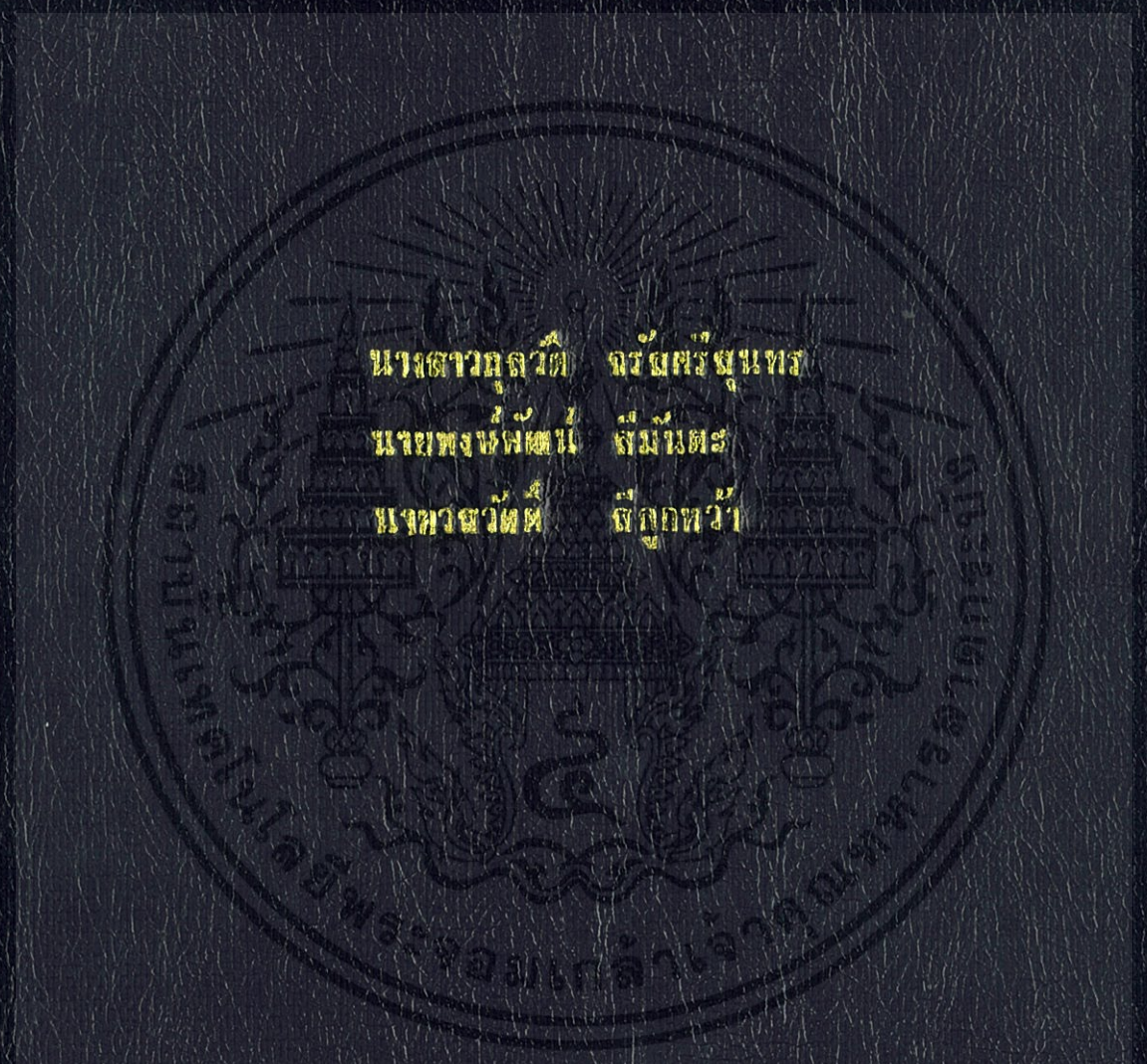


ฟิล์มย่อยสลายด้วยแสงที่เตรียมจาก LDPE/TiO₂ และ LDPE/Zn-doped TiO₂

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION FILM PREPARED FROM
LDPE/TiO₂ and LDPE/Zn-doped TiO₂



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของงานศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

ฟิล์มย่อยสลายด้วยแสงที่เตรียมจาก LDPE/TiO₂ และ LDPE/Zn-doped TiO₂

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION FILM PREPARED FROM
LDPE/TiO₂ and LDPE/Zn-doped TiO₂



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ปีการศึกษา 2556
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION FILM PREPARED FROM
LDPE/TiO₂ and LDPE/Zn-doped TiO₂**

MISS KULLAWAT CHARASSRISOONTHORN

Mr. PONGPHAT SIMANTA

Mr. VASAWAT SRILOOGWHA

**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE
IN INDUSTRIAL CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE**

เอกสารนี้เป็นเอกสารของ **KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG** ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
ACADEMIC YEAR 2013

หัวข้อโครงการพิเศษ ฟิล์มย่อยสลายด้วยแสงที่เตรียมจาก LDPE/TiO₂ และ
LDPE/Zn-doped TiO₂

ชื่อนักศึกษา นางสาวกุลวดี จรัสศรีสุนทร
 นายพงษ์พัฒน์ สีมันตะ
 นายสวัสดิ์ สีลูกหว้า

ปริญญา วิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม

ปีการศึกษา 2556

อาจารย์ที่ปรึกษา พศ.ดร.สุภารัตน์ รักชลธิ์

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม พศ.ดร.ชลลดา ฤตวิรุฬห์
 รศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาความสามารถในการย่อยสลายของฟิล์มพอลิเอทิลีน ชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) ที่ย่อยสลายได้ด้วยแสง ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂), TiO₂ ที่เตรียมจากสารตั้งต้นสังกะสี (Zn-doped TiO₂) และใช้กรดสเตียริกเป็นสารช่วยกระจายตัว โดยปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา (300, 350, 400 และ 450°C) และผลการเจือ ZnO ลงใน TiO₂ โดยเตรียมจาก Zn(NO₃)₂·6H₂O ปริมาณ 2% mol และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ TiO₂ และ Zn-doped TiO₂ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ทดสอบการย่อยสลายตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยสารละลายเมทิลออเรนจ์ (MO) และเทคนิคคิฟิวซ์รีเฟลคทีฟิวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (DR-UV) เตรียมตัวอย่างฟิล์มโดยผสม LDPE กับ TiO₂ หรือ Zn-doped TiO₂ 1 phr ด้วยเครื่องผสมระบบปิด และขึ้นรูปด้วยกระบวนการกดอัด ศึกษาการย่อยสลายของฟิล์มภายใต้แสงยูวีเอ (UVA) ด้วยตู้ฉายแสง UVA เป็นเวลา 200 ชั่วโมง นำฟิล์มไปวิเคราะห์ค่าดัชนีคาร์บอนิล (C.I.) ด้วยเทคนิคการตรวจวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR) การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์ม (ΔE) ด้วยเครื่องวัดสี ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และสมบัติการรับแรงดึง ด้วยเครื่องทดสอบอเนกประสงค์ พบว่า TiO₂ เผาที่อุณหภูมิ 300°C (T(300)) และ ZnO-TiO₂ เผาที่อุณหภูมิ 350°C (TZN(350)) มีค่าอัตราส่วนความเข้มฟลักของวัฏภาคอะนาเทสต่อ

วิทยากรูไทล์ (I_A/I_R) สูงสุด ส่งผลให้สลายตัวของ MO และความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสง (λ) สูงที่สุด หลังการฉายแสง UVA ฟิล์มมีค่าดัชนีการหักเห (C.I.) และค่าการเปลี่ยนแปลงสี (ΔE) เพิ่มขึ้น ขณะที่เปอร์เซ็นต์การดึงยึด ณ จุดขาดมีค่าลดลง ค่าความเค้นดึง ณ จุดขาดของฟิล์มเพิ่มขึ้น แสดงว่า ฟิล์มมีแนวโน้มที่จะเกิดการย่อยสลายแบบเกิดพันธะเชื่อมโยง (Crosslink) โดยฟิล์ม LDPE ที่มีการใช้ TiO_2 และกรดเสตียริกเป็นสารช่วยกระจายตัว (LDT(300)SA) มีการย่อยสลายทางแสงมากที่สุด

คำสำคัญ: พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ, ไททาเนียมไดออกไซด์, การย่อยสลายด้วยแสง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Photocatalytic Degradation Film Prepared Form LDPE/TiO ₂ and LDPE/ Zn-doped TiO ₂
Students	Miss Kullawat Charassrisoonthorn MR. Pongphat Simanta MR. Vasawat Srihoogwha
Degree	Bachelor of Science
Major Program	Industrial Chemistry
Academic Year	2013
Adviser	Asst.Prof.Dr.Suparat Rukchonlatee
Co-advisors	Asst.Prof.Dr.Chonlada Rivirulh Assoc.Prof.Dr.Tawan Sooknoi

ABSTRACT

This research studied on degradation ability of photodegradable low-density polyethylene films prepared from titanium dioxide (TiO₂) catalyst, TiO₂ doped with zinc oxide (Zn-doped TiO₂) and TiO₂ with stearic acid as a dispersing agent. Parameters studied were calcination temperature of catalysts (300°C, 350°C, 400°C and 450°C) and effect of ZnO doping on TiO₂ with Zn(NO₃)₂·6H₂O at 2% mol. Calcinated TiO₂ and Zn-doped TiO₂ were characterized using X-ray diffractometer (XRD), photocatalytic activity of methyl orange (MO) and Diffuse reflective UV-Visible spectroscopy (DR-UV). Films were prepared by mixing LDPE with TiO₂ or Zn-doped TiO₂ (1 phr) using an internal mixer then shaping with a compression molding process. Films were put in UVA box for 200 hours to study photodegradation. Then the films were examined for carbonyl index (C.I.) using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), color change (ΔE) using colorimetric spectrophotometer, morphology using scanning electron microscope (SEM), and tensile properties using a universal testing machine. The results indicated that TiO₂ calcinated at 300°C (T(300) and Zn-doped TiO₂ calcinated at 350°C (TZN(350)) showed the highest I_A/I_R ratio resulting in the greatest MO degradation and light absorption wavelength. After

UVA exposure, the films with TiO₂ or Zn-doped TiO₂ had increases in C.I., ΔE, stress at break but decreases in %elongation at break. This reviewed that film degradation was occurred in the crosslink type. Additionally, the LDPE film with TiO₂ and stearic acid (a dispersing agent) (LDT(300)SA) had the greatest photodegradation.

Keywords: Low-density polyethylene (LDPE), Titanium dioxide(TiO₂),
Photocatalytic degradation



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.สุภารัตน์ รักชลธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ ผศ.ดร.ชลลดา ฤทธิวิรุฬห์ และ รศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษร่วม ที่กรุณาให้คำปรึกษา ข้อเสนอแนะและแนะแนวทางแก้ปัญหาต่างๆ เป็นอย่างดี ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.อิทธิพล แจ่มชัด และ ผศ.ดร.บุญณมา ศิริพันธ์ โนน อาจารย์ คณะกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษ ที่กรุณาให้คำแนะนำต่างๆ ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากกับ งานวิจัย และช่วยตรวจทานแก้ไขโครงการพิเศษนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณนักวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความกรุณาอำนวยความสะดวกในด้านต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นการติดต่อขอข้อมูลอุปกรณ์ การเบิกสารเคมีในการทดลอง รวมถึงให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือตลอดการดำเนินงานวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และบุคคลในครอบครัว ที่คอยไถ่ถามและให้กำลังใจ ตลอดมา ขอขอบพระคุณพี่ๆ ปรិณญาเอกสาขาเคมีประยุกต์และปริณญาโทสาขาเทคโนโลยีพอลิเมอร์ ที่คอยให้คำปรึกษา ช่วยเหลือให้คำแนะนำและคอยดูแลเวลาที่มีปัญหาในการทำงานวิจัย ขอขอบคุณเพื่อนๆ ในสาขาเคมีอุตสาหกรรมรุ่น 29 ที่คอยเป็นกำลังใจที่ดีตลอดมา ทำให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

นอกจากนี้ยังมีบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลืออีกมากมายที่ยังมิได้กล่าวถึง ณ ที่นี้ ซึ่งผู้จัดทำ ขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้ด้วย

นางสาวกุลวดี จรัสศรีสุนทร

นายพงษ์พัฒน์ สีมั่นตะ

นายสวัสดิ์ สีลูกหว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	III
กิตติกรรมประกาศ	V
สารบัญ	VI
สารบัญตาราง	IX
สารบัญรูป	X
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 หลักการและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 กระบวนการโฟโตแคตาไลติก	5
2.1.1 หลักการของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิส	5
2.1.2 พลังงานแสง	6
2.1.3 คลื่นแสงที่พบในแสงอาทิตย์	8
2.1.4 ชนิดของโฟโตแคตาไลซิส	8
2.1.5 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	9
2.2 พลาสติกที่ย่อยสลายได้	11
2.3 พลาสติกย่อยสลายได้ทางแสง (Photodegradable Plastic)	13
2.4 กระบวนการเคมีทางแสงของพอลิเมอร์	14
2.5 ไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂)	15
2.5.1 ปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเปลี่ยนวิฤภาคของ TiO ₂	18
2.6 ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)	18
2.7 วิธีการฝังตัว (Impregnation Method)	20
2.8 พอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE)	22

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ที่จัดทำขึ้นเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.8.1 พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low Density Polyethylene; LDPE)	24
2.9 กรดสเตียริก (Stearic Acid)	24
2.10 เครื่องผสมแบบปิด	25
2.11 เครื่องกดอัด	26
2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	28
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	31
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	31
3.2 อุปกรณ์	31
3.3 การเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์ และไททาเนียมไดออกไซด์ ที่เจือด้วยซิงค์ในเทอร์ต (TiO ₂ และ Zn-doped TiO ₂)	32
3.3.1 การเตรียม TiO ₂	32
3.3.2 การเจือ TiO ₂ ด้วยซิงค์ในเทอร์ต โดยใช้วิธีการฝังตัว	33
3.3.3 การปรับปรุงพื้นผิวของ TiO ₂ โดยการใช้สารช่วยกระจายตัว	33
3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ TiO ₂ และ Zn-doped TiO ₂	33
3.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ TiO ₂ และ Zn-doped TiO ₂	33
3.4.2 การศึกษาการดูดกลืนแสงยูวีของ TiO ₂ และ Zn-doped TiO ₂ โดยเทคนิค Diffuse Reflective UV-Visible Spectroscopy (DR-UV)	34
3.4.3 การวิเคราะห์หาปริมาณของ ZnO ที่เจือใน TiO ₂	34
3.4.4 การทดสอบการสลายตัวทางแสงของเมทิลออเรนจ์	34
3.5 การขึ้นรูปฟิล์ม	35
3.5.1 การคอมปาวด์ด้วยเครื่องผสมแบบปิดขนาด 50 กรัม	35
3.5.2 การขึ้นรูปชิ้นงานตัวอย่างด้วยกระบวนการกดอัด	35
3.6 การตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในฟิล์ม LDPE	36
3.7 การทดลองโดยการฉายแสงภายใต้รังสี UVA	36
3.8 การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม	37
3.8.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน Zn-doped TiO ₂	37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.8.2 การวัดค่าดัชนีคาร์บอนิล (Carbonyl Index)	37
3.8.3 การเปลี่ยนแปลงสี	37
3.8.4 การทดสอบการรับแรงดึงยืด	38
3.8.5 สันฐานวิทยา	38
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	39
4.1 การศึกษาลักษณะของ TiO ₂ และ Zn-doped TiO ₂	39
4.1.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผา TiO ₂ และ Zn-doped TiO ₂	39
4.1.2 การวิเคราะห์หาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยการทดสอบด้วยสารละลาย MO	42
4.1.3 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของ TiO ₂ และ Zn-doped TiO ₂ ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ	42
4.2 การตรวจสอบปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ ชนิดต่างๆ ในฟิล์ม LDPE	44
4.3 การศึกษาสมบัติของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO ₂ และ Zn-doped TiO ₂	45
4.3.1 การวิเคราะห์ค่าดัชนีคาร์บอนิลของฟิล์มตัวอย่าง	45
4.3.2 การเปลี่ยนแปลงสี	48
4.3.3 สันฐานวิทยา	49
4.3.4 สมบัติเชิงกล	53
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	56
5.1 สรุปผลการทดลอง	56
5.2 ข้อเสนอแนะ	57
เอกสารอ้างอิง	58
ภาคผนวก	63

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบสมบัติของ TiO_2 ในโครงสร้างผลึกวัฏภาคอะนาเทส, วัฏภาครูไทล์ และวัฏภาคบรูคไคต์	17
2.2 สมบัติของ ZnO	19
2.3 สมบัติบางประการของพอลิเอทิลีนชนิดต่างๆ	23
2.4 สมบัติบางประการของ LDPE	24
3.1 อัตราส่วนของเม็ดพลาสติกกับ TiO_2	35
4.1 อัตราส่วนความเข้มฟลักของวัฏภาคอะนาเทสต่อความเข้มฟลักของวัฏภาครูไทล์ (I_A/I_R) ของ TiO_2 และ Zn-Doped TiO_2 เฝ้าที่อุณหภูมิต่างๆ	41
4.2 ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงและพลังงานแบนด์แก๊ปของ TiO_2 ที่เฝ้าในอุณหภูมิต่างๆ และ Zn-doped TiO_2 เฝ้าที่อุณหภูมิ 350°C	44
4.3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ชนิดต่างๆ	44
4.4 ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์ม LDT(300)SA	49

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 พลังงานของการเกิดออกซิเดชันของสารอินทรีย์	5
2.2 สเปกตรัมของรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า	7
2.3 สเปกตรัมของรังสียูวี	7
2.4 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสบนสารกึ่งตัวนำ TiO_2	10
2.5 โครงสร้างผลึกของ TiO_2 ; (a) อะนาเทส, (b) รูไทล์ และ (c) บรูไซต์	16
2.6 โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ (Zinc-Blend Structure)	20
2.7 โครงสร้างแบบวัตต์ไซด์ (Wurtzite Structure)	20
2.8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัว	21
2.9 เครื่องผสมแบบปิด	26
2.10 เครื่องกดอัด (Compression Molding Machine)	27
3.1 ลักษณะการวางชิ้นงานและระยะห่างของชิ้นงานกับหลอด UV	36
3.2 Colorimetric Spectrophotometer	38
4.1 XRD patterns ของ TiO_2 ไม่เผาและเผาที่อุณหภูมิต่างๆ; (a) T(300), (b) T(350), (c) T(400), (d) T(450) และ (e) T(NC)	40
4.2 XRD patterns ของ TiO_2 ไม่เผาและ Zn-doped TiO_2 เผาที่อุณหภูมิต่างๆ; (a) TZN(300), (b) TZN(350), (c) TZN(400), (d) TZN (450) และ (e) T(NC)	40
4.3 ค่าความเข้มข้นของสารละลาย MO ของ TiO_2 และ Zn doped TiO_2 เผาที่อุณหภูมิต่างๆ ผ่านการฉายแสง UVA เป็นเวลา 30, 60 และ 90 นาที	42
4.4 Diffuse reflective UV-Visible Spectroscopy (DR-UV) ของ TiO_2 ที่เผาในอุณหภูมิ 300°C	43
4.5 ATR-IR สเปกตรัมของฟิล์ม LDT(300) ก่อนฉายแสง UVA	45
4.6 ATR-IR สเปกตรัมของฟิล์ม LDT(300) หลังฉายแสง UVA 200 ชั่วโมง	46
4.7 ดัชนีการรับอนิล LDPE และ LDPE ที่ผสมตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ชนิดต่างๆ ก่อนและหลังฉายแสงเป็นเวลา 200 ชั่วโมง	47
4.8 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มที่มีการเติม TiO_2 1 phr	48
4.9 ภาพ SEM ภาคตัดขวางของฟิล์ม LDPE แสดงการกระจายตัวของ TiO_2 โดย	50

มีปริมาณ TiO_2 1 phr ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

หน้า

รูปที่

- | | |
|--|----|
| 4.10 ภาพ SEM ภาคพื้นผิวของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO_2 ชนิดต่างๆ แสดงย่อย
สลายบนพื้นผิวของฟิล์ม LDPE ก่อนและหลังการฉายรังสียูวีเป็นเวลา
200 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า | 53 |
| 4.11 ค่า %Elongation at Break ของฟิล์ม LDPE ที่ผสมและไม่ผสมตัวเร่ง
ปฏิกิริยาก่อนและหลังการฉายแสง | 54 |
| 4.12 ค่า Stress at Break ของฟิล์ม LDPE ที่ผสมและไม่ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน
และหลังการฉายแสง | 54 |
| 4.13 ค่า Young's Modulus ของฟิล์ม LDPE ที่ผสมและไม่ผสมตัวเร่งปฏิกิริยา
ก่อนและหลังการฉายแสง | 55 |



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

ปัจจุบันพลาสติกเป็นวัสดุที่เข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันของเราเป็นอย่างมาก โดยสามารถพบเห็นผลิตภัณฑ์พลาสติกได้ทั่วไปไม่ว่าจะเป็นการใช้พลาสติกเพื่อประโยชน์ในทางการแพทย์ อุตสาหกรรมอาหาร เกษตรกรรม ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์หรือชิ้นส่วนยานยนต์ โดยคิดเป็นมูลค่าการใช้พลาสติกทั่วโลกมากถึง 150 ล้านตันต่อปี [1] เนื่องจากพลาสติกเป็นวัสดุที่มีความแข็งแรง คงทน ไม่เป็นสนิม มีน้ำหนักเบา สามารถแต่งเติมสีสันทึ่ได้ สามารถคัดแปรสมบัติได้ง่ายโดยการเติมสารเติมแต่ง (Additives) เช่น สารเสริมสภาพพลาสติก (Plasticizer) สารปรับปรุงคุณภาพ (Modifier) สารตัวเติม (Filler) สารคงสภาพ (Stabilizer) สารยับยั้งปฏิกิริยา (Inhibitor) สารหล่อลื่น (Lubricant) และผงสี (Pigment) เป็นต้น แต่วัสดุดังกล่าวไม่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติภายในระยะเวลาอันสั้น เนื่องจากพลาสติกส่วนใหญ่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ย่อยสลายได้ยากในสภาพแวดล้อม และพลาสติกบางประเภทมีความเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมีทำให้การกำจัดขยะทำได้ยาก ส่งผลให้เกิดขยะพลาสติกในปริมาณที่สูงมากขึ้น ซึ่งถ้านำขยะพลาสติกเหล่านี้ไปทำลายโดยการเผา จะต้องใช้พลังงานสูงและอาจเกิดก๊าซคาร์บอนออกไซด์เนื่องจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ เพื่อลดปัญหาดังกล่าวจึงมีการผลิตพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ โดยการย่อยสลายพลาสติกมีหลายวิธี ได้แก่ 1. การย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation) เป็นการย่อยสลายพอลิเมอร์จากการทำงานของจุลินทรีย์ โดยใช้การฝังกลบ และใช้ระยะเวลายาวนานในการย่อยสลาย 2. การย่อยสลายเชิงกล (Mechanical Degradation) โดยการให้แรงกระทำแก่ชิ้นพลาสติกซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้โดยทั่วไปในการทำให้พลาสติกแตกเป็นชิ้นเล็กๆ 3. การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidative Degradation) โดยจะต้องมีหมู่ฟังก์ชันภายในโครงสร้างทางเคมี เช่น หมู่ไฮดรอกซิล (-OH), หมู่คาร์บอนิล (-C=O) 4. การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolytic Degradation) โดยที่โครงสร้างทางเคมีจะต้องมีหมู่ฟังก์ชัน เช่น หมู่เอไมด์ (-NH₂) และใช้น้ำเพื่อช่วยในการเกิดปฏิกิริยา และ 5. การย่อยสลายได้โดยแสง (Photodegradation) ซึ่งจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงร่วมกับแสงเพื่อให้เกิดการย่อยสลายของพลาสติกได้ดียิ่งขึ้น [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่เป็นการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ผู้ที่นำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในงานวิจัยนี้จึงสนใจทำการศึกษาลาสติกย่อยสลายได้โดยแสง (Photodegradable Plastic) เนื่องจากเป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับคามนิยมในปัจจุบัน เพราะแสงเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่ไม่มีวันหมดไปอีกทั้งยังมีการสร้างมลพิษน้อย ซึ่งการย่อยสลายด้วยแสงเกิดจากกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่มีแสงทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้ไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายของพลาสติกด้วยแสง เนื่องจาก TiO_2 ให้ประสิทธิภาพในการเป็นโฟโตแคตาไลสต์สูง มีความเป็นพิษต่ำ มีราคาถูก และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ [3] โดยจะแสดงประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายในช่วงแสง UVA 300 - 400 nm เพราะผลึกอะนาเทสภายในโครงสร้างของ TiO_2 สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 384 nm และได้ทำการปรับปรุงพื้นผิวของ TiO_2 ด้วยซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ผ่านกระบวนการฝังตัว (Impregnation Method) เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการย่อยสลายพลาสติก เนื่องจาก ZnO เป็นโฟโตแคตาไลสต์ที่ดีอีกตัวหนึ่ง และมีช่วงการดูดกลืนแสงที่ใกล้เคียงกับ TiO_2 คือ 350 - 400 nm ภายหลังจากการปรับปรุงพื้นผิวแล้วคาดว่าจะมีผลการย่อยสลายที่ดีขึ้น เพราะ ZnO จะช่วยเพิ่มความเสถียรของการเกิดอิเล็กตรอนโฮลมากกว่า TiO_2 เนื่องจากมีพลังงานแบนด์แก๊ป (Band Gap Energy) สูงกว่า

ในบรรดาพอลิเมอร์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติก คือ พอลิเอทิลีน (PE) เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่มีจุดหลอมตัวและความแข็งต่ำ หาได้ง่าย เนื้อต่อปฏิกิริยาเคมี ปลอดภัยต่ออาหารและยาราคาถูก ซึ่งชนิดที่นิยมใช้เช่น พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) มักใช้ผลิตเป็นถุง พลาสติกหุ้มห่อ ฟิล์มยืด ได้ฟิล์มที่มีความทนแรงดึง ทนแรงกระแทกสูง และใช้ 300 - 400 ปี ในการย่อยสลาย [5]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการย่อยสลายด้วยแสงของฟิล์ม LDPE โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง คือ TiO_2 และไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยซิงค์ออกไซด์ (Zn-doped TiO_2) โดยศึกษาสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการย่อยสลายฟิล์มด้วยแสง

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาการย่อยสลายด้วยแสง (Photodegradation) ในฟิล์ม LDPE โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง คือ TiO_2 เปรียบเทียบกับ Zn-doped TiO_2

2. เพื่อศึกษาการใช้กรดสเตียริกเป็นสารช่วยการกระจายตัวตัวเร่งปฏิกิริยาในฟิล์ม LDPE

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และเป็นเอกสารที่เผยแพร่ในนามของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาเอกสาร และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ออกแบบวิธีการทดลอง และวางแผนการทดลอง
3. ดำเนินงานวิจัย

ตอนที่ 1 การเจือ TiO_2 ด้วยซิงค์ไนเทรตด้วยวิธีการฝังตัว (Impregnation Method) แล้วทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ Zn-doped TiO_2

- หารูปแบบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)
- หาปริมาณ Zn^{2+} ในตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (AAS)
- หาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโดยการทดสอบ Photocatalytic Activity ด้วย Methyl Orange
- วิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสง UV ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 ด้วยเทคนิคดิฟฟิวซีรีเฟกทีฟยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (DR-UV)

ตอนที่ 2 เลือกสภาวะการเตรียมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่แสดงผลดีที่สุดมาทำการผสมกับเม็ดพลาสติก LDPE ด้วยเครื่องผสมแบบปิด (Internal Mixer)

ตอนที่ 3 การขึ้นรูปฟิล์มด้วยกระบวนการกดอัด (Compression Molding Process) แล้วนำฟิล์มที่ได้ไปฉายแสง UVA

ตอนที่ 4 การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม

- วัดค่าดัชนีคาร์บอนิล (Cabonyl Index)
- การทดสอบความแข็งแรงดึงยืด (Tensile Test)
- สัณฐานวิทยา (Morphology)
- การเปลี่ยนแปลงสี

ตอนที่ 5 เลือกสภาวะการย่อยสลายด้วยแสงของฟิล์มที่แสดงผลดีที่สุด มาทำการศึกษาผลของสารช่วยกระจายตัว ได้แก่ กรดสเตียริก (Stearic Acid)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. เข้าใจถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายทางแสง และปัจจัยที่มีผลต่อการย่อยสลายของฟิล์ม LDPE ด้วย TiO_2 และ Zn-doped TiO_2
2. สามารถเตรียมฟิล์มที่ย่อยสลายได้ดีขึ้น และสามารถนำความรู้ที่ได้เป็นแนวทางในการปรับปรุงพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ เพื่อให้ช่วยลดปัญหาภาวะโลกร้อนในอนาคต ที่เกิดจากการย่อยสลายได้ยากของพอลิเมอร์ที่มีการใช้งานในปัจจุบัน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

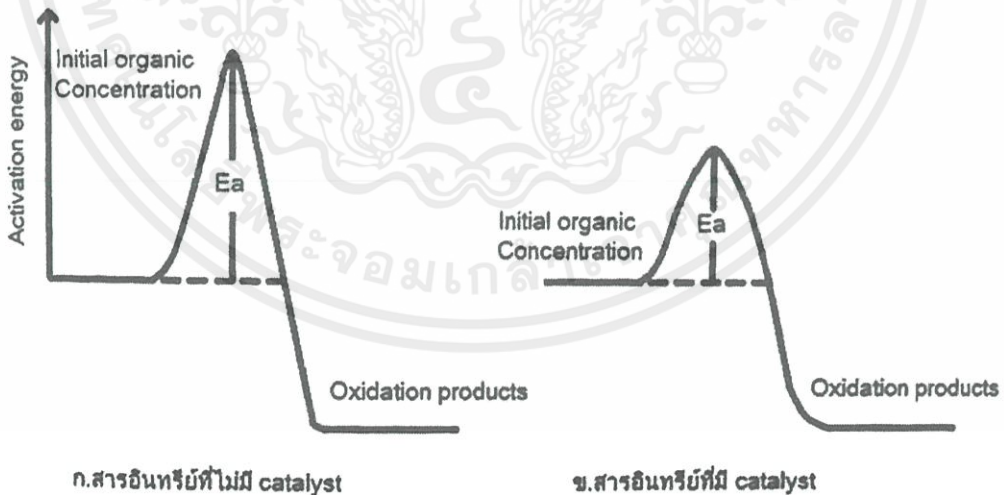
บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก [6]

2.1.1 หลักการของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส

กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก (Photocatalytic Process) เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ ตัวแคตตา-
ลิสต์ ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยการกระตุ้นด้วยแสง ตัวแคตตา-ลิสต์นี้จะทำหน้าที่
ลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา รูปที่ 2.1 แสดงการเกิดออกซิเดชัน (Oxidation) ของ
สารอินทรีย์ที่มีและไม่มีตัวแคตตา-ลิสต์ รูปที่ 2.1 (ก) แสดงพลังงานกระตุ้น (Activation Energy, E_a)
ของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวแคตตา-ลิสต์ซึ่งมีค่ามาก และพลังงานของผลิตภัณฑ์จะต่ำกว่าพลังงานของ
สารอินทรีย์ พลังงานกระตุ้นนี้จะลดลงในปฏิกิริยาที่มีตัวแคตตา-ลิสต์ ถึงแม้ว่าพลังงานของสารอินทรีย์
และผลิตภัณฑ์ยังคงเท่าเดิม ดังรูปที่ 2.1 (ข) ตัวแคตตา-ลิสต์นี้จะเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยการลด
พลังงานกระตุ้น อีกทั้งตัวมันเองยังตอบสนองต่อแสงดังกล่าว ก็จะเกิดการกระตุ้นได้โดยการ
ถ่ายทอดพลังงานที่มีมากกว่าพลังงานแบนด์แก๊ป (Band Gap Energy)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาร่วมกัน ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
รูปที่ 2.1 พลังงานของการเกิดออกซิเดชันของสารอินทรีย์ [6]
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสต้องมียิ่งค์ประกอบ คือ

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

2.1.2 พลังงานแสง

การฉายแสงในกระบวนการ โฟโตแคตาไลติกนั้นเป็นการให้พลังงานกับระบบในรูปของพลังงานโฟตอน (Photon Energy) มากพอที่จะทำปฏิกิริยาขึ้นได้ ซึ่งพลังงานดังกล่าวนี้เรียกว่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

เมื่อ E คือ พลังงานควอนตัม (Quantum Energy), จูล

H คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Constant) (6.625×10^{-34} จูล·วินาที)

v คือ ความถี่ของคลื่นแสง, เฮิร์ตซ์หรือวินาที⁻¹

λ คือ ความยาวคลื่นแสง, นาโนเมตร (nm)

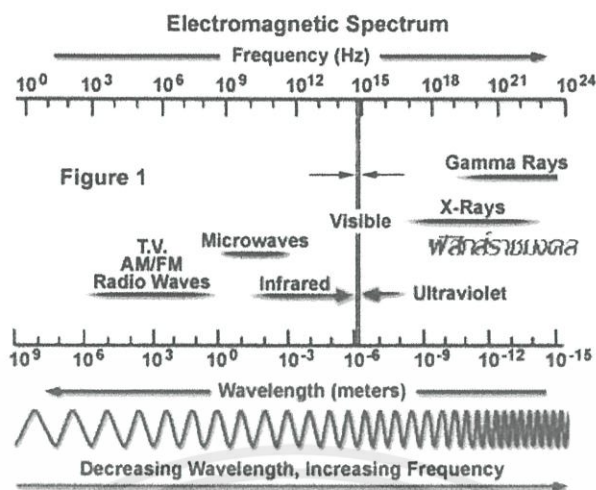
c คือ ความเร็วของคลื่นแสง (2.997×10^8 เมตร/วินาที)

รูปที่ 2.2 แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของความยาวคลื่น และพลังงานโดยพลังงานของแสงเพิ่มขึ้นเมื่อความยาวคลื่นลดลงรูปที่ 2.3 แสดงสเปกตรัมของรังสี UV ซึ่งเป็นที่สนใจในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกความยาวคลื่นของแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) อยู่ในช่วง 100 - 400 nm สำหรับความยาวคลื่นแสงที่คนมองเห็น (Visible Light หรือแสงขาว) อยู่ในช่วง 380 - 750 nm รังสี UV นี้แบ่งออกได้เป็น 3 ช่วงคือ

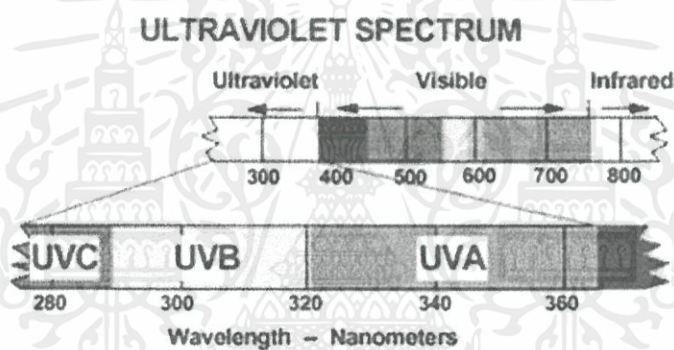
- 1) คลื่นยาว (Long Wave UV, UV-A) อยู่ในช่วง 320 - 400 nm
- 2) คลื่นกลาง (Middle Wave UV, UV-B) อยู่ในช่วง 280 - 320 nm
- 3) คลื่นสั้น (Short Wave UV, UV-C) อยู่ในช่วง 200 - 280 nm

ความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 200 nm มีความสำคัญน้อยมากเพราะรังสีอยู่ในช่วง Vacuum UV ซึ่งจะถูกลดคลื่นในอากาศจนหมดในช่วงระยะทางสั้นๆ ที่แสงเดินทาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์การใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 สเปกตรัมของรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [6]



รูปที่ 2.3 สเปกตรัมของรังสียูวี [6]

แสงอาทิตย์มีช่วงความยาวคลื่นที่กว้างมาก ความเข้มของแสง UV และแสงขาวที่ส่องลงมายังพื้นผิวโลกจะถูกทำให้ลดลงอย่างมากในชั้นบรรยากาศจากการดูดกลืน และการกระเจิงของแสง ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 320 nm ความเข้มของแสงจะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากการดูดกลืนโดยโอโซนในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ (สูงจากพื้นผิวโลกในช่วงประมาณ 10 - 35 ไมล์) และที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 288 nm มีรังสีที่แผ่มาถึงพื้น โลกน้อย ดังนั้นแสง UV ที่ส่องมายังพื้น โลกจึงมีขีดจำกัด

ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่ใช้สาร TiO_2 เป็นตัวแคตาไลสต์นั้นเนื่องจาก TiO_2 มีพลังงานแบนด์แก๊ปประมาณ 3.2 eV ดังนั้นการให้พลังงานกับระบบจึงต้องให้พลังงานมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานแบนด์แก๊ปปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสจึงจะเกิดขึ้นได้ ซึ่งช่วงของแสง UV ที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm จะให้ค่าพลังงานที่มากกว่าหรือเท่ากับพลังงานแบนด์แก๊ปของ TiO_2 แต่ไม่ว่าการใช้แสงอาทิตย์ที่ส่องมายังพื้นผิวโลกมีช่วงแสงที่เป็น UV ในปริมาณน้อยมาก คือ เฉพาะช่วง

350 - 400 nm เท่านั้น ปัจจุบันจึงมีงานวิจัยที่มุ่งเน้นการปรับปรุง TiO_2 ให้มีความสามารถที่จะทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพในช่วงแสงอาทิตย์เพื่อลดการใช้หลอดไฟ UV ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก [3]

2.1.3 กลิ่นแสงที่พบในแสงอาทิตย์ [7]

แสงแดดประกอบด้วยแสงในช่วงความยาวคลื่นต่างๆ ดังนี้

1. กลุ่มคลื่นแสงที่ตามองเห็น (Visible Light) ซึ่งมีความยาวคลื่น 400 - 800 nm เป็นกลุ่มคลื่นแสงสีต่างๆ ตั้งแต่คลื่นแสงสีม่วงสีคราม สีน้ำเงิน สีเขียว สีเหลือง สีแสด และสีแดงเรียงตามลำดับความยาวคลื่นจากน้อยไปหามากคลื่นแสงกลุ่มนี้เป็นคลื่นแสงที่ประสาทตามนุษย์สามารถรับรู้ได้ทำให้เราสามารถมองเห็นสิ่งต่างๆ ได้ และเป็นคลื่นแสงที่พืชใช้สังเคราะห์แสงสร้างชีวมวล (Biomass; มวลรวมของสสารที่เกิดขึ้นจากกระบวนการในการดำรงชีวิต และเติบโตของสิ่งมีชีวิตซึ่งรวมถึงพืช สัตว์ และจุลินทรีย์)

2. กลุ่มคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่นยาวกว่าความยาวคลื่นช่วงที่ตามองเห็นได้เป็นคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่นมากกว่า 800 nm ขึ้นไป ได้แก่ คลื่นรังสีความร้อน คลื่นรังสีอินฟราเรด ที่ประสาทสัมผัสของเราสามารถรับรู้ได้ในรูปของความร้อนแสงแดดจึงเป็นแหล่งพลังงานความร้อนจากธรรมชาติที่สิ่งมีชีวิตบนพื้นโลกได้ใช้ประโยชน์

3. กลุ่มคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่นสั้นกว่าความยาวคลื่นช่วงที่ตามองเห็นได้ เป็นคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 nm ลงไป ได้แก่ รังสีหรือคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet)

2.1.4 ชนิดของโฟโตแคตาไลซิส

โฟโตแคตาไลซิสสามารถแยกได้ 2 ประเภทเมื่อพิจารณาจากสถานะของตัวแคตาลิสต์ดังนี้

1) โฟโตแคตาไลซิสแบบสถานะเดียว (Homogeneous Photocatalysis)

เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวแคตาลิสต์ซึ่งมีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด (โดยทั่วไปแล้วจะเป็นของเหลว) เช่น การย่อยสลาย 2,4 - Dinitrofluorene โดยใช้ $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$

2) โฟโตแคตาไลซิสแบบสถานะต่าง (Heterogeneous Photocatalysis)

เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวแคตาลิสต์ซึ่งมีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัดเช่น ย่อยสลาย

2 - Chlorophenol โดยใช้ UV/TiO_2 สารกึ่งตัวนำมีมากมายหลายชนิด หนึ่งในจำนวนสารกึ่งตัวนำหลายๆ ชนิดที่นิยมใช้กันในปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสคือ TiO_2 เนื่องจากมีราคาไม่แพง ไม่เป็นพิษ ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คิดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้ความสามารถในการละลายต่ำ ความเสถียรสูง นอกจากนั้นได้มีการศึกษาเปรียบเทียบสารกึ่งตัวนำ

หลายๆ ชนิดที่นำมาใช้ในปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิส พบว่าการใช้ TiO_2 แบบแขวนลอยสามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว แต่เนื่องจาก TiO_2 มีพลังงานแบนด์แก๊ปประมาณ 3.2 eV ซึ่งมากกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นๆ โดยส่วนใหญ่ทำให้ต้องใช้พลังงานแสงในช่วงของแสง UV (400 nm) ในแสงอาทิตย์ที่ส่องมาถึงพื้นโลกมีแสง UV น้อยกว่า 1% ทำให้ไม่สามารถใช้แสงธรรมชาติได้ จำเป็นต้องใช้แสงจากหลอดรังสี UV เป็นแหล่งกำเนิดแสง (พลังงาน)

2.1.5 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

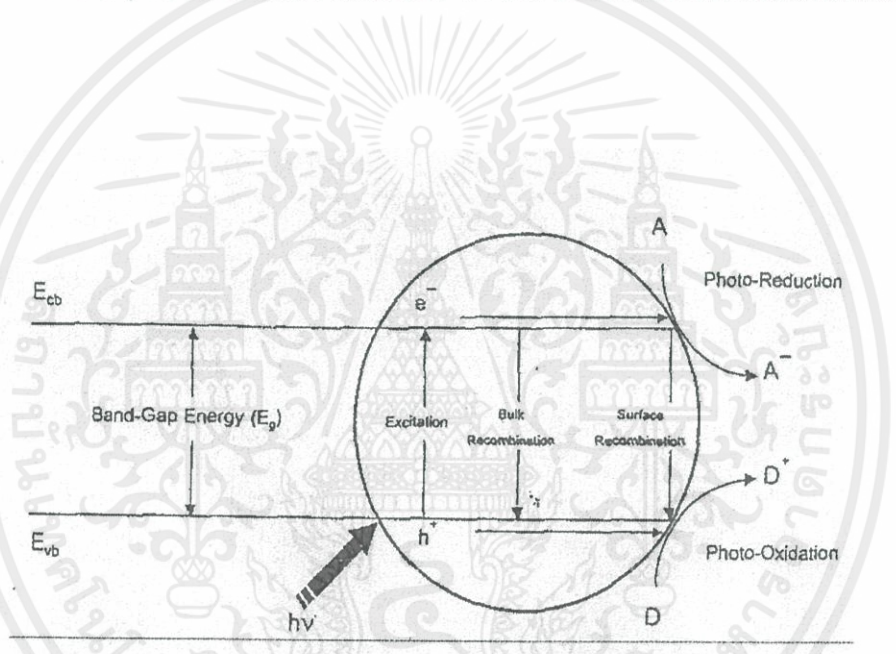
สารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิส ได้แก่

- 1) โลหะตัวนำ (Transition Metal) เช่น ทองแดง โครเมียม นิกเกิล เป็นต้น
- 2) สารกึ่งตัวนำ (Semi-conductor) เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น

องค์ประกอบของโลหะตัวนำ และสารกึ่งตัวนำ ประกอบด้วยวาเลนซ์แบนด์ (Valence Band) และคอนดักชันแบนด์ (Conduction Band) ในโลหะตัวนำจะมีวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ติดกัน แต่ในสารกึ่งตัวนำวาเลนซ์แบนด์ และคอนดักชันแบนด์จะไม่ติดกันโดยเกิดเป็นช่องว่างซึ่งเรียกว่า พลังงานแบนด์แก๊ป (Band Gap Energy) เมื่ออิเล็กตรอน (Electron, e^-) ที่อยู่ในวาเลนซ์แบนด์ได้รับพลังงานโฟตอนจากแสง ($h\nu$) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ ในขณะที่เดียวกันที่บริเวณวาเลนซ์แบนด์จะเกิดโฮล (Hole, h^+) ซึ่งเป็นประจุบวกสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระในวาเลนซ์แบนด์ ส่วนคอนดักชันแบนด์ อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากวาเลนซ์แบนด์เคลื่อนที่อย่างอิสระทั่วคอนดักชันแบนด์เช่นกัน ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนโฮล (Electron - Hole Pairs, e^-/h^+) สามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ได้ง่ายและรวดเร็ว เพราะไม่มีพลังงานแบนด์แก๊ป เหตุนี้จึงเป็นสาเหตุให้ e^-/h^+ รวมตัวกันใหม่ได้ง่าย สำหรับโลหะตัวนำ ในทางตรงกันข้ามนั้น การรวมตัวกันใหม่ของ e^-/h^+ ในสารกึ่งตัวนำเกิดได้ยาก เพราะว่ามีพลังงานแบนด์แก๊ปคั่นอยู่ ทำให้ e^-/h^+ แยกจากกันได้นาน ข้อแตกต่างของพลังงานแบนด์แก๊ปของโลหะตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนแยกได้ยาก ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายปัจจัย ได้แก่ ระดับพลังงานแบนด์แก๊ป ระดับพลังงานคอนดักชันแบนด์ และระดับพลังงานวาเลนซ์แบนด์ ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสในน้ำประกอบด้วยแสงที่ส่องผ่านน้ำไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ที่สูงกว่าพลังงานแบนด์แก๊ปของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากวาเลนซ์แบนด์ ให้เคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ ทำให้เกิด e^-/h^+ ซึ่งเคลื่อนที่อยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำดังรูปที่ 2.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาที่เกิดบนผิวคอนดักชันแบนด์ และปฏิกิริยาที่เกิดในสารละลายเกิดขึ้นดังนี้ e^- จะเคลื่อนจากคอนดักชันแบนด์ไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (Electron Acceptor) ในสารละลายจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ส่วนอีกด้านหนึ่งคือ วาเลนซ์แบนด์ซึ่งมี h^+ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) โดยตัวสารละลายทำหน้าที่เป็นตัวให้ e^- (Electron Donor) ในสภาวะปกติความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์ไม่มีศักยภาพพอที่จะบำบัดสารอินทรีย์ได้ แต่เนื่องจากในระบบบำบัด มีออกซิเจนละลายน้ำอยู่ (O_2) ออกซิเจนนี้จะเป็นตัวรับ e^- เกิดปฏิกิริยารีดักชันได้เป็น Superoxide Radical ($\cdot O_2^-$) ซึ่งเป็นตัวออกซิเดนต์ที่แรงมาก สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆ ได้ แต่ในทางตรงกันข้าม h^+ ที่วาเลนซ์แบนด์เป็นตัวออกซิเดนต์ที่แรงมากเช่นกัน



รูปที่ 2.4 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสบนสารกึ่งตัวนำ TiO_2 [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 พลาสติกที่ย่อยสลายได้ [2,9]

พลาสติกที่ย่อยสลายได้ (Degradable Plastic) หมายถึง พลาสติกที่ถูกออกแบบมาเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีภายใต้สภาวะแวดล้อม ก่อให้เกิดการสูญเสียสมบัติบางประการที่สามารถตรวจวัดได้ โดยใช้วิธีการทดสอบมาตรฐานที่เหมาะสมสำหรับพลาสติก และการใช้งานในช่วงเวลาหนึ่ง ผลการทดสอบสามารถนำมาใช้ในการระบุชนิดและประเภทของวัสดุย่อยสลายได้ โดยทั่วไปสามารถแบ่งกลไกการย่อยสลายของพลาสติกได้เป็น 5 ประเภท คือ

1) การย่อยสลายทางกล (Mechanical Degradation)

การย่อยสลายทางกล คือการให้แรงกระทำแก่ชิ้นพลาสติก ทำให้ชิ้นพลาสติกแตกออกเป็นชิ้นเล็กๆ ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้โดยทั่วไปในกระบวนการรีไซเคิล

2) การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidative Degradation)

การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของพลาสติก เป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนลงในโมเลกุลของพอลิเมอร์ ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติอย่างช้าๆ โดยมีออกซิเจนความร้อน แสง UV หรือแรงทางกลเป็นปัจจัยสำคัญ เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide, ROOH) ในพลาสติกที่ไม่มีการเติม สารเติมแต่งที่ทำหน้าที่เพิ่มความเสถียร (Stabilizing Additive) แสงและความร้อนจะทำให้ ROOH แตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ $RO\cdot$ และ $OH\cdot$ ที่ไม่เสถียรและเข้าทำปฏิกิริยาต่อที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการแตกหัก และสูญเสียสมบัติเชิงกลอย่างรวดเร็ว แต่ด้วยเทคโนโลยีการผลิตที่ได้รับการวิจัยและพัฒนาขึ้นในปัจจุบัน ทำให้พอลิโอเลฟินเกิดการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนได้เร็วขึ้นภายในช่วงเวลาที่กำหนด โดยการเติมสารเติมแต่งที่เป็นเกลือของโลหะทรานสิชัน ซึ่งทำหน้าที่เป็นแคตาลิสต์เร่งการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide, ROOH) เป็นอนุมูลอิสระ (Free Radical) ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการแตกหัก และสูญเสียสมบัติเชิงกลรวดเร็วยิ่งขึ้น

3) การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolytic Degradation)

การย่อยสลายของพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์ เช่น แป้ง พอลิเอสเทอร์ พอลิเอโน-ไฮดรไรต์ พอลิคาร์บอเนต และพอลิยูรีเทน ผ่านปฏิกิริยา ก่อให้เกิดการแตกหักของสายโซ่พอลิเมอร์ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ประเภทที่ใช้แคตาลิสต์ (Catalytic Hydrolysis) และ ไม่ใช้แคตาลิสต์ (Non-Catalytic Hydrolysis) ซึ่งประเภทแรกสามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบคือ แบบที่ใช้แคตาลิสต์จากภายนอกโมเลกุลของพอลิเมอร์เร่งให้เกิดการย่อยสลาย (External Catalytic Degradation) และแบบที่ใช้แคตาลิสต์จากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์เองใน

การเร่งให้เกิดการย่อยสลาย (Internal Catalytic Degradation) โดยแคตตาลิสต์จากภายนอกมี 2 ชนิด คือ แคตตาลิสต์ที่เป็นเอนไซม์ต่างๆ (Enzyme) เช่น Depolymerase Lipase Esterase และ Glycohydrolase ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางชีวภาพ และ แคตตาลิสต์ที่ไม่ใช่เอนไซม์ (Non-enzyme) เช่น โลหะ-แอลคาไลด์ (Alkaline Metal) เบส (Base) และกรด (Acid) ที่มีอยู่ในสภาวะแวดล้อมในธรรมชาติ ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางเคมี สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแบบที่ใช้แคตตาลิสต์จากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์นั้นใช้หมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl Group) ของหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์บริเวณปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

4) การย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation)

การย่อยสลายของพอลิเมอร์จากการทำงานของจุลินทรีย์โดยทั่วไปมีกระบวนการ 2 ขั้นตอน เนื่องจากขนาดของสายพอลิเมอร์ยังมีขนาดใหญ่และไม่ละลายน้ำ ในขั้นตอนแรกของการย่อยสลายจึงเกิดขึ้นภายนอกเซลล์โดยการปลดปล่อยเอนไซม์ของจุลินทรีย์ ซึ่งเกิดได้ทั้งแบบใช้ Endo-enzyme หรือเอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะภายในสายโซ่พอลิเมอร์อย่างไม่เป็นระเบียบ และแบบ Exo-enzyme หรือเอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะที่ละหน่วยจากหน่วยซ้ำที่เล็กที่สุดที่อยู่ด้านปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อพอลิเมอร์แตกตัวจนมีขนาดเล็กพอจะแพร่ผ่านผนังเซลล์เข้าไปในเซลล์ และเกิดการย่อยสลายต่อในขั้นตอนที่ 2 ได้ผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนสุดท้าย (Ultimate Biodegradation) คือ พลังงาน และสารประกอบขนาดเล็กที่เสถียรในธรรมชาติ (Mineralization) เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซมีเทน น้ำ เกลือ แร่ธาตุต่างๆ และมวลชีวภาพ (Biomass)

5) การย่อยสลายได้โดยแสง (Photodegradation)

การย่อยสลายโดยแสงมักเกิดจากการเติมสารเติมแต่งที่มีความว่องไวต่อแสงลงในพลาสติก หรือสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันหรือพันธะเคมีที่ไม่แข็งแรง แตกหักง่ายภายใต้รังสี (UV) เช่น หมู่คีโตน (Ketone Group) อยู่ในโครงสร้าง เมื่อสารหรือหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสัมผัสกับรังสี UV จะเกิดการแตกของพันธะกลายเป็นอนุมูลอิสระ (Free Radical) ซึ่งไม่เสถียร จึงเข้าทำปฏิกิริยาต่ออย่างรวดเร็วที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ แต่การย่อยสลายนี้จะไม่เกิดขึ้นภายในบ่อฝังกลบขยะ กองคอมโพสท์ หรือสภาวะแวดล้อมอื่นที่มีมืด หรือแม้กระทั่งชั้นพลาสติกที่มีการเคลือบด้วยหมึกที่หนามากบนพื้นผิว เนื่องจากพลาสติกจะไม่ได้สัมผัสกับรังสี UV โดยตรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 พลาสติกย่อยสลายได้ทางแสง (Photodegradable Plastic) [10]

พอลิเมอร์ย่อยสลายได้ด้วยแสงเป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ประเภทเทอร์โมพลาสติกการย่อยสลายนี้ขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ฤดูกาล ลักษณะทางภูมิศาสตร์ ความสกปรก เมื่อพลาสติกได้รับพลังงานแสงอาทิตย์ซึ่งเป็นพลังงานรูปหนึ่ง โมเลกุลของพลาสติกดูดกลืนพลังงานแสงทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Photo-Oxidation) ส่งผลให้สมบัติเชิงกล และกายภาพของพลาสติกเสื่อมลง และยังเป็นกรช่วยให้จุลินทรีย์ย่อยสลายพลาสติกได้ง่ายขึ้นด้วย ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลง และมีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลเกิดขึ้น

ปัจจุบันวิธีที่ช่วยให้พอลิเมอร์ย่อยสลายได้ด้วยแสงมี 2 วิธี

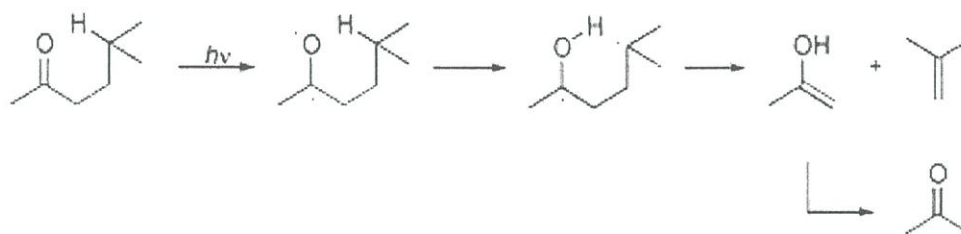
1) การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพอลิเมอร์ให้มีหมู่ดูดกลืนแสง เช่น การเติมหมู่คาร์บอนิลเข้าไปในโครงสร้างซึ่งเป็นวิธีที่มีต้นทุนสูง ตัวอย่างเช่น Ecolyte เป็นพอลิเมอร์ร่วมที่มีหมู่คาร์บอนิลอยู่จึงดูดกลืนแสงช่วง UV ทำให้เกิดออกซิเดชันง่ายขึ้น หลังจากออกซิเดชันแล้วพลาสติกย่อยสลายได้ง่ายขึ้น E/CO Copolymer (เอทิลีน-คาร์บอนมอนอกไซด์โคพอลิเมอร์) ผลิตจากหลายบริษัทรวมทั้ง E.I. Dupont ซึ่งผลิตจำหน่ายในปีค.ศ. 1970 ปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ในพอลิเมอร์ร่วมเป็นตัวกำหนดสมบัติของพลาสติก และความไวต่อแสงการมีหมู่ C=O เล็กน้อยทำให้ความหนาแน่นของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น C=O เพิ่มขึ้น 16% พอลิเมอร์จะจมน้ำ เสถียรภาพทางความร้อนขึ้นกับปริมาณ C=O เช่นกันหากมีอยู่ 5% ก่อนข้างเสถียรเมื่ออุณหภูมิค่อยๆ เพิ่มขึ้นแต่ถ้ามี 13% ความเสถียรของ E/CO Copolymer ลดลงขณะทำการขึ้นรูปหมู่คาร์บอนิลดูดกลืนแสงแล้วทำให้เกิดปฏิกิริยา Norrish type I สลายตัวให้คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งมีอนุภาคอิสระสองอนุภาคหรือเกิด Norrish type II เกิดการจัดโมเลกุลใหม่ส่งผลให้โซ่หลักขาดเกิดเมทิลคีโตนและปลายสายโซ่ที่มีพันธะคู่ดังสมการ

Norrish type I



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Norrish type II



การเสื่อมสภาพของฟิล์ม E/CO เมื่อได้รับแสงภายนอก ไม่ขึ้นกับความหนาของฟิล์มแต่หากได้รับแสงภายในบ้านจากฟลูออเรสเซนต์ การเสื่อมสภาพขึ้นกับความหนาของฟิล์ม

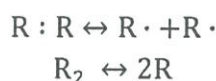
2) การเติมสารเคมีไวแสง (Photo-Initiator หรือ UV Absorber) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งสามารถเร่งการย่อยสลายโดยแสงตัวอย่างสารเหล่านี้ได้แก่ สารประกอบโลหะทรานสิชัน สารประกอบไฮโดรคาร์บอน เอมีน ฟีนอล และเม็คดี เป็นต้น เมื่อเติมลงในพลาสติกทำให้พลาสติกมีอายุการใช้งานระยะเวลาหนึ่งก่อนเกิดการย่อยสลาย

2.4 กระบวนการเคมีทางแสงของพอลิเมอร์ [11]

กระบวนการเคมีทางแสงเกิดขึ้นเมื่อสารอินทรีย์ได้รับพลังงานกระตุ้นทางแสงอัลตราไวโอเล็ต ทำให้สารอินทรีย์มีระดับพลังงานสูงขึ้นซึ่งพลังงานกระตุ้นที่ได้รับมีไม่เพียงพอที่ทำให้เกิดการคายพลังงานเพื่อกลับมาสู่สถานะพื้นได้ จึงทำให้สารเคมีมีพลังงานส่วนเกินที่ส่งผลให้เกิดการแตกของพันธะโคเวเลนต์มีผลทำให้สารเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีอย่างถาวร จึงทำให้เกิดการย่อยสลายโดยทั่วไป พันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุลของพอลิเมอร์เป็นพันธะที่แข็งแรงที่สามารถต้านพลังงานกระตุ้นที่เกิดจากพลังงานแสง UV ได้ แต่เมื่อพันธะโคเวเลนต์ได้รับพลังงานกระตุ้นทำให้ความแข็งแรงของพันธะโคเวเลนต์มีค่าน้อยลงซึ่งมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีกับอะตอมข้างเคียงที่ต่อกับพันธะโคเวเลนต์ได้ตัวอย่างเช่น พันธะ C-H ที่ถูกกระตุ้นในสายโซ่พอลิเมอร์จะมีพลังงานน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการกระตุ้นจากตำแหน่งอัลฟาของกลุ่มไม่อิ่มตัวในสายโซ่พอลิเมอร์เช่น C=C และ C=O เป็นต้น ด้วยเหตุนี้พลังงานคลื่นแสง UV ที่ถูกดูดกลืนโดยระบบพอลิเมอร์อาจเพียงพอที่ทำให้พันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุลของพอลิเมอร์แตกพันธะเกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยจะส่งผลต่อกระบวนการเคมีทางแสงที่จะนำไปสู่การย่อยสลายในที่สุด ซึ่งกระบวนการเคมีทางแสงมีผลทำให้โมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงได้หลายแบบ ได้แก่ การแตกพันธะ (Cleavage) การกำจัดโมเลกุลเล็กๆ (Elimination of Small Molecule) การเกิดพันธะไม่อิ่มตัวของโมเลกุล (Unsaturation) การจัดเรียงตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะวิธีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และการเกิดเป็นวง (Rearrangement and Cyclization) การเชื่อมโยงของโครงร่างตาข่าย (Cross-linking) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) และโฟโตไฮโดรไลซิส (Photohydrolysis) เป็นต้น การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเริ่มจากพันธะโคเวเลนต์ที่ได้รับพลังงานกระตุ้นจากคลื่นแสง UV ทำให้เกิดการแตกพันธะแบบโฮโมไลติก (Homolytic Cleavage)



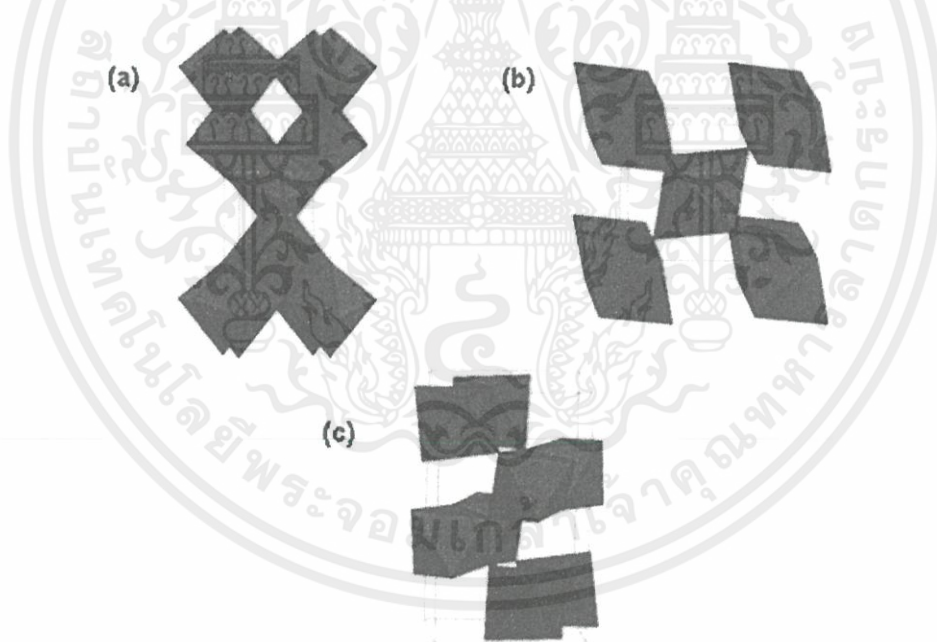
การแตกพันธะแบบโฮโมไลติก (Homolytic) ทำให้อนุมูลอิสระทั้งสองการเคลื่อนที่แยกออกจากกัน และกันอย่างถาวรไม่เกิดการรวมตัวกันใหม่ ด้วยเหตุนี้อนุมูล และการแพร่จึงเป็นปัจจัยที่สำคัญ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาดำเนินต่อไป ซึ่งปฏิกิริยาสองชนิดที่มีความสำคัญ ได้แก่ นอร์ริชแบบที่ 1 (Norrish type I) และนอร์ริชแบบที่ 2 (Norrish type II)

2.5 ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) [12-14]

TiO₂ เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไททาเนียม ซึ่งอยู่ในกลุ่มโลหะทรานสิชัน TiO₂ ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาประยุกต์สำหรับการใช้งานด้านต่างๆ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี ไม่มีความเป็นพิษ ราคาไม่แพงมาก และสมบัติพิเศษที่เป็นประโยชน์ที่ดีอีกหลายอย่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง TiO₂ ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในด้านการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานรูปแบบอื่น เช่น เปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง (Photocatalysis) เป็นต้น เนื่องจาก TiO₂ เป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงกึ่งตัวนำ ซึ่งมีพลังงานแบนด์แก๊ป 3.2 eV โดยพลังงานแบนด์แก๊ปนี้จะขยายกว้างมากขึ้นเมื่อมีอนุภาคแสง (Photons) ตกกระทบ ซึ่งจะส่งผลให้อิเล็กตรอนย้ายตำแหน่งจากวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ ลักษณะทางด้านสารกึ่งตัวนำของ TiO₂ สำหรับปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมเนื่องจากไททาเนียมมีตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนในโครงสร้างผลึก TiO₂ จึงจัดได้ว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type Semiconductor) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมที่เป็นสารกึ่งตัวนำนั้นจะมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชนิดไปพร้อมๆ กัน ซึ่งสามารถก่อให้เกิดทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชัน โดยการกระตุ้นด้วยการดูดกลืนโฟตอนที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าค่าพลังงานแบนด์แก๊ป ความสามารถของสารกึ่งตัวนำที่จะถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับไว้นั้นขึ้นอยู่กับตำแหน่งพลังงานแบนด์แก๊ปของสารกึ่งตัวนำ และตำแหน่งของพลังงานในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox) ใช้

ของสารที่ถูกดูดซับ โดยปกติแล้วระดับของพลังงานที่ต่ำที่สุดของคอนดักชันแบนด์ จะเป็นระดับของพลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (Excited Electron) ในทางกลับกัน ระดับของพลังงานที่สูงที่สุดของวาเลนซ์แบนด์ จะเป็นระดับพลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยหลุมประจุบวก (Hole) ที่เหลืออยู่หลังจากที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปแล้ว

TiO_2 มีโครงสร้าง 3 แบบแสดงดังรูปที่ 2.5 คือ รูไทล์ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเททรโกนอล อะนาเทสมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล และบรูคไคต์มีโครงสร้างผลึกแบบออร์ทอโรมบิก อะนาเทสมีพลังงานแบนด์แก๊ปเท่ากับ 3.22 eV ซึ่งมากกว่ารูไทล์ (3.02 eV) อะนาเทสจึงมีสมบัติเป็นโฟโตแคตตาลิสต์ที่สูงกว่ารูไทล์ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นของผลึกรูไทล์จะกลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกเร็วมาก และเร็วกว่ากรณีของอะนาเทส จึงทำให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาลิติกเกิดขึ้นในช่วงเวลาสั้นๆ และมีประสิทธิภาพต่ำ นอกจากนี้ TiO_2 ที่อยู่ในรูปเฟสอะนาเทสมีความเป็นผลึกสูง และพื้นที่ผิวมากที่สุด เมื่อเทียบกับเฟสอื่นๆ [5]



รูปที่ 2.5 โครงสร้างผลึกของ TiO_2 ; (a) อะนาเทส, (b) รูไทล์, และ (c) บรูคไคต์ [15]

โดยปกติโครงสร้างผลึกอะนาเทสสามารถเปลี่ยนเป็นรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิสูง โครงสร้างผลึกทั้งอะนาเทส และรูไทล์ เป็นที่นิยมนำมาศึกษาสำหรับปฏิกิริยาแบบใช้แสง ซึ่งโครงสร้างผลึกอะนาเทสให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่ารูไทล์ เนื่องจากผลึกอะนาเทสเกิดการรวมตัวกันใหม่

ของคู่ e^- และ h^+ ในอัตราที่ต่ำกว่า เพราะมีพลังงานแบนด์แก๊ปที่มากกว่ารูไทล์ ยิ่งไปกว่านั้นผลึกอะนาเทส สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้พื้นที่ผิวมี OH^- มากกว่าซึ่งสามารถผลิต $OH\cdot$ ได้มาก ซึ่ง $OH\cdot$ เป็นตัวออกซิเดนต์หลักที่จะทำให้การเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงเกิดได้ดี โดยโครงสร้างผลึกอะนาเทสสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 384 nm ในขณะที่โครงสร้างผลึกรูไทล์สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 410 nm ส่งผลกระทบโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงอีก ทั้งโครงสร้างผลึกอะนาเทสยังมีความสามารถในการดูดซับที่พื้นผิวสูงกว่าโครงสร้างผลึกรูไทล์

อย่างไรก็ตามในบางปฏิกิริยา โครงสร้างผลึกอะนาเทส และรูไทล์ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกอะนาเทสอย่างเดียว เพราะในระหว่างกระบวนการกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนจะถูกส่งผ่านจากวงเวเลนซ์ของรูไทล์ไปยังวงคอนดักชันของอะนาเทส จะเป็นการลดการรวมตัวกันใหม่ของคู่ e^- และ h^+ จากการสร้างประจุโดยพลังงานจากแสง เนื่องจากแถบวาเลนซ์แบนด์ของ อะนาเทสอยู่ในตำแหน่งที่มีพลังงานสูงกว่าแถบวาเลนซ์แบนด์ของรูไทล์ประมาณ 0.20 eV

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบสมบัติของ TiO_2 ในโครงสร้างผลึกอะนาเทส, รูไทล์ และโบรอกไซต์ [16]

สมบัติ	อะนาเทส	รูไทล์	โบรอกไซต์
น้ำหนักโมเลกุล	79.89	79.89	79.89
ความหนาแน่น (g/cm^3)	3.90	4.27	4.12
ความถ่วงจำเพาะ	3.90 - 4.10	3.90 - 4.10	3.90 - 4.10
จุดหลอมเหลว($^{\circ}C$)	1,835	1,800 - 1,900	1,800 - 1,900
จุดเดือด($^{\circ}C$)	2,500 - 3,000	2,500 - 3,000	2,500 - 3,000
โครงสร้างผลึก	เฮกซะ โกนอล	เททระ โกนอล	ออร์โธโรมบิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.1 ปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนวัฏภาคของ TiO_2

จากที่กล่าวไว้ข้างต้นว่าวัฏภาคอะนาเทสเป็นวัฏภาคที่ให้ประสิทธิภาพสูงในการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแสง UV ดังนั้นในการใช้งาน TiO_2 ในการสลายสารมลพิษให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุด จึงมีกระบวนการในการเปลี่ยนวัฏภาคของ TiO_2 ให้ได้วัฏภาคอะนาเทสมากที่สุด ซึ่งสภาวะในการทำให้เกิด TiO_2 วัฏภาคอะนาเทสสูงสุดเกี่ยวข้องกับหลายปัจจัย ดังนี้

1. อุณหภูมิการเผา TiO_2

อุณหภูมิการเผา TiO_2 ที่อุณหภูมิ 400°C หรือต่ำกว่า ทำให้เกิดวัฏภาคอะนาเทสสูงที่สุดมากกว่าร้อยละ 99 แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่านี้ วัฏภาคอะนาเทสจะเริ่มเปลี่ยนไปเป็นวัฏภาครูไทล์โดยอุณหภูมิที่เปลี่ยนวัฏภาคอะนาเทสเป็นวัฏภาครูไทล์อาจแตกต่างกันไปตามสภาวะการศึกษา เช่น 500°C [9], 600°C [17], 650°C [18] และ 900°C [19]

2. เวลาในการเผา

เวลาในการเผา ยิ่งใช้เวลานานการเผาไหม้ โอกาสที่ TiO_2 วัฏภาคอะนาเทสจะเปลี่ยนรูปไปเป็นวัฏภาครูไทล์ยังมีมาก และอาจทำให้ขนาดอนุภาคของ TiO_2 มีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย [12] แต่หากเผา TiO_2 ที่อุณหภูมิสูงอย่างรวดเร็ว วัฏภาคอะนาเทสจะยังไม่เปลี่ยนเป็นวัฏภาครูไทล์ แม้จะเผาที่อุณหภูมิสูงถึง 900°C [20]

2.6 ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) [11, 21-23]

ซิงค์ออกไซด์เป็นสารประกอบอนินทรีย์มีสูตรโมเลกุลคือ ZnO ซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีขาว มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 1975°C และมีจุดเดือดเท่ากับ 2360°C ZnO มีโครงสร้าง 2 แบบคือ โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ (Zinc-Blend Structure) อะตอมมีการจัดเรียงตัวกันในรูปแบบสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ (Cubic) แสดงดังรูปที่ 2.7 และ โครงสร้างแบบวัตต์ไซต์ (Wurtzite Structure) อะตอมมีการจัดเรียงตัวแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) แสดงดังรูปที่ 2.8 ซึ่ง ZnO ที่มีโครงสร้างแบบวัตต์ไซต์มีจำนวนมากกว่า ZnO ที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ เนื่องจากโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์พบได้ที่อุณหภูมิสูงเท่านั้น

ZnO เป็นสารกึ่งตัวนำแถบพลังงานกว้าง คือจะมีค่าพลังงานแบนด์แก๊ปมากกว่า 3.3 eV ขึ้นไปซึ่งอุปกรณ์ที่ทำจากสารกึ่งตัวนำช่องว่างแถบพลังงานกว้าง (Wide Band Gap Semi-conductor) นี้จะมีประสิทธิภาพสูงมากในงานที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิสูงๆ (High Temperature) และกำลังสูงๆ (High Power) ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเทคนิคแบบสังเคราะห์และดัดแปลงเชิงโครงสร้างที่เอื้อต่อการนำมาใช้

Power) เนื่องจากมีช่องว่างแถบพลังงานที่กว้าง จึงสามารถประยุกต์ใช้ในอุณหภูมิที่สูงๆ ต่ำกว่าสารกึ่งตัวนำที่ไม่ใช่แถบพลังงานกว้าง

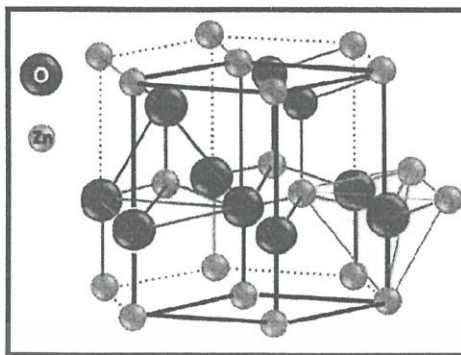
ZnO มีพลังงานแบนด์ แก๊ปมีค่าเท่ากับ 3.37 eV ซึ่งมีความกว้างมาก และมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy) สูงเท่ากับ 60 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ (meV) และเมื่อนำ ZnO ไปศึกษาปรากฏการณ์ฮอลล์เอฟเฟกต์ (Hall Effect) พบว่าพาหะข้างมากเป็นอิเล็กตรอน ดังนั้น ZnO จึงมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น จากสมบัตินี้จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้กับงานหลากหลายเช่น เซรามิกตัวต้านทาน (Varistor) เพียโซอิเล็กทริกทรานสดิวเซอร์ (Piezoelectric Transducers) เซนเซอร์ทางเคมี (Chemical Sensor) สารป้องกันรังสียูวี (UV Protector) โฟโตแคตาลิสต์ และตัวดูดกลืนรังสีไมโครเวฟ (Microwave Absorbers) เป็นต้น ซึ่งในปัจจุบันนี้การประยุกต์ใช้ ZnO ในงานด้านโฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric) ได้รับความสนใจเป็นจำนวนมากเช่น การคายแสงยูวีทรานพาเรนต์อิเล็กโทรนิก (Transparent Electronics) พลังงานแสงอาทิตย์ที่ใช้เป็นกระจกสำหรับหน้าจอสอลาร์เซลล์ (Solar Cells) เป็นต้น

ZnO เป็นวัสดุในกลุ่มโลหะออกไซด์ ซึ่งมีสมบัติดังตารางที่ 2.1

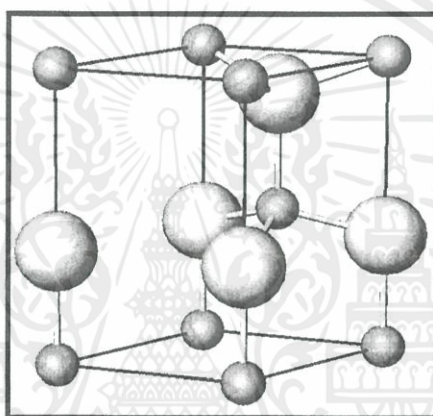
ตารางที่ 2.2 สมบัติของ ZnO [25]

สูตรทางเคมี	ZnO
มวลโมเลกุล	81.408 กรัมต่อโมล
ขนาดอนุภาค	0.0240 - 0.0710 ไมโครเมตร
กลิ่น	ไม่มีกลิ่น
ความหนาแน่น	5.606 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	1975°C
จุดเดือด	2360°C
ความสามารถในการละลายน้ำ	0.16 มิลลิกรัมต่อ 100 มิลลิเมตร
pH	6.95
พลังงานแบนด์แก๊ป	3.37 eV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ (Zinc-Blend Structure) [26]



รูปที่ 2.7 โครงสร้างแบบวัตต์ไซด์ (Wurtzite Structure) [27]

2.7 วิธีการฝังตัว (Impregnation Method) [28]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไปมีอยู่ 2 แบบ คือ วิธีการตกตะกอน (Precipitation Method) และวิธีการฝังตัว (Impregnation Method) ซึ่งเป็นวิธีเตรียมที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อนในการเตรียมตัวเร่ง และเป็นวิธีที่ถูกเลือกใช้ในงานวิจัยนี้

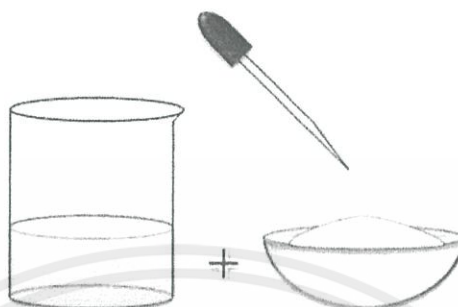
1. หลักการของวิธีฝังตัว

วิธีการฝังตัวทำโดยการเติมตัวรองรับในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรด เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะติดที่อยู่บนตัวรองรับ สลายตัวให้โลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ประเภทของการฝังตัว

วิธีนี้เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับที่มีรูพรุนจะสัมผัสกับสารละลายของสารประกอบโลหะ 1 ชนิดหรือมากกว่าที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัว [28]

หลังจากนั้นตัวรองรับ (Carrier) ถูกทำให้แห้ง และตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำให้ว่องไว เช่นเดียวกับวิธีการตกตะกอน ขนาด และรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นไปตามตัวรองรับ เทคนิคแบบฝังตัวต้องการอุปกรณ์น้อยกว่าเทคนิคตกตะกอน เนื่องจากไม่มีขั้นตอนการกรอง การล้าง และการจัดรูปร่าง การเตรียมโดยวิธีการฝังตัวนี้นิยมใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีค่า (Noble metal) กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับ เพื่อความประหยัดจะต้องกระจายโลหะที่มีลักษณะละเอียดเท่าที่จะเป็นไปได้ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝังตัวสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี

- การฝังตัวแบบเปียก (Wet Impregnation)

วิธีนี้ทำได้โดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือ โลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับจะรู้ก็ต่อเมื่อ รู้ปริมาณของเกลือ โลหะก่อน และหลังเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อน และหลังเตรียมจะเป็นปริมาณของเกลือ โลหะที่เกาะบนตัวรองรับ

- การฝังตัวชนิดแห้ง (Dry Impregnation)

วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรม เริ่มต้นโดยตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัว และพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับหรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งเป็นการควบคุมปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งถูก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี การนำเอกสารนี้ไปใช้ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จำกัดด้วยความสามารถในการละลายของสาร หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกทำให้แห้งและถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง

ปริมาณ และการแจกแจงของเกลือ โลหะบนพื้นผิวภายในของตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นซึ่งปริมาณ และการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของเกลือเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ หลังจากที่ตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนการแจกแจงของเกลือโลหะในชั้นแรกจะยังไม่สม่ำเสมอเมื่อทำให้แห้งจะพบโลหะอยู่บริเวณส่วนปลายทางเข้าของรูพรุน แต่เมื่อตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับแล้วปล่อยให้แห้งในภาชนะปิดที่ความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัว หลังจากนั้นหนึ่งชั่วโมงผ่านไปการแจกแจงของเกลือโลหะจะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอนอกจากนี้การแจกแจงของเกลือโลหะยังมีขีดจำกัด เนื่องจากปริมาณของโลหะที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับ โดยที่การดูดซับเริ่มแรก ปริมาณการดูดซับยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย แต่เมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวแล้วความเข้มข้นของสารละลายจะไม่มีผลต่อการดูดซับอีกต่อไป

หลังจากที่ตัวถูกละลายถูกดูดซับบนผนังของรูพรุนของตัวรองรับ เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้ว ขั้นตอนต่อไปเป็นการกำจัดตัวทำละลาย ซึ่งต้องมีการอบให้แห้งในขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญ เพราะอาจทำให้การคาดคะเนความว่องไวของปฏิกิริยาผิดไปได้ เนื่องจากรูพรุนของตัวรองรับมีขนาดต่างกันเมื่อทำการระเหยสารละลายที่อยู่ในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าจะระเหยไป เนื่องจากความดันแคปิลารีจะดันสารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า ด้วยเหตุนี้ในการอบแห้งปริมาณความร้อนที่ให้ต้องเป็นไปอย่างช้าๆ โดยให้อุณหภูมิค่อยๆ เพิ่มขึ้นประมาณ 3-5 องศาเซลเซียสต่อนาที การระเหยจะเป็นไปอย่างช้าๆ

2.8 พอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) [29-30]

พอลิเอทิลีน (Polyethylene) เป็นพลาสติกที่มีปริมาณการใช้สูงสุดในบรรดาพลาสติกทั้งหมด พอลิเอทิลีนเป็นเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมจากมอนอเมอร์เอทิลีน โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบรวมตัว

พอลิเอทิลีนมีน้ำหนักเบามาก รับแรงดึง และแรงอัดได้น้อย มีความยืดตัวได้สูงถึง 500% ฝึกขาดยาก มีลักษณะคล้ายขี้ผึ้ง ไม่เกาะติดน้ำ เป็นฉนวนทางไฟฟ้าได้ดีมาก ทนความร้อนได้น้อย แต่ทนความเย็นได้ถึงอุณหภูมิ -100°C โดยไม่ทำให้คุณสมบัติทางกายภาพเปลี่ยนแปลง ทนกรดและด่างอ่อน แต่จะเกิดปฏิกิริยาอย่างช้าๆกับ Oxidizing Acids ไม่น้ำมัน และไขมัน โดยเฉพาะน้ำมันก๊าด น้ำมันเบนซิน ในขณะที่มีอุณหภูมิสูง แม้ว่าจะไม่ดูดซึมแต่ยอมให้ก๊าซผ่านได้ จึงเหมาะสำหรับใช้

บรรจุอาหารสดได้ดี โดยทั่วไปพอลิเอทิลีนมีลักษณะบางใสเมื่อเป็นแผ่นบาง และมีลักษณะสีขาวขุ่นเมื่อความหนาเพิ่มขึ้น สามารถทำเป็นสีต่างๆ ได้ตามต้องการ ไม่เหมาะสำหรับใช้ภายนอก ในรูปแผ่นบางสามารถพับงอได้ หากมีความหนามากขึ้นทำให้มีความคงรูป เมื่อได้รับความร้อนมีความอ่อนตัวเมื่ออุณหภูมิลดลงมีความแข็งตัว เมื่อทำเป็นผลิตภัณฑ์แล้วสามารถนำกลับมาหลอมใช้งานใหม่ได้ โดยสมบัติของพลาสติกมีการเปลี่ยนแปลง

พอลิเอทิลีนที่ได้จากการผลิตต่างวิธีกันจะมีสมบัติแตกต่างกัน เช่น การผลิตโดยใช้ความดันสูงได้พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) มีอุณหภูมิหลอมเหลว (Melting Temperature, T_m) เท่ากับ 108°C การผลิตโดยใช้ความดันต่ำได้พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) ซึ่งมีอุณหภูมิหลอมเหลวเท่ากับ 130°C ส่วนพอลิเอทิลีน ส่วนพอลิเอทิลีนที่ได้จากกระบวนการฟิลิปป์และกระบวนการ Standard oil มีอุณหภูมิหลอมเหลวเท่ากับ 133°C โดยสามารถแบ่งประเภทของพอลิเอทิลีนได้ 3 ประเภท คือ

1. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low Density Polyethylene, LDPE)
2. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นปานกลาง (Medium Density Polyethylene, MDPE)
3. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (High Density Polyethylene, HDPE)

ตารางที่ 2.3 สมบัติบางประการของพอลิเอทิลีนชนิดต่างๆ [31]

สมบัติ	พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE)	พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE)	พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE)
ความหนาแน่น (g/cm^3)	0.910 - 0.925	0.918 - 0.940	0.935 - 0.960
ความแข็งแรงดึง (X 1000 psi)	0.9 - 2.5	1.8 - 2.9	2.9 - 5.4
การยืด ณ จุดขาด (%)	550 - 600	600 - 800	20 - 120
ความเป็นผลึก (%)	65	N/A	95

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานี้เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างถึงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้สำหรับงานวิจัยนี้สนใจพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low Density Polyethylene; LDPE)

2.8.1 พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ [32]

พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low Density Polyethylene; LDPE) ผลิตได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนแบบอนุโมลอิสระ โดยใช้ความดันสูง อุณหภูมิ 150 - 200°C บางครั้งเรียกว่า พอลิเอทิลีนความดันสูง พอลิเมอร์ที่ได้มีโซ่กิ่งจำนวนมาก ทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความเป็นผลึกน้อย ความหนาแน่นต่ำ T_m ต่ำประมาณ 80 - 110°C และมีช่วงกว้าง มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 6,000 - 40,000 กรัม/โมล ในเชิงพาณิชย์นิยมระบุน้ำหนักโมเลกุลด้วยค่าดัชนีการไหล ซึ่งหมายถึง น้ำหนักเป็นกรัมของพอลิเมอร์ที่ไหลออกจากหลอดรูเล็กมาตรฐานที่อุณหภูมิที่กำหนด โดยมีน้ำหนักกดที่ค่าหนึ่งตามที่กำหนดในเวลา 10 นาที ถ้าไหลได้มากหรือดัชนีการไหลสูงแปลว่ามีความหนืดน้อย สายโซ่สั้น น้ำหนักโมเลกุลต่ำ แต่ถ้าไหลออกมาได้น้อยหรือดัชนีการไหลต่ำแสดงว่า มีความหนืดสูงหรือน้ำหนักโมเลกุลสูง สมบัติบางประการของ LDPE แสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.4 สมบัติบางประการของ LDPE

สมบัติ	ค่า
เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (%Crystallinity)	40 - 55
อุณหภูมิหลอมผลึก (Melt Temperature, °C)	80 - 110
ความแข็งแรงดึง (Tensile Strength, MPa)	8 - 10
อีลาสติคโมดูลัส (Elastic Modulus, MPa)	200 - 400
ความแข็งแรงกระแทก (Impact Strength, Notched Izod, Jm ⁻²)	No break
อุณหภูมิอ่อนตัว (Heat-Deflection Temperature, °C)	80 - 90

2.9 กรดสเตียริก (Stearic Acid) [33]

กรดสเตียริก เป็นกรดไขมันชนิดหนึ่ง ประกอบด้วยส่วนที่เป็นสายโซ่ยาวของไฮโดรคาร์บอนและหมู่ฟังก์ชันของกรด กรดสเตียริกสังเคราะห์ได้มาจากกลีเซอรไรด์ ซึ่งพบในไขมันสัตว์และพืชหลายชนิด นิยมใช้เป็นสารช่วยการกระจายตัว และเป็นสารเร่งหรือกระตุ้นปฏิกิริยาในยางคอมปาวด์ โดยกรดสเตียริก มีส่วนช่วยในการกระจายตัวของสารเติมเต็มหรือเม็ดสีต่างๆ อีกทั้งยังช่วยพัฒนากระบวนการผลิต เนื่องจากกรดสเตียริกทำหน้าที่เป็นสารหล่อลื่นที่ช่วยเพิ่มความสามารถในการไหลของยาง และช่วยให้การอัดขึ้นรูปเป็นไปได้อย่างขึ้นด้วย

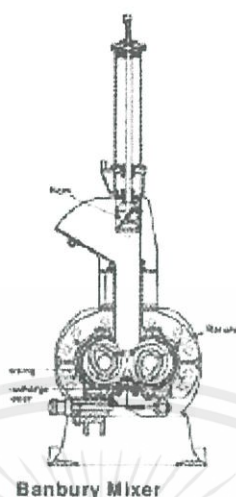
สมบัติทั่วไป

- กรดสเตียริกมีสูตรเคมีคือ $C_{17}H_{35}COOH$ เป็นผลึกสีขาว ไม่ละลายน้ำ แต่ละลายได้ใน แอลกอฮอล์และอีเธอร์
- น้ำหนักโมเลกุล 284.48
- จุดเดือด $361^{\circ}C$
- จุดหลอมเหลว $70^{\circ}C$
- ความถ่วงจำเพาะ 0.847
- ความสามารถในการละลายน้ำ 0.1 - 1 กรัม/100 มิลลิลิตร ที่ $23^{\circ}C$

2.10 เครื่องผสมแบบปิด [34]

เครื่องผสมแบบปิด (Internal Mixer) นับว่าเป็นเครื่องมือที่สำคัญอย่างหนึ่งในการกำหนดคุณภาพของพอลิเมอร์ผสม (Polymer Blends) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อต้องการผสมพอลิเมอร์สองชนิดที่เข้ากันได้ยากวิธีหนึ่งที่ใช้ในการปรับปรุงการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์คู่ผสม ได้แก่ การอาศัยแรงเชิงกล (Mechanical Force) โดยเฉพาะแรงเฉือน (Shear Force) ซึ่งแรงเชิงกลดังกล่าวทำให้ขนาดของวัฏภาคที่กระจายตัว (Dispersed Phase Size) เล็กลงนั้นหมายถึง การเข้ากันได้ที่ดีขึ้นของระบบพอลิเมอร์ผสมเครื่องผสมแบบปิดมีองค์ประกอบที่สำคัญ 4 ส่วน ได้แก่ ห้องผสม (Chamber) ตัวบดผสม (Rotor) แท่งกด (Ram) และระบบหล่อเย็น (Cooling System) ดังแสดงในรูปที่ 2.10 อย่างไรก็ตามการกระจายตัวที่ดีและการลดขนาดของวัฏภาคที่กระจายตัวสามารถเกิดขึ้นได้ดีในระบบการผสมที่ประกอบด้วยการไหลแบบเฉือน (Shear Flow) ร่วมกับการไหลแบบดึงยืด (Extensional Flow) นอกจากการไหลแล้วยังมีตัวแปรอีกหลายชนิดที่มีผลต่อคุณภาพการผสม อาทิ อุณหภูมิที่ใช้ในการผสม (Mixing Temperature) ความเร็วรอบการผสม (Mixing Speed) สัดส่วนปริมาตรของวัสดุต่อความจุของห้องผสม (Fill Factor) และลำดับการเติมสารเคมี (Charging Sequence) เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.9 เครื่องผสมแบบปิด (Internal mixer) [34]

ข้อดีของเครื่องผสมแบบปิด

- ผลิตได้ครั้งละมากๆ
- ใช้เวลาในการผลิตน้อย
- ประหยัดแรงงาน
- สารที่ใส่ไม่เกิดการรั่วไหลหรือฟุ้งกระจาย

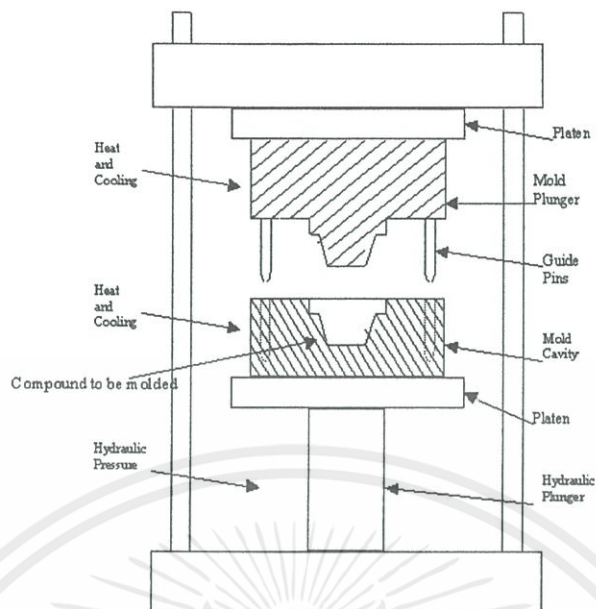
ข้อเสียของเครื่องผสมแบบปิด

- มีความร้อนสะสมในเครื่องมากอุณหภูมิในการผสมเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว
- ผสมสารได้ที่ละแบทช์ (Batch)

2.11 เครื่องกดอัด [35]

กระบวนการกดอัด (Compression Molding) เป็นเทคนิคการแปรรูปพลาสติกที่ไม่ซับซ้อน โดยหลักการทำงานของกระบวนการอัด คือ การนำเม็ดหรือผงพลาสติกมาอัดในแม่แบบ (Mold) ภายใต้ความดัน และอุณหภูมิที่เหมาะสม เพื่อให้พลาสติกหลอมและไหลเข้าสู่ช่องว่างภายในแม่แบบ (Cavity) [24] ส่วนประกอบหลักของเครื่อง คือ แผ่นเหล็กอัด (Platens) จำนวนสองชุด ซึ่งแผ่นหนึ่ง

สามารถเคลื่อนที่ขึ้นลงได้ (Movable Platen) ส่วนอีกแผ่นหนึ่งถูกยึดติดกับที่ (Fixed Platen) แม่แบบ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า สำหรับการแปรรูปพลาสติกทั้งตัวผู้และตัวเมียถูกยึดติดกับแผ่นเหล็กอัดทั้งสองแผ่นนี้ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.10 เครื่องกดอัด (Compression Molding Machine) [35]

ระบบให้ความร้อนและหล่อเย็น ระยะเวลาการทำงานต่อวัฏจักรของการอัดนั้นขึ้นอยู่กับความหนาของผนังชิ้นงาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งพลาสติกประเภทเทอร์โมเซตที่เป็นตัวนำความร้อนที่ไม่ดีและในการอัดต้องให้อุณหภูมิถึงจุดที่เกิดการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุลได้ ซึ่งหากเดิมเม็ดหรือผงพลาสติกลงในแม่แบบโดยตรงจะทำให้ระยะเวลาในการอัดนานมาก ดังนั้นจึงควรมีการให้ความร้อนแก่พลาสติกก่อนนำเข้าแม่แบบ เพื่อให้พลาสติกสามารถไหลได้ดีขึ้น ลดระยะเวลาในการทำงานต่อวัฏจักรให้สั้นลง และยังสามารถลดความดันที่ใช้ในการอัดด้วย

ปัจจุบันเทคนิคนี้ใช้ในการแปรรูปพลาสติกอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการแปรรูปยางและพลาสติกประเภทเทอร์โมเซต เช่น ฟีนอลิกเรซิน (Phenolic Resin) อีพอกซีเรซิน (Epoxy Resin) เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ (Melamine Formaldehyde) และยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ (Urea Formaldehyde) เป็นต้น

ข้อดีของกระบวนการกดอัด เมื่อเทียบกับการขึ้นรูปแบบต่างๆ

- แม่แบบมีราคาถูก และผลิตได้ง่าย
- มีการสูญเสียวัสดุน้อยมาก คือ มีครีปหรือ Flash เกิดขึ้นน้อยมากประมาณ 2-5% เท่านั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของพลาสติกเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ (Reorientation) น้อยมาก เนื่องจากในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีก ระหว่างการอัดเกิดการไหลของพลาสติกเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เครื่องอัดมีราคาถูกกว่าเครื่องแปรรูปพลาสติกชนิดอื่น ๆ
- ไม่เกิดเส้นรอยเชื่อม (Weld Line) บนชิ้นงาน ซึ่งเส้นรอยเชื่อมนี้เป็นจุดบกพร่องที่ทำให้ชิ้นงานแตกหักได้ง่าย
- แม่แบบสำหรับกระบวนการกดอัดไม่มีส่วนของท่อวิ่ง (Runners) ท่อนำ (Sprue) และประตูเข้า (Gates) ทำให้ไม่มีรอยตำหนิบนชิ้นงาน

ข้อเสียของกระบวนการกดอัด เมื่อเทียบกับการขึ้นรูปแบบต่างๆ

- ไม่สามารถผลิตชิ้นงานที่มีความซับซ้อนได้
- เวลาของวัฏจักรการผลิต (Cycle Time) ค่อนข้างยาว ทำให้กำลังการผลิต (Productivity) ต่ำ
- การผลิตชิ้นงานที่หนาต้องใช้เวลานาน
- จำเป็นต้องมีการตัดครีบทิ้งเสมอ

2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จิราภรณ์ คำจันทร์ [8] ศึกษาการพัฒนาสารเคลือบผิว $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{X}$ ระดับนาโน โดยการศึกษาอุณหภูมิการเผาพบว่า อุณหภูมิการเผาที่สูงขึ้นส่งผลให้ผลึก TiO_2 มีขนาดใหญ่ขึ้น และที่อุณหภูมิการเผา 400°C และ 500°C แสดงประสิทธิภาพโฟโตแคตาไลติกดีกว่าอุณหภูมิ 300°C ส่วนอิทธิพลของสารเจือ SiO_2 หรือ SnO_2 ได้ผลคือ ขนาดผลึกของ TiO_2 มีขนาดเล็กลง และการเจือมีส่วนในการยับยั้งการเกิดผลึกของ TiO_2

Zhiyong และคณะ [36] ศึกษาการสังเคราะห์ และการทำงานของ $\text{ZnSO}_4\text{-TiO}_2$ เคลือบบน Rasching Ring (RR) โดยการเจือ (Doping) ชิงค์ซัลเฟต ลงในไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่ความเข้มข้น 1%, 2%, 4% และ 6% โมล แล้วทำการเคลือบบน Rasching Ring (RR) เหนือภายใต้บรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 3,5 และ 7 ชั่วโมง จากนั้นนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุ (EA), เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS), ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM), เทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) และเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าเมื่อเจือซิงค์ซัลเฟตในไททานเนียมไดออกไซด์ มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม Azo-dye Orange II และสารละลาย 2-propanol ได้สูงกว่า TiO_2 (P25) ที่ไม่ได้เจือ นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มข้นและอุณหภูมิ

ในการเผาที่มีประสิทธิภาพสูงสุด คือ 4% โดยโมล และ 500°C ตามลำดับ ซึ่งพบว่าที่ 500°C ทำให้โครงสร้างของไททานเนียมเป็นแบบอะนาเทส ส่งผลให้เกิดการย่อยสลายตัวได้ดี

Cheng และคณะ [37] ศึกษาผลของการเจือ TiO_2 ด้วย Zinc ferrite (ZnFe_2O_4) เตรียมจากวิธี Sol-gel เพื่อเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก และใช้อุณหภูมิในการเผา 400°C, 500°C และ 600°C ทดสอบการสลายตัวด้วย Methyl Orange (MO) พบว่าการเผาที่ 400°C ทำให้ผง $\text{TiO}_2(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$ จะแสดงปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกได้ดีกว่าการเผาที่อุณหภูมิอื่นๆ เพราะ $\text{TiO}_2(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$ มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวลดลงเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น โดยที่พื้นที่ผิวที่ลดลงส่งผลต่อการดูดซับ MO บน $\text{TiO}_2(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$ ที่เป็นแคตาลิสต์น้อยลง

กิตติมา กมขำ และชะไมพร อ้วนโกตร [38] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการย่อยสลายโดยแสงของ LDPE ที่ผสมนาโน ZnO โดยศึกษาสมบัติทางความร้อน และสมบัติเชิงกลของการย่อยสลายภายใต้รังสียูวีพบว่า การเติม ZnO ไม่ทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของ LDPE ผลการทดสอบสมบัติความแข็งแรงดึงของฟิล์ม และเปอร์เซ็นต์การดึงยึดจนจุดขาดลดลงเมื่อเติม ZnO และหลังจากนำไปผ่านการฉายแสงพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ ZnO และจำนวนวันในการฉายแสงฟิล์มมีสมบัติเชิงกลลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากการย่อยสลายของฟิล์ม

Xu และคณะ [4] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการเจือโลหะที่อยู่ในรูป Zn^{2+} ลงบนพื้นผิวของ TiO_2 พบว่า TiO_2 ที่เจือด้วย Zn^{2+} (อยู่ในรูป ZnO) เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกได้ดีกว่า TiO_2 บริสุทธิ์ ทดสอบโดยดูการสลายตัวของ Methyl Orange ในน้ำภายใต้รังสี UV เป็นเวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง พบว่า TiO_2 ที่เจือ ZnO มี Methyl Orange ที่เหลืออยู่ในอัตราที่น้อยกว่าไททานเนียมบริสุทธิ์ จากนั้นนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค FT-IR, XRD, AAS และ X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) พบว่าเกิด ZnO บนพื้นผิวของอนุภาคนาโน TiO_2 และพันธะไฮโดรเจนรอบบริเวณนั้น ซึ่ง ZnO บนพื้นผิวจะยับยั้งการกลับมารวมกันใหม่ของอิเล็กตรอน-โฮลเป็นเหมือนส่วนที่มีการแยกประจุ

Zhao และคณะ [39] ศึกษาการย่อยสลายของพลาสติกพอลิเอทิลีนผสม TiO_2 โดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายใต้แสง UV และแสงอาทิตย์โดยการผสม TiO_2 แล้วนำไปขึ้นรูปฟิล์ม จากนั้นนำมาวิเคราะห์การเกิดหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงอินฟราเรด (FT-IR) พบว่า TiO_2 ในฟิล์มพอลิเอทิลีนที่เพิ่มขึ้น และระยะเวลาในการฉายแสงเพิ่มมาก

เอกสาร ขึ้น ทำให้ฟิล์มเกิดการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างเป็นหมู่ฟังก์ชันจำพวกคาร์บอนิล จากนั้นศึกษาสัณฐานและการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิทยาของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าพื้นผิวขรุขระมากขึ้น จากการย่อยสลายได้มากขึ้น

Malecka และคณะ [40] ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของ $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 4$ และ $n = 6$) โดยการนำ $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ที่แห้งมาผสมลงในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 80% เก็บไว้ใน เดซิเกตเตอร์ 3 เดือนจากนั้นนำไปทำการระเหยตัวทำละลายที่อุณหภูมิห้อง นำไปวิเคราะห์หาค่าการสลายตัวด้วยเทคนิค XRD, ThermogravimetricAnalyser (TGA), Differential Thermal Analysis(DTA) พบว่า $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่มีอัตราการย่อยสลายเท่ากับ 0.1 mg/min จะมีอัตราการย่อยสลายในเทรตจากความร้อน 50% - 80% มีการระเหยของน้ำออกจากระบบ แต่ยังมี Zn^{2+} หลงเหลืออยู่โดยหลังจากที่ผ่านกระบวนการย่อยสลาย และเกิดการระเหยของสารแล้ว พบว่า $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ จะมีความเสถียรซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

กมลวรรณ ลิ้มเฮาะสุน และคณะ [41] ศึกษาการย่อยสลายด้วยแสงของฟิล์ม LLDPE ที่ผสม ZnO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง และศึกษาผลของสารช่วยกระจายตัว คือ กรดสเตียริก โดยมีกระบวนการผสม 2 วิธี คือ การผสมแบบแห้ง และการผสมแบบ โซนิเคชัน ทำโดยเปรียบเทียบผลของปริมาณ ZnO 0.5 phr และ 2 phr พบว่าเมื่อผสม ZnO ในปริมาณที่มากขึ้นจะทำให้เกิดการย่อยสลายของฟิล์มดีขึ้น แต่การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงมีการปรับปรุงโดยเติมกรดสเตียริกเพื่อช่วยให้การกระจายตัวของ ZnO พบว่าที่ปริมาณ ZnO 2 phr ที่มีการผสมกรดสเตียริกด้วยวิธี โซนิเคชัน ทำให้เกิดการกระจายตัวของ ZnO ที่ดีขึ้นในฟิล์ม LLDPE และเกิดการย่อยสลายที่ดีกว่าฟิล์ม LLDPE ที่ไม่ได้ผสมกรดสเตียริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene, LDPE) เกรดเป่าฟิล์ม LD1905FA จาก บริษัท ไทยพอลิเอทิลีน จำกัด
2. ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2), เกรด Degussa P25 บริษัท Skybright-Chemicals จำกัด
3. ซิงค์ไนเตรด $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, เกรด 1271 บริษัท Ajax Finechem จำกัด
4. สารละลายมาตรฐานสังกะสีเข้มข้น 1000 ppm เกรดวิเคราะห์
5. กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) เกรดวิเคราะห์
6. ไนโตรเจนเหลว (Liquid N_2)
7. สารละลายเมทิลออเรนจ์ (Methyl Orange)
8. กรดสเตียริก (Stearic Acid) เกรดการค้า
9. โทลูอีน (Toluene) เกรดการค้า

3.2 อุปกรณ์

1. บริษัทเครื่องแก้ว และพลาสติก
 2. เครื่องผสมสารแบบปิด (Internal Mixer)
 3. เครื่องกดอัด (Compression Molding Machine)
 4. เครื่องชั่งสารแบบดิจิทัลทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น ED2248; บริษัท Scientific Promotion จำกัด
 5. เครื่องบดพลาสติก (Plastic Grinder): Bosco Engineering รุ่น Bosco A600
 6. เครื่องทดสอบบอเนกประสงค์ (Universal Testing Machine, UTM) รุ่น LR 5K; บริษัท LLOYD Instrument จำกัด
 7. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) รุ่น FTIR Spectrum Gx; บริษัท Perkin Elmer จำกัด
 8. เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD) รุ่น D8-Discover; บริษัท Bruker จำกัด
- เอกสารนี้เป็นเอกสารของบริษัทฯ หากมีการนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากบริษัทฯ บริษัทฯ ขอสงวนสิทธิ์ในสิ่งที่ปรากฏ และไม่รับผิดชอบต่อความเสียหายใดๆ ที่อาจเกิดขึ้นจากการนำเอกสารนี้ไปใช้

9. เครื่องกวนสาร (Magnetic Stirrer)

10. ตู้อบสาร (Oven)

11. ตู้อบแสง UVA

12. หลอดแสง UVA กำลัง 40 Watt 4 หลอด

13. เตาเผา (Furnace) รุ่น F6010; บริษัท Kerperboukvard จำกัด

14. ไมโครมิเตอร์

15. ครุชีเบิล

16. เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Atomic Absorption Spectrophotometer, AAS) รุ่น Solar M5 dual AA Spectrophotometer; บริษัท Thermo Elemental จำกัด

17. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น 1455 VP; บริษัท LEO จำกัด

18. เครื่องวัดสี (Colorimeter Spectrophotometer) รุ่น Miniscan XE plus; บริษัท Hunter Lab จำกัด

19. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible Spectrophotometer) รุ่น T60; บริษัท บางกอกไฮแลป จำกัด

3.3 การเตรียม TiO_2 และ Zn-doped TiO_2

3.3.1 การเตรียม TiO_2

ซึ่ง TiO_2 จำนวน 20 กรัม นำมาหยดน้ำกลั่น (ขณะหยดให้คนไปด้วย) จนกระทั่งผง TiO_2 เริ่มขึ้นแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นแบ่งเป็น 4 ส่วนเท่าๆ กันแล้วนำไปใส่ในครุชีเบิลเพื่อเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 300°C , 350°C , 400°C และ 450°C โดยใช้ Heating Rate $10^\circ\text{C}/\text{นาที่}$ และคงสภาวะอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 การเจือ TiO_2 ด้วย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ด้วยวิธีการฝังตัว

การเจือ TiO_2 ด้วย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ด้วยวิธีการฝังตัวในงานวิจัยนี้ทำการทดลองที่ความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 2% โดยโมลของ TiO_2 โดยทำการชั่ง $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.9582 กรัม ละลายในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร จากนั้นหยดลงบน TiO_2 10 กรัม (ขณะหยดให้คนไปด้วย) จนกระทั่งผง TiO_2 เริ่มขึ้นแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นหยดสารละลาย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ต่อ และเอาไปอบทำซ้ำ จนสารละลายหมดสุดท้ายจึงแบ่งเป็น 4 ส่วนเท่าๆ กันแล้วนำไปใส่ในครุชีเบิลเพื่อเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 300°C , 350°C , 400°C และ 450°C โดยใช้ Heating Rate $10^\circ\text{C}/\text{นาที}$ และคงสภาวะอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.3.3 การปรับปรุงพื้นผิวของ TiO_2 โดยการใช้สารช่วยกระจายตัว

การปรับปรุงพื้นผิวของ TiO_2 ด้วยกรดสเตียริก โดยการทำโซนิเคชันเริ่มจากนำ TiO_2 1 กรัม ใส่ในบีกเกอร์แรก และใช้โทลูอีนเป็นตัวช่วยให้ TiO_2 กระจายตัวประมาณ 25 มิลลิลิตร นำไปวางในเครื่อง Ultrasonic ทำการ โซนิเคชันเป็นเวลา 15 นาทีในตู้ดูดควัน ใส่กรดสเตียริกในบีกเกอร์ที่สอง โดยให้มีปริมาณ 2.5 กรัม ค่อยๆ ละลายด้วยโทลูอีนจนหมด จากนั้นนำไปผสมลงในบีกเกอร์แรกแล้วทำการโซนิเคชันต่อเป็นเวลา 15 นาที และตั้งทิ้งไว้ให้ตัวทำละลายระเหยในตู้ดูดควัน ก่อนนำไปอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ TiO_2 และ Zn-doped TiO_2

3.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 [8]

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ Zn-doped TiO_2 ด้วยเครื่อง XRD วิเคราะห์โดยการชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 ประมาณ 0.5 กรัม ใส่ลงใน Sample Holder ทำการปาดผิวหน้าให้เรียบและกดอัดให้แน่นจากนั้นนำไปติดตั้งที่ Analysis Station โดยใช้ Cu , K_α เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ทำการวิเคราะห์ช่วงค่า 2θ จาก $10 - 60$ degree

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2 การศึกษาการดูดกลืนแสงยูวีของ TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 โดยเทคนิค Diffuse - reflective UV-Visible spectroscopy (DR-UV)

ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 ที่เตรียมได้ที่สภาวะต่างๆ นำไปวิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรมิเตอร์ โดยเทคนิค DR-UV ทำการวิเคราะห์โดยนำ TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 ใส่ลงใน Sample ไปติดตั้งที่ Analysis Station วิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่นที่ 300 - 500 nm

3.4.3 การวิเคราะห์หาปริมาณของ ZnO ที่เจือใน TiO_2

การวิเคราะห์หาปริมาณของ ZnO ที่เจือใน TiO_2 โดยใช้เครื่อง AAS นำตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ที่เจือ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่เตรียมในสภาวะต่างๆ มาหาปริมาณสารเจือด้วยเครื่อง AAS โดยใช้หลอดฮาโลเจนคอลลัมน์ (HC Lamp) โดยใช้สภาวะทดสอบที่

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

ทำการวิเคราะห์โดยนำสารละลายมาตรฐานสังกะสีเข้มข้น 1000 ppm เจือจางด้วยน้ำกลั่นปรับความเข้มข้นเป็น 0.25, 0.50, 1.00, 1.25 และ 1.50 ppm วัดค่าการดูดกลืนแสง และสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) กับความเข้มข้นสารละลายที่เตรียมได้จากนั้นเตรียมสารละลายตัวอย่างโดยใช้กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ปริมาณน้อยที่สุดเป็นตัวทำละลายจนสารตัวอย่างละลายจนหมด แล้วปรับความเข้มข้นด้วยน้ำกลั่นให้อยู่ในช่วง 0.50 - 1.50 ppm นำสารละลายตัวอย่างที่เตรียมได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสง นำค่าที่ได้เทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง

3.4.4 การทดสอบการสลายตัวทางแสงของเมทิลออเรนจ์ [4]

การทดสอบการสลายตัวทางแสงของเมทิลออเรนจ์ (Methyl Orange, MO) ทำได้โดยทำการเติมสารตัวอย่างปริมาณ 0.2 กรัม ลงไปในสารละลายเมทิลออเรนจ์ที่ความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร แล้วนำเข้าสู่ทดสอบที่มีหลอด UVA ทำการวัดความเข้มข้นของเมทิลออเรนจ์ที่เวลา 0, 30, 60 และ 90 นาที นำเมทิลออเรนจ์ที่ผ่านการฉายแสง UVA ไปทำการวัดความเข้มข้นด้วยเครื่อง UV-Visible ที่ความยาวคลื่น 464 nm

3.5 การขึ้นรูปฟิล์ม [39]

3.5.1 การคอมปาวด์ด้วยเครื่องผสมแบบปิดขนาด 50 กรัม

นำเม็ดพลาสติกมาผสมกับ TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 ให้ได้อัตราส่วนต่างๆ ดังตารางที่

3.1 ในเครื่อง Internal Mixer ขนาด 50 กรัม โดยมีสภาวะดังนี้

- อุณหภูมิ 170°C
- ความเร็วรอบ 100 rpm
- เวลา 30 min

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนของเม็ดพลาสติกกับ TiO_2

สูตร	พอลิเมอร์ที่ใช้	TiO_2 (phr)	Zn-doped TiO_2 (phr)	Stearic acid (phr)
	LDPE			
LD	100	-	-	-
LDT(300)	100	1	-	-
LDT(350)	100	1	-	-
LDT(400)	100	1	-	-
LDT(450)	100	1	-	-
LDTZN(350)	100	-	1	-
LDT(300)SA	100	1	-	0.1

นำพลาสติกที่ได้จากเครื่องผสมแบบปิด ไปเข้าเครื่องบด

3.5.2 การขึ้นรูปชิ้นงานตัวอย่างด้วยกระบวนการกดอัด

ทำการขึ้นรูปชิ้นงานเป็นฟิล์มบางด้วยกระบวนการกดอัด โดยใช้สภาวะเครื่องกดอัด ดังนี้

- ขนาดแม่พิมพ์แผ่นเรียบ 20×20×1 cm³
- ความดันในการกดอัด 1800 psi
- อุณหภูมิในการกดอัด 190°C
- เวลาในการอุ่นแม่พิมพ์ 5 นาที
- เวลาในการอุ่นพอลิเมอร์ผสม 7 นาที

- เวลาในการกดอัดความร้อน 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุผลบางประการ และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- อุณหภูมิในการกดอัดเย็น 12°C
- เวลาในการกดอัดเย็น 12 นาที

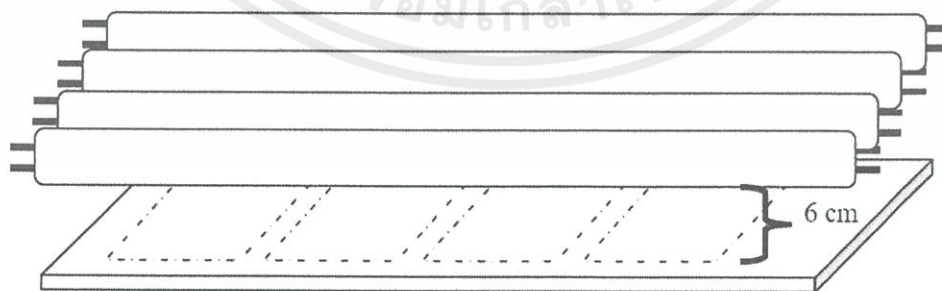
3.6 การตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในฟิล์ม LDPE

1. นำครุชิวีลมาทำการเผาในตู้เผา ทำการเผาที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วนำไปใส่ไว้ในเดซิกเคเตอร์
2. นำครุชิวีลมาชั่งน้ำหนัก และใส่พอลิเมอร์คอมปาวด์ปริมาณ 2 ใน 3 ของความสูงและชั่งน้ำหนัก กำหนดเป็นน้ำหนักก่อนการเผา
3. นำมาเผาด้วยตะเกียงเบนเสนจนไม่เห็นเปลวไฟของพอลิเมอร์คอมปาวด์
4. นำครุชิวีลไปทำการเผาอีกครั้ง ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วนำไปใส่ไว้ในเดซิกเคเตอร์
5. ชั่งน้ำหนักครุชิวีลอีกครั้งกำหนดเป็นน้ำหนักหลังการเผา แล้วนำมาคำนวณตามสมการดังนี้

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา = น้ำหนักครุชิวีลที่มีตัวอย่างก่อนการเผา - น้ำหนักหลังการเผา
 น้ำหนักครุชิวีล

3.7 การทดลองโดยการฉายแสงภายใต้รังสี UVA

ตัดแผ่นฟิล์มตัวอย่างให้มีขนาด $1 \times 8 \text{ cm}^2$ ใส่ลงในกล่อง UVA (ที่สร้างขึ้น) โดยกล่องมีขนาด กว้าง×ยาว×สูงเป็น $34 \times 72 \times 30 \text{ cm}^3$ ภายในมีหลอดรังสี UVA 40 Watt ยาว 60 cm วางเรียงกัน 4 หลอดตั้งแสดงในรูปที่ 3.1 โดยทำการฉายแสงเป็นเวลา 200 ชั่วโมงซึ่งแผ่นฟิล์ม 1 แผ่นจะได้รับแสงจากหลอด UVA จำนวน 4 หลอด โดยมีระยะห่างระหว่างแผ่นฟิล์มกับหลอด UV 6 cm



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่รูปที่ 3.1 ลักษณะการวางชิ้นงานและระยะห่างของชิ้นงานกับหลอด UV ซึ่งประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.8 การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม

3.8.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน Zn-doped TiO₂

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน Zn-doped TiO₂ โดยเทคนิค FT-IR นำฟิล์มที่เตรียมได้มาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสาร โดยหมู่ฟังก์ชันของ ZnO จะขึ้นพีคที่ 450 cm⁻¹ ซึ่งเป็นพีคของ Zn-O Stretching [42] และ TiO₂ จะขึ้นพีคที่ 1097, 1031 cm⁻¹ ซึ่งเป็นพีคของ O-Ti-O Stretching และที่เลขคลื่น 469 และ 538 cm⁻¹ ซึ่งเกิดเนื่องจากการสั่นของพันธะ O-Ti-O Bending [42]

3.8.2 การวัดค่าดัชนีคาร์บอนิล (Carbonyl index)

นำฟิล์มที่ได้มาวิเคราะห์หาค่าดัชนีคาร์บอนิลทั้งก่อนฉายแสง และเมื่อฉายแสง UVA ไปแล้ว 100 ชั่วโมง โดยทำการวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง FT-IR เป็นเทคนิคการสะท้อนของลำแสง IR ช่วงเลขคลื่น 500-400 cm⁻¹ จากสเปกตรัมการดูดกลืน (Absorbance) โดยเลือกพีคที่ 1715 cm⁻¹ ซึ่งเป็นพีคการยืดของหมู่คาร์บอนิล และพีคที่ 729 cm⁻¹ เป็นพีคสล็อตกิงของค่า C-H และสามารถหาค่าดัชนีคาร์บอนิล (C.I.) ดังนี้

$$C.I. = \frac{\text{absorbance at } 1715 \text{ cm}^{-1}}{\text{absorbance at } 729 \text{ cm}^{-1}}$$

3.8.3 การเปลี่ยนแปลงสี [40]

นำฟิล์มที่เตรียมได้ทั้งก่อนและหลังฉายแสง UVA มาวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มด้วยเครื่องวัดสี (Colorimeter Spectrophotometer) ดังแสดงในรูปที่ 3.10 โดยสภาวะ D65/10°, L*, a* และ b* วิเคราะห์โดยทำการวัดสีค่ามาตรฐาน และสีขาวมาตรฐานจากแผ่นกระเบื้องเพื่อสร้างค่ามาตรฐาน (Standardization) จากนั้นทำการวัดสีแผ่นฟิล์ม ณ บริเวณเดียวกันทั้งก่อนและหลังฉายแสง UVA จากนั้นคำนวณหาความแตกต่างของสีโดยรวม (Total Color Difference, ΔE) จากสูตร $\Delta E = (\Delta L_2 + \Delta a_2 + \Delta b_2)^{1/2}$ เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงของสีหรือเทียบจากค่าของ L*, a* และ b* ซึ่งดูได้จากรูปที่ 3.2 โดย

L = 0 จะมองเห็นเป็นสีดำ

L = 100 จะมองเห็นเป็นสีขาว

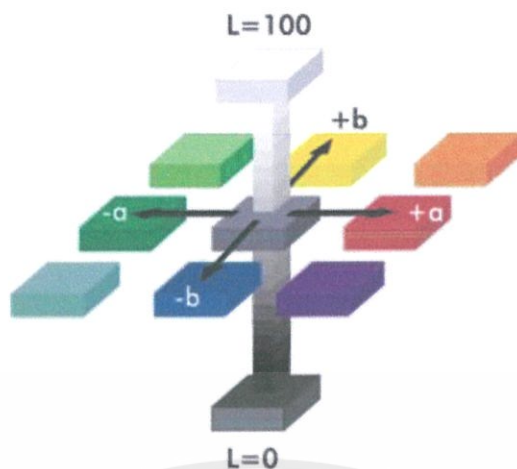
a* มีค่า + สีจะไปในทิศทางของสีแดง

a* มีค่า - สีจะไปในทิศทางของสีเขียว

b* มีค่า + สีจะไปในทิศทางของสีเหลือง

b* มีค่า - สีจะไปในทิศทางของสีน้ำเงิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ การใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่สามารถนำไปแจ้งประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น การนำข้อมูลไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตจะถือว่าผิดกฎหมาย การนำข้อมูลไปใช้



รูปที่ 3.2 Colorimetric Spectrophotometer [43]

3.8.4 การทดสอบการรับแรงดึงยืด

นำฟิล์มที่เตรียมได้ทั้งก่อนและหลังฉายแสงไปทดสอบแรงดึง (Tensile Test) ด้วยเครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal Testing Machine, UTM) ตามมาตรฐาน ASTM D882 [44] โดยเตรียมชิ้นงานและกำหนดสภาวะเครื่องทดสอบดังนี้

ขนาดชิ้นงาน	10×80 mm ²
ความหนาชิ้นงาน	100 micron
ความเร็วในการดึง	100 mm/min
ความยาวเกจ (Gauge length)	25 mm
ค่าแรงสูงสุดที่เครื่องรับได้	100 N
จำนวนชิ้นงานที่ทดสอบ	5 ชิ้น

3.8.5 สันฐานวิทยา

ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคเพื่อดูการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการนำแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้ในแต่ละสูตรมาตัดให้ได้ขนาด 1×3 cm² แฉในไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 20 นาทีจนแข็ง จากนั้นทำการหักชิ้นงานภายใต้ไนโตรเจนเหลว นำชิ้นงานไปทำการเคลือบทอง (Gold Sputter) เพื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM ด้วยใช้กำลังขยาย 5,000 เท่าโดยดูภาคตัดขวางของชิ้นงานเพื่อดูการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาและ 10,000 เท่า โดยดูพื้นผิวของฟิล์มเพื่อดูการย่อยสลายของฟิล์มที่ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

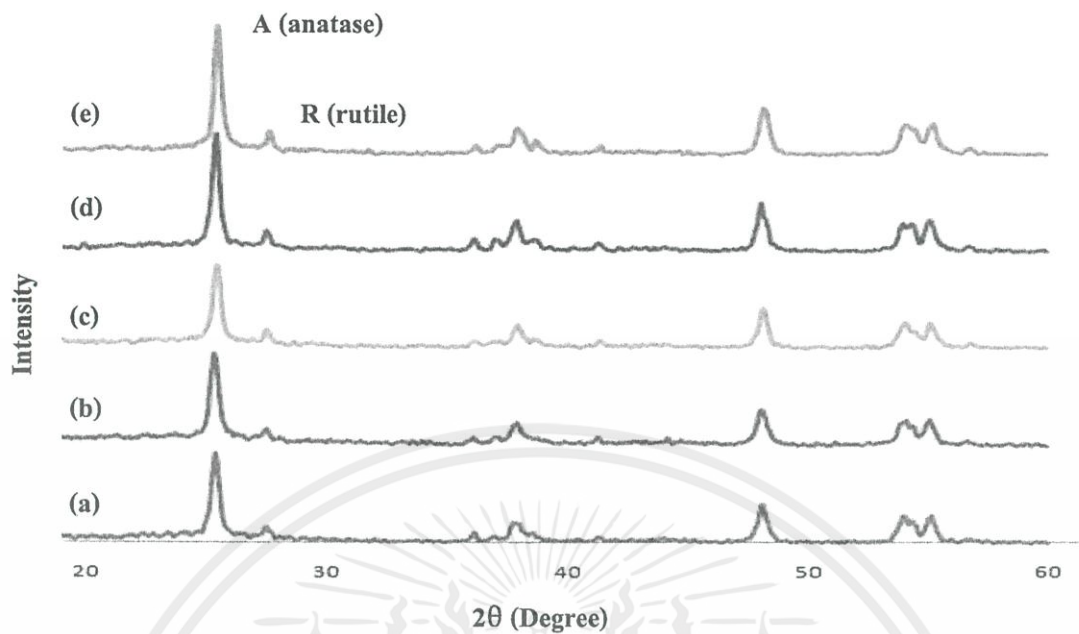
งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความสามารถในการย่อยสลายของฟิล์มพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) ที่ย่อยสลายได้ด้วยแสง ที่ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยซิงค์ออกไซด์ (Zn-doped TiO_2) โดยผ่านการเผาในช่วงอุณหภูมิ 300-450°C เพื่อศึกษาปัจจัยต่างๆ โดยได้แบ่งการทำการทดลองเป็น 3 ส่วน คือ การวิเคราะห์ลักษณะของ TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 การศึกษาผลของการใช้ TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 ที่มีต่อการย่อยสลายและสมบัติของฟิล์ม LDPE และการศึกษาผลของการใช้กรดเตตระไฮดรอกซีไททาเนียมที่ทำหน้าที่เป็นสารช่วยกระจายตัว

4.1 การศึกษาลักษณะของ TiO_2 และ Zn-doped TiO_2

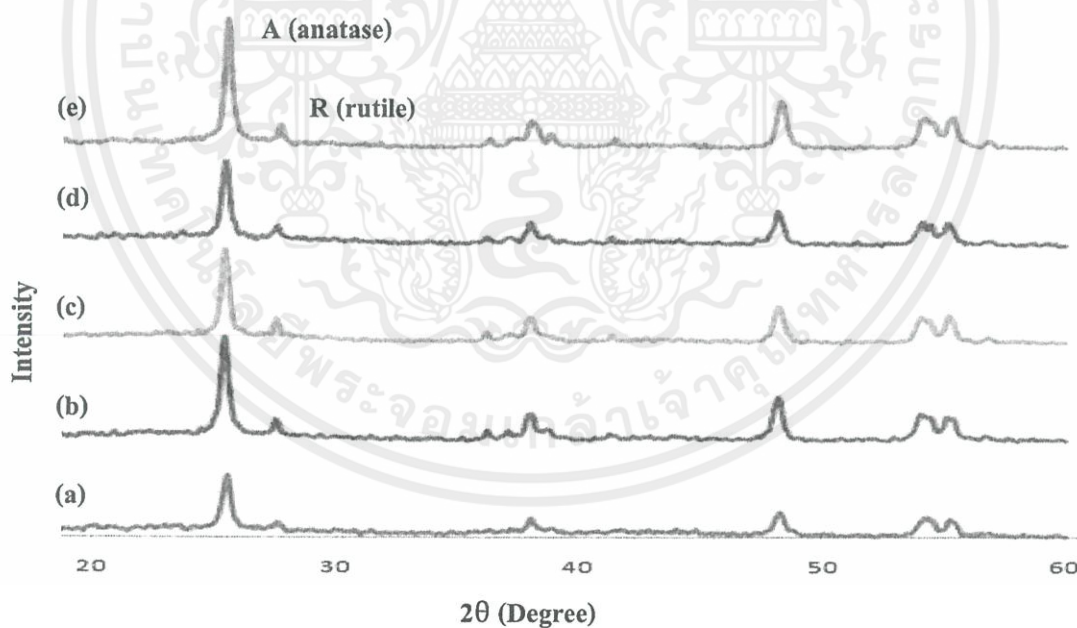
4.1.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผา TiO_2 และ Zn-doped TiO_2

เมื่อนำ TiO_2 ที่ไม่เผา (T(NC), TiO_2 และ Zn-doped TiO_2) ที่เตรียมจาก $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 2% mol มาเผาที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD โดยใช้ Cu, K เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ตำแหน่งมุม 2θ จาก 20 - 60 ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.1 และ 4.2 จะเห็นได้ว่า TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 มีรูปแบบโครงสร้างเพียง 2 แบบคือ วัฏภาครูไทล์ (Rutile) และวัฏภาคอะนาเทส (Anatase) โดยปรากฏสัญญาณขึ้นตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ 27.8 และ 36.7 สำหรับวัฏภาครูไทล์ และที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25 และ 37 สำหรับวัฏภาคอะนาเทส และโดยปกติสัญญาณพีคของ ZnO ปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 36.2 แต่เนื่องจากปริมาณของ ZnO ที่เจือลงไปน TiO_2 มีปริมาณน้อยมากหรือ ZnO เข้าไปแทรกตัวในวัฏภาคอะนาเทสของ TiO_2 [45] ส่งผลให้สัญญาณ ZnO ไม่ปรากฏ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 XRD patterns ของ TiO_2 ไม่เผาและเผาที่อุณหภูมิต่างๆ; (a) T(300), (b) T(350), (c) T(400), (d) T(450) และ (e) T(NC)



รูปที่ 4.2 XRD patterns ของ TiO_2 ไม่เผาและ Zn-doped TiO_2 เผาที่อุณหภูมิต่างๆ; (a) TZN(300), (b) TZN(350); (c) TZN(400), (d) TZN (450) และ (e) T(NC)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือสงวนชื่อผู้พิมพ์สงวนลิขสิทธิ์เพื่อการค้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

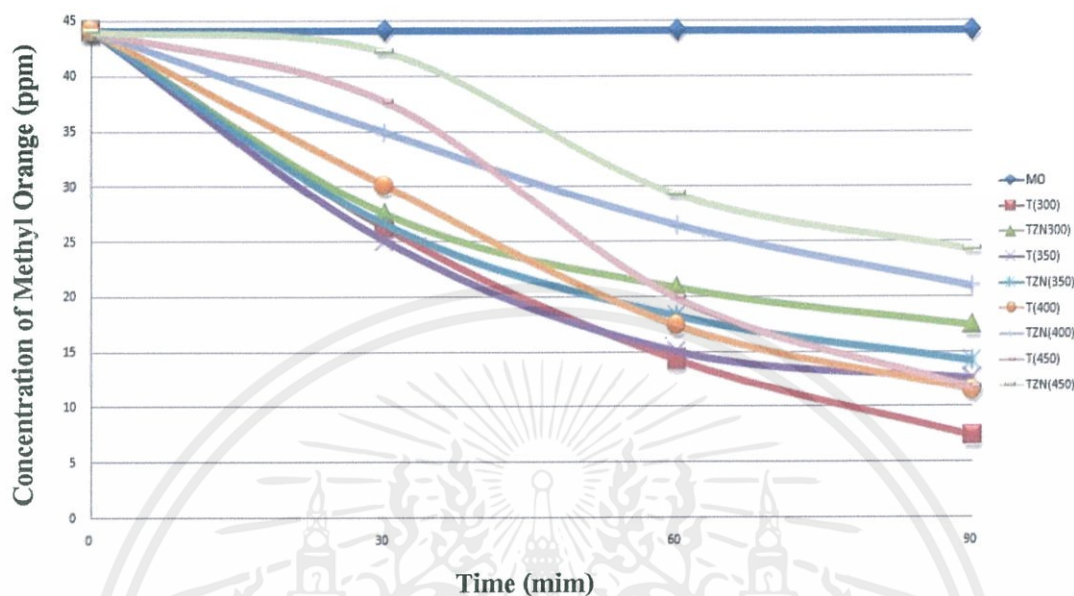
ตารางที่ 4.1 อัตราส่วนความเข้มฟลักของวัฏภาคอะนาเทสต่อความเข้มฟลักของวัฏภาครูไทล์ (I_A/I_R) ของ TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 เเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิในการเผา (°C)	TiO_2			Zn-doped TiO_2		
	I_A	I_R	I_A/I_R	I_A	I_R	I_A/I_R
-	57.72	9.51	6.06	-	-	-
300	40.59	5.37	7.55	31.29	5.26	5.94
350	40.56	5.40	7.51	43.13	6.38	6.76
400	36.46	4.93	7.40	37.53	6.46	5.80
450	48.70	6.75	7.21	36.36	7.20	5.05

จากตารางที่ 4.1 เมื่อทำการเผา TiO_2 ที่ไม่มีการเจือด้วย ZnO เมื่อเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อเปรียบเทียบกับ TiO_2 ที่เจือ พบว่าอัตราส่วน I_A/I_R ในสูตรที่ทำการเจือมีค่าลดลง จึงสันนิษฐานได้ว่า ZnO ได้เข้าไปในผลึกอะนาเทสของ TiO_2 ซึ่ง ZnO นี้จะเข้าไปแทรกในโครงสร้างผลึก TiO_2 ในรูปของ Zn^{2+} เป็นผลให้เกิดการหักล้างสัญญาณของผลึกอะนาเทสในเครื่อง XRD

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.2 การวิเคราะห์หาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโดยการทดสอบ ด้วยสารละลาย MO



รูปที่ 4.3 ค่าความเข้มข้นของสารละลาย MO ของ TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 เฝ้าที่อุณหภูมิต่างๆ หลังผ่านการฉายแสง UVA เป็นเวลา 30, 60 และ 90 นาที

จากรูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์พบว่า สารละลาย MO ที่ผสมกับ TiO_2 ที่นำมาเฝ้าที่อุณหภูมิต่างๆ มีอัตราการสลายตัวดีกว่าสารละลาย MO ที่ผสมกับ Zn-doped TiO_2 เนื่องจากมีอัตราส่วน I_A/I_R ที่สูงกว่า และพบว่าสารละลาย MO ที่ผสมกับ TiO_2 ที่ผ่านการเฝ้าที่อุณหภูมิ 300°C (T(300)) มีอัตราการสลายตัวดีที่สุดเนื่องจากมีอัตราส่วน I_A/I_R สูงที่สุด และเมื่อพิจารณา Zn-doped TiO_2 พบว่า TZN(350) มีการสลายตัวของสารละลาย MO สูงที่สุด เพราะมีค่า I_A/I_R สูงที่สุดในกลุ่มที่ทำการเฝ้า

4.1.3 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของ TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 ที่เฝ้าที่อุณหภูมิต่างๆ

เมื่อนำ TiO_2 ที่เฝ้าที่อุณหภูมิต่างๆ และ Zn-doped TiO_2 ที่เฝ้าที่อุณหภูมิ 350°C (TZN(350)) ซึ่งมีอัตราส่วน I_A/I_R สูงที่สุดในกลุ่มที่เฝ้า นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DR-UV เพื่อวัดค่าความยาวคลื่นในการดูดกลืนแสงยูวี (λ) ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.4 แล้วคำนวณหาค่าพลังงานแบนด์แก๊ปของ TiO_2 ดังแสดงในตารางที่ 4.2 จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าค่า λ ที่เฝ้าแต่ละอุณหภูมิมีความแตกต่างกันซึ่ง TZN(350) มีค่า λ สูงที่สุด เมื่อทำการคำนวณค่าพลังงานแบนด์แก๊ปตามสมการ Kubella-Munk ทำให้ได้ค่าพลังงานแบนด์แก๊ปลดลง (แคบลง) ดังจะเห็นได้ในตารางที่

วิธีคำนวณช่องว่างแถบพลังงานจากสเปกตรัม Diffuse Reflectance Spectrum (DRS)

จากฟังก์ชัน Kubella-Munk

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

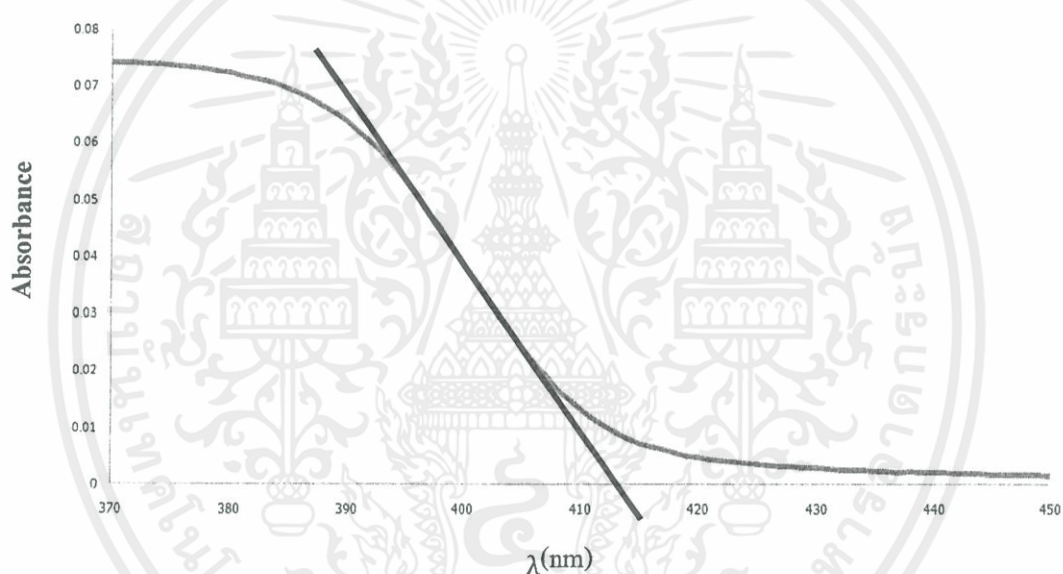
เมื่อ $F(R)$ = ฟังก์ชัน Kubella-Munk ในที่นี้คือการดูดกลืน (absorbance, A)

R = การสะท้อน (Reflectance)

เช่น เมื่อ %R = 94 จะได้ $R = 0.94$ ที่ $\lambda = 450$ จะได้ $F(R)$ คือ

$$\begin{aligned} F(R) &= \frac{(1 - 0.94)^2}{2 \times 0.94} = A \\ &= 0.0015 \end{aligned}$$

จากนั้นพล็อตกราฟระหว่างค่า A กับความยาวคลื่น แสดงได้ดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 Diffuse reflective UV-Visible Spectroscopy (DR-UV) ของ TiO_2 ที่เผาในอุณหภูมิ 300°C จากรูปที่ 4.4 ตรงตามแนวความชันของกราฟให้แกน X จะได้ค่า $\lambda = 412 \text{ nm}$

นำมาคำนวณโดยใช้สมการ $E = \frac{hc}{\lambda}$

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad &= \frac{(4.13566 \times 10^{-34} \times 2.99792 \times 10^8)}{412 \times 10^{-9}} \\ &= 3.00 \text{ eV} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงและพลังงานแบนด์แก๊ปของ TiO_2 ที่เผาในอุณหภูมิต่างๆและ Zn-doped TiO_2 เผาที่อุณหภูมิ 350°C

ตัวอย่าง	ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสง (λ) (nm)	พลังงานแบนด์แก๊ป (E_g) (eV)
T(300)	412	3.00
T(350)	413	3.00
TZN(350)	416	2.97
T(400)	414	2.99
(T450)	415	2.98

จากการคำนวณพบว่า Zn-doped TiO_2 เผาที่อุณหภูมิ 350°C (TZN(350)) มีค่าพลังงานแบนด์แก๊ปน้อยที่สุด (แคบที่สุด) และเลื่อนแถบการดูดกลืนแสงไปยังช่วงแสงที่มองเห็นได้มากขึ้น

4.2 การตรวจสอบปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ชนิดต่างๆ ในฟิล์ม LDPE

การตรวจสอบปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในฟิล์ม LDPE เพื่อคำนวณหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอยู่จริง ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ชนิดต่างๆ

สูตรฟิล์ม	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ (phr)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่พบจริง (phr)
LDT(300)	1.00	1.19
LDT(350)	1.00	1.21
LDT(400)	1.00	1.30
LDT(450)	1.00	1.20
LDTZN(350)	1.00	1.26
LDT(300)SA	1.00	1.21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการตรวจหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในฟิล์มดังตารางที่ 4.4 พบว่าปริมาณตัวเร่งที่พบจริงมีค่าสูงกว่าปริมาณที่กำหนดเล็กน้อย

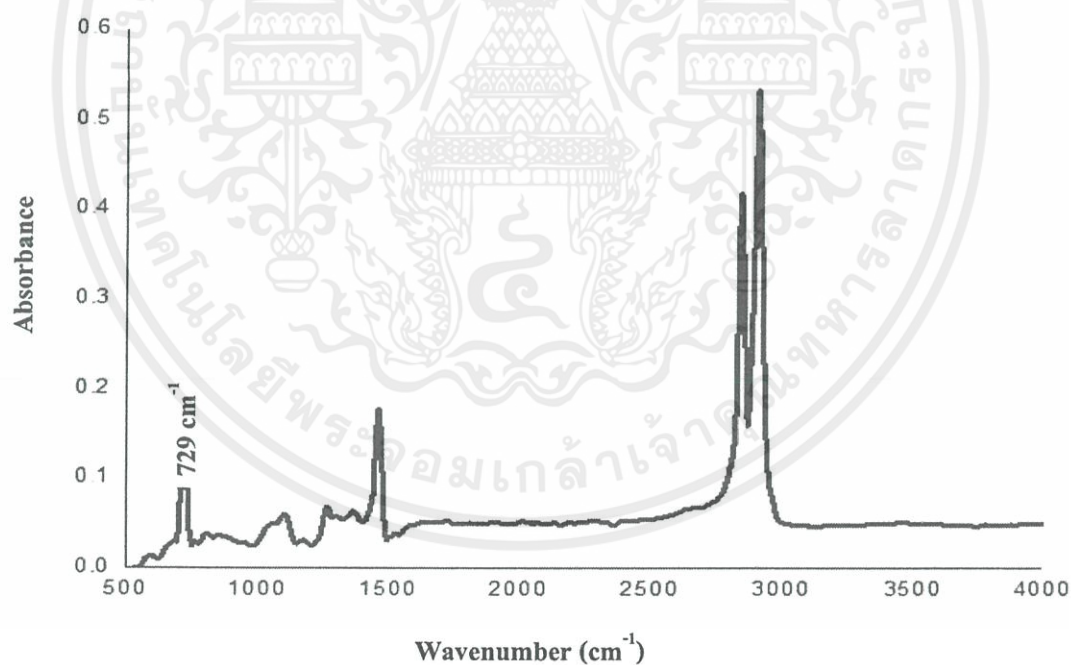
4.3 การศึกษาสมบัติของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO₂ และ Zn-doped TiO₂

ทำการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ ชนิดต่างๆ ปริมาณ 1 phr กับ LDPE นำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์ม แล้วศึกษา 1.ผลของการเผา TiO₂ ที่อุณหภูมิต่างๆ 2.ผลของ Zn-doped TiO₂ และ 3.การใช้กรดสเตียริก เป็นสารช่วยกระจายตัว

4.3.1 การวิเคราะห์ค่าดัชนีการบดของฟิล์มตัวอย่าง

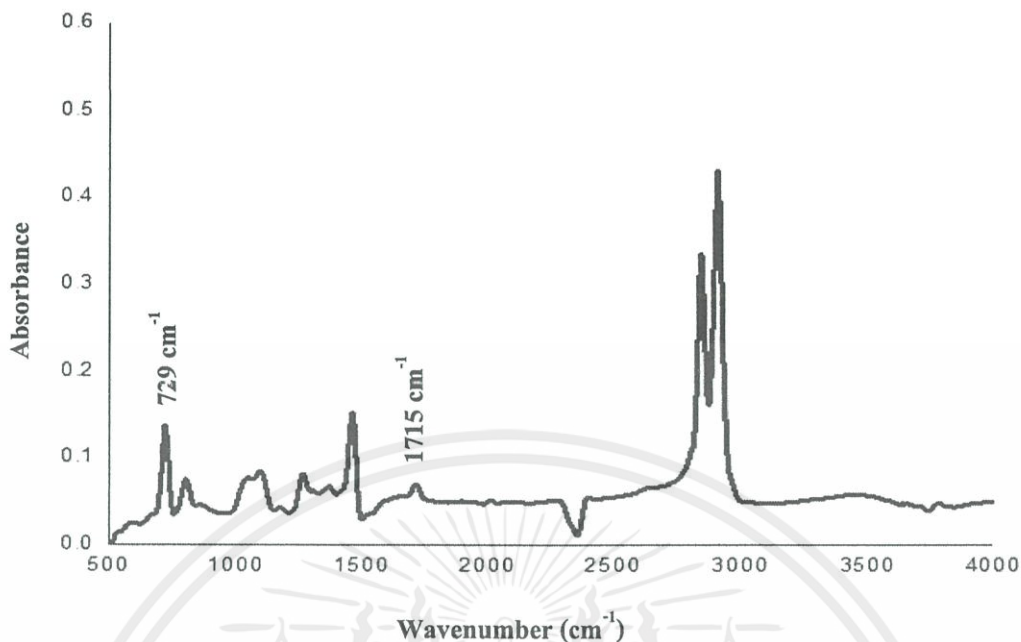
นำฟิล์มที่เตรียมได้ไปฉายแสง UVA ด้วยตู้ฉายแสง UV เป็นเวลา 200 ชั่วโมง แล้ววิเคราะห์การย่อยสลายของฟิล์ม LDPE โดยใช้เทคนิค FT-IR พบว่าเมื่อเวลาในการฉายแสงยูวียาวนานขึ้น ทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลขึ้นที่ตำแหน่งพีก 1710 cm⁻¹ ในสายโซ่ LDPE ดังแสดงในรูปที่ 4.5 และ

4.6



รูปที่ 4.5 ATR-IR สเปกตรัมของฟิล์ม LDT(300) ก่อนฉายแสง UVA

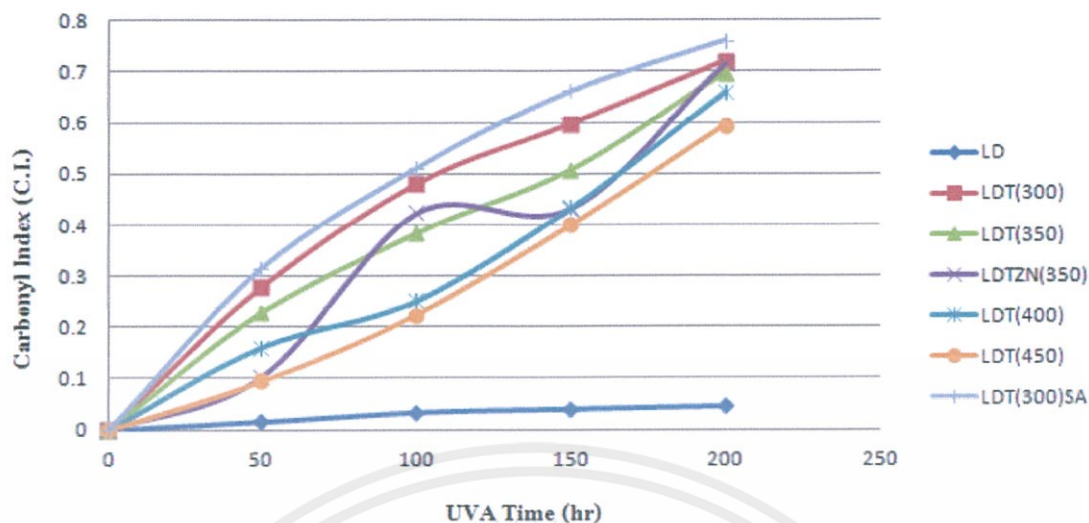
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 ATR-IR สเปกตรัมของฟิล์ม LDT(300) หลังฉายแสง UVA 200 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.6 เกิดหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลขึ้น เนื่องจากฟิล์มถูกฉายแสง UVA ทำให้ TiO_2 ที่ผสมอยู่ในฟิล์มนั้นดูดกลืนพลังงานจากแสง UVA เกิดเป็นอิเล็กตรอนอิสระ (e^-) และโฮล (h^+) ขึ้น จากนั้น e^- อิสระที่ถูกปล่อยออกมาจะทำปฏิกิริยากับตัวรับ e^- คือ ออกซิเจน (O_2) เกิดการสร้างสปีชีส์ได้ซูเปอร์ออกซิเจนแอนไอออนเรดิคัล ($\cdot\text{O}_2^-$) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วเกิดต่อไปเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\cdot\text{OH}$) ที่มีความว่องไวและสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮโดรคาร์บอนในสายโซ่ของฟิล์ม LDPE ทำให้เกิดการตัดขาดของสายโซ่ของฟิล์ม LDPE อีกทั้งการแตกของพันธะไฮโดรคาร์บอนแล้วการเป็นอนุมูลอิสระ $-(\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ นี้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับน้ำและออกซิเจนในอากาศ โดยงานวิจัยนี้ได้ติดตามหมู่คาร์บอนิลที่เกิดขึ้นซึ่งรายงานผลเป็นค่าดัชนีคาร์บอนิล (Carbonyl Index) ดังแสดงในรูปที่ 4.7 ในกรณีในสูตรที่มีการเติมกรดสเตียริก (LDT(300)SA) นั้น มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลเกิดขึ้นตั้งแต่การฉายแสง 0 hr ดังนั้นการหาดัชนีคาร์บอนิลทำได้โดยนำความเข้มฟลักซ์ที่ตำแหน่ง 1720 cm^{-1} ที่เวลาการฉายแสงที่ทำการศึกษาวิเคราะห์ไปลบกับความเข้มฟลักซ์ที่ตำแหน่ง 1720 cm^{-1} ที่ 0 hr ก่อน แล้วจึงนำไปคำนวณตามสมการการหาค่าดัชนีคาร์บอนิล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 คำนวณคาร์บอนิล LDPE และ LDPE ที่ผสมตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ชนิดต่างๆ ก่อนและหลังฉายแสงเป็นเวลา 200 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.7 เมื่อเวลาในการฉายแสงเพิ่มขึ้น ค่าดัชนีคาร์บอนิลของ LDPE ที่ไม่มีการผสมตัวเร่งมีค่าเพิ่มขึ้นน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับ LDPE ที่มีการเติมตัวเร่ง และเมื่อเปรียบเทียบระหว่าง LDPE ที่ผสมตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ชนิดต่างๆ พบว่า LDT(300) มีค่าดัชนีคาร์บอนิลสูงที่สุด เนื่องจากมีค่าอัตราส่วน I_A/I_R สูงที่สุด และค่าพลังงานแบนด์แก๊ปมีค่าน้อยที่สุด เมื่อเผา TiO_2 ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ส่งผลให้อัตราส่วน I_A/I_R มีค่าลดลง และพลังงานแบนด์แก๊ปสูงขึ้น ส่งผลให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระ (e^-) และโฮล (h^+) ขึ้นยาก จึงส่งผลให้เกิดการย่อยสลายได้ไม่ดี

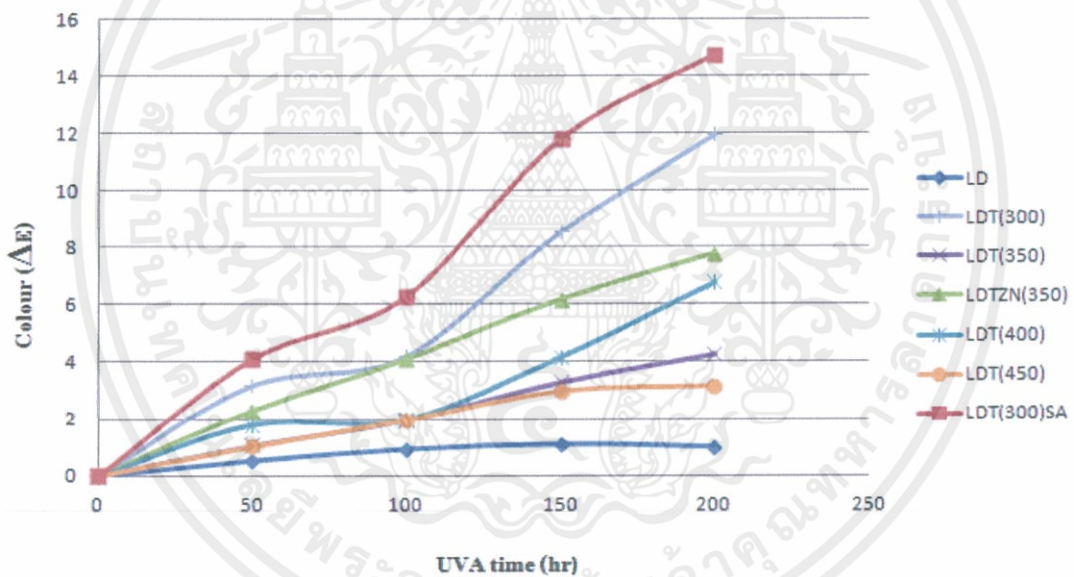
เมื่อนำ T(300) ซึ่งมีการย่อยสลายสารละลาย MO ดีที่สุดมาเติมสารช่วยการกระจายตัวกรดสเตียริกก่อนขึ้นรูปฟิล์ม (LDT(300)SA) เพื่อนำมาเปรียบเทียบกับ LDT(300) พบว่า LDT(300)SA มีค่าดัชนีคาร์บอนิลสูงกว่า LDT(300) เนื่องจากกรดสเตียริกเป็นสารที่มีโครงสร้างทั้งมีขั้วและไม่มีขั้ว เมื่อเติมลงไปจะทำให้ TiO_2 ซึ่งเป็นสารที่มีขั้ว ผสมกับ LDPE ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีขั้ว ทำให้เกิดการกระจายตัวได้ดีของ TiO_2 จึงเกิดการสลายตัวได้ทั่วฟิล์ม

เมื่อพิจารณาฟิล์ม LDTZN(350) พบว่าฟิล์มที่เจือ ZnO ในบางช่วงมีแนวโน้มค่าดัชนีคาร์บอนิลน้อยกว่าสูตรที่ไม่มีการเจือ และบางช่วงจะมีค่ามากกว่าทั้งนี้เนื่องมาจากการเจือ ZnO ลงไปใน TiO_2 นั้นมี ZnO บางส่วนติดอยู่บนพื้นผิว TiO_2 โดย ZnO ที่ติดอยู่ผิว TiO_2 เกิดการบดบังการดูดกลืนแสงของผลึก TiO_2 และยังมีสมบัติเป็นตัวเก็บประจุที่ดี (Varistor) [46-47] จึงสามารถจับและกักเก็บ e^- อิสระ ที่เกิดจากกระบวนการโฟโตอิเล็กทริกของ TiO_2 เมื่อได้รับพลังงานแสง เมื่อเวลาผ่านไป e^-

อิสระจะถูกกักเก็บส่งผลให้โอกาสในการที่ e^- อิสระทำปฏิกิริยากับความชื้นที่มีอยู่ในอากาศเกิดเป็น $\cdot\text{OH}$ ลดลง ทำให้ชะลอการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันส่งผลให้ค่าดัชนีการบ่อนิลเกิดขึ้นน้อย เมื่อไป e^- อิสระถูกกักเก็บจนเต็มที่ e^- อิสระ จะถูกปลดปล่อยออกมา ในช่วงเวลานี้จะเร่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันส่งผลให้ค่าดัชนีการบ่อนิลเกิดขึ้นมาก ด้วยปัจจัยดังกล่าวทำให้เห็นแนวโน้มของกราฟ LDTZN(350) เป็นรูปตัว S

4.3.2 การเปลี่ยนแปลงสี

นอกจากการหาค่าดัชนีการบ่อนิลเพื่อใช้ในการยืนยันถึงการสลายตัว ภายใต้แสง UVA ของฟิล์มที่เกิดขึ้น สามารถใช้การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มเพื่อช่วยบ่งบอกถึงการสลายตัวของฟิล์มได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ นำฟิล์มที่เตรียมได้จาก LDPE ผสม TiO_2 1 phr ทั้งก่อนและหลังการฉายแสง UVA เป็นเวลา 50, 100, 150 และ 200 ชั่วโมง มาทำการวัดค่าการเปลี่ยนแปลงสีแสดงดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์ม LDPE ที่มีคาร์บอนเติม TiO_2 1 phr

จากรูปที่ 4.8 พบว่าเมื่อเวลาในการฉายแสง UVA นานขึ้น ค่าการเปลี่ยนแปลงสี (ΔE) ที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมลงไปทำหน้าที่เป็นตัวช่วยเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดการดูดซับพลังงาน และเมื่อได้รับพลังงานจากแสง UVA มากขึ้น ทำให้เกิด อิเล็กตรอนอิสระและโฮลเพิ่มมากขึ้น นำไปสู่การเกิดอนุมูลคาร์บอนิลและพันธะไมอิมตัวในสายโซ่ LDPE ซึ่งเป็นหมู่โครโมฟอร์ที่ สามารถดูดกลืนแสงได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสี ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลค่าดัชนีการบ่อนิลที่กล่าวมาข้างต้น

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์ม LDT(300)SA

เวลาในการฉายแสง UVA (hr)	L*	a*	b*	ΔE
0	0.25	1.17	-4.55	-
200	46.71	-0.88	-4.52	17.72

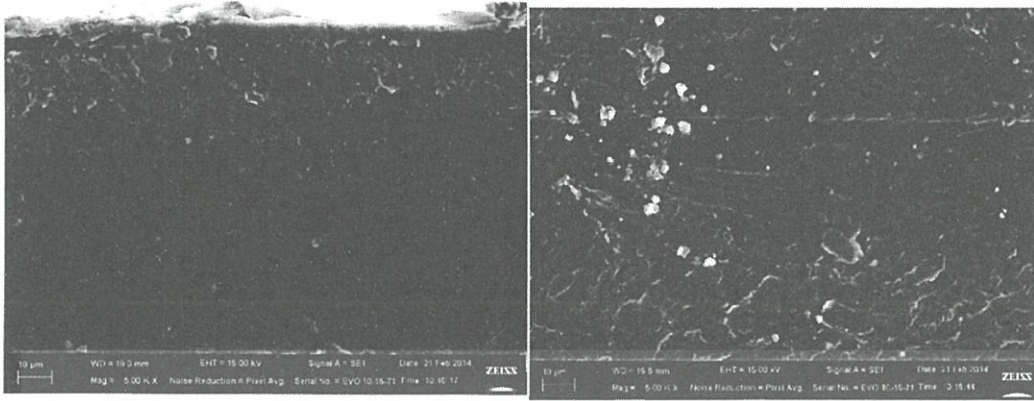
เมื่อฟิล์ม LDT(300)SA ผ่านการฉาย UVA เป็นเวลา 200 ชั่วโมง พบว่าฟิล์ม LDT(300)SA มีค่าความสว่าง (L*) เพิ่มขึ้นบ่งบอกถึงฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงสีเป็นสีขาว ในขณะที่ค่า a* และค่า b* มีการเปลี่ยนแปลงสีน้อยมาก สีของฟิล์มที่เปลี่ยนไปบ่งบอกถึงการเสถียรภาพของฟิล์มซึ่งการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์ม LDT(300)SA เป็นผลมาจากการเกิดหมู่คาร์บอนิลและพันธะไม่อิ่มตัวขึ้นจากการทำปฏิกิริยาในสายโซ่ LDPE

4.3.3 สัณฐานวิทยา

การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ของฟิล์ม LDPE ที่ผสมตัวเร่ง TiO_2 ชนิดต่างๆ โดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า เพื่อดูการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาในฟิล์ม LDPE โดยวิเคราะห์จากภาพตัดขวางของฟิล์ม LDPE ซึ่งแสดงดังรูปที่

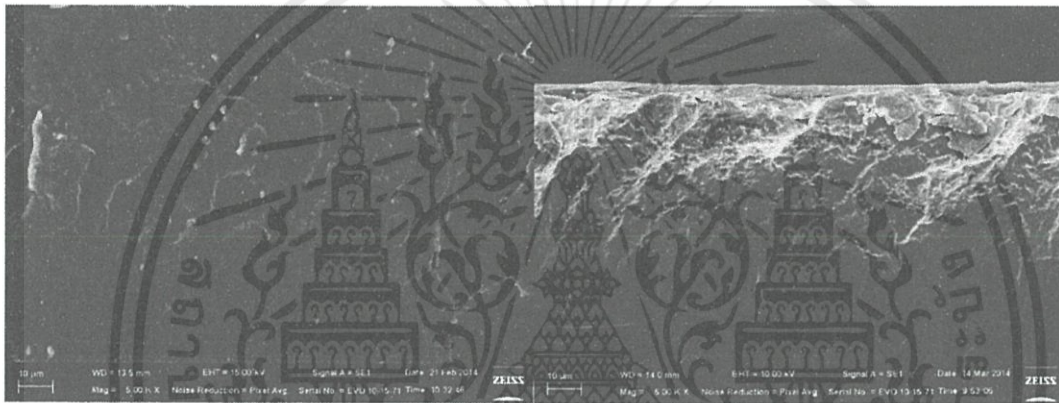
4.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(a) LDPE

(b) LDT(300)



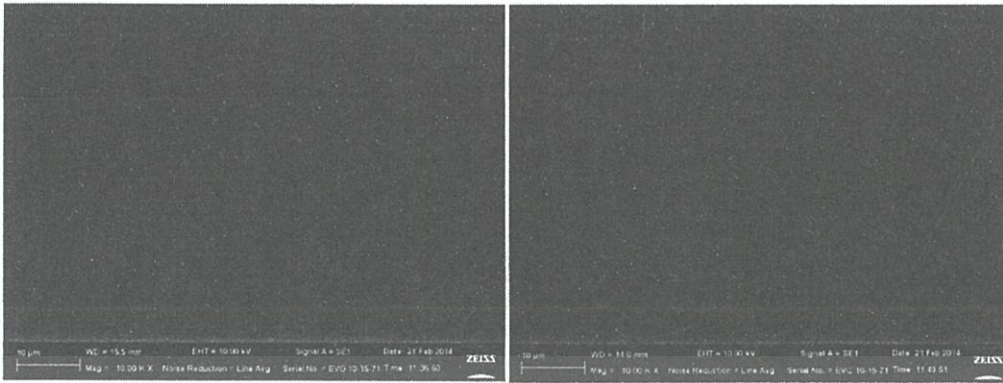
(c) LDTZN(350)

(d) LDT(300)SA

รูปที่ 4.9 ภาพ SEM ภาคตัดขวางของฟิล์ม LDPE แสดงการกระจายตัวของ TiO_2 โดยมีปริมาณ TiO_2 1 phr ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

จากรูปที่ 4.9 พบว่าฟิล์มที่ผสม TiO_2 เหนือที่อุณหภูมิ 300°C ที่มีการเติมสารช่วยกระจายตัว (LDT(300)SA) เกิดการกระจายตัวของ TiO_2 ในพอลิเมอร์ได้ดีกว่าสูตรที่ไม่ได้ทำการเติมสารช่วยกระจายตัว เนื่องจากกรดสเตียริกและพอลิเมอร์เป็นสารอินทรีย์ เมื่อทำเคลือบกรดสเตียริกลงบน TiO_2 กรดสเตียริกจะทำให้ TiO_2 เกิดการแตกตัวได้ดีขึ้น เมื่อให้แรงเชิงกลในขณะผสมจะทำให้เกิดการกระจายตัวของ TiO_2 ได้ดีขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



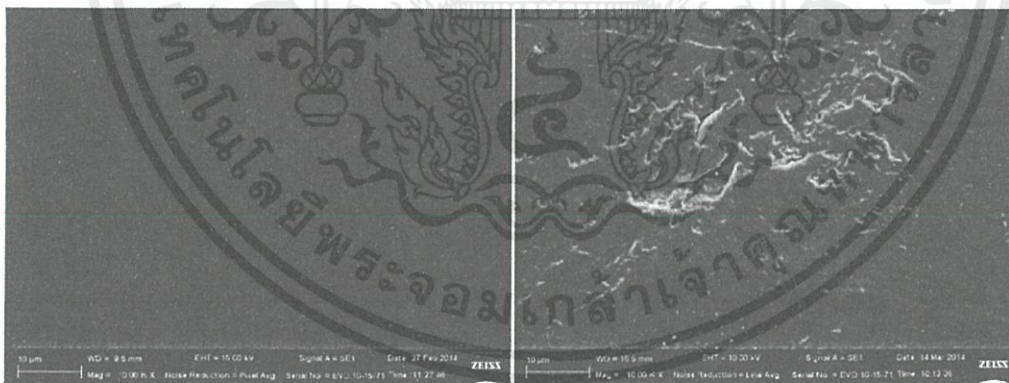
(a1) LDPE 0 hr

(a2) LDPE 200 hr



(b1) LDT(300) 0 hr

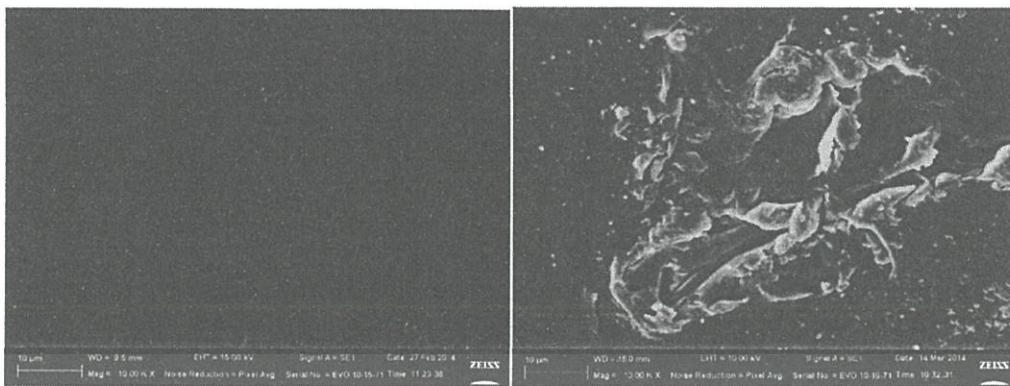
(b2) LDT(300) 200 hr



(c1) LDT(350) 0 hr

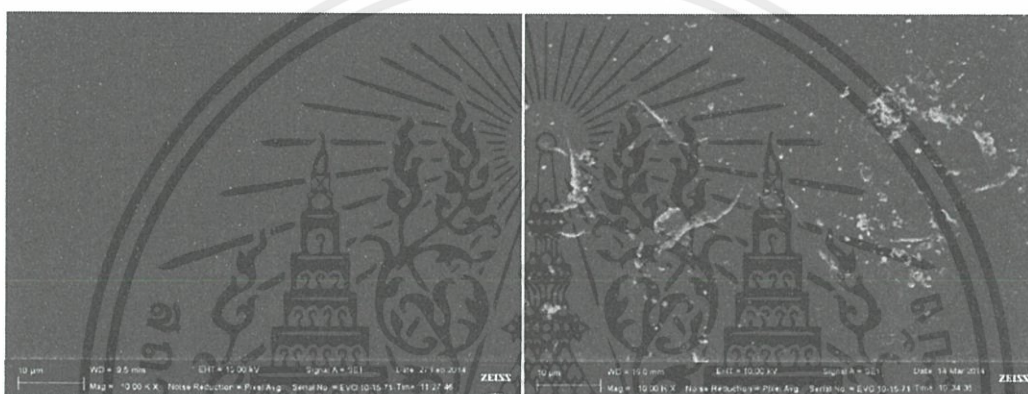
(c2) LDT(350) 200 hr

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



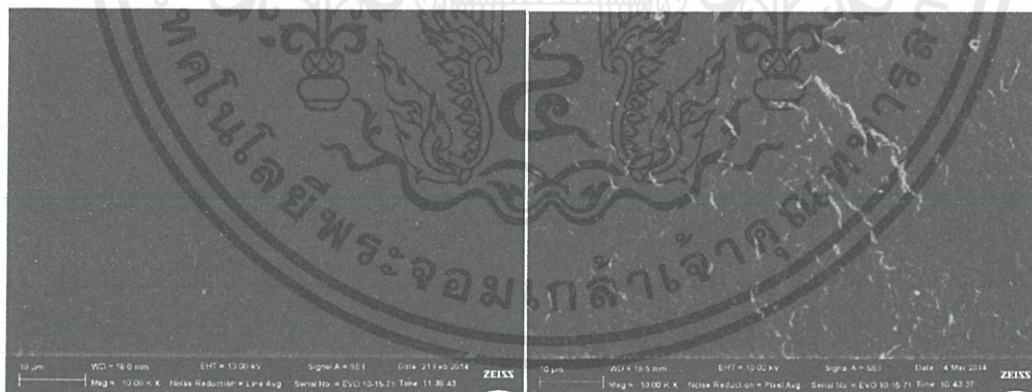
(d1) LDT(400) 0 hr

(d2) LDT(400) 200 hr



(e1) LDT(450) 0 hr

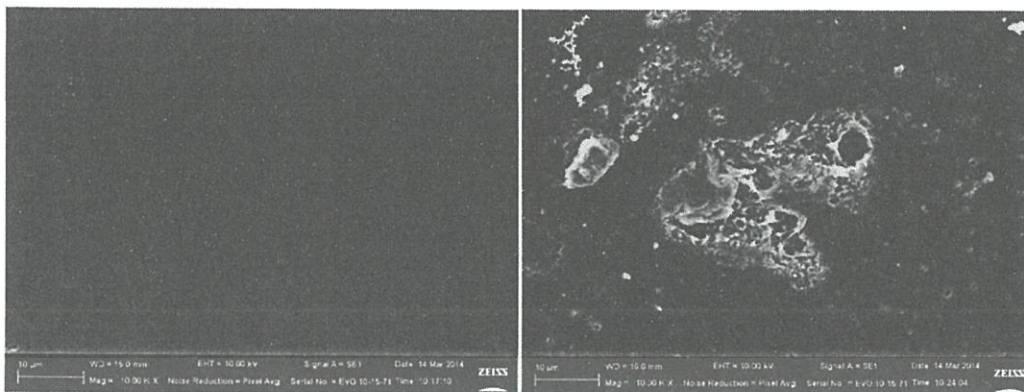
(e2) LDT(450) 200 hr



(f1) LDTZN(350) 0 hr

(f2) LDTZN(350) 200 hr

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(g1) LDT(300)SA 0 hr

(g2) LDT(300)SA 200 hr

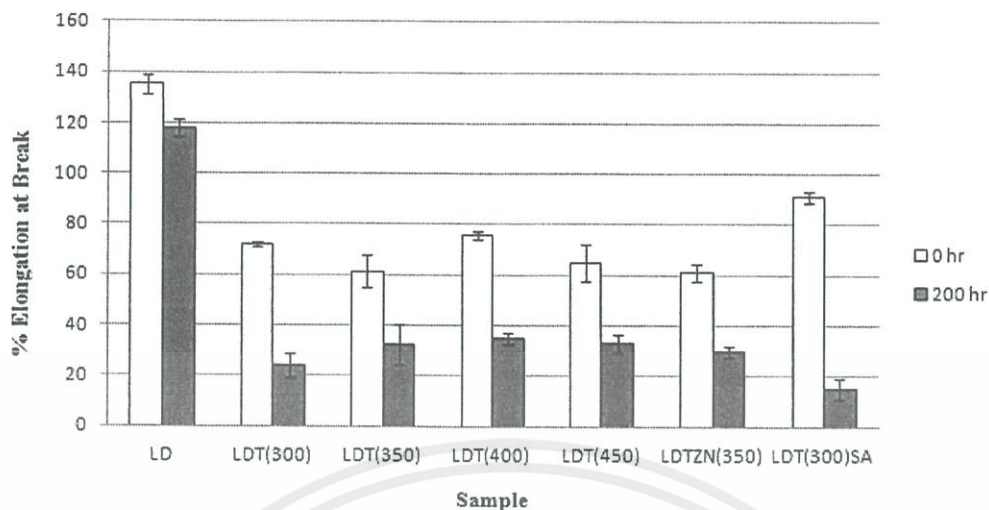
รูปที่ 4.10 ภาพ SEM ภาคพื้นผิวของฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO_2 ชนิดต่างๆ แสดงการย่อยสลายบนพื้นผิวของฟิล์ม LDPE ก่อนและหลังการฉายรังสียูวีเป็นเวลา 200 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

จากรูปที่ 4.10 พบว่าฟิล์ม LDPE ที่ไม่ได้ผสมตัวเร่งไม่มีความแตกต่างกันมากนักหลังจากทำการฉายแสง UVA เป็นเวลา 200 ชั่วโมง แต่ฟิล์ม LDPE ที่มีตัวเร่ง เมื่อทำการฉายผ่านไป 200 ชั่วโมง จะเกิดการเปลี่ยนแปลงบนพื้นผิวฟิล์มคือ เกิดรอยขรุขระและรอยแยกขึ้น เนื่องมาจากเกิดการย่อยสลายตัวของฟิล์ม โดยฟิล์ม LDPE สูตร LDT(300) กับ LDT(300)SA แสดงผลการย่อยสลายที่ชัดเจนทั่วบริเวณผิวฟิล์ม

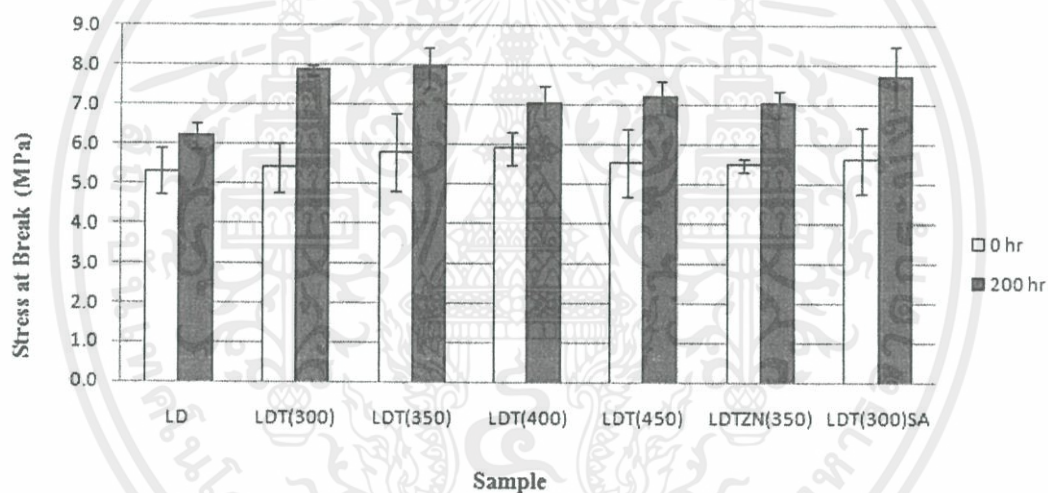
4.3.4 สมบัติเชิงกล

ในงานวิจัยนี้เตรียมฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO_2 เพาที่อุณหภูมิต่างๆ (300 – 450 °C), Zn-doped TiO_2 เพาที่อุณหภูมิ 350°C ปริมาณ 1.0 phr และทำการทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์ม ก่อนและหลังฉายแสง UVA เป็นเวลา 200 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 ค่า % Elongation at Break ของฟิล์ม LDPE ที่ผสมและไม่ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการฉายแสง



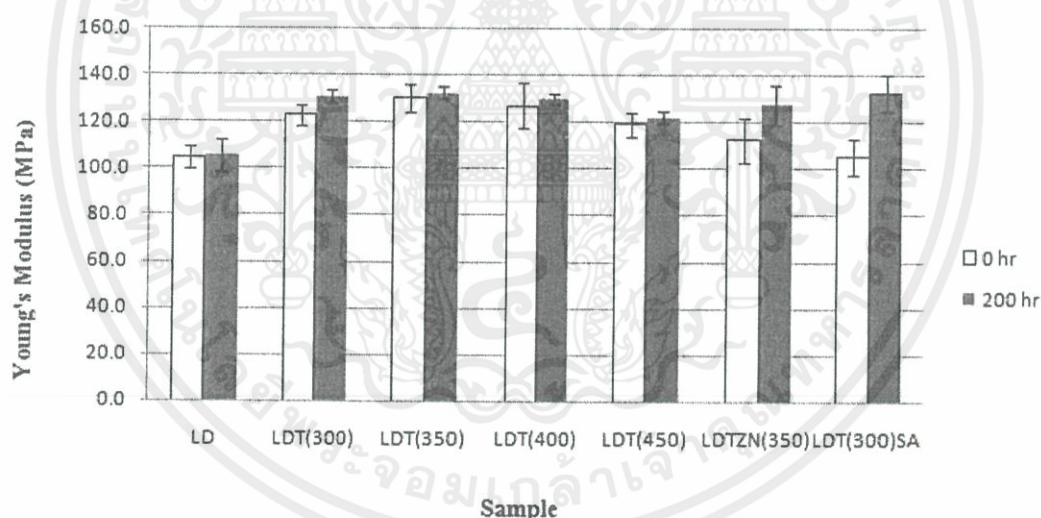
รูปที่ 4.12 ค่า Stress at Break ของฟิล์ม LDPE ที่ผสมและไม่ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการฉายแสง

เมื่อทำการทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์ม LDPE ฟิล์ม LDPE ที่ผสมและไม่ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการฉายแสง UVA พบว่าการใส่ TiO_2 ปริมาณ 1 phr ไม่ส่งผลให้ค่า Stress at Break เปลี่ยนแปลงมากนัก แต่มีค่า % Elongation at Break ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน เนื่องจากการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นอนุภาคของแข็งลงไปในพอลิเมอร์ ซึ่งมีความแตกต่างกันระหว่างข้ออย่างชัดเจน จึงทำให้ไม่มีแรงกระทำกันระหว่างวัฏภาค ฟิล์มจึงมีจุดบกพร่องเกิดขึ้น เมื่อได้รับแรงกระทำส่งผลให้ความสามารถในการยึดตัวต่ำลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ ใช้ในด้านการค้า ไม่ว่าจะในรูปแบบใดก็ตาม หากมีข้อผิดพลาดประการใด ขออภัยเป็นอย่างสูง และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ลงไปในพอลิเมอร์ จะทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างชั้นแล้ว ส่งผลเกิดการแตกกระจายของอนุภาคไม่ดี สังเกตได้จาก ภาพ SEM ภาคตัดขวาง จะเห็นได้ว่าสูตรที่มีการผสม TiO_2 มีการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อน แต่สูตรที่มีการใส่กรดสเตียริก แยกกระจายเป็นอนุภาคเดี่ยวดีขึ้น เห็นได้ชัดจากค่า % Elongation at Break ในสูตรที่ใส่สเตียริกสูงกว่าสูตรที่ไม่ได้ใส่ เนื่องจากกรดสเตียริกที่เป็นสารช่วยกระจายตัว จะไปเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา และช่วยปรับสภาพชั้น TiO_2 ส่งผลให้มีการกระจายตัวของ TiO_2 ได้ดีทำให้มีความเข้ากันได้ของฟิล์มและ TiO_2 มากขึ้นและลดโอกาสการเกิดจุดบกพร่องของฟิล์ม ดังรูปที่ 4.10

เมื่อนำฟิล์ม LDPE ที่ผสม และไม่ผสมตัวเร่งปฏิกิริยา ไปผ่านการฉายแสง UVA เป็นเวลา 200 ชั่วโมง พบว่า ค่า Stress at Break และค่า Young's Modulus มีค่าเพิ่มขึ้นส่วนค่า % Elongation at Break มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่าฟิล์มเกิดการย่อยสลายขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่าดัชนีคาร์บอนิล และเนื่องจากฟิล์มมีค่าความแข็งแรงของวัสดุเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงคาดว่าฟิล์มเกิดการย่อยสลายแบบพันธะเชื่อมโยง (Crosslink)



รูปที่ 4.13 ค่า Young's Modulus ของฟิล์ม LDPE ที่ผสมและไม่ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการฉายแสง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมฟิล์มพลาสติกย่อยสลายโดยแสงของฟิล์มพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) โดยการผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิในการเผา TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 ที่เตรียมจาก $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450°C โดยใช้ปริมาณ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2% โมลและการใช้ปริมาณ TiO_2 1 phr ผสมกับ LDPE

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผา TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 ที่เตรียมจาก $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450°C โดยเมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิค XRD พบว่าในการเผา TiO_2 ที่อุณหภูมิ 300°C (T(300)) และ Zn-doped TiO_2 เผาที่อุณหภูมิ 350°C ((TZN350)) ให้อัตราส่วน I_A/I_R มากที่สุด มีค่าพลังงานแบนด์แก๊ปแคบลดลง ส่งผลให้มีค่าความยาวคลื่นแสงมากที่สุด

ผลการสลายตัวของสารละลาย MO เป็นเวลา 0-90 นาที พบว่าเมื่อการฉายแสง UVA เพิ่มขึ้น TiO_2 เผาที่อุณหภูมิ 300°C มีอัตราการสลายตัวของสารละลาย MO มากที่สุด เนื่องจากมีอัตราส่วน I_A/I_R มากที่สุดและในกลุ่ม Zn-doped TiO_2 พบว่าการเผาที่อุณหภูมิ 350°C มีค่าการสลายตัวของ MO สูงที่สุด และมีอัตราส่วน I_A/I_R มากที่สุด

ผลการทดสอบย่อยสลายของฟิล์ม LDPE พบว่า ฟิล์ม LDPE ที่ผสม TiO_2 โดยใช้กรดสเตียริก เป็นสารช่วยกระจายตัว (LDT(300)SA) มีการย่อยสลายได้ดีที่สุด มีค่าดัชนีคาร์บอนิล (C.I.) และค่าการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เมื่อเวลาในการฉายแสง UVA นานขึ้น

ฟิล์ม LDPE ที่ผสมกับ Zn-doped TiO_2 พบการชะลอการย่อยสลายเป็นช่วงต้น เนื่องจาก ZnO มีสมบัติเป็นตัวเก็บประจุที่ดี ทำให้สามารถเก็บ e^- อิสระที่เกิดขึ้นจาก TiO_2 ส่งผลให้กราฟค่าดัชนีคาร์บอนิลเกิดขึ้นเป็นรูปตัว S แสดงให้เห็นว่ามี ZnO บางส่วนเกาะติดผิว TiO_2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่เขียนไว้สำหรับอ้างอิงเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า การรบกวนเกิดขึ้นเป็นรูปตัว S แสดงให้เห็นว่ามี ZnO บางส่วนเกาะติดผิว TiO_2 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อฟิล์มที่ผ่านการฉายแสง UVA เป็นเวลา 200 ชั่วโมง พบว่าค่า % Elongation at Break มีค่าลดลงเป็นอย่างมาก เนื่องจาก TiO_2 ได้รับความพลังงานแสงจะเกิด e^- และ h^+ ขึ้น ทำให้ได้หมู่ที่ว่องไวไปเกิดปฏิกิริยากับพอลิเมอร์แสดงให้เห็นว่าฟิล์มมีการย่อยสลาย ส่วนค่า Young's Modulus และค่า Stress at Break เพิ่มขึ้น จึงสันนิษฐานได้ว่าพอลิเมอร์เกิดการย่อยสลายแบบพันธะเชื่อมโยง (Crosslink)

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรเลือกวิธีการเจือที่หลากหลายเพื่อให้ ZnO เข้าไปในโครงผลึก TiO_2 ได้ทั้งหมด แล้วนำไปทดสอบการสลายตัวของสารละลาย MO เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการย่อยสลายทางแสงก่อนนำไปผสมกับพลาสติกเพื่อขึ้นรูปเป็นชิ้นงาน
2. ควรพัฒนาโดยการเตรียมสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นที่มีค่าพลังงานแบนด์แก๊ปแคบๆ ลงใน TiO_2 เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายของพอลิเมอร์
3. ควรนำ TiO_2 ไปผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่ใช้ในงานบรรจุภัณฑ์ เพื่อช่วยเร่งการย่อยสลายหลังจากการใช้งาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] ชวนชม อ่วมเนตร. “การพัฒนาพอลิเมอร์ย่อยสลายได้จากพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ และแป็งัดดแปร เพื่อผลิตวัสดุคลุมโรงเรือนสำหรับเพาะปลูก” สาขาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร. 2552.
- [2] National Metal and Materials Technology Center. “พลาสติกย่อยสลายได้.” [online]. Available:http://www2.mtec.or.th/th/special/biodegradable_plastic/type_de_plas.html. 2550.
- [3] ชวิษฐ์ กัญย์เมธากุล. “การปรับแต่งผิวหน้าของไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง.” วิทยานิพนธ์ สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ. 2549.
- [4] Xu, J.C., Shi, L.S., Huang, J.E., Wang, B. and Li, H.L. “Doping metal ions only onto the catalyst surface.” Journal of Molecular Catalysis A. Vol. 219. pp. 351-355. 2004.
- [5] มาลินี ชัยศุกกิจสินธ์ “เคมีพอลิเมอร์” ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2552.
- [6] คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์. “กระบวนการโฟโตแคตาไลติก.” [online]. Available:<http://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:HnEaBULiDuIJ:www.gits.kmutnb.ac.th/ethesis/data/4>. 2555.
- [7] แสง เกิดประทุม “แสงแดด.” [online] Available:<http://www.tistr.or.th/ed/images/stories/engineer/articke/sunshine.pdf>. 2554.
- [8] จิราภรณ์ คำจันทร์. “การพัฒนาสารเคลือบผิว $TiO_2/SnO_2/X$ ระดับนาโน.” สาขาวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. 2551
- [9] ฝ่ายชุมชนและผู้ค้อยโอกาส สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ. “พลาสติกย่อยสลายได้ นวัตกรรมเพื่อโลก.” [online]. Available:<http://nstda.or.th/rural/public/100%20articlesstkc/39.pdf>. 2553.
- [10] ธนาวดี ลีจากภัย. “พลาสติกย่อยสลายได้เพื่อสิ่งแวดล้อม.” พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า กระทั่งทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. 2549.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดเบลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] ฉลาด บรรเทา และชูลิทธิ ศรีสุทธิกลม. “กระบวนการปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก.” [online]. Available:<http://sichon.wu.ac.th/file/envi-shh-20090110-112240-pwrqR.pdf>. 2548.
- [12] วินรัชชา เครือฟู และภูสิต ปุ๊กมณี. “การสังเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของ TiO_2 ขนาดนาโน สำหรับการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในแหล่งน้ำธรรมชาติ.” คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้. 2552.
- [13] Yang, J., Li, D., Wang, X., Yang and X., Lu,L. “**Rapid synthesis of nanocrystalline $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ binary oxides and their photoinduced decomposition of methyl**” Journal of Solid State Chemistry. Vol.165. pp. 193-198. 2002.
- [14] Zhang, M., “**Degradable of hazardous organic in water by TiO_2 mediated photocatalytic oxidation.**” Process Emerging Technologies for Hazardous Waste Management. Georgia : Atlanta. 1992.
- [15] ธรรมนุญ ศรีทวงศ์. “ไททานเนียม ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม.” [online]. Available:<http://www.vcharkarn.com/varticle/27809>. 2550.
- [16] Merck. “สมบัติของไททานเนียมไดออกไซด์.” [online]. Available:<http://www.merck.co.th/th/chemicals/reagents.asp>. 2550.
- [17] Li, X.Z. and Li, F.B. “**The enhancement of photodegradation efficiency using Pt- TiO_2 catalyst.**” Chemosphere. Vol.48. pp. 1103-1111. 2002.
- [18] Huaming, Y., Rongrong, S., Xianwei, L., Xiaodan, D. and Yongmei, Y. “**Sol-gel synthesis of TiO_2 suspension.**” Journal of Alloys and Compounds. Vol.413. pp. 302-306. 2006.
- [19] Kim, S.Y., Chang, T.S., Lee, D.K. and Shin, C.H. “**Photocatalytic decomposition of methyl blue over nanosized titania partical.**” Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol.2. pp. 194-201. 2004.
- [20] Tianzhong, T., Jinlong, Z., Baozhu, T., Feng, C, and Dannong, H. “**Preparation of Fe^{3+} -doped TiO_2 catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation.**” Journal of Hazardous material. Vol.155. pp.527-579. 2008.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [33] Riegeland E.R. “**Handbook of industrial chemistry**” 9th ed. New York: VNR.C, 1992.
- [34] สถาบันพลาสติก. “เทคโนโลยีการผสมยาง.” [Online]. Available: <http://rubber.oie.go.th/Article.aspx?aid=3403>. 2556.
- [35] ดร.รชนี พัทธวรกร. “เอกสารประกอบการสอน กระบวนการวิชา 262481 เทคโนโลยีกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ (Polymer processing technology).” ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2556.
- [36] Zhiyong, Y., Bensimon, M., Sarria, V., Stolitchnov, I., Jardin, W., Laub, D., Mielezarski, E., Mielezarski, J., Kiwi-Minsker, L. and Kiwi, J. “**ZnSO₄-TiO₂ doped catalyst with higher activity in photocatalytic process**” Applied catalysis B: Environmental. Vol.76. pp.185-195. 2007.
- [37] Cheng, P., Li, W., Zhou, T., Jin, Y. and Gu, M. “**Physical and photocatalytic properties of zinc ferrite doped titania under visible light irradiation.**” Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol.168. pp. 97-101. 2004.
- [38] กิจสิมา คมขำ และชะไมพร อ้วนโคตร “**ฟิล์มย่อยสลายโดยแสงจาก LDPE/ZnO**” โครงการงานพิเศษ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2554.
- [39] Zhao, X., Zongwei, L., Chen, Y., Shi, L. and Zhu, Y. “**Solid-phase Photocatalytic Degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation.**” Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol.268. pp. 101-106. 2007.
- [40] Malecka, B., Gajerski, R., Maleck, A., Wierzbicka, M. and Olszewski P. “**Mass spectral studies on the mechanism of thermal decomposition of Zn(NO₃)₂ · nH₂O.**” Thermochimica Acta. Vol.404 .pp. 125-132. 2003.
- [41] กมลวรรณ ถิมเฮาะสุน พิระพงษ์ บุศดา และอุกฤษฏ์ สุวรรณประภา “**ฟิล์มย่อยสลายโดยแสงจาก LLDPE/ZnO**” โครงการงานพิเศษ สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2555.
- [42] Vilaplana, F. “**Modelling the degradation process in high impact polystyrene during the first use and subsequent recycling.**” School of Chemical Science and Engineering Fiber and Polymer Technology Royal Institute of Technology. 2007.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมี หีดดเบ้ส่งเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [43] กัคนัย ทองทิอัมพร. “การมองเห็นการวัดสี.” [online]. Available: http://dssweb/st-articles/files/pep_7_2550_Color_Measurement.pdf. 2550.
- [44] American Standard for Testing and Materials. “**Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**”. ASTM D882. Annual Book of ASTM Standard 08.10., Philadelphia. 1998.
- [45] Thanh, B.N., Moon, J. and Kwang, S.R. “**Synthesis and high photocatalytic activity of Zn-doped TiO₂ nanoparticles by Sol-gel and Ammonia-evaporation method.**” Bull. Korean Chem. Soc. Vol.33. pp. 243-247. 2012
- [46] Chu, S.Y., Yan, T.M. and Chen, S.L. “**Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method.**” Ceramics International. Vol.26. pp. 733-737. 2000.
- [47] Fortunato, E., Barquinha, P., Pimentel, A., Goncalves, A., Marques, A., Pereira, L. and Martins R. “**Recent advance in ZnO transparent thin film transistor.**” Thin Solid Films. Vol.487. pp. 205-211. 2005.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ค่า AAS

การคำนวณหาปริมาณ ZnO ที่เตรียมลงใน Zn-doped TiO₂ ในปริมาณ 2% mol

ซึ่งสารตัวอย่าง (Zn-doped TiO₂) 0.021 g ทำการละลายด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) 30ml จากนั้นเจือจางด้วยน้ำกลั่นปรับปริมาตรเป็น 500 ml ได้ความเข้มข้นของ Zn-doped TiO₂ 42 ppm จากนั้นนำไปวิเคราะห์หาค่าปริมาณของ ZnO ได้ผลดังนี้

ในสารละลาย Zn-doped TiO₂ 42 ppm → มี ZnO 0.772 ppm
 ดังนั้น Zn-doped TiO₂ 0.021 g → มี ZnO 3.86×10^{-4} g

หาปริมาณไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ในสารตัวอย่าง

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณ TiO}_2 &= \text{ปริมาณสารตัวอย่าง} - \text{ปริมาณ ZnO} \\ &= (0.021\text{g}) - (3.86 \times 10^{-4}) \\ &= 0.020 \text{ g} \end{aligned}$$

หาจำนวนโมลของ ZnO และ TiO₂

$$\begin{aligned} \text{โมลของ ZnO} &= \text{ปริมาณ ZnO(g)/มวลโมเลกุล ZnO (g/mol)} \\ &= (3.86 \times 10^{-4} \text{ g}) / (81.41 \text{ g/mol}) \\ &= 4.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมลของ TiO}_2 &= \text{ปริมาณ TiO}_2 \text{ (g)/มวลโมเลกุล (g/mol)} \\ &= (0.020\text{g}) / (79.870\text{g/mol}) \\ &= 2.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

หาจำนวนโมลรวมของ ZnO และ TiO₂ (TZN(300))

$$\begin{aligned} \text{โมลของ ZnO} + \text{โมลของ TiO}_2 &= 4.7 \times 10^{-6} \text{ mol} + 2.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \\ &= 2.5047 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หาปริมาณ ZnO ที่เตรียมลงใน TiO_2 ในหน่วย % mol

$$\text{จำนวนโมลรวม TZN(300)} = 2.5047 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \rightarrow \quad \text{มี ZnO} = 4.7 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\text{จำนวนโมลรวม TZN(300)} = 100 \text{ mol} \quad \rightarrow \quad \text{มี ZnO} = 1.87 \text{ mol}$$

ดังนั้นปริมาณ ZnO ที่เตรียมลงใน Zn-doped TiO_2 มีปริมาณ 1.87 mol

การคำนวณหาปริมาณ ZnO ที่เตรียมลงใน Zn-doped TiO_2 ในปริมาณ 2% mol

ในอุณหภูมิต่างๆ สามารถคำนวณหาได้ดังวิธีข้างต้นที่กล่าวมานี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

ค่า Methyl Orange Degradation

ตารางที่ ข-1 ผลการสลายตัวของสารละลาย MO ที่ผสมกับ TiO_2 ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ (300-450°C)

สูตร Time(min)	T(300)	T(350)	T(400)	T(450)
0	44.00	44.00	44.00	44.00
30	26.20	25.03	30.08	37.63
60	14.26	15.00	17.36	19.89
90	7.35	12.56	11.50	11.72

ตารางที่ ข-2 ผลการสลายตัวของสารละลายเมทิลออเรนจ์ ที่ผสมกับ Zn-doped TiO_2 ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ (300-450°C)

สูตร Time(min)	TZN(300)	TZN(350)	TZN(400)	TZN(450)
0	44.00	44.00	44.00	44.00
30	27.54	26.56	34.84	42.12
60	20.82	18.22	26.4	29.24
90	17.4	14.17	20.75	24.24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

ค่า Carbonyl Index (C.I.)

ตารางที่ ค-1 ผลการทดสอบค่า Carbonyl Index ของฟิล์ม LDPE และ ฟิล์ม LDPE ผสม TiO₂ และ Zn-doped TiO₂

Time (hr)	Carbonyl Index (C.I.)			
	LD	LDT(300)	LDT(350)	LDTZN(350)
0	0	0	0	0
50	0.01567	0.2791	0.22848	0.10336
100	0.03328	0.4803	0.3836	0.423
150	0.03965	0.5984	0.5078	0.432
200	0.045	0.7208	0.6973	0.715

ตารางที่ ค-1(ต่อ) ผลการทดสอบค่า Carbonyl Index ของฟิล์ม LDPE และ ฟิล์ม LDPE ผสม TiO₂ และ Zn-doped TiO₂

Time (hr)	Carbonyl Index (C.I.)		
	LDT(400)	LDT(450)	LDT(300)SA
0	0	0	0.123
50	0.1607	0.0948	0.439
100	0.2514	0.224	0.642
150	0.4333	0.4	0.785
200	0.659	0.595	0.884

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

ค่าการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์ม (ΔE)

ผลการทดสอบค่าการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์ม LDPE และ ฟิล์ม LDPE และ ฟิล์ม LDPE ที่ผสมกับ TiO_2 และ Zn-doped TiO_2 ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน

ตารางที่ ง -1 ผลการทดสอบค่าการเปลี่ยนแปลงสี (ΔE) ของฟิล์ม

Sample	Radiation time (hr)	L^*	a^*	b^*	(ΔE)
LD	0	25.57	-0.77	-2.95	-
	50	25.90	-1.09	-2.70	0.52
	100	26.16	-1.28	-2.80	0.92
	150	26.28	-1.01	-2.15	1.09
	200	26.43	-1.21	-3.17	0.99
LDT(300)	0	31.46	-1.17	-8.62	-
	50	34.45	-1.27	-9.70	3.18
	100	35.67	-1.11	-8.12	4.22
	150	39.73	-1.16	-6.34	8.57
	200	43.29	-1.16	-6.68	11.98
LDT(350)	0	29.48	-1.54	-4.18	-
	50	30.46	-1.26	-4.00	1.06
	100	31.45	-1.25	-4.11	1.97
	150	32.66	-1.50	-3.28	3.30
	200	33.40	-1.04	-3.12	4.27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง-1 (ต่อ) ผลการทดสอบค่าการเปลี่ยนแปลงสี (ΔE) ของฟิล์ม

Sample	Radiation time (hr)	L*	a*	b*	(ΔE)
LDTZN350	0	29.01	-1.54	-4.45	-
	50	30.90	-1.26	-4.26	2.29
	100	30.99	-1.25	-4.10	4.11
	150	35.15	-1.50	-3.60	6.19
	200	36.72	-1.04	-3.52	7.78
LDT(400)	0	28.57	-1.52	-3.87	-
	50	30.28	-1.15	-3.29	1.80
	100	30.44	-1.52	-3.14	2.00
	150	32.66	-1.47	-2.98	4.19
	200	43.87	-1.14	-2.85	6.78
LDT(450)	0	30.29	-1.34	-2.75	-
	50	30.32	-1.35	-3.70	1.02
	100	31.89	-1.44	-3.87	1.97
	150	33.21	-1.47	-3.31	2.97
	200	33.26	-1.12	-5.59	3.15
LDT(300)SA	0	0.25	1.17	-4.55	-
	50	0.25	1.29	-4.48	4.10
	100	0.32	1.64	-4.23	6.30
	150	40.88	-0.89	-4.03	11.84
	200	46.71	-0.88	-4.52	17.72

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้