



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การเตรียมฟิล์ม LDPE/TiO<sub>2</sub> ที่ย่อยสลายด้วยแสง

นางสาวชลดา ฤตวิรุพห์  
สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัย

จาก งบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2555

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการวิจัย	การเตรียมฟิล์ม LDPE/TiO <sub>2</sub> ที่ย่อยสลายด้วยแสง Preparation of photodegradable LDPE/TiO <sub>2</sub> film
แหล่งเงิน	งบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์
ประจำปีงบประมาณ	2555 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 50,000 บาท
ระยะเวลาที่ทำการวิจัย	1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2554 ถึง 30 กันยายน 2555
ผู้วิจัย	นางสาวชลลดา ฤตวิรุฬห์ สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ศึกษาความสามารถในการย่อยสลายฟิล์มพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub> Degussa P25) ที่ไม่เจือและเจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสี (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn, ZnSO<sub>4</sub> และ Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> โดยทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผา TiO<sub>2</sub> (300-500°C) ผลของปริมาณ TiO<sub>2</sub> (1-3 php) และผลของชนิดสารตั้งต้นสังกะสีที่เจือลงใน TiO<sub>2</sub> โดยทำการผสม LDPE กับ TiO<sub>2</sub> ด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหอนกู่ จากนั้นขึ้นรูปฟิล์มจากกระบวนการอัดรีดแบบฟิล์มเป่า ศึกษาการย่อยสลายของฟิล์มภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 4, 8 และ 12 วัน จากผลการวิจัยพบว่า TiO<sub>2</sub> ที่ไม่เจือ ทำการเผาที่อุณหภูมิ 400 °C อัตราส่วนความเข้มเฟสอะนาเทสต่อเฟสรูไทล์ (I<sub>A</sub>/I<sub>R</sub>) ของ TiO<sub>2</sub> มากที่สุด และให้ค่าการดูดกลืนแสงยูวี-วิสิเบิลสูงสุด เมื่อนำฟิล์มไปผ่านการฉายแสงยูวีพบว่าฟิล์ม LDPE ผสม TiO<sub>2</sub> มีค่าดัชนีคาร์บอนิลมากกว่าฟิล์ม LDPE แต่มีค่าความแข็งแรงดิ่งลดลง แสดงว่า TiO<sub>2</sub> ช่วยเร่งปฏิกิริยาการสลายของสายโซ่ LDPE การเพิ่มปริมาณ TiO<sub>2</sub> และการเพิ่มจำนวนวันในการฉายแสงยูวี ทำให้ค่าดัชนีคาร์บอนิลของฟิล์มมากขึ้น จากการศึกษาสถณฐานวิทยาพบว่า TiO<sub>2</sub> มีการกระจายตัวที่ดี (Good dispersion) แต่มีการแบ่งส่วนที่ไม่ดี (Poor distribution) ผลของการเจือ TiO<sub>2</sub> ด้วยสารตั้งต้นสังกะสีชนิดต่างๆ พบว่าการเจือด้วย Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ทำให้ TiO<sub>2</sub> อัตราส่วนความเข้มเฟสอะนาเทสต่อเฟสรูไทล์ (I<sub>A</sub>/I<sub>R</sub>) มากที่สุด ให้ค่าการดูดกลืนแสงยูวี-วิสิเบิล และมีค่าดัชนีคาร์บอนิลสูงสุด รองมาคือ ZnSO<sub>4</sub> และ (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn จากสถณฐานวิทยาที่พื้นผิวของฟิล์ม LDPE ผสม TiO<sub>2</sub> ที่เจือด้วย Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> พบว่าการฉายแสงยูวี ทำให้ฟิล์มมีรอยแตกและรู การเพิ่มจำนวนวันที่ใช้ในการฉายแสงเพิ่มขึ้น ทำให้รอยแตกและจำนวนรูเพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้ค่าความแข็งแรงดิ่งลดลง

คำสำคัญ : พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ, ไททาเนียมไดออกไซด์, การย่อยสลายด้วยแสง



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การเตรียมฟิล์ม LDPE/TiO<sub>2</sub> ที่ย่อยสลายด้วยแสง

นางสาวชลดา ฤตวิรุพห์  
สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัย

จาก งบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2555

RCH คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

1186  
P65

52990

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน.....131086  
วัน,เดือน,ปี...22...กค...2557

b. 12607587  
i.....

**Research title: Preparation of Photodegradable LDPE/TiO<sub>2</sub> film**

**Researcher: Chonlada Ritvirulh**

**Faculty: Science**

**Department: Chemistry**

### **ABSTRACT**

This research was focused on studying photodegradability of low density polyethylene (LDPE) films incorporated with photocatalysts. The catalyst namely titanium dioxide (TiO<sub>2</sub> Degussa P25) was undoped and doped with various zinc precursors including CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn, ZnSO<sub>4</sub> and Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Effect of calcination temperature of TiO<sub>2</sub> (300-500°C), TiO<sub>2</sub> loading (1-3 ph) and zinc precursor types were investigated. The compound was mixed using a twin-screw extruder and was shaped in film by an extrusion blown film process. Then the films were irradiated under ultraviolet (UV) for 4, 8 and 12 days. It was found that calcination temperature of TiO<sub>2</sub> at 400 °C exhibited high intensity ratio of anatase to rutile phase together with high absorbance of UV-Visible. LDPE/TiO<sub>2</sub> films after irradiation under UV showed an enhancement of carbonyl index value whereas tensile strength was decreased. This indicated that addition of TiO<sub>2</sub> could accelerate an occurrence of free radical leading to chain scission of polymer. In addition, an increase of TiO<sub>2</sub> content and irradiation time resulted in higher carbonyl index value. A well dispersion with poor distribution of TiO<sub>2</sub> in LDPE was observed from SEM. In case of LDPE mixed with doped TiO<sub>2</sub>, it was found that a high intensity ratio of anatase to rutile phase, high absorbance of UV-Visible and carbonyl index were obtained with LDPE/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> doped into TiO<sub>2</sub>. Furthermore, morphology of films revealed crack and hole on the surface. The longer of an irradiation time, the higher number of crack and holes were demonstrated, resulting in a reduction of tensile strength.

**Keywords:** LDPE/TiO<sub>2</sub>/Degradation/Photocatalytic

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณบริษัทไทยพอลิเอทิลีน จำกัด (TPE) ที่ให้ความอนุเคราะห์พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE: 1905FA) เพื่อใช้ในงานวิจัย

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

ขอขอบคุณ คุณกฤษณะ เกษประดิษฐ์ และคุณสุจิต สอนสะอาด เจ้าหน้าที่อาคารฝึกงานพอลิเมอร์ ที่อำนวยความสะดวกตลอดการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ที่ให้การช่วยเหลือและแนะนำการใช้เครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์

การวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากงบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ 2555 ในการทำงานวิจัยนี้จนสำเร็จ ลุล่วงไปด้วยดี

ชลลดา ฤตวิรุพห์

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	V
สารบัญภาพ.....	VI
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....</b>	<b>4</b>
2.1 พลาสติกย่อยสลายได้.....	4
2.2 พลาสติกที่ย่อยสลายด้วยแสง.....	5
2.3 กระบวนการกายภาพทางแสง.....	7
2.4 กระบวนการเคมีทางแสง.....	8
2.5 ไททาเนียมไดออกไซด์.....	10
2.6 พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ.....	12
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	13
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>16</b>
3.1 สารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์.....	16
3.1.1 สารเคมี.....	16
3.1.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์.....	16
3.2 การเตรียม TiO <sub>2</sub> ชนิดเจือและไม่เจือ.....	18
3.3 การเตรียมฟิล์ม LDPE ผสม TiO <sub>2</sub> .....	19
3.4 การตรวจวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO <sub>2</sub> .....	21
3.4.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO <sub>2</sub> .....	21
3.4.2 การศึกษาประสิทธิภาพช่วงการดูดกลืนแสงยูวีของ TiO <sub>2</sub> โดยเทคนิค Diffuse Reflective UV-Visible Spectroscopy (DRUV).....	21
3.4.1 การวิเคราะห์หาปริมาณ Zn(NO <sub>3</sub> ) ในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
3.5 การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของฟิล์ม.....	23
3.5.1 การวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของฟิล์ม.....	23
3.5.2 การย่อยสลายของฟิล์มด้วยแสงยูวี.....	24

## VIII

### สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า C.I. กับเวลาในการฉายแสงยูวีของฟิล์ม LDPE ที่ผสมกับ TiO <sub>2</sub> เจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีประเภทต่างๆ ปริมาณ 4%mol เผาที่อุณหภูมิ 300°C เทียบกับฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO <sub>2</sub> ที่ไม่เจือ (300°C).....	39
4.15 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม LDPE ผสม TiO <sub>2</sub> ที่เจือด้วย Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ในปริมาณ 1 php; (a) ก่อนการฉายแสงยูวี, (b) หลังการฉายแสงยูวี 4 วัน, (c) หลังการฉายแสงยูวี 8 วัน และ (d) หลังการฉายแสงยูวี 12วัน.	40
4.16 ค่าความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO <sub>2</sub> ที่เจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีชนิดต่างๆ เทียบกับฟิล์ม LDPE ที่ผสมกับ TiO <sub>2</sub> ไม่เจือ ก่อนฉายแสงและหลังฉายแสงยูวีเป็นเวลา 4 วัน.....	41

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.5.3 การวัดค่าดัชนีการบอณิล.....	24
3.5.4 การศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์ม LDPE ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา TiO <sub>2</sub> .....	25
3.5.5 การศึกษาสมบัติเชิงกล.....	26
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัย.....</b>	<b>27</b>
4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ TiO <sub>2</sub> ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	27
4.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ TiO <sub>2</sub> ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	27
4.1.2 การดูดกลืนแสงยูวีของ TiO <sub>2</sub> ด้วยเทคนิค Diffuse Reflective UV-Visible Spectroscopy (DRUV).....	28
4.2 ศึกษาอุณหภูมิในการเผา TiO <sub>2</sub> ที่มีผลต่อการสลายตัวของฟิล์ม LDPE.....	29
4.2.1 การหาค่าดัชนีการบอณิลของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO <sub>2</sub> ด้วยเทคนิค Fourier transformed infrared spectrophotometer (FTIR).....	29
4.2.2 การทดสอบความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO <sub>2</sub>	
4.3 ศึกษาผลของปริมาณ TiO <sub>2</sub> ที่มีผลต่อการสลายตัวของฟิล์ม LDPE ภายใต้แสงยูวี.....	33
4.3.1 สมบัติทางความร้อน.....	33
4.3.2 การหาค่าดัชนีการบอณิลของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO <sub>2</sub> ในปริมาณต่างๆ.....	33
4.3.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO <sub>2</sub> ในปริมาณต่างๆ.....	34
4.3.4 การทดสอบความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO <sub>2</sub> ในปริมาณต่างๆ.....	36
4.4 ศึกษาอุณหภูมิในการเผา TiO <sub>2</sub> ที่ถูกเจือด้วย ZnSO <sub>4</sub> ที่มีต่อโครงสร้างผลึก.....	36
4.5 ศึกษาผลของประเภทสารตั้งต้นสังกะสีที่ใช้ในการเจือ TiO <sub>2</sub> ที่มีผลต่อการสลายตัวของฟิล์ม LDPE ภายใต้แสงยูวี.....	37
4.5.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค X-Ray power diffraction (XRD).....	37
4.5.2 การดูดกลืนแสงของ TiO <sub>2</sub> ที่เจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีประเภทต่างๆ ด้วยเทคนิค Diffuse Reflective UV-Visible Spectroscopy (DRUV).....	38
4.5.3 การหาค่าดัชนีการบอณิลของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO <sub>2</sub> ที่เจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีประเภทต่างๆ.....	39
4.5.4 การศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO <sub>2</sub> ที่เจือด้วย Zn(NO <sub>3</sub> ).....	40
4.5.5 การทดสอบความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO <sub>2</sub> ที่เจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีประเภทต่างๆ.....	41
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....</b>	<b>42</b>
เอกสารอ้างอิง.....	44
ประวัตินักวิจัย.....	46

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปลี่ยนแปลงค่าดัชนีหักเหและ % การยึด ณ จุดขาดของ E/CO फिल्मเมื่อได้รับแสงฟลูออ-เรสเซนซ์.....	7
2.2 การเปรียบเทียบสมบัติของ TiO <sub>2</sub> แบบ Rutile และ Anatase.....	11
2.3 สมบัติบางประการของ LDPE.....	12
3.1 สมบัติบางประการของ TiO <sub>2</sub> .....	16
3.2 สมบัติบางประการของ LDPE เกรด LD1905FA.....	17
3.3 สูตรในการเตรียม TiO <sub>2</sub> ชนิดเจือและไม่เจือ.....	19
3.4 สูตรผสมในการขึ้นรูปฟิล์ม.....	20
4.1 อัตราส่วนความเข้มข้นเฟสอะนาเทสต่อเฟสรูไทล์ (I <sub>A</sub> /I <sub>R</sub> ) ของ TiO <sub>2</sub> ไม่เผาและเผาที่อุณหภูมิต่างๆ...28	28
4.2 ผลของการวิเคราะห์ IR สเปกตรัม.....	29
4.3 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วย DSC.....	33
4.4 อัตราส่วนความเข้มข้นเฟสอะนาเทสต่อเฟสรูไทล์ (I <sub>A</sub> /I <sub>R</sub> ) ของ TiO <sub>2</sub> ที่เจือด้วย ZnSO <sub>4</sub> เผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	37
4.5 อัตราส่วนความเข้มข้นเฟสอะนาเทสต่อเฟสรูไทล์ (I <sub>A</sub> /I <sub>R</sub> ) ของ TiO <sub>2</sub> ที่เจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีประเภทต่างๆ.....	38

## สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 โครงสร้างผลึกของ $\text{TiO}_2$ แบบ Rutile และ Anatase .....	10
3.1 ขั้นตอนการเตรียม $\text{TiO}_2$ ที่ไม่เจือและเจือ.....	19
3.2 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์ม LDPE ผสมกับ $\text{TiO}_2$ .....	20
3.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ (X-ray diffractometer; XRD).....	21
3.4 เครื่องดิฟฟิวซ์รีเฟคทีฟิวีวีลิสเปกโทรมิเตอร์.....	22
3.5 เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (AAS).....	23
3.6 ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (DSC).....	24
3.7 เครื่อง QUV และเซลล์สำหรับใส่ฟิล์ม LDPE.....	24
3.8 เครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FTIR).....	25
3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM).....	25
3.10 เครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal testing machine).....	26
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ของ $\text{TiO}_2$ ที่ไม่เผาและเผาที่อุณหภูมิต่างๆ; (a) ไม่เผา (NC), (b) 300°C, (c) 400°C และ (d) 500°C.....	27
4.2 ค่าการดูดกลืนแสงยูวีด้วยเทคนิค DRUV ของ $\text{TiO}_2$ ไม่เผาและเผาที่อุณหภูมิต่างๆ; (a) ไม่เผา (NC), (b) 300°C, (c) 400°C และ (d) 500°C.....	28
4.3 FTIR สเปกตรัมของฟิล์ม LDPE ผสม $\text{TiO}_2$ ที่ไม่เผาในปริมาณ 1 php หลังฉายแสงยูวี 8 วัน.....	30
4.4 FTIR-ATR สเปกตรัมของฟิล์ม LDPE ผสม $\text{TiO}_2$ ที่ไม่เผาในปริมาณ 1 php หลังฉายแสงยูวี 8 วัน.....	30
4.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Carbonyl index กับเวลาในการฉายแสงยูวีของฟิล์ม LDPE และฟิล์ม LDPE ที่ผสม $\text{TiO}_2$ ปริมาณ 1 php เผาที่อุณหภูมิต่างๆกัน.....	31
4.6 ค่าความแข็งแรงดึง (Tensile Strength) ของฟิล์ม LDPE และฟิล์ม LDPE ที่ผสม $\text{TiO}_2$ ปริมาณ 2 php เผาที่อุณหภูมิต่างๆกันก่อนและหลังฉายแสงยูวี 4 วัน.....	32
4.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Carbonyl index กับเวลาในการฉายแสงยูวีของฟิล์ม LDPE และฟิล์ม LDPE ที่ผสม $\text{TiO}_2$ ปริมาณต่างๆ.....	34
4.8 ลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์ม LDPE ผสมกับผง $\text{TiO}_2$ ในปริมาณ 1 php.....	35
4.9 ลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์ม LDPE ผสมกับผง $\text{TiO}_2$ ในปริมาณ 2 php.....	35
4.10 ลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์ม LDPE ผสมกับผง $\text{TiO}_2$ ในปริมาณ 3 php.....	35
4.11 ค่าความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE ที่ผสม $\text{TiO}_2$ ในปริมาณต่างๆ ก่อนฉายแสงและหลังฉายแสงยูวีเป็นเวลา 4 วัน.....	36
4.12 XRD pattern ของ $\text{TiO}_2$ ที่ถูกเจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีประเภทต่างๆ; (a) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ , (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , (c) $\text{ZnSO}_4$ .....	37
4.13 ค่าดูดกลืนแสงยูวีของ $\text{TiO}_2$ ที่ถูกเจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีประเภทต่างๆ; (a) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ , (b) $\text{ZnSO}_4$ , (c) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .....	38

# บทที่ 1

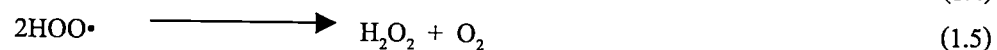
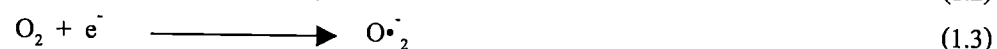
## บทนำ

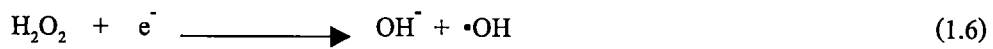
### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

เนื่องจากพลาสติก (Plastic) เป็นวัสดุที่มีสมบัติหลากหลายตรงตามความต้องการของสังคมในปัจจุบัน เช่น ความแข็งแรง ความอ่อนพับงอได้ ความใสหรือความขุ่นตามความต้องการ นอกจากนี้พลาสติกเป็นวัสดุที่นำไปแปรรูป เป็นผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ใช้พลังงานน้อย และสามารถขึ้นรูปเป็นรูปต่างๆได้ตามความต้องการ ดังนั้นพลาสติกจึงเป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมและมีการนำไปใช้ประโยชน์มากมาย เช่น บรรจุภัณฑ์ เครื่องใช้ไฟฟ้า อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และวัสดุทางการเกษตร เป็นต้น

ผลมาจากการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็วของอุตสาหกรรมพลาสติก ทำให้มีการใช้พลาสติกในปริมาณมากจึงส่งผลให้เกิดปัญหาต่างๆตามมา เนื่องจากพลาสติกส่วนใหญ่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ย่อยสลายได้ยากในสภาวะแวดล้อม และพลาสติกบางประเภทมีความเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี ทำให้การกำจัดขยะที่เกิดจากพลาสติกทำได้ยาก พลาสติกที่ใช้แล้วมักถูกกล่าวถึงทางด้านลบว่าเป็นสาเหตุของปัญหาสิ่งแวดล้อม เช่น ปัญหาการตกค้างของมูลฝอยพลาสติกในสิ่งแวดล้อม เกิดภาวะมลพิษทางสายตา การอุดตันของท่อระบายน้ำ หรือเกิดพลาสติกที่ตกค้างตามผิวน้ำและในทางเดินน้ำ จากปัญหาการไม่ย่อยสลายของมูลฝอย พลาสติกจึงมีการกำจัดด้วยการเผาไหม้ อันก่อให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก ซึ่งทำให้เกิดภาวะโลกร้อนขึ้น ในปัจจุบันมีวิธีการแก้ไขปัญหายุทธศาสตร์พลาสติกหลายวิธี ได้แก่ การฝังกลบ การแปรรูปของใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ และการใช้พลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ เมื่อพิจารณาในแต่ละวิธี เทคโนโลยีการกำจัดขยะโดยการแปรรูปของใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ โดยการนำพลาสติกชนิดเดียวกัน หรือต่างชนิดกันมาผสมกันเป็นแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจ แต่พบว่าอาจก่อให้เกิดพลาสติกชนิดใหม่ที่ย่อยสลายได้ยากกว่าเดิม ดังนั้นการกำจัดขยะพลาสติกโดยการย่อยสลายพอลิเมอร์ด้วยแสง ความร้อนหรือ จุลินทรีย์ที่อยู่ในสิ่งแวดล้อมตามธรรมชาติ เป็นอีกแนวทางหนึ่ง ที่นิยมใช้มากขึ้น การพัฒนาพลาสติกย่อยสลายได้จึงเกิดขึ้นอย่างกว้างขวาง เช่น ในประเทศสหรัฐอเมริกาใช้พลาสติกย่อยสลายได้ประมาณ 15% [1]

ในงานวิจัยนี้จึงสนใจทำการศึกษาพลาสติกย่อยสลายได้โดยแสง (Photodegradation) เนื่องจากแสงเป็นพลังงานรูปหนึ่งพบได้ทั่วไป แต่ในการย่อยสลายด้วยแสงนี้จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ , Degussa P25) เนื่องจากให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวในระบับสูง สามารถเตรียมได้ง่าย มีราคาถูก ความเป็นพิษต่ำ มีความเสถียรทางเคมี และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ [2] เมื่อ  $\text{TiO}_2$  ดูดกลืนแสงยูวี เกิดปฏิกิริยาดังนี้





โดยส่วนใหญ่ไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $\cdot\text{OH}$ ) มีความว่องไวสูงในการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นระเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ได้ [3-4] และเลือกใช้พลาสติกชนิดที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม คือพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักเบา จุดหลอมตัวและความแข็งต่ำ ราคาถูก หาได้ง่าย นิยมนำมาผลิตเป็นถุง พลาสติกหัด (Shrink film) และฟิล์มยืด (Stretch film) เป็นต้น ในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการเจือสารเจือสังกะสีซัลเฟตลงใน  $\text{TiO}_2$  เพื่อช่วยในการเร่งการเสถียรภาพของสีย้อมให้เร็วขึ้น [5] และเมื่อเลิกใช้งานจะเกิดการเสถียรภาพได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้เตรียมฟิล์ม LDPE ที่ผสมกับ  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เจือและเจือด้วยสารประกอบสังกะสี ( $(\text{COOCH}_3)_2\text{Zn}$ ,  $\text{ZnSO}_4$  และ  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) เพื่อเพิ่มความสามารถของการดูดกลืนแสง ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระกับโฮลได้มากขึ้น หรือการเจืออาจทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระกับโฮลแยกจากกันได้นานขึ้น จากผลดังกล่าวจึงทำให้มีอนุภาคอิสระที่สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายของ LDPE ได้ดีขึ้น

## 1.2 วัตถุประสงค์

สามารถทำการเจือไททานเนียมไดออกไซด์ แล้วสามารถขึ้นรูปฟิล์มพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำที่ผสมไททานเนียมไดออกไซด์ได้ หลังจากนั้นทำการศึกษการย่อยสลายของฟิล์มด้วยแสงยูวี ทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์เพื่อเข้าใจผลของการเจือที่มีต่อการย่อยสลายของฟิล์ม

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ทำการเจือไททานเนียมไดออกไซด์ด้วยซิงค์ซัลเฟต ( $\text{ZnSO}_4\text{-TiO}_2$ ) ซิงค์ไนเตรด ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) และซิงค์อะซิเตด ( $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2\text{-TiO}_2$ )
2. ขึ้นรูปฟิล์มพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำที่ไม่ผสมสารเติมแต่ง และผสมไททานเนียมไดออกไซด์ หรือไททานเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเจือในปริมาณ 1-3 php
3. ศึกษาการย่อยสลายของฟิล์มด้วยแสงยูวี

## 1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ทำการเจือไททานเนียมไดออกไซด์ด้วยซิงค์ซัลเฟต ( $\text{ZnSO}_4\text{-TiO}_2$ ) ซิงค์ไนเตรด ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) และซิงค์อะซิเตด ( $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2\text{-TiO}_2$ ) โดยใช้ปริมาณซิงค์ 4% โดยโมล หลังจากนั้นทำการ calcine ที่อุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียส
2. พิสูจน์เอกลักษณ์ของไททานเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเจือด้วยเครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

3. ขึ้นรูปฟิล์มพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำที่ไม่ผสมสารเติมแต่ง และผสมไททาเนียมไดออกไซด์ หรือไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเจือในปริมาณ 1-3 php ด้วยเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวทวนคู่ (Twin-screw extruder)
4. ทำการขึ้นรูปฟิล์มโดยกระบวนการเป่า (Blown film process)
5. ศึกษาการย่อยสลายของฟิล์มด้วยรังสียูวีเป็นเวลา 4, 8 และ 12 วัน แล้วนำฟิล์มไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) เพื่อคำนวณค่าดัชนีคาร์บอนิล (Carbonyl index)
6. นำไททาเนียมไดออกไซด์ และไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเจือไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค diffuse reflective UV-visible spectroscopy (DRUV)

### 1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถดัดแปรพลาสติกทั่วไปให้มีความสามารถในการย่อยสลายได้ภายใต้รังสียูวี
2. มีความเข้าใจเรื่องการดูดกลืนรังสียูวีเมื่อใช้สารเจือต่างชนิด
3. เพิ่มคุณค่าและเป็นแนวทางเพื่อสามารถใช้งานพลาสติกทั่วไป โดยสามารถถูกย่อยสลายได้ด้วยแสง รวมทั้งเป็นการช่วยลดขยะพลาสติกในอนาคต

## บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ

### 2.1 พลาสติกย่อยสลายได้ [6]

พลาสติกที่ย่อยสลายได้ (Degradable plastic) หมายถึง พลาสติกที่ถูกออกแบบมาเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีภายใต้สภาวะแวดล้อม ก่อให้เกิดการสูญเสียสมบัติบางประการ ที่สามารถวัดได้ โดยใช้วิธีการทดสอบมาตรฐานที่เหมาะสมสำหรับพลาสติกและการใช้งานในช่วงเวลาหนึ่ง ผลการทดสอบสามารถนำมาใช้ในการระบุชนิดและประเภทของวัสดุย่อยสลายได้ โดยทั่วไปสามารถแบ่งกลไกการย่อยสลายของพลาสติกได้เป็น 5 ประเภท คือ

#### 1. การย่อยสลายทางกล (Mechanical degradation)

การย่อยสลายทางกล คือการให้แรงกระทำแก่ชิ้นพลาสติก ทำให้ชิ้นพลาสติกแตกออกเป็นชิ้นเล็กๆ ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้โดยทั่วไปในกระบวนการรีไซเคิล

#### 2. พลาสติกย่อยสลายได้ด้วยวิธีทางเคมีโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidatively degradable plastic)

การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของพลาสติก เป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนลงในโมเลกุลของพอลิเมอร์ ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติอย่างช้าๆ โดยมีออกซิเจน และความร้อนแสงยูวีหรือแรงทางกล เป็นปัจจัยสำคัญ เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide, ROOH) ในพลาสติกที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่งที่ทำหน้าที่เพิ่มความเสถียรภาพทางแสงและความร้อน (Stabilizing additive) ทำให้ ROOH แตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ  $RO\cdot$  และ  $\cdot OH$  ที่ไม่เสถียร และเข้าทำปฏิกิริยาที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการแตกพันธะและสูญเสียสมบัติเชิงกลอย่างรวดเร็ว

#### 3. พลาสติกที่ย่อยสลายได้โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolytically degradable plastics)

พลาสติกย่อยสลายได้โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เกิดขึ้นกับของพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์หรือเอไมด์ เช่น แป้ง พอลิเอสเทอร์ พอลิเอโนไฮดรไรด์ พอลิคาร์บอเนต และพอลิยูรีเทน ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ประเภทที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic hydrolysis) และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Non-catalytic hydrolysis) ซึ่งประเภทแรกสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ แบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์เองในการเร่งให้เกิดการย่อยสลาย (Internal catalytic degradation) และแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากภายนอกโมเลกุลของพอลิเมอร์เร่งให้เกิดการย่อยสลาย (External catalytic degradation) ซึ่งมี 2 ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์ชนิดต่างๆ ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางชีวภาพ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช่เอนไซม์ (Non enzyme) เช่น โลหะแอลคาไลด์ (Alkaline metal) เบส (Base) และกรด (Acid) ที่มีอยู่ในสภาวะแวดล้อมในธรรมชาติ ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางเคมี

#### 4. พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable plastics)

การย่อยสลายของพอลิเมอร์ทางชีวภาพจากการทำงานของจุลินทรีย์ โดยทั่วไปมีกระบวนการ 2 ขั้นตอน คือ ขั้นแรกเป็นการย่อยสลายให้โมเลกุลแตกพันธะ เรียกว่าขั้นดีพอลิเมอร์ไรเซชัน (Depolymerization) ซึ่งเกิดภายนอกสิ่งมีชีวิต เช่น แบคทีเรียหรือรา เนื่องจากขนาดและสมบัติที่ไม่ละลายของ

พอลิเมอร์ จุลินทรีย์ใช้เอนไซม์สลายสายโซ่โพลิเมอร์ทั้งแบบ Endo (ตัดพันธะแบบสุ่ม) และแบบ Exo (ตัดพันธะจากมอนอเมอร์ปลายสุดก่อนอย่างมีลำดับ) จนได้โมเลกุลที่เล็กลง จากนั้นเข้าสู่ขั้นที่สอง คือ มินเนอไรเซชัน (Mineralization) โดยสารประกอบที่ได้จากการย่อยจากขั้นแรกจะเข้าสู่เซลล์ของจุลินทรีย์ แล้วถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานในรูป ATP กลายเป็นก๊าซต่าง ๆ เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ก๊าซมีเทน (CH<sub>4</sub>) ก๊าซไนโตรเจน (N<sub>2</sub>) น้ำ เกลือต่าง ๆ และชีวมวล (Biomass) ประสิทธิภาพของการย่อยสลายขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์ ชนิดของจุลินทรีย์และสภาพแวดล้อมต่าง ๆ ได้แก่ ออกซิเจน ความชื้น และอุณหภูมิ

#### 5. พลาสติกย่อยสลายได้ด้วยแสง (Photodegradable plastic)

การย่อยสลายด้วยแสงมักเกิดจากการเติมสารเติมแต่งที่มีความไวต่อแสงลงในพลาสติกหรือสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันหรือพันธะเคมีที่ไม่แข็งแรง สามารถเกิดการแตกพันธะได้ภายใต้แสงยูวี (UV) อยู่ในโครงสร้าง เช่น หมู่คีโตน (Ketone group) เมื่อสารหรือหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสัมผัสกับแสงยูวีจะเกิดการแตกของพันธะกลายเป็นอนุมูลอิสระ (Free radical) ซึ่งไม่เสถียร จึงเข้าทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ แต่การย่อยสลายนี้ไม่สามารถเกิดขึ้นภายในบ่อฝังกลบขยะ หรือสภาวะแวดล้อมอื่นที่มีมืด หรือแม้กระทั่งชั้นพลาสติกที่มีการฉาบด้วยหมึกที่หนาจนบนพื้นผิว เนื่องจากพลาสติกไม่ได้สัมผัสกับแสงยูวีโดยตรง

### 2.2 พลาสติกที่ย่อยสลายด้วยแสง[1]

พลาสติกย่อยสลายด้วยแสง (Photodegradable plastic) ส่วนใหญ่เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ประเภทเทอร์โมพลาสติก ซึ่งเตรียมจากการเติมสารเคมีที่มีหมู่ไวแสง หรือสังเคราะห์เป็นโคพอลิเมอร์เพื่อช่วยให้พันธะของพอลิเมอร์แตกหักง่ายขึ้นภายใต้แสงยูวี พลาสติกย่อยสลายด้วยแสงถูกออกแบบให้เกิดการแตกหักเมื่อได้รับแสงแดดเป็นเวลานานๆ ตัวสารไวแสงที่เติมลงไปได้แก่ Diketone, Ferrocene derivatives และ Carbonyl-containing species พลาสติกเหล่านี้สลายตัว 2 ชั้น แสงยูวี ทำให้พันธะเคมีแตกออกเหลือสารประกอบที่แข็งแรง มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งสามารถแตกสลายต่อไปด้วยความเค้นกายภาพ เช่น ลม ผลิตรถยนต์ประเภทนี้ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อถูกทิ้งบนพื้นดินหรือทิ้งในทะเล

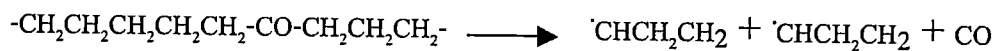
การย่อยสลายนี้ขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น อุณหภูมิ ลักษณะทางภูมิศาสตร์ ความสกปรก น้ำและเงา แนวความคิดใหม่ในการสังเคราะห์พลาสติกย่อยสลายด้วยแสงจะเติมเกลือโลหะเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อพลาสติกได้รับพลังงานแสงแดด ซึ่งเป็นพลังงานรูปหนึ่ง โมเลกุลของพลาสติกจะดูดกลืนพลังงานแสงทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Photo-oxidation) ทำให้สมบัติเชิงกลและกายภาพของพลาสติกเสื่อมลง และยังเป็นกรช่วยให้จุลินทรีย์ย่อยสลายพอลิเมอร์ได้ง่ายขึ้นด้วย เพราะปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลง และมีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลเกิดขึ้น ปัจจุบันมีวิธีที่ทำให้พอลิเมอร์เสื่อมสภาพด้วยแสง 2 วิธี คือ

1. การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพอลิเมอร์ ให้มีหมู่ดูดกลืนแสง เช่น เพิ่มหมู่คาร์บอนิลในโครงสร้าง ซึ่งเป็นวิธีที่มีต้นทุนสูง มีจำหน่ายในชื่อ Ecolyte เป็นโคพอลิเมอร์ที่มีหมู่คาร์บอนิลอยู่ จึงดูดกลืนช่วงแสงยูวีทำให้เกิดออกซิเดชันง่ายขึ้น หลังจากออกซิเดชันแล้วพลาสติกจะเสื่อมสลายตัวได้ง่ายขึ้น อีกชนิดคือ E/CO Copolymer (เอทิลีน/คาร์บอนมอนอกไซด์โคพอลิเมอร์) ผลิตจากหลายบริษัทรวมทั้ง E.I. Dupont ซึ่งผลิตจำหน่ายในปี ค.ศ.1970 ปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ในโคพอลิเมอร์เป็นตัว

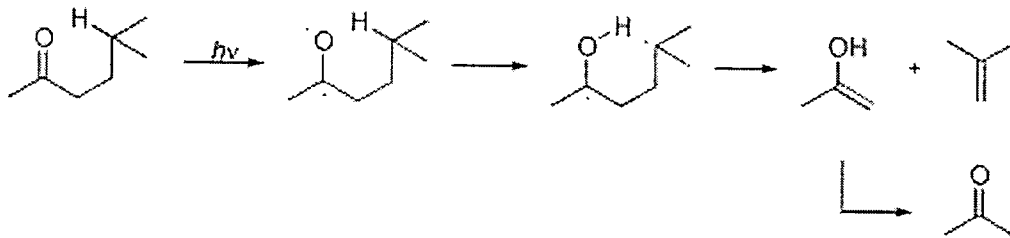
กำหนดสมบัติของพลาสติกและความไวต่อแสง การมีหมู่ C=O เล็กน้อยทำให้ความหนาแน่นของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น และหาก C=O เพิ่มขึ้น 16% พอลิเมอร์จะจมในน้ำ ความเสถียรทางความร้อนขึ้นกับปริมาณ C=O เช่นกัน หากมีอยู่ 5% ค่อนข้างเสถียรเมื่ออุณหภูมิค่อยๆ เพิ่มขึ้น แต่ถ้ามี 13% จะลดความเสถียรภาพของ E/CO Copolymer ระหว่างทำการขึ้นรูป

หมู่คาร์บอนิลดูดกลืนแสงแล้วทำให้เกิดปฏิกิริยา Norrish type I สลายให้คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งมีอนุมูลอิสระสองอนุมูลหรือเกิด Norrish type II เกิดการจัดโมเลกุลใหม่ส่งผลให้โซ่หลักขาด เกิดเมทิลคีโตนและปลายโซ่ที่มีพันธะคู่ ดังสมการ

Norrish type I



Norrish type II



การเสื่อมสภาพของฟิล์ม E/CO เมื่อได้รับแสงภายนอกไม่ขึ้นกับความหนาของฟิล์ม แต่หากได้รับแสงภายในบ้านจากฟลูออเรสเซนต์ การเสื่อมสภาพจะขึ้นกับความหนาของฟิล์ม การเติมไททานเนียมไดออกไซด์ช่วยเร่งการสลายตัวของฟิล์มเมื่อได้รับแสงภายในบ้านให้ไวยิ่งขึ้น

2. การเติมสารไวแสง (Photo-initiator หรือ UV absorber) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ช่วยเร่งการย่อยสลายโดยแสง ตัวอย่างสารเหล่านี้ได้แก่ สารประกอบโลหะทรานซิชัน (Transition metal) สารประกอบไฮโดรคาร์บอน เอมีน ฟีนอล และเมดิซีน เป็นต้น เมื่อเติมลงในพลาสติกทำให้พลาสติกมีอายุการใช้งานระยะเวลาหนึ่งก่อนที่จะเสื่อมสภาพ ตัวอย่างพอลิเมอร์ย่อยสลายโดยแสงที่มีจำหน่ายในท้องตลาดแสดงดังตารางที่ 2.1 [6]

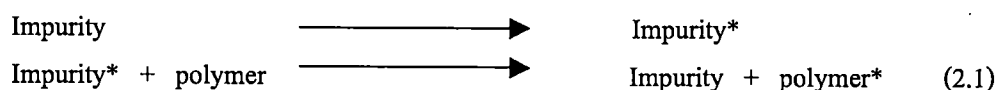
ตารางที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงค่าดัชนีหลอมเหลว และ% การยืด ณ จุดขาด ของ E/CO फिल्मเมื่อได้รับแสงฟลูออเรสเซนซ์ [7]

Type of resin and film thickness (mils)	Elongation at break (%) at exposure time (months)			Melt index (g/10min) at exposure time (month)		
	0	6	11	0	6	11
<b>E(13% CO)</b>						
1.25	375	9	0	2.2	80	419
5	513	79	37	2.2	55	76
20	500	50	50	2.2	11	25
50	500	50	50			
<b>E(1% CO)</b>						
1.25	420	446	246			
5	550	321	392			
20	550	500	416	2.0	7.5	10
50	600	550	484			

### 2.3 กระบวนการกายภาพทางแสง [6]

พลังงานของการกระตุ้นอาจถูกถ่ายโอนไปยังอีกที่หนึ่งภายในโมเลกุล (Intra-molecular) หรือระหว่างโมเลกุล (Inter-molecular) ที่อยู่ในพื้นที่เดียวกันได้ พลังงานคลื่นแสงยูวีอาจถูกดูดกลืนโดยหมู่โครโมฟอร์ (Chromophoric group) ที่อยู่ในโมเลกุลของพอลิเมอร์

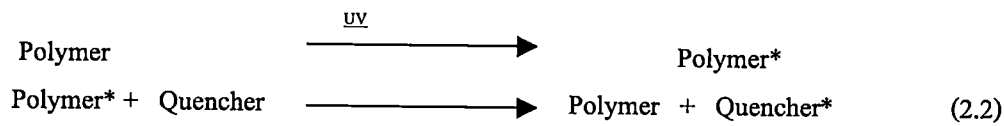
โดยปกติโมเลกุลโครโมฟอร์ที่ดูดกลืนแสงยูวีในระยะเริ่มต้น และถูกกระตุ้นโดยทันที จะถูกถ่ายโอนพลังงานอย่างรวดเร็วไปยังอีกโมเลกุลหนึ่ง เมื่อได้รับปฏิกิริยาสูงสุด (Ultimate reaction) ในบางกรณีสิ่งเจือปน หรือสารปรับแต่งที่ดูดกลืนแสงยูวีเริ่มแรก แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานไปยังพอลิเมอร์ซึ่งไม่สามารถดูดกลืนแสงยูวีได้เอง แต่สามารถถูกกระตุ้นได้ทางอ้อม ดังสมการที่ 2.1



สิ่งเจือปนหรือสารเติมแต่งจะเร่งการย่อยสลายของพอลิเมอร์โดยแสงยูวี เช่นเมื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในบรรยากาศอย่างเฉื่อย หรือการเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับพอลิเมอร์ [6] เป็นต้น

พอลิเมอร์ที่ดูดกลืนคลื่นแสงยูวีมากเกินไป จะทำให้เกิดความไม่เสถียรที่ใช้กับงานภายนอกได้ จึงอาจทำให้เกิดความเสถียรได้โดยการเติมสารระงับพลังงาน (Quencher) ลงไปเพื่อถ่ายโอนพลังงาน

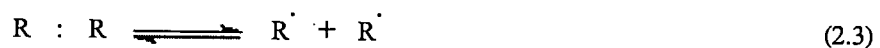
ที่มากขึ้นไปดังสมการที่ 2.2 เทคนิคนี้มีประโยชน์ทำให้พอลิโอฟีนสามารถนำไปใช้งานภายนอกได้ โดยมีสารเสถียรภาพช่วยระงับพลังงานจากแสงยูวี



โดยทั่วไปกระบวนการกายภาพทางแสงสิ้นสุดลงเมื่อปล่อยพลังงานในสถานะกระตุ้นที่มีความยาวคลื่นสูงกลับไปยังพลังงานที่มีความยาวคลื่นต่ำ และกระบวนการเคมีทางแสงได้

#### 2.4 กระบวนการเคมีทางแสง [8]

กระบวนการเคมีทางแสงเกิดขึ้นเมื่อสารอินทรีย์ได้รับพลังงานกระตุ้นทางแสงยูวีทำให้สารอินทรีย์มีระดับพลังงานสูงขึ้น ซึ่งพลังงานกระตุ้นที่ได้รับมีไม่เพียงพอที่ทำให้เกิดการคายพลังงาน เพื่อกลับมาสู่สถานะพื้นได้ จึงทำให้สารเคมีมีพลังงานส่วนเกินที่ส่งผลให้เกิดการแตกของพันธะโคเวเลนต์ มีผลทำให้สารเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีอย่างถาวรจึงทำให้เกิดการย่อยสลาย โดยทั่วไปพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุลของพอลิเมอร์เป็นพันธะที่แข็งแรงที่สามารถต้านพลังงานกระตุ้นที่เกิดจากพลังงานแสงยูวีได้ แต่เมื่อพันธะโคเวเลนต์ได้รับพลังงานกระตุ้นทำให้ความแข็งแรงของพันธะโคเวเลนต์มีค่าน้อยลงซึ่งมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีกับอะตอมข้างเคียงที่ติดกับพันธะโคเวเลนต์ได้ ตัวอย่างเช่น พันธะ C-H ที่ถูกกระตุ้นในสายโซ่พอลิเมอร์มีพลังงานน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการกระตุ้นจากตำแหน่งอัลฟาของกลุ่มไม่อิ่มตัวในสายโซ่พอลิเมอร์ เช่น C=C และ C=O เป็นต้น ด้วยเหตุนี้พลังงานคลื่นแสงยูวีที่ถูกดูดกลืนโดยระบบพอลิเมอร์อาจเพียงพอที่ทำให้พันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุลของพอลิเมอร์แตกพันธะ เกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ปฏิกิริยาเริ่มต้นที่เกิดขึ้นดังสมการที่ 2.3 โดยส่งผลต่อกระบวนการเคมีทางแสง ที่นำไปสู่การย่อยสลายในที่สุด ซึ่งกระบวนการเคมีทางแสงมีผลทำให้โมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงได้หลายแบบ ได้แก่ การแตกแยก (Cleavage) การกำจัดโมเลกุลเล็กๆ (Elimination of small molecule) ความไม่อิ่มตัวของโมเลกุล (Unsaturation) การจัดเรียงตัว (Rearrangement) และการเกิดเป็นวง (Cyclization) การเชื่อมโยงของโครงร่างตาข่าย (Cross-linking) การออกซิเดชัน (Oxidation) และโฟโตไฮโดรไลซิส (Photohydrolysis) เป็นต้น การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเริ่มจากพันธะโคเวเลนต์ได้รับพลังงานกระตุ้นจากคลื่นแสงยูวีทำให้เกิดการแตกพันธะของโมเลกุลชนิดเดียวกัน (Homolytic cleavage)



การแตกของพันธะของโมเลกุลชนิดเดียวกัน ทำให้เกิดผลแยกออกจากกัน (Cage effect) คืออนุภาคทั้งสองต้องมีการเคลื่อนที่มากพอที่จะทำให้เกิดการแยกออกจากกันและกันอย่างถาวรไม่เกิดการรวมตัวกันใหม่ ด้วยเหตุนี้อุณหภูมิและการแพร่จึงเป็นปัจจัยที่สำคัญเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาดำเนินต่อไป

ซึ่งปฏิกิริยาสองชนิดที่มีความสำคัญ ได้แก่ นอร์ริชแบบที่ 1 (Norrish type I) และนอร์ริชแบบที่ 2 (Norrish type II)

#### 2.4.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [2]

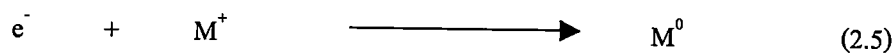
หลักการของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalysis) ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ

##### 1. กระบวนการดูดซับ (Adsorption process)

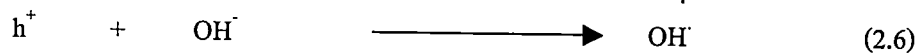
ความสามารถของสารบางชนิดในการดึงโมเลกุลหรือคอลลอยด์ซึ่งอยู่ในของเหลวหรือก๊าซมาดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ปฏิกิริยานี้เป็นการเคลื่อนย้ายสารจากของเหลวหรือก๊าซมายังผิว ของของแข็งหรือคอลลอยด์เรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่ดูดซับเรียกว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent) การดูดซับของโมเลกุลบนผิวของสารอาจเกิดขึ้นด้วยแรงทางกายภาพหรือด้วยแรงทางเคมีหรือทั้งสองอย่างรวมกัน ส่วนกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง การดูดซับเกิดจากแรงทางเคมีเป็นหลัก

##### 2. กระบวนการฉายแสง (Irradiation process)

เมื่ออนุภาคสารกึ่งตัวนำที่ถูกอนุภาคของแสง ซึ่งมีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงาน (Eg) ตกกระทบผิวหน้าอนุภาคสารกึ่งตัวนำทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้น เปลี่ยนที่อยู่จากวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ ทำให้เกิดสภาวะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่วาเลนซ์แบนด์ เรียกว่า โฮล (Hole) ซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์  $h^+$  ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปอยู่ในคอนดักชันแบนด์ แทนด้วยสัญลักษณ์  $e^-$  ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกฉายแสงยูวี ถูกให้เกิดคู่ของอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) และโฮล ( $h^+$ ) ซึ่งอิเล็กตรอนและโฮล มีบทบาทในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชัน โดยอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการลดเลขออกซิเดชัน ได้ดังนี้



ส่วนโฮล ( $h^+$ ) สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์หรือไอออนต่างๆ ในน้ำได้เช่น



ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนี้ เป็นวัสดุกึ่งตัวนำ ทั้งนี้เพื่อที่จะให้เข้าใจการเกิดปฏิกิริยาจึงจำเป็นต้องศึกษาและทำความเข้าใจกับโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ สารกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานที่น่าสนใจอยู่สองแถบ คือ แถบวาเลนซ์ (Valence band) และแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) แถบพลังงานทั้งสองนี้ถูกแยกจากกันโดยมีแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap) ซึ่งมีความกว้าง Eg กันอยู่

#### 2.4.2 คลื่นแสงที่พบในแสงอาทิตย์ [2]

แสงแดดประกอบด้วยแสงในช่วงความยาวคลื่นต่างๆ ดังนี้

1. UVC มีความยาวคลื่น 100-290 nm แสงในช่วงนี้โดยมากจะถูกดูดซับโดยก๊าซโอโซนในบรรยากาศ ดังนั้นแสงยูวีที่มาถึงโลกจะมีช่วงความยาวคลื่น 290-400 nm
2. UVB มีความยาวคลื่น 290-320 nm แสงในช่วงนี้ทำให้เกิดผิวเกรียมแดดและผิวหนังอักเสบเป็นตัวหลักที่ทำให้ผิวแก่ก่อนวัย และทำให้เกิดมะเร็งผิวหนังได้บ่อยขึ้น

3. UVA มีความยาวคลื่น 320-400 nm แสงในช่วงนี้ทำให้เกิดผิวคล้ำแดดโดยกระตุ้นให้เกิดการสร้างเมลานิน แต่ไม่ทำให้เกิดการอักเสบ

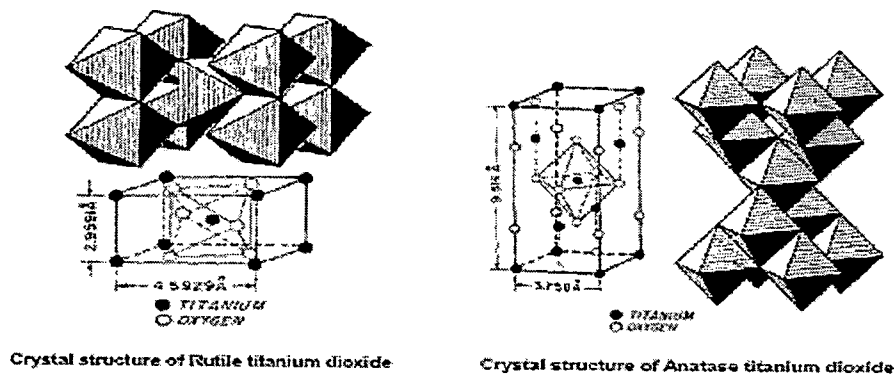
4. แสงวิสิเบิล (Visible light) มีความยาวคลื่น 400-800 nm

5. แสงอินฟราเรด (Infrared light) มีความยาวคลื่น 800-1700 nm

ในงานวิจัยนี้มีความสนใจในช่วงความยาวคลื่นแสง UVA และ UVB เนื่องจากแสงยูวีในช่วงความยาวคลื่นนี้สามารถทะลุผ่านชั้นโอโซนมายังโลกได้ และสามารถช่วยให้ไททาเนียมไดออกไซด์

## 2.5 ไททาเนียมไดออกไซด์ [2]

สารกึ่งตัวนำที่ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา มักอยู่ในรูปของออกไซด์และซัลไฟด์มีหลายชนิด เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ทังสเตนออกไซด์ ( $\text{WO}_3$ ) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) ซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) เป็นต้น ซึ่งรวมไปถึงไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ซึ่งถูกพิสูจน์แล้วว่าเหมาะสมในการประยุกต์ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง มีประสิทธิภาพสูง มีความโปร่งแสงจึงทำให้ส่องผ่านได้เป็นอย่างดี มีพื้นที่ผิวหน้าสูงซึ่งมีความสัมพันธ์กับการดูดซับ มีความคงตัวไม่เปลี่ยนรูปเมื่อเกิดปฏิกิริยา และไม่เกิดการกัดกร่อน อีกทั้งไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ไททาเนียมไดออกไซด์ที่นำมาใช้ แบ่งตามลักษณะโครงสร้างแบ่งได้เป็น 2 รูปแบบ คือ อะนาเทส (Anatase) และรูไทล์ (Rutile) โดยมีโครงสร้างดังแสดงในภาพที่ 2.1 ชื่อทางการค้า ได้แก่ ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide) หรือไททานิกแอนไฮไดรด์ (Titanic anhydride) โดยมีสมบัติบางประการดังแสดงในตารางที่ 2.2  $\text{TiO}_2$  ที่นิยมใช้ผลิตโดยบริษัทในประเทศเยอรมันนี้ คือ Degussa P-25 ซึ่งประกอบด้วยอะนาเทส (Anatase) 80 % และรูไทล์ (Rutile) 20 % และมีค่าระดับศักย์ไฟฟ้าของคอนดักชันแบนด์และวาเลนซ์แบนด์เท่ากับ -0.3 และ +2.9 V (พีเอช 0) ตามลำดับ และดูดซับแสงที่ความยาวคลื่นต่ำประมาณ 390 nm



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของ  $\text{TiO}_2$  แบบ Rutile และ Anatase [2]

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยมี  $\text{TiO}_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.7

ถึง 2.10

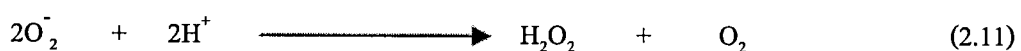


เมื่อ  $h\nu$  = อนุภาคของแสง (Photon)  
 $h^+_{vb}$  = โฮลที่วาเลนซ์แบนด์  
 $e^-_{cb}$  = อิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์  
 $\text{R}$  = โมเลกุลของสารอินทรีย์  
 $\text{M}$  = โลหะหนัก

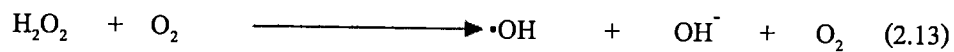
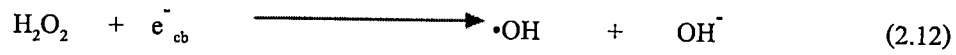
ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบสมบัติของ  $\text{TiO}_2$  แบบ Rutile และ Anatase [2]

Property	Rutile	Anatase
Crytalline	Orthorhombic	Orthorhombic
Band gap energy (eV)	3.030	3.200
Hardness (Mohs)	6.0-7.0	5.5-6.0
Density ( $\text{g/cm}^3$ )	4.250	3.894
Gibbs free energy (Kcal/mole)	-212.6	-211.4
Lattice constants, a (Å)	4.593	3.784
Lattice constants, c (Å)	2.959	9.515
Melting point ( $^{\circ}\text{C}$ )	1858	Change to rutile at high Temperature at $800^{\circ}\text{C}$

$e^-_{cb}$  ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ดูดซับบนผิว  $\text{TiO}_2$  ทำให้โมเลกุลออกซิเจนเปลี่ยนเป็นซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออนเรดิคัล ( $\text{O}^{\cdot-}_2$ ) ส่วนโฮลที่วาเลนซ์แบนด์สามารถรับอิเล็กตรอนจากโมเลกุลของสารอินทรีย์ได้โดยตรง หรือไฮดรอกซิลไอออน ( $\text{OH}^-$ ) ทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $\cdot\text{OH}$ ) และยังทำให้โมเลกุลของน้ำที่ดูดซับบนผิว  $\text{TiO}_2$  เปลี่ยนเป็น  $\cdot\text{OH}$  ด้วยเช่นกัน ซึ่ง  $\cdot\text{OH}$  เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่มีความไวในการทำปฏิกิริยาสูง และทำหน้าที่สลายโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ดูดซับบนผิวของ  $\text{TiO}_2$  ส่วน  $\text{O}^{\cdot-}_2$  สามารถที่จะทำปฏิกิริยาต่อไปได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ดังสมการที่ 2.11



$\text{H}_2\text{O}_2$  ที่เกิดขึ้นเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี และ  $\text{H}_2\text{O}_2$  สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ โดยจะทำปฏิกิริยากับ  $e^-_{cb}$  ทำให้เกิดเรดิคัล ดังสมการที่ 2.12 ถึง 2.13



## 2.6 พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ [9]

พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene, LDPE) ผลิตได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนแบบอนุโมลติสระโดยใช้ความดันสูง อุณหภูมิ 150-200°C บางครั้งเรียกว่าพอลิเอทิลีนความดันสูง พอลิเมอร์ที่ได้มีโซ่กิ่งเป็นจำนวนมาก ทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความเป็นผลึกน้อย ความหนาแน่นต่ำ  $T_m$  ต่ำประมาณ 80-110°C และมีช่วงกว้าง มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 6,000 – 40,000 กรัม/โมล ในเชิงพาณิชย์นิยมระบุน้ำหนักโมเลกุลด้วยค่าดัชนีการไหล ซึ่งหมายถึงน้ำหนักเป็นกรัมของพอลิเมอร์ที่ไหลออกจากหลอดรูเล็กมาตรฐานที่อุณหภูมิที่กำหนดโดยมีน้ำหนักกดคงที่ค่าหนึ่งตามที่กำหนดในเวลา 10 นาที ถ้าไหลได้มากหรือดัชนีการไหลสูงแปลว่ามีความหนืดน้อย สายโซ่สั้น น้ำหนักโมเลกุลต่ำ แต่ถ้าไหลออกมาได้น้อยหรือดัชนีการไหลต่ำแปลว่า มีความหนืดสูงหรือน้ำหนักโมเลกุลสูงนั่นเอง สมบัติบางประการของ LDPE แสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สมบัติบางประการของ LDPE [9]

สมบัติ	หน่วย	ASTM	LDPE
ความถ่วงจำเพาะ	-	D792	0.91-0.93
ความเป็นผลึก	%	-	50.0-70.0
อุณหภูมิหลอมเหลว	°C	-	98.0-120.0
ความแข็งแรงดึง	MPa	D638	4.10-16.0
มอดุลัส	GPa	D638	0.10-0.26
การดึงยืด ณ จุดขาด	%	D638	90-800
ความแข็งแรงกระแทก	J/m	D256	No break
อุณหภูมิเบี่ยงเบนทางความร้อน	°C	D648	38.0-49.0

สมบัติโดยทั่วไปของ LDPE มีดังต่อไปนี้ [10]

1. มีความหนาแน่นและจุดหลอมเหลวต่ำ เมื่อเทียบกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง
2. มีการไหลตัวที่ดี มีค่า Melt flow index อยู่ในช่วง 0.1 – 10.9 g/10 นาที
3. มีค่าความแข็งแรงกระแทก (Impact strength) ดีพอสมควร
4. ฟิล์มที่ได้จาก LDPE จะมีความเป็นเงามันดี (High gloss) และมีความเป็นฝ้าต่ำ (Low haze)
5. เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ค่อนข้างดี (Good dielectric property)

LDPE เป็นพลาสติกที่ใช้มากในงานฟิล์มบรรจุภัณฑ์และมีชื่อสามัญเรียกว่า “ถุงเย็น” เนื่องจากยืดตัวได้ดี ทนต่อการซึมทะลุและการฉีกขาด สามารถป้องกันความชื้นได้ดีพอสมควร ทนกรดและด่างต่างๆ ไป และปล่อยให้อากาศซึมผ่านได้ง่าย แต่ข้อเสียของ LDPE คือ ปล่อยให้ไขมันซึมผ่านได้ง่าย การใช้งานของ LDPE ในงานฟิล์มส่วนใหญ่จะเป็นในลักษณะ ถุงขนาดต่างๆ ตั้งแต่ ขนาดเล็กที่ใช้บรรจุสินค้าทั่วไป ตลอดจนถึงขนาดใหญ่ที่ต้องการแบกรับน้ำหนักมาก ได้แก่

- ถุงบรรจุอาหาร เช่น ผัก ผลไม้สด ขนมปิ้ง ลูกกวาด อาหารแช่แข็ง อาหารแห้ง
- ถุงสำหรับบรรจุสินค้าหนัก เช่น ผลผลิตเกษตร ข้าวสาร ปุ๋ย ชิ้นส่วนเครื่องจักร เป็นต้น
- ถุงชั้นในของถุงกระดาษหรือกระสอบพลาสติกซึ่งใช้บรรจุอาหารสัตว์ ปุ๋ย ฯลฯ
- ฟิล์มหด (Shrink film) และฟิล์มยืด (Stretch film) ที่ต้องการความเหนียวสูง เช่น ใช้รัดสินค้าที่วางเรียงบนแท่นรองรับสินค้า (Pallet) เพื่อการขนถ่ายเป็นหน่วยใหญ่

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ชวิศร์ กรณ์ย์เมธากุล และคณะ [2] ศึกษาการปรับปรุงการดูดกลืนแสงของ  $\text{TiO}_2$  ซึ่งโดยปกติดูดกลืนแสงในช่วงยูวีให้มีความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล โดยการปรับปรุงพื้นผิวของ  $\text{TiO}_2$  โดยเจือ (Doping) ด้วยอะตอมของธาตุซัลเฟอร์จากไทโอยูเรีย โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไททานเนียมไอโซโพรพอกไซด์กับไทโอยูเรียเป็น 1:4 เปรียบเทียบบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C จากนั้นศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับของ  $\text{TiO}_2$  ด้วยไอออนของโลหะทราน- ซิชัน ได้แก่  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  และ  $\text{V}^{3+}$  หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการหาพื้นที่ผิว และขนาดของรูพรุน (BET), เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) และ ยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-Vis) พบว่าอะตอมของธาตุซัลเฟอร์สามารถเลื่อนแถบการดูดกลืนแสงของ  $\text{TiO}_2$  ให้เข้ามาอยู่ในช่วงวิสิเบิลได้ดีขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาที่สูงขึ้นทำให้การดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลมีประสิทธิภาพมากขึ้นและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ โดยใช้เมทิลีนบลูเป็นสารทดสอบ พบว่า S-doped  $\text{TiO}_2$  ที่ปรับแต่งผิวด้วย  $\text{V}^{3+}$  2.84 % สามารถทำให้เกิดการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูได้สูงสุด 95.25 %

P.K. Roy และคณะ [3] ศึกษาผลของโพโตออกซิเดชันที่มีผลต่อการย่อยสลายฟิล์ม LDPE โดยทำการผสม LDPE กับโคบอลต์สเตียเรต (Cobalt stearate) ปริมาณ 0.5, 1, 2, 3 และ 5%wt อุณหภูมิ 100°C ภายใต้สภาวะบรรยากาศออกซิเจน ผ่านเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่และเป่าขึ้นรูปฟิล์มหนา 70  $\mu\text{m}$  นำมาศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมี, ความแข็งแรงดึง, ความสามารถในการยึด ฉ จุดขาด, ดัชนีคาร์บอนิล (C.I.), สันฐานวิทยา, น้ำหนักโมเลกุล และองศาความเป็นผลึก พบว่าฟิล์ม LDPE ที่มีปริมาณโคบอลต์สเตียเรตเพิ่มขึ้น ทำให้ดัชนีคาร์บอนิลและองศาความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น แต่ความแข็งแรงดึง, ความสามารถในการยึด ฉ จุดขาดและน้ำหนักโมเลกุลนั้นลดลง

G.L. Liu และคณะ [4] ศึกษาการย่อยสลายฟิล์ม LDPE ผสมด้วยสารเกอร์ไทต์ (Goethite) โดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายใต้แสงยูวี โดยการผสมสารเกอร์ไทต์ ลงใน LDPE ปริมาณ 0.4 และ 1 %wt นำไปขึ้นรูปฟิล์ม และฉายแสงยูวีความเข้มแสง 1  $\text{mW/cm}^2$  เป็นเวลา 300 hr ตรวจสอบวิเคราะห์

หน้าหนึ่งของฟิล์ม LDPE ที่หายไป, วิเคราะห์การเกิดหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR, ตรวจสอบลักษณะฟิล์มด้วยเทคนิค SEM พบว่าฟิล์ม LDPE ที่มีปริมาณสารเกอร์ไทด์ เพิ่มขึ้นมีผลทำให้เกิดการสูญเสียหน้าหนึ่งของฟิล์ม LDPE อย่างต่อเนื่อง, เกิดการย่อยสลายมากขึ้น ในบริเวณที่มีสารเกอร์ไทด์กระจายตัวอยู่ และทำให้ฟิล์ม LDPE เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลและไฮดรอกซิลมากขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มแสงที่เพิ่มขึ้นมีผลทำให้เกิดการย่อยสลายได้มากขึ้น โดยดูได้จากการสูญเสียหน้าหนึ่งของฟิล์ม

Y. Zhiyong และคณะ [5] ศึกษาการสังเคราะห์และการทำงานของสังกะสีซัลเฟต ( $ZnSO_4$ ) เจือ (Doping) ลงใน  $TiO_2$  (P25) เคลือบบน Raschig ring (RR) โดยการเจือในปริมาณ 1, 2, 4 และ 6 % โดยโมล เปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดที่อุณหภูมิ  $500^\circ C$  เวลาในการเผา 3, 5 และ 7 hr จากนั้นนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุ (EA), เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM), เทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) และเทคนิค XRD พบว่าใช้  $TiO_2$  ที่เจือ  $ZnSO_4$  เคลือบบน Raschig ring (RR) มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม azo dye Orange II และสารละลาย 2-propanol แบบโปร่งแสงได้สูงกว่าแบบ  $TiO_2$  (P25) เคลือบบน Raschig ring (RR) นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มข้นและอุณหภูมิในการเผาที่มีประสิทธิภาพสูงสุด คือ 4% โดยโมล และ  $500^\circ C$  อุณหภูมิในการเผาควรอยู่ในช่วงที่เหมาะสม ถ้าอุณหภูมิสูงจะทำลายโครงสร้างอะนาเทสที่อยู่ที่  $TiO_2$  แต่ถ้าอุณหภูมิต่ำไม่มีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างอะนาเทสของ  $TiO_2$

อภิชาติ ไชยชนตรดี และคณะ [11] ทำการประเมินวัฏจักรชีวิตด้านสิ่งแวดล้อมในช่วงกระบวนการใช้งานของการนำ  $TiO_2$  มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์แสงในกระบวนการย่อยสลายก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ในอากาศ กระบวนการย่อยสลายฟีนอล และไนโตรเบนซีนในน้ำเสีย โดยเปรียบเทียบกับกระบวนการย่อยสลายโดยใช้กระบวนการอื่นๆ ที่มีใช้ในปัจจุบัน เพื่อบ่งชี้ถึงกระบวนการที่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด พบว่า Degussa P-25 เป็นนาโน  $TiO_2$  ที่มีประสิทธิภาพสูง ในการนำมาใช้กำจัดของเสีย แต่ช่วงการนำไปใช้งานของ  $TiO_2$  ก่อให้เกิดการอุดตันตามท่อระบายน้ำเนื่องจาก  $TiO_2$  เป็นอนุภาคที่ไม่ละลายน้ำ จึงส่งผลกระทบต่อกระบวนการกำจัดโดยวิธีอื่นๆ ที่มีใช้ในปัจจุบัน ดังนั้นควรหลีกเลี่ยงการนำนาโน  $TiO_2$  มาใช้ในกระบวนการกำจัด หรือถ้าต้องการกระบวนการกำจัดที่มีประสิทธิภาพ ในการกำจัดสูงควรใช้นาโน  $TiO_2$  ร่วมกับสารเคมีที่ใช้ในการกำจัดของเสียตัวอื่น

ฐนิสตา เลื่อนลอย และคณะ [12] ศึกษาการกำจัดฟีนอล โดยใช้ปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน (Photo oxidation) เร่งปฏิกิริยาด้วย  $TiO_2$  เกรดการค้า Degussa P25 ซึ่งนำมาเคลือบบนพอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยเทคนิคการจุ่มเคลือบ ศึกษาผลของตัวแปร เช่น อัตราส่วนโดยโมลของแอซิติลอะซีโตนต่อ  $TiO_2$  จำนวนรอบในการเคลือบผิว และอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อลักษณะของฟิล์มบาง  $TiO_2$  ที่เคลือบบนผิวของแผ่นเมทิลเมทาคริเลต ทดสอบประสิทธิภาพของฟิล์มบาง  $TiO_2$  ที่เคลือบบนแผ่นเมทิลเมทาคริเลต โดยใช้ในการสลายฟีนอลความเข้มข้นเริ่มต้น 50 ppm ส่วนในเครื่องปฏิกรณ์แก้วที่ถูกล้อมรอบด้วยหลอดอุณหภูมิต่ำ 9 วัตต์ จำนวน 15 หลอด ที่  $28 \pm 1^\circ C$  วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

และเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ผลการทดลองพบว่าฟิล์มบาง  $\text{TiO}_2$  ที่เตรียมได้จากอัตราส่วนโดยโมลของแอซีทิลอะซีโตนต่อ  $\text{TiO}_2$  ที่ 2.94 เคลือบบนแผ่นพอลิเมทิลเมทาคริเลต 3 รอบ และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 hr มีประสิทธิภาพในการสลายฟีนอลมากที่สุดถึง 68%

X. Zhao และคณะ [13] ศึกษาการย่อยสลายของพลาสติก LDPE ด้วย  $\text{TiO}_2$  โดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการภายใต้แสงยูวีและแสงอาทิตย์ โดยการผสม  $\text{TiO}_2$  ลงใน LDPE ปริมาณ 0.02, 0.1 และ 1 %wt นำไปขึ้นรูปฟิล์ม จากนั้นนำฟิล์ม LDPE และฟิล์ม LDPE ผสมกับ  $\text{TiO}_2$  (1 %wt) ฉายด้วยแสงยูวีเป็นเวลา 20 และ 100 hr นำมาวิเคราะห์การเกิดหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (FTIR) ตรวจสอบลักษณะฟิล์มด้วยเทคนิค SEM พบว่าปริมาณ  $\text{TiO}_2$  ผสมกับ LDPE ที่เพิ่มขึ้นและเวลาในการฉายแสงนานขึ้น ทำให้ฟิล์ม LDPE เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล ไฮดรอกซิล และพบว่าขนาด, ความลึกของรูรอยขาดเพิ่มมากขึ้นด้วย แสดงว่าเกิดการย่อยสลายได้เร็วขึ้น

ไพพรรณ สันติสุข [14] ศึกษาการสลายตัวด้วยแสงของฟิล์ม LLDPE โดยใช้คอปเปอร์สเตียเรต (Copper stearate) ซึ่งเตรียมได้จากคอปเปอร์ซัลเฟต ( $\text{CuSO}_4$ ) และสบู่ ผสมกับเม็ดพลาสติกชนิด LLDPE ในปริมาณ 0.005, 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.04 %wt โดยใช้ น้ำมันโอเลฟินเป็นตัวช่วยกระจายตัวของคอปเปอร์สเตียเรต แล้วขึ้นรูปเป็นฟิล์มโดยใช้เครื่อง Blown film extruder แล้วนำไปฉายแสงด้วยเครื่องเร่งสภาวะ QUV Accelerated Weathering เป็นเวลา 7, 50 และ 100 hr จากนั้นนำฟิล์มที่ได้มาหา C.I. ด้วยเทคนิค FTIR พบว่าปริมาณคอปเปอร์สเตียเรตและเวลาในการฉายแสงที่เพิ่มมากขึ้น ทำให้ค่า C.I. เพิ่มมากขึ้น มีผลทำให้การย่อยสลายของฟิล์ม LLDPE เพิ่มมากขึ้นด้วย

C. Chen และคณะ [15] ศึกษาการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ (Methyl orange) ในน้ำโดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ โดยการเจือจางอะซิโตน ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ ) ลงในไททานเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium tetraisopropoxide) ด้วยวิธีการใช้กรดสเตียริกในสภาวะเจล (Stearic acid gel method) ปริมาณ 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 และ 1.0 %โดยโมล เสาภายใต้บรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 400, 450, 500 และ 600 °C เวลาในการเผา 2 hr จากนั้นนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, เทคนิค SEM, เทคนิค BET และเทคนิค UV-Vis พบว่าอุณหภูมิในการเผา 450°C และปริมาณสังกะสีเจือใน  $\text{TiO}_2$  0.1 %โดยโมล ให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ได้สูงสุดเนื่องจากมีขนาดของผลึกและปริมาณสัดส่วนอะนาเทสต่อรูไทล์มากที่สุด

ดังนั้นงานวิจัยนี้ศึกษาพลาสติกย่อยสลายด้วยแสง โดยการใช้  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เจือและเจือด้วยสารประกอบสังกะสีและสารประกอบในทรอปกลงใน LDPE เพื่อทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งที่ไม่เจือและเจือ ในการย่อยสลายด้วยแสงให้กับฟิล์ม LDPE และนำไปวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยเทคนิค XRD, DRUV และนำไปทดสอบสมบัติการย่อยสลายของฟิล์มด้วยเทคนิค FTIR ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย SEM และทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Universal testing machine (UTM)

### บทที่ 3

#### วิธีการดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 สารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์

##### 3.1.1 สารเคมี

1. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) เกรด LD1905FA จากบริษัทไทยพอลิเอทิลีน จำกัด
2. ไททานเนียมไดออกไซด์ (Degussa P25) บริษัท Fluka sigma-aldrich จำกัด
3. สังกะสีไนเตรด ( $Zn(NO_3)_2$ ) เกรด 1271 บริษัท Ajax finechem จำกัด
4. สังกะสีซัลเฟต ( $ZnSO_4$ ) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Fluka garantie จำกัด
5. สังกะสีอะซิเตด ( $(CH_3COO)_2Zn$ ) 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 Scientfic 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. เครื่องกรองสูญญากาศแบบลดความดัน
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 รุ่น QUV/SE บริษัท
12. เครื่องตรวจวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) รุ่น Nicolet 6700: บริษัท Bec thai จำกัด
13. เครื่องการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD) รุ่น D8 Advance: บริษัท Bruker AG จำกัด
14. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) รุ่น LEO 1455VP : บริษัท LEO จำกัด
15. เครื่องดิฟฟิวซ์รีเฟกทีฟยูวีวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ (Diffuse reflective UV-visible spectrometer; DRUV) รุ่น Helios alpha: บริษัท Thermo electron corporation จำกัด
16. เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Atomic absorption spectrophotometer; AAS) รุ่น Solaar M5 dual AA Spectrophotometer: บริษัท Thermo elemental จำกัด
17. เครื่องทดสอบแรงดึง (Universal testing machine) รุ่น LLOYD LR 30K: บริษัท Lloyd Instrument จำกัด

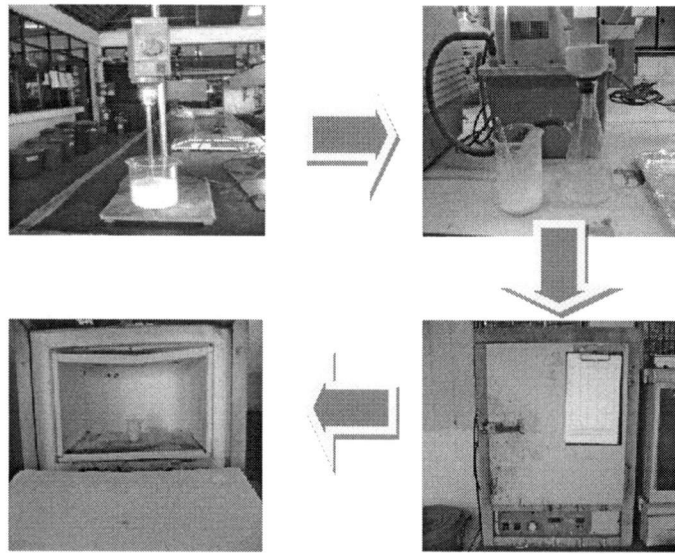
### 3.2 การเตรียม $\text{TiO}_2$ ชนิดเจือและไม่เจือ

#### - กรณีที่ไม่มีการเจือสารลงบน $\text{TiO}_2$

นำ  $\text{TiO}_2$  จำนวน 2 กรัม ใส่ในครุชชีเบิล มาเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 300-500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### - กรณีที่มีการเจือสารลงบน $\text{TiO}_2$ (วิธีการเตรียมตาม [12-13])

ชั่ง  $\text{TiO}_2$  จำนวน 2 กรัม (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง) ผสมกับสารประกอบ 1 ชนิด ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  หรือ  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ ) ที่ความเข้มข้น 4% โดยโมลของ  $\text{TiO}_2$  ในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ใช้บีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ทำการปั่นกวนเชิงกลด้วยความเร็ว 500 rpm เป็นเวลา 15 ชั่วโมง กรองสารแขวนลอยด้วยเครื่องกรองสุญญากาศแบบลดความดันและนำไปอบในตู้อบร้อนที่อุณหภูมิ 100°C จากนั้นนำไปใส่ครุชชีเบิลเพื่อเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 300-500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



ภาพที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียม  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เจือและเจือ

ตารางที่ 3.3 สูตรในการเตรียม  $\text{TiO}_2$  ชนิดเจือและไม่เจือ

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิในการเผา ( $^{\circ}\text{C}$ )	สารเจือ	ปริมาณสารเจือใน $\text{TiO}_2$ (%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	$\text{ZnSO}_4$	4
TZN4%(300)	300	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	4

### 3.3 การเตรียมฟิล์ม LDPE ผสม $\text{TiO}_2$

ผสม  $\text{TiO}_2$  ปริมาณ 2-4 phr กับ LDPE ด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ สภาวะที่ใช้

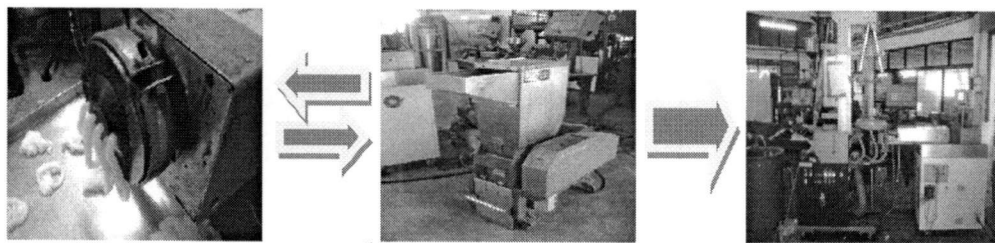
Feed zone	$160^{\circ}\text{C}$
Compression zone	$170^{\circ}\text{C}$
Metering zone	$180^{\circ}\text{C}$
Die zone	$190^{\circ}\text{C}$
Screw speed	8-10 rpm

แล้วนำไปบดด้วยเครื่องบดเม็ดพลาสติก แล้วนำไปผสมอีก 1 รอบในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่และบดซ้ำ จากนั้นทำการขึ้นรูป ด้วยเครื่องอัดรีดแบบฟิล์มเป่า (Blown film extrusion) สภาวะเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนเดี่ยว ควบคุมความหนาประมาณ 25 - 30  $\mu\text{m}$

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

สภาวะเครื่องเป่าขึ้นรูปฟิล์ม

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  $\text{TiO}_2$

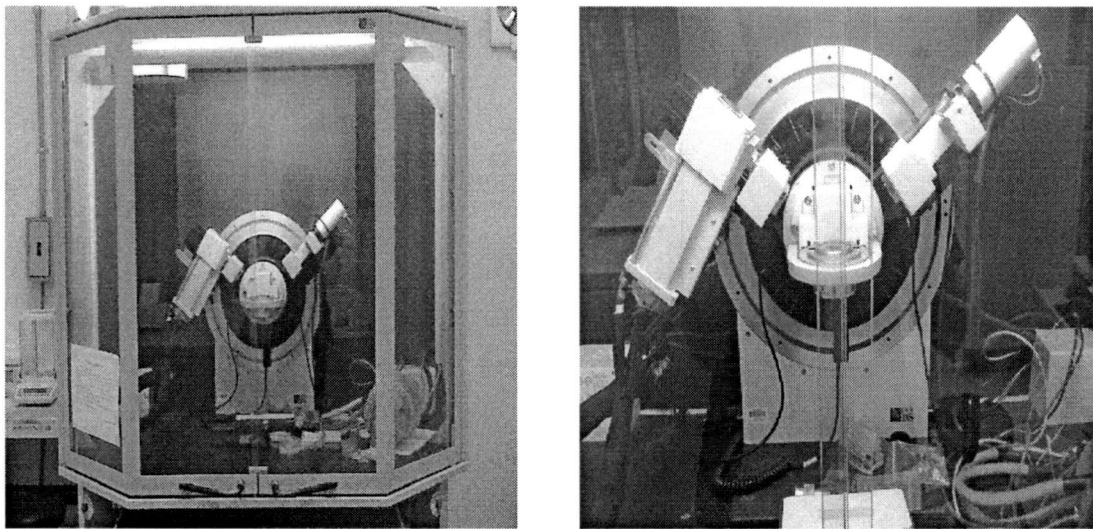
ตารางที่ 3.4 สูตรผสมในการขึ้นรูปฟิล์ม

ฟิล์ม	ปริมาณ $\text{TiO}_2$ (php)	อุณหภูมิในการเผา (°C)	สารเจือ	ปริมาณสารเจือใน $\text{TiO}_2$ (%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	$\text{ZnSO}_4$	4
LDT1ZN4%(300)	2	300	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	4

### 3.4 การตรวจวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{TiO}_2$

#### 3.4.1 การวิเคราะห์หาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{TiO}_2$

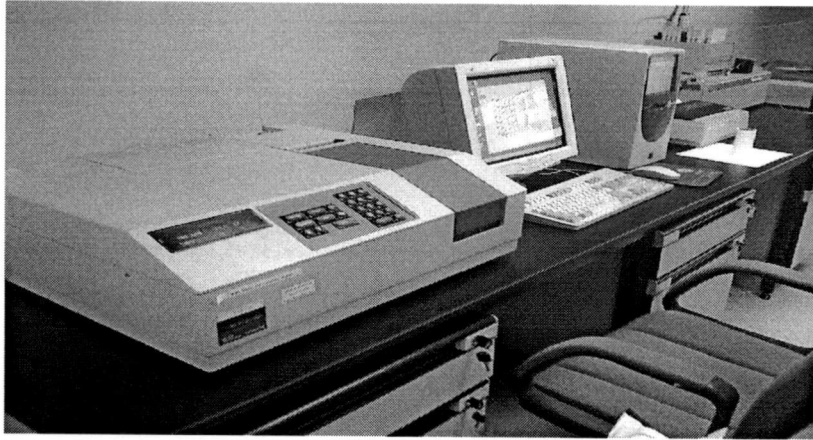
ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  ชนิดที่เตรียมที่สภาวะต่างๆ ถูกนำไปวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD หาโครงสร้างอะนาเทสและรูไทล์เพื่อหาอัตราส่วนความเข้มข้นของเฟสอะนาเทสต่อเฟสรูไทล์ ดังแสดงในภาพที่ 3.3 วิเคราะห์โดยการชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  ประมาณ 3 กรัม ใส่ลงใน Sample holder ทำการปิดฝิหน้าให้เรียบและกดอัดให้แน่น จากนั้นนำไปติดตั้งที่ Analysis station โดยใช้  $\text{Cu}$ ,  $\text{K}\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ทำการวิเคราะห์ช่วงค่า  $2\theta$  จาก 0-80 degree



ภาพที่ 3.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ (X-ray diffractometer; XRD)

#### 3.4.2 การศึกษาประสิทธิภาพช่วงการดูดกลืนแสงยูวีของ $\text{TiO}_2$ โดยเทคนิค Diffuse Reflective UV-Visible Spectroscopy (DRUV)

ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  ที่เจือและไม่เจือ ที่เตรียมได้ที่สภาวะต่างๆ นำไปวิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrometer โดยเทคนิค Diffuse reflective UV-visible spectroscopy (DRUV) ดังแสดงในภาพที่ 3.4 ทำการวิเคราะห์โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  ใส่ลงใน Sample Cell แล้วนำ Sample cell ไปติดตั้งที่ Analysis station วิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่น ตั้งแต่ 300-500 นาโนเมตร



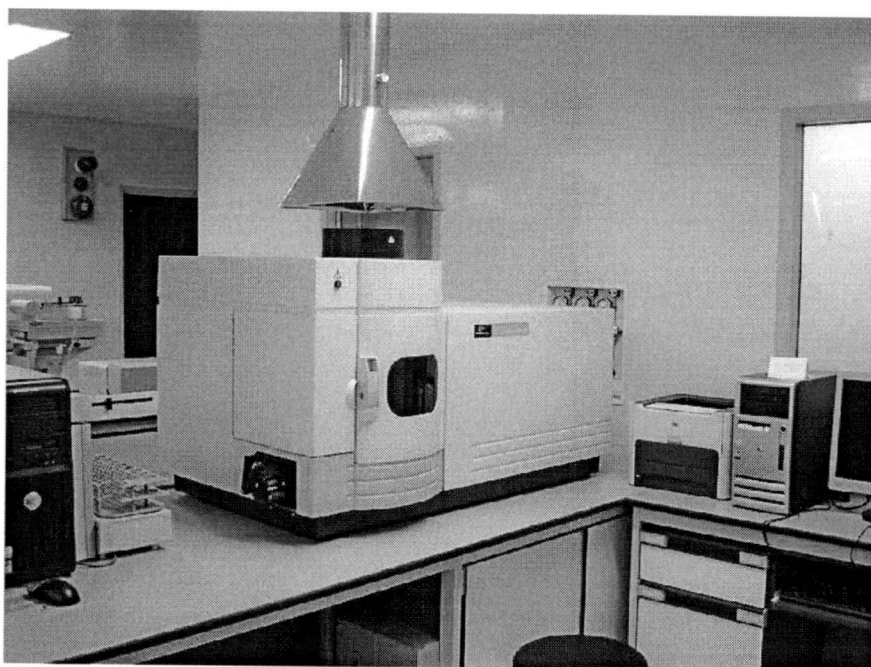
ภาพที่ 3.4 เครื่องวัดฟลูออริสเซนซ์ที่ฟลูออโรวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์

### 3.4.3 การวิเคราะห์หาปริมาณ $Zn(NO_3)_2$ ในตัวเร่งปฏิกิริยา $TiO_2$

ตัวเร่งปฏิกิริยา  $TiO_2$  ที่เจือเตรียมได้ที่สภาวะต่างๆ ถูกนำมาหาปริมาณสารเจือใน  $TiO_2$  ด้วยเครื่องอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (AAS) ใช้หลอดฮาโลเจนคอลลัมน์ (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



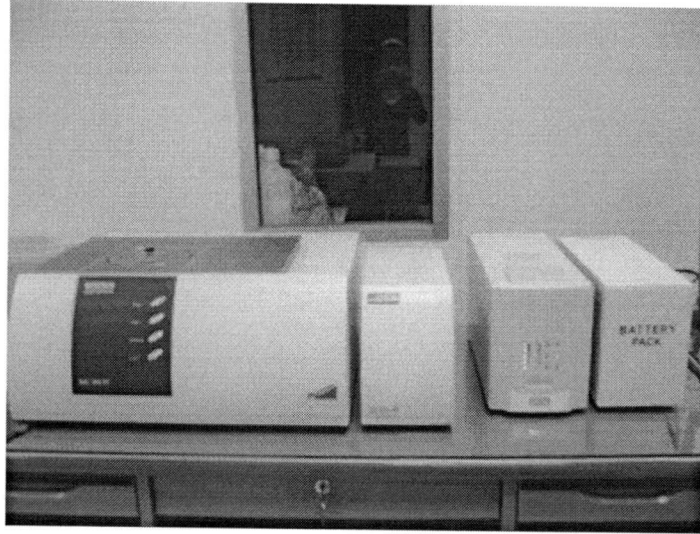
ภาพที่ 3.5 เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (AAS)

### 3.5 การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของฟิล์ม

#### 3.5.1 การวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของฟิล์ม

ฟิล์ม LDPE ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่เตรียมได้ถูกนำไปวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของ LDPE โดยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) ดังแสดงในภาพที่ 3.6 ทำการวิเคราะห์โดยใช้สภาวะดังนี้

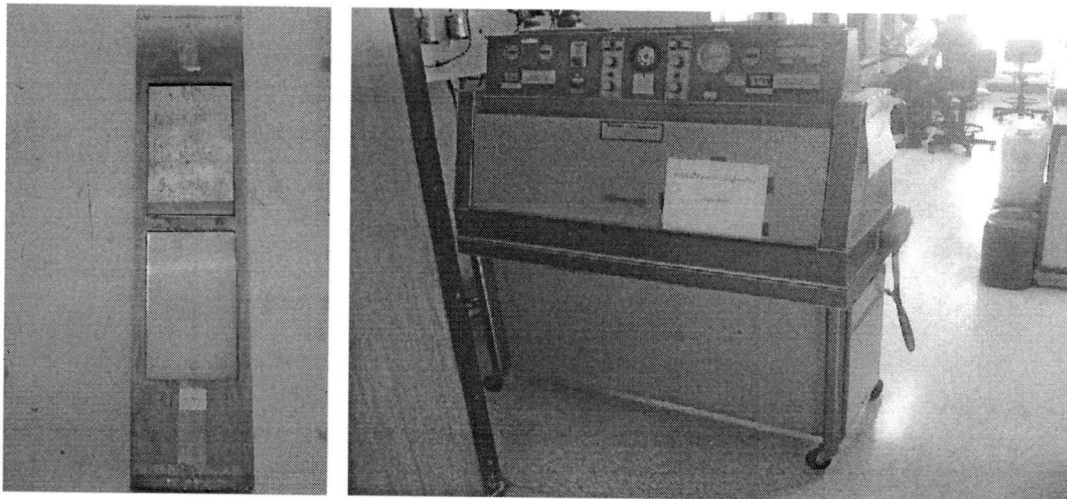
น้ำหนักฟิล์ม	7-10 mg
อุณหภูมิ	25-150°C
อัตราการให้ความร้อน	20 °C/min
อัตราการเย็นตัว	20 °C/min
สภาวะก๊าซที่ใช้	$\text{N}_2$



ภาพที่ 3.6 ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (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  $500-4000\text{ cm}^{-1}$  เพื่อหาค่าดัชนีคาร์บอนิล (C.I.) ดังนี้

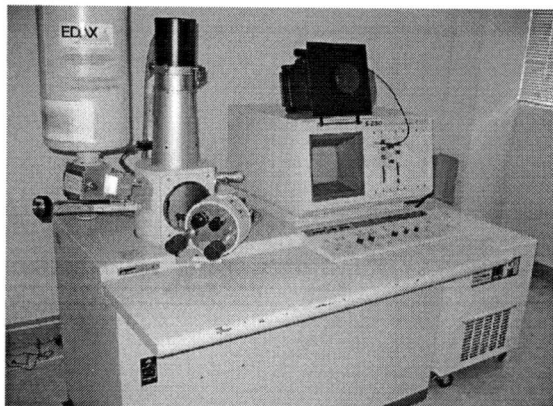
$$\text{C.I.} = \frac{\text{Peak area at } 1715\text{ cm}^{-1}}{\text{Peak area at } 725\text{ cm}^{-1}}$$



ภาพที่ 3.8 เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FTIR)

### 3.5.4 การศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์ม LDPE ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{TiO}_2$

เตรียมชิ้นงานเพื่อศึกษาการกระจายตัวของ  $\text{TiO}_2$  (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 กำหนดสถานะเครื่องทดสอบดังนี้

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



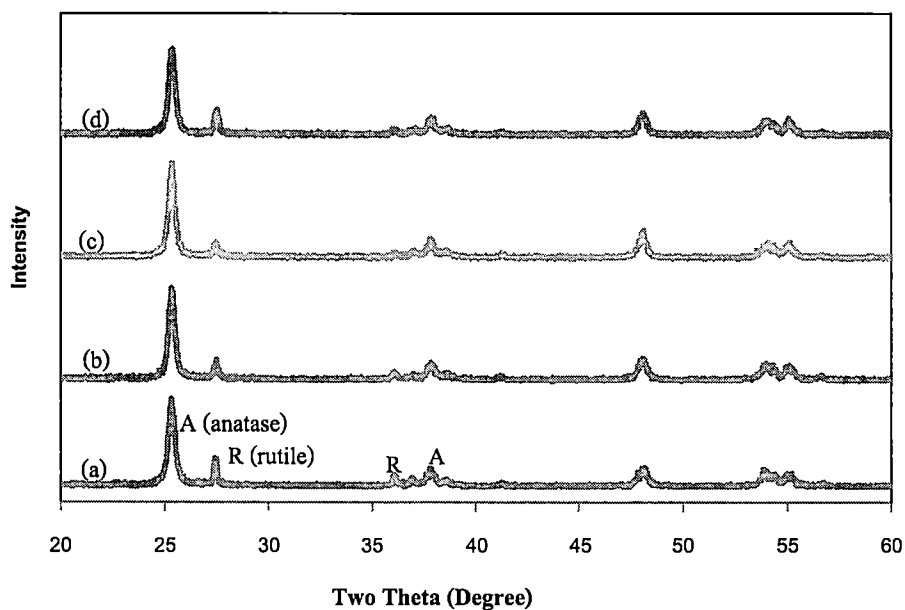
ภาพที่ 3.10 เครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal testing machine)

## บทที่ 4 ผลการวิจัย

### 4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ $\text{TiO}_2$ ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

#### 4.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ $\text{TiO}_2$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

จากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD) ของ  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เผา และทำการเผาที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500°C ให้รูปแบบการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เดียวกันดังภาพที่ 4.1 ซึ่งพบว่าในโครงสร้างของ  $\text{TiO}_2$  มีเฟสอะนาเทส ( $2\theta = 25^\circ, 37^\circ$  และ  $48^\circ$ ), รูไทล์ ( $2\theta = 27.8^\circ, 36.7^\circ$  และ  $41.8^\circ$ ) และออสตราน แต่อย่างไรก็ตามพบว่าความเข้ม (Intensity) ของพีคมีการเปลี่ยนแปลงไป แสดงให้เห็นการเปลี่ยนเฟสของออสตรานไปเป็นอะนาเทส หรือรูไทล์ที่แตกต่างกันเมื่อทำการเผา  $\text{TiO}_2$  ที่อุณหภูมิต่างๆ จากรูปแบบการเลี้ยวเบนดังกล่าว สามารถหาปริมาณความเข้มของพีคที่เป็นเฟสอะนาเทสและเฟสรูไทล์ได้จากพื้นที่ใต้พีค แล้วนำไปเข้าอัตราส่วนความเข้มของเฟสอะนาเทสต่อเฟสรูไทล์ ( $I_A/I_R$ ) ได้โดยแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าอุณหภูมิในการเผามีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ  $\text{TiO}_2$  คืออุณหภูมิในการเผา  $\text{TiO}_2$  ที่ 300, 400 และ 500°C มีอัตราส่วนความเข้มระหว่างอะนาเทสต่อรูไทล์ ( $I_A/I_R$ ) คือ 15.64, 22.39 11.85 ตามลำดับ ซึ่งมีค่ามากกว่า  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เผา ( $I_A/I_R = 10.48$ ) ดังนั้นที่อุณหภูมิ ในการเผา 400°C ทำให้มีเป็นเฟสอะนาเทสมากกว่า  $\text{TiO}_2$  ที่ใช้อุณหภูมิในการเผาที่ 300, 500°C และไม่เผา ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิในการเผาที่เหมาะสม ทำให้ส่วนที่เป็นออสตรานเปลี่ยนเป็นเฟสอะนาเทสเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราส่วนระหว่างอะนาเทสต่อรูไทล์มีค่ามากขึ้น ถ้าอุณหภูมิในการเผาค่ำเกินไปส่วนที่เป็นออสตรานสามารถเกิดการเปลี่ยนเป็นเฟสอะนาเทสได้น้อยกว่า แต่ถ้าอุณหภูมิในการเผาสูงมากจะทำให้เฟสอะนาเทสสามารถเปลี่ยนเป็นรูไทล์ได้ ทำให้ค่า  $I_A/I_R$  ลดลงเช่นกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้ อุณหภูมิในการเผา  $\text{TiO}_2$  ที่เหมาะสมคือ 400°C ซึ่งทำให้มีเฟสอะนาเทสมากที่สุด

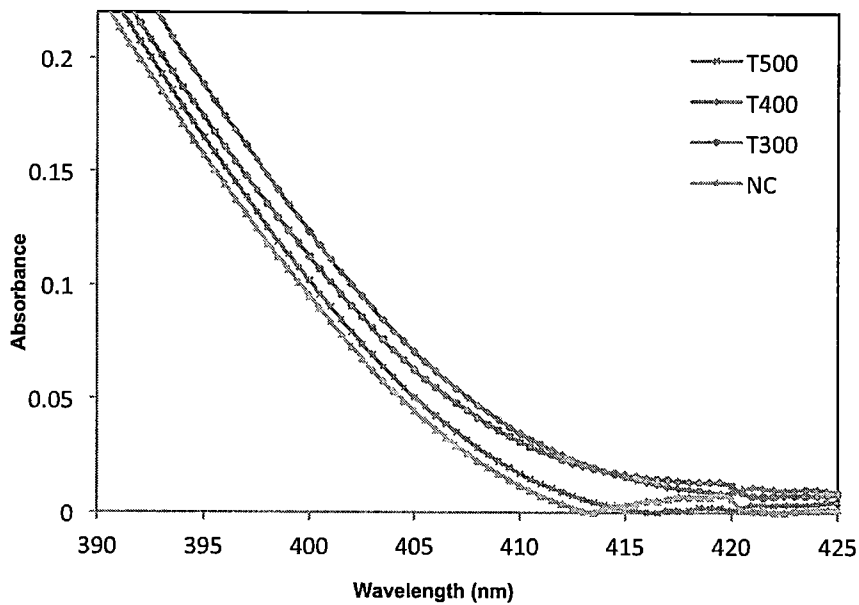


ภาพที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ของ  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เผาและเผาที่อุณหภูมิต่างๆ; (a) ไม่เผา (NC), (b) 300°C, (c) 400°C และ (d) 500°C

ตารางที่ 4.1 อัตราส่วนความเข้มเฟสอะนาเทสต่อเฟสรูไทล์ ( $I_A/I_R$ ) ของ  $TiO_2$  ไม่เผาและเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิในการเผา ( $^{\circ}C$ )	ไม่เผา	300	400	500
ความเข้มเฟสอะนาเทสต่อเฟสรูไทล์ ( $I_A/I_R$ )	10.48	15.64	22.39	11.85

#### 4.1.2 การดูดกลืนแสงยูวีของ $TiO_2$ ด้วยเทคนิค Diffuse reflective UV-visible spectroscopy (DRUV)



ภาพที่ 4.2 ค่าการดูดกลืนแสงยูวีด้วยเทคนิค DRUV ของ  $TiO_2$  ไม่เผาและเผาที่อุณหภูมิต่างๆ; (a) ไม่เผา (NC), (b)  $300^{\circ}C$ , (c)  $400^{\circ}C$  และ (d)  $500^{\circ}C$

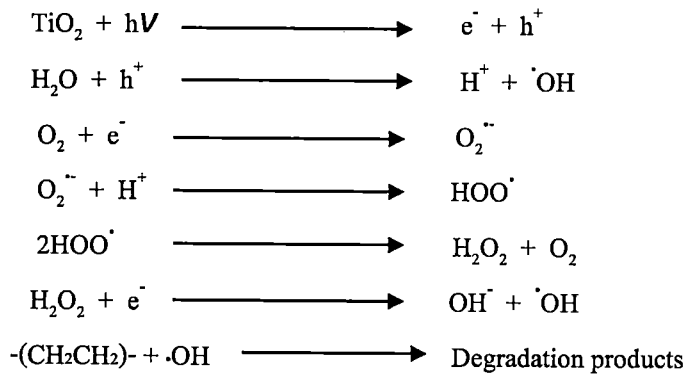
จากผลการวิเคราะห์ช่วงการดูดกลืนแสงยูวีของ  $TiO_2$  ที่ไม่เผาและเผาที่อุณหภูมิ 300, 400 และ  $500^{\circ}C$  ด้วยเทคนิค DRUV พบว่าที่ความยาวคลื่นเดียวกัน  $TiO_2$  เผาที่อุณหภูมิ  $400^{\circ}C$  ให้ค่าการดูดกลืนแสงยูวี-วิสิเบิลสูงสุด รองมาอุณหภูมิ 300,  $500^{\circ}C$  และไม่เผา (NC) เนื่องจากอุณหภูมิที่เหมาะสมทำให้ช่องว่างแถบพลังงานแคบลง ส่งผลให้มีการกระโดดข้ามชั้นพลังงานจากชั้นวาเลนซ์แบนด์ไปคอนดักชันแบนด์ของอิเล็กตรอนอิสระได้รวดเร็วและมากขึ้น จากนั้นอิเล็กตรอนอิสระสามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนสร้างสปีชีส์ของซูเปอร์ออกซิเจนแอนไอออนเรดิคัล ( $O_2^{\cdot -}$ ) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็น ไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $OH^{\cdot}$ ) ที่อ่องไวต่อปฏิกิริยาที่สูง

## 4.2 ศึกษาอนุมูลอิสระในการเผา TiO<sub>2</sub> ที่มีผลต่อการสลายตัวของฟิล์ม LDPE

### 4.2.1 การหาค่าดัชนีคาร์บอนิล (Carbonyl index, C.I.) ของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิค

#### Fourier transformed infrared Spectrophotometer (FTIR)

ศึกษาการสลายตัวของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO<sub>2</sub> ที่ไม่เผาและเผาที่อุณหภูมิต่างๆ โดยพิจารณาจากค่าดัชนีคาร์บอนิล ซึ่งกลไกในการสลายตัวของพอลิเมอร์เกิดขึ้นดังสมการ



ภาพที่ 4.3-4.4 แสดงสเปกตรัมของฟิล์มตัวอย่าง LDPE ที่ผสม TiO<sub>2</sub> ที่ไม่เผา ในปริมาณ 1 php หลังการฉายแสงยูวี 8 วัน ด้วยเทคนิค FTIR และ FTIR-ATR จากผลการทดลองพบว่า มีพีคที่สำคัญ ดังแสดงในตารางที่ 4.2

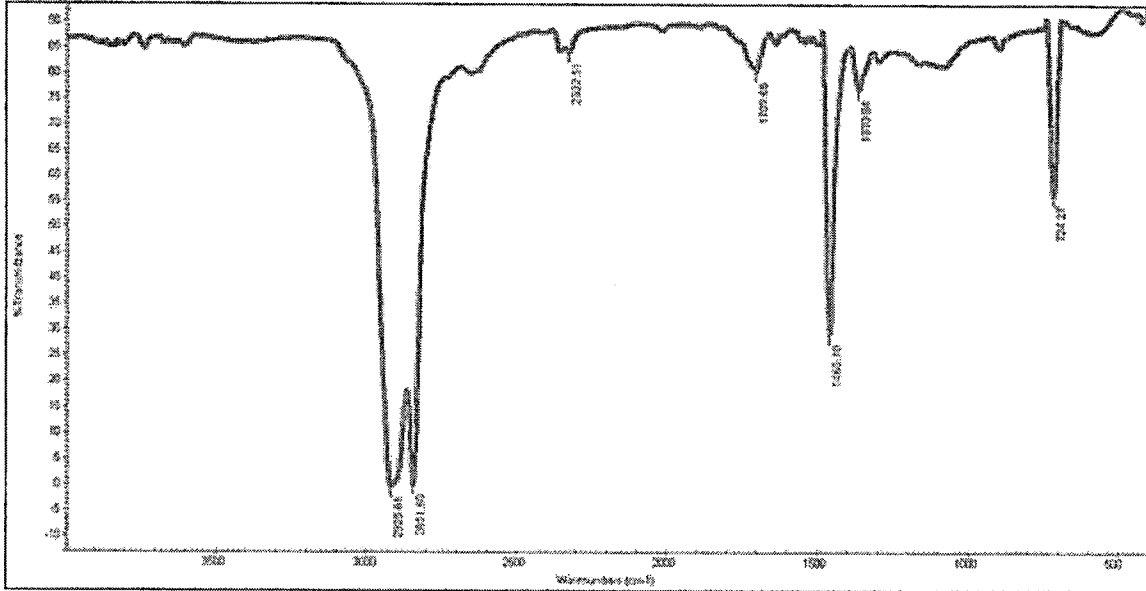
ตารางที่ 4.2 ผลของการวิเคราะห์ IR สเปกตรัม

Sample	เลขคลื่น (cm <sup>-1</sup> )	หมู่ฟังก์ชัน
LDT1(NC)	2900 – 2800	C-H stretching
	1465	CH <sub>2</sub> bending
	725	C-H stretching
	1715	C=O stretching

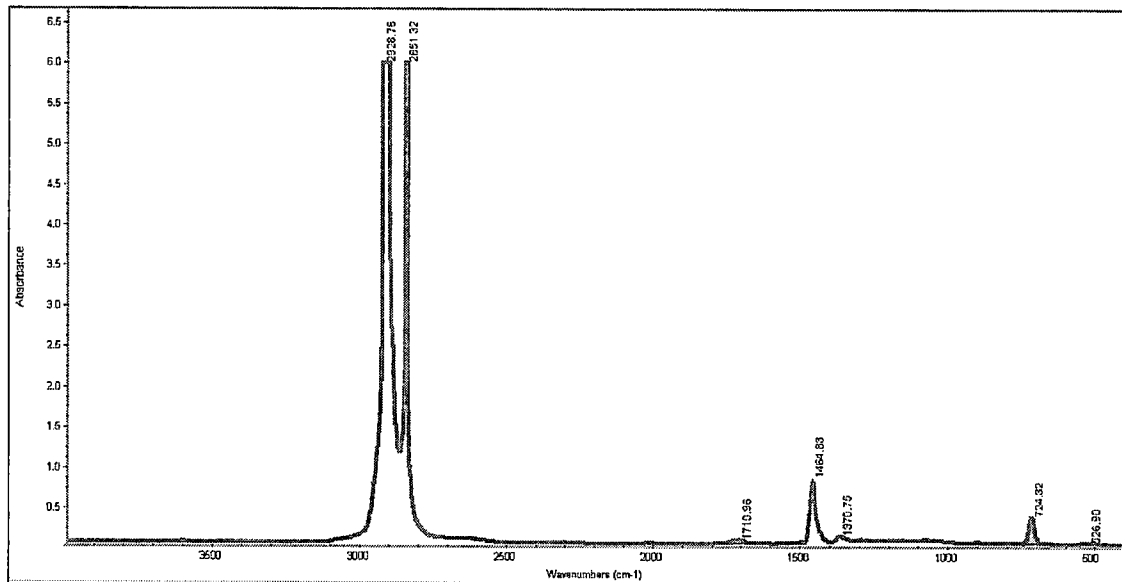
จากสเปกตรัมนี้สามารถนำมาคำนวณค่าดัชนีคาร์บอนิล (Carbonyl index, CI) โดยพิจารณาจากพื้นที่ใต้พีคที่ 1715 cm<sup>-1</sup> และพีคที่ 725 cm<sup>-1</sup> ดังสมการนี้

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

นำค่าดัชนีคาร์บอนิลที่ได้จากการคำนวณมาสร้างกราฟแสดงดังภาพที่ 4.5

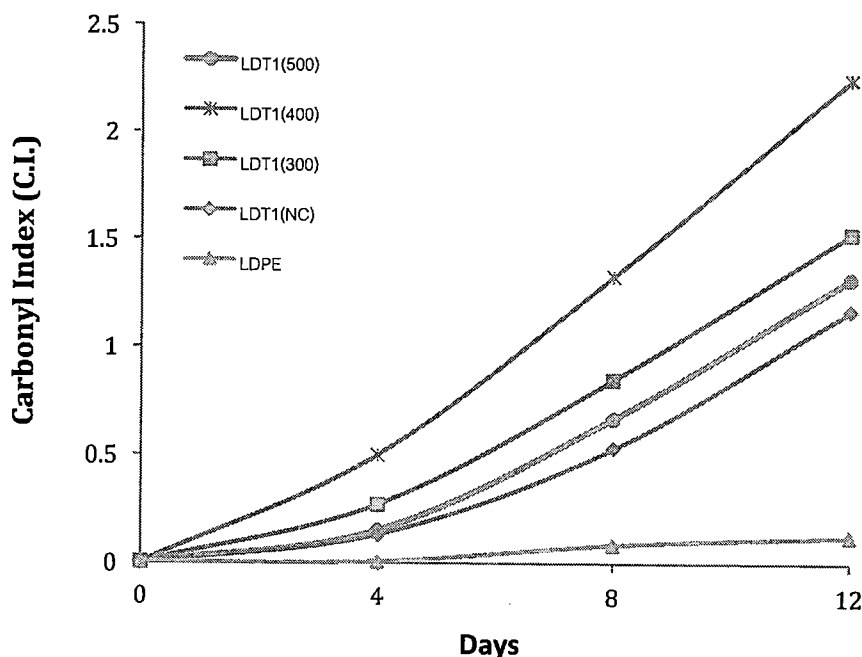


ภาพที่ 4.3 FTIR สเปกตรัมของฟิล์ม LDPE ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เผาในปริมาณ 1 phr หลังฉายแสงยูวี 8 วัน



ภาพที่ 4.4 FTIR-ATR สเปกตรัมของฟิล์ม LDPE ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เผาในปริมาณ 1 phr

หลังฉายแสงยูวี 8 วัน



ภาพที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Carbonyl index กับเวลาในการฉายแสงยูวีของฟิล์ม LDPE และฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO<sub>2</sub> ปริมาณ 1 phr เผาที่อุณหภูมิต่างๆกัน

จากผลการทดลองข้างต้นจะเห็นได้ว่าเมื่อทำการผสม TiO<sub>2</sub> ใน LDPE พบว่าดัชนีคาร์บอนิลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์ม LDPE ที่ไม่ได้ผสม TiO<sub>2</sub> เนื่องจาก TiO<sub>2</sub> ทำหน้าที่ในการช่วยเร่งปฏิกิริยาการดูดกลืนแสงยูวี เกิดเป็นอิเล็กตรอนอิสระและโฮล (Hole) ขึ้น จากนั้นอิเล็กตรอนอิสระที่ถูกปล่อยออกมาทำปฏิกิริยากับตัวรับอิเล็กตรอน คือ ออกซิเจน และเกิดการสร้างสปีชีส์ของซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออนเรดิคัล ( $O_2^-$ ) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็น ไฮดรอกซิลเรดิคัล (.OH) ที่ว่องไว และสามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนในสายโซ่ของ LDPE ทำให้เกิดการตัดขาดของสายโซ่ของ LDPE และสลายตัวในที่สุด ดังสมการข้างต้น

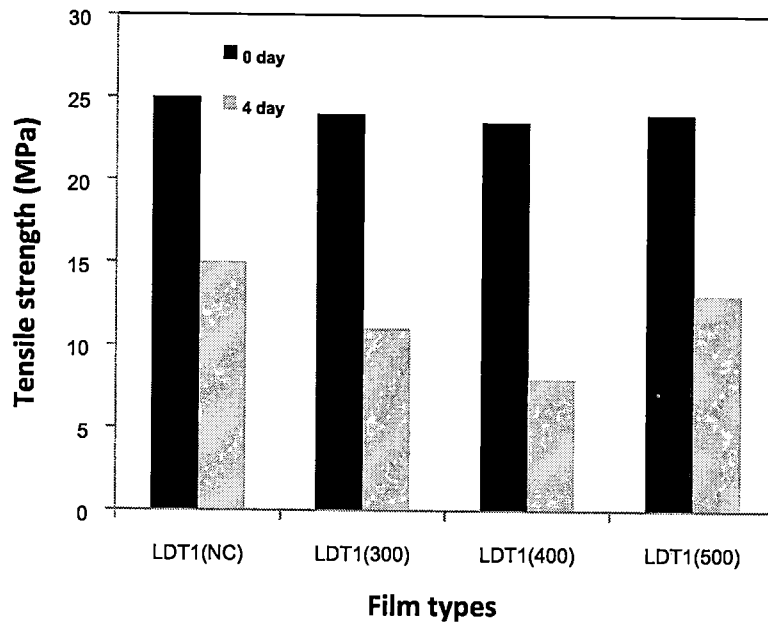
เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าดัชนีคาร์บอนิลของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO<sub>2</sub> ในสูตรเดียวกัน แต่มีจำนวนวันในการฉายแสงยูวีแตกต่างกัน พบว่าค่าดัชนีคาร์บอนิลเพิ่มขึ้นเมื่อฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO<sub>2</sub> ผ่านการฉายแสงยูวีเป็นเวลานานขึ้น อธิบายได้ว่าระยะเวลาในการฉายแสงที่เพิ่มขึ้น ทำให้ TiO<sub>2</sub> ดูดกลืนแสงยูวีได้นานขึ้น และสร้างอิเล็กตรอนอิสระเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (.OH) ได้เพิ่มขึ้น และเข้าทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในสายโซ่ของ LDPE ส่งผลให้เกิดการตัดขาดของสายโซ่ (Chain scission) ของ LDPE เพิ่มมากขึ้น

เมื่อพิจารณาฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO<sub>2</sub> ที่ไม่เผาและเผาที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าค่าดัชนีคาร์บอนิลของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO<sub>2</sub> เผาที่อุณหภูมิ 400°C มีค่ามากที่สุด เนื่องจาก TiO<sub>2</sub> ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 400°C มีค่าอัตราส่วนระหว่างอะนาเทสต่อรูไทล์ ( $I_A/I_R$ ) มากที่สุด สามารถดูดกลืนแสงยูวีได้มากที่สุด เป็นผลทำให้สร้างอิเล็กตรอนอิสระและไฮดรอกซิลเรดิคัล (.OH) จำนวนมาก ส่งผลให้เกิดการตัดขาด

ของสายโซ่ (Chain scission) ของ LDPE ในปริมาณมาก ทำให้ฟิล์ม LDPE เกิดการย่อยสลายได้อย่างรวดเร็ว

#### 4.2.2 การทดสอบความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE ที่ผสม $\text{TiO}_2$

การทดสอบค่าความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE ที่ผสมกับผง  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เผาและเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ก่อนการฉายแสงยูวีและหลังการฉายแสงยูวี 4 วัน แสดงภาพที่ 4.6



ภาพที่ 4.6 ค่าความแข็งแรงดึง (Tensile Strength) ของฟิล์ม LDPE และฟิล์ม LDPE ที่ผสม  $\text{TiO}_2$  ปริมาณ 2 php เเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ก่อนและหลังฉายแสงยูวี 4 วัน

ผลการทดสอบค่าความแข็งแรงดึง (Tensile Strength) ของฟิล์ม LDPE ผสมกับ  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เผาและเผาที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500°C (ภาพที่ 4.6) พบว่าก่อนฉายแสงยูวี ค่าความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เผาและเผา มีค่าใกล้เคียงกัน 23.5-25 MPa เนื่องจากอุณหภูมิในการเผาไม่มีผลต่อสมบัติความแข็งแรงดึง แต่เมื่อฉายแสงยูวีเป็นเวลา 4 วัน พบว่าค่าความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เผาและเผาตกลงเมื่อเทียบกับฟิล์มก่อนฉายแสงยูวี ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์ม LDPE ผสม  $\text{TiO}_2$  เมื่อได้รับพลังงานเกิดอิเล็กตรอนอิสระ ทำให้ฟิล์มมีการตัดขาดของสายโซ่ (Chain scission) เกิดการสลายตัวมากขึ้นส่งผลให้สมบัติความแข็งแรงดึงลดลง

### 4.3 ศึกษาผลของปริมาณ $\text{TiO}_2$ ที่มีผลต่อการย่อยสลายของฟิล์ม LDPE ภายใต้แสงยูวี

#### 4.3.1 สมบัติทางความร้อน (Thermal properties)

การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) โดยการหาอุณหภูมิในการหลอมเหลว ( $T_m$ ) ปริมาณความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลว ( $\Delta H_f$ ) ความร้อนที่ใช้ในการเกิดผลึก และสามารถทราบถึงเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของวัสดุได้

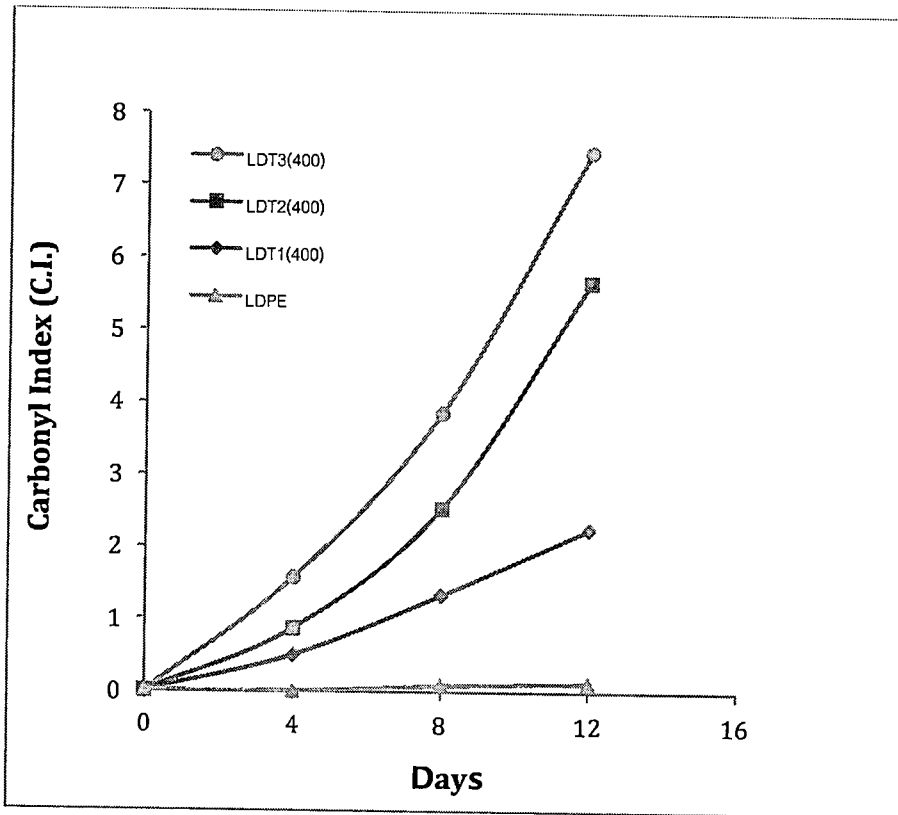
ตารางที่ 4.3 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วย DSC

สารตัวอย่าง	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	% Crystallinity
LDPE	115	94	45.49	15.5
LDPE + $\text{TiO}_2$ 1 php	114	94	49.44	17.2
LDPE + $\text{TiO}_2$ 2 php	113	96	47.84	16.7
LDPE + $\text{TiO}_2$ 3 php	113	95	39.78	14.1

จากการวิเคราะห์ทางความร้อนของแผ่นฟิล์มตัวอย่าง LDPE ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter สามารถแสดงผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.3 เมื่อทำการเติมผง  $\text{TiO}_2$  ลงในฟิล์ม LDPE พบว่า อุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก ( $T_m$ ) มีค่าอยู่ในช่วง 113–115 °C อุณหภูมิในการเกิดผลึก ( $T_c$ ) ของฟิล์ม LDPE ทั้งที่ทำการไม่เติมและเติมผง  $\text{TiO}_2$  มีค่าใกล้เคียงกัน และค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีค่าอยู่ในช่วง 14-18 % แสดงว่าการเติม  $\text{TiO}_2$  ไม่มีผลต่อการจัดเรียงตัวของผลึกในสายโซ่ LDPE ทำให้ขนาดและเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีค่าใกล้เคียงกัน

#### 4.3.2 การหาค่าดัชนีการบอณิลของฟิล์ม LDPE ที่ผสม $\text{TiO}_2$ ในปริมาณต่างๆ

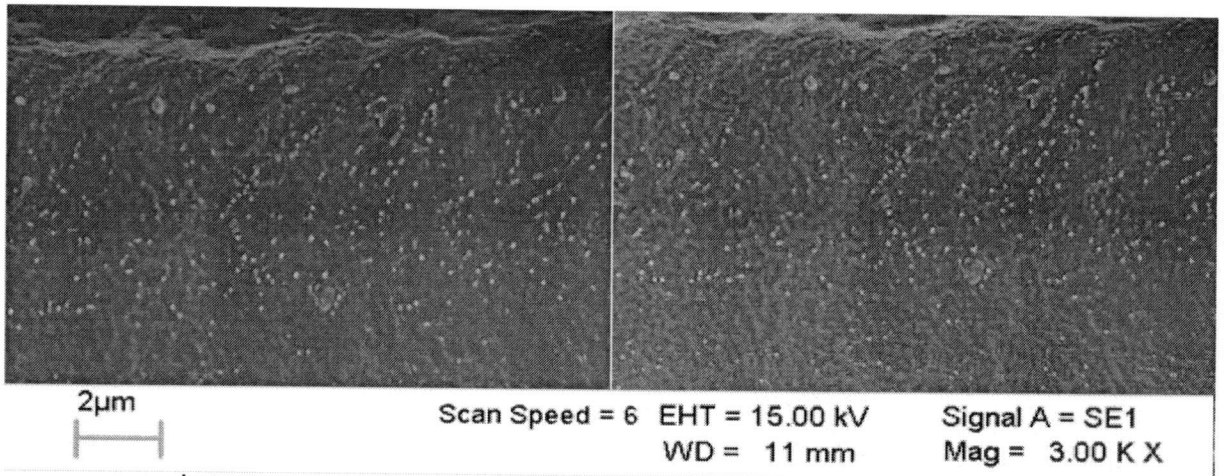
จากการวิเคราะห์ค่าดัชนีการบอณิล ในภาพที่ 4.8 พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณ  $\text{TiO}_2$  ปริมาณ 1, 2 และ 3 php ลงในฟิล์ม LDPE ค่าดัชนีการบอณิลมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจาก  $\text{TiO}_2$  ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยเร่งปฏิกิริยาการดูดกลืนพลังงานจากแสงยูวี เมื่อปริมาณผง  $\text{TiO}_2$  เพิ่มขึ้น สามารถดูดกลืนแสงยูวีได้มาก และทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระและโฮลเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย นำไปสู่การตัดขาดของสายโซ่ (Chain scission) LDPE ที่มากขึ้น ทำให้เกิดการสลายตัวในสายโซ่ของฟิล์ม LDPE ซึ่งกลไกการสลายตัวที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับกลไกการสลายตัวของฟิล์ม LDPE ที่ผสม  $\text{TiO}_2$  ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 4.2.1



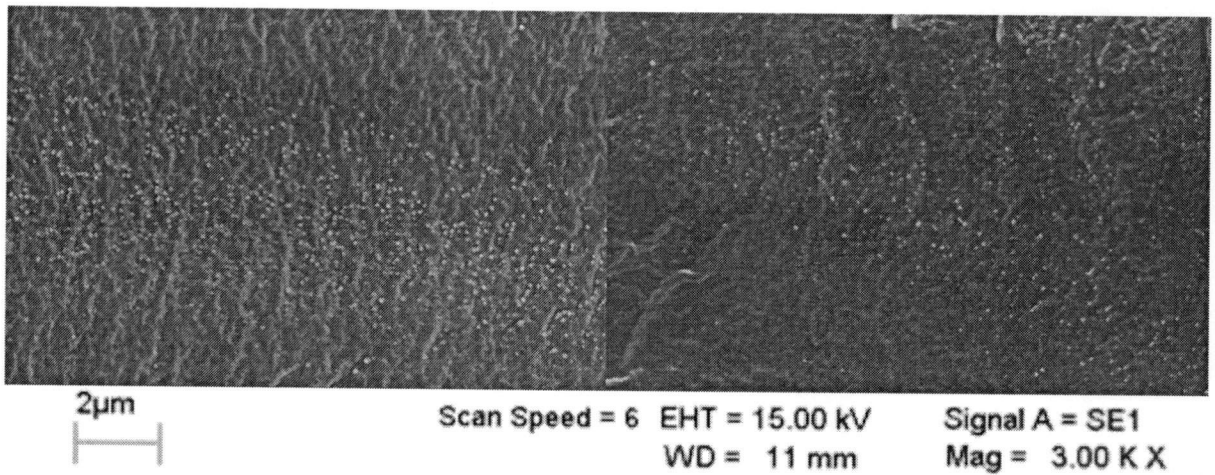
ภาพที่ 4.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Carbonyl index กับเวลาในการฉายแสงยูวีของฟิล์ม LDPE และฟิล์ม LDPE ที่ผสม  $\text{TiO}_2$  ปริมาณต่างๆ

#### 4.3.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์ม LDPE ที่เติม $\text{TiO}_2$ ในปริมาณต่างๆ

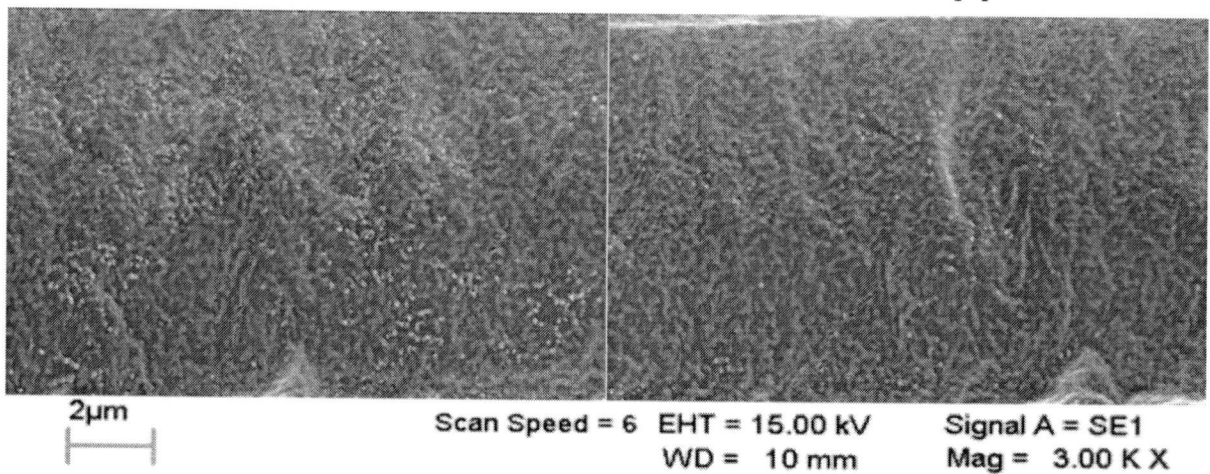
จากการศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ของฟิล์ม LDPE ที่เติมผง  $\text{TiO}_2$  ในปริมาณ 1, 2 และ 3 php โดยใช้เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กำลังขยาย 3000 เท่า โดยดูภาพจากภาคตัดขวางเพื่อวิเคราะห์พฤติกรรมการกระจายตัวของผง  $\text{TiO}_2$  ที่เติมลงใน LDPE พบว่าอนุภาคของ  $\text{TiO}_2$  เกิดการกระจายตัวที่ดี (Dispersion) แต่ยังมีการแบ่งส่วนใน LDPE ยังไม่ดี (Distribution) เนื่องจากผง  $\text{TiO}_2$  มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรซึ่งเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กมาก มีความเป็นขี้ ในขณะ LDPE มีความไม่มีขี้ จากการที่มีสภาพขี้แตกต่างกันจึงทำให้อนุภาค  $\text{TiO}_2$  มีโอกาสเกิดการแบ่งส่วนใน LDPE ได้ไม่ดึนั้ก แสดงดังภาพที่ 4.8-4.10



ภาพที่ 4.8 ลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์ม LDPE ผสมกับผง  $\text{TiO}_2$  ในปริมาณ 1 phr



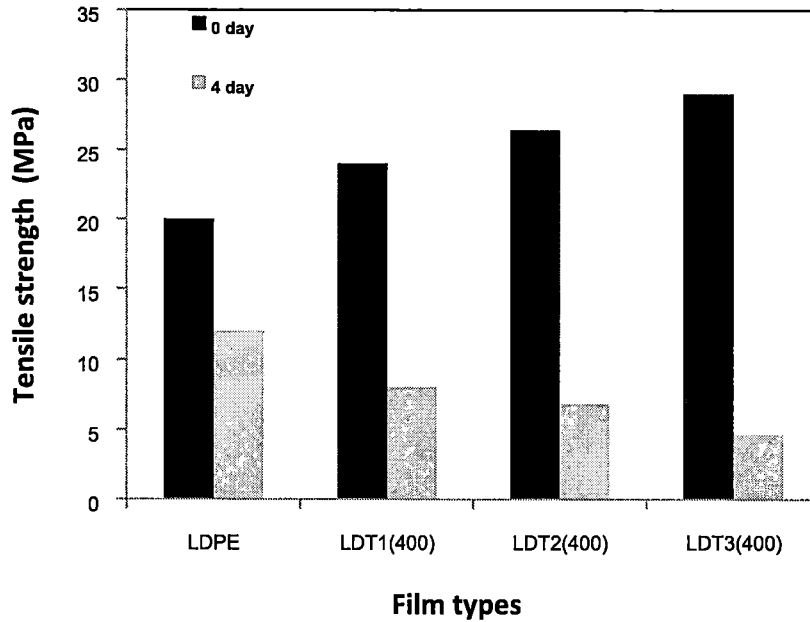
ภาพที่ 4.9 ลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์ม LDPE ผสมกับผง  $\text{TiO}_2$  ในปริมาณ 2 phr



ภาพที่ 4.10 ลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์ม LDPE ผสมกับผง  $\text{TiO}_2$  ในปริมาณ 3 phr

#### 4.3.4 การทดสอบความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO<sub>2</sub> ในปริมาณต่างๆ

การทดสอบค่าความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE และฟิล์ม LDPE ที่เติมผง TiO<sub>2</sub> ในปริมาณ 1, 2 และ 3 php ก่อนการฉายแสงยูวีและหลังการฉายแสงยูวี 4 วัน แสดงดังภาพที่ 4.11



ภาพที่ 4.11 ค่าความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO<sub>2</sub> ในปริมาณต่างๆ ก่อนฉายแสง และหลังฉายแสงยูวีเป็นเวลา 4 วัน

ผลการวิเคราะห์ค่าความแข็งแรงดึง (Tensile strength) ของฟิล์ม LDPE และฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO<sub>2</sub> ในปริมาณ 1, 2 และ 3 php พบว่าฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO<sub>2</sub> ในปริมาณต่างๆ นี้ ก่อนฉายแสงยูวีมีความสามารถในการรับแรงดึงสูงขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์ม LDPE เนื่องจากผง TiO<sub>2</sub> เป็นสารอนินทรีย์ที่มีความแข็งแรงสูง เมื่อผสมกับ LDPE จึงทำให้ฟิล์ม LDPE มีความแข็งแรงขึ้น และเมื่อทำการฉายแสงยูวีเป็นเวลา 4 วัน พบว่าค่าความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE ที่ผสมกับผง TiO<sub>2</sub> ในปริมาณ 1, 2 และ 3 php มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับฟิล์ม LDPE เนื่องจากการเพิ่มปริมาณผง TiO<sub>2</sub> ในฟิล์ม LDPE เมื่อได้รับแสงยูวีสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายได้มากขึ้น ทำให้ความแข็งแรงดึงลดลง

#### 4.4 ศึกษาอุณหภูมิในการเผา TiO<sub>2</sub> ที่ถูกเจือด้วย ZnSO<sub>4</sub> ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก

จากตารางที่ 4.4 ศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาผง TiO<sub>2</sub> ที่ถูกเจือด้วย ZnSO<sub>4</sub> ที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500 °C พบว่า ZnSO<sub>4</sub> และอุณหภูมิในการเผา มีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างเฟสของ TiO<sub>2</sub> โดยอุณหภูมิในการเผา TiO<sub>2</sub> ที่ถูกเจือด้วย ZnSO<sub>4</sub> ที่ 300°C มีปริมาณเฟสอะนาเทสเพิ่มขึ้น ทำให้มีค่าอัตราส่วนความเข้มระหว่างอะนาเทสต่อรูไทล์ I<sub>A</sub>/I<sub>R</sub> มากกว่าอุณหภูมิในการเผาที่ 400 และ 500 °C แสดงว่า

การเจือด้วย  $ZnSO_4$  ทำให้ใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำกว่าของ  $TiO_2$  ที่ไม่ถูกเจือ เนื่องจาก  $ZnSO_4$  ช่วยทำให้เฟสที่เป็นออสถฐานเปลี่ยนเป็นเฟสอะนาทาสได้ที่อุณหภูมิต่ำลง

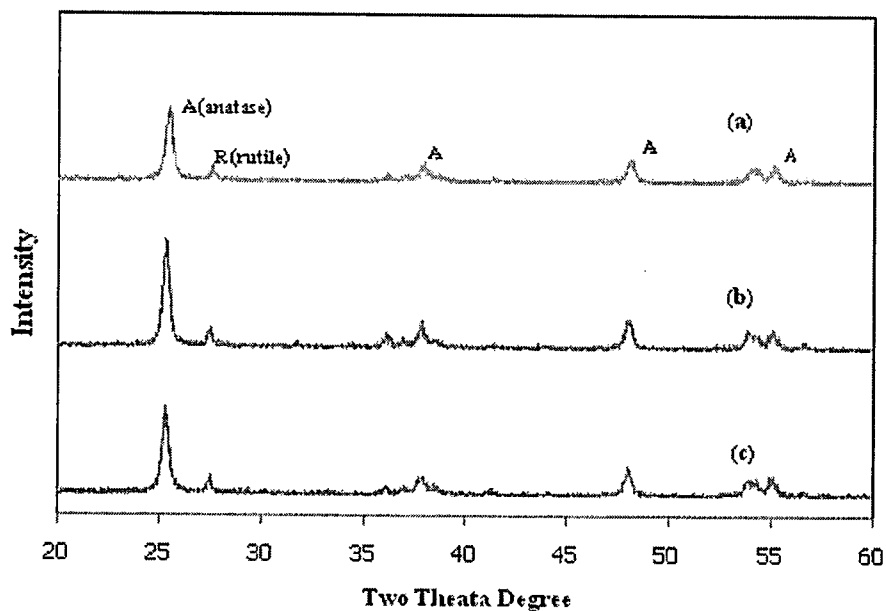
ตารางที่ 4.4 อัตราส่วนความเข้มเฟสอะนาทาสต่อเฟสรูไทล์ ( $I_A/I_R$ ) ของ  $TiO_2$  ที่เจือด้วย  $ZnSO_4$  เเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิในการเผา ( $^{\circ}C$ )	300	400	500
ความเข้มเฟสอะนาทาสต่อเฟสรูไทล์ ( $I_A/I_R$ )	25.28	14.05	9.45

#### 4.5 ศึกษาผลของประเภทสารตั้งต้นสังกะสีที่ใช้ในการเจือลงในผง $TiO_2$ ที่มีผลต่อการสลายตัวของฟิล์ม LDPE ภายใต้แสงยูวี

สังเคราะห์ผง  $TiO_2$  โดยการเจือด้วย  $ZnSO_4$ ,  $Zn(NO_3)_2$  และ  $(CH_3COO)_2Zn$  ในปริมาณ 4% mol ในการสังเคราะห์นี้ทำเหมือนหัวข้อที่ 4.4 แล้วนำ  $TiO_2$  ที่ถูกเจือด้วย  $ZnSO_4$ ,  $(CH_3COO)_2Zn$  และ  $(CH_3COO)_2Zn$  ไปเผาที่อุณหภูมิ  $300^{\circ}C$  จากนั้นผสม  $TiO_2$  ที่ถูกเจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีชนิดต่างๆ กับ LDPE ในปริมาณ 1 php ด้วยกระบวนการอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ แล้วนำไปขึ้นรูปฟิล์มหนา 25-30 ไมโครเมตร เนาฟิล์มที่ได้ไปทดสอบสมบัติการย่อยสลายด้วยเครื่อง QUV เป็นเวลา 4, 8 และ 12 วัน เพื่อศึกษาการย่อยสลายตัวของฟิล์ม LDPE ที่ใส่  $TiO_2$  ที่ถูกเจือ แล้วนำไปวิเคราะห์ผลต่างๆดังนี้

##### 4.5.1 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD)



ภาพที่ 4.12 XRD pattern ของ  $TiO_2$  ที่ถูกเจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีประเภทต่างๆ; (a)  $(CH_3COO)_2Zn$ , (b)  $Zn(NO_3)_2$ , (c)  $ZnSO_4$

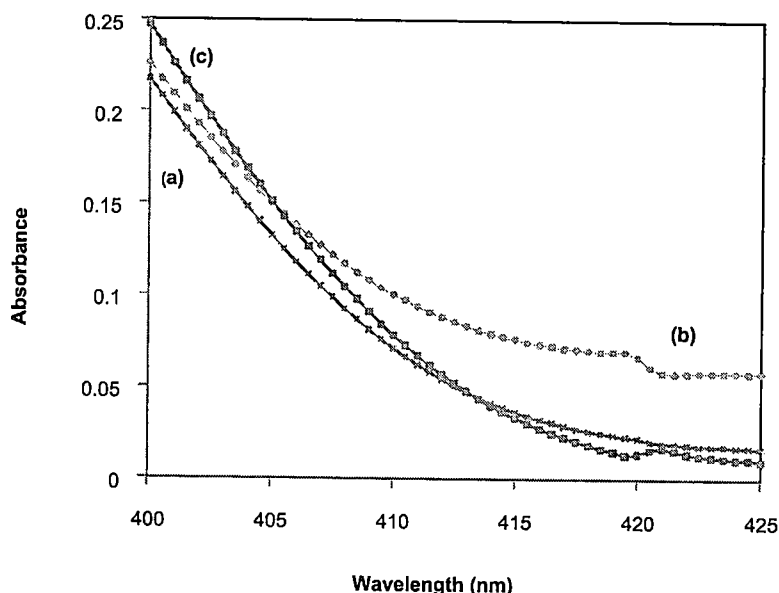
เมื่อทำการเจือ  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Zn(NO}_3)_2$  และ  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$  ปริมาณ 4% mol ของ  $\text{TiO}_2$  เเผาะที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าผง  $\text{TiO}_2$  ที่ถูกเจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีประเภทต่างๆ กัน มีเฟสอะนาเทสและมีเฟสรูไทล์เกิดขึ้นที่ตำแหน่งเดียวกันกับในหัวข้อที่ 4.1.1 ซึ่งมี XRD pattern ที่คล้ายคลึงกับผง  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่ผ่านการเผาะ แต่ลักษณะของพีคมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของเฟสอะนาเทสและเฟสรูไทล์ไม่เท่ากันซึ่งสามารถหาปริมาณความเข้มข้นของพีคที่เป็นเฟสอะนาเทสและเฟสรูไทล์ได้จากพื้นที่ใต้พีคแล้วนำไปเข้าอัตราส่วนความเข้มของเฟสอะนาเทสต่อเฟสรูไทล์ ( $I_A/I_R$ ) ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 อัตราส่วนความเข้มของเฟสอะนาเทสต่อเฟสรูไทล์ ( $I_A/I_R$ ) ของ  $\text{TiO}_2$  ที่ถูกเจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีประเภทต่างๆ

ประเภทของสารตั้งต้นสังกะสี	$\text{ZnSO}_4$	$\text{Zn(NO}_3)_2$	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$
ความเข้มเฟสอะนาเทสต่อเฟสรูไทล์ ( $I_A/I_R$ )	25.28	27.11	21.82

ซึ่งการเจือ  $\text{Zn(NO}_3)_2$  ให้ค่า  $I_A/I_R$  สูงสุด ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อเผาะผง  $\text{TiO}_2$  สารเจือ  $\text{Zn(NO}_3)_2$  จะสลายตัวเป็นสารประกอบสังกะสีออกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ได้ดีกว่า  $\text{ZnSO}_4$  และ  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$  ทำให้ส่วนที่เป็นออกไซด์เปลี่ยนเป็นเฟสอะนาเทสเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้  $I_A/I_R$  เพิ่มมากขึ้น

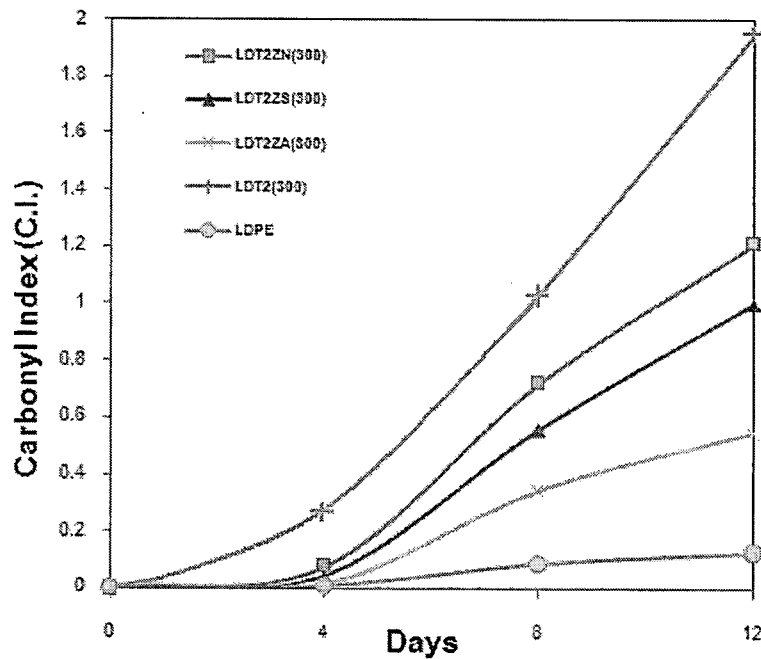
#### 4.5.2 การดูดกลืนแสงของ $\text{TiO}_2$ ที่เจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีประเภทต่างๆ ด้วยเทคนิค Diffuse Reflective UV-Visible Spectroscopy (DRUV)



ภาพที่ 4.13 ค่าดูดกลืนแสงยูวีของ  $\text{TiO}_2$  ที่ถูกเจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีประเภทต่างๆ; (a)  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ , (b)  $\text{ZnSO}_4$ , (c)  $\text{Zn(NO}_3)_2$

ผลการวิเคราะห์ช่วงการดูดกลืนแสงยูวี-วิสิเบิลของ  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีชนิดต่างๆ ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) (ภาพที่ 4.13) พบว่าที่ความยาวคลื่นเดียวกัน  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วย  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ให้ค่าการดูดกลืนแสงยูวี-วิสิเบิลสูงสุด เนื่องจาก  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ทำให้ช่องว่างระดับพลังงาน (Band gap energy) ของ  $\text{TiO}_2$  แคบลง ลดพลังงานในการกระตุ้นอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนสามารถถ่ายเทได้มากขึ้น ดังนั้นจึงสามารถดูดกลืนพลังงานแสงยูวี-วิสิเบิลได้ที่ความยาวคลื่นมากขึ้น

#### 4.5.3 การหาค่าดัชนีคาร์บอนิลของฟิล์ม LDPE ที่ผสมกับผง $\text{TiO}_2$ ที่เจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีชนิดต่างๆ

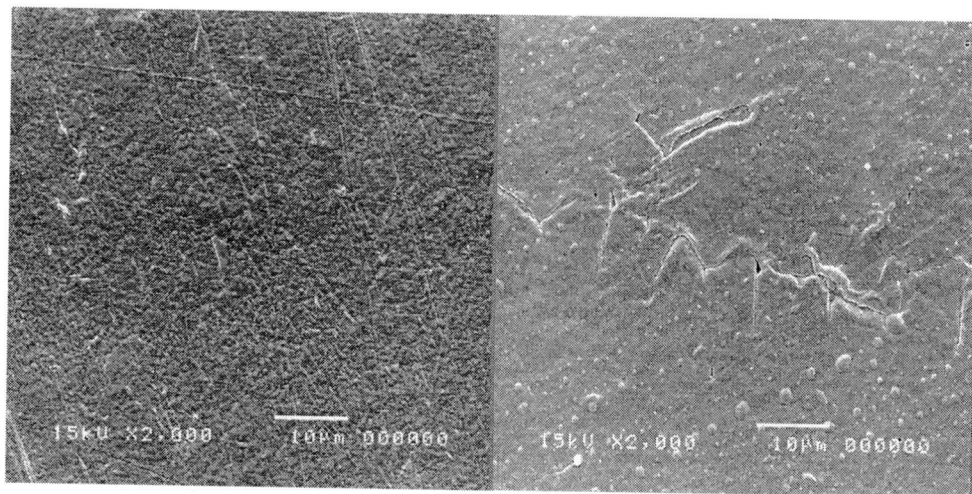


ภาพที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า C.I. กับเวลาในการฉายแสงยูวีของฟิล์ม LDPE ที่ผสมกับ  $\text{TiO}_2$  เจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีประเภทต่างๆ ปริมาณ 4%mol เผาที่อุณหภูมิ 300°C เทียบกับฟิล์ม LDPE ที่ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เจือ (300°C)

ผลการทดลองหาค่าดัชนีคาร์บอนิลของฟิล์มสูตรต่างๆ พบว่า LDPE ที่ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เจือ (300°C) มีค่าสูงกว่าฟิล์ม LDPE ที่ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วย  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ , และ  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  แสดงว่า  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เจือช่วยเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายสายโซ่ของฟิล์ม LDPE ได้ดีกว่า อาจเนื่องมาจาก อะตอมของ ZnO ที่เกาะอยู่บนพื้นผิวของ  $\text{TiO}_2$  มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดูดกลืนแสงได้น้อยกว่าสามารถยับยั้งการดูดกลืนแสงยูวีของ  $\text{TiO}_2$  ทำให้มีโอกาสเกิดเป็นอิเล็กตรอนอิสระและโฮลน้อยลง จึงเกิดการตัดขาดของสายโซ่ของ LDPE ได้น้อยกว่า

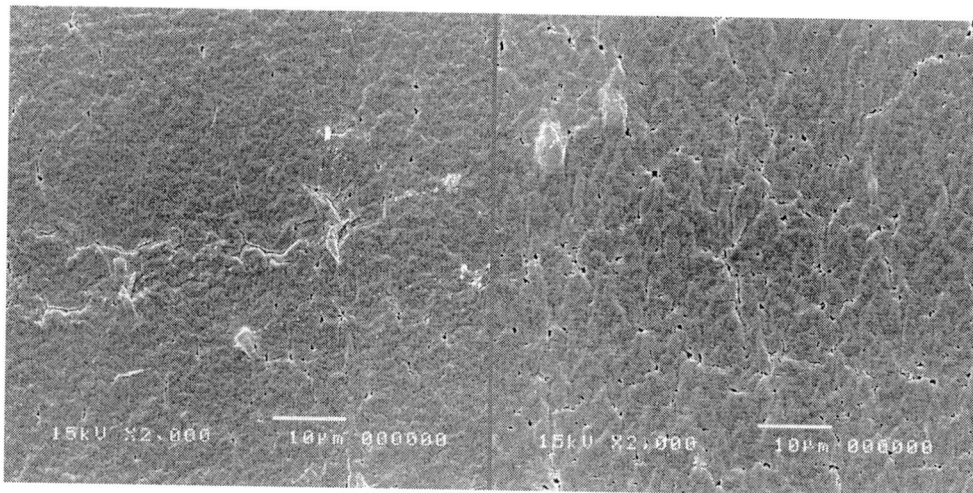
#### 4.5.4 การศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์ม LDPE ที่ผสม $\text{TiO}_2$ ที่เจือด้วย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

จากการศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ของฟิล์ม LDPE ที่ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วย  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ในปริมาณ 1 php โดยใช้เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กำลังขยาย 3000 เท่า โดยดูภาพจากพื้นผิวเพื่อวิเคราะห์ลักษณะการย่อยสลายของฟิล์มก่อนและหลังการฉายแสงยูวีเป็นเวลา 4, 8 และ 12 วัน จากภาพที่ 4.15 พบว่าพื้นผิวของฟิล์มหลังการฉายแสงยูวีมีลักษณะเป็นรอยแตก และจำนวนรูเพิ่มมากขึ้น เมื่อผ่านการฉายแสงเป็นเวลานานขึ้น ซึ่งแสดงว่าการผสม  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วย  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ช่วยเร่งให้เกิดการตัดขาดของสายโซ่ของ LDPE จึงทำให้ฟิล์มมีลักษณะเป็นรอยแตก และเป็นรู



(a)

(b)



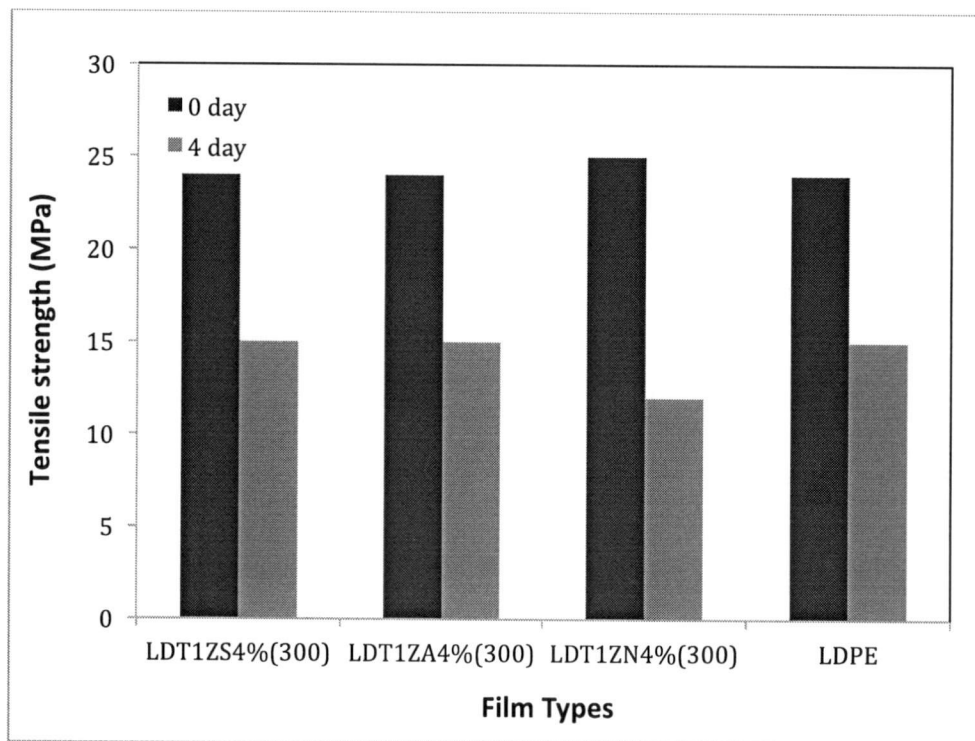
(c)

(d)

ภาพที่ 4.15 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม LDPE ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วย  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ในปริมาณ 1 php; (a) ก่อนการฉายแสงยูวี, (b) หลังการฉายแสงยูวี 4 วัน, (c) หลังการฉายแสงยูวี 8 วัน และ (d) หลังการฉายแสงยูวี 12 วัน

#### 4.5.5 การทดสอบความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE ที่ผสม $\text{TiO}_2$ ที่เจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีประเภทต่างๆ

การทดสอบค่าความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE ผสม  $\text{TiO}_2$  (ปริมาณ 1 php) ที่เจือด้วย  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Zn(NO}_3)_2$  และ  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$  ปริมาณ 4%mol เมื่อเทียบกับฟิล์ม LDPE ก่อนการฉายแสงยูวีและหลังการฉายแสงยูวี 4 วัน แสดงดังภาพที่ 4.16 พบว่าฟิล์ม LDPE ที่ผสมกับ  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีชนิดต่างๆ ก่อนการฉายแสงยูวีมีค่าใกล้เคียงกัน แต่การทดสอบฟิล์มหลังการฉายแสงยูวี พบว่าฟิล์ม LDPE ที่ผสมกับ  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วย  $\text{Zn(NO}_3)_2$  มีค่าน้อยที่สุด แสดงว่า  $\text{Zn(NO}_3)_2$  สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายที่มีประสิทธิภาพได้ดีกว่า  $\text{ZnSO}_4$  และ  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$  ซึ่งผลสอดคล้องกับผลการศึกษาโครงสร้างผลึกที่พบว่า การเจือ  $\text{Zn(NO}_3)_2$  ทำให้ส่วนที่เป็นอนุฐานของ  $\text{TiO}_2$  เปลี่ยนเป็นเฟสอะนาเทสได้มากที่สุด ส่งผลให้เกิดการสลายสายโซ่ LDPE เพิ่มมากขึ้น ทำให้ความแข็งแรงดึงลดลง



ภาพที่ 4.16 ค่าความแข็งแรงดึงของฟิล์ม LDPE ที่ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วยสารตั้งต้นสังกะสีชนิดต่างๆ เทียบกับฟิล์ม LDPE ที่ผสมกับ  $\text{TiO}_2$  ไม่เจือ ก่อนฉายแสงและหลังฉายแสงยูวีเป็นเวลา 4 วัน

## บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมฟิล์มพลาสติกย่อยสลายโดยแสงจากพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) ที่ผสมไททาเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) โดยทำศึกษาอุณหภูมิในการเผา  $\text{TiO}_2$ , ปริมาณของ  $\text{TiO}_2$  คือ 1, 2 และ 3 php และการเจือ  $\text{TiO}_2$  ด้วยสารตั้งต้นสังกะสี ได้แก่  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  และ  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$  จากการทดลองสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

จากการศึกษาอุณหภูมิในการเผา  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เจือ พบว่าอุณหภูมิในการเผาที่เหมาะสมคือ  $400^\circ\text{C}$  ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้  $\text{TiO}_2$  มีเฟสของอะนาเทสมากที่สุด และให้ค่าการดูดกลืนแสงยูวี-วิสิเบิลสูงสุด เมื่อนำฟิล์มไปผ่านการฉายแสงยูวีพบว่า LDPE ผสม  $\text{TiO}_2$  มีค่าดัชนีการบอมนิลมากกว่าฟิล์ม LDPE ที่ไม่ผสม  $\text{TiO}_2$  ทั้งนี้เนื่องจาก  $\text{TiO}_2$  ทำหน้าที่ในการช่วยเร่งปฏิกิริยาการดูดกลืนแสงยูวี เกิดเป็นอิเล็กตรอนอิสระและโฮล (Hole) ขึ้น จากนั้นอิเล็กตรอนอิสระทำปฏิกิริยากับออกซิเจน และเกิดการสร้างสปีชีส์ของซูเปอร์ออกซิเจนแอนไอออนเรดิคัล ( $\text{O}_2^-$ ) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $\text{OH}\cdot$ ) ที่ว่องไว และสามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนในสายโซ่ของ LDPE ทำให้เกิดการตัดขาดของสายโซ่ของ LDPE และสลายตัวในที่สุด นอกจากนี้พบว่าจากการศึกษาอุณหภูมิในการเผา  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่เจือ ไม่ผลต่อค่าความแข็งแรงดึงของฟิล์มก่อนการฉายแสงยูวี แต่มีผลทำให้ฟิล์มหลังการฉายแสงยูวี 4 วัน มีค่าความแข็งแรงดึงของฟิล์มลดลง โดยฟิล์มที่ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่เผาที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  มีค่าน้อยที่สุดซึ่งสอดคล้องกับผลของค่าดัชนีการบอมนิลที่สูงที่สุด

จากการศึกษาผลของปริมาณ  $\text{TiO}_2$  1-3 php ที่ผสมใน LDPE พบว่าการเติม  $\text{TiO}_2$  ในปริมาณดังกล่าวไม่มีผลต่อการจัดเรียงตัวของผลึกในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ ทำให้ขนาดและเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อทำการศึกษาสัณฐานวิทยาพบว่าอนุภาค  $\text{TiO}_2$  มีการกระจายตัวที่ดี (Good dispersion) แต่ยังมีบางส่วนที่ไม่ดี (Bad distribution) ใน LDPE อาจเนื่องมาจาก  $\text{TiO}_2$  มีอนุภาคขนาดนาโนเมตร รวมทั้งการมีสภาพขั้วที่แตกต่างกับ LDPE จากการทดสอบความแข็งแรงดึงพบว่าการเพิ่มปริมาณ  $\text{TiO}_2$  ทำให้ค่าความแข็งแรงดึงเพิ่มขึ้น เนื่องจาก  $\text{TiO}_2$  เป็นสารอนินทรีย์ที่มีความแข็งแรงสูงเมื่อผสมกับ LDPE จึงทำให้ฟิล์ม LDPE มีความแข็งแรงมากขึ้น

จากการศึกษาผลการเจือ  $\text{TiO}_2$  ด้วยสารตั้งต้นสังกะสี คือ  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  และ  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$  พบว่าการเจือ  $\text{TiO}_2$  ด้วย  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ทำให้  $\text{TiO}_2$  มีเฟสของอะนาเทสมากที่สุด และให้ค่าการดูดกลืนแสงยูวี-วิสิเบิลสูงสุด รองลงมาคือ  $\text{ZnSO}_4$  และ  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$  การศึกษาค่าดัชนีการบอมนิล พบว่ามีผลการทดลองตามลำดับคือ  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 > \text{ZnSO}_4 > (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$  การเพิ่มจำนวนวันที่ใช้ในการฉายแสงเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าดัชนีการบอมนิลเพิ่มขึ้น เนื่องจากฟิล์มตัวอย่างเกิดการดูดซับพลังงาน และได้รับพลังงานจากแสงมากขึ้น ส่งผลให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระและโฮลเพิ่มมากขึ้น และสามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการตัดขาดของสายโซ่ (Chain scission) พอลิเมอร์ และสลายตัว

เพิ่มขึ้น จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์ม LDPE ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วย  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  พบว่าการฉายแสงยูวี ทำให้ฟิล์มมีรอยแตกและรู การเพิ่มจำนวนวันที่ใช้ในการฉายแสงเพิ่มขึ้นทำให้รอยแตก และจำนวนรูเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาความแข็งแรงดึงของฟิล์ม พบว่าการเจือ  $\text{TiO}_2$  ด้วย  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ทำให้ค่าความแข็งแรงดึงลดลง เนื่องจากการมี  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ช่วยเร่งให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระและโฮลได้ดีกว่าการเจือด้วย  $\text{ZnSO}_4$  และ  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$  จึงทำให้ฟิล์ม LDPE ผสม  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วย  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  เกิดการสลายตัวได้ดีที่สุด

### ข้อเสนอแนะ

1. ทำการเจือ  $\text{TiO}_2$  ด้วยเทคนิคอื่น เช่น การทำ Impregnation เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทำให้การสลายตัวของฟิล์มได้เร็วขึ้น
2. เลือกใช้กระบวนการผสมที่สามารถเพิ่มแรงเฉือน เช่น การใช้เครื่องอัลทริคเกลียวหนอนคู่ เพื่อให้  $\text{TiO}_2$  มีการกระจายตัวและแบ่งส่วนที่ดีใน LDPE
3. สามารถนำ  $\text{ZnO}$  ไปผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆที่ใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ เช่น พอลิโอเลฟินส์ คือ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE) และ พอลิพรอพิลีน (PP)

## เอกสารอ้างอิง

- [1] ธนาวดี ลีจากภัย. พลาสติกย่อยสลายได้เพื่อสิ่งแวดล้อม. พิมพ์ครั้งที่ 1. ศูนย์เทคโนโลยี และวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติกระทรวง วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 2549.
- [2] ชวิศร์ ทรัพย์เมธากุล. การปรับแต่งผิวหน้าของไททานเนียมไดออกไซด์เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพ ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง. วิทยานิพนธ์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนคร เหนือ 2549. หน้า 1-120.
- [3] P.K. Roy , P. Surekha , C. Rajagopal , S.N. Chatterjee , V. Choudhary. Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007): 1151-1160.
- [4] G.L. Liu, D.W. Zhu, S.J. Liao, L.Y. Ren, J.Z. Cui, W.B. Zhou. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene-goethite composite film under UV-light irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009): 1424–1429.
- [5] Y. Zhiyong, M. Bensimon, V. Sarria, I. Stolitchnov, W. Jardim, D. Laub, E. Mielczarski, J. Mielczarski, L. KiwiMinsker and J. Kiwi. ZnSO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> doped catalyst with higher activity in photocatalytic processes. *Applied catalysis B: Environmental* 76 (2007): 185–195
- [6] รศ.ดร.มาลินี ชัยสุภกิจสินธุ์, พลาสติกในสิ่งแวดล้อมและการรีไซเคิลพลาสติก, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง หน้า 300-301.
- [7] M. Nabil, Plastic Waste Management disposal, Recycling, and Reuse. *Chemosphere* 34 (1993): 1027-1032
- [8] ฉลาด บรรรเทา และ ชูสิทธิ์ ศรีสุทธิกรมล. กระบวนการ Photocatalytic 2548.
- [9] นางสาวอังฉารพร รัตนมณี. फिल्मพลาสติกย่อยสลายได้จากอีโคเฟล็กซ์ผสมแป้งตัดแปรเอสเทอร์ และแป้งพรีเจลสำหรับงานเกษตรกรรม, วิทยานิพนธ์สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง 2552.
- [10] วรวิทย์ โพชนิก. ผลของแป้งชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อการเสื่อมสภาพของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงในสภาวะฝังกลบ. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2546.
- [11] อภิชาติ ไชยชนตรติ. การประเมินวัฏจักรชีวิตด้านสิ่งแวดล้อมในช่วงกระบวนการ ใช้งานของการ นำ TiO<sub>2</sub>. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2549.
- [12] รุณิสตา เลื่อนลอย. การกำจัดฟีนอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยไททานเนียมไดออกไซด์เคลือบบน แผ่นพอลิเมทิลเมทาคริเลต. ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [13] X u Zhao, Zongwei Li, Yi Chen, Liyi Shi, Yongfa Zhu. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation. *Chemical* 268 (2007): 101-106.
- [14] ไพพรรณ สันติสุข, การใช้ Copper stearate เป็น photoinitiator เพื่อผลิตพลาสติกที่สลายตัวด้วย

แสง,วารสารโลหะ วัสดุ หน้า 52-56.

- [15] C. Chen, Z. Wang, S. Ruan, B. Zou, M. Zhao, F. Wu. Photocatalytic degradation of C.I. acid Orange 52 in the presence of Zn-doped TiO<sub>2</sub> prepared by a stearic acid gel method. *Dyes and Pigments* 77 (2008): 204-209.
- [16] G.B. Song, J.K. Liang, F.S. Liu, T.J. Peng, G.H. Rao. Preparation and phase transformation of anatase-rutile crystals in metal doped TiO<sub>2</sub> /muscovite nanocomposites. *Thin Slid Films* 491 (2005): 110-116.
- [17] W. Asghar, I.A. Qazi, H. Ilyas, A.A. Khan, M. Ali Awan, M.R. Aslam. Comparative Solid Phase Photocatalytic Degradation of Polythene Films with Doped and Undoped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Nanomaterials* (2011): 8 pages.
- [18] วัชรศักดิ์ โภภากรณ. วิจัยและบริการวิชาการ มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์ “กระบวนการ photocatalytic” [Online]. Available :sichon.wu.ac.th/file/envi-shh-20090110-112240-pwrqR.pdf, 2555.
- [19] คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์ “กระบวนการ Photocatalytic” [Online]. Available : <http://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:HnEaBULiDuJ:www.gits.kmutnb.ac.th/ethesis/data/4, 2555>.
- [20] MatWeb “Material Property Data”. [Online]. Available :<http://www.matweb.com, 2555>.
- [21] Steve Shellswell “Inorganic” [Online]. Available: [http://www.everyscience.com/Chemistry/Inorganic/Ionic\\_Solids/b.1297.php, 2555](http://www.everyscience.com/Chemistry/Inorganic/Ionic_Solids/b.1297.php, 2555).
- [22] H. Föll "Semiconductor Technology and Nano Electronics" [Online]. Available: [http://www.tf.uni-iel.de/matwis/amat/semitech\\_en/kap\\_2/illustr/i2\\_1\\_2.html, 2555](http://www.tf.uni-iel.de/matwis/amat/semitech_en/kap_2/illustr/i2_1_2.html, 2555).
- [23] สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง “ศูนย์บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์” [Online]. Available :[http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf\\_XRD1.html, 2555](http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf_XRD1.html, 2555)
- [24] R. Vino, G. Madras. Environmental remediation by photocatalysis. *Journal of the Indian Institute of Science* 2010.
- [25] S. Cho, W. Choi. Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO<sub>2</sub> polymer composites. *Chemistry* 143 (2001) 221-228.
- [26] Y. Zhiyoung, E. Mielczarski, J. Mielczarski, D. Laub, Ph. Buffat, U. Klehm, P. Albers, K. Lee, A. Kulik, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, J. Kiwi. Preparation, stabilization and characterization of TiO<sub>2</sub> on thin polyethylene films (LDPE). Photocatalytic applications. *Water research* 41 (2007): 862-874.
- [27] เสาวลักษณ์ บุญยอด. ปฏิกริยาโฟโตคะและพฤติกรรมการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของฟิล์มบางไททานเนียมไดออกไซด์บนพอลิเมอร์. วิทยานิพนธ์มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ 2554. หน้า 1-74.

## ประวัติคณะผู้วิจัย

### ประวัติส่วนตัว

ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นางสาวชลลดา ฤตวิรุฬห์

ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Miss Chonlada Ritvirulh

ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์

### ประวัติการศึกษา

2535	วท.บ. เคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
2538	M.Sc. (Polymer science and Technology), UMIST, U.K.
2542	Ph.D. (Polymer science and Technology), UMIST, U.K.

### สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ

Membrane technology

Nanocomposite materials

Photodegradable films

### ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่ได้รับ

1. ปี 2545 ทุนสนับสนุนงานวิจัยจากศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ เรื่องการเตรียมกาวที่มีน้ำเป็นตัวกลางสำหรับการยึดติดกาวกับโลหะ (หัวหน้าโครงการวิจัย)
2. ปี 2548 ทุนสนับสนุนงานวิจัยจากศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ เรื่องการพัฒนาฟิล์มแอคทีฟที่สามารถกำจัดก๊าซ เอทิลีนเพื่อชะลอการสุกและการเสื่อมสภาพของผลิตผลสด (นักวิจัยร่วม)
3. ปี 2549 ทุนสนับสนุนงานวิจัยจากคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เรื่องเยื่อเลือกผ่านคอมโพสิตสำหรับแยกน้ำออกจากเอทานอล (หัวหน้าโครงการวิจัย)
4. ปี 2551 ทุนสนับสนุนงานวิจัยจากศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ เรื่องการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตฟิล์มกำจัดก๊าซเอทิลีนในระดับอุตสาหกรรม (นักวิจัยร่วม)
5. ปี 2553 ทุนสนับสนุนงานวิจัยจากบริษัทเวสเทิร์นดิจिटอล (ประเทศไทย) จำกัด เรื่องการศึกษาสมบัติการละลายของกาว (นักวิจัยร่วม)

### ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

1. 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. In press.* (Impact factor 2008: 1.245) (Corresponding author)

2. ชลลดา ฤตวิรุพห์ ณีรัฐภูมิ กวีวิรัชชัย ณรงค์เดช สุวรรณดาลัย และตะวัน สุขน้อย. 2548. การสลายตัวของ พอลิโอไซพรีนโดยใช้ของแข็งเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา. วารสารเทคโนโลยีสุรนารี. 12(1) : 69-80.
3. ชลลดา ฤตวิรุพห์ วิไลรัตน์ เมืองแก้ว สุมาลี ขอมอินทร์ และตะวันสุขน้อย. 2547. การศึกษาอัตราเร็วของ ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของยางไอโซพรีนด้วยพาราโทลูอินซัลโฟนิลไฮดราไซด์. วารสารวิทยาศาสตร์ มข. 32(3) : 158-167.
4. ชลลดา ฤตวิรุพห์. 2543. พอลิเมอร์ผสม. วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง. 10(1) : 14-19.

#### การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

1. สมยศ รัตนไพบูลย์กิจ, ตะวัน สุขน้อย, ชลลดา ฤตวิรุพห์ และ สุภารัตน์ รักชลธิ “ฟิล์มพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำที่ย่อยสลายได้ด้วยแสง” การประชุมวิชาการ วิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 4, 12-15 มีนาคม พิชญ์โลก, 2555 หน้า 159-164.
2. K. Poolsawat, I. Jangchud, C. Ritvirulh and P. Phinyocheep, Effects of viscosity properties of therplastic natural rubber (TPNR) prepared from natural rubber (NR) and low density polyethylene (LDPE), *The proceeding of 49<sup>th</sup> Kasetsart University Annual Conference*, February 1-4, Bangkok, Thailand, 265, 2011.
3. 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 7<sup>th</sup> International Symposium on Advance Material in Asia-Pacific Rim (ISAMAP)*, Sepptember 30- October 1, Kanazawa, Japan, 45, 2010.
4. P. Monprasit, C. Ritvirulh, S. Rukchonlatee, T. Sooknoi and A. Fuongfuchart, Tensile Properties of the Zeolite Composite Double-Layered Film, *The 6<sup>th</sup> International Symposium on Advance Material in Asia-Pacific Rim (ISAMAP)*, November 21-23, Bangkok, Thailand, 156, 2009.
5. 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 6<sup>th</sup> International Symposium on Advance Material in Asia-Pacific Rim (ISAMAP)*, November 21-23, Bangkok, Thailand, 163, 2009.
6. 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.
7. A. Fuongfuchart, W. Boonchareon, S. Apisittinet, D. Sirikittikul, C. Ritvirulh, and T. Sooknoi, Highly ethylene permeable film : development and application in packaging,

- Proceeding of the 16<sup>th</sup> IAPRI World Conference of Packaging*, Bangkok, June 8 - 12, 2008.
8. W. Boonchareon, S. Apisittinet, D. Sirikitikul, S. Loykulnant, A. Fuongfuchat, C. Ritvirulh, and T. Sooknoi, "Structure and Gas Selectivity of PE/Zeolite Composite Film", *Proceeding of The 2<sup>nd</sup> International Conference on Advanced in Petrochemicals and Polymers*, Bangkok, 25 – 28 June, 2007.
  9. S. Apisittinet, T. Sooknoi, C. Ritvirulh, D. Sirikitikul, S. Loykulnant, A. Fuongfuchat and W. Boonchareon, Ethylene permeation of silicalite I composite film, *NSTDA Annul Conference 2007*, Pathumthanee, 28-30 March 2007.
  10. 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 3<sup>rd</sup> Thailand Materials Science and Technology Conference*, 444-446, 10-11 August 2004, Bangkok, Thailand.
  11. C. Ritvirulh, P. Liawsomboon and S. Woramongkolchai, *Compatibilisation effect of SBS on Recycling PS/NR Blends*, PPC 8, 2003, Thailand.
  12. C. Ritvirulh, A.J. Ryan and A.N. Wilkinson, *Copolymers as compatibilisers in LDPE/PS Blends*, PPS Symposium, 1999, Thailand.
  13. ระพี เจริญสูงเนิน ปุณณมา ศิริพันธ์โนน ชลลดา ฤตวิรุพห์ และสุภารัตน์ รักชลธี, การเตรียมวัสดุประกอบ นาโนระหว่างพอลิ(สไตรีน-บิวทาไดอิน-สไตรีน) กับมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยเทคนิคการหล่อแบบสารละลาย, การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 17 (TICChE 17), 29-30 ตุลาคม, เชียงใหม่, 2550.
  14. อภิษฎา เจียนประเสริฐ ปุณณมา ศิริพันธ์โนน สุภารัตน์ รักชลธี และชลลดา ฤตวิรุพห์, ผลของสารช่วยผสมต่อสมบัติของวัสดุประกอบนาโน LDPE/MMT, การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 17 (TICChE 17), 29-30 ตุลาคม, เชียงใหม่, 2550.
  15. อมรรัตน์ สวัสดิมงคล ภัทรารุช มนต์วิเศษ ปุณณมา ศิริพันธ์โนน และชลลดา ฤตวิรุพห์, การเตรียมวัสดุประกอบนาโนระหว่างพอลิเมอร์ร่วมพอลิเมทิลเมทาคริเลตพอลิอะคริลิกแอซิดกับโคโคซานมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยวิธีพอลิเมอไรซัซขณะขึ้นรูป, การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 17 (TICChE 17), 29-30 ตุลาคม, เชียงใหม่, 2550.

131086