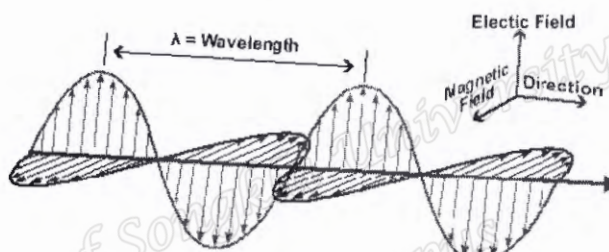


บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

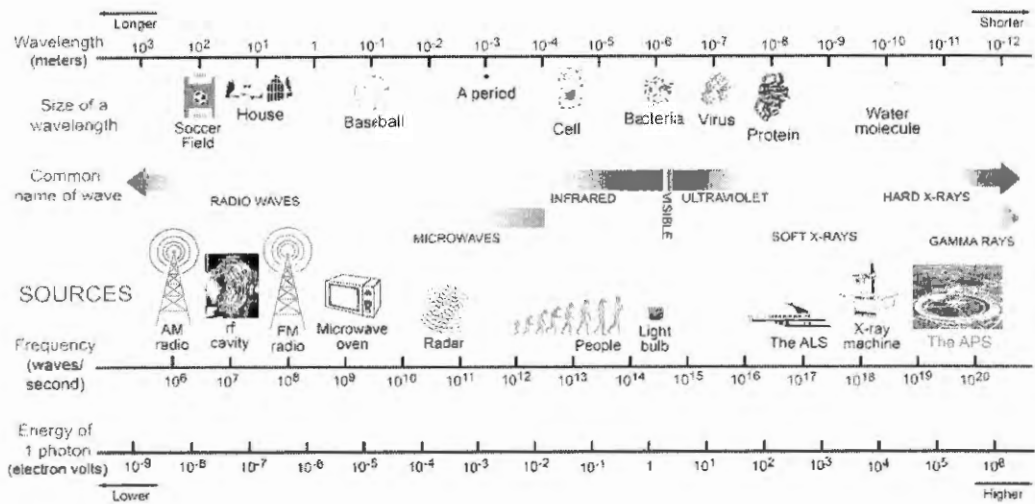
2.1 คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic waves)

แสง (Light) เป็นพลังงานรูปแบบหนึ่งซึ่งมีสมบัติเป็นทั้งคลื่นและอนุภาค เมื่อก้าวถึงแสงในความเป็นคลื่นจะเรียกว่า “คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า” (Electromagnetic waves) หากก้าวถึงแสงในความเป็นอนุภาค จะเรียกว่า “โฟตอน” (Photon) ซึ่งเป็นอนุภาคที่ไม่มีมวลแต่เป็นพลังงาน โดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีลักษณะดังรูปที่ 2.1 ซึ่งประกอบด้วยสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าทำมุมตั้งฉากกัน และมีความเร็วในการเคลื่อนที่เท่ากับ 300,000,000 เมตร/วินาที พลังงานของแสงจะขึ้นกับความถี่ (frequency) หรือความยาวคลื่น (wavelength) โดยค่าทั้งสองจะแปรผกผันกัน



รูปที่ 2.1 คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Shenoy, 2014)

แสงที่เราสามารถมองเห็นได้เป็นส่วนหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 400-700 nm และจะครอบคลุมไปถึงพื้นที่ใกล้เคียงด้วยคือบริเวณ near-ultraviolet หรือ UVA (315-400 nm) และ near-infrared (700-1,000 nm) คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่สูงหรือมีความยาวคลื่นสั้นจะมีพลังงานสูงกว่าที่ความถี่ต่ำหรือความยาวคลื่นยาว ซึ่งเราสามารถแบ่งชนิดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าได้ตามช่วงความถี่หรือความยาวคลื่น ในแต่ละความถี่หรือความยาวคลื่นนั้นจะกระทำต่อโมเลกุลได้ต่างกัน ดังนั้นจึงนำไปใช้งานแตกต่างกัน ดังสรุปไว้ในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ชนิดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Advanced photon source, 2017)

แสงที่ตามองเห็น (Visible light) เกิดจากการปลดปล่อยพลังงานของอิเล็กตรอนเมื่อมีการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากชั้นพลังงานสูงมายังชั้นพลังงานต่ำ สามารถแบ่งการปลดปล่อยแสงตามอุณหภูมิขณะเกิดการปลดปล่อยแสงได้ 2 ประเภท คือ การปลดปล่อยแสงจากวัตถุร้อน (Incandescence) เป็นพฤติกรรมของวัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนให้อยู่ในรูปของแสงที่มองเห็นได้ และการปลดปล่อยแสง (Luminescence) เป็นพฤติกรรมของวัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานที่มากกระตุ้นให้อยู่ในรูปของแสงที่มองเห็นได้ ณ อุณหภูมิห้อง หรือต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง (Hurst, 2010)

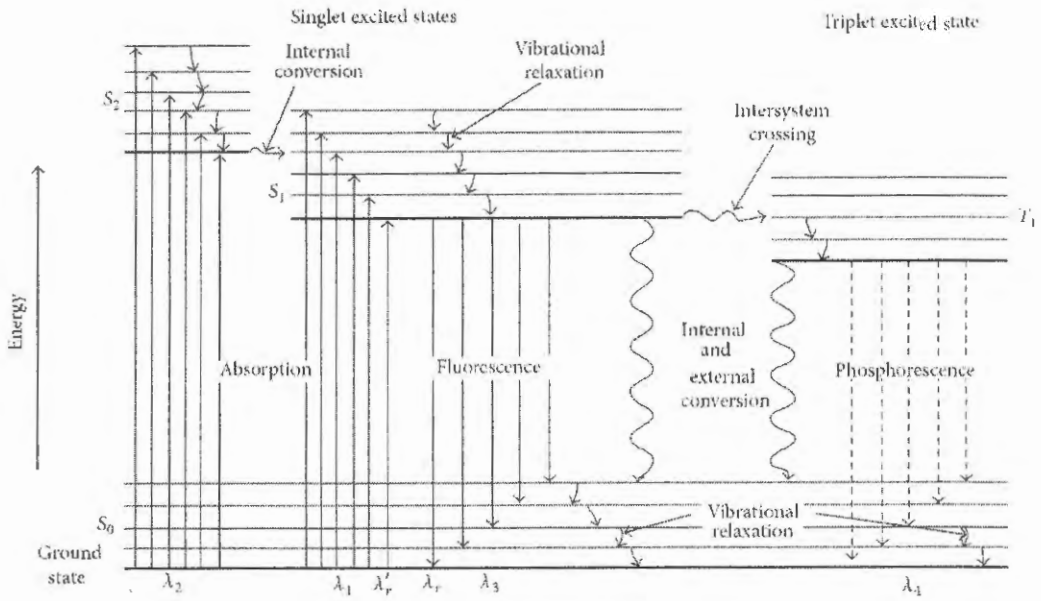
การปลดปล่อยแสง (Luminescence) เป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงาน (Deexcitation process) หลังจากถูกกระตุ้นด้วยพลังงานต่างๆ ซึ่งสามารถแบ่งชนิดของการปลดปล่อยแสง (Luminescence type) ได้ตามพลังงานที่ใช้กระตุ้นดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ชนิดของการปลดปล่อยแสง (Pandey *et al*, 2012)

Luminescence type	Excitation source	Applications
Cathode luminescence	Electrons	TV set, Monitors, FED
Photoluminescence	Photons	Fluorescence lamps, PL-LCD, Plasma display, LASERs, LSCs, Paints
Radio luminescence	Ionising radiation such as X-rays or Gamma rays.	X-ray imaging, Scintillators, dosimetry
Electroluminescence	Electric field	LEDs, EL displays' Diode lasers
Son luminescence	Ultrasound	
Lyoluminescence	Chemical reaction energy	Detectors, Analytical devices, Lyoluminescence dosimetry
Chemiluminescence	Chemical reaction energy	Analytical chemistry
Bioluminescence	Biochemical reaction energy	Analytical chemistry
Triboluminescence	Mechanical energy	

2.2 โฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence)

โฟโตลูมิเนสเซนซ์ หมายถึง การปลดปล่อยแสงของวัสดุภายใต้การกระตุ้นด้วยแสง ซึ่งในปัจจุบันการปลดปล่อยแสงของวัสดุเมื่อดูดซับแสงเป็นวิธีการหนึ่งที่มีความสำคัญ เนื่องจากเป็นวัสดุที่ง่ายต่อการกระตุ้นจึงมีการนำมาประยุกต์ใช้เพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์อย่างแพร่หลาย โดยวัสดุจะถูกกระตุ้นด้วยแสงแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอน จากนั้นเกิดการปลดปล่อยแสงออกมามีกลไกดังรูปที่ 2.3 โดยการปลดปล่อยแสงของวัสดุชนิดนี้จะมี 2 กระบวนการที่สำคัญคือ กระบวนการกระตุ้น (Excitation process) และกระบวนการกลับสู่สภาวะพื้น (Deactivation process)



รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski (Fereja et al, 2013)

2.2.1. กระบวนการกระตุ้น (Excitation) (แมน และ อมร, 2534)

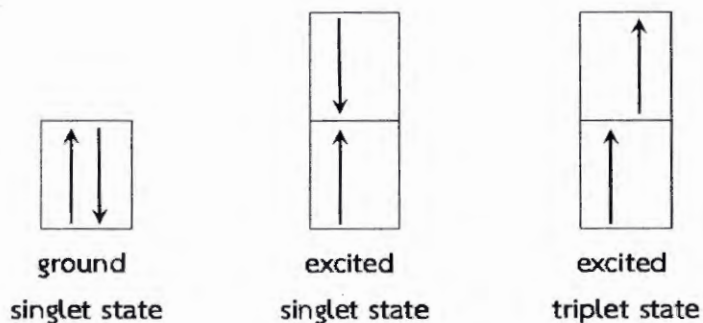
ในกระบวนการกระตุ้นจะเกี่ยวข้องกับมัลติพลีซิตี (Multiplicity) ของโมเลกุล ถ้าให้ M คือ มัลติพลีซิตีของโมเลกุล ซึ่งแสดงถึงโมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิทัล (Orbital angular momentum) ของแต่ละสถานะ (State) และเกี่ยวข้องกับสปิน (Spin) ดังสมการที่ 2.1

$$M = 2S + 1 \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

S คือ เลขควอนตัมสปิน (Spin quantum number) ของโมเลกุล ซึ่งเป็นผลรวมของสปินของอิเล็กตรอนในโมเลกุล สำหรับโมเลกุลของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่ S เท่ากับ 0 เพราะโมเลกุลมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ (Pair) ดังนั้น สถานะที่มีพลังงานต่ำสุด ซึ่งเรียกว่า “สถานะพื้น” (Ground singlet state) อิเล็กตรอนจะอยู่เป็นคู่ โดยมีสปินตรงกันข้าม ซึ่งแสดงดังสมการที่ 2.2

$$S = \left(+\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right) = 0 \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

เมื่อ S เท่ากับ 0 จะได้ $M = 2(0) + 1 = 1$ เรียกว่า singlet electronic state และให้ ground singlet state เป็น S_0 และ singlet state ที่ 1 และที่ 2 เป็น S_1 และ S_2 ตามลำดับ (First and second excited singlet state)



รูปที่ 2.4 ชิงเกล็ดสถานะพื้น ชิงเกล็ดสถานะกระตุ้นและทริเพิลต์สถานะกระตุ้น (แมน และ อมร, 2534)

เมื่อวัสดุโฟโตลูมิเนสเซนซ์ได้รับการกระตุ้นหรือดูดกลืนพลังงานแสง อิเล็กตรอนจะเกิดการทรานซิชันจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้น ($S_0 \rightarrow S_1$ หรือ $S_0 \rightarrow S_2$) ที่มีการสั่นหลายค่า แล้วแต่ช่วงความยาวคลื่นที่ไปกระตุ้น (λ_{ex}) กระบวนการดังกล่าวเรียกว่า "กระบวนการกระตุ้น" การกระตุ้นโดยตรงเพื่อทำให้เกิดสถานะกระตุ้นทริเพิลต์เกิดยาก เนื่องจากกระบวนการนี้ต้องมีการเปลี่ยนสถานะจากซิงเกิลต์ไปเป็นทริเพิลต์ (เปลี่ยนมัลติพลิตี)

โมเลกุลอยู่ในสถานะกระตุ้น อิเล็กตรอนตัวหนึ่งมีโอกาสเปลี่ยนสปินกลับทาง แสดงดังได้ดังนี้

$$S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$M = (2 \times 1) + 1 = 3 \quad \text{เรียก สถานะทริเพิลต์ (Triplet state)}$$

2.2.2. กระบวนการกลับสู่สถานะพื้น (Deactivation Process) (แมน และ อมร, 2534)

อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นขึ้นไปอยู่ในสถานะกระตุ้นจะไม่เสถียรจึงต้องลดระดับชั้นพลังงานลงมาให้เท่าเดิม โดยการคายพลังงานออกมาเพื่อกลับคืนสู่สถานะพื้น (Excitation-deexcitation process) ซึ่งพลังงานที่คายออกมา (Relaxed emission) สามารถแบ่งได้เป็น 2 รูปแบบดังนี้

2.2.2.1. กระบวนการกลับสู่สถานะพื้นโดยไม่ปลดปล่อยรังสี (Non-radiation deactivation)

กระบวนการกลับสู่สถานะพื้นของอิเล็กตรอนโดยไม่ปลดปล่อยรังสีมีหลายกระบวนการด้วยกันคือ

- การผ่อนคลายโดยการสั่น (Vibrational relaxation) อิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานการสั่นต่างๆ ของสถานะกระตุ้นหรือสถานะพื้น ลดพลังงานสั่นเกินลงมาอยู่ที่ระดับพลังงานการสั่นที่ต่ำที่สุดของสถานะกระตุ้นหรือสถานะพื้น ในกระบวนการนี้จะให้พลังงานความร้อนเกิดขึ้น
- การเปลี่ยนแปลงภายใน (Internal conversion) เป็นการเปลี่ยน สถานะของอิเล็กตรอนจากสถานะกระตุ้นที่สูงกว่าไปยังอีกสถานะกระตุ้นที่ต่ำกว่า (ที่ระดับค่าพลังงานต่างกัน ไม่มากหรือช่วงระดับพลังงานการสั่นที่ซ้อนทับกัน) โดยไม่เกิดการสูญเสียพลังงาน เช่น การเปลี่ยนจาก $S_2 \rightarrow S_1$, และ $T_2 \rightarrow T_1$ เป็นต้น
- การเปลี่ยนแปลงภายนอก (External conversion) การเกิดการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจากสถานะกระตุ้นซิงเกิร์ตหรือทริเพล็ตไปสู่สถานะพื้นโดยไม่ปลดปล่อยรังสี
- การข้ามเกิดระหว่างระบบ (Intersystem crossing) อิเล็กตรอนกำลังอยู่ในสถานะกระตุ้นแล้วอิเล็กตรอนเกิดสปินกลับทาง (Reverse spin) ทำให้ค่า multiplicity เป็น 3 โมเลกุลนั้นจะถูกเปลี่ยนจากสถานะซิงเก็ตเดี่ยว (Singlet state) ไปยังสถานะสาม (Triplet state) โดยที่กระบวนการเกิดนี้ไม่มีการให้รังสีออกมา

2.2.2.2. กระบวนการกลับสู่สถานะพื้นโดยปลดปล่อยรังสี (Radiation deactivation)

กระบวนการกลับสู่สถานะพื้นของอิเล็กตรอนโดยจะปลดปล่อยรังสีมี 2 กระบวนการด้วยกันคือ

- กระบวนการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) หรือ “การวาวแสง” เป็นการปลดปล่อยแสงของวัสดุที่ปลดปล่อยแสงออกมาทันทีทันใดภายหลังได้รับการกระตุ้น ในระยะเวลาประมาณ 10^{-9} - 10^{-7} วินาที ซึ่งเป็นกระบวนการที่อิเล็กตรอนจากสถานะซิงเก็ตเดี่ยว (S_1) ที่ระดับพลังงานการสั่นต่ำสุด เกิดการคายพลังงานลงไปสู่สถานะพื้น (S_0) โดยมีการให้โฟตอนออกมา
- กระบวนการเกิดฟอสฟอเรสเซนซ์ (Phosphorescence) หรือ “การเรืองแสง” เป็นการปลดปล่อยแสงของวัสดุที่ปลดปล่อยแสงออกมาภายหลังได้รับการกระตุ้นไปแล้วในระยะเวลาประมาณ 10^{-3} - 10 วินาที (แม้น และ อมร, 2534) ซึ่งเป็นกระบวนการที่อิเล็กตรอนจากสถานะสาม (T_1) ที่ระดับพลังงานการสั่นต่ำสุด เกิดการคายพลังงานลงไปสู่สถานะพื้น (S_0) โดยมีการ

ให้โฟตอน การเรืองแสงที่เกิดขึ้นยังสามารถปลดปล่อยแสงได้เป็นระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งระยะเวลาการคงอยู่ของการเรืองแสงหลังหยุดกระตุ้นจะเรียกว่า decay time

กลไกการปลดปล่อยแสงของสารฟอสฟอโรอิมิยาได้ด้วย 2 กลไก (Feldmann *et al.*, 2003) ได้แก่

1) luminescence of localized centers เป็นการปลดปล่อยแสงที่เกิดจากการทรานซิชันระหว่างระดับชั้นพลังงานของไอออนเดี่ยว (Single ions) และไอออนเชิงซ้อน (Complex ions) เช่น การทรานซิชันระหว่างระดับพลังงาน f-f ของ Eu^{3+} ใน $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ หรือ การเคลื่อนย้ายประจุ (Charge-transfer) ทรานซิชันของ $[\text{WO}_4]^{2-}$ ใน CaWO_4 เป็นต้น โดยอัตราการทรานซิชันเกี่ยวข้องกับกฎ relevant quantum-mechanical selection rules ที่ส่งผลต่อความเข้มแสงและระยะเวลาของการคงอยู่ของแสงเมื่อเกิดการทรานซิชัน โดยการกระตุ้นและการปลดปล่อยแสงสามารถเป็นได้ทั้งการเคลื่อนย้ายไปยังจุดเดี่ยว ดังตัวอย่างของ $[\text{WO}_4]^{2-}$ ใน CaWO_4 หรือเป็นการแยกจากกัน เช่น การกระตุ้นบนสารตัวหลัก (Sensitizer) เช่น Ce^{3+} ใน $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ ตามด้วยการปลดปล่อยแสงของตัวกระตุ้น (Activator) เช่น Tb^{3+} ใน $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ ดังนั้นการถ่ายโอนพลังงานของสารตัวหลักกับตัวกระตุ้น อาทิเช่น dipole-dipole, multipole-multipole, exchange-interaction มีความจำเป็นในกรณีของการกระตุ้นและการปลดปล่อยแบบแยกจากกัน

2) luminescence of semiconductors ปกติแล้วการปลดปล่อยแสงชนิดนี้จะเกิดขึ้นระหว่าง impurity states ภายในช่องว่าง (Band gap) ระหว่างแถบพลังงานภายหลังการกระตุ้นจากแถบพลังงานหนึ่งสู่อีกแถบพลังงานหนึ่ง (Band to band) ตัวอย่างเช่น donor-acceptor pair luminescence ใน $\text{ZnS}:\text{Ag}^+,\text{Cl}^-$ นอกจากนี้อาจเป็นกลไกการปลดปล่อยแสงของอิเล็กโตรลูมิเนสเซนซ์ (Electroluminescence)

2.3 วัสดุฟอสฟอรัส (Phosphor materials) (Shionoya, 2006)

ฟอสฟอรัส (Phosphor) คือ สารเรืองแสงอนินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ที่มีสมบัติโฟโตลูมิเนสเซนซ์ ซึ่งถูกค้นพบในช่วงต้นศตวรรษที่ 17 โดยนักเล่นแร่แปรธาตุ (Alchemist) ชื่อ Vincentinus Casciarolo ชาวโบโลญญาในอิตาลี ซึ่งได้พบผลึกหินที่มีความเงาที่ตึนภูเขาไฟ เมื่อนำผลึกหินไปเผาในเตาเผาเพื่อให้ได้โลหะ แต่กลับพบว่าผลึกหินที่เผาขึ้นเกิดการปลดปล่อยแสงสีแดงออกมาในที่มืดหลังจากได้รับแสงแดด ผลึกหินดังกล่าวถูกเรียกว่า Bolognian stone ซึ่งเป็นผลึกหินที่มีแร่แบไรต์ (BaSO_4) เมื่อถูกเผาจะทำให้กลายเป็น BaS ก็คือโฮสต์สำหรับวัสดุฟอสฟอรัส หลังจากการค้นพบครั้งนี้มีการรายงานการค้นพบลักษณะดังกล่าวหลายแห่งในยุโรป และหินที่ปลดปล่อยแสงนี้ถูกเรียกว่า “ฟอสฟอรัส” นับตั้งแต่นั้นเป็นต้นมา โดยคำว่า “ฟอสฟอรัส” หมายถึง “ผู้ถือไฟ (Light bearer)” ในภาษากรีก

เหตุการณ์สำคัญในช่วงต้นของการค้นพบวัสดุฟอสฟอรัสและอุปกรณ์แสดงดังตารางที่ 2.2

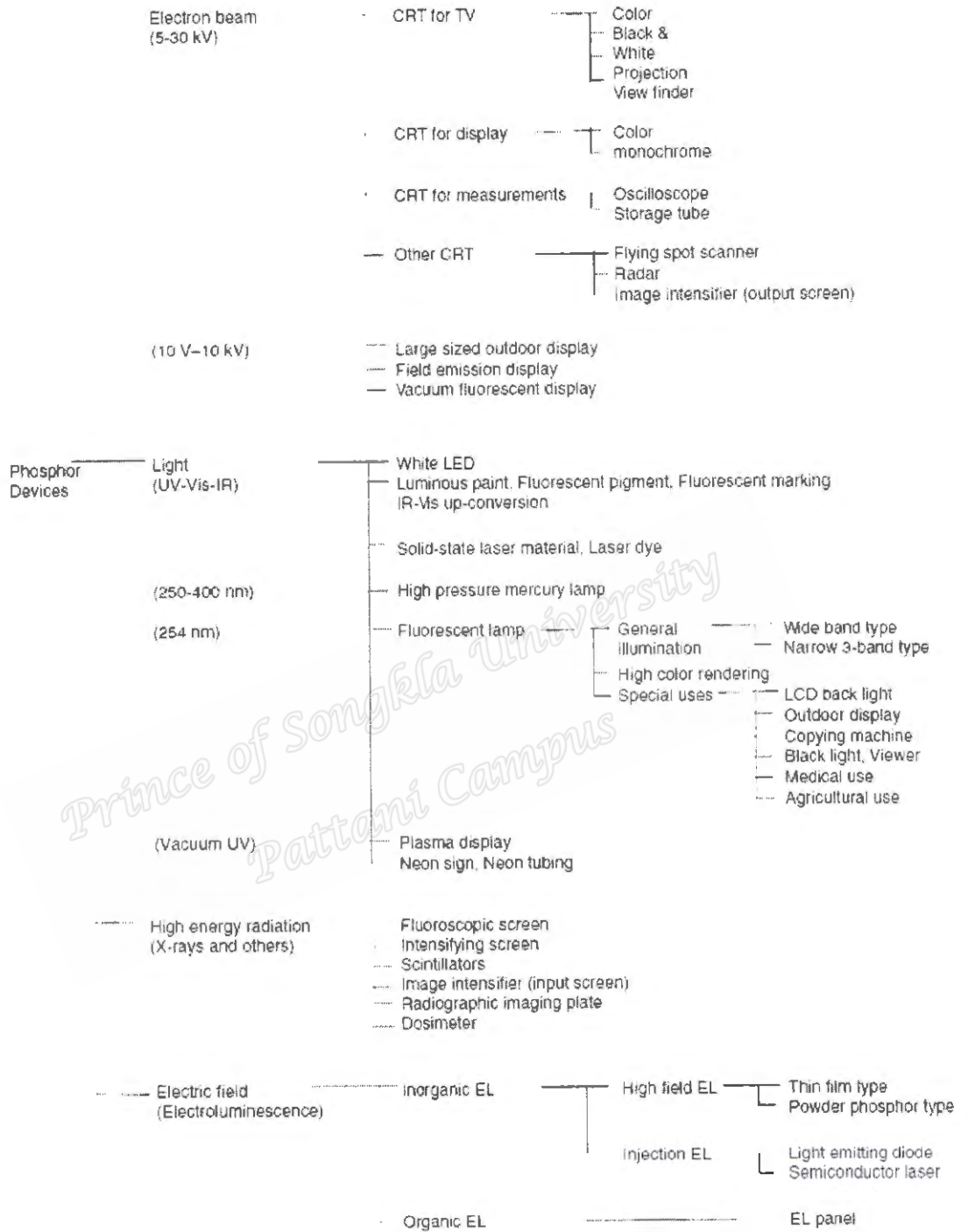
ตารางที่ 2.2 ลำดับเหตุการณ์สำคัญในช่วงต้นของการค้นพบวัสดุฟอสฟอรัสและอุปกรณ์ (Feldmann *et al.*, 2003)

Year	Kind of discovery	Excitation source	Type of luminescent material	Emission color
~1600	Stone of Bologna	sunlight	BaSO ₄ (BaS)	yellow
1858	Geibler'stube	gas-discharge (Hg)		UV
1859	Becquerel	gas-discharge (Hg)	ZnS	yellow-white
1895	X-ray (by Röntgen)		none (photographic plate)	
1896	X-ray intensifier (by Puoin)	X-ray	CaWO ₄	blue
1896	Fluorescent lamp (by Edison)	gas-discharge (Hg)	CaWO ₄	blue
1897	Braun's tube	cathode	CaWO ₄	blue
1916	Neon discharge lamp (by Claude)	gas-discharge (Ne)	none	red
1925	Black-and-white television	cathode-ray	ZnS:Ag ⁺ ; (Zn,Cd)S:Ag ⁺	blue; yellow
1937	Neon discharge lamp (by Claude)	gas-discharge (Ne)	CaWO ₄ ; (Zn,Be) ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺	blue; green
1938	Fluorescent lamp	gas-discharge (Hg)	MgWO ₄ ; (Zn,Be) ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺	blue-green; green-red
1941	Radar screen	cathode-ray	(Zn,Cd)S:Cu ⁺ ,Al ³⁺	green
1946	Insect lamps	gas-discharge (Hg)	CaWO ₄	blue
1960	Color television	cathode-ray	ZnS:Ag ⁺ ; (Zn,Cd)S:Cu ⁺ ,Al ³⁺ ; (Zn,Cd)S:Ag ⁺	blue; green; red
1960	Laser (by Maiman)	gas-discharge (Hg)	Al ₂ O ₃ :Cr ³⁺	red
1972	Computed tomography (by Houndsfield)	X-ray	NaI:Tl ⁺	green
1972	Rare-earth phosphors	Gas-discharge (Hg)	Sr ₃ (PO ₄) ₅ Cl:Eu ³⁺ ; LaPO ₄ :Ce ³⁺ ,Tb ³⁺ ; Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	blue; green; red

ในปัจจุบันมีการวิจัยและพัฒนาวัสดุฟอสฟอรัสขึ้นหลายชนิดยกตัวอย่างเช่น สารฟอสฟอรัสที่มีระยะเวลาการปลดปล่อยแสงมากกว่า 1 ชั่วโมง แสดงดังตารางที่ 2.3 อีกทั้งการใช้งานวัสดุฟอสฟอรัสมีเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.5

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างสารฟอสฟอริโนกลุ่มต่างๆที่ให้ระยะเวลาการปลดปล่อยแสงหลังหยุดกระตุ้นนานกว่า 1 ชั่วโมง (Clabau *et al.*, 2005)

Groups	Types (Emission colors)
(a) Aluminates	$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$ (green), $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{B}^{3+}$ (blue), $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (green), $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ (green), $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ (purple), $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ (green), $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+})$ (green), $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ (blue), $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (green), $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (green), $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$ (blue), $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (blue), $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ (blue), $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ (indigo)
(b) Silicates	$\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (blue), $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (blue to green), $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (blue), $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (blue), $\text{MgSiO}_3:(\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}), \text{Dy}^{3+}$ (red), $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ (orange), $\text{CdSiO}_3:\text{Sm}^{3+}$ (pink)
(c) Aluminosilicates	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (blue), $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (green), $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}$ (purple), $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:(\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+})$ (yellow), $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (blue)
(d) Other oxides	$(\text{Zn}, \text{Mg})\text{Ga}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ (green), $\text{MO}:\text{Eu}^{3+}$ (orange to red), $\text{SrO}:\text{Pb}^{2+}$ (purple), $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ (red), $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$ (red), $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}$ (red)
(e) Oxysulfides	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ (orange to red), $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Sm}^{3+}$ (orange/red), $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tm}^{3+}$ (yellow/orange)
(f) Sulfides	$\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}$ (green), $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ (red), $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (blue), $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Ho}^{3+}$ (yellow)



รูปที่ 2.5 อุปกรณ์ที่ใช้วัสดุฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบ (Shionoya, 2006)

วัสดุฟอสฟอรัสแต่ละชนิดล้วนมีคุณสมบัติแตกต่างกันและเหมาะต่อการใช้งานที่ต่างกัน ตัวอย่างชนิดของวัสดุฟอสฟอรัสที่ใช้งานในอุปกรณ์ต่างๆ แสดงในตารางที่ 2.4

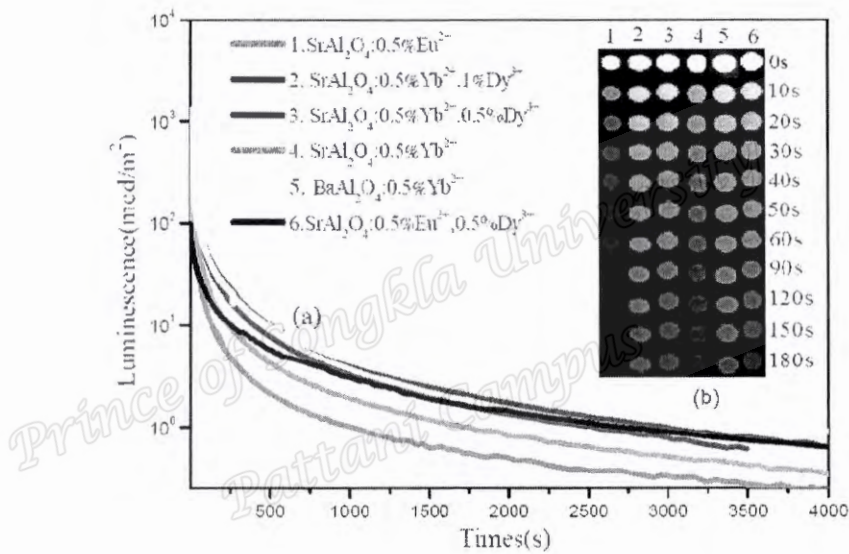
ตารางที่ 2.4 ชนิดของวัสดุฟอสฟอรัสที่มีการใช้งานในอุปกรณ์ต่างๆ (Feldmann *et al.*, 2003)

Emission color	Application			
	Cathode Ray Tube	Plasma Display Panel	Fluorescent Lamp	X-ray-Intensifying / Scintillation
Blue	ZnS:Ag ⁺ ,Cl ⁻	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	NaI:Tl ⁺ Ba(F,Br):Eu ²⁺ (storage phosphor) LaBr ₃ :Ce ³⁺ Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ Gd ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ / Lu ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ LuAlO ₃ :Ce ³⁺ YTaO ₄ :Nb ⁵⁺
			Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺	
			Sr ₃ (PO ₄) ₃ Cl:Eu ²⁺	
Green	ZnS:Cu ⁺ ,Au ⁺ ,Al ³⁺ ZnS:Cu ⁺ ,Al ³⁺	BaAl ₁₂ O ₁₉ :Mn ²⁺ Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ ,Mn ²⁺	GdMgB ₅ O ₁₀ :Ce ³⁺ ,Tb ³⁺	CsI:Ti ⁺ Gd ₂ O ₂ S:Tb ³⁺
			LaPO ₄ :Ce ³⁺ ,Tb ³⁺	
			CeMgAl ₁₁ O ₁₉ :Tb ³⁺	
Yellow			Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺	
Red	Y ₂ O ₂ S:Eu ³⁺	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (Y,Gd)XP ₂ (V)O ₄ :Eu ³⁺	
White			Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl):Sb ³⁺ ,Mn ²⁺	

2.3.1. สารฟอสฟอรัสชนิดสตรอนเทียมอะลูมิเนียมไดวาเลนต์เจอร์เมเนียมยูโรเปียม (divalent europium ions doped strontium aluminate phosphor; Sr_xAl_yO_z:Eu²⁺)

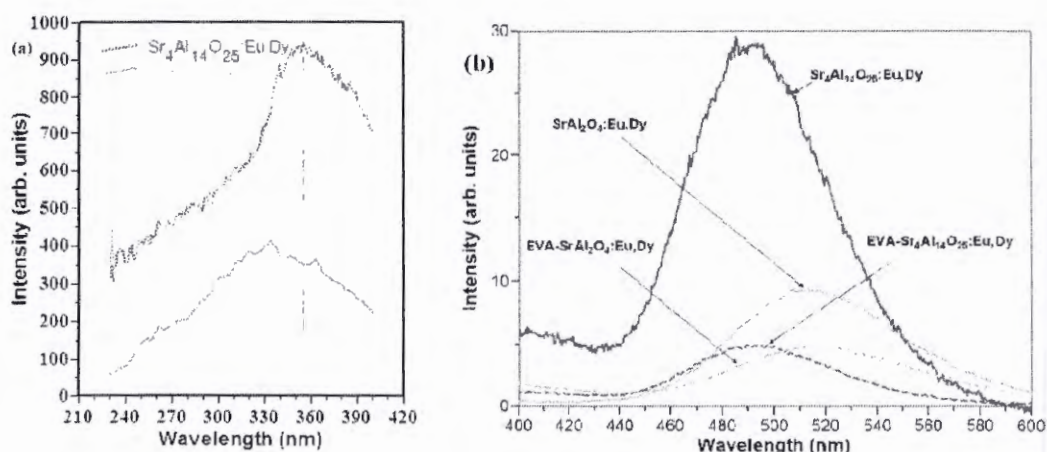
สารฟอสฟอรัสชนิดสตรอนเทียมอะลูมิเนียมไดวาเลนต์เจอร์เมเนียมยูโรเปียม (Divalent europium ions (Eu²⁺) doped strontium aluminate (Sr_xAl_yO_z; Sr_xAl_yO_z:Eu²⁺) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีการปลดปล่อยแสงสีเขียว และเขียว-ฟ้า ซึ่งได้รับความสนใจในการวิจัยและการใช้งานอย่างแพร่หลาย โดยมีการศึกษาสมบัติตั้งแต่ในปี ค.ศ. 1968 เนื่องจากวัสดุฟอสฟอรัสชนิดนี้มีประสิทธิภาพการปลดปล่อยแสงสูงและยาวนาน มีความเสถียรต่อแสงและความชื้นสูง และมีจำนวนของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (Hole) ที่เกิดขึ้นมาเมื่อแสงโฟตอนตกกระทบผิวเซลล์ หรือเรียกว่า ประสิทธิภาพเชิงควอนตัม (Quantum efficiency) (ทิพย์วรรณ, 2558) มากกว่าวัสดุฟอสฟอรัสรุ่นก่อนๆ เช่น ZnS:Cu เป็นต้น การพัฒนาสารฟอสฟอรัสชนิดนี้มีมาอย่างต่อเนื่องเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้มีการปลดปล่อยแสงที่ยาวนานขึ้น ซึ่งในปี ค.ศ. 1996 Matsuzawa และคณะ ได้คิดค้นสารฟอสฟอรัสชนิด

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} ขึ้นเป็นครั้งแรกและมีการใช้ธาตุหายากที่มีอ็อกไซด์วาเลนต์ (Trivalent rare earth ions) อาทิเช่น นีโอติเมียมอ็อกไซด์ (Neodymium; Nd^{3+}) และดิสโพรเซียม (Dysprosium; Dy^{3+}) เป็นต้น เป็นตัวกระตุ้นเสริม (Auxiliary activators) ใน $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ เพื่อให้ระยะเวลาในการปลดปล่อยแสงหลังหยุดกระตุ้นยาวนานขึ้น (12-20 ชั่วโมง) ดังรูปที่ 2.6 ดังนั้นสารฟอสฟอรัสสมัยใหม่ที่เจือ (Doped) ด้วย Eu^{2+} จะมีการใส่สารเจือร่วม (Codoped) เป็นธาตุหายากที่มีอ็อกไซด์วาเลนต์ (R^{3+}) ในธาตุอัลคาไลน์อะลูมิเนต (Alkaline earth aluminates) ($\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{R}^{3+}$, $\text{M} = \text{Ca}$ and Sr) นอกจากนี้ยังพบว่า การเติม Al_2O_3 ขึ้นอีกประมาณ 10 mol% เป็นการเพิ่มระยะเวลาการปลดปล่อยแสงได้อีกทางหนึ่ง



รูปที่ 2.6 ระยะเวลาการคงอยู่ของแสงที่ปลดปล่อยหลังหยุดกระตุ้นของสารฟอสฟอรัสที่ใช้ธาตุหายากที่มีอ็อกไซด์วาเลนต์มาเป็นสารเจือร่วม (Yu *et al.*, 2015)

วัสดุฟอสฟออร์ชนิดสตรอนเทียมอะลูมิเนตเจือธาตุหายากที่มีความแตกต่างของโครงสร้างผลึกได้รับการพัฒนาขึ้นอย่างมาก เช่น $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}$ และ $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Sm}^{2+}$ เป็นต้น ซึ่งความแตกต่างของโครงสร้างผลึกจะส่งผลต่อความยาวคลื่นของสารฟอสฟอรัสที่ปลดปล่อย เช่น $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ และ $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ปลดปล่อยแสงที่มีความยาวคลื่น 520 nm และ 495 nm ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.7 เป็นต้น



รูปที่ 2.7 สเปกตรัมของการดูดกลืนแสง (a) และการปลดปล่อยแสง (b) ของสารฟอสฟออร์ชนิดสตรอนเทียมอะลูมิเนียมเนตที่มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน (Mishra *et al.*, 2010)

การปลดปล่อยแสงของสารฟอสฟออร์ชนิดสตรอนเทียมอะลูมิเนียมเนตเจืออิตอนยูโรเปียมที่มีเฟสสตรอนเทียมอะลูมิเนียมเนตต่างกันแสดงดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 การปลดปล่อยแสงของสารฟอสฟออร์ชนิดสตรอนเทียมอะลูมิเนียมเนตเจืออิตอนยูโรเปียมที่มีเฟสสตรอนเทียมอะลูมิเนียมเนตต่างกัน (Anesh *et al.*, 2014)

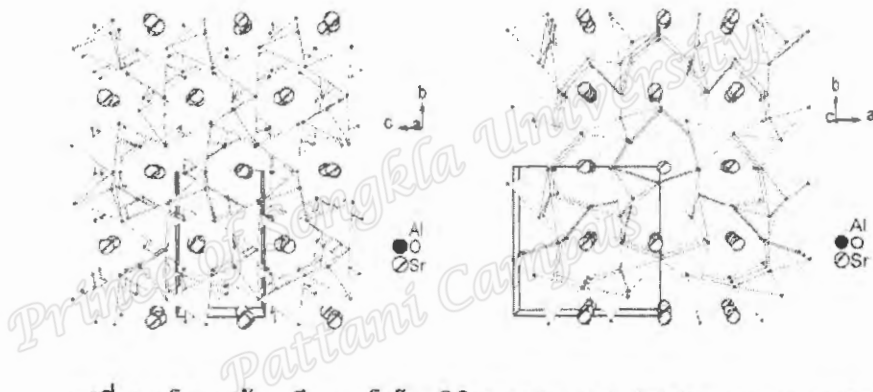
Material (Eu ²⁺ Doped)	Emission Wavelength (nm)	Color
SrAl ₂ O ₄	520	Blue-green
SrAl ₄ O ₇	480	Blue
SrAl ₁₂ O ₁₉	400-500	Blue
Sr ₂ Al ₆ O ₁₁	400-500	Blue
Sr ₃ Al ₂ O ₆	612	Red
Sr ₄ Al ₂ O ₇	350-700	Blue-red
Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅	480	Blue-green
Sr ₇ Al ₁₂ O ₂₅	410-460	Violet-green

นอกจากนี้ความเข้มแสงที่ปลดปล่อยและความยาวคลื่นที่ปลดปล่อยของสารฟอสฟออร์ที่ต่างกัน ขึ้นอยู่กับเทคนิคและวิธีการสังเคราะห์ (Xiao *et al.*, 2010) ความยาวคลื่นที่ไปกระตุ้น (Wu *et al.*, 2006) ความเข้มข้นของสารกระตุ้น (Activator) หรือสารเจือ (Bem *et al.*,

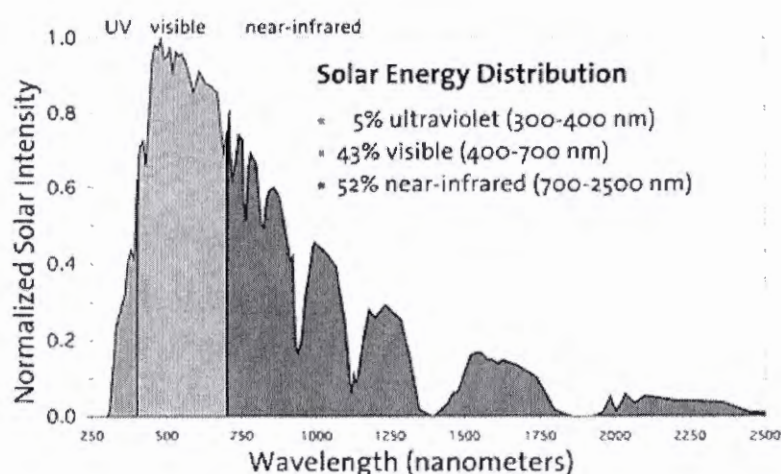
2011) ฯลฯ วัสดุเหล่านี้ได้รับความนิยมนำมาทำเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น หลอดฟลูออเรสเซนต์ สีเรืองแสงสำหรับสนามบินและทางหลวง หลอดรังสีแคโทด จอพลาสมา ผลิตภัณฑ์เซรามิกงานเกี่ยวกับสิ่งทอ งานแสดงความปลอดภัยในเวลากลางคืน นาฬิกา และระบบนำทาง เป็นต้น

2.3.2. สารฟอสฟอรัส $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$

สารฟอสฟอรัส $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ เป็นหนึ่งในสารฟอสฟอรัสชนิดสตรอนเทียมอะลูมิเนียมเนตซึ่งมีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) ดังรูปที่ 2.8 มีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 300-400 nm ซึ่งตรงกับความยาวคลื่นแสงที่ดวงอาทิตย์ปลดปล่อยออกมา แสดงดังรูปที่ 2.9 จึงทำให้สารฟอสฟอรัส $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ สามารถถูกกระตุ้นได้ง่ายและเป็นที่ยอมรับที่จะนำไปใช้งานในอุปกรณ์ต่างๆ

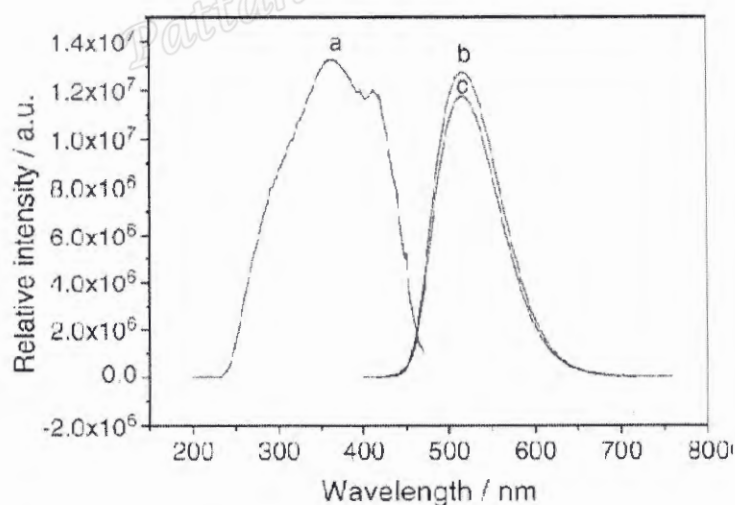


รูปที่ 2.8 โครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกของ SrAl_2O_4 (Clabau *et al.*, 2005)



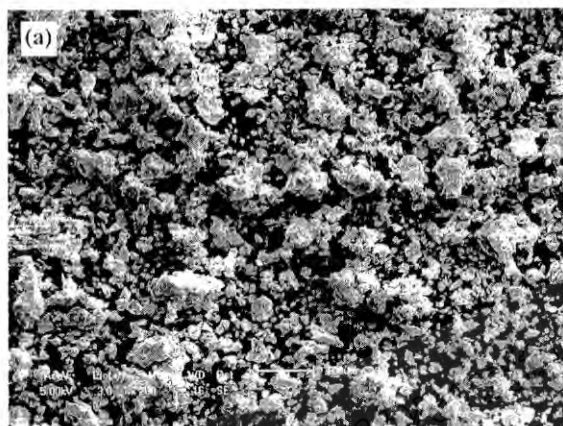
รูปที่ 2.9 สเปกตรัมของแสงจากดวงอาทิตย์ (Biernat *et al.*, 2013)

การปลดปล่อยแสงของสารฟอสฟอรัส $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ จะอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 500-530 nm ตัวอย่างแสดงดังรูปที่ 2.10 โดยแสงที่ปลดปล่อยออกมาจะมีสีฟ้า-เขียว เนื่องจากการทรานซิชันที่ระดับพลังงาน $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ (Yamamoto and Matsuzawa, 1997; Clabau *et al.*, 2005; Bem *et al.*, 2011b; Chen *et al.*, 2009) สมบัติเด่นของสารฟอสฟอรัส $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ คือ ไม่ปลดปล่อยรังสี เสถียรต่อสารเคมี เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ให้ความสว่างสูง และปลดปล่อยแสงได้ยาวนาน เป็นต้น

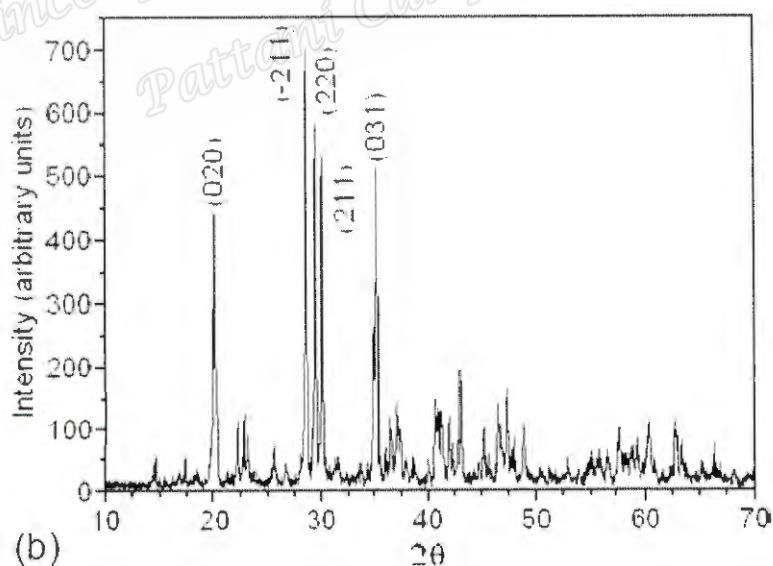


รูปที่ 2.10 สมบัติทางแสงของ $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.05}^{2+}$ (a) สเปกตรัมของการกระตุ้น ($\lambda_{em}=516$ nm) (b) สเปกตรัมของการปลดปล่อย ($\lambda_{ex}=365$ nm) และ (c) สเปกตรัมของการปลดปล่อย ($\lambda_{ex}=397$ nm) (Wu *et al.*, 2006)

ลักษณะสัณฐานวิทยาของสารฟอสฟอรัส $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ จะมีลักษณะที่ขรุขระไม่สม่ำเสมอ ดังรูปที่ 2.11 เมื่อนำสารฟอสฟอรัส $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจะปรากฏผลการเลี้ยวเบนดังรูปที่ 2.12 ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารฟอสฟอรัสชนิดนี้ โดยจะปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2-theta ที่ระนาบ (020), (-211), (220), (211) และ (031) (Bem *et al.*, 2009; Bem *et al.*, 2010)

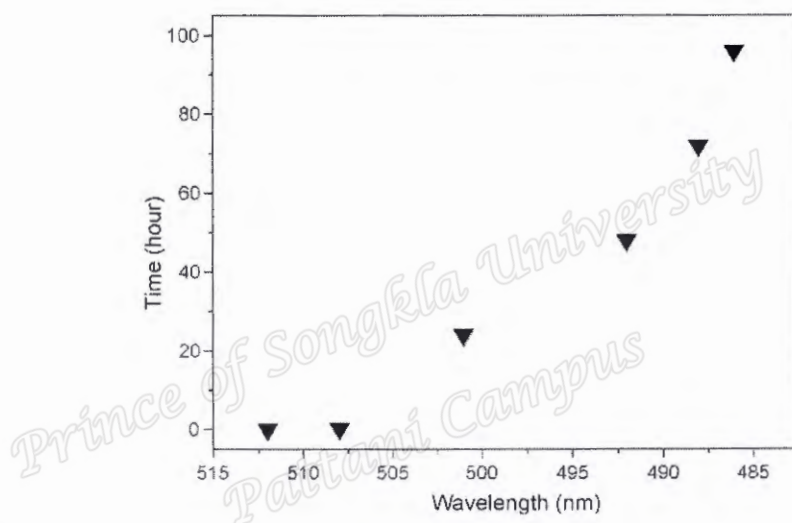
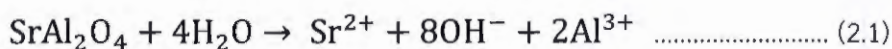


รูปที่ 2.11 ลักษณะสัณฐานวิทยาของสารฟอสฟอรัส $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (Mishra *et al.*, 2010)



รูปที่ 2.12 X-ray diffraction pattern ของสารฟอสฟอรัสชนิด $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (Bem *et al.*, 2010)

นอกจากนี้สารฟอสฟอรัสนี้ก็ยังมีข้อด้อยอยู่คือ เสื่อมสภาพได้ง่ายเมื่อสัมผัสกับความชื้น ก๊าซออกซิเจน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Bem *et al.*, 2009) เมื่อสารฟอสฟอรัสสัมผัสความชื้นหรือถูกแช่น้ำ สารฟอสฟอรัสจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolyzation) ดังสมการที่ 2.1 (Peng *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2008) ไฮดรอกซิลไอออน ที่เกิดขึ้นส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่า pH ของน้ำให้เพิ่มสูงขึ้น ทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนแปลงไปส่งผลให้ความยาวคลื่นเปลี่ยนไปดังรูปที่ 2.13 และความเข้มแสงที่ปลดปล่อยลดลง



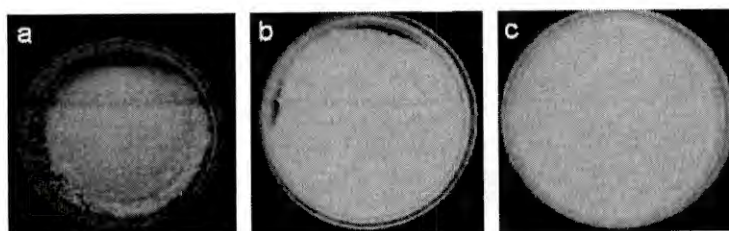
รูปที่ 2.13 ความยาวคลื่นที่ปลดปล่อยของสารฟอสฟอรัส $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} ที่ถูกแช่น้ำที่ระยะเวลาต่างๆ (Guo *et al.*, 2007)

2.4 งานวิจัยสารฟอสฟอรัสที่เกี่ยวข้อง

2.4.1. สมบัติของสารฟอสฟอรัสนิตรอนเทียมอะลูมิเนียมเจืออีออนยูโรเปียม

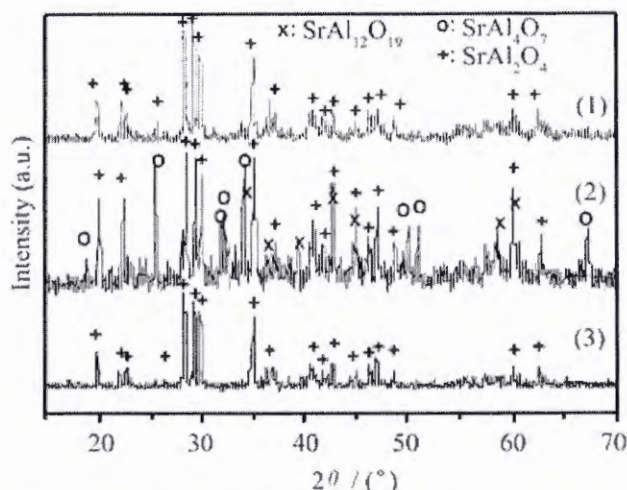
การวิจัยและพัฒนาสารฟอสฟอรัสได้รับความสนใจต่อเนื่องมาจนถึงปัจจุบัน ตัวอย่างงานวิจัยที่ศึกษาสมบัติของสารฟอสฟอรัส เช่น Mothudi *et al.* (2009) ทำการสังเคราะห์สารฟอสฟอรัส 3 ชนิด ได้แก่ แบเรียมอะลูมิเนียม (BaAl₂O₄) แคลเซียมอะลูมิเนียม (CaAl₂O₄) และ สตรอนเทียมอะลูมิเนียม (SrAl₂O₄) ที่เจือยูโรเปียม (Eu²⁺) และเจอร์มาเนียม (Dy³⁺) พบว่า CaAl₂O₄ และ SrAl₂O₄ มีโครงสร้างผลึกแบบโมนอคลินิก โดยเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 449 และ 528 nm ตามลำดับ ซึ่งปรากฏเป็นแสงสีน้ำเงินแกมม่วง และแสงสีเขียว ตามลำดับ และพบว่า CaAl₂O₄ มี

ความเข้มของการเรืองแสงและระยะเวลาการคงอยู่ของการเรืองแสงหลังหยุดกระตุ้นที่สูงกว่า SrAl_2O_4 ส่วนโครงสร้างผลึกของ BaAl_2O_4 เป็นแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) โดยเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 450 nm ซึ่งปรากฏเป็นแสงสีเขียวแกมน้ำเงินดังรูปที่ 2.14 และ BaAl_2O_4 ความเข้มของการเรืองแสงและระยะเวลาการคงอยู่ของการเรืองแสงหลังหยุดกระตุ้นต่ำสุด



รูปที่ 2.14 การปลดปล่อยแสงหลังหยุดกระตุ้นของสารฟอสฟอรัสชนิด $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (a), $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (b) และ $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (c) (Mothudi *et al.*, 2009)

ต่อมา Xiao *et al.* (2010) ศึกษากระบวนการเตรียมสารฟอสฟอรัสชนิด $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ โดยแปรกระบวนการเตรียม 3 วิธี ได้แก่ วิธีที่ 1 Dry-mixing เป็นการบดสารตั้งต้นในการเตรียมสารฟอสฟอรัสด้วยเครื่องบอลมิลล์ (Ball mill) วิธีที่ 2 Wet-mixing เป็นการบดสารตั้งต้นในการเตรียมสารฟอสฟอรัสด้วยเครื่องบอลมิลล์โดยมีของเหลวเป็นตัวกลาง ส่วนวิธีที่ 3 New mixing เป็นการรวมวิธีการที่ 1 และ 2 เข้าด้วยกันในกระบวนการเตรียมสารฟอสฟอรัส ซึ่งผลการศึกษาพบว่าสารฟอสฟอรัสที่มีการเตรียมแบบวิธีที่ 3 จะมีความเข้มของการเรืองแสงและระยะเวลาการคงอยู่ของแสงที่ปลดปล่อยหลังหยุดกระตุ้นสูงกว่าวิธีที่ 2 และ 1 ตามลำดับ เนื่องจากสารฟอสฟอรัสที่เตรียมโดยวิธีที่ 3 มีขนาดใหญ่ ไม่เกาะกลุ่มกัน และมีสิ่งสกปรกเจือปนน้อยที่สุด เป็นผลทำให้สามารถดูดกลืนแสงและปลดปล่อยแสงได้ดีกว่าสารฟอสฟอรัสที่เตรียมจากวิธีที่ 2 และ 1 ลักษณะของสิ่งสกปรกที่เจือปนในสารฟอสฟอรัสสามารถดูได้จากข้อมูลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกดังรูปที่ 2.15 หากสารฟอสฟอรัสที่บริสุทธิ์จะปรากฏโครงสร้างผลึกเพียงชนิดเดียว

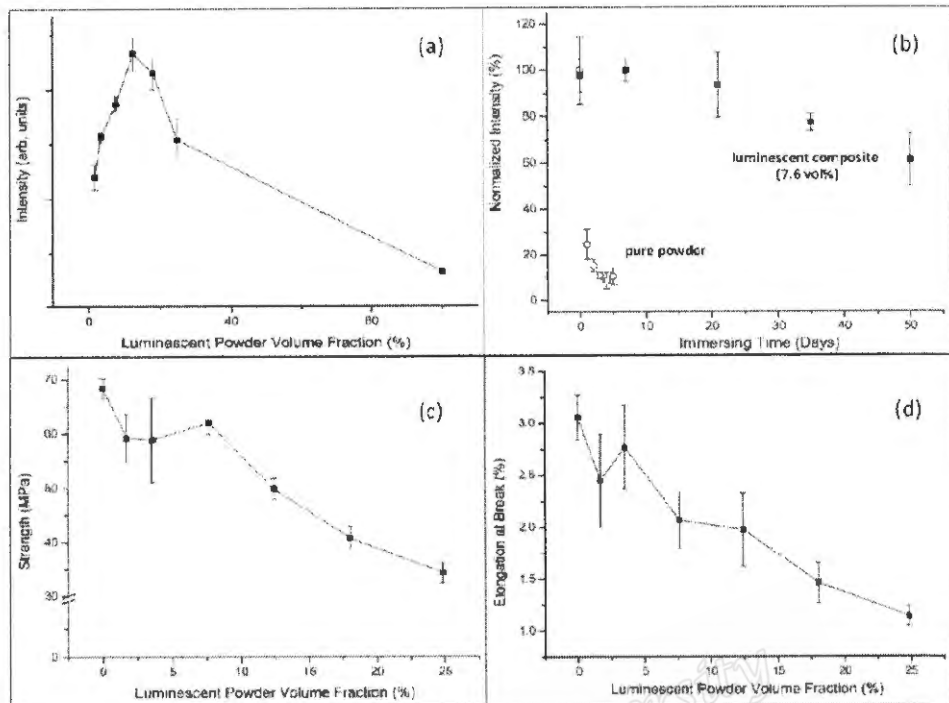


รูปที่ 2.15 X-ray diffraction pattern ของสารฟอสฟอรัสชนิด $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ที่ใช้วิธีการเตรียมแตกต่างกัน วิธีที่ 1 Dry-mixing (1), วิธีที่ 2 Wet-mixing (2) และ วิธีที่ 3 Wet-mixing (3) (Xiao *et al.*, 2010)

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยเกี่ยวกับการเตรียม โครงสร้าง และสมบัติของสารฟอสฟอรัส เช่น ในงานวิจัยของ Yamamoto and Matsuzawa (1997), Lin *et al.* (2001) และ Chang *et al.* (2006) เป็นต้น

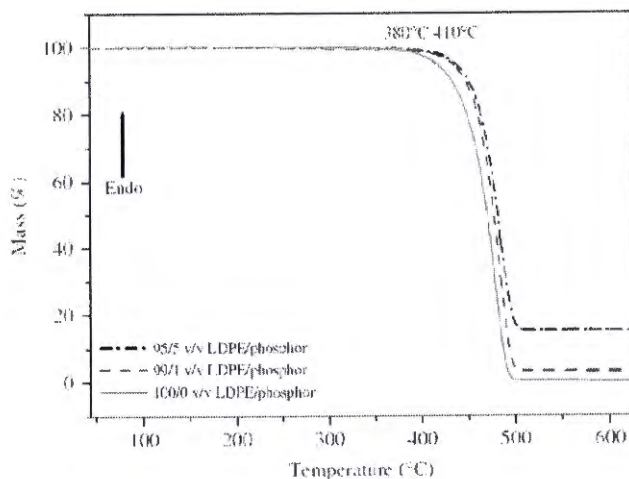
2.4.2. การใช้สารฟอสฟอรัสผสมในพอลิเมอร์

การนำสารฟอสฟอรัสมาขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์จำเป็นต้องอาศัยตัวกลาง อาทิเช่น แก้ว และ พอลิเมอร์ เป็นต้น ซึ่งการใช้พอลิเมอร์เป็นวัสดุตัวกลางนั้นได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีขอบเขตการใช้งานกว้างและแปรรูปได้ง่าย Wong *et al.* (2006) ได้ผสมสารฟอสฟอรัสชนิด $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ ลงในพอลิเมทิลเมทาคริเลต (Poly(methyl methacrylate), PMMA) พบว่าความยาวคลื่นแสงที่ดูดกลืนและความยาวคลื่นแสงที่ปลดปล่อยของสารฟอสฟอรัสที่ผสมในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไม่เปลี่ยนแปลง อย่างไรก็ตามระยะเวลาการคงอยู่ของการปลดปล่อยหลังหยุดกระตุ้นมีค่าลดลง และเมื่อเพิ่มปริมาณสารฟอสฟอรัสจะทำให้ความเข้มแสงสูงขึ้นตามปริมาณสารฟอสฟอรัสในช่วงไม่เกิน 12.4 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร (รูปที่ 2.16 (a)) ส่วนความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืดที่จุดขาดของพอลิเมอร์ที่ผสมสารฟอสฟอรัสมีค่าลดลง (รูปที่ 2.16 (c) และ (d) ตามลำดับ) นอกจากนี้ยังพบว่าสารฟอสฟอรัสที่ผสมในพอลิเมทิลเมทาคริเลตมีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความชื้นดีขึ้น (รูปที่ 2.16 (b))



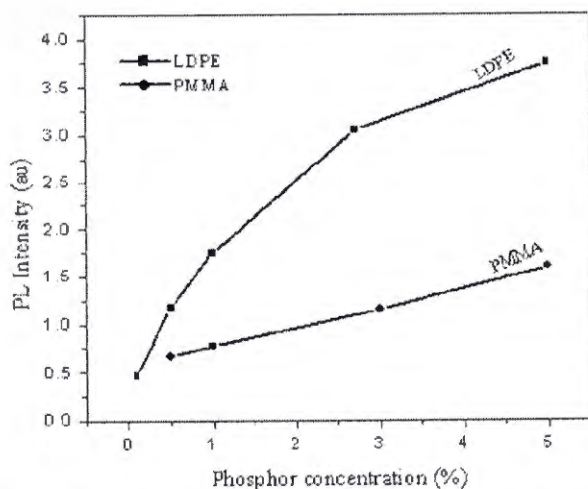
รูปที่ 2.16 สมบัติต่างๆของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ผสมสารฟอสฟอรัสในปริมาณต่างกัน (Wong et al., 2006)

Ben et al. (2009) ได้ศึกษาการเรืองแสงและความเสถียรต่อความร้อนของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene, LDPE) ที่เติมสารฟอสฟอรัสชนิด $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ โดยแปรปริมาณสารฟอสฟอรัสในช่วง 0-5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร พบว่าความเข้มแสงที่ปลดปล่อยของพอลิเมอร์ที่ผสมสารฟอสฟอรัสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของสารฟอสฟอรัส การใช้สารฟอสฟอรัสผสมในพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ ทำให้อุณหภูมิการหลอมผลึกและอุณหภูมิการตกผลึกของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำลดลง เป็นผลมาจากสารฟอสฟอรัสรบกวนการเกิดผลึกของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ ขณะที่ความเสถียรต่อความร้อนของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำปรับปรุงดีขึ้นแสดงดังรูปที่ 2.17 เนื่องจากสารฟอสฟอรัสเป็นสารอนินทรีย์ที่มีความจุความร้อนสูงและเป็นตัวนำความร้อนที่ดี ส่งผลให้ความร้อนแพร่เข้าไปในสารฟอสฟอรัสได้มากกว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ จึงทำให้พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำที่ผสมสารฟอสฟอรัสเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อนได้ช้าลง



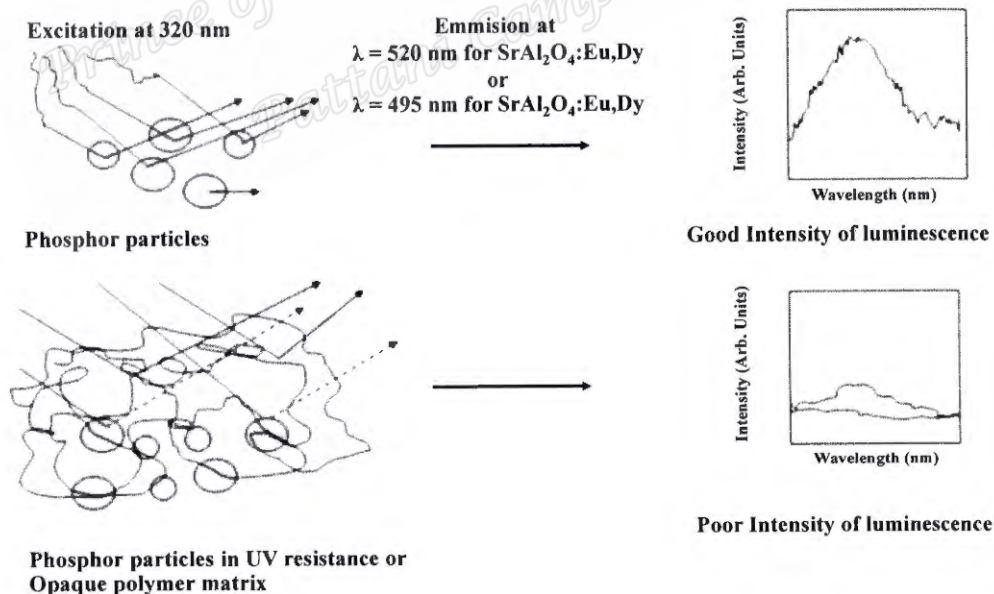
รูปที่ 2.17 ค่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่สูงสุดภายใต้อุณหภูมิของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำผสมสารฟอสฟอรัส โดยแปรปริมาณสารฟอสฟอรัส (Ben *et al.*, 2009)

ต่อมา Ben *et al.* (2010) ได้ศึกษาการกระจายตัวและการเรืองแสงของสารฟอสฟอรัสชนิด $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ ในพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำและพอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยแปรปริมาณที่ 0-5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จากการศึกษาพบว่าสารฟอสฟอรัสมีความสามารถในการกระจายในพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำที่ดีกว่าพอลิเมทิลเมทาคริเลต เนื่องจากพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำมีความหนืดต่ำกว่าพอลิเมทิลเมทาคริเลต ซึ่งความสามารถในการกระจายตัวที่ดีของสารฟอสฟอรัสในพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำส่งผลให้ความเข้มแสงที่ปลดปล่อยออกมาสูงกว่ากรณีเตรียมโดยใช้พอลิเมทิลเมทาคริเลตเป็นตัวกลางดังรูปที่ 2.18

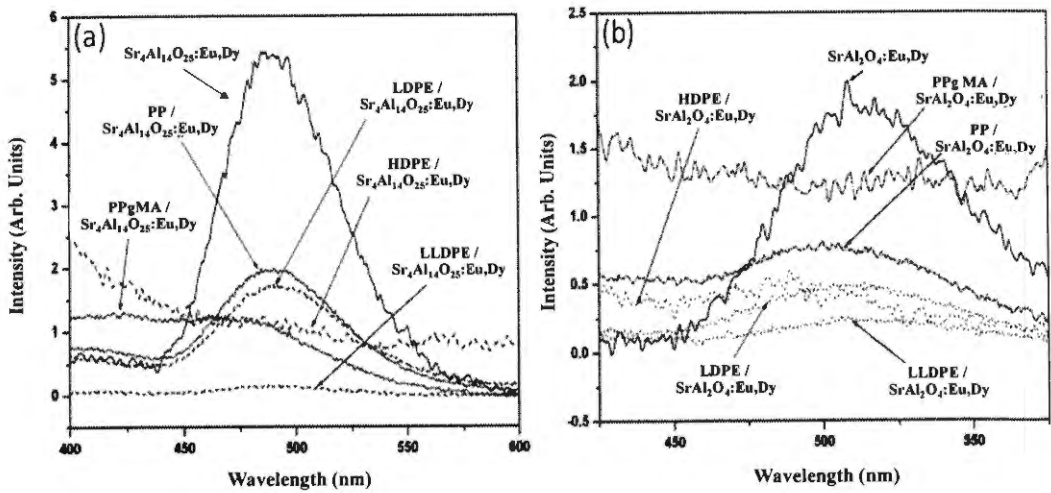


รูปที่ 2.18 ค่าความเข้มแสงที่ปลดปล่อยของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) และพอลิเมทิลเมทาคริเลต (PMMA) ผสมสารฟอสฟอรัส โดยแปรปริมาณสารฟอสฟอรัส (Ben *et al.*, 2010)

หลังจากนั้น Ben *et al.* (2012) ศึกษาผลของอุณหภูมิ Annealing ที่ 200°C, 600°C และ 1200°C ของสารฟอสฟอรัสชนิด $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ในขั้นตอนการสังเคราะห์ต่อสมบัติการเรืองแสงของสารฟอสฟอรัสที่ผสมในพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ พบว่าการใช้อุณหภูมิ Annealing ที่สูงมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำที่ผสมสารฟอสฟอรัส ในขณะที่ Mishra *et al.* (2009) ได้แปรชนิดของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมสารฟอสฟอรัสชนิด $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ โดยควบคุมสารฟอสฟอรัสที่ปริมาณเท่ากันคือ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าความทึบแสง (Opaque) ความหนาแน่น (Density) และความต้านทานต่อรังสียูวี (UV resistance) ของพอลิเมอร์เป็นปัจจัยหลักที่มีอิทธิพลต่อสมบัติการเรืองแสงของพอลิเมอร์ที่ผสมสารฟอสฟอรัส ดังรูปที่ 2.19 ที่แสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมของการปลดปล่อยแสงที่เปลี่ยนแปลงไปของสารฟอสฟอรัส เมื่ออยู่ในเมทริกซ์ของพอลิเมอร์ โดยพอลิเมอร์ที่ทึบแสงหรือต้านทานต่อรังสียูวีดีจะให้ความเข้มแสงที่ปลดปล่อยต่ำ นอกจากนี้ยังพบว่าชนิดของพอลิเมอร์ส่งผลต่อความเข้มแสงที่ปลดปล่อย ดังรูปที่ 2.20 ที่พบว่าพอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP) ให้ความเข้มแสงที่ปลดปล่อยสูงสุด ตามด้วยพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ ขณะที่พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (Linear low-density polyethylene, LLDPE) พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (High-density polyethylene, HDPE) และพอลิโพรพิลีนกราฟต์ด้วยมาลิกอิกเอนไฮไดรด์ (Polypropylene grafted with maleic anhydride, PP-g-MA) ให้การปลดปล่อยแสงน้อยมาก



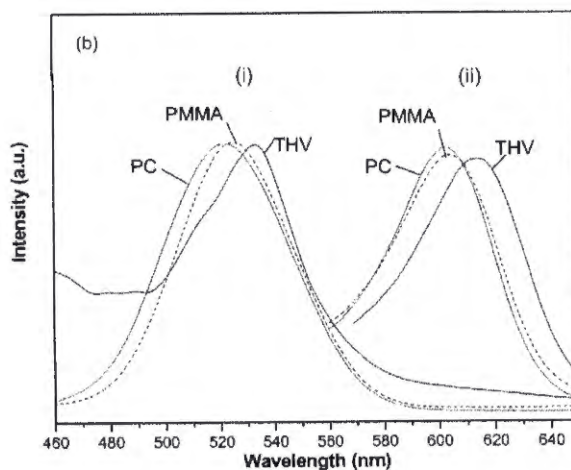
รูปที่ 2.19 แผนภาพแสดงการปลดปล่อยแสงของสารฟอสฟอรัสบริสุทธิ์กับสารฟอสฟอรัสที่ผสมในพอลิเมอร์ (Mishra *et al.*, 2009)



รูปที่ 2.20 สเปกตรัมของการปลดปล่อยของสารฟอสฟอรัส (a) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ และ (b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ ที่ผสมในพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ (Mishra *et al.*, 2009)

ต่อมา Mishra *et al.* (2010) ได้ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติทางแสงของโคพอลิเมอร์ของเอทิลีนไวนิลอะซิเตต (Ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA) ที่เติมสารฟอสฟอรัส 2 ชนิด คือ $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ และ $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ พบว่าโคพอลิเมอร์ของเอทิลีนไวนิลอะซิเตตที่ผสมสารฟอสฟอรัสชนิด $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ให้ความเข้มของแสงที่ปลดปล่อยออกมาสูงกว่าการใช้ $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ อย่างไรก็ตามพบว่าการใช้ $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ให้ความเสถียรต่อความร้อนและสมบัติเชิงกลของโคพอลิเมอร์ของเอทิลีนไวนิลอะซิเตตที่ผสมสารฟอสฟอรัสที่ต่ำกว่ากรณีการใช้สารฟอสฟอรัสชนิด $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$

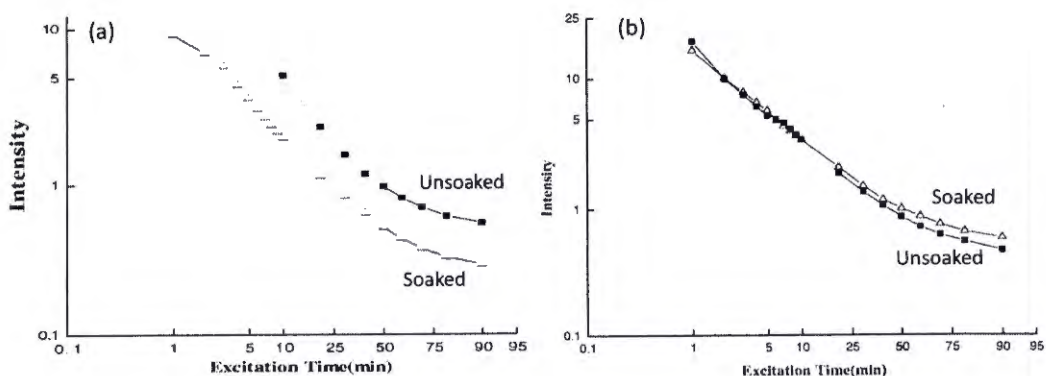
นอกจากนี้ในการศึกษาของ Bhat *et al.* (2006) พบว่าสารฟอสฟอรัสที่มีขนาดอนุภาคเล็ก มีผลทำให้ความยาวคลื่นแสงที่ปลดปล่อยออกมามีค่าลดลง และตัวกลางที่มีค่าดัชนีหักเหแสงสูงมีผลทำให้ความยาวคลื่นแสงที่ปลดปล่อยและความเข้มแสงที่ปลดปล่อยมีค่าลดลงดังรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 สเปกตรัมการปลดปล่อยของสารฟอสฟอรัสชนิด CdSe ที่มีขนาด 3 nm (i) และ 5 nm (ii) ที่ผสมในพอลิเมอร์แตกต่างกัน (Tetrafluoroethylene hexafluoropropylene vinylidene fluoride: THV, polymethyl methacrylate: PMMA และ polycarbonate: PC ซึ่งมีค่าดัชนีหักเหแสง (Refractive Indices) เท่ากับ 1.35, 1.49 และ 1.58 ตามลำดับ) (Bhat *et al.*, 2006)

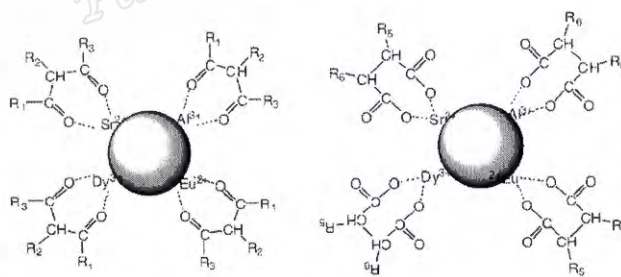
2.4.3. การปรับปรุงสภาพผิวสารฟอสฟอรัส

ความชื้น ก๊าซออกซิเจน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ มีอิทธิพลต่อการเสื่อมสภาพของสารฟอสฟอรัส โดยเฉพาะทำให้ระยะเวลาการคงอยู่ของแสงที่ปลดปล่อยหลังหยุดกระตุ้นลดลง นอกจากนี้ความไม่เข้ากันระหว่างสารฟอสฟอรัสกับพอลิเมอร์เป็นอุปสรรคในเตรียมพอลิเมอร์ที่ผสมสารฟอสฟอรัสและทำให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ที่ผสมสารฟอสฟอรัสด้อยลง ด้วยเหตุนี้จึงมีการพัฒนาวิธีการป้องกันสารฟอสฟอรัสต่อปัจจัยที่ส่งผลต่อการเสื่อมสภาพเหล่านี้และเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างสารฟอสฟอรัสกับพอลิเมอร์ โดยการปรับปรุงสภาพผิวสารฟอสฟอรัสด้วยสารเคมีและพอลิเมอร์ งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง มีดังนี้ Peng *et al.* (2006) ได้ศึกษาการเตรียมและสมบัติของสารฟอสฟอรัสชนิด $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ปรับปรุงสภาพผิวด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตผ่านกระบวนการ Grafting emulsion polymerization พบว่า PMMA สามารถกราฟต์ติดกับสารฟอสฟอรัสผ่านสารคู่ควบ (Coupling agent) ชนิด 3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate และเมื่อนำสารฟอสฟอรัสที่ผ่านการปรับปรุงสภาพผิวไปแช่น้ำ พบว่าความเข้มของการเรืองแสงและเวลาของการคงอยู่ของแสงที่ปลดปล่อยหลังหยุดกระตุ้นไม่เปลี่ยนแปลงแสดงดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 ระยะเวลาการคงอยู่ของแสงที่ปลดปล่อยหลังหยุดกระตุ้นของสารฟอสฟอรัส (a) ไม่ปรับปรุงสภาพผิว และ (b) ปรับปรุงสภาพผิว (Peng *et al.*, 2006)

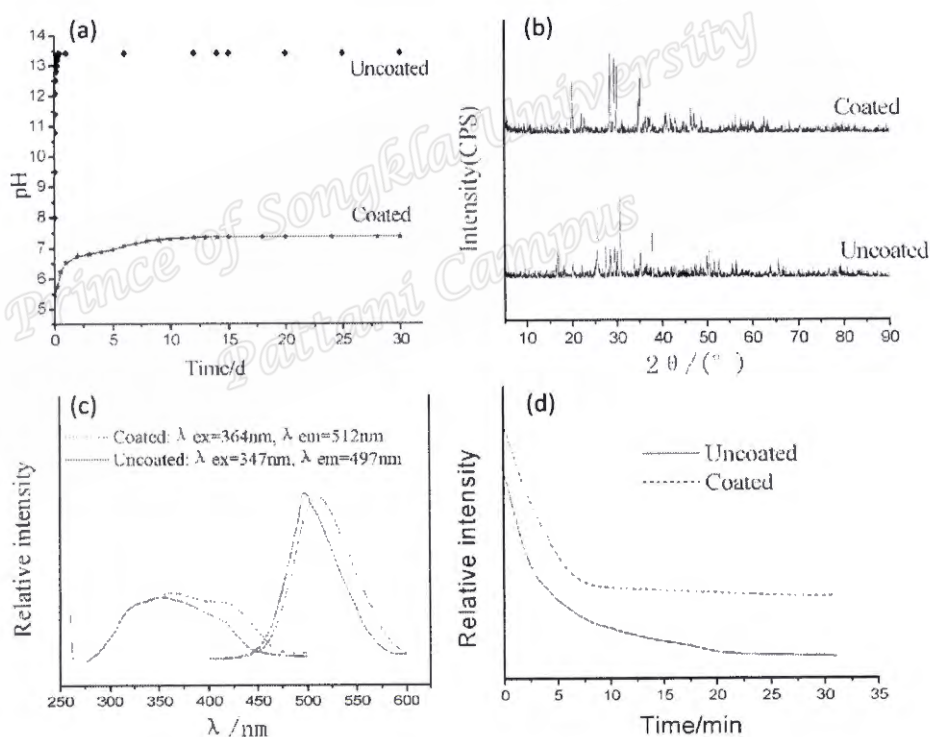
Wu *et al.* (2007) ได้ศึกษาชนิดของลิแกนด์อินทรีย์ (Organic ligands) ที่ใช้ในการปรับปรุงสภาพผิวสารฟอสฟอรัสด้วยวิธี Coordination ซึ่งมีการเกาะติดดังรูปที่ 2.23 พบว่าการปรับปรุงสภาพผิวด้วย Acetyl actone และ 1,10-phenanthroline ทำให้สารฟอสฟอรัสถูกกระตุ้นได้ง่ายขึ้นและความเข้มแสงที่ปลดปล่อยไม่เปลี่ยนแปลง ซึ่งต่างจากการปรับปรุงสภาพผิวด้วย 8-hydroxyquinoline, citric acid และ tartaric acid ที่ทำให้สารฟอสฟอรัสเกิดการสลายตัวและมีโครงสร้างโมเลกุลเปลี่ยนแปลงไป ส่งผลให้ความเข้มแสงที่ปลดปล่อยลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าสารฟอสฟอรัสที่ปรับปรุงสภาพผิวมีความทนทานต่อน้ำสูงกว่าสารฟอสฟอรัสที่ไม่ปรับปรุงสภาพผิว



รูปที่ 2.23 ลักษณะของลิแกนด์ที่เกาะบนธาตุโลหะของสารฟอสฟอรัส $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ด้วยหลักการ Coordination (Wu *et al.*, 2007)

ต่อมา Yu *et al.* (2008) ได้ศึกษาการเตรียมและสมบัติการเรืองแสงของสารฟอสฟอรัสชนิด $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ที่ปรับปรุงสภาพผิวด้วยมาลิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride, MA) ผ่านกระบวนการ Interfacial coordination chemistry พบว่าไอออนโลหะ (Sr^{2+} , Al^{3+} , Eu^{2+} และ

Dy³⁺) ของสารฟอสฟอรัสจะสร้างพันธะโคออร์ดิเนตกับอะตอมออกซิเจนที่หมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอนิลของผลิตภัณฑ์ได้ (by products) ที่ได้จากการไฮโดรไลซิส MA และขั้นของการปรับปรุงสภาพผิวเกิดขึ้นจากอะตอมออกซิเจนในหมู่ไฮดรอกซิลของ MA เกิดการเชื่อมติด (Bridging) กับหมู่คาร์บอนิล ส่วนสมบัติการเรืองแสงของสารฟอสฟอรัสที่ปรับปรุงสภาพผิวด้วย MA จะมีค่าความเข้มแสงที่ปลดปล่อยลดลงเล็กน้อยเนื่องจาก MA สามารถดูดกลืนแสงที่มากกระตุ้นและแสงที่ปลดปล่อยบางส่วนไว้ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อนำสารฟอสฟอรัสที่ปรับปรุงสภาพผิวและไม่ปรับปรุงสภาพผิวไปแช่น้ำเป็นเวลาหนึ่งเดือน พบว่าสารฟอสฟอรัสที่ไม่ปรับปรุงสภาพผิวมีความยาวคลื่นแสง ค่าความเข้มแสงที่ปลดปล่อย และระยะเวลาการคงอยู่ของแสงที่ปลดปล่อยหลังหยุดกระตุ้นลดลงเมื่อเทียบกับสมบัติดังกล่าวของสารฟอสฟอรัสก่อนการแช่น้ำ แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างผลึกของสารฟอสฟอรัสที่ไม่ได้ปรับปรุงสภาพผิวเปลี่ยนแปลงไปภายหลังการแช่น้ำ ส่วนสารฟอสฟอรัสที่ปรับปรุงสภาพผิวจะมีสมบัติดังกล่าวคงเดิมดังรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 สมบัติของสารฟอสฟอรัส SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ ที่ปรับปรุงสภาพผิวและไม่ปรับปรุงสภาพผิวเมื่อถูกแช่น้ำ (a) ค่าความเป็นกรดต่างของน้ำที่แช่สารฟอสฟอรัสในระยะเวลาต่างๆ (b) โครงสร้างผลึกของสารฟอสฟอรัสที่ผ่านการแช่น้ำ (c) สเปกตรัมของการกระตุ้นและการปลดปล่อยของสารฟอสฟอรัสที่ผ่านการแช่น้ำ และ (d) ความเข้มแสงที่ปลดปล่อยหลังหยุดกระตุ้น (Yu *et al.*, 2008)

งานวิจัยเกี่ยวกับการปรับปรุงสภาพผิวสารฟอสฟอรัสเพื่อป้องกันความชื้นนอกจากที่ได้ยกตัวอย่างข้างต้นยังมีการใช้สารเคมีอื่นๆ มาปรับปรุงสภาพผิวสารฟอสฟอรัสอีก เช่น Lü, (2005) ได้ปรับปรุงสภาพผิวสารฟอสฟอรัสด้วยซิลิกา Lü *et al.* (2007) ได้ปรับปรุงสภาพผิวสารฟอสฟอรัสด้วย $Al_2(SO_4)_3$ ขณะที่ Guo *et al.* (2007) ได้ปรับปรุงสภาพผิวสารฟอสฟอรัสด้วย SrF_2 และ Zhu *et al.* (2009a); Zhu *et al.* (2009b) ได้ศึกษาการปรับปรุงสภาพผิวสารฟอสฟอรัสด้วยฟอสเฟต เป็นต้น

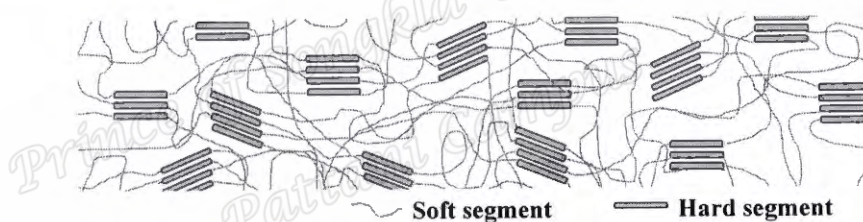
2.4.4. การใช้สารฟอสฟอรัสที่ผ่านการปรับปรุงสภาพผิวในพอลิเมอร์

รายงานวิจัยการใช้สารฟอสฟอรัสที่ผ่านการปรับปรุงสภาพผิวในพอลิเมอร์ตัวอย่างเช่น Chen *et al.* (2008) ได้ศึกษาผลของการปรับปรุงสภาพผิวสารฟอสฟอรัสชนิด $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ ด้วย Poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate) [P(MMA-co-BA)] โดยทำการปรับปรุงสภาพผิวสารฟอสฟอรัสด้วยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชันในระหว่างกระบวนการ (*In-situ* Emulsion polymerization) เพื่อนำไปผสมกับ LDPE พบว่าการปรับปรุงสภาพผิวสารฟอสฟอรัสด้วย P(MMA-co-BA) ไม่ส่งผลต่อสมบัติการเรืองแสงและทำให้สารฟอสฟอรัสไม่ถูกไฮโดรไลซ์ เมื่อเปรียบเทียบกับสารฟอสฟอรัสที่ไม่ปรับปรุงสภาพผิว อย่างไรก็ตามพบว่าการปรับปรุงสภาพผิวสารฟอสฟอรัสส่งผลให้พอลิเมอร์ที่ผสมสารฟอสฟอรัสมีระยะยืดที่จุดขาดสูงกว่ากรณีที่ไม่ปรับปรุงสภาพผิว เช่นเดียวกับ Chen *et al.* (2009) ได้ศึกษาผลของการปรับปรุงสภาพผิวของสารฟอสฟอรัสชนิด $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ ด้วย Poly(butyl acrylate)-poly(methyl methacrylate) [PMMA(PBA)] โดยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชันในระหว่างกระบวนการและนำไปผสมในพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride, PVC) ในการเปรียบเทียบสมบัติระหว่าง PVC ที่ผสมสารฟอสฟอรัสที่มีการปรับปรุงสภาพผิวและไม่มีการปรับปรุงสภาพผิว พบว่า PVC ที่ผสมสารฟอสฟอรัสทั้งสองชนิดมีระยะยืดที่จุดขาดและความต้านทานต่อแรงดึงลดลงตามปริมาณสารฟอสฟอรัสที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม PVC ที่ผสมสารฟอสฟอรัสที่ปรับปรุงสภาพผิวจะมีการลดลงของความต้านทานต่อแรงดึงในสัดส่วนที่น้อยกว่า PVC ที่ผสมสารฟอสฟอรัสที่ไม่ปรับปรุงสภาพผิว ขณะที่ผลการแปรปริมาณสารฟอสฟอรัส พบว่าความสามารถของการปลดปล่อยแสงไม่แตกต่างกันใน PVC ที่ผสมสารฟอสฟอรัสที่ไม่ปรับปรุงสภาพผิว แต่จะมีค่าเพิ่มขึ้นใน PVC ที่ผสมสารฟอสฟอรัสที่ปรับปรุงสภาพผิว โดยมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารฟอสฟอรัสในช่วงไม่เกิน 6 phr

2.5 เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (Thermoplastic Elastomers, TPEs)

เทอร์โมพลาสติก หมายถึง วัสดุพอลิเมอร์ที่สามารถอ่อนตัวและหลอมเหลวเมื่อได้รับความร้อน แข็งตัวเมื่อเย็นตัวลง และสามารถหลอมเหลวซ้ำได้อีกครั้งเมื่อได้รับความร้อน ส่วนอิลาสโตเมอร์ หมายถึง วัสดุพอลิเมอร์ที่มีสมบัติยืดหยุ่นสามารถเปลี่ยนรูปร่างเมื่อถูกแรงกระทำและเมื่อนำแรงกระทำนั้นออกวัสดุสามารถกลับคืนสู่รูปร่างเดิมได้ ดังนั้น เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ ก็คือ วัสดุที่มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกและอิลาสโตเมอร์ วัสดุนี้นี้มีข้อได้เปรียบกว่ายางวัลคาไนซ์ทั่วไปคือ มีวิธีเตรียมไม่ยุ่งยากเพราะใช้สารเคมีไม่กี่ชนิด แปรรูปซ้ำได้หลายครั้ง และลดต้นทุนในขั้นตอนการแปรรูปเนื่องจากมีขั้นตอนน้อย

วัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์มีองค์ประกอบสำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนที่แข็ง (Hard segment) และส่วนที่นิ่ม (Soft segment) แสดงดังรูปที่ 2.25 โดยส่วนที่แข็งทำหน้าที่ให้ความแข็งแรงแก่วัสดุและมีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก และส่วนที่นิ่มคืออิลาสโตเมอร์ทำหน้าที่ให้สมบัติอิลาสติกแก่วัสดุ สามารถแบ่งวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ตามการเตรียมได้ 2 กลุ่มด้วยกันได้แก่



รูปที่ 2.25 โครงสร้างโมเลกุลของยางเทอร์โมพลาสติกแบบบล็อกโคพอลิเมอร์

2.5.1. การเตรียมแบบโคพอลิเมอร์ (Copolymerization)

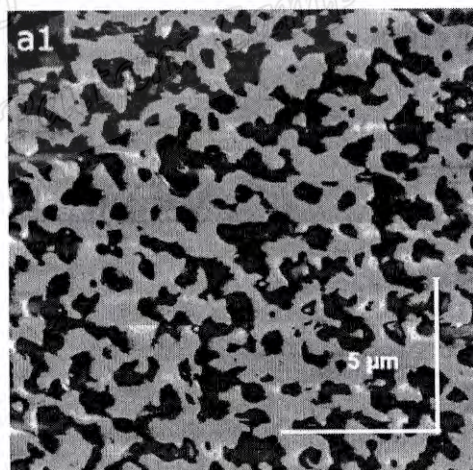
การเตรียมแบบโคพอลิเมอร์ (Copolymerization) ซึ่งประกอบด้วยมอนอเมอร์ (Monomers) ที่แตกต่างกัน 2 ชนิด หรือมากกว่า ผ่านการสังเคราะห์ให้มีคุณสมบัติแบบเทอร์โมพลาสติกตั้งแต่ต้น ได้แก่ บล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน (Styrenic block copolymers) บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดหลายบล็อกที่มีผลึก (Crystalline multi-block copolymers) บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ (Miscellaneous block copolymers) เป็นต้น

2.5.2. การเตรียมแบบพอลิเมอร์เบลนด์ (Polymers blend)

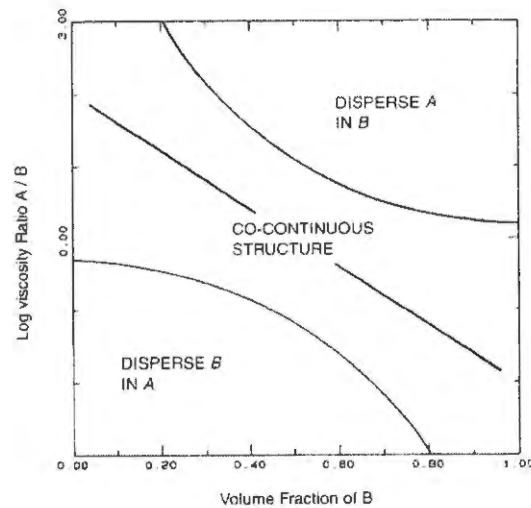
การเตรียมแบบพอลิเมอร์เบลนด์เตรียมโดยการนำพอลิเมอร์ที่มีลักษณะทางเคมีแตกต่างกันตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปมาผสมกันในสภาวะหลอมหรือสภาวะสารละลาย สมบัติของของพอลิเมอร์เบลนด์ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ชนิดและสัดส่วนการเบลนด์ ความเข้ากันได้ระหว่างเฟส ชนิดและปริมาณสารวัลคาไนซ์ และสัณฐานวิทยา เป็นต้น การเตรียมเทอร์โมพลาสติกจากการเบลนด์สามารถแบ่งลักษณะการเบลนด์ได้ 2 ประเภทด้วยกัน คือ

2.5.2.1. การเบลนด์แบบปกติ (Simple blends)

การเบลนด์แบบปกติเป็นการเตรียมเทอร์โมพลาสติกออลาสโตเมอร์ในรูปแบบการผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกกับออลาสโตเมอร์ในสภาวะหลอมโดยใช้เครื่องที่มีแรงเฉือนสูง ในการผสมจะไม่มีการใช้สารวัลคาไนซ์ผสมลงไป วิธีการผสมแบบปกตินี้จะต้องควบคุมลักษณะทางสัณฐานวิทยาให้สัณฐานวิทยาเป็นแบบวัฏภาคต่อเนื่อง (Cocontinuous phases) แสดงดังรูปที่ 2.26 ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อสัณฐานวิทยาคือ ความหนืด อัตราส่วนการเบลนด์ ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ และวิธีการผสม เป็นต้น (Holden, 2000) ดังนั้นพอลิเมอร์ที่จะนำมาเบลนด์กันจะต้องมีความหนืดใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิและอัตราเฉือนในขณะเบลนด์ ซึ่งมีความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความหนืดกับอัตราส่วนในการผสมของพอลิเมอร์ 2 องค์ประกอบที่ใช้ในการเบลนด์แสดงดังรูปที่ 2.27



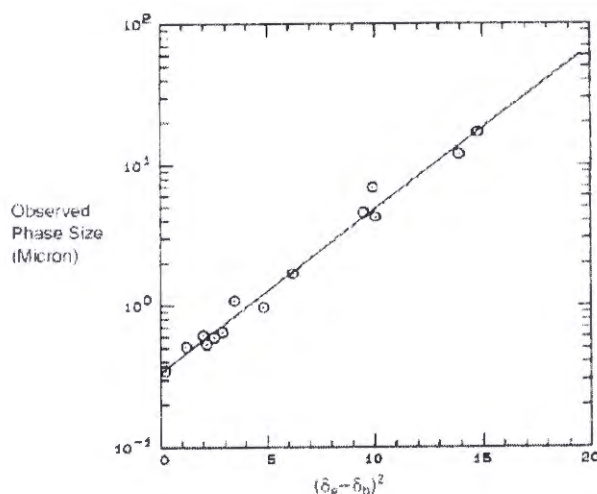
รูปที่ 2.26 ลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นแบบวัฏภาคต่อเนื่องจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของ EPDM/PP : 50/50 โดยใช้เทคนิคการผสมแบบปกติ (เฟสสีเข้ม: EPDM; เฟสสว่าง: PP) (Shahbikian and Carreau, 2015)



รูปที่ 2.27 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความหนืดกับอัตราส่วนในการผสมของพอลิเมอร์ 2 องค์ประกอบที่ใช้ในการเบลนด์ (Holden, 2000)

จากรูปที่ 2.27 พบว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีความหนืดใกล้เคียงกันมาก กล่าวคือค่า \log ของอัตราส่วนความหนืดระหว่างเฟสทั้งสอง (A และ B) มีค่าใกล้ 0 ลักษณะสัญญาณวิทยาที่ได้เป็นแบบเฟสรวมที่ทุกอัตราส่วนการเบลนด์ ส่วนที่อัตราส่วนความหนืดค่าอื่นๆ การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ให้ได้สัญญาณวิทยาแบบเฟสรวมนั้นจำเป็นต้องคำนึงถึงอัตราส่วนการเบลนด์ โดยพอลิเมอร์ที่มีสัดส่วนน้อยต้องมีความหนืดต่ำกว่าเสมอจึงจะให้สัญญาณวิทยาแบบเฟสรวม

ความเข้ากันได้ของการเบลนด์จะพิจารณาจากความแตกต่างระหว่างค่าพารามิเตอร์การละลาย (Solubility parameter) ของพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่นำมาเบลนด์ ซึ่งเกี่ยวข้องกับแรงตึงผิวประจัญ (Interfacial tension) ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของค่าพารามิเตอร์การละลายกับขนาดของอนุภาคของพอลิเมอร์เบลนด์ดังรูปที่ 2.28

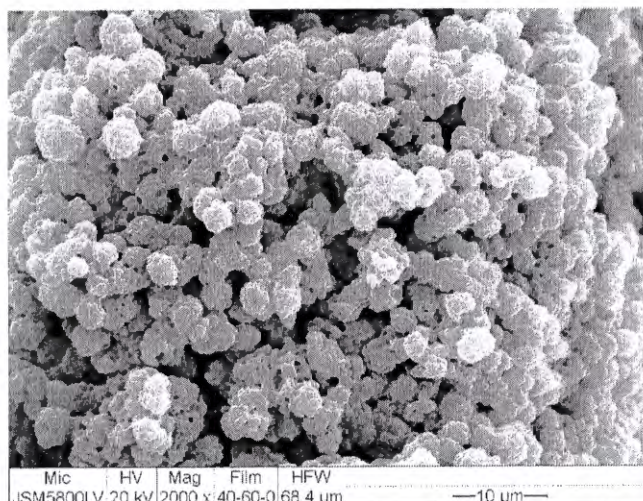


รูปที่ 2.28 ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายกับขนาดของอนุภาคของพอลิเมอร์เบลนด์ (Holden, 2000)

รูปที่ 2.28 พบว่าขนาดของเฟสของพอลิเมอร์เบลนด์เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของความแตกต่างของผลต่างของค่าพารามิเตอร์การละลายของพอลิเมอร์ทั้งสอง หากพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีค่าแรงดึงผิวสูงจะทำให้เกิดเป็นระบบสองเฟส (Two phase system) ที่มีเฟสขนาดใหญ่ โดยเฟสขนาดใหญ่จะลดพื้นที่และพลังงานผิวประจัญ ในทางกลับกันถ้าคู่พอลิเมอร์มีพารามิเตอร์การละลายใกล้เคียงกันทำให้เกิดการกระจายตัวของเฟสที่มีขนาดเล็ก (Finer dispersion) มากกว่า ทำให้เพิ่มพื้นที่และพลังงานผิวประจัญ

2.5.2.2. การเบลนด์แบบการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ (Dynamic vulcanization)

การเบลนด์ด้วยเทคนิคการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ หมายถึง การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีกระบวนการผสมระหว่างเฟสนิมของอีลาสโตเมอร์ เฟสแข็งของเทอร์โมพลาสติก และสารวัลคาไนซ์ โดยการวัลคาไนซ์จะเกิดขึ้นในระหว่างการบดผสมทำให้เฟสของอีลาสโตเมอร์เกิดการเชื่อมโยงขึ้นในขณะที่ผสมภายใต้แรงเฉือนและอุณหภูมิหลอมของเทอร์โมพลาสติก ส่งผลให้ความหนืดของเฟสอีลาสโตเมอร์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนกระทั่งถึงจุดที่ความหนืดของสองเฟสต่างกันอย่างมาก ภายใต้แรงเฉือนและแรงดึงสูงทำให้เฟสยางแตกออกเป็นอนุภาคเล็กๆ กระจายในเฟสต่อเนื่องของพลาสติกดังรูปที่ 2.29 (Holden, 2000)



รูปที่ 2.29 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ NR/PP : 40/60 โดยใช้เทคนิคผสมแบบการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์

การวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์เป็นเทคนิคใช้ปรับปรุงสมบัติเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์เมื่อเทียบกับการเบลนด์แบบปกติ เช่น สมบัติเชิงกล สมบัติด้านความยืดหยุ่น ความทนทานต่อความล้า และความทนทานต่อน้ำมัน เป็นต้น อย่างไรก็ตามสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์แปรผันตามปัจจัยต่างๆ ตัวอย่างเช่น ชนิดและอัตราส่วนของการเบลนด์ ชนิดและปริมาณสารวัลคาไนซ์ สารเพิ่มความเข้ากันได้ และน้ำมันช่วยแปรรูป เป็นต้น งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง อาทิเช่น การศึกษาอัตราส่วนการเบลนด์ระหว่างยางกับเทอร์โมพลาสติก พบว่าค่าความเค้นเฉือนปรากฏและความหนืดเฉือนปรากฏของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของยาง เนื่องจากยางมีความหนืดเฉือนปรากฏสูง ส่วนความต้านทานต่อแรงดึงและความแข็งแรงเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของเทอร์โมพลาสติกที่มากขึ้น ในขณะที่ระยะยืดที่จุดขาดและความสามารถในการคืนรูปจะลดลงตามสัดส่วนของเทอร์โมพลาสติกที่ลดลง (Moly *et al.*, 2002; George *et al.*, 2006; Nakason *et al.*, 2006a; Tanrattanakul and Kaewprakob, 2009) การศึกษาชนิดของสารวัลคาไนซ์ พบว่าระบบวัลคาไนซ์ที่ต่างกันให้ขนาดอนุภาคของเฟสยางวัลคาไนซ์ที่ต่างกันด้วย โดยระบบซัลเฟอร์จะให้ขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด รองลงมาคือระบบผสมระหว่างซัลเฟอร์กับเปอร์ออกไซด์และระบบเปอร์ออกไซด์ตามลำดับ (Asaletha *et al.*, 1999; George *et al.*, 1999; Radhakrishnan *et al.*, 2004; George *et al.*, 2006; Tanrattanakul and Kaewprakob, 2011) และยังพบว่าในการศึกษาชนิดสารวัลคาไนซ์เปอร์ออกไซด์เพื่อเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ไดคัมิลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide, DCP) จะให้ประสิทธิภาพการเกิดพันธะเชื่อมโยงในเฟสยาง ความต้านทานต่อแรงดึง โมดูลัส และการยืดหยุ่นจากการดึงของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ดีที่สุด (Thitithammawong *et*

al., 2007; Babu *et al.*, 2008) การศึกษาสารเพิ่มความเข้ากันได้ จากผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยา พบว่าการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างเฟสทั้งสองได้มากขึ้น ส่งผลให้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีสมบัติเชิงกลดีขึ้น (George *et al.*, 1995; Oommen and Thomas, 1997; Oommen *et al.*, 2000; Moly *et al.*, 2002; Nakason *et al.*, 2006b; Thitithammawong *et al.*, 2008) และในการศึกษาอิทธิพลของน้ำมันช่วยแปรรูปเพื่อเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ พบว่าน้ำมันหรือพลาสติกไซเซอร์ส่งผลให้อุณหภูมิการตกผลึก อุณหภูมิการหลอมผลึกของพลาสติก ตลอดจนความหนืดของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ลดลง และทำให้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์แปรรูปได้ง่ายขึ้น (เจ๊ะซิติ, 2557; Kundu, 2000; Montoya *et al.*, 2004; Sengers, 2005; Abraham *et al.*, 2007; Le *et al.*, 2008; Nakason and Kaewsakul, 2010)

Prince of Songkla University
Pattani Campus