

การตรวจอีพอกซีเรซินในสีด้วย
วิธี Attenuated Total Reflection Spectroscopy
The Application of Attenuated Total Reflection Spectroscopy to the
Analysis of Epoxy Resin in Paints.

จู่ไร ศยามานนท์
Churai Syamananda

ห้องปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์ ศูนย์ทดสอบและมาตรวิทยา
สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ถนนพหลโยธิน

บางเขน กรุงเทพฯ 10900
Analytical Laboratory, Thailand Institute of Scientific and
Technological Research

บทคัดย่อ

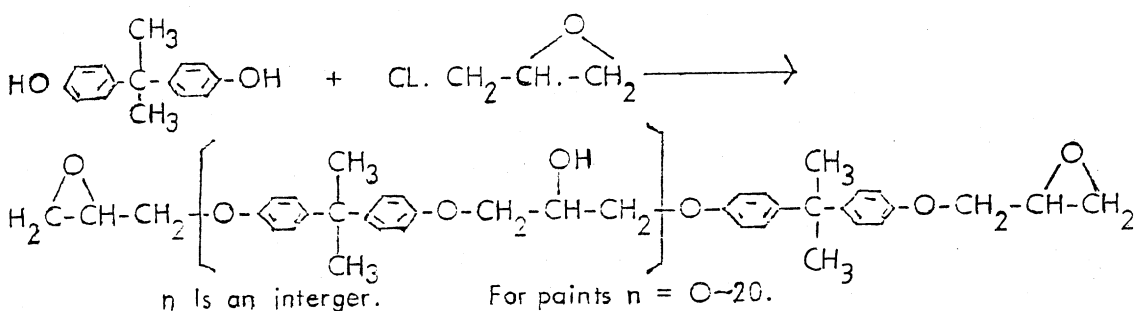
ในการตรวจสอบอีพอกซีเรซินในสีตาม มอก. 691-2530 กำหนดให้ใช้วิธีของ JIS K 5664-1983 ซึ่งใช้วิธี Infrared Spectroscopy (IR) พบว่า เพื่อนำสารสกัดอีพอกซีเรซินที่ได้จากสีไปใส่ใน KBr เซลล์สารนี้จะจับเกาะติดแน่นบนผิวของ KBr ซึ่งไม่สามารถล้างออกด้วยตัวทำละลายใดๆ หลังจากการใช้งานแล้วต้องนำเซลล์ไปถอดออก แล้วทำการขัดเพื่อให้เรซินที่จับแน่นหลุดจากเซลล์ ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่สะดวก เพราะการขัดจะทำให้ผิวของเซลล์ไม่เรียบเสมอกัน ความหนาของเซลล์ผิดไป ทำให้เซลล์เสื่อมสภาพ เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาความไม่สะดวกในการใช้ KBr เซลล์ จึงทดลองตรวจสอบวิธีโดยใช้วิธีอื่นในการทดลองขั้นแรกได้ทำให้สารเรซินที่สกัดได้จับตัวเป็นแผ่นเรซินก่อน แล้วจึงนำไปตรวจด้วยวิธี Attenuated Total Reflection Spectroscopy (ATR) ซึ่งเป็นวิธีที่เหมาะสม ใช้ตรวจสอบตัวอย่างในสภาพที่เป็นแผ่นฟิล์มได้โดยตรง สเปกตรัมที่ได้เมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของอีพอกซีเรซินมาตรฐานพบว่ามีความคล้ายคลึงกัน และแสดงคุณสมบัติจำเพาะของแต่ละหมู่ฟังก์ชันของอีพอกซีเรซินได้ชัดเจน

Abstract

Attenuated Total Reflection (ATR) can be employed when a sample can not be conveniently studied by transmission techniques. Identification of epoxy resin solution extracted from paints using transmission techniques can be a problem due to a very thin film of the solution stickily coated on the KBr cell. ATR method was applied to analyse a polymeric film obtained from solution of epoxy resin extracted from paint. The identification of the film by ATR method was described in detail. The method can also be applied to elastic and viscous materials, coating materials and thick film of various type of high molecules.

คำนำ

อีพอกซีเรซิน เป็นโพลิเมอร์ประเภทเทอร์โมเซต โพลิเมอร์กลุ่มนี้จะมีรูปทรงถาวรเมื่อผ่านกรรมวิธีการผลิตโดยใช้ความร้อนหรือความดัน ผลผลิตที่ได้นำไปหลอมละลายอีกไม่ได้ ทั่ว ๆ ไปอีพอกซีเรซินนิยมเตรียมจาก epichlorohydrin ที่มีปริมาณมากเกินพอ กับ 2,2 bis (4-hydroxyphenyl) propane ใช้ความร้อนประมาณ 60°C จะได้โพลิเมอร์ที่ปลายสายโซ่เป็นหมู่อีพอกไซด์ เป็นอีพอกซีเรซินชนิดเหลว นิยมไปใช้เป็นกาว หรือวัสดุเคลือบผิว อีพอกซีเรซินที่นำไปผสมในสีเรียกสีอีพอกซี เป็นสีที่นิยมใช้กันแพร่หลายกับอุปกรณ์และสิ่งก่อสร้างต่าง ๆ ภายในโรงงาน ทั้งนี้เนื่องจากสีชนิดนี้คุณสมบัติพิเศษสามารถทนสารเคมี กรดบางชนิดต่าง น้ำมัน และทนต่อการชะล้างและขัดถูได้ดี



ในการตรวจสอบองค์ประกอบของอีพอกซีเรซินในสีเพื่อให้เป็นไปตามมาตรฐานที่ระบุไว้ใน มอก. 691-2530 ซึ่งในมาตรฐานดังกล่าวระบุให้ใช้วิธีของ JIS K5664-1983 ซึ่งเป็นวิธีตรวจสอบโดยใช้ Infrared Spectroscopy (IR) โดยให้นำสีมาสกัดเอาอีพอกซีเรซินออกแล้วนำสารสกัดเรซินนี้ไปใส่ในเซลล์ KBr เพื่อทำการวัด ในการทดลองตามวิธีมาตรฐานดังกล่าวพบว่า สารสกัดเรซินจับเกาะติดแน่นบนเซลล์ KBr ซึ่งไม่สามารถล้างออกโดยใช้ตัวทำละลายใด ๆ จึงจำเป็นต้องถอดเซลล์ออกแล้วนำแผ่น KBr ไปขัดเพื่อให้เรซินที่จับแน่นหลุดออก ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีที่ไม่เหมาะสม เนื่องจากทำให้เสียเวลา และเสี่ยงต่อการทำให้ผิวของเซลล์เสียหายทำให้ผิวไม่เรียบสม่ำเสมอ ความหนาของเซลล์ผิดไป

เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาในการใช้เซลล์ KBr ดังกล่าวข้างต้น จึงได้ทำการทดลองหาวิธีอื่น โดยขั้นแรกได้นำสารสกัดอีพอกซีเรซินจากสี มาทำให้เป็นแผ่นฟิล์มแล้วจึงนำไปวัดโดยด้วยวิธี Attenuated Total Reflection Spectroscopy (ATR)

หลักของวิธี ATR

เมื่อลำแสงผ่านเข้าไปในตัวกลางที่มีค่าดัชนีหักเห n_1 เข้าสู่ตัวกลางที่มีค่าดัชนีหักเห n_2 ลำแสงจะตกที่บริเวณผิวหน้าของรอยต่อของตัวกลางทั้งสอง ทำมุม θ กับเส้นปกติ เมื่อ θ เป็นมุมตกกระทบ (Angle of incidence) และลำแสงจะหักเห เมื่อเข้าสู่อีกตัวกลางหนึ่งทำมุม ϕ (Angle of refraction) สำหรับลำแสงสะท้อนจะทำมุมกับเส้นปกติที่บริเวณผิวหน้าของรอยต่อของตัวกลางทั้งสองเป็นมุมสะท้อน θ (Angle of reflection) ซึ่งมีค่าเท่ากับมุมตกกระทบ

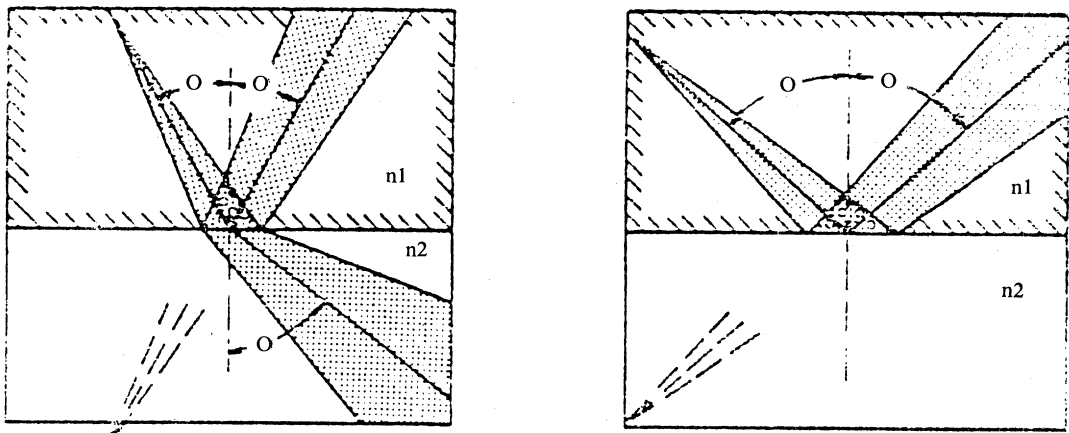
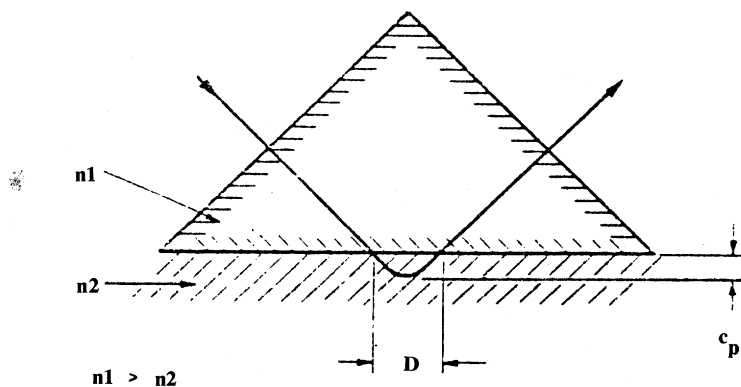


FIG. 1 Refraction and Internal Reflection of Rays of Light.

ในกรณีที่ตัวกลางเป็นปริซึมและสารตัวอย่างที่มีค่าดัชนีหักเห เท่ากับ n_1 และ n_2 ตามลำดับ และ $n_1 > n_2$ บางส่วนของแสงจะเกิดการสะท้อนภายในตัวกลางบริเวณ D ในภาพ 2 ซึ่งการส่งผ่านของรังสีที่ทะลุเข้าไปในตัวกลางที่เป็นสารตัวอย่างนี้ จะทำให้สารได้รับพลังงาน เกิดการโฟลวไรซ์ของไอออน อะตอม หรือ โมเลกุล รังสีที่ออกจากอนุภาคที่เกิดการโฟลวไรซ์ในตัวกลางจะถูกปล่อยออกมาทุกทิศทาง ถ้าอนุภาคมีขนาดเล็กจะเกิดการหักล้างกันทำให้การแผ่รังสี ในทิศทางอื่น ๆ น้อยกว่าทางเดิมลำแสงเดิม ถ้าอนุภาคมีขนาดใหญ่เช่นโมเลกุลโพลิเมอร์ การแทรกสอดแบบหักล้างกันเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ บางส่วนของรังสีจึงเกิดการกระเจิง (Scattering) ความเข้มของรังสีที่เกิดสัมพันธ์กับความยาว ความยาวคลื่น (Wave length) ปรากฏการณ์ที่ให้สเปกตรัมจากรังสีนี้เรียก Internal Reflection Spectroscopy



NOTE- The ray penetrates a fraction of a wave length (d_p) beyond the reflecting surface into the rarer medium of refractive index n_2 (the sample), and there is a certain displacement (D) upon reflection. O is the angle of incidence of the ray in the denser medium, of refractive index, n_1 , at the interface between the two media.

FIG. 2 Schematic Representation of Path of a Ray of Light for Total Internal Reflection.

ในกรณีที่มุมตกกระทบใหญ่กว่ามุมวิกฤต (critical angle) จะเกิดการสะท้อนกลับหมด และจะมีบางส่วนของรังสีทะลุผ่านเข้าไปในตัวอย่างความเข้มของรังสีจะมีความสัมพันธ์กับความยาวคลื่น ทำให้เกิดสเปกตรัมเช่นเดียวกับที่กล่าวข้างต้น สเปกตรัมที่เกิดเมื่อมุมตกกระทบใหญ่กว่ามุมวิกฤตนี้จะมีลักษณะใกล้เคียงกับสเปกตรัมที่ได้จากการส่งผ่าน (Transmission Spectra) ปรากฏการณ์นี้เรียก Attenuated Total Reflection (ATR) Spectroscopy ในการเกิด ATR ความลึกของแสงที่ทะลุผ่านเข้าไปในตัวอย่างเท่ากับ dp (ภาพ 2) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความยาวช่วงคลื่น จะขึ้นอยู่กับค่าดัชนีหักเหของตัวอย่างและมุมตกกระทบของรังสี ดังนั้นสเปกตรัมที่ได้จาก ATR จะอ่อนในช่วงความยาวคลื่นสั้น และจะเข้มในช่วงความยาวคลื่นยาว

เครื่องมือและวิธีการ

1. เครื่องมือและสารเคมี

1.1 เครื่อง Infrared Spectrophotometer Model IR 700 ผลิตโดยบริษัท Japan Spectroscopic Co., Ltd. Tokyo Japan

1.2 Micro Attenuated Total Reflectance Attachment Model MATR-81 ใช้ร่วมกับเครื่อง 1.1 ประกอบด้วย ที่ใส่ตัวอย่างและปริซึมขนาด $10 \times 30 \times 3$ มม. ทำด้วย KRS-5 ซึ่งเป็นส่วนผสมของ TlBr กับ TlI ที่มีค่าดัชนีหักเห 2.0

1.3 เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) Heraeus Labofuge M พร้อมหลอดหมุนเหวี่ยง ขนาด 50×110 มม.

1.4 สารเคมี

1.4.1 ตัวทำละลายเป็นสารผสมของไดเอทิลอีเทอร์ โทลูอินเมทานอล และอะซีโตน ในอัตราส่วน 10 : 6 : 4 โดยปริมาตรตามลำดับ

1.4.2 สีโอพอกซีมาตรฐานของบริษัท ICI จำกัด ที่มีอีพอกซีเรซินเป็นส่วนผสมหลัก

2. วิธีการ

ชั่งตัวอย่างสีประมาณ 10-15 กรัม ใส่ลงในหลอดหมุนเหวี่ยง เติมตัวทำละลาย 2.1.4.1 ประมาณ 60 ลูกบาศก์เซนติเมตร ผสมให้เข้ากัน แล้วนำไปหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็ว 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง รินน้ำใสส่วนบนใส่ในกระป๋องสีขนาดความจุประมาณ 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร (อาจใช้ภาชนะชนิดอื่นก็ได้) นำไประเหยจนแห้งบนเครื่องอังไอน้ำที่ 100°C เพื่อให้ตัวทำละลายระเหยจนหมด ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง จนแผ่นเรซินแห้งสนิท แล้วนำแผ่นเรซินออกจากกันกระป๋อง โดยเปิดส่วนกันกระป๋องให้หลุดออกจากตัวกระป๋อง ค่อย ๆ ลอกแผ่นเรซินออก นำไปตัดให้มีขนาด 10×30 มม. แผ่นเรซินที่ได้จะมีความหนาประมาณ 1-2 มม.

ทำการทดลองเช่นเดียวกัน โดยใช้สีโอพอกซีมาตรฐาน (2.1.4.2)

ผลการทดลองและสรุป

ภาพ 3 และภาพ 4 แสดงสเปกตรัมของอีพอกซีเรซิน จากตัวอย่างสีโอพอกซีมาตรฐาน และตัวอย่างตามลำดับ เปรียบเทียบสเปกตรัมทั้ง 2 ภาพ พร้อมกับคู่ Peak ที่แสดง คุณลักษณะจำเพาะของแต่ละหมู่ฟังก์ชันของอีพอกซีเรซิน จากตารางข้างล่าง

*** Table :** Characteristic Absorption of Epoxy Resin

No.	Wave number (cm-1)	Wave length (um)
1	1510	6.62
2	1250	8.00
3	825	12.12

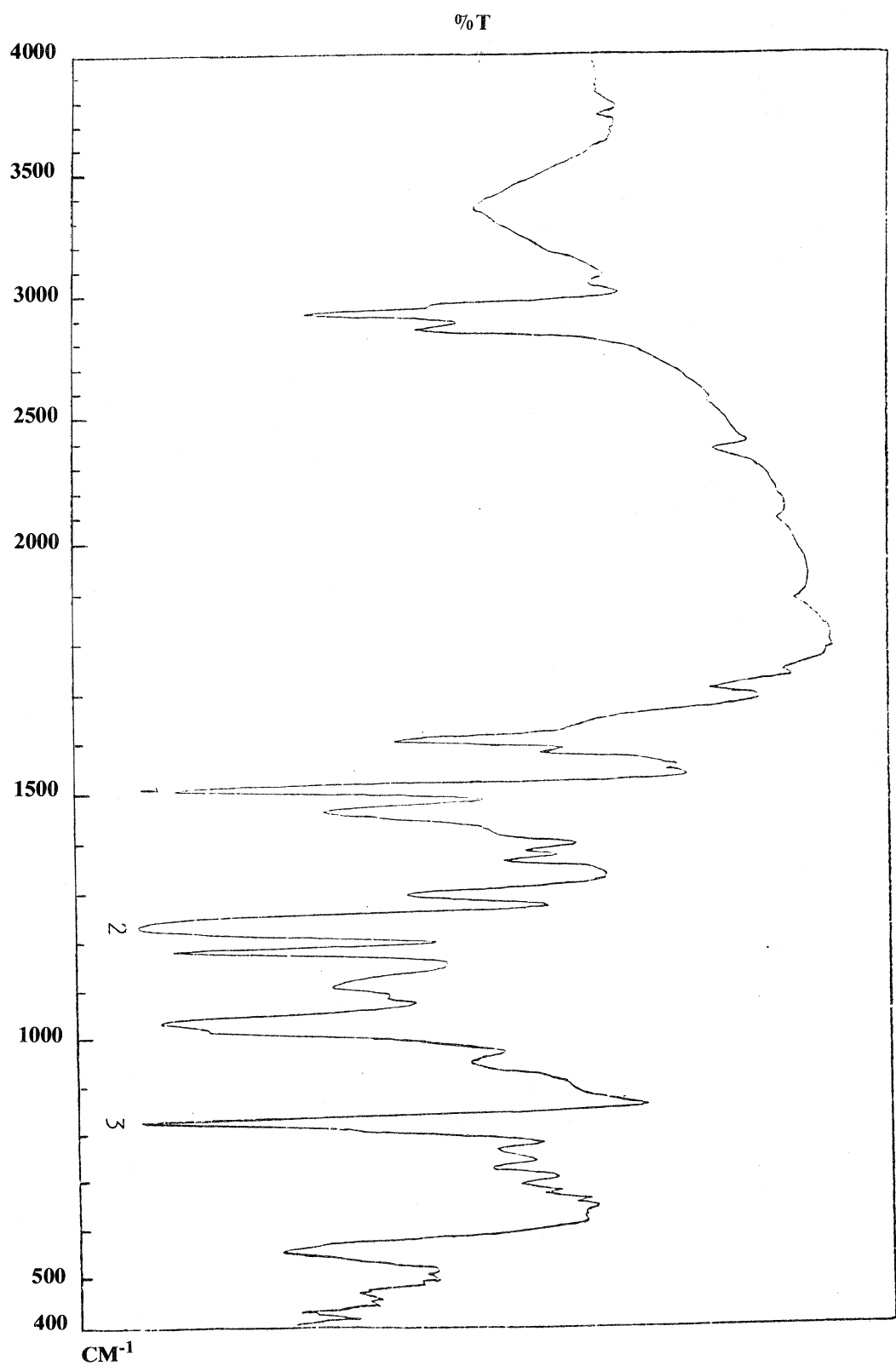


Figure 3 ATR Spectrum of epoxy Resin in Standard

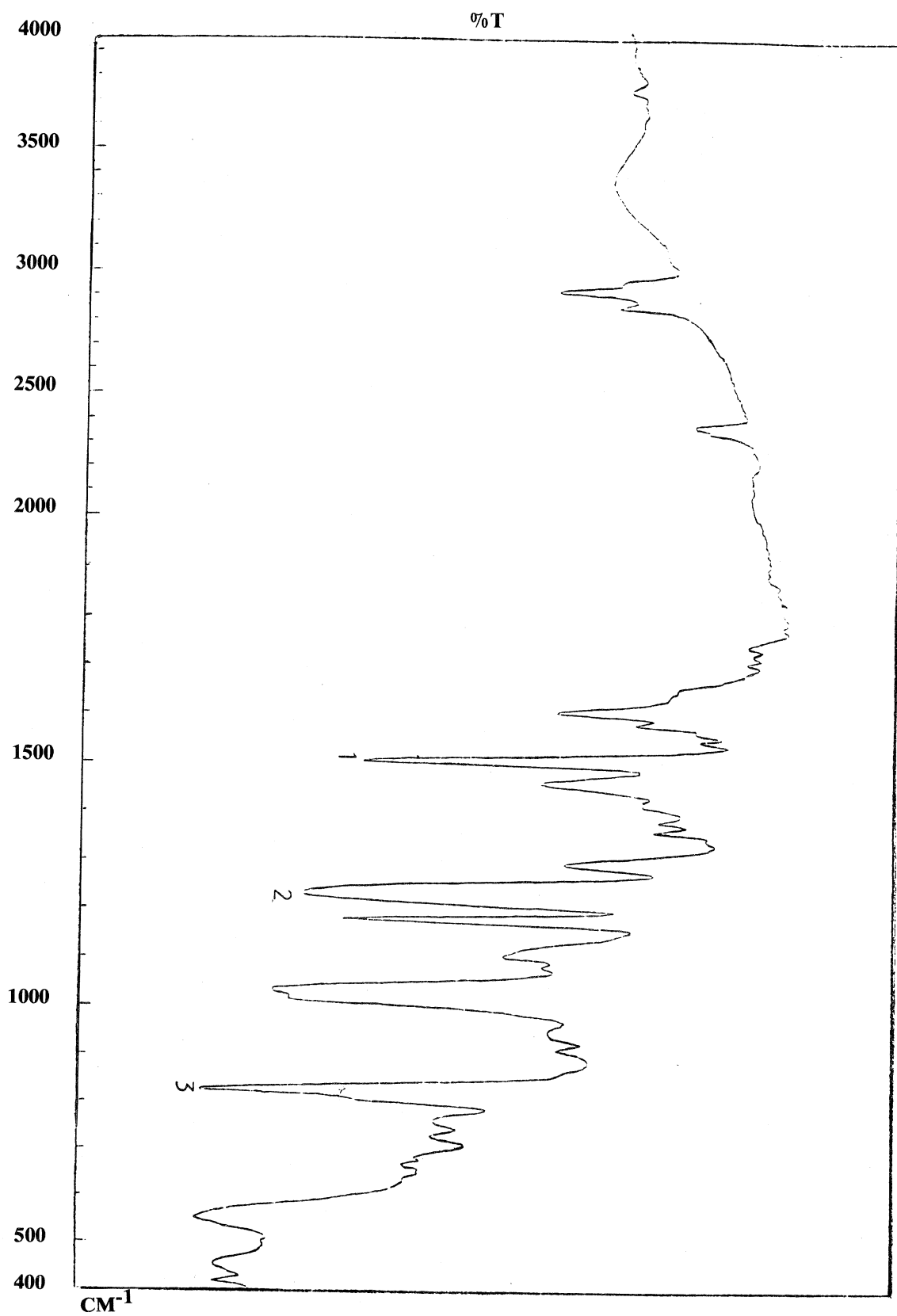


Figure 4 ART Spectrum of Epoxy Resin in Sample

จะเห็นว่าสเปกตรัมของตัวอย่างและอีพอกซีมาตรฐานเหมือนกัน และแสดง peak ที่แสดงคุณลักษณะจำเพาะของของแต่ละหมู่ฟังก์ชันของอีพอกซีเรซินได้ชัดเจนและเป็นไปตามตาราง

ในปัจจุบันเครื่อง IR รุ่นใหม่ สามารถนำส่วน ATR มาใช้ร่วมกันได้ซึ่ง วิธี ATR สามารถนำมาใช้กับตัวอย่างดังต่อไปนี้

1. สารยึดหยุ่น หรือมีคุณสมบัติเหนียวไม่ละลาย (Insoluble) หรือทำให้หลอมเหลวได้ ตัวอย่าง เช่น ยาง โฟม ยูเรเทน หนังสั้เกราะห้ เทอร์โมเซตเรซิน และอื่น ๆ
2. สารเคลือบผิว เช่น สี วานิช แลคเกอร์ ที่มีคุณสมบัติแห้งเร็วเมื่อตั้งทิ้งไว้ขณะทำการวัด
3. วัสดุเคลือบผิวนิตต่าง ๆ เช่น วัสดุที่เคลือบบนแผ่นโลหะ กระดาษห้ และอื่น ๆ สามารถนำมาวัดได้โดยตรง
4. สิ่งทอ เส้นใย
5. ตัวอย่างอื่น ๆ นอกเหนือจากข้างต้นที่ไม่สามารถใส่ลงใน KBr และ NaCl Cell ได้สะดวก
6. ศึกษาเกี่ยวกับเสถียรภาพของโพลิเมอร์ ในภาวะต่าง ๆ ยกตัวอย่างเช่นการตรวจสอบสภาพผิวของโพลิเมอร์ในระยะเวลาและที่ภาวะต่าง ๆ เสถียรภาพต่อการออกซิเดชัน และอื่น ๆ

เอกสารอ้างอิง

1. JIS K5662-1983 - Tar Epoxy Resin in Paints
2. ASTM E573-81 - Standard Practices for Internal Reflection Spectroscopy

Summary

Identification of epoxy resin in paints by reference conventional Infrared method as described in JIS K5664 can be a problem. The epoxy resin extracted from paint remained permanently coated on the KBr cell. After the analysis, the cell must be polished to get rid of the resin which is time consuming and defective the surface of the cell. The application was focused to solve the inconvenient use of KBr cell. Pigment and vehicle of the paint were removed by centrifuge using appropriate solvents, After removing of solvents, the resin thus formed a thick film. Attenuated Reflection Spectroscopy was applied to identified the polymeric film obtained.