บทที่ 3

ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้จะแบ่งขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยออกเป็น 3 ขั้นตอน ขั้นแรกเป็นการสังเคราะห์สารหน่วงไฟที่มีฟอสฟอรัสและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ ได้แก่ 3-เมทิล-3-บิวทีนิลฟินิล-4-อะมิโนฟินิลฟอสโฟรามิเดต (3-methyl-3-butenylphenyl-4-aminophenylphosphoramidate, MPAP) ขั้นตอนที่สองเป็นการปรับปรุงสมบัติการหน่วงไฟของผ้าฝ้ายโดยการเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ของสารหน่วงไฟลงไปบนพื้นผิวของผ้าฝ้าย และขั้นตอนสุดท้ายคือการพิสูจน์เอกลักษณ์เพื่อยืนยันการกราฟต์ติดของสารหน่วงไฟลงบนพื้นผิวของผ้าฝ้าย รวมไปถึงการทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางความร้อนของผ้าฝ้ายที่ผ่านการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ของสารหน่วงไฟแล้ว

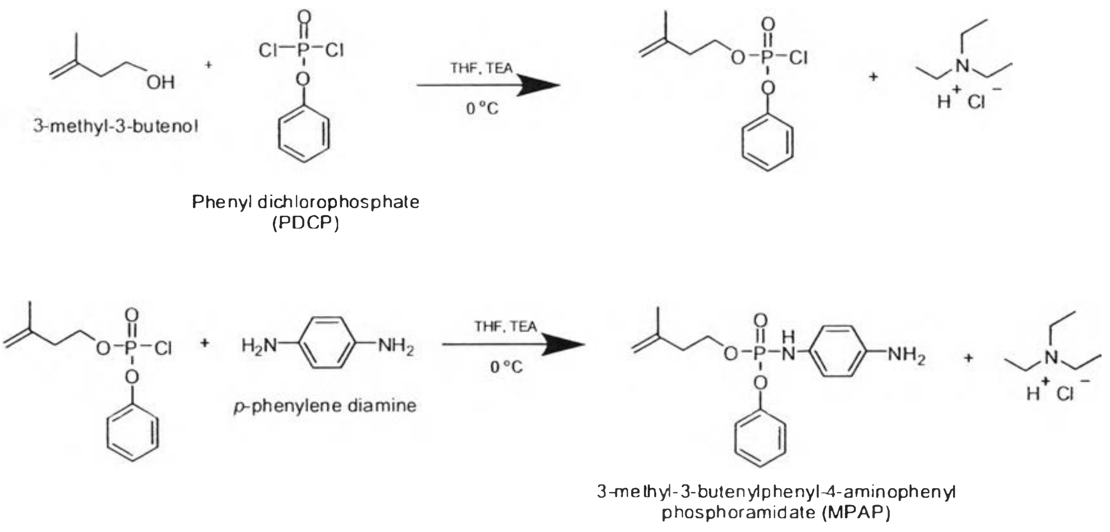
3.1 สารเคมี

- ฟินิลไดคลอโรฟอสเฟต (phenyl dichlorophosphate, 95%) ของบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3-เมทิล-3-บิวทีนนอล (3-methyl-3-butenol, 97%) ของบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- พาราฟินิลลีนไดอะมีน (*p*-phenylene diamine, 98%) ของบริษัท Merck ประเทศไทย
- ไตรเอทิลลามีน (triethylamine, 99%) ของบริษัท Merck ประเทศไทย
- เตตระไฮโดรฟิวแรน (tetrahydrofuran, 99.8%) ของบริษัท RCI Labscan ประเทศไทย
- เอทิลอะซิเตต (ethylacetate, 98%) ของบริษัท RCI Labscan ประเทศไทย
- เฮกเซน (hexane, 98%) ของบริษัท RCI Labscan ประเทศไทย
- Irgacure 819 (BAPO) ทำหน้าที่เป็นสารเริ่มต้นปฏิกิริยาด้วยแสง (photoinitiator) ของบริษัท Ciba ประเทศสวิสเซอร์แลนด์
- ได(เอทิลีนไกลคอล)ไดอะคริเลต (di(ethylene glycol) diacrylate, 75%) ทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมขวาง (crosslinking agent) ของบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- อะซิโตน (acetone, 98%) ของบริษัท RCI Labscan ประเทศไทย
- Tritan X100 ของบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- ไตรโซเดียมฟอสเฟตไฮเดรต (Trisodium Phosphate Hydrate) ของบริษัท Gammaco ประเทศไทย

3.2 การสังเคราะห์มอนอเมอร์สารหน่วงไฟที่มีฟอสฟอรัสและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ

3.2.1 การสังเคราะห์ 3-เมทิล-3-บิวทีนิลฟีนิล-4-อะมิโนฟีนิลฟอสโฟรามิเดต (MPAP)

MPAP สังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาของฟีนิลไดคลอโรฟอสเฟตกับ 3-เมทิล-3-บิวทีนนอลและพาราฟีนิลลีนไดอะมีนในเตตระไฮโดรฟูแรน ดังแสดงใน **ภาพที่ 3.1**



ภาพที่ 3. 1 สมการการสังเคราะห์ 3-เมทิล-3-บิวทีนิลฟีนิล-4-อะมิโนฟีนิล ฟอสโฟรามิเดต (MPAP)

โดยเริ่มจากนำฟีนิลไดคลอโรฟอสเฟต (0.5 โมล) ละลายในเตตระไฮโดรฟูแรน 120 มิลลิลิตร ในขวดสามคอขนาด 500 มิลลิลิตร ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส และเติมไตรเอทิลลามีน (0.5 โมล) ลงในสารละลายพร้อมปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นค่อยๆ หยดสารละลายของ 3-เมทิล-3-บิวทีนนอล (0.5 โมล) ในเตตระไฮโดรฟูแรน 40 มิลลิลิตร ลงในสารละลายผสมจนหมดและปั่นกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที ขั้นตอนต่อมาละลายพาราฟีนิลลีนไดอะมีนในเตตระไฮโดรฟูแรน 200 มิลลิลิตร ในขวดสามคอขนาด 1000 มิลลิลิตร ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงเติมไตรเอทิลลามีน (0.5 โมล) ลงในสารละลายพร้อมปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที สุดท้ายนำสารละลายผสมในขั้นตอนแรกมาหยดลงในสารละลายผสมของพาราฟีนิลลีนไดอะมีนจนหมด และปั่นกวนข้ามคืนที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นนำของผสมที่ได้ไปแยกเอาเกลือของไตรเอทิลลามีนไฮโดรคลอไรด์ (triethylamine hydrochloride) ออกโดยใช้การกรองแบบลดความดัน สารละลายที่ได้หลังจากการกรองจะถูกนำไปละเหยเอาเตตระไฮโดรฟิวแรนออกด้วยเครื่องกลั่นระเหยสารระบบสุญญากาศ (rotary evaporator) จากนั้นนำของเหลวที่เหลือสุดท้ายมาทำให้บริสุทธิ์โดยการแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี (column chromatography) โดยใช้ตัวทำละลายเคลื่อนที่ผสมระหว่างเอทิลอะซิเตตกับเฮกเซนที่อัตราส่วน 60:40 ผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมาจะเป็นของแข็งสีเหลืองส้มมีร้อยละของผลได้เป็น 30 เปอร์เซ็นต์

3.2.2 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของมอนอเมอร์สารหน่วงไฟ

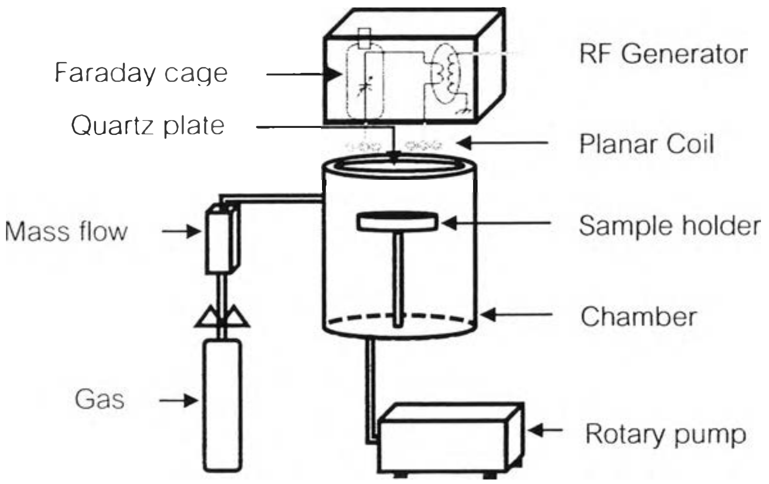
3.2.2.1 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปคโทรมิเตอร์ (nuclear magnetic resonance spectrometer, NMR) ของบริษัท Varian ความถี่ 400 MHz ถูกใช้เพื่อยืนยันโครงสร้างทางเคมีของสารหน่วงไฟ MPAP

3.2.2.2 แอทเทนนูเอเทตโททัลรีเฟลกชันฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (ATR-FTIR) รุ่น Nicolet iS10 ATR-FTIR ของบริษัท Thermo Fisher Scientific ถูกใช้เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของ MPAP

3.3 การปรับปรุงสมบัติการหน่วงไฟของผ้าฝ้ายโดยการเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ของสารหน่วงไฟลงไปบนพื้นผิวของผ้าฝ้าย

3.3.1 ระบบให้กำเนิดพลาสมา

การปรับปรุงสมบัติการหน่วงไฟของผ้าฝ้ายโดยการเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ของสารหน่วงไฟลงไปบนพื้นผิวของผ้าฝ้าย โดยการเหนี่ยวนำนี้จะใช้อาร์กอนพลาสมาที่ความดันต่ำและมีแหล่งกำเนิดพลาสมาเป็นเครื่องกำเนิดสัญญาณความถี่คลื่นวิทยุ สำหรับอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการอาบพลาสมานั้นจะมีอยู่ 6 ส่วนสำคัญคือ เครื่องกำเนิดสัญญาณความถี่คลื่นวิทยุ (RF generator, CESAR 1310, dressler) ซึ่งกำเนิดสัญญาณที่ความถี่ 13.56 MHz, วงจรปรับค่าความขัด (impedance maching network), ขดลวดระนาบ (planar coil), ภาชนะสุญญากาศ (chamber) ที่ทำจากสแตนเลส, ระบบปั๊มสุญญากาศ (rotary pump) และระบบแก๊ส (mass flow) ดังแสดงใน **ภาพที่ 3.2**



ภาพที่ 3. 2 อุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการอาบพลาสมา

3.3.2 การกราฟต์สารหน่วงไฟ MPAP ลงบนพื้นผิวของผ้าฝ้าย

ขั้นตอนของการกราฟต์สารหน่วงไฟ MPAP ลงไปบนพื้นผิวของผ้าฝ้ายจะใช้วิธีเดียวกับงานวิจัยของ Tsafack และ Levalois-Grqtzmacher [6] โดยเริ่มจากการนำเอาผ้าฝ้ายขนาด 5x14 ตารางเซนติเมตร มาจุ่มแช่ในสารละลายอะซิโตนที่มีมอนอเมอร์ของสารหน่วงไฟ (MPAP) สารเริ่มต้นปฏิกิริยาด้วยแสงในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (w/w) และสารเชื่อมขวางในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก (w/w) ละลายอยู่ ซึ่งจะมีการปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์สารหน่วงไฟเป็น 100, 200 และ 300 กรัม/ลิตร ตามลำดับ จากนั้นนำผ้าฝ้ายที่ผ่านการจุ่มแช่ในสารละลายออกมาวางทิ้งไว้บนกระจกนาฬิกาเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้อะซิโตนระเหยออก แล้วจึงนำเอาไปวางลงบนที่วางสารตัวอย่าง (sample holder) ภายในภาชนะสุญญากาศ โดยวางห่างจากแผ่นควอตซ์เป็นระยะทาง 3 เซนติเมตร ลดความดันภายในภาชนะสุญญากาศให้เหลือ $4x10^{-2}$ ทอร์ จากนั้นจึงปล่อยให้แก๊สอาร์กอนเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ สภาวะที่ใช้ในกระบวนการอาบพลาสมาจะทำที่ความดัน $5x10^{-1}$ ทอร์ โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนเป็น 50 sccm และปรับเปลี่ยนกำลังวัตต์ของเครื่องกำเนิดสัญญาณความถี่คลื่นวิทยุเป็น 100, 125 และ 150 วัตต์ พร้อมทั้งปรับเปลี่ยนเวลาที่ใช้ในการอาบพลาสมาเป็น 10, 15, 20 และ 30 นาที หลังจากนั้นผ้าที่ผ่านการอาบพลาสมาแล้วจะถูกนำไปกำจัดมอนอเมอร์และโฮโมพอลิเมอร์ออกด้วยการกลั่นสกัด (sohxlet extraction) โดยมีอะซิโตนเป็นตัวทำละลายและทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อรอการวิเคราะห์ผลต่างๆ ต่อไป

นอกจากนี้น้ำหนักของผ้าฝ้ายที่ได้จากแต่ละขั้นตอนของกระบวนการกราฟต์สารหน่วงไฟลงบนผ้าฝ้ายยังถูกบันทึกเพื่อใช้ในการคำนวณหาค่าต่างๆ ดังนี้

เมื่อ : w_0 คือ น้ำหนักของผ้าฝ้ายก่อนการกราฟต์ด้วยสารหน่วงไฟ

w_1 คือ น้ำหนักของผ้าฝ้ายหลังการกราฟต์ด้วยสารหน่วงไฟ

w_2 คือ น้ำหนักของผ้าฝ้ายที่ผ่านการกราฟต์ด้วยสารหน่วงไฟและผ่านการกลั่นสกัดด้วยอะซิโตน

- เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น (%add-on) ของผ้าฝ้ายหลังจากนำออกมาจากกระบวนการอาบพลาสมา ซึ่งเป็นน้ำหนักจากสารหน่วงไฟที่เป็นมอนอเมอร์และโฮโมพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยากราฟต์กับพื้นผิวของผ้าฝ้ายและสารหน่วงไฟที่เกิดปฏิกิริยากราฟต์กับพื้นผิวของผ้าฝ้าย

$$\% \text{ add-on} = [(w_1-w_0)/w_0]x100$$

- เปอร์เซ็นต์ของปริมาณสารหน่วงไฟที่กราฟต์ติดบนพื้นผิวของผ้าฝ้าย (% grafting) โดยผ่านการกำจัดมอนอเมอร์และโฮโมพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยากราฟต์กับพื้นผิวของผ้าฝ้ายออกไปแล้ว

$$\% \text{ grafting} = [(w_2-w_0)/w_0]x100$$

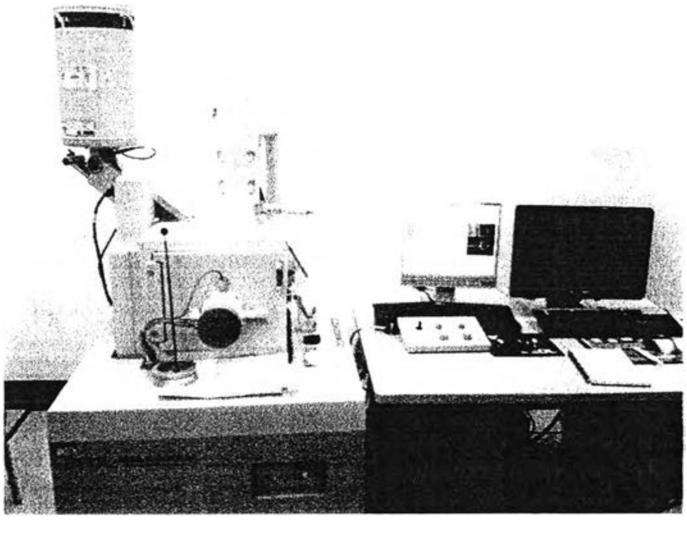
- เปอร์เซ็นต์ของประสิทธิภาพการกราฟต์ติดของสารหน่วงไฟ (% grafting efficiency) ถูกใช้เพื่อบอกถึงประสิทธิภาพของการกราฟต์ติดของสารหน่วงไฟบนพื้นผิวของผ้าฝ้ายเมื่อเทียบกับน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของผ้าฝ้ายหลังจากนำออกมาจากกระบวนการอาบพลาสมา

$$\% \text{ grafting efficiency} = [(w_2-w_0)/(w_1-w_0)]x100$$

3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์และการทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางความร้อนของผ้าฝ้ายที่ผ่านการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ของสารหน่วงไฟ

3.4.1 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผ้าฝ้ายก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยสารหน่วงไฟลงไปบนพื้นผิว

3.4.1.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) ของบริษัท JEOL รุ่น JSM-6480LV ที่ศักย์ไฟฟ้า 10 กิโลโวลต์ ถูกใช้เพื่อถ่ายภาพสัณฐานวิทยาของผ้าฝ้ายก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยสารหน่วงไฟ และถ่ายภาพสัณฐานวิทยาของถ่านคาร์บอนที่เกิดขึ้นของผ้าฝ้ายก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยสารหน่วงไฟหลังจากผ่านการทดสอบ LOI

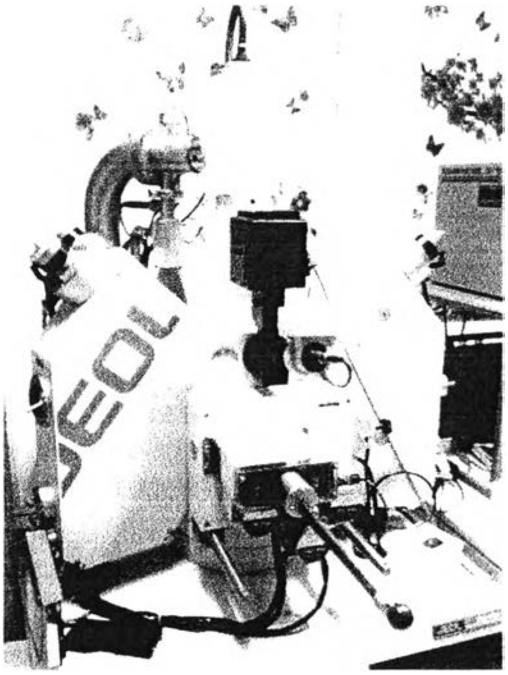


ภาพที่ 3. 3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของบริษัท JEOL รุ่น JSM-6480LV

3.4.1.2 Nicolet iS10 ATR-FTIR ของบริษัท Thermo Fisher Scientific ถูกใช้เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผ้าฝ้ายก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยสารหน่วงไฟ โดยมีช่วงการวิเคราะห์อยู่ที่ 4000-400 cm^{-1} ความละเอียดในการเก็บข้อมูล (resolution) อยู่ที่ 4 cm^{-1} และจำนวนรอบของการสแกนเป็น 32 รอบ

ภาพที่ 3. 4 แอทเทนนูเอเทตโททัลรีเฟลกชันฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ รุ่น Nicolet iS10 ATR-FTIR ของบริษัท Thermo Fisher Scientific

3.4.1.3 อิเล็กตรอนโพรบไมโครอนาลิซิส (Electron probe micro analysis, EPMA) ของบริษัท JEOL รุ่น JXA-8100/8200 ถูกใช้เพื่อวิเคราะห์ปริมาณของฟอสฟอรัสบนพื้นผิวของผ้าฝ้ายที่ผ่านการกราฟต์ด้วยสารหน่วงไฟ



ภาพที่ 3. 5 อิเล็กตรอนโพรบไมโครอนาลิซิส ของบริษัท JEOL รุ่น JXA-8100/8200

3.4.1.4 Oxygen index tester ของบริษัท Stanton Redcroft ถูกใช้เพื่อทดสอบหาปริมาณออกซิเจนที่น้อยที่สุดที่ทำให้ผ้าสามารถเกิดการลุกติดไฟได้ โดยใช้มาตรฐาน ASTM D2863-09

ภาพที่ 3. 6 Oxygen index tester ของบริษัท Stanton Redcroft

3.4.1.5 ได้ใช้เครื่อง Perkin-Elmer thermogravimetric analyzer รุ่น TGA 7 เพื่อทดสอบความเสถียรทางความร้อนของผ้าฝ้ายก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยสารหน่วงไฟ โดยมีอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 30 องศาเซลเซียส และมีอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีไปจนถึงอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

3.4.1.6 ได้ใช้เครื่อง Universal Testing Machine (UTM) ยี่ห้อ Lloyd รุ่น LRX เพื่อทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงของผ้าฝ้ายก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยสารหน่วงไฟ โดยใช้มาตรฐาน ASTM D5035-95 ซึ่งมีระยะความยาวเกจเป็น 75 มิลลิเมตร และดึงที่ความเร็ว 300 มิลลิเมตรต่อนาที

3.4.2 ทดสอบความคงทนต่อการซักล้างของสารหน่วงไฟที่กราฟต์ลงบนพื้นผิวของผ้าฝ้าย

การทดสอบความคงทนต่อการซักล้างของสารหน่วงไฟที่กราฟต์ลงบนพื้นผิวของผ้าฝ้ายสามารถทำได้โดยการจำลองการซักล้างตามวิธีของ McSherry และคณะ [8] ซึ่งจะนำเอาผ้าที่ผ่านการกราฟต์ด้วยสารหน่วงไฟแล้วไปต้มในสารละลาย 0.5% ไตรโซเดียมฟอสเฟตไฮเดรต และ 0.1% Tritan X100 ในน้ำที่อัตราส่วน 40 ต่อ 1 และทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง