

# บทที่ 1

## บทนำ

ในปัจจุบัน อุตสาหกรรมเซรามิกมักจะพบปัญหาการเกิดการรวมตัว (coagulation) และจมตัวลง (diffusion) อย่างรวดเร็วของน้ำเคลือบ (glaze) จึงต้องมีการใช้เครื่องกวนหรือใช้แรงงานกวนน้ำเคลือบเพื่อป้องกันการจมตัวของน้ำเคลือบ การจมตัวเร็วเกินไปจะมีผลเสียต่อการเคลือบบนผิววัสดุคือ เกิดความไม่สม่ำเสมอของการเคลือบบนชิ้นงาน แม้ว่าจะมีการกวนแล้วก็ตาม ทำให้มีความพยายามที่จะศึกษาพฤติกรรมของการจมตัว ตลอดจนศึกษาความสามารถในการกระจายตัวของเคลือบในน้ำ เพื่อปรับปรุงให้น้ำเคลือบมีความคงตัวสามารถกระจายลอยตัวอยู่ได้ด้วยตัวเอง ในการศึกษาพฤติกรรมของน้ำเคลือบ จำเป็นต้องทราบถึงองค์ประกอบของเคลือบและต้องมีการพิจารณาอิทธิพลขององค์ประกอบแต่ละชนิดในเคลือบ ที่มีผลต่อความเสถียร (stability) ของน้ำเคลือบ องค์ประกอบตัวหนึ่งที่มีความสำคัญมากและถูกเลือกเพื่อใช้ในการศึกษาก็คือ อลูมินา

### 1.1 อลูมินา (alumina)<sup>1,2</sup>

อลูมินา เป็นสารประกอบที่สำคัญที่พบมากในดินและหินแร่ต่างๆ ที่มีอยู่ประมาณ 25% ของเปลือกโลก โดยจะปนอยู่กับองค์ประกอบอื่นในรูปของ เคลย์ (clay) เฟลด์สปาร์ (feldspar) ควอร์ตซ์ (quartz) ฯลฯ อลูมินาไม่สามารถที่จะอยู่ในรูปของแก้ว (glass) อย่างเดียวได้ แต่จะต้องมีตัวกลางที่เป็นสารประกอบออกไซด์ที่สามารถเกิดโครงสร้างแบบโครงร่างตาข่าย และได้มีการนำเอาเฟลด์สปาร์ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของเปลือกโลก และหินที่มีอลูมินาเป็นองค์ประกอบอีกหลายชนิดมาใช้ในทางอุตสาหกรรมเซรามิกมากถึง 70% ของปริมาตรรวม สารผสมของฟริต (frit) และ แก้ว จะมีสารประกอบหลายตัวผสมกันอยู่ เช่น เฟลด์สปาร์ เคลย์ บะซอลท์ (basalts) เป็นต้น ในทางการค้าการเกิดและการสะสมตัวของสารประกอบเหล่านี้จะถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างมากมาย เช่น เป็นวัตถุดิบในการผลิตเครื่องปั้นดินเผา และผลิตภัณฑ์เซรามิกสมัยใหม่ (modern ceramic) สำหรับฟริตและแก้ววัตถุดิบที่เป็นแหล่งอลูมินาส่วนใหญ่จะเป็น เคลย์ หรือ เฟลด์สปาร์ อลูมินาที่อยู่ในรูปของอลูมินาไฮเดรต (hydrated alumina,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) หรือ แคลไซน์ อลูมินา (calcined alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) จะถูกเลือกนำมาใช้ค่อนข้างมาก เนื่องจากเป็นอลูมินาที่มีความบริสุทธิ์สูง

### 1.1.1 สมบัติของอลูมินา<sup>3,4</sup>

สมบัติที่ทำให้อลูมินาถูกนำมาใช้เป็นวัสดุที่มีความสำคัญมากที่สุดตัวหนึ่งในทางอุตสาหกรรมก็คือ มีจุดหลอมเหลวสูง มีความต้านทานต่อสารเคมี มีสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเชิงกล จากเหตุผลเหล่านี้ จึงถูกใช้เป็นส่วนประกอบของวัสดุทนความร้อน (refractory component) ปลั๊กที่ทนต่อประกายไฟ (spark plugs) และวัสดุรองรับ (substrates) ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ นอกจากนี้ในปัจจุบันยังได้มีการนำมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่มีรูพรุนและโปร่งใส ทำให้สามารถสร้างอุปกรณ์ทางแสงที่มีลักษณะพิเศษได้

ในการใช้งานเหล่านี้ อลูมินาจะถูกใช้ในรูปแบบที่มีการหลอมเหลวมาแล้ว และใช้เป็นสารตัวเติม (additive) ในวัสดุอื่น ส่วนใหญ่จะเป็นพวกผลิตภัณฑ์เนื้อขาว (whiteware body) อย่างไรก็ตามจุดที่น่าสนใจของการใช้เป็นสารตัวเติม คืออาจใช้ทั้งหมดหรือใช้เป็นบางส่วนแทนซิลิกา เนื่องจากอลูมินามีความแข็งแรงสูงและไม่มีความเป็นผลึก แต่สามารถทำให้เกิดเป็นรูปแบบที่เป็นผลึกได้ ซึ่งรูปแบบที่สามารถที่จะมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงได้นั้น จะต้องอยู่ในรูปของแอลฟาอลูมินา ( $\alpha$ -alumina) แอลฟาอลูมินาที่บริสุทธิ์จะให้ผลดีที่สุดในการใช้งานกับผลิตภัณฑ์เนื้อขาว แต่เนื่องจากเหตุผลทางด้านเศรษฐศาสตร์ จึงได้มีการเลือกใช้รูปแบบของอลูมินาที่เป็นไฮดรอกไซด์อลูมินา ซึ่งสามารถพบได้ง่ายในบอกไซต์ (bauxites) และวัตถุดิบตัวอื่นๆ ซึ่งมีการใช้กันอย่างแพร่หลาย

แอลฟาอลูมินามีความแข็งแรงมากโดยจะมีค่าโมดูลัสของยัง (Young modulus) เท่ากับ  $2.8 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$  เมื่อเทียบกับฟรินท์ (flint) ซึ่งเป็นรูปแบบหนึ่งของซิลิกา (ซิลิกาที่มีรูปผลึกเล็กมาก) ที่มีค่าโมดูลัสของยัง  $6.0 \times 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$  แอลฟาอลูมินาจะมีความแข็งแรงมากขึ้นอีกถ้าอลูมินาสามารถเกิดผลึกร่วมกับซิลิกา ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่จะได้ผลิตภัณฑ์เนื้อขาวที่มีความแข็งแรงมากขึ้นเป็น 2 เท่า เมื่อผสมอลูมินาเข้าไป 30 - 35 % ความแข็งแรงที่เพิ่มขึ้นนี้จะมีความสำคัญในการผลิต วัสดุกระเบื้องที่เป็นอุปกรณ์ทางไฟฟ้า (electrical porcelain) จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความแข็งแรงเป็นพิเศษในผลิตภัณฑ์ที่เป็นภาชนะบนโต๊ะอาหาร (tableware) โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้งานเชิงกลที่มีความรุนแรงมากๆ

แต่วัสดุประเภทนี้ก็ยังมีความเสี่ยงบางประการ คือ วัสดุที่ได้จะมีน้ำหนักค่อนข้างมากและราคาสูงกว่าในกรณีที่อยู่ในรูปแบบที่ไม่มีซิลิกาผสมอยู่ นอกจากนี้สีของวัสดุที่ได้อาจจะไม่ใช่สีขาวเสมอไปและมีการขยายตัวทางความร้อนต่ำ หากต้องการวัสดุที่มีการขยายตัวดีเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิจะต้องมีส่วนผสมของซิลิกาอยู่ด้วย อลูมินามีค่าความถ่วงจำเพาะ 3.95 ซึ่งมีค่าน้ำหนักค่อนข้างมากเมื่อเทียบกับวัสดุตัวอื่นที่มีค่าอยู่ในช่วง 2.5 เช่น ถ้าเติมอลูมินาเข้าไป 35% จะทำให้น้ำหนักโดยรวมของวัสดุเพิ่มขึ้น 20% การเพิ่มปริมาณของอลูมินาจะมีผลทำให้ผลิตภัณฑ์มีความ

แข็งแรงมากขึ้น รวมทั้งน้ำหนักก็จะเพิ่มมากขึ้นด้วย เพราะฉะนั้นจึงต้องมีการเลือกความเหมาะสมระหว่างความแข็งแรงกับน้ำหนักที่เพิ่มมากขึ้น

อลูมินา เป็นวัตถุดิบที่มีสมบัติเป็นกลาง มีสูตรทางเคมีคือ  $Al_2O_3$  ได้จากการเผา  $Al(OH)_3$  และเป็นสารที่มีความบริสุทธิ์สูง อลูมินาเป็นสารที่มีสมบัติทางกายภาพที่เหมาะสมต่อการกระจายตัว (dispersion) ในเคลือบทางเซรามิก (ceramic glaze) คือ มีความเหนียว ทำให้เกิดการยึดเกาะที่ดีและมีปฏิกิริยาที่ว่องไวในระยะเริ่มแรกการหลอมละลาย ถ้าใช้อลูมินาจำนวนมากเกินไปจะทำให้เคลือบด้าน ดังนั้นจึงเป็นสิ่งที่ส่งเสริมให้เกิดเคลือบด้าน นอกจากนี้สมบัติข้างต้นแล้ว อลูมินายังเป็นตัวที่แสดงให้เห็นความแตกต่างอย่างเด่นชัดระหว่างแก้วกับเคลือบ กล่าวคือ อลูมินาเป็นสารทำให้น้ำเคลือบมีความหนืดสูง เป็นตัวขลอหรือขัดขวางการเกิดโครงสร้างผลึกใหญ่ๆ ในเคลือบที่มีความมันวาว อลูมินาทำหน้าที่ควบคุมการไหลตัวของน้ำเคลือบให้เป็นไปอย่างคงที่สม่ำเสมอ ทำให้น้ำเคลือบควบคุมผิวผลิตภัณฑ์ได้ทั่วถึง และไม่ไหลมารวมอยู่ที่ส่วนล่างของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด นอกจากนั้นปริมาณของอลูมินาในเคลือบยังมีผลต่อความทนไฟ และจุดหลอมเหลวของเคลือบด้วย คือ ในเคลือบไฟต่ำควรมีอลูมินาในปริมาณต่ำ

ตัวอย่างของเคลือบไฟต่ำ เช่น เคลือบตะกั่ว มีสัดส่วนของสมมูลโมเลกุล (molecular equivalent) ดังนี้

0.8 PbO      0.2  $K_2O$       0.2  $SiO_2$       0.1  $Al_2O_3$

จากสูตรจะเห็นว่า ในเคลือบชนิดนี้จะมีอลูมินาเพียง 0.1 สมมูลโมเลกุล หรือคิดเป็น 1 : 12 เมื่อเทียบกับสารประกอบอื่นในเคลือบ ส่วนในเคลือบไฟสูงจะมีสัดส่วนอลูมินามากกว่า ตัวอย่างเคลือบไฟสูง เช่น เคลือบพอร์ซเลน (porcelain glaze) มีสัดส่วนของสมมูลโมเลกุลเป็นดังนี้

0.3 KNaO      0.7 CaO      7.2  $SiO_2$       0.9  $Al_2O_3$

นอกจากที่กล่าวมาข้างต้นแล้ว อลูมินา ( $Al_2O_3$ ) ยังมีผลต่อเคลือบดังต่อไปนี้ คือ ช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้กับเคลือบ ใช้แก้ปัญหากการเกิดรานของเคลือบ และใช้บอกชนิดของเคลือบ โดยดูที่อัตราส่วนของอลูมินา ( $Al_2O_3$ ) : ซิลิกา ( $SiO_2$ ) เช่น

$Al_2O_3 : SiO_2$

1 : 2.5 - 5

1 : 7 - 12

1 : 15 - 20

ชนิดของเคลือบ

เคลือบด้าน (opaque glaze)

เคลือบใส (clear glaze)

เคลือบผลึก (crystalline glaze)

ในกรณีของเคลือบที่มีสัดส่วนของเคลือบเป็นดังนี้



จะเห็นว่า สัดส่วนของ  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  เป็น 1 : 7 ฉะนั้นสรุปได้ว่าเป็นเคลือบใส

นอกจากนี้อลูมินายังมีอิทธิพลต่อสีในเคลือบ เช่น สีของโคบอลต์ออกไซด์ ( $\text{CoO}$ ) ที่มีอลูมินาผสมอยู่ด้วยซึ่งปกติจะให้สีน้ำเงินอมฟ้า แต่ถ้าใช้ในเคลือบที่ไม่มีอลูมิเนียมออกไซด์อาจจะได้สีชมพู (rose pink) เป็นต้น อลูมินาบริสุทธิ์จะหลอมละลายที่อุณหภูมิประมาณ  $2050^\circ\text{C}$

### 1.1.2 แหล่งของอลูมินา

นอกจากการค้นพบอลูมินาตามแหล่งสินแร่ชนิดต่างๆแล้ว ยังพบสารประกอบที่มีอลูมินาชนิดอื่น ได้แก่

#### ก. อลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (aluminium hydrate)

สูตรทางเคมี คือ  $\text{Al}(\text{OH})_3$  เมื่อผ่านการเผา (calcine) แล้วจะได้อลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) สารประกอบทั้งสองรูปนี้มีความบริสุทธิ์สูง แต่นิยมใช้ในรูปของอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์มากกว่า เพราะมีสมบัติทำให้เคลือบลอยตัวได้ดีและการเกาะติดผิววัสดุก็ดีด้วย แต่อาจทำให้เกิดผิวเคลือบที่บวมหรือเป็นเคลือบด้านได้

#### ข. หินฟันม้า (feldspar)

สูตรทางเคมี คือ  $\text{KNaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  แบ่งได้เป็นสองประเภทดังนี้

โซดาเฟลด์สปาร์ หรืออัลไบต์ (soda feldspar or albite)

มีสูตรทางเคมี คือ  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  เป็นหินฟันม้าที่มีสารประกอบส่วนใหญ่เป็นโซเดียมอลูมิเนียมซิลิเกต (sodium aluminium silicate) และอาจจะมีสารประกอบของโพแทสเซียมปะปนอยู่ด้วย หินฟันม้าชนิดนี้เหมาะสำหรับใช้ผสมน้ำเคลือบ เป็นตัวช่วยหลอมละลาย นิยมเรียกว่า ฟลักซ์ (flux) สำหรับเคลือบไฟสูง ไม่ละลายน้ำ ราคาถูก มีส่วนประกอบทางเคมีตามทฤษฎีดังนี้

ซิลิกา (silica)	68.7 %
อลูมินา (alumina)	19.5 %
โซดา (soda)	11.8 %

#### โพแทสเซียมเฟลด์สปาร์ (potash feldspar)

มีสูตรทางเคมีคือ  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  หรือออร์โทเคลส (orthoclase) หรือไมโครไคลน์ (microcline) มักอยู่ในรูปของผลึก เป็นหินฟันม้าที่มีสารประกอบส่วนใหญ่เป็นโพแทสเซียมอลูมิเนียมซิลิเกต (potassium aluminium silicate) อาจจะมีสารประกอบของโซเดียมหรือแคลเซียมปะปนอยู่ด้วย หินฟันม้าชนิดนี้มีจุดหลอมเหลวประมาณ  $1200\text{-}1250^\circ\text{C}$  ใช้ผสมได้ทั้งในเคลือบ

และเนื้อดินปั้น ส่วนสมบัติอื่นๆจะ คล้ายกับ โซดาเฟลด์สปาร์ มีส่วนประกอบทางเคมีตามทฤษฎีมีดังนี้

ซิลิกา (silica)	65.7 %
อลูมินา (alumina)	18.4 %
โพแทสเซียม (potassium)	16.9 %

#### ก. ดิน (Clay)

สูตรทางเคมี คือ  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  ดินเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในน้ำเคลือบ เพราะสามารถช่วยให้น้ำเคลือบลอยตัวไม่ตกตะกอนได้ง่าย ช่วยให้น้ำเคลือบเกาะติดผิวผลิตภัณฑ์ได้ดี คือเป็นตัวช่วยยึดเกาะ (binder) ช่วยควบคุมการหดตัวของน้ำเคลือบบนผลิตภัณฑ์ที่ยังไม่ได้เผา และเป็นวัตถุดิบที่เป็นแหล่ง  $Al_2O_3$  และ  $SiO_2$  แก่น้ำเคลือบ

ในการทำเคลือบใส หรือเคลือบสีขาว ควรจะมีปริมาณของเหล็กออกไซด์ และไททานเนียมออกไซด์น้อยที่สุด เพราะถ้ามีสารสองตัวนี้จะทำให้เคลือบหม่น ฉะนั้นจะใช้ดินขาวหรือดินเคโอลิน (kaolin) ในการทำน้ำเคลือบ ปริมาณของดินที่ใช้ในน้ำเคลือบจะอยู่ระหว่าง 0.05 - 0.15 สมมูลโมเลกุล

#### ง. ไครโอไลต์ (cryolite)

สูตรทางเคมี คือ  $Na_3AlF_6$  นิยมใช้เป็นฟลักซ์ ส่วนมากใช้ในเคลือบพอร์ซเลน นอกจากนั้นยังทำให้เกิดความทึบในเคลือบ (opaque) ด้วย นิยมใช้ในอุตสาหกรรมโลหะเคลือบ (enamels) และแก้ว (glass) ใช้ในเคลือบเซรามิกน้อยมาก

#### จ. เบนทอนิต์ (bentonite)

สูตรทางเคมี คือ  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 9H_2O$  ใช้ผสมในเคลือบเพียงเล็กน้อย ประมาณ 3% จะเพิ่มความแข็งแรงให้กับผิวเคลือบ และช่วยให้เกิดการตกตะกอนของน้ำเคลือบช้าลง สมบัติที่ดีอีกข้อหนึ่งก็คือเป็นตัวเพิ่มความเหนียว (plasticizer) ในเนื้อดินปั้นได้ดีกว่าดินดำ (ball clay) ถึง 5 เท่า

### 1.1.3 การผลิตอลูมินา<sup>5</sup>

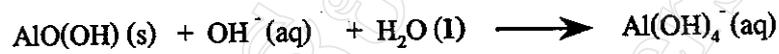
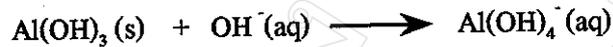
อลูมินามีการใช้กันอย่างกว้างขวางมากที่สุด ในบรรดาวัตถุดิบทางอนินทรีย์ที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมเซรามิก เนื่องจากมีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน (ตาราง 1.1)

ตาราง 1.1 องค์ประกอบและประเภทของผลิตภัณฑ์ทางเซรามิก

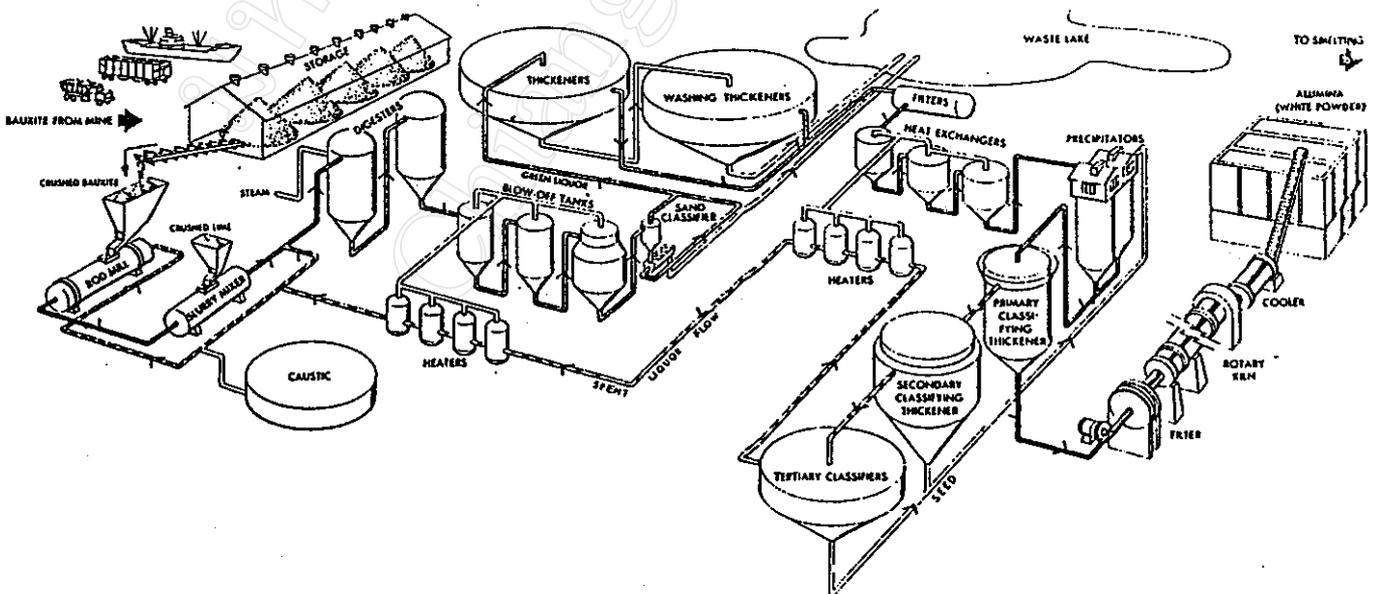
Function	Class	Nominal Composition*
Electrical	Insulation	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, porcelain
	Ferroelectrics	BaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub>
	Piezoelectric	PbZr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>
	Fast ion conduction	$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , doped ZrO <sub>2</sub>
	Superconductors	Ba <sub>2</sub> YCu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>
Magnetic	Soft ferrite	Mn <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.6</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Hard ferrite	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> , SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
Nuclear	Fuel	UO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> -PuO <sub>2</sub>
	Cladding/shielding	SiC, B <sub>4</sub> C
Optical	Transparent envelope	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Light memory	doped PbZr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>
	Colors	doped ZrSiO <sub>4</sub> , doped ZrO <sub>2</sub> , doped Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mechanical	Structural refractory	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
	Wear resistance	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , toughened Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Cutting	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , TiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SIALON
	Abrasive	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, toughened Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SIALON
	Construction	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , porcelain
Thermal	Insulation	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> , SiO <sub>2</sub>
Chemical	Radiator	ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>
	Gas sensor	ZnO, ZrO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Catalyst carrier	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Electrodes	TiO <sub>2</sub> , TiB <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , ZnO
	Filters	SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Biological	Coatings	NaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
	Structural prostheses	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , porcelain
Aesthetic	Cements	CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
	Pottery, artware	Whiteware, porcelain
	Tile, concrete	Whiteware, CaO-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O

และมีการผลิตออกมาอย่างมากมายในรูปของอลูมิเนียมออกไซด์ โดยผ่านกระบวนการของเบเยอร์ (bayer process) ในการผลิต ซึ่งหลักการของ bayer process จะเริ่มจากการย่อยสลายแร่บอกไซต์ โดยใช้ NaOH ที่อุณหภูมิและความดันสูง จากนั้นผ่านขั้นตอนของการทำใส (clarification) การตกตะกอน (precipitation) และการเผา (calcination) ผ่านขั้นตอนการทำให้

แตกเป็นชิ้นเล็กๆ (crushing) การบด (milling) และ การคัดขนาด (sizing) ดังรูป 1.1 ในระหว่างขั้นตอนของการย่อยสลายแร่บอกไซต์ ที่มีทั้งสารประกอบอลูมิเนียมออกไซด์ และสารประกอบของโลหะออกไซด์ชนิดต่าง ๆ อลูมิเนียมออกไซด์ส่วนใหญ่จะละลายไปเป็นสารละลายไฮดรอกไซด์ เพื่อเปลี่ยนสารประกอบอลูมินาให้อยู่ในรูปของสารละลาย ซึ่งขั้นตอนของการย่อยสลายแร่บอกไซต์ เป็นดังสมการ



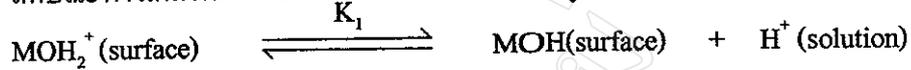
ดังนั้นสารประกอบโลหะออกไซด์ที่ไม่ละลาย เช่น เหล็กออกไซด์ ซิลิกอนออกไซด์ และไททาเนียมออกไซด์ ก็จะเกิดการตกตะกอนและสามารถกรองออกได้หลังจากทิ้งให้เย็น สารละลายไฮดรอกไซด์ที่ถูกกรองตะกอนออกแล้วก็จะตกผลึก กลายเป็นอนุภาคของอลูมินาอีกครั้ง แต่มีความบริสุทธิ์มากขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์จะอยู่ในสถานะที่เสถียร ระยะเวลาในการกวนและอุณหภูมิจะถูกควบคุมอย่างระมัดระวัง เพื่อให้ได้การตกตะกอนที่สมบูรณ์มีขนาดของอนุภาคคงที่ อนุภาคของอลูมินาที่ได้จะถูกแบ่งเป็นประเภท และถูกล้างเพื่อลดปริมาณของไฮดรอกไซด์ ขั้นตอนต่อไปคือการนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1 100 - 1 200 °C จะได้ แคลไซน์อลูมินา หลังจากนั้นนำไปคัดขนาด แต่หากนำไปเผาที่ 1 650 °C จะได้ ทาบิวลาร์อลูมินา (tabular alumina)



รูป 1.1 กระบวนการผลิตอลูมินาจากแร่บอกไซต์โดยกระบวนการเบเยอร์ (bayer process)

### 1.1.4 ปฏิกิริยาเคมีของออกไซด์ในตัวกลางที่เป็นน้ำ

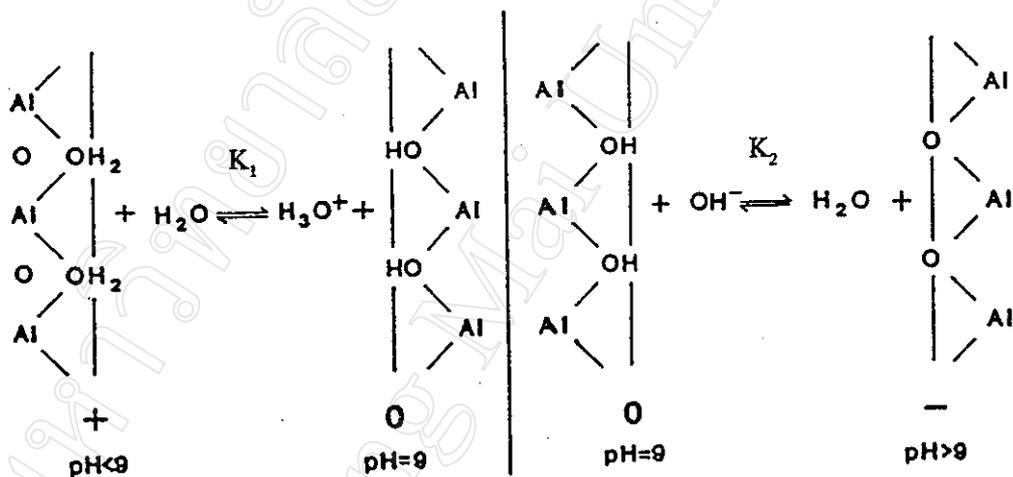
ลักษณะทางเคมีพื้นผิวของโลหะออกไซด์ เมื่ออยู่ในน้ำจะเกิดสมดุลดังนี้



และ



เมื่อ  $K_1$  และ  $K_2$  เป็นค่าคงที่สมดุล และ M เป็นไอออนของโลหะที่ผิว เช่น  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  โดยที่ไอออนของโลหะเหล่านี้สามารถเกิดพันธะกับไอออนของออกซิเจนได้ ในกรณีออกไซด์ของอลูมิเนียมที่ถูกล้อมรอบด้วยน้ำ หรือไฮดรอกไซด์สามารถที่จะแสดงสภาพประจุทางไฟฟ้า (electronic charge) ได้ ในสารละลายที่มีสภาพกรด-เบส ดังรูป 1.2



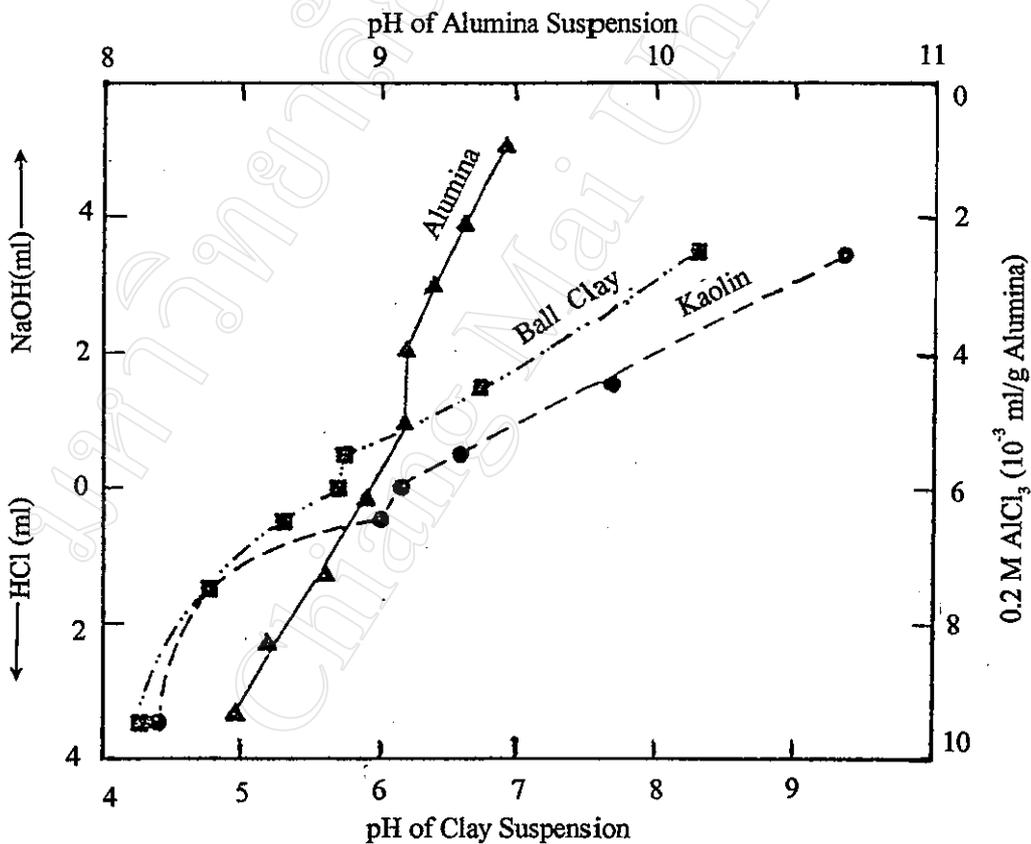
รูป 1.2 ปฏิกิริยาของผิวอลูมินาที่เป็นไฮดรอกไซด์กับ  $\text{H}_3\text{O}^+$  และ  $\text{OH}^-$

โดยที่ pH ที่ทำให้ประจุรวมที่ผิวเป็นศูนย์ เรียกว่า IEP (isoelectric point) ที่อาจเขียนได้ในเทอมของค่า pK ของปฏิกิริยาดังนี้

$$\text{IEP} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2}$$

จุด IEP นี้สามารถบอกลักษณะความเป็นกรดเบสที่ผิวได้ เมื่อสารละลายมีค่า pH มากกว่าค่า pH ที่จุด IEP แสดงว่าที่ผิวของอนุภาคจะมีประจุลบมากกว่าบวก แต่ถ้า pH ของสารละลายมีค่าน้อยกว่าค่า pH ที่จุด IEP แสดงว่าที่ผิวของอนุภาคจะมีสภาพเป็นประจุบวก ดังรูป 1.2

จุด IEP ของสารแขวนลอยอลูมินา คือ pH 9 ดังนั้น ถ้าปรับค่า pH ของสารแขวนลอยให้มี pH น้อยกว่า 9 ประจุที่ผิวของอนุภาคอลูมินาจะมีความเป็นบวกมากกว่าลบ แต่ถ้าปรับค่า pH ให้มีค่ามากกว่า 9 ประจุที่ผิวของอนุภาคอลูมินาจะมีความเป็นลบมากกว่าบวก ประจุที่ผิวของส่วนที่เป็นไฮดรอกไซด์ของอนุภาคออกไซด์ที่กระจายตัวอยู่ในน้ำ สามารถหาได้โดยการไทเทรตด้วยสารละลายกรด-เบสดังแสดงในรูป 1.3 การเติม  $H_3O^+$  เข้าไปจะไปลดค่า pH และเป็นสาเหตุให้ประจุที่ผิวเป็นกลาง เมื่อเพิ่มความเป็นบวกมากขึ้นผิวของอนุภาคจะถูกโปรโทเนต (protonated) ให้กลายเป็นสภาพบวกที่ผิว ส่วนการเติม  $OH^-$  จะเป็นตัวไปดึง  $H^+$  ออกจากผิวทำให้ประจุที่ผิวกลายเป็นลบ เมื่อ pH มีค่ามากกว่าจุด IEP การประมาณค่า IEP ของวัสดุคิบทางเซรามิกหลายชนิด ดังตาราง 1.2



รูป 1.3 กราฟการไทเทรตสารแขวนลอยอลูมินา (■) เกาลิน (▲) และบอลเคลย์ (●) ด้วยสารละลายกรด-เบส

ตาราง 1.2 ค่า IEP (Isoelectric point) ของวัสดุคิบบชนิดต่างๆ ทางเซรามิก

Material	Nominal Composition	IEP
Quartz	SiO <sub>2</sub>	2
Soda lime silica glass	1.00Na <sub>2</sub> O · 0.58CaO · 3.70SiO <sub>2</sub>	2-3
Potassium feldspar	K <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6SiO <sub>2</sub>	3-5
Zirconia	ZrO <sub>2</sub>	4-6
Apatite	10CaO · 6PO <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	4-6
Tin oxide	SnO <sub>2</sub>	4-5
Titania	TiO <sub>2</sub>	4-6
Kaolin (edges)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	5-7
Mullite	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub>	6-8
Chromium oxide	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6-7
Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-9
Zinc oxide	ZnO	9
Alumina (Bayer process)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-9
Calcium carbonate	CaCO <sub>3</sub>	9-10
Magnesia	MgO	12

## 1.2 เคลือบทางเซรามิก (ceramic glaze) <sup>4, 6-7</sup>

เคลือบ คือวัสดุที่มีลักษณะเหมือนแก้ว ฉาบบางๆ อย่างต่อเนื่องบนผิวผลิตภัณฑ์เซรามิกที่ขึ้นรูปเป็นภาชนะรูปทรงต่างๆ ซึ่งเกิดขึ้นโดยการที่ส่วนผสมของสารประกอบซิลิเกตหลอมเหลวและยึดติดแน่นอยู่บนผิวผลิตภัณฑ์เซรามิก ส่วนประกอบของเคลือบคือสารประกอบของซิลิเกต (Silicate) ผสมกับสารประกอบอย่างอื่นที่เป็น ฟลักซ์ อาจจะมีออกไซด์ของโลหะผสมลงไปด้วย เพื่อทำให้เกิดสีและทึบในการเคลือบ วัสดุคิบบที่เป็นน้ำยาเคลือบถูกบดจนละเอียดมากกว่าดินหลายเท่า ก่อนนำมาเคลือบบนผิวดินเผาเป็นชั้นหนา 1-1.5 mm เมื่อเคลือบแล้วต้องทิ้งให้ผลิตภัณฑ์แห้ง เช็ดผลิตภัณฑ์ให้สะอาดก่อนนำเข้าเตาเผา ผลิตภัณฑ์ที่เคลือบแล้วโดนเผาผ่านความร้อนที่อุณหภูมิสูง วัสดุคิบบที่เป็นแก้วในเคลือบเมื่อถึงจุดหลอมละลาย ชั้นของเคลือบบนผิวดินจะกลายเป็นแก้ว มันาวติดอยู่กับผิวดิน โดยไม่ไหลนองไปกองรวมอยู่บนพื้นเตาขณะหลอมตัว เนื่องจากขนาดของอนุภาคของวัสดุคิบบในเคลือบมีขนาดพอเหมาะ นอกจากนี้ในส่วนผสมของเคลือบมีดินอยู่ด้วย ซึ่งช่วยให้การชำระล้างเป็นไปด้วยความสะดวก เนื่องจากเคลือบมีสมบัติลื่นมือ ผิวเรียบเป็นมันาวสามารถทำความสะอาดได้ง่ายกว่าผิวดินที่มีลักษณะค่อนข้างหยาบ

### 1.2.1 วัตถุประสงค์ของการเคลือบ

สำหรับวัตถุประสงค์ของการเคลือบผลิตภัณฑ์คือ เพื่อป้องกันการเกิดรอยบนผิว การซึมผ่านของของเหลวหรือด้วยความมุงหมายเพื่อให้เกิดความสวยงาม เคลือบมีธรรมชาติเป็นแก้วทั้งสมบัติทางฟิสิกส์และเคมี มีความแข็ง ไม่ละลายหรือละลายในสารเคมีได้น้อยมาก ยกเว้นกรดไฮโดรฟลูออริกและด่างแก่ ไม่ยอมให้ของไหลซึมผ่านเหมือนแก้วทั้งหลาย เคลือบไม่มีส่วน

ประกอบทางเคมีที่แน่นอน เป็นของผสมที่ซับซ้อน เคลือบมักจะมี ความมั่นคงมากบ้างน้อยบ้าง โดยปกติแล้วผิวเคลือบจะมีการสะท้อนแสงและความเป็นมันวาวดีมาก แต่เคลือบด้านความมันวาวที่ผิวจะค่อยลดลงตามความด้านของผิวเคลือบที่เพิ่มขึ้น

โครงสร้างของแก้วและเคลือบใสไม่มีผลึกปรากฏให้เห็น ยกเว้นเคลือบด้าน เคลือบด้านจะมีผลึกเล็กๆ เป็นจำนวนมากมาปะปนอยู่ และมีเคลือบหลายชนิดซึ่งมีผลึกขนาดใหญ่ผลึกเดี่ยวก็มี ซึ่งลักษณะของเคลือบเหล่านี้สามารถแยกเป็นเคลือบชนิดต่างๆ ได้ง่ายขึ้น

เคลือบอาจจะมีสีหรือไม่มี อาจโปร่งแสง โปร่งใส หรือทึบแสงก็ได้ ไม่ว่าเคลือบจะมีรูปร่างลักษณะอย่างไร การเคลือบบนผลิตภัณฑ์เซรามิกก็เพื่อวัตถุประสงค์อย่างใดอย่างหนึ่งหรือหลายอย่าง ซึ่งพอจะรวบรวมเป็นข้อได้ดังนี้

ก. ป้องกันการซึมผ่านของแก๊สและน้ำ คือ เมื่อน้ำหรือแก๊สซึมผ่านเข้าไปในเนื้อของผลิตภัณฑ์ย่อมทำให้ผลิตภัณฑ์ขึ้น ซึ่งอาจทำให้เกิดเชื้อราและตะไคร้ขึ้นได้ โดยเฉพาะภาชนะใส่อาหารจำเป็นต้องเคลือบอย่างยิ่ง

ข. ให้มีความแข็งแรงทนต่อการกัดกร่อนต่างๆ คือ ภาชนะบางชนิดที่ผลิตขึ้นเพื่อที่จะใส่หรือบรรจุสิ่งของที่มีสมบัติเป็นกรดหรือด่าง เช่น น้ำส้ม กระเทียมดอง เกลือ ฯลฯ ควรจะมีการเคลือบผิว เพื่อป้องกันการกัดกร่อนภาชนะของพวกกรดหรือด่าง

ค. เพื่อให้เกิดความสวยงามน่าใช้ ผลิตภัณฑ์บางชนิดเมื่อเคลือบแล้วจะมีความสวยงามและน่าใช้ยิ่งขึ้น เช่น ซ้อนดินเผา แก้วน้ำ ถ้วยกาแฟ ที่เขียนรูป ภาชนะใส่อาหารที่เคลือบย่อมมีความสวยงามและน่าใช้มากกว่าที่ไม่ได้เคลือบ

ง. เพื่อป้องกันไม่ให้สกปรกง่ายและสะดวกในการทำความสะดวก ภาชนะบางชนิดจำเป็นต้องเคลือบ เช่น โถส้วม อ่างล้างหน้า ตลอดจนภาชนะใส่อาหารเหล่านี้ต้องทำความสะอาดอยู่เป็นประจำทุกวัน ถ้าเราไม่เคลือบจะทำความสะอาดยากและไม่หมดจด เพราะพื้นผิวผลิตภัณฑ์ไม่เรียบเท่าผลิตภัณฑ์ที่เคลือบ

จ. เพื่อให้เกิดความทนทานต่อการกระแทกเสียดสีได้ดี คือ ผลิตภัณฑ์ที่มีการเคลือบผิวก็เหมือนการเพิ่มเกราะป้องกันไว้อีกชั้นหนึ่ง

ฉ. ทำให้เกิดสมบัติเฉพาะบางอย่าง เช่น สมบัติทางต้านไฟฟ้า แสงและทางเคมี เป็นต้น วัตถุประสงค์ที่ใช้ในทางเซรามิกนั้นมีมากมายหลายชนิด ส่วนมากเป็นสารประกอบที่ซับซ้อน และมักมีสิ่งสกปรกเจือปนนอกเหนือจากส่วนประกอบหลัก มีจำนวนน้อยที่จะเป็นออกไซด์ที่บริสุทธิ์ ดังนั้น ในการทำน้ำเคลือบที่มากกว่าหนึ่งครั้ง โดยใช้วัตถุดิบอย่างเดียวกัน จำนวนเท่ากัน แต่ชื่อที่แหล่งต่างกัน อาจได้สีเคลือบที่แตกต่างกันได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับแหล่งกำเนิดของสารนั้นๆ และกรรมวิธีในการผลิตด้วย

### 1.2.2 การเตรียมเคลือบ

การที่จะเตรียมน้ำเคลือบสูตรใดๆ สูตรนั้นควรจะได้รับการทดลองจนได้ผลดีมาก่อน เพื่อป้องกันการผิดพลาดที่อาจจะเกิดขึ้นได้ ทำให้สิ้นเปลืองวัสดุ ขั้นตอนการเตรียมน้ำเคลือบพอจะสรุปเป็นขั้นได้ดังนี้

ก. การชั่งส่วนผสม จะต้องให้ถูกต้องตรงตามสูตร

ข. การบดผสม ส่วนมากการบดก็เป็นการผสมไปในตัว ระยะเวลาในการบดนั้นจะขึ้นอยู่กับส่วนผสมหรือชนิดของน้ำเคลือบ

ค. การกรองน้ำเคลือบที่ผ่านการบดผสมเรียบร้อยแล้ว จะต้องผ่านการกรองด้วยตะแกรง (sive) เพื่อให้ได้ความละเอียดตามต้องการ

วัตถุดิบที่ใช้ในการเตรียมเคลือบมีมากมายหลายชนิด ซึ่งสามารถแบ่งตามสมบัติทางเคมีเป็น 3 กลุ่มดังนี้คือ

วัตถุดิบที่มีสมบัติเป็นด่าง (bases group) เป็นตัวช่วยลดอุณหภูมิในการหลอมละลาย (fluxing) ได้แก่ พวกละอองออกไซด์ (PbO) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) แบเรียมออกไซด์ (BaO) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) เป็นต้น

วัตถุดิบที่มีสมบัติเป็นกลาง (intermediates or naturals group) ทำหน้าที่เป็นวัสดุทนไฟ (refractory) และสารให้สี (colorants) ได้แก่ อลูมิเนียมออกไซด์ ( $Al_2O_3$ ) เหล็กออกไซด์ ( $Fe_2O_3$ ) โครเมียมออกไซด์ ( $Cr_2O_3$ ) เป็นต้น

วัตถุดิบที่มีสมบัติเป็นกรด (acids group) ทำหน้าที่เป็นตัวทำให้เกิดแก้ว (glass forming) และทำให้ทึบในเคลือบ (opacifier) ได้แก่ ซิลิกาออกไซด์ ( $SiO_2$ ) ดีบุกออกไซด์ ( $SnO_2$ ) ไททานเนียมออกไซด์ ( $TiO_2$ ) เป็นต้น

สภาพของน้ำเคลือบที่เหมาะสมแก่การใช้งาน เป็นผลมาจากสมบัติทางกายภาพที่ซับซ้อน ซึ่งทำให้น้ำเคลือบมีสมบัติที่เหมาะสมที่จะใช้ทำการชุบเคลือบผลิตภัณฑ์ ไม่ว่าจะใช้วิธีการชุบเคลือบแบบจุ่ม พ่น ระบายหรือด้วยวิธีการอื่นๆ

องค์ประกอบที่อาจแบ่งออกได้ 3 ประการ ที่มีอิทธิพลต่อสภาพของน้ำเคลือบ ได้แก่ ปริมาณและสมบัติเฉพาะของคอลลอยด์ที่กระจายตัวอยู่ในน้ำเคลือบ ปริมาณและสมบัติเฉพาะทางกายภาพของวัตถุที่ไม่ใช่คอลลอยด์ เช่น ขนาด รูปร่าง ความหนาแน่น และปริมาณน้ำ

การควบคุมสภาพที่เหมาะสมของน้ำเคลือบ อาจทำได้โดยอาศัยการเปรียบเทียบสมบัติของน้ำเคลือบในด้านต่างๆ ดังนี้ คือ การเปรียบเทียบความหนาแน่นหรือความถ่วงจำเพาะ การควบคุมอัตราการไหลของน้ำเคลือบหรือความหนืด การควบคุมความเป็นกรดด่าง การควบคุมอัตรา

การสะสมบนแผ่นแก้วและแผ่นเซรามิกที่ไม่เคลือบเมื่อจุ่มลงในเคลือบ อาจใช้หน่วยกรัมต่อตารางเซนติเมตร ส่วนวิธีการควบคุมที่ใช้สำหรับเปลี่ยนแปลงสมบัติของน้ำเคลือบทำได้ดังนี้ คือ การบด การอุ่นหรือการต้ม การหมัก การใช้สารประกอบอเล็กโทรไลต์

### 1.2.3 การไหลตัวของน้ำเคลือบ (rheology of ceramic glaze)

การจับตัวกันและการจมตัวของอนุภาคของวัสดุคิบในน้ำเคลือบจะเร็วหรือช้า ขึ้นอยู่กับการควบคุมปริมาณและสมบัติเฉพาะตัวของอเล็กโทรไลต์ที่มีอยู่เดิมหรือที่เติมลงไป ในสถานะที่มีส่วนส่งเสริมให้เกิดสารละลายในน้ำเคลือบ เช่น ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลาหลายชั่วโมง หลายวัน หลายสัปดาห์ การบดให้ละเอียดขึ้น การอุ่น การหมัก ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจากการกระทำของจุลินทรีย์และแสงแดด จะมีอิทธิพลต่อการพัฒนาของน้ำเคลือบ โดยปกติถ้ามีการจับตัวกันหรือจมตัวลงมากขึ้น ไม่ว่าจะโดยปริมาณและชนิดของดินหรือโดยผลของการเติมสารอเล็กโทรไลต์ จะทำให้การเคลื่อนตัวของน้ำเคลือบดีขึ้น

ความสามารถในการไหลตัวของน้ำเคลือบจะเพิ่มมากขึ้น เมื่อปริมาณน้ำเพิ่มมากขึ้นหรือโดยการเติมสารอเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม หรือใช้วิธีการอื่นๆ คือ ต้มหรืออุ่น การหมัก การบดให้ละเอียด มากกว่าเดิม การหมักจะให้น้ำเคลือบมีความเป็นด่างมากขึ้น ซึ่งเป็นการช่วยให้เกิดการจับตัวและจมตัวของอนุภาคของวัสดุคิบ และเป็นผลทำให้ความสามารถในการไหลตัวของน้ำเคลือบเปลี่ยนแปลงไป วัสดุคิบที่เป็นส่วนผสมของน้ำเคลือบจะแสดงออกตามสมบัติเฉพาะตัวเนื่องมาจากการเลือกใช้วัสดุคิบต่างๆ วิธีการเตรียมและแม้กระทั่งน้ำที่ใช้

กลไกของการรวมตัว (aggregation) การจมตัวลง (coagulation, flocculation) การกระจายตัว (dispersion) และการลอยตัว (floatation) หรือความเสถียรของอนุภาคของวัสดุคิบในน้ำเคลือบ เป็นกระบวนการพื้นฐานที่ถูกควบคุมโดยการดูดซับอนุภาคที่พื้นผิวของอนุภาคเล็กๆ ในน้ำเคลือบองค์ประกอบที่มีความว่องไวอย่างเห็นได้ชัด คือ ดิน คอลลอยด์บางชนิดเกิดจากอนุภาคละเอียดมากๆ ที่กระจายลอยตัวในของเหลว แต่ถ้าพิจารณา คอลลอยด์เหล่านี้ โดยถือว่าสมบัติการกระจายและการลอยตัว หรือการรวมตัวและจมตัวของคอลลอยด์เหล่านี้ เป็นเช่นเดียวกันกับดินต่างๆ การพิจารณาหาสาเหตุและการแก้ไขสามารถกระทำได้ง่ายขึ้น โดยอาจถือว่าดินต่างๆ เป็นอนุภาคคอลลอยด์ที่มีพื้นผิวว่องไว เพราะว่าถ้าพิจารณาโครงสร้างของดิน ประจุที่เกิดขึ้นที่ผิวดินเกิดจากประจุลบบนออกซิเจนอะตอมตัวสุดท้ายของอนุภาคซิลิเกต บางส่วนที่ไม่ได้ใช้ พฏิกิริยาเช่นนี้ทำให้ดินมีประจุลบ

ประจุลบทั้งหลายที่หลงเหลืออยู่บนผิวดินนี้ จะดูดเอาพวกไอออนบวกจากสารละลายรอบข้าง ไอออนบวกที่มีความสำคัญค่อนข้างมากต่อการรวมกันและจมตัวลง หรือต่อการกระจายตัว

และลอยตัวในน้ำเคลือบได้แก่  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  นอกจากนี้ก็มีไฮดรอกไซด์และกลุ่มโมเลกุลอื่นๆ ซึ่งมีความสำคัญเช่นกัน

เพื่อให้เข้าใจง่ายขึ้น เมื่อประจุบนไอออนที่ถูกดูดซับยังคงมีประจุหรือมีประจุอยู่มาก น้ำเคลือบก็จะยังคงเกิดการกระจายลอยตัวได้ดี แต่เมื่ออัตราการดูดซับเกิดมากขึ้นทำให้ไอออนที่ถูกดูดซับเป็นกลางจึงเกิดการรวมตัวและจมตัวลง

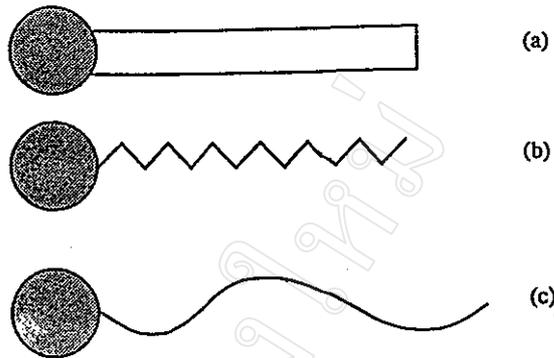
ความแรงของสนามไฟฟ้ารอบๆ ไอออนมีความสัมพันธ์กับอัตราส่วนระหว่างจำนวนประจุกับรัศมีของไอออน ฉะนั้นพวกไอออนที่มีขนาดใหญ่ เช่น  $Na^+$  จะมีสนามแม่เหล็กครอบตัวอ่อนมากจึงถูกดูดซับได้น้อยมากจะยังรักษาประจุไว้ได้มาก ถึงแม้ว่าจะอยู่ในสถานะที่ถูกดูดซับ ไอออนขนาดเล็กจะถูกดูดซับได้ดีกว่าไอออนขนาดใหญ่

ดังนั้นโดยทั่วไปพวกไอออนบวกหนึ่ง เช่น  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  เป็นตัวทำให้เกิดการกระจายลอยตัว ส่วนไอออนที่สนามแม่เหล็กแรง เช่น  $H^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  เป็นตัวทำให้เกิดการรวมตัวและจมตัวลง สำหรับไอออนลบมีผลทำให้เกิดการแตกตัวอย่างสมดุลในสารละลายเกลือของกรดแก่และไอออนบวก

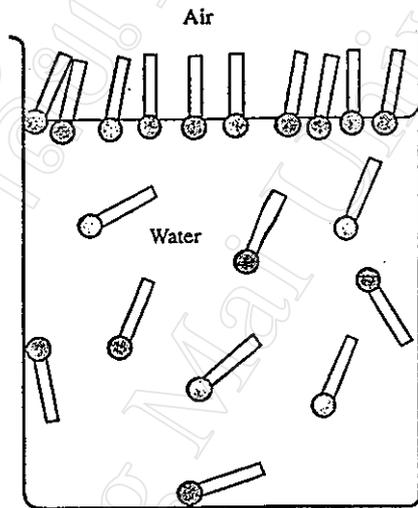
นอกจากนี้ อัลคาไลน์ก็อาจเป็นสาเหตุหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับความเสถียรของอนุภาคในน้ำเคลือบ ซึ่งจะเกิดในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่าง และเกิดได้ดีที่ pH มีค่าประมาณ 8 - 9 ในสารละลายต้องไม่มีไอออน  $+2$  หรือ  $+3$  มากเกินไป ตัวอย่างเช่น สารละลายที่ถูกทำให้มีฤทธิ์เป็นด่างด้วย  $Ca(OH)_2$  จะเกิดการรวมตัวและจมตัวได้ดีถึงแม้ว่าสารละลายจะมี pH สูง

### 1.3 สารลดแรงตึงผิว (surfactant) <sup>8</sup>

สารลดแรงตึงผิว หรือที่เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า surface active agent หรือเป็นสารเคมีที่รู้จักกันในทางเทคนิคว่า amphiphiles มาจากภาษากรีกทั้งสองคำ มีความหมายว่า ไม่นั่นแน่แน่นอนว่าชอบอะไร โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะประกอบด้วย 2 ส่วน ที่มีลักษณะแตกต่างกันมากๆ ส่วนแรกจะเป็นส่วนที่มีขั้วซึ่งจะมีประจุ เช่น หมู่ไฮดรอกซิล คาร์บอกซิล ซัลโฟเนต ซัลเฟต แอมโมเนียม อะมิโน และพอลิออกซีเอทริลีน และส่วนที่สอง เป็นส่วนที่ไม่มีขั้วซึ่งปกติจะเป็นไฮโดรคาร์บอนหรือฮาโลคาร์บอน เช่น หมู่เมทิล และหมู่เอทิล ดังแสดงในรูป 1.4 แต่ละส่วนจะมีสมบัติในการละลายที่ต่างกัน ทำให้โมเลกุลมีขีดจำกัดในการละลายในตัวทำละลาย และมีแนวโน้มที่จะสะสมตัวมากขึ้นที่ผิวของทั้งสองเฟส เมื่อส่วนที่มีขั้วสามารถจุ่มเข้าไปในส่วนที่มีขั้วมากกว่า และส่วนที่ไม่มีขั้วก็จะเกิดขึ้นในลักษณะเดียวกัน



รูป 1.4 โครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวที่มีความแตกต่างกันของส่วนหาง



รูป 1.5 โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวในสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำ ซึ่งโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะมาอยู่ที่ผิว

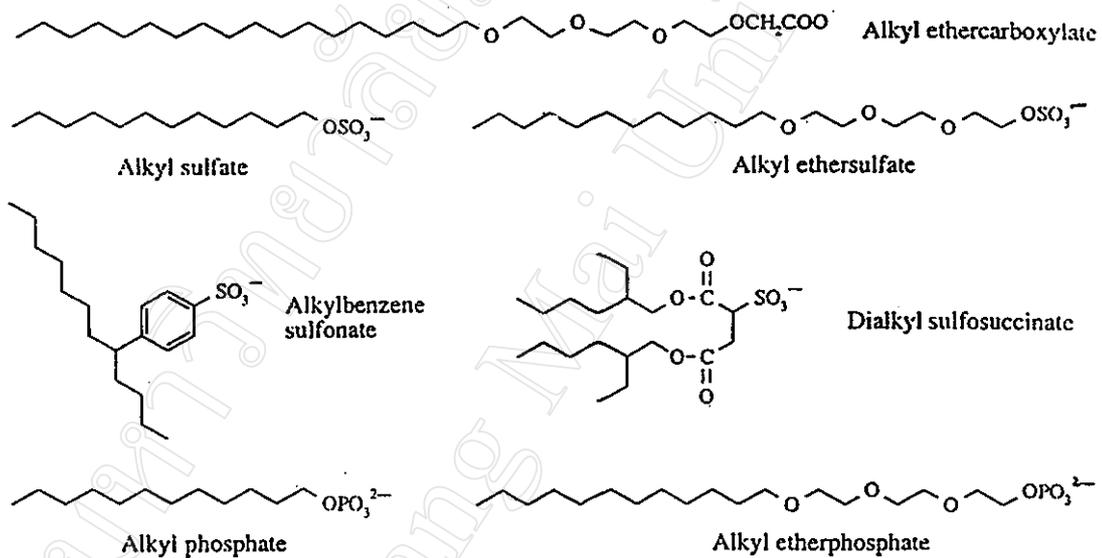
### 1.3.1 การแบ่งชนิดของสารลดแรงตึงผิว

การจำแนกชนิดของสารลดแรงตึงผิวจะแบ่งตามชนิดของประจุที่อยู่ในส่วนที่มีขั้ว สามารถแบ่งชนิดของสารลดแรงตึงผิวแบบง่ายๆ ดังนี้คือ พวกที่แตกตัวเป็นประจุบวก พวกที่แตกตัวให้ประจุลบ พวกที่ไม่เกิดการแตกตัว และพวกที่มีทั้งประจุบวก-ลบอยู่ในโมเลกุลเดียวกัน (zwitterionics) สารลดแรงตึงผิวที่แตกตัวได้ส่วนใหญ่จะเป็นพวกที่มีประจุ +1 แต่ก็มีบางตัวที่มีประจุ +2 สำหรับสารลดแรงตึงผิวที่แตกตัวให้ไอออนร่วม (counterion) ที่มาจับกับส่วนที่มีขั้วของสารลดแรงตึงผิว จะเป็นตัวที่สำคัญที่จะแสดงลักษณะทางกายภาพของสารลดแรงตึงผิวชนิดนั้นๆ สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุลบส่วนใหญ่จะมีโซเดียมเป็นไอออนร่วม แต่อาจจะเป็นไอออนบวกตัวอื่นๆ เช่น ลิเทียม โพแทสเซียม แคลเซียม และสารประกอบพวกเอมีน ซึ่งจะถูก

ใช้เป็นไอออนร่วมในกรณีพิเศษ ส่วนไอออนร่วมของสารลดแรงตึงผิวพวกที่มีประจุบวกก็จะเป็นไอออนที่มีประจุลบ เช่น สารพวกเฮไลด์ หรือพวกเมทริลซัลเฟต

### ก. สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ (anionic surfactants)

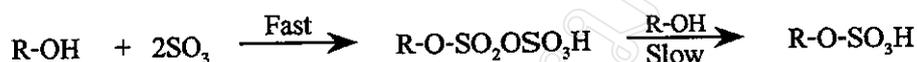
สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ จะมีหมู่ที่มีขั้วดังนี้คือ หมู่คาร์บอกซิเลต (carboxylate) ซัลเฟต (sulfate) ซัลโฟเนต (sulfonate) และฟอสเฟต (phosphate) สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้จะมีการใช้มากที่สุดในบรรดาสารลดแรงตึงผิวทุกชนิด เนื่องจากสามารถหาได้ง่ายและมีราคาต่ำ ตัวที่ใช้กันมากและสามารถละลายสิ่งสกปรกได้ดีจะมีหมู่ที่เป็นหมู่อัลคิลซึ่งมีจำนวนคาร์บอนอยู่ในช่วง 12 ถึง 18 ตัว ตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบแสดงไว้ในรูป 1.6



รูป 1.6 ตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ

การผลิตสารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีหมู่ซัลเฟตเป็นหมู่ที่มีขั้วนั้น ซัลเฟตแอลกอฮอล์และเอทริกซัลเฟตจะเป็นสารที่สำคัญในการผลิตสารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ ซึ่งแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นวัตถุดิบจะมีลักษณะเป็นเส้นตรงและที่มีกิ่งซึ่งมีคาร์บอน 8 ถึง 16 อะตอม ส่วนแอลกอฮอล์ที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงที่มีคาร์บอน 12 อะตอม สามารถเกิดไปเป็นโคเดซิลโมโนเอสเทอร์ของกรดซัลฟิวริก และหลังจากการทำให้เป็นกลางโดยใช้  $\text{NaOH}$  แล้วจะได้ โซเดียมโคเดซิลซัลเฟต (sodium dodecylsulfate, SDS) ซึ่งเป็นตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งแอลกอฮอล์และเอทริกซัลเฟตจะถูกใช้เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา ปกติแล้วจะใช้แอลกอฮอล์ที่มีออกซิเจน 2-3 หน่วย ส่วนกระบวนการที่เกิดคล้ายกับกระบวนการข้างต้น

การใช้ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ จะใช้ในการผลิตในระดับอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ ปฏิกิริยาจะเกิดผ่านตัวกลางที่เป็น ไพโรซัลเฟต (pyrosulfate)



โซเดียมโคเคิลซัลเฟต<sup>10</sup> เป็นเกลือโซเดียมของโคเคิลซัลเฟต หรือโซเดียมลอริลซัลเฟต (sodium lauryl sulfate, SLS) เป็นสารลดแรงตึงผิวประเภทที่มีประจุลบ มีสูตรทางเคมีคือ  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$  มีมวลโมเลกุลเท่ากับ  $288.38 \text{ g/mol}^{-1}$  และมี pH อยู่ในช่วง 7.0 - 9.0 สารลดแรงตึงผิวดังกล่าว สามารถนำไปใช้ในการผลิตโฟมและมีความเป็นพิษต่อผิวหนังและตา น้อย จึงนิยมใช้ในการนำไปผลิตเป็นน้ำยาล้างจานและแชมพูสระผม ลักษณะสำคัญของสารลดแรงตึงผิวชนิดนี้สรุปได้ดังนี้

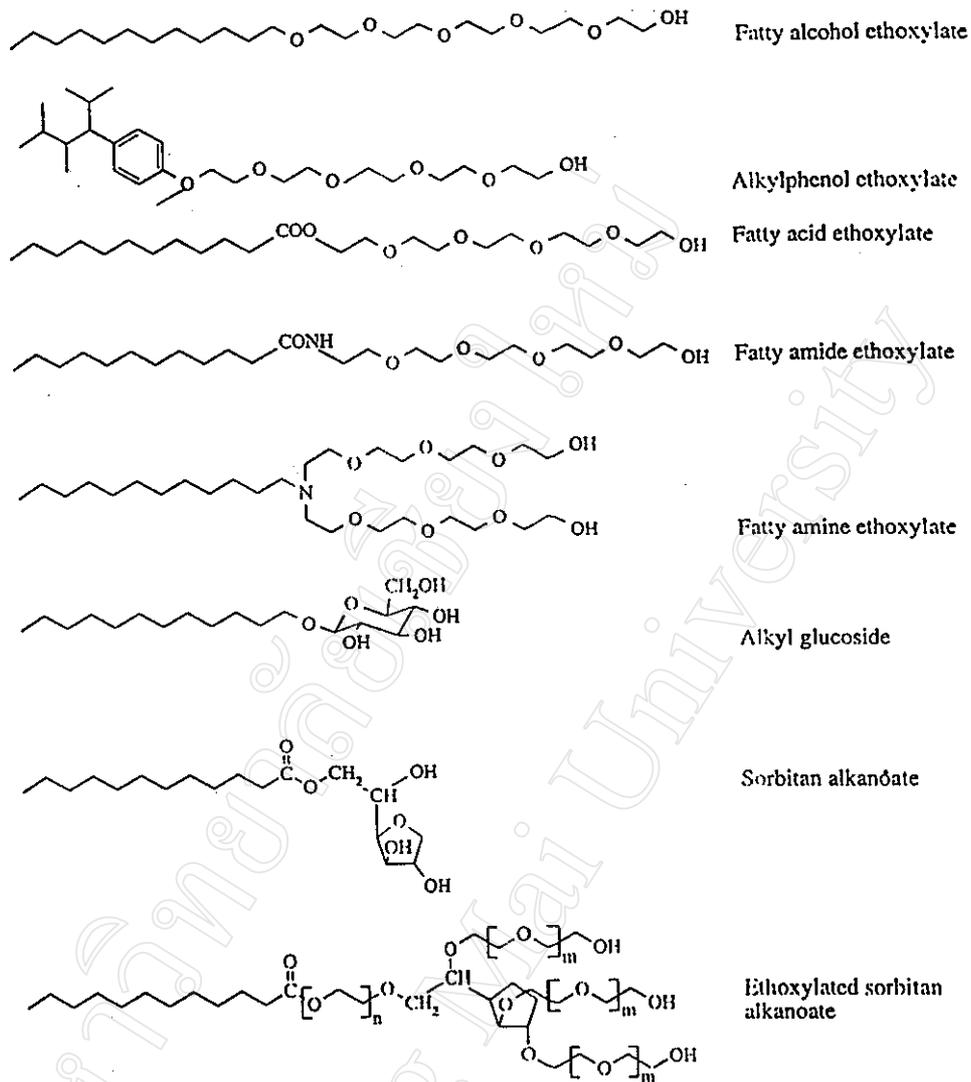
- เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ใช้มากเป็นอันดับ 1 ของสารลดแรงตึงผิวทั้งหมด
- เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ไม่สามารถละลายให้เข้ากับสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบได้
- มีความว่องไวต่อน้ำกระด้าง และความว่องไวจะลดลงดังนี้

คาร์บอกซิเลท > ฟอสเฟต > ซัลเฟต  $\approx$  ซัลโฟเนต

- สายโซ่ที่สั้นของพอลิออกซีโพรพิลีนที่อยู่ระหว่างหมู่แอนไอออนิกกับไฮโดรคาร์บอนสามารถที่จะปรับปรุงความสามารถในการละลายในตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์
- หมู่ซัลเฟตจะถูกไฮโดรไลซ์อย่างรวดเร็ว โดยกรดในกระบวนการที่เกิดการเร่งปฏิกิริยาโดยอัตโนมัติ

#### ข. สารลดแรงตึงผิวชนิดที่ไม่แตกตัว (non-ionic surfactants)

สารลดแรงตึงผิวที่ไม่เกิดการแตกตัวนั้น จะมีหมู่ที่มีขั้วเป็นหมู่พอลิเอสเตอร์หรืออาจจะเป็นหมู่พอลิไฮดรอกซิล ซึ่งหมู่ที่มีขั้วที่เป็นหมู่เอทิลีนออกไซด์จะมีจำนวนหมู่เอทิลีนในสายโซ่ที่มีขั้วประมาณ 5 ถึง 10 หน่วย ดังนั้น สารลดแรงตึงผิวบางตัวที่เป็นสารที่ช่วยในการกระจายอนุภาค จะมีความยาวของโซ่ ออกซิเอทิลีนค่อนข้างมาก การผลิตสารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ จะเกิดผ่านกระบวนการเอทอกซิเลชัน (ethoxylation) ในสถานะที่เป็นเบส วัตถุดิบที่ใช้จะมีแอคทีฟไฮโดรเจน (active hydrogen) ซึ่งเป็นตัวที่จะทำให้เกิดเอทอกซิเลท (ethoxylated) และวัตถุดิบที่มีความสำคัญมากที่สุดคือ แฟตตีแอลกอฮอล์ (fatty alcohol) อัลคิลฟีนอล (alkyl phenol) กรดไขมัน (fatty acid) และแอมีนไขมัน (fatty amine) รูป 1.7 แสดงโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวชนิดที่ไม่แตกตัวที่พบได้บ่อยๆ



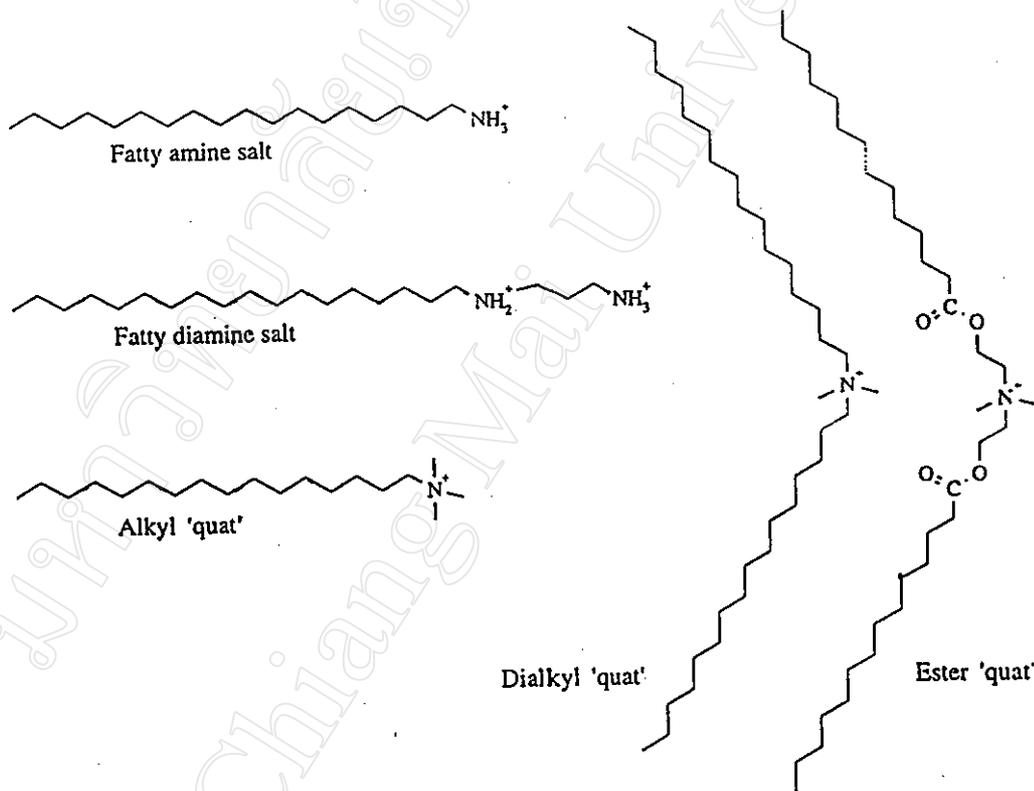
รูป 1.7 ตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุไม่แตกตัว

สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้ตัวที่มีความสำคัญมาก ๆ คือ fatty alcohol ethoxylates นิยมใช้ในลักษณะที่เป็นผงและเป็นของเหลว ซึ่งจะนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมหลายๆ อย่าง เช่น นำไปใช้เป็นตัวที่ทำให้เกิดความเสถียรในระบบของอิมัลชันของน้ำมันกับน้ำ ลักษณะสำคัญของสารลดแรงตึงผิวชนิดนี้สรุปได้ดังนี้

- สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้นิยมใช้มากเป็นอันดับ 2 ของสารลดแรงตึงผิวทั้งหมด
- เป็นสารลดแรงตึงผิวที่สามารถผสมเข้ากับสารลดแรงตึงผิวชนิดอื่นได้
- จะมีลักษณะตรงกันข้ามกับสารลดแรงตึงผิวชนิดที่สามารถแตกตัวได้ ดังนั้นจึงไม่ได้รับผลกระทบที่เกิดจากสารอิเล็กโทรไลต์จะมีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพจากสารประกอบเอทอโรกซิเลท ที่จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ซึ่งตรงข้ามกับสารประกอบไอออนิกที่ละลายน้ำได้น้อยลงและมีความเป็นไฮโดรโฟบิก (hydrophobic) มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

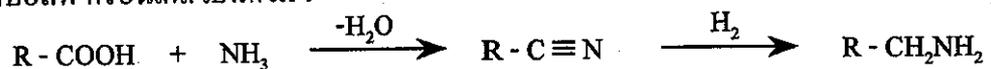
### ก. สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก (cationic surfactants)

สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ส่วนใหญ่แล้วประจุบวกจะมาจากอะตอมของไนโตรเจน โดยทั่วไปก็จะเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากหมู่อะมีนและหมู่ของควาเทอนารีแอมโมเนียม เอมีนเป็นหมู่ฟังก์ชันเดียวของสารลดแรงตึงผิวที่สามารถถูกโปรโตเนตได้ ดังนั้นจึงไม่สามารถใช้ได้ในสภาวะที่มี pH สูงๆ ส่วนสารประกอบควาเทอนารีแอมโมเนียมจะตรงข้ามกัน คือจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อ pH เปลี่ยนไป สำหรับสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวกที่ไม่ใช่พวกควาเทอนารีจะมีความว่องไวมากกว่าไอออนลบที่มีประจุมากกว่าหนึ่ง รูป 1.8 เป็นตัวอย่างโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก



รูป 1.8 ตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก

กระบวนการสังเคราะห์สารลดแรงตึงผิวชนิดที่ไม่ใช่ควาเทอนารีแอมโมเนียม จะเกิดขึ้นโดยผ่านการเกิดเป็นไนไตรล์ (nitrile) กรดไขมันจะถูกทำให้เกิดปฏิกิริยากับแอมโมเนียที่อุณหภูมิสูงซึ่งจะเกิดเป็นไนไตรล์ และถูกไฮโดรจีเนต (hydrogenated) เป็นไพรมารีเอมีน (primary amine) โดยใช้โคบอลท์ หรือนิกเกิล เป็นตัวเร่ง



การนำสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวกนี้ไปประยุกต์ใช้ จะมีความสัมพันธ์กับการดูดซับที่ผิว โดยสามารถรวบรวมมาแสดงได้ดังนี้

พื้นผิว	การประยุกต์ใช้
เหล็ก (steel)	เป็นตัวที่ป้องกันการกัดกร่อน
แร่ (mineral ores)	เป็นตัวเก็บสะสมแร่ที่ลอยขึ้นมาที่ผิว
สีอนินทรีย์ (inorganic pigments)	เป็นสารช่วยกระจายอนุภาค
พลาสติก (plastics)	เป็นสารที่ป้องกันการนำไฟฟ้า
ไฟเบอร์ (fibres)	เป็นสารที่ป้องกันการนำไฟฟ้า และช่วยให้เส้นใยอ่อนนุ่ม
ผม (hair)	เป็นสารที่ช่วยปรับสภาพผม
ปุ๋ย (fertilizers)	เป็นสารป้องกันการจับก้อน

ลักษณะสำคัญของสารลดแรงตึงผิวชนิดนี้สรุปได้ดังนี้

- เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ใช้กันมากเป็นอันดับ 3 ของสารลดแรงตึงผิวทั้งหมด
- เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ไม่สามารถละลายเข้ากับสารลดแรงตึงผิวชนิดที่เป็นประจุลบได้
- เป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีความเป็นพิษมากที่สุด
- เป็นสารลดแรงตึงผิวที่สามารถดูดซับบนผิวได้อย่างแข็งแรงและจะใช้ในการปรับสภาพผิววัสดุ

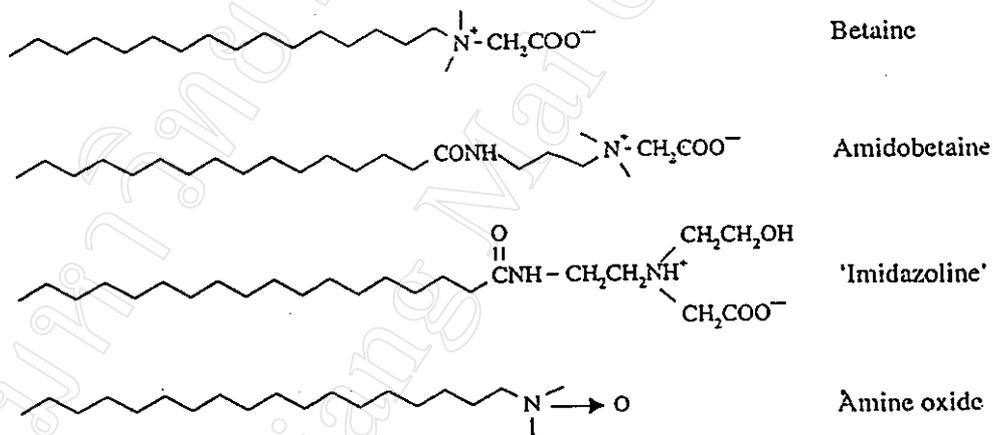
#### ง. สารลดแรงตึงผิวที่มีทั้งประจุบวกและลบอยู่ในโมเลกุล (zwitterionic surfactants)

สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้จะมีทั้งประจุบวกและลบอยู่ในโมเลกุลเดียวกัน ในขณะที่ประจุลบจะเกิดขึ้นมาจากแอมโมเนียมอย่างเดี่ยว แหล่งที่ทำให้เกิดประจุลบอาจจะมาจากหมู่อื่นได้ และหมู่ที่ให้ประจุลบที่พบมากที่สุดคือ คาร์บอกซิลเลท สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า แอมโฟเทอริก (amphoteric) สารลดแรงตึงผิวที่มีบวกและลบในโมเลกุล สามารถที่จะเปลี่ยนจากประจุที่เป็นบวกผ่านสวิตเซอร์เรน แล้วเปลี่ยนไปเป็นประจุลบจากช่วงของ pH ต่ำไปจนถึง pH สูงๆ ได้ ดังนั้นสารลดแรงตึงผิวนี้จึงไม่ได้เป็นกรดหรือเป็นเบสอย่างเดี่ยว การเปลี่ยนแปลงของประจุตามค่า pH จะมีผลกระทบต่อสมบัติของสารลดแรงตึงผิว เช่น การเกิดโฟม (foaming) การเปียกผิว (wetting) การชะล้าง (detergency) เป็นต้น ที่จุด IEP พฤติกรรมทางเคมีและทางกายภาพจะมีลักษณะที่คล้ายกับสารลดแรงตึงผิวชนิดที่ไม่แตกตัว คือถ้า  $pH < IEP$  แสดงว่าขณะนั้นจะแสดงสมบัติที่เป็นประจุบวก และถ้า  $pH > IEP$  ก็จะแสดงสมบัติที่เป็นประจุลบ

สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ จะเป็นอนุพันธ์ของหมู่อัลคิลของกรดอะมิโน เช่น ไกลซีน (glycine) เบตาอิน (betaine) และอะมิโนโพรพิโอนิกแอซิด (amino propionic acid) ที่ไม่สามารถ

ที่จะเตรียมมาจากกรดอะมิโนได้โดยตรง อย่างไรก็ตามจะเกิดโดยปฏิกิริยาของเอมีนที่มีโซ่ยาวๆกับ โซเดียมคลอโรอะซิเตท (sodium chloroacetate) หรืออนุพันธ์ของกรดอะครีลิก (derivative of acrylic acid) ซึ่งจะให้โครงสร้างที่มี 1 และ 2 อะตอมของคาร์บอนที่อยู่ระหว่างหมู่ของไนโตรเจน และหมู่คาร์บอกซิเลทตามลำดับ ตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิวที่มีทั้งประจุบวกและลบอยู่ใน โมเลกุลสามารถแสดงดังรูป 1.9 ลักษณะสำคัญของสารลดแรงตึงผิวชนิดนี้สรุปได้ดังนี้

- มีการใช้กันน้อยที่สุด เนื่องจากมีราคาสูง
- สามารถละลายเข้ากันได้กับสารลดแรงตึงผิวทุกชนิด
- ไม่ไวต่อแสงหรือการเกิดอันตรกิริยากับน้ำกระด้าง
- มีความเสถียรในสารที่เป็นกรดและเบส
- ทำให้ความระคายเคืองต่อตาและผิวหนังน้อย จึงนิยมใช้ในยาสระผมและผลิตภัณฑ์ดูแลความสะอาด



รูป 1.9 ตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุบวกและประจุลบใน โมเลกุลเดียวกัน

### 1.3.2 การเกิดไมเซลล์<sup>8-11</sup>

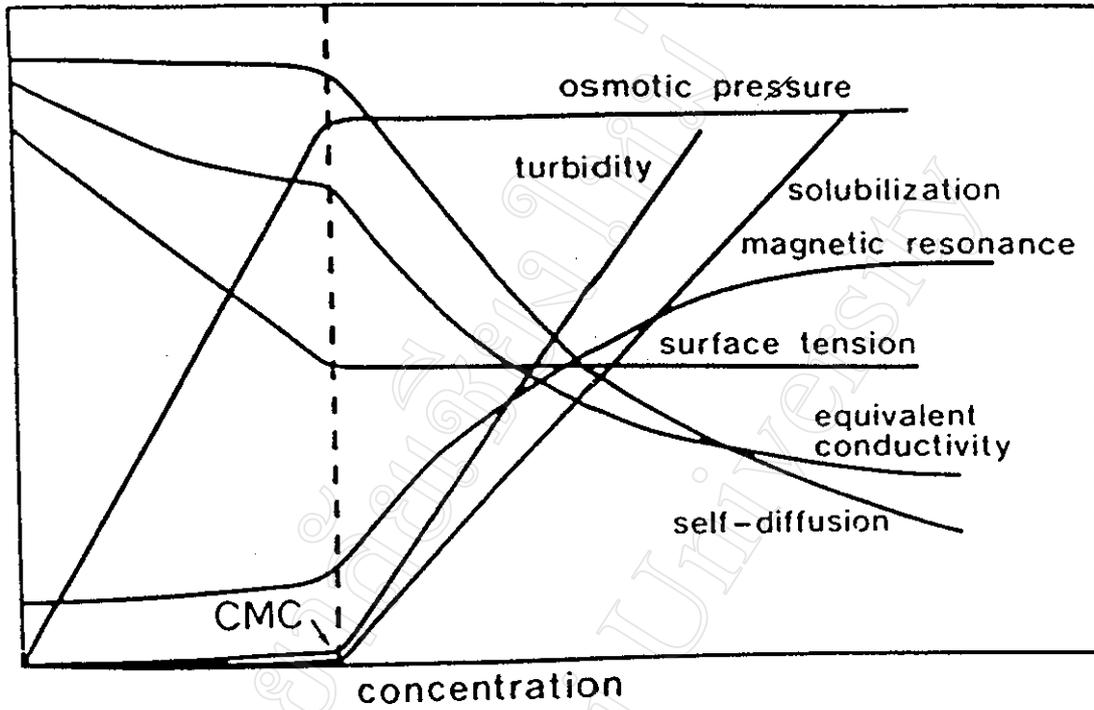
สารลดแรงตึงผิวที่รู้จักกันดีคือ สบู่ ซึ่งปกติเป็นเกลือโซเดียมหรือเกลือโพแทสเซียมของ กรดไขมัน สารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นต่ำๆ สามารถละลายในสารตัวกลางได้จริงแต่โมเลกุล จะเริ่มถูกดูดซับที่ผิวของภาชนะที่บรรจุหรือในระหว่างผิวของสารละลายกับอากาศ เมื่อมีความ เข้มข้นสูงขึ้นการดูดซับก็จะมากขึ้น สายโซ่ของสารไฮโดรคาร์บอนเริ่มที่จะมาดึงดูดกัน ทำให้ เกิดโมเลกุลของสารที่มีขนาดใหญ่ขึ้น การจับตัวกันของสารลดแรงตึงผิวนี้เรียกว่า การเกิด ไมเซลล์ (micelle) ซึ่งจะมีโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวประมาณ 50 - 100 โมเลกุลเข้ามาจับกัน กระบวนการของการเกิดไมเซลล์นี้ จะเริ่มเกิดที่ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวหนึ่งๆที่เรียกว่า

ความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์ (critical micelle concentration, c.m.c.) ซึ่งมีสมมูลของการเกิดเป็นไมเซลล์กับการเป็นโมเลกุลอิสระ ค่า c.m.c. ของสารลดแรงตึงผิวสามารถหาได้จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นต่างๆ ดังตาราง 1.3 และ รูป 1.10

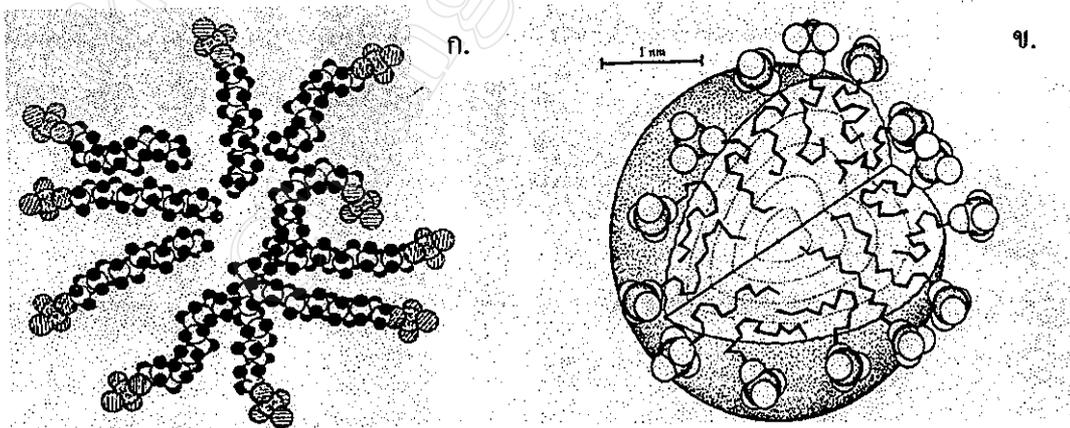
ตาราง 1.3 ค่า c.m.c. ของสารลดแรงตึงผิวชนิดต่างๆ

สารลดแรงตึงผิว	c.m.c (mol dm <sup>-3</sup> )
<b>A. Anionic</b>	
Sodium octyl-1-sulfate	$1.30 \times 10^{-1}$
Sodium decyl-1-sulfate	$3.32 \times 10^{-2}$
Sodium dodecyl-1-sulfate	$8.39 \times 10^{-3}$
Sodium tetradecyl-1-sulfate	$2.05 \times 10^{-3}$
<b>B. Cationic</b>	
Octyl trimethylammonium bromide	$1.30 \times 10^{-1}$
Decyl trimethylammonium bromide	$6.46 \times 10^{-2}$
Dodecyl trimethylammonium bromide	$1.56 \times 10^{-2}$
Hexadecyl trimethylammonium bromide	$9.20 \times 10^{-4}$
<b>C. Nonionic</b>	
Octyl hexaoxyethylene glycol monoether C <sub>8</sub> E <sub>6</sub>	$9.80 \times 10^{-3}$
Decyl hexaoxyethylene glycol monoether C <sub>10</sub> E <sub>6</sub>	$9.00 \times 10^{-4}$
Octyl nonaoxyethylene glycol monoether C <sub>10</sub> E <sub>9</sub>	$1.30 \times 10^{-3}$
Dodecyl hexaoxyethylene glycol monoether C <sub>12</sub> E <sub>6</sub>	$8.70 \times 10^{-5}$

จำนวนของอนุภาคที่เกิดเป็นไมเซลล์และรูปร่างของไมเซลล์ ขึ้นอยู่กับปัจจัยซึ่งสัมพันธ์กับขนาดของโมเลกุลทั้ง 2 ส่วน เช่น การหายไปของพันธะคู่และวงแหวน อุดหนุน ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว และอิเล็กโทรไลต์อื่นๆ ในกรณีของ SDS จะมีรูปร่างของไมเซลล์เป็นทรงกลมในช่วงเริ่มเกิดไมเซลล์ ดังรูป 1.11 แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวไมเซลล์มีขนาดใหญ่ขึ้นจะมีรูปร่างเปลี่ยนแปลงไป และมีแนวโน้มที่รูปร่างจะไม่คงที่ ด้วยโครงสร้างของไมเซลล์และสมมูลที่เกิดขึ้น ทำให้สารลดแรงตึงผิวมีประโยชน์ในการเป็นสารทำความสะอาดและสารที่ช่วยทำให้เกิดความเสถียรในสารแขวนลอย



รูป 1.10 การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีและกายภาพของสารลดแรงตึงผิว ในช่วงความเข้มข้นวิกฤตไมเซลล์



รูป 1.11 การเกิดไมเซลล์ของ SDS

ก. การเข้ามารวมกันของหมู่ไฮโดรคาร์บอน

ข. ไมเซลล์รูปร่างทรงกลม

#### 1.4 ความเสถียรของสารแขวนลอย

ความเสถียรของสารแขวนลอย มีความสำคัญเป็นอย่างมากในกระบวนการการผลิตผลิตภัณฑ์ทางเซรามิกที่มีคุณภาพสูง ความเสถียรของสารแขวนลอย เป็นสิ่งหนึ่งที่จะบ่งบอกถึงการกระจายตัวที่ดีของอนุภาคในตัวกลาง โดยสารแขวนลอยที่มีความเสถียรจะถูกควบคุมด้วยแรงผลักดันที่ผิวของอนุภาค สำหรับคอลลอยด์ความเสถียรจะบอกโดยการเคลื่อนที่แบบบราวเนียน (Brownian movement) เป็นสำคัญ ซึ่งความเฉื่อย (inertia) และแรงโน้มถ่วงของโลก (gravity) จะมีผลมากในกรณีที่อนุภาคของสารแขวนลอยมีขนาดใหญ่

ปัจจัยที่มีผลต่อการไหลตัวของสารแขวนลอย คือ แรงผลักดันระหว่างอนุภาค ความเข้มข้นของสารแขวนลอย ขนาดของอนุภาคและการกระจายตัว รูปร่างลักษณะของอนุภาค และตัวกลางของสารแขวนลอย

ความเสถียรของสารแขวนลอยอาจหาได้ จากการใช้เทคนิคของการตกตะกอนของอนุภาค สารแขวนลอยที่มีความเสถียรมากกว่าคือจะใช้ระยะเวลาในการแพร่ (diffusion time) นานกว่าสารแขวนลอยที่ไม่เสถียร ในกรณีของสารแขวนลอยที่ไม่เสถียรอนุภาคขนาดเล็กจะเกิดการจับกลุ่มกันแล้วจมตัวลงมาทำให้ไม่สามารถที่จะเข้าไปอุดช่องว่างระหว่างกลุ่มก้อนนั้นได้ ดังนั้นการตกตะกอนของสารแขวนลอยที่ไม่เสถียรจึงมีการจับตัวไม่ดีทำให้ได้ตะกอนที่มีความหนาแน่นต่ำ

##### 1.4.1 กลไกการเกิดความเสถียร<sup>8,12</sup>

การเตรียมและการเกิดความเสถียรของสารแขวนลอย อาจเกิดจากกลไกดังต่อไปนี้ ซึ่งทำได้โดยการป้องกันหรือ สร้างความเกาะเกาะในการเกิดการจับก้อนของอนุภาคในสารแขวนลอย

##### ก. การปรับเสถียรภาพอิเล็กโทรสแตติก (electrostatic stabilization)

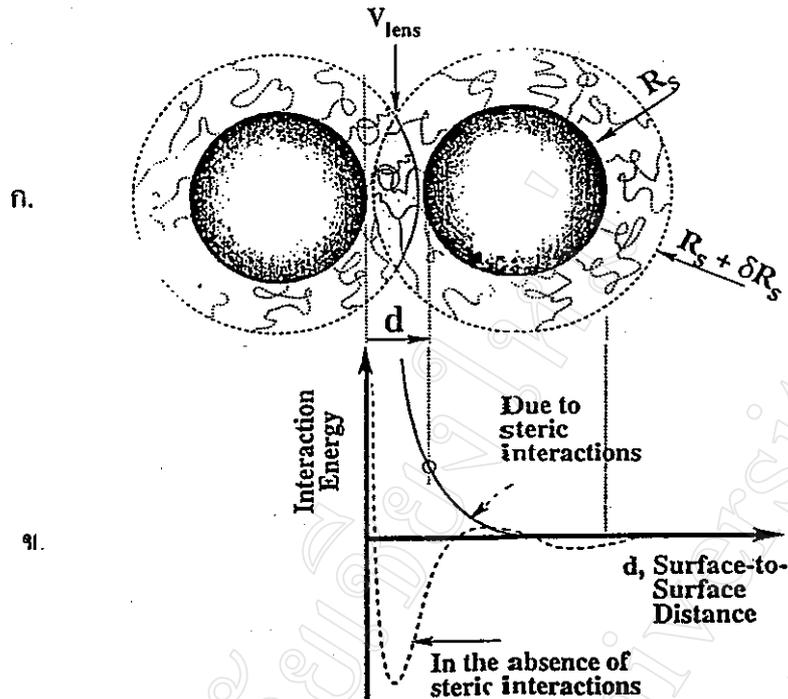
เป็นการใช้ไอออนในสารละลายเพื่อทำให้เกิดประจุที่เหมือนกันบนผิวของอนุภาคในสารแขวนลอย การเติมกรดและเบสลงไปในสารแขวนลอยอลูมินาจะเป็นการทดสอบผลของ pH ที่มีผลต่อความเสถียรของสารแขวนลอย ค่า pH ของสารแขวนลอยจะมีผลต่อประจุที่ผิวบริเวณผิวสัมผัส (shear plane) ของอนุภาค อนุภาคอลูมินาจะมีประจุบวกที่ผิว การเติมกรดลงไปในสารแขวนลอยอลูมินาจะปลดความหนืดของสารแขวนลอย โดยการเพิ่มศักย์ซีตาให้สูงขึ้น เมื่อกรดถูกเติมเข้าไปในสารแขวนลอย อลูมินาทำให้บริเวณ shear plane ของอนุภาคมีการสร้างตาข่ายของประจุลบมาล้อมรอบ ประจุลบที่ shear plane ของแต่ละอนุภาคจะเกิดแรงผลักดันระหว่างกัน ทำให้อนุภาคเกิดการกระจายตัวในสารแขวนลอย ซึ่งการเกิด electrostatic stabilization ของสารแขวนลอยอลูมินา A-16 ในตัวกลางที่เป็นน้ำจะอยู่ในช่วง pH 4 - 5 ถ้า pH ต่ำๆ ความเป็นกรดอาจจะละลายผิวบางส่วนของอนุภาคออกมาได้

### ข. การปรับเสถียรภาพอิลเล็กโทรสเทอริก (electrosteric stabilization)

เป็นการใช้สารพวกพอลิเมอร์ที่มีประจุที่ดูดซับบนผิวของอนุภาคเป็นสาเหตุให้เกิดแรงผลักรวมกันขึ้น การศึกษาการเกิด electrosteric stabilization ทำโดยการศึกษาผลของสารช่วยการกระจายอนุภาคที่เป็นพอลิเมอร์ (polymeric dispersant) ที่มีต่อการไหลตัวของสารแขวนลอย ซึ่งปริมาณของสารช่วยการกระจายตัวที่เติมลงไป จะมีผลโดยตรงต่อความเสถียรของสารแขวนลอย ดังนั้นควรจะมั่นใจว่าสารนี้สามารถที่จะปกคลุมพื้นที่ผิวของอนุภาคทั้งหมดได้ นอกจากนี้ปัจจัยตัวอื่นที่ควรนำมาพิจารณาในการเติมสารช่วยการกระจายตัว คือประจุที่ผิวของอนุภาค ประจุและขนาดของพอลิเล็กโทรไลต์ สารแขวนลอยที่ดีควรจะใช้สารช่วยการกระจายตัว ที่มีประจุตรงข้ามกับประจุที่ผิวของอนุภาค การเติมพอลิเล็กโทรไลต์จะสามารถเปลี่ยนค่า IEP ของสารแขวนลอยได้ ดังนั้นจึงสามารถที่จะทำให้เกิดการกระจายตัวได้โดยไม่ต้องมีการปรับ pH เมื่อมีการเติมสารช่วยการกระจายตัวเข้าไปในสารแขวนลอยจนใกล้กับจุด IEP น้ำในสารแขวนลอยจะมีแรงดึงดูดกันเองมากกว่าที่ดึงดูดกับพอลิเมอร์ ทำให้สารพอลิเมอร์มาอยู่ที่ผิวของอนุภาค นั่นหมายความว่าประจุลบของอิลเล็กโทรไลต์จะเข้ามาดูดซับบนผิวของอนุภาคออลูมินาที่มีสภาพเป็นบวกนั่นเอง

### ค. การปรับเสถียรภาพสเตอริก (steric stabilization)

เกิดจากการที่พื้นผิวของอนุภาคที่เป็นคอลลอยด์ที่ไม่ชอบน้ำถูกปกคลุมด้วยพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำ ดังนั้นเมื่ออนุภาคทั้งสองเข้ามาอยู่ใกล้กัน การดูดซับพอลิเมอร์บนผิวของอนุภาคจะเป็นสาเหตุให้เกิดแรงผลักรวมกันมากพอที่จะทำให้เกิดความเสถียร การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคที่ถูกปกคลุมด้วยพอลิเมอร์นั้นเกิดขึ้นดังรูป 1.12 ที่แสดงการกระจายตัวของอนุภาคที่ถูกพอลิเมอร์ปกคลุมและเกิดการซ้อนทับ (overlap) ของอนุภาค (ดังรูป 1.12 ก) เมื่อ  $R_s$  คือรัศมีของอนุภาค  $R_s + \delta R_s$  คือรัศมีของอนุภาคที่มีพอลิเมอร์ปกคลุม และ  $V_{\text{lenz}}$  คือ ปริมาตรที่เกิดการซ้อนทับกัน) และแสดงพลังงานการเกิดอันตรกิริยาระหว่างการเกิดการซ้อนทับ (ดังรูป 1.12 ข) ส่วนเส้นทึบจะแสดงการเพิ่มขึ้นของแรงผลักรวมกันตามการลดลงของระยะห่างระหว่างอนุภาค ซึ่งเป็นผลที่เกิดจากการเข้ามาซ้อนทับของชั้นพอลิเมอร์ และเส้นประแสดงการลดลงของพลังงานการเกิดอันตรกิริยา เนื่องจากไม่เกิด steric stabilization เมื่ออนุภาคเข้าอยู่ใกล้กัน การเกิดความเสถียรเช่นนี้มีความสำคัญมากในตัวกลางที่เป็นน้ำ และจะมีความสำคัญมากยิ่งขึ้นในกรณีในตัวกลางไม่ใช่น้ำและแทบจะไม่เกิดความเสถียรไฟฟ้าสถิตย์



รูป 1.12 การเกิดเสถียรภาพเตอริกของอนุภาคที่ถูกปกคลุมด้วยพอลิเมอร์

#### 1.4.2 การควบคุมความเสถียรของสารแขวนลอยเข้มข้นโดยสารลดแรงตึงผิว<sup>11</sup>

การควบคุมความเสถียรของอนุภาคในตัวกลางที่เป็นน้ำ เพื่อป้องกันการเกิดการจับก้อนที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ (เมื่ออนุภาคเข้ามาจับกันแล้ว ไม่สามารถที่จะกลับไปกระจายตัวใหม่ได้ แม้จะมีการเขย่าหรือเจือจางสารแขวนลอยลง) ทำได้โดยการใช้สารที่ช่วยกระจายอนุภาค เช่น สารลดแรงตึงผิว อาจเป็นสารประเภทไอออนิก หรือประเภทนอนไอออนิก หรืออาจเป็นสารนอนไอออนิกที่เป็นพอลิเมอร์หรือพอลิอิเล็กโทรไลต์ สารที่จะช่วยในการกระจายตัวของอนุภาคต้องมีความสามารถที่จะถูกดูดซับบนผิวของอนุภาคได้ดี และปกคลุมผิวของอนุภาคจนทั่ว

การใช้สารลดแรงตึงผิวพวกไอออนิก สามารถป้องกันการเกิดการจับก้อนที่ไม่สามารถย้อนกลับได้โดยการทำให้เกิดแรงผลักรัง (repulsion) จากชั้นซ้อน (electrical double layer) ที่ผิวของอนุภาคขึ้นอยู่กับสภาวะและปริมาณของแรงผลักรังนี้ ที่จะสามารถเอาชนะแรงดึงดูดที่เกิดจากแรงวันเดอร์วาล (van der Waals attraction) การใช้สารลดแรงตึงผิวพวกนอนไอออนิก และพวกโมเลกุลขนาดใหญ่ แรงผลักรังระหว่างอนุภาคจะเกิดขึ้น โดยความเกะกะที่ชั้นของโมเลกุลที่ดูดซับบนผิวของอนุภาค (steric effect) สำหรับสารลดแรงตึงผิวที่เป็นพวกพอลิอิเล็กโทรไลต์ สามารถเกิดทั้งแรงผลักรังที่เกิดจากการผลักรังกันของอนุภาคที่มีประจุเหมือนกัน และการผลักรังที่เกิดจากความเกะกะของโมเลกุลของ สารลดแรงตึงผิว

#### 1.4.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการจมตัวของสารแขวนลอย<sup>5, 13-15</sup>

การจมตัวของสารแขวนลอยอาจเกิดขึ้นจากกระบวนการนอนกัน (sedimentation) และ/หรือการแพร่ (diffusion) ที่ขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ดังต่อไปนี้

### ก. ความแรงของไอออน (ionic strength)

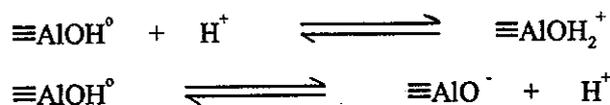
เมื่อเติมสารละลายไอออนิกเข้าไปในสารแขวนลอย ก็จะเกิดการดูดซับไอออนบน โมเลกุลของพอลิเมอร์ทำให้สารแขวนลอยเกิดการจับก้อนกัน เนื่องจากไอออนในสารละลายที่เติมลงไปนั้นจะเพิ่มความแรงของไอออนในสารละลายให้มากขึ้น ซึ่งจะ ไปเพิ่มตัวแปรในสมการของ Debye - Huckle<sup>14</sup> ที่เป็นสาเหตุให้เกิดการกคหับของชั้นซ้อน ค่าศักย์ซีตาของอนุภาคจะมีค่าลดลง เป็นผลให้แรงผลักระหว่างอนุภาคลดลง ซึ่งจะ ไปลดความเสถียรของสารแขวนลอยด้วย นอกจากนี้ ยังพบว่า ยิ่งประจุของไอออนที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้นจะ สามารถกคหับชั้นซ้อน ได้มากขึ้นตาม ไปด้วย และผลของ ionic strength ที่ทำให้เกิดการจับก้อนของอนุภาคสามารถอธิบายผ่านการเกิดเจล (gelation) ของอนุภาค โดยการเพิ่มปริมาณไอออนจะมีอิทธิพลต่ออัตราและอันดับของการตกตะกอน จะสังเกตได้ว่า การเติมอิเล็กโทรไลต์ลงไป ในสารแขวนลอยอลูมินาจะส่งเสริมให้เกิดของอนุภาคแบบ เส้นใย (fibrous particles) ตามทฤษฎีของ DLVO<sup>14</sup> ที่ จะเกิดการกคหับชั้นซ้อนทำให้แรงผลักระหว่างอนุภาคมีค่าลดลง ความเสถียรของสารแขวนลอยก็จะลดลงเช่นกัน

### ข. ความเข้มข้นของของแข็ง (solid concentration)

จากการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารแขวนลอย พบว่า ค่าความหนืดของสารแขวนลอยจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารแขวนลอยมากขึ้น เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของแรงดึงดูดระหว่างอนุภาค เพราะค่า pH ของสารแขวนลอยอลูมินามีค่าใกล้กับค่า IEP ประจุที่ผิวของอนุภาคเกิดแรงผลักกันน้อย ทำให้เกิดการตกตะกอนลงมา และสารแขวนลอยจะมีความเสถียรมากขึ้นเมื่อ pH ต่ำกว่าค่านี้ นั่นคือความหนืดของสารละลายมีค่าลดลงเมื่อลดความเข้มข้นของสารแขวนลอย

### ค. ประจุที่ผิว (surface charge)

ประจุที่ผิวของอนุภาค มีผลเป็นอย่างมากต่อความเสถียรและพฤติกรรมการไหลของสารประกอบออกไซด์ เช่น อลูมิเนียมออกไซด์ในตัวกลางที่เป็นน้ำ สารประกอบโลหะออกไซด์ที่เตรียมเป็นสารแขวนลอยในตัวกลางที่เป็นน้ำจะเกิดประจุที่ผิวได้ เนื่องมาจากการเกิดดูดซับ (adsorption) และการหลุดออก (desorption) ของไอออนที่ผิวของอนุภาค โดยเฉพาะอย่างยิ่งโปรตอน



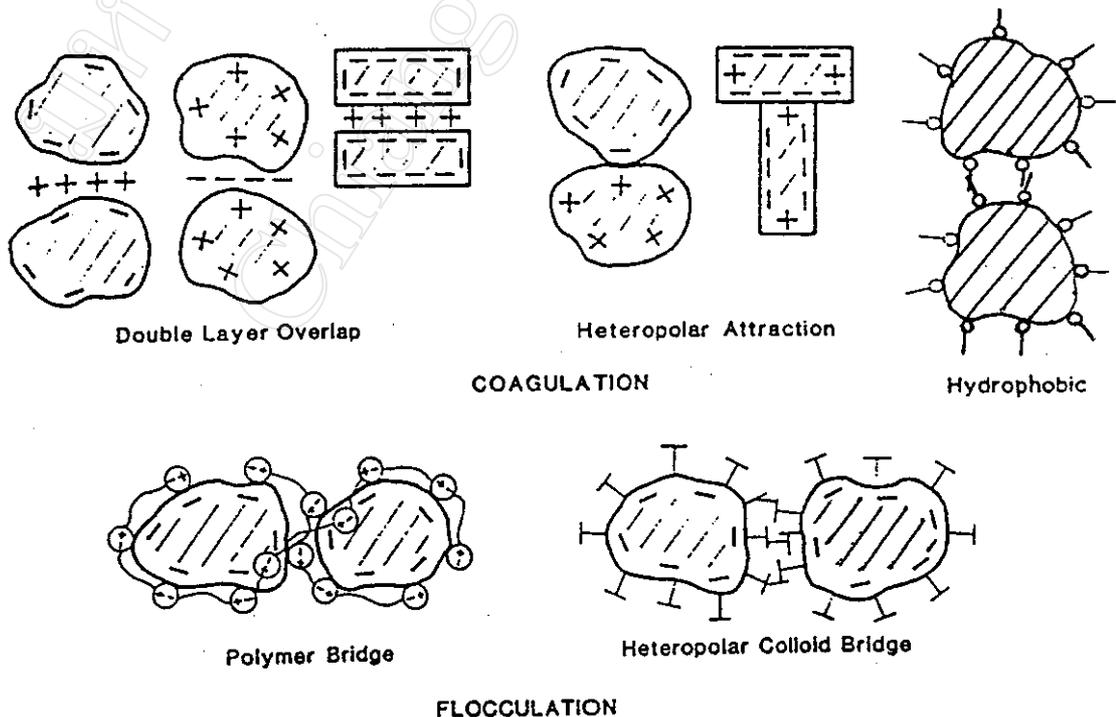
เมื่อ  $\equiv\text{AlOH}^\circ$  คือ หมู่ไฮดรอกซิลที่เกาะอยู่กับอะตอมของอลูมิเนียมที่ผิวของอลูมินา การเกิดประจุที่ผิวอนุภาค ทำให้เกิดกลไกการปรับความเสถียรทั้งแบบอิเล็กโทรสแตติกและอิเล็กโทรสเตอร์ริก จึงมีผลอย่างมากต่อเสถียรภาพของสารแขวนลอย

ง. ขนาดอนุภาค (particle size) และแรงโน้มถ่วง (gravity force)

ตามกฎของนิวตันอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ย่อมมีมวลมากกว่าอนุภาคขนาดเล็ก ทำให้ได้รับแรงกระทำจากแรงโน้มถ่วงของโลกมากกว่า ดังนั้นความสามารถในการกระจายตัวของอนุภาคในตัวกลางที่เป็นน้ำก็จะลดลง นั่นคืออนุภาคขนาดเล็กในสารแขวนลอยย่อมมีความเสถียรมากกว่าอนุภาคขนาดใหญ่ เนื่องกระจายตัวได้ดีกว่าหรือสามารถแขวนลอยอยู่ในสารตัวกลางได้ดีกว่า

จ. การเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (flocculation) และการจับก้อน (coagulation)

สารแขวนลอยอาจจะเกิดการจับก้อนด้วยกลไกที่แสดงในรูป 1.13 การจับก้อนจะเกิดอย่างช้าๆ เนื่องมาจากการมีศักย์ซีต่าน้อยกว่า 25 mV และมีความเคะระหว่างแต่ละอนุภาคน้อยมาก เช่น อนุภาคของคอลลอยด์ในน้ำจะมีค่าพลังงานศักย์ติดลบที่ pH สูงกว่า IEP การเกิดการจับก้อนจะเกิดที่  $2 < \text{pH} < 3$  เพราะมีแรงผลักระหว่างอนุภาคน้อย ที่ pH ในช่วง  $3 < \text{pH} < 12$  ค่าศักย์ซีตา (zeta potential) และแรงผลักระหว่างอนุภาคจะมีค่าสูงซึ่งจะสัมพันธ์กับสารแขวนลอยที่มีความเสถียร การจับก้อนของอนุภาคเมื่อมีความเข้มข้นของไอออนสูงๆ นั้น เกิดเนื่องจากมีปริมาณของไอออนมากเพียงพอที่จะไปลดความหนาของชั้นซ้อน ลดค่าศักย์ซีตา และลดแรงผลักระหว่างอนุภาค นอกจากนี้ยังมีการจับก้อนที่เกิดจากอนุภาคที่มีขั้วต่างกัน เช่น สารแขวนลอยของดินซึ่งประกอบด้วยบริเวณผิว และมีประจุอยู่ที่บริเวณขอบดังแสดงในรูป 1.13 ถ้าส่วนที่เป็นขั้วบวกและส่วนที่เป็นขั้วลบของแต่ละอนุภาคเกิดแรงดึงดูดกัน ก็จะทำให้เกิดการจับก้อนได้เช่นกัน



รูป 1.13 การเกิดการจับก้อนและการรวมกลุ่มลักษณะต่างๆ

สำหรับการเกิดการจับก้อนที่เกิดเนื่องจากการเติมอิเล็กโทรไลต์ สารแขวนลอยจะเกิดการจับก้อนเมื่อมีการเติมอิเล็กโทรไลต์ลงไป ซึ่งความเข้มข้นต่ำสุดของอิเล็กโทรไลต์ที่เติมลงไปสารแขวนลอยแล้วทำให้เกิดการจับก้อนเรียกว่า ความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดการจับก้อน (critical coagulation concentration, c.c.c.) ตัวอย่างค่าของ c.c.c. ของอิเล็กโทรไลต์ต่างๆ แสดงดังตาราง 1.4 ตาราง 1.4 ความเข้มข้น(mM) ของอิเล็กโทรไลต์ ชนิดต่างๆ ที่ทำให้เกิดการจับก้อนของสารแขวนลอย<sup>15</sup>

<i>As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (-ve sol)</i>		<i>AgI (-ve sol)</i>		<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (+ve sol)</i>	
LiCl	58	LiNO <sub>3</sub>	165	NaCl	43.5
NaCl	51	NaNO <sub>3</sub>	140	KCl	46
KCl	49.5	KNO <sub>3</sub>	136	KNO <sub>3</sub>	60
KNO <sub>3</sub>	50	RbNO <sub>3</sub>	126		
K acetate	110	AgNO <sub>3</sub>	0.01)		
CaCl <sub>2</sub>	0.65	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.40	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.30
MgCl <sub>2</sub>	0.72	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.60	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.63
MgSO <sub>4</sub>	0.81	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.43	K <sub>2</sub> oxalate	0.69
AlCl <sub>3</sub>	0.093	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.067	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0.08
½Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.096	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.069		
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.095	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.69		

#### 1.4.4 สิ่งที่ใช้พิจารณาความเสถียรของสารแขวนลอย<sup>13-14, 16-19</sup>

ในการติดตามความเสถียรของสารแขวนลอยนั้น นิยมพิจารณาจากสมบัติต่างๆ ดังต่อไปนี้

##### ก. ความหนืด

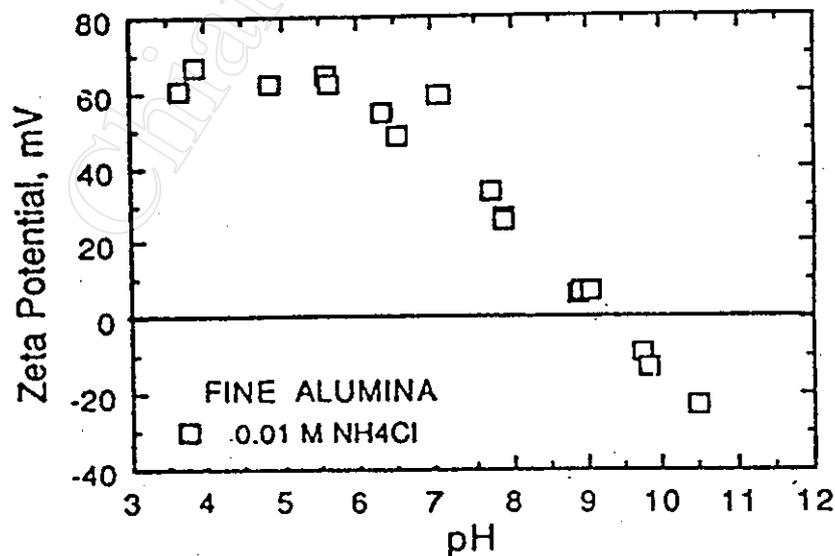
เป็นค่าแรงเสียดทานที่เกิดขึ้นบริเวณรอบตัวของของไหลที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็วต่างกัน สารแขวนลอยที่มีความเสถียรจะมีความหนืดต่ำกว่าสารแขวนลอยที่ไม่เสถียร เนื่องจากการจับก้อนกันของสารแขวนลอยจะทำให้ความหนืดมากกว่า สารแขวนลอยที่มีการกระจายอนุภาคได้ดีเมื่อมีปริมาณของแข็งเท่ากัน สารแขวนลอยที่ไม่เสถียรที่จับก้อนกันจะเกิดการเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างตาข่ายระหว่างอนุภาคและสามารถดักเก็บน้ำไว้ใน ดังนั้น ในการที่จะทำให้สารแขวนลอยสามารถเคลื่อนตัวได้ดีก็จะต้องมีการทำลายโครงร่างตาข่ายนี้ก่อน ส่วนสารแขวนลอยที่มีความเสถียรนั้นอนุภาคแต่ละอนุภาคจะมีอิสระจากกันและกัน เนื่องจากไม่มีการยึดเหนี่ยวระหว่างกันจึงทำให้มีความหนืดน้อย การเพิ่มขึ้นของปริมาณของแข็งจะเป็นการลดช่องว่างระหว่างอนุภาคให้น้อยลงทำให้สารแขวนลอยมีความหนืดเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ตัวแปรที่จะควบคุมการไหลของ

สารแขวนลอยก็คือ ขนาดของอนุภาค อนุภาคแต่ละอนุภาคในสารแขวนลอยจะดูดซับน้ำไว้ที่ผิว ซึ่งจะมีความหนาประมาณ 1 nm เมื่อขนาดของอนุภาคเพิ่มมากขึ้น จำนวนของน้ำที่ถูกดูดซับที่ผิว ก็จะมีปริมาณน้อยลงเนื่องจากมีพื้นที่ผิวของอนุภาคลดลง ดังนั้น โมเลกุลอิสระของน้ำที่อยู่ในสารแขวนลอยก็จะมีจำนวนเพิ่มมากขึ้น ทำให้อนุภาคของสารแขวนลอยสามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายมากขึ้น เนื่องจากมีแรงเสียดทานน้อย เป็นผลให้สารแขวนลอยมีความหนืดลดลง แต่ถ้าอนุภาคมีขนาดลดลงจะให้ผลตรงกันข้ามเนื่องจากน้ำถูกดูดซับที่ผิวมากขึ้น ทำให้เหลือโมเลกุลอิสระของน้ำที่จะมาลดแรงเสียดทานระหว่างอนุภาคมีจำนวนน้อยลง จึงเป็นผลให้สารแขวนลอยมีความหนืดเพิ่มมากขึ้น

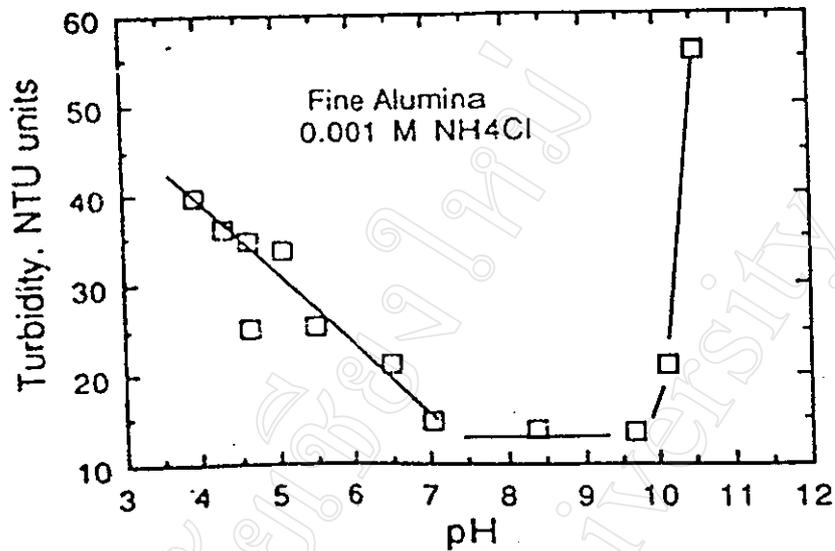
นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาการเกิดเจลในสารแขวนลอยของ boehmite alumina<sup>13</sup> พบว่า ความหนืดของสารแขวนลอยอลูมินาเข้มข้นจะเพิ่มขึ้นตามระยะเวลา เนื่องจากการเกิดเจลของอนุภาคอลูมินาที่สามารถอธิบายได้จากผลของการเกิดเป็น โครงร่างตาข่ายกลายเป็นอนุภาคเส้นใย ซึ่งจะเกิดการตกตะกอนของอนุภาคในลักษณะที่เป็น 1 มิติ จากการทดลองพบว่า ลักษณะรูปร่างของอนุภาคจะมีลักษณะเป็นแผ่น ทำให้สามารถเกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างขอบกับขอบของแต่ละอนุภาคแล้วเกิดการตกตะกอนลงมา

#### ข. ค่าศักย์ซีตา<sup>16-18</sup>

เป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าที่ผิวของอนุภาคกับศักย์ไฟฟ้าในสารละลาย ซึ่งสามารถบอกถึงสภาพของประจุของอนุภาคและสามารถบอกถึงความเสถียรของสารแขวนลอยได้



รูป 1.14 ผลของ pH ที่มีต่อค่าศักย์ซีตาของสารแขวนลอยอลูมินา<sup>16</sup>

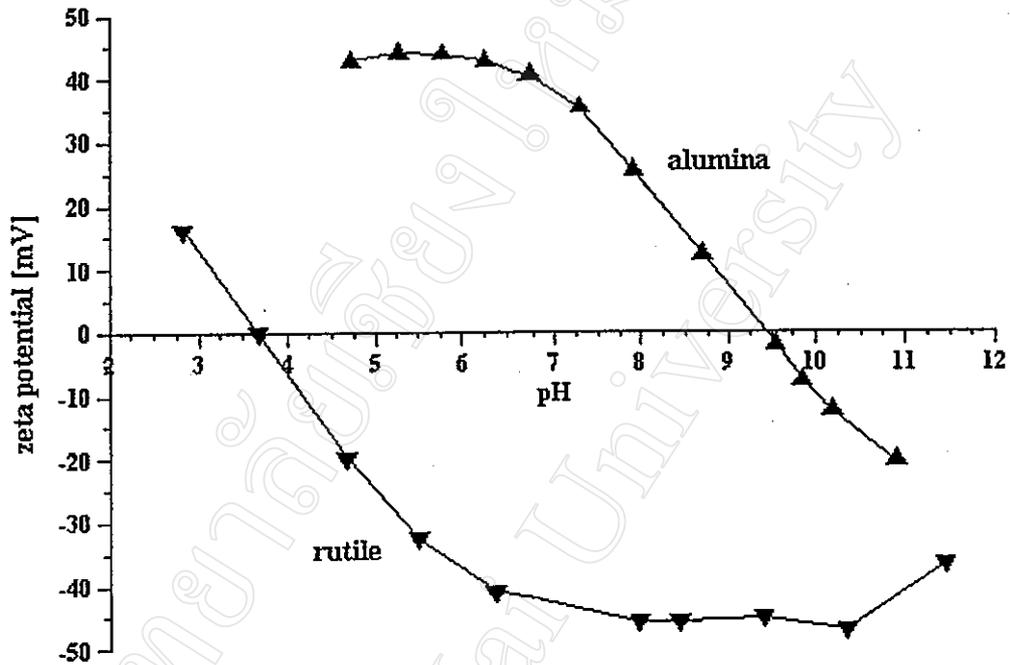


รูป 1.15 ผลของ pH ที่มีต่อค่าความขุ่นของสารแขวนลอยอลูมินา<sup>16</sup>

รูป 1.14 และรูป 1.15 แสดงผลของ pH ที่มีต่อค่าศักย์ซีตาและค่าความขุ่นของสารแขวนลอยอลูมินา AKP-50 ในสารละลาย  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ตามลำดับ ซึ่งผลดังกล่าวสามารถใช้บอกความเสถียรของสารแขวนลอยได้ จากรูป 1.14 จะเห็นว่า ค่าศักย์ซีตาที่ pH มากกว่าและน้อยกว่า pH 9 จะมีค่าเป็นบวกและลบ ตามลำดับ ที่ pH 9 เป็นจุดที่เรียกว่าเป็นจุดปราศจากประจุ (point of zero charge (PZC) หรือ point of zeta reversal, PZR) ซึ่งเป็นจุดที่ค่าศักย์ซีตามีค่าเป็นศูนย์ หรือประจุรวมที่ผิวของอนุภาคเป็นศูนย์ ค่าศักย์ซีตาจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นที่ละน้อยจากศูนย์ไปจนถึง +60 mV เมื่อ pH ลดลงจาก 9 ไปเป็น 4.5 แต่ถ้า pH ต่ำกว่า 4.5 ค่าศักย์ซีตาก็จะคงที่ ส่วน pH ที่อยู่ในช่วง 7-8 ค่าศักย์ซีตาก็จะลดลงอย่างรวดเร็ว

ในรูป 1.15 แสดงอิทธิพลของ pH ที่มีต่อค่าความขุ่นของสารแขวนลอยอลูมินา ค่าความขุ่นจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของจำนวนอนุภาคที่แขวนลอยอยู่ในของเหลว โดยค่าความขุ่นจะมีค่าต่ำสุดที่ pH 8-10 (บริเวณ PZC) และจะสัมพันธ์กับค่าศักย์ซีตาที่อยู่ในช่วง  $\pm 25$  mV ภายใต้สภาวะเช่นนี้ แรงดึงดูดที่เกิดจากแรงแวนเดอร์วาลส์ที่เกิดขึ้นระหว่างอนุภาคจะมีมากกว่าแรงผลักทำให้สารแขวนลอยเกิดการจับก้อนและตกตะกอนลงมา อย่างไรก็ตามผลที่เกิดจากการเพิ่มขึ้นของค่าศักย์ซีตา (แรงผลักระหว่างประจุของอนุภาคมีค่ามาก) ที่ pH ต่ำกว่า 8 สารแขวนลอยจะมีความเสถียรเพิ่มมากขึ้น จากข้อมูลนี้ควรจะให้มี pH น้อยกว่าหรือเท่ากับ 4 ซึ่งจะมีค่าศักย์ซีตาอยู่ในช่วง 60 mV และสารแขวนลอยจะมีความเสถียรมากๆ และอนุภาคจะเกิดการผลักกันระหว่างอนุภาค สรุปได้ว่า การลดลงของแรงผลักระหว่างอนุภาคจะทำให้เกิดการลดลงของค่าศักย์ซีตา

ค่าความขุ่น และความเป็นอิสระของอนุภาค ซึ่งจะเกิดการเชื่อมโยงกันเป็นโครงร่างตาข่าย ทำให้อนุภาคมีความเสถียรมากขึ้น



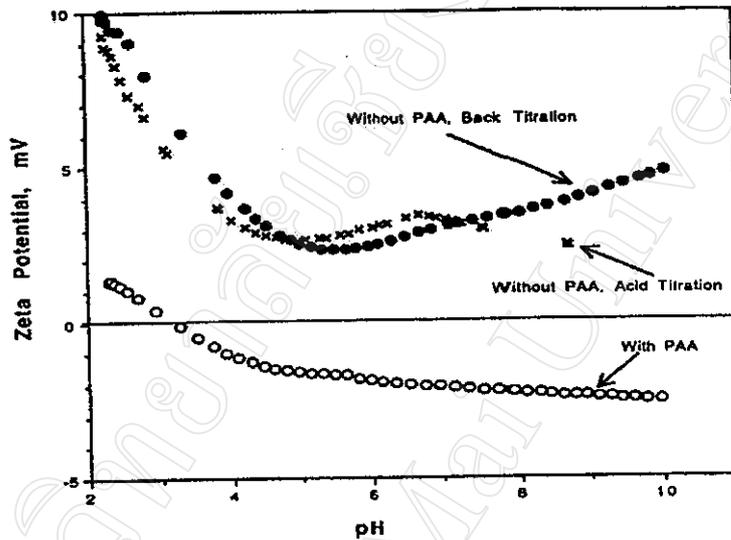
รูป 1.16 จุด IEP ของสารแขวนลอยอลูมินาและรูไทล์<sup>17</sup>

รูป 1.16 เป็นการเปรียบเทียบค่าศักย์ซีตาของ alumina กับ typical rutile จะพบว่าค่า pH ที่ทำให้ค่าศักย์ซีตามีค่าใกล้ศูนย์ ก็คือ IEP นั้นเอง และจะเห็นได้ว่า วัสดุชนิดต่างกันก็จะมีจุด IEP ที่ต่างกันดังแสดงในรูป ถ้าต้องการสารแขวนลอยที่มีความเสถียรสูง จะต้องพยายามทำให้ค่าศักย์ซีตามีค่าห่างไกลจาก IEP คือต้องมีค่ามากกว่า 20 - 30 mV อาจจะเป็นบวกหรือเป็นลบก็ได้ การที่จะทำให้ลูมินาเกิดความเสถียรมากที่สุดจะต้องปรับค่าความเป็นกรด-เบส ให้ห่างจากช่วง pH 8 - 11 ซึ่งมีค่าของศักย์ซีตา น้อยกว่า 20 mV ในกรณีของอนุภาคของดิน ถ้าค่าศักย์ซีตาของสารแขวนลอยมีค่าสูงก็จะมีแรงดึงดูดระหว่างกันน้อย ทำให้มีการไหลตัวดีขึ้นและมีความหนืดต่ำ ในทางกลับกันถ้าค่าศักย์ซีตามีค่าต่ำๆ ก็จะมีแรงกระทำระหว่างอนุภาคมากเป็นผลให้เกิดความหนืดสูง ซึ่งจะมีแนวโน้มสอดคล้องกับอลูมินา

โดยทั่วไปค่าศักย์ซีตาของสารประกอบออกไซด์ต่างๆ จะถูกคาดว่ามีค่าเป็นบวกในสารละลายกรด และมีค่าเป็นลบในสารละลายที่เป็นเบส ซึ่งจะต้องผ่านจุด IEP รูป 1.17 แสดงให้เห็นว่าค่าศักย์ซีตาของสารแขวนลอยแบบเรียบ ไททานเนียมมีค่าน้อยกว่า 10 mV ซึ่งมีค่าน้อยเกินกว่าที่จะถูกทำให้เสถียรด้วยกลไกของอิเล็กโทรสแตติก ดังนั้นจะเป็นการยากที่จะทำให้สารแขวนลอยแบบเรียบ

ไททานตมีความเสถียรในน้ำได้ จึงได้มีการเติมสารพวกพอลิเมอร์เพื่อช่วยให้เกิดความเสถียรของสารแขวนลอยแม้จะมีค่าของศักย์ซีตาค่าน้อยๆ

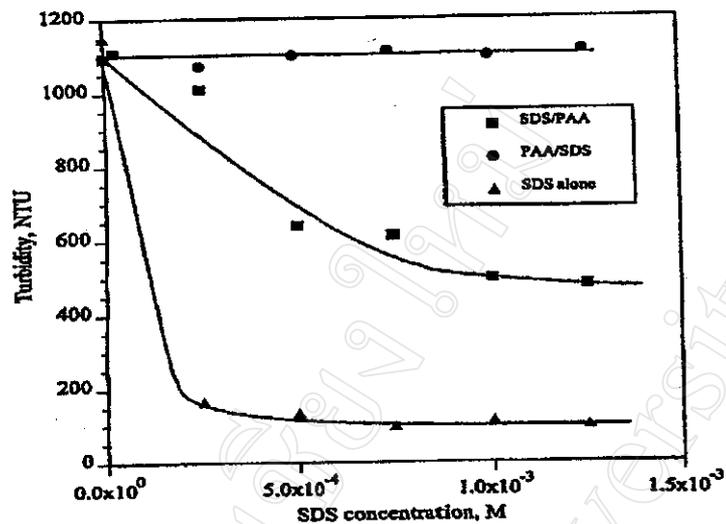
การที่จะให้มีแรงผลักทางไฟฟ้าพอเพียงที่จะทำให้เกิดความเสถียรนั้น สารแขวนลอยแบบเรียมไททานตควรมีค่าศักย์ซีตาอย่างน้อย 50 mV แต่เมื่อมีการดูดซับ พอลิอะครีติกแอซิด (polyacrylic acid, PAA) บนผิวของอนุภาคในสารแขวนลอยที่ pH สูงๆ ทั่วๆที่มีค่าศักย์ซีตาค่าต่ำก็สามารถที่จะเพิ่มความเสถียรของสารแขวนลอยได้



รูป 1.17 ผลของการเติมพอลิอะครีติกแอซิดลงในสารแขวนลอยแบบเรียมไททานตที่มีต่อค่าศักย์ซีตา<sup>18</sup>

#### ก. ค่าความขุ่น (turbidity)

เป็นสมบัติที่บอกความสามารถในการกระเจิงแสง (light scattering) ของอนุภาคในสารตัวกลาง ถ้ามีจำนวนของอนุภาคมากการกระเจิงของแสงก็จะเกิดมากขึ้นตามไปด้วย แต่ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือขนาดของอนุภาคที่เกิดการกระเจิงแสง เนื่องจากถ้ามีขนาดใหญ่ก็สามารถที่จะเกิดการดูดกลืนแสงควบคู่ไปด้วย ดังนั้นการใช้เทคนิคนี้ในการพิจารณาสมบัติของสารแขวนลอยจึงต้องคำนึงถึงขนาดของอนุภาคด้วย ค่าความขุ่นสามารถใช้บอกถึงความเสถียรของสารแขวนลอยได้ ในกรณีที่มีการเตรียมสารแขวนลอยชนิดเดียวกัน แต่ต่างกันที่การเติมสารที่จะช่วยทำให้เกิดความเสถียร สามารถใช้เทคนิคการวัดค่าความขุ่นมาช่วยในการพิจารณาความเสถียรได้เช่นกัน และถ้ามีการพิจารณาการตกตะกอนลงมาของอนุภาคสารแขวนลอยเทียบกับเวลา สารแขวนลอยที่ใช้ระยะเวลาในการตกตะกอนมากกว่า น่าจะมีความสามารถในการกระจายตัวในตัวกลางดีกว่า และมีความเสถียรมากกว่าด้วย



รูป 1.18 ค่าความขุ่นของสารแขวนลอยอลูมินาเมื่อเติม SDS/PAA และ PAA/SDS<sup>19</sup>

จากรูปที่ 1.18 ซึ่งเป็นผลของลำดับการดูดซับของ PAA และ SDS บนผิวของอนุภาคอลูมินาที่มีต่อค่าความขุ่นของสารแขวนลอย ซึ่งจะพบว่าเมื่อเติม SDS ลงไปก่อนรูปร่างของ PAA และความเสถียรของสารแขวนลอยจะเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของ SDS แต่เมื่อเติม PAA ลงไปก่อน SDS พบว่า SDS จะไม่มีผลต่อรูปร่างของ PAA และความเสถียรของสารแขวนลอย เนื่องจาก PAA สามารถที่จะไปป้องกันการดูดซับของ SDS ได้ แต่ SDS ไม่สามารถที่จะไปป้องกันการดูดซับของ PAA ได้

#### ง. เศษส่วนความเสถียร (stability ratio)

ความเสถียรของสารแขวนลอย เป็นสิ่งที่ป้องกันการจับก้อนของอนุภาคในสารแขวนลอย ซึ่งสามารถบอกด้วยค่าของเศษส่วนความเสถียร (W) ที่หาได้จากอัตราส่วนของอัตราการชนกันระหว่างอนุภาคที่ถูกควบคุม โดยการแพร่กับอัตราการชนกันระหว่างอนุภาคที่มีอันตรกิริยาต่อกัน ถ้ากำหนดให้การชนกันระหว่างสองอนุภาคทำให้เกิดการติดกันอย่างถาวรระหว่างอนุภาค อัตราการชนระหว่างอนุภาคที่เกิดการแพร่ จะสอดคล้องกับการจับก้อนที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว (rapid coagulation) ซึ่งจะมีพลังงานในการเคลื่อนที่ของอนุภาคมากและมากพอที่จะป้องกันไม่ให้อนุภาคเข้ามาติดกัน ส่วนอัตราการชนระหว่างอนุภาคที่มีอันตรกิริยาต่อกันจะทำให้เกิดการจับก้อนอย่างช้าๆ (slow coagulation) ดังนั้นถ้าค่าของ W มีค่ามากแสดงว่าเกิดการจับก้อนน้อยและมีเสถียรภาพมาก ดังนั้น W คือ ฟังก์ชันของสมบัติของสารแขวนลอยที่ได้รับ ผลจากแรงระหว่างอนุภาค และพลังงานที่ป้องกันการจับก้อน ซึ่งใช้ในการทำนายความเสถียรของสารแขวนลอย

### 1.5 วัตถุประสงค์ของการศึกษา (Purposes of the Study)

เพื่อติดตามพฤติกรรมการกระจายตัวของอนุภาคนาโนในสารละลาย SDS จากค่าความขุ่น (turbidity) การเปลี่ยนแปลงค่าความขุ่น (turbidity change) และอัตราการเปลี่ยนแปลงความขุ่น (rate of turbidity change) โดยพิจารณาผลของความเข้มข้นของ SDS ในช่วงความเข้มข้นก่อนหลัง และที่ความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์ของ SDS ที่มีต่อการกระจายตัวของอนุภาคนาโน นอกจากนี้ยังศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายคอลลอยด์อนุภาคนาโน รวมทั้งสภาพกรด-เบสที่มีผลต่อพฤติกรรมการกระจายตัวดังกล่าวด้วย