

## บทที่ 2

### วารสารปริทรรศน์

#### 2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารเคลือบผิว (1)

วัตถุประสงค์ของสารเคลือบผิวโดยทั่วไปมีอยู่ 2 ประการด้วยกัน คือ ช่วยป้องกันผิววัสดุจากมลภาวะต่างๆ โดยสารเคลือบผิวจะช่วยให้ผิวหน้าของวัสดุที่ถูกเคลือบมีความทนทานต่ออากาศ น้ำ สารเคมีและทนต่อแรงทางเชิงกลได้ดีขึ้น และอีกประการ คือ เพื่อตกแต่งให้แลดูสวยงาม ความสวยงามของวัสดุหลังการเคลือบผิวหน้าด้วยสารเคลือบผิวอาจมาจากสี ความเงา และลวดลายต่างๆ

##### 2.1.1 วิวัฒนาการของสารเคลือบผิว

เทคโนโลยีของสารเคลือบผิวโดยเฉพาะอย่างยิ่งเทคโนโลยีของสี ได้มีมานานแล้วพร้อมกับยุคประวัติศาสตร์เริ่มต้น เช่น มนุษย์ยุคหินรู้จักการใช้โคลนและดินมาทาผนังถ้ำ อียิปต์โบราณ ทำการตกแต่งฝาผนังด้วยสีที่ผสมกับไข่ขาว พวกโรมันใช้ผงสีผสมกับพลาสติกแล้วนำมาตกแต่งพื้นผิวภายใน กลุ่มชนโบราณฮีบรูก็ได้ใช้สีผสมกับนมเพื่อตกแต่งให้ฝาผนังห้องดูสว่างขึ้น

ในยุคคริสต์ศักราชต้นๆ พวกจิตรกรได้คิดทำสีน้ำมันขึ้นเป็นครั้งแรกจากส่วนผสมของน้ำมันแห้งเร็วและสี ซึ่งต่อมาได้มีการใส่เรซินและสารเร่งแห้งผสมไปในสีน้ำมันด้วย ในปีคริสต์ศักราช 15 ได้มีการรู้จักนำตัวทำละลายมาใช้ในการปรับความหนืดของวาร์นิช

ในปีคริสต์ศักราช 1900 เริ่มมีการใช้กระบวนการอบเพื่อเข้ามาช่วยทำให้สารเคลือบนั้นแห้งเร็วยิ่งขึ้น และต่อมามีการนำแลกเกอร์มาใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิว โดยที่การแห้งของแลกเกอร์เกิดจากการระเหยของตัวทำละลายซึ่งใช้เวลาน้อยลงมาก คือ ประมาณ 30 นาที เป็นผลให้แลกเกอร์เป็นที่นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรมรถยนต์ เฟอรินิเจอร์และอื่นๆ

ในปีคริสต์ศักราช 1926 ได้มีการนำฟีนอลิกเรซินและมาลิกเรซิน มาทำน้ำมันวาร์นิชทาไม้ ซึ่งแห้งตัวได้ภายในเวลา 4 ชั่วโมง เป็นผลให้การนิยมใช้แลกเกอร์เริ่มลดลง ต่อมาในปี คริสต์ศักราช 1930 ได้มีการผลิตสารเคลือบเชิงการค้าจากอัลคิดเรซิน ซึ่งสารเคลือบชนิดนี้มีข้อดีกว่าแลกเกอร์ คือ เมื่อนำไปพ่นแล้วจะได้ความหนาที่มากกว่า ต่อมาได้มีการนำเอายูเรียเรซินผสมกับอัลคิดเรซินแล้วนำไปอบ จะได้ฟิล์มที่มีความทนทานต่อการขีดขีดกว่าฟิล์มที่ได้จากสารเคลือบที่ผลิตด้วยอัลคิดเรซินเพียงอย่างเดียว ซึ่งสารเคลือบที่ได้จะนำมาใช้ในการเคลือบตู้เย็น รถยนต์และคอนกรีตเป็นที่นิยมกันมาก

ในปัจจุบันแนวโน้มของอุตสาหกรรมเคลือบผิวได้ตระหนักและให้ความสำคัญกับปัญหา ด้านสิ่งแวดล้อมมากขึ้น เนื่องจากสารเคลือบผิวที่นิยมใช้ในอดีตนั้นเป็นสารเคลือบผิวที่มี ตัวทำละลาย (Solvent base coating) ซึ่งสารเคลือบผิวดังกล่าวจะเกิดฟิล์มแข็งได้ก็ต่อเมื่อมีการ ปล่อยให้แห้งในอากาศหรือให้ความร้อนเพื่อระเหยตัวทำละลายออกจากสารเคลือบ ตัวทำละลายที่ ระเหยออกไปนี้เองที่อันตรายและเป็นพิษต่อร่างกายของมนุษย์และสิ่งแวดล้อม

การบ่มสารเคลือบผิวโดยการฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ตเป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจ และนิยมใช้เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากระบบดังกล่าวไม่ได้อาศัยการระเหยของตัวทำละลายเพื่อทำ ให้ฟิล์มแข็งตัวแต่อาศัยการแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยาด้วยพลังงานของรังสีอัลตราไวโอเล็ต แล้วได้ อนุภาคที่มีความว่องไวสามารถทำปฏิกิริยาต่อไปกับโมโนเมอร์หรือโอลิโกเมอร์ตั้งต้นเกิดเป็นฟิล์ม พอลิเมอร์เคลือบอยู่บนพื้นผิวที่ต้องการ จะเห็นได้ว่าเทคนิคการบ่มสารเคลือบผิวด้วยรังสี อัลตราไวโอเล็ตดังกล่าวนอกจากจะเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมแล้วยังเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่ช่วย ประหยัดพลังงาน เนื่องจากไม่จำเป็นต้องให้ความร้อนแก่ระบบเพื่อทำให้เกิดฟิล์ม

### 2.1.2 ชนิดของสารเคลือบผิวแบ่งตามลักษณะการใช้งาน

1) สารกันซึม (sealers) สารกันซึมใช้เคลือบผิวหน้าวัสดุที่มีรูพรุนสูงหรือใช้เคลือบวัสดุที่ ปลดปล่อยสารบางประเภทออกมาซึ่งจะมีผลทำให้ฟิล์มของสีเสียหายได้ ตัวอย่างของวัสดุที่มีรูพรุนสูง ได้แก่ ไยหิน (asbestos) พลาสติก และไม้อัด เป็นต้น สารกันซึมที่ใช้เคลือบผิวหน้าวัสดุที่มีรูพรุน เหล่านี้ส่วนมากทำจากไวนิลอิมีลชัน

2) สีรองพื้น (primers) สีรองพื้นเป็นสีที่ใช้เคลือบเป็นชั้นแรกบนพื้นผิวของวัสดุ โดยมี หน้าที่คือ ยึดเกาะกับพื้นผิววัสดุ, เสริมการยึดเกาะระหว่างสีชั้นถัดไปกับพื้นผิววัสดุ, ช่วยป้องกัน ไม่ให้ความชื้นซึมผ่านผิวไม้และช่วยป้องกันไม่ให้โลหะเกิดการกัดกร่อน ชนิดของสีรองพื้นจะขึ้นกับ ชนิดของวัสดุ เช่น ไม้ ไยหิน ซีเมนต์และโลหะ โดยส่วนใหญ่สารยึดของสีรองพื้นจะทำมาจาก น้ำมันวาร์นิช โพลียูรีเทน ฟีนอลิกเรซิน ไวนิลอิมีลชันและยางคลอริเนเตด และนำมาผสมกับผงสี ที่ไม่เป็นพิษ เช่น ทิทาเนียมไดออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนต ไมกา ผงอะลูมิเนียมและซิงก์โครเมต

3) สตอปเปอร์และฟิลเลอร์ (stopper and fillers) สตอปเปอร์ เป็นสารที่ใช้อุดรอยแตก หลุมและรอยเว้าลึกๆ โดยการใช้เกรียงปาดไปบนพื้นผิววัสดุที่ต้องการอุด สตอปเปอร์มีลักษณะ เป็นสารที่ข้นและเหนียวและต้องไม่หดตัวเมื่อแห้ง โดยส่วนใหญ่จะทำการนำเรซินมาผสม กับผงสีด้วยลูกบดหรือลูกกลิ้ง

ฟิลเลอร์ หมายถึง สารที่ใช้อุดรูเล็กๆ โดยการใช้แปรงหรือโดยการพ่น เพื่อให้พื้นผิวที่จะเคลือบเรียบสม่ำเสมอ ฟิลเลอร์จะให้ฟิล์มที่แข็งแรงและสามารถดูหรือขัดออกเพื่อให้ผิวเรียบได้ง่าย องค์ประกอบของฟิลเลอร์จะคล้ายกับสตอปเปอร์แต่ต่างกันตรงที่ฟิลเลอร์จะมีปริมาณของตัวกลางหรือสารยึดมากกว่า และมีผงสีน้อยกว่า

4) **สีชั้นล่าง (undercoats)** สีชั้นล่างเป็นสีที่ใช้เคลือบบนพื้นผิวหลังจากผ่านการรองพื้นหรือการอุดรูแล้ว สมบัติที่สำคัญของสีชนิดนี้ควรมีความสามารถในการปิดบังผิวหน้าดี มีสีเดียวกับสีชั้นสุดท้ายและเข้ากันได้กับสีชั้นอื่นๆ สารยึดที่ใช้ในสีชั้นล่างได้แก่ น้ำมันวารนิช ฟีนอลิกเรซิน และอัลคิดเรซิน โดยปริมาณของผงสีปิดบังในสีชั้นล่างจะมากกว่าในฟิลเลอร์ ดังนั้นฟิล์มที่ได้จึงละเอียดและปกปิดพื้นผิวได้ดี

5) **สีทับหน้า (topcoats or finishing coats)** สีทับหน้าเป็นสีที่ใช้สำหรับงานเฉพาะด้าน เช่น อาจใช้ในด้านกรเพิ่มความมันเงา ทนต่อมลภาวะสูง ทนต่อเคมีภัณฑ์ น้ำ ตัวทำละลายและทนต่อแรงเชิงกลได้ดี สารยึดในสีทับหน้าได้แก่ อัลคิดเรซิน ยางคลอริเนเตด อีพอกซีเอสเตอร์และไวนิลเรซิน

6) **สารเคลือบผิวสำหรับตกแต่งไม้ภายใน (coating for interior wood)** สีชนิดนี้จะสามารถแบ่งย่อยออกได้เป็น 4 ชนิด คือ สารเคลือบผิว (floor finishes) ทำให้พื้นมีความทนทานต่อการขัดสี ทนทานต่อน้ำและทำความสะอาดได้ง่าย สารเคลือบเฟอร์นิเจอร์ (furniture finishes) อาจใช้เป็นสารเคลือบใส ในกรณีที่ต้องการให้เห็นพื้นผิวเดิมของวัสดุที่ใช้ทำเฟอร์นิเจอร์ หรืออาจใช้เคลือบปิดผิว ในกรณีที่พื้นผิวเดิมไม่มีความสวยงาม สีสำหรับเฟอร์นิเจอร์ไม้ (painting of wooden furniture) ส่วนใหญ่จะทำจากอัลคิดเรซิน เซลลูโลสแลกเกอร์ โพลียูรีเทน สีสำหรับงานไม้ภายใน (paints for interior woodwork) สีประเภทนี้มีจุดประสงค์หลักอยู่ที่ความสวยงามและความสามารถในการทำความสะอาดหลังเคลือบด้วย

7) **สีกันเปรียง (antifouling paints)** สีกันเปรียงหมายถึง สีชั้นนอกที่ใช้ทาเรือระดับแนวน้ำและแนวได้นำ เพื่อป้องกันเปรียงหรือสิ่งที่มีชีวิตอื่นๆ เกาะ สีนี้อาจมีสารที่เป็นพิษต่อเปรียงหรือสิ่งมีชีวิตอื่นๆ ผสมอยู่ซึ่งสารพิษที่ใช้นี้ต้องไม่เป็นมลภาวะกับสิ่งแวดล้อม สารยึดที่ใช้ในสีชนิดนี้ได้แก่ อะคริลิกเรซิน ไวนิลเรซิน ยางคลอริเนเตด ผสมกับสารพิษ ซึ่งที่ใช้กันทั่วไปคือ คอปเปอร์ (I) ออกไซด์

8) **สีอิมัลชัน (emulsion paints)** สีอิมัลชัน หมายถึง สีที่มีสิ่งนำสีเป็นอิมัลชันของสารยึดกับน้ำ อาจเรียกว่า สีลาเท็กซ์หรือสีน้ำพลาสติกก็ได้ อิมัลชันเป็นระบบที่ประกอบด้วยของเหลว

2 เฟสที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ของเหลวเฟสหนึ่งจะถูกกระจายเป็นหยดเล็กๆ อยู่ในของเหลวอีกเฟสหนึ่ง สารยึดที่สำคัญในสีอิมัลชันมี 3 ชนิดด้วยกัน คือ สไตรีน-บิวตะไดอินโคพอลิเมอร์ โพลีไวนิล-แอซีเตตทั้งชนิดไฮโมและโคพอลิเมอร์และอะคริลิกพอลิเมอร์ทั้งชนิดไฮโมและโคพอลิเมอร์

9) สารเคลือบผิวที่ละลายน้ำได้ (water-soluble coating) ตัวทำละลายและสารเจือจางที่ใช้ในสารเคลือบผิวเป็นสารอินทรีย์ที่ระเหยได้ สารอินทรีย์เหล่านี้มักก่อให้เกิดปัญหามลภาวะ เป็นอันตรายต่อสุขภาพของคนและสัตว์ ดังนั้นจึงมีการพัฒนาให้มีการใช้สารเคมีเหล่านี้ให้น้อยลง เช่น การใช้สีอิมัลชันซึ่งมีน้ำเป็นตัวกลาง ซึ่งสารยึดในระบบนี้ต้องเป็นหมู่ที่มีขั้วซึ่งชอบน้ำ เช่น หมู่อีเทอร์ หมู่คาร์บอซิล หมู่ไฮดรอกซิลและหมู่เอไมด์

10) น้ำยาลอกสี (paint remover) น้ำยาลอกสี หมายถึง สารที่เมื่อทาบนฟิล์มของสี วารนิชหรือแล็กเกอร์ที่แห้งแล้วทำให้ฟิล์มอ่อนตัวลง สามารถจัดออกจากพื้นผิวที่เคลือบได้ง่าย

### 2.1.3 ชนิดของเรซินที่ใช้ในสารเคลือบผิว (1,2)

โดยทั่วไปเรซินที่ใช้ในสารเคลือบผิวจะแบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

#### 1) เรซินธรรมชาติ (natural resins)

เรซินธรรมชาติเป็นของเหลวที่ปลดปล่อยออกมาจากเปลือกไม้หรือต้นไม้หรือสัตว์ ซึ่งต่อมาของเหลวดังกล่าวนี้จะแข็งตัวเป็นก้อนแข็ง มีสมบัติโปร่งแสง การนำเรซินธรรมชาติมาใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิว จะต้องตรวจสอบสมบัติต่างๆ ได้แก่ สี ความแข็ง ช่วงหลอมเหลวและอ่อนตัว การละลายในตัวทำละลายและน้ำมัน ค่าความเป็นกรด ค่าสะพานิฟิเคชันและปริมาณแก้ว

เรซินธรรมชาติที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลาย ได้แก่

(1) ชันสน ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่สำคัญตัวหนึ่งที่ใช้ในการเตรียมวารนิชและสารยึด เนื่องจากมีสมบัติที่แห้งเร็ว ให้ฟิล์มที่มีความทนทานต่อการขีดข่วน ทนน้ำและเคมีภัณฑ์ต่างๆ

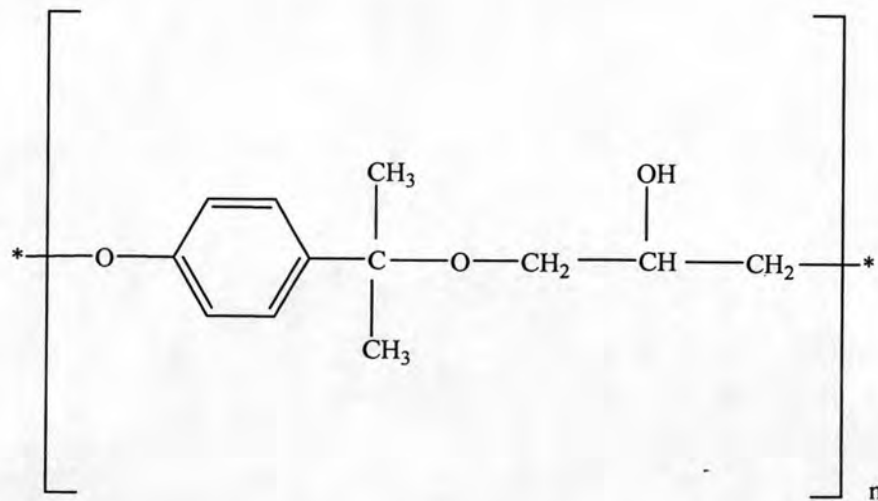
(2) ชันหรือโคแพล เป็นเรซินแข็งที่เกิดอยู่ในพื้นดินเป็นส่วนใหญ่ เมื่อเก็บขึ้นมาจากพื้นดิน เรซินเหล่านี้จะแข็งและไม่ละลายในน้ำมัน จึงต้องทำกรรมวิธีที่เรียกว่า gum running ก่อนจึงจะใช้ในการทำเป็นวานิชได้

(3) แดมมาร์ เป็นเรซินใหม่ที่มีลักษณะอ่อนนิ่ม มีค่าของกรดต่ำ ไม่ขึ้นเหลืองเมื่อถูกแสงสว่าง ละลายได้ในไฮโดรคาร์บอนและเทอร์เพนไทน์ มักใช้ผสมในไนโตรเซลลูโลสแล็กเกอร์

## 2) เรซินสังเคราะห์ (synthetic resins)

เรซินสังเคราะห์สามารถเป็นได้ทั้งเทอร์โมพลาสติกและพลาสติกเทอร์โมเซต ซึ่งเมื่อนำมาผ่านการบ่ม (curing) แล้วจะกลายเป็นพลาสติกเทอร์โมเซต ไม่สามารถเปลี่ยนกลับรูปเดิมได้นั้นคือ เรซินถูกทำให้แข็งจนไม่สามารถหลอมเหลวใหม่ได้ ถึงแม้จะเพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่องต่อไป เรซินก็ไม่สามารถอ่อนตัวและกลายเป็นพลาสติกได้อีก การเปลี่ยนแปลงนี้เกิดขึ้นเนื่องจากพอลิเมอร์ในโครงสร้างของเรซินเกิดเป็นโครงสร้างร่างแห (cross link) แบบถาวรขึ้น โดยทั่วไปแล้วการบ่มนี้ทำได้โดยอาศัยความร้อนและความดัน แต่เรซินบางกลุ่มก็สามารถบ่มที่อุณหภูมิห้องได้โดยไม่ต้องใช้ความดัน การเกิดโครงสร้างที่เป็นร่างแหของพลาสติกเทอร์โมเซตนี้ทำให้โมเลกุลเคลื่อนไหวได้น้อยหรือไม่สามารถเคลื่อนไหวได้ จึงให้สมบัติที่ดีในเรื่องความทนทานต่อการขีดขูดที่อุณหภูมิสูง การไม่ละลายในตัวทำละลาย ความทนทานต่อความร้อน สารเคมี และการคืบตัว เรซินมีอยู่ด้วยกัน 6 กลุ่มหลักๆ ได้แก่ อีพอกซี (epoxies) อัลคิดี (alkyds) ฟีนอลิก (phenolics) ยูรีเทน (urethane) อะคริลิก (acrylic resin) และอะมิโนเรซิน (amino resins)

1) พอกซี (epoxies) บางที่เรียกว่า อีพอกไซด์เรซิน เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างไดหรือโพลีไฮดริกฟีนอลและอีพิแฮโลไฮดริน โดยมีต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อีพอกซีเรซินจะมีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของอีพอกซีเรซิน

สมบัติของอีพอกซีเรซิน ได้แก่ ทนต่อสารเคมีต่างๆ ได้ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งต่อด่างทั้งหลาย ทั้งนี้เพราะโมเลกุลไม่มีหมู่เอสเตอ์ที่จะถูกสะพอนิฟายได้ มีแต่อีเทอร์และคาร์บอน-คาร์บอนเท่านั้น อีพอกซีเรซินจะยึดเกาะกับผิวหน้าของวัสดุได้ดีเนื่องจากมีหมู่ที่มีขั้วสูง และสมบัติ

เชิงกลของอีพอกซีเรซินก็จัดว่ามีความทนทานต่อการขีดข่วน อ่อนตัว ไม่เปราะ ส่วนข้อเสีย ได้แก่ ไม่ละลายในตัวทำละลายที่มีราคาถูก และไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกับเรซินบางชนิด นอกจากนี้เมื่อใช้ฟิล์มจากอีพอกซีเรซินภายนอกเป็นระยะเวลาานจะทำให้ฟิล์มร่วนและความทนน้ำก็ด้อยลงด้วย

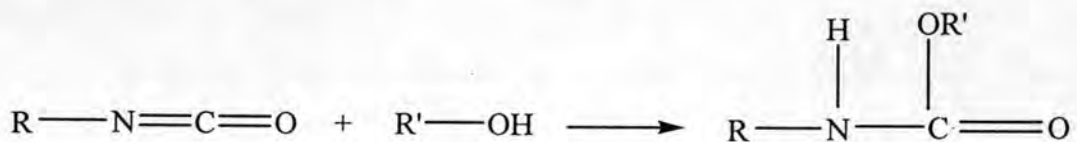
2) อัลคิต (alkyds) เป็นเรซินที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวมากที่สุด เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างโพลีไฮดริกแอลกอฮอล์ ซึ่งปกติใช้กลีเซอรอล กับกรดไดหรือโพลีเบสิก ซึ่งโดยทั่วไปใช้ฟทาสิกแอนไฮไดรด์ นอกจากนี้มักใช้กรดไขมันหรือน้ำมันมาเอสเตอริฟายร่วมด้วย

สมบัติของอัลคิตเรซิน ได้แก่ มีความเปื่อยผิวดี กระจายตัวได้ดี มีความคงทน อ่อนตัว ไม่เปราะ รักษาความเงาของฟิล์มได้ดีและทนทานต่อความร้อนและตัวทำละลายดี

3) ฟีนอลิก (phenolics) เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ชนิดแรกที่เกิดขึ้นในทางการค้า โดยเบคเคแลนด์ นักเคมีชาวเบลเยียม โดยปกติแล้ว ฟีนอลเรซิน หมายถึงเรซินที่ได้จากฟีนอลเข้าทำปฏิกิริยากับฟอร์มัลดีไฮด์และเชื่อกันว่า ฟีนอลิกเกิดโดยผ่านทางปฏิกิริยาการควบแน่นได้เป็นเมทิลลอลฟีนอล และหมู่ไฮดรอกซิลของเมทิลลอลฟีนอลอาจทำปฏิกิริยากันเองหรือทำกับหมู่ไฮดรอกซิลของเมทิลลอลฟีนอลอีกหมู่หนึ่งก็ได้ ปฏิกิริยาดังกล่าวนี้ จะเกิดเรื่อยๆ ไปโดยไม่มีขอบเขตจำกัด การสังเคราะห์ฟีนอลิกเรซินทำได้ 2 แบบ คือ ทำในภาวะที่ใช้ฟีนอลมากเกินไปซึ่งจะได้โนโวแลกเรซิน และทำในสภาวะที่ใช้ฟอร์มัลดีไฮด์มากเกินไปซึ่งจะได้รีโซลเรซิน

สมบัติของฟีนอลิกเรซินในชนิดของโนโวแลกจะมีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์และหลอมเหลวได้ ส่วนในชนิดของรีโซลจะมีโครงสร้างเป็นรูปตาข่าย ไม่หลอมเหลวและไม่ละลายในตัวทำละลายทั้งหลาย ฟิล์มมีลักษณะแข็ง ทนน้ำและกรดได้ดีแต่เปราะจึงต้องมีการดัดแปรด้วยบิวทานอลหรือแอลกอฮอล์เพื่อให้การเชื่อมโยงในโมเลกุลลดลงเป็นผลให้ความเปราะลดลงและสามารถละลายได้ในสารละลายบางชนิด

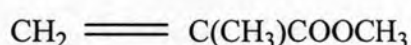
4) ยูรีเทน (urethane) ปฏิกิริยาการเกิดยูรีเทนค้นพบในปี คริสต์ศักราช 1848 โดย เวิร์ต ยูรีเทนสามารถเตรียมได้จากโมโนไอโซไซยาเนตกับสารประกอบซึ่งมีไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้อง เกิดเป็นเอสเตอ์ของกรดคาร์บอนิกที่ถูกแทนที่ดังแสดงในรูปที่ 2.2



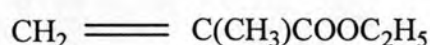
รูปที่ 2.2 แสดงภาพการเกิดเอสเตอ์ของกรดคาร์บอนิก

สมบัติของยูรีเทน ได้แก่ ทนต่าง กรดและตัวทำละลายอื่นมีแรงยึดผิวหน้าดี ๆ ได้ดี โดยเฉพาะตัวทำละลายอะโรมาติกและคลอริเนเตดไฮโดรคาร์บอน फिल्मของโพลียูรีเทนซึ่งได้ผ่านการบ่มเต็มที่แล้วจะมีแรงยึดผิวหน้าได้ดี ทนการขีดสีสูงมีความเหนียวและทนต่อลมฟ้าอากาศได้เป็นอย่างดี

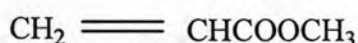
5) อะคริลิก (acrylic resin) คือ พอลิเมอร์และโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากกรดอะคริลิกและอนุพันธ์ของอะคริลิกโดยส่วนมากเรซินแข็งที่ใช้ในการเคลือบผิวเป็นพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติก จะอยู่ในลักษณะเป็นเม็ดเล็กๆ ซึ่งได้มาจากการบดบล็อกใหญ่ ส่วนมากมักเป็นไฮโมพอลิเมอร์ของเมทาคริเลตเอสเทอร์หรือเป็นโคพอลิเมอร์ของเมทาคริเลตแสดงดังรูปที่ 2.3



เมทิลเมทาคริเลต



เอทิลเมทาคริเลต

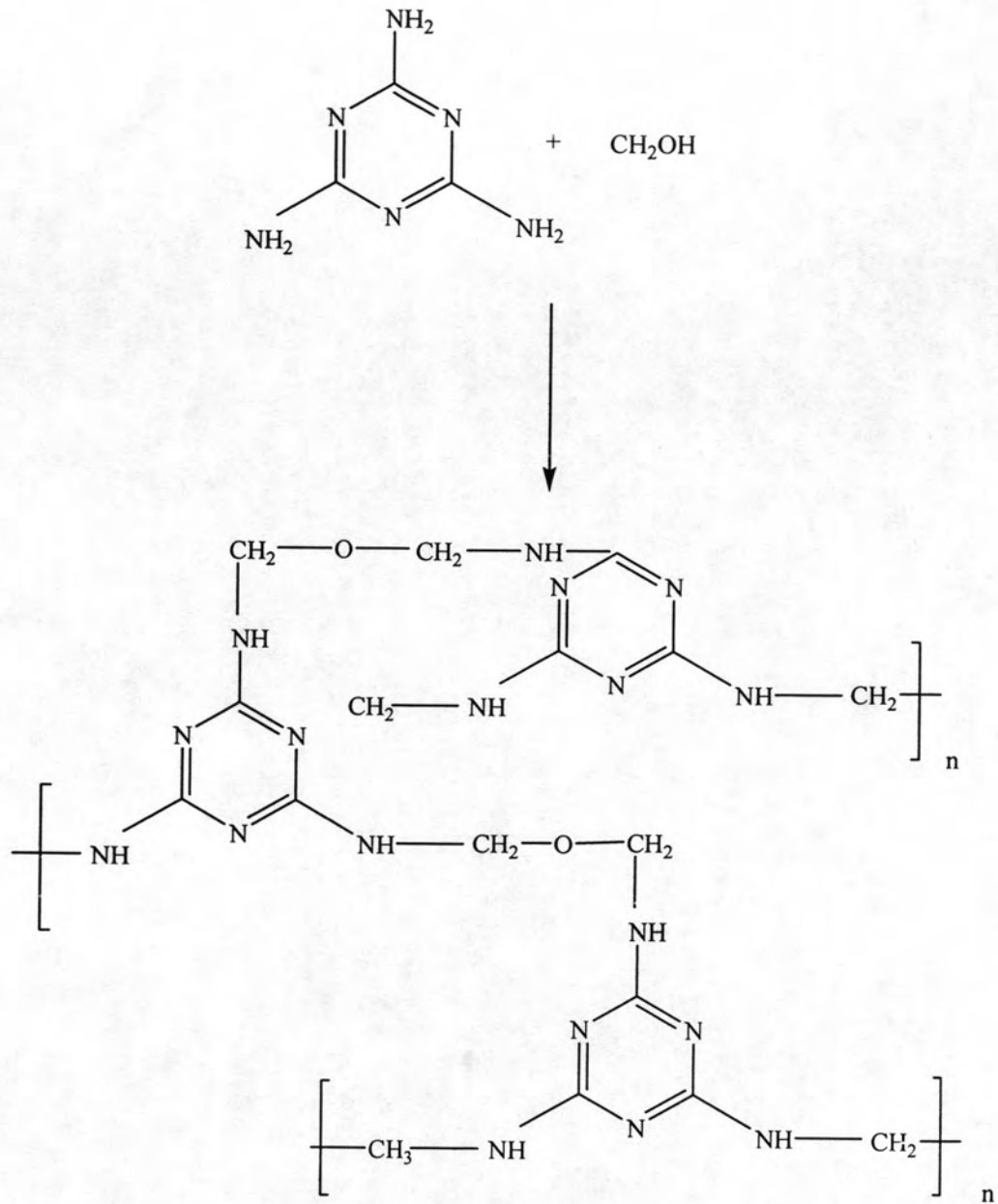


เมทิลอะคริเลต

รูปที่ 2.3 แสดงอนุพันธ์ของอะคริลิกชนิดต่างๆ

สมบัติของอะคริลิกเรซินได้แก่ ความคงทนต่อแสงอัลตราไวโอเล็ตและต่อการเกิดไฮโดรลิซิส มีความทนทานต่อเคมีภัณฑ์ที่กัดกร่อน फिल्मอะคริลิกมีความเงามันสูง เข้ากับผงสีได้ดี นอกจากนี้อะคริลิกเรซินจะยึดผิวหน้าได้ดีอีกด้วย

6) อะมิโนเรซิน (amino resins) จะประกอบด้วย ยูเรียเรซินและเมลามีนเรซิน ในส่วนของยูเรียเรซินจะเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างยูเรียและแอลดีไฮด์ ซึ่งส่วนมากใช้ฟอร์มัลดีไฮด์ โดยที่การบ่มของยูเรียเรซินจะเกิดระหว่างสายโซ่โดยการที่โมเลกุลของน้ำ หรือโมเลกุลของน้ำกับฟอร์มัลดีไฮด์หลุดออกไปจากพอลิเมอร์เชิงเส้น ในส่วนของเมลามีนเรซินสามารถเตรียมได้โดยการให้เมลามีนทำปฏิกิริยากับฟอร์มัลดีไฮด์ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมลามีนเรซินแสดงดังรูปที่ 2.4

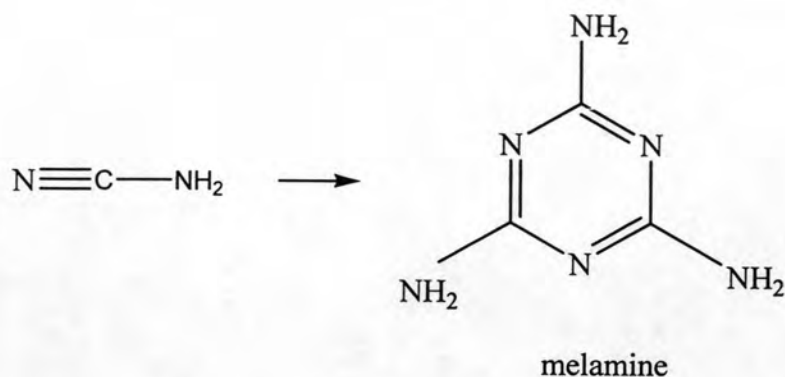


รูปที่ 2.4 แสดงปฏิกิริยาการเกิดเมลามีนเรซิน

สมบัติของยูเรียจะค่อนข้างเปราะและยึดผิวหน้าไม่ดี โดยมากจึงมักดัดแปรด้วยอัลคิดีเรซินหรือใช้ร่วมกับไนโตรเซลลูโลส ส่วนสมบัติของเมลามีนเรซินจะดีกว่าของยูเรียเรซิน फिल्मที่ได้มีความทนทานต่อการขีดดีกว่า ทนน้ำ ทนด่างและตัวทำละลายต่างๆ ได้ดีกว่าและทนความร้อนระยะนานได้ดี



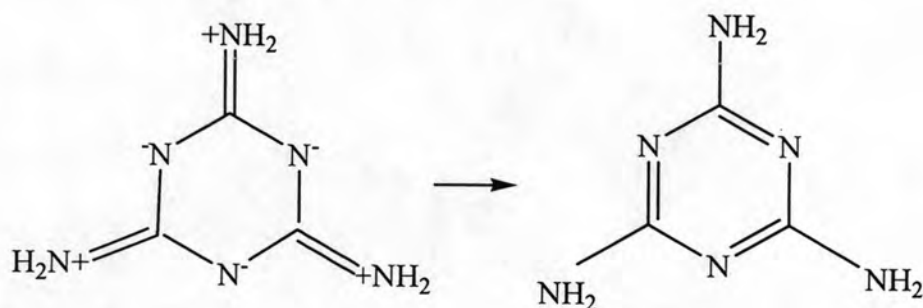




รูปที่ 2.6 แสดงการเกิดเมลามีนผ่านวิธียูเรีย

แต่ละครั้งที่เตรียมจะใช้ยูเรียไปเพียงร้อยละ 50 ดังนั้นจึงต้องมีการแยกเอาแอมโมเนียคาร์บอนไดออกไซด์ออกแล้วเปลี่ยนกลับไปเป็นยูเรียใหม่เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นอีก วิธีนี้แม้จะยุ่งยากกว่าแต่เป็นวิธีที่ถูกกว่า จึงเป็นวิธีที่นิยมใช้กันเพิ่มขึ้นตามลำดับ

เมลามีนเป็นผลึกไม่มีสี มีจุดหลอมตัว 354 องศาเซลเซียส วงแหวนของเมลามีนเป็นแบบอะโรมาติก มีโครงสร้างเรโซแนนซ์ได้หลายโครงสร้างแสดงได้ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างเรโซแนนซ์ของเมลามีน

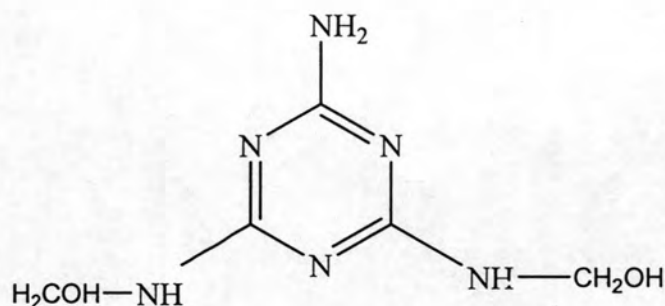
### 2.2.2 การเตรียมเมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน

วิธีการเตรียมฟอร์มัลดีไฮด์เรซินสามารถเตรียมได้เช่นเดียวกับกรณีของยูเรีย-ฟอร์มัลดีไฮด์ โพลีเมอร์เรซินเกิดขึ้นเป็นสองขั้นตอน คือการเตรียมเรซินที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และการทำให้เกิดการเชื่อมโยงได้พอลิเมอร์แบบเชื่อมโยงที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

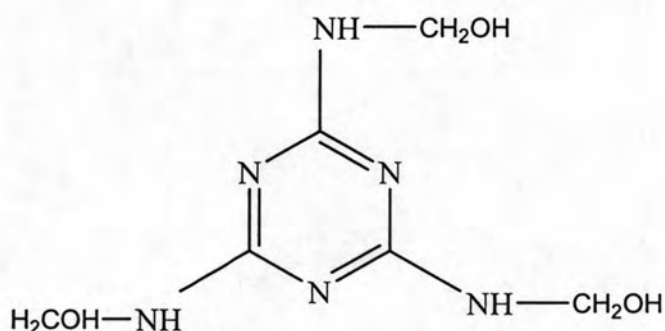
#### การเตรียมเรซินที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

ทำฟอร์มัลดีไฮด์ให้เป็นเบสเล็กน้อย ( pH 7.5-8.5 ) โดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตแล้วเติมเมลามีนในอัตราส่วนเมลามีนต่อฟอร์มัลดีไฮด์ 1 โมล : 3 โมล นำของผสมที่ได้ไปให้ความร้อนที่ 80

องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง เมลามีนที่ทำปฏิกิริยาควบแน่นกับฟอร์มัลดีไฮด์ได้อนุพันธ์ของเมทิลอล ที่มีหมู่เมทิลอลต่อโมเลกุลต่างกันแสดงได้ดังรูปที่ 2.8



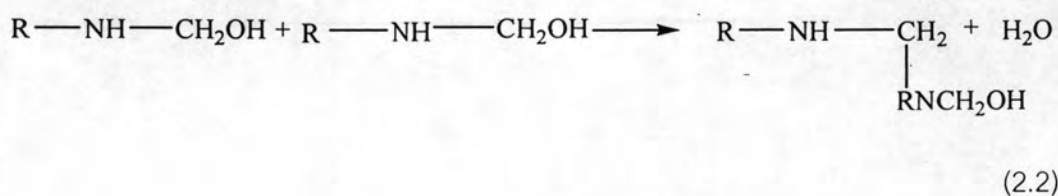
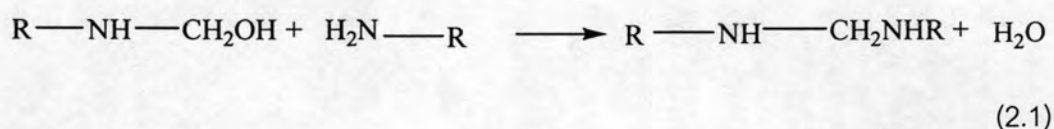
dimethylolmelamine

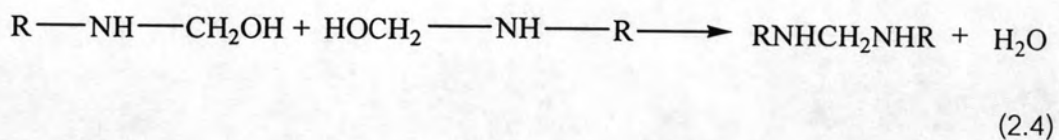
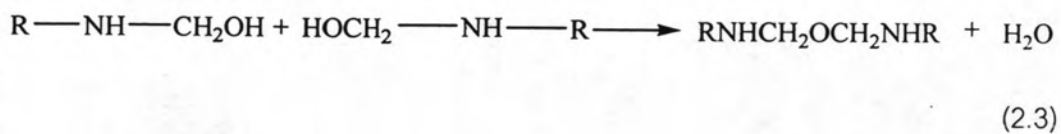


trimethylolmelamine

รูปที่ 2.8 แสดงหมู่เมทิลอลชนิดต่างๆที่เกิดจากปฏิกิริยาการควบแน่นของเมลามีนกับฟอร์มัลดีไฮด์

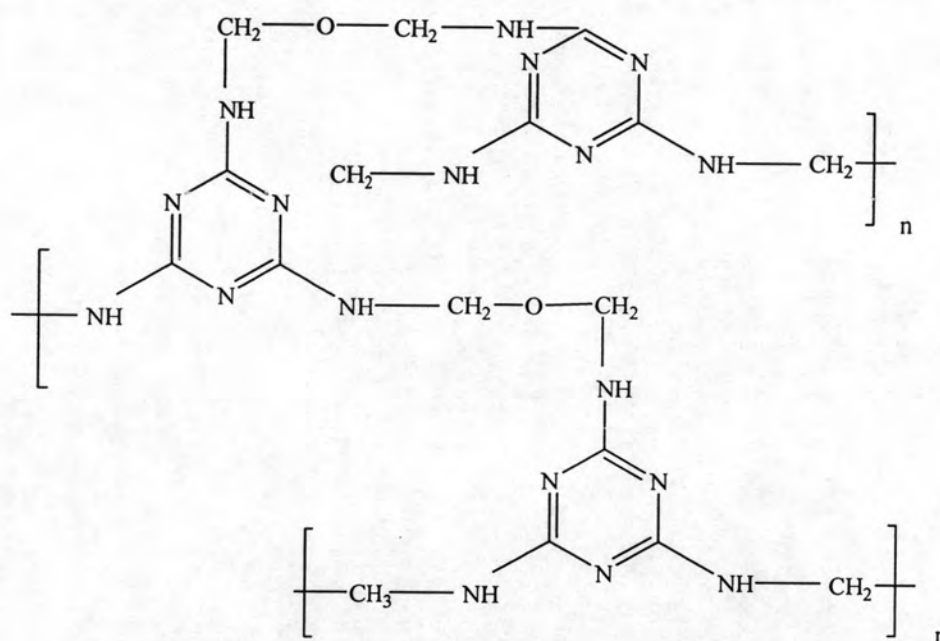
เมื่อให้ความร้อนต่อไป เมทิลอลเมลามีนเหล่านี้จะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นกันและกันได้เรซินในรูปของก้อน (gel) กลไกการเกิดปฏิกิริยาในขั้นนี้ยังไม่เป็นที่เข้าใจกันนัก แต่พอสันนิษฐานว่า หมู่เมทิลอลต่างๆ ทำปฏิกิริยากับหมู่อะมิโน หมู่อิโมโนและหมู่เมทิลอลอื่นๆ แสดงดังสมการ





### การเตรียมพอลิเมอร์เชื่อมโยงที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

การเปลี่ยนเมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำให้เป็นพอลิเมอร์แบบเชื่อมโยงที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงทั่วไปใช้ความร้อนโดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งแต่อย่างใด อย่างไรก็ตาม ถ้าใช้สารที่มีสมบัติเป็นกรดเป็นตัวเร่งอัตราการเชื่อมโยงจะเกิดเร็วขึ้นได้อุณหภูมิที่ใช้ทั่วไปคือ 150 องศาเซลเซียส ซึ่งระหว่างเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงที่ได้แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างของเมลามีนเรซิน

### 2.2.3 สมบัติและการใช้ประโยชน์ของเมลามีนเรซิน

เมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซินมีสมบัติคล้ายคลึงกับยูเรีย-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซินมาก แต่เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์เรซินสามารถทนต่อความร้อนและน้ำได้มากกว่า พอลิเมอร์ที่เติมด้วยเซลลูโลสสามารถทนต่อความร้อนได้สูงถึง 110 องศาเซลเซียส โดยไม่เกิดการสลายโมเลกุล และที่เติมด้วยแร่ (mineral filled) สามารถทนความร้อนได้สูงถึง 200 องศาเซลเซียส โดยไม่สูญเสียความแข็งแรงเชิงกลมากนัก พอลิเมอร์นี้ยังสามารถย้อมสีได้ง่ายด้วย

พอลิเมอร์ที่ผ่านการเชื่อมโยงแล้วจะมีลักษณะแข็งมาก ไม่หลอมเหลว ไม่ละลาย การใช้งานในลักษณะหล่อสามารถให้สีได้มากมาย ที่ผิวหน้าแข็งแรงมาก ทนต่อการขีดข่วน ความต้านทานสารอินทรีย์ดีมาก ทนต่อกรดแก่ต่างแก่ได้ไม่ค่อยดีแต่ดีกว่ายูเรีย-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน ทนการเกาะของคราบน้ำชา กาแฟ ได้ดีกว่า ยูเรีย-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน ด้วยเหตุดังกล่าวจึงนิยมใช้เป็นภาชนะพวกถ้วย ชาม จาน ฯลฯ เป็นต้น

### 2.3 การเกิดฟิล์ม (film formation) (1)

การเปลี่ยนแปลงสภาพจากสารเคลือบผิวในภาชนะบรรจุ ไปเป็นฟิล์มที่ยึดติดแน่นกับผิว และทำให้เห็นผิวมีความทนทานเพิ่มขึ้น คือ กระบวนการการเกิดฟิล์ม ซึ่งแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ

1) แอปพลิเคชัน (Application) เป็นการนำสารเคลือบผิวไปเคลือบผิวหน้าหรือทำให้ผิวหน้าของวัสดุเกิดเป็นฟิล์มบางๆ ขึ้น การทำอาจใช้แปรง ลูกกลิ้ง การพ่น หรือการจุ่มก็ได้

2) ฟิกเซชัน (Fixation) เป็นการทำให้ฟิล์มติดแน่น ไม่หลุดออกจากผิวหน้า และไม่เกิดเป็นชั้นของฟิล์มที่ไม่ต้องการ ตัวอย่างเช่น กรณีที่เป็นการเคลือบผิวที่มีตัวทำละลายอินทรีย์เป็นส่วนประกอบการเกิดเป็นฟิล์มในขั้นตอนฟิกเซชัน จะเกิดโดยการระเหยของตัวทำละลาย หรือถ้าสารเคลือบผิวเป็นแบบระบบลาเทกซ์ (latex system) ขั้นตอนฟิกเซชัน จะเกิดโดยอาศัยการระเหยของน้ำ เป็นต้น

3) การบ่ม (Curing) เป็นการทำให้ฟิล์มที่ผ่านขั้นตอนฟิกเซชันแล้วมีความทนทานดีขึ้น ซึ่งอาจทำได้โดยการใช้แสง ความร้อนหรืออากาศ เช่น สีน้ำมันทาบ้านจะเกิดการบ่ม โดยการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ เปลี่ยนสภาพจากของเหลวเป็นฟิล์มแห้งแข็งที่มีความทนทานเพิ่มขึ้น หรือการนำเคลือบ ที่ทำจากพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมเซตไปอบ ก็เป็นการบ่มอีกวิธีหนึ่ง

กระบวนการการเกิดฟิล์มของสารเคลือบผิวบางชนิด ไม่จำเป็นจะต้องมี 3 ขั้นตอนเสมอไป ตัวอย่างเช่น แล็กเกอร์ มีขั้นตอนฟีกเซชัน และการบ่มรวมกัน โดยอาศัยการระเหยของตัวทำละลายระหว่างการแอฟฟิเคชัน เป็นต้น

#### 2.4 การแห้งของสารเคลือบผิว

โดยทั่วไป สารเคลือบผิวจะแห้งโดยกรรมวิธีต่างๆ กันได้ 2 แบบคือ

1) แห้งโดยกรรมวิธีทางฟิสิกส์ (Physical Drying) การแห้งด้วยวิธีการนี้เกิดจากการระเหยตัวของตัวทำละลาย กลายเป็นฟิล์มยึดติดกันกับผิวหน้าด้วยพันธะทุติยภูมิ (secondary force) อย่างอ่อนๆ ตัวอย่างของสารเคลือบผิวแห้งโดยกรรมวิธีทางฟิสิกส์ ได้แก่ สีที่ทำจากยางคลอริเนเตด (chlorinated rubber) เป็นต้น

2) แห้งโดยกรรมวิธีทางเคมี (Chemical Drying) ฟิล์มที่ได้จากการแห้งตัวโดยวิธีการนี้ยึดติดกับผิวหน้าด้วยพันธะปฐมภูมิ (primary bond) จากการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ดังนั้น ฟิล์มที่ได้จะแข็งแรงและทนทานต่อตัวทำละลาย

การแห้งโดยกรรมวิธีทางเคมีนี้ อาจเกิดโดย

(1) การแห้งโดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน สารเคลือบผิวประเภทนี้จะดูดออกซิเจนในอากาศเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ขนาดอนุของสารเคลือบผิวใหญ่ขึ้น จนรวมตัวเป็นฟิล์มแห้งแข็งตามต้องการ เช่น สีน้ำมันทาบ้านที่ผลิตจาก อัลคิเดเรซิน (alkyd resin) เป็นต้น การแห้งโดยวิธีการนี้ อาจเร่งให้แห้งเร็วขึ้นได้โดยการใส่สารเร่งแห้ง (dryer)

(2) การแห้งโดยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี สารเคลือบผิวประเภทนี้ ส่วนใหญ่บรรจุในภาชนะแยกกัน ก่อนใช้จึงนำมาผสมกันตามอัตราส่วนที่ผู้ผลิตแนะนำ ซึ่งเมื่อผสมแล้ว จะเกิดปฏิกิริยาเคมีได้เป็นฟิล์มที่แห้งแข็ง ดังนั้น เมื่อผสมแล้วจึงต้องทำให้หมดภายในระยะเวลาที่กำหนดไว้ ถ้าปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิต่ำ เรียกว่า สารเคลือบผิวชนิดบ่มเย็น (cold curing coatings) ตัวอย่างเช่น ยูเรียเรซิน (urea resin) โพลียูรีเทนเรซิน (polyurethane resin) เป็นต้น แต่ถ้าการเกิดปฏิกิริยาต้องใช้อุณหภูมิสูง เรียกว่า สารเคลือบผิวชนิดอบ (stoving or baking coatings)

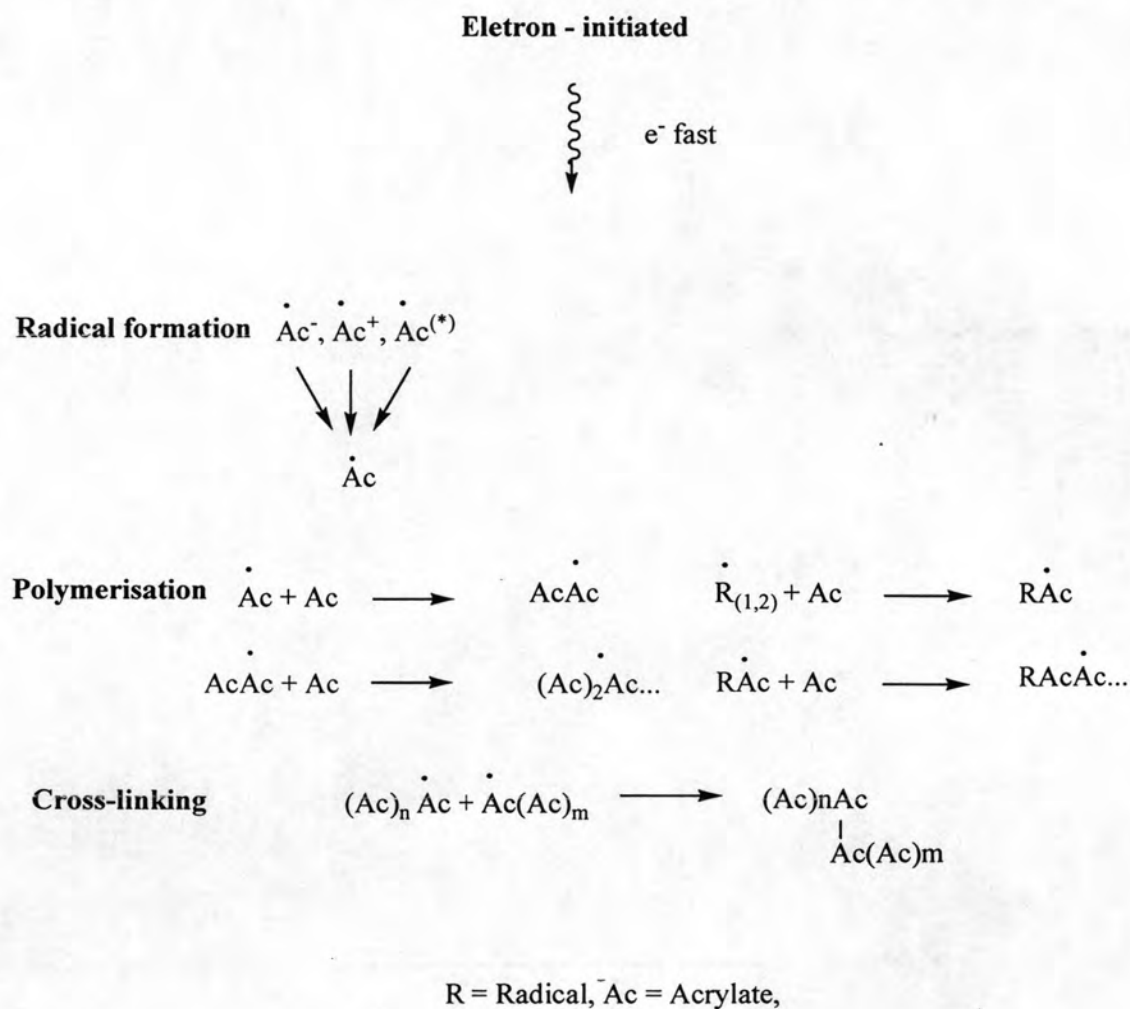
## 2.5 การบ่มสารเคลือบผิวด้วยรังสี (4,5)

การบ่มสารเคลือบผิวด้วยรังสี คือการทำให้สารเคลือบผิวที่เป็นของเหลวและมีความว่องไวเปลี่ยนแปลงสภาพไปเป็นของแข็งด้วยการฉายรังสี เพื่อทำให้สารเคลือบผิวนั้นเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและเกิดการเชื่อมขวางอย่างสมบูรณ์จนได้ฟิล์มที่แห้งแข็ง

กระบวนการบ่มสารเคลือบผิวด้วยรังสีมี 2 วิธีคือ

### 2.5.1. การบ่มสารเคลือบผิวด้วยลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beams curing)

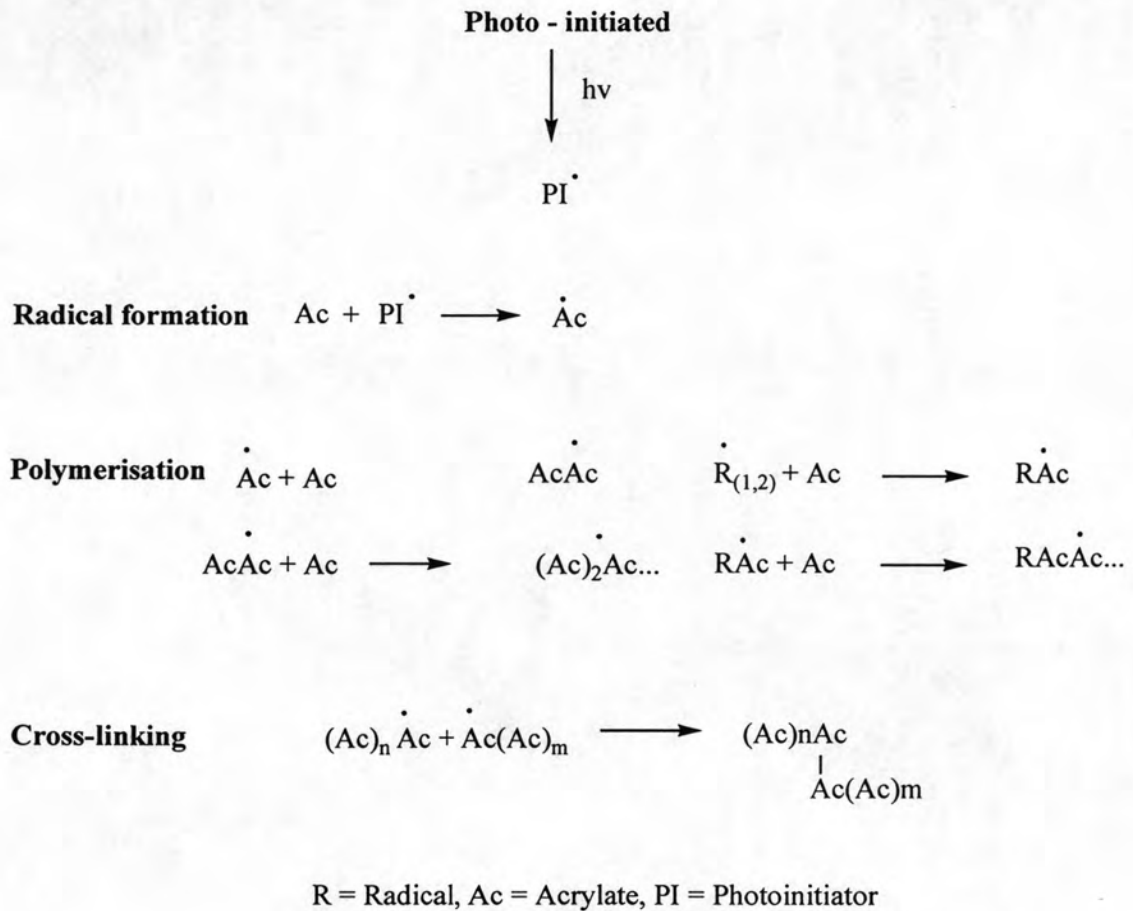
การบ่มสารเคลือบผิวด้วยลำแสงอิเล็กตรอน คือ การใช้ลำแสงอิเล็กตรอนกระตุ้นให้มอนอเมอร์หรือโพลิโกเมอร์ตั้งต้นเกิดอนุมูลอิสระขึ้น จากนั้นอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นนี้จะทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจนได้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเชื่อมโยงจนเป็นร่างแห ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แสดงการบ่มสารเคลือบผิวด้วยการใช้ลำแสงอิเล็กตรอน

### 2.5.2. การบ่มสารเคลือบผิวด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet curing)

การบ่มสารเคลือบผิวด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต คือ การฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ตเพื่อทำให้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงแตกตัวให้อนุมูลอิสระหรือประจุบวกเพื่อเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันกับมอนอเมอร์หรือโอลิโกเมอร์ตั้งต้นดังแสดงในรูปที่ 2.11

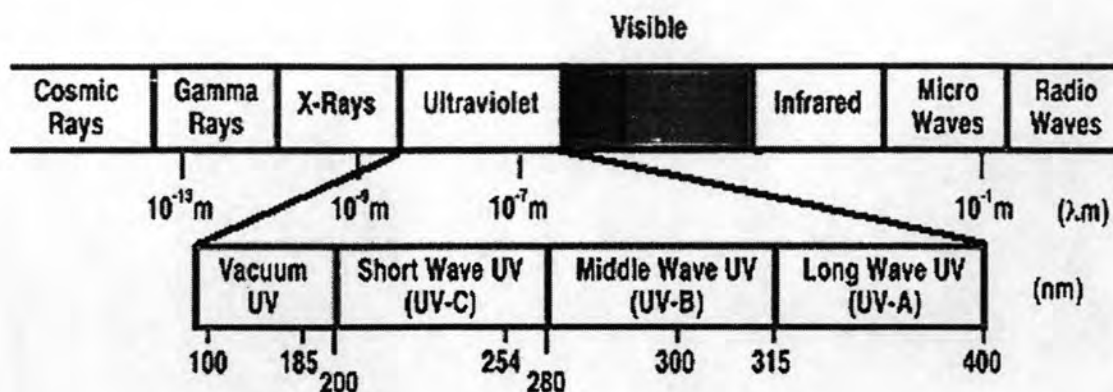


รูปที่ 2.11 แสดงการบ่มสารเคลือบผิวด้วยการใช้รังสีอัลตราไวโอเล็ตและลำแสงอิเล็กตรอน

### 2.6 แสงอัลตราไวโอเล็ต (6,7)

แสงอัลตราไวโอเล็ต มีช่วงสเปกตรัมอยู่ระหว่างรังสีเอ็กซ์ (X-rays) กับแสงที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่า (visible light) ซึ่งสเปกตรัมของแสงอัลตราไวโอเล็ตนี้ยังสามารถแบ่งย่อยได้เป็น 4 สเปกตรัมด้วยกัน ซึ่งได้แก่ vacuum UV, UV C, UV B และ UV A ดังแสดงในรูปที่ 2.12





รูปที่ 2.12 แสดงสเปกตรัมของแสงอัลตราไวโอเล็ต

แสงอัลตราไวโอเล็ตนี้สามารถสร้างได้จากแหล่งพลังงานต่างๆ เช่น หลอดไฟยูวี หลอดแบล็คไลท์ หลอดชั้นแทน หลอดฆ่าเชื้อ หลอดคาร์บอนอาร์ค การเชื่อมและติดโลหะ เต้าหลอม อุปกรณ์ทดสอบ และ อุปกรณ์วิเคราะห์ในห้องทดลองหรือ ในธรรมชาติ เช่น ดวงอาทิตย์

## 2.7 องค์ประกอบของสารเคลือบผิวที่บ่มได้ด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต

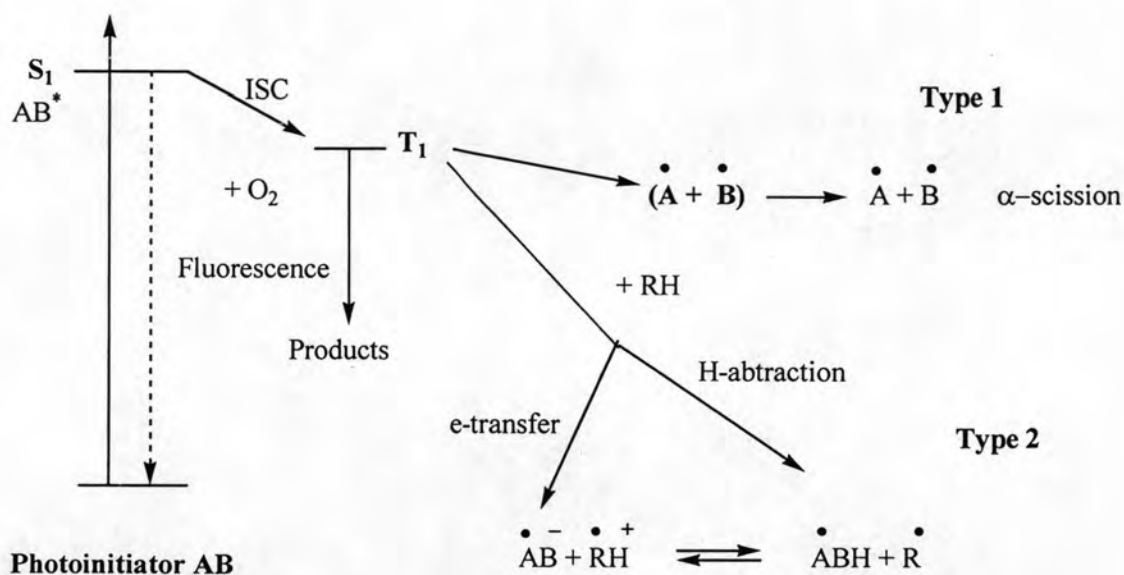
องค์ประกอบของสูตรสารเคลือบผิวที่สามารถบ่มได้ด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต โดยทั่วไปประกอบด้วย 4 องค์ประกอบหลัก ได้แก่

1. ตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสง (Photoinitiator) ทำหน้าที่ดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตแล้วแตกตัวให้อนุมูลอิสระหรือประจุบวก ซึ่งอนุมูลอิสระหรือประจุบวกจะไปทำการเริ่มต้นปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันต่อไป
2. สารเจือจางที่ว่องไว (Reactive diluent) ใช้สำหรับปรับความหนืดของสารเคลือบผิวให้มีค่าตามที่ต้องการ นอกจากนี้ยังเข้าไปมีผลต่อสมบัติของสารเคลือบผิวอีกด้วย
3. โอลิโกเมอร์ (Oligomer) โดยทั่วไปมักเป็นพวกโมโนเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหลายหมู่ (multifunctional monomer) ที่สามารถทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ได้ สายโซ่หลักของโอลิโกเมอร์สามารถมีโครงสร้างเคมีที่หลากหลายอาจเป็น พอลิเอสเทอร์ ยูรีเทน หรือ อีพอกซี ซึ่งโครงสร้างเคมีที่ต่างกันนี้เป็นตัวกำหนดสมบัติพิเศษเชิงกลและสมบัติทางกายภาพ เช่น ความแข็ง ความทนต่อการขีดสี ความทนต่อสารละลาย ความยืดหยุ่น เป็นต้น
4. สารเติมแต่ง (Additives) เพื่อปรับปรุงสมบัติต่างๆของสารเคลือบผิวให้เป็นไปตามความต้องการในการใช้งาน

## 2.8 ตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสง (Photoinitiator)

### 2.8.1. ตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงชนิดอนุมูลอิสระ (free radical photoinitiators)

โพลิโกเมอร์ที่ใช้ในองค์ประกอบของสารเคลือบผิวที่ป่นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงชนิดอนุมูลอิสระได้แก่ อะคริเลต เมทาคริเลต และเมทาคริเลต/ ไวนิลอีเทอร์ เมื่อโมเลกุลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงชนิดอนุมูลอิสระ (AB) ดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ต โมเลกุลจะถูกกระตุ้นไปยัง singlet state ( $s_1$ ) จากนั้นจะเกิด intersystem crossing (ISC) แล้วโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นนั้นจะตกมาอยู่ชั้น triplet state เพื่อให้มีเสถียรมากขึ้น ในระหว่างการเปลี่ยนขั้นนี้สามารถเกิดการปล่อยฟลูออเรสเซน (Fluorescence) หรือเกิดการรวมตัวกับออกซิเจน ทำให้สูญเสียอนุมูลอิสระได้ จากนั้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงที่ชั้น triplet state นี้สามารถแตกตัวให้อนุมูลอิสระได้ 2 วิธี คือ - Norrish type I หรือ  $\alpha$  - cleavage และ Norrish type II การแตกตัวให้อนุมูลอิสระของตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงจะเป็นแบบใดนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงและชนิดของโพลิโกเมอร์



รูปที่ 2.13 แสดงการแตกตัวให้อนุมูลอิสระของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

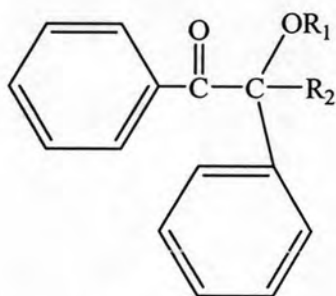
## 1) Norrish type I

เมื่อตัวริเริ่มปฏิกิริยาได้รับพลังงานจากรังสีอัลตราไวโอเล็ตก็จะดูดกลืนพลังงานจากรังสีอัลตราไวโอเล็ตนั้น แล้วโมเลกุลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะถูกกระตุ้นไปที่ชั้น singlet state ( $s_1$ ) และตกมาอยู่ชั้น triplet state ( $T_1$ ) เพื่อให้โมเลกุลมีความเสถียรมากขึ้น จากนั้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะเกิดการแตกออกของพันธะที่ตำแหน่ง  $C=O$  เพื่อเกิดเป็นอนุมูลอิสระที่มีความว่องไว 2 โมเลกุล เรียกการแตกออกของพันธะด้วยวิธีนี้ว่า homolytic decomposition

ตัวอย่างตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงที่เกิดการแตกตัวให้อนุมูลอิสระด้วยวิธีนี้แสดงในรูปที่ 2.14

## Type I Photoinitiator

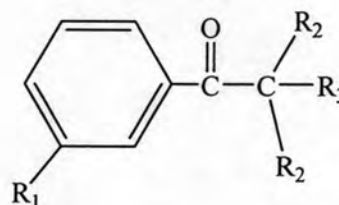
## Benzoin ethers



$R_1 = H, \text{ alkyl}$

$R_2 = H, \text{ substituted alkyl}$

## Acetophenones

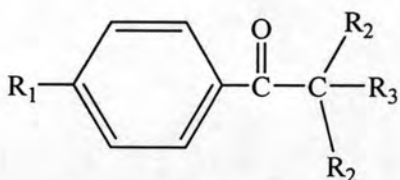


$R_1 = H, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$

$R_2 = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$

$R_3 = H, \text{Ph}, \text{OH}$

## Amino alkylphenones

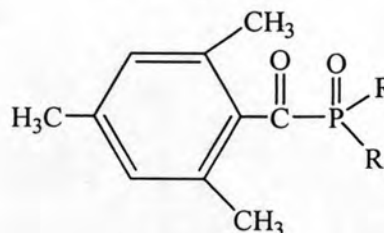


$R_1 = \text{H}_3\text{CS}, \text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{---} \end{array}$

$R_2 = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{C}_2\text{H}_5$

$R_3 = \text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{---} \end{array}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$

## Acylophosphines



$R = \text{C}_6\text{H}_5, \text{OCH}_3$

รูปที่ 2.14 แสดงตัวอย่างตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงที่เกิดการแตกตัวให้อนุมูลอิสระแบบ Norrish type I

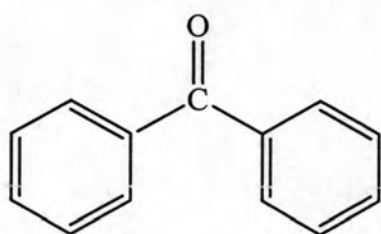
## 2) Norrish type 2

ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ได้รับพลังงานจากรังสีอัลตราไวโอเล็ตแล้วถูกกระตุ้นไปที่ชั้น singlet state ( $s_1$ ) และตกกลับมาอยู่ชั้น triplet state ( $T_1$ ) จากนั้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงที่ชั้นนี้ ต้องการสารประกอบที่เรียกว่า synergist เข้ามาทำปฏิกิริยาด้วยเพื่อให้โมเลกุลของตัวริเริ่มปฏิกิริยานั้นสามารถเกิดเป็นอนุมูลอิสระได้ด้วยการเกิด H-abstraction หรือ e-transfer

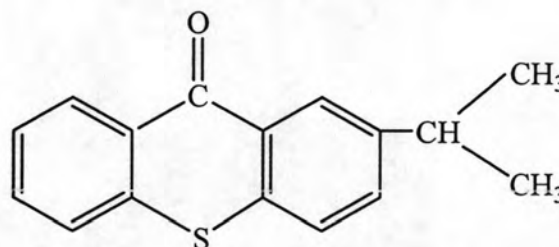
ตัวอย่างของตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงที่เกิดการแตกตัวแล้วให้อนุมูลอิสระด้วยวิธีนี้แสดงในรูปที่ 2.15

## Type 2 Photoinitiators

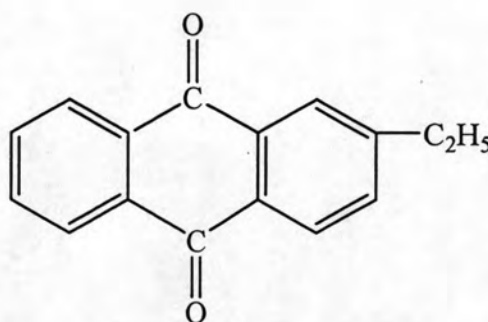
## Benzophenone



## Thioxanthenes



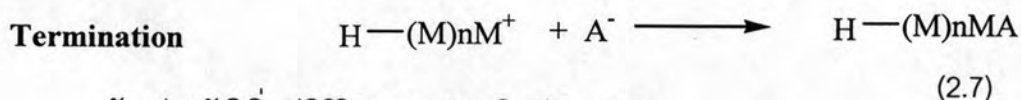
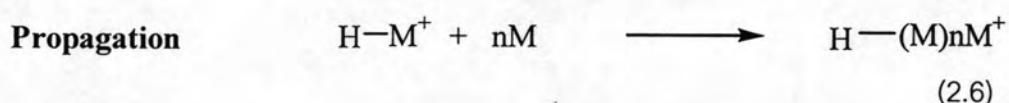
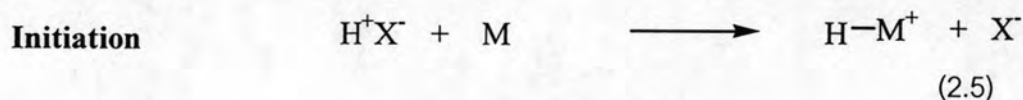
## Anthrachinones



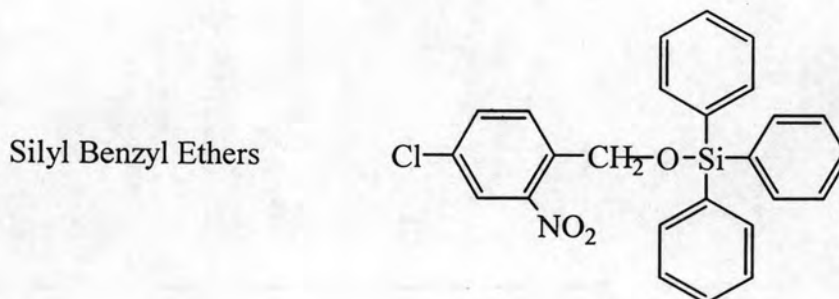
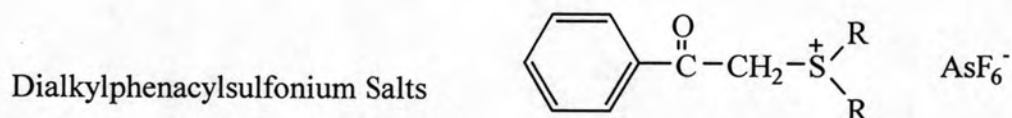
รูปที่ 2.15 แสดงตัวอย่างตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงที่เกิดการแตกตัวให้อนุมูลอิสระแบบ Norrish type II

## 2.8.2 ตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงชนิดประจุบวก (cationic photoinitiators)

ตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงชนิดนี้จะรับพลังงานจากรังสีอัลตราไวโอเล็ตแล้วแตกตัวให้ Brønsted acid หรือ Lewis acid เพื่อเกิดปฏิกิริยาขั้นเริ่มต้น (initiation) กับมอนอเมอร์หรือ โอลิโกเมอร์ตั้งต้นแล้วเกิดคาร์โบแคทไอออน ( $H-M^+$ ) ที่มีความว่องไว จากนั้นคาร์โบแคทไอออนนี้ จะทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในขั้นขยายตัว (propagation) แล้วสิ้นสุดปฏิกิริยา (termination) ด้วยการเกิด chain transfer ดังแสดงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาดังนี้



ตัวอย่างตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงชนิดประจุบวก



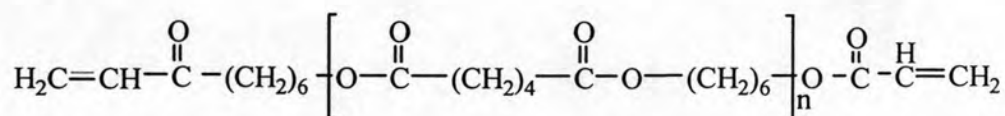
รูปที่ 2.16 แสดงตัวอย่างของตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงชนิดประจุบวก



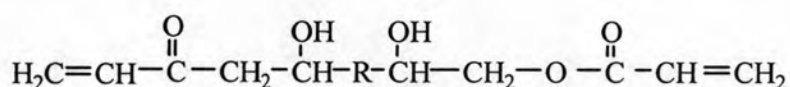
### 2.9.1 โอลิโกเมอร์ที่มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระ (Free Radical System)

#### 1) อะคริเลตและเมทาคริเลต

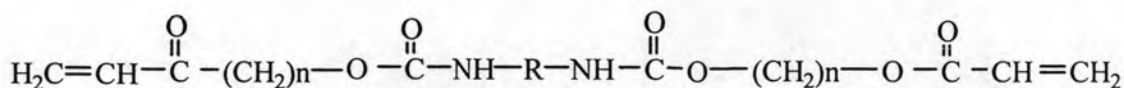
เป็นมอนอเมอร์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมสารเคลือบผิวที่บ่มได้ด้วยรังสีอัลตราไวโอเลตมากที่สุด เนื่องจากสามารถสังเคราะห์โอลิโกเมอร์จำพวกอะคริเลตนี้ได้จากมอนอเมอร์หลายชนิด เช่น พอลิเอสเทอร์อะคริเลต อีพอกซีอะคริเลต ยูรีเทนอะคริเลต เป็นต้น ดังแสดงสูตรโครงสร้างได้ดังรูปที่ 2.18



Polyester arylates



Epoxy arylates



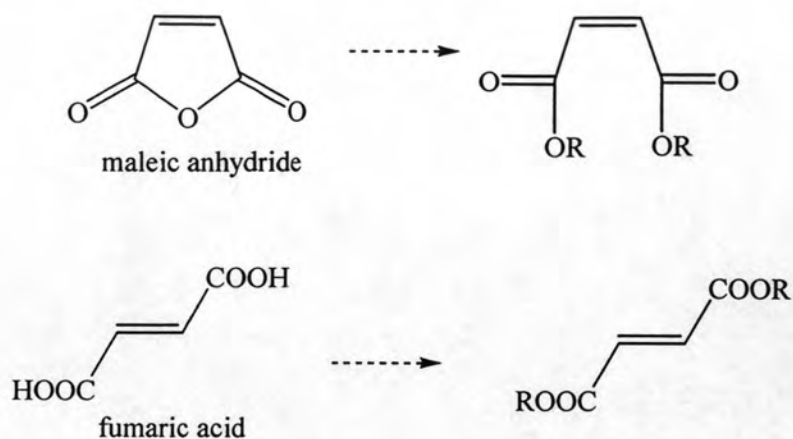
Polyurethane acrylates

รูปที่ 2.18 แสดงสูตรโครงสร้างของสารเคลือบผิวในจำพวกอะคริเลต

มอนอเมอร์ในกลุ่มนี้มีกลไกในการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบอนุมูลอิสระ (free radical polymerization) โดยอะคริเลตมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันมากกว่า มาลิเอต เนื่องจากมาลิเอตมีโครงสร้างที่มีความเกะกะ (sterically hindered) มากกว่าจึงทำให้ปฏิกิริยาในขั้นขยายตัว (propagation polymerisation) เกิดขึ้นได้ช้า

#### 2) สไตรีน / พอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว

สไตรีนสามารถใช้เป็นสารเจือจางที่ว่องไว (reactive diluent) สำหรับพอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัวซึ่งเตรียมได้จากมาลิอิกแอนไฮดรายและกรดฟูมาริกดังแสดงในรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 พอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัวซึ่งเตรียมได้จากมาลิกแอนไฮไดรด์และกรดฟูมาริก

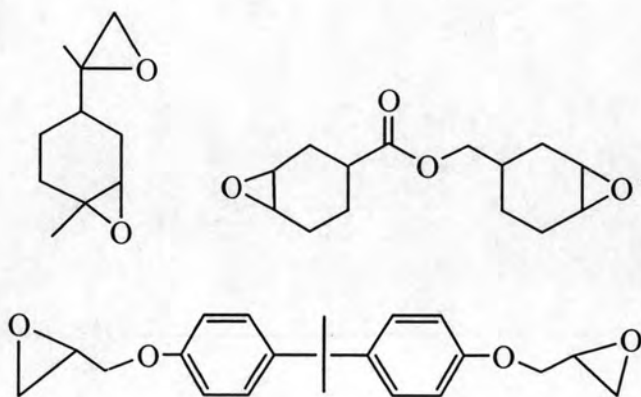
พอลิเมอร์ที่ได้จะเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิสไตรีนพอลิเอสเทอร์และนิยมใช้ในอุตสาหกรรมไม้

## 2.9.2 โอลิโกเมอร์ที่มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบประจุบวก (Cationic System)

### 1) อีพอกไซด์

สารประกอบอีพอกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันได้โดยการเปิดวง เนื่องจากในวงของสารประกอบอีพอกไซด์มีความไม่เสถียรสามารถเปิดออกได้ง่ายโดย Brønsted acid (เช่น ไฮโดรเจนฟลูออไรด์) หรือ Lewis acid (เช่น โบรอนไตรฟลูออไรด์ ฟอสฟอรัสเพนตะฟลูออไรด์)

สารประกอบอีพอกไซด์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมสารเคลือบผิวที่บ่มได้ด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต ได้แก่ ไสโคอะลิฟลาติกอีพอกไซด์และไกลซิดิลอีเทอร์ ซึ่งมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.19

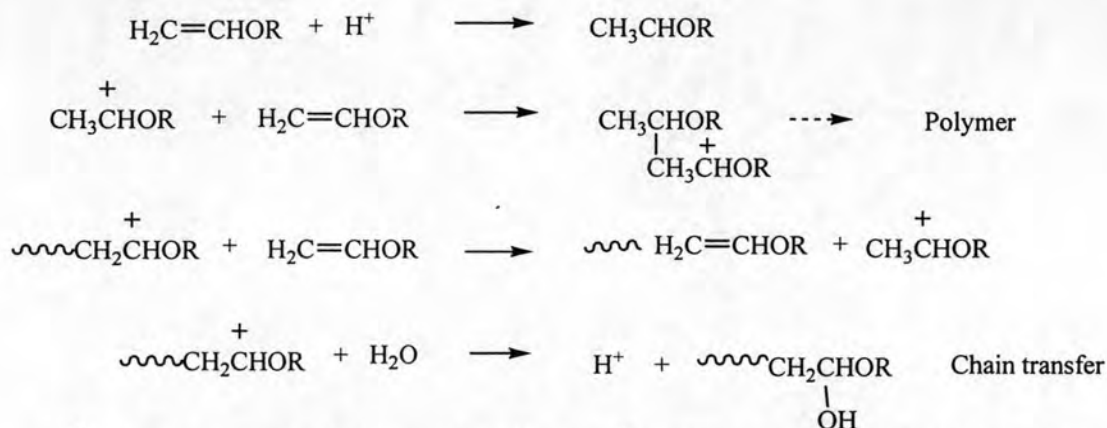


รูปที่ 2.20 แสดงโครงสร้างของสารประกอบอีพอกไซด์



## ไวโนลอีเทอร์

ไวโนลอีเทอร์สามารถเกิดการบ่มได้ด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่มีกลไกในการเกิดปฏิกิริยาแบบประจวบกันได้เช่นเดียวกับสารประกอบอียอกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.21 และการใช้ไวโนลอีเทอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหลายหมู่ทำให้สามารถเกิดโครงสร้างที่เป็นร่างแหได้ง่าย



รูปที่ 2.21 แสดงการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันที่มีกลไกแบบประจวบของไวโนลอีเทอร์

การเกิด chain transfer มีผลทำให้สายโซ่พอลิเมอร์สั้นลงและน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้จะมีค่าต่ำ โดยทั่วไปแล้วไวโนลอีเทอร์สามารถเกิดการบ่มได้ด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงชนิดประจวบได้เร็วกว่าสารประกอบอียอกไซด์

### 2.9.3 โอลิโกเมอร์ที่มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบผสม (hybrid system)

โอลิโกเมอร์ที่มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบผสมนี้เช่น โอลิโกเมอร์ของสารประกอบอียอกไซด์ผสมกับสารเจือจางที่ว่องไวจำพวกอะคริเลต โอลิโกเมอร์ของอะคริเลตผสมกับสารเจือจางที่ว่องไวจำพวกไวโนลอีเทอร์ โอลิโกเมอร์ของไวโนลอีเทอร์ผสมกับสารเจือจางที่ว่องไวจำพวกอะคริเลต เป็นต้น

สารเคลือบผิวในระบบนี้มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันต่างกัน ตัวอย่างของโอลิโกเมอร์ที่มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบผสมนี้ได้แก่ โอลิโกเมอร์ของสารประกอบอียอกไซด์ผสมกับสารเจือจางที่ว่องไวจำพวกอะคริเลต โดยอะคริเลตมีกลไกในการเกิดปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระ ส่วนอียอกไซด์มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบประจวบ ดังนั้นจึงต้องใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงชนิดผสมนี้ จึงทำให้โอลิโกเมอร์ทั้ง 2 ชนิดสามารถบ่มด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้

## 2.10 สารเจือจางที่ว่องไว (reactive diluents) (1)

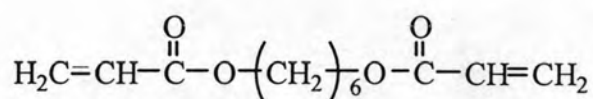
หน้าที่ของสารเจือจางที่ว่องไวในสูตรสารเคลือบที่บ่มได้ด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตมีหลายประการเช่น

1. ช่วยลดความหนืดของโพลิโกเมอร์
2. ช่วยเพิ่มอัตราการแห้งตัวของสารเคลือบผิว
3. ช่วยลดเวลาในการแห้งตัวของสารเคลือบผิว
4. เป็นตัวกำหนดสมบัติของสารเคลือบผิวที่ได้

ตัวอย่างของสารเจือจางที่ว่องไว

### 1) 1,6 เฮกเซนไดออกไซด์อะคริเลต (HDDA)

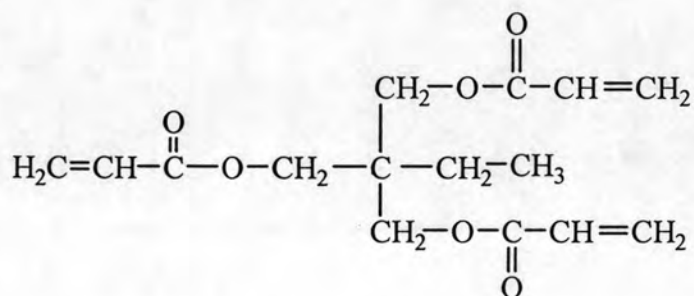
สมบัติของสารเจือจางนี้ได้แก่ ความหนืดต่ำ ทำให้เกิดการบ่มได้เร็วขึ้นเนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ สามารถเข้ากันได้กับโพลิโกเมอร์หลายชนิด เช่น พอลิเอสเทอร์ อีพอกซี ยูรีเทน อะคริเลต เป็นต้น และสารเคลือบผิวมีความยืดหยุ่นและการยึดติดที่ดี



รูปที่ 2.22 แสดงโครงสร้างของ 1,6 เฮกเซนไดออกไซด์อะคริเลต

### 2) ไตรเมทิลลอลโพรเพนไตรอะคริเลต (TMPTA)

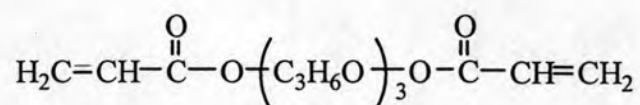
สมบัติของสารเจือจางนี้ได้แก่ ความหนืดต่ำ ทำให้เกิดการบ่มได้เร็วขึ้นเนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชัน 3 หมู่ ทำให้สารเคลือบผิวมีความยืดหยุ่น มีความทนทานต่อสารเคมีและการขีดขูดได้ดี



รูปที่ 2.23 แสดงโครงสร้างของไตรเมทิลลอลโพรเพนไตรอะคริเลต

### 3) ไตรโพรเพนไกลคอลไดอะคริเลต (TPGDA)

สมบัติของสารเจือจางนี้ได้แก่ ความหนืดต่ำ มีความสามารถในการละลายดี ทำให้เกิดการบ่มได้เร็วขึ้นเนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ มีแรงดึงดูดต่ำทำให้ช่วยให้เกิดการเปียกได้ดี ชิ้นงานที่ได้มีการหดตัวต่ำ



รูปที่ 2.24 แสดงโครงสร้างของไตรโพรเพนไกลคอลไดอะคริเลต

#### 2.11 สารเติมแต่ง (additive)

สารเติมแต่งที่ใช้ในสูตรสารเคลือบผิวมีหน้าที่เพื่อปรับปรุงสมบัติต่างๆของสารเคลือบผิวให้เป็นไปตามความต้องการในการใช้งาน ตัวอย่างของสารเติมแต่งที่ใช้ได้แก่

- 1) สารลดฟอง (antifoaming agent)
- 2) สารควบคุมความเงามัน (gloss control agent)
- 3) สารลดกลิ่น (odoring agent)
- 4) สารช่วยเพิ่มการขัดถู (abrasion resistance agent)
- 5) สารช่วยเปียก (wetting agent)

#### 2.12 ข้อดีของการบ่มสารเคลือบผิวด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต

- 1) การบ่มสารเคลือบผิวด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตไม่มีการใช้ตัวทำละลาย ดังนั้นจึงไม่มีการปล่อยตัวทำละลายสู่บรรยากาศ จึงทำให้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม
- 2) พื้นที่ของเครื่องบ่มสารเคลือบผิวด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต จะใช้น้อยกว่าตู้อบแบบลมร้อนหรือเตาอบแบบแก๊ส ทำให้ประหยัดพื้นที่ในโรงงานอุตสาหกรรม
- 3) ระยะเวลาที่ใช้ในการบ่มสารเคลือบผิวด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตใช้น้อยกว่าสารเคลือบผิวที่ใช้ตัวทำละลายจึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตอีกทางหนึ่ง
- 4) ชิ้นงานที่ได้จากสารเคลือบผิวที่บ่มได้ด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต สามารถวางซ้อนทับกันได้ อีกทั้งยังสามารถบรรจุลงหีบห่อได้เลย ซึ่งถ้าเปรียบเทียบกับสารเคลือบผิวที่ใช้ตัวทำละลายแล้ว ต้องใช้เวลาเป็นวันหรือเป็นอาทิตย์ ชิ้นงานถึงจะแห้งสนิท

## 2.13 ความปลอดภัยของรังสีอัลตราไวโอเล็ต

รังสีอัลตราไวโอเล็ตที่แผ่ออกมาจากหลอดรังสีอัลตราไวโอเล็ตมีผลทำให้ผิวหนังไหม้หรือตาบอดได้ และเมื่อโดนรังสีอัลตราไวโอเล็ตในระยะเวลาหนึ่ง จะมีผลทำให้ผิวไหม้เกรียม ผิวหนังเหี่ยวยุบก่อนเวลา เกิดความผิดปกติของเม็ดสี และนอกจากรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่ถูกปลดปล่อยมาจากเครื่องอบแล้วจะพบว่ามีการไอโซนเกิดขึ้นในระหว่างปฏิกิริยาด้วย ซึ่งสารไอโซนถ้าได้รับเกินปริมาณจะทำให้เกิดการแน่นหน้าอกและเพลียได้ ดังนั้นในระหว่างการใช้งานควรมีสิ่งป้องกันตัวเองจากรังสีอัลตราไวโอเล็ตและไอโซนด้วย เช่น การสวมเสื้อผ้าให้มิดชิด ใส่แว่นตา ตั้งเครื่องอบในพื้นที่ที่ถ่ายเทอากาศได้สะดวก

## 2.14 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Sharmin E. และคณะ (8) ได้สังเคราะห์อะคริลิก-เมลามีนเรซิน ไปประยุกต์ใช้ในงานด้านสารเคลือบโดยการทำปฏิกิริยาของเมลามีนในตัวทำละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์กับกรดอะคริลิก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาประมาณ 160 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้จะใช้ในรูปของสารบ่ม (curing agent) จากนั้นจึงนำสารบ่มในอัตราส่วนต่าง ๆ กันมาทำปฏิกิริยาต่อกับอีพอกซีเรซินที่อุณหภูมิประมาณ 125-135 องศาเซลเซียส โดยมีการเติมเตตระบิวทิลแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากงานวิจัยพบว่า เมื่อปริมาณของสารบ่ม อะคริลิก-เมลามีนเรซินเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้สมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ เช่น ความต้านทานรอยขีดข่วนและความทนทานต่อแรงกระแทกสูงขึ้น

Laing H. และคณะ (9) ได้ทำการสังเคราะห์โอลิโกเมอร์ของ เมทาคริลเลท ฟีนอลิก เมลามีน (methacrylated phenolic melamine) ซึ่งมีสมบัติในการต้านทานต่อเปลวไฟ (flame retardant) และสามารถบ่มด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ โดยการสังเคราะห์เริ่มจาก การทำปฏิกิริยาของฟอร์มัลดีไฮด์และเมลามีนที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมฟีนอลและกรดซัลฟูริก พร้อมทั้งเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจนถึง 95 องศาเซลเซียส จะได้ฟีนอล เมลามีน นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยาต่อกับกลีซีดีวเมทาอะครีเลต (glycidyl methacrylate) ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้คือ เมทาคริลเลท ฟีนอลิก เมลามีน (methacrylated phenolic melamine) นำไปใช้ในงานเคลือบที่ต้านทานต่อเปลวไฟ เช่น ของเล่นเด็ก

Yoshida K. และคณะ (10) ได้สังเคราะห์สารเคลือบเมลามีนที่มีหมู่เมโสเจนิค (mesogenic) อยู่ในโครงสร้าง โดยการทำปฏิกิริยาของเฮกซะเมทาออกซีเมทิลเมลามีน (hexakis methoxymethyl melamine) กับลิกวิด คริสตัลลีน พอลิเมอร์ (liquid crystalline polymer) โดยมีสารละลายจำพวกโทลูอีนและไฮโดรอกซันอลเป็นตัวทำละลาย เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาการ

เกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่นภายในตัวของเฮกซะเมททอกซีเมททิลเมลามีน ผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อนำไปทำเป็นฟิล์มเคลือบผิวแล้วจะมีทั้งความยืดหยุ่นและความแข็งของเนื้อฟิล์มสูงมาก

Mori K. และคณะ (11) ได้กล่าวถึงสารเคลือบใส (clear coat) ที่ใช้ในอุตสาหกรรมรถยนต์หลายชนิดและสารเคลือบใสที่นิยม คือ สารเคลือบอะคริลิก-เมลามีน แต่ปัญหาสำคัญของสารเคลือบในอุตสาหกรรมรถยนต์ คือ การกัดกร่อนของผิวสารเคลือบจากฝนกรด จากงานวิจัยนี้พบว่ากลไกในการกัดกร่อนสารเคลือบรถยนต์จะเริ่มจาก กรดซัลฟูริกในฝนกรดซึมผ่านสารเคลือบผิวและละลายสายโซ่เชื่อมโยงของเมลามีนเรซิน ได้เป็นกรดไฮยานูริก ซึ่งกรดชนิดนี้สามารถที่จะละลายออกไปจากผิวสารเคลือบพร้อมกับน้ำได้จึงทำให้เกิดการกัดกร่อนของผิวสารเคลือบผิว Lamer G. และคณะ (12) ได้ศึกษาวิธีการเคลือบในอุตสาหกรรมรถยนต์ที่เพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อนโดยการเคลือบผิวรถยนต์ต้องทำด้วยกัน 2 ครั้ง ในครั้งแรกใช้ความร้อน ส่วนครั้งที่สองต้องมีการผ่านการฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ต จึงจะทำให้สารเคลือบใสทนต่อกรดและรอยเปราะเปรี๊นมากขึ้น

ถึงแม้ว่าสารเคลือบผิวประเภทอะคริลิก-เมลามีนเรซิน จะสามารถใช้ในการเคลือบวัสดุผลิตภัณฑ์ภายนอกตัวอาคารได้ แต่ก็ยังพบว่า เมื่อระยะเวลาการใช้งานเพิ่มขึ้น สารเคลือบผิวจะเสื่อมสภาพได้ Martin J. และคณะ (13) ได้ทำการศึกษาปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อการเสื่อมสภาพของสารเคลือบผิวประเภทอะคริลิก-เมลามีนเรซิน พบว่า แสงอัลตราไวโอเล็ตและความชื้นมีผลอย่างมากต่อการเสื่อมสภาพ เมื่อสารเคลือบผิวอยู่ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลานานจะทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ทำให้เกิดเป็นอนุพันธ์ของเอมีนหรือคาร์บอนิลขึ้น แต่ถ้าสารเคลือบอยู่ภายใต้ภาวะที่มีความชื้นสูงจะทำให้เกิดไฮโดรลิซิสขึ้น และยังอยู่ภายใต้ภาวะทั้งสองที่กล่าวมาแล้วเมื่อปริมาณความชื้นมาก การสลายตัวของสารเคลือบผิวก็จะยิ่งมากตามไปด้วย