

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สารซักฟอก [2, 4, 5, 8]

ความสะอาดเป็นสิ่งที่แสดงถึงฝีมืออารยธรรมของมวลมนุษย์ สบู่ได้ถูกนำมาใช้ในการทำความสะอาดนานนับศตวรรษ และจวบจนถึงปัจจุบัน ถึงแม้ว่าสบู่จะใช้ทำความสะอาดอย่างได้ผลและปลอดภัย แต่ก็มีปัญหาข้อยุ่งยากในการนำไปใช้ เช่น ละลายในน้ำเย็นได้น้อย เกิดโคลงกับน้ำกระด้าง พลังชะล้างมีขอบเขตจำกัด จนกระทั่งเกิดการขาดแคลนน้ำมันและไขจากพืชหรือสัตว์อันเป็นวัตถุดิบสำคัญในการผลิตสบู่ระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 1 ทำให้เกิดการพัฒนาหาสิ่งทดแทน ผลจากการพัฒนาอุตสาหกรรมน้ำมันเชื้อเพลิงหลังสงครามโลกครั้งที่ 2 สารซักฟอกจึงเข้ามาแทนที่สบู่ และอุตสาหกรรมการผลิตสารซักฟอกได้แผ่ขยายออกไปอย่างรวดเร็ว

การทำความสะอาดอย่างได้ผลและถูกต้องนั้น จำเป็นจะต้องรู้ถึงธรรมชาติของสิ่งสกปรก และพื้นผิวที่สิ่งสกปรกนั้นจับอยู่

2.1.1 สิ่งสกปรก (Soils)

บรรดาสิ่งสกปรกทั้งหลายนั้น อาจจำแนกออกได้ดังนี้

1. สิ่งสกปรกที่ละลายได้ในน้ำ (water soluble soils) ได้แก่ เกลือ น้ำตาล น้ำผลไม้ คราบสีบางชนิด โปรตีนบางชนิด เช่น ไข่ขาว เป็นต้น

2. สิ่งสกปรกที่ละลายได้ในน้ำมัน (oil soluble soils) อาจจำแนกออกได้ 3 จำพวก กล่าวคือ

2.1 สามารถทำปฏิกิริยากับเบส (saponifiable) ได้แก่ น้ำมันและไขจากพืชและสัตว์

2.2 ไม่สามารถทำปฏิกิริยากับเบส (unsaponifiable) ได้แก่ น้ำมัน แร่ธาตุ ผลิตภัณฑ์จากน้ำมันปิโตรเลียมบางชนิด

2.3 สิ่งสกปรกที่ไม่ละลาย (insoluble soils) ได้แก่ฝุ่นละออง เศษหินดินทราย เหมะควันไฟและอื่นๆ

2.1.2 พื้นผิว (Substrates)

ในเรื่องของสารซักฟอก พื้นผิวที่สิ่งสกปรกนั้นจับอยู่ก็คือ เส้นใยของเนื้อผ้า อันได้แก่

1. เส้นใยธรรมชาติ

1.1 เส้นใยจากพืช ได้แก่ ฝ้าย นุ่น ลินิน ป่าน ปอ ไยมะพร้าว เป็นต้น

1.2 เส้นใยจากสัตว์ ได้แก่ ขนสัตว์ต่างๆ

1.3 เส้นใยจากแร่ธาตุ ได้แก่ ไยแก้ว แอสเบสตอส ไยโลหะ

2. เส้นใยสังเคราะห์ (synthetic fibres) ได้แก่ อะซิเตต (acetates) ไตรอะซิเตต (triacetates) เรยอน (rayon) ไนลอน (nylon) พอลิเอสเตอร์ (polyester) และอื่นๆ อีกมาก นอกนั้นอาจเป็นส่วนผสมของเส้นใยธรรมชาติกับเส้นใยสังเคราะห์ เช่น ฝ้ายผสมพอลิเอสเตอร์ ซึ่งก็เป็นผ้าที่ผลิตกันมากในบ้านเรา ดังนั้นส่วนประกอบของสารซักฟอกที่ผลิตจำหน่ายในบ้านเรา จึงถูกกำหนดสมบัติให้เหมาะสำหรับการทำความสะอาดผ้าที่ผลิตขึ้น จากส่วนผสมของเส้นใยดังกล่าวเป็นส่วนใหญ่

2.1.3 กลไกของการทำความสะอาด (Washing Mechanism)

เมื่อทราบถึงสิ่งสกปรกและพื้นผิวที่จะทำความสะอาดแล้วก็จำเป็นต้องรู้กลไกของการทำความสะอาดกล่าวคือ

1. การทำให้สิ่งสกปรกและพื้นผิวเปียก (wetting) ด้วยการใส่สารลดแรงตึงผิวเพราะ ขบวนการทำความสะอาดจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อทั้งสิ่งสกปรกและเส้นใยของเนื้อผ้าเปียกน้ำเสียก่อน
2. การสะเทิน (neutralization) ปกติธรรมชาติของสิ่งสกปรกทั่วไปมักจะออกฤทธิ์เป็นกรด (acidic) ดังนั้นจึงต้องสะเทินเสียก่อน เพราะการทำความสะอาดในกรณีนี้จะดำเนินไปได้ด้วยดี เฉพาะในน้ำซักที่มีสภาพเป็นด่างเท่านั้น
3. การดึงสิ่งสกปรกออกจากพื้นผิว (detergency) โดยอาศัยสมบัติของสารลดแรงตึงผิว ทำให้สามารถดึงสิ่งสกปรกให้หลุดออกจากเส้นใยของเนื้อผ้าได้
4. การละลายน้ำ (dissolving) สิ่งสกปรกบางอย่างสามารถขจัดออกได้ด้วย การละลายน้ำ

5. การแปรสภาพเป็นสบู่ (saponifiable) น้ำมันและไขจากพืชหรือสัตว์ เมื่อทำปฏิกิริยากับเบสก็จะถูกแปรสภาพเป็นสบู่ ซึ่งสามารถละลายหรือแขวนลอยในน้ำได้

6. การแขวนลอยในน้ำ (emulsion) น้ำมันแร่ธาตุหรือผลิตภัณฑ์จากน้ำมันปิโตรเลียมอื่นๆ ซึ่งไม่อาจละลายได้ในน้ำเมื่อมีสารลดแรงตึงผิวอยู่ จะทำให้น้ำมันเหล่านี้แขวนลอยและกระจายอยู่ในน้ำ ทำให้สามารถขจัดออกจากเส้นใยของเนื้อผ้าได้โดยง่าย

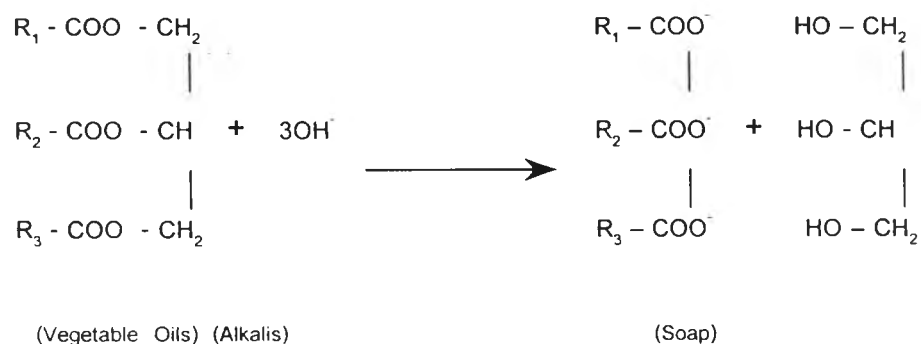
7. การกระจายตัว (dispersion) สิ่งสกปรกที่ไม่ละลายน้ำ เช่น เขม่าควันไฟหรือฝุ่นละออง เมื่อถูกดึงออกจากเส้นใยแล้วอาจไปรวมตัวกันเอง ทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้นและสามารถกลับไปจับบนเส้นใยได้อีก จึงจำเป็นต้องป้องกันไม่ให้สิ่งสกปรกเหล่านี้รวมตัวกัน

8. การป้องกันการกลับเข้าไปจับใหม่ (suspension or prevention of redeposition) สิ่งสกปรกที่ไม่ละลายเมื่อถูกดึงออกจากเส้นใยของเนื้อผ้าแล้ว ก็จะแขวนลอยอยู่ในน้ำ แต่ก็อาจกลับเข้าไปจับบนเส้นใยได้อีก ดังนั้นจึงต้องป้องกันด้วยการเติมสารป้องกันการจับเกาะของสิ่งสกปรกที่ถูกขจัด เพื่อให้แขวนลอยอยู่ในน้ำซึ่งจนกว่าจะมีการล้างออกไป

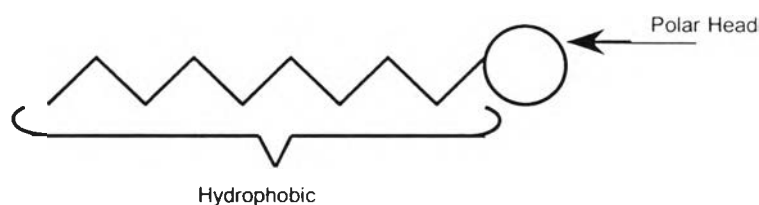
9. การเสียดสี (mechanical action) การออกแรงกระทบหรือขยี้จะทำให้เกิดการเสียดสีระหว่างผ้า ซึ่งจะช่วยให้สามารถขจัดสิ่งสกปรกได้รวดเร็วขึ้น

2.1.4 สารลดแรงตึงผิว (Surfactants) [1, 23]

อาจกล่าวได้ว่าสบู่ คือสารลดแรงตึงผิวตัวแรกที่มีมนุษย์รู้จักนำมาใช้ ทั้งนี้เพราะเกิดจากปฏิกิริยาต่างๆ ระหว่างด่างกับน้ำมันหรือไขที่ได้จากพืชหรือสัตว์

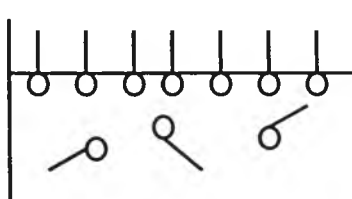


โมเลกุลของสบู่ ($R-COO^-$) ประกอบด้วยส่วนที่ละลายได้ในน้ำ ($-COO^-$ or polar head) และส่วนที่ละลายได้ในน้ำมันหรือส่วนที่ไม่ละลายน้ำ ($R-$ or hydrophobic tail) อยู่ภายในโมเลกุลเดียวกัน



รูปที่ 2.1 สัญลักษณ์ของสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) [23]

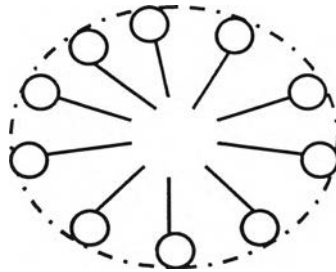
โมเลกุลของสบู่เมื่อละลายน้ำ ส่วนของโมเลกุลที่ละลายในน้ำมันจะถูกน้ำผลัก ทำให้โมเลกุลของสบู่ไปเรียงตัวอยู่ที่ผิวน้ำ ซึ่งมีผลให้พลังงานอิสระ (free energy) ของโมเลกุลน้ำที่ผิวลดลงแรงตึงผิว (surface tension) ของน้ำจึงลดลงด้วย



รูปที่ 2.2 การเรียงตัวของสารลดแรงตึงผิวที่ผิวน้ำ [7]

เมื่อละลายสบู่ในปริมาณที่มากขึ้น โมเลกุลอิสระของสบู่จะเข้ารวมตัวกันเอง ลักษณะคล้ายทรงกลมเรียกกลุ่มสารลดแรงตึงผิวว่า ไมเซลล์ (micelle) โดยที่ส่วนของโมเลกุลที่ไม่ละลายน้ำจะตั้งดูตักันเองอยู่ภายในและส่วนของโมเลกุลที่มีประจุไฟฟ้า (ส่วนที่ละลายน้ำ) จะผลัดกันและกระจายอยู่รอบผิว ทั้งนี้เพื่อลดแรงผลักรังน้ำที่มีต่อส่วนของโมเลกุลที่ไม่ละลายน้ำ ความสมดุล

ของแรงผลักระหว่างส่วนของโมเลกุลที่มีประจุไฟฟ้าที่ผิว (electrostatic repulsion) และแรงดึงดูดกันของส่วนของโมเลกุลที่ไม่ละลายน้ำ (hydrophobic interaction) ที่อยู่ภายในเป็นปัจจัยสำคัญสำหรับการเกิดกลุ่มสารลดแรงตึงผิวไมเซลล์



รูปที่ 2.3 กลุ่มสารลดแรงตึงผิวไมเซลล์ (Micelle) [7]

ขนาด รูปร่าง และความยากง่ายในการเกิดกลุ่มสารลดแรงตึงผิวขึ้นอยู่กับสิ่งต่อไปนี้

1. ธรรมชาติของส่วนที่ละลายน้ำ (nature of polar heads)
2. ธรรมชาติของส่วนที่ไม่ละลายน้ำ (nature of hydrophobic tails)
3. ไอออนตรงข้าม (counterions) เช่นสบู่ที่ได้จากปฏิกิริยาของโซดาไฟ (NaOH) จะมีไอออนตรงข้ามเป็นโซเดียมไอออน (Na^+)
4. เกลือแร่ที่ละลายปนอยู่ด้วย (electrolytes) เช่นการเติมเกลือแกงลงในสารละลายของสบู่ จะช่วยให้โมเลกุลของสบู่เกิดกลุ่มได้เข้มข้นกว่าเดิม ทั้งนี้เพราะประจุบวกของโซเดียมไอออนที่เกิดจากการแตกตัวในน้ำของเกลือแกง (NaOH) จะไปช่วยลดแรงผลักระหว่างกันของส่วนของโมเลกุลที่มีประจุไฟฟ้าลบที่อยู่ผิว ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่เกิดการรวมกลุ่มพอดีนี้เรียกว่า ความเข้มข้นวิกฤติ (critical micelle concentration or C.M.C.)

2.1.5 ชนิดของสารลดแรงตึงผิว (Type of Surfactants) [3, 7, 22]

- พวกประจุลบ (anionic)

ส่วนของโมเลกุลที่ละลายน้ำจะมีประจุลบ ได้แก่ สบู่ (soap, R-COO^-) อัลคิลซัลเฟต (alkyl sulphates, R-O-SO_3^-) อัลคิลอีเทอร์ซัลเฟต (alkyl ether sulphates, $\text{R-(OC}_2\text{H}_4)_n\text{-O-SO}_3^-$) อัลคิลฟีนอลอีเทอร์ซัลเฟต (alkyl phenol ether sulphates,

R- Ph $-(OC_2H_4)_n - SO_3^-$ อัลคิลเบนซีนซัลเฟต (alkyl benzene sulphates, R- Ph $-SO_3^-$)

เป็นต้น

- พวกไม่มีประจุไฟฟ้า (nonionic)

ส่วนของโมเลกุลที่ละลายน้ำไม่มีประจุ แต่ก็สามารถดึงดูดกับน้ำทำให้สามารถละลายในน้ำได้ เช่น แอลกอฮอล์เอทอกซิเลต (alcohol ethoxylates, $R-(OC_2H_4)_n-OH$) อัลคิลฟีนอลเอทอกซิเลต (alkyl phenol ethoxylates, $R-Ph-(OC_2H_4)_n-OH$) และอื่นๆ

- พวกประจุบวก (cationic)

ส่วนของโมเลกุลที่ละลายน้ำมีประจุบวก ได้แก่ เกลือของแอมมีน เช่น อัลคิลไตรเมทิลแอมโมเนียมเฮไลด์ (alkyl trimethyl ammonium halides, $R-N^+(CH_3)_3$)

- พวกที่มีทั้งสองประจุ (amphoteric)

ส่วนของโมเลกุลที่ละลายน้ำ อาจเป็นได้ทั้งประจุบวกหรือลบ ขึ้นอยู่กับความเป็นกรด-เบส

2.2 สมบัติทั่วไปของสารลดแรงตึงผิว [1, 23]

สารลดแรงตึงผิวมีบทบาทมากขึ้นต่อชีวิตประจำวันเป็นลำดับ เพราะมีปัจจัยสนับสนุนอย่างน้อย 3 อย่างดังนี้

1. ในระบบอุตสาหกรรมการผลิตต่างๆ ได้ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายเพิ่มขึ้นมาก สารลดแรงตึงผิวสามารถช่วยทำให้สารอินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำเกิดการแขวนลอยในน้ำได้
2. ของผสมต่างๆ และสูตรผสม สามารถเตรียมเป็นสูตรสำเร็จให้เป็นสถานะเดียวกันสะดวกในการใช้
3. สารทำความสะอาดจำเป็นต้องใช้ในชีวิตประจำวัน

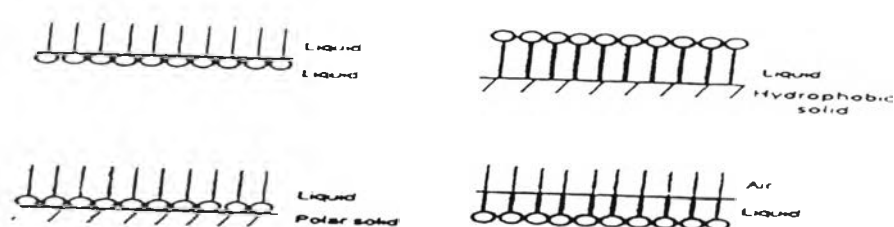
สารลดแรงตึงผิว (surfactants) เป็นสารที่ใช้กับลักษณะพื้นผิวทั้งหลาย พื้นผิวเหล่านั้นอาจเป็นพื้นผิวระหว่างของแข็งและของเหลว หรืออากาศกับของเหลว หรือระหว่างของเหลวกับสารที่ผสมเข้ากันไม่ได้ (immiscible) ต่างๆ

สารลดแรงตึงผิวใช้เป็นส่วนผสมสำคัญใน สารซักฟอก สี หมึก กาว เครื่องสำอาง ยาฆ่าแมลง ไอคกรีม เป็นต้น อย่างไรก็ตามในระบบอุตสาหกรรมก็มีสูตรส่วนผสมสารเหล่านั้นแตกต่างกันออกไป

สารลดแรงตึงผิวเมื่ออยู่ในน้ำ จะมีสมบัติหลายประการด้วยกัน เช่น

2.2.1 Adsorption and Critical Micelle Concentration (CMC) [1, 23]

สารเคมีบางตัวที่สามารถเกิดฟองและทำให้ผิวเปียก แต่ไม่จัดเป็นสารลดแรงตึงผิว ได้แก่ เมทานอล (CH_3OH) ในน้ำ สมบัติสำคัญที่จะเป็นสารลดแรงตึงผิวได้แก่ ต้องเป็นสารที่มีความเข้มข้นที่ผิวมากกว่าใน bulk ของของเหลว ลักษณะแบบนี้ถูกเรียกว่าเป็นการดูดซับ จะเกิดขึ้นระหว่างรอยต่อของพื้นผิวของของเหลวกับของแข็ง ของเหลวกับของเหลว และ อากาศกับของเหลว ดังแสดงเป็นรูปอย่างง่ายในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะอย่างง่ายของการดูดซับสารลดแรงตึงผิวนรรอยต่อพื้นผิวต่างชนิด [23]

ตัวอย่างที่ง่ายเช่น โมเลกุลสบู่ส่วนที่ไม่ชอบน้ำ จะเป็นโซ่ของไฮโดรคาร์บอน $(\text{CH}_2)_n$ และส่วนที่ชอบน้ำคือ carboxylate ion (COO^-) ที่จับกับ Na^+ จากการศึกษาพบว่าสมบัติการลดแรงตึงผิวของสบู่ จะขึ้นกับค่า n ในหมู่ที่ไม่ชอบน้ำดังนี้ [15, 18, 21, 23]

ถ้า n น้อยกว่า 8 สบู่จะละลายน้ำได้มาก แต่สมบัติการลดแรงตึงผิวจะน้อยลง

ถ้า n อยู่ระหว่าง 10-18 จะละลายได้ดีพอใช้ โดยสมบัติการลดแรงตึงผิวจะสูงมาก

ถ้า n มากกว่า 18 สบู่จะไม่ละลายน้ำ และสมบัติการลดแรงตึงผิวของสารจะน้อยมากด้วย

จะเห็นว่าความสามารถในการละลาย มักสอดคล้องกับสมบัติการลดแรงตึงผิว อย่างไรก็ตามการสอดคล้องกันนั้นไม่เป็นสัดส่วนอย่างง่าย สารลดแรงตึงผิวเมื่ออยู่ในสารละลาย บริเวณรอยต่อน้ำและอากาศ ส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะไม่ถูกผลักโดยน้ำจนตั้งฉากกับผิวน้ำ ดังรูปที่ 2.4 เสมอไป แต่จะเรียงตัวบนผิวของน้ำแตกต่างกันออกไปตามความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว ดังรูปที่

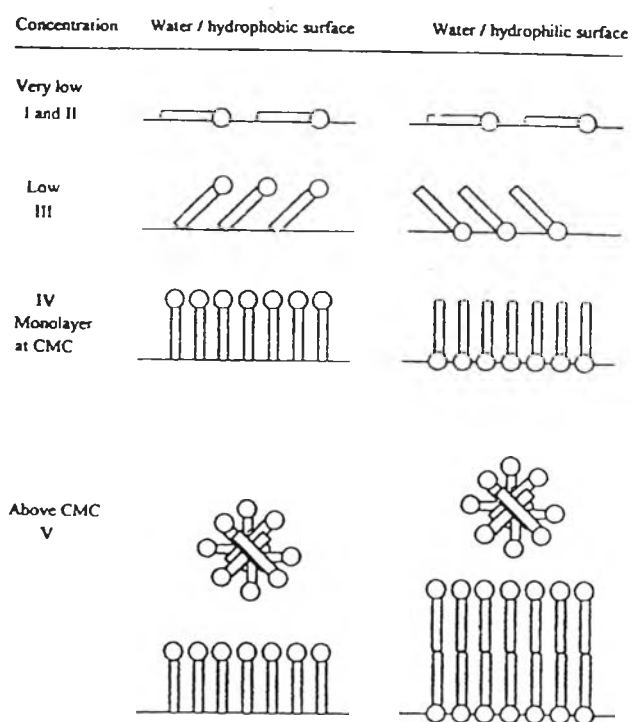
2.5

ผลของส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic Effect)

กลไกที่ส่วนของไฮโดรคาร์บอนในโมเลกุลไม่ละลายน้ำนั้นเกี่ยวข้องกับทั้งสมบัติด้านเอนโทรปีและเอนทาลปี ซึ่งมีผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของน้ำอย่างเป็นระเบียบรอบๆ ส่วนไฮโดรคาร์บอน เรียกลักษณะเช่นนี้ว่า hydrophobic effect มีผลทำให้ค่าเอนโทรปีของน้ำรอบๆ ไฮโดรคาร์บอนนั้นลดลง

ผลของส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic Effect)

ส่วนที่มีประจุของโมเลกุล จะทำให้การจัดเรียงโมเลกุลของน้ำลดลง คือเกิด disordering effect ของน้ำ ดังนั้นส่วนที่เป็นไอออนในโมเลกุลจึงมีสมบัติเป็น hydrophilic เช่น carboxylate, sulphate, quaternary ammonia เป็นต้น ส่วนที่เป็นขั้วจะเป็นส่วนที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมสูง เช่น primary amine, amine oxides, sulphoxides, phosphine oxide เป็นต้น



รูปที่ 2.5 แสดงภาพอย่างง่ายเมื่อสารลดแรงตึงผิวถูกดูดซับบนพื้นผิว ที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน [23]

โมเลกุลไม่มีขั้วบางโมเลกุลสามารถมีสมบัติเป็น hydrophilic ได้ ถ้าประกอบด้วยส่วนของอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง และเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำ เช่น ออกซิเจนในแอลกอฮอล์ อีเทอร์ อัลดีไฮด์ เอไมด์ เอสเทอร์ และคีโตน นอกจากนี้ยังมีอะตอมของไนโตรเจนในเอไมด์ ไนโตรอัลเคน และเอมีน อย่างไรก็ตามถ้ากลุ่มเหล่านี้เชื่อมโยงกับกลุ่มไฮโดรคาร์บอนที่ยาวมากๆ สมบัติการละลายน้ำก็จะหมดไปได้ แต่ถ้าจำนวนกลุ่มของออกซิเจน หรือไนโตรเจนมีจำนวนมาก อาจมีผลทำให้เกิดการละลายน้ำได้ ขึ้นกับสัดส่วนของ hydrophobic effect และจำนวนกลุ่มของ hydrophilic effect

- **ภาวะวิกฤตของไมเซลล์ (Critical Micelle Concentration, CMC) [1, 23]**

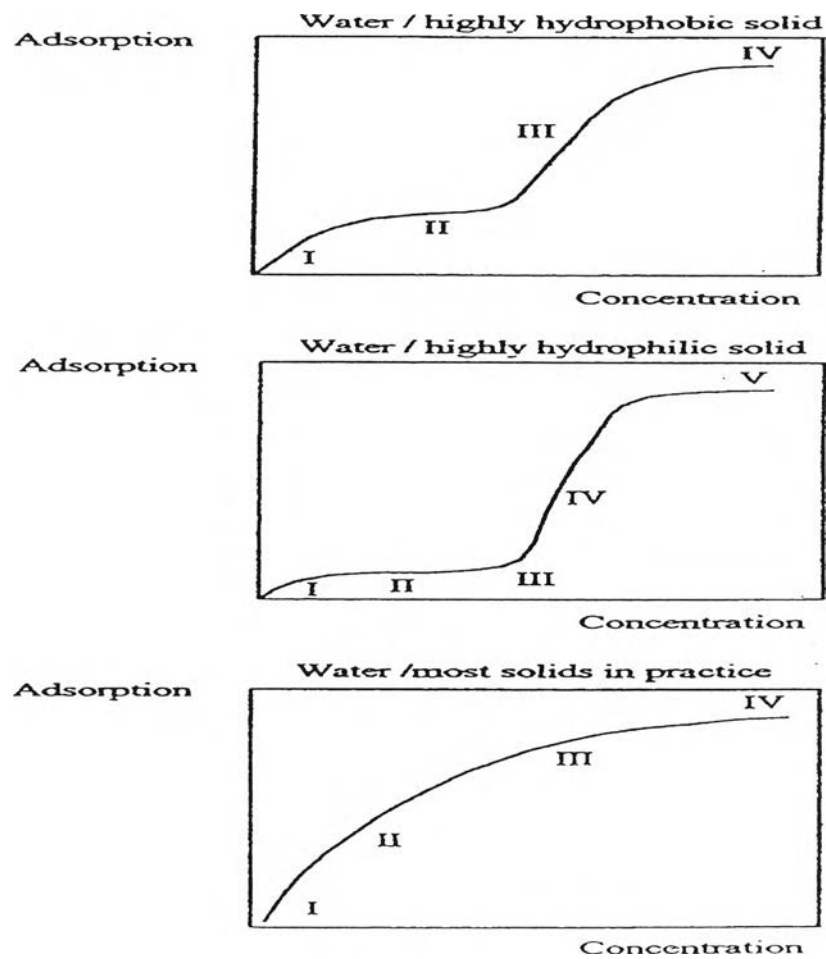
การดูดซับของสารลดแรงตึงผิวบนพื้นผิวจะขึ้นอยู่กับ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวนั้น จากรูปที่ 2.5 แสดงผลของความเข้มข้นต่อการจัดเรียงตัวของโมเลกุล กล่าวคือที่ความเข้มข้นต่ำมากๆ โมเลกุลจะวางตัวบนผิวรอยต่อ (I และ II) และเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นโมเลกุลเริ่มมีการจัดเรียงตัวให้ตั้งขึ้น (III) และเมื่อความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้นไม่มีที่ว่างเพียงพอ โมเลกุลจะเริ่มมีการจัดเรียงตัวเป็นหนึ่งโมเลกุล (unimolecular layer) ซึ่งที่ความเข้มข้นนี้มีความสำคัญและเรียกว่า ภาวะวิกฤตของไมเซลล์ CMC และจะเห็นว่าลักษณะการจัดเรียงตัวจะขึ้นกับพื้นผิวนั้นว่าเป็น hydrophobic หรือ hydrophilic โดยเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นมากกว่า CMC จะพบว่าการจัดเรียงตัวบนผิว hydrophobic ไม่เปลี่ยนแปลง แต่ที่ผิว hydrophilic จะสามารถจัดเรียงได้มากกว่า 1 ชั้น เห็นได้ชัดแสดงได้ดังรูปที่ 2.5

สำหรับโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่อยู่ในส่วนของสารละลาย จะมีการจัดเรียงเป็นไมเซลล์ เมื่อความเข้มข้นมากกว่า CMC

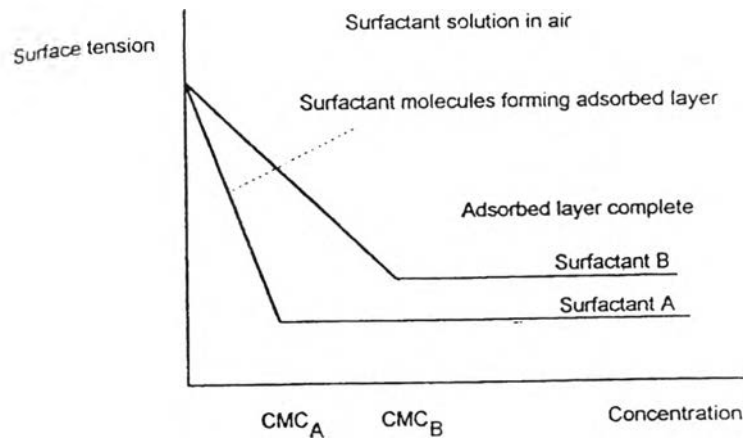
ถ้าทำการวัดค่าปริมาณการดูดซับ และเขียนกราฟกับค่าความเข้มข้น จะได้ความสัมพันธ์ดังรูปที่ 2.6 จะเห็นว่าลักษณะการดูดซับแตกต่างกัน เมื่อพื้นผิวเป็น hydrophobic และ hydrophilic ในทางปฏิบัติของแข็งหลายชนิดจะมีสมบัติก้ำกึ่งระหว่าง hydrophobic และ hydrophilic ลักษณะการดูดซับจะผสมผสานดังรูปที่ 2.6 และของแข็งทุกชนิดจะมีค่าการดูดซับสูงสุด (maximum adsorption) ซึ่งเป็นภาวะที่มีการจัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบนั่นเอง

การดูดซับที่ผิวต่างๆ จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพของน้ำ จากเดิมที่น้ำจะออกแรงดึงโมเลกุลของตัวเอง ทำให้พื้นที่ผิวของน้ำโดยรอบน้อยที่สุด กลายเป็นเกิดการกระจายตัวของน้ำ ตามลักษณะของสารลดแรงตึงผิว เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว จะมีผลทำให้ค่าแรงดึงผิวของน้ำลดลงจนเข้าสู่จุดต่ำสุด ดังกราฟรูปที่ 2.7 สภาวะที่ค่าแรงดึงผิวต่ำที่สุด

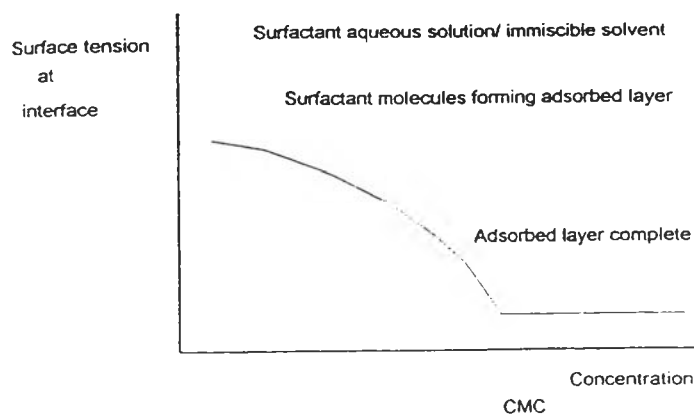
นั้นจะเกิดขึ้นที่ความเข้มข้นที่ IV ของรูปที่ 2.6 นั่นเอง และพบว่าสภาวะที่มีการจัดเรียงตัวหลายชั้นของสารลดแรงตึงผิว (สภาวะที่ IV ในรูปที่ 2.6) จะมีผลน้อยมาก ในระบบระหว่างของเหลว 2 ชนิด ที่ไม่มีการกวนผสม การลดค่าแรงตึงผิวของน้ำจะมีลักษณะเช่นเดียวกัน ในรูปที่ 2.8 แสดงการลดลงของแรงตึงผิวระหว่างชั้นของน้ำและของเหลว hydrophobic (แรงตึงผิวระหว่างชั้นของเหลวจะเรียกว่า interfacial tension)



รูปที่ 2.6 กราฟแสดงความสามารถในการดูดซับที่ความเข้มข้นต่างๆ [23]

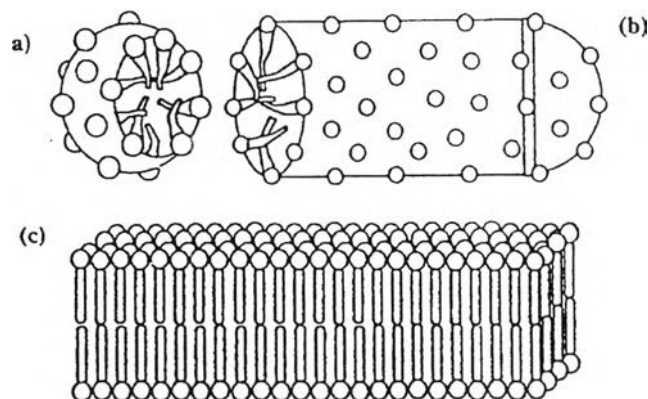


รูปที่ 2.7 กราฟแสดงแรงตึงผิวที่ความเข้มข้นต่างๆ [23]



รูปที่ 2.8 กราฟแรงระหว่างรอยต่อชั้นของสารละลาย [23]

ที่ความเข้มข้นสูงกว่า CMC ของสารลดแรงตึงผิว จะเกิดการจัดเรียงส่วน hydrophobic เข้าหากัน และยื่นส่วน hydrophilic ออกสู่น้ำเป็นลักษณะไมเซลล์ ซึ่งลักษณะไมเซลล์นี้จะมีรูปร่างได้หลายแบบขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ชนิดของสารลดแรงตึงผิว และความเข้มข้นในสารละลาย ร่วมกับไอออนที่มีอยู่ในสารละลาย ซึ่งไมเซลล์มีรูปร่างได้หลายแบบ ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงรูปร่างของไมเซลล์สามารถมีรูปร่างได้หลายแบบ [23]

จำนวนโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวในก้อนไมเซลล์ ถูกเรียกว่า aggregation number ซึ่งจำนวน aggregation number ของสารลดแรงตึงผิวชนิดต่างๆ แสดงไว้ดังตาราง 2.1

ตาราง 2.1 แสดงค่า aggregation number [1,23]

สารลดแรงตึงผิว	อุณหภูมิ ($^{\circ}$ C)	aggregation number
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	23	71
$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$	25	400
“	35	1400
$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$	23	36

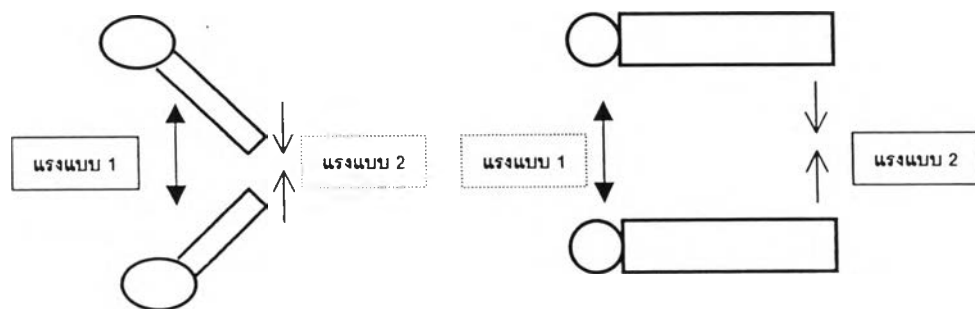
จากตารางพบว่าสารลดแรงตึงผิวกลุ่ม anionics และ cationics จะมีค่า aggregation number ต่ำกว่ากลุ่ม nonionics และค่า aggregation number ของกลุ่ม anionics ไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิมากนัก

ค่า CMC ของสารลดแรงตึงผิวเป็นค่าที่มีความสำคัญคือ เป็นความเข้มข้นที่ต่ำที่สุดที่สารลดแรงตึงผิวมีการทำงานที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด โดย CMC ขึ้นกับโครงสร้างของสาร ความสัมพันธ์โดยทั่วไประหว่างค่า CMC และจำนวน n ของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน ที่มีสูตรทั่วไป $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{X}$ เมื่อ X เป็นหมู่ hydrophilic เดียวกัน เขียนแสดงได้ดังนี้

ค่า CMC จะมีค่าลดลง เมื่อจำนวน n เพิ่มมากขึ้น

ค่า CMC จะมีค่าต่ำสุด เมื่อ X อยู่ในส่นปลายของสารลดแรงตึงผิว

ค่า CMC ของสารจะลดลงมาก ถ้ามีการเติมสารลดแรงตึงผิวกลุ่ม ionic เพิ่มลงไป ในขณะที่ การเติมสารลดแรงตึงผิวกลุ่ม nonionic หรือ amphoteric จะมีผลน้อยมากต่อค่า CMC ของสาร ค่า CMC ของสารเป็นผลมาจากแรง 2 แบบ คือ แรงแบบที่ 1 แรงผลักรหว่างส่วนที่มีขั้วของโมเลกุลที่ทำให้ปลายส่วนที่มีขั้วชี้ออก แรงแบบที่ 2 คือแรงที่เกิดขึ้นจากส่วนที่มีโครงสร้างสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนเหมือนกันที่ดึงมารวมกัน



รูปที่ 2.10 แรงระหว่างโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวในสารละลาย [23]

ปัจจัยที่มีผลต่อ CMC

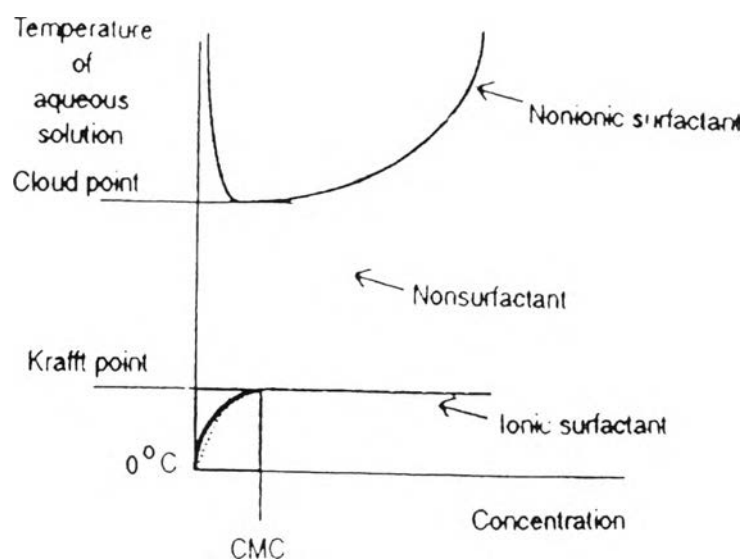
1. ขนาดของควมมีขั้วหรือขนาดของหมู่ hydrophilic ของสารลดแรงตึงผิว ซึ่งมีผลทำให้แรงแบบที่ 1 เพิ่มขึ้นเป็นผลให้ค่า CMC เพิ่มขึ้นเช่นกัน ดังนั้นหมู่ที่มีความเป็นขั้วสูง เช่นหมู่ซัลเฟต และ quaternaries จะมีค่า CMC สูง ไม่ว่าหมู่ hydrophilic จะมีประจุบวก หรือลบ มักจะให้ผลเช่นเดียวกัน
2. ถ้าสารมีประจุตรงข้ามในสารละลายมาก มักส่งผลให้ค่า CMC ลดลง เช่น calcium salts ของ sulphonates จะมีค่า CMC น้อยกว่า เมื่อเป็น sodium salts
3. การเติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ลงในสารลดแรงตึงผิว จะทำให้ความหนาแน่นของประจุลดลง ดังนั้นค่า CMC จะต่ำลง สารอิเล็กโทรไลต์ที่เติมลงไปนั้นมีผลทำให้เกิดแรงผลักทางไฟฟ้ากับส่วน hydrophilic ส่งผลให้เกิดแนวโน้มในการเป็นไมเซลล์มีมากขึ้น และเมื่อแรงผลักระหว่างกลุ่มประจุลดลงจะทำให้รูปร่างของไมเซลล์เปลี่ยนแปลงจากทรงกลม เป็นลักษณะที่มีความซับซ้อนเพิ่มมากขึ้น
4. ผลจากค่า pH ของสารละลาย โดยหลักการนี้ถ้ามีการเพิ่มแรงผลักแบบ 1 ในสารละลาย จะมีผลเพิ่มค่า CMC ดังนั้นถ้าเพิ่ม pH ของสารละลาย สารลดแรงตึงผิวที่มีสมบัติเป็นกรดอ่อน จะทำให้ค่า CMC มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย
5. ผลของความยาวสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน หรือหมู่อัลคิลโนโมเลกุล (hydrophobic) ค่าแรงแบบที่ 2 จะขึ้นตรงกับความยาวของหมู่อัลคิลยิ่งมีหมู่ (CH_2) มาก มีผลทำให้เกิดเป็นไมเซลล์มาก แต่เกิดเป็น CMC น้อยลงนั่นเอง
6. ผลของอุณหภูมิต่อสาร anionics และ cationics สำหรับผลข้อนี้ยังมีข้อมูลเกี่ยวข้องกับแรงแบบที่ 1 และแบบที่ 2 อย่างไรก็ตามไม่ว่าจะเป็นสารลดแรงตึงผิวแบบใดจะมีค่าต่ำสุดของ CMC เป็นสมบัติเฉพาะเสมอ

รูปร่างของไมเซลล์ไม่คงที่ และกลไกของการสะสมเป็นก้อนนั้น เป็นการเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ ดังนั้นสารลดแรงตึงผิวจะเข้าไปรวมตัวเป็นไมเซลล์ และหลุดออกจากไมเซลล์อย่างรวดเร็ว ซึ่งอัตราเร็วของปฏิกิริยาแบบดำเนินไป และผันกลับนี้จะขึ้นกับโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวนั่นเอง

2.2.2 Cloud point [1,23]

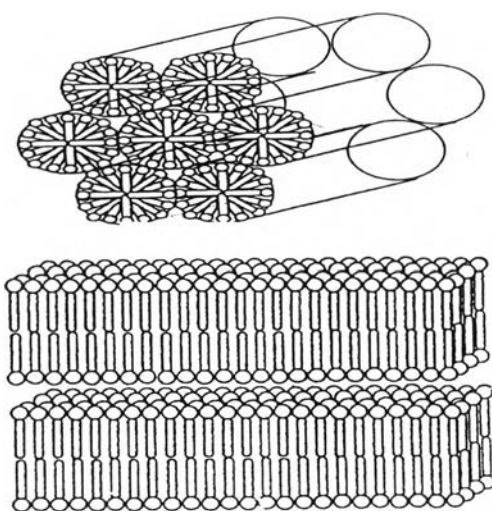
ความสามารถในการละลายของสารลดแรงตึงผิวเป็นปัจจัยที่สำคัญ เกี่ยวเนื่องกับสมบัติการดูดซับ (adsorption) คือ ถ้าความเข้มข้นของสารละลายต่ำ จะมีสมบัติการดูดซับสูงซึ่งทำให้ surface active property สูง ในทางปฏิบัติจะต้องปรับระดับความเข้มข้นและ surface active property ให้อยู่ในระดับที่พอเหมาะ โดยทั่วไปถ้าโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวมีส่วนที่เป็น hydrophobic ยาวมากความสามารถในการละลายจะลดลง ในทางตรงข้ามถ้าด้าน hydrophilic มีขนาดใหญ่ขึ้น ความสามารถในการละลายจะสูงขึ้น

สารต่างๆ ไป เมื่อเพิ่มอุณหภูมิความสามารถในการละลายมักเพิ่มขึ้น แต่ความสามารถในการละลายของสารลดแรงตึงผิวจะแตกต่างออกไป กล่าวคือ ถ้าเป็นสารลดแรงตึงผิวแบบ ionic เมื่อเพิ่มอุณหภูมิความสามารถในการละลายจะค่อยๆ เพิ่มขึ้น แต่จะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดที่เรียกว่า Krafft point ซึ่งเป็นสภาวะที่มีการจัดเรียงตัวแบบไมเซลล์ขึ้น หลังจากนั้นความสามารถ ในการละลายจะคงที่ แม้ว่าจะเพิ่มอุณหภูมิต่อไป ดังนั้นการเตรียมสารลดแรงตึงผิวเมื่อต้องการให้ได้ ความเข้มข้นสูงสุดก็ควรเตรียมที่อุณหภูมิ Krafft point ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แสดงความสามารถในการละลายของสารลดแรงตึงผิว ที่อุณหภูมิต่างๆ [23]

เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น การจัดเรียงตัวจะมีโอกาสมีความเป็นระเบียบเพิ่มมากขึ้น เป็นลำดับ เช่น เมื่อมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นการจัดเรียงตัวอาจอยู่ในลักษณะ ดังรูปที่ 2.12 และเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นไปอีก จะมีแนวโน้มจัดเรียงอย่างเป็นระเบียบมากขึ้น ที่เรียกว่า Neat phase หรือ Lamellar phase ซึ่งสภาวะ Lamellar phase นี้ อาจเรียกว่ามีการจัดเรียงตัวแบบ cubic เกิดลักษณะเป็น gel หรือ isogel ซึ่งใช้มากในการผลิตเครื่องสำอาง หรือสารทางเภสัชศาสตร์



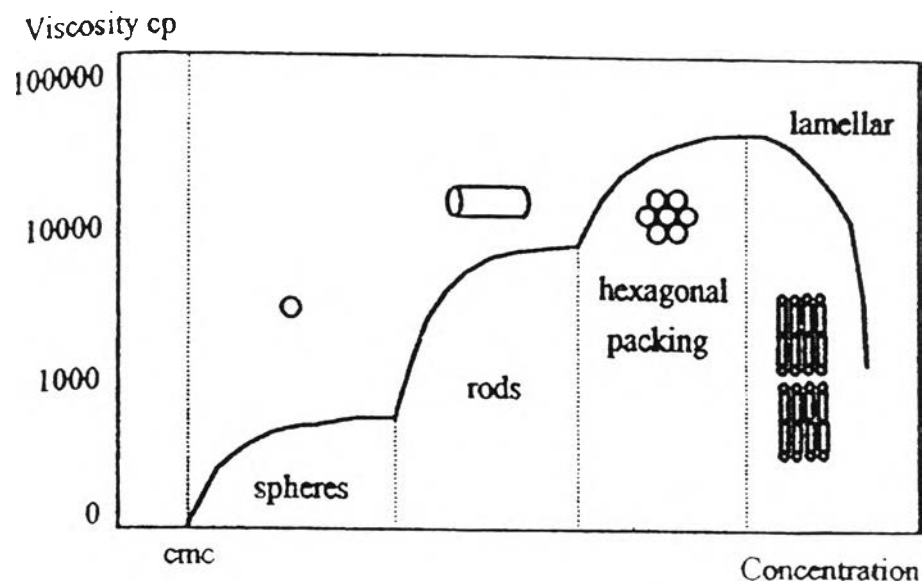
รูปที่ 2.12 แสดงลักษณะการจัดเรียงตัวเมื่อความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิวมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นมากๆ [23]

2.2.3 ความหนืดของสารลดแรงตึงผิว [1]

ความหนืดของสารลดแรงตึงผิวจะขึ้นกับการจัดเรียงตัว ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว สามารถสรุปเป็นตารางได้ดังนี้

ตาราง 2.2 ความหนืดของสารละลายเมื่อมีการจัดโครงสร้างต่าง ๆ ของสารลดแรงตึงผิว [23]

แบบของการจัดตัว	ลักษณะความหนืด	ผลเมื่อมีแรงเฉือนกระทำ
Spherical	ต่ำ	ไม่มีผลกับแรงเฉือน
Cylinders	ความหนืดสูงขึ้น	โครงสร้างบิดไปมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราแรงเฉือน
Hexagonal packing of Cylinder	ความหนืดสูง	ขึ้นอยู่กับอัตราแรงเฉือนมาก
Lamellar packing at high Concentration	ความหนืดสูง	มีลักษณะเหมือนเจลแต่เมื่อมีแรงเฉือนจะแยกออกได้ง่าย
Cubic phase	ความหนืดสูงสุด	ยากที่จะบิดออกจากกัน



รูปที่ 2.13 แสดงความหนืดที่ความเข้มข้นต่างๆ ของสารลดแรงตึงผิวชนิด ether sulphate [23]

โดยทั่วไปความหนืดของสารลดแรงตึงผิวจะมีผลจาก 2 ปัจจัยดังนี้

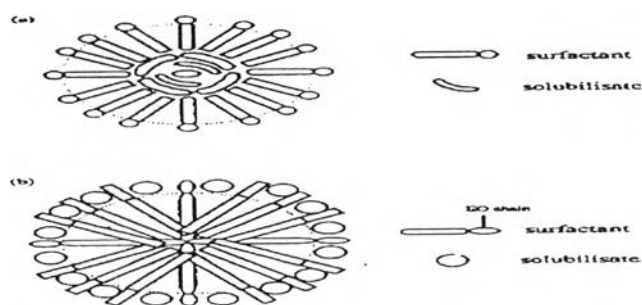
1. ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว การเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว จะเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย โดยมีการเปลี่ยนแปลงการจัดเรียงตัวดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ซึ่งในการเปลี่ยนลักษณะการจัดเรียงจะเป็นการเพิ่มค่า aggregation number ด้วยนั่นเอง

2. ผลจากสารละลายเกลือ ซึ่งสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยให้การจัดเรียงตัวนั้นกลายเป็นแบบทรงกระบอก ถ้าการจัดเรียงกลายเป็นแบบที่อัดทรงกลมไว้ในปริมาตรสี่เหลี่ยม หรือ อัดทรงกระบอกไว้ในปริมาตรสี่เหลี่ยม ค่าความหนืดที่ได้จะยิ่งสูงขึ้นมาก

2.2.4 Solubilization และ Microemulsion

โดยปกติสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่จะไม่สามารถละลายในน้ำได้ สารลดแรงตึงผิวจะช่วยให้สารอินทรีย์เหล่านั้นกระจายตัวในน้ำได้ เนื่องจากส่วนที่เป็น hydrophobic ของสารลดแรงตึงผิวจะดึงโมเลกุลของสารอินทรีย์เอาไว้ตรงกลางของไมเซลล์ และส่วนที่เป็น hydrophilic จะละลายน้ำที่ทำให้สารอินทรีย์สามารถกระจายตัวในน้ำได้ โดยสารละลายที่ได้ก็จะมีลักษณะใสและมีความเสถียร ในทางตรงกันข้ามน้ำจะถูกทำให้แขวนลอย ในสารละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้ว เพียงแต่ลักษณะของการจัดเรียงตัวของสารลดแรงตึงผิวจะหันส่วนที่เป็น hydrophobic ออกด้านนอก และส่วนที่เป็น hydrophilic มาจับโมเลกุลของน้ำไว้ด้านใน ปฏิกิริยาการเช่นนี้เรียกว่า solubilization

รูปที่ 2.14 แสดงลักษณะของ Solubilization รูป ก. เป็นการจัดเรียงตัวเมื่อ solubilisate เป็นสารอินทรีย์ไม่มีขั้ว และรูป ข. ถ้า solubilisate เป็นสารอินทรีย์ที่มีขั้ว เช่น fatty acid , alcohol หรือ ester จะพบว่าสารพวกนี้จะอยู่บริเวณรอบๆ ของไมเซลล์



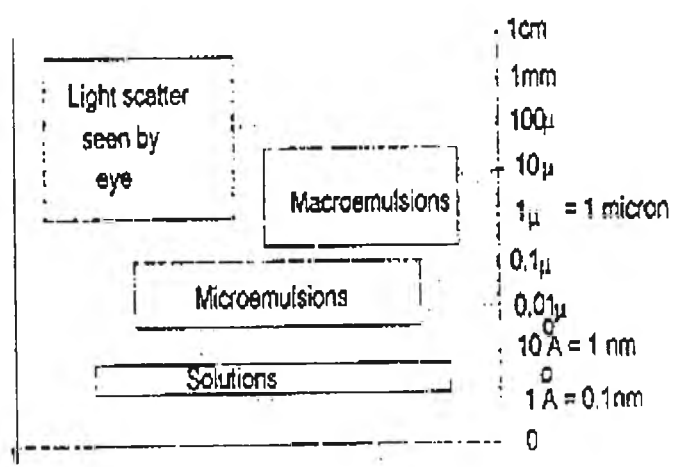
รูปที่ 2.14 แสดงลักษณะของ Solubilization [23]

ในการ solubilization ปริมาณสารลดแรงตึงผิว ต้องมีปริมาณมากกว่าปริมาณสารอินทรีย์
 มากๆ เพื่อให้เกิด solubilization ได้ดี ข้อมูลการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดต่างๆ ต่อปริมาณ
 สารอินทรีย์ (oleic acid) แสดงไว้ดังตาราง 2.3

ตาราง 2.3 การเกิด solubilization ของ oleic acid ในสารลดแรงตึงผิวกลุ่ม anionic [23]

สารลดแรงตึงผิว	ขนาดของไมเซลล์	ปริมาณ oleic acid ที่ละลายได้	ขนาดของไมเซลล์เมื่อเกิด solubilization
FES	12.8	0.2	28
LABS	12.5	0.1	19
AS	7.5	0.1	14

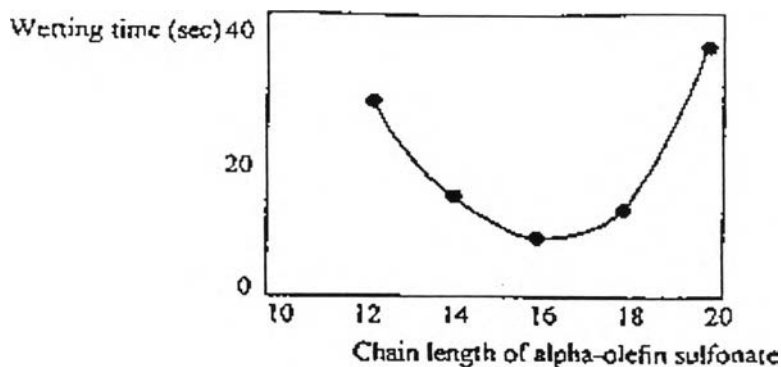
เมื่อเกิด solubilization ขนาดของไมเซลล์เพิ่มขึ้น และถ้าทำให้ปริมาณสารอินทรีย์
 สามารถละลายเพิ่มขึ้น ขนาดของไมเซลล์จะเพิ่มมากขึ้นเช่นกัน การกระจายตัวในน้ำจะถูกเรียก
 แตกต่างกันไป ขึ้นกับขนาดของไมเซลล์ ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ขนาดของไมเซลล์ต่างๆ [23]

2.2.5 Wetting

ความสามารถในการ wetting ของสารลดแรงตึงผิว ขึ้นอยู่กับความยาวของสายโซ่อัลคิล ดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 เวลาที่ใช้ในการ wetting กับจำนวนหมู่อัลคิลของ alpha-olefin sulphonates [23]

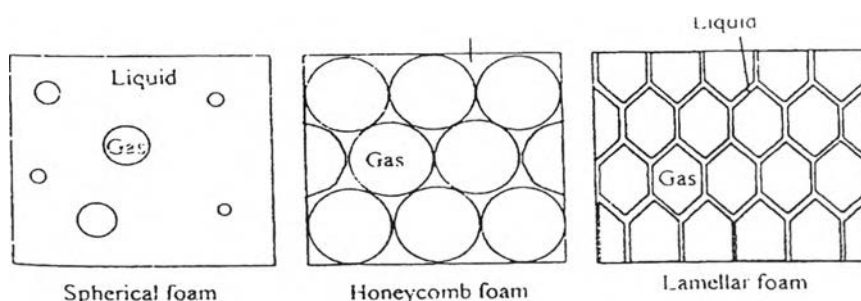
ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติการ wetting ของสารลดแรงตึงผิว สรุปได้ดังนี้

1. มีจำนวนหมู่อัลคิลที่เหมาะสม พบว่าควรมีหมู่อัลคิลอยู่ระหว่าง C9-C12
2. หมู่ hydrophilic ต้องมีขนาดที่เหมาะสม เพราะการเติมสารมีขั้วลงในสารลดแรงตึงผิว จะลดสมบัติการ wetting ของสาร เนื่องจากเกิดแรงผลักรทำให้ส่วน hydrophilic ซึ่งเป็นส่วนหัวมีขนาดเล็กลง
3. ผลของอุณหภูมิ การเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้นทำให้ลดความสามารถของการ wetting เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้การละลายดีขึ้น แต่ลดสมบัติการดูดซับที่ผิว
4. การเพิ่มสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เป็นการลดค่าแรงตึงผิวของสารละลาย ทำให้ความสามารถ wetting เพิ่มขึ้น
5. การเพิ่มสาร cosurfactants จะช่วยเพิ่มสมบัติการ wetting ของ anionic surfactant
6. ค่า pH มีผลอย่างมากต่อสมบัติการ wetting ยกตัวอย่างเช่น Sulphocarboxylic acid จะมีค่า wetting มากขึ้น เมื่อค่า pH ต่ำลง ทั้งนี้เนื่องจากในสภาวะที่ pH ต่ำภายในโมเลกุลของ หมู่ carbonyl ไม่เกิดการแตกตัวนั่นเอง

2.2.6 Foaming

สารลดแรงตึงผิวส่วนใหญ่จะทำให้เกิดฟอง ซึ่งบางครั้งก็เป็นที่ต้องการแต่บางครั้งก็ไม่ต้องการให้เกิด ดังนั้นการเพิ่มหรือลดการเกิดฟองจึงต้องเข้าใจกลไกพื้นฐานของการเป็นฟองดังนี้

เมื่อสารเป็นฟองจะมีลักษณะของแก๊สที่ถูกล้อมรอบด้วยของเหลว ซึ่งแก๊สอาจมีรูปร่างเป็นทรงกลมหรือเป็นหกเหลี่ยมเหมือนรังผึ้งก็ได้ ดังรูปที่ 2.17

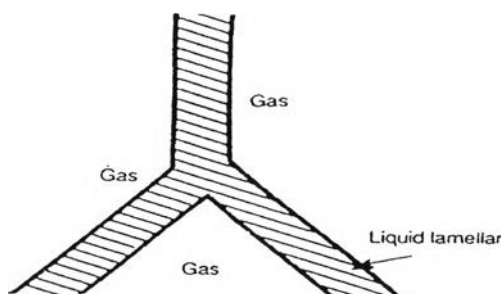


รูปที่ 2.17 แสดงลักษณะของฟองแบบต่าง ๆ [23]

การเกิดฟองของสารลดแรงตึงผิว เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวทำให้เพิ่มการลดแรงตึงผิวได้มากขึ้น ในกรณีการเกิดฟองแบบ Lamella ของเหลวถูกขังในส่วนช่องเล็กๆ ดังนั้นค่าความดันภายในฟองจะเป็นไปตามสมการ Laplace โดย

$$dP = ST(1/R_1 + 1/R_2)$$

เมื่อ ST เป็นค่าแรงตึงผิวของสาร และ R_1, R_2 เป็นค่ารัศมีส่วนโค้งทั้งสองด้านที่ประกบส่วนของเหลว ค่า dP ของของเหลว ณ ตำแหน่งทางเชื่อมผนังฟองกับสารละลาย ความดันที่ตำแหน่งทางเชื่อมจะต้องน้อยกว่าที่ผนัง เพื่อให้ของเหลวไหลไปอยู่ที่บริเวณรอยต่อมากกว่าอยู่ที่ผนัง นอกจากนี้ค่าความแตกต่างของความดันยังเท่ากับค่าแรงตึงผิวของสาร ในกรณีที่ฟองมีลักษณะทันทานั้น เกิดจากความแตกต่างของความดันมีน้อย ทำให้ของเหลวไหลไปที่รอยต่อ น้อย ดังรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 ฟองแก๊สในสารลดแรงตึงผิว [23]

ฟองจะแตกออกเมื่อของเหลวไหลไปรวมที่รอยต่อจนทำให้ช่องแคบ Lamellar บางเกินไป ทำให้ผิวทั้ง 2 ด้านที่มีแก๊สอยู่ภายในมาเกยกันเรียกภาวะเช่นนี้ว่า จุดวิกฤตที่ฟองแตก ความเสถียรของฟองจะขึ้นกับชนิดของสารลดแรงตึงผิว ความเข้มข้น อุณหภูมิ ปริมาณสารอิเล็กโตรไลต์ ในสารละลาย และจำนวนสารอินทรีย์อื่นๆ (เช่น foam stabilizer) ในสารละลาย เป็นต้น

2.2.7 Macroemulsion

การใช้งานสารลดแรงตึงผิวที่สำคัญ คือ ช่วยให้เกิดการละลายของสารอินทรีย์ในน้ำ ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น สี การเคลือบกระดาษ การตกแต่งเส้นใย หนั ง ฯลฯ การช่วยให้ละลายนั้นมีกลไกทำให้เกิดเป็นอิมัลชัน 2 แบบ คือ

1. อิมัลชันของสารอินทรีย์ในน้ำ (oil in water emulsion : OW) ลักษณะเป็นสารขุ่นใส แฉวนลอย นำไฟฟ้าได้ แบบนี้จะเสถียรเมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวที่ละลายน้ำได้ดี
2. อิมัลชันของน้ำในสารอินทรีย์ (water in oil emulsion : W/O) ลักษณะเป็นสารขุ่นขาว แฉวนลอย นำไฟฟ้าไม่ได้ แบบนี้จะเสถียรเมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวที่ละลายสารอินทรีย์ได้ดี

โดยทั่วไปอิมัลชัน เมื่อทิ้งไว้ระยะเวลาหนึ่งจะเกิดการแยกตัวออก ซึ่งความเสถียรของอิมัลชัน จะขึ้นอยู่กับขนาดของอิมัลชันในการแฉวนลอย โดยขนาดของอิมัลชันเล็กๆ จะเสถียรมากกว่า คือโอกาสการกลับไปรวมตัวระหว่างสารอินทรีย์แล้วแยกตัวออกจากน้ำจะมีน้อยมาก

2.2.8 การควบคุมอิมัลชันให้เสถียร

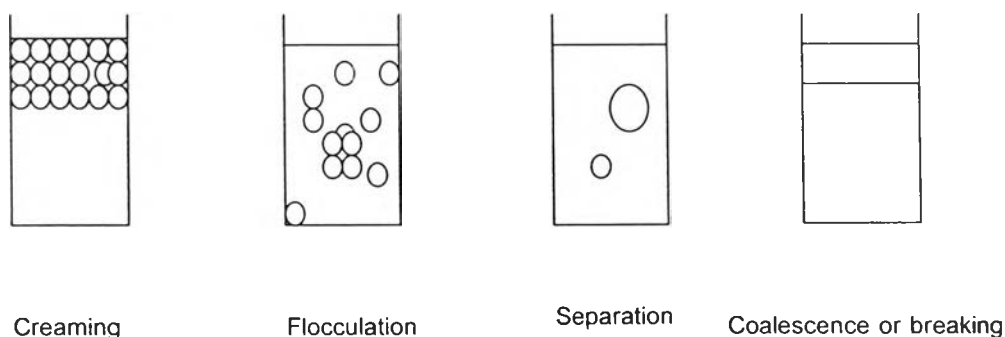
อิมัลชันที่สลายตัวออกจากกัน มีลักษณะการเกิดแบบต่างๆ ดังนี้

1. Creaming และ Sedimentation เกิดจากการที่อิมัลชันต่างๆ ถูกดึงมาชิดกันและแขวนลอยที่ผิวหน้าของอิมัลชัน ดังรูปที่ 2.19 ซึ่งถ้าแกว่งสารละลายจะช่วยให้อิมัลชันกระจายตัวออกจากกันแล้วแขวนลอยได้เหมือนเดิม

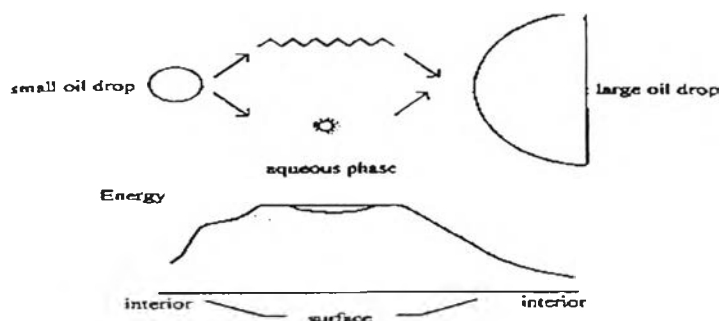
2. Flocculation เป็นการสะสมของอิมัลชัน ทำให้เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มเป็นก้อนกระจายตัวในสารละลาย

3. Separation , coalescence or breaking ก้อนอิมัลชันต่างๆ ถูกดึงมาหลอมรวมกันแบบถาวรเป็นเนื้อเดียว และแยกลอยที่ผิวของอิมัลชัน จะเห็นเป็นลักษณะใสๆ ลักษณะแบบนี้การแขวนลอยจะไม่ย้อนกลับเป็นอิมัลชันเล็กๆ เมื่อใช้แรงแกว่งสารละลาย

4. Oswald ripening อิมัลชันที่มีขนาดเล็กเกินไป จะสลายเป็นสายโซ่ที่มีความเสถียรมากกว่า และในที่สุดรวมตัวเป็นก้อนสารอินทรีย์ขนาดใหญ่ดังรูปที่ 2.20

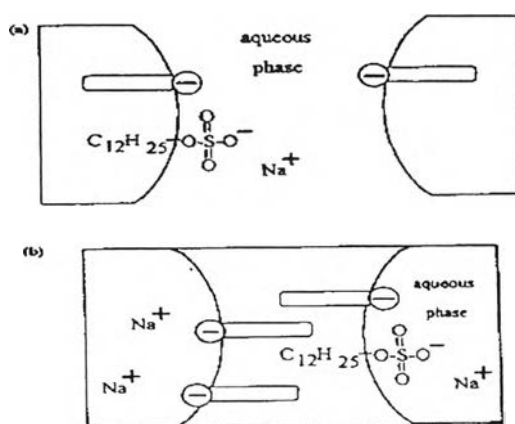


รูปที่ 2.19 การสลายตัวของอิมัลชันแบบต่างๆ [23]



รูปที่ 2.20 Ostwald ripening [23]

การเกิด creaming สามารถป้องกันได้ โดยการเพิ่มความหนืดของสารละลาย ทำให้การเข้าถึงกันของอิมัลชันเกิดยากขึ้น สำหรับการเกิดแบบ Ostwald ripening จะควบคุมให้เกิดช้าลงได้ด้วยการควบคุมให้ขนาดของอิมัลชันไม่เล็กเกินไป และทำให้ขนาดของอิมัลชันมีขนาดสม่ำเสมอมากที่สุด ลักษณะการแยกตัวที่สร้างปัญหามากที่สุดคือการเกิด Coalescence เพราะเป็นการสูญเสียลักษณะอิมัลชันอย่างถาวร การป้องกันได้แก่ การทำให้เกิดแรงผลักระหว่างประจุตามรูปที่ 2.21

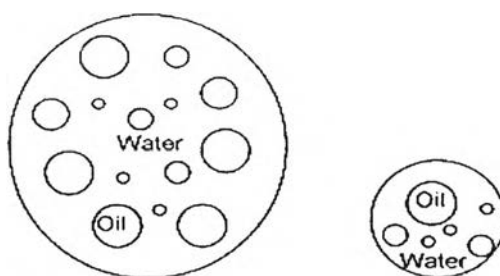


รูปที่ 2.21 แรงผลักระหว่างประจุตรงข้าม ทำให้อิมัลชันเสถียรของ Anionic Surfactant [23]

- (a) อิมัลชันแบบ OW
- (b) อิมัลชันแบบ W/O

Multiple emulsions

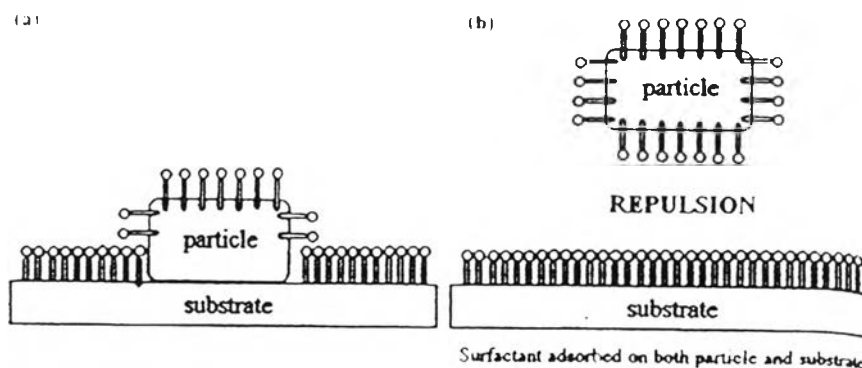
หยดน้ำมันเล็กๆ แขนงลอยอยู่ในน้ำ เกิดจากการเติมสารลดแรงตึงผิวลงไปพร้อมทั้งกวนสารละลายอย่างแรง เพื่อให้ไขมันเกิดการกระจายตัวเป็นหยดเล็กๆ จากนั้นโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะไปล้อมรอบหยดน้ำมันเล็กๆ เกิดการรวมกลุ่มของ hydrophobic เป็นหยดน้ำมันเล็กๆ แขนงลอยอยู่ในน้ำได้ ดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 หยดน้ำมันเล็กๆ แขนงลอยอยู่ในน้ำ [23]

2.2.9 การดึงสิ่งสกปรกออกจากพื้นผิว (Detergency) [3]

เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิวลงไปในการละลาย จะช่วยให้เกิดการลดแรงตึงผิวระหว่างกันของสิ่งสกปรกและพื้นผิว จากนั้นจะหันเอาส่วนของโมเลกุลที่ไม่ละลายน้ำรวมกลุ่มกัน เกิดเป็นกลุ่มก้อนของสิ่งสกปรก และจากการเคลื่อนไหวภายในโมเลกุลต่างๆ ของน้ำ และจากปัจจัยภายนอกด้วย ทำให้เกิดแรงดึงสิ่งสกปรกออกจากพื้นผิวหรือเนื้อผ้าได้ ดังรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.23 การเคลื่อนตัวของสิ่งสกปรกในสารละลาย [3]

2.3 สารตั้งต้น (raw material) builder ที่ใช้ในการผลิตสารซักฟอก [2, 3, 5, 8]

Raw material และ Builder

สารที่ใช้เป็นตัวทำความสะอาดหลักในสารซักฟอกคือ alkylbenzene sulfonate ซึ่งได้มาจากการ sulfonation ระหว่าง dodecylbenzene กับ sulfonating agent และการ neutralizing ผลิตภัณฑ์ตัวสุดท้ายที่ได้คือ alkali หรือ amine นอกจากนี้ยังมี การเติมสารประกอบอินทรีย์ และ สารอนินทรีย์อื่นๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการซักฟอก และยังช่วยลดค่าใช้จ่ายได้อีกด้วย

2.3.1 Dodecylbenzene

Dodecylbenzene มีชื่อเรียกกันว่า alkylbenzene หรือ alkylate ของสารซักฟอก (detergent alkylate) เป็นส่วนผสมของ alkylbenzene ที่มีคาร์บอน 12 อะตอมต่อกันเป็นเส้นตรงหรือเป็นกิ่งก้านสาขา ถ้าคาร์บอนใน alkylbenzene ต่อกันเป็นเส้นตรงจะเรียกว่า linear alkylbenzene เป็นสารประเภท bio-degradable สามารถเสื่อมสลายได้ทางชีวภาพ ส่วนคาร์บอนอะตอมที่ต่อกันเป็นกิ่งก้านสาขา ซึ่งได้จากการเกิดปฏิกิริยาอัลคิลเลชัน (alkylation) ของเบนซีนกับ propylene tetramer จะเป็นสารประเภท non-biodegradable

ปัจจุบันนิยมใช้ propylene tetramer benzene อยู่แต่คาดว่าในอนาคตจะหันมาใช้ linear alkylbenzene กันมากขึ้น เนื่องจากมีสมบัติการชำระล้าง และย่อยสลายทางชีวภาพได้ง่ายกว่า พบว่าสามารถย่อยสลายได้ถึง 100%

2.3.2 Sulfonating agent

Sulfonating agent ที่ใช้ในการผลิต dodecylbenzene sulfonic acid คือ sulfur trioxide ในสภาพของเหลวและแก๊ส, โอเลียม (oleum) ความเข้มข้น 22% และ 65% กรดซัลฟูริกเข้มข้น 98% และ 100% ส่วน chloro sulfuric acid นั้นไม่เป็นที่นิยมเพราะมีราคาแพง ซัลไฟต์ และ โอเลียม ความเข้มข้น 65% จะใช้ในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ และใช้กรดซัลฟูริกกับโอเลียมความเข้มข้น 22% ในอุตสาหกรรมขนาดเล็ก อย่างไรก็ตาม โอเลียม ความเข้มข้น 22% อาจมีบ้างที่ใช้ในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ด้วย

ลักษณะของ Sulfonating agent ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมมี ดังนี้

- ซัลไฟต์ในสภาพของเหลวคงตัว

ซัลไฟต์ที่อยู่ในสภาพของเหลวคงตัวจะอยู่ในรูปของแกมมา (γ) ส่วนแอลฟา (α) และ บีตา (β) จะอยู่ในรูปของแข็ง และมีจุดหลอมเหลวสูงกว่า การเปลี่ยนรูปของซัลไฟต์เป็นผลมาจากลักษณะของแข็งภายใน สำหรับอุตสาหกรรมสารซักฟอกซัลไฟต์ที่เป็น sulfonating agent จะอยู่ในรูปของแข็งซึ่งถูกทำให้เจือจางด้วยอากาศแห้ง

- กรดซัลฟูริกและโอเลียม

ค่าความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกสามารถวัดได้จากการวัดเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกรดซัลฟูริกในผลิตภัณฑ์ จะใช้เครื่องวัดแบบการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) ซึ่งเปอร์เซ็นต์ที่เหลือจะเป็นน้ำ ส่วนในโอเลียมค่าความเข้มข้นสามารถบอกเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซัลไฟต์ (SO_3) ไม่มีน้ำ และ เปอร์เซ็นต์ที่เหลือคือ กรดซัลฟูริก มักนิยมใช้เป็น sulfonating agent ในอุตสาหกรรมขนาดเล็ก

2.3.3 สารที่ทำให้เป็นกลาง (neutralizing agents)

สารที่ใช้ในการทำให้มีสภาพเป็นกลางสำหรับ dodecylbenzene sulfonic acid คือ caustic soda และ soda ash โดย caustic soda นิยมใช้ในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ และ soda ash นิยมใช้ในอุตสาหกรรมขนาดเล็ก

- โซดาแอช soda ash (Na_2CO_3)

โซดาแอชนอกจากจะเป็นเบสที่มีราคาถูกแล้ว ยังใช้ในการเตรียมผลิตภัณฑ์แห้ง เนื่องจากมีสมบัติเบา สามารถดูดของเหลวมาไว้ที่ผิวได้ในปริมาณมาก ซึ่งยังคงสภาพแห้งและสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ จากสมบัติข้อนี้ โซดาแอชจึงถูกนำมาใช้เป็นตัวดูดกลิ่น (absorbent) และ neutralizing agent โซดาแอชจะดูดน้ำ และ CaCO_3 กับ MgCO_3 ทำให้ pH ของสารละลายมีค่าเท่ากับ 7.9 โดยทั่วไปจะมี 2 รูปแบบ คือ แบบหนาแน่นและแบบเบา ซึ่งจะเป็นแบบใดนั้นขึ้นกับการผลิต สารซักฟอกที่มีคุณภาพดีจะต้องมีปริมาณโซดาแอชที่พอเหมาะไม่มากเกินไป ปกติเมื่อโซดาแอชละลายน้ำจะไม่เปลี่ยนค่าความเป็นกรด-เบสของน้ำล้าง และไม่ระคายเคืองต่อมือ

- คอสดิกโซดา caustic soda (NaOH)

คอสดิกโซดาที่ใช้ประโยชน์ได้นั้นจะอยู่ในรูปผง แผ่น ของแข็งหรือ ของเหลว ในรูปของเหลวจะมีค่าการแข็งตัวประมาณ 40-50% (ปกติมีค่าประมาณ 48%) และมีราคาถูก ปกตินิยมใช้ในรูปแบบสารละลาย เนื่องจากสามารถบีบได้ง่าย และไม่จำเป็นต้องละลายในสารละลายเฉพาะ ค่าความแข็งตัวของสารละลายคอสดิกโซดา จะวัดได้จากค่าความถ่วงจำเพาะเมื่อถูกทำให้เย็นด้วยไฮดรอมิเตอร์ (hydrometer) การนำคอสดิกโซดามาใช้จะต้องมีความระมัดระวัง เนื่องจากมีฤทธิ์กัดกร่อน อาจเป็นอันตรายต่อผิวหนังได้

- แอมโมเนีย

แอมโมเนียเป็นสารที่ใช้ทำความสะอาด หรือในบางครั้งใช้เป็นสารที่ทำให้เป็นกลางได้ สามารถใช้ในสารละลายที่เจือจาง โดยเตรียมเป็น water containing saponified polishes แอมโมเนียจะมีกลิ่นรุนแรง ในทางการค้ามักใช้แอมโมเนียเข้มข้น 25% ในน้ำ

- เอมีนอื่นๆ

เอมีนที่ใช้เป็นสาร neutralizing dodecylbenzene sulfonic acid เพื่อให้ผลิตสารซักฟอกเหลว เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแอมโมเนีย สามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ alkylamine และ alkylamine มีสมบัติละลายน้ำได้สูงและสามารถ neutralize ผลิตภัณฑ์ที่ทำมาจากสารพวกเอมีนได้

2.3.4 ฟอสเฟต

ในช่วงแรกของการหาสูตรและผลิตสารชักฟอก ฟอสเฟตที่นำมาใช้คือ trisodium phosphate และ tetrasodium pyrophosphate ในปัจจุบันนิยมใช้ sodium tripolyphosphate เป็นตัวกำจัดสิ่งสกปรกและป้องกันการกลับเข้าไปเกาะติดเส้นใยอีก ฟอสเฟตแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ orthophosphate และ complex phosphate (condensed phosphate)

2.3.5 สารที่ช่วยทำให้เข้มข้นขึ้น (thickening agents) [1]

สารช่วยให้ข้นและมีลักษณะหนืดขึ้น สามารถป้องกันการแยกตัวที่ใช้กันโดยทั่วไปได้แก่ carboxy methyl cellulose (CMC) สมบัติที่สำคัญคือ ความหนืด การกระจายตัวของ CMC เป็นแบบ nonnewtonian ค่าความหนืดขึ้นอยู่กับค่าความเค็มที่ให้กับสารละลาย องค์ประกอบที่มีอยู่เช่น เกลืออนินทรีย์ ค่า pH ของกลุ่มคาร์บอกซิล และน้ำหนักโมเลกุลของสารเซลลูโลส CMC จะใช้เมื่อไม่คำนึงถึงความใส ถ้าต้องการทำให้สารละลายใสเข้มข้น จะต้องใช้สารอินทรีย์ เช่น เกลือไฮเดียมของ carboxyl vinyl polymer และอนุพันธ์ของเซลลูโลส เช่น methyl hydroxy propyl cellulose, hydroxy ethyl cellulose, ethyl hydroxy cellulose และ hydroxy propyl methyl cellulose สารละลายนี้จะละลายได้ในน้ำเย็น และไม่ละลายในน้ำร้อน รวมทั้งตัวทำละลายอินทรีย์แต่สามารถทำให้เป็นสารละลายโดยกวนในน้ำร้อนหรือแอลกอฮอล์ก่อน หลังจากนั้นจึงเติมน้ำเย็นลงไปในขณะที่กวน

- ซิลิเกต (silicate)

ซิลิเกตเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในการสังเคราะห์สารชักฟอก ซึ่งจะต้องป้องกันไม่ให้สิ่งสกปรกตกตะกอน (soil suspension) หรือกลับไปเกาะติดบนเนื้อผ้า (redeposition) มีสมบัติเป็นทั้ง wetting agent และเป็นตัว emulsifier ด้วย ในพื้นผิวที่เป็นแก้วและถ้วยชามทำให้เหมาะสำหรับใช้ล้างจาน นอกจากนี้ซิลิเกตยังมีสมบัติในการยับยั้ง การกัดกร่อนบนพื้นผิวของเหล็ก สแตนเลส และอะลูมิเนียม ซิลิเกตมีอยู่ 3 ชนิดคือ

1. โซเดียมออร์โธซิลิเกต (sodium ortho silicate, Na_4SiO_4)
2. โซเดียมเซสควิซิลิเกต (sodium sesqui silicate, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)
3. โซเดียมเมตาซิลิเกต (sodium meta silicate, Na_2SiO_3)

ซิลิเกตทั้ง 3 ชนิดสามารถใช้ได้กับทั้งของเหลว และของแข็ง การนำมาใช้ในการสังเคราะห์สารซักฟอก จำเป็นจะต้องทำให้อยู่ในรูปของเหลวก่อนจึงจะนำมาใช้ได้

การละลายของซิลิเกตขึ้นอยู่กับสัดส่วนของ $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ ในผลิตภัณฑ์แห้ง ถ้าปริมาณของ Na_2O สูง จะทำให้ซิลิเกตละลายได้ง่าย ถ้าในโมเลกุลมี SiO_2 มากกว่า Na_2O จะเรียกว่า "colloidal silicates" มักใช้เป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นสูง ค่าอัตราส่วน $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ มีค่าตั้งแต่ 1:1.6 ถึง 1:3.75 ยิ่งมีค่าของซิลิเกตสูงมากเท่าไร ก็จะทำให้การละลายได้น้อยลง และค่า pH ของสารละลายต่ำลง colloidal silicates ในช่วง 1:1.6 ถึง 1:2.4 จะมีสมบัติในการป้องกันการตกตะกอน และการกลับไปเกาะติดบนเสื้อผ้า นอกจากนี้ยังเป็นตัว emulsifier และมีสมบัติในการทำให้พื้นผิวเปียก (wetting agent) มีสมบัติเป็นเบส มีความสามารถในการป้องกันการกัดกร่อนได้

- คาร์บอเนต (carbonate)

คาร์บอเนตที่มีขายทั่วไปมี 4 ชนิด คือ โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โซเดียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต (modified soda, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) โซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO_3) และ โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3)

โซดาแอช ได้กล่าวไว้แล้วในเรื่องของ neutralizing agent โซเดียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนตคือรูปแบบทางกายภาพของโซดาแอช โซเดียมคาร์บอเนตมักจะใช้โดยไม่ต้องมีน้ำ มีสมบัติเป็นเบสอ่อนๆ

บางครั้งในองค์ประกอบของสารซักฟอกมีการเติม NaHCO_3 เพื่อลดค่า pH NaHCO_3 ถูกผลิตขึ้นมาเตรียมสารซักฟอก โดยการทำให้เป็นกลางกับโซดาแอช

สารประกอบอื่นๆ ที่มักนำมาใช้อีก เช่น

- โซเดียมซัลเฟต

โซเดียมซัลเฟตมีการเติมในปริมาณเล็กน้อย เมื่อ alkylbenzene sulfonic acid เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา sulfonation กับกรดซัลฟูริก หรือโอเลียม นอกจากนี้อาจจะเติมในปริมาณมากๆ ถ้าต้องการผลิตสารซักฟอกที่มีคุณภาพดี เมื่อโซเดียมซัลเฟตรวมตัวกับ dodecylbenzene จะมีสมบัติในการเพิ่มปริมาณของฟอง แต่จะมีผลต่อสมบัติของสารซักฟอก ทำให้มีสมบัติในการซักล้างลดลง แต่อย่างไรก็ตามสามารถแก้ปัญหาข้อนี้ด้วยการเติม CMC แต่จะต้องไม่เติม CMC ในสารซักฟอกเหลว เนื่องจากจะเป็นการเพิ่มจุด cloud points

- กรดอัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค (alkylbenzene sulfonic acid)

alkylbenzene sulfonic acid มีชื่อทางการค้าว่า “ acid slurry”

alkylbenzene sulfonic acid มีอยู่ 2 เกรด คือชนิดแรกประกอบด้วย sulfonic acid 87% และมีค่าความหนืด 500 cp. อีกชนิดหนึ่งประกอบด้วย sulfonic acid 98.5% และมีค่าความหนืด 20,000 cp.

alkylbenzene sulfonic acid ชนิดแรกไม่ได้ใช้กับสารซักฟอกเหลว ได้จากการทำปฏิกิริยา sulfonation ระหว่างอัลคิลเบนซีน กับกรดซัลฟูริก หรือโอเลียม ส่วนชนิดหลังใช้กับการผลิตได้ทุกชนิด และได้จากปฏิกิริยา sulfonation ระหว่างอัลคิลเบนซีน กับ sulfur trioxide

- สารเพิ่มฟอง (foam regulators)

สารที่ใช้เป็นตัวเพิ่มฟองในสารซักฟอก แบบ alkyl aryl based detergent คือส่วนของไขมันมะพร้าวซึ่งเป็น C_{12} ที่ได้จากการกลั่นกับ mono-ethanolamine, mono-isopropanolamine และ di-ethanolamine นอกจากนี้ยังมีสารเพิ่มฟองตัวอื่นอีกเช่น ethyleneoxide จากมะพร้าว และ lanoic monoethanolamine, monochloro-dialkyl amino-triazine เป็นต้น

- สารป้องกันสิ่งสกปรกกลับมาจับบนเนื้อผ้า (anti-redepositing agents)

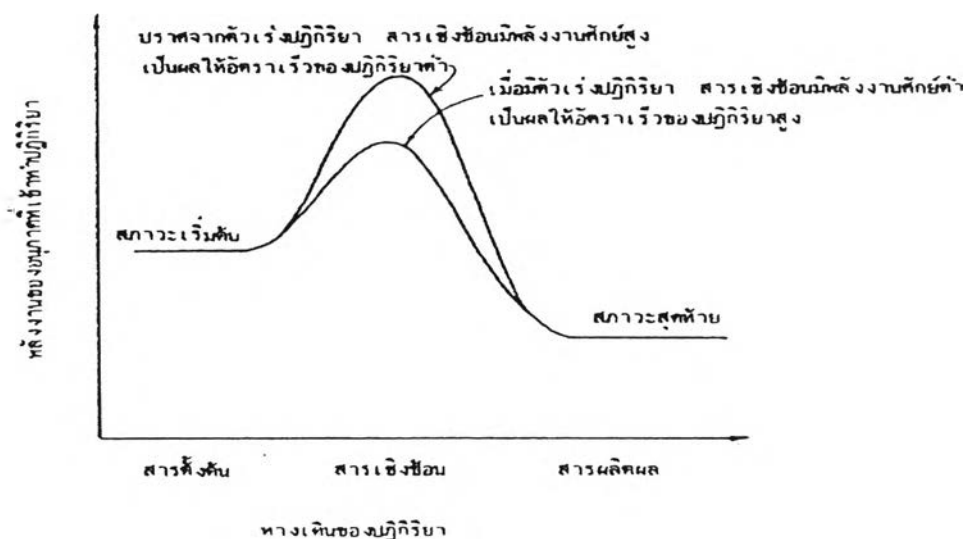
สารซักฟอกที่สังเคราะห์ขึ้นนี้มีพลังงานในการกำจัดสิ่งสกปรกได้สูง แต่ความสามารถในการตกตะกอนของสิ่งสกปรกในน้ำล้างออกมีน้อย จึงทำให้มีสิ่งสกปรกกลับไปติดบนเนื้อผ้าอีก ซึ่งปรากฏการณ์นี้จะไม่เกิดขึ้นเมื่อใช้กับสบู่ CMC เป็นสารที่ใช้ในการป้องกันสิ่งสกปรกกลับมาเกาะในเส้นใยที่เป็นเซลลูโลส เนื่องจาก CMC จะไปทำให้เกิดฟิล์มบางๆ บนพื้นผิวของเนื้อผ้า

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี

เป็นสารที่มีอิทธิพลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยที่ไม่ได้เป็นทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเป็นของแข็งหรือของเหลวก็ได้ มีหน้าที่เร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยทำงานอย่างมีประสิทธิภาพมากในการเลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาอื่นที่อาจเกิดขึ้นข้างเคียง

ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา [6]

1. เนื่องจากการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยายังไม่เป็นที่เข้าใจชัดเจนนัก ดังนั้นในการผลิตและนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ยังต้องอาศัยวิธีการทดลองเป็นหลัก
2. ความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา มีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง
3. ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้น หรือกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) ในบริเวณใกล้เคียงกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา หลายทฤษฎีได้พยายามอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว ทฤษฎีหนึ่งกล่าวว่าสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยการรวมกันระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นเข้าไปอยู่ติดกับพื้นผิว และอยู่ภายใต้แรงดึงดูดของพื้นผิว คือโมเลกุลยังสามารถเคลื่อนที่ได้แต่ถูกเปลี่ยนสภาพไป
4. ทฤษฎีสถานะทรานซิชัน (transition state theory) ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวช่วยลดพลังงานศักย์ขวางกั้น (potential energy barrier) ที่สารตั้งต้นต้องมีเพื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ คือลดพลังงานกระตุ้นของสารผลิตภัณฑ์ให้ลดต่ำลง ดังรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 แสดงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา [6]

5. ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่ไม่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยาหรือเศษส่วนการเปลี่ยน ซึ่งถูกควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์อย่างเดียว

6. เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลโดยตรงต่อความไว และความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงควรมีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรมาก

ปฏิกิริยาอะคะตะไลซิส (catalytic reaction หรือ catalysis) [10, 13, 16]

ปฏิกิริยาอะคะตะไลซิส คือปฏิกิริยาที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาช่วยเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทคือ

1. ปฏิกิริยาอะคะตะไลซิสแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalytic reaction) เป็นปฏิกิริยาที่ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในสถานะเดียวกัน เช่น

1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส ได้แก่ ไนโตรเจนออกไซด์ ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ในกระบวนการผลิตกรดซัลฟูริก

1.2 สภาพที่เป็นของเหลว เช่น การใช้กรด-เบสในกระบวนการไฮโดรลิซิสของพวกเอสเทอร์

2. ปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalytic reaction) เป็นปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะที่ต่างกัน ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของไพโรเพน

3. enzymatic catalysis ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเอนไซม์มีทั้งแบบเอกพันธ์ และวิวิธพันธ์ ส่วนใหญ่ที่ใช้ในปัจจุบันเป็นแบบเอกพันธ์เอนไซม์เรียกว่า mobilized enzyme และได้มีการพัฒนาทำ immobilized enzyme ขึ้นซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยาอะตะไลซิสแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์

อะตะไลซิสแบบเอกพันธ์	อะตะไลซิสแบบวิวิธพันธ์
<ol style="list-style-type: none"> 1. ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นมีสถานะเดียวกัน 2. ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายเป็นเนื้อเดียวกันกับระบบและการเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมือนกับสารประกอบอื่นๆ 3. ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งโมเลกุลและอัตราเร็วของปฏิกิริยาแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 	<ol style="list-style-type: none"> 1. ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นมีสถานะที่แตกต่างกัน 2. ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้เป็นเนื้อเดียวกันกับระบบ และการเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างไปจากสารประกอบตัวอื่นๆ 3. การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอาศัยพื้นผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราเร็วของปฏิกิริยาแปรผันโดยตรงกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัมผัสกับสารตั้งต้น และความเข้มข้นของโมเลกุลที่ดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5 ปฏิกิริยาอัลคิลเลชัน [14, 17, 21, 25]

ปัจจุบันอุตสาหกรรมผลิตสารซักฟอกจะใช้อัลคิลเบนซีนเป็นวัตถุดิบตั้งต้น โดยสารซักฟอกที่ได้จากปฏิกิริยา อัลคิลเลชันนั้นจะแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ

2.5.1. Hard detergent alkylate สารซักฟอกที่ได้มีลักษณะเป็นโซ่กิ่ง (branched-chain) หลังจากผ่านกระบวนการ sulfonation จะได้ ABS (alkylbenzene sulfonate), BAS (branched alkylbenzene sulfonate), tetrapropylene benzene sulfonate, และ dodecylbenzene sulfonate เป็นต้น สารซักฟอกชนิดนี้เป็นแบบแรกที่เกิดได้ พบว่าส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมาก และมีอัตราการย่อยสลายทางชีวภาพต่ำ

2.5.2. Soft detergent alkylate สารซักฟอกที่ได้มีลักษณะเป็นโซ่ตรง (linear-chain) หลังจากผ่านกระบวนการ sulfonation จะได้ LAS (linear alkylbenzene sulfonate) พบว่าสารซักฟอกชนิดนี้มีผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าชนิดแรกมาก รวมถึงมีการย่อยสลายทางชีวภาพได้

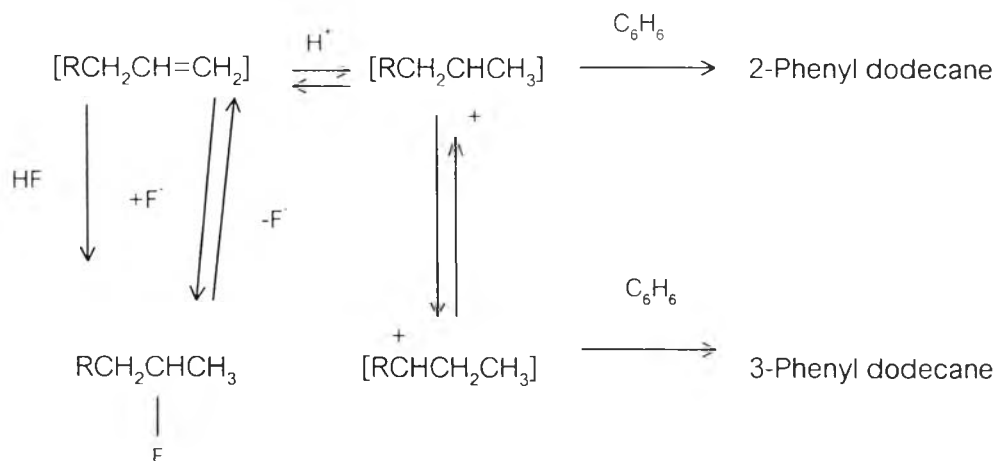
ดีกว่า ทำให้ LAB (linear alkylbenzene) ซึ่งเป็นวัตถุดิบตั้งต้นได้รับความนิยม มีการพัฒนาและผลิตเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว LAB สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาอัลคิลเลชัน โดยมีสารตั้งต้นคือ เบนซีน chloro-n-paraffin หรือ linear olefins และตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง chloro-n-paraffin คือ ไฮโดรคาร์บอนที่มีคลอรีนในโมเลกุล และ linear olefins มี 2 แบบคือ linear α -olefins หรือ terminal olefins และ linear internal olefins โดย linear olefins คือ ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นพันธะคู่ ในการผลิต LAB นิยมใช้ linear olefins เป็นสารตั้งต้น ซึ่ง linear olefins เตรียมได้จากหลายวิธีการ เช่น

- Dehydrogenation paraffins
- Oligomerization ethene
- การแตกตัวด้วยความร้อนของ paraffinic wax
- Chlorination/Dehydrochlorination paraffins

ดังนั้นการพัฒนาระบวนการแยก n-paraffins จาก branch หรือ cyclic hydrocarbon จึงต้องให้ความสนใจ และในการแยก n-paraffins จาก kerosene มักใช้พื้นฐาน selective adsorption ของ n-paraffins บน 5 Å molecular sieves โดยส่ง n-paraffins ในภาวะไอ ที่ผสมกับ branch หรือ cyclic hydrocarbon ผ่าน sieves มีการควบคุมความดันขึ้นอยู่กัชนิดของ sieves ที่ใช้ จากนั้น n-paraffins จะถูกดูดซับอยู่ใน sieves และทำการ desorption ด้วยแก๊ส n-pentane เพื่อดึง n-paraffins ออกมา สำหรับในส่วนของ heavy paraffinic ถูกทำให้แตกด้วยความร้อน (thermal cracking) จะได้ linear α -olefins มีจำนวนคาร์บอนอะตอมในช่วง C_5 - C_{20}^+ แต่ช่วงที่ต้องการใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตสารลดแรงตึงผิว คือ C_{10} - C_{15}

2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาอัลคิลเลชัน [17]

ปฏิกิริยาอัลคิลเลชันในการผลิต LAB อาศัยการเข้าทำอันตรกิริยากันของอัลคีนกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด จะได้อัลคิลคาร์บีนเนียมไอออน (alkylcarbenium ion) ซึ่งมีการจัดเรียงตัวใหม่ (rearrangement) เป็นได้ทั้ง 2 ปฏิกิริยา ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาอัลคิลเลชัน [17]

ในการจัดตัวใหม่ขึ้นอยู่กับองศา (degree) การเข้าทำปฏิกิริยากันของนิวเคลียสในตัวทำปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมคือ อะลูมิเนียมคลอไรด์ (AlCl₃) และกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันมีผลทำให้ฟีนิลไอโซเมอร์ (phenyl isomer) ที่กระจายใน LAB แตกต่างกันไป

จากการศึกษาพบว่ามีปฏิกิริยาข้างเคียงที่สามารถเกิดขึ้นได้ เช่น การเกิดไดเมอร์ของโอสทีฟิน อัลคิลเลชันของไดเมอร์ ไดอัลคิลเลชันของเบนซีน และคลอโรพาราฟิน เป็นต้น ดังนั้นในระหว่างปฏิกิริยา ควรเติมสารเติมแต่งเพื่อช่วยให้เกิด LAB ซึ่งพบว่ายังคงมีผลพลอยได้ (by-product) คือ diphenyl alkane, dialkylbenzene, 1,3-dialkylindanes, และ 1,4-dialkyltetralins ผลพลอยได้เหล่านี้ไม่ต้องการ ดังนั้นต้องแยกออกจาก LAB ด้วยวิธีการกลั่น แต่อาจยุ่งยากเพราะสารเหล่านี้มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน ซึ่งถ้าแยกไม่ดีอาจส่งผลกระทบต่อการผลิตสารซักฟอกได้

เนื่องจาก LAB เป็นสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ที่ก่อให้เกิดหน้าที่ต่างๆ กัน เช่น light-duty liquids, heavy-duty liquids และ heavy-duty powders เป็นต้น ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของ LAB เช่น ความยาวของสายโซ่ ตำแหน่งของกลุ่มฟีนิล มุมที่เกาะกันของอัลคิล พวก minor component [dialkylindanes, dialkyltetralins] และ การเปลี่ยนแปลงของสารอินทรีย์ และ

สารอนินทรีย์ที่มีไอออนตรงข้ามกับซัลโฟเนต (sulfonate) เช่น NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ monoethanolammonium (MEA), diethanolammonium (DEA), tri-ethanolammonium (TEA) เป็นต้น นอกจากนี้พบว่า LAB ที่ใช้ผลิต LAS (linear alkylbenzene sulfonate) หลังจากผ่านกระบวนการ sulfonation แล้ว นิยมใช้สายโซ่อัลคิลที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมในช่วง C_{10} - C_{15}

จากข้อมูลพบว่า light-duty liquids ที่ใช้ตามบ้านเรือน เช่น ใช้ล้างจาน จะใช้ LAB ที่มีสายโซ่อัลคิลจำนวนคาร์บอนอะตอมในช่วง C_{11} - C_{12} และ heavy-duty laundry จะใช้ LAB ที่มีสายโซ่อัลคิลจำนวนคาร์บอนอะตอมในช่วง C_{12} - C_{14} อย่างไรก็ตาม Ethyl Company ได้พัฒนา LAB ที่มีองค์ประกอบของสายโซ่อัลคิลเพื่อให้ใช้ได้ทั้ง light-duty liquids และ heavy-duty laundry ซึ่งประกอบไปด้วย 10% C_{10} , 75% C_{12} และ 15% C_{14} ตามลำดับ

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาอัลคิลเลชัน เพื่อผลิต LAB นิยมใช้ Friedel-Craft catalysts หรือ กรดลิวอิส เช่น อะลูมิเนียมคลอไรด์ (AlCl_3) กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) และกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นแบบเอกพันธ์คือ มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกับสารละลาย (homogeneous acid catalysts) ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็ว แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถก่อให้เกิดมลภาวะได้โดยเป็นสารพิษในอุตสาหกรรม และมีฤทธิ์ในการกัดกร่อน นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์คือ ไม่เป็นเนื้อเดียวกับสารละลาย (heterogeneous acid catalysts) เช่น Zeolite (HZSM-4, BETA, HZSM-20, REY, MCM-20) มีลักษณะเป็นของแข็ง แต่เกิดปฏิกิริยาได้ช้ามากจึงไม่นิยมใช้

สำหรับวิธีการวิเคราะห์ LAB ที่ได้นั้น มักใช้แมสสเปกโทรเมทรี (MS) ควบคู่กับ แก๊สโครมาโทกราฟี (GC); [Gas-chromatography/MS (GC/MS)] ด้วย แคปิลลารีคอลัมน์ เคลือบด้วย Apiezon L ช่วยให้เกิดการแยกของ Internal isomers ได้ชัดเจนขึ้น ซึ่งสามารถวิเคราะห์ สารผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยให้รายละเอียดทั้งสารองค์ประกอบ และปริมาณ

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Le และคณะ [20] ศึกษาปฏิกิริยาอัลคิลเลชันระหว่างเบนซีน และ long-chain olefin โดยใช้ zeolites MCM-22 และ zeolites BETA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทดลองในปริมาตร 1 ลิตร ประกอบไปด้วย โอลีฟิน 2.02 โมล เบนซีน 1.01 โมล และตัวเร่งปฏิกิริยา 38 กรัม ภาวะที่

ใช้ในปฏิกิริยา คือ reaction time 5 ชั่วโมง อุณหภูมิ 204 องศาเซลเซียส ภายใต้ภาวะไนโตรเจน ความดัน 27 บาร์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา zeolites ชนิด MCM-22 ผลิต LAB ที่มีองค์ประกอบของ 2- และ 3- alkyl isomer ได้ปริมาณมากกว่าใช้ zeolites ชนิด BETA หรือใช้ Lewis acid เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้ภาวะเดียวกัน

Otvos และคณะ [24] วิเคราะห์องค์ประกอบใน LAB ตัวอย่างที่ผลิตในอุตสาหกรรม ใช้วิธีวิเคราะห์ด้วย GC/MS โดยใช้แคปิลลารีคอลัมน์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.3 มิลลิเมตร ยาว 100 เมตร เคลือบด้วย Apiezon L พบว่า GC/MS สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบ และปริมาณขององค์ประกอบในสารชักฟอกที่เป็นโซ่ตรงเท่านั้น แต่สำหรับสารชักฟอกที่เป็นโซ่กิ่ง GC/MS วิเคราะห์ได้เฉพาะองค์ประกอบ แต่วิเคราะห์ปริมาณไม่ได้

Bakhshi-zade [11] ศึกษาปฏิกิริยาอัลคิลเลชันระหว่างเบนซีน และโดเดคซิน โดยมี Ca,Na-Y zeolites เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (batch reactor) ภาวะที่ใช้คือ อุณหภูมิ 210-240 องศาเซลเซียส ความดัน 2 บาร์ ผลิต LAB ได้ถึง 45% ภายใน 50 นาที และมี selectivity คือ ฟีนิลอัลเคนถึง 98% นอกจากนี้ยังพบว่ามีการกระจายของไอโซเมอร์ ดังนี้ 83% ของ 2-ฟีนิลโดเดเคน 6% ของ 3-ฟีนิลโดเดเคน 4% ของ 4- และ 5-ฟีนิลโดเดเคน และ 3% ของ 6-ฟีนิลโดเดเคน

Swisher และคณะ [25] วิเคราะห์หาปริมาณ 6 ไอโซเมอร์ของ phenyl-n-dodecanes โดยใช้แคปิลลารีคอลัมน์วิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี [30:60 m Apiezon L column, 240/270 องศาเซลเซียส ; Hewlett-Packard] ซึ่งจากการวิเคราะห์พบไอโซเมอร์ ไดโดเดคซิลเบนซีนเป็นผลพลอยได้ (by-products) เสมอ

Cavalli และคณะ [12] ศึกษาการวิเคราะห์ LAB ที่มี dialkyltetralins เป็นผลพลอยได้ชนิดโซ่กิ่ง โดยทดลองวิเคราะห์ด้วย Isocratic HPLC ใช้ microparticulate silica เป็น stationary phase และใช้ iso-octane เป็น mobile phase จากนั้นใช้ UV absorbance ที่ 254 nm.วิเคราะห์ต่อไป พบว่า dialkyltetralins/1,4-dialkyl 2,3-dihydronaphthalene ที่ผสมใน LAB 0.5-10 % โดยน้ำหนักสามารถวิเคราะห์ได้