

อุทกฤษฎ์ เคนหาราช: การย่อยสลายของพอลิสไตรีนโฟมในสิ่งแวดล้อม

(ENVIRONMENTAL ASPECT OF THE POLYSTYRENE FOAM DEGRADATION).

อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. อุทัย มีคำ, 109 หน้า. ISBN 974-533-030-2

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการย่อยสลายของพอลิสไตรีนโฟม (PS-Foam) ในสภาพจำลองสภาวะธรรมชาติ ซึ่งประกอบด้วย สภาวะที่กลางแจ้งให้สัมผัสกับสภาพอากาศธรรมชาติ สภาวะฝึกลง และสภาวะที่แช่ในน้ำเสียและน้ำทะเล จากการติดตามการเปลี่ยนแปลงค่าน้ำหนักโมเลกุลของ PS-Foam โดยใช้เทคนิค GPC (Gel Permeation Chromatography) ในช่วงระยะเวลา 6 เดือน และได้ตรวจสอบอิทธิพลของ พื้นที่ผิวสัมผัสของโฟม ปริมาณสารอนินทรีย์ในเตรต และซัลเฟตในดินที่ฝึกลง รวมถึงปริมาณของสารเร่งการสลายตัว ซึ่งได้แก่ Benzoyl peroxide และ AIBN ที่มีต่ออัตราการย่อยสลายของโฟม

ผลการวิจัยพบว่า เมื่อ PS-Foam ถูกตากให้สัมผัสกับแสงอาทิตย์ในสภาวะที่กลางแจ้ง โฟมเกิดการย่อยสลายอย่างรวดเร็วด้วยปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยแสง โดยที่กลไกในการย่อยสลายเกิดจากกระบวนการขาดออกจากรังของโซ่โมเลกุล และระยะเวลาในการย่อยสลายขึ้นอยู่กับค่าน้ำหนักโมเลกุลเริ่มต้นของโฟม ซึ่งพบว่า PS-Foam ใช้ระยะเวลาน้อยกว่า 6 เดือนในการย่อยสลาย และจากการสังเกตเบื้องต้น โดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สามารถระบุได้ว่าอัตราการย่อยสลายของโฟมมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารเร่งการย่อยสลาย Benzoyl peroxide บนผิวของโฟม ในสภาวะเร่งโดยการใช้เครื่องเร่งสภาพอากาศ ผลการทดลองบ่งชี้ว่า น้ำหนักโมเลกุลของโฟมที่วัดได้จากเครื่องเร่งสภาพอากาศมีค่าเท่ากับน้ำหนักโมเลกุลที่สังเกตได้จากการทิ้งให้โฟมสัมผัสแสงอาทิตย์และสภาพอากาศตามธรรมชาติ แสดงว่าสามารถนำเครื่องเร่งสภาพอากาศมาใช้ในการศึกษาการย่อยสลายของโฟมได้ และจากการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากเครื่องเร่งสภาพอากาศโดยหลักการทางสถิติพบว่า อัตราการย่อยสลายของโฟมเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารเร่งการย่อยสลาย Benzoyl peroxide และ AIBN บนผิวของโฟม โดยสารเร่งการย่อยสลาย AIBN สามารถเร่งการย่อยสลายของโฟมได้ดีกว่า Benzoyl peroxide ในการฝึกลงในดินที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารอนินทรีย์ในเตรตและซัลเฟต ไม่พบการย่อยสลายของโฟมในช่วงระยะเวลาฝึกลง 6 เดือน จากสภาพจำลองที่โฟมถูกทิ้งในแหล่งน้ำ ข้อมูลบ่งชี้ว่าโฟมมีอัตราการย่อยสลายที่ช้ามาก และสารผลิตภัณฑ์จากกระบวนการย่อยสลายไม่มีอิทธิพลทำให้คุณภาพของน้ำ (COD) เปลี่ยนแปลง ข้อสรุปสำคัญที่ได้จากการวิจัยครั้งนี้คือ ในสภาวะแวดล้อมธรรมชาติการย่อยสลายของโฟมจะเกิดจากปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยแสง

สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

ปีการศึกษา 2544

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาพร้อม.....

REUKRIJ KENHARAJ: ENVIRONMENTAL ASPECT OF THE  
POLYSTYRENE FOAM DEGRADATION. THESIS ADVISOR:  
ASSIST. PROF. UTAI MEEKUM, Ph.D. 109 PP. ISBN 974-533-030-2

The degradation phenomenon of the PS foam in the conditions imitated to the actual exposure environment, natural light exposure, landfill and water incubated were studied for a period of six months. The effect of photo accelerators, Benzoyl peroxide and AIBN, physical form of the foam sample and the concentration of the inorganic supplementary nutrition, nitrate and sulfate, in the topsoil, on the degradation rate of the PS foam were also included. GPC technique was mainly used to observe the molecular weight reduction.

When the PS foam was exposed under the natural sunlight, it was found that the decomposition by the photoreaction was rapidly occurred. The degradation mechanism of this polymer was chain scission process. The decomposition time was linearly corresponded and depended to the molecular weight of the starting feed stock. The degradation time of this solid waste was less than 6 months. By using the mathematical model, it was preliminary observed that the degradation reaction of the PS foam was increased when the peroxide accelerator was incorporated onto the surface of the sample. In the accelerated condition by using the standard weatherometer chamber, the results were reviewed that the data obtained from the accelerated chamber was identical to those carried out by natural causes and it could be directly applied into the field study. The experimental and statistical calculation results in the chamber were also illustrated that degradation rate of this foam was influenced by the peroxide and AIBN accelerators. The results also indicated that degradation rate was depended on the quantity of accelerator used and the AIBN accelerator had more strongly influence on the degradation rate of PS foam than Benzoyl peroxide. Under the landfill, topsoil having difference in nitrate and sulfate concentration, it was found that molecular weight of the foam could not be decreased within six months buried time. To imitate the degradation of the PS when it was dumped in water resources, the experimental results illustrated that the foam were slowly degraded within six months time and the degraded products did not influenced on the quality, COD, of the incubated water. The main conclusion derived from this work was that photodegradation was the only existing mechanism that the foam could be rapidly degraded.

สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม  
ปีการศึกษา 2544

ลายมือชื่อนักศึกษา.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

## **ACKNOWLEDGMENT**

The author wishes to express his sincere appreciation and thanks to the chairman, Assist. Prof. Dr. Chongchin Polprasert, and his thesis advisor, Assist. Prof. Dr Utai Meekum, for their guidance and advice towards the completion of this study. Special thanks are due to Assoc. Prof. Dr. Neung Teamrung who served as members of his thesis advisory committee.

The author is also grateful to all the faculty and staff members of the school of Environmental Engineering, school of Polymer Engineering and colleagues for their help and assistance throughout the period of this study.

Finally, the author wishes to express his deep sense of gratitude to his parents for their support and encouragement throughout his course of study at the Suranaree University of Technology.

Reukrij Kenharaj

## Table of Contents

|   | <b>Page</b>   |
|---|---------------|
| Abstract (Thai) .....                               | I             |
| Abstract (English) .....                            | II            |
| Acknowledgment .....                                | III           |
| Table of Contents .....                             | IV            |
| List of Tables.....                                 | VI            |
| List of Figures .....                               | VIII          |
| <br><b>CHAPTER</b>                                  |               |
| <b>1 INTRODUCTION .....</b>                         | <b>1</b>      |
| 1.1 General Introduction .....                      | 1             |
| 1.2 Objectives.....                                 | 3             |
| 1.3 Scope of Works .....                            | 4             |
| <br><b>2 LITERATURE REVIEW .....</b>                | <br><b>5</b>  |
| 2.1 General Background on Polymer degradation ..... | 5             |
| 2.2 Thermal Degradation of Polymer.....             | 5             |
| 2.3 Environmental Degradation of Polymer .....      | 10            |
| 2.4 Biodegradation of Polymer .....                 | 16            |
| <br><b>3 EXPERIMENTAL METHODOLOGY .....</b>         | <br><b>19</b> |
| 3.1 General Background.....                         | 19            |
| 3.2 Samples and Chemical Reagent .....              | 19            |
| 3.3 Experimental Procedures.....                    | 20            |
| 3.3.1 Natural Exposure Condition.....               | 20            |
| 3.3.2 Accelerated Condition.....                    | 21            |
| 3.3.3 Landfill Condition.....                       | 22            |
| 3.3.4 Water Incubated Condition .....               | 24            |

## Table of Contents (Cont.)

|  | <b>Page</b> |
|--|-------------|
| 3.4 Instrumentations .....   | 25          |
| 3.4.1 Gel Permeable Chromatography .....   | 25          |
| 3.4.2 Dilution Viscometer .....  | 26          |
| 3.4.3 Standard Weatherometer .....   | 27          |
| <b>4 RESULTS AND DISCUSSION .....</b>  | <b>30</b>   |
| 4.1 Degradation of Polystyrene Foam in Open Air Dumping .....  | 30          |
| 4.1.1 Natural Exposure .....   | 30          |
| 4.1.2 Accelerated Condition .....  | 34          |
| 4.1.3 Comparison between Accelerated and Natural<br>Exposure Condition .....   | 44          |
| 4.1.4 Degradation Modeling .....   | 48          |
| 4.2 Degradation in Landfills .....   | 59          |
| 4.2.1 Effect of Surface Area .....   | 59          |
| 4.2.2 Effect of Inorganic Nitrate and Sulfate .....  | 61          |
| 4.3 Water Incubation Conditions .....  | 69          |
| 4.3.1 Effect of Surface Area .....   | 69          |
| 4.3.2 Quality of Incubated Water .....   | 74          |
| <b>5 CONCLUSIONS .....</b>   | <b>81</b>   |
| <b>REFERENCES .....</b>  | <b>85</b>   |
| <b>APPENDIX A: Calculation for converts natural exposure<br/>                time to xenon arc lamp Weatherometer time .....</b> | <b>91</b>   |
| <b>APPENDIX B: Statistical analysis results .....</b>  | <b>94</b>   |
| <b>APPENDIX C: Statistical tables .....</b>  | <b>107</b>  |

## List of Tables

| Table | Page  |
|-------|---|
| 1.1   | Recent Recycling History of Plastics in the U.S.....2   |
| 1.2   | Disposition of Eight Commodity Polymer in 1990 in the U.S.....3   |
| 2.1   | Threshold UV wavelengths for breaking various bond of various polymer ..... 12  |
| 2.2   | Activation spectra for various polymers ..... 12  |
| 3.1   | The molecular weight and molecular weight distribution of the polystyrene standards .....26   |
| 3.2   | Meteorological data of Maung district Nakhon Ratchasima Province .....28  |
| 3.3   | The test parameters used for Standard Weatherometer equipment.....28  |
| 4.1   | The number average molecular weight of the foam sample obtained from the natural and accelerated condition experiment ..... 48                                |
| 4.2   | Average chain length( $\bar{X}_n$ ), $\log R_{ap}$ and $\log X_n t$ of the 1% AIBN coated PS foam under accelerated experiment.....53                         |
| 4.3   | Summarizing of the model value of $n$ , $k'$ , $r$ and $t_{1/2}$ of the PS foam in various degradation conditions .....56                                     |
| 4.4   | Molecular weight of the foam obtained from landfill experiment .....65  |
| 4.5   | Summary of the $t$ -test of the coarse crushed foam samples buried in the landfill site with the inorganic nitrate and sulfate added into the topsoil .....66 |
| 4.6   | ANOVA table of the coarse crushed foam sample buried under the topsoil in which the amount of inorganic nitrate varied from 0 to 500 ppm.....68               |
| 4.7   | Summary of the $t$ -test values regarding to the physical form of the foam when soaked in seawater and wastewater under close and open systems .....73        |

## List of Tables (Cont.)

| Table  | Page |
|--|------|
| 4.8 Summary of the <i>t</i> -test values regarding the incubation system, open and close .....           | 73   |
| 4.9 Summary of the <i>t</i> -test values regarding to the differences in the incubated waters.....       | 73   |
| 4.10 ANOVA table of the seawater under the open system.....  | 76   |
| 4.11 ANOVA table of the seawater under the close system .....  | 76   |
| 4.12 Summary of the <i>t</i> -test of the COD for soaked seawater samples in close and open system ..... | 77   |
| 4.13 ANOVA table of the wastewater under the open system.....  | 80   |
| 4.14 ANOVA table of the seawater under the close system .....  | 80   |

## List of Figures

| Figure   | Page |
|--|------|
| 2.1 Evolution of the styrene/ethylbenzene ratio with the time during PS cracking at different temperatures.....  | 7    |
| 2.2 Temperature dependence of the poly(p-methylstyrene) conversion in the presence of different solvents.....  | 8    |
| 2.3 Classification of electromagnetic radiation.....   | 11   |
| 2.4 Solar ultraviolet and visible radiation reaching the earth during the summer in a area with moderate climate.....  | 11   |
| 2.5 Oxidation rate of polyethylene exposed to UV radiation as a function of temperature .....  | 15   |
| 3.1 The standard exposure rack for natural exposure experiment.....  | 21   |
| 3.2 The landfill cell in landfill condition experiment.....  | 23   |
| 3.3 The test chamber of Standard Weatherometer .....   | 29   |
| 4.1 The variation in number average molecular weight and molecular weight distribution of PS and 1% Benzoyl peroxide coated PS foam sample as a function of exposure time in the natural exposure condition..... | 31   |
| 4.2 The comparison between number average molecular weight characterized by GPC and the viscosity average molecular weight obtained from the DV method in natural exposure condition .....                       | 33   |
| 4.3 The colors of PS foam sample in natural exposure condition.....  | 35   |
| 4.4 Change in the molecular weight and molecular weight distribution of Benzoyl peroxide coated PS foam in the accelerated condition .....   | 36   |
| 4.5 Change in the molecular weight and molecular weight distribution of AIBN coated PS foam in the accelerated condition.....  | 38   |
| 4.6 The colors of Uncoated PS foam sample in accelerated condition .....   | 39   |
| 4.7 The colors of Benzoyl peroxide coated PS foam sample in accelerate Condition.....  | 39   |



## List of Figures (Cont.)

| Figure   | Page |
|--|------|
| 4.8 The colors of AIBN coated PS foam sample in accelerate condition .....   | 41   |
| 4.9 Mechanism of photo-oxidation reaction of Polystyrene .....   | 43   |
| 4.10 A plot of number average molecular weight at the equivalent time<br>Between accelerated and natural condition of Uncoated PS foam<br>and 1% Benzoyl peroxide coated PS foam ..... | 45   |
| 4.11 Curve fitting to determine the reaction order and reaction rate<br>constant for 1% AIBN coated PS foam in accelerated condition .....   | 54   |
| 4.12 The molecular weight of 1% AIBN coated PS foam predicted by<br>using the model compare with the molecular weight observed in<br>accelerated condition experiment.....             | 55   |
| 4.13 Effect of accelerator concentration on the reaction order in the open air<br>dumping condition .....  | 58   |
| 4.14 The variation in number average molecular weight of coarse and fine<br>crushed PS foam with the burial time .....   | 60   |
| 4.15 The variation of number average molecular weight of PS foam with<br>the burial time under top soil doped with varied nitrate .....  | 63   |
| 4.16 The variation of number average molecular weight of PS foam with<br>the burial time under top soil doped with varied sulfate .....  | 64   |
| 4.17 The variation of number average molecular weight of PS foam with the<br>soaking time in seawater .....  | 70   |
| 4.18 The variation of number average molecular weight of PS foam with the<br>soaking time in wastewater .....  | 71   |
| 4.19 The COD of seawater .....   | 75   |
| 4.20 The COD of wastewater.....  | 78   |