

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. Vacuum pump ของบริษัท Edwards model E2M2 20035
2. Vacuum rotary evaporator ของบริษัท Eyela model N - 1
3. Digital melting point apparatus ของบริษัท Electrothermal
4. Atomic absorption spectrophotometer, AAS ของบริษัท Shimadzu model AA-650
5. Inductive coupled plasma atomic emission spectrophotometer, ICP-AES ของบริษัท shimudzu model ICPS-50
6. Flame emission spectrophotometer, FES ของบริษัท Corning model M 400
7. CHN elemental analyzer ของบริษัท Perkin Elmer model 240°C
8. X-ray diffractometer, XRD ของ บริษัท Jeol model JDX-8030
9. Infrared spectrophotometer, IRS ของบริษัท Perkin Elmer model 1430
10. Thermogravimetric analyzer, TGA
11. Limiting oxygen index (LOI) apparatus
12. Vertical flame test apparatus
13. Scanning electron microscope, SEM ของบริษัท Jeol model JSM - T 20
14. ผ้าฝ้ายดิบสีขาว

หมายเหตุ เครื่องมือตามหมายเลข 11 และ 12 นี้ ผู้วิจัยจัดทำขึ้น โดยแสดงรายละเอียดใน
ภาคผนวก ก. และ ข. ตามลำดับ

2.1.2 สารเคมี

ชื่อสารเคมี	บริษัทผู้ผลิต
Suphuric acid (H_2SO_4 conc.)	BDH
Hydrochloric acid (HCl conc.)	BDH
Nitric acid (HNO_3 conc.)	MERCK
Sodium chloride (GR) (NaCl)	MERCK
Sodium hydroxide (NaOH)	EKA
Potassium bromide (AR) (KBr)	MERCK
Absolute ethanol (C_2H_5OH)	MERCK
Diethyl ether ($C_2H_5OC_2H_5$)	MERCK
Stannic chloride pentahydrate ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$)	M & B
Magnesium chloride hexahydrate ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	MERCK
Calcium chloride ($CaCl_2$)	Fluka
Barium chloride dihydrate ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)	Fluka
Cobalt (II) chloride hexahydrate ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)	Fluka
Nickel (II) chloride hexahydrate ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	Fluka
Copper (II) sulphate pentahydrate ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	Fluka
Zinc (II) chloride ($ZnCl_2$)	MERCK
Stannous chloride anhydrous ($SnCl_2$)	Fluka
Zirconyl chloride octahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)	BDH

2.1.2 สารเคมี

ชื่อสารเคมี	บริษัทผู้ผลิต
สารละลายมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ปริมาณโลหะต่าง ๆ ได้แก่ ดีบุก (Sn) โซเดียม (Na) แมกนีเซียม (Mg) แคลเซียม (Ca) แบเรียม (Ba) โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) ทองแดง (Cu) สังกะสี (Zn) และ เซอร์โคเนียม (Zr)	MERCK

2.2 วิธีการทดลอง2.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบ Sodium hydroxy stannate

เทสารละลาย sodium hydroxide เข้มข้น 1 โมลาร์ ลงในสารละลาย stannic chloride pentahydrate (20.00 กรัม, 0.0570 โมล) ซึ่งละลายอยู่ในกรด hydrochloric เจือจาง จะได้ตะกอนสีขาวของ stannic hydroxide คนสารละลายโดยเร็ว ขณะเติมสารละลาย sodium hydroxide ลงไปอีกจนกระทั่งได้สารละลายใส ซึ่งใช้สารละลาย sodium hydroxide ทั้งหมด 700 มิลลิลิตร นำสารละลายที่ได้ไประเหยน้ำออก ให้เหลือปริมาตรประมาณหนึ่งในสามของปริมาตรเดิม โดยใช้ Vacuum rotatory evaporator นำสารละลายที่เหลือจากการระเหยน้ำออกบางส่วนมาเทเบาๆ ลงใน absolute ethanol จะได้ของแข็งสีขาว ตั้งทิ้งไว้จนตกตะกอนสมบูรณ์ กรองเอาของแข็งสีขาวโดยใช้เครื่องกรองดูดล้างของแข็งนี้ด้วย diethyl ether ทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 80°C ได้ผลิตภัณฑ์หนัก 14.91 กรัม เปอร์เซนต์ผลผลิตคิดจาก stannic chloride pentahydrate เท่ากับ 98 %

2.2.2 การสังเคราะห์สารประกอบ metal hydroxy stannate

$(M\text{Sn}(\text{OH})_6$, M = Mg, Ca, Ba, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, และ ZrO)

วิธีที่ 1 รีฟลักซ์สารผสมระหว่างสารละลาย sodium hydroxy stannate กับสารละลายของโลหะ ไอออนที่มีเวเลนซ์เป็นสอง ได้แก่ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , SnCl_2 , และ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ในปริมาณที่ได้อัตราส่วนโดยโมลเป็น 1:1 แต่เติมสารละลาย sodium hydroxy stannate มากเกินพอเล็กน้อย เพื่อที่สารละลายโลหะ ไอออนเป็นตัวควบคุมเปอร์เซ็นต์ผลผลิต ตั้งรีฟลักซ์เป็นเวลา 6 - 7 ชั่วโมง กรองเอาของแข็งที่ได้โดยวิธีกรองแบบธรรมดาล้างด้วยน้ำกลั่น ทาาให้แห้งที่ 100°C เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของสารผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดแสดงในตารางที่ 3.1

วิธีที่ 2 ดำเนินการทดลองเช่นเดียวกันกับวิธีที่ 1 แต่เปลี่ยนแปลงโดยให้ความร้อนที่ 70°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แทนการรีฟลักซ์ ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพโดยบันทึก สถานะ สี ความเสถียรของสาร จุดสลายตัว (decomposition) และสมบัติการละลาย ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 3.1

2.2.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบ

2.2.3.1 การหาปริมาณธาตุ

- ทาการวิเคราะห์ปริมาณธาตุโลหะดีบุก (Sn), แมกนีเซียม (Mg), แคลเซียม (Ca), แบเรียม (Ba), โคบอลต์ (Co), นิกเกิล (Ni), ทองแดง (Cu), และสังกะสี (Zn) โดยเครื่อง AAS

- ใช้เครื่อง ICP - AES วิเคราะห์หาปริมาณเซอร์โคเนียม (Zr)

- ใช้เครื่อง FES วิเคราะห์หาปริมาณโซเดียม (Na)

- ใช้เครื่อง CHN elemental analyzer วิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรเจน (H) และคำนวณหาปริมาณออกซิเจน (O) ซึ่งเป็นธาตุตัวสุดท้ายที่เหลือจากสูตร ผลการทดลองทั้งหมดแสดงในตารางที่ 3.2

2.2.3.2 การหาสูตรโครงสร้าง

- ใช้เครื่อง IRS หากกลุ่มฟังก์ชัน (Functional group) หรือทำนายโครงสร้างจากรูปแบบอินฟราเรดสเปกตรัม กรณีสารตัวอย่างเป็นของแข็งจะอัดเป็นเม็ด (pellet) โดยผสมกับ KBr ในอัตราส่วนประมาณ 1 (sample) : 20 (KBr) อินฟราเรดสเปกตรัมที่ได้ทั้งหมดแสดงในภาคผนวก จ และการแปลความหมายของสเปกตรัม แสดงในตารางที่ 3.3

- ใช้เครื่อง X-ray diffractometer เปรียบเทียบรูปแบบ (pattern) ของสารที่ต้องการพิสูจน์กับรูปแบบสารมาตรฐาน (ถ้ามี) pattern ทั้งหมดแสดงในภาคผนวก จ

หมายเหตุ ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์การสังเคราะห์ตามวิธีทั้งสองให้ค่าใกล้เคียงกัน จึงแสดงผลค่าเดียว

2.2.4 การตรวจสอบสมบัติการเป็นสารหน่วงไฟของสารประกอบดีบุกอินทรีย์

2.2.4.1 การเตรียมผ้าสำหรับทดสอบ

ใช้ผ้าฝ้ายดิบขนาด 5 x 14 ซม.² สำหรับ LOI method ขนาด 1 x 30 ซม.² สำหรับ vertical flame test และขนาด 2 x 2.5 ซม.² สำหรับวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง AAS

2.2.4.2 การบำบัด (Treatment)

ในการตกตะกอนสารประกอบ $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ ในเส้นใยฝ้าย จะทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของการบำบัดก่อน โดยการกำหนดการเปลี่ยนแปลงสภาวะใดสภาวะหนึ่ง แล้วควบคุมสภาวะอื่นๆให้คงที่ เช่น การปฏิบัติทำในบีกเกอร์ที่มีการคนสารละลายตลอดเวลา ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และควบคุมสภาวะการทดลองอื่นทั้งหมดให้คงที่มากที่สุด มีการเปลี่ยนแปลงเฉพาะความเข้มข้นของ $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ เพื่อหาสภาวะการบำบัดที่เหมาะสมต่อไปดำเนินการทำนองเดียวกัน ควบคุมตัวแปรต่างๆให้คงที่ แล้วหาสภาวะที่เหมาะสม คือ อุณหภูมิและ เวลาของการบำบัด แล้วดำเนินการตัดสินใจเลือกสภาวะที่เหมาะสมทั้งหมดในการปฏิบัติ

สภาวะที่เหมาะสมของระบบการบำบัดของ $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ ลงบนผ้าฝ้าย สามารถสรุปแสดงผลไว้ดังตารางที่ 3.4

สำหรับการตกตะกอนสารประกอบ $\text{MSn}(\text{OH})_6$ ดำเนินการตามวิธี two bath system โดยจุ่มผ้าฝ้ายในสารละลาย $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ ก่อน ทำให้ผ้าแห้ง แล้วจึงตามด้วยสารละลายโลหะ ไอออนที่ต้องการ ในทางปฏิบัติต้องหาสภาวะที่เหมาะสมในการตกตะกอน $\text{MSn}(\text{OH})_6$ ด้วย โดยกระทำในทางนองเดียวกับการตกตะกอนใน bath แรกของ $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ ซึ่ง ผล ที่นี้ให้ผลคล้ายคลึงกับสภาวะที่ใช้กับการตกตะกอน $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ ทุกประการ ยกเว้นไม่จำเป็นต้องใช้ตัว mordant (สารช่วยในการตกตะกอน) และปริมาณการใช้โลหะ ไอออนแตกต่างกันไป การทดลองใน bath แรก ใช้สารละลาย 3% w/v $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ และ 1% w/v NaCl และ bath ที่สองใช้สารละลายโลหะไอออนที่มีความเข้มข้นต่างๆ กันไป เพื่อวัตถุประสงค์ในการนำไปทดสอบวิเคราะห์ที่ด้านต่าง ๆ ต่อไป

2.2.4.3 การทดสอบความสามารถในการติดไฟ (flammability test)

ทำการทดสอบโดย LOI method และ vertical flame test ในกรณีของ LOI method กำหนดค่า LOI ≥ 29 จะสามารถหน่วงไฟได้สำหรับผ้าฝ้าย และจาก vertical flame test สารตัวอย่างจะผ่านการทดสอบเมื่อการจับเวลาไหม้ หลังเอาไฟออก (burning time) ต้องไม่มากกว่า 15 วินาที และแสดงระยะการไหม้ (char length) ไม่เกิน 20.3 เซนติเมตร (อธิบายรายละเอียดทั้งสองวิธีในภาคผนวก ก และ ข ตามลำดับ ผลการวัดที่ได้แสดงในตารางที่ 3.5 และ 3.6

2.2.4.4 การหาปริมาณตึบูก คิดเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักผ้า

นำผ้าที่ได้จากการบำบัดมาวิเคราะห์หาปริมาณตึบูกที่ตกตะกอนในผ้า ทั้งก่อนการซักล้าง* และหลังการซักล้างโดยการย่อยสลาย (digest) ตัวอย่างผ้าด้วยกรดผสม

*การซักล้างทำโดยให้น้ำไหลผ่านแผ่นผ้าที่บำบัดแล้วเป็นเวลา 1 นาที

ระหว่างกรดซัลฟิวริก และ กรดไนตริก เตรียมเป็นสารละลายมีปริมาตรแน่นอนในขวดปริมาตร
หาปริมาณดีบุกโดยใช้เครื่อง AAS ผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 3.6

2.2.5 การตรวจสอบปฏิกิริยาการสลายตัวเนื่องจากความร้อนโดยเครื่อง TGA

นำสารประกอบดีบุกอนินทรีย์ที่สังเคราะห์ขึ้น และสารตัวอย่างผ้า เล็กเฉพาะบาง
ตัวอย่างมาตรวจสอบปฏิกิริยาและการสลายตัวเนื่องจากความร้อนโดยใช้เครื่อง TGA สภาวะ
ต่าง ๆ สำหรับการวิเคราะห์มีดังนี้

กรณีตรวจสอบชนิดปฏิกิริยา ใช้วิธี derivative thermal analysis (DTA)

ปริมาณตัวอย่างผ้า	7±2 มิลลิกรัม (ใช้ค่าที่ถูกต้อง)
สภาวะตัวอย่าง	อยู่ในเซลล์ปิด (pin hole sealed cell)
อุณหภูมิ	จากอุณหภูมิห้องถึง 400 องศาเซลเซียส
อัตราความร้อนที่เพิ่มขึ้น	10 องศาเซลเซียส ต่อนาที
เซนซิวิตี	± 50 ไมโครโวลต์
ความเร็วของกระดาษบันทึก	5 มิลลิเมตรต่อนาที

กรณีตรวจสอบการสลายตัวเนื่องจากความร้อน ใช้วิธี thermogravimetric
analysis (TGA)

ปริมาณตัวอย่างผ้า	7 ± 2 มิลลิกรัม
ปริมาณตัวอย่างสารประกอบดีบุกอนินทรีย์	20 ± 1 มิลลิกรัม
สภาวะตัวอย่าง	อยู่ในเซลล์ปิด
อุณหภูมิ	จากอุณหภูมิห้องถึง 400 องศาเซลเซียส
อัตราความร้อนที่เพิ่มขึ้น	10 องศาเซลเซียสต่อนาที
เซนซิวิตี	± 5, ±2.5, ± 0.5 มิลลิกรัม
ความเร็วของกระดาษบันทึก	5 มิลลิเมตรต่อนาที

กราฟที่ได้ทั้งหมดแสดงในภาคผนวก ช, ซ และ ฅ

2.2.6 การตรวจสอบวัฏภาคในกลไกการเกิดปฏิกิริยา (Mechanism of reaction)
ของสารหน่วงไฟในผ้าแบบอย่างง่าย

หาปริมาณโลหะ ดีบุกในตัวอย่างผ้าที่ตกตะกอนสารหน่วงไฟ ในที่นี้ทดสอบเมื่อใช้สาร $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ และ $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ โดยใช้เครื่องมือ AAS เปรียบเทียบปริมาณดีบุกเป็นเปอร์เซ็นต์ ต่อน้ำหนักผ้าระหว่างสภาวะก่อนทำการเผาและหลังเผา ถ้าปริมาณใกล้เคียงกัน แสดงว่ากลไกของปฏิกิริยาเกิดในวัฏภาคควบแน่น (condensed phase) แต่ถ้าปริมาณแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด กล่าวคือ ปริมาณก่อนเผามากกว่าหลังเผา แสดงว่ากลไกของปฏิกิริยาเกิดในวัฏภาคแก๊ส (gaseous phase)

2.2.7 การตรวจสอบลักษณะ โครงสร้างของเส้นใยผ้า ก่อนและหลัง เต็มสารหน่วงไฟ

เลือกตัวอย่างผ้าที่ไม่ได้เต็มสารหน่วงไฟและผ้าที่เต็มสารหน่วงไฟแล้ว เฉพาะบางตัวอย่างไปตรวจสอบดูลักษณะ โครงสร้างภายใน โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ ชนิด SEM ตรวจสอบลักษณะผ้าโดยตรง และแบบตัดตามขวาง (cross section) ภาพขยายที่ได้แสดงในภาคผนวก ๗