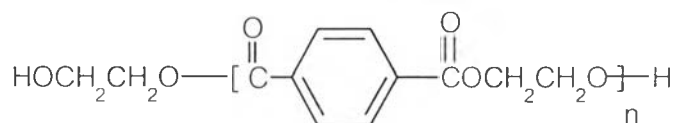


บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 เพท [PET, Poly(ethylene terephthalate)]

เพท คือ พอลิเอสเตอร์แบบเส้นชนิดอิมิตัว จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีความสำคัญทางอุตสาหกรรมชนิดหนึ่ง เพทถูกใช้งานครั้งแรกในรูปของเส้นใยที่เรียกว่า "เส้นใยพอลิเอสเตอร์" โดย วินฟิลด์และดิกสัน (Whinfield & Dickson) พบว่าพอลิเอสเตอร์ที่เตรียมได้มีจุดหลอมตัวสูง และละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ยาก จึงเหมาะสำหรับทำเส้นใยสิ่งทอ และเป็นที่ยุ้จักทางการค้าในชื่อของ แดครอน (Dacron) และเทอร์ลีลีน (Terylene) เพทมีสูตรโครงสร้างดังนี้



การพัฒนาเพทเพื่อใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ เริ่มเมื่อปี ค.ศ. 1970 ในประเทศสหรัฐอเมริกา โดยแรกเริ่มได้ผลิตขึ้นในรูปของขวดน้ำดื่ม ขวดน้ำอัดลม ที่มีทั้งความเหนียว ใส และกันการซึมผ่านของแก๊สได้ดี เพื่อทดแทนบรรจุภัณฑ์ที่ทำจากแก้วและอะลูมิเนียมที่ต้องใช้พลังงานในการผลิตและมีอัตราการแตกสูง ซึ่งบรรจุภัณฑ์จากเพทได้รับการยอมรับอย่างรวดเร็ว และมีปริมาณการใช้งานเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากสมบัติเด่นด้าน

- (1) ความทนแรงกระแทก และการตกกระทบดี จึงปลอดภัยในการใช้งาน
- (2) ความเป็นพิษ
- (3) น้ำหนักเบา
- (4) สามารถป้องกันการซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีแม้ที่ความดันสูง
- (5) ปลอดภัยต่ออาหารที่สัมผัส และไม่ทำให้รสชาติอาหารเสียไป

จากสมบัติของเพทที่เหนือกว่าพลาสติกชนิดอื่นๆ ทำให้มีการนำไปใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์อย่างกว้างขวาง เช่น ผลิตขวดน้ำมันพืช ขวดน้ำดื่ม บรรจุภัณฑ์อาหาร ยา และสารเคมี เป็นต้น¹ แต่เนื่องจากการใช้งานของเพทเป็นแบบใช้แล้วทิ้ง ทำให้ขยะจากขวดเพทมีปริมาณสูง ดังนั้น การย่อยสลายเพทเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ หรือการรีไซเคิลเพท จึงเป็นที่สนใจกันมากทั้งในด้านช่วยลดขยะพลาสติก และยังเป็นการใช้วัตถุดิบอย่างคุ้มค่าอีกด้วย

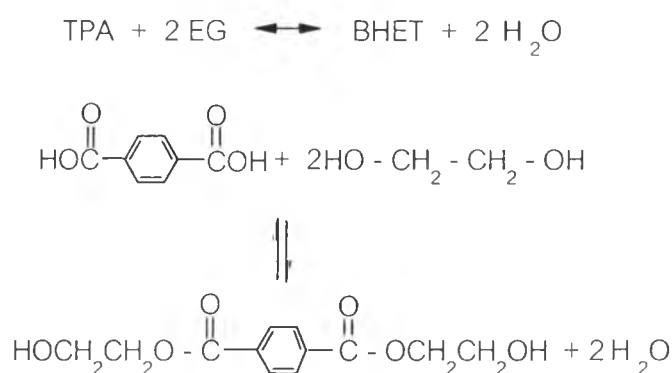
การสังเคราะห์เพท

เพทสังเคราะห์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรง (direct esterification) ระหว่างกรดเทเรพทาลิก (terephthalic acid, TPA) และเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol, EG) หรือจากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเตอร์ (ester interchange) ระหว่างไดเมทิลเทเรพทาเลต (dimethylterephthalate, DMT) และเอทิลีนไกลคอล ซึ่งในทางอุตสาหกรรมนิยมสังเคราะห์จากปฏิกิริยาหลังมากกว่า เนื่องจากไดเมทิลเทเรพทาเลตทำให้บริสุทธิ์ได้ง่ายโดยการกลั่นแบบลดความดันหรือการตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ ยังสามารถละลายได้ดีในเอทิลีนไกลคอล ทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดได้ดีในระยะเริ่มแรกของปฏิกิริยา ในทางตรงกันข้ามกรดเทเรพทาลิกทำให้บริสุทธิ์ได้ยาก และมีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายทั่วไปต่ำ

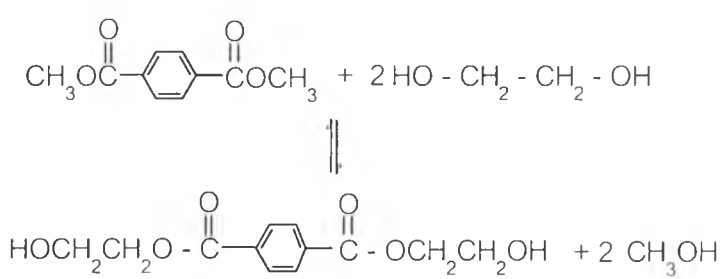
ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เพทประกอบด้วย 2 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นแรก

เป็นการผสมระหว่างเอทิลีนไกลคอล (EG) กับกรดเทเรพทาลิก (TPA) แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 – 200 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยานี้คือ BHET [bis(2-hydroxyethyl)terephthalate] โดยมีน้ำเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้



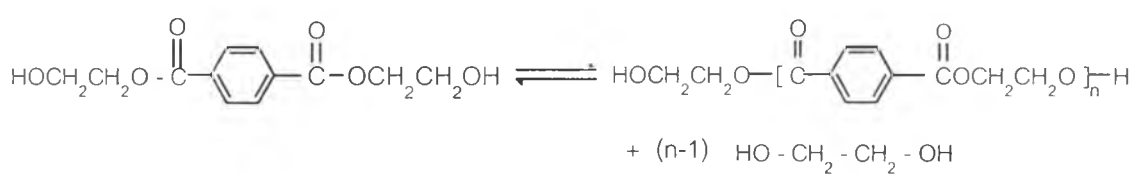
หรือไดเมทิลเทเรพทาเลตทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไกลคอล ซึ่งจะได้เมทานอลเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้



น้ำหรือเมทานอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาจะถูกกำจัดออกไป เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ และใช้เอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไป เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากที่สุด ปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้เป็นปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (solution polymerization)

ขั้นที่สอง

ให้ความร้อนกับของผสมซึ่งได้จากขั้นแรก ที่อุณหภูมิ 270 – 285 องศาเซลเซียส ความดันประมาณ 1 มิลลิเมตรปรอท ผลผลิตจากปฏิกิริยา คือ เพทที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และเอทิลีนไกลคอลเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้



เนื่องจากปฏิกิริยานี้สามารถย้อนกลับได้ จึงต้องกำจัดเอทิลีนไกลคอลออกจากระบบอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเพื่อนำไปใช้งานต่อไป ปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้เป็นปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบหลอมเหลว (melt polymerization)²

2.2 การย่อยสลายเพท³

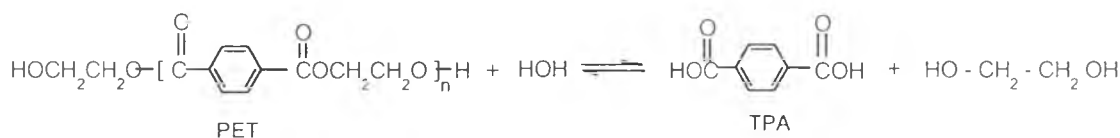
การรีไซเคิลพลาสติกตามความหมายของ ASTM D5033-90 จะเป็นการนำพลาสติกที่ผ่านกระบวนการผลิตหรือที่ผ่านการใช้งานแล้วมาผ่านกระบวนการผลิตเพื่อทำเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติกอีกครั้ง ซึ่งสามารถแบ่งเป็น 4 ประเภท ดังนี้ :

1. Primary recycling เป็นการนำเศษพลาสติกที่เกิดจากกระบวนการผลิตมาผ่านกระบวนการผลิตอีกครั้งเพื่อนำไปใช้ในการทำผลิตภัณฑ์เดิม หรือใกล้เคียง
2. Secondary recycling เป็นการนำผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ใช้แล้วมาผ่านกระบวนการผลิตให้เป็นผลิตภัณฑ์แบบอื่นที่แตกต่างจากการใช้งานครั้งแรก ซึ่งมักพบว่ามีความพลาสติกชนิดอื่นปนเปื้อนอยู่เป็นจำนวนมาก
3. Tertiary recycling เป็นการนำขยะพลาสติกมาใช้ผลิตสารเคมีพื้นฐานทั่วไป โดยมุ่งเน้นขยะพลาสติกจากแหล่งชุมชน หรือขยะพลาสติกที่ผ่านการคัดแยก ซึ่งกระบวนการที่ใช้มักเป็นกระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis process) และกระบวนการไฮโดรไลซิส (hydrolysis process)
4. Quaternary recycling เป็นการนำพลังงานที่ได้จากการเผาขยะพลาสติกมาใช้

เพทจัดเป็นพลาสติกที่นิยมนำกลับมาใช้ใหม่ในรูปแบบต่างๆ มากที่สุด ซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นบรรจุภัณฑ์พวกขวดน้ำดื่มที่มีอัตราการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง นอกจากนี้จะเป็นพวกฟิล์มหรือบรรจุภัณฑ์อื่นๆ ที่ทำจากเพท

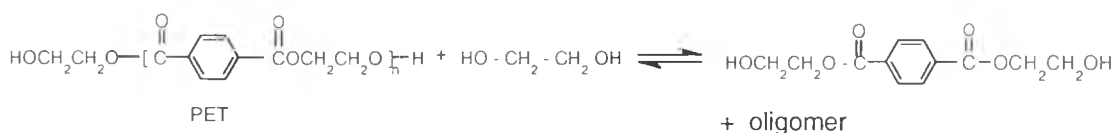
การรีไซเคิลเพทมีทั้งแบบทางกายภาพ และทางเคมี ซึ่งการรีไซเคิลทางกายภาพจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของเพท แต่จำเป็นต้องแยกประเภทและทำความสะอาด ก่อนที่จะนำกลับมาใช้เป็นวัตถุดิบใหม่ สำหรับการรีไซเคิลทางเคมีจัดเป็นเทคโนโลยีที่ได้ถูกพัฒนาขึ้นมา เพื่อเปลี่ยนพลาสติกให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตสารเคมีต่างๆ รวมทั้งพอลิเมอร์ได้อีกด้วย การรีไซเคิลทางเคมีเป็นกระบวนการที่ไม่จำเป็นต้อง คัดแยกพลาสติก เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีที่ใช้จะเกิดกับพลาสติกแต่ละชนิดอยู่แล้ว ซึ่งผลผลิตที่ได้สามารถนำไปกลั่นลำดับส่วนเพื่อแยกสารโมเลกุลเล็กชนิดต่างๆ ออกจากกัน^{3,4}

การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ภาวะที่รุนแรงในการดำเนินปฏิกิริยา การแยกผลผลิตที่ได้จากเอทิลีนไกลคอล ซึ่งการย่อยสลายจะเป็นไปตามสมการต่อไปนี้



3. ปฏิกิริยาไกลโคไลซิส (glycolysis reaction)

การย่อยสลายขวดเพทด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิสเป็นการนำไกลคอล เช่น เอทิลีนไกลคอล และโพรพิลีนไกลคอล เป็นต้น มาใช้เป็นสารย่อยสลาย ที่อุณหภูมิ 180 – 200 องศาเซลเซียส ผลที่ได้จากปฏิกิริยา คือ BHET และโอลิโกเมอร์ (2 – 10 mers)



Vaidya และ Nadkarni⁶ ได้ทำการย่อยสลายเพทด้วยโพรพิลีนไกลคอลในอัตราส่วนต่างๆ กัน และใช้ซิงก์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เพื่อนำไปใช้สังเคราะห์พอลิเอสเตอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัวต่อไป ผลที่ได้จากย่อยสลายส่วนใหญ่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ ไดเมอร์ และไตรเมอร์

Chen และคณะ⁷ ได้ทำการย่อยสลายเพทด้วยเอทิลีนไกลคอลปริมาณมากเกินไป และใช้ซิงก์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลามากกว่า 8 ชั่วโมง ซึ่งผลที่ได้จากย่อยสลายส่วนใหญ่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ ไดเมอร์ และไตรเมอร์

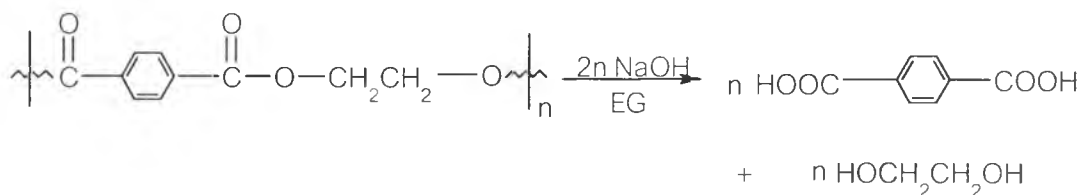
Orbay และคณะ⁸ ได้ทำการย่อยสลายเพทด้วยเอทิลีนไกลคอล หรือโพรพิลีนไกลคอลโดยใช้ซิงก์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้โซลีนเป็นตัวทำละลาย อุณหภูมิที่ดีที่สุด คือ 220 องศาเซลเซียส ซึ่งผลที่ได้จากย่อยสลายส่วนใหญ่ประกอบด้วย BHET 80% และ dimer 20%

Campanelli และคณะ⁹ ได้ศึกษาอัตราการหลอมเหลวของเพทกับเอทิลีนไกลคอล ภายใต้ความดันและอุณหภูมิ พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับอุณหภูมิ ความเข้มข้นของเอทิลีนไกลคอล และหมู่เอสเทอร์ในสายโซ่พอลิเมอร์

Mangeng และ Sangwook¹⁰ ได้นำโพลิโเมอร์ที่ได้จากกระบวนการไกลโคไลซิสไปทำปฏิกิริยากับมาลิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride) เกิดเป็นพอลิเอสเทอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัว

ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ดีคอมโพสิชัน (alkali decomposition)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิ และความดันสูง ข้อดีของวิธีนี้ คือ สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกันได้ง่าย และได้เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสูงในระยะเวลาอันสั้น ดังสมการต่อไปนี้

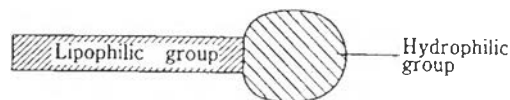


Shukla และ Mathur¹¹ ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์ กับเส้นใยพอลิเอสเทอร์ 2 ชนิด คือ เพท และ PBT (polybutylene terephthalate) โดยพบว่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปของเพทจะมากกว่าของ PBT

Oku และคณะ¹² ได้ทำการย่อยสลายเพทด้วยของผสมระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ และเอทิลีนไกลคอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที สารละลายเอทิลีนไกลคอลสามารถนำไปกลั่นและนำกลับมาใช้ใหม่ได้

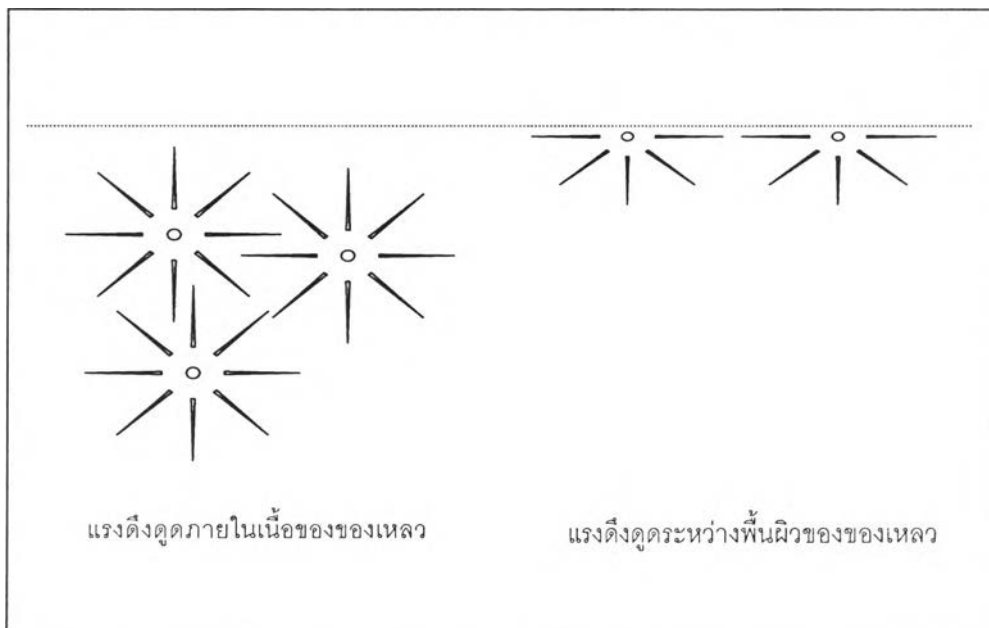
2.3 สารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิว (surfactant หรือ surface active agents หรือ amphiphiles) เป็นสารเคมีที่ประกอบด้วยโครงสร้างสองส่วน คือ ส่วนที่มีขั้วหรือละลายในน้ำ (hydrophilic group) และส่วนที่ไม่มีขั้วหรือละลายในน้ำได้น้อย (lipophilic group) แต่จะละลายในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยเมื่อสารลดแรงตึงผิวละลายในน้ำจะหันส่วนที่มีขั้วเข้าหาน้ำ และหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าหาอากาศหรือน้ำมัน



รูปที่ 2.1 โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว

โมเลกุลของสารภายในเนื้อของของเหลวจะมีแรงดึงดูดกันทุกทิศทาง แต่โมเลกุลของสารที่บริเวณพื้นผิวจะมีแรงดึงดูดไม่ครบทุกทิศทาง ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ทำให้เกิดความไม่สมดุลของแรงที่กระทำจึงเกิดเป็นพลังงานอิสระที่พื้นผิว (free energy) ขึ้น สารต่างๆ จึงพยายามลดพลังงานอิสระดังกล่าวเพื่อให้มีเสถียรภาพที่ดี โดยทำการดูดซับโมเลกุลหรือไอออนของสารอื่นไว้ที่พื้นผิว



รูปที่ 2.2 แสดงทิศทางของแรงที่กระทำต่อโมเลกุลของของเหลว

2.3.1 แรงตึงผิว (Surface Tension)

แรงตึงผิว คือ แรงที่ทำให้พื้นผิวของของเหลวแผ่ขยายออกไป 1 เซนติเมตร แรงตึงผิวจึงมีหน่วยเป็น แรง/ความยาว เช่น ไดน์/เซนติเมตร (dyne/cm.) หรือ นิวตัน/เมตร

ปัจจัยที่มีผลต่อแรงตึงผิว

1. อุณหภูมิ
2. ความเข้มข้นของตัวถูกละลาย
3. โครงสร้างของสาร
4. อายุในการเก็บของสารละลายในน้ำ

สารลดแรงตึงผิวเมื่อละลายน้ำ โมเลกุลจะหันส่วนที่มีขั้วเข้าหาน้ำ และส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าหาอากาศ ซึ่งแรงตึงผิวของส่วนที่ไม่มีขั้วจะต่ำกว่าแรงตึงผิวของน้ำ จึงทำให้แรงตึงผิวลดลง

2.3.2 สมการของ Gibb

เป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวของตัวถูกละลายและแรงตึงผิว ดังสมการที่ 2.1

$$\Gamma = (-C / RT) \times (d\gamma / dC) \quad \text{----- (2.1)}$$

เมื่อ Γ = surface excess (โมล/ตารางเซนติเมตร)

C = ค่าความเข้มข้นของตัวถูกละลาย (โมล/ลิตร)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส ($8.314 \times 10^7 \text{ molJ}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T = อุณหภูมิ (องศาเคลวิน)

$(d\gamma / dC)$ = การเปลี่ยนแปลงแรงตึงผิวเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวถูกละลาย

สมการที่ (2.1) ใช้กับสารละลายเจือจางที่มีความเข้มข้นต่ำกว่าความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤต (critical micelle concentration, CMC)

จาก

$$\begin{aligned} dC / C &= d \ln C \\ &= 2.303 d \log C \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น

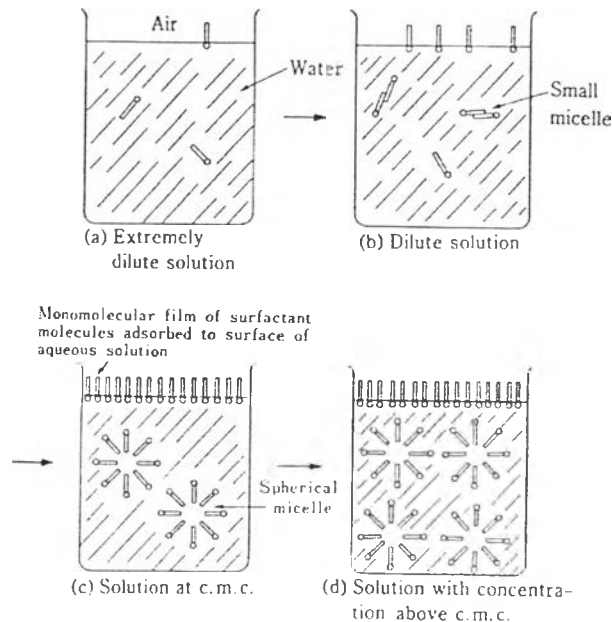
$$\Gamma = - [1 / (2.303 \times RT)] \times (d\gamma / d \log C) \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log C$ และ γ จะมีความชันของกราฟ เท่ากับ $-\Gamma RT$ ที่ความเข้มข้นหนึ่งๆ จะได้

$$\Gamma = - (\text{ความชันของกราฟ}) / (2.303 \times RT) \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

ค่า surface excess (Γ) คือ ปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของสารบริเวณพื้นผิว มีมากกว่าภายในเนื้อของของเหลว ซึ่งพฤติกรรมของสารลดแรงตึงผิว โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว จะเคลื่อนที่จากภายในเนื้อของสารละลายไปเรียงตัวที่บริเวณพื้นผิวของสารละลาย ทำให้ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่บริเวณพื้นผิวมีมากกว่าภายในสารละลาย พฤติกรรมนี้ทำให้เกิดการดูดซับทางบวก (positive adsorption) ของสารลดแรงตึงผิว

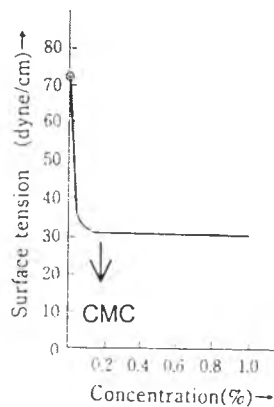
2.3.3 ความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤต (critical micelle concentration, CMC)



รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวและค่า CMC

CMC คือ ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่ทำให้โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวเริ่มสร้างไมเซลล์

พฤติกรรมการสร้างไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิวสามารถอธิบายได้ดังนี้ คือ สารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นต่ำ โมเลกุลจะไม่สามารถอยู่ระหว่างพื้นผิวของอากาศกับน้ำได้ (รูป 2.3a) อากาศจึงสัมผัสกับน้ำโดยตรง แรงตึงผิวของของเหลวจึงสูง และเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ แรงตึงผิวจะค่อยๆ ลดลง (รูป 2.4) เนื่องจากโมเลกุลจะเรียงตัวโดยหันส่วนที่มีขั้วเข้าหาน้ำ และส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าหาอากาศ จนกระทั่งเปลี่ยนผิวสัมผัสจากน้ำ-อากาศ เป็นผิวสารลดแรงตึงผิว(น้ำมัน)-อากาศ ซึ่งแรงตึงผิวของไฮโดรคาร์บอนจะต่ำกว่าแรงตึงผิวของน้ำ (รูปที่ 2.3b) จึงทำให้แรงตึงผิวของน้ำลดลง เมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวสูงถึงความเข้มข้นหนึ่ง โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวภายในสารละลายจะเริ่มสร้างไมเซลล์ (รูปที่ 2.3c) ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่เริ่มเกิดไมเซลล์ เรียกว่า ความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤต (CMC) ความเข้มข้นที่มากกว่า CMC แรงตึงผิวจะคงที่เนื่องจาก พื้นผิวอากาศสัมผัสกับน้ำหมดไป ดังนั้น ที่ความเข้มข้นสูงกว่า CMC จึงมีเพียงไมเซลล์ที่เพิ่มขึ้นในน้ำเท่านั้น (รูปที่ 2.3d)



รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงตึงผิวและความเข้มข้นของสารละลาย

2.3.4 ประโยชน์ของสารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิวมีการใช้ประโยชน์หลายอย่าง เช่น

1. สารทำให้เปียก (wetting agents)
2. สารซักฟอก (detergents)
3. อิมัลซิฟายเออร์ (emulsifier)
4. สารช่วยละลาย (solubilizing agents)
5. สารช่วยกระจายตัว (dispersing agents)
6. สารทำให้เกิดฟอง (foaming agents)

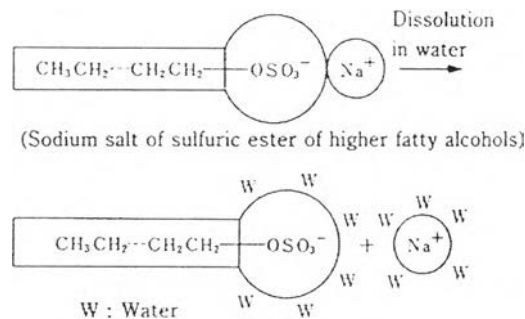
2.3.5 การแบ่งชนิดของสารลดแรงตึงผิว

แบ่งตามโครงสร้างทางเคมี

1. สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ (anionic surfactants)
2. สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก (cationic surfactants)
3. สารลดแรงตึงผิวแอมโฟเทอริก (amphoterik surfactants)
4. สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (nonionic surfactants)

(1) สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ

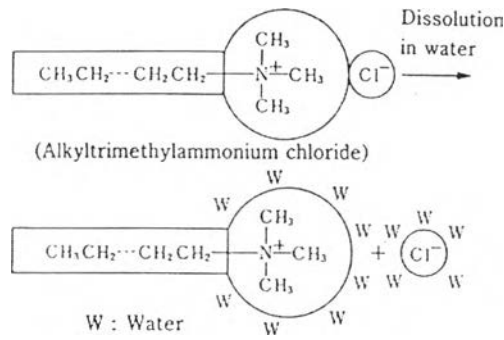
สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ คือ สารลดแรงตึงผิวซึ่งละลายน้ำแล้วแตกตัวเป็นไอออนลบ เนื่องจากโมเลกุลประกอบด้วยหมู่ที่มีความสามารถแตกตัวเป็นไอออนลบได้ เช่น หมู่คาร์บอกซิล หมู่ซัลเฟตและหมู่ซัลโฟเนต แบ่งเป็น 3 ชนิด คือ สบู่ สารประกอบซัลเฟต และสารประกอบซัลโฟเนต



รูปที่ 2.5 สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ

(2) สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก

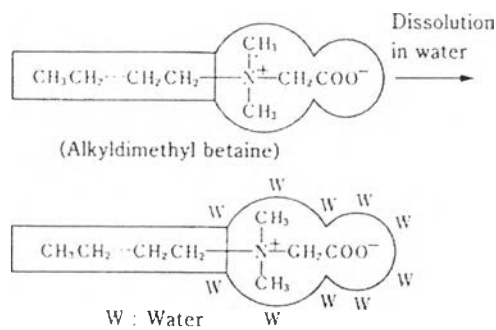
สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก คือ สารลดแรงตึงผิวซึ่งละลายน้ำแล้วแตกตัวเป็นไอออนบวก แบ่งเป็น 2 ชนิด คือ เกลือของเอมีน และเกลือของควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (quaternary ammonium salt)



รูปที่ 2.6 สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก

(3) สารลดแรงตึงผิวชนิดแอมโฟเทอริก

สารลดแรงตึงผิวชนิดแอมโฟเทอริก คือ สารลดแรงตึงผิวที่โมเลกุลมีทั้งประจุบวกและประจุลบ โดยการแตกตัวจะขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย กล่าวคือ ถ้าค่า pH สูงจะให้ประจุลบ และค่า pH ต่ำจะให้ประจุบวก แต่ที่ pH มีค่าใกล้เคียงหรือเป็นกลาง (pH เท่ากับ 7) จะเรียกว่า สวิตเทอร์ไอออน (zwitterion) เช่น $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$ (sulfobetaine)

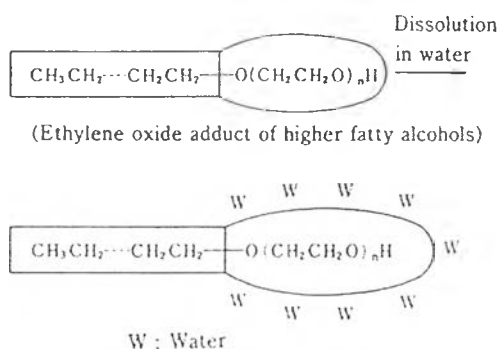


รูปที่ 2.7 สารลดแรงตึงผิวชนิดแอมโฟเทอริก

(4) สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ

สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ คือ สารลดแรงตึงผิวซึ่งละลายน้ำจะไม่แสดงประจุโมเลกุลของสารประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำและส่วนที่ขชอบน้ำมันในอัตราส่วนต่างๆ กัน ทำให้มีความสามารถในการละลายน้ำได้ต่างกัน โดยใช้ค่า HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) เป็นดัชนีบอกการละลายน้ำของสาร สารลดแรงตึงผิวที่มีค่า HLB ต่ำ จะละลายน้ำได้น้อย แต่ละลาย

ได้ดีในน้ำมัน ถ้ามีค่า HLB สูง จะละลายน้ำได้ดี แต่ไม่ละลายในน้ำมัน เป็นต้น เช่น $\text{RCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ (monoglyceride of long-chain fatty acid)



รูปที่ 2.8 สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ

สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้เป็นที่นิยมใช้มากกว่ากลุ่มอื่น เพราะมีข้อดี คือ

- เป็นสารที่มีฤทธิ์เป็นกลาง จึงไม่ระคายเคือง
- ผสมกับสารได้หลายชนิด เพราะไม่มีประจุ
- ไม่มีพิษ
- เมื่อใช้เป็นอิมัลซิฟายเออร์ ทำให้เกิดอิมัลชันที่มีความหนืดช่วงกว้าง และทำให้เกิดอิมัลชันชนิดน้ำกระจายในน้ำมัน หรือน้ำมันกระจายในน้ำก็ได้แล้วแต่การผสม^{13 14 15}

ค่า HLB

ในปี ค.ศ. 1950 W.C Griffin ได้ตั้งระบบ HLB ขึ้น โดยตั้งสมมุติฐานว่าโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวประกอบด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนที่มีขั้ว และส่วนที่ไม่มีขั้ว

ค่า HLB คือ อัตราส่วนระหว่างส่วนที่ละลายน้ำ และส่วนที่ละลายน้ำมัน โดยแบ่งสารออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ละลายน้ำมีค่า HLB มากกว่า 10 และกลุ่มที่ละลายในน้ำมันมีค่า HLB 1 – 10

ตารางที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า HLB กับประโยชน์ของสารลดแรงตึงผิว¹⁵

HLB	ประโยชน์ของสารลดแรงตึงผิว
3 – 6	อิมัลซิฟายเออร์ชนิดน้ำมันกระจายในน้ำมัน
7 – 9	สารทำให้เปียก (wetting agent)
8 – 15	อิมัลซิฟายเออร์ชนิดน้ำมันกระจายในน้ำ
13 - 15	สารซักฟอก (detergent)
15 – 18	สารช่วยการละลาย (solubilizing agent)

Ismail¹⁶ ทำการสังเคราะห์สารลดแรงตึงผิวชนิดพอลิยูรีเทนจากโพลูอินไดไอโซไซยาเนต (Toluenediisocyanate, TDI) พอลิเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol, PEG) และเอทิลีน-ไกลคอล (ethylene glycol, EG) ทั้งในสภาพที่มีน้ำมันละหุ่ง และไม่มีน้ำมันละหุ่ง พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นมีสมบัติของสารลดแรงตึงผิวที่ดี คือ การเกิดฟอง การเปียก และทำให้อิมัลชันที่เกิดขึ้นมีเสถียรภาพ

Ajthkumar, Kansara และ Patel¹⁷ ทำการศึกษาพฤติกรรมทางจลศาสตร์ของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่างน้ำมันละหุ่งและพอลิยูรีเทนพอลิเมอร์ โดยใช้ไดบัวทิลทินไดลอรเตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ที่อุณหภูมิ 30 – 50 องศาเซลเซียส อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจนกระทั่งถึง 1.7×10^{-3} โมล

Touhami และคณะ¹⁸ ทำการศึกษาแรงกระทำระหว่างพอลิเมอไรต์ และสารลดแรงตึงผิวโดยพอลิเมอไรต์ที่ใช้คือ PEG และสารลดแรงตึงผิวที่ใช้คือ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate) พบว่าในระบบพอลิเมอไรต์-สารลดแรงตึงผิว พฤติกรรมของแรงตึงผิวจะแบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ ช่วงมอนอเมอร์ ช่วงสารประกอบเชิงซ้อนของพอลิเมอไรต์-สารลดแรงตึงผิว และช่วงไมเซลล์ และหากมีการเพิ่มความเข้มข้นของ PEG จะทำให้ค่าไมเซลล์วิกฤติ (C.M.C) ของสารละลายเพิ่มขึ้นแต่ไม่ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอไรต์

2.4 สารเคลือบผิว (Surface Coating)

2.4.1 วัตถุประสงค์ของการเคลือบผิว

สารเคลือบผิวได้เข้ามามีบทบาทอย่างมากในชีวิตประจำวันของมนุษย์ในปัจจุบัน ทั้งนี้ วัตถุประสงค์ของสารเคลือบผิวมีด้วยกัน 2 ประการ คือ

(1) เพื่อป้องกันพื้นผิววัสดุจากมลภาวะต่างๆ สารเคลือบผิวช่วยให้ผิวหน้าของวัสดุที่ถูกเคลือบมีความทนทานต่ออากาศ น้ำ และสารเคมีต่างๆ นอกจากนี้ยังช่วยให้ผิวหน้าของวัสดุมีความแข็งแรงขึ้น ทนต่อการขีดสี และมีอายุการใช้งานนานขึ้น

(2) เพื่อตกแต่งให้แลดูสวยงาม เช่น เพื่อให้มีความเงา หรือเพื่อให้เกิดสี

2.4.2 ประเภทของสารเคลือบผิว

สารเคลือบแบ่งออกเป็น 3 ประเภท คือ

- (1) **สี (Paint)** หมายถึง สารที่มีส่วนผสมของผงสี (pigment) สารยึด (binder) หรือสิ่งนำสี (vehicle) ตัวทำละลาย และสารเติมแต่ง
- (2) **วาร์นิช (Varnish)** คือ สารเคลือบผิวที่ประกอบด้วยสารยึดเพียงอย่างเดียว
- (3) **แลกเกอร์ (Lacquer)** ได้แก่ สารละลายซึ่งได้จากการนำเรซินหรือสารยึดมาละลายในตัวทำละลายอินทรีย์

2.4.3 การเกิดฟิล์ม (film formation)

กระบวนการเกิดฟิล์ม คือ การที่สารเคลือบผิวเปลี่ยนสภาพจากของเหลวไปเป็นแผ่นฟิล์มที่ติดแน่นบนพื้นผิวที่ถูกเคลือบ สามารถแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน คือ

(1) **แอปพลิเคชัน (application)** เป็นการนำสารเคลือบผิวไปเคลือบผิวหน้า หรือทำให้ผิวหน้าของวัสดุเกิดเป็นฟิล์มบางๆ ขึ้น การทำอาจใช้แปรง ลูกกลิ้ง การพ่น หรือการจุ่มก็ได้

(2) **ฟิกเซชัน (fixation)** เป็นการทำให้ฟิล์มติดแน่นไม่หลุดออกจากผิวหน้า และไม่เกิดเป็นชั้นของฟิล์มที่ไม่ต้องการ กรณีที่สารเคลือบผิวมีตัวทำละลายอินทรีย์เป็นส่วนประกอบ การเกิดฟิล์มในขั้นฟิกเซชันจะเกิดโดยการระเหยของตัวทำละลาย หรือถ้าสารเคลือบเป็นระบบลาเท็กซ์ (latex system) ขั้นตอนฟิกเซชัน จะเกิดโดยอาศัยการระเหยของน้ำ

(3) การบ่ม (curing) เป็นการทำให้ฟิล์มที่ผ่านขั้นตอนการฟีกเซชันแล้วมีความทนทานดีขึ้น ซึ่งอาจทำได้โดยใช้แสง ความร้อน หรืออากาศ เปลี่ยนสภาพจากของเหลวเป็นฟิล์มแห้งแข็งที่มีความทนทานดีขึ้น หรือการนำเคลือบ (enamel) ที่ทำจากการนำพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมเซตไปอบ ก็เป็นวิธีการบ่มอีกวิธีหนึ่ง

กระบวนการเกิดฟิล์มของสารเคลือบผิวบางชนิดไม่จำเป็นต้องมี 3 ขั้นตอนเสมอไป เช่น แล็กเกอร์มีขั้นตอนฟีกเซชันและการบ่มรวมกันโดยอาศัยการระเหยของตัวทำละลายระหว่างการอพพลีเคชัน เป็นต้น

2.4.4 การแห้งของสารเคลือบผิว

สารเคลือบผิวจะแห้งโดยกรรมวิธีต่างๆ กันได้ 2 แบบ คือ

(1) การแห้งทางกายภาพ (physical drying) กระบวนการแห้งตัวของฟิล์มเกิดจากการระเหยของตัวทำละลาย กลายเป็นฟิล์มที่ยึดติดกับผิวหน้าด้วยพันธะทุติยภูมิอย่างอ่อนๆ ฟิล์มที่ได้ยังคงละลายได้ง่ายในตัวทำละลายของมัน

(2) การแห้งทางเคมี (chemical drying) ฟิล์มที่ได้โดยวิธีนี้จะยึดติดกับผิวของวัสดุที่ถูกเคลือบด้วยพันธะปฐมภูมิ จากการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง ดังนั้นฟิล์มที่ได้จึงทนต่อตัวทำละลาย

การแห้งตัวด้วยวิธีทางเคมีอาจเกิดจาก

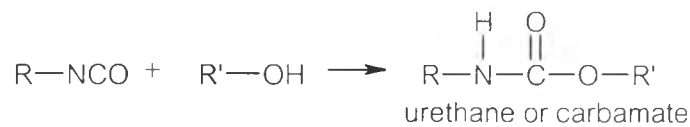
- การแห้งโดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นการทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนในอากาศ จนเกิดเป็นฟิล์มแห้งแข็ง การแห้งโดยวิธีนี้อาจเร่งให้แห้งเร็วขึ้นโดยการเติมสารเร่งแห้ง

- การแห้งโดยการเกิดปฏิกิริยาเคมี เกิดจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างโมเลกุลของสารยึด โดยไม่มีแก๊สออกซิเจนเข้ามาเกี่ยวข้อง ถ้าปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิห้องเรียกสารเคลือบผิวชนิดนี้ว่าสารเคลือบผิวชนิดบ่มเย็น เช่น พอลิยูรีเทนเรซิน เป็นต้น แต่ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงเรียกว่า สารเคลือบผิวชนิดอบ¹⁹

2.5 สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน (Polyurethane Coatings)

พอลิยูรีเทนมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า พอลิคาร์บาเมต (polycarbamate) เป็นอนุพันธ์เอสเทอร์แอมิดของกรดคาร์บาไมก, $R_2HNCOOH$ พอลิเมอร์ชนิดนี้มีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นสารเคลือบผิว อีลาสโตเมอร์ เส้นใย หรือโฟมชนิดแข็งและยืดหยุ่น เป็นต้น

พอลิยูรีเทนประกอบด้วย พันธะยูรีเทน (urethane linkage) $-NHCOO-$ อยู่ในโมเลกุล ซึ่งได้จากปฏิกิริยาระหว่างได- หรือพอลิไอโซไซยาเนต (di- or polyisocyanate) กับได- หรือพอลิแอล (di- or polyol) เช่น polyester หรือ polyether polyol ดังสมการ

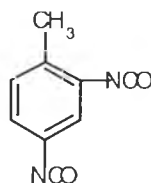


ในงานเคลือบผิวสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนตัวหนึ่งจะต้องมีหมู่ฟังก์ชันอย่างน้อยเท่ากับ 3 ซึ่งโดยส่วนมากเป็นหมู่ไฮดรอกซิล

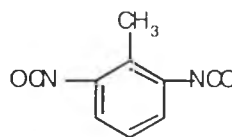
2.5.1 ปฏิกิริยาเคมี

หมู่ไอโซไซยาเนต, $N=C=O$ จะเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบที่มีไฮโดรเจนที่ว่องไว (active hydrogen) โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับ ธรรมชาติของสาร และ steric hindrance โดยในอุตสาหกรรมเคลือบผิว ไอโซไซยาเนตที่นิยมใช้มี 2 ชนิด คือ โทลูอินไดไอโซไซยาเนต (toluene diisocyanate ; TDI) และเมทิลีนบิสฟีนิล -4,4-ไดไอโซไซยาเนต (methylene bisphenyl -4,4-diisocyanate; MDI) โดย TDI ผลิตง่ายและราคาถูกกว่า

TDI ที่ใช้ในทางการค้ามี 2 ประเภท คือ TDI 80 / 20 และ TDI 60 / 40 ซึ่งตัวเลขที่ตามหลังแสดงอัตราส่วนร้อยละของการผสมระหว่าง 2,4-TDI และ 2,6-TDI isomer ตามลำดับ ดังสูตรโครงสร้าง

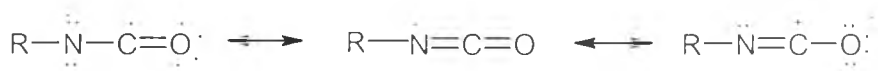


Toluene 2,4-diisocyanate
(2,4-TDI)



Toluene 2,6-diisocyanate
(2,6-TDI)

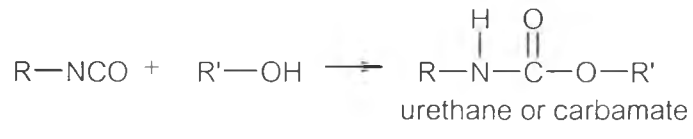
ไอโซไซยาเนตสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารอื่นได้ง่าย เนื่องจากความมีขั้ว และมีโครงสร้างเรโซแนนซ์ (resonance structure)



ปฏิกิริยาของไอโซไซยาเนต

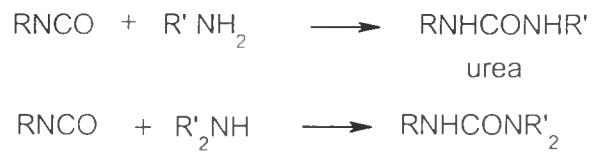
1. แอลกอฮอล์

โดยทั่วไปพอลิไอโซไซยาเนตของการผลิตสูตรสี่จะเกิดปฏิกิริยากับพอลิแอล ซึ่งทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิยูรีเทน



2. เอมีน

เมื่อทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตจะได้อยูเรียดังสมการ



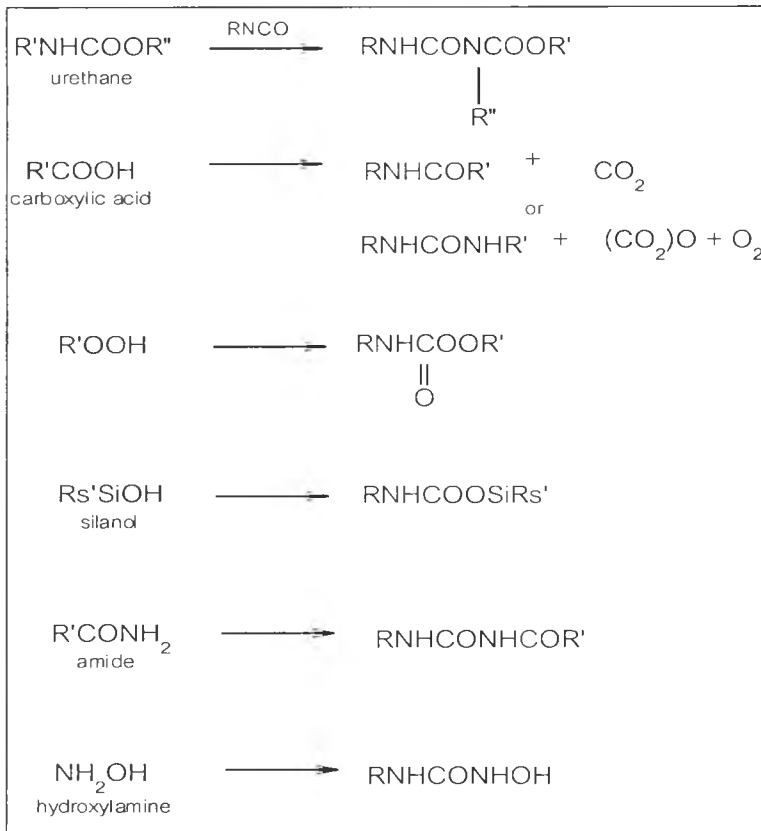
3. น้ำ

ผลิตภัณฑ์เริ่มต้นจะได้กรดคาร์บาไมกซึ่งไม่เสถียรจะแตกตัวต่อได้เอมีนองศาที่ 1 (primary amine) และคาร์บอนไดออกไซด์ดังสมการ



4. อื่นๆ^{20,21}

ตารางที่ 2.2 แสดงการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับสารประกอบที่มี active hydrogen



2.5.2 สมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน

1. พันธะยูรีเทนเกิดไฮโดรลิซิสได้ยาก จึงทนต่อน้ำ และกรดได้ดี
2. फिल्मของพอลิยูรีเทนจะทนต่อตัวทำละลายอินทรีย์ โดยเฉพาะตัวทำละลายอะโรมาติก และคลอรีเนตไฮโดรคาร์บอน นอกจากนี้ ยังทนต่อน้ำมันด้วย
3. फिल्मของพอลิยูรีเทนซึ่งผ่านการบ่มเต็มที่แล้วจะมีแรงยึดผิวหน้าดี มีความทนต่อการขีดสีสูง มีความเหนียว และทนทานต่อลมฟ้าอากาศได้ดี
4. สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน ซึ่งมีอะโรมาติกไอโซไซยานาตเป็นองค์ประกอบจะขึ้นเหลืองง่ายเมื่อถูกแสงอัลตราไวโอเล็ต และจะขึ้นเหลืองง่ายขึ้นถ้าโมเลกุลมีกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัว เนื่องจากสามารถเกิดเป็นเปอร์ออกไซด์กับออกซิเจนได้ เปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะไปออกซิไดซ์หมู่อะโรมาติกให้เกิดเป็นสารสีเหลือง

5. สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน ซึ่งมีพอลิออลเป็นส่วนประกอบจะมีผลต่อสมบัติทางเคมี และโครงสร้างของสารเคลือบผิวที่ได้ด้วย โดยพอลิออลชนิดพอลิอีเทอร์จะให้สมบัติทางด้านความต้านทานสารเคมีดี แต่จะไม่ทนน้ำ หากเป็นชนิดพอลิเอสเทอร์ จะมีความต้านทานต่อน้ำได้ดีกว่าสารเคมี และถ้าโมเลกุลมีสายโซ่ตรงยาวจะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความยืดหยุ่นดี หากโมเลกุลมีสายโซ่สั้น และเป็นกิ่งจะให้สารเคลือบผิวที่มีความแข็งและทนทานต่อสารเคมีดี¹⁹

2.5.3 การใช้งานของพอลิยูรีเทน

พอลิยูรีเทนใช้งานในตลาดที่เป็น high – performance coating ซึ่งมีการใช้งานได้หลากหลายตามสมบัติที่ต้องการ เช่น

- อุตสาหกรรมเครื่องยนต์
- อุตสาหกรรมเคลือบไม้
- อุตสาหกรรมเฟอร์นิเจอร์

2.5.4 พอลิยูรีเทนสูตรน้ำ

ปัจจุบันได้มีการสนใจผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ทำให้อุตสาหกรรมเคลือบผิวหันมาใช้น้ำแทนตัวทำละลายอินทรีย์ พอลิยูรีเทนสูตรน้ำจึงเกิดขึ้นครั้งแรกในปลายปี ค.ศ.1960 ในรูปแบบของการกระจายตัวของพอลิยูรีเทนสูตรน้ำ (aqueous polyurethane dispersion) ความคิดแรกในการผลิตพอลิยูรีเทนสูตรน้ำ คือ การผลิตพอลิเมอร์ที่มีจำนวนหมู่ที่ชอบน้ำสูง เพื่อที่จะสามารถละลายน้ำได้ แต่ไม่สามารถใช้ในอุตสาหกรรมได้จริง ปลายปี ค.ศ.1960 มีการใช้พอลิยูรีเทนไอโอโนเมอร์ (ionomer polyurethane) เพื่อให้เกิดการกระจายตัวได้ง่ายในตัวกลางที่เป็นน้ำ โดยหมู่ไอออนิกในส่วนที่ชอบน้ำในสายโซ่หลักของพอลิเมอร์จะทำหน้าที่เป็นตัวแทนของเสถียรภาพ

ในปัจจุบันพอลิยูรีเทนสูตรน้ำมีการใช้งานมากขึ้นในอุตสาหกรรมเคลือบผิว สามารถดึงดูดความสนใจ เพราะเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและทำให้โรงงานมีสุขวิทยาที่ดี เป็นที่ต้องการของตลาดสำหรับวัสดุสูตรน้ำที่มีการใช้งานเฉพาะ

การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนสูตรน้ำที่นิยมแบ่งเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

1. การกระจายตัวของพอลิยูรีเทนสูตรน้ำ (polyurethane dispersions) โดยการทำให้โครงสร้างพอลิยูรีเทนมีประจุในลักษณะเป็นไอออนอเมอร์ (ionomer) ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 4 ชนิด คือ

- การกระจายตัวของพอลิยูรีเทนชนิดประจุบวก
(Cationic polyurethane dispersions)
- การกระจายตัวของพอลิยูรีเทนชนิดประจุลบ
(Anionic polyurethane dispersion)
- การกระจายตัวของพอลิยูรีเทนชนิดไม่มีประจุ
(Non-ionic polyurethane dispersion)
- การกระจายตัวของพอลิยูรีเทนชนิดไม่มีประจุ / มีประจุ
(Non – ionic / ionic polyurethane)

2. พอลิยูรีเทนสูตรน้ำด้วยกระบวนการอิมัลชัน (emulsion polyurethane)^{20,21,22}

2.6 อิมัลชัน (Emulsion)

อิมัลชัน เป็นระบบที่ประกอบด้วยของเหลว 2 เฟสที่ไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน โดยของเหลวเฟสหนึ่งจะถูกอิมัลซิฟายหรือถูกทำให้กระจายในลักษณะของหยดเล็กๆ โดยอาศัยอิมัลซิฟายเออร์ (emulsifier) อยู่ในของเหลวอีกเฟสหนึ่ง ของเหลวเฟสหลังนี้จะล้อมรอบของเหลวเฟสแรกทุกหยด และเรียกของเหลวเฟสแรกว่า เฟสภายใน (internal, inner or disperse phase) ส่วนของเหลวเฟสหลังเรียกว่า เฟสภายนอก (external, outer or continuous phase)

โดยทั่วไปหยดของเฟสภายในอาจทำให้มีขนาดต่างๆ กันได้ตั้งแต่เล็กกว่า 0.05 ไมครอน จนถึง 25 ไมครอน ซึ่งขนาดหยดอนุภาคของเฟสภายในนี้มีผลต่อการกระจายแสงได้ต่างกัน จึงทำให้อิมัลชันมีลักษณะภายนอกที่มองเห็นได้แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ลักษณะภายนอกที่มองเห็นของอิมัลชันซึ่งแปรตามขนาดของหยดอนุภาคเฟสภายใน

ขนาดหยดอนุภาคเฟสภายใน (ไมครอน)	ลักษณะอิมัลชันที่มองเห็น
< 0.05	โปร่งใส (transparent)
0.05 – 0.10	ขุ่น หรือโปร่งแสง (translucent)
0.10 – 1.00	สีขาวอมฟ้า
> 1.00	ขุ่นขาวทึบ

2.6.1 ชนิดของอิมัลชัน

การแบ่งชนิดของอิมัลชันมีหลายวิธีขึ้นกับสิ่งที่ใช้เป็นมาตรฐานในการแบ่ง ดังนี้

1. ใช้ขนาดของเฟสภายในเป็นมาตรฐาน แบ่งอิมัลชันเป็น 2 ชนิด คือ

(1.1) อิมัลชันมหัพภาค (macroemulsion) หมายถึง อิมัลชันที่มีขนาดของเฟสภายใน 0.1 – 100 ไมครอน มีลักษณะขุ่นขาวคล้ายน้ำมัน

(1.2) อิมัลชันจุลภาค (microemulsion) หมายถึง อิมัลชันที่มีขนาดของเฟสภายในเล็กกว่า 0.05 ไมครอน มีลักษณะใส บางครั้งจึงเรียกว่า อิมัลชันโปร่งใส (transparent emulsion)

2. ใช้เฟสภายในเป็นมาตรฐาน แบ่งอิมัลชันเป็น 3 ชนิด คือ

(2.1) อิมัลชันชนิดน้ำมันกระจายในน้ำ (O/W) หมายถึง อิมัลชันที่ประกอบด้วยน้ำมันเป็นเฟสภายในกระจายตัวในน้ำซึ่งเป็นเฟสภายนอก

(2.2) อิมัลชันชนิดน้ำกระจายในน้ำมัน (W/O) หมายถึง อิมัลชันที่ประกอบด้วยน้ำเป็นเฟสภายในกระจายตัวในน้ำมันซึ่งเป็นเฟสภายนอก

(2.3) มัลติเฟลออิมัลชันหรือคูอัลอิมัลชัน (multiple emulsion or dual emulsion) หมายถึง อิมัลชันที่ไม่ได้เป็นชนิดน้ำมันกระจายในน้ำ หรือน้ำกระจายในน้ำมัน แต่มี 2 ชนิดอยู่ร่วมกัน คือ อิมัลชันชนิดน้ำกระจายในน้ำมันกระจายในน้ำ (w/o/w) หรือน้ำมันกระจายในน้ำกระจายในน้ำมัน (o/w/o)

2.6.2 การเกิดอิมัลชัน (formation of emulsion)

ปกติของเหลว 2 ชนิดที่ไม่เข้ากันเมื่อนำมาอยู่รวมกันจะแยกกันเป็น 2 ชั้น เนื่องจากเกิดแรงดึงระหว่างผิวขึ้น เมื่อมีการเขย่าซึ่งเป็นการเพิ่มพลังงานและเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างของเหลวทั้งสอง จะทำให้ของเหลวนั้นกระจายตัวเป็นหยดเล็กๆ ในกันและกันได้ และมีลักษณะของอิมัลชันเกิดขึ้นแต่เป็นเพียงอิมัลชันชั่วคราว แต่เมื่อหยุดเขย่าของเหลวเหล่านี้จะพยายามกลับมารวมตัวกันและแยกชั้นดังเดิม เนื่องจากการปรับตัวเข้าสู่สมดุลโดยการลดพื้นที่ผิวการสัมผัสกันให้น้อยที่สุด เหตุการณ์ดังกล่าวนี้สามารถทำให้เกิดขึ้นอย่างถาวร ไม่กลับไปแยกชั้นอีกโดยการเติมอิมัลซิฟายเออร์ ลงไปก่อนการเขย่า

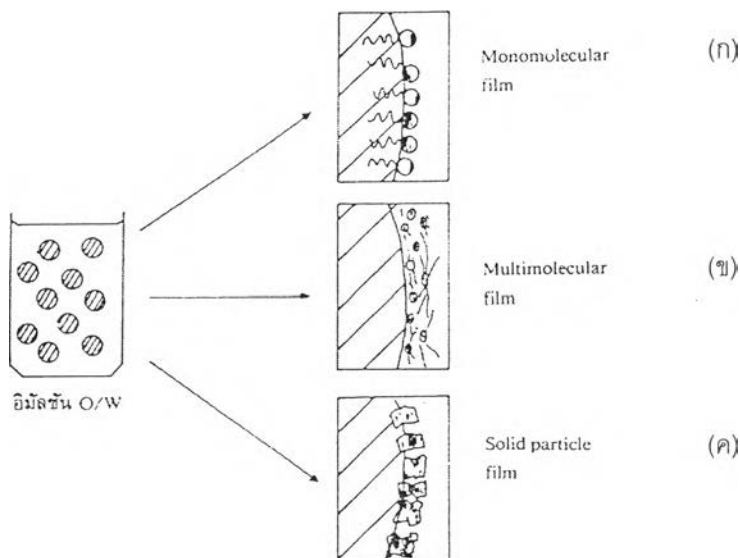
การเกิดอิมัลชันอาศัยกระบวนการ 2 ขั้นตอน คือ

1. การกระจายตัวเป็นหยดเล็กๆ ของของเหลว 2 ชนิดที่ไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยอาศัยพลังงานภายนอก เช่น การเขย่า และ พลังงานความร้อน เป็นต้น เข้าไปทำให้ของเหลวทั้งสองแตกออกเป็นหยดเล็กๆ กระจายในกันและกัน

2. การทำให้หยดเล็กๆ มีความคงตัว ของเหลวที่กระจายตัวเป็นหยดเล็กๆ จะมีพลังงานอิสระที่ผิวสูงขึ้น หยดเล็กๆ เหล่านี้จึงพยายามที่จะรวมตัวกันเพื่อลดพลังงานอิสระที่ผิว ระบบอิมัลชันจึงไม่คงตัว โดยปรากฏการณ์รวมกันของหยดเล็กๆ ทำให้เกิดหยดโตขึ้นนี้เรียกว่า โคอะเลสเซนส์ (Coalescence) ซึ่งอิมัลซิฟายเออร์สามารถป้องกันปรากฏการณ์นี้ได้ โดยอาศัยกลไก 3 กลไก คือ

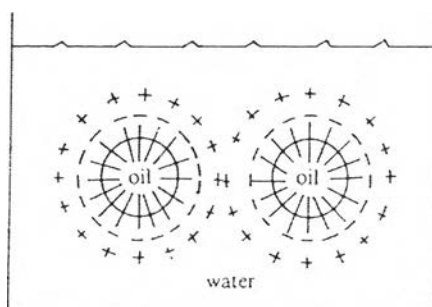
- (2.1) ลดแรงดึงระหว่างผิวของของเหลว ทำให้ลดพลังงานอิสระที่พื้นผิว การรวมกันของหยดจึงลดลง และเป็นการเพิ่มความคงตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์

- (2.2) เกิดฟิล์มที่แข็งแรงและยืดหยุ่นโดยรอบหยดเฟสภายใน ความแข็งแรงและลักษณะการเรียงตัวของโมเลกุลของฟิล์มนี้แตกต่างกันออกไป แล้วแต่ชนิดและความเข้มข้นของอิมัลซิฟายเออร์ที่ใช้ ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงชนิดของฟิล์มที่ผิวสัมผัสระหว่างน้ำและน้ำมันที่เกิดจากอิมัลชันชนิดต่างๆ
 กรณีที่อิมัลชันเป็นชนิด O/W น้ำมัน น้ำ

(2.3) อิมัลชันที่มีประจุทำให้เกิดประจุไฟฟ้ารอบๆ หยด เกิดแรงผลักระหว่างประจุชนิดเดียวกัน ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ลักษณะการเรียงตัวของฟิล์มที่หุ้มรอบหยदन้ำมันของอิมัลชันชนิดประจุลบ

2.6.3 อิมัลชันไฟเออร์ (emulsifier)

อิมัลชันไฟเออร์เป็นสารที่ทำหน้าที่ในการผสมผสานเฟสภายใน และเฟสภายนอกให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้ จนเกิดเป็นผลิตภัณฑ์อิมัลชัน โดยต้องเป็นสารที่ถูกดูดซับได้ที่พื้นผิวสัมผัสของเฟสทั้งสองและเกิดเป็นฟิล์มแข็งแรงหุ้มรอบหยดอนุภาคเฟสภายในจึงทำให้อิมัลชันมีความคงตัวดี โดยกลไกในการเกิดฟิล์มนี้มีหลายแบบแล้วแต่ชนิดของอิมัลชัน

สารที่ทำหน้าที่เป็นอิมัลซิฟายเออร์มีได้มากมายหลายชนิด สามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ ดังนี้

(1) สารลดแรงตึงผิว (surfactant) เป็นสารที่มีสมบัติชอบทั้งน้ำและน้ำมัน เนื่องจากโครงสร้างมีทั้งหมู่ที่ชอบน้ำและชอบน้ำมันในโมเลกุลเดียวกัน ทำให้สามารถเชื่อมรอยต่อระหว่างเฟสน้ำและเฟสน้ำมันได้เป็นอย่างดี ซึ่งเป็นไปตามกลไกการเกิดอิมัลชัน สารลดแรงตึงผิวมีทั้งชนิดประจุบวก ชนิดประจุลบ และชนิดไม่มีประจุ เป็นอิมัลซิฟายเออร์กลุ่มที่นิยมใช้มากที่สุด ดังรูปที่ 2.9 (ก)

(2) คอลลอยด์ที่ชอบน้ำ (hydrated lyophilic colloids) เป็นสารโมเลกุลใหญ่ที่ถูกดูดซับได้ที่ผิวสัมผัสระหว่างน้ำกับน้ำ ทำหน้าที่เป็นอิมัลซิฟายเออร์โดยสร้างฟิล์มชนิดเรียงตัวซ้อนกันของโมเลกุล ซึ่งจะเป็นกันชนที่แข็งแรงเพียงพอที่จะต้านการรวมกันของหยดเฟสภายในได้ ดังรูปที่ 2.9 (ข)

(3) อนุภาคของแข็งขนาดเล็กละเอียดบางชนิด (finely divided solid particle) ผงละเอียดเหล่านี้ถูกดูดซับได้ที่ผิวสัมผัสโดยมีความสามารถในการเปียกน้ำและน้ำมันได้ต่างกัน โดยสารเหล่านี้ต้องมีผงละเอียดเล็กมากเมื่อเทียบกับเฟสภายในทำหน้าที่เป็นอิมัลซิฟายเออร์ โดยการสร้างฟิล์มที่เรียกว่า particle film ดังรูปที่ 2.9(ค)

2.6.4 วิธีการเตรียมอิมัลชัน

การเตรียมอิมัลชันมี 2 วิธีการ คือ

(1) วิธีการกลั่นตัว (Condensation Method) วิธีที่ทำให้เกิดหยดเล็กๆ ของเฟสภายในโดยเริ่มจากหยดเล็กละเอียด หลักการของวิธีนี้คือ เตรียมเฟสภายในให้เป็นไอที่เกินจุดอิ่มตัวแล้วให้ไอกลับตัวไปเกาะที่นิวเคลียสที่จัดเตรียมไว้ การสะสมของไอกที่กลั่นตัวไปเกาะบนนิวเคลียสทำให้นิวเคลียสมีขนาดโตขึ้นจนได้ขนาดตามต้องการ

(2) วิธีการกระจายตัว (Dispersion Method) วิธีที่ใช้หลักการให้พลังงานเข้าไปทำให้เฟสภายในแตกออกเป็นอนุภาคเล็กๆ

วิธีแรกเป็นวิธีที่ไม่ค่อยนิยมใช้ ส่วนวิธีที่ 2 นั้นนิยมใช้แพร่หลาย เพราะวิธีนี้เตรียมง่ายและสะดวกกว่าวิธีแรก

2.6.5 สมบัติทางกายภาพของอิมัลชัน

สมบัติของอิมัลชันขึ้นอยู่กับส่วนประกอบ และวิธีการเตรียม ซึ่งจะมีผลต่อความคงตัวและลักษณะของอิมัลชัน สมบัติทางกายภาพของอิมัลชันมีดังนี้ คือ

1. ขนาดและการกระจายขนาด (size and size distribution)
2. ความเข้มข้น (concentration)
3. ลักษณะที่มองเห็นของอิมัลชัน (optical properties of emulsion)
4. สมบัติการไหลของอิมัลชัน (rheological properties of emulsion)
5. สมบัติทางไฟฟ้าของอิมัลชัน (electrical properties of emulsion)

1. ขนาดและการกระจายขนาด

ขนาดของอนุภาคอิมัลชันขึ้นอยู่กับ

- จำนวนอิมัลซิฟายเออร์ ถ้าใช้อิมัลซิฟายเออร์ความเข้มข้นสูง ขนาดอนุภาคจะเล็กกว่าเมื่อใช้อิมัลซิฟายเออร์ความเข้มข้นต่ำ
- วิธีและเครื่องมือที่ใช้เตรียม อิมัลชันที่เตรียมจากเครื่องมือต่างกัน หรือวิธีการเตรียมต่างกันจะมีขนาดอนุภาคไม่เท่ากัน

ตารางที่ 2.4 ลักษณะต่างๆ ของอิมัลชันมหัพภาคและจุลภาค

ลักษณะ	อิมัลชันมหัพภาค	อิมัลชันจุลภาค
1. ขนาดของเฟสภายใน	0.1 – 100 ไมครอน	100 – 600 อังสตรอม
2. ความคงตัวของอิมัลชัน	เมื่อตั้งทิ้งไว้อาจเกิดการแยกชั้น	เมื่อตั้งทิ้งไว้ไม่เกิดการแยกชั้น
3. พลังงานที่ใช้ในการเกิดอิมัลชัน	ต้องใช้พลังงาน เช่น พลังงานความร้อน พลังงานกล ช่วยให้เกิดอิมัลชัน	อิมัลชันเกิดได้เองไม่จำเป็นต้องใช้พลังงาน
4. ลักษณะที่เห็น	ขุ่นขาวคล้ายน้ำมัน	โปร่งใส
5. จำนวนอิมัลซิฟายเออร์	ร้อยละ 5 – 10 ของตำรับ	ร้อยละ 10 – 40 ของตำรับ

ขนาดและกระจายขนาดของอนุภาคมีผลต่อสมบัติอื่นๆ ดังนี้

- (1) ความหนืด อิมัลชันที่มีขนาดอนุภาคเล็กและสม่ำเสมอจะมีความหนืดมากกว่าอิมัลชันที่มีขนาดใหญ่และไม่สม่ำเสมอ
- (2) ความคงตัว อิมัลชันที่มีขนาดอนุภาคเล็กและสม่ำเสมอจะมีความคงตัวดี
- (3) ลักษณะที่มองเห็นของอิมัลชัน อิมัลชันที่มีขนาด 100 – 500 อังสตรอม จะเห็นอิมัลชันที่มีลักษณะโปร่งใส แต่อิมัลชันที่มีขนาดใหญ่จะเห็นมีลักษณะขุ่นขาวคล้ายน้ำมัน

2. ความเข้มข้นของอิมัลชัน

ความเข้มข้นของอิมัลชันจะมีผลต่อความคงตัว ขนาดอนุภาค และความหนืด ซึ่งจะขึ้นอยู่กับ

1. ความเข้มข้นหรือปริมาณเฟสน้ำและน้ำมันที่ใช้ในการผลิตอิมัลชัน
2. ความเข้มข้นของอิมัลซิฟายเออร์

3. ลักษณะที่มองเห็นของอิมัลชัน

โดยปกติแล้วอิมัลชันจะมีลักษณะขุ่นขาวคล้ายครีม แต่อิมัลชันที่มีขนาดอนุภาคเล็กมากก็จะเห็นโปร่งใสคล้ายสารละลาย

4. สมบัติการไหลของอิมัลชัน

ความหนืดของอิมัลชันมีความสำคัญต่อความคงตัวและการใช้ ปกติมักต้องการอิมัลชันที่มีความหนืดพอเหมาะและมีการไหลอิสระไม่เหนียวจนทำให้การใช้งานไม่สะดวกหรือไม่เหลวเกินไปจนกระทั่งอิมัลชันไม่คงตัว

อิมัลชันที่เก็บไว้นานๆ จะมีสมบัติการไหลเปลี่ยนแปลง เนื่องจากสาเหตุต่างๆ ดังนี้คือ

- หยดของเฟสภายในอาจเกิดการรวมกลุ่มขึ้นหุ้มเฟสภายนอกไว้ ความหนืดจึงเพิ่มขึ้น
- หยดของเฟสภายในอาจเกิดโคอะเลสเซนส์ ทำให้จำนวนหยดลดลงและมีขนาดใหญ่ขึ้น อิมัลชันจึงมีอนุภาคขนาดใหญ่ การกระจายของขนาดไม่สม่ำเสมอและกว้าง ความหนืดจึงลดลง

5. สมบัติทางไฟฟ้าของอิมัลชัน

สมบัติทางไฟฟ้าของอิมัลชัน ได้แก่ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการนำไฟฟ้า สมบัติทางไฟฟ้านี้มีประโยชน์ในการทดสอบชนิดของอิมัลชัน เช่น อิมัลชันชนิดน้ำมันกระจายในน้ำสามารถนำไฟฟ้าได้ แต่ชนิดน้ำกระจายในน้ำมันนำไฟฟ้าไม่ได้ โดยการนำไฟฟ้าของอิมัลชันจะขึ้นอยู่กับ การนำไฟฟ้าของเฟสภายนอก อิทธิพลของอุณหภูมิของเฟสภายในจะส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของอิมัลชันน้อยมาก

2.7.6 ความคงตัวของอิมัลชัน

อิมัลชันที่มีความคงตัวดีหมายถึงอิมัลชันที่มีสมบัติ ดังนี้

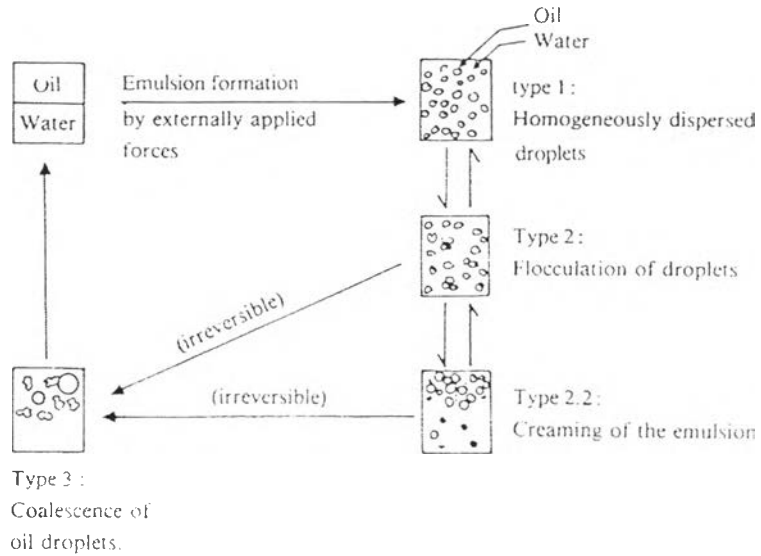
1. ไม่เกิดฟลอคคูเลชัน (flocculation)
2. ไม่เกิดการแยกชั้นเป็นครีม (creaming)
3. ไม่เกิดโคอะเลสเซนส์ (coalescence)
4. ไม่เกิดการแยกชั้นของเฟสภายใน
5. ไม่มีการเสื่อมของอิมัลชันเนื่องจากเชื้อจุลินทรีย์
6. ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของสี กลิ่น รส และความหนืด
7. ผลิตภัณฑ์ที่ได้ต้องสวยงามน่าใช้

ปรากฏการณ์ที่ไม่คงตัวของอิมัลชันมีหลายประการ คือ

1. ฟลอคคูเลชัน
2. การแยกชั้นเป็นครีม
3. โคอะเลสเซนส์
4. การกลับเฟส
5. การเปลี่ยนแปลงอื่นๆ ทางกายภาพและเคมี

1. ฟลอคคูลेशन

อิมัลชันที่เกิดฟลอคคูลेशन หมายถึง อิมัลชันที่มีหยดเล็กๆ ของเฟสภายในจับรวมกันเป็นก้อนหลวมๆ แต่หยดเล็กๆ นี้ยังมีฟิล์มล้อมรอบอยู่ ดังนั้นเมื่อเขย่าอิมัลชันก็มีลักษณะเหมือนเดิม ฟลอคคูลेशनอาจเกิดขึ้นก่อน ระหว่างหรือหลังการแยกชั้นเป็นครีมก็ได้



รูปที่ 2.11 แผนภูมิการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของระบบอิมัลชัน

2. การแยกชั้นเป็นครีม

เมื่อตั้งอิมัลชันทิ้งไว้ในช่วงเวลาหนึ่งอิมัลชันจะแยกเป็น 2 ชั้น แต่อิมัลชันจะไม่เสีย คือ เมื่อเขย่าอิมัลชันจะกลับคืนดังเดิม เพราะฟิล์มรอบๆ หยดเล็กๆ ไม่ได้ถูกทำลายอิมัลชันซึ่งเกิดจากการแยกชั้นเป็นครีมนั้นประกอบด้วยอิมัลชัน 2 ชั้น คือ

- ชั้นครีม มีลักษณะชั้นขาวประกอบด้วยเฟสภายในและอิมัลซิฟายเออร์
- ชั้นใส ที่ประกอบด้วยเฟสภายในและอิมัลซิฟายเออร์จำนวนน้อย มีลักษณะ

เหมือนเฟสภายนอก

การแยกชั้นเป็นครีมสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด

(1) การแยกชั้นเป็นครีมด้านบน (upward creaming) อิมัลชันที่ประกอบด้วยเฟสภายในซึ่งมีความหนาแน่นน้อยกว่าเฟสภายนอก เช่น อิมัลชันชนิดน้ำมันกระจายในน้ำ จะแยกชั้นเป็นครีมด้านบนของอิมัลชัน

(2) การแยกชั้นเป็นครีมด้านล่าง (downward creaming) อิมัลชันที่ประกอบด้วยเฟสภายในซึ่งมีความหนาแน่นมากกว่าเฟสภายนอก เช่น อิมัลชันชนิดน้ำกระจายในน้ำมัน จะแยกชั้นเป็นครีมด้านล่างของอิมัลชัน

3. โคอะเลสเซนส์

โคอะเลสเซนส์ คือ ปรากฏการณ์ที่หยดเล็กๆ มารวมกันเป็นหยดใหญ่และฟิล์มที่ผิวสัมผัสรอบๆ หยดถูกทำลาย ถ้าการเกิดโคอะเลสเซนส์นานๆ จะทำให้อิมัลชันแยกเป็น 2 ชั้นอย่างชัดเจนถึงแม้จะเขย่าก็ไม่กลับเป็นเนื้อเดียวกัน

4. การกลับเฟส

การกลับเฟส หมายถึงการที่อิมัลชันเปลี่ยนเป็นชนิดตรงกันข้าม ซึ่งจะทำให้สมบัติต่างๆ เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม คือ

- การนำไฟฟ้า
- ความหนืด

5. การเปลี่ยนแปลงอื่นๆ ทางกายภาพและเคมี

การเปลี่ยนแปลงอื่นๆ ทางกายภาพและเคมีทำให้อิมัลชันมีสมบัติต่างๆ เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม เช่น สี กลิ่น รส คือ การเกิดออกซิเดชัน อุณหภูมิ และเชื้อจุลินทรีย์

2.6.7 ปัจจัยที่มีผลต่อความคงตัวของอิมัลชัน

ปัจจัยที่มีผลต่อความคงตัวของอิมัลชัน มีดังนี้

1. อิมัลซิฟายเออร์มีบทบาทต่อการคงตัวของอิมัลชันหลายประการ ได้แก่
 - สมบัติของอิมัลซิฟายเออร์ คือ การเลือกอิมัลซิฟายเออร์ที่เหมาะสมกับชนิดของอิมัลชัน
 - ปริมาณของอิมัลซิฟายเออร์ ควรใช้อิมัลซิฟายเออร์ที่มีปริมาณเพียงพอที่จะเกิดฟิล์มที่ผิวสัมผัสรอยหยดเล็กๆ สมบูรณ์
2. เทคนิคการเตรียมอิมัลชัน อาจทำให้อิมัลชันไม่คงตัว ได้แก่ วิธีการเตรียมอิมัลชันที่เตรียมโดยวิธีการเตรียมและเครื่องมือต่างกันก็จะมี ความคงตัวต่างกัน^{23,24}

Gooch, Dong และ Schork²⁵ ได้ทำการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนสูตรน้ำ ด้วยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันของอะคริลิกมอนอเมอร์ในเรซินพอลิยูรีเทนที่ตัดแปรด้วยน้ำมันลินสีด โดยมีอัตราส่วนผสมของเรซินต่ออะคริลิกมอนอเมอร์ที่ต่างกัน และใช้โซเดียมลอริลซัลเฟตเป็นอิมัลซิฟายเออร์ พบว่าลาแทกซ์ที่ได้มีเสถียรภาพต่อการเก็บรักษาดีเยี่ยม ฟิล์มที่ได้มีสมบัติด้านการยึดติดดีและสมบัติด้านความแข็งแรงปานกลาง

Hegedus และ Kloiber²⁶ ได้ทำการผสมเพื่อให้ได้โครงสร้างแบบอินเตอร์เพเนตรติง (Interpenetrating networks, IPNs) ระหว่างอะคริลิกมอนอเมอร์ และยูรีเทนพอลิเมอร์ให้เกิดการกระจายตัวในน้ำ พบว่าสมบัติทางความร้อนที่ได้ของผสมเป็นสมบัติที่อยู่ระหว่างอะคริลิกและพอลิยูรีเทน ฟิล์มที่ได้มีสมบัติด้านการยึดติด ความยืดหยุ่น และความแข็งแรงดี รวมทั้งยังมีความทนทานต่อสารละลายดี และมีอุณหภูมิการสลายตัวสูง