



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

แบบขึ้นรูปถุงมือยางและถุงยางอนามัยที่เคลือบผิวด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป็นโตรเจนและธาตุแอลคาไลน์ที่ทำความสะอาดตัวเองได้

โดย ดร.มาหามะสุโฮมิ มะแซ และคณะ

วันที่ 31 เดือน สิงหาคม ปี 2557

สัญญาเลขที่ RDG5650073

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

แบบขึ้นรูปถุงมือยางและถุงยางอนามัยที่เคลือบผิวด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์
ได้พิมพ์ในโทรเจนและธาตุแอลคาไลน์ที่ทำความสะอาดตัวเองได้

คณะผู้วิจัย

สังกัด

1. ดร. มาหามะฮ์ไฮมี มะแซ

คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย

2. นางสาวพิชญา พิศสุวรรณ

คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.)

และกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย วช-สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)
เสนอต่อ สกว.ฝ่ายอุตสาหกรรม
ภายใต้โครงการวิจัยและพัฒนาองค์ความรู้ระดับต้นเพื่อต่อยอดสู่การวิจัยแบบมุ่งเป้า ปี 2556

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) แบบขึ้นรูปถุงมือยางและถุงยางอนามัยที่เคลือบผิวด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป
ในโตรเจนและธาตุแอลคาไลน์ที่ทำความสะอาดตัวเองได้

(ภาษาอังกฤษ) Rubber hand gloves and condoms formers coated with nitrogen and alkali doped TiO₂
for self-cleaning

ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานสังกัด ที่อยู่ หมายเลขโทรศัพท์ โทรสารและ E-mail

ชื่อ-สกุล ดร. มาหามะสุโฮมิ มะแซ

หน่วยงาน สาขาวิชาวิศวกรรมอุตสาหกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรี
วิชัย ที่อยู่ 1 ถนนราชดำเนินนอก ตำบลบ่อ่าง อำเภอเมือง จังหวัดสงขลา 90000

โทรศัพท์ 074-324246, 074-316260-3 ต่อ 1205 **มือถือ** 089-6540828 และ 088-3590728

E-Mail :susumeme1983@yahoo.com

นักศึกษา/ผู้ร่วมวิจัย นายพิชิต แก่นสาร นายจาตุรงค์ ผลถาวร และนายนิติ ปวันวัชรการ

งบประมาณทั้งโครงการ 349,800 (สามแสนสี่หมื่นเก้าพันแปดร้อยบาทถ้วน) ตั้งแต่วันที่ 1 ก.ย. 2556 ถึงวันที่ 31
ส.ค. 2557

ปัญหาที่ทำการวิจัยและความสำคัญ

ผลิตภัณฑ์ถุงมือยางและถุงยางอนามัยถือเป็นอุตสาหกรรมที่สร้างรายได้แก่ประเทศไทย จากกระบวนการ
ผลิตจะเห็นได้ว่าขั้นตอนของการทำความสะอาดแม่พิมพ์มีอยู่หลายครั้ง และเสียค่าใช้จ่ายสูง ดังนั้นถ้าได้เคลือบ
ผิวแม่พิมพ์ด้วยวัสดุนาโนที่มีสมบัติโฟโตแคตลิสต์จะสามารถทำความสะอาดผิวได้ง่าย ก็จะลดการใช้กรด-ด่าง
หรือไม่ใช้กรด-ด่าง ในกระบวนการเลย เป็นการลดปัญหาสิ่งแวดล้อมและลดขั้นตอนในการผลิตได้ ในขั้นตอน
ก่อนชุบน้ำยางจะนำแม่พิมพ์ไปชุบสารเกาะตัว (Coagulant) เพื่อให้ให้น้ำยางเกาะผิวแม่พิมพ์ เนื่องจากสภาพผิวของ
แม่พิมพ์ มีสภาพไม่ค่อยชอบน้ำหรือมีสมบัติเป็นไฮโดรโฟบิก แต่เมื่อลอกเอาถุงมือยางออกแล้วจะต้องทำความสะอาด
สระอาคราบเหล่านี้บนแม่พิมพ์ ก่อนนำไปใช้ใหม่ด้วย การเคลือบแม่พิมพ์ ด้วยวัสดุนาโนที่มีสมบัติโฟโตแคต
ลิสต์ที่เหมาะสมจะทำให้ผิวมีสมบัติชอบน้ำหรือไฮโดรฟิลิก หรือซูเปอร์ไฮโดรฟิลิก ซึ่งจะเป็นการลดใช้สาร
Coagulant ลงหรือไม่ใช้เลยได้ อันจะเป็นการลดค่าใช้จ่ายลงได้อีกทางหนึ่ง

วัตถุประสงค์

1. ผลิตสารเคลือบแบบขึ้นรูปแก้ว เซรามิก และโลหะที่มีสมบัติการทำความสะอาดตัวเองได้เพื่อลด
ขั้นตอนการล้างแบบขึ้นรูปในกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยางแบบจุ่ม
2. เพื่อศึกษาวิธีการเคลือบแบบขึ้นรูปแก้ว เซรามิกและโลหะ ด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปในโตรเจน
และธาตุแอลคาไลน์

ผลการดำเนินงาน

การดำเนินการวิจัยเป็นการเตรียมสารเคลือบที่ประกอบด้วยสารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสารได้ปที่เป็นธาตุแอลคาไลน์ในที่นี้เลือกโพแทสเซียมและโซเดียมรวมทั้งยังมีการเติมไนโตรเจนด้วย ซึ่งกระบวนการเตรียมสารเคลือบนั้นใช้กระบวนการโซล เจล (ได้อธิบายในขั้นตอนการทำวิจัยอย่างละเอียด) หลังจากได้สารเคลือบดังกล่าวนำไปเคลือบแบบขึ้นรูปที่เป็นแก้ว เซรามิก (เซรามิกที่มีพื้นผิวแตกต่างกันด้วย) และโลหะ (สำหรับการเคลือบโลหะทางผู้ทรงคุณวุฒิให้หยุดการทดลองให้เหลือแค่แก้วกับเซรามิกเนื่องจากแบบขึ้นรูปโลหะไม่ค่อยมีใช้แล้ว นักวิจัยเลยไม่ได้นำเสนอในรายงาน) ทำการเคลือบด้วยการจุ่มสองชั้นเคลือบแล้วนำไปเผาที่ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ให้มีการเกิดเฟสอนาเทรระดับนาโนติดบนแบบขึ้นรูป แล้วนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ จะได้ว่าสารเคลือบที่ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ 3 %mol โพแทสเซียมจะมีสมบัติซูเปอร์ไฮโดรฟิลิกที่สุด กล่าวคือมีสมบัติที่สามารถทำความสะอาดได้ง่ายที่สุด รวมทั้งการเกาะติดน้ำยางสมบัติเชิงกลของฟิล์มยางด้วย ซึ่งการทดลองดังกล่าวได้ทำภายใต้บรรยากาศปกติคือที่มีแสงปกติที่อุณหภูมิห้องนั่นเอง ซึ่งจากสมมติฐานที่ต้องการเติมไนโตรเจนร่วมด้วยนั้นเพื่อให้มีสมบัติซูเปอร์ไฮโดรฟิลิกมากขึ้นแต่จากการทำการทดลองเปรียบเทียบกันการเติมโพแทสเซียมที่เหมาะสมเพียงอย่างเดียวก็เพียงพอแล้ว

สรุปผลการดำเนินงาน

สารเคลือบที่เหมาะสมจากการวิจัยนี้คือไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปด้วย 3 เปอร์เซ็นต์โมลของโพแทสเซียม ทำการเคลือบที่สองชั้นเคลือบนำแบบขึ้นรูปที่เคลือบไปเผาที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ให้มีการเกิดเฟสอนาเทรระดับนาโนอย่างสมบูรณ์และมีปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดีที่สุด จากการคำนวณค่าใช้จ่ายที่ใช้ในการเคลือบรวมกับค่าไฟฟ้าที่ใช้ต่อแบบขึ้นรูปมือ 1 ชิ้น อยู่ที่ 5.8 บาท ซึ่งสามารถใช้งานได้ถึง 15-20 ครั้งต่อการเคลือบ 1 ครั้ง โดยการนำแบบขึ้นรูปล้างน้ำเพียงอย่างเดียวแล้วนำไปขึ้นรูปถุงมือหรือถุงยางอนามัยอีกด้วย

ข้อเสนอแนะที่คาดว่าจะวิจัยเพิ่มเติม และวิธีการที่ควรพัฒนาต่อยอดสู่ภาคปฏิบัติจริง

แบบขึ้นรูปเซรามิกมีการขึ้นรูปถุงมืออย่างที่หลากหลายซึ่งมีพื้นที่ผิวที่แตกต่างกัน การเคลือบบนแบบขึ้นรูปที่เป็นเซรามิกจึงมีความซับซ้อนมากกว่าแบบขึ้นรูปแก้ว ซึ่งแบบขึ้นรูปที่เป็นเซรามิกที่มีความหลากหลายของพื้นผิวย่อมมีประสิทธิภาพในการเคลือบที่แตกต่างกัน การศึกษาเพิ่มเติมในส่วนรายละเอียดตรงนี้น่าจะพัฒนาต่อไป เช่น ประสิทธิภาพสารเคลือบบนแบบขึ้นรูปที่เป็นเซรามิกเคลือบ (Glazed ceramic) แบบไม่เคลือบ (Unglazed ceramic) หรือแบบผิวหยาบหรือแบบพ่นทรายบนฝ่ามือ (Sand blast) เป็นต้น จากการวิจัยนี้ก็ได้ทำมาเบื้องต้นในระดับหนึ่งแล้ว การศึกษาการเกาะฟิล์มยางออกจากช่องนิ้วมือของแบบขึ้นรูปเพื่อไม่ให้เกิดความเสียหายได้ เป็นต้น

ผลงานทางวิชาการที่คาดว่าจะเกิดขึ้น

จากงานวิจัยนี้ได้รับความรู้ที่น่าสนใจมากมายไม่ว่าความเป็นซูเปอร์ไฮโดรฟิลิกของพื้นผิวที่มีธาตุแอลคาไลน์ผสมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ พื้นผิวที่มีความแตกต่างของโพแทสเซียมและโซเดียมบนแบบขึ้นรูป

ภายใต้การส่องกล้องจุลทรรศน์ระดับอะตอม ต้องมีการเขียนบทความวิชาการอย่างน้อย 2 บทความ และได้ผลิต
นักศึกษาจบปริญญาตรีที่ทำโครงการนี้ 2-4 คนด้วย

บทคัดย่อ

จุดประสงค์ของการศึกษานี้คือการพัฒนาผิวเคลือบแม่พิมพ์เซรามิก/แก้วที่ทำความสะอาดตัวเองได้สำหรับการนำไปใช้ในการพิมพ์ผลิตภัณฑ์ยาง โดยใช้สมบัติของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้ศึกษาอิทธิพลของสารเจือได้แก่ โพลีเอทิลีน โพรพิลีน ไนไตรเจน โพรพิลีนเอทิลีน ไนไตรเจนและโพลีเอทิลีนเอทิลีน ไนไตรเจน อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับผลึกนาโนด้วยวิธี โซล-เจล เคลือบบนวัสดุฐานที่เป็นแก้วและเซรามิก ศึกษาโครงสร้างของฟิล์มด้วย XRD วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มด้วย AFM และ SEM วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค EDS และ FT-IR Spectroscopy ศึกษาประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ ศึกษาสมบัติความเปียกน้ำวิเคราะห์ด้วยการวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำที่หยดบนพื้นผิวชิ้นงานภายใต้บรรยากาศห้อง จากผลการทดลอง พบว่า การเจือโพลีเอทิลีนเอทิลีนส่งผลต่อการเปลี่ยนเฟส ขนาดผลึกและแถบช่องพลังงาน ซึ่งขนาดผลึกของอะนาไทสจะมีขนาดเล็ก (13-20 นาโนเมตร) จากผลการทดลองประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดีที่สุดของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโพลีเอทิลีน (3K/TiO₂) จะมีประสิทธิภาพดีกว่าเนื่องจากมีขนาดผลึกเล็กกว่า สำหรับฟิล์มที่มีสมบัติการเปียกน้ำที่ดีที่สุดได้แก่ 3K/TiO₂ ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ฟิล์มที่เหมาะสมคือ 400°C

จากการศึกษาสมบัติการยึดเกาะของฟิล์มยางบนผิวเคลือบที่สังเคราะห์ โดยการศึกษามุมสัมผัสของหยดน้ำยางบนผิวเคลือบ พบว่าน้ำยางเกาะผิวเคลือบแม่พิมพ์ที่สังเคราะห์ได้ดีกว่าผิวแม่พิมพ์ที่ไม่ได้เคลือบ ดังนั้น จึงสามารถเพิ่มสมบัติเชิงกลของฟิล์มยาง (การต้านแรงดึง) ให้สูงขึ้นได้อย่างมีนัยสำคัญ (จาก 24 MPa เป็น 28 MPa) เนื่องจากฟิล์มยางที่ได้จากแม่พิมพ์ที่เคลือบมีความสม่ำเสมอและมีรอยตำหนิน้อยจากผลของ AFM นอกจากนั้นผิวฟิล์มยางที่เตรียมยังเรียบกว่าเดิม ในการศึกษาความคงทนของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ทดสอบโดยแม่พิมพ์ที่เคลือบมาใช้ซ้ำในการพิมพ์น้ำยางเป็นจำนวน 30 ครั้ง พบว่าฟิล์มที่เคลือบมีเสถียรภาพโดยสามารถผลิตฟิล์มยางที่มีสมบัติการต้านแรงดึงคงที่

ในการทดสอบสมบัติการทำความสะอาดได้ง่ายหรือทำความสะอาดตัวเองได้น้ำแม่พิมพ์ที่ได้พิมพ์น้ำยางและลอกฟิล์มยางออกแล้ว มาล้างด้วยระบบต่างๆปรากฏว่า แม่พิมพ์ที่เคลือบสารโฟโตแคตะไลต์สามารถทำความสะอาดได้ง่ายและไม่จำเป็นต้องใช้สารช่วยจับตัวของน้ำยาง

เนื่องจากผิวเคลือบแม่พิมพ์มีสมบัติจับน้ำยางดีขึ้น จึงมีส่วนช่วยเพิ่มความเรียบของผิวและความ
แข็งแรงของฟิล์มยาง

Abstract

The objective of this study is to develop the self-cleaning coating film on ceramic/glass formers surface for dipped rubber products. Photocatalytic reaction and hydrophilic property of TiO_2 composite films were investigated. The Potassium (K), Sodium (Na), Nitrogen (N), Sodium with Nitrogen (Na/N) and Potassium with Nitrogen (K/N) doped TiO_2 composite films were prepared by sol-gel and coated on glass and ceramic substrates by dipping methods. These composite thin films were calcined at the temperatures of 400°C for 1 h. Phase formation of TiO_2 was characterized by X-ray diffraction (XRD). Morphology of TiO_2 composite films were observed by using atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). The chemical composition and purity of the prepared films were analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The photoactivity of synthesized films was performed by means of degradation of methylene blue dye solution under visible light irradiations. The hydrophilic property was measured in terms of a contact angle of water droplet on the films at room temperature. It was found that K doping seems to effect on TiO_2 phase, crystallinity of the anatase phase, crystallite size of the composite films and band gap energy of the catalysts, resulting in their photocatalytic reaction and hydrophilic property. The crystallinity of anatase decreased (13-20 nm). It was found that 3K/ TiO_2 film synthesized having highest crystallinity and smallest crystallite size shows the highest of photocatalytic reaction while from co-doped provides the most hydrophilic effect. Only anatase phase was found at the calcination optimum temperature is 400°C .

Contact angles of NR latex droplets on coated films were also studied. It was found that coated former can improve more wet-ability than uncoated former. Therefore, this leads to enhancement of tensile strength of vulcanized NR latex films (from 24 MPa to 28 MPa). The use of TiO_2 composite coatings rendered the latex surfaces to be much smoother. The stability of TiO_2 composite films adhere to former surface investigated in terms of the NR film tensile strength obtained from repetitive dip cycles was not found to be affected even after thirty dip cycles.

Self-cleaning test of formers was performed by washing them with different washing treatment processes. It was found that former coated with a photocatalyst can easily be cleaned and no coagulant required since TiO_2 composite coating film can improve the hydrophilicity of the former surface, leading to the enhancement of smoothness and stable tensile strength of vulcanized NR rubber latex film.

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

ผลิตภัณฑ์ถุงมือยางและถุงยางอนามัยถือเป็นอุตสาหกรรมที่สร้างรายได้แก่ประเทศไทยทำให้การส่งออกมีแนวโน้มขยายตัวเพิ่มขึ้นตามอุปสงค์ในตลาดโลก (รูปที่ 1.1) ปัจจุบันอุตสาหกรรมถุงมือยางและถุงยางอนามัยของไทยเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญ ซึ่งถุงมือยางสามารถสร้างรายได้จากการส่งออกได้ปีละหลายล้านบาท โดยไทยมีฐานะเป็นผู้ผลิตและส่งออกถุงมือยางอันดับสองของโลกรองจากมาเลเซีย และเป็นผู้ผลิตและส่งออกถุงยางอนามัยอันดับหนึ่งของโลกสำหรับอินเดียเป็นผู้ผลิตและส่งออกถุงยางอนามัยอันดับสองของโลก โดยมูลค่าการส่งออกถุงยางอนามัยของไทยปีละมากกว่า 1,500 ล้านบาท ปัจจุบันมีผู้ประกอบการภายในประเทศไทยในอุตสาหกรรมถุงมือยางและถุงยางอนามัยเป็นจำนวนทั้งสิ้น 65 และ 12 รายตามลำดับ (ที่มา: กรมโรงงานและ <http://www.fda.moph.go.th>)

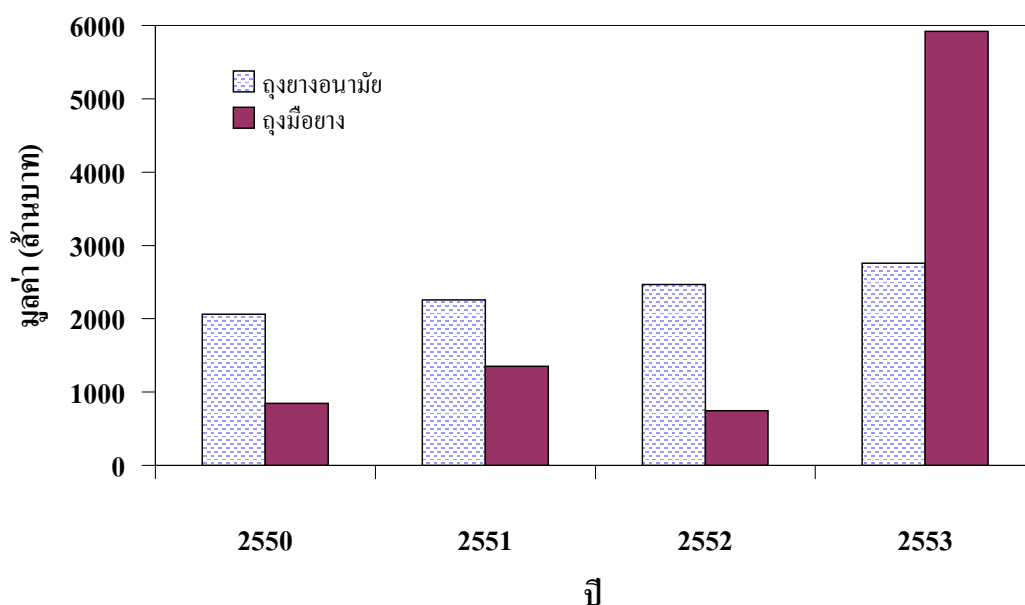
กระบวนการผลิตถุงมือยาง (รูปที่ 1.2) และถุงยางอนามัย (รูปที่ 1.3) ขั้นตอนการผลิตจะขึ้นกับลักษณะของผลิตภัณฑ์ จากกระบวนการผลิตถุงมือยางและถุงยางอนามัย โดยทั่วไปจะเริ่มจากการทำความสะอาดแบบขึ้นรูปหรือโมลด์ (Former) ซึ่งแบบขึ้นรูปสำหรับถุงมือยางและถุงยางอนามัยจะเป็นเซรามิกและแก้วตามลำดับ (รูปที่ 1.4) จะเห็นว่ากระบวนการทำความสะอาดมีหลายขั้นตอน ได้แก่ การทำความสะอาดด้วยสารเคมี ได้แก่ กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) กรดไนตริก (HNO_3) โซดาไฟ (NaOH) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) หรือเป็นขั้นตอนการล้าง (Washing) การชะละลาย (Leaching) ซึ่งน้ำที่ใช้ควรมีอุณหภูมิประมาณ 60–70°C เพื่อนำเอาสารเคมีพวกตะกอนของโปรตีนคราบของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ติดค้างอยู่บนผิวแบบขึ้นรูปออกไป ซึ่งการทำความสะอาดแบบขึ้นรูปจะสูญเสียพลังงานไปกับกระบวนการล้างและการชะละลาย โดยมีการใช้พลังงานมากเกินความต้องการสูงถึงร้อยละ 75 – 90 (พรรณะและคณะ, 2545) ซึ่งมีตัวอย่างขั้นตอนและวิธีการผลิตถุงมือแพทย์ กระบวนการผลิตถุงมือแพทย์เป็นการผลิตแบบต่อเนื่องโดยมีการควบคุมดูแลเครื่องจักรอย่างสม่ำเสมอด้วยความรอบคอบเพราะถ้าเกิดปัญหาเพียงจุดเดียวก็ทำให้ผลิตภัณฑ์เกิดความเสียหายหรือใช้การไม่ได้ทั้งกระบวนการผลิตเลยโดยมีอุปกรณ์ที่สำคัญดังนี้

1. ถังน้ำกรด (Acid tank) เป็นถังสแตนเลส สำหรับกรดไนตริก ค่า pH ประมาณ 1-4 เป็นการกำจัดแคลเซียมคาร์บอเนตที่ตกค้างอยู่ที่แบบขึ้นรูปเพราะถ้าแบบขึ้นรูปมีคราบแคลเซียมคาร์บอเนต ติดอยู่มาก ความสามารถในการเกาะติดของน้ำยากับแบบขึ้นรูปลดลง ทำให้เกิดปัญหาารั่วได้ง่าย และความหนานางของถุงมือไม่สม่ำเสมอ
2. ถังสารละลายด่าง (Tank) เป็นถังใส่สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ค่า pH ประมาณ 10-12 ทำหน้าที่ลดความเป็นกรดที่เกาะติดผิวของแบบขึ้นรูป เพื่อป้องกันสารช่วยจับตัวสภาพเป็นกรด
3. แปรงขัด (Brush) แปรงขัดมีลักษณะเป็นล้อยหมุน แบ่งแยกออกเป็นสองข้างโดยทั้งสองข้างมีขนแปรงทำด้วยพลาสติกหมุนขัดแบบขึ้นรูปตลอดเวลาเพื่อขจัดสิ่งสกปรกออกจากแบบขึ้นรูปให้สะอาดยิ่งขึ้น
4. ถังน้ำเปล่า (Washing tank 2) ในถังน้ำเปล่า มีหน้าที่ชะล้างคราบน้ำกรด ด่าง ที่ตกค้างอยู่บนแบบขึ้นรูป
5. ถังน้ำเปล่า (Washing tank 3) เป็นถังน้ำเปล่าที่ใช้ทำความสะอาดแบบขึ้นรูปเป็นครั้งสุดท้าย ทำหน้าที่ชะล้างคราบกรด ด่างอีกครั้ง และเพื่อป้องกันไม่ให้สิ่งปนเปื้อน เกาะติดแบบขึ้นรูปลงสู่ถังสารช่วยในการจับตัว
6. ม่านน้ำตก ม่านน้ำตกทำจากท่อพลาสติกโดยเจาะรูเล็กๆ เพื่อระบายน้ำออกล้างแบบขึ้นรูป น้ำที่ไหลออกจะเป็นฝอยน้ำตกลงสู่แบบขึ้นรูปเพื่อทำหน้าที่ล้างแบบขึ้นรูปอีกครั้งโดยไม่ให้สิ่งปนเปื้อนเกาะติดแบบขึ้นรูปลงสู่ถังสารช่วยในการจับตัว
7. เตาอบ 1 (Oven 1) เป็นเตาอบแบบขึ้นรูป ก่อนที่จะจุ่มสารช่วยในการจับตัว ควบคุมอุณหภูมิไว้ประมาณ 60-75 องศาเซลเซียส เพื่ออบให้แบบขึ้นรูปแห้ง และมีอุณหภูมิที่เหมาะสม เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเกาะติดและลดปัญหาการเปื่อยของแบบขึ้นรูปก่อนที่จะจุ่มสารช่วยในการจับตัว
8. ถังสารช่วยจับตัว (Coagulant tank) เป็นถังสแตนเลสใส่สารช่วยในการจับตัวแบบขึ้นรูปของน้ำยาก ประกอบด้วย CaCO_3 หรือ $(\text{CaNO}_3)_2$, Wetting agent และ Surfynol เป็นสารลดฟองมีการกวนตลอดเวลา อัตราในการกวนสม่ำเสมอ และควบคุมอุณหภูมิประมาณ 55 ± 10 องศาเซลเซียส ถังนี้ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยให้ น้ำยากเกาะติดกับแบบขึ้นรูปได้ดี และเพื่อช่วยให้ถุงมือถอดออกจากแบบขึ้นรูปได้ง่าย ด้วยระยะเวลาการจุ่มประมาณ 13-16 วินาที
9. เตาอบ 2 (Oven 2) ทำหน้าที่อบให้แบบขึ้นรูปแห้งพอหมาดๆ ก่อนที่จะจุ่มลงในถังน้ำยาก ควบคุมอุณหภูมิประมาณ 90 ± 10 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิของเตาสูงเกินไป ทำให้แบบขึ้นรูปร้อนและแห้งเมื่อจุ่มลงในถังน้ำยากทำให้อุณหภูมิของน้ำยากร้อนเพิ่มขึ้นตามไปด้วย น้ำ

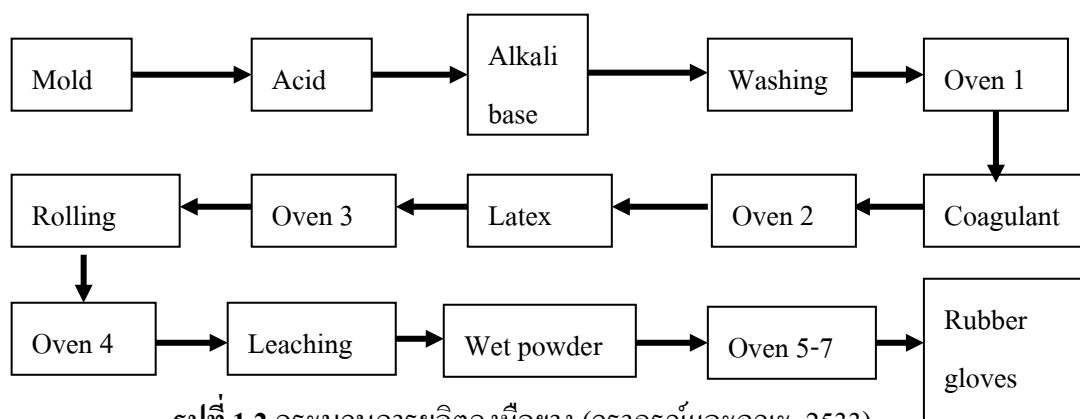
ยางเป็นฝัสดัดที่แบบขึ้นรูปทำให้ถุงมือเป็นคราบฝ้าและถ้าหากอุณหภูมิต่ำเกินไปจะทำให้แบบขึ้นรูปไม่แห้ง หรือแห้งไม่ทั่วแบบขึ้นรูป เมื่อจุ่มลงในถังน้ำยางจะทำให้เกิดปัญหาว่างนิ้วมือไม่แห้ง ว่างนิ้วมือเปื่อยได้

10. ถังน้ำยางคอมปาวด์ (Latex compound tank) ทำด้วยสแตนเลสที่ด้านหัวติดใบพัด ถังน้ำยางคอมปาวด์มีการหล่อเย็นตลอดเวลา ควบคุมอุณหภูมิประมาณ 30 ± 10 องศาเซลเซียส มีความเข้มข้น (TSC) 28-33 เปอร์เซนต์ เมื่อจุ่มแบบขึ้นรูปลงในน้ำยางจะได้ฟิล์มยางเกาะติดแบบขึ้นรูปประยัติของการจุ่มให้เลเยอร์ดับ Coagulant ประมาณ 0.5 เซนติเมตร เพื่อให้ได้ผิวบางสะดวกที่จะม้วนขอบ ระยะเวลาการจุ่มประมาณ 17-23 วินาที ในถังน้ำยางคอมปาวด์จะมีตัวรักษาระดับของน้ำยางและน้ำยางในถังน้ำยางคอมปาวด์จะไหลเวียนตลอดเวลาและความเร็วที่ใช้ในการจุ่มจะต้องพอเหมาะเพื่อป้องกันการเกิดฟอง
11. เตาอบ 3 (Oven 3) ทำหน้าที่อบให้น้ำยางที่เกาะติดแบบขึ้นรูปแห้งหมาดๆ เป็นเจลลักษณะคงรูปประมาณ 60 เปอร์เซนต์ ก่อนที่จะเข้ากระบวนการม้วนขอบควบคุมอุณหภูมิประมาณ 95 ± 10 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิของเตาสูงเกินไปไม่สามารถม้วนขอบได้หรือขอบอาจแตก แต่ถ้าอุณหภูมิต่ำเกินไปจะทำให้ถุงมือไม่แห้งเมื่อทำการม้วนขอบจะทำให้ขอบและ
12. ม้วนขอบ (Beading) ลักษณะเป็นลูกกลิ้งทำด้วยยางสามารถปรับความสั้นยาวของถุงมือได้โดยการปรับเข้า ออก ของระยะลูกกลิ้งให้เหมาะสม การม้วนขอบจะหมุนออก โดยทำมุมเฉียงเข้าเรื่อยๆ เพื่อให้ม้วนขอบใหญ่ขึ้น โดยที่แบบขึ้นรูปจะหมุนพร้อมกันไปด้วย การม้วนขอบเป็นการเพิ่มความหนาของยางบริเวณที่ต้องสวมเพื่อความแข็งแรงให้กับถุงมือและให้ถุงมือถอดออกจากแบบขึ้นรูปได้ง่าย
13. ถังชะละลาย (Leaching tank 1) เป็นถังน้ำที่ใช้ล้างคราบสิ่งสกปรก สารเคมีและคราบไขมันที่สามารถละลายน้ำได้ออกจากถุงมือ เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต ด่าง โพรตีน ให้หลุดออกไปการล้างทำให้ลดการคันในเวลาใช้งานได้ ทำให้สมบัติด้านกายภาพของยางดีขึ้น ลดการเปลี่ยนสีของถุงมือ เมื่อถูกแสงหรือตัดทิ้งไว้ถึงน้ำเปล่าจะเปิดไหลเวียนตลอดเวลา และน้ำจะไหลสวนทางกับการเคลื่อนที่ของแบบขึ้นรูป ความสูงของน้ำควรสูงกว่าถุงมือประมาณ 1 นิ้ว ถ้าน้ำต่ำกว่าขอบถุงมือ จะทำให้ถุงมือตก ควบคุมอุณหภูมิประมาณ 65 ± 10 องศาเซลเซียส ความยาวของถังประมาณ 12 เมตร ระยะเวลาการล้างประมาณ 45-47 วินาที น้ำที่ใช้ล้างต้องสะอาดตลอดเวลา
14. ถังน้ำเปล่า (Leaching tank 2) เป็นถังน้ำที่ใช้ล้างคราบสิ่งสกปรกที่หลงเหลือจาก leaching tank 1 ให้หมดไป ซึ่งจะล้าง คราบสารเคมีที่เกาะติดผิวของถุงมือออกอีกครั้ง เพื่อป้องกันการเกิดอันตราย เช่น การระคายเคือง ควบคุมอุณหภูมิประมาณ 50 ± 10 องศาเซลเซียส

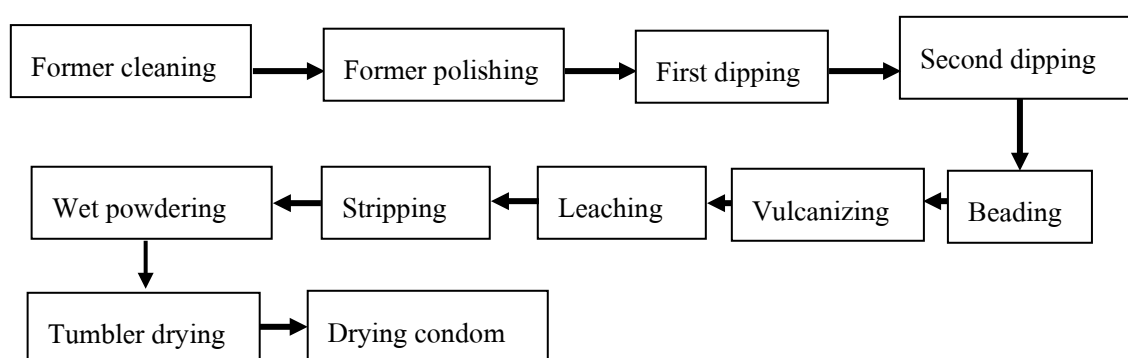
15. ถังน้ำแป้ง (Slurry tank) เป็นสารละลายแป้งเข้มข้น 5-6 เปอร์เซ็นต์ เพื่อป้องกันการติดของถุงมือด้านในไม่เหนียวติดกันเวลาถอดออกจากแบบขึ้นรูปและลดปัญหาความผิดปกติของหรือสวมใส่ ควบคุมระดับน้ำแป้งให้เหมาะสม และต้องเปิดใบกวนตลอดเวลาเพื่อป้องกันการตกตะกอนของแป้ง อุณหภูมิที่ใช้อยู่ในช่วง 45 ± 10 องศาเซลเซียส
16. เตาอบ 4 (Oven 4) เป็นเตาอบที่ใช้งานเพื่อทำให้ยางสุกอย่างสมบูรณ์ (Vulcanized) ควบคุมอุณหภูมิประมาณ 110 ± 10 องศาเซลเซียส เวลาในการอบประมาณ 20-30 นาที
17. ถอดถุงมือ (Stripper) เป็นการถอดถุงมือออกจากแบบขึ้นรูป หลังจากถุงมือสุกสมบูรณ์แล้วมีพนักงาน ถอดถุงมือจะต้องตรวจสอบรูรั่วและรอยตำหนิโดยสายตา เพื่อแยกถุงมือที่มีรูรั่ว และรอยตำหนิใส่ในตะกร้าที่กำหนดและใส่ถุงมือที่ไม่มีรูรั่วและรอยตำหนิอีกตะกร้าหนึ่ง
18. การอบถุงมือเป็นการอบเพื่อวัลคาไนซ์ให้สมบูรณ์ถุงมือที่ถอดออกจากแบบขึ้นรูปเป็นถุงมือที่วัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์จึงจำเป็นต้องอบอีกครั้งเพื่อการวัลคาไนซ์ที่สมบูรณ์และทำให้ถุงมือแห้ง โดยพนักงานถอดถุงมือจะเป็นผู้นำถุงมือเข้าอบ โดยจะแยกตามขนาดและตามเกรดที่พนักงานถอดถุงมือได้ทำการแยกไว้ ควบคุมอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เวลาในการอบประมาณ 15 นาที ปล่องถุงมืออยู่ในตู้อบให้แห้งเวลา 10 นาที อบได้ครั้งละประมาณ 30-40 กิโลกรัม



รูปที่ 1.1 สถิติการส่งออกถุงมือยางและถุงยางอนามัยของไทย (ที่มา: กรมศุลกากร)



รูปที่ 1.2 กระบวนการผลิตถุงมือยาง (วราภรณ์และคณะ, 2533)



รูปที่ 1.3 กระบวนการผลิตถุงยางอนามัย (ที่มา:<http://www.smile-condoms.com>: 12/07/2551)

ปัจจุบันมีผลิตภัณฑ์ยางหลายชนิดที่ผลิตขึ้นโดยการจุ่มแบบพิมพ์ ตัวอย่างที่สำคัญ ได้แก่ ถุงยางอนามัย ถุงมือยาง หัวนม ลูกโป่ง เป็นต้น หลักการในการจุ่มก็มีด้วยกัน 3 วิธี ใหญ่ๆ ด้วยกันคือ

1. การจุ่มแบบขึ้นรูปโดยตรง (Straight dipping) คือ การใช้แบบขึ้นรูปจุ่มลงในน้ำยางคอมปาวด์ที่เตรียมไว้
2. การจุ่มแบบขึ้นรูปโดยใช้สารช่วยจับตัว (Coagulant dipping) คือ การใช้แบบขึ้นรูปจุ่มลงในสารที่เรียกว่า Coagulant ก่อนจากนั้นค่อยจุ่มลงในน้ำยางคอมปาวด์
3. การจุ่มแบบขึ้นรูปแบบร้อน (Heat sensitive dipping) คือ การทำให้แบบขึ้นรูปให้ร้อนก่อนแล้วจุ่มลงในน้ำยางคอมปาวด์ที่ผสมไว้

โดยปกติการจุ่มน้ำยางโดยตรงจะได้แผ่นยางหนาประมาณ 0.04-0.05 มิลลิเมตร ต่อการจุ่มหนึ่งครั้ง ในมาตรฐานของผลิตภัณฑ์ทั่วไป จึงกำหนดความหนาของผลิตภัณฑ์ยาง (ตารางที่ 1.1) ดังนั้นในการทำผลิตภัณฑ์น้ำยางต่างๆ ดังกล่าว ถ้าทำการจุ่มน้ำยางโดยตรงอย่างน้อยที่สุดก็ต้องจุ่มถึง 2 ครั้ง แต่ในผลิตภัณฑ์ถุงมือการแพทย์ก็ต้องจุ่มถึง 4 ครั้ง เป็นต้น การจุ่มหลายๆ ครั้งนี้เป็นการเพิ่มขั้นตอนในการผลิต ทำให้ค่าใช้จ่ายในการผลิตสูงขึ้น ยิ่งกรณีของการผลิตถุงมือที่ใช้ในงานบ้าน และถุงมือที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมก็ต้องจุ่มเพิ่มมากขึ้นไปอีก

ตารางที่ 1.1 ความหนาของถุงมือยางตามมาตรฐานต่างๆ (เอกสารปฏิบัติการเทคโนโลยีทางการแพทย์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์)

ชื่อผลิตภัณฑ์	ความหนา (มิลลิเมตร)	หมายเลขมาตรฐาน
ถุงยางอนามัย	ไม่เกิน 0.08	B.S. 3704:1979
ถุงมือตรวจ	ไม่น้อยกว่า 0.08	ASTM D 3578
ถุงมือผ่าตัด	ไม่น้อยกว่า 0.10	ASTM D 3577
ถุงมือผ่าตัด	ไม่น้อยกว่า 0.10	B.S. 4005:1984
	ไม่น้อยกว่า 0.30	
ถุงมือผ่าตัด	0.24+0.06	IS 4148:1967
ถุงมือแพทย์	0.20+0.03	มอก. 538-2527

การลดขั้นตอนในการผลิตในการจุ่มให้น้อยครั้งลงไป ทำได้โดยการใช้สารจับตัว เข้าช่วยในกระบวนการจุ่มนี้วิธีการคือ นำแบบขึ้นรูปจุ่มที่สะอาดมาจุ่มลงในสารละลายจับตัว แล้วยกขึ้น แล้วนำไปจุ่มลงในน้ำยางตามระยะเวลาที่กำหนดไว้ยังจุ่มนาน น้ำยางก็ยิ่งจับตัวบนแบบขึ้นรูปหนาขึ้นตาม แล้วจึงยกแบบขึ้นรูปออกไปจากน้ำยาง สารช่วยจับตัวมีหลายประเภทดังนี้

- ก) สารละลายเกลือแคลเซียม ได้แก่ แคลเซียมไนเตรต และแคลเซียมคลอไรด์ เป็นต้น สารละลายนี้จะต้องทำให้แห้งหมาดๆ ก่อนที่จะจุ่มลงในน้ำยางบางครั้งเราเรียกว่า สารจับตัวนี้ว่า Dry coagulant สารจับตัวที่ใช้ นี้ เป็นตัวทำละลายจะทำให้ตัวทำละลายระเหยได้อย่างรวดเร็ว โดยไม่ต้องอุ่นแบบขึ้นรูป
- ข) สารละลายกรดอ่อน ได้แก่ กรดอะซิติก และกรดฟอร์มิก เป็นต้น ในกรณีนี้จะนำแบบขึ้นรูปที่มีน้ำกรดเคลือบยังเปียกๆ อยู่ไปจุ่มลงในน้ำยางการใช้สารละลายกรดที่กำลังเปียกนี้ ทำให้มีชื่อเรียกสารจับตัว ประเภทนี้ว่า Wet coagulant การใช้กรดอ่อนเป็นสารจับตัวนี้ จะต้องนำแบบขึ้นรูปไปจุ่มลงในน้ำยางขณะที่น้ำกรดเคลือบยังเปียกๆ อยู่ ถ้าตั้งทิ้งไว้นานจนเกินไป น้ำกรดจะระเหยออกไปหมดทำให้ไม่ได้ขนาดตามความต้องการ
- ค) สารละลาย Cyclohexylamine acetate (CHA) สารประกอบอะมีนที่มีความเป็นด่างสูง เพื่อที่จะให้ความหนาของยางที่ได้ลดลงไม่มากเกินไป สารประกอบอะมีนที่มีค่าความเป็นด่างสูง คือ Cyclohexylamine

ตารางที่ 1.2 ตัวอย่างน้ำยางที่ผสมสารเคมีเพื่อใช้ในการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ต่างๆ (เอกสารประกอบการเรียนผลิตภัณฑ์ยางมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี)

อัตราส่วนผสม	ส่วน โดย น้ำหนักเปียก (ส่วน)		ส่วนโดยน้ำหนักแห้ง (kg)
	ลูกโป่ง	ถุงมือแพทย์	ถุงยางอนามัย ของบริษัทชัวร์เท็ก
60% น้ำยางธรรมชาติ	167.0	167.0	440.0
10% โซเดียมไฮดรอกไซด์ (KOH)	3.0	2.0	5.0
50% Oil	10.0	-	-
50% กำมะถัน	2.0	3.0	-
50% ZDC ¹	1.5	1.8	-
50% สารป้องกันออกซิเดชั่น	1.0	2.0	-
50% ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)	1.5	2.0	-
Colour	ใส่ตามต้องการ	2.0	-
50% ZMBT ²	-	0.2	-
20% โซเดียมไฮดรอกไซด์	-	3.0	-
น้ำกลั่น	-	30.0	80.0
10% แอมโมเนียมลอเรต	-	-	3.0
อีมูวิน-โอจี (Emuwin-OG)	-	-	0.3
อีมแลนด์-ดับบลิว (Emuland-w)	-	-	0.3
Dispersion	-	-	21.64

¹ ZDC (Zinc Diethyl Dithiocarbamate) ² ZMBT (Zinc mercaptobenzothiazole)

ตัวอย่างสูตรในการผสมน้ำยางกับสารเคมีต่างๆ (ตารางที่ 1.2) สำหรับการผลิตลูกโป่งต้องหมักน้ำยางไว้ 3 วันก่อนที่จะจุ่ม และอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 20-50 นาที แต่สำหรับผลิตถุงมือ น้ำยางผสมสารเคมีนี้ควรหมักไว้เป็นเวลา 1 วัน ก่อนนำมาใช้เมื่อจุ่มแล้วอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 15 นาที

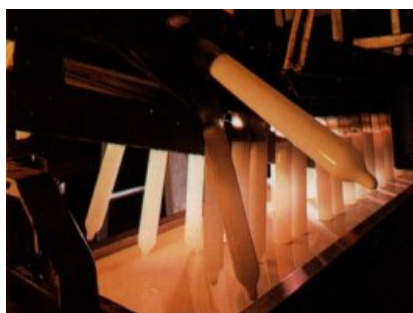
จากกระบวนการผลิตจะเห็นได้ว่าขั้นตอนของการทำความสะอาดแบบขึ้นรูปมีอยู่หลายครั้ง

และเสียค่าใช้จ่ายสูง ดังนั้นถ้าได้เคลือบผิวแบบขึ้นรูปด้วยวัสดุนาโนที่มีสมบัติโฟโตแคตะลิสตั้จะสามารถทำความสะอาดผิวได้ง่าย ก็จะลดการใช้กรด-ด่าง หรือไม่ใช้กรด-ด่าง ในกระบวนการเลย เป็นการลดปัญหาสิ่งแวดล้อมและลดขั้นตอนในการผลิตได้ ในขั้นตอนก่อนจุ่มน้ำยางจะนำแบบขึ้นรูปไปจุ่มสารช่วยจับตัวเพื่อให้ น้ำยางเกาะผิวแบบขึ้นรูปดี เนื่องจากสภาพผิวของแบบขึ้นรูปมีสภาพไม่ค่อยชอบน้ำหรือมีสมบัติเป็นไฮโดรโฟบิก แต่เมื่อลอกเอาถุงมือยางออกแล้วจะต้องทำความสะอาดคราบเหล่านี้บนแบบขึ้นรูปก่อนนำไปใช้ใหม่ด้วย การเคลือบแบบขึ้นรูปด้วยวัสดุนาโนที่มีสมบัติโฟโตแคตะลิสตั้ที่เหมาะสมจะทำให้ผิวมีสมบัติชอบน้ำหรือไฮโดรฟิลิก หรือซูเปอร์ไฮโดรฟิลิก ซึ่งจะเป็นการลดใช้สารช่วยจับตัวลงหรือไม่ใช้เลยได้ อันจะเป็นการลดค่าใช้จ่ายลงได้อีกทางหนึ่ง

ในการวิจัยครั้งนี้ ได้มุ่งเน้นการสังเคราะห์สารเคลือบที่มีประสิทธิภาพต่อการทำความสะอาดตัวเองได้โดยศึกษาเลือกสารที่เหมาะสมที่ทำให้ผิวเคลือบมีสมบัติไฮโดรฟิลิกหรือซูเปอร์ไฮโดรฟิลิก เลือกกระบวนการเคลือบที่เหมาะสมกับแบบขึ้นรูป ศึกษาถึงรายละเอียดของตัวพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเคลือบ ตลอดจนพัฒนาระบบการกระตุ้นด้วยแสงที่ค่อนข้างอยู่ในช่วงแสงที่มองเห็นด้วยตาเปล่ามากขึ้น ตลอดจนการศึกษาสมบัติการใช้งานจริงเช่นสมบัติการทำความสะอาดตัวเอง สมบัติการดูดซับน้ำยาง และอื่นๆ ในการเพิ่มประสิทธิภาพของสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์มีหลายวิธีได้แก่การใช้สารเจือ (Dopant) เทคนิคการเคลือบ การควบคุมเฟสต่างๆที่เกิดขึ้นในระดับนาโนเมตร และการกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสม เป็นต้น



ก)



ข)

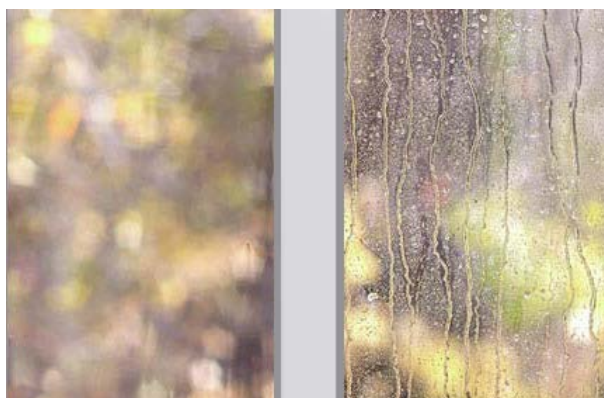
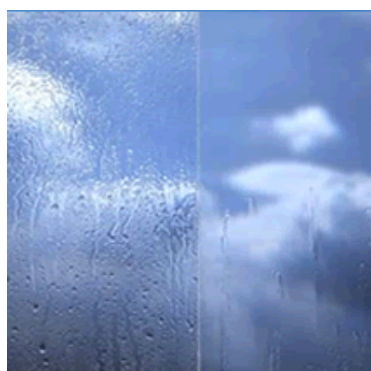
รูปที่ 1.4 ก) แบบขึ้นรูปถุงมือยางที่เป็นเซรามิก ข) แบบขึ้นรูปถุงยางอนามัยที่เป็นแก้ว ที่มา:

(<http://www.warisantegas.com: 5/06/2551>)

ปัจจุบันปัญหาการทำความสะอาดพื้นผิวผลิตภัณฑ์ เช่น กระจก ซึ่งมีบทบาทสำคัญอย่างมากในชีวิตประจำวันโดยเฉพาะเป็นส่วนประกอบที่สำคัญของอาคารบ้านเรือน ส่วนประกอบในรถยนต์ กระจกนิรภัย สิ่งก่อสร้าง อาคารสำนักงานขนาดใหญ่ นิยมก่อสร้างด้วยกระจกมากขึ้น

และสิ่งที่ต้องคำนึงถึงตามมา คือ การทำความสะอาด โดยเฉพาะในบริเวณที่มีฝุ่นละอองมาก หรือ เขม่าควันที่มาจากรถยนต์ นอกจากนี้ยังมีคราบสกปรกที่มาจากน้ำมันจากมือที่จับต้องผิวกระจก หากทิ้งไว้เป็นเวลานานสิ่งสกปรกดังกล่าว จะติดแน่นผิวกระจกกำจัดออกได้ยากขึ้น ดูเหมือนมีสาร บางอย่างมาเคลือบอยู่ ทำให้ดูหมอง ไม่ใสสะอาด สำหรับปัญหาการทำความสะอาดนอกจากจะเกิด ขึ้นกับกระจกแล้ว เครื่องสุขภัณฑ์ต่างๆที่มีใช้ในบ้านเรือน การทำความสะอาดเสื้อผ้าหรืออื่นๆ เป็น ต้น ปัญหาที่กล่าวมาเหล่านี้ปัจจุบันมีวิธีการทำความสะอาดได้ด้วยน้ำยาทำความสะอาด กำจัดพวก คราบน้ำมัน แต่ข้อเสียของการใช้น้ำยาทำความสะอาด คือผู้ใช้อาจแพ้ฝุ่นละอองของน้ำยาทำความสะอาดได้ และยิ่งการทำความสะอาดอาคารขนาดใหญ่ คงต้องเสียค่าใช้จ่ายไม่น้อยในการทำ ความสะอาดแต่ละครั้ง แต่ปัจจุบันนี้ได้มีนวัตกรรมใหม่ คือการทำให้ผลิตภัณฑ์สามารถทำความสะอาด ได้ด้วยตัวเอง หรือทำความสะอาดได้ง่าย ไม่สิ้นเปลืองแรงงาน เวลา และค่าใช้จ่ายในการทำ ความสะอาด กระบวนการที่ว่านั้นก็คือ การเคลือบผิวผลิตภัณฑ์ด้วยสารเคลือบที่มีสมบัติโฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic) และ สมบัติไฮโดรฟิลิก (Hydrophilicity) ซึ่งก็คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) โดยปกติไทเทเนียมไดออกไซด์ที่บริสุทธิ์นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรมผลิตสีขาว กระจกใส ไทเทเนียมไดออกไซด์มีความเสถียร ไม่เกิดปฏิกิริยาเคมี และเป็นสารไม่มีพิษ หรือก่ออันตรายต่อ สิ่งมีชีวิต ผลจากสมบัติโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถทำลายและสลาย สารอินทรีย์ (Organic compounds) หรือสารอนินทรีย์ (Inorganic compounds) บางชนิดได้ ซึ่งได้แก่ สารที่ก่อให้เกิดมลภาวะสารพิษ ที่มีอยู่ในน้ำ อากาศ หรือในดิน ตลอดจนสามารถฆ่าแบคทีเรีย ไวรัส ที่เกาะอยู่บนผิวได้ โดยไม่ปล่อยสารพิษหรืออันตรายจากปฏิกิริยา และมีการนำ TiO_2 เคลือบบน หลอดฟลูออเรสเซนต์เพื่อใช้ในการฟอกอากาศเสียให้เป็นอากาศดี (Wang, U.S. Patent No.0206813, 2004) ในขณะที่มีงานวิจัยที่มีการจดสิทธิบัตรทางด้านนี้ เช่น นำ TiO_2 เป็นแคตะลิสต์ในการสลาย สารพิษที่อยู่ในอากาศ ได้แก่ NO_2 , NO , NO_x (Hubbell, et al., U.S. Patent No.0159309, 2005) และ บำบัดน้ำเสียโดยกำจัดสาร Hydrocarbons, Phenols, Chloroaromatic ส่วนสมบัติพื้นผิวของ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ภายใตแสงที่เรียกว่าไฮโดรฟิลิก หมายถึง ชอบน้ำ ส่งผลให้หยดน้ำที่เกาะ บนพื้นผิวไม่สามารถคงรูปเป็นหยดน้ำอยู่ได้ แต่จะแผ่กระจายเป็นฟิล์มบางๆ คลุมผิวอย่างสม่ำเสมอ ทำให้กระจกไม่เป็นฝ้าฉ่ำ ดังแสดงในรูปที่ 1.5 ซึ่งปกติพื้นผิวของกระจกเมื่อมีความชื้นในอากาศมา สัมผัสจะเกิดเป็นหยดน้ำเล็กๆ มาเกาะได้ง่ายทำให้เกิดเป็นฝ้าฉ่ำฉ่ำ กระจกที่เคลือบผิวด้วย ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีสมบัติไฮโดรฟิลิก ดังกล่าวก็สามารถแก้ปัญหานี้ได้ จากสมบัติทั้งสอง ดังกล่าวข้างต้น ช่วยให้การทำความสะอาดผลิตภัณฑ์ต่างๆ ทำได้ง่ายขึ้นและมีประสิทธิภาพ โดยทำ ให้สิ่งสกปรก สารอินทรีย์ต่างๆ จะถูกทำลายเมื่อได้รับแสงแดดด้วยกลไกโฟโตแคตะไลติก และใน ขณะเดียวกันด้วยสมบัติไฮโดรฟิลิก

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้เลือกศึกษาผิวที่เป็นไฮโดรฟิลิกในการทำความสะอาดผิวตัวเอง (Self – cleaning) และมุ่งพัฒนาสารเคลือบผิวที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นส่วนประกอบ โดยเติมสารบางชนิดเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพด้านโฟโตแคตะไลติก และไฮโดรฟิลิก ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพการทำความสะอาดแบบขึ้นรูปยางได้ง่าย สะดวก และนอกจากนั้นข้อดีอีกประการหนึ่งคืออาจช่วยเพิ่มสมบัติการเกาะของน้ำยางด้วย ซึ่งลดการใช้สารช่วยจับตัวหรือไม่ใช้เลย



รูปที่ 1.5 การนำแคตะลิสต์ไปใช้ในการเคลือบผลิตภัณฑ์ในการทำความสะอาดตัวเอง

(ที่มา:<http://www.self-cleaning-glass.com>; <http://www.bfrich.com/sunclean.html>;

9/06/2554)

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ผลิตสารเคลือบแบบขึ้นรูปของผลิตภัณฑ์ยางแบบจุ่ม (Dipping) ให้มีสมบัติที่ทำความสะอาดได้ง่ายกว่าเดิมซึ่งช่วยลดค่าใช้จ่ายและขั้นตอนการทำงานของกระบวนการ โดยเลือกใช้ ไนโตรเจน (N) โซเดียม (Na) และโพแทสเซียม (K) เป็นสารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ และได้ศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องได้แก่ ปริมาณของสารเติมแต่งชนิดโซเดียมและโพแทสเซียม และนำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบ

ประสิทธิภาพการเป็นโฟโตแคตะลิสต์ โดยการสลายตัวของเมทิลีนบลู (Methylene blue; MB) ที่ใช้เป็นอินดิเคเตอร์ โดยให้แสงเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกอีกทั้งยังนำแบบขึ้นรูปที่ได้จากการเคลือบไปจุ่มน้ำยางและทดสอบแรงดึงของยาง และศึกษาผลการทำความสะอาดได้ง่ายของแบบขึ้นรูปที่ผ่านการเคลือบด้วยแคตะลิสต์ดังกล่าว

1.4 วัตถุประสงค์

1. ผลิตสารเคลือบแบบขึ้นรูปแก้วและเซรามิกที่มีสมบัติการทำความสะอาดตัวเองได้
2. เพื่อลดขั้นตอนการล้างแบบขึ้นรูปในกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยางแบบจุ่ม
3. เคลือบแบบขึ้นรูปแก้วและเซรามิกด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์เจือไนโตรเจนและธาตุแอลคาไลน์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เป็นแนวทางสร้างระบบบูรณาการเพื่อการพัฒนาและนำไปใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์ด้านผลิตภัณฑ์มือยางและยางอนามัยในกระบวนการลดขั้นตอนการผลิต
2. ได้สารเคลือบผิวที่มีสมบัติในการทำความสะอาดด้วยตัวเองที่ดี

1.6 ขอบเขตการวิจัย

1. สังเคราะห์สารเคลือบ TiO_2 ที่มีสารตัวเจือร่วมด้วยโซเดียม โพแทสเซียมและไนโตรเจน $\text{TiO}_2/\text{Na/K/N}$ โดยวิธีโซล-เจล
2. ศึกษาหาสารเจือที่เพิ่มประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่สามารถทำความสะอาดตัวเองโดยให้มีสมบัติเป็นไฮโดรฟิลิกหรือซูเปอร์ไฮโดรฟิลิก และสามารถกระตุ้นด้วยแสงที่ก่อนมาอยู่ในช่วงแสงที่มองเห็นด้วยตาเปล่า
3. ศึกษากระบวนการเคลือบชิ้นงานเซรามิกและแก้วด้วยวิธีการจุ่ม (Dip coating)
4. ศึกษาประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก สมบัติไฮโดรฟิลิกและตรวจสอบคุณลักษณะของฟิล์มด้วยเครื่องมือ XRD, SEM, AFM และทดสอบความคงทนของฟิล์มด้วยวิธีการดึง (Pull off test)
5. ศึกษาสมบัติการใช้งานจริงเช่นสมบัติการทำความสะอาดตัวเอง สมบัติการดูดซับน้ำยาง
6. ทดสอบการทำความสะอาดของแบบขึ้นรูปขึ้นรูปยาง

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีและหลักการ

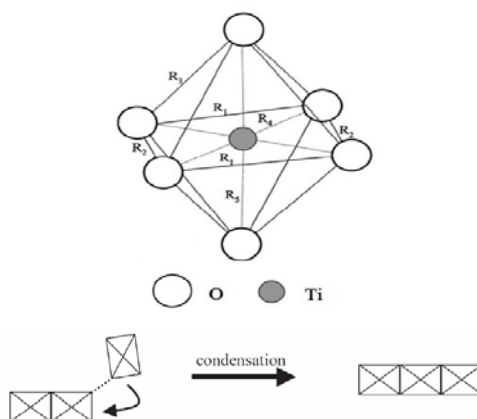
งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติของตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติการเป็นโฟโตแคตะลิสต์ (Photocatalyst) และสมบัติการทำความสะอาดตัวเอง (Self-cleaning) ของสารเคลือบที่สังเคราะห์และการนำแบบขึ้นรูปที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้เตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการจุ่ม ตลอดจนการศึกษาเรื่องสมบัติการล้างทำความสะอาดแบบขึ้นรูป ดังนั้นในรายละเอียดที่ศึกษาจะกล่าวถึงหัวข้อสำคัญที่เกี่ยวข้องดังนี้

2.1.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

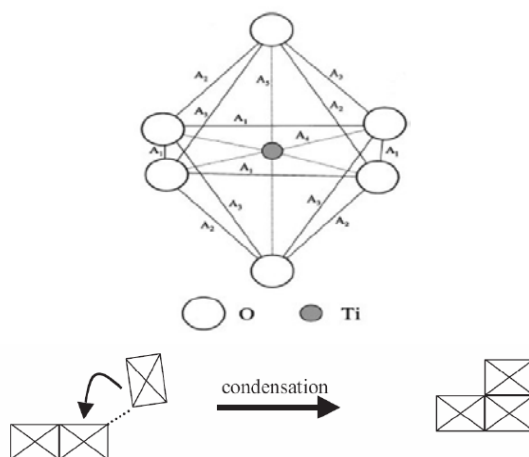
ไทเทเนียมไดออกไซด์หรือไทเทเนีย เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียมซึ่งอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชัน ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาประยุกต์สำหรับการใช้งานด้านต่างๆ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี ไม่มีความเป็นพิษ ราคาไม่แพงมาก และสมบัติพิเศษที่เป็นประโยชน์ที่ดีอีกหลายอย่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งไทเทเนียมไดออกไซด์ ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในด้านการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานรูปอื่น เช่น เปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) และเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง (Photocatalysis) เป็นต้น เนื่องจากไทเทเนียมมีค่าการหักเหของแสงสูง จึงถูกนำมาใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการสะท้อนของแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอน (Silicon solar cell) และในอุปกรณ์ทางการมองเห็นชนิดแผ่นบาง (Thin film optical device) หลายชนิด ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังถูกนำมาใช้เป็นตัวตรวจสอบก๊าซ (Gas sensor) เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปได้ตามองค์ประกอบของก๊าซที่สภาวะบรรยากาศ เช่น สามารถใช้ตรวจสอบก๊าซออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน เป็นต้น นอกจากนี้การที่ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถเข้ากับร่างกายมนุษย์ได้ จึงถูกนำมาใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ เช่น กระดูกเทียม เป็นต้น นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีประสิทธิภาพสูงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงแล้ว ยังสามารถนำมาใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ (ไม่ใช้แสง) ได้ดีอีกด้วย โดยสามารถใช้เป็นทั้งตัวเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยา (Promoter) และตัวรองรับ (Support) ซึ่งกระบวนการที่ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการเร่งปฏิกิริยา เช่น การกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) การกำจัดสารประกอบสารอินทรีย์ระเหยง่าย (เช่น ไดออกซินและสารประกอบคลอรีน) การผลิตไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยา Gas shift reaction กระบวนการ Fischer-Tropsch และการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ เป็นต้น คุณสมบัติทางด้านสารกึ่งตัวนำของ

ไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมเนื่องจากไทเทเนียมมีตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนในโครงสร้างผลึก ไทเทเนียมจึงจัดได้ว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมที่เป็นสารกึ่งตัวนำนั้นจะมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชนิดไปพร้อมๆกัน ซึ่งสามารถก่อให้เกิดทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน โดยการกระตุ้นด้วยการดูดกลืนโฟตอนที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) ความสามารถของสารกึ่งตัวนำที่จะถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังสารตั้งต้น ในการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับไว้นั้นขึ้นอยู่กับตำแหน่งของแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำและตำแหน่งของพลังงานในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox) ของสารที่ถูกดูดซับ โดยปกติแล้วระดับของพลังงานที่ต่ำที่สุดของแถบการนำ (Conduction band) จะเป็นระดับของพลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (Excited electron) ในทางกลับกันระดับของพลังงานที่สูงที่สุดของแถบเวเลนซ์ (Valence band) จะเป็นระดับพลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยหลุมประจุบวก (Hole) ที่เหลืออยู่หลังจากที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปแล้ว ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้าง 3 แบบแสดงดังรูปที่ 2.1 คือ รูไทล์ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนาล อะนาทาส มีโครงสร้างผลึกแบบ เตตระโกนาล และบรูคไคต์ มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก อะนาทาสมีแถบช่องว่างพลังงาน 3.22 eV ซึ่งมากกว่ารูไทล์ (3.02 eV) อะนาทาสจึงมีสมบัติเป็นโฟโตแคตะลิสต์ที่สูงกว่ารูไทล์ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นของผลึกรูไทล์จะกลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกเร็วมากและเร็วกว่ากรณีของอะนาทาส จึงทำให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเกิดขึ้นในช่วงเวลาสั้นๆ และมีประสิทธิภาพต่ำ นอกจากนั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในรูปเฟสอะนาทาสมีความเป็นผลึกสูงและพื้นที่ผิวมากที่สุด เมื่อเทียบกับเฟสอื่นๆ (Yang et al., 2002) ซึ่งสมบัติเหล่านี้ส่งผลต่อการเป็นโฟโตแคตะลิสต์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ คืออัตราส่วนพื้นที่ผิวสำหรับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวก จะให้ผลปฏิกิริยาดีมากขึ้นเมื่อใช้วัสดุที่มีสมบัติเป็น สารกึ่งตัวนำเป็นคู่กัน เช่นในระบบของ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ จากการศึกษาของ Yang และคณะ(2002) พบว่าระบบของ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ เป็นตัวโฟโตแคตะลิสต์ที่ดีเนื่องจาก High quantum yield สูง ความแตกต่างของแถบการนำใน TiO_2 และ SnO_2 ส่งผลให้มีการแยกของ Photoinduce e^- - hole pair และยังพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ SnO_2 ให้มากขึ้นทำให้เฟส อะนาทาสเสถียรขึ้น ซึ่ง SnO_2 จะไปป้องกันการรวมตัวกลับกันอีกครั้งระหว่างอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวกที่ทำให้ยับยั้งการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งในที่สุดก็ส่งผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดีขึ้นด้วย

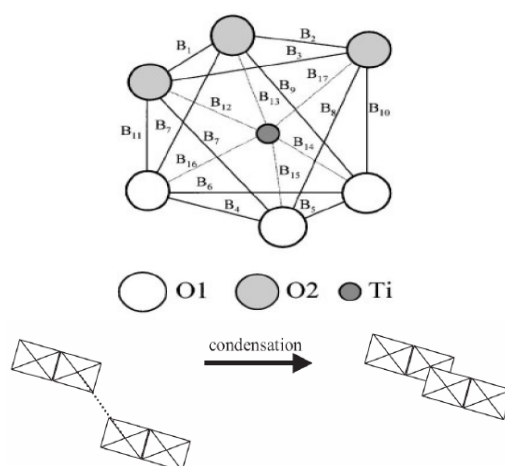
(ก) รูไทล์



(ข) อะนาเทส



(ค) บรูคไคต์



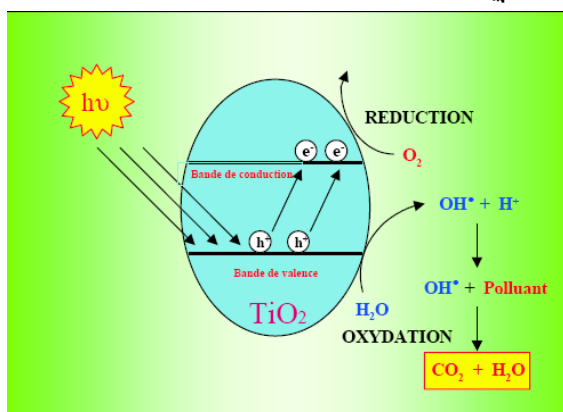
รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของเฟสไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) รูไทล์ (ข) อะนาเทส (ค) บรูคไคต์
(ที่มา: Radhika Bhawe, 2007)

2.1.2 ปรากฏการณ์โฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic effect)

ปรากฏการณ์โฟโตแคตะไลติกถูกค้นพบโดย Fujishima เมื่อปี ค.ศ.1967 เป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง โดยส่วนใหญ่วัสดุที่เป็นโฟโตแคตะลิสต์ จะเป็นวัสดุที่อยู่ในกลุ่มของเซมิคอนดักเตอร์ หลักการเกิดปรากฏการณ์โฟโตแคตะไลติกเมื่อวัสดุโฟโตแคตะลิสต์ถูกกระตุ้นด้วยแสงจะดูดซับพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ถูกกระตุ้นสู่ในแถบการนำทำให้ในแถบเวเลนซ์เกิดหลุมประจุบวกขึ้น เมื่อสัมผัสกับความชื้นหรือน้ำจะก่อให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{OH}\cdot$) และซูเปอร์ออกไซด์ เรดิคัลแอนไอออน (O_2^-) ดังแสดงในสมการ (1.1) - (1.3) โดยในที่นี้ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นโฟโตแคตะลิสต์



ไฮดรอกซิลเรดิคัลและซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการสลายตัวได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic) ของไทเทเนียมไดออกไซด์

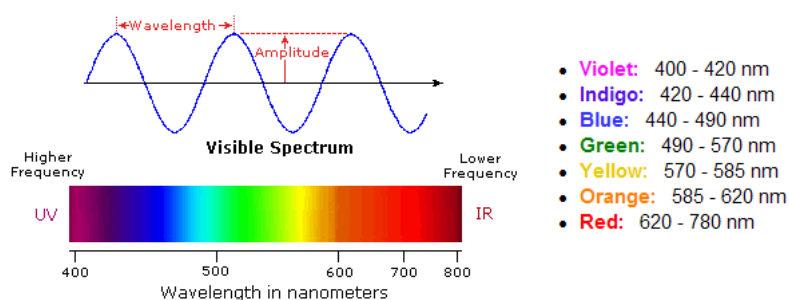
(ที่มา: <http://www.enpc.fr/cereve/HomePages/thevenot/www-jes-2002/Aitali-Paper-2002.pdf> :

9/06/2554)

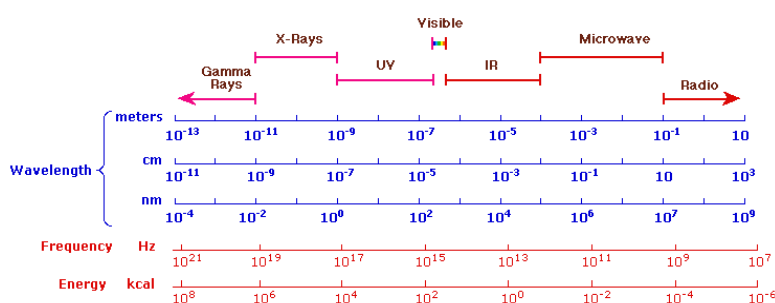
คำว่า Photocatalysis คือ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการใช้แสง และตัวแคตะลิสเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา โดยเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นกับอะตอมหรือโมเลกุลที่ถูกฉายด้วยแสงในช่วงอัลตราไวโอเลต (Ultraviolet) หรือในช่วงที่เห็นได้ด้วยตาเปล่า (Visible) (รูปที่ 2.3 และ 2.4) เป็นแสงที่มีความยาวคลื่น (Wavelength) ระหว่าง 800 nm ถึง 200 nm ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นที่

เหมาะสมที่จะเข้าไปกระตุ้น การทำงานของตัวแคตะลิสต์โดยจะต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างแถบพลังงาน (Band gap energy) ภายในตัวแคตะลิสต์จึงจะทำให้เกิดกระบวนการโฟโตแคตะไลติกขึ้น (กันยาพรและคณะ,2545)

หลักการทำงานของกระบวนการโฟโตแคตะไลติกออกซิเดชันคือ การให้พลังงานแสงมากกว่าค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap) ซึ่งเป็นเป็นค่าของความแตกต่างระหว่างพลังงานของแถบนำไฟฟ้า (Conduction band) กับแถบเวเลนซ์ (Valence band)



รูปที่ 2.3 ความยาวคลื่นของแสง Visible



รูปที่ 2.4 ความยาวคลื่น ความถี่ และพลังงานของแสงต่างๆ

(ที่มา: <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm>: 23/08/2551)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ ถูกใช้เป็นโฟโตแคตะลิสต์ (Photocatalyst) อย่างแพร่หลาย เพราะไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่เป็นพิษ มีสมบัติทางเคมีที่เสถียรและมีประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสูง มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์อย่างรุนแรง ในขณะที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilicity) สูงด้วย มุมสัมผัสระหว่างน้ำกับผิวฟิล์มที่เคลือบด้วยสารไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่า 0° ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงยูวี ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้โดยการเปลี่ยนโครงสร้างในผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบเวเลนซ์หลุด เกิดหลุมประจุบวกขึ้นซึ่งหลุมประจุบวกจะตอบสนอง

ต่อผิวของออกซิเจนอะตอมและเกิดหมู่ไฮดรอกซิล จากปรากฏการณ์นี้จึงมีการนำไปใช้งานทางด้านต่างๆ เช่น การทำความสะอาดตัวเองของกระเบื้องหรือการป้องกันจากหมอกจับกระจกรถยนต์ตอนอากาศเย็น (Kanai N. et al., 2004; Hubbell et al., U.S. Patent 0159309, 2005)

การศึกษาประสิทธิภาพโฟโตแคตะลิซิสของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นเฟสอะนาเทส เป็นไปอย่างกว้างขวาง มีการใช้ตัวเติมลงไปไนไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นโฟโตแคตะลิซิสของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งเป็นการศึกษาที่เน้นใช้ทางด้านสิ่งแวดล้อมและการทำความสะอาดตัวเอง นอกจากนี้มีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นแคตะลิสต์ในปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกไปศึกษาการทำลายเชื้อโรคและกำจัดเซลล์มะเร็ง ซึ่งเป็นโรคที่มีอัตราการตายของคนมาเป็นอันดับต้นๆ (Blake et al., 1999) รูปแบบของโฟโตแคตะลิสต์ที่เตรียมขึ้นเพื่อนำไปใช้งานอาจอยู่ในรูปผงหรือเป็นฟิล์มบางเคลือบบนวัสดุที่ต้องการทดสอบก็ได้

สมบัติทางพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้แสงที่เรียกว่าชอบน้ำ ส่งผลให้หยดน้ำที่เกาะบนพื้นผิวไม่สามารถคงเป็นรูปหยดน้ำได้ แต่จะแผ่กระจายเป็นฟิล์มบางๆปกคลุมผิวอย่างสม่ำเสมอคล้ายกระจกบางใสทำให้กระจกไม่เป็นฝ้าขาว เนื่องจากมุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับพื้นผิวกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าต่ำมากจนกระทั่งเป็นศูนย์ (Super-hydrophilicity) เมื่ออยู่ภายใต้แสงเป็นเวลานาน พื้นผิวของกระจกเมื่อมีความชื้นในอากาศสัมผัสก็จะเกิดเป็นหยดน้ำเล็กๆ มากมายมาเกาะได้ง่ายทำให้เกิดเป็นฝ้าขุ่นขาว เนื่องจากมุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับผิวกระจกมีค่าอยู่ที่ประมาณ 20-30 องศา (พรนภา, 2005) หยดน้ำบนพื้นผิวจึงคงสภาพเป็นหยด กระจกที่ถูกเคลือบผิวด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีสมบัติชอบน้ำดังกล่าวกระจกจะใสและไม่มีฝ้า หรือที่เรียกว่า Anti-fogging glass

จากสมบัติดังกล่าวข้างต้น ช่วยให้การทำความสะอาดด้วยตัวเองของพื้นผิวที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพ โดยทำให้สิ่งสกปรก สารอินทรีย์ต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นฝุ่นละออง เขม่าควัน คราบน้ำมันที่เกาะที่ผิวของกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์กันอย่างหลวมๆ ซึ่งจะถูกกำจัดออกได้เองเมื่อมีการสัมผัสกับแสงแดดด้วยกลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกและในขณะเดียวกันด้วยสมบัติชอบน้ำ ทำให้หยดน้ำถูกทำลายกลายเป็นแผ่นฟิล์มของน้ำบางๆ ซึ่งจะชะล้างสิ่งสกปรกที่ถูกทำลายเหล่านั้นหลุดออกไปได้ง่าย เนื่องจากน้ำที่ปกคลุมผิวนั้นเป็นแผ่นฟิล์มที่บางจึงช่วยทำให้กระจกนั้นแห้งได้อย่างรวดเร็วโดยไม่ทิ้งรอยหรือคราบบ้างสกปรกให้เห็นเหมือนกระจกปกติ

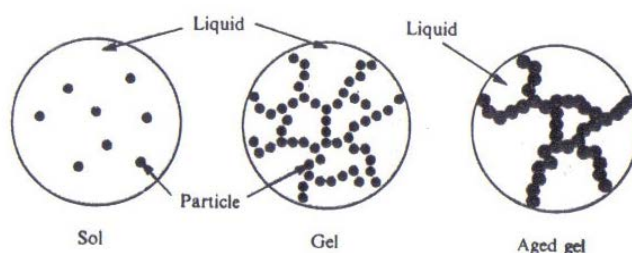
นอกจากนี้กลไกการทำความสะอาดด้วยตัวเองนี้สามารถเกิดขึ้นได้เองและทำงานได้เป็นอย่างดีเมื่อมีฝนตก โดยฝนจะช่วยทำให้การชะล้างมีประสิทธิภาพไม่ต้องทำความสะอาดซ้ำ ในกรณีที่อากาศแห้งก็สามารถทำความสะอาดได้ง่ายโดยการฉีดพ่นน้ำธรรมชาติลงสกปรกก็หลุดได้ง่าย

2.1.3 กระบวนการ โซล - เจล (Brinker and Scherer, 1990; เล็ก สีคง, 2547)

กระบวนการผลิตด้วยวิธีโซล-เจล เป็นกระบวนการที่มีประโยชน์หลายอย่างในการผลิตเซรามิกแก้ว และโดยเฉพาะวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์สูงซึ่งงานวิจัยนี้ได้เลือกกระบวนการโซล-เจลเนื่องจากกระบวนการนี้มีข้อดีหลายอย่างดังนี้

- ทำให้เกิดพันธะบางๆระหว่างวัสดุฐาน (Substrate) กับตัวสารเคลือบ
- สามารถเคลือบให้มีความหนาเพื่อป้องกันการกัดกร่อนได้
- สามารถเคลือบได้ทั้งวัสดุที่มีรูปร่างง่าย ๆ และที่มีรูปร่างซับซ้อน
- ทำได้ง่าย ราคาถูก และเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการเคลือบสูง
- มีความบริสุทธิ์สูง
- ความเป็นเนื้อเดียวกัน
- เตรียมได้ด้วยอุณหภูมิต่ำ

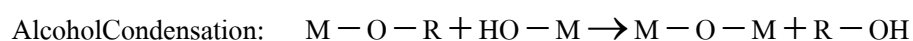
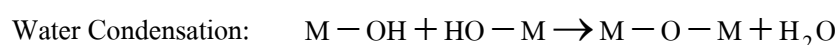
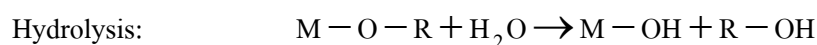
โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจล เป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “โซล” ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน เป็นของแข็งที่เรียกว่า “เจล” ดังในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล

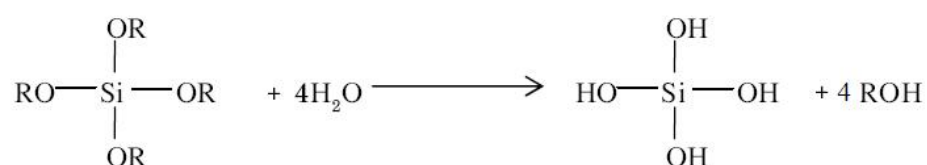
(ที่มา: <http://phys.suwan.ac.kr/jgyoon/lab/solgel.html> : 11/01/05 ; Brinker and Scherer, 1990)

ปฏิกิริยาในกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา คือ ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) การควบแน่นเป็นน้ำ (Water condensation) และการควบแน่นเป็นแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation) ดังสมการข้างล่าง มีปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาได้แก่ pH ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโมลของน้ำกับโลหะ และอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ ในภาวะที่ต่างกันทำให้โซลและเจลที่ได้มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน

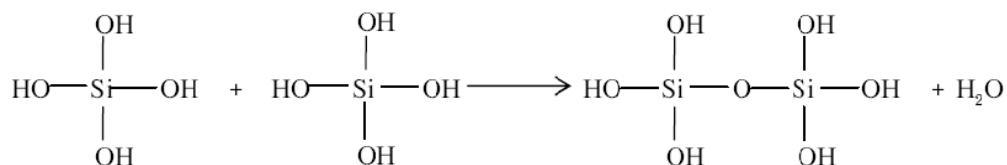


เมื่อ M แทนโลหะ ได้แก่ Si, Zr, Ti, Al, Sn, Ce และ OR แทนกลุ่มอัลคอกซิล (Alkoxy group)

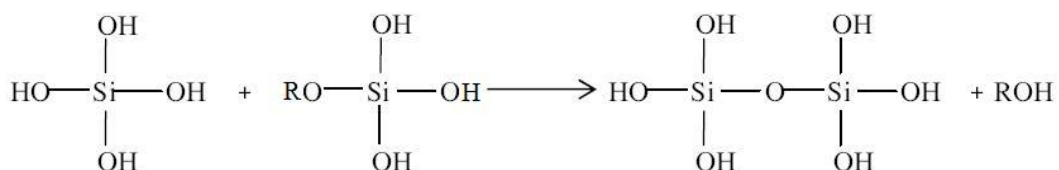
ขั้นตอนแรกของการทำโซล - เจล คือผสมสารตั้งต้น (Precursor) กับน้ำสารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการโซล - เจล เป็นสารประกอบโลหะและกึ่งโลหะบางชนิดที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น Metal alkoxide เป็นสารตั้งต้นที่ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดี เช่น Tetramethoxysilane (TMOS) และ Tetraethoxysilane (TEOS) ส่วนอัลคอกไซด์ (Alkoxide) ชนิดอื่น เช่น อะลูมินาต (Aluminate) ไทเทเนต (Titanate) และบอไรเตต (Borate) มีใช้กันแพร่หลาย และมักใช้ร่วมกับ TEOS เช่น $\text{Si}(\text{OR})_4$ ซึ่ง R คือ CH_3 (TMOS) C_2H_5 (TEOS) หรือ C_3H_7 จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำดังสมการ



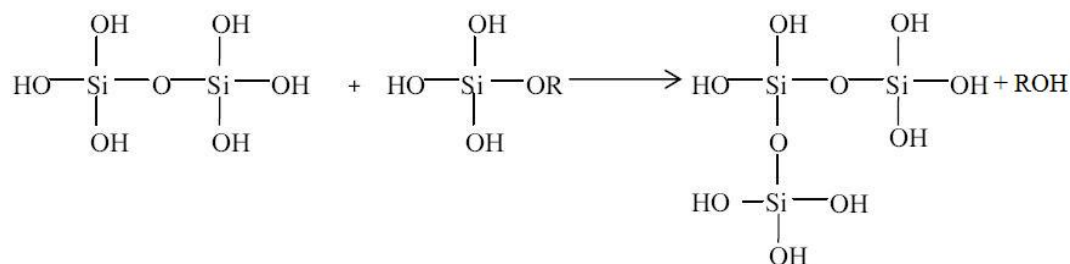
และในขณะเดียวกันก็จะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นในน้ำ



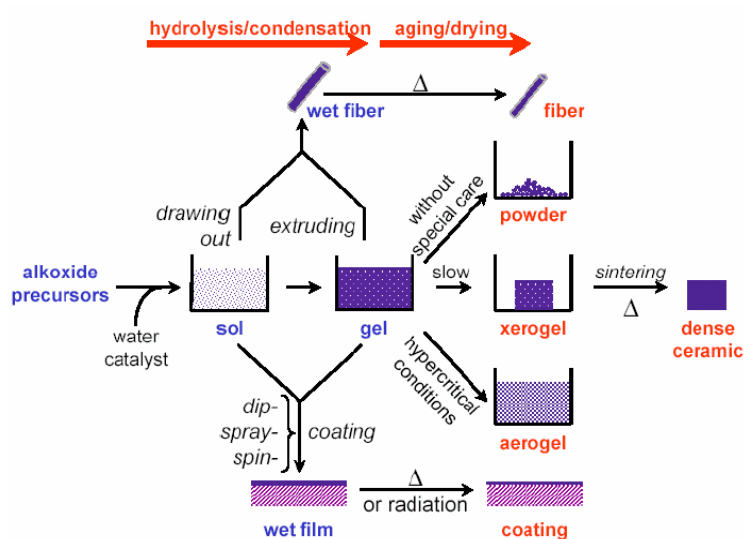
หรือ การควบแน่นเป็นแอลกอฮอล์



สารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นต่อไปจนกลายเป็นโครงตาข่ายซิลิกา (Silica network) อยู่ในสถานะที่เรียกว่า เจล จึงเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวนี้นี้ว่า พอลิคอนเดนเซชัน



ในกระบวนการผลิตทั้งจากภาวะที่เป็น โซล หรือ เจล เมื่อเข้าสู่ภาวะทำให้แห้งจะ ได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น เส้นใย(Fiber) แอโรเจล (Aerogel) ซีโรเจล (Xerogel) ผง (Powder) และ ฟิล์มเคลือบ (Coating film) เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมอื่นๆ ต่อไป (รูปที่ 2.6)



รูปที่ 2.6 กระบวนการโซล-เจล

(ที่มา: <http://phys.suwon.ac.kr/~jgyoon/lab/solgel.html> :11/01/2548)

วิธี โซล-เจล ประกอบด้วย การเตรียมสารละลายเนื้อเดียวกัน เปลี่ยนสารละลายเป็น โซล สำหรับ TEOS ปฏิกริยาจะเริ่มด้วยการไฮโดรไลซิสกลุ่ม Alkoxyyl หนึ่งหรือมากกว่าของ โมเลกุล TEOS ในการผลิตจะใช้น้ำและแอลกอฮอล์ 2 โมเลกุลประกอบด้วย OH- group จะถูกพอลิ เมอไรซ์โดยกำจัดน้ำออก ทำให้เกิดการฟอร์มตัวด้วยพันธะ Si – O – Si และเมื่อต่อกับกลุ่มอื่นก็จะ ได้เป็นพันธะ Si – O – Si – O – Si การซ้ำกระบวนการทำให้ได้โมเลกุลเป็นเส้นยาวหรืออนุภาคเป็น 3 มิติที่โมเลกุลเส้นตรงและอนุภาคละเอียดประกอบด้วยพันธะซ้ำๆกัน ดังแสดงในรูปที่ 1.11

การนำเทคโนโลยีโซล-เจล มาใช้ประโยชน์สามารถทำได้หลายรูปแบบ เช่น ผง ละเอียด ฟิล์มบาง เส้นใย และวัสดุก้อน ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น แก้ว (รูปที่ 2.7) สารเคลือบป้องกันการสึกกร่อน การสะท้อนแสงและการเกาะติดผิวของน้ำ เป็นต้น เทคโนโลยี โซล-เจลจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการผลิตสารและวัสดุที่มีสมบัติเฉพาะตัวหรือต้องการความ

บริสุทธิ์สูง หรือแม้แต่การผลิตสารหรือวัสดุทดแทนการใช้แร่ หรือทรัพยากรธรรมชาติหายากและมีอยู่จำกัด ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการโซล-เจลจะมีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากการเตรียมสารหรือวัสดุในระดับโมเลกุลสามารถกำหนดสมบัติต่างๆ ที่ต้องการได้ง่าย นับเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมเคมี เทคโนโลยีพลังงาน อุตสาหกรรมรถยนต์ และอุตสาหกรรมเซรามิก เป็นต้น การนำเทคโนโลยีโซล-เจลมาใช้ประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรม ยังต้องศึกษาในรายละเอียดเกี่ยวกับภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมและลักษณะและสมบัติของสารหรือวัสดุที่ต้องการ ซึ่งมีความแตกต่างกันในแต่ละผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตามแนวโน้มการนำเทคโนโลยีดังกล่าวมาใช้ในเชิงพาณิชย์มีความเป็นไปได้สูง เนื่องจากกระบวนการโซล-เจลเป็นเทคโนโลยีการผลิตที่ทำได้ที่อุณหภูมิห้อง สามารถทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการจนถึงระดับอุตสาหกรรม ซึ่งสามารถสนองตอบความต้องการของผู้บริโภคได้จริง



รูปที่ 2.7 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์แก้วเคลือบจากกระบวนการโซล-เจล

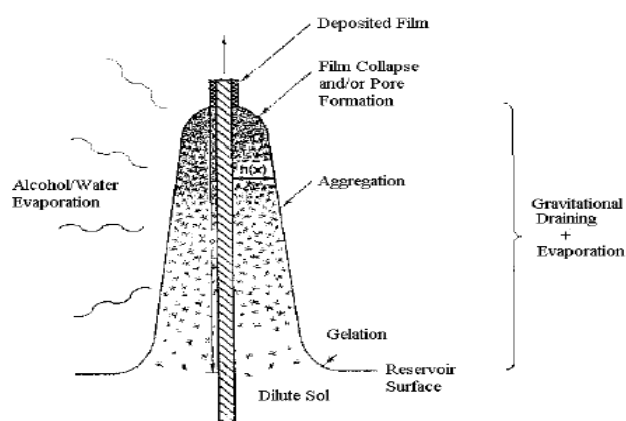
(ที่มา: <http://www.sgpinc.com/materials.htm> :9/06/2554)

2.1.4 การเคลือบผลิตภัณฑ์เซรามิกและแก้ว

ผลิตภัณฑ์เซรามิกอาจจะเคลือบหรือไม่เคลือบก็ได้ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับการใช้งาน ผลิตภัณฑ์เซรามิกที่ไม่เคลือบมีความสามารถในการดูดซึมน้ำได้ดีและถูกกัดกร่อนจากสารเคมีได้ง่าย การเคลือบจะมีลักษณะเป็นแก้วบางฉาบติดอยู่ที่ผิวผลิตภัณฑ์ทำให้ผลิตภัณฑ์มีความแข็งแรงทนต่อการกัดกร่อนได้ดี ป้องกันไม่ให้สกปรกง่ายและสะดวกในการทำมาความสะอาด วิธี Sol - Gel เป็นการเคลือบเซรามิกที่นิยมกันมากเนื่องจากมีต้นทุนต่ำ อุณหภูมิในการเคลือบต่ำ และ สามารถเคลือบรูปร่างที่ซับซ้อนได้ แต่มีข้อเสียคือมีการหดตัวสูง กระบวนการโซล-เจลเริ่มจาก Sol หรือ คอลลอยด์ เมื่อเกิดการเชื่อมโยงพันธะทางเคมีและตัวทำละลายถูกระเหยออกไป Sol ก็จะกลายเป็น Gel ที่มีความหนืดมากขึ้น และเมื่อให้ความร้อนแก่ โซล-เจล จะแข็งตัวเป็นฟิล์มมีความหนาน้อยกว่า 1 ไมครอน การเคลือบมีหลายวิธีด้วยกันคือ การเคลือบโดยการจุ่ม (Dip) การเคลือบโดยการหมุน (Spin) และการเคลือบโดยการพ่น (Spray) ความหนาของเคลือบโดยการจุ่ม ขึ้นอยู่กับความหนืด

ของโซล-เจล และความเร็วในการยกขึ้นจาก Sol – Gel สารตั้งต้นของ Sol – Gel คือ Metal alkoxides ($M(OR)_z$) เมื่อ M คือ โลหะที่มีเลขอะตอม z ส่วน OR คือหมู่อัลคิล Metal alkoxides สามารถเตรียมได้ 2 วิธีคือ ปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับแอลกอฮอล์ และปฏิกิริยาโลหะคลอไรด์

กรรมวิธีในการเคลือบมีความหลากหลาย เช่น การจุ่ม การพ่น CVD เป็นต้น ซึ่งการเลือกวิธีการจุ่มแบบพิมพ์ลงในสารละลายที่เป็นสารละลาย แล้วค่อยๆดึงแบบพิมพ์ขึ้นและทำให้สารละลายเกาะบนแบบพิมพ์จนแห้ง (รูปที่ 2.8) การกระทำเช่นนี้อาจจะทำซ้ำกันหลายๆครั้งเพื่อให้มีความหนาของฟิล์มตามต้องการ ความเร็วของการจุ่มแบบพิมพ์ลงในสารละลายไม่ค่อยเป็นปัญหาสำคัญมากนัก แต่จะสำคัญในขณะที่ยกแบบพิมพ์สัมผัสกับผิวของสารละลาย โดยที่จะต้องควบคุมให้ความเร็วในขณะนั้นอย่าให้สูง เพื่อป้องกันการเกิดฟองอากาศบนแบบพิมพ์ได้



รูปที่ 2.8 กลไกการจุ่มชิ้นงานขึ้นมาจากสารละลาย

(C.J. Brinker and A.J. Hurd, 1994)

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

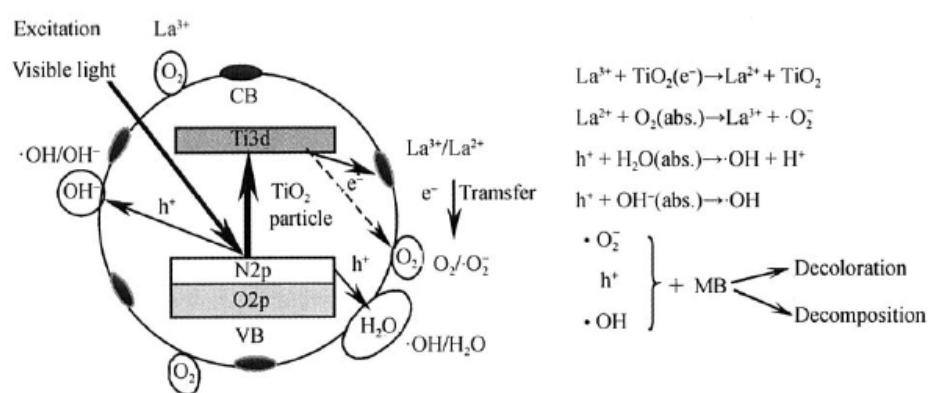
2.2.1 การเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์

ก) การเติมด้วยโลหะหรือโอโลหะ

การเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกให้กับไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการเติมด้วยโลหะและโอโลหะเป็นวิธีที่มีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย กลไกการเพิ่มประสิทธิภาพของการเติมโลหะและโอโลหะมีได้อธิบายไว้หลายๆโมเดลด้วยกัน แตกต่างกันไปตามชนิดของตัวเติม

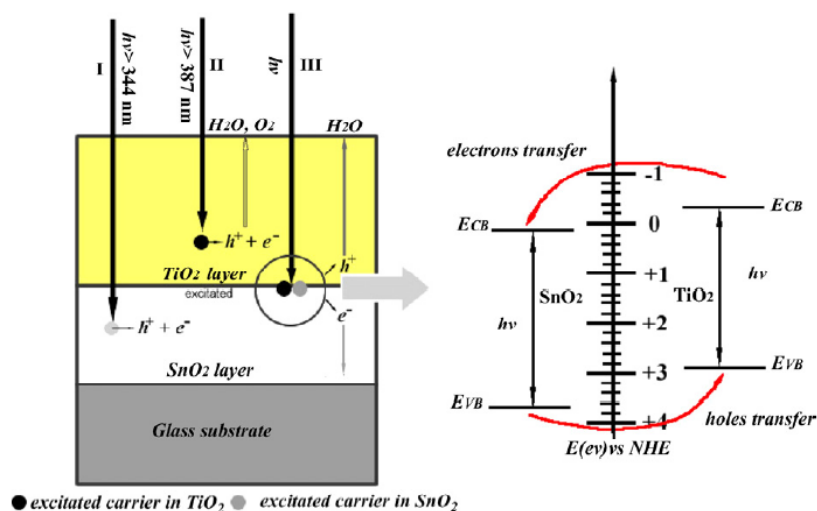
Liu และคณะ (2007) ศึกษากลไกการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เติมด้วยไนโตรเจน (N) และแลนทานัมร่วมกับไนโตรเจน (La, N)

พบว่าโครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 650 °C ของไทเทเนียมไดออกไซด์ เดิม แลนทานัมร่วมกับไนโตรเจน คือ เฟสอะนาเทส และเกิดเฟสผสมระหว่างอะนาเทสกับรูไทล์ เมื่อ ไทเทเนียมไดออกไซด์เดิมด้วยไนโตรเจน ประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ เดิมด้วยแลนทานัมร่วมกับไนโตรเจน ให้ผลสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เดิมด้วยไนโตรเจน เนื่องจากขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เดิมด้วยแลนทานัมร่วมกับไนโตรเจนเล็กกว่า ทำให้มีพื้นที่ผิวสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เดิมด้วยไนโตรเจน การเดิมด้วยแลนทานัมร่วมกับไนโตรเจนมีกลไกการเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ดังในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 กลไกการเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของ TiO₂ โดยการเดิมด้วยแลนทานัมและไนโตรเจน (Liu et al., 2007)

Hou และคณะ (2007) อธิบายกลไกการการเติม SnO₂ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกใน TiO₂ ซึ่งแถบช่องว่างพลังงานของ SnO₂ เท่ากับ 3.8 eV และ TiO₂ (อะนาเทส) เท่ากับ 3.2 eV (Sayilkan et al., 2007) กว้างกว่า TiO₂ ดังนั้นตำแหน่งแถบการนำของ SnO₂ มีค่าต่ำกว่า TiO₂ แสดงดังในรูปที่ 2.10 เมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นด้วยพลังงานจากแสงยูวีที่มากพอ อิเล็กตรอนจะหลุดจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำของ TiO₂ ทำให้อิเล็กตรอนในแถบการนำสามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำของ SnO₂ ซึ่งมีพลังงานน้อยกว่าได้และจะถูกกักเก็บไว้ที่ผิวของ SnO₂ ทำให้ลดระยะเวลาในการกลับมารวมตัวของอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวกใน TiO₂ มีผลให้หลุมประจุบวกที่เกิดบนผิวของ TiO₂ สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และทำให้ประสิทธิภาพสูงขึ้น

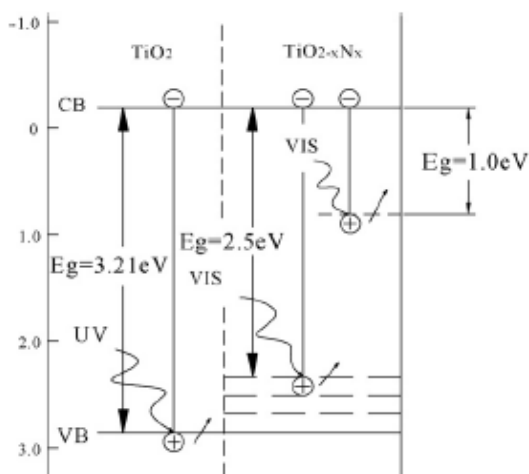


รูปที่ 2.10 กลไกการเคลื่อนที่ของประจุ ในคอมพอสิตฟิล์ม $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ (Hou et al., 2007)

นอกจากนี้ ในโตรเจนก็เป็นอีกสารหนึ่งที่มีการเจือกับ TiO_2 ที่เป็นผง โดยการใช้ไทเทเนียม (IV) เตตระไฮดรอกไซด์ 10 ml ผสมกับน้ำ 200 ml และเขย่าอย่างรวดเร็ว และทำให้แห้งที่ 60°C จะได้ผงสีขาว แล้วนำไปจุ่มใน hydrazine hydrate (80%) 12 ชั่วโมง แล้วนำไปกรองทำให้แห้งที่ 110°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผลการทดสอบจะมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 400-550 nm. (Danzhen et al., 2007) การสังเคราะห์ TiO_2 ที่เจือ ด้วยไนโตรเจนซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาเคมีเชิงกล (Mechano chemical reaction) โดยมีสารตั้งต้นคือ ไทเทเนีย P25 (Degussa), ยูเรีย, แอมโมเนียมคาร์บอเนต และ Hexamethylenetetramine (HMT, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) ผสมแล้วนำไปผ่านท่อที่มีไนโตรเจนเหลวแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (Shu et al., 2008) และไนโตรเจนเจือกับ TiO_2 โดยเจือ ร่วมกับนิกเกิล (Xin et al., 2008) หรือ NiFe_2O_4 และซิลิกา (Shihong et al., 2007) จะทำให้เกิดปฏิกิริยา Photocatalyst ที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง Visible และสลาย Formaldehyde ดีกว่า TiO_2 บริสุทธิ์ นอกจากนี้ TiO_2 ที่เจือ ด้วยไนโตรเจนสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ใช้วิธีโซล-เจล ได้แก่ เตตระบิวทิลไทเทเนต (0.05 mol Ti) ml 17 ml เอทิลแอลกอฮอล์ 40 ml เป็นสารละลาย A เอทิลแอลกอฮอล์ 40 ml glacial acetic (CH_3COOH) 10 ml น้ำ 5 ml และเป็นสารละลาย B แล้วเติมแอมโมเนียเปอร์ฟลักซ์ 2 mol% (1 ml), 4, 6, 8 และ 10 mol% นำไปกวน 0.5 ชั่วโมง แล้วบ่มแล้วบดเป็นผงเผาที่ 400°C 2 ชั่วโมง เป็นการเจือ ไนโตรเจนใน TiO_2 ทำให้ขนาดผลึกโตกว่า TiO_2 บริสุทธิ์ นำไปทดสอบการสลายเมทิลีนบลู (MO) ผลของการเจือด้วย 2 mol% สลายดีที่สุด แต่หากเพิ่มอัตราส่วนของไนโตรเจนในช่วง 4-10 mol% ปฏิกิริยาทางแสงจะด้อยลง การเจือไนโตรเจนทำให้ไนโตรเจนไปแทนที่ออกซิเจนบางส่วนซึ่งเกิดจากออกซิเจนวาแคนซีและ Ti^{3+} เมื่ออิเล็กตรอนและหลุมถูกกระตุ้นด้วยแสงสิ่งแปลกปลอมบนพื้นผิวก็จะถ่วงการรวมตัวกันของ

หลุมและอิเล็กตรอนทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไป เมื่อมีการเจือจะทำให้การเกิดขางของพื้นผิวมากขึ้นส่งผลให้บริเวณการจับตัวแคลลงทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไป (Qin et al., 2007) สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ใช้วิธี โซล-เจล ได้แก่ ไทเทเนียมเตตระโบรไมด์ไททานเต 5 ml ผสมกับแอนไฮดรัสแอลกอฮอล์ 95 ml แล้วผสมด้วยแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) หลังจากนั้นควบคุมค่า pH ในช่วงระหว่าง 2-5 นำไปต้มแล้วอบที่ 70°C แล้วนำไปเผาที่ 300, 400, 500, 600 และ 700°C ปรากฏว่าที่ 600°C ปฏิกิริยาเกิดดีที่สุดและดีกว่า TiO_2 บริสุทธิ์ (Chin et al., 2007) ยังมีงานวิจัยในการสังเคราะห์ด้วยวิธี โซล-เจล ที่ใช้สารเคมีต่างๆ ได้แก่ ไทเทเนียมไนไตรด์ (Zhongbiao et al., 2008) ไทเทเนียมคลอไรด์ผสมกับไฮดรอกซีไนไตรด์และน้ำควบคุม pH ให้ได้ 5.5 แล้วนำไปต้ม 24 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่ 400 และ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ปรากฏว่าที่ 500°C ปฏิกิริยาเกิดดีที่สุด (Hongqi et al., 2008)

นอกจากนี้ยังมีการอธิบายผลที่ได้จากการทดลองด้วยกระบวนการไนไตรดิ้ง (Nitriding) ถ้าไนโตรเจนเข้าไปแทนที่ออกซิเจน ก็จะเกิดออกซิเจนวาแคนซีในแลททิซของ TiO_2 ทำให้ TiO_2 ที่เจือด้วยไนโตรเจนมีช่องว่างแถบพลังงานแคลลง (รูปที่ 2.11) ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น (Zhao et al., 2008)

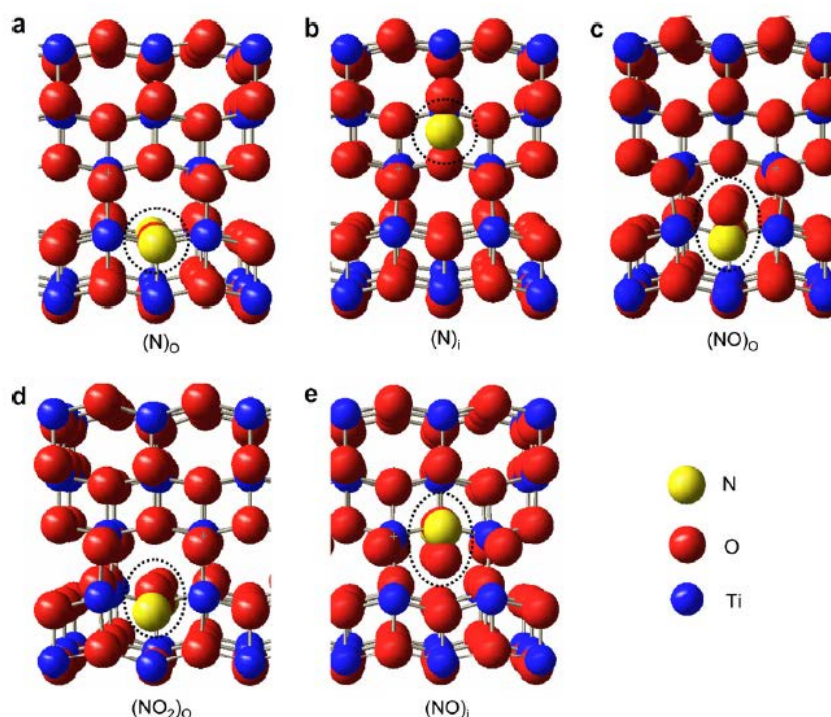


รูปที่ 2.11 กลไกการเคลื่อนที่ของประจุในคอมพอสิตฟิล์ม N/TiO_2 (Zhao et al., 2008)

การเจือไนโตรเจนที่มีการใช้แก๊สไนโตรเจนและ NH_3 ในการสังเคราะห์ในครั้งนี้ยังมีการศึกษาผลการวิเคราะห์ด้วย XPS และศึกษาผลกลไกและเทอร์โมไดนามิกส์แล้วได้สร้างแบบจำลองของการเข้าไปอยู่ของไนโตรเจนใน TiO_2 แบบต่างๆ (รูปที่ 2.12) (Asahi et al., 2007) ซึ่งได้แสดงถึงโครงสร้างอะตอมที่ไปจับตัวแบบต่างๆ และแสดงถึงช่วงพลังงานที่สามารถวิเคราะห์ได้ (ตารางที่ 2.1)

ตารางที่ 2.1 ลักษณะของไนโตรเจนที่เข้าไปในแลตทิซของ TiO_2 (Asahi et al., 2007)

ไนโตรเจนที่พบ	แถบพลังงาน (eV)	ค่าความคลาดเคลื่อน (eV)
$(\text{N})_o$	395.70	0.17
$(\text{N})_i$	397.66	0.11
$(\text{NO})_o$	398.10	0.12
$(\text{NO}_2)_o$	399.81	0.03
$(\text{NO})_i$	399.85	0.10



รูปที่ 2.12 แบบจำลองการเข้าไปของไนโตรเจน (a) การเข้าของ N แบบแทนที่ (b) การเข้าของ N แบบแทรก (c) การเข้าของ NO แบบแทนที่ (d) การเข้าของ NO_2 แบบแทนที่ (e) การเข้าของ NO แบบแทรก (Asahi et al., 2007)

Lee และคณะ (2002) ศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลซิส (Photocatalysis) และสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilicity) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมด้วย Al และ W ทำให้ระบบของฟิล์มที่เติม ด้วย W จะแสดงปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีที่สุดและฟิล์มที่เติม ด้วย Al แสดงประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์

ศึกษาผลของการเคลือบของ TiO_2 บนคาร์บอน (active carbon) (Li et al., 2005) เพื่อเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก เติมด้วย Zinc ferrite (TiO_2 (ZnFe_2O_4)) (Cheng et al., 2004)

เตรียมจากวิธี โซล-เจล และใช้อุณหภูมิในเผา 400 °C, 500 °C และ 600 °C ทดสอบสลายตัว Methyl orange (MO) พบว่าที่ 400 °C ผง TiO_2 (ZnFe_2O_4) จะแสดงปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดีกว่าเผาที่อุณหภูมิอื่นๆ และมีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ประจุที่ผิว (Surface charge) โดยพื้นที่ผิวส่งผลถึงการดูดซับ MO บน TiO_2 (ZnFe_2O_4) ที่เป็นแคตะลิสต์ ดังนั้นที่อุณหภูมิ 400 °C TiO_2 (ZnFe_2O_4) จะแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดีที่สุด

Bakardjieval และคณะ (2004) ได้ศึกษาการสลายตัวของ 4-chlorophenol โดยกระบวนการกระตุ้นด้วยแสง ซึ่งใช้ออนุภาค TiO_2 แบบอะนาเทสเปรียบเทียบกับอนุภาคในระดับนาโนของ $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2/ZnO และ $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมด้วยวิธี Homogeneous precipitation โดยเตรียมได้จาก TiOSO_4 ด้วยวิธี Hydrolysis วิเคราะห์โครงสร้าง และพื้นที่ผิวของตัวโฟโตแคตะลิสต์จากการวิเคราะห์ผล พบว่าที่ 1 % Zr^{4+} จะสลาย 4-chlorophenol ด้วยประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเทียบกับ $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2/ZnO และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผสมด้วยวานาเดียมด้วยวิธีโซล-เจลพบเฟสของอนาเทสหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 400°C ซึ่งสารตั้งต้นประกอบด้วย ไทเทเนียมผสมกับกรดอะซิติก บิวทานอล วานาดีลอะซิเตอะซิโดน แล้วสังเคราะห์เป็นผง (Jeffrey and Chih-Hsien., 2004) ซึ่งการเจือ ด้วยนาโนซิลิกอนบนแผ่นแก้วซึ่งฟิล์มที่ได้ใช้วิธี Hot wire CVD (HWCVD) ที่มีความหนาของฟิล์มอยู่ที่ 100 และ 120 nm. (Chun et al., 2006) SrTiO_3 ที่เจือ ร่วมกับแลนทานัมและไนโตรเจน ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาเคมีเชิงกล (Mechano chemical reaction) โดยใช้วัตถุดิบ SrTiO_3 , Urea และ La_2O_3 และเจือด้วยไนโตรเจนด้วยการให้แก๊ส NH_3 ที่ 600°C โดยใช้ 0.2 mol% La_2O_3 , 22 mol% Urea และ 77.8 mol% SrTiO_3 (Jinshu et al., 2005) การเตรียมสารละลาย $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 20wt% ผสมโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ผสมกับ 28% NH_3 และให้ค่า pH เท่ากับ 7 หลังจากนั้นนำไปเผาที่ 400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (Ihara et al., 2003) รวมทั้งไททาเนียมไดออกไซด์ที่ เจือ ร่วมกับ F-N ด้วยวิธี โซล-เจล-solvothermal ซึ่งมีสารตั้งต้นได้แก่ 20 ml Tetrabutyl titanate, 10 ml เอทานอล, 5 ml กรดอะซิติก ผสมและเขย่ากัน 30 นาที เป็นสารละลาย A สำหรับสารละลาย B เป็นการผสมกันของ 0.15 ml แอมโมเนียมฟลูออไรด์ 3 ml กรดไนตริก 80 ml เอทานอล กวนสารละลาย B นาน 10 นาที นำสารละลาย B หยดลงในสารละลาย A และเขย่าอย่างรวดเร็วเมื่อผสมกันแล้วนำไปวางบนท่อเทฟลอนแล้วใส่ในเตา Autoclave ที่อุณหภูมิ 140°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง แล้วนำไปทดสอบ Rhodamine B และ *p*-Chlorophenol (Dong-Gen et al., 2005) นอกจากนี้การสังเคราะห์รูไทล์ไทเทเนียมด้วยวิธี Low-temperature dissolution reprecipitation (LTDRP) โดยใช้เจล TiO_2 เติมอย่างช้าๆ 0.125-0.25 mol ของ ไทเทเนียม (IV) เตตระไฮดรอกซีโพรพอกไซด์ ในน้ำ 1000 cm^3 แล้วเติมกรดไฮโดรคลอริก หลังจากนั้นกวนที่อุณหภูมิห้อง 4 ชั่วโมง (Shu et al., 2008) TiO_2 ที่ เจือ กับ ZnO ที่เตรียมจาก 3.4 ml

n-butyl titanate, 18 ml anhydrate ethanol, Zinc, Polyglycol, กรดซิตริก และน้ำ เตรียมเป็น Sol แล้วนำไปบ่มที่อุณหภูมิห้อง 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปอบแห้งที่ 80°C 48 ชั่วโมง เพิ่มความร้อนจนถึง 200°C 1 ชั่วโมง แล้วนำไปละลายใน Methyl orange 0.1g/l ได้ดีกว่า TiO_2 บริสุทธิ์ (Shijun et al., 2004) TiO_2 ที่เจือ กับ ZnFe_2O_3 ที่เป็นผงโดยเตรียมจาก Zinc nitrate, Ferric nitrate และกรดซิตริก 1:2:2.5 โมลาร์ โดยวิธี โซล-เจลแล้วนำไปเผาที่ 400, 500 และ 600°C เพื่อให้ได้ผงที่ละเอียดเพื่อไปละลาย Methyl orange ได้ดีกว่า TiO_2 บริสุทธิ์ (Ping et al., 2008)

ข) การลดช่องว่างพลังงาน

การเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก สามารถทำได้ด้วยวิธีเติมการโลหะหรือ ไอออนโลหะ และโลหะ ลงไปในไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อลดช่องว่างพลังงานซึ่งผลการเจือทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ที่กระตุ้นด้วยความยาวคลื่นอยู่ในช่วง Visible เมื่อนำผงตัวเร่งดังกล่าว 0.05 กรัม ละลายในคริสตัลไวโอเลตและเมทิลีนบลู ปรากฏว่าละลายได้ดีกว่า TiO_2 บริสุทธิ์ (Jeffry and Chih-Hsien., 2004) สำหรับนาโนซิลิกอน (nc-si) ซึ่งมีสมบัติชอบน้ำ (Super hydrophilic) วัดค่ามุมสัมผัสใกล้ 0° อีกทั้งยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 400-700 nm. (Chun et al., 2006) ผลที่ได้จากการเจือ รวมของแลนทานัมและไนโตรเจนทำให้เกิดความยาวคลื่นอยู่ในช่วง Visible (Jinshu et al., 2005) ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือร่วมกับ F-N และ S-N ก่อให้เกิดปฏิกิริยา Photocatalyst ที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง Visible มากถึง 420 nm. โดยมีสารตั้งต้นได้แก่ TiCl_4 , TTIP และ Thiourea การเจือร่วมกับ F-N และ S-N จะทำให้เกิดแก๊สในกระบวนการสังเคราะห์ซึ่งไม่เกิดผลดีมากนัก สำหรับการละลาย Methyl orange ได้ถึง 87.8% (Yi et al., 2008) การสังเคราะห์ TiO_2 จาก Titanium tetrafluoride (TiF_4) ละลายในน้ำ 0.04 M หลังจากกวน 1 ชั่วโมง ปรับค่า pH โดยการเติม NH_4OH ให้อยู่ในช่วง 1.68-2.40 แล้วเคลือบบน Polyelectrolyte เป็นชั้นๆ วัดค่ามุมสัมผัสมีค่าต่ำกว่า 5° ซึ่งมีสมบัติชอบน้ำ (Yosuke et al., 2008) ช่วงมุมที่ 0-40 องศา และนำไปทดสอบปฏิกิริยาทางแสงของตัวเร่งที่เผาที่ 973 K จะทำปฏิกิริยาได้ดีกว่า (Moon et al., 1998) ทั้งนี้ยังมีการเพิ่มประสิทธิภาพด้วยการเคลือบบนชั้นงานที่เป็นแก้วเกิดเป็นฟิล์มบาง ทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง Visible (Ihara et al., 2003) เคลือบ TiO_2 กับอะลูมินา (Al_2O_3) ลงบน PET (Polyethylene terephthalate) โดยวิธี Sputtering system และมีการทดสอบการสลายตัวของ Rhodamine B ซึ่งชั้นงานที่เคลือบด้วย TiO_2 มีสมบัติ Photocatalyst ได้ดีกว่าชั้นที่ไม่เคลือบ (Awitor et al., 2008) การสังเคราะห์ ZnFe_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยวิธี โซล-เจล เคลือบบนฐานแก้วโดยการหมุน (Spin coating) และมีความสมบัติในการทำปฏิกิริยาในช่วงแสงที่มองเห็นด้วยตาเปล่า โดยเตรียมจาก $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ และ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ในอัตราส่วน 1:2 โมลาร์ (Jianxun et al., 2004) การเคลือบพลวง (Sb) เจือกับดินบุกด้วยวิธีการสเปรย์ด้วย

เครื่องอะทอร์ไมเซอร์เคลือบบนแก้วขนาด 75X25X1.35 mm³ ซึ่งมีความหนาของฟิล์มอยู่ในช่วง 612-640 nm. (Ravichandran and Philominathan., 2008) ไทเทเนียมซัลเฟต แอมโมเนียและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ยูเรีย และเอทานอลผสมกัน แล้วนำไปอบที่ 80°C 12 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่ 400°C (Fan et al., 2008) แม้กระทั่งการนำผงไทเทเนียมไดออกไซด์เกรด P25 (Degussa) 0.8 กรัม ยูเรีย 1.2 กรัม ผสมด้วยเอทิลีนไกลคอล 40 ml แล้วเจือ ด้วยบรรยากาศแอมโมเนีย (Feng et al., 2008) ไทเทเนียม (IV) ไอโซโพรพอกไซด์ ดีไฮเดรเอทานอล และกรดไฮโดรคลอริก แล้วเจือ ด้วยแก๊สแอมโมเนีย(Soon et al., 2006) นอกจากนี้วิธี โซล-เจล แล้วยังมีวิธีการสังเคราะห์ที่ใช้วิธีการฝัง (Implantation) ซึ่งเจือ ในโตรเจนบนฐานฟิล์ม TiO₂ (Hong et al., 2007) การสังเคราะห์ที่ใช้วิธีการ Chemical vapor decomposition (CVD) ซึ่งเจือไนโตรเจนบนฐานฟิล์ม TiO₂ (Yates et al., 2006) ทั้งนี้ยังมีงานวิจัยอื่นๆ ที่แสดงถึงค่าแถบพลังงานที่มีการเติมโลหะหรือโลหะ (ตารางที่ 2.2)

ตารางที่ 2.2 แสดงค่า Band gap energy ของเซมิคอนดักเตอร์ชนิดต่างๆ

(^aRajeshwar and Ibanez, 1995 ; ^bHoffman., *et al.*,1995.;^cLinsebigler , Lu and Yates,1995.)

เซมิคอนดักเตอร์	Band gap energy (eV)
TiO ₂ (anatase) ^a	3.20
TiO ₂ (rutile) ^a	3.02
WO ₃ ^b	2.80
SrTiO ₃ ^b	3.20
Fe ₂ O ₃	3.10
ZnO ^b	3.20
ZnS ^b	3.60
GaAs ^c	1.40
GaP ^c	2.25
CdSe ^c	1.70
CdS ^c	2.50
SiC ^c	3.00

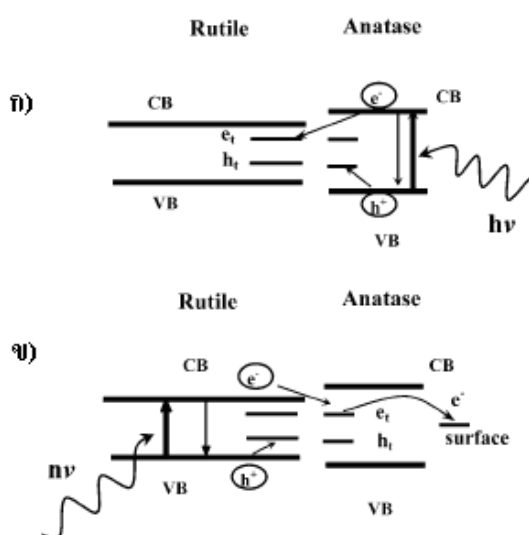
ค) การควบคุมการเปลี่ยนเฟส

Harizonov และคณะ (2001) ทำการศึกษาระบบของ TiO_2/MnO ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจลโดยใช้ไทเทเนียมเอทอกไซด์ (Titanium ethoxide) และ แมงกานีสไนเตรด (Manganese nitrate) เป็นสารตั้งต้น ซิโรเจล (Xerogel) ที่ได้ทำให้แห้ง ที่ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ เผา ด้วยอุณหภูมิ $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในอากาศ 1 ชั่วโมง พบว่าวิธีโซล-เจลสามารถเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ในระดับนาโนได้อย่างมีประสิทธิภาพและ MnO จะมีผลต่อการลดอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงจากเฟส อะนาเทส ไปเป็นเฟสรูไทล์และส่งผลต่อประสิทธิภาพโฟโตแคตะลิซิสด้วย

Wang และคณะ(2005) ศึกษาประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะลิติกของ $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ในอัตราส่วนของ $\text{ZnO} : \text{TiO}_2 : \text{SnO}_2$ คือ $4 : 1 : 1$ และเผาที่อุณหภูมิ $200 - 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ศึกษาการสลาย MO ในปฏิกิริยากระตุ้นด้วยแสงโดยใช้ $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ในรูปผงเป็นตัวแคตะลิสต์เติมใน MO และกระตุ้นด้วยแสงยูวี (Hg lamp) โดยมีความเข้มแสง $2.9 \times 10^4\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ที่เวลาการรับแสงแตกต่างกัน พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาลถึง $700 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะเกิดเฟสของ ZnO และ TiO_2 และฟอร์มตัวเกิดเป็น Zn_2TiO_4 (ลูกบาศก์) ขึ้น เฟสอะนาเทสของ TiO_2 จะเปลี่ยนเป็นเฟสรูไทล์เมื่ออุณหภูมิสูงถึง $1000 - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสในภาวะเป็น TiO_2 บริสุทธิ์ ($800 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) เกิดเฟสใหม่ขึ้นด้วยที่ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ คือ Zn_2SnO_4 (ลูกบาศก์) และเกิด $\text{Zn}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_4$ ที่ $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ พื้นที่ผิวของตัวอย่างจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงขนาดของอนุภาคที่เกิดขึ้นเนื่องจากการอบพ่น

Kang และคณะ (2005) ได้ศึกษาการกำจัดสาร Methyl orange ในของเหลวด้วย V/TiO_2 ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซล – เจล กำหนดให้อัตราส่วนของ V ($1.0\ 5.0\ 10.0\ \text{wt}\%$)/ TiO_2 โดยผสม TTIP (99.95%) กับ V_2O_5 (99.99%) กำหนดให้ค่า pH เท่ากับ 1 นำไปกลั่นให้ไอระเหยออกที่ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง TiO_2 และ V/TiO_2 จะเกิดเฟสอะนาเทสขึ้นเมื่อนำไปเผาที่ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำผง V/TiO_2 ทดสอบการสลายตัวของ Methyl orange ความเข้มข้น $20 - 100\text{ ppm}$ โดยใช้ผง V/TiO_2 $0.1, 0.5$ และ 1.0 กรัม ละลายในสารละลาย 1000 มิลลิลิตร แล้วกระตุ้นด้วยแสงจากหลอดยูวี ด้วยความยาวคลื่นเท่ากับ 254 nm จากการศึกษาพบว่า V/TiO_2 ที่เผาด้วยอุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเกิดเฟสอะนาเทสและรูไทล์ ผสมกันและมีขนาดอนุภาคเท่ากับ 70 nm พื้นที่ผิว $15.0\text{ m}^2/\text{g}$ จะมีพื้นที่ผิวมากกว่า TiO_2 บริสุทธิ์ ซึ่งมีค่าเพียง $7.0\text{ m}^2/\text{g}$ เมื่อเพิ่มปริมาณวานาเดียมขนาดของอนุภาคและปริมาตรของช่องว่างจะมีค่ามากขึ้นด้วย และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD วานาเดียมจะเข้าไปแทนที่ไทเทเนียมไอออนจนกระทั่งวานาเดียมมีปริมาณ $5.0\text{ wt}\%$ V/TiO_2 จะมีสมบัติที่ชอบน้ำมากกว่า และสามารถสลาย Methyl orange ได้ดีกว่า TiO_2 บริสุทธิ์

การเพิ่มประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์อีกวิธีหนึ่ง ก็คือ การสังเคราะห์ให้อยู่ในรูปของเฟสผสม ระหว่างเฟสอะนาเทสและรูไทล์ ในอัตราส่วนที่เหมาะสม เช่นผงไทเทเนียมไดออกไซด์ Degussa P25 ซึ่งเป็นที่นิยมใช้กันทั่วไป โดยมีอัตราส่วนผสมระหว่างอะนาเทสต่อรูไทล์ เท่ากับ 75 : 25 ซึ่งผลิตโดยวิธีไฮโดรไลซิส Tetra-isopropyl-orthotitanate ต่อด้วยวิธีการทำให้ชิ้นงานแน่นขึ้น (Densification) ภายใต้ความดัน 1500 - 4000 kPa (Zhao et al., 2007) จากเดิมเรารู้ว่าเฟสอะนาเทสของไทเทเนียมไดออกไซด์จะไวต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดีที่สุด แต่จากการศึกษาและทดลองจากงานวิจัยหลายๆชิ้น พบว่าเฟสผสมสามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้สูงเช่นกันกลไกการเกิดปฏิกิริยาของเฟสผสม อาจเกิดจากเมื่ออิเล็กตรอนของเฟสอะนาเทสถูกกระตุ้นด้วยพลังงาน ทำให้มีระดับพลังงานสูงขึ้นจนข้ามช่องว่างไปสู่แถบการนำไฟฟ้า แต่มีโอกาสที่จะกลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกได้อีก แต่เมื่อมีเฟสรูไทล์อยู่ด้วย รูไทล์จะทำหน้าที่เป็นตัวจับอิเล็กตรอนไว้ (Electron sink) (Hurum et al., 2003) สามารถป้องกันไม่ให้อิเล็กตรอนกลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกได้เร็ว ซึ่งแสดงกลไกดังในรูปที่ 2.13 ก หรืออาจพิจารณากลับกันตามรูปที่ 2.13 ข โดยเมื่อเฟสผสมถูกกระตุ้นด้วยพลังงาน อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ของรูไทล์จะถูกกระตุ้นได้ง่ายกว่า เนื่องจากมีช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.02 eV ซึ่งน้อยกว่าอะนาเทส (3.20 eV) แต่อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปสู่แถบการนำไฟฟ้าแล้วกลับมารวมกับหลุมประจุบวกในแถบเวเลนซ์ได้อย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตามเมื่อมีเฟสอะนาเทสผสมอยู่ด้วย อะนาเทสจะทำหน้าที่กักอิเล็กตรอนไว้ และในที่สุดอิเล็กตรอนปรากฏตัวทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้



รูปที่ 2.13 แบบจำลองการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นของเฟสอะนาเทสและรูไทล์

(ก) แบบจำลองแบบเก่าของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Degussa P25) และมีรูไทล์ทำหน้าที่เป็นElectron sink (ข) แบบจำลองของ (Hurum et al., 2003) เกี่ยวกับเฟสรูไทล์

ก) การขัดขวางการเติบโตของเกรน

Wang และคณะ (2004) ทำการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วย Zr^{4+} (Zirconium ions) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการเป็นแคตะลิสต์ โดยใช้ $ZrOCl_2$ $Ti(OC_4H_9)_4$ เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยการปรับค่าปริมาณ Zr^{4+} ในสูตรทางเคมีของ $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ ต่างๆกัน ดังนี้ 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 และ 0.12 พบว่า TiO_2 ที่เติมด้วย Zr^{4+} มีประสิทธิภาพสูงกว่า TiO_2 บริสุทธิ์ และพบว่า $Ti_{0.94}Zr_{0.06}O_2$ ให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีที่สุด เพราะการเติม Zr^{4+} ทำให้ขนาดของผลึกเล็กลง ในขณะที่พื้นที่ผิวมากขึ้นซึ่งเป็นผลดีต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้มากขึ้น

อีกทั้งยังมีการศึกษาไทเทเนียมไดออกไซด์เจือธาตุในกลุ่มแอลคาไลน์ได้แก่ ลิเทียม โซเดียม โพแทสเซียมและซีเซียมจากผลการทดลองพบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเจือด้วย โซเดียม โพแทสเซียม ซีเซียมและลิเทียมจะมีพื้นที่ผิวคือ 151, 139, 102 และ 90 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ (Zamora et al., 2005) และการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโฟโตแคตะลิสต์ที่ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เจือธาตุแอลคาไลน์ได้แก่ ลิเทียม โซเดียม และโพแทสเซียมจากผลการทดลองพบว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือด้วยโพแทสเซียมกับโซเดียมจะมีขนาดอนุภาคเล็กมากคืออยู่ในช่วง 6-17 นาโนเมตรและจากการเจือด้วยโพแทสเซียมกับโซเดียมจะเกิดเฟสอะนาเทสอีกด้วย (Bessekhouad et al., 2004) นอกจากนี้ยังมีการศึกษาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุแอลคาไลน์ได้แก่ แมกนีเซียมและแบเรียม จากผลการทดลองสรุปได้ว่าเมื่อเทียบพื้นที่ผิวกับตัวไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีการเจือนั้นสารที่เจือจะมีพื้นที่ผิวมากกว่าแต่สำหรับผลของการเลื่อนไปทางแสงที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่านั้นสารที่เจือด้วยธาตุดังกล่าวไม่ได้มีผลนัยสำคัญมากนัก (Venkatachalam et al., 2007) และได้มีศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโพแทสเซียมจากผลการทดลองที่อุณหภูมิในการเผาที่ 400 องศาเซลเซียส นั้นจะมีพื้นที่ผิวสูงที่สุดคือ 236 ตารางเมตรต่อกรัม และที่อุณหภูมิการเผาในช่วง 400-800 องศาเซลเซียส จะเกิดเฟสอะนาเทส หากเผาที่ 1,000 องศาเซลเซียส จะเกิดเฟสรูไทล์ (Cheewita et al., 2008)

การประยุกต์ใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์ในด้านต่างๆ

การประยุกต์ใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในงานด้านต่างๆ เช่นทางด้านสิ่งแวดล้อม เช่น บำบัดน้ำเสีย อากาศเสีย (Kim et al., 2004) การฆ่าเชื้อโรค (Zheng et al., 2007) และด้านอื่นๆอีกหลายด้านกำลังได้รับการศึกษาและนำไปประยุกต์ใช้งานกันอย่างแพร่หลายดังนี้

การทำความสะอาดตัวเอง (Self - cleaning)

มีการศึกษาประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตแคตะไลติกเปรียบเทียบกับความสามารถในการ Self-cleaning ของฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นโดยเตรียมฟิล์มด้วยวิธี Sol - Gel เปรียบเทียบกับฟิล์ม

ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Chemical vapor deposition (CVD) (Mellott et al., 2005) ที่มีจำหน่ายโดยทั่วไป 2 ชนิด คือ A และ B จากการศึกษาขนาดอนุภาคด้วย XRD โดยใช้ Scherer equation อนุภาคมีขนาด 7 nm และ 13 nm ส่วนอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์เท่ากับ 10 nm และจากการวัดความขรุขระของพื้นผิวฟิล์มด้วย AFM พบว่าฟิล์ม A มีค่าความขรุขระ 0.5 nm และฟิล์ม B มีค่าความขรุขระ 3 nm ส่วนฟิล์มสังเคราะห์ความขรุขระมีค่า 0.8 nm และเฟสไทเทเนียมไดออกไซด์ของตัวอย่างทั้งหมดเป็นแบบ อะนาเทส ซึ่งอัตราปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเพิ่มขึ้นตามความขรุขระพื้นผิวที่เพิ่มขึ้น และนอกจากนี้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเพิ่มขึ้นตามขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกันแต่ทั้งนี้ขนาดอนุภาคอาจมีผลส่วนทางกัน พบว่าการย่อยสลายไตรคลอโรเอททิลีนด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นอะนาเทส อัตราการย่อยสลายลดลงเมื่อเพิ่มขนาดอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์แต่ขนาดอนุภาค จะใหญ่กว่าการทดลองในครั้งนี้

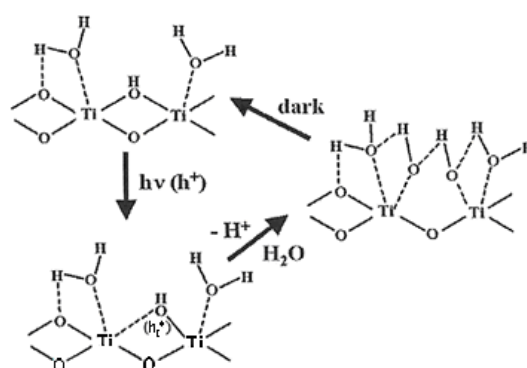
การเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์โฟโตแคตะไลสบนแผ่นเทปลอนพอรัน (PTS) ทำให้มีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูงด้วยวิธี Ion assisted deposition (IAD) และศึกษาประสิทธิภาพการ Self-cleaning (Yamashita et al., 2003) ซึ่งเมื่อเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ พื้นผิววัสดุดังกล่าวจะมีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูง มีการประยุกต์นำไปใช้เคลือบบนสายไฟฟ้าเพื่อป้องกันการจับตัวของหิมะ และการเคลือบบนเทปลอนจะเป็นการเคลือบโดยกระบวนการแห้ง เนื่องจากหากเคลือบด้วยวิธีทางเคมีซึ่งเป็นกระบวนการเปียกจะทำได้ยากมาก ฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์จะอยู่ในรูปอะนาเทสและการศึกษาการย่อยสลายสารละลายจำพวกอินทรีย์ เช่น 2-โพรพานอล ฟีนอล และไตรคลอโรเอททิลีน ผลสุดท้ายได้ CO_2 , H_2O และ HCl และจากการศึกษาหยดน้ำบนพื้นผิวมุมสัมผัสบน PTS มีค่าสูงมาก แสดงว่า PTS มีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูง ซึ่งการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์เข้าไปจะทำให้มุมสัมผัสลดลง แต่ยังคงมีค่าสูงเนื่องจากความเป็นไฮโดรโฟบิก แต่เมื่อเพิ่มไทเทเนียมไดออกไซด์มากขึ้น มุมสัมผัสก็จะมีค่าลดลง (3×10^{-2} wt % as TiO_2) แต่หากเติมไทเทเนียมไดออกไซด์เล็กน้อย (6.0×10^{-4} wt %) มุมสัมผัสจะมีค่ามากขึ้นทำให้พื้นผิวมีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูงขึ้น เมื่อพื้นผิวจับสิ่งสกปรกบนผิวชิ้นงาน มุมสัมผัสของน้ำจะลดลง แต่เมื่อได้รับพลังงานแสงหยดน้ำดังกล่าวสกปรกติดไว้ และมุมสัมผัสเพิ่มขึ้น ผิวของชิ้นงานจะมีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูงขึ้น เนื่องจากการย่อยสลายด้วยแสง

สมบัติไฮโดรโฟบิกและไฮโดรฟิลิกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

ความเป็นไฮโดรฟิลิก (ชอบน้ำ) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกค้นพบโดยบังเอิญในปี 1995 พบว่าฟิล์มผสมด้วยซิลิกามีสมบัติไฮโดรฟิลิกสูงโดยมุมสัมผัสของน้ำประมาณ 0 องศา หลังจากให้รังสียูวี พบว่ารังสียูวีช่วยเพิ่มให้เกิดไฮโดรฟิลิกสูงซึ่งเป็นสมบัติทางธรรมชาติของผิว

ไทเทเนียมไดออกไซด์ กลไกของกระบวนการดังกล่าว เป็นผลจากพื้นฐานของการสร้างพื้นผิวหมู่ไฮดรอกซิลขึ้นมาใหม่ภายใต้รังสียูวี แสดงดังรูปที่ 2.14

สมบัติไฮโดรโฟบิกหรือสมบัติไม่ชอบน้ำและสมบัติไฮโดรฟิลิกหรือสมบัติชอบน้ำ การอธิบายสมบัติทั้งสองนี้ อธิบายได้โดยสมการของ Young ที่บอกถึงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงผิวของของแข็ง ของเหลวและไอ สมบัติทั้งสองบ่งบอกด้วยมุมสัมผัส (Contact angle) ระหว่างหยดน้ำกับอากาศ และของแข็ง (รูปที่ 2.15) มุมสัมผัส คือ มุม θ วัสดุที่มีสมบัติไฮโดรฟิลิกถูกนำมาใช้งานหลายๆด้าน เช่น การทำความสะอาดพื้นผิวได้ง่ายขึ้นในปี 2001 สมบัติไฮโดรฟิลิกและกระบวนการ Photocatalytic self-cleaning glazing กำลังได้รับความนิยมในแถบตลาดยุโรปมีผลิตภัณฑ์ที่มีเคลือบด้วยชั้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อได้รับรังสียูวี ไทเทเนียมไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและโมเลกุลของน้ำที่อยู่ในชั้นบรรยากาศ ทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล และสามารถสลายสารอินทรีย์ หรือดูดซับสารพิษไว้ที่ผิวเพื่อกำจัดออกไป

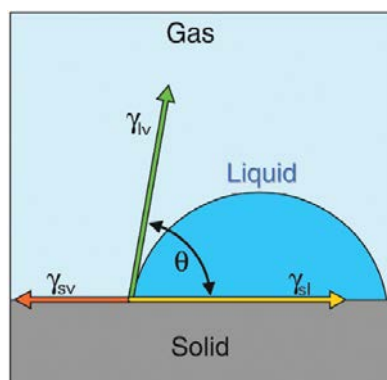


รูปที่ 2.14 การจัดโครงสร้างการจับยึดบนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ในขณะมีความเป็น

ไฮโดรฟิลิก (Fujishima and Zhang, 2005)

อิเล็กทรอนิกส์จากการกระตุ้นของแสงจับโมเลกุลของออกซิเจน ขณะที่หลุมประจุบวก กระจายออกไปยังผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งจะไปจับกับแลตทิซอะตอมออกซิเจน จากนั้นหลุมประจุบวกจับด้วยพันธะอ่อนๆ ระหว่างอะตอม Ti กับแลตทิซออกซิเจนส่วนตัวอื่นๆจะจับกับ โมเลกุลของน้ำรวมตัวเป็นหมู่ไฮดรอกซิลใหม่ ซึ่งในภาวะไม่มีแสงหมู่ไฮดรอกซิลจะถูกดูดซับจากพื้นผิวทำให้เกิดเป็น H_2O_2 หรือ $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

ความเป็นไฮโดรฟิลิกช่วยให้เกิดกระบวนการ Self-cleaning บนไทเทเนียมไดออกไซด์และถูกนำไปใช้ในเชิงอุตสาหกรรมมีความหลากหลายมากขึ้น เช่น การนำไปทำโครงสร้างด้านนอกอาคาร การนำไปใช้ทางถนน



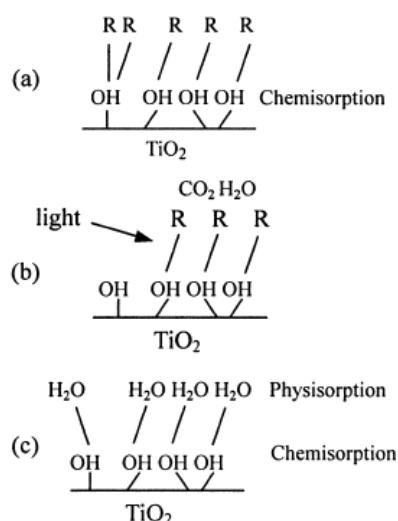
รูปที่ 2.15 มุมสัมผัสของของแข็งตามสมการ Young: $\cos\theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma_{lv}$ เมื่อ γ คือ แรงตึงผิวระหว่างทั้งสามเฟส (Gould, 2003)

การศึกษาโฟโตแคตะลิสต์ของกระจก Pilkington Activ™ โดย Mill, Andrew และคณะ นำตัวอย่างเคลือบด้วยวิธี APCVD เคลือบด้วย $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ซึ่งจากการทดสอบมุมสัมผัสจะลดลงเมื่อเวลาการให้รังสียูวีเพิ่มขึ้น

ปฏิกิริยาโฟโตคะโกลิติกและความเป็นไฮโดรฟิลิก เมื่อถูกแสงของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์บนกระจก (Watanabe et al., 1999) ได้ศึกษาการป้องกันการเกิดฝ้าบนกระจก หรือ Self-cleaning ซึ่งปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง เช่น การเคลือบบนพอลิเมอร์ โลหะและเซรามิก โดยเฉพาะสมบัติไฮโดรฟิลิกของผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อเคลือบบนพื้นผิววัสดุจะกลายเป็นพื้นผิว Self-cleaning โดยโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นแบบอะนาเทส มุมสัมผัสลดลงเมื่อมีการให้รังสียูวี พบว่าเมื่อให้แสงเป็นเวลา 3 ชั่วโมงพื้นผิวจะมีความเป็นไฮโดรฟิลิก และมุมสัมผัสของผิวเท่ากับศูนย์ และเมื่อมุมสัมผัสต่ำกว่า 5 องศา พื้นผิวจะสามารถป้องกันการเกิดฝ้าได้ ซึ่งทำให้กระจกใสขึ้น โดยทั่วไปมุมสัมผัสจะเท่ากับศูนย์เมื่อเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะโกลิติกสมบูรณ์หลังได้รับรังสียูวีเพียงพอ

สมบัติการชอบน้ำ (Hydrophilic) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์หรือการทำให้ง่ายต่อการทำความสะอาด (Self-cleaning) ซึ่งกลไกการทำงานคือจะมีชั้นของการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ซึ่งจะมีน้ำ H_2O บนพื้นผิวฟิล์มเนื่องจากสมบัติการชอบน้ำ ชั้นของการดูดซับทางเคมีจะมีการดูดซับน้ำด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์และพันธะไฮโดรเจน ซึ่งจะทำให้สิ่งสกปรกต่างๆที่ติดบนพื้นผิวหลุดง่ายเมื่อหยดน้ำแผ่กระจายบนผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ หากมีการส่องแสงแล้วเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะโกลิติกจะทำให้การแตกตัวของน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์หรือสารไฮโดรคาร์บอน (รูปที่ 2.16) ซึ่งจากงานวิจัย ได้อธิบายตามทฤษฎีของ Lewis ว่าไทเทเนียมที่มีการเจือด้วยซิลิกาจะมีแคทไอออนลิแกนด์ของ Ti-Si จะไปจับกับไฮดรอกซิลเรดิคัล OH^- และมีการดูดซับน้ำโมเลกุลของน้ำ H_2O และโมเลกุลของ O^{2+} หากมีการเจือซิลิกาเป็นการง่ายที่ H^+ ที่จะดูดซับน้ำเข้าด้วยกัน (Guan, 2005) (รูปที่ 2.17) นอกจากนี้มีการศึกษาพบว่าความสัมพันธ์ระหว่าง

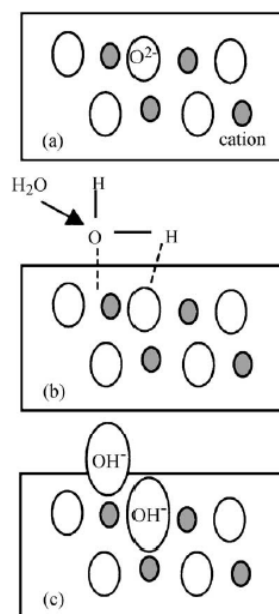
ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกและความเป็นไฮโดรฟิลิกของผิวเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อเติมซิลิกาลงไป (Guan, 2005) ทดลองโดยใช้กระจกเคลือบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าความเป็นไฮโดรฟิลิกจะสัมพันธ์กับปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์มีความเป็นไฮโดรฟิลิกสูงขึ้นเมื่อเติมด้วยซิลิกาเข้าไปและส่งผลให้ความเป็นโฟโตแคตะลิสต์สูงขึ้นด้วย เนื่องจากซิลิกาที่เติมเข้าไปทำให้ปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลสูงขึ้น ไฮดรอกซิลจะเป็นตัวที่ช่วยในการดูดซับได้ดี นอกจากนี้ความเป็นไฮโดรฟิลิกและความเป็นโฟโตแคตะลิสต์เพิ่มขึ้นเมื่อมีการให้รังสียูวี ทำให้ประสิทธิภาพในการทำมาสะอาดตัวเองสูงขึ้นด้วย สมบัติไฮโดรฟิลิกจะทำให้หยดน้ำแบนราบบนพื้นผิวและหากหยดน้ำยังคงเป็นหยดน้ำทรงกลมบนพื้นผิวแสดงว่าพื้นผิวดังกล่าวมีความเป็นไฮโดรโฟบิก



รูปที่ 2.16 กลไกการทำมาสะอาดด้วยตัวเองของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

(Guan, 2005)

วิธีการเพิ่มสมบัติไฮโดรฟิลิกโดยวิธีการการเจือปนุออกไซด์ในปริมาณ 0-30 เปอร์เซ็นต์โมล ด้วยวิธี โซล-เจล แล้วทำการเคลือบผิวกระจกด้วยวิธีการจุ่มที่อัตราเร็ว 3 มิลลิเมตรต่อวินาทีแล้วทำการเผาที่อุณหภูมิ 150-650 องศาเซลเซียส แล้วทำการเคลือบที่มีการแปรผันชั้นเคลือบตั้งแต่ 1-9 ชั้น ความหนาของชั้นเคลือบอยู่ในช่วง 160-180 นาโนเมตร



รูปที่ 2.17 กลไกการดูดซับน้ำบนพื้นผิว $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ตามทฤษฎีของ Lewis (Guan, 2005)

ปรากฏว่าที่ 1, 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โมล เพาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และจำนวนชั้นเคลือบที่ 3, 5 และ 7 ชั้นเคลือบมีค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำเป็นศูนย์กลาง 30 นาที และมีการย่อยสลายเมทิลีนออเรนจ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์เจือปนมีค่า 44.35 และ 58.33 เปอร์เซ็นต์ การที่ค่ามุมสัมผัสเป็นศูนย์นั้นเนื่องจากการเคลือบที่ปริมาณจำนวนชั้นที่เหมาะสมทำให้เกิดไฮดรอกซิลสูง (Qingju et al., 2002) อีกทั้งยังมีการใช้ในโอเปียม (Nb_2O_5) เจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี Sputtering ด้วยการให้แก๊สอาร์กอนและออกซิเจน 80 และ 20 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งเคลือบบนผิวชิ้นงานหนา 100 นาโนเมตร และทำการทดสอบการหยดน้ำบนผิวเคลือบด้วยการหยดน้ำ 10 ไมโครลิตร ปรากฏว่าตอนเริ่มหยดน้ำค่ามุมสัมผัสมีค่า 92 องศา แต่เมื่อเวลาผ่านไป 10 นาทีของการฉายแสงยูวีค่ามุมสัมผัสมีค่า 61 องศา (Suchea et al., 2007) และยังมีงานวิจัยที่กล่าวถึงการเติมโพลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ในไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อให้ความความพรุนโดยใช้ PEG 2000 ที่ปริมาณมากกว่า 0.02 โมลาร์ ทำให้เกิดความพรุนได้เป็นอย่างดีและทำให้มีสมบัติการชอบน้ำด้วยเนื่องจากมีปริมาณไฮดรอกซิลสูง (Weixin et al., 2010)

Ming และคณะ (2008) ได้ทำการศึกษาพื้นผิวของยางธรรมชาติจากการเคลือบผิวด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งทำการเตรียมชิ้นงานยางเป็นฐานแล้วทำการเคลือบด้วยชั้นซิลิกาด้วยวิธีซีวีดี (CVD) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสหลังจากนั้นจึงทำการเคลือบด้วยไทเทเนียมที่เตรียมจากการผสมด้วยแอมโมเนียมเฮกซะฟลูออโรไททาเนต (NH_4TiF_6) และกรดบอริก (H_3BO_3) ซึ่งทำการเคลือบด้วยวิธีแอลพีดี (Liquid phase deposition) หลังจากทำการขึ้นรูปแล้วทำการทดสอบสมบัติ

การขบ่น้ำแล้วปรากฏว่าชิ้นงานยางที่เคลือบด้วยสารดังกล่าวมีความขบ่น้ำซึ่งมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ องศาเมื่อเวลาผ่านไป 30 นาที ซึ่งต่างจากชิ้นงานที่ไม่ได้ทำการเคลือบ อีกทั้งยังทำการทดสอบการยืดระยะเวลาของชิ้นงานยางอีกด้วยโดยทำการทดสอบเปอร์เซ็นต์การยืดตัว (Elongation) ได้ผลว่ายางที่ทำการเคลือบมีเปอร์เซ็นต์การยืดตัวที่ 92 เปอร์เซ็นต์ และยางที่ไม่ได้ทำการเคลือบยืดตัว 89 เปอร์เซ็นต์ ที่เวลาผ่านไปสามวัน เมื่อทำการทดสอบที่วันที่ 7 การยืดตัวอยู่ที่ 65 และ 70 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งผลของไทเทเนียมไดออกไซด์ช่วยกันการแพร่ของออกซิเจนและโอโซนเข้าสู่เนื้อยาง เป็นการยืดอายุของยางอีกวิธีหนึ่งด้วย

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ผลิตสารเคลือบแบบขึ้นรูปของผลิตภัณฑ์ยางแบบจุ่ม (Dipping) ให้มีสมบัติที่ทำความสะอาดได้ง่ายกว่าเดิมซึ่งช่วยลดค่าใช้จ่ายและขั้นตอนการทำงานของกระบวนการ โดยเลือกใช้ ไนโตรเจน (N) โซเดียม (Na) และโพแทสเซียม (K) เป็นสารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ และได้ศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องได้แก่ ปริมาณของสารเติมแต่งชนิดโซเดียมและโพแทสเซียม และนำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบประสิทธิภาพการเป็นโฟโตแคตะลิสต์ โดยการสลายตัวของเมทิลีนบลู (Methylene blue; MB) ที่ใช้เป็นอินดิเคเตอร์ โดยให้แสงเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกอีกทั้งยังนำแบบขึ้นรูปที่ได้จากการเคลือบไปจุ่มน้ำยางและทดสอบแรงดึงของยาง และศึกษาผลการทำความสะอาดได้ง่ายของแบบขึ้นรูปที่ผ่านการเคลือบด้วยแคตะลิสต์ดังกล่าว

บทที่ 3

การดำเนินการวิจัย

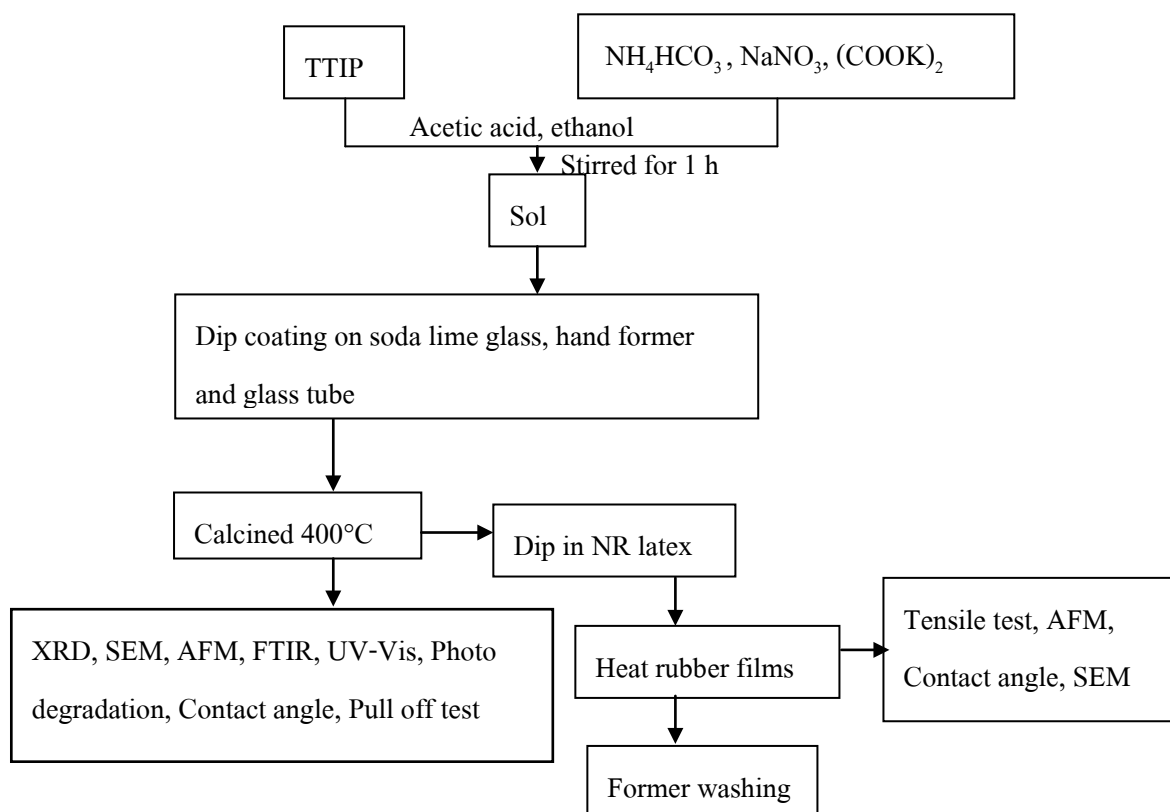
3.1 วิธีการดำเนินการวิจัย

การวิจัยประกอบด้วยขั้นตอนที่สำคัญ ดังนี้คือ เตรียมสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ และที่มีสารเติม ด้วยวิธีการโซล-เจล ให้ได้ในรูปของสารละลาย นำไปเคลือบกับแบบขึ้นรูปตัวอย่างที่เป็นกระจกและเซรามิกด้วยวิธีการจุ่ม (Dip coating) แล้วนำแบบขึ้นรูปที่ผ่านการเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 400 °C ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิดังกล่าวนาน 1 ชั่วโมง วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค โดย XRD, SEM และ AFM ศึกษาประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาของสารที่เคลือบแบบขึ้นรูปโดยนำไปทดสอบปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ความเข้มแสง 0.024 W/cm² (ในผลการทดลองจะเรียกภายใต้บรรยากาศปกติ) ตรวจสอบการย่อยสลายสีโดยวัดความเข้มที่เปลี่ยนแปลงไปด้วย UV-VIS Spectrometer นำแบบขึ้นรูปที่ผ่านการเคลือบด้วยสารโฟโตแคตะลิสต์ ทดสอบสมบัติการชอบน้ำโดยวัดมุมสัมผัส (Contact angle) ระหว่างน้ำกับผิวฟิล์มที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งทดสอบประสิทธิภาพการทำความสะอาดตัวเอง (Self-cleaning) โดยนำแบบขึ้นรูปที่ผ่านการเคลือบไปจุ่มน้ำยางและทดสอบสมบัติการต้านแรงดึงของยาง (Tensile test) และนำแบบขึ้นรูปที่ผ่านการเคลือบทำความสะอาดในเงื่อนไขต่างๆ (รูปที่ 3.1)

ศึกษาอิทธิพลของ ความหนาของชั้นฟิล์ม และปริมาณตัวเติม ที่ส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์ ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มบาง การทำความสะอาดตัวเองและสมบัติความเปียกน้ำของฟิล์ม

3.1.1 ขั้นตอนการวิจัย

ประกอบด้วยขั้นตอนรายละเอียดดังต่อไปนี้



รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมสารเคลือบและการดำเนินการวิจัย

3.1.2 กระบวนการเตรียมโซล TiO_2 , N/TiO_2 , Na/TiO_2 , K/TiO_2 , N/Na/TiO_2 และ N/K/TiO_2

ก) การสังเคราะห์โซลไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ใช้ Titanium (IV) isopropoxide (TTIP) ปริมาณ 8.9 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้นละลายในเอทานอลปริมาตร 143 มิลลิลิตร กวนด้วยความเร็วรอบ 800 รอบต่อนาทีจนครบ 30 นาที และหยดกรดอะซิติก glacial acetic (CH_3COOH) 10 มิลลิลิตร จนกระทั่ง pH ประมาณ 3 กวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar) กวนที่อุณหภูมิห้อง จนครบ 1 ชั่วโมง เก็บไว้ที่อุณหภูมิช่วง 3-11 องศาเซลเซียส สัดส่วนของ TTIP: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ เท่ากับ 1:82 อัตราส่วนโดยโมล อ้างอิงจากงานวิจัยของ Qingju Liu และคณะ (2002)

ข) การสังเคราะห์โซล N/ TiO₂, Na/ TiO₂, K/TiO₂, Na/ N/TiO₂ และ K/ N/ TiO₂

ใช้ Titanium (IV) isopropoxide (TTIP) ปริมาณ 8.9 มิลลิลิตร ละลายในเอทานอลปริมาตร 143 มิลลิลิตร กวนด้วยความเร็วรอบ 800 รอบต่อนาทีจนครบ 30 นาที และหยดกรดอะซิติก glacial acetic (CH₃COOH) 10 มิลลิลิตร จนกระทั่ง pH ประมาณ 3 ในกรณีนี้ใช้ปริมาณแอมโมเนียมคาร์บอเนต (NH₄)₂(CO₃) 20 %mol (Qin et al., 2008) แสดงในรูปที่ 2.1 หากมีการเจือด้วยโซเดียม จะทำการแปรผันปริมาณโซเดียมไนเตรต NaNO₃ (3,5 และ 6 %mol) หากมีการเจือด้วยโพแทสเซียมทำการแปรผันปริมาณโพแทสเซียมออกซาลเลต (COOK)₂ (3 , 5 และ 6 %mol) กวนสารละลายต่อด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar) จนครบ 1 ชั่วโมง เก็บไว้ที่อุณหภูมิช่วง 3-11 องศาเซลเซียส สำหรับ %mol ที่ได้กล่าวมานั้นเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ที่ได้จากสารตั้งต้น ซึ่งอัตราส่วนผสมดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนผสมในการทำการทดลอง

ลำดับที่	อัตราส่วนผสม	หมายเหตุ
1	Pure TiO ₂	N = ไนโตรเจน, Na= โซเดียม, K= โพแทสเซียม, TiO ₂ = ไทเทเนียมไดออกไซด์ 3,5 และ 6 เป็นจำนวนปริมาณสาร หน่วยเป็น %mol สำหรับ ปริมาณของไนโตรเจนคือคงที่ 20 %mol
2	N/TiO ₂	
3	3Na/ TiO ₂	
4	5Na/ TiO ₂	
5	6Na/ TiO ₂	
6	3K/ TiO ₂	
7	5K/ TiO ₂	
8	6K/ TiO ₂	
9	3Na/N/ TiO ₂	
10	5Na/N/ TiO ₂	
11	6Na/N/ TiO ₂	
12	5K/N/ TiO ₂	
13	6K/N/ TiO ₂	

3.1.3 กระบวนการเคลือบแบบขึ้นรูปด้วยสารแคตะลิสต์

สารเคลือบที่อยู่ในสถานะโพลิเมอร์หลังจากเตรียมเสร็จ ตั้งทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยาโดยสมบูรณ์เป็นเวลาอย่างน้อย 8 ชั่วโมง ในการเคลือบใช้วิธีการจุ่ม ก่อนทำการเคลือบทำความสะอาดแบบขึ้นรูปโดยล้างด้วยอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที หรือใช้น้ำปกติล้างให้สะอาด เพื่อกำจัดสารที่เคลือบติดอยู่ที่ผิวของแบบขึ้นรูปให้หลุดออกไป ตั้งทิ้งไว้ให้แห้ง ทำการเคลือบด้วยการจุ่มความเร็วในการจุ่ม ระยะเวลา 300 มิลลิเมตรต่อนาที (รูปที่ 3.2) ทำการเคลือบจำนวน 2 ชั้นเคลือบ ตั้งขึ้นงานทิ้งไว้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำชิ้นงานเผาภายใต้ภาวะบรรยากาศ ช่วงอุณหภูมิ 400 °C อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 15 °C/นาที ทิ้งไว้ ณ อุณหภูมินั้น 1 ชั่วโมง อุณหภูมิเริ่มต้นในเตาเผาคืออุณหภูมิห้อง ซึ่งจะเพิ่มอุณหภูมิตามอัตราดังกล่าวและจะทำการเผาที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งแบบขึ้นรูปที่ใช้เป็นวัสดุฐานได้แก่

1. แก้วโซดาไลม์เป็นวัสดุฐาน มีขนาด $20 \times 5 \times 0.3$ เซนติเมตร เป็นวัสดุฐานที่ใช้ศึกษาอิทธิพลของการติดเกาะของชั้นฟิล์มเพื่อให้ได้ซึ่งสูตรและเงื่อนไขที่ดีที่สุด (Optimum condition) เมื่อได้ผลที่ดีที่สุดแล้วทำการเคลือบสารแคตะลิสต์และทำการจุ่มน้ำด้วยแบบขึ้นรูปที่เป็นชนิดแก้วและแบบขึ้นรูปมือต่อไป

2. แบบขึ้นรูปมือจากบริษัทยูโรเซรามิก (รูปที่ 3.3)



รูปที่ 3.2 การจุ่มแบบขึ้นรูปด้วยความเร็ว 300 มิลลิเมตรต่อนาที



ก)

ข)

รูปที่ 3.3 แบบขึ้นรูปที่ใช้ในการทดลอง ก) แบบขึ้นรูปหลอดแก้วและเซรามิกและแผ่นกระจก ข) แบบขึ้นรูปมือ

การเตรียมน้ำยางคอมปาวด์ใช้น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูงนำมาผสมสารเคมีดังตารางที่ 2.1 และเตรียมน้ำยางคอมปาวด์โดยชั่งน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูงและสารเคมีตามปริมาณที่คำนวณ กวนผสมให้สารเคมีเข้ากับน้ำยางประมาณ 16 ชั่วโมงและบ่มทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วันจากนั้นจึงนำไปเตรียมเป็นฟิล์มยาง

3.1.4 การเตรียมฟิล์มยาง

แผ่นฟิล์มยางสามารถเตรียมได้จากการจุ่มแบบขึ้นรูปใช้สารช่วยจับตัว (Coagulant) มีดังนี้

1. จุ่มแบบขึ้นรูปที่สะอาดลงใน 10% แคลเซียมคลอไรด์เป็นเวลา 20 วินาที ยกแบบขึ้นรูปขึ้นด้วยความเร็วสม่ำเสมอที่ 60 เซนติเมตร/นาที ทำให้สารช่วยจับตัวแห้งพอหมดโดยการปล่อยไว้ที่อุณหภูมิห้อง

2. จุ่มแบบขึ้นรูปลงในน้ำยางผสมสารเคมี (ที่ผ่านการกรองแล้วและไม่มีฟองอากาศ ตารางที่ 3.2) เป็นเวลา 20 วินาที โดยใช้ความเร็วที่เหมาะสมเพราะการจุ่มเร็วเกินไป ทำให้ผิวหน้าของฟิล์มยางที่คิดแบบขึ้นรูปไม่เรียบ ยกพิมพ์ขึ้นจากน้ำยางช้าๆ ด้วยความเร็วสม่ำเสมอ ขณะยกขึ้นต้องหมุนแบบขึ้นรูปเพื่อกระจายน้ำยางหยาบสุดท้ายให้สม่ำเสมอทำการจุ่ม 1 ครั้ง

3. นำแบบขึ้นรูปที่มียางเกาะอบที่อุณหภูมิ $120 \pm 5^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 15 นาที (รูปที่ 3.4)

4. เมื่ออบเสร็จนำมาล้างน้ำอีกครั้งเพื่อล้างสารเคมีที่อาจตกค้างอยู่

5. อบพอแห้งที่อุณหภูมิ 80°C

6. ถอดฟิล์มยางออกจากแบบขึ้นรูป

หากเตรียมน้ำยางโดยไม่ใช้สารช่วยจับตัว (Coagulant) ให้ลดขั้นตอนข้อที่ 1 โดยเริ่มจากขั้นตอนที่ 2 เป็นต้นไป

3.1.5 กระบวนการเตรียมน้ำยางคอมปาวด์และการเตรียมฟิล์มยาง

ตารางที่ 3.2 สูตรน้ำยางที่ใช้ในการจุ่ม

อัตราส่วนผสม	ส่วนโดยน้ำหนักแห้ง (phr)
60% น้ำยางธรรมชาติ	100
10% โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)	0.25
10% โปแตสเซียมโอเลต	0.20
50% กำมะถัน	1.00
50% ZDEC ¹	1.00
50% สารป้องกันออกซิเดชั่น Lovinox	0.75
50% ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)	0.50

¹ Zinc dibutyl dithiocarbamate

3.1.6 กระบวนการล้างแบบขึ้นรูป

กระบวนการล้างแบบขึ้นรูปหลังจากลอกฟิล์มยางออกมีกระบวนการล้าง 5 กระบวนการดังนี้

กระบวนการที่ 1 นำแบบขึ้นรูปที่ไม่ได้ทำการเคลือบสารแคตะลิสต์ ล้างด้วย 2 % กรดไนตริก (HNO_3) ต่อด้วยการล้างด้วยด่าง 2 % โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ หลังจากนั้นนำไปล้างน้ำแล้วนำไปจุ่มในสารจับตัว คือ 10%แคลเซียมคลอไรด์จึงนำแบบขึ้นรูปไปจุ่มน้ำยางต่อไป

กระบวนการที่ 2 และ 3 นำแบบขึ้นรูปที่ไม่ได้ทำการเคลือบและทำการเคลือบสารแคตะลิสต์ ตามลำดับล้างด้วยน้ำ แล้วจึงนำแบบขึ้นรูปไปจุ่มน้ำยางต่อไป

กระบวนการที่ 4และ 5 นำแบบขึ้นรูปที่ไม่ได้ทำการเคลือบและทำการเคลือบสารแคตะลิสต์ ตามลำดับล้างด้วยน้ำปกติ ล้างน้ำอุ่นอุณหภูมิในช่วง 60-70 °C แล้วจึงนำแบบขึ้นรูปไปจุ่มน้ำยางต่อไปและทุกครั้งที่ผ่านการจุ่มน้ำยางต้องผ่านการล้างแบบขึ้นรูปทุกครั้ง



รูปที่ 3.4 อบฟิล์มยางในเตาอบ

3.2 การตรวจสอบคุณลักษณะสารเคลือบโฟโตแคตะลิสต์ และฟิล์มยาง

1) X-ray powder diffractometry (XRD)

เทคนิค XRD ศึกษาโครงสร้างผลึกของเฟส และคำนวณหาขนาดของผลึกของแต่ละเฟสที่เกิดขึ้นบนฟิล์มเคลือบ โดยใช้สมการ Scherer ดังสมการที่ (2.1)

$$t = 0.9\lambda / \beta \cos \theta_B \quad \dots\dots\dots (3.1)$$

เมื่อ t คือ ขนาดของผลึก (นาโนเมตร)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ($\text{CuK}\alpha = 0.15406$ นาโนเมตร)

β คือ Line width at half maximum height (เรเดียน)

θ คือ มุมสะท้อน (องศา)

2) เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM)

ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผง และพื้นผิวฟิล์ม ตรวจสอบธาตุที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์มด้วย EDX และวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาค TiO_2 และสารเติมแต่งที่กระจายอยู่บนฟิล์มด้วยวิธี X-ray mapping ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM; JEOL JSM-5800LV)

3) Ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-VIS)

โดยทำการสแกนที่ความยาวคลื่น 200 - 800 นาโนเมตร และวัดปริมาณความเข้มข้นของสี Methylene blue เมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงยูวี (310 - 400 นาโนเมตร) โดยเลือกความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ซึ่งเป็นความยาวคลื่นที่ Methylene blue สามารถดูดกลืนได้ เป็นการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมี เพื่อหาองค์ประกอบของหมู่ไฮดรอกซิล หรือการจับตัวของไทเทเนียมเป็นต้น เพื่อดูว่าสอดคล้องกับปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก เป็นการยืนยันการเกิดปฏิกิริยาและผลการทดลองให้ดียิ่งขึ้น

4) Ultraviolet-vis -NIR Spectrometer (UV-Vis-NIR)

โดยทำการสแกนที่ความยาวคลื่น 200 - 800 นาโนเมตร โดยรายงานออกมาในรูปเส้นกราฟแสดงให้เห็นถึงการเลื่อน (shift to visible) ของเส้นกราฟไปในทางช่วงความยาวคลื่นที่แสงมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า ด้วยเครื่องรุ่น Shimadzu ISR-3100 spectrophotometer แล้วนำเส้นกราฟมาคำนวณดังสมการ

$$E_g = 1239.8 / \lambda \quad \dots\dots\dots (3.2)$$

เมื่อ E_g คือ แถบช่วงพลังงาน (eV)

λ คือ ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)

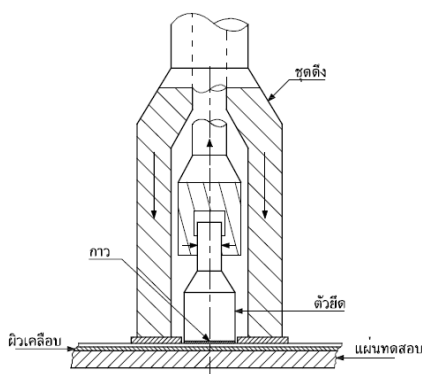
5) Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

โดยทำการสแกนที่ความยาวคลื่น $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ และวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันต่างๆ โดยรายงานออกมาในรูปกราฟ ด้วยเครื่องรุ่น Bruker EQUINOX 55

6) Adhesion pulls off test

เป็นการทดสอบการติดแน่นของผิวเคลือบระหว่างแบบขึ้นรูปกับสารเคลือบและลิสต์โดยทำการดึงตามมาตรฐาน มอก. 285 เล่ม 50-2549 (รูปที่ 3.5) และ ASTM D4541 เป็นมาตรฐานการทดสอบสี วาร์นิชและวัสดุที่เกี่ยวข้อง (Standard test methods for paints, vanishes and related materials) ซึ่งมีวิธีทดสอบดังนี้

- เลือกเครื่องทดสอบที่สอบเทียบแรงภายในช่วงค่าที่คาดไว้แล้ว
- ขัดพื้นผิวตัวยึดและพื้นผิวเคลือบตรงที่จะติดตัวยึด
- ติดตัวยึดกับชิ้นทดสอบ โดยใช้กาวตามรายละเอียดของมาตรฐาน และระวังไม่ให้มีฟองอากาศ ขจัดกาวส่วนเกินออกแล้วทิ้งชิ้นงานทดสอบจนกาวแห้งสนิท
- ใช้ที่ตัดวงกลมตัดผิวเคลือบรอบๆ ตัวยึด โดยไม่ต้องกรอรอยต่อระหว่างตัวยึดและพื้นผิวทดสอบ
- ค่อยๆ ดึงชุดดึงของเครื่องทดสอบเข้ากับตัวยึด
- ค่อยๆ เพิ่มแรงดึงบนตัวยึดด้วยอัตราน้อยกว่า 1 เมกะพาสคัลต่อวินาที จนหลุดหรือจนค่าที่กำหนดภายในเวลาประมาณ 100 วินาที หรือน้อยกว่า
- บันทึกค่าความเค้น



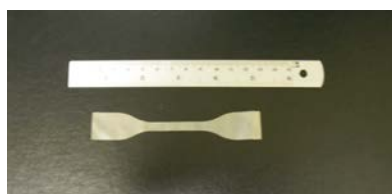
รูปที่ 3.5 เครื่องทดสอบการติดแน่นของฟิล์ม

7) Atomic force microscopy (AFM)

ส่องดูความราบเรียบของพื้นผิวที่เคลือบด้วยสารเคลือบโฟโตแคตะลิสต์ และคำนวณหาขนาดอนุภาคของฟิล์ม และความหนาของชั้นเคลือบ อีกทั้งยังหาความราบเรียบของฟิล์ม ยางที่จุ่มด้วยแบบขึ้นรูปเคลือบสารเคลือบโฟโตแคตะลิสต์ ด้วยเครื่อง Atomic force microscope (AFM) ยี่ห้อ SEIKO รุ่น SPA 400

8) Tensile test

ทดสอบการรับแรงดึงของฟิล์มยางที่ได้โดยตัดเป็นรูปดัมเบล (รูปที่ 3.6) ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412-98a ด้วยเครื่องดึงรุ่น เครื่องทดสอบแรงดึงและความยืดเมื่อขาด ยี่ห้อ LLOYD พร้อมใช้ Extensometer laserscan อัตราความเร็วที่ใช้ในการทดสอบแรงดึง อยู่ที่ 500 mm./sec เครื่องตัดยาง ยี่ห้อ Dumbell ขนาดของใบมีดที่มีใช้งาน ได้แก่ 3 mm. เครื่องวัดความหนา ยี่ห้อ Heidenhain ที่มีแรงกดของหัววัด อยู่ระหว่าง 17-27 kPa เครื่องมือที่ใช้งานทุกเครื่องต้องผ่านการสอบเทียบก่อนการใช้งานทุกเครื่อง ซึ่งเรามีทั้ง Inhouse calibration และจัดส่งไปยังหน่วยงานที่รับสอบเทียบและเป็นหน่วยงานที่ได้รับการรับรอง ISO 17025 ด้วยเช่นกัน ซึ่งส่งไปทดสอบที่ห้องปฏิบัติการเครื่องมือแพทย์ ศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์ที่ 12 สงขลาได้รับการรับรองตามมาตรฐาน ISO 17025 :2005 ตั้งแต่ปี 2550 เป็นต้นมา โดยใช้ตัวอย่าง 3 ตัวอย่างนำค่าเฉลี่ยเปรียบเทียบ

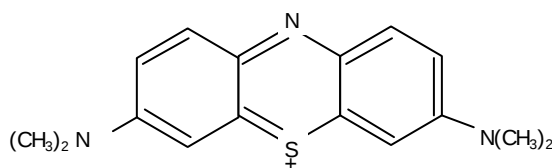


รูปที่ 3.6 ฟิล์มยางที่ตัดเป็นรูปดัมเบล

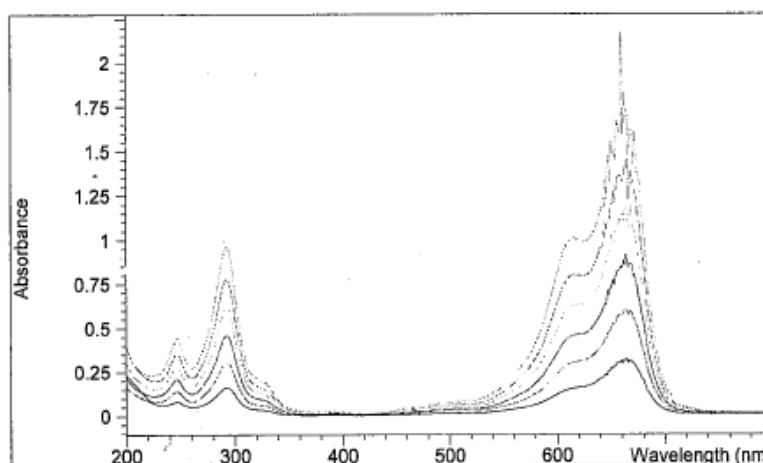
3.3 การทดสอบปฏิกิริยาของฟิล์มในการย่อยสลายสีของเมทิลินบลู

ก) เตรียมสารละลายมาตรฐาน

เตรียมสารละลายมาตรฐาน เพื่อสร้างกราฟมาตรฐานในการนำไปวิเคราะห์ผล โดยเตรียมสารละลายเมทิลินบลู ที่มีโครงสร้างตามรูปที่ 3.7 ความเข้มข้นช่วง $(0.5 \times 10^{-5}) - (3 \times 10^{-5})$ โมลาร์ วัดการดูดกลืนแสงโดยเทคนิค UV-VIS spectroscopy ความยาวคลื่น 200 - 800 นาโนเมตร และเลือกความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ในการวัด Absorbance ของเมทิลินบลู (รูปที่ 3.8)



รูปที่ 3.7 สูตร โครงสร้างของเมทิลีนบลู (Fluka catalogue 1997/98:1001)



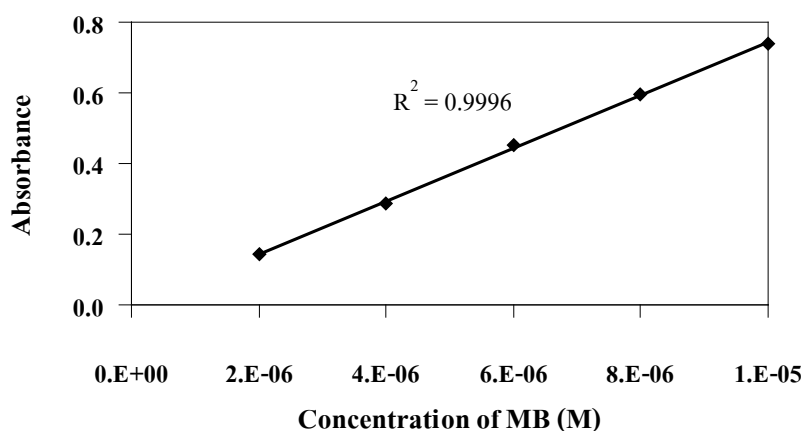
รูปที่ 3.8 Spectrum การดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น $(0.5 \times 10^{-5}) - (3 \times 10^{-5})$ โมลาร์

กราฟมาตรฐานของสารละลายเมทิลีนบลู ในช่วง $(0.5 \times 10^{-5}) - (3 \times 10^{-5})$ โมลาร์ แสดงดังในรูปที่ 3.9 ซึ่งเขียนกราฟระหว่าง ความเข้มข้นกับค่า Absorbance มีค่าความถูกต้องของกราฟ $R^2 = 0.99962$ เพื่อนำมาหาค่าความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อได้รับแสงยูวี ที่เวลาต่างๆกัน

ทดสอบการสลายสีเมทิลีนบลู ความเข้มข้นเริ่มต้น 1×10^{-5} โมลาร์ โดย

กำหนดให้

C	แทนด้วยความเข้มข้นเริ่มต้น เท่ากับ 1×10^{-5} โมลาร์
C_0	แทนด้วยความเข้มข้น ณ เวลาทดสอบ (โมลาร์)



รูปที่ 3.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู (0.5×10^{-5}) - (3×10^{-5}) โมลาร์ กับค่า Absorbance ที่ได้จากเครื่อง UV-VIS spectrometer

ข) ปฏิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลู

ชิ้นงานที่นำมาทดสอบปฏิริยาการย่อยสลายสีเมทิลีนบลู อยู่ในรูปของฟิล์มบางที่เคลือบบนกระจกโซดาไลม์ ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ นำชิ้นงานทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่น เพื่อกำจัดฝุ่นละอองที่เกาะอยู่ตามผิวหน้าของชิ้นงานออก หลังจากนั้นอบให้แห้งและนำชิ้นงานวางลงในกล่องใส่ตัวอย่างสีเหลี่ยมผืนผ้าซึ่งทำด้วยแก้ว ขนาด 25×7 ตารางเซนติเมตรใส่สารละลายเมทิลีนบลู ความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ ปริมาตร 70 มิลลิลิตรลงไปโดยให้สารละลายท่วมชิ้นงาน ใช้รังสียูวีขนาด 60 วัตต์ ที่มีความเข้มแสง 0.024 W/cm^2

การคำนวณหา %Degradation ของเมทิลีนบลู โดยใช้สูตรดังสมการ 2.2

$$\% \text{Degradation} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3.3)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น เท่ากับ 1×10^{-5} โมลาร์

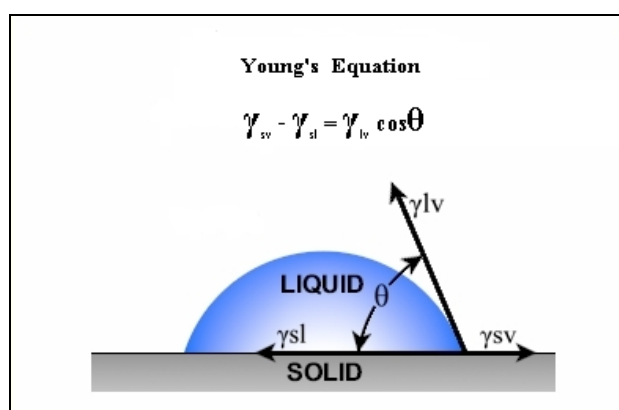
C คือ ความเข้มข้น ณ เวลาทดสอบ (โมลาร์)

โดยความยาวคลื่นย่านยูวี (310 - 400 นาโนเมตร) และภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ด้วย เป็นเวลา 6 ชั่วโมง สุ่มเก็บตัวอย่างสารละลายเมทิลีนบลู ทุกๆ 1 ชั่วโมง วัดความเข้มข้นที่

เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่อง Ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-VIS) แล้วบันทึกผล เพื่อศึกษาอัตราการลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลู เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น การทดลองภาวะละ 3 ตัวอย่าง

3.4 การวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำบนกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มบาง

การวัดมุมสัมผัสจะแสดงถึงสภาพเปียกน้ำของผิว (Hydrophilic surface) หรือผิวไม่เปียกน้ำ (Hydrophobic) ของผิวเคลือบ โดยมุมสัมผัสมีค่าต่ำแสดงถึงความชอบน้ำของผิวมีมาก ในขณะที่มุมสัมผัสมีค่าสูงแสดงถึงผิวที่ไม่ชอบน้ำมากขึ้นและลักษณะหยดน้ำมีลักษณะเป็นหยดน้ำกลมมากขึ้น ถ้ามุมสัมผัสของหยดน้ำบนกระจกมีค่ามากกว่า 100 องศา ก็จะมีสภาพคล้ายๆ หยดน้ำที่อยู่บนใบบัว หรือเรียกว่า Lotus effect ดังแสดงในรูปที่ 3.10 ขั้นตอนการวัดมุมสัมผัสมีดังนี้



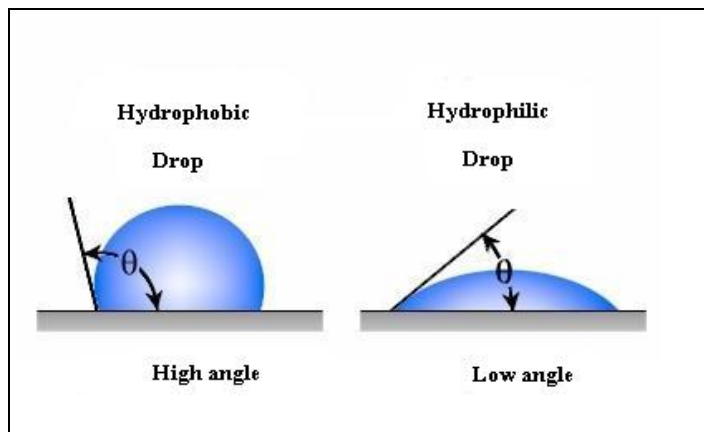
รูปที่ 3.10 มุมสัมผัสที่เกิดขึ้นระหว่างของเหลวกับของแข็ง

(www.ramehart.com/goniometers/contactangle.htm : 12/03/51)

โดย	θ	คือ มุมสัมผัส (องศา)
	γ^{sl}	คือ พลังงานอิสระหน้าสัมผัสระหว่างของแข็งและของเหลว
	γ^{sv}	คือ พลังงานพื้นผิวอิสระของของแข็ง
	γ^{lv}	คือ พลังงานพื้นผิวอิสระของของเหลว

ตัดชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบให้มีขนาด 2×10 เซนติเมตร ไปวัดมุมสัมผัสด้วยหยดน้ำที่อุณหภูมิห้อง วัดมุมสัมผัสหรือมุม θ ดังรูปที่ 3.11 ทุกๆ 5 นาที บันทึกผล โดยใช้เครื่อง Contact angle meter (OCA 15EC) สำหรับมาตรฐานในการใช้เกี่ยวกับการทดสอบสมบัติการทำความสะอาดด้วยตัวเองในครั้งนี้นักวิจัยใช้มาตรฐาน ISO 27448:2009 ซึ่งมีชื่อมาตรฐานคือ Fine ceramics

(advanced ceramics, advanced technical ceramics) Test method for self-cleaning performance of semiconducting photocatalytic materials -Measurement of water contact angle



รูปที่ 3.11 เปรียบเทียบขนาดของมุมสัมผัสของสมบัติความเป็นไฮโดรฟิลิกและสมบัติไฮโดรโฟบิกของพื้นผิวฟิล์ม

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ผลและการอภิปรายผล

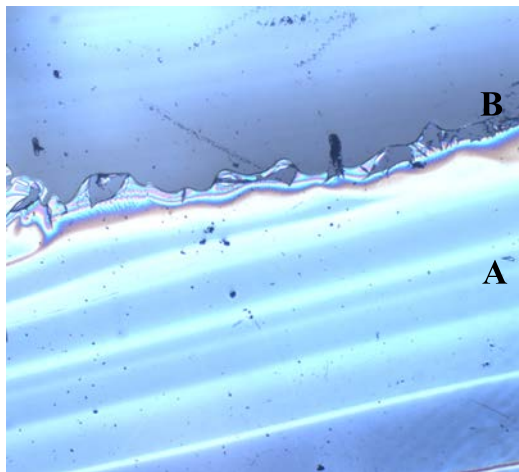
จากการทดลองสังเคราะห์สารเคลือบผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปของฟิล์ม โดยศึกษาอิทธิพลของปริมาณของสารเติมโซเดียม (Na) (3,5, 6%mol) โพแทสเซียม (K) (3,5, 6%mol) และไนโตรเจน(N)ได้เติมในปริมาณคงที่ (20%mol) เพื่อปรับปรุงสมบัติโฟโตแคตะลิสต์ให้มีประสิทธิภาพดีขึ้นแล้วยังส่งผลต่อสมบัติการชอบน้ำของฟิล์มโฟโตแคตะลิสต์ที่เคลือบอยู่บนแบบขึ้นรูป ทำให้แบบขึ้นรูปสามารถทำความสะอาดได้ง่ายขึ้นกว่าแบบขึ้นรูปโดยทั่วไป แล้วนำแบบขึ้นรูปดังกล่าวไปจุ่มน้ำยางและยังทำให้ความต้านแรงดึงของยางสูงขึ้นด้วย เนื่องจากฟิล์มเคลือบแบบขึ้นรูปมีความราบเรียบที่มีหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวเคลือบทำให้การแผ่ของของเหลวได้ดียิ่งขึ้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันของฟิล์มยาง

4.1 การสังเคราะห์และการตรวจสอบคุณลักษณะ

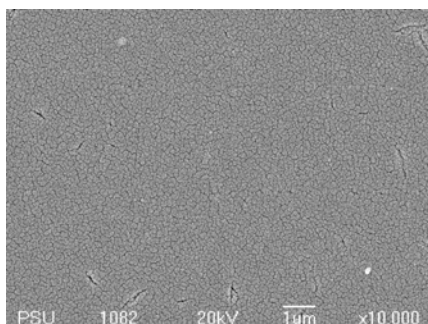
4.1.1 การสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์และผลการทดสอบฟิล์มเคลือบ

การสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์หาอุณหภูมิที่เผาคือ 400, 500 และ 600 °C ลักษณะของฟิล์ม มีสีรุ้งใสติดแบบขึ้นรูป (รูปในที่ 4.1 A) เมื่อนำแบบขึ้นรูปที่เคลือบลักษณะของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ส่องด้วย SEM เห็นลักษณะผลึกขนาดเล็กเกาะติดบริเวณแบบขึ้นรูปซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจน (รูปที่ 4.2) แสดงให้เห็นถึงความสม่ำเสมอของฟิล์มที่เคลือบที่ติดยึดกับแบบขึ้นรูปเมื่อนำฟิล์มไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้น จากการวิเคราะห์ผลด้วย XRD พบว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ มีเฟสอะนาเทส (Lee et al., 2003; Zhang et al., 2000) เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิเผาดังกล่าว (รูปที่ 4.3) จากตารางที่ 4.1 แสดงขนาดผลึกของอะนาเทสที่ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดผลึก 29.72-34.23 นาโนเมตร สังเกตเห็นว่าขนาดผลึกอะนาเทสจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้นเพราะมีการเติบโตของเกรน จากอุณหภูมิเผา 400 - 600 °C ขนาดผลึกของเฟสอะนาเทส 34.23 นาโนเมตร ซึ่งขนาดผลึกที่เล็กที่เล็กกว่าจะส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดีกว่าเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงกว่าและอุณหภูมิในการเผาที่ดีที่สุดคืออุณหภูมิ 400 °C จากทฤษฎีไทเทเนียมไดออกไซด์เกี่ยวกับอุณหภูมิในการเผหากมีการเผาที่อุณหภูมิต่ำอาจจะ

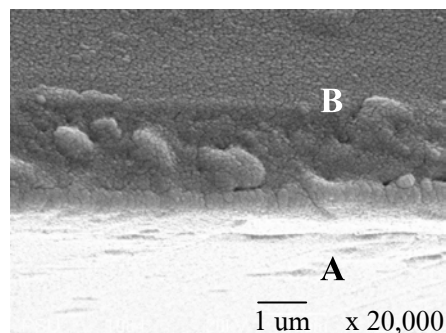
มีเฟสของบรูไคต์เกิดขึ้นและถ้าเผาที่อุณหภูมิสูงเกินไปอาจจะเกิดเฟสของรูไทล์ ซึ่งเฟสของอะนาเทสจะมีความไวต่อปฏิกิริยาได้ดีที่สุดเนื่องจากมีช่องว่างพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ที่เหมาะสมที่สุด



รูปที่ 4.1 ลักษณะฟิล์มเคลือบแบบขึ้นรูปกำลังขยาย 50 เท่า ด้าน A) ฟิล์มเคลือบ B) แบบขึ้นรูปแก้ว



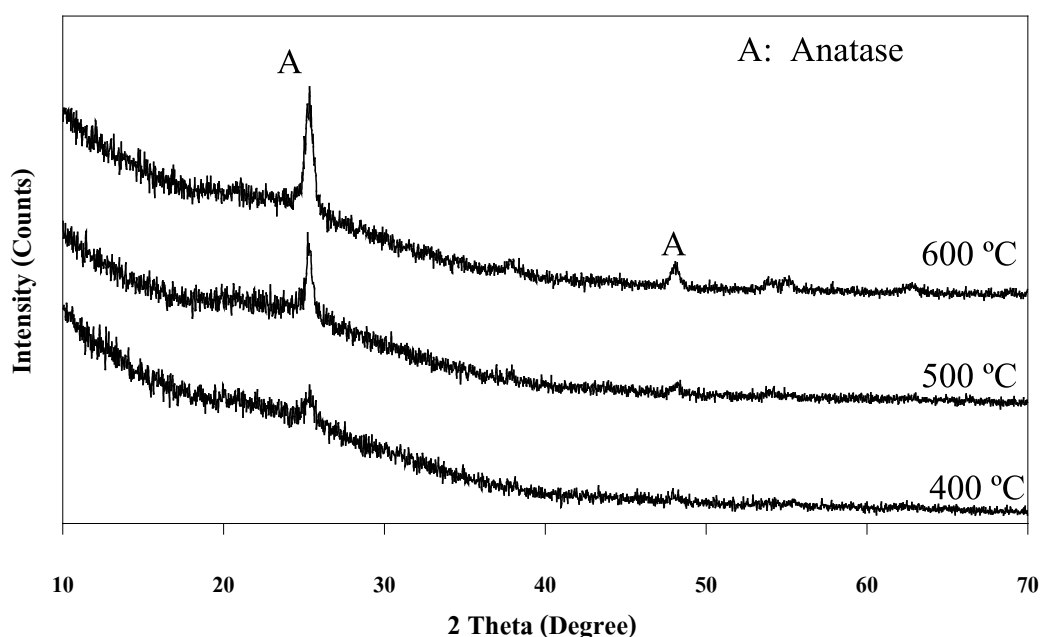
ก)



ข)

รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม TiO_2 ที่อุณหภูมิ 400°C ที่กำลังขยาย

ก) 10,000 ข) 20,000 เท่า เมื่อด้าน A และ B เป็นด้านแบบขึ้นรูปและผิวเคลือบตามลำดับ



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ XRD ของฟิล์มที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาอุณหภูมิ 400, 500 และ 600 °C

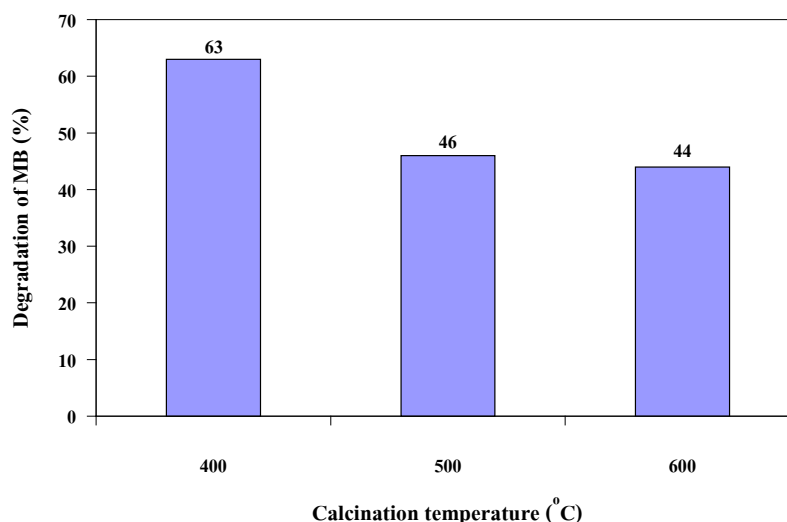
ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกและปริมาณเฟสของฟิล์ม TiO_2 เคลือบแบบจุ่มรูปเหาที่อุณหภูมิต่างๆ

TiO_2	ขนาดผลึก (nm)			ความเป็นผลึกอะนาทาส (%)
	400(°C)	500(°C)	600(°C)	
	29.72	29.90	34.23	100

4.1.2 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

จากการทดสอบการย่อยสลายสีเมทิลินบลู ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ปรากฏว่าที่อุณหภูมิการเผาที่ 400 °C มีประสิทธิภาพสูงกว่าที่ 500 และ 600 °C (รูปที่ 4.4) การย่อยสลายสีเมทิลินบลู ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ผลจากการทดลอง พบว่าที่อุณหภูมิ 600 °C ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีเมทิลินบลูต่ำสุด เนื่องจากประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาของตัวโฟโตแคตะไลติกและเฟสที่เกิดขึ้น (Lee et al., 2003; Zhang et al., 2000) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างอะนาทาส จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าโครงสร้างเฟสอื่นๆ

เนื่องจากเฟสอะนาเทสมีแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ที่เหมาะสมกว่าเฟสอื่นๆ (Huang et al., 2007; Zaleska et al., 2008)



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับอัตราการย่อยสลายสีเมทิลีนบลู เมื่อได้รับรังสียูวี เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

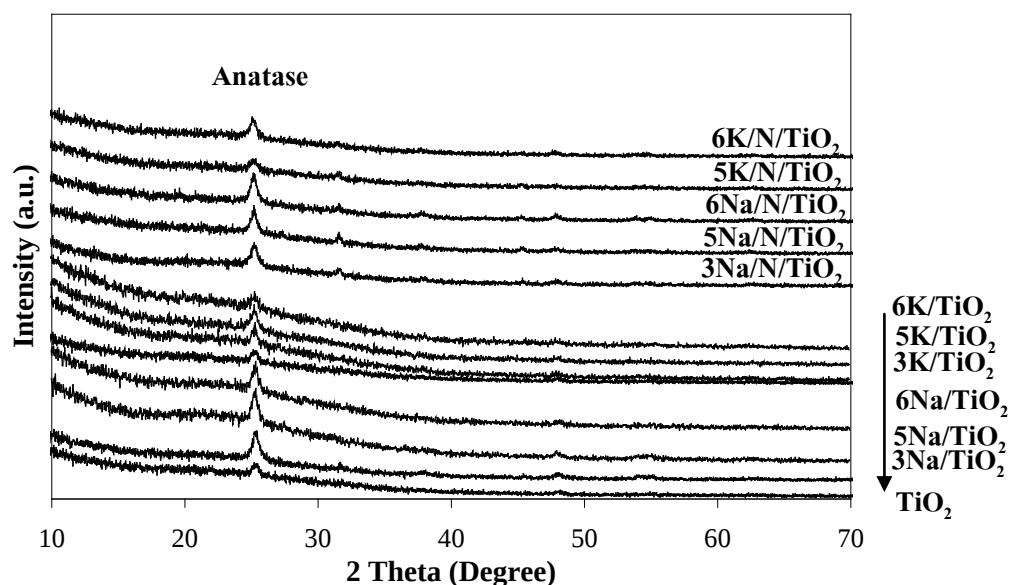
ปัจจัยที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟส คือ อุณหภูมิในการเผา โดยทั่วไปโครงสร้างอะนาเทสจะเกิดที่อุณหภูมิ 300 - 600 °C ผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 400 °C สูงกว่าที่ 500 °C และ 600 °C (รูปที่ 4.4) (Wei et al., 2007; Zhongbiao et al., 2008) จากการทดลองเบื้องต้นจะมีแนวทางการศึกษาของแบบขึ้นรูปที่เคลือบด้วยฟิล์มแคตะลิสต์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้สารเจือสามตัว คือ โซเดียม (Na) โพแทสเซียม (K) และไนโตรเจน (N) โดยจะทำการคงที่ปริมาณไนโตรเจนคงที่ที่ 20%mol สำหรับโซเดียมและโพแทสเซียมนั้นจะทำการแปรผันที่ 3,5 และ 6%mol สำหรับอุณหภูมิจากการทดลองเบื้องต้นนั้นได้เลือกใช้ที่อุณหภูมิที่ 400 °C จากทฤษฎีไทเทเนียมไดออกไซด์เกี่ยวกับอุณหภูมิในการเผ่าหากมีการเผ่าที่อุณหภูมิต่ำอาจจะมีเฟสของบรูไคต์เกิดขึ้นและถ้าเผ่าที่อุณหภูมิสูงเกินไปอาจเกิดเฟสของรูไทล์ ซึ่งเฟสของอะนาเทสจะมีความไวต่อปฏิกิริยาได้ดีที่สุดเนื่องจากมีช่องว่างพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ที่เหมาะสมที่สุด

4.2 การทดสอบสมบัติของฟิล์ม

4.2.1 การสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโซเดียม โพแทสเซียมและไนโตรเจน (Na/K/N/TiO₂)

ก. ผลการวิเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วย XRD

จากการศึกษาปริมาณของโซเดียม (NaNO_3) และโพแทสเซียม (COOK)₂ ที่เติมลงไปทีละแปรผัน คือ 3,5 และ 6 %mol เทียบกับปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ (ถ้าเตรียมโดยใช้สารตั้งต้นที่มีส่วนผสมของ Ti จำนวน 100 โมล จะใช้สารตั้งต้นที่ให้สารโพแทสเซียม 3,5 และ 6 โมล ตามลำดับ) สำหรับปริมาณของไนโตรเจน (NH_4HCO_3) คงที่ 20 %mol เทียบกับปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ และมีการเจือร่วมด้วยโซเดียมกับไนโตรเจนและโพแทสเซียมกับไนโตรเจน (ผลการทดลองในส่วน XRD ที่เจือร่วมไนโตรเจนกับโพแทสเซียม มีผลการทดลองเฉพาะ 5K/N/TiO_2 และ 6K/N/TiO_2) ลงในสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์เผาที่อุณหภูมิ 400 °C (รูปที่ 4.5) วิเคราะห์โครงสร้างเฟสของฟิล์มที่เกิดขึ้น จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 3.5) ของฟิล์ม TiO_2 เมื่อเจือสารดังกล่าวทุกอัตราส่วนลงไปเกิดเฟสอะนาทาสที่อุณหภูมิ 400 °C (รูปที่ 4.5) จากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD สามารถคำนวณขนาดผลึกได้ พบว่าผลที่เจือด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างเดียวจะมีขนาดผลึกใหญ่กว่าสารเคลือบที่ทำการเจือ และผลของการเจือที่มีขนาดผลึกเล็กที่สุดคือที่มีการเติมโพแทสเซียมที่ 3 %mol (ตารางที่ 4.2) ซึ่งขนาดผลึกที่เล็กกว่าจะส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดีกว่าเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงกว่า (Bessekhouad et al., 2004, Cheewita et al., 2008, Zaleska et al., 2008, Guidong et al., 2013)



รูปที่ 4.5 XRD ของฟิล์มเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยโซเดียม (Na) โพแทสเซียม (K) และไนโตรเจน (N) เผาที่ 400 °C

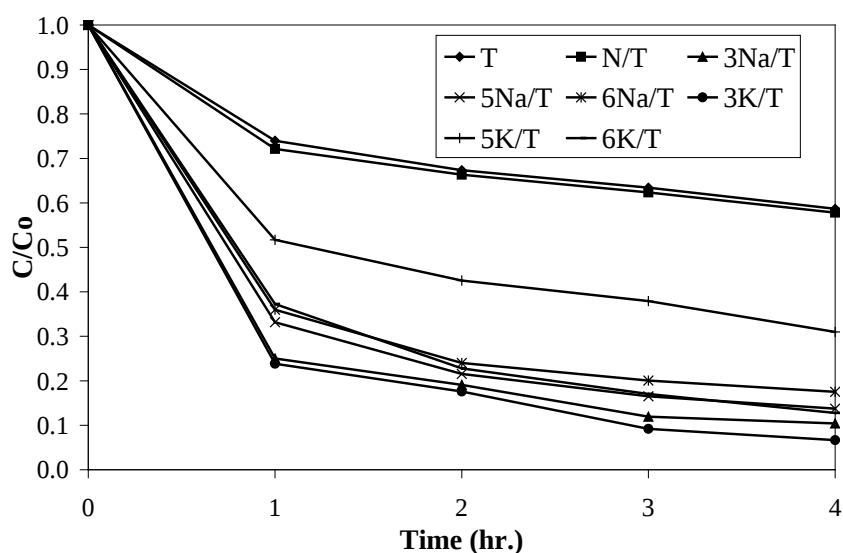
ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของฟิล์ม TiO_2 เผาที่อุณหภูมิ 400 °C

Samples	Crystallite size of anatase (nm)	Phase content of anatase (%)
Pure TiO_2	29.72	100
N/ TiO_2	16.46	100
3Na/ TiO_2	23.18	100
5Na/ TiO_2	20.42	100
6Na/ TiO_2	16.99	100
3K/ TiO_2	13.12	100
5K/ TiO_2	14.60	100
6K/ TiO_2	20.41	100
3Na/N/ TiO_2	25.39	100
5Na/N/ TiO_2	20.32	100
6Na/N/ TiO_2	16.94	100
5K/N/ TiO_2	14.54	100
6K/N/ TiO_2	20.37	100

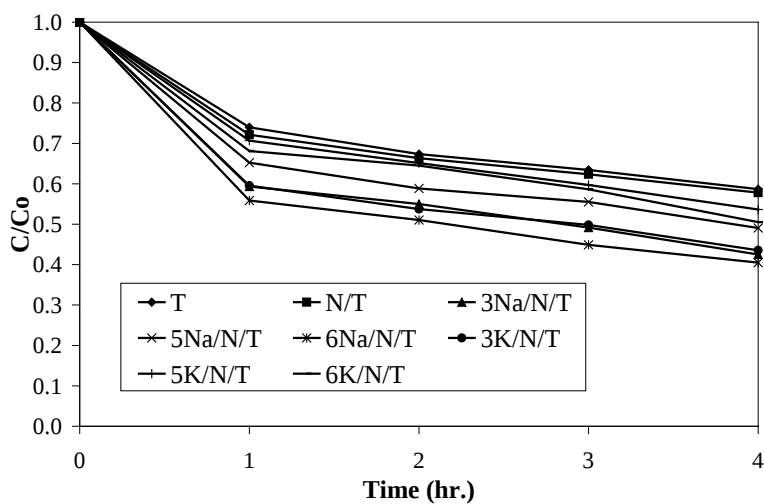
ข. ปฏิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

ในการทดสอบปฏิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มบางเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และมีสารเจือโดยการเผาฟิล์มดังกล่าว จากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD (รูปที่ 4.5) พบว่าช่วงอุณหภูมินี้จะเกิดโครงสร้างอะนาเทสของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งหมด สำหรับฟิล์มที่มีสารเจือโซเดียม โพลแทสเซียมร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ (รูปที่ 4.6 ก) และเจือโซเดียม โพลแทสเซียม ในโตรเจนร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ (รูปที่ 4.6 ข) จากรูปที่ 4.6 แสดงการลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลู เมื่อได้รับแสงภายใต้บรรยากาศปกติ ที่เวลาดั้งแต่ 0 - 4 ชั่วโมงโดยทดสอบกับฟิล์มที่มีการเจือด้วยโซเดียม โพลแทสเซียมร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นตัวโฟโตแคตะลิสต์ ความสัมพันธ์ของความเข้มข้น ของสารละลายเมทิลีนบลู มีแนวโน้มลดลงดีกว่าที่มีการเติมไนโตรเจน และที่เติมโพแทสเซียมที่ 3 %mol มีการย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด เมื่อเวลาผ่านไปโดยโมเลกุลของเมทิลีนบลูจะถูกสลาย เมื่อเกิดปฏิริยาโฟโตแคตะไลติก หรือปฏิริยาที่มีแสงกระตุ้นการทำงานของฟิล์มที่มีการเจือด้วยโพแทสเซียมและไทเทเนียมไดออกไซด์ (3K/ TiO_2) ซึ่งสอดคล้องกับขนาดผลึกที่พิจารณาจากผล XRD อุณหภูมิเผา 400 °C ให้ผลทางปฏิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดีกว่า โดยอัตราการย่อยสลายเมทิลีนบลู สูงที่สุดซึ่งสอดคล้องกับผล XRD ที่ได้กล่าวมา

ข้างต้น เพราะการเจอโพแทสเซียมและไทเทเนียมไดออกไซด์เข้าไปทำให้พื้นผิวมีหมู่ Hydroxyl บนพื้นผิวและเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายโมเลกุลของเมทิลีนบลู ได้มากขึ้น(Sharma et al., 2006) การเจอโพแทสเซียมและโซเดียมทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดียิ่งขึ้น (Bessekhouad et al., 2004, Cheewita et al., 2008, Zaleska et al., 2008, Guidong et al., 2013) พิจารณารูปที่ 4.7 แสดงให้เห็น



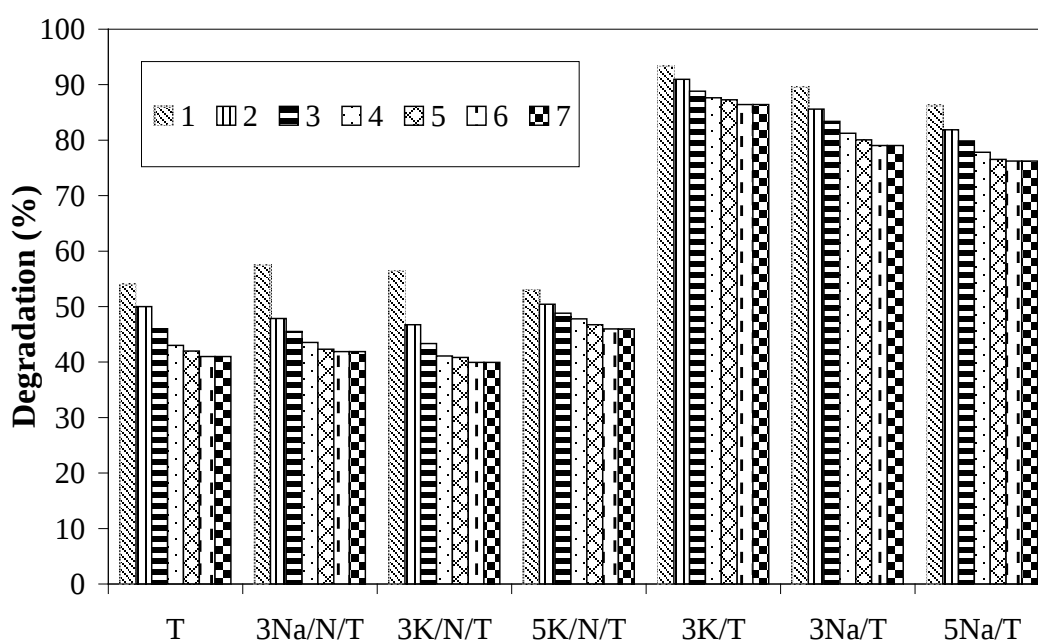
ก)



ข)

รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์อัตราส่วน C/C_0 ของเมทิลีนบลูโดยฟิล์มที่เคลือบด้วย Na, K N และ T ภายใต้บรรยากาศปกติที่เวลาต่างกัน

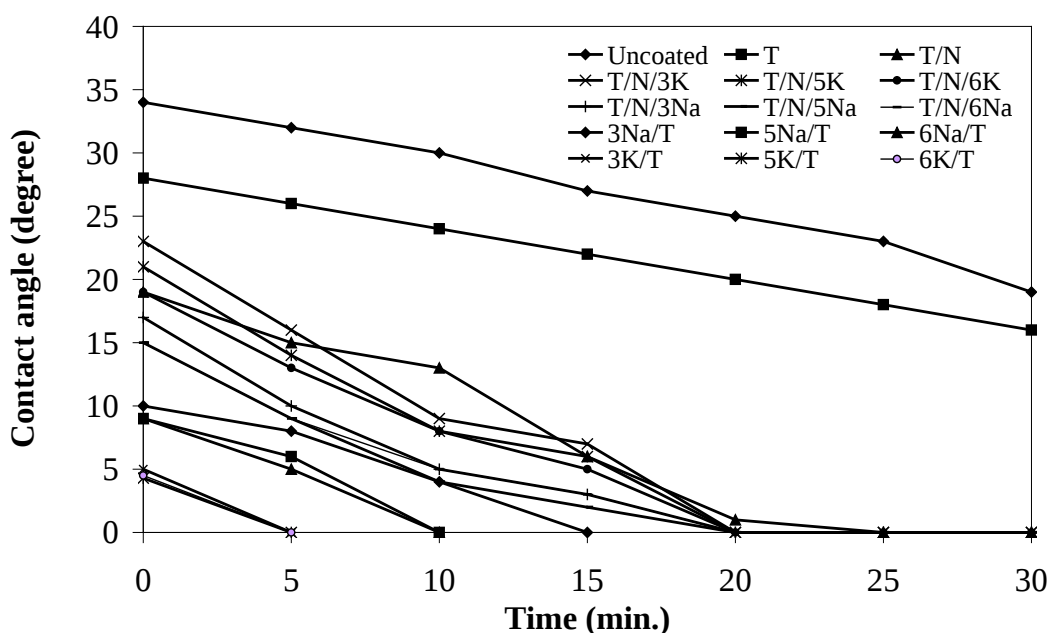
เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายเมทิลีนบลู ที่บรรยากาศปกติ ที่เวลาผ่านไปทุกๆ 4 ชั่วโมง จนครบ 7 ครั้ง เพื่อดูประสิทธิภาพของฟิล์มที่ติดบนแบบจิ้นรูป จะเห็นได้ว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย โพลีเอทเธน 3 %mol ย่อยสลายได้ 90 %รองลงมาคือที่เจือด้วยโซเดียมที่ 3 และ 5%mol ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าฟิล์มที่ไม่เจือสารใดสารหนึ่ง (Zhang et al., 2008) การทำปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของ ฟิล์มที่เจือด้วยธาตุแอลคาไลน์ต้องใส่ที่ปริมาณเหมาะสมหากมีการเติมในปริมาณที่มากจะทำให้ ประสิทธิภาพโฟโตแคตะไลติกต่ำลง เมื่อทำการทดสอบโดยการนำฟิล์มมาย่อยสลายเมทิลีนบลู ซ้ำ กันหลายๆ รอบทุกๆ 4 ชั่วโมงที่บรรยากาศปกติ ผลปรากฏว่าฟิล์มย่อยสลายเมทิลีนบลูลดลงอยู่ที่ 2-5% (รูปที่ 4.7) และจะค่อยลดลงเรื่อยๆ จนกระทั่งใช้ฟิล์มซ้ำถึง 6-7 ครั้ง (Liuxue et al., 2006) ผลการ ย่อยสลาย เมทิลีนบลู จึงมีค่าคงที่ จากผลการทดลองการย่อยสลายเมทิลีนบลูนี้เป็นตัวชี้วัดว่ามีการ เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ซึ่งผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย โพลีเอทเธน 3 %mol มีปฏิกิริยาได้ดีที่สุดเนื่องจากการเกิดเฟสอะนาเทสซึ่งเป็นเฟสที่มีความไวต่อ ปฏิกิริยาได้ดีเนื่องจากมีแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ตรงกับ 3.20อิเล็กตรอน โวลต์ อีกทั้งการเติมปริมาณ ที่เหมาะสมนี้ส่งผลต่อการเกิดผลึกที่มีขนาดเล็กส่งผลต่อการมีพื้นผิวสัมผัสที่สูงซึ่งส่งผลให้มี ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดี



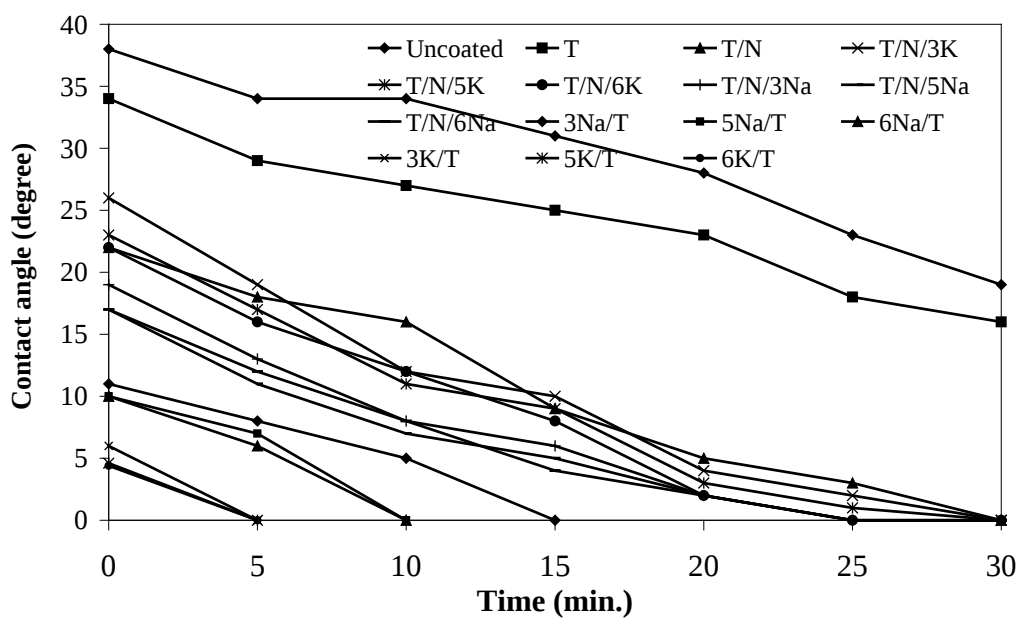
รูปที่ 4.7 การสลายของเมทิลีนบลูที่ทำซ้ำ 7 ครั้ง ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้บรรยากาศ ปกติ

ก. ผลการวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำบนแผ่นฟิล์มที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อเจือโซเดียม โพลแทสเซียมและไนโตรเจน

มุมสัมผัสที่วัดได้ภายใต้บรรยากาศปกติของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบแบบขึ้นรูปแก้ว (รูปที่ 4.8) และเซรามิก (รูปที่ 4.9) พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นมุมสัมผัสเริ่มลดลง โดยฟิล์มที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโพแทสเซียมที่ 3 และ 5 %mol มีมุมสัมผัสมีค่าเข้าเป็น 0° ที่เวลา 5 นาที (Kisand et al., 2010) หากเปรียบเทียบกับฟิล์มที่ไม่ได้ทำการเคลือบและเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียวที่เวลา 25 นาที ค่ามุมสัมผัสยังไม่เป็น 0° (ตารางที่ 4.3) ค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำมีค่าใกล้เคียงกัน อิทธิพลของปริมาณสารเจือโพแทสเซียมที่ 3 และ 5 %mol มุมสัมผัสมีค่าน้อยและเข้าใกล้ 0° มากที่สุด (รูปที่ 4.10) แสดงถึงสมบัติความชอบน้ำ (Hydrophilic) สืบเนื่องจากปริมาณออกซิเจนวาแคนซี (Oxygen vacancy) บนพื้นผิวฟิล์มทำให้การแผ่กระจายของหยดน้ำได้ง่ายขึ้น (Sharma et al., 2006) จากผลการทดลองของแบบขึ้นรูปที่เป็นแก้วมีค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำน้อยกว่าแบบขึ้นรูปเซรามิกซึ่งมีค่าต่างกัน 1-3 องศา ที่เวลาเดียวกัน ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าภายใต้บรรยากาศปกติสมบัติความเปียกน้ำก็สอดคล้องกับผลการดักจับสเปกตรာที่เข้าสู่ช่วง Visible ที่สามารถเปียกน้ำภายใต้บรรยากาศปกติที่มีแถบชั้นพลังงานที่ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแบบขึ้นรูปที่ไม่มีการเจือ



รูปที่ 4.8 มุมสัมผัสของหยดน้ำบนแบบขึ้นรูปแก้วที่ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 4.9 มุมสัมผัสของหยดน้ำบนฟิล์มเซรามิกที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 4.3 ค่ามุมสัมผัสเมื่อทดสอบด้วยหยดน้ำของฟิล์มที่บรรยากาศปกติที่เวลา 5 นาที

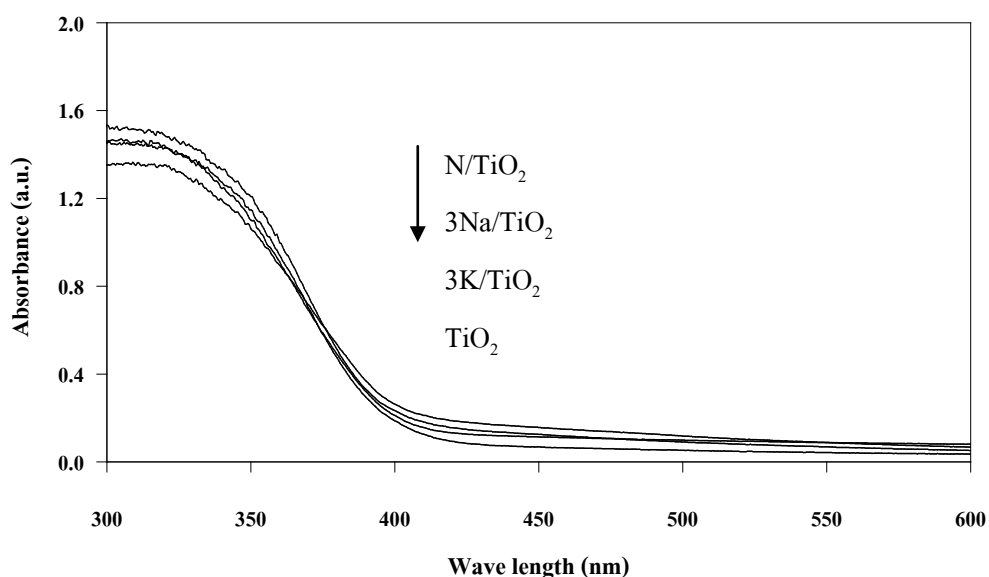
ชิ้นงาน	มุมสัมผัส (°)
Uncoated	35
Pure TiO ₂	28
3K/TiO ₂ , 5K/TiO ₂ , 6K/TiO ₂	0

Time (min.)	0	10	25
Pure TiO ₂			
3K/TiO ₂			

รูปที่ 4.10 ลักษณะรูปมุมสัมผัสของหยดน้ำบนฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่บรรยากาศปกติ

ง. ผลการวิเคราะห์การเลื่อนไปทางแสงช่วง Visible ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

จากผลการดูดกลืนสเปกตรัม (UV-vis absorption spectra) (รูปที่ 4.11) ของสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสารเจือโพแทสเซียม โซเดียมและไนโตรเจนมีผลต่อระดับพลังงานการดูดกลืนแม่เหล็กไฟฟ้า พบว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือโพแทสเซียม โซเดียมและไนโตรเจน (Bessekhouad et al., 2004, Cheewita et al., 2008, Guidong et al., 2013, Sharma et al., 2006, Zhang et al., 2007, Tseng et al., 2009, Huang et al., 2009, Kisand et al., 2010) ลงไปมีผลต่อการลดลงของพลังงานที่ถูกดูดกลืนเข้าสู่ช่วง Visible แต่ไม่มากนักซึ่งมีค่าในช่วง 3.14-3.16 eV (ตารางที่ 4.4)



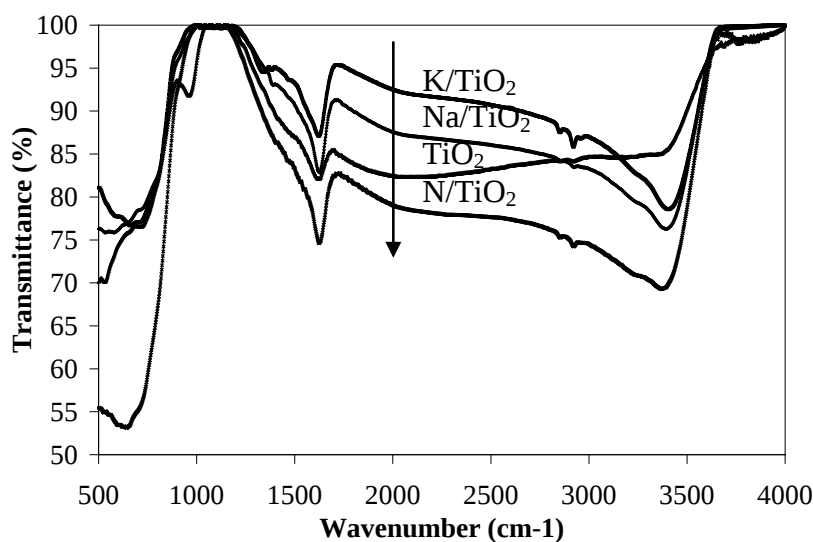
รูปที่ 4.11 การดูดกลืนสเปกตรัมของฟิล์มที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์

ตารางที่ 4.4 เปรียบเทียบค่าแถบช่องว่างแถบพลังงาน (Band gap energy) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

Samples	Band gap energy, E_g (eV)
TiO ₂	3.20
N/TiO ₂	3.14
3Na/TiO ₂	3.16
3K/TiO ₂	3.16

4.2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR

ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR ทำให้โมเลกุลเกิดการดูดกลืนแสงแล้ววัดแสงที่ส่งผ่านออกมาแสดงผลเป็นความสัมพันธ์ของความถี่หรือ Wave Number กับค่าการส่งผ่านของแสง เรียกว่า IR Spectrum ซึ่งลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารแต่ละชนิดจะมีสมบัติเฉพาะ โมเลกุลของสารจึงสามารถดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ที่ความถี่ต่างกันขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของพันธะและน้ำหนักของอะตอมของ Functional Groups ในโมเลกุลนั้น ๆ ซึ่งการสั่นของพันธะ ในช่วงความยาวคลื่นที่ 1359, 2785, 2831, 2858, 2865, 2925 และ 2964 cm^{-1} (รูปที่ 4.12) เป็นการสั่นของกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (CH) สำหรับการสั่นที่ความยาวคลื่น 500 cm^{-1} เป็นการสั่นของเฟสอะนาเทส (Kolinko et al., 2007, Peng et al., 2008) ซึ่งการสั่นของพันธะในช่วงความยาวคลื่นที่ 3200-3600 cm^{-1} (รูปที่ 4.12) เป็นการสั่นของกลุ่มไฮดรอกซิลบนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ (OH) (Xu et al., 2008, Kang et al., 2008) ในช่วงความยาวคลื่นที่ 3400-3468 cm^{-1} (Ti-OH) ในช่วงความยาวคลื่นที่ 1630-1640 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่มไฮดรอกซิล (OH) (Sharma et al., 2006, Li et al., 2006) การเกิดกลุ่มไฮดรอกซิลที่จับด้วยไทเทเนียมบนพื้นผิวของวัสดุที่เคลือบจะทำให้มีสมบัติไฮโดรฟิลิกหรือสมบัติชอบน้ำ ที่บ่งบอกถึงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงดูดของผิวของแข็ง ของเหลวและไอ



รูปที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR ของฟิล์มเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโพแทสเซียม โซเดียม ไนโตรเจน

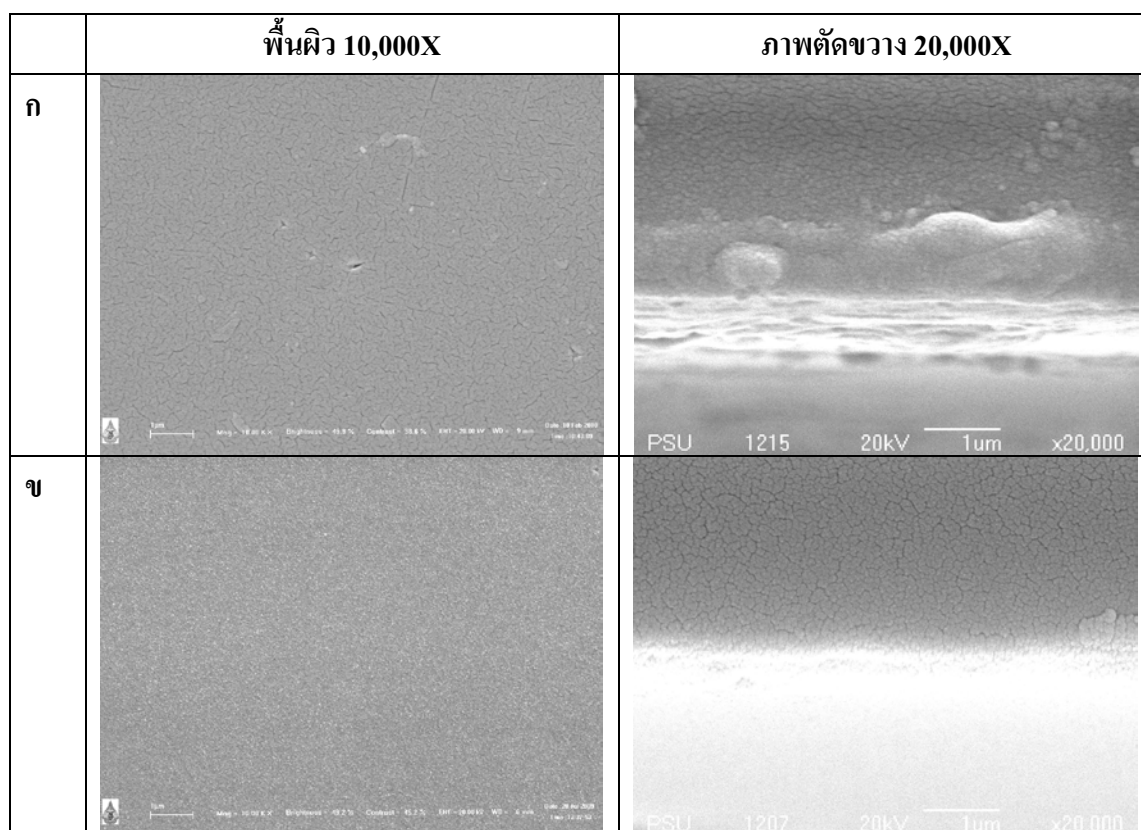
สมบัติทั้งสองบ่งบอกด้วยมุมสัมผัส (Contact angle) ระหว่างหยดน้ำกับอากาศ และของแข็ง นั่นคือ การทำความสะอาดพื้นผิวได้ง่ายขึ้นสมบัติไฮโดรฟิลิกและ กระบวนการ Photocatalytic self-

cleaning ด้วยชั้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อได้รับแสง ไทเทเนียมไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและโมเลกุลของน้ำที่อยู่ในชั้นบรรยากาศ ทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล และสามารถสลายสารอินทรีย์ หรือดูดซับสารพิษไว้ที่ผิวเพื่อกำจัดออกไป

4.2.3 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วย SEM และ AFM

ก. ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วย SEM

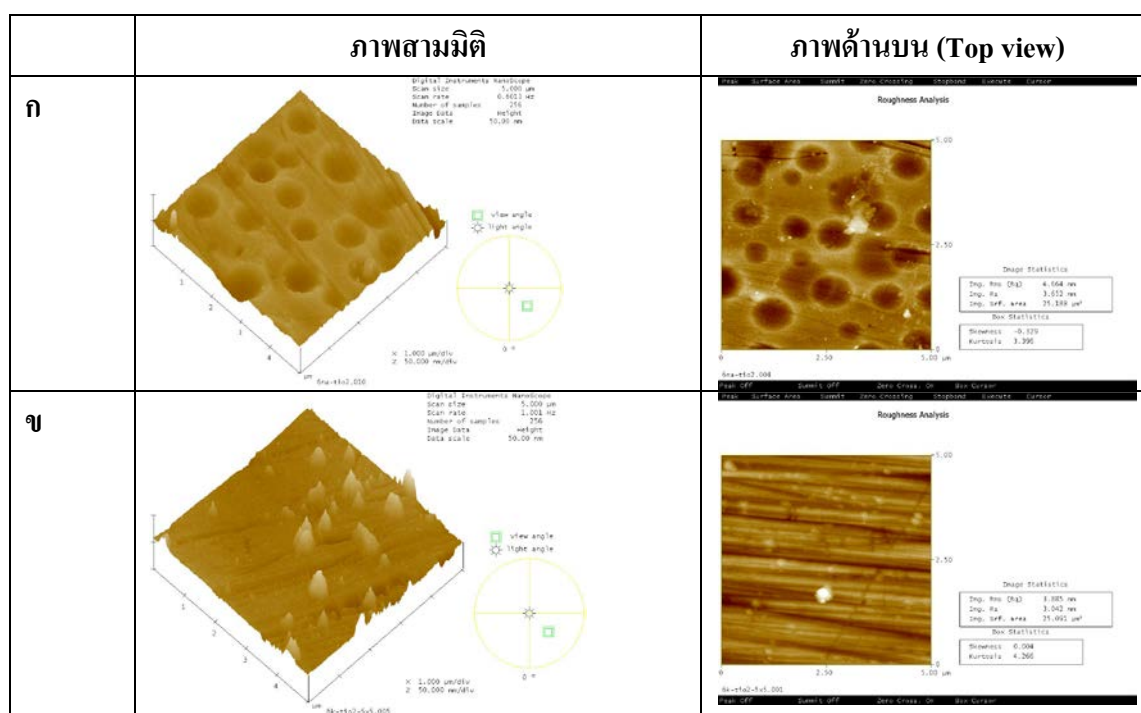
ลักษณะพื้นผิวแก้วที่เคลือบด้วยสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์(รูปที่ 4.13 ก) และที่มีสารเจือโพแทสเซียม (รูปที่ 4.13 ข) พบว่าพื้นผิวมีลักษณะค่อนข้างเรียบและเมื่อถ่ายภาพตัดขวางก็จะเห็นได้ว่าฟิล์มติดที่แก้ว (ด้านบนมืด) ส่วน (ด้านล่างสว่าง) เป็นพื้นผิวของแก้วที่มีความเรียบของพื้นผิวเคลือบนั้นเองที่ทำให้การวัดมุมสัมผัสที่มีค่าความชอบน้ำได้ดี ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัดมุมสัมผัสที่ 3 %mol ของโพแทสเซียมมีค่ามุมสัมผัสที่น้อยกว่าเมื่อเทียบกับที่ไม่ได้เจือและเจือด้วยไนโตรเจน



รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่อุณหภูมิเผา 400 °C (ก) TiO_2 และ(ข) $3\text{K}/\text{TiO}_2$

ข. ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จาก AFM

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เจือด้วยโพแทสเซียมและโซเดียม (รูปที่ 4.14) โดยใช้เครื่อง AFM จะเห็นว่าพื้นผิวของฟิล์มค่อนข้างเรียบ โดยมีค่าความขรุขระอยู่ในช่วง 3.04-3.65 นาโนเมตร (ตารางที่ 4.5) ซึ่งที่เจือด้วยโพแทสเซียมจะมีค่าความขรุขระน้อยกว่าเจือด้วยโซเดียม สำหรับความหนาอยู่ในช่วง 124-125 นาโนเมตรซึ่งจากภาพ AFM เห็นได้ว่าที่มีการเจือโพแทสเซียม ($3K/TiO_2$) จะเห็นอนุภาคของของฟิล์ม TiO_2 ได้อย่างชัดเจนกว่าที่เจือด้วยโซเดียม ($3Na/TiO_2$) ซึ่งจากปรากฏการณ์ดังกล่าว จะมีผลต่อสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์ม โดยจะมีค่ามุมสัมผัสผิวน้อยลงเมื่อผิวฟิล์มโดนกระตุ้นด้วยแสงและทำปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกบนพื้นผิว (Jiang et al., 2002; Sharma et al., 2006) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือสารดังกล่าวและค่ามุมสัมผัสผิวน้อยลงกับขนาดอนุภาคและขนาดผลึกที่ได้วิเคราะห์จาก XRD ด้วยเช่นกัน



รูปที่ 4.14 ภาพถ่าย AFM แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มเผาที่อุณหภูมิ 400 °C (ก) $3Na/TiO_2$ (ข) $3K/TiO_2$

ตารางที่ 4.5 แสดงความขรุขระและความหนาของชั้นฟิล์มสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 400 °C วิเคราะห์ด้วย AFM

Sample	ความขรุขระของชั้นฟิล์ม (nm)	ความหนาของชั้นฟิล์ม (nm)
3Na/TiO ₂	3.65	125.83
3K/TiO ₂	3.04	124.49

4.2.4 ผลการทดสอบความแข็งแรงของการยึดติด (Adhesion test) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์กับแบบขึ้นรูป

ผลการทดสอบการยึดติดของฟิล์มโดยใช้หลักการ (Pull off test) จากการทดสอบปรากฏว่าฟิล์มที่ติดแบบขึ้นรูปสามารถรับแรงดึงของแบบขึ้นรูปที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์และที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโพแทสเซียม คือ 267 และ 280 นิวตันตามลำดับ (ตารางที่ 4.6) ซึ่งจากการทดสอบฟิล์มสามารถทนแรงดึงได้สูงเนื่องจากการทดสอบตัวยึดกับฟิล์มสามารถเกาะติดฟิล์มโดยไม่มีการหลุด ซึ่งการแตกของชิ้นงานทดสอบจะมีการแตกตรงบริเวณตัวยึดที่ติดกับชิ้นงานตรงกลางกับตัวยึดติด

ตารางที่ 4.6 แรงดึงที่ทำให้แบบขึ้นรูปแตกเนื่องจากการยึดเกาะของฟิล์ม วิเคราะห์ด้วยหลักการ (Pull of test)

Sample	แรงดึงที่ทำให้แบบขึ้นรูปแตก (N)	แรงดึงที่ทำให้แบบขึ้นรูปแตก (MPa)
TiO ₂	267	1.05
3K/TiO ₂	280	1.10

4.3 การประยุกต์ใช้ฟิล์ม เติร์มฟิล์มยาง และทดสอบสมบัติการทำความสะอาดตัวเอง

4.3.1 มุมสัมผัสของหยดน้ำยางบนฟิล์มที่ได้จากแบบขึ้นรูปเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์

ผลการวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำยางที่หยดลงบนแบบขึ้นรูปที่เคลือบและไม่ได้เคลือบสารแคตะไลติก (ตารางที่ 4.7) เมื่อเริ่มหยดน้ำยางมุมสัมผัสที่ 0 นาทีจะมีค่ามากที่สุดและหยดน้ำยางจะแผ่กระจาย (รูปที่ 4.15) เมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งค่าของมุมสัมผัสของแบบขึ้นรูปที่ไม่ได้เคลือบแล้วทำการจุ่มสารจับตัวหยดน้ำยางจะมีค่ามุมสัมผัสสูงที่สุด อยู่ที่ 66 องศาที่ 0 นาที เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาทีมุมสัมผัสอยู่ที่ 31 องศา เมื่อเปรียบเทียบกับแบบขึ้นรูปที่เคลือบด้วยสารแคตะไลติกแล้วจะมีค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำยางน้อยกว่าและเมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที มุมสัมผัสของหยดน้ำยางที่แบบขึ้นรูป

เคลือบกับไทเทเนียมไดออกไซด์และเจือด้วยโพแทสเซียมค่ามัมสัมผัสของหยดน้ำยังมีค่าใกล้เคียงกันซึ่งสอดคล้องกับค่ามัมสัมผัสของน้ำที่ได้ทำการทดลองมาก่อนหน้านี้

ตารางที่ 4.7 ค่ามัมสัมผัสของหยดน้ำของแบบขึ้นรูปที่เวลาต่างๆ กัน

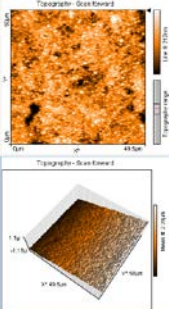
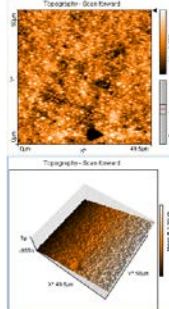
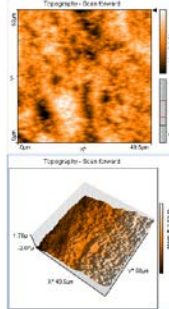
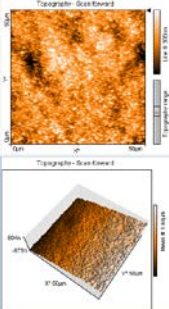
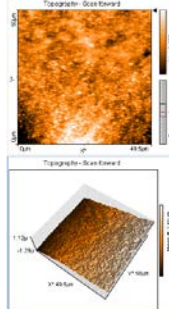
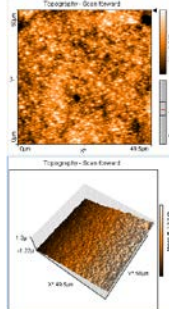
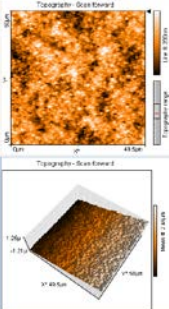
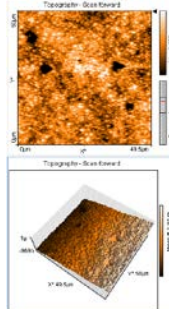
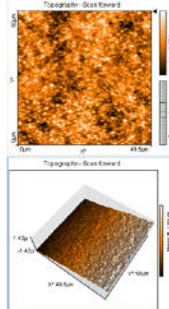
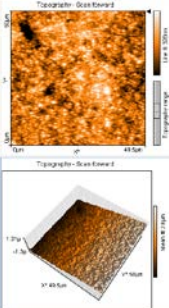
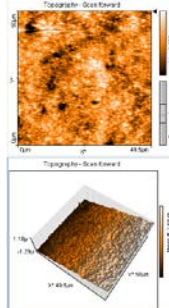
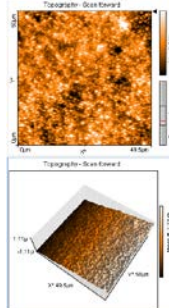
แบบขึ้นรูปแบบต่างๆ	0 นาที	5 นาที	10 นาที	15 นาที
Uncoated	48	18	10	11
Uncoated + coagulant	66	50	44	31
Pure TiO ₂	43	20	12	7
3K/TiO ₂	41	18	13	5

แบบขึ้นรูปแบบต่างๆ	0 นาที	5 นาที	10 นาที	15 นาที
Uncoated				
Uncoated with coagulant				
Pure TiO ₂				
3K/TiO ₂				

รูปที่ 4.15 ภาพถ่ายแสดงหยดน้ำของบนผิวแบบขึ้นรูปที่ผ่านการเคลือบสารไทเทเนียมไดออกไซด์

4.3.2 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มยางที่ได้จากแบบขึ้นรูปเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์

เมื่อนำฟิล์มยางที่ได้จากการจุ่มมาถ่ายภาพ AFM เพื่อดูลักษณะของพื้นผิวที่อุณหภูมิการอบชิ้นงานที่อุณหภูมิห้อง 60°C และ 120°C (รูปที่ 4.16) จะเห็นลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม

Samples	อุณหภูมิห้อง	60°C	120 °C
Uncoated+Coagulant			
Uncoated			
Pure TiO ₂			
3K/TiO ₂			

รูปที่ 4.16 ภาพถ่ายฟิล์มยางด้วย AFM ที่ใช้แบบขึ้นรูปแก้วที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์

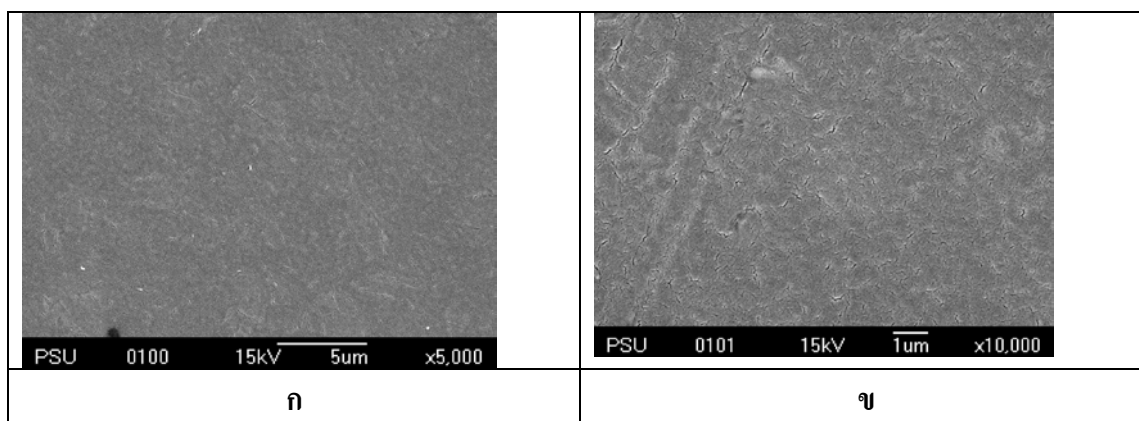
ยางที่ติดเกาะแบบขึ้นรูปมีลักษณะคล้ายๆ กัน เนื้อยางมีการเรียงตัวอย่างหนาแน่น แต่เมื่อได้พิจารณาความขรุขระของฟิล์มยางที่อบที่ 120 °C ความขรุขระของฟิล์มยางที่ได้จากแบบขึ้นรูปเคลือบด้วยสารแคตะลิสต์ที่มีการเจือโพแทสเซียมจะมีความขรุขระน้อยที่สุดอยู่ที่ 42 และ 53 นาโนเมตร สำหรับแบบขึ้นรูปที่เป็นแก้วและเซรามิกตามลำดับ และฟิล์มยางที่ได้จากแบบขึ้นรูปที่ไม่เคลือบแล้วใช้สารจับตัวมีความขรุขระสูงสุด (ตารางที่ 4.8) เมื่อนำฟิล์มยางที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วย EDX พบว่ามีธาตุ C, O, Mg และ Si (ตารางที่ 4.9) ธาตุเหล่านี้เป็นองค์ประกอบหลักของน้ำยางและสารเคมีในการเตรียมน้ำยางซึ่งฟิล์มยางที่ติดแบบขึ้นรูปและที่ไม่ติดแบบขึ้นรูปมีปริมาณธาตุที่ใกล้เคียงกันมาก ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มยางที่ได้จากแบบขึ้นรูปเคลือบด้วยสารไทเทเนียมเจือโพแทสเซียมมีลักษณะเรียบและมีการจัดเรียงตัวที่หนาแน่น (รูปที่ 4.17)

ตารางที่ 4.8 ค่าความขรุขระของฟิล์มยางที่วิเคราะห์ด้วย AFM ที่อุณหภูมิในการอบต่างๆ กัน ของแบบขึ้นรูปที่เป็นแก้วและเซรามิก

ลักษณะแบบขึ้นรูป	ความขรุขระของฟิล์มยาง (นาโนเมตร)					
	อุณหภูมิห้อง		60°C		120 °C	
	แก้ว	เซรามิก	แก้ว	เซรามิก	แก้ว	เซรามิก
Uncoated+Coagulant	40	67	48	86	166	185
Uncoated	54	72	66	94	65	99
Pure TiO ₂	53	61	62	71	49	61
3K/TiO ₂	62	76	60	74	42	53

ตารางที่ 4.9 วิเคราะห์หาปริมาณธาตุต่างๆ ที่มีในฟิล์มยางโดยที่ได้จากแบบขึ้นรูปที่เคลือบด้วยไทเทเนียมเจือโพแทสเซียม ก) ฟิล์มยางด้านนอกที่ไม่ติดแบบขึ้นรูป ข) ฟิล์มยางด้านในที่ติดแบบขึ้นรูป

ธาตุ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก Wt (%)	
	ก	ข
C	58.02	58.00
O	26.44	26.67
Mg	08.16	08.11
Si	07.39	07.22



รูปที่ 4.17 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มยางที่ได้จากแบบขึ้นรูปเคลือบสารแคตะลิสต์กำลังขยาย ก) 5,000 เท่า ข) 10,000 เท่า

4.3.3 ผลการทดสอบสมบัติทางกายภาพของฟิล์มยางที่ได้จากแบบขึ้นรูปเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์

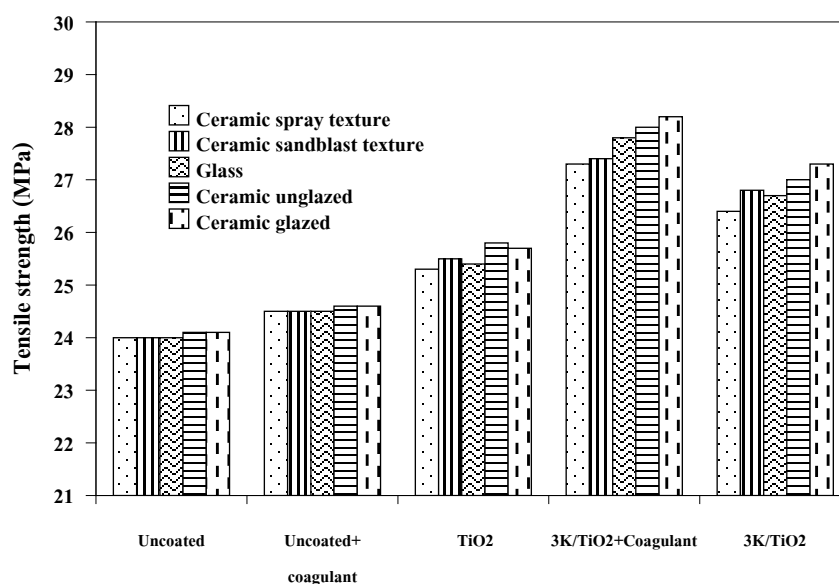
การจุ่มน้ำยางโดยตรงโดยไม่มีสารจับตัว (Straight dip) สำหรับแบบขึ้นรูปแก้วที่ไม่มีการเคลือบสารแคตะลิสต์ความหนาของฟิล์มยางอยู่ในช่วง 0.071-0.085 มิลลิเมตร (ตารางที่ 4.10) ซึ่งเมื่อใช้แบบขึ้นรูปแก้วที่มีการเคลือบด้วยสารแคตะลิสต์ความหนาของฟิล์มยางอยู่ในช่วง 0.092-0.097 มิลลิเมตร ซึ่งเมื่อพิจารณาแบบขึ้นรูปเซรามิกที่ไม่มีการเคลือบสารแคตะลิสต์ความหนาของฟิล์มยางอยู่ในช่วง 0.080-0.092 มิลลิเมตร ซึ่งเมื่อใช้แบบขึ้นรูปเซรามิกที่มีการเคลือบด้วยสารแคตะลิสต์ความหนาของฟิล์มยางอยู่ในช่วง 0.093-0.124 มิลลิเมตร มีความหนาที่เพิ่มขึ้นจากแบบขึ้นรูปแก้วที่มีการเคลือบสารแคตะลิสต์ 1-28 เปอร์เซ็นต์ จากผลการทดลองแบบขึ้นรูปที่ไม่มีการเคลือบแล้วทำการใช้สารช่วยจับตัว (Coagulant dip) จะมีความหนามากที่สุดโดยที่แบบขึ้นรูปแก้วและแบบขึ้นรูปเซรามิกความหนาของฟิล์มยางอยู่ในช่วง 0.201-0.213 มิลลิเมตร 0.210-0.241 มิลลิเมตร ตามลำดับ สำหรับน้ำหนักของฟิล์มยางที่ใช้แบบขึ้นรูปแก้วและแบบขึ้นรูปเซรามิกที่ไม่ได้เคลือบด้วยสารแคตะลิสต์ฟิล์มยางมีน้ำหนักอยู่ในช่วง 0.0905-0.0950 กรัม 0.0965-0.0997 กรัม ตามลำดับ มีน้ำหนักเพิ่มขึ้นคิดเป็น 5-6 เปอร์เซ็นต์ ส่วนแบบขึ้นรูปที่ใช้สารแคตะลิสต์เคลือบแบบขึ้นรูปแก้วและเซรามิก ฟิล์มยางมีน้ำหนักอยู่ในช่วง 0.0985-0.1650 กรัม 0.1134-0.1985 กรัม ตามลำดับ มีน้ำหนักเพิ่มขึ้นคิดเป็น 15-20 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งการใช้แบบขึ้นรูปเซรามิกมีความหนาและน้ำหนักมากกว่าแบบขึ้นรูปแก้วอันเนื่องมาจากแบบขึ้นรูปเซรามิกมีความพรุนสูงกว่าแบบขึ้นรูปแก้ว สำหรับการใส่สารเจือโพแทสเซียม เทียบกับเจือใช้สารไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบแบบขึ้นรูปฟิล์มยางมีความหนาและน้ำหนักมีความใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 4.10 ความหนาและน้ำหนักของฟิล์มยางที่ตัดเป็นรูปดัมเบลที่ได้จากแบบขึ้นรูปลักษณะต่างๆ

ตัวอย่างฟิล์มยางที่ได้จากแบบขึ้นรูป	แบบขึ้นรูปแก้ว		แบบขึ้นรูปเซรามิก (Ceramic glazed)	
	ความหนา (mm)	น้ำหนัก (g)	ความหนา (mm)	น้ำหนัก (g)
Uncoated	0.071-0.085	0.0905-0.0950	0.080-0.092	0.0965-0.0997
Uncoated+Coagulant	0.201-0.213	0.1653-0.2150	0.210-0.241	0.1853-0.2285
TiO ₂	0.092-0.095	0.1415-0.1650	0.093-0.115	0.1876-0.1985
3K/TiO ₂	0.095-0.097	0.0985-0.1250	0.098-0.124	0.1134-0.1466

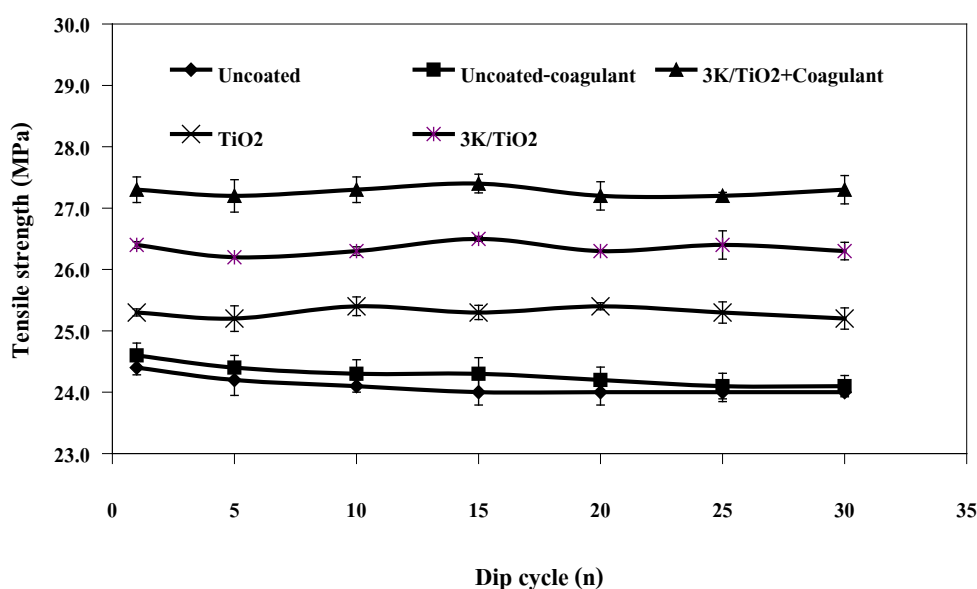
4.3.4 ผลการทดสอบแรงดึงของฟิล์มยางที่ได้จากแบบขึ้นรูปเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์

ผลการทดสอบแรงดึงของฟิล์มยางที่ใช้แบบขึ้นรูปลักษณะต่างๆที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ (รูปที่ 4.18) แบบขึ้นรูปที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโพแทสเซียมที่ใช้สารจับตัว (Coagulant) มีผลการรับแรงดึงสูงสุดในช่วง 28.8-29 MPa เมื่อเปรียบเทียบกับแบบขึ้นรูปที่เคลือบแล้วไม่ได้ใช้สารจับตัวจะมีค่ารองลงมา เมื่อพิจารณาการใช้แบบขึ้นรูปที่เคลือบในลักษณะพื้นผิวที่ต่างกัน พบว่าฟิล์มยางจากแบบขึ้นรูปที่เป็นเซรามิกเคลือบ (Ceramic glazed) มีแรง

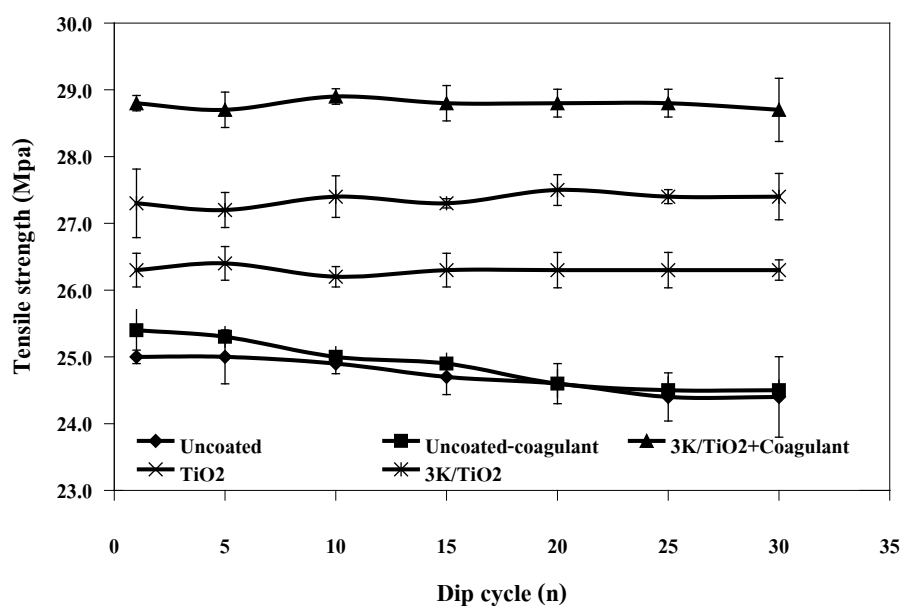


รูปที่ 4.18 ผลการทดสอบแรงดึงของฟิล์มยางที่ได้จากแบบขึ้นรูปในลักษณะต่างๆที่เคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์

ดิ่งสูงกว่าค่าลักษณะพื้นผิวอื่นๆ ทั้งนี้มีค่าใกล้เคียงกันมากกับแบบขึ้นรูปในลักษณะอื่นๆ (รูปที่ 4.18) ซึ่งฟิล์มยางจากแบบขึ้นรูปที่เป็นเซรามิกที่ไม่ได้เคลือบ (Ceramic unglazed) มีค่าแรงดึงใกล้เคียงกับแบบขึ้นรูปแก้ว (Glass) ในขณะที่ฟิล์มยางจากแบบขึ้นรูปที่พื้นผิวที่เป็นบริเวณที่ผ่านการพ่นทราย (Ceramic sandblast texture) มีค่าแรงดึงใกล้เคียงกับฟิล์มยางจากแบบขึ้นรูปที่ผ่านการพ่น (Ceramic spray texture) ซึ่งมีค่าแรงดึงที่น้อยกว่าเนื่องจากเกิดรอยตำหนิบนพื้นผิวของฟิล์มยางไม่สม่ำเสมอ สำหรับแรงดึงของฟิล์มยางจากแบบขึ้นรูปที่มีการเคลือบด้วยสารแคตะลิสต์เทียบกับไม่ได้เคลือบทำการจุ่มน้ำยางโดยใช้แบบขึ้นรูปซ้ำกันถึง 30 ครั้ง สำหรับแม่พิมพ์แก้ว (รูปที่ 4.19) ผลการรับแรงดึงของฟิล์มยางโดยใช้แบบขึ้นรูปที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโพแทสเซียมมีแรงดึงที่ดีที่สุด 27.4 MPa (รูปที่ 4.19) สำหรับแม่พิมพ์เซรามิก (Ceramic glazed) (รูปที่ 4.20) เมื่อใช้แบบขึ้นรูปซ้ำกัน 30 ครั้งจะเห็นได้ว่าฟิล์มยางจากแบบขึ้นรูปที่เคลือบสารแคตะลิสต์มีแรงดึงอยู่ในช่วงที่ยังคงที่ (สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ R^2 มีค่ามากกว่า 0.87) หากเปรียบเทียบกับฟิล์มยางจากแบบขึ้นรูปที่ไม่ได้เคลือบด้วยสารแคตะลิสต์จะพบว่าแรงดึงจะเริ่มลดลงเมื่อมีการใช้แบบขึ้นรูปมากกว่า 20 ครั้งขึ้นไป การที่แรงดึงของฟิล์มยางจากแบบขึ้นรูปที่เคลือบด้วยสารแคตะลิสต์มีค่าสูงเนื่องจากความสม่ำเสมอของฟิล์มยาง ดังที่ได้อธิบายมาก่อนหน้านี้



รูปที่ 4.19 ผลการทดสอบแรงดึงที่มีการใช้แบบขึ้นรูปแบบต่างๆ ซ้ำกัน 30 ครั้ง ของแบบขึ้นรูปแก้ว



รูปที่ 4.20 ผลการทดสอบแรงดึงที่มีการใช้แบบขึ้นรูปแบบต่างๆ ซ้ำกัน 30 ครั้ง ของแบบขึ้นรูปเซรามิก (Ceramic glazed)

4.3.5 ผลการทำความสะอาดตัวเองของแบบขึ้นรูป

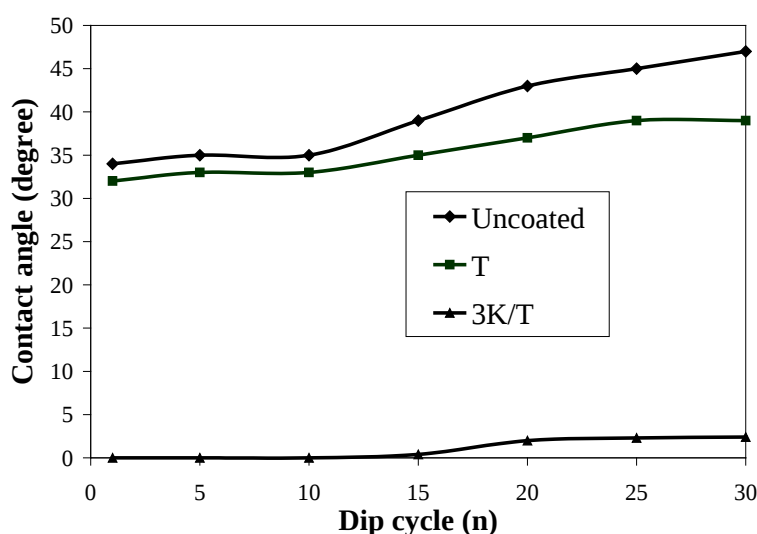
จากผลการล้างแบบขึ้นรูปที่เป็นแก้วและเซรามิกได้ผลสรุป (ตารางที่ 4.11) ซึ่งกระบวนการที่ 1 นำแบบขึ้นรูปที่ไม่ได้ทำการเคลือบสารแคตะลิสต์ ล้างด้วยกรดไนตริก (HNO_3) ต่อด้วยการล้างด้วยด่างโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นของกรดและด่างเท่ากับ 2 % หลังจาก

ตารางที่ 4.11 ผลการล้างแบบขึ้นรูปแก้วและเซรามิกในลักษณะต่างกัน

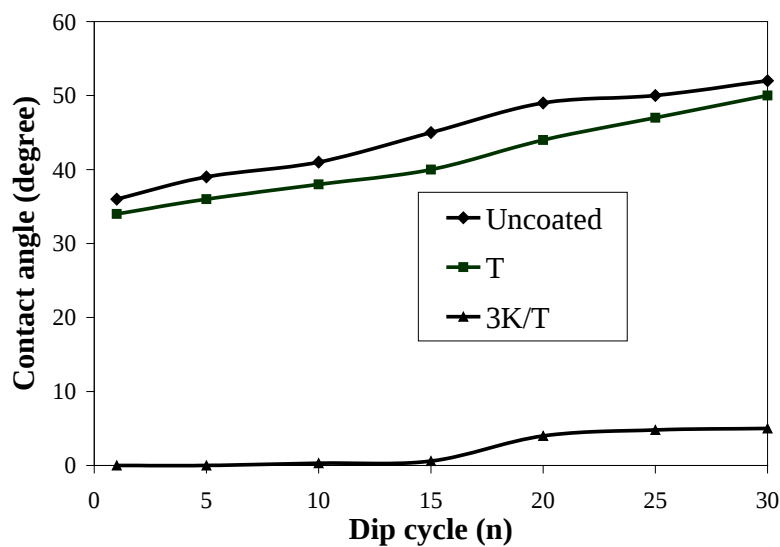
การวิเคราะห์	กระบวนการ ที่ 1	กระบวนการ ที่ 2	กระบวนการ ที่ 3	กระบวนการ ที่ 4	กระบวนการ ที่ 5
มองด้วยตาเปล่า	ไม่เห็นรอย คราบ	ไม่เห็นรอย คราบ	ไม่เห็นรอย คราบ	ไม่เห็นรอย คราบ	ไม่เห็น รอย คราบ
ส่องด้วยกล้อง จุลทรรศน์	เห็นรอยคราบ เมื่อใช้งาน ครั้งที่ 8	เห็นรอยคราบ เมื่อใช้งาน ครั้งที่ 6	ไม่เห็นรอย คราบ	เห็นรอยคราบ เมื่อใช้งาน ครั้งที่ 6	ไม่เห็น รอย คราบ

นั้นนำไปล้างน้ำแล้วนำไปจุ่มในสารจับตัว (Coagulant) คือแคลเซียมคลอไรด์ความเข้มข้น 10% จึงนำแบบขึ้นรูปไปจุ่มน้ำยางต่อไป กระบวนการที่ 2 และ 3 นำแบบขึ้นรูปที่ไม่ได้ทำการเคลือบและทำการเคลือบสารแคตะลิสต์ ตามลำดับล้างด้วยน้ำ แล้วจึงนำแบบขึ้นรูปไปจุ่มน้ำยางต่อไป กระบวนการที่ 4 และ 5 แบบขึ้นรูปไม่ได้ทำการเคลือบและทำการเคลือบสารแคตะลิสต์ ตามลำดับล้างด้วยน้ำแล้วล้างน้ำอุ่นพบว่าแบบขึ้นรูปที่มีการเคลือบแล้วล้างน้ำกับน้ำอุ่นมีความสะอาดดีกว่าแบบขึ้นรูปที่ไม่ได้ทำการเคลือบ (ตารางที่ 4.11)

จากผลการทดลองหยดน้ำบนแบบขึ้นรูปที่ได้ผ่านการใช้งานซ้ำๆ กันหลายครั้งพบว่าทั้งแบบขึ้นรูปแก้วและเซรามิกที่มีการเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโพลีเอทเธนมีค่าหยดน้ำยางได้น้อยกว่าแบบขึ้นรูปที่ไม่มีการเคลือบและเคลือบด้วยไทเทเนียมเพียงอย่างเดียว ทั้งนี้พอใช้งานได้ถึงครั้งที่ 15 แบบขึ้นรูปที่มีการเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโพลีเอทเธนเริ่มมีค่าของหยดน้ำเป็นค่าเท่ากับ 1 (รูปที่ 4.21 และ 4.22) ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีสิ่งที่ไม่สะอาดเริ่มเกาะบนแบบขึ้นรูปแล้ว



รูปที่ 4.21 ผลการทดสอบหยดน้ำยางหลังจากใช้งานซ้ำ 30 ครั้งของแบบขึ้นรูปแก้ว



ข)

รูปที่ 4.22 ผลการทดสอบหยดน้ำหลังจากใช้งานซ้ำ 30 ครั้งของแบบจิ้นรูปเซรามิก (Ceramic glazed)

4.4 การคำนวณความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ที่ใช้ในการเคลือบแบบจิ้นรูป

สำหรับการเตรียมต่อครั้ง (Batch) (ตารางที่ 4.12) ที่ปริมาตร 162 มิลลิลิตร ใช้เงินที่ 130.64 บาท เมื่อต้องการจุ่มชิ้นงานแบบจิ้นรูปมือต้องเตรียมปริมาณ 4,860 มิลลิลิตร ใช้เงินที่ 3,919.2 บาท ซึ่งแบบจิ้นรูปที่เป็นแบบจิ้นรูปมือทางการแพทย์จุ่ม 2 ครั้ง สารเคลือบที่ใช้ประมาณ 4 มิลลิลิตร ซึ่งราคาที่ใช้ในการเคลือบสารดังกล่าวต่อชิ้นที่ 3.22 บาท

ตารางที่ 4.12 การเปรียบเทียบราคาของสารเคลือบ

วัตถุดิบที่ใช้ต่อครั้ง	ราคา
เอทานอล	48.62
ไทเทเนียมเตตระไฮดรอกไซด์ (TTIP)	74.76
โพแทสเซียมออกซาลेट	0.256
กรดอะซิติก	7
รวม	130.64

เตาแบบสามเฟสมีค่า Power Factor คือ 1 กำลังไฟฟ้า 22 kW ค่า VL คือ 380 โวลต์ กระแสไฟฟ้า 33 แอมแปร์ สำหรับเตาอบเป็นเตาแบบหนึ่งเฟสกำลังไฟฟ้า 0.7kW ค่า VL คือ 220

โหลด จากทฤษฎีไฟฟ้าจะทำงานในช่วงเวลาการให้ความร้อนหนึ่งร้อยเปอร์เซ็นต์ แต่สำหรับการเซ็ท
ทั้งไว้กระแสไฟฟ้าที่ใช้ประมาณร้อยละ 25 เท่านั้น สำหรับเตาเผามีความจุในการเผาแต่ละครั้ง 12
ชิ้น

กรณีใช้มอเตอร์สามเฟส มีสูตรคำนวณดังนี้

$$P = 1.732 \times VL \times IL \times PF \quad \dots\dots\dots (4.1)$$

เมื่อ P = Power (Watt), VL = Line to Line voltage (V)

IL = Line current (A), PF = Power factor

โดยทั่วไปมอเตอร์จะถูกออกแบบให้ทำงานที่โหลดต่ำกว่าค่า Rate ดังนั้นในการ
คำนวณค่าไฟฟ้าให้ถูกต้องจริงๆ ต้องทำการวัดค่า แรงดันไฟฟ้า กระแสไฟฟ้า และเพาเวอร์แฟกเตอร์
ของมอเตอร์ในขณะที่ทำงานและมีโหลด ค่าไฟฟ้าที่ใช้ต่อครั้ง = $((\text{Power} \times \text{ชั่วโมงการใช้งานต่อครั้ง}) /$
 $1000) \times \text{อัตราค่าไฟฟ้าต่อหน่วย (บาท/ครั้ง)}$

อัตราค่าไฟฟ้าของการไฟฟ้าส่วนภูมิภาค

5 หน่วยแรกหรือน้อยกว่า เป็นเงิน 5.00 บาท

10 หน่วยต่อไป (หน่วยที่ 6 – 15) หน่วยละ 0.70 บาท

10 หน่วยต่อไป (หน่วยที่ 16 – 25) หน่วยละ 0.90 บาท

10 หน่วยต่อไป (หน่วยที่ 26 – 35) หน่วยละ 1.17 บาท

65 หน่วยต่อไป (หน่วยที่ 36 – 100) หน่วยละ 1.58 บาท

50 หน่วยต่อไป (หน่วยที่ 101 – 150) หน่วยละ 1.68 บาท

250 หน่วยต่อไป (หน่วยที่ 151 – 400) หน่วยละ 2.22 บาท

เกินกว่า 400 หน่วย (หน่วยที่ 401 เป็นต้นไป) หน่วยละ 2.53 บาท

คำนวณหน่วยการใช้ไฟฟ้ามีสูตรการคำนวณดังนี้

$$\text{จำนวนหน่วย} = \frac{\text{กำลังไฟฟ้า (วัตต์) ของเครื่องใช้ไฟฟ้า}}{1000} \times \text{จำนวนเครื่องใช้ไฟฟ้า} \times \text{จำนวนชั่วโมง}$$

จำนวนหน่วยการใช้ไฟฟ้าที่เผาชิ้นงาน 31.9 ยูนิต

ราคาไฟฟ้าที่ใช้เท่ากับ $7+9+11.7+3.16=30.86$ ต่อครั้ง 12 ชิ้น = 2.6 บาทต่อชิ้น

รวมค่าใช้จ่ายสารเคลือบกับค่าไฟฟ้าต่อชิ้นคือ 5.8 บาท

บทที่ 5

บทสรุป

5.1 สรุปผล

การวิจัยนี้ได้พัฒนาสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์และสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุแอลคาไลน์และไนโตรเจน แล้วทำการเคลือบบนแบบขึ้นรูปที่เป็นแก้วและเซรามิก ซึ่งพบว่ามียุทธวิธีผลต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติของสารเคลือบที่สังเคราะห์ได้ ดังนี้

5.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิ

- อุณหภูมิในการเผาไหม้มีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสต่างๆ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ เฟสอะนาเทสเกิดที่อุณหภูมิในช่วง 400 – 600 °C
- อุณหภูมิที่สูงขึ้นส่งผลให้ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ใหญ่ขึ้น
- อุณหภูมิในการเผาฟิล์มที่ 400 °C ให้ผลประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกสูงกว่าที่ 500 °C และ 600 °C

5.1.2 อิทธิพลของสารเจือโซเดียม โพแทสเซียมและไนโตรเจน

- โพแทสเซียมที่เจือลงไปมีผลต่อการเกิดโครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทสในไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อเพิ่มปริมาณของโพแทสเซียมมีผลต่อขนาดผลึกของอะนาเทส
- ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโซเดียม โพแทสเซียมและไนโตรเจน มีขนาดผลึกที่เล็กกว่า เมื่อเทียบกับขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีการเจือ ดังนั้นสารเจือดังกล่าวสามารถยับยั้งการโตของขนาดผลึกในไทเทเนียมไดออกไซด์ได้
- ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือด้วย 3% mol โพแทสเซียม ($3K/TiO_2$) ให้ประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกได้ดีกว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือด้วยโซเดียมและไนโตรเจน โดยที่ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือด้วย 3% mol โพแทสเซียม ($3K/TiO_2$) ให้ประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกได้ดีที่สุด สามารถย่อยสลายสีเมทิลีนบลูได้ถึง 90 % เมื่อทดสอบที่ 4 ชั่วโมง มีค่ามุมสัมผัสที่น้อยที่สุดโดยมีมุมสัมผัส 0° ที่เวลาผ่านไป 5 นาที ที่บรรยากาศปกติ สารเจือที่เป็นแอลคาไลน์และไนโตรเจนสามารถปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกหรือทำให้พื้นผิวชอบน้ำมากขึ้น เนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันของไฮดรอกซิลเรดิเคิลสูงและทำให้พื้นผิวมีสมบัติซูเปอร์ไฮโดรฟิลิกซึ่งช่วยให้พื้นผิวมีสมบัติทำความสะอาดได้ง่าย (Self-cleaning)

5.1.3 อิทธิพลของแบบขึ้นรูปที่เคลือบด้วยสารแคตะลิสต์ต่อฟิล์มยางที่ได้

ลักษณะฟิล์มยางที่ได้จากแบบขึ้นรูปที่เคลือบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย 3% mol โพแทสเซียม ($3K/TiO_2$) ลักษณะฟิล์มยางมีลักษณะที่เรียบกว่าแบบขึ้นรูปที่ไม่ได้เคลือบและแบบขึ้นรูปที่ไม่ได้เคลือบใช้สารช่วยจับตัว อีกทั้งยังส่งผลให้ฟิล์มยางสามารถทนต่อแรงดึงที่สูงกว่าแบบขึ้นรูปที่ไม่ได้เคลือบ เนื่องจากแบบขึ้นรูปที่มีการเคลือบด้วยสารแคตะลิสต์สามารถให้ยางเกิดการ Crosslink ได้ดีกว่าแบบขึ้นรูปที่ไม่ได้ทำการเคลือบ สำหรับสารเคลือบที่เจือด้วย 3% mol โพแทสเซียม ($3K/TiO_2$) เป็นสูตรที่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งานด้านทำความสะอาดด้วยตัวเองของแบบขึ้นรูปต่อไป

5.1.4 อิทธิพลของแบบขึ้นรูปที่เคลือบด้วยสารแคตะลิสต์ต่อการทำความสะอาดตัวเอง

แบบขึ้นรูปแก้วและเซรามิกที่เคลือบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโพแทสเซียม ($3K/TiO_2$) รวมทั้งฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโซเดียม และไนโตรเจนสามารถทำความสะอาดได้ง่ายกว่าแบบขึ้นรูปที่ไม่ได้ทำการเคลือบจากการทดลองการจุ่มน้ำยางแล้วทำความสะอาดแบบขึ้นรูป ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้กรดใช้ด่างในการล้างแบบดั้งเดิม

5.2 ข้อเสนอแนะ

การเคลือบแบบขึ้นรูปเพื่อให้ง่ายต่อการทำความสะอาดในการวิจัยนี้เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในโรงงานผลิตผลิตภัณฑ์ยางแบบจุ่มเช่น ถุงมือยาง ถุงยางอนามัย เป็นต้น และลดขั้นตอนการผลิตในส่วนการใช้สารช่วยจับตัว (Coagulant) ได้ ทั้งนี้หากมีการวิจัยในอนาคตก็สามารถนำสารเดิมตัวอื่นที่สามารถมาเจือในสารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติที่ง่ายต่อการทำความสะอาดได้เช่นกัน และควรศึกษาด้วยยางไนไตรด์ด้วยอีกทั้งควรทดสอบการซึมผ่านของฟิล์มยางที่ได้ด้วยมาตรฐานตามที่กำหนด

ภาคผนวก ก

ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ กิจกรรมที่วางแผนไว้ และกิจกรรมที่
ดำเนินการมาและผลที่ได้รับตลอดโครงการ

ตารางที่ 3.13 เปรียบเทียบวัตถุประสงค์

เดือน ที่	Output ข้อที่	Output	ต อ บ ส น อ ง วัตถุประสงค์ข้อที่
1-4	1	ได้สารเคลือบ TiO_2/N , TiO_2/Na , TiO_2/K , $\text{TiO}_2/\text{N/Na}$, $\text{TiO}_2/\text{N/K}$ และ $\text{TiO}_2/\text{N/Na/K}$	1
	2	ได้ค่าวัดมุมสัมผัสที่เป็นไฮโดรฟิลิกและวัดค่าความยาวคลื่นที่เลื่อนมาทางแสงที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่า	1
	3	เคลือบบนแบบขึ้นรูปที่เป็นเซรามิก แก้วและอะลูมิเนียม	2
5-8	4	ปัจจัยที่ใช้ในการเคลือบ ความหนาของชั้นฟิล์ม ความคงทนของชั้นฟิล์ม	2
9-12	5	ได้ลักษณะฟิล์มยางที่ได้จากแบบขึ้นรูปแบบดั้งเดิม เปรียบเทียบกับแบบขึ้นรูปที่มีสารเคลือบผิว ได้แก่ ความหนา ความขรุขระ ความแข็งแรงดึงของฟิล์มยาง	3
	6	ศึกษาความคงทนและอายุการใช้งานของแบบขึ้นรูปที่เคลือบด้วยสารโฟโตแคตะลิสต์	4
	7	เปรียบเทียบการทำความสะอาดแบบขึ้นรูปแบบดั้งเดิมกับแบบขึ้นรูปที่สารเคลือบผิวโดยการใช้ น้ำเพียงอย่างเดียว	4

ภาคผนวก ข

คำชี้แจงรายละเอียดจากผู้ทรงคุณวุฒิ

โครงการวิจัย แบบขึ้นรูปลงมืออย่างและลงอย่างอนามัยที่เคลือบผิวด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป็นโน้ตรเจนและธาตุแอลคาไลน์ที่ทำความสะอาดตัวเองได้

ตารางสรุปความเห็นของ ผู้ทรงคุณวุฒิ นักวิจัย และผู้ประสานงาน (เฉพาะประเด็นสำคัญ)

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
-		

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
-		

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
1. ความครบถ้วนของเนื้อหา	1.สำหรับการเรียงลำดับการทดสอบได้จัด	

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
- เนื้อหาครบถ้วนแต่การเรียงลำดับหรือความละเอียดของวิธีการทดสอบไม่มี 2. รูปแบบการรายงาน - บรรยายมากเกินไป ควรมีตารางใช้ในการอธิบายจะให้เห็นได้ชัดเจนว่าการบรรยาย เช่น หน้า 3 ข้อ ข การสังเคราะห์โซล ผู้วิจัยควรบอกว่าทำการ doping อะไรบ้าง โดยใช้ตารางและบอกอัตราส่วนให้ชัดเจน - ขอให้เพิ่มบทสรุปผลการทดลองในรายงาน 3. ความมีเหตุผล (ตรรกะ) การวิเคราะห์ข้อมูล - ยังไม่มีข้อมูลมากพอที่จะบอกได้ว่าน่าเชื่อถือหรือไม่ - มีการนำเสนอผลการทดลองในเชิงปรากฏการณ์มากกว่าเชิงวิเคราะห์ 4. ความแม่นยำถูกต้อง - ไม่มีข้อมูลแสดงได้ถึงความถูกต้อง เพราะไม่ได้แสดงว่าเครื่องมือที่ทดสอบผ่านการ calibrate มาหรือไม่ จะเชื่อได้อย่างไรว่าผลออกมาถูกต้อง	อยู่ในบทที่ 3 ตามการเขียนรายงานมาตรฐานสากลแล้ว สำหรับรายละเอียดการทดสอบได้เพิ่มเติมตามคำแนะนำเรียบร้อยแล้วในรายงานและมีรายละเอียดดังนี้ 1.1) Adhesion pulls off test เป็นการทดสอบการติดแน่นของผิวเคลือบระหว่างแบบขึ้นรูปกับสารเคลือบแคตะลิสต์โดยทำการดึงตามมาตรฐาน มอก. 285 เล่ม 50-2549 และ ASTM D4541 เป็นมาตรฐานการทดสอบสี วาร์นิชและวัสดุที่เกี่ยวข้อง (Standard test methods for paints, vanishes and related materials) ซึ่งมีวิธีทดสอบดังนี้ - เลือกเครื่องทดสอบที่สอบเทียบแรงภายในช่วงค่าที่คาดไว้แล้ว - ขัดพื้นผิวตัวยึดและพื้นผิวเคลือบตรงที่จะติดตัวยึด - ติดตัวยึดกับชิ้นทดสอบ โดยใช้กาว	☐ ชี้แจงได้กระจ่างและเห็นชอบตามคำชี้แจงของนักวิจัย ☐ ชี้แจงไม่กระจ่าง ให้ความเห็นไม่ได้และส่งให้ผู้ทรงคุณวุฒิพิจารณาใหม่แล้วซึ่งผู้ทรงคุณวุฒิเห็นชอบด้วยแล้ว ☐ นักวิจัยแก้ไขตามคำแนะนำของผู้ทรงคุณวุฒิ

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
	ตามรายละเอียดของมาตรฐาน และ ระวังไม่ให้มีฟองอากาศ ขจัดกาว ส่วนเกินออกแล้วทิ้งชิ้นงานทดสอบ จนกาวแห้งสนิท -ใช้ที่ตัดวงกลมตัดผิวเกลือบรอบๆ ตัวยึด โดยไม่ต้องกรอรอยต่อระหว่าง ตัวยึดและพื้นผิวทดสอบ -ค่อยๆ ต่อชุดดึงของเครื่องทดสอบ เข้ากับตัวยึด -ค่อยๆ เพิ่มแรงดึงบนตัวยึดด้วย อัตราน้อยกว่า 1 เมกกะพาสคัลต่อ วินาที จนหลุดหรือจนค่าที่กำหนด ภายในเวลาประมาณ 100 วินาที หรือ น้อยกว่า -บันทึกค่าความเค้น 1.2) ทดสอบการรับแรงดึงของฟิล์ม ยางที่ได้โดยตัดเป็นรูปดัมเบล ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412- 98a ด้วยเครื่องดึงร่น เครื่องทดสอบ	

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
	แรงดึงและความยืดเมื่อขาด ยี่ห้อ LLOYD พร้อมใช้ Extensometer laserscan อัตราความเร็วที่ใช้ในการทดสอบแรงดึง อยู่ที่ 500 mm./sec เครื่องตัดยาง ยี่ห้อ Dumbell ขนาดของใบมีดที่มีใช้งาน ได้แก่ 3 mm. เครื่องวัดความหนา ยี่ห้อ Heidenhain ที่มีแรงกดของหัววัด อยู่ระหว่าง 17-27 kPa เครื่องมือที่ใช้งานทุกเครื่อง ต้องผ่านการสอบเทียบก่อนการใช้งานทุกเครื่อง ซึ่งเรามีทั้ง Inhouse calibration และจัดส่งไปยังหน่วยงานที่รับสอบเทียบและเป็นหน่วยงานที่ได้รับการรับรอง ISO 17025 ด้วยเช่นกัน ซึ่งส่งไปทดสอบที่ห้องปฏิบัติการเครื่องมือแพทย์ ศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์ที่ 12 สงขลา ได้รับการรับรองตามมาตรฐาน ISO 17025 :2005 ตั้งแต่ปี	

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
	2550 เป็นต้นมา ซึ่งได้ไปรับรองจากทางสำนักมาตรฐานห้องปฏิบัติการ (สมป.) 1.3) สำหรับการทดสอบการทำความสะอาดตัวเอง โดยใช้เครื่อง Contact angle meter (OCA 15EC) สำหรับมาตรฐานในการใช้เกี่ยวกับการทดสอบสมบัติการทำความสะอาดด้วยตัวเองในครั้งนี้ นักวิจัยใช้มาตรฐาน ISO 27448:2009 ซึ่งมีชื่อมาตรฐานคือ Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) Test method for self-cleaning performance of semiconducting photocatalytic materials -Measurement of water contact angle 2. รูปแบบรายงานได้จัดเป็นระบบในส่วนการแจกแจงวิธีทำการทดลองในส่วน	

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
	บทที่ 2 ซึ่งได้ลำดับรูปภาพให้อยู่ก่อนในหน้าที่ 40 และได้ทำตารางให้ดูง่ายขึ้นเพิ่มเติมในหน้าที่ 41 สำหรับอัตราส่วนในการใช้ทำการทดลองในครั้งนี้ และได้เพิ่มบทสรุปของการทดลองในส่วน of ข้อมูลเชิงวิเคราะห์ในหน้าที่ 55 (อิทธิพลของอุณหภูมิ) หน้าที่ 56 (ขนาดผลึก) หน้าที่ 59 (ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก) 3. สำหรับงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ใช้การทดสอบที่เทียบกับมาตรฐานสากลดังที่แจกแจงในข้อที่ 1 และได้เพิ่มเติมบทสรุปในบทที่ 4 ในส่วนผลเชิงวิเคราะห์ที่ได้กล่าวมาในข้อที่ 2 แล้ว 4. ความแม่นยำถูกต้องในการวิเคราะห์การทดสอบแรงดึงของฟิล์มยางใช้การทดสอบมาตรฐานการทดสอบดึงมือทางการแพทย์ สำหรับ	

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
	การทดสอบเป็นการทดสอบตัวอย่าง ส่งวิเคราะห์ที่ศูนย์วิทยาศาสตร์ การแพทย์ที่ 12 สงขลา กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ ซึ่งได้รับ การรับรองมาตรฐานจาก ISO/IE 17025, ISO 15189, ISO/IEC 17043 ซึ่งรวมกับมาตรฐานการทดสอบฟิล์ม ยางในครั้งนี้ด้วยดังรายละเอียดในข้อ ที่ 1	

4. ความสมบูรณ์ของรายงาน

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
1. คำที่ใช้ซ้ำๆ ควรใช้ให้เหมือนกันทุกแห่ง เช่น 20% mol บาง แห่งเขียน 20 เปอร์โมล 2. การทดสอบใช้มาตรฐานอะไร ควรบอกชื่อเต็มของมาตรฐาน ด้วยไม่ใช่บอกแค่ มอก.285 เล่ม 50-2549 หรือ ASTM 04541 เพราะชื่อมาตรฐานจะบอกได้ว่าผู้วิจัยเลือกมาตรฐานมาใช้ได้ ถูกต้องหรือไม่ 3. หน้า 8 ข้อ 8 Tensile Test การทดสอบบอกว่าตัดเป็นรูปดัมเบล	1. คำที่ใช้ซ้ำๆ ได้แก่ %mol, แบบขึ้น รูปจาก ได้เปลี่ยนเป็นระบบเดียวกัน หมดในเล่มแล้ว และได้เปลี่ยนจาก คำว่าได้เป็นคำว่า เจือ ซึ่งเป็นศัพท์ ภาษาไทยที่ใช้ในงานด้านนี้ โดยเฉพาะ 2. Adhesion pulls off test เป็นการ	☐ ชี้แจงได้กระจ่างและเห็นชอบตามคำชี้แจงของ นักวิจัย ☐ ชี้แจงไม่กระจ่าง ให้ความเห็นไม่ได้และ ส่งให้ผู้ทรงคุณวุฒิพิจารณาใหม่แล้ว ซึ่งผู้ทรงคุณวุฒิเห็นชอบด้วยแล้ว ☐ นักวิจัยแก้ไขตามคำแนะนำของผู้ทรงคุณวุฒิ

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
ควรบอกด้วยว่าขนาดไหน อัตราเร็วในการดึงต้องบอกด้วย ทำ 3 ตัวอย่างน่าจะน้อยไปค่าที่ทดสอบควรกำหนดด้วยว่ายอมรับการแตกต่างของข้อมูลที่ 1 ? เนื่องจากการทดสอบในห้องปฏิบัติการที่ไม่ได้รับการรับรองความสามารถ ข้อมูลควรละเอียดเพื่อให้เกิดความมั่นใจได้ว่าข้อมูลน่าเชื่อถือและเครื่องมือที่ใช้ได้มีการ calibrate หรือไม่ จะเชื่อถือได้อย่างไรว่าผลการทดสอบถูกต้อง 4. หน้า 8 ข้อ 8 การวัดความหนาด้วยเครื่องมืออะไร ตรงตามมาตรฐานกำหนดหรือไม่ เนื่องจากfilmที่ได้บางมากการวัดจะมี error เยอะ วิธีการทดสอบสั้นเกินไป รายละเอียดการทดสอบต้องมากกว่านี้ 5. ข้อ 2.1.5 หน้า 5 ควรบอกด้วยว่าในกระบวนการผลิต ล้างการขึ้นรูป ทุกครั้งหลังจากจุ่มยางหรือไม่ 6. เมื่อทำการทดสอบอะไร ผลการทดสอบหัวข้อควรจะสอดคล้องกับการทดสอบไม่เช่นนั้น ผู้ประเมินต้องพลิกหาผลการทดสอบอยู่ข้อไหน ยกตัวอย่าง 2.2 การตรวจสอบคุณลักษณะสารเคลือบไฟโตะเคลือบและฟิล์มยางมีข้อย่อย 1) X-ray powder (XRD) มาถึงหัวข้อ 3 ผลและการอภิปรายผล	ทดสอบการติดแน่นของผิวเคลือบระหว่างแบบขึ้นรูปกับสารเคลือบแคตะลิสต์โดยทำการดึงตามมาตรฐาน มอก. 285 เล่ม 50-2549 และ ASTM D4541 เป็นมาตรฐานการทดสอบสี วาร์นิชและวัสดุที่เกี่ยวข้อง (Standard test methods for paints, vanishes and related materials) การทำวิจัยผู้วิจัยได้พยายามหาวิธีทดสอบให้ได้มาตรฐานที่สุด บางครั้งอาจจะไม่มีอุปกรณ์และวิธีที่ทดสอบที่ตรงที่เดิยวดังนั้นการทดสอบที่ใช้มาตรฐานเทียบที่ใกล้เคียงที่สุดน่าจะได้ข้อมูลที่สามรถมาสรุปผลการทดลองได้ 3. รายละเอียดการทดสอบการดึงได้แจกแจงในข้อ 1.2) แล้ว สำหรับการให้ตัวอย่าง 3 ชิ้นนั้นเราได้ใช้ค่า	

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
3.1 การสังเคราะห์และตรวจสอบคุณลักษณะ 3.1.1 การสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ แต่ภายในหัวข้อนี้มีผลการวิเคราะห์ XRD, SEM ดังนั้น เพื่อให้รายงานการวิจัยอ่านง่าย ควรใช้หัวข้อบ่งบอกเนื้อหาภายใต้หัวข้อให้ถูกต้องด้วยแต่พอมาหน้า 15 มีผลการวิเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมด้วย XRD ดูแล้วไม่มีระเบียบในการรายงาน 7. การบรรยายของผู้วิจัยเขียนแล้วบางประโยคอ่านแล้วไม่ชัดเจนไม่เข้าใจ เช่น ข้อ 3.2.1 ข้อ ก. ได้เขียนไว้ในสรุปรายงานแล้วให้ดูในรายงานประกอบด้วย 8. ขอให้ผู้วิจัยดูในเอกสารร่างรายงานฉบับสมบูรณ์ เพราะผู้ประเมินได้เขียนในเอกสารหลายข้อ 9. กล่าวโดยสรุป คือ การทดสอบ ควรบอกชื่อมาตรฐานโดยละเอียดวิธีการทดสอบควรมีรายละเอียดด้วย 10.ทดสอบเพื่ออะไร ควรมีเหตุผลและในผลการวิเคราะห์ทดสอบควรมีคำอธิบายให้เข้าใจง่าย เห็นชัดเจน 11.รายงานยังไม่สมบูรณ์ ควรเพิ่มเติมบทสรุปปิดท้ายเล่มรายงานให้สมบูรณ์ (ขาดบทสรุปผล) 12.หน้า 5 ข้อ 2.1.5 กระบวนการล้างเปลี่ยนจาก 4 เป็น 5 กระบวนการ	สัมประสิทธิ์ในการตัดสินใจ (R^2 มีค่ามากกว่า 0.87) 4. รายละเอียดการทดสอบการดึงและการวัดความหนาได้แจกแจงในข้อ 1.2) แล้ว และได้เพิ่มในเล่มรายงานแล้วหน้า 47 5. ได้เพิ่มในหน้าที่ 44 แล้ว คือแบบขึ้นรูปที่ผ่านการจุ่มน้ำยางต้องผ่านการล้างทุกครั้ง 6. สำหรับการจัดเรียงลำดับก่อนหน้านี้จากที่เคยได้ไปประชุม ความก้าวหน้าในการเขียนรายงานนั้นให้นั้นเฉพาะผลการทดลองซึ่งตอนนั้นที่ได้ส่งไปเป็นร่างรายงานซึ่งผู้วิจัยได้รวบรวมให้มันกระชับแต่ตอนนี้ส่งรายงานฉบับสมบูรณ์ซึ่งได้แยกแยะเป็น 5 บท อีก เลยน่าจะเป็นระบบการเขียนรายงานที่จะลำดับเนื้อหาได้สมบูรณ์มากขึ้น	

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
13.หน้า 13 เพิ่มบทวิเคราะห์ว่าผลึกเล็กหรือใหญ่ดีกว่ากัน เพราะอะไร และสรุปว่าเลือกใช้อุณหภูมิไหนดีที่สุด 14.หน้า 15 การเลือกอุณหภูมิ 400 เป็นเพราะเหตุผลใดบ้าง 15.หน้า 15 ข้อ 3.2.1 เดิมโพแทสเซียม 3 เปอร์เซนต์โมล มีขนาดผลึกเล็กที่สุด อธิบายเพิ่มเติมว่าทำไมเลือกใช้ฟิล์มที่มีขนาดผลึกเล็ก 16.หน้า 18 เพิ่มการสรุปและบทวิเคราะห์ของผลจาก FTIR ว่ามีอะไรเกิดขึ้นที่พื้นผิวบ้าง 17.หน้า 26 อธิบายเพิ่มเติมว่าการแตกเนื่องจากแรงดึงเกิดขึ้นตรงตำแหน่งใดของชิ้นงาน	7. สำหรับประโยคนี้นี้ได้แก้ไขในหน้าที่ 56 ในส่วนบทที่ 4 แล้ว ซึ่งได้แก้ไขให้ชัดเจนคือ “พบว่าผลที่เจือด้วยไททเนียมไดออกไซด์อย่างเดียวจะมีขนาดผลึกใหญ่กว่าสารเคลือบที่ทำการเจือ และผลของการเจือที่มีขนาดผลึกเล็กที่สุดคือที่มีการเติมโพแทสเซียมที่ 3 %mol” สำหรับในหัวข้อนี้ที่ได้อธิบายเพิ่มเติมในส่วนการเทียบอัตราส่วนการทดลองได้เพิ่มในหน้าที่ 56 เช่นกัน 8. ได้แก้ไขการเขียนและเพิ่มเติมประเด็นต่างๆ ตามคำแนะนำในรายงานที่ได้รับมาทั้ง 2 เล่มแล้ว 9. ได้แจกแจงในข้อที่ 1 และข้ออื่นๆ มาแล้ว 10. ทดสอบเพื่ออะไรในส่วนของ FTIR ได้เพิ่มเติมแล้วในหน้าที่ 45 คือ ทดสอบเพื่อหาลักษณะประกอบของหมู่	

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
	ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวเคลือบว่า ทำไมถึงมีสมบัติการชอบน้ำ ทดสอบเพื่อยืนยันว่ามีหมู่ของไฮดรอกซิลเรดิเคลเกิดขึ้นเลขส่งผลดังที่ได้กล่าวมาในการทดลอง 11. ได้เพิ่มบทสรุปในบทที่ 5 หน้าที่ 77 และ 78 แล้ว 12. ได้ทำการแก้ไขแล้วในหน้าที่ 44 13. ได้เพิ่มเติมแล้วในหน้าที่ 55,56 และ 59 คือ “สำหรับอุณหภูมิจากการทดลองเบื้องต้นนั้นได้เลือกใช้ที่อุณหภูมิที่ 400 °C จากทฤษฎีไทเทเนียมไดออกไซด์ออกไซด์เกี่ยวกับอุณหภูมิในการเผาหาก็การเผาที่อุณหภูมิต่ำอาจจะมีเฟสของบรูไคต์เกิดขึ้นและถ้าเผาที่อุณหภูมิสูงเกินไปอาจจะเกิดเฟสของรูไทล์ ซึ่งเฟสของอะนาเทสจะมี ความไวต่อปฏิกิริยาได้ดีที่สุด	

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
	เนื่องจากมีช่องว่างพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ที่เหมาะสมที่สุด” 14. แจกแจงในข้อ 13 แล้ว 15. ได้เพิ่มเติมแล้วในหน้าที่ 55,56 และ 59 คือ “ซึ่งขนาดผลึกที่เล็กกว่าจะส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดีกว่าเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงกว่า” 16. แจกแจงในหน้าที่ 63 แล้ว คือ “การเกิดกลุ่มไฮดรอกซิลที่จับด้วยไทเทเนียมบนพื้นผิวของวัสดุที่เคลือบจะทำให้มีสมบัติไฮโดรฟิลิกหรือสมบัติชอบน้ำ ที่บอกถึงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงดูดผิวของแข็ง ของเหลวและไอ สมบัติทั้งสองบ่งบอกด้วยมุมสัมผัส (Contact angle) ระหว่างหยดน้ำกับอากาศ และของแข็ง นั่นคือการทำความสะดวกพื้นผิวได้ง่ายขึ้นสมบัติ	

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
	ไฮโดรฟิลิกและ กระบวนการ Photocatalytic self-cleaning ด้วย ชั้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อได้รับแสง ไทเทเนียมไดออกไซด์ จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและ โมเลกุลของน้ำที่อยู่ในชั้น บรรยากาศ ทำให้เกิดไฮดรอกซิล เรดิคอล และสามารถสลาย สารอินทรีย์ หรือดูดซับสารพิษไว้ที่ ผิวเพื่อกำจัดออกไป” 17. แจกแจงในหน้าที่ 66 แล้ว คือ “ซึ่ง การแตกของชิ้นงานทดสอบจะมีการแตกตรงบริเวณตัวยึดที่ติดกับ ชิ้นงานตรงกลางกับตัวยึดติด”	

5. ข้อเสนอแนะเพิ่มเติม (เช่น ประเด็นที่ควรทำเพิ่ม, การขยายผลด้านผู้ใช ฯลฯ)

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
1. ควรส่งเสริม สนับสนุนให้นำผลการวิจัยที่ได้ไปทำการทดลอง	1. เห็นสอดคล้องเช่นกัน	☐ ชี้แจงได้กระจ่างและเห็นชอบตามคำชี้แจงของ

ขยายผลในการผลิตถุงมือยาง เพื่อประเมินความเหมาะสมในการทำงานเร็ว		นักวิจัย ☐ ชี้แจงไม่กระจ่าง ให้ความเห็นไม่ได้และ ส่งให้ผู้ทรงคุณวุฒิพิจารณาใหม่แล้ว ซึ่งผู้ทรงคุณวุฒิเห็นชอบด้วยแล้ว ☐ นักวิจัยแก้ไขตามคำแนะนำของผู้ทรงคุณวุฒิ
--	--	---

6. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
1. ผลงานวิจัยมีแนวโน้มว่าจะนำไปใช้ประโยชน์ได้ โดยผู้ประกอบการผลิตถุงมือยาง ทุกรายสนใจ 2. ควรมีการวิเคราะห์ต่อในเรื่องหากต้องมีการเคลือบซ้ำควรเคลือบตอนไหน จะรบกวนขบวนการผลิตหรือไม่ 3. จากข้อ 3.4 หน้า 35 ผู้วิจัยประเมินความคุ้มค่าในการเคลือบแบบขึ้นรูป แต่ไม่มีการประเมินต่อว่า ถ้าใช้ไประยะหนึ่งจากรายงานผู้วิจัยกล่าวว่า “แบบขึ้นรูปที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียวใช้งานได้ถึงครั้งที่ 15 เริ่มมีสิ่งไม่สะอาดเริ่มมาเกาะ” 4. ผู้วิจัยควรประเมินด้วยว่าหากต้องเคลือบซ้ำจะเสียเวลาในการผลิตนานเท่าไร คุ่มใหม่ ควรมีการพิจารณาต่อในเรื่องนี้ด้วยว่า หากสิ่งสกปรก	1. เห็นสอดคล้องเช่นกัน 2. จากการทําวิจัยในครั้งนี้ผู้วิจัยได้ใช้แบบขึ้นรูปที่ผลิตที่บริษัทยูโรเซรามิก อำเภอสะเดา จังหวัดสงขลา ซึ่งทำการผลิตแบบขึ้นรูปอย่างเดียว กล่าวคือผู้ผลิตแบบขึ้นรูปเขาคงไม่ยากให้เพิ่มงานหรือภาระแน่นอน ถ้าจะทำการเคลือบคงต้องเป็นบริษัทผลิตถุงมือยางน่าจะทำได้มากกว่า สำหรับการผลิตถุงมือยางแบบขึ้นรูปต้องมีการเปลี่ยนตามอายุการใช้งาน ซึ่งการเคลือบอาจจะทำการเคลือบตอนเปลี่ยนแบบขึ้นรูปเพื่อที่จะ	☐ ชี้แจงได้กระจ่างและเห็นชอบตามคำชี้แจงของนักวิจัย ☐ ชี้แจงไม่กระจ่าง ให้ความเห็นไม่ได้และ ส่งให้ผู้ทรงคุณวุฒิพิจารณาใหม่แล้ว ซึ่งผู้ทรงคุณวุฒิเห็นชอบด้วยแล้ว ☐ นักวิจัยแก้ไขตามคำแนะนำของผู้ทรงคุณวุฒิ

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
เริ่มเกาะต้องทำอะไร	ใช้งานในรอบใหม่ การเปลี่ยนแปลงอะไรบางอย่างในองค์การการผลิตแน่นอนไม่มีใครที่จะเปลี่ยนไปได้ง่ายๆ ในเวลาอันรวดเร็ว บางครั้งต้องใช้เวลา 3. สำหรับการวิเคราะห์การใช้ซ้ำๆ หลายครั้งที่ทำการวิจัยในครั้งนี้ เราได้ใช้ทดลองใช้ซ้ำถึง 30 ครั้งในการจุ่มน้ำยางยังใช้งานได้อีก แต่ประโยคที่กล่าวว่าเมื่อใช้งานถึงครั้งที่ 15 จากการวัดหยดนํ้าบนแบบขึ้นรูปเริ่มเห็นมีมุมสัมผัสเกิดขึ้น ซึ่งนักวิจัยคิดว่าหากใช้ไปในช่วงระยะเวลาหนึ่งแบบขึ้นรูปดังกล่าวต้องนำไปล้างน้ำทำความสะอาดบ้างและกลับมาใช้ใหม่ได้อีกพอค่ารับแรงดึงมันลดลงและไม่ได้ตามมาตรฐานจึงต้องนำไปเคลือบใหม่อีกครั้ง 4. คำตอบข้อนี้เป็นโจทย์ใหญ่ซึ่งได้อธิบายบ้างแล้วในข้อ ที่ 2 และ 3	

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
	คำถามนี้ได้ถูกถามมาตลอดทำการวิจัย ซึ่งนักวิจัยขอตอบแบบเป็นกลางที่สุด การทำการทดลองในครั้งนี้ได้ทำการทดลองที่ทำใน Lab scale แต่ได้ทดสอบตามมาตรฐานสากลซึ่งผลที่ได้ดังที่กล่าวมาแล้ว การคิดถึงความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์นั้นได้แจกแจงมาพอสมควรในส่วนของต้นทุนการเคลือบและสารเคมีที่ใช้ ซึ่งต้นทุนในการผลิตในโรงงานผลิตถุงมือยางแบบดั้งเดิมนั้นก็มีขั้นตอนหลายอย่างในการทำความสะอาดแบบขึ้นรูป ทั้งนี้การจะนำเทคโนโลยีใหม่ๆ เข้าไปใช้ในโรงงานการผลิตนั้นต้องขึ้นอยู่กับองค์กร ซึ่งทางนักวิจัยยินดีที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในโรงงานจริงเพื่อทราบผลการเสียเวลาในการผลิตหรือไม่อย่างไร	

ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ	คำชี้แจงของนักวิจัย	การจัดการของผู้ประสานงาน
	ซึ่งหากแบบจิ้นรูปมีสิ่งสกปรกมา เกาะนักวิจัยคิดว่าการล้างด้วยน้ำ แบบ (Water jet) น่าจะเพียงพอแล้ว และสามารถนำไปใช้ใหม่ได้อีก	

ภาคผนวก ค

บทความสำหรับเผยแพร่

ประกอบด้วย

- 1. บทความเรื่อง Influence of N-doped TiO_2 Nanocomposite Film on Hydrophilic Property of Rubber Dipping Former Surface**
- 2. เอกสารตอบรับตีพิมพ์เรื่อง Synthesis of Na doped TiO_2 nano photocatalysts film on its photoactivity and hydrophilicity**

Influence of N-doped TiO₂ Nanocomposite Film on Hydrophilic Property of Rubber Dipping Former Surface

Mahamasuhami Masae^{1,a}, Lek Sikong^{2,b}, Kalayanee Kooptarnond^{2,c},
Wirach Taweepreda^{3,d}, Fumio Saito^{4,e} and Pichaya Pitsuwan^{1,f}

¹Department of Industrial Engineering, Rajamangala University of Technology Srivijaya, Songkhla, Thailand.

²Department of Mining and Materials Engineering, Prince of Songkla University, Songkhla, Thailand.

³Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla, Thailand

⁴Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai Japan.

^asusumeme1983@yahoo.com, ^blek.s@psu.ac.th, ^ckalayanee.k@psu.ac.th, ^dwirach.t@psu.ac.th, ^esaito@tagen.tohoku.ac.jp, ^fpichaya.p@hotmail.com

Keywords: Photocatalytic reaction, Hydrophilicity, N-doped TiO₂ nanocomposite film, Natural rubber (NR) latex

Abstract. The objective of this study is to explore a method to improve hydrophilicity of the surface of formers that could be more easily dipped to produce high quality dipped rubber products. Photocatalytic TiO₂ composite films were prepared by sol-gel method. Glass formers were coated with nitrogen doped TiO₂ nanocomposite film by dipping method and annealed at 600°C for 1 h. Phase formation of TiO₂ was characterized by XRD. Morphology of the TiO₂ films was observed by using atomic force microscopy (AFM). Optical absorption of the films and degradation concentration of methylene blue had been measured employing UV-Vis spectrophotometer. The hydrophilicity of the thin films was determined in terms of the contact angles of water and NR rubber latex droplets on the coated TiO₂ composite films under visible light irradiation. It was found from the experimental study that the TiO₂ nano-composite film can improve wet-ability of the coated former surfaces.

Introduction

The natural rubber glove and condom products in southern Thailand's industries are being formed using concentrated rubber latex as raw materials via a dipping method. Hand and condom formers are usually made respectively from ceramics and glasses. In order to enhance latex wet-ability of the formers as well as the film thickness, a coagulant, such as CaCO₃, Ca(NO₃)₂ or CaCl₂ solution, is introduced to coat the former surface, following by heating at 100°C prior to the latex dip coating process. In the dipping process, the coagulant-coated former is dipped into the rubber latex at a certain dipping rate. After rubber film removal, the used formers are cleaned using acidic and basic solutions consecutively. In this paper, novel TiO₂ nano-composite film coating on formers has been deployed instead of traditional coagulant utilization practices. The prepared TiO₂ composite film was expected to improve the hydrophilic property of formers through photocatalytic reaction and the use of the film will render self cleaning instead of the use of acidic and basic solutions.

In this work, glass formers were coated with nitrogen doped TiO₂ system using sol-gel method in an attempt to develop NR rubber latex films that exhibit smooth surfaces without coagulant utilization. The comparative effect of TiO₂, N-doped TiO₂ nanocomposite coated and uncoated films on hydrophilic property and surface morphology of the rubber films prepared by latex dipping process were investigated.

Materials and Methods

Preparation of N-doped TiO₂ thin film coating on formers

In a typical preparation procedure, Titanium (IV) Isopropoxide (TTIP, 99.95%, Fluka Sigma-Aldrich) was added drop-wise under 60 min vigorous stirring into a mixture solution containing ethanol (99.9%; Merck Germany), 10 ml glacial acetic acid, ammonium carbonate NH₄HCO₃ [1] while N dosages were fixed at 20 mol% at room temperature. After that the N/TiO₂ sol was coated on glass formers (5x20x0.3 cm³) by dipping at room temperature. Before the coating, the glass formers were cleaned with ultrasonic equipment for 15 min, then washed with distilled water and dried at 60°C for 15 min. The dipping rate used for the coating was fixed at 0.23 mm/s. The coated formers were dried at 60°C for 30 min and then heated up to 600°C under a heating rate of 10°C/min. This temperature was then maintained for another 1 h.

Materials characterization

The surface morphology and the thickness of the coatings were investigated by atomic force microscopy (AFM) NT-MDT Model NSG01 with a scan area of 15x15 μm². The X-ray thin film diffraction (XRD) patterns were characterized in terms of phase compositions and crystallite size by using an x-ray diffractometer (XRD) (Phillips E'pert MPD, Cu-K). The crystallite size was determined from XRD peaks using the Scherer equation [1],

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta_B, \quad (1)$$

where D is the crystallite size; λ is the wavelength of the x-ray radiation (CuK = 0.15406 nm); β is the full width at half maximum; and θ is the half diffraction angle, in degree, of the centroid of the peak.

Photocatalytic reaction test and contact angle measurement

Photocatalytic activity of the N/TiO₂ thin films coated on the glass formers was tested by means of photodegradation of methylene blue (MB) solution having an initial concentration of 1x10⁻⁵ M as an indicator under the visible (fluorescent light) of 50 W power and intensity irradiated to the thin film surface of about 3.89 mW/cm². Testing distance between a former and the light source is 14 cm. The photocatalytic reaction test was conducted in a dark chamber by UV irradiation at varying times of 0-6 h. The remaining concentration of MB was determined by UV-Vis spectrophotometer. Hydrophilic properties of the films in terms of contact angles were investigated under visible light using a contact angle meter (OCA 15EC).

Preparation of natural rubber latex films

A conventional formulation was used in preparing the natural latex. Latex was mixed with the ingredients listed in Table 1 along with continuous stirring by a homogenizer at room temperature for 24 hr. Thereafter, the coated glass formers (after preparation described of composite thin film coating on formers) were straight dipped into the latex mixture then passed through an oven to be vulcanized at 120°C for 15 min. After latex mixture vulcanization, the NR films were peeled from the coated glass formers. The film thickness was controlled in the 0.05-0.07 mm range.

Hydrophilicity, morphology and roughness of NR rubber latex

Hydrophilic properties of latex droplet on coated former in terms of contact angle were investigated under visible light using a contact angle meter (OCA 15EC). Surface morphology of the NR rubber films obtained from the TiO₂ coated glass formers were investigated by atomic force microscopy (AFM) NT-MDT Model NSG01 with a scan area of 50x50 μm².

Results and Discussion

XRD patterns

Fig.1 shows the XRD patterns of TiO₂ and nitrogen doped TiO₂ thin films coated on glass formers and calcined at 600°C. A single anatase phase was found. Nitrogen doping seemed to affect

the crystal phase and the crystallite size as shown in Fig. 1 and Table 2. According to Scherrer formula, the average crystallite size of these nitrogen doped samples was estimated to be about 16-35 nm. These results confirm that nitrogen doped, can efficiently inhibit the anatase crystal growth. As seen in Table 2 nitrogen doped TiO₂ composite film synthesized at 600°C yielded the smaller crystallite size (16.46 nm.) than that of pure TiO₂.

Table 1 Formulation of the rubber compound

Ingredients	Dry (parts by weight)	Wet (parts by weight)
60% Natural rubber latex	100.00	166.67
10% Potassium hydroxide solution	0.25	2.50
10% Potassium oleate solution	0.20	2.00
50% Sulfur dispersion	1.00	2.00
50% Zinc oxide dispersion	0.50	1.00
50% ZDEC ^a dispersion	1.00	2.00
50% Wingstay-L ^b dispersion	0.75	1.50

^a Zinc diethyl dithiocarbamate (ZDEC). ^b Wingstay-L, antioxidant.

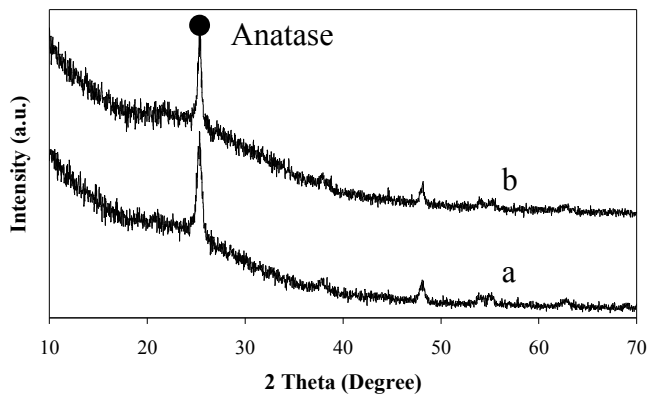


Fig.1 XRD patterns of (a) pure TiO₂ and (b) N-doped TiO₂ thin films coated formers and calcined at 600°C.

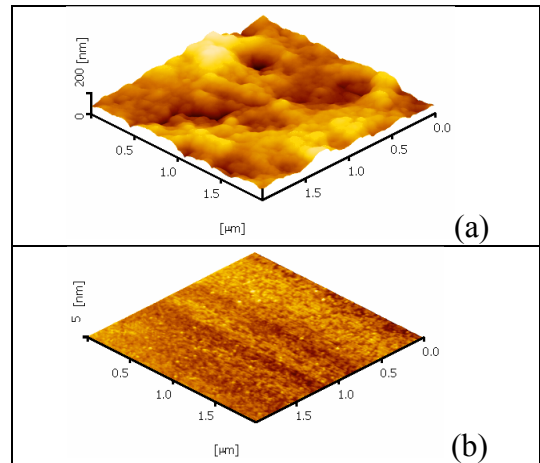


Fig. 2 AFM images with a scan area of 2 μm x 2 μm of (a) TiO₂ and (b) N-doped TiO₂ film coated on formers and calcined at 600°C.

Table 2 Crystallite sizes and phases of TiO₂ and N-doped TiO₂ thin films.

Sample	Crytallite size of anatase (nm)	Phase content of anatase (%)
Pure TiO ₂	34.23	100
N-doped TiO ₂	16.46	100

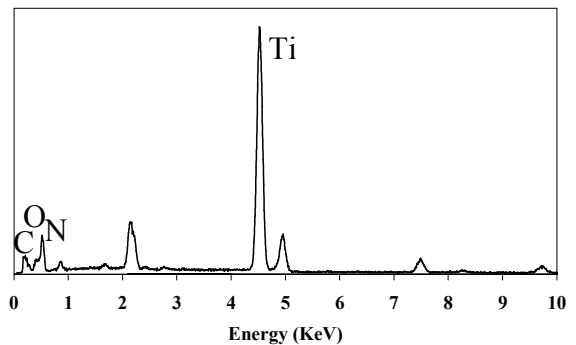


Fig.3 EDX spectrum of the N-doped TiO₂ films calcined at 600°C.

Morphology of thin film on the former surface

Morphology of the pure TiO₂ and composite N-doped TiO₂ thin film coating surface synthesized at 600°C was observed by AFM, as illustrated in Fig. 2. It can be seen that crystals of the anatase phase nucleated from the thin film are homogeneous. The average grain size of the N-doped TiO₂ composite thin film found from AFM images was about 20 nm. This agreed well with the calculated value of 16.46 nm according to Scherrer equation (Table 2). The energy dispersive X-ray (EDX) spectrum taken from the N-doped TiO₂ composite, with the presence of N, Ti, C and O atoms derived from the N-doped TiO₂ composite, is presented about 7%wt in Fig. 3. The carbon peak may come from TTIP uncompleted combustion in the calcinations stage.

Photocatalytic activity and hydrophilic property

The photocatalytic activity of the nitrogen doped TiO₂ films was performed by means of the degradation of methylene blue solution (MB) with an initial concentration of 1×10^{-5} M under visible irradiation and varying times. It could be seen (Fig.4) that nitrogen has an effect on the photocatalytic activity of the as-prepared samples and the N-doped TiO₂ thin film exhibits the optimum photoactivity. According to our previous report [2], many factors influenced the photoactivity of TiO₂ photocatalyst such as crystalline phase, grain size, specific surface area, surface morphology and surface state (surface OH radical), and these were closely related to each other [3,4].

As shown in Fig.1 and Table 2, the N-doped TiO₂ thin film exhibited high degree of crystallinity of anatase phase and the smallest crystallite size was estimated to be about 16-20 nm. Moreover, it had been shown that nitrogen was incorporated into the crystal structure, which would prohibit the recombination of the photo-generated electron-hole pairs and increase photo quantum efficiency [5]. These phenomena promoted the photocatalytic activity of the film and it appeared to exhibit a highest performance at about 67% for degradation of MB solution at 600°C under 6 h-visible light irradiation (Fig 4).

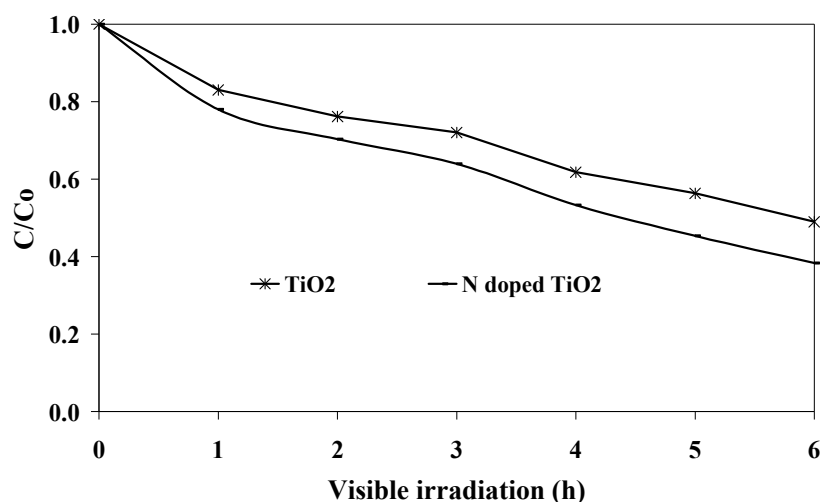


Fig. 4 Photocatalytic performance of TiO₂ and composite films on degradation of MB under visible light irradiation.

The contact angle of water droplets on the film surface depends not only on photocatalytic activity of the film but also on surface thickness and smoothness [6]. It should be noted that hydrophilicity in terms of contact angle correlates to the photocatalytic activity of the film. The smaller contact angle corresponded to the more hydrophilicity and this is in well accordance with the finding of Guan [6].

Contact angle measurements of films carried out in ambient air are shown in Fig. 5. It was found that nitrogen doping has a significant effect on lowering the contact angle of water droplets due to their enhancement of photocatalytic activity under visible light, leading to a high hydrophilic property of the film compared to that of the pure TiO₂ film. The nitrogen doped films displayed

smaller contact angles than the pure TiO_2 film. Super-hydrophilicity (contact angle = 0 degree) of the TiO_2 composite film was observed at 15 minutes (Fig.5).

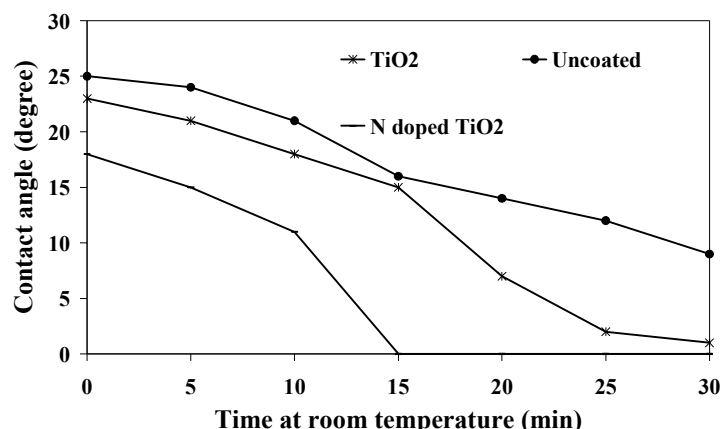


Fig.5 Water contact angles vs. time of TiO_2 and N-doped TiO_2 composite films calcined at 600 °C.

Morphology and droplet contact angle of natural rubber latex

AFM images of the vulcanized NR latex prepared using different glass former conditions, viz. uncoated, uncoated but with the use of coagulant, coated by pure TiO_2 and coated by N/ TiO_2 are shown in Fig. 6 (a), (b), (c) and (d), respectively. The average roughness (R_a) values in a 50x50 μm surface region of these NR latex films were measured to be 66, 166, 47 and 50 nm, respectively. Surface morphology of the latex on formers coated with TiO_2 and N-doped TiO_2 films changed substantially from the others, especially that from the traditional method of coagulant usage. The use of TiO_2 and N-doped TiO_2 coatings rendered the latex surfaces to be much smoother, with R_a values (surface roughness) reduced to only approx. 50 nm. Surface morphology of the NR rubber films prepared by uncoated former but with the use of coagulant exhibited the most roughness. As summarize in table 3, it was observed that contact angles of coated formers were smaller than those of the uncoated films due to photocatalytic effect of TiO_2 films. Nitrogen doping displayed a significant effect on lowering the contact angle of water droplet due to their enhancement of the photocatalytic activity, leading to a high hydrophilic property of the film compared to that of the pure TiO_2 film. A hydrophilic former surface can thus be created by OH radical [7]. The physicochemical characteristics of the modified surfaces, including surface compositions are shown in EDS. The utilization of coagulant in case of uncoated films can affect the increasing contact angle of NR latex droplet.

Summary

Nitrogen doped TiO_2 photocatalytic thin films prepared by sol-gel method exhibited higher photoactivity than pure TiO_2 . The visible light photocatalytic activities of the prepared catalysts for degradation of methylene blue were dependent on the doped nitrogen. It was found from the experimental study that nitrogen doped TiO_2 coating film can improve the hydrophilicity of glass former surface, leading to the enhancement of smoothness of vulcanized NR rubber latex film. The utilization of coagulant in case of uncoated films can influence only the increasing rubber film thickness and surface roughness.

Acknowledgements

This investigation was supported by the Thailand Research Fund (RDG5650073). We would like also to acknowledge the Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Srivijaya, Songkhla, Thailand and Department of Mining

and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University for their facility supports.

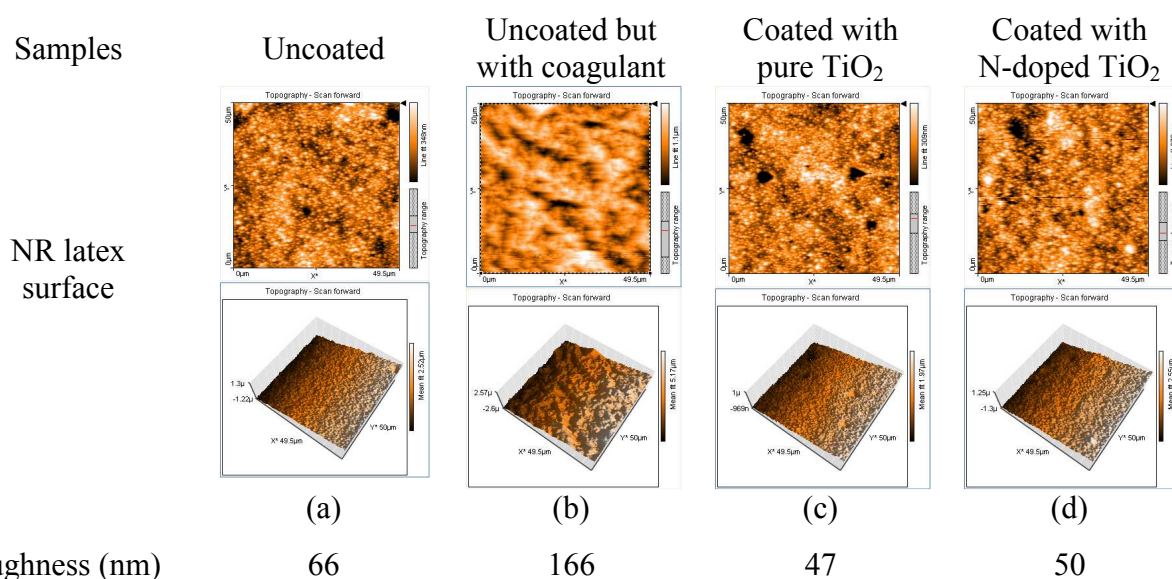


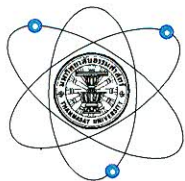
Fig.6 AFM images and roughness values of vulcanized NR latex rubber prepared by using different glass former conditions.

Table 3. Contact angles of latex droplets on pure TiO_2 and N/ TiO_2 composite films coated on glass former surfaces compared to those of uncoated and uncoated but with coagulant during 0-10min.

Contact angle ($^\circ$)	0 min	5 min	10 min
Uncoated	48	17	11
Uncoated but with coagulant	66	50	44
Coated with pure TiO_2	42	20	10
Coated with N-doped TiO_2	44	21	8

References

- [1] H.L. Qin, G.B. Gu, S. Liu, Preparation of nitrogen-doped titania with visible-light activity and its application, *C. R. Chimie*. 11 (2008) 95-100.
- [2] M. Masae, L. Sikong, K. Kooptarnond, W. Taweepreda, F. Saito, Photoactivity and hydrophilicity of B and Ni co-doped TiO_2 films, *Adv. Mater. Res.* 148-149 (2011) 1473-1479.
- [3] A. Zaleska, J.W. Sobezak, E. Grabowska, J. Hupka, Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO_2 under UV and visible light, *Appl. Catal. B: Environ.* 78 (2008) 92-100.
- [4] D. Chen, D. Yang, Q. Wang, Z.Y. Jiang, Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4110-4116.
- [5] X. Zhang, Q. Liu, Preparation and characterization of titania photocatalyst co-doped with boron, nickel, and cerium, *Mater. Lett.* 62 (2008) 2589-2592.
- [6] K. Guan, Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ films, *Surf. Coat. Technol.* 191 (2005) 155-160.
- [7] L. Sikong, M. Masae, K. Kooptarnond, W. Taweepreda, F. Saito, Improvement of hydrophilic property of rubber dipping former surface with Ni/B/ TiO_2 nano-composite film, *App. Sur. Sci.* 258 (2012) 4436-4443.



16 January, 2015

Dear Mahamasuhaimi Masae,

**Synthesis of Na doped TiO₂ nano photocatalysts film on its
photoactivity and hydrophilicity**

By

**Mahamasuhaimi Masae, Lek Sikong, Peerawas Kongsong,
Pichaya Pitsuwan, Chaturong Pholthawon and
Niti Pawanwatcharakorn**

From your submission of the above paper for publication in Thammasat International Journal of Science and Technology (TIJSAT), we are very pleased to inform you that your paper has been accepted for publication in Thammasat International Journal of Science and Technology Vol.20, No.2, April-June, 2015.

Thank you very much for your cooperation.

Yours sincerely,

(Assoc. Prof. Dr. Boonhong Chongkid)
Editor