

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สภาพอากาศที่เกิดการแปรปรวนขึ้นในปัจจุบันมาจาก “ปรากฏการณ์เรือนกระจก” ทำให้เกิดช่องโหว่ในชั้นบรรยากาศ [13] ทำให้คลื่นรังสีความร้อนสามารถผ่านเข้ามายังบริเวณผิวโลกในปริมาณที่เพิ่มมากยิ่งขึ้น สภาพอากาศบนผิวโลกเกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งในเรื่องของอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้นในแต่ละปี และปริมาณความเข้มของรังสีต่างๆ ที่ผ่านมายังผิวโลกก็เพิ่มขึ้นด้วย สิ่งเหล่านี้ไม่เพียงแต่ส่งผลกระทบต่อในด้านของสภาพะโลกร้อน แต่ยังส่งผลกระทบต่อในด้านของการผลิตอุตสาหกรรมทางการเกษตรอีกด้วย เนื่องจากพืชทางการเกษตรใช้แสงเป็นปัจจัยหลักในกระบวนการสังเคราะห์แสง ทำให้เกษตรกรเริ่มใช้วิธีการปลูกพืชภายใต้โรงเรือนที่คลุมด้วยพลาสติกทั่วไป เช่น HDPE, LDPE, PVC และ PC เป็นต้น ซึ่งสามารถช่วยลดการถูกทำลายจากรังสีของดวงอาทิตย์ไว้ได้ในระดับหนึ่ง แต่อย่างไรก็ตามด้วยสภาพอากาศที่มีอุณหภูมิสูงขึ้นมาก พลาสติกเหล่านี้เพียงอย่างเดียวอาจไม่เพียงพอต่อการป้องกันพืชจากรังสีอันตรายและความร้อนที่เกิดขึ้นได้

จึงทำให้มีการพัฒนาพลาสติกคลุมโรงเรือน โดยเติมสารเติมแต่งที่มีสมบัติช่วยลดปริมาณการส่องผ่านของรังสีอันตรายซึ่งได้แก่รังสี UV และ IR ที่จะผ่านเข้ามาภายในโรงเรือน โดยเฉพาะรังสี IR ซึ่งเป็นรังสีที่ก่อให้เกิดความร้อนภายในโรงเรือนมากเกินไปจนทำให้พืชผลได้รับความเสียหาย [14]

สารป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV blocking agent) ซึ่งจะถูกแบ่งเป็น 2 ประเภทได้แก่

ประเภทสารอินทรีย์

สารประเภทนี้จะอาศัยการเกิดการคอนจูเกตภายในโครงสร้างทำให้สารมีคุณสมบัติในการดูดกลืนพลังงานของรังสีในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (UV absorber) นอกจากนี้ยังมีการปรับปรุงหมู่แทนที่ภายในโครงสร้างทำให้เพิ่มพื้นที่ให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนได้ทั่วทั้งโมเลกุล (Delocalized) เพื่อช่วยให้ประสิทธิภาพในการดูดกลืน (σ_{max}) และช่วงความยาวคลื่นของรังสีที่ดูดกลืน (σ_{max}) เพิ่มมากขึ้น ซึ่งในปัจจุบันได้มีการนำสารเคมีเหล่านี้มาประยุกต์ใช้อย่างหลากหลายทั้งในด้านของผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางที่ต้องการป้องกันการทำลายผิวจากแสงแดดจะมีส่วนผสมของสารเคมีเหล่านี้ (ตาราง 1)

ตาราง 1 ตัวอย่างของสาร UV absorber ที่ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง

Organic filters	Sunscreen ingredients	Absorption (nm)
Aminobenzoates	PABA	283 - 289
	Padimate O	290 - 310
Anthralates	Meradimate	286, 335
Cinnamates	Octinoxate	311
	Cinoxate	289
Salicylates	Octisalate	307
	Homosalate	306
	Trolamine Salicylate	206 - 355
Benzophenones	Oxybenzone	288, 325
	Sulisobenzene	288, 366
	Dioxybenzone	288, 352
Dibenzoylmethane	Avobenzone	360
Camphor	Ecamsule	345
Miscellaneous	Octocrylene	303
	Ensulizole	310
	Methylene-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol	303, 360
	Bis-ethylhexyloxyphenolmethoxyphenyltriazine	280 - 380
	Octyltriazone	314

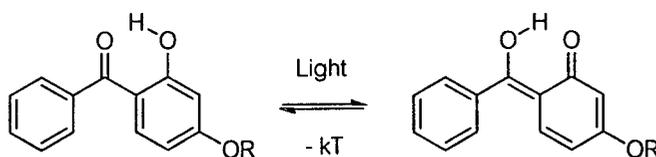
ส่วนในอุตสาหกรรมผลิตวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคลือบผิวต่างๆ ที่ต้องทนต่อสภาพอากาศ มักจะมีการใช้สาร UV และ IR absorber เข้าไปช่วยเพิ่มประสิทธิภาพและยืดอายุการเสื่อมสภาพของวัสดุหรืออุปกรณ์นั้น ซึ่งสารประกอบอินทรีย์ที่นิยมใช้โดยทั่วไปจะเป็นสารอนุพันธ์ของกลุ่ม Aziminobenzene, Triazines, Benzophenone, Benzotriazole และCyanoacrylates เป็นต้น สารแต่ละตัวจะถูกเรียกชื่อโดยใช้เป็นชื่อทางการค้า ตัวอย่างเช่น

1. สาร UV absorber ในกลุ่มสารที่เป็นอนุพันธ์ของ Benzophenone (ภาพ 8) ซึ่งมีกลไกในการดูดกลืน ได้แก่ UV-531/CHIMASSORB 8/ Uvinul 3008 (ภาพ 9)

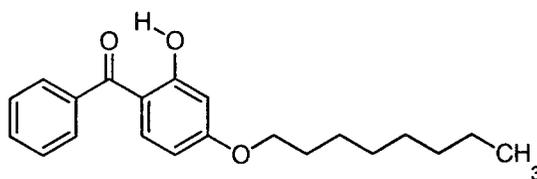
2. สาร UV absorber ในกลุ่มสารที่เป็นอนุพันธ์ของ Benzotriazole ซึ่งมีกลไกในการดูดกลืน (ภาพ 10) ได้แก่ UV-P/TINUVIN P, UV-234/TINUVIN 234/ BLS@234 /Uvinul 3034, UV-326/TINUVIN 326, UV-327/ TINUVIN 327, UV-328/ TINUVIN 328 และ UV-329/ TINUVIN 329 (ภาพ 11)

3. สาร UV absorber ในกลุ่มสารที่เป็นอนุพันธ์ของ Cyanoacrylates ได้แก่ Uvinul 3039 และ Uvinul 3030 (ภาพ 12)

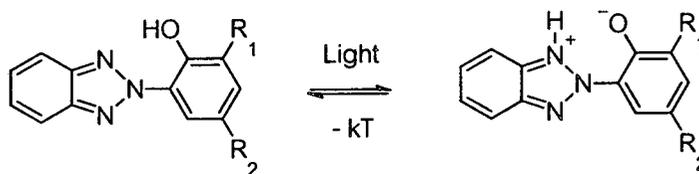
4. สาร UV absorber ในกลุ่มสารที่เป็นอนุพันธ์ของ Triazines (ภาพ 13) จะสังเกตเห็นได้ว่าโครงสร้างของสารในแต่ละอนุพันธ์ล้วนแต่มีลักษณะของโครงสร้างที่สามารถแสดงสมบัติของดูดกลืนรังสี UV ได้เป็นอย่างดี



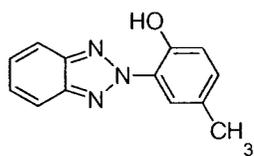
ภาพ 8 โครงสร้างและกลไกอนุพันธ์ของ Benzophenone ในการดูดกลืนรังสี UV



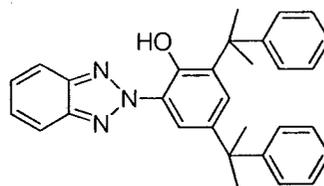
ภาพ 9 โครงสร้างของ UV-531



ภาพ 10 โครงสร้างและกลไกอนุพันธ์ของ Benzotriazole ในการดูดกลืนรังสี UV

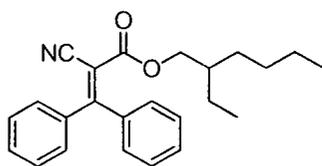


UV-P

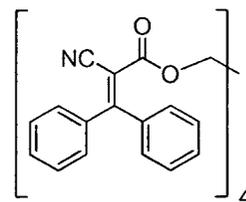


UV-234

ภาพ 11 โครงสร้างของ UV-P และ UV-234

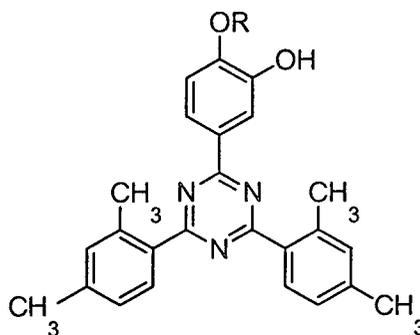


Uvinul 3039



Uvinul 3030

ภาพ 12 โครงสร้างของ Uvinul 3039 และ Uvinul 3030

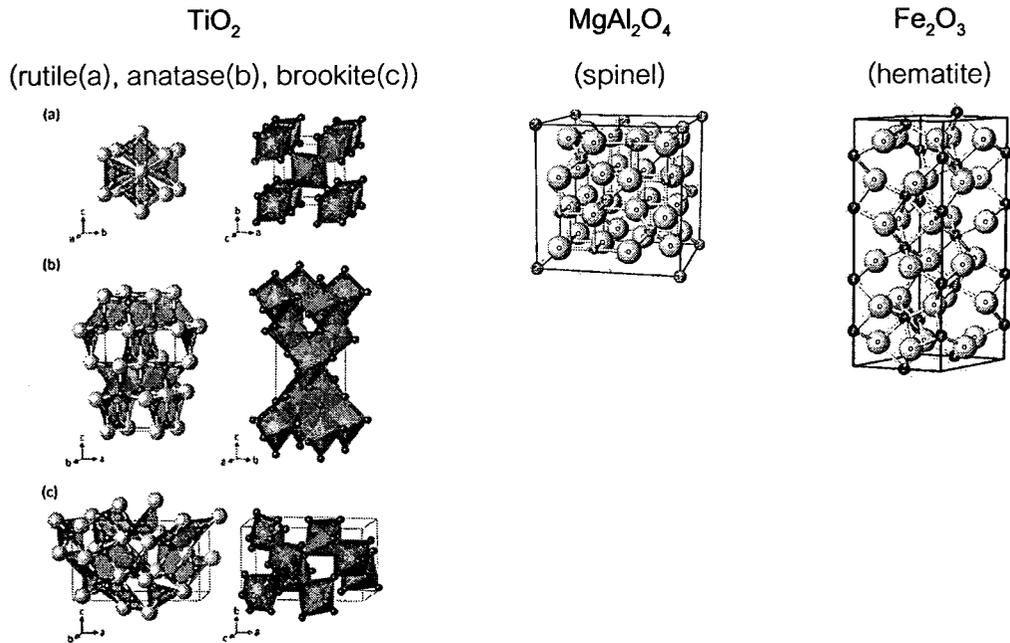


R = H, C₁-C₂₄ aliphatic, C₃-C₂₄ cycloaliphatic

ภาพ 13 โครงสร้างอนุพันธ์ของ Triazines ที่ดูดกลืนรังสี UV

ประเภทสารอนินทรีย์

สารประเภทนี้จะอาศัยความเป็นผลึกของสารป้องกันรังสี UV ซึ่งเป็นสารในกลุ่มของโลหะออกไซด์ เช่น Carbon black (CB), TiO_2 , ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3 และ Al_2O_3 (ภาพ 14) เป็นต้น



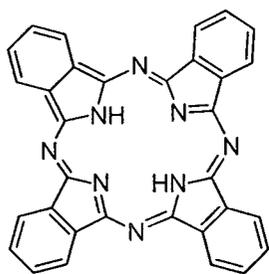
ภาพ 14 โครงสร้างของสารเติมแต่งประเภทสารอนินทรีย์

ซึ่งสารบางตัวสามารถใช้เป็นสารย้อมสี (Pigments) ได้ โดยกลไกในการป้องกันรังสี UV ที่เกิดขึ้นยังไม่สามารถสรุปได้ เนื่องจากมีงานวิจัยที่เชื่อว่า TiO_2 สามารถป้องกันรังสี UV ได้ดีด้วยกลไกการสะท้อนหรือกระเจิงแสง เพราะด้วยลักษณะโครงสร้างผลึกในแบบ rutile(a), anatase(b), brookite(c) (ภาพ 14) จึงทำให้มีค่าดัชนีหักเหของแสง (Refractive index) สูง และมีงานวิจัยบางส่วนคิดว่าสามารถเกิดกลไกการดูดซับรังสี UV ได้ เพราะสารอนินทรีย์มีสมบัติความเป็นกึ่งตัวนำ (semiconductive) นอกจากนี้สารประกอบอนินทรีย์ยังเป็นสารที่ทนต่อความร้อนได้สูงอีกด้วย

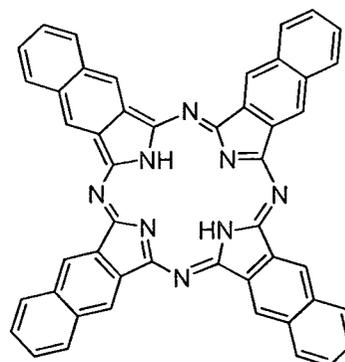
สารป้องกันรังสีอินฟราเรด (IR-blocking agent) แบ่งออกเป็น 2 ประเภท ดังนี้

ประเภทสารอินทรีย์

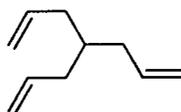
เป็นสารที่อาศัยสมบัติการดูดกลืนรังสี IR ตัวอย่างเช่น สารอินทรีย์ที่นิยมใช้สมบัติดูดกลืนรังสีอินฟราเรดแบบใกล้ (Near-IR, NIR Absorber) ได้แก่ สารจำพวก Phthalocyanines, Naphthalocyanines, Carbocyanine, Squalylium, Thiol Nickel complex, Triallylmethane, Naphthoquinone และ Anthraquinone (ภาพ 15) เป็นต้น ซึ่งลักษณะโครงสร้างของสารดังกล่าวจะประกอบด้วยกลุ่มของไนโตรโซ (N = O) ไนโตร (NO₂) คาร์บอนิล (C = O) ไทโอคาร์บอนิล (C = S) อะโซ (N = N) อะโซมีไทน์ (CH = N) เอททินิล (C = C) และฟีนิล (C₆H₅) [18, 19, 20, 21]



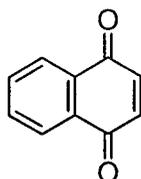
Phthalocyanine



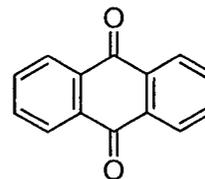
Naphthalocyanine



Triallylmethane



Naphthoquinone



Anthraquinone

ภาพ 15 ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลพื้นฐานของป้องกันรังสีช่วงรังสี NIR

ประเภทสารอนินทรีย์

สารประเภทนี้ เป็นสารประกอบที่อาศัยสมบัติการสะท้อนรังสี IR (IR Reflective) เป็นในลักษณะของสารย้อมสี (Pigment) ที่เป็นสารประกอบโลหะของ Sn, Ti, Si, Zn, Zr, Fe, Al, Cr, Co, Ce, In, Ni, Ag, Cu, Pt, Nn, Ta, W, V และ Mo ในรูปของสารประกอบโลหะออกไซด์ ไนไตรด์ คาร์ไบด์ และซัลไฟด์ เช่น สารย้อมสีขาว ITO, ATO และ Zinc oxide สารย้อมสีเหลืองจะเป็น Nickel และ Chrome Antimony ลักษณะผลึกแบบ rutile สารย้อมสีเขียว-ฟ้าจะเป็นพวก Cobalt-Aluminate/

Chromite/ Titanate เป็นผลึกแบบ spinel และสารย้อมสีน้ำตาล-ดำ ได้แก่ Chromium Iron Oxide หรือ Chrome Iron Nickel เป็นต้น [22]

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าการป้องกันรังสี UV และ IR ของสารประเภทสารอินทรีย์ที่อาศัยสมบัติในการสะท้อนรังสีจะมีประสิทธิภาพมากกว่าสารอินทรีย์ที่อาศัยสมบัติการดูดกลืนรังสีเหล่านี้ เพราะกระบวนการสะท้อนรังสีไม่ก่อให้เกิดการสะสมพลังงานภายในโครงสร้างแต่อย่างไรก็ตามหากมองในด้านของกระบวนการผลิตจะพบว่าสารอินทรีย์มีการใช้สารที่มีองค์ประกอบของโลหะหนัก ซึ่งอาจก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมได้และนอกจากนี้ในปัจจุบันสหภาพยุโรป (EU) ได้มีการประกาศใช้กฎระเบียบว่าด้วยสารเคมี (REACH) ขึ้น ทำให้การผลิตและการนำเข้าหรือส่งออกสารประกอบโลหะต่างๆ ต้องศึกษาและทำความเข้าใจในระเบียบการดังต่อไปนี้

Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical (REACH)

REACH คือกฎระเบียบใหม่ของสหภาพยุโรป (EU) ว่าด้วยสารเคมีและการใช้ประโยชน์สารเคมีอย่างปลอดภัย ซึ่งเกี่ยวข้องกับการจดทะเบียนสารเคมี (Registration) การตรวจสอบและประเมินรายงานศึกษาถึงอันตรายและความเสี่ยงในการผลิตและใช้สารเคมี (Evaluation) การขออนุญาตผลิตหรือใช้สารเคมีที่เป็นอันตรายมากโดยมีเงื่อนไข (Authorization) และการจำกัดการผลิต การจำหน่ายหรือใช้สารเคมีที่มีอันตรายมาก (Restriction) ทั้งนี้เพื่อให้เกิดความเป็นหนึ่งเดียวของกฎระเบียบที่เกี่ยวข้องกับสารเคมีที่ใช้ทั้งภายในประเทศและที่ผ่านเข้าประเทศ ที่ผ่านมาสหภาพยุโรปได้มีการประกาศใช้กฎหมายที่เกี่ยวข้องกับสารเคมีหลายฉบับ ทั้งที่เป็นของระดับภูมิภาค และระดับประเทศ ทำให้เกิดความเหลื่อมล้ำในการจัดการสารเคมี อันมีสาเหตุเนื่องมาจากการมีกฎหมายเกี่ยวกับสารเคมีหลายฉบับดังกล่าว คณะกรรมาธิการสหภาพยุโรป (EU Commission) จึงเสนอให้ปรับปรุงการจัดการสารเคมี โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อรักษาสุขภาพอนามัยของมนุษย์และอนุรักษ์คุณภาพสิ่งแวดล้อม เพื่อรักษาและส่งเสริมการแข่งขันของอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับสารเคมีในประชาคมยุโรป เพื่อป้องกันการแตกแยกของตลาดภายในประชาคมฯ เพื่อเพิ่มความโปร่งใสในการเข้าถึงข้อมูลของสารเคมี เพื่อทำให้เกิดบูรณาการความร่วมมือระดับสากล เพื่อลดการใช้สัตว์ทดลองในการทดสอบ และเพื่อให้ภาระผูกพันระดับสากลของ EU สอดคล้องกับการดำเนินงานภายใต้ "องค์การการค้าโลก" หรือ WTO (World Trade Organization) โดยเสนอร่างระเบียบของสหภาพยุโรปว่าด้วยสารเคมีเมื่อเดือนกุมภาพันธ์ 2544 และมีผลบังคับใช้เมื่อวันที่ 1 มิถุนายน 2550 [10, 11]

หลักการสำคัญของระเบียบ REACH คือ การจัดความแตกต่างระหว่างสารเคมีที่จำหน่ายในท้องตลาดก่อนปี 2524 (ค.ศ.1981) ที่เรียกว่า existing chemicals (ประมาณ 100, 106 ชนิด) กับสารเคมีที่จำหน่ายในท้องตลาดหลังปี 2524 (ค.ศ.1981) ที่เรียกว่า new chemicals (ประมาณ 3,000 ชนิด) ให้มีระบบการจดทะเบียน ประเมินผล และการให้อนุญาตการใช้เท่าเทียมกัน (หนึ่ง new chemicals ต้องได้รับการแจ้ง และทดสอบว่าไม่ส่งผลกระทบต่อสุขภาพมนุษย์ และสิ่งแวดล้อม สำหรับปริมาณการผลิต 10 กิโลกรัมต่อปี หากมีปริมาณการผลิตเกิน 1 ตันจะต้องมีการทดลองอย่างละเอียด ซึ่ง EC ประเมินว่าทำให้ไม่มีการกระตุ้นด้านการวิจัยและพัฒนาและหยุดยั้งนวัตกรรม โดยทำให้มีการใช้ existing chemicals ที่ยังมีได้มีการทดสอบเนื่องจากสะดวกและมีราคาต่ำกว่า ซึ่งจะทำให้อุตสาหกรรมเคมีภัณฑ์ของ EU ไม่พัฒนาเทียบเท่ากับของสหรัฐฯ หรือญี่ปุ่น)

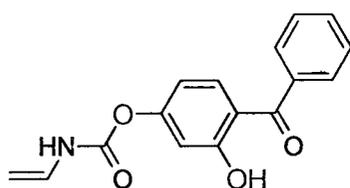
พื้นฐานของระเบียบ REACH คือการจดทะเบียน (Registration) โดยผู้ผลิตหรือผู้นำเข้าเคมีภัณฑ์ตั้งแต่ 1 ตันขึ้นไปเข้ามาใน EU ทุกชนิดจะต้องรวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับเคมีภัณฑ์ชนิดนั้น เพื่อนำไปใช้อย่างปลอดภัย และบันทึกลงในฐานข้อมูลซึ่งจะมีหน่วยงานกลางของ EU เป็นหน่วยบริหารจัดการฐานข้อมูลดังกล่าว โดยข้อมูลที่ต้องใช้ในการจดทะเบียนประกอบด้วย องค์ประกอบของเคมีภัณฑ์ชนิดนั้น และวัตถุประสงค์เฉพาะที่ผู้ผลิตและผู้นำเข้ารวมทั้งผู้ที่นำเคมีภัณฑ์ชนิดนั้นไปใช้ต่อ ทั้งนี้ สำหรับเคมีภัณฑ์ที่มีวัตถุประสงค์การใช้เฉพาะที่มีการผลิตหรือนำเข้าตั้งแต่ 10 ตันขึ้นไปต่อปี ต่อผู้ผลิตหรือผู้นำเข้า 1 ราย จะต้องรายงานผลการประเมินความเสี่ยงต่อสุขภาพมนุษย์และสิ่งแวดล้อมที่เรียกว่า Chemical Safety Reports หรือ CSR ด้วย วัตถุประสงค์สำคัญ 7 ประการของการจัดทำยุทธศาสตร์ดังกล่าว ได้แก่

1. การปกป้องสุขภาพมนุษย์และสิ่งแวดล้อม
2. การรักษาและยกระดับความสามารถในการแข่งขันของอุตสาหกรรมเคมีของยุโรป
3. การป้องกันการแบ่งแยกเป็นส่วนๆ (fragmentation) ของตลาดยุโรป
4. การเพิ่มความโปร่งใส
5. การประสานความร่วมมือระดับระหว่างประเทศ
6. การส่งเสริมการไม่ใช้สัตว์ในการทดลอง
7. การทำให้กฎระเบียบของ EU สอดคล้องกับพันธกรณีระหว่างประเทศภายใต้ WTO

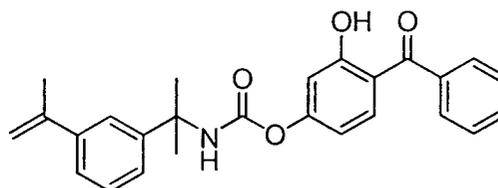
ดังนั้นการประกาศใช้กฎระเบียบ REACH จึงทำให้เกิดอุปสรรคต่อผลิต ส่งออก และนำเข้าสารเคมีประเภทโลหะหนักอันตราย เพราะฉะนั้นในการผลิตสารช่วยป้องกันรังสี UV และรังสี IR ประเภทสารอินทรีย์อาจได้รับผลกระทบในด้านการผลิต

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารเติมแต่งที่ลดการดูดกลืนรังสี UV

ในปี ค.ศ.1995 Jiang-Qing Pan, et al. [23] ได้สังเคราะห์และศึกษาสมบัติการดูดกลืนรังสี UV ของมอนอเมอร์ 2-hydroxy-4-benzophenonyl allyl carbamate และ 2-hydroxy-4-benzophenonyl m-isopropenyl-dimethyl-benzyl carbamate เนื่องจากในการใช้สารเติมแต่งที่สามารถป้องกันรังสี UV นั้น ต้องการให้มีน้ำหนักโมเลกุลของสารเติมแต่งมาก เพื่อไม่ให้เกิดการระเหยหรือถูกสกัดออกได้ง่าย ดังนั้นในงานวิจัยจึงได้สังเคราะห์มอนอเมอร์ที่มีความสามารถในการดูดกลืนรังสี UV สำหรับนำไปสังเคราะห์ต่อไปเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงต่อไป โดยเลือกสังเคราะห์มอนอเมอร์ในกลุ่มของ ortho-hydroxy-benzophenone (ภาพ 16) เนื่องจากมีการรายงานว่า ortho-hydroxy-benzophenone มีความสามารถในการดูดกลืนรังสี UV ได้ดี



2-hydroxy-4-benzophenonyl allyl
carbamate



2-hydroxy-4-benzophenonyl
m-isopropenyl-dimethyl-benzyl carbamate

ภาพ 16 โครงสร้างของมอนอเมอร์ในกลุ่มของสาร ortho-hydroxy-benzophenone

จากการทดลองพบว่ามอนอเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้ง 2 ชนิด มีประสิทธิภาพในการดูดกลืนรังสี UV ได้ดี ในช่วง 280-290 นาโนเมตร และ 325-330 นาโนเมตร สัมพันธ์กับโครงสร้างของหมู่ ortho-hydrobenzophenone

ปี ค.ศ.1996 Jiang-Qing Pan, et al. [24] ได้สังเคราะห์และศึกษาสมบัติของสารดูดกลืนรังสี UV ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เพื่อลดการสลายตัวของสารดูดกลืนรังสี UV ที่เติมลงในฟิล์ม งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ 2-hydroxy-4-benzophenonyl n-octadecyl carbamate (MW = 509), 2-hydroxy-4-benzophenonyl hexamethylene dicarbamate (MW = 596), 2-hydroxy-4-benzophenonyl toluene 2, 4 dicarbamate (MW = 602), และ 2-hydroxy-4-benzophenonyl methylene diphenylene dicarbamate (MW = 678) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักโมเลกุลสามารถลดการสูญเสียของสารดูดกลืนรังสี UV ในฟิล์มพลาสติกพอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP) ได้ในระหว่างการบ่มด้วยความร้อน แต่ไม่สามารถยืดเวลาในการป้องกัน

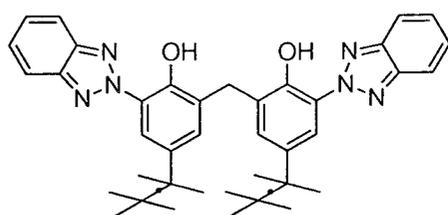
รังสี UV ได้ นอกจากนี้ยังพบว่าสารดูดกลืนรังสี UV มีประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ได้น้อย เนื่องจากความไม่เข้ากันกับ PP

ปี ค.ศ.2000 Jerzy Zakrzewski, et al. [25] ได้ศึกษาการนำสารดูดกลืนรังสี UV พบว่า 2-Hydroxybenzophenone เชื่อมต่อกับหมู่ของ 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine (HALS) ซึ่งเป็นกลุ่มของสารที่มีประสิทธิภาพในการทำหน้าที่เป็นสารป้องกันการเสื่อมสภาพจากแสง (light stabilizer) ดังนั้นจึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของสารดูดกลืนรังสี UV ให้มากยิ่งขึ้น

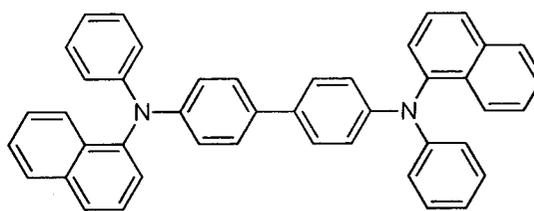
ปี ค.ศ.2010 Ana Cristina Trindade Cursino, et al. [26] ได้ศึกษาการนำสารดูดกลืนรังสี UV แทรกเข้าไปในระหว่างชั้นของ zinc hydroxide nitrate (ZHN) ซึ่งจะถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยมีประจุของไนเตรตแทรกอยู่ระหว่างชั้น หลังจากนั้นจะนำสารดูดกลืนรังสี UV ที่มีลักษณะเป็นประจุลบ ได้แก่ 2-mercaptobenzoic acid, 2-aminobenzoic acid และ 4-aminobenzoic acid เพื่อแลกเปลี่ยนกับประจุของไนเตรต การทดลองนี้เป็นการนำไปประยุกต์ใช้กับงานที่เกี่ยวข้องกับเครื่องสำอางค์ เนื่องจากการที่สารดูดกลืนรังสี UV เข้าไปแทรกอยู่ระหว่างชั้นของ ZHN จะมีข้อดีคือ ช่วยเพิ่มเสถียรภาพของสารดูดกลืนรังสี UV เนื่องจากสารอินทรีย์ถูกแทรกอยู่ในระหว่างชั้นของ ZHN สามารถดูดกลืนรังสี UV ได้ทั้งในช่วง UVA และ UVB และยังช่วยลดการเกิดอาการแพ้สารดูดกลืนรังสี UV เนื่องจากตัวสารไม่ได้สัมผัสโดยตรงกับผิวหนัง

ปี ค.ศ.2012 Christiane Präfke, et al. [27] ได้ศึกษาการเตรียมแผ่นพอลิคาร์บอเนต (Polycarbonate, PC) สำหรับป้องกันรังสี UV เนื่องจากในการใช้งาน PC ส่วนใหญ่จำเป็นที่จะต้องเคลือบผิวชิ้นงานเพื่อปกป้องจากการเกิดรอยขีดข่วนและการเสื่อมสภาพเนื่องจากสภาพอากาศ โดยเฉพาะรังสี UV จากแสงแดดทำให้ PC เกิดการเสื่อมสภาพ ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดการเสื่อมสภาพของสารเคลือบผิว ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงการเสื่อมสภาพจึงจำเป็นที่จะต้องเคลือบผิวด้วยสารดูดกลืนรังสี UV

งานวิจัยนี้จึงนำสารดูดกลืนรังสี UV ทางการค้า คือ Tinuvin™ 360 และสารประกอบอินทรีย์ N, N'-di(naphth-1-yl)-N, N'-diphenyl-benzidine (ภาพ 17) มาเคลือบบนผิวของแผ่น PC เพื่อศึกษาเสถียรภาพและการป้องกันรังสี UV ของสารเคลือบผิว



Tinuvin™ 360



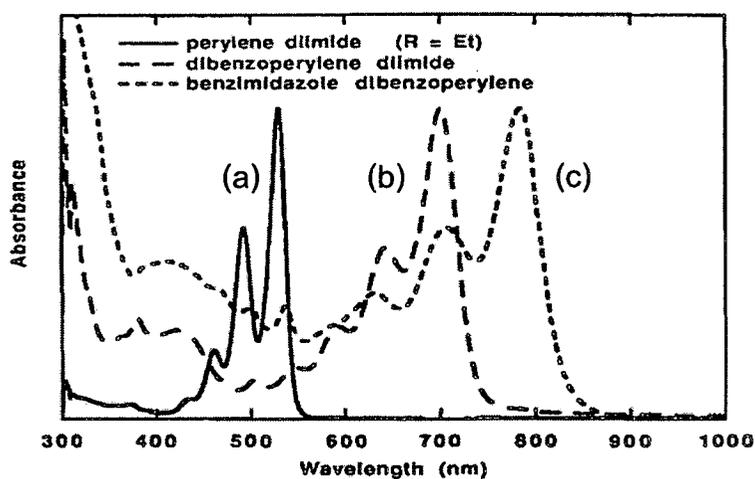
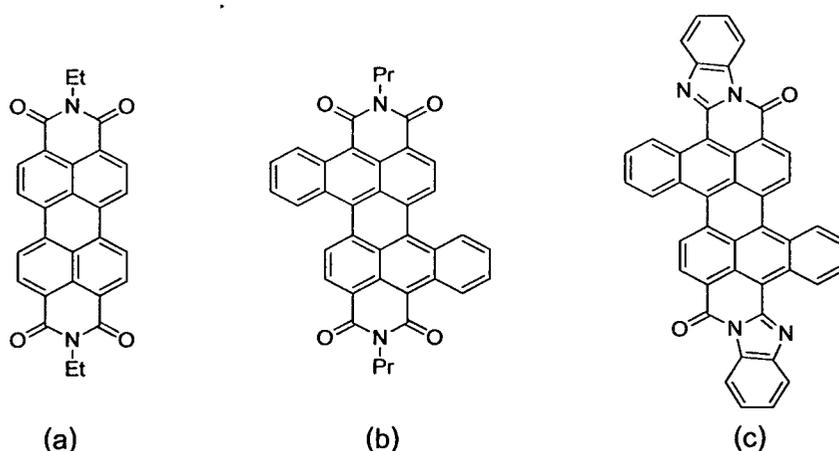
N,N'-di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine

ภาพ 17 โครงสร้างของสารดูดกลืนรังสี UV ทางการค้า

ผลการทดลอง พบว่า Tinuvin™360 มีความสามารถในการดูดกลืนรังสี UV ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 390 นาโนเมตร และมีความเสถียรต่อการป้องกันรังสี UV ได้ดี สำหรับ N, N'-di(naphth-1-yl)-N, N'-diphenyl-benzidine พบว่าสามารถดูดกลืนรังสี UV ได้ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 410 นาโนเมตร อย่างไรก็ตาม N, N'-di(naphth-1-yl)-N, N'-diphenyl-benzidine จะเสื่อมสลายด้วยรังสี UV และการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงไม่เหมาะสมสำหรับการนำมาใช้เป็นสารเคลือบผิวแผ่น PC

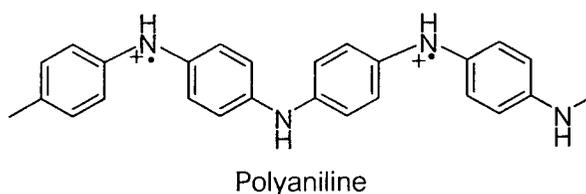
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารเติมแต่งที่ลดการดูดกลืนช่วงรังสี IR

ในปี ค.ศ.1995 Desilets, et al. [28] ได้สังเคราะห์สารประกอบที่มีดูดกลืนรังสี NIR โดยทำการปรับปรุงโครงสร้างของอนุพันธ์ perylene diimide ที่ถูกเตรียมด้วย potassium hydroxide fusion ของ 1, 9-anthracenedicarboxylic imiden พบว่า benzimidazole dibenzoperylene (c) สามารถดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่น 300-800 นาโนเมตร ซึ่งมากกว่าการดูดกลืนของสาร perylene diimide (a) และ dibenzoperylene diimide (b) (ภาพ 18)



ภาพ 18 ความสามารถในการดูดกลืนรังสีของสาร perylene diimide (a), dibenzoperylene diimide (b) และ benzimidazole dibenzoperylene (c)

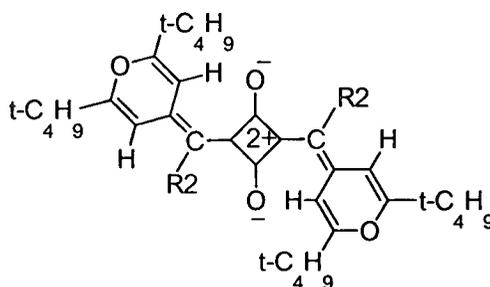
ปี ค.ศ.1999 Laska, et al. [29] ได้ศึกษาสารเติมแต่งพอลิอะนิลีน (polyaniline) (ภาพ 19) สำหรับดูดกลืนรังสี NIR เพื่อใช้สำหรับเป็นสารเติมแต่งในพอลิเมอร์ เช่น พอลิสไตรีน (polystyrene, PS), พอลิเมทิลเมทาคริเลต (poly(methyl methacrylate), PMMA), และพอลิไวนิลคลอไรด์ (poly(vinyl chloride), PVC) เนื่องจากสารเติมแต่ง polyaniline มีลักษณะเป็นพอลิเมอร์ conjugated ซึ่งขึ้นอยู่กับ การเกิด protonation และการเปลี่ยนแปลงระหว่างความเป็นฉนวนและการนำไฟฟ้า โดยการเปลี่ยนแปลงนี้สำคัญต่อการดูดกลืนแสงของพอลิเมอร์



ภาพ 19 การเกิดการ Protonation ของสาร polyaniline

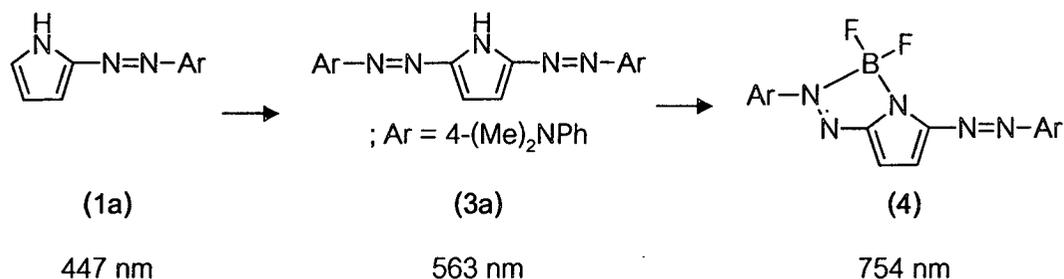
ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าผลการดูดกลืนรังสี NIR ของ polyaniline เป็นผลมาจากการเกิด protonation นอกจากนี้ยังสามารถผสมเข้ากันได้ดีกับพอลิเมอร์ เช่น PS, PMMA และ PVC เมื่อนำไปเตรียมเป็นฟิล์มซึ่งประกอบด้วย polyaniline ที่ถูก protonate หนา 70 ไมโครเมตร พบว่ามีความสามารถในการดูดกลืนรังสีในช่วง NIR ได้เกือบทั้งหมด โดยการดูดกลืนรังสี NIR จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ polyaniline ที่ถูกผสมในฟิล์มและระดับของการเพิ่มโปรตรอนใน polyaniline

ปี ค.ศ.2000 Jian-Guo Chen, et al. [30] ได้สังเคราะห์และศึกษาสมบัติการดูดกลืนรังสี NIR ของสารย้อมสี asymmetric pyrylium squarylium ที่ประกอบด้วยหมู่ของ tertiary butyl เนื่องจากสารย้อมสี Squarylium ได้รับความสนใจอย่างมากเพราะมีศักยภาพที่จะนำประยุกต์ใช้ในงานด้าน photoconductor photoreceptor, optical recording media, organic solar cells และ nonlinear optics ได้ โดยผลการสังเคราะห์สารย้อมสี asymmetric pyrylium squarylium พบว่ามีจุดหลอมเหลวของสารสูง และมีค่าการดูดกลืนรังสี NIR ช่วงความยาวคลื่น 720-760 นาโนเมตร และมีค่าความเข้มของรังสีในช่วงนี้ค่อนข้างสูง นอกจากนี้ยังพบว่ามีค่าการละลายในสารละลายอินทรีย์ที่สูงกว่าสารย้อมสี squarylium (ภาพ 20)



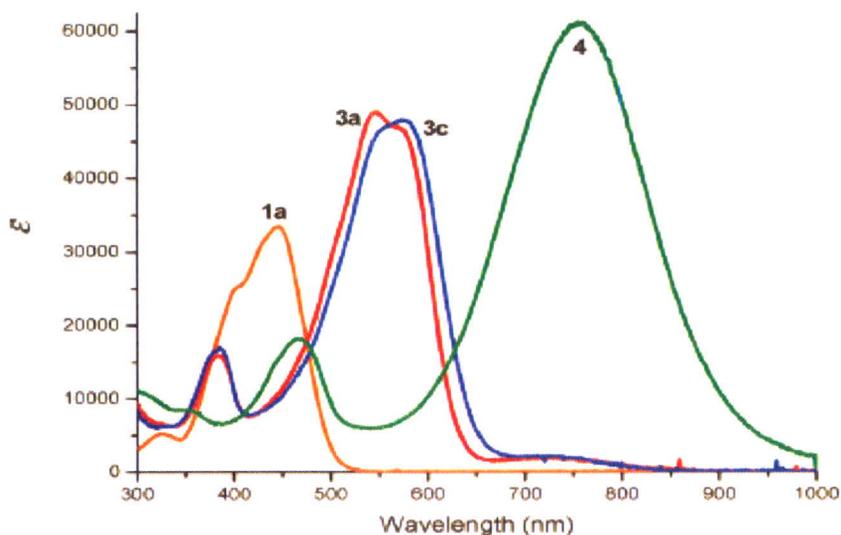
ภาพ 20 โครงสร้างทางเคมีของสารย้อมสี squarylium

ปี ค.ศ.2009 Yan Li, et al. [31] ได้สังเคราะห์สารเติมแต่งสำหรับดูดกลืนรังสี NIR โดยได้ศึกษาสารในกลุ่มของสารประกอบ Azo ได้แก่ สารประกอบ Monoazopyrroles, Bisazopyrroles และ Boron-Azopyrrole สารประกอบ Azo ที่เป็นสารประเภทสารอินทรีย์ ซึ่งประกอบด้วยพันธะคู่ของหมู่ $N=N$ เนื่องจากสารประกอบนี้มีความสามารถในการดูดกลืนแสงและง่ายต่อการสังเคราะห์ จากผลการดูดกลืนแสงของสาร symmetric 2, 5-bis(arylo)-1H-pyrroles และ asymmetric 2, 5-bis(arylo)-1H-pyrroles ที่ได้จากการสังเคราะห์ พบว่ามีการดูดกลืนแสงความเข้มสูงสุดที่ความยาวคลื่น 486 และ 615 นาโนเมตร ในสารละลาย CH_2Cl_2 โดยมีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นมากกว่าสาร monoazopyrrole ซึ่งดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 447 นาโนเมตร และเมื่อนำ symmetric 2, 5-bis(arylo)-1H-pyrroles (a) ทำปฏิกิริยากับ iodomethane จะเกิดเป็นสารประกอบ symmetric 2, 5-bis(arylo)-1-methylpyrrole (b) ซึ่งสามารถดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 563 นาโนเมตร นอกจากนี้เมื่อนำสารประกอบ symmetric 2, 5-bis(arylo)-1H-pyrroles มาทำปฏิกิริยากับสารประกอบ boron trifluoride ทำให้เกิดสารประกอบ boron-azopyrrole (c) พบว่าจะมีการดูดกลืนรังสี NIR ที่ความยาวคลื่น 754 นาโนเมตร (ภาพ 21, 22)



ภาพ 21 สารประกอบ Monoazopyrroles (1a), Bisazopyrroles (3a) และ Boron-Azopyrrole (4) และค่าความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max}) ที่ดูดกลืนได้ของสารแต่ละชนิด

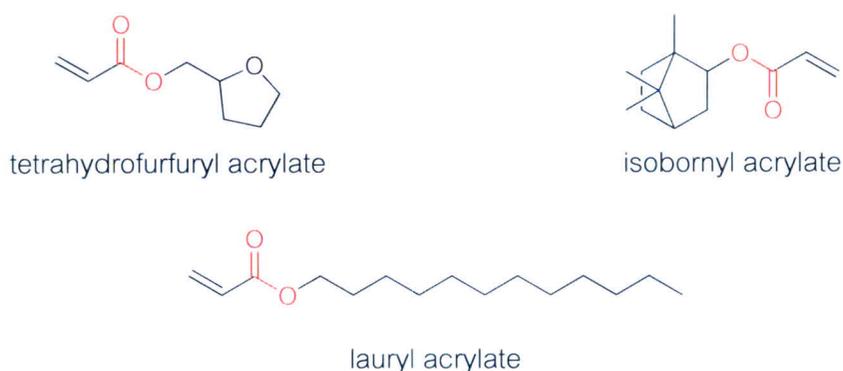
การดูดกลืนแสงของสารประกอบ Azo เป็นผลมาจากการเกิด π -resonance รอบพันธะคู่ของ $N=N$ แสดงให้เห็นว่าความสำคัญของการออกแบบการดูดกลืนรังสี NIR ของสารย้อมสี



ภาพ 22 การดูดกลืนรังสีของสาร Monoazopyrroles (1a), Bisazopyrroles (3a) และ Boron-Azopyrrole ในช่วงความยาวคลื่น 300-1000 นาโนเมตร

ปี ค.ศ.2009 Maria A. Salvador, et al. [32] ได้ศึกษาการสังเคราะห์และผลการดูดกลืนรังสี NIR ของสารย้อมสี cationic azo ที่ถูก delocalized จากสารประกอบ benzothiazole, benzoselenazole, indole และ quinoline ผลการทดลองพบว่า สารย้อมสี cationic azo สามารถดูดกลืนรังสี NIR ได้ในช่วงความยาวคลื่น 700-800 นาโนเมตร ได้เช่นเดียวกัน

ในงานวิจัยของ Takizawa [33] ปี ค.ศ.2001 ได้ใช้สาร indium tin oxide (ITO) เคลือบบนวัสดุที่มีสมบัติดูดกลืนรังสี IR ประเภท acrylic resin ได้แก่ tetrahydrofurfuryl acrylate, isobornyl acrylate และ lauryl acrylate (ภาพ 23) พบว่าวัสดุเหล่านี้สามารถช่วยลดการผ่านของรังสี IR ได้มากขึ้น เนื่องจากอิทธิพลของหมู่เอสเทอร์ที่สามารถเกิดเป็น enolate ได้



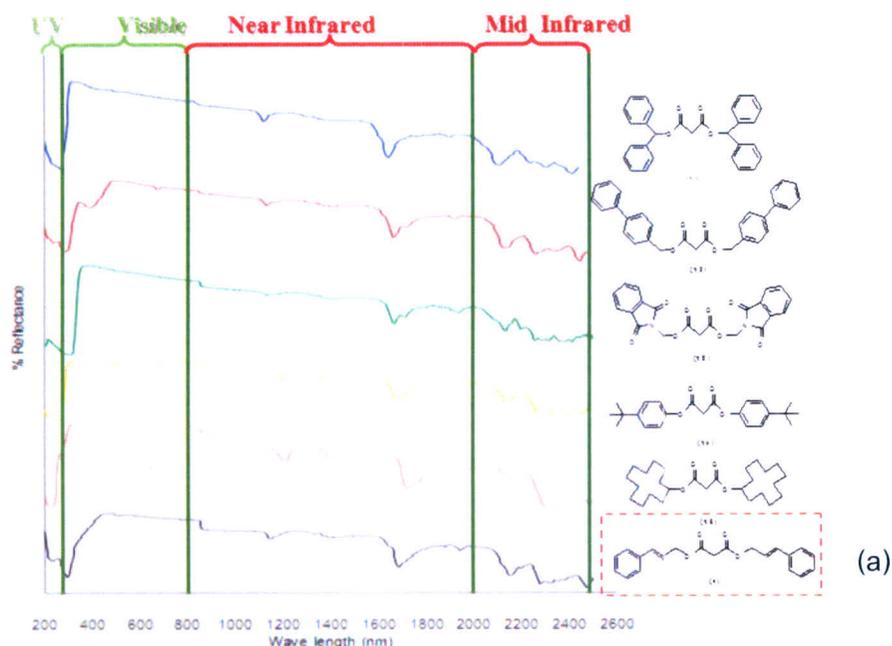
ภาพ 23 โครงสร้างทางเคมีของ acrylic resin ที่สามารถดูดกลืนรังสี NIR

และในปีถัดมา ค.ศ.2002 ดร.ศุภวรรณ [12] ทำการศึกษาสารจำพวกไวแสงอะโรมาติกคีโตนและอะโรมาติกไดคีโตน ได้แก่ Benzophenone และ Antraquinone ตามลำดับ (ภาพ 24) ในการเคลือบแผ่นฟิล์ม HDPE พบว่าการเติมสารไวแสง Antraquinone จะดูดรังสี IR ได้ดีกว่า Benzophenone ดังนั้นจำนวนของหมู่คาร์บอนิลมีอิทธิพลต่อความสามารถในการดูดกลืนรังสี IR



ภาพ 24 โครงสร้างทางเคมีของสารจำพวกไวแสงอะโรมาติกคีโตนและอะโรมาติกไดคีโตน

จากงานวิจัยต่างๆ ที่ผ่านมา ทำให้ในปี ค.ศ.2009 นายธนศ เหล่ารบ และคณะ [34] ได้สนใจที่จะศึกษาและสังเคราะห์สารป้องกันรังสี IR ที่มีหมู่คาร์บอนิลเป็นองค์ประกอบหลักอยู่ภายในโครงสร้าง โดยทำการสังเคราะห์สารประกอบไดคาร์บอนิล ผ่านการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรด malonic acid กับ alcohol ที่จะเข้า coupling ที่มีหมู่คาร์บอนิลติดตรงปลายทั้ง 2 ข้างของกรด malonic acid (ภาพ 25)



ภาพ 25 ค่าการสะท้อนรังสี IR ของสารประกอบไดคาร์บอนิลทั้งหมด

จากผลการทดลองพบว่าการหมุ่อัลคิล (R) ที่ปลายทั้ง 2 ของสารอนุพันธ์ไดคาร์บอนิล ไม่มีผลต่อค่าการสะท้อนรังสีอินฟราเรดอย่างมีนัยสำคัญ และจากการพิจารณาในแง่ของการนำไปพัฒนาเพื่อไปใช้ในเชิงพาณิชย์นั้น สาร (a) มีเหมาะสมที่สุด เนื่องจากมีร้อยละของผลิตภัณฑ์สูงถึง 90 และใช้ต้นทุนในการผลิตที่ต่ำ นอกจากนี้สารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตยังมาจากธรรมชาติ จึงไม่ก่อให้เกิดอันตรายต่อผู้ใช้และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

ด้วยเหตุนี้ในงานวิจัยนี้จึงต้องการที่จะพัฒนาสารประกอบอินทรีย์ที่มีสมบัติในการช่วยลดการส่องผ่านของรังสี IR สำหรับใช้เป็นสารเติมแต่งในพลาสติกคลุมโรงเรือนทางการเกษตร โดยที่โครงสร้างของประกอบสารอินทรีย์มีองค์ประกอบของหมู่คาร์บอนิล (C = O) ที่สามารถทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนไปมาภายในโครงสร้าง เพื่อเพิ่มการดูดกลืนรังสี IR อีกทั้งยังปรับเปลี่ยนหมู่อัลคิล (R) ซึ่งเป็นหมู่ที่อยู่ปลายของโครงสร้างทั้ง 2 ด้าน ให้สามารถกระจายตัวและเข้ากันได้ดีกับพอลิเมอร์