



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การผลิตยางฟองจากยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยสารประกอบเซรามิกส์ชนิด
แคลเซียมคาร์บอเนต

โดย ดร.นุชนภา ตั้งบริบูรณ์ และคณะ

ตุลาคม 2555

สัญญาเลขที่ RDG 5450056

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การผลิตยางฟองจากยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยสารประกอบเซรามิกสังเคราะห์ แคลเซียมคาร์บอเนต

คณะผู้วิจัย

1. ดร.นุชนภา ตั้งบริบูรณ์
2. นางสาวสุณิสา โรจนะกาล
3. นางสาวหทัยรัตน์ ดีชัยภูมิ

สังกัด

ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ ม.เกษตรศาสตร์
ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ ม.เกษตรศาสตร์
ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ ม.เกษตรศาสตร์

ชุดโครงการวิจัยขนาดเล็กเรื่องยางพารา (Small Projects on Rubber; SPR)

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณทุนสนับสนุนการวิจัยจากโครงการวิจัยแห่งชาติ: ยางพารา ฝ่าย 5 สำนักงาน
กองทุนสนับสนุนการวิจัย รหัสโครงการ RDG 5450056 ทำให้งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ผู้วิจัยขอขอบคุณหน่วยงานส่วนอุตสาหกรรมยาง สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร ที่ให้
ความอนุเคราะห์ในการเตรียมตัวอย่างและการบริการการทดสอบตัวอย่าง ศูนย์เครื่องมือวิจัย
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์บริการการทดสอบขนาด
อนุภาค และภาคิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ทางด้านเครื่อง
วิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค (SEM) และองค์ประกอบทางเฟสด้วยเครื่อง X-ray diffraction

รายงานการวิจัยนี้มีความสมบูรณ์โดยได้รับคำแนะนำและข้อคิดเห็นจากผู้ทรงคุณวุฒิของ
สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ทางคณะผู้วิจัยขอขอบคุณเป็นอย่างสูง

ผู้วิจัยขอขอบคุณทุกท่านจากหน่วยงานต่างๆดังกล่าวข้างต้นมา ณ โอกาสนี้ จากการประสาน
งานเรื่องทุนวิจัย การให้บริการวิเคราะห์และใช้เครื่องมือวิเคราะห์ รวมทั้งคำแนะนำและข้อคิดเห็น
งานวิจัยด้านต่าง ๆ เป็นอย่างดี

คณะผู้วิจัยฯ

สารบัญ

หัวข้อ	หน้า
บทคัดย่อ	1
Abstract	2
บทที่ 1: บทนำ	3
บทที่ 2: ทฤษฎี	6
วัตถุประสงค์	7
บทที่ 3: การทดลอง	8
วัตถุดิบและสารเคมี	8
การเตรียมยางคอมปาวด์	8
วิธีทดลอง	14
บทที่ 4: ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล	19
บทที่ 5: สรุปผลการทดลอง	35
เอกสารอ้างอิง	35
ข้อเสนอแนะ	36
ภาคผนวก	37
ภาคผนวกที่ 1 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวอย่างเปลือกไข่ดิบระหว่างเปลือกไข่ไก่ เปลือกไข่เป็ดและเปลือกไข่ นกกระทา กับตัวอย่างเปลือกไข่เฝ้าที่ 900 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมงของเปลือกไข่ไก่ เปลือกไข่เป็ดและเปลือกไข่นกกระทา	38
ภาคผนวกที่ 2 ตารางแสดงองค์ประกอบโดยน้ำหนักระหว่างเปลือกไข่เป็ดดิบและเปลือกไข่เป็ดที่ผ่านการเฝ้าที่ 900 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง โดยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออโรเรสเซนส์ (Philips model PW 2400)	39
ภาคผนวกที่ 3 การกระจายตัวของอนุภาคเปลือกไข่ไก่ดิบโดยเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค (Particle size analyzer)	40
ภาคผนวกที่ 4 ผลวิเคราะห์ทางความร้อนของเปลือกไข่ไก่โดยเครื่อง Simultaneous Thermal Analysis (STA): a) ปฏิริยาทางความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 1000 องศาเซลเซียส ด้วยโหมด DTA และ b) ปริมาณผลิตภัณฑ์ (Ceramic yield) ด้วยโหมด TGA	40
ภาคผนวกที่ 5 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันอ้างอิงของแคลเซียมคาร์บอเนต	41
ภาคผนวกที่ 6 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันอ้างอิงของแคลเซียมคาร์บอเนต	42
ภาคผนวกที่ 7 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันอ้างอิงของแคลเซียมคาร์บอเนต	43
ภาคผนวกที่ 8 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันอ้างอิงของแคลเซียมคาร์บอเนต	44
ภาคผนวกที่ 9 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันอ้างอิงของแคลเซียมคาร์บอเนต	45
ภาคผนวกที่ 10 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันอ้างอิงของโซเดียมไบคาร์บอเนต	46
ภาคผนวกที่ 11 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันอ้างอิงของโซเดียมไบคาร์บอเนต	47

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
ตารางที่ 1	การทดสอบสมบัติยางคงรูปตามมาตรฐาน	11
ตารางที่ 2	คุณภาพยางธรรมชาติ STR 5L ตามมาตรฐาน SMR: Bulletin No. 7-1992	12
ตารางที่ 3	สูตรการเตรียมยางฟองจากยางธรรมชาติ	17
ตารางที่ 4	สูตรการเตรียมยางฟองจากยางธรรมชาติ (ต่อ)	18
ตารางที่ 5	ค่าความหนาแน่น (True density) ของวัตถุดิบ	19
ตารางที่ 6	ความหนาแน่นของผลิตภัณฑ์ฟองยาง	20
ตารางที่ 7	สมบัติทางกลของผลิตภัณฑ์ยางฟอง	22
ตารางที่ 8	ความหนาแน่นของการเชื่อมขวางโมเลกุลของตัวอย่างยางฟอง	24

สารบัญแผนภาพ

แผนภาพที่

แผนภาพที่ 1

ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างผลิตภัณฑ์ยางฟอง

หน้า

16

สารบัญรูปภาพ

รูปภาพที่		หน้า
รูปที่ 1	ผลิตภัณฑ์ยางฟองรูปแบบต่าง ๆ	4
รูปที่ 2	การบดผสมยางในเครื่อง Two-roll mill	9
รูปที่ 3	การเติมสารเคมีในการบดผสมยาง	9
รูปที่ 4	เครื่อง MDR สำหรับวิเคราะห์หาเวลาในการคงรูปของยาง	10
รูปที่ 5	ตัวอย่างรูปทรงกระบอกสำหรับทดสอบการต้านทานแรงกดอัด (Compression set)	11
รูปที่ 6	การบวมพองของยางธรรมชาติเมื่ออยู่ในตัวทำละลาย	13
รูปที่ 7	แบบพิมพ์สำหรับเตรียมตัวอย่างทดสอบสมบัติทางความร้อน	15
รูปที่ 8	ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคเปลือกไซไ้ผ่านการบดละเอียด	21
รูปที่ 9	ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้า	21
รูปที่ 10	ภาพแสดงลักษณะโครงสร้างของยางฟองที่ใช้ไซไ้เติมไบคาร์บอเนตเป็นสารเพิ่มพองและเปลือกไซไ้ผ่านการบดละเอียดเป็นสารตัวเติมกำลังขยาย 100 เท่า (ภาคตัดขวาง) และ 800 เท่า (บริเวณพื้นผิว): a) สูตรที่ 1, b) สูตรที่ 2, c) สูตรที่ 3, และ d) สูตรที่ 4	25
รูปที่ 11	ภาพแสดงลักษณะโครงสร้างของยางฟองที่ใช้ DNPT เป็นสารเพิ่มพองและเปลือกไซไ้ผ่านการบดละเอียดเป็นสารตัวเติม กำลังขยาย 100 เท่า (ภาคตัดขวาง) และ 800 เท่า (บริเวณพื้นผิว): a) สูตรที่ 5, b) สูตรที่ 6, c) สูตรที่ 7, และ d) สูตรที่ 8	26
รูปที่ 12	ภาพแสดงลักษณะโครงสร้างของยางฟองที่ใช้ไซไ้เติมไบคาร์บอเนตเป็นสารเพิ่มพองและเปลือกไซไ้ผ่านการบดละเอียดเป็นสารตัวเติม กำลังขยาย 100 เท่า (ภาคตัดขวาง) และ 800 เท่า (บริเวณพื้นผิว): a) สูตรที่ 1, b) สูตรที่ 9, c) สูตรที่ 10, และ d) สูตรที่ 11	27
รูปที่ 13	ภาพแสดงลักษณะโครงสร้างของยางฟองที่ใช้ DNPT เป็นสารเพิ่มพองและเปลือกไซไ้ผ่านการบดละเอียดเป็นสารตัวเติม กำลังขยาย 100 เท่า (ภาคตัดขวาง) และ 800 เท่า (บริเวณพื้นผิว): a) สูตรที่ 5, b) สูตรที่ 12, c) สูตรที่ 13, และ d) สูตรที่ 14	28
รูปที่ 14	ฟีดเอกซเรย์ของตัวอย่างผลิตภัณฑ์ยางฟองที่เติมเปลือกไซไ้กับบดละเอียด	29
รูปที่ 15	ฟีดเอกซเรย์ของตัวอย่างผลิตภัณฑ์ยางฟองที่เติมผงแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้า	30
รูปที่ 16	ฟีด DSC ของสารเพิ่มพองชนิดไซไ้เติมไบคาร์บอเนต (NaHCO_3)	31
รูปที่ 17	ฟีด DSC ของสารเพิ่มพองชนิด N, N'-dinitrosopentamethylene tetramine (DNPT), $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2$	31
รูปที่ 18	ค่าความจุความร้อนของตัวอย่างยางฟองที่เติม 60 phr ผงเปลือกไซไ้และใช้สารเพิ่มพองชนิดไซไ้เติมไบคาร์บอเนต (NaHCO_3)	32
รูปที่ 19	ค่าความจุความร้อนของตัวอย่างยางฟองที่เติม 60 phr เปลือกไซไ้และใช้สารเพิ่มพองชนิด DNPT	32
รูปที่ 20	ค่าความจุความร้อนของตัวอย่างยางฟองที่เติม 60 phr แคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้าและใช้สารเพิ่มพองชนิดไซไ้เติมไบคาร์บอเนต	33
รูปที่ 21	ค่าความจุความร้อนของตัวอย่างยางฟองที่เติม 60 phr แคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้าและใช้สารเพิ่มพองชนิด DNPT	33

บทคัดย่อ

ผลิตภัณฑ์ยางฟองคือผลิตภัณฑ์ที่เตรียมจากยางธรรมชาติชนิด STR 5L ที่เติมสารเพิ่มฟอง (Foaming agent) ชนิดโซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO_3) หรือ N, N'-dinitrosopentamethylene tetramine (DNPT) ปริมาณ 5 phr แล้วเติมสารตัวเติม (filler) แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากเปลือกไข่ไก่บดละเอียดขนาดอนุภาคเฉลี่ย 288.32 ไมครอน เปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้าขนาดอนุภาคเฉลี่ย 20.50 ไมครอน สัดส่วนโดยน้ำหนักของสารตัวเติม 0, 20, 40, 60 phr โดยกระบวนการผสมแบบสองลูกกลิ้ง Two roll mill แล้วอัดขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส พบว่าตัวอย่างผลิตภัณฑ์ยางฟองที่ใช้ DNPT เป็นสารเพิ่มฟองและเติมเปลือกไข่บดละเอียดจำนวน 60 phr มีสมบัติที่ดี ดังนี้ ค่าการเชื่อมขวางโมเลกุล (Crosslink density), ค่าความจุความร้อน (Specific heat capacity), ค่าการนำความร้อน (Thermal conductivity), ค่าความหนาแน่นผลิตภัณฑ์ (Bulk density) และความหนาแน่นสัมพัทธ์ของผลิตภัณฑ์ยางฟอง (Relative foam density) ได้ค่าดังต่อไปนี้ 3.7313×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, 5.77 กิโลจูลต่อกิโลกรัม.องศาเซลเซียส, 0.50 วัตต์ต่อเมตร.องศาเซลเซียส, 0.1699 ± 0.002 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และ 0.1847 ตามลำดับ และจากการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องกำลังขยายสูง (SEM) และองค์ประกอบทางเฟสด้วยเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) พบโครงสร้างประกอบด้วยเซลล์ที่มีรูพรุนเปิด (Open cell) และรูพรุนปิด (Closed cell) ลักษณะเป็นโครงสร้างแบบกึ่งผลึก (Semi-crystalline) ตามลำดับ

คำสำคัญ ฟองยาง เปลือกไข่ สารเพิ่มฟอง ความหนาแน่นโครงสร้าง

Abstract

Sponge rubber is a product made from natural rubber type STR 5L with 5.0 phr foaming agents (sodium bicarbonate, NaHCO_3 , and N, N'-dinitrosopentamethylene tetramine (DNPT) added calcium carbonate (CaCO_3) filler. The calcium carbonate prepared from ground hen eggshells has average particle size 288.32 μm and from commercial grade has average particle size 20.50 μm by adding 0, 20, 40, and 60 phr, respectively into sponge rubber. Sponge rubber samples vulcanized at 120°C by two roll mill for testing the compression set. Adding 5.0 phr DNPT foaming agent and 60 phr ground hen eggshells into natural rubber have good properties: crosslink density, specific heat capacity, thermal conductivity, bulk density, and relative foam density equal to $3.7313 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, 5.77 KJ/Kg.°C, 0.50 W/m.°C, $0.1699 \pm 0.002 \text{ g/cm}^3$, and 0.1847, respectively. Furthermore, the study of microstructure by SEM and phase composition by XRD found sponge rubber composed of open cells and closed cells, and semi-crystalline structure, respectively.

Keywords Sponge rubber; Eggshell; Foaming agent; Bulk density

บทที่ 1

บทนำ

ผลิตภัณฑ์ยางฟอง (sponge) สามารถผลิตได้จากยางธรรมชาติมีลักษณะเป็นรูพรุนเหมาะสำหรับผลิตผลิตภัณฑ์จำพวก เบาะนั่ง ที่นอน หมอน เสื้อการนอน ตุ๊กตาและของชำร่วย วัสดุดูดซับเสียง แฉกเส้นสะท้อน acoustic wave absorption หลักการสำคัญของการผลิตยางฟองคือการทำให้เกิดฟองของอากาศหรือของแก๊สต่างๆ ในยางคอมปาวด์แล้วทำให้ฟองยางคงรูป (หรือวัลคาไนซ์) ด้วยสารเคมีและความร้อน จากงานวิจัย Kabir และคณะ รายงาน การใช้ประโยชน์พอลิเมอร์โฟมชนิดพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) และพอลิยูรีเทน (PUR) ในลักษณะวัสดุประกอบชนิด (Sandwich composite construction) โดยการผลิตพอลิเมอร์โฟมให้มีโครงสร้างที่แข็งแรงประกอบด้วยรูพรุนเปิดและรูพรุนปิด ทำให้อากาศผ่านเข้าออกได้สะดวก เพื่อการประยุกต์ใช้งานทางวิศวกรรมหลายด้าน ได้แก่ อากาศยาน พาณิชยนาวี ยานยนต์ และการใช้เป็นวัสดุรับแรงกระแทก ซึ่งการออกแบบในลักษณะเช่นนี้ดังกล่าว จะช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้กับผลิตภัณฑ์ ลดความเสียหายเนื่องจากแรงกระแทก และทำให้โครงสร้างมีน้ำหนักเบา รายงานวิจัยของ Gibson และคณะ รายงาน การประยุกต์ใช้พอลิเมอร์โฟมสำหรับการบรรจุหีบห่อที่มีน้ำหนักเบา ลดปัญหาการแตกร้าวและการชำรุดของผลิตภัณฑ์ Fowlkes ศึกษาพอลิยูรีเทนโฟมสำหรับการรับแรงกระแทก เช่น กันชนรถยนต์ บรรจุภัณฑ์หีบห่อ รายงานวิจัยของ Eun-Kyoung Lee ศึกษาการเพิ่มความแข็งแรงให้กับพอลิเมอร์โฟมโดยการเติมเส้นใยแก้ว และสารตัวเติมชนิดอื่นลงไปแล้วทำให้เกิดกระบวนการวัลคาไนซ์เพื่อคงรูปผลิตภัณฑ์ พบว่าสามารถเพิ่มสมบัติทางกายภาพ ทางกล ลดสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน และมีน้ำหนักเบา ความหนาแน่นต่ำ นอกจากนี้ Ariff และคณะ ศึกษาการผลิตยางฟองจากยางธรรมชาติของประเทศมาเลเซีย พบว่าผลิตภัณฑ์ยางฟองดังกล่าว มีคุณภาพดีสามารถผลิตเป็นฉนวนความร้อน ด้านทานการเสียดสีที่อุณหภูมิสูง จากสูตรทั่วไปของการผลิตยางคอมปาวด์ประกอบด้วย 1. ยางแท่ง 2. สารทำให้ยางคงรูป (Vulcanization agent) 3. สารเร่งยางคงรูป (Accelerator) 4. สารกระตุ้นสารเร่ง (Activator) 5. สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (Age resistors) 6. สารช่วยในกระบวนการผลิต (Processing aids) 7. สารเพิ่มเติมหรือสารตัวเติม (Fillers) 8. สารเพิ่มฟอง (Foaming agent) 9. สารคงรูปฟอง โดยเฉพาะสารเพิ่มเติมแบ่งตามคุณสมบัติสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือชนิดเสริมความแข็งแรงและไม่เสริมความแข็งแรงและหากแบ่งตามลักษณะของสารมีสี่คือสีดำกับไม่เป็นสีดำ

1. สารตัวเติมชนิดสีดำ ได้แก่ ผงถ่าน ส่วนใหญ่ผลิตได้จากแก๊สธรรมชาติ มีชื่อเรียกแตกต่างกัน ตามขนาดของอนุภาค โครงสร้างทางเคมีความเป็นรูพรุนของอนุภาคธรรมชาติทางกายภาพและทางเคมีของพื้นผิวตัวอย่างเช่น

SAF: Super Abrasion Furnace

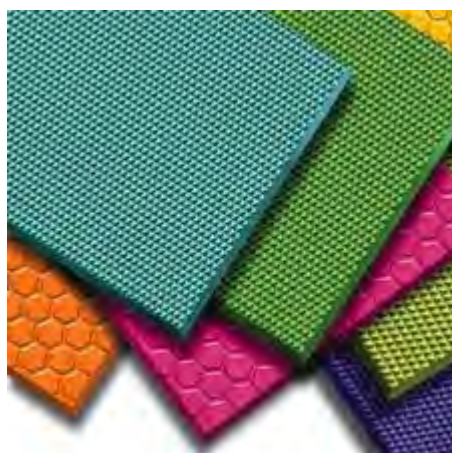
HAF: High Abrasion Furnace

GPF: General Purpose Furnace

2. สารตัวเติมชนิดที่ไม่เป็นสีดำ สารชนิดนี้ ได้แก่ สารตัวเติมชนิดอนินทรีย์ (mineral fillers) และสารตัวเติมชนิดเส้นใย (fibrous filler)

สารตัวเติม (Additive or filler) ที่ผสมลงไปในยาง โดยทั่วไปเพื่อวัตถุประสงค์หลัก 3 ประการ ดังนี้คือ

1. เพื่อลดต้นทุนการผลิต
2. เพื่อเพิ่มความแข็งแรง
3. เพื่อเพิ่มความแข็งแรงและสมบัติด้านอื่นๆ ให้กับผลิตภัณฑ์



รูปที่ 1 ผลิตภัณฑ์ยางฟองรูปแบบต่าง ๆ

จากพื้นฐานความรู้เดิมเปลือกไข่ไก่ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต แมกนีเซียมคาร์บอเนตและสารประกอบชนิดอื่นอีกเล็กน้อยที่มีประโยชน์ เป็นสารตัวเติมที่มีราคาถูกและหาได้ง่าย ซึ่งมีสมบัติของโครงสร้างหลักคล้ายหรือใกล้เคียงกับแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากแร่ธาตุตามธรรมชาติอย่างน่าสนใจ ได้แก่ ความแข็ง (Mohr scale) มีค่าประมาณ 5-6 อุณหภูมิจุดหลอมเหลวสูง ทนความร้อน ต้านทานต่อการสึกกร่อน ความแข็งแรงสูง การใช้เปลือกไข่เป็นสารตัวเติมเพื่อช่วยลดปัญหายยะสิ่งแวดล้อม รวมทั้งปัญหาภาวะโลกร้อนในอนาคต จึงทำให้ผู้วิจัยมีความต้องการพัฒนาคุณภาพยางฟองให้สามารถรับแรงดีขึ้น ทนการสึกกร่อน ทนต่อการเสื่อมสภาพจากสิ่งแวดล้อมที่อาจนำไปสู่การพัฒนาผลิตภัณฑ์ชนิดใหม่ได้มากขึ้น ไม่ถูกจำกัดการใช้งานยางฟองเพียงผลิตภัณฑ์ขั้นพื้นฐาน เช่น ผลิตภัณฑ์สำหรับงานโครงสร้างอาคาร วัสดุดูดซับเสียง กลิ่น วัสดุรับแรงกระแทก วัสดุรับแรงสั่นสะเทือน acoustic wave, shock resistance ผลิตภัณฑ์ด้านยานยนต์และอากาศยาน เช่น กันชนรถยนต์และอากาศยานที่ให้ความปลอดภัยในห้องผู้โดยสาร นับว่าเป็นการเพิ่มทางเลือกให้กับผู้ประกอบการด้านยางฟองในอนาคต สำหรับหลักการการออกแบบสูตรยางคอมปาวด์โดยทั่วไปมีหลักการออกแบบสูตรเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณลักษณะดังนี้

- คุณภาพดีตามวิธีการผลิตที่ถูกต้อง
- ต้นทุนการผลิตต่ำ
- มีความเป็นไปได้และสะดวกในกระบวนการผลิต

ดังนั้นสูตรสำหรับงานวิจัยนี้ประกอบด้วย ยางธรรมชาติชนิด STR 5L, กรดสเตียริก, เตตระเมทิลไทยเรียมไดซัลไฟด์ (TMTD), ซัลเฟอร์, ซิงค์ออกไซด์, โซเดียมไบคาร์บอเนต หรือ N, N'-dinitrosopentamethylene tetramine (DNPT), CBS และ เปลือกไข่ สารที่ใช้ในการเพิ่มฟองมีความสำคัญและสัมพันธ์ต่อระยะเวลาในการบดให้ยางนิ่ม (Mastication) และค่าความหนืด (Mooney viscosity) โดยทั่วไปการผลิตยางฟองพบว่า ค่าความหนืด (Mooney viscosity) มีความสำคัญและไม่ควรเกิน 50 ดังนั้นงานวิจัยเรื่องนี้จำเป็นต้องควบคุมเรื่องความหนืด ซึ่งเกี่ยวข้องกับค่าความถ่วงจำเพาะ น้ำหนักของวัตถุดิบที่ใช้ทั้งหมด รวมทั้งอุณหภูมิที่เลือกใช้ก็ควรมีค่าที่เหมาะสมเพื่อป้องกันการสลายตัวของสารเพิ่มฟอง โดยทั่วไปสารเพิ่มฟองชนิดโซเดียมไบคาร์บอเนตจะให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ขณะที่สารเพิ่มฟองชนิด N, N'-dinitrosopentamethylene tetramine (DNPT) จะให้ก๊าซไนโตรเจนที่มีกลิ่นค่อนข้างแรงและเพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดฟอง ความพรุนตัว ต่อความแข็งแรงของโครงสร้างผลิตภัณฑ์ยางฟองที่ต้องการ ยางฟองประกอบด้วยรูพรุนเปิดและรูพรุนปิด ที่ทำให้ผลิตภัณฑ์ยางฟองมีน้ำหนักเบา สามารถดูดซับพลังงานเสียง ความร้อน ไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี เหมาะสำหรับการใช้เป็นผลิตภัณฑ์ขนวดูดซับพลังงาน โดยทั่วไปผลิตภัณฑ์ยางฟองสามารถผลิตได้จากยางธรรมชาติในสองลักษณะคือการผลิตจากน้ำยางธรรมชาติในรูปของเหลวและการผลิตจากยางแห้งหรือยางแท่งในรูปของของแข็งแล้วมีการใช้สารช่วยยางคงรูปและสารเพิ่มฟอง เติมน้ำในยางเพื่อทำให้เกิดรูพรุนภายในโครงสร้าง โดยมีปัจจัยสำคัญในการควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์คือ 1. อุณหภูมิที่ใช้ในการคงรูปผลิตภัณฑ์ยางซึ่งจะมีผลโดยตรงต่อการสลายตัวของสารเพิ่มฟอง 2. ชนิดสารเพิ่มฟองที่เลือกใช้เนื่องจากสารเพิ่มฟองมีหลายชนิดแต่ส่วนใหญ่แล้วเมื่อเกิดการสลายตัวของสารเพิ่มฟอง ชนิดของก๊าซที่ได้จากปฏิกิริยาได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และออกซิเจน 3. สารตัวเติม (Filler) ที่ใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์เนื่องจากสารตัวเติมจะมีผลต่อสมบัติทางกล ทางกายภาพ และทางโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ สารตัวเติมที่ใช้ในอุตสาหกรรมยางมีหลายชนิดขึ้นอยู่กับคุณลักษณะของสารตัวเติม สมบัติและโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ยางฟองที่ต้องการ ได้แก่ คาร์บอน ซิลิกา แคลเซียมคาร์บอเนต ซีโอไลต์ ดินขาว สารประกอบในกลุ่มซิลิเกต เป็นต้น

บทที่ 2

ทฤษฎี

ยางธรรมชาติคือวัตถุดิบที่สำคัญที่ใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์หลายประเภทได้แก่ ล้อยางรถยนต์ ชิ้นส่วนอุปกรณ์ของเครื่องมือต่างๆ สายพานลำเลียง อุปกรณ์เครื่องกีฬา สายยาง รวมทั้งผลิตภัณฑ์ยางฟอง (Sponge rubber, expanded rubber, rubber foam) เนื่องจากยางธรรมชาติคือวัตถุดิบพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูงเหมาะในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ยางฟองที่มีคุณลักษณะพิเศษ ได้แก่ น้ำหนักเบาเพราะภายในโครงสร้างของเซลล์ผลิตภัณฑ์ประกอบด้วยรูพรุนเปิด (Open pore) และรูพรุนปิด (Closed pore) ที่สามารถดูดซับพลังงานหลายชนิดทั้งพลังงานความร้อน พลังงานไฟฟ้า และพลังงานเสียง ทำให้สามารถผลิตเป็นผลิตภัณฑ์หลายประเภทได้แก่ ฉนวนความร้อน ฉนวนไฟฟ้ารวมทั้งผลิตภัณฑ์ดูดซับเสียง โดยมีปัจจัยเรื่องขนาดและรูปร่างของโครงสร้างเซลล์ (Size and shape of cells) ที่มีผลมาจากการเลือกใช้สารเพิ่มฟอง (Foaming agents) และสารตัวเติม (Additive or filler) รวมทั้งอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ยางฟองเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ผลิตภัณฑ์ยางฟองมีคุณภาพ (Quality), คุณสมบัติ (Property) และคุณลักษณะ (Characteristics) แตกต่างกันไป ผลิตภัณฑ์ยางฟองสามารถผลิตจากวัตถุดิบจากยางธรรมชาติและจากยางสังเคราะห์หลายชนิด เช่น อะครายลิกพอลิยูรีเทน (PU) โคพอลิเมอร์ชนิดเอทิลีนไวนิลอะซีเตต (EVA) เทอร์พอลิเมอร์ชนิดเอทิลีนโพรไพลีนไดออกไซด์ (EPDM) และยางอะครายโลไนไตรล์บิวทีไดเอน (NBR) อย่างไรก็ตามพบว่ายางธรรมชาติเป็นวัตถุดิบที่สำคัญเนื่องจากประเทศไทยเป็นผู้ผลิตและผู้ส่งออกยางพาราที่สำคัญในอันดับต้นๆ ของโลก ดังนั้นการใช้ยางธรรมชาติเป็นวัตถุดิบยางฟองจึงเป็นเรื่องที่มีความน่าสนใจและเป็นการเพิ่มมูลค่าผลิตภัณฑ์จากยางพารา

ผลิตภัณฑ์ยางฟองจากยางธรรมชาติสามารถผลิตได้จากยางธรรมชาติในสองลักษณะคือในรูปแบบน้ำยางข้นลาเทกซ์ (Latex) ที่มีลักษณะเป็นคอลลอยด์แล้วทำให้คงสภาพหรือเสถียรโดยการเติมแอมโมเนีย รวมทั้งสเตบิไลเซอร์ชนิดต่างๆ และอีกลักษณะหนึ่งคือในรูปแบบของยางแห้ง (Dry solid NR) สำหรับในงานวิจัยฉบับนี้เลือกใช้ยางธรรมชาติชนิดยางแห้งแล้วเติมสารคงรูป ตัวเร่งปฏิกิริยา สารเพิ่มฟอง สารตัวเติม สี และสารป้องกันการเสื่อมคุณภาพจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน โอโซนและแสงแดด เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ยางฟองที่ผลิตได้มีคุณลักษณะของการทนความร้อน มีความแข็งแรงทางกล รับแรงสั่นสะเทือน (Vibration) น้ำหนักเบา อายุการใช้งานนานและมีความยืดหยุ่นตัวสูงเพื่อการประยุกต์ใช้งานทางด้านผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมในหลายรูปแบบทั้งชนิดแผ่น โฟม (Profile) ท่อ รวมทั้งในรูปแบบของการเคลือบผิวและแบบแซนด์วิชพานเนล (Sandwich panel) เช่น แผ่นผนังยางฟอง แผ่นหลังคาหรือแผ่นฝ้าเพดานยางฟอง หรือชิ้นส่วนประดับตกแต่งอาคาร รวมทั้งผลิตภัณฑ์อื่นๆ ที่สามารถประยุกต์ใช้งานทางวิศวกรรมเช่น อุตสาหกรรมยานยนต์ อากาศยาน อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น โดยใช้กระบวนการผลิตและบดผสมยางได้ทั้งแบบระบบปิดและระบบเปิด

สารเพิ่มฟอง (Foaming or blowing agent) คือสารเคมีที่สำคัญที่เติมลงในยางคอมปาวด์ แล้วทำให้ได้ยางฟองเนื่องจากเกิดการสลายตัวของสารเพิ่มฟองที่อุณหภูมิสูงแล้วทำให้ได้ก๊าซ เช่น ก๊าซไนโตรเจน (N_2) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ขณะทำการผสมและการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ยางฟอง ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของสารเพิ่มฟองที่เลือกใช้ว่าต้องการรูปร่าง ขนาดของโครงสร้างภายในเซลล์ของยางฟองแบบใด เนื่องจากสารเพิ่มฟองแต่ละชนิดอาจส่งผลให้ขนาดรูพรุนมีขนาดเล็ก-ใหญ่แตกต่างกัน รวมทั้งกลิ่นและสีที่ปรากฏขณะทำการขึ้นรูป สารเพิ่มฟองที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยางทั่วโลกแบ่งได้เป็น 8 ชนิด ได้แก่ เอโซไดคาร์บอนาไมด์ (azodicarbonamide), 4,4-ออกซีบิสเบนซีนซัลโฟนิลไฮไดรราไซด์ (4, 4-oxybis benzene sulfonyl hydrazide), พาราโทลูอินซัลโฟนิลไฮไดรราไซด์ (p-toluene

sulfonyl hydrazide), 5 ฟีนิลเตตระโซล (5-phenyltetrazole), พาราโทลูอินเซมิคาร์บาไซด์ (p-toluene sulfonyl semicarbazide), ไดไนโตรโซเพนตะเมทิลีนเตตระมีน (dinitroso pentamethylene tetramine), โซเดียมไบคาร์บอเนต (sodium bicarbonate) และซิงค์คาร์บอเนต (zinc carbonate)

สารตัวเติม (Additive or filler) ที่ใช้เติมลงในยางคอมปาวด์ก็เพื่อเพิ่มสมบัติทางกายภาพ ทางกล รวมทั้งลดต้นทุนในการผลิต สารตัวเติมมีหลายชนิดได้แก่ คาร์บอนแบล็ก ซิลิกา ดินขาว แคลเซียมคาร์บอเนต ซีโอไลต์ ซิลิเกต เป็นต้น สารตัวเติมแต่ละชนิดที่เลือกใช้มีขนาด รูปร่าง องค์ประกอบ ขนาดพื้นที่ผิว รวมทั้งสมบัติทางกายภาพ ความร้อน ไฟฟ้า ทางกล เป็นต้น ที่มีความแตกต่างกัน ดังนั้นการเลือกใช้สารตัวเติมเพื่อเติมลงในผลิตภัณฑ์ยางพองทำให้ส่งผลต่อผลิตภัณฑ์ยางพองที่ผลิตได้มีสมบัติแตกต่างกัน สำหรับในงานวิจัยฉบับนี้เลือกใช้สารตัวเติมชนิดเปลือกไข่ เนื่องจากองค์ประกอบของเปลือกไข่มากกว่า 94 เปอร์เซ็นต์ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต และสารประกอบอื่น ๆ เพียงเล็กน้อย นอกจากนี้จากผลวิจัยพบว่าไข่ไก่ 1 ฟองมีน้ำหนักประมาณ 60 กรัม จะประกอบด้วยสัดส่วนระหว่างเปลือกไข่ต่อไข่ขาวต่อไข่แดงประมาณ 11 : 62 : 27 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และหากเป็นเปลือกไข่เป็ด 1 ฟองมีน้ำหนักประมาณ 78 กรัม ประกอบด้วยเปลือกไข่ประมาณ 12.6 เปอร์เซ็นต์ จากข้อมูลเศรษฐกิจทางการเกษตรของสำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร สถิติการเกษตรของประเทศไทย ปี 2555 กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ กรุงเทพมหานคร, 136 หน้า, <http://www.oae.go.th> รายงานปริมาณไข่ไก่และไข่เป็ดที่ผลิตภายในประเทศ และเมื่อนำมาคำนวณหาปริมาณเปลือกไข่ไก่และเปลือกไข่เป็ดรวมกันมีประมาณ 70 ล้านตัน ซึ่งมีปริมาณค่อนข้างมาก ดังนั้นหากได้นำขยะเปลือกไข่ดังกล่าวมาใช้ประโยชน์น่าจะเป็นทางเลือกที่น่าสนใจแนวทางหนึ่ง

สำหรับวัตถุประสงค์ของงานวิจัยฉบับนี้ เพื่อการพัฒนาผลผลิตยางพองจากยางธรรมชาติชนิดยางแห้งโดยการเลือกใช้สารเพิ่มพองชนิด โซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO_3) เปรียบเทียบกับสารเพิ่มพองชนิด 3, 7-dinitroso-1, 3, 5, 7-tetraazabicyclo [3, 3, 1] nonane (DNPT) โดยการใช้สารช่วยการคงรูปและสารตัวเร่งปฏิกิริยาของยางชนิดกัมมะถัน, กรดสเตรียริก, MBTS (Mercaptobenzothiazyl disulphide), TMTM (Tetramethylene thiuram monosulphide) นอกจากนี้การเพิ่มเติมสารตัวเติมชนิดแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้าเพื่อเปรียบเทียบผลการทดลองกับการเติมสารตัวเติมชนิดแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ไก่บดละเอียด แล้วทำการทดสอบสมบัติการทนความร้อน ค่าการนำความร้อน การเชื่อมขวางโครงสร้างโมเลกุลของพองยางและสมบัติทางกายภาพเช่น ความหนาแน่น ขนาดโครงสร้างของพองยาง รูพรุน สี เป็นต้น

บทที่ 3

การทดลอง

วัตถุดิบ

1. ยางธรรมชาติชนิด STR 5L ผลิตจาก Union Rubber Product Corporation Co., Ltd. ประเทศไทย ลักษณะค่อนข้างใส สีอ่อน ความบริสุทธิ์สูง ML(1+4) 100°C (M คือ Mooney, L คือ Large rotor, I คือ Preheat time (นาทื), 4 คือ ระยะเวลาการหมุนของ Rotor ก่อนทำการอ่านค่าความหนืดและวัดค่าที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส) เท่ากับ 62.8
2. กรดสเตียริก Stearic acid ได้จากสถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ บางเขน กทม.
3. ซิงค์ออกไซด์ Zinc oxide สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ บางเขน กทม.
4. กำมะถัน Sulfur สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ บางเขน กทม.
5. MBTS (Mercaptobenzothiazyl disulphide) สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ บางเขน กทม.
6. TMTM (Tetramethylthiuram monosulphide) สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ บางเขน กทม.
7. สารป้องกันยางเสื่อม WSL
8. Titanium dioxide (TiO₂) สารช่วยเพิ่มความขาวและความสว่างให้กับผลิตภัณฑ์ยาง ได้จากสถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ บางเขน กทม.
9. สารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้า ผลิตจากบริษัท Ajax Finechem Pty. Ltd. ประเทศออสเตรเลีย ความบริสุทธิ์ประมาณ 99 เปอร์เซ็นต์ และสารเจือปนเล็กน้อย
10. เปลือกไข่ไก่ ได้จากการเก็บตัวอย่างจากร้านค้าภายในโรงอาหารของมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ บางเขน กทม. โดยให้นำเปลือกไข่ไก่ที่ได้มาล้างเอาเศษไข่ขาวออกด้วยน้ำประปา จนสะอาดแล้วนำมาผึ่งแดดหรือผึ่งลมให้แห้ง นำมาบดให้ละเอียดด้วยโถรงบดยา แล้วตามด้วยเครื่องบดความเร็วสูงชนิดหม้อพอร์ซซีเลน นานประมาณ 10 นาที หลังจากนั้นบดละเอียด นำไปเก็บไว้ในที่แห้ง ไม่มีฝุ่นละอองที่อุณหภูมิห้อง (27 องศาเซลเซียส)
11. สารเพิ่มฟองชนิดโซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO₃) คือสารช่วยเพิ่มฟองให้กับผลิตภัณฑ์ฟองยาง ความบริสุทธิ์ประมาณ 99.7-100 เปอร์เซ็นต์ ผลิตจากบริษัท Ajax Finechem Pty. Ltd. ประเทศออสเตรเลีย
12. สารเพิ่มฟองชนิด 3, 7-dinitroso-1,3,5,7-tetraazabicyclo [3,3,1] nonane (DNPT) ได้จากบริษัท Nippon Zeon Co., Ltd., USA.

การเตรียมยางคอมปาวด์ การเตรียมยางคอมปาวด์ (Rubber compound) เริ่มจากการบดผสมยางและสารเคมีต่างๆ ด้วยเครื่องผสมแบบเปิดชนิดสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที โดยก่อนใส่ยางลงไปบดต้องปรับความกว้างของลูกกลิ้งให้พอเหมาะกับยาง และความกว้างต้องสม่ำเสมอทั้ง 2 ข้าง โดยขณะที่บดยางต้องใช้มีดตัดยาง (Mill knife) กดลงข้างใดข้างหนึ่งของยางและค่อยๆ เลื่อนการกดมีดตามแนวยาวของหน้า

ลูกกลิ้งขณะที่กำลังหมุนอยู่ ม้วนยางที่ถูกตัดโดยให้ยางที่ถูกม้วนคงอยู่บนลูกกลิ้ง สังเกตกองยางบนลูกกลิ้ง ถ้ากองยางหมดไป จะม้วนยางกลับคืนเข้าบดในลักษณะด้านหัวหรือท้ายของม้วนยาง ตัดยางด้วยวิธีดังกล่าวสลับด้านซ้ายและด้านขวาของลูกกลิ้งลูกหน้า จนสารเคมีทั้งหมดผสมเข้ากันอย่างทั่วถึง ดังแสดงในรูปที่ 1 จากนั้นปรับช่องระหว่างลูกกลิ้งให้กว้างและหนาตามต้องการ จึงใช้มีดตัดยางและรีดแผ่นยางออกจากเครื่อง



รูปที่ 2 การบดผสมยางในเครื่อง Two-roll mill



รูปที่ 3 การเติมสารเคมีในการบดผสมยาง

จากนั้นอัดรีดยางคอมปาวด์ (Rubber compounds) และทำการแบ่งยางเพื่อทดสอบสมบัติต่างๆ ของยางคอมปาวด์ โดยนำไปตัดเป็นรูปสี่เหลี่ยมขนาดประมาณ 5 x 5 ซม. แล้วนำไปเข้าเครื่องทดสอบหาเวลาที่ยางเกิดการคงรูป (Moving Disk Rheometer) แสดงดังรูปที่ 3 เพื่อหาเวลาที่ยางสุกเหมาะสม (Optimum curing) โดยทำการอัดขึ้นรูป

ชิ้นงานที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เพื่อทดสอบสมบัติด้านต่างๆ ของยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการคงรูป ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 เครื่อง MDR สำหรับวิเคราะห์หาเวลาในการคงรูปของยาง

การทดสอบสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ STR 5L ที่ผ่านกระบวนการคงรูป การเตรียมชิ้นงานทดสอบสำหรับการทดสอบสมบัติการต้านทานแรงกดอัด (Compression set) ทำได้โดยการนำแบบพิมพ์ที่มีตัวอย่างบรรจุอยู่เข้าเครื่องอัดยางคงรูป (Compression molding) ทำการอัดขึ้นรูปโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ส่วนเวลาที่ใช้ในการอัดขึ้นรูปขึ้นอยู่กับยางแต่ละสูตร วิเคราะห์ผลได้จากเครื่อง MDR โดยการหาค่าจากเวลาที่ยางบ่มสุก 90% ($t_c 90$) มารวมกับ Factor ของเครื่องอีก 2 นาที ยกตัวอย่างเช่น ยางสูตร 1 ใช้เวลาบ่มสุก 90% ($t_c 90$) 7.75 นาที ดังนั้นเวลาทั้งหมดที่ใช้ในการอัดยางสูตร 1 เพื่อทดสอบการต้านทานแรงกดอัดคือ $7.75 + 2 = 9.75$ นาที ตามมาตรฐาน ASTM D395 ทำได้โดยการนำสารประกอบยางที่ผ่านการผสมมาบรรจุลงในแบบพิมพ์รูปทรงกระบอก (ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร สูงประมาณ 1.3 เซนติเมตร) โดยการบรรจุยางคอมพาวด์สูงประมาณ 0.4 เซนติเมตร ทำให้ตัวอย่างที่ได้หลังจากการขึ้นรูปมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร สูงประมาณ 1.3 เซนติเมตร จากนั้นนำไปทดสอบการต้านทานแรงกดอัดที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส นาน 22 ชั่วโมง



รูปที่ 5 ตัวอย่างรูปทรงกระบอกสำหรับทดสอบการต้านทานแรงกดอัด (Compression set)

การทดสอบสมบัติยางคงรูป เช่น ความถ่วงจำเพาะ การยุบตัวเนื่องจากแรงอัด ความแข็ง ตามมาตรฐานดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 การทดสอบสมบัติยางคงรูปตามมาตรฐาน

การทดสอบสมบัติยางคงรูป	มาตรฐานการทดสอบ
ความหนืดของยาง (ML 1' + 4') 100 °C	ISO 289-1
การเริ่มการคงรูป 121 °C, t_5 (min)	ISO 289-2
การเริ่มการคงรูป 121 °C, t_{35} (min)	ISO 289-2
สมบัติการคงรูปของยาง (MDR Type, TECH PRO)	ASTM D 5289
Arc 0.5°, 120°C, t_{90} (min)	
ความถ่วงจำเพาะ	ISO 2781 (Method B)
การยุบตัวเนื่องจากแรงอัด 70 °C, 22 ชม. (%)	ASTM D 395(Method B)

ตารางที่ 2 คุณภาพยางธรรมชาติ STR 5L ตามมาตรฐาน SMR: Bulletin No. 7-1992

Characterization	Results	Bulletin No. 7-1992
Dirt content (% by weight)	0.03	Part B.4
Volatile matters (% weight)	0.24	Part B.5
Ash contents (% by weight)	0.19	Part B.6
Nitrogen contents (% by weight)	0.32	Part B.7
Initial Plasticity (P_0)	27.0	Part B.8
Plasticity Retention Index (PRI)	51.9	Part B.8
Mooney viscosity ML (1' + 4') 100°C	75.2	Part B.9
Color	4.5	Part B.10

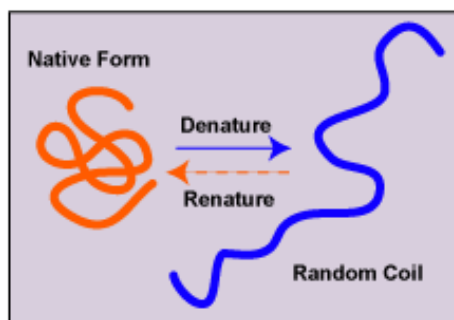
การทดสอบค่าความหนาแน่นของโมเลกุลที่เกิดการเชื่อมขวางภายในโครงสร้างฟองยาง โดยอาศัยหลักการของวัสดุประกอบจะประกอบด้วย 2 เฟส คือ เฟสสารผสม (Dispersed phase or reinforced particle) มี 3 รูปแบบ คือ ผงอนุภาค (Particle) เส้นใยไฟเบอร์ (Fiber) และแบบโครงสร้างหรือเป็นชั้น (Structure/layer) ที่ถูกเติมลงในเฟสเนื้อพื้นหรือเมทริกซ์ (Matrix) เพื่อเพิ่มสมบัติเด่นตามลักษณะของวัสดุที่เติมลงไปตามความต้องการ และอีกเฟสหนึ่งคือเฟสเนื้อพื้น (Matrix) คือองค์ประกอบหลักของวัสดุ โดยทั่วไปอาจเป็น โลหะ เซรามิก และพอลิเมอร์ สำหรับกรณีนี้ เฟสเนื้อพื้น คือยางธรรมชาติและเฟสสารผสมคือสารตัวเติม สารเพิ่มฟอง โดยการคำนวณสัดส่วนของเฟสสารผสมในเทอมสัดส่วนโดยปริมาตร (Volume fraction) ดังสมการ

$$\text{ความหนาแน่น (Density)} = \text{มวล (Mass)}/\text{ปริมาตร (Volume)}$$

$$\text{Volume fraction } (\Phi) = \frac{V_{\text{Dispersed phase}}}{V_{\text{Dispersed phase}} + V_{\text{Matrix}}} \quad (1)$$

ยางแท่งเอส ทีโอาร์ เป็นพอลิเมอร์ที่มีพันธะคู่ (Unsaturated bond) ชนิดไม่มีขั้ว [4] สามารถถูกทำให้เสียสภาพ (Denature) ในสารละลายไม่มีขั้ว (Nonpolar) เช่น เฮกเซน เบนซีน โทลูอีน ไดเอทิลอีเธอร์ คลอโรฟอร์ม และเอทิลอะซีเตต ซึ่งเป็นตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้วเช่นกัน ตัวอย่างสารละลายเฮกเซนมีค่าคงที่ทางไฟฟ้าต่ำ (Dielectric constant) 2.0

ความหนาแน่น 0.655 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร [11] สารละลายไทลูอินความหนาแน่น 0.8669 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าคงที่ทางไฟฟ้า (Dielectric constant) 2.0-2.4 จะทำให้ยางธรรมชาติที่ไม่มีขั้วเกิดสภาพที่เรียกว่าการบวมพองของยาง (Swelling) ดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 การบวมพองของยางธรรมชาติเมื่ออยู่ในตัวทำละลาย

จากข้อมูลดังกล่าวคณะผู้วิจัยจึงเลือกใช้สารละลายไทลูอินเป็นสารเคมีที่ใช้ทดสอบความหนาแน่นของการเชื่อมขวางโมเลกุล (Crosslink density) ของวัสดุประกอบอลูมินาและยางพาราที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์โดยสารประกอบซัลเฟอร์ ตามสมการของ Flory-Rehner มาตรฐาน ASTM: D6814-02

(Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Crosslink Density)

$$v_e = \frac{-[\ln(1-V_r) + V_r + \chi_1 V_r^2]}{[V_1(V_r^{1/3} - (V_r)/2)]} \quad (2)$$

$$V_r = \frac{\frac{W_{Dryrubber}}{D_{Dryrubber}} / density_{Dryrubber}}{\frac{W_{Dryrubber}}{D_{Dryrubber}} + \frac{W_{Absorbedsolvent}}{D_{Solvent}}} \quad (3)$$

v_e = จำนวนสายโซ่โมเลกุลที่มีประสิทธิภาพในการเชื่อมขวางต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (effective number of chains in real network per unit volume; mol/cm³)

V_r = สัดส่วนโดยปริมาตรของพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวางและบวมตัวอยู่ในสารละลายบริสุทธิ์ (volume fraction of polymer in a swollen network in equilibrium with pure solvent; dimensionless)

χ_1 = ค่าคงที่แรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์กับสารละลายตามทฤษฎี Flory-Huggins interaction parameter (polymer-solvent interaction parameter; for toluene in Cis-polyisoprene 0.391 at 25°C)

$$V_1 = \text{ปริมาตรโมเลกุลของสารละลาย (molecular volume of solvent, } \frac{Mw}{\text{Density}}; \text{ cm}^3/\text{mol})$$

$$\text{Swelling ratio} = \frac{(w_2 - w_1)}{w_1} \quad (4)$$

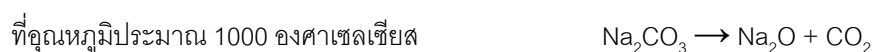
$$w_1 = \text{น้ำหนักยางแห้ง (weight of dry rubber; gram)}$$

$$w_2 = \text{น้ำหนักยางบวมตัว (weight of swollen rubber; gram)}$$

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การเตรียมตัวอย่างโดยการผสมยางตามสูตรในตารางที่ 3 และ 4 ด้วยเครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง (Two roll mill) แล้วตัดตัวอย่างเพื่อนำไปวิเคราะห์และทดสอบค่าความหนืด อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการบดยางให้นุ่ม รวมทั้งคุณสมบัติทางกายภาพ ทางกล ทางเคมี ตามมาตรฐาน โดยการเลือกใช้สารเพิ่มฟอง 2 ชนิดเปรียบเทียบกับคือ โซเดียมไบคาร์บอเนต และ N, N'-dinitrosopentamethylene tetramine

สมบัติของ Sodium bicarbonate (NaHCO_3) คือ ค่าความหนาแน่น 2.20 g/cm^3 , น้ำหนักโมเลกุล 84.01 g/mol , อุณหภูมิที่ทำให้เกิดการสลายตัว 50 องศาเซลเซียส, ผลึกสีขาว สำหรับปฏิกิริยาการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของ Sodium bicarbonate



สมบัติของ N, N'-dinitrosopentamethylene tetramine (DNPT), $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2$ คือ น้ำหนักโมเลกุล 186.18 g/mol , ค่าความหนาแน่น $1.45\text{-}1.51 \text{ g/cm}^3$, Decomposition temperature of $190 \sim 205 \text{ }^\circ\text{C}$ (in the air), $130 \sim 190 \text{ }^\circ\text{C}$ (resin additives or decomposition), ก๊าซที่หลุดออกมาประกอบด้วย nitrogen, a small amount of carbon monoxide, carbon dioxide, formaldehyde and other gas

2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตผลิตภัณฑ์ยางฟอง ดังต่อไปนี้

2.1 ค่าความหนืด (Mooney viscosity) ของยางบริสุทธิ์

2.2 ค่าความหนาแน่น ตามมาตรฐาน ASTM D1056 ความถ่วงจำเพาะ และปริมาณของวัตถุดิบต่อการผลิตยางฟอง

2.3 อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับ Curing ยาง

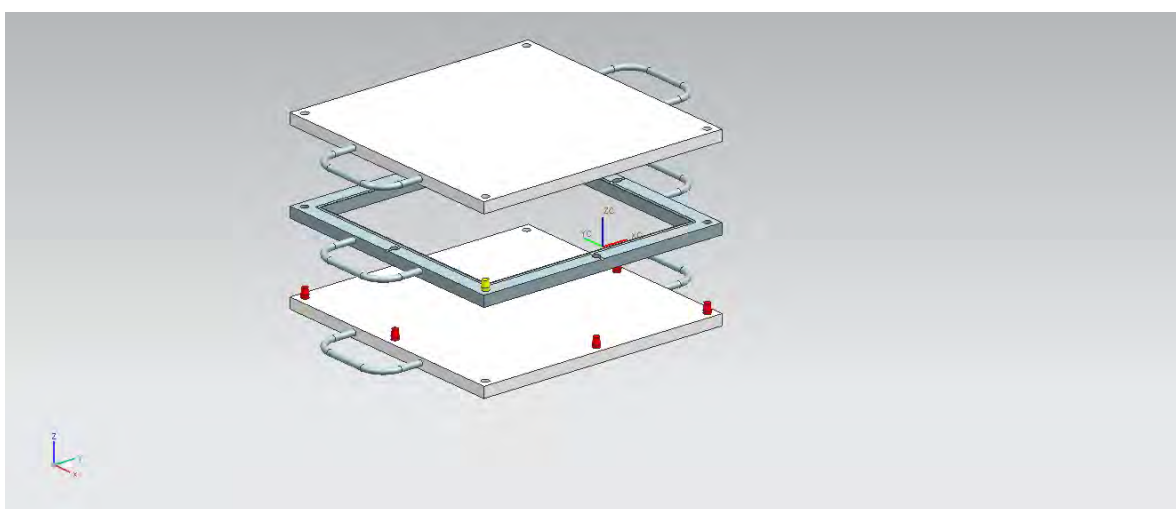
2.4 ชนิดและปริมาณของสารเพิ่มฟองที่เลือกใช้ต่อขนาดและปริมาณรูปพูนที่ต้องการ

2.5 ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตต่อขนาด ปริมาณและรูปร่างของรูปพูนที่ได้

2.6 ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตต่อค่าความแข็งแรงทางกล ได้แก่ ความแข็งแรง (Strength) ความแข็ง (Hardness) การรับแรงกด (Compression stress) ของผลิตภัณฑ์ยางฟองที่ผลิตได้จากการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจากการค้าและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ไก่บดละเอียด

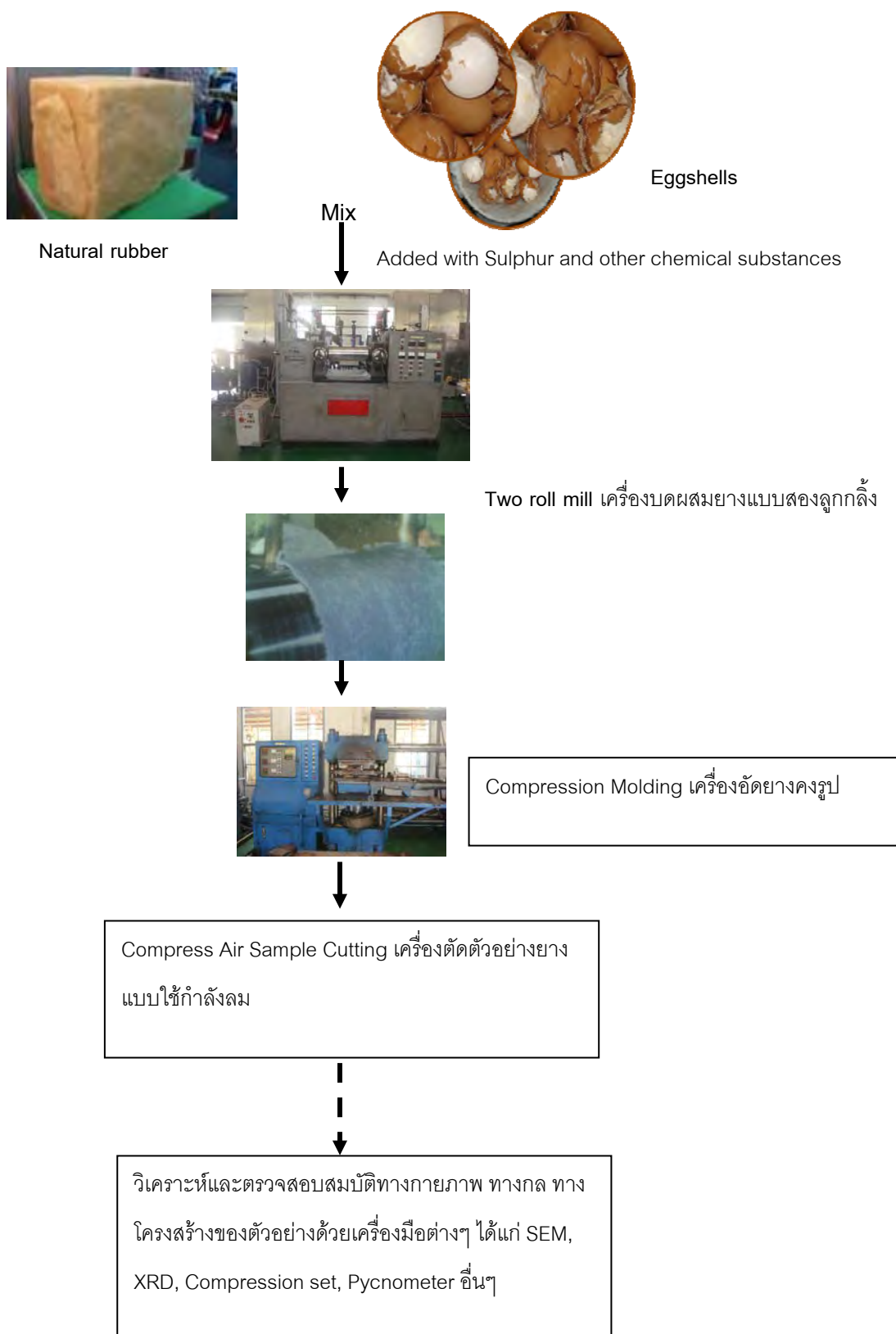
2.7 ศึกษาสมบัติของผลิตภัณฑ์ยางฟองด้านอื่นๆ เช่น ทางกายภาพ (สี กลิ่น ค่าความหนาแน่น และโครงสร้างทางจุลภาคของยางฟอง) โดยการตัดตัวอย่างให้มีขนาดเล็กๆ วางบน Stub ทองแดงและนำไปเคลือบผิวด้วยคาร์บอนหรือทองคำเพื่อให้ผิวมีสภาพนำไฟฟ้า วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคบริเวณพื้นผิวและภาคตัดขวางด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) การศึกษาองค์ประกอบทางเฟสด้วยเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD)

2.8 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนโดยการเตรียมตัวอย่างขนาด 30x30 ตารางเซนติเมตร หนาประมาณ 1.5 เซนติเมตร ได้แก่ การทดสอบค่าการนำความร้อนและค่าความจุความร้อนของผลิตภัณฑ์



รูปที่ 7 แบบพิมพ์สำหรับเตรียมตัวอย่างทดสอบสมบัติทางความร้อน

3. วิเคราะห์และสรุป ชนิด ปริมาณ และอุณหภูมิที่เลือกใช้ของสารเพิ่มฟองต่อขนาด ปริมาณ และรูปร่างของรูปพูนที่ได้ รวมทั้งความแข็งแรงของผลิตภัณฑ์ยางฟองจากการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยสัดส่วนที่แตกต่างกันในแต่ละสูตร



แผนภาพที่ 1 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างผลิตภัณฑ์ยางฟอง

ตารางที่ 3 สูตรการเตรียมยางพองจากยางธรรมชาติ

วัตถุดิบ	สูตรที่ 1 (phr)	สูตรที่ 2 (phr)	สูตรที่ 3 (phr)	สูตรที่ 4 (phr)	สูตรที่ 5 (phr)	สูตรที่ 6 (phr)	สูตรที่ 7 (phr)	สูตรที่ 8 (phr)
ยางธรรมชาติ (NR STR 5L)	100	100	100	100	100	100	100	100
Stearic acid	2	2	2	2	2	2	2	2
Zinc oxide	4	4	4	4	4	4	4	4
Tetramethyl thiuram disulfide (TMTD)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Sodium bicarbonate	5	5	5	5	-	-	-	-
N,N'-dinitrosopenta methylenetetramine (DNPT)	-	-	-	-	5	5	5	5
Benzothiazyl-2- cyclohexyl-sulfenamide (CBS)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Sulfur (S)	2	2	2	2	2	2	2	2
Eggshells	0	20	40	60	0	20	40	60
Titanium dioxide (TiO ₂)	5	5	5	5	5	5	5	5

ตารางที่ 4 สูตรการเตรียมยางพองจากยางธรรมชาติ (ต่อ)

วัตถุดิบ	สูตรที่ 9 (phr)	สูตรที่ 10 (phr)	สูตรที่ 11 (phr)	สูตรที่ 12 (phr)	สูตรที่ 13 (phr)	สูตรที่ 14 (phr)
ยางธรรมชาติ (NR STR 5L)	100	100	100	100	100	100
Stearic acid	2	2	2	2	2	2
Zinc oxide	4	4	4	4	4	4
Tetramethyl thiuram disulfide (TMTD)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Sodium bicarbonate	5	5	5	-	-	-
N,N'-dinitrosopenta methylenetetramine (DNPT)	-	-	-	5	5	5
Benzothiazyl-2- cyclohexyl-sulfenamide (CBS)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Sulfur (S)	2	2	2	2	2	2
CaCO ₃ (เกรดการค้า)	20	40	60	20	40	60
Titanium dioxide (TiO ₂)	5	5	5	5	5	5

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

4.1 คุณลักษณะและสมบัติทางกายภาพของวัสดุดิบ

ตารางที่ 5 ค่าความหนาแน่น (True density) ของวัสดุดิบ

Sample	True density (g/cm ³)
NR (STR 5L)	0.92
Calcium carbonate (CaCO ₃)	2.73
Eggshells	2.30

ความหนาแน่นที่แท้จริงของวัสดุดิบที่ใช้ในการผลิตยางนอนมีความร้อนมีความแตกต่างกันเช่น ยางแท่ง STR 5L, สารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนต และเปลือกไข่ไก่ เท่ากับ 0.92, 2.73 และ 2.30 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ เปลือกไข่ไก่ที่ใช้ในโครงการวิจัยนี้ถูกใช้ในการเปรียบเทียบกับสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้า ซึ่งเป็นสารตัวเติม (Filler or additive) เพื่อช่วยปรับสมบัติและคุณลักษณะของผลิตภัณฑ์ยางฟองให้ดีขึ้น สารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตคือสารประกอบอนินทรีย์ที่มีจุดหลอมเหลวสูง ทนความร้อน ความบริสุทธิ์สูงมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ แต่เนื่องจากแหล่งที่มาหรือแหล่งกำเนิดระหว่างสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้ากับเปลือกไข่ไก่แตกต่างกัน จึงส่งผลให้ค่าความหนาแน่นซึ่งเป็นผลมาจากขนาดและจำนวนรูพรุน พื้นที่ผิวที่แตกต่างกัน จึงมีค่าความหนาแน่นต่างกัน รวมทั้งขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ ในงานวิจัยนี้ได้ออกแบบสูตรการทดลองเป็น 14 สูตร โดยการใช้สารเพิ่มฟองชนิดโซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO₃) และ N, N'-dinitrosopentamethylene tetramine (DNPT), C₅H₁₀N₆O₂ เป็นสารช่วยทำให้เกิดฟองหรือรูพรุนภายในโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ เนื่องจากสารเพิ่มฟองดังกล่าวเมื่อเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซไนโตรเจน และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ขณะทำการผลิตฟองยาง ทำให้ผลิตภัณฑ์มีรูพรุนซึ่งอาจมีทั้งเซลล์ชนิดรูพรุนเปิด (Open cell) และรูพรุนปิด (Closed pore) ทำให้ผลิตภัณฑ์มีน้ำหนักเบา สามารถกักเก็บพลังงานที่ผ่านเข้ามาในเซลล์ เช่น พลังงานความร้อน พลังงานเสียงและพลังงานทางกลได้ค่อนข้างดี

จากรูปที่ 8 และรูปที่ 9 แสดงการเปรียบเทียบขนาดอนุภาค (D₁₀, D₅₀, D₉₀ และ D₉₀) และการกระจายตัวของอนุภาค ระหว่างขนาดอนุภาคของเปลือกไข่ไก่และอนุภาคของสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่าขนาดอนุภาคมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยแตกต่างกันระหว่างอนุภาคเปลือกไข่ไกดละเอียดและสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้า แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ไกดละเอียดมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 288.32 ไมครอน และแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้ามีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 20.50 ไมครอน ตามลำดับ อนุภาคของเปลือกไข่ไก่อมีค่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ต่ำกว่าอนุภาคสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้า เนื่องจากอนุภาคเปลือกไข่ไก่อมีการจัดเรียงตัวซ้อนกันเป็นชั้นๆ และอนุภาคเกาะตัวกันแบบหลวมๆ (Agglomeration)

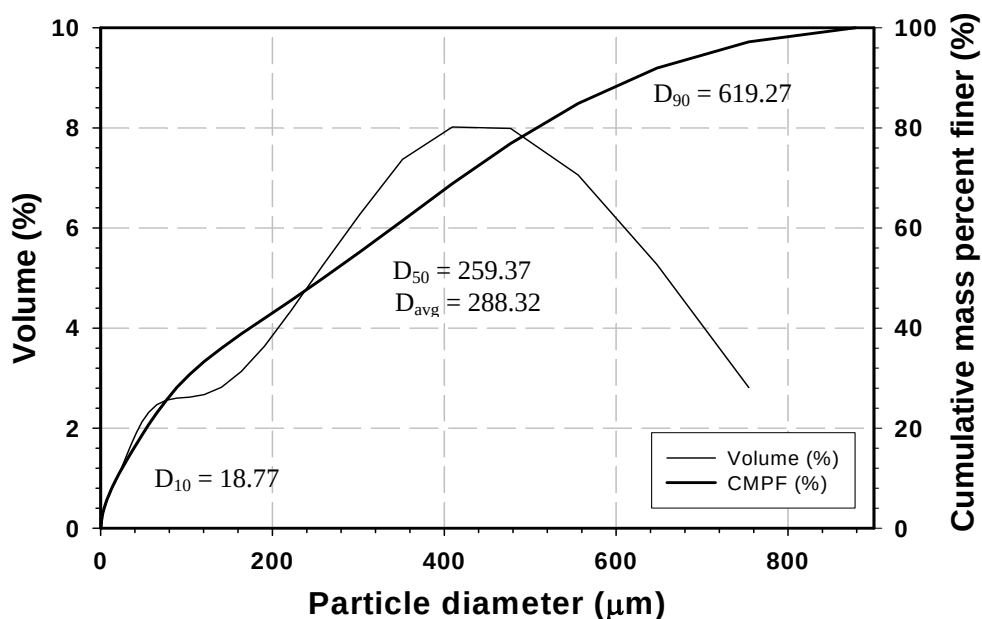
ตารางที่ 6 ความหนาแน่นของผลิตภัณฑ์ฟองยาง

Sample codes	Bulk density (g/cm ³)	Relative foam density
Formula 1 STR 5L + NaHCO ₃ +0 phr eggshells	0.2558 ± 0.002	0.2780
Formula 2 STR 5L + NaHCO ₃ +20 phr eggshells	0.2377 ± 0.004	0.2584
Formula 3 STR 5L + NaHCO ₃ +40 phr eggshells	0.2546 ± 0.002	0.2767
Formula 4 STR 5L + NaHCO ₃ +60 phr eggshells	0.2549 ± 0.001	0.2771
Formula 5 STR 5L + DNPT+0 phr eggshells	0.2178 ± 0.002	0.2367
Formula 6 STR 5L + DNPT+20 phr eggshells	0.1608 ± 0.003	0.1748
Formula 7 STR 5L + DNPT+40 phr eggshells	0.1616 ± 0.001	0.1757
Formula 8 STR 5L + DNPT+60 phr eggshells	0.1699 ± 0.002	0.1847
Formula 9 STR 5L + NaHCO ₃ +20 phr CaCO ₃	0.2311 ± 0.001	0.2512
Formula 10 STR 5L + NaHCO ₃ +40 phr CaCO ₃	0.2395 ± 0.002	0.2603
Formula 11 STR 5L + NaHCO ₃ +60 phr CaCO ₃	0.2405 ± 0.003	0.2614
Formula 12 STR 5L + DNPT+20 phr CaCO ₃	0.1570 ± 0.001	0.1707
Formula 13 STR 5L + DNPT+40 phr CaCO ₃	0.2176 ± 0.001	0.2365
Formula 14 STR 5L + DNPT+60 phr CaCO ₃	0.2190 ± 0.001	0.2380

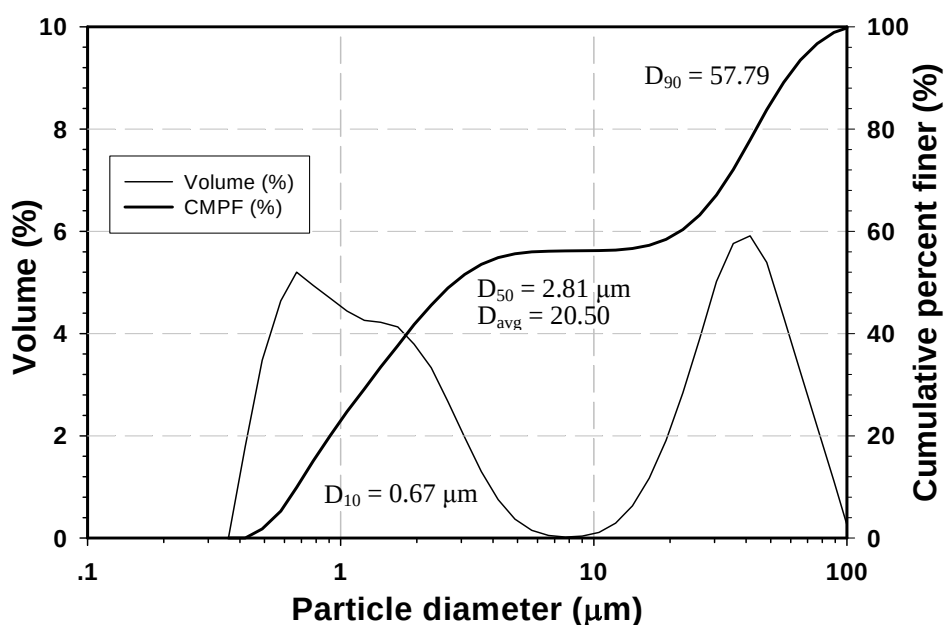
จากตารางที่ 6 แสดงค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตร (Bulk density) และความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative foam density) พบว่าค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตรและความหนาแน่นสัมพัทธ์จะเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณสารตัวเดิมของสารประกอบ

แคลเซียมคาร์บอเนตเพิ่มขึ้นหรือเมื่อปริมาณอนุภาคเปลือกไข่เพิ่มขึ้นเรียงตามลำดับจากน้อยไปมาก ตามความสัมพันธ์ ทฤษฎี มวล/ปริมาตร และ ความหนาแน่นของยางฟอง/ความหนาแน่นของยาง ตามลำดับ อย่างไรก็ตามพบว่าการใช้สารเพิ่มฟองชนิด DNPT จะได้ค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตรที่ต่ำกว่าการใช้สารเพิ่มฟองชนิดโซเดียมไบคาร์บอเนต เนื่องจากการสลายตัวของ DNPT ประกอบด้วยกาซหลายชนิดทั้ง N_2 , CO , CO_2 และฟอร์มัลดีไฮด์

4.2 ขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาคผงเปลือกไข่ไก่ผ่านการบดและแคลเซียมคาร์บอเนต



รูปที่ 8 ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคเปลือกไข่ไก่ผ่านการบดละเอียด



รูปที่ 9 ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้า

4.3 สมบัติทางกลของผลิตภัณฑ์ยางฟอง

ตารางที่ 7 สมบัติทางกลของผลิตภัณฑ์ยางฟอง

Properties/Formula	Pure STR 5L	1	2	3	4	5	6	7	8
Mooney Viscosity (ML 1' + 4) 100°C ISO 289-1	31.8	24.0	27.70	29.20	37.70	25.00	13.30	14.30	15.40
t ₉₀ (min) Curing time (MDR Type, TECH PRO) Arc 0.5°, 120°C, ASTM D 5289	-	35.02	33.80	36.50	37.60	12.19	10.02	10.57	13.36
Compression set 70°C, 22 hr. (%) ASTM D 395-03 (Method B)	-	31.30	31.50	32.80	32.90	46.20	39.70	39.40	32.60

Properties/Formula	Pure STR 5L	1	5	9	10	11	12	13	14
Mooney Viscosity (ML 1' + 4) 100°C ISO 289-1	31.8	24.0	25.00	16.80	16.40	19.60	10.30	12.00	13.20
t ₉₀ (min) Curing time (MDR Type, TECH PRO) Arc 0.5°, 120°C, ASTM D 5289	-	35.02	12.19	32.49	36.85	36.85	12.38	12.22	12.44
Compression set 70°C, 22 hr. (%) ASTM D 395-03 (Method B)	-	31.30	46.20	49.52	49.49	47.50	11.50	18.80	11.30

ตารางที่ 7 แสดงสมบัติทางกลของผลิตภัณฑ์ยางพองทั้ง 14 สูตรการทดลอง พบว่าการใช้สารเพิ่มพองชนิด DNPT จะใช้เวลาในการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ยางพองสั้นกว่าการใช้โซเดียมไบคาร์บอเนตเป็นสารเพิ่มพอง และการรับแรงกดอัด (Compression set) มีแนวโน้มที่ลดลงตามสัดส่วนของการเพิ่มสารตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนตทั้งสองชนิดลงในผลิตภัณฑ์ยางพองมากขึ้นตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเนื่องจากขนาดอนุภาคเปลือกไข่ไก่ที่ผ่านการบดมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่โตกว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแคลเซียมคาร์บอเนตจากเกรดการค้า ส่งผลให้ค่าการรับแรงกดอัด (Compression set) ของแคลเซียมคาร์บอเนตจากเกรดการค้าสามารถต้านทานแรงกดอัดได้ดีกว่าการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ไก่บดละเอียด

จากตารางที่ 8 แสดงค่าความหนาแน่นโมเลกุล (Crosslink density), อัตราการบวมพอง (Swelling ratio), น้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight) และปริมาตรการบวมพองของพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย (Volume fraction of swollen polymer in solvent) ทั้ง 14 สูตร พบว่าการใช้สารเพิ่มพองชนิดโซเดียมไบคาร์บอเนตในยางธรรมชาติจะมีค่าความหนาแน่นการเชื่อมขวางโมเลกุลต่ำกว่าตัวอย่างยางพองที่ใช้ DNPT เป็นสารเพิ่มพอง นอกจากนี้พบว่าสัดส่วนการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ไก่บดละเอียดลงในตัวอย่างยางพองทั้งสองกลุ่มมีแนวโน้มที่มีค่าความหนาแน่นโมเลกุล (Crosslink density) ลดลงตามสัดส่วนการเติมจากน้อยไปมากคือ 0, 20, 40, 60 กรัม หากเปลี่ยนสารตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ไก่บดละเอียดเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้าพบว่าค่าที่ได้ค่อนข้างใกล้เคียงกันและมีแนวโน้มเช่นเดียวกัน

จากรูปที่ 10, 11, 12 และ 13 แสดงลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) บริเวณภาคตัดขวางกำลังขยาย 100 เท่าและบริเวณพื้นผิวกำลังขยาย 800 เท่า ของตัวอย่างทั้ง 14 สูตร พบภายในโครงสร้างแสดงลักษณะเซลล์แบบปิด (Closed cells) และเซลล์เปิด (Open cells) โดยพบว่า ตัวอย่างที่ใช้โซเดียมไบคาร์บอเนตเป็นสารเพิ่มพองจะพบเซลล์ทั้งสองชนิดกระจายตัวอยู่ในโครงสร้างอย่างสม่ำเสมอแต่หากใช้ DNPT เป็นสารเพิ่มพองจะพบเซลล์เปิดค่อนข้างมากกว่าเซลล์ปิด ทั้งนี้เนื่องจากการสลายตัวของกาซที่ต่างชนิดและปริมาณของกาซที่สลายตัวแตกต่างกัน

และจากรูปที่ 14 และรูปที่ 15 แสดงโครงสร้างทางเฟสเปรียบเทียบกันระหว่างยางธรรมชาติ, ยางพองที่เติมโซเดียมไบคาร์บอเนต, ยางพองที่เติม DNPT, ยางพองที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ไก่บดละเอียดและยางพองที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้า ด้วยเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) พบว่าลักษณะโครงสร้างทางเฟสของยางธรรมชาติเป็นแบบอะมอร์ฟัส (Amorphous หรือ Non-crystalline) ตัวอย่างที่เติมสารเพิ่มพองแต่ยังไม่ได้เติมสารตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนตมีลักษณะเป็นแบบกึ่งรูปผลึก (Semi-crystalline) ที่ต่างกันเล็กน้อยเนื่องจากชนิดของสารเพิ่มพองแตกต่างกัน โดยพีคของตัวอย่างที่ใช้สารเพิ่มพองโซเดียมไบคาร์บอเนตจะสอดคล้องกับพีคมาตรฐาน 00-021-1119 และ 00-006-0653 ของโซเดียมไบคาร์บอเนต สำหรับสารตัวอย่างแคลเซียมคาร์บอเนตบริสุทธิ์ที่ได้จากทั้งสองแหล่งคือเปลือกไข่ไก่บดละเอียดและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเกรดการค้ามีพีคแสดงตำแหน่งที่ตรงกันและสอดคล้องกันกับพีคมาตรฐานของแคลไซต์หมายเลข 01-086-0174, 00-003-0612 และ 00-005-0586 และสำหรับตัวอย่างยางพองที่เติม 60 กรัมของแคลเซียมคาร์บอเนตทั้งจากเปลือกไข่ไก่บดละเอียดและจากแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้าจะแสดงลักษณะองค์ประกอบทางเฟสเป็นแบบกึ่งรูปผลึก (Semi-crystalline) ที่สอดคล้องกันและมีตำแหน่งของพีคตัวอย่างคล้ายกัน แม้ว่า จะใช้สารเพิ่มพองต่างชนิดกันคือจากโซเดียมไบคาร์บอเนตและ DNPT

4.4 ความหนาแน่นของการเชื่อมขวางโมเลกุลของตัวอย่างยางฟอง

ตารางที่ 8 ความหนาแน่นของการเชื่อมขวางโมเลกุลของตัวอย่างยางฟอง

Samples	Crosslink density ^a (mol/cm ³)	Swelling ratio ^b	Molecular weight ^c (M _c , g/mol)	Volume fraction of swollen polymer in solvent ^d (V _r)
Formula 1	4.5175 x 10 ⁻⁴	2.0709	2152	0.3153
Formula 2	1.6407 x 10 ⁻⁴	1.6744	5668	0.2103
Formula 3	3.2654 x 10 ⁻⁵	8.5334	28250	0.0995
Formula 4	3.1810 x 10 ⁻⁵	8.6487	28932	0.0983
Formula 5	1.8483 x 10 ⁻⁵	11.7076	49992	0.0746
Formula 6	1.4000 x 10 ⁻⁴	4.5642	6557	0.1741
Formula 7	1.2762 x 10 ⁻⁴	4.0623	7263	0.1886
Formula 8	3.7313 x 10 ⁻⁵	7.9210	24663	0.1063
Formula 9	9.5504 x 10 ⁻⁵	4.7580	9718	0.1656
Formula 10	8.1995 x 10 ⁻⁵	5.1574	11257	0.1546
Formula 11	7.4279 x 10 ⁻⁵	5.4400	12411	0.1477
Formula 12	1.3525 x 10 ⁻⁴	3.9873	7068	0.1926
Formula 13	1.0305 x 10 ⁻⁴	4.5723	9039	0.1445
Formula 14	7.0808 x 10 ⁻⁵	5.5787	12994	0.1713

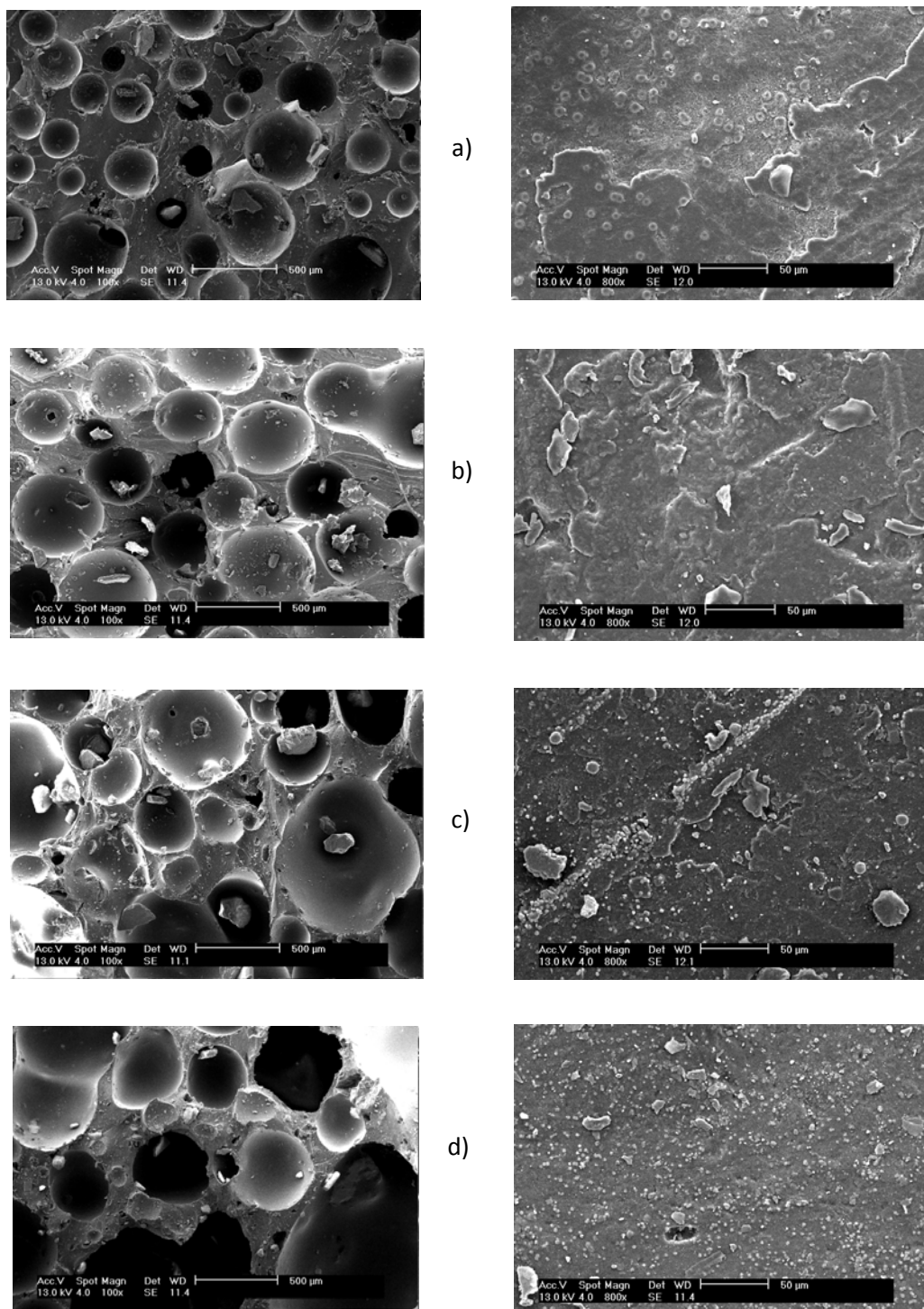
^aCrosslink density or effective number of chains in a real network per unit volume is calculated using the Flory-Rehner equation.

^bSwelling ratio calculation; Swelling ratio = $\frac{(w_2 - w_1)}{w_1}$ where w_2 and w_1 are the weight of swollen rubber and dry rubber, respectively.

^cAverage molecular weight between the network crosslinks

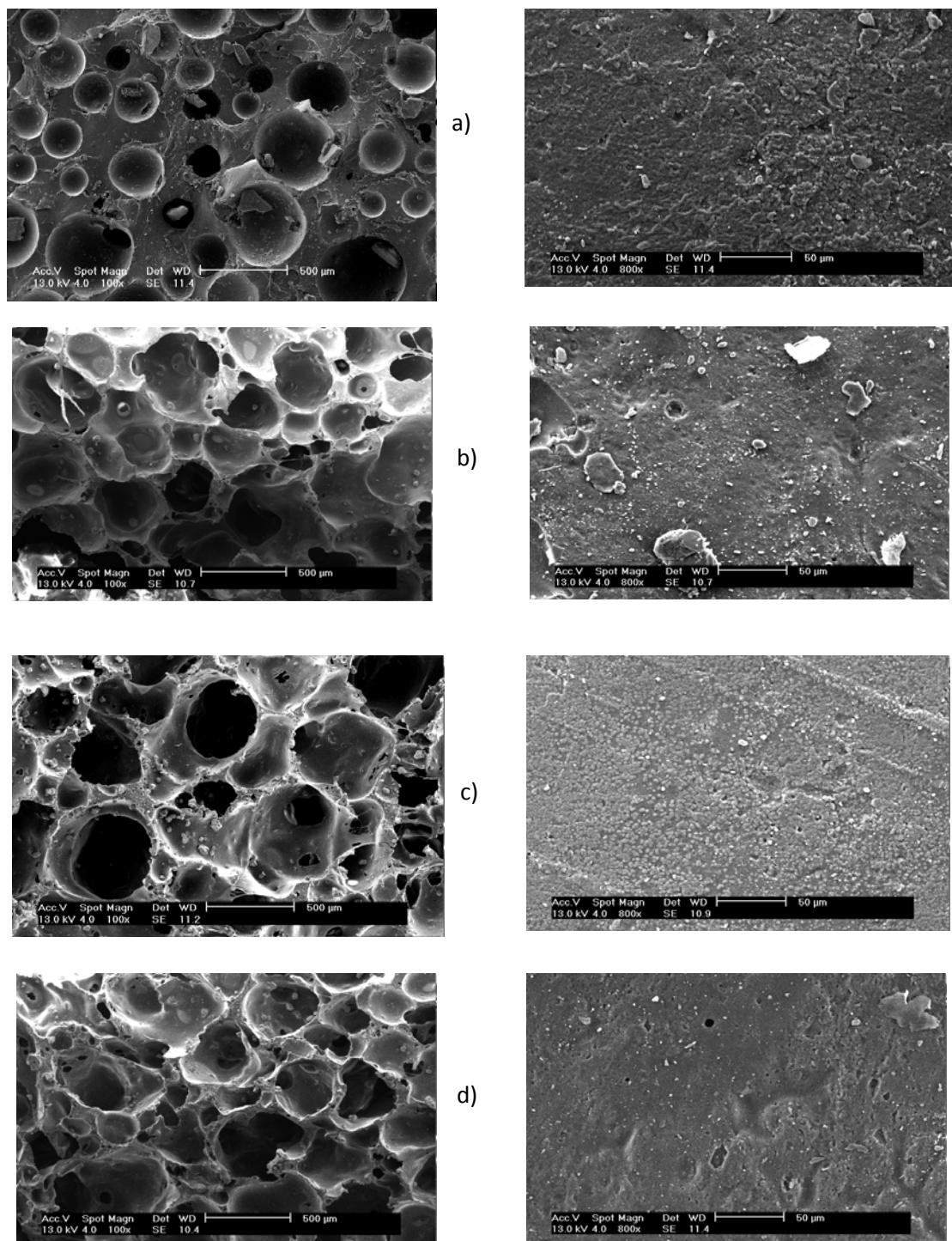
^dVolume fraction of rubber in a swollen network in equilibrium with pure solvent (toluene)

4.5 โครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่างยางฟองที่ใช้โซเดียมไบคาร์บอเนตเป็นสารเพิ่มฟองและเปลือกไข่ไก่ผ่านการบดเป็นสารตัวเติม



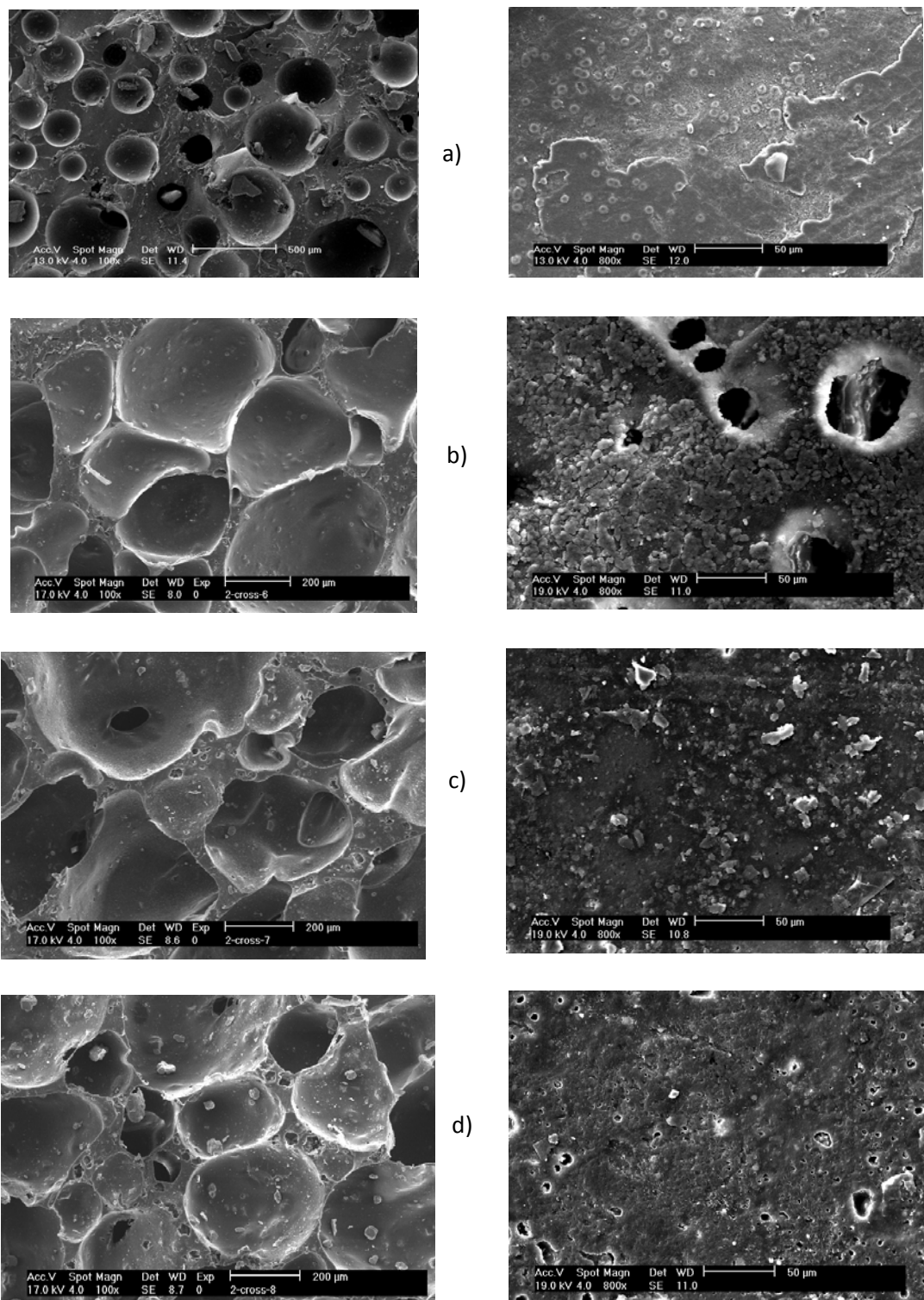
รูปที่ 10 ภาพแสดงลักษณะโครงสร้างของยางฟองที่ใช้โซเดียมไบคาร์บอเนตเป็นสารเพิ่มฟองและเปลือกไข่ไก่ผ่านการบดละเอียดเป็นสารตัวเติมกำลังขยาย 100 เท่า (ภาคตัดขวาง) และ 800 เท่า (บริเวณพื้นผิว): a) สูตรที่ 1, b) สูตรที่ 2, c) สูตรที่ 3, และ d) สูตรที่ 4

4.6 โครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่างยางฟองที่ใช้ DNPT เป็นสารเพิ่มฟองและเปลือกไขไก่ผ่านการบดเป็นสารตัวเติม



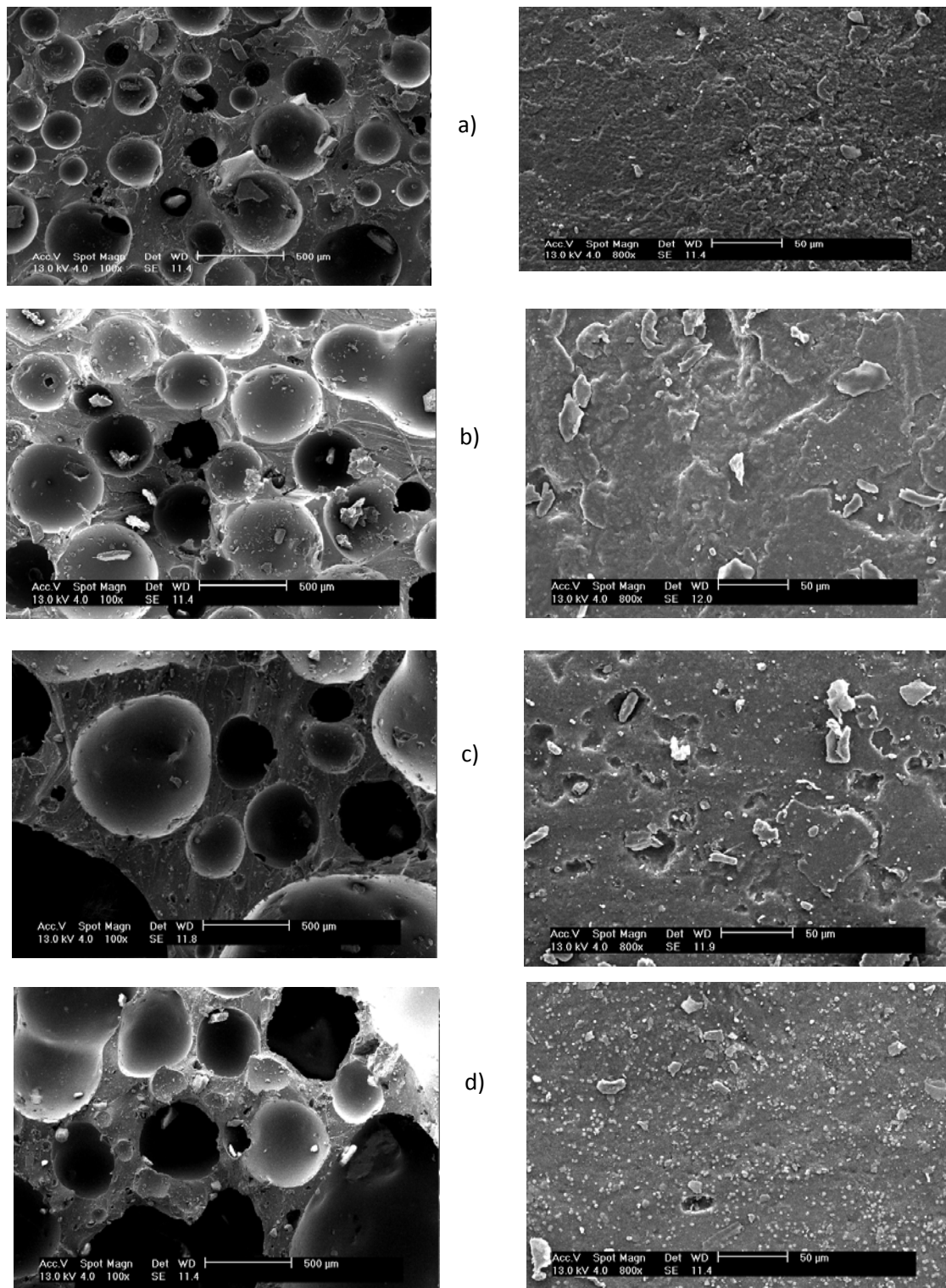
รูปที่ 11 ภาพแสดงลักษณะโครงสร้างของยางฟองที่ใช้ DNPT เป็นสารเพิ่มฟองและเปลือกไขไก่ผ่านการบดละเอียดเป็นสารตัวเติม กำลังขยาย 100 เท่า (ภาคตัดขวาง) และ 800 เท่า (บริเวณพื้นผิว): a) สูตรที่ 5, b) สูตรที่ 6, c) สูตรที่ 7, และ d) สูตรที่ 8

4.7 โครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่างยางฟองที่ใช้โซเดียมไบคาร์บอเนตเป็นสารเพิ่มฟองและแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้าเป็นสารตัวเติม



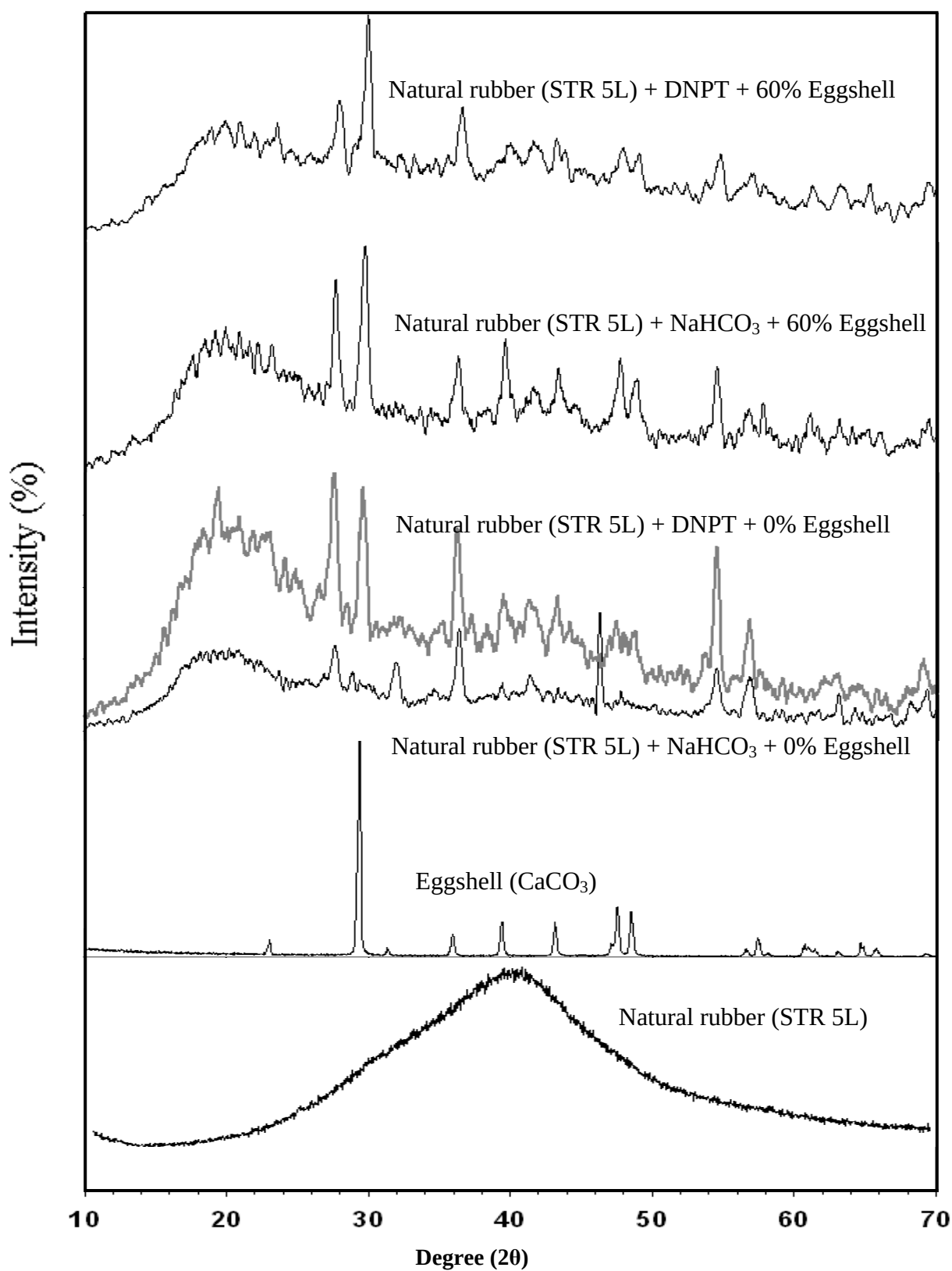
รูปที่ 12 ภาพแสดงลักษณะโครงสร้างของยางฟองที่ใช้โซเดียมไบคาร์บอเนตเป็นสารเพิ่มฟองและเปลือกไข่ไก่ผ่านการบดละเอียดเป็นสารตัวเติม กำลังขยาย 100 เท่า (ภาคตัดขวาง) และ 800 เท่า (บริเวณพื้นผิว): a) สูตรที่ 1, b) สูตรที่ 9, c) สูตรที่ 10, และ d) สูตรที่ 11

4.8 โครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่างยางฟองที่ใช้ DNPT เป็นสารเพิ่มฟองและแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้าเป็นสารตัวเติม



รูปที่ 13 ภาพแสดงลักษณะโครงสร้างของยางฟองที่ใช้ DNPT เป็นสารเพิ่มฟองและเปลือกไขไก่ผ่านการบดละเอียดเป็นสารตัวเติม กำลังขยาย 100 เท่า (ภาคตัดขวาง) และ 800 เท่า (บริเวณพื้นผิว): a) สูตรที่ 5, b) สูตรที่ 12, c) สูตรที่ 13, และ d) สูตรที่ 14

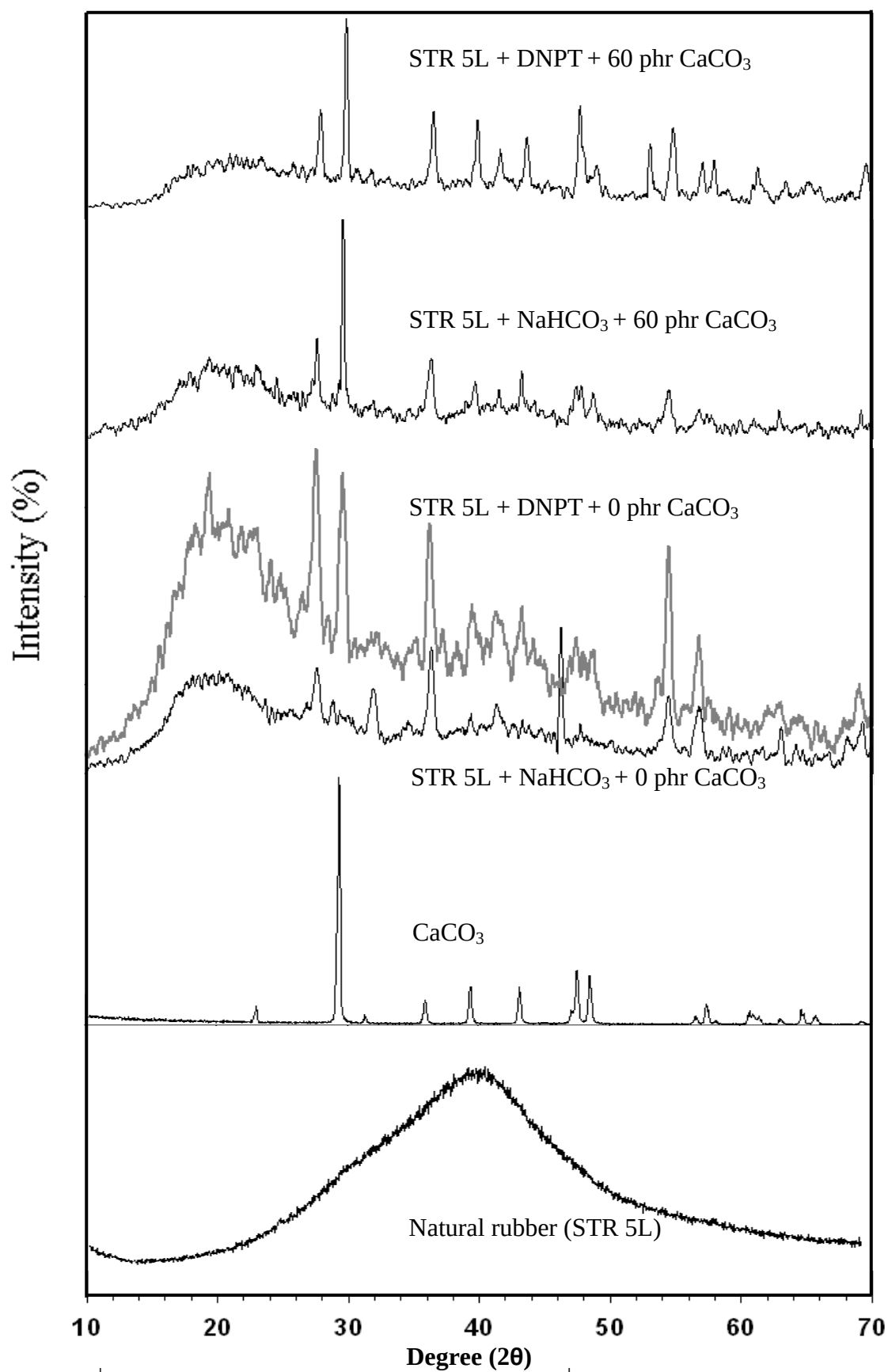
4.9 การเปรียบเทียบลักษณะโครงสร้างทางเฟสของตัวอย่างผลิตภัณฑ์ยางฟอง



รูปที่ 14

พีคเอกซเรย์ของตัวอย่างผลิตภัณฑ์ยางฟองที่เติมเปลือกไข่ไก่บดละเอียด

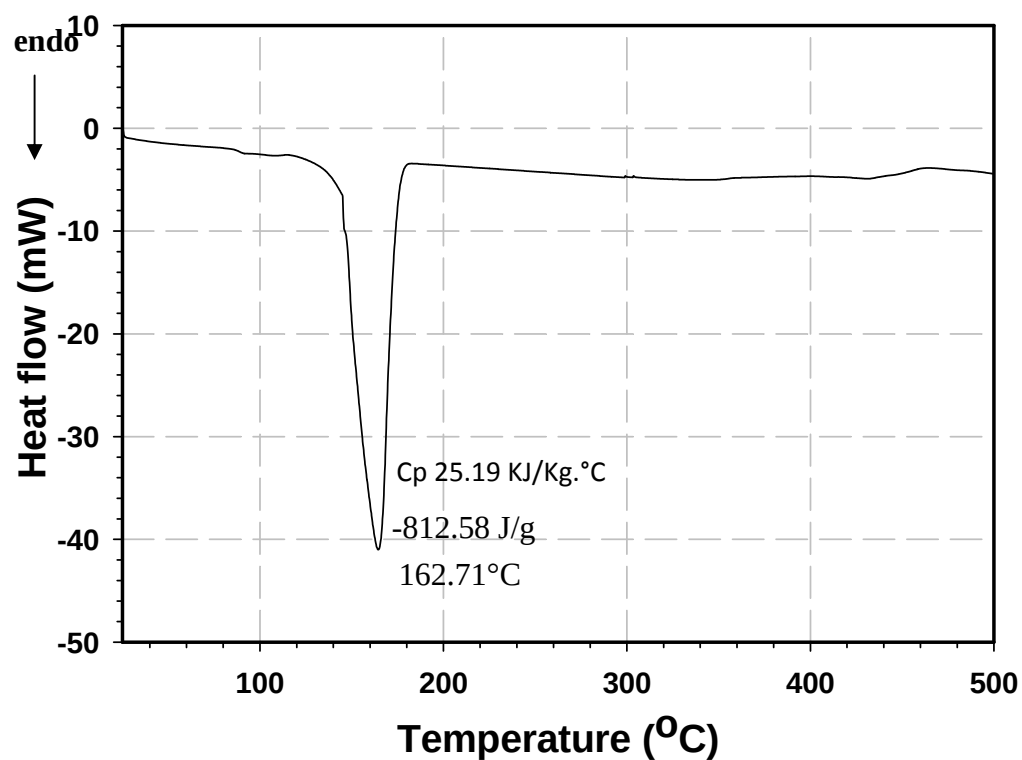
4.10 การเปรียบเทียบลักษณะโครงสร้างทางเฟสของตัวอย่างผลิตภัณฑ์ยางฟอง



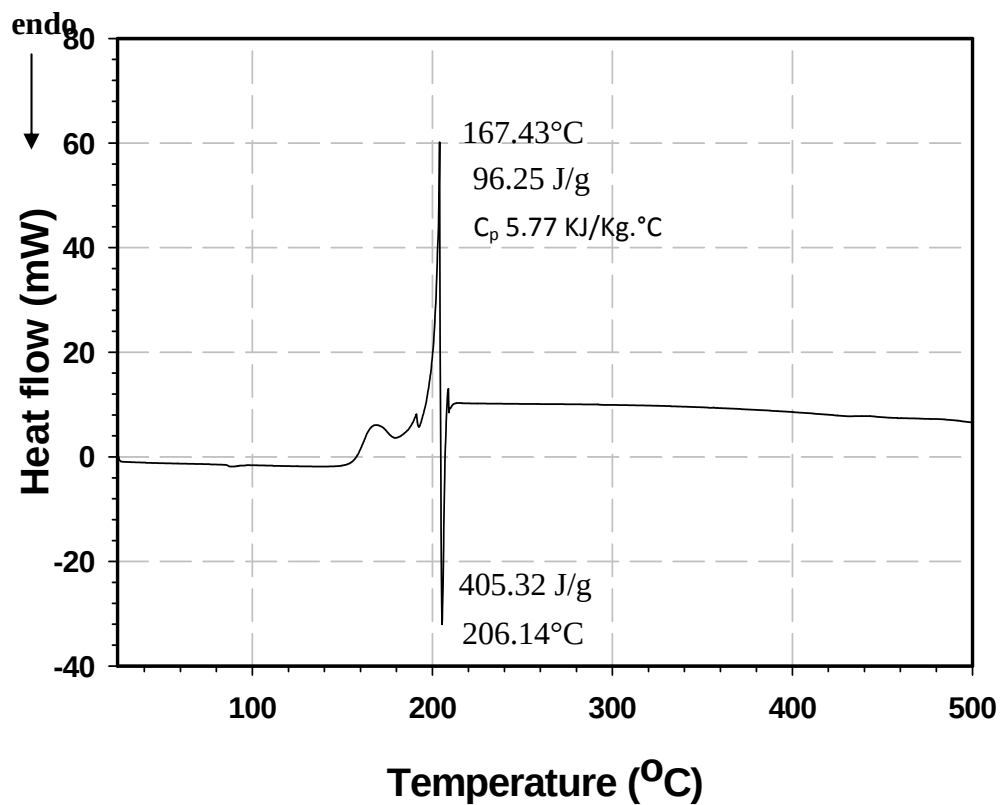
รูปที่ 15

พีคเอกซเรย์ของตัวอย่างผลิตภัณฑ์ยางฟองที่เติมผงแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้า

4.11 ลักษณะทางความร้อนของสารเพิ่มฟอง (Foaming agent)

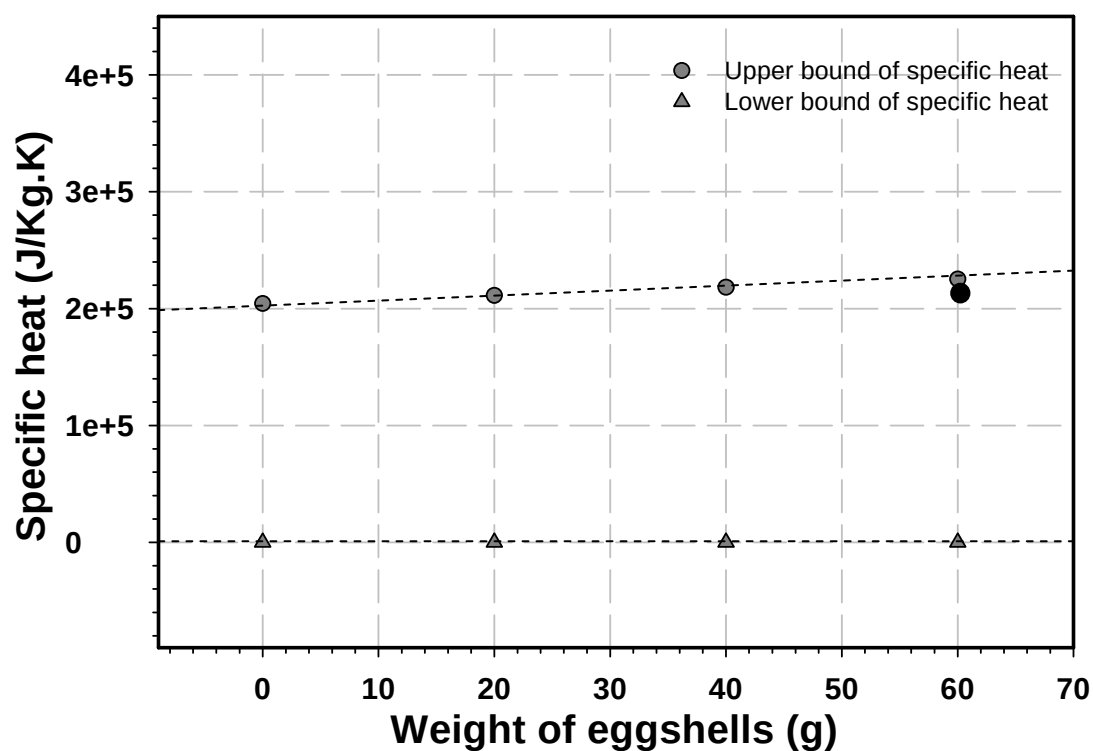


รูปที่ 16 พิกัด DSC ของสารเพิ่มฟองชนิดโซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO_3)

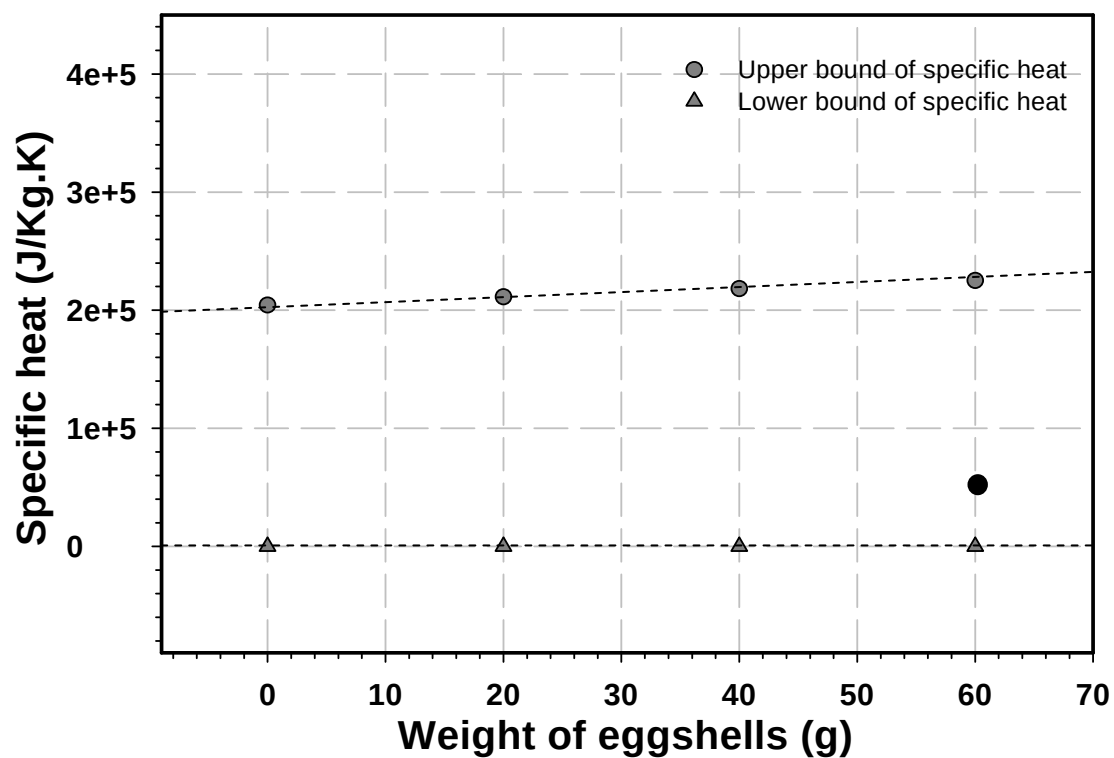


รูปที่ 17 พิกัด DSC ของสารเพิ่มฟองชนิด N, N'-dinitrosopentamethylene tetramine (DNPT), $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2$

4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุความร้อนของตัวอย่างยางฟองที่เพิ่มเติมเปลือกไข่สัดส่วนต่างๆ

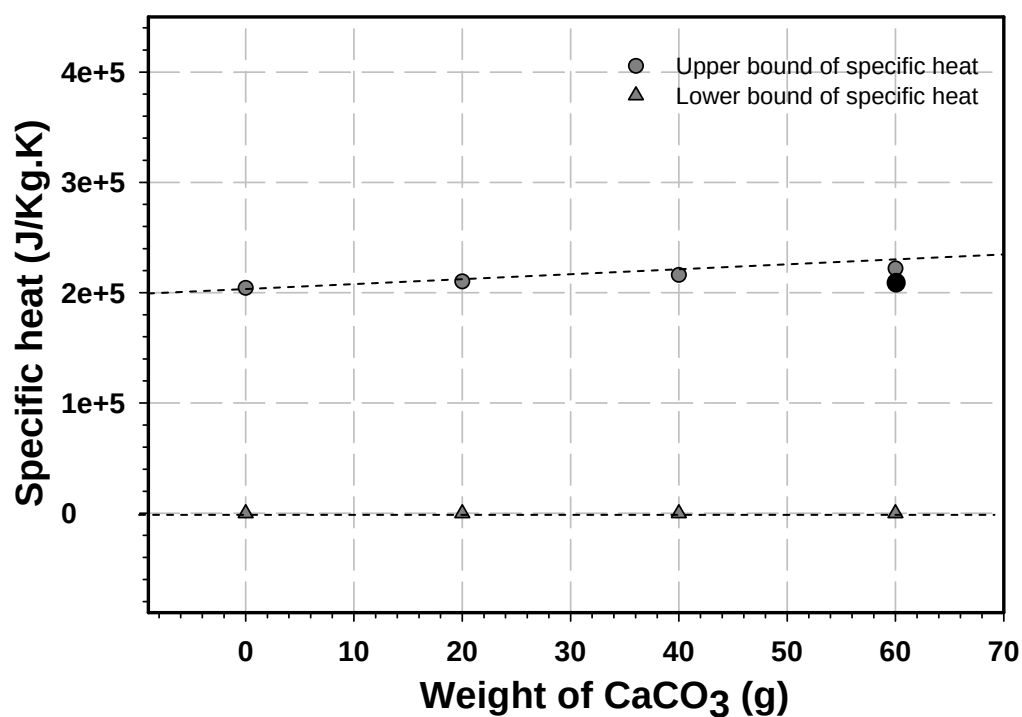


รูปที่ 18 ค่าความจุความร้อนของตัวอย่างยางฟองที่เติม 60 phr ผงเปลือกไข่และใช้สารเพิ่มฟองชนิดโซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO_3)

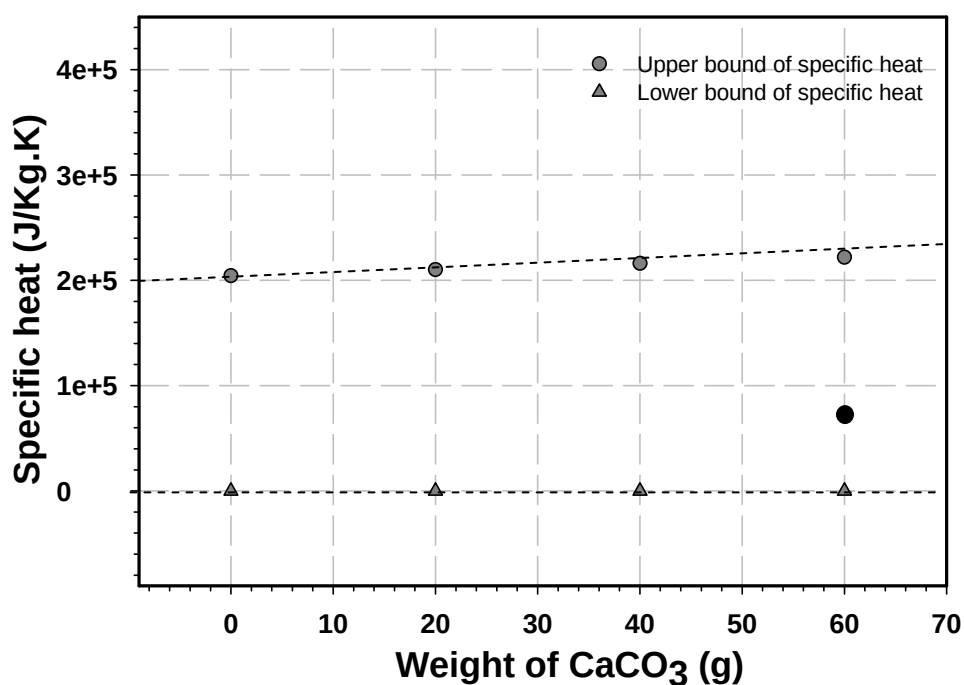


รูปที่ 19 ค่าความจุความร้อนของตัวอย่างยางฟองที่ 60 phr ผงเปลือกไข่และใช้สารเพิ่มฟองชนิด DNPT

4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุความร้อนของตัวอย่างยางพองที่เพิ่มเติมแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้าสัดส่วนต่างๆ



รูปที่ 20 ค่าความจุความร้อนของตัวอย่างยางพองที่เติม 60 phr แคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้าและใช้สารเพิ่มพองชนิดโซเดียมไบคาร์บอเนต



รูปที่ 21 ค่าความจุความร้อนของตัวอย่างยางพองที่เติม 60 phr แคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้าและใช้สารเพิ่มพองชนิด DNPT

จากรูปที่ 16 และรูปที่ 17 แสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของตัวอย่างสารเพิ่มฟองระหว่างโซเดียมไบคาร์บอเนตและ DNPT จากรูปแสดงการเกิดปฏิกิริยาคูดความร้อน (Endothermic reaction) ของโซเดียมไบคาร์บอเนตที่อุณหภูมิประมาณ 163 องศาเซลเซียส ขณะที่ตัวอย่างของสารเพิ่มฟองชนิด DNPT จะพบสองปฏิกิริยา คือ ทั้งปฏิกิริยาคูดความร้อนและปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction) ที่อุณหภูมิประมาณ 167 และ 206 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และเมื่อพลอตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุความร้อนกับสัดส่วนการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจากผงเปลือกไข่ไก่ บดละเอียดเปรียบเทียบกับความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุความร้อนกับสัดส่วนการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจากเกรดการคั่วโดยการคำนวณค่าที่แสดงสมบัติทางความร้อน ตามสมการค่าสูงสุดและต่ำสุดของวัสดุประกอบ (Composite)

$$\text{ความหนาแน่น (Density)} = \text{มวล (Mass)} / \text{ปริมาตร (Volume)}$$

$$\text{Volume fraction } (\Phi) = \frac{V_{\text{Dispersed phase}}}{V_{\text{Dispersed phase}} + V_{\text{Matrix}}}$$

$$\text{ขอบเขตสูงสุด (Upper bound): (Specific heat, } H_p)_c(U) = (H_p)_m(V_m) + (H_p)_p(V_p)$$

$$\text{ขอบเขตต่ำสุด (Lower bound): (Specific heat, } H_p)_c(L) = \frac{(H_p)_m(H_p)_p}{(H_p)_m(V_p) + (H_p)_p(V_m)}$$

จากรูปที่ 18, 19, 20 และ 21 พบว่าค่าความจุความร้อนของตัวอย่างยางฟองที่เติมผงเปลือกไข่ไก่และแคลเซียมคาร์บอเนตจากเกรดการคั่วมีลักษณะของค่าความจุความร้อนที่เท่ากันและค่าที่ได้อยู่ในช่วงของแนวโน้มของขอบเขตสูงสุด (Upper bound) และขอบเขตต่ำสุด (Lower bound) หมายความว่าตัวอย่างยางฟองที่ได้มีค่าความจุความร้อนที่เหมาะสม สามารถใช้ผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ยางฟองสำหรับทนความร้อนได้ด้วย และจากการทดสอบค่าการนำความร้อนของตัวอย่างยางฟองที่ใช้สารเพิ่มฟองชนิดโซเดียมไบคาร์บอเนตและ DNPT แล้วเติมผงเปลือกไข่ไก่และแคลเซียมคาร์บอเนตจากเกรดการคั่วได้ค่าการนำความร้อนต่ำประมาณ 0.3-0.52 W/m.°C ซึ่งค่าที่ได้ดังกล่าวอยู่ในช่วงของค่ามาตรฐาน มอก. สำหรับใช้เป็นฉนวนความร้อน

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ผลิตภัณฑ์ยางฟองคือวัสดุประกอบหรือคอมพอสิตชนิดหนึ่งที่ประกอบด้วยเฟสเนื้อพื้น (Matrix phase) คือยางธรรมชาติชนิด STR 5L และเฟสตัวเติม (Dispersed phase) คือ สารเพิ่มฟอง (Foaming agent) และสารตัวเติมคือ สารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตโดยการเปรียบระหว่างแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ไก่บดละเอียดและจากเกรดการค้า จากผลการทดลองพบว่าการใช้สารเพิ่มฟองชนิด N, N'-dinitrosopentamethylene tetramine (DNPT) ประมาณ 5.0 phr ทำการอัดขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ยางฟองที่มีการกระจายตัวของเซลล์รูพูนเปิดและเซลล์รูพูนปิด เนื่องจากขณะเกิดการสลายตัวของสารเพิ่มฟอง DNPT ที่อุณหภูมิสูงจะได้ก๊าซหลายชนิดได้แก่ ไนโตรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น ซึ่งขนาดน้ำหนักโมเลกุลของก๊าซแต่ละชนิดแตกต่างกันดังนั้นขนาดและลักษณะของรูพูนจึงมีหลายขนาด และการเติมสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ไก่บดสัดส่วน 60 phr ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความแข็งแรงทางกลเพิ่มขึ้นสามารถรับแรงกดอัดได้สูงขึ้น ผลิตภัณฑ์มีน้ำหนักเบา ค่าความหนาแน่นของโครงสร้าง (Bulk density) $0.1699 \pm 0.002 \text{ g/cm}^3$, ความหนาแน่นสัมพัทธ์ 0.1847, ค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวางโมเลกุล $3.7313 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ และค่าการนำความร้อน $0.5 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ แต่หากเปรียบเทียบการรับแรงกดอัดของตัวอย่างยางฟองที่เพิ่มเติมเปลือกไข่ไก่บดละเอียดพบว่ามีความสามารถในการรับแรงกดอัด (Compression set) ได้น้อยกว่าแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้า ทั้งนี้เนื่องจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยของเปลือกไข่ไก่บดละเอียดมีค่าประมาณ 288.32 ไมครอน ซึ่งหยาบกว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้า 20.50 ไมครอน นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และองค์ประกอบทางเฟสด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) ของตัวอย่างยางฟอง พบว่าทั้งสองกลุ่มตัวอย่างมีลักษณะเหมือนกัน

เอกสารอ้างอิง

- [1]. Najidha, S., Saxena, N.S., Sreeja, R., Unnithan, C.H., Predeep, P., Optical and electrical characterization of SbCl_5 doped cis-1,4-polyisoprene, *Mat. Lett.* **59**, 3431-3436 (2005).
- [2]. Lowery, T.H., Richardson, K.S., *Solvent, Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, Harper Collins, 181 (1998).
- [3]. Ariff, Z.M., Zakaria, Z., Tay, L.H., and Lee, S. Y., Effect of Foaming Temperature and Rubber Grades on Properties of Natural Rubber Foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 2531-2538 (2008).
- [4]. Lin, G., Zhang, X.J., Liu, L., Zhang J.C., Chen, Q.M., and Zhang, L.Q., Study on microstructure and mechanical properties relationship of short fibers/rubber foam composites, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1733-1742 (2004).

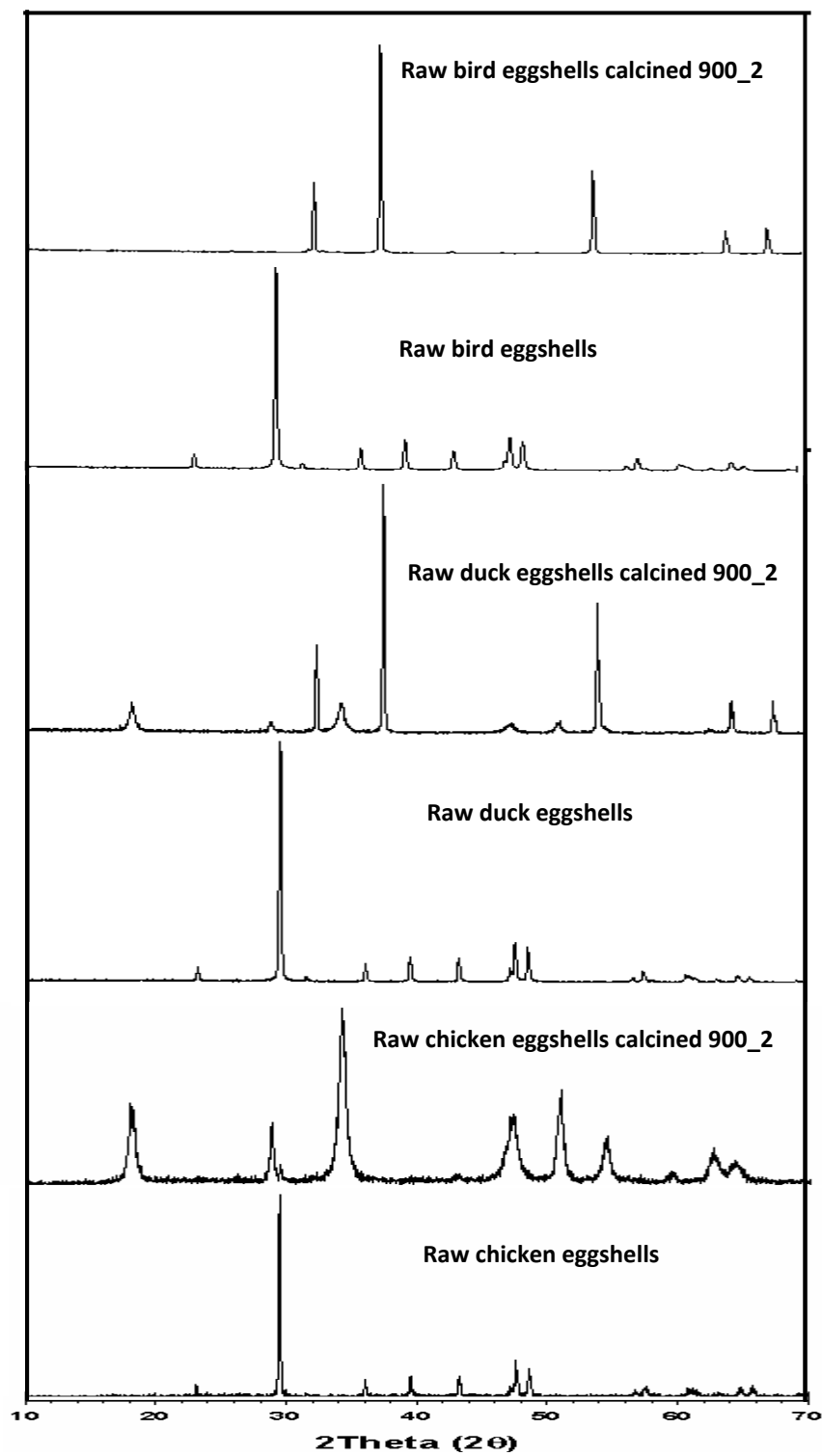
- [5]. Tsai, W. T., Yang, J. M., Lai, C. W., Cheng, Y. H., Lin, C. C., Yeh, C. W., Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane, *Bioresour. Technol.*, **97**, 488-493 (2006).
- [6]. Nys, Y., Gautron, J., Garcia-Ruiz, J.M., Hincke, M.T., Avian eggshell mineralization: biochemical and functional characterization of matrix proteins, *C. R. Palevol*, **3**, 549-562 (2004).
- [7]. Datta, D., Kirchhoff, J., Mewes, D., Herrmann, W., and Galinsky, G., An ultrasonic technique to monitor the blowing process in sponge rubbers, *Polym. Test.*, **21**, 209-216 (2002).
- [8]. Zhang, B.S., Lv, X.F., Zhang, Z.X., Liu, Y., Kim, J.K., Xin, Z.X., Effect of carbon black content on microcellular structure and physical properties of chlorinated polyethylene rubber foams, *Mater. Des.*, **31**, 3106-3110 (2010).
- [9]. Lee, E.K., and Choi, S.Y., Preparation and characterization of natural rubber foams: Effects of foaming temperature and carbon black content, *Korean J. Chem. Eng.*, 1070-1075 (2007).
- [10]. Chemical blowing agents: providing production, economic and physical improvements to a wide range of polymers, *Plastics Additives & Compounding.*, Bayer plc., Strawberry Hill, Newbury, UK, 16-21 (2001).
- [11]. Vágenknecht, J., and Zemen, S., Some characteristics of 3, 7-dinitro-, 3, 7-dinitroso-and dinitrate compounds derived from 1, 3, 5, 7-tetraazabicyclo [3.3.1] nonane, *J. Hazard. Mater.*, **A119**, 1-11 (2005).

ข้อเสนอแนะ

1. จากผลการทดลองพบว่าสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ไก่บดละเอียดมีคุณภาพเพียงพอในการใช้เป็นสารตัวเติมและสามารถแข่งขันได้กับแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดการค้าแต่ควรทำการบดเพื่อให้อนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าที่เตรียมได้จากการทดลองเพื่อเพิ่มสมบัติด้านต่างๆ ให้สูงขึ้น เช่น การต้านทานแรงกดอัด (Compression set)
2. ควรมีการพัฒนาผลิตเป็นวัสดุประกอบยางฟองแบบโครงสร้าง (Structural sponge rubber) ชนิดแซนวิช (Sandwich panel) หรือแบบลามิเนต (Laminate) เพื่อให้ผลิตภัณฑ์ยางฟองดังกล่าวสามารถประยุกต์ใช้งานทางวิศวกรรมและอุตสาหกรรม

ภาคผนวก

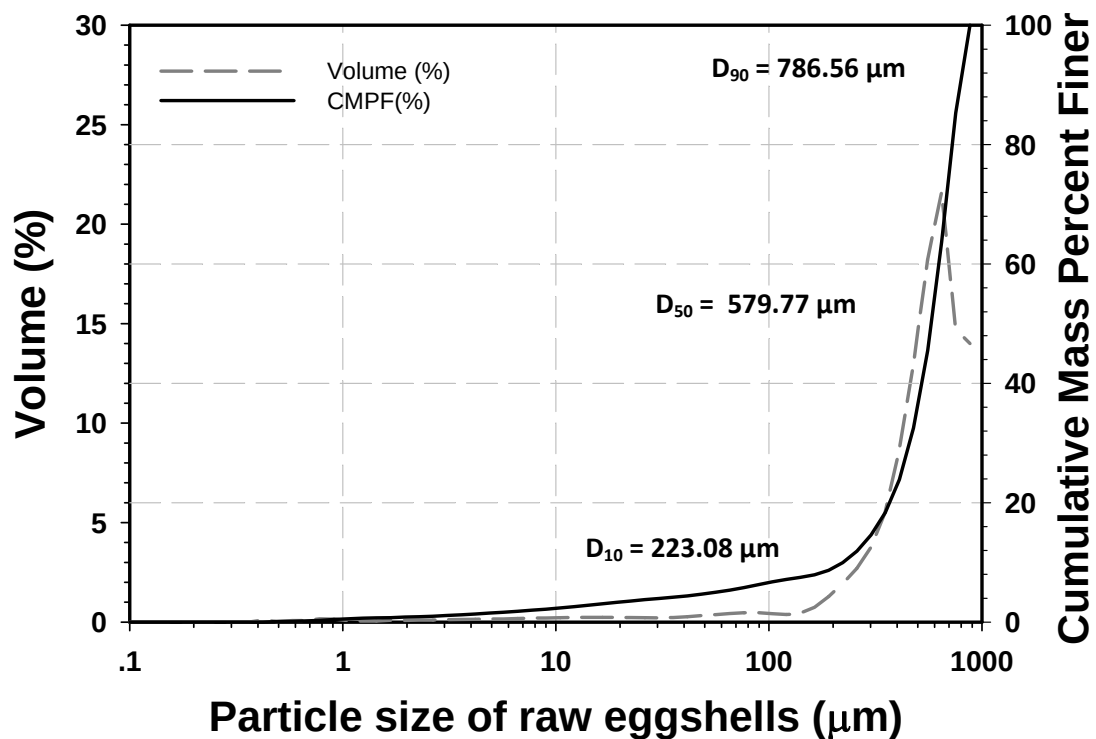
ภาคผนวกที่ 1 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวอย่างเปลือกไข่ดิบระหว่างเปลือกไข่ไก่ เปลือกไข่เป็ดและเปลือกไข่ นกกระทา กับตัวอย่างเปลือกไข่เผาที่ 900 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมงของ เปลือกไข่ไก่ เปลือกไข่เป็ดและเปลือกไข่นกกระทา



ภาคผนวกที่ 2 ตารางแสดงองค์ประกอบโดยน้ำหนักระหว่างเปลือกไข่เปิดดิบและเปลือกไข่เปิดที่ผ่านการเผาที่ 900 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง โดยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออโรสเซนส์ (Philips model PW 2400)

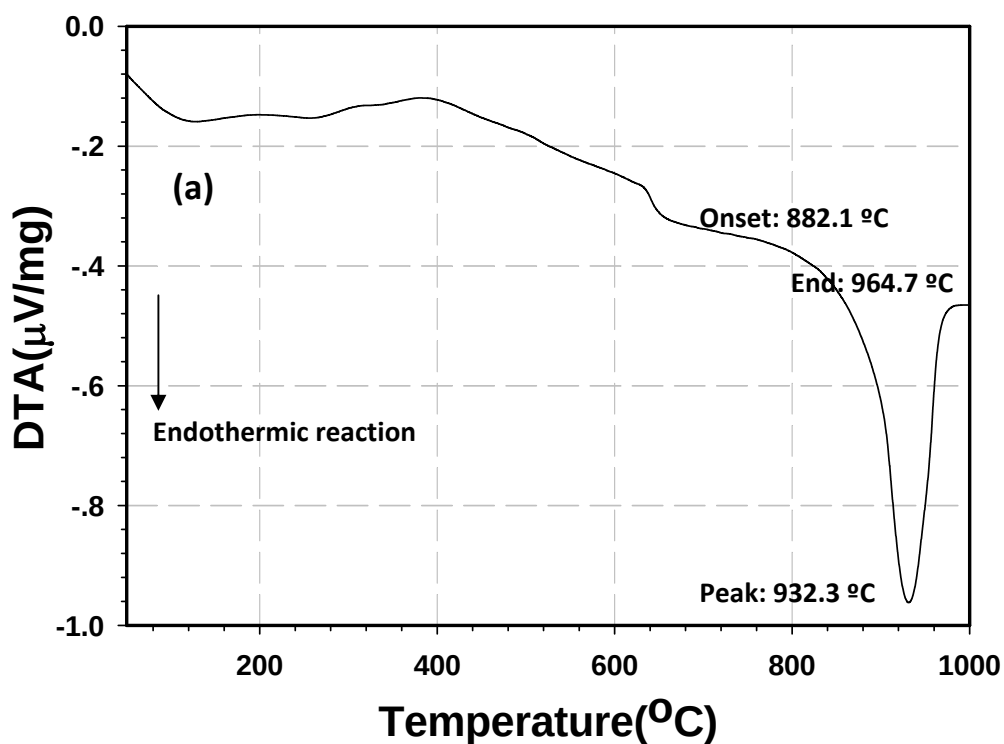
เปอร์เซ็นต์องค์ประกอบโดย น้ำหนัก (% w/w)	เปลือกไข่เปิดดิบ	เปลือกไข่เปิดดิบเผาที่ 900 องศา เซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง
Na ₂ O	<0.01	0.04
MgO	0.10	0.20
SiO ₂	0.01	<0.01
P ₂ O ₅	0.27	0.46
SO ₃	0.16	0.12
K ₂ O	0.02	0.04
CaO	-	99.06
CaCO ₃	93.53	-
SrO	0.02	0.05
ZrO ₂	0.02	<0.01

ภาคผนวกที่ 3 การกระจายตัวของอนุภาคเปลือกไข่ไก่ดิบโดยเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค (Particle size analyzer)



ภาคผนวกที่ 4 ผลวิเคราะห์ทางความร้อนของเปลือกไข่ไก่โดยเครื่อง Simultaneous Thermal Analysis (STA): a)

ปฏิกิริยาทางความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 1000 องศาเซลเซียส ด้วยโหมด DTA และ b) ปริมาณผลิตภัณฑ์ (Ceramic yield) ด้วยโหมด TGA



Pattern : 01-086-0174		Radiation = 1.540598		Quality : Alternate			
Ca(CO ₃)		2th		i	h	k	l
Calcium Carbonate Calcite, syn		23.058		99	0	1	2
		29.399		999	1	0	4
		31.422		19	0	0	6
		35.981		139	1	1	0
		39.417		176	1	1	3
		43.171		149	2	0	2
		47.122		65	0	2	4
		47.492		187	0	1	8
		48.505		193	1	1	6
		56.581		31	2	1	1
		57.417		87	1	2	2
		58.060		11	1	0	10
		60.683		51	2	1	4
		60.994		23	2	0	8
		61.364		24	1	1	9
		63.065		19	1	2	5
		64.683		58	3	0	0
		65.582		32	0	0	12
		69.193		10	2	1	7
		70.230		19	0	2	10
72.896		27	1	2	8		
73.682		6	3	0	6		
76.300		11	2	2	0		
77.138		19	1	1	12		
78.453		1	2	2	3		
80.260		1	1	3	1		
80.971		5	3	1	2		
81.521		22	2	1	10		
82.070		3	0	1	14		
83.797		40	1	3	4		
84.825		18	2	2	6		
85.906		1	3	1	5		
86.451		4	1	2	11		
Lattice : Rhombohedral		Mol. weight = 100.09					
S.G. : R-3c (167)		Volume [CD] = 367.76					
a = 4.98800	Z = 6	Dx = 2.712					
c = 17.06800		Dm = 2.710					
		I/lor = 3.23					
Additional pattern: See PDF 01-085-1108 and PDF 00-005-0586. Remarks from ICSD/CSD: REM DEN. Temperature of data collection: REM TEM 22 C. Temperature factor: ATF ICSD collection code: 080869 Cancel: Data collection flag: Ambient.							
Maslen, E.N., Streltsov, V.A., Streltsova, N.R., Ishizawa, N., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, volume 51, page 929 (1995) Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)							
Radiation : CuKa1		Filter : Not specified					
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings					
SS/FOM : F30=1000(0.0000.30)							

ภาคผนวกที่ 6 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันอ้างอิงของแคลเซียมคาร์บอเนต

Pattern : 00-005-0586		Radiation = 1.540600		Quality : High			
CaCO ₃		2th		i	h	k	l
Calcium Carbonate Calcite, syn		23.022		12	0	1	2
		29.406		100	1	0	4
		31.418		3	0	0	6
		35.966		14	1	1	0
		39.402		18	1	1	3
		43.146		18	2	0	2
		47.124		5	0	2	4
		47.490		17	0	1	8
		48.514		17	1	1	6
		56.555		4	2	1	1
Lattice : Rhombohedral		57.402		8	1	2	2
		58.075		2	1	0	10
		60.678		5	2	1	4
		60.987		4	2	0	8
		61.345		3	1	1	9
		63.060		2	1	2	5
		64.678		5	3	0	0
		65.599		3	0	0	12
		69.231		1	2	1	7
		70.238		2	0	2	10
S.G. : R-3c (167)		72.870		2	1	2	8
		73.729		1	3	0	6
		76.300		1	2	2	0
		77.177		2	1	1	12
		80.933		1	3	1	2
		81.547		3	2	1	10
		82.113		1	0	1	14
		83.767		3	1	3	4
		84.788		1	2	2	6
		86.483		1	1	2	11
a = 4.98900		93.072		1	2	0	14
		94.701		3	4	0	4
		95.011		4	3	1	8
		96.165		2	1	0	
		97.647		1	2	1	13
		99.161		2	3	0	12
		102.242		1	3	2	1
		102.952		1	2	3	2
		103.899		1	1	3	10
		104.124		3	1	2	14
c = 17.06200		105.846		2	3	2	4
		106.145		4	0	4	8
		107.333		1	0	2	
		109.561		2	4	1	0
		110.484		2	2	2	12
Optical data: A=1.487, B=1.659, Sign=- Color: Colorless Sample source or locality: Sample from Mallinckrodt Chemical Works. Analysis: Spectroscopic analysis: <0.1% Sr; <0.01% Ba; <0.001% Al, B, Cs, Cu, K, Mg, Na, Si, Sn; <0.0001% Ag, Cr, Fe, Li, Mn. Temperature of data collection: Pattern taken at 26 C. General comments: Other form: aragonite. General comments: Pattern reviewed by Parks, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid (1992). General comments: Agrees well with experimental and calculated patterns. General comments: Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Additional pattern: See ICSD 16710, 20179, 28827, 18164, 18165 and 18166 (PDF 72-1214 and 72-1937). Data collection flag: Ambient.							
Swanson, Fuyat., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume II, page 51 (1953)							
Radiation : CuKa1 Lambda : 1.54050 SS/FOM : F30= 57(0.0159,33)		Filter : Beta d-sp : Not given					

Pattern : 00-005-0453		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
CaCO ₃		2th		i	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																

ภาคผนวกที่ 8 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันอ้างอิงของแคลเซียมคาร์บอเนต

[illegible]

ภาคผนวกที่ 9 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันอ้างอิงของแคลเซียมคาร์บอเนต

Pattern : 00-001-1032			Radiation = 1.540600			Quality : Deleted																													
CaCO₃ /CaO·CO₂ Calcium Carbonate			2th 15.533 20.688 22.783 24.780 26.998 29.356 32.778 35.744 39.134 42.824 43.917 45.547 47.046 48.652 49.786 52.553 55.660 60.026 62.728 66.229 68.425 71.403 73.330			i 5 10 3 38 75 50 100 25 15 5 63 10 18 18 50 5 25 10 10 5 8 8 15			h			k			l																				
Lattice : Not assigned S.G. : (0)		Mol. weight = 100.09																																	
Deleted and rejected by: Delete: see comments of Post October 1955. Data collection flag: Ambient.																																			
Hanawalt. et al., Anal. Chem., volume 10, page 475 (1938)																																			
Radiation : MoKa Lambda : 0.70900												Filter : Not specified d-sp : Not given																							

ภาคผนวกที่ 10 เอกซเรย์ดีฟแฟรกชันอ้างอิงของโซเดียมไบคาร์บอเนต

Pattern : 00-021-1119		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted			
NaHCO ₃		2th		i	h	k	l
Sodium Hydrogen Carbonate Nahcolite		14.953		6	-1	1	0
		18.277		14	0	2	0
		21.820		6	-1	2	0
		23.772		2	2	0	0
		25.577		16	2	1	0
		27.421		6	-1	0	1
		28.967		25	-1	1	1
		30.064		100	-2	2	0
		33.280		14	-1	2	1
		34.467		90	1	2	1
		36.604		2	-2	3	0
		37.153		2	2	1	1
		37.604		6	0	3	1
		39.046		14	-1	3	1
		39.967		2	1	3	1
		40.663		18	2	2	1
		42.867		2	-3	0	1
		44.554		18	-2	4	0
		45.692		6	-3	3	0
46.159		14	2	3	1		
47.020		6	-3	2	1		
47.835		16	1	4	1		
48.596		4	4	0	0		
49.991		2	3	2	1		
51.347		2	-2	4	1		
52.716		10	0	1	2		
54.337		6	3	3	1		
55.368		6	0	2	2		
56.141		4	-1	2	2		
57.052		14	-2	1	2		
58.357		6	1	6	0		
59.221		2	2	0	2		
60.069		2	3	4	1		
60.810		14	-1	3	2		
62.728		4	5	1	0		
63.444		4	-3	1	2		
64.578		4	1	6	1		
65.599		2	-3	5	1		
66.817		2	-5	1	1		
68.311		2	1	7	0		
69.348		4	5	0	1		
69.999		2	5	1	1		
70.541		2					
72.805		4	-1	5	2		
73.729		2	-3	6	1		
74.541		2	1	7	1		
76.372		2	4	5	1		
77.103		2	4	1	2		
78.230		2	-5	4	1		
79.001		2	6	2	0		
79.236		2	4	2	2		
80.191		2	-6	1	1		
81.339		4	5	4	1		
83.307		2	-3	7	1		
84.018		2	6	1	1		
85.110		4	-1	8	1		
86.235		2	-6	3	1		
87.592		2	6	4	0		
89.103		2	2	1	3		
90.144		2	-3	0	3		
91.215		2	-6	4	1		
92.205		4	1	9	0		
94.736		2	7	2	0		
95.335		4	3	0	3		
96.562		2	-2	4	3		
96.937		4	-3	3	3		
98.869		2	-3	7	2		
Lattice : Monoclinic		Mol. weight = 84.01					
S.G. : P21/n (14)		Volume [CD] = 257.76					
a = 7.52500		Dx = 2.165					
b = 9.72000		beta = 93.32					
c = 3.53000							
a/b = 0.77418		Z = 4					
c/b = 0.36317							
Deleted and rejected by: Deleted by 15-700.							
Data collection flag: Ambient.							
Fahey, Mrose., U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, volume 405, page 1 (1962)							
Radiation : Cu		Filter : Not specified					
Lambda : 1.54056		d-sp : Not given					
SS/FOM : F30= 3(0.1540,63)							

