

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยบูรพา
ต.แสนสุข อ.เมือง จ.ชลบุรี 20131

รหัสโครงการ 44500 2554A10862002

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาสูตรฟิล์มห่อหุ้มผลิตภัณฑ์อาหารจากพอลิแลคติกแอซิดและ
วัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตร

Films Development from Poly Lactic Acid and Agricultural Waste for
Food Products

สมคิด ใจตรง

หัวหน้าโครงการวิจัย

คณะเทคโนโลยีการเกษตร

มหาวิทยาลัยบูรพา วิทยาเขตสระแก้ว

เจิมขวัญ สังข์สุวรรณ

ผู้ร่วมวิจัย

ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุ คณะอุตสาหกรรมเกษตร

- 8 ส.ค. 2558 มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

A00107344

346971

0172777

เริ่มบริการ

16 ก.ค. 2558

สนับสนุนโดย สำนักบริหารโครงการส่งเสริมการวิจัยในอุดมศึกษา

และพัฒนามหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ

สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

กิตติกรรมประกาศ

รายงานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี ผู้วิจัยขอขอบคุณหน่วยงานส่งเสริมการวิจัย มหาวิทยาลัยบูรพา รวมทั้งสำนักบริหารโครงการส่งเสริมการวิจัยในอุดมศึกษาและพัฒนา มหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ สำนักคณะกรรมการการอุดมศึกษา ที่ได้ให้การสนับสนุนทุนอุดหนุนการวิจัย ซึ่งได้รับการจัดสรรงบประมาณการวิจัยประจำปี 2554 ในการทำวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตศรีราชา ที่ให้การอนุเคราะห์ ใช้สถานที่และอุปกรณ์สำหรับการทำวิจัย และขอขอบคุณผู้เกี่ยวข้องอื่นๆ ทุกท่าน ที่ให้การสนับสนุนงานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดี

สมคิด ใจตรง
เจิมขวัญ สังข์สุวรรณ

บทคัดย่อ

การผลิตฟิล์มจากพอลิแลคติกแอซิดเป็นส่วนประกอบหลักร่วมกับวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตร ได้แก่ ไคโตซาน เมทิลเซลลูโลส และเปลือกไข่ พบว่าฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดบริสุทธิ์ และพอลิแลคติกแอซิดผสมกับผงเปลือกไข่สัดส่วน 7:3 สามารถขึ้นเป็นแผ่นฟิล์มได้ และมีลักษณะใส และขาวขุ่นตามลำดับ ส่วนเมทิลเซลลูโลสและไคโตซานส่วนผสมไม่เข้ากัน เกิดการแยกเฟสชัดเจน ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มได้ โครงสร้างพื้นผิวของแผ่นฟิล์ม พอลิแลคติกแอซิดบริสุทธิ์ มีลักษณะพื้นผิวก่อนข้างเรียบ และเป็นเนื้อเดียวกัน มีรูพรุน ขนาด 500 ไมโครเมตร เมื่อผสมเปลือกไข่ลงไปในพอลิแลคติกแอซิดทำให้ฟิล์มมีรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นตามสัดส่วนของเปลือกไข่ที่ผสมลงไป ซึ่งมีขนาดของรูพรุนระหว่าง 600 นาโนเมตร ถึง 2 ไมโครเมตร และมีลักษณะพื้นผิวเป็นโครงตาข่าย สำหรับความหนาของฟิล์มพอลิแลคติกบริสุทธิ์ คือ 400 นาโนเมตร และฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดผสมเปลือกไข่ มีค่าระหว่าง 1.3 ถึง 1.8 ไมโครเมตร โครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิดและผงเปลือกไข่มีโครงสร้างเป็นผลึก ส่วนเมทิลเซลลูโลสและไคโตซานมีโครงสร้างเป็นผลึกกึ่งอสัณฐาน ธาตุองค์ประกอบหลัก คือ ธาตุแคลเซียม ฟอสฟอรัส เหล็ก และ ไททานเนียม คุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์มในด้านขีดจำกัดการยืดหยุ่น ร้อยละการยืด และโมดูลัสความยืดหยุ่นพบว่าเมื่อผสมผงเปลือกไข่ลงไปในพอลิแลคติกแอซิด จะช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับแผ่นฟิล์ม ทำให้ฟิล์มมีคุณสมบัติทนต่อแรงกระทำฉับพลันและวัสดุมีความสามารถในการขึ้นรูปได้มากขึ้น และประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย *Escherichia coli* เพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของเปลือกไข่ที่ผสมลงไป

คำสำคัญ:

พอลิแลคติกแอซิด ฟิล์มผสมจากวัสดุธรรมชาติ วัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตร เปลือกไข่
ยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย

Abstract

Poly(lactic acid) (PLA) based composite films with different type of agricultural waste, such as chitosan, methylcellulose and eggshell, were prepared using a solvent casting method and their physical, chemical and antibacterial properties were investigated. The results showed that PLA and PLA-eggshell (PLA-ES) (7:3) can be create the composite films, transparency and opaque white, respectively. The surface structure of films was evaluated by scanning electron microscopy (SEM). PLA films surfaces showed homogeneous and a numerous of pores, 500 nm pore size, eggshell increased pore size of films range from 600 nm to 2 μm with stacked layers of composite films. Films thickness of PLA and PLA-ES films were 400 nm and 1.3 to 1.8 μm , respectively. Structure of PLA and eggshells were crystalline, while the chitosan and methyl cellulose were Semi-crystalline. The main element in composite film is Ca, P, and Ti. The eggshell in composite films were improved physical properties, significant increase in hardness and reinforcement of film. The PLA-ES composite film showed antimicrobial function inhibit growth of *Escherichia coli*.

Keywords:

Poly(lactic acid), Biomaterial composite film, Agricultural waste, Eggshell, Antibacterial

สารบัญเรื่อง

เรื่อง	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
สารบัญเรื่อง	ง
สารบัญตาราง	จ
สารบัญภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ตรวจสอบเอกสาร	3
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการดำเนินวิจัย	10
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการวิจัย	15
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินวิจัย	40
ผลผลิต (output)	41
รายงานการเงิน	46
บรรณานุกรม	47
ภาคผนวก	49
ประวัตินักวิจัยและคณะ	50

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2-1	การจำแนกประเภทของพลาสติกชีวภาพ	4
4-1	ปริมาณธาตุองค์ประกอบของพอลิแลคติกแอซิด (PLA) ไคโตซาน เมทิลเซลลูโลส เปลือกไข่จากโรงงาน และตลาด	25
4-2	แสดงการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มของฟิล์มผสม	26
4-3	ลักษณะของแผ่นฟิล์ม	27
4-4	แสดงความเป็นได้ของฟิล์มผสม PLA : ES	28
4-5	ลักษณะของแผ่นฟิล์ม PLA และ PLA:ES ในอัตราส่วนต่างๆ	29
4-6	ปริมาณธาตุองค์ประกอบทางเคมีของแผ่นฟิล์ม	33
4-7	ความสามารถในการละลายน้ำและความหนาของฟิล์ม	36

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2-1	วัฏจักรของพลาสติกที่ย่อยสลายตัวได้ทางชีวภาพ	7
2-2	กระบวนการผลิตพอลิแลคติกแอซิด	8
3-1	แผนภูมิแสดงขั้นตอนการวิจัย	10
4-1	แผนภาพ XRD ของพอลิแลคติกแอซิด (PLA) , โคอาน (CS) , เมทิลเซลลูโลส (MC) และเปลือกไข่ (ES)	16
4-2	แผนภาพ XRD ของเปลือกไข่จากโรงงาน (ES-F) และห้างสรรพสินค้า (ES-M)	17
4-3	แผนภาพ XRD ของ โคอาน (CS) และเมทิลเซลลูโลส (MC)	19
4-4	ปริมาณธาตุองค์ประกอบของพอลิแลคติกแอซิด (PLA)	20
4-5	ปริมาณธาตุองค์ประกอบของโคอาน (CS)	21
4-6	ปริมาณธาตุองค์ประกอบของเมทิลเซลลูโลส (MC)	22
4-7	ปริมาณธาตุองค์ประกอบของเปลือกไข่จากโรงงาน (ES-F)	23
4-8	ปริมาณธาตุองค์ประกอบของเปลือกไข่จากห้างสรรพสินค้า (ES-M)	24
4-9	แสดงสมบัติการส่องผ่านแสงของฟิล์ม	30
4-10	แผนภาพ XRD ของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด ที่ผสมกับเปลือกไข่จากห้างสรรพสินค้า	32
4-11	แสดงภาพถ่ายพื้นผิว และภาพตัดขวางของฟิล์ม PLA (A1-A2), PLA:ES (9:1) (B1-B2), PLA:ES (8:2) (C1-C2) และ PLA:ES (7:3) (D1-D2), ที่กำลังขยาย 10000X และ 5000X ตามลำดับ	34
4-12	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ขีดจำกัดการยืดหยุ่น ร้อยละการยืด และ โมดูลัส ความยืดหยุ่น	37
4-13	คุณสมบัติด้านแรงดึงและการยืด	38
4-14	ประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อ <i>E. coli</i> ของแผ่นฟิล์ม	39

บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญ และที่มาของปัญหา

ปัจจุบันนี้พลาสติกได้เข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันของมนุษย์เพิ่มมากขึ้น และมีการใช้พลาสติกกันอย่างกว้างขวาง โดยจะพบว่าผลิตภัณฑ์เกือบทุกชนิดที่เราซื้อ อาหารส่วนใหญ่ที่เรารับประทาน และเครื่องใช้จำนวนมากที่เราใช้ล้วนผลิตขึ้นหรือถูกบรรจุอยู่ในภาชนะที่เรียกว่าพลาสติกด้วยกันทั้งสิ้น การใช้พลาสติกมีปริมาณสูงขึ้นตามปริมาณประชากรโลกที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในแต่ละปี เนื่องจากพลาสติกมีคุณสมบัติที่หลากหลาย และยังสามารถนำมาปรับให้ตรงตามความต้องการต่อการใช้งานต่างๆ และเมื่อมีการใช้พลาสติกเป็นจำนวนมากจึงส่งผลให้ของเหลือทิ้งที่มาจากผลิตภัณฑ์พลาสติกย่อยมีปริมาณมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งผลิตภัณฑ์พลาสติกมีระยะเวลาในการสลายตัวนาน อีกทั้งยังตกค้างในดิน และส่งผลให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ซึ่งสมบัติของพลาสติกที่ย่อยสลายช้ากลายเป็นปัญหาไปทั่วโลก เพราะถ้าไม่มีการกำจัดที่ถูกต้องก็จะมีแต่ทับถมกันมากขึ้นเรื่อยๆ จากเหตุผลดังกล่าวข้างต้นจึงเป็นประเด็นปัญหาที่สำคัญ และต้องหาวิธีการแก้ไขอย่างเร่งด่วน ดังนั้นวิธีการแก้ไขปัญหาดังกล่าวทางหนึ่งคือ การใช้วัสดุที่สามารถย่อยสลายได้มาพัฒนาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติก ซึ่งในช่วงเวลาหลายสิบปีที่ผ่านมา มีงานวิจัยและการพัฒนาพลาสติกย่อยสลายได้ (degradable plastic) เป็นจำนวนมาก ซึ่งบรรจุภัณฑ์เหล่านี้ได้ผลิตจากวัสดุชีวภาพจึงช่วยลดปัญหาขยะลงได้ อีกทั้งยังช่วยลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดขยะพลาสติก การจัดการด้านของเสียจากขยะพลาสติก และลดระยะเวลาของการฝังกลบขยะลงได้อีกด้วย

วัสดุที่นำมาผลิตเป็นพลาสติกชีวภาพที่ได้จากผลิตผลทางการเกษตร ได้แก่ สตาร์ชจากพืชต่างๆ เช่น มันสำปะหลัง ข้าว ข้าวโพด มันฝรั่ง เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีผลิตผลจากกระบวนการหมักคาร์โบไฮเดรตโดยแบคทีเรียในสกุล *Lactobacilli* (Hartmann, 1998) คือ พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) ซึ่งมีคุณสมบัติ คือ ไม่มีสี มีความใส เหนียว และสามารถนำมาผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์แบบต่างๆ ได้หลากหลาย ซึ่งพอลิแลคติกแอซิด มีระยะเวลาการสลายตัวในธรรมชาติ ประมาณ 6 เดือน ถึง 2 ปี เมื่อเทียบกับพลาสติกในห้องตลาด (เช่น polystyrene และ polyethylene) ซึ่งใช้เวลาสลายตัวประมาณ 500-1,000 ปี (Sinclair, 1996) จึงได้มีการพัฒนาพลาสติกชีวภาพมาใช้ทดแทนพลาสติกที่ผลิตจากปิโตรเคมี แต่อย่างไรก็ตามการใช้พลาสติกชีวภาพในปัจจุบันยังไม่เป็นแพร่หลาย เนื่องจากต้นทุนของวัตถุดิบในการผลิตพลาสติกชีวภาพมีราคาสูง ประกอบกับผู้บริโภคส่วนใหญ่ยังไม่คำนึงถึงความสำคัญของการใช้พลาสติกชีวภาพมากนัก ในอดีตได้มีการนำพอลิแลคติกแอซิดมาพัฒนาเป็นพลาสติกชีวภาพบ้างแล้ว แต่พอลิแลคติกแอซิดมีราคาค่อนข้างสูง จึงไม่เป็นที่นิยมกันกว้างขวางนัก และไม่สามารถนำไปใช้แทนฟิล์มพลาสติกที่ใช้กันอย่างทั่วไปได้ จึงได้มีการพัฒนาหาสารผสมเพื่อลดต้นทุนการใช้พอลิแลคติกแอซิด และการผลิตฟิล์มพลาสติกที่มาจากพอลิแลคติกแอซิดอย่างเดียว อาจมีคุณสมบัติและประสิทธิภาพไม่เพียงพอ เมื่อเทียบกับฟิล์มพลาสติกที่ได้มาจากพอลิแลคติกแอซิดและสารผสมอื่นที่ผลิตเป็นฟิล์มพลาสติก ดังนั้นในการศึกษาค้นคว้าครั้งนี้จึงได้มีการเติมโคโคซาน เมทิลเซลลูโลส และ

ผงเปลือกไข่ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติและประสิทธิภาพให้กับฟิล์มพลาสติก ซึ่งไคโตซานและเมทิลเซลลูโลสมีคุณสมบัติที่สามารถบริโภคได้ ไม่เป็นพิษ สามารถย่อยสลาย และยังมีคุณสมบัติในการกั้นการผ่านเข้าออกของน้ำได้ดี อีกทั้งเปลือกไข่ที่มีส่วนประกอบหลักเป็นแคลเซียมก็สามารถสร้างความแข็งแรงให้กับแผ่นฟิล์มพลาสติก และยังเป็นกรนำเอาวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาใช้ให้เกิดประโยชน์อีกด้วย

วัตถุประสงค์

1. เพื่อเตรียมพลาสติกจากพอลิแลคติกแอซิด ร่วมกับวัสดุธรรมชาติ
2. เพื่อทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพ-เคมี ของฟิล์มที่เตรียมได้

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้พลาสติกชีวภาพจากวัสดุธรรมชาติ
2. สามารถนำวัสดุเหลือทิ้งจากธรรมชาติมาใช้ประโยชน์
3. นำเสนอผลงานวิจัยในระดับชาติ และ/หรือ ตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับชาติหรือนานาชาติ

ขอบเขตการศึกษา

ใช้วัสดุจากธรรมชาติ และวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาพัฒนาเป็นพลาสติกชีวภาพ โดยใช้พอลิแลคติกแอซิด เป็นส่วนประกอบหลักของพลาสติก นำมาผสมกับไคโตซาน เมทิลเซลลูโลส และเปลือกไข่ จากนั้นทดสอบคุณสมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้ เปรียบเทียบกับฟิล์มที่เตรียมได้จากพอลิแลคติกแอซิด

บทที่ 2

ตรวจเอกสาร

2.1 พลาสติกสลายตัวได้ทางชีวภาพ (Compostable plastics)

พลาสติกสลายตัวได้ทางชีวภาพ ตามคำจำกัดความของมาตรฐานการทดสอบของกลุ่มสหภาพยุโรป (EN 13432) ประเทศสหรัฐอเมริกา (ASTM D-6400) และมาตรฐานระดับนานาชาติ (ISO 17088: 2008) คือ พลาสติกที่เกิดจากวัตถุดิบชีวมวล หรือวัตถุดิบทางการเกษตร ที่วัตถุดิบเหล่านี้สามารถปลูกทดแทนใหม่ได้ หรือวัตถุดิบจากปิโตรเคมี (petroleum-based biodegradable plastics) พลาสติกสลายตัวได้ทางชีวภาพเมื่อผ่านการหมักทางชีวภาพ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ สารประกอบอินทรีย์ และมวลชีวภาพ ซึ่งกระบวนการหมักนี้ต้องไม่ทิ้งสิ่งแปลกปลอม หรือสารพิษไว้ ตัวอย่างของพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เช่น พลาสติกที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบพื้นฐาน (starch-based plastics) กรดพอลิแล็กติก (polylactic acid) พอลิไฮดรอกซีแอลคาโนเอต (polyhydroxyalkanoates) และพอลิบิวทีลีนซัคซิเนต (polybutylene succinate) (วันทนี และคณะ, 2552)

การพัฒนาของอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพในประเทศไทย ในช่วงเริ่มต้นจะเน้นไปสู่การพัฒนาพลาสติกชีวภาพที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ (Compostable plastics) และใช้วัตถุดิบที่ได้จากทรัพยากรหมุนเวียนทดแทนใหม่ได้ (renewable resources) เช่น มันสำปะหลัง ข้าวโพด หรือ อ้อย เป็นต้น

2.2 ประเภทของพลาสติกชีวภาพ

การจำแนกประเภทของพลาสติกตามรายงานชุด Environment Australia Biodegradable Plastics-Development and Environment Impact จัดทำโดยบริษัท Nolan-ITU Pty Ltd. ประเทศออสเตรเลีย และรายงานชุด Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe โดย European Commission's Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies (JRC/IPTS) ประเทศสเปน จำแนกได้เป็น 3 กลุ่มหลัก แสดงดังตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2-1 การจำแนกประเภทของพลาสติกชีวภาพ

ประเภทของพลาสติกชีวภาพ	ชนิด	คุณสมบัติ	แหล่ง/การเตรียมวัตถุดิบ
พลาสติกที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบพื้นฐาน	แป้งที่มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic starch) แป้งผสมพอลิเอสเทอร์แบบสายโซ่ตรง (starch-aliphatic polyester blends) แป้งผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (starch-PVA blends)	มีแป้งเป็นส่วนประกอบมากกว่า 70 เปอร์เซ็นต์ และผ่านการทำให้เป็นเจลซึ่งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติ เป็นแป้งผสมกับพอลิเอสเทอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรง	เตรียมได้จากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้ เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์โคโรเดมิ ททดแทนใหม่ได้ เช่น polylactic acid (PLA), Starch-polycaprolactone (PCL), polybutylene succinate (PBS) หรือ polybutylene succinate adipate (PBSA)
พอลิเอสเทอร์	พอลิแลกติกแอซิด (polylactic acid, PLA) พอลิไฮดรอกซีแอลคานอยด์ (polyhydroxyalkanoates, PHAs)	เป็นพอลิเอสเทอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรง ที่มีกรดแล็กติกหรือแล็กไทด์เป็นมอนอเมอร์ เป็นกลุ่มพอลิเอสเทอร์แบบสายโซ่ตรง	เตรียมได้จากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้ ผลิตได้จากธรรมชาติโดยแบคทีเรีย

ตารางที่ 2-1 การจำแนกประเภทของพลาสติกชีวภาพ (ต่อ)

ประเภทของพลาสติกชีวภาพ	ชนิด	คุณสมบัติ	แหล่ง/การผลิตวัสดุดิบ
พอลิคาพรอแล็กโทน (polycaprolactone, PCL)	พอลิเมออร์สังเคราะห์ที่มีคา	เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี	
	พอลิเอสเตอร์สังเคราะห์แบบโซ่ตรงที่	เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีและวัตถุดิบปลูกทดแทนใหม่ได้	
พอลิบิวทีลีนซัคซิเนต (polybutylene succinate, PBS)	เตรียมได้จากโมโนเมอร์ 2 ชนิด คือ 1,4 butanediol และการดัดแปลง	เตรียมจากโมโนเมอร์ 2 ชนิด คือ 1,4 butanediol ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่เตรียมได้จากทั้งผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีและวัตถุดิบปลูกทดแทนใหม่ได้ และการดัดแปลงพอลิโพรพิลีน	
	พอลิบิวทีลีนเทฟทาลेट (polybutylen terephthalate, PBT)	ตรงที่มีวงแหวนอะโรมาติกในโครงสร้าง	เตรียมจากโมโนเมอร์ 2 ชนิด คือ 1,4 butanediol ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่เตรียมได้จากทั้งผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีและวัตถุดิบปลูกทดแทนใหม่ได้ และการดัดแปลงพอลิโพรพิลีน
พอลิไตรเมทิลีนเทอเรฟทาลेट (polytrimethylene terephthalate, PTT)	พอลิเอสเตอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรงที่มีวงแหวนอะโรมาติกในโครงสร้าง	เตรียมได้จากมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ 1,3 propanediol ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่เตรียมได้จากทั้งผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีและวัตถุดิบปลูกทดแทนใหม่ได้ และการดัดแปลงพอลิโพรพิลีน	
	พอลิเอสเตอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรงที่มีวงแหวนอะโรมาติกในโครงสร้าง	เตรียมได้จากมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ 1,3 propanediol และวัตถุดิบปลูกทดแทนใหม่ได้ และการดัดแปลงพอลิโพรพิลีน	

ตารางที่ 2-1 การจำแนกประเภทของพลาสติกชีวภาพ (ต่อ)

<p>พอลิเมอร์ที่สลายตัวได้ ประเภทอื่น</p>	<p>พอลิเอไมด์ (polyamides, PAs) แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ AABB และ AB</p> <p>ประเภท AABB เป็นพอลิเอไมด์สังเคราะห์ประเภท AABB เตรียมได้จากมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ ไดเอมีน ซึ่งเตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ไตรเคมีและกรดไดคาร์บอกซิลิก ส่วน AB เป็นพอลิเอไมด์สังเคราะห์ที่เตรียมได้จากกรดอะมิโนหรือแล็กแทม</p>	<p>เตรียมได้จากทั้งวัตถุดิบที่เตรียมได้จากทั้งผลิตภัณฑ์ไตรเคมีและวัตถุดิบใหม่ได้</p>
<p>พอลิยูรีเทน (polyurethane, PURs)</p>	<p>พอลิยูรีเทนสังเคราะห์ที่เตรียมได้จากโมโนเมอร์ 2 ชนิด คือ ไอโซไซยาเนต เช่น TDI และ MDI</p>	<p>เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ไตรเคมีผสมกับไดออล หรือ พอลิออล เช่น พอลิเอสเตอร์ ที่เป็นวัตถุดิบที่เตรียมได้จากทั้งผลิตภัณฑ์ไตรเคมีและวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้</p>
<p>พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol, PVA)</p>	<p>พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างที่มีพันธะเคมีที่แตกหักง่าย ภายใต้อสงยูวี</p>	<p>เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ไตรเคมี</p>
<p>พอลิเมอร์ที่มีการเติมสารเติมแต่ง</p>	<p>สลายตัวผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส</p> <p>พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างที่มีพันธะเคมีที่แตกหักง่าย ภายใต้อสงยูวี</p> <p>เพื่อให้สามารถสลายตัวได้ (controlled degradation additive master-batches)</p>	<p>เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ไตรเคมี</p>

2.3 วัฏจักรของพลาสติกชีวภาพและผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

การย่อยสลายทางชีวภาพโดยทั่วไป มีกระบวนการ 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกของการย่อยสลายเป็นการย่อยสลายพอลิเมอร์ที่ยังมีขนาดใหญ่และไม่ละลายน้ำ โดยจุลินทรีย์ในธรรมชาติปลดปล่อยเอนไซม์มาภายนอกเซลล์ ทำหน้าที่สลายพันธะของสายโซ่พอลิเมอร์ให้มีขนาดเล็กลง และสามารถแพร่ผ่านผนังเซลล์เข้าไปภายในเซลล์ของจุลินทรีย์ได้ จากนั้นจะเกิดการย่อยสลายในขั้นตอนที่ 2 ได้ผลิตภัณฑ์ คือ พลังงาน และสารประกอบขนาดเล็กที่เสถียรในธรรมชาติ (mineralization) ได้แก่ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซมีเทน น้ำ เกลือแร่ธาตุต่างๆ และมวลชีวภาพ (biomass) (ภาพที่ 2-1)



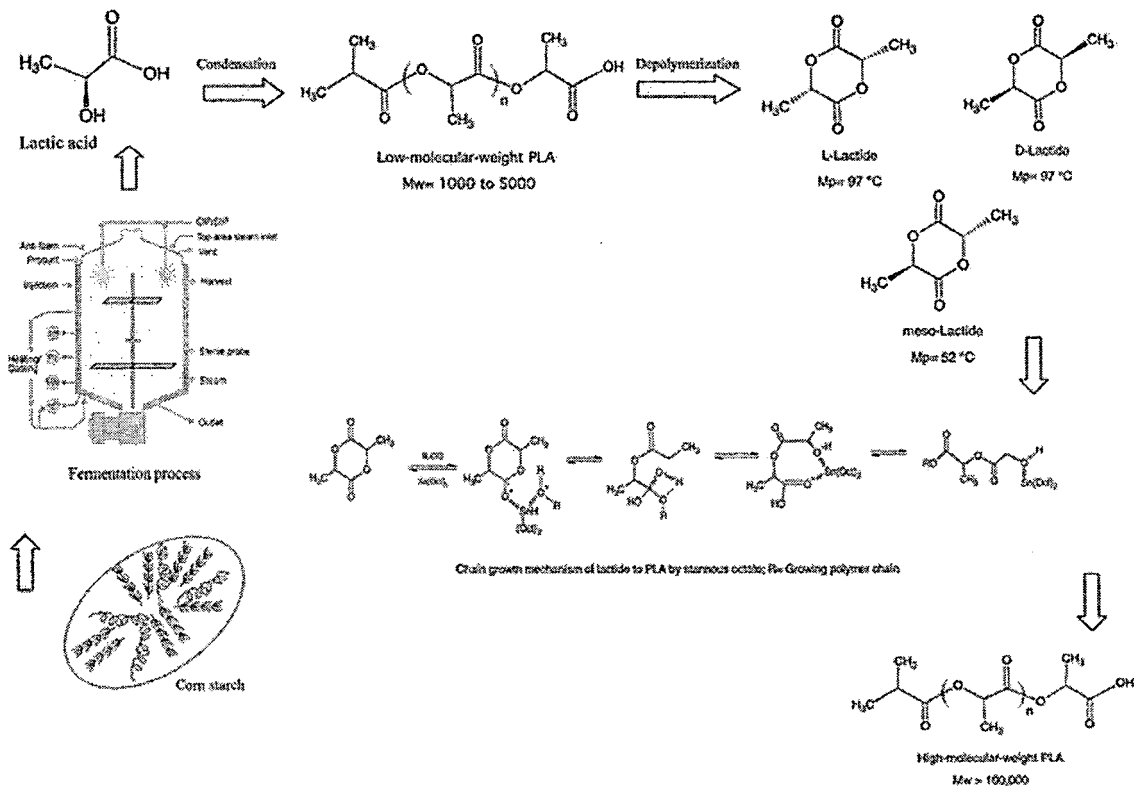
ภาพที่ 2-1 วัฏจักรของพลาสติกที่ย่อยสลายตัวได้ทางชีวภาพ

ที่มา: วันทนีย์ และคณะ (2552)

2.4 พอลิแลกติกแอซิด

พอลิแลกติกแอซิด (polylactic acid, PLA) เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพชนิดหนึ่ง จัดอยู่ในกลุ่มพอลิเอสเทอร์ที่มีสายโซ่ตรง (aliphatic polyester) สังเคราะห์ได้จากกรดแลกติก ซึ่งกรดนี้สามารถผลิตได้จากการหมักแป้งหรือน้ำตาล ดังนั้นพืชที่มีแป้งหรือน้ำตาลเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง ข้าวสาลี หรืออ้อย จึงใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตได้ ซึ่งทรัพยากรเหล่านี้สามารถสร้างขึ้นทดแทนใหม่ได้อย่างต่อเนื่อง (อมรรัตน์, 2554) พอลิแลกติกแอซิดจัดเป็นเทอร์โมพลาสติกที่อยู่ในกลุ่มของพอลิเอสเทอร์ ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นจากกรดแลกติก สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ การผลิตพอลิแลกติกแอซิดสามารถผลิตได้จากกระบวนการหมัก โดยใช้วัตถุดิบที่เป็นทรัพยากรทดแทน เช่น แป้งจากข้าวโพด ผลิตภัณฑ์

จากแป้งมันสำปะหลัง และอ้อย เพื่อผลิตเป็นกรดแล็กติกที่จะนำมาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดต่อไป (ภาพที่ 2-2)



ภาพที่ 2-2 กระบวนการผลิตพอลิแล็กติกแอซิด

ที่มา: Jamshidian et al. (2010)

จากองค์ประกอบพื้นฐานของพอลิแล็กติกแอซิด คือ กรดแล็กติก จึงสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ทำให้พอลิเมอร์ที่ผลิตจากพอลิแล็กติกแอซิดมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าพอลิเมอร์ที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) ซึ่งเป็นวัสดุปิโตรเคมีที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยพอลิแล็กติกแอซิดจะช่วยลดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดภาวะโลกร้อน และช่วยลดปัญหาการสะสมของขยะพลาสติกได้อีกด้วย ผลิตภัณฑ์จากพอลิแล็กติกแอซิดสามารถย่อยสลายได้หรือนำกลับมาใช้ใหม่ได้

โดยวัสดุพอลิแล็กติกแอซิดจะถูกจุลินทรีย์ย่อยสลายภายใต้สภาวะที่เหมาะสมได้เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งจะกลายเป็นสารพื้นฐานของการเจริญเติบโตของพืช และเข้าสู่กระบวนการผลิตกรดแล็กติก เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดครั้งใหม่ (Avinc and Khoddami, 2009) ซึ่งระยะเวลาการย่อยสลายของพอลิแล็กติกแอซิดขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น มวลโมเลกุล ความบริสุทธิ์ อุณหภูมิ ความเป็นกรด-ด่าง จำนวนคาร์บอนซิล หรือไฮดรอกซิลกรุปในโครงสร้าง

โมเลกุลพอลิแลคติกแอซิด การซึมผ่านของน้ำ ชนิดของเอนไซม์ และจุลินทรีย์ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการย่อยสลาย (Park and Xanthos, 2009) นอกจากนี้พอลิแลคติกแอซิดสามารถย่อยสลายได้โดยการต้มด้วยน้ำเดือด หรือ ใช้น้ำร้อน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากพอลิแลคติกแอซิดเป็นกรดแลคติก โมเลกุลเดี่ยว สามารถนำกลับมาใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์ใหม่ได้ (Auras et al., 2004)

2.5 การนำไปใช้ประโยชน์

พอลิแลคติกแอซิดนิยมนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตบรรจุภัณฑ์พลาสติกทนความร้อน นอกจากนี้การเติมพอลิแลคติกแอซิดลงไปในส่วนผสมของพลาสติกชนิดต่างๆ เช่น PVC, LDPE, LLDPE, PP และ PS สามารถช่วยเพิ่มความสามารถในการยึดของวัตถุดิบได้มากขึ้น ปัจจุบันนี้ได้นำพอลิแลคติกแอซิดมาใช้อย่างกว้างขวาง ได้แก่ ด้านการแพทย์ (การปลูกถ่ายกระดูก และ ผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องกับศัลยกรรมความงาม เป็นต้น (Mehta et al., 2005) ด้านเกษตรกรรม พอลิแลคติกแอซิดใช้เป็นวัตถุดิบช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการส่งผ่านตัวยา (Zhao et al., 2004) ด้านการเกษตร โดยใช้พอลิแลคติกแอซิดเป็นส่วนผสมในสารกำจัดศัตรูพืช เพื่อช่วยควบคุมการปล่อยสารออกฤทธิ์ในการควบคุมวัชพืช ส่งผลให้เพิ่มผลผลิตถั่วเหลืองมากขึ้น โดยมีประสิทธิภาพในการเพิ่มพื้นที่ใบ จำนวนฝัก และจำนวนผลมากขึ้น (Chang et al., 1996) และด้านอุตสาหกรรมเกษตร โดยใช้เป็นส่วนประกอบของฟิล์มห่อหุ้มอาหาร กล่องพลาสติกบรรจุอาหาร เป็นต้น (Nampoothiri et al, 2010)

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 ขั้นตอนการวิจัย แผนภูมิขั้นตอนการวิจัย แสดงในภาพที่ 3-1 ประกอบด้วย 2 ส่วนดังนี้

3.1.1 การเตรียมพลาสติกจากวัสดุธรรมชาติ และวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตร โดยใช้พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) เป็นส่วนประกอบหลัก ผสมกับไคโตซาน (chitosan, CS) เมทิลเซลลูโลส (methylcellulose, MC) และเปลือกไข่ (eggshell, ES) ในอัตราส่วน 7:3 ด้วยเทคนิคการหล่อโดยการระเหยของตัวทำละลาย (solvent-evaporate casting technique)

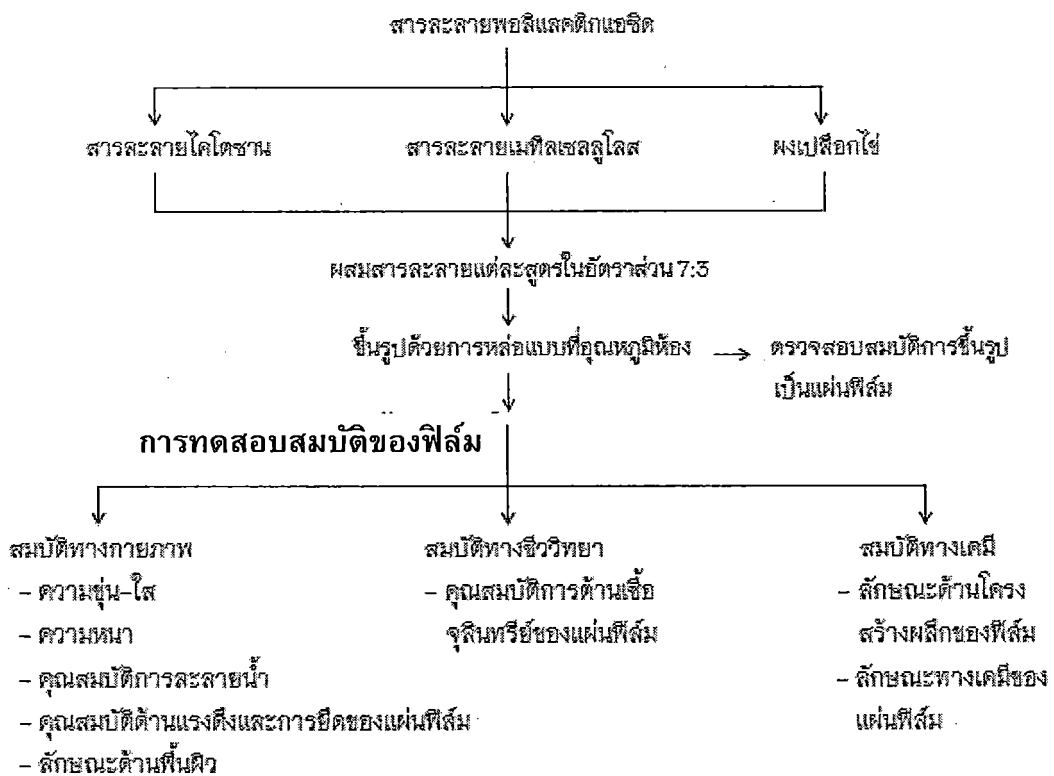
3.1.2 การทดสอบสมบัติของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด พอลิแลคติกแอซิดผสมกับไคโตซาน พอลิแลคติกแอซิดผสมกับเมทิลเซลลูโลส พอลิแลคติกแอซิดผสมกับผงเปลือกไข่ ในอัตราส่วน 7:3

3.1.2.1 สมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความขุ่น-ใส ความหนา คุณสมบัติด้านการซึมผ่านของไอของน้ำ คุณสมบัติด้านแรงดึงและการยืดของแผ่นฟิล์ม ลักษณะด้านพื้นผิว

3.1.2.2 สมบัติทางเคมี ได้แก่ ลักษณะด้านโครงสร้างผลึกของฟิล์ม ลักษณะทางเคมีของแผ่นฟิล์ม

3.1.2.3 สมบัติทางชีววิทยา ได้แก่ คุณสมบัติการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของแผ่นฟิล์ม

การเตรียมฟิล์มพลาสติกจากวัสดุธรรมชาติ



ภาพที่ 3-1 แผนภูมิแสดงขั้นตอนการวิจัย

3.2 วัตถุดิบ และสารเคมี

3.2.1 พอลิแลคติก แอซิด (polylactic acid, PLA)

(Purchased from: NatureWorks LLC, Grade: Commercial, Forms: Pellets)

3.2.2 ไคโตซาน (Chitosan, CS)

(Purchased from: Sigma Aldrich, Grade: Commercial, Forms: Powder)

3.2.3 เมทิลเซลลูโลส (methyl cellulose, MC)

(Purchased from: Sigma Aldrich, Grade: Commercial, Forms: Whi powder)

3.2.4 ผงเปลือกไข่ (eggshell powder, ES)

3.2.5 เอทิลอะซิเตท (ethyl acetate)

(Purchased from: Ajax Finechem, Grade: Commercial, Forms: Liquid)

3.2.6 พอลิเอทธีลีน ไกลคอล (poly ethylene glycol, PEG)

(Purchased from: Merck, Grade: Commercial, Forms: powder)

3.2.7 แอซิติคแอซิด

(Purchased from: Ajax Finechem, Grade: Commercial, Forms: Liquid)

3.2.8 ไนโตรเจนเหลว

3.3 อุปกรณ์และเครื่องมือการวิจัย

3.3.1 เครื่องแก้ววิทยาศาสตร์พื้นฐาน

3.3.2 เครื่องชั่งไฟฟ้าแบบละเอียด

3.3.3 เตาให้ความร้อนพร้อมกวนสารละลาย

3.3.4 ตู้อบให้ความร้อน

3.4 วิธีดำเนินการวิจัย

3.4.1 การเตรียมสารละลายพอลิแลคติกแอซิดและพอลิแลคติกแอซิดผสม

3.4.1.1 การเตรียมสารละลายพอลิแลคติกแอซิด ความเข้มข้น 1% โดยปริมาตร

1. นำพอลิแลคติกแอซิดแช่ในไนโตรเจนเหลว เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดให้ละเอียด
2. ชั่งพอลิแลคติกแอซิด 10 กรัม ในบีกเกอร์ 2,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมสารละลายเอทิลอะซิเตทปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร
3. นำสารละลายไปกวน เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เก็บสารละลายในขวดแก้วก่อนนำไปใช้

3.4.1.2 การเตรียมสารละลายไคโตซาน ความเข้มข้น 1% โดยปริมาตร

1. ชั่งผงโคโคซานจำนวน 10 กรัม ใส่ลงไปในสารละลายกรดแอสติคที่มีความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยปริมาตร ปริมาณ 1,000 มิลลิลิตร
2. นำสารละลายไปกวน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เก็บสารละลายในขวดแก้วก่อนนำไปใช้งาน

3.4.1.3 การเตรียมสารละลายเมทิลเซลลูโลส ความเข้มข้น 1% โดยปริมาตร

1. ชั่งผงเมทิลเซลลูโลส จำนวน 10 กรัม จากนั้นเติมน้ำกลั่น ปริมาณ 1,000 มิลลิลิตร เตรียมสารละลายในบีกเกอร์ขนาด 2,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร
2. นำสารละลายไปกวน เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เก็บสารละลายในขวดแก้วก่อนนำไปใช้งาน

3.4.1.4 การเตรียมฟิล์มจากพอลิแลคติกแอซิดผสม

1. ผสมสารละลายพอลิแลคติกแอซิดต่อสารละลายโคโคซาน สารละลายเมทิลเซลลูโลส และผงเปลือกไข่ ด้วยอัตราส่วน 7:3 ปริมาณ 200 มิลลิลิตร โดยสารละลายที่ได้จะมีความเข้มข้น 1% โดยปริมาตร
2. นำสารละลายผสมที่ได้ไปกวนให้เข้ากันบนเตาให้ความร้อน
3. เติมพอลิเอทธีลีนไกลคอลซึ่งใช้เป็นพลาสติกไซเซอร์ปริมาณร้อยละ 10 ของความเข้มข้นสารละลาย
4. เทสารละลายที่ผสมแล้ว ลงในเพลทแก้วที่ปรับระดับให้เสมอกันปริมาตร 30 กรัม จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
5. ลอกแผ่นฟิล์มที่ได้ออกจากเพลทแก้ว แล้วนำไปเก็บไว้ใน desiccator ก่อนนำแผ่นฟิล์มมาทดสอบคุณสมบัติต่างๆ

3.4.2 การทดสอบสมบัติของแผ่นฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดและพอลิแลคติกแอซิดผสม

3.4.2.1 การทดสอบความขุ่นใสของฟิล์ม

โดยใช้ UV-Vis Spectrophotometer ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสง ในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาว ที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง โดยเครื่องมือนี้จะทำหน้าที่ในการตรวจวัดความเข้มแสงที่ผ่านหรือสะท้อนจากตัวอย่างเปรียบเทียบกับความเข้มแสงจากแหล่งกำเนิด

เครื่องมือทดสอบ : UV-Visible spectrophotometer (dual beam)

3.4.2.2 การวัดความหนาของฟิล์ม

โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

เครื่องมือทดสอบ : LEO รุ่น LEO 1450 VP

3.4.2.3 การทดสอบการละลายน้ำ (water solubility)

การวัดค่าการละลายสามารถหาได้จากน้ำหนักของแผ่นฟิล์มที่หายไป ภายหลังแช่ฟิล์มไว้ในสารละลายฟอสเฟตบัพเฟอร์

$$\text{การละลาย (\%)} = \frac{\text{น้ำหนักฟิล์มก่อนแช่สารละลาย} - \text{น้ำหนักฟิล์มหลังแช่สารละลาย}}{\text{น้ำหนักฟิล์มก่อนแช่สารละลาย}} \times 100$$

3.4.2.4 ทดสอบคุณสมบัติแรงดึง (tensile strength) และการยืด (elongation) ของแผ่นฟิล์ม

หมายถึง ความสามารถในการต้านทานต่อแรงดึงซึ่งมากกระทำที่ปลายแต่ละข้างของแผ่นฟิล์มที่ทดสอบที่มีความกว้างและความหนาคงที่ จนกระทั่งแผ่นทดสอบนั้นขาดจากกัน

เครื่องมือทดสอบ : Universal Testing Machine-Hounsfield H10KM

มาตรฐาน : ASTM D3500

3.4.2.5 ทดสอบลักษณะด้านพื้นผิวของแผ่นฟิล์ม

โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)

สัณฐานวิทยา (morphology) ของแผ่นฟิล์มผสมแต่ละชนิดจะมีความแตกต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างกัน ดังนั้นในการนำแผ่นฟิล์มแต่ละชนิดมาผสมกันจะทำให้สัณฐานเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยอาจเกิดสัณฐานใหม่หรือเกิดการร่วมกันของสัณฐานของแผ่นฟิล์ม

เครื่องมือทดสอบ : LEO รุ่น LEO 1450 VP

3.4.2.6 ทดสอบลักษณะด้านโครงสร้างผลึกของฟิล์ม

โดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-Ray Diffractometer, XRD) การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer, XRD) สามารถใช้ในการวัดความเป็นผลึกและความเข้ากันได้ของแผ่นฟิล์ม โดยการเปรียบเทียบตำแหน่งและความกว้างของยอดกราฟ (Peak) ของแผ่นฟิล์มที่อัตราส่วน 7:3

เครื่องมือทดสอบ : Bruker AXS , Germany Model D8 Advance

3.4.2.7 ทดสอบลักษณะทางเคมีของแผ่นฟิล์ม

โดยใช้ X-ray Fluorescence (XRF) ซึ่งเป็นเครื่องมือในการวิเคราะห์ธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างทดสอบ สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ โดยใช้ได้กับงานวิจัยในหลายๆ ด้าน เช่น วัสดุศาสตร์, ธรณีวิทยา และสิ่งแวดล้อม เป็นต้น

เครื่องมือทดสอบ : Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF)

3.4.2.8 ทดสอบคุณสมบัติการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของแผ่นฟิล์ม

โดยใช้วิธีทดสอบทางจุลชีววิทยา (Kostecki et al, 2004)

บทที่ 4

ผลและวิจารณ์ผลการวิจัย

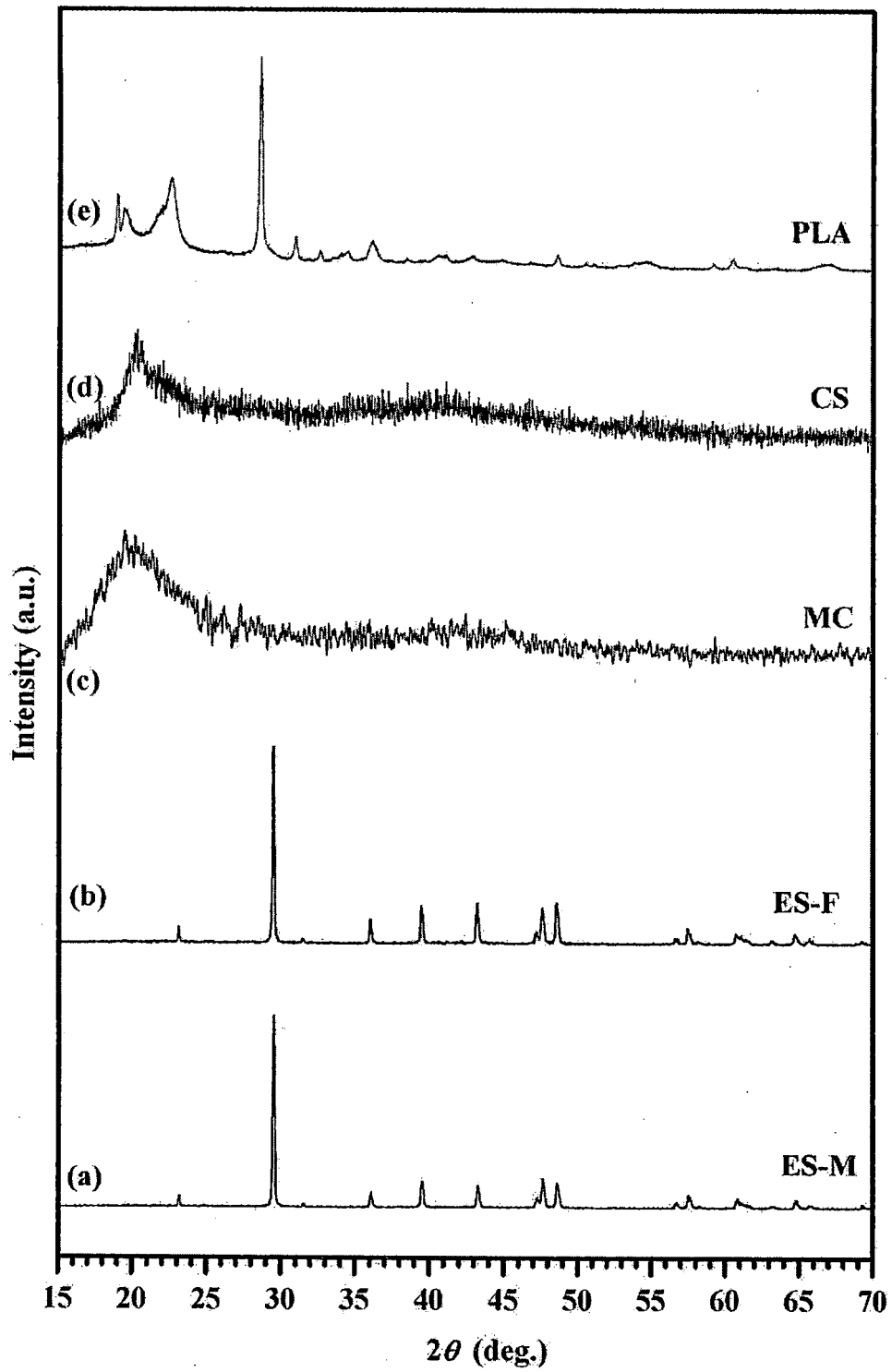
การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม

การวิเคราะห์สมบัติต่างๆของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid; PLA), ฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด : ไคโตซาน (PLA:CS), ฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด : เมทิลเซลลูโลส (PLA:MC) และ ฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด : ผงเปลือกไข่ (PLA:ES) รายละเอียดดังต่อไปนี้

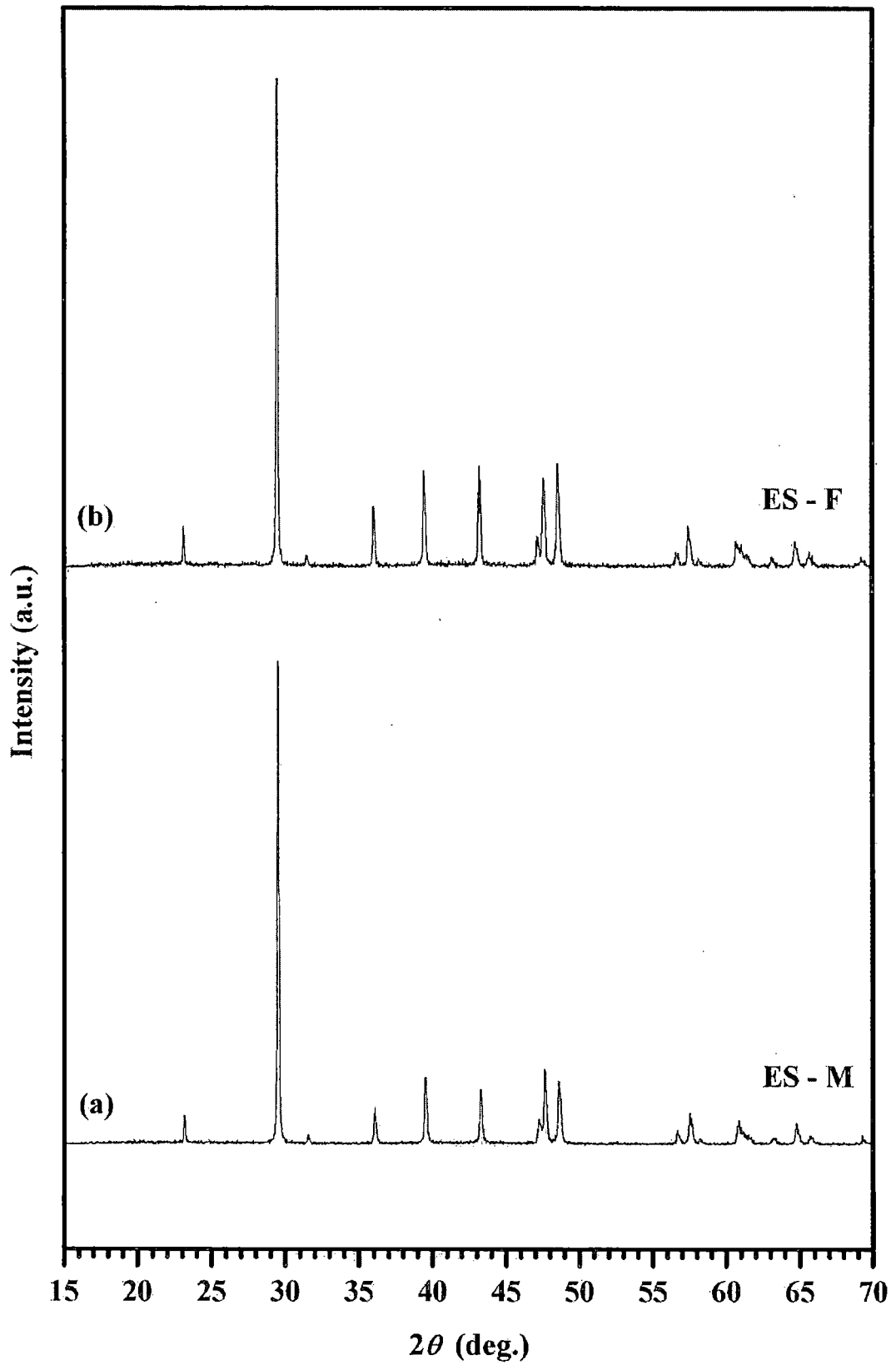
4.1 โครงสร้างทางเคมีของส่วนประกอบหลักและวัสดุผสม

พลาสติกจากวัสดุธรรมชาติ จากพอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid; PLA) ที่เป็นส่วนประกอบหลัก และวัสดุผสม ได้แก่ ไคโตซาน (chitosan; CS) เมทิลเซลลูโลส (methylcellulose; MC) และเปลือกไข่(eggshell; ES) ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD) เป็นการวัดความเป็นผลึกและความเข้ากันได้ของแผ่นฟิล์ม และเครื่อง X-ray Fluorescence (XRF) ซึ่งเป็นเครื่องมือในการวิเคราะห์ธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างทดสอบ

ผลการศึกษาลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังภาพที่ 4-1 (a) - (e) สามารถจำแนกลักษณะทางโครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิด และเปลือกไข่มีลักษณะเป็นผลึก และมีความเป็นผลึกสูงกว่าไคโตซาน (CS) และเมทิลเซลลูโลส (MC) ที่มีลักษณะเป็นอสัณฐาน (amorphous) เมื่อพิจารณาถึงลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของเปลือกไข่ ดังภาพที่ 4-2 (a) และ 2 (b) พบว่าโครงสร้างของเปลือกไข่เมื่อเปรียบเทียบกับลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ กับ แฟ้มข้อมูล JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เป็นลักษณะการเลี้ยวเบนของสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) โดยมีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบ 6 เหลี่ยม (hexagonal) เรียกว่า แคลไซต์ (Calcite) โดยผงเปลือกไข่จากห้างสรรพสินค้า (ES-M) และโรงงาน (ES-F) สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDs หมายเลข 01-085-1108 และ 01-086-2335 ซึ่งเป็นเฟส แมกนีเซียมแคลไซต์ (magnesium calcite phase) ซึ่งลักษณะการวางตัวของระนาบโครงผลึกของผงเปลือกไข่จากโรงงาน มีความแตกต่างจากผงเปลือกไข่จากห้างสรรพสินค้า และเมื่อพิจารณาผลการทดลองจาก เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ (X-ray fluorescence, XRF) พบว่า ES-F มีโลหะ โพแทสเซียม (K) และ ไทเทเนียม (Ti) ปนเปื้อนอยู่ โดยมีปริมาณ โพแทสเซียม มากถึง 0.48% โดยน้ำหนัก จึงน่าจะเป็นสาเหตุที่ทำให้ ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ มีลักษณะการเลี้ยวเบนบางตำแหน่งแตกต่างออกไป



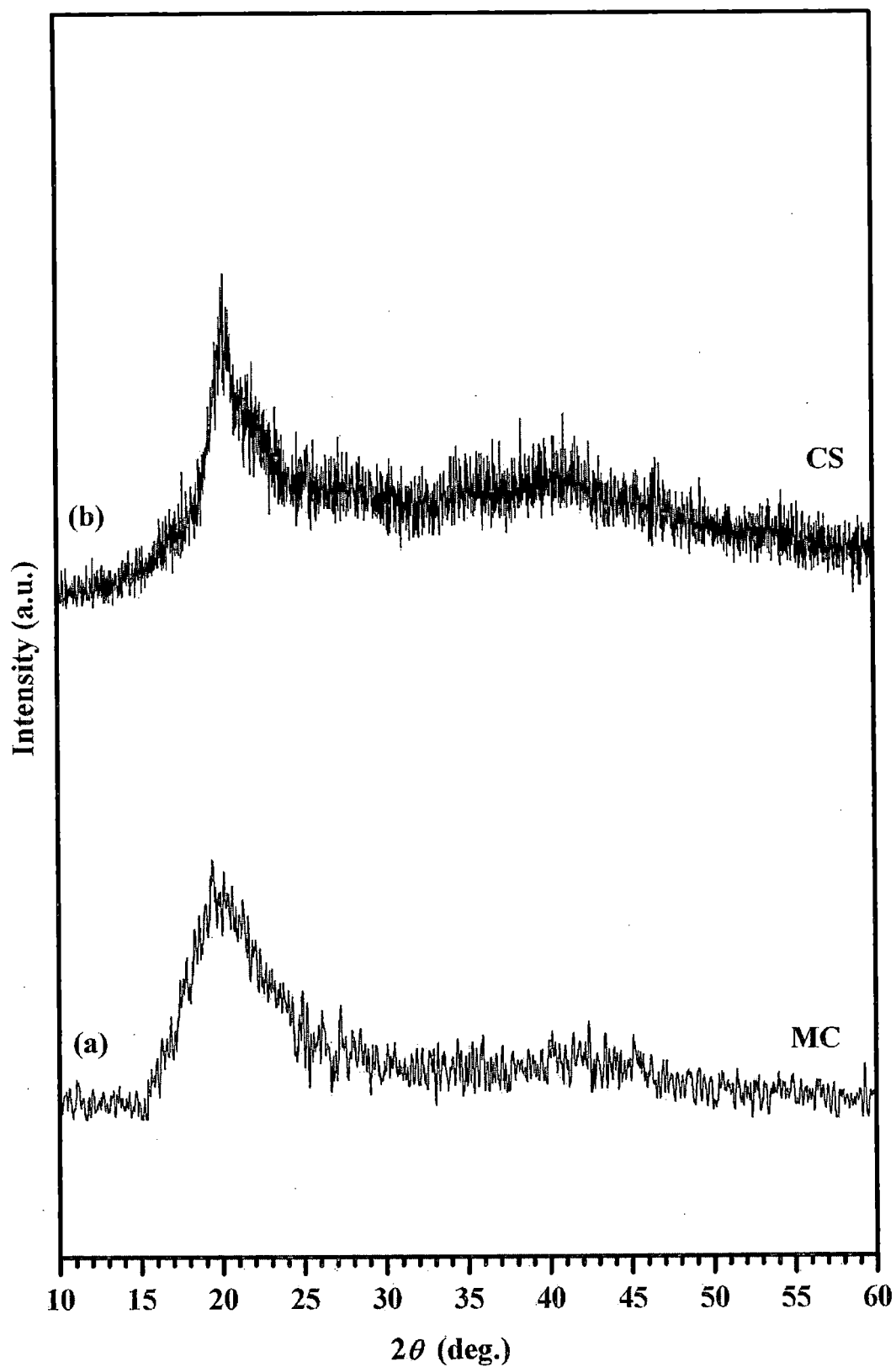
ภาพที่ 4-1 แผนภาพ XRD ของพอลิแลคติกแอซิด (PLA) ,ไคซาน (CS) ,เมทิลเซลลูโลส (MC) และเปลือกไข่ (ES)



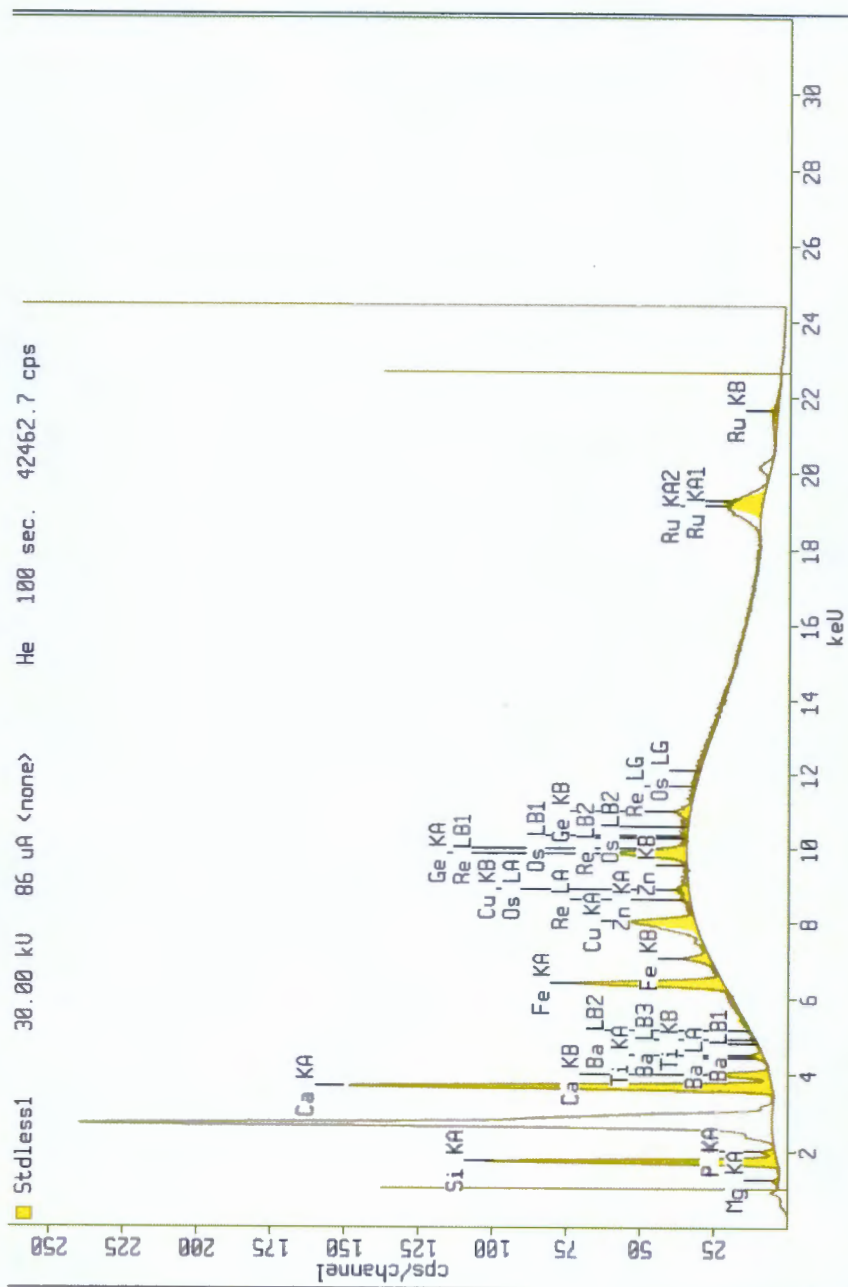
ภาพที่ 4-2 แผนภาพ XRD ของเปลือกไข่จากโรงงาน (ES-F) และห้างสรรพสินค้า (ES-M)

สำหรับภาพที่ 4-3 ได้แสดง ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ ไคโตซาน และเมทิลเซลลูโลส ที่มีลักษณะการเลี้ยวเบนเป็นแบบแถบกว้างยอดไม่แหลม (broad peak) แสดงถึงลักษณะผลึกอสัณฐาน สำหรับลักษณะการเลี้ยวเบนดังภาพที่ 4-3 (a) และ 4-3 (b) สอดคล้องกับผลการวิจัยของ Pinotti (2007) ที่ได้กล่าวถึงลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไคโตซานและเมทิลเซลลูโลส ว่าเมทิลเซลลูโลส จะมีลักษณะผลึกอสัณฐาน (amorphous-crystalline) โดยเมทิลเซลลูโลสจะต้องมียอดแหลมที่มุม $2\theta = 8^\circ$ ที่แสดงถึงลักษณะผลึก และลักษณะการเลี้ยวเบนเป็นแบบแถบกว้างยอดไม่แหลม ที่มุม $2\theta = 20.5-21.5^\circ$ แสดงถึงลักษณะอสัณฐาน ส่วนลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไคโตซานจะแสดงถึงลักษณะอสัณฐานมากกว่าเมทิลเซลลูโลส เนื่องจากไคโตซานมีความเข้มการสะท้อนในลักษณะที่เป็นแถบกว้างยอดไม่แหลมที่มุม $2\theta = 22.8^\circ$

ในส่วนของการศึกษาถึงธาตุองค์ประกอบของวัสดุทั้ง 5 ชนิด ซึ่งพบว่าพอลิแลคติกแอซิดมีจำนวนธาตุองค์ประกอบมากที่สุด คือมี 8 ธาตุ ซึ่งมี Si (Silicon) และ Ca (Calcium) เป็นธาตุองค์ประกอบหลัก สำหรับไคโตซานมีธาตุองค์ประกอบ 6 ธาตุ โดยมี Ca และ Fe (Iron) จำนวนมากกว่าธาตุอื่นอย่างมีนัยสำคัญ ส่วนเมทิลเซลลูโลสมีปริมาณ Cu (Copper) ที่สูง โดยมีปริมาณมากถึง 40.9% ขณะที่เปลือกไข่มีธาตุองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น Ca โดยมีธาตุอื่นเจือปนเพียงเล็กน้อย (ภาพที่ 4-4 ถึง ภาพที่ 4-8) เมื่อพิจารณาถึงธาตุองค์ประกอบของวัสดุทั้ง 5 ชนิด จากตารางที่ 4-1 พบว่า Ca, Ti (Titanium) และ Fe พบในวัสดุทั้ง 5 ชนิด แต่ Si, P (Phosphorus) และ Zn (Zinc) พบเฉพาะในพอลิแลคติกแอซิด ส่วน Cr (Chromium) พบเฉพาะในไคโตซานและ Sr (Strontium) พบเฉพาะในเปลือกไข่

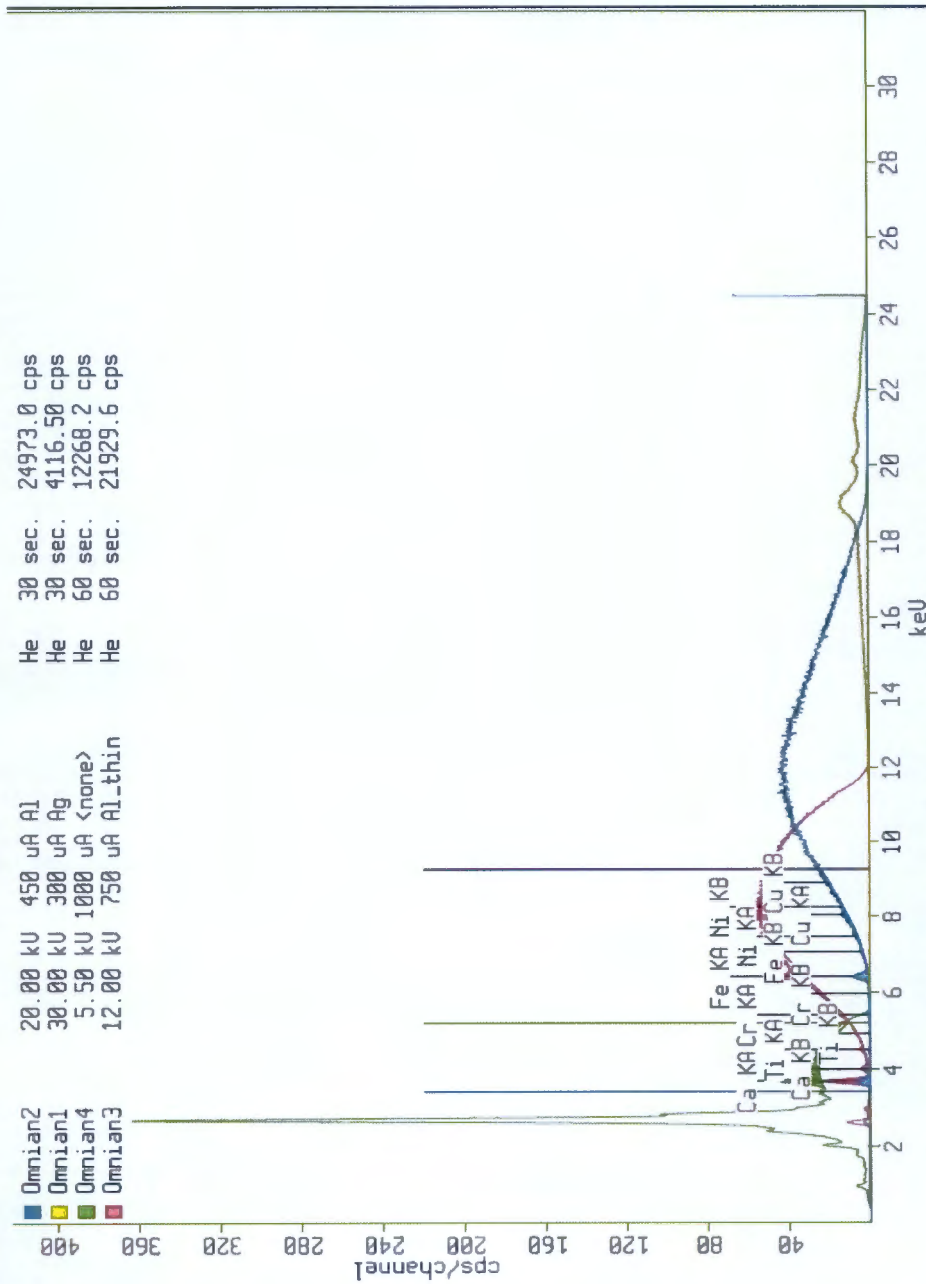


ภาพที่ 4-3 แผนภาพ XRD ของ ไคโตซาน (CS) และเมทิลเซลลูโลส (MC)



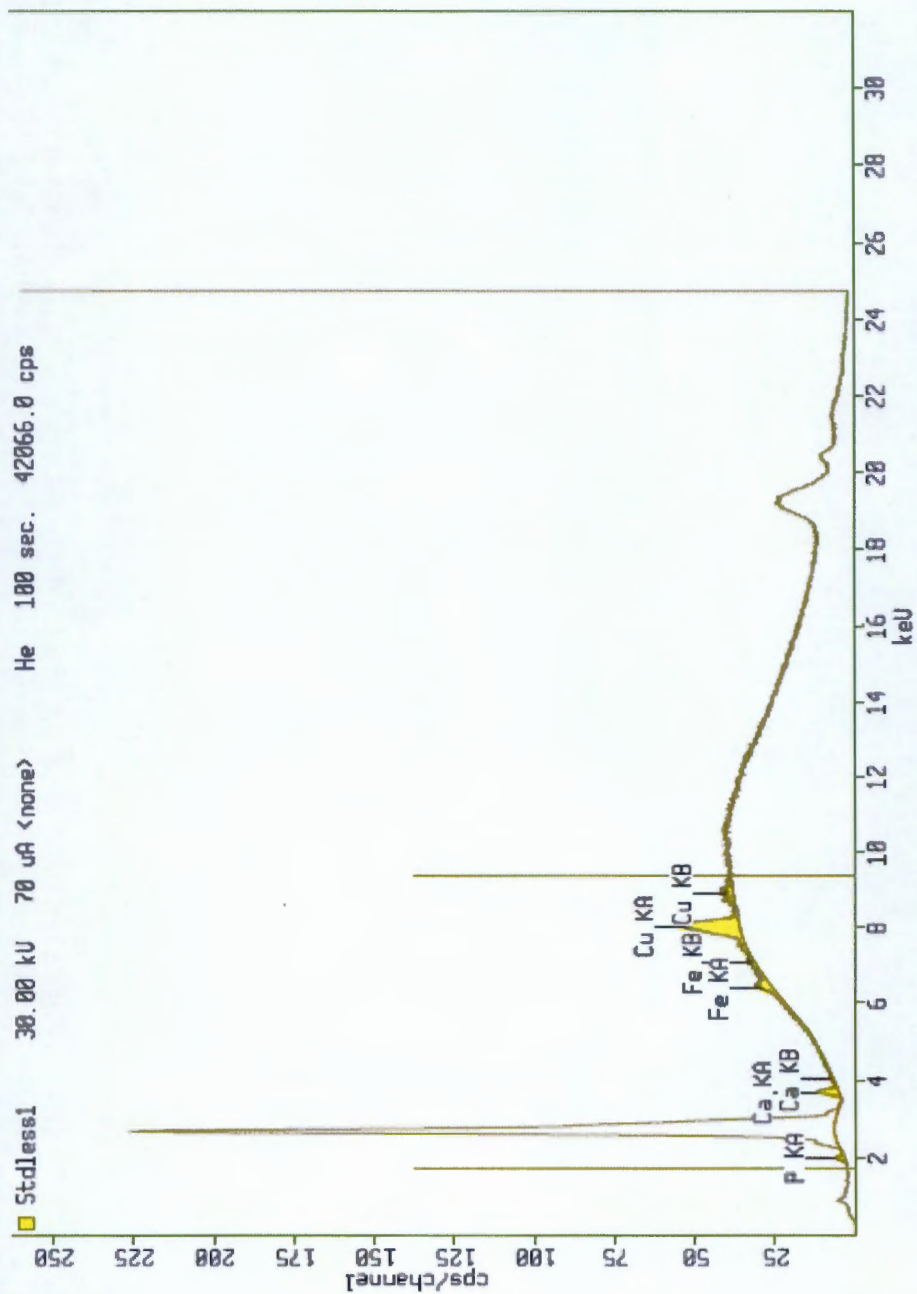
ธาตุองค์ประกอบ	ปริมาณ (wt%)
Mg	9.600
Si	53.900
P	1.700
Ca	24.400
Ti	0.440
Fe	2.500
Zn	0.050

ภาพที่ 4-4 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของพอลิแลคติกแอซิด (PLA)



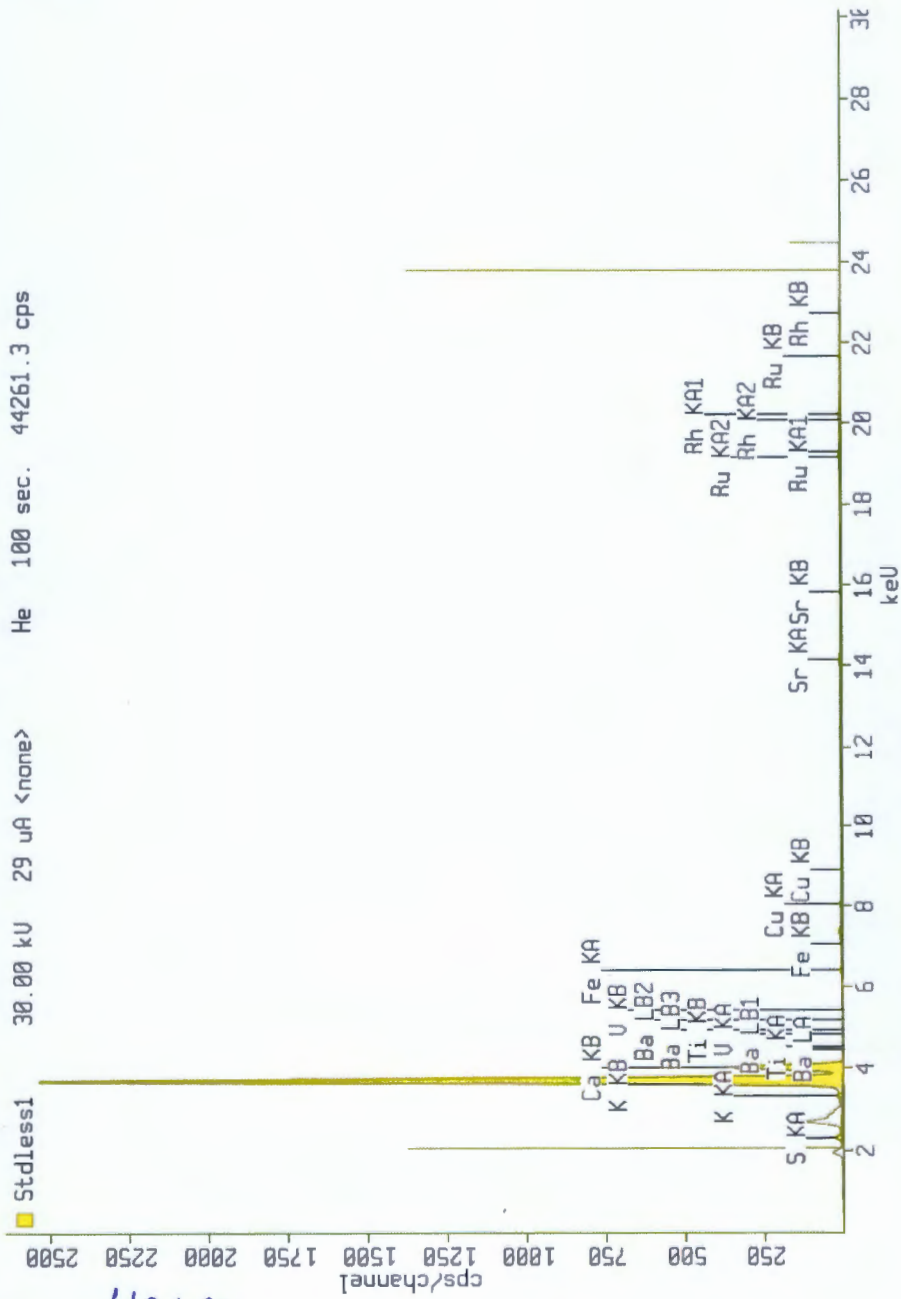
ธาตุองค์ประกอบ	ปริมาณ (wt%)
Ca	64.664
Ti	6.577
Cr	4.554
Fe	17.467
Ni	2.11
Cu	4.629

ภาพที่ 4-5 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของโคโตะซาน (CS)



ธาตุองค์ประกอบ	ปริมาณ (wt%)
P	24
Ca	27
Fe	7.8
Cu	40.9

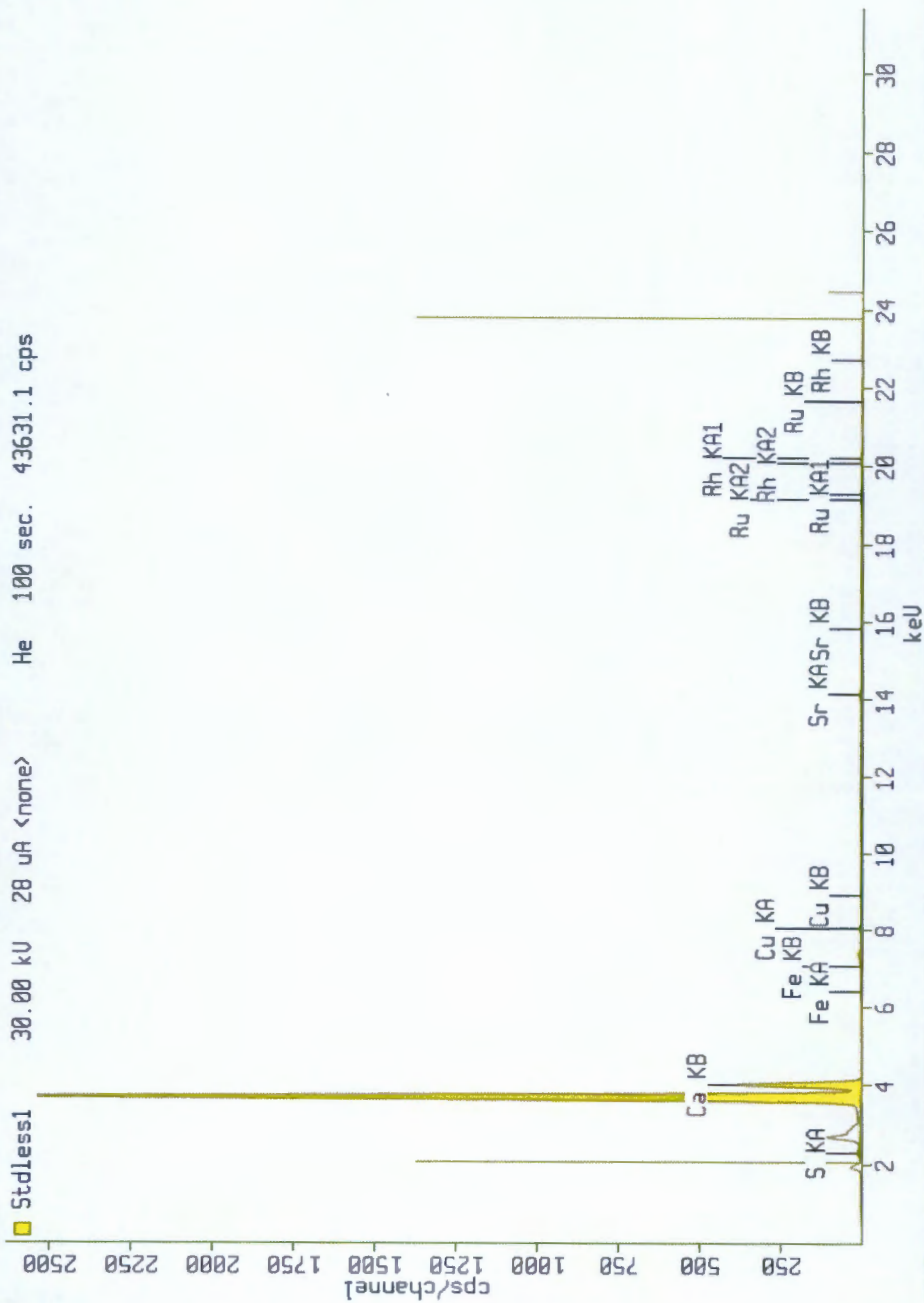
ภาพที่ 4-6 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของเมทิลเซลลูโลส (MC)



668.495
 ๗๒๓๔๗
 ๒.๔

346971

ภาพที่ 4-7 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของเปลือกไข่จากโรงงาน (ES-F)



ธาตุองค์ประกอบ	ปริมาณ (wt%)
Ca	99.030
Fe	0.061
Cu	0.078
Sr	0.120

ภาพที่ 4-8 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของเปลือกไข่จากห้างสรรพสินค้า (ES-M)

ตารางที่ 4-1 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของพอลิแลคติกแอซิด (PLA) ไคโตซาน เมทิลเซลลูโลส
เปลือกไข่จากโรงงาน และตลาด

ธาตุ องค์ประกอบ	ปริมาณ (wt%)				
	PLA	ไคโต ซาน	เมทิล เซลลูโลส	เปลือกไข่ โรงงาน	เปลือกไข่ ตลาด
Mg	9.600	ND	ND	ND	ND
Si	53.900	ND	ND	ND	ND
K	ND	ND	ND	0.483	ND
P	1.700	ND	24	ND	ND
Ca	24.400	64.664	27	97.490	99.030
Ti	0.440	6.577	ND	0.010	ND
Cr	ND	4.554	ND	ND	ND
Fe	2.500	17.467	7.8	0.170	0.061
Ni	ND	2.11	ND	ND	ND
Zn	0.050	ND	ND	ND	ND
Sr	ND	ND	ND	0.130	0.120

ND หมายถึง ตรวจไม่พบ




4.2 ลักษณะของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดผสมวัสดุธรรมชาติ

เมื่อเตรียมฟิล์ม PLA, PLA:CS, PLA:MC, PLA:ES พบว่าฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดที่ไม่ผสม และ ฟิล์ม PLA:ES ตามสัดส่วน 7:3 สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มได้ ยกเว้น PLA:CS และ PLA:MC ที่ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มได้ ซึ่งมีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน มีรอยแยก แตกเป็นส่วนๆอย่างชัดเจน จึงขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มไม่ได้ ผลการทดลองสามารถแสดงในตารางที่ 4-2 และลักษณะของแผ่นฟิล์มแสดงในตารางที่ 4-3

ตารางที่ 4-2 แสดงการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มของฟิล์มผสม

สูตร	สัดส่วน	ขึ้นรูปเป็นฟิล์ม ได้	หมายเหตุ
PLA	10	✓	-
PLA : CS	7 : 3	x	มีการแยกเฟสอย่างชัดเจน จึงไม่สามารถลอกเป็น แผ่นฟิล์มได้
PLA : MC	7 : 3	x	มีการแยกเฟสอย่างชัดเจน จึงไม่สามารถลอกเป็น แผ่นฟิล์มได้
PLA : ES	7 : 3	✓	-

ตารางที่ 4-3 ลักษณะของแผ่นฟิล์ม





สูตร	สัดส่วน	ลักษณะของแผ่นฟิล์ม	หมายเหตุ
PLA	10		มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน มีความใส ลอกเป็นแผ่นฟิล์มได้ง่าย
PLA : CS	7 : 3		ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน มีรอยแยกแตกเป็นลักษณะริ้วๆ ไม่สามารถลอกเป็นแผ่นฟิล์มได้
PLA : MC	7 : 3		มีการแยกเฟสอย่างชัดเจน จึงไม่สามารถลอกเป็นแผ่นฟิล์มได้
PLA : ES	7 : 3		มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน มีสีขาวขุ่น สามารถลอกเป็นแผ่นฟิล์มได้

จากตารางที่ 4-3 ผลทดสอบพบว่าแผ่นฟิล์มที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันเกิดขึ้นเฉพาะ PLA : ES จึงได้ทำการทดสอบในอัตราส่วนผสมที่น้อยลง คือ PLA : ES (9:1) และ PLA : ES (8:2) เพื่อตรวจสอบประสิทธิภาพการเกิดฟิล์มผสมของ PLA : ES ผลการทดลองได้แสดงในตารางที่ 4-4 และลักษณะของแผ่นฟิล์มในอัตราส่วนต่างๆได้ดังแสดงในตารางที่ 4-5

ตารางที่ 4-4 แสดงความเป็นได้ของฟิล์มผสม PLA : ES

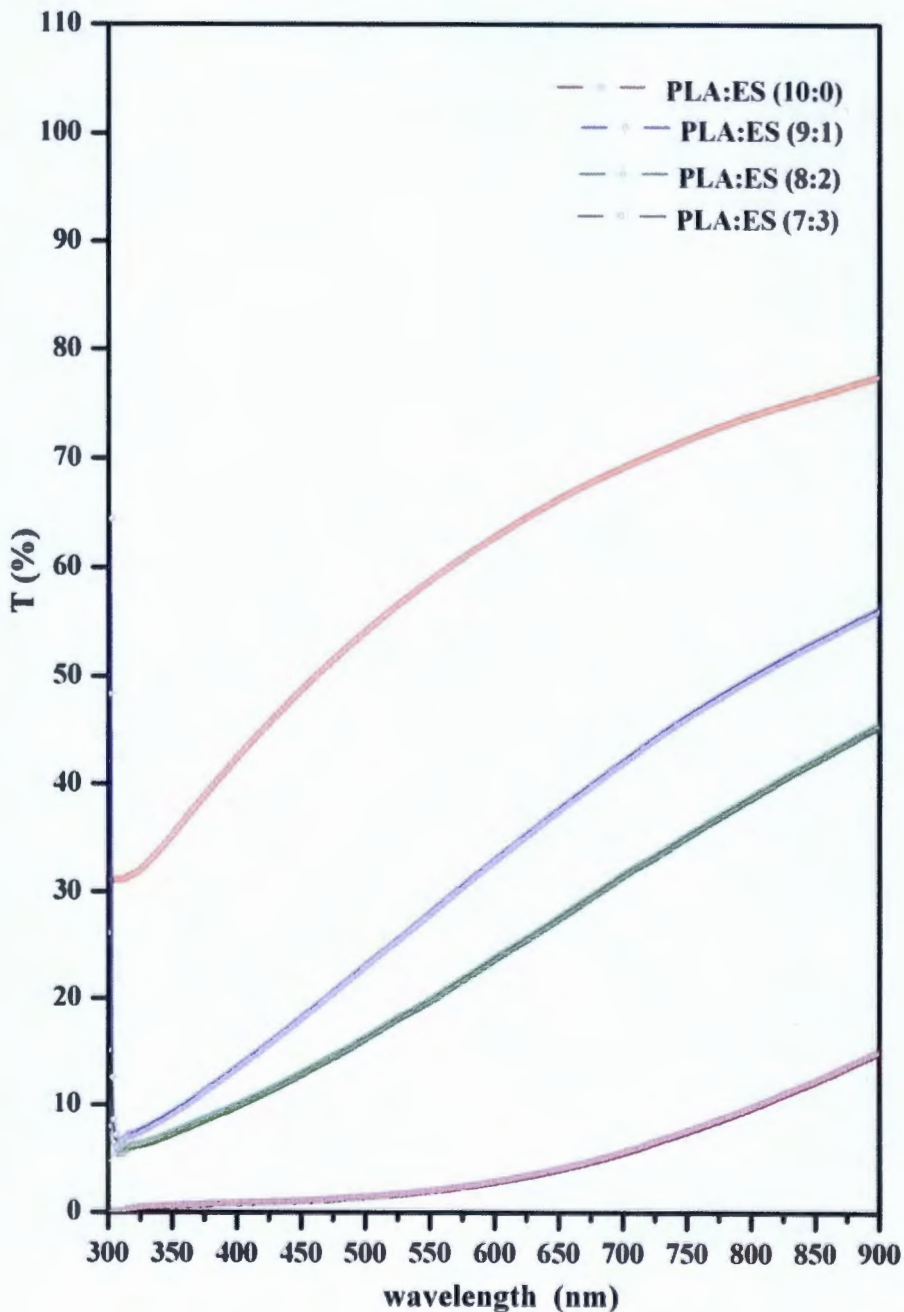
สูตร	สัดส่วน	ขึ้นรูปเป็นฟิล์ม ได้	หมายเหตุ
PLA	10	✓	แผ่นฟิล์มมีลักษณะใส
PLA : ES	9 : 1	✓	แผ่นฟิล์มมีลักษณะขาวขุ่น
PLA : ES	8 : 2	✓	แผ่นฟิล์มมีลักษณะขาวขุ่น
PLA : ES	7 : 3	✓	แผ่นฟิล์มมีลักษณะขาวขุ่น

ตารางที่ 4-5 ลักษณะของแผ่นฟิล์ม PLA และ PLA:ES ในอัตราส่วนต่างๆ

สูตร	สัดส่วน	ลักษณะของแผ่นฟิล์ม	หมายเหตุ
PLA	10		แผ่นฟิล์มมี ลักษณะใส
PLA : ES	9 : 1		แผ่นฟิล์มมี ลักษณะขาวขุ่น
PLA : ES	8 : 2		แผ่นฟิล์มมี ลักษณะขาวขุ่น
PLA : ES	7 : 3		แผ่นฟิล์มมี ลักษณะขาวขุ่น

4.3 สมบัติทางด้านความขุ่น-ใส

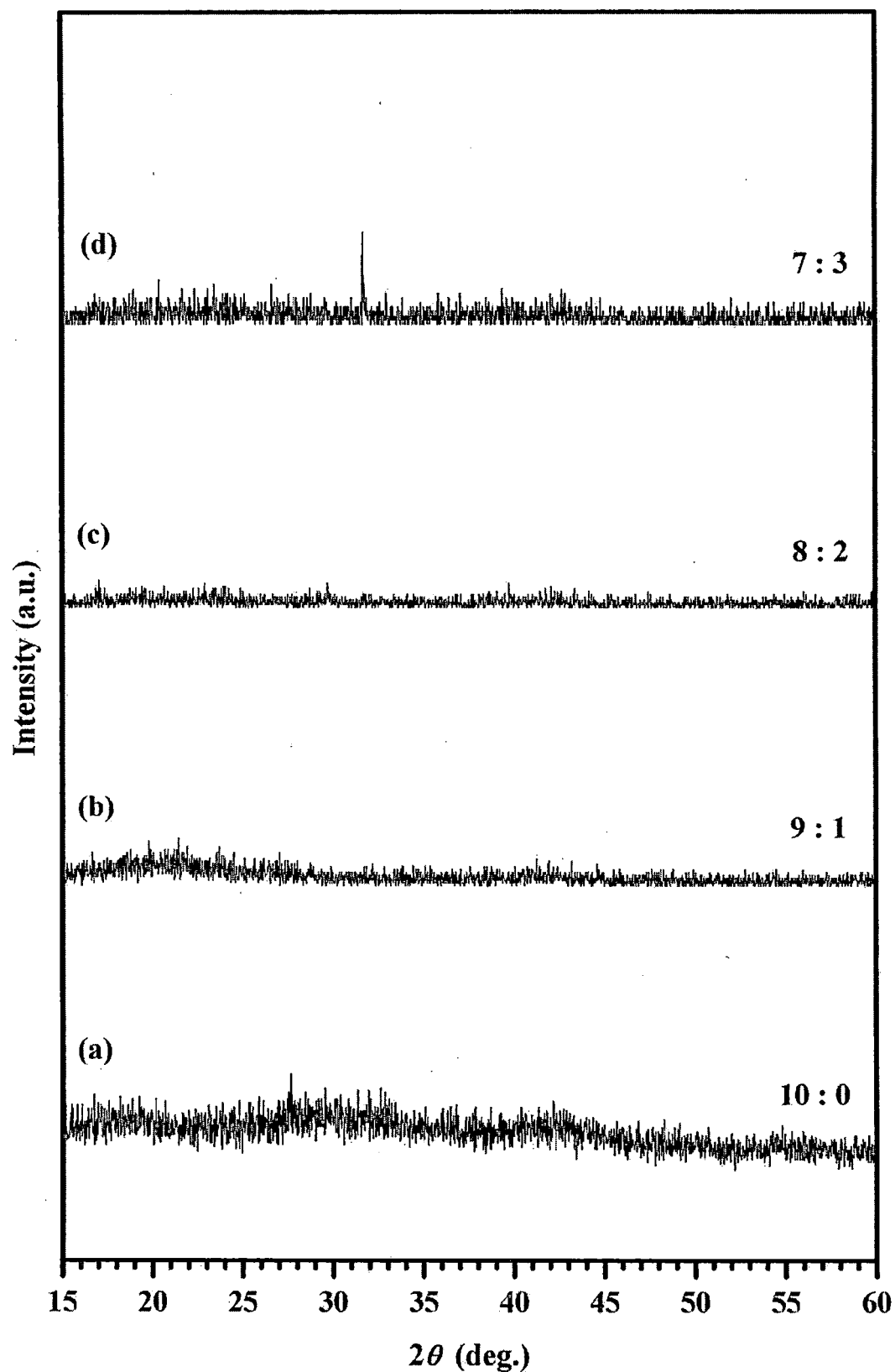
จากการศึกษาสมบัติการส่องผ่านของฟิล์มด้วยเทคนิค UV-visible spectrophotometry ที่ความยาวคลื่นต่างๆ สมบัติการส่องผ่านแสงของฟิล์มแสดงดังภาพที่ 4-9 พบว่าพอลิแลคติก-แอซิด มีลักษณะของแผ่นฟิล์มใสมากที่สุด สำหรับฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดที่ผสมเปลือกไข่ทุกอัตราส่วนมีความใสลดลงอย่างชัดเจน และแปรผันตรงกับปริมาณของผงเปลือกไข่ที่ผสมลงในพอลิแลคติกแอซิด ทำให้มีลักษณะเป็นอนุภาคแขวนลอยอยู่ในฟิล์ม ฟิล์มจึงมีความขุ่นมากขึ้น



ภาพที่ 4-9 แสดงสมบัติการส่องผ่านแสงของฟิล์ม

จากผลการศึกษาถึงลักษณะทางโครงสร้างของฟิล์ม พอลิแลคติกแอซิดผสมผงเปลือกไข่ ในอัตราส่วนต่าง ๆ ตามภาพที่ 4-10 พบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดผสมผงเปลือกไข่ในอัตราส่วน 9:1 และ 8:2 ไม่พบการเลี้ยวเบนซึ่งแสดงถึงลักษณะฟิล์มที่ไม่ได้เกิดโครงสร้างใด ๆ ยกเว้นในอัตราส่วน 7:3 ซึ่งมีปริมาณผงเปลือกไข่สูงที่สุด พบว่า มีลักษณะการเลี้ยวเบนเป็นแบบยอดแหลม ซึ่งแสดงถึงลักษณะผลึกที่ก่อตัวขึ้นในฟิล์ม แต่ลักษณะยอดแหลมนั้นมีความเข้มของการสะท้อนที่มุม $2\theta = 32^\circ$ ซึ่งน่าจะเป็นโครงสร้างของสารประกอบแคลไซต์ที่เติมลงไป ในเนื้อฟิล์มและหลอมรวมกันเป็นเนื้อเดียวกันเป็นชั้นของฟิล์มที่ชัดเจนตามภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (ภาพที่ 4-11)

ในส่วนของคุณสมบัติทางเคมีของแผ่นฟิล์ม สามารถแสดงได้ตามตารางที่ 4-6 ซึ่งเป็นผลจากการทดลองจากการศึกษาถึงธาตุองค์ประกอบของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดผสมผงเปลือกไข่ ในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน พบว่า Ca ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบหลักของเปลือกไข่ และเป็นธาตุองค์ประกอบธาตุหนึ่งของพอลิแลคติกแอซิดมีปริมาณเพิ่มขึ้นและปริมาณที่เพิ่มขึ้นสอดคล้องกับอัตราส่วนของเปลือกไข่ที่ผสมลงไป ในพอลิแลคติกแอซิด สำหรับ P ที่พบเฉพาะในพอลิแลคติกแอซิดมีปริมาณที่เพิ่มขึ้นตาม อัตราส่วนของเปลือกไข่ ที่ผสมด้วยเช่นกัน ส่วน Fe มีอัตราส่วนคงที่ จากผลการทดลองอาจเป็นไปได้ที่ P จะหลุดออกมาจากเปลือกไข่ หลังจากเกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับตัวทำละลายต่างๆ



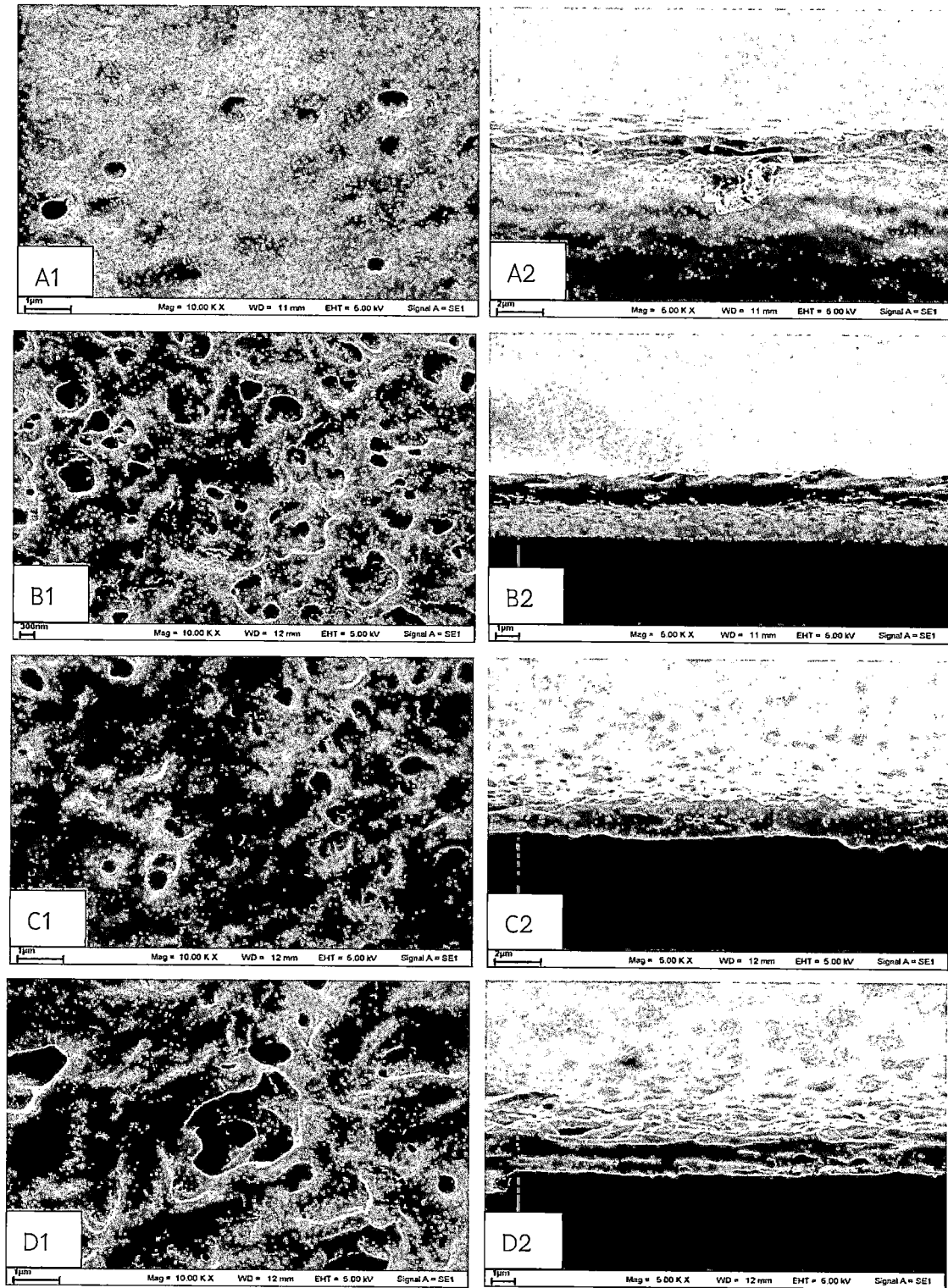
ภาพที่ 4-10 แผนภาพ XRD ของฟิล์มพอลิเอทิลีนที่ผสมกับเปลือกไข่จากห้างสรรพสินค้า

ตารางที่ 4-6 ปริมาณธาตุองค์ประกอบทางเคมีของแผ่นฟิล์ม

ธาตุองค์ประกอบ	ปริมาณ (wt%)			
	PLA	PLA/ES	PLA/ES	PLA/ES
		9:1	8:2	7:3
P	0.02	0.143	0.104	0.167
Ca	0.051	0.331	0.631	1.754
Fe	0.001	0.001	0.001	0.001
CHO	99.701	99.29	99.055	97.762

4.4 ลักษณะทางกายภาพด้านพื้นผิวของแผ่นฟิล์ม

ลักษณะทางกายภาพด้านพื้นผิว ในส่วนที่เป็นพื้นผิวด้านบน และ ด้านข้าง ของ แผ่นฟิล์มของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดที่ผสมกับวัสดุธรรมชาติสามารถแสดงได้ด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยแสดงภาพถ่ายพื้นผิว และภาพตัดขวางของแผ่นฟิล์ม ที่กำลังขยาย 10000X และ 5000X ตามลำดับ (ภาพที่ 4-11) พบว่าฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดมีลักษณะพื้นผิวก่อนข้างเรียบ มีรูพรุนบนผิวฟิล์มขนาด 500 นาโนเมตร และจากภาพตัดขวางฟิล์มมีโครงสร้างที่เป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) ที่ประกอบด้วยโครงสร้างชั้นเดียว (ภาพที่ 4-11, A1-A2) เมื่อผสมเปลือกไข่ลงไปในพอลิแลคติกแอซิด (PLA : ES อัตราส่วน 9:1) ทำให้ฟิล์มมีรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้น เป็น 600 นาโนเมตร มีลักษณะพื้นผิวเป็นโครงตาข่าย แต่ทำให้ฟิล์มไม่เป็นเนื้อเดียวกัน มีลักษณะเป็นเม็ดเล็ก ๆ กระจายตัวอยู่ในเนื้อฟิล์มแต่ยังไม่มีการแยกชั้น (ภาพที่ 4-11, B1-B2) เมื่อลดสัดส่วนของพอลิแลคติกแอซิดลง และเพิ่มเปลือกไข่มากขึ้น (PLA : ES อัตราส่วน 8:2) โครงสร้างฟิล์มยังคงลักษณะเดิม และมีรูพรุนขนาดเท่าเดิม (ภาพที่ 4-11, C1-C2) เมื่อลดสัดส่วนของพอลิแลคติกแอซิดลง และเพิ่มสัดส่วนของเปลือกไข่มากขึ้น (PLA : ES อัตราส่วน 7:3) ทำให้โครงสร้างฟิล์มเปลี่ยนไปซึ่งสังเกตเห็นโครงข่ายของฟิล์มที่ชัดเจน และมีรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้น เป็น 1 ถึง 2 ไมโครเมตร (ภาพที่ 4-11, D1-D2)



ภาพที่ 4-11 แสดงภาพถ่ายพื้นผิว และภาพตัดขวางของฟิล์ม PLA (A1-A2), PLA:ES (9:1) (B1-B2), PLA:ES (8:2) (C1-C2) และ PLA:ES (7:3) (D1-D2), ที่กำลังขยาย 10000X และ 5000X ตามลำดับ

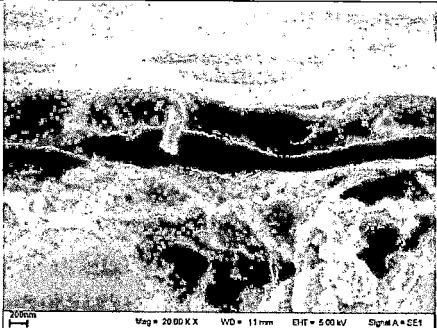
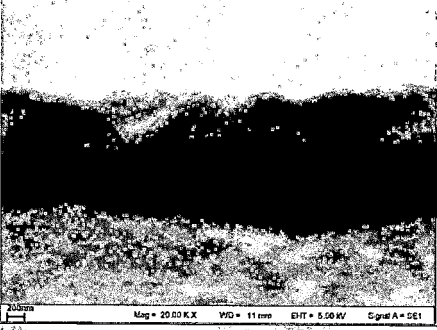
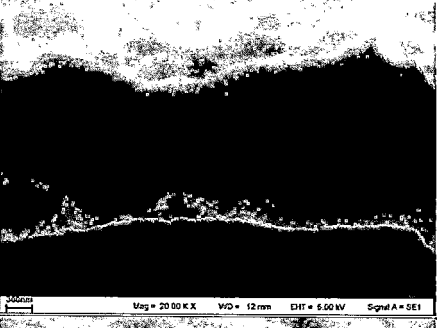
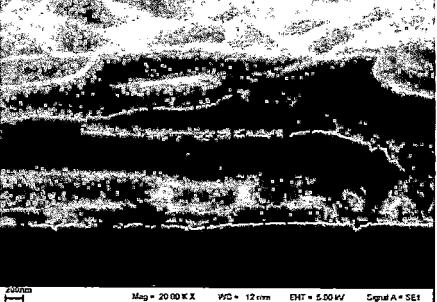
4.4 ความสามารถในการละลายน้ำ และความหนาของแผ่นฟิล์ม

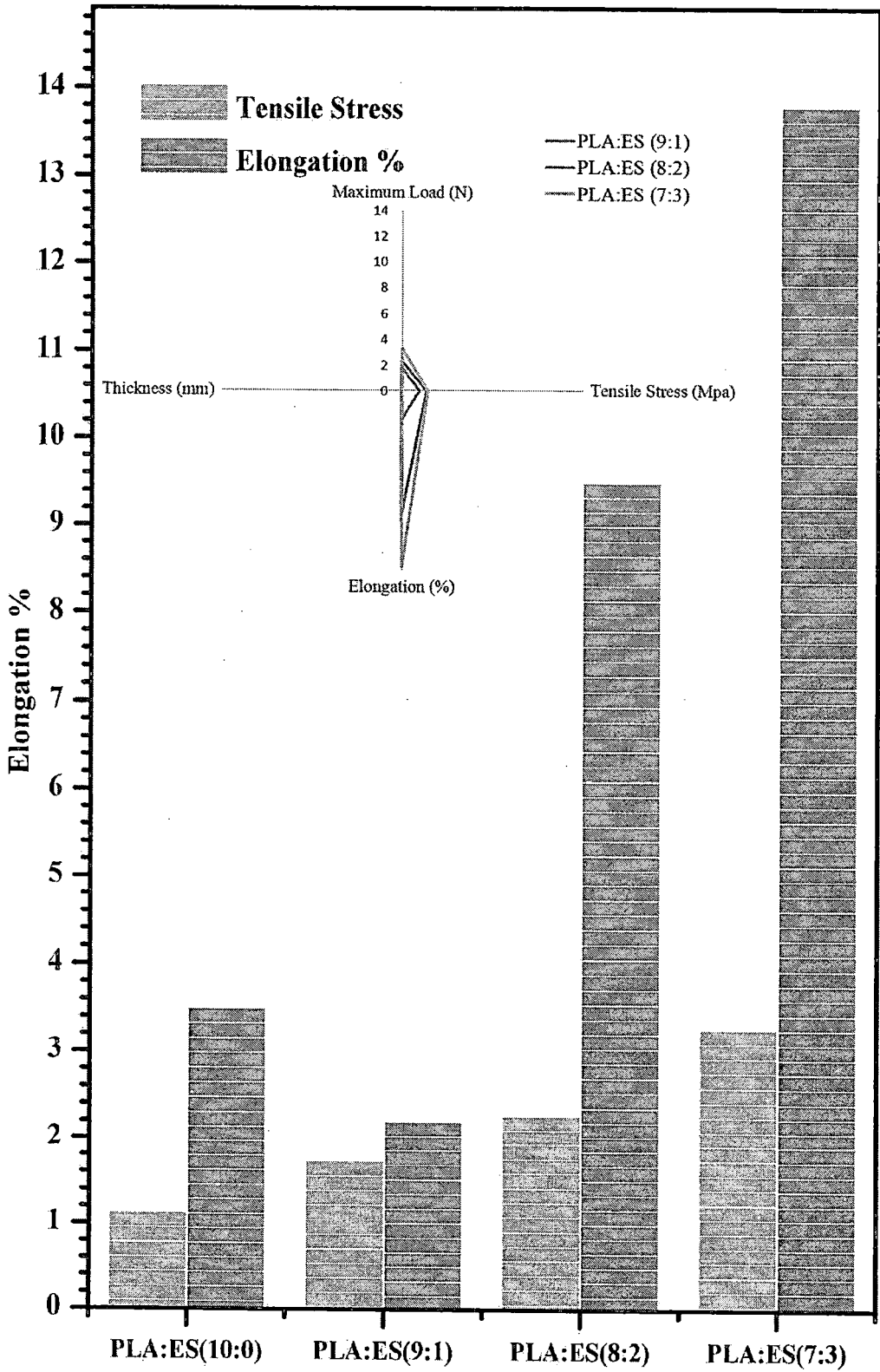
จากตารางที่ 4-7 พบว่าฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด มีความสามารถในการละลายน้ำสูงที่สุดคือ 10.4% ซึ่งความสามารถในการละลายน้ำจะลดลงแปรผกผันกับอัตราส่วนของเปลือกไข่ที่เพิ่มขึ้นในฟิล์มผสม สำหรับความหนาของฟิล์มพอลิแลคติกบริสุทธิ คือ 400 นาโนเมตร ส่วนความหนาของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดผสมเปลือกไข่ มีค่าระหว่าง 1.3 ถึง 1.8 ไมโครเมตร ซึ่งความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของผงเปลือกไข่ที่เพิ่มขึ้นในส่วนผสมของฟิล์ม

4.5 คุณสมบัติทางกายภาพ

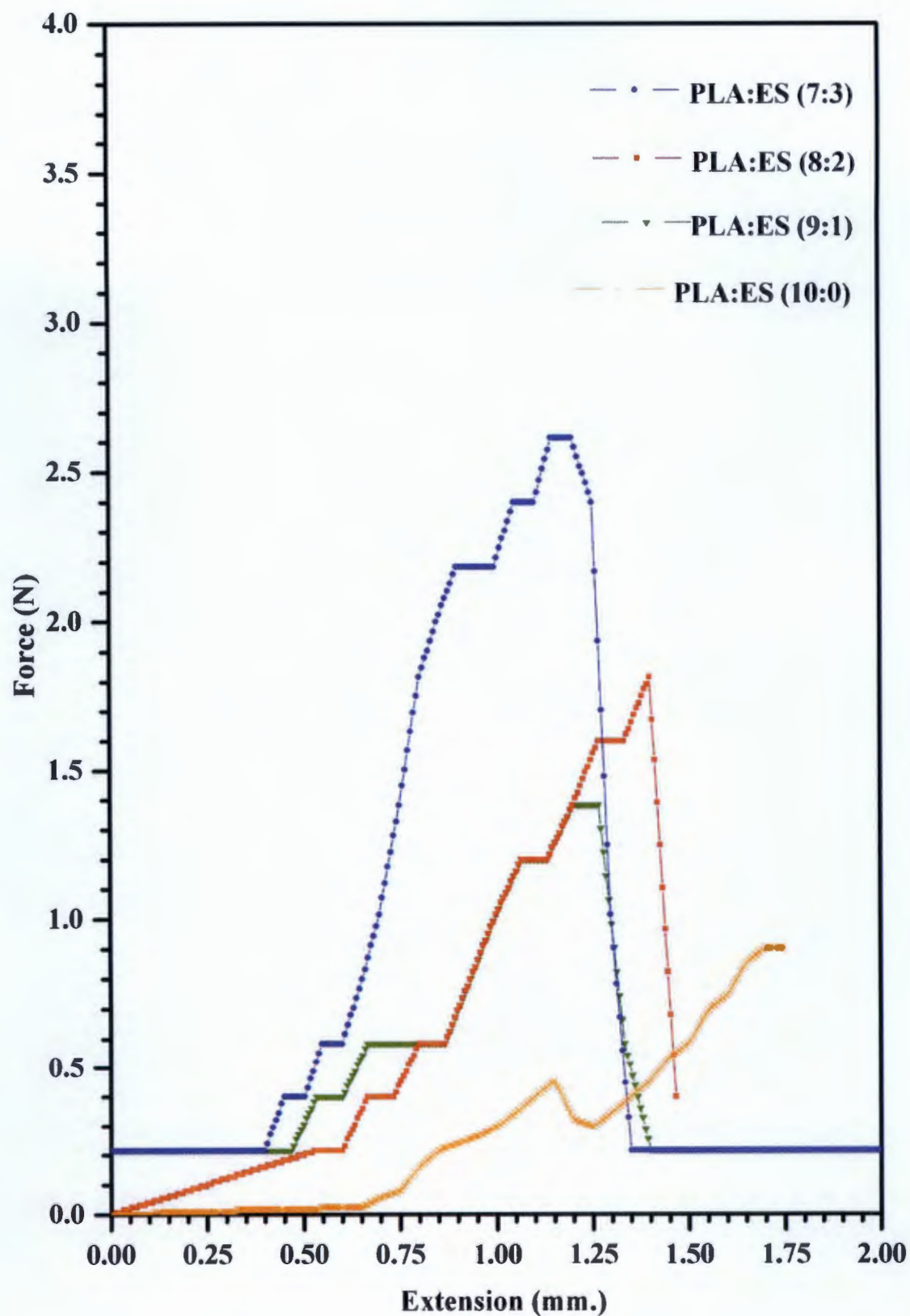
คุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดผสมผงเปลือกไข่ ได้แก่ ขีดจำกัดการยืดหยุ่น (elastic limit) ร้อยละการยืด (percent elongation) และโมดูลัสความยืดหยุ่น (modulus of elasticity) จากภาพที่ 4-12 เมื่อผสมผงเปลือกไข่ลงไปในฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด ที่ความเข้มข้น 3 ระดับ คือ 10% (PLA : ES, 9:1), 20% (PLA : ES, 8:2) และ 30% (PLA : ES, 7:3) พบว่าปริมาณผลเปลือกไข่ที่เพิ่มเข้าไปมีผลต่อค่าต้านทานแรงดึง กล่าวคือ ทำให้ค่าต้านทานแรงดึงของฟิล์ม พอลิแลคติกแอซิดบริสุทธิเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อเติมผงเปลือกไข่ 10% ทำให้แรงดึงเพิ่มขึ้นจาก 1.13 N เป็น 1.73 N และเมื่อเพิ่มผงเปลือกไข่เป็น 20 และ 30% ส่งผลให้ค่าแรงดึงของฟิล์มผสม เพิ่มขึ้นเป็น 2.27 N เป็น 3.27 N ตามลำดับ ดังนั้นการเติมผงเปลือกไข่ลงไปในฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด จะช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับแผ่นฟิล์ม ทำให้ฟิล์มมีคุณสมบัติทนต่อแรงกระทำฉับพลัน และวัสดุมีความสามารถในการขึ้นรูปเพิ่มขึ้น และค่าโมดูลัสความยืดหยุ่นของฟิล์มที่มีส่วนผสมของผงเปลือกไข่มีค่าสูงกว่าฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดบริสุทธิ สอดคล้องกับค่าร้อยละการยืดของฟิล์มที่ผสมผงเปลือกไข่ ความเข้มข้น 30, 20 และ 10% มีร้อยละการยืด คือ 13.8, 9.5 และ 3.5% ตามลำดับ ในขณะที่ฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดบริสุทธิ มีร้อยละการยืดเพียง 2.2% (ภาพที่ 14-13)

ตารางที่ 4-7 ความสามารถในการละลายน้ำและความหนาของฟิล์ม

สูตร	สัดส่วน	ความสามารถในการละลายน้ำ (%)	ความหนาของแผ่นฟิล์ม	ลักษณะภาพตัดขวางของฟิล์ม
PLA	10	10.40	400 nm	
PLA : ES	9 : 1	9.58	1.3 μm	
PLA : ES	8 : 2	7.58	1.5 μm	
PLA : ES	7 : 3	6.02	1.8 μm	



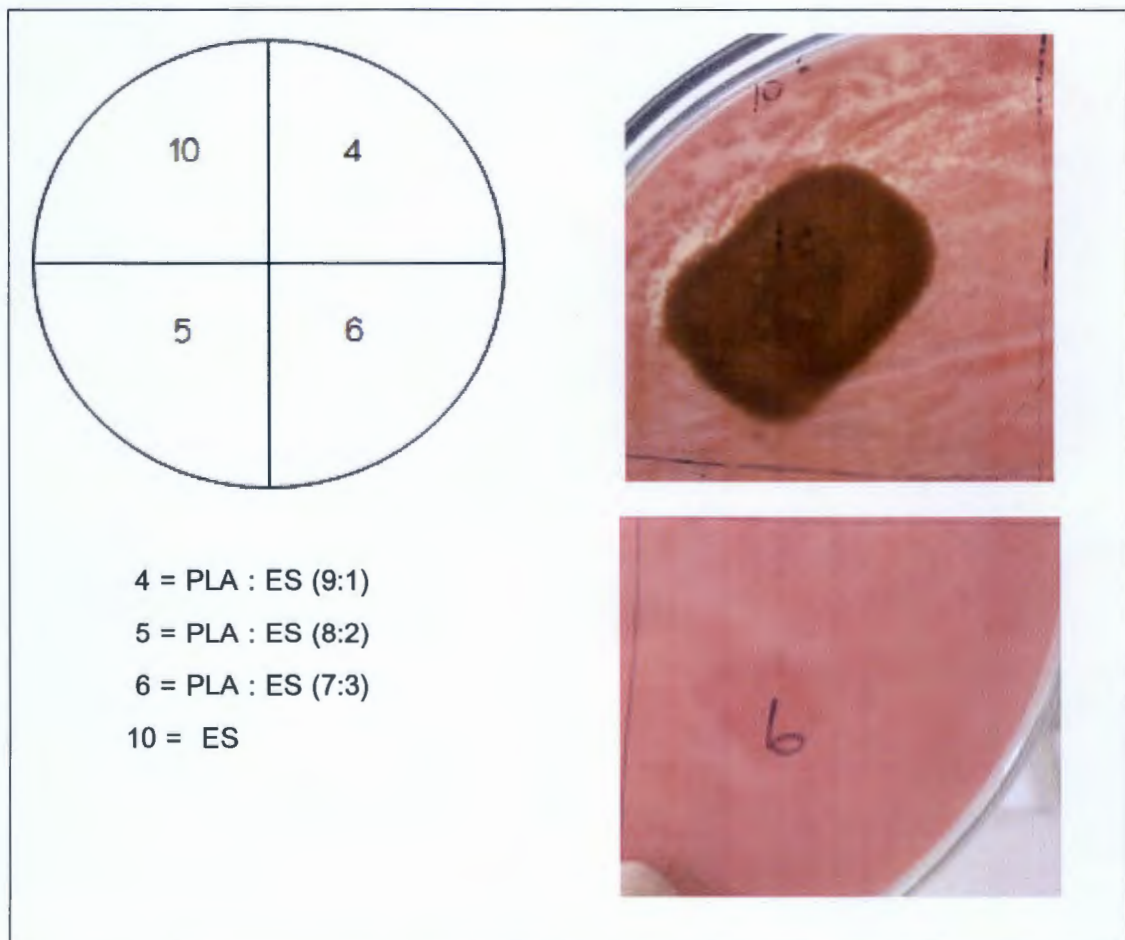
ภาพที่ 4-12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ขีดจำกัดการยืดหยุ่น ร้อยละการยืด และ โมดูลัสความยืดหยุ่น



ภาพที่ 4-13 คุณสมบัติต้านแรงดึงและการยืด

4.6 การต้านเชื้อจุลินทรีย์

ประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย ทดสอบกับ *Escherichia coli* (*E.coli*) โดยแปรผลจากเกิดรัศมีการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียซึ่งถือเป็นการทดสอบเชิงคุณภาพ จากภาพที่ที่ 4-14 พบว่า PLA, PLA : ES (9:1), PLA : ES (8:2), PLA : ES (7:3) และผงเปลือกไข่ (ES) มีรัศมีการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียที่เกิดขึ้นกับชุดทดสอบมีขนาดที่แตกต่างกัน ซึ่งรัศมีการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียเกิดขึ้นบริเวณของผงเปลือกไข่ เกิดขึ้นอย่างชัดเจน และ फिल्म PLA : ES (7:3) มีรัศมีการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียเกิดขึ้นมากที่สุด ซึ่งมีปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตมากที่สุด จึงทำให้เกิดประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อสูงที่สุด โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของ Rai et al, (2003) และ Sahebian et al (2009) รายงานว่าแคลเซียมคาร์บอเนตมีผลต่อการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียและเป็นสารเสริมแรงสำหรับพลาสติกชีวภาพได้อีกด้วย



ภาพที่ 4-14 ประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อ *E. coli* ของแผ่นฟิล์ม

บทที่ 5

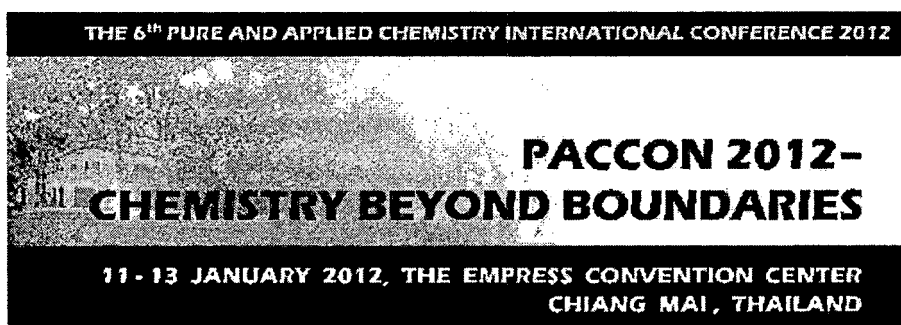
สรุปผลการดำเนินการวิจัย

โครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิดและผงเปลือกไข่มีโครงสร้างเป็นผลึก ส่วนเมทิลเซลลูโลสและไคโตซานมีโครงสร้างเป็นผลึกกึ่งอสัณฐาน พบธาตุแคลเซียม (Ca) ฟอสฟอรัส (P) เหล็ก (Fe) และ ไททานเนียม (Ti) เป็นธาตุองค์ประกอบหลักในวัสดุเกษตรที่ใช้ศึกษา ส่วนซิลิคอน (Si), P และ Zn พบเฉพาะในพอลิแลคติกแอซิด การผลิตเป็นแผ่นฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดผสม พบว่าฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดบริสุทธิ์ และพอลิแลคติกแอซิดผสมกับผงเปลือกไข่สัดส่วน 7:3 สามารถขึ้นเป็นแผ่นฟิล์มได้ และมีลักษณะใส และขาวขุ่น ตามลำดับ ส่วนเมทิลเซลลูโลสและไคโตซานส่วนผสมไม่เข้ากัน เกิดการแยกเฟสชัดเจน ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มได้ โครงสร้างพื้นผิวของแผ่นฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดบริสุทธิ์ มีลักษณะพื้นผิวก่อนข้างเรียบ และเป็นเนื้อเดียวกัน มีรูพรุนขนาด 500 ไมโครเมตร เมื่อผสมเปลือกไข่ลงไป ในพอลิแลคติกแอซิด ทำให้ฟิล์มมีรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นตามสัดส่วนของเปลือกไข่ที่ผสมลงไป ซึ่งมีขนาดของรูพรุนระหว่าง 600 นาโนเมตร ถึง 2 ไมโครเมตร และมีลักษณะพื้นผิวเป็นโครงตาข่าย สำหรับความหนาของฟิล์มพอลิแลคติกบริสุทธิ์ คือ 400 นาโนเมตร ส่วนความหนาของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดผสมเปลือกไข่ มีค่าระหว่าง 1.3 ถึง 1.8 ไมโครเมตร คุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์มในด้านขีดจำกัดการยืดหยุ่น ร้อยละการยืด และโมดูลัสความยืดหยุ่นพบว่าเมื่อผสมผงเปลือกไข่ลงไป ในพอลิแลคติก-แอซิด จะช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับแผ่นฟิล์ม ทำให้ฟิล์มมีคุณสมบัติทนต่อแรงกระทำฉับพลัน และวัสดุมีความสามารถในการขึ้นรูปเพิ่มขึ้นและประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย *E.coli* เพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของเปลือกไข่ที่ผสมลงไป ในฟิล์ม

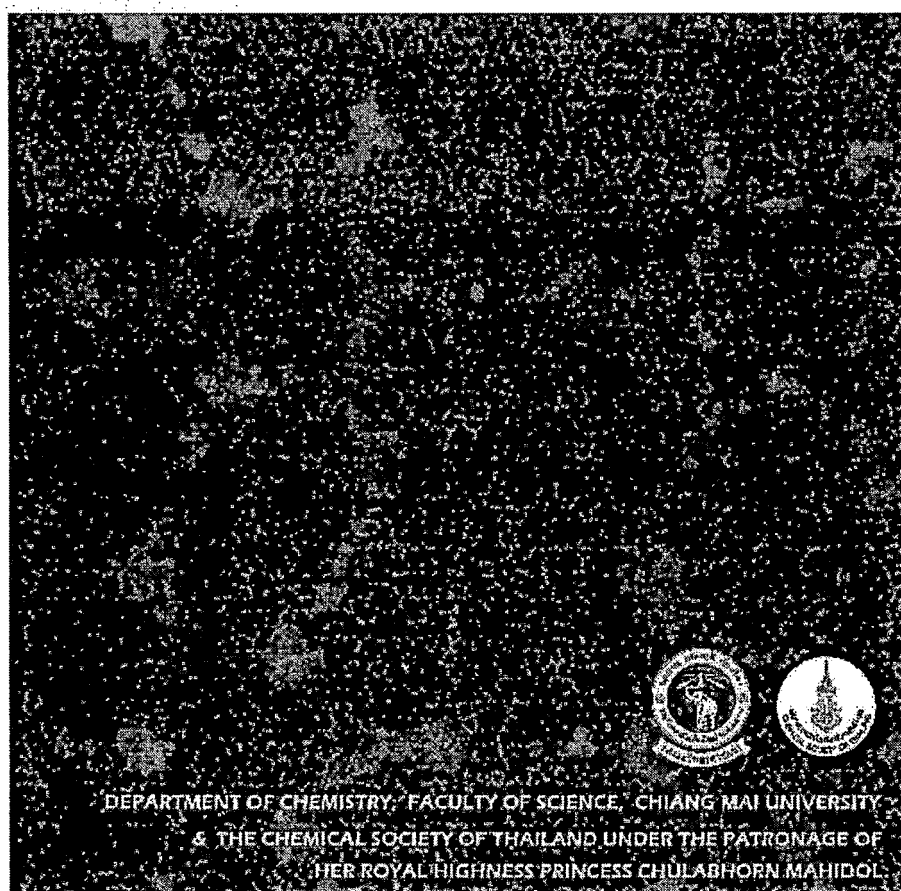
ผลผลิต (output)

1. สร้างนักวิจัยรุ่นใหม่ จำนวน 1 คน คือ นางสาวกัลยกร เทียนชัย สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโท สาขา วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม; วท.ม. (วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม) มหาวิทยาลัยบูรพา
2. เสนอผลงานภาคโปสเตอร์ และตีพิมพ์ผลงานลงในงานประชุมวิชาการ the 6th Pure and Applied Chemistry International Conference 2012 , PACCON 2012-Chemistry Beyond Boundaries, 11-13 January 2012, the Empress Convention Center Chiang Mai, Thailand.

K. Teanchai, A. Achoeysuppaket, W. Siriprom and S. Jaitrong. 2012. Trace Metal and Morphology of the Egg Shell: Preliminary Survey in Chicken Egg Shell. Pure and Applied Chemistry International Conference 2012 (PACCON2012): 254-256.



PROCEEDINGS



37	PREPARATION OF NEW WATER-SOLUBLE CHITOSAN CONTAINING HYPERBRANCHED-N-CARBOXYMETHYL GROUPS : APPLICATION AS ANTIMICROBIAL AGENT <i>M. Phuangphan, R. Chanthavevanonth</i>	203-206
38	SEMI-INTERPENETRATION OF POLY(ETHYLENE GLYCOL) INTO POLY(L-LACTIC ACID) NETWORK <i>Worapob Kitpanitch, Varawut Tangpasuthadol</i>	208-211
39	SILVER AND COPPER NANOPARTICLES : THE EFFICIENCY AGENT BACTERIA AND FUNGI IN COLLOIDS AND POLYMER PRODUCTS <i>Rapeephan Dangtungee, Ojjal Khongsunran, Nicharee Chaona, Chayada Puritang, Praewpan Maneewan, Uanee Chantapaserporn</i>	212-215
40	SUPERCRITICAL ASSISTED PHASE INVERSION PROCESS FOR 3-DIMENSIONAL BIODEGRADABLE POLYMER SCAFFOLDS PREPARATION <i>Supakij Sutirueangwong, Daorat Muanprasat, Metta Chareonpanich, Manus Seadan</i>	216-219
41	SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AMINOPYRIDINE ZINC(II) COMPLEXES FOR THE POLYMERIZATION OF LACTIDE <i>Srisuda Patamma, Khamphoe Phomphrai</i>	220-222
42	SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROGEL BASED ON POLY(ACRYLAMIDE-CO-2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE)/POLY(VINYL ALCOHOL) SEMI- INTERPENETRATING NETWORK HYDROGEL FILMS <i>Warunee Tanan, Kridsada Pananchai, Savant Saengsuwan</i>	223-226
43	SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS OF POLY(PROPYLENE TEREPHTHALATE-CO-LACTIC ACID) COPOLYMER <i>Paranee Sriromreun, Aitsa Petchsuk, Mantana Opaprasit, Pakorn Opaprasit</i>	227-230
44	SYNTHESIS OF A NOVEL TIN(II) ALKOXIDE INITIATOR FOR USE IN THE RING-OPENING POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTONE <i>Achara Kleawkla, Sasitorn Wonwa, Robert Molloy</i>	231-233
45	SYNTHESIS OF POSITIVELY-CHARGED POLY(L-LACTIC ACID) <i>Piyachai Khomein, Varawut Tangpasuthadol</i>	234-237
46	THE EFFECT OF OILS AND SURFACTANTS ON SKIN PENETRATION ENHANCEMENT OF NANOSTRUCTURED LIPID CARRIERS (NLCs) <i>Nukanya Tekton, Anan Ounaroon, Waree Tiyaboonthai</i>	238-241
47	THE EFFECT OF REACTION CONDITIONS ON THE MODIFICATION OF OCTENYLSUCCINIC ANHYDRIDE STARCH TO ITS DIALDEHYDE DERIVATIVE <i>Prinsawan Khankham, Wanchai Lerdwijitjarad, Amard Situttrakul</i>	242-245
48	THERMAL STABILITY OF NATURAL DYED WOOD FIBERS FOR USING IN WOOD-FILLED BIOCOMPOSITES <i>Atiwar Wiriya-amornchai, Pajara Patanathabutr, Nattakorn Hongsrirphan</i>	246-249
49	TOUGHENING OF POLY(LACTIC ACID) BLOWN FILM BY NATURAL RUBBER GRAFTED WITH MALEIC ANHYDRIDE <i>Uraivan Kerwattha, Anongnat Somwangthanasri</i>	250-253
50	TRACE METAL AND MORPHOLOGY OF THE EGG SHELL : PRELIMINARY SURVEY IN CHICKEN EGG SHELL <i>K. Teanchai, A. Chosysupaket, W. Siriprom, S. Jaitrong</i>	254-256
51	UTILIZATION OF COCKLE SHELLS FOR SYNTHETIC HYDROXYAPATITE PRECURSOR	257-259

TRACE METAL AND MORPHOLOGY OF THE EGG SHELL: PRELIMINARY SURVEY IN CHICKEN EGG SHELL

K. Teanchai^{1,*}, A. Choeysuppaket^{2,4}, W. Siriprom^{3,4} and S. Jaitrong⁵

¹Graduate School Program, Environmental Science, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand, 20131

²Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand, 20131

³Faculty of Resources and Environment, Kasetsart University, Sriracha Campus, Chonburi, Thailand 20230

⁴Thailand Center of Excellence in Physics, TheEP Center, Commission on Higher Education, Bangkok 10400, Thailand

⁵Faculty of Agricultural Technology, Burapha University, Sakaeo Campus, Sakaeo, Thailand 27160

* Author for correspondence; E-Mail: w.siriprom@hotmail.com, k.teanchai@gmail.com. Tel. +66 38 354588, Fax. +66 38 354587

Abstract: The present study aims to investigate physical properties and chemical properties of eggshell from local market and the Bakeries factory. The samples were evaluated for the potentiality to use as filler in biodegradable polymers production. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) spectrometer was used to determine the composition of mineral and levels of the constituent element. The result show that metals Titanium (Ti), copper (Cu), iron (Fe) and Potassium (K), have highest accumulated in the eggshell from the Bakeries factory. The XRD patterns spectra reveal that the eggshells from local market made of a calcite but the eggshells from the Bakeries factory have the mixture phase of calcite and calcite magnesian phase, respectively. In this study, we also used the scanning electron microscope (SEM) to study the Morphology of the eggshells. The results shown that the eggshells from local market have the porous scattered all over samples more than the eggshells from the Bakeries factory.

1. Introduction

Several fields, including material Science give priority to the natural composite materials. Especially, the biodegradable polymers are widely attention for conventional utilization such as packaging material because of increasing environmental concerns [1,2]. According to Kasuga [3], the combination of poly (lactic acid) (PLA) and calcium carbonate (CaCO₃) have been developed a composite as biodegradable polymer.

Calcium carbonate is one of large amount abundant minerals in nature. There are numerous natural calcium carbonate sources, such as mollusc-shell and egg shell. To our information in Thailand, the waste shells of egg shell and mollusk shell from agricultural and food industries were produced several tons for each day.

Eggshells waste contains many precious organic and inorganic components, which can be developing into the biomaterials from this waste [4]. The eggshells consist of calcite and calcium carbonate crystals, while the eggshell membrane consisting of organic matters, such as collagen, polypeptides and amino acids [5]. Eggshell was often specific of morphology, has been the most utilization material, due to some extent of eggshell is availability and low cost. Calcium carbonate has three types of polymorphs: calcite, aragonite, and vaterite. Calcite is thermodynamically

the most stable form, while vaterite is the most unstable form [6].

This studied, is a preliminary survey, which have the purpose is to investigate the physical and chemical properties of the eggshells, also the structural and morphological of eggshells have been used to information reference of descriptions and the ability of eggshells as alternative filler for biodegradable polymers.

2. Materials and Methods

Eggshells sample was obtained from the local market in Chonburi province and Bakeries factory in Nakhon Pathom province. First of all the eggshells samples were remove impurity and interference material. After that, the eggshells sample was washed with distilled water several time and dry in an oven for 24 h. Afterward, the cleaned sample was ground into fine powder by sieved, which using a stainless laboratory test sieve with an space size of 75 µm. The powder samples were dry again and packed in phial and denoted as ES-M and ES-F for the local market and bakeries factory, respectively.

X-ray fluorescence was used for the qualitative and quantitative analyses of in organic composition in the eggshells samples by Energy Dispersive X-rays spectrometer (EDXRF) Panalytical minipal-4. The mineralogy and crystal structure was characterized by a powder X-ray diffractometer. Powder diffraction data were recorded at room temperature using a Bruker AXS D8 Advance powder diffractometer [CuK_α (Ni filtered) with scintillation detector; 2θ range, 20-80° step size 0.02°]. The minerals in each case were indentified from the diffractograms by reference to Joint Committee on Powder Diffraction Standard File (JCPDS).

Another that, surface morphological of all eggshell samples were studied by scanning electron microscopy. The Scanning Electron Microscopy (SEM) were performed on LEO model LEO SEM 1550 with gold sputtered fractured specimens.

3. Results and Discussion

The X-Ray Fluorescence spectrometer technique is used to analysis of constituents of ES-M and ES-F sample. The chemical composition by XRF reported that all eggshells sample had different chemical contents, concerning the station variation. Both eggshells sample have the CaCO_3 as mainly elements and a few of other elements as shown in Table 1. The highest concentrations for metal (K, Fe, Ti) were recorded at ES-F sample.

Table 1: XRF analysis of constituents of eggshells sample (Wt%)

Station/Element	Local market	Bakeries factory
K	Nd	0.483
Ca	99.303	97.49
Ti	Nd	0.010
Fe	0.061	0.170
Cu	0.078	0.076
Sr	0.120	0.130

The minor compositions of element in ES-F may be attributing to the contamination in production process of Bakeries factory.

The XRD patterns of the eggshell samples are present in Figure 1, it suggesting that the phase of eggshell sample have variation. The crystal structure of ES-M samples was made of a calcite phase, a common form of CaCO_3 mineral. For ES-F samples has a mixture phase of calcite and calcite magnesiumian phase.

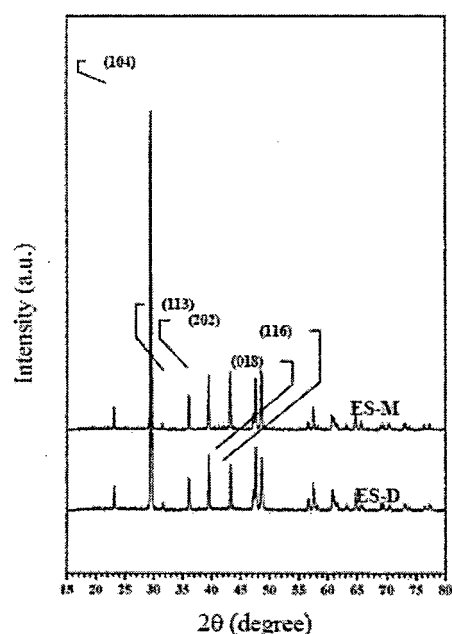


Figure 1. Powder XRD patterns of ES-M and ES-F sample.

The mineral phases of the eggshell samples were identified from the diffractograms by reference to the Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) numbers 00-085-1108, and 01-086-2335 correspond to calcite phase and calcite magnesiumian phase respectively

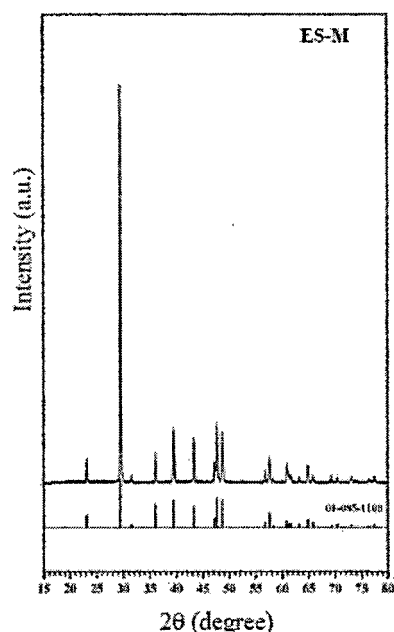


Figure 2. Powder XRD patterns of ES-M sample.

As shown in Figure 1, The diffraction peaks of the ES-M and ES-F sample can be indexed as the (104) reflection of pure calcite at $29.555^\circ - 2\theta$ value. All peaks in the ES-D samples were well matched with the JCPDS numbers 00-085-1108, as shown in Fig 2. From Fig. 3, The ES-F samples were matched with JCPDS numbers 00-086-2335, the diffraction peaks can be indexed as the (202), (018) and (116) reflection which have different pattern as shown in Fig 1. It indicate that the ES-F samples have the mixture phase between the calcite phase and calcite magnesiumian phase, then the mineral variation from ES-M samples.

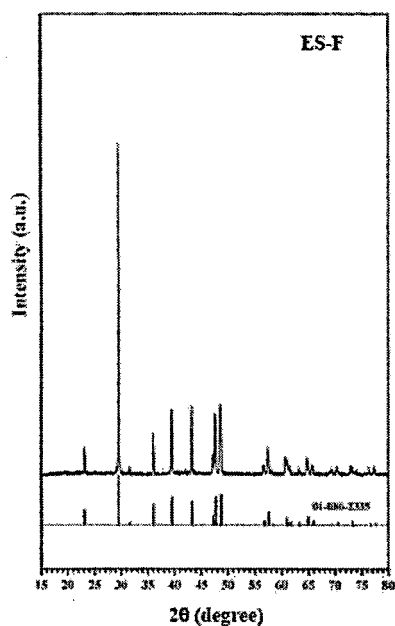


Figure 3. Powder XRD patterns of ES-F sample.

The morphologies of the eggshells are shown in the SEM micrographs (Fig. 4(a) and (b)). It is seen that the ES-M samples have the porous scattered all over samples more than the ES-F samples.

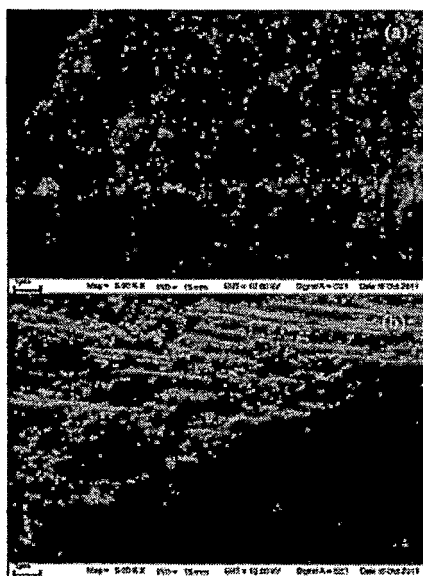


Figure 4. The figure and microstructure of eggshell samples (a) ES-F (b) ES-M.

The texture structure examination of eggshell can be observed from Fig. 5. It can be clearly seen that these two samples have different pattern. From Fig. 5(a), it appeared as rod like fracture aggregate and apparently disoriented crystals, the pattern of ES-M

samples like stack of lamella foliated and disoriented foliated grains can be observed in Figure 5 (b).

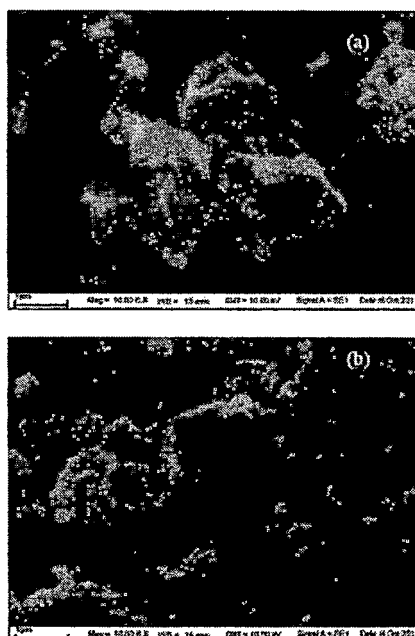


Figure 5. The figure and microstructure of eggshell samples (a) ES-F (b) ES-M

4. Conclusions

The eggshell samples consist mainly of CaCO_3 , calcite phase. The contaminant on the eggshell sample has induced the mixture phase of calcite magnesian phase. These steps are crucial for the quality of the initial product, since the content of trace element should be as low quality as possible. Then the structural and morphological of eggshell is a key role in the formation to fabrication of biodegradable polymers.

Acknowledgements

The financial support provided from Office of the Higher Education Commission, Faculty of Resources and Environment, Kasetsart University Si Racha campus and Faculty of Agricultural Technology, Burapha University Sakaeo campus are acknowledged.

References

- [1] M. Murariu, L. Bonnaud, P. Yoann, G. Fontaine, S. Bourbigot, P. Dubois, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 374-381.
- [2] J.W. Rhim, S.-I. Hong, C.S. Ha, *LWT Food Sci. Technol.* 42 (2009) 612-617.
- [3] H. Maeda, T. Kasuga, *Acta Biomater.* 2 (2006) 403-408.
- [4] S. Yoo, J. S. Hsieh, P. Zou, J. Kokoszka, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 6416-6421.
- [5] P. Toro, R. Quijada, M. Yazdani-Pedram, J. Luis Arias, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4347-4350
- [6] T. Kato, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1543-1546.

สรุปรายงานการเงิน
เลขที่โครงการ 44500 2554A10862002
โครงการส่งเสริมการวิจัยในอุดมศึกษาและพัฒนามหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ
สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
มหาวิทยาลัยบูรพา

โครงการ: การพัฒนาสูตรฟิล์มห่อหุ้มผลิตภัณฑ์อาหารจากพอลิแลคติกแอซิด และวัสดุเหลือทิ้งจาก
การเกษตร

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน นางสาวสมคิด ใจตรง

รายงานในช่วงตั้งแต่ กันยายน พ.ศ. 2554 ถึง สิงหาคม พ.ศ. 2557

ระยะเวลาดำเนินการ 2 ปี 10 เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 กันยายน พ.ศ. 2554 ถึง 30 สิงหาคม พ.ศ. 2557

รายจ่าย

หมวด (ตามสัญญา)	รายจ่ายสะสม จากรายงาน ครั้งก่อน	ค่าใช้จ่ายงวด ปัจจุบัน	รวมรายจ่าย สะสมถึง ปัจจุบัน	งบประมาณ ที่ตั้งไว้	คงเหลือ
1. งบบุคคลากร	47,640	-	47,640	47,640	-
2. ค่าวัสดุ	118,226	62,134	180,360	180,360	-
3. ค่าใช้สอย	39,134	101,866	141,000	182,000	41,000
4. อื่นๆ	-	-	-	-	-
รวม	205,000	164,000	369,000	410,000	41,000

จำนวนเงินที่ได้รับและจำนวนเงินคงเหลือ

จำนวนเงินที่ได้รับ

งวดที่ 1	<u>205,000</u>	บาท เมื่อ กันยายน พ.ศ. 2554
งวดที่ 2	<u>200,000</u>	บาท เมื่อ เมษายน พ.ศ. 2555



ลงนามหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน



ลงนามเจ้าหน้าที่การเงินโครงการวิจัย

บรรณานุกรม

- วันทนีย์ จองคำ อ่ำพล อวารณ์ มณฑา ไก่หิรัญ และกรภัทร สมแสง. 2552. ยุทธศาสตร์
นวัตกรรมพลาสติกชีวภาพไทย. สำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์
และเทคโนโลยี กรุงเทพฯ. 154 หน้า.
- อมรรัตน์ เลิศวรสิริกุล. 2554. พอลิแลกติกแอซิด: พอลิเอสเทอร์ จากทรัพยากรที่สร้างทดแทน
ได้. ว. วิศวกรรมศาสตร์ มก. 24 (77): 99-110.
- Auras, R., B. Harte, and S. Selke. 2004. An overview of polylactides as packaging
materials. *Macromolecular Bioscience* 4: 835-864.
- Avinc, O., and A. Khoddami. 2009. Overview of poly (lactic acid) (PLA) fibre; Part I:
production, properties, performance, environmental impact, and end-use
application of poly (lactic acid) (PLA) fibres. *Fibre Chemistry* 41(6): 391-401.
- Chang, Y. N., R. E. Mueller, and E. L. Iannotti. 1996. Use of low MW polylactic acid and
lactide to stimulate growth and yield of soybeans. *Plant Growth Regulator* 19:
223-232.
- European bioplastics. 2010. Market and Trend of World Bioplastic. [Available online]
<http://www.nia.ro.th/bioplastics/bsm/uploads/11news.pdf>. (20 ตุลาคม 2553).
- Hartmann, M.H. 1998. In D. L. Kaplan (Ed.), *Biopolymers from Renewable Resources*,
Springer-Verlag, Berlin, pp. 367-411.
- Jamshidian, M., E. A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, and S. Desobry. 2010. Poly-Lactic
Acid: Production, Application, Nanocomposites, and Release Studies.
Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 9 (5): 552-571.
- Kostecki, K., D. Engelmeier, T. Pacher, O. Hofer, S. Vajrodaya, and H. Greger. 2004.
Dihydrophenanthrenes and other antifungal stilbenoids from stemona of pierrei.
Phytochemistry 65(1): 99-106.
- Mehta, R., V. Kumar, H. Bhunia, and S. N. Upadhyay. 2005. Synthesis of poly (lactic
acid): a review. *Journal of Macromolecular Science: Part C: Polymer Reviews* 45:
325.
- Nampoothiri, K. M., N. R. Nair, and R. P. John. 2010. An overview of the recent
development in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* 101: 8493-
8501.
- Pinotti, A., M. A. Carcia, M. N. Martino, and N. E. Zaritzky. 2007. Study on microstructure
and physical properties of composite films based on chitosan and
methylcellulose. *Food Hydrocolloids* 21: 66-72.

- Rai, U.S., and R. K. Singh. 2003. Synthesis and mechanical characteristics of polymer-matrix composites containing calcium carbonate/white cement filler. *Materials Letters*, 58, No 1-2: 235-240.
- Sahebian, S., S. M. Zebarjad, K. J. Vahdati, and S.A. Sajjadi. 2009. The effect of nano-sized calcium carbonate on thermodynamic parameters of HDPE. *Journal of Materials Processing Technology* 209 (3): 1310-1317.
- Sinclair, R. G. 1996. The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic. *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry* A33 (10): 1497-1530.
- Zhao, Y. M., Z. Y. Wang, J. Wang, H. Z. Mai, B. Yan, and F. Yan. 2004. Direct synthesis of poly (D, L-lactic acid) by melt polycondensation and its applications in drug delivery. *Journal of Applied Polymer Science* 91: 2143.

ภาคผนวก
คุณสมบัติการละลายน้ำของฟิล์ม

สูตร	สัดส่วน	ครั้งที่	น้ำหนักก่อนแช่ สารละลาย (g)	น้ำหนักหลังแช่ สารละลาย (g)	เปอร์เซ็นต์การ ละลายน้ำ (%)
PLA	10:0	1	0.0062	0.0055	11.2903
		2	0.0070	0.0062	11.4286
		3	0.0070	0.0064	8.5714
		ค่าเฉลี่ย	0.0067	0.0060	10.3960
PLA:ES	9:1	1	0.0146	0.0132	9.5890
		2	0.0142	0.0128	9.8592
		3	0.0140	0.0127	9.2857
		ค่าเฉลี่ย	0.0143	0.0129	9.5794
PLA:ES	8:2	1	0.0117	0.0108	7.6923
		2	0.0119	0.0111	6.7227
		3	0.0120	0.0110	8.3333
		ค่าเฉลี่ย	0.0119	0.0110	7.5843
PLA:ES	7:3	1	0.0124	0.0117	5.6452
		2	0.0127	0.0119	6.2992
		3	0.0131	0.0123	6.1069
		ค่าเฉลี่ย	0.0127	0.0120	6.0209