

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

1. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) เกรด LD1905FA จากบริษัทไทยพอลิเอทิลีน จำกัด
2. ไททาเนียมไดออกไซด์ (Degussa P25) บริษัท Fluka sigma-aldrich จำกัด
3. สังกะสีไนเตรด ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) เกรด 1271 บริษัท Ajax finechem จำกัด
4. สังกะสีซัลเฟต (ZnSO_4) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Fluka garantie จำกัด
5. สังกะสีอะซิเตด ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$) เกรด 2091702 บริษัท Merck KGaA จำกัด
6. Liquid N_2

ตารางที่ 3.1 สมบัติบางประการของ TiO_2

สมบัติ	TiO_2 Degussa P25
ลักษณะทางกายภาพ	ผง
ขนาดของอนุภาค	21 nm
สี	ขาว
กลิ่น	ไม่มี
ความบริสุทธิ์	99.5%
พื้นที่ผิวจำเพาะ	35-45 m^2/g
ความสามารถในการละลาย	กรด (HF)

ตารางที่ 3.2 สมบัติบางประการของ LDPE

สมบัติ	LD1905FA (Film)	หน่วย	วิธีการทดลอง
ดัชนีการไหล (MFI) (Melt flow index)	2.0	กรัม/10 นาที	ASTM D1238
ความหนาแน่น (Density)	0.919	กรัม/ลบ.ซม.	ASTM D1505
ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด (Tensile strength at break)	MD :300* TD :230*	กก./ตร.ซม.	ASTM D638
เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด (%Elongation at break)	MD :180* TD :590*	%	ASTM D638
ความแข็งกด (Shore A) (Hardness)	46		ASTM D2240
จุดหลอมเหลว (T_m) (Melting point)	108	°C	ASTM D2117
จุดอ่อนตัว (HDT) (Softening point)	92	°C	ASTM D1525

หมายเหตุ ข้อมูลจากบริษัทผู้ผลิต

MD: ทดสอบตามแนวเครื่องจักร

TD: ทดสอบตามขวางเครื่องจักร

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. บริษัทเครื่องแก้ว
2. ไมโครมิเตอร์
3. เครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น ED2248 :บริษัท Scienttfc promotion จำกัด
4. เครื่องปั่นกวนเชิงกล (Mechanical sterier) พร้อมใบพัดกวน รุ่น Eurostarbasic :บริษัท Kika Labortechik จำกัด
5. เตาเผา (Furnace) รุ่น F6010 :บริษัท Kerper boukvard จำกัด
6. ตู้อบร้อน (Hot air oven) รุ่น 1350FX บริษัท Shel lab จำกัด
7. เครื่องกรองสุญญากาศแบบลดความดัน
8. เครื่องบดพลาสติก (Grinding machine) รุ่น FC 209: บริษัท Bosco Engineering จำกัด
9. เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ (Twin screw extruder) รุ่น PL-200: บริษัท Intro Engineering จำกัด
10. เครื่องอัดรีดฟิล์มแบบเป่า (Blown film extruder) รุ่น LF-400: บริษัท Labtech Engineering จำกัด

11. เครื่องเร่งสภาวะ รุน QUV/SE บริษัท
12. เครื่องตรวจวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) รุน Nicolet 6700: บริษัท Bec thai จำกัด
13. เครื่องการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD) รุน D8 Advance: บริษัท Bruker AG จำกัด
14. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) รุน LEO 1455VP : บริษัท LEO จำกัด
15. เครื่องวัดฟลักซ์รีเฟกทีฟยูวีวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ (Diffuse reflective UV-visible spectrometer; DRUV) รุน Helios alpha: บริษัท Thermo electron corporation จำกัด
16. เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Atomic absorption spectrophotometer; AAS) รุน Solaar M5 dual AA Spectrophotometer: บริษัท Thermo elemental จำกัด
17. เครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal testing machine) รุน LLOYD LR 30K: บริษัท Lloyd Instrument จำกัด

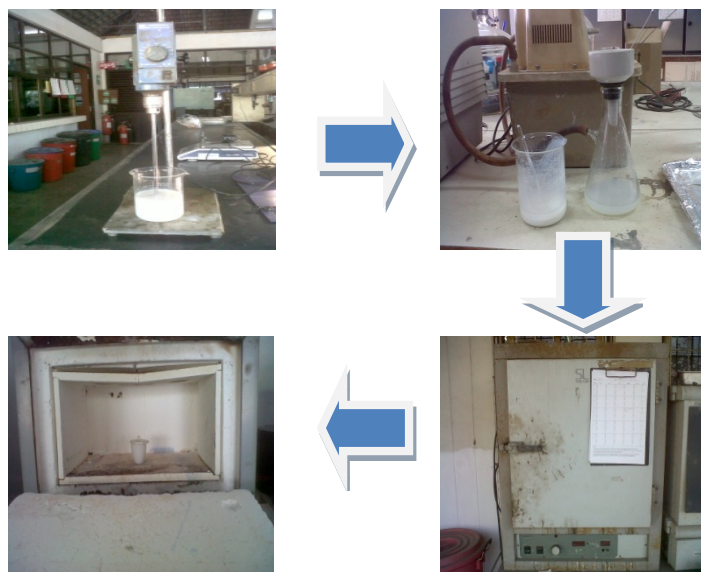
3.2 การเตรียม TiO_2 ชนิดเจือและไม่เจือ

- กรณีที่ไม่มีการเจือสารลงบน TiO_2

นำ TiO_2 จำนวน 2 กรัม ใส่ในครุชีเบล มาเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ $300-500^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

- กรณีที่มีการเจือสารลงบน TiO_2 (วิธีการเตรียมตาม [12-13])

ชั่ง TiO_2 จำนวน 2 กรัม (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง) ผสมกับสารประกอบ 1 ชนิด ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 หรือ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$) ที่ความเข้มข้น 4% โดยโมลของ TiO_2 ในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ใช้ปิเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ทำการปั่นจนแข็งกลที่ความเร็ว 500 rpm เป็นเวลา 15 ชั่วโมง กรองสารแขวนลอยด้วยเครื่องกรองสุญญากาศแบบลดความดันและนำไปอบในตู้อบร้อนที่อุณหภูมิ 100°C จากนั้นนำไปใส่ครุชีเบล เพื่อเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ $300-500^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



ภาพที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียม TiO_2 ที่ไม่เจือและเจือ

ตารางที่ 3.3 สูตรในการเตรียม TiO_2 ชนิดเจือและไม่เจือ

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิในการเผา ($^{\circ}\text{C}$)	สารเจือ	ปริมาณสารเจือใน TiO_2 (%mol)
T(NC)	-	-	-
T(300)	300	-	-
T(400)	400	-	-
T(500)	500	-	-
TZA4%(300)	300	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	4
TZS4%(300)	300	ZnSO_4	4
TZN4%(300)	300	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	4

3.3 การเตรียมฟิล์ม LDPE ผสม TiO_2

ผสม TiO_2 ปริมาณ 2-4 phr กับ LDPE ด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ สภาวะที่ใช้

Feed zone	160°C
Compression zone	170°C
Metering zone	180°C
Die zone	190°C
Screw speed	8-10 rpm

แล้วนำไปบดด้วยเครื่องบดเม็ดพลาสติก แล้วนำไปผสมอีก 1 รอบในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่และบดซ้ำ จากนั้นทำการขึ้นรูป ด้วยเครื่องอัดรีดแบบฟิล์มเป่า (Blown film extrusion) สภาวะเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนเดี่ยว ควบคุมความหนาประมาณ 25 - 30 μm

สภาวะเครื่องเป่าขึ้นรูปฟิล์ม

Feed zone	160°C
Compression zone	170°C
Metering zone	170°C
Screw speed	22 rpm

Blow zone	170°C
ขนาดปั๊มลมที่ใช้	5 bar
ความเร็วลูกกลิ้งที่ 1	1.5-2.0 rpm
ความเร็วลูกกลิ้งที่ 2	1.5-2.0 rpm



ภาพที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์ม LDPE ผสมกับ TiO_2

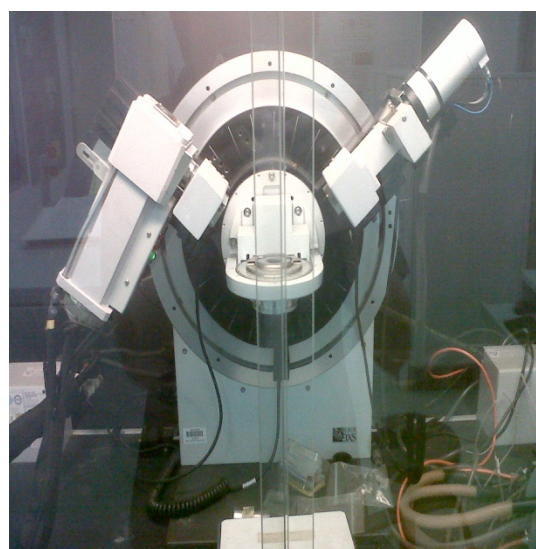
ตารางที่ 3.4 สูตรผสมในการขึ้นรูปฟิล์ม

ฟิล์ม	ปริมาณ TiO_2 (php)	อุณหภูมิในการเผา (°C)	สารเจือ	ปริมาณสารเจือใน TiO_2 (%mol)
LDPE	-	-	-	
LDT1(NC)	2	-	-	
LDT1(300)	2	300	-	
LDT1(400)	2	400	-	
LDT1(500)	2	500	-	
LDT2(400)	3	400	-	
LDT3(400)	4	400	-	
LDT1ZA4%(300)	2	300	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	4
LDT1ZS4%(300)	2	300	ZnSO_4	4
LDT1ZN4%(300)	2	300	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	4

3.4 การตรวจวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2

3.4.1 การวิเคราะห์หาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2

ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ชนิดที่เตรียมที่สภาวะต่างๆ ถูกนำไปวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD หาโครงสร้างอะนาเทสและรูไทล์เพื่อหาอัตราส่วนความเข้มข้นของเฟสอะนาเทสต่อเฟสรูไทล์ ดังแสดงในภาพที่ 3.3 วิเคราะห์โดยการชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ประมาณ 3 กรัม ใส่ลงใน Sample holder ทำการปาดผิวหน้าให้เรียบและกดอัดให้แน่น จากนั้นนำไปติดตั้งที่ Analysis station โดยใช้ Cu , $\text{K}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ทำการวิเคราะห์ช่วงค่า 2θ จาก 0-80 degree



ภาพที่ 3.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ (X-ray diffractometer; XRD)

3.4.2 การศึกษาประสิทธิภาพช่วงการดูดกลืนแสงยูวีของ TiO_2 โดยเทคนิค Diffuse Reflective UV-Visible Spectroscopy (DRUV)

ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ที่เจือและไม่เจือ ที่เตรียมได้ที่สภาวะต่างๆ นำไปวิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrometer โดยเทคนิค Diffuse reflective UV-visible spectroscopy (DRUV) ดังแสดงในภาพที่ 3.4 ทำการวิเคราะห์โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ใส่ลงใน Sample Cell แล้วนำ Sample cell ไปติดตั้งที่ Analysis station วิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่น ตั้งแต่ 300-500 นาโนเมตร



ภาพที่ 3.4 เครื่องวัดฟลักซ์ที่ฟลูออโรวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์

3.4.3 การวิเคราะห์หาปริมาณ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ในตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2

ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ที่เจือเตรียมได้ที่สถานะต่างๆ ถูกนำมาหาปริมาณสารเจือใน TiO_2 ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (AAS) ใช้หลอดฮาโลเจนคอล์ดมันน์ (HC lamp) ดังภาพที่ 3.5 โดยใช้สภาวะทดสอบดังนี้

กระแสไฟหลอด HC lamp	4 mA
ความยาวสลิต	0.50 nm
โหมด	Emission
เปลวไฟ	Air-acetylene

ทำการวิเคราะห์โดยนำสารละลายสังกะสีเข้มข้น 1000 ppm เจือจางด้วยน้ำกลั่นปรับความเข้มข้น 0.50, 0.75, 1.00, 1.25 และ 1.50 ppm วัดค่าการดูดกลืนแสงและสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) กับความเข้มข้นสารละลายที่เตรียมได้ จากนั้นเตรียมสารตัวอย่างให้อยู่ในรูปสารละลายโดยใช้กรดไฮโดรฟลูอริก (HF) ประมาณ 50-100 ml เป็นตัวทำละลาย อยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.50-1.50 ppm วัดค่าการดูดกลืนแสงสารละลายมาตรฐานและสารตัวอย่าง แล้วนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ไปวิเคราะห์กับกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง



ภาพที่ 3.5 เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (AAS)

3.5 การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของฟิล์ม

3.5.1 การวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของฟิล์ม

ฟิล์ม LDPE ผสม TiO_2 ที่เตรียมได้ถูกนำไปวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของ LDPE โดยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) ดังแสดงในภาพที่ 3.6 ทำการวิเคราะห์โดยใช้สภาวะดังนี้

น้ำหนักฟิล์ม	7-10 mg
อุณหภูมิ	25-150°C
อัตราการให้ความร้อน	20 °C/min
อัตราการเย็นตัว	20 °C/min
สภาวะก๊าซที่ใช้	N_2



ภาพที่ 3.6 ดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (DSC)

3.5.2 การย่อยสลายของฟิล์มด้วยแสงยูวี

ตัดแผ่นฟิล์ม ตัวอย่างละ 2 แผ่น ใส่ในกรอบโลหะอลูมิเนียม ให้ชิ้นงานทดสอบมีขนาด $75 \times 300 \text{ mm}^2$ แล้วนำไปทดสอบการย่อยสลายด้วยเครื่องเร่งสภาวะ QUV ดังแสดงในภาพที่ 3.7 โดยการฉายแสงยูวี เป็นเวลา 4, 8 และ 12 วัน ภายในประกอบด้วยหลอดยูวีบีที่มีความยาวคลื่น 313 นาโนเมตร ความเข้มแสง $0.63 \text{ W/m}^2/\text{nm}$ จำนวน 8 หลอด วางอยู่ข้างละ 4 หลอด



ภาพที่ 3.7 เครื่อง QUV และเซลล์สำหรับใส่ฟิล์ม LDPE

3.5.3 การวัดค่าดัชนีคาร์บอนิล (Carbonyl index)

นำฟิล์มที่ผ่านการฉายแสงยูวีในเครื่องเร่งสภาวะ QUV มาตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR spectrophotometer ด้วยวิธี absorbance ช่วงความยาวคลื่น $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ เพื่อหาค่าดัชนีคาร์บอนิล (C.I.) ดังนี้

$$\text{C.I.} = \frac{\text{Peak area at } 1715\text{ cm}^{-1}}{\text{Peak area at } 725\text{ cm}^{-1}}$$



ภาพที่ 3.8 เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FTIR)

3.5.4 การศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์ม LDPE ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2

เตรียมชิ้นงานเพื่อศึกษาการกระจายตัวของ TiO_2 (ภาคตัดขวาง) โดยนำชิ้นงานแช่ในไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 5 นาที แล้วหักชิ้นงาน และศึกษาการย่อยสลายของฟิล์มที่พื้นผิว จากนั้นนำชิ้นงานที่ต้องการศึกษาไปเคลือบทอง (Gold sputter) เพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในภาพที่ 3.9



ภาพที่ 3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

3.5.5 การศึกษาสมบัติเชิงกล

นำฟิล์มไปทดสอบแรงดึง (Tensile tests) ด้วยเครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal testing machine) ตามมาตรฐาน ASTM D882 ดังภาพที่ 3.10 ซึ่งทำการตัดแผ่นฟิล์มตัวอย่างตามแนวเครื่องจักร (Machine Direction, MD) และแนวขวางเครื่องจักร (Transverse Direction, TD) โดยเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง กำหนดสภาวะเครื่องทดสอบดังนี้

ขนาดชิ้นงาน	15x80 มิลลิเมตร
ความเร็วในการดึงยึด	100 มิลลิเมตรต่อนาที
ความยาวเกจ หรือความยาวเริ่มต้น (Gauge length)	25 มิลลิเมตร
ค่าแรงสูงสุดที่เครื่องรับได้	100 นิวตัน
จำนวนชิ้นงานตัวอย่างที่ทดสอบ	10 ชิ้นงาน



ภาพที่ 3.10 เครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal testing machine)