

การใช้สารประกอบดีบุกอนินทรีย์ เป็นสารหน่วงการติดไฟในโพลียูรีเทน

รศ.ดร.โสภณ เรืองสำราญ

ผศ.ดร.อมร เพชรสม

น.ส. ศิริพันธ์ สุขมาก

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

จากการศึกษาสารหน่วงไฟ ซิงค์ สแตนเนท และ ซิงค์ ไฮดรอกไซด์สแตนเนท ที่มีต่อสมบัติการเกิดไฟและสมบัติเชิงกลของโพลียูรีเทน พบว่าซิงค์ ไฮดรอกไซด์สแตนเนท 10% โดยน้ำหนัก สามารถหน่วงไฟได้ดีที่สุด และเมื่อใช้ร่วมกับเตตระโบรโตเฟนิล อีเธอร์ และแอมโมเนียมซัลเฟตจะให้ผลดีกว่าเมื่อใช้ซิงค์ สแตนเนท หรือซิงค์ ไฮดรอกไซด์สแตนเนท แต่เพียงลำพัง

บทนำ

ทุกวันนี้มีการนำโพลียูรีเทนไปใช้ในงานต่างๆ อย่างกว้างขวาง เช่น เบาะรถยนต์, เฟอร์นิเจอร์, ลี้งก่อสร้าง และวัสดุเคลือบผิว เป็นต้น แต่เนื่องจากโพลียูรีเทนเป็นสารที่ติดไฟง่าย การใช้จึงมีขีดจำกัดและ ต้องใช้อย่างระมัดระวัง ดังนั้นจึงมีการพัฒนาสารหน่วงไฟขึ้นมาใช้ในโพลียูรีเทน เพื่อป้องกันการติดไฟและการ เกิดควัน อาทิเช่น แอนติโมนีออกไซด์, สารประกอบบอร์แกนโนคลอรีน และ ออร์แกนโบรมีน เป็นต้น แต่กระนั้น สารหน่วงไฟหลายชนิดที่นำมาใช้ในทางการค้าโดยทั่วไปนั้นยังมีข้อเสียคือ บางชนิดให้ควันและแก๊สพิษออกมา บางชนิดต้องใช้ในปริมาณมากทำให้ต้นทุนการผลิตสูง และสมบัติทางกายภาพของโพลียูรีเทนเสียไป

โดยทั่วไปสารหน่วงไฟจะทำหน้าที่ดังนี้ คือ

- เป็นแหล่งรับความร้อนเมื่อเติมสารที่ไม่ติดไฟลงไป โดยจะไปลดการติดไฟและอัตราการลุกไหม้
- เป็นแหล่งรวมของพลังงานและทำให้แก๊สที่สามารถติดไฟได้เจือจางลง เมื่อเติมสารที่ซึ่งสลายตัวด้วยความร้อนแล้วให้สารที่ไม่ติดไฟ เช่น น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์
- ปรับปรุงกระบวนการเผาไหม้โดยการเติมสารหน่วงไฟที่มีฮาร์โลเจนเป็นองค์ประกอบ สารฮาร์ โลเจนนี้จะไปทำปฏิกิริยากับโพลิเมอร์ หรือให้แก๊สที่สลายตัวให้อนุมูลเสรี
- ทำให้เกิดเถ้าถ่านโดยการเติมสารเติมแต่งลงไป

ชนิดของสารหน่วงไฟ

สารหน่วงไฟที่ใช้ในโพลียูรีเทนสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่ม

- สารหน่วงไฟประเภทอนินทรีย์ (inorganics)
- สารหน่วงไฟอินทรีย์ ชนิด nonreactive (nonreactive organics)
- สารหน่วงไฟอินทรีย์ ชนิด reactive (reactive organics)

การใช้สารหน่วงไฟประเภท nonreactive ทั้ง organics และ inorganics ขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพ ราคา และความง่ายในการรวมกับโพลิเมอร์ ความมุ่งหมายในการ

เติมสารหน่วงไฟนั้นต้องทำให้คุณสมบัติต่างๆ ของโพลีเมอร์ อันได้แก่ impact strength tensile strength ความคงทนต่อแสงและความร้อน เปลี่ยนแปลงไปน้อยที่สุด

สารหน่วงไฟประเภท reactive จะผสมเข้าไปในโพลีเมอร์ ในระหว่างกระบวนการผลิตโดยจะเข้าไปแทนที่ในโมโนเมอร์ทั้งหมดหรือเป็นบางส่วน ซึ่งจะเป็นส่วนหนึ่งของโพลีเมอร์ ทำให้การหน่วงไฟมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น

การผสมเข้ากันระหว่างโพลีเมอร์กับสารหน่วงไฟในส่วนผสมที่ไม่ถูกต้องของสูตรความหนืด ขนาดของอนุภาคที่ใช้ทำสารหน่วงไฟ ความถ่วงจำเพาะของสารหน่วงไฟจะมีผลอย่างมากต่อสูตรผสมและคุณสมบัติของวัสดุที่ทำจากโพลีเมอร์นั้น

ปริมาณการใช้สารหน่วงไฟในพลาสติกของสหรัฐอเมริกาในปี 1989 มีดังนี้

ชนิดของสารหน่วงไฟ	ปริมาณการใช้ (ตัน)
Organobromine compound	29,000
Organochlorine compound	15,000
Chlorphosphates	13,000
Phosphate esters	20,000
Antimony oxides	18,500
Alumina trihydrate	117,000
ยอดรวม	272,500

สารหน่วงไฟประเภทสารอินทรีย์

สารหน่วงไฟประเภทอินทรีย์มักใช้เป็นตัวช่วยเพิ่มความสามารถในการหน่วงไฟของสารอินทรีย์ที่มี ฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบ หรือเมื่อเกิดการเผาไหม้จะให้น้ำออกมาลดอุณหภูมิของเปลวไฟ ที่ใช้กันมากคืออะลูมินา ไทโรไฮเดรท และแอนติโมนี ออกไซด์ สารเหล่านี้ต้องใช้ปริมาณมากเนื่องจากเติมลงไปเหมือนเป็น filler เพื่อให้ทำหน้าที่เป็นสารหน่วงไฟ อุณหภูมิการสลายตัวของอะลูมินา ไทโรไฮเดรทสูงกว่า 250° ซ และเมื่อสลายตัวจะให้น้ำและอะลูมินา น้ำที่ได้จะมีปริมาณ 35% ของน้ำหนัก อะลูมินา ไทโรไฮเดรท จะดูดความร้อนทำให้เปลวไฟเย็นตัวลง นอกจากนี้ยังไปทำให้แก๊สที่สามารถติดไฟได้และออกซิเจนเจือจางลง

มีการเติมสารเสริมลงไปกับสารหน่วงไฟประเภทฮาโลเจนเพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการหน่วงไฟ เชื่อว่าสารเสริมนี้ทำหน้าที่เป็นตัวจับอนุมูลเสรีในเปลวไฟ สารหน่วงไฟประเภทมีคลอรีน และโบรมีน เมื่อสลายตัวจะให้กรด HCl และ HBr สารอนินทรีย์ที่เติมลงไปจะทำปฏิกิริยากับฮาโลเจนให้โลหะคลอไรด์ และ โลหะโบรไมด์ ซึ่งไปขัดขวางปฏิกิริยาลูกโซ่ของกระบวนการเผาไหม้ สารเสริมที่นิยมมากคือ แอนติโมนีออกไซด์ ซึ่งเมื่อเกิดการเผาไหม้จะทำปฏิกิริยากับฮาโลเจนได้แอนติโมนี ไทโรคลอไรด์ และแอนติโมนีออกไซด์คลอไรด์ แอนติโมนี ไทโรคลอไรด์ จะไปจับกับ อนุมูลเสรีในเปลวไฟทำให้เปลวไฟเย็นลง แอนติโมนี ไทโรออกไซด์ จะทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนในน้ำ และโมเลกุลของไฮโดรเจน แทนการเกิดอนุมูลเสรี

สารหน่วงไฟประเภทสารอินทรีย์ชนิด nonreactive

เป็นสารเติมแต่งที่ไม่มีส่วนในการเกิดปฏิกิริยากับโซ่โพลีเมอร์มักเติมในโพลีเมอร์ หลังการเกิดโพลีเมอร์-เชนแล้ว แบ่งออกเป็น 3 กลุ่มคือ สารประกอบ คลอรีน โบรมีน และฟอสฟอรัส สารหน่วงไฟประเภทสารอินทรีย์ อาจทำการหน่วงไฟในวิภาคแก๊ส หรือวิภาคของแข็ง สารหน่วงไฟประเภทที่มีฮาโลเจนจะทำการหน่วงไฟโดยไปยับยั้งการสร้างอนุมูลเสรีในเปลวไฟ สารหน่วงไฟประเภทฟอสฟอรัสจะไปหน่วงไฟในวิภาคของแข็งโดยจะไปลดปริมาณแก๊สที่ติดไฟและทำให้เกิดเถ้ามากขึ้น

สารหน่วงไฟประเภทสารอินทรีย์ชนิด reactive

สารหน่วงไฟประเภทนี้เป็นส่วนหนึ่งของโซ่โพลีเมอร์ สารประเภทนี้สามารถแก้ปัญหาที่เกิดกับ nonreactive ได้ เช่น การหลุดไปของสารเติมแต่งและการสูญเสียความสามารถในการหน่วงไฟในระหว่างการใช้งาน แต่สารประเภทนี้มีราคาแพงกว่าพวก nonreactive และอาจทำความเสียหายให้กับเครื่องมือที่ใช้ในกระบวนการผลิต สารหน่วงไฟเหล่านี้ได้แก่สารประกอบของ คลอรีน, โบรมีน และฟอสฟอรัสซึ่งกลไกการหน่วงไฟจะเกิดเช่นเดียวกับสาร nonreactive

การพัฒนาสารหน่วงไฟที่มีดีบุกเป็นองค์ประกอบ

การใช้สารประกอบดีบุกที่มีอยู่ในรูปเกลือเป็นสารหน่วงไฟ มีมาตั้งแต่กลางศตวรรษที่สิบเก้า แต่เป็นการ

ใช้อย่างมีข้อจำกัดในอุตสาหกรรมหนังและพรม โดยสาเหตุที่สังคมมีความต้องการสารหน่วงไฟชนิดใหม่ที่ไม่เป็นพิษเพื่อใช้กับโพลีเมอร์สังเคราะห์ สถาบัน I.T.R.I. แห่งประเทศอังกฤษได้จัดทำโครงการวิจัยเรื่องนี้ขึ้นตั้งแต่ประมาณปี 1985 มีการพัฒนาสารประกอบดีบุกเป็นสารหน่วงไฟและลดควันสำหรับ plastic elastomer รวมทั้งโพลีเมอร์สังเคราะห์อื่นๆ ในการศึกษาเริ่มแรกได้มีการศึกษาผลของสแตนนิกออกไซด์ ทั้งในรูปปราศจากน้ำ

เมื่อนำไปใช้เป็นสารหน่วงไฟ และลดควันสำหรับโพลีเมอร์ที่มีเฮโลเจนเป็นส่วนประกอบ เช่น ในพีวีซี, เฮโลจินเทต, โพลีเอสเตออร์ และโพลีคลอโรพรีน การวิจัยต่อมามุ่งพัฒนาสารประกอบดีบุกให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับสแตนนิกออกไซด์ จากผลการวิจัยสรุปว่าสารประกอบโลหะของไฮดรอกซีสแตนนิก และสแตนนิก ซึ่งมีสูตรทั่วไปว่า $M\text{Sn}(\text{OH})_6$ และ $M\text{SnO}_3$ มีประสิทธิภาพทั้งในการหน่วงไฟและลดควัน

คุณสมบัติของ zinc hydroxystannate และ zinc stannate

	ZHS	ZS
Chemical formula	$\text{ZnSn}(\text{OH})_6$	$\text{ZnSn}(\text{OH})_3$
Appearance	white powder	white powder
analysis (approx.) :		
Sn	41%	51%
Zn	3%	28%
Cl	<0.1%	<0.1%
free H_2O	<1%	<1%
Specific gravity	3.3%	3.9%
Decomposition temp. (°C)	>180	>570
Toxicity	very low	very low

จากการที่ได้มีการนำโพลียูรีเทนไปใช้ในอุตสาหกรรมการทำที่นอน จึงได้มีการเติมสารหน่วงไฟลงไปซึ่งแต่เดิมมีการนำแอนติโมนี ไทโรออกไซด์ มาใช้กันอย่างแพร่หลาย การผสมสารหน่วงไฟลงใน flexible foam จะทำให้ indentation load deflection (ILD) และคุณสมบัติการอัดตัวเสียไป ส่วนใน rigid foam จะทำให้ dimensional stability ลดลง การผสมสารหน่วงไฟทำให้กระบวนการผลิตและการเก็บรักษามีความยุ่งยากมากขึ้น นอกจากนี้หลายประเทศได้สั่งห้ามการใช้แอนติโมนี ไทโรออกไซด์ในการเป็นสารหน่วงไฟ เนื่องจากเกรงอันตรายอันเกิดจากแอนติโมนี จึงได้มีความพยายามที่จะใช้สารประกอบดีบุกอนินทรีย์เป็นสารหน่วงไฟแทน

Pitts [1] ได้ทำการวิจัยโดยใช้ SnO_2 และ SnO ในอัตรา 10 ส่วนในร้อยส่วนเรซิน (phr) มาผสมรวมกับคลอรีเนเทตโพลียูรีเทน โดยมี Sb_2O_3 10 ส่วนในร้อยส่วนเรซิน ผลปรากฏว่าสามารถดับไฟได้เอง ซึ่งถ้าใช้ Sb_2O_3

อย่างเดียวจะใช้ถึง 15 ส่วนในร้อยส่วนเรซิน อย่างไรก็ตามถ้าใช้ SnO_2 หรือ SnO ในอัตรา 15 ส่วนในร้อยส่วนเรซินจะไม่ให้ผลดีถ้าไม่ใช้ร่วมกับ Sb_2O_3

Cusack, Monk, Pearch และ Reynolds [2] ได้นำ zinc stannate และ zinc hydroxystannate มาทำเป็นสารหน่วงไฟในโพลีเมอร์ พบว่าสามารถหน่วงไฟในโพลีเอสเตออร์ และพบว่าสามารถหน่วงไฟและลดควันรวมทั้งคาร์บอนมอนนอกไซด์ได้ และการนำ zinc stannate และ zinc hydroxystannate ไปใช้มีข้อได้เปรียบกว่าการใช้สแตนนิกออกไซด์ หรือ แอนติโมนีออกไซด์ จากการวิจัยพบว่า พื้นที่ผิวและการกระจายตัวของสารหน่วงไฟในโพลีเมอร์จะมีผลอย่างมากต่อประสิทธิภาพการหน่วงไฟ การใช้ SnO_2 ในลักษณะ colloid จะให้ผลในการหน่วงไฟได้ดีกว่าในลักษณะของผง นอกจากนี้ยังพบว่า การเผาไหม้แล้วสารประกอบดีบุกยังให้เถ้านมากกว่าการใช้ Sb_2O_3 ซึ่งมีกลไกการหน่วงไฟในวิภาคแก๊ส และให้เถ้านออกมาน้อย

Pearson, P.G. [3] ได้ทดลองนำเอา alumina trihydrate มาเป็นสารหน่วงไฟใน rigid polyurethane โดยเปรียบเทียบกับสารหน่วงไฟประเภทสารประกอบ halogen และ phosphorus พบว่าสามารถลดความเป็นพิษและการเกิดควันได้

Cusack, Smith และ Arthur [4] ได้ทดลองนำเอาเกลือสแตนนเททของโลหะมาเป็นสารลดควันใน glass-reinforced และโพลีเอสเตอร์พบว่า $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ และ ZnSnO_3 ในอัตรา 2 ส่วนในร้อยละส่วนเรซินสามารถลดควันได้มากถึง 46%

Cusack, Heel และ Monk [5] ได้ศึกษาผลของการนำ zinc hydroxystannate และ zinc stannate มาทำเป็นสารหน่วงไฟและลดควันในโพลีเอสเตอร์ที่มีเฮโลเจนเป็นองค์ประกอบพบว่า zinc hydroxystannate ในปริมาณน้อยกว่า 5 ส่วนในร้อยละส่วนเรซินสามารถให้ผลในการหน่วงไฟได้ดี ความสามารถในการช่วยเสริมประสิทธิภาพการหน่วงไฟขึ้นอยู่กับลักษณะทางเคมี และปริมาณของสารประกอบเฮโลเจน ZHS จะให้ผลในเรซินที่ประกอบด้วยสารประกอบที่มีคลอรีน brominated derivatives, dibromoneopentyl glycol นอกจากนี้สารที่ประกอบด้วยสารเหล่านี้ยังให้ผลในการลดควัน ลดคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนนอกไซด์ การหน่วงไฟของ ZHS ใน brominated โพลีเมอร์จะเกิดขึ้นในวิภาคแกสเป็นส่วนใหญ่ จากการศึกษาค้นคว้าผลของการลดควัน และคาร์บอนมอนนอกไซด์ของเฮโลเจินเทต เรซินพบว่าอาจเกิดจากกลไก 2 ชนิดคือ

- การเกิดฝ้าถ่านทำให้การลดสารระเหยที่สามารถติดไฟได้ ซึ่งสารระเหยนี้จะช่วยให้เกิดเปลวไฟได้
- การเกิดออกซิเดชันของเขม่าและถ่านขึ้นในวิภาคแกส ซึ่งเกิดขึ้นในระหว่างการสลายตัวด้วยความร้อนของโพลีเมอร์

Hornby, Mitchell และ Cusack [6] ได้ศึกษาการหน่วงไฟและลดควันของโพลีคลอโรพรีนซึ่งมีสารประกอบดีบุกอินทรีย์เป็นองค์ประกอบ พบว่าโพลีคลอโรพรีนมีความสามารถในการติดไฟต่ำ และลดควันได้ดีเมื่อเทียบกับอีลาสโตเมอร์ชนิดอื่น ทั้งดีบุกออกไซด์ที่ปราศจากน้ำ และ ZHS มีผลการหน่วงไฟและควันเมื่อใช้ในอัตรา 1 ถึง 5 ส่วนในร้อยละส่วนเรซิน และประสิทธิภาพของการหน่วงไฟจะเพิ่มขึ้น เมื่อมีการใช้ร่วมกันระหว่างสารประกอบดีบุกและ chlorinated paraffin wax

วัตถุประสงค์ของการทดลอง

การทดลองนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะศึกษา และพัฒนาการใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์เป็นสารหน่วงไฟในโพลียูรีเทน

อุปกรณ์การทดลอง และวิธีการทดลอง

อุปกรณ์การทดลอง

เครื่องมือ

เครื่องวัด Limiting Oxygen Index เป็นเครื่องมือที่ประกอบขึ้นเองตามมาตรฐาน ASTM D 2863-87

เครื่องวัด Tensile ของ Lloyd 500

สารเคมี

Polymeric MDI

Desmodur 44p 90

Carbodiimide-modified diphenyl methane diisocyanate

Polyol NIAX 31-28

Dibutyltin dilaurate

Trichloromonofluoromethane

Zinc stannate (ZnSnO_3)

Zinc hydroxy stannate (ZnSnCOH_6)

Hydroromachite ($\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$)

Ammonium sulphate (AS)

Decabromodiphenyl ether (DBDPE)

การทดสอบวัดค่า Limit Oxygen Index (LOI) Test (ASTM D 2863-87)

การวัดค่า LOI จะเป็นการวัดปริมาณความเข้มข้นของออกซิเจนที่น้อยที่สุดในแกสผสมระหว่างออกซิเจนและไนโตรเจนที่สามารถทำให้เกิดการลุกไหม้ได้ภายใต้สภาวะที่สมดุลย์ การสมดุลย์นี้สามารถกำหนดได้จากความสัมพันธ์ระหว่างความร้อนที่เสียไปใน surrounding ซึ่งจะวัดได้ค่าออกมาค่าหนึ่งหรือสองค่า หรืออาจใช้เวลาที่ใช้ในการเผาไหม้ หรือความยาวของชิ้นงานที่ไหม้เป็นตัววัดการทดสอบแบบนี้ไม่สามารถใช้ในการทำนายปรากฏการณ์ของสาร เมื่อเกิดการไหม้ไฟในเหตุการณ์ไฟไหม้ได้ แต่ใช้บอกให้รู้ถึงประสิทธิภาพของสารหน่วงไฟที่เติมลงไป ในโพลีเมอร์นั้น

เครื่องมือที่ใช้วัด LOI ประกอบด้วย

- test column ประกอบด้วยครอบแก้วทนไฟขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 105 มม. และมีความสูง 450 มม. ส่วนฐานครอบแก้วจะบรรจุวัสดุทนไฟทำด้วยเม็ดแก้วเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 ถึง 5 มม. เพื่อเป็นการผสมและกระจายแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจนที่ไหลมาจากทางตอนล่างของฐานเม็ดแก้วนี้จะบรรจุสูงประมาณ 80 ถึง 100 มม.

- Specimen Holder เป็นวัสดุที่ใช้จับยึดชิ้นงานให้ตั้งอยู่ในแนวตั้ง และอยู่ตรงกลางของครอบแก้ว

- Gas supply เป็นแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจนชนิด commercial grade สำหรับทำให้เกิดการลุกไหม้

- Flow measurement and control device เป็นเครื่องมือสำหรับวัดอัตราการไหลของแก๊สแต่ละชนิด volumetric flow ของแก๊สแต่ละชนิดที่ไหลเข้าครอบแก้วอยู่ระหว่าง 0-2 L/min.

- Ignition source ใช้แก๊ส LPG เป็นเชื้อเพลิงสำหรับจุดไฟทางตอนบนสุดของชิ้นงาน วัสดุที่ใช้จุดไฟเป็นแท่งแก้วมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1-3 มม. เปลวไฟที่ใช้จุดไฟควรมีขนาด 6-25 มม.

- Test specimen เป็นตัวอย่างโพลียูรีเทนที่จะนำมาทดสอบ ลักษณะเป็นแท่งสี่เหลี่ยมขนาด 7 x 3 x 150 มม. จำนวนอย่างน้อย 5-10 ชิ้น

การวัดค่า LOI

1. กำหนดค่า LOI ของตัวอย่างโพลียูรีเทนที่จะทำการวัดโดยการประมาณการอย่างคร่าวๆ จากการทดลองให้เผาไหม้ในอากาศก่อน และสังเกตดูการไหม้ไฟ ถ้ามีการไหม้ไฟดี ต้องกำหนด $[O_2]$ ให้น้อยกว่าความเข้มข้นของ O_2 ที่มีในอากาศ (คือ 21%) และดูการเผาไหม้ของแท่งโพลียูรีเทนว่าไฟจะดับภายใน 3 นาที หรือไม่ ถ้าไฟดับก่อน 3 นาที ต้องเพิ่มความเข้มข้นของออกซิเจนขึ้น (LOI เพิ่ม) แต่ถ้าไฟดับหลัง 3 นาที ต้องลดความเข้มข้นของ oxygen ลง (LOI ลด)
2. ยึดแท่งโพลียูรีเทนด้วยที่ยึดไว้ตรงกลางของครอบแก้ว โดยให้ปลายบนของแท่งอยู่ห่างจากปลายบนของครอบแก้ว 10 cm.
3. ปลอ่ยให้แก๊สออกซิเจนและไนโตรเจนไหลผ่านครอบแก้วนาน 1 นาที เพื่อให้ระบบอยู่ในสภาวะของไนโตรเจนและออกซิเจนตามความเข้มข้นที่ต้องการจุดไฟที่ปลาย

บนแท่งโพลียูรีเทนและสังเกตดูการไหม้ไฟ คำนวณ ประกายไฟ ลุกไฟที่เกิดขึ้น

4. เมื่อทำการจุดไฟที่แท่งโพลีเมอร์แล้ว ห้ามปรับอัตราการไหลของแก๊สอีก
5. แท่งโพลีเมอร์ที่ทำการทดลองถ้ามีเหลือสามารถใช้ทำการทดลองต่อโดยการกลับเอาอีกด้านหนึ่งมาใช้ หรือตัดปลายที่ไหม้ไฟออก
6. การวัดค่า LOI ค่าหนึ่งๆ ต้องทำการวัดอย่างน้อย 10 ครั้งขึ้นไป แล้วนำค่าที่ได้มาเฉลี่ย

การวัดค่าของสมบัติทางกล

ลักษณะของคุณสมบัติต่างๆ ของสาร สามารถวัดได้โดยใช้มาตรฐานการวัด ขนาด และรูปร่างของวัสดุ และสภาวะการวัดตามมาตรฐานที่กำหนดโดย ASTM

1. การวัดค่า tensile การวัดคุณสมบัติทาง tensile จะเป็นการบอกให้รู้ถึงความแข็งแรงของ polyurethane ชิ้นงานที่จะทำการวัดจะถูกยึดด้วยอัตราความเร็วคงที่ จนกระทั่งขาดออกจากกัน tensile strength เป็นค่าความดึงที่มากที่สุดก่อนขาด และ elongation at break เป็นความยาวที่ยืดออกได้ยาวที่สุดก่อนขาด

ชิ้นงานที่จะใช้วัด tensile strength ทำจากการนำสารผสมของโพลียูรีเทนมาเทใน mold ที่ทำด้วย silicone rubber เป็นรูป dumbel ตาม ASTM D 412 gage 2.50 ซม. และความหนา 2 มม. การวัดใช้อัตราความเร็วของ cross head 100 mm./min. ที่อุณหภูมิ $27 \pm 2^\circ C$ การวัดในแต่ละค่าใช้ชิ้นงานอย่างน้อย 5 ชิ้น

2. การวัดด้วย Differential scanning calorimetry (DSC) DSC เป็นการวิเคราะห์ทางความร้อน เพื่อวัดปริมาณพลังงานที่ถูกดูดซึมเข้าไปโดยตัวอย่างในขณะที่ยุณหภูมิของตัวอย่างเปลี่ยนแปลงไป ลักษณะของโพลีเมอร์จะวิเคราะห์ได้จากเครื่องมือนี้โดยการศึกษาการหลอมเหลว จุดหลอมเหลวของผลึก การเกิด cross link การหาปริมาณของสารเติมแต่งในโพลีเมอร์ การคงทนต่อการถูก oxidized

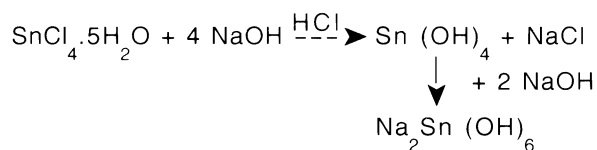
3. การวัดด้วย Inductive couple plasma spectroscopy เพื่อหาปริมาณ Sn ที่มีในตัวอย่างโพลียูรีเทนที่เติมสารหน่วงไฟทั้งเผาและไม่เผา เพื่อศึกษาการหน่วงไฟของ zinc hydroxystannate และ zinc stannate ว่าอยู่ใน condensed phase หรือ vapour phase ถ้าอยู่ใน condensed phase

จะเหลือปริมาณ Sn อยู่ใกล้เคียงกับโพลียูรีเทนที่ยังไม่เผา ถ้ามีปริมาณ Sn เหลืออยู่น้อยกว่า Sn ในโพลียูรีเทน กลไกการหน่วงไฟอาจเกิดใน vapour phase

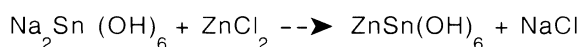
การเตรียมสารหน่วงไฟ

1. zinc hydroxystannate zinc hydroxystannate

เตรียมจาก sodium hydroxystannate ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง stannic chloride และ sodium hydroxide โดยใช้สารละลาย 1N sodium hydroxystannate เติมลงไปนในสารละลาย stannic chloride (ใช้ stannic chloride pentahydrate, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, หนัก 20 กรัม ทำให้เป็นกรดโดยใช้กรดเกลือ) ในตอนแรกจะได้ตะกอนขาวของ $\text{Sn}(\text{OH})_4$ เมื่อเติมสารละลาย sodium hydroxide ต่อไปตะกอนขาวของ $\text{Sn}(\text{OH})_4$ จะหายไป ได้สารละลายใส ตั้งทิ้งไว้ 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้องจะเกิดตะกอนขาวของ sodium hydroxide มีลักษณะเป็น colloid นำไปแยกตะกอนออกโดยใช้ Flash evaporator เมื่อระเหยของเหลวไปได้สองในสามส่วน จึงแยกเอาตะกอนที่ไม่ละลายในของเหลวออกโดยการกรอง ล้างตะกอนด้วย 5N sodium hydroxide และ ethyl alcohol ต่อจากนั้นจึงล้างครั้งสุดท้ายด้วย ether นำตะกอนไปทำให้แห้งใน desiccator ที่อุณหภูมิห้องตะกอนที่ได้ประมาณ 98%

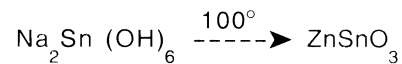


zinc hydroxystannate เตรียมโดยใช้ sodium hydroxystannate 3 กรัม มาทำปฏิกิริยากับ zinc chloride หนัก 1.5 กรัม ซึ่ง zinc chloride นั้นต้องนำมาละลายในสารละลาย ammonia ก่อนเติมลงไปนใน sodium hydroxystannate และ pH ของสารละลายที่ทำปฏิกิริยาต้องมากกว่า 12 ตะกอนขาวของ $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ ที่ได้นำมาแยกโดยการกรองล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น อบให้แห้งที่ 60°C ในอากาศ



2. zinc stannate (anhydrous stannate), ZnSnO_3

เตรียมจากการนำ $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ มา อบที่ 100° C ในอากาศ



การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารเหล่านี้กระทำได้โดยใช้เครื่องมือต่าง ๆ อันได้แก่ IR, X-ray diffraction, DSC, ICP และอื่นๆ

การเตรียมตัวอย่าง

1. การผสมสารประกอบดีบุก ในการเตรียมตัวอย่างโพลียูรีเทนปริมาณสารประกอบดีบุกที่ผสมลงไป สามารถคำนวณได้จากปริมาณส่วนผสมทั้งหมดที่มีในสูตร โดยจะมีปริมาณตั้งแต่ 0.5-10 ส่วนโดยน้ำหนักต่อ 100 ส่วนโดยน้ำหนักของส่วนผสมทั้งหมด

flexible foam มักเตรียมที่อุณหภูมิห้องโดยนำส่วนผสมทั้งหมดซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ส่วน โดยส่วนที่หนึ่งประกอบด้วย polyol, catalyst, surfactant, blowing agent และสารหน่วงไฟ ส่วนที่สองประกอบด้วย isocyanate และน้ำ นำส่วนผสมทั้งสองมาผสมกัน โดยนำส่วนที่หนึ่งมาผสมกัน (ยกเว้นสารหน่วงไฟ) โดยใช้ mechanical stirrer ความเร็ว 500 รอบ/นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ต่อจากนั้นจึงเติมสารหน่วงไฟลงไปผสมให้เข้ากันด้วย mechanical stirrer เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ส่วนผสมทั้งหมดเป็นของเหลวยกเว้นสารหน่วงไฟเท่านั้นที่เป็นของแข็ง (ส่วนผสมอื่นจะสามารถดูดซับได้) ผสมส่วนที่สองลงไปโดยใช้ความเร็วเท่าเดิมเป็นเวลา 1 นาที สารผสมจะมีอุณหภูมิสูงขึ้น หยอดใส่ mold ทิ้งไว้ให้แห้งในอากาศ 3 ชั่วโมง ต่อจากนั้นจึงนำไปบ่มเพื่อให้เกิด cross link โดยนำไปอบในตู้ที่อุณหภูมิ 80° C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ส่วน rigid foam สามารถเตรียมได้ ใช้ส่วนผสมเดียวกับ flexible foam แต่ไม่มีการเติมน้ำเพื่อไม่ให้เกิดคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจะทำให้เกิดฟอง

ในระบบของโพลียูรีเทน สารหน่วงการติดไฟ zinc hydroxystannate และ zinc stannate ซึ่งเป็นของแข็งจะไม่ละลายในสารผสมตัวอื่น ทำให้มีการกระจายตัวของสารหน่วงไฟไม่สม่ำเสมอในเนื้อของโพลียูรีเทน และฟองที่เกิดขึ้นจากการ polymerized จะพาสารหน่วงไฟขึ้นมาสู่ผิวบนของ foam ดังนั้นการตัดโพลียูรีเทนเป็นแท่งจะไม่เป็นตัวแทนที่ดีในการนำมาวัดค่า LOI

2. สูตรผสมในการทำโพลียูรีเทน การเตรียมตัวอย่างโพลียูรีเทน มีการทำ 3 สูตร ด้วยกันคือ

สูตรที่ 1 โพลียูรีเทนที่ไม่มีสารหน่วง

ส่วนผสม	ปริมาณ (ส่วนต่อน้ำหนัก)	
	Flex.PU	Rigid PU
Polyol	100	100
Catalyst	0.02	0.02
Surfactant	1.0	1.0
Blowing agent	0.2	0.2
Water	0.5	-
Polymeric MDI	30	30

สูตรที่ 2 โพลียูรีเทนที่มีส่วนผสมของสารหน่วงไฟ

สารหน่วงไฟที่ใช้

Zinc hydroxystannate

Zinc stannate

Hydromachite

ส่วนผสม	ปริมาณ (ส่วนต่อน้ำหนัก)	
	Flex.PU	Rigid PU
Polyol	100	100
Catalyst	0.02	0.02
Surfactant	1.0	1.0
Blowing agent	0.2	0.2
Fire retardant		
0.5%	0.665	0.655
1.0%	1.330	1.315
2.0%	2.690	2.625
5.0%	6.940	6.565
10.0%	14.635	13.125
Water	0.5	-
Polymeric MDI	30	30

สูตรที่ 3 โพลียูรีเทนที่มีสารหน่วงไฟผสมกัน
สารหน่วงไฟที่ใช้

- A) Zinc hydroxystannate (ZHS)
Zinc stannate (ZS)
- B) Decabromodiphenyl ether (DBDPE)
Ammonium sulphate (AS)

ส่วนผสม	ปริมาณ (ส่วนต่อน้ำหนัก)
Polyol	100
Catalyst	0.02
Surfactant	1.0
Blowing agent	0.2
Fire retardant	
1% A +2% DBDPE	1.375 : 2.750
5% DBDPE	1.400 : 7.031
10% DBDPE	1.488 : 14.825
20% DBDPE	1.663 : 33.360
5% A +2% DBDPE	7.100 : 2.838
5% DBDPE	7.313 : 7.313
10% DBDPE	7.750 : 15.488
20% DBDPE	8.788 : 35.150
Water	2.0
Polymeric MDI	30
Polyol	100
Catalyst	0.02
Surfactant	1.0
Blowing agent	0.2
Fire retardant	
1% A + 2% AS	1.375 : 2.750
5% AS	1.400 : 7.031
10% AS	1.488 : 15.488
20% AS	1.650 : 24.750
5% A + 2% AS	7.100 : 2.838
5% AS	7.313 : 7.313
10% AS	7.750 : 15.488
20% AS	8.250 : 24.750
Water	2.0
Polymeric MDI	30

ผลการทดลอง

1. การวัด LOI การวัด LOI ตามวิธีมาตรฐานของ ASTM D2863-87 ในการวัดความสามารถในการติดไฟของพลาสติก ในการวัดแต่ละค่าใช้ตัวอย่างโพลียูรีเทนมาก

กว่า 10 ชิ้นขึ้นไปและหาค่าเฉลี่ย LOI ออกมา จากการทดลองหาปริมาณสารหน่วงไฟที่สามารถทำให้โพลียูรีเทนที่ติดไฟแล้วสามารถดับไฟได้เอง ผลปรากฏว่าได้ผลตามตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงปริมาณสารหน่วงไฟที่สามารถทำให้โพลียูรีเทนสามารถดับไฟได้เอง

สารหน่วงไฟ	ปริมาณที่ใช้ x โดยน้ำหนัก
Zinc hydroxystannate	10
Zinc stannate	20
Ammonium sulphate (granular)	32
Ammonium sulphate (fine)	23
Melamine	23
Zinc stannate : Ammonium sulphate	2:10
Zinc hydroxystannate : Ammonium sulphate	2:10
Zinc hydroxystannate : Melamine	** 2:20
Ammonium sulphate : Melamine	11:11

** can not self-extinguish

ตารางที่ 2 ผลของ Zinc hydroxystannate Zinc stannate และ Hydromachite ในการเป็นสารหน่วงไฟใน flexible polyurethane

สารหน่วงไฟ	LOI		
	ZH	SZS	HDR
Polyurethane + 0% additive	18	18	18
PU 0.5% additive	20	19	18
PU 1.0% additive	20	19	18
PU 2.0% additive	20	19	18
PU 5.0% additive	21	19	20
PU 10.0% additive	20	20	20

ตารางที่ 3 ผลของ Zinc hydroxystannate และ Zinc stannate และ Hydromachite ในการเป็นสารหน่วงไฟใน rigid polyurethane

สารหน่วงไฟ	LOI		
	ZH	SZS	HDR
Polyurethane + 0% additive	18	18	18
PU 0.5% additive	19	19	18
PU 1.0% additive	19	20	19
PU 2.0% additive	19	20	20
PU 5.0% additive	19	20	20
PU 10.0% additive	23	20	20

ตารางที่ 4 ผลของ Ammonium sulphate และ Decabromodiphenyl ether ในการเป็นสารหน่วงไฟใน flexible polyurethane

สารหน่วงไฟ	LOI
Polyurethane + 0% additive	18
PU 2% Ammonium sulphate	18
PU 5% Ammonium sulphate	24
PU 10% Ammonium sulphate	27
PU 15% Ammonium sulphate	29
PU 2% Decabromodiphenyl ether	18
PU 5% Decabromodiphenyl ether	23
PU 10% Decabromodiphenyl ether	30
PU 20% Decabromodiphenyl ether	42

ตารางที่ 5 ผลของ Zinc hydroxystannate และ Zinc stannate ในการเป็นสารเสริมการหน่วงไฟของ Decabromodiphenyl ether (DBDPE) ใน polyurethane

สารหน่วงไฟ	LOI				
	0% ZHS,ZS	1% ZHS	5% ZHS	1% ZS	5% ZS
Polyurethane + 0% additive	18	18	18	18	18
PU + 2% DBDPE	18	18	23	18	20
PU + 5% DBDPE	23	22	25	22	26
PU + 10% DBDPE	30	28	31	28	30
PU + 20% DBDPE	42	42	48	42	47

ตารางที่ 6 ผลของ Zinc hydroxystannate และ Zinc stannate ในการเป็นสารช่วยเสริมการหน่วงไฟของ Ammonium sulphate ใน polyurethane

สารหน่วงไฟ	LOI				
	0% ZHS,ZS	1% ZHS	5% ZHS	1% ZS	5% ZS
Polyurethane	18	18	18	18	18
PU +2% Ammonium sulphate	18	18	23	18	20
PU +5% Ammonium sulphate	24	22	25	22	26
PU +10% Ammonium sulphate	27	28	31	28	30
PU +20% Ammonium sulphate	29	42	48	42	47

ตารางที่ 7 การเกิดฝ้าถ่านของการเผาโพลียูรีเทนที่มี Zinc hydroxystannate และ Zinc stannate ที่มีส่วนผสม สารหน่วงไฟ Ammonium sulphate (AS) และ Decabromodiphenyl ether (DBDPE)

สารหน่วงไฟ	% ฝ้าถ่าน
Polyurethane + 0% additive	<1
20% DBDPE	35.11
15% AS	44.48
10% ZS	35.60
10% ZHS	38.09
1% ZS + 15% AS	57.26
5% ZS + 15% AS	30.91
1% ZHS + 15% AS	38.17
5% ZHS + 15% AS	1.19
1% ZS + 20% DBDPE	37.28
5% ZS + 20% DBDPE	31.71
1% ZHS + 20% DBDPE	26.40
5% ZHS + 20% DBDPE	30.73

ตารางที่ 8 แสดงปริมาณของ Sn ในโพลียูรีเทนหลังจากการเผาไหม้

สารหน่วงไฟ	ปริมาณ Sn ที่พบ ก่อนเผา (ppm.)	ปริมาณ Sn ที่พบ หลังเผา (ppm.)	ปริมาณ Sn ที่หายไป (ppm.)
2% ZHS	131.19	82.48(62.87%)	48.71(37.13%)
10% ZHS	2024.35	1022.50(50.51%)	1001.85(49.49%)
2% ZS	207.20	207.90(100%)	-
10% ZS	1945.74	1591.29(81.78%)	354.45(18.22%)

บทวิจารณ์

ผลของ ZHS และ ZS ในการเป็นสารเสริมการหน่วงไฟของ DBDPE และ AS ในโพลียูรีเทน

จากตารางที่ 5 จะเห็นได้ว่าค่า LOI มิได้เพิ่มขึ้นเลย เมื่อมีการเติม ZHS และ ZS ในปริมาณ 1% ถึงแม้จะเติม ZHS และ ZS สูงถึง 5% ก็ยังไม่มีผลต่อการเพิ่มของ LOI ยกเว้นในกรณีที่มี DBDPE สูงถึง 20% จึงเห็นค่า LOI เพิ่มขึ้น 5-6 หน่วย LOI ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่าทั้ง ZHS และ ZS มิได้มีผลเสริมการเป็นสารหน่วงไฟของ DBDPE

จากตารางที่ 6 จะเห็นได้ว่าปริมาณเพียง 1% ของ ZHS และ ZS ไม่มีผลต่อการเพิ่มค่า LOI ของ AS ยกเว้นในกรณีที่ใช้ AS สูงถึง 20% แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ ZHS และ

ZS เป็น 5% จะเห็นได้ชัดเจนถึงการเพิ่มของค่า LOI แม้ว่าจะไม่สูงมากนักซึ่งเมื่อรวมกันได้สัดส่วนที่เหมาะสม จะทำให้สามารถลดปริมาณการใช้สารหน่วงไฟจำพวก AS ได้

การเกิดฝ้าถ่านของการเผาไหม้โพลียูรีเทน

ปริมาณฝ้าถ่านเป็นปัจจัยสำคัญอันหนึ่งที่จะชี้บ่งถึง การเป็นสารขัดขวางการติดไฟ เพราะฝ้าถ่าน จะป้องกันไม่ให้วัสดุข้างใต้ติดไฟได้อีก ดังนั้นการเกิดฝ้าถ่านมากก็จะช่วยยับยั้งการติดไฟ โพลียูรีเทนติดไฟได้ ดีมากแทบไม่เหลือฝ้าถ่านเลย แต่เมื่อเติมสารเพิ่มสารต่างๆ จะเห็นได้ชัดเจนว่ามีฝ้าถ่านมาก เมื่อผสม ZHS และ ZS ในปริมาณ 10% จะให้ฝ้าถ่าน 38.09 และ 35.60% ตาม

ลำดับ การนำ ZHS และ ZS ไป ผสมกับ DBDPE หรือ AS ก็ไม่มีผลต่อการเกิดฝ้าถ่านมากขึ้น หรือน้อยลงมากนัก ดังแสดงในตารางที่ 7

การหาปริมาณของ Sn ในโพลียูรีเทนในฝ้าถ่านจะเป็นสิ่งบ่งชี้ถึงกลไกการยับยั้งการติดไฟของ ZHS และ ZS หากมีปริมาณ Sn อยู่ในฝ้าถ่านมากแสดงว่ากลไกการยับยั้งการติดไฟเกิดในวัฏภาคของแข็ง หากมี Sn เหลืออยู่ในฝ้าถ่านน้อยแสดงว่ากลไกการยับยั้งการติดไฟอยู่ในวัฏภาคแก๊ส จากการทดลองดังตารางที่ 8 พบว่ามี Sn มากกว่า 50% เหลืออยู่ในฝ้าถ่าน ดังนั้นกลไกการยับยั้งการติดไฟของ ZHS และโดยเฉพาะ ZS จึงน่าจะเกิดในวัฏภาคของแข็งเป็นส่วนใหญ่

เอกสารอ้างอิง

1. Pitts J.J. , *J. Fire flame.* 3,51.1972.
2. Cusack P.A. , Monk A.W., Pearch J.A. and Reynolds. *J. Fire and Material*, 14,23-29 Mar, 1989.
3. Pearson P.G. 'Alumina trihydrate(ATH)- The frame retardant filler for improving the fire performance of rigid PU foam' published by Plastics & Rubber Inds, London. Engl p.1-8,11,1985.
4. Cusack P.A., Smith P.G. and Arthur L.T. *J. Fire Retardant Chemistry*, 7,9-14,1980.
5. Cusack P.A., Heer M.S. and Monk A.W.. *Polymer degradation and stability*,32. 177-190,1991.
6. Hornsby P.R., Mitchell and Cusack P.A.. *Polymer degradation and stability*,32. 299-312,1991.