และ อะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ เพื่อที่จะทำให้พอลิเมอร์นั้นมีสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และมีความสามารถในการย่อยสลายของพอลิเมอร์ที่เหมาะสม

2.1.4 การพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (Ring-Opening Polymerization, ROP)

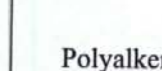
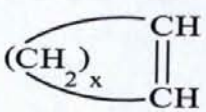
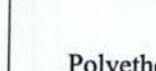
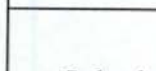
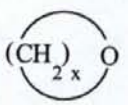
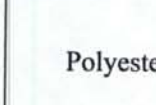
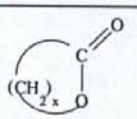
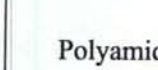
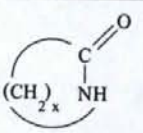
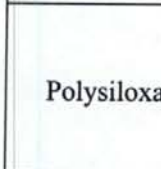
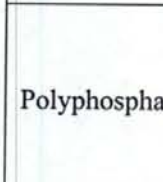
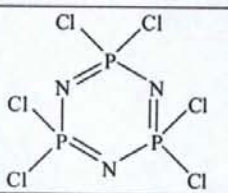
การพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์เชิงเส้นโดยวิธีนี้จะใช้มอนอเมอร์ที่ลักษณะเป็นวง (Cyclic Monomers) เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ดังสมการที่ (2.2) ตัวอย่างพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี ROP ดังตารางที่ 2.2



2.2

โดยที่ $-X-$ คือ หมู่เชื่อมโยง (Linking Group)

ตารางที่ 2.2 พอลิเมอร์บางชนิดที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค ROP [7]

Polymer Type	Polymer Repeating Group	Monomer Structure	Monomer Type
Polyalkene			Cycloalkene
Polyether			Trioxane
Polyether			Cyclicether
Polyester			Lactone
Polyamide			Lactam
Polysiloxane			Cycilcsiloxane
Polyphosphazene			Hexachloro-cyclotriphos-phazene

องค์ประกอบที่มีผลต่อการเปิดวงคือ Driving Force ของมอนอเมอร์ชนิดวง (Cyclic Monomers) โดยคำนึงถึงผลจากความเครียด (Stress) หรือความเกะกะ (Steric) ขององศาพันธะระหว่างกลุ่มของอะตอมที่อยู่ภายในวง ลักษณะของมอนอเมอร์ที่มีขนาด 3-4 เหลี่ยม จะมีผลจากความเครียดภายในวงจึงทำให้เกิดการเปิดวงขึ้น ส่วนมอนอเมอร์ที่มีขนาด 8-10 เหลี่ยม จะมีผลจากความเกะกะของกลุ่มอะตอมภายในวงจึงส่งผลให้เกิดการเปิดวง และมอนอเมอร์ 5-7 เหลี่ยมนั้นจะมีความเครียดและความเกะกะน้อยมาก โอกาสที่จะเกิดการเปิดวงนั้นจึงเป็นไปได้ยากกว่ามอนอเมอร์ 3-4 และ 8-10 เหลี่ยม และได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ในขณะที่สารประกอบวงที่มีขนาดใหญ่โอกาสในการเกิดปฏิกิริ ROP ขึ้นอยู่กับสมดุลของปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้น cyclic กับสารผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ดังสมการที่ (2.3)

$$\text{(Cyclic)} \underset{\text{CDP/High Dilution}}{\overset{\text{ROP/High Concentration}}{\rightleftharpoons}} \text{(Polymer)} \qquad 2.3$$

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเปิดวงนี้จะมีความแตกต่างจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่นตรงที่จะไม่มีการหลุดออกมาของโมเลกุลเล็ก กลไกการเปิดวงของ ROP มีมากมายและยังไม่มีความแน่ชัดนัก แต่ว่ามีรูปแบบทั่วไป 2 แบบ คือ

สารประกอบไอออนิก หรือ สารประกอบโคออดิเนชัน (X*) จะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ ที่บริเวณหมู่ฟังชั่น (G) จากนั้นเกิดการเปิดวง บริเวณปลายจะเกิดหมู่ที่พร้อมจะเข้าทำปฏิกิริยาต่อไป (G*) และจะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตัวอื่นให้เกิดการเปิดวงต่อไป ดังสมการที่ (2.4)

$$\text{G} \xrightarrow{X^*} X\text{—}G^* \xrightarrow{\text{G}} X\text{—}G\text{—}G^* \xrightarrow{\text{G}} \text{etc} \qquad 2.4$$

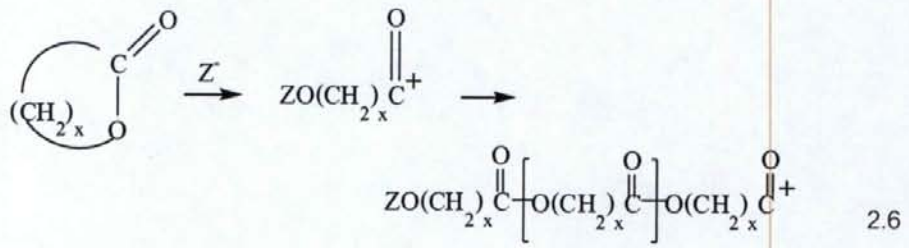
สารประกอบโคออดิเนชัน (X*) จะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ จากนั้นจะเกิดเป็นสารประกอบโคออดิเนชัน (ส่วนใหญ่จะเป็นแคตไอออน) จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตัวต่อไป ดังสมการที่ (2.5)

$$\text{G} \xrightarrow{X^*} G^*\text{—}X \xrightarrow{\text{G}} G^*\text{—}G\text{—}X \xrightarrow{\text{G}} G^*\text{—}G\text{—}G\text{—}X \xrightarrow{} \text{etc} \qquad 2.5$$

2.12.5 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ด้วยเทคนิค ROP

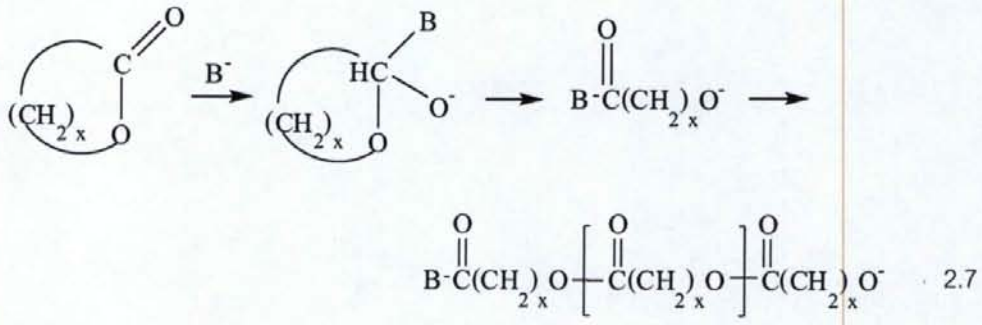
การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ด้วยเทคนิค ROP โดยทั่วไปสามารถสังเคราะห์ได้ 3 วิธี คือ จากตัวริเริ่มแคตไอออนิก แอนไอออนิก และสารประกอบโคออดิเนชัน ดังสมการที่ (2.6-2.8)

แคตไอออนิก



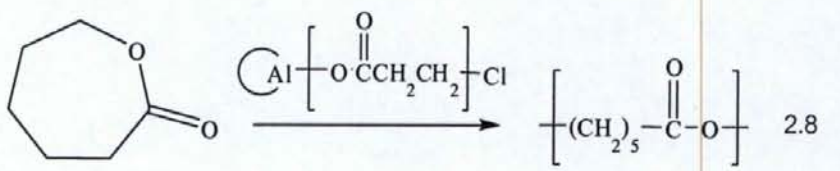
2.6

แอนไอออนิก



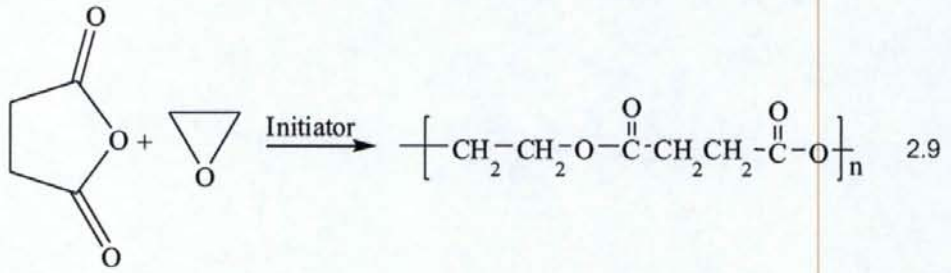
2.7

สารประกอบโคออดิเนชัน



2.8

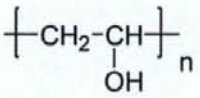
ตัวอย่างของงานวิจัยที่มีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ด้วยเทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงที่น่าสนใจ เช่น Yasukatsu Maeda และคณะ [12] ได้ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์แบบเปิดวงของสารประกอบซักซินิกแอนไฮดรายด์ (SA) และเอธิลีนออกไซด์ (EO) ศึกษาอุณหภูมิและตัวเริ่มปฏิกิริยาที่เหมาะสม ผลการทดลอง พบว่าการใช้แมกนีเซียมเอททอกไซด์ (ME) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยานั้นจะทำให้ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (M_n) ของโคพอลิเมอร์ดีกว่าการใช้สารชนิดอื่นๆเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งโคพอลิเมอร์ที่ได้จะเป็นโคพอลิเมอร์แบบสลับ โดยน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (M_n) ของโคพอลิเมอร์จะเพิ่มมากขึ้นด้วยเวลาและอุณหภูมิ ของกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งการได้ M_n จำนวนสูงสุด ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลา 48 ชั่วโมง ซึ่งปฏิกิริยาเป็นดังสมการที่ (2.9)



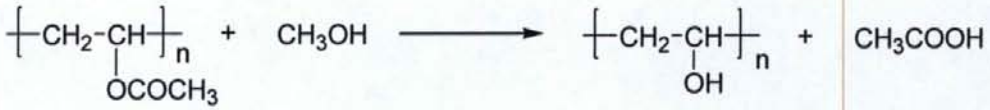
Ishii และ Fisher [12] ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์แบบเปิดวงของซักซินิกแอนไฮดรายด์ กับ ออกไซเรน โดยใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยา คือ สาร Dimethyltin dichloride และ Tertiary amine ตามลำดับ พบว่าพอลิเมอร์ที่ได้เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ (Biodegradable polymer)

2.2 พอลิไวนิลแอลกอฮอล์

พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) เป็นพลาสติกที่เตรียมจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชั่นแบบสารละลายหรือแบบแขวนลอย มีสูตรโครงสร้าง



เนื่องจากไวนิลแอลกอฮอล์ไม่เสถียรที่สภาวะปกติ การเตรียมจึงต้องเตรียมผ่านพอลิไวนิลอะซีเตต โดยแอลกอฮอลิซิสในสภาวะที่เป็นกรดหรือด่าง



พอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีความหนาแน่น 1.293 g/cm^3 อุณหภูมิ Tg 80 °C มีสมบัติคล้ายแป้งคือเกิดสีน้ำเงินกับไอโอดีน ละลายในน้ำเย็นและด่างอ่อน มีความเป็นผลึกมากพอสมควร น้ำหนักโมเลกุลที่ในอุตสาหกรรมมีอยู่ 4 ช่วง คือ (1) 250,000-300,000 (2) 170,000-220,000 (3) 120,000-150,000 และ (4) 25,000-35,000

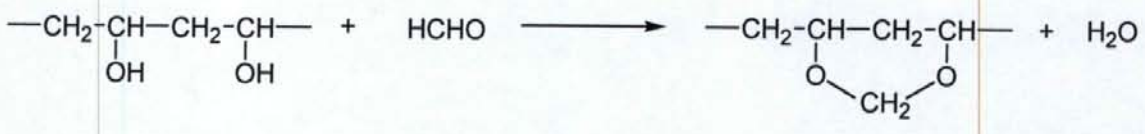
สมบัติทางกายภาพของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ขึ้นอยู่กับดีกรีของแอลกอฮอล์ลิซิส คือ ถ้าถูกไฮโดรไลซ์สมบูรณ์ 100% จะมีค่าความทนต่อแรงดึงสูงขึ้น ทนทานต่อการฉีกขาดได้ดีกว่าพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ถูกไฮโดรไลซ์เพียงบางส่วน เนื่องจากมีความเป็นผลึกมากกว่าและพันธะไฮโดรเจนมากกว่า นอกจากนี้สมบัติทางกายภาพยังได้รับอิทธิพลจากความชื้นของสิ่งแวดล้อมด้วย เนื่องจากน้ำจะเป็นพลาสติไซเซอร์ให้กับพอลิเมอร์นี้ได้ ถ้ามีความชื้นมากกว่า 50% ความทนต่อแรงดึงจะลดลง แต่จะไปเพิ่ม

ความสามารถในการยืดตัวออกมากขึ้น น้ำหนักโมเลกุลก็มีผลต่อสมบัติทางกายภาพ เช่น ถ้าน้ำหนโมเลกุลต่ำจะทนต่อแรงดึงต่ำ และทนต่อแรงฉีกขาดต่ำกว่าพอลิเมอร์ที่มีน้าหนักโมเลกุลสูง

สมบัติการละลายน้ำของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นถ้าหมู่อะซีติลในพอลิไวนิลอะซิเตตถูแทนที่ด้วยหมู่ไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้น และจะสูงสุดเมื่อดีกรีของการเปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิลถึง 88% ที่จุดนี้การละลายจะสมบูรณ์และละลายในน้ำเย็นปกติได้ สำหรับตัวทำละลายอินทรีย์ พอลิไวนิลแอลกอฮอลสามารถทนทานได้หลายชนิด ความทนทานจะเพิ่มตามดีกรีของหมู่ไฮดรอกซิล ถ้าดีกรีของหมู่ไฮดรอกซิลสูงจะไม่ละลายในตัวทำละลายทั้งอะลิฟาติกและอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน คลอริเนตไฮโดรคาร์บอน แอลกอฮอล์ที่มีคาร์บอนสูงๆเอสเทอร์ อีเธอร์ และคีโตน ถ้าเป็นแอลกอฮอล์ที่มีคาร์บอนต่ำ ๆ มันสามารเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ได้ ทำให้ละลายได้

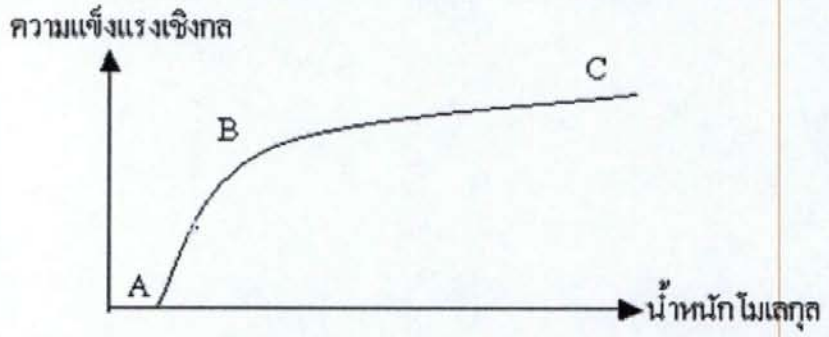
พันธะไฮโดรเจนในพอลีไวนิลแอลกอฮอล์ มีผลทำให้พอลีเมอร์ตัวนี้ มีอุณหภูมิ T_m สูงถึง 230 °C ถ้ามีหมู่ –OH ถึง 88% แต่เมื่อถึงจุด T_m แล้วโพลีไวนิลแอลกอออล์จะไม่หลอมตัวเหมือนเทอร์โมพลาสติกทั่ว ๆไป แต่จะสลายตัวได้น้ำกับสารที่เป็นพันธะคู่แบบคอนจูเกตทำให้เกิดสีขึ้น กรรมวิธีผลิเพื่อขึ้นรูปของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์จึงนิยมทำในสารละลายมากกว่าการหลอม

การนำพอลีไวนิลแอลกอฮอล์ไปใช้ประโยชน์นั้น อาจแยกเป็นสองลักษณะ โดยที่ลักษณะแรกเนื่องจากโพลีเมอร์นี้ละลายน้ำได้และทนต่อแรงดึงสูง จึงใช้เป็นตัวที่ทำให้ข้น (thickening agent) สำหรับกระบวนการพอลีเมอไรเซชันแบบอีมัลชัน และแบบแขวนลอยใช้ทำแผ่นฟิล์มบรรจุของที่ละลายน้ำเช่น สีย้อมผ้า ยาฆ่าแมลง ยาฆ่าเชื้อโรค ทำน้ำยาถอดแบบในอุตสาหกรรมพลาสติกหล่ อ ทากำว ฯล ฯ ส่วนการใช้ประโยชน์อีกลักษณะหนึ่งคือถ้าพอลีเมอร์ตัวนี้ผ่านปฏิกิริยาเคมีแล้ว จะทำให้คุณสมบัติเปลี่ยนจากละลายน้ำเป็นไม่ละลายน้ ำ ดังนั้นจึงนาไปใช้ในอุตสาหกรรมเส้นใยผ้าเป็นหลั ก โดยนาพอเมอร์นี้ไปปั่นเปียก (wet spun) ในน้ำอุ่นแล้วผ่านเข้าไปในสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้นซึ่งมีกรดซัฟุริกผสมกับฟอร์มาลดีไฮด์อยู่ด้วย เส้นใยที่ได้ออกมาจะไม่ละลายน้ำ เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลประมา 1/3 ถูกทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นเส้นใยที่ไม่ละลายน้ำ โดยเกิด interchain acetalization ดังปฏิกิริยา



2.3 น้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weight)

น้ำหนักโมเลกุลเป็นสมบัติที่สำคัญมากอย่างหนึ่งของพอลิเมอร์ ซึ่งต้องนำมาพิจารณาในการสังเคราะห์และการนำไปประยุกต์ใช้ เนื่องจากสมบัติบางอย่างของพอลิเมอร์มีความสัมพันธ์โดยตรงกับมวลโมเลกุล เช่น ความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical Strength) แสดง ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ความแข็งแรงเชิงกลที่แปรผันตามน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

จากรูปที่ 2 จุด A เป็นน้ำหนักโมเลกุลน้อยที่สุด (โดยมากแล้วอยู่ในระดับ 1000 หรือมากกว่า) ที่จะทำให้พอลิเมอร์เริ่มมีค่าความแข็งแรงเชิงกล หลังจากผ่านจุด A ไปแล้วความแข็งแรงของพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตามน้ำหนักโมเลกุล จนกระทั่งถึงจุดวิกฤติ (Critical Point) ที่จุด B น้ำหนักโมเลกุล ณ จุด B นี้เป็นค่าที่น้อยที่สุดที่พอลิเมอร์ควรมีเพื่อทำให้มีความแข็งแรงมากพอสำหรับการนำไปใช้งาน หลังจากผ่านจุดนี้ไปแล้วความแข็งแรงจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ จนถูกจำกัดค่า (Limiting Value) ที่จุด C ซึ่งเมื่อแม้จะเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลขึ้นไปอีก แต่ความแข็งแรงเชิงกลของพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นน้อยมาก หรืออาจไม่เพิ่มเลย

จากกราฟรูปที่ 2 นี้จะขยับไปทางขวาในกรณีที่พอลิเมอร์มีแรงระหว่างโมเลกุลต่ำ (Intermolecular Force) ตัวอย่างของพอลิเมอร์ซึ่งมีแรงระหว่างโมเลกุลที่แข็งแรง ได้แก่ พอลิเอไมด์ และพอลิเอสเทอร์ ซึ่งมีความแข็งแรงมากพอสำหรับการนำไปใช้งานที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าพอลิเอธิลีนซึ่งแรงระหว่างโมเลกุล ต่ำกว่า เป็นที่เข้าใจกันโดยทั่วไปว่าเมื่อกล่าวถึงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จะหมายถึงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (Average Molecular Weight) ซึ่งสามารถคำนวณหาได้หลายวิธีดังนี้ คือ

2.2.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามจำนวน (The Number Molecular Weight: $\overline{M}n$)

สามารถหาได้โดยการวัดสมบัติคอลลิเกตีฟ (Colligative Properties) ซึ่งขึ้นกับจำนวนโมเลกุลเพียงอย่างเดียวเท่านั้น เช่น การลดลงของจุดเยือกแข็ง การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด ความดันออสโมติก และความดันไอที่ลดลง ซึ่ง $\overline{M}_n$ หาได้จากน้ำหนักของโมเลกุลทั้งหมด (W) ในตัวอย่างพอลิเมอร์หารด้วยจำนวนโมลทั้งหมด ดังสมการที่ (2.10)

$$\overline{M} = \frac{W}{\Sigma N_X} = \frac{\Sigma N_X M_X}{\Sigma N_X} \qquad 2.10$$

เมื่อ N_X คือจำนวนโมลของโมเลกุลที่มีน้ำหนัก M_X สมการนี้เขียนอีกรูปหนึ่งได้คือ

$$\overline{M}_n = \Sigma N_X M_X \qquad 2.11$$

เมื่อ N_X คือเศษส่วนโมล (mole-fraction) ของโมเลกุลที่มีน้ำหนัก M_X

2.2.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามน้ำหนัก (The Weight-Average Molecular: $\overline{M}w$) สามารถหาได้โดยวัดการกระเจิงของแสง (Light –Scattering) ดังสมการที่ (2.12)

$$\overline{M}_n = \Sigma W_X M_X \qquad 2.12$$

เมื่อ W_X คือเศษส่วนโดยน้ำหนักของโมเลกุลซึ่งมีน้ำหนัก M_X จากสมการข้างต้นนี้สามารถเขียนได้อีกรูปหนึ่งดังสมการที่ (2.13)

$$\overline{M}_W = \Sigma \frac{C_X M_X}{\Sigma C_X} = \Sigma \frac{C_X M_X}{C} = \Sigma \frac{N_X M_X^2}{\Sigma N_X M_X} \qquad 2.13$$

เมื่อ C คือ ความเข้มข้นโดยน้ำหนักของโมเลกุลพอลิเมอร์ทั้งหมด ซึ่งจากสมการเราสามารถหาค่า C ได้ดังสมการที่ (2.14)

$$W_X = \frac{C_X}{C}$$

$$C_X = N_X M_X$$

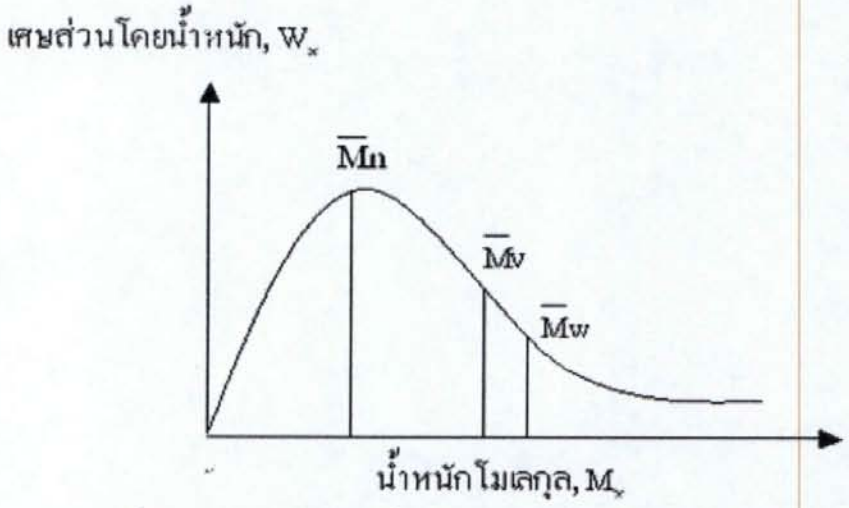
$$c = \Sigma C_X = \Sigma N_X M_X \qquad 2.14$$

2.2.3 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามความหนืด (The Viscosity-Average Molecular Weight: $\overline{M}v$) สามารถหาได้โดยการวัดความหนืด ดังสมการที่ (2.15)

$$\overline{M}_V = \left[\Sigma W_X M_X^a\right]^{1/a} = \left[\frac{\Sigma N_X M_X^{a+1}}{\Sigma N_X M_X}\right]^{1/a} \qquad 2.15$$

เมื่อ a คือค่าคงที่มัก ปกติแล้วมีค่าอยู่ในช่วง 0.5 - 0.9

โดยทั่วไปแล้วพบว่าพอลิเมอร์มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่ได จากการคำนวณทั้ง 3 สมการข้างต้นมีค่าไม่เท่ากัน โดยค่า $\overline{M}w > \overline{M}v > \overline{M}n$ แสดงดังรูปที่ 2.3 ค่าอัตราส่วนระหว่าง $\overline{M}w / \overline{M}n$ ขึ้นอยู่กับความกว้างของเส้นโค้งในรูปที่ 2.3 จึงมักถูกนำมาใช้ระบุการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ หรือ พอลิดิสเพอร์สิตี (Polydispersity) พอลิเมอร์ทั่วไปมีค่า $\overline{M}w / \overline{M}n$ มากกว่าหนึ่ง และค่าจะเพิ่มมากสำหรับพอลิเมอร์ที่มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง หรือแต่ละโมเลกุลมีขนาดต่างกันมาก ส่วนพอลิเมอร์ที่มีค่า $\overline{M}w / \overline{M}n$ เท่ากับหนึ่งเรียกว่า โมโนดิสเพอร์สพอลิเมอร์ (Monodispers Polymer) เป็นพอลิเมอร์ที่มีความยาวของแต่ละโมเลกุลเท่ากัน



รูปที่ 2.3 การกระจายของน้ำหนักของโมเลกุลของพอลิเมอร์

2.4 องศาของพอลิเมอไรเซชัน (Degree of Polymerization)

ความยาวโดยเฉลี่ยของโมเลกุลพอลิเมอร์แบบเส้น (Linear Polymer) สามารถแสดงโดยจำนวนหน่วยที่ซ้ำกัน (Repeating Unit) หรือ องศาของพอลิเมอไรเซชันซึ่งสามารถหาได้ ดังสมการที่ (2.16)

องศาของพอลิเมอไรเซชัน = น้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์/น้ำหนักโมเลกุลของหน่วยที่ซ้ำกัน (2.16)

ในกรณีของโฮโมพอลิเมอร์พอลิเมอร์ที่เตรียมมาจากไวนิลมอนอเมอร์ น้ำหนักโมเลกุลของหน่วยที่ซ้ำกันก็คือ น้ำหนักโมเลกุลของมอนอเมอร์นั้นแต่ถ้าพอลิเมอร์ประกอบไปด้วยมอนอเมอร์หลายชนิด น้ำหนักโมเลกุลของหน่วยที่ซ้ำกันจะเท่ากับผลรวมของน้ำหนักโมเลกุลของแต่ละมอนอเมอร์

2.5 กระบวนการพอลิเมอไรเซชัน

แบ่งออกเป็น 4 กระบวนที่แตกต่างกันคือ

2.4.1 พอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ (Bulk Polymerization)

2.4.2 พอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (Solution Polymerization)

2.4.3 พอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (Emulsion Polymerization)

2.4.4 พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (Suspension Polymerization)

พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยและแบบอิมัลชันจัดเป็นระบบเนื้อผสม (Heterogeneous System) เนื่องจากสารตั้งต้นที่เป็นองค์ประกอบในการเกิดปฏิกิริยาไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ส่วนเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์และแบบสารละลายจัดเป็นระบบเนื้อเดียว (Homogeneous System) ถึงแม้ว่าในระยะหลังของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นอาจไม่ละลายในตัวกลางการเกิดปฏิกิริยา (Reaction Medium) และตกตะกอนแยกออกมา หรืออาจเรียกว่าพอลิเมอไรเซชันแบบตกตะกอน (Precipitation Polymerization)

2.4.1 พอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ (Bulk Polymerization)

พอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ หรือแบบแมส (Mass) ส่วนประกอบจะมีเพียงโมโนเมอร์และตัวเริ่ม (Initiator) เท่านั้น จึงเป็นกระบวนการที่ง่ายที่สุดและได้ผลิตผลที่มีสิ่งเจือปนผสมอยู่น้อยที่สุด แต่ปัญหาของกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบนี้ก็มีตรงที่คายความร้อนสูงโดยเฉพาะในพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่แรดดิคอล ทำให้อัตราเร็วเพิ่มมากขึ้นเพราะตัวเริ่มสลายตัวได้มากขึ้นและโมเลกุลได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นทำให้การระบายความร้อนทำได้ยากเนื่องจากความหนืดที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วยากแก่การควบคุม จึงเกิดความร้อนสูงเป็นจุดๆ ซึ่งมีผลให้เกิดการย่อยสลายของสายโซ่ และได้น้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันมากเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการย้ายโซ่ด้วย นอกจากนี้ยังอาจเกิดการเร่งที่ควบคุมไม่ได้ ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการดังนั้นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ จึงไม่ค่อยใช้กับพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่แรดดิคอล เนื่องมาจากปัญหาที่เกิดขึ้นดังกล่าว

เนื่องจากปัญหาการระบายความร้อนดังกล่าว จึงนิยมใช้กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ในพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น เพราะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนไม่สูงนักและในระหว่างเกิดปฏิกิริยาความหนืดไม่สูงมาก เพราะโซ่จะค่อยๆ ยาวขึ้น และจะยาวมากเมื่อปฏิกิริยาใกล้สมบูรณ์ ทำให้การระบายความร้อนและไล่ฟองได้ง่าย

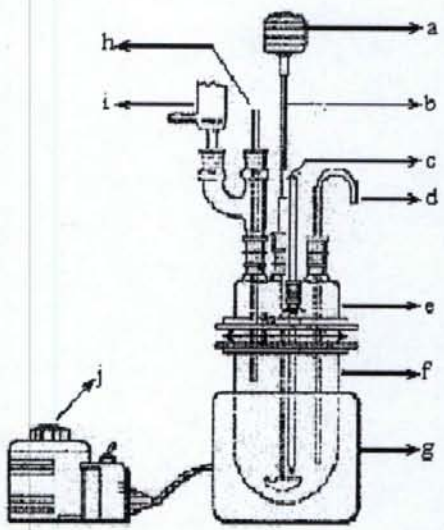
2.4.2 พอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (Solution Polymerization)

กระบวนการนี้แก้ปัญหาจากพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ ในส่วนของการระบายความร้อนออกโดยตัวทำละลาย ดังนั้นแทนที่จะใช้โมโนเมอร์กับตัวเริ่มก็เพิ่มตัวทำละลายเข้าไปด้วย ทำให้ระบบเป็นสารละลายและมีความหนืดลดลงการกวนการปั่นกระทำได้สะดวกยิ่งขึ้นเมื่อเทียบกับแบบบัลค์ การควบคุมความร้อนง่ายขึ้นแต่ปัญหาที่จะเกิดตามมาก็มีเช่นกันคืออาจเกิดปฏิกิริยาการย้ายสายโซ่โดยตัวทำ

ละลาย และพอลิเมอร์ที่ได้อาจมีตัวทำละลายปะปนอยู่ล้างออกไม่หมด ซึ่งจะมีผลต่อคุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่จะนำไปใช้งาน

2.4.3 พอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (Emulsion Polymerization)

กระบวนการนี้สามารถเตรียมอนุภาคของพอลิเมอร์ที่มีขนาดประมาณ 0.05-5 μm (เล็กกว่าพอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย) นิยมใช้น้ำเป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา ตัวริเริ่มที่ใช้ก็ละลายในน้ำแทนที่จะละลายในมอนอเมอร์ มอนอเมอร์จะถูกทำให้กระจายตัวเป็นหยดขนาดเล็กโดยการปั่นกวน และการใช้อิมัลซิไฟเออร์ (Emulsifier) เช่น สบู่ หรือ ผงซักฟอง แสดงดังรูปที่ 2.4 แสดงเครื่องมือที่ใช้ในการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยและแบบอิมัลชัน



(a) มอเตอร์ปั่นกวน
(b) ใบพัดกวน
(c) เทอร์โมมิเตอร์
(d) หลอดตัวอย่าง
(e, f) ภาชนะปฏิกิริยา
(g) อุปกรณ์ให้ความร้อน
(h) หลอด N_2 เข้า
(i) คอนเดนเซอร์
(j) ชุดควบคุมอุณหภูมิ

รูปที่ 2.4 เครื่องมือที่ใช้ในการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยและแบบอิมัลชัน

อิมัลซิไฟเออร์ (Emulsifier) ซึ่งทำหน้าที่ลดความตึงผิวของน้ำเพื่อให้เกิดภาวะอิมัลชัน จะรวมตัวเป็นไมเซลล์ (Micelle) โครงสร้างโมเลกุลของอิมัลซิไฟเออร์ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนไม่มีสภาพขั้ว (หาง) และส่วนที่เป็นหมู่คาร์บอกซิเลตซึ่งมีสภาพขั้ว (หัว) ดังนั้นเมื่ออยู่ในน้ำโมเลกุลจะหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าข้างในไมเซลล์ และหันส่วนที่ชอบน้ำออกข้างนอก มอนอเมอร์ที่ใส่ลงไปจะเข้าไปอยู่ภายในไมเซลล์ และบางส่วนกระจายอยู่ในน้ำ ตัวริเริ่มที่อยู่ในน้ำเมื่อได้รับความร้อนจะแตกตัวเกิดเป็นแรดิคัล เมื่อแรดิคัลเคลื่อนที่เข้าสู่ไมเซลล์ก็จะเกิดพอลิเมอไรเซชันขึ้นในไมเซลล์ ปฏิกิริยาจะดำเนินต่อไปเรื่อยๆ จนกว่าแรดิคัลตัวอื่นจะเคลื่อนเข้าไปในไมเซลล์และทำให้พอลิเมอไรเซชันหยุดลง

2.4.4 พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (Suspension Polymerization)

เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการกระจายมอนอเมอร์ในตัวกลางปฏิกิริยาที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกับมอนอเมอร์ ซึ่งโดยปกติแล้วจะใช้น้ำ มอนอเมอร์จะถูกทำให้กระจายเป็นหยด (Droplet) โดยการปั่นกวนอย่างรวดเร็วด้วยใบพัด (Stirrer) อยู่ตลอดเวลาและมีการใช้สเตบิไลเซอร์ (Stabilizer) เพื่อช่วยในการ

ป้องกันไม่ให้มอนอเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันเป็นหยดใหญ่ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นสารที่ละลายได้ในมอนอเมอร์พอลิเมอร์ที่ได้จากเทคนิคนี้มีลักษณะเป็นเม็ด (Bead) กลมคล้ายไข่มุกบางทีจึงเรียกเทคนิคนี้ว่าพอลิเมอไรเซชันแบบไข่มุก (Pearl Polymerization) เทคนิคนี้ไม่เหมาะจะใช้กับพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเหนียวติดกันเป็นก้อนได้ง่าย (Tacky Polymer) เช่น อิลาสโตเมอร์ (Elastomer) และข้อดีของเทคนิคนี้ก็คือสามารถควบคุมการถ่ายเทความร้อนได้ง่าย เนื่องจากมีการใช้ตัวกลางของปฏิกิริยาในการถ่ายเทความร้อน

2.6 การย่อยสลายของพลาสติก (Degradable Plastics)

พลาสติกที่ย่อยสลายได้ (Degradable Plastics) เป็นพลาสติกที่ได้รับการออกแบบมาเพื่อให้สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีภายใต้สภาวะที่กำหนด เป็นผลทำให้เกิดการสูญเสียสมบัติบางประการที่สามารถวัดค่าได้โดยใช้วิธีทดสอบตามมาตรฐานต่างๆ ซึ่งในช่วงเวลาหลายสิบปีที่ผ่านมางานวิจัยด้านนี้มีเพิ่มมากขึ้น โดยในระยะแรกงานวิจัยมักมุ่งเน้นการใช้งานทางการแพทย์ เช่น การสังเคราะห์ไหมละลายและการเกษตร เช่น แผ่นฟิล์มคลุมหน้าดิน หรือถุงสำหรับเพาะชำกล้าไม้

American Society for Testing and Materials (ASTM) ได้ให้ความหมายของพลาสติกย่อยสลายได้ (Degradable Plastics) ว่าเป็นพลาสติกที่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะแวดล้อมที่เหมาะสมเนื่องจากมีการสูญเสียสมบัติ แบ่งออกเป็น 4 ประเภท

1. พลาสติกที่ย่อยสลายได้ด้วยแสง (Photodegradable Plastics)
2. พลาสติกที่ย่อยสลายได้โดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidatively Degradable Plastics)
3. พลาสติกที่ย่อยสลายได้โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส(Hydrolytically Degradable Plastics)
4. พลาสติกที่ย่อยสลายได้โดยวิธีทางชีวภาพ (Biodegradable Plastics)

สำหรับพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ มีความหมายหรือคำจำกัดความตามมาตรฐาน DIN 103.2 ระบุไว้ว่าการย่อยสลายโดยจุลินทรีย์ของวัสดุพลาสติก (Biodegradation of a Plastic Material) คือกระบวนการที่นำไปสู่การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีอันเนื่องมาจากจุลินทรีย์
วัสดุพลาสติกจะได้ชื่อว่าเป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้โดยจุลินทรีย์ ถ้าสารประกอบอินทรีย์ทั้งหมดถูกย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์ โดยที่สภาพแวดล้อมและอัตราการย่อยสลายจะถูกกำหนดในการทดสอบตามมาตรฐานซึ่งมีหลายวิธี เช่น การใช้เอนไซม์ การใช้จุลินทรีย์ หรือการหมักเพื่อให้เกิดการย่อยสลาย (Composting)

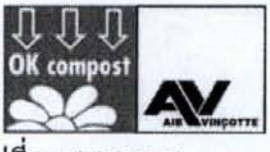
ตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพได้แก่ พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีแป้งเป็นส่วนประกอบพื้นฐาน (Biodegradable Starch-Based Polymers) พอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพประเภทพอลิเอสเทอร์ (Biodegradable Polyester) เช่น (PolyHydroxyAlkanoate, PHA), (PolyHydroxyButylate, PHB), (PolyHydroxyHexanoate, PHH), (PolyHydroxyValerate, PHV) (PolyLactic Acid, PLA) และ (PolyCaproLactone, PCL) นอกจากนี้ยังมีพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ชนิดอื่นๆ

เช่น พลาสติกย่อยสลายได้โดยแสง (Photo Biodegradable Polymers) พอลิเมอร์ที่มีการเติมสารเติมแต่งที่มีสมบัติควบคุมการย่อยสลาย (Controlled Degradation Additive Masterbatches) เพื่อทำให้พอลิเมอร์มีขนาดโมเลกุลเหมาะสมต่อการย่อยสลายโดยจุลินทรีย์ต่อไป

2.7 มาตรฐานการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพ

องค์กรที่กำหนดมาตรฐานหรือวิธีการทดสอบที่สำคัญ ๆ ได้แก่ ASTM (American Society for Testing and Material), ISO (International Standards Organization), DIN (German Institute for Standardisation), CEN (European Standardisation Committee), JIS (Japanese Industrial Standard), ORCA (Organic Reclamation and Composting Association, Belgium) และ ISR (Institute for Standard Research)

การทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพโดยทั่วไปมักใช้เวลาในการทดสอบประมาณ 6 เดือน เช่น มาตรฐาน ASTM 5338 กำหนดไว้ว่าพลาสติกที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์เพียง 1 ชนิด จะต้องเกิดการย่อยสลายอย่างน้อย 60 % โดยเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นสารประกอบโมเลกุลเล็ก เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ สารประกอบอนินทรีย์ สารชีวมวล ภายใต้สภาวะการย่อยสลายโดยจุลินทรีย์แบบใช้ออกซิเจนภายในเวลา 6 เดือน และสำหรับพอลิเมอร์ผสมต้องเกิดการย่อยสลาย 90% และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการหมักสามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็นสารปรับสภาพดินได้ และต้องไม่มีความเป็นพิษต่อพืชและสัตว์ จึงจะได้ชื่อว่าเป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และสามารถกำจัดได้โดยกระบวนการหมักขยะอินทรีย์ เมื่อตัวอย่างได้ผ่านการทดสอบตามมาตรฐานและมีสมบัติเป็นไปตามที่มาตรฐานกำหนด จะได้รับอนุญาตให้ติดสัญลักษณ์ที่แสดงว่าเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เช่น OK Compost ของประเทศเบลเยียม Compostable DIN CERTCO ของประเทศเยอรมนี Compostable ของประเทศสหรัฐอเมริกา และ PBS GreenPla ของประเทศญี่ปุ่น เป็นต้น



รูปที่ 2.5(ก) OK Compost

รูปที่ 2.5(ข) DIN CERTCO

รูปที่ 2.5(ค) PBS GreenPla

รูปที่ 2.5(ง) Compostable

รูปที่ 2.5 ตัวอย่างสัญลักษณ์ที่บ่งบอกว่าบรรจุภัณฑ์สามารถย่อยสลายทางชีวภาพ