

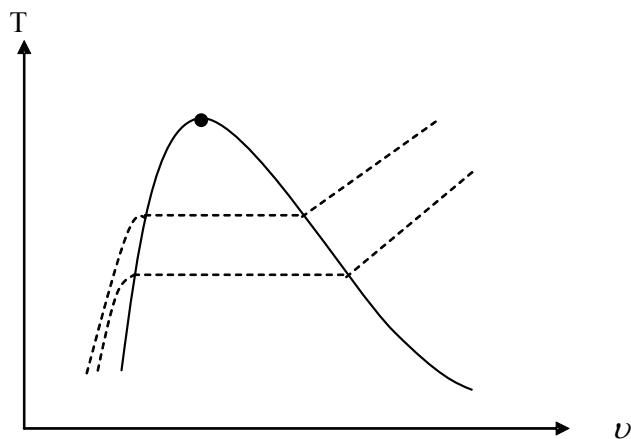
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับของไหลเหนือวิกฤต [1]

ของไหลเหนือวิกฤต (supercritical fluid) เริ่มได้รับความสนใจตั้งแต่ต้นทศวรรษที่ 1800 เมื่อ Baron Cagniard De La Tour ค้นพบจุดวิกฤต (critical point) ของสารประกอบ โดยที่จุดวิกฤตนี้สารที่มีสถานะเป็นของเหลวอิ่มตัวและไออิ่มตัวจะมีสมบัติเหมือนกัน สำหรับสารต่างชนิดกันจะมีสถานะที่จุดวิกฤตแตกต่างกันออกไป

เมื่อให้ความร้อนแก่สารที่ความดันเหนือจุดวิกฤต จะไม่พบการเปลี่ยนสถานะ โดยจะสังเกตเห็นได้แต่เพียงว่าปริมาตรจำเพาะของสารจะเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง และตลอดกระบวนการสารจะมีเพียงสถานะเดียวเท่านั้น ซึ่งไม่สามารถระบุได้ว่าสารนั้นมีสมบัติเป็นของเหลวหรือไอ และมักจะเรียกสารที่มีความดันสูงกว่าความดันที่จุดวิกฤตว่าเป็นของไหลเหนือวิกฤต



รูปที่ 2.1 แผนภาพอุณหภูมิ-ปริมาตรจำเพาะ แสดงบริเวณสถานะและกระบวนการเปลี่ยนสถานะของสารบริสุทธิ์ [2]

จากรูปที่ 2.1 พบว่าเมื่อเชื่อมสถานะของของเหลวอิ่มตัวที่ระดับความดันต่างๆ เข้าด้วยกันจะได้เส้นที่เรียกว่าเส้นของเหลวอิ่มตัว (saturated liquid line) เช่นเดียวกันเมื่อทำการเชื่อมสถานะของไออิ่มตัวที่ระดับความดันต่างๆ เข้าด้วยกันจะได้เส้นที่เรียกว่าเส้นไออิ่มตัว (saturated vapor line) ซึ่งเส้นของสารอิ่มตัวทั้งสองจะมาบรรจบกันที่จุดวิกฤต ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งด้านซ้ายของเส้นของเหลวอิ่มตัวเป็นบริเวณที่แสดงสถานะของสารที่มีสถานะเป็นของเหลวอัด (compressed liquid)

region) ด้านขวาของเส้นไอน้ำตัวเป็นบริเวณของไอร้อนยิ่งยวด (superheated vapor region) ส่วนบริเวณที่อยู่ภายในโดมเป็นบริเวณของของเหลว-ไอน้ำตัว (saturated liquid-vapor mixture region)

สำหรับของไหลเหนือวิกฤตที่ได้รับความสนใจมากคือ คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต เนื่องจากมีจุดวิกฤตที่ต่ำ คือความดันวิกฤต 72.9 บรรยากาศ (7.4 เมกะพาสกาล) และอุณหภูมิวิกฤต 31.1 องศาเซลเซียส [3]

ตารางที่ 2.1 สมบัติของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะต่างๆ [4-5]

	ก๊าซ	ของไหลวิกฤต	ของเหลว
อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	15 - 30	$T_c = 32$	15 - 30
ความดัน (MPa)	0.1	$P_c = 28.0$	0.1
ความหนาแน่น (g / cm^3)	0.0006 - 0.002	0.4 - 0.9	0.6 - 1.6
ความหนืด ($\mu \text{Pa.s}$)	10 - 30	30 - 90	200 - 3000
สัมประสิทธิ์การแพร่ (cm^2 / sec)	0.1 - 0.4	0.2	$(0.2-2) \times 10^{-5}$

จากตารางที่ 2.1 พบว่าของไหลเหนือวิกฤต มีสมบัติบางประการอยู่ระหว่างสถานะของเหลวและสถานะก๊าซ เมื่อพิจารณาสมบัติของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 32 องศาเซลเซียส และความดัน 28 เมกะพาสกาล พบว่าคาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่ในสถานะเหนือจุดวิกฤตมีความหนาแน่นที่สูงใกล้เคียงกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่ในสถานะของเหลว ดังนั้นจึงทำให้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตมีความสามารถในการละลาย หรือการสกัดตัวทำละลายของเหลวทั่วไปสูง และคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตยังมีความหนืดที่ต่ำใกล้เคียงกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่ในสถานะก๊าซ จึงทำให้มีความสามารถในการแพร่หรือการถ่ายเทมวลที่รวดเร็วในลักษณะของก๊าซทั่วไป

จากคุณสมบัติต่างๆ ของของไหลเหนือวิกฤตที่กล่าวมา ทำให้มีการนำเอาของไหลเหนือวิกฤตมาประยุกต์ทั้งทางด้านอุตสาหกรรมและในงานวิจัยต่างๆ เช่น การสกัดเอาสารสำคัญออกจากพืช ด้วยเทคนิคการสกัดด้วยของไหลเหนือวิกฤต (supercritical fluid extraction, SFE) ซึ่งสามารถสกัดเอาสารสำคัญออกมาได้ง่าย และมีความปลอดภัยต่อผู้บริโภคมากกว่าการสกัดโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ เนื่องจากไม่สามารถแยกเอาตัวทำละลายอินทรีย์ออกมาได้อย่างสมบูรณ์ ทำให้มีตัวทำละลายอินทรีย์ตกค้างอยู่ นอกจากนี้ยังได้นำเอาของไหลเหนือวิกฤต มาใช้ในการวิเคราะห์สารด้วยวิธีการทางโครมาโทกราฟี (supercritical fluid chromatography, SFC)

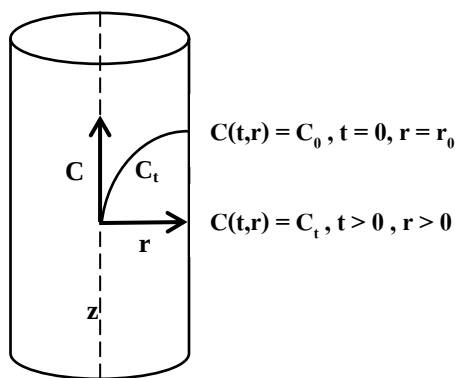
นอกจากคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตแล้วยังมีการนำสารอื่นมาทำเป็นของไหลเหนือวิกฤตอีก ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สภาวะวิกฤตของสารชนิดต่างๆ [4-5]

สาร	สูตรโมเลกุล	อุณหภูมิวิกฤต ($^{\circ}\text{C}$)	ความดันวิกฤต (MPa)
Ammonia	NH_3	132.5	11.28
Argon	Ar	-122	4.86
Bromine	Br_2	311	10.34
Carbon dioxide	CO_2	31.1	7.39
Chlorine	Cl_2	144	7.71
Deuterium	D_2	234.6	1.66
Helium	He	-267.7	0.23
Hydrogen	N_2	-239.7	1.30
Kypton	Kr	-33.6	5.50
Neon	Ne	-228.5	2.73
Nitrogen	N_2	-146.8	3.39
Nitrus Oxide	N_2O	36.7	7.27
Oxgen	O_2	-118.2	5.08
Sulfer Dioxide	SO_2	157.7	7.88
Water	H_2O	374.3	22.09
Xenon	Xe	16.8	5.88

2.2 การแพร่ของก๊าซในพอลิเมอร์ (Diffusivity of simple gas in polymer system) [6, 7]

ความเข้มข้นของก๊าซที่แพร่เข้าสู่เส้นใยพอลิเมอร์ที่มีรูปทรงกระบอกที่เวลาใดๆ สามารถจำลองการแพร่โดยใช้รูปแบบ cylindrical coordinate ซึ่งมี concentration profile ของการแพร่ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 จำลองการแพร่ของก๊าซในเส้นใยที่มีรูปทรงกระบอก

จากรูปที่ 2.2 สามารถอธิบาย concentration profile การแพร่ของก๊าซในเส้นใยได้ดังนี้คือ ที่เวลาเริ่มต้น ($t = 0$) และรัศมีที่บริเวณผิวของเส้นใย ($r = r_0$) ความเข้มข้นของก๊าซที่แพร่เข้าสู่เส้นใยมีค่าเท่ากับความเข้มข้น C_0 และเมื่อถึงเวลาใดๆที่ $t > 0$ และก๊าซแพร่เข้าสู่เส้นใยที่รัศมี $r > 0$ ความเข้มข้นของก๊าซที่แพร่เข้าสู่เส้นใยที่เวลาใดๆจะมีค่าเท่ากับความเข้มข้น C_t ซึ่งจากสมมุติฐานข้างต้นสามารถสร้างความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของก๊าซที่แพร่ที่เวลาใดๆในพิกัด cylindrical coordinate ได้ดังสมการที่ (2.1) [6]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(rD \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(rD \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \quad (2.1)$$

เมื่อ C คือ ความเข้มข้นของก๊าซ

t คือ เวลา

r คือ รัศมีของเส้นใย

z คือ ความยาวของเส้นใย

D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่

แต่เนื่องจากเส้นใยมีความยาวมาก ดังนั้นจึงตั้งสมมุติฐานว่าไม่เกิดการแพร่ในแนวแกน z ดังนั้นจึงสามารถลดรูปสมการที่ (2.1) ได้ดังสมการที่ (2.2) [6]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(rD \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.2)$$

จากสมการที่ (2.2) พบว่าสามารถอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของก๊าซที่แพร่ที่เวลาใดๆ มาประยุกต์ใช้ในการประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซได้ ด้วยสมการที่ถูกเสนอโดย Hill ดังแสดงในสมการที่ (2.3) [6]

$$M_t/M_\infty = 1 - A \exp(-aDt/r^2) - B \exp(-bDt/r^2) - C \exp(-cDt/r^2) \quad (2.3)$$

เมื่อ M_t คือ ค่าการละลายของสีย้อมในเส้นใยพอลิเมอร์ที่เวลาใดๆ ($g_{Dye}/g_{Polymer}$)

M_∞ คือ ค่าการละลายของสีย้อมในเส้นใยพอลิเมอร์ที่สมดุล ($g_{Dye}/g_{Polymer}$)

D คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (m^2/s)

t คือ เวลา (วินาที)

r คือ รัศมีของเส้นใย

$$A = 2.41$$

$$a = 5.785$$

$$B = -6.0$$

$$b = 30.5$$

$$C = 0.0536$$

$$c = 74.9$$

ก๊าซที่มีความสามารถในการถูกกดอัด เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และมีเทน จะมีรูปแบบสมการซึ่งใช้ประยุกต์หาความสัมพันธ์ของค่าความสามารถในการแพร่และการละลายของก๊าซได้ ซึ่งเรียกว่าสมการ Lennard-Jone ดังแสดงในสมการที่ (2.4) [7]

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.4)$$

ϕ คือ แรงกระทำระหว่างโมเลกุล

r คือ รัศมี

ϵ คือ potential energy constant

σ คือ potential length constant

ค่าคงที่ ϵ และ σ เรียกว่า Lennard-Jone scaling factors และเมื่อนำค่าคงที่ของ Boltzman (k) มาหารค่า ϵ จะได้ตัวแปรใหม่ที่เรียกว่า Lennard-Jone temperature หรือ $\frac{\epsilon}{k}$ มีหน่วยเป็นเคลวิน ซึ่งค่าคงที่และสมบัติต่างๆของก๊าซแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 จุดเดือด (T_b, K) , อุณหภูมิวิกฤต (T_{cr}, K) , Lennard-Jone temperature ($\epsilon/k, K$) และ collision diameter (σ, nm) ของก๊าซชนิดต่างๆ [7]

ก๊าซ	จุดเดือด (K)	อุณหภูมิวิกฤต (K)	ϵ/k (K)	σ (nm)
He	4.2	5.2	10.22	25.51
Air	-	-	78.6	37.11
N ₂	77.4	126.2	71.4	37.98
O ₂	90.2	154.6	106.7	34.67
H ₂	20.4	33.2	59.7	28.27
CO ₂	194.7	304.2	195.2	39.41
CO	81.7	132.9	91.7	36.90
Ar	87.3	150.8	93.3	35.42
CCl ₄	349.7	556.4	322.7	59.47

โดยทั่วไปก๊าซมักจะมีแรงกระทำกับพอลิเมอร์ต่ำ ตามพฤติกรรมการแพร่ของ Fickian ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ สามารถอธิบายได้ด้วยสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius-type equation) ดังแสดงในสมการที่ (2.5) [7]

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (2.5)$$

เมื่อ D คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (m^2/s)

D_0 คือ pre-exponential factor (m^2/s)

E_D คือ พลังงานก่อกัมมันต์ (KJ/mole)

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซอุดมคติ (KJ/mol.K)

T คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)

จากสมการที่ (2.5) จะพบว่ามีตัวแปรที่มีความสำคัญต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ เช่น พลังงานก่อกัมมันต์ (E_D) ซึ่งเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในกระบวนการแพร่ของก๊าซ เนื่องจากเป็นพลังงานที่จำเป็นสำหรับให้โมเลกุลของก๊าซเคลื่อนที่ (jump) ไปอยู่ในตำแหน่งใหม่ (hole) จึงเห็นได้ชัดว่าถ้าเป็นการแพร่ของก๊าซที่มีโมเลกุลใหญ่ จำเป็นต้องใช้พลังงานก่อกัมมันต์ที่มากกว่าการแพร่ของก๊าซโมเลกุลเล็ก ซึ่งขนาดโมเลกุลของก๊าซ (x) หาได้จากค่า collision diameter (σ_x) เมื่อใช้

ก๊าซไนโตรเจนเป็นก๊าซมาตรฐานในการแพร่ (standard diffusing gas) ดังนั้นจากสมการที่ (2.5) จึงสามารถประมาณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ได้ดังสมการที่ (2.6) ซึ่งเป็นสมการที่ใช้ประมาณค่าพลังงานก่อกัมมันต์สำหรับยางหรือพอลิเมอร์ที่อยู่ในสถานะยาง และสมการที่ (2.7) สำหรับพอลิเมอร์อสัณฐานในลักษณะคล้ายแก้ว (glassy amorphous polymers) [7]

$$10^{-3} \frac{E_D}{R} = \left(\frac{\sigma_x}{\sigma_{N_2}} \right)^2 \left[7.5 - (2.5 \times 10^{-4}) (298 - T_g)^2 \right] \pm 0.6 \quad (2.6)$$

$$10^{-3} \frac{E_D}{R} = \left(\frac{\sigma_x}{\sigma_{N_2}} \right)^2 \left[7.5 - (2.5 \times 10^{-4}) (T_g - 298)^{3/2} \right] \pm 1.0 \quad (2.7)$$

ตัวแปรที่มีความสำคัญในสมการที่ (2.5) อีกหนึ่งตัวคือค่าคงที่ D_0 ซึ่งสามารถประมาณค่าคงที่ D_0 ที่สัมพันธ์กับค่าคงที่ E_D ได้ดังสมการที่ (2.8) สำหรับยางหรือพอลิเมอร์ที่อยู่ในสถานะยาง และสมการ (2.9) สำหรับพอลิเมอร์อสัณฐานในลักษณะคล้ายแก้ว [7]

$$\log D_0 = \frac{E_D \times 10^{-3}}{R} - 4.0 \pm 0.4 \quad (2.8)$$

$$\log D_0 = \frac{E_D \times 10^{-3}}{R} - 5.0 \pm 0.8 \quad (2.9)$$

ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซชนิดต่างๆ ในพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ที่ได้จากการประมาณค่าด้วยสมการข้างต้น แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ ($D, 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) และพลังงานก่อกัมมันต์ในการแพร่ ($E_D/R, 10^3 \text{ K}$) [7]

Gas/Polymer	N ₂		O ₂		CO ₂	
	D	E _D /R	D	E _D /R	D	E _D /R
Silicone rubber	15	1.35	25	1.10	15	1.35
HDPE	0.10	4.5	0.17	4.40	0.12	4.25
LDPE	0.35	4.95	0.46	4.80	0.37	4.60
PET	0.0014	5.25	0.0036	5.50	0.0015	5.95
PS	0.06	4.25	0.11	4.15	0.06	4.35
PVC	0.0038	7.45	0.012	6.55	0.0025	7.75
PVAc	0.03	6.15	0.056	7.30	-	-
PC	0.015	4.35	0.021	3.85	0.005	4.50
Poly(methyl methacrylate)	0.17	5.14	0.89	3.82	3.79	3.98
Teflon(FEP)	0.0948	4.63	0.184	4.17	0.105	4.40

2.3 การละลายของสีย้อมในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต [3]

(Dye Solubility in Super Critical Carbon Dioxide)

กลไกแรกที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการย้อมสีเส้นใยพอลิเมอร์โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต เป็นตัวกลางในกระบวนการย้อมคือ การแพร่เข้าไปละลายของสีย้อมในก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งสามารถหาค่าการละลายของสีย้อมในก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ได้จากสมการอย่างง่ายที่ถูกเสนอโดย Sung และ Shim [8] ดังแสดงในสมการที่ (2.10)

$$\ln y = \alpha + \frac{\beta}{T} + \left(\delta + \frac{\gamma}{T} \right) \ln p \quad (2.10)$$

y คือ ค่าการละลายของสีย้อมในคาร์บอนไดออกไซด์ ($g_{\text{Dye}}/g_{\text{CO}_2}$)

α, β, δ และ γ คือ ค่าคงที่ที่ได้จากการทดลอง

p คือ ความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ (kg/m^3)

ค่าคงที่ α, β, δ และ γ สามารถหาได้จากผลการทดลอง ซึ่งค่าเหล่านี้แสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ค่าคงที่ α , β , δ และ γ [3]

ระบบ	ค่าคงที่สำหรับสมการ (2.10)				AAD%
	α	β (เคลวิน)	δ	γ (เคลวิน)	
CO ₂ +C.I.Disperse Red 1	21.650	-26262	-1.2076	2633.7	11.7
CO ₂ +C.I.Disperse Red 13	14.685	-23572	0.69467	2457.1	8.1

AAD% = Absolute Arithmetic mean Deviation

ส่วนความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพกีดกัน (compressibility factor, z) ซึ่งเป็นค่าที่ใช้ประเมินความเบี่ยงเบนพฤติกรรม ของก๊าซอุดมคติที่สภาวะใดๆ ดังสมการต่อไปนี้ [1]

$$z = z^0 + \omega z^1 \quad (2.11)$$

z คือ ค่าแฟกเตอร์สภาพกีดกัน

z^0 และ z^1 คือ correlation factor

ω คือ อะเซนตริกแฟกเตอร์

เมื่อก๊าซมีความดันต่ำและมีอุณหภูมิสูง อาจพิจารณาให้เป็นก๊าซอุดมคติได้ แต่ในทางปฏิบัติพบว่า เป็นการยากที่จะบอกว่าอุณหภูมิหรือความดันเท่าไรที่ถือว่าสูงหรือต่ำ เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงสำหรับก๊าซชนิดหนึ่งอาจถือว่าต่ำสำหรับก๊าซอีกชนิดหนึ่ง ดังนั้นจึงได้ใช้วิธีการเปรียบเทียบอุณหภูมิหรือความดันของก๊าซที่สภาวะใดๆ กับค่าอุณหภูมิและความดันที่จุดวิกฤตของก๊าซชนิดนั้นๆ โดยการนิยามตัวแปรไร้มิติสำหรับการเปรียบเทียบดังกล่าวนี้จำนวนสองตัวแปร ได้แก่ ความดันลดรูปและอุณหภูมิลดรูป ซึ่งนิยามได้ดังสมการต่อไปนี้

$$P_R = \frac{P}{P_C} \quad (2.12)$$

$$T_R = \frac{T}{T_C} \quad (2.13)$$

P_R คือ ความดันลดรูป

P_C คือ ความดันวิกฤต

T_R คือ อุณหภูมิรูป

T_C คือ อุณหภูมิวิกฤต

จากนั้นนำค่าแฟกเตอร์สภาพกคอดที่หาได้ มาหาปริมาตรจำเพาะของคาร์บอนไดออกไซด์ (v) ดังสมการต่อไปนี้

$$z = \frac{Pv}{RT} \quad (2.14)$$

P คือ ความดันในการทดลอง

v คือ ปริมาตรจำเพาะของคาร์บอนไดออกไซด์ (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมล)

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซอุดมคติ (0.08206 ลูกบาศก์เดซิเมตร บรรยากาศ ต่อโมล เคลวิน)

T คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)

แล้วจึงนำค่าปริมาตรจำเพาะ (v) ที่ได้มาหาความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ (ρ) ดังแสดงในสมการต่อไปนี้

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (2.15)$$

ρ คือ ความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

m คือ น้ำหนักโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ (กรัมต่อโมล)

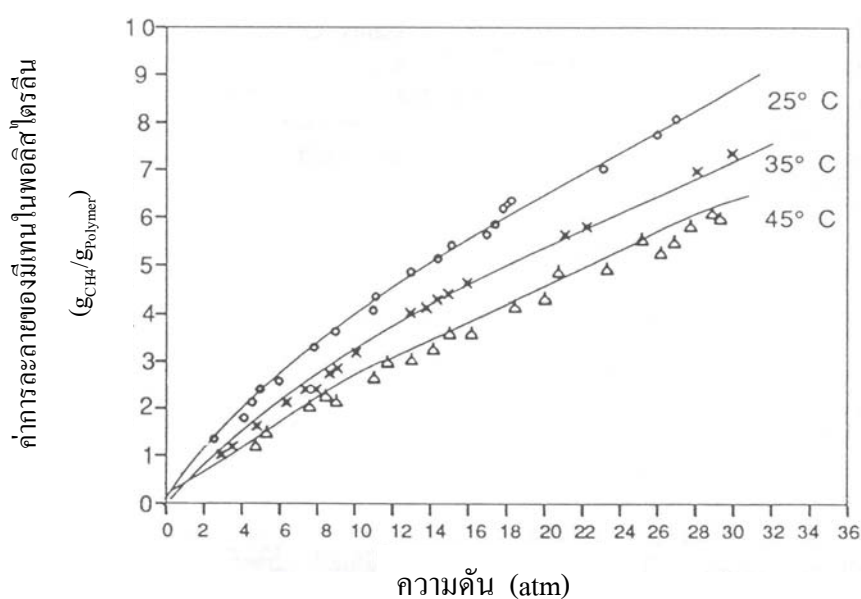
ปกติก๊าซอุดมคติจะมีค่าแฟกเตอร์สภาพกคอดเท่ากับหนึ่ง แต่ถ้าเป็นก๊าซจริงจะมีค่าแฟกเตอร์สภาพกคอดมากกว่าหรือน้อยกว่าหนึ่ง นอกจากนั้นถ้าก๊าซที่สภาวะใด ๆ มีค่าแฟกเตอร์สภาพกคอดมากกว่าหรือน้อยกว่าหนึ่งมาก ๆ แสดงว่าก๊าซที่สภาวะนั้น มีพฤติกรรมที่เบี่ยงเบนจากพฤติกรรมของก๊าซอุดมคติมากเช่นกัน

2.4 แบบจำลองการดูดซึมแบบสองทาง [6]

(Dual Mode Sorption Model)

กลไกที่สองที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการยอมให้เส้นใยพอลิเมอร์ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตคือ การแพร่เข้าไปละลายของสีย้อมในเส้นใยพอลิเมอร์ ซึ่งสามารถนำเอาแบบจำลองการดูดซึมแบบสองทาง มาใช้เพื่อพิจารณาการดูดซึมที่เกิดขึ้นระหว่างสีย้อมกับเส้นใยพอลิเมอร์ได้ คือ เมื่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกแพร่เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์เพื่อเข้าไปละลายและอยู่ในสมดุล

กับสีย้อม จากนั้นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะเป็นก๊าซพา (carrier gas) นำเอาสีย้อมเข้าไปย้อมติดเส้นใยโดยการแพร่เข้าไปละลาย และอยู่ในสมดุลกับเส้นใยในที่สุด นั่นคือการย้อมสีได้เกิดขึ้นแล้ว โดยในระหว่างกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ จะเกิดการดูดซึมสองแบบคือ แบบแรกเป็นการดูดซึมตามปกติ ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วงความดันของกระบวนการย้อมต่ำๆหรือที่ความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ยังไม่สูงมากนัก โดยในช่วงแรกนี้จะพบว่าค่าการละลายของสีย้อมในเส้นใยพอลิเมอร์มีค่าสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งเป็นไปตามกฎของเฮนรี (Henry's Law) และการดูดซึมแบบที่สองจะเกิดขึ้นในช่วงความดันของกระบวนการย้อมที่สูง หรือที่ความหนาแน่นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่ามาก โดยจะพบว่าค่าการละลายของสีย้อมในคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสูงขึ้นอย่างมาก แต่การละลายของสีย้อมในเส้นใยพอลิเมอร์กลับมีค่าสูงขึ้นเพียงเล็กน้อย ซึ่งเป็นไปตามกฎของ Lagmuir เนื่องจากรูและช่องว่างภายในรูพรุนที่มีขนาดเล็กระดับไมครอน (Micropore) ในเส้นใยมีจำนวนจำกัดไม่ได้เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มความดัน จึงทำให้สีย้อมแพร่เข้าไปย้อมติดในพื้นที่ผิวของรูพรุนได้ในปริมาณที่จำกัด ซึ่งตัวอย่างค่าการละลายที่ได้จากการประมาณค่าด้วยรูปแบบกลไกการดูดซึมแบบสองทาง แสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งเป็นกราฟแสดงค่าการละลายของมีเทนในพอลิสไตรีนที่อุณหภูมิในช่วง 25-45 องศาเซลเซียส ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการรูปแบบกลไกการดูดซึมแบบสองทาง



รูปที่ 2.3 ค่าการละลายของมีเทนในพอลิสไตรีนที่ได้จากการประมาณค่าโดยรูปแบบกลไกการดูดซึมแบบสองทาง [6]

เมื่อนำค่าการละลายตามกฎของเฮนรี และค่าการดูดซึมตามกฎของ Lagmuir มารวมกัน จะได้เป็นค่าการละลายทั้งหมดของสีย้อมในพอลิเมอร์ ดังสมการที่ (2.16)

$$C = C_D + C_H = k_D P + \frac{C'_H b P}{1 + b P} \quad (2.16)$$

- เมื่อ C คือ ค่าการละลายของสีย้อมในพอลิเมอร์ ($g_{Dye} / g_{Polymer}$)
 k_D คือ ค่าคงที่การละลายตามกฎของเฮนรี ($g_{Dye} / g_{Polymer}$)(MPa⁻¹)
 b คือ ค่าคงที่ของรูช่องว่างร่วม (Hole affinity constant) (MPa⁻¹)
 P คือ ความดัน (MPa)
 C'_H คือ ค่าคงที่ของรูช่องว่างอิ่มตัว (Hole saturated constant) ($g_{Dye} / g_{Polymer}$)
 C_D คือ ค่าการละลายแบบปกติของสารที่สามารถแพร่กระจายได้ ($g_{Dye} / g_{Polymer}$)
 C_H คือ ค่าการดูดซึมภายในรูช่องว่างขนาดระดับไมครอน ($g_{Dye} / g_{Polymer}$)

จากสมการข้างต้นสามารถแบ่งพิจารณาได้เป็น 2 กรณีคือ กรณีที่ 1 ถ้าที่ความดันต่ำมากๆ ($bP \ll 1$) จะสามารถลดรูปสมการที่ (2.16) ได้ดังนี้ [6]

$$C = [k_D + C'_H b] P \quad (2.17)$$

จากสมการ (2.17) จะพบว่าการละลายของสีย้อมในเส้นในพอลิเมอร์ จะมีค่าแปรผันตรงกับ ความดัน ซึ่งเป็นไปตามกฎของเฮนรี

และเมื่อความดันที่สูงมากๆ ($bP \gg 1$) ช่องว่างภายในพอลิเมอร์ จะถึงค่าจำกัดที่จุดอิ่มตัว ดังนั้นจึงสามารถลดรูปสมการที่ (2.16) ได้ดังนี้ [6]

$$C = k_D P + C'_H \quad (2.18)$$

จากสมการ (2.18) พบว่าค่าการละลายของสีย้อมในเส้นในพอลิเมอร์ มีค่าแปรผันตรงกับทั้ง ความดันและค่าคงที่ของรูช่องว่างอิ่มตัวในพอลิเมอร์

2.5 ค่าสัมประสิทธิ์การแบ่งแยก [9]

(Dye Partition Coefficient, K)

ค่าสัมประสิทธิ์การแบ่งแยก เป็นอัตราส่วนหรือจำนวนเท่าของมวลสีย้อมที่สามารถละลายใน พอลิเมอร์ต่อมวลสีย้อมที่ละลายในคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากกลไกการดูดซึมที่เกิดขึ้นใน

กระบวนการย้อมสีพอลิเมอร์ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต มีสองกลไกคือ กลไกแรกเมื่อทำการผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปใน สีย้อมจะเกิดการละลายในก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ก่อน และกลไกที่สองคือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะเป็นตัวกลางในการพาเอาสีย้อมเข้าไปย้อมหรือแพร่เข้าไปละลายในเส้นใยพอลิเมอร์ ดังนั้นจึงสามารถนำเอาค่าสัมประสิทธิ์การแบ่งแยก มาใช้เพื่อประเมินประสิทธิภาพของพอลิเมอร์หรือประสิทธิภาพของสีย้อม ทำให้สามารถเลือกชนิดของสีย้อม และชนิดของพอลิเมอร์ได้อย่างเหมาะสม ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การแบ่งแยกสามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$K = \frac{w_i^p}{w_i^f} \quad (2.19)$$

K คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแบ่งแยก

w_i^p คือ ค่าการละลายของสีย้อมในพอลิเมอร์ ($g_{Dye}/g_{Polymer}$)

w_i^f คือ ค่าการละลายของสีย้อมในก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (g_{Dye}/g_{CO2})

ซึ่งค่าการละลายของสีย้อมในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต หรือ w_i^f หาได้จากสมการอย่างง่าย (empirical equation) ของ Sung และ Shim [8] ซึ่งได้กล่าวในข้างต้นแล้ว ส่วนค่า w_i^p ได้จากค่าการละลายของสีย้อมในเส้นใยพอลิเมอร์ที่ได้จากประมาณค่าด้วยกลไกการดูดซึมแบบสองทาง

2.6 ความรู้พื้นฐานเคมีเส้นใยสังทอ [10]

เส้นใยนับเป็นวัตถุดิบพื้นฐานสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้มากมายเช่น เสื้อผ้า เครื่องนุ่งห่ม เครื่องเรือน เฟอร์นิเจอร์ เป็นต้น แต่มีเส้นใยจำนวนหนึ่งที่มีสมบัติเหมาะสมต่อการใช้งานด้านผลิตภัณฑ์สังทอ ไม่ว่าจะเป็นสมบัติที่ครอบคลุมตั้งแต่สมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล ตลอดจนสมบัติทางเคมี ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่ใช้ในการกำหนดโครงสร้างภายในของเส้นใยหรือกำหนดองค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยแต่ละชนิด โดยทั่วไปสามารถแบ่งชนิดของเส้นใยที่ใช้ในอุตสาหกรรมสังทอได้เป็นสองกลุ่มใหญ่ ดังแสดงในตารางที่ 2.6 และ 2.7 ได้แก่กลุ่มของเส้นใยธรรมชาติและกลุ่มของเส้นใยประดิษฐ์

ตารางที่ 2.6 การแบ่งชนิดของเส้นใยธรรมชาติ [10]

เซลลูโลส (เส้นใยพืช)	โปรตีน (เส้นใยสัตว์)	แร่	ยาง
ฝ้าย (cotton)	ขนสัตว์ (wool)	แร่ใยหิน (asbestos)	ยาง (rubber)
ลินิน (linen)	ไหม (silk)		
ปอ (jute)			
ผม (hair)			
รามี่ (ramie)			
ป่าน (hemp)			
นุ่น (kapok)			

ตารางที่ 2.7 การแบ่งชนิดของเส้นใยประดิษฐ์ [10]

เซลลูโลส	พอลิเมอร์ที่ไม่ใช่เซลลูโลส		แร่และเหล็ก
เรยอน (rayon)	โอเลฟินส์ (olefins)	อะคริลิก (acrylic)	โลหะ (metallic)
ไลโอเซลล์ (lyocell)	พอลิเอสเตอร์ (polyester)	มอดอะคริลิก (modacrylic)	แก้ว (glass)
อะซิเตต (acetate)	ซาราน (saran)	อะรามิด (aramid)	เซรามิก
ไตรอะซิเตต (triacetate)	สแปนเด็กซ์ (spandex)	ไนลอน (nylon)	(ceramic)
	ไวนีล (vinyon)	โนโวลอยด์ (novoloid)	กราไฟต์
			(graphite)

ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะเส้นใยประดิษฐ์ชนิดพอลิเมอร์ที่ไม่ใช่เซลลูโลส

2.6.1 เส้นใยประดิษฐ์ชนิดพอลิเมอร์ที่ไม่ใช่เซลลูโลส

เส้นใยชนิดนี้เป็นเส้นใยประดิษฐ์ ที่ผลิตขึ้นจากวัตถุดิบที่เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ ซึ่งได้จากผลผลิตจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีทั้งหมด ดังนั้นจึงเรียกเส้นใยชนิดนี้ว่าเส้นใยสังเคราะห์ (synthetic fibers) เส้นใยสังเคราะห์ที่นิยมและใช้งานอย่างกว้างขวางในวงการอุตสาหกรรมสิ่งทอ ได้แก่ พอลิเอสเตอร์ ไนลอน อะคริลิก เป็นต้น ตัวอย่างของเส้นใยเหล่านี้ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.8 โดยระบุชนิดของเส้นใย พร้อมทั้งองค์ประกอบทางเคมีหลักซึ่งเป็นหน่วยซ้ำในโมเลกุล

ตารางที่ 2.8 ตัวอย่างเส้นใยสังเคราะห์ และองค์ประกอบของหน่วยซ้ำในโมเลกุล [10]

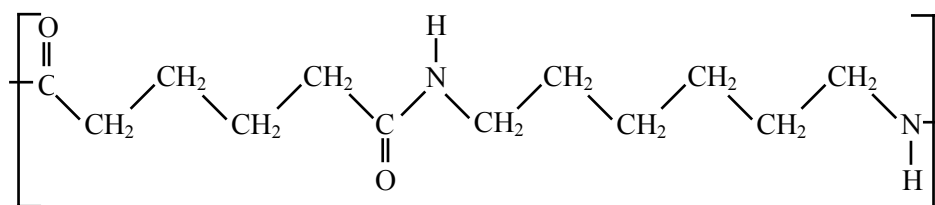
ชนิดของเส้นใย	สูตรทางเคมีของหน่วยซ้ำพื้นฐาน
Polyamide : nylon 6,6 nylon 6	$\begin{aligned} &-\text{NH} \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{NH} \bullet \\ &\quad \text{CO} \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{CO}- \\ &-\text{NH} \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{CO}- \end{aligned}$
Polyester : Poly (ethylene terephthalate)	$-\text{O} \bullet \text{CO} \text{ } \langle \text{Hexagon} \rangle \text{CO} \bullet \text{O} \bullet \text{CH}_2 \bullet \text{CH}_2-$
Acrylic: Polyacrylonitrile	$-\text{CH}_2 \bullet \underset{\text{C} \equiv \text{N}}{\text{CH}}-$
Polyolefin : Polyethylene Polypropylene	$\begin{aligned} &-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ &-\text{CH}_2 \bullet \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}- \end{aligned}$
Other addition-polymer fibers : Poly (vinyl chloride) Poly (vinyl alcohol) other vinyl monomers vinylidene monomers	$\begin{aligned} &-\text{CH}_2 \bullet \text{CHCl}- \\ &-\text{CH}_2 \bullet \underset{\text{OH}}{\text{CH}}- \\ &-\text{CH}_2 \bullet \underset{\text{R}}{\text{CH}}- \\ &-\text{CH}_2 \bullet \text{CR}_2- \end{aligned}$

จากตารางที่ 2.8 พบว่าเส้นใยเหล่านี้มีหมู่ซ้ำที่คล้ายกัน ซึ่งได้มาจากการสังเคราะห์ทางเคมีทั้งสิ้น ดังนั้นจึงมีสมบัติที่มีความคล้ายคลึงกันหลายอย่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติในด้านความสามารถในการดูดซึมความชื้นต่ำ ซึ่งเป็นผลโดยตรงจากองค์ประกอบและโครงสร้างทางเคมีของเส้นใยที่เป็นพวกไม่ชอบน้ำ ซึ่งต่างจากเส้นใยธรรมชาติในกลุ่มของเส้นใยเซลลูโลส ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ภายในโครงสร้าง สมบัติที่ไม่ชอบน้ำ หรือ ความสามารถในการดูดซึมความชื้นต่ำของเส้นใยสังเคราะห์เหล่านี้ ได้ส่งผลกระทบโดยตรงถึงสมบัติอื่นๆตามมา ไม่ว่าจะเป็นเรื่องปัญหาการเกิด

ไฟฟ้าสถิตย์ ปัญหาของความไม่สบายขณะใช้งานหรือสวมใส่ ตลอดจนปัญหาการย้อมติดของสีที่ยาก ปัจจุบันปัญหาการย้อมติดสีของเส้นใยสังเคราะห์ เช่น เส้นใยพอลิเอสเตอร์สามารถแก้ปัญหาได้โดยมีการพัฒนาสีย้อมชนิดดิสเพิร์ส ซึ่งเป็นสีย้อมสำหรับการย้อมเส้นใยที่มีความสามารถในการรับสีย้อมได้ดี ตัวอย่างเส้นใยประดิษฐ์ชนิดพอลิเมอร์ที่ไม่ใช่เซลลูโลสได้แก่ ไนลอน พอลิเอสเตอร์ และ อะคริลิก เป็นต้น

2.6.1.1 ไนลอน (Nylon)

ไนลอนเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ทางเคมีระหว่าง hexamethylene diamine และ adipic acid ด้วยเหตุนี้จึงเรียกชื่อด้วยการกำกับตัวเลขที่บ่งบอกจำนวนอะตอมของคาร์บอนในโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่ได้ในแต่ละหน่วยซ้ำซึ่งประกอบไปด้วย คาร์บอน 6 ตัว จาก hexamethylene diamine และคาร์บอนอีก 6 ตัว จาก adipic acid เรียกชื่อเป็น ไนลอน 6,6 มีโครงสร้างเคมีดังนี้



(Nylon 6, 6)

จากโครงสร้างของไนลอน ที่เป็นโมเลกุลที่ค่อนข้างยาว และมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ทำให้ไนลอน มีความแข็งแรงสูง ทนทานต่อการขัดสี มีการยืดตัวดี มีความสวยงาม ใช้งานได้หลากหลาย แต่ในขณะเดียวกันก็มีข้อด้อยคือ มีความสามารถในการดูดซับความชื้นต่ำเช่นเดียวกับเส้นใยสังเคราะห์ชนิดอื่น ทำให้ย้อมติดสีได้ยาก นอกจากนั้นยังเกิดปัญหาด้านการสะสมประจุไฟฟ้า ทำให้ขาดความสบายในการสวมใส่ อย่างไรก็ตามได้มีการศึกษาพัฒนากันอย่างต่อเนื่องเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว จนในปัจจุบันมีการสังเคราะห์ไนลอนชนิดต่าง ๆ มากมาย เช่น ไนลอน 6 และไนลอน 12

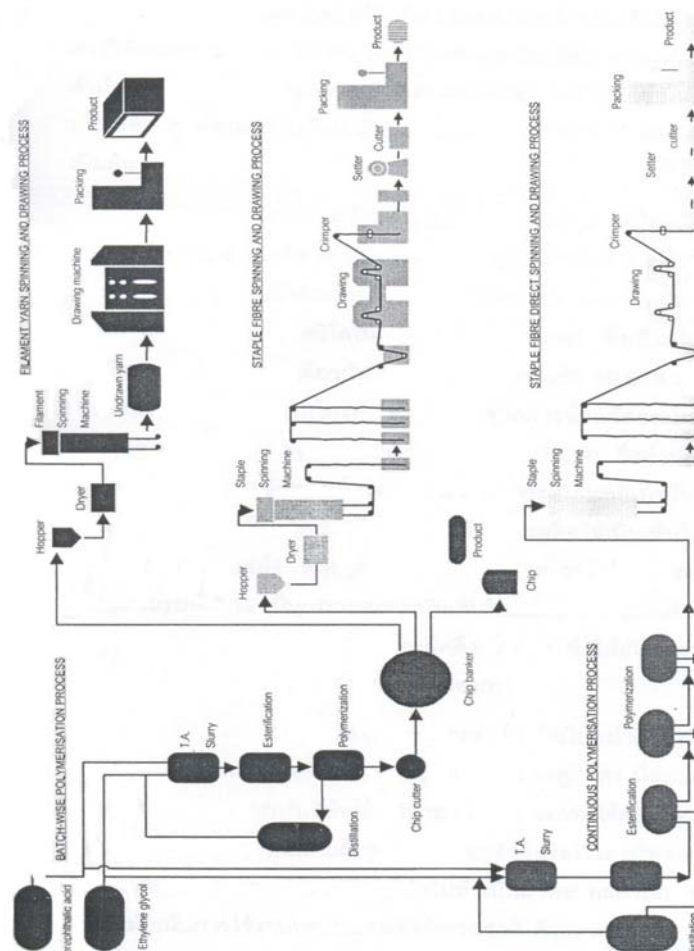
2.6.1.2 พอลิเอสเตอร์ (Polyester)

เส้นใยพอลิเอสเตอร์ หรือ Dacron เป็นเส้นใยที่นิยมใช้มากที่สุดในอุตสาหกรรมสิ่งทอ เนื่องจากความสามารถในการผสมเข้ากับเส้นใยชนิดอื่นได้แทบทุกชนิด โดยไม่ทำให้สมบัติที่ดีของเส้นใยที่ผสมนั้นเปลี่ยนไป จึงทำให้มีการสังเคราะห์และพัฒนาการผลิตเส้นใยชนิดนี้อย่างต่อเนื่อง ซึ่งสามารถแบ่งชนิดของพอลิเอสเตอร์ได้เป็นสองประเภทตามโครงสร้างทางเคมีคือ ประเภทที่เป็นพอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเลต (PET) และประเภทที่เป็น 1,4-ไซโครเฮกซาลีนไดเมทิลีน [Poly(1,4-cyclohexylene dimethylene terephthalate), PCDT] แต่ส่วนมากที่ผลิตจะเป็นชนิดพอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเลต โดยเฉพาะอย่างยิ่งการผลิตในประเทศไทย

อุตสาหกรรมการผลิตเส้นใยพอลิเอสเตอร์ภายในประเทศ นับว่าเป็นอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ ใช้เงินลงทุนที่ค่อนข้างสูง อีกทั้งต้องพึ่งพาเทคโนโลยีจากต่างประเทศ ดังนั้นจึงเป็นกิจการการร่วมลงทุนเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งมีอยู่ทั้งหมด 10 แห่ง เป็นการผลิตเส้นใยสั้นมากที่สุด รองลงมาเป็นเส้นด้าย พอลิเอสเตอร์ชนิด POY และเส้นด้ายใยยาว

วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเส้นใยพอลิเอสเตอร์ บางชนิดสามารถผลิตได้เองภายในประเทศ แต่บางชนิดยังต้องนำเข้าจากต่างประเทศ เช่น กรดเทรฟทาสิกบริสุทธิ์ เป็นต้น สารเคมีหลักที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์คือ EG และ TPA มีตัวเลขการนำเข้า EG เมื่อปี พ.ศ. 2541 คือประมาณ 2307.7 ล้านลิตร มูลค่า 4,887.1 ล้านบาท ในขณะที่ TPA มีการนำเข้าประมาณ 356,777 ตัน มูลค่า 7,056.6 ล้านบาท แต่จากการปรับค่าเงินบาทลอยตัวเมื่อวันที่ 2 กรกฎาคม 2540 ได้ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างต้นทุนการผลิต โดยเฉพาะอย่างยิ่งในสัดส่วนของวัตถุดิบที่ต้องนำเข้าและสั่งซื้อด้วยเงินดอลลาร์ มีการประมาณการว่าผลที่ตามมาทำให้ต้นทุนการผลิตเพิ่มขึ้นมากถึง 10 %

กระบวนการผลิตพอลิเอสเตอร์ชนิดพอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเลต เริ่มต้นจากสารเคมีที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเลียม คือ นำเอาเอทิลีนมาทำการออกซิไดส์ให้เป็นไกลคอลในลักษณะไดไฮดริก แอลกอฮอล์ จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับกรดเทรฟทาสิกบริสุทธิ์ในหม้อปฏิกรณ์แบบทนความดันสูงภายใต้สภาวะสุญญากาศ พร้อมทั้งเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป กระบวนการเกิดพอลิเมอร์เกิดขึ้นจากสารเคมีหลักทั้งสองตัวดังกล่าว โดยพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นของเหลว ไม่มีสี ใส จากนั้นจึงขึ้นรูปทำเป็นเส้น แล้วจึงตัดเป็นเม็ด พร้อมทั้งทำการอบแห้งเพื่อไล่ความชื้น เม็ดพอลิเอสเตอร์ที่ได้จะใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเป็นเส้นใยพอลิเอสเตอร์ต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กระบวนการผลิตเส้นใยพอลิเอสเตอร์ชนิดพอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเลต [11]

รูปที่ 2.4 แสดงกระบวนการปั่นเส้นใยแบบหลอมเหลว ซึ่งคล้ายกับหลักการของการผลิตเส้นใยไนลอน แต่ต่างกันที่กระบวนการดึงยืด เนื่องจากพอลิเอสเตอร์มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) สูงกว่าอุณหภูมิห้องจะทำให้เส้นใยมีลักษณะแข็ง ดังนั้นจึงต้องทำการดึงยืดแบบร้อน (hot drawing) นอกจากนี้ ยังมีการยืดดึงและการแต่งผิวเข้าด้วยกันเช่นเดียวกับการผลิตไนลอน

เส้นใยพอลิเอสเตอร์มีสมบัติที่ดีทั้งขณะเปียกและแห้ง เมื่อทำเป็นผลิตภัณฑ์แล้วสามารถดูแลรักษาได้ง่าย ไม่ยับ ไม่หด ราคาถูก สามารถใช้ผสมได้ดีทั้งกับเส้นใยธรรมชาติและเส้นใยประดิษฐ์ชนิดอื่น ที่รู้จักกันอย่างกว้างขวาง เช่น ผ้า T/C ผสมระหว่างพอลิเอสเตอร์และฝ้ายในอัตราส่วน 65 ต่อ 35 หรือ ผ้า T/R ผสมระหว่างพอลิเอสเตอร์กับเรยอน เป็นต้น ซึ่งผ้าทั้งสองชนิดสามารถนำไปผลิตเป็นทั้งผ้าถัก หรือผ้าทอ เป็นผ้าปูโต๊ะ ผ้าเบาะรถยนต์ เสื้อผ้าเครื่องนุ่งห่ม เนคไท ตลอดไป

จนถึงพรม นอกจากนั้นยังสามารถนำพอลิเอสเตอร์มาใช้งานด้านอุตสาหกรรม เช่น สายพาน เชือก ไปจนถึงผ้าใบยางรถยนต์

2.6.1.3 อะคริลิก (Acrylic)

เส้นใยอะคริลิกมีความเป็นมาคล้ายกับเส้นใยที่กล่าวมาก่อนหน้านี้ คือ เกิดจากการวิจัยและพัฒนาของทีมงาน Dr. Carothers ในบริษัท ดูปองท์ สหรัฐอเมริกา และประสบความสำเร็จสามารถผลิตออกสู่ตลาดเป็นครั้งแรกในปี พ.ศ. 2493 โดยให้ชื่อทางการค้าว่า Orion จากนั้นจึงมีบริษัทอื่นๆ พัฒนาตามกันมา เกิดเป็นชื่อทางการค้าต่างๆ เช่น Acrilan, Creslan และ Zefran เป็นต้น โรงงานผลิตเส้นใยอะคริลิกในประเทศไทยมีเพียงบริษัทเดียว คือ บริษัทไทยอะคริลิกไฟเบอร์ จำกัด ตั้งอยู่ที่จังหวัดสระบุรี วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเส้นใยอะคริลิกคือ อะคริโลไนไตรล์ (acrylonitrile) สังเคราะห์ได้จากการนำก๊าซธรรมชาติมาทำปฏิกิริยากับแอมโมเนีย ได้กรดไฮโดรไซยานิก (hydrocyanic acid หรือ HCN) เมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับแอซิติลีนจะได้เป็นอะคริโลไนไตรล์ ขั้นตอนการผลิตต่อมาคือการเกิดพอลิเมอร์ของอะคริโลไนไตรล์ เพื่อให้ได้พอลิอะคริโลไนไตรล์เป็นโพล หรือวัตถุดิบเข้าสู่การผลิตให้เป็นเส้นใย ซึ่งอาจใช้กระบวนการผลิตแบบเปียกหรือแบบแห้ง ขึ้นอยู่กับเทคโนโลยีของแต่ละบริษัท

2.7 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสีย้อม [12]

สีย้อมเป็นสารสังเคราะห์ หรือ สารที่สกัดได้จากธรรมชาติ เพื่อนำมาตกแต่งเพิ่มความสวยงามให้กับเสื้อผ้า และเครื่องนุ่งห่ม ซึ่งสีที่ใช้ในระยะเริ่มแรกได้มาจากการสกัดจากธรรมชาติ โดยมีการใช้สารย้อม (Mordant) เพื่อช่วยทำให้สีติดทน สีที่ได้จากการสกัดจากธรรมชาติ ได้แก่ สีนํ้าเงินที่สกัดจากใบของพืช Indigofera หรือ สีอินดิโก (Indigo) แต่เนื่องจากการสกัดสีจากธรรมชาติมีความยุ่งยากซับซ้อน และเจดสีที่ได้มีค่อนข้างจำกัด ทำให้ความนิยมในการใช้งานสีชนิดนี้ลดลง จึงได้มีการผลิตสีจากการสังเคราะห์ทางเคมีขึ้นมาเพื่อรองรับความต้องการในการอุปโภคการผลิตสีย้อมจากการสังเคราะห์ทางเคมีเพื่อเชิงพาณิชย์เริ่มต้นเมื่อปี ค.ศ. 1856 โดยชาวอังกฤษวัย 18 ปี ชื่อ William Henry Perkin สีที่ผลิตขึ้นเป็นชนิดแรกชื่อ Mauveine สังเคราะห์โดยการนำเอาสารอะนิลีน (aniline) มาทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน เกิดเป็นตะกอนสีดำ ซึ่งต่อมาเรียกว่า Aniline Black จากนั้นสกัดตะกอนสีดำด้วยแอลกอฮอล์จะได้เป็นสีม่วงสด (mauve) และตั้งชื่อว่า Aniline Purple หรือ Tyrian Purple ต่อมาได้มีผู้ทำการวิจัยเรื่องสีสังเคราะห์อย่างกว้างขวาง และได้มีการผลิตสีเบสิกเป็นสีต่อมา ซึ่งการจำแนกประเภทของสีย้อมทำได้ดังนี้

1. การจำแนกตามกรรมวิธีการย้อม เช่น สีไดเร็กต์ สีแวกต์ สีแอตติค สีเบสิก สีดิสเพิร์ส เป็นต้น
2. การจำแนกตามแหล่งที่มาของสี เช่น สีธรรมชาติ สีสังเคราะห์ เป็นต้น
3. การจำแนกตามองค์ประกอบทางเคมี เช่น เอโซ (azo) สติลบีน (stilbene) แอนทราควิโนน (anthraquinone) อินดิโกอยด์ (indigoid) เป็นต้น

4. การจำแนกตามวัสดุเส้นใย เช่น สีย้อมขนสัตว์ สีย้อมเส้นใยสังเคราะห์ เป็นต้น

หากแบ่งกลุ่มสีย้อมตามความสามารถในการละลายสามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มคือ สีย้อมที่ละลายในน้ำได้ และ สีย้อมที่ไม่ละลายน้ำ

2.7.1 สีย้อมที่ละลายน้ำได้

สีย้อมที่ละลายน้ำได้ส่วนใหญ่จะมีหมู่เกลืออยู่ภายในโครงสร้างอย่างน้อย 1 หมู่ เกลือที่พบบมากที่สุดได้แก่ เกลือของกรดซัลโฟนิก (sulphonic acid) นอกจากนั้นยังมีกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) เข้าไปในสารตัวกลางเพื่อให้เกิดเป็นเกลือ ซึ่งเมื่อสีย้อมละลายน้ำจะได้อยู่ในรูปของเกลือโซเดียมที่มีประจุลบ (anion) ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้สี ตัวอย่างของสีกลุ่มนี้ได้แก่ สีไคเร็กซ์ สีแอตติค และสีรีแอคทีฟ เป็นต้น มีสีอีกกลุ่มหนึ่งซึ่งเมื่อละลายน้ำจะให้โครงสร้างหลักที่มีประจุเป็นบวก (cation) สีกลุ่มนี้เรียกว่า สีแคทไอออนิก (cationic dyes) หรือ สีเบสิก (Basic dyes) โดยส่วนที่เป็นเกลือจะเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างหมู่ด่างและกรด

2.7.2 สีย้อมที่ไม่ละลายน้ำ

สีย้อมที่ไม่ละลายน้ำสามารถจำแนกได้เป็น 3 กลุ่มคือ

- สีที่ละลายในเนื้อวัสดุ (dyes soluble in the substrate)

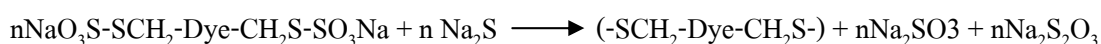
สีกลุ่มนี้ได้แก่ สีดิสเพิร์ส ซึ่งย้อมโดยการเตรียมให้สีกระจายตัวในน้ำ ก่อนที่จะย้อมบนเส้นใยสังเคราะห์ นอกจากนั้นยังได้แก่ สีที่ละลายได้ในตัวทำละลาย (solvent-soluble-dyes)

- สีที่ละลายน้ำได้ชั่วคราว (temporarily solubilised dyes)

สภาวะปกติสีกลุ่มนี้จะไม่สามารถละลายน้ำได้ แต่เมื่อนำมาผ่านกระบวนการทางเคมี จึงจะสามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปที่ละลายน้ำได้ และสีจะกลับไปอยู่ในรูปของสีที่ไม่ละลายน้ำเมื่อนำสีไปทำการย้อมเส้นใย เนื่องจากสีได้แทรกซึมเข้าสู่เส้นใยแล้ว ตัวอย่างของสีกลุ่มนี้ได้แก่ สีซัลเฟอร์และสีแวต ซึ่งถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปที่ละลายน้ำได้ โดยการทำให้สีเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ในสารละลายต่าง แล้วจึงเปลี่ยนกลับให้อยู่ในรูปเดิมที่ไม่ละลายน้ำ โดยการทำให้สีเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยอากาศหรือสารเคมี

- สีฟลิกควบ (Polar condensation dyes)

เป็นสีที่สามารถเกิดพันธะโควาเลนต์ (covalent bond) กับโมเลกุลของสีด้วยกัน หรือ กับสารประกอบอื่นๆ (ที่ไม่ใช่วัสดุสิ่งทอ) เกิดเป็นสารประกอบ หรือ โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้น มักเรียกสีชนิดนี้ว่า สีฟลิกควบ (condense dyes) สีชนิดนี้ได้แก่ inthion ซึ่งโมเลกุลของสีจะเกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างโมเลกุลของเส้นใย โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่กรดไธโอซัลโฟนิก (thiosulphonic acid) ของสีกับโซเดียมซัลไฟด์ที่เติมลงไป เกิดการเชื่อมโยงด้วยพันธะไดซัลไฟด์ (disulphide) ดังปฏิกิริยา



- สีที่เกิดภายในเส้นใย (dyes formed within the fiber)

สีกลุ่มนี้ได้แก่ สีเอโซอิก (Azoic dyes) จัดเป็นสีเอโซ ซึ่งไม่ละลายน้ำ (insoluble azo) ดังนั้นการย้อมสีชนิดนี้ต้องทำโดยใช้สารเคมีคู่ควบ (coupling component) ทำปฏิกิริยากับสารไดเอโซ (diazot component) เกิดเป็นสีเอโซขึ้นภายในเส้นใย เมื่อนำวัสดุสิ่งทอมาทำการกำจัดสีส่วนเกินออก โดยการต้มด้วยน้ำสบู่ จะทำให้สีผลึกติดกับเส้นใยได้ดียิ่งขึ้น สีชนิดนี้จึงมีความทนต่อการซักล้าง

นอกจากสีเอโซอิกแล้ว สีที่จัดอยู่ในกลุ่มนี้ยังได้แก่ สีพทาโลโซยาไนน์ ซึ่งขั้นตอนการทำให้เกิดสีภายในเส้นใยทำได้ดังนี้คือ นำสารอะมิโนอิมิโนไอโซอินโดล (aminoiminoisindole) มาทำปฏิกิริยากับเกลือทองแดงหรือเกลื่อนิกเกิ้ล (nickel) และสารรีดิวซ์ จากนั้นนำผ้าที่ย้อมไปอบเพื่อทำการผลิตสี นอกจากนั้นยังอาจใช้สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ (metal complex) ของพอลิไอโซอินโดลีน (polyisindolines) เพื่อเพิ่มคุณภาพให้แก่สี แทนการใช้เกลือทองแดงหรือเกลื่อนิกเกิ้ล สีในกลุ่มนี้ได้แก่ สี Phthalogen เป็นต้น ส่วนสีมอร์เด็นที่ประเภทอะลิซาริน (alizarin) และสีเบสิกที่ใช้ย้อมผ้าฝ้ายและย้อมทับด้วยกรดแทนนิก หรือ สารสังเคราะห์บางชนิด ก็จัดอยู่ในสีกลุ่มนี้เช่นเดียวกัน

- รงควัตถุ (pigments)

รงควัตถุแตกต่างจากสีย้อม เนื่องจากรงควัตถุไม่มีความสามารถในการยึดเหนี่ยวกับเส้นใยหรือวัสดุ การใช้งานรงควัตถุมักใช้ในรูปของสารแขวนลอยในน้ำมัน หรือ สารที่มีลักษณะคล้ายเรซินไม่ละลายในน้ำ

2.8 ความสามารถในการย้อมติดของสี (Substantivity) [13]

ความสามารถในการย้อมติดของสี หมายถึง สมบัติในการดึงดูดกันระหว่างวัตถุและสี โดยสีจะถูกดึงดูดจากตัวกลางเข้าไปเกาะติดในวัตถุ ดังนั้นสีย้อมที่มีความสามารถในการดูดติดบนเส้นใยสูงก็จะสามารถย้อมติดเส้นใยได้ดี

2.8.1 ประเภทของแรงดึงดูดที่ทำให้สีย้อมสามารถดูดติดเส้นใย

2.8.1.1 แรงอไอออนิก (ionic forces)

เกิดขึ้นระหว่างกลุ่มที่มีประจุต่างกัน เช่น ในการย้อมเส้นใยโปรตีนด้วยสีแอซิด หรือการย้อมเส้นใยอะคริลิกด้วยสีเบสิก

2.8.1.2 แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) หรือแรงลอนดอน (London forces)

เป็นแรงดึงดูดที่เกิดกับสารที่ไม่มีประจุ เกิดเนื่องจากการที่อิเล็กตรอนในโมเลกุลของสารเคลื่อนที่ตลอดเวลาทำให้รูปแบบการกระจายตัวของอิเล็กตรอนเปลี่ยนไปมาตลอด ในบางขณะโมเลกุลนั้นๆ อาจมีการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนที่ส่วนใดส่วนหนึ่งของโมเลกุลมากกว่าที่ส่วนอื่น

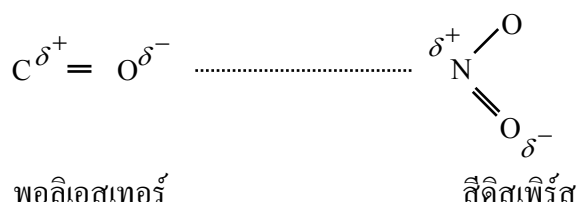
ทำให้เกิดการเหนี่ยวนำการเกิดขั้วที่ตรงกันข้ามขึ้นบนโมเลกุลอื่นที่อยู่โดยรอบ เกิดเป็นแรงดึงดูดชั่วคราวระหว่างขั้วที่ต่างกันของโมเลกุลเหล่านั้น

แรงดึงดูดชนิดนี้จะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อโมเลกุลเหล่านี้อยู่ใกล้กัน และขนาดของแรงก็จะขึ้นอยู่กับขนาดพื้นที่ผิวหรือขนาดของโมเลกุล โดยโมเลกุลที่มีพื้นที่ผิวมากหรือมีขนาดใหญ่จะเกิดแรงดึงดูดนี้ได้มากกว่าโมเลกุลที่มีพื้นที่ผิวน้อยหรือมีขนาดเล็ก ซึ่งแรงดึงดูดชนิดนี้สามารถเกิดขึ้นได้กับเส้นใยและสีย้อมทุกประเภท

2.8.1.3 แรงดึงดูดระหว่างขั้ว (Polar forces)

เกิดขึ้นกับสารเคมีที่มีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่ไม่สมดุลภายในโมเลกุล เนื่องจากการมีอะตอมในโมเลกุลที่มีแรงดึงดูดต่ออิเล็กตรอนไม่เท่ากัน ทำให้เกิดเป็นขั้วบวกหรือลบขึ้นภายในโมเลกุลและไปดึงดูดกับขั้วที่ต่างกันของโมเลกุลอื่น ซึ่งแรงดึงดูดชนิดนี้แบ่งได้เป็น 2 ชนิดได้แก่

- แรงไดโพล – ไดโพล (Dipole – dipole interaction) เกิดระหว่างโมเลกุลที่มีขั้วตรงข้ามกัน เช่น ขั้วบวกและลบ ซึ่งแรงดึงดูดชนิดนี้จะเกิดขึ้นอย่างถาวร
- แรงไดโพล – ไดโพลเหนี่ยวนำ (Dipole - induced dipole interaction) เกิดระหว่างโมเลกุลที่มีขั้วบวกและลบถาวร และโมเลกุลที่ถูกเหนี่ยวนำให้เกิดขั้วบวกและลบขึ้นโดยโมเลกุลแรก แรงดึงดูดระหว่างขั้วนี้เกิดขึ้นกับสีย้อมและเส้นใยทุกประเภท โดยเฉพาะระหว่างสีย้อมเพิร์สกับเส้นใยพอลิเอสเตอร์



2.8.1.4 พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding)

เกิดขึ้นกับสารที่มีอะตอมไฮโดรเจนและอะตอมที่มีความสามารถในการเกิดประจุลบ (Electronegativity) สูง เช่น อะตอมออกซิเจน ไนโตรเจน และฮาโลเจน เป็นต้น โดยอะตอมไฮโดรเจนของโมเลกุลหนึ่งจะเกิดประจุบวกขึ้น และเกิดแรงดึงดูดกับอะตอมที่มีประจุลบของอีกโมเลกุลหนึ่งที่อยู่ใกล้กัน ซึ่งแรงดึงดูดชนิดนี้เกิดขึ้นระหว่างสีย้อมกับเส้นใยทุกประเภท

2.8.1.5 พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond)

เป็นแรงดึงดูดที่เกิดจากการแบ่งปันและใช้คู่อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างโมเลกุลของสีกับโมเลกุลของเส้นใย แรงดึงดูดชนิดนี้เป็นแรงดึงดูดที่ค่อนข้างแข็งแรงและถาวร เกิดขึ้นระหว่างเส้นใยเซลลูโลส เช่น ฝ้ายหรือเรยอนกับสีรีแอกทีฟ

2.8.2 ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างทางเคมีกับความสามารถในการดูดติด ของสีย้อมบนเส้นใยต่างๆ

2.8.2.1 เส้นใยโปรตีนและเส้นใยพอลิเอไมด์

แรงดึงดูดระหว่างสีย้อมกับเส้นใยโปรตีนและเส้นใยพอลิเอไมด์ ได้แก่ แรงอิออนระหว่างสีแอตติกหรือสีเบสิก (เฉพาะเส้นใยโปรตีน) กับเส้นใย อย่างไรก็ตามถ้าสีย้อมมีขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้นแรงดึงดูดชนิดนี้จะลดบทบาทลง ส่วนแรงดึงดูดที่มีบทบาทเพิ่มขึ้น ได้แก่ แรงดึงดูดระหว่างขั้ว ซึ่งโดยปกติแล้วสีย้อมจะมีความสามารถในการดูดติดเส้นใยมากขึ้นเมื่อมีขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้น

2.8.2.2 เส้นใยพอลิเอสเทอร์

แรงดึงดูดที่เกิดขึ้นระหว่างสีย้อมกับเส้นใยพอลิเอสเทอร์ ได้แก่ แรงดึงดูดระหว่างขั้วและการเกิดพันธะไฮโดรเจน ดังนั้นหากสีย้อมที่มีกลุ่มเคมีที่มีความสามารถในการเกิดแรงดึงดูดระหว่างขั้วและพันธะไฮโดรเจนมาก ก็จะส่งผลให้มีความสามารถในการดูดติดสีกับเส้นใยมากด้วย นอกจากนี้สีย้อมที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ก็จะมีสามารถในการดูดติดกับเส้นใยพอลิเอสเทอร์ได้มากขึ้นด้วย

2.8.2.3 เส้นใยฝ้าย

เส้นใยฝ้ายจัดเป็นเส้นใยเซลลูโลส ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ภายในโมเลกุล ดังนั้นจึงสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับสีย้อมได้ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับสีไคเร็กซ์ นอกจากนี้เส้นใยฝ้ายยังสามารถเกิดแรงแวนเดอร์วาลส์กับสีย้อมได้อีกด้วยด้วย

เนื่องจากเส้นใยฝ้ายมีโครงสร้างโมเลกุลที่มีลักษณะเป็นแนวเส้นตรง (Linearity) และค่อนข้างแบนราบ (Planarity) ดังนั้นสีย้อมที่จะมีความสามารถในการดูดติดเส้นใยเซลลูโลสได้ดี นอกจากจะต้องมีกลุ่มเคมีที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้แล้ว ยังควรมีลักษณะโครงสร้างของโมเลกุลของสีเป็นแนวเส้นตรงและแบนราบด้วยเช่นกัน เพื่อให้โมเลกุลของสีและเส้นใยอยู่ใกล้กันมากขึ้นและจะส่งผลให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างเส้นใยกับสีได้มากขึ้นด้วย ตัวอย่างของสีย้อมที่มีโครงสร้างเป็นแนวเส้นตรง แบนราบ และมีขนาดใหญ่ คือ สิริแอททิฟ ซึ่งจะเกิดพันธะโควาเลนต์อย่างถาวรระหว่างสีย้อมกับเส้นใย

ในกรณีของสีแวต ถึงแม้จะมีลักษณะโครงสร้างของโมเลกุลที่ไม่ใช่แนวเส้นตรง แต่ก็มีลักษณะแบนราบอยู่ในระนาบเดียวกันและมีขนาดโมเลกุลใหญ่ ทำให้สีแวตมีความสามารถในการดูดติดกับเส้นใยฝ้ายได้ดีเช่นกัน

2.8.2.4 เส้นใยอะคริลิก

แรงดึงดูดระหว่างสีย้อมกับเส้นใยอะคริลิก คือ แรงอิออนระหว่างสีเบสิกกับเส้นใย โดยปัจจัยเรื่องขนาดโมเลกุลจะคล้ายคลึงกับในกรณีเส้นใยโปรตีน

2.9 ความคงทนของสีต่อแสงและเหงื่อ [14]

(Colour Fastness to Light and Perspiration)

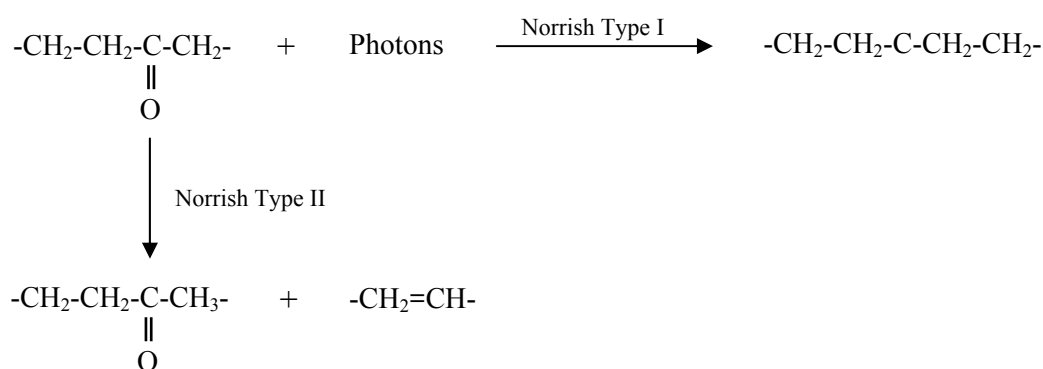
เมื่อวัสดุหรือผลิตภัณฑ์ดูดซับคลื่นแสง เช่น แสงอัลตราไวโอเลต (ความยาวคลื่นสั้นแต่มีพลังงานและความถี่สูง) จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีของวัสดุหรือผลิตภัณฑ์นั้นได้ เช่น เกิดการซีดจางของสีบนผลิตภัณฑ์ซึ่งเรียกว่า fading หรือเกิดการแตกหักของพันธะในโครงสร้างโมเลกุลซึ่งเรียกว่า degradation ซึ่งมีผลทำให้สมบัติของวัสดุเปลี่ยนไป เป็นต้น ปัญหาการซีดจางของสีย้อมบนผลิตภัณฑ์ที่มักพบได้บ่อยๆ ได้แก่

2.9.1 การซีดจางและการย่อยสลายของวัสดุโดยแสง (Photofading and Photodegradation)

วัสดุหรือผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดมีความคงทนต่อแสงได้ในระดับที่แตกต่างกัน เนื่องจากวัสดุแต่ละชนิดมีโครงสร้างทางเคมีและส่วนประกอบของโครงสร้างที่แตกต่างกัน เช่น วัสดุเส้นใยแก้วไม่ถูกทำลายด้วยแสงอัลตราไวโอเลต แต่เส้นใยไหมและปอมีความว่องไวต่อแสงอัลตราไวโอเลตมาก จึงถูกทำลายได้ง่ายด้วยแสงอัลตราไวโอเลต อย่างไรก็ตามแม้ว่าตัววัสดุจะมีความคงทนต่อแสงได้ดี แต่ก็มีปัจจัยภายนอกที่สามารถส่งผลให้ความคงทนต่อแสงของวัสดุนั้นลดลงได้ เช่น การเติมสารเติมแต่งต่างๆ (รงควัตถุ สารตกแต่งสำเร็จ) เจือปนลงในวัสดุระหว่างการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ นอกจากนั้น เสื้อผ้า ผ้าผืน หรือสิ่งทออื่นๆ ก็สามารถซีดจางได้จากหลายสาเหตุ เช่น แสงแดด การซักล้าง การซักแห้ง เหงื่อ น้ำทะเล เป็นต้น ซึ่งการซีดจางลงของสีไม่ได้เกิดจากสาเหตุใดสาเหตุหนึ่ง แต่เกิดจากหลายสาเหตุรวมกัน ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการทดสอบความคงทนของสีย้อมต่อแสงและเหงื่อ

ความคงทนของสี (colour fastness) เป็นคำที่บ่งบอกถึง ประสิทธิภาพของสีบนผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น เสื้อผ้า ผ้าผืน หรือผลิตภัณฑ์อื่นๆ ว่าจะมีความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงของสีบนผลิตภัณฑ์หรือสีของผลิตภัณฑ์ไปเป็นชนิดวัสดุชนิดอื่นที่อยู่ใกล้เคียงกันน้อยเพียงใด เมื่อผลิตภัณฑ์นั้นถูกนำไปใช้งานในสภาพแวดล้อมต่างๆ หรือถูกใช้ในการทดสอบ หรือระหว่างกระบวนการผลิต หรือระหว่างการเก็บ ซึ่งคำว่าความคงทนของสีจะไม่ใช้โดดเดี่ยว แต่จะใช้ร่วมกับคำอื่นที่เป็นสาเหตุทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสี เช่น แสงเป็นสาเหตุนำมาใช้ร่วมกับคำว่าความคงทนสี ก็จะมีความคงทนของสีต่อแสง (colour fastness to light) เหงื่อเป็นสาเหตุนำมาใช้ร่วมกับคำว่าความคงทนสี ก็จะมีความคงทนของสีต่อเหงื่อ (colour fastness to perspiration) น้ำเป็นสาเหตุนำมาใช้ร่วมกับคำว่าความคงทนสี ก็จะมีความคงทนของสีต่อน้ำ (colour fastness to water) การขัดถูเป็นสาเหตุนำมาใช้ร่วมกับคำว่าความคงทนสี ก็จะมีความคงทนของสีต่อการขัดถู (colour fastness to rubbing) เป็นต้น แต่ในที่นี้จะเน้นเรื่องความคงทนของสีต่อแสง ซึ่งจะอธิบายถึงสาเหตุที่ทำให้สีเกิดการซีดจางเมื่อถูกแสง และมาตรฐานการทดสอบความคงทนของสีต่อแสงรวมทั้งความคงทนของสีต่อเหงื่อเมื่ออยู่ในสภาวะที่มีแสงอยู่ด้วย

สีที่ทนทานต่อแสง (lightfast colour) มีความหมายว่า สีนั้นจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆเลยในโครงสร้างของสี เมื่อถูกแสงที่เป็นแสงอาทิตย์หรือแสงที่เกิดจากแหล่งกำเนิดแสงประดิษฐ์ แต่โดยทั่วไปแล้วจะมีความคงทนต่อแสงได้ในระดับที่แตกต่างกัน ดังนั้นจึงมีวิธีการทดสอบหาระดับความคงทนของสีต่อแสงว่าอยู่ระดับใด การที่มีประสิทธิภาพทนต่อแสงแตกต่างกันก็เพราะโครงสร้างของสีประกอบด้วยหมู่โครโมฟอร์ และหมู่ออกโซโครมต่างกัน ซึ่งแต่ละหมู่สามารถดูดซับพลังงานคลื่นแสงได้ในแต่ละช่วงความยาวคลื่นที่ต่างกัน เนื่องจากแสงเป็นพลังงานรูปหนึ่ง ดังนั้นเมื่อโมเลกุลสีรับพลังงานแสงจึงมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของสี เช่น ทำให้พันธะเคมีของสีแตกออก ซึ่งเกิดจากการที่ออกโซโครมอาจถูกกำจัดออก ส่งผลให้รงควัตถุของสีไม่เหมือนเดิม ซึ่งมีผลทำให้เจดสี ระดับความเข้มสี และระดับความสดใสของสีเปลี่ยนไป ผลเหล่านี้เป็นเพราะโครงสร้างทางเคมีของสีไม่ทนต่อแสงจึงทำให้สีนั้นเกิดการซีดจาง นอกจากนี้หมู่โครโมฟอร์แล้ว หมู่คาร์บอนิล ($-C=O$) ซึ่งเป็นหมู่ที่สำคัญหมู่หนึ่งในโมเลกุลของสี ก็สามารถดูดซับรังสีอัลตราไวโอเลต และเกิดปฏิกิริยาประเภท Norrish type I และ Norrish type II ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาการเกิด Norrish type I และ Norrish type ของหมู่คาร์บอนิล ที่ดูดซับแสงอัลตราไวโอเลต [14]

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นข้างต้น มีผลทำให้เกิดการแตกออกของพันธะในโมเลกุลของสี ทำให้สีเกิดการซีดจางหรือเจดสีเปลี่ยนไป เพราะโมเลกุลสีมีโครงสร้างไม่เหมือนเดิม ส่วนอนุมูลอิสระ (free radical) ที่เกิดขึ้นระหว่างการแตกออกของพันธะในโมเลกุลของสี จะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาที่ต่อเนื่อง ซึ่งมีผลทำให้เกิดการย่อยสลายของผลิตภัณฑ์ได้ต่อไป ผลกระทบที่มีต่ออัตราการซีดจางของสี นอกจากแสงแล้ว ยังมีปัจจัยต่างๆร่วมด้วย เช่น

- ปฏิกิริยาทางเคมีของโมเลกุลสีเมื่อมีแสงหรือถูกแสงกระทบ
- สภาพพื้นฐานทางธรรมชาติของสี
- โครงสร้างทางเคมีของวัสดุ
- สิ่งแปลกปลอมในวัสดุ

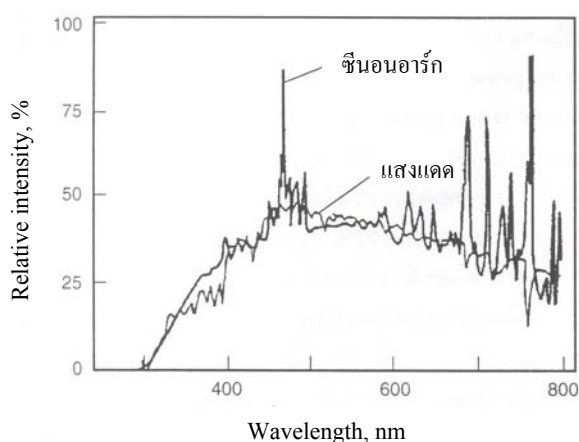
- สภาพแวดล้อม
- แหล่งกำเนิดแสง

จะพบว่าปัจจัยทางสภาพแวดล้อมและแหล่งกำเนิดแสง ก็มีผลต่อการซีดจางของสีได้เช่นกัน เพราะฉะนั้นวิธีทดสอบความคงทนของสีที่ใช้แหล่งกำเนิดแสงหรือสภาพแวดล้อมต่างกัน จะทำให้ได้ผลจากการทดสอบแตกต่างกันออกไป

2.9.2 การทดสอบความคงทนของสีต่อแสง (colour fastness to light)

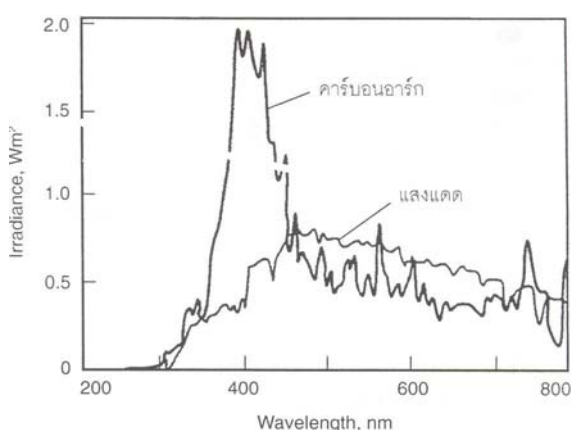
ในอดีตการทดสอบความคงทนของสีบนวัสดุต่างๆ ทำได้โดยการปล่อยให้วัสดุนั้นอยู่ในสภาพแวดล้อมธรรมชาติตามระยะเวลาที่กำหนด อาจนานเป็นปีหรือเป็นเดือน แต่ผลการทดสอบที่ได้ไม่สามารถนำมาทำการเปรียบเทียบกันได้ เนื่องจากสถานที่ทดสอบอาจไม่ได้เป็นสถานที่เดียวกัน ทั้งนี้เพราะความเข้มของรังสีจากแสงอาทิตย์ในแต่ละประเทศไม่เท่ากัน นอกจากนี้สภาพแวดล้อม ผลภาวะต่างๆ ที่เกิดในแต่ละประเทศก็แตกต่างกันออกไป จึงเป็นเรื่องยากที่จะทำการเปรียบเทียบผลการทดสอบที่ได้ และการทดสอบในลักษณะนี้ต้องใช้เวลานานเป็นเดือนหรือปี ดังนั้นจึงได้มีผู้คิดค้นอุปกรณ์ในการทดสอบความคงทนของสีต่อแสงขึ้นมา เพื่อให้ง่ายและสะดวกในการทดสอบรวมทั้งการตั้งมาตรฐานต่างๆ ที่ใช้ในการควบคุมการทดสอบ เพื่อสามารถเปรียบเทียบผลการทดสอบได้

อุปกรณ์พื้นฐานที่ใช้ในการทดสอบความคงทนของสีต่อแสงประกอบด้วย แหล่งกำเนิดแสงประดิษฐ์ ซึ่งมีด้วยกันหลายชนิด เช่น แหล่งกำเนิดแสงเมอคิวรี (mercury vapour lamp) แหล่งกำเนิดแสงคาร์บอนอาร์ค (carbon arc lamp) และแหล่งกำเนิดแสงซีนอน (xenon arc lamp) แหล่งกำเนิดแสงประดิษฐ์ที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ แหล่งกำเนิดแสงซีนอนอาร์ค เพราะสเปกตรัมที่ปล่อยออกมาจากแหล่งกำเนิดแสงซีนอนอาร์ค มีความคล้ายคลึงกับสเปกตรัมของแสงธรรมชาติมากที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 สเปกตรัมของแสงแดด และสเปกตรัมของซีนอนอาร์ค [14]

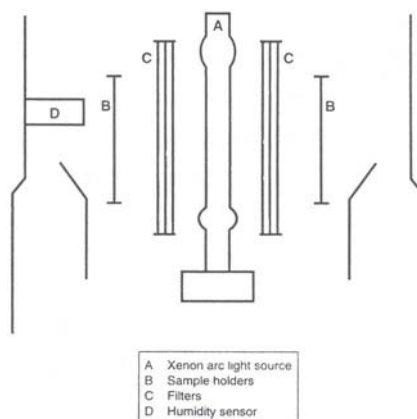
จากรูปที่ 2.6 ได้แสดงกราฟความเข้มของแสง (relative intensity, %) แต่ละความยาวคลื่น (wavelength, nm) ที่ปล่อยออกมาจากแหล่งกำเนิดแสง คือ แสงซินอนอาร์คเปรียบเทียบกับแสงธรรมชาติ เช่น แสงแดด (sunlight) ส่วนกราฟความเข้มของแสงแต่ละความยาวคลื่นที่ปล่อยออกมาจากแหล่งกำเนิดแสง คือ แสงคาร์บอนอาร์คเปรียบเทียบกับแสงธรรมชาติ เช่นแสงแดด ได้แสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 สเปกตรัมของแสงแดด และสเปกตรัมของคาร์บอนอาร์ค [14]

จากการเปรียบเทียบกราฟในรูปที่ 2.6 และ 2.7 พบว่าสเปกตรัมของรังสีที่ปล่อยออกมาจากแสงซินอนอาร์ค มีความใกล้เคียงกับแสงธรรมชาติมากกว่าสเปกตรัมของแสงคาร์บอนอาร์ค

เครื่องทดสอบความคงทนของสีต่อแสงโดยทั่วไปจะประกอบไปด้วย แหล่งกำเนิดแสงที่เป็นแสงประดิษฐ์อย่างใดอย่างหนึ่ง แล้วยังมีส่วนประกอบอื่นๆอีก เช่น ตัวกรองแสง (filter) มี 2 ส่วน คือ ตัวกรองด้านในที่วางอยู่รอบๆแหล่งกำเนิดแสง และตัวกรองด้านนอกที่เป็นรูปทรงกระบอกหุ้มอีกชั้น ตัวกรองทั้งสองส่วนนี้ทำหน้าที่รวมกันเพื่อควบคุมความเข้มของแสงที่ปล่อยออกมาจากแหล่งกำเนิดแสงในช่วงต่างๆ ไม่ให้เท่ากัน เพื่อลอกเลียนแบบพฤติกรรมของแสงธรรมชาติที่มีความเข้มของแสงไม่เท่ากันตลอดทั้งวัน อีกทั้งยังช่วยกรองรังสีอัลตราไวโอเลตให้น้อยลงด้วย ส่วนต่อไปคือ ที่จับชิ้นทดลอง (sample holders) จะวางรอบๆแหล่งกำเนิดแสงด้วยระยะห่างจากแหล่งกำเนิดแสงที่เท่ากัน และส่วนสุดท้ายคือ ตัวควบคุมความชื้น (humidity sensors) เพื่อควบคุมอุณหภูมิและความชื้นให้เหมาะสม โดยส่วนประกอบทั้งสี่จะวางอยู่ในกรอบหรือห้องที่เรียกว่า chamber ภาพตัดขวางที่จำลองส่วนต่างๆเหล่านี้ในอุปกรณ์การทดสอบความคงทนของสีต่อแสงของ xenon arc air-cooled test chamber แสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ภาพตัดขวางของชิ้นส่วนต่างๆ ในอุปกรณ์เครื่องทดสอบความคงทนของสีต่อแสงของ Xenon arc air – cooled test chamber [14]

เพื่อให้ได้ผลการทดสอบความคงทนของสีต่อแสงที่ดี ดังนั้นในขณะทำการทดสอบจึงต้องมีการตรวจเช็คตัวแปรต่างๆ เหล่านี้ก่อนคือ

1. การกระจายสเปกตรัมของแหล่งกำเนิดแสงที่ใช้ (spectral distribution of the light source) ว่ายังมีลักษณะเหมือนเดิมหรือไม่
2. ความเข้มของแสงที่ออกจากแหล่งกำเนิดแสง (intensity of the light source) คงที่หรือเหมือนเดิมหรือไม่ เนื่องจากหลอดที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดแสงโดยทั่วไปจะมีอายุการใช้งานที่จำกัด ดังนั้นถ้าหลอดถูกใช้งานเกินกว่าจำนวนครั้งที่กำหนดไว้ ความเข้มของรังสีจากการกระจายของสเปกตรัมที่ความยาวคลื่นต่างๆ อาจจะไม่มีความเข้มที่เหมาะสม
3. ระยะห่างของแหล่งกำเนิดแสงกับชิ้นงานที่ใช้ทดสอบ (distance of light source from sample) เพราะระยะห่างที่ไม่เท่ากันจะมีผลทำให้ชิ้นงานทดสอบได้รับปริมาณความเข้มของแสงไม่เท่ากัน
4. ความชื้นสัมพัทธ์ (relative humidity) ความชื้นสัมพัทธ์มีผลกระทบต่อความคงทนของสีต่อแสงโดยตรง ถ้าความชื้นสัมพัทธ์สูงจะส่งผลกระทบต่อความคงทนของสีต่อแสงมาก ดังนั้นการควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ในการทดสอบแต่ละครั้งจึงมีความสำคัญมาก เพื่อให้การทดสอบแต่ละครั้งสามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้
5. การเตรียมชิ้นงาน (specimen preparation)
6. ระยะเวลาการทดสอบ (duration of test)
7. อุณหภูมิของบริเวณโดยรอบที่ทำการทดสอบ (ambient temperature)
8. อุณหภูมิของชิ้นทดสอบ ซึ่งสามารถวัดได้จากอุณหภูมิของแผ่นฝ้าสีดำ (black-panel or black-standard temperature) ที่ใช้ทำเป็นกำแพงของห้อง chamber

2.9.3 มาตรฐานการทดสอบความคงทนของสีต่อแสง [14]

มีหลายมาตรฐานด้วยกัน เช่น

1. มาตรฐานที่จัดตั้งขึ้นโดยองค์กรระหว่างประเทศหลายประเทศมารวมกัน เพื่อตั้งกฎเกณฑ์ในการทดสอบขึ้น องค์กรดังกล่าวมีตัวย่อว่า ISO และมาตรฐานที่ใช้ในการทดสอบความคงทนของสีต่อแสงคือ ISO 105 B02
2. มาตรฐานที่จัดตั้งขึ้นโดยองค์กรในประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งตัวย่อขององค์กรนี้คือ AATCC ส่วนมาตรฐานที่ใช้ในการทดสอบคือ AATCC 16E ซึ่งจะมีการแบ่งระดับความคงทนของสีต่อแสงเป็น 3 ระดับ ระดับการซีดจาง 20 หน่วยหรือต่ำกว่า (20 fading units or below) ระดับการซีดจาง 40 หน่วย (40 fading units) และระดับการซีดจาง 80 หน่วยหรือมากกว่า (80 fading units or above)
3. มาตรฐานที่จัดตั้งขึ้นโดยองค์กรในประเทศเยอรมนี ซึ่งตัวย่อขององค์กรนี้คือ DIN ส่วนมาตรฐานที่ใช้ในการทดสอบคือ DIN54004 ซึ่งมีการแบ่งระดับความคงทนของสีต่อแสงเช่นเดียวกับมาตรฐานของ AATCC แต่การแบ่งระดับความคงทนของสีต่อแสงจะไม่ใช้เกณฑ์ที่เหมือนกัน มาตรฐานนี้จะแบ่งเป็น 3 เกรด คือ เกรด 4 หรือต่ำกว่า (grade 4 or below) เกรด 5 (grade 5) เกรด 6 หรือสูงกว่า (grade 6 or above)
4. มาตรฐานที่จัดตั้งขึ้นโดยองค์กรในประเทศอังกฤษ ซึ่งตัวย่อขององค์กรนี้คือ BS ส่วนมาตรฐานที่ใช้ในการทดสอบคือ BS 1006 E01
5. มาตรฐานที่จัดตั้งขึ้นโดยองค์กรในประเทศญี่ปุ่น ซึ่งตัวย่อขององค์กรนี้คือ JIS มาตรฐานที่ใช้ในการทดสอบคือ JIS 0841 ถึง JIS 0843

เนื่องจากมาตรฐานของ ISO เป็นการจัดตั้งจากองค์กรระหว่างหลายประเทศ จึงเป็นมาตรฐานที่ได้รับความนิยมมาก ดังนั้นจึงจะกล่าวถึงเฉพาะการทดสอบความคงทนของสีต่อแสงตามมาตรฐานของ ISO 105 B02 เท่านั้น ซึ่งเป็นการทดสอบความคงทนของสีต่อแสงซินอนอาร์ค

หลักทั่วไปในการทดสอบคือ นำชิ้นทดสอบที่ต้องการและชิ้นทดสอบมาตรฐานที่เรียกว่า blue wool reference วางคู่กันภายใต้แสงซินอนอาร์ค ที่สภาวะของความชื้นและเวลาที่ต้องการทดสอบ จากนั้นประเมินความคงทนของสี โดยการเปรียบเทียบความคงทนของสีของชิ้นทดสอบมาตรฐาน โดยทั่วไปชิ้นทดสอบมาตรฐานหรือ blue wool reference จะประกอบด้วยระดับความคงทนของสี 8 ระดับคือ ระดับ 1 ถึง 8 ซึ่งหมายความว่า blue wool reference 1 ชุด จะประกอบด้วยชิ้นผ้ามาตรฐาน 8 ชิ้น ที่ย้อมด้วยสีต่างๆ ซึ่งสีที่ใช้มีโครงสร้างของโมเลกุลสีต่างกัน มีผลทำให้ระดับความคงทนของสีต่อแสงของผ้าขนสัตว์มาตรฐาน 8 ชิ้นไม่เท่ากัน ซึ่งในแต่ละระดับที่สูงกว่าจะมีระดับความคงทนของสีต่อแสงมากกว่า 2 เท่า ระบบ blue wool reference ของผ้าขนสัตว์ที่ย้อมติดด้วยสีแสดและสีแสดที่มีรหัสสีแตกต่างกันได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.9 ซึ่งเป็นมาตรฐานที่ใช้ในยุโรป และญี่ปุ่น สำหรับสหรัฐอเมริกา ก็มีระบบ blue wool reference ซึ่งดัดแปลงมาจากยุโรป และใช้วิธีการแบ่งระดับที่แตกต่างออกไป กล่าวคือสหรัฐอเมริกาใช้ระบบ L2 ถึง L9 และสีที่ใช้ย้อมจะเป็นอัตรา

ส่วนผสมต่างๆ ของสีย้อมที่ผสมกันระหว่างสีมอร์แดนท์ของ CI Mordant 1 และสีแว้ดของ CI Solubilized Vat Blue 8 ที่นำมาย้อมผ้าขนสัตว์ ซึ่งในแต่ละระดับที่สูงกว่าจะมีระดับความคงทนของสีต่อแสงมากกว่า 2 เท่า เมื่อเทียบกับระดับที่ต่ำกว่าเช่นกัน และระดับที่ 1 จะมีค่าความคงทนของสีต่อแสงน้อยที่สุด ส่วนระดับ 8 จะมีค่าความคงทนของสีต่อแสงมากที่สุด

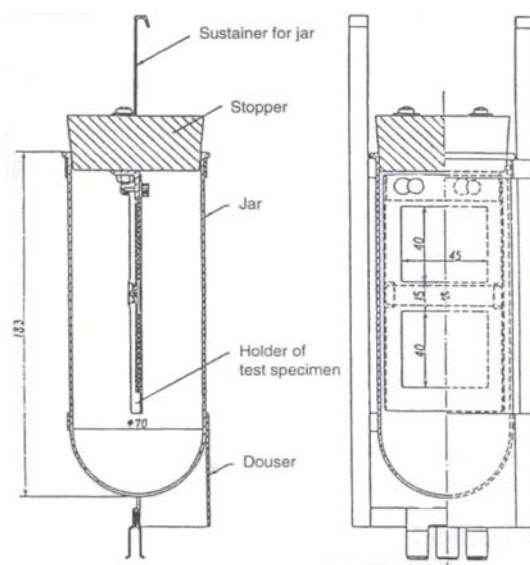
ตารางที่ 2.9 สีย้อมที่ใช้ย้อมผ้าขนสัตว์เพื่อใช้เป็น blue wool reference [14]

ระดับความคงทนของสีต่อแสง	สีย้อมและรหัสของสี
1	CI Acid Blue 104
2	CI Acid Blue 109
3	CI Acid Blue 83
4	CI Acid Blue 121
5	CI Acid Blue 47
6	CI Acid Blue 23
7	CI Solubilized Vat Blue 5
8	CI Solubilized Vat Blue 8

2.9.4 มาตรฐานการทดสอบความคงทนของสีต่อแสงและเหงื่อ

ในมาตรฐานของญี่ปุ่นนอกจากจะมีการทดสอบความคงทนของสีต่อแสงจากแหล่งกำเนิดแสงต่างๆแล้ว ยังมีมาตรฐานการทดสอบความคงทนของสีต่อแสงและเหงื่อในเวลาเดียวกันอีกด้วย ซึ่งมาตรฐานของประเทศอื่นๆ จะทำแยกกันระหว่างการทดสอบทั้งสอง แต่ในมาตรฐานญี่ปุ่นจะมีทั้งแบบแยกและแบบรวมกัน ซึ่งหลักการคร่าวๆของมาตรฐานการทดสอบความคงทนของสีต่อแสงและเหงื่อตาม JIS L 0888-1988: Testing Methods for Colour Fastness to light and perspiration มีหลักการดังนี้คือ นำชิ้นทดสอบมาแช่ในสารละลายเหงื่อที่มีการสังเคราะห์ขึ้นมาเป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำชิ้นงานทดสอบขึ้นแขวนบนแท่งแก้ว จนกระทั่งไม่มีสารละลายเหงื่อหยดลงมา แล้วจึงนำชิ้นทดสอบที่เปียกไปด้วยสารละลายเหงื่อที่ทำขึ้นมาใส่ไว้ในที่ยึดจับชิ้นทดสอบ พร้อมกับชิ้นทดสอบมาตรฐาน (blue wool reference) ในขวดโหลแก้วดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งส่วนประกอบของขวดโหลแก้วประกอบด้วยชิ้นส่วนต่างๆดังนี้

1. ตัวยึดหรือตัวค้ำจุนขวดโหลแก้ว (Sustainer for jar)
2. จุกปิดขวดโหลแก้ว (Stopper)
3. ขวดโหลแก้ว (Jar)
4. ที่ถือหรือที่ยึดจับชิ้นทดสอบ (Holder of test specimen)
5. ขาฉีดขวดโหลแก้ว (Douser) เพื่อนำไปฉีดติดกับเครื่องทดสอบ



รูปที่ 2.9 ขวดโหลแก้วที่ใช้ใส่ชิ้นทดสอบสำหรับการทดสอบในมาตรฐาน JIS 0888-1 9888 [14]

จากนั้นนำขวดโหลแก้วมาวางไว้ที่ตู้ทดสอบความคงทนของสีและเหงื่อที่ออกแบบมาโดยเฉพาะ ซึ่งแหล่งกำเนิดแสงที่ใช้ในมาตรฐานนี้คือ คาร์บอนอาร์ค การทดสอบจะทำจนกระทั่งเฉดสีของผ้าขนสัตว์มาตรฐานเปลี่ยนแปลงอยู่ที่ระดับ 3 หลังจากนั้นนำเอาชิ้นทดสอบมาล้างด้วยน้ำเปล่าแล้วทำให้แห้ง และตามด้วยการประเมินค่าความคงทนของสีต่อแสงและเหงื่อตามเกรย์สเกล (gray scale)

โดยปกติเหงื่อที่ขับออกมาจากร่างกายของคนเราจะเป็นสารละลายที่เป็นส่วนประกอบของสารอินทรีย์ ซึ่งเป็นได้ทั้งกรดและเบสและยังมีส่วนประกอบของเกลือรวมอยู่ด้วย เหงื่อของแต่ละคนจะมีส่วนประกอบที่ไม่เหมือนกัน ขึ้นอยู่กับเคมีในร่างกายของแต่ละคน ทำให้เหงื่อของคนเรามีความเป็นกรดหรือด่างที่แตกต่างกัน ดังนั้นการเตรียมสารละลายเหงื่อจึงต้องทำการเตรียมทั้งเหงื่อที่เป็นกรดและด่าง เนื่องจากเหงื่ออาจจะเกิดปฏิกิริยาเคมีกับโมเลกุลของสี ซึ่งส่งผลให้มีการเปลี่ยนแปลงของเฉดสี หรือ เกิดการซีดจางของสีได้

การเตรียมเหงื่อที่ใช้ในการทดสอบตามมาตรฐานของญี่ปุ่นสามารถเตรียมได้ดังนี้
เหงื่อที่มีสถานะเป็นกรด (Acid artificial perspiration solution) เตรียมได้โดยสูตรนี้

0.5 กรัมต่อลิตร ของ L-histidine hydrochloride monohydrate

0.5 กรัมต่อลิตร ของ Sodium chloride

2.2 กรัมต่อลิตร ของ Sodium dihydrogenphosphate dihydrate

เติม 15 มิลลิลิตร ของสารละลาย Sodium hydroxide ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

ซึ่งสารละลาย 1 ลิตร ที่เตรียมได้ควรมีความเป็นกรดด่าง (pH) ที่ 5.5

เหงื่อที่มีสภาวะเป็นด่าง (Alkaline artificial perspiration solution) เตรียมได้โดยสูตรนี้

0.5 กรัมต่อลิตร ของ L-histidine hydrochloride monohydrate

0.5 กรัมต่อลิตร ของ Sodium chloride

5.0 กรัมต่อลิตร ของ Disodium hydrogenphosphate dodecahydrate

เติม 25 มิลลิลิตร ของสารละลาย Sodium hydroxide ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

ซึ่งสารละลาย 1 ลิตร ที่เตรียมได้ควรมีความเป็นกรดด่าง (pH) ที่ 8.0

เนื่องจากสาร L-histidine เป็นสารที่ไม่เสถียรไม่สามารถเก็บไว้ได้นาน ดังนั้นควรเตรียมสารเมื่อต้องการใช้เท่านั้นและควรเก็บสารที่เตรียมในที่มืดและมีความเย็น การเตรียมสารละลายเหงื่อในแต่ละมาตรฐานอาจจะไม่เหมือนกัน ถ้าต้องการใช้มาตรฐานใดทำการทดสอบก็ควรเตรียมสารละลายตามมาตรฐานนั้น

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

A. Ferri และคณะ [9] ได้ทำการศึกษาการนำเอาประโยชน์จากของไหลเหนือวิกฤต มาประยุกต์ใช้ในกระบวนการซ่อมสีสิ่งทอ ซึ่งเป็นนวัตกรรมใหม่ที่กำลังได้รับความสนใจและมีประโยชน์อย่างมากในอุตสาหกรรมการฟอกย้อม เนื่องจากคุณสมบัติของของไหลเหนือวิกฤต โดยเฉพาะอย่างยิ่งคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต มีความสามารถในการละลายในสีย้อมได้ดี นอกจากนั้นคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ยังสามารถช่วยลดอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ (glass transition temperature, T_g) ทำให้พอลิเมอร์หรือเส้นใยสังเคราะห์นั้นม่นลง ซึ่งส่งผลให้เกิดการแพร่ของสีเข้าไปย้อมติดได้ดี พร้อมทั้งยังช่วยลดอุณหภูมิในกระบวนการย้อมสี และคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตยังมีสมบัติที่จุดวิกฤตต่ำคือ ความดันวิกฤต 7.38 เมกะพาสกาล อุณหภูมิวิกฤต 31.1 องศาเซลเซียส ส่วนข้อดีอื่นๆของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตคือ ไม่ติดไฟ ไม่เป็นพิษ ราคาถูก และสามารถแยกนำเอาคาร์บอนไดออกไซด์กับสีย้อมที่ตกค้างในกระบวนการย้อมกลับมาใช้ใหม่ได้

N. S. Oliveira และคณะ [15] ได้อธิบายกลไกการดูดซึมแบบสองทาง (dual mode sorption model) ว่าเป็นการดูดซึมสองชนิดที่เกิดขึ้นเมื่อมีแรงกระทำระหว่างของไหลกับพอลิเมอร์คล้ายแก้ว (glassy polymer) ซึ่งกลไกแรกอธิบายได้ด้วยกฎการดูดซึมของเฮนรี ซึ่งจะเกิดในวัฏภาคของเหลว และกลไกที่สองอธิบายได้ด้วยกฎของแลงเมียร์ ซึ่งจะเกิดในวัฏภาคของแข็งโดยการดูดซึมจะเกิดภายในรูพรุนของพอลิเมอร์

M. Bohning และคณะ [16] ได้อธิบายการแพร่ของโมเลกุลก๊าซไปยังพื้นผิวอสัณฐานพอลิเมอร์ (amorphous polymer) ว่าสามารถอาศัยพื้นฐานกลไกการแพร่ของสารละลายมาอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้ ซึ่งการแพร่เกิดจากความแตกต่างของความดันระหว่างสารละลายที่อยู่ด้านบนและด้านล่างของชั้นเนื้อเยื่อ โดยค่าการแพร่ผ่านรวม (overall transport) สามารถหาได้จากค่าสัมประสิทธิ์การดูดซึม ซึ่งมีสามขั้นตอนดังนี้

1. การซึมผ่านของโมเลกุลสารละลายที่อยู่ด้านบนของชั้นเนื้อเยื่อ (อธิบายได้จากค่าการละลาย, S)
 2. การแพร่ของโมเลกุลผ่านผิวชั้นเนื้อเยื่อ (อธิบายได้จากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่, D)
 3. การแพร่ของโมเลกุลสารละลายออกจากชั้นเนื้อเยื่อที่อยู่ด้านล่าง
- ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซึม ($\bar{P}$) สามารถหาได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\bar{P} = D \times S$$

ซึ่งค่าการละลายของสีย้อมในพอลิเมอร์ สามารถประมาณค่าได้ด้วยกลไกการดูดซึมแบบสองทาง ดังสมการต่อไปนี้

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p}$$

ซึ่งค่าการละลายทั้งหมดของสีในเส้นใยพอลิเมอร์ (C) เป็นผลรวมของค่าการละลายแบบปกติของสารที่สามารถแพร่กระจายได้ (C_D) กับค่าการดูดซึมภายในรูช่องว่างขนาดระดับไมครอน (C_H)

J. Fasihi และคณะ [17] ได้ศึกษาการละลายของสีย้อมเอโซ 3 ชนิด คือ 4-(N,N-dimethylamino)-4-nitroazobenzene (D_1), 4-(N,N-diethylamino)-4-nitroazobenzene (D_2) และ Parared (D_3) ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ซึ่งทำการทดลองที่สภาวะที่อุณหภูมิ 308-358 เคลวิน และความดันช่วง 122-355 บาร์ โดยจากการศึกษาพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในขณะที่ความดันต่ำ ส่งผลให้ความสามารถในการละลายของสีย้อมมีค่าลดลง เนื่องจากจะทำให้ความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าลดลงอย่างมาก ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิขณะความดันสูง ส่งผลให้การละลายของสีย้อมมีค่าสูงขึ้นด้วย เพราะการเพิ่มความดันจะส่งผลให้ความหนาแน่นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสูง ดังนั้นคาร์บอนไดออกไซด์จึงเป็นตัวทำละลายสีย้อมได้ดี จากการทดลองพบว่าค่าการละลายของสีย้อมเอโซในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตมีค่าลดลงดังนี้คือ $D_3 < D_1 < D_2$ ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากอุณหภูมิที่จุดหลอมเหลวของสี โดยสีที่มีอุณหภูมิที่จุดหลอมเหลวสูงจะมีความสามารถในการละลายต่ำที่สุด นอกจากนั้นยังสามารถนำเอาข้อมูลสมดุล

การละลายมาสร้างความสัมพันธ์กันได้สมการเอมพิริคัล และพบว่าค่าการละลายของสีย้อมในคาร์บอนไดออกไซด์ได้จากการคำนวณมีค่าที่สอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากการทดลองอีกด้วย

M. Rita De Giorgi และคณะ [18] ได้ทำการย้อมสีเส้นใยพอลิเอสเตอร์ด้วยสีย้อมชนิดคิสเพิร์ส โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวกลางในกระบวนการย้อม ซึ่งทำการทดลองที่สภาวะความดัน 17.0 ถึง 27.0 เมกะพาสกาล และอุณหภูมิช่วง 80 ถึง 120 องศาเซลเซียส พบว่าความดันและอุณหภูมิ มีผลต่อค่าความเข้มข้นของสีย้อมที่ดูดซับในเส้นใยพอลิเอสเตอร์ โดยการเพิ่มความดันจะทำให้ค่าความเข้มข้นของสีย้อมที่ดูดซับในเส้นใยพอลิเอสเตอร์มีค่าสูงขึ้น และพบว่าเมื่อเพิ่มความดันมากกว่า 24 เมกะพาสกาล ค่าความเข้มข้นของสีย้อมที่ดูดซับในเส้นใยมีค่าค่อนข้างคงที่ไม่สูงขึ้นมาก ซึ่งอาจเป็นเพราะการดูดซึมของสีย้อมในเส้นใยได้เข้าสู่สภาวะอิ่มตัวแล้ว นอกจากนั้นยังพบว่าสามารถทำการย้อมสีเส้นใยพอลิเอสเตอร์ ในสภาวะอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเอสเตอร์ได้ เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตสามารถช่วยลดอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ลงได้ จึงทำให้พอลิเมอร์นิ่มลง ดังนั้นความสามารถในการแพร่ของสีเข้าสู่เส้นใยจึงเกิดได้ดีขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์

T. Shinoda และ K. Tamura [3] ได้ทำการศึกษาความสามารถในการละลายของสีย้อม C.I. Disperse Red 1 และ C.I. Disperse Red 13 ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต โดยทำการวิจัยเพื่อหาค่าการละลายของสีย้อม C.I. Disperse Red 1 และสีย้อม C.I. Disperse Red 13 ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 50 80 และ 110 องศาเซลเซียส และที่ความดัน 10.0 ถึง 30.0 เมกะพาสกาล สีย้อมทั้ง 2 ชนิด เป็นสีย้อมชนิดเอโซ โดยสีย้อม C.I. Disperse Red 1 นิยมใช้ในการย้อมสีเส้นใยพอลิเอสเตอร์ ส่วนสีย้อม C.I. Disperse Red 13 สามารถสังเคราะห์ได้จากการเติมหมู่คลอรีนลงไปบนสีย้อม C.I. Disperse Red 1 ซึ่งผลกระทบของการเติมหมู่คลอรีนที่มีผลต่อการละลายของสีในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตก็ได้ถูกตรวจสอบในการทดลองครั้งนี้ด้วย จากนั้นได้นำค่าการละลายของสีย้อมทั้ง 2 ชนิดในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตไปสร้างความสัมพันธ์โดยอาศัยสมการเอมพิริคัลที่ถูกเสนอโดย Sung และ Shim นอกจากนั้นยังสามารถนำสมการสถานะของ เปง-โรบินสัน ร่วมกับกฎการผสมพื้นฐาน ซึ่งประกอบด้วยสัมประสิทธิ์ k_{ij} และ l_{ij} มาใช้ทำนายค่าการละลายของสีย้อมในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตได้อย่างเหมาะสม และยังพบว่าการเพิ่มสภาวะในการทดลองยังทำให้การละลายของสีย้อมในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตมีค่าสูงขึ้นอีกด้วย

J. Von Schnitzler และ R. Eggers [19] ได้ทำการศึกษาผลของการถ่ายโอนมวลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตในพอลิเมอร์ โดยพบว่าที่สภาวะความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส พอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเลต (PET) มีลักษณะแข็ง เนื่องจากพอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเลตมีโครงสร้างกิ่งผลึก ซึ่งภายในโครงสร้างประกอบด้วยส่วนที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน ในปริมาณที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับลักษณะการขึ้นรูปพอลิเมอร์ ดังนั้นจึงทำให้การเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์มีจำกัดไม่ยืดหยุ่นเหมือนยาง ซึ่งการถ่ายโอนมวลของคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดในบริเวณที่เป็นอสัณฐานเท่านั้น โดยทั่วไปการถ่ายโอนมวลของก๊าซในพอลิเมอร์มักอธิบายด้วยรูปแบบกลไกการดูดซึมแบบสองทาง ซึ่งมีกลไกสองอย่างคือการดูดซึมภายในรูช่องว่างขนาดเล็ก ระดับไมโครเมตรของพอลิเมอร์ และการแพร่ของก๊าซบริเวณเนื้อพอลิเมอร์ ส่วนหนึ่งของงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการดูดซึมของคาร์บอนไดออกไซด์ในพอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเลต ที่สภาวะความดันและอุณหภูมิต่างๆ พบว่าการลดอุณหภูมิขณะที่ความดันต่ำส่งผลให้การดูดซึมของคาร์บอนไดออกไซด์ในพอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเลตมีค่าสูงขึ้น ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิที่ความดันสูงทำให้การดูดซึมของคาร์บอนไดออกไซด์ในพอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเลตมีค่าสูงขึ้นเช่นกัน นอกจากนี้พบว่าเส้นกราฟการดูดซึมของคาร์บอนไดออกไซด์ในพอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเลต มีลักษณะเป็นรูป s-bend ซึ่งที่ความดันต่ำเส้นกราฟการดูดซึมที่ได้ มีลักษณะเช่นเดียวกันกับเส้นกราฟที่ได้จากกลไกการดูดซึมแบบสองทาง ในขณะที่ความดันสูงเส้นกราฟที่ได้มีลักษณะเช่นเดียวกับกราฟที่ได้จากการแพร่ที่เป็นไปตามกฎของ Fickian เพื่อจะอธิบายเรื่องการแพร่ของสีย้อมในพอลิเมอร์ จึงจำเป็นต้องมีความรู้เรื่องกลไกการถ่ายโอนมวลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตในสีย้อม เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์จะเป็นก๊าซพาพาเอาสีย้อมแพร่เข้าไปละลายในพอลิเมอร์ ซึ่งได้มีการศึกษากันอย่างกว้างขวางในเรื่องการแพร่ของสารโมเลกุลใหญ่ (สีย้อม) ในพอลิเมอร์คล้ายแก้ว พบว่าที่ความดันและอุณหภูมิสูง คาร์บอนไดออกไซด์จะมีสมบัติเป็นของไหลเหนือวิกฤต ซึ่งมีความสามารถละลายสีย้อมได้ดี ดังนั้นคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตจึงทำหน้าที่เปรียบเหมือนเป็น molecular lubricant ให้สีย้อมที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่แพร่เข้าไปในพอลิเมอร์ได้ง่ายขึ้น และจากการทดลองย้อมสีเส้นใยพอลิเอสเตอร์ด้วยสีย้อมเอโซ 2 ชนิด คือ ชนิด A และ B พบว่าสามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสีย้อมชนิด A และ B ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 30 เมกะปาสกาล มีค่าเท่ากับ 1.07×10^{-13} และ $1.93 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ตามลำดับ

Min-Woo Park และ Hyo-Kwang Bae [20] ได้ทำการศึกษาการกระจายตัวของสีย้อมในระหว่างกระบวนการย้อมสีเส้นใยพอลิเอสเตอร์ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดค่าการละลายของสีย้อมในเส้นใยพอลิเอสเตอร์ ที่สภาวะอุณหภูมิและความดันต่างๆ โดยได้ทำการทดลองในท่อทรงกระบอก และใช้วิธีการไหลผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่ท่อ แล้วนำข้อมูลการละลายของสีที่ได้มาสร้างความสัมพันธ์เพื่อนำไปหาค่าการกระจายตัวของสีย้อม

ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต โดยอาศัยรูปแบบสมการทางอุณหพลศาสตร์ ซึ่งจะพิจารณาว่าของไหลเหนือวิกฤตและเส้นใยพอลิเอสเตอร์อยู่ในสถานะของเหลว จากการประมาณค่าการกระจายตัวของสีในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต พบว่าการเพิ่มความดันทำให้สีมีการละลายได้ดีขึ้น ซึ่งการแพร่ของสีในเส้นใยพอลิเอสเตอร์มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆเมื่อเพิ่มความดัน ในขณะที่การละลายของสีในก๊าซเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มความดัน

A. Safa Ozcan และ A. Ozcan [21] ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมการดูดซึมของสีย้อมในกระบวนการย้อมสีเส้นใยพอลิเอสเตอร์ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต โดยทำการทดลองที่สภาวะอุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส ความดัน 30 เมกะพาสกาล ซึ่งจากการทดลองพบว่าระดับความเข้มข้นของสีย้อมที่ย้อมติดในเส้นใยพอลิเอสเตอร์ มีระดับความเข้มข้นของสีสูงขึ้นเมื่อทำการเพิ่มปริมาณสีย้อม และการเพิ่มความดันในกระบวนการยังทำให้การละลายของสีในคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสูงขึ้นอีกด้วย เพราะความหนาแน่นของก๊าซเพิ่มขึ้น ทำให้ระยะห่างระหว่างโมเลกุลของก๊าซลดลง แรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสีกับโมเลกุลของก๊าซจึงมีค่าสูงขึ้น ส่งผลให้สีเกิดการละลายในก๊าซได้ดีขึ้น โดยทั่วไปพฤติกรรมการละลายของสีในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตค่อนข้างซับซ้อน เพราะมีผลกระทบจากทั้งอุณหภูมิและความดันร่วมกัน ในทางทฤษฎีพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในขณะที่ความดันคงที่ มักจะทำให้การละลายของสีในก๊าซเกิดขึ้นได้ดี แต่อย่างไรก็ตามความหนาแน่นของก๊าซกลับมีค่าต่ำลง ซึ่งถ้าแยกพิจารณาจะสามารถพิจารณาได้ดังนี้คือ กรณีที่ทำการเพิ่มอุณหภูมิในขณะที่ความดันต่ำ จะส่งผลให้ความหนาแน่นของก๊าซลดลงอย่างมาก ซึ่งทำให้การละลายของสีในก๊าซลดต่ำลงด้วย แต่ในกรณีที่ทำการเพิ่มอุณหภูมิในขณะที่ความดันสูง พบว่าความหนาแน่นของก๊าซเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย และมีค่าความหนาแน่นของก๊าซสูงอีกด้วยเมื่อเปรียบเทียบกับที่ความดันต่ำ จึงส่งผลให้สีย้อมเกิดการละลายได้ดีในสภาวะเช่นนี้ เพราะฉะนั้นการเพิ่มอุณหภูมิขณะความดันสูงจะช่วยเพิ่มอัตราการดูดซึมของสีในเส้นใย หรือ สีสามารถย้อมติดในเส้นใยได้ดีขึ้น และยังพบว่าระดับความเข้มข้นของสีที่ย้อมติดในเส้นใยมีค่าสูงขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ เนื่องจากการเพิ่มพลังงานจลน์ให้กับโมเลกุลของก๊าซ ดังนั้นอัตราการแพร่ของสีย้อมเข้าสู่เส้นใยจึงสูงขึ้น นอกจากนั้นของไหลเหนือวิกฤตยังช่วยลดอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของเส้นใยพอลิเอสเตอร์ลงได้ ทำให้สามารถลดอุณหภูมิของกระบวนการย้อมสีลงได้ในขณะที่กระบวนการย้อมสีโดยใช้ของเหลวเป็นตัวกลางในการย้อมต้องทำที่อุณหภูมิสูงถึง 130 องศาเซลเซียส

T. Kyung Kim และคณะ [22] ทำการศึกษาตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ เช่น สัมประสิทธิ์การแพร่ของสีย้อมในเส้นใยพอลิเอสเตอร์ ที่ผ่านการย้อมสีโดยมีน้ำเป็นตัวกลางในกระบวนการย้อม พบว่าขั้นตอนในการแพร่ของสีย้อมเข้าสู่เส้นใยโดยทั่วไปแบ่งได้เป็นสามขั้นตอนคือ 1) การแพร่ของสีย้อมในตัวกลางน้ำ 2) การดูดซึมของสีย้อมเข้าสู่ผิวชั้นนอกของเส้นใย 3) การแพร่ของสีย้อม

เข้าสู่ผิวชั้นในของเส้นใย ซึ่งโดยทั่วไปมักตั้งสมมุติฐานว่าการแพร่ในขั้นตอนที่สองเกิดได้เร็วที่สุด และการแพร่ของสีย้อมเข้าสู่ผิวชั้นในของเส้นใยเกิดได้ช้ากว่าการแพร่ของสีย้อมในตัวกลางน้ำ ซึ่งผลที่ได้จากการทดลองพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสีย้อม C.I. Disperse Violet 1 ในเส้นใย 3 ชนิด คือ PTT EDP และ PET ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 1.09×10^{-20} 0.87×10^{-20} และ 0.02×10^{-20} m^2/s ตามลำดับ นอกจากนั้นยังพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสีย้อมในเส้นใยมีค่าสูงขึ้นอีกด้วย