



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง การเตรียมฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ย่อยสลายได้ด้วยเส้นใย
นาโนไททาเนียมไดออกไซด์

Preparation of degradable polyvinyl chloride by nano TiO₂ fibers

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย

ประจำปี 2559

จำนวน 297,000 บาท

หัวหน้าโครงการ

ธวัฒน์ สร้อยทอง

งานวิจัยเสร็จสิ้นสมบูรณ์

10 สิงหาคม 60

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง การเตรียมฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ย่อยสลายได้ด้วยเส้นใยนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (Preparation of degradable polyvinyl chloride by nano TiO_2 fibers) ได้ดำเนินการ และสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี โดยได้รับทุนอุดหนุนการทำวิจัยจากสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการการเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ประจำปีงบประมาณ 2559 ผู้วิจัยขอขอบคุณ สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่อนุเคราะห์เรื่องสถานที่และอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินการวิจัยให้เสร็จสมบูรณ์

ธวัฒน์ สร้อยทอง
ผู้วิจัย

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	
สารบัญ	ก
สารบัญภาพ	ข
สารบัญตาราง	จ
บทคัดย่อ	1
คำนำ	4
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	5
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	6
การตรวจเอกสาร	7
ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	23
อุปกรณ์และวิธีการวิจัย	26
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย	38
สรุปผลการวิจัย	53
เอกสารอ้างอิง	54
ภาคผนวก	57

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิไวนิลคลอไรด์	7
ภาพที่ 2 แสดงปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของพอลิไวนิลคลอไรด์	8
ภาพที่ 3 โครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ (ก) อนาเทส (ข) แบบรูไทล์ และ (ค) แบบบรูคไคท์	9
ภาพที่ 4 แสดงสูตรโครงสร้างของพอลิเอทิลีนออกไซด์	10
ภาพที่ 5 แสดงส่วนประกอบของเครื่องวัดการดูดกลืนแสง	15
ภาพที่ 6 แสดงส่วนประกอบของเครื่องวัดการดูดกลืนแสง แบบ Single-Beam spectrophotometer	16
ภาพที่ 7 แสดงส่วนประกอบของเครื่องวัดการดูดกลืนแสง แบบ Double-Beam spectrophotometer	17
ภาพที่ 8 แผนภาพส่วนประกอบหลักที่สำคัญที่ประกอบขึ้นเป็น กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	18
ภาพที่ 9 อันตรกิริยาที่สำคัญที่เกิดขึ้นบนชิ้นงานที่จะนำมาใช้ในการแปรสัญญาณ ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	19
ภาพที่ 10 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยDSC	20
ภาพที่ 11 แผนภาพแสดงส่วนประกอบหลักของเครื่อง DSC	21
ภาพที่ 12 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่อง FT-IR	22
ภาพที่ 13 สารละลายพอลิไวนิลไพโรลิโดนผสมเอทานอลที่ถูกกวนด้วยแท่งแม่เหล็กจน เป็นเนื้อเดียวกัน	27
ภาพที่ 14 ผสมไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์กับกรดแอซิดิก	28
ภาพที่ 15 กำจัดฟองอากาศในสารละลายด้วยเครื่องอัลตราโซนิก	28
ภาพที่ 16 กระบวนการขึ้นรูปเส้นในนาโนด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง	29
ภาพที่ 17 สารละลายที่เข้าเป็นเนื้อเดียวกันดีแล้ว	30
ภาพที่ 18 เครื่องเหวี่ยงแบบหมุนเคลือบ (Spin coating)	30

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 19 แผ่นฟิล์มก่อนการฉายแสง	31
ภาพที่ 20 แผ่นฟิล์มขณะฉายแสง	31
ภาพที่ 21 แผ่นฟิล์มขณะฉายแสง	32
ภาพที่ 22 แผ่นฟิล์มที่ผ่านการฉายแสง 10 วัน	32
ภาพที่ 23 แผ่นฟิล์มที่ผ่านการฉายแสง 20 วัน	33
ภาพที่ 24 เครื่องวัดการดูดกลืนแสง	33
ภาพที่ 25 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน	34
ภาพที่ 26 เครื่องวิเคราะห์หาชนิด และปริมาณของสารด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี	35
ภาพที่ 27 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	36
ภาพที่ 28 ชิ้นงานก่อนการฉาบผิวด้วยทองคำ	34
ภาพที่ 29 ชิ้นงานที่ผ่านการฉาบผิวด้วยทองคำ	37
ภาพที่ 30 กราฟ DTA-TGA ของเส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP	38
ภาพที่ 31 กราฟ FT-IR เส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP ก่อนเผาและหลังเผาแคลไซน์	40
ภาพที่ 32 กราฟ XRD ของเส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP ก่อนเผาและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	41
ภาพที่ 33 การดูดกลืนรังสีของตัวอย่างฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ ฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ที่เติมเส้นใยไททานเนียมไดออกไซด์	44
ภาพที่ 34 การดูดกลืนรังสีของตัวอย่างฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ ฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ที่เติมอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์ และพอลิเอทิลีนออกไซด์	44
ภาพที่ 35 กราฟแสดงอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของฟิล์ม	46
ภาพที่ 36 สเปกตรัมแสดง FTIR ของฟิล์มพอลิพรอพิลีนบริสุทธิ์ และฟิล์มตัวอย่างที่เติมไททานเนียมไดออกไซด์หลังจากผ่านการฉายแสงเป็นเวลา 20 วัน	47

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 37 สเปกตรัมแสดง FTIR ของฟิล์มพอลิพรอพิลีนบริสุทธ์ และฟิล์มตัวอย่างที่เติม พอลิเอทิลีนออกไซด์หลังจากผ่านการฉายแสงเป็นเวลา 20 วัน	48
ภาพที่ 38 อัตราการสูญเสียน้ำหนักของแผ่นฟิล์ม	49
ภาพที่ 39 ภาพ SEM ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม PCV+3wt.%TiO ₂ nanofiber (ก) ก่อน การฉายแสง (ข) หลังการฉายแสง 20 วัน	51
ภาพที่ 40 ภาพ SEM ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม PCV+3wt.%TiO ₂ nano paticles (ก) ก่อนการฉายแสง (ข) หลังการฉายแสง 20 วัน	51
ภาพที่ 41 ภาพ SEM ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม PCV+3wt.%TiO ₂ paticles + 7.5wt% PEO (ก) ก่อนการฉายแสง (ข) หลังการฉายแสง 20 วัน	51

สารบัญตาราง

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 สารเคมี และวัสดุที่ใช้ในการวิจัย	26
ตารางที่ 2 เส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP ก่อนเผาและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	42

การเตรียมฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ย่อยสลายได้ด้วยเส้นใย
นาโนไททาเนียมไดออกไซด์

Preparation of degradable polyvinyl chloride by nano TiO_2 fibers

รวิวัฒน์ สร้อยทอง

Tawat Soitong

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จังหวัดเชียงใหม่

บทคัดย่อ

การศึกษานี้ได้ทำการขึ้นรูปเส้นใยนาโนเซรามิกไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง ความเป็นเนื้อเดียวกันของสารละลายไททาเนียมไอโซพรอปอกไซด์ (TIP) ในพอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) ถูกเตรียมโดยพอลิไวนิลไพโรลิโดน 0.45 กรัม ผสมในตัวทำละลายเอทานอล 10 มิลลิลิตร และไททาเนียมไอโซพรอปอกไซด์ 0.75 มิลลิลิตร ผสมในกรดแอสติค 1.5 มิลลิลิตร สารละลายถูกนำมาฉีดขึ้นรูปเป็นเส้นใยด้วยสภาวะความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 กิโลโวลต์และศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของเส้นใยนาโน ด้วยเครื่องวิเคราะห์ผลต่างเชิงความร้อน (DTA) และเครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเชิงความร้อน (TGA) จากนั้นตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันเคมี ด้วยเครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสงในช่วงรังสีอินฟราเรด (FT-IR) นอกจากนี้ได้ศึกษาการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบเฟสรูไทล์ผสมกับเฟสแอนาเทสของไททาเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 600 - 700 องศาเซลเซียส สุดท้ายการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเส้นใยนาโนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโนเซรามิกไททาเนียมไดออกไซด์อยู่ระหว่าง 80 - 40 นาโนเมตร หลังจากนั้นได้ทำการศึกษาการย่อยสลายด้วยแสงของฟิล์มคอมโพสิตพอลิไวนิลคลอไรด์ - พอลิเอทิลีนออกไซด์ - (อนุภาค และเส้นใย) ไททาเนียมไดออกไซด์ โดยจะถูกนำไปทดสอบวิเคราะห์สารโดยการดูดกลืนแสง (UV-VIS spectroscopy; UV-VIS) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (Differential scanning calorimetry; DSC) ตรวจสอบการวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของสารด้วยเทคนิคอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) ศึกษาหาอัตราการสูญเสียน้ำหนัก (%Weight loss) และศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM) ฟิล์มวัสดุผสม PVC- TiO_2 -PEO จะเตรียมโดยใช้ปริมาณไท

ทาเนียมไดออกไซด์ 1 และ 3 wt.% และพอลิเอทิลีนไดออกไซด์ 2.5, 5 และ 7.5 wt.% โดยวิธีกระบวนการหมุนเคลือบ (spin coating) เพื่อศึกษาการย่อยสลายด้วยแสง จากนั้นฟิล์มที่ได้นำมาทดสอบวิเคราะห์การดูดกลืนแสง พบว่าฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์มีช่วงการดูดกลืนแสง 200–250 นาโนเมตร และเมื่อใส่ไททาเนียมไดออกไซด์การดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นในช่วง 200–400 นาโนเมตร ส่งผลให้ช่วงการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นตามปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ แต่ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางด้านความร้อนมากนัก เมื่อทำการทดสอบหาหมู่ฟังก์ชันเคมีด้วยเครื่องวิเคราะห์หาชนิด และปริมาณของสารด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปพบว่าเมื่อเพิ่มเวลาการฉายแสงที่มากขึ้น จะทำให้หมู่คาร์บอนิล ซึ่งปรากฏพิกในบริเวณย่านความถี่ 1700–1750 ต่อเซนติเมตรจะมีปริมาณที่มากขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของหมู่คาร์บอนิลนั้น จะส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายทางแสงที่มากขึ้น

คำสำคัญ: พอลิไวนิลไพโรลิโดน อีเล็กโทรสปินนิ่ง นาโนไททาเนียมไดออกไซด์ พอลิไวนิลคลอไรด์ พอลิเอทิลีนไดออกไซด์ การย่อยสลายด้วยแสง

Abstract

In this work, titanium dioxide (TiO_2) ceramic nanofiber was prepared by electrospinning technique. A homogeneous solution of titanium(IV)isopropoxide (TIP) in poly(vinylpyrrolidone) (PVP) was prepared by contains 0.45 g PVP (in 10 ml ethanol) and 0.75 ml TIP (in 1.5 ml acetic acid). The solution were electrospun at 20 kV DC by maintaining tip to collector distance (TCD) of 10 cm and syringe rate at 0.5 ml/hr. The thermal behavior of the fiber was characterized by differential thermal analyzer (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) to obtain the calcination temperature range. It has been found that the rutile/anatase phase of titanium dioxide was mixed at temperature of 600 - 700 °C. Finally, the microstructure was characterized by a scanning electron microscope technique (SEM). The diameter of titanium dioxide ceramic nanofibers were in the range of 80 - 40 nm. After that, Photodegradation of polyvinyl chloride (PVC) ÷ (particle and fiber) titanium dioxide (TiO_2) – polyethyleneoxide (PEO) composite films were studied. Several techniques were performed to investigate the degradation of UV–VIS Spectroscopy (UV–VIS), differential scanning calorimeters (DSC), fourier transform infrared spectroscopy (FT–IR), prepared films such as weight loss monitoring and scanning electron microscopy (SEM). The film was prepared on a spin-coater machine. The neat PVC, PVC– TiO_2 and PVC– TiO_2 –PEO films were also prepared in a similar procedure, in order to compare their photocatalytic activities. The absorption was analyzed by UV–VIS technique. It was found that the UV–Vis absorption of the neat PVC film was interrupted above 200–250 nm, while all the PVC– TiO_2 composite films have obvious absorption over this threshold due to the addition dopants. However, the dopants of TiO_2 did not affected to the UV–Vis absorption when the PEO was added in the film, it was found that UV–Vis absorbs and glass transition temperature were decreased. FT–IR spectra showed the carbonyl group around 1700–1750 cm^{-1} . When the carbonyl group increase the degradation rate was increased.

Key words: poly(vinylpyrrolidone), electrospinning, titanium dioxide, polyvinylchloride, poly(ethylene oxide), photo-degradation

คำนำ

อุตสาหกรรมพลาสติกมีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาอุตสาหกรรม และเศรษฐกิจไทย เนื่องจากมีความเชื่อมโยงกับอุตสาหกรรมอื่นๆ อีกเป็นจำนวนมาก ทั้งอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ อาหารแปรรูป ชิ้นส่วนยานยนต์ เครื่องใช้ไฟฟ้า เครื่องแต่งกาย ฯลฯ ที่ล้วนใช้พลาสติกเป็นส่วนประกอบในการผลิตสินค้า พลาสติก/ถุงพลาสติกก็เป็นผลิตภัณฑ์ชนิดหนึ่งที่เป็นส่วนหนึ่งของอุตสาหกรรมพลาสติก และมีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมอาหารบรรจุภัณฑ์ เพื่อรักษาคุณภาพของสินค้า และเพื่อความสวยงาม (Davis และคณะ, 2006) สำหรับประเทศไทย ข้อมูลสำคัญพบว่า คนไทยมีการใช้ถุงพลาสติกเฉลี่ย 3 ใบต่อคน ในหนึ่งปีประเทศไทยจะมีขยะจากถุงพลาสติก 73,036.5 ล้านใบต่อปี ข้อสำคัญที่เราต้องนึกถึงอยู่เสมอ นั่นก็คือ ถุงพลาสติกจะต้องใช้เวลาในการย่อยสลายนานถึง 450 ปีและปริมาณการใช้งานก็สูงขึ้นตามปริมาณประชากรที่เพิ่มขึ้นในแต่ละปี ในทำนองเดียวกันของเหลือทิ้งที่มาจากผลิตภัณฑ์พลาสติกก็ย่อมมีปริมาณมากเป็นเงาตามตัว สมบัติของพลาสติกที่ย่อยสลายช้ากลายเป็นปัญหาไปทั่วโลก เพราะถ้าไม่มีการกำจัดที่ถูกต้องก็มักจะทับถมกันมากเรื่อยๆ ด้วยเหตุนี้จึงต้องมีการพัฒนาพลาสติกที่ย่อยสลายได้ (Degradable plastic) ในรูปแบบต่างๆ ขึ้นมา เคสติดล้ออยู่ที่การผสมพลาสติกด้วยสารเคมีที่สลายตัวได้ด้วย แสง แดง แบคทีเรีย หรือสารเคมีอื่นๆ (Ammal และคณะ, 2010)

พลาสติกพีวีซี (PVC) หรือ พอลิไวนิลคลอไรด์ (polyvinyl chloride) มีการนำไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง โดยพอลิไวนิลคลอไรด์ มีองค์ประกอบเป็น คลอรีน (Cl) คาร์บอน (C) และ ไฮโดรเจน (H) ซึ่งคลอรีนเป็นผลผลิตที่ไม่ได้มาจากน้ำมันซึ่งแตกต่างจากพลาสติกชนิดอื่นๆ มีการนำพอลิไวนิลคลอไรด์มาใช้เป็นจำนวนมาก เนื่องจากสามารถนำมาผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีความแข็ง หรือยืดหยุ่น มีสีหรือโปร่งใส ไม่ว่าจะเป็นมาผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์อาหารและยา และยังสามารถนำมาใช้ผลิตเป็นกรอบประตูหน้าต่าง สายเคเบิล (Mark และคณะ, 1985)แต่อย่างไรก็ตามเมื่อผลิตภัณฑ์หมดอายุการใช้งานก็จะกลายเป็นปัญหาด้านมา เนื่องจากพอลิไวนิลคลอไรด์เป็นพลาสติกประเภทไม่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ (non-biodegradable) และการนำมารีไซเคิล (recycle) ให้ผลไม่คุ้มค่าทางเศรษฐกิจซึ่งส่งผลให้กลายเป็นขยะที่ถูกทิ้งอยู่ตามที่ทิ้งขยะ โดยปกติการกำจัดขยะมักใช้วิธีการเผาแม้การกำจัดด้วยวิธีการเผาจะสะดวกและให้พลังงานกลับมา ซึ่งก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมาก (Ren-De และคณะ, 2002, Ren-De และคณะ, 2003) ได้มีการพัฒนาพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ โดยการผสมด้วยแป้ง หรือเซลลูโลส แต่อย่างไรก็ตามมีจุดด้อยในการผลิตก็คือ วงจรการย่อยสลายต้องใช้เวลา และ การย่อยสลายเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้การมีสมบัติที่ด้อยลงในการนำไปใช้งาน (Nguyen และคณะ, 1992, Kaczmarek และคณะ, 2005) แต่อย่างไรก็ตามมีผลการวิจัยว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (photocatalysts) ผสมเข้ากับพลาสติกจะส่งผลให้เกิดการย่อยสลายอย่างรวดเร็วโดยไม่เกิดสารไดออกซิน (dioxins) และกระบวนการย่อยสลายเกิดได้ง่ายในสภาวะที่เป็นธรรมชาติ (ในที่โล่งและมีแสงยูวี) (Chakrabarti และคณะ, 2008, Cho และคณะ, 2001)

อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ได้รับการศึกษาว่ามีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในกระบวนการย่อยสลายไม่ว่าจะเป็น สารประกอบอินทรีย์ ไม่ว่าจะเป็นสี สารซักฟอก ในน้ำ หรือในอากาศ (Wang, 2012) และยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายของพอลิเมอร์เช่น พอลิเอทิลีน

(polyethylene) พอลิสไตรีน (polystyrene) และอื่นๆ (Chakrabarti และคณะ, 2008, Cho และคณะ, 2001, Sung และคณะ, 2006) โดยไททาเนียมไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยาได้ดีเมื่อมีออกซิเจนอยู่ด้วย เช่น O_2 , $HO_2^\bullet$ และ $OH^\bullet$ ซึ่งได้จากน้ำ หรือออกซิเจนทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันภายใต้รังสียูวี ซึ่งจะเหนี่ยวนำให้เกิดการแตกตัวของสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ (Ohtani และคณะ, 1989) อย่างไรก็ตามการย่อยสลายของพอลิไวนิลคลอไรด์ก็ใช้เวลานานเนื่องจากการย่อยสลายจะเกิดขึ้นได้เฉพาะบริเวณผิวของไททาเนียมไดออกไซด์เท่านั้น เนื่องจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนทำให้ผิวสัมผัสของอนุภาคนาโนและเนื้อพอลิเมอร์ลดลงความสามารถในการย่อยสลายก็ลดลง และการย่อยสลายจะเกิดเฉพาะบริเวณผิวของพอลิเมอร์เท่านั้น เนื่องจากบริเวณผิวของพอลิเมอร์สัมผัสกับแสงยูวี และออกซิเจนหรือน้ำ (Ohtani และคณะ, 1989, Mina และคณะ, 2009) ในการทดลองนี้จึงสนใจเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับนาโนไททาเนียมไดออกไซด์โดยการขึ้นรูปเป็นแบบเส้นใยนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง ซึ่งจากหลายการทดลองศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งพบว่ามีความสามารถในการย่อยสลายได้ดีขึ้น โดยเฉพาะในน้ำเสีย (Wang และคณะ, 2012) และการเกาะตัวกันน้อยลง แต่อย่างไรก็ตามยังไม่มีใครนำศึกษาการย่อยสลายของพอลิเมอร์เป็นหลัก และเพื่อเพิ่มอัตราการย่อยสลายของพอลิไวนิลคลอไรด์ ในการทดลองนี้จะทำการปรับปรุงสมบัติอัตราการย่อยสลายของพอลิไวนิลคลอไรด์ โดยการทำการผสมเส้นใยนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ด้วย Polyethylene oxide (PEO) เพื่อเพิ่มความสามารถในการย่อยสลายได้ด้วยแสง เนื่องจากเมื่อ PEO แตกตัวจะได้ฟรีเรดิคัล ($OH^\bullet$) และสามารถเหนี่ยวนำให้พอลิไวนิลคลอไรด์เกิดการย่อยสลายได้เร็วขึ้น (Broska และคณะ, 1999, Kagiya และคณะ, 1976)

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียมฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ที่สลายได้ด้วยแสงโดยการเติมสารโลหะออกไซด์ (ไททาเนียมไดออกไซด์, TiO_2) เป็นตัวเร่งในการเกิดปฏิกิริยาด้วยกระบวนการหล่อ (Casting)
2. ศึกษาอัตราการย่อยสลายด้วยแสงเมื่อใช้ตัวเร่งในรูปของอนุภาคนาโน และเส้นใยนาโนไททาเนียมไดออกไซด์
3. ศึกษาการผลของการเติม Polyethylene oxide ทำให้ฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์เกิดการย่อยสลายได้เร็วขึ้น
4. ศึกษาสมบัติการย่อยสลาย สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผลิตได้
5. เพื่อตีพิมพ์เผยแพร่ผลการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการหรือตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารทางวิชาการระดับชาติหรือนานาชาติ

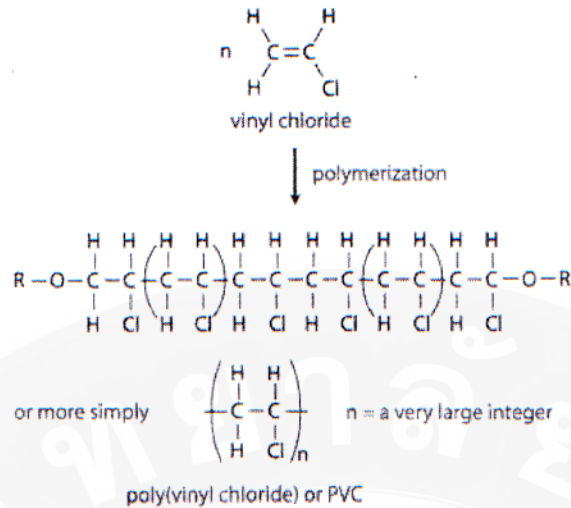
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เป็นองค์ความรู้ในการวิจัยต่อไปจะได้ประโยชน์จากองค์ความรู้ที่ได้จากการทดลอง ซึ่งสามารถสร้างงานวิจัย และพัฒนาบัณฑิต และบุคลากรให้มีความรู้ความสามารถในการวิจัยเกี่ยวกับวัสดุที่ย่อยสลายได้ นอกจากนี้องค์ความรู้ที่ได้สามารถนำมาพัฒนาผลิตภัณฑ์ในเชิงพาณิชย์โดยวัสดุที่ผลิตได้จะต้องมีสมบัติต่างๆไม่ด้อยกว่าวัสดุที่มีใช้อยู่ในปัจจุบัน
2. เป็นประโยชน์ต่อประชากรกลุ่มเป้าหมายผลงานวิจัยนี้บางส่วนจะถูกนำไปประยุกต์ใช้เพื่อพัฒนาการเรียนการสอนสำหรับนักศึกษาในระดับปริญญาตรีสาขาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ใช้เป็นส่วนประกอบหนึ่งของการเรียนการสอนใน รายวิชาวศ ๓๒๑ พอลิเมอร์ และการประยุกต์ และ วศ ๓๒๓ พฤติกรรมการไหล และการแปรรูปพอลิเมอร์
3. บริการความรู้แก่ประชาชนผลงานวิจัยที่ได้รับจากโครงการวิจัยนี้จะถูกนำมา เผยแพร่ในรูปแบบการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการในระดับชาติหรือนานาชาติพร้อมนำผลการวิจัยที่ได้ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ หรือนานาชาติ

การตรวจเอกสาร

1. พอลิไวนิลคลอไรด์ (POLYVINYL CHLORIDE)

พอลิไวนิลคลอไรด์ หรือ PVC เป็นพอลิเมอร์ที่สำคัญที่สุดในกลุ่มไวนิลด้วยกัน PVC มักมีลักษณะขุ่นทึบแต่ก็สามารถผลิตออกมาให้มีสีส่นได้ทุกสีเป็นฉนวนไฟฟ้าอย่างดี ตัวมันเองเป็นสารที่ทำให้ไฟดับจึงไม่ติดไฟ มีลักษณะทั้งที่เป็นของแข็งคงรูปและอ่อนนุ่มเหนียวจึงสามารถนำไปใช้งานได้อย่างกว้างขวาง PVC เตรียมได้จากมอนอเมอร์ไวนิลคลอไรด์ โดยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบรวมตัวดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิไวนิลคลอไรด์

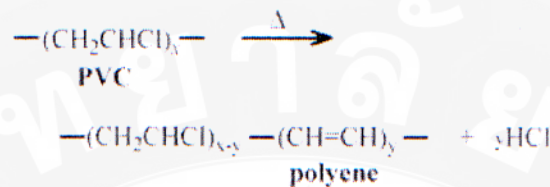
มีการใช้เทคนิคพอลิเมอร์ไรเซชัน ทั้งแบบบัลก์แบบอิมันชัน และแบบแขวนลอยในการเตรียม PVC แต่ส่วนใหญ่ จะใช้เทคนิคแบบแขวนลอยสำหรับกระบวนการผลิต PVC แบบบัลก์ แสดงดังรูป 2.11 ซึ่งมีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ไรด์มอนอเมอร์พร้อมตัวเริ่มปฏิกิริยา AIBN (azobisisobutyronitrile) 0.016% เข้าสู่ปฏิกิริยา พรีพอลิเมอร์ไรเซชัน ที่อุณหภูมิ 62 °C ความดัน 10 บรรยากาศ จะเกิดการเปลี่ยนแปลง เป็นพอลิเมอร์ประมาณ 10 % จากนั้นสารจะถูกส่ง ไปยังปฏิกรณ์ autoclave ใช้เวลาประมาณ 10-12 ชั่วโมงในการเกิดปฏิกิริยา ต่อจนได้การเปลี่ยนแปลง เป็นพอลิเมอร์ประมาณ 75 %

มีการใช้เทคนิคพอลิเมอร์ไรเซชัน ทั้งแบบบัลก์ แบบอิมันชัน และแบบแขวนลอย ในการเตรียม PVC แต่ส่วนใหญ่ จะใช้เทคนิคแบบแขวนลอย สำหรับกระบวนการผลิต PVC แบบบัลก์ มีการใช้พอลิเมอร์ไรด์มอนอเมอร์ พร้อมตัวเริ่มปฏิกิริยา AIBN (azobisisobutyronitrile) เข้าสู่ปฏิกิริยาพรีพอลิเมอร์ไรเซชัน ที่อุณหภูมิ 62 °C ความดัน 10 บรรยากาศ จะเกิดการเปลี่ยนแปลง เป็นพอลิเมอร์ประมาณ 10 % จากนั้นสารจะถูกส่ง ไปยังปฏิกรณ์ autoclave ใช้เวลาประมาณ 10-12 ชั่วโมง ในการเกิดปฏิกิริยาต่อจนได้ เป็นพอลิเมอร์ประมาณ 75 %

สำหรับพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอย (suspension) ที่เป็นที่นิยมใช้กันนั้น ไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์และน้ำ จะทำปฏิกิริยาที่ความดันประมาณ 15 บรรยากาศมอนอเมอร์จะเป็น หยดเล็กๆ ในน้ำมีขนาด 30 -130 μm มีการกวนและใช้คอลลอยด์ ป้องกันหยดมอนอเมอร์มารวมกันตัวอย่างของคอลลอยด์ป้องกัน (protective colloids) คือพอลิไวนิลแอลกอฮอล์, อนุพันธ์เซลลูโลส เช่น เมทิลเซลลูโลสโซเดียมคาร์บอกซี

เอทิลเซลลูโลส ฯลฯ อัตราส่วนน้ำต่อมอนอเมอร์อาจเป็น 1.5 ถึง 1.75 ในการพอลิเมอไรซ์จะเกิด HCl ขึ้นบางส่วนจึงต้องเติมเกลืออนินทรีย์ทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์ ควบคุม pH

PVC มีโครงสร้าง เป็นแบบอะแทกติกเป็นพลาสติกที่แข็ง เปราะ มีความหนาแน่นสูง 1.40 g/cm^3 เริ่มอ่อนตัวที่ 80°C เสื่อมสภาพได้ง่ายที่อุณหภูมิสูงกว่า 100°C หรือเมื่อโดนแสงแดด นานๆทำให้สีเข้มขึ้นภาพที่ 2 แสดงปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของ PVC



ภาพที่ 2 แสดงปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของพอลิไวนิลคลอไรด์

เนื่องจากพลาสติกพีวีซีแข็ง เปราะจึงมีการเติมพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) ลงไปผสมกับพีวีซีเพื่อให้ได้พีวีซี ที่อ่อน ดัดงอ ได้ง่ายไม่เปราะทำให้สามารถ นำไปใช้ประโยชน์ต่างๆได้มากขึ้น พลาสติกไซเซอร์ที่ใช้กันมากสำหรับพีวีซีคือ ไดออกทิลทาเลต (dioctyl phthalate, DOP)

ผลิตภัณฑ์ที่ทำจากพอลิไวนิลคลอไรด์ได้แก่ หนังสือซึ่งมีความอ่อนนุ่มกว่าหนังสือสำหรับหุ้มเบาะ เก้าอี้ หรือบุโต๊ะ เคลือบกระดาดและผ้ากระเป๋าลือ กระเป๋าเดินทาง กระเป๋าใส่สตางค์ รองเท้า เข็มขัด หุ้มสายไฟฟ้า สายเคเบิล หุ้มด้ามเครื่องมือ หุ้มหลอดเหล็ก ท่อน้ำ ท่อร้อยสายไฟฟ้า อ่างน้ำ ประตู หน้าต่างเป็นต้น (Hiemenz, 2007)

2. ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide)

ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารเก่าแก่ชนิดหนึ่งเท่ากับโลกของเรา และเป็น 1 ใน 50 ชนิดของสารที่ผลิตมากที่สุดทั่วโลก ลักษณะโดยทั่วไปมีสีขาว ทึบแสง เกิดเองตามธรรมชาติ ถูกจัดอยู่ในกลุ่มของสารสีที่มีประโยชน์และปลอดภัย ไม่ใช่สารที่อยู่ในกลุ่มของสารก่อมะเร็ง สารที่ก่อให้เกิดการกลายพันธุ์ สารที่ทำให้ตัวอ่อนในครรภ์เกิดความผิดปกติ หรือสารที่มีพิษ เป็นสารมีคุณสมบัติเป็น anti-oxidant ช่วยสะท้อนรังสียูวี และมีราคาไม่แพง จึงถูกนำไปใช้หลากหลายวงการ เช่น เป็นส่วนผสมสีขาวของยาเม็ด ยาสีฟัน สีทาอาคาร เครื่องสำอาง สบู่ และใช้ในระบบบำบัดมลพิษน้ำเสียและอากาศ

ประโยชน์ของไททาเนียมไดออกไซด์

ปัจจุบันไททาเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลาย เช่น ในระบบบำบัดน้ำเสีย หรือระบบบำบัดอากาศเสีย เนื่องจากสารแอคทีฟ (Active species : $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$) ที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของ

ออกซิเจน (Oxygen reduction) โดยอิเล็กตรอน (Photoexcited electron) และจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ (Water Oxidation) โดยโฮล (Photoexcited hole) จะมีความสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ดี อีกทั้งมีการประยุกต์ใช้ ไททาเนียมไดออกไซด์ในสีทาบ้าน เนื่องจากความสามารถในการสะท้อนแสงที่ดี ซึ่งการนำไททาเนียมไดออกไซด์ไปประยุกต์ใช้นั้น จำเป็นต้องคำนึงถึงคุณสมบัติทางกายภาพของ ไททาเนียมไดออกไซด์ เช่น โครงสร้าง (Phase structure), ขนาดอนุภาค (Particle size) และพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) และอื่นๆ ซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อกลไกการทำให้เกิดปฏิกิริยา

สมบัติของไททาเนียมไดออกไซด์

โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์มีอยู่ด้วยกัน 3 แบบ คือ โครงสร้างแบบอนาเทส (Anatase) แบบรูไทล์ (Rutile) และแบบบรูคไท์ (Brookite) แสดงดังรูปที่ 3 โดยไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอนาเทส จะมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกได้ดีกว่าโครงสร้างแบบรูไทล์ สาเหตุเนื่องมาจากการกลับมารวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮล เกิดได้ยากกว่าโครงสร้างแบบรูไทล์ ในขณะที่โครงสร้างแบบรูไทล์มีค่ารีแฟรคทีฟอินเดกซ์ (Refractive Index) สูงกว่าโครงสร้างแบบอนาเทส และมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง จึงเหมาะที่จะใช้เป็นตัวเติมเพื่อสะท้อนแสง โดยทั่วไปแล้ว โครงสร้างผลึกแบบอนาเทสและ รูไทล์เป็นที่นิยมนำมาศึกษา สำหรับการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก โดยโครงสร้างผลึกอนาเทสให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกรูไทล์ แต่อย่างไรก็ตาม ในบางปฏิกิริยาโครงสร้างผลึกรูไทล์หรือโครงสร้างผลึกผสมระหว่างแบบอนาเทสและแบบรูไทล์ (เช่น อนาเทส 70-75% และรูไทล์ 30-25%) ถูกรายงานว่าให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกอนาเทสบริสุทธิ์ โดยทั้งนี้ทั้งนั้นมีตัวแปรหลายอย่างที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของแต่ละโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ พื้นที่ผิวการกระจายตัวของรูพรุนขนาดของอนุภาคผลึกและที่สำคัญมากคือ วิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ ส่วนโครงสร้างแบบบรูคไท์ ยังไม่มีการศึกษากันมากนัก

นัก

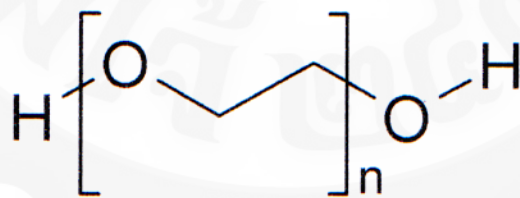


รูปที่ 3 โครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ (ก) อนาเทส (ข) แบบรูไทล์ และ (ค) แบบบรูคไท์

ขนาดอนุภาคของไททาเนียมไดออกไซด์ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก โดยไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดนาโน (Nano-sized) จะส่งผลให้อัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ทำให้อัตราการกลับมารวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮลภายในอนุภาค (Volume recombination) ลดลง ทำให้ประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกเพิ่มขึ้น อีกทั้งพื้นที่ผิวจำเพาะของไททาเนียมไดออกไซด์ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ (Chemical Adsorption) ตลอดจนความสามารถในการดูดกลืนแสง (Light Absorption) (Chawenget al.,2008)

3. พอลิเอทิลีนออกไซด์ (Polyethylene oxide)

เป็นเทอร์โมพลาสติกซึ่งถูกจัดอยู่ในกลุ่มพลาสติกวิศวกรรม พอลิเอทิลีนออกไซด์ ผลิตจาก Ethylene glycol จึงเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า Polyethylene glycol PEG หรือ Polyethylene glycol เป็นสารเคมีสังเคราะห์มีโครงสร้างดังรูปที่ 3 เนื่องจากสมบัติที่ดี เช่น มีความชอบน้ำสูง ทำให้สามารถนำไปผสมกับสารอื่นๆ ให้เพิ่มความชอบน้ำได้ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆที่เกิดจากสารประกอบดังกล่าว เช่น เครื่องสำอาง ครีม โลชั่น โดย PEG เองมีหลายชนิดแตกต่างกันไปตามน้ำหนัก เช่น PEG200, PEG300, PEG400 และ PEG600 เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลน้อยทำให้ลักษณะของมันเป็นไข เปรียบเทียบกับ PEG3350, PEG4500 และ PEG8000 ซึ่งมีลักษณะขุ่นคล้ายแว็กซ์ น้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นนี้จะส่งผลทำให้คุณสมบัติ เช่น ความสามารถในการละลายน้ำ การดูดความชื้น จุดเยือกแข็ง เปลี่ยนแปลงไปด้วย และด้วยความสามารถในการละลาย (solubility) และการเข้ากันได้ (compatibility) ที่หลากหลายทำให้มีการนำ PEG เข้ามาใช้ในการเตรียมยา และเครื่องสำอางในหลายๆสูตรตำรับ (Miyazaki et al., 2009)



รูปที่ 4 แสดงสูตรโครงสร้างของพอลิเอทิลีนออกไซด์

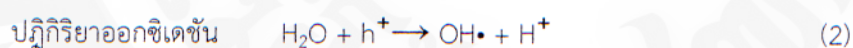
4.กลไกการย่อยสลายของพอลิเมอร์

การย่อยสลายของพอลิเมอร์ คือ พอลิเมอร์ที่ถูกออกแบบมาเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี ภายใต้สภาวะแวดล้อมที่กำหนดไว้เฉพาะ โดยก่อให้เกิดการสูญเสียสมบัติบางประการที่สามารถวัดได้ โดยใช้วิธีการทดสอบมาตรฐานที่เหมาะสมสำหรับพอลิเมอร์ และการใช้งานในช่วงเวลาหนึ่ง ผลการทดสอบสามารถนำมาใช้ในการระบุชนิด และประเภทของการย่อยสลายของพอลิเมอร์ และโดยทั่วไปสามารถแบ่งกลไกการย่อยสลายของพอลิเมอร์เป็น 5 ประเภท คือ (Ammala และคณะ, 2011)

4.1การย่อยสลายได้โดยแสง

การย่อยสลายโดยแสงมักเกิดจากการเติมสารเติมแต่งที่มีความไวต่อแสงลงในพอลิเมอร์ หรือสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชัน หรือพันธะเคมีที่ไม่แข็งแรง แตกหักง่ายภายใต้รังสียูวี อยู่ในโครงสร้าง เมื่อสารหรือหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสัมผัสกับรังสียูวีจะเกิดการแตกของพันธะ กลายเป็นอนุมูลอิสระ ซึ่งไม่เสถียร จึงเข้าทำปฏิกิริยาต่ออย่างรวดเร็วที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ แต่การย่อยสลายนี้จะไม่เกิดขึ้นภายในบ่อฝังกลบขยะ กองคอมโพสท์ หรือสภาวะแวดล้อมอื่นที่มีมืด หรือแม้กระทั่งพอลิเมอร์ที่มีการพิมพ์ด้วยหมึกที่หนาмаกบนพื้นผิวสมการการเกิดปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงเป็นดังสมการ (1)– (3)

สมการการเกิดปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง



เนื่องจากพอลิเมอร์จะไม่ได้สัมผัสกับรังสียูวีโดยตรง ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ

ก.การเกาะ หรือดูดติดผิว (Adsorption process) เป็นความสามารถของสารบางชนิดในการดึงโมเลกุล หรือคอลลอยด์ซึ่งอยู่ในของเหลว หรือแก๊สให้มาเกาะจับ และติดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ปรากฏการณ์เช่นนี้ เป็นการเคลื่อนย้ายสารจากของเหลว หรือแก๊สมายังผิวของของแข็ง หรือคอลลอยด์ เรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับ เรียกว่าตัวดูดซับ (Adsorbent) การเกาะ

จับของโมเลกุลบนผิวของสารอาจเกิดขึ้นด้วยแรงทางกายภาพ หรือด้วยแรงทางเคมี หรือทั้งสองอย่างรวมกัน ส่วนกระบวนการทางแสง การดูดซับจะเกิดจากแรงทางเคมีเป็นหลัก

ข. การฉายแสง (Irradiation process) เมื่ออนุภาคนิวเคลียสที่นำที่อนุภาคของแสง ซึ่งมีพลังงานเท่ากับ หรือสูงกว่าช่องว่างพลังงานตกระหว่างผิวหน้าอนุภาคนิวเคลียสที่นำทำให้เกิดอิเล็กตรอน (e^-) ถูกกระตุ้นเปลี่ยนที่อยู่จากวาเลนซ์แบนด์ ไปยังคอนดักชันแบนด์ ทำให้เกิดสภาวะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่วาเลนซ์แบนด์ เรียกว่า โฮล (Hole) ซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์ h_{vb}^+ ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปอยู่ในคอนดักชันแบนด์ แทนด้วยสัญลักษณ์ e_{cb}^- ซึ่งคู่อิเล็กตรอน และโฮล ที่เกิดขึ้น จะมีบทบาทในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชัน โดยอิเล็กตรอนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการลดออกซิเดชันสเตรต ทำให้ความเป็นพิษของสารอินทรีย์ลดลงได้ดังสมการ 4



ส่วนโฮล สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์ หรือไอออนต่างๆ ในน้ำได้ เช่นสมการ

2.10



การย่อยสลายได้โดยแสงเป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ใช้แสง ซึ่งในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบนี้เป็นแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) คือการเร่งที่ผิวหน้าระหว่างสถานะที่ต่างกันของระบบที่มีมากกว่าหนึ่งสถานะ โดยทั่วไปโมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับไว้บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โมเลกุลที่ถูกดูดซับจะเกิดการเปลี่ยนแปลงในแง่ของการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน และบางพันธะของโมเลกุลจะเริ่มสลาย

4.2 การย่อยสลายทางกล (Mechanical degradation)

การย่อยสลายทางกลโดยการให้แรงกระทำแก่ชิ้นพอลิเมอร์ ทำให้ชิ้นส่วนพอลิเมอร์แตกออกเป็นชิ้น ซึ่งเป็นวิธีการใช้โดยทั่วไป ในการทำให้พอลิเมอร์แตกเป็นชิ้นเล็กๆ เช่นกระบวนการบดพอลิเมอร์ในกระบวนการรีไซเคิล

4.3 การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidative degradation)

การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิเมอร์ เป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนลงในโมเลกุลของพอลิเมอร์ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติอย่างช้าๆ โดยมีออกซิเจนความร้อนหรือแสงยูวี และแรงทางกลเป็นปัจจัยสำคัญ เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide, ROOH) ในพอลิเมอร์ที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่งที่ทำหน้าที่เพิ่มความเสถียรแสง (Stabilizing additive) และความร้อนจะทำให้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ แตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระที่ไม่เสถียร และเข้าทำปฏิกิริยาต่อที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการแตกหัก และสูญเสียสมบัติเชิงกลอย่างรวดเร็ว แต่ด้วยเทคโนโลยีการผลิตที่ได้รับการวิจัยและพัฒนาขึ้น ในปัจจุบันทำให้พอลิโอฟิลีนเกิดการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนได้เร็วขึ้นภายในช่วงเวลาที่กำหนด โดยการเติมสารเติมแต่งที่เป็นเกลือของโลหะทรานซิชัน ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นอนุมูลอิสระ ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการแตกหัก และสูญเสียสมบัติเชิงกลรวดเร็วยิ่งขึ้น

4.4 การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolytic degradation)

การย่อยสลายของพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์ เช่น แป้ง พอลิเอสเทอร์พอลิคาร์บอเนต และพอลิยูรีเทน ผ่านปฏิกิริยาก่อให้เกิดการแตกหักของสายโซ่พอลิเมอร์ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท นั่นคือ ประเภทที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic hydrolysis) และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Non-catalytic hydrolysis) ซึ่งประเภทแรกยังแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ แบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากภายนอกโมเลกุลของพอลิเมอร์ จะเร่งให้เกิดการย่อยสลาย (External catalytic degradation) และแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์เองในการเร่งให้เกิดการย่อยสลาย (Internal catalytic degradation) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจากภายนอกมี 2 ชนิด คือ การเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์ต่างๆ เช่น Depolymerase, Lipase, Esterase และ Glycohydrolase ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางชีวภาพ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช่เอนไซม์ (Non-enzyme) เช่น โลหะแอลคาไลน์ (Alkaline metal) เบส (Base) และ กรด (Acid) ที่มีอยู่ในสภาวะแวดล้อมในธรรมชาติ ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางเคมี สำหรับ

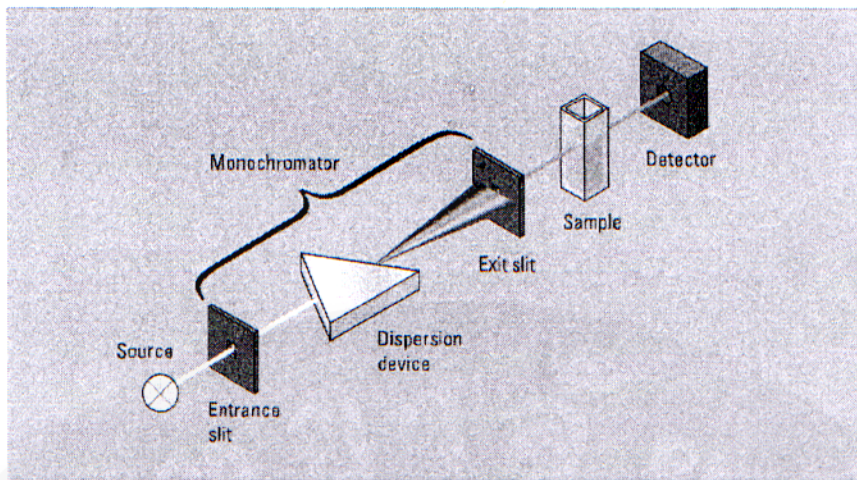
ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์นั้น จะใช้หมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl group) ของหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์ บริเวณปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ในการเร่งปฏิกิริยการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

4.5 การย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation)

การย่อยสลายของพอลิเมอร์จากการทำงานของจุลินทรีย์ โดยทั่วไปมีกระบวนการ 2 ขั้นตอน เนื่องจากขนาดของสายพอลิเมอร์ยังมีขนาดใหญ่ และไม่ละลายน้ำ ในขั้นตอนแรกของการย่อยสลายนั้นจึงเกิดขึ้นภายนอกเซลล์ โดยการปลดปล่อยเอนไซม์ของจุลินทรีย์ซึ่งเกิดได้ทั้งแบบใช้เอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะภายในสายโซ่พอลิเมอร์อย่างไม่เป็นระเบียบ (Endo-enzyme) และแบบเอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะที่ละหน่วยจากหน่วยซ้ำที่เล็กที่สุดที่อยู่ด้านปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ (Exo-enzyme) เมื่อพอลิเมอร์แตกตัวจนมีขนาดเล็กพอจะแพร่ผ่านผนังเซลล์เข้าไปในเซลล์ และเกิดการย่อยสลายต่อในขั้นตอนที่ 2 ได้ผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนสุดท้าย (Ultimate biodegradation) คือ พลังงาน และสารประกอบขนาดเล็กที่เสถียรในธรรมชาติ (Mineralization) เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ก๊าซมีเทน (CH_4) น้ำ เกลือ แร่ธาตุต่างๆ และมวลชีวภาพ

5. เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer; UV-Vis)

เครื่องวัดการดูดกลืนแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสง และค่าความเข้มของแสง ในช่วงรังสียูวี และช่วงแสงขาว ที่ทะลุผ่าน หรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณ และชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่าน หรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่างๆ ตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสงของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในระบุชนิด และปริมาณของสารต่างๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ (จินดาพร, 2557, Skoog, 2007)



ภาพที่ 5 แสดงส่วนประกอบของเครื่องวัดการดูดกลืนแสง

ส่วนประกอบของเครื่องวัดการดูดกลืนแสง

ก. แหล่งกำเนิดแสง แหล่งกำเนิดแสงจะต้องให้รังสีในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการอย่างต่อเนื่อง และคงที่ตลอดเวลา รวมทั้งมีความเข้มแสงที่มากพอด้วย แหล่งกำเนิดแสง มีหลายชนิดตามความยาวคลื่นแสงที่เปล่งออกมา ซึ่งต้องเลือกใช้ให้ถูกต้องเหมาะสมกับของเหลวที่นำมาวัดค่าดูดกลืนแสง ตัวอย่างแหล่งกำเนิดแสงช่วงยูวี ใช้หลอดไฮโดรเจน และหลอดซินอน ให้ความยาวคลื่นอยู่ในย่านความถี่ 160–380 นาโนเมตร ชนิดของสเปกโทรสโกปี UV molecular absorption และช่วงวิสิเบิลใช้หลอดทั้งสแตน ให้ความยาวคลื่นอยู่ในย่านความถี่ 240–2,500 นาโนเมตร ชนิดของสเปกโทรสโกปีเป็นแบบ UV visible/near-IR molecular absorption

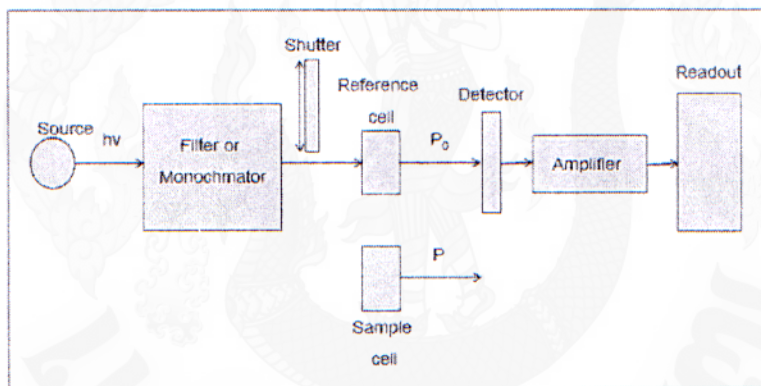
ข. ส่วนแยกความยาวคลื่น (Monochromator) ส่วนประกอบนี้เป็นส่วนที่ใช้ควบคุมแสงโดยจะทำให้แสงที่ออกมาจากต้นกำเนิดแสง ซึ่งเป็นพอลิโครเมติก ให้เป็นแสงโมโนโครเมติก ซึ่งเป็นแถบแสงแคบๆ หรือมีความยาวคลื่นเดียว โดยใช้ฟิลเตอร์ (กระจกสี) ปริซึม (Prism) หรือเกรตติง (Grating)

ค. เซลล์ที่ใส่สารตัวอย่าง (Cell sample) บางครั้งเรียกว่า คิวเวทท์ (Cuvettes) รูปแบบที่ใช้กันทั่วไป ได้แก่ เซลล์ที่ทำด้วยแก้วธรรมดา จะใช้ได้เฉพาะช่วงวิสิเบิล เพราะเนื้อแก้วธรรมดาถูกดูดกลืนแสงในช่วงยูวีได้ เซลล์ที่ทำด้วยซิลิกา และควอร์ต ใช้ได้ทั้งช่วงยูวี และวิสิเบิล

ง. อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ (Detector) ทำหน้าที่ในการวัดความเข้มของรังสีที่ถูกดูดกลืนโดยการแปลงพลังงานคลื่นรังสีเป็นพลังงานไฟฟ้า อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณที่ดีต้องมีสภาพความไวสูงคือแม้ปริมาณแสงจะเปลี่ยนไปเล็กน้อย ก็สามารถตรวจจับสัญญาณความแตกต่างได้ เครื่องวัดแสงที่ยังนิยมใช้กันอยู่ในปัจจุบัน คือ หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (Photomultiplier tube; PMT) และเครื่องวัดแสงชนิดซิลิกอนไดโอด (Silicon diode detector)

เครื่องวัดการดูดกลืนแสง ที่ใช้โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภทได้แก่

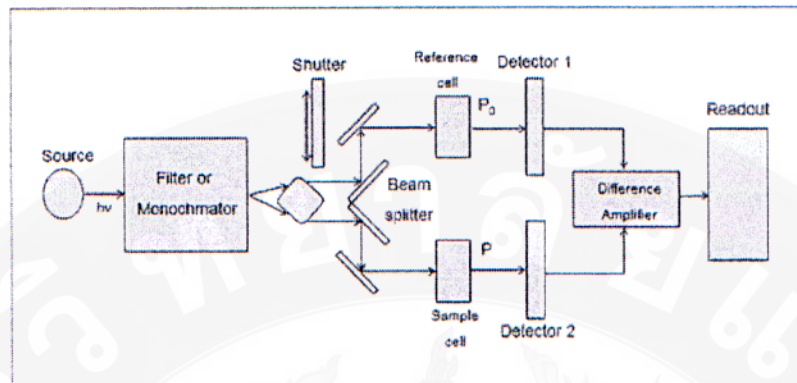
ก. Single-Beam spectrophotometer เมื่อลำรังสีออกจากแหล่งกำเนิดรังสีจะผ่านเลนส์โมโนโครเมเตอร์ที่เป็นเกรตติงผ่านสารตัวอย่าง แล้วจึงเข้าสู่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ เนื่องจากสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ประเภทนี้ ใช้ลำรังสีเพียงลำเดียวผ่านจากโมโนโครเมเตอร์ไปสู่สารละลายที่ต้องการวัดลำรังสีนี้จะไปสู่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณเลย การวัดแต่ละครั้งจึงต้องใช้เซลล์ 2 เซลล์ให้ลำรังสีผ่านสลับกัน



ภาพที่ 6 แสดงส่วนประกอบของเครื่องวัดการดูดกลืนแสง
แบบ Single-Beam spectrophotometer

ข. Double-Beam Spectrophotometer ลำรังสีจะผ่านโมโนโครเมเตอร์ 2 ครั้งด้วยกันทำให้ได้ลำรังสีความยาวคลื่นเดียวอย่างมีประสิทธิภาพ และความละเอียดมากขึ้น เมื่อออกจากช่องผ่านแสงออก (Exit slit) แล้วลำรังสีจะไปสู่อุปกรณ์ตัดลำรังสี (Beam chopper) แล้วก็สะท้อนไปผ่านสารตัวอย่าง ในขณะที่เดียวกันลำรังสีจะผ่านไปยังสารอ้างอิง ด้วยวิธีนี้ ลำรังสีลำเดียวที่ผ่านโมโนโครเมเตอร์จะถูกอุปกรณ์ตัดลำรังสีแยก

ออกเป็นลำรังสีสองลำที่มีความเข้มเท่ากันตลอดเวลาเมื่อลำรังสีทั้งสองนี้ไปตกกระทบ โฟโตทวีป ความแตกต่างของความเข้มจะกลายเป็นสัญญาณส่งต่อไปยังอุปกรณ์บันทึกสัญญาณต่อไป

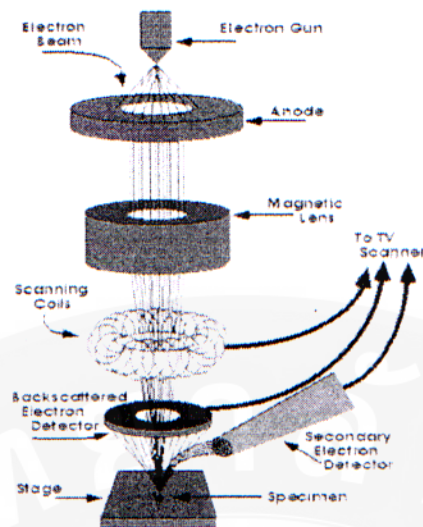


ภาพที่ 7 แสดงส่วนประกอบของเครื่องวัดการดูดกลืนแสง

แบบ Double-Beam spectrophotometer

6. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาที่ผิวหรือบริเวณส่วนลึกใกล้ผิวของวัสดุ โดยจะมีส่วนประกอบสำคัญ คือ ปืนอิเล็กตรอนซึ่งจะมีการเร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานประมาณ 20 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ถึง 40 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ จากนั้นจะมีเลนส์คอนเดนเซอร์ เลนส์ใกล้วัตถุ และที่สำคัญมีส่วนที่เรียกว่า ขดลวดแสกน (scanning coil) ซึ่งคอยส่องกราดลำอิเล็กตรอนลงบนชิ้นงาน แสดงดังภาพที่ 7 และเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบพื้นผิวของชิ้นงาน จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ อิเล็กตรอนสะท้อนกลับหรือรังสีอื่นๆ ที่ปลดปล่อยออกมาจากผิว ซึ่งจะถูกรวบรวมด้วยหัววัดแบบต่างๆ โดยจะทำการวัดแต่ละจุดที่มีการสแกน ซึ่งหลักการของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะมีบางส่วนที่มีลักษณะการทำงานคล้ายการสแกนภาพในโทรทัศน์ สำหรับกำลังขยายภาพนั้นจะพิจารณาจากกรอบสี่เหลี่ยม ซึ่งประกอบด้วยกลุ่มของเส้นตรงที่เรียกว่าเรสเตอร์ (raster) จะพบว่าเรสเตอร์ที่ถูกสแกนด้วยอิเล็กตรอนจะเล็กกว่าเรสเตอร์ที่ปรากฏบนจอภาพ



ภาพที่ 8 แผนภาพส่วนประกอบหลักที่สำคัญที่ประกอบขึ้นเป็น

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

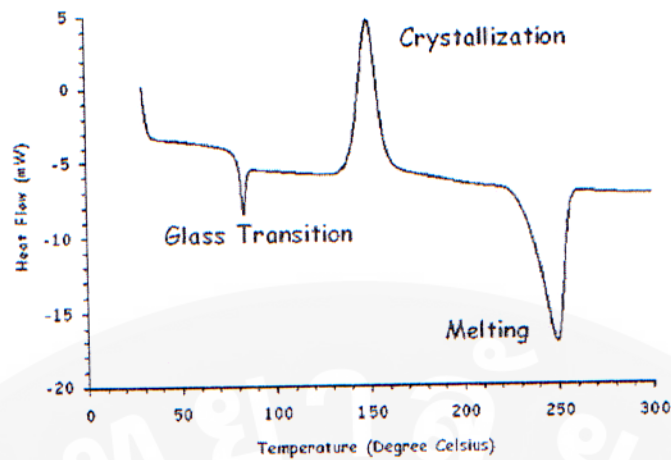
ในการสร้างภาพในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะใช้การตรวจจับอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากผิว ซึ่งได้จากอันตรกิริยาของลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิต่อชิ้นงานดังปรากฏในภาพที่ 9 ซึ่งแสดงแผนภาพของสิ่งที่เกิดขึ้น หรือลำอิเล็กตรอนตกกระทบชิ้นงาน โดยแปรเป็นสัญญาณต่างๆ ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

สำหรับการสร้างภาพส่วนใหญ่แล้ว ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะใช้สัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ และอิเล็กตรอนสะท้อนกลับ นอกจากนั้นแล้วสัญญาณของรังสีเอกซ์ที่ถูกปลดปล่อยสามารถนำมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุได้ (กอบวุฒิ, 2549)

ส่วนประกอบหลักของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่สำคัญมีดังต่อไปนี้

1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron source)
2. อิเล็กตรอนแมกเนติกเลนส์ (electromagnetic lens) หรือขดลวดทำหน้าที่ควบคุมการส่องกราดของลำอิเล็กตรอน
3. ปัมระบบสุญญากาศและควบคุมความดัน (control pressure lens system)
4. ช่องใส่ตัวอย่าง (specimen chamber)
5. ตัวตรวจวัดสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal detector)
6. อุปกรณ์สร้างภาพ (imaging devices)

DSC เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ทดสอบวัสดุโดยการวัดค่าพลังงานความร้อนและอุณหภูมิของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ หรือการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เช่น การหลอมเหลว การเปลี่ยนสถานะ การเปลี่ยนรูปผลึก การเกิดปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น โดยที่พื้นที่ใต้กราฟที่เกิดขึ้นจะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับการเปลี่ยนแปลงความร้อนของตัวอย่าง มีหลักการทำงาน คือ สารตัวอย่างและสารอ้างอิงที่เฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา ที่บรรจุในถ้วยอะลูมิเนียมขนาดเล็ก (ทองแดง หรือ แกรไฟต์ใช้สำหรับการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส) จะถูกให้ความร้อนในบรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นสมบัติทางความร้อนของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิในตัวอย่างจะถูกตรวจวัด และแปรผลปริมาณของตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์อยู่ในช่วง 0.5 - 1.0 มิลลิกรัมเทคนิค DSC สารตัวอย่าง และสารอ้างอิงจะถูกให้ความร้อนจากแหล่งพลังงานสองแหล่งที่แยกกันค่าพลังงานความร้อน ที่ใช้ในการรักษาอุณหภูมิของตัวอย่าง และสารอ้างอิงให้เท่ากันจะถูกบันทึกไว้เพื่อให้อุณหภูมิมีค่าเท่ากันตลอด เครื่อง DSC จะต้องใช้หลักการให้อุณหภูมิเท่ากัน คือถ้าสารตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน มีการดูดกลืนพลังงานทำให้อุณหภูมิของตัวอย่าง (T_s) ลดลงเมื่อเทียบกับอุณหภูมิของอ้างอิง (T_R) ดังนั้นเครื่องจะทำการชดเชยโดยการให้ความร้อนพลังงานไฟฟ้าให้กับสารตัวอย่างซึ่งเท่ากับจำนวนที่ดูดกลืนเข้าเปลี่ยนแปลงสถานะทำให้ $T_s = T_R$ ดังเดิมและค่าพลังงานการชดเชยถูกบันทึกไว้ ถ้าตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบคายความร้อนมีการคายพลังงานทำให้ T_s เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ T_R ดังนั้นเครื่องจะทำการชดเชยโดยให้ความร้อนจากพลังงานไฟฟ้าแก่สารอ้างอิง $T_s = T_R$ ดังนั้นกราฟ DSC หรือ Thermogram ได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง heat flow rate และอุณหภูมิแสดงในภาพที่ 10



ภาพที่ 10 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยDSC

จากเทอร์โมแกรมจะเห็นว่าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงของพลาสติก เกิดขึ้นเป็นช่วงมากกว่าที่จะเป็นค่าใดค่าหนึ่ง อย่างไรก็ตามในการรายงานผลจะรายงานเป็นอุณหภูมิค่าหนึ่งดังนี้ คือ อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) จะใช้ mid-point temperature ค่าอุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) และอุณหภูมิการหลอมผลึก (T_m) เป็น peak temperature เทคนิค DSC เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์และมีประยุกต์ในการใช้งานทางด้านพลาสติก ทั้งทางด้านวิเคราะห์ทางคุณภาพ และปริมาณ เช่น

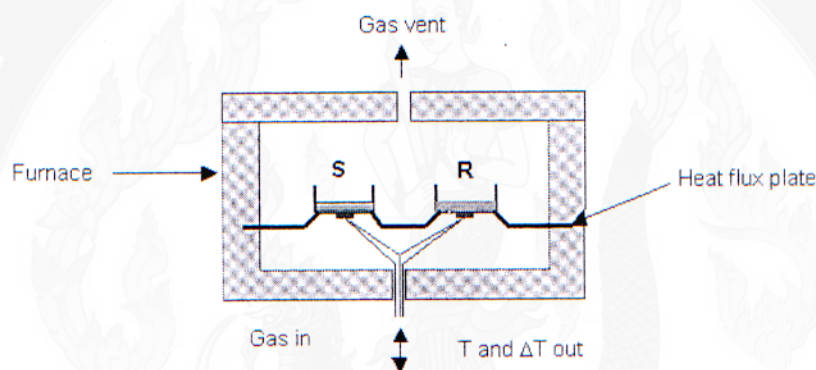
- ก. หาอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว
- ข. ศึกษาการหลอมเหลว หาค่า T_m และ ΔH_m
- ค. ศึกษาการเกิดผลึกหาค่า T_c และ ΔH_g
- ง. หาค่า % ความเป็นผลึก

เทคนิค DSC เป็นเทคนิคการวัดพลังงานที่แตกต่างจากการใส่พลังงานเข้าไปในสารตัวอย่างกับสารอ้างอิง เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิโดยที่พลังงานที่ใส่เข้าไปจะต้องควบคุมด้วย temperature program DSC curve เมื่อเกิด thermal transition คือการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหรือทางกายภาพจะมีผลทำให้เกิดความร้อนขึ้น (emission of heat หรือ exothermic) หรือดูดกลืนความร้อน (absorption of heat หรือ Endothermic) กับสารตัวอย่าง พลังงานความร้อนที่ต้องใส่เข้าไปกับสารตัวอย่างหรือกับสารอ้างอิงเพื่อทำให้อุณหภูมิของสารตัวอย่างและสารอ้างอิงเท่ากัน DSC จะวัดได้โดยตรงทั้งอุณหภูมิ และผลรวมของพลังงานของการเปลี่ยนแปลง (transition) หรือ heat of reaction (ธีรพงษ์, 2556)

หลักการพื้นฐานของ DSC คือ จะมีถาด (Pan) อยู่ 2 ถาด แสดงดังภาพที่ 11 ถาดแรกเป็นถาดที่บรรจุสารตัวอย่าง (sample pan) ส่วนถาดที่สองเป็นถาดอ้างอิง (reference pan) ซึ่งเป็นถาดเปล่าไปวางอยู่บนอุปกรณ์ให้ความร้อน (furnace) ชนิดเดียวกัน ซึ่งวางอยู่ข้างๆกันเมื่อเริ่มการทดลองจะเริ่มให้ความร้อนแก่ถาด

ทั้งสอง โดยเครื่อง DSC จะควบคุมอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้คงที่ (เช่น 10 องศาเซลเซียส ต่อ 1 นาที) แต่ที่สำคัญที่สุดก็คือเครื่อง DSC จะควบคุมให้อุณหภูมิทั้งสอง (การให้ความร้อนของภาตที่บรรจุสารตัวอย่างและของภาตอ้างอิง) เพิ่มอุณหภูมิภาตทั้งสองที่วางแยกกันด้วยอัตราการเพิ่มความร้อนที่เท่ากันตลอดทั้งการทดลอง (ธีรพงษ์, 2556)

สาเหตุที่ความร้อนของภาตทั้งสองจะเพิ่มด้วยอัตราที่ไม่เท่ากันก็คือภาตทั้งสองมีความแตกต่างกัน นั่นคือ ภาตตัวอย่างมีตัวอย่างพอลิเมอร์อยู่ข้างใน แต่ภาตอ้างอิงไม่มีสารตัวอย่างอยู่ข้างในทำให้ภาตตัวอย่างมีสารในปริมาณที่มากกว่าภาตอ้างอิงนั่นหมายความว่า อุปกรณ์ให้ความร้อนต้องให้ความร้อนกับภาตตัวอย่างมากกว่าที่ให้อาตอ้างอิงเพื่อที่จะคงอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้เท่ากัน ดังนั้นอุปกรณ์ให้ความร้อนที่อยู่ใต้ภาตตัวอย่างจะต้องทำงานหนักกว่าอุปกรณ์ให้ความร้อนที่อยู่ใต้ภาตอ้างอิงคือมันต้องให้ความร้อนมากกว่าและการวัดความแตกต่างของปริมาณความร้อนจาก อุปกรณ์ให้ความร้อนทั้งสองนี้ ก็คือหน้าที่หลักของเครื่อง DSC (บรรเลง, 2533)



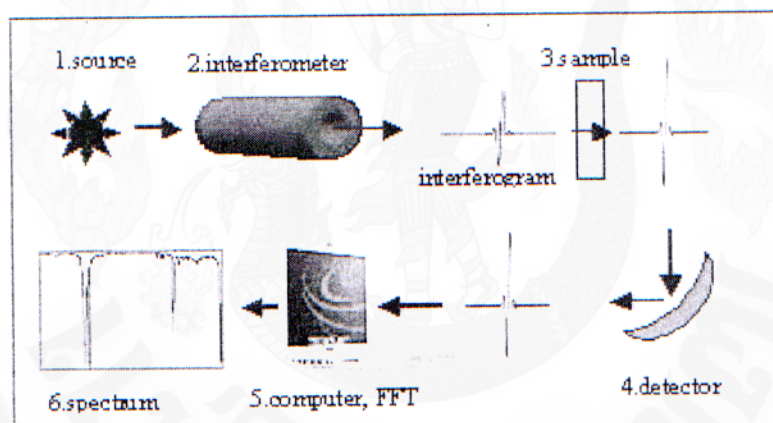
ภาพที่ 11 แผนภาพแสดงส่วนประกอบหลักของเครื่อง DSC

8. ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy)

FT-IR เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์วัสดุที่เป็นสารอินทรีย์ และอนินทรีย์ เทคนิคนี้เป็นวิธีการทาง spectroscopy ชนิดหนึ่งที่ศึกษาการดูดกลืนแสงของสารในย่านความถี่ของแสงโดยการวิเคราะห์โครงสร้างสารจะอาศัยการดูดกลืนที่แตกต่างกันของแต่ละโมเลกุลซึ่งโมเลกุลแต่ละชนิดจะมีการดูดกลืนช่วงคลื่นอินฟราเรดที่แตกต่างกันโดยช่วงเลขคลื่น (wavenumbers) 4000 - 1500 ต่อเซนติเมตร จะเป็นช่วงที่บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล เช่น -OH, C=O, N-H, CH₃ เป็นต้น และในช่วงเลขคลื่น 1500 - 400 ต่อเซนติเมตร เป็นช่วง the fingerprint region ซึ่งจะมีลักษณะของสเปกตรัมที่เฉพาะเจาะจงของสารแต่ละตัวแต่เนื่องจากจะมีพีคเกิดค่อนข้างเยอะดังนั้นการวิเคราะห์สเปกตรัมช่วงนี้ค่อนข้างยาก การนำเทคนิคนี้จะนำไปประยุกต์ใช้

กับอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับด้านวัสดุศาสตร์ เช่น พอลิเมอร์ช่วยในการจำแนกชนิดของพอลิเมอร์ และในด้านอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เนื่องจากเทคนิคนี้มีค่าใช้จ่ายค่อนข้างไม่แพงและรวมไปถึงชนิดของตัวอย่างสามารถวิเคราะห์ได้เกือบทุกชนิดดังนั้นจึงการนิยมนำเทคนิคนี้ในการตรวจวิเคราะห์หาโครงสร้างและองค์ประกอบของโมเลกุลรวมกับเทคนิคอื่นๆ

ส่วนประกอบเครื่อง FT-IR spectroscopy ที่สำคัญ แสดงดังภาพที่ 12 คือ เมื่อรังสีอินฟราเรดที่มีหลายความถี่จากแหล่งคลื่นรังสีอินฟราเรด ผ่านเข้าไปยังอินเทอร์โฟโรมิเตอร์ ลำแสงจะถูกแบ่งเป็น 2 ส่วน ส่วนที่เป็น beamsplitter ลำแสงครึ่งหนึ่งจะผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ และกระจกที่เคลื่อนที่ได้ด้วยความเร็วคงที่เมื่อลำแสงสะท้อนกลับมาที่ beamsplitter จะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกันหรือการแทรกสอดแบบหักล้างของแต่ละความยาวคลื่น เมื่อแสงผ่านสารตัวอย่างไปยังตัววัดสัญญาณ ที่อ่านได้ทุกความถี่พร้อมกันกับช่วงสแกนของกระจก โดยที่อัตราการสแกนตัววัดสัญญาณและความเร็วของกระจกที่เคลื่อนที่ได้จะถูกควบคุมให้มีความถูกต้องและคงที่เรียกสัญญาณอ้างอิงจากตัววัดสัญญาณที่เกิดจากหลอด He – Ne laser ว่า internal reference laser สัญญาณที่ตัววัดสัญญาณอ่านได้จะอยู่ในรูปอินเทอร์โฟแกรม



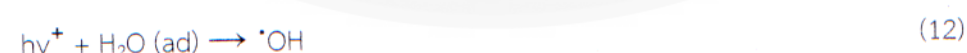
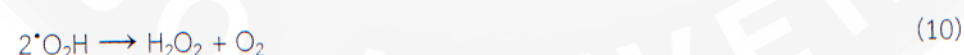
ภาพที่ 12 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่อง FT-IR

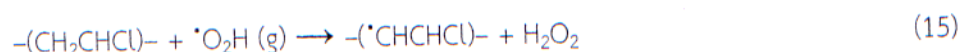
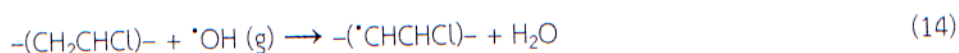
ข้อดีข้อเสีย FT-IR ให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็วและมีความไวสูง (โดยส่วนใหญ่จะใช้เวลาในการวิเคราะห์ประมาณ 1-5 signal-to-noise; S/N) อัตรา S/N จะแปรผันกับรากที่สองของปริมาณสัญญาณที่ตรวจวัดได้ทั้งหมดความไวของเครื่องตรวจวัดสามารถเพิ่มขึ้นได้ด้วยการเพิ่ม S/N ร่วมกับการเพิ่มจำนวนรอบของสแกนมีการใช้ circular optical aperture แทนที่ entrance slit ทำให้ลำรังสีมีขนาดมากกว่าแบบ dispersive ถึง 75-100 เท่ามีกำลังแสงสูงขึ้นเหมาะสำหรับตัวอย่างหรือเทคนิคบางเทคนิคที่มีข้อจำกัดของ

กำลังแสง นอกจากนี้ FTIR ยังให้ประสิทธิภาพในการแยกสสารรวมทั้งมีความถูกต้องไม่ต่ำกว่า 0.01 ต่อเซนติเมตร มีกลไกการทำงานที่ง่าย แต่ FT-IR มีข้อจำกัดในการเตรียมตัวอย่างซึ่งในบางเทคนิคที่ต้องใช้สารละลายที่ยื่นยอมให้รังสีทะลุผ่านและตัวอย่างจะต้องดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรด นอกจากนี้ เครื่องมือที่ใช้มีราคาค่อนข้างสูงและมีค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาสูง (Brian, 2011)

ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันได้มีการพัฒนาพลาสติกที่ให้อยู่สลายได้ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังที่กล่าวมาแล้ว เพื่อเป็นการรักษาสีแว่นล่อมให้ดีขึ้น โดยเทคนิคการย่อยสลายด้วยแสง หรือ Photodegradation เป็นเทคนิคที่นักวิจัยให้ความสนใจในการศึกษา (Ren-De และคณะ, 2002, Cho และคณะ, 2001) โดยเทคนิคนี้จะเป็นการทำให้สายโซ่ของโมเลกุลของพอลิเมอร์สั้นลงด้วย แสง และออกซิเจน หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า auto-oxidation ซึ่งในการเกิดปฏิกิริยา Mina และคณะ พบว่า TiO_2 เข้าทำปฏิกิริยากับ น้ำ และออกซิเจนในอากาศซึ่งจะได้ผลผลิตเป็น carboxylic หรือ hydro-carboxylic acids, esters หรือ aldehydes และ alcohols ซึ่งจะสามารถแตกตัวให้ฟรีเรดิคัล ($\text{OH}\cdot$) ซึ่งฟรีเรดิคัลจะทำให้พอลิเมอร์เกิดการย่อยสลายได้ (Mina และคณะ, 2009) นอกจากนี้ Cho (Cho และคณะ, 2001) ได้การศึกษากลไกการย่อยสลายของพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งพบว่า กลไกการย่อยสลายด้วยแสงของพอลิไวนิลคลอไรด์เป็นไปดังสมการ 6-21 ซึ่งหากการย่อยสลายสมบูรณ์จะได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ปล่อยออกสู่ธรรมชาติ





โดยไททาเนียมไดออกไซด์เมื่อได้รับความร้อน หรือแสงยูวีจะเกิดการแตกตัวให้ superoxide anion, singlet oxygen, hydroperoxyl radical และ hydroxyl radical ซึ่งจะทำหน้าที่เข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่พอลิเมอร์ที่อยู่ใกล้เคียง โดยพบว่าในการทำปฏิกิริยาต้องมีน้ำ และออกซิเจนเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย นอกจากนี้ Mina และคณะพบว่า TiO_2 เข้าทำปฏิกิริยากับ น้ำ และออกซิเจนในอากาศยังได้ผลผลิตเป็น hydroperoxide group ($-\text{CH}-\text{OOH}$) ซึ่งเป็นตัวริเริ่มที่ทำให้เกิดการย่อยสลายทั้งจาก ความร้อนและแสง โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของ Cho และคณะ ที่แสดงให้เห็นว่าเมื่อหมู่ hydroperoxide group ได้รับพลังงานจะทำให้เกิดฟรีเรดิคัลขึ้นได้ และช่วยให้เกิดการย่อยสลายของพอลิไวนิลคลอไรด์ได้ดีขึ้น (Cho และคณะ, 2001) โดย Ren และคณะ ได้มีการทดลองการย่อยสลายของพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยไททาเนียมไดออกไซด์พบว่าการให้แสงเป็นเวลา 300 ชั่วโมงพอลิเมอร์เกิดการย่อยสลายไปโดยไม่ก่อให้เกิดก๊าซ HCl ซึ่งเป็นก๊าซพิษที่เกิดจากการเผาพอลิไวนิลคลอไรด์เลย (Ren-De และคณะ, 2002) แต่อย่างไรก็ตาม Miyazaki ที่แสดงให้เห็นว่า TiO_2 ทำให้ผิวของพอลิพรอพิลีน (polypropylene) เกิดความเสียหายจากการได้รับรังสี UV เป็นเวลา 48 ชั่วโมง และเปอร์เซ็นต์การยึดตัวเพิ่มขึ้น และการย่อยสลายด้วยแสงจะเกิดขึ้นที่เฉพาะผิวของพอลิพรอพิลีนเท่านั้นไม่สามารถเกิดการย่อยสลายภายในได้เนื่องจากน้ำไม่สามารถซึมผ่านเข้าไปในเนื้อของพอลิเมอร์ได้ (Miyazaki

และคณะ, 2009) นอกจากนี้ (Esthappan และคณะ, 2012) ได้รายงานผลว่าปริมาณของ TiO_2 ไม่มีผลต่ออัตราการย่อยสลายของพอลิพรอพิลีน แต่การย่อยสลายของพอลิพรอพิลีนต้องใช้เวลาในการย่อยสลาย เนื่องจากว่าการย่อยสลายจะค่อยๆ เกิดจากผิวของพอลิพรอพิลีน แต่จากการทดลองของ (Kagiya และคณะ, 1976) พบว่า PEO สามารถเกิดการย่อยสลายได้ด้วย TiO_2 เกิดเป็น aldehyde ซึ่งสามารถแตกตัวให้ฟรีเรดิคัลซึ่งทำให้พอลิพรอพิลีนเกิดการย่อยสลายได้ ตามรายงานของ (Broska และคณะ, 1999) พบว่าเมื่อ PEO/PP เมื่อเกิดการย่อยสลายของ PEO ก็จะเป็นผลทำให้พอลิพรอพิลีนเกิดการย่อยสลายด้วยฟรีเรดิคัลที่เกิดขึ้นซึ่ง PEO เป็นพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการผสมกันได้ (blend) กับพอลิเมอร์ตัวอื่น โดยเฉพาะพอลิไวนิลคลอไรด์โดยไม่ทำให้สมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนเปลี่ยนไป นอกจากนี้ปัญหาที่ทำให้เกิดการย่อยสลายคือการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งส่งผลให้พื้นที่สัมผัสระหว่างอนุภาคนาโน และเนื้อพอลิเมอร์น้อยลง โดย (Sung และคณะ, 2012) พบว่า เมื่อขึ้นรูปไททาเนียมไดออกไซด์ให้อยู่ในรูปเส้นใยนาโนความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะดีขึ้น.และมีการเกาะกลุ่มกันน้อยกว่าอนุภาคนาโน โดยกระบวนการสังเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์ในปัจจุบันนี้ได้รับการศึกษาจากนักวิจัยต่างๆ โดยสามารถสังเคราะห์ได้ทั้งในรูปอนุภาค และรูปของเส้นใยนาโน โดยในการทดนี้จะทำการสังเคราะห์อนุภาคและเส้นใยนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ตามงานวิจัยของ Sung และคณะ คือ การเตรียมอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค sol-gel โดยใช้สารตั้งต้นคือ titanium tetraisopropoxide และการนำอนุภาคนาโนไททาเนียมไปละลายในสารละลาย polyacrylonitrile ก่อนทำการขึ้นรูปเป็นเส้นใยนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง

ซึ่งในการทดลองนี้จะเป็นการเตรียมฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ที่สามารถย่อยสลายได้โดยจะทำการปรับปรุงการย่อยสลายของพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยอนุภาคนาโนและเส้นใยนาโนไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อศึกษาความสามารถในการกระจายตัวของ ความสามารถในการย่อยสลายของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่เติมด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีรูปร่างต่างกัน นอกจากนี้ทำการปรับปรุงความสามารถในการย่อยสลายที่เกิดขึ้นจากภายในชิ้นตัวอย่างได้ด้วย โดยจากการทดลองของ Kagiya พบว่า PEO สามารถเกิดการย่อยสลายได้ด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งจะได้กรด และ aldehyde ซึ่งสามารถแตกตัวให้ฟรีเรดิคัล และทำให้พอลิพรอพิลีนสามารถเกิดการย่อยสลายได้รวดเร็วกว่าการใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว และทำให้เกิดการย่อยสลายจากภายในเนื้อพลาสติกแทนที่จะเกิดการย่อยสลายบริเวณผิวนอกพอลิพรอพิลีนเท่านั้น ในการทดลองนี้จะทำการผสมไททาเนียมไดออกไซด์ด้วย PEO ก่อนนำมาปรับปรุงสมบัติการย่อยสลายของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

1. สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้

สารเคมีต่างๆที่ใช้ในวิจัยแสดงในตารางที่ 1 ดังนี้

ตารางที่ 1 สารเคมีและวัสดุที่ใช้ในการวิจัย

ลำดับ	ชื่อสาร	บริษัท	เกรด/รุ่น
1	พอลิไวนิลโพรลิดอน	Sigma-Aldrich Pte., Ltd.	
2	ไทเทเนียมไอโซพรพอกไซด์	Sigma-Aldrich Pte., Ltd.	-
3	เม็ดพอลิไวนิลคลอไรด์	บริษัท Hymix จำกัด	
4	ไททาเนียมไดออกไซด์	Sigma-Aldrich Pte., Ltd.	
5	พอลิเอทิลีนออกไซด์	Sigma-Aldrich Pte., Ltd.	
6	เตตระไฮโดรฟูแรน	RCI Labscan Limited Co.,Ltd.	
7	เครื่อง Fourier Transform Infra- Red Spectroscopy Microscope (FTIR-Microscope)	Thermo Scientisic	Nicolet 6700
8	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope :SEM)	Jeol Techniecs Co., Ltd.	JMS 5410-LV
9	เครื่องทดสอบความแข็งแรงของวัสดุ (Universal testing machine)	Lloyd Co., Ltd.	LRX
10	วิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis; TGA)	METTLER TOLEDO Switzerland	DSC822e
11	วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน สารตัวอย่าง (Differential scanning	METTLER TOLEDO Switzerland	DSC822e

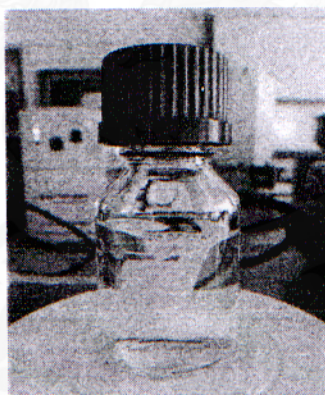
ลำดับ	ชื่อสาร	บริษัท	เกรด/รุ่น
	calorimetry; DSC)		
12	เครื่องเหวี่ยงแบบหมุนเคลือบ	(spin coating)	
13	เครื่องวัดความหนา	(Thicknessmeter)	
14	เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง	Scientific Promotion Co., Ltd.	BP210
15	เตาอบไฟฟ้า	Edu System Co., Ltd.	Binder

2. การดำเนินการวิจัย

2.1 การสังเคราะห์เส้นใยนาโนไททาเนียม

ก. การเตรียมสารละลายจากแหล่งพอลิเมอร์(Polymer source)

พอลิไวนิลไพโรลิโดนความเข้มข้น 9.5% (w/v) ผสมกับเอทานอลความเข้มข้น 10% (w/v) จากนั้นกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) อย่างสม่ำเสมอที่อุณหภูมิห้อง เป็นระยะเวลา 15 - 30 นาที จะทำให้ได้สารละลายที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน แสดงดังภาพที่ 13



ภาพที่ 13 สารละลายพอลิไวนิลไพโรลิโดนผสมเอทานอลที่ถูกกวนด้วยแท่งแม่เหล็กจนเป็นเนื้อเดียวกัน

ข. การเตรียมสารละลายจากแหล่งโลหะ (Metal source)

นาไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ความเข้มข้น 0.75% (w/v) ผสมกับกรดแอสติค 1.5% (w/v) เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์มีความไวต่อออกซิเจนจึงต้องเติมกรดแอสติคเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยา และต้องผสมภายในบรรยากาศไนโตรเจน แสดงดังภาพที่ 14



ภาพที่ 14 ผสมไททาเนียมไฮโดรฟรอกไซด์กับกรดแอซิติก

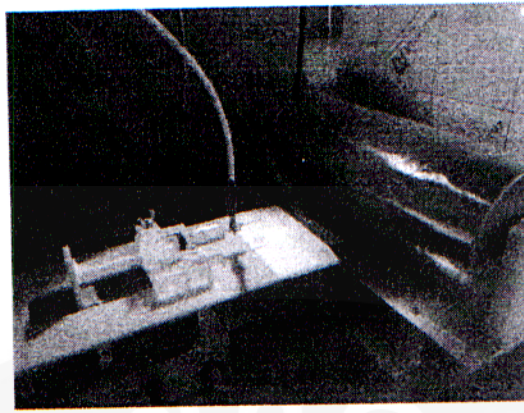
จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ทั้งหมดมาผสมกัน แล้วนำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กอีกครั้งเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน นำไปอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น ก่อนเข้าสู่กระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง แสดงดังภาพที่ 15



ภาพที่ 15 กำจัดฟองอากาศในสารละลายด้วยเครื่องอัลตราโซนิก

ค.การขึ้นรูปเส้นใยนาโนด้วยกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง

นำสารละลายที่เตรียมจากขั้นตอน ค บรรจุลงในกระบอกเข็มฉีดยาที่ติดด้วยเข็มโลหะ ติดตั้งเข็มบรรจุสารลงในเครื่องอิเล็กโทรสปินนิง ในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงจะใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 20 กิโลโวลต์ ระยะม้วนเก็บเส้นใยที่ใช้ 10 เซนติเมตร และหัววัสดุรองรับด้วยอลูมิเนียมฟอยล์ อัตราการฉีดของสารละลายจะถูกควบคุมที่ 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง หลังกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง นำเส้นใยที่ขึ้นรูปได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิไม่เกิน 90 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้ตัวทำละลายเอทานอลระเหยทั้งหมดแสดงดังภาพที่ 16



ภาพที่ 16 กระบวนการขึ้นรูปเส้นในนาโนด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง

นำเส้นใยที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูปเส้นในนาโนด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C นำเส้นใยที่ได้หลักการเผาไปการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนการวิเคราะห์พฤติกรรม การเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงในช่วงรังสีอินฟราเรด และศึกษา ลักษณะสัณฐานของเส้นในนาโนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

2.2 การเตรียมแผ่นฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ย่อยสลายได้

ก. การเตรียมวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ โททาเนียมไดออกไซด์ และพอลิเอทิลีน ออกไซด์

นำเม็ดพอลิไวนิลคลอไรด์ อนุภาค และ เส้นใย โททาเนียมไดออกไซด์ พอลิเอทิลีนออกไซด์ ผสมในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน เพื่อทำการละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน มาผสมกันในอัตราส่วน ต่างๆ ในการเตรียมสารละลาย ให้นำเม็ดพอลิไวนิลคลอไรด์ โททาเนียมไดออกไซด์ (0.5-3 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก) พอลิเอทิลีนออกไซด์ (2.5-7.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ผสมในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน ที่อัตราส่วน ใส่ในขวดที่มีฝาปิดแล้ว แล้วนำไปกวนด้วยเครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยไม่ให้สารละลายที่กวนโดนแสง เนื่องจากสารละลายอาจจะทำปฏิกิริยากับแสง และออกซิเจนแล้วเกิดการย่อยสลายก่อนที่จะนำไปขึ้นรูป ทำให้ผลที่ได้ออกมาได้ไม่ดีเท่าที่ควร จากนั้น นำสารละลายที่เข้ากันดีเป็นเนื้อเดียวกันแล้ว นำไปทำการสั่นด้วยระบบคลื่นอัลตราโซนิก (Ultrasonic cleaner) เพื่อโททาเนียมไดออกไซด์กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอแสดงดังภาพที่ 17



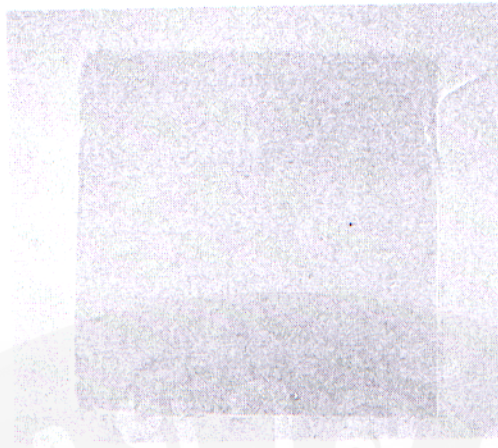
ภาพที่ 17 สารละลายที่เข้าเป็นเนื้อเดียวกันดีแล้ว

ข. การขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง

นำสารละลายที่ผสมเข้ากันดีแล้วมาขึ้นรูปแผ่นฟิล์มด้วยเครื่องเหวี่ยงแบบหมุนเคลือบ (Spin coating) โดยทำการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสม อ้างอิงจากงานวิจัยของ Changjun Y. และคณะ [2] ใช้ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ฉีดเข้าไปในเครื่องเหวี่ยงแบบหมุนเคลือบ (spin coating) โดยจะทำการหาความเร็วตั้งแต่ 500–2,500 rpm และหาเวลาในการขึ้นรูปตั้งแต่ 5–15 วินาที พบว่าที่ความเร็ว 2,000 RPM เวลาในการขึ้นรูป 10 วินาที มีความหนาเหมาะสมที่สุดในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์ม แผ่นฟิล์มที่ได้ออกมาจะมีความหนาประมาณ 20 ไมโครเมตรตามที่ต้องการ ดังนั้นในการทดลองต่อไปจะใช้สภาวะนี้ แสดงดังภาพที่ 18-19



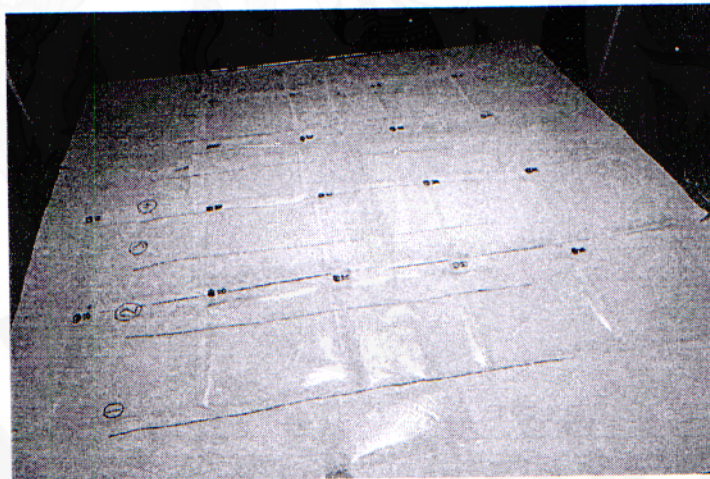
ภาพที่ 18 เครื่องเหวี่ยงแบบหมุนเคลือบ (Spin coating)



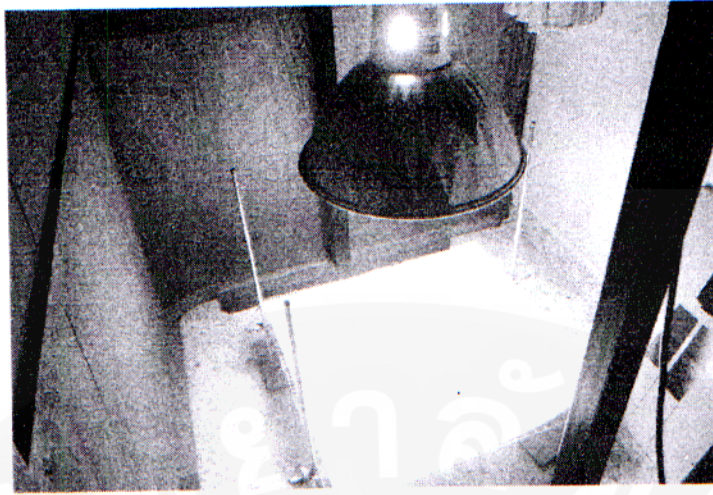
ภาพที่ 19 แผ่นฟิล์มก่อนการฉายแสง

การทดสอบการย่อยสลายทางแสง

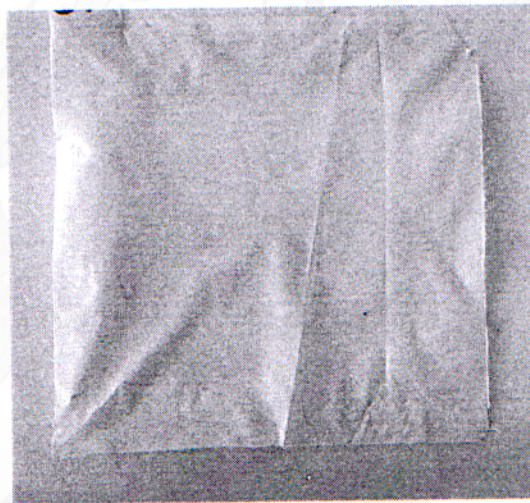
การย่อยสลายทางแสงได้ทำการทดลองภายใต้ หลอดรังสียูวี (PHILIPS (HDK 580 1HPI 400W BU HOOK), ค่าความสว่าง 200 แคนเดลาต่อตารางเซนติเมตร) ขนาด 400 วัตต์ โดยวางชั้นทดสอบห่างจาก หลอดไฟ 50 เซนติเมตร อุณหภูมิในการทดสอบ 35 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 20-23



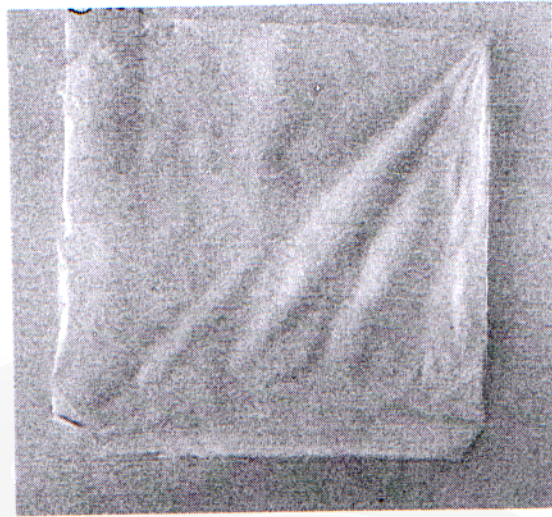
ภาพที่ 20 แผ่นฟิล์มขณะฉายแสง



ภาพที่ 21 แผ่นฟิล์มขณะการฉายแสง



ภาพที่ 22 แผ่นฟิล์มที่ผ่านการฉายแสง 10 วัน

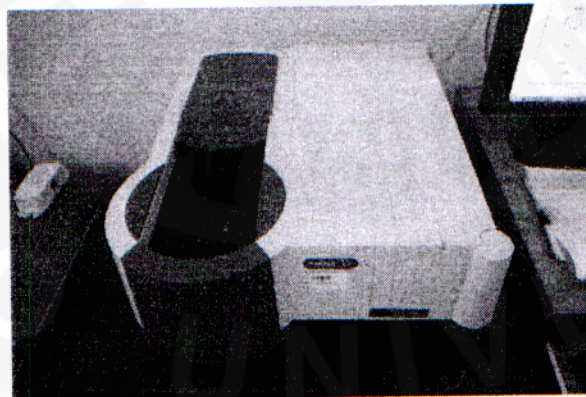


ภาพที่ 23 แผ่นฟิล์มที่ผ่านการฉายแสง 20 วัน

2.3 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

ก. การตรวจสอบหาช่วงการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุผสม ด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสง

การตรวจสอบวิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุผสม ด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสงดังภาพที่ 24 สามารถวิเคราะห์ได้ทั้ง ทางด้านคุณภาพ และปริมาณ โดยความยาวคลื่นของแสงที่ถูกดูดกลืนจะสามารถใช้ในการหาค่าความเข้มข้น และชนิดของสาร ในขณะที่ปริมาณการดูดกลืนแสง จะใช้ในการบอกปริมาณของสารที่นำมาวิเคราะห์ โดยจะทำการทดสอบฟิล์มวัสดุผสมก่อนการฉายแสง ตัดแผ่นฟิล์มให้มีขนาดประมาณ 2x2 เซนติเมตร วางในแท่งวางตัวอย่าง แล้วนำเข้าเครื่องวัดการดูดกลืนแสง ในช่วงเลขคลื่น 1000-200 ต่อเซนติเมตร

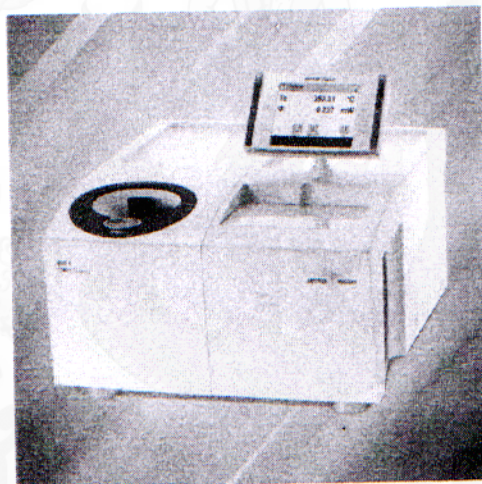


ภาพที่ 24 เครื่องวัดการดูดกลืนแสง

ข. การศึกษาความเป็นผลึก และการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของฟิล์มวัสดุผสม ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน

ในการทดสอบหาอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิไวนิลคลอไรด์ และวัสดุผสม ทำการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน ดังภาพที่ 25 ซึ่งเป็นเครื่องวัดอุณหภูมิ จากการเปลี่ยนแปลงความร้อนของตัวอย่างเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ หรือเวลา ทำให้ได้ข้อมูลทั้งทางด้านคุณภาพ และปริมาณ ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ และเคมี การเปลี่ยนแปลงนี้เกี่ยวข้องกับกระบวนการดูด หรือคายความร้อน หรือการเปลี่ยนแปลงความจุความร้อน (Heat capacity) จึงนำมาใช้เพื่อศึกษาสมบัติที่เป็นลักษณะพิเศษของวัสดุต่างๆ โดยสามารถกำหนดช่วงอุณหภูมิการวิเคราะห์ และอัตราการเพิ่ม หรือลดอุณหภูมิได้ภายใต้การควบคุมการทำงานด้วยระบบคอมพิวเตอร์

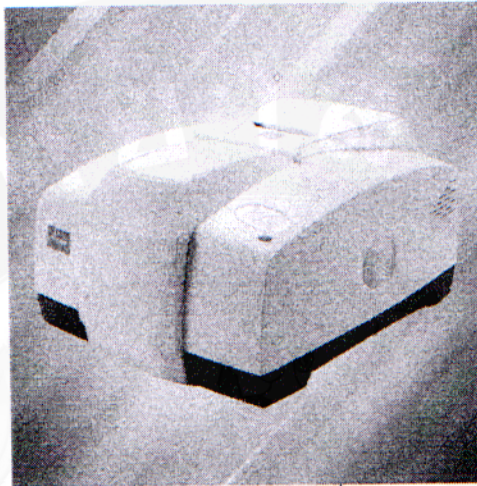
ในการทดสอบ นำชิ้นงานก่อนการฉายแสง ตัดให้มีขนาดประมาณ 2×2 เซนติเมตร โดยให้น้ำหนักชิ้นงานอย่างต่ำ 10–15 มิลลิกรัม กำหนดให้อุณหภูมิเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้อง ถึงอุณหภูมิสุดท้าย 200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยสนใจศึกษาอุณหภูมิการหลอมเหลว



ภาพที่ 25 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน

ค. การตรวจสอบหมึกฟุ้งก่ขึ้นเคมี ด้วยเครื่องวิเคราะห์หาชนิด และปริมาณของสาร ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคป

การตรวจสอบหมึกฟุ้งก่ขึ้นเคมี ด้วยเครื่องวิเคราะห์หาชนิด และปริมาณของสารด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคป ทำการทดสอบฟิล์มวัสดุผสมที่ผ่านการฉายแสงเป็นเวลา 0, 10 และ 20 วัน ตัดชิ้นงานให้มีขนาด 2 x 2 เซนติเมตร ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 ต่อเซนติเมตร



ภาพที่ 26 เครื่องวิเคราะห์หาชนิด และปริมาณของสาร ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคป

ง. การศึกษาหาอัตราการสูญเสียน้ำหนักของฟิล์มวัสดุผสม

การศึกษหาอัตราการสูญเสียน้ำหนักของฟิล์มวัสดุผสม จะทำการวิเคราะห์โดยการทำการวัดน้ำหนักของแผ่นฟิล์มในระหว่างการฉายแสง แล้วนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักจากสมการ 22 แล้วนำไปพลอตกราฟ เพื่อทำการเปรียบเทียบกับฟิล์มวัสดุผสมตัวอื่นๆ วิธีการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักหาได้จาก ชั่งน้ำหนักเริ่มต้นหรือน้ำหนักก่อนการฉายแสง และมาลบกับน้ำหนักที่แท้จริงหรือน้ำหนักที่ผ่านการฉายแสงในแต่ละวัน หาคำนวณด้วยน้ำหนักเริ่มต้นคูณด้วยร้อยละ จะได้เปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักที่ต้องการ

สูตรการคำนวณเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนัก

$$\text{เปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนัก} = \frac{\text{น้ำหนักเริ่มต้น} - \text{น้ำหนักที่เหลือ}}{\text{น้ำหนักเริ่มต้น}} \times 100 \quad (22)$$

ตัวอย่างการคำนวณเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนัก

น้ำหนักเริ่มต้น = 30 มิลลิกรัม

น้ำหนักที่เหลือ = 27 มิลลิกรัม

$$\text{จะได้ เปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนัก} = \frac{30-27}{30} \times 100 = 0.1 \%$$

ดังนั้น เปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักเท่ากับ 0.1 %

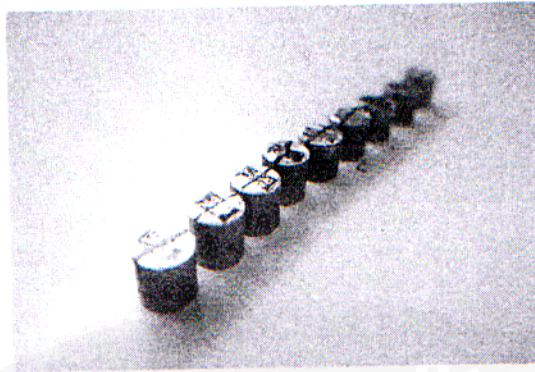
จ.การศึกษาลักษณะพื้นผิวการย่อยสลายของแผ่นฟิล์ม ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

แบบส่องกราด

การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของแผ่นฟิล์ม ทำการทดสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังภาพที่ 25 โดยนำแผ่นฟิล์มวัสดุผสมที่ผ่านการฉายแสงในเวลาต่างๆ มาศึกษาหาลักษณะการย่อยสลาย มาตัดให้มีขนาด 0.5×0.5 เซนติเมตร จากนั้นนำแผ่นฟิล์มก่อนการฉายแสง ผ่านการฉายแสง 10 และ 20 วัน มาติดด้วยเทปคาร์บอนกับแท่นวางตัวอย่างซึ่งทำมาจากทองเหลือง มีลักษณะเป็นแท่งกลม แล้วคาดด้วยเทปคาร์บอนทับอีกที เมื่อทำการติดชิ้นงานเรียบร้อยแล้ว จะนำมาทำการฉาบผิวด้วยสารตัวนำไฟฟ้าจำพวกประเภทโลหะ ในการทดสอบในครั้งนี้ ใช้ทองในการฉาบผิวดังภาพที่ 27-29 เพื่อเพิ่มสมบัติการนำไฟฟ้าให้กับชิ้นทดสอบโดยกระทำภายใต้สภาวะสุญญากาศ ในการศึกษาครั้งนี้จะใช้กำลังการขยายภาพที่ 1,000–5,000 เท่า



ภาพที่ 27 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



ภาพที่ 28 ชิ้นงานก่อนการฉาบผิวด้วยทองคำ



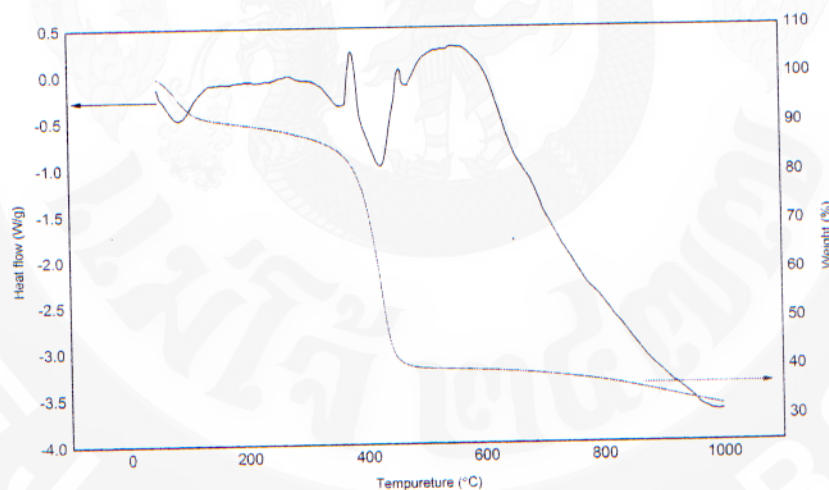
ภาพที่ 29 ชิ้นงานที่ผ่านการฉาบผิวด้วยทองคำ

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

1. การสังเคราะห์เส้นใยนาโนไททาเนียม

ก. ผลการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อน

จากผลการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของเส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP ได้กราฟ DTA แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงพลังงานกับอุณหภูมิ และกราฟ TGA แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลง (คิดเป็นเปอร์เซ็นต์) กับอุณหภูมิ แสดงดังภาพที่ 30 พบว่า กราฟ TGA เกิดการสูญเสียมวลจากความร้อนทั้งหมด 3 ครั้ง คือ ครั้งแรกที่อุณหภูมิ 50 ถึง 205 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับกราฟ DTA โดยเกิดปฏิกิริยาดูดพลังงานที่อุณหภูมิ 88.15 องศาเซลเซียส จะเป็นการสลายตัวของความชื้นและตัวทำละลาย เช่น น้ำและเอทานอล ครั้งที่สองจะเกิดการสูญเสียน้ำหนักมากที่สุดที่อุณหภูมิ 205 ถึง 530 องศาเซลเซียส เกิดการสูญเสียมวลร้อยละ 50.28 ซึ่งเป็นการสลายตัวของพอลิไวนิลไพโรลิโดน โดยกราฟ DTA เกิดปฏิกิริยาดูดพลังงานที่อุณหภูมิ 367.27 องศาเซลเซียส (Jamil และคณะ, 2012) และที่อุณหภูมิ 424.89 องศาเซลเซียส คาดว่าเกิดการสลายตัวของสารประกอบอะซิเตด (Suphankij และคณะ, 2013) และครั้งที่สามที่อุณหภูมิ 530 ถึง 900 องศาเซลเซียส เกิดการก่อดตัวของเฟสออกไซด์และเฟสรูโหล ซึ่งมีการเกิดปฏิกิริยาคายพลังงาน 2 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 379.13 องศาเซลเซียส คาดว่าเริ่มมีการเกิดผลึกของเฟสออกไซด์ และที่อุณหภูมิ 456.07 องศาเซลเซียส มีการฟอร์มตัวเป็นผลึกของเฟสออกไซด์มากขึ้น (Jamil และคณะ, 2012) ดังนั้น อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ คือ อุณหภูมิในช่วง 400 ถึง 900 องศาเซลเซียส



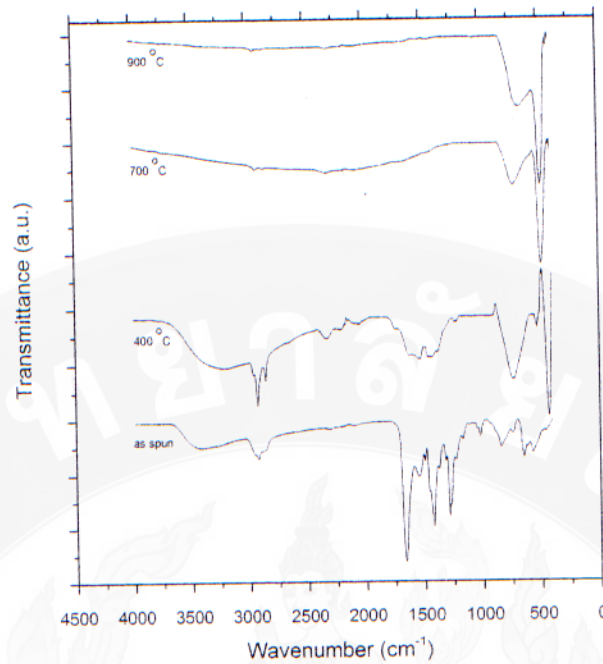
ภาพที่ 30 กราฟ DTA-TGA ของเส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP

ข. ผลการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงในช่วงรังสีอินฟราเรด

จากผลการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงในช่วงรังสีอินฟราเรดของสารละลายพอลิไวนิลไพโรลิโดน สารละลายไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ สารละลายไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ผสมกรดแอซิดิก เส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP ก่อนเผาและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในช่วงความถี่ $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ กราฟที่ได้เป็นความสัมพันธ์ระหว่างการส่งผ่านแสงในช่วงรังสีอินฟราเรดกับเลขคลื่น แสดงดังภาพที่ 31

เส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP ก่อนเผาแคลไซน์แถบการดูดกลืนใกล้เคียงกับสารละลายพอลิไวนิลไพโรลิโดน ปรากฏแถบการดูดกลืนที่ตำแหน่งเลขคลื่นระหว่าง $(3243-3626) \text{ cm}^{-1}$ มีพันธะ O-H เกิดขึ้น ตำแหน่งเลขคลื่นระหว่าง $(2809-2990) \text{ cm}^{-1}$ มีพันธะ C-H เกิดขึ้น ตำแหน่งเลขคลื่นระหว่าง $(1515-1714) \text{ cm}^{-1}$ มีพันธะ C=O เกิดขึ้น ตำแหน่งเลขคลื่นระหว่าง $(1348-1494) \text{ cm}^{-1}$ มีพันธะ C-H เกิดขึ้น และตำแหน่งเลขคลื่นระหว่าง $(1142-1328) \text{ cm}^{-1}$ มีพันธะ C-N เกิดขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะการผสมกันของสารตั้งต้น

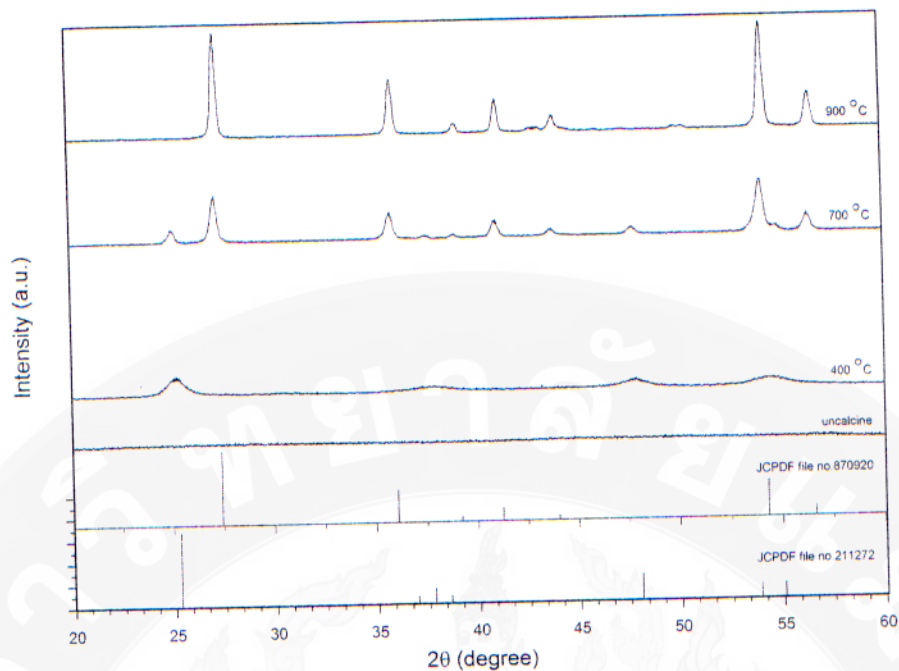
หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ปรากฏแถบการดูดกลืนที่ตำแหน่งเลขคลื่นระหว่าง $(2928-2937)$, $(2851-2867)$ และ $(1615-1632) \text{ cm}^{-1}$ โดยที่ตำแหน่ง $(1615-1632) \text{ cm}^{-1}$ เป็นการสั่นของกลุ่ม O-H ไฮดรอกซิล (Hydroxyl groups) ทั้งในสภาพเกิดเป็นพันธะและอิสระ อีกทั้งพีคที่ตำแหน่ง $(1615-1632) \text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงการสั่นของน้ำและพันธะ Ti-OH ซึ่งพีคนี้จะลดลงตามอุณหภูมิแคลไซน์ที่เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นได้ว่ากลุ่มของ O-H ใน TiO_2 สลายออกไปในระหว่างการแคลไซน์ ส่วนแถบการดูดกลืนที่ตำแหน่งเลขคลื่นระหว่าง $(2928-2937)$ และ $(2851-2867) \text{ cm}^{-1}$ เกิดการสั่นของพันธะ C-H ของส่วนประกอบที่เป็นสารอินทรีย์ พีคการดูดกลืนความถี่ในช่วง $(1000-1500) \text{ cm}^{-1}$ เป็นเส้นลายพิมพ์เฉพาะ (Fingerprint line) ของพันธะภายในสารอินทรีย์ จะพบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เท่านั้น และที่ส่วนปลายของสเปกตรัมพบแถบการดูดกลืนที่ตำแหน่งระหว่าง $(650-730) \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งอาจเป็นพันธะ Ti-O-O และที่ตำแหน่งระหว่าง $(450-600) \text{ cm}^{-1}$ เป็นพันธะของ Ti-O-Ti จะพบที่อุณหภูมิ 400, 700 และ 900 องศาเซลเซียส เหมือนกัน ดังนั้นโครงสร้างเฟสของ TiO_2 จึงปรากฏภายหลังการแคลไซน์ เส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ขึ้นไป (Mahata และคณะ, 2015)



ภาพที่ 31 กราฟ FT-IR เส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP ก่อนเผาและหลังเผาแคลไซน์

ค. ผลการวิเคราะห์พฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

จากผลการวิเคราะห์พฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP ก่อนเผาและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 900 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity) กับมุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (Diffraction angle) แสดงดังภาพที่ 32 พบว่า ที่ก่อนเผาโครงสร้างผลึกจะเป็นอสัณฐาน (Amorphous) เพราะพอลิไวนิลไพโรลิโดนยังไม่เกิดการสลายตัว เมื่อเริ่มเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส เกิดเฟสอานาเทสเพียงเฟสเดียว มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล โดยตรงกับพีค (2θ) เท่ากับ 25.281, 36.946, 37.800, 38.575, 48.049, 53.890 และ 55.060 ซึ่งตรงกับข้อมูลมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 21-1272 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส เกิดเฟสรูไทล์ผสมกับเฟสอานาเทส แต่ผลึกของเฟสอานาเทสจะลดลงเมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้น และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส จะเหลือแค่เฟสรูไทล์เพียงเฟสเดียว มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล โดยตรงกับพีค (2θ) เท่ากับ 27.434, 36.077, 39.188, 41.237, 44.040, 54.317 และ 56.622 ซึ่งตรงกับข้อมูลมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 87-0920 (Jamil และคณะ, 2012)



— เฟสแอนนาไทเทส (JCPDS file no. 21-1272)

— เฟสรูไทล์ (JCPDS file no. 87-0920)

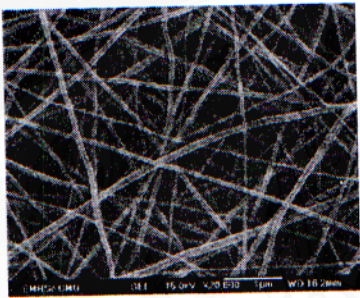
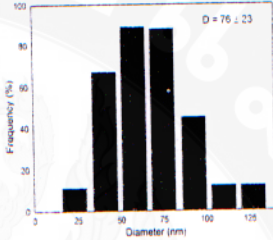
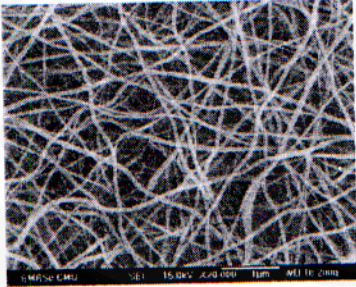
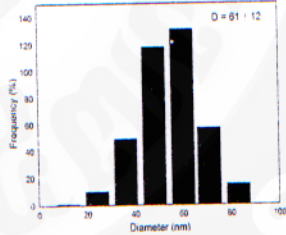
ภาพที่ 32 กราฟ XRD ของเส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP ก่อนเผาและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

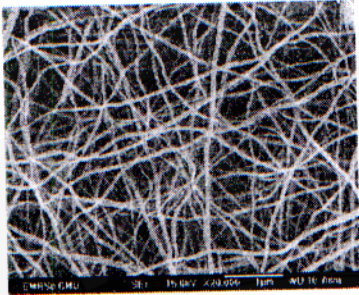
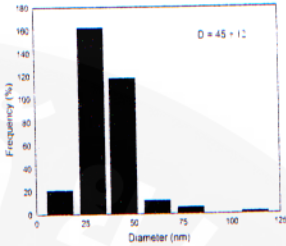
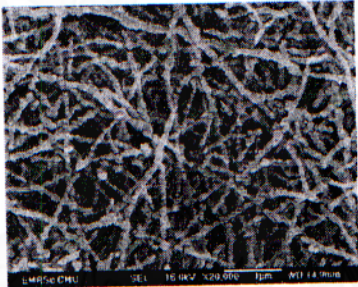
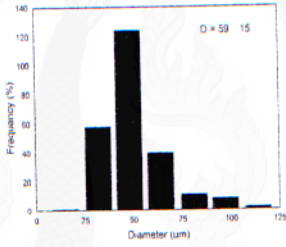
ค. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP โดยควบคุมตัวแปรอิเล็กโทรสปินนิ่งดังต่อไปนี้ คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 กิโลโวลต์ ระยะห่างของวัสดุรองรับ 10 เซนติเมตร และอัตราการฉีดของสารละลาย 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ทั้งก่อนเผาและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 2 พบว่า ก่อนเผาสีนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP เกิดเส้นใยต่อเนื่องมีขนาดใหญ่ ลักษณะของเส้นใยสม่ำเสมอ เส้นใยซ้อนทับกัน ไม่มีเม็ดบีดส์เกิดขึ้น และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 76 นาโนเมตร หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 700 องศาเซลเซียส เส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP เกิดเส้นใยต่อเนื่องมีขนาดเล็กลงเมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้น ลักษณะเส้นใยไม่สม่ำเสมอ เกิดจากการสลายตัวของพอลิไวนิลไพโรลิโดน ซึ่งไม่สามารถควบคุมอัตราการสลายตัวได้ เส้นใยบางบริเวณมีจึงขนาดใหญ่เกิดการซ้อนทับกับเส้นใยบริเวณอื่น ทำให้เส้นใยบางส่วนมีลักษณะแบน ไม่มีเม็ดบีดส์เกิดขึ้น เส้นใยไม่เกิดการหลอมหรือเย็บติดกัน และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 61 และ 45 นาโนเมตรตามลำดับ และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP เกิดเส้นใยต่อเนื่องแต่มีขนาดใหญ่ขึ้น เส้นใยมีลักษณะกลม เนื่องจากพอลิไวนิลไพโรลิโดนสลายไปจนหมด ซึ่งคาดว่าเป็น

ผลมาจากอุณหภูมิการเผาที่สูงขึ้นจนทำให้เกิดเป็นเกรนของไททาเนียม โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 59 นาโนเมตร

ตารางที่ 2 เส้นใยนาโนคอมโพสิต TiO_2/PVP ก่อนเผาและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

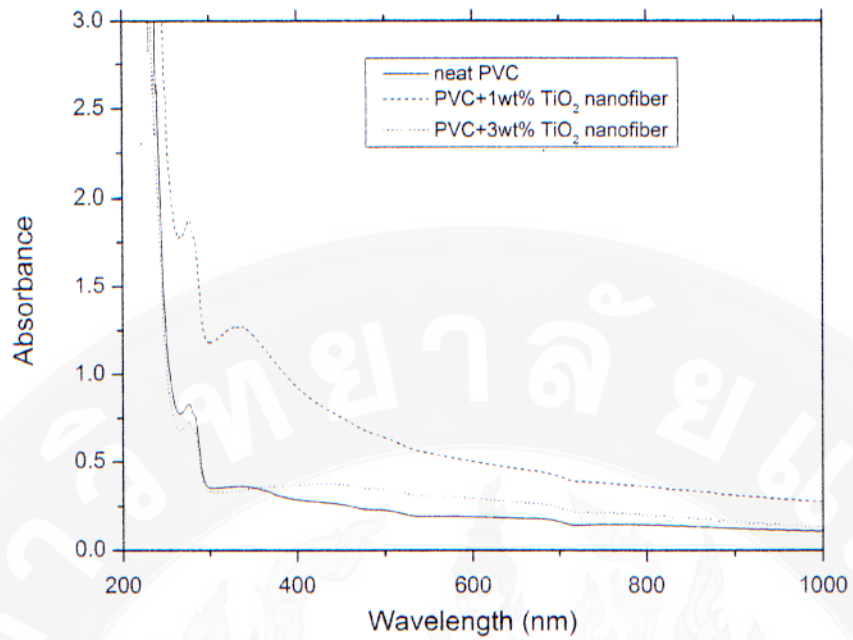
	ลักษณะสัณฐาน	การกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง
ก่อนเผาแคลไซน์		
เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่ 400 °C		

	ลักษณะพื้นฐาน	การกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง
แผ่นแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C		 D = 45 ± 12
แผ่นแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C		 D = 59 ± 15

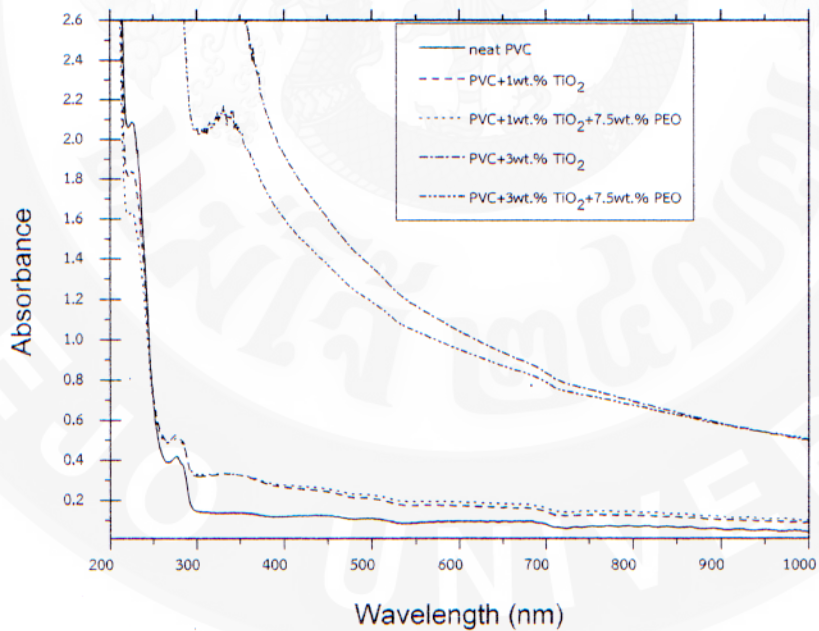
2.2 การศึกษาแผ่นฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ย่อยสลายได้

ก. ผลการวิเคราะห์สารโดยการดูดกลืนแสงของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ ฟิล์มวัสดุผสม

ในการศึกษาพฤติกรรมการดูดกลืนแสงของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ ฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ และฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วยไททาเนียมไดออกไซด์กับพอลิเอทิลีนออกไซด์ก่อนการฉายแสง ทำการทดสอบด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสงในช่วงเลขคลื่น 1000–200 ต่อเซนติเมตร แสดงดังภาพที่ 33-34



ภาพที่ 33 การดูดกลืนรังสีของตัวอย่างฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์
ฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ที่เติมเส้นใยไททาเนียมไดออกไซด์



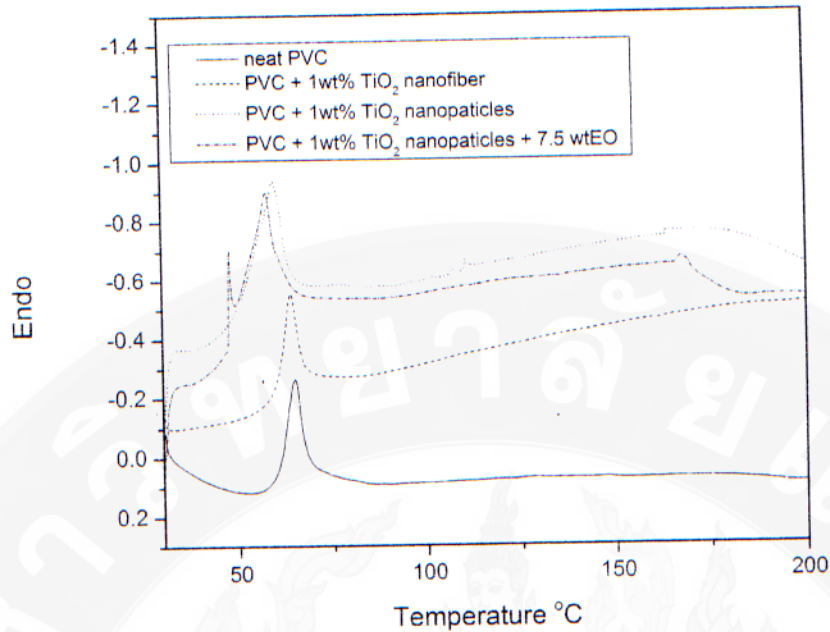
ภาพที่ 34 การดูดกลืนรังสีของตัวอย่างฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์

ฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ที่เติมอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ และพอลิเอทิลีนออกไซด์

จากภาพที่ 33-34 แสดงการทดสอบการดูดกลืนแสงช่วงยูวี วิถีเบลของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ ฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 1 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไททาเนียมไดออกไซด์ (อนุภาค และเส้นใย) ฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 1 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไททาเนียมไดออกไซด์ (อนุภาค) กับ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพอลิเอทิลีนออกไซด์ พบว่า ฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ มีการดูดกลืนแสงที่น้อยมาก ในช่วงระหว่าง 240–280 นาโนเมตร ส่วนฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไททาเนียมไดออกไซด์ (ทั้งชนิดอนุภาค และชนิดเส้นใย) และฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์กับ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพอลิเอทิลีนออกไซด์ จะมีช่วงการดูดกลืนรังสียูวีที่ดีขึ้น ในช่วงระหว่าง 270–300 นาโนเมตร ซึ่งแสดงว่าตัวอย่างนี้ ฟิล์มทั้งสองนี้มีการดูดกลืนแสงที่เพิ่มมากขึ้น เป็นเพราะฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์มีการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ลงไปช่วยในการดูดกลืนแสง แต่พอลิเอทิลีนออกไซด์ไม่ได้มีส่วนช่วยในการดูดกลืนแสงเพียงแต่ช่วยให้ไททาเนียมไดออกไซด์มีการกระจายตัวให้ดีขึ้นเท่านั้น เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์สร้างอนุมูลอิสระ เช่น อนุมูลอิสระไฮดรอกซิล (Sung และคณะ, 2006) จึงทำให้ฟิล์มที่ผสมไททาเนียมไดออกไซด์มีการดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้น และฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไททาเนียมไดออกไซด์ พบว่าเมื่อใส่อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นการดูดกลืนแสงก็เพิ่มขึ้นตามไปด้วย ในช่วงระหว่าง 320–350 นาโนเมตร แต่อย่างไรก็ตามการเติมเส้นใยนาโนไททาเนียมไดออกไซด์อัตราการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้นอาจเกิดจากการกระจายตัวที่ไม่ดีของเส้นใย และการแตกหักของเส้นใยระหว่างการเตรียมแผ่นฟิล์มซึ่งต้องมีการบดเส้นใยก่อน สำหรับฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไททาเนียมไดออกไซด์กับ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพอลิเอทิลีนออกไซด์ พบว่า เมื่อใส่พอลิเอทิลีนออกไซด์ลงไปกลับพบว่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงเล็กน้อย ซึ่งหากใส่ในปริมาณที่เยอะเกินไปจะทำให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสลดลง เนื่องจากอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่อยู่บริเวณผิวด้านบนจะไปขัดขวางแสง ทำให้แสงไม่สามารถทะลุถึงอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ชั้นที่ลึกลงไปของฟิล์มได้ ทำให้ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยอนุภาคแสงและปริมาณไฮดรอกซิลเรดิคัลลดลง และพอลิเอทิลีนออกไซด์ก็ไม่ได้ช่วยในการดูดกลืนแสง เพียงแต่ช่วยในการกระจายตัว และทำหน้าที่เป็นอิลาสโตเมอร์ทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์ยึดเกาะกันได้ดียิ่งขึ้น (Kensuke และคณะ, 2010)

ข. ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ และฟิล์มวัสดุผสม

ในการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ ฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมไททาเนียมไดออกไซด์ และฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมไททาเนียมไดออกไซด์กับพอลิเอทิลีนออกไซด์ ทำการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน

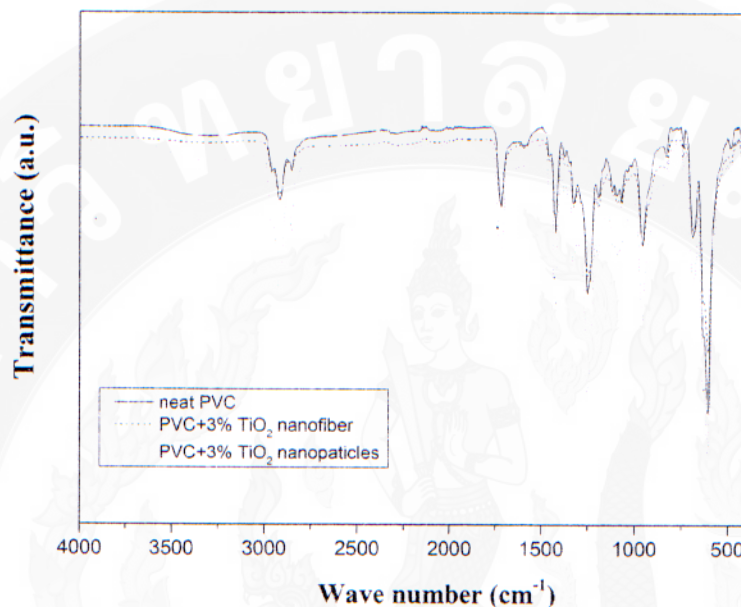


ภาพที่ 35 กราฟแสดงอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของฟิล์ม

จากภาพที่ 35 กราฟแสดงอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature; T_g) ของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ ฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ผสม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไททาเนียมไดออกไซด์ทั้งชนิดเส้นใย และอนุภาคนาโน และฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ผสม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไททาเนียมไดออกไซด์กับ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพอลิเอทิลีนออกไซด์ พบว่า เส้นใย และอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว เนื่องจากปริมาณที่ใส่เข้าไปน้อยและไททาเนียมไดออกไซด์ไม่เกิดปฏิกิริยาใดๆ กับพอลิไวนิลคลอไรด์ และพบว่าเมื่อฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์มีการผสมไททาเนียมไดออกไซด์กับพอลิเอทิลีนออกไซด์ลงไปในนั้น จะทำให้แผ่นฟิล์มนั้นมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วต่ำลง เนื่องจากพอลิเอทิลีนออกไซด์มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่ต่ำ ซึ่งจะทำหน้าที่ออสโตเมอร์ เพิ่มความยืดหยุ่นให้กับพอลิไวนิลคลอไรด์ (Kensuke และคณะ, 2010) ที่มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่สูง จึงทำให้ฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์มีการผสมไททาเนียมไดออกไซด์กับพอลิเอทิลีนออกไซด์ลงไปในนั้นมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเกิดการเปลี่ยนแปลง

ค. ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันเคมีของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ และฟิล์มวัสดุผสม

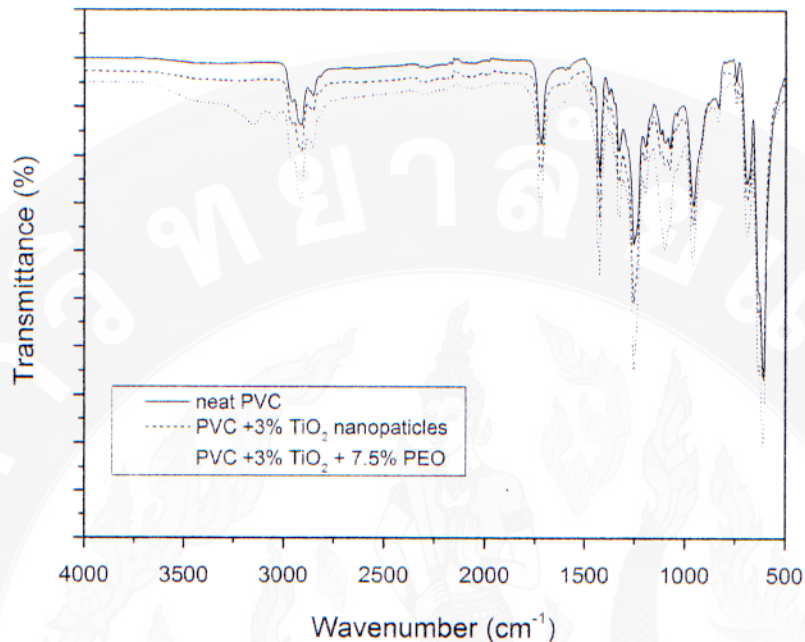
ผลการศึกษาหมู่ฟังก์ชันเคมีของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ และฟิล์มวัสดุผสม ที่ผ่านการฉายแสง ทำการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์หาชนิด และปริมาณของสารด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคป แสดงดัง ภาพที่ 36-37



ภาพที่ 36 สเปกตรัมแสดง FTIR ของฟิล์มพอลิพรอพิลีนบริสุทธิ์ และฟิล์มตัวอย่างที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์ หลังจากผ่านการฉายแสงเป็นเวลา 20 วัน

จากภาพที่ 36 กราฟแสดงช่วงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ ฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคนาโน และเส้นใยนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการฉายแสงเป็นระยะเวลา 20 วัน ซึ่งในการศึกษาปฏิกิริยการย่อยสลายด้วยแสงของแผ่นฟิล์มในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาในช่วงการดูดกลืนที่ 500–4000 ต่อเซนติเมตร ซึ่งจะศึกษาพีคของหมู่คาร์บอนิล ($C=O$) หมู่คาร์บอนิลจะปรากฏพีคในบริเวณย่านความถี่ 1700–1800 ต่อเซนติเมตร ซึ่งการดูดกลืนแสงของหมู่คาร์บอนิลที่มากขึ้นจะส่งผลโดยตรงต่อปฏิกิริยาบ่งบอกถึงการย่อยสลายด้วยแสงที่มากขึ้นด้วย เนื่องจากน้ำบนพื้นผิวไททาเนียมไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับหลุม (Hole) ในแถบวาเลนซ์ (Valence band) เพื่อสร้างอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิล (Hydroxyl radicals) หรือโมเลกุลของออกซิเจนทำปฏิกิริยากับแถบนำไฟฟ้า (Conduction band) เพื่อสร้างสารอนุมูลอิสระ (Reactive oxygen species) ทำให้เกิดพันธะ $C-H$ เพื่อสร้างหมู่คาร์บอนิล ซึ่งมีส่วนสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ (Ling และคณะ, 2006) ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอนุภาคนาโนไททาเนียมได

ออกไซด์จะทำให้การย่อยสลายด้วยแสงของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์มีประสิทธิภาพมากกว่าเส้นใยนาโนไททานเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับกราฟยูวีวิสิเบิลที่มีการดูดกลืนแสงมากขึ้นเมื่อใส่อนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์



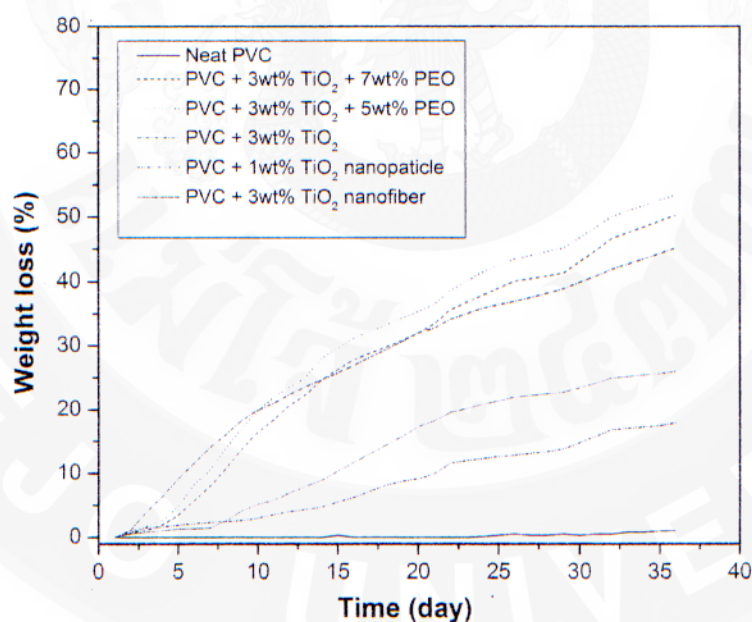
ภาพที่ 37 สเปกตรัมแสดง FTIR ของฟิล์มพอลิพรอพิลีนบริสุทธิ์ และฟิล์มตัวอย่างที่เติมพอลิเอทิลีนออกไซด์ หลังจากผ่านการฉายแสงเป็นเวลา 20 วัน

จากภาพที่ 37 กราฟแสดงช่วงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ ฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไททานเนียมไดออกไซด์ และฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไททานเนียมไดออกไซด์กับ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพอลิเอทิลีนออกไซด์ ที่ผ่านการฉายแสงเป็นระยะเวลา 20 วัน พบว่าฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วยไททานเนียมไดออกไซด์ แสดงบริเวณย่านความถี่ 1713 ต่อเซนติเมตร พิกที่สอดคล้องกันจะเปลี่ยนเป็น 1722 ต่อเซนติเมตร การเปลี่ยนแปลงพิกนี้เกิดจากพิกที่ซ้อนทับกันกับพิกเอสเทอร์และสารประกอบแอลดีไฮด์ ซึ่งเกิดจากการย่อยสลายด้วยแสงโดยพอลิเอทิลีนออกไซด์ (Kensuke และคณะ, 2010) จากการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าการย่อยสลายด้วยแสงของฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไททานเนียมไดออกไซด์กับ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพอลิเอทิลีนออกไซด์ จะเกิดการย่อยสลายได้ดีกว่าฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ ฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์อื่นๆ เนื่องจากความเข้มข้นการดูดกลืนของหมู่คาร์บอนิลที่

เพิ่มมากขึ้น เกิดจากปฏิกิริยาทางแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผสมกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ ทำให้น้ำถูกดูดซับในเฟสของพอลิเอทิลีนออกไซด์ ส่งผลให้ไททาเนียมไดออกไซด์ตอบสนองต่อปฏิกิริยาทางแสง และเกิดอิเล็กตรอนอิสระ ทำให้พอลิเอทิลีนออกไซด์เริ่มเกิดการย่อยสลาย ทำให้เกิดหมู่คาร์บอนิลเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์เกิดการย่อยสลายด้วยแสงที่ดีขึ้น ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่มีไททาเนียมไดออกไซด์กับพอลิเอทิลีนออกไซด์ มีประสิทธิภาพในการเพิ่มการสร้างกลุ่มคาร์บอนิล ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Gardette (Gardette และคณะ, 1991) ศึกษาการย่อยสลายด้วยแสงของพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา รายงานว่ามีแนวโน้มคล้ายกัน อย่างไรก็ตามมีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ค่อนข้างน้อยสำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์กับไททาเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นไททาเนียมไดออกไซด์กับพอลิเอทิลีนออกไซด์ จึงดูเหมือนจะเพิ่มการเกิดออกซิเดชันด้วยแสงอย่างมากจึงส่งผลต่อการการย่อยสลายด้วยแสงเพิ่มมากขึ้น

จ. ผลการศึกษาอัตราการสูญเสียน้ำหนักของฟิล์มวัสดุผสม ที่ผ่านการฉายแสงในเวลาต่างๆ

ผลการศึกษาอัตราการสูญเสียน้ำหนักของพอลิไวนิลคลอไรด์ และฟิล์มวัสดุผสม ที่ผ่านการฉายแสง 35 วัน โดยทำการวัดน้ำหนักของแผ่นฟิล์ม ในระหว่างการฉายแสงทุกๆ 2 วัน และคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนัก แสดงดังภาพที่ 38



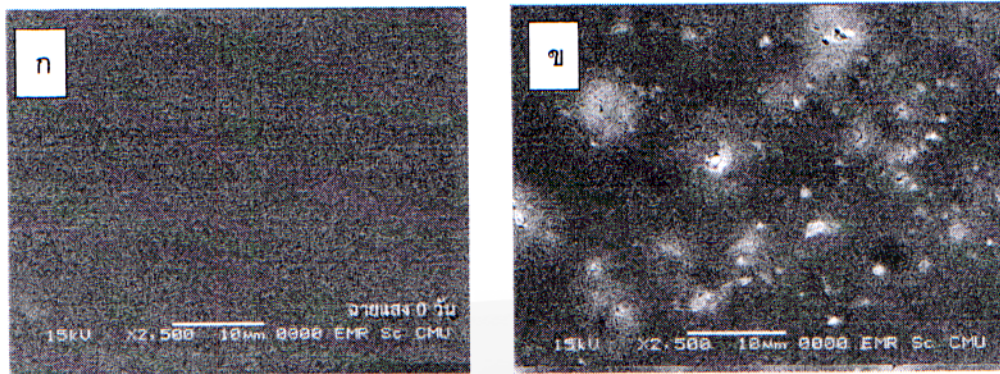
ภาพที่ 38 อัตราการสูญเสียน้ำหนักของแผ่นฟิล์ม

การย่อยสลายทางแสงของแผ่นฟิล์มสามารถประเมินได้โดยตรงจากการสูญเสียน้ำหนักจาก ภาพที่ 38 กราฟแสดงอัตราการสูญเสียน้ำหนักของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ ฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ และฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเส้นใยนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าเกิดเปอร์เซ็นต์การสูญเสีย น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นเรื่อยๆจากการย่อยสลายของฟิล์มวัสดุผสมที่ใส่ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มากขึ้น และแทบจะไม่เห็นเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ จากผลที่ได้นี้สามารถแสดงให้เห็นว่าเมื่อใส่ไททาเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเกิดเปอร์เซ็นต์การสูญเสีย น้ำหนักเพิ่มขึ้น เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์สร้างอนุมูลอิสระ เช่น อนุมูลอิสระไฮดรอกซิล และอนุมูลอิสระของพอลิไวนิลคลอไรด์สามารถเกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของอนุมูลอิสระไททาเนียมไดออกไซด์ การเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนแสงเหล่านี้อธิบายได้ด้วยพันธะคู่และคอนจูเกชัน (Conjugation) ซึ่งเกิดจากการรวมตัวภายในโมเลกุล (Intramolecular recombination) ของพอลิไวนิลคลอไรด์ (Sung และคณะ, 2006) เป็นการสนับสนุนกราฟยูวีวิสิเบิล และกราฟแสดงช่วงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดว่าเมื่อฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมไททาเนียมไดออกไซด์ จะทำให้เกิดการย่อยสลายด้วยแสงที่มากขึ้น และยืนยันได้ว่าอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ ส่งผลให้เกิดการย่อยสลายได้ดีกว่าการใช้เส้นใยนาโนไททาเนียมไดออกไซด์

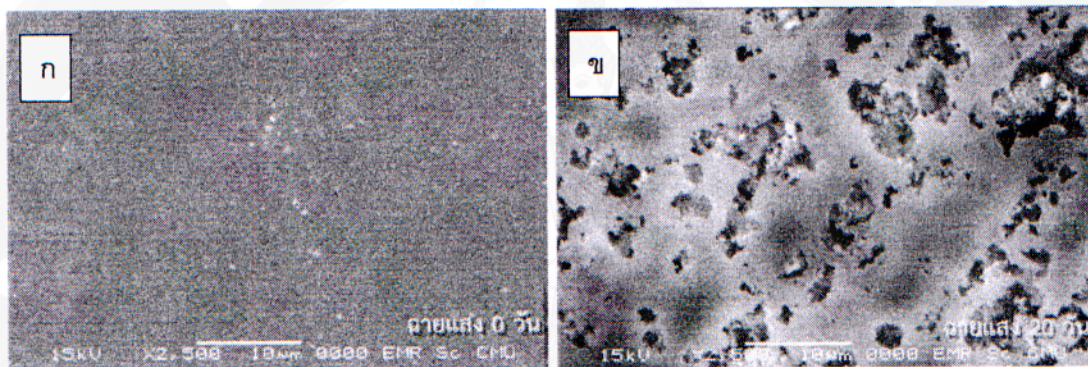
จากภาพที่ 38 ฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ กับวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์กับอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ และพอลิเอทิลีนออกไซด์ มีอัตราการสูญเสียน้ำหนักที่ได้ไม่ได้เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เพราะเมื่อใส่ไททาเนียมไดออกไซด์กับพอลิเอทิลีนออกไซด์ในปริมาณที่เยอะเกินไปจะทำให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสลดลง เนื่องจากอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่อยู่บริเวณผิวด้านบนจะไปขัดขวางแสง ทำให้แสงไม่สามารถทะลุถึงอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ชั้นที่ลึกลงไปของฟิล์มได้ ทำให้ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์กับพอลิเอทิลีนออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยอนุภาคแสงและปริมาณไฮดรอกซิลเรดิคัลลดลง ความสามารถในการย่อยสลายด้วยแสงจึงลดลง (Kensuke และคณะ, 2010) แสดงให้เห็นว่าเมื่อเติม 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพอลิเอทิลีนออกไซด์จะมีการย่อยสลายด้วยแสงที่ดีขึ้น แต่ถ้าเติมปริมาณพอลิเอทิลีนออกไซด์มากกว่านั้นการย่อยสลายด้วยแสงจะลดลง

จ. ผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวการย่อยสลายของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ และฟิล์มวัสดุผสม

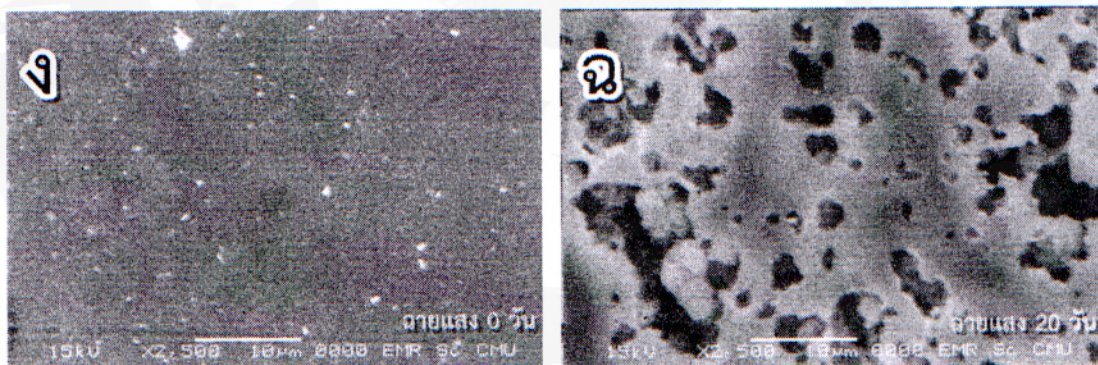
ผลการศึกษาลักษณะการย่อยสลายของฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไททาเนียมไดออกไซด์ และฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ ก่อน และหลังฉายแสงแสดงดังภาพที่ 39-



ภาพที่ 39 ภาพ SEM ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม PCV+3wt.%TiO₂ nanofiber
(ก) ก่อนการฉายแสง (ข) หลังการฉายแสง 20 วัน



ภาพที่ 40 ภาพ SEM ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม PCV+3wt.%TiO₂ nano paticles
(ก) ก่อนการฉายแสง (ข) หลังการฉายแสง 20 วัน



ภาพที่ 41 ภาพ SEM ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม PCV+3wt.%TiO₂ paticles + 7.5wt% PEO
(ก) ก่อนการฉายแสง (ข) หลังการฉายแสง 20 วัน

การศึกษาลักษณะการย่อยสลายของฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคนาโน และเส้นใยนาโนไททานเนียมไดออกไซด์ และฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วย 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไททานเนียมไดออกไซด์กับ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพอลิเอทิลีนออกไซด์ หลังการฉายแสง 0 วัน และ 20 วัน พบว่าแผ่นฟิล์มที่ใสอนุภาคนาโนไททานเนียมไดออกไซด์จะปรากฏลักษณะเป็นรอยหลุม ขรุขระ ไม่ราบเรียบสม่ำเสมอ มีจำนวนและขนาดหลุมที่ใหญ่กว่าฟิล์มที่ใสเส้นใยนาโนไททานเนียมไดออกไซด์ซึ่งสอดคล้องกับผลการดูกล้องรังสียวี่ และการทดสอบ FTIR และเมื่อใส่พอลิเอทิลีนออกไซด์เข้าไปในฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมไททานเนียมไดออกไซด์ มีลักษณะเป็นรอยหลุม ขรุขระ ไม่ราบเรียบสม่ำเสมอ มีจำนวนและขนาดหลุมที่ใหญ่กว่า เนื่องจากการเติมพอลิเอทิลีนออกไซด์จะทำหน้าที่อีลาสโตเมอร์ เพราะมีความยืดหยุ่นที่ต่ำกว่า ซึ่งออกซิเจนในอากาศจะไปทำปฏิกิริยากับพอลิเอทิลีนออกไซด์ที่ผสมด้วยไททานเนียมไดออกไซด์ในฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสเพิ่มขึ้น คือ มีการผลิตกรดและสารประกอบแอลดีไฮด์ ซึ่งจะกลายเป็นโปรออกซิเด้นท์ทำให้เกิดกลไกการย่อยสลายได้ดียิ่งขึ้น ส่งผลให้ฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์มีการย่อยสลายได้ดีเพิ่มมากขึ้น ผสมพอลิเอทิลีนออกไซด์กับไททานเนียมไดออกไซด์ สอดคล้องกับงานวิจัย K. Miyazaki และคณะ ที่ทำการศึกษาการเตรียมพอลิพรอพิลีนย่อยสลายโดยการเติมด้วยแคปซูลขนาดเล็กของพอลิเอทิลีนออกไซด์ที่บรรจุด้วยไททานเนียมไดออกไซด์ มีลักษณะการแตกหักภายในผิวของฟิล์มเป็นอย่างมาก และรูพรุนมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งแสดงถึงลักษณะการย่อยสลายที่มากกว่า เมื่อเทียบกับฟิล์มพอลิพรอพิลีนธรรมดา และฟิล์มวัสดุผสมพอลิพรอพิลีนที่เติมด้วยไททานเนียมไดออกไซด์

ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ข้างต้นเป็นการยืนยันผลการวิเคราะห์สารโดยการดูกล้องแสง ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันทางเคมี การศึกษาเปลี่ยนแปลงทางความร้อน และการศึกษาหาอัตราการสูญเสียน้ำหนักที่กล่าวไปแล้ว ว่าเมื่อใส่ไททานเนียมไดออกไซด์ที่ผสมไททานเนียมไดออกไซด์ในปริมาณที่เหมาะสม จะส่งผลให้เกิดการย่อยสลายด้วยแสงที่ดีมากขึ้น

สรุปผลการวิจัย

ในการศึกษาการเรียนรู้อิสระนี้เป็นการศึกษาการย่อยสลายด้วยแสงของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ ฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วยอนุภาคนาโน และเส้นใยนาโนไททานเนียมไดออกไซด์ และฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วยไททานเนียมไดออกไซด์กับพอลิเอทิลีนออกไซด์ เพื่อศึกษาการดูดกลืนแสง การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน โครงสร้างผลึกหมู่ฟังก์ชันเคมี อัตราการสูญเสียน้ำหนัก และลักษณะสัณฐานวิทยาสามารถสรุปผลการวิจัยตามวัตถุประสงค์ของการวิจัยดังนี้

สามารถเตรียมวัสดุฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์บริสุทธิ์ ฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วยอนุภาคนาโน และเส้นใยนาโนไททานเนียมไดออกไซด์ และฟิล์มวัสดุผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผสมด้วยไททานเนียมไดออกไซด์กับพอลิเอทิลีนออกไซด์ ในอัตราส่วนต่างๆ ซึ่งทำให้ฟิล์มที่เตรียมได้เกิดการสลายตัวด้วยรังสียูวีเมื่อเวลาผ่านไปมากกว่า 100 ชั่วโมง โดยปริมาณไททานเนียมไดออกไซด์ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพอลิเอทิลีนออกไซด์ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะเกิดอัตราการย่อยสลายสูงสุด โดยเมื่อเวลาผ่านไป 20 วัน จะมีอัตราการสูญเสียน้ำหนักสูงสุดที่ 55 %



เอกสารอ้างอิง

- กอบวุฒิ รุจจินากุล. 2549. *การวิเคราะห์ของแข็งเชิงฟิสิกส์*. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่: เชียงใหม่.
- จินดาพร บุญวัฒนา. *การวิเคราะห์โครงสร้างสารอินทรีย์โดยวิธี Spectroscopy*. โครงการจัดตั้งสายวิชาเคมี คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กำแพงแสน, 2557.
- ธีรพงษ์ วงศ์ชนะไพบูลย์. 2556. *เคมีพอลิเมอร์*. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพฯ. 274 น.
- บรรเลง ศรีนิล. 2533. *เทคโนโลยีพลาสติกพิมพ์ครั้งที่ 6*. สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี. กรุงเทพฯ. 230 น.
- Ammala, A., et al., *An overview of degradable and biodegradable polyolefins*. *Prog Polym Sci*, 2010. 12: p.1015-1049.
- Broska, R., J. Rych, and K. Csomorova, *Carboxylic acid assisted oxidation of polypropylene studied by chemiluminescence*. *Poly Deg Stab*, 1999. 63: p.231-236.
- Chaweng, C., Kijwanich, and Y. Hayata, *Development of TiO₂ powder-coated food packaging film and its ability to inactivate Escherichia coli in vitro and in actual tests*. *Inter Jour of Food Micro*, 2008. 123: p. 288-292.
- Chakrabarti, S., B. Chaudhuri, S. Bhattacharjee, P. Das and B.K. Dutta, *Degradation mechanism and kinetic model for photocatalytic oxidation of PVC-ZnO composite film in presence of a sensitizing dye and UV radiation*. *Hazard Mats*, 2008. 154: p. 230-236.
- Cho, S., and W. Choi, *Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO₂ polymer composites*, *Photochem Photobiol*, 2001. 143: p. 221-228.
- Davis, G. and J.H. Song, *Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management*. *Industrial Crops and Products*, 2006. 23: p. 147-161.
- Esthappan, S.K., S.K. Kuttappan, and R. Joseph, *Effect of titanium dioxide on the thermal ageing of polypropylene*. *Poly Deg Stab*, 2012. 97: p. 615-620.
- Gardette JL, Lemaire J. *Photo-oxidation of poly(vinyl chloride): part 3-Influence of photocatalytic pigments*. *Poly Deg Stab*, 1991; 33: p. 77-9.
- Hiemenz P. C., *Polymer Chemistry*. Revised edition. Boca Roca: Teylor & Francis Inc, 2007.

- Jamil, H., et.al., Electrospun titanium dioxide nanofiber humidity sensors with high sensitivity. *Ceram. Int.*, 2012. 38: p. 2437-2441.
- Kaczmarek, H., K. Bajer and A. Podgorski, *Properties of poly(vinyl chloride) modified by cellulose*. *Polym*, 2005. 37: p. 340-349.
- Kagiya, T., N. Yokoyama, and K. Takemoto, *Radiation-induced degradation of poly(ethylene oxide) in the atmosphere of chlorine compounds*. *Bull Inst Chem Res Kyoto Univ*, 1976. 54: p. 15-22.
- Kensuke, M., Hisayuki, N. *Preparation of degradable polypropylene by an addition of poly(ethylene oxide) microcapsule containing TiO₂ part II. Modification of calcium phosphate on the TiO₂ surface and its effect*, *Poly Deg Stab*. 2010; 95: p. 1557–1567
- Ling Z., et.al., *Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene with modified nano-TiO₂ catalyst*, *Polym*. 2006; 47: p. 8155–8162.
- Mahata, S., et.al., Chemical modification of titanium isopropoxide for producing stable dispersion of titania nano-particles. *Mate. Chem. Phy.*, 2015, 151: p.267-274.
- Mark, H.T., et al., *Encyclopedia of polymer science and engineering*. Wiley, New York. 1985.
- Mina, M.F., et al., *Improved performance of isotactic polypropylene/titanium dioxide composites: effect of processing conditions and filler content*. *Polym Deg Stabiy*, 2009. 94: p. 183-188.
- Miyazaki, K. and H. Nakatani, *Preparation of degradable polypropylene by an addition of poly(ethylene oxide) microcapsule containing TiO₂*. *Poly Deg Stab*, 2009. 94: p. 2114-2120.
- Nguyen, X.Q., M. Sipek and Q.T. Nguyen. *Permeation of carbon dioxide and water vapour in plasticized poly(vinylchloride)-starch blends: anomalous behavior*. *Polym*, 1992, 33: p. 3698–3705.
- Ohtani, B., et al., *Photocatalytic degradation of polypropylene film by disperse titanium dioxide particles*. *Polym Deg Stabiy*, 1989. 23: p. 271-278.
- Ren-De S., et al., *TiO₂/polymer composite materials with reduced generation of toxic chemicals during and after combustion—effect of HF-treated TiO₂*. *Polym Deg Stabiy*, 2002. 78: p. 479-484.

- Ren-De S., et al., *Suppressing effect of CaCO₃ on the dioxins emission from poly(vinyl chloride) (PVC) incineration*. *Polym Deg Stabi*, 2003, 79 : p. 253–256.
- Skoog, A. *Principles of Instrumental Analysis*. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole, p. 169–173, 2007.
- Sung H. K., S.Yeop Kwaka and T. Suzukib, *Photocatalytic degradation of flexible PVC/TiO₂ nanohybrid as an eco-friendly alternative to the current waste landfill and dioxin-emitting incineration of post-use PVC*. *Polym*, 2006. 47 : p. 3005-3016.
- Suphankij, S., et.al., *Photocatalytic of N-doped TiO₂ nanofibers prepared by electrospinning*. *Energ. Proced.*, 2013, 34: p.751-756.
- Wang, W. et. al., *Preparation and Photocatalysis of Mesoporous TiO₂ Nanofibers via an Electrospinning Technique*. *Chem Res Chinese Uni*, 2012, 28: p. 727-731.

ภาคผนวก



Enhanced Photocatalytic Activity of Poly(vinyl chloride) – TiO₂ Nanofiber Composite Films

N. Sansupa^{1,*}, T. Soithong² and S. Wongsanmai³

¹Program in Material Science, Faculty of Science, Maejo University,
Chiang Mai, 50290, Thailand

*Email: nattawut.sansupa@gmail.com

Abstract

In this work, titanium dioxide (TiO₂) nanofiber was prepared by electrospinning technique. A homogeneous solution of titanium (IV) isopropoxide (TIP) in polyvinylpyrrolidone (PVP) was prepared by contains 0.45 g PVP (in 10 ml ethanol) and 0.75 ml TIP (in 1.5 ml acetic). The structural phase formations were characterized by x-ray diffraction technique (XRD). It has been found that the rutile/anatase phase of titanium dioxide was obtained at temperature of 700 °C. The microstructure was characterized by a scanning electron microscope technique (SEM). The diameter of titanium dioxide nanofibers were in the range of 45 nm. After that, photodegradable poly(vinyl chloride) (PVC) – titanium dioxide (TiO₂) nanofiber composite film was prepared by mixing TiO₂ nanofiber into the PVC matrix. The photocatalytic degradation behavior of PVC – TiO₂ (nanofiber) was investigated and compared PVC – TiO₂ (nanopowder), by UV-vis spectroscopy, weight loss analysis, SEM and FT-IR. The result show TiO₂ (nanofiber) enhanced photodegradation of PVC film.

Keywords: Titanium dioxide nanofiber; Photocatalytic Activity; Poly(vinyl chloride)



Photoactalytic degradation activity of polyvinyl chloride (PVC) – poly(ethylene oxide) – TiO_2 composite films

Nichapa Yodkeeree*, Tawat Soitong

Program in Materials Science, Faculty of Science, Maejo University,

Chiang Mai, Thailand

*E-mail: happy_freme@hotmail.com

Abstract: In this research, photodegradable polyvinyl chloride (PVC) – poly(ethylene oxide) (PEO) – titanium dioxide (TiO_2) composite film was prepared by mixing PEO with TiO_2 nano-photocatalyst in to the PVC matrix. The photocatalytic degradation behavior of PVC – PEO – TiO_2 composite film under UV light irradiation was investigated and compared with those of neat PVC, PVC – PEO and PVC – TiO_2 , by UV-Vis spectroscopy, weight loss analysis, Scanning electron microscopy and Fourier transform infrared. Composites of PVC – TiO_2 and PVC – PEO – TiO_2 were prepared with 0.1–3 %wt. of TiO_2 and 1–10 %wt. of PEO. The photodegradation rate was accelerated as amount of TiO_2 incorporate was increased from 0.1–3 %wt. due to a higher interaction among TiO_2 particle with polyvinyl chloride chains. In the same way, results show that the degraded PEO produced an acid and an aldehyde, which were able to facilitate PVC degradation. The morphologies of the composite film before irradiation are smooth. After irradiation the composite films are obviously decomposed. It shows that the cavity size and depth of PVC – PEO – TiO_2 film is much larger than the other film, the results confirm that the PEO promotes the degradation of PVC film.

1. Introduction

Polyvinyl chloride (PVC) and related plastic products are non-biodegradable in natural environment because of their chemical inertness. The waste PVC plastics become one of the main sources of “white pollution”. Traditional processing methods, such as garbage deposit or incineration, cause a serious secondary pollution¹⁻². Therefore, the development of degradable PVC plastics becomes an important issue. Several biodegradable PVC plastics have been reported elsewhere³⁻⁴. There are some disadvantages in these PVC plastics, mainly the long degradation cycle and the incompleteness of the degradation, which limit their practical applications. On the other hand, the photodegradable PVC by embedding photocatalysts into the plastics demonstrates a high potential in rapid decomposition of the plastics. The photocatalytic degradation of polymers by

means of TiO_2 has been proved an attractive and efficient decomposition technique for treatment of waste polymers, in open-air under UV light irradiation or solar exposure⁵⁻⁷.

The PVC – TiO_2 composite represents a unique case of the photocatalytic degradation of solid wastes while most of photocatalytic remediation systems have dealt with aquatic or air pollutants⁸⁻¹⁰. The development of polymer products that degrade under ambient sunlight irradiation with little formation of toxic by – products could lead to an eco-friendly disposal of polymer wastes. Previous studies on the photocatalytic degradation of polymers mainly dealt with liquid-phase reactions. Hidaka et al. have studied the photocatalytic degradation of PVC particles¹¹ in aqueous TiO_2 suspensions or TiO_2 – blended PVC films in water¹². However, the photocatalytic



degradation of the polymer composites needs to be further studied under the ambient air condition since the polymer wastes are usually exposed to the sunlight in the open air.

Research paper past was found. They reported mechanical properties of PP – PEO blend. The PEO acted as an elastomer in the PP matrix because of its lower elasticity. The existence of the PEO phase hardly impaired ductility of the PP. In addition, PEO is photocatalytically degraded by TiO_2 , and then acid and aldehyde compounds are produced. It appears that a combination of TiO_2 and PEO becomes an excellent pro-oxidant for PP photodegradation¹³.

In this study, we prepared a Photodegradation of Polyvinyl chloride (PVC) – Polyethyleneoxide (PEO) – Titanium dioxide (TiO_2) Composite Films. The photodegradation performance has been investigated. The photocatalytic degradation behavior of PVC – PEO – TiO_2 composite film under UV light irradiation was investigated and compared with those of neat PVC, PVC – PEO and PVC – TiO_2 , by UV-Vis spectroscopy, weight loss analysis, scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FT-IR).

2. Materials and Methods

2.1 Materials

PVC (film grade) was supplied by TiO_2 was purchased from Sigma-Aldrich, Co. The nanopowder ~21 nm particle size $\geq 99.5\%$ trace metals basis. PEO was purchased from Sigma-Aldrich, Co. The average molecular weight was 1×10^5 .

2.2 Preparation and characterization of the composite of the composite films

20 g PVC powder particles (from Hymix Co. Ltd.) were dissolved in 100 mL THF under vigorous stirring for 36 h to obtain the transparent PVC solution. The colored suspension mentioned above was

added to PVC solution. The solution was under continuous stirring for 5 h. The film was then prepared on a spin-coater machine. About 20 mL viscous solutions were spread on a smooth tile surface (10 cm $\times$ 10 cm), and dried in airtight system for 72 h at room temperature. The PVC – TiO_2 – PEO composite films containing different amounts of PEO (from 0.25wt% to 7.5wt%) were thus prepared. The PVC – TiO_2 film and neat PVC film were also prepared in a similar procedure, in order to compare their photocatalytic activities. Neat PVC transparent and colorless, while PVC – TiO_2 film was of slightly white and PVC – TiO_2 – PEO film was more than white.

The thickness of these films was measured to be 20 μm by a micrometer. A UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu UV-3100) was used to obtain the absorption spectra of films before irradiation. The surface morphologies of the composite films were observed by Field Emission Scanning Electron Microscope (JEOL JSM-6700F).

2.3 Photocatalytic degradation of the composite films

The typical surface area of the film samples was 100 cm^2 (10 cm $\times$ 10 cm). Each film was washed several times with the deionized water and ultrasonic vibration to remove the traces of THF solvent before irradiation. The photocatalytic degradation was performed under 400W UV lamp (HPL-N400W/542 E40, Philips Co. Ltd.) in the ambient air and the sample was weighted every 24 h. The light intensity was measured as 1.0 mW/cm^2 .

The surface morphologies of all samples after irradiation were observed by SEM.



3. Results & Discussion

3.1 Spectroscopic characterization

Figure 1. shows the UV-Vis absorption spectra of the three types of PVC films. The absorption of the neat PVC film is interrupted above 250 nm, while all the composite films have obvious absorption over this threshold, due to the addition of dopants. The PVC-TiO₂ film and the PVC-TiO₂-PEO film demonstrates strong absorption until 400 nm owing to the characteristic absorption of TiO₂. Shows that PEO did not help in the absorption of light.

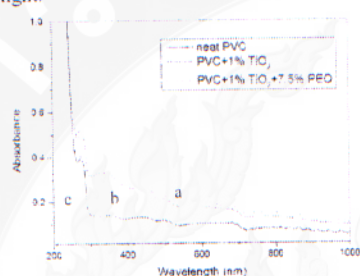


Figure 1. UV-vis absorption spectra of different films before irradiation. (a) PVC-TiO₂-PEO film (TiO₂: 1wt%; PEO: 7.5wt%); (b) PVC-TiO₂ film (TiO₂: 1wt%); (c) neat PVC film.

3.2 Weight loss analysis

The photodegradation extent of the films can be evaluated directly by their weight loss. Table 2. demonstrates the photo-induced weight loss of the neat PVC film and PVC-TiO₂ composite films. The weight loss rate of the neat film is about 1.04% after 30 day irradiation. The weight loss rate of the PVC-1wt%TiO₂ film, which reaches about 12.37% after 30 day irradiation, is the highest among these three kinds of films. This result proves that the addition of more TiO₂ remarkably promotes the photocatalytic degradation of PVC film.

Table 2. Weight Loss Rate

Time	Neat PVC	PVC-0.5%TiO ₂	PVC-1%TiO ₂
0 day	0	0	0
10 day	0.26	5.20	7.63
20 day	0.52	5.50	10.00
30 day	1.04	6.42	12.37

Table 3. shows the photo induced weight loss of PVC-TiO₂-PEO composite films. Ever 1wt% TiO₂. The weight loss rate of the PVC-TiO₂-2.5wt%PEO composite films. is about 7.28% after 30 day irradiation. The weight loss rate of the PVC-TiO₂-7.5wt%PEO composite films., which reaches about 13.89% after 30 day irradiation. This result proves that the addition of more PEO remarkably promotes the photocatalytic degradation of nano-TiO₂ containing PVC film.

Table 3. Weight Loss Rate

Time	PVC-TiO ₂ -2.5%PEO	PVC-TiO ₂ -7.5%PEO
0 day	0	0
10 day	6.20	10.28
20 day	7.01	11.11
30 day	7.28	13.89

3.3 Surface morphologies of the samples after photodegradation

Figure 2. shows the surface morphologies of the neat PVC film, PVC-TiO₂ film and PVC-TiO₂-PEO film before and after 10 day and 20 day of irradiation. It can be observed that all three of the neat PVC film (Figure 2A.), PVC-TiO₂ film (Figure 2D.) and PVC-TiO₂-PEO film (Figure 2G.) before irradiation are smooth. After irradiation, the composite films are obviously decomposed period increases as showed in Figure 2(B, C, E, F, H and I). There are lots of cavities, indicating the photocatalytic reaction starts at the interface between polymer and photocatalyst⁷. It is interesting that the cavity size and depth of PVC-TiO₂-PEO film is much larger than the PVC-TiO₂



film, the results imply that the PEO evidently promotes the degradation of PVC

film by modifying nano-TiO₂.

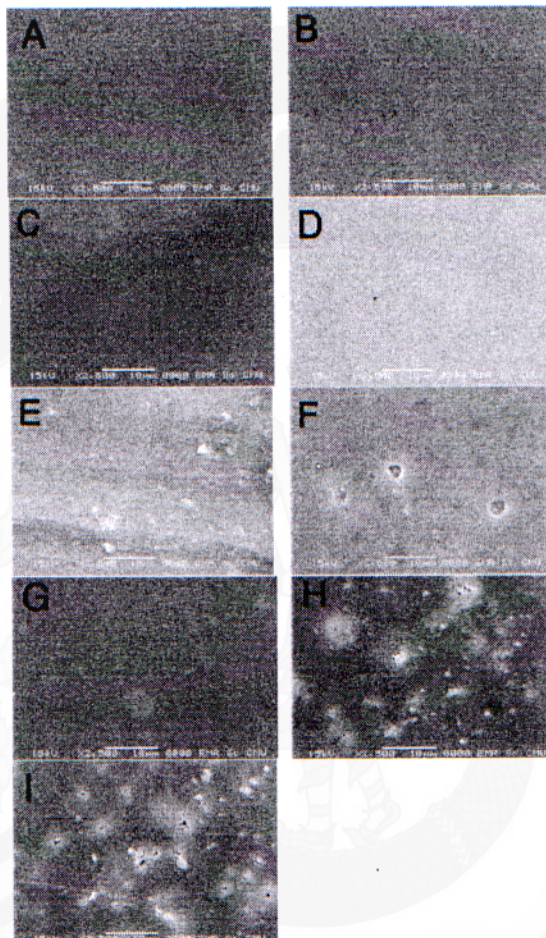


Figure 2. SEM images after irradiation with 1.0 mW/cm² UV light intensity. (A)The neat PVC film 0 day irradiation; (B)the neat PVC film after 10 day irradiation; (C)the neat PVC film after 20 day irradiation; (D)the PVC-TiO₂ film 0 h irradiation; (E)the PVC-TiO₂ film after 10 day irradiation; (F)the PVC-TiO₂ film after 20 day irradiation; (G)the PVC-TiO₂-PEO film 0 h irradiation; (H)the PVC-TiO₂-PEO film after 10 day irradiation; (I)the PVC-TiO₂-PEO film after 20 day irradiation.

Session: Materials Science and Nanotechnology (MS)



3.4 FTIR analysis

The functional groups in PVC were monitored by an IR spectroscopic method. Figure. 3 and 4 shows degradation is expected to involve attack of the highly oxidizing free radicals on the polymer chains with the formation of different end-groups in FT-IR spectra of the (Figure. 3) the neat PVC film, PVC-TiO₂ film and PVC-TiO₂-PEO film under UV radiation 20 day and (Figure. 4) PVC-TiO₂-PEO films with irradiation time. There are three main peak regions in their FT-IR spectra: 3400–3300, 3000–2900, and 1770–1720 cm⁻¹ centered peaks for the surface hydroxyl (OH) groups on TiO₂, C–H bonds in PVC, and the carbonyl groups (C=O), respectively. Both the composite and neat PVC film contained the impurity carbonyl moieties even before irradiation¹⁴. The carbonyl peak intensity grew with irradiation for both cases. The carbonyl peak increased for the first 10 day irradiation probably due to the presence of trace oxygen trapped in the film. In the case of the PVC-TiO₂-PEO films. The carbonyl group peak appears shifts. The degraded of PEO were a hole to facilitate PVC degradation. The appearance of the carbonyl groups in the photooxidized PVC has been well documented^{15–17}.

This result demonstrates that the specimen with TiO₂ effectively restrained the generation of carbonyl and polyene groups during accelerated weathering. Gardette and Lemaire¹⁸ have reported a similar trend, however, a relatively minor chemical change was observed for PVC with TiO₂. Thus, TiO₂ appears to have greatly suppressed the progression of photo-oxidation. Therefore, the combined use of PEO and TiO₂ resulted in a synergistic effect that significantly increase photo-degradation. All these evidences advocate

oxidation of PVC by photocatalytic method.

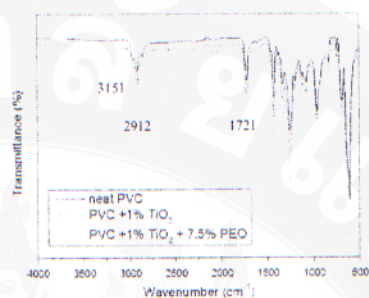


Figure 3. FT-IR spectra of neat PVC film, PVC-TiO₂ film and PVC-TiO₂-PEO film under UV radiation 20 day.

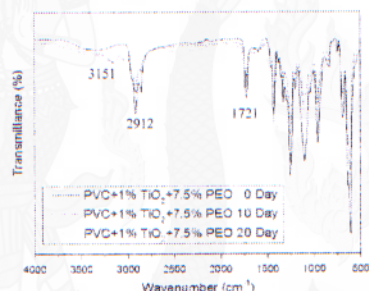


Figure 4. FT-IR spectra of PVC-TiO₂-PEO film under UV radiation 0, 10, 20 day.

4. Conclusion

This study demonstrates that the addition of the polymer-TiO₂ composite has a potential viability to be used as a photodegradable product. As a result, a greater degradation and combined use of PEO and TiO₂ resulted in a synergistic effect that significantly increase photo-degradation. Therefore, PVC-TiO₂-PEO



composite film can be used as a potential photodegradable polymer material.

Acknowledgements

The financial was supported from The office of Agricultural Research and Extension Maejo University and Faculty of Science, Maejo University.

References

1. P.W. Cains, L.J. Mccausland, A.R. Fernandes, P. Dyke, Polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans formation in incineration: effects of fly ash and carbon source, *Environ. Sci. Technol.* 31 **1997** 776–785.
2. T. Takasuga, T. Makino, K. Tsubota, N. Takeda, Formation of dioxins (PCDDs/PCDFs) by dioxin-free fly ash as a catalyst and relation with several chlorine-sources, *Chemosphere* 40 **2000** 1003–1007.
3. X.Q. Nguyen, M. Sipek, Q.T. Nguyen, Permeation of carbon dioxide and water vapour in plasticized poly (vinylchloride) –starch blends: anomalous behaviour, *Polymer* 33 **1992** 3698–3705.
4. H. Kaczmarek, K. Bajer, A. Podgorski, Properties of poly(vinyl chloride) modified by cellulose, *Polym. J.* 37 **2005** 340–349.
5. L. Zan, S.L. Wang, W.J. Fa, Y.H. Hu, L.H. Tian, K.J. Deng, Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene with modified nano-TiO₂ catalyst, *Polymer* 47 **2006** 815–8162.
6. L. Zan, W.J. Fa, S.L. Wang, Novel photodegradable low-density polyethylene-TiO₂ nanocomposite film, *Environ. Sci. Technol.* 40 **2006** 1681–1685.
7. X. Zhao, Z.W. Li, Y. Chen, L.Y. Shi, Y.F. Zhu, Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 268 **2007** 101–106.
8. D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
9. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 **1995** 69.
10. A. Mills, S.L. Hunte, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 108 **1997** 1.
11. H. Hidaka, Y. Suzuki, K. Nohara, S. Horikoshi, Y. Hisamatsu, E. Pelizzetti, N. Serpone, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 34 **1996** 1311.
12. S. Horikoshi, N. Serpone, Y. Hisamatsu, H. Hidaka, *Environ. Sci. Technol.* 32 **1998** 4010.
13. K. Miyazaki, H. Nakatani, Preparation of degradable polypropylene by an addition of poly (ethylene oxide) microcapsule containing TiO₂ part II. Modification of calcium phosphate on the TiO₂ surface and its effect, *Polym. Degrad. Stabil.*, 95 **2010** 1557–1567.
14. E.D. Owen (Ed.), *Degradation and Stabilization of PVC*, Elsevier, London, 1984.
15. S.P. Pappas, F.H. Winslow (Eds.), *Photodegradation and Photo stabilization in Coatings*, ACS Symposium Series 151, American Chemical Society, Washington, DC, 1981.
16. M. Veronelli, M. Mauro, S. Bresadola, *Polym. Degrad. Stab.* 66 **1999** 349.
17. J.F. Rabek, *Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers: Theory and Applications*, Wiley, New York, 1987 (Chapter 14).
18. Gardette J.L., Lemaire J. Photo-oxidation of poly(vinyl chloride): part 3-Influence of photo-catalytic pigments. *Polym Degrad Stabil* 1991; 33(1): 77–9.

Session: Materials Science and Nanotechnology (MS)