สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยาของพอลิโพรพิลีนที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยชนิดต่างๆ เป็นสารตัวเติม

ณัฐวุฒิ รัตนาธรรมวัฒน์*

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา กรุงเทพมหานคร
*Corresponding author email: nattawoot.ra@bsru.ac.th

ได้รับบทความ: 29 ธันวาคม 2565
ได้รับบทความแก้ไข: 27 มกราคม 2566
ยอมรับตีพิมพ์: 9 กุมภาพันธ์ 2566

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการนำแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยสองชนิดได้แก่ หอยแครงและหอยแมลงภู่ ซึ่งเป็นของเหลือทิ้งจากธรรมชาติ ใช้เป็นสารตัวเติมในพอลิโพรพิลีน ในอัตราส่วนผสมร้อยละ 0-40 โดยน้ำหนัก โดยทำการผสมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนคู่แบบหมุนสวนทาง โดยได้ทำการเผาเปลือกหอยทั้งสองชนิดที่อุณหภูมิ 500 และ 900 องศาเซลเซียสเพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกที่เปลี่ยนไปจากเทคนิค FTIR และ XRD พบว่าที่อุณหภูมิห้อง แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยทั้งสองชนิดมีโครงสร้างผลึก อะราโกไนต์ผสมกับแคลไซด์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสผลึกจะเป็นเป็นแคลไซด์โดยสมบูรณ์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาเป็น 900 องศาเซลเซียส พบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตมีโครงสร้างผลึกแบบแคลไซต์จะเกิดการสลายตัวเมื่อได้รับความร้อนสูงกลายเป็นแคลเซียมออกไซด์ (CaO) จากการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่า ปริมาณสารตัวเติมที่เพิ่มขึ้นร้อยละ 0-20 โดยน้ำหนัก ค่าความเค้น ค่าการยืดตัวที่จุดขาด ค่ามอดูลัสค่าการทนแรงกระแทกไม่มีการเปลี่ยนแปลง ขณะที่เมื่อเพิ่มสัดส่วนผสมเป็นร้อยละ 30-40 โดยน้ำหนัก ค่าความเค้น ค่าการยืดตัวที่จุดขาด ค่าการทนแรงกระแทก มีค่าลดลง ส่วนค่ามอดูลัสมีค่าเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM ที่ร้อยละของสารตัวเติม 30-40 โดยน้ำหนัก จะเกิดการรวมตัวกันของสารตัวเติมส่งผลให้สมบัติเชิงกลลดลง และพบว่าชนิดของเปลือกหอยกับสภาวะการเผาไม่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลอย่างมีนัยสำคัญ

คำสำคัญ: พอลิโพรพิลีน / แคลเซียมคาร์บอเนต / เปลือกหอยแครง / เปลือกหอยแมลงภู่ / สารตัวเติม

Mechanical Properties and Morphology of Polypropylene Using Calcium Carbonate from Various Shells as Fillers

Nattawoot Rattanathamwat*

Industrial Chemistry Program, Faculty of Science and Technology,
Bansomdejchaopraya Rajabhat University, Bangkok
*Corresponding author email: nattawoot.ra@bsru.ac.th

Received: 29 December 2022
Revised: 27 January 2023
Accepted: 9 February 2023

Abstract

This research used calcium carbonate from two types of shells: Cockle shells and Mussels shells. Both are solid wastes from nature used as a filler in polypropylene. The mixing ratio of 0-40% by weight was mixed with a counter-rotating twin screw extruder. Both shells were sintered at 500 and 900°C to see the change in crystal structure from the FTIR and XRD techniques. Calcium carbonate from both shells has a crystalline structure. Aragonite mixed with calcite. When calcined at 500°C, the crystals are completely calcite. When the sintering temperature was increased to 900°C, calcium carbonate shells with calcite crystal structure decomposed when heated to calcium oxide (CaO). Filler content 0%-20% by weight, stress, elongation at break, impact strength, and modulus show not change. While increasing the mixture ratio to 30%-40% by weight, stress, elongation at break, and impact strength value decreases, and the modulus increases. Consistent with SEM morphology at 30%-40% wt. filler agglomeration results in a decrease in mechanical properties. It was found that the shell type and the firing condition did not significantly affect the mechanical properties.

Keywords: polypropylene / calcium carbonate / Cockle shells / Mussels shells / Filler

บทนำ

ปัจจุบันสถานการณ์ด้านพลังงานของโลกและสิ่งแวดล้อมเข้าสู่ขั้นวิกฤต โดยโลกมีการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องร้อยละ 2.7 ต่อปี และได้มีการคาดการณ์ว่าแหล่งพลังงานสำรองของโลกประเภทน้ำมันจะหมดลงไปภายในระยะเวลา 40 ปี [1] ในขณะที่แหล่งพลังงานสำรองประเภทแก๊สธรรมชาติและถ่านหินจะหมดลงภายในระยะเวลาอันใกล้ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ทั่วโลกรวมทั้งประเทศไทยจะต้องเร่งดำเนินการพัฒนาองค์ความรู้และเทคโนโลยีเพื่อรับมือกับวิกฤติด้านพลังงานที่กำลังจะมาถึง การนำเศษขยะเหลือทิ้งกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ เป็นหนึ่งในหลากหลายวิธีที่สามารถช่วยลดการใช้พลังงานและลดผลกระทบด้านสิ่งแวดล้อมได้เป็นอย่างดี เนื่องจากทำให้ปริมาณขยะลดลงลดการสูญเสียพลังงานในการกำจัดขยะและช่วยลดสภาวะเรือนกระจกได้อีกด้วย

ประเทศไทยเป็นประเทศที่มีความอุดมสมบูรณ์ด้านอาหารทะเล ทำให้เกิดขยะจากเศษอาหารเป็นจำนวนมาก ซึ่งรวมไปถึงเปลือกหอยชนิดต่างๆ ที่ได้รับความนิยมในการรับประทาน เช่น คอยแครง หอยแมลงภู่ เป็นต้น จากความนิยมรับประทานดังกล่าว จึงเป็นสาเหตุให้มีเศษอาหารที่เป็นเปลือกหอยเป็นจำนวนมาก ทำให้ต้องใช้งบประมาณเป็นอย่างมากในการกำจัดเศษอาหารเหล่านั้น ดังนั้นถ้าสามารถนำเปลือกหอยเหล่านี้มาใช้ให้เกิดประโยชน์ได้ก็จะเกิดประโยชน์อย่างมากกับประเทศ ซึ่งมีรายงานว่าเปลือกหอยชนิดต่าง ๆ มีสารจำพวกแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นจำนวนมาก (ร้อยละ 95-99 โดยน้ำหนัก) ดังนั้นการนำประโยชน์จากเปลือกหอย ซึ่งเป็นขยะเหลือทิ้งตามธรรมชาติเพื่อใช้ทดแทนสารตัวเติมในผลิตภัณฑ์พลาสติก ในทางการค้าจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากเป็นสารอนินทรีย์ที่มีการหมุนเวียนและเกิดขึ้นได้ใหม่ตลอดเวลา ใช้แล้วไม่หมดไปเหมือนเช่นวัตถุดิบจากแหล่งฟอสซิล แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นอนินทรีย์สารที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในเปลือกหอยชนิดต่าง ๆ และสามารถเกิดได้จากการทับถมของตะกอนคาร์บอเนตในแหล่งน้ำธรรมชาติ เป็นต้น ซึ่งมีลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีขาว ไม่ละลายน้ำ ไม่เป็นพิษ และมีความเสถียรทางเคมี และแคลเซียมคาร์บอเนตมีโครงสร้างผลึก 3 แบบคือ แคลไซต์ (calcite) อะราโกไนต์ (aragonite) และวาเทอร์ไรต์ (vaterite) [2] โดยเมื่อแคลเซียมคาร์บอเนตได้รับความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 500 ถึง 900 องศาเซลเซียส จะทำให้มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน[3] ซึ่งแคลไซต์เป็นโครงสร้างผลึกที่เสถียรที่สุด และวาเทอร์ไรต์จะมีความเสถียรน้อยที่สุด [4]

พอลิเมอร์เป็นวัสดุที่ถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายในชีวิตประจำวัน เนื่องจากพอลิเมอร์มีบทบาทที่หลากหลายและสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง และหนึ่งในพอลิเมอร์ที่มีความสำคัญได้แก่ พอลิโพรพิลีน ซึ่งมีข้อดีคือมีค่าการต้านทานแรงดึงที่สูง ขึ้นรูปง่าย แต่ก็มีข้อจำกัดเรื่องสมบัติทางกลคือ มีค่ามอดูลัสและค่าการทนแรง

กระแทกต่ำ[5] ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความหนาแน่น น้ำหนักโมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล [6]

สารตัวเติม (filler) ที่ใช้กับพอลิเมอร์สามารถแบ่งได้เป็น extended filler และ modifying filler โดยที่ extended filler สามารถแบ่งได้เป็น mineral additive กับ reinforcing filler โดยที่ modifying filler ได้แก่ rubber reinforce plastic เป็นต้น [7] ซึ่งการผสมระหว่างพอลิเมอร์กับ mineral additive จะเป็นวัสดุที่เรียกว่า คอมโพสิท (composite) สมบัติของสารตัวเติมที่ส่งผลต่อสมบัติคอมโพสิท ได้แก่ ปริมาณของสารตัวเติม ขนาดของอนุภาค การกระจายตัว และการยึดเกาะระหว่างสารตัวเติมกับพอลิเมอร์ สารตัวเติมมีผลทำให้เกิดผลึกในพอลิเมอร์ หรือทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก (nucleating agent) โดยจะส่งผลต่อการเกิดผลึกในพอลิเมอร์ [8] ซึ่งแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นหนึ่งในหลายชนิดของสารตัวเติมที่มีความนิยมใช้ในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ โดยที่มีแหล่งที่มาจาก หินปูน หินอ่อน ชอล์ก กระดูก และเปลือกหอยชนิดต่างๆ เป็นต้น โดยจากการพิจารณาจากแหล่งที่มาของแคลเซี่ยมคาร์บอเนต ทางผู้วิจัยสนใจที่จะนำเปลือกหอยมาใช้เป็นสารตัวเติมในพอลิโพรพิลีน

ดังนั้นในงานวิจัยนี้เป็นการผสมระหว่างพอลิโพรพิลีนกับแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากเปลือกหอยแครงและหอยแมลงภู่ ใช้เป็นสารตัวเติม และหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยและโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ส่งผลต่อสมบัติทางกลของพอลิโพรพิลีน

วัสดุและวิธีการ

1. สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

ตารางที่ 1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

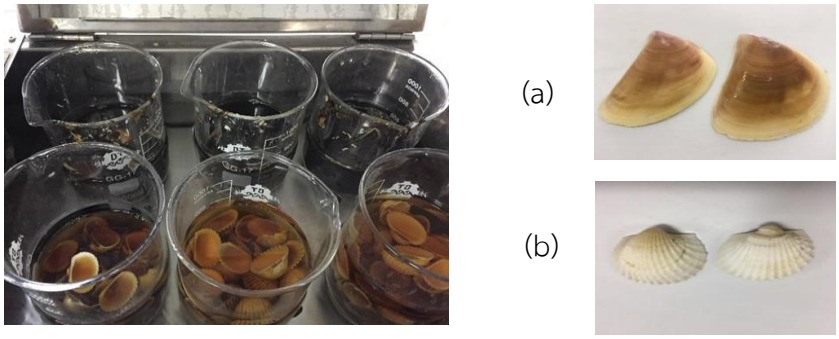
วัสดุและสารเคมี	**เกรด/ชื่อทางการค้า**	**บริษัท**
เม็ดพลาสติกพอลิโพรพิลีน	P404F	TPE
แคลเซียมคาร์บอเนต	Technical	Sand and soil industry
โซเดียมไฮดรอกไซด์	Analytical	Ajax
เปลือกหอยแครง หอยแมงภู่	-	-

ตารางที่ 2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

เครื่องมือ	**บริษัท/รุ่น**
Twin screw extruder	Lab Tech Engineering
Compression Molding	Lab Tech Engineering
เครื่องตัดเม็ดพลาสติก	บริษัท ซูซูเกะ เมทอลเวอร์ค
Ball mill	-
Tensile Testing Machine	CHUN YEN /CY-6040A4
Impact Tester	CHUN YEN
เตาอบ	Memmert
Scanning Electron Microscope	JEOL/JSM5800LV
Fourier transform infrared spectrometer	Perkin Elmer
X-ray diffractometer	Rigaku/ Miniflex

2. การเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครงและหอยแมลงภู่

นำเปลือกหอยทั้ง 2 ชนิด มาล้างทำความสะอาดกำจัดโปรตีนโดยการแช่ NaOH ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และทำการต้มเป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง จากนั้นนำมาล้างด้วยน้ำให้สะอาดโดยลักษณะเปลือกหอยแมลงภู่จะมีสีน้ำตาลส่วนหอยแครงเปลือกมีลักษณะเป็นสีขาวดังแสดงในภาพที่ 1 นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อไล่ความชื้น นำเปลือกหอยทั้ง 2 ชนิด ทำการลดขนาดโดยเครื่องลดขนาด Ball mill ที่ความเร็วรอบ 50 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำเปลือกหอยมาคัดขนาดโดยผ่านตระแกรงขนาด 100 ไมโครเมตร จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500, 900 องศาเซลเซียส โดยเตาเผาอุณหภูมิสูงเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เปลือกหอยบดที่ได้จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ XRD



ภาพที่ 1 การล้างเปลือกหอยทั้ง 2 ชนิด (a) เปลือกหอยแมลงภู่ (b) เปลือกหอยแครง

3. การผสมพอลิโพรพิลีนกับแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครงและหอยแมลงภู่

นำพอลิโพรพิลีนผสมกับเปลือกหอยแครง (Cockle shell; CS)และหอยแมลงภู่ (Mussel shell; MS) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (CS500 และ MS500) และ 900 องศาเซลเซียส (CS900 และ MS900) ด้วยเครื่อง twin screw extruder อุณหภูมิที่ใช้ในเครื่อง twin screw extruder แบ่งเป็น 4 ช่วงคือ 170, 180,190 และ 200 องศาเซลเซียส โดยใช้ความเร็วรอบการหมุนของสกรู คือ 100 รอบ/นาที โดยปริมาณในการผสม แสดงดังตารางที่ 3 เมื่อพอลิโพรพิลีนผสมกับเปลือกหอยออกมาจากเครื่อง twin screw extruder ถูกทำให้เย็นตัวในรางน้ำที่อุณภูมิห้อง จากนั้นทำการตัดเป็นเม็ดด้วยเครื่องตัดเม็ด และนำเม็ดพอลิเมอร์ที่ได้ไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นงานด้วยวิธี compression molding เพื่อให้ได้ชิ้นงานสำหรับทดสอบแรงดึง ตามมาตรฐาน ASTM D638 Type IV ทดสอบการทนแรงกระแทกแบบ izod ตามมาตรฐาน ASTM D256 และสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM

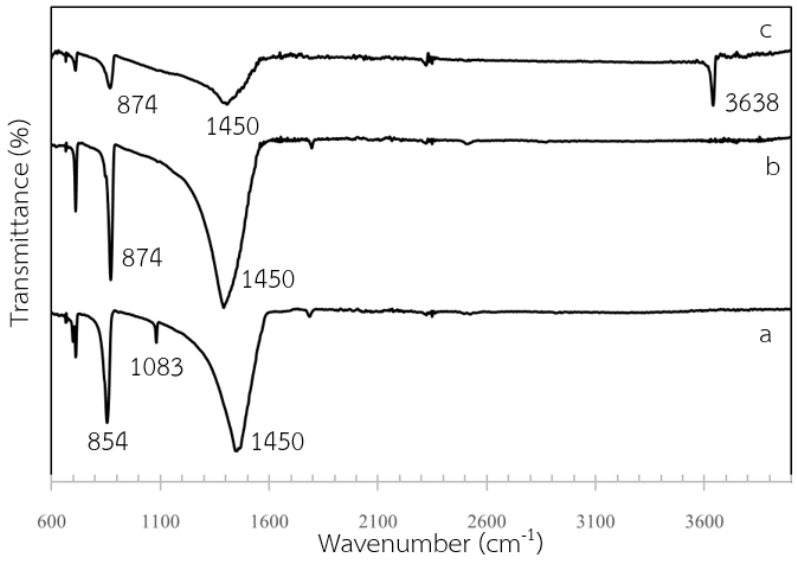
ตารางที่ 3 อัตราส่วนผสมระหว่างพอลิโพรพิลีนกับแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอย

พอลิเมอร์ผสม	สารตัวเติม	อุณหภูมิเผา (°C)	ปริมาณสารตัวเติม (wt%)
PP/CS	CS	อุณหภูมิห้อง	
PP/CS500	CS500	500	
PP/CS900	CS900	900	0, 10, 20, 30, 40
PP/MS	MS	อุณหภูมิห้อง	
PP/MS500	MS500	500	
PP/MS900	MS900	900	

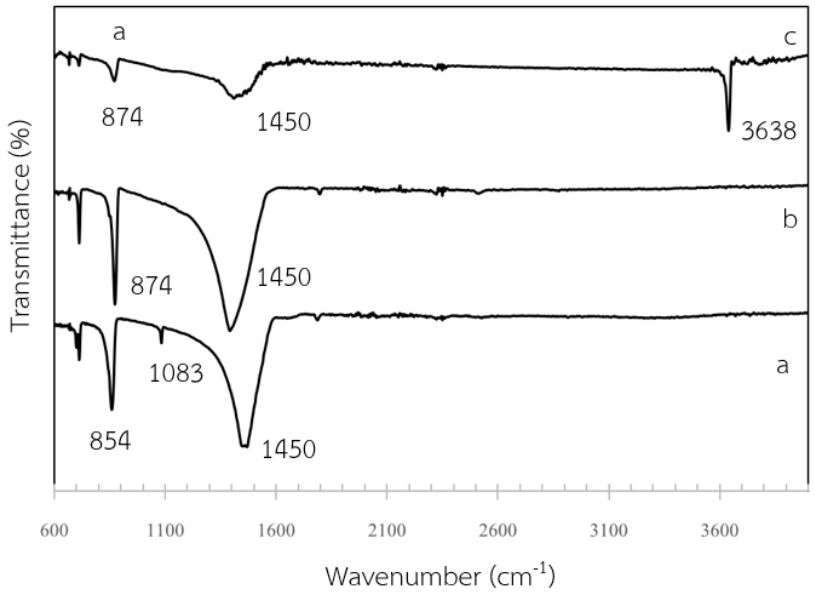
ผลการศึกษา

1. การวิเคราะห์องค์ประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยด้วยเทคนิค FTIR

งานวิจัยนี้ได้ทำวิเคราะห์เปลือกหอยทั้งสองชนิดที่อุณหภูมิห้อง และเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงเพื่อดูโครงผลึกที่เปลี่ยนแปลงไปจากการเผา ด้วยเทคนิค FTIR จากภาพที่ 2 และ 3 จะแสดงเห็นกราฟสเปกตรัมของแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครง และหอยแมลงภู่ ที่ (a) อุณหภูมิห้อง พบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิห้องมีผลึกทั้งแคลไซต์ (calcite) และอะราโกไนต์ (aragonite)



ภาพที่ 2 สเปกตรัม FTIR เปลือกหอยแครง (a) อุณหภูมิห้อง (b) 500°C และ (c) 900°C



ภาพที่ 3 สเปกตรัม FTIR เปลือกแมลงภู่ (a) อุณหภูมิห้อง (b) 500°C และ (c) 900°C

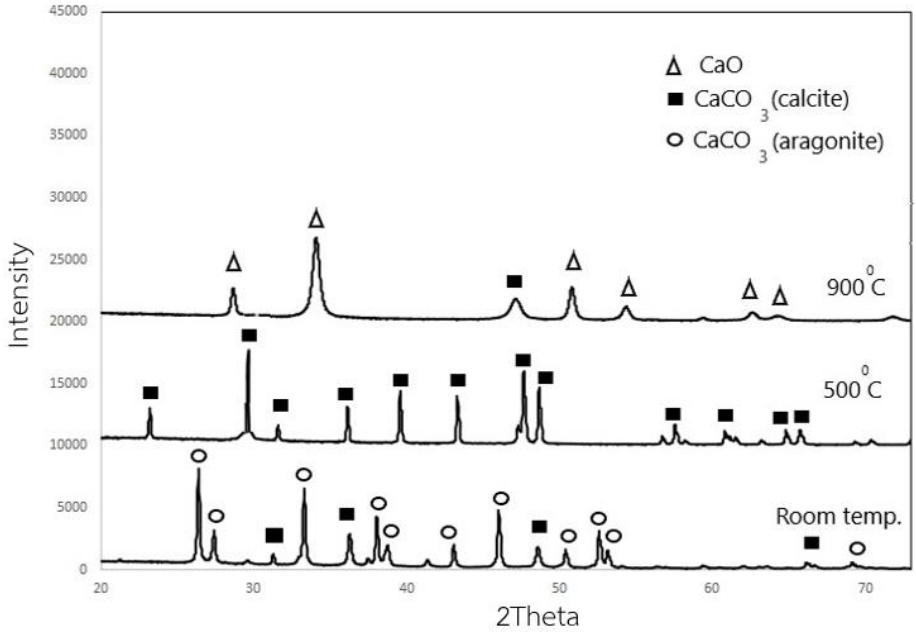
โดยเลขคลื่นในช่วง 854 cm^{-1} (carbonate (C-O) out of plane bending vibration) แสดงถึงแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีผลึกแบบแคลไซต์ และเลขคลื่น 1083 cm^{-1} (symmetric carbonate stretching vibration) แสดงถึงผลึกอะราโกไนต์ และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จากสเปกตรัมพบว่าเลขคลื่น 1082 cm^{-1} ได้หายไป แสดงถึงแคลเซียมคาร์บอเนตมีผลึกแบบแคลไซต์โดยสมบูรณ์ที่เลขคลื่น 874 cm^{-1} (carbonate (C-O) out of plane bending vibration) [9] และเมื่อเผาที่ 900 องศาเซลเซียส สเปกตรัมจะมีลักษณะคล้ายกับเผาที่ 500 องศาเซลเซียส [10] โดยการเผา 900 องศาเซลเซียส ปรากฏพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3638 cm^{-1} แสดงถึง (OH) stretching ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเผาที่ 900 องศาเซลเซียส เปลือกหอยมีแคลเซียมคาร์บอเนตมีโครงสร้างผลึกแบบแคลไซต์จะเกิดการสลายตัวเมื่อได้รับความร้อนสูงกลายเป็นแคลเซียมออกไซด์(CaO) [11,12] ตามสมการ ที่ 1 เป็นไปได้ว่า แคลเซียมออกไซด์ ที่เกิดขึ้นจากการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตมีความสามารถดูดความชื้นได้สูงมากที่พื้นผิวในบรรยากาศ ทำให้เกิด (OH) stretching ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3638 cm^{-1} เป็นไปตามสมการที่ 2 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของสุภกร [3] และMustakimah [12] และพบเสปตรัมที่เลขคลื่น 1450 cm^{-1} แสดงถึง (C-O) stretching องค์ประกอบของ inorganic carbonate ในทุกสภาวะการเผา

$CaCO_3$ (s) $\rightleftharpoons$ CaO (s) + CO_2 .....สมการที่ 1

CaO (s) + H_2O $\longrightarrow$ $Ca(OH)_2$ (s).....สมการที่ 2

2. การวิเคราะห์โครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยด้วยเทคนิค XRD

จากที่ได้ทำการวิเคราะห์วิเคราะห์องค์ประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยทั้งสองชนิดด้วยเทคนิค FTIR พบได้ว่าองค์ประกอบไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงได้เลือกเฉพาะเปลือกหอยแครงมาทำการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD เพียงชนิดเดียว เพื่อที่จะดูการเปลี่ยนแปลงรูปแบบผลึกเมื่อมีการผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 900 องศาเซลเซียส

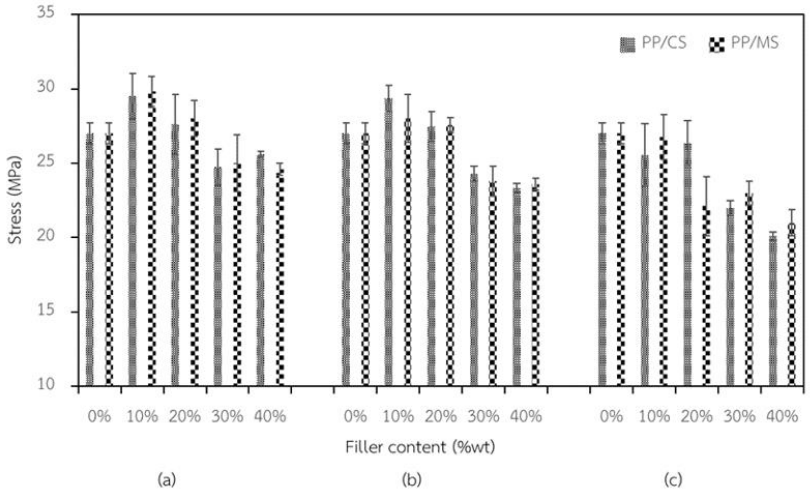


ภาพที่ 4 XRD pattern ของเปลือกหอยแครงที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ภาพที่ 4 แสดง diffraction peak ของเปลือกหอยแครงที่อุณหภูมิห้อง เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับ JCPDS ที่ 411475 (พบพีคที่ตำแหน่ง 26.22°, 27.21°, 33.13°, 37.8 8 °, และ 52.49 °) ชี้ให้เห็นว่าเปลือกหอยแครงเป็น แคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะราโกไนต์มีลักษณะเป็นออร์โธรอมบิก (orthorhombic) และเมื่อเผาเปลือกหอยแครงที่ 500 องศาเซลเซียส จากพีคที่ปรากฏเมื่อนำไปเทียบกับ JCPDS (29.48°, 39.44°,43.17°,47.72°, และ 48.62°) แสดงให้เห็นว่ายังเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต แต่ได้เปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากอะราโกไนต์ไปเป็นแคลไซต์โดยสมบูรณ์และมีรูปแบบเป็นรอมโบฮีดรัล (rhombohedral)[14] ในขณะที่เมื่อเผาเปลือกหอยแครงที่อุณภูมิ 900 องศาเซลเซียสจะได้ XRD pattern พบว่าเมื่อนำพีคที่ปรากฏไปเทียบกับ JCPDS ที่ 78649 (32.32 °,37.47 °, 54.05 °,64.39 °,และ 67.62 °) เกิดการเปลี่ยนจากแคลเซียมคาร์บอเนตไปเป็นแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซึ่งสอดคล้องกับสมการที่ 1[11]

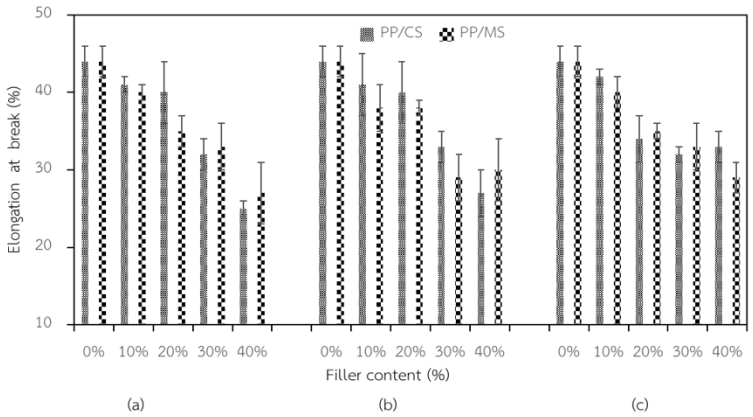
3. ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิโพรพิลีนที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครงและหอยแมลงภู่

ภาพที่ 5 แสดงค่าความเค้นของพอลิโพรพิลีนคอมโพสิทที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครงและเปลือกหอยแมลงภู่ที่ปริมาณการเติมร้อยละ 0, 10, 20, 30 และ 40 โดยน้ำหนัก



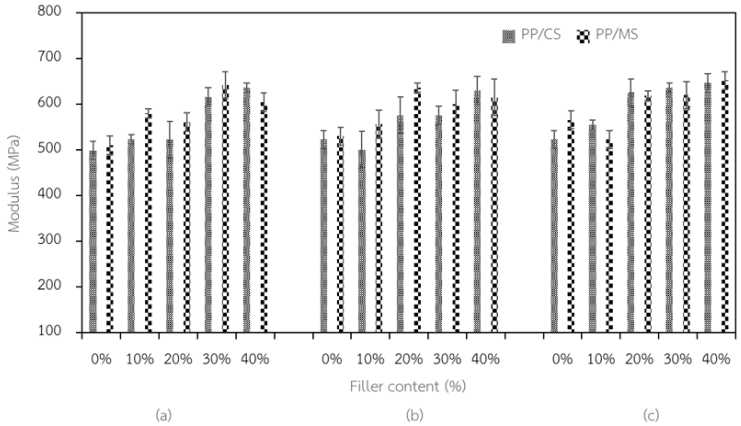
ภาพที่ 5 กราฟการทนแรงดึงของพอลิโพรพิลีน/เปลือกหอยแครงและหอยแมลงภู่ (a) อุณหภูมิห้อง (b) 500°C และ (c) 900°C

พบว่าเมื่อเมื่อเปรียบเทียบแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอย 2 ชนิด ทั้งปริมาณการเติม และสภาวะการเผาค่าความเค้นไม่มีความต่างกัน และเมื่อพิจารณาการเพิ่มปริมาณสารตัวเติมร้อยละ 0, 10, และ 20 โดยน้ำหนัก พบว่าค่าความเค้น (stress) มีการเพิ่มขึ้นที่ปริมาณการเติมร้อยละ 10 โดยน้ำหนักและเริ่มลดลงที่ปริมาณการเติมร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้เพราะในช่วงการเติมประมาณสารตัวที่น้อยเมื่อเทียบกับปริมาณเนื้อพลาสติกทำให้พอลิโพรพิลีนยังคงเป็นเฟสหลัก (matrix phase) ในขณะที่สารตัวเติมเป็นเฟสกระจายตัว (disperse phase) เมื่อมีปริมาณที่น้อยเมื่อเทียบกับเฟสหลัก ค่าความเค้นจึงเป็นค่าของพอลิโพรพิลีนเป็นหลัก แต่เมื่อมีการเพิ่มปริมาณสารตัวเติมร้อยละ 30 และ 40 โดยน้ำหนัก พบว่าค่าความเค้นมีค่าลดลงอย่างชัดเจน ทั้งนี้เนื่องมาจากปริมาณสารตัวเติมในที่นี้คือแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยทั้งสองชนิด ที่อยู่ในเนื้อพอลิเมอร์มีปริมาณมาก อนุภาคเกิดการรวมตัวกันทำให้มีลักษณะแข็ง ไม่ยืดหยุ่นทำให้ลดการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลทำให้ทนต่อแรงดึงได้ลดลง [15] ขณะที่เมื่อพิจารณาอุณหภูมิการเผาได้แก่ อุณหภูมิห้อง, 500 องศาเซลเซียสและ 900 องศาเซลเซียส พบว่าการเติมสารตัวเติมร้อยละ 0 ,10 และ 20 โดยน้ำหนัก ทั้ง 3 สภาวะ มีค่าความเค้นใกล้เคียงกันและมีแนวโน้มเหมือนกัน และค่าความเค้นมีการลดลงอย่างเห็นได้ชัดที่การเติมสารตัวเติมร้อยละ 30 และ 40 โดยน้ำหนัก โดยที่ อุณหภูมิห้อง และ 500 องศาเซลเซียสมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าผลึกอะราโกไนต์ (อุณหภูมิห้อง) ผลึกแคลไซด์ (500 องศาเซลเซียส) และแคลเซียมออกไซด์ (CaO) (900 องศาเซลเซียส) ไม่ได้ส่งผลต่อค่าความเค้นอย่างมีนัยสำคัญ



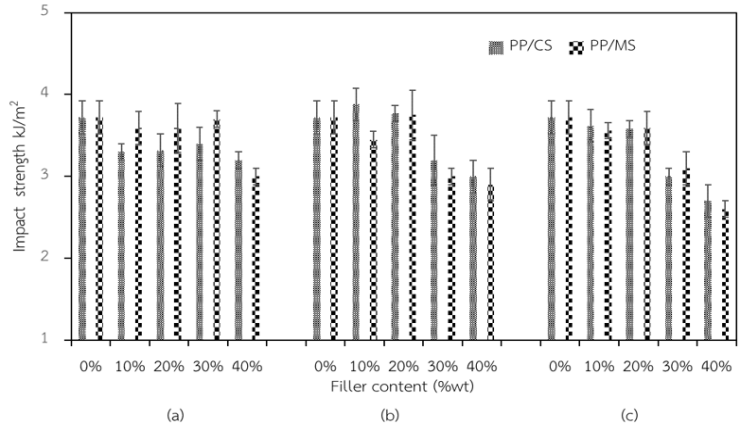
ภาพที่ 6 กราฟการยืดตัวที่จุดขาดของพอลิโพรพิลีน/เปลือกหอยแครงและหอยแมลงภู่ (a) อุณหภูมิห้อง (b) 500°C และ (c) 900°C

ภาพที่ 6 แสดงกราฟการยืดตัวที่จุดขาด (Elongation at break) ของพอลิโพรพิลีนที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครงและเปลือกหอยแมลงภู่ที่ปริมาณการเติมร้อยละ 0, 10, 20, 30 และ 40 โดยน้ำหนัก พบว่าเมื่อเมื่อเปรียบเทียบแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอย 2 ชนิด ทั้งปริมาณการเติม และสภาวะการเผาพบว่าค่าการยืดตัวที่จุดขาดไม่มีความต่างกัน ขณะที่เมื่อพิจารณาการเพิ่มขึ้นสารตัวเติมพบว่า ปริมาณสารตัวเติมที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าการยืดตัวที่จุดขาดลดลง เนื่องจากอนุภาคสารตัวเติมเข้าไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุล ส่งผลให้มีความเค้นสะสม (stress concentrate) มากขึ้น ทำให้พอลิโพรพิลีนคอมโพสิทมีความสามรถในการยืดตัวลดลงซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของค่า modulus (ภาพที่ 7) และเมื่อพิจารณาสภาวะการเผา พบว่าผลึกที่เปลี่ยนไปไม่ส่งผลต่อค่าการยืดตัวที่จุดขาดอย่างมีนัยสำคัญ



ภาพที่ 7 กราฟมอดูลัสของพอลิโพรพิลีน/เปลือกหอยแครงและหอยแมลงภู่
(a) อุณหภูมิห้อง (b) 500°C และ (c) 900°C

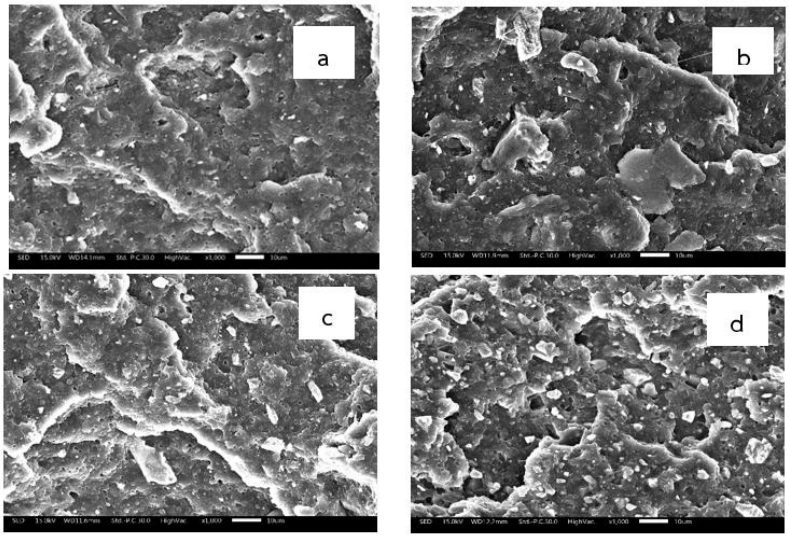
ภาพที่ 7 แสดงกราฟมอดูลัส (Modulus) ของพอลิโพรพิลีนที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครงและเปลือกหอยแมลงภู่ที่ปริมาณการเติมร้อยละ 0, 10, 20, 30 และ 40 โดยน้ำหนัก พบว่าเมื่อเมื่อเปรียบเทียบแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอย 2 ชนิด ทั้งปริมาณการเติม และสภาวะการเผาพบว่าค่ามอดูลลัสไม่มีความต่างกัน ขณะที่เมื่อพิจารณาการเพิ่มขึ้นสารตัวเติมพบว่า ปริมาณสารตัวเติมที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่ามอดูลัสเพิ่มขึ้น เนื่องจากมอดูลัสของสารตัวเติมมีค่ามากกว่าพอลิโพรพิลีน และค่ามอดูลัสเป็นอัตราส่วนระหว่างความเค้นต่อความเครียด (stress/strain)[15] และเมื่อพิจารณาสภาวะการเผาพบว่าผลึกที่เปลี่ยนไปไม่ส่งผลต่อค่ามอดูลัส



ภาพที่ 8 กราฟค่าการทนแรงกระแทกของพอลิโพรพิลีน/เปลือกหอยแครงและหอยแมลงภู่
(a) อุณหภูมิห้อง (b) 500°C และ (c) 900°C

ภาพที่ 8 แสดงผลของปริมาณสารตัวเติมต่อค่าการทนแรงกระแทกของพอลิโพรพิลีนกับแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครงและหอยแมลงภู่ พบว่าปริมาณของสารตัวเติมที่เพิ่มขึ้นค่าการทนแรงกระแทกมีค่าลดลงทั้งในส่วนของหอยแครงและหอยแมลงภู่ และในส่วนของสภาวะการเผา ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณสารตัวเติมทำให้ค่าความแข็งเพิ่มขึ้น ส่งผลให้พอลิโพรพิลีนมีความเปราะเพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้ค่าการทนแรงกระแทกลดลง โดยจะเห็นการลดลงได้ชัดเจนที่ประมาณสารตัวเติมร้อยละ 30 และ 40 โดยน้ำหนัก และในส่วนของสภาวะการเผาที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตไม่ได้ส่งผลถึงค่าการทนแรงกระแทกในทุกสัดส่วนผสมที่เท่ากัน จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลทั้งหมด พบว่าปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากเปลือกหอยแครงและหอยแมลงภู่ที่เหมาะสมอยู่ที่ไม่เกินร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก โดยเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมมากไปกว่านี้ พบว่าสมบัติเชิงกลจะลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน และการเผาเปลือกหอยเพื่อให้เปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากอะราโกไนต์ เป็นแคลไซต์ จนไปถึงเปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์ ไม่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลอย่างเห็นได้ชัดเจน

4. สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิโพรพิลีนกับแคลเซียมคาร์บอเนตจากหอยแครงและหอยแมลงภู่



ภาพที่ 9 สัณฐาณวิทยาของพอลิโพรพิลีน/เปลือกหอยแครง
(a) 10% (b) 20% (c) 30% (d) 40 %

ภาพที่ 9 แสดงสันฐานวิทยาของพอลิโพรพิลีนที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแครงเป็นสารตัวเติมปริมาณร้อยละ 10-40 โดยน้ำหนัก จากภาพพบว่าที่ประมาณการเติมตั้งแต่ร้อยละ 10-40 โดยน้ำหนักจะเห็นการเฟสของแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นเฟสสีขาวกระจายตัวอยู่โดยทั่ว เมื่อพิจารณาปริมาณการเติมร้อยละ 10 และ 20 โดยน้ำหนัก (ภาพที่ 9(a), (b) และ 10(a), (b)) จะพบการกระจายตัวที่ดี และไม่เกิดการจับรวมตัวกัน (agglomerate) ของสารตัวเติมทั้งในส่วนของหอยแครงและหอยแมลงภู่ ทั้งนี้เนื่องมาจากปริมาณของสารตัวเติมที่น้อยเมื่อเทียบกับเฟสหลัก (matrix phase) สอดคล้องกับสมบัติเชิงกลพบว่าที่ปริมาณการเติมร้อยละ 10 และ 20 โดยน้ำหนัก มีสมบัติที่ดี [14] ในขณะที่เมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสารตัวเติมร้อยละ 30 และ 40 โดยน้ำหนักจะทำให้เกิดการรวมตัวกัน (agglomerate) ของสารตัวเติมเป็นก้อน [7] ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติเชิงกลที่มีค่าลดลง

วิจารณ์และสรุป

ในงานวิจัยนี้เป็นการผสมระหว่างพอลิโพรพิลีนกับแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากเปลือกหอยแครงและหอยแมลงภู่ ใช้เป็นสารตัวเติม ซึ่งแคลเซียมคาร์บอเนตสามารถใช้เป็นสารก่อผลึกสำหรับ พอลิโพรพิลีน และหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยและโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ส่งผลต่อสมบัติทางกลของพอลิโพรพิลีน โดยสามารถสรุปได้เป็นสำคัญดังนี้

การเผาเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอย พบว่าที่อุณหภูมิห้องผลึกแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยทั้งสองชนิดจะประกอบด้วยอะราโกไนต์และแคลไซต์รวมกัน เมื่อเผาที่ 500 องศาเซลเซียสแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีผลึกแบบอะราโกไนต์จะเป็นเป็นผลึกแคลไซต์โดยสมบูรณ์ และเมื่อให้อุณหภูมิการเผาสูงขึ้นที่ 900 องศาเซลเซียส เปลือกหอยมีแคลเซียมคาร์บอเนตมีโครงสร้างผลึกแบบแคลไซต์จะเกิดการสลายตัวเมื่อได้รับความร้อนสูงกลายเป็นแคลเซียมออกไซด์

ชนิดของเปลือกหอยและปริมาณที่ใช้เป็นสารตัวเติมในพอลิโพรพิลีน พบว่าชนิดของหอยแครงและหอยแมลงให้ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตใกล้เคียงกัน และเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมร้อยละ 0, 10, 20, 30 และ 40 โดยน้ำหนัก พบว่าที่ปริมาณร้อย 0-20 โดยน้ำหนัก ค่าการทนแรงดึง ค่าการยืดตัวที่จุดขาด ค่ามอดูลัส และค่าการทนแรงกระแทกค่อนข้างคงที่ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณเป็นร้อยละ 30 และ 40 โดยน้ำหนัก พบว่าค่าการทนแรงดึง ค่าการยืดตัวที่จุดขาด และค่าการทนแรงกระแทกมีค่าการลดลง ยกเว้นค่ามอดูลัสที่เพิ่มขึ้น โดยในงานวิจัยนี้ปริมาณสารตัวเติมที่เหมาะสมคือร้อยละ 20 โดยน้ำหนักและ

แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีผลึกแตกต่างกันได้แก่ อะราโกไนต์และแคลไซต์ ไม่ได้ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลอย่างมีนัยสำคัญ

เอกสารอ้างอิง

1. Li B, Wang L, Kang B, Wang P, Qiu Y. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells 2006;90(5):549-73.
2. Nan Z, Chen X, Yang Q, Wang X, Shi Z, Hou W. Structure transition from aragonite to vaterite and calcite by the assistance of SDBS. Journal of Colloid and Interface Science 2008;325(2):331-6.
3. สุภกร บุญยืน, มณฑา มาลัยทอง, อภิสิทธิ์ โพธิ์แก้ว, เบญญา เชิดหิรัญกร, อิสรพงษ์ เชื้อสันเทียะ. การสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือกหอย. Thai Journal of Science and Technology 2015;4(2):115-22.
4. Chen Z, Nan Z. Effects of 1,3,5-trimethylbenzene on morphology and polymorph of CaCO3 crystals in the presence of SDS. Materials Research Bulletin 2013;48(10):4319-28.
5. Yang K, Yang Q, Li G, Sun Y, Feng D. Morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. Materials Letters 2006;60(6):805-9.
6. ชัยวัฒน์ เจนวาณิชย์. เคมีโพลิเมอร์พื้นฐาน. กรุงเทพฯ:โอเดียนสโตร์; 2526.
7. Edenbaum J. Plastics additives and modifiers handbook. 1st ed. New York:Springer; 1992.
8. Rybnikar F. Orientation in composite of polypropylene and talc. Journal of Applied Polymer Science 1989;38: 1479-90.
9. Chakrabarty D, Mahapatra S. Aragonite crystals with unconventional morphologies. Journal of Materials Chemistry 1999;9:2953-57.
10. Islam KN, Bakar MZA, Ali ME, Hussein MZB, Noordin MM, Loqman MY, et al. A novel method for the synthesis of calcium carbonate (aragonite) nanoparticles from cockle shells. Powder Technology 2013;235:70-5.
11. Sompech S, Dasri T, Thaomola S. Preparation and Characterization of Amorphous Silica and Calcium Oxide from Agricultural Wastes. Oriental Journal of Chemistry 2016;32(4):1923-1928.

12. Mohamed M, Yousuf S, Maitra S. Decomposition study of calcium carbonate in cockle shell. Journal of Engineering Science and Technology 2012;7(1):1-10.
13. Kat.z HS, Mileski JV. Handbook Of Fillers For Plastics. New York: Springer: 1988
14. Maiti SN, Mahapatro PK. Mechanical properties of i-PP/$CaCO_3$ composites. Journal of Applied Polymer Science 1991:42(12):3101-10.
15. Suwanprateeb J. Binary and ternary particulated composites: UHMWPE/ $CaCO_3$/HDPE. Journal of Applied Polymer Science 2000;75(12):1503-13.