

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การเตรียมและศึกษาสมบัติของฟิล์มย่อยสลายด้วยแสงจาก HIPS/TiO₂

Preparation and Property Determination of Photodegradable Film from
HIPS/TiO₂

นางสาวชลดา ฤทธิวิรุฬห์

ได้รับสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ การเตรียมและศึกษาสมบัติของฟิล์มย่อยสลายด้วยแสงจาก HIPS/TiO₂

แหล่งเงิน งบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์

ประจำปีงบประมาณ 2557 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 50,000 บาท

ระยะเวลาที่ทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2556 ถึง 30 กันยายน 2557

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ นางสาวชลลดา ฤตวิรุฬห์ สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการย่อยสลายด้วยแสงของฟิล์มพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (HIPS) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการย่อยสลายฟิล์ม HIPS ได้แก่ อุณหภูมิในการเผา TiO₂ (300-500°C), การเจือ TiO₂ ด้วยสังกะสีไนเตรต (Zn(NO₃)₂) และปริมาณ TiO₂ (0.5-2 phr) ทำการขึ้นรูปฟิล์มด้วยวิธี การหล่อแบบด้วยสารละลาย (Solution Casting) ได้ฟิล์มที่มีความหนา 50-70 μm แล้วนำมาศึกษาการย่อยสลายของฟิล์มภายใต้รังสียูวีเป็นเวลา 100, 150 และ 200 ชั่วโมง โดยวิเคราะห์จากค่าดัชนีไฮดรอกซิล (Hydroxyl Index) และค่าดัชนีคาร์บอนิล (Carbonyl Index) การเปลี่ยนสีของฟิล์ม และทดสอบสมบัติเชิงกล พบว่าเมื่อทำการเจือ TiO₂ ด้วย Zn(NO₃)₂ พบว่าการย่อยสลายของฟิล์มไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ จากนั้นศึกษาผลของปริมาณ TiO₂ พบว่าการเพิ่มปริมาณ TiO₂ หรือเวลาในการฉายรังสียูวีเอนานขึ้น ทำให้ฟิล์มมีค่าดัชนีไฮดรอกซิล ค่าดัชนีคาร์บอนิล การเปลี่ยนสีมากขึ้น เนื่องจาก TiO₂ ช่วยเร่งการเกิดอนุมูลอิสระไฮดรอกซี ทำให้เกิดการตัดขาดของสายโซ่พอลิเมอร์ฟิล์มที่ผ่านการฉายรังสียูวีเอมีความแข็งแรงดิ่ง และเปอร์เซ็นต์การยึด ฉ จุดขาดลดลง แต่มีค่ามอดูลัสของยังเพิ่มขึ้น เมื่อทำการตรวจสอบลักษณะ พื้นผิวด้วยเทคนิค AFM พบว่าการเพิ่มเวลาในการฉายแสง หรือการมีปริมาณ TiO₂ มากขึ้น ส่งผลให้พื้นผิวมีความขรุขระมากขึ้น

คำสำคัญ : การย่อยสลายด้วยแสงของฟิล์ม, พอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (HIPS), ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂)

Research title: Preparation and Property Determination of Photodegradable Film from HIPS/TiO₂

Researcher: Chonlada Ritvirulh

Faculty: Science **Department:** Chemistry

ABSTRACT

This research studied on photo-degradability of high impact polystyrene (HIPS) films incorporated with photocatalyst namely titanium dioxide (TiO₂). The factors affecting photodegradable of the HIPS film were investigated such as calcination temperature of TiO₂ (300-500°C), an incorporation of zinc nitrate into TiO₂ and amount of catalyst loading (0.5-2 phr). The films were fabricated using solvent casting to obtain a film thickness of 50-70 μm. The photocatalytic degradation of the films under UVA radiation (100, 150 and 200 hours) was preliminarily determined by hydroxyl index (H.I.) and carbonyl index (C.I.). Discoloration of the film and mechanical testing were also measured. It was found that TiO₂ doped with zinc nitrate did not significantly affect to photodegradability of the HIPS films. In addition, it was found that hydroxyl index, carbonyl index and color changes of those films were enhanced when TiO₂ and exposure time were increased. This is because TiO₂ under UV could promote a formation of active hydroxyl radical on the surface that initiates chain scission of the polymer matrix. Tensile strength and % elongation at break of the films were decreased, whereas Young's modulus was greater. Furthermore topography from AFM revealed an increment in surface roughness of the films when amount of TiO₂ and irradiating time were increased.

Keywords: Photocatalytic degradation film, High impact polystyrene (HIPS), Titanium dioxide (TiO₂)

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณบริษัท ทีโอเอ เฟ้นท์ (ประเทศไทย) จำกัด ให้ความอนุเคราะห์ไททานเนียมไดออกไซด์ (Degussa 25) เพื่อใช้ในงานวิจัย

ขอขอบคุณ คุณกฤษณะ เกษประดิษฐ์ และคุณสุตใจ สอนสะอาด เจ้าหน้าที่อาคารฝึกงาน พอลิเมอร์
ที่อำนวยความสะดวกตลอดการดำเนินงานวิจัย รวมทั้งเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีทุกท่านที่คอย
อำนวยความสะดวกตลอดการทำโครงการวิจัย

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ที่ให้การช่วยเหลือและแนะนำการใช้เครื่องมือ
สำหรับการวิเคราะห์

อีกทั้งการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาด
กระบัง จากงบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557 ในการทำงานวิจัยนี้
จนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ชลลดา ฤตวิรุฬห์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VII
สารบัญรูป	VIII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 กระบวนการโฟโตแคตาไลติก Photocatalytic	4
2.1.1 หลักการของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิส (Fundamental of photocatalysis reaction)	4
2.1.2 พลังงานแสง	5
2.1.3 ชนิดของโฟโตแคตาไลซิส	6
2.1.4 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	7
2.1.5 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตแคตาไลซิส	8
2.1.6 ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO ₂)	9
2.2 พลาสติกย่อยสลายได้ด้วยแสง (Photodegradable Plastic)	13
2.3 กระบวนการกายภาพทางแสงของพอลิเมอร์	17
2.4 กระบวนการเคมีทางแสงของพอลิเมอร์	18
2.5 พอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (High Impact Polystyrene, HIPS)	19
2.6 วิธีการฝังตัวหรืออิมเพรคเนชัน (Impregnation method)	20
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	22
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	24
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	24
3.2 อุปกรณ์	25
3.3 การเจือไทเทเนียมด้วยซิงค์ในเทรตด้วยกระบวนการอิมเพรคเนชัน (Impregnation Method)	26

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาของ ZnO-dope TiO ₂	26
3.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ ZnO-dope TiO ₂	26
3.4.2 การวิเคราะห์หาปริมาณของ ZnO ที่เจือใน TiO ₂	27
3.5 การขึ้นรูปฟิล์มโดยวิธีหล่อแบบด้วยสารละลาย (Solvent casting)	28
3.6 การทดลองโดยการฉายแสงภายใต้รังสี UVA	29
3.7 การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม	30
3.7.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน ZnO-dope TiO ₂	30
3.7.2 วัดค่าดัชนีคาร์บอนิล (Carbonyl index) และ ค่าดัชนีไฮดรอกซิล (Hydroxyl Index)	31
3.7.3 การทดสอบความแข็งแรงดึงยืด (Tensile test)	31
3.7.4 อุณหภูมิการสลายตัว (Decomposition Temperature)	32
3.7.5 สัณฐานวิทยา (Morphology)	32
3.7.6 การวิเคราะห์โครงสร้าง	39
3.7.7 การเปลี่ยนแปลงสี	33
	34
บทที่ 4 ผลการวิจัย	35
4.1 สมบัติทางความร้อน (Thermal properties)	35
4.2 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผา TiO ₂ และการใช้ ZnO-doped TiO ₂ ที่มีผลต่อสมบัติของฟิล์ม HIPS	36
4.2.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของไททาเนียมไดออกไซด์ด้วย XRD	36
4.2.2 การวิเคราะห์หาปริมาณของ ZnO ที่เจือใน TiO ₂	39
4.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผา TiO ₂ และผลของการเจือ TiO ₂ ด้วย Zn(NO ₃) ₂ ด้วยวิธี Impregnation	40
4.3.1 การกระจายตัวของอนุภาค TiO ₂ ในฟิล์ม โดยใช้เทคนิค SEM	40
4.3.2 การวิเคราะห์ค่าดัชนีคาร์บอนิลและค่าดัชนีไฮดรอกซิลของฟิล์มตัวอย่าง	41
4.3.3 การเปลี่ยนแปลงสี	47
4.4 การศึกษาผลของปริมาณ TiO ₂ ที่มีผลต่อสมบัติของฟิล์ม HIPS	50
4.4.1 การกระจายตัวของอนุภาค TiO ₂ ในฟิล์ม โดยใช้เทคนิค SEM	50
4.4.2 การวิเคราะห์ค่าดัชนีคาร์บอนิลและค่าดัชนีไฮดรอกซิลของฟิล์ม	51
4.4.3 การเปลี่ยนแปลงสี	52
4.4.4 การหาโครงสร้างของฟิล์ม HIPS ก่อนและหลังผ่านการย่อยสลายด้วยแสงยูวีเอ	53
4.4.5 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิวฟิล์มก่อนและหลังการฉายแสงยูวีเอ	54

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.4.6 สมบัติเชิงกล	55
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	57
บทที่ 6 ผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย	59
เอกสารอ้างอิง	60
ภาคผนวก	63
ภาคผนวก ก	64
ภาคผนวก ข	71
ภาคผนวก ค	75
ภาคผนวก ง การสรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินโครงการวิจัย	82
ประวัตินักวิจัย	83

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติของพอลิโอสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (HIPS)	20
3.1 สมบัติบางประการของ HIPS	24
3.2 สมบัติบางประการของ TiO_2	25
3.3 องค์ประกอบของฟิล์ม	28
4.1 ตารางองค์ประกอบสูตรฟิล์ม	35
4.2 อุณหภูมิการสลายตัวของฟิล์ม HIPS	36
4.3 สัดส่วนความเข้มระหว่างภูมิภาคผลึกแบบอะนาเทสต่อผลึกแบบรูไทล์ (I_A/I_R)	39
4.4 ขนาดของภูมิภาคผลึกไททาเนียม	39
4.5 ปริมาณของ ZnO ที่เจือใน TiO_2	40

สารบัญรูป

ภาพที่	หน้า
2.1 พลังงานของการเกิดออกซิเดชันของสารอินทรีย์	4
2.2 องค์ประกอบหลักของรังสียูวี	6
2.3 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสบนสารกึ่งตัวนำไททาเนียมไดออกไซด์	8
2.4 โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์: (a) อะนาเทส, (b) รูไทล์ และ (c) บรูคไคท์	10
2.5 กระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อสารกึ่งตัวนำไททาเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง	11
3.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)	27
3.2 เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)	28
3.3 ลักษณะการวางชิ้นงานและระยะห่างของชิ้นงานกับหลอด UV	30
3.4 ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)	30
3.5 เครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal Testing Machine, UTM)	31
3.6 เครื่อง Thermogravimetric Analyser (TGA)	32
3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)	33
3.8 เครื่องวิเคราะห์นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear magnetic resonance, NMR)	41
3.9 เครื่องวัดสี (Colorimeter Spectrophotometer)	42
3.10 การเปรียบเทียบสี	43
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ TiO ₂	38
4.2 ภาพตัดขวางของฟิล์ม HIPS/TiO ₂ ก่อนและหลังเจือด้วย Zn(NO ₃) ₂ ที่กำลังขยาย 10000 เท่า	41
4.3 สเปกตรัมของฟิล์มตัวอย่าง HIPSTi1 ก่อน-หลังฉายแสงยูวีเอ 100 ชั่วโมง	42
4.4 สมการการสลายตัวของ HIPS	43
4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Hydroxyl Index กับเวลาในการฉายแสงยูวีเอของฟิล์มตัวอย่าง	44
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Carbonyl Index กับเวลาในการฉายแสงยูวีเอของฟิล์มตัวอย่าง	45
4.7 ค่าการเปลี่ยนแปลงสี	49
4.8 ภาพตัดขวางของฟิล์มที่กำลังขยาย 10000 เท่า	50
4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Hydroxyl Index กับเวลาในการฉายแสงยูวีเอของฟิล์มตัวอย่าง	51

ภาพที่	สารบัญรูป (ต่อ)	หน้า
4.10	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Carbonyl Index กับเวลาในการฉายแสงยูวีเอของฟิล์มตัวอย่าง	51 52
4.11	ค่าการเปลี่ยนแปลงสี	53
4.12	NMR สเปกตรัมของ HIPS ก่อนฉายแสงยูวีเอ	53
4.13	NMR สเปกตรัมของ HIPSTi2 หลังการฉายแสงยูวีเอ 200 ชั่วโมง	55
4.14	พื้นผิวของฟิล์มก่อนและหลังฉายแสงยูวีเอ 200 ชั่วโมง	
4.15	สมบัติเชิงกลของฟิล์มที่มีปริมาณ TiO_2 0.5-2.0 phr ก่อนและหลังฉายแสงยูวีเอ 150 ชั่วโมง	56

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

เนื่องจากจำนวนประชากรที่เพิ่มมากขึ้น ทำให้มีกิจกรรมต่างๆ ที่ต้องอาศัยทรัพยากรธรรมชาติมากขึ้น เป็นผลให้ทรัพยากรธรรมชาติลดลงอย่างรวดเร็ว จึงได้มีการคิดค้นและพัฒนา สิ่งที่สามารถทดแทนทรัพยากรธรรมชาติได้ซึ่งคือพลาสติก ปัจจุบันมีโรงงานอุตสาหกรรม ทั้งขนาดเล็ก ขนาดกลาง และขนาดใหญ่ ได้ผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีพลาสติกเป็นส่วนประกอบเกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก เพื่อที่จะปรับปรุงปริมาณและคุณภาพให้เป็นสินค้าชนิดต่างๆ เช่น ถุงพลาสติก โตะ แก้ว ถ้วยน้ำ และขวดน้ำพลาสติก เป็นต้น จึงก่อให้เกิดผลกระทบที่ตามมาหลากหลายด้านด้วยกัน ไม่ว่าจะเป็นปริมาณของเสียทั้งหลายที่เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากการขาดการจัดการที่ดีในด้านต่างๆ เช่น การจัดการด้านการผลิต การจัดการด้านสิ่งแวดล้อมหรือของเสียที่เกิดขึ้น [1] จากการที่พลาสติกย่อยสลายได้ยากเนื่องจากพลาสติกส่วนใหญ่เป็นพลาสติกสังเคราะห์กว่าจะย่อยสลายได้ใช้เวลา 300-400 ปี อีกทั้งพลาสติกส่วนใหญ่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ย่อยสลายได้ยากและพลาสติกบางชนิดยังเนื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี ทำให้มีอายุอยู่ได้หลายร้อยปีจึงเป็นปัญหาที่อาจส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม การเผาทำลาย และการย่อยสลายพลาสติกเหล่านั้นอาจทำได้ยากเพราะก่อให้เกิดมลพิษแก่สิ่งแวดล้อมได้ โดยทั่วไปพลาสติกสามารถถูกย่อยสลายได้หลายวิธี เช่น [2] 1. พลาสติกย่อยสลายทางกล (Mechanical Degradation) 2. พลาสติกย่อยสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส 3. พลาสติกย่อยสลายโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน 4. พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable Plastic) 5. พลาสติกย่อยสลายได้ด้วยแสง (Photodegradable Plastic)

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาพลาสติกย่อยสลายได้ด้วยแสง (Photodegradable Plastic) เนื่องจากเป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับค่านิยมอยู่ในปัจจุบัน และแสงยังเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่ไม่มีวันหมดไป อีกทั้งยังมีการสร้างมลพิษน้อย ซึ่งการย่อยสลายด้วยแสงเกิดจากกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่มีแสงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายของพลาสติกด้วยแสง เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเป็นโฟโตแคตาไลสต์ในระดับสูง มีราคาถูก มีความเป็นพิษต่ำและสามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่ [3] โดยมีประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายในช่วงแสงยูวีเอ (300-400 นาโนเมตร) เพราะผลึกอะนาเทสสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 384 นาโนเมตร และได้ทำการปรับปรุงพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยซิงค์ออกไซด์ผ่านกระบวนการอิมเพกเนชัน (Impregnation Method) เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการย่อยสลายของพลาสติก

ในบรรดาพอลิเมอร์ที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง พอลิสไตรีนนับว่าเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่ถูกนิยมนำใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ เพราะมีความแข็งและใส แต่มีความเปราะรับแรงกระแทกไม่ดี จึงมีการพัฒนาพอลิสไตรีนให้อยู่ในรูปของพอลิสไตรีนชนิดทนต่อแรงกระแทกสูง (High Impact Polystyrene, HIPS) ซึ่งเป็นการนำยางสังเคราะห์บิวตะไดอินมาทำปฏิกิริยากับพอลิสไตรีนให้เกิดเป็นโคพอลิเมอร์ ทำให้มีสมบัติทนแรงกระแทกสูงขึ้นและมีความยืดหยุ่นได้ดีขึ้น แต่มีความขุ่นเกิดขึ้น [4] ตัวอย่างการนำไปใช้งานทั่วไป เช่น ขวดนมเปรี้ยว เช่นเดียวกับพลาสติกสังเคราะห์ส่วนใหญ่ HIPS ใช้คุณสมบัติในการย่อยสลายค่อนข้างสูงและเวลาในการย่อยสลายนาน

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการย่อยสลายด้วยแสงของพอลิสไตรีนชนิดทนต่อแรงกระแทกสูง โดยใช้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาการย่อยสลายด้วยแสง (Photodegradation) ในฟิล์มพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (High Impact Polystyrene, HIPS) โดยใช้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ตอนที่ 1 การเจือไททานเนียมด้วยซิงค์ในเทรตด้วยวิธีการอิมเพรเกนชัน (Impregnation Method) แล้วทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ ZnO-doped TiO₂

ตอนที่ 2 การขึ้นรูปฟิล์มด้วยวิธีการหล่อแบบด้วยสารละลาย (Solution Casting) แล้วนำฟิล์มที่ได้ไปฉายแสง UVA

ตอนที่ 3 การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม

- วัดค่าดัชนีคาร์บอนิล (Carbonyl Index)
- วัดค่าดัชนีไฮดรอกซิล (Hydroxyl Index)
- การทดสอบความแข็งแรงดึง (Tensile Test)
- สมบัติทางความร้อน
- สัณฐานวิทยา (Morphology)
- การเปลี่ยนแปลงสี

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. เข้าใจถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายทางแสงและปัจจัยที่มีผลต่อการย่อยสลายของฟิล์มพอลิस्टรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงที่ผสมด้วยไททานเนียมไดออกไซด์
2. สามารถเตรียมฟิล์มที่ย่อยสลายได้ดีขึ้น และสามารถนำความรู้ที่ได้เป็นแนวทางในการปรับปรุงพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ เพื่อให้ช่วยลดปัญหาภาวะโลกร้อนในอนาคตที่เกิดจากการย่อยสลายได้ยากของพอลิเมอร์ที่มีการใช้งานในปัจจุบัน

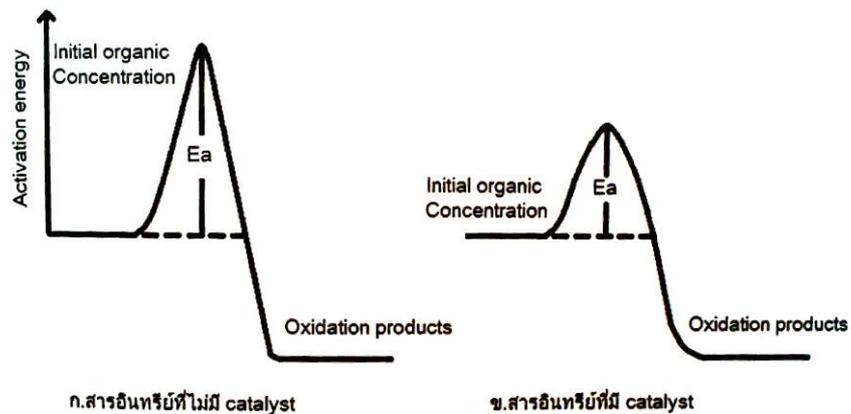
บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก [5]

2.1.1 หลักการของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส (Fundamental of Photocatalysis Reaction)

กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก (Photocatalytic Process) เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แคตตา-
ลิสต์ (Catalyst) ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยการกระตุ้น Catalyst ด้วยแสงซึ่งจะ
ทำหน้าที่ช่วยลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา ภาพที่ 2.1 แสดงการเกิดออกซิเดชัน (Oxidation)
ของสารอินทรีย์ที่มีและไม่มี Catalyst โดยภาพที่ 2.1 (ก) แสดงพลังงานกระตุ้น (Activation Energy, E_a)
ของปฏิกิริยาที่ไม่มี Catalyst ซึ่งมีค่ามาก และพลังงานของผลิตภัณฑ์จะต่ำกว่าพลังงานของสารอินทรีย์
พลังงานกระตุ้นนี้จะลดลงในปฏิกิริยาที่มี Catalyst (ภาพที่ 2.1 ข) ถึงแม้ว่าพลังงานของสารอินทรีย์
และผลิตภัณฑ์ยังคงเท่าเดิม Catalyst นี้จะเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยการลดพลังงานกระตุ้น อีกทั้ง
ตัวมันเองยังตอบสนองต่อแสงดังกล่าว ก็จะเกิดการกระตุ้นได้โดยการถ่ายทอดพลังงานที่มีมากกว่าพลัง-
งานแบนด์แกป (Band Gap)



ภาพที่ 2.1 พลังงานของการเกิดออกซิเดชันของสารอินทรีย์ [5]

ที่มา : คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์, 2555

ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสต้องมีองค์ประกอบ คือ

- 1) แคตาลิสต์ เช่น สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)
- 2) พลังงานแสง ซึ่งมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานโฟตอนของตัวแคตาลิสต์
- 3) น้ำ
- 4) ออกซิเจน หรือ ตัวออกซิแดนท์ (Oxidants) อื่นๆ

2.1.2 พลังงานแสง

การฉายแสงในกระบวนการ Photocatalytic นั้น เป็นการให้พลังงานกับระบบในรูปของพลังงานโฟตอน (Photon Energy) มากพอที่จะทำปฏิกิริยาขึ้นได้ ซึ่งพลังงานดังกล่าวนี้ เรียกว่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

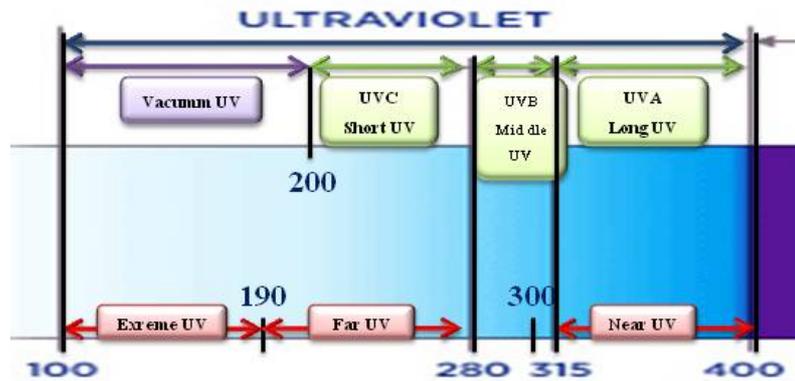
$$E = hv = hc/\lambda \quad (2.1)$$

เมื่อ	E	คือ พลังงานควอนตัม (Quantum energy), จูล
	H	คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) (6.625×10^{-34} จูล-วินาที)
	v	คือ ความถี่ของคลื่นแสง, เฮิร์ตซ์ หรือ วินาที ⁻¹
	λ	คือ ความยาวคลื่นแสง, นาโนเมตร
	c	คือ ความเร็วของคลื่นแสง (2.997×10^8 เมตร/วินาที)

รังสียูวี (ภาพที่ 2.2) เป็นที่สนใจในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก ความยาวคลื่นของแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) อยู่ในช่วง 100 – 400 นาโนเมตร สำหรับความยาวคลื่นแสงที่คนมองเห็น (Visible light หรือแสงขาว) อยู่ใน ช่วง 380 – 750 นาโนเมตร รังสียูวีนี้ แบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง คือ

- 1) คลื่นยาว (Long Wave UV, UV-A) อยู่ในช่วง 320-400 นาโนเมตร
- 2) คลื่นกลาง (Middle Wave UV, UV-B) อยู่ในช่วง 280-320 นาโนเมตร
- 3) คลื่นสั้น (Short Wave UV, UV-C) อยู่ในช่วง 200-280 นาโนเมตร

ความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 200 นาโนเมตร มีความสำคัญน้อยมาก เพราะรังสีอยู่ในช่วง Vacuum UV ซึ่งจะถูดูดกลืนในอากาศจนหมดในช่วงระยะทางสั้นๆ ที่แสงเดินทาง



ภาพที่ 2.2 องค์ประกอบหลักของรังสียูวี [5]

ที่มา : คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์, 2555

แสงอาทิตย์มีช่วงความยาวคลื่นที่กว้างมาก ความเข้มของแสงยูวีและแสงขาวที่ส่องลงมา ยังพื้นผิวโลก จะถูกทำให้ลดลงอย่างมากในชั้นบรรยากาศจากการดูดกลืนและการกระเจิงของแสงที่ ความยาวคลื่นต่ำกว่า 320 นาโนเมตร ความเข้มของแสงจะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากการดูดกลืน โดยโอโซนในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ (สูงจากพื้นผิวโลกในช่วงประมาณ 10 – 35 ไมล์) และที่ความ ยาวคลื่นต่ำกว่า 288 นาโนเมตร มีรังสีที่แผ่มาถึงพื้นโลกน้อย ดังนั้นแสง UV ที่ส่องมายังพื้นโลกจึงมี ี่ดจำกัด

ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่ใช้สารไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวแคตาลิสต์นั้น เนื่องจาก ไททาเนียมไดออกไซด์มีพลังงานแบนด์แกปประมาณ 3.2 โวลต์ ดังนั้นการให้พลังงานกับระบบจึงต้อง ให้พลังงานมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานแบนด์แกป ปฏิริยาโฟโตแคตาไลซิสจึงจะเกิดขึ้นได้ ซึ่งช่วงของ แสง UV ที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตร จะให้ค่าพลังงานที่มากกว่าหรือเท่ากับพลังงาน แบนด์แกปของไททาเนียมไดออกไซด์ แต่เนื่องจากแสงอาทิตย์ที่ส่งมายังพื้นผิวโลกมีช่วงแสงที่เป็น UV ในปริมาณน้อยมาก คือ เฉพาะช่วง 350 – 400 นาโนเมตรเท่านั้น ปัจจุบันจึงมีงานวิจัยที่มุ่งเน้นการ ปรับปรุงไททาเนียมไดออกไซด์ให้มีความสามารถที่จะทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพในช่วงแสงอาทิตย์ [3]

2.1.3 ชนิดของกระบวนการโฟโตแคตาไลซิส

โฟโตแคตาไลซิส สามารถแยกได้ 2 ประเภท เมื่อพิจารณาจากสถานะของตัวแคตาลิสต์ ดังนี้

1) โฟโตแคตาไลซิสแบบสถานะเดียว (Homogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ Catalyst ซึ่งมีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด (โดยทั่วไปแล้วจะเป็นของเหลว) เช่น การย่อย สลาย 2,4 Dinitrotoluene โดยใช้ UV/H_2O_2

2) โฟโตแคตาไลซิสแบบสถานะต่าง (Heterogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัว Catalyst ซึ่งมีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น ย่อยสลาย 2-Chlorophenol โดยใช้ UV/TiO₂

สารกึ่งตัวนำมีมากมายหลายชนิด หนึ่งในจำนวนสารกึ่งตัวนำหลายๆ ชนิดที่นิยมใช้กันในปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิส คือ ไททาเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์ มีราคาไม่แพง ไม่เป็นพิษ ความสามารถในการละลายต่ำ ความเสถียรสูง นอกจากนั้นได้มีการศึกษาเปรียบเทียบสารกึ่งตัวนำหลายๆ ชนิดที่นำมาใช้ในปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิส พบว่าการใช้ไททาเนียมไดออกไซด์แบบแขวนลอย สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว แต่เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์มีแบนด์แกปประมาณ 3.2 โวลต์ ซึ่งมากกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นๆ โดยส่วนใหญ่ ทำให้ต้องใช้พลังงานแสงในช่วงของแสงยูวี ($\lambda \leq 400$ นาโนเมตร) แต่เนื่องจากในแสงอาทิตย์ที่ส่องมาถึงพื้นโลกมีแสงยูวีน้อยกว่า 1% ทำให้ไม่สามารถใช้แสงธรรมชาติในการทำการทดลองได้ เนื่องจากเวลาให้การทดลองที่จำกัด จึงจำเป็นต้องใช้แสงจากหลอดรังสียูวีเป็นแหล่งกำเนิดแสง (พลังงาน) เพื่อย่นระยะเวลาในการทำการทดลอง

2.1.4 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

สารที่ใช้เป็น Catalyst ในปฏิกิริยา Photocatalysis ได้แก่

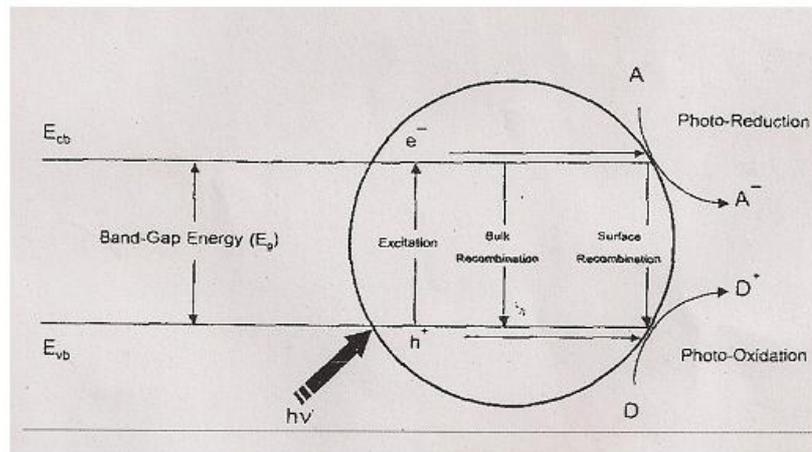
- 1) โลหะตัวนำ (Transition Metal) เช่น ทองแดง โครเมียม นิกเกิล เป็นต้น
- 2) สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น

องค์ประกอบของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ ประกอบด้วยวาเลนซ์แบนด์ (Valence Band) และคอนดักชันแบนด์ (Conduction Band) ในโลหะตัวนำจะมีวาเลนซ์แบนด์ และคอนดักชันแบนด์ติดกัน แต่ในสารกึ่งตัวนำวาเลนซ์แบนด์ และคอนดักชันแบนด์จะไม่ติดกัน โดยเกิดเป็นช่องว่างซึ่งเรียกว่าแบนด์แกป (Band Gap) เมื่ออิเล็กตรอน (Electron, e⁻) ที่อยู่ในวาเลนซ์แบนด์ได้รับพลังงานโฟตอนจากแสง (hv) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ ในขณะที่เดียวกันที่บริเวณวาเลนซ์แบนด์ จะเกิดโฮล (Hole, h⁺) ซึ่งเป็นประจุบวกสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระในวาเลนซ์แบนด์ ส่วนคอนดักชันแบนด์อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากวาเลนซ์แบนด์เคลื่อนที่อย่างอิสระทั่วคอนดักชันแบนด์เช่นกัน ปฏิกิริยาการเคลื่อนที่ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (Electron-Hole Pairs, e⁻/h⁺) สามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ได้ง่ายและรวดเร็ว เพราะไม่มีแบนด์แกป เหตุนี้จึงเป็นสาเหตุให้ e⁻/h⁺ รวมตัวกันใหม่ได้ง่าย สำหรับโลหะตัวนำในทางตรงกันข้ามนั้นการรวมตัวกันใหม่ของ e⁻/h⁺ ในสารกึ่งตัวนำเกิดได้ยากเพราะว่ามีแบนด์แกปคั่นอยู่ ทำให้คู่อิเล็กตรอน-โฮล แยกจากกันได้นาน ข้อแตกต่างของพลังงาน

แบนด์แกปของโลหะตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนแยกได้ยาก ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายปัจจัย ได้แก่ ระดับพลังงานแบนด์แกป ระดับพลังงานคอนดักชันแบนด์ และระดับพลังงานวาเลนส์แบนด์

ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสในน้ำประกอบด้วยแสงที่ส่องผ่านน้ำไปยังตัวแคตาไลสต์ ซึ่งมีพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ที่สูงกว่าพลังงานแบนด์แกปของตัวแคตาไลสต์ ซึ่งอิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากวาเลนส์แบนด์ให้เคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ ผลคือทำให้เกิด e^-/h^+ ซึ่งจะวิ่งกระจายอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำดังภาพที่ 2.3

ปฏิกิริยาจะเกิดบนผิวคอนดักชันแบนด์ และเกิดขึ้นในสารละลาย ดังนั้นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากคอนดักชันแบนด์ไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (Electron Acceptor) ในสารละลาย เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ส่วนอีกด้านหนึ่ง คือ วาเลนส์แบนด์ซึ่งมี h^+ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) โดยตัวสารละลายทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) ในสภาวะปกติความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์ไม่มีศักยภาพพอที่จะบำบัดสารอินทรีย์ได้ แต่เนื่องจากในระบบบำบัดมีออกซิเจนละลายน้ำอยู่ (O_2) ออกซิเจนนี้จะเป็นตัวรับ e^- เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ได้เป็น Superoxide Radical ($O_2^{\cdot-}$) ซึ่งเป็นตัวออกซิเดนต์ที่แรงมาก สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆ ได้ แต่ในทางตรงกันข้าม h^+ ที่วาเลนส์แบนด์เป็นตัวออกซิเดนต์ที่แรงมากเช่นกัน



รูปที่ 2.3 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสบนสารกึ่งตัวนำไททาเนียมไดออกไซด์ [5]

ที่มา : คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์, 2555

2.1.5 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตแคตาไลซิส [3]

ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตแคตาไลซิส ได้แก่ ค่าพีเอช (pH) ความเข้มข้นของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ อุณหภูมิ ปริมาณออกซิเจนละลาย (Dissolved Oxygen) และความเข้มของแสง (Light Intensity)

2.1.6 ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) [6-8]

ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงกึ่งตัวนำซึ่งมีแถบช่องว่างพลังงาน 3.2 eV โดยแถบช่องว่างนี้จะขยายกว้างมากขึ้นเมื่อมีอนุภาคแสง (Photons) ตกกระทบ ซึ่งจะส่งผลให้อิเล็กตรอนย้ายตำแหน่งจากวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ เมื่อรังสียูวีจากแสงอาทิตย์ตกกระทบไปยังไททาเนียมไดออกไซด์ ทำให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิลและซูเปอร์ออกไซด์ประจุลบ ซึ่งมีอนุภาพในการเปลี่ยนสารประกอบอินทรีย์ (VOCs) ที่มาเกาะติดอยู่บนผิวหน้าของสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalyst) ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ อีกทั้งยังช่วยกำจัดเชื้อแบคทีเรีย ไวรัส เชื้อรา และเชื้อโรคชนิดอื่นๆ ได้อีกเช่นกัน เทคโนโลยี PCO (Photocatalytic Oxidation) ช่วยประหยัดพลังงาน ยืดอายุการใช้งาน และลดการซ่อมบำรุงรักษาเครื่องฟอกอากาศของคุณ

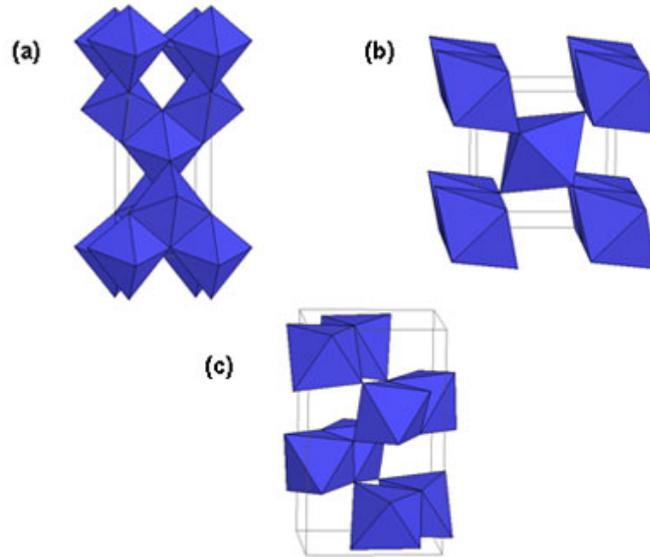
TiO_2 ได้ถูกพบมานานหลายทศวรรษ เป็นสารที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย และมีประโยชน์หลากหลาย เช่น ใช้ในยาสีฟันและสีทาอาคาร TiO_2 เป็นสารที่ปลอดภัยและถูกใช้ในเครื่องสำอางค์ ลิปสติก ครีมกันแดด แป้ง สบู่ หรือใช้ในผลิตภัณฑ์บรรจุอาหาร และผสมในยาสูบ TiO_2 เป็นสารที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายในการบำบัดน้ำ อากาศ และก๊าซพิษ เพราะ TiO_2 เป็นสาร Photocatalyst ที่มีประสิทธิภาพที่สามารถสลายสารประกอบอินทรีย์เกือบทุกชนิดเมื่ออยู่ภายใต้แสงอาทิตย์ มีผลิตภัณฑ์เกี่ยวกับสิ่งแวดล้อมและสุขภาพมากมายที่ผลิตขึ้น โดยอาศัยคุณสมบัติพิเศษเหล่านี้ของ TiO_2 เช่น เสื้อผ้าที่ทำความสะอาดตัวเองได้ กระเบื้องปราศจากเชื้อโรค และการใช้ TiO_2 เพื่อสลายไนโตรเจนไดออกไซด์จากอากาศให้สามารถถูกชะล้างไปได้ง่าย อีกตัวอย่างหนึ่งของประโยชน์ของ TiO_2 คือใช้สลายฮอร์โมนที่เร่งการสุกของผัก และเก็บรักษาดอกไม้ที่ถูกตัดเก็บไว้ หรือใช้สลายก๊าซพิษต่างๆ เช่น Trichloroethylene จากน้ำ หรือสลายสารพิษจากสาหร่ายสีน้ำตาล

ไททาเนียมไดออกไซด์ที่พบตามธรรมชาตินั้นมีโครงสร้างผลึก 4 ชนิดหลัก คือ

- อะนาเทส (Anatase) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนอล (Tetragonal)
- บรูคไคต์ (Brookite) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic)
- รูไทล์ (Rutile) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนอล (Tetragonal)
- ไททาเนียมบี ($TiO_2(B)$) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบโมนอคลินิก (Monoclinic)

โครงสร้างผลึกอะนาเทส, รูไทล์, และบรูคไคท์ สามารถแสดงได้ในรูปของ TiO_2^{6-} ที่เป็นปีระมิดฐานสี่เหลี่ยมสองอันประกบกันหรือออกทะฮีดรอล (Octahedral) โดยโครงสร้างผลึกทั้ง 3 ชนิดนี้ มีความแตกต่างกัน เนื่องมาจากการบิดตัวของแต่ละออกทะฮีดรอลที่เรียงต่อกันและจากรูปแบบการเรียงตัวของออกทะฮีดรอล โดยโครงสร้างผลึกอะนาเทสเกิดมาจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ส่วนยอดของแต่ละออกทะฮีดรอล ในขณะที่โครงสร้างผลึกรูไทล์เกิดมาจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ส่วนขอบของแต่ละออกทะ-

ฮีตรอล และโครงสร้างผลึกบรูคไคท์เกิดมาจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ทั้งส่วนยอด และส่วนขอบของแต่ละออกตะฮีตรอล ดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์: (a) อะนาเทส, (b) รูไทล์ และ (c) บรูคไคท์ [6]

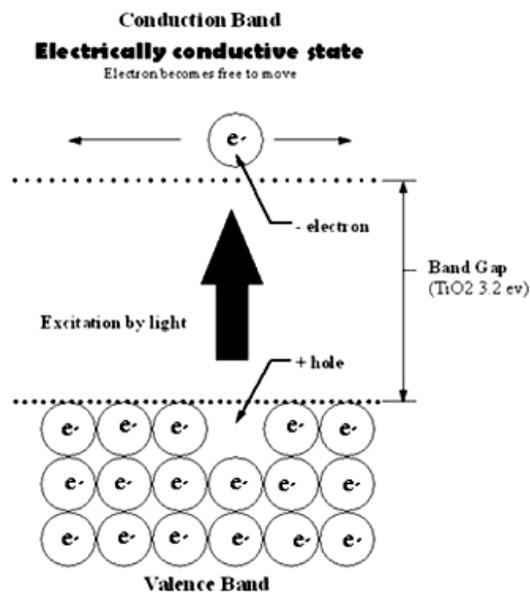
ที่มา : ไททาเนียตงเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม, ธรรมนบุญ ศรีทวงษ์, 2550

ถึงแม้ว่าโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์มีอยู่หลายชนิดตามที่ได้กล่าวมาแล้ว แต่อะนาเทสและรูไทล์เป็นโครงสร้างผลึกที่พบเป็นส่วนใหญ่ โดยปกติแล้วโครงสร้างผลึกอะนาเทสสามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโครงสร้างผลึกรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิมากกว่า $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ นับจนถึงปัจจุบันได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากอะนาเทสเป็นรูไทล์เป็นอย่างมาก เนื่องจากโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวแปรที่สำคัญมากตัวแปรหนึ่งที่จะกำหนดประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ (ไม่ใช่แสงร่วม) หรือเซรามิกส์ที่ใช้ทำเยื่อแผ่นบาง (Membrane) โดยนอกจากอุณหภูมิแล้วยังมีอีกหลายปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อ การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกดังกล่าวได้แก่ ความดัน ปริมาณของผลึก ความไม่สมบูรณ์ของผลึก และขนาดของผลึก

ในการประยุกต์ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม โครงสร้างผลึกทั้งอะนาเทสและรูไทล์เป็นที่นิยมนำมาศึกษากันโดยทั่วไป สำหรับปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมโดยปกติแล้วโครงสร้างผลึกอะนาเทสให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกรูไทล์ อย่างไรก็ตามในบางปฏิกิริยาโครงสร้างผลึกรูไทล์หรือโครงสร้างผลึกผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์ เช่น อะนาเทส 70-75% และรูไทล์ 30-25% ถูกรายงานว่าให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกอะนาเทส โดยทั้งนี้ทั้งนั้นมีตัวแปรหลายอย่างที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

ของแต่ละโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ พื้นที่ผิว การกระจายตัวของรูพรุน ขนาดของอนุภาคผลึก และที่สำคัญมากคือ วิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกไททาเนียม

เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์มีตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนในโครงสร้างผลึก ไททาเนียมไดออกไซด์จึงจัดได้ว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมที่เป็นสารกึ่งตัวนำนั้นจะมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชนิดไปพร้อมๆ กัน ซึ่งสามารถก่อให้เกิดทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน โดยการกระตุ้นด้วยการดูดกลืนโฟตอนที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าค่าพลังงานแบนด์แกป (ภาพที่ 2.5) ความสามารถของสารกึ่งตัวนำที่จะถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับไว้นั้น ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของพลังงานแบนด์แกปของสารกึ่งตัวนำและตำแหน่งของศักย์พลังงานในการเกิดรีดอกซ์ (Redox) ของสารที่ถูกดูดซับ โดยปกติแล้วระดับของพลังงานที่ต่ำที่สุดของคอนดักชันแบนด์จะเป็นระดับของศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น ในทางกลับกันระดับของพลังงานที่สูงที่สุดของวาเลนซ์แบนด์เป็นระดับ ศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโฮลที่เหลืออยู่หลังจากที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปแล้ว



ภาพที่ 2.5 กระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อสารกึ่งตัวนำไททาเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง [6]

ที่มา : ไททาเนียมเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม, ธรรมนุญ ศรีทะวงศ์, 2550

กระบวนการโฟโตแคตาไลซิสโดยมีไททานเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแสดง
ได้ดังสมการ



เมื่อ $h\nu$ = อนุภาคของแสง

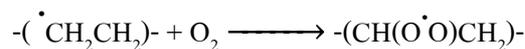
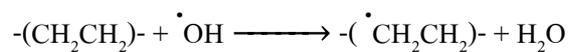
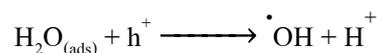
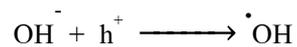
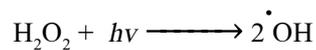
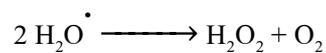
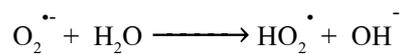
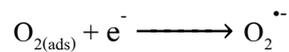
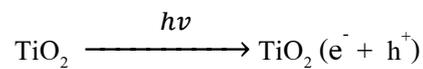
h^+_{vb} = โฮลที่วาเลนซ์แบนด์

e^-_{cb} = อิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์

R = โมเลกุลของสารอินทรีย์

M = โลหะหนัก

กระบวนการเร่งปฏิกิริยด้วยแสง โดยมี TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดัง
สมการ



กลไกปฏิกิริยาโดยใช้แสงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิเอทิลีนโดยมี TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตามที่เห็นตามสมการด้านบน แสดงให้เห็นว่าเมื่ออนุภาค TiO_2 ดูดซับแสง UV ทำให้เกิดการสร้างอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่และ Hole ขึ้น จากนั้น O_2 จะนำไปสู่การสร้างสปีชีส์ของออกซิเจนที่มีความว่องไว (Active Oxygen Species) เช่น อนุมูลอิสระไฮดรอกซิล (HO^\bullet), แอนไอออนิกออกซิเจน (O_2^-) และเปอร์ออกไซด์ (HO_2^\bullet) เป็นต้น โดยที่ HO^\bullet เป็นตัวออกซิเดนต์ที่สำคัญในปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้แสงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์และเกิดการสลายตัวของสายโซ่พอลิเมอร์

2.2 พลาสติกย่อยสลายได้ด้วยแสง (Photodegradable Plastic) [1-2]

ด้วยจำนวนประชากรของโลกที่เพิ่มมากขึ้น และกิจกรรมต่างๆ ที่มนุษย์ทำต้องอาศัยทรัพยากรธรรมชาติมากขึ้นกว่าเดิมเมื่อครั้งอดีต ทรัพยากรธรรมชาติจึงลดลงอย่างรวดเร็ว มนุษย์จึงต้องคิดค้นและพัฒนาหาสิ่งที่จะนำมาทดแทนทรัพยากรธรรมชาติ ซึ่งสิ่งที่ได้ออกมาคือ “พลาสติก” แต่ด้วยสมบัติที่ทนทาน มีอายุการใช้งานนานเป็นร้อยปีของพลาสติกกลับสร้างปัญหาใหญ่ นั่นคือขยะพลาสติกที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมขึ้นมาแทน เพราะการเผาทำลายย่อยสลายพลาสติกเหล่านั้นก่อให้เกิดมลพิษแก่สิ่งแวดล้อม นักวิทยาศาสตร์จึงต้องหาทางแก้ไขปัญหานี้ ซึ่งพลาสติกย่อยสลายได้ (Degradable Plastics) เป็นแนวทางหนึ่งในการพัฒนาวัสดุสำหรับการใช้งานเพื่ออนุรักษ์สิ่งแวดล้อม ทั้งในด้านวัตถุดิบ กระบวนการผลิต และกระบวนการกำจัด

การค้นพบพลาสติกชีวภาพย่อยสลายได้นี้ ทำให้มนุษย์สามารถหาวัสดุทดแทนการใช้พลาสติกจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีแบบดั้งเดิม (Commodity Plastics) ได้ เพราะมีสมบัติในการใช้งานได้เทียบเคียงกัน



หลักการง่ายๆ ของการย่อยสลายพลาสติกคือ การทำให้พันธะเคมีของพลาสติกอ่อนแอลงซึ่งมีอยู่หลากหลายวิธีด้วยกัน นั่นคือ การย่อยสลายทางกล (Mechanical Degradation) พลาสติกย่อยสลายได้ด้วยวิธีทางเคมีโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidatively Degradable Plastic) พลาสติกที่ย่อยสลายได้ด้วย

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolytically Degradable Plastic) พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable Plastic) และพลาสติกย่อยสลายได้ด้วยแสง (Photodegradable Plastic)

1. การย่อยสลายทางกล (Mechanical Degradation)

การย่อยสลายทางกลเป็นการให้แรงกระทำแก่ชิ้นพลาสติก ทำให้ชิ้นส่วนพลาสติกแตกออกเป็นชิ้น ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้โดยทั่วไปในการทำให้พลาสติกแตกเป็นชิ้นเล็กๆ เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการย่อยสลายต่อไป

2. พลาสติกย่อยสลายได้ด้วยวิธีทางเคมีโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidatively Degradable Plastic)

การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของพลาสติก เป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนลงในโมเลกุลของพอลิเมอร์ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติอย่างช้าๆ โดยมีออกซิเจน และความร้อน แสงยูวี หรือแรงทางกลเป็นปัจจัยสำคัญ เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide, ROOH) ในพลาสติกที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่งที่ทำหน้าที่เพิ่มความเสถียรแสงและความร้อน (Stabilizing Additive) ทำให้ ROOH แตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ RO และ OH) ที่ไม่เสถียรและเข้าทำปฏิกิริยาที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการแตกหักและสูญเสียสมบัติเชิงกลอย่างรวดเร็ว แต่ด้วยเทคโนโลยีการผลิตที่ได้รับการวิจัยและพัฒนาขึ้นในปัจจุบัน ทำให้พอลิโอเลฟินเกิดการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนได้เร็วขึ้นภายในช่วงเวลาที่กำหนด โดยการเติมสารเติมแต่งที่เป็นเกลือของโลหะทรานสิชัน ซึ่งทำหน้าที่แคตาลิสต์เร่งการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นอนุมูลอิสระ (Free Radical) ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการแตกหักและสูญเสียสมบัติเชิงกลรวดเร็วยิ่งขึ้น

3. พลาสติกที่ย่อยสลายได้โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolytically Degradable Plastic)

การย่อยสลายของพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์ เช่น แป้ง พอลิเอสเทอร์ พอลิเอโนไฮดรอกไซด์ พอลิคาร์บอเนต และพอลิยูรีเทน ผ่านปฏิกิริยาทำให้เกิดการแตกหักของสายโซ่พอลิเมอร์ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ประเภทที่ใช้แคตาลิสต์ (Catalytic Hydrolysis) และไม่ใช้แคตาลิสต์ (Non-Catalytic Hydrolysis) ซึ่งประเภทแรกยังแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ แบบที่ใช้แคตาลิสต์จากภายนอกโมเลกุลของพอลิเมอร์เร่งให้เกิดการย่อยสลาย (External Catalytic Degradation) และแบบที่ใช้แคตาลิสต์จากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์เองในการเร่งให้เกิดการย่อยสลาย (Internal Catalytic Degradation) โดยแคตาลิสต์จากภายนอกมี 2 ชนิด คือ แคตาลิสต์ที่เป็นเอนไซม์ต่างๆ (Enzyme) เช่น Depolymerase lipase esterase และ Glycohydrolase ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางชีวภาพ และแคตาลิสต์ที่ไม่ใช่เอนไซม์ (Non-enzyme) เช่น โลหะแอสคาไลด์ (Alkaline Metal)

เบส (Base) และกรด (Acid) ที่มีอยู่ในสภาวะแวดล้อมในธรรมชาติ ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางเคมี สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแบบที่ใช้แคตาลิสต์จากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์นั้นใช้หมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl Group) ของหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์บริเวณปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

4. พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable Plastic)

การย่อยสลายของพอลิเมอร์จากการทำงานของจุลินทรีย์ โดยทั่วไปมีกระบวนการ 2 ขั้นตอน เนื่องจากขนาดของสายพอลิเมอร์ยังมีขนาดใหญ่และไม่ละลายน้ำ ในขั้นตอนแรกของการย่อยสลายจึงเกิดขึ้นภายนอกเซลล์โดยการปลดปล่อยเอนไซม์ของจุลินทรีย์ซึ่งเกิดได้ทั้งแบบใช้ Endo-Enzyme หรือเอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะภายในสายโซ่พอลิเมอร์อย่างไม่เป็นระเบียบ และแบบ Exo-Enzyme หรือเอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะทีละหน่วยจากหน่วยซ้ำที่เล็กที่สุดที่อยู่ด้านปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อพอลิเมอร์แตกตัวจนมีขนาดเล็กพอจะแพร่ผ่านผนังเซลล์เข้าไปในเซลล์ และเกิดการย่อยสลายต่อในขั้นตอนที่ 2 ได้ผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนนี้สุดท้าย (Ultimate Biodegradation) คือ พลังงานและสารประกอบขนาดเล็กที่เสถียรในธรรมชาติ (Mineralization) เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน น้ำเกลือ แร่ธาตุต่างๆ และมวลชีวภาพ(Biomass)

5. พลาสติกย่อยสลายได้ด้วยแสง (Photodegradable Plastic)

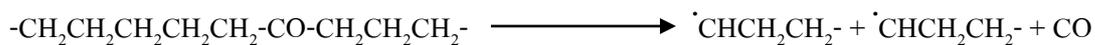
การย่อยสลายโดยแสงมักเกิดจากการเติมสารเติมแต่งที่มีความว่องไวต่อ แสงลงในพลาสติกหรือสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันหรือพันธะเคมีที่ไม่แข็งแรง แตกหักง่ายภายใต้รังสี UV เช่น หมู่คีโตน (Ketone Group) อยู่ในโครงสร้าง เมื่อสารหรือหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสัมผัสกับรังสียูวีจะเกิดการแตกของพันธะกลายเป็นอนุมูลอิสระซึ่งไม่เสถียร จึงเข้าทำปฏิกิริยาต่ออย่างรวดเร็วที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ แต่การย่อยสลายนี้อาจไม่เกิดขึ้นภายในบ่อฝังกลบขยะ กองคอมโพสท์ หรือสภาวะแวดล้อมอื่นที่มีมืด หรือแม้กระทั่งชิ้นพลาสติกที่มีการพิมพ์ด้วยหมึกที่หนามากบนพื้นผิว เนื่องจากพลาสติกจะไม่ได้สัมผัสกับรังสียูวีโดยตรง

พอลิเมอร์ย่อยสลายได้ด้วยแสง เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ประเภทเทอร์โมพลาสติก การย่อยสลายนี้ขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ฤดูกาล ลักษณะทางภูมิศาสตร์ ความสกปรก เมื่อพลาสติกได้รับพลังงานแสงอาทิตย์ ซึ่งเป็นพลังงานรูปหนึ่ง โมเลกุลของพลาสติกดูดกลืนพลังงานแสงทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Photooxidation) ส่งผลให้สมบัติเชิงกลและกายภาพของพลาสติกเสื่อมลง และยังเป็น การช่วยให้อุณหภูมิย่อยสลายพลาสติกได้ง่ายขึ้นด้วย ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลง และมีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลเกิดขึ้น ปัจจุบันวิธีที่ช่วยให้พอลิเมอร์ย่อยสลายได้ด้วยแสงมี 2 วิธี

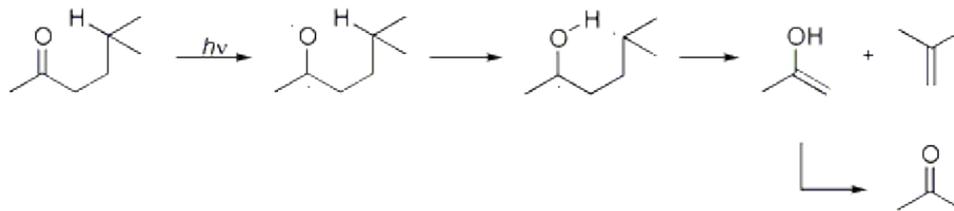
1. การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพอลิเมอร์ให้มีหมู่ดูดกลืนแสง เช่น การเติมหมู่คาร์บอนิลเข้าไปในโครงสร้าง ซึ่งเป็นวิธีที่มีต้นทุนสูง ตัวอย่างเช่น Ecolyte เป็นพอลิเมอร์ร่วมที่มีหมู่คาร์บอนิลอยู่ จึงดูดกลืนแสงช่วงอัลตราไวโอเล็ตทำให้เกิดออกซิเดชันง่ายขึ้น หลังจากออกซิเดชันแล้วพลาสติกย่อยสลายได้ง่ายขึ้น E/CO Copolymer (เอทิลีน-คาร์บอนมอนอกไซด์โคพอลิเมอร์) ผลิตจากหลายบริษัทรวมทั้ง E.I. Dupont ซึ่งผลิตจำหน่ายในปี ค.ศ. 1970 ปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ในพอลิเมอร์ร่วมเป็นตัวกำหนดสมบัติของพลาสติกและความว่องไวต่อแสง การมีหมู่ C=O เล็กน้อยทำให้ความหนาแน่นของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น หาก C=O เพิ่มขึ้น 16% พอลิเมอร์จมน้ำ เสถียรภาพทางความร้อนขึ้นกับปริมาณ C=O เช่นกัน หากมีอยู่ 5% ค่อนข้างเสถียรเมื่ออุณหภูมิค่อยๆ เพิ่มขึ้น แต่ถ้ามี 13% ความเสถียรของ E/CO Copolymer ลดลงขณะทำการขึ้นรูป

หมู่คาร์บอนิลดูดกลืนแสงแล้วทำให้เกิดปฏิกิริยา Norrish type I สลายตัวให้คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งมีอนุภาคอิสระสองอนุภาคหรือเกิด Norrish type II เกิดการจัดโมเลกุลใหม่ส่งผลให้โซ่หลักขาด เกิดเมทิลคีโตนและปลายสายโซ่ที่มีพันธะคู่ ดังสมการ

Norrish type I



Norrish type II



การเสื่อมสภาพของฟิล์ม E/CO เมื่อได้รับแสงภายนอกไม่ขึ้นกับความหนาของฟิล์ม แต่หากได้รับแสงภายในบ้านจากฟลูออเรสเซนต์ การเสื่อมสภาพขึ้นกับความหนาของฟิล์ม

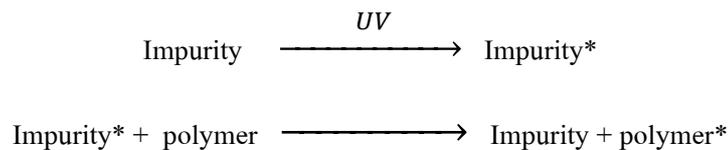
2. การเติมสารเคมีไวแสง (Photo-Initiator หรือ UV Absorber) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งสามารถเร่งการย่อยสลายโดยแสง ตัวอย่างสารเหล่านี้ได้แก่ สารประกอบโลหะทรานซิชัน สารประกอบไฮโดรคาร์บอน เอมีน ฟีนอล และเม็คซี เป็นต้น เมื่อเติมลงในพลาสติกทำให้พลาสติกมีอายุการใช้งานระยะเวลาหนึ่งก่อนเกิดการย่อยสลาย

2.3 กระบวนการกายภาพทางแสงของพอลิเมอร์ [9]

กระบวนการทางกายภาพทางแสงของพอลิเมอร์คือการเปลี่ยนแปลงของพอลิเมอร์หลังถูกกระตุ้นด้วยแสงซึ่งสามารถสังเกตได้ เช่น การเปลี่ยนแปลงของสี โดยเมื่ออิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงกลับมายังสถานะพื้นจะเกิดการปล่อยพลังงานขึ้น ซึ่งเกิดได้ 3 แบบ ได้แก่ การถ่ายโอนพลังงาน (Energy Transfer) การแผ่รังสี (Radiation) และการแผ่ความร้อน (Heat)

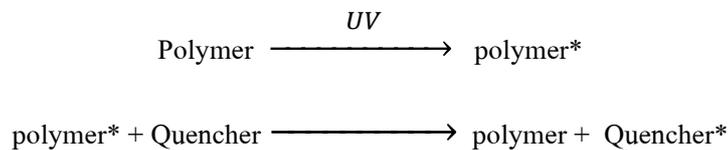
การถ่ายโอนพลังงาน พลังงานของการกระตุ้นอาจถูกถ่ายโอนไปยังอีกที่หนึ่งภายในโมเลกุล (Intra-Molecular) หรือระหว่างโมเลกุล (Inter-Molecular) ที่อยู่ในพื้นที่เดียวกันได้ พลังงานคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ต อาจถูกดูดกลืนโดยหมู่โครโมฟอร์ (Chromophoric Group) ที่อยู่ในโมเลกุลของพอลิเมอร์

โดยปกติโมเลกุลโครโมฟอร์ที่ดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตในระยะเริ่มต้น และถูกกระตุ้นโดยทันที จะถูกถ่ายโอนพลังงานอย่างรวดเร็วไปยังอีกโมเลกุลหนึ่ง ในบางกรณีสิ่งเจือปนหรือสารเติมแต่งที่ดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตเริ่มแรกจะเกิดการถ่ายโอนพลังงานไปยังพอลิเมอร์ซึ่งไม่สามารถดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตได้เอง แต่สามารถถูกกระตุ้นได้ทางอ้อม ดังสมการ



สิ่งเจือปนหรือสารเติมแต่งจะเร่งการย่อยสลายของพอลิเมอร์โดยแสงอัลตราไวโอเล็ต เช่น เมื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในบรรยากาศอย่างเฉื่อย หรือการเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับพอลิเมอร์ เป็นต้น

พอลิเมอร์ที่ดูดกลืนคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตมากเกินไป จะทำให้เกิดความไม่เสถียรที่ใช้กับงานภายนอกได้ จึงอาจทำให้เกิดความเสถียรได้โดยการเติมสารระงับพลังงาน (Quencher) ลงไปเพื่อถ่ายโอนพลังงานที่มากเกินไปดังสมการ



เทคนิคนี้มีประโยชน์ทำให้พอลิโอฟิลินสามารถนำไปใช้งานภายนอกได้โดยมีสารเสถียรภาพช่วยระงับพลังงานจากแสงอัลตราไวโอเล็ต

โดยทั่วไปกระบวนการกายภาพทางแสงสิ้นสุดลงเมื่อปล่อยพลังงานในสถานะกระตุ้นที่มีความยาวคลื่นสูงกลับไปยังพลังงานที่มีความยาวคลื่นต่ำโดยระดับพลังงานในสถานะเดี่ยว (Singlet State) ที่ถูกกระตุ้น (S_1) จะปล่อยพลังงานออกมาอย่างรวดเร็วในช่วงเวลาเพียง $10^9 - 10^6$ วินาที เรียกว่าช่วงคลื่น

แสงฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) ส่วนในสถานะสาม (Triplet) ถูกกระตุ้น (T^1) อาจจะปล่อยพลังงานกลับมาช้ากว่าซึ่งอยู่ในช่วงเวลา 10^{-3} ถึง 20 วินาที เรียกว่าการสั่นสะเทือนแบบรามาน (Raman Vibrations) ของอิเล็กตรอน อะตอม หรือโมเลกุล

พลังงานที่ปล่อยออกมาจากสถานะกระตุ้นจะกระจายผ่านชั้นของระดับพลังงาน จนทำให้เกิดการสั่นสะเทือนจนกลายเป็นความร้อน ซึ่งพลังงานกระตุ้นที่ปล่อยออกมา มีผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวภายในโครงสร้างของโมเลกุลสารขึ้นใหม่เป็นแบบทาวโทเมอร์ริก (Tautomeric) ซึ่งจะสามารถผันกลับเป็นโครงสร้างรูปแบบเดิมก่อนการกระตุ้นได้ชั่วคราว แล้วกลายเป็นความร้อนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ซึ่งการปล่อยพลังงานที่ถูกกระตุ้นในรูปของพลังงานสั่นสะเทือนและความร้อน ในบางครั้งอาจมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาสถานะพื้นร้อน (Hot Ground-State Reaction) ซึ่งจัดเป็นการเสียคุณภาพโดยความร้อนที่เกิดจากการกระตุ้นโดยคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งปฏิกิริยาสถานะพื้นร้อนเป็นปฏิกิริยาที่บ่งบอกความแตกต่างระหว่างกระบวนการทางกายภาพของแสงแลกระบวนการเคมีทางแสงได้

2.4 กระบวนการเคมีทางแสงของพอลิเมอร์ [9]

กระบวนการเคมีทางแสงเกิดขึ้นเมื่อสารอินทรีย์ได้รับพลังงานกระตุ้นทางแสงอัลตราไวโอเล็ต ทำให้สารอินทรีย์มีระดับพลังงานสูงขึ้น ซึ่งพลังงานกระตุ้นที่ได้รับมีไม่เพียงพอที่ทำให้เกิดการคายพลังงานเพื่อกลับมาสู่สถานะพื้นได้ จึงทำให้สารเคมีมีพลังงานส่วนเกิน ส่งผลให้เกิดการแตกของพันธะโคเวเลนต์ มีผลทำให้สารเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีอย่างถาวรจึงทำให้เกิดการย่อยสลาย โดยทั่วไปพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุลของพอลิเมอร์เป็นพันธะที่แข็งแรงที่สามารถต้านพลังงานกระตุ้นที่เกิดจากพลังงานแสงอัลตราไวโอเล็ตได้ แต่เมื่อพันธะโคเวเลนต์ได้รับพลังงานกระตุ้นทำให้ความแข็งแรงของพันธะโคเวเลนต์มีค่าน้อยลง ซึ่งมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีกับอะตอมข้างเคียงที่ต่อกับพันธะโคเวเลนต์ได้ ตัวอย่างเช่น พันธะ C-H ที่ถูกกระตุ้นในสายโซ่พอลิเมอร์จะมีพลังงานน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการกระตุ้นจากตำแหน่งอัลฟาของกลุ่มไม่อิ่มตัวในสายโซ่พอลิเมอร์ เช่น C=C และ C=O เป็นต้น ด้วยเหตุนี้พลังงานคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ถูกดูดกลืนโดยระบบพอลิเมอร์อาจเพียงพอที่ทำให้พันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุลของพอลิเมอร์แตกพันธะ เกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยจะส่งผลต่อต่อกระบวนการเคมีทางแสง ที่จะนำไปสู่การย่อยสลายในที่สุด ซึ่งกระบวนการเคมีทางแสงมีผลทำให้โมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงได้หลายแบบ ได้แก่ การแตกพันธะ (Cleavage) การกำจัดโมเลกุลเล็กๆ (Elimination of Small Molecule) การเกิดพันธะไม่อิ่มตัวของโมเลกุล (Unsaturation) การจัดเรียงตัวและการเกิดเป็นวง (Rearrangement and Cyclization) การเชื่อมโยงของโครงร่างตาข่าย (Cross-linking) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) และโฟโตไฮโดรไลซิส (Photohydrolysis) เป็นต้น การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเริ่มจากพันธะโคเวเลนต์ได้รับพลังงานกระตุ้นจากคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ต ทำให้เกิดการแตกพันธะแบบโฮโมไลติก (Homolytic Cleavage)



การแตกพันธะแบบโฮโมไลติก (Homolytic) ทำให้อนุมูลอิสระทั้งสองการเคลื่อนที่แยกออกจากกันและกันอย่างถาวรไม่เกิดการรวมตัวกันใหม่ ด้วยเหตุนี้อนุมูลอิสระและการแพร่จึงเป็นปัจจัยที่สำคัญเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาดำเนินต่อไป ซึ่งปฏิกิริยาสองชนิดที่มีความสำคัญ ได้แก่ นอร์ริชแบบที่ 1 (Norrish type I) และนอร์ริชแบบที่ 2 (Norrish type II)

2.5 พอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (High Impact Polystyrene, HIPS) [10-12]

พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) เป็นพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมพลาสติก พอลิสไตรีนบริสุทธิ์มีลักษณะใสคล้ายกระจก ปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์ได้พัฒนาเทคโนโลยีการผลิตพอลิสไตรีนให้มีคุณภาพดีขึ้นทั้งความใส แข็ง และขึ้นรูปได้ง่าย พอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิหลอมเหลวเป็นช่วงกว้าง ทำให้ง่ายต่อการหล่อขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์ สามารถเลือกตั้งอุณหภูมิและความดันของเครื่องจักรได้ง่าย

สมบัติทั่วไปของพอลิสไตรีน

- มีความแข็ง แต่เปราะแตกร้าวง่าย น้ำหนักเบา ราคาถูก
- ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีความใส ผิวเรียบ ใสสีเติมแต่งได้ง่าย และคงความโปร่งใสเช่นเดิม
- ทนทานต่อสารเคมีทั่วไป แต่ไม่ทนต่อสารไฮโดรคาร์บอนและตัวทำละลายอินทรีย์
- เป็นฉนวนไฟฟ้า
- ไม่ดูดความชื้น เกิดไฟฟ้าสถิตได้ง่าย

โดยพอลิสไตรีนสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

1. พอลิสไตรีนชนิดธรรมดา (General Purpose Polystyrene, GPPS)

2. พอลิสไตรีนชนิดพิเศษ คือพอลิสไตรีนที่มีการเติมสารเติมแต่งเพื่อปรับปรุงสมบัติบางประการให้ดีขึ้น เช่น พอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (High Impact Polystyrene, HIPS) เนื่องจากแม้ว่าพอลิสไตรีนจะมีสมบัติเด่นหลายอย่าง เช่น แข็งและใส แต่มีสมบัติด้อยคือ ไม่ยืดหยุ่นจึงแตก และเปราะง่าย จึงมีการปรับปรุงสมบัติการทนแรงกระแทกของพอลิสไตรีน โดยการเติมยางสังเคราะห์ คือ บิวทาไดอีน ในการเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์เชนกับพอลิสไตรีนเป็นพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง ซึ่งจะมีความยืดหยุ่นมากขึ้น ทนแรงกระแทกได้มากขึ้น แต่จะสูญเสียสมบัติด้านความใส และอุณหภูมิใช้งานต่ำลง ในตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติทั่วไปของพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (HIPS)

ตารางที่ 2.1 สมบัติของพอลิไทรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (HIPS)

สมบัติทั่วไป	โครงสร้าง : ออสัญฐาน (Amorphous) ความหนาแน่น : 1.04 อัตราการดูดซึมน้ำ (%) : 0.1
สมบัติทางด้านอุณหภูมิ	อุณหภูมิที่เสีรูปร่าง (°C) - ที่ 66 psi: 90.56 - ที่ 264 psi: 128.89 อุณหภูมิการใช้งาน (°C) : -5.56 - 60 จุดหลอมเหลว (°C) : 85 สัมประสิทธิ์การขยายตัว : 0.000042
สมบัติเชิงกล	การยืดตัว (%) : 55 การทนแรงดึง (psi) : 4000 การทนแรงอัด (psi) : 7500 การทนแรงกระแทก (IZOD ft. lbs/in) : 2 ความแข็งที่ผิว : R65
สมบัติทางด้านไฟฟ้าและอื่นๆ	Dielectric Strength (kV/mm): 18 ความโปร่งแสง : ใส การทนทานต่อยูวี : ไม่ดี การทนต่อสารเคมี - กรด : ดี - ด่าง : ดีเยี่ยม - ตัวทำละลาย : ไม่ดี

2.6 วิธีการฝังตัวหรืออิมเพรเกนชัน (Impregnation Method) [13-14]

การทำให้โลหะกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปมีอยู่ 2 วิธี คือ การตกตะกอน (Precipitation Method) และการฝังตัว (Impregnation Method) ซึ่งวิธีการฝังตัวเป็นวิธีการเตรียมที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และเป็นวิธีที่ถูกเลือกใช้ในงานวิจัยนี้

1. หลักการของวิธีฝังตัว

ทำโดยการเติมตัวรองรับในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรต เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะติดที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้โลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ

2. การแบ่งวิธีการฝังตัว

สำหรับกระบวนการแบบฝังตัวนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ การฝังตัวแบบแห้งและการฝังตัวแบบเปียก

ก. การฝังตัวแบบแห้ง (Dry Impregnation หรือ Impregnation to Incipient Wetness)

วิธีนี้ใช้ทั่วไปในทางอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัวและพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้ต้องเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับหรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งเป็นการควบคุมปริมาณขององค์ประกอบที่อ่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายของสาร หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกทำให้แห้งและนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง

ข. การฝังตัวแบบเปียก (Wet Impregnation)

วิธีนี้ทำการเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินไป ดังนั้นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับจะรู้เมื่อรู้ปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียมจะเป็นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ การทำให้แห้งทำให้เกิดการตกผลึกของเกลือบนผิวหน้าของรูพรุน ขั้นตอนนี้ถ้าไม่ระวังอาจจะทำให้การกระจายตัวของสารในรูพรุนไม่สม่ำเสมอ ถ้าการทำให้แห้งช้าเกินไปจะทำให้สารละลายเคลื่อนลงไปอยู่ตอนล่างของรูพรุนก่อนการเกิดตะกอน ทำให้ผลึกที่ได้อยู่แต่ตอนล่างของรูพรุน ในทางตรงกันข้าม ถ้าทำให้แห้งเร็วเกินไปสารละลายจะติดอยู่เฉพาะตอนบนของรูพรุนทำให้ผลึกเกิดขึ้นเฉพาะช่วงบนของรูพรุน การทำให้แห้งในอัตราเร็วที่พอเหมาะจะทำให้ได้ขนาดของผลึกที่เท่าๆ กัน แต่เนื่องจากความหลากหลายของขนาดและรูปร่างรูพรุน จึงเป็นการยากที่จะหาสภาพที่เหมาะสมที่สุดของรูพรุนแต่ละแบบ ต้องทำการทดลองเพื่อหาอัตราที่เหมาะสมที่สุด การคัลไซน์เป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญ เพราะถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับความชื้นในอากาศ ผลึกในรูพรุนอาจจะละลายในน้ำที่เกิดจากการควบแน่นได้ การคัลไซน์เป็นการเปลี่ยนเกลือโลหะให้อยู่ในรูปของโลหะหรือออกไซด์ และจะหยุดการกระจายของสารละลายได้

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กิจสิมา คมจำ และ ชะไมพร อ้วนโคตร [15] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการย่อยสลายโดยแสง ของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) ที่ผสมนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยศึกษาสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของการย่อยสลายภายใต้รังสียูวี พบว่าการเติม ZnO ไม่ทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของ LDPE เปลี่ยนแปลง ผลการทดสอบสมบัติความแข็งแรงดึงของฟิล์ม และเปอร์เซ็นต์การดึงยึด ณ จุดขาดลดลง เมื่อเติม ZnO และหลังจากนำไปผ่านการฉายแสงพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ ZnO และจำนวนวันในการฉายแสง ฟิล์มมีสมบัติเชิงกลลดลงซึ่งเป็นผลมาจากการย่อยสลายของฟิล์ม

ชลดา ธีรการุณวงศ์ [7] ศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงโดยไททาเนียมไดออกไซด์ พบว่าประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งของไททาเนียมไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น โครงสร้างผลึก ลักษณะความเป็นรูพรุน ตำแหน่งที่ว่างไว หรือขนาดอนุภาค เป็นต้น โดยไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์และอะนาเทสจะมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายด้วยแสงสูงกว่าแบบบรูคไคต์ ขนาดอนุภาคตัวเร่งที่มีอนุภาคเล็กจะมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่าตำแหน่งที่ว่างไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่า ทำให้มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสูงกว่าตัวเร่งที่มีอนุภาคใหญ่ซึ่งมีพื้นที่ผิวสัมผัสน้อย เช่นเดียวกับปัจจัยเรื่องรูพรุน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะความเป็นรูพรุนสูงจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้น เพราะมีตำแหน่งในการเกิดอันตรกิริยาได้เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพในการย่อยสลายจึงดีกว่า

Parres และคณะ [16] ศึกษาการย่อยสลายทางแสงของพอลิเมอร์พอลิไทรินชนิดทนแรงกระแทกสูงโดยใช้ไฟโรไลซิสแก๊สโครมาโตกราฟีแมสสเปกโตรเมทรี โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในและการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิวภายนอก พบว่าเมื่อนำไปศึกษาด้วยเครื่องดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (DSC) และ เครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) ไม่สามารถระบุการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้อย่างชัดเจน แต่เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอทเทนนูเอตเตดโทพอลรีเฟรกเทคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด (ATR-FTIR) ปรากฏฟิสิกของหมู่คาร์บอนิลขึ้น เมื่อเวลาในการฉายแสงอาทิตย์เพิ่มมากขึ้น และเมื่อนำไปวิเคราะห์สัณฐานวิทยาพบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการฉายแสงพื้นผิวภายนอกของพอลิเมอร์มีลักษณะที่ขรุขระขึ้น ซึ่งทำให้พอลิเมอร์สูญเสียสมบัติเชิงกล

Zhao และคณะ [17] ศึกษาการย่อยสลายของพลาสติกพอลิเอทิลีนผสมไททาเนียมไดออกไซด์ โดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายใต้แสงยูวีและแสงอาทิตย์โดยการผสมไททาเนียมไดออกไซด์แล้วนำไปขึ้นรูปฟิล์ม จากนั้นนำมาวิเคราะห์การเกิดหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (FTIR) พบว่าปริมาณของไททาเนียมในฟิล์มพอลิเอทิลีนที่เพิ่มขึ้น และเวลาในการฉายแสงที่นานขึ้น ทำให้ฟิล์มเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นหมู่ฟังก์ชันจำพวกคาร์บอนิล จากนั้นศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่ามีพื้นผิวที่มีความขรุขระเพิ่มมากขึ้น ซึ่งทำให้เกิดการย่อยสลายได้เร็วขึ้น

Malecka และคณะ [18] ศึกษาสเปกตรัมมวลจากการย่อยสลายทางความร้อนของ $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n=4$ และ 6) โดยการทำให้ $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ให้แห้งโดยใช้กรดซัลฟิวริก ตรวจวัดในก๊าซฮีเลียม และอากาศแห้ง ทำให้เกิดปฏิกิริยาผ่านกระบวนการหลายขั้นตอน เมื่อนำไปวัดค่าการย่อยสลายโดยเทคนิค TG, DTA พบว่า $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ในอากาศแห้ง มีอัตราการย่อยสลายเท่ากับ 0.1 mg/min มีการย่อยสลายในเทรตจากความร้อน $50-80\%$ มีการระเหยของน้ำออกจากระบบ แต่ยังมี Zn อยู่ โดยหลังจากที่ผ่านกระบวนการย่อยสลายและเกิดการระเหยของสารแล้ว พบว่าทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ ที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นคือ $Zn(NO_3)_2 \cdot 2Zn(OH)_2$

จิราภรณ์ จันทร์ดำ [19] ศึกษาการพัฒนาสารเคลือบผิว $TiO_2/SnO_2/X$ ระดับนาโน โดยการศึกษาคุณสมบัติการเผา พบว่าอุณหภูมิการเผาที่สูงขึ้นส่งผลให้ผลึกไททาเนียมไดออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้น และที่อุณหภูมิการเผา 400 และ $500 \text{ }^\circ\text{C}$ แสดงประสิทธิภาพโฟโตคะตะไลติคดีกว่าอุณหภูมิ $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ส่วนอิทธิพลของสารเจือ SiO_2 หรือ SnO_2 ได้ผลคือขนาดผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์มีขนาดเล็กลง และการเจือมีส่วนในการยับยั้งการเกิดผลึกของไททาเนียม

จากข้อมูลข้างต้น HIPS หรือ High Impact Polystyrene เป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิสไตรีนกับบิวทาไดอีน เกิดจากการปรับปรุงสมบัติของพอลิสไตรีนที่มีความแข็งแรงแต่เปราะ ให้มีสมบัติที่สามารถรับแรงได้มาก และมีความยืดหยุ่นมากขึ้น ทำให้เป็นพลาสติกอีกชนิดที่นิยมใช้ในปัจจุบัน และจากปัญหาโดยทั่วไปของพลาสติกคือย่อยสลายได้ยาก ต้องใช้เวลานาน ดังนั้นในงานวิจัยจึงทำการศึกษการย่อยสลายด้วยแสงของ HIPS ที่ทำการขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางเพื่อให้เห็นการย่อยสลายได้เร็วขึ้น โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นตัวเร่งที่นิยมใช้เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเป็นโฟโตแคตาลิสต์ในระดับสูง มีราคาถูก มีความเป็นพิษต่ำ และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวอีกชนิดที่นิยมใช้คือ ซิงออกไซด์ ซึ่งให้ประสิทธิภาพใกล้เคียงกับไททาเนียมไดออกไซด์ ในงานวิจัยนี้จึงทำการปรับปรุงพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยซิงออกไซด์ โดยใช้วิธีอิมเพรคเนชันเพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการเป็นโฟโตแคตาลิสต์ของไททาเนียมไดออกไซด์หลังทำการปรับปรุงพื้นผิว

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. พอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทก (High Impact Polystyrene, HIPS) เกรดฉีดขึ้นรูป 486M จากบริษัท ดาว เคมิคอล แปซิฟิก จำกัด
2. ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂), เกรด Degussa P25 บริษัท Skybright-Chemicals จำกัด
3. สังกะสีไนเตรต Zn(NO₃)₂, เกรด 1271 บริษัท Ajax Finechem จำกัด
4. ตัวทำละลายโทลูอีน เกรดการค้า
5. สารละลายมาตรฐานสังกะสีเข้มข้น 1000 ppm เกรดวิเคราะห์
6. กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) เกรดวิเคราะห์
7. ไนโตรเจนเหลว (Liquid N₂)

ตารางที่ 3.1 สมบัติบางประการของ HIPS

สมบัติ	Styron™ 486M	หน่วย	วิธีการทดสอบ
ความหนาแน่น (Density)	1.04	g/cm ³	ASTM D792
ครรชนีการไหล (Melt Flow Rate; MFR,(200 °C/5.0kg)	3.00	g/10 min	ASTM D1238
ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด (Tensile Strength at break)	25.5	MPa	ASTM D638
การดึงยืด ณ จุดขาด (% Elongation at break)	40.0	%	ASTM D638
อุณหภูมิการอ่อนตัว (Softening Temperature)	102	°C	ASTM D1525
ความทนแรงโค้งงอ (Flexural Strength)	50.3	MPa	ASTM D790
ความทนแรงกระแทก (Notched Izod Impact Strength)	110	J/m	ASTM D256

หมายเหตุ ข้อมูลจากบริษัท ดาว เคมิคอล แปซิฟิก จำกัด

ตารางที่ 3.2 สมบัติบางประการของ TiO₂

สมบัติ	TiO ₂ Degussa P25
ลักษณะทางกายภาพ	ผง
ขนาดอนุภาค	21 nm
สี	ขาว
กลิ่น	ไม่มี
ความบริสุทธิ์	99.5 %
พื้นที่ผิวจำเพาะ	35-45 m ² /g
ความสามารถในการละลาย	กรด (HF)

หมายเหตุ ข้อมูลจากบริษัท Skybright-Chemicals จำกัด

3.2 อุปกรณ์

1. บริษัทเครื่องแก้วและพลาสติก
2. แม่แบบหล่อกระจกขนาด 16 x 24 cm²
3. เครื่องซั่งสารแบบดิจิตอล ทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น ED2248 ; บริษัท Scientific promotion จำกัด
4. เครื่องกวนสาร (Magnetic Stirrer)
5. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic cleaner)
6. ตู้อบสาร
7. ตู้อบแสงอัลตราไวโอเล็ต
8. เตาเผา (Furnace) รุ่น F6010 บริษัท Kerper boukvard จำกัด
9. ตู้อบความร้อน (Hot air oven)
10. ไมโครมิเตอร์
11. เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Atomic Absorption Spectrophotometer, AAS) รุ่น Solar M5 dual AA Spectrophotometer; บริษัท Thermo elemental จำกัด
12. เครื่องวัดสี (Colorimeter Spectrophotometer) รุ่น Miniscan XE plus; บริษัท Hunter lab จำกัด
13. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR); Perkin Elmer รุ่น FTIR Spectrum Gx
14. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น 1455 VP;LEO

15. เครื่องทดสอบแรงดึง (Universal Testing Machine, UTM) รุ่น LR 5K; บริษัท Lloyd Instrument จำกัด
16. เครื่อง Thermogravimetric Analyser (TGA) รุ่น TGA 7 serial no.519 N7031104 ; บริษัท Perkin Elmer จำกัด
17. เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR) รุ่น INOVA; บริษัท Varian จำกัด
18. กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope, AFM) รุ่น AR MFP-3D
19. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD) รุ่น D8-Discover; บริษัท Bruker จำกัด

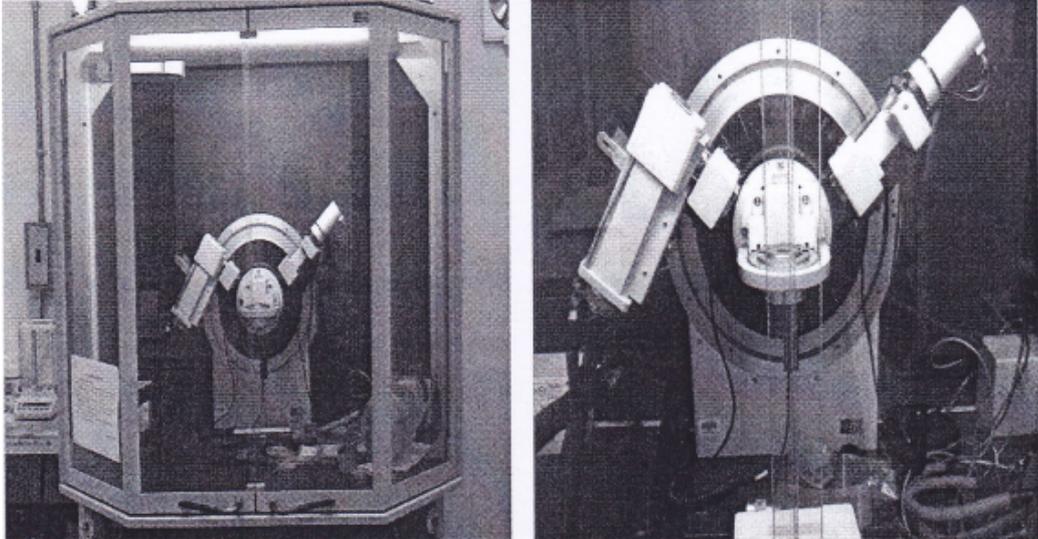
3.3 การเจือไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยซิงค์ในเทรตด้วยวิธีการอิมเพรคเนชัน (Impregnation method) [13-14]

การเจือไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยซิงค์ในเทรตด้วยวิธีการอิมเพรคเนชันในงานวิจัยนี้ทำที่ความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2$ 4 % โดยโมลของ TiO_2 โดยทำการชั่ง $Zn(NO_3)_2$ 0.2817 กรัม ละลายในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตรจากนั้นหยดลงบน TiO_2 10 กรัม (ขณะหยดให้คนไปด้วย) จนกระทั่งผง TiO_2 เริ่มขึ้น แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ $100^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นหยดสารละลาย $Zn(NO_3)_2$ ต่อและเอาไปอบทำซ้ำๆ จนสารละลายหมด สุดท้ายจึงแบ่งเป็น 2 ส่วนเท่าๆ กัน แล้วนำไปใส่ในครุชีเบล เพื่อเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ $300^\circ C$ และ $500^\circ C$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ ZnO-doped TiO_2

3.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ ZnO-doped TiO_2 [20]

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ ZnO-doped TiO_2 ด้วยเครื่อง XRD (ภาพที่ 3.1) วิเคราะห์โดยการชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO-doped TiO_2 ประมาณ 3 กรัมใส่ลงใน Sample Holder ทำการปาดผิวหน้าให้เรียบและกดอัดให้แน่น จากนั้นนำไปติดตั้งที่ Analysis Station โดยใช้ $Cu, K\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ทำการวิเคราะห์ช่วงค่า 2θ จาก $0-90$ degree



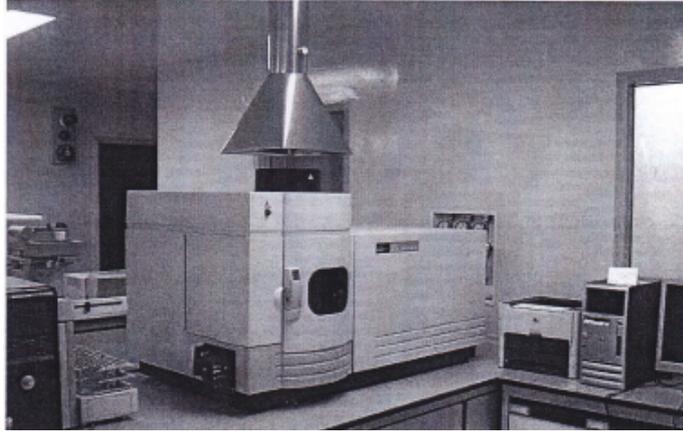
ภาพที่ 3.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)

3.4.2 การวิเคราะห์หาปริมาณของ ZnO ที่เจือใน TiO₂

การวิเคราะห์หาปริมาณของ ZnO ที่เจือใน TiO₂ โดยใช้เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) นำตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ ที่เจือ Zn(NO₃)₂ ที่เตรียมในสถานะต่างๆ มาหาปริมาณสารเจือด้วยเครื่อง AAS โดยใช้หลอดฮาโลเจนคอลัมน์ (HC lamp) ดังภาพที่ 3.2 โดยใช้สภาวะทดสอบที่

กระแสไฟของหลอด HC lamp	4 mA
ความยาวสลิต	0.5 nm
โหมด	Emission
เปลวไฟ	Air-acetylene

ทำการวิเคราะห์โดยนำสารละลายมาตรฐานสังกะสีเข้มข้น 1000 ppm เจือจางด้วยน้ำกลั่น ปรับความเข้มข้นเป็น 0.50, 1.00, 1.25 และ 1.50 ppm วัดค่าการดูดกลืนแสงและสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) กับความเข้มข้นสารละลายที่เตรียมได้ จากนั้นเตรียมสารละลายตัวอย่างโดยใช้กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ประมาณ 50-100 ml เป็นตัวทำละลาย แล้วปรับความเข้มข้นอยู่ในช่วง 0.50-1.50 ppm จากนั้นนำสารละลายตัวอย่างที่เตรียมวัดค่าการดูดกลืนแสง นำค่าที่ได้เทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง



ภาพที่ 3.2 เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)

3.5 การขึ้นรูปฟิล์มโดยวิธีหล่อแบบด้วยสารละลาย (Solution casting)

ตารางที่ 3.3 องค์ประกอบของฟิล์ม

สูตร	HIPS (g)	Toluene (g)	TiO ₂		ZnO (phr)	หมายเหตุ
			(phr)	(g)		
HIPS	2.1	67.9	0	0	0	
HIPSTi0.5	2.1	67.9	0.5	0.0105	0	
HIPSTi1	2.1	67.9	1	0.021	0	
HIPSTi2	2.1	67.9	2	0.042	0	
HIPSTi1(300)	2.1	67.9	1	0.021	0	Calcined 300°C
HIPSTi1(400)	2.1	67.9	1	0.021	0	Calcined 400°C
HIPSTi1(500)	2.1	67.9	1	0.021	0	Calcined 500°C
HIPSTi1Zn(300)*	2.1	67.9	0.97	0.0204	0.03	Calcined 300°C
HIPSTi1Zn(400)*	2.1	67.9	0.97	0.0204	0.03	Calcined 400°C
HIPSTi1Zn(500)*	2.1	67.9	0.97	0.0204	0.03	Calcined 500°C

หมายเหตุ สูตรที่มี * เป็นการใส่ ZnO-doped TiO₂

1. การเตรียมสารละลายพอลิเมอร์

ชั่งเม็ด HIPS ตามตาราง แฉในตัวทำละลายโทลูอิน 30 กรัม เป็นเวลา 20 ชั่วโมง จากนั้นทำการปั่นกวนสารละลายด้วยเครื่องกวนสารเคมีที่ความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 15 นาที

หมายเหตุ สูตร HIPSTiO₂ZnO ใช้โทลูอิน 67.9 กรัม

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในโทลูอิน

ชั่งผง TiO₂ ลงในตัวทำละลายโทลูอิน 37.9 กรัม ปิดภาชนะ ก่อนนำสารที่ได้ไปทำการกระจายตัวด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที

3. การผสมสารละลายพอลิเมอร์กับตัวเร่งปฏิกิริยา

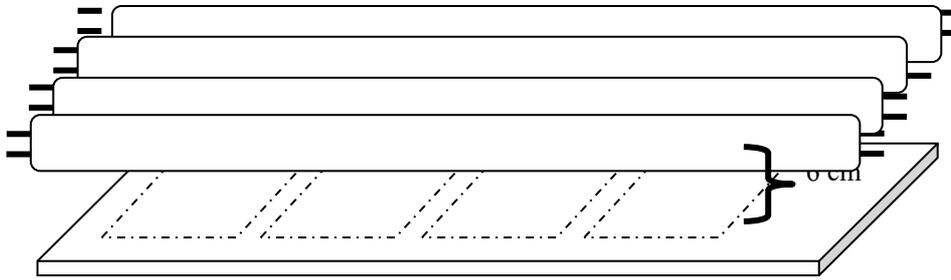
นำสารได้จากข้อที่ 1 เทลงในบีกเกอร์ที่มีสารข้อที่ 2 อยู่ โดยเทอย่างช้าๆ จนหมด แล้วปิดภาชนะก่อนนำไปปั่นกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กที่ความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารละลายที่ได้ไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 5 นาที ก่อนนำไปทำการหล่อแบบ

4. การหล่อแบบฟิล์ม

ก่อนใช้สารละลายหรือสารผสมมาทำการทดลอง หากมีฟองอากาศด้านบนให้กำจัดออกก่อน เทสารผสมลงในแม่แบบหล่อรูปสี่เหลี่ยมที่ทำจากกระจกแล้วปล่อยให้โทลูอินระเหยอย่างช้าๆ ในตู้ดูดควันเป็นเวลา 24 ชั่วโมงจะได้แม่แบบหล่อที่มีฟิล์มแล้วนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง แล้วทำการแกะแผ่นฟิล์มออกจากแม่แบบ

3.6 การทดลองโดยการฉายแสงภายใต้รังสี UVA

ตัดแผ่นฟิล์มตัวอย่างให้มีขนาด 15x12 cm² ใส่ลงในกล่อง UVA (ที่ทำขึ้นเอง) โดยกล่องมีขนาดกว้างxยาวxสูง เป็น 34x72x30 cm³ ภายในมีหลอดรังสี UVA 40 Watt ยาว 60 เซนติเมตร วางเรียงกัน 4 หลอด ดังแสดงในภาพที่ 3.3 โดยทำการฉายแสงเป็นเวลา 100, 150 และ 200 ชั่วโมง ซึ่งแผ่นฟิล์ม 1 แผ่นจะได้รับแสงจากหลอด UVA จำนวน 4 หลอด โดยมีระยะห่างระหว่างแผ่นฟิล์มกับหลอด UV 6 cm



ภาพที่ 3.3 ลักษณะการวางชิ้นงานและระยะห่างของชิ้นงานกับหลอด UV

3.7 การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม

3.7.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน ZnO-dope TiO₂

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน ZnO-dope TiO₂ โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสเฟอรัมอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR (ภาพที่ 3.4) นำฟิล์มที่เตรียมได้มาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสาร โดยหมู่ฟังก์ชันของสังกะสีออกไซด์จะขึ้นพีคที่ 450 cm⁻¹ ซึ่งเป็นพีคของ Zn-O Stretching [21] และไททานเนียมไดออกไซด์จะขึ้นพีคที่ 1097, 1031 cm⁻¹ ซึ่งเป็นพีคของ O-Ti- Stretching และที่เลขคลื่น 469 และ 538 cm⁻¹ ซึ่งเกิดเนื่องจากการสั่นของพันธะ O-Ti-O Bending [21]



ภาพที่ 3.4 ฟูเรียร์ทรานสเฟอรัมอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

3.7.2 การวัดค่าดัชนีคาร์บอนิล (Carbonyl index) และ ค่าดัชนีไฮดรอกซิล (Hydroxyl Index)

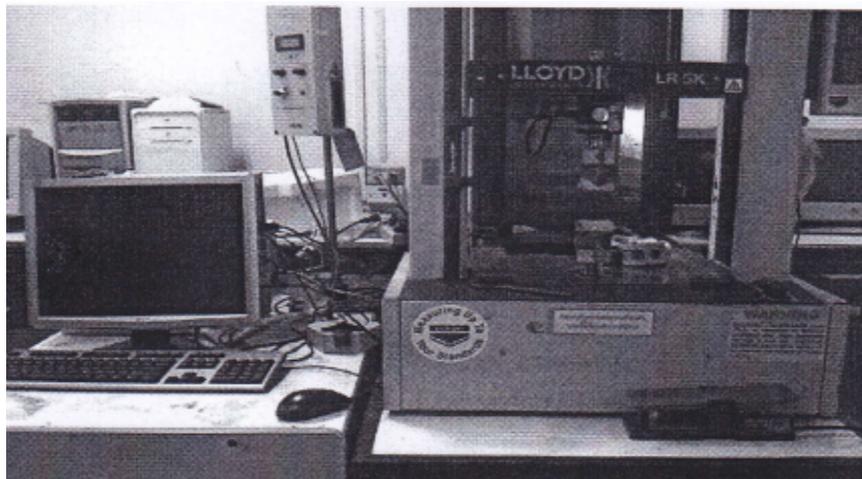
นำฟิล์มที่ได้มาควรวเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอนิล ทั้งก่อนฉายแสงและเมื่อฉายแสง UVA ไปแล้ว 100, 150 และ 200 ชั่วโมง โดยทำการวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง FT-IR เป็นเทคนิคการสะท้อนของลำแสง IR ช่วงเลขคลื่น 500-400 cm^{-1} จากสเปกตรัมการดูดกลืน (Absorbance) โดยเลือกพีคที่ 1715 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการยืดของหมู่คาร์บอนิล และพีคที่ 1452 cm^{-1} เป็นพีคสีกงของค่า C-H และพีคที่ 3445 cm^{-1} เป็นพีคของการยืดของหมู่ไฮดรอกซิล สามารถหาค่าดัชนีคาร์บอนิล (C.I.) และค่าดัชนีไฮดรอกซิล (H.I.) ดังนี้

$$\text{C. I.} = \frac{\text{absorbance at } 1715 \text{ cm}^{-1}}{\text{absorbance at } 1452 \text{ cm}^{-1}} \quad \text{H. I.} = \frac{\text{absorbance at } 3445 \text{ cm}^{-1}}{\text{absorbance at } 1452 \text{ cm}^{-1}}$$

3.7.3 การทดสอบการรับแรงดึงยืด [21]

นำฟิล์มที่เตรียมได้ทั้งก่อนและหลังฉายแสงไปทดสอบแรงดึง (Tensile test) ด้วยเครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal Testing Machine, UTM) ตามมาตรฐาน ASTM D882 (ภาพที่ 3.5) โดยเตรียมชิ้นงานและกำหนดสถานะเครื่องทดสอบดังนี้

ขนาดชิ้นงาน	15x80 mm^2
ความเร็วในการดึง	5 mm/min
ความยาวเกจ (Gauge length)	25 mm
ค่าแรงสูงสุดที่เครื่องรับได้	100 N
จำนวนชิ้นงานที่ทดสอบ	10 ชิ้น

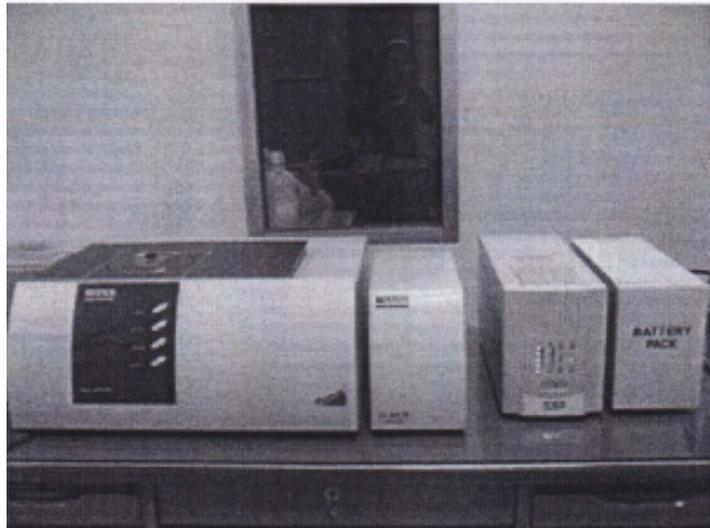


ภาพที่ 3.5 เครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal Testing Machine, UTM)

3.7.4 อุณหภูมิเริ่มสลายตัว (Decomposition Temperature) [21]

ฟิล์มที่เตรียมได้ถูกนำไปวิเคราะห์หาอุณหภูมิเริ่มสลายตัว โดยเครื่อง Thermogravimetric Analyser (TGA) (ภาพที่ 3.6) ซึ่งจะทำการวัดน้ำหนักที่สูญเสียไปเมื่อได้รับความร้อน และแสดงผลในรูปของน้ำหนักที่สูญเสียกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น โดยทำการวิเคราะห์ที่สภาวะดังนี้

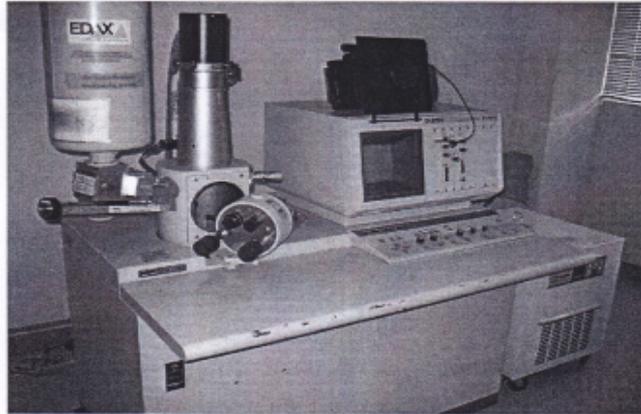
น้ำหนักฟิล์ม	7-10 mg
อุณหภูมิ	25-700 °C
อัตราการให้ความร้อน	20 °C/min
อัตราการเย็นตัว	20 °C/min
แก๊สที่ใช้	N ₂



ภาพที่ 3.6 เครื่อง Thermogravimetric Analyser (TGA)

3.7.5 สัณฐานวิทยา (Morphology)

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ SEM ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคเพื่อดูการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการนำแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้ในแต่ละสูตรมาตัดให้ได้ขนาด 1x3 cm² แซะในไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นทำการหักชิ้นงานภายใต้ไนโตรเจนเหลว นำชิ้นงานไปทำการเคลือบทอง (Gold Sputter) แล้วนำชิ้นงานที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM (ภาพที่ 3.7) ด้วยใช้กำลังขยาย 10,000 เท่า โดยดูภาคตัดขวางของชิ้นงานเพื่อดูการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ AFM ดูพื้นผิวของฟิล์มที่เกิดจากการสลายตัวด้วยแสง โดยตัดชิ้นงานขนาด 2x2 cm² แล้วนำชิ้นงานไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง AFM



รูปที่ 3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

3.7.6 การวิเคราะห์โครงสร้าง [22]

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR) ศึกษาชนิดของสารที่เกิดจากการย่อยสลายด้วยแสงโดยทำการสกัดสารจากฟิล์มที่ผ่านการฉายแสงแล้วเป็นเวลา 200 ชั่วโมงด้วยคลอโรฟอร์มใช้เวลาในการสกัดเพียงเล็กน้อย (2-3 วินาที) จำนวน 2 ครั้ง จากนั้นทำการย่อยฟิล์มที่เหลือแล้วทำการระเหยตัวทำละลายและนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง NMR (ภาพที่ 3.8)



ภาพที่ 3.8 เครื่องวิเคราะห์นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

3.7.7 การเปลี่ยนแปลงสี [23]

นำฟิล์มที่เตรียมได้ทั้งก่อนและหลังฉายแสง UVA มาวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มด้วยเครื่องวัดสี (Colorimeter Spectrophotometer) ดังแสดงในภาพที่ 3.9 โดยสภาวะ $C/2^\circ$, L^* , a^* , b^* วิเคราะห์โดยทำการวัดสีค่ามาตรฐานและสีขาวมาตรฐานจากกระเบื้อง เพื่อสร้างค่ามาตรฐาน (Standardization) จากนั้นทำการวัดสีแผ่นฟิล์ม ณ บริเวณเดียวกันทั้งก่อนและหลังฉายแสง UVA จากนั้นคำนวณหาค่าความแตกต่างของสีโดยรวม (Total Color Difference, ΔE) จากสูตร $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงของสีหรือเทียบจากค่าของ L^* , a^* , b^* ซึ่งดูได้จากภาพที่ 3.10 โดย

$L = 0$ จะมองเห็นเป็นสีดำ

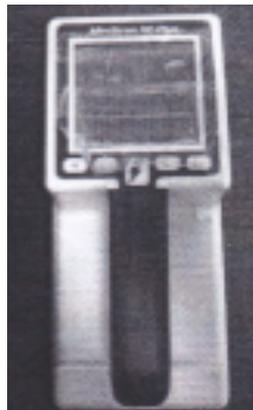
$L = 100$ จะมองเห็นเป็นสีขาว

a^* มีค่า + สีจะไปในทิศทางของสีแดง

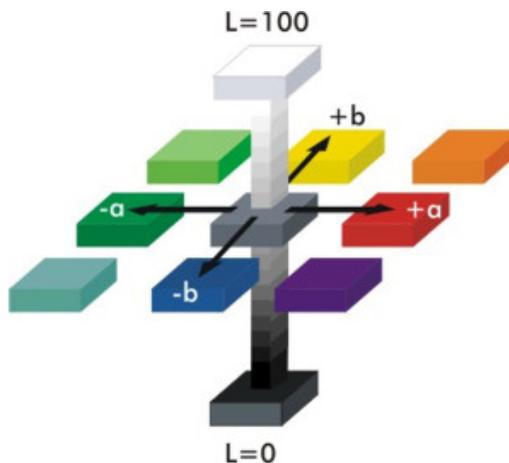
a^* มีค่า - สีจะไปในทิศทางของสีเขียว

b^* มีค่า + สีจะไปในทิศทางของสีเหลือง

b^* มีค่า - สีจะไปในทิศทางของสีน้ำเงิน



ภาพที่ 3.9 เครื่องวัดสี (Colorimeter Spectrophotometer)



ภาพที่ 3.10 การเปรียบเทียบสี [23]

บทที่ 4

ผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมฟิล์ม HIPS ที่สามารถย่อยสลายได้ด้วยแสงผ่านกระบวนการโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) โดยมีการใช้ TiO_2 ที่ถูกเผาที่อุณหภูมิต่างๆ กัน (300-500 °C) การใช้ TiO_2 ในปริมาณต่างๆ กัน (0.5-2.0 phr) และการใช้ TiO_2 ที่ถูกเจือด้วย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (ZnO -doped TiO_2) ด้วยวิธีการฝังตัวแบบแห้ง (Dry Impregnation) โดยเตรียมฟิล์ม ผ่านเทคนิคการหล่อแบบด้วยสารละลาย (Solution Casting) ได้ฟิล์มหนาประมาณ 60-62 μm ดัง ตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ตารางองค์ประกอบสูตรฟิล์ม

สูตร	TiO_2	ปริมาณ TiO_2 (phr)	ความหนา (μm)
HIPS	-	-	62 ± 0.71
HIPSTi0.5	Non-Calcined	0.5	60 ± 0.79
HIPSTi1		1.0	61 ± 0.61
HIPSTi2		2.0	60 ± 0.72
HIPSTi1(300)	Calcined	1.0	62 ± 0.53
HIPSTi1(400)		1.0	62 ± 0.45
HIPSTi1(500)		1.0	62 ± 0.25
HIPSTi1Zn(300)	ZnO-doped TiO_2	1.0	61 ± 0.64
HIPSTi1Zn(400)		1.0	61 ± 0.36
HIPSTi1Zn(500)		1.0	61 ± 0.33

4.1 สมบัติทางความร้อน (Thermal properties)

การศึกษาอุณหภูมิการสลายตัว (T_d) ของฟิล์มที่ใส่และไม่ใส่ TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง Thermal gravimetric analyzer (TGA) ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 อุณหภูมิการสลายตัวของฟิล์ม HIPS

Sample	T_d (°C)	
	onset	peak
HIPS	375	407
HIPSTi0.5	382	408
HIPSTi1	393	412
HIPSTi2	393	414
HIPSTi1(300)	385	409
HIPSTi1(400)	390	409
HIPSTi1(500)	389	408

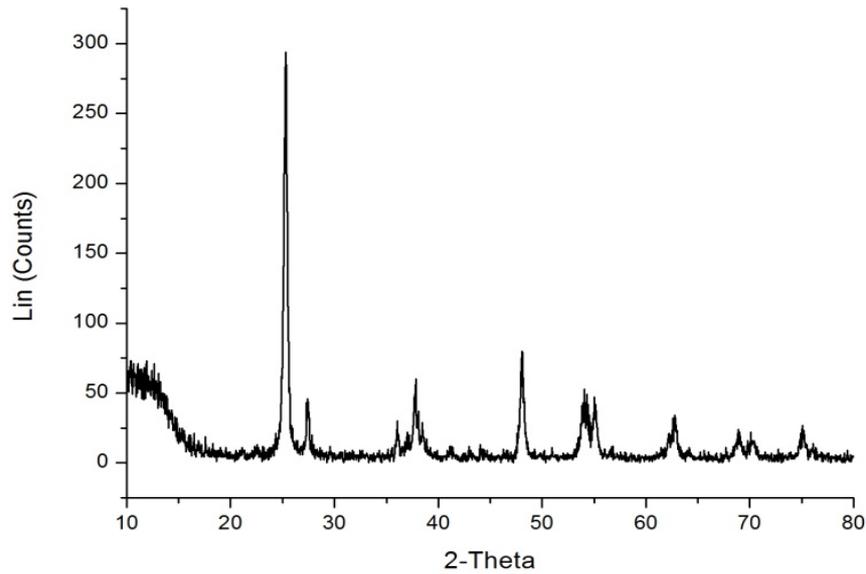
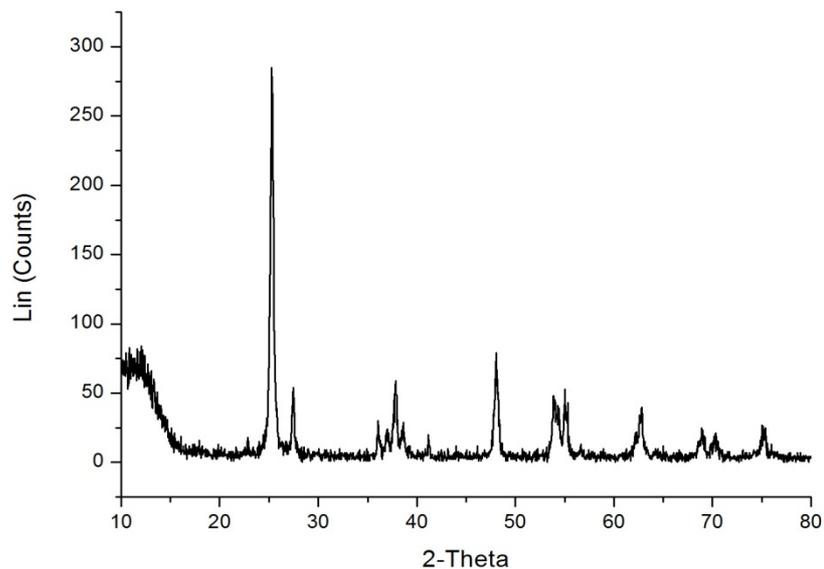
จากตารางที่ 4.2 พบว่าฟิล์ม HIPS ที่มีการเติม TiO_2 มีอุณหภูมิเริ่มสลายตัว (onset T_d) มากกว่าฟิล์มที่ไม่มีการเติม TiO_2 คาดว่าเกิดจากอนุภาค TiO_2 ดูดซับพลังงานความร้อนไว้ส่วนหนึ่ง ทำให้เกิดการหน่วงเวลาและอุณหภูมิในการเริ่มเสียดสภาพให้ช้าลง อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณ TiO_2 ในช่วง 0.5-2.0 phr ไม่ส่งผลต่อค่าอุณหภูมิเริ่มสลายตัว โดยในภาพรวมฟิล์ม HIPS ที่มีการเติม และไม่มีการเติม TiO_2 มีอุณหภูมิที่มีอัตราการสลายตัวสูงสุดที่ใกล้เคียงกัน อยู่ในช่วง 407-414 °C

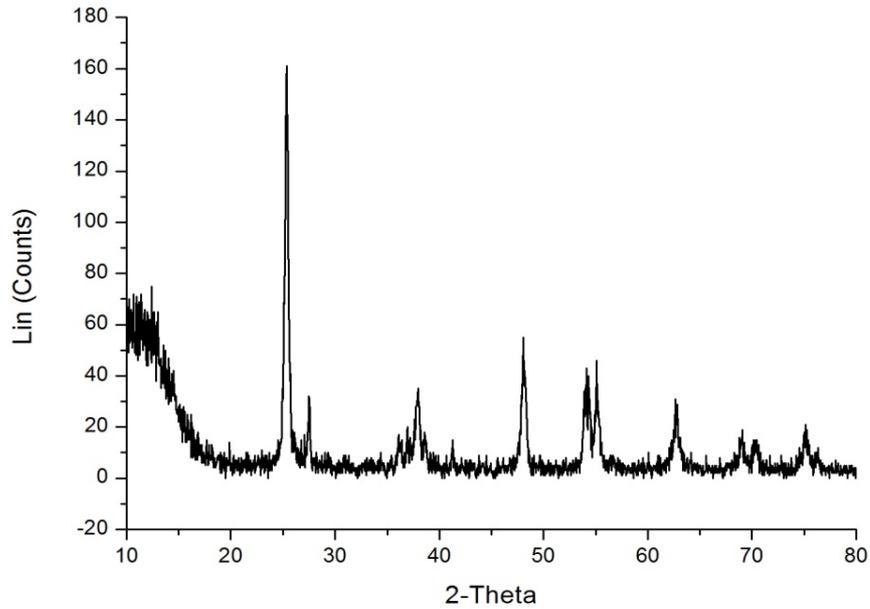
4.2 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผา TiO_2 และการใช้ $Zn(NO_3)_2$ -doped TiO_2 ที่มีผลต่อสมบัติของฟิล์ม HIPS

4.2.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของไททานเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค XRD

จากการเตรียม TiO_2 และ $Zn(NO_3)_2$ -doped TiO_2 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500 °C นำมาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD ได้ผลดังภาพที่ 4.1 จากภาพที่ 4.1 (ก) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ TiO_2 พบว่า TiO_2 ที่ไม่ผ่านการเผามีพีคที่สำคัญอยู่ที่ 25.3° ซึ่งเป็นพีคหลักของ TiO_2 แสดงวิฤภาคผลึกแบบอะนาเทส และพีคที่ 27.4° ซึ่งเป็นพีคหลักของ TiO_2 แสดงวิฤภาคผลึกแบบรูไทล์ ภาพที่ 4.1 (ข) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ TiO_2 calcined 300 °C พบว่าพีคหลักของ TiO_2 ทั้งวิฤภาคผลึกแบบอะนาเทส และวิฤภาคผลึกแบบรูไทล์ ยังคงขึ้นที่ตำแหน่งเดิม แต่แตกต่างกันที่ความเข้มของพีค ซึ่งโดยปกติเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้น ความเข้มของพีควิฤภาคแบบอะนาเทสจะเพิ่มขึ้น [18] แสดงว่าวิฤภาคอัญฐานของ TiO_2 กลายเป็น วิฤภาคผลึกแบบอะนาเทสมากขึ้น อย่างไรก็ตามเวลาในการเผาเป็นอีกปัจจัยที่สำคัญในการเปลี่ยนแปลงวิฤภาคของ TiO_2 ในงานวิจัยนี้ใช้เวลาในการเผา 5 ชั่วโมงซึ่งคาดว่าอาจจะมากเกินไป ทำให้ วิฤภาคผลึกแบบอะนาเทสส่วนหนึ่งเปลี่ยนเป็นวิฤภาคผลึกแบบรูไทล์ ส่งผลให้ความเข้มของพีควิฤภาคผลึกแบบรูไทล์สูงขึ้น ภาพที่ 4.1 (ค)

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ TiO_2 ที่เจือด้วย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ที่เผาที่ $300\text{ }^\circ\text{C}$ (HIPSTiZn(300)) พบว่าพีคหลักของ TiO_2 ทั้งวัฏภาคผลึกแบบอะนาเทส และวัฏภาคผลึกแบบรูไทล์ยังคงขึ้นตำแหน่งเดิม เช่นเดียวกับ TiO_2 ที่ไม่ผ่านการเผา และพบว่าความเข้มพีคลดลงด้วย โดยไม่พบสัญญาณพีคของ ZnO ซึ่งมีพีคหลักที่ 36.2 ° [15] คาดว่าเป็นเพราะซิงค์ ไอออนแทรกเข้าไปอยู่ในโครงสร้างผลึกของ TiO_2 เกิดเป็นสารประกอบของ Zn/TiO_2 หรือเกิดจากการเจือ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ในปริมาณน้อยทำให้มีการกระจายตัวดี จึงไม่พบสัญญาณพีคของ ZnO จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

(1) TiO_2 (2) TiO_2 calcined $300\text{ }^\circ\text{C}$



(3) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -doped TiO_2 calcined 300 °C

ภาพที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ TiO_2

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ TiO_2 สามารถหาสัดส่วนความเข้มระหว่าง วัฏภาคผลึกแบบอะนาเทสและวัฏภาคผลึกแบบรูไทล์ (I_A/I_R) ได้ดังตารางที่ 4.3 และยังสามารถคำนวณหาขนาดผลึกของวัฏภาคได้จากสมการเชอเรอร์ (Scherrer Formula) ผลการคำนวณดังตารางที่ 4.4

สมการเชอเรอร์ (Scherrer Formula)

$$t = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

t คือ ขนาดผลึก (นาโนเมตร)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ($\text{CuK}\alpha = 1.5406$ นาโนเมตร)

$\beta_{1/2}$ คือ Full width at half maximum height (เรเดียน)

θ คือ มุมสะท้อน (องศา)

ตารางที่ 4.3 สัดส่วนความเข้มระหว่างวัฏภาคผลึกแบบอะนาเทสต่อผลึกแบบรูไทล์ (I_A/I_R)

Calcined Temperature	I_A		I_R		I_A/I_R	
	Un-doped	Doped-Zn	Un-doped	Doped-Zn	Un-doped	Doped-Zn
Room Temp.	294	-	46	-	6.39	-
300	285	161	54	32	5.28	5.03
400	291	164	49	36	5.94	4.56
500	295	175	65	47	4.54	3.72

ตารางที่ 4.4 ขนาดของวัฏภาคผลึกไททานเนียม

Temp.	ขนาดผลึก (nm)			
	อะนาเทส		รูไทล์	
	Un-doped	Doped-Zn	Un-doped	Doped-Zn
Room Temp.	39.7	-	52.3	-
300	37.1	39.4	62.1	53.3
400	41.6	37.4	64.8	59.2
500	41.2	37.7	92.0	87.7

จากตารางที่ 4.3 และ 4.4 พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงขึ้นทั้งวัฏภาคผลึกแบบอะนาเทสและวัฏภาคผลึกแบบรูไทล์มีค่าความเข้มฟลักเพิ่มขึ้น และผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นอยู่ในช่วง 37-42 nm ซึ่งโดยปกติเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาจะมีเพียงวัฏภาคผลึกแบบอะนาเทสที่เพิ่มขึ้น คาดว่าอาจเกิดจากการใช้เวลาในการเผาที่นานเกินไป (5 ชั่วโมง) ทำให้มีวัฏภาคผลึกแบบอะนาเทสบางส่วน เปลี่ยนเป็นวัฏภาคผลึกแบบรูไทล์ และเมื่อเจือ TiO_2 ด้วย $Zn(NO_3)_2$ พบว่าความเข้มฟลักของวัฏภาคผลึกแบบอะนาเทสและวัฏภาคผลึกแบบรูไทล์มีค่าลดลงและผลึกมีขนาดเล็กลง คาดว่าอาจเกิดจากซิงค์ไอออนเข้าไปทำลายความเป็นผลึกและขัดขวางการเติบโตของผลึก TiO_2 ทำให้มีความเป็นผลึก และความสมบูรณ์ของผลึกลดลง

4.2.2 การวิเคราะห์หาปริมาณของ ZnO ที่เจือใน TiO_2

จากภาพที่ 4.1(ค) พบว่าไม่ปรากฏการณืฟลักของ ZnO จึงนำมาวิเคราะห์หาปริมาณ ZnO ด้วยเทคนิค AAS ได้ผลดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ปริมาณของ ZnO ที่เจือใน TiO₂

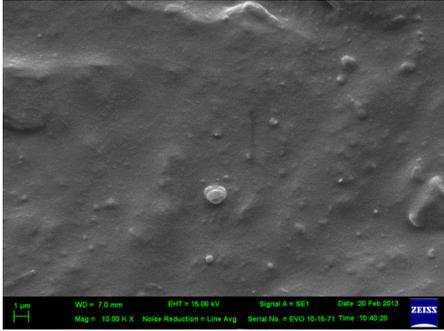
สาร	ความเข้มข้น ZnO	%โมล ZnO
Zn(NO ₃) ₂ -doped TiO ₂ calcined 300	0.055	4.09 ± 0.06
Zn(NO ₃) ₂ -doped TiO ₂ calcined 400	0.052	3.88 ± 0.03
Zn(NO ₃) ₂ -doped TiO ₂ calcined 500	0.050	3.74 ± 0.07

จากตารางที่ 4.5 ทำให้ทราบว่า Zn(NO₃)₂ อยู่ใน TiO₂จริง ได้ค่าเฉลี่ย %โมล Zn(NO₃)₂ อยู่ใน ช่วง 3.74-4.09 ซึ่งแสดงว่าการทำการเจือด้วยวิธีการฝังตัวแบบแห้ง สามารถทำการเจือ Zn(NO₃)₂ ได้ ใกล้เคียงกับปริมาณที่กำหนด

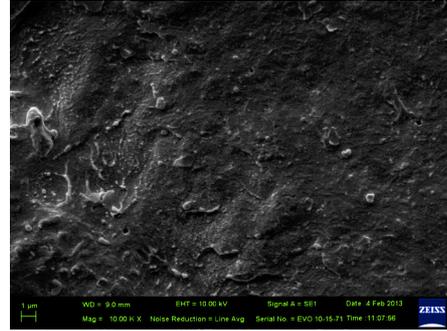
4.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผา TiO₂ และผลของการเจือ TiO₂ ด้วย Zn(NO₃)₂ ด้วยวิธี Impregnation

4.3.1 การกระจายตัวของอนุภาค TiO₂ ในฟิล์ม โดยใช้เทคนิค SEM

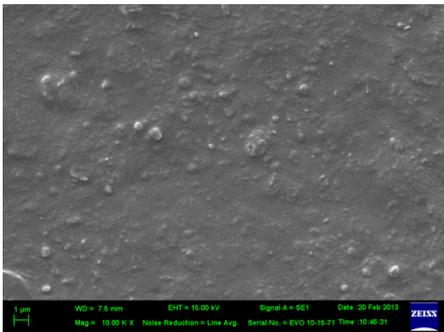
จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของ HIPS ที่ผสม TiO₂ โดยใช้เทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า แสดงดังภาพที่ 4.2 พบว่าฟิล์มที่มีการผสม TiO₂ ทั้งก่อนและหลังเจือด้วย Zn(NO₃)₂ มีการกระจายตัวของอนุภาค TiO₂ อยู่ภายในเนื้อฟิล์ม แต่เนื่องจาก TiO₂ เป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็ก มีความเป็นขี้ และสภาพขี้ที่ต่างกันระหว่าง TiO₂ กับพอลิเมอร์ HIPS ซึ่งไม่มีขี้ ทำให้อนุภาคของ TiO₂ มีโอกาสเกาะกลุ่มกันบ้าง รวมทั้งขี้ที่ไอออนที่เข้าไปในโครงสร้าง TiO₂ ยังเพิ่มความมีขี้ให้มากขึ้น จึงทำให้เกิดการเกาะกลุ่มมากขึ้นด้วย



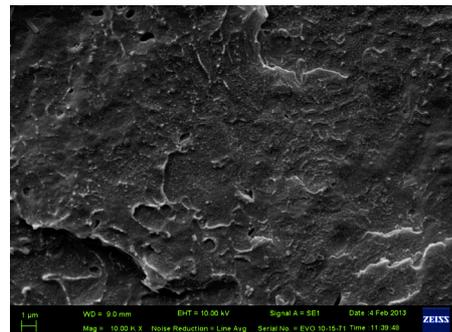
HIPSTi1(300)



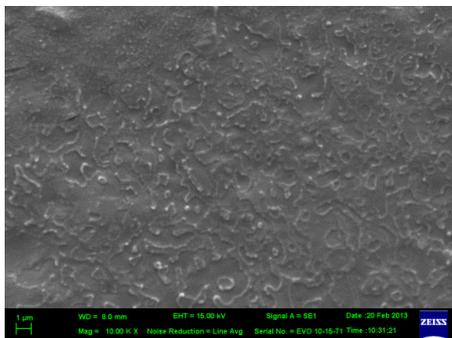
HIPSTi1ZnO(300)



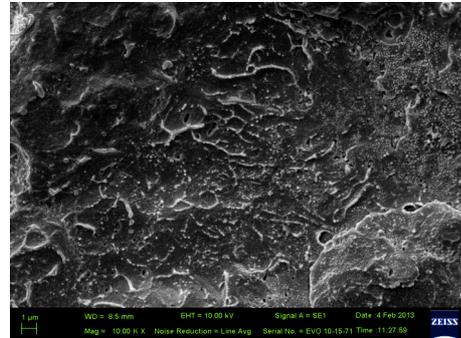
HIPSTi1(400)



HIPSTi1ZnO(400)



HIPSTi1(500)

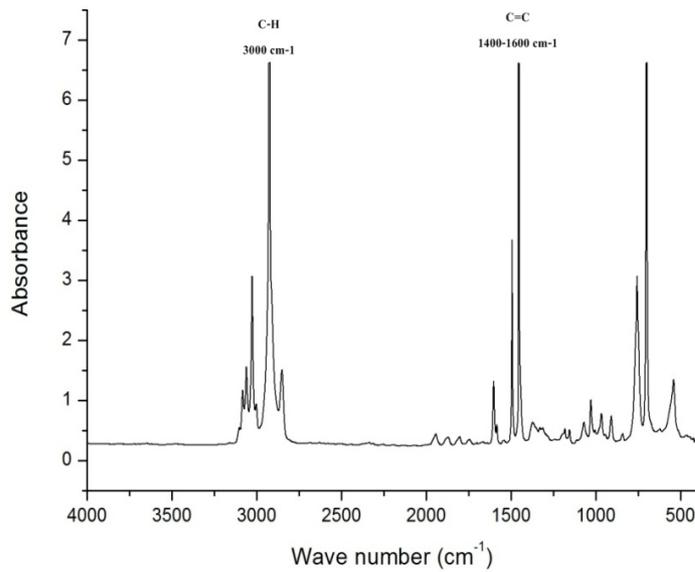


HIPSTi1.0ZnO(500)

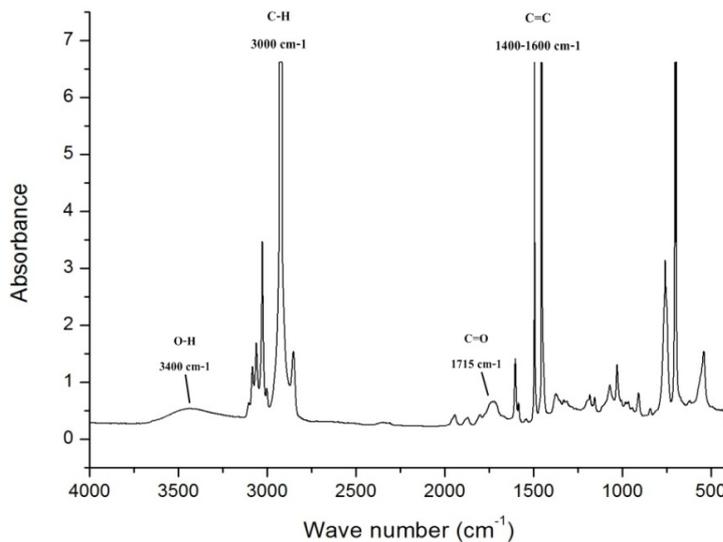
ภาพที่ 4.2 ภาพตัดขวางของฟิล์ม HIPS/TiO₂ ก่อนและหลังเจือด้วย Zn(NO₃)₂ ที่กำลังขยาย 10000 เท่า

4.3.2 การวิเคราะห์ค่าดัชนีการหักเหและค่าดัชนีไฮดรอกซิลของฟิล์มตัวอย่าง

การศึกษาการสลายตัวของฟิล์มที่ได้ TiO₂ โดยพิจารณาจากค่าดัชนีการหักเห และค่าดัชนีไฮดรอกซิล โดยนำฟิล์มที่ฉายแสงตามเวลาไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ได้สเปกตรัมดังภาพที่ 4.3



(1) สเปกตรัมของฟิล์มตัวอย่าง HIPSTi1 ก่อนฉายแสงยูวีเอ



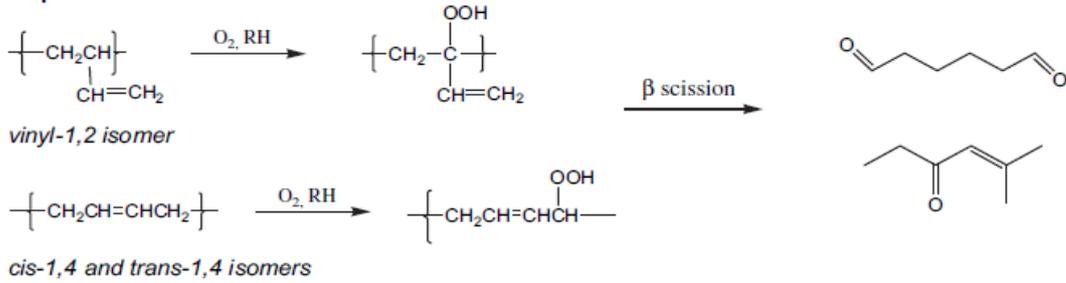
(2) สเปกตรัมของฟิล์มตัวอย่าง HIPSTi1 หลังฉายแสงยูวีเอ 100 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.3 สเปกตรัมของฟิล์มตัวอย่าง HIPSTi1 ก่อน-หลังฉายแสงยูวีเอ 100 ชั่วโมง

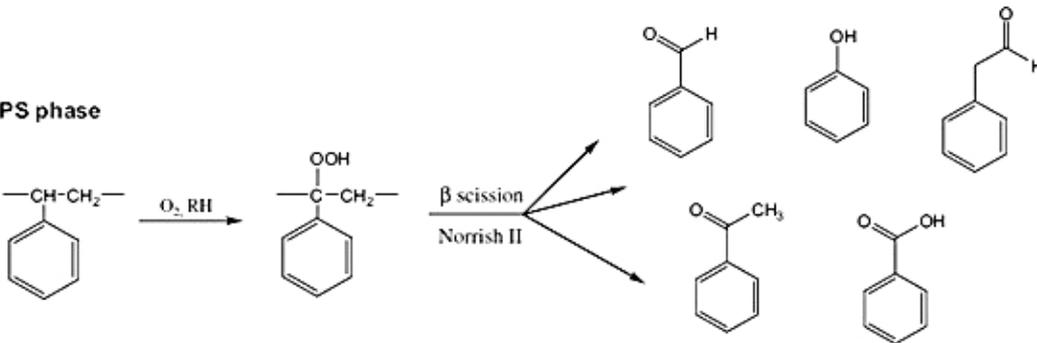
จากสเปกตรัมของ HIPS ก่อนฉายแสงจะเห็นว่ามียอดที่สำคัญคือ ยอดที่ $1400-1600\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นยอดของ C=C ของวงเบนซีน ยอดที่ 3100 cm^{-1} เป็นยอดของ C-H stretching ของ วงเบนซีนและ ยอดที่ 2900 cm^{-1} เป็นยอดของ C-H stretching ของพันธะเดี่ยว โดยหลังจากการ ฉายแสงพบว่ามียอด 1715 cm^{-1} เป็นยอดของ C=O stretching และยอดที่ 3400 cm^{-1} เป็นยอดของ O-H stretching เพิ่มขึ้น แสดงว่ามี การสลายตัวทางแสงของ HIPS อธิบายได้เป็นสมการการสลายตัวของ HIPS แสดงดังภาพที่ 4.4 โดย วิทยาศาสตร์โพลีไทรอิน วิทยาศาสตร์โพลีบิวทาไดอิน และวิทยาศาสตร์การเชื่อมโยงของโพลีไทรอินกับโพลีบิวทาไดอิน

เกิดการสร้างพันธะกับไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และการแตกตัวเป็น อนุมูลอิสระแมโครแอลคอกซี (Macroalkoxy) จากนั้นจะเกิดการตัดขาดของสายโซ่ที่ตำแหน่ง เบต้าทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน [21]

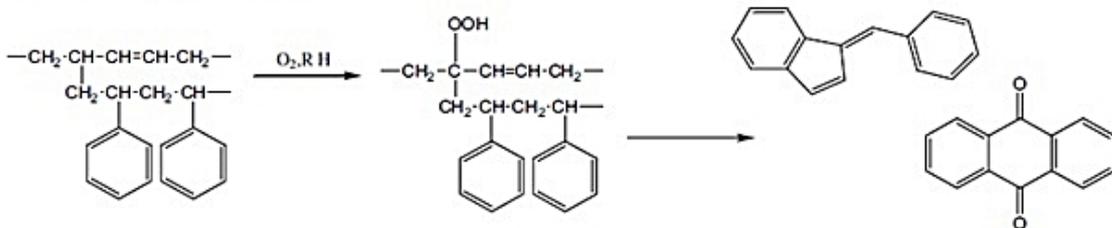
PB phase



PS phase



Grafting points PS - PB phases



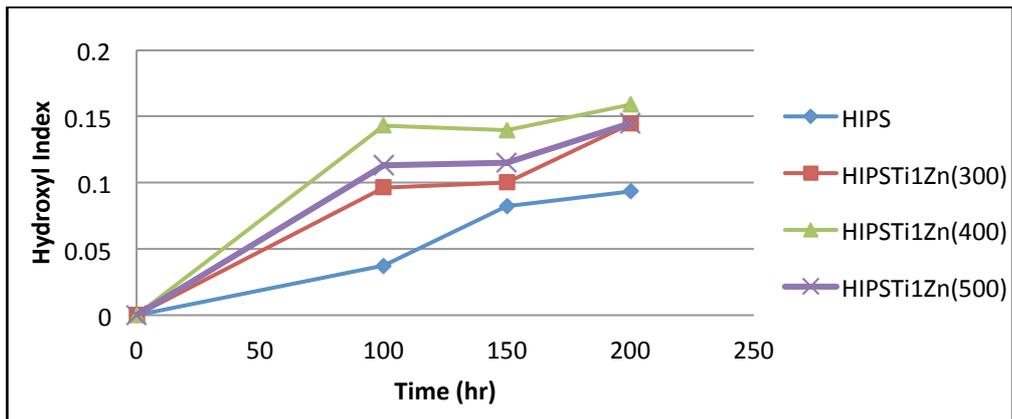
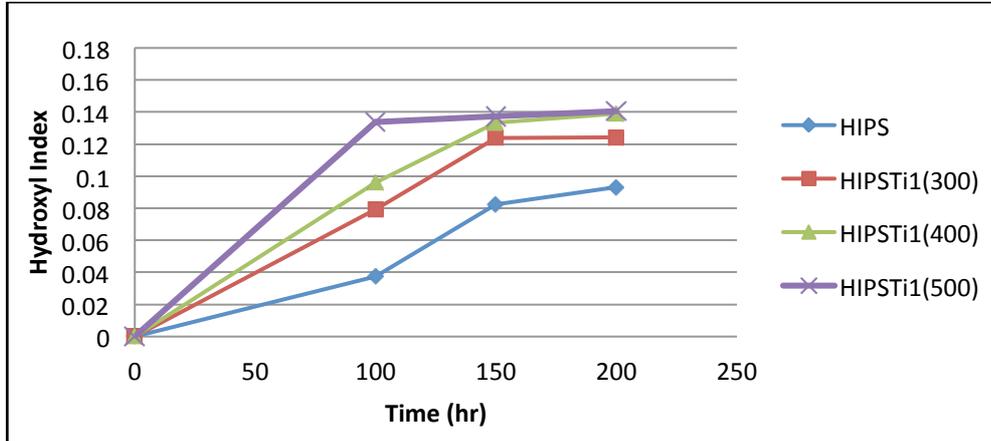
ภาพที่ 4.4 สมการการสลายตัวของ HIPS [21]

การนำเสนอการสลายตัวของ HIPS ในเชิงปริมาณใช้ค่าดัชนีคาร์บอนิล (Carbonyl Index, CI) โดยคำนวณจากอัตราส่วนค่าการดูดกลืนของพีคที่ 1715 cm^{-1} (พีคของ C=O stretching) ต่อค่าการดูดกลืนของพีคที่ 1452 cm^{-1} (พีคของ C=C ของวงเบนซีน) และคำนวณค่าดัชนีไฮดรอกซิล (Hydroxyl Index, HI) จากอัตราส่วนค่าการดูดกลืนของพีคที่ 3445 cm^{-1} (พีคของ O-H stretching) ต่อค่าการดูดกลืนของพีคที่ 1452 cm^{-1} (พีคของ C=C ของวงเบนซีน) ดังสมการด้านล่าง

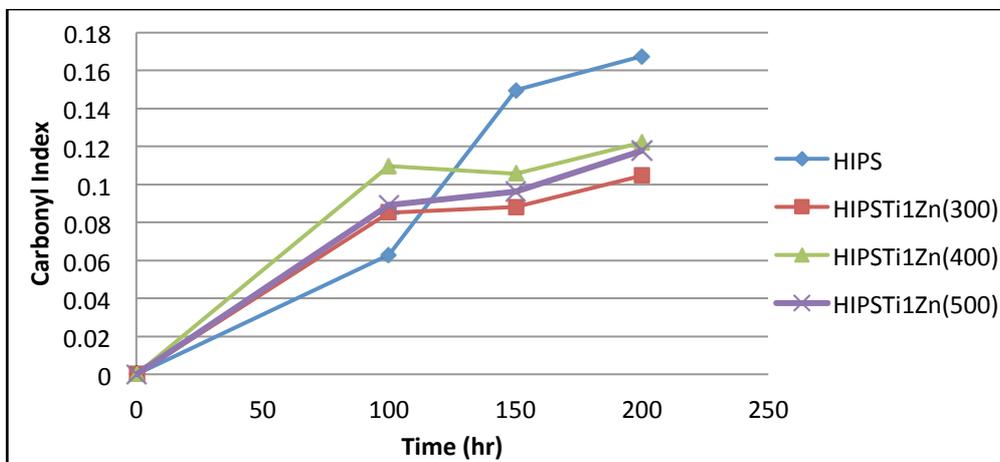
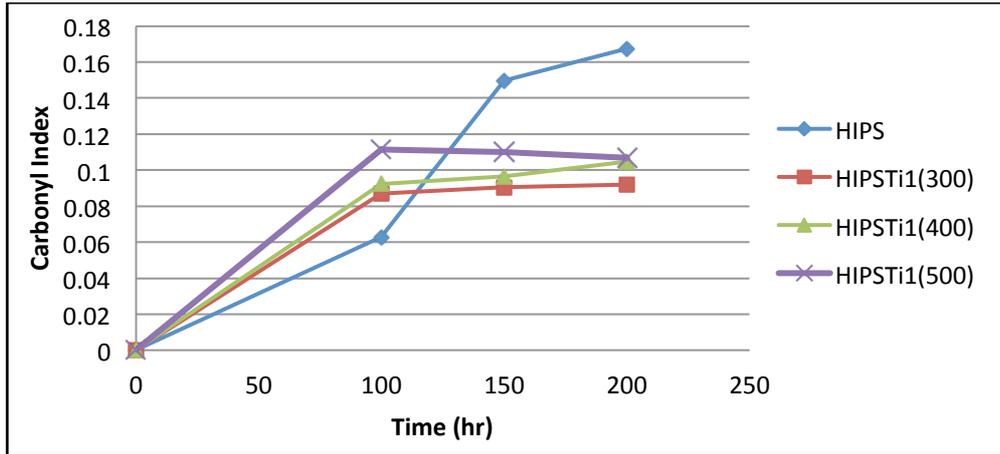
$$C. I. = \frac{\text{absorbance at } 1715 \text{ cm}^{-1}}{\text{absorbance at } 1452 \text{ cm}^{-1}}$$

$$H. I. = \frac{\text{absorbance at } 3445 \text{ cm}^{-1}}{\text{absorbance at } 1452 \text{ cm}^{-1}}$$

นำค่าดัชนีไฮดรอกซิลและดัชนีคาร์บอนิลที่คำนวณได้มาสร้างกราฟดังภาพที่ 4.5-4.6 ตามลำดับ



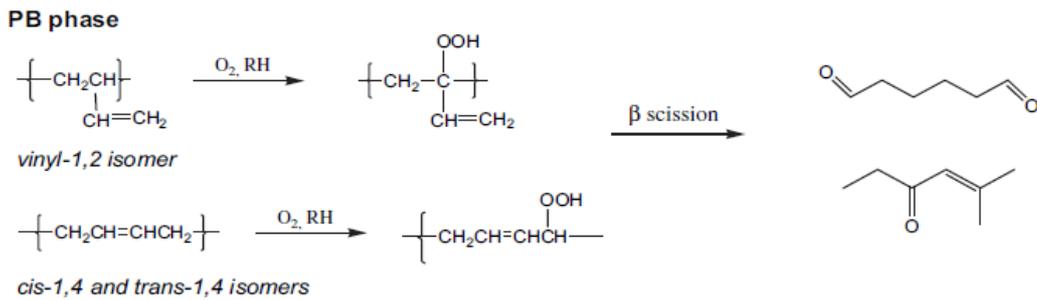
ภาพที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Hydroxyl Index กับเวลาในการฉายแสงยูวีเอของฟิล์มตัวอย่าง



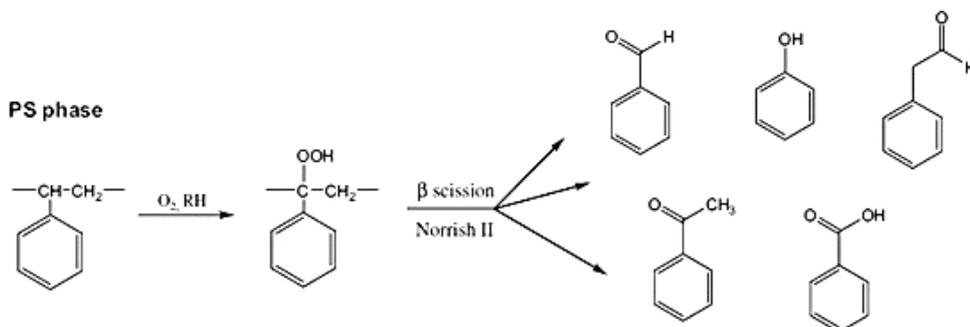
ภาพที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Carbonyl Index กับเวลาในการฉายแสงยูวีเอของฟิล์มตัวอย่าง

จากภาพที่ 4.5 และ 4.6 พบว่าเมื่อเวลาในการฉายแสงเพิ่มขึ้นค่าดัชนีไฮดรอกซิล และค่าดัชนีคาร์บอนิลของฟิล์มสูตรเดียวกันมีค่าเพิ่มขึ้น อธิบายได้ว่าเนื่องจากระยะเวลาในการฉายแสงนานขึ้น ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระเพิ่มขึ้น จากนั้นอิเล็กตรอนอิสระจะเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนนำไปสู่การสร้างสปีชีส์ของออกซิเจนที่ว่องไว (อนุมูลอิสระไฮดรอกซิล $\cdot\text{OH}$ และอนุมูลอิสระซูเปอร์ออกไซด์ $\cdot\text{O}_2$) แล้วเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการตัดขาดของสายโซ่พอลิเมอร์ได้ผลิตภัณฑ์ที่บ่งบอกถึงการสลายตัวของ HIPS ซึ่งอยู่ในรูปของหมู่ฟังก์ชันได้ทั้งไฮดรอกซิล และคาร์บอนิล ดังผลการวิเคราะห์ FTIR และเมื่อเปรียบเทียบฟิล์มที่มีการผสม TiO_2 ซึ่งเผาที่อุณหภูมิต่างกัน พบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิการเผา TiO_2 ที่ 400 และ 500 $^{\circ}\text{C}$ ให้ค่าดัชนีไฮดรอกซิลและคาร์บอนิลสูงกว่าที่ 300 $^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมินี้ทำให้ค่า I_A สูงขึ้นแสดงว่าเกิดวิฤภาคผลึกแบบอะนาเทสเพิ่มมากขึ้น ซึ่งวิฤภาคผลึกแบบอะนาเทสมีความว่องไวในการเกิดอิเล็กตรอนอิสระทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระได้มากขึ้น ส่งผลให้การย่อยสลายดีขึ้น และเมื่อดูผลของการเจือ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ พบว่าผลการย่อยสลายมีค่าไม่แตกต่างกับฟิล์มที่ไม่ถูกเจือ ซึ่งดูได้จากค่าดัชนีคาร์บอนิลและค่าดัชนีไฮดรอกซิล ของฟิล์มทั้งสูตรที่เจือ และไม่ถูก

เจือ $Zn(NO_3)_2$ ดังนั้นผลการเจือจึงไม่ส่งผลต่อการย่อยสลายของฟิล์มอย่างมีนัยสำคัญ อาจเป็นเพราะการใช้เวลาในการเผาที่นานเกินไปตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้น และเมื่อเปรียบฟิล์มที่ใส่ TiO_2 กับฟิล์ม HIPS ที่ไม่ใส่ TiO_2 พบว่าค่าดัชนีไฮดรอกซิลของฟิล์มที่ใส่ TiO_2 มีค่าสูงกว่าฟิล์ม HIPS ที่ไม่ใส่ TiO_2 แต่ค่าดัชนีคาร์บอนิลของฟิล์มที่ใส่ TiO_2 มีค่าต่ำกว่าฟิล์ม HIPS ที่ไม่ใส่ TiO_2 เนื่องจากการตัดขาดสายโซ่ใน HIPS ในช่วงแรกจะได้ผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในรูปของหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอนิลซึ่งเกิดจากการย่อยสลายในวัฏภาคพอลิ บิวทาไดอินด้วย ดังสมการ

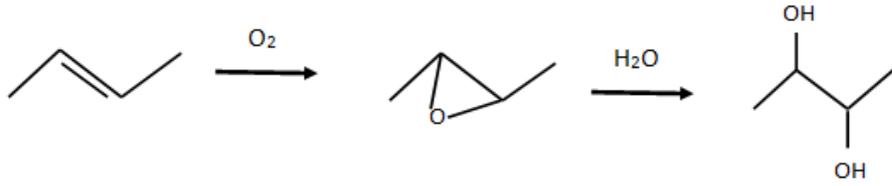


และเมื่อเติม TiO_2 ลงในฟิล์มจะทำให้เกิดการย่อยสลายในส่วนของวัฏภาคพอลิสไตรีนมากขึ้น ด้วยเหตุผลที่ว่าตำแหน่งของคาร์บอนที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็น tertiary carbon ซึ่งมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เมื่อถูกออกซิไดซ์ได้เป็นสารประกอบเปอร์ออกไซด์จะเกิดการแตกตัว โดยผ่านปฏิกิริยาการสลายพันธะของสายโซ่พอลิเมอร์ (Chain scission) ได้เป็นสารที่มีหมู่คาร์บอนิลเป็นองค์ประกอบ เช่น แอลดีไฮด์ คีโตน ดังนั้นในช่วงแรกจึงเห็นการเปลี่ยนแปลงของค่าดัชนีคาร์บอนิลที่เพิ่มขึ้น จากนั้นสามารถเกิดการออกซิไดซ์ต่อเป็นอนุพันธ์ของคาร์บอกซิลิกที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นองค์ประกอบ ทำให้เมื่อเวลาผ่านไปจะเห็นว่าค่าดัชนีคาร์บอนิลเริ่มคงที่ แต่ค่าดัชนีไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้น ดังสมการ



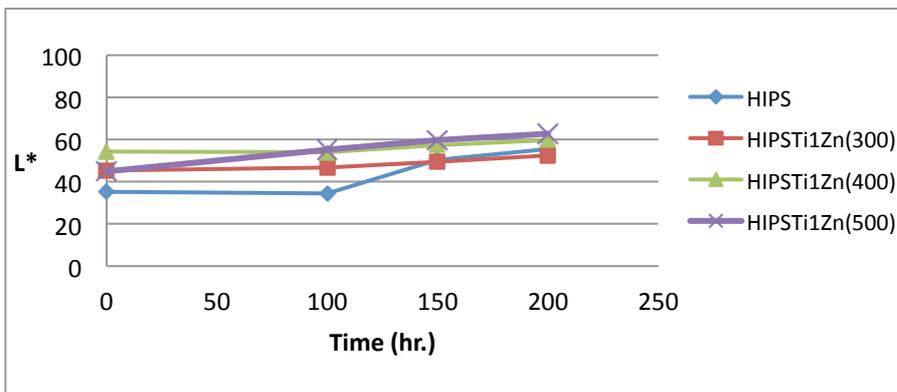
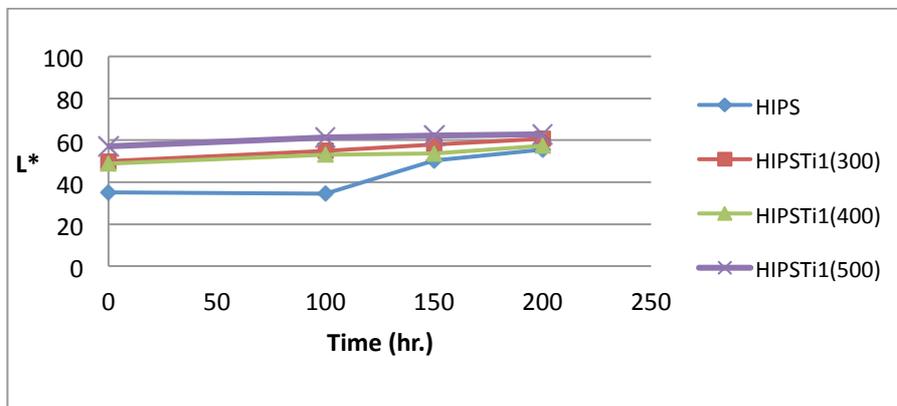
ยิ่งไปกว่านั้นในวัฏภาคของพอลิบิวทาไดอินยังสามารถเกิดการออกซิไดซ์ทำให้เกิดเป็นวงอีพอกไซด์ และเกิดการเปิดวงได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของไดออล ดังสมการด้านล่าง จึงส่งผลให้ค่าดัชนีไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้น และเห็นความแตกต่างชัดเจน

PB phase

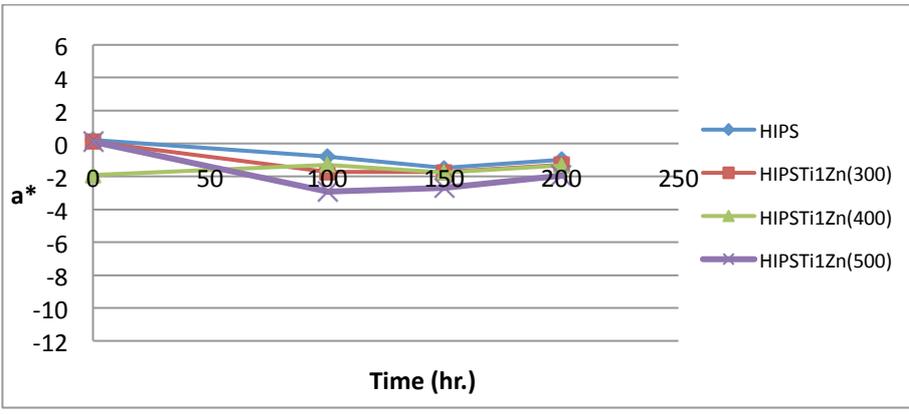
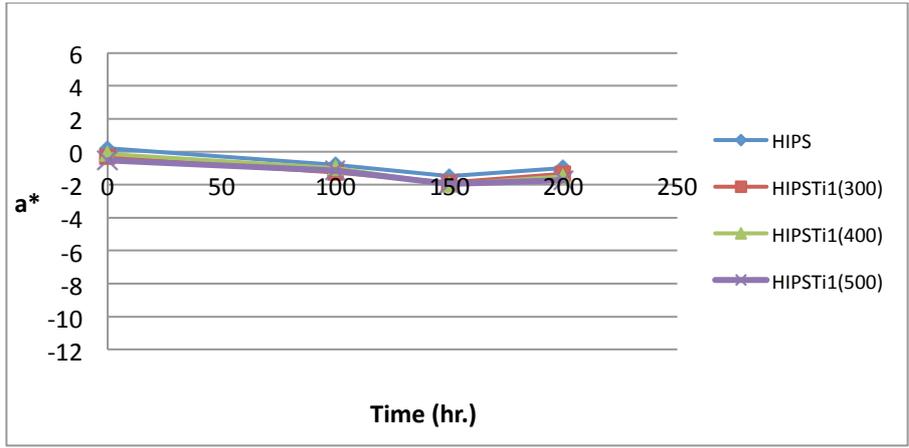


4.3.3 การเปลี่ยนแปลงสี

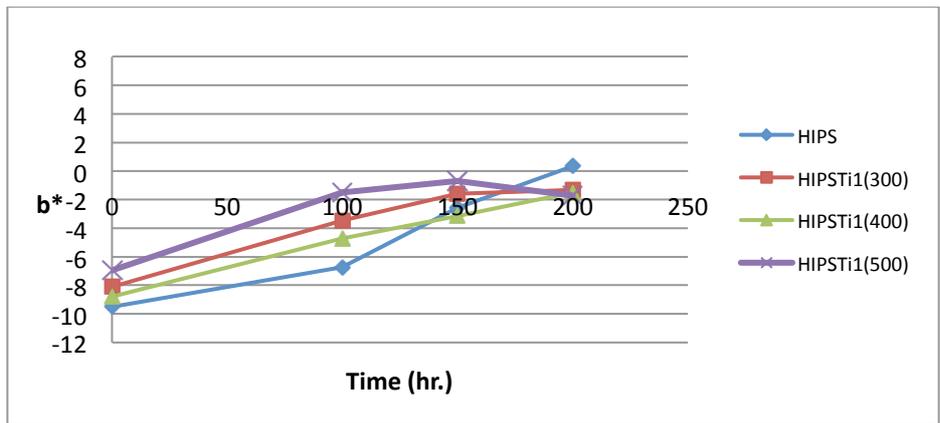
นอกจากการหาค่าดัชนีไฮดรอกซิลและค่าดัชนีคาร์บอนิลแล้วยังสามารถใช้ค่าการเปลี่ยนแปลงสี เพื่อช่วยยืนยันการสลายตัวของฟิล์มได้เช่นกัน ดังนั้นจึงนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปวัดค่าการเปลี่ยนแปลงสีก่อนและหลังการฉายแสง แสดงผลดังภาพที่ 4.7

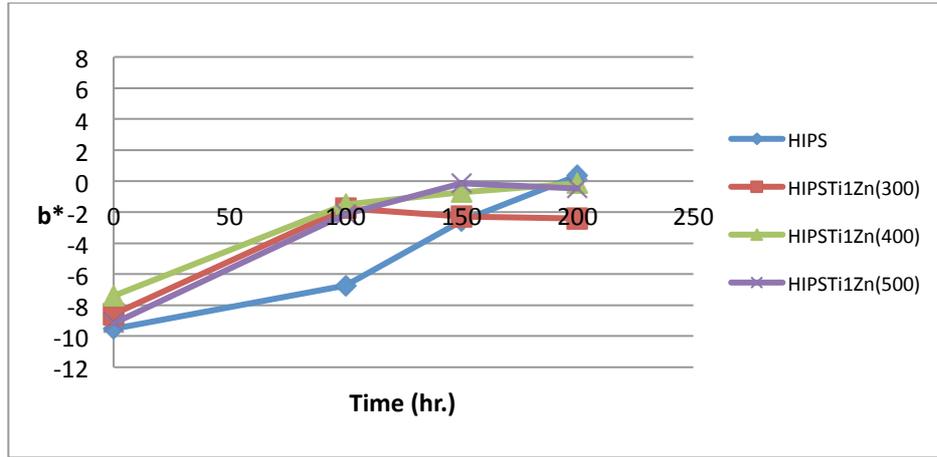


(ก) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสีขาว-ดำ (L^*) กับเวลาในการฉายแสงยูวีเอ

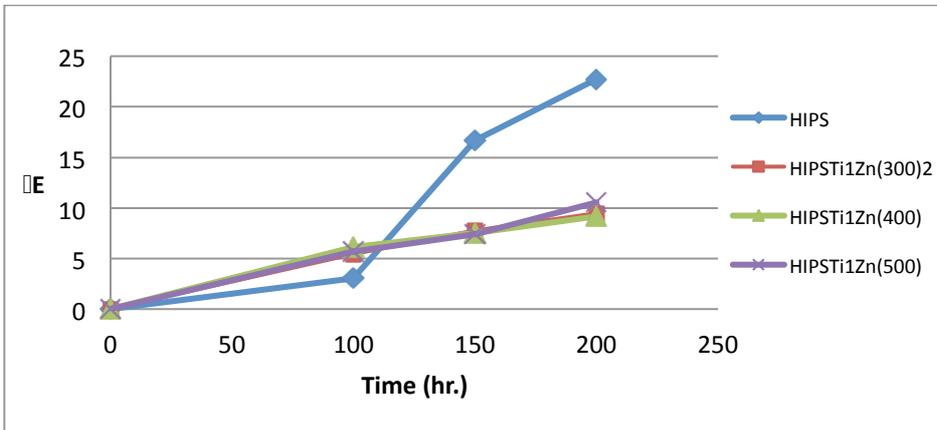
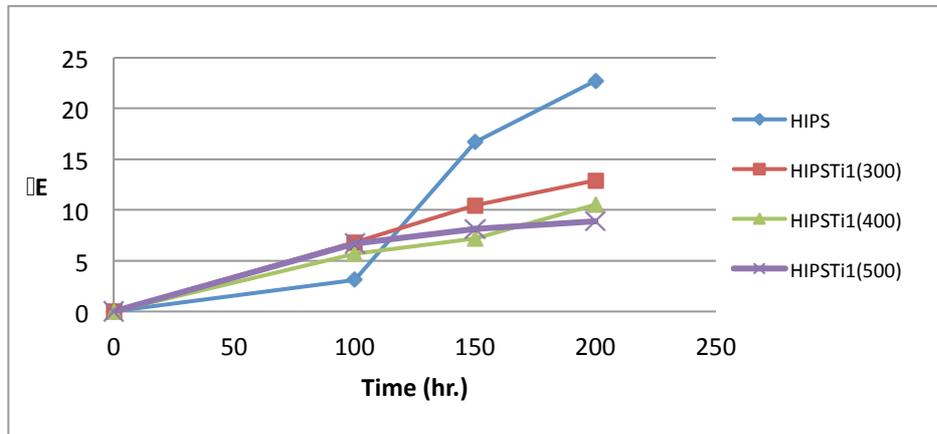


(ข) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสีแดง-เขียว (a^*) กับเวลาในการฉายแสงยูวีเอ





(ค) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสีเหลือง-น้ำเงิน (b^*) กับเวลาในการฉายแสงยูวีเอ



(ง) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเปลี่ยนแปลงสี (ΔE) กับเวลาในการฉายแสงยูวีเอ

ภาพที่ 4.7 ค่าการเปลี่ยนแปลงสี

จากผลการทดลอง พบว่าการเพิ่มเวลาในการฉายแสงจะทำให้ฟิล์มมีสีเหลืองมากขึ้น สังเกตได้จากค่า b^* ซึ่งเป็นค่าการเปลี่ยนสีในแกนสีเหลือง-น้ำเงิน (ภาพที่ 4.7 (ค)) ทั้งนี้เป็นผลมาจากฟิล์มเกิดการย่อยสลาย โครงสร้างของฟิล์มถูกทำลายแล้วเกิดโครงสร้างในรูปของโครโมฟอร์ (Chromophore)

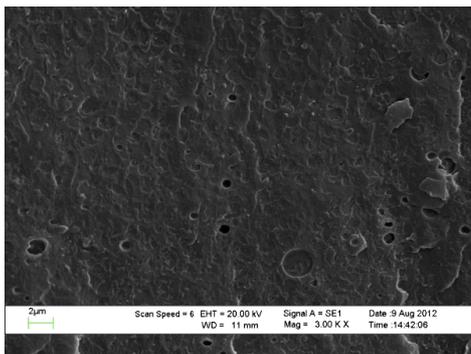
ทำให้ฟิล์มมีการดูดกลืนแสงแล้วสะท้อนช่วงแสงสีเหลือง แต่ค่า L^* และค่า a^* มีค่า เปลี่ยนแปลงน้อยมาก เนื่องจากเนื้อฟิล์มพอลิเมอร์ HIPS มีสีขาว

4.4 การศึกษาผลของปริมาณ TiO_2 ที่มีผลต่อสมบัติของฟิล์ม HIPS

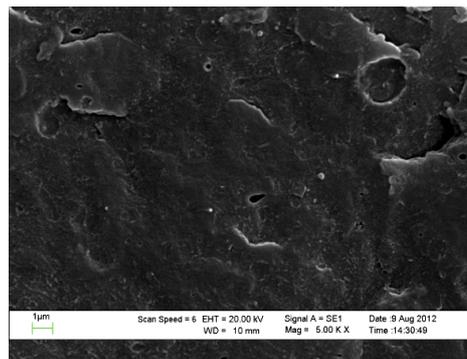
จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาและผลของการเจือ $Zn(NO_3)_2$ พบว่าให้ค่าการย่อยสลายที่ไม่ต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นจึงทำการศึกษาการเติม TiO_2 ในปริมาณ 0.5-2.0 phr ว่าจะมีผลต่อการย่อยสลายอย่างไร

4.4.1 การกระจายตัวของอนุภาค TiO_2 ในฟิล์ม โดยใช้เทคนิค SEM ก่อนฉายแสง

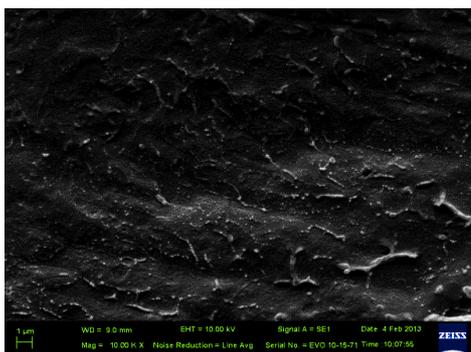
จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของ HIPS ที่ผสม TiO_2 โดยใช้เทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า แสดงดังภาพที่ 4.8 พบว่าฟิล์มที่มีการผสม TiO_2 มีการกระจายตัวของอนุภาค TiO_2 อยู่ภายในเนื้อฟิล์ม แต่เนื่องจาก TiO_2 เป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็ก และสภาพขั้วที่ต่างกับพอลิเมอร์ HIPS ทำให้อนุภาคของ TiO_2 มีโอกาสเกาะกลุ่มกัน เกิดการกระจายตัวของ TiO_2 ในฟิล์มได้ยาก โดยเฉพาะเมื่อปริมาณ TiO_2 เพิ่มขึ้น



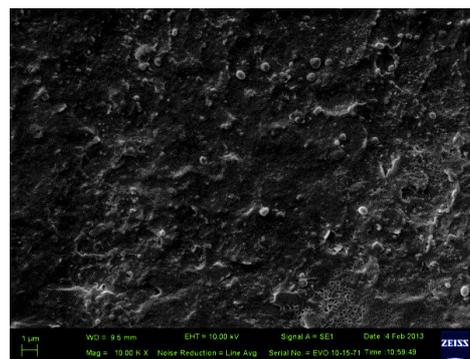
(ก) HIPS



(ข) HIPSTi0.5



(ค) HIPSTi1

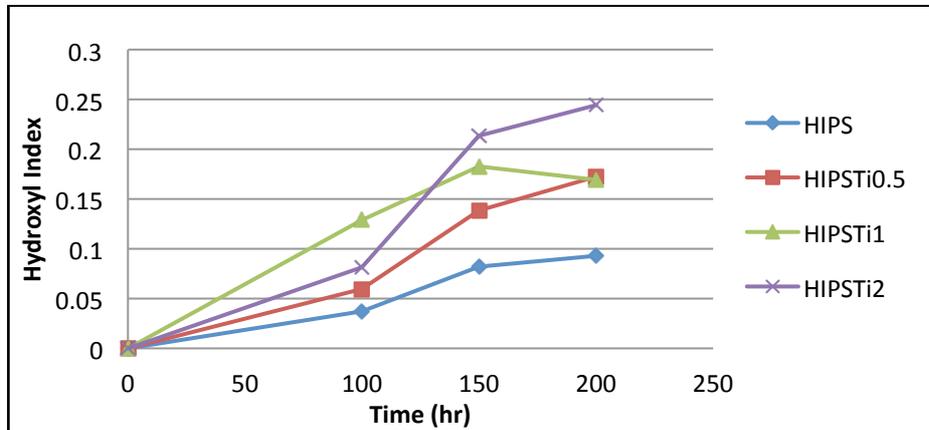


(ง) HIPSTi2

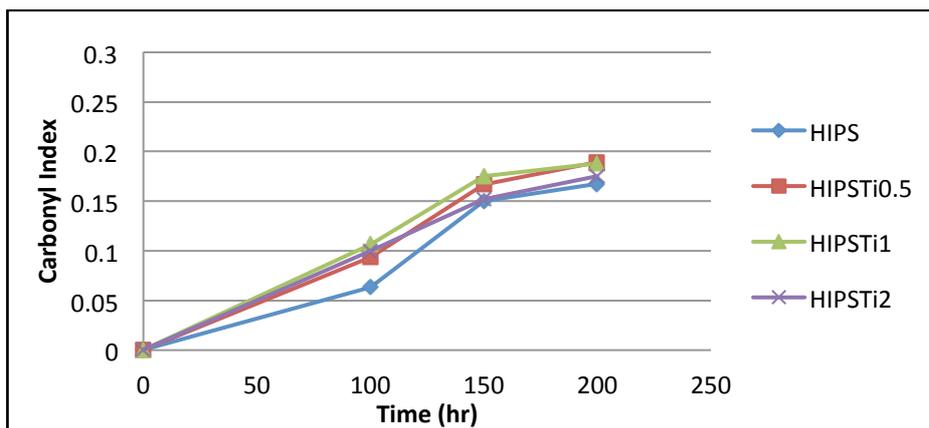
ภาพที่ 4.8 ภาพตัดขวางของฟิล์มที่กำลังขยาย 10000 เท่า

4.4.2 การวิเคราะห์ค่าดัชนีคาร์บอนิลและค่าดัชนีไฮดรอกซิลของฟิล์มตัวอย่าง

การศึกษาการสลายตัวของฟิล์มที่ใส่ TiO_2 ที่ปริมาณ 0.5-2.0 phr โดยพิจารณาจากค่าดัชนีไฮดรอกซิลและค่าดัชนีคาร์บอนิล นำค่าที่คำนวณได้มาสร้างกราฟ ดังรูปที่ 4.9 และภาพที่ 4.10 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Hydroxyl Index กับเวลาในการฉายแสงยูวีเอของฟิล์มตัวอย่าง

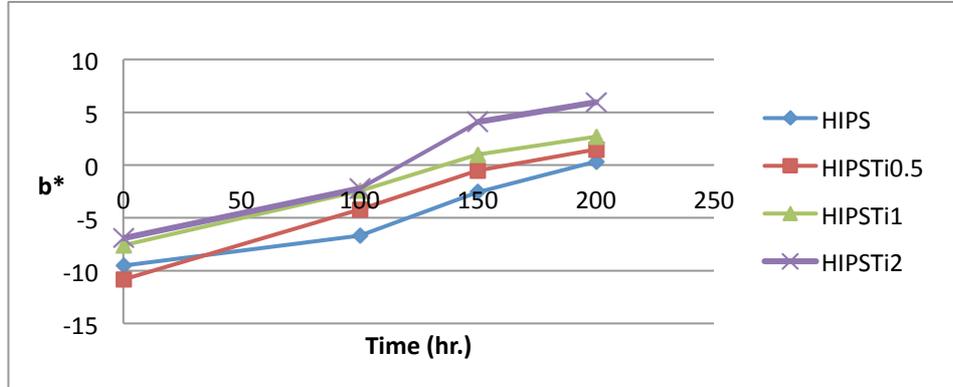


ภาพที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Carbonyl Index กับเวลาในการฉายแสงยูวีเอของฟิล์มตัวอย่าง

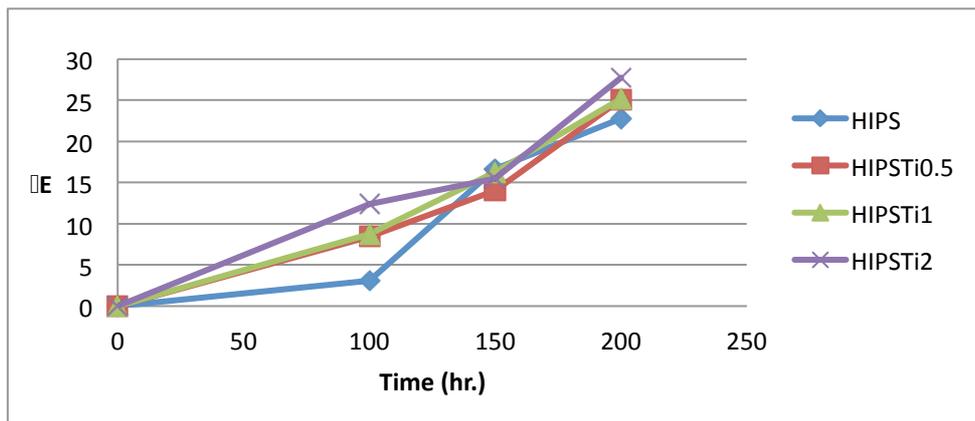
จากผลการทดลองภาพที่ 4.9 และ 4.10 ทั้งค่าดัชนีคาร์บอนิลและค่าดัชนีไฮดรอกซิลของฟิล์มสูตรเดียวกันมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาในการฉายแสงนานขึ้น เกิดจากการย่อยสลายของ HIPS ดังได้กล่าวมาแล้ว ซึ่งเห็นได้ว่าค่าดัชนีคาร์บอนิลและค่าดัชนีไฮดรอกซิลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ TiO_2 เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้เห็นได้ว่าค่าดัชนีไฮดรอกซิลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน

4.4.3 การเปลี่ยนแปลงสี

นอกจากนี้ยังสามารถใช้ค่าการเปลี่ยนแปลงสีเพื่อช่วยยืนยันการสลายตัวของฟิล์มได้เช่นกัน โดยนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปวัดค่าการเปลี่ยนแปลงสีก่อนและหลังการฉายแสง แสดงผลดังภาพที่ 4.11



(ก) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสีเหลือง-น้ำเงิน (b^*) กับเวลาในการฉายแสงยูวี

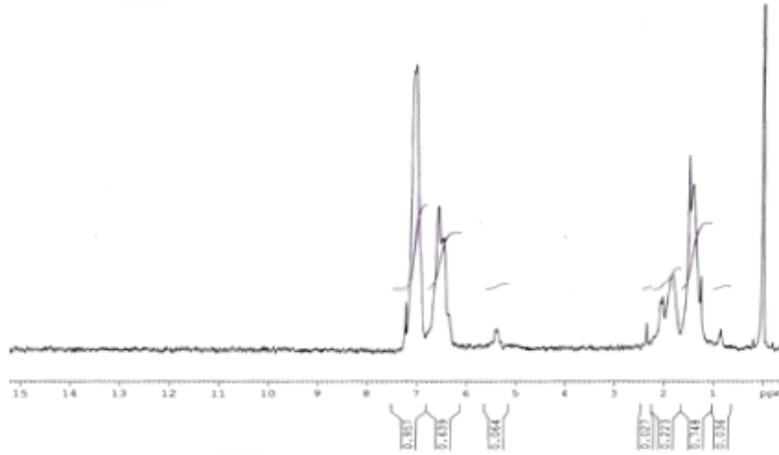


(ข) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเปลี่ยนแปลงสี (ΔE) กับเวลาในการฉายแสงยูวี
ภาพที่ 4.11 ค่าการเปลี่ยนแปลงสี

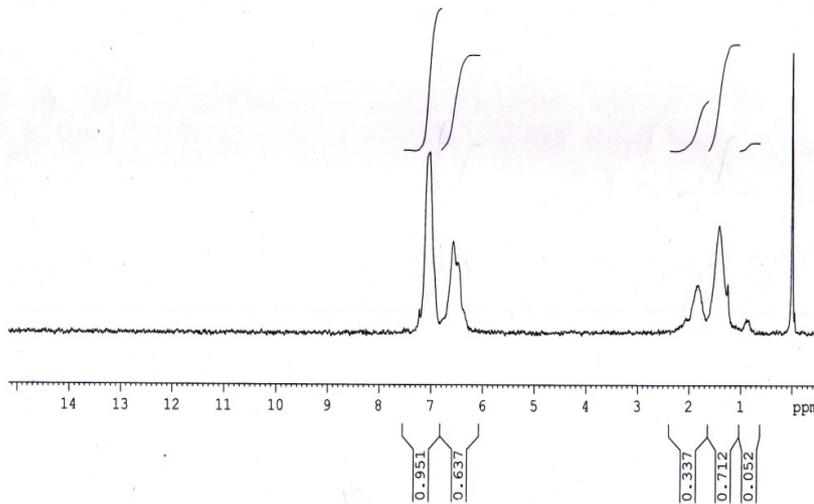
จากภาพที่ 4.11 พบว่าฟิล์ม HIPS มีสีเหลืองขึ้นเมื่อเวลาในการฉายแสงเพิ่มขึ้นหรือมีปริมาณ TiO_2 เพิ่มขึ้น ดูได้จากค่า b^* (ภาพที่ 4.11 (ก)) สูงขึ้น เนื่องจากเกิดการย่อยสลายแล้ว เกิดโครงสร้างในรูปโครโมฟอร์มากขึ้น จึงมีการเปลี่ยนแปลงสีมากขึ้นดูจากค่า ΔE (ภาพที่ 4.11 (ข))

4.4.4 การทำโครงสร้างของฟิล์ม HIPS ก่อนและหลังผ่านการย่อยสลายด้วยแสงยูวีเอ

จากผลของค่าดัชนีไฮดรอกซิลและค่าดัชนีคาร์บอนิลพบว่าหลังการฉายแสงยูวีเอมีการย่อยสลายเกิดขึ้น ดังนั้นจึงทำการศึกษาโครงสร้างของฟิล์ม HIPS ก่อนและหลังการย่อยสลาย โดยทำการสกัดฟิล์มด้วยคลอโรฟอร์มแล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR แสดงผลสเปกตราดังภาพที่ 4.12 และ 4.13



ภาพที่ 4.12 NMR สเปกตรัมของ HIPS ก่อนฉายแสงยูวีเอ



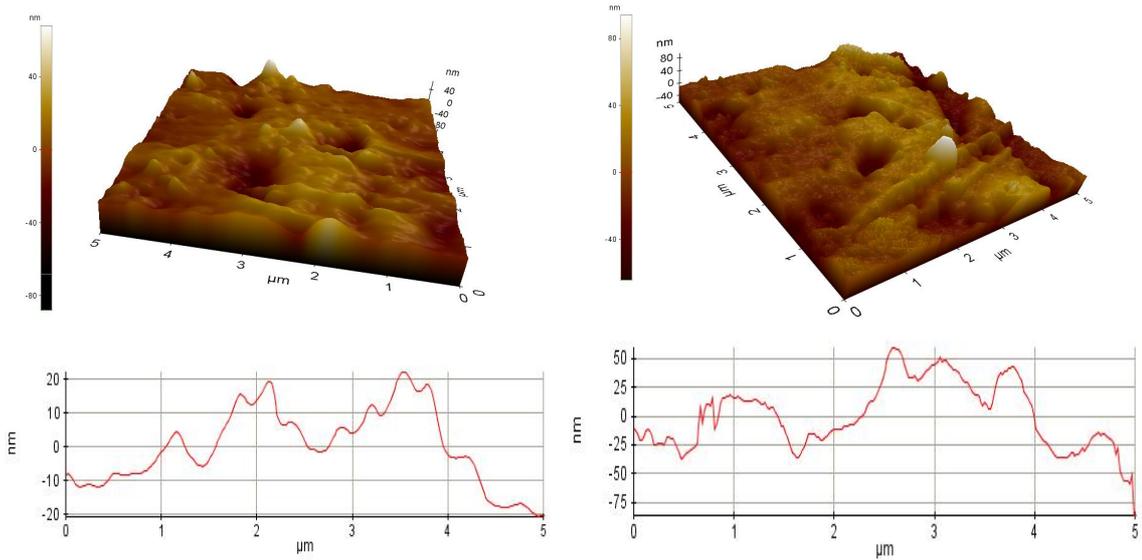
ภาพที่ 4.13 NMR สเปกตรัมของ HIPSTi2 หลังการฉายแสงยูวีเอ 200 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.12 เป็น NMR สเปกตรัมของ HIPS ก่อนการฉายแสง พบว่ามีพีคที่ประมาณ 7.0 ppm ซึ่งเป็นพีคของไฮโดรเจนที่วงอะโรมาติกของพอลิสไตรีน พีคที่ประมาณ 5.5 ppm เป็นพีคไฮโดรเจนที่ต่อกับคาร์บอนที่เกิดพันธะคู่ในสายโซ่ของพอลิบิวทาไดอิน พีคที่ประมาณ 1.0 ppm เป็นพีคไฮโดรเจนของ CH ที่อยู่ในสายโซ่ และพีคที่ประมาณ 1.5 ppm เป็นพีคไฮโดรเจนของ CH₂ ที่อยู่ในสายโซ่ โดยเมื่อนำฟิล์มไปผ่านการฉายแสงยูวีเอ 200 ชั่วโมง มาวัดด้วยเทคนิค NMR ดังภาพที่ 4.13 พบว่าไม่พบพีคที่ประมาณ 5.5 ppm ของไฮโดรเจนที่ต่อกับคาร์บอนที่ตำแหน่งพันธะคู่ในพอลิบิวทาไดอิน แสดงว่าอเล็กตรอนอิสระ

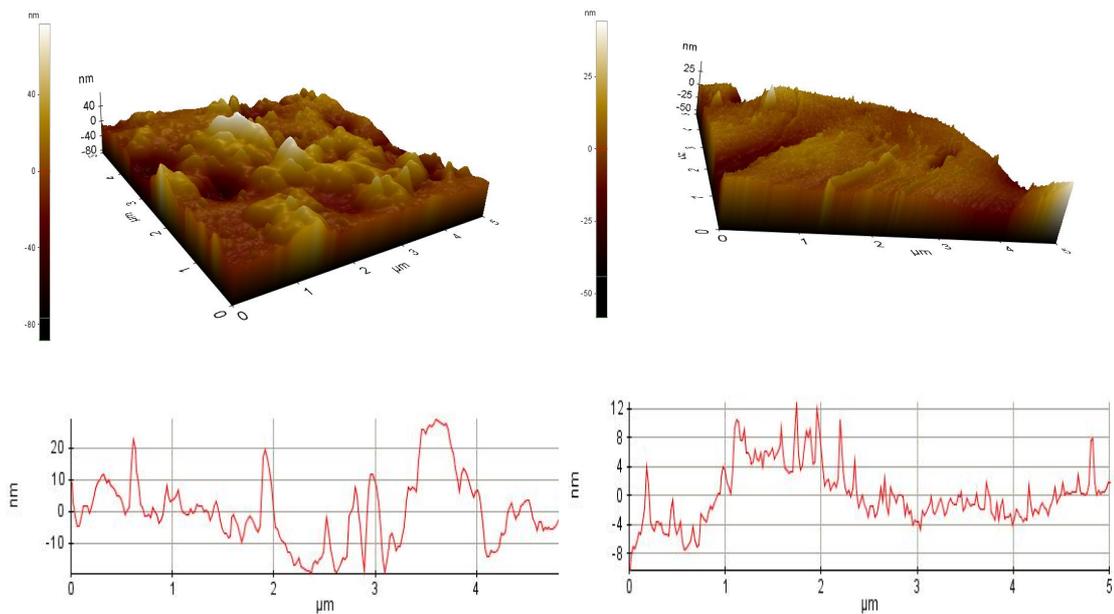
เข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่ในพอลิเมทาไดอินทำให้เกิดการตัดขาดของสายโซ่พอลิเมอร์ ส่งผลให้ฟิล์มเกิดการย่อยสลายในที่สุด

4.4.5 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิวฟิล์มก่อนและหลังการฉายแสงยูวีเอ

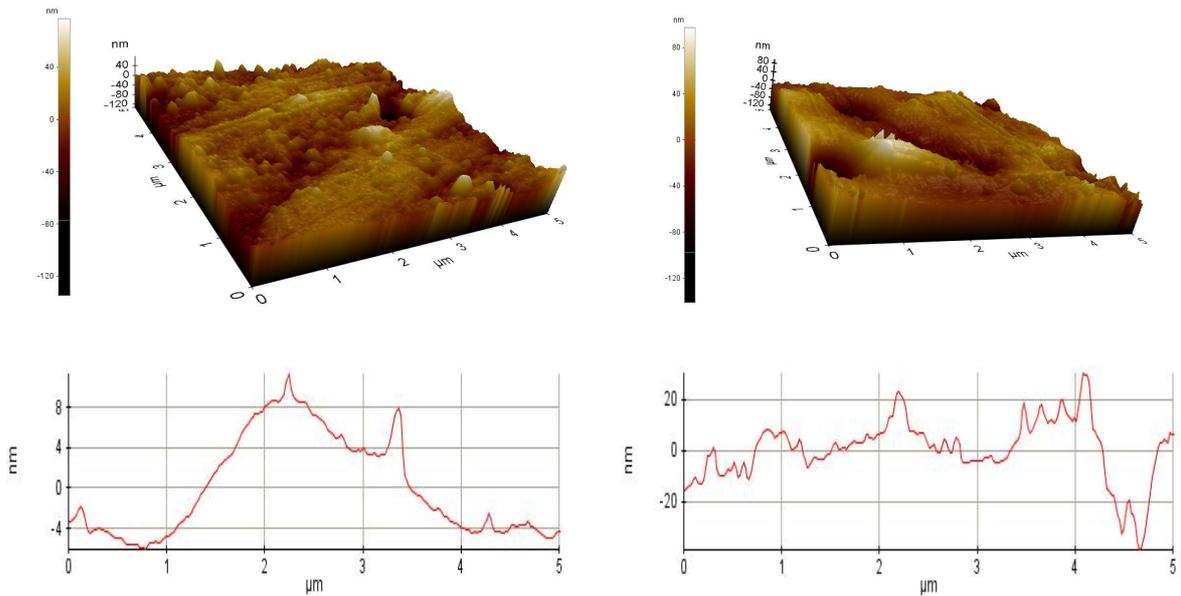
จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของฟิล์ม โดยใช้เทคนิค AFM แบบ non-Contact การเคลื่อนที่หัวตรวจวัดแบบ tapping mode โดยทำการสแกนชิ้นงาน $5 \times 5 \mu\text{m}$. แสดงผลดังภาพที่ 4.14



ก่อนและหลังฉายแสงยูวีเอ 200 ชั่วโมง



(จ) พื้นผิวของฟิล์ม HIPSTi1 ก่อนและหลังฉายแสงยูวีเอ 200 ชั่วโมง



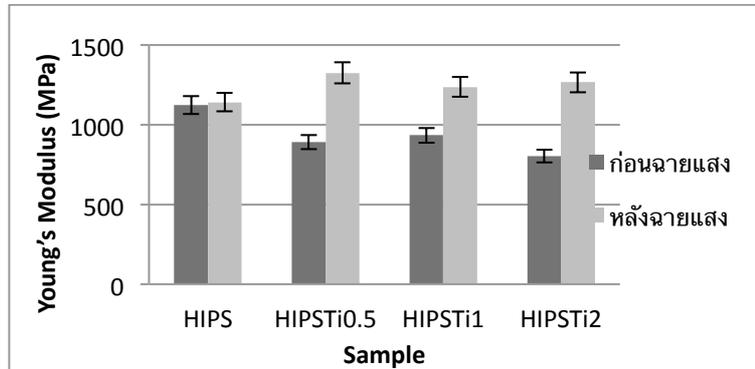
(ค) พื้นผิวของฟิล์ม HIPSTi2 ก่อนและหลังฉายแสงยูวีเอ 200 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.14 พื้นผิวของฟิล์มก่อนและหลังฉายแสงยูวีเอ 200 ชั่วโมง

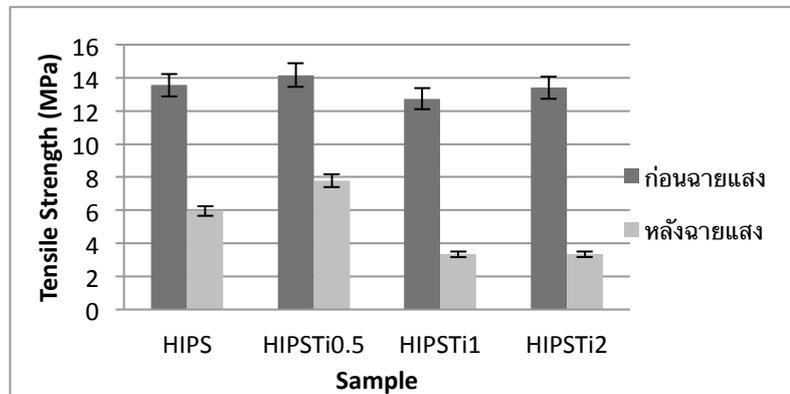
จากภาพที่ 4.14 พบว่าพื้นผิวของฟิล์มก่อนฉายแสงมีความขรุขระน้อยกว่าฟิล์มที่ผ่านการฉายแสง โดยฟิล์มที่ผ่านการฉายแสงจะเกิดการสลายตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในบริเวณที่มี TiO_2 กระจายตัวอยู่ และจะเริ่มเกิดการสลายตัวจากบริเวณพื้นผิวของฟิล์มก่อน ทำให้พื้นผิวของฟิล์มมีความขรุขระมากขึ้น ซึ่งความขรุขระจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณและการกระจายตัว TiO_2 ในเนื้อฟิล์ม

4.4.6 สมบัติเชิงกล

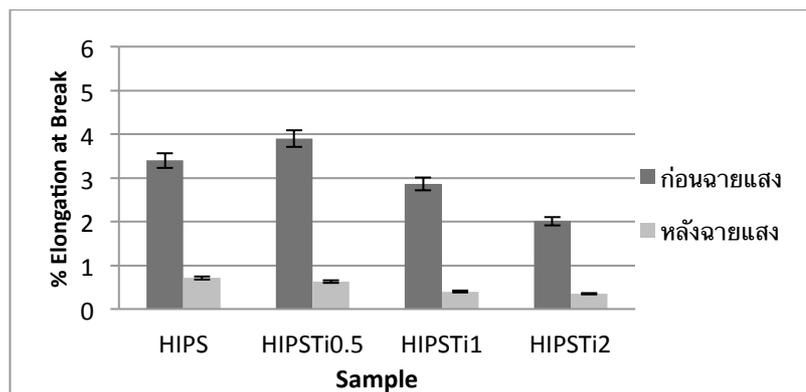
จากผลการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของฟิล์มหลังการฉายแสงพบว่าพื้นผิวฟิล์มมีความขรุขระมากขึ้นซึ่งส่งผลต่อสมบัติเชิงกล จึงทำการทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์ม HIPS ที่ผสม TiO_2 ในปริมาณที่ต่างกันก่อนและหลังฉายแสงยูวีเอ 150 ชั่วโมง แสดงผลดังภาพที่ 4.15 จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์ม HIPS ก่อนฉายแสง เมื่อเติมและไม่เติม TiO_2 พบว่าฟิล์ม HIPS ที่เติม TiO_2 มีค่ามอดูลัสของยัง ความแข็งแรงดึง และร้อยละการยืด ณ จุดขาดมีค่าใกล้เคียงกับฟิล์ม HIPS อาจเป็นเพราะการเติม TiO_2 ในปริมาณที่น้อย เมื่อเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลก่อนและหลังฉายแสงยูวีเอ พบว่าค่าความแข็งแรงดึง และร้อยละการยืด ณ จุดขาดมีค่าลดลง เนื่องจากเมื่อผ่านการฉายแสงทำให้เกิดการตัดขาดของสายโซ่ ส่งผลให้ฟิล์มมีความยืดหยุ่นและความสามารถในการรับแรงดึงลดลง สำหรับค่า Young's Modulus ที่เพิ่มขึ้น อาจเกิดจากการเชื่อมโยงของสายโซ่พอลิเมอร์ [30] ส่งผลให้ฟิล์มมีลักษณะแข็งขึ้น



(ก) Young's Modulus



(ข) Tensile Strength



(ค) % Elongation at Break

รูปที่ 4.15 สมบัติเชิงกลของฟิล์มที่มีปริมาณ TiO_2 0.5-2.0 phr ก่อนและหลังฉายแสงยูวีเอ 150 ชั่วโมง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการย่อยสลายด้วยแสงของฟิล์ม HIPS โดยใช้ TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ทำการศึกษาเกี่ยวกับอุณหภูมิในการเผา TiO_2 ที่ 300, 400 และ 500 °C การเจือด้วย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ และการใช้ปริมาณ TiO_2 ที่ 0.5-2.0 phr

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผา TiO_2 ที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500 °C และการเจือด้วย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ พบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้นจะทำให้วัฏภาคอสัณฐานเปลี่ยนเป็นวัฏภาคผลึกแบบอะนาเทสมากขึ้น แต่เนื่องจากในการทดลองนี้ใช้เวลาในการเผานานเกินไป ทำให้วัฏภาคผลึกแบบอะนาเทสส่วนหนึ่งเปลี่ยนเป็นวัฏภาคผลึกแบบรูไทล์ ดังนั้นเมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิค XRD จึงพบว่าความเข้มพีคของวัฏภาคผลึกแบบอะนาเทสและวัฏภาคผลึกแบบรูไทล์มีค่าเพิ่มขึ้นทั้งคู่ โดยผลของการย่อยสลายพบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิการเผา TiO_2 ที่ 400 และ 500 °C ให้ค่าดัชนีคาร์บอนิลและค่าดัชนีไฮดรอกซิลสูงกว่าที่อุณหภูมิการเผา 300°C เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมินี้ทำให้ค่า I_A สูงขึ้นแสดงว่าเกิดวัฏภาคผลึกแบบอะนาเทสเพิ่มมากขึ้น ซึ่งวัฏภาคผลึกแบบอะนาเทสมีความว่องไวในการเกิดอิเล็กตรอนอิสระ ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระได้มากขึ้น ส่งผลให้การย่อยสลายดีขึ้น และเมื่อดูผลของการเจือ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ พบว่าผลการย่อยสลายมีค่าไม่ต่างกับฟิล์มที่ไม่ถูกเจือ ดังนั้นการเจือจึงไม่ส่งผลต่อการย่อยสลายของฟิล์มอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานานเกินไป

จากการศึกษาผลของปริมาณ TiO_2 ที่ 0.5-2.0 phr พบว่าการย่อยสลายของฟิล์มในสูตรเดียวกันมีค่าสูงขึ้นเมื่อเวลาการฉายแสงเพิ่มขึ้น และเมื่อปริมาณ TiO_2 สูงขึ้นก็จะมีค่าการย่อยสลายสูงขึ้นเช่นเดียวกัน เนื่องจากปริมาณ TiO_2 ที่เพิ่มขึ้นและเวลาในการฉายแสงที่นานขึ้น ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระเพิ่มขึ้น จากนั้นอิเล็กตรอนอิสระจะเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนนำไปสู่การสร้างสปีชีส์ของออกซิเจนที่ว่องไว (อนุมูลอิสระไฮดรอกซิล $\cdot\text{OH}$ และอนุมูลอิสระซูเปอร์ออกไซด์ $\cdot\text{O}_2$) และเข้าทำปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการตัดขาดของสายโซ่พอลิเมอร์ และเกิดการย่อยสลายในที่สุด โดยจากผลของ NMR สเปกตรัม พบว่าฟิล์มหลังการฉายแสงไม่พบพีคที่ประมาณ 5.5 ppm ซึ่งเป็นพีคของไฮโดรเจนที่ต่อกับคาร์บอนที่ตำแหน่งพันธะคู่ในพอลิวิทาไดอิน แสดงว่าอิเล็กตรอนอิสระเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่ในพอลิวิทาไดอินทำให้เกิดการตัดขาดของสายโซ่พอลิเมอร์

นอกจากนี้การย่อยสลายของฟิล์มสามารถสังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงสี ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มและสมบัติเชิงกล โดยเมื่อฟิล์มเกิดการย่อยสลายฟิล์มจะมีสีเหลืองมากขึ้น เนื่องจากเมื่อเกิดการย่อยสลายโครงสร้างของฟิล์มถูกทำลายแล้วเกิดโครงสร้างในรูปของโครโมฟอร์ ทำให้มีการดูดกลืนแสงช่วง

แสงสีเหลืองมากขึ้นได้จากค่า b^* ที่เพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มก่อนและหลังฉายแสงด้วยเทคนิค AFM พบว่าพื้นผิวของฟิล์มที่ผ่านการฉายแสงมีความขรุขระเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดการสลายตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งความขรุขระจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณและการกระจายตัวของ TiO_2 ในเนื้อฟิล์ม และเมื่อพิจารณาสมบัติเชิงกลของฟิล์ม HIPS ก่อนและหลังฉายแสง พบว่าค่าความแข็งแรงดึงและร้อยละการยืด ณ จุดขาดมีค่าลดลง เนื่องจากเมื่อผ่านการฉายแสงทำให้เกิดการตัดขาดของสายโซ่ ส่งผลให้ฟิล์มมีความยืดหยุ่นและความสามารถในการรับแรงดึงลดลง สำหรับค่า Young's Modulus ที่เพิ่มขึ้นอาจเกิดจากการเชื่อมโยงของสายโซ่พอลิเมอร์ ส่งผลให้ฟิล์มมีลักษณะแข็งขึ้น

ข้อเสนอแนะ

1. ควรใช้เวลาที่เหมาะสมในการเผา TiO_2 เพื่อให้ได้วัฏภาคผลึกแบบอะนาเทสเพิ่มขึ้น และไม่เปลี่ยนไปเป็นวัฏภาคผลึกแบบรูไทท์
2. หาวิธีการขึ้นรูปฟิล์มที่เหมาะสมกับพอลิเมอร์เพื่อให้สามารถควบคุมความหนาได้สม่ำเสมอ
3. หาวิธีการเพื่อทำให้ TiO_2 มีการกระจายตัวในเนื้อพอลิเมอร์อย่างสม่ำเสมอ

บทที่ 6

ผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย

ผู้วิจัยได้จัดการนำเสนอผลงานวิจัยในรูปแบบโปสเตอร์ ในงานวันวิทยาศาสตร์ ระหว่างวันที่ 25-26 สิงหาคม 2557 ของคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารอ้างอิง

- [1] ฝ่ายชุมชนและผู้ด้อยโอกาส สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ. “พลาสติกย่อยสลายได้ นวัตกรรมเพื่อโลก.” 2553. [online]. Available:<http://nstda.or.th/rural/public/100%20articles-stkc/39.pdf>
- [2] National Metal and Materials Technology Center. “พลาสติกย่อยสลายได้.” 2550. [online]. Available:http://www2.mtec.or.th/th/special/biodegradable_plastic/type_de_plas.html
- [3] ชวิศร์ กรัณย์เมธากุล. “การปรับแต่งผิวหน้าของไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพ ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง.” วิทยานิพนธ์ สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ. 2549.
- [4] รัฐนนท์ สันติวิษฐ์. “การพัฒนาพอลิไทรีนชนิดทนแรงกระแทก.” รายงานโครงการวิทยาศาสตร์ โรงเรียนสามเสนวิทยาลัย. 2543.
- [5] คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์. “กระบวนการ Photocatalytic.” 2555. [online]. Available:<http://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:HnEaBULiDuIJ:www.gits.kmutnb.ac.th/ethesis/data/4>
- [6] ชรรมนบุญ ศรีทวงศ์. “ไททาเนีย ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม.” 2550. [online]. Available: <http://www.vcharkarn.com/varticle/27809>
- [7] ชลดา ธีรการุณวงศ์. “ปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงโดยไททาเนียมไดออกไซด์.” วารสารมหาวิทยาลัยราชภัฏยะลา. 2554.
- [8] “ไททาเนียมไดออกไซด์.” [online]. Available:<http://www.air.in.th/TiO2.htm>
- [9] สำนักพิมพ์แม็ค. “การถ่ายโอนพลังงานความร้อน.” 2555. [online]. Available:<http://www.maccducaton.com/e-knowledge/2412212100/18.htm>
- [10] สารานุกรมไทยสำหรับเยาวชน. “พลาสติกในชีวิตประจำวัน.” [online]. Available:<http://kanchanapisek.or.th/kp6/New/sub/book/book.php?book=28&chap=8&page=t28-8-infodetail06.html>
- [11] Plasticsintl. “HIPS (High Impact Polystyrene).” [online]. Available:<http://www.plasticsintl.com/datasheets/Polystyrene.pdf>
- [12] “HIPS High Impact Polystyrene.” [online]. Available:<http://www.nppointasia.com/siamrecycle/hips.htm>

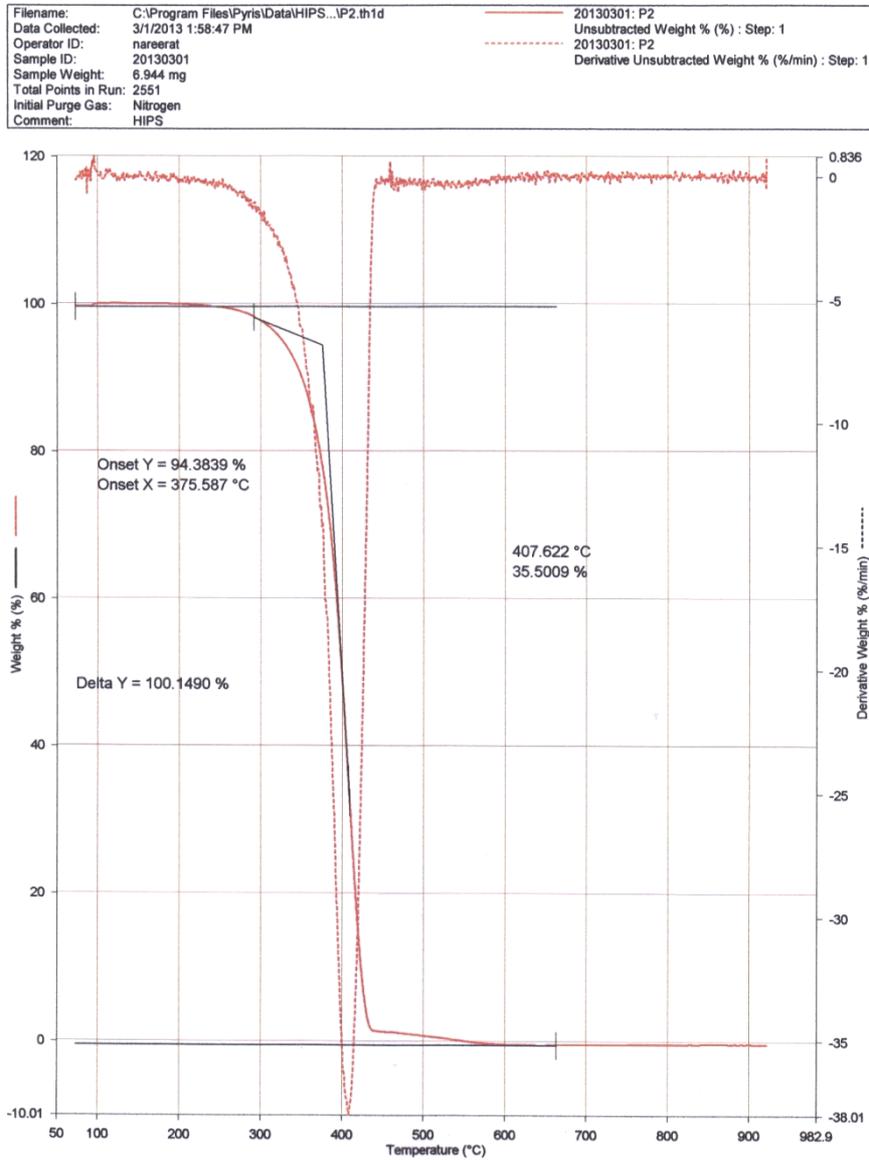
- [13] Yu Zhiyong., M. Bensimon., V. Sarria., I. Stolitchnov., W. Jardimf., D. Laub., E. Mielczarski., J. Mielczarski., L. Kiwi-Minsker. and J. Kiwi. **“ZnSO –TiO doped catalyst with higher activity in photocatalytic processes.”** Applied Catalysis B: Environmental 76. 2007. pp. 185–195.
- [14] Yao-Hsuan Tseng. And Chien-Hung Kuo. **“Photocatalytic degradation of dye and NO_x using visible-light-responsive carbon-containing TiO₂.”** Catalysis Today. Vol. 174. 2011. pp. 114–120.
- [15] กิจสิมา คมจำ และชะไมพร อ้วนโคตร. **“ฟิล์มย่อยสลายโดยแสงจาก LDPE/ZnO.”** ปรินญาณิพนธ์ สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2554.
- [16] F. Parres., L.Sanchez., R. Balart. and J. Lopez. **“HIPS using pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry Determination of the photo-degradation level of high impact polystyrene.”** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Vol. 78. 2007. pp. 250-256.
- [17] Xu Zhao., Zongwei Li., Yi Chen., Liyi Shi., and Yongfa Zhu. **“Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation.”** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 268. 2007. pp. 101-106.
- [18] Barbara Malecka., Ryszard Gajerski., Andrzej Malecki., Malgorzata Wierzbicka. and Piotr Olszewski. **“Mass spectral studies on the mechanism of thermal decomposition of Zn(NO₃)₂·nH₂O.”** Thermochemica Acta. Vol. 404. 2003. pp. 125–132.
- [19] จิรภรณ์ คำจันทร์. **“การพัฒนาสารเคลือบผิว TiO₂/SnO₂/X ระดับนาโน.”** วิทยานิพนธ์สาขาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. 2551.
- [20] มณฑาทิพย์ ชุ่นฉลาด. **“การเตรียมฟิล์มอะมิโลสจากสตาร์ชมันเทศที่แยกส่วนแล้ว.”** วิทยานิพนธ์ปริญญาโท มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 2534.
- [21] Francisco Vilaplana. **“Modelling the degradation processes in high impact polystyrene during the first use and subsequent recycling.”** School of Chemical Science and Engineering. Fibre and Polymer Technology Royal Institute of Technology. 2007.
- [22] Francisco Vilaplana., Sigbritt Karlsson., Amparo Ribes-Greus., Christian Schade. and Nikolaus Nestle. **“NMR relaxation reveals modifications in rubber phase dynamics during long-term degradation of high-impact polystyrene (HIPS).”** Polymer. Vol. 52. 2011. pp. 1410-1416.
- [23] ภัคนัย ทองทิ้มพร. **“การมองเห็นและการวัดสี.”** 2550. [online]. Available:http://www.dss.go.th/dssweb/st-articles/files/pep_7_2550_Color_Measurement.pdf

[24] Francisco Vilaplana. “**Analytical strategies for the quality assessment of recycled high-impact polystyrene (HIPS).**” Department of Thermal Engines and Machines Universidad Politécnica de Valencia. 2008.

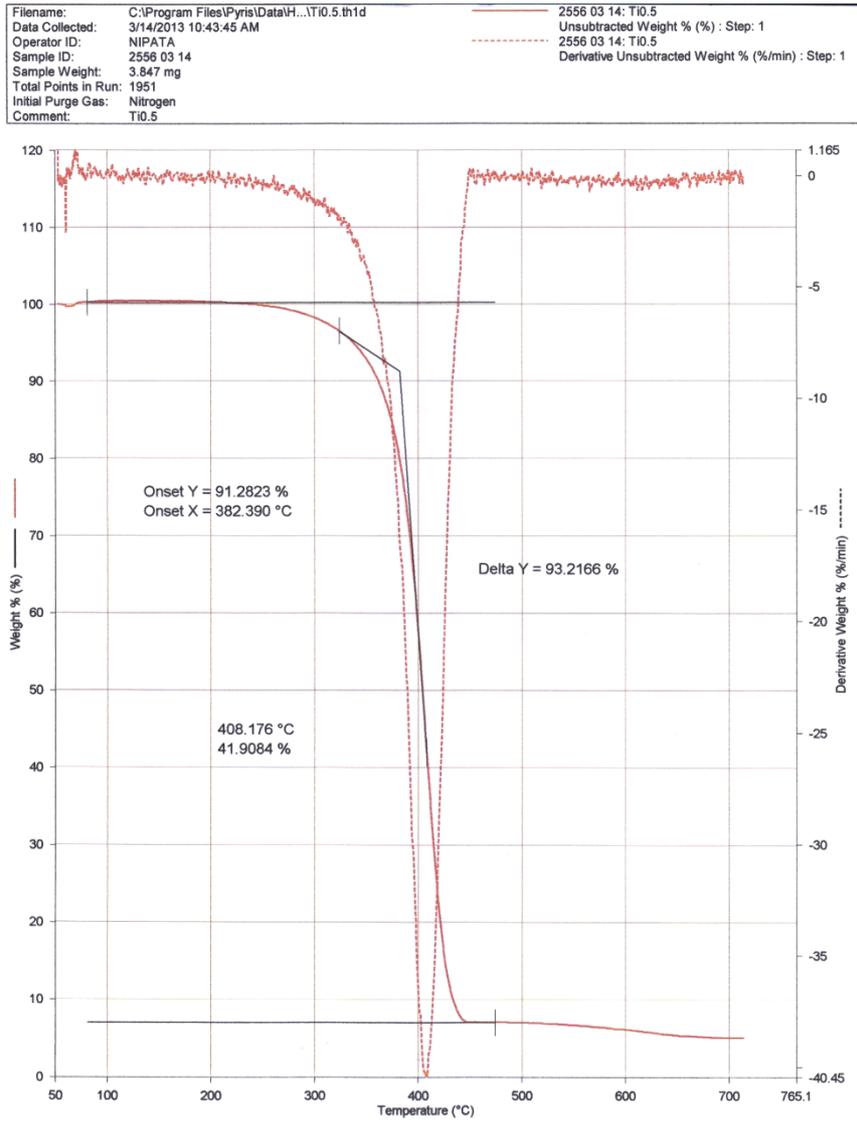
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermal gravimetric analyzer (TGA)

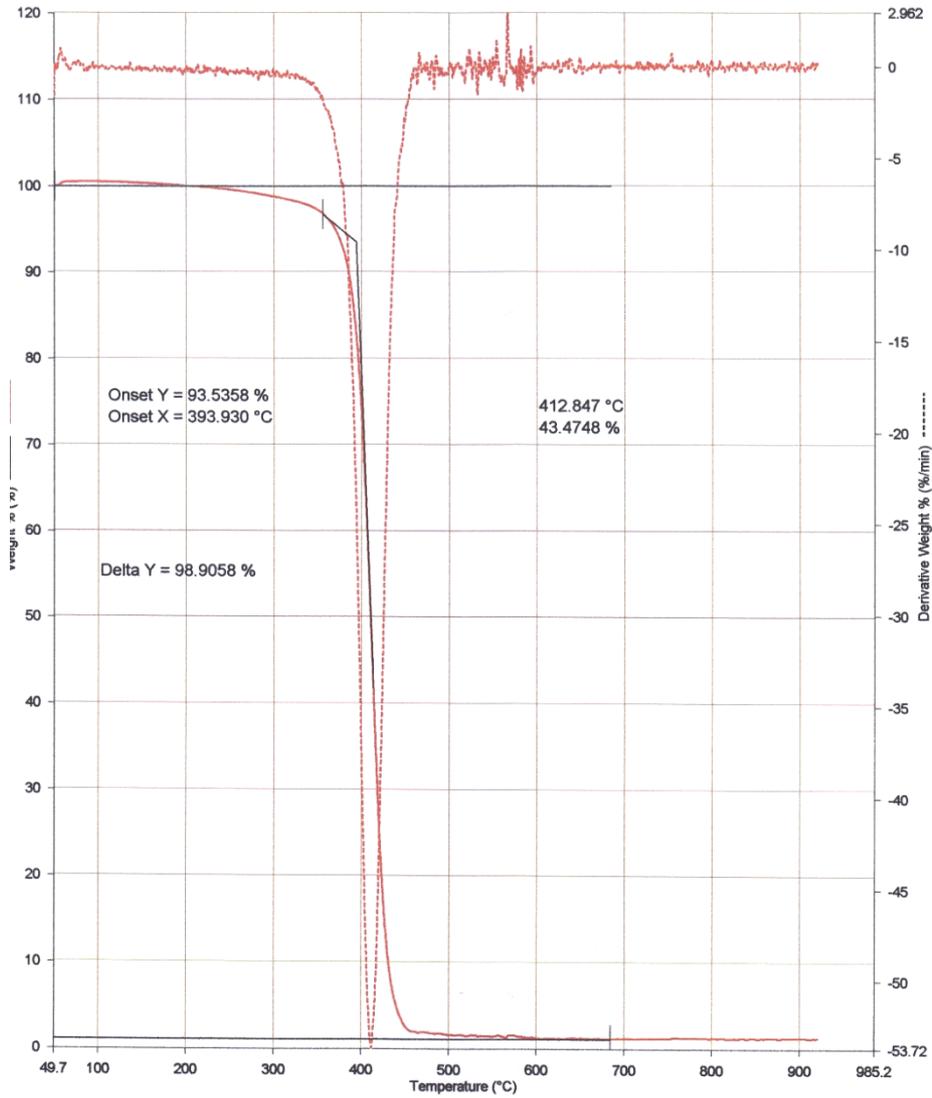


รูปที่ ก-1 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA ของ HIPS



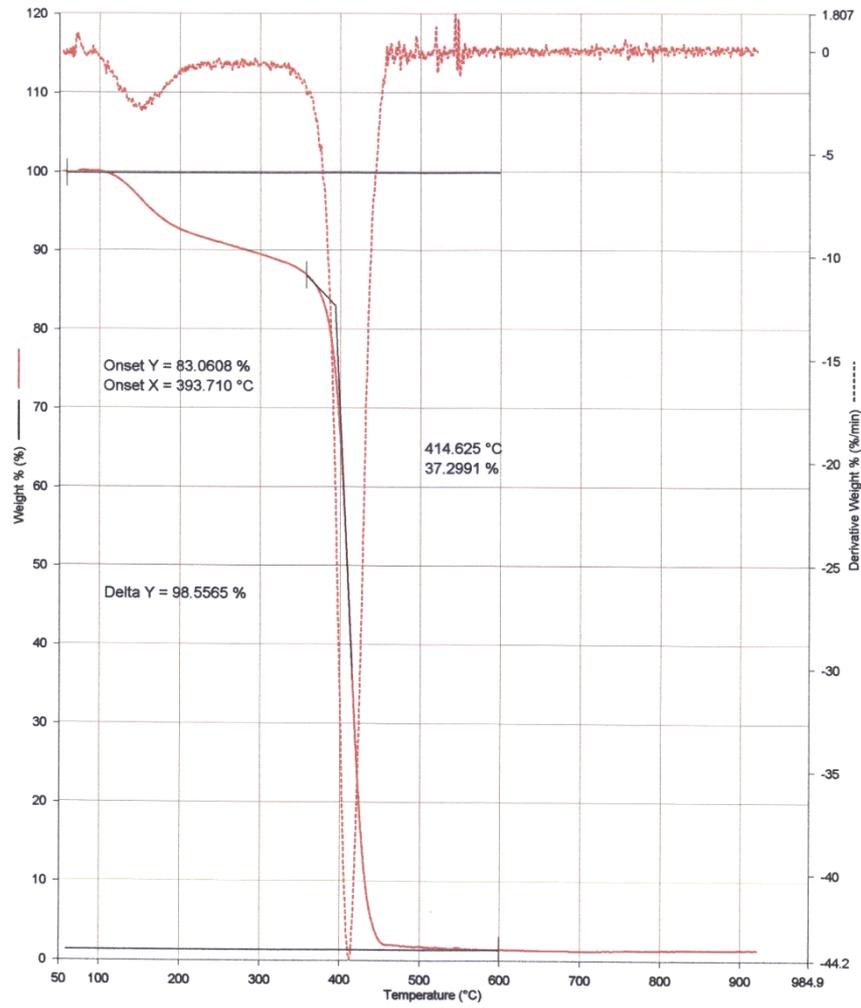
รูปที่ ก-2 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA ของ HIPSTi0.5

Filename:	C:\Program Files\Pyris\Data\HIP...Tf1.th1d	20130301: Tf1
Data Collected:	3/1/2013 5:04:34 PM	Unsubtracted Weight % (%) : Step: 1
Operator ID:	nareerat	20130301: Tf1
Sample ID:	20130301	Derivative Unsubtracted Weight % (%/min) : Step: 1
Sample Weight:	5.705 mg	
Total Points in Run:	2551	
Initial Purge Gas:	Nitrogen	
Comment:	HIPS	

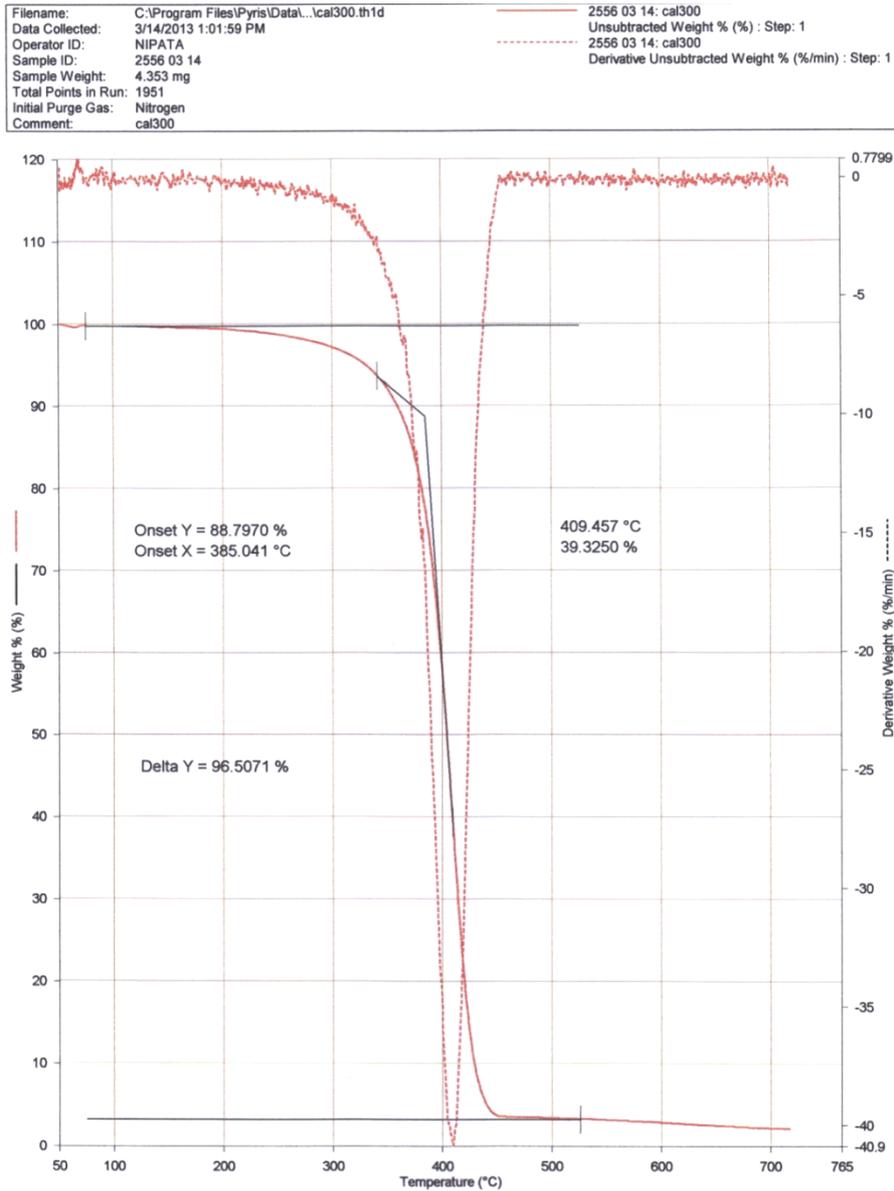


รูปที่ ก-3 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA ของ HIPSTi1

Filename:	C:\Program Files\Pyris\Data\H...Ti2.2.th1d	20130301: Ti2.2
Data Collected:	3/1/2013 3:28:13 PM	Unsubtracted Weight % (%) : Step: 1
Operator ID:	nareerat	20130301: Ti2.2
Sample ID:	20130301	Derivative Unsubtracted Weight % (%/min) : Step: 1
Sample Weight:	6.093 mg	
Total Points in Run:	2551	
Initial Purge Gas:	Nitrogen	
Comment:	HIPS	



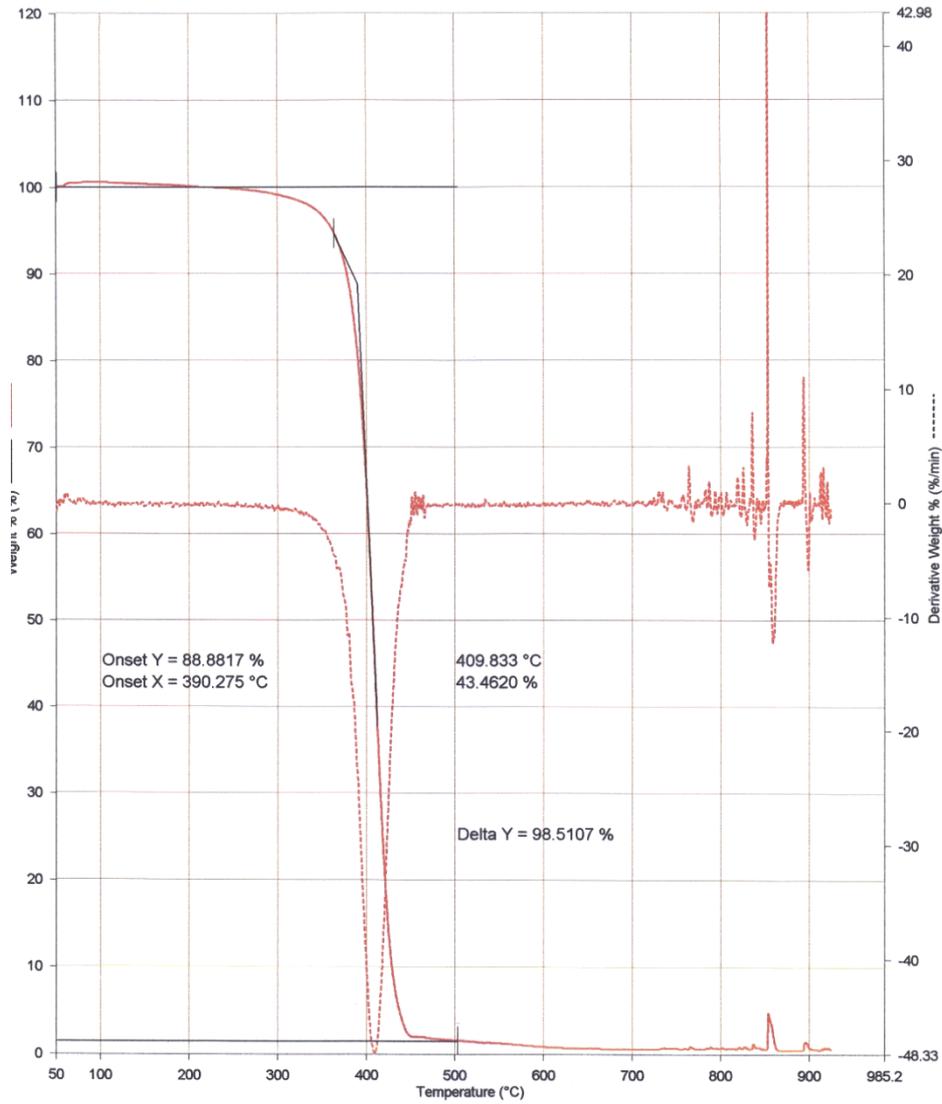
รูปที่ ก-4 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA ของ HIPSTi2



รูปที่ ก-5 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA ของ HIPSTi1 (300)

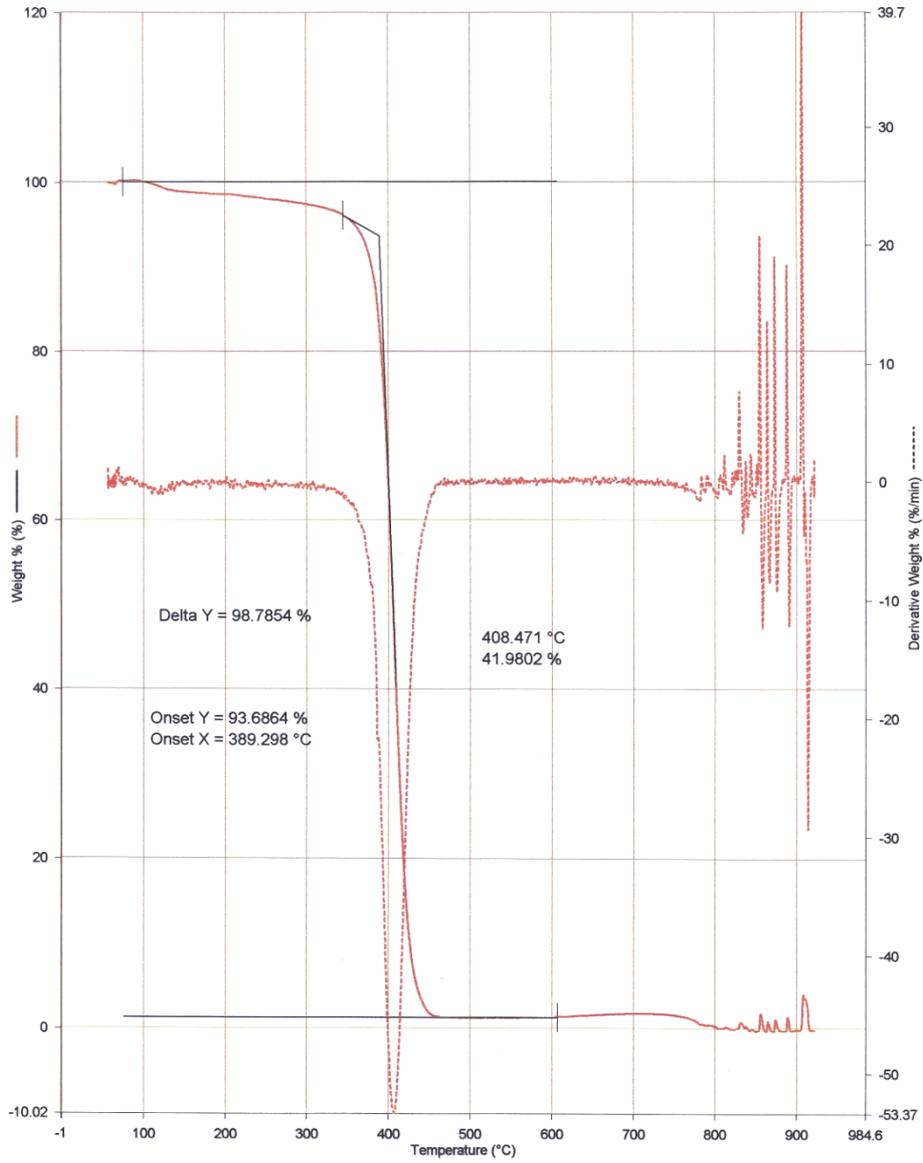
Filename: C:\Program File...cal400@130314153049.th1d
 Data Collected: 3/14/2013 4:13:19 PM
 Operator ID: NIPATA
 Sample ID: 2556 03 14
 Sample Weight: 6.437 mg
 Total Points in Run: 2550
 Initial Purge Gas: Nitrogen
 Comment: cal400

2556 03 14: cal400@130314153049
 Unsubtracted Weight % (%) : Step: 1
 2556 03 14: cal400@130314153049
 Derivative Unsubtracted Weight % (%/min) : Step: 1



รูปที่ ก-6 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA ของ HIPSTi1 (400)

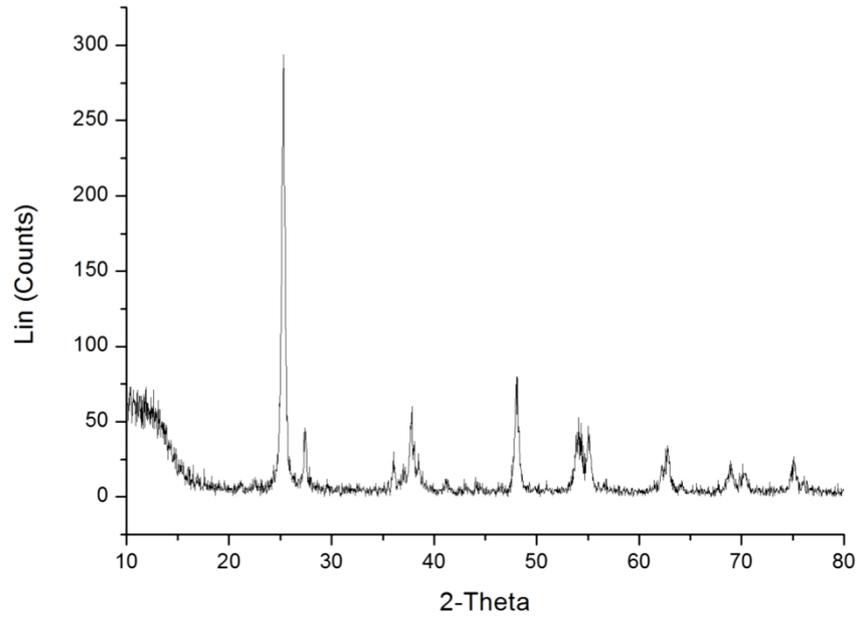
Filename:	C:\Program Files\Pyris\Da...\Cal.500.1.th1d	20131803: Cal.500.1
Data Collected:	3/18/2013 2:48:18 PM	Unsubtracted Weight % (%) : Step: 1
Operator ID:	NIPATA	20131803: Cal.500.1
Sample ID:	20131803	Derivative Unsubtracted Weight % (%/min) : Step: 1
Sample Weight:	4.695 mg	
Total Points in Run:	2551	
Initial Purge Gas:	Nitrogen	
Comment:	Cal500	



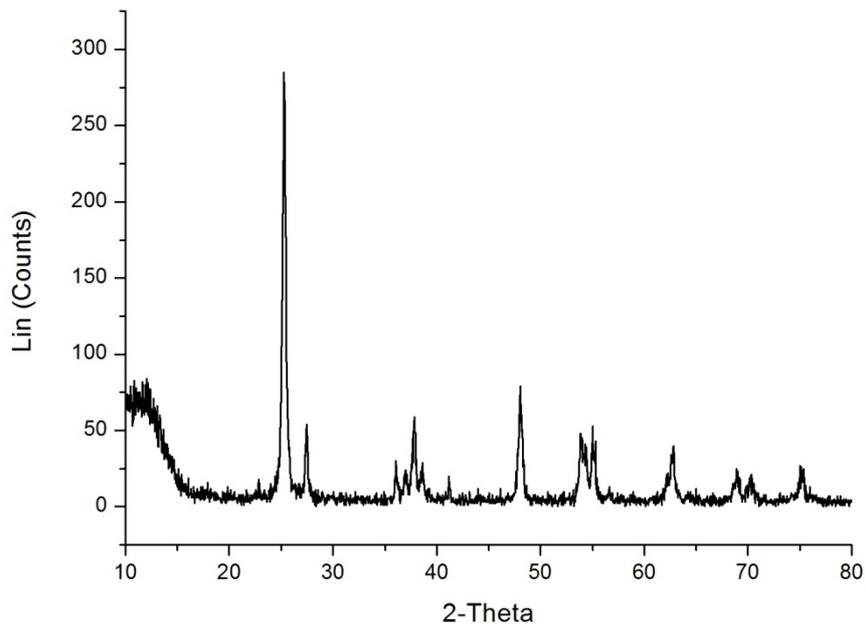
รูปที่ ก-7 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA ของ HIPSTi1 (500)

ภาคผนวก ข

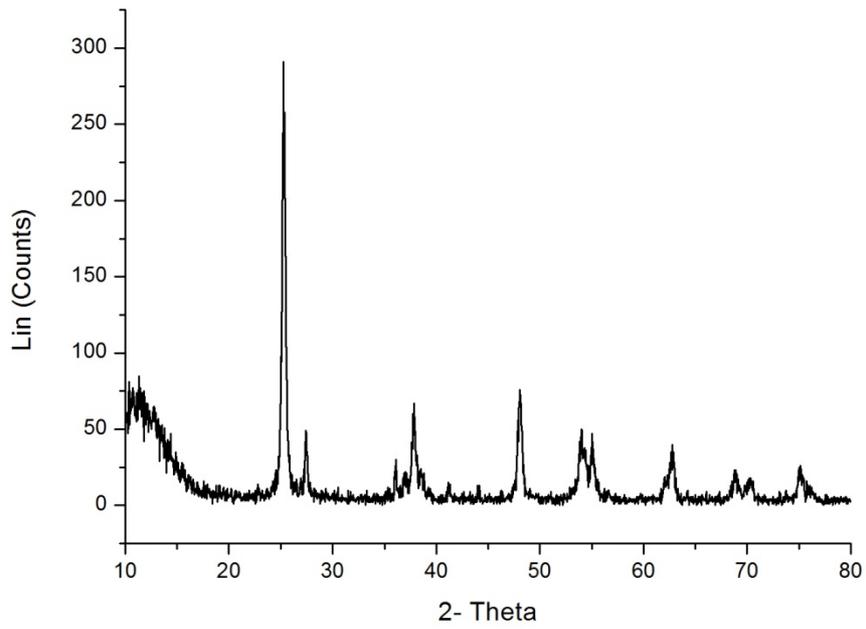
การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)



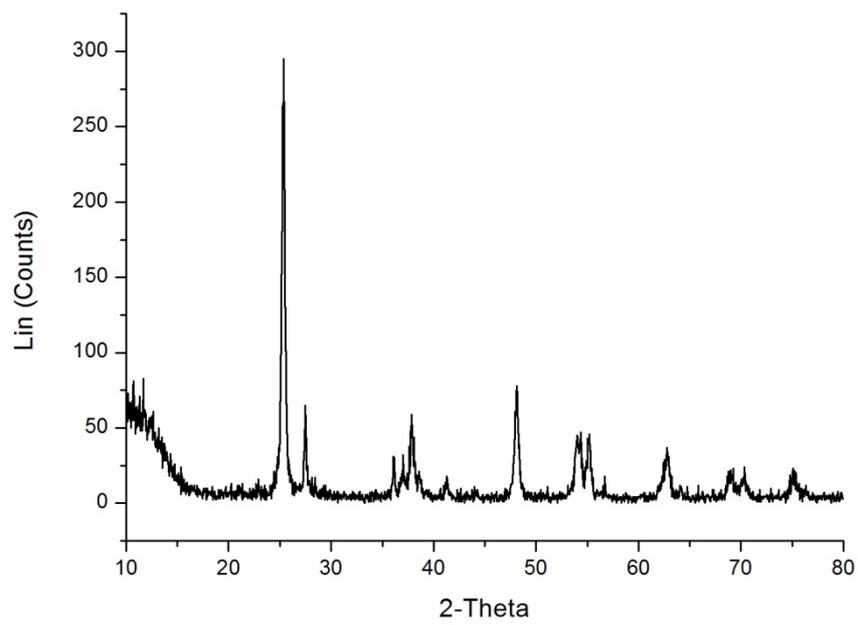
รูปที่ ข-1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ TiO_2



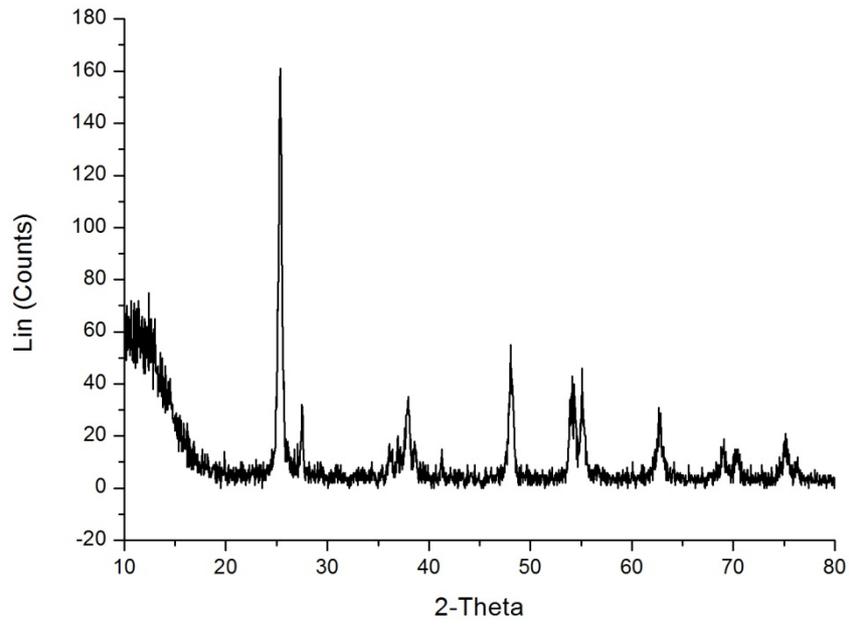
รูปที่ ข-2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ TiO_2 calcined 300 °C



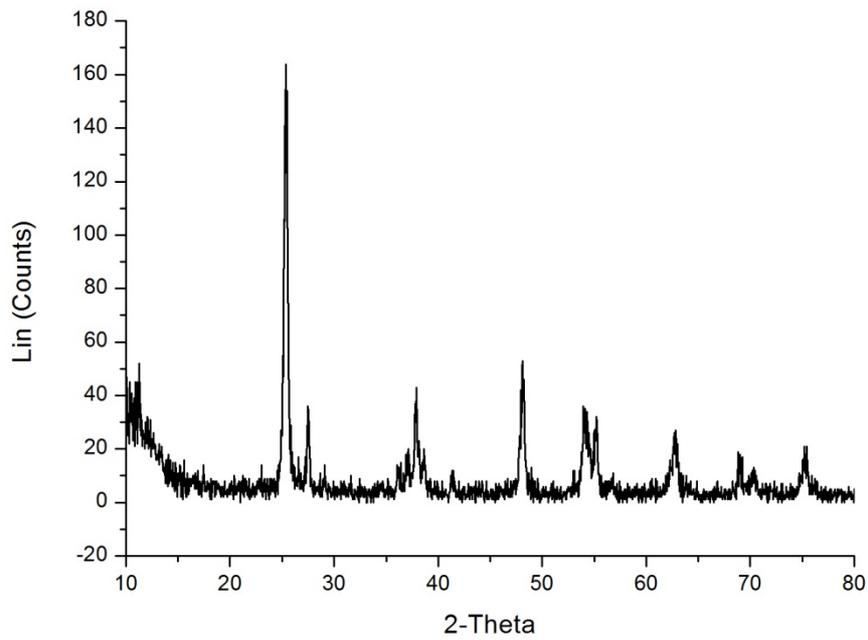
รูปที่ ข-3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ TiO₂ calcined 400 °C



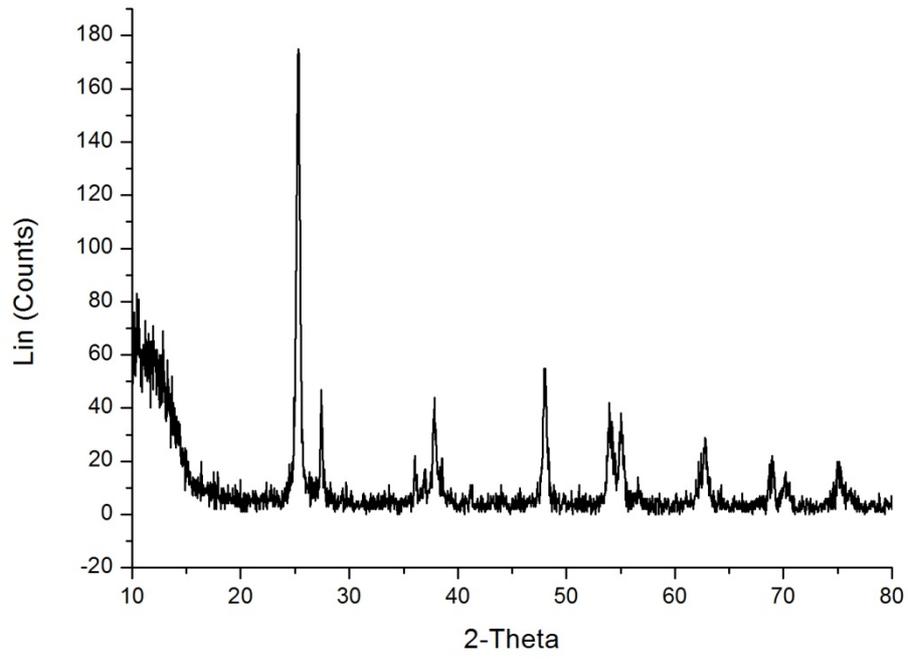
รูปที่ ข-4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ TiO₂ calcined 500 °C



รูปที่ ข-5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ ZnO-doped TiO₂ calcined 300 °C



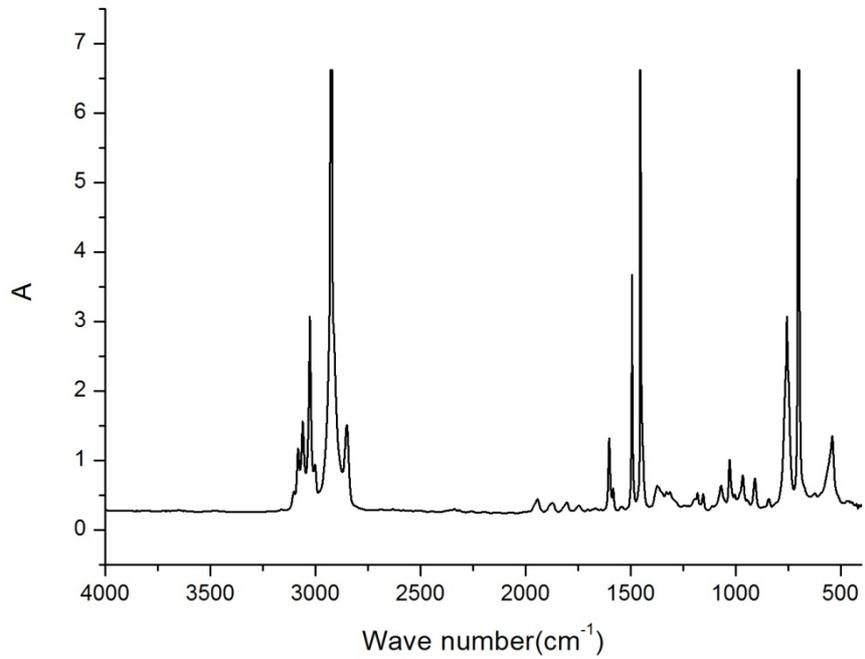
รูปที่ ข-6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ ZnO-doped TiO₂ calcined 400 °C



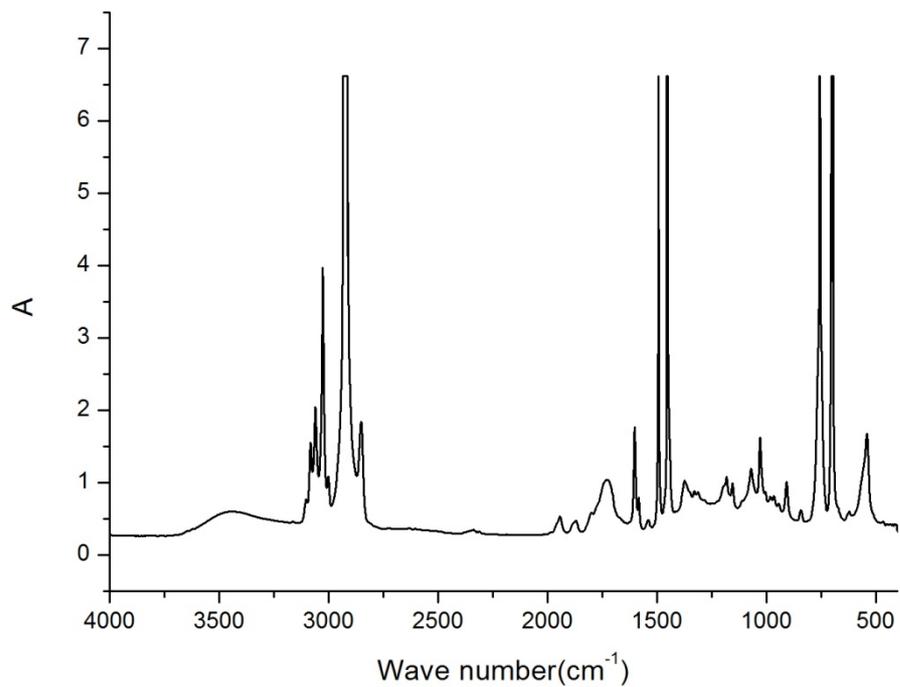
รูปที่ ข-7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ ZnO-doped TiO₂ calcined 500 °C

ภาคผนวก ค

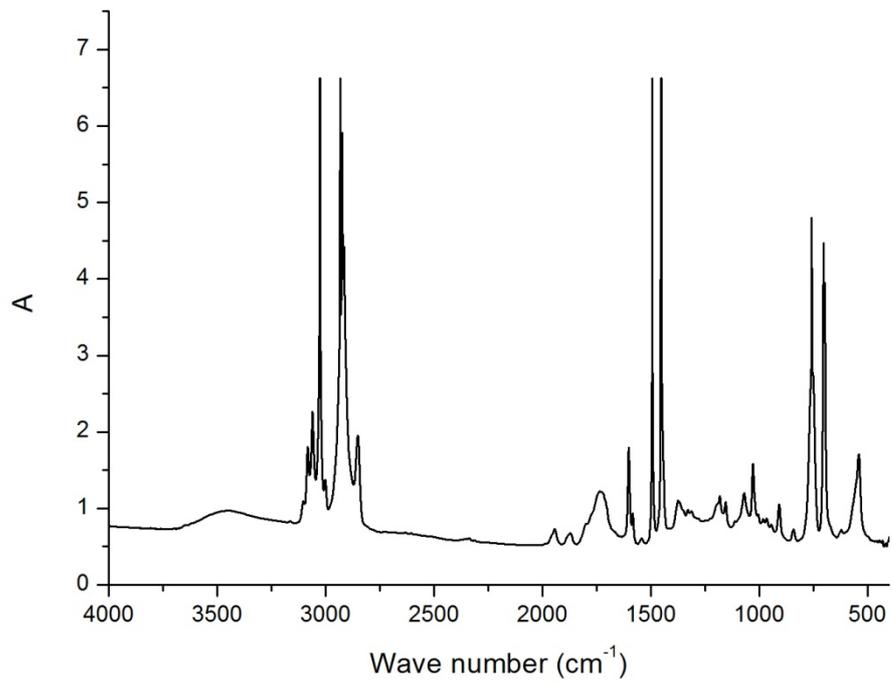
อินฟราเรดสเปกตรัมของฟิล์มจากเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)



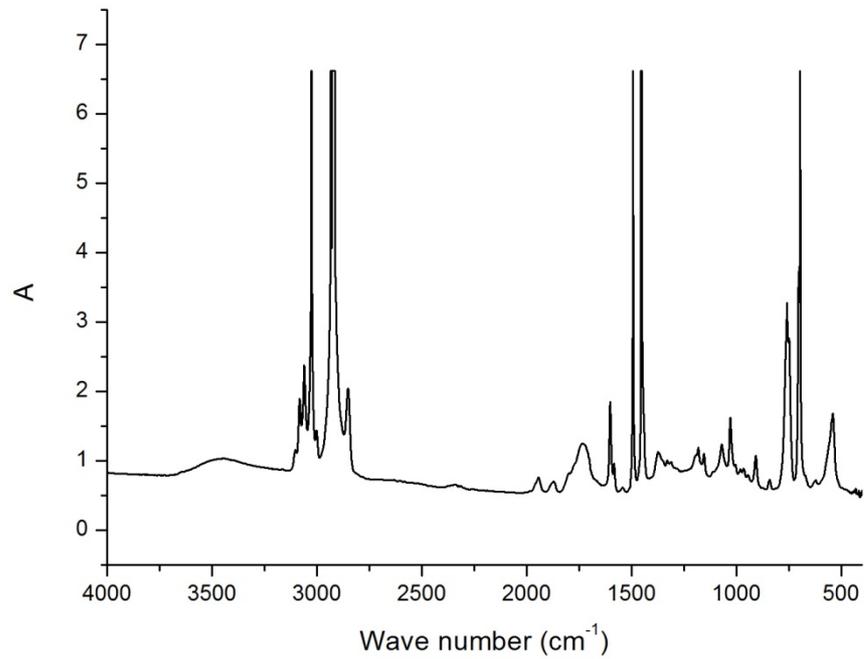
รูปที่ ค-1 รูปสเปกตรัมของฟิล์ม HIPS ก่อนฉายแสง



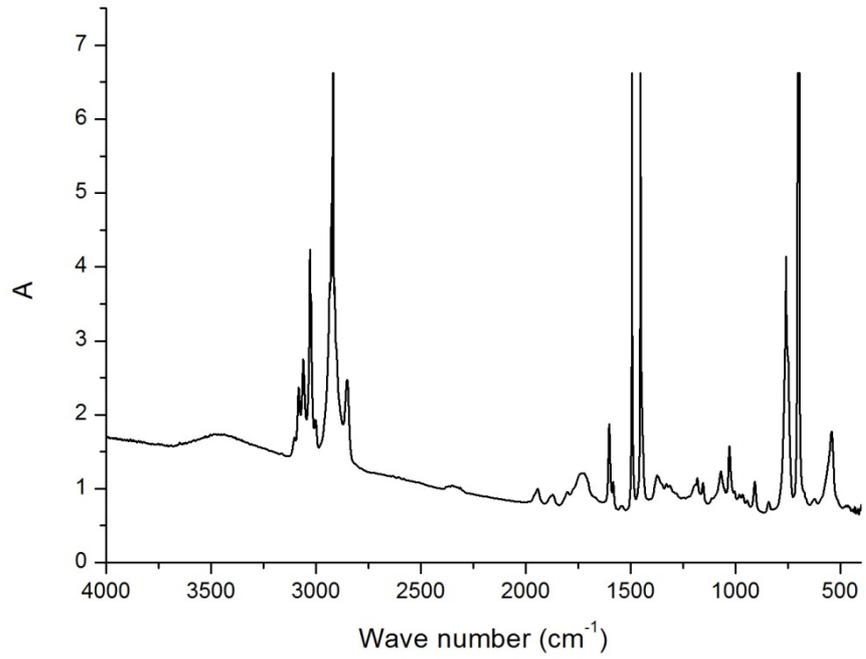
รูปที่ ค-2 รูปสเปกตรัมของฟิล์ม HIPS หลังฉายแสง 200 ชั่วโมง



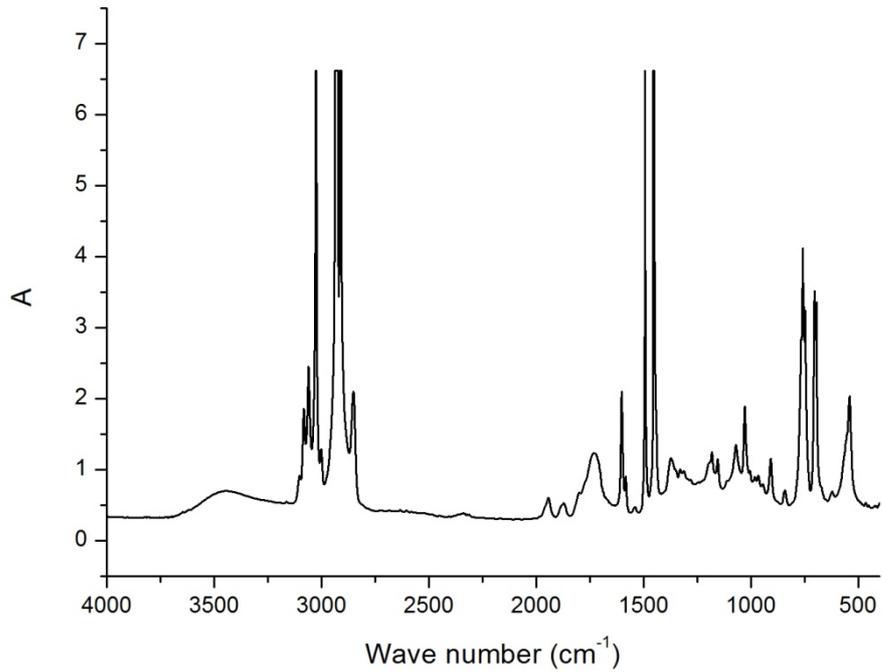
รูปที่ ค-3 รูปสเปกตรากของฟิล์ม HIPSTi0.5 หลังฉายแสง 200 ชั่วโมง



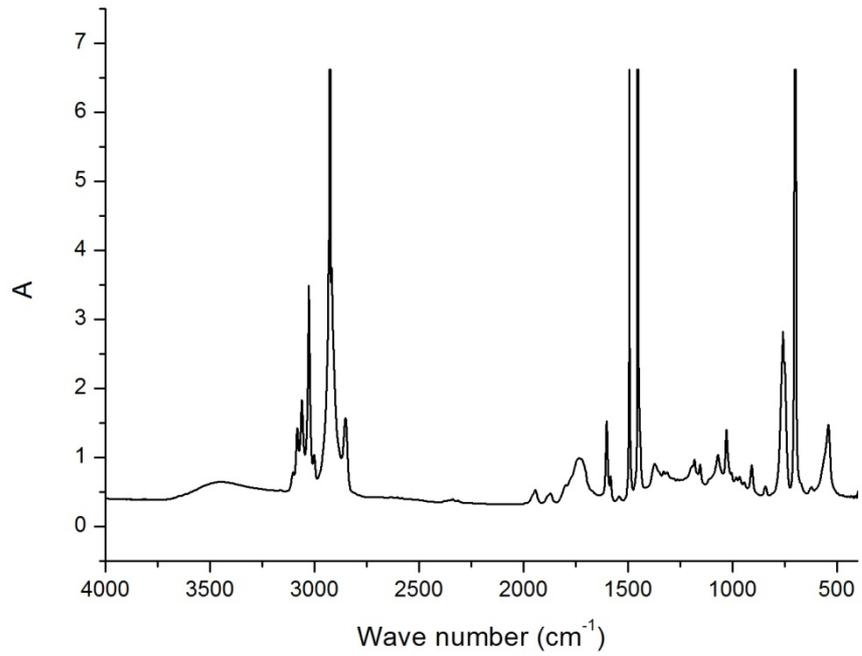
รูปที่ ค-4 รูปสเปกตรากของฟิล์ม HIPSTi1 หลังฉายแสง 200 ชั่วโมง



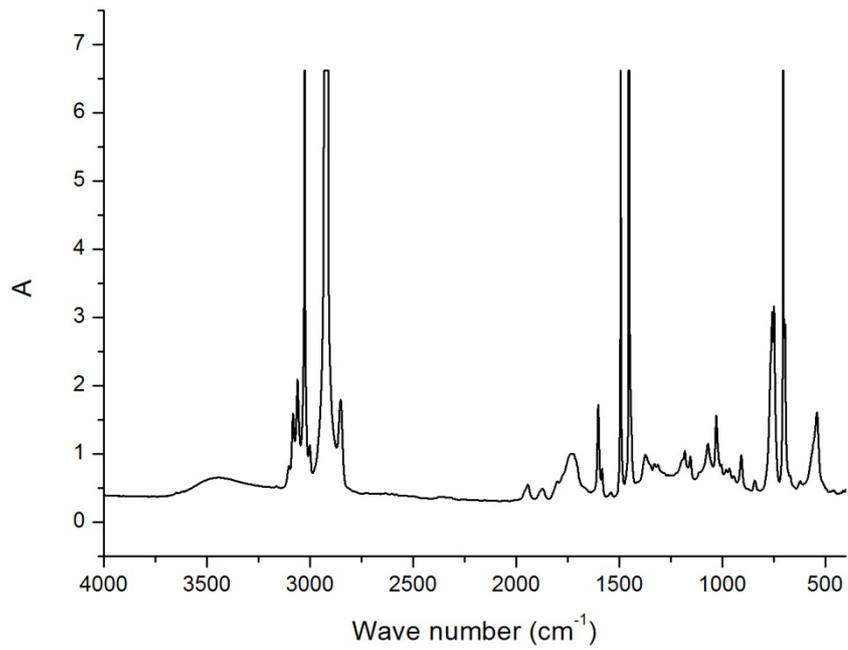
รูปที่ ค-5 รูปสเปกตรากของฟิล์ม HIPSTi2 หลังฉายแสง 200 ชั่วโมง



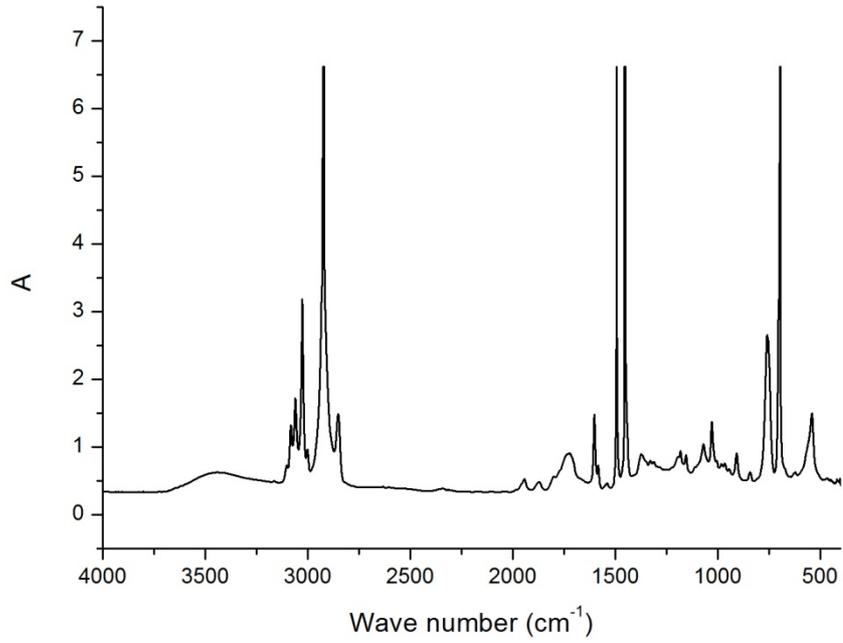
รูปที่ ค-6 รูปสเปกตรากของฟิล์ม HIPSTi1(300) หลังฉายแสง 200 ชั่วโมง



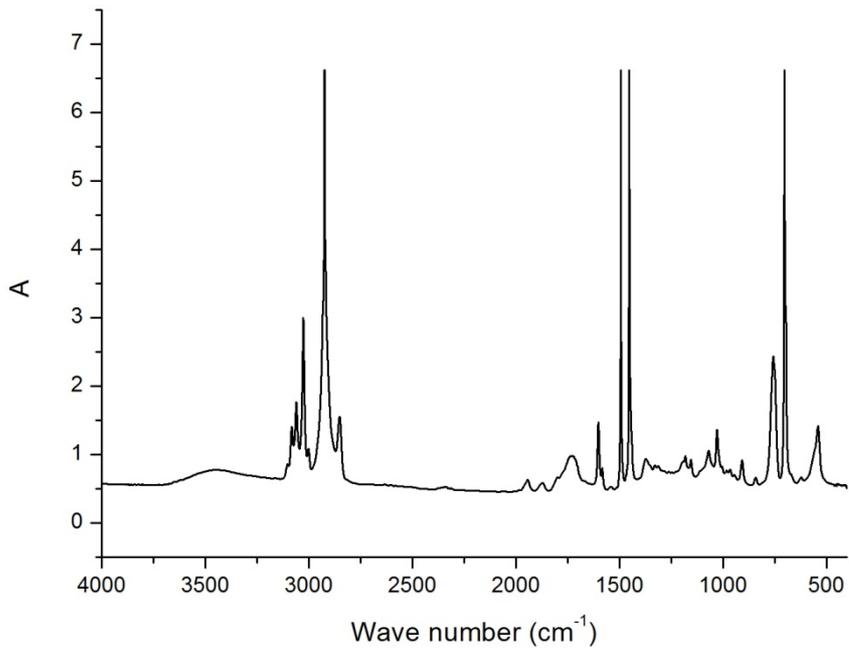
รูปที่ ๗-7 รูปสเปกตรากของฟิล์ม HIPSTi1(400) หลังฉายแสง 200 ชั่วโมง



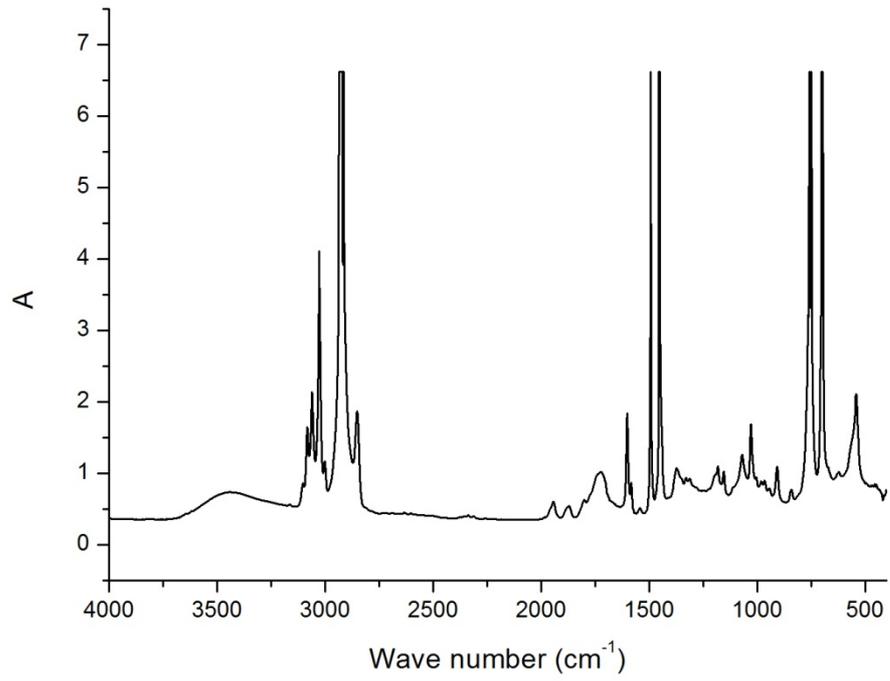
รูปที่ ๗-8 รูปสเปกตรากของฟิล์ม HIPSTi1(500) หลังฉายแสง 200 ชั่วโมง



รูปที่ ค-9 รูปสเปกตรากของฟิล์ม HIPSTi1Zn(300) หลังฉายแสง 200 ชั่วโมง



รูปที่ ค-10 รูปสเปกตรากของฟิล์ม HIPSTi1Zn(400) หลังฉายแสง 200 ชั่วโมง



รูปที่ ค-11 รูปสเปกตรากของฟิล์ม HIPSTi1Zn(500) หลังฉายแสง 200 ชั่วโมง

ภาคผนวก ง

สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินงานโครงการวิจัย

หมวดค่าใช้จ่าย	งบประมาณรวมทั้งโครงการ	ค่าใช้จ่าย (บาท)	คงเหลือ (หรือเกิน)
งบบุคลากร :ค่าจ้างชั่วคราว			
งบดำเนินงาน			
ค่าตอบแทน			
ค่าใช้สอย	35,000.00	30,370.00	4,630.00
ค่าวัสดุ	15,000.00	19,630.00	(-4,630.00)
ค่าสาธารณูปโภค			
งบลงทุน: ค่าครุภัณฑ์			
รวม	50,000.00	50,000.00	0.00

ประวัตินักวิจัย

ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล นางสาวชลลดา ฤตวิรุพห์
ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ. เคมี	เคมี	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	2535
M.Sc. (Polymer science and Technology)	Materials Science	UMIST, U.K.	2538
Ph.D. (Polymer science and Technology)	Materials Science	UMIST, U.K.	2542

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา).....Ethylene-absorbing composite film for packaging, Polymer blend and composite

รางวัลด้านวิชาการ/ด้านวิจัย/งานสร้างสรรค์ (ด้านศิลปะ หรืออื่นๆ) ที่ได้รับ

ปี พ.ศ.	ชื่อรางวัล	สถาบันที่ให้
2551	ทุนฝึกอบรมจากรัฐบาลญี่ปุ่น หลักสูตร Technical Support for SME Promotion (Plastics Technology)	Japanese Government

ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้
2536	ทุนการศึกษาต่อระดับปริญญาโท-เอก ณ ประเทศอังกฤษ	กระทรวงวิทยาศาสตร์
2545	ทุนสนับสนุนงานวิจัย	ศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ
2548	ทุนสนับสนุนงานวิจัย	ศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ
2549	ทุนสนับสนุนงานวิจัยเงินรายได้	คณะวิทยาศาสตร์ สจล.
2549	ทุนสนับสนุนงานวิจัย	บริษัทเวสเทิร์นดิจิตอล (ประเทศไทย) จำกัด
2551	ทุนสนับสนุนงานวิจัย	ศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ
2553	ทุนสนับสนุนงานวิจัย	บริษัทเวสเทิร์นดิจิตอล (ประเทศไทย) จำกัด

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้
2554	ทุนสนับสนุนงานวิจัย	บริษัทไออาร์พีซี จำกัด (มหาชน)
2555	ทุนสนับสนุนงานวิจัยเงินรายได้	คณะวิทยาศาสตร์ สจล.
2557	ทุนสนับสนุนงานวิจัยเงินรายได้	คณะวิทยาศาสตร์ สจล.
2557	ทุนสนับสนุนงานวิจัย	คณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

1. Asira Fuongfuchat, Doungporn Sirikittikul, Warintorn Booncharoen, Phatchareeya Raksa, Chonlada Ritvirulh and Tawan Sooknoi, Hydrophobic Zeolite-Filled Polymeric Films with High Ethylene Permselectivity for Fresh Produce Packaging Applications, *Packag. Technol. Sci. (In press)*, DOI 10.1002/pts.2066)
2. P. Monprasit, C. Ritvirulh, T. Sooknoi, S. Rukchonlatee, A. Fuongfuchart and D. Sirikittikul, Selective ethylene permeable zeolite composite double-layered film for novel modified atmosphere packaging, *Polmy. Eng. Sci.*, Volume 51, Issue 7 (2011) 1264-1272. (Impact factor 2009: 1.248)
3. ชลลดา ฤตวิรุพห์ ณัฐวุฒิ กวีวิวิธชัย ณรงค์เดช สุวรรณดาลัย และตะวัน สุขน้อย. 2548. การสลายตัวของพอลิไอโซพรีนโดยใช้ของแข็งเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา. วารสารเทคโนโลยีสุรนารี. 12(1) : 69-80.
4. ชลลดา ฤตวิรุพห์ วิลรัตน์ เมืองแก้ว สุมาลี ขอมอินทร์ และตะวัน สุขน้อย .2547. การศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของยางไอโซพรีนด้วยพาราโทลูอินซัลโฟนิลไฮดราไซด์. วารสารวิทยาศาสตร์ มข. 32(3) : 158-167.
5. ชลลดา ฤตวิรุพห์. 2543. พอลิเมอร์ผสม. วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง. 10(1) : 14-19

การเสนอผลงานวิชาการ

1. C. Ritvirulh, S. Rattanapaibongij, T. Sooknoi and S. Ruckchonlatee, Initial delay in photodegradation of Zn doped TiO₂/LDPE films, ACS 247th National meeting, March 16-20, Dallas, USA, 2014.
2. R. Wiwattananukul, T. Sooknoi, S. Ruckchonlatee and C. Ritvirulh, Improved the ethylene transmission rate of LLDPE/SEBS blend film, *The proceedings Pure and Applied Chemistry International Conference 2013 (PACCON 2013)*, January 23-25, Bangsaen, Thailand, 1033, 2013

3. สมยศ รัตนไพบูลย์กิจ, ตะวัน สุขน้อย, ชลลดา ฤตวิรุฬห์ และสุภารัตน์ รักชลธิ์ “ฟิล์มพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำที่ย่อยสลายได้ด้วยแสง” การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 4, 12-15 มีนาคม พิชญโลก, 2555 หน้า 153-158.
4. ขวัญใจ พูลสวัสดิ์, อธิพิล แจ้จัด, ชลลดา ฤตวิรุฬห์ และปราณี ภิญโญชีพ, อธิพิลของความหนืดที่มี ผลต่อสมบัติของยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมจากยางธรรมชาติและพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ, เรื่องเติมการประชุมวิชาการ ครั้งที่ 49 มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 1-4 กุมภาพันธ์, กรุงเทพมหานคร, 2554 หน้า 265-272.
5. S. Laowakul, C. Ritvirulh, T. Sooknoi, S. Rukchonlatee, A. Fuongfuchart and D. Sirikittikul, Ethylene transmission rate through zeolite modified double-layered films for Packaging of fresh produce, *The 7th International Symposium on Advance Material in Asia-Pacific Rim (ISAMAP)*, September 30- October 1, Kanazawa, Japan, 45, 2010.
6. P. Monprasit, C. Ritvirulh, S. Rukchonlatee, T. Sooknoi and A. Fuongfuchart, Tensile Properties of the Zeolite Composite Double-Layered Film, *The 6th International Symposium on Advance Material in Asia-Pacific Rim (ISAMAP)*, November 21-23, Bangkok, Thailand, 156, 2009.
7. S.Laowakul, T. Sooknoi, C. Ritvirulh, S. Rukchonlatee, and A. Fuongfuchart, Study on Tensile Properties of SEBS/LDPE and SEBS/OPP double-layer films for Packaging Application, *The 6th International Symposium on Advance Material in Asia-Pacific Rim (ISAMAP)*, November 21-23, Bangkok, Thailand, 163, 2009.
8. P. Monprasit, C. Ritvirulh, S. Rukchonlatee, Sooknoi, T. and A. Fuongfuchart, Study on Ethylene Gas Permeability of Double-layer Composite Film, *Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON)*, January 14-16, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand, 82, 2009.
9. A. Fuongfuchat, W. Boonchareon, S. Apisittinet, D. Sirikittikul, C. Ritvirulh, and T. Sooknoi, Highly ethylene permeable film : development and application in packaging, *Proceeding of the 16th IAPRI World Conference of Packaging*, Bangkok, June 8 - 12, 2008.
10. W. Boonchareon, S. Apisittinet, D. Sirikittikul, S. Loykulnant, A. Fuongfuchat, C. Ritvirulh, and T. Sooknoi, “Structure and Gas Selectivity of PE/Zeolite Composite Film”, *Proceeding of The 2nd International Conference on Advanced in Petrochemicals and Polymers*, Bangkok, 25 – 28 June, 2007.
11. S. Apisittinet, T. Sooknoi, C. Ritvirulh, D. Sirikittikul, S. Loykulnant, A. Fuongfuchat and W. Boonchareon, Ethylene permeation of silicalite I composite film, NSTDA Annual Conference 2007, Pathumthanee, 28-30 March 2007.
12. A. Fuongfuchat, C. Ritvirulh, S. Loykulnant, T. Sooknoi, An Investigation of the Effect of Zeolite Structure on Adsorption of Gases in Postharvest Environment, *Proceedings of the 3rd Thailand Materials Science and Technology Conference*, 444-446, 10-11 August 2004, Bangkok, Thailand.

13. C. Ritvirulh, P. Liawsomboon and S. Woramongkolchai, Compatibilisation effect of SBS on Recycling PS/NR Blends, PPC 8, 2003, Thailand.
14. C. Ritvirulh, A.J. Ryan and A.N. Wilkinson, Copolymers as compatibilisers in LDPE/PS Blends, PPS Symposium, 1999, Thailand.
15. ระพี เจริญสูงเนิน ปุณณมา ศิริพันธ์โนน ชลลดา ฤตวิรุฬห์ และสุภารัตน์ รักชลธิ์, การเตรียมวัสดุประกอบนาโนระหว่างพอลิ(สไตรีน-บิวทาไดอีน-สไตรีน) กับมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยเทคนิคการหล่อแบบสารละลาย, การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 17 (TICHe 17), 29-30 ตุลาคม, เชียงใหม่, 2550.
16. อภิญา เขียนประเสริฐ ปุณณมา ศิริพันธ์โนน สุภารัตน์ รักชลธิ์ และชลลดา ฤตวิรุฬห์, ผลของสารช่วยผสมต่อสมบัติของวัสดุประกอบนาโน LDPE/MMT, การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 17 (TICHe 17), 29-30 ตุลาคม, เชียงใหม่, 2550.
17. อมรรัตน์ สวัสดิมงคล ภัทราวุธ มนต์วิเศษ ปุณณมา ศิริพันธ์โนน และชลลดา ฤตวิรุฬห์, การเตรียมวัสดุประกอบนาโนระหว่างพอลิเมอร์ร่วมพอลิเมทิลเมทาคริเลตพอลิอะคริลิกแอซิดกับ ไคลโตซานมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยวิธีพอลิเมอไรซัซขณะขึ้นรูป, การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 17 (TICHe 17), 29-30 ตุลาคม, เชียงใหม่, 2550.

ผลงานสิทธิบัตร/สิ่งประดิษฐ์/งานสร้างสรรค์ (ศิลปะ หรือ อื่นๆ)

1. United States Patent no. 8697777B2
Masterbatch for preparing plastic films with high ethylene permselectivity and the plastic films produced therefrom, 15th April 2014
2. International application number PCT/TH2011/000028
Masterbatch for preparing plastic films with high ethylene permselectivity and the plastic films produced therefrom, 1st March 2012
3. เลขที่คำขอ 1001001199 มาสเตอร์แบทช์สำหรับเตรียมฟิล์มพลาสติกที่มีค่าอัตราการซึมผ่าน และการเลือกผ่านก๊าซเอทิลีนสูงและฟิล์มพลาสติกที่ทำมาจากมาสเตอร์แบทช์ดังกล่าว, 4 สิงหาคม 2553
4. เลขที่คำขอ 0801001835 ฟิล์มพลาสติกที่มีค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงเพื่อชะลอการสุก และการเสื่อม สภาพของผลิตผลสด, 11 เมษายน 2551