รหัสโครงการ SUT7-710-57-24-29

รายงานการวิจัย

การปรับปรุงความเหนียวของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนทที่เติมสารตัวเติมเปลือกไข่โดยใช้สารเพิ่มความทนทานต่อการกระแทกที่เพิ่มหมู่ฟังชันก์

(Toughness Improvement of Poly (Butylene Succinate) Filled with Eggshell Filler by the Functionalized Impact Modifier)

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

รหัสโครงการ SUT7-710-57-24-29

รายงานการวิจัย

การปรับปรุงความเหนียวของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนทที่เติมสารตัวเติมเปลือกไข่โดยใช้สารเพิ่มความทนทานต่อการกระแทกที่เพิ่มหมู่ฟังชันก์

(Toughness Improvement of Poly (Butylene Succinate) Filled with Eggshell Filler by The Functionalized Impact Modifier)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร. วิมลลักษณ์ สุตะพันธ์

สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2557-2558

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

ตุลาคม 2561

กิตติกรรมประกาศ

ในการดำเนินการวิจัยโครงการ “การปรับปรุงความเหนียวของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมสารตัวเติมเปลือกไข่โดยใช้สารเพิ่มความทนทานต่อการกระแทกที่เพิ่มหมู่ฟังชันก์ (Toughness Improvement of Poly (Butylene Succinate) Filled with Eggshell Filler by The Functionalized Impact Modifier) คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ผู้สนับสนุนทุนวิจัย (ปีงบประมาณ 2557-2558) และขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี สำหรับการสนับสนุนการดำเนินงานของโครงการวิจัย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทคัดย่อ

ผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตในรูปผลึกแคลไซท์ในปริมาณไม่ต่ำกว่าร้อยละ 97 โดยน้ำหนัก ใกล้เคียงกับความบริสุทธิ์ร้อยละ 98-99 โดยน้ำหนัก ของสารตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า ผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนมี ธาตุ Mg, Na, S, P, K, Cl, Si เป็นองค์ประกอบน้อยกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีธาตุ Sr, Al, Fe, Ba, Zn ในปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 0.01 และมีปริมาณสารอินทรีย์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อนที่ อุณหภูมิ 324-327 องศาเซลเซียส และ 777 องศาเซลเซียส

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนเป็นสารตัวเติมจะมีพฤติกรรมการแตกหักแบบเปราะ ในขณะที่พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตมีพฤติกรรมการแตกหักแบบเหนียว เมื่อปริมาณผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้น ความทนทานต่อแรงดึง ร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด และความทนทานต่อแรงกระแทกลดลง ในขณะที่มอดุลัสของยังก์เพิ่มขึ้น ความทนทานต่อแรงดัดและมอดุลัสแรงดัดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้น พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จะมีสมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหัก (fracture toughness) ใกล้เคียงกับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพื้นผิวของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนสามารถยึดติดได้บางส่วนกับเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

การเติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนในพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตทำให้พอลิบิวทิลีนเกิดทรานซิชันทางความร้อนสองขั้น ณ 413 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเสื่อมสลายของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และ 481-486 องศาเซลเซียส เนื่องจากพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เกิดอันตรกิริยากับอนุภาคผงเปลือกไข่ (bound PBS) การใช้ผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนเป็นสารตัวเติมในพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตไม่ทำให้อุณหภูมิการเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อนของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเปลี่ยนแปลง แต่การเสื่อมสลายทางความร้อนของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เกิดอันตรกิริยากับอนุภาคผงเปลือกไข่ (bound PBS) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าการเสื่อมสลายทางความร้อนของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

นอกจากนี้ ปริมาณผงเปลือกไข่ไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิการหลอมเหลวและอุณหภูมิการเกิดผลึกเย็นของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต อุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature, T_c) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่จะต่ำกว่าของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต การเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่ไม่มีนัยสำคัญต่ออุณหภูมิการเกิดผลึกของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตสูงกว่าปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ และเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้นปริมาณผลึกของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตลดลง การทำให้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเย็นตัวอย่างช้า ๆ ทำให้ได้รูปผลึก 2 แบบ แต่รูปผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ที่ได้จากการทำให้เย็นตัวอย่างช้า ๆ มีเพียงรูปผลึกเดียว

Abstract

Membrane peeled eggshell powder comprised calcium carbonate of calcite crystal form not lesser than 97 wt.% . The purity of the eggshell powder is close to the purity of commercial calcium carbonate filler. The eggshell powder contained trace amounts, less than 1 wt.%, of Mg, Na, S, P, K, Cl, and Si, and less than 0.01 wt.% of Sr, Al, Fe, Ba, and Zn. It also comprises 3 wt.% of organic compounds. Thermal transitions of the membrane peeled eggshell powder were 324-327°C and 777°C.

The eggshell filled PBS fractured in brittle manner whereas neat PBS did in more ductile manner. Tensile strength, elongation at break, and impact strength of the filled PBS were lower than those of neat PBS. However, Young's modulus of the filler PBS increased with more inclusion of the eggshell powder. On the other hand, flexural modulus and flexural strength of the filled PBS increased with increasing content of the eggshell powder. The fracture toughness of neat PBS and PBS filled with 20 wt.% membrane peeled eggshell powder was not significantly different. It was discovered that there was partial adhesion occurring at PBS matrix-eggshell powder interface.

The thermal transitions of poly (butylene succinate) (PBS) filled with membrane peeled eggshell powder occurred at 413°C and 481-485°C due to thermal degradation of PBS matrix and bound PBS, respectively. The addition of membrane-peeled eggshell powder did not affect degradation temperature of the matrix PBS. The bound PBS thermally degraded at higher temperature than the matrix PBS.

Addition of the eggshell powder did not affect melting and cold crystallization temperatures of PBS matrix but resulted in decreased crystallization temperature relatively comparing to neat PBS. In addition, increasing the eggshell powder content insignificantly influenced crystallization of PBS matrix. Neat PBS contained a higher degree of crystallinity than PBS matrix and the crystallinity decreased with more addition of the eggshell powder. Upon slow heating, neat PBS crystallized into two crystal forms but PBS matrix crystallized into one crystal form.

สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ ..... ก
บทคัดย่อ ..... ข
Abstract ..... ค
สารบัญ ..... ง
สารบัญตาราง ..... ช
สารบัญรูป ..... ฌ
คำอธิบายคำย่อที่ใช้ในการวิจัย ..... ฎ

บทที่ 1 บทนำ 1
1.1 ความสำคัญ ที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย 1
1.2 ทฤษฎีและกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย (Conceptual Framework) 3
1.3 การทบทวนวรรณกรรม (Reviewed Literature) ที่เกี่ยวข้อง 5
1.3.1 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Poly (butylene succinate), PBS) 5
1.3.2 การขึ้นรูปพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต 6
1.3.3 การย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต 7
1.3.4 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตนาโนคอมพอสิท (PBS (nano) Composites 8
1.3.5 เปลือกไข่ไก่ 9
1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย 11
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 11
1.6 ขอบเขตของโครงการวิจัย 12
เอกสารอ้างอิง 13

บทที่ 2 การเตรียมและการศึกษาสมบัติทางกายภาพของผงเปลือกไข่ 17
2.1 ระเบียบวิธีวิจัย 17
2.2 วัตถุดิบและสารเคมี 17
2.3 วิธีการทดลอง 17
2.3.1 การเตรียมผงเปลือกไข่ 17
2.3.2 การทดสอบสมบัติทางกายภาพของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน 17

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล 18
2.4.1 ขนาดอนุภาค การกระจายตัว และพื้นที่ผิวจำเพาะของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน 18
2.4.2 รูปแบบผลึกของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน 19
2.4.3 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน 20
2.4.4 องค์ประกอบทางเคมีของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน 21
2.4.5 อุณหภูมิการเสื่อมสลายของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน 22
2.5 สรุปผลการศึกษา 24
เอกสารอ้างอิง 25

บทที่ 3 การศึกษาผลของปริมาณผงเปลือกไข่ต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ 26
3.1 ระเบียบวิธีวิจัย 26
3.2 วัตถุดิบ 26
3.3 วิธีการทดลอง 26
3.3.1 การเตรียมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด 26
3.3.2 การทดสอบสมบัติทางกายภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด 27
3.4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล 28
3.4.1 สมบัติการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ 28
3.4.2 สมบัติทางกลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ 29
3.4.3 ลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ 34
3.4.4 สมบัติทางความร้อนของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ 36
3.4.5 ปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ 40
3.5 สรุปผลการศึกษา 43
เอกสารอ้างอิง 44

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 4 การศึกษาสมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหักของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ 45
4.1 ระเบียบวิธีวิจัย 45
4.2 วัตถุดิบ 45
4.3 วิธีการทดลอง 46
4.3.1 การเตรียมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทที่เติมผงเปลือกไข่ 46
4.3.2 การทดสอบสมบัติทางกายภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทที่เติมผงเปลือกไข่ 47
4.4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล 48
4.4.1 สมบัติการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิท 48
4.4.2 สมบัติทางกลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิท 49
4.4.3 ลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิท 51
4.5 สรุปผลการศึกษา 52
เอกสารอ้างอิง 53
บทที่ 5 บทสรุปการวิจัย 54
บรรณานุกรม 56
ประวัติผู้วิจัย 60
ผลงานเผยแพร่ 61

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญตาราง

ตารางที่ **หน้า**

1.1 สมบัติทางกายภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (poly (butylene succinate)) และ PE (polyethylene) 7

1.2 องค์ประกอบของไขไก่และเปลือกไข่ไก่ 9

2.1 ขนาดอนุภาค การกระจายขนาดและพื้นที่ผิวจำเพาะของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน 18

2.2 ธาตุองค์ประกอบของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน 21

2.3 อุณหภูมิการเสื่อมสลายทางความร้อนและน้ำหนักที่สูญเสียของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน 22

3.1 สมบัติทางกายภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต 26

3.2 ดัชนีการไหล (melt flow index) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด (sESP content) ที่ ร้อยละ 10 – 40 โดยน้ำหนัก 28

3.3 ความทนทานต่อแรงดึง มอดุลัสของยังก์ ร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด มอดุลัสแรงดัด และความทนทานต่อแรงดัดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมและเติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก 33

3.4 ความทนทานต่อแรงกระแทก (impact strength) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมและเติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดในปริมาณ (sESP content) ร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก 34

3.5 อุณหภูมิการเสื่อมสลาย (T_d) อุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m), อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) ความร้อนของการหลอมเหลว (ΔH_f) และปริมาณผลึก (X_c) ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมและเติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก 42

4.1 ขนาดอนุภาค การกระจายขนาดของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด 45

4.2 สมบัติทางกายภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต 46

4.3 ดัชนีการไหล (melt flow index) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด (sESP content) ที่ ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก 48

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่ **หน้า**

4.4 ความทนทานต่อแรงดึง มอดุลัสของยังก์ และร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนทคอมพอสิทเสริมแรงด้วยผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 20 โดยน้ำหนักที่ไม่ใช้และใช้สารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ 50

4.5 สมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหัก (Fracture Toughmess) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนทคอมพอสิทเสริมแรงด้วยผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก 50

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญรูป

รูปที่ **หน้า**

1.1 แผนภาพแสดงการเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่มาเลอิกแอนไฮดรายด์ของ maleated SEBS กับแคลเซียมคาร์บอเนตที่พื้นผิวของสารตัวเติมเปลือกไข่ 4

1.2 แผนภาพแสดงการเกิดพันธะโควาเลนท์ระหว่างหมู่มาเลอิกแอนไฮดรายด์ของ maleated SEBS กับหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต 5

1.3 โครงสร้างเคมีของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต 6

1.4 แผนภาพแสดงโครงสร้างของไข่ไก่ (a) และ และการกระจายตัวของโปรตีนในชั้นเปลือกไข่ (SM = Shell Membrane) (b) 10

2.1 กราฟระหว่างปริมาตร (%) และปริมาตรสะสม และขนาดอนุภาค ของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนที่คัดขนาด 19

2.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ ผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน และแคลเซียมคาร์บอเนต 20

2.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด (x300 และ x2000) (a) และกราฟการ-กระจายของขนาดอนุภาคของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนที่คัดขนาด (b) 20

2.4 กราฟ TGA (a) และ DTGA (b) ของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน 23

3.1 กราฟระหว่างความเค้นดึง (tensile stress) และร้อยละการยืด (elongation, %) ของพอลิบิวทิ-ลีนซัคซิเนต (neat PBS) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนทที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก 29

3.2 กราฟระหว่างมอดุลัสของยังก์ (Young's modulus) และร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด (elongation at break, %) และปริมาณผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด (sESP content, wt. %) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมและเติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด 30

3.3 กราฟระหว่างความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) และปริมาณผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด (sESP content) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมและเติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก 31

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ **หน้า**

3.4 กราฟระหว่างมอดุลัสแรงดัด (flexural modulus) และความทนทานต่อแรงดัด (flexural strength) และ ปริมาณผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด (sESP content) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมและเติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก 32

3.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (x300 (a) และ x1000 (b)) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (1), พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 (2), ร้อยละ 20 (3) ร้อยละ 30 (4) และ ร้อยละ 40 (5) โดยน้ำหนัก 35

3.6 กราฟ TGA (a) และ DTGA (b) ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก 37

3.7 กราฟ DSC thermogram ของการให้ความร้อนครั้งแรก (a) และการให้ความร้อนครั้งที่สอง (b) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก 39

3.8 กราฟ DSC thermogram จากการทำให้เย็นตัวครั้งแรก (first cooling scan) ของพอลิบิวทิลีน-ซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก 40

4.1 ลักษณะของชิ้นทดสอบสมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหักแบบ SENB (single edge notched bend) 47

4.2 กราฟระหว่างความเค้นดึง (tensile stress) และร้อยละการยืดออก (elongation) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนทคอมพอสิทที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก 49

4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด x300 (1) x1000 (2) และ x2000 (3) ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (a) และ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทที่ปริมาณผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก (b) 51

คำอธิบายคำย่อที่ใช้ในการวิจัย

ESP Eggshell Powder

PBS Poly (Butylene Succinate)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความสำคัญ ที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ปัจจุบันนี้วัสดุพอลิเมอร์ชนิดใหม่ที่ย่อยสลายได้ในสภาพธรรมชาติ (biodegradable polymers) หรือที่รู้จักในนาม “พลาสติกชีวภาพ (bioplastics)” ได้เข้ามามีบทบาทเพิ่มขึ้นในวงการอุตสาหกรรมพลาสติก พลาสติกชีวภาพมีทั้งชนิดที่เป็น bio-based polymer ที่สามารถใช้สารชีวมวล (bio mass) เป็นสารตั้งต้นในการผลิตได้โดยไม่ต้องใช้ทรัพยากรธรรมชาติในกลุ่มของก๊าซธรรมชาติและน้ำมันดิบ ได้แก่ PLA (poly (lactic acid)) และ PHA (polyhydroxyalkanoate) และ petroleum-based polymer ได้แก่ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (poly (butylene succinate)) PBSA (poly (butylene succinate adipate)) และ PBAT (poly (butylene adipate terephthalate) และมีการคาดการณ์กำลังการผลิตพลาสติกชีวภาพทั่วโลก เฉพาะ PLA (Poly (lactic acid)) เพียงอย่างเดียวจะมีปริมาณถึง 800,000 ตันต่อปีภายในปี 2563 (ที่มา: http://plastic.oie.go.th) จุดเด่นของพลาสติกชีวภาพคือ สามารถย่อยสลายได้ในสภาพธรรมชาติ (biodegradability) จึงช่วยลดปัญหาการสะสมของขยะพลาสติกในสิ่งแวดล้อม

พลาสติกชีวภาพที่เป็น petroleum-based polymer ได้แก่ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต แม้ในการผลิตเม็ดพลาสติก พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ใช้ทรัพยากรธรรมชาติในกลุ่มของก๊าซธรรมชาติและน้ำมันดิบ อย่างไรก็ตาม โรงงานผลิตเม็ดพลาสติกชีวภาพ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ที่เริ่มก่อสร้างในปี 2555 โดยบริษัท พีทีที เอ็มซีซี ไบโอเคม จำกัด (PTTMCC Biochem Company Limited) จะใช้เทคโนโลยีสำหรับผลิตสารตั้งต้น Bio-Succinic Acid (BSA) ที่ใช้วัตถุดิบจากน้ำตาล บริษัท พีทีที เอ็มซีซี ไบโอเคม จำกัด นี้เป็นบริษัทร่วมทุนระหว่าง บริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) และ บริษัท มิตซูบิชิ เคมิคอล คอร์ปอเรชั่น จากประเทศญี่ปุ่น คาดว่าจะสามารถดำเนินการผลิตเชิงพาณิชย์ได้ในปลายปี 2557 เม็ดพลาสติก พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ที่ผลิตนี้มีเป้าหมายเพื่อใช้สำหรับผลิตผลิตภัณฑ์บรรจุน้ำและผลิตภัณฑ์ อื่น ๆ (ที่มา: สำนักข่าวไทย 13 กันยายน 2554) การตั้งโรงงานผลิตเม็ดพลาสติก พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ซึ่งเป็นอุตสาหกรรมต้นน้ำในประเทศไทยเป็นดัชนีชี้ให้เห็นว่าได้มีการคาดการณ์ว่าในอนาคตอันใกล้นี้ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต จะมีปริมาณการบริโภคสูงขึ้นมากในอนาคต

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต เป็นพอลิเมอร์เอสเทอร์ชีวภาพที่มีความอ่อนตัวสูง มีสมบัติทางกลและสมบัติการไหลเทียบเคียงได้กับ PE บางเกรด อย่างไรก็ตาม แม้ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต จะเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึกที่เหนียวเหมือน พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (High Density Polyethylene, HDPE) แต่ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต มีความแข็ง (stiffness) น้อยกว่า พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง การที่จะใช้เม็ดพลาสติก พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต แทนเม็ดพลาสติก พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง สำหรับผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น บรรจุภัณฑ์ ท่อน้ำ

อุปกรณ์ยานยนต์ และ พาเลท เป็นเรื่องที่ดีเนื่องจาก พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง เป็น petroleum-based polymer ที่ย่อยสลายได้ยาก (100-450 ปี) [1] อยู่ในกลุ่มเม็ดพลาสติกที่มีการบริโภคสูงสุด 5 อันดับแรกทั้งในประเทศไทยและทั่วโลก สมบัติเด่นของ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง คือ มีความแข็งที่ดี (high modulus) และเป็นพอลิเมอร์ที่มีความเหนียวมาก (high toughness) ดังนั้นถ้าจะใช้เม็ดพลาสติก พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต แทน เม็ดพลาสติก พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง ต้องปรับปรุงสมบัติด้านความแข็ง หรือเพิ่มมอดุลัสโดยไม่ทำให้สมบัติทางกลอื่นด้อยลงหรือด้อยลงน้อยที่สุดโดยเฉพาะความเหนียว วิธีการหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการเพิ่มความแข็งให้กับวัสดุพอลิเมอร์ คือการเติมด้วยสารตัวเติมฟังก์ชัน (functional filler) หรือ สารตัวเติมเสริมแรง (reinforcing filler) ชนิด mineral filler การใช้สารตัวเติมฟังก์ชันนอกจากจะช่วยเพิ่มความแข็งให้กับพลาสติก [2] และมีข้อดีอีกประการหนึ่งคือเป็นการลดต้นทุนวัตถุดิบ เพราะในปัจจุบันราคาเม็ดพลาสติก พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ยังคงสูงอยู่มาก ประมาณ 305 บาท/กก (ที่มา: บริษัทถุงสด จำกัด 2554)

สารตัวเติมฟังก์ชัน ชนิด mineral filler ได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate) ซิลิกา (silica) ทาล์ว (talc) และ ทิทาเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide) สารตัวเติมเหล่านี้ใช้ทรัพยากรธรรมชาติเป็นวัตถุดิบในการผลิต หินอ่อน (marble) และ หินปูน (limestone) ใช้ในการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นสารตัวเติมที่ใช้มากที่สุดในเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) เนื่องจาก หาได้ง่าย ราคาถูก มีสมบัติทางกลและทนทานต่อความร้อนดีมาก แต่จะเป็นการดีมากถ้าสารตัวเติมฟังก์ชัน (functional filler) ที่ใช้สำหรับ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต เป็นสารตัวเติมชีวภาพ (biofiller) และเป็นวัสดุเหลือใช้จากภาคเกษตรกรรม จากงานวิจัยที่ผ่านมาเรื่องการใช้ผงเปลือกไข่เป็นสารตัวเติมสำหรับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงพบว่าผงเปลือกไข่เป็นสารตัวเติมฟังก์ชันที่ดีเทียบเท่ากับสารตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนต ผงเปลือกไข่มีปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตประมาณร้อยละ 97 โดยน้ำหนัก ซึ่งใกล้เคียงกับความบริสุทธิ์ (≥ร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก) ของสารตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนต ชนิด GCC (Ground Calcium Carbonate) ผงเปลือกไข่จึงเป็นสารตัวเติมฟังก์ชันที่เหมาะสมสำหรับการเพิ่มความแข็งให้กับ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต จะทำให้ได้วัสดุพลาสติกที่ย่อยสลายได้ในทางชีวภาพและใช้สารตัวเติมจากวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารให้เกิดประโยชน์สูงสุด และเป็นสารตัวเติมที่ใช้แล้วมีทดแทนใหม่

อนึ่ง พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึกที่เหนียว มีพฤติกรรมการแตกหักแบบเหนียว (ductile fracture) และล้มเหลว ณ จุดคราก (yield point) จัดเป็นความล้มเหลวแบบเหนียว (ductile failure) การเติมสารตัวเติมเปลือกไข่ที่ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นส่วนใหญ่จะทำให้ความเหนียวและความอ่อนตัวของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ลดลง และถ้าเพิ่มปริมาณสารตัวเติมเปลือกไข่มากขึ้นจะทำให้ความล้มเหลวของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต เปลี่ยนจากความล้มเหลวแบบเหนียวเป็นความล้มเหลวแบบเปราะได้ (brittle failure) ดังนั้นการใช้สารตัวเติมเปลือกไข่ต้องใช้ในปริมาณที่เหมาะสม และต้องใช้สารเพิ่มความทนทานต่อการกระแทก ช่วยเพิ่มความเหนียวให้แก่ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ที่เติมผงเปลือกไข่ ที่กล่าว

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

มาข้างต้นจึงเป็นที่มาของโครงการวิจัยนี้ที่ต้องการเพิ่มความเหนียวให้กับ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ที่เติมด้วยสารตัวเติมเปลือกไข่

1.2 ทฤษฎีและกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย (Conceptual Framework)

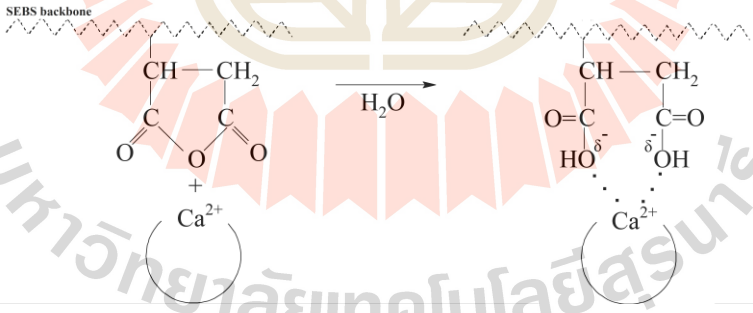
สำหรับการใช้สารตัวเติมนั้น ปัจจัยจากสารตัวเติมที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพและทางกลต่อผลิตภัณฑ์ คือ ปริมาณ ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาด รูปร่างอนุภาค ความเป็นขั้วและลักษณะพื้นผิว ลักษณะการกระจายของอนุภาคในพอลิเมอร์เมทริกซ์ [3]

การใช้สารตัวเติมต้องใช้ในปริมาณที่เหมาะสม ถ้าปริมาณสารตัวเติมชนิด mineral filler มากขึ้นจะทำให้มอดุลัสของวัสดุเพิ่มขึ้น แต่ถ้าปริมาณมากเกินไปจะไปยับยั้งพฤติกรรมการไหลแบบ viscoelastic flow ของพอลิเมอร์ชนิดเหนียว (ductile polymer) ส่งผลให้พฤติกรรมการแตกหักของพอลิเมอร์ที่เหนียวเปลี่ยนจากการแตกหักแบบเหนียว (ductile fracture) เป็นการแตกหักแบบเปราะ (brittle fracture) และปริมาณสารตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนตที่ทำให้พฤติกรรมความล้มเหลว (failure behavior) ของเทอร์โมพลาสติกจำพวก พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และ PP เปลี่ยนจากความล้มเหลวแบบเหนียวเป็นความล้มเหลวแบบเปราะ (ductile-brittle transition) อยู่ในช่วงร้อยละ 20-40 โดยน้ำหนัก [4] นอกจากนี้ปริมาณของสารตัวเติมที่มีต่อพฤติกรรมความล้มเหลวแล้ว อัตราเร็วของการทดสอบหรือ strain rate มีผลต่อพฤติกรรมความล้มเหลวเช่นเดียวกัน การทดสอบที่ strain rate ที่เร็วมากพอลิเมอร์จะมีเวลาน้อยในการผ่อนคลาย (relaxation) ในกรณีของ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง ที่เติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต 15% โดยปริมาตร พฤติกรรมความล้มเหลวจะเปลี่ยนจากแบบเหนียวเป็นแบบเปราะที่อัตราทดสอบ strain rate 50 มม./นาที [5]

จากการวิจัยเกี่ยวกับการใช้ผงเปลือกไข่เป็นสารตัวเติมสำหรับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงที่ดำเนินการมาก่อนหน้านี้สามารถเตรียมผงเปลือกไข่ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 1-60 ไมโครเมตร และขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 17 ไมโครเมตร และจากผลการวิจัยพบว่าผงเปลือกไข่สามารถช่วยปรับปรุงความแข็งแรงทางกลบางประการได้แก่ ยังก์มอดุลัส อุณหภูมิการโก่งงอ (HDT) และ ความแข็ง (hardness) ได้ในประสิทธิภาพที่เท่าเทียมกับผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดอนุภาคและการกระจายที่เท่ากัน โดยมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของความทนแรงดึง ณ จุดคราก ความทนแรงดึง ณ จุดขาด และความทนต่อการดัดโค้งของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงน้อยมาก และพบว่าพฤติกรรมการล้มเหลวของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง เปลี่ยนจากความล้มเหลวแบบเหนียวเป็นความล้มเหลวแบบเปราะ (ductile-brittle transition) ที่ปริมาณสารตัวเติมเปลือกไข่เท่ากับร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก [6] ดังนั้นการใช้ผงเปลือกไข่เป็นสารตัวเติมสำหรับ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต น่าจะมีผลต่อการปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงดึง ความทนต่อการดัดโค้งและความแข็งของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ได้ แต่จะมีผลทำให้ความเหนียวลดลง

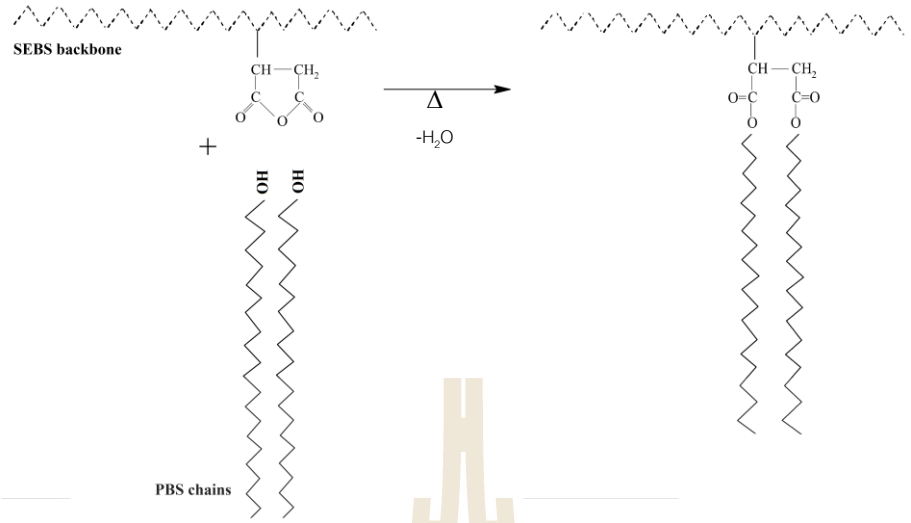
สารเพิ่มความทนต่อการกระแทกที่นิยมใช้สำหรับพอลิเอสเทอร์ (polyester) และ พอลิเมอร์ผสมของพอลิเอสเทอร์ (polyester blends) เป็นพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (thermoplastic elastomer) เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์เป็นวัสดุที่มีสมบัติแบบ rubber elasticity สามารถรับแรงกระแทกได้ดีเนื่องจากสามารถดูดซับพลังงานได้มากภายใต้แรงเค้นหรืออีกนัยหนึ่งคือยืดตัวได้มากโดยไม่เสียรูปอย่างถาวรหรือขาดออกจากกัน เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่นิยมใช้เป็นสารเพิ่มความทนทานต่อการกระแทก ได้แก่ EPR (ethylene-propylene rubber) และ SEBS (styrene-(ethylene/butylene)-styrene copolymer หรือ maleated EDM และ maleated SEBS ทั้งสองชนิดนี้เป็น EDM และ SEBS ที่เพิ่มหมู่มาเลอิกแอนไฮดรายด์ (maleic anhydride) ตามลำดับ [7, 8] การเพิ่มหมู่มาเลอิกแอนไฮดรายด์ เป็นการช่วยเพิ่มความเข้ากันได้กับพอลิเอสเทอร์

Maleated SEBS เป็นสารเพิ่มความทนทานต่อการกระแทกที่เหมาะสมตัวหนึ่งสำหรับระบบ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ที่ใช้สารตัวเติมเปลือกไข่ เนื่องจาก maleated SEBS มีหมู่มาเลอิคแอนไฮดรายด์ที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับแคลเซียมคาร์บอเนตที่พื้นผิวของสารตัวเติมเปลือกไข่ [9] ดังแสดงในรูปที่ 1.1 และในขณะเดียวกันสามารถเกิดพันธะโควาเลนท์กับหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ของพอลิเอสเทอร์ได้ ทำให้ได้โคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิเอสเทอร์ ในที่นี้คือ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และ maleated SEBS [10] ดังรูปที่ 1.2 นอกจากนี้ styrene block ของ maleated SEBS เป็นตัวช่วยเพิ่มความเป็นขั้วให้กับสายโซ่หลักของ maleated SEBS ส่งผลทำให้เข้ากันได้ดีขึ้นกับสายโซ่ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต จากผลงานวิจัยโดย Tanrattanakul และ คณะ ได้รายงานว่าปริมาณของ functionalized elastomer ที่ทำให้การแตกหักของพอลิเอสเทอร์และพอลิเอไมด์ (polyamide) เปลี่ยนจากการแตกหักแบบเปราะเป็นการแตกหักแบบเหนียวภายใต้การทดสอบความทนทานต่อการกระแทกแบบ Izod impact test มีค่าประมาณ 20% [10]



รูปที่ 1.1 แผนภาพแสดงการเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่มาเลอิกแอนไฮดรายด์ของ maleated SEBS กับแคลเซียมคาร์บอเนตที่พื้นผิวของสารตัวเติมเปลือกไข่

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปที่ 1.2 แผนภาพแสดงการเกิดพันธะโควาเลนท์ระหว่างหมู่มาเลอิกแอนไฮดรายด์ของ maleated SEBS กับหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

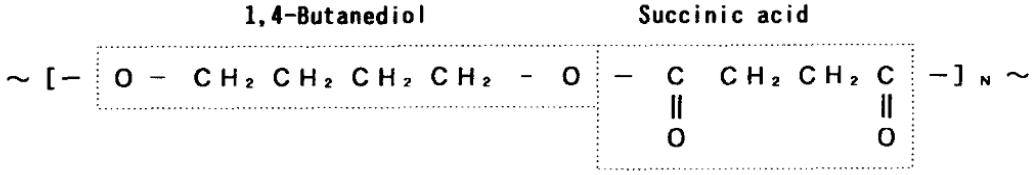
ด้วยการคงแนวคิดการพัฒนาวัสดุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและเป็นการพัฒนาที่ยั่งยืน งานวิจัยนี้จึงศึกษาการเพิ่มความทนทานต่อการกระแทกพอลิเมอร์ชีวภาพ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ที่ใช้สารตัวเติมเปลือกไข่ปรับปรุงความแข็ง ด้วย maleated SEBS เพื่อให้ได้วัสดุพลาสติกที่ย่อยสลายได้และใช้สารตัวเติมชีวภาพ โดยวัสดุนี้สามารถใช้ทดแทน พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง ได้ โดยเริ่มการศึกษาเบื้องต้นถึงผลของปริมาณต่อสมบัติการไหล สมบัติทางกล (ความทนต่อแรงดึง ความทนต่อการดัดโค้ง ความทนต่อการตกกระแทก และความแข็งภายใต้ความร้อน) สมบัติทางความร้อน ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ที่เติมผงเปลือกไข่ และตรวจสอบลักษณะพื้นผิวแตกหักในระดับจุลภาคเพื่อเป็นข้อมูลสนับสนุนอธิบายผลของปริมาณที่มีต่อสมบัติดังกล่าว และใช้เป็นหลักฐานบ่งชี้ลักษณะการยึดติดระหว่าง พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และอนุภาคผงเปลือกไข่ได้ และบ่งชี้ถึงลักษณะการกระจายตัวของอนุภาค แล้วในขั้นต่อมาจึงศึกษาผลของปริมาณ maleated SEBS ต่อการเพิ่มความเหนียวของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ที่เติมสารตัวเติมเปลือกไข่ และตรวจสอบอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared spectroscopy และตรวจสอบผลของ strain rate ต่อการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมความเหนียว

1.3 การทบทวนวรรณกรรม (Reviewed Literature) ที่เกี่ยวข้อง

1.3.1 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Poly (butylene succinate), PBS)

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเป็นอลิฟาติคพอลิเอสเทอร์ที่ย่อยสลายได้ในทางชีวภาพ (biodegradable aliphatic polyesters) ชนิดหนึ่ง ผลิตโดย Showa Highpolymer ภายใต้ชื่อทางการค้าคือ Bionolle® # 1000 series สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาควบแน่นระหว่าง ,4-butanediol และ succinic acid มีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 1.3 [11] สำหรับผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ภายใต้ชื่อทางการค้า Bionolle® ได้แก่

Bionaolle® # 3000 series(poly (ethylene succinate), PES), Bionaolle® # 7000 series(poly (ethylene succinate adipate), PESA) เป็นต้น



รูปที่ 1.3 โครงสร้างเคมีของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต [11]

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตมีจุดหลอมเหลวอยู่ระหว่างจุดหลอมเหลวของ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) และ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) และมีอุณหภูมิทรานซิชันแก้ว (-45 ถึง -10 องศาเซลเซียส) อยู่ระหว่างทรานซิชันแก้วของ พอลิเอทิลีน (polyethylene, PE) และ พอลิโพรพิลีน (polypropylene, PP) มีความหนาแน่นใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีเทเรฟแทเลต (poly (ethylene terephthalate, PET) (1.2 g/cm^3) ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตมีค่าสูงแต่ความทนทานต่อแรงดัด (flexural strength) ค่อนข้างต่ำ การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล (M_w/M_n) อยู่ในช่วง 3.0 - 5.0 สมบัติทางกายภาพโดยทั่วไป ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต แสดงในตารางที่ 1.1

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก ที่มีรูปผลึก 2 ฟอร์ม คือ อัลฟา-ฟอร์ม (α-form) และ เบต้า-ฟอร์ม (β-form) โครงสร้างของผลึกนี้สามารถเกิดการเปลี่ยนฟอร์มภายใต้แรงเค้น มอดุลัสของโครงสร้างผลึกแบบเบต้า-ฟอร์มจะมีค่าสูงกว่าแบบอัลฟา-ฟอร์มเล็กน้อย

1.3.2 การขึ้นรูปพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตสามารถขึ้นรูปได้ง่ายโดยใช้เครื่องขึ้นรูปประเภทเดียวกับที่ใช้ขึ้นรูปพอลิ-โอเลฟินส์ (polyolefins) อุณหภูมิการขึ้นรูปจะใกล้เคียงกับการขึ้นรูปพอลิเอทิลีน คือ 140 - 230 องศาเซลเซียส [12] ถ้าสูงกว่านี้จะเกิดการขาดของสายโซ่โมเลกุล (chain scission) [11] อย่างไรก็ตามการขึ้นรูปพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตมีข้อควรระวังคือ [14]:

1. ถ้าขึ้นรูปโดยการอัดรีด (extrusion) ทอร์คจะต้องสูงกว่าปกติเนื่องจากการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างกว้าง (M_w/M_n = 3 - 5) เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์โดยทั่วไป
2. ในขั้นตอนของการหล่อเย็น ต้องมีระยะเวลาที่พอเพียงสำหรับการตกผลึกเนื่องจากอัตราเร็วของการตกผลึกค่อนข้างช้า
3. ต้องควบคุมปริมาณความชื้นให้อยู่ในระดับต่ำเนื่องจากจะทำให้เกิดการขาดของสายโซ่เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ของสายโซ่ในขณะขึ้นรูป

1.3.3 การย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

อัตราการเสื่อมสลาย (degradation) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ในของเสียแบบ municipal sewage sludge และstandard activated sludege. เป็นไปอย่างช้ามาก ส่วนการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตในดินแบบต่าง ๆ จะแตกต่างกัน โดยดินแบบ sand dune regosol มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตได้ดีที่สุด ใช้เวลาในการย่อยสลายเหลือร้อยละ 50 ภายใน 2 สัปดาห์ รองลงมาคือดินเถ้าภูเขาไฟ (volcanic ash soil) ใช้เวลาย่อยสลายร้อยละ 50 ภายใน 12 สัปดาห์ แต่ถ้าเป็นดิน gley soil และ red-yellow soil ใช้เวลาในการย่อยสลายมากกว่า 12 สัปดาห์ จึงจะได้ร้อยละ 50 ของการย่อยสลายทั้งหมด สำหรับการย่อยสลาย ใน ดิน/ปุ๋ย (compost) จะมีอัตราเร็วเทียบเคียงได้กับการย่อยสลายของกระดาษหนังสือพิมพ์ [13]

ตารางที่ 1.1 สมบัติทางกายภาพ ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (poly (butylene succinate)) และ PE (polyethylene) [14]

Properties	PBS (Bionolle#1000 series)			General Purpose Resins		
	# 1001	# 1020	# 1903	PP	HDPE	LDPE
Density (g/cm^3)	1.26	-	-	0.90	0.95	0.92
Melt mass-flow rate (g/10min) (190°C, 2.16 kg-load)	0.8-3	20-34	3-9	4 (230°C)	2	2
Melting point (°C)	114	115	115	164	130	108
Glass transition (°C)	-32	-	-	5	-120	-120
Peak crystallization temp. (°C)	75.0	76.0	88.0	120	104	80
Crystallinity (%)	3-34	-	-	56	69	49
HDT (°C)	97	-	-	110	82	49
Flexural modulus (MPa)	656	580	690	1400	1100	180
Tensile stress at break/yield (MPa)	57.0/32.0	21.0/34.0	35.0/39.0	45.0/32.0	40.0/28.0	36.0/12.0
Tensile elongation at break (%)	700	320	50	800	650	400
Chain structure	linear	linear	long-chain branched	linear	-	long-chain branched

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

1.3.4 พอลิบิวทิลีนนาโนคอมพอสิท (PBS (Nano) Composites)

Sinha Ray และผู้ร่วมงานได้เป็นกลุ่มแรกที่รายงานเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ ของ PBS-layered silicate nanocomposite (PBSCN) ที่เตรียมโดยวิธี melt intercalation [15, 16] โดยได้ศึกษาสมบัติการไหล (rhelogical properties) และ การย่อยสลายทางชีวภาพของ PBSCN

Mohd Ishak และ คณะได้ศึกษา ผลของ organo-montmorillonite ในปริมาณ 2 และ 10% โดยน้ำหนัก และผลของการการใช้สารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ maleated PBS (maleic anhydride grafted poly (butylene succinate)) ต่อการย่อยสลายทางชีวภาพในสภาพ compost soil ของ PBS nanocomposite ที่เสริมแรงด้วย organo-montmorillonite [17] และได้ศึกษา hydrolytic effect ของความชื้น และผลของ hygrothermal aging ที่มีต่อการย่อยสลายทางชีวภาพของ PBS nanocomposite ที่เติม organo-montmorillonite ในปริมาณร้อยละ 0 - 10 โดยน้ำหนัก [18] นอกจากนี้ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับ PBS – (multiwalled) carbon nanotube nanocomposites [19, 20] ในเรื่องสมบัติทางความร้อน สมบัติการไหล การเสื่อมสลายทางความร้อน

ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับ PBS-agro flour biocomposites โดยศึกษาการเสื่อมสลายทางชีวภาพและสมบัติทางกล [21] Hyun-Joong Kim และ คณะ [22] ได้ศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพของ PBS-rice husk flour biocomposites ใน natural soil และ compost soil ปริมาณ rice husk flour ที่ใช้คือร้อยละ 10-40 โดยน้ำหนัก และได้รายงานถึงพฤติกรรมทางกลของ PBS biocomposite คือ Izod impact strength ของ PBS biocomposites ลดลงและน้อยกว่า 5 กิโลจูล/ตร.ม. แต่ Izod impact strength ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต มากกว่า 5 กิโลจูล/ตร.ม. เล็กน้อย

Hamada และคณะ [23] ได้ศึกษาผลของ weld line ต่อสมบัติทางกลของ PBS composite ที่เสริมแรงด้วยเส้นใยปอสั้น (jute fiber) ขนาด 2-3 มม. ในปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ส่วน Liu และคณะ [24] ได้ศึกษาผลของการดัดแปรเส้นใยปอทั้งในรูปของเส้นใยสั้นและผืนผ้าต่อการเสื่อมสลายทางชีวภาพของ PBS-jute biocomposite โดยใช้เส้นใยปอที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40-55 ไมโครเมตร เส้นใยสั้นมีความยาวในช่วง 3-5 มม. เส้นใยปอถูกดัดแปรด้วยวิธีอัลคาไลเซชัน (alkalization) และ ดัดแปรด้วยสารคู่ควบไซเลน

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

1.3.5 เปลือกไข่ไก่

ไข่ไก่หนึ่งใบประกอบด้วยไข่ขาว ไข่แดง และเปลือกไข่ร้อยละ 60, 30 - 33 และ 9 - 12 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เปลือกไข่ไก่เป็นเซรามิกคอมโพสิททางชีวภาพ (biocomposite ceramic) โครงสร้างของเปลือกไข่ไก่มีส่วนประกอบที่สำคัญคือ รูปผลึกแคลไซท์ของแคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate) และสารอินทรีย์ในปริมาณเล็กน้อย [25-27] โดยทั่วไปเปลือกไข่ไก่มีปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตประมาณร้อยละ 95 โดยน้ำหนัก ส่วนประกอบต่าง ๆ ของเปลือกไข่แสดงในตารางที่ 1.2 สำหรับเปลือกไข่นกกระจอกเทศมีปริมาณแคลไซท์สูงถึงร้อยละ 95 โดยน้ำหนัก [28] ด้านในของเปลือกไข่ประกอบด้วยชั้นเมมเบรน (shell membrane) สองชั้น ซึ่งเป็นสารจำพวกโปรตีน คือ เมมเบรนชั้นนอก (outer shell membrane) และ เมมเบรนชั้นใน (inner shell membrane) [29] ดังแสดงในรูปที่ 1.4

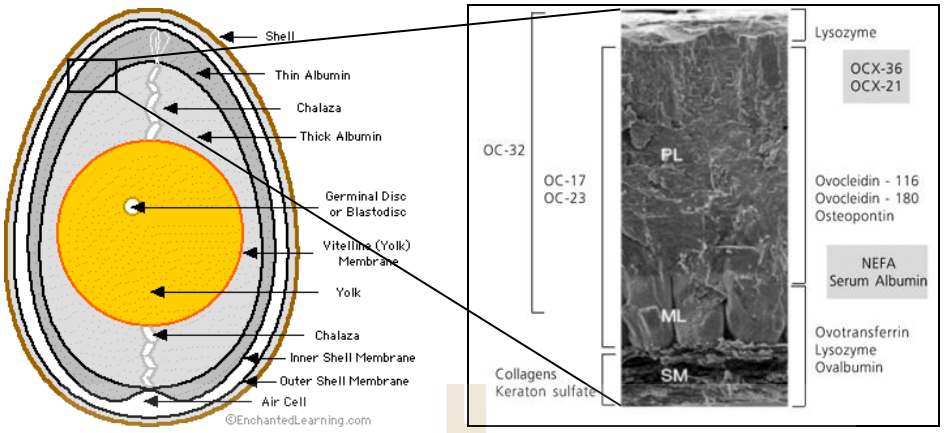
ตารางที่ 1.2 องค์ประกอบของไข่ไก่และเปลือกไข่ไก่ [30]

Eggshell Compositions	Content (wt.%)
Hen Egg:	
Albumen or white	60
Yolk	30-33
Shell	9-12
Hen Eggshell:	
Calcium carbonate	94-95
Magnesium carbonate	1
Calcium phosphate	1
Organic matter (chiefly protein)	3-4

เปลือกไข่มีส่วนประกอบที่สำคัญคือ ผลึกแคลไซท์ของแคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate) และสารอินทรีย์ในปริมาณน้อย โดยทั่วไปเปลือกไข่ประกอบด้วยชั้นของแคลเซียมคาร์บอเนต 3 ชั้น ดังแสดงในรูปที่ 1.4 ดังนี้ [31]

1. Mamilary Layer (ML) เป็นชั้นในสุด มีความหนาประมาณ 100 ไมโครเมตร
2. Palisade Layer (PL) เป็นชั้นที่หนาที่สุด มีความหนาโดยประมาณ 200 ไมโครเมตร
3. Vertical Layer เป็นชั้นบนสุด มีความหนาประมาณ 5-8 ไมโครเมตร ผิวหน้าบนสุดถูกเคลือบด้วยสารอินทรีย์จำพวก cuticle

ในแต่ละชั้นของแคลเซียมคาร์บอเนตจะประกอบด้วยโปรตีนชนิดต่าง ๆ เช่น Ovocleidin (OC) Osteopontin และ ไกลโคสอมิโนไกลเคน (glycosaminoglycans) ดังแสดงในรูปที่ 1.4 เป็นต้น



(a) (b)

รูปที่ 1.4 แผนภาพแสดงโครงสร้างของไข่ไก่ (a) [32] และ และการกระจายตัวของโปรตีนในชั้นเปลือกไข่ (SM = Shell Membrane) (b) [33].

ได้มีการนำผงเปลือกไข่ไปใช้เป็นสารเติมแต่งอาหาร (food additive) [34] และใช้เป็นส่วนผสมของวัสดุฉาบผนังอาคาร ได้มีการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเปลือกไข่ได้แก่ การศึกษาผลของการใช้ผงเปลือกไข่ (Eggshell Powder, ESP) เป็นแหล่งของแคลเซียมสำหรับการบริโภคต่อความหนาแน่นของกระดูก (Bone Mineral Density, BMD) [34, 35] และใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุเซรามิกทางชีวภาพพวกแคลเซียมฟอสเฟต (calcium phosphate bioceramics) [36]

นอกจากนี้ได้มีการศึกษาการแยกโปรตีนไกลโคสอมิโนไกลเคนจากเปลือกไข่ไก่ [37] การศึกษาวิธีการทำบริสุทธิ์โอโวแคลลิสซิน-32 (ovocalysxin-32) ซึ่งเป็นสารที่สกัดได้จากเปลือกไข่ [38] และการใช้เปลือกไข่ในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะปาไทต์ (hydroxyapatite) และ ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (tricalcium phosphate) เพื่อใช้ในการทำวัสดุทดแทนกระดูก [39]

1.3.5.1 การผลิตไข่ไก่ในประเทศไทย

ในปี 2553-2560 จากตัวเลขผลผลิตไข่ไก่ และไข่เป็ด รวมกันไม่น้อยกว่า 12,000 ล้านฟอง (ที่มา: ศูนย์สารสนเทศการเกษตร สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร) ใช้บริโภคภายในประเทศ ร้อยละ 98 ส่วนที่เหลือ ร้อยละ 2 ส่งไปจำหน่ายต่างประเทศซึ่งมีตลาดหลักคือ ฮ่องกง ดังนั้นปริมาณเปลือกไข่คงเหลืออยู่ในประเทศประมาณ 12,000 x 0.98 = 11,760 ล้านฟอง คิดเป็นน้ำหนักไข่ เท่ากับ 11,760 ล้านฟอง x 70 กรัม/ฟอง = 823.2 x 10^6 กิโลกรัม คิดเป็นน้ำหนักเปลือกไข่ 823.2 x 10^6 กิโลกรัม x 10.5% ต่อฟอง จึงเท่ากับแคลเซียมคาร์บอเนตที่ถูกทิ้งไป 86.5 พันตัน คิดเป็น 1-2% ของความต้องการในประเทศ

1.3.5.2 สารตัวเติมเปลือกไข่

จากการวิจัยเกี่ยวกับการใช้ผงเปลือกไข่เป็นสารตัวเติมสำหรับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงที่ดำเนินการมาก่อนหน้านี้ [6] พบว่าขนาดอนุภาคเปลือกไข่อยู่ระหว่าง 1-60 ไมโครเมตร และสามารถช่วยปรับปรุงความแข็งแรงทางกลบางประการได้แก่ ยังก์มอดุลัส อุณหภูมิการโก่งงอ (HDT) และ ความแข็ง (hardness) ได้ในประสิทธิภาพที่เท่ากับผงแคลเซียมคาร์บอเนต โดยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของความทนแรงดึง ณ จุดคราก ความทนแรงดึง ณ จุดขาด และความทนต่อการดัดโค้ง ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงน้อยมาก

นอกจากนี้ได้มีรายงานการใช้ผงเปลือกไข่เป็นสารตัวเติมชีวภาพในพอลิเมอร์ชนิด LDPE [40], PP [41], และ epoxy [42]

1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- เพื่อเตรียมวัสดุพอลิเมอร์ชีวภาพ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ที่ใช้สารตัวเติมเปลือกไข่เป็นสารตัวเติมฟังก์ชัน โดยศึกษาผลของปริมาณต่อความแข็ง และ สมบัติทางกลและกายภาพอื่น ๆ ของวัสดุ
- เพื่อปรับปรุงความเหนียวของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ที่เติมด้วยสารตัวเติมเปลือกไข่ด้วย maleated SEBS (ปรับเป็นการทดสอบสมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหัก (fracture toughness)

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- ได้องค์ความรู้เกี่ยวกับพฤติกรรมทางกลของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ที่เติมด้วยสารตัวเติมเปลือกไข่
- เป็นองค์ความรู้ในการวิจัยต่อไปสำหรับการพัฒนาผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ย่อยสลายได้ในสภาพธรรมชาติที่มีความเหนียวเหมาะสมในการใช้งาน
- ได้วัสดุพลาสติกชนิดใหม่ที่เป็น Green Material ซึ่งเป็นการพัฒนาทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุของประเทศบนพื้นฐานของการพัฒนาที่ยั่งยืน
- เป็นการใช้เปลือกไข่ไก่เหลือทิ้งให้เกิดประโยชน์สูงสุด และ เป็นการสร้างมูลค่าเพิ่มให้แก่เปลือกไข่ไก่ และชลอการใช้ทรัพยากรในระยะยาว
- ลดปริมาณขยะจากผลิตภัณฑ์พลาติกที่ย่อยสลายยากและขยะที่เป็นเปลือกไข่ไก่ และลดค่าใช้จ่ายสำหรับการแก้ปัญหาหรือกำจัดขยะ
- เป็นการเพิ่มขีดความสามารถของนักวิจัยให้สามารถวิจัยต่อยอดได้อย่างต่อเนื่อง
- บริการความรู้แก่ภาคธุรกิจอุตสาหกรรมพอลิเมอร์คอมพอสิทและนำไปสู่การผลิตเชิงพาณิชย์

1.6 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- ใช้สารตัวเติมเปลือกไข่ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยไม่เกิน 30 ไมโครเมตร
- ปริมาณสารตัวเติมเปลือกไข่ที่ใช้สำหรับ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ไม่เกินร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก
- ตรวจสอบสมบัติทางกลและสมบัติทางกายภาพอื่น ๆ ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่แคลเซียมคาร์บอเนต
- ปริมาณสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ไม่เกินร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก หรือ ทดสอบสมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหัก (fracture toughness)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

เอกสารอ้างอิง

1. S. E. Harding, S. E. Hill, J. R. Mitchell (Editors), (1995) **Biopolymer Mixtures**, University Press, Nottingham.
2. รายงานการศึกษาแนวคิดผลิตภัณฑ์ใหม่ ของ ผลิตภัณฑ์และบรรจุภัณฑ์ในอนาคต ประจำปี 2552, ส่วนบริหารจัดการข้อมูลและปรึกษาแนะนำ สำนักบริหารยุทธศาสตร์ กรมส่งเสริมอุตสาหกรรม
3. G. Wypych. (2000) **Handbook of Fillers: 2nd Ed.** Chem Tec Publishing, Toronto.
4. J. Suwanprateeb, S. Tiemprateeb, S. Kangwantrakool K. Hemachandra. (1998). *The role of filler volume fraction in the strain - rate dependence of calcium carbonate - reinforced polyethylene*. **J. Appl. Polym. Sci. 70**: 1717-1724.
5. Z. Bartczak, A. S. Argon, R. E. Cohen, M. Weinberg. (1999). *Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles*. **Polymer 40**: 2347-2356.
6. P. Pakdeechote, N. Suppakarn, Y. Ruksakulpiwat W. Sutapun. (2009). *Mechanical Properties of HDPE Filled with Eggshell Powder*. In: *Proceedings of The 11th Pacific Polymer Conference*, Cairns, October, **P154**.
7. S. Wu. (1987). *Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects*. **Polym. Eng. Sci. 27**: 335-343.
8. V. Tanrattanakul, A. Hiltner, E. Baer, W. G. Perkins, F. L. Massey, A. Moet. (1997). *Effect of elastomer functionality on toughened PET*. **Polymer 38**: 4117-4125.
9. Y. -L. Yang, S. -L. Bai, C. G'Sell, J. -M. Hiver. (2006). *Mechanical properties and volume dilatation of HDPE/CaCO3 blends with and without impact modifier*. **Polym. Eng. Sci. 46**: 1512-1522.
10. V. Tanrattanakul, A. Hiltner, E. Baer, W. G. Perkins, F. L. Massey, A. Moet. (1997). *Toughening PET by blending with a functionalized SEBS block copolymer*. **Polymer 38**: 2191-2200.
11. T. Fujimaki. (1998). *Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction*. **Polym. Degrad. Stab. 59**: 209-214.
12. A. K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen. (2000). *Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview*. **Macromol. Mater. Eng. 276/277**: 1-24.
13 M. Nishioka, T. Tuzuki, Y. Wanajyo, H. Oonami, T. Horuchi. (1994). in **Biodegradable Plastics and Polymers**. Edited by Y. Doi, K. Fukuda. 584-590. Elsevier: Amsterdam.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

14. R. Ishioka, E. Kitakuni, Y. Ixhikawa. (2002). in **Biopolymers vol 4**. Edited by Y. Doi, A. Steinbüchel. 275-297. Wiley-VCH: Weinheim.
15. S. S. Ray, K. Okamoto, P. Maiti, M. Okamoto. (2002). *New poly (butylenes succinate)/layered silicate nanocomposites: preparation and mechanical properties*. **J. Nanosci. Nanotech. 2**: 171-176.
16. K. Okamoto, S. S. Ray, M. Okamoto. (2003). *New poly (butylene succinate)/layered silicate nanocomposites II. Effect of organically modified layered silicates on structure, properties, melt rheology, and biodegradability*. **J. Polym. Sci. Part B. 41**: 3160-3172.
17. Y. J. Phua, N. S. Lau, K. Sudesh, W. S. Chow, Z. A. Mohd Ishak. (2012). *Biodegradability studies of poly (butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites under controlled compost soil conditions: Effects of clay loading and compatibiliser*. **Polym. Degrad. Stab**. **97**: 1345-1354.
18. Y. J. Phua, W. S. Chow, Z. A. Mohd Ishak. (2011). *The hydrolytic effect of moisture and hydrothermal aging on poly (butylene succinate) / organomontmorillonite nanocomposites*. **Polym. Degrad. Stab**. **96**: 1194-1203.
19. Y. -F. Shih. (2009). *Thermal degradation and kinetic analysis of biodegradable PBS/multiwalled carbon nanotube nanocomposites*. **J. Polym. Sci. Part B 47**: 1231-1239.
20. F. B. Ali, R. Mohan. (2010). *Thermal, mechanical, and rheological properties of biodegradable poly (butylene succinate)/carbon nanotubes nanocomposites*. **Polym. Compos. 31**: 1309-1314.
21. H. -S. Kim, H. -S. Yang, H. -J. Kim. (2005). *Biodegradability and mechanical properties of agro-flour–filled poly (butylene succinate) biocomposites*. **J. Appl. Polym. Sci. 97**: 1513-1521.
22. H. -S Kim, H. -J. Kim, J. –W Lee, I. –G. Choi. (2006). *Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly (butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil*. ***Polym. Degrad. Stab.* 91**: 1117-1127.
23. U. S. Ishiaku, O. A. Khondker, S. Baba, A. Nakai, H. Hamada. (2005). *Processing and Characterization of Short-Fiber Reinforced Jute/Poly Butylene Succinate Biodegradable Composites: The Effect of Weld-Line*. **J. Polym. Environ. 13**: 151-157.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

24. L. Liu, J. yu, L. Cheng, X. Yang. (2009). *Biodegradability of poly (butylene succinate) (PBS) composite reinforced with jute fibre*. **Polym. Degrad. Stab. 94**: 90-94.
25. S. E. Solomon. (1997). **Egg and Eggshell Quality**. Manson Publishing: London.
26. A. Heredia, A. G. Rodriguez-Hernandez, L. F. Lozano, M. A. Pena-Rico, R. Velazquez, V. A. Basiuk, L. Bucino. (2005). *Microstructure and thermal change of texture of calcite crystals in ostrich eggshell Struthio camelus*. **Mater. Sci. Eng. C25**: 1-9.
27. M. S. Fernandez, M. Araya, J. L. Arias. (1997). *Eggshells are shaped by a precise spatio-temporal arrangement of sequentially deposited macromolecules*. **Matrix Biol. 16**: 13-20.
28. A. Heredia, L. F. Lozano, C. A. Martinez-Matias, M. A. Pena-Rico, A. G. Rodriguez-Hernandez, E. Villarreal, A. Martínez, M. V. Garcia-Garduno, V. A. Basiuk, L. Bucino, E. Orozco. (2002). *Microstructure and thermal expansion properties of ostrich eggshell*. **MRS Symposium Proceeding**. **724**: N7.5.
29. http://www.exploratorium.edu/cooking/eggs/eggcomposition.html.
30. W. J. Stadelman. (1995). *Quality Identification of Shell Eggs* in W. J. Stadelman, O. J. Cotterill. **Egg Science and Technology: 4th Ed.** Food Product Press: New York.
31. L. Dobiasova, R. Kuzel, H. Sichova, J. Kopecek. *The Egg-shell Microstructure Studied by Powder Diffraction*. Published on the web.
32. http://www.EnchantedLearning.com.
33. http://www.scielo.br/img/revistas/rbca/v7n2/a01fig05.gif.
34. A. Schaafsma, I. Pakan, G. J. H. Hofstede, F. A. J. Muskiet, E. Van Der Veer, P. J. F. De Vries. (2000). *Mineral, amino acid, and hormonal composition of chicken eggshell powder and the evaluation of its use in human nutrition*. **Poultry Sci. 79**: 1833-1838.
35. A. Schaafsma, J. J. van Doormaal, F. A. J. Muskiet, G. J. H. Hofstede, I. Pakan, E. van der Veer. (2002). *Positive effects of a chicken eggshell powder - enriched vitamin–mineral supplement on femoral neck bone mineral density in healthy late post-menopausal Dutch women*. **Br. J. Nutr. 87**: 267-275.
36. E. M. Rivera, M. Araiza, W. Brostow, V. M. Castano, J. R. Diaz-Estrada, R. Hernandez, J. R. Rodriguez. (1999). *Synthesis of hydroxyapatite from eggshells*. **Mater. Lett. 41**: 128-134.
37. T. Nakano, N. Ikawa, L. Ozimek. (2001). *Extraction of glycosaminoglycans from chicken eggshell*. **Poultry Sci. 80**: 681-684.

38. M. T. Hincke, J. Gautron, K. Mann, M. Panheleux, M. A. McKee, M. Bain, S. E. Solomon, Y. Nys. (2003). *Purification of ovocalyxin-32, a novel chicken eggshell matrix protein*. **Connective Tissue Res. 44**: 16-19.

39. N. S. Oh, Y. H. Na, S. W. Ji, S. W. Song, S. H. Oh, S. J. Lee, M. H. Lee. (2007). *Biocompatibility of calcium phosphate ceramics synthesized from eggshell*. **Bioceramics 19**: 23-26.

40. A. G. Supri, H. Ismail, S. Shuhadah. (2010). *Effect of Polyethylene-Grafted Maleic Anhydride (PE-g-MAH) on Properties of Low Density Polyethylene/Eggshell Powder (LDPE/ESP) Composites*. **Polym. Plast. Technol. Eng. 49**: 347-353.

41. P. Toro, R. Quijada, M. Yazdani-Pedram, J. L. Arias. (2007). Eggshell, a new bio-filler for polypropylene composites. **Mater. Let. 61**: 4347-4750.

42. G. Ji, H. Zhu, C. Qi, M. Zeng. (2009). *Mechanism of interactions of eggshell microparticles with epoxy resins*. **Polym. Eng. Sci. 49**: 1383-1388.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 2
การเตรียมและการศึกษาสมบัติทางกายภาพของผงเปลือกไข่

2.1 ระเบียบวิธีวิจัย

- เปลือกไข่ไก่ที่ใช้ในงานวิจัยได้จากฟาร์มมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- เตรียมผงเปลือกไข่โดยการบดและตรวจสอบลักษณะจำเพาะ
- ตรวจสอบคุณลักษณะจำเพาะเปลือกไข่ไก่บด

2.2 วัตถุดิบและสารเคมี

- เปลือกไข่ไก่จากฟาร์มมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การเตรียมผงเปลือกไข่

ทำความสะอาดเปลือกไข่ด้วยน้ำสะอาด ลอกเมมเบรน (membrane) เปลือกไข่ออก แล้วตากเปลือกไข่ให้แห้ง นำมาบดให้เป็นผงละเอียดด้วยเครื่องบด ball mill โดยใช้ภาชนะกระเบื้องเคลือบทรงกระบอกขนาด 5.8 ลิตร ภายใต้ความเร็วในการหมุน 40 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ลูกบอลที่ใช้สำหรับการบดเป็นลูกบอลที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร จำนวน 30 ลูก ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร จำนวน 40 ลูก และขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร จำนวน 60 ลูก แล้วจึงนำผงเปลือกไข่ (eggshell powder: ESP) ที่ได้ไปคัดแยกขนาดโดยใช้ตะแกรงหมายเลข 500 mesh (ช่องเปิดมีขนาดน้อยกว่า 25 ไมโครเมตร) แล้วนำผงเปลือกไข่ที่คัดแยกขนาดไปอบแห้งในเตาอบลมร้อน ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง. หลังจากนั้นนำไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้นสำหรับนำไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

2.3.2 การทดสอบสมบัติทางกายภาพของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน

ตรวจสอบขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาค โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค (particle size analyzer, Malvern model Mastersizer S) ขนาดของ range lens เท่ากับ 300RF และ beam length เท่ากับ 2.40 mm

ตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยการดูดซับไนโตรเจน (BET surface analyzer, Micromeritics model ASAP 2010) ก่อนที่จะวิเคราะห์ ตัวอย่างได้รับการกำจัดความชื้นที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในระบบสุญญากาศ

ตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X - ray diffractometer, Bruker model AXS, D5005) ค่าของมุม 2θ อยู่ในช่วง 5 - 70° ภายใต้ scan step 0.02°, scan speed 0.5 s/step, accelerating voltage 40 kV และ กระแส 40 mA

ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์สเปกโตรมิเตอร์ (X - ray fluorescence spectrometer, Philips model PW2400) ภายใต้ accelerating voltage 80 - 100 kV และ กระแส 24 - 30 mA

ตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (Thermogravimetric Analyzer (TGA), Mettler Toledo model TGA/DSC1) โดยให้ความร้อนในอัตราเร็วคงที่ 20 องศา-เซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิห้องจนถึง 900 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน

ตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope (SEM), JEOL model JSM 6010LV) ที่ศักย์ไฟฟ้า 14 kV ชิ้นตัวอย่างจะถูกเคลือบด้วยทอง เพื่อเพิ่มความแตกต่างระหว่างเฟสมืดและเฟสสว่าง (phase contrast) และช่วยป้องกันชิ้นตัวอย่างจากการถูกทำลายด้วยลำอิเล็คตรอน

2.4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

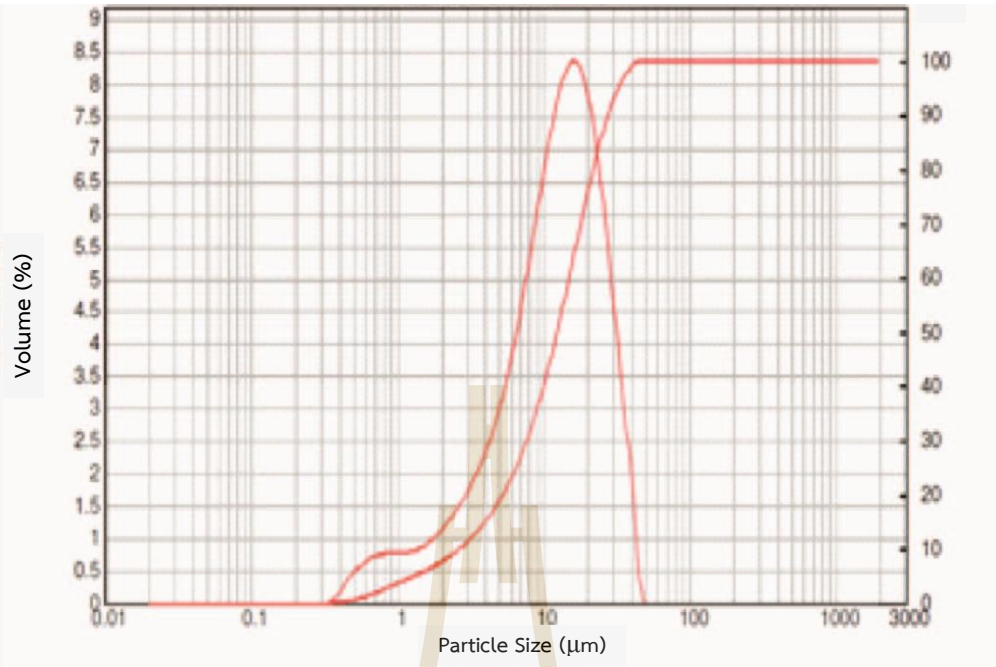
2.4.1 ขนาดอนุภาค การกระจายขนาด และพื้นที่ผิวจำเพาะของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน

ผงเปลือกไข่คัดขนาดมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ย 13.96 ไมโครเมตร มีขนาดอนุภาคในช่วง 0.3 - 40.0 ไมโครเมตร และพื้นที่ผิวจำเพาะของผงเปลือกไข่ที่คัดขนาด 4.2308 ตารางเมตร/กรัม ดังแสดงในตารางที่ 2.1

กราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงเปลือกไข่ ในรูปที่ 2.1 แสดงให้เห็นว่าผงเปลือกไข่ร้อยละ 50 มีขนาดอนุภาคไม่เกิน 1.37 ไมโครเมตร และ ร้อยละ 90 โดยปริมาตร มีขนาดอนุภาคไม่เกิน 27.56 ไมโครเมตร

ตารางที่ 2.1 ขนาดอนุภาค การกระจายขนาดและพื้นที่ผิวจำเพาะของผงเปลือกไข่ลอกเบมเบรน

Eggshell	Particle Size Distribution (μm)				Particle Range (μm)	BET Specific Area (m^2/g)
	D [4,3]	D [0,1]	D [0,5]	D [0,9]		
ESP	13.96	2.64	12.37	27.56	0.34-40.02	4.2308



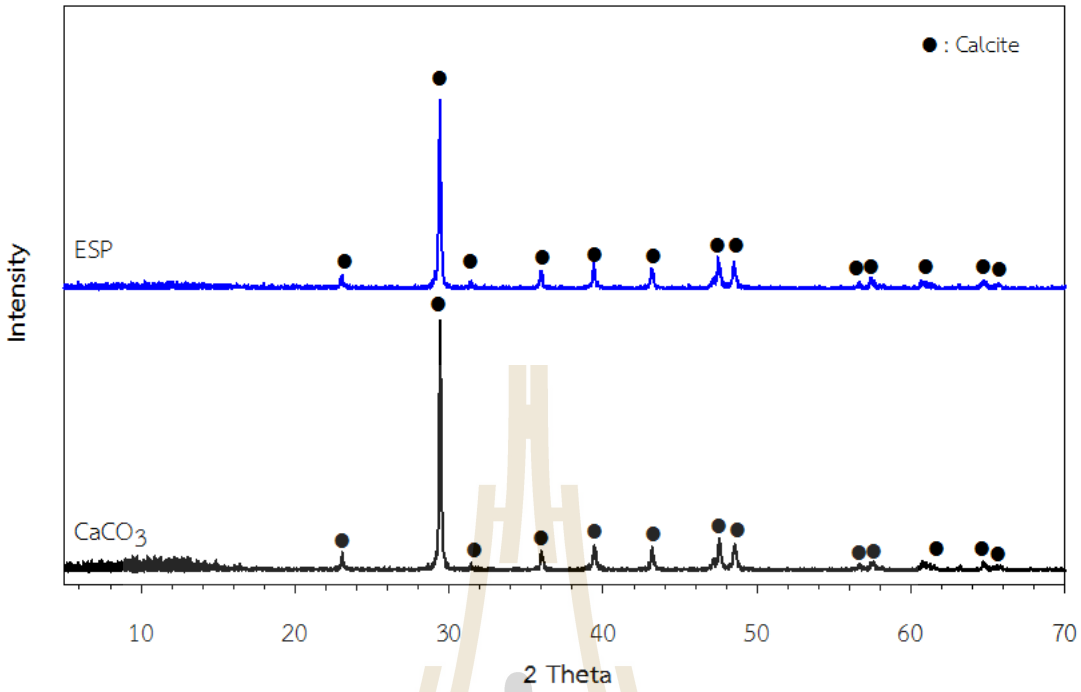
รูปที่ 2.1 กราฟระหว่างปริมาตร (%) และปริมาตรสะสม และขนาดอนุภาค ของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนที่คัดขนาด

2.4.2 รูปแบบผลึกของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงเปลือกไข่บดสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสี-เอ็กซ์ของแคลเซียมคาร์บอเนต ดังแสดงในรูปที่ 2.2 รูปแบบดังกล่าวแสดงถึงลักษณะของรูปผลึกแคลไซท์ (calcite) และมีระบบโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล (rhombohedral structure, อ้างอิงจาก JCPD หมายเลข 01-071-1663, a = 4.98900, b = 4.98900, c = 17.06200, α = 90°, β = 90°, γ = 120°) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงเปลือกไข่บดแสดงพีคความเข้มสูงสุดที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 29.5° ซึ่งสอดคล้องกับพีคความเข้มสูงสุดของแคลเซียมคาร์บอเนต [1]

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงเปลือกไข่สอดคล้องกับลักษณะจำเพาะทางสัณฐานวิทยาของรูปผลึกแคลไซท์ ดังแสดงในรูป 2.3 (a) และ (b) โดยจะกล่าวถึงในหัวข้อที่ 2.4.3

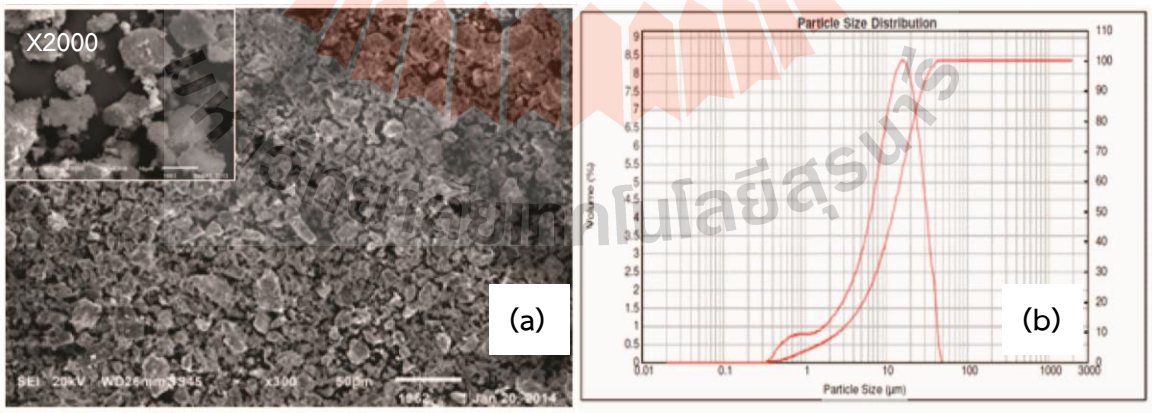
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปที่ 2.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ ผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน และแคลเซียมคาร์บอเนต

2.4.3 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนในรูปที่ 2.3 (a) แสดงให้เห็นว่ารูปร่างของอนุภาคเปลือกไข่บดเป็นแบบทรงลูกบาศก์ รูปร่างทรงลูกบาศก์เป็นลักษณะของรูปผลึกแคลไซท์ของแคลเซียมคาร์บอเนต พื้นผิวของอนุภาคเปลือกไข่บดมีลักษณะที่ขรุขระอาจเนื่องมาจากเมทริกซ์โปรตีนของเปลือกไข่ที่คงเหลืออยู่ที่พื้นผิวของอนุภาคเปลือกไข่บด ขนาดอนุภาคมีการกระจายตัวที่กว้าง ดังแสดงเปรียบเทียบกับกราฟการกระจายขนาดอนุภาค ในรูปที่ 2.3 (b)



รูปที่ 2.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด (x300 และ x2000) (a) และกราฟการ-กระจายของขนาดอนุภาคของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนที่คัดขนาด (b)

2.4.4 องค์ประกอบทางเคมีของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน

ธาตุองค์ประกอบของผงเปลือกไข่จากการตรวจสอบโดยใช้เครื่องเอ็กซเรย์ฟลูออเรสเซนต์สเปกโตรมิเตอร์แสดงในตารางที่ 2.2 ร้อยละของธาตุแคลเซียมในผงเปลือกไข่ เท่ากับ 38.04 โดยน้ำหนัก ซึ่งมากกว่าองค์ประกอบอื่นๆ

Beelen [2] และ Schaafsma และคณะ [3] ได้รายงานว่าปริมาณธาตุแคลเซียมของผงเปลือกไข่มีประมาณร้อยละ 38.0-39.0 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ Mijan และ คณะ [4] ได้รายงานว่าปริมาณธาตุแคลเซียมของผงเปลือกไข่บดมีประมาณร้อยละ 38.6 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ผงเปลือกไข่ประกอบด้วยธาตุองค์ประกอบอื่น ได้แก่ Na, Mg, P, S, K, Cl, Si เป็นต้น โดยแต่ละธาตุมีปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และ ประกอบด้วยธาตุอื่น ๆ ในปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 0.01 ได้แก่ Sr, Al, Fe, Ba, Zn ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของธาตุองค์ประกอบของเปลือกไข่ก่อนหน้านี้โดย Jai และ คณะ [5]

ตารางที่ 2.2 ธาตุองค์ประกอบของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน

Elements	Content (wt.%)
Ca	38.54
Na	0.50
Mg	0.33
P	0.14
S	0.12
K	0.12
Cl	0.11
Si	0.04
Sr, Al, Fe, Ba, Zn	<0.01

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2.4.5 อุณหภูมิการเสื่อมสลายของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน

กราฟ TGA และ DTGA ของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด ในรูปที่ 2.4 (a) และ (b) ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าผงเปลือกไข่ที่คัดขนาดมีทรานซิชันทางความร้อน 2 ขั้น ทรานซิชันทางความร้อนขั้นแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 324 - 327 องศาเซลเซียส เกิดจากการเสื่อมสลายด้วยความร้อนของสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบของเมทริกซ์ของเปลือกไข่ [6] ซึ่งน้ำหนักที่สูญเสียไปในการเสื่อมสลายทางความร้อนในขั้นแรกของผงเปลือกไข่บด เท่ากับร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ทรานซิชันทางความร้อนขั้นที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 777 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการเสื่อมสลายทางความร้อนของแคลเซียมคาร์บอเนตของผงเปลือกไข่ ทรานซิชันทางความร้อนของผงแคลเซียมคาร์บอเนต เท่ากับ 791 องศาเซลเซียส ผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่นำมาทดสอบมีขนาดอนุภาค 0.6-121.0 ไมโครเมตร มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย เท่ากับ 27.6 ไมโครเมตร ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่าผงเปลือกไข่คัดขนาด ผงแคลเซียมคาร์บอเนตจึงมีทรานซิชันทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่าผงเปลือกไข่คัดขนาด Mohamed และ คณะ [7] พบว่าอนุภาคขนาดเล็กซึ่งมีพื้นผิวจำเพาะสูงมีผลทำให้ประสิทธิภาพของการถ่ายเทความร้อนสูงจึงเสื่อมสลายด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่

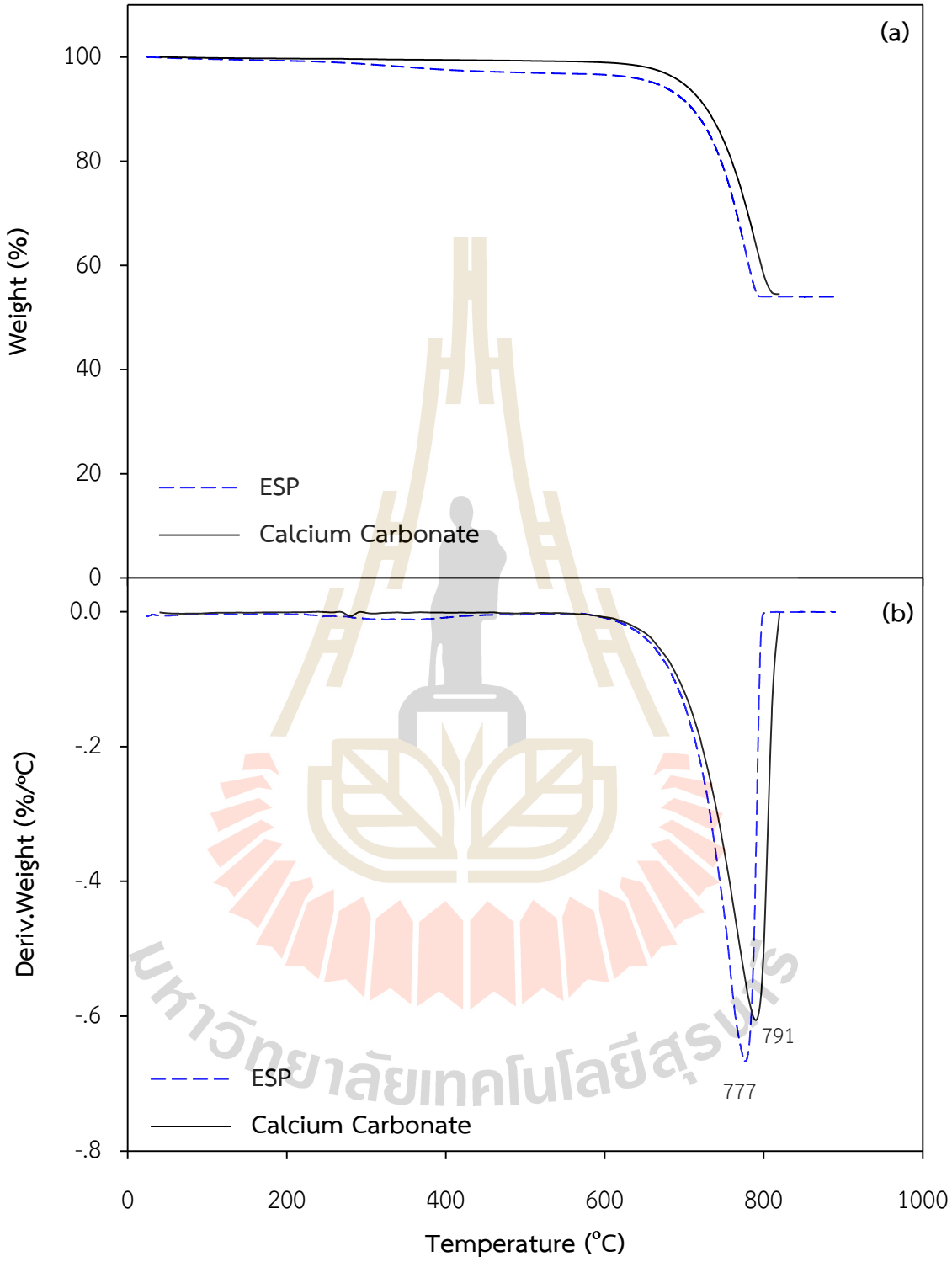
Freire และ Holanda [8] ได้รายงานอุณหภูมิการเสื่อมสลายของสารประกอบอินทรีย์เปลือกไข่และแคลเซียมคาร์บอเนตของเปลือกไข่ประมาณ 324 องศาเซลเซียส และ 765 องศาเซลเซียส ตามลำดับ นอกจากนี้ Hassan และ คณะ [9] ได้รายงานว่าอุณหภูมิการเสื่อมสลายของเปลือกไข่ปรากฏที่ประมาณ 310 องศาเซลเซียส และ 700 - 800 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวของสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในเมทริกซ์เปลือกไข่และแคลเซียมคาร์บอเนตของเปลือกไข่ ตามลำดับ

อุณหภูมิการเสื่อมสลายทางความร้อนและน้ำหนักที่สูญเสียของผงเปลือกไข่ได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 อุณหภูมิการเสื่อมสลายทางความร้อนและน้ำหนักที่สูญเสียของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน

Eggshell	Organic Decomposition		Calcium Carbonate Decomposition	
	Temp (°C)	Weight Loss (wt.%)	Temp (°C)	Weight Loss (wt.%)
ESP	324 - 327	3	777	50

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปที่ 2.4 กราฟ TGA (a) และ DTGA (b) ของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน

2.5 สรุปผลการศึกษา

1. ผงเปลือกไข่มีธาตุแคลเซียม เป็นองค์ประกอบหลักร้อยละ 38 โดยน้ำหนัก ในรูปของสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนต และมี ธาตุ Mg, Na, S, P, K, Cl, Si เป็นองค์ประกอบน้อยกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีธาตุ Sr, Al, Fe, Ba, Zn ในปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 0.01 และมีปริมาณสารอินทรีย์เท่ากับ ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก
2. ผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ประมาณร้อยละ 97 โดยน้ำหนัก ในรูปผลึกแคลไซท์ มีรูปทรงแบบลูกบาศก์ ตามลำดับ
3. ผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนที่คัดขนาด มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.3 – 40.0 ไมโครเมตร และขนาดอนุภาคเฉลี่ย เท่ากับ 14.0 ไมโครเมตร และมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 4.2308 ตารางเมตร/กรัม
4. ผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อนที่ อุณหภูมิ 324-327°C และ 777°C

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

เอกสารอ้างอิง

1. T. Witoon (2011). *Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO_2 sorbent*. **Ceram. Inter. 37**: 3291-3298.
2. A. Schaafsma and G. M. Beelen (1999). *Eggshell powder, a comparable or better source of calcium than purified calcium carbonate: piglet studies.* **J. Sci. Food Agric. 79**: 1596-1600.
3. A. Schaafsma, G. J. H.Hofstede, F. A. J. Muskiet, E. Van Der Veer, and P. J. F. De Vries (2000). *Mineral, amino acid, and hormonal composition of chicken eggshell powder and the evaluation of its use in human nutrition.* **Poultry Sci. 79**: 1833–1838.
4. M. Al Mijan, D-H. Kim, and H.-S. Kwak (2014). *Physicochemical properties of nanopowdered eggshell.* **Int. J. Food Sci. Techol. 49**: 1751-1757.
5. P. H. Jai, S. W. Jeong, J. K. Yang, B. G. Kim, and S. M. Lee, (2007). *Removal of heavy metals using waste eggshell.* **J. Env. Sci. 19**: 1436-1441.
6. W. Sutapun, P. Pakdeechot, N. Suppakarna, and Y. Ruksakulpiwata (2013). *Application of calcined eggshell powder as functional filler for high density polyethylene.* **Polym. Plast. Technol. Eng. 52**: 1025-1033.
7. M. Mohamed, S. Yusup, et al. (2012). *Decomposition study of calcium carbonate in cockle shell.* **J. Eng. Sci. technol. 7**: 1-10.
8. M. N. Freire and J. N. F. Holanda (2006). *Characterization of avian eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste.* **Cerâmica 52**: 240-244.
9 S. B. Hassan, V.S. Aigbodion, and S. N. Patrick (2012). *Development of polyester/eggshell particulate composites.* **Trib. Ind. 34**: 217-225.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 3
การศึกษาผลของปริมาณผงเปลือกไข่ต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่

3.1 ระเบียบวิธีวิจัย

- เตรียมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ไก่ลอกเมมเบรนคัดขนาดที่ร้อยละ 10 20 30 และ 40 โดยน้ำหนัก
- ตรวจสอบคุณลักษณะจำเพาะเชิงเปรียบเทียบระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมและเติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด

3.2 วัตถุดิบ

- ผงเปลือกไข่ไก่ (เปลือกไข่ไก่ได้จากฟาร์มมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี) ลอกเมมเบรนคัดขนาด (sieved eggshell powder, sESP) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ย 13.96 ไมโครเมตร มีขนาดอนุภาคในช่วง 0.3 - 40.0 ไมโครเมตร และพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 4.2308 ตารางเมตร/กรัม
- พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (poly (butylene succinate) , GS Pla AZ91TN) มีสมบัติดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สมบัติทางกายภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

Properties	Value
Density (g/cm^3)	1.260
Melt flow index (@ 190°C, 2.16 kg)	35.48*
Melting temperature (°C)	110
Glass transition temperature (°C)	-24
Crystallinity (%)	53

*ตรวจสอบจากห้องปฏิบัติการ

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด

ผสมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด (sESP) อัตราส่วนผงเปลือกไข่ร้อยละ 10 20 30 และ 40 โดยน้ำหนัก ก่อนการผสมพอลิบิทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด จะอบเปลือกไข่คัดขนาด ที่อุณหภูมิ 70 เป็นเวลา 12 ชั่วโมง การผสมใช้เครื่องบดผสม

ภายใน (internal mixer, HAKKE model Rheomix 3000p) ที่อุณหภูมิการผสม 120 องศาเซลเซียส ภายใต้ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที ระยะเวลาผสม 3 นาที โดยขั้นแรกทำการหลอมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต เป็นเวลา 2 นาที จากนั้นเติมผงเปลือกไข่ลงไป เมื่อได้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่แล้วจึงนำไปบดเพื่อย่อยขนาดโดยใช้เครื่องบด และนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบโดยใช้เครื่องฉีดเข้าแบบ (injection molding machine, Chuan Lih Fa model CLF80T) โดยอุณหภูมิขึ้นรูปเท่ากับ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของสกรู 130 รอบต่อนาที ความเร็วของการฉีดเข้าแบบ 47 มิลลิเมตรต่อวินาที ความดันคงค้าง 617 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร และอุณหภูมิแม่พิมพ์เท่ากับ 30 องศาเซลเซียส

3.3.2 การทดสอบสมบัติทางกายภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด

ตรวจสอบดัชนีการไหล (Melt Flow Index, MFI) ตามมาตรฐาน ASTM D1238 โดยใช้เครื่องวัดดัชนีการไหล (melt flow indexer, Kayeness model D4004HV) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส และน้ำหนักกด 2.16 กิโลกรัม

ทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง (tensile test) ตามมาตรฐาน ASTM D638 โดยใช้เครื่อง Universal Testing Machine (UTM, Instron model 5565) เซลล์วัดแรง (load cell) 5 กิโลนิวตัน และอัตราเร็วของการดึง (cross head speed) 10 มิลลิเมตรต่อนาที

ทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดัดโดยใช้เครื่อง Universal testing machine (Instron model 5565) ตามมาตรฐาน ASTM D790 อัตราเร็วของการทดสอบ 14 มิลลิเมตรต่อนาที ภายใต้เซลล์วัดแรงขนาด 5 กิโลนิวตัน และ ระยะระหว่างจุดค้ำยัน (span length) เท่ากับ 53 มิลลิเมตร อัตราเร็วของการทดสอบ (cross head speed) 14 มิลลิเมตรต่อนาที

ทดสอบสมบัติความทนต่อแรงกระแทกของชิ้นทดสอบที่ไม่มีรอยบาก (unnotched specimen) แบบ Izod impact test ตามมาตรฐาน ASTM D256 โดยใช้เครื่องทดสอบความทนต่อแรงกระแทก (impact tester, Atlas model BPI) และใช้ค้อนตีขนาด 5.4 จูล

ตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope (SEM) JEOL model JSM 6010LV) ที่ศักย์ไฟฟ้า 20 kV ชิ้นตัวอย่างถูกเคลือบด้วยทองเพื่อเพิ่มความแตกต่างระหว่างเฟสมืดและเฟสสว่าง (phase contrast)

ตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (Thermogravimetric Analyzer (TGA), Mettler Toledo model TGA/DSC1) โดยให้ความร้อนในอัตราเร็วคงที่ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิ 30 จนถึง 900 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน

ตรวจสอบอุณหภูมิการหลอมเหลว อุณหภูมิการเกิดผลึก และปริมาณผลึก ตามมาตรฐาน ASTM D3417 ด้วยเครื่องวิเคราะห์พลังงานภายใต้ความร้อน (Differential Scanning Calorimeter (DSC), Perkin Elmer model UNIX DSC-7) ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน ในกระบวนการให้ความร้อนครั้ง

Perkin Elmer model UNIX DSC-7) ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน ในกระบวนการให้ความร้อนครั้งแรก (first heating scan) อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิห้องจนถึง 180 องศาเซลเซียส และคงอุณหภูมิไว้ที่ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วจึงลดอุณหภูมิ (first cooling scan) ลงมาที่ 30 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเร็วคงที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วจึงให้ความร้อนครั้งที่สอง (second heating scan) ด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิ 30 จนถึง 180 องศาเซลเซียส

ปริมาณผลึก (X_c) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คำนวณได้จาก สมการ (3.1):

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} w_f \times 100 \qquad (3.1)$$

ΔH_f = เอนทาลปีของการหลอมเหลว (enthalpy of fusion) ของตัวอย่าง

ΔH_f * = เอนทาลปีของการหลอมเหลวของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่มีปริมาณผลึกร้อยละ 100 (110.3 จูลต่อกรัม) [1]

w_f = สัดส่วนน้ำหนัก (weight fraction) ของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

3.4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

3.4.1 สมบัติการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเติมผงเปลือกไข่

ดัชนีการไหล (MFI) ณ อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีน-ซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10-40 โดยน้ำหนัก แสดงไว้ในตารางที่ 3.2 การเติมผงเปลือกไข่ลงไปในพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ทำให้ดัชนีการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลดลง นอกจากนี้ดัชนีการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลดลงเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้นตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าผงเปลือกไข่ไปขัดขวางการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

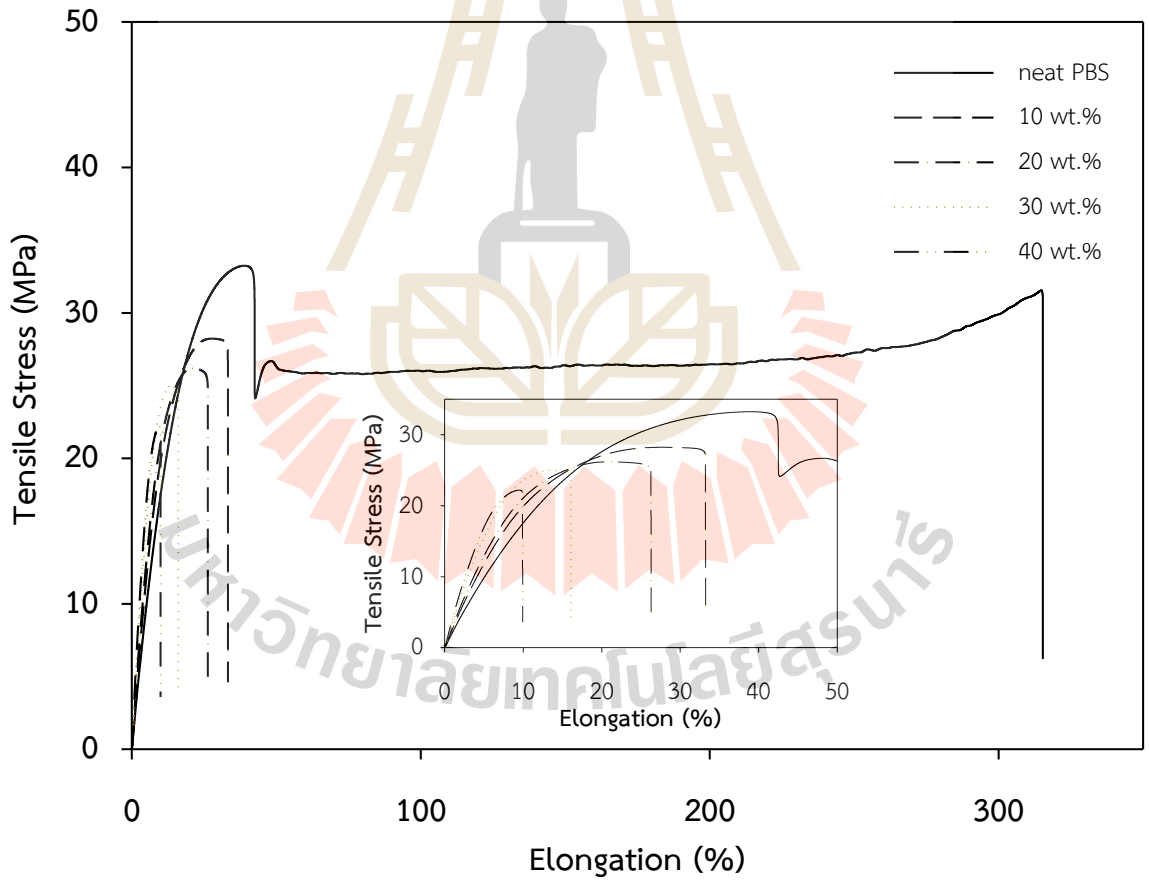
ตารางที่ 3.2 ดัชนีการไหล (melt flow index) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด (sESP content) ที่ร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก

sESP Content (wt.%)	Melt Flow Index@ 190°C (g/10 min)
0	35.48
10	28.46
20	25.57
30	22.46
40	20.51

3.4.2 สมบัติทางกลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่

3.4.2.1 พฤติกรรมความเค้น - ความเครียด (Stress-Strain Behavior)

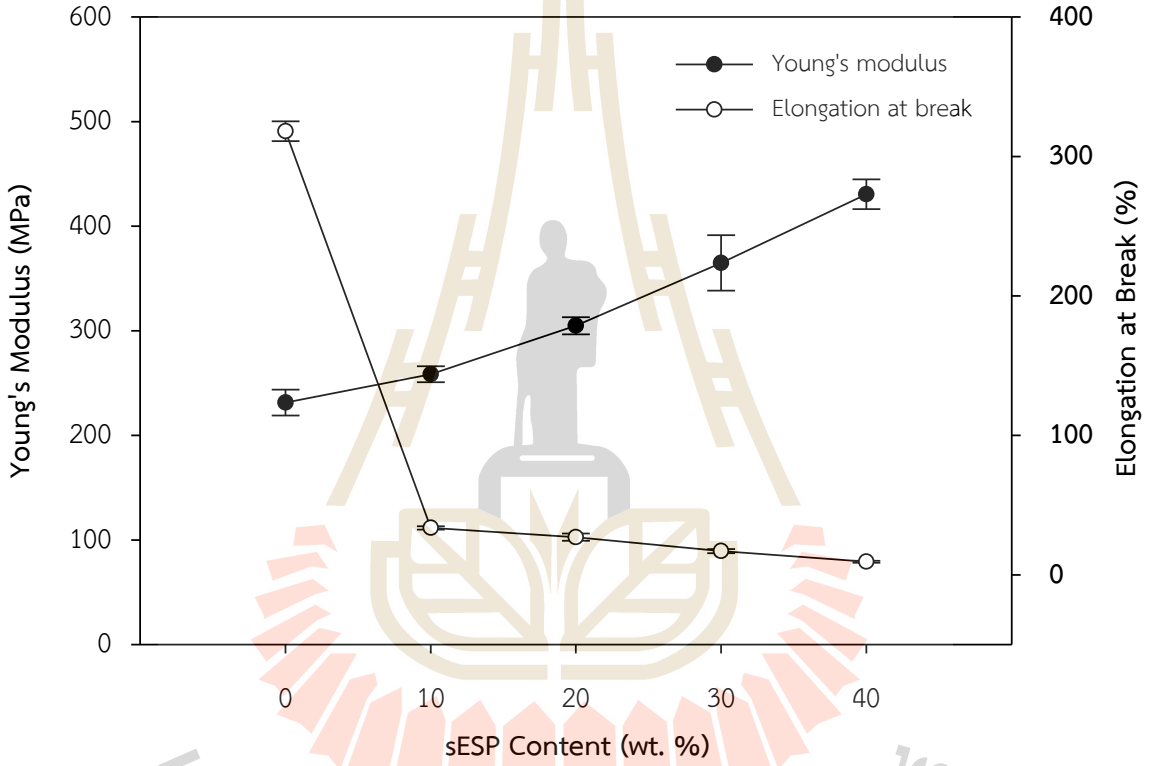
กราฟระหว่างความเค้นดึงและร้อยละการยืดออกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิ-เนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 – 40 โดยน้ำหนัก แสดงในรูปที่ 3.1 กราฟระหว่างความเค้นและร้อยละการยืดออกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตแสดงให้เห็นจุดคราก และลักษณะ cold drawing กับ strain hardening ก่อนที่ชิ้นทดสอบจะแตกหัก สำหรับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดร้อยละ 10 20 30 และ 40 โดยน้ำหนัก พฤติกรรมการแตกหักเป็นการแตกหักแบบเปราะ กราฟระหว่างความเค้นดึงและร้อยละการยืดออกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดร้อยละ 10 20 30 และ 40 โดยน้ำหนัก ไม่แสดงจุดครากที่ชัดเจน และก่อนที่ชิ้นทดสอบจะแตกหัก ไม่ปรากฏช่วง cold drawing และ strain hardening เมื่อเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่คัดขนาดพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทจะดูดซับพลังงานได้ลดลงก่อน แตกหัก ทั้งนี้เป็นผลจากการที่ปริมาณของผงเปลือกไข่คัดขนาดที่เพิ่มขึ้นไปขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ในระหว่างที่ได้รับแรงกระทำ [2]



รูปที่ 3.1 กราฟระหว่างความเค้นดึง (tensile stress) และร้อยละการยืด (elongation, %) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (neat PBS) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนทที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก

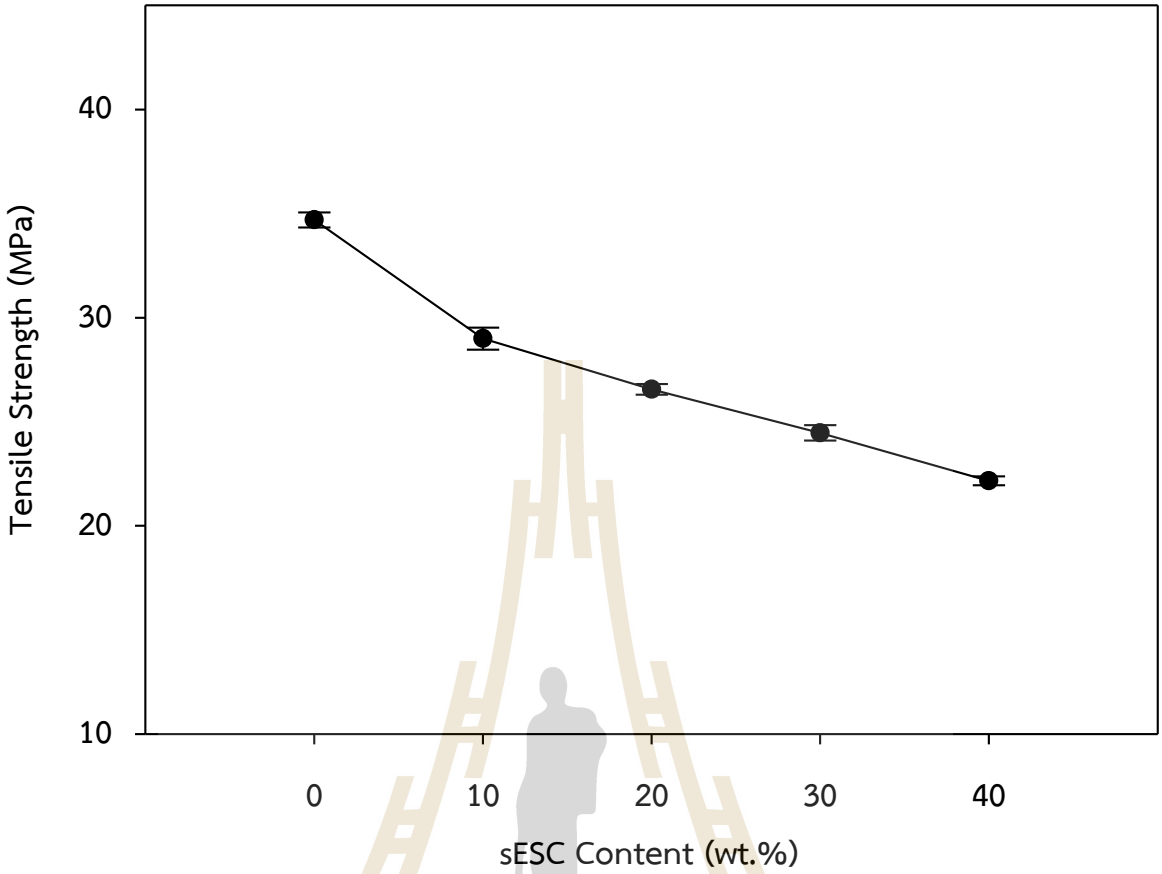
3.4.2.2 สมบัติความทนต่อแรงดึง (Tensile Properties)

มอดุลัสของยังก์ (Young's modulus) และร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด (elongation at break) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด ร้อยละ 10 – 40 โดยน้ำหนัก แสดงในรูปที่ 3.2 มอดุลัสของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของผงเปลือกไข่คัดขนาดเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของมอดุลัสของยังก์นี้เกิดจากการเติมอนุภาคแข็งของผงเปลือกไข่คัดขนาด แต่ร้อยละการยืดออก ณ จุดขาดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดลดลงเมื่อปริมาณของผงเปลือกไข่คัดขนาดเพิ่มขึ้นและต่ำกว่าร้อยละการยืดออก ณ จุดขาดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 3.2 กราฟระหว่างมอดุลัสของยังก์ (Young's modulus) และร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด (elongation at break, %) และปริมาณผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด (sESP content, wt. %) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมและเติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด

ผลของปริมาณผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดที่มีต่อความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาด ร้อยละ 10 – 40 โดยน้ำหนัก แสดงในรูปที่ 3.3 ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดต่ำกว่าของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต เมื่อเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่คัดขนาด ความทนทานต่อแรงดึงของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดลดลงตามลำดับปริมาณผงเปลือกไข่ที่เพิ่มขึ้น

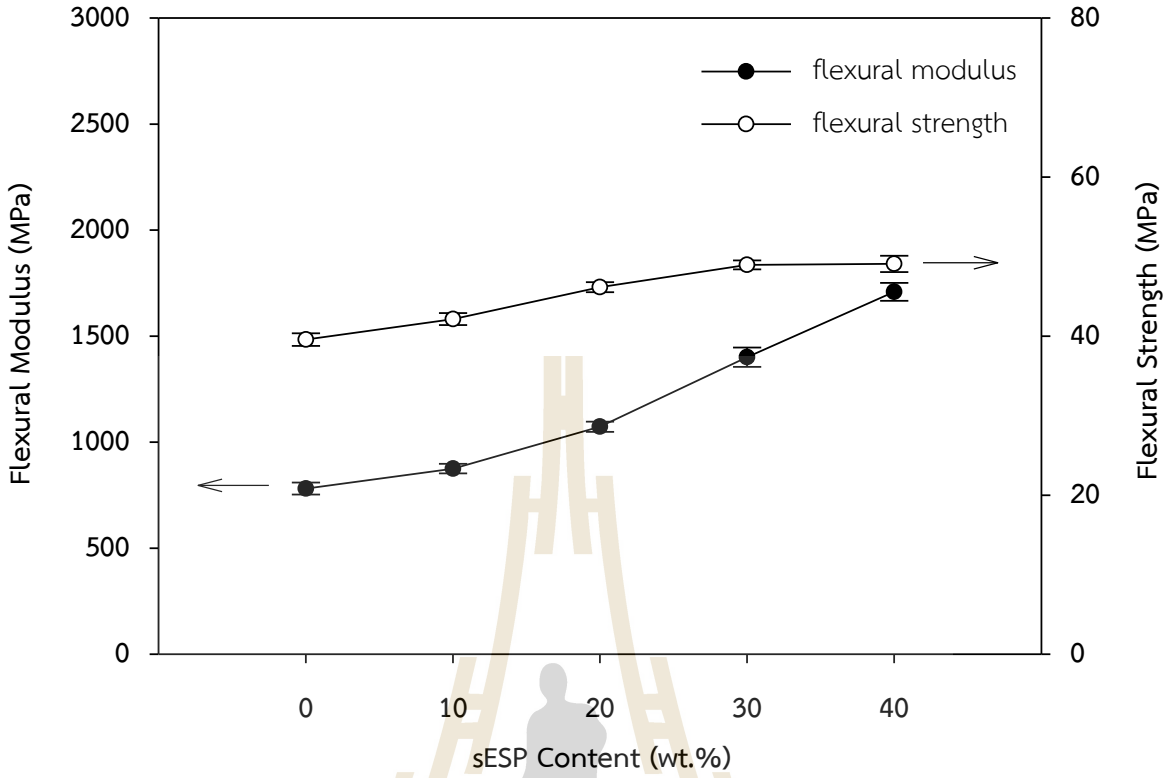


รูปที่ 3.3 กราฟระหว่างความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) และปริมาณผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด (sESP content) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมและเติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก

3.4.2.3 สมบัติความทนต่อแรงดัด (Flexural Properties)

มอดุลัสแรงดัดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ และมอดุลัสแรงดัดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทเพิ่มขึ้นตามปริมาณผงเปลือกไข่คัดขนาดที่เพิ่มขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่าความทนทานต่อการดัดโค้งของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตปรับปรุงได้โดยการเติมผงเปลือกไข่คัดขนาด นอกจากนี้ความทนทานต่อแรงดัดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่คัดขนาดเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ความทนทานต่อแรงดัดเป็นสมบัติทางกลที่ขึ้นกับการยึดติดระหว่างพื้นผิวอนุภาคผงเปลือกไข่คัดขนาดและพอลิเมอร์เมทริกซ์ การเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่คัดขนาดในพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตจึงไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพการยึดติดระหว่างสองเฟสดังกล่าว

มอดุลัสของยังก์ ความทนทานต่อแรงดึง ร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด มอดุลัสแรงดัด และความทนทานต่อแรงดัด ได้สรุปไว้ในตารางที่ 3.3



รูปที่ 3.4 กราฟระหว่างมอดุลัสแรงดัด (flexural modulus) และความทนทานต่อแรงดัด (flexural strength) และ ปริมาณผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด (sESP content) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมและเติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ 3.3 ความทนทานต่อแรงดึง มอดุลัสของยังก์ ร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด มอดุลัสแรงดัด และความทนทานต่อแรงดัดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมและเติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก

sESP Content (wt.%)	Young's Modulus (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Flexural Modulus (MPa)	Flexural Strength (MPa)
0	231.3±12.3	34.7±0.3	318.1±7.0	781.4±28.6	39.5±0.7
10	258.4±7.6	29.0±0.5	33.7±1.2	875.4±22.4	42.1±0.7
20	304.8±8.2	26.5±0.2	27.0±2.5	1073.0±24.1	46.1±0.6
30	364.9±26.5	25.2±0.2	17.0±1.4	1400.6±45.8	48.9±0.5
40	430.5±14.2	22.4±0.3	9.4±0.6	1709.1±42.5	49.0±1.0

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

3.4.2.4 สมบัติความทนต่อแรงกระแทก (Impact Resistance)

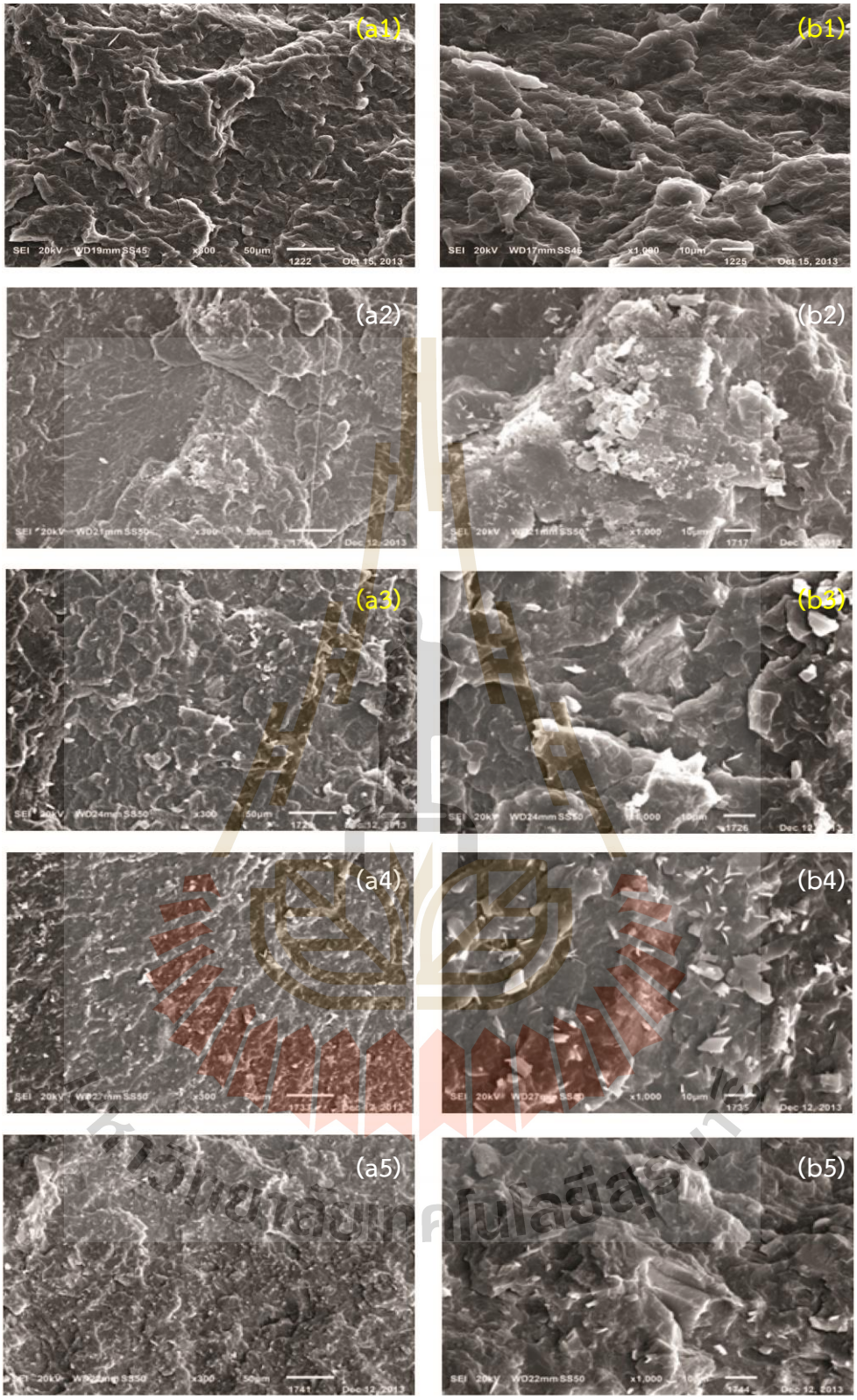
ความทนทานต่อแรงกระแทก (impact strength) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต มากกว่า 130 กิโลจูลต่อตารางเมตร เมื่อเติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ชิ้นทดสอบไม่แตกหักภายใต้ข้อจำกัดของเครื่องมือวัดที่ 130 กิโลจูลต่อตารางเมตร เมื่อปริมาณผงเปลือกไข่คัดขนาดที่เติมเพิ่มขึ้นเป็น 20 30 และ 40 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทลดลง ดังแสดงในตารางที่ 3.4 ปริมาณที่เพิ่มขึ้นของผงเปลือกไข่คัดขนาดทำให้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทสูญเสียความสามารถในการดูดซับพลังงานการตกกระแทกก่อนที่จะแตกหัก

ตารางที่ 3.4 ความทนทานต่อแรงกระแทก (impact strength) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมและเติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดในปริมาณ (sESP content) ร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก

sESP Content (wt.%)	Impact Strength (kJ/m^2)
0	>130
10	>130
20	60.4±9.6
30	39.1±7.0
40	26.5±6.7

3.4.3 ลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด ที่ปริมาณ ต่างๆ แสดงในรูปที่ 3.5 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดที่แสดงลักษณะพื้นผิวแตกหักที่มีอนุภาคผงเปลือกไข่คัดขนาดเกาะกลุ่มกัน (agglomeration) เมื่อปริมาณผงเปลือกไข่คัดขนาดเท่ากับร้อยละ 20 ซึ่งการกระจายตัวของอนุภาคผงเปลือกไข่คัดขนาดในเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตไม่สม่ำเสมอ การเกาะกลุ่มและการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของอนุภาคผงเปลือกไข่ ส่งผลให้สมบัติทางกลด้อยลงเช่นความทนทานต่อแรงดึง ณ จุดขาดและความทนทานต่อแรงกระแทก นอกจากนี้ลักษณะพื้นผิวแตกหักของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดแสดงให้เห็นลักษณะแตกหักแบบเปราะ ซึ่งแตกต่างจากพื้นผิวแตกหักของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ซึ่งเป็นลักษณะพื้นผิวแตกหักแบบเหนียว



รูปที่ 3.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (x300 (a) และ x1000 (b)) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (1), พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 (2), ร้อยละ 20 (3) ร้อยละ 30 (4) และ ร้อยละ 40 (5) โดยน้ำหนัก

3.4.4 สมบัติทางความร้อน (Thermal Properties) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่

3.4.4.1 การเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อน (Thermal Degradation)

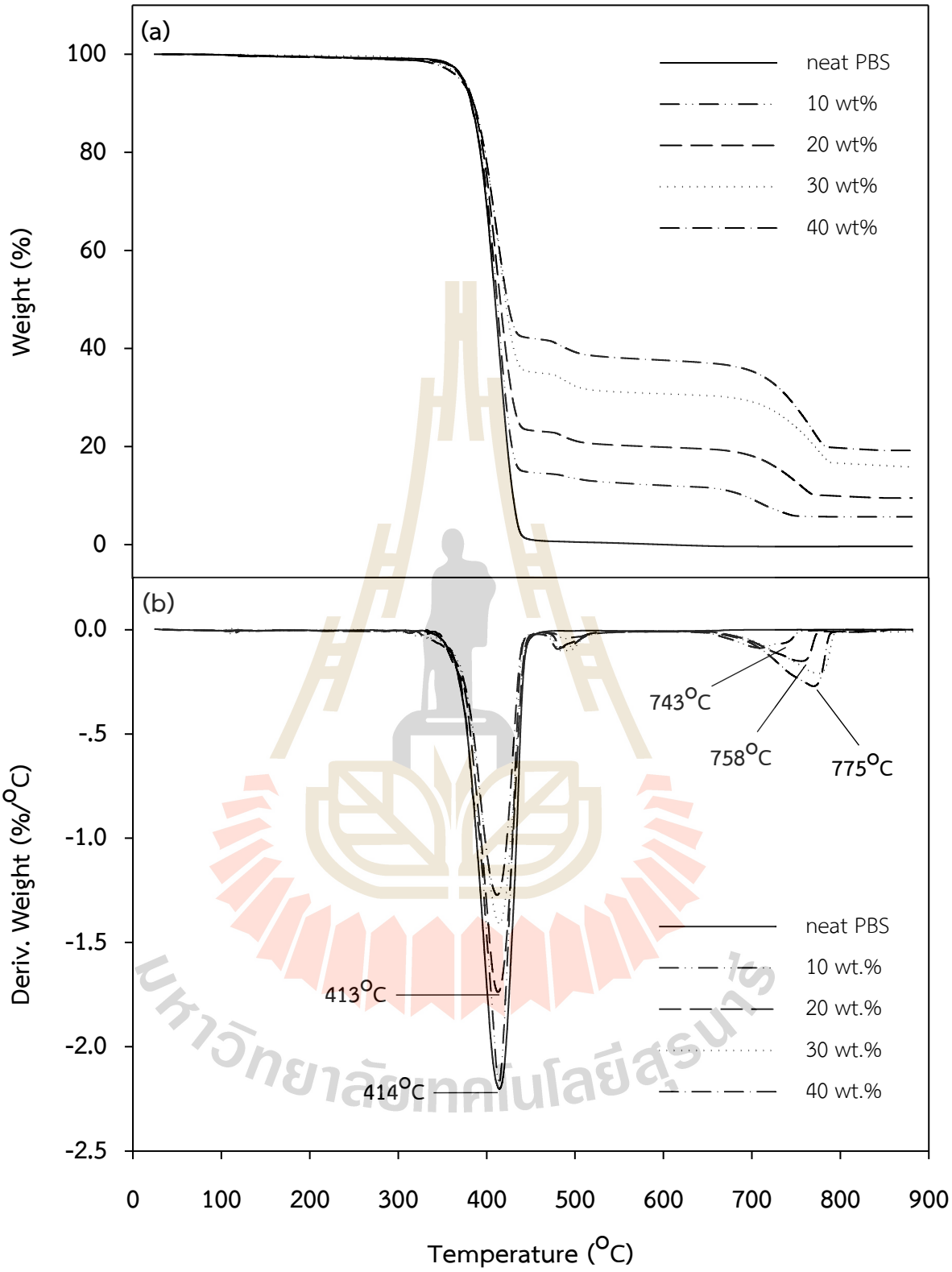
กราฟ TGA และ DTGA ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด ร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก แสดงในรูปที่ 3.6 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตแสดงทรานซิชันทางความร้อนขั้นเดียวที่อุณหภูมิ 414 องศาเซลเซียส

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาด แสดงทรานซิชันทางความร้อนทั้งหมดสามขั้น ทรานซิชันทางความร้อนขั้นแรก (the first transition) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 413 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลมาจากการเสื่อมสลายทางความร้อน (thermal degradation) ของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต การมีอยู่ของอนุภาคผงเปลือกไข่คัดขนาดในเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตไม่มีผลทำให้อุณหภูมิการเสื่อมสลายด้วยความร้อนขั้นแรกของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเปลี่ยนแปลง

ทรานซิชันทางความร้อนขั้นที่สอง (the second transition) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดร้อยละ 10 20 30 และ 40 โดยน้ำหนัก เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 486 483 485 และ 481 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เนื่องจากการเสื่อมสลายทางความร้อนของเฟส bound PBS ซึ่งเป็นส่วนของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ยึดติดได้ดีกับอนุภาคผงเปลือกไข่ [3] เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพื้นผิวอนุภาคผงเปลือกไข่คัดขนาด พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดไม่แสดงทรานซิชันทางความร้อนของ bound PBS

ทรานซิชันทางความร้อนขั้นที่สาม (the third transition) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดร้อยละ 10 20 30 และ 40 โดยน้ำหนัก เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 743 758 775 และ 775 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เนื่องจากการเสื่อมสลายทางความร้อนของผงเปลือกไข่คัดขนาดที่กระจายอยู่ใน เมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต เมื่อปริมาณผงเปลือกไข่คัดขนาดเพิ่มขึ้น อุณหภูมิการเสื่อมสลายด้วยความร้อนของผงเปลือกไข่คัดขนาดสูงขึ้น

ผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดเสื่อมสลายทางความร้อน ณ 777 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเสื่อมสลายของแคลเซียมคาร์บอเนตที่เป็นองค์ประกอบของเปลือกไข่ ดังแสดงในหัวข้อ 2.4.5 บทที่ 2 เมื่อเติมผงเปลือกไข่ลงในพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต อุณหภูมิการเสื่อมสลายทางความร้อนของแคลเซียมคาร์บอเนตลดลงอาจเป็นผลเนื่องจาก เมื่อสารอินทรีย์เมทริกซ์ของเปลือกไข่ (eggshell matrix) ที่ยึดผลึกแคลเซียมคาร์บอเนตไว้ด้วยกันนั้นเกิดการเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อน ที่ 324-327 องศาเซลเซียส และประกอบกับเฟสของ bound PBS ที่พื้นผิวของผงเปลือกไข่เสื่อมสลายทางความร้อน ที่ 486 483 485 และ 481 องศาเซลเซียส เมื่อเติมผงเปลือกไข่ในปริมาณร้อยละ 10 20 30 และ 40 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ทำให้อนุภาคของผงเปลือกไข่ลดขนาดลง อนุภาคสารตัวเติมที่มีขนาดเล็กอุณหภูมิการเสื่อมสลายทางความร้อนของสารตัวเติมจะลดลง ดังนั้นอุณหภูมิการเสื่อมสลายของผงเปลือกไข่ที่กระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตจึงน้อยกว่าอุณหภูมิการเสื่อมสลายของผงเปลือกไข่ที่ยังไม่ได้เติมลงในพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต



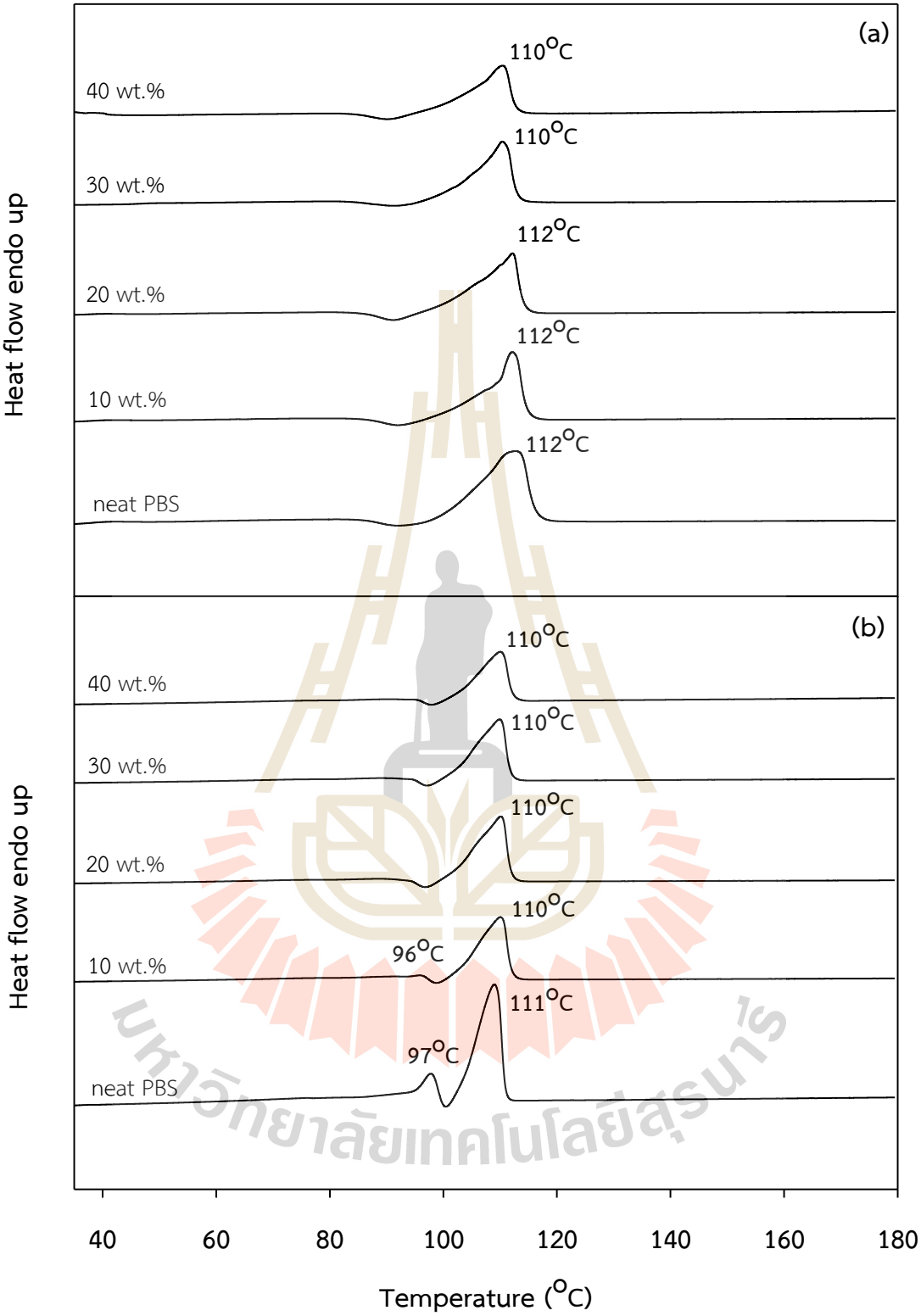
รูปที่ 3.6 กราฟ TGA (a) และ DTGA (b) ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก

3.4.4.2 อุณหภูมิการหลอมเหลวและอุณหภูมิการเกิดผลึก (Melting and Crystallization Temperature)

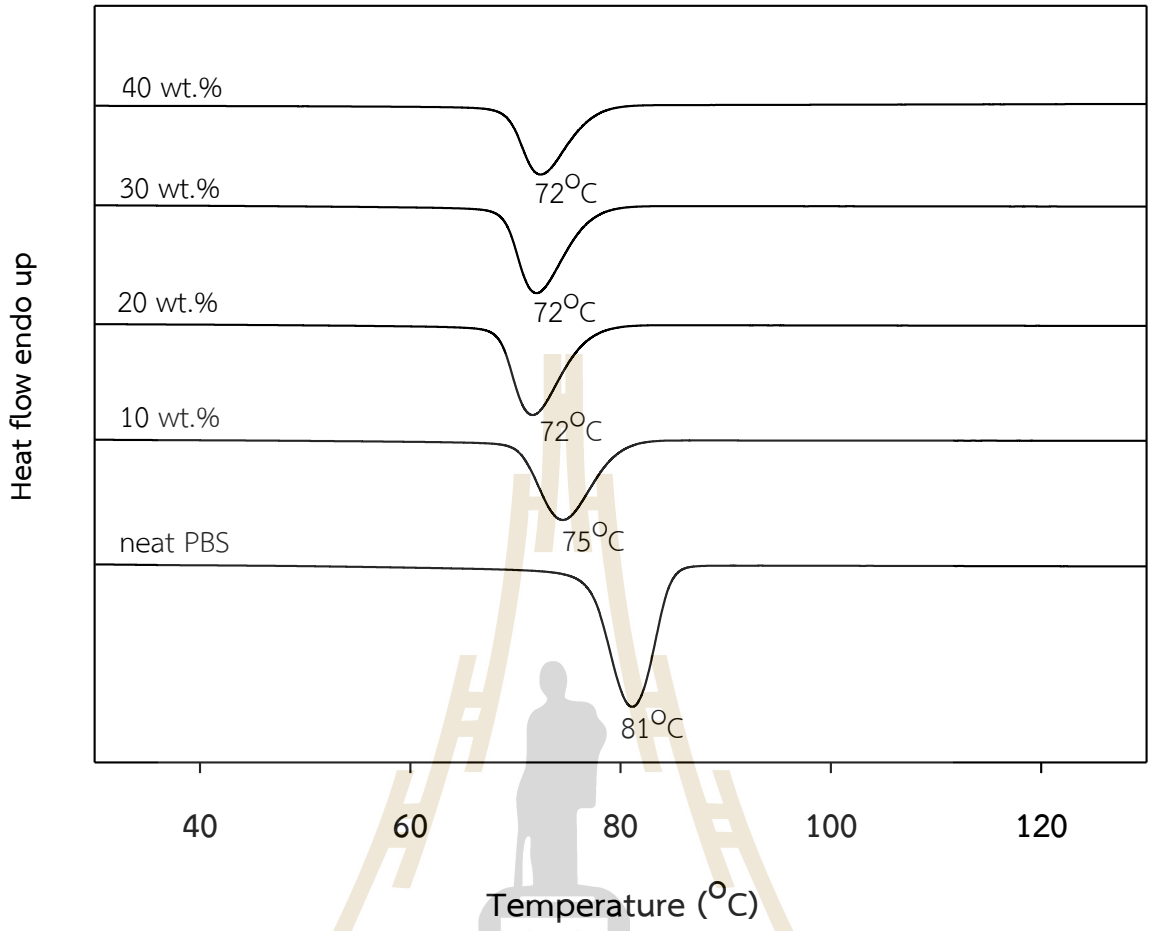
กราฟ DSC thermogram ที่ได้จากกระบวนการให้ความร้อนครั้งแรก (first heating scan) และครั้งที่สอง (second heating scan) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด แสดงในรูปที่ 3.7 (a) และ 3.7 (b) ตามลำดับ จากกราฟการให้ความร้อนครั้งแรกแสดงให้เห็นว่า ในระหว่างกระบวนการให้ความร้อนพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตแสดงพฤติกรรมการหลอมเหลวของผลึกเป็นหนึ่งเดียว ณ 112 องศาเซลเซียส ร่วมกับการเกิดผลึกเย็น (cold crystallization) ณ อุณหภูมิประมาณ 99 องศาเซลเซียส และปริมาณผงเปลือกไข่คัดขนาดไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิการหลอมเหลวและอุณหภูมิการเกิดผลึกเย็นของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.7 (a)

จากกราฟการให้ความร้อนครั้งที่สอง ดังรูปที่ 3.7 (b) แสดงให้เห็นว่าพีคการหลอมเหลวของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตมีสองพีค โดยมีพีคการหลอมเหลวหลักที่ 111 องศาเซลเซียส และพีคการหลอมละลายอีกพีคหนึ่งเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า คือที่ 96 - 97 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าในการทำให้เย็นตัวอย่างช้า ๆด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จะมีผลึกพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเกิดขึ้นสองรูปแบบ สำหรับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดแสดงพีคการหลอมเหลวที่ 110 องศาเซลเซียส โดยที่ปริมาณผงเปลือกไข่คัดขนาด ไม่มีผลต่อพฤติกรรมการหลอมเหลวของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ซึ่งแสดงพีคการหลอมเหลวพีคเดียวที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และมีพีคการหลอมเหลวในลักษณะไหล่พีค (shoulder peak) ปรากฏที่อุณหภูมิประมาณ 107 องศาเซลเซียส Phya และคณะ (2011) [1] ได้ศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดที่มี OMMT (organomontmorillonite) เป็นวัสดุเสริมแรงนาโน Phya และคณะ ได้อธิบายว่าการเกิดพีคการหลอมเหลวที่อุณหภูมิต่ำกว่าของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตในระหว่างการให้ความร้อน เป็นผลมาจากความหนาของชั้นผลึก lamella ที่แตกต่างกัน ดังนั้นการที่พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดแสดงไหล่พีคที่อุณหภูมิ 107 องศาเซลเซียส เป็นข้อบ่งชี้ว่าชั้นผลึก lamella ของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตมีความหนาที่แตกต่างกัน เนื่องจากการมีอนุภาคผงเปลือกไข่คัดขนาดในขณะเกิดผลึก อุณหภูมิการเกิดผลึกเย็นของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 97 และ 96 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

จากกราฟ DSC thermogram จากการทำให้เย็นตัวครั้งแรก (first cooling scan) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาด ดังรูปที่ 3.8 แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature, T_c) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดลดลง การเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่คัดขนาดไม่มีนัยสำคัญต่ออุณหภูมิการเกิดผลึกของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต



รูปที่ 3.7 กราฟ DSC thermogram ของการให้ความร้อนครั้งแรก (a) และการให้ความร้อนครั้งที่สอง (b) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 3.8 กราฟ DSC thermogram จากการทำให้เย็นตัวครั้งแรก (first cooling scan) ของพอลิบิวทิลีน-ซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก

3.4.5 ปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่

กราฟ DSC thermogram จากการให้ความร้อนครั้งแรกแสดงให้เห็นว่าปริมาณผลึกของพอลิ-บิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด จากกระบวนการขึ้นรูปแตกต่างกัน ดังแสดงในตาราง 3.5 ปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตสูงกว่าปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาด และเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่คัดขนาดเพิ่มขึ้นปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดลดลง

ในการทำให้ชิ้นทดสอบเย็นตัวระหว่างกระบวนการขึ้นรูป ผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดที่เติมในพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตจะไปขัดขวางการเกิดผลึกของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ทำให้ปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่มีการเติมผงเปลือกไข่ลดลง และเมื่อเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่การเข้าสู่โครงสร้างผลึกของสายโซ่พอลิเมอร์จะถูกขัดขวางมากขึ้นจากอนุภาคของผงเปลือกไข่ ทำให้ปริมาณผลึกลดลงเมื่อปริมาณของผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้น

จากการให้ความร้อนครั้งที่สอง ปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตสูงกว่าปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาด และปริมาณผลึกลดลงตามปริมาณผงเปลือกไข่คัดขนาดที่เพิ่มขึ้น ปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ได้จากการให้ความร้อนครั้งที่สองลดลงเมื่อเทียบกับการให้ความร้อนครั้งแรก แต่ปริมาณผลึกที่ได้จากการให้ความร้อนครั้งที่สองของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาดไม่แตกต่างจากปริมาณผลึกจากการให้ความร้อนครั้งแรก

อุณหภูมิการหลอมเหลว อุณหภูมิการเกิดผลึก และปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาด ร้อยละ 10 – 40 โดยน้ำหนัก ได้สรุปไว้ในตารางที่ 3.5

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ 3.5 อุณหภูมิการเสื่อมสลาย (T_d) อุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m), อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) ความร้อนของการหลอมเหลว (ΔH_f) และปริมาณผลึก (X_c) ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมและเติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 10 - 40 โดยน้ำหนัก

sESP Content (wt.%)	T_d (°C)			T_m (°C)			T_c (°C)	ΔH_f (J/g)		X_c (%)	
	PBS	Bound PBS	sESP	1st scan	2nd scan			1st scan	2nd scan	1st scan	2nd scan
					low	high					
0	414	-	-	112	97	111	81	58.6	48.8	53.1	44.2
10	413	486	743	112	96	110	75	51.4	51.6	42.0	42.1
20	413	483	758	112	-	110	72	48.6	56.0	35.2	40.6
30	413	485	775	110	-	110	72	42.3	46.9	26.9	29.8
40	413	481	775	110	-	110	72	37.0	39.8	20.1	21.6

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

3.5 สรุปผลการศึกษา

1. ดัชนีการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลดลงเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้น และดัชนีการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่สูงกว่าของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต
2. การเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการแตกหักแบบเหนียวไปเป็นการแตกหักแบบเปราะเกิดขึ้นที่ปริมาณผงเปลือกไข่ ที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก
3. ความทนทานต่อแรงดึง ณ จุดขาด และร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด ลดลงเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้น
4. มอดุลัสของยังก์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้น
5. ความทนทานต่อแรงดัดและมอดุลัสแรงดัดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้น
6. ความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่น้อยกว่าของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต
7. การเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อนของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเกิดขึ้นในสองขั้นตอนคือ ขั้นตอนแรกจะเสื่อมสลายที่อุณหภูมิต่ำกว่าพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมผงเปลือกไข่เล็กน้อย และการเสื่อมสลายขั้นที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าการเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อนในขั้นตอนแรก
8. พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตแสดงพฤติกรรมการหลอมเหลวของผลึกเป็นหนึ่งเดียว ณ 112 องศาเซลเซียส ร่วมกับการเกิดผลึกเย็น (cold crystallization) ณ อุณหภูมิประมาณ 99 องศาเซลเซียส การเติมและการเพิ่มขึ้นของปริมาณผงเปลือกไข่ไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิการหลอมเหลวและอุณหภูมิการเกิดผลึกเย็นของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต
9. การเติมผงเปลือกไข่ทำให้อุณหภูมิการเกิดผลึกของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิการเกิดผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต การทำให้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเย็นตัวอย่างช้า ๆ ทำให้ได้รูปผลึก 2 แบบ แต่รูปผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ที่ได้จากการทำให้เย็นตัวอย่างช้า ๆ มีเพียงรูปผลึกเดียว
10. การเติมผงเปลือกไข่ทำให้ปริมาณผลึกของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตลดลงตามปริมาณผงเปลือกไข่ที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม การทำให้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่เย็นตัวอย่างช้า ๆ มีผลทำให้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่มีปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น

เอกสารอ้างอิง

1. Y. J. Phya, W. S. Chow, and Z. A. Mohd Ishak (2011). *The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly (butylene succinate)/organomontmorillonite nanocom-posites*. **Polym. Degrad. Stab**. **96**: 1194-1203.
2. S-Y Fu, X-Q Feng, B. Lauke, and Y-W Mai (2008). *Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate – polymer composites*. **Composite Part B. 39**: 933-961.
3. G. Ji, Z. Hongqi, Q. Chenze, and Z. Minfeng (2009). *Mechanism of interaction of eggshell microparticles with epoxy resins*. **Polym. Eng. Sci. 49**: 1383-1388.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 4
การศึกษาสมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหักของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่

4.1 ระเบียบวิธีวิจัย

- เตรียมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทที่เติมผงเปลือกไข่ไก่ลอกเมมเบรนคัดขนาด ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก เนื่องจากเป็นปริมาณที่ให้สมบัติความทนต่อการดัดโค้งที่ดี และมอดุลัสของยังก์ไม่น้อยกว่า 0.3 GPa และ ความเครียด ณ จุดที่ล้มเหลว (failure strain) ไม่น้อยกว่า 0.25
- ทดสอบสมบัติการไหล สมบัติความทนต่อแรงดึง และสมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหัก (fracture toughness) และตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทที่เติมผงเปลือกไข่ไก่ลอกเมมเบรนคัดขนาด

4.2 วัตถุดิบ

- เปลือกไข่ไก่ที่ใช้ในงานวิจัยได้จากฟาร์มมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- ผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด (sieved eggshell powder, sESP) ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 27.39 ไมโครเมตร และมีขนาดอนุภาค 1.7 – 152.5 ไมโครเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งยังมีขนาดอนุภาคในระดับไมโครเมตร เมื่อเปรียบเทียบกับผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด อนุภาคเฉลี่ย 13.96 ไมโครเมตร และ มีขนาดอนุภาค 0.34 – 40.02 ไมโครเมตร ที่ใช้ในบทที่ 3

ตารางที่ 4.1 ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด

Eggshell	Particle Size Distribution (μm)				Particle Range (μm)	Span
	D [4,3]	D [0,1]	D [0,5]	D [0,9]		
sESP	27.39	7.9	22.0	53.7	1.7 – 152.5	2.1

- พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (poly (butylene succinate) (PBS), (BioPBSTM ,FZ71PM, PTT MCC Biochem Co., Ltd.) สมบัติทางกายภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตแสดงในตารางที่ 4.2
- สารป้องกันการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน (heat stabilizer) (Irganox 1010, Merit Solution Co., Ltd.) ใช้ในขั้นตอนการผสมด้วยเครื่องผสมภายใน
- สารชะลอการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (antioxidant) (Irgafos 168, Merit Solution Co., Ltd.) ใช้ในขั้นตอนการผสมด้วยเครื่องผสมภายใน

ตารางที่ 4.2 สมบัติทางกายภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

Properties	PBS
Density (g/cm^3)	1.260
Melt flow index (@ 190°C, 2.16 kg)	26.7*
Melting temperature (°C)	115
Yield stress (MPa)	40
Stress at break (MPa)	30
Strain at break	170
Flexural modulus (MPa)	630
Flexural strength (MPa)	40
Izod impact strength @ 23°C (kg/cm^2)	7

*ตรวจสอบจากห้องปฏิบัติการ

4.3 วิธีการทดลอง

4.3.1 การเตรียมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทที่เติมผงเปลือกไข่

อบเม็ดพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตด้วยอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง) ด้วยเตาอบสุญญากาศ (Binder model VD53) ผสมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด (sESP) ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก โดยใช้เครื่องผสมภายใน (internal mixer, HAKE model CT, MX50-TQ) ที่อุณหภูมิการผสม 120 องศาเซลเซียส ภายใต้ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที โดยขั้นแรกทำการหลอมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต เป็นเวลา 2 นาที จากนั้นเติมผงเปลือกไข่คัดขนาดลงไป ระยะเวลาที่ใช้ในการผสมทั้งหมด 4 นาที เมื่อได้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทแล้วจึงนำไปบดเพื่อย่อยขนาดโดยใช้เครื่องบด (Plastic grinding machinery (PRM) MGK model 2121R-2f-80) ก่อนนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบ

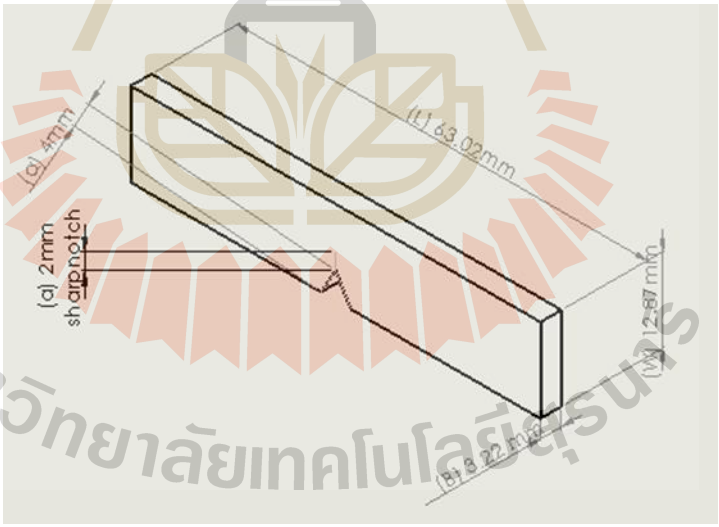
นำพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทที่บดแล้วไปอบด้วยตู้อบลมร้อน (Hot air oven, Despatch model LAC series) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ก่อนนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบโดยใช้เครื่องฉีดเข้าแบบ (injection molding machine, Chuan Lih Fa model CLF80T) โดยอุณหภูมิขึ้นรูปเท่ากับ 180 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของสกรู 130 รอบต่อนาที ความเร็วของการฉีดเข้าแบบ 47 มิลลิเมตรต่อวินาที ความดันคงค้าง 617 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร และอุณหภูมิแม่พิมพ์เท่ากับ 30 องศาเซลเซียส

4.3.2 การทดสอบสมบัติทางกายภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทที่เติมผงเปลือกไข่

ตรวจสอบดัชนีการไหล (Melt Flow Index, MFI) ตามมาตรฐาน ASTM D1238 โดยใช้เครื่องวัดดัชนีการไหล (melt flow indexer, Kayeness model D4004HV) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส และน้ำหนักกด 2.16 กิโลกรัม

ทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง (tensile test) ตามมาตรฐาน ASTM D638 โดยใช้เครื่อง Universal Testing Machine (UTM, Instron model 5565) เซลล์วัดแรง (load cell) 5 กิโลนิวตัน และอัตราเร็วของการดึง (cross head speed) 10 มิลลิเมตรต่อนาที

ทดสอบสมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหัก (fracture toughness Test) ของชิ้นทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D5045 โดยใช้เครื่อง Universal Testing Machine (UTM, Instron model 5565) เซลล์วัดแรง (load cell) 5 กิโลนิวตัน ภายใต้ แรงดัดโค้ง แบบ 3 point bending ขนาดของ span length เท่ากับ 52 มิลลิเมตร ความเร็วของหัวกดขณะทดสอบ (cross head speed) เท่ากับ 10 มิลลิเมตรต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง ทดสอบอย่างน้อย 5 ชิ้นทดสอบ ชิ้นทดสอบเป็นแบบ SENB (single edge notched bend) มีความยาว (L) 63.02 มิลลิเมตร, มีความกว้าง (W) 12.87 มิลลิเมตร, มีความหนา (B) 3.22 มิลลิเมตร รอยบากของชิ้นทดสอบ (a) เท่ากับ 6 มิลลิเมตร โดยทำการบากด้วยเครื่องบากชิ้นงานแบบหมุนตัดด้วยมอเตอร์ 4 มิลลิเมตรก่อนนำไปตัดด้วยเครื่องตัดเลเซอร์ (CNC laser cutting, B-1390) 2 มิลลิเมตร ให้อัตราส่วนระหว่าง a/W เท่ากับ 0.5 ดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ลักษณะของชิ้นทดสอบสมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหักแบบ SENB (single edge notched bend)

การคำนวณค่าความเหนียวที่ต้านการแตกหัก (K_{IC}) เมื่อ S/W = 4, x= a/W = 0.5 โดย 0 < x < 1 ดังสมการที่ 4.1):

$$K_{IC} = \left(\frac{P_Q}{BW^{1/2}}\right) f(x) \tag{4.1}$$

$$f(x) = 6x^{1/2} \frac{[1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{3/2}} \tag{4.2}$$

P_Q = แรงสูงสุดที่ทำให้ชิ้นทดสอบเกิดการแตกหัก (kN)

B = ความหนาของชิ้นทดสอบ (cm)

W = ความกว้างของชิ้นทดสอบ (cm)

ตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope (SEM) Hitachi model 3400) ที่ศักย์ไฟฟ้า 10 kV กำลังขยาย 300X และ 1000X ชิ้นตัวอย่างถูกเคลือบด้วยทองเพื่อเพิ่มความแตกต่างระหว่างเฟสมืดและเฟสสว่าง (phase contrast)

4.4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.4.1 สมบัติการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิท

ดัชนีการไหล (MFI) ณ อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีน-ซัคซิเนตคอมพอสิทที่เติมผงเปลือกไข่คัดขนาด แสดงไว้ในตารางที่ 4.3 การเติมผงเปลือกไข่คัดขนาดร้อยละ 20 โดยน้ำหนักลงไปในพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ทำให้ดัชนีการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

ตารางที่ 4.3 ดัชนีการไหล (melt flow index) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด (sESP content) ที่ ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก

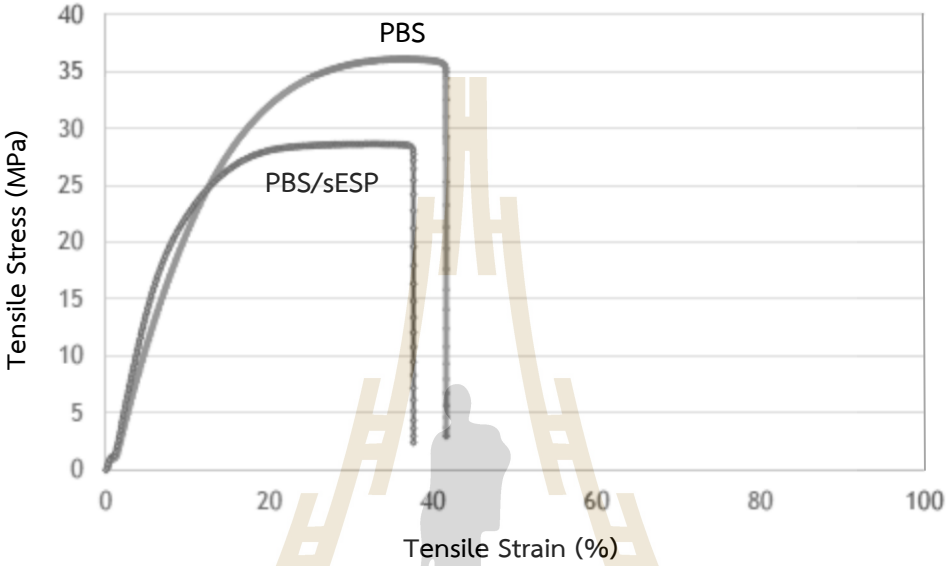
PBS and PBS Composites	Melt Flow Index @190°C (g/min)
PBS	26.7
PBS/sESP	28.2

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

4.4.2 สมบัติทางกลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิท

4.4.2.1 พฤติกรรมความเค้น - ความเครียด (Stress-Strain Behavior)

กราฟระหว่างความเค้นและความเครียดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต-คอมพอสิท ไม่แสดงจุดคราก ที่ชัดเจน มีช่วงของ cold drawing สั้น ๆ ไม่ปรากฏ strain hardening ก่อนที่ชิ้นทดสอบจะแตกหัก พฤติกรรมการแตกหักเป็นการแตกหักแบบเปราะ



รูปที่ 4.2 กราฟระหว่างความเค้นดึง (tensile stress) และร้อยละการยืดออก (elongation) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนทคอมพอสิทที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

4.4.2.2 สมบัติความทนต่อแรงดึง (Tensile Properties)

มอดุลัสของยังก์ (Young's modulus) และร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด (elongation at break) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิท ที่ปริมาณผงเปลือกไข่คัดขนาด ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก แสดงในรูปที่ 4.2 มอดุลัสของยังก์ (Young's modulus) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทสูงกว่ามอดุลัสแรงดึงของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต แต่ร้อยละการยืดออก ณ จุดขาดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทลดลงเมื่อเติมผงเปลือกไข่คัดขนาด ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่จะน้อยกว่าของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ความทนทานต่อแรงดึง มอดุลัสของยังก์ และร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนทคอมพอสิทเสริมแรงด้วยผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก

PBS and PBS Composites	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at Break (%)
PBS	36.53±0.59	265.56±17.27	42.41±0.84
PBS/sESP	27.97±0.30	342.24±12.23	42.18±2.79

4.4.2.3 สมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหัก (Fracture Toughness)

ความเหนียวที่ต้านการแตกหักของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ดังแสดงในตารางที่ 4.5 ซึ่งแตกต่างจาก การลดลงของความทนทานต่อแรงกระแทก (impact strength) เมื่อเติมผงเปลือกไข่คัดขนาดร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ดังแสดงใน หัวข้อ 3.4.2.4 ในบทที่ 3 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และขนาดอนุภาคเฉลี่ยผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาด 27.39 และ 13.96 ไมโครเมตร ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อความทนทานต่อแรงกระแทก อย่างไรก็ตามในการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทกใช้แรงดัดโค้ง (bending force) ซึ่งในขณะที่การทดสอบความเหนียวที่ต้านการแตกหักใช้แรงดัดโค้ง 3 จุด (3-point bending) และค่าความเหนียวที่ต้านการแตกหัก (fracture toughness) เป็นค่าที่บ่งบอกความสามารถในการรับแรงโดยที่รอยแยกไม่ขยายขนาด ส่วนค่าความทนทานต่อแรงกระแทก เป็นค่าที่บ่งบอกถึงพลังงานที่ทำให้ชิ้นงานแตกหัก

ตารางที่ 4.5 สมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหัก (Fracture Toughness) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนทคอมพอสิทเสริมแรงด้วยผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก

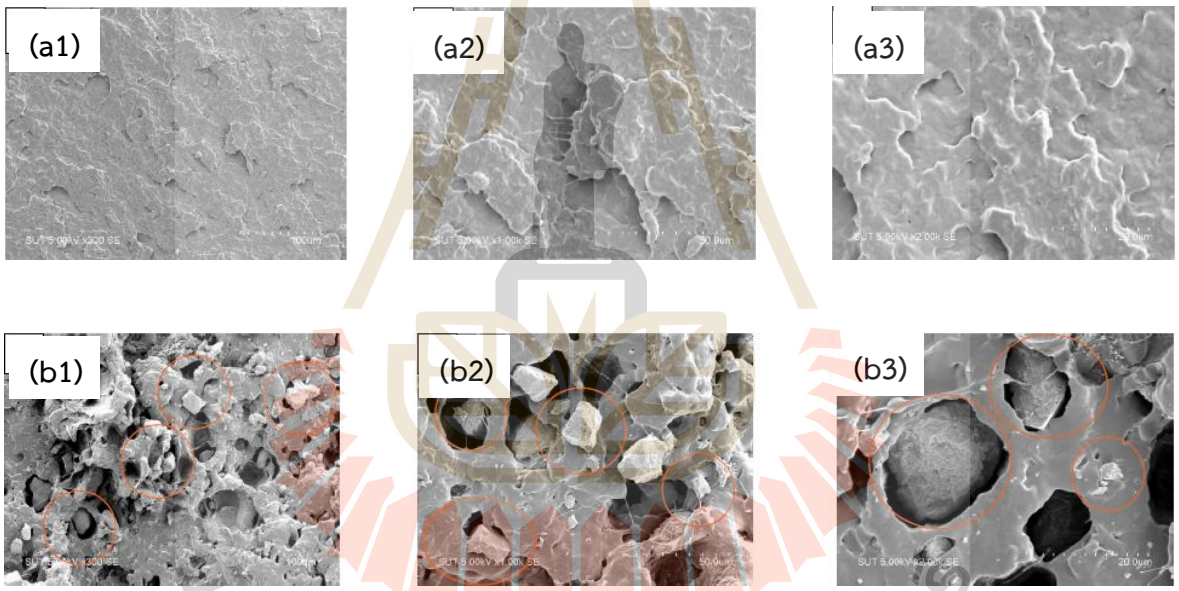
PBS and PBS Composites	Fracture Toughness ($MPam^{1/2}$)
PBS	5.20+0.15
PBS/sESP	5.04+0.10

4.4.3 ลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิท

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทที่ปริมาณผงเปลือกไข่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก แสดงในรูปที่ 4.3

พื้นผิวแตกหักของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเป็นลักษณะพื้นผิวแตกหักแบบเหนียว พื้นผิวแตกหักของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทที่เติมผงเปลือกไข่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก เป็นลักษณะพื้นผิวแตกหักแบบเปราะ และการกระจายตัวของอนุภาคผงเปลือกไข่ในเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตไม่สม่ำเสมอ และมีการเกาะกลุ่มของอนุภาคผงเปลือกไข่ มีช่องว่างขนาดใหญ่ระหว่าง อนุภาคผงเปลือกไข่และเมทริกซ์

อย่างไรก็ตามสมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหักระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ อาจเป็นผลเนื่องจากมีการยึดติดกันบางส่วนระหว่างอนุภาคผงเปลือกไข่และเมทริกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 (b3) แสดงให้เห็นการเกิด bound PBS ที่พื้นผิวของผงเปลือกไข่



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด x300 (1) x1000 (2) และ x2000 (3) ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (a) และ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทที่ปริมาณผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนคัดขนาดร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก (b)

4.4 สรุปผลการศึกษา

1. พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จะมีค่ามอดุลัสของยังก์เพิ่มขึ้น แต่ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) และร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด ลดลง
2. สมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหัก (fracture toughness) ระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ
3. พื้นผิวของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนสามารถยึดติดได้บางส่วนกับเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

เอกสารอ้างอิง

1. S-Y Fu, X-Q Feng, B. Lauke, and Y-W Mai (2008). *Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate – polymer composites*. **Composite Part B. 39**: 933-961.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 5
บทสรุปการวิจัย

5.1 การเตรียมและการศึกษาสมบัติทางกายภาพของผงเปลือกไข่

ผงเปลือกลอกเมมเบรนประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตในรูปผลึกแคลไซท์ในปริมาณไม่ต่ำกว่าร้อยละ 97 โดยน้ำหนัก ใกล้เคียงกับความบริสุทธิ์ร้อยละ 98-99 โดยน้ำหนักของแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า การลอกเมมเบรนออกก่อนบดทำให้ผงเปลือกไข่มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น และผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรน มี ธาตุ Mg, Na, S, P, K, Cl, Si เป็นองค์ประกอบน้อยกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีธาตุ Sr, Al, Fe, Ba, Zn ในปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 0.01 และมีปริมาณสารอินทรีย์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อนที่ อุณหภูมิ 324-327°C และ 777°C

5.2 การศึกษาผลของปริมาณผงเปลือกไข่ต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่

การใช้ผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนเป็นสารตัวเติมในพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตทำให้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อน ดังนั้นในการขึ้นรูปด้วยกระบวนการทางความร้อนต้องใช้สารเสริมเสถียรภาพทางความร้อน (heat stabilizer)

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ เติมผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนเป็นสารตัวเติมจะมีพฤติกรรมการแตกหักแบบเปราะในขณะที่พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตมีพฤติกรรมการแตกหักแบบเหนียว ความทนทานต่อแรงดึง ร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด และความทนทานต่อแรงกระแทก ลดลง ในขณะที่ มอดุลัสของยังก์เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ความทนทานต่อแรงดัดและมอดุลัสแรงดัดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้น

การเติมผงเปลือกไข่ในพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตทำให้พอลิบิวทิลีนเกิดทรานซิชันทางความร้อนสองขั้น ณ 413 องศาเซลเซียส และ 481-485 องศาเซลเซียส ตามปริมาณผงเปลือกไข่ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากโครงสร้างระดับจุลภาคที่แตกต่างกันระหว่าง PBS bulk และ interface PBS นอกจากนี้ ปริมาณผงเปลือกไข่ไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิการหลอมเหลวและอุณหภูมิการเกิดผลึกเย็นของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต อุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature, T_c) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่จะต่ำกว่าของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต การเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่ไม่มีนัยสำคัญต่ออุณหภูมิการเกิดผลึกของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตสูงกว่าปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ เติมผงเปลือกไข่ และเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่เพิ่มขึ้นปริมาณผลึกของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตลดลง การทำให้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเย็นตัวอย่างช้า ๆ ทำให้ได้รูปผลึก 2 แบบ แต่รูปผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ที่ได้จากการทำให้เย็นตัวอย่างช้า ๆ มีเพียงรูปผลึกเดียว

5.3 การศึกษาสมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหักของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จะมีค่ามอดุลัสของยังก์เพิ่มขึ้น แต่ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) และร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด ลดลง สมบัติความเหนียวที่ต้านการแตกหัก (fracture toughness) ระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิทไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ พื้นผิวของผงเปลือกไข่ลอกเมมเบรนสามารถยึดติดได้บางส่วนกับเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บรรณานุกรม

รายงานการศึกษาแนวคิดผลิตภัณฑ์ใหม่ ของ ผลิตภัณฑ์และบรรจุภัณฑ์ในอนาคต ประจำปี 2552, ส่วนบริหารจัดการข้อมูลและปรึกษาแนะนำ สำนักบริหารยุทธศาสตร์ กรมส่งเสริมอุตสาหกรรม

A. G. Supri, H. Ismail, S. Shuhadah. (2010). *Effect of Polyethylene-Grafted Maleic Anhydride (PE-g-MAH) on Properties of Low Density Polyethylene/Eggshell Powder (LDPE/ESP) Composites*. **Polym. Plast. Technol. Eng. 49**: 347-353.

A. Heredia, A. G. Rodriguez-Hernandez, L. F. Lozano, M. A. Pena-Rico, R. Velazquez, V. A. Basiuk, L. Bucino. (2005). *Microstructure and thermal change of texture of calcite crystals in ostrich eggshell Struthio camelus*. **Mater. Sci. Eng. C25**: 1-9.

A. Heredia, L. F. Lozano, C. A. Martinez-Matias, M. A. Pena-Rico, A. G. Rodriguez-Hernandez, E. Villarreal, A. Martínez, M. V. Garcia-Garduno, V. A. Basiuk, L. Bucino, E. Orozco. (2002). *Microstructure and thermal expansion properties of ostrich eggshell*. **MRS Symposium Proceeding**. **724**: N7.5.

A. K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen. (2000). *Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview*. **Macromol. Mater. Eng. 276/277**: 1-24.

A. Schaafsma and G. M. Beelen (1999). *Eggshell powder, a comparable or better source of calcium than purified calcium carbonate: piglet studies.* **J. Sci. Food Agric. 79**: 1596-1600.

A. Schaafsma, I. Pakan, G. J. H. Hofstede, F. A. J. Muskiet, E. Van Der Veer, P. J. F. De Vries. (2000). *Mineral, amino acid, and hormonal composition of chicken eggshell powder and the evaluation of its use in human nutrition*. **Poultry Sci. 79**: 1833-1838.

A. Schaafsma, J. J. van Doormaal, F. A. J. Muskiet, G. J. H. Hofstede, I. Pakan, E. van der Veer. (2002) *Positive effects of a chicken eggshell powder - enriched vitamin–mineral supplement on femoral neck bone mineral density in healthy late post-menopausal Dutch women*. **Br. J. Nutr. 87**: 267-275.

E. M. Rivera, M. Araiza, W. Brostow, V. M. Castano, J. R. Diaz-Estrada, R. Hernandez, J. R. Rodriguez. (1999). *Synthesis of hydroxyapatite from eggshells*. **Mater. Lett. 41**: 128-134.

F. B. Ali, R. Mohan. (2010). *Thermal, mechanical, and rheological properties of biodegradable poly (butylene succinate)/carbon nanotubes nanocomposites*. **Polym. Compos. 31**: 1309-1314.

G. Ji, H. Zhu, C. Qi, M. Zeng. (2009). *Mechanism of interactions of eggshell microparticles with epoxy resins*. **Polym. Eng. Sci. 49**: 1383-1388.

G. Wypych. (2000) **Handbook of Fillers: 2nd Ed.** Chem Tec Publishing, Toronto.

H. -S. Kim, H. -S. Yang, H. -J. Kim. (2005). *Biodegradability and mechanical properties of agro-flour–filled poly (butylene succinate) biocomposites*. **J. Appl. Polym. Sci. 97**: 1513-1521.

H. -S Kim, H. -J. Kim, J. –W Lee, I. –G. Choi. (2006). *Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly (butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil*. ***Polym. Degrad. Stab.* 91**: 1117-1127.

http://www.EnchantedLearning.com.

http://www.exploratorium.edu/cooking/eggs/eggcomposition.html.

http://www.scielo.br/img/revistas/rbca/v7n2/a01fig05.gif.

J. Suwanprateeb, S. Tiemprateeb, S. Kangwantrakool K. Hemachandra. (1998). *The role of filler volume fraction in the strain - rate dependence of calcium carbonate - reinforced polyethylene*. **J. Appl. Polym. Sci. 70**: 1717-1724.

K. Okamoto, S. S. Ray, M. Okamoto. (2003). *New poly (butylene succinate)/layered silicate nanocomposites II. Effect of organically modified layered silicates on structure, properties, melt rheology, and biodegradability*. **J. Polym. Sci. Part B. 41**: 3160-3172.

L. Dobiasova, R. Kuzel, H. Sichova, J. Kopecek. *The Egg-shell Microstructure Studied by Powder Diffraction*. published on the web.

L. Liu, J. yu, L. Cheng, X. Yang. (2009). *Biodegradability of poly (butylene succinate) (PBS) composite reinforced with jute fibre*. **Polym. Degrad. Stab. 94**: 90-94.

M. Al Mijan, D. -H. Kim, and H. -S. Kwak (2014). *Physicochemical properties of nanopowdered eggshell.* **Int. J. Food Sci. Techol. 49**: 1751-1757.

M. Mohamed, S. Yusup, et al. (2012). *Decomposition study of calcium carbonate in cockle shell.* **J. Eng. Sci. technol. 7**: 1-10.

M. N. Freire and J. N. F. Holanda (2006). *Characterization of avian eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste.* **Cerâmica 52**: 240-244.

M. Nishioka, T. Tuzuki, Y. Wanajyo, H. Oonami, T. Horuchi. (1994). in **Biodegradable Plastics and Polymers**. Edited by Y. Doi, K. Fukuda. 584-590. Elsevier: Amsterdam.

M. S. Fernandez, M. Araya, J. L. Arias. (1997). *Eggshells are shaped by a precise spatio-temporal arrangement of sequentially deposited macromolecules*. **Matrix Biol. 16**: 13-20.

M. T. Hincke, J. Gautron, K. Mann, M. Panheleux, M. A. McKee, M. Bain, S. E. Solomon, Y. Nys. (2003). *Purification of ovocalyxin-32, a novel chicken eggshell matrix protein*. **Connective Tissue Res. 44**: 16-19.

N. S. Oh, Y. H. Na, S. W. Ji, S. W. Song, S. H. Oh, S. J. Lee, M. H. Lee. (2007). *Biocompatibility of calcium phosphate ceramics synthesized from eggshell*. **Bioceramics 19**: 23-26.

P. H. Jai, S. W. Jeong, J. K. Yang, B. G. Kim, and S. M. Lee, (2007). *Removal of heavy metals using waste eggshell.* **J. Env. Sci. 19**: 1436-1441.

P. Pakdeechote, N. Suppakarn, Y. Ruksakulpiwat W. Sutapun. (2009). *Mechanical Properties of HDPE Filled with Eggshell Powder*. In: *Proceedings of The 11th Pacific Polymer Conference*, Cairns, October, **P154**.

P. Toro, R. Quijada, M. Yazdani-Pedram, J. L. Arias. (2007). Eggshell, a new bio-filler for polypropylene composites. **Mater. Let**. **61**: 4347-4750.

R. Ishioka, E. Kitakuni, Y. Ixhikawa. (2002). in **Biopolymers vol 4**. Edited by Y. Doi, A. Steinbüchel. 275-297. Wiley-VCH: Weinheim.

S. B. Hassan, V.S. Aigbodion, and S. N. Patrick (2012). *Development of polyester/eggshell particulate composites.* **Trib. Ind. 34**: 217-225.

S. E. Harding, S. E. Hill, J. R. Mitchell (Editors), (1995) **Biopolymer Mixtures**, University Press, Nottingham.

S. E. Solomon. (1997). **Egg and Eggshell Quality**. Manson Publishing: London.

S. S. Ray, K. Okamoto, P. Maiti, M. Okamoto. (2002). *New poly (butylenes succinate)/layered silicate nanocomposites: preparation and mechanical properties*. **J. Nanosci. Nanotech. 2**: 171-176.

S. Wu. (1987). *Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects*. **Polym. Eng. Sci. 27**: 335-343.

S. -Y. Fu, X. -Q. Feng, B. Lauke, and Y. -W. Mai (2008). *Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate – polymer composites*. **Composite Part B. 39**: 933-961.

T. Fujimaki. (1998). *Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction*. **Polym. Degrad. Stab. 59**: 209-214.

T. Nakano, N. Ikawa, L. Ozimek. (2001). *Extraction of glycosaminoglycans from chicken eggshell*. **Poultry Sci. 80**: 681-684.

T. Witoon (2011). *Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO_2 sorbent*. **Ceram. Inter. 37**: 3291-3298.

U. S. Ishiaku, O. A. Khondker, S. Baba, A. Nakai, H. Hamada. (2005). *Processing and Characterization of Short-Fiber Reinforced Jute/Poly Butylene Succinate Biodegradable Composites: The Effect of Weld-Line*. **J. Polym. Environ. 13**: 151-157.

V. Tanrattanakul, A. Hiltner, E. Baer, W. G. Perkins, F. L. Massey, A. Moet. (1997). *Effect of elastomer functionality on toughened PET*. **Polymer 38**: 4117-4125.

V. Tanrattanakul, A. Hiltner, E. Baer, W. G. Perkins, F. L. Massey, A. Moet. (1997) *Toughening PET by blending with a functionalized SEBS block copolymer*. **Polymer 38**: 2191-2200.

W. J. Stadelman. (1995). *Quality Identification of Shell Eggs* in W. J. Stadelman, O. J. Cotterill. **Egg Science and Technology: 4th Ed.** Food Product Press: New York.

W. Sutapun, P. Pakdeechot, N. Suppakarna, and Y. Ruksakulpiwata (2013). *Application of calcined eggshell powder as functional filler for high density polyethylene.* **Polym. Plast. Technol. Eng. 52**: 1025-1033.

Y. -F. Shih. (2009). *Thermal degradation and kinetic analysis of biodegradable PBS/multiwalled carbon nanotube nanocomposites*. **J. Polym. Sci. Part B 47**: 1231-1239.

Y. J. Phua, N. S. Lau, K. Sudesh, W. S. Chow, Z. A. Mohd Ishak. (2012). *Biodegradability studies of poly (butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites under controlled compost soil conditions: Effects of clay loading and compatibiliser*. **Polym. Degrad. Stab. 97**: 1345-1354.

Y. J. Phua, W. S. Chow, Z. A. Mohd Ishak. (2011). *The hydrolytic effect of moisture and hydrothermal aging on poly (butylene succinate)/organomontmorillonite nanocomposites*. **Polym. Degrad. Stab. 96**: 1194-1203.

Y. -L. Yang, S. -L. Bai, C. G'Sell, J. -M. Hiver. (2006). *Mechanical properties and volume dilatation of HDPE/CaCO3 blends with and without impact modifier*. **Polym. Eng. Sci. 46**: 1512-1522.

Z. Bartczak, A. S. Argon, R. E. Cohen, M. Weinberg. (1999). *Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles*. **Polymer 40**: 2347-2356.

ประวัติผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

นางวิมลลักษณ์ สุตะพันธ์ ดำรงตำแหน่ง รองศาสตราจารย์ สาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา จบการศึกษา วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมี) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ พ.ศ. 2532 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พ.ศ. 2536 และ จบการศึกษาระดับปริญญาเอกสาขา Macromolecular Science จาก Case Western Reserve University มลรัฐโอไฮโอ ประเทศสหรัฐอเมริกา พ.ศ. 2543 สาขาวิชาการที่มีความสนใจ สเปกโตรสโคปีของพอลิเมอร์ (spectroscopy of polymers) คอมโพสิทอินเทอร์เฟส (composite interface/interphase) และสารตัวเติมหน้าที่เฉพาะ (functional filler) ผลงานทางวิชาการประกอบด้วย บทความทางวิชาการในฐานข้อมูลสากล 39 บทความ และรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ 9 ฉบับ

ผู้ร่วมวิจัย

นางสาวนิธินาถ ศุภกาญจน์ ดำรงตำแหน่ง รองศาสตราจารย์ สาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา จบการศึกษา วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมี) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พ.ศ. 2536 จบการศึกษาระดับปริญญาเอกสาขา Macromolecular Science จาก Case Western Reserve University มลรัฐโอไฮโอ ประเทศสหรัฐอเมริกา พ.ศ. 2542 มีความชำนาญพิเศษในสาขา Biomaterials, Polymer Characterization และ Polymer Composites มีผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในวาสารระดับนานาชาติ ผลงานทางวิชาการ ประกอบด้วย บทความทางวิชาการ 60 บทความ และรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ 9 ฉบับ

ผู้ร่วมวิจัย

นางยุพาพร รักสกุลพิวัฒน์ ดำรงตำแหน่ง รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา จบการศึกษา วิทยาศาสตรบัณฑิต (วัสดุศาสตร์) เกียรตินิยมอันดับสอง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พ.ศ. 2536 และ จบการศึกษาระดับปริญญาเอกสาขา Polymer Engineering จาก University of Akron มลรัฐโอไฮโอ ประเทศสหรัฐอเมริกา พ.ศ. 2542 สาขาวิชาการที่มีความสนใจ กระบวนการขึ้นรูปและตรวจสอบพอลิเมอร์ (polymer processing and characterization) และพอลิเมอร์ผสมและคอมโพสิท (polymer blends and composites) ผลงานทางวิชาการ ประกอบด้วย บทความทางวิชาการ 79 บทความ และรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ 10 ฉบับ

ผลงานเผยแพร่ของโครงการ

1. W. Buakaew, Y. Ruksakulpiwat, N. Suppakarn, and W. Sutapun (2013). *Mechanical, thermal and morphological properties of poly (butylene succinate) filled with bio - functional filler from eggshell waste*. **Advanced Materials Research.** 747: 72-75.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี