

รหัสโครงการ [SUT7-710-54-12-68]



รายงานการวิจัย

การเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนจากผงเปลือกไข่เพื่อใช้เป็น
สารตัวเติมในวัสดุพอลิเมอร์
(Preparation of Precipitated Calcium Carbonate from
Eggshell Powder for Use as Filler in Polymeric Materials)

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนจากผงเปลือกไข่เพื่อใช้เป็น
สารตัวเติมในวัสดุพอลิเมอร์
(Preparation of Precipitated Calcium Carbonate from
Eggshell Powder for Use as Filler in Polymeric Materials)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร. วิมลลักษณ์ สุตะพันธ์

สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

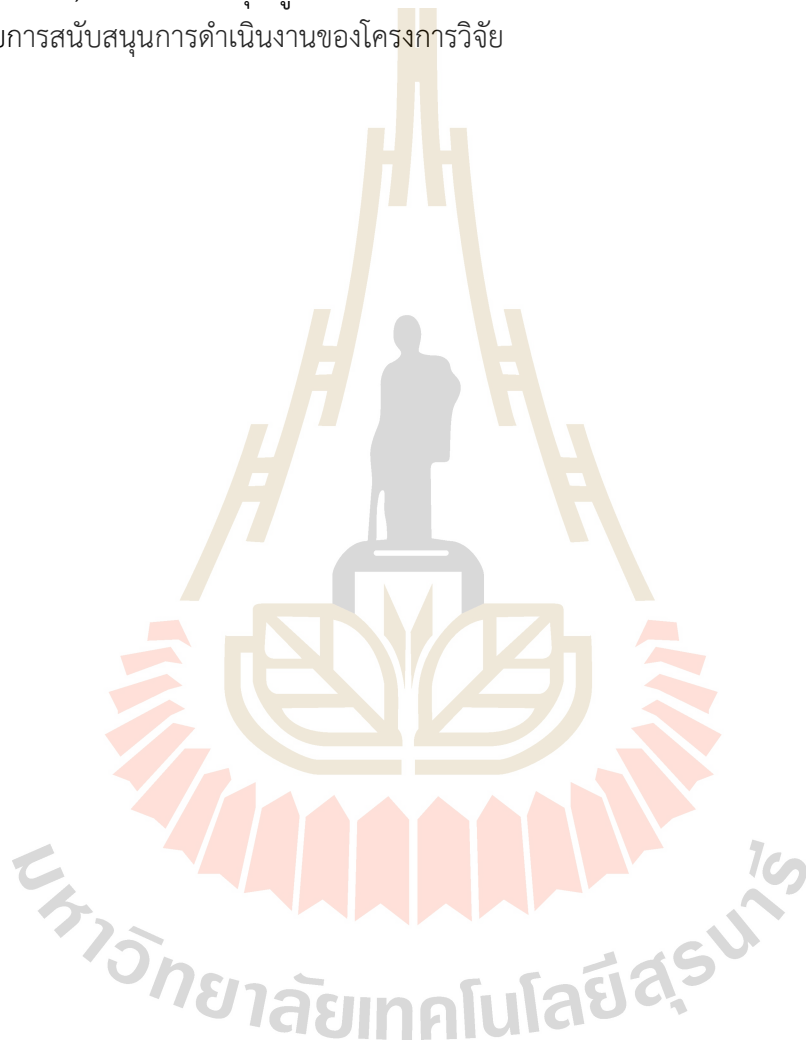
ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2554

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

ตุลาคม 2559

กิตติกรรมประกาศ

ในการดำเนินการวิจัยโครงการ “การเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนจากผงเปลือกไข่เพื่อใช้เป็นสารตัวเติมในวัสดุพอลิเมอร์ (Preparation of Precipitated Calcium Carbonate from Eggshell Powder for Use as Filler in Polymeric Materials)” ในชุดโครงการ “การพัฒนาวัสดุเพื่อความยั่งยืนด้านสิ่งแวดล้อมและพลังงาน” คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ผู้สนับสนุนทุนวิจัย (ปีงบประมาณ 2554) และ ขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี สำหรับการสนับสนุนการดำเนินงานของโครงการวิจัย



บทคัดย่อ

ผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP) ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ประมาณร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก มีรูปผลึกแคลไซต์และวาทอร์ไรท์ ขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.34 - 34.32 ไมโครเมตร และขนาดอนุภาคเฉลี่ย เท่ากับ 14.54 ไมโครเมตร และผงเปลือกไข่ตกตะกอนมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าของผงเปลือกไข่บด การตกตะกอนทำให้ปริมาณสารอินทรีย์ในเปลือกไข่ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับเปลือกไข่ก่อนตกตะกอน แคลเซียมคาร์บอเนตของผงเปลือกไข่ตกตะกอนจะเสื่อมสลายด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าแคลเซียมคาร์บอเนตของผงเปลือกไข่บด

พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตมีดัชนีการไหลลดลงเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการแตกหักแบบเหนียวไปเป็นการแตกหักแบบเปราะเกิดขึ้นที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ความทนทานต่อแรงดึง ณ จุดคราก และความทนทานต่อแรงดึง ณ จุดขาด ลดลงเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น โมดูลัสของยังก์และโมดูลัสแรงดัดของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น ความทนทานต่อแรงดัดของพอลิเมอร์คอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนต่างๆ ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตลดลงเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น อุณหภูมิการเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อนของเมทริกซ์-พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ การเติมผงเปลือกไข่ตกตะกอนไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่ออุณหภูมิการหลอมเหลวของเมทริกซ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง อุณหภูมิการตกผลึกของเมทริกซ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงเพิ่มขึ้น ปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต ลดลงเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น การทำให้พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตเย็นตัวอย่างช้า ๆ ทำให้ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก อัตราการทำให้เย็นตัวไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเพิ่มของปริมาณผลึก

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตมีดัชนีการไหลเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น และดัชนีการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตสูงกว่าดัชนีการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต การเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการแตกหักแบบเหนียวไปเป็นการแตกหักแบบเปราะเกิดขึ้นที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ความทนทานต่อแรงดึง ณ จุดขาด และร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด ลดลงเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น โมดูลัสของยังก์ ความทนทานต่อแรงดัด และโมดูลัสแรงดัดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น ความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตน้อยกว่าของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

บทคัดย่อ (ต่อ)

การเติมผงเปลือกไข่ตักตะกอนส่งผลต่อการเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อนของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต การเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อนของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเกิดขึ้นในสองขั้นตอนคือ ขั้นตอนแรกจะเสื่อมสลายที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเสื่อมสลายของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเล็กน้อย และการเสื่อมสลายขั้นที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการเสื่อมสลายของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต การเติมผงเปลือกไข่ตักตะกอนทำให้อุณหภูมิการหลอมเหลวของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตไม่แตกต่างจากอุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอย่างมีนัยสำคัญ อุณหภูมิการเกิดผลึกของเมทริกซ์พอลิ-บิวทิลีนซัคซิเนตต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิการเกิดผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต อย่างไรก็ตามการทำให้เย็นตัวอย่างช้า ทำให้ได้รูปผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต 2 รูปแบบ แต่รูปผลึกของเมทริกซ์พอลิ-บิวทิลีนซัคซิเนตเกิดขึ้นเพียงรูปผลึกเดียว การเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอนทำให้ปริมาณผลึกลดลง การทำให้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตเย็นตัวอย่างช้า ๆ ไม่มีผลต่อการเพิ่มปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัค-ซิเนตคอมพอสิต แต่ปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตสูงกว่าปริมาณผลึกพอลิบิวทิลีนซัค-ซิเนต

Abstract

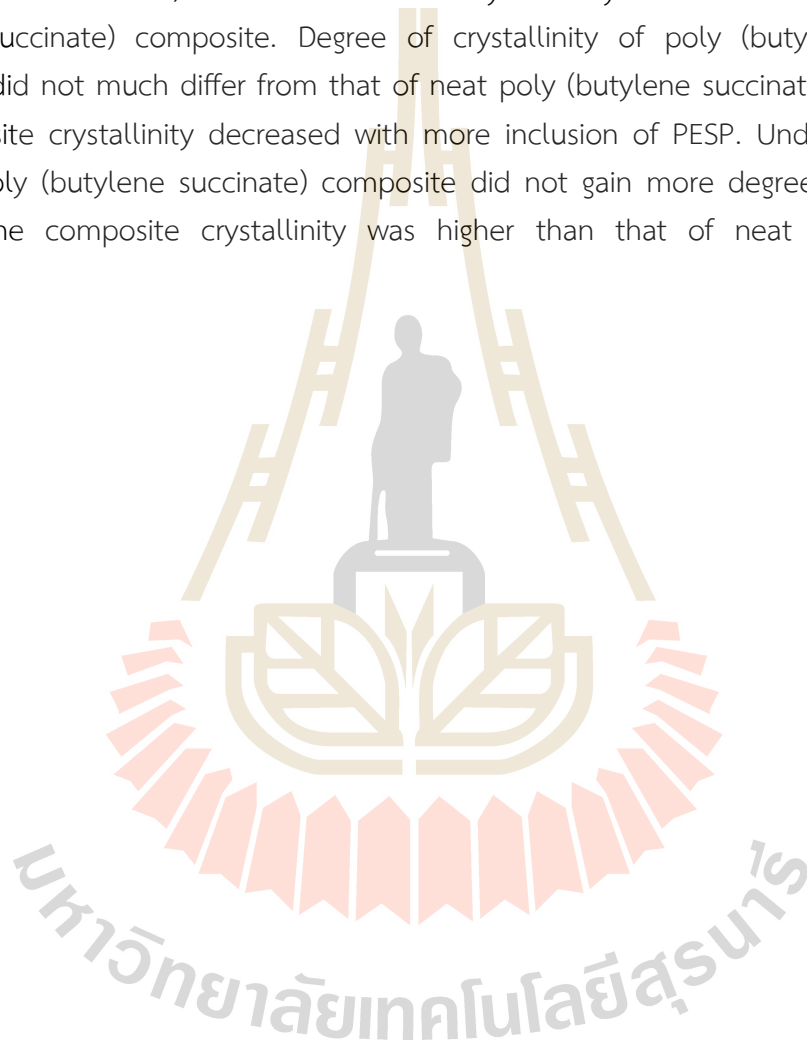
Precipitated eggshell powder (PESP) composed of 98 wt.% calcium carbonate in crystal forms of both calcite and vaterite. Its particle size range was 0.34 – 34.32 μm and the average particle size was 14.54 μm of which its specific surface area was higher than that of ground eggshell powder (ESP). By precipitation, PESP contained less organic composition than ESP did. The thermal decomposition temperature of precipitated eggshell calcium carbonate was lower than that of eggshell calcium carbonate

Composite of high density polyethylene and PESP was low in melt flow index with increasing PESP composition. Ductile to brittle fracture behavior of the composite occurred at PESP content of 20 wt.%. Tensile stress at yield and at break, and impact strength decreased whereas Young's modulus and flexural modulus increased as increasing PESP content. In addition, flexural strength was not significantly affected by PESP content. Thermal decomposition temperature of polyethylene matrix was higher than that of neat polyethylene. Melting temperature of polyethylene matrix did not differ from that of polyethylene however, crystallization temperature of the matrix was higher than that of the neat polyethylene. Degree of crystallinity of polyethylene composite was lower than that of neat polyethylene. Furthermore, crystallinity of the composite decreased with more added PESP. Under slow cooling rate from the melt, the polyethylene composite gained more degree of crystallinity. However, when the PESP content was up to 20 wt.%, the slow cooling rate did not ease to gain more the crystallinity.

Composite of poly (butylene succinate) and PESP was high in melt flow index with increasing PESP composition. Ductile to brittle fracture behavior of the composite occurred at PESP content of 5 wt.%. Tensile stress and elongation at break, and impact strength decreased whereas Young's modulus, flexural modulus, and flexural strength increased as increasing PESP content. With presence of PESP, poly (butylene succinate) matrix thermally decomposed into two steps. Firstly, the matrix decomposed at slight lower temperature and secondly, decomposed at higher temperature than single thermal decomposition temperature of neat poly (butylene succinate).

Abstract (Continued)

Melting temperature of poly (butylene succinate) matrix was not noticeably different from that of neat poly (butylene succinate). In addition, poly (butylene succinate) matrix crystallized from the melt at lower temperature than neat poly (butylene succinate) did. Under slow cooling rate from the melt, two crystal forms of neat poly (butylene succinate) occurred whereas only one crystal form obtained from poly (butylene succinate) composite. Degree of crystallinity of poly (butylene succinate) composite did not much differ from that of neat poly (butylene succinate) however, the composite crystallinity decreased with more inclusion of PESP. Under slow cooling rate, the poly (butylene succinate) composite did not gain more degree of crystallinity however, the composite crystallinity was higher than that of neat poly (butylene succinate).



สารบัญ

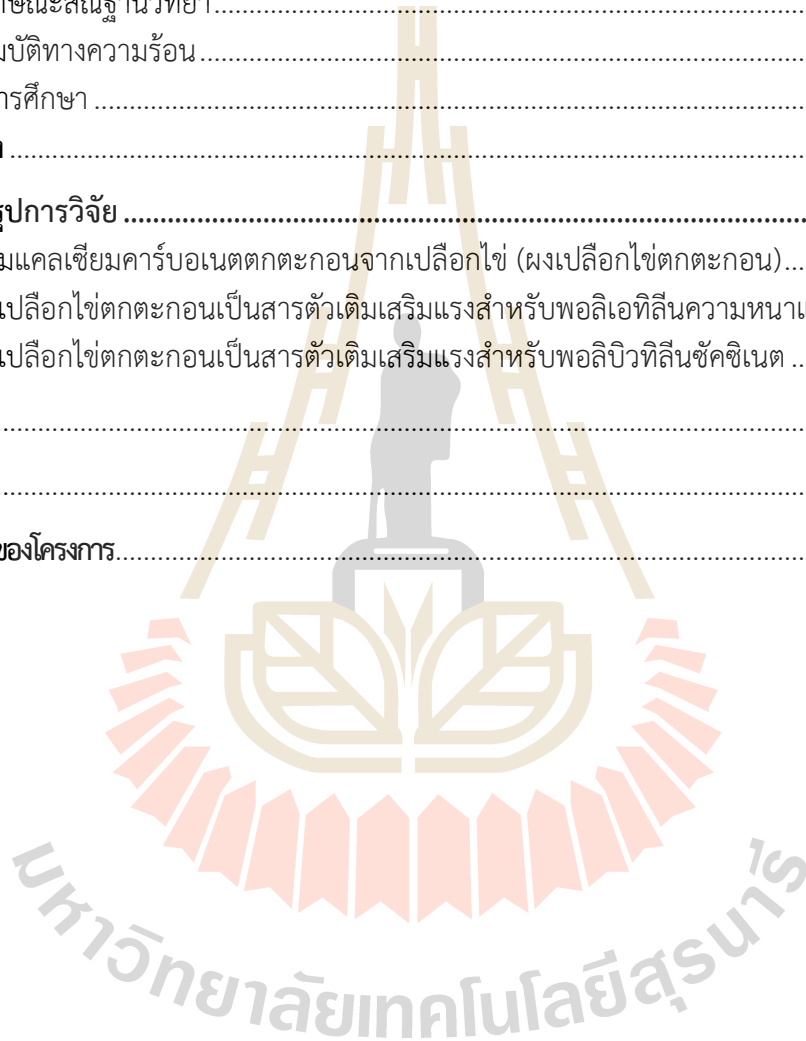
	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ฎ
คำอธิบายคำย่อที่ใช้ในการวิจัย	ฐ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญ ที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 ทฤษฎีและกรอบแนวคิดของโครงการวิจัย (Conceptual Framework)	1
1.3 การทบทวนวรรณกรรม (Reviewed Literature) ที่เกี่ยวข้อง	2
1.3.1 สารตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนต	2
1.3.2 กรรมวิธีการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอน (Production of Precipitated Calcium Carbonate)	3
1.3.3 เปลือกไข่ไก่และผงเปลือกไข่	4
1.3.4 การวิเคราะห์ต้นทุนเชิงเปรียบเทียบในการเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอน (PCC) จากผงเปลือกไข่	6
1.3.5 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนท (Poly (butylene succinate), PBS)	6
1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	9
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	9
1.6 ขอบเขตของโครงการวิจัย	9
เอกสารอ้างอิง	10
บทที่ 2 การศึกษาสมบัติของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตกตะกอน	12
2.1 ระเบียบวิธีวิจัย	12
2.2 วัสดุดิบและสารเคมี	12
2.3 วิธีการทดลอง	12
2.3.1 การเตรียมผงเปลือกไข่บด	12
2.3.2 การเตรียมผงเปลือกไข่ตกตะกอน	12
2.3.3 การทดสอบสมบัติทางกายภาพของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตกตะกอน	13

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	14
2.4.1 ขนาดอนุภาค การกระจายตัว และพื้นที่ผิวจำเพาะของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน	14
2.4.2 รูปแบบผลึกของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน.....	16
2.4.3 ลักษณะสัญญาณวิทยาของอนุภาคผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน	16
2.4.4 องค์ประกอบทางเคมีของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน.....	18
2.4.5 อุณหภูมิการเสื่อมสลายของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน	19
2.5 สรุปผลการศึกษา	21
เอกสารอ้างอิง	22
บทที่ 3 การศึกษาพอลิเมอร์คอมพอลิทจากพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและผงเปลือกไข่ตักตะกอน	23
3.1 ระเบียบวิธีวิจัย	23
3.2 วัตถุประสงค์.....	23
3.3 วิธีการทดลอง.....	23
3.3.1 การเตรียมพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิทที่เติมผงเปลือกไข่ตักตะกอน	23
3.3.2 การทดสอบสมบัติทางกายภาพของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิทที่เติมผงเปลือกไข่ตักตะกอน	23
3.4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	25
3.4.1 สมบัติการไหล	25
3.4.2 สมบัติทางกล.....	25
3.4.3 ลักษณะสัญญาณวิทยา.....	32
3.4.4 สมบัติทางความร้อน.....	33
3.5 สรุปผลการศึกษา	39
เอกสารอ้างอิง	40
บทที่ 4 การศึกษาพอลิเมอร์คอมพอลิทจากพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและผงเปลือกไข่ตักตะกอน.....	41
4.1 ระเบียบวิธีวิจัย	41
4.2 วัตถุประสงค์.....	41
4.3 วิธีการทดลอง.....	41
4.3.1 การเตรียมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิทที่เติมผงเปลือกไข่ตักตะกอน	43
4.3.2 การทดสอบสมบัติทางกายภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิทที่เติมผงเปลือกไข่ตักตะกอน.....	41

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	43
4.4.1 สมบัติการไหล	43
4.4.2 สมบัติทางกล	43
4.4.3 ลักษณะสัณฐานวิทยา	49
4.4.4 สมบัติทางความร้อน	51
4.5 สรุปผลการศึกษา	57
เอกสารอ้างอิง	58
บทที่ 5 บทสรุปการวิจัย	59
5.1 การเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนจากเปลือกไข่ (ผงเปลือกไข่ตกตะกอน)	59
5.2 การใช้ผงเปลือกไข่ตกตะกอนเป็นสารตัวเติมเสริมแรงสำหรับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง	59
5.3 การใช้ผงเปลือกไข่ตกตะกอนเป็นสารตัวเติมเสริมแรงสำหรับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต	60
บรรณานุกรม	61
ประวัติผู้วิจัย	64
ผลงานเผยแพร่ของโครงการ	65



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ราคาและผลิตภัณฑ์แคลเซียมคาร์บอเนตในประเทศไทย จำแนกตามคุณภาพและราคา	3
1.2 องค์ประกอบของไขไก่และเปลือกไข่ไก่.....	5
1.3 สมบัติทางกายภาพ ของ PBS (poly (butylene succinate)) และ PE (polyethylene)	7
2.1 ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดและพื้นที่ผิวจำเพาะของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน	14
2.2 ธาตุองค์ประกอบของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน.....	18
2.3 อุณหภูมิการเสื่อมสลายทางความร้อนและน้ำหนักที่สูญเสียของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน.....	19
3.1 ดัชนีการไหล (melt flow index) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิเมอร์ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอน (PESP content) ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก.....	25
3.2 มอดูลัสของยังก์ ร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด ความทนทานต่อแรงดึง ณ จุดคราก มอดูลัสแรงดัดและความทนทานต่อแรงดัด ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิเมอร์ ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอน ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก.....	30
3.3 ความทนทานต่อแรงกระแทก (impact strength) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิเมอร์ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอน (PESP content) ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก.....	31
3.4 อุณหภูมิการเสื่อมสลาย (Td) อุณหภูมิการหลอมเหลว (T _m) อุณหภูมิการเกิดผลึก (T _c) ความร้อนของการหลอมละลาย (ΔH_f) และปริมาณผลึก (X _c) ของ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิเมอร์ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอน ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก	38
4.1 ดัชนีการไหล (melt flow index) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิเมอร์ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอน (PESP content) ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก.....	43

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.2 ความทนทานต่อแรงดึง โมดูลัสของยังก์ ร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด โมดูลัสแรงดัด และความทนทานต่อแรงดัดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก.....	48
4.3 ความทนทานต่อแรงกระแทก (impact strength) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP content) ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก.....	49
4.4 อุณหภูมิการเสื่อมสลาย (T_d) อุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) ความร้อนของการหลอมละลาย (ΔH_f) และปริมาณผลึก (X_c) ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก.....	56

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 แผนภาพแสดงโครงสร้างของไข่ไก่ (a) และ การกระจายตัวของโปรตีนในชั้น เปลือกไข่ (SM = Shell Membrane) (b)	5
2.1 กราฟระหว่างปริมาตร (%) และขนาดอนุภาค ของผงเปลือกไข่บด (a) และผงเปลือกไข่ตักตะกอน (b).....	15
2.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ ผงเปลือกไข่บด ผงเปลือกไข่ตักตะกอน และ แคลเซียม-คาร์บอเนต.....	17
2.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (x300 และ x2000) และกราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของผงเปลือกไข่บด (a) และผงเปลือกไข่ตักตะกอน (b).....	17
2.4 กราฟ TGA (a) และ DTGA (b) ของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน.....	20
3.1 กราฟระหว่างความเค้นดึง (tensile stress) และร้อยละการยืดออก (elongation) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอนร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก	26
3.2 กราฟระหว่างมอดุลัสของยังก์ (Young's modulus) และปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอน (PESP content) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต	27
3.3 กราฟระหว่างความทนทานต่อแรงดึง ณ จุดคราก (yield strength) และ ปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอน (PESP content) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต.....	28
3.4 กราฟระหว่างมอดุลัสแรงดัด (flexural modulus) และความทนทานต่อแรงดัด (flexural strength) และ ปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอน (PESP content) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต.....	29
3.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (x1000) ของ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (a) และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต ที่ผงเปลือกไข่ตักตะกอนร้อยละ 5 (b), ร้อยละ 10 (c) และ ร้อยละ 20 (d) โดยน้ำหนัก.....	32
3.6 กราฟ TGA (a) และ DTGA (b) ของ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอน ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก	34
3.7 กราฟ DSC thermogram ที่ได้จากกระบวนการให้ความร้อนครั้งแรก (first heating scan) (a) และครั้งที่สอง (second heating scan) (b) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอน ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก.....	36

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
3.8 กราฟ DSC thermogram จากกระบวนการทำให้เย็นตัวครั้งแรก (first cooling scan) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่ปริมาณผง- เปลือกไข่ตกตะกอน ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก	37
4.1 กราฟระหว่างความเค้นดึง (tensile stress) และร้อยละการยืดออก (elongation) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก	44
4.2 กราฟระหว่างมอดุลัสของยังค์ (Young's modulus) และร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด (elongation at break) และปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP content) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต	45
4.3 กราฟระหว่างความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) และปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP content) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต.....	46
4.4 กราฟระหว่างมอดุลัสแรงดัด (flexural modulus) และความทนทานต่อแรงดัด (flexural strength) และ ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP content) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต	47
4.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (x1000 (a) และ x2000 (b)) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (1), พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ร้อยละ 5 (2), ร้อยละ 10 (3) และ ร้อยละ 20 (4) โดยน้ำหนัก	50
4.6 กราฟ TGA (a) และ DTGA (b) ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก	52
4.7 กราฟ DSC thermogram ของการให้ความร้อนครั้งแรก (a) และการให้ความร้อนครั้งที่สอง (b) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก	54
4.8 กราฟ DSC thermogram จากการทำให้เย็นตัวครั้งแรก (first cooling scan) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก	55

คำอธิบายคำย่อที่ใช้ในการวิจัย

ESP	Eggshell Powder
HDPE	High Density Polyethylene
PBS	Poly (Butylene Succinate)
PESP	Precipitated Eggshell Powder



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญ ที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

เปลือกไข่ไก่เป็นวัสดุเหลือใช้ที่หาได้ง่ายภายในประเทศ ได้จากอุตสาหกรรมการเลี้ยงไก่ แต่เปลือกไข่ทิ้งจากการฟักลูกไก่และจากการใช้เป็นอาหารลูกทิ้งเป็นขยะอย่างหนึ่งซึ่งมีต้นทุนในการกำจัด เปลือกไข่ที่ถูกล้างเป็นขยะเหล่านี้ยังมีมูลค่าในตัวเองเนื่องจากองค์ประกอบหลักของเปลือกไข่คือ แคลเซียมคาร์บอเนต ร้อยละ 95 โดยน้ำหนัก ในรูปผลึกแบบแคลไซต์ (calcite) ซึ่งแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้เป็นสารตัวเติม (filler) สำหรับพอลิเมอร์นั้นมีความบริสุทธิ์ประมาณร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก มีรูปผลึกแบบแคลไซต์เช่นเดียวกัน ดังนั้นเปลือกไข่มีความเป็นไปได้สูงที่จะเป็นแหล่งของแคลเซียมคาร์บอเนตสำหรับใช้เป็นสารตัวเติมสำหรับพอลิเมอร์ เนื่องจากมีความบริสุทธิ์ใกล้เคียงกันและรูปผลึกเป็นแบบเดียวกัน จากงานวิจัยเบื้องต้นก่อนหน้านี้นี้พบว่าผงเปลือกไข่และเปลือกไข่ที่ผ่านการตัดแปรด้วยความร้อนสามารถใช้เป็นสารตัวเติมสำหรับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงได้เป็นอย่างดี มีประสิทธิภาพเทียบเคียงกับแคลเซียมคาร์บอเนตเมื่อเปรียบเทียบกับขนาดที่ใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามผงเปลือกไข่ที่ได้ในงานวิจัยที่ผ่านมา มีขนาดใหญ่กว่าขนาดของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ปกติใช้เป็นสารตัวเติมในอุตสาหกรรมพลาสติก และมีการกระจายของขนาดค่อนข้างกว้าง ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้เป็นสารตัวเติมในปัจจุบันนี้อยู่ที่ประมาณ 2 ไมโครเมตร

แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นสารตัวเติมที่ใช้แพร่หลายในพอลิเอทิลีน พอลิเอทิลีนเป็นพลาสติกที่ใช้ในชีวิตประจำวัน (commodity plastic) ซึ่งย่อยสลายยาก ทำให้มีขยะพลาสติกตกค้างเป็นจำนวนมากในสภาพแวดล้อม ปัจจุบันนี้ได้มีการนำพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ในสภาพธรรมชาติมาใช้เป็นส่วนผสมหรือแทนที่พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายยาก ส่วนพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ในสภาพธรรมชาติ และมีสมบัติทางกายภาพใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีน มีแนวโน้มการใช้งานในทางพาณิชย์มากขึ้น และมีโอกาสที่จะใช้แทนที่พอลิเอทิลีนได้ในอนาคต

ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีเป้าหมายที่การเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนจากผงเปลือกไข่ ซึ่งจะทำให้ได้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดเล็กกว่าและมีการกระจายของขนาดแคบกว่าในกรณีเตรียมโดยการบด และ แคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จะนำไปใช้เป็นสารตัวเติมสำหรับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (high density polyethylene, HDPE) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (poly (butylene succinate), PBS)

1.2 ทฤษฎีและกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย (Conceptual Framework)

ในการใช้ผงเปลือกไข่เป็นแหล่งของแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อใช้เป็นสารตัวเติมสำหรับวัสดุพอลิเมอร์ เปลือกไข่จะต้องอยู่ในรูปของผงขนาดเล็กควรมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกับแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้เป็นสารตัวเติมสำหรับพอลิเอทิลีน ซึ่งสมบัติทางกายภาพของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีอิทธิพลต่อสมบัติทางกายภาพของวัสดุพอลิเมอร์ คือ ขนาดอนุภาค รูปร่างของอนุภาค และความเป็นกลุ่มก้อน (agglomerates)

ในการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตชนิดบด (ground calcium carbonate) ไม่สามารถลดขนาดของแคลเซียมคาร์บอเนตให้เล็กกว่า 1 ไมโครเมตร แต่การเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยกระบวนการตกตะกอนจะทำให้ได้อนุภาคที่เล็กลงและเป็นการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น

ลักษณะทางกายภาพและสมบัติทางกายภาพของแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนขึ้นกับสภาวะของการตกผลึก เช่น pH, การเติมและชนิดของสารเติมแต่ง (additives) อุณหภูมิ ลักษณะการผสม (batch หรือ continuous) อัตราเร็วของการผสมสารตั้งต้น และ ความอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturation) ของระบบ

ในการวิจัยนี้ใช้วิธีการลดขนาดของเปลือกไข่โดยการบดด้วยเครื่อง ball mill โดยก่อนการบด เมมเบรนจะถูกลอกออกจากเปลือกไข่ก่อนเพื่อลดปริมาณของเมมเบรนตกค้างหลังจากการบด ในขั้นของการตกตะกอนนั้นจะละลายผงเปลือกไข่ที่ได้ด้วยกรดไฮโดรคลอริก ได้เป็นแคลเซียมคลอไรด์ และทำให้แคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (สมการ (1.1)) โดยได้ศึกษาขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาค สันฐานวิทยา องค์ประกอบ สมบัติทางความร้อน และรูปผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากการตกตะกอนผงเปลือกไข่ที่ได้ และงานวิจัยนี้เลือกศึกษาใช้แคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนจากผงเปลือกไข่กับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิบิวทิลีนซัค เนื่องจากสารตัวเติมหนึ่งที่น่าสนใจใช้ในพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคือแคลเซียมคาร์บอเนต ส่วนพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ในทางชีวภาพ ขึ้นรูปได้ง่าย และมีสมบัติทางกายภาพและทางกลใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีน และเริ่มมีการผลิตเป็นวัสดุพอลิเมอร์ในเชิงพาณิชย์มากขึ้น

1.3 การทบทวนวรรณกรรม (Reviewed Literature) ที่เกี่ยวข้อง

1.3.1 สารตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนต

แคลเซียมคาร์บอเนต ใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น อุตสาหกรรมพลาสติก ยาง และสี อุตสาหกรรมกระดาษ อุตสาหกรรมวัสดุก่อสร้าง เช่น กระเบื้องหลังคา คอนกรีตผสมเสร็จ รวมไปถึงในอุตสาหกรรมหนังสือพิมพ์ และผ้าอ้อมเด็ก อัตราเติบโตของการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตในประเทศไทย ปัจจุบันอยู่ในอัตราร้อยละ 10 ต่อปี มีบริษัทผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตเพิ่มขึ้น 9 ราย ในจำนวนนี้เป็นบริษัทจากต่างชาติ 2 ราย บริษัทสุรินทร์ ออมยา เป็นผู้ผลิตและจำหน่ายแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีกำลังการผลิตมากที่สุดในประเทศไทย ด้วยกำลังการผลิต 3.6 แสนตันต่อปี ปัจจุบันแคลเซียมคาร์บอเนตมีตลาดรวมอยู่ที่ 8 แสนตันต่อปี คิดเป็นร้อยละ 95 ของกำลังการผลิตป้อนให้กับอุตสาหกรรมในประเทศไทย มีมูลค่าตลาดรวม 2,000 ล้านบาท [1] ราคาแคลเซียมคาร์บอเนตประมาณ 1000 - 8000 บาท/ตัน ทั้งนี้ขึ้นกับคุณภาพและขนาดของอนุภาค [2]

แคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติกส่วนใหญ่เป็นชนิด GCC (Ground Calcium Carbonate) ที่ได้จากการบด และ PCC (Precipitated Calcium Carbonate) ที่ได้จากการตกตะกอน การผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตชนิดบด (GCC) ในประเทศไทย ส่วนใหญ่ใช้แร่จากธรรมชาติเป็นวัตถุดิบ เช่น แร่แคลไซต์ (calcite) หินปูน (limestone, หินตะกอนซึ่งมีส่วนประกอบส่วนใหญ่เป็นแคลเซียมคาร์บอเนต) หรือ หินอ่อน (marble, หินปูนแปรสภาพด้วยความร้อนและความดัน) ซึ่งแคลเซียมคาร์บอเนตชนิดบดต้อง มีองค์ประกอบของแคลเซียมคาร์บอเนตมากกว่าร้อยละ 95 โดยน้ำหนัก และมีความขาว (brightness) มากกว่าร้อยละ 97 กรรมวิธีการผลิตมีหลายขั้นตอน เช่น การลดขนาดแร่ (size reduction) และการคัดแยกขนาด ซึ่งถือเป็นหัวใจสำคัญของการแต่งแร่ในการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนต โดยมีเป้าหมายเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดอนุภาคต่าง ๆ ตามที่ตลาดต้องการ โดยที่แคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้เป็นสารตัวเติมสำหรับอุตสาหกรรมพลาสติกราคาประมาณ 5-30 บาท/กก. ขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาค ความบริสุทธิ์และการปรับแต่งพื้นผิว [2]

แคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้สำหรับปรับปรุงเนื้อพลาสติกให้มีสมบัติที่ดีขึ้นควรมีสมบัติดังนี้ มีความบริสุทธิ์สูง ไม่มีโลหะที่ก่อให้เกิดปฏิกิริยา มีความขาวสูง ไม่เกาะกันเป็นกลุ่มก้อน ไม่ดูดกลืนสารเติมแต่ง มีพื้นผิวจำเพาะตัว ไม่กักร้อนขึ้นงานของเครื่องจักร กระจายตัวได้ดี ไม่เป็นพิษ ไม่มีกลิ่น ทนความร้อนได้สูงถึง 600 องศาเซลเซียส [2] ราคาและผลิตภัณฑ์แคลเซียมคาร์บอเนตของไทย จำแนกตามคุณภาพและราคา แสดงดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ราคาและผลิตภัณฑ์แคลเซียมคาร์บอเนตในประเทศไทย จำแนกตามคุณภาพและราคา [2]

Particle Size (μm)	CaCO ₃ (wt.%)	Whiteness	Applications	Price (Baht/Ton)
1-2	98.5	>95	อุตสาหกรรมกระดาษเกรดสูง	3000-5000
			อุตสาหกรรมสีเกรดสูง	2500-5000
			อุตสาหกรรมพลาสติกเกรดสูง	
2-3	98.5	>95	อุตสาหกรรมสี	1500-2000
			อุตสาหกรรมพลาสติก และพีวีซี	
			อุตสาหกรรมยาง เส้นน้ำมัน wall paper กระสอบปุ๋ย ถุงพลาสติก	1000-15000
5	98	>94	อุตสาหกรรมสีเกรดต่ำ	1000-15000
45	98	>94	ผงซักฟอก ยาสีฟัน อุตสาหกรรมยาง	800-1000
147	98	>94	อาหารสัตว์และปุ๋ย	400-600

1.3.2 กรรมวิธีการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอน (Production of Precipitated Calcium Carbonate)

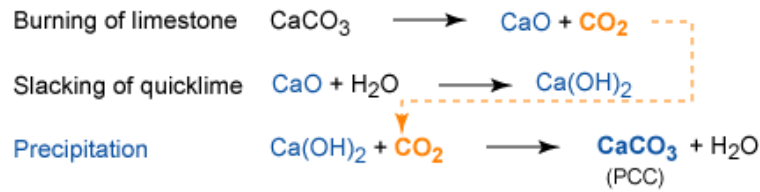
แคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนได้จากการนำแคลเซียมคาร์บอเนตจากธรรมชาติมาดกลีใหม่ ซึ่งมีลักษณะเป็นผงขนาดเล็ก ขนาดอนุภาค 0.01 - 15 ไมโครเมตร มีสีขาว ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส ไม่ละลายน้ำ มีน้ำหนักเบา และเสถียรในอากาศ รูปร่างผลึกอาจแตกต่างกันตามวิธีการผลิต แคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนมีความขาวและความบริสุทธิ์สูงกว่า แคลเซียมคาร์บอเนตชนิดบด (GCC) เพราะมีการดกลีกำจัดมลทินออกไปแล้ว นอกจากนี้จะมีโครงสร้างผลึกที่แข็งแรงกว่า โครงสร้างและรูปร่างผลึกมีขนาดและรูปร่างใกล้เคียงกัน [2]

แคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนสามารถผลิตได้จาก 3 กระบวนการที่แตกต่างกัน คือ ได้จาก carbonation process, calcium chloride process, และ lime soda process [3]

Carbonation Process [3]

กระบวนการ carbonation process เป็นกระบวนการที่นิยมสำหรับผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนเนื่องจากใช้วัตถุดิบราคาถูก ในขั้นแรกจะทำการบดหินปูน (limestone) ให้มีขนาดเล็กแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 900 องศาเซลเซียส ซึ่งแคลเซียมคาร์บอเนตที่เป็นองค์ประกอบหลักของหินปูนจะกลายเป็น แคลเซียมออกไซด์ (lime) และมีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลพลอยได้ หลังจากนั้นแคลเซียมออกไซด์ที่ทำให้แห้งแล้วจะถูกเปลี่ยนเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์โดยใช้น้ำ ที่อุณหภูมิ 30-50 องศาเซลเซียส

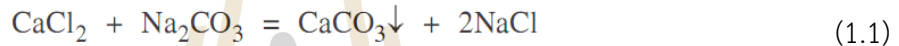
ผลิตภัณฑ์ที่ได้เรียกว่า “slaked lime” ในขั้นตอนนี้เรียกว่า slurry production แล้วให้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ภายใต้ความดันบรรยากาศหรือภายใต้ความดัน จะได้ตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต ปฏิกิริยาของกระบวนการ carbonation process แสดงดังแผนภาพที่ 1.1



แผนภาพที่ 1.1 สมการเคมีแสดงขั้นตอนของกระบวนการผลิตแบบ carbonation process [4]

Calcium Chloride Process [3]

ในขั้นแรกแคลเซียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียมคลอไรด์ ได้สารละลายแคลเซียมคลอไรด์และก๊าซแอมโมเนีย แล้วทำให้สารละลายที่ได้บริสุทธิ์ก่อนทำปฏิกิริยากับโซเดียมคาร์บอเนตได้เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตตะกอนและสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ดังแสดงในสมการที่ (1.1) [5]



Lime Soda Process [3]

ในกระบวนการ lime soda process เป็นกระบวนการผลิตโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากการทำปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคาร์บอเนต โดยมีตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นผลพลอยได้

1.3.3 เปลือกไขไก่และผงเปลือกไข่

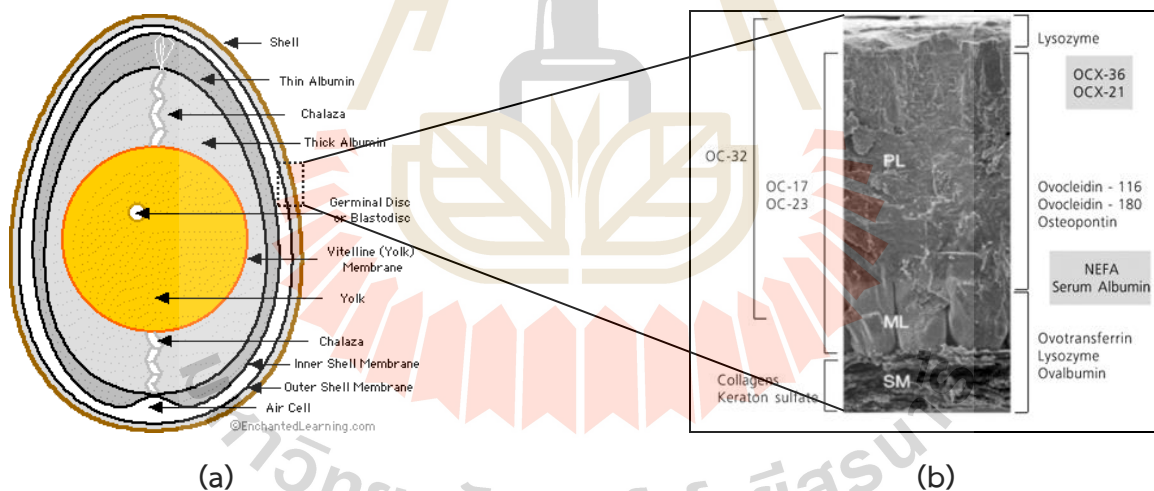
ไขไก่หนึ่งใบประกอบด้วยไข่ขาว ไข่แดง และเปลือกไข้อยู่ละ 60, 30 - 33 และ 9 - 12 โดยน้ำหนักตามลำดับ เปลือกไขไก่เป็นเซรามิกคอมโพสิตทางชีวภาพ (biocomposite ceramic) โครงสร้างของเปลือกไขไก่อมีส่วนประกอบที่สำคัญคือ รูปผลึกแคลไซต์ของแคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate) และ สารอินทรีย์ในปริมาณเล็กน้อย [6-8] โดยทั่วไปเปลือกไขไก่อมีปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตประมาณร้อยละ 95 โดยน้ำหนัก ส่วนประกอบต่าง ๆ ของเปลือกไข่แสดงในตารางที่ 1.2 สำหรับเปลือกไข่นกกระจอกเทศมีปริมาณแคลไซต์สูงถึงร้อยละ 95 โดยน้ำหนัก [9] ด้านในของเปลือกไข่ประกอบด้วยชั้นเมมเบรน (shell membrane) สองชั้น ซึ่งเป็นสารจำพวกโปรตีน คือ เมมเบรนชั้นนอก (outer shell membrane) และ เมมเบรนชั้นใน (inner shell membrane) [10] ดังแสดงในรูปที่ 1.1 ในแต่ละชั้นของแคลเซียมคาร์บอเนตจะประกอบด้วยโปรตีนชนิดต่าง ๆ เช่น Ovocleidin (OC) Osteopontin และ ไกลโคซอมิโนไกลแคน (glycosaminoglycans) ดังแสดงในรูปที่ 1.1 เป็นต้น

เปลือกไขไก่อมีส่วนประกอบที่สำคัญคือ ผลึกแคลไซต์ของแคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate) และสารอินทรีย์ในปริมาณน้อย โดยทั่วไปเปลือกไข่ประกอบด้วยชั้นของแคลเซียมคาร์บอเนต 3 ชั้น ดังแสดงในรูปที่ 1.1 ดังนี้ [11]

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

ตารางที่ 1.2 องค์ประกอบของไข่ไก่และเปลือกไข่ไก่ [12]

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



รูปที่ 1.1 แผนภาพแสดงโครงสร้างของไข่ไก่ (a) [13] และ และการกระจายตัวของโปรตีนในชั้นเปลือกไข่ (SM = Shell Membrane) (b) [14].

ในปัจจุบัน ได้มีการนำผงเปลือกไข่ไปใช้เป็นสารเติมแต่งอาหาร (food additive) [15] และใช้เป็นส่วนผสมของวัสดุฉนวนกันอากาศ ได้มีการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเปลือกไข่ได้แก่ การศึกษาผลของการใช้ผงเปลือกไข่ (Eggshell Powder, ESP) เป็นแหล่งของแคลเซียมสำหรับการบริโภคต่อความหนาแน่นของกระดูก (Bone Mineral Density, BMD) [15, 16] และใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุเซรามิกทางชีวภาพพวกแคลเซียมฟอสเฟต (calcium phosphate bioceramics) [17]

นอกจากนี้ได้มีการศึกษาการแยกโปรตีนไกลโคสอมิโนไกลเคนจากเปลือกไข่ไก่ [18] การศึกษาวิธีการทำบริสุทธิ์โอโวแคลลิสซิน-32 (ovocalyxin-32) ซึ่งเป็นสารที่สกัดได้จากเปลือกไข่ [19] และการใช้เปลือกไข่ในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (hydroxyapatite) และ ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (tricalcium phosphate) เพื่อใช้ในการทำวัสดุทดแทนกระดูก [20]

การผลิตไข่ไก่ในประเทศไทย

ในปี 2552 จากตัวเลขผลผลิตไข่ไก่และไข่เป็ด รวมกันประมาณ 10,500 ล้านฟอง (ที่มา: ศูนย์สารสนเทศการเกษตร สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร) ใช้บริโภคภายในประเทศร้อยละ 98 ส่วนที่เหลือร้อยละ 2 ส่งไปจำหน่ายต่างประเทศซึ่งมีตลาดหลักคือ ฮองกง ดังนั้นปริมาณเปลือกไข่คงเหลืออยู่ในประเทศประมาณ 8400 (10,500 × 0.8) ล้านฟอง คิดเป็นปริมาณเปลือกไข่ เท่ากับ 56 พันตัน (8400 × 0.105 × 70 กรัม/ฟอง) จึงเท่ากับแคลเซียมคาร์บอเนตที่ถูกทิ้งไป 62 พันตัน คิดเป็นร้อยละ 1 - 2 ของความต้องการในประเทศ

1.3.4 การวิเคราะห์ต้นทุนเชิงเปรียบเทียบในการเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอน (PCC) จากผงเปลือกไข่

ในการเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนจากผงเปลือกไข่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนที่สำคัญคือการบดเปลือกไข่เพื่อลดขนาดและการตกตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตจากผงเปลือกไข่ ดังนั้นในด้านต้นทุนของ operating cost เมื่อเทียบในสเกลเดียวกันไม่น่าจะแตกต่างจากการบวมผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนแบบ carbonation process หรือ calcium chloride process ข้อแตกต่างน่าจะมาจากแหล่งของวัตถุดิบซึ่งการผลิตในเชิงพาณิชย์ในปัจจุบันใช้หินปูนหรือแร่แคลไซต์จากแหล่งธรรมชาติ ที่นับวันแต่ใช้แล้วจะลดลงและหมดไปในที่สุด ในขณะที่ต้นทุนวัตถุดิบ (material cost) ของเปลือกไข่ไม่น่าจะสูงกว่าการใช้วัตถุดิบจากแหล่งธรรมชาติ อีกประเด็นที่ต้องคำนึงถึงในปัจจุบันนี้ คือเทคโนโลยีสะอาด (green technology) เพื่อลดภาวะโลกร้อน ต้นทุนทางสิ่งแวดล้อม และการพัฒนาที่ยั่งยืน ซึ่งการใช้เปลือกไข่เป็นวัสดุทางเลือกสำหรับเป็นสารตัวเติมก็น่าจะสอดคล้องกับประเด็นดังกล่าวเป็นอย่างดี เนื่องจากเป็นการส่งเสริมการใช้วัสดุเหลือใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุดและเป็นทรัพยากรที่ใช้แล้วไม่หมดไป ลดขยะตกค้างในสิ่งแวดล้อม

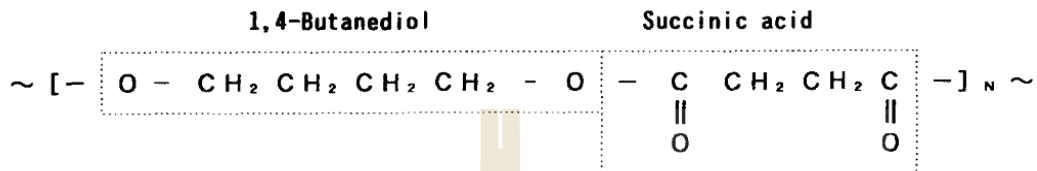
1.3.5 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Poly (butylene succinate), PBS)

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเป็นอลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ที่ย่อยสลายได้ในทางชีวภาพ (biodegradable aliphatic polyesters) ชนิดหนึ่ง ผลิตโดย Showa Highpolymer ภายใต้ชื่อทางการค้าคือ Bionolle® # 1000 series สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาควบแน่นระหว่าง 4-butanediol และ succinic acid มีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในแผนภาพที่ 1.2 [21] สำหรับผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ภายใต้ชื่อทางการค้า Bionolle® ได้แก่ Bionolle® # 3000 series (poly (ethylene succinate), PES), Bionolle® # 7000 series (poly (ethylene succinate adipate), PESA) เป็นต้น

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตมีจุดหลอมเหลวอยู่ระหว่างจุดหลอมเหลวของ LDPE และ HDPE และมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับ PET (1.2 g/cm³) ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) ของพอลิบิวทิลีนซัค-

ซีเนตมีค่าสูงแต่ความทนทานต่อแรงดัด (flexural strength) ค่อนข้างต่ำ การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล (M_w/M_n) อยู่ในช่วง 3.0 - 5.0 สมบัติทางกายภาพโดยทั่วไป ของ PBS แสดงในตารางที่ 1.3

พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์กิ่งผลึก ที่มีรูปผลึก 2 รูปแบบ คือ อัลฟา-ฟอร์ม (α -form) และ เบต้า-ฟอร์ม (β -form) โครงสร้างของผลึกนี้สามารถเกิดการเปลี่ยนฟอร์มภายใต้แรงเค้น โมดูลัสของโครงสร้างผลึกแบบเบต้า-ฟอร์มจะมีค่าสูงกว่าแบบอัลฟา-ฟอร์มเล็กน้อย



แผนภาพที่ 1.2 โครงสร้างเคมีของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ [21]

ตารางที่ 1.3 สมบัติทางกายภาพ ของ PBS (poly (butylene succinate)) และ PE (polyethylene) [22]

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

การขึ้นรูปพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตสามารถขึ้นรูปได้ง่ายโดยใช้เครื่องขึ้นรูปประเภทเดียวกับที่ใช้ขึ้นรูปพอลิโอเลฟินส์ (polyolefins) อุณหภูมิการขึ้นรูปจะใกล้เคียงกับการขึ้นรูปพอลิเอทิลีน คือ 140 - 230 องศาเซลเซียส [23] ถ้าสูงกว่านี้จะเกิดการขาดของสายโซ่โมเลกุล (chain scission) [21] อย่างไรก็ตามการขึ้นรูปพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตมีข้อควรระวังคือ [22]:

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

การย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradability) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

อัตราการเสื่อมสลาย (degradation) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ในของเสียแบบ municipal sewage sludge และ standard activated sludge. เป็นไปอย่างช้ามาก ส่วนการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตในดินแบบต่าง ๆ จะแตกต่างกัน โดยดินแบบ sand dune regosol มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตได้ดีที่สุด ใช้เวลาในการย่อยสลายเหลือร้อยละ 50 ภายใน 2 สัปดาห์ รองลงมาคือดินเถ้าภูเขาไฟ (volcanic ash soil) ใช้เวลาย่อยสลายร้อยละ 50 ภายใน 12 สัปดาห์ แต่ถ้าเป็นดิน grey soil และ red-yellow soil ใช้เวลาในการย่อยสลายมากกว่า 12 สัปดาห์ จึงจะได้ร้อยละ 50 ของการย่อยสลายทั้งหมด สำหรับการย่อยสลาย ใน ดิน/ปุ๋ย (compost) จะมีอัตราเร็วเทียบเคียงได้กับการย่อยสลายของกระดาษหนังสือพิมพ์ [24]

พอลิบิวทิลีนนาโนคอมโพสิต (PBS (Nano) Composites)

Sinha Ray และผู้ร่วมงานได้เป็นกลุ่มแรกที่รายงานเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ ของ PBS-layered silicate nanocomposite (PBSCN) ที่เตรียมโดยวิธี melt intercalation [25, 26] โดยได้ศึกษาสมบัติการไหล (rheological properties) และ การย่อยสลายทางชีวภาพของ PBSCN

นอกจากนี้ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับ PBS - (multiwalled) carbon nanotube nanocomposites [27, 28] ในเรื่องสมบัติทางความร้อน สมบัติการไหล การเสื่อมสลายทางความร้อน และการศึกษาเกี่ยวกับ PBS-agro flour biocomposites โดยศึกษาการเสื่อมสลายทางชีวภาพและสมบัติทางกล [29]

1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- เพื่อให้ได้แคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนจากเปลือกไข่ (ผงเปลือกไข่ตกตะกอน) ที่มีขนาดใกล้เคียงกับขนาดผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติก
- เพื่อใช้แคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนที่ได้เป็นสารตัวเติมในพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- เป็นการพัฒนาการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนจากวัสดุทางเลือกใหม่คือเปลือกไข่ไก่ที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งให้เกิดประโยชน์สูงสุด โดยเป็นแหล่งของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้แล้วไม่หมดไปสามารถนำไปสู่การผลิตเชิงพาณิชย์ได้
- ลดปริมาณขยะจากไข่ไก่ และ เป็นการสร้างมูลค่าเพิ่มให้แก่เปลือกไข่ไก่
- เป็นการพัฒนาทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุของประเทศ และเป็นการพัฒนานักวิจัยรุ่นใหม่ให้สามารถเริ่มการวิจัยและพัฒนาได้อย่างต่อเนื่อง
- บริการความรู้แก่ภาคธุรกิจอุตสาหกรรมวัสดุพอลิเมอร์

1.6 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- เตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนจากผงเปลือกไข่ด้วยกระบวนการ calcium chloride process และตรวจสอบขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาค สันฐานวิทยา องค์ประกอบสมบัติทางความร้อน และรูปผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนที่ได้
- ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนที่ได้เป็นสารตัวเติมสำหรับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงในปริมาณร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก
- ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนที่ได้เป็นสารตัวเติมสำหรับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตในปริมาณร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก
- ตรวจสอบสมบัติทางกลและสมบัติทางกายภาพอื่น ๆ ของพอลิเมอร์ที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอน

เอกสารอ้างอิง

1. ที่มา: กรุงเทพมหานคร วันศุกร์ที่ 2 มิถุนายน พ.ศ. 2549.
2. กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่. **แคลเซียมคาร์บอเนต**. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ. 2547.
3. R. Pöykiö, H. Nurmesniemi. (2008). *Calcium carbonate waste from an integrated pulp and paper mill as a potential liming agent*. **Environ. Chem. Lett.** **6**: 47-51.
4. <http://www.specialchem4polymers.com>.
5. A. R. Kobeleva, V. Z. Poilov. (2007). *Technology for production of calcium carbonate with prescribed properties*. **Russian J. Appl. Chem.** **80**: 1447-1452.
6. S. E. Solomon. (1997). **Egg and Eggshell Quality**. Manson Publishing: London.
7. 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.
8. 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.
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.
10. <http://www.exploratorium.edu/cooking/eggs/eggcomposition.html>.
11. L. Dobiasova, R. Kuzel, H. Sichova, J. Kopecek. *The Egg-shell Microstructure Studied by Powder Diffraction*. published on the web.
12. 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.
13. <http://www.EnchantedLearning.com>.
14. <http://www.scielo.br/img/revistas/rbca/v7n2/a01fig05.gif>.
15. 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.
16. 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.

17. 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.
18. T. Nakano, N. Ikawa, L. Ozimek. (2001). *Extraction of glycosaminoglycans from chicken eggshell*. **Poultry Sci.** **80**: 681-684.
19. 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.
20. 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.
21. T. Fujimaki. (1998). *Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction*. **Polym. Degrad. Stab.** **59**: 209-214.
22. R. Ishioka, E. Kitakuni, Y. Ixhikawa. (2002). in **Biopolymers vol 4**. Edited by Y. Doi, A. Steinbüchel. 275-297. Wiley-VCH: Weinheim.
23. A. K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen. (2000). *Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview*. **Macromol. Mater. Eng.** **276/277**: 1-24.
24. 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.
25. 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.
26. 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.
27. Y. -F. Shih. (2009). *Thermal degradation and kinetic analysis of biodegradable PBS/multiwalled carbon nanotube nanocomposites*. **J. Polym. Sci. Part B** **47**: 1231-1239.
28. F. B. Ali, R. Mohan. (2010). *Thermal, mechanical, and rheological properties of biodegradable poly (butylene succinate)/carbon nanotubes nanocomposites*. **Polym. Compos.** **31**: 1309-1314.
29. 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.

บทที่ 2

การศึกษาสมบัติของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตกตะกอน

2.1 ระเบียบวิธีวิจัย

- เปลือกไข่ไก่ที่ใช้ในงานวิจัยได้จากฟาร์มมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- เตรียมผงเปลือกไข่โดยการบดและตรวจสอบลักษณะจำเพาะ
- เตรียมผงเปลือกไข่ตกตะกอนและตรวจสอบลักษณะจำเพาะ
- ตรวจสอบคุณลักษณะจำเพาะเชิงเปรียบเทียบระหว่างเปลือกไข่ไก่บดและเปลือกไข่ตกตะกอน

2.2 วัสดุและสารเคมี

- เปลือกไข่ไก่จากฟาร์มมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid, analytical grade, Carlo Erba Reagent) ความเข้มข้น 37 เปอร์เซ็นต์
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, analytical grade, Carlo Erba Reagent)
- โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate, analytical grade, Carlo Erba Reagent)

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การเตรียมผงเปลือกไข่บด

ทำความสะอาดเปลือกไข่ด้วยน้ำสะอาด ลอกเยื่อเมมเบรน (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 แล้วจึงนำผงเปลือกไข่บด (eggshell powder: ESP) ที่ได้ไปคัดแยกขนาดโดยใช้ตะแกรงหมายเลข 325 และ 230 mesh

2.3.2 การเตรียมผงเปลือกไข่ตกตะกอน

ในการเตรียมผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP) จะละลายผงเปลือกไข่บดที่ผ่านการคัดแยกขนาดแล้ว 100 กรัม ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตรสารละลายกรดที่ใช้ คือ 1,000 มิลลิลิตร เมื่อผงเปลือกไข่บดละลายหมดแล้ว ทำการปรับค่า pH ของสารละลายเปลือกไข่ให้เป็นกลางโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ แล้วจึงกรองสารละลายเปลือกไข่โดยใช้กรวยกรองแยกแบบ Buchner funnel นำสายละลายเปลือกไข่ที่กรองได้ไปทำการตกตะกอน โดยหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 1 โมลาร์ ด้วยอัตราเร็ว 2 มิลลิลิตรต่อนาที พร้อมกับกวนอย่างต่อเนื่องที่ความเร็ว 800 รอบต่อนาที โดยใช้แท่งกวนแม่เหล็กเคลือบเทฟลอนยาว 3.5 เซนติเมตร หลังจากใส่สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตตกตะกอนอย่างสมบูรณ์แล้ว ปริมาตรโดยประมาณ เท่ากับ 1,000 มิลลิลิตร ยังคงต้องกวนอย่างต่อเนื่องที่ความเร็วเดิมเพื่อให้เกิดการตกตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เสร็จสมบูรณ์ หลังจากนั้นผงเปลือกไข่ตกตะกอน (precipitated eggshell powder, PESP) ถูกแยกจาก

ของเหลวโดยใช้กรวยกรองแยกแบบ Buchner funnel และล้างผงเปลือกไข่ตกตะกอนที่ได้จากการกรองด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน (deionized water) หลาย ๆ ครั้งเพื่อกำจัดสารเคมีตกค้าง ต่อมานำผงเปลือกไข่ตกตะกอน ที่ได้ไปอบแห้งในเตาอบลมร้อน ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง. หลังจากนั้นนำไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้นสำหรับนำไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ และเพื่อเตรียมพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต และ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต ต่อไป

2.3.3 การทดสอบสมบัติทางกายภาพของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตกตะกอน

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 $5 - 70^\circ$ ภายใต้ scan step 0.02° , scan speed 0.5 s/step , accelerating voltage 40 kV และ กระแส 40 mA

ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (X - ray fluorescence spectrometer, Philips model PW2400) ภายใต้ accelerating voltage $80 - 100 \text{ kV}$ และ กระแส $24 - 30 \text{ mA}$

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

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

2.4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

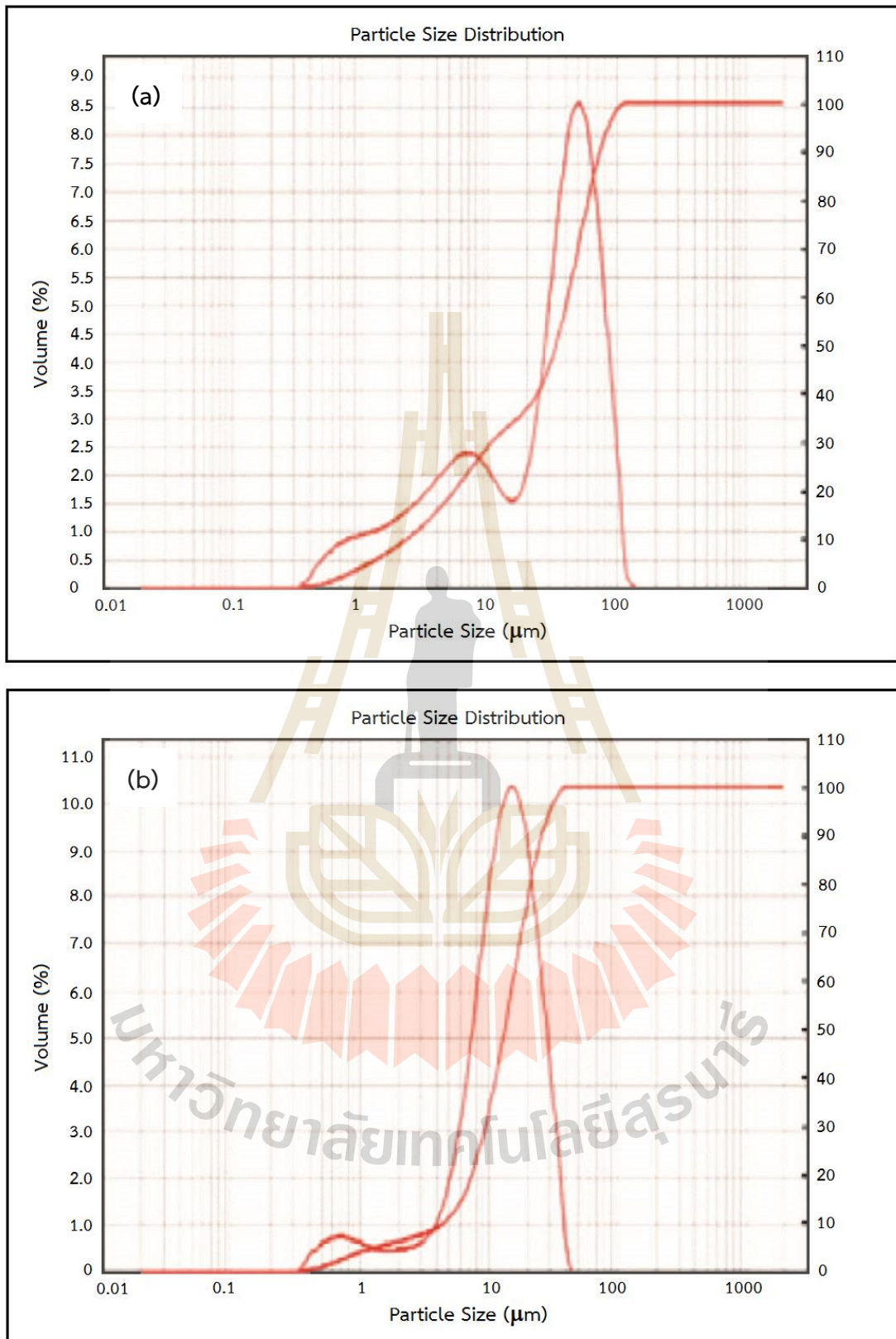
2.4.1 ขนาดอนุภาค การกระจายขนาด และพื้นที่ผิวจำเพาะของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน

ขนาดอนุภาค การกระจายขนาดและพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET specific area) ของผงเปลือกไข่บด (ESP) และผงเปลือกไข่ตักตะกอน (PESP) แสดงในตารางที่ 2.1 ผงเปลือกไข่บดมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ย 35.3 ไมโครเมตร มีขนาดอนุภาคในช่วง 0.3 - 100.6 ไมโครเมตร และผงเปลือกไข่ตักตะกอนมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ย 14.5 ไมโครเมตร มีขนาดอนุภาคในช่วง 0.3 - 34.3 ไมโครเมตร อนุภาคที่มีขนาดน้อยกว่าหรือเท่ากับ 26.3 ไมโครเมตร มีอยู่ร้อยละ 90 ผงเปลือกไข่ตักตะกอนที่มีขนาดอนุภาคไม่เกิน 10 ไมโครเมตร มีอยู่ประมาณร้อยละ 30

กราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน ในรูปที่ 2.1 แสดงให้เห็นว่าผงเปลือกไข่ตักตะกอนมีการกระจายขนาดน้อยกว่าผงเปลือกไข่บด และร้อยละ 50 ของผงเปลือกไข่ตักตะกอนมีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 0.34 - 13.47 ไมโครเมตร และพื้นที่ผิวจำเพาะของผงเปลือกไข่ตักตะกอนสูงกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของผงเปลือกไข่บด ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ขนาดอนุภาค การกระจายขนาดและพื้นที่ผิวจำเพาะของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน

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	35.30	2.33	33.69	74.41	0.34-100.57	3.7073
PESP	14.54	4.46	13.47	26.26	0.34-34.32	4.4729



รูปที่ 2.1 กราฟระหว่างปริมาตร (%) และขนาดอนุภาค ของผงเปลือกไข่สด (a) และผงเปลือกไข่ ตกตะกอน (b)

2.4.2 รูปแบบผลึกของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน

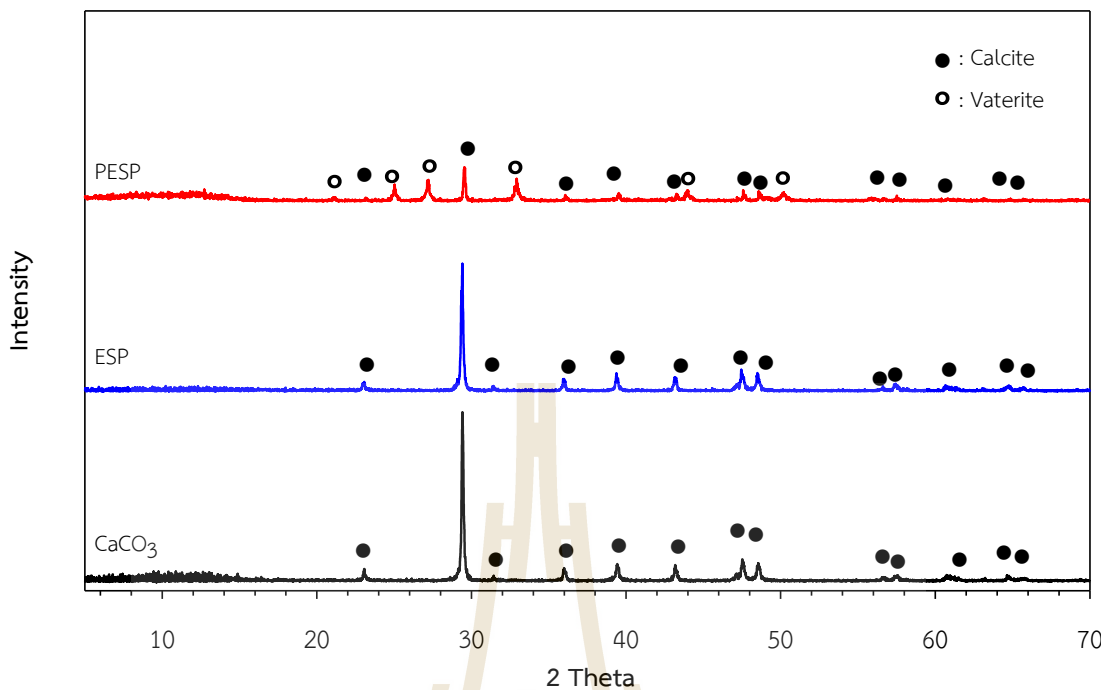
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงเปลือกไข่บดสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมคาร์บอเนต ดังแสดงในรูปที่ 2.2 รูปแบบดังกล่าวแสดงถึงลักษณะของรูปผลึกแคลไซต์ (calcite) และมีระบบโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบฮีตรอล เฮกซะโกนอล (rhombohedral hexagonal, อ้างอิงจาก JCPD หมายเลข 01-083-0577) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงเปลือกไข่บดแสดงพีคความเข้มสูงสุดที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 29.5° ซึ่งสอดคล้องกับพีคความเข้มสูงสุดของแคลเซียมคาร์บอเนต [1]

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงเปลือกไข่ตักตะกอนในรูปที่ 2.2 แสดงให้เห็นว่าผงเปลือกไข่ตักตะกอนมีรูปผลึก 2 แบบ คือ รูปผลึกแคลไซต์ ที่มีระบบโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบฮีตรอล (อ้างอิงจาก JCPD หมายเลข 01-072-1652) และรูปผลึกวาเทอร์ไรท์ (vaterite) ที่มีระบบโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal, อ้างอิงจาก JCPD หมายเลข 01-072-6506) นอกจากนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงพีคความเข้มสูงสุดที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 29.5° ซึ่งเป็นลักษณะจำเพาะของรูปผลึกแคลไซต์ และพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 24.9° 27.0° และ 32.8° เป็นลักษณะจำเพาะของรูปผลึกวาเทอร์ไรท์ นอกจากนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอนสอดคล้องกับลักษณะจำเพาะทางสัณฐานวิทยาของรูปผลึกแคลไซต์และรูปผลึกวาเทอร์ไรท์ ดังแสดงในรูป 2.3 (a) และ (b) โดยจะกล่าวถึงในหัวข้อที่ 2.4.3

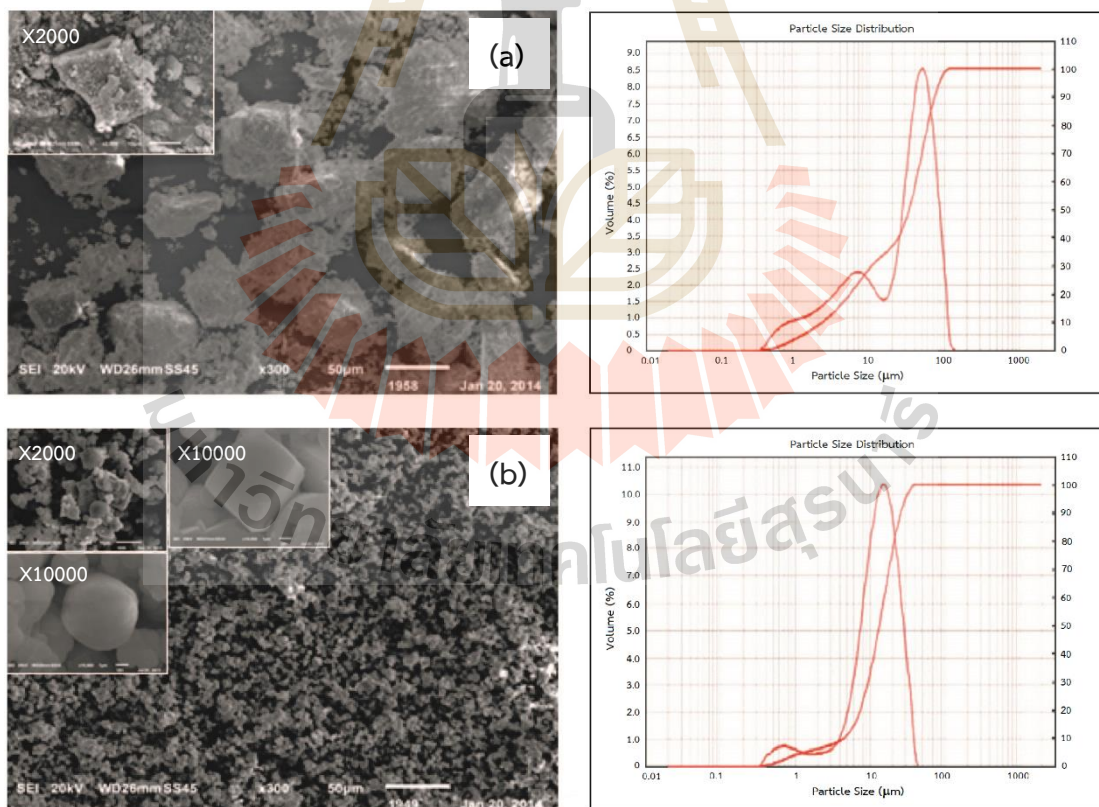
2.4.3 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอนในรูปที่ 2.3 แสดงให้เห็นว่ารูปร่างของอนุภาคเปลือกไข่บดเป็นแบบทรงลูกบาศก์ รูปร่างทรงลูกบาศก์เป็นลักษณะของรูปผลึกแคลไซต์ของแคลเซียมคาร์บอเนต พื้นผิวของอนุภาคเปลือกไข่บดมีลักษณะที่ขรุขระอาจเนื่องมาจากเมทริกซ์โปรตีนของเปลือกไข่ที่คงเหลืออยู่ที่พื้นผิวของอนุภาคเปลือกไข่บด ขนาดอนุภาคมีการกระจายตัวที่กว้างและมีการรวมตัวกัน ดังแสดงเปรียบเทียบกับกราฟการกระจายขนาดอนุภาค ในรูปที่ 2.3 (a)

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงสัณฐานวิทยาของอนุภาคเปลือกไข่ตักตะกอนในสองลักษณะ คือ รูปร่างทรงลูกบาศก์และรูปร่างทรงกลม รูปร่างทรงกลมของอนุภาคเปลือกไข่ตักตะกอนเป็นลักษณะเฉพาะของรูปผลึกวาเทอร์ไรท์ และมีรายงานโดย Kirboga และ Oner [2] ว่าการตักตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตจากการผสมของแคลเซียมคลอไรด์และโซเดียมคาร์บอเนตจะได้อนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีรูปร่างทรงกลม นอกจากนี้ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงให้เห็นว่าผงเปลือกไข่ตักตะกอนมีอนุภาคขนาดเล็กจำนวนมากและอนุภาครวมตัวกัน อนุภาคมีขนาดไม่แตกต่างกันมาก พื้นผิวอนุภาคของเปลือกไข่ตักตะกอนมีความราบเรียบมากกว่าอนุภาคเปลือกไข่บด



รูปที่ 2.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ ผงเปลือกไขบด ผงเปลือกไข่ตตะกอน และแคลเซียมคาร์บอเนต



รูปที่ 2.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (x300 และ x2000) และกราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของผงเปลือกไขบด (a) และผงเปลือกไข่ตตะกอน (b)

2.4.4 องค์ประกอบทางเคมีของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน

ธาตุองค์ประกอบของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอนจากการตรวจสอบโดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์แสดงในตารางที่ 2.2 ร้อยละของธาตุแคลเซียมในผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน เท่ากับ 38.04 และ 39.37 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งมากกว่าองค์ประกอบอื่นๆ แสดงให้เห็นว่าผงเปลือกไข่ตักตะกอนมีปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตสูงขึ้น มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น

Beelen [3] และ Schaafsma และคณะ [4] ได้รายงานว่ามีปริมาณธาตุแคลเซียมของผงเปลือกไข่บดมีประมาณร้อยละ 38.0-39.0 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ Mijan และ คณะ [5] ได้รายงานว่ามีปริมาณธาตุแคลเซียมของผงเปลือกไข่บดมีประมาณร้อยละ 38.6 โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามผงเปลือกไข่ตักตะกอนมีปริมาณธาตุแคลเซียมสูงกว่าผงเปลือกไข่บดเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้ผงเปลือกไข่ตักตะกอนประกอบด้วยธาตุองค์ประกอบอื่น ได้แก่ Mg, Na, P, Sr, S เป็นต้น โดยแต่ละธาตุมีปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และ ประกอบด้วยธาตุอื่น ๆ ในปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 0.05 ได้แก่ Cl, K, Si, Al, Fe, Ba, Zn ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของธาตุองค์ประกอบของเปลือกไข่ก่อนหน้าโดย Jai และ คณะ [6]

ตารางที่ 2.2 ธาตุองค์ประกอบของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตักตะกอน

Elements	Content (wt.%)	
	ESP	PESP
Ca	38.04	39.37
Na	0.87	0.42
P	0.40	0.34
S	0.37	0.11
Cl	0.22	<0.01
Mg	0.11	0.75
K	0.11	<0.01
Si	0.06	0.04
Sr	<0.01	0.16
Al, Fe, Ba, Zn	<0.01	<0.01

2.4.5 อุณหภูมิการเสื่อมสลายของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตตะกอน

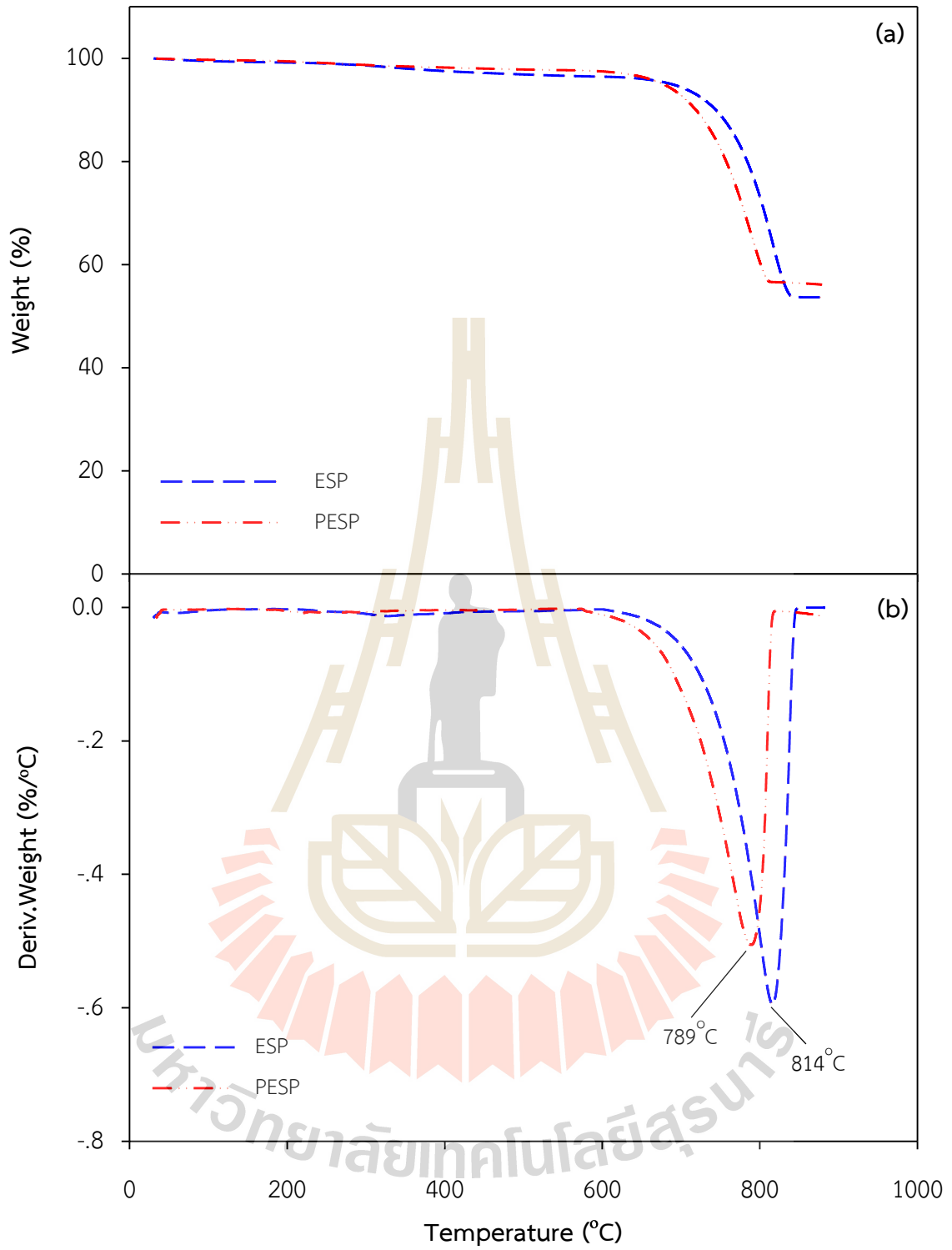
กราฟ TGA และ DTGA ของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตตะกอน ในรูปที่ 2.4 (a) และ (b) ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตตะกอนมีทรานซิชันทางความร้อน 2 ชั้น ทรานซิชันชั้นแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 324 - 327 องศาเซลเซียส เกิดจากการเสื่อมสลายด้วยความร้อนของ สารประกอบอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบของเมทริกซ์ของเปลือกไข่ [7] ซึ่งน้ำหนักที่สูญเสียไปในการเสื่อมสลายทางความร้อนในชั้นแรกของเปลือกไข่ตตะกอนน้อยกว่าน้ำหนักที่สูญเสียไปของผงเปลือกไข่บด ซึ่งกราฟ DTGA ของผงเปลือกไข่ตตะกอนเกือบจะเป็นเส้นตรงแบนราบในช่วงอุณหภูมิของการเสื่อมสลายทางความร้อนของสารประกอบอินทรีย์มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟ DTGA ของผงเปลือกไข่บด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบอินทรีย์ของเมทริกซ์ของเปลือกไข่ถูกกำจัดออกเกือบทั้งหมด ทรานซิชันทางความร้อนชั้นที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 814 องศาเซลเซียส และ 789 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการเสื่อมสลายทางความร้อนของแคลเซียมคาร์บอเนตของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตตะกอน ตามลำดับ

Freire และ Holanda [8] ได้รายงานอุณหภูมิการเสื่อมสลายของสารประกอบอินทรีย์เปลือกไข่ และแคลเซียมคาร์บอเนตของเปลือกไข่ประมาณ 324 องศาเซลเซียส และ 765 องศาเซลเซียส ตามลำดับ นอกจากนี้ Hassan และ คณะ [9] ได้รายงานว่าอุณหภูมิการเสื่อมสลายของเปลือกไข่ปรากฏที่ประมาณ 310 องศาเซลเซียส และ 700 - 800 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวของสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในเมทริกซ์เปลือกไข่และแคลเซียมคาร์บอเนตของเปลือกไข่ ตามลำดับ Mohamed และ คณะ [10] พบว่าอนุภาคขนาดเล็กซึ่งมีพื้นผิวจำเพาะสูงมีผลทำให้ประสิทธิภาพของการถ่ายเทความร้อนสูงจึงเสื่อมสลายด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ ดังนั้นผงเปลือกไข่ตตะกอนที่มีพื้นผิวจำเพาะสูงกว่าผงเปลือกไข่บดจึงเสื่อมสลายที่อุณหภูมิต่ำกว่าการเสื่อมสลายของผงเปลือกไข่บด Popescu และ คณะ [11] ได้รายงานการเสื่อมสลายทางความร้อนของผลึกวาเทอร์ไรท์ของแคลเซียมคาร์บอเนตตตะกอน (precipitated calcium carbonate) อยู่ในช่วงประมาณ 459 ถึง 553 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิการเสื่อมสลายทางความร้อนและน้ำหนักที่สูญเสียของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตตะกอนได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 อุณหภูมิการเสื่อมสลายทางความร้อนและน้ำหนักที่สูญเสียของผงเปลือกไข่บดและผงเปลือกไข่ตตะกอน

Eggshell	Organic Decomposition		Calcium Carbonate Decomposition	
	Temp (°C)	Weight Loss (wt.%)	Temp (°C)	Weight Loss (wt.%)
ESP	324 - 327	4	814	44
PESP	324 - 327	2	789	42



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

2.5 สรุปผลการศึกษา

1. ผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP) ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ประมาณร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก ในรูปผลึกแคลไซต์และวาเทอร์ไรท์ มีรูปทรงแบบลูกบาศก์และทรงกลม ตามลำดับ
2. ธาตุองค์ประกอบของผงเปลือกไข่ตกตะกอนนอกเหนือจากแคลเซียมคาร์บอเนต ได้แก่ Mg, Na, P, Sr, S เป็นต้น อย่างไรก็ตามมีปริมาณอย่างละน้อยกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก
3. ผงเปลือกไข่ตกตะกอนมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.34 - 34.32 ไมโครเมตร และขนาดอนุภาคเฉลี่ย เท่ากับ 14.54 ไมโครเมตร และผงเปลือกไข่ตกตะกอนมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าของผงเปลือกไข่สด
4. การตกตะกอนทำให้ปริมาณสารอินทรีย์ในเปลือกไข่ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับเปลือกไข่ก่อนตกตะกอน
5. แคลเซียมคาร์บอเนตของผงเปลือกไข่ตกตะกอนจะเสื่อมสลายด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าแคลเซียมคาร์บอเนตของผงเปลือกไข่สด



เอกสารอ้างอิง

1. T. Witoon (2011). *Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent*. **Ceram. Inter.** **37**: 3291-3298.
2. S.Kirboga and M. Oner (2013). *Effect of the experimental parameters on calcium carbonate precipitation*. **Chem. Eng. Trans.** **32**: 2119-2124.
3. 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.
4. 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.
5. M. Al Mijan, D-H. Kim, and H.-S. Kwak (2014). *Physicochemical properties of nanopowdered eggshell*. **Int. J. Food Sci. Technol.** **49**: 1751-1757.
6. 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.
7. 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.
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.
10. M. Mohamed, S. Yusup, et al. (2012). *Decomposition study of calcium carbonate in cockle shell*. **J. Eng. Sci. technol.** **7**: 1-10.
11. M. A. Popescu, C. Matei, G. Fagarasan, and V. Plesu (2013). *Thermal decomposition of calcium carbonate polymorphs precipitated in the presence of ammonia and alkylamines*. **Adv. Powder Technol.** **1**: 1-8.

บทที่ 3

การศึกษาพอลิเมอร์คอมพอสิตจากพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและผงเปลือกไข่ตกตะกอน

3.1 ระเบียบวิธีวิจัย

- เตรียมพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงที่เติมผงเปลือกไข่ตกตะกอนที่ร้อยละ 5 10 และ 20 โดยน้ำหนัก
- ตรวจสอบคุณลักษณะจำเพาะเชิงเปรียบเทียบระหว่างพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงที่ไม่เติมและเติมผงเปลือกไข่ตกตะกอน

3.2 วัสดุ

- ผงเปลือกไข่ตกตะกอน (precipitated eggshell powder, PESP) ที่ใช้มีขนาดอนุภาคอนุภาคเฉลี่ย เท่ากับ 14.5 ไมโครเมตร และขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงเท่ากับ 0.3 – 34.3 ไมโครเมตร
- พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (High density polyethylene (HDPE), EL - Lene™ H5814J)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่เติมผงเปลือกไข่ตกตะกอน

ผสมพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงกับผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP) ในอัตราส่วนผงเปลือกไข่ตกตะกอน ร้อยละ 5, 10, และ 20 โดยน้ำหนัก โดยใช้เครื่องผสมภายใน (internal mixer, HAAKE model Rheomix 3000p) ที่อุณหภูมิการผสม 190 องศาเซลเซียส ภายใต้ความเร็วโรเตอร์ 70 รอบต่อนาที ระยะเวลาผสม 15 นาที ขั้นแรกทำการหลอมพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (high density polyethylene, HDPE) เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเติมผงเปลือกไข่ตกตะกอนลงไป เมื่อได้พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตแล้วจึงนำไปบดโดยใช้เครื่องบดเพื่อลดขนาด ก่อนที่จะนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบโดยใช้เครื่องฉีดเข้าแบบ (injection molding machine, Chuan Lih Fa model CLF80T) โดยอุณหภูมิขึ้นรูปเท่ากับ 200 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของสกรู 130 รอบต่อนาที ความเร็วของการฉีดเข้าแบบ 19.5 มิลลิเมตรต่อวินาที ความดันคงค้าง 840 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร และอุณหภูมิแม่พิมพ์เท่ากับ 30 องศาเซลเซียส

3.3.2 การทดสอบสมบัติทางกายภาพของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่เติมผงเปลือกไข่ตกตะกอน

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

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

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

ทดสอบความทนต่อแรงกระแทกของชิ้นทดสอบที่ไม่มีรอยบาก (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 ขึ้นตัวอย่างจะถูกเคลือบด้วยทองเพื่อเพิ่มความแตกต่างระหว่างเฟสมืดและเฟสสว่าง (phase contrast)

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

ตรวจสอบอุณหภูมิกการหลอมเหลว อุณหภูมิกการเกิดผลึก และปริมาณผลึก ตามมาตรฐาน ASTM D3417 ด้วยเครื่องวิเคราะห์พลังงานภายใต้ความร้อน (Differential Scanning Calorimeter (DSC), Perkin Elmer model UNIX DSC-7) ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน ในกระบวนการให้ความร้อนครั้งแรก (first heating scan) อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิกห้องจนถึง 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 จากอุณหภูมิกห้องจนถึง 180 องศาเซลเซียส

ปริมาณผลึก (X_c) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิเมอร์ คำนวณได้จาก สมการ (3.1):

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

ΔH_f = เอนทาลปีของการหลอมเหลว (enthalpy of fusion) ของตัวอย่าง

ΔH_f^* = เอนทาลปีของการหลอมเหลวของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงที่มีปริมาณผลึกร้อยละ 100 (292.6 จูลต่อกรัม) [1]

w_f = สัดส่วนน้ำหนัก (weight fraction) ของเมทริกซ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง

3.4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

3.4.1 สมบัติการไหล

ดัชนีการไหล (melt flow index) ณ อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนต่างๆ แสดงในตารางที่ 3.1 จะเห็นได้ว่า ดัชนีการไหลของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิที่น้อยกว่าของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง นอกจากนี้ดัชนีการไหลของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิที่ลดลงเมื่อสัดส่วนผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น

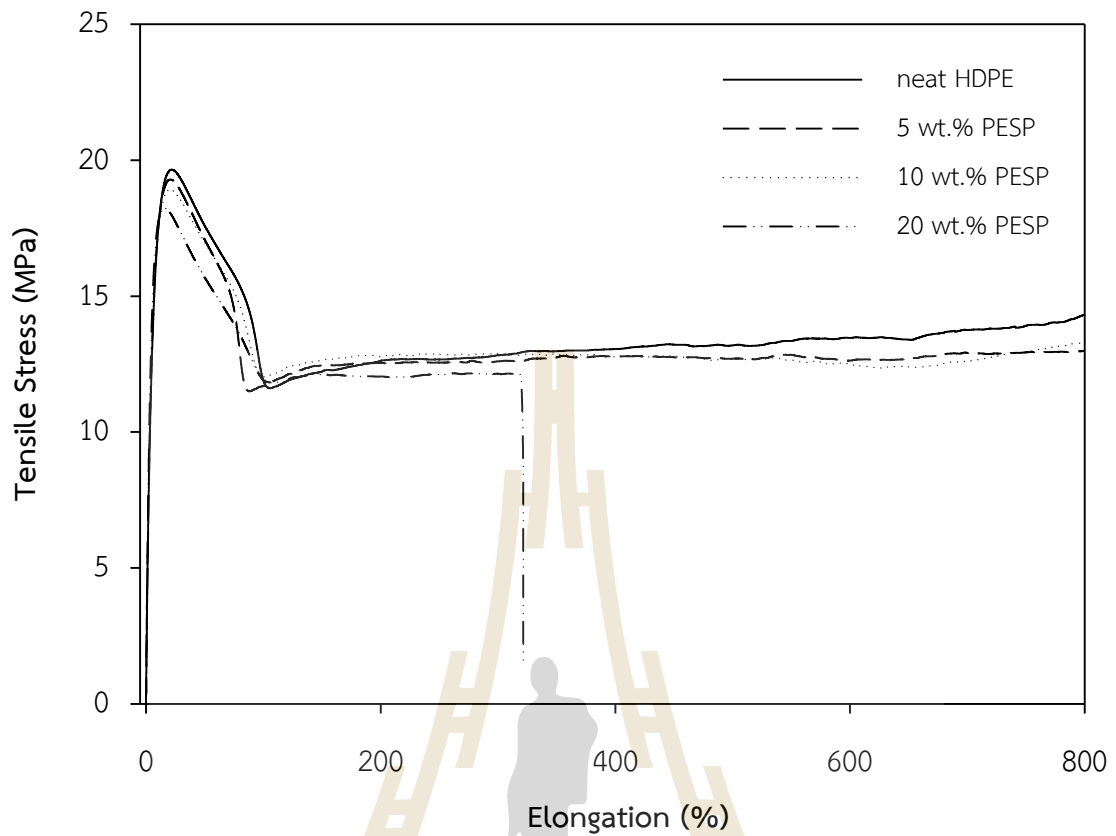
ตารางที่ 3.1 ดัชนีการไหล (melt flow index) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP content) ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก

PESP Content (wt.%)	Melt Flow Index (190°C, g/10 min)
0	11.47
5	10.80
10	10.25
20	7.61

3.4.2 สมบัติทางกล

3.4.2.1 พฤติกรรมความเค้น - ความเครียด (Stress - Strain Behavior)

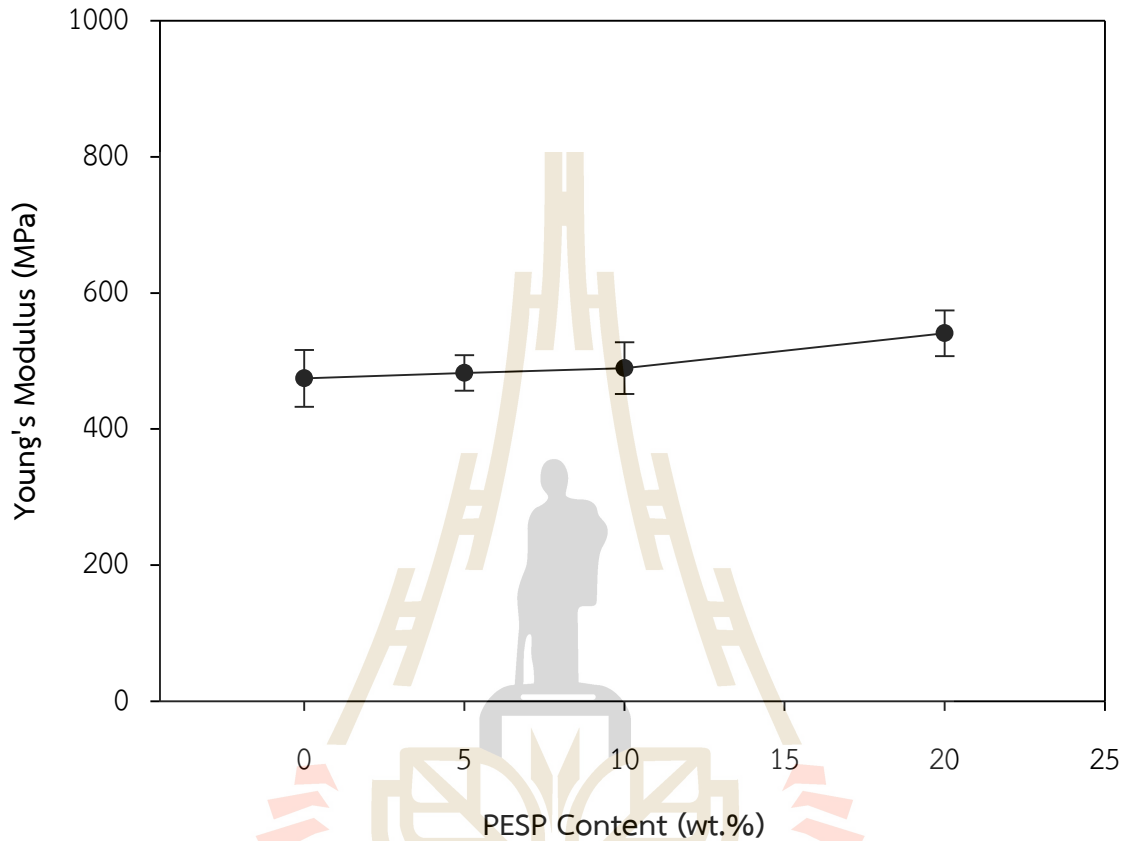
กราฟระหว่างความเค้นและความเครียดจากการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิ แสดงในรูปที่ 3.1 ชั้นทดสอบพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิที่มีผงเปลือกไข่ตกตะกอนเท่ากับร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ไม่ขาดเนื่องจากขีดจำกัดของเครื่องมือทดสอบ และพฤติกรรมความเค้น - ความเครียดในช่วงของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิที่มีผงเปลือกไข่ตกตะกอนเท่ากับร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ที่แสดงในรูปที่ 3.1 ไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ความล้มเหลวของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิเป็นความล้มเหลวแบบเหนียว (ductile failure) อย่างไรก็ตามกราฟระหว่างความเค้น - ความเครียดของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิที่มีผงเปลือกไข่ตกตะกอนเท่ากับร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นว่าชั้นทดสอบเกิด cold drawing หรือเกิดการเสียรูปแบบพลาสติก (plastic deformation) แต่ร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด (ultimate elongation) ลดลงเหลือ 320 ซึ่งน้อยกว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิที่เติมผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 20 ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนที่เพิ่มขึ้นนี้ไปขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ ในขณะที่เกิดการเสียรูปแบบพลาสติก [2]



รูปที่ 3.1 กราฟระหว่างความเค้นดึง (tensile stress) และร้อยละการยืดออก (elongation) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ ตกตะกอนร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก

3.4.2.2 สมบัติความทนต่อแรงดึง (Tensile Properties)

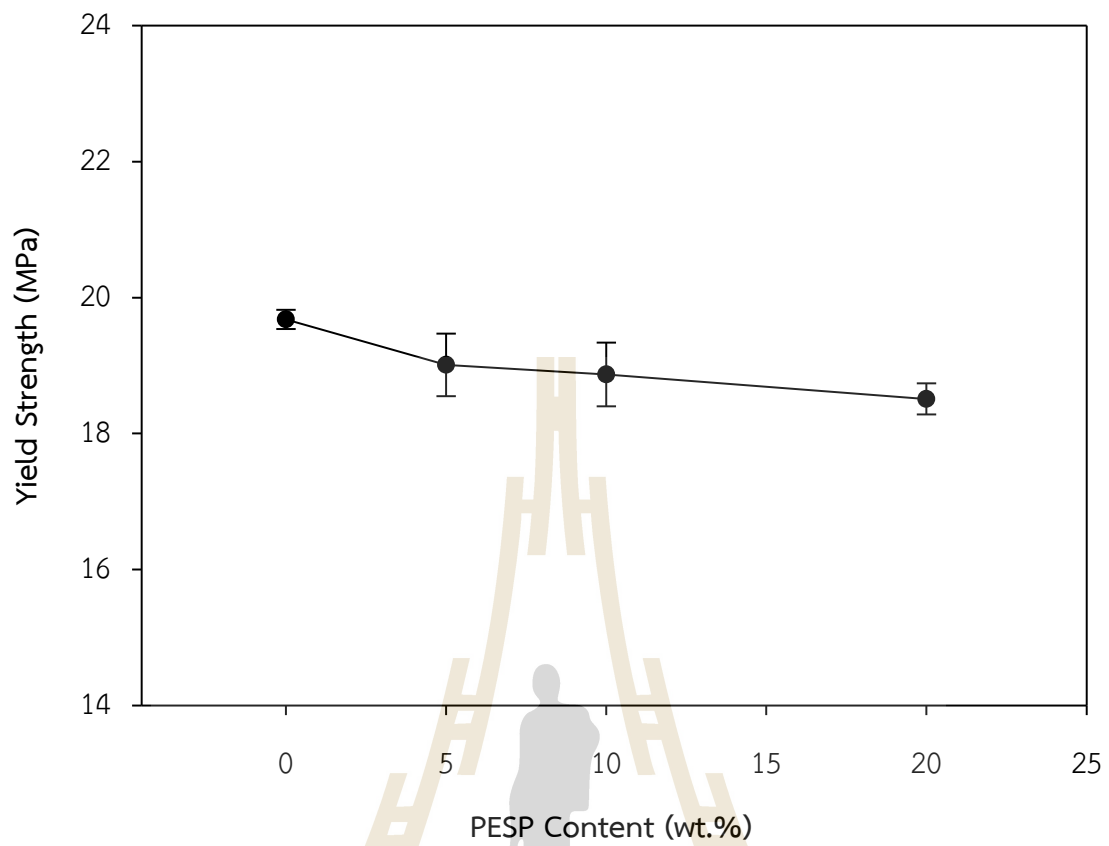
มอดูลัสของยังก์ (Young's modulus) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ซึ่งเป็นผลมาจากอนุภาคแข็งของผงเปลือกไข่ตกตะกอน



รูปที่ 3.2 กราฟระหว่างมอดูลัสของยังก์ (Young's modulus) และปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP content) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต

ความทนทานต่อแรงดึง ณ จุดคราก (yield strength) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตน้อยกว่าของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ดังแสดงในรูปที่ 3.3 พอลิเอทิลีนคอมพอสิตแสดงค่าความทนทานต่อแรงดึง ณ จุดขาด (tensile stress at break) ลดลง ซึ่งอาจเป็นเพราะการรวมตัวกันของอนุภาคผงเปลือกไข่ตกตะกอน ซึ่งการรวมตัวของอนุภาคนี้ทำให้ความทนทานต่อแรงดึง ณ จุดครากของพอลิเมอร์คอมพอสิตลดลง เช่นเดียวกัน

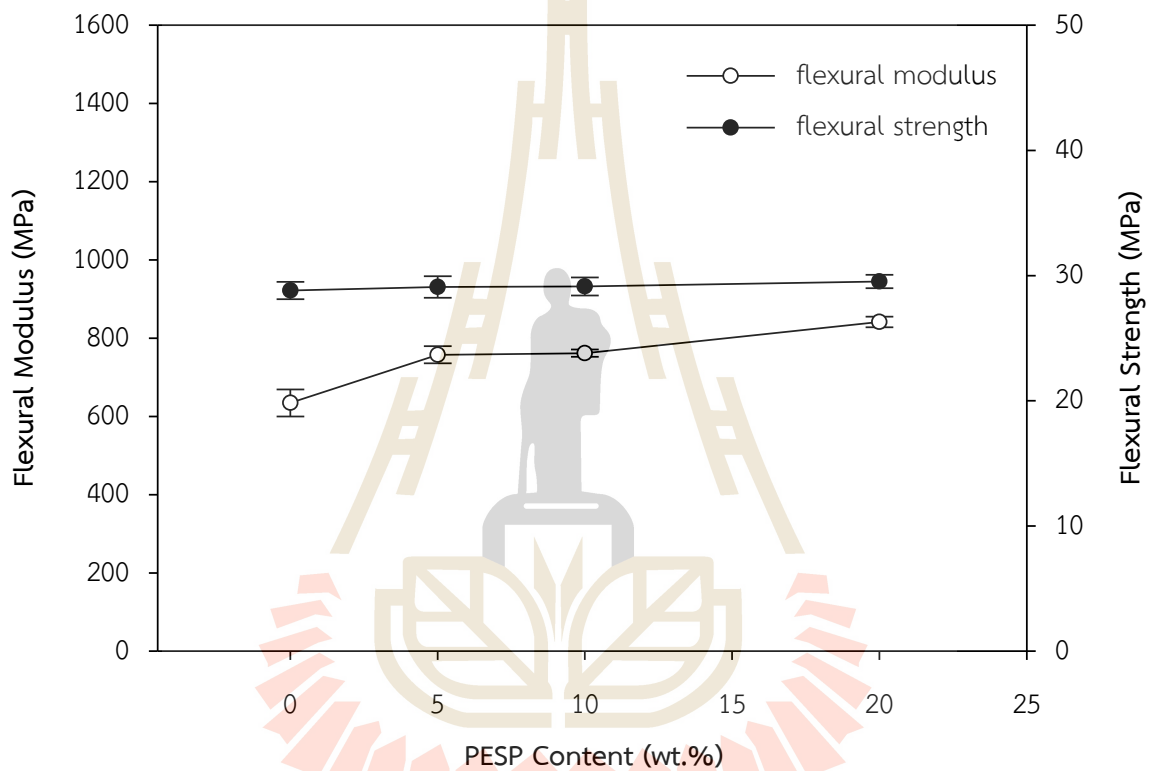
สมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตได้สรุปไว้ในตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.3 กราฟระหว่างความทนทานต่อแรงดึง ณ จุดคราก (yield strength) และ ปริมาณผงเปลือกไข่ ตกตะกอน (PESP content) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต

3.4.2.3 สมบัติความทนต่อแรงดัด (Flexural Properties)

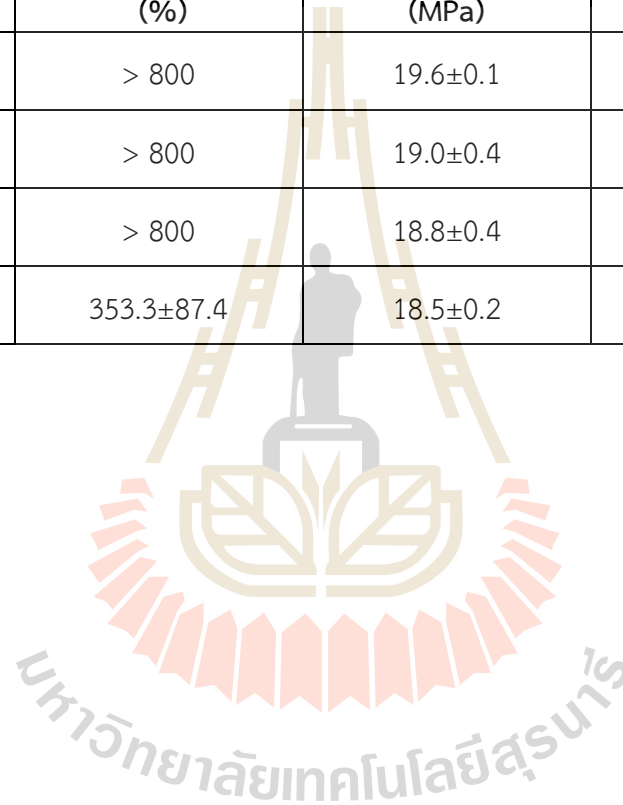
มอดุลัสแรงดัด (flexural modulus) และความทนทานต่อแรงดัด (flexural strength) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต แสดงในรูปที่ 3.4 มอดุลัสแรงดัดเพิ่มขึ้นด้วยการเติมผงเปลือกไข่ตักตะกอน และมอดุลัสแรงดัดของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอน อย่างไรก็ตามความทนทานต่อแรงดัดของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอนต่างๆ ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้สมบัติความทนต่อแรงดัดของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตได้สรุปไว้ในตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.4 กราฟระหว่างมอดุลัสแรงดัด (flexural modulus) และความทนทานต่อแรงดัด (flexural strength) และ ปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอน (PESP content) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต

ตารางที่ 3.2 มอดูลัสของยังก์ ร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด ความทนทานต่อแรงดึง ณ จุดคราก มอดูลัสแรงดัด และความทนทานต่อแรงดัด ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก

PESP Content (wt.%)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at Break (%)	Yield Strength (MPa)	Flexural Modulus (MPa)	Flexural Strength (MPa)
0	474.4±42.0	> 800	19.6±0.1	634.5±31.0	28.8±0.6
5	482.6±26.0	> 800	19.0±0.4	757.7±22.1	29.0±0.8
10	489.6±37.9	> 800	18.8±0.4	761.7±9.3	29.1±0.7
20	540.8±33.6	353.3±87.4	18.5±0.2	841.5±13.3	29.5±0.5



3.4.2.4 ความทนต่อแรงกระแทก (Impact Resistance)

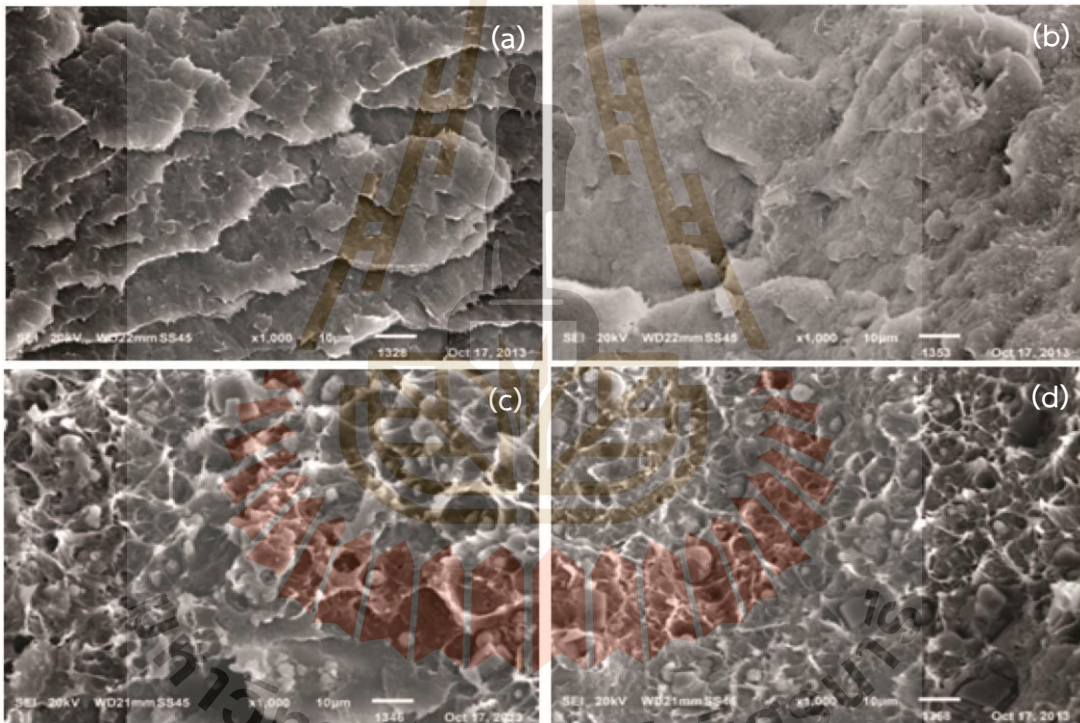
ความทนทานต่อแรงกระแทก (impact strength) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต แสดงในตารางที่ 3.3 ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการเติมผงเปลือกไข่ตักตะกอน ในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ส่งผลทำให้ความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตลดลง แต่ความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต ที่ประกอบด้วย ผงเปลือกไข่ตักตะกอน ในปริมาณร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ไม่แตกต่างกันเนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องมือวัด อย่างไรก็ตามความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์คอมพอสิตที่ประกอบด้วย ผงเปลือกไข่ตักตะกอน ในปริมาณร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ยังคงสูงกว่า 130 กิโลจูลต่อตารางเมตร

ตารางที่ 3.3 ความทนทานต่อแรงกระแทก (impact strength) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตักตะกอน (PESP content) ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก

PESP Content (wt.%)	Impact Strength (kJ/m ²)
0	> 130.0
5	> 130.0
10	> 130.0
20	46.0±5.8

3.4.3 ลักษณะสัณฐานวิทยา

ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวแตกหักของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ต่างๆ แสดงในรูปที่ 3.5 จะเห็นได้ว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต มีพื้นผิวที่ขรุขระและพื้นผิวแตกหักแสดงให้เห็นการกระจายตัวของผงเปลือกไข่ตกตะกอนในเมทริกซ์ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง เมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก อนุภาคผงเปลือกไข่ตกตะกอนรวมตัวกัน (agglomeration) ซึ่งสังเกตเห็นได้ชัดเจนจากพื้นผิวแตกหัก เป็นสาเหตุที่นำไปสู่การลดลงของสมบัติทางกลของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 20 พื้นผิวแตกหักของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงที่มีปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 ไม่แสดงให้เห็นการกระจายตัวของอนุภาคผงเปลือกไข่ตกตะกอนในเฟสต่อเนืองอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามพื้นผิวแตกหักของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตเป็นลักษณะพื้นผิวที่แตกหักแบบเหนียว (ductile fracture) ซึ่งสอดคล้องกับพฤติกรรมการล้มเหลวของพอลิเมอร์เอทิลีนคอมพอสิตที่กล่าวในหัวข้อ 3.4.2.1

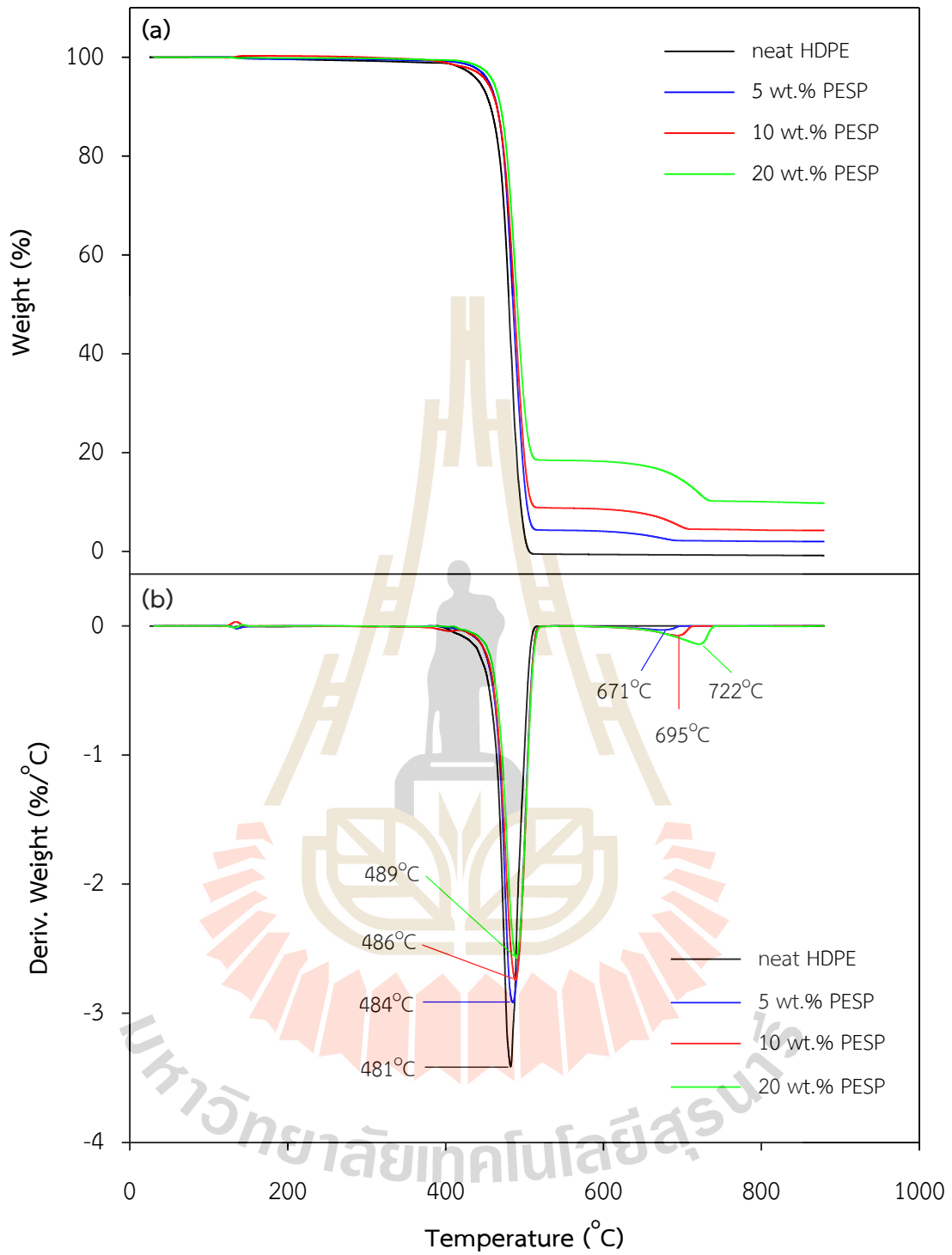


รูปที่ 3.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (x1000) ของ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (a) และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต ที่ผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 (b), ร้อยละ 10 (c) และ ร้อยละ 20 (d) โดยน้ำหนัก

3.4.4 สมบัติทางความร้อน (Thermal Properties)

3.4.4.1 การเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อน (Thermal Degradation)

กราฟ TGA และ DTGA ของ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง-คอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ต่างๆแสดงในรูปที่ 3.6 พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงแสดงทรานซิชันทางความร้อนที่อุณหภูมิเดียวคือ 481 องศาเซลเซียส ในขณะที่พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต แสดงทรานซิชันทางความร้อนสองขั้น ทรานซิชันทางความร้อนขั้นแรก (the first transition) ที่อุณหภูมิ 484 486 และ 489 องศาเซลเซียส เกิดจากการเสื่อมสลายทางความร้อน (thermal degradation) ของเมทริกซ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง ที่ประกอบด้วยผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 10 และ 20 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จะเห็นว่าการมีผงเปลือกไข่ตกตะกอนเป็นองค์ประกอบของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตทำให้อุณหภูมิการเสื่อมสลายทางความร้อนของเมทริกซ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงเพิ่มขึ้น ทรานซิชันทางความร้อนขั้นที่สอง (the second transition) ที่อุณหภูมิ 671 695 และ 722 องศาเซลเซียส เป็นการเสื่อมสลายภายใต้ความร้อนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่เป็นองค์ประกอบหลักของผงเปลือกไข่ตกตะกอน ที่มีอยู่ในเมทริกซ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตในปริมาณร้อยละ 5 10 และ 20 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ อุณหภูมิการเสื่อมสลายของผงเปลือกไข่ตกตะกอนที่เป็นองค์ประกอบของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.6 กราฟ TGA (a) และ DTGA (b) ของ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก

3.4.4.2 อุณหภูมิการหลอมเหลวและอุณหภูมิการเกิดผลึก (Melting and Crystallization Temperature)

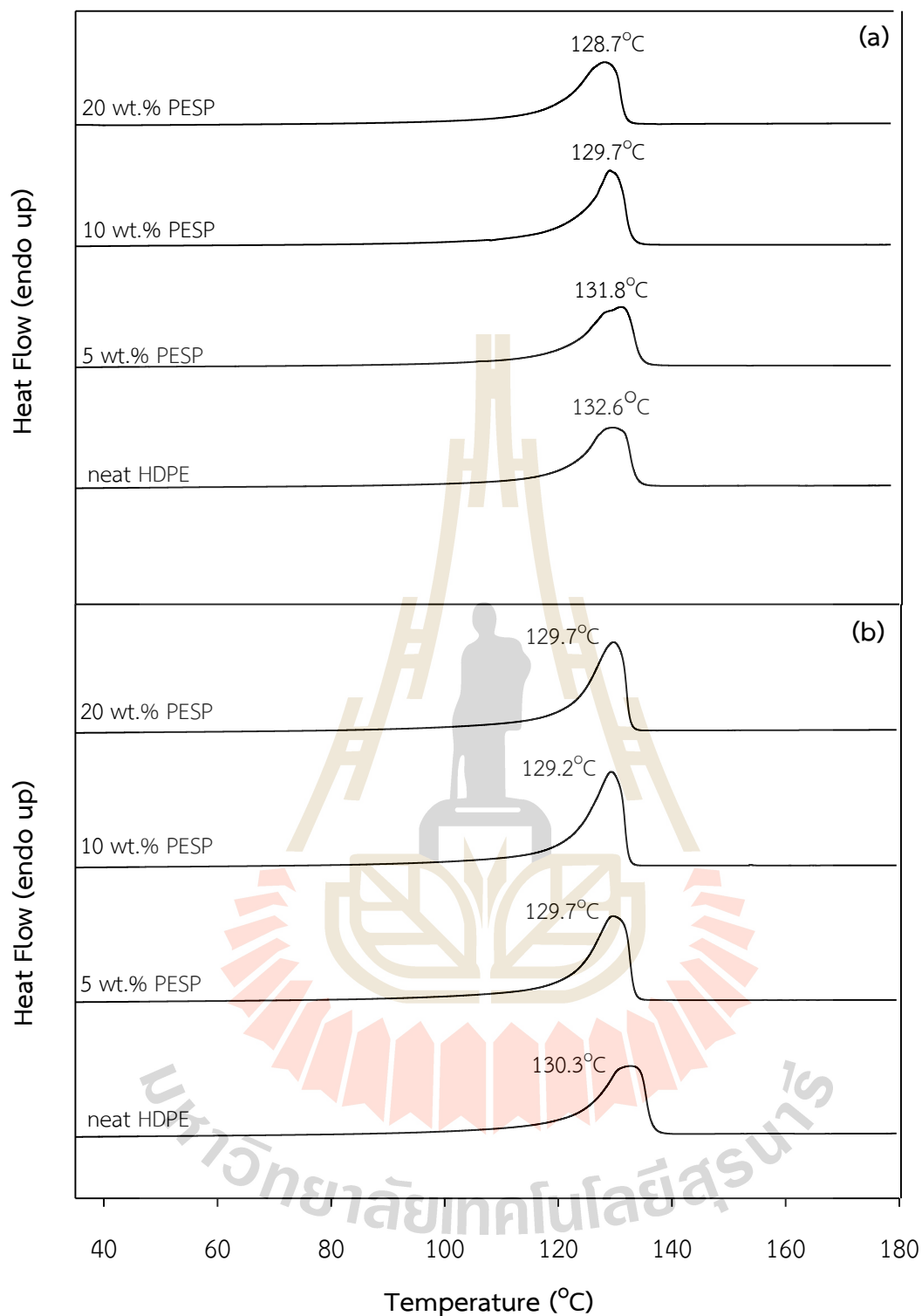
กราฟ DSC thermogram ที่ได้จากกระบวนการให้ความร้อนครั้งแรก (first heating scan) และครั้งที่สอง (second heating scan) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 3.7 (a) และ 3.7 (b) ตามลำดับ ในระหว่างกระบวนการให้ความร้อนครั้งแรก ทั้งพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต แสดงการเปลี่ยนสถานะเนื่องจากการหลอมเหลวของผลึกเพียงอย่างเดียว อุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงเท่ากับ 132.6 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม การใส่ผงเปลือกไข่ตกตะกอนลงไปในพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง ทำให้อุณหภูมิการหลอมเหลวของเมทริกซ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงลดลงเป็น 131.8 129.7 และ 128.7 องศาเซลเซียส เมื่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น จาก 5 10 และ 20 ตามลำดับ

สำหรับกระบวนการให้ความร้อนครั้งที่สอง ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการหลอมเหลวของเมทริกซ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง เนื่องจากพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตผ่านกระบวนการทำให้เย็นตัวอย่างช้า ๆ ด้วยอัตราการลดลงของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที โครงสร้างผลึกของเมทริกซ์พอลิเมอร์เอทิลีนความหนาแน่นสูงและโครงสร้างผลึกของเมทริกซ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตจึงไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

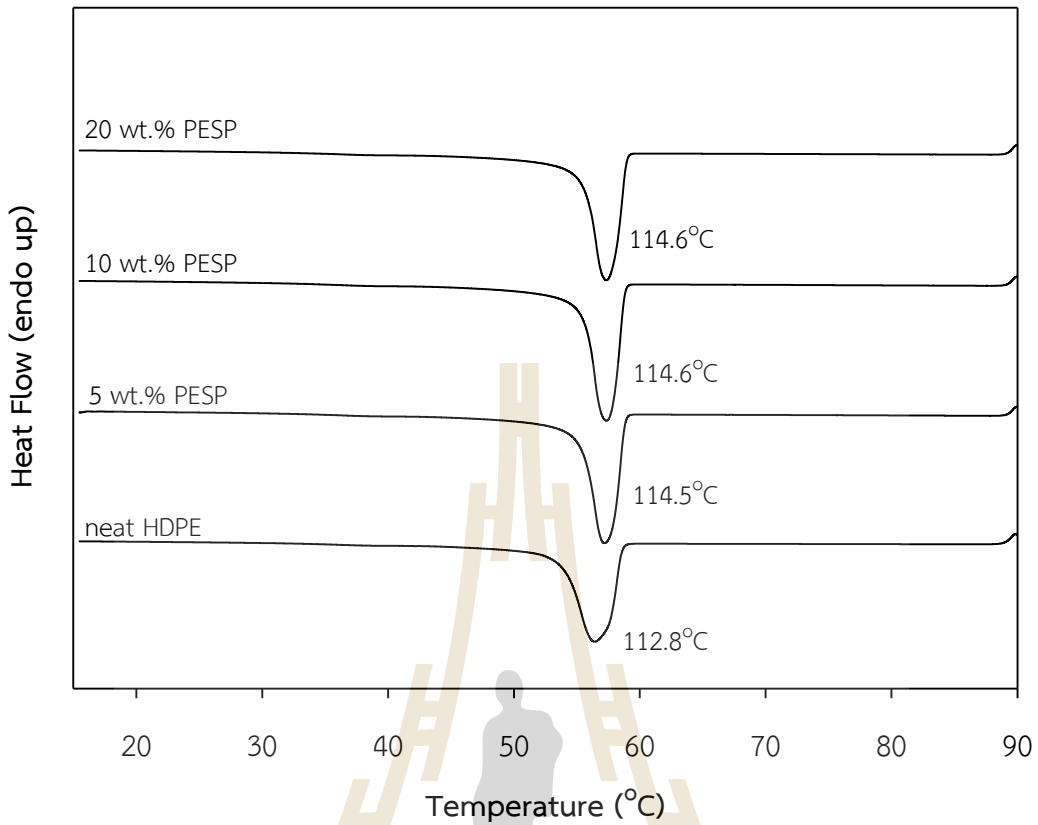
กราฟ DSC thermogram จากกระบวนการทำให้เย็นตัวครั้งแรก (first cooling scan) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต ดังรูปที่ 3.8 แสดงให้เห็นว่าผงเปลือกไข่ตกตะกอนเป็นตัวก่อเกิดนิวเคลียส (nucleating agent) ในกระบวนการเกิดผลึก (crystallization) ของเมทริกซ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง กระบวนการเกิดผลึกของเมทริกซ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงจึงเกิดขึ้นที่อุณหภูมิที่สูงกว่ากระบวนการเกิดผลึกของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง อย่างไรก็ตาม ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนไม่มีผลต่ออุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature, T_c) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต

3.4.4.3 ปริมาณผลึก

ปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต ที่ได้จากกราฟ DSC thermogram จากกระบวนการให้ความร้อนครั้งแรกชี้ให้เห็นว่าปริมาณผลึกจากกระบวนการขึ้นรูปของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต มีความแตกต่างกัน ดังแสดงในตาราง 3.4 โดยที่ปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงมากกว่าปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต และเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้นปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตลดลงตามลำดับ



รูปที่ 3.7 กราฟ DSC thermogram ที่ได้จากการบวนการให้ความร้อนครั้งแรก (first heating scan) (a) และครั้งที่สอง (second heating scan) (b) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีน-ความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 3.8 กราฟ DSC thermogram จากกระบวนการทำให้เย็นตัวครั้งแรก (first cooling scan) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่มีปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก

ในกระบวนการทำให้พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่หลอมเหลวเย็นตัวครั้งแรกเป็นการทำให้เย็นตัวลงอย่างช้า ๆ ด้วยอัตราการลดลงของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ทำให้พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่มีปริมาณผลึกสูงกว่าปริมาณผลึกที่ได้จาก DSC thermogram จากการให้ความร้อนครั้งแรก อย่างไรก็ตาม ปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตยังคงน้อยกว่าของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และเมื่อเพิ่มปริมาณเปลือกไข่ตกตะกอนปริมาณผลึกของพอลิเมอร์คอมพอสิตมีแนวโน้มลดลง

อุณหภูมิหลอมเหลว อุณหภูมิการเกิดผลึก และปริมาณผลึก ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตที่มีปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ต่างๆ ได้แสดงไว้ในตารางที่

3.4

ตารางที่ 3.4 อุณหภูมิการเสื่อมสลาย (T_d) อุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) ความร้อนของการหลอมละลาย (ΔH_f) และปริมาณผลึก (X_c) ของ โพลีเอทิลีนความหนาแน่นสูง และโพลีเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอลิเมอร์ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก

PESP Content (wt.%)	T_d (°C)		T_m (°C)		T_c (°C)	ΔH_f (J/g)		X_c (%)	
	HDPE	PESP	1 st scan	2 nd scan		1 st scan	2 nd scan	1 st scan	2 nd scan
0	481	-	130.3	132.6	112.8	206.3	227.9	70.5	77.9
5	484	671	131.8	129.7	114.5	205.1	226.6	66.6	73.6
10	486	695	129.7	129.2	114.6	210.8	224.7	64.8	69.1
20	489	722	128.7	129.7	114.6	220.7	223.5	60.4	61.1

3.1 สรุปผลการศึกษา

1. ดัชนีการไหลของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณ ผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น
2. การเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการแตกหักแบบเหนียวไปเป็นการแตกหักแบบเปราะเกิดขึ้นที่ปริมาณ ผงเปลือกไข่ตกตะกอน ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก
3. ความทนทานต่อแรงดึง ณ จุดคราก และความทนทานต่อแรงดึง ณ จุดขาด ลดลงเมื่อปริมาณ ผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น
4. โมดูลัสของยังก์และโมดูลัสแรงดัดของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อปริมาณ ผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น
5. ความทนทานต่อแรงดัดของพอลิเมอร์คอมพอสิตที่ปริมาณ ผงเปลือกไข่ตกตะกอนต่างๆ แตกต่าง กันอย่างไม่มีนัยสำคัญ
6. ความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิต ลดลงเมื่อปริมาณ ผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น
7. การเติม ผงเปลือกไข่ตกตะกอนทำให้อุณหภูมิการเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อนของเมทริกซ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ
8. การเติม ผงเปลือกไข่ตกตะกอนไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่ออุณหภูมิการหลอมเหลวของเมทริกซ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง
9. การเติม ผงเปลือกไข่ตกตะกอนทำให้อุณหภูมิการเกิดผลึกของเมทริกซ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงเพิ่มขึ้น
10. ปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตลดลงเมื่อปริมาณ ผงเปลือกไข่ตกตะกอน เพิ่มขึ้น
11. การทำให้พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตเย็นตัวอย่างช้า ๆ ทำให้ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามที่ปริมาณผลึกร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก อัตราการทำให้เย็นตัวไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อปริมาณผลึก

เอกสารอ้างอิง

1. S. Sahebian, S. M. Zebarjad, J. V. Khaki, and S. A. Sajjad (2009). *The effect of nano - sized calcium carbonate on thermodynamic parameters of HDPE*, **J. Mater. Process. Technol.** **209**: 1310-1317.
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.



บทที่ 4

การศึกษาพอลิเมอร์คอมพอลิทจากพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและผงเปลือกไข่ตกตะกอน

4.1 ระเบียบวิธีวิจัย

- เตรียมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่เติมผงเปลือกไข่ไก่ตกตะกอนที่ร้อยละ 5 10 และ 20 โดยน้ำหนัก
- ตรวจสอบคุณลักษณะจำเพาะเชิงเปรียบเทียบระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ไม่เติมและเติมผงเปลือกไข่ไก่ตกตะกอน

4.2 วัสดุ

- ผงเปลือกไข่ตกตะกอน (precipitated eggshell powder, PESP) มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย เท่ากับ 14.5 ไมโครเมตร และขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงเท่ากับ 0.3 – 34.3 ไมโครเมตร
- พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (poly (butylene succinate) (PBS), GS Pla AZ91TN)

4.3 วิธีการทดลอง

4.3.2 การเตรียมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิทที่เติมผงเปลือกไข่ตกตะกอน

ผสมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP) อัตราส่วนผงเปลือกไข่ตกตะกอน ร้อยละ 5, 10, และ 20 โดยน้ำหนัก โดยใช้เครื่องผสมภายใน (internal mixer, HAKKE model Rheomix 3000p) ที่อุณหภูมิการผสม 120 องศาเซลเซียส ภายใต้ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที ระยะเวลาผสม 3 นาที โดยขั้นแรกทำการหลอมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต เป็นเวลา 2 นาที จากนั้นเติมผงเปลือกไข่ตกตะกอนลงไป เมื่อได้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิทแล้วจึงนำไปบดเพื่อย่อยขนาดโดยใช้เครื่องบด และนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบโดยใช้เครื่องฉีดเข้าแบบ (injection molding machine, Chuan Lih Fa model CLF80T) โดยอุณหภูมิขึ้นรูปเท่ากับ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของสกรู 130 รอบต่อนาที ความเร็วของการฉีดเข้าแบบ 47 มิลลิเมตรต่อวินาที ความดันคงค้าง 617 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร และอุณหภูมิแม่พิมพ์ เท่ากับ 30 องศาเซลเซียส

4.3.2 การทดสอบสมบัติทางกายภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิทที่เติมผงเปลือกไข่ตกตะกอน

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

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

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

ทดสอบความทนต่อแรงกระแทกของชิ้นทดสอบที่ไม่มีรอยบาก (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 ขึ้นตัวอย่างถูกเคลือบด้วยทองเพื่อเพิ่มความแตกต่างระหว่างเฟสมืดและเฟสสว่าง (phase contrast)

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

ตรวจสอบอุณหภูมิการหลอมเหลว อุณหภูมิการเกิดผลึก และปริมาณผลึก ตามมาตรฐาน ASTM D3417 ด้วยเครื่องวิเคราะห์พลังงานภายใต้ความร้อน (Differential Scanning Calorimeter (DSC), 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 จากอุณหภูมิห้องจนถึง 180 องศาเซลเซียส

ปริมาณผลึก (X_c) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิเมอร์คำนวณได้จากสมการ (4.1):

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} w_f \times 100 \quad (4.1)$$

ΔH_f = เอนทัลปีของการหลอมเหลว (enthalpy of fusion) ของตัวอย่าง

ΔH_f^* = เอนทัลปีของการหลอมเหลวของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่มีปริมาณผลึกร้อยละ 100 (110.3 จูลต่อกรัม) [1]

w_f = สัดส่วนน้ำหนัก (weight fraction) ของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

4.4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.4.1 สมบัติการไหล

ดัชนีการไหล (MFI) ณ อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิเมอร์ที่มีปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ต่างๆ แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 การเติมผงเปลือกไข่ตกตะกอนลงไปในพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ทำให้ดัชนีการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ดัชนีการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน แสดงให้เห็นว่าเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเกิดการเสื่อมสลายจากความร้อนในสภาวะที่มีผงเปลือกไข่ตกตะกอนผสมอยู่

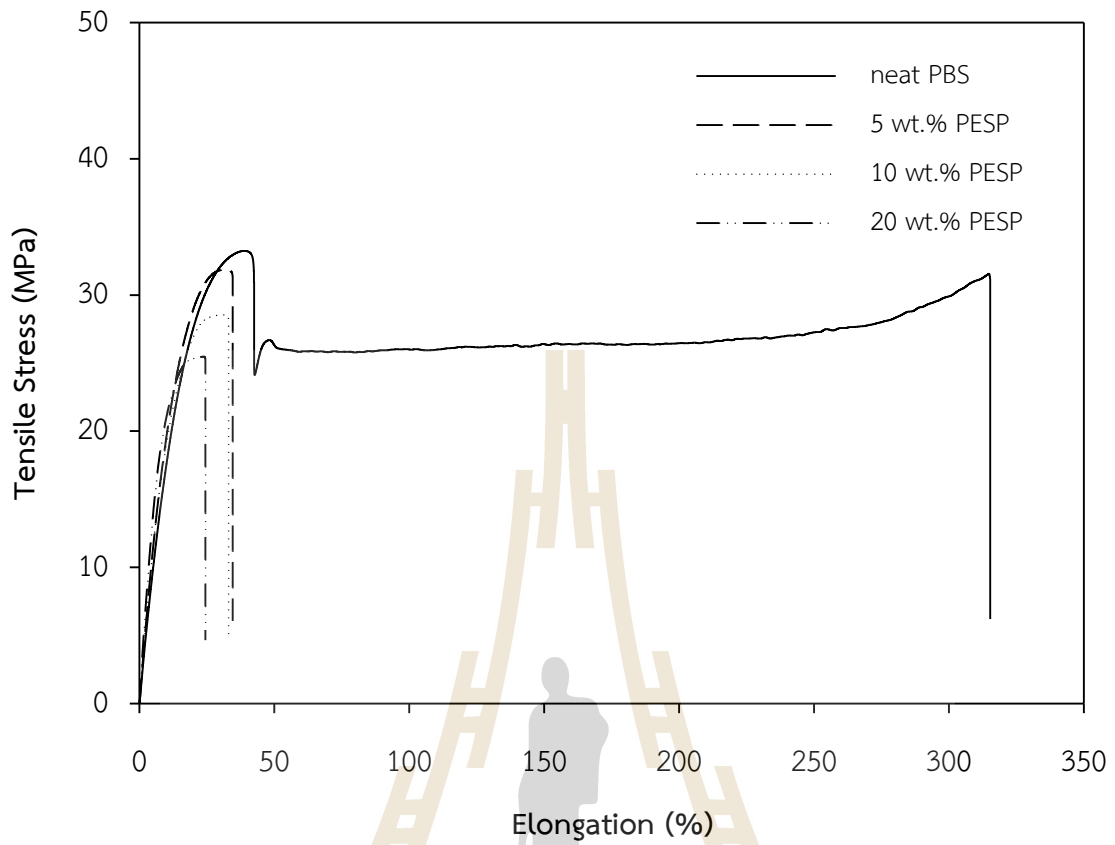
ตารางที่ 4.1 ดัชนีการไหล (melt flow index) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิเมอร์ที่มีปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP content) ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก

PESP Content (wt.%)	Melt Flow Index (190°C, g/10 min)
0	35.48
5	36.35
10	42.39
20	45.26

4.4.2 สมบัติทางกล

4.4.2.1 พฤติกรรมความเค้น - ความเครียด (Stress-Strain Behavior)

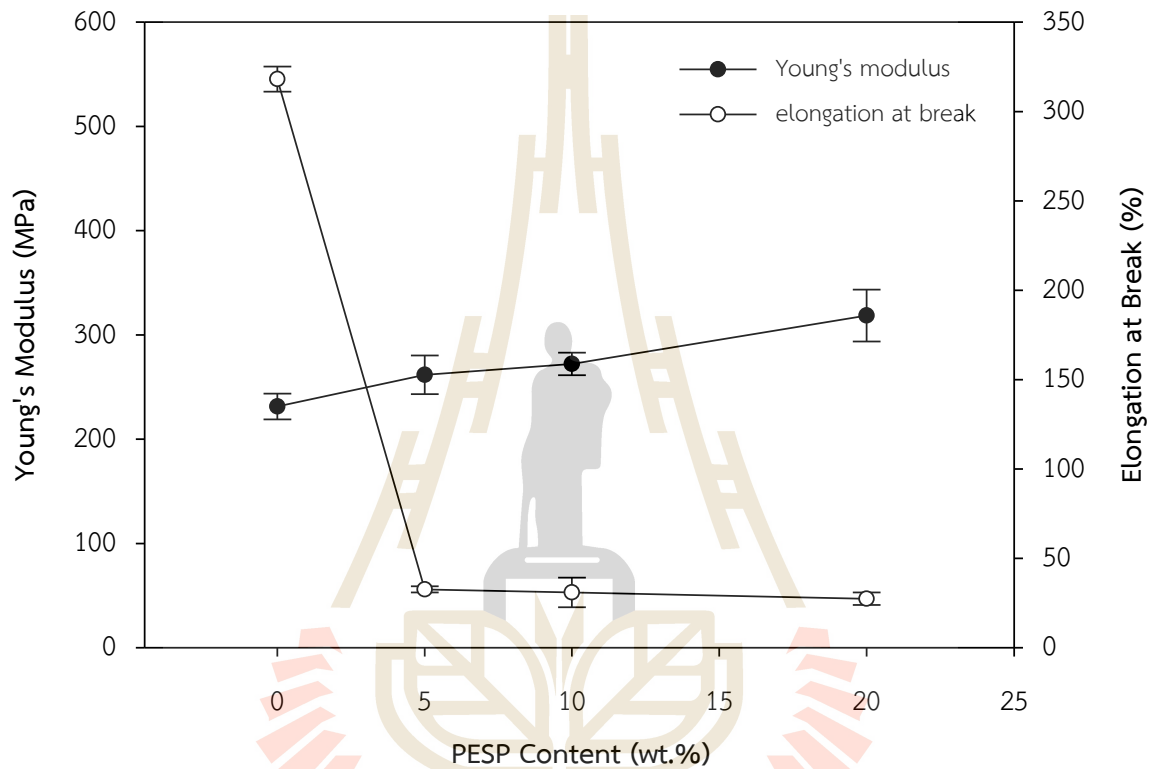
กราฟระหว่างความเค้นและความเครียดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิเมอร์ แสดงในรูปที่ 4.1 กราฟระหว่างความเค้น-ความเครียดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตแสดงให้เห็นจุดครากและลักษณะ cold drawing กับ strain hardening ก่อนที่ชิ้นทดสอบจะแตกหัก สำหรับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 10 และ 20 โดยน้ำหนัก พฤติกรรมการแตกหักเป็นการแตกหักแบบเปราะ กราฟระหว่างความเค้นดึงและร้อยละการยืดออกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิเมอร์ที่มีผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก แสดงจุดครากโดยไม่ปรากฏลักษณะ cold drawing กับ strain hardening ก่อนที่ชิ้นทดสอบจะแตกหัก เมื่อเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก พอลิเมอร์คอมพอลิเมอร์สามารถแตกหักก่อนที่จะถึงจุดคราก ทั้งนี้เป็นผลจากการที่อนุภาคของผงเปลือกไข่ตกตะกอนที่เพิ่มขึ้นขัดขวางการเคลื่อนไหวยของสายโซ่พอลิเมอร์ [2]



รูปที่ 4.1 กราฟระหว่างความเค้นดึง (tensile stress) และร้อยละการยืดออก (elongation) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 – 20 โดยน้ำหนัก

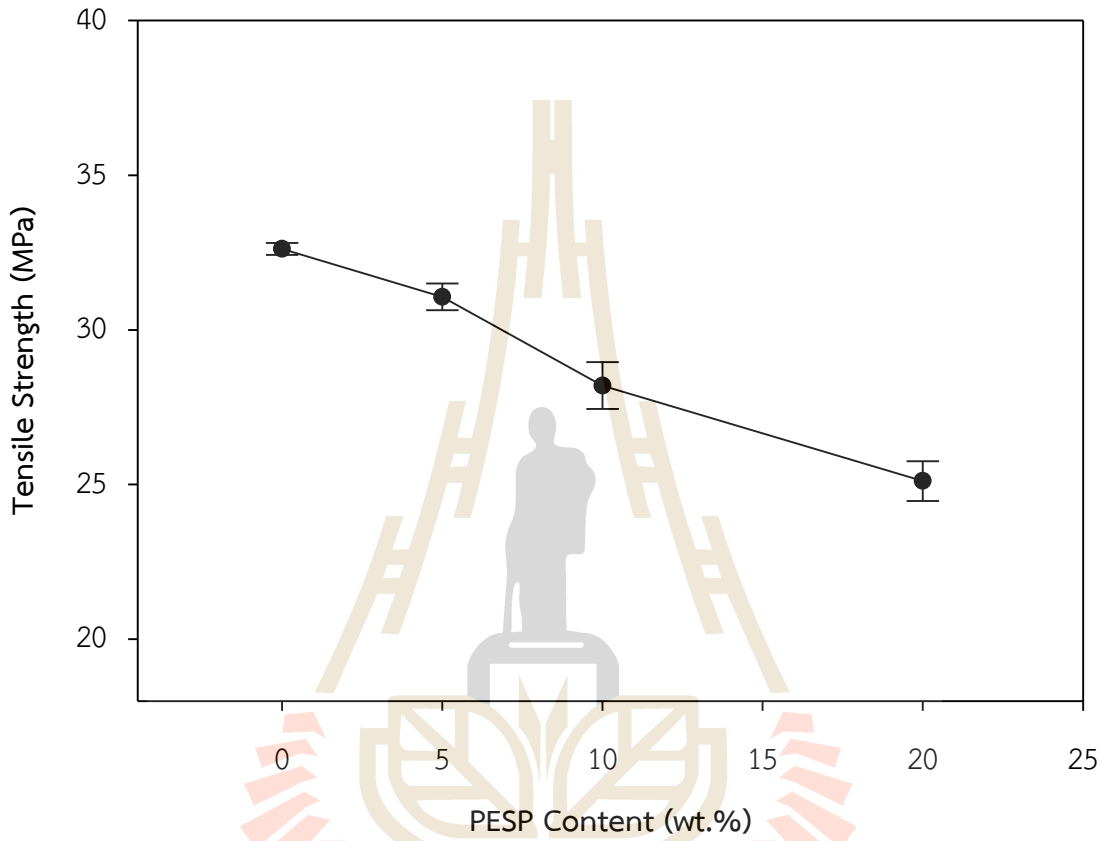
4.4.2.2 สมบัติความทนต่อแรงดึง (Tensile Properties)

มอดูลัสของยังก์ (Young's modulus) และร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด (elongation at break) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.2 มอดูลัสของพอลิเมอร์คอมพอสิตมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของมอดูลัสของยังก์นี้เกิดจากการเติมอนุภาคแข็งของผงเปลือกไข่ตกตะกอน แต่ร้อยละการยืดออก ณ จุดขาดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตลดลงเมื่อปริมาณของผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้นและต่ำกว่าร้อยละการยืดออก ณ จุดขาดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต อย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 4.2 กราฟระหว่างมอดูลัสของยังก์ (Young's modulus) และร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด (elongation at break) และปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP content) ของพอลิ-บิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต

ผลของปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนที่มีต่อความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต แสดงในรูปที่ 4.3 ความทนทานต่อแรงดึงของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตน้อยกว่าของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต เมื่อเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ความทนทานต่อแรงดึงของวัสดุคอมพอสิตลดลง นอกจากนี้ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตล้มเหลวแบบเปราะ

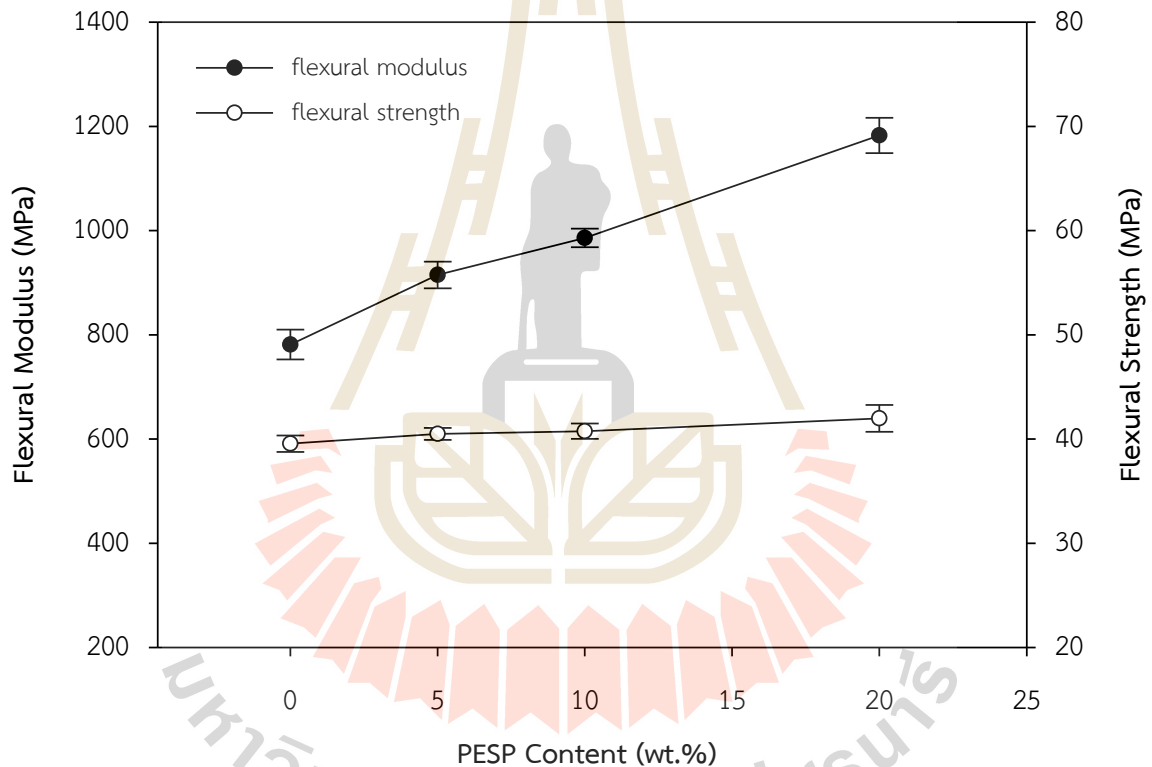


รูปที่ 4.3 กราฟระหว่างความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) และปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP content) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต

4.4.2.3 สมบัติความทนต่อแรงดัด (Flexural Properties)

มอดุลัสแรงดัด (flexural modulus) และความทนทานต่อแรงดัด (flexural strength) ของพอลิ-บิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.4 มอดุลัสแรงดัดของพอลิ-บิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต ที่ประกอบด้วยผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 - 20 เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการเติมผงเปลือกไข่ตกตะกอนในพอลิ-บิวทิลีนซัคซิเนต สามารถปรับปรุงความต้านทานของการโค้งงอของพอลิ-บิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต นอกจากนี้ความทนทานต่อแรงดัดของคอมพอสิตไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น เนื่องจากเป็นสมบัติทางกลที่ขึ้นกับการยึดระหว่างพื้นผิวอนุภาคผงเปลือกไข่ตกตะกอนและพอลิเมอร์เมทริกซ์ การเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของการยึดติดระหว่างสองเฟสที่กล่าวมา

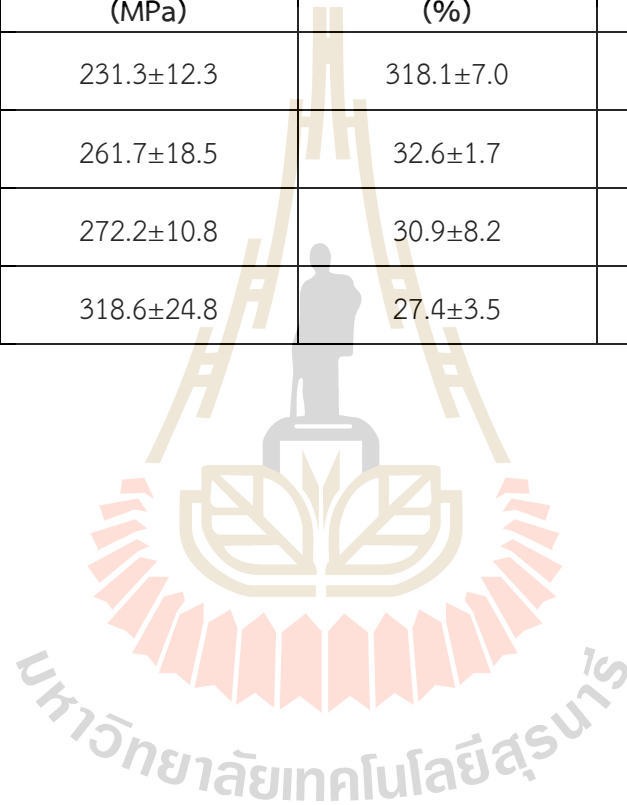
ความทนทานต่อแรงดึง มอดุลัสของแข็ง ร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด มอดุลัสแรงดัด และความทนทานต่อแรงดัด ได้สรุปไว้ในตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.4 กราฟระหว่างมอดุลัสแรงดัด (flexural modulus) และความทนทานต่อแรงดัด (flexural strength) และ ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP content) ของพอลิ-บิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต

ตารางที่ 4.2 ความทนทานต่อแรงดึง มอดุลัสของยังก์ ร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด มอดุลัสแรงดัด และความทนทานต่อแรงดัดของพอลิบิวทิลีนซีคซีเนต และพอลิบิวทิลีนซีคซีเนตคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก

PESP Content (wt.%)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at Break (%)	Flexural Modulus (MPa)	Flexural Strength (MPa)
0	34.7±0.3	231.3±12.3	318.1±7.0	781.4±28.6	39.5±0.7
5	31.6±0.4	261.7±18.5	32.6±1.7	915.1±25.5	40.5±0.5
10	28.2±0.7	272.2±10.8	30.9±8.2	985.9±17.7	40.7±0.7
20	25.5±0.5	318.6±24.8	27.4±3.5	1182.6±33.8	41.9±1.2



4.4.2.4 ความทนต่อแรงกระแทก (Impact Resistance)

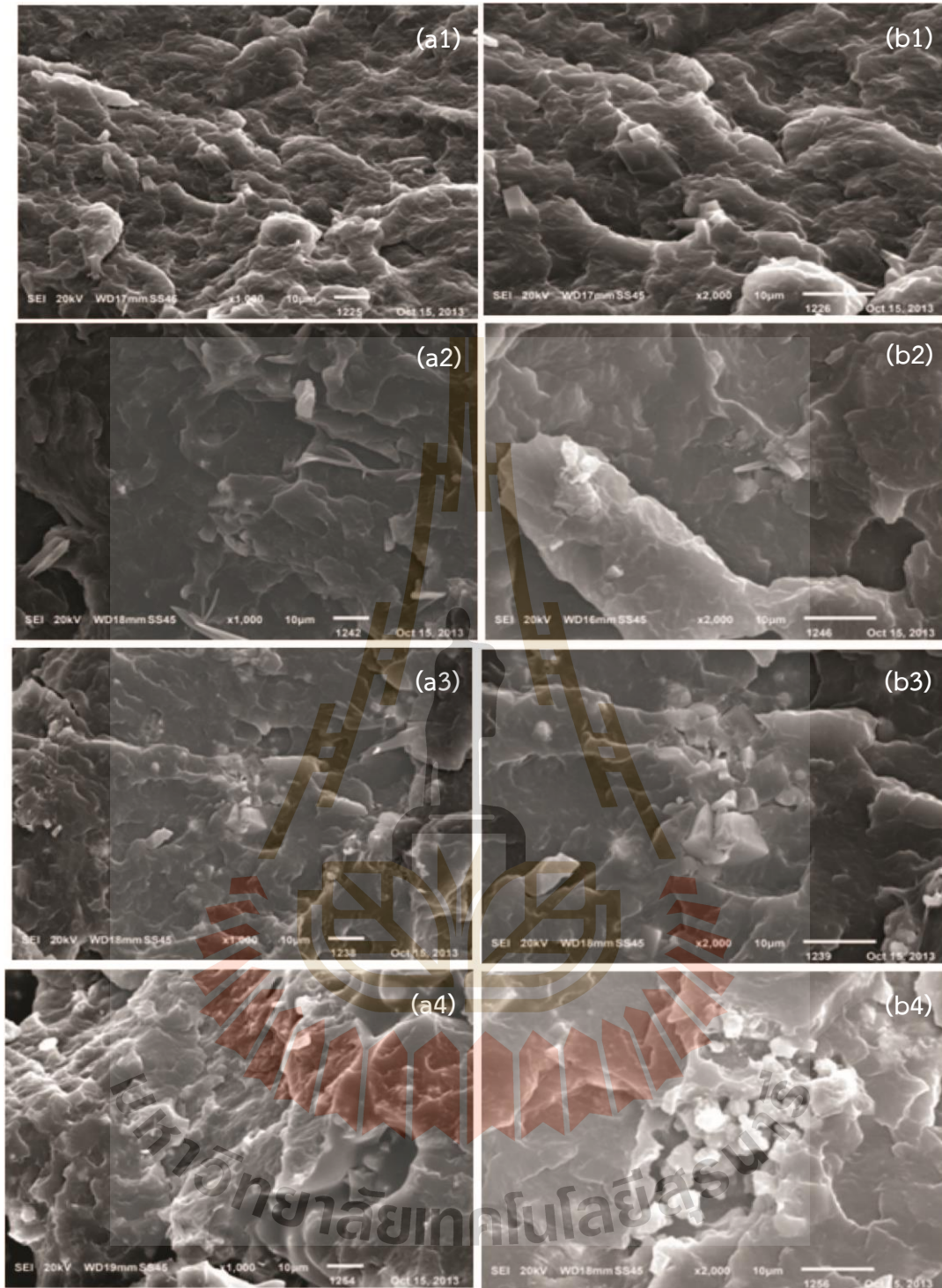
ความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต แสดงในตารางที่ 4.3 เมื่อปริมาณ ผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น ซึ่งงานทดสอบพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต ที่ประกอบด้วย ผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ไม่แตกหักภายใต้ข้อจำกัดของเครื่องมือวัดที่ 130 กิโลจูลต่อตารางเมตร เช่นเดียวกับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต อย่างไรก็ตามที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตทนทานต่อแรงกระแทกได้ 31.7 กิโลจูลต่อตารางเมตร บ่งชี้ว่า ที่ปริมาณที่สูงขึ้นของ ผงเปลือกไข่ตกตะกอน พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตสูญเสียความสามารถในการดูดซับพลังงานการตกกระแทกก่อนที่จะแตกหัก

ตารางที่ 4.3 ความทนทานต่อแรงกระแทก (impact strength) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน (PESP content) ร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก

PESP Content (wt.%)	Impact Strength (kJ/m ²)
0	>130
5	>130
10	>130
20	31.7±1.0

4.4.3 ลักษณะสัณฐานวิทยา

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.5 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตที่แสดงลักษณะพื้นผิวแตกหักที่มีอนุภาคผงเปลือกไข่ตกตะกอนเกาะกลุ่มกัน (agglomeration) เมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเท่ากับร้อยละ 20 ซึ่งการกระจายตัวของอนุภาคผงเปลือกไข่ตกตะกอนในเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตไม่สม่ำเสมอ การเกาะกลุ่มและการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของอนุภาคผงเปลือกไข่ตกตะกอน ส่งผลให้สมบัติทางกลด้อยลงเช่นความทนทานต่อแรงดึง ฃ จุดขาดและความทนทานต่อแรงกระแทก นอกจากนี้ลักษณะพื้นผิวแตกหักของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตแสดงให้เห็นลักษณะแตกหักแบบเปราะ ซึ่งแตกต่างจากพื้นผิวแตกหักของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ซึ่งเป็นลักษณะพื้นผิวแตกหักแบบเหนียว

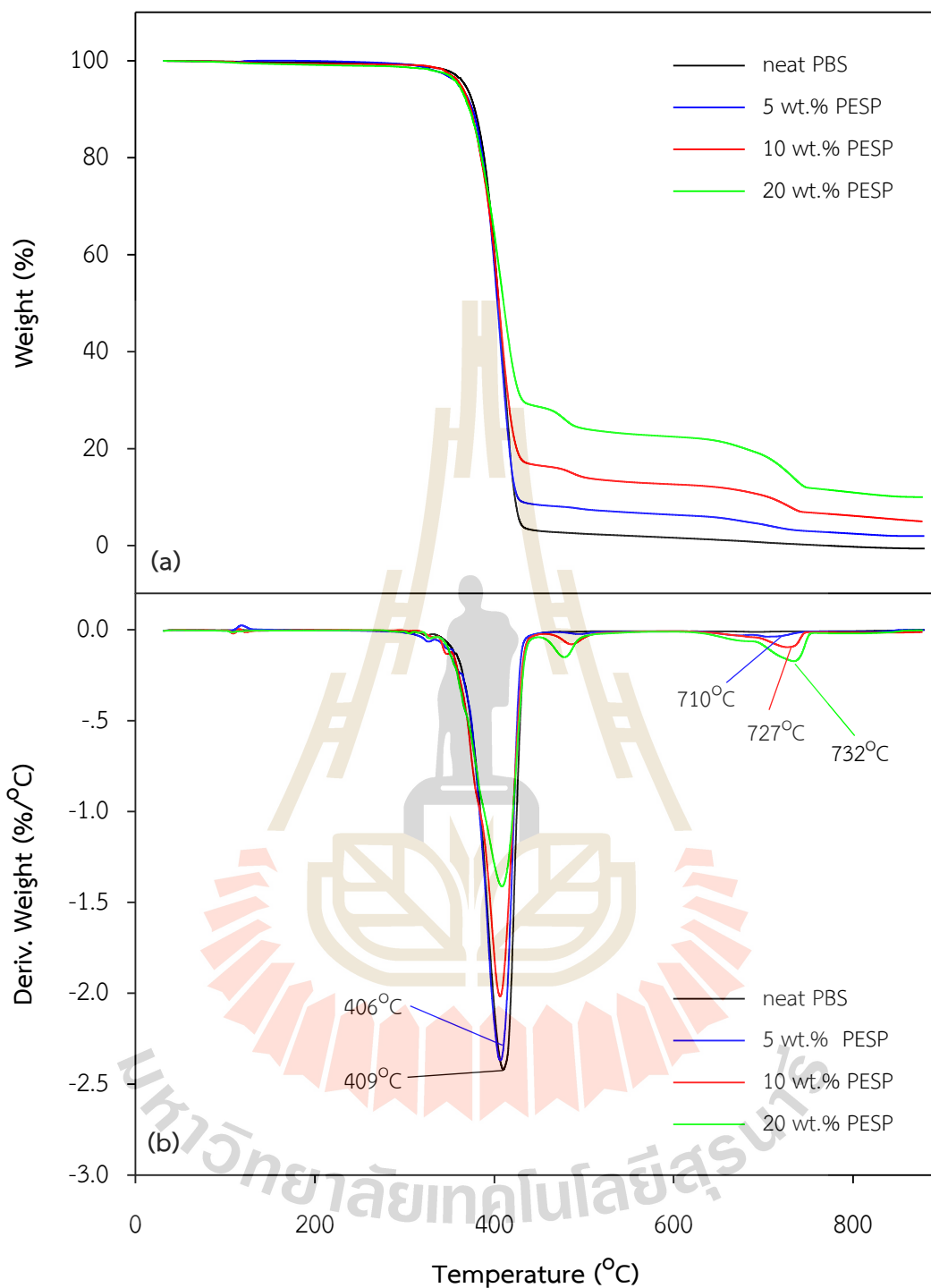


รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (x1000 (a) และ x2000 (b)) ของ โพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (1), โพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์คอมพอสิตที่มีปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ร้อยละ 5 (2), ร้อยละ 10 (3) และ ร้อยละ 20 (4) โดยน้ำหนัก

4.4.4 สมบัติทางความร้อน (Thermal Properties)

4.4.4.1 การเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อน (Thermal Degradation)

กราฟ TGA และ DTGA ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต แสดงในรูปที่ 4.6 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตแสดงทรานซิชันทางความร้อนที่อุณหภูมิเดี่ยวยคือ 409 องศาเซลเซียส ส่วนพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต แสดงทรานซิชันทางความร้อนทั้งหมดสามขั้น ทรานซิชันทางความร้อนขั้นแรก (the first transition) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 406 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลมาจากการเสื่อมสลายทางความร้อน (thermal degradation) ของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ทรานซิชันทางความร้อนขั้นที่สอง (the second transition) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 495 485 และ 477 องศาเซลเซียส อันเนื่องมาจากการเสื่อมสลายของ bound PBS ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตที่ประกอบด้วยผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 10 และ 20 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ bound PBS หมายถึงส่วนของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ยึดติดได้ดีกับอนุภาคผลเปลือกไข่ตกตะกอน [3] ซึ่งคาดว่าเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและอนุภาคผงเปลือกไข่ตกตะกอน และทรานซิชันทางความร้อนขั้นที่สาม (the third transition) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 710 727 และ 732 องศาเซลเซียส เกิดจากการเสื่อมสลายของผงเปลือกไข่ตกตะกอนที่กระจายอยู่ในเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตร้อยละ 5 10 และ 20 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น อุณหภูมิการเสื่อมสลายด้วยความร้อนของผงเปลือกไข่ตกตะกอนสูงขึ้น อย่างไรก็ตามการมีอยู่ของอนุภาคผงเปลือกไข่ตกตะกอนในเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตไม่มีผลทำให้อุณหภูมิการเสื่อมสลายด้วยความร้อนของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเปลี่ยนแปลง



รูปที่ 4.6 กราฟ TGA (a) และ DTGA (b) ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต-คอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก

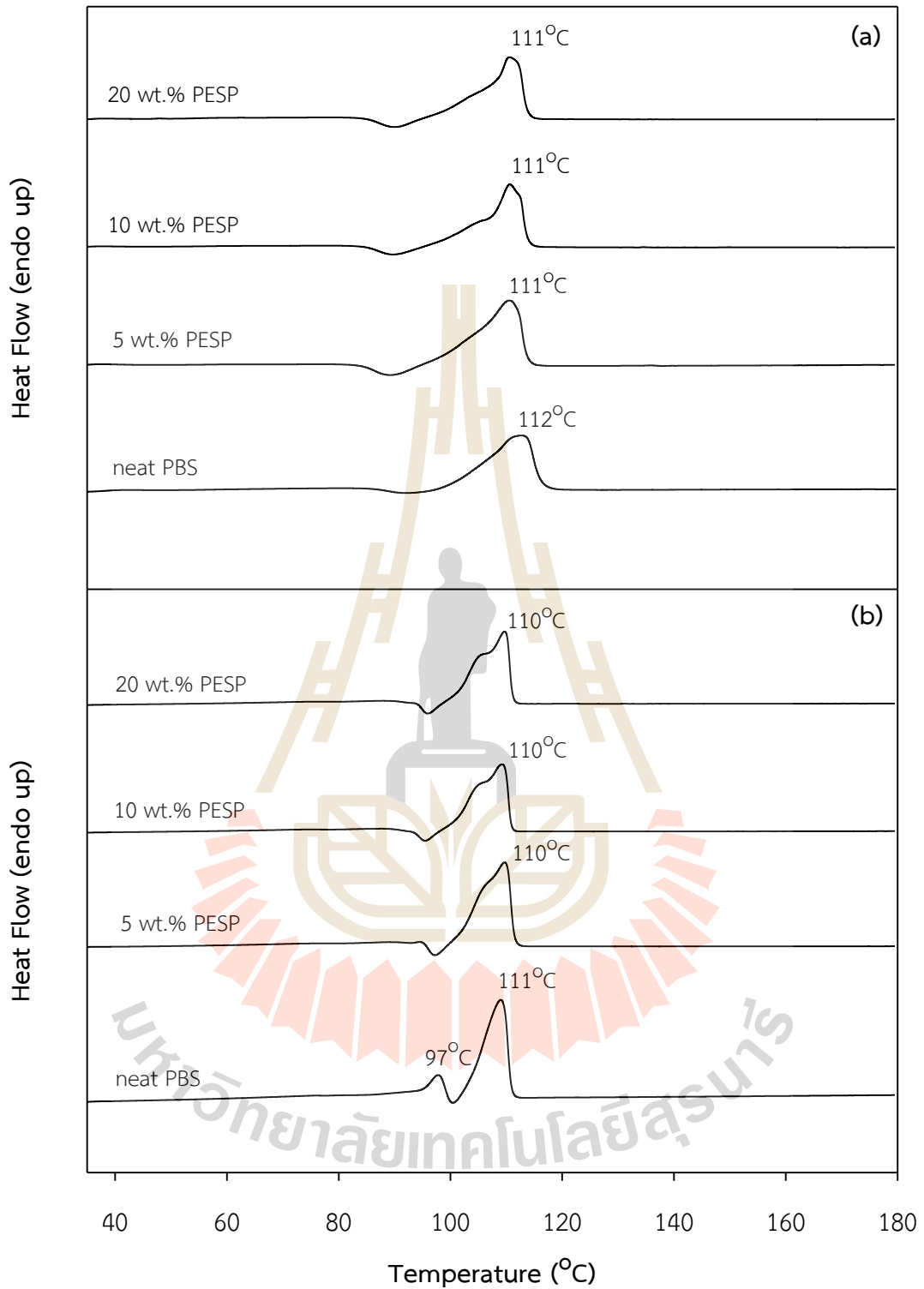
4.4.4.2 อุณหภูมิการหลอมเหลวและอุณหภูมิการเกิดผลึก (Melting and Crystallization Temperature)

กราฟ DSC thermogram ที่ได้จากกระบวนการให้ความร้อนครั้งแรก (first heating scan) และครั้งที่สอง (second heating scan) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต แสดงในรูปที่ 4.7 (a) และ 4.7 (b) ตามลำดับ จากกราฟการให้ความร้อนครั้งแรกแสดงให้เห็นว่า ในระหว่างกระบวนการให้ความร้อนพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตแสดงพฤติกรรมของการหลอมเหลวของผลึกเป็นหนึ่งเดียว ณ 112 องศาเซลเซียส ร่วมกับการเกิดผลึกเย็น (cold crystallization) ณ อุณหภูมิประมาณ 99 องศาเซลเซียส และปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิการหลอมละลายและอุณหภูมิการเกิดผลึกเย็นของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.7 (a)

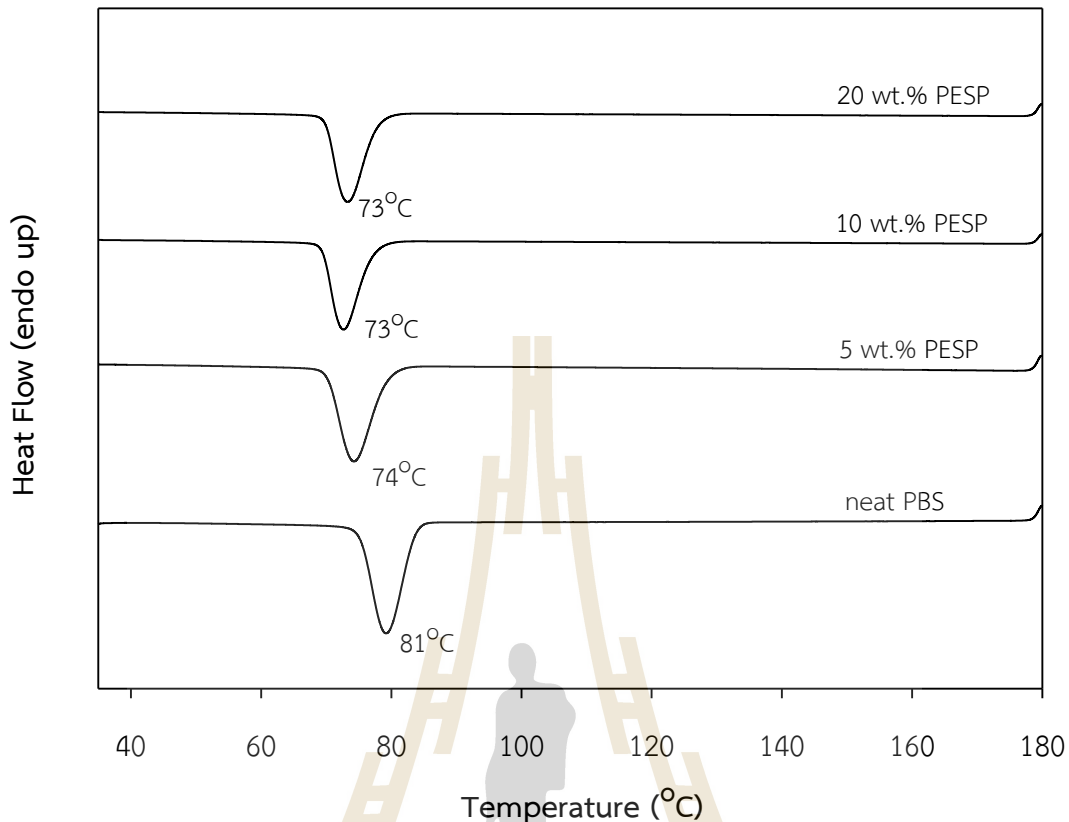
จากกราฟการให้ความร้อนครั้งที่สอง ดังรูปที่ 4.7 (b) แสดงให้เห็นว่าพีคการหลอมละลายของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตมีสองพีค โดยมีพีคการหลอมละลายหลักที่ 111 องศาเซลเซียส และพีคการหลอมละลายอีกพีคหนึ่งเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า คือที่ 97 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าในการทำให้เย็นตัวอย่างช้า ๆ ด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่ออนาที มีผลึกพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเกิดขึ้นสองรูปแบบ สำหรับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตแสดงพีคการหลอมละลายที่ 110 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ไม่มีผลต่อพฤติกรรมของการหลอมละลายของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ซึ่งแสดงพีคการหลอมละลายพีคเดียวที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และมีพีคการหลอมละลายในลักษณะไหล่พีค (shoulder peak) ปรากฏที่อุณหภูมิประมาณ 107 องศาเซลเซียส Phya และคณะ (2011) [1] ได้ศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตที่มี OMMT (organomontmorillonite) เป็นวัสดุเสริมแรงนาโน และ Phya และคณะ อธิบายว่าพีคการหลอมละลายที่อุณหภูมิต่ำกว่าของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ในระหว่างการให้ความร้อนเป็นผลมาจากความหนาของชั้นผลึก lamella ที่แตกต่างกัน ดังนั้นการที่พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตแสดงไหล่พีคที่อุณหภูมิ 107 องศาเซลเซียส เป็นข้อบ่งชี้ว่าชั้นผลึก lamella ของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตมีความหนาที่แตกต่างกัน เนื่องจากการมีอนุภาคผงเปลือกไข่ตกตะกอนในขณะที่เกิดผลึก อุณหภูมิการเกิดผลึกเย็นของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 100 และ 99 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

จากกราฟ DSC thermogram จากการทำให้เย็นตัวครั้งแรก (first cooling scan) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต ดังรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าการเติมผงเปลือกไข่ตกตะกอนเป็นผลทำให้อุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature, T_c) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตลดลง การเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนส่งผลอย่างไม่มีนัยสำคัญต่ออุณหภูมิการเกิดผลึกของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

อุณหภูมิการหลอมเหลว อุณหภูมิการเกิดผลึก และปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิต ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ต่าง ๆ ได้สรุปไว้ในตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.7 กราฟ DSC thermogram ของการให้ความร้อนครั้งแรก (a) และการให้ความร้อนครั้งที่สอง (b) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไขตกตะกอนร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.8 กราฟ DSC thermogram จากการทำให้เย็นตัวครั้งแรก (first cooling scan) ของพอลิบิวทีลีน-ซัคซิเนต และพอลิบิวทีลีนซัคซิเนตคอมพอสิตที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก

4.4.4.3 ปริมาณผลึก

กราฟ DSC thermogram จากการให้ความร้อนครั้งแรกแสดงให้เห็นว่าปริมาณผลึกของพอลิบิวทีลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทีลีนซัคซิเนตคอมพอสิต จากกระบวนการขึ้นรูปแตกต่างกัน ดังแสดงในตาราง 3.4 ปริมาณผลึกของพอลิบิวทีลีนซัคซิเนตสูงกว่าปริมาณผลึกของพอลิบิวทีลีนซัคซิเนตคอมพอสิต และเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้นปริมาณผลึกของพอลิบิวทีลีนซัคซิเนตคอมพอสิตลดลง

ปริมาณผลึกจากการให้ความร้อนครั้งที่สองของพอลิบิวทีลีนซัคซิเนตน้อยกว่าปริมาณผลึกของพอลิบิวทีลีนซัคซิเนตคอมพอสิต และปริมาณผลึกลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น ปริมาณผลึกของพอลิบิวทีลีนซัคซิเนตที่ได้ลดลงเมื่อเทียบกับการให้ความร้อนครั้งแรก แต่ปริมาณผลึกของพอลิบิวทีลีนซัคซิเนตคอมพอสิตไม่แตกต่างจากปริมาณผลึกจากการให้ความร้อนครั้งแรก และสูงกว่าปริมาณผลึกของพอลิบิวทีลีนซัคซิเนต และเมื่อเพิ่มปริมาณเปลือกไข่ตกตะกอนทำให้ปริมาณผลึกของพอลิเมอร์คอมพอสิตลดลง

ตารางที่ 4.4 อุณหภูมิการเสื่อมสลาย (T_d) อุณหภูมิการหลอมละลาย (T_m), อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) ความร้อนของการหลอมละลาย (ΔH_f) และปริมาณผลึก (X_c) ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิเมอร์ที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนร้อยละ 5 - 20 โดยน้ำหนัก

ปริมาณ PESP (wt.%)	T_d (°C)			T_m (°C)			T_c (°C)	ΔH_f (J/g)		X_c (%)	
	PBS	Bound PBS	PESP	1 st scan	2 nd scan			1 st scan	2 nd scan	1 st scan	2 nd scan
					low	high					
0	409	-	-	112	97	111	81	58.6	48.7	53.1	44.2
5	406	495	710	111	-	110	74	61.2	61.0	52.7	52.5
10	406	485	727	111	-	110	73	61.9	61.5	50.5	50.2
20	406	477	732	111	-	110	73	60.5	61.0	43.9	44.2

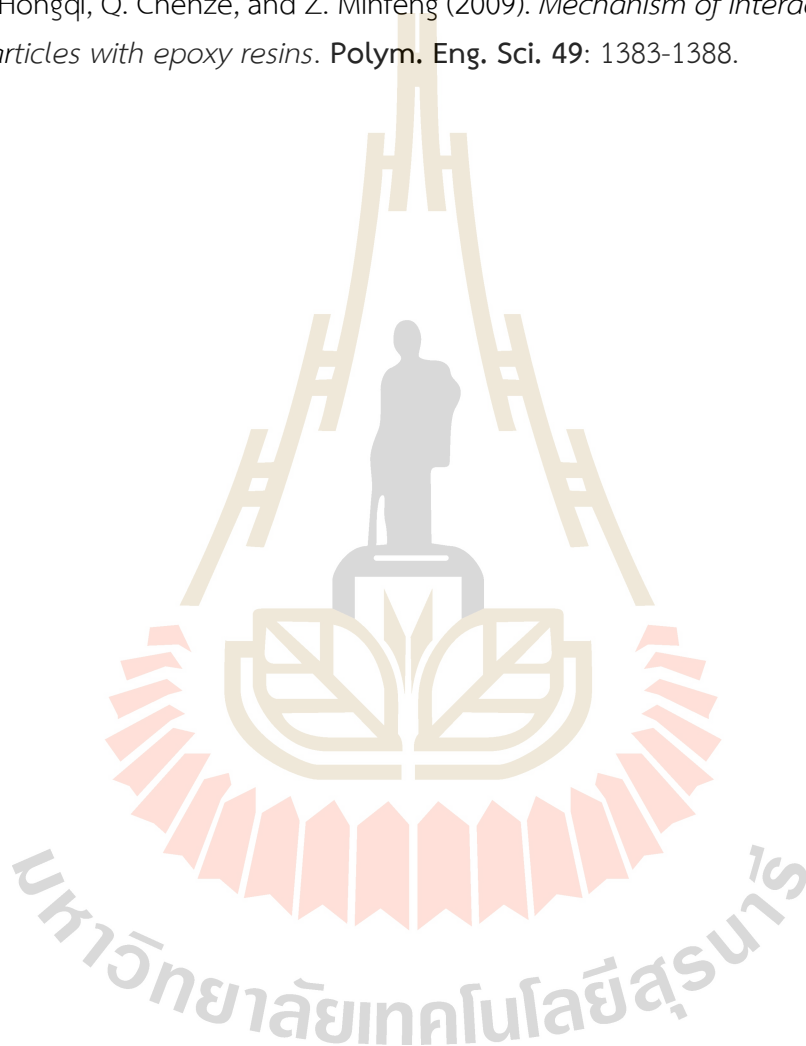


4.5 สรุปผลการศึกษา

1. ดัชนีการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิทเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น และดัชนีการไหลของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิทสูงกว่าของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต
2. การเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการแตกหักแบบเหนียวไปเป็นการแตกหักแบบเปราะเกิดขึ้นที่ปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน ที่ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก
3. ความทนทานต่อแรงดึง ณ จุดขาด และร้อยละการยืดออก ณ จุดขาด ลดลงเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น
4. โมดูลัสของยังก์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิทเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น
5. ความทนทานต่อแรงดัดและโมดูลัสแรงดัดของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิทเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ ผงเปลือกไข่ตกตะกอนเพิ่มขึ้น
6. ความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิทน้อยกว่าพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต
7. การเติมผงเปลือกไข่ตกตะกอนส่งผลต่อการเสื่อมสลายของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต การเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อนของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเกิดขึ้นในสองขั้นตอนคือ ขั้นตอนแรกจะเสื่อมสลายที่อุณหภูมิต่ำกว่าพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเล็กน้อย และการเสื่อมสลายขั้นที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต
8. อุณหภูมิการหลอมเหลวของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตไม่แตกต่างจากอุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอย่างมีนัยสำคัญ แต่การเติมผงเปลือกไข่ตกตะกอนทำให้อุณหภูมิการเกิดผลึกของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิการเกิดผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต
9. การทำให้เย็นตัวอย่างช้า ๆ ทำให้ได้รูปผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต 2 รูปแบบ แต่รูปผลึกของเมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเกิดขึ้นเพียงรูปผลึกเดียว
10. การเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนทำให้ปริมาณผลึกลดลง
11. การทำให้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิทเย็นตัวอย่างช้า ๆ ไม่มีผลต่อการเพิ่มปริมาณผลึกของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิท และการทำให้เย็นตัวอย่างช้า ๆ ทำให้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอลิท มีปริมาณผลึกสูงกว่าพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

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 nanocomposites*. **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.



บทที่ 5 บทสรุปการวิจัย

5.1 การเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนจากเปลือกไข่ (ผงเปลือกไข่ตกตะกอน)

ผงเปลือกไข่ตกตะกอนที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ 98% ซึ่งเป็นความบริสุทธิ์ใกล้เคียงกับแคลเซียมคาร์บอเนตตกตะกอน ที่มีความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่า 98.5% มีรูปผลึกทั้งแบบแคลไซต์และวาเทอร์ไรท์ ขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.34 – 34.32 ไมโครเมตร ซึ่งช่วงจะกว้างกว่าขนาดอนุภาคของแคลเซียมตกตะกอน ซึ่งอยู่ในช่วง 0.01 – 15 ไมโครเมตร อย่างไรก็ตาม ร้อยละ 50 โดยปริมาตร ของผงเปลือกไข่ตกตะกอนมีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 0.34 – 13.47 ไมโครเมตร อุณหภูมิการเสื่อมสลายทางความร้อนของผงเปลือกไข่ตกตะกอนจะต่ำกว่าอุณหภูมิการเสื่อมสลายของผงเปลือกไข่

5.2 การใช้ผงเปลือกไข่ตกตะกอนเป็นสารตัวเติมเสริมแรงสำหรับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง

การใช้ผงเปลือกไข่ตกตะกอนเป็นสารตัวเติมเสริมแรงในปริมาณร้อยละ 5 – 20 โดยน้ำหนัก มีประสิทธิภาพในการเพิ่มมอดูลัสแรงดึงและมอดูลัสแรงดัดสำหรับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง แต่มีผลต่อการลดลงของสมบัติทางกลอื่น ได้แก่ ความทนทานต่อแรงดึง และความทนทานต่อแรงกระแทก โดยความทนทานต่อแรงดัดไม่เปลี่ยนแปลง อย่างไรก็ตามการใช้ผงเปลือกไข่ตกตะกอนในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จะมีผลทำให้ความเหนียวและความทนทานต่อแรงกระแทกลดลงอย่างมีนัยสำคัญ และพฤติกรรมความล้าจะเปลี่ยนจากความล้าแบบเหนียวไปเป็นความล้าแบบเปราะ ไม่เหมาะสำหรับการนำไปใช้งานที่ต้องการความเหนียวสูง

นอกจากนี้ผงเปลือกไข่มีผลต่อพฤติกรรมทางความร้อนของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงคอมพอสิตเมื่อเปรียบเทียบกับพฤติกรรมทางความร้อนของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง ดังนี้ ผงเปลือกไข่ตกตะกอนทำให้อุณหภูมิการหลอมละลายลดลงเล็กน้อย เมทริกซ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงเกิดผลึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น และมีปริมาณผลึกลดลง การเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอนทำให้ปริมาณผลึกลดลง อย่างไรก็ตามการทำให้เย็นตัวอย่างช้า ๆ จะช่วยเพิ่มปริมาณผลึก

5.3 การใช้ผงเปลือกไข่ตกตะกอนเป็นสารตัวเติมเสริมแรงสำหรับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

การใช้ผงเปลือกไข่ตกตะกอนเป็นสารตัวเติมเสริมแรงจะทำให้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเกิดการเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อนในขณะขึ้นรูป ส่งผลทำให้สมบัติการไหลเปลี่ยนไป

การใช้ผงเปลือกไข่ตกตะกอนเป็นสารตัวเติมเสริมแรงสำหรับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง ในปริมาณร้อยละ 5 – 20 โดยน้ำหนัก มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงดัด และมอดูลัสแรงดึง แต่มีผลต่อการลดลงของสมบัติทางกลอื่น ได้แก่ ความทนทานต่อแรงดึง และความทนทานต่อแรงกระแทก อย่างไรก็ตามการใช้ผงเปลือกไข่ตกตะกอนในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จะมีผลทำให้ความเหนียวและความทนทานต่อแรงกระแทกลดลงอย่างมีนัยสำคัญ และการใช้ผงเปลือกไข่ตกตะกอนเป็นสารตัวเติมเสริมแรงทำให้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตมีพฤติกรรมความล้าแบบเปราะ ไม่เหมาะสำหรับการนำไปใช้งานที่ต้องการความเหนียวสูง

พฤติกรรมทางความร้อนของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตคอมพอสิตเมื่อเปรียบเทียบกับพฤติกรรมทางความร้อนของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต มีรายละเอียดดังนี้ อุณหภูมิการหลอมละลายไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เมทริกซ์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเกิดผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่าและมีปริมาณผลึกต่ำกว่าของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ปริมาณผลึกลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณผงเปลือกไข่ตกตะกอน อย่างไรก็ตามการทำให้เย็นตัวอย่างช้า ๆ ด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ไม่มีผลในการช่วยเพิ่มปริมาณผลึก



บรรณานุกรม

- กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่. แคลเซียมคาร์บอเนต. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ. 2547.
ที่มา: กรุงเทพฯธุรกิจ วันศุกร์ที่ 2 มิถุนายน พ.ศ. 2549.
- 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. Martinez, 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. R. Kobeleva, V. Z. Poilov. (2007). Technology for production of calcium carbonate with prescribed properties. *Russian J. Appl. Chem. 80*: 1447-1452.
- 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, Z. Hongqi, Q. Chenze, and Z. Minfeng (2009). Mechanism of interaction of eggshell microparticles with epoxy resins. *Polym. Eng. Sci. 49*: 1383-1388.
- 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.

<http://www.EnchantedLearning.com>.

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

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

<http://www.specialchem4polymers.com>.

- 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.
- M. A. Popescu, C. Matei, G. Fagarasan, and V. Plesu (2013). Thermal decomposition of calcium carbonate polymorphs precipitated in the presence of ammonia and alkylamines. *Adv. Powder Technol.* 1: 1-8.
- 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.
- R. Ishioka, E. Kitakuni, Y. Ixhikawa. (2002). in *Biopolymers vol 4*. Edited by Y. Doi, A. Steinbüchel. 275-297. Wiley-VCH: Weinheim.
- R. Pöykiö, H. Nurmesniemi. (2008). Calcium carbonate waste from an integrated pulp and paper mill as a potential liming agent. *Environ. Chem. Lett.* 6: 47-51.
- S. B. Hassan, V.S. Aigbodion, and S. N. Patrick (2012). Development of polyester/eggshell particulate composites. *Trib. Ind.* 34: 217-225.
- S. E. Solomon. (1997). *Egg and Eggshell Quality*. Manson Publishing: London.

- S. Kirboga and M. Oner (2013). Effect of the experimental parameters on calcium carbonate precipitation. *Chem. Eng. Trans.* 32: 2119-2124.
- 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-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. Witton (2011). Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent. *Ceram. Inter.* 37: 3291-3298.
- 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. Phya, W. S. Chow, and Z. A. Mohd Ishak (2011). The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly (butylene succinate)/organomontmorillonite nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 96: 1194-1203.

ประวัติผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

นางวิมลลักษณ์ สุตะพันธ์ ดำรงตำแหน่ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชา วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา จบการศึกษา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมี) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ พ.ศ. 2532 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์) จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย พ.ศ. 2536 และ จบการศึกษาระดับปริญญาเอกสาขา Macromolecular Science จาก Case Western Reserve University มลรัฐโอไฮโอ ประเทศสหรัฐอเมริกา พ.ศ. 2543 สาขาวิชาการที่มีความ สนใจ สเปกโตรสโคปีของพอลิเมอร์ (spectroscopy of polymers) และคอมโพสิทอินเทอร์เฟส (composite interface/interphase) ผลงานทางวิชาการ ประกอบด้วย บทความทางวิชาการในฐานข้อมูล สากล 28 บทความ และรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ 7 ฉบับ

ผู้ร่วมวิจัย

นางสาวนิธินาถ ศุภกาญจน์ ดำรงตำแหน่ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนัก วิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา จบการศึกษา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมี) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พ.ศ. 2536 จบการศึกษาระดับปริญญาเอกสาขา Macromolecular Science จาก Case Western Reserve University มลรัฐโอไฮโอ ประเทศสหรัฐอเมริกา พ.ศ. 2542 มีความชำนาญ พิเศษในสาขา Biomaterials Polymer Characterization และ Polymer Composites มีผลงานวิจัยที่ ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารระดับนานาชาติ ผลงานทางวิชาการ ประกอบด้วย บทความทางวิชาการ 35 บทความ และรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ 7 ฉบับ

ผู้ร่วมวิจัย

นางยุพาพร รักสกุลพิวัฒน์ ดำรงตำแหน่ง รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนัก วิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา จบการศึกษา วิทยาศาสตร์ (วัสดุ ศาสตร์) เกียรตินิยมอันดับสอง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พ.ศ. 2536 และ จบการศึกษาระดับปริญญาเอก สาขา Polymer Engineering จาก University of Akron มลรัฐโอไฮโอ ประเทศสหรัฐอเมริกา พ.ศ. 2542 สาขาวิชาการที่มีความสนใจ กระบวนการขึ้นรูปและตรวจสอบพอลิเมอร์ (polymer processing and characterization) และพอลิเมอร์ผสมและคอมโพสิท (polymer blends and composites) ผลงานทาง วิชาการ ประกอบด้วย บทความทางวิชาการ 35 บทความ และรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ 8 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.
2. W. Buakaew, Y. Ruksakulpiwat, N. Suppakarn, and W. Sutapun (2013). *Effect of filler particle size on mechanical and thermal properties of high density polyethylene filled with bio - filler from eggshell waste*. **Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2013)**. Jan 23-25, Chonburi Thailand, 607-610.
3. M. H. Azarian, W. Sutapun, (2022). Biogenic calcium carbonate derived from waste shells for advanced material applications: a review. **Frontier in Materials**, 9:1024977. doi: 10.3389/fmats.2022.1024977.

