

บทที่ 1

บทนำ

ดีบุกเป็นแร่เศรษฐกิจที่สำคัญชนิดหนึ่งของประเทศไทย ซึ่งในอดีตเคยทำเงินเข้าประเทศปีละกว่า 10,000 ล้านบาท ดีบุกได้ถูกนำไปใช้มากในอุตสาหกรรมเคลือบแผ่นเหล็กสำหรับผลิตเป็นกระป๋องบรรจุอาหาร แต่ปัจจุบันได้มีวัสดุอื่น ๆ เช่น อะลูมิเนียม พลาสติกถูกนำมาใช้ทดแทนเพิ่มขึ้น จึงทำให้ความต้องการดีบุกในอุตสาหกรรมด้านนี้ลดลงไปมาก สิ่งที่เราได้จาก การส่งออกดีบุกของไทยปัจจุบันลดลงเหลือเพียงประมาณ 20% ของรายได้ก่อนปี พ.ศ.2528 (1) ด้วยเหตุนี้ การนำเอาดีบุกมาใช้ประโยชน์ในด้านอื่น ๆ หรือการพัฒนาวิธีการเตรียมสารประกอบเคมีของดีบุก จึงนับเป็นสิ่งสำคัญอย่างยิ่ง ซึ่งในปัจจุบันตลาดโลกให้ความสนใจในการเตรียมสารประกอบเคมีของดีบุกกันมากขึ้น โดยคิดเป็น 13 เปอร์เซ็นต์ของโลหะทั้งหมดที่ใช้ในโลก (2) สารประกอบเคมีของดีบุกที่สำคัญ ได้แก่ สารประกอบดีบุกอินทรีย์ (organotin compounds) และสารประกอบดีบุกอนินทรีย์ (inorganic tin compounds) ซึ่งสารประกอบเหล่านี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางในทางเกษตรกรรมและอุตสาหกรรม (3-4) ได้แก่ ใช้ผสมใน PVC โดยทำหน้าที่เป็นสารให้ความเสถียร ป้องกันการสลายตัวใช้เป็นสารฆ่าศัตรูพืชศัตรูสัตว์ที่เฉพาะเจาะจงกับสิ่งที่ต้องการต่อต้าน ใช้ในสีทาป้องกันเพรียง ป้องกันเชื้อรา ใช้เป็นสารรักษาเนื้อไม้แทนสารหนู ใช้เป็นยาฆ่าเชื้อรา โรคพยาธิ และกำจัดทดลองใช้รักษาโรคมะเร็ง ใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติก สี ยาง แก้ว เครื่องเคลือบดินเผา และใช้เป็นสารหน่วงไฟในพอลิเมอร์ต่าง ๆ เป็นต้น

สมบัติที่น่าสนใจด้านหนึ่งของสารประกอบดีบุกบางชนิด คือ ความสามารถในการเป็นสารต้านทานการติดไฟ (flame resistances) หรือเป็นสารหน่วงไฟ (flame retardant) ในพอลิเมอร์ (polymer) ซึ่งพอลิเมอร์มีบทบาทสำคัญต่อชีวิตประจำวันของเราเป็นเวลานานกว่า 30 ปี (5) แต่มีข้อเสียที่สำคัญ คือ การถูกเผาไหม้ได้ง่าย เนื่องจากมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ ดังนั้น การทำให้วัสดุหรือสิ่งทอที่เป็นพอลิเมอร์ มีความสามารถในการหน่วงการติด

ไฟได้ดี นับได้ว่าเป็นหนทางหนึ่งที่จะยับยั้งการลุกลามของไฟ โดยทั่วไปสารหน่วงไฟที่เข้ากันมาก ได้แก่ สารประกอบของธาตุโบรอน (B) อะลูมิเนียม (Al) ฟอสฟอรัส (P) พลวง (Sb) คลอรีน (Cl) และโบรมีน (Br) สำหรับสารประกอบดีบุกอนินทรีย์เริ่มได้รับความสนใจใช้แพร่หลายขึ้น เนื่องจากมีความเป็นพิษต่ำ (low toxicant) และช่วยลดปริมาณควัน (smoke suppressant) จากการเผาไหม้ได้ดีกว่าสารหน่วงไฟชนิดอื่น ๆ มาก (6-7)

ที่สถาบันวิจัยดีบุกนานาชาติ (International Tin Research Institute, I.T.R.I.) ประเทศอังกฤษ ได้เริ่มทำการศึกษาเกี่ยวกับการทดสอบความสามารถในการติดไฟ เพื่อศึกษาสมบัติในการเป็นสารหน่วงไฟของสารประกอบดีบุกอนินทรีย์ วิธีการทดสอบการติดไฟที่สำคัญมี 3 วิธี (8) คือ

1) limiting oxygen index (LOI) test

ดำเนินการตาม ASTM D 2863-70 (ภาคผนวก ก)

ตัวอย่าง ค่า LOI ของพอลิเมอร์ แสดงดังตารางที่ 1.1

2) textile flammability test

มีการทดสอบ 3 รูปแบบ คือ 1. ทดสอบในแนวตั้ง (vertical flame test) (ภาคผนวก ข) 2. ทดสอบในแนวนอน (horizontal flame test) และ 3. ทดสอบในลักษณะท่วมม 45°C

3) carpet flammability test หรือ pill test ดำเนินการตาม BS 4790 (1972)

1.1 การใช้สารหน่วงไฟที่มีดีบุกเป็นองค์ประกอบกับพอลิเมอร์ต่าง ๆ

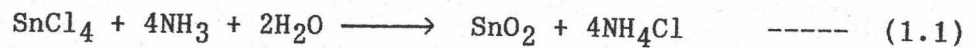
1.1.1 สารหน่วงไฟดีบุกในเส้นใยเซลลูโลส (Cellulosic fibres) (6-9)

เซลลูโลสเป็นน้ำตาลหลายโมเลกุล (polysaccharide) ประกอบด้วยหน่วยของกลูโคสต่อกันที่ตำแหน่งเบต้า โครงสร้างเป็น cyclic pyranoside ตัวอย่าง เส้นใยเซลลูโลส ได้แก่ ฝ้าย ลินิน กระจาดข ไม้ และ วิสกอสเรยอน

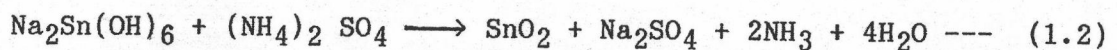
ตารางที่ 1.1 ค่า LOI ของสาร (37-41)

สาร	LOI
Poly(methylmethacrylate)	17.3
Polyethylene	17.5
Polystyrene	18.2
Cotton	18.4
Cellulose triacetate	18.4
Cellulose diacetate	18.6
Polypropylene	18.6
Rayon	19.7
Nylon	20.1
Poly(ethylene terephthalate) (PET)	20.6
Polyvinyl alcohol (PVA)	22.5
Wool	25.2
Polyvinyl chloride (PVC)	45-49
Polyvinylidene chloride	60.0
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	95.0

มีรายงานการใช้สารประกอบดีบุกอนินทรีย์ เป็นสารทงวางไฟนฝ้ายเป็นครั้งแรก เมื่อปี ค.ศ.1859 (10-14) โดยอาศัยการตกตะกอน (deposition) ของสารบนเส้นฝ้าย ในรูปของ stannic oxide (SnO_2) ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ของ stannic chloride (SnCl_4) ในสารละลายแอมโมเนียแสดงปฏิกิริยา ดังสมการที่ (1.1)

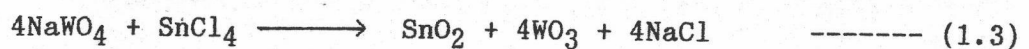


ต่อมา Perkin ทำการตกตะกอน hydrous stannic oxide ในเส้นฝ้าย โดยทำการตกตะกอนในระบบ two bath system โดยชุบฝ้ายใน sodium hydroxystannate, $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ ก่อน แล้วจึงตามด้วย ammonium sulphate, $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ แสดงปฏิกิริยาดังสมการที่ (1.2)



การศึกษาวีธีนี้ให้ผลดีในแง่ความคงทนต่อการซักล้าง

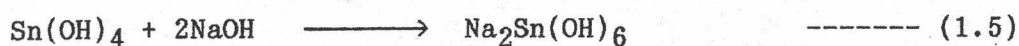
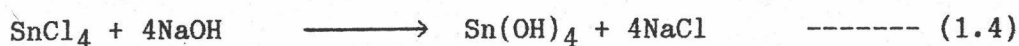
ในปี ค.ศ.1950 Ramsbottom และ Snoad (12) ได้ศึกษาพบว่า sodium hydroxy stannate มีสมบัติทั้งหน่วงการติดไฟและป้องกันการลุกแดงของเปลวไฟ (glow preventing) สำหรับ stannic oxide และ zinc hydroxy stannate [$\text{ZnSn}(\text{OH})_6$] แม้จะเป็นสารทงวางไฟที่ดี แต่จะพบว่ามีการคุดหม้ออยู่ภายในเส้นฝ้าย ซึ่งปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยผสม tin (IV) oxide กับ tungsten (VI) oxide หรือที่เรียกว่า stannic tungstate ($\text{SnO}_2\text{-WO}_3$) โดยมี tungstic oxide ทำหน้าที่ป้องกันการคุดหม้อ (glow proofing) ภายในเส้นฝ้าย แสดงปฏิกิริยาดังสมการที่ (1.3)



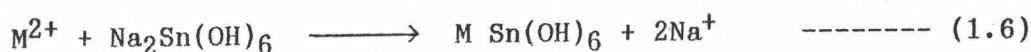
ในกรณีเป็นสารผสม 3 ชนิดของ tin (IV), tungsten (VI) และ iron (III) oxide ($\text{SnO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$) พบว่ามีประสิทธิภาพสูงมากในการเป็นสารหน่วงไฟและป้องกันการลุกแดงของเปลวไฟ นอกจากนี้ ถ้าผสม alumina (Al_2O_3) หรือ silica (SiO_2) ลงไปด้วย จะสามารถรักษาความคงทนต่อสภาพอากาศได้ด้วย ต่อมาในช่วงสงครามโลกครั้งที่สอง Coppric และ Hall (13) ได้ศึกษาประสิทธิภาพของระบบ $\text{SnO}_2 - \text{WO}_3$ พบว่าสามารถต้านทานการติดไฟได้ดี แต่ไม่สามารถต้านทานการคุไหม้ภายในเส้นใยได้ พวกเขาเสนอวิธีแก้ปัญหานี้โดยเติมสารประกอบ inorganic phosphate เช่น sodium pyrophosphate, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ลงไปในปริมาณ 30% สูดท้ายเคลือบด้วยเรซิน (resin) เช่น ใช้ phenol formaldehyde 5% หรือ melamine 2% เพื่อรักษาความคงทนต่อการซักล้าง นอกจากนี้ยังสามารถใช้ stannic oxide กับ antimony trioxide ทำงานร่วมกันได้ผลดีทั้งการหน่วงไฟไม่คุไหม้ภายใน มีความคงทนต่อบรรยากาศและการซักล้าง

มีรายงานของ I.T.R.I. ถึงประสิทธิภาพของการเป็นสารหน่วงไฟในฝ้ายของ inorganic tin deposits (14) ของ $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ และ metal hydroxy stannate, $\text{MSn}(\text{OH})_6$; M = Mg, Ca, Sr, Ba และ Zn, hydrous $\text{SnO}_2 - \text{WO}_3$, hydrous SnO และ $\text{NaSn}(\text{OH})_3$ โดยแสดงปริมาณดีบุกเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในฝ้าย ที่จำเป็นพอเพียงต่อการหน่วงไฟ และกำหนดค่า LOI ≥ 29.0 จะสามารถหน่วงไฟได้สำหรับฝ้าย โดย LOI ของฝ้าย = 18.4

เตรียม $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ (15-16) ได้ โดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง stannic chloride กับ sodium hydroxide ที่มากเกินไป แสดงปฏิกิริยาดังสมการที่ (1.4) และ (1.5)



หลักการเตรียม hydroxy stannate ของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท (alkaline earth metal), $M\text{Sn}(\text{OH})_6$ เมื่อ $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ และ hydroxy stannate ของโลหะทรานซิชัน (transition metal) (16) เป็นไปตามปฏิกิริยา double decomposition ระหว่างสารละลายของโลหะกับสารละลายของ $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ แสดงดังสมการที่ (1.6)

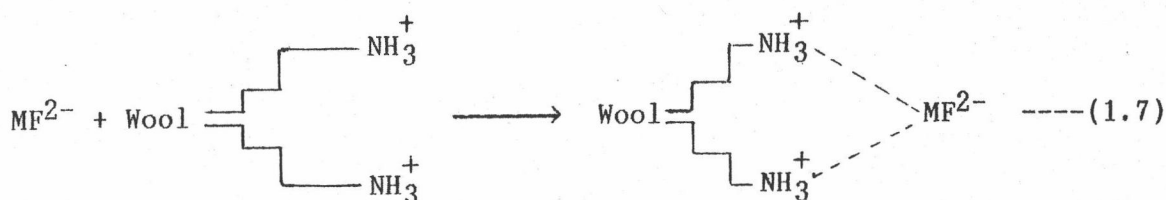


เป็นที่น่าสังเกตว่า ปัจจุบันนี้สารกลุ่ม metal stannate ได้รับความสนใจในการทดสอบ การเป็นสารหน่วงไฟในพอลิเมอร์กลุ่มเซลลูโลสพอสผสมควรร ระบบที่เป็นที่ยอมรับในการใช้ปัจจุบันนี้คือ ระบบ two bath system ของการบำบัดด้วย $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ ตามด้วย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งจะให้สปีชีส์ $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ ในเซลลูโลส มี Sn 4.5% นอกจากนี้มีระบบอื่น ๆ ที่ได้ผลค่อนข้างดีอีก เช่น การบำบัดด้วย $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แล้วตามด้วย $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ได้ hydrous $\text{SnO}_2 / \text{WO}_3$ บนเส้นใย มี Sn 2.2% และ W 3.4% และการบำบัดแบบขั้นตอนเดียวของ $\text{SnCl}_2 / \text{NaOH}$ ให้สปีชีส์ hydrous SnO ในเส้นใย และมี Sn 2.5% ผลการใช้สารประกอบดีบุกอนินทรีย์ในผ้า แสดงดังตารางที่ 1.2

1.1.2 สารหน่วงไฟดีบุกในเส้นใยโปรตีน (Proteinaceous fibres)

1.1.2.1 สารเคมีดีบุกใช้กับขนสัตว์ (wool) (6-9, 17)

โดยทั่วไปขนสัตว์ค่อนข้างติดไฟยากอยู่แล้ว สารหน่วงไฟที่นิยมใช้กับขนสัตว์ เป็นสารกลุ่มสารประกอบเชิงซ้อนโลหะฟลูออไรด์ โดยโลหะที่ใช้มี ทิตาเนียม (Ti) เซอร์โคเนียม (Zr) และดีบุก โดยแอนไอออน MR^{2-} จะถูกเร้าให้ไปจับกับกลุ่มอะมิโนในขนสัตว์ ดังสมการที่ (1.7)



ตารางที่ 1.2 ผลของสารประกอบดีบุกอนินทรีย์ต่อการติดไฟของฝ้าย (14)

อ้างที่หนึ่ง	อ้างที่สอง	ชนิดของสารประกอบ	ปริมาณดีบุก
$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	—	$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	4.0%
"	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSn}(\text{OH})_6$	6.9%
"	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSn}(\text{OH})_6$	7.7%
"	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{SrSn}(\text{OH})_6$	8.4%
"	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{BaSn}(\text{OH})_6$	8.3%
"	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSn}(\text{OH})_6$	4.5%
"	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	hyd. SnO_2	8.3%
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	hyd. $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$	2.2% ^a
$\text{SnCl}_2/\text{NaOH}$	—	$\text{NaSn}(\text{OH})_3$	2.5%
SnCl_2	NH_3	hyd. SnO	9.2%

a ปริมาณทั้งสแตน = 3.4% o.m.f. (3.4 กรัมในฝ้ายหนัก 100 กรัม)

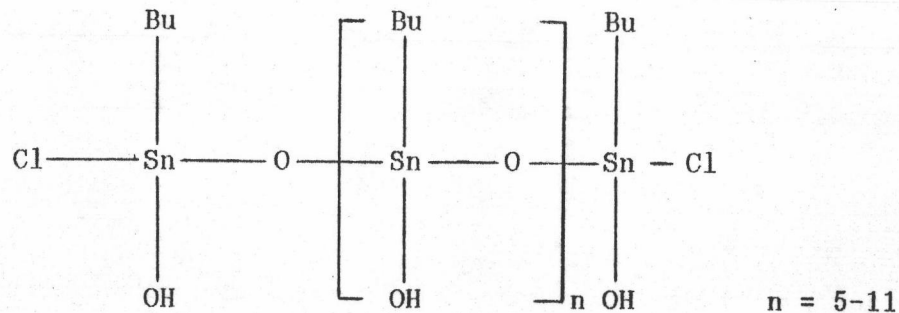
สูตรผสมสารประกอบดีบุกที่ใช้มี 10% W/V stannic chloride pentahydrate ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 5% W/V ammonium bifluoride (NH_4HF_2) 10% V/V isopropyl alcohol และ 0.6% V/V Gensil 119 E (a polishing agent) โดยมีองค์การวิจัยขนสัตว์ของนิวซีแลนด์ (Wool Research Organisation of New Zealand, W.R.O.N.Z.) เป็นผู้ดำเนินการ โดยการฉีดพ่นสารละลายสูตรผสมดังกล่าวลงบนขนแกะ ซึ่งเรียกเป็น tin spray treatment

การบำบัดระบบนี้ สปีชีส์สำคัญในสารละลายคือ hexafluorostannate dianion, SnF_6^{2-} เมื่อศึกษาจาก ^{119}mSn Mössbauer spectra พบว่าในขนสัตว์ที่ได้รับการบำบัดด้วย Sn ปริมาณ 1.9% ให้ผลร่องไว้ในการหน่วงไฟ สปีชีส์ที่มีความสำคัญต่อการหน่วงไฟ เชื่อว่าเป็น monohydroxo pentafluorostannate dianion, $\text{SnF}_5\text{OH}^{2-}$ แต่หลังจากชักล้างพบว่า $\text{SnF}_5\text{OH}^{2-}$ ถูกไฮโดรไลซ์ไปเป็น SnO_2 (17) ทำให้สูญเสียคุณสมบัติการหน่วงไฟไป แสดงให้เห็นว่าการมีฮาโลเจนเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับระบบนี้ ข้อดีข้อเสียที่เปรียบเทียบกันระหว่างการใช้สารเชิงซ้อนโลหะฟลูออไรด์ ทั้ง 3 ชนิด กรณีโลหะ เป็นดีเตเนียมมักมีผลทำให้เส้นใยเหลืองเร็วมาก เซอร์โคเนียมประสิทธิภาพการหน่วงไฟไม่ค่อยดีนัก และสำหรับดีบุกให้ผลค่อนข้างดี ไม่มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของเส้นใย มีความคงทนต่อการชักล้างปานกลาง กล่าวคือ สูญเสียดีบุกไปจากการชักล้างประมาณ 6% เมื่อเทียบกับที่มีอยู่เดิมในขนสัตว์เมื่อชักล้างด้วยเครื่องถึง 10 ครั้ง และคงทนนานถ้าใช้วิธีชักแห้ง

ระบบที่สองที่นิยมมาใช้ คือ สารละลายเกลือดีบุกอนินทรีย์ซึ่งมีสูตรผสมเป็น 10% potassium hexafluorozirconate, K_2ZrF_6 o.m.f., 10% HCl o.m.f. และ 2% SnCl_2 o.m.f. กระทำโดยการจุ่มขนสัตว์ลงในสารละลายเกลือ ซึ่งเรียกเทคนิคนี้ว่า impregnation ระบบนี้ทำที่อุณหภูมิ 75°C นาน 30 นาที โดยใช้อัตราส่วนสารละลายโดยปริมาตร (มิลลิลิตร) ต่อน้ำหนักขนสัตว์ (กรัม) เป็น 20 : 1

Ingham (42) ศึกษาการซับซ้อนสัตว์ด้วย SnF_2^{2-} species ด้วยสูตรผสม 7% $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o.m.f. 3.5% NH_4HF_2 o.m.f. โดยใช้อัตราส่วน 30:1 ดำเนินการที่อุณหภูมิ 70°C และ Cusack (17) พบอัตราส่วนที่เหมาะสมของปริมาณฟลูออรีนต่อดีบุกเป็น 6:1

นอกจากนี้ยังมีเกลือโมโนอ็อกแทนโนทิน (monoorganotin salts) (18) ประเภท $(\text{R}_4\text{N})_2^+ (\text{R}'\text{SnX}_5)^{2-}$ เมื่อ $\text{R} = \text{Me}$ หรือ Et , $\text{R}' = \text{Bu}$ หรือ Ph และฮาโลเจน $(\text{X}) = \text{Cl}, \text{Br}$ ที่ใช้เป็นสารหน่วงไฟในขงสัตว์ได้ โดยใช้ปริมาณต่ำมาก คือ น้อยกว่า 1% ตัวอย่างเช่น $(\text{Me}_4\text{N})_2^+ (\text{BuSnCl}_5)^{2-}$ ที่สปีชีส์ที่วางไว คือ halogen-containing monoorganotin (IV) oligomer ดังรูป



สารกลุ่มนี้จะสูญเสียประสิทธิภาพการหน่วงไฟไป หากนำไปชกล้าง เนื่องจากสูญเสียฮาโลเจนไป

สารกลุ่ม mono-n-alkyltin oxo-compounds เช่น $\text{Na}^+ \{\text{BuSn}(\text{O})\text{O}\}^-$ และ $\{\text{BuSn}(\text{O})\text{OCOR}\}_n$ ใช้เป็นสารหน่วงไฟในเซลลูโลสและทนทานต่อการชกล้าง แต่เมื่อใช้กับขงสัตว์จะไม่สามารถทนการชกล้างได้ ผลการใช้สารหน่วงไฟบางชนิดในขงสัตว์ แสดงดังตารางที่ 1.3

ตารางที่ 1.3 ผลของสารหน่วงไฟชนิดต่าง ๆ ต่อการติดไฟของขนสัตว์ (43)

การบำบัด	ปริมาณสารที่ LOI = 27.0
$\text{NaVO}_3/\text{NH}_4\text{HF}_2$	0.32% V
$\text{TiCl}_4/\text{NH}_4\text{HF}_2$	0.32% Ti
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.47% Cr
NaBF_4	0.65% B
H_3PO_4	0.98% P
SbF_3/HCl	1.44% Sb
K_2ZrF_6	1.70% Zr
$\text{SnCl}_4/\text{NH}_4\text{HF}_2$	1.90% Sn
$\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{NH}_4\text{HF}_2$	1.90% Mo
$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{NH}_4\text{HF}_2$	3.30% W
$\text{Br}_2/\text{Me. COOH}$	6.50% Br

1.1.2.2 สารเคมีดีบุกานไหม (silk) (8)

ระบบที่ใช้บำบัดานไหม ได้แก่ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ตามด้วยการเกิดไฮโดรไลซิสด้วยของผสม $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ให้ผลทั้งการหน่วงไฟและยับยั้งการคุดแดงของไฟ โดยพบสปีชีส์ที่อยู่ในเส้นใย คือ hydrated SnO_2 อีกกรณีหนึ่งเป็นการตกตะกอน SnCl_2 ลงบนไหม และเคลือบด้วย urea formaldehyde resin จะให้ผลหน่วงไฟและคงทนต่อการซักล้าง

1.1.3 สารหน่วงไฟดีบุกในพอลิเมอร์สังเคราะห์ (6-9, 25)

ตัวอย่างสารประกอบดีบุกที่ใช้เป็นสารหน่วงไฟชนิดเติมแต่งสำหรับพอลิเมอร์สังเคราะห์บางชนิด แสดงดังตารางที่ 1.4 (7)

1.1.3.1 Polypropylene (PP)

สารหน่วงไฟที่ใช้กันมาก ทางการค้ามีชื่อเรียกว่า 'Sandoflam 7050' ซึ่งประกอบด้วย สารประกอบอินทรีย์โบรมีน (brominated organic compound) phosphite และอนุพันธ์อ็อกแซนทิน ซึ่งมี Br 32%, P 1% และ Sn 1.5% ใช้ปริมาณของ 'Sandoflam 7050' ประมาณ 4%

นอกจากนี้ มีสารหน่วงไฟที่ใช้กับ PP อีกได้แก่ ของผสมระหว่าง 1, 3, 5 - tris (2, 3 - dibromopropyl) -2, 4, 6 - trioxohexahydrotriazine, Sb_2O_3 และสารประกอบ dialkyltin ประเภทที่มีสูตร $R_2Sn.S.(CH_2)_n.CO.O$, ซึ่ง $n = 1$ หรือ 2 เช่น dioctyltin thioglycollate, $Oct_2Sn.S.CH_2.CO.O$ ใช้ปริมาณ 1%

1.1.3.2 Nylon

ใช้ inorganic tin chloride หรือ bromide ใน nylon 6 ปริมาณสูงถึง 10-15% ระบบที่เหมาะสมที่สุด ประกอบด้วย Sn 6.9% (จาก SnO_2) Zn 4.0% (ZnO) Br 7.8% $[HO.CO.CH_2.CH_2.CO.N(C_6H_2Br_3 -2, 4, 6)_2]$ โดยให้ค่า LOI = 31.0 กรณี nylon 6, 6 ใช้ SnO หรือ SnO_3 3-15% และ organic halide 5-20% เช่น chlorinated biphenyl ผลการเผาจะให้ถ่านเกรียม ไม่หลอมหยดลงในไฟเหมือนพอลิเมอร์ที่ไม่ได้บำบัด นอกจากนี้ nylon 6,6 อาจถูกยับยั้งการติดไฟโดยเติม 3-15 phr ของสารประกอบ halide ของ Zn, Cd และ Pb ร่วมกับ 1-5 phr ของโลหะดีบุก ผลการศึกษาโดยใช้ inorganic additive กับ nylon บางชนิด แสดงดังตารางที่ 1.5

ตารางที่ 1.4 สารประกอบดีบุกที่ใช้เป็นสารหน่วงไฟชนิดเติมแต่ง
สำหรับพอลิเมอร์สังเคราะห์บางชนิด (15)

พอลิเมอร์	สารประกอบดีบุก	สารเติมแต่งอื่น ๆ	การหน่วงไฟ	การลดควัน
Polypropylene	Organotin Compound	Br Compound + P Derivative	✓	
Nylon	Hydrous SnO ₂	Halogen compound	✓	
ABS plastic	Hydrous SnO ₂	Halogen compound	✓	✓
Unsaturated polyester	SnO ₂ หรือ Hydrous SnO ₂	Halogen compound	✓	✓
Polyvinyl chloride	SnO ₂	MoO ₃ หรือ Melaminium bataoctamolybdate	✓	✓
Polystyrene	Sn(O.CO.R) ₂	Halogen compound	✓	✓
Cellulose acetate	Sn(O.P(O)(OCH ₂ CH ₂ Cl) ₂) ₂	—	✓	
Poly (methyl methacrylate)	SnCl ₄ +SnBr ₄	—	✓	
Glass-reinforced polyester	ZnSnO ₃	—		✓

ตารางที่ 1.5 ผลของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ต่อการติดไฟของ polyamides (44)

Polyamide	สารประกอบดีบุก	ปริมาณดีบุก (%)	แหล่งฮาโลเจน	ปริมาณฮาโลเจน (%)	LOI
Nylon 6	SnO ₂ (hydrated)	8.1	MgBr ₂	7.9	30.0
	SnO ₂ (hydrated)	8.1	C ₆ H ₂ NH ₂ , Br _{3-2,4,6}	6.6	27.0
	ZnSn(OH) ₆	5.0	"	6.6	27.0
	CaSn(OH) ₆	6.1	"	6.6	26.5
	MgSn(OH) ₆	5.5	"	6.6	26.5
	(NH ₄) ₂ SnBr ₆	7.5	*	6.5	29.0
Nylon 6,6	SnO ₂ (hydrated)	11.0	C ₆ Br ₆	14.0	32.0
	" "	11.0	ZnCl ₂	6.1	25.0
	" "	11.0	ZnBr ₂	10.7	31.0
	" "	11.0	CaCl ₂	4.3	24.5
	" "	11.0	CaBr ₂	9.0	29.0
	" "	11.0	MgCl ₂	4.5	24.5
	" "	11.0	MgBr ₂	8.5	29.0

*สารประกอบดีบุกเป็นแหล่งฮาโลเจน

1.1.3.3 Unsaturated polyester (26)

ใช้ hydrous SnO_2 (β หรือ meta stannic acid) หรือ SnO_2 ปริมาณ 2% ร่วมกับสารประกอบฮาโลเจน ผลการศึกษาแสดงดังตารางที่ 1.6

ตารางที่ 1.6 ผลของ tin (IV) oxide ต่อการติดไฟและการเกิดควันของ unsaturated polyesters (25)

สารตัวอย่าง	LOI	การลดควัน (%)
No halogen	19.2	—
+ 2% SnO_2	19.9	9%
+ 2% hyd. SnO_2	19.7	24%
10% Chlorine	20.6	—
+ 2% SnO_2	22.2	14%
+ 2% hyd. SnO_2	23.7	30%
10% Bromine	22.1	—
+ 2% SnO_2	23.6	15%
+ 2% hyd. SnO_2	26.0	31%

1.1.3.4 Polyvinylchloride (PVC) (27-28)

PVC เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่สำคัญมากชนิดหนึ่ง ใช้มากกว่า 25% ในบรรดาเทอร์โมพลาสติกทั้งหมด แม้ปกติ PVC จะมีความเป็นสารหน่วงไฟอยู่ในตัว อันเนื่องจาก

มีธาตุคลอรีนเป็นองค์ประกอบ แต่เพราะมีคลอรีนหรือฮาโลเจนนี้เอง จึงให้ควันมากและยังผลิตแก๊สที่เป็นอันตรายเมื่อ PVC ถูกเผา จึงจำเป็นต้องหาสารที่ช่วยหน่วงไฟและลดควันได้ด้วย

I.T.R.I. ศึกษาประสิทธิภาพการหน่วงไฟและลดควันของ SnO_2 ทั้งแบบใช้โดยลำพัง และใช้ร่วมกับสารประกอบโมลิบดีนัม ให้ผลดังตารางที่ 1.7 บทบาทสารประกอบดีบุกค่อนข้างหน่วงไฟมากกว่า และสารประกอบโมลิบดีนัมสามารถลดควันได้มากกว่าเมื่อใช้ร่วมกันระหว่าง SnO_2 และ K_C (melaminium betaoctamolybdate) ด้วยปริมาณแต่ละตัวเป็น 2.5% ให้ผลลดควันต่ำกว่าใช้เฉพาะ 5% SnO_2 หรือ 5% K_C เล็กน้อย (6)

ตารางที่ 1.7 ผลของสารเติมแต่งชนิดต่าง ๆ ต่อการติดไฟและการเกิดควันของ PVC (27)

สารเติมแต่ง	LOI	การลดควัน (%)
None	39.9	—
5% SnO_2	62.5	41
5% K_C^a	55.6	53
5% MoO_3	56.4	54
2.5% SnO_2 + 2.5% K_C^a	55.6	57
2.5% SnO_2 + 2.5% MoO_3	56.9	52

^a K_C = melaminium beta octamolybdate.

1.1.3.5 Polystyrene

ปกติจะให้ควันมากเมื่อถูกเผาไหม้ จึงมุ่งเน้นศึกษาการลดควันด้วยสารที่ให้ผลดี ลดควันได้ถึง 37% คือ การใช้ 5 phr ของ chlorinated wax และ 1.5 phr iso-octoate, $\text{Sn}(\text{O.CO.CHEt.C}_4\text{H}_9)_2$ การลดควันได้นี้ มีผลเพิ่มค่า LOI ขึ้นเล็กน้อย คือ จาก 18.5 เป็น 19.5 Tin (II) carboxylate อื่น ๆ ที่ใช้ ได้แก่ 0.5% stannous

oxalate, $\overline{\text{Sn.O.CO.CO.O}}$ ร่วมกับ 2% 1, 2, 5, 6, 9, 10 hexabromocyclododecane ซึ่งให้ผลดับไฟได้เอง

1.1.3.6 Cellulose acetate

ใช้เกลือ Sn (II) ของ haloalkylphosphate ester เช่น stannous bis (B - chloro ethyl) phosphate, $\text{Sn}\{\text{O.P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2\}_2$ ปริมาณ 1% เป็นสารหน่วงไฟสำหรับ cellulose ester เช่น cellulose acetate

1.1.3.7 Polymethyl methacrylate (PMMA)

สำหรับ polyacrylic resin ใช้สารหน่วงไฟประเภท stannic halide (SnX_4) เมื่อ $X = \text{Cl}$ Br หรือ I และใช้ร่วมกับ กรดคาร์บอซิลิก เช่น กรดออกซาลิก (oxalic acid) หรือเกลือสังกะสีหรือแมกนีเซียมของกรดเหล่านี้ PMMA จะไม่ติดไฟ เมื่อใช้ 10 phr SnCl_4 และ 5 phr กรดออกซาลิก และภายหลังพบว่า หากใช้เฉพาะ stannic halide จำนวน 10 phr ก็ให้ผลดับไฟได้เอง โดยไม่ต้องใช้กรดออกซาลิก

1.1.3.8 Glass reinforced polyester (GRP) (16)

เกลือดีบุกอนินทรีย์ประเภท metal hydroxy stannate, $\text{MSn}(\text{OH})_6$ และ anhydrous stannate, MSnO_3 ในปริมาณ 2 phr สามารถทำหน้าที่เป็นสารหน่วงไฟและลดควันได้ใน GRP แม้การเพิ่มขึ้นของค่า LOI ไม่มากนัก แต่ค่าความสามารถลดควันมีค่าสูง แสดงดังตารางที่ 1.8 พบว่าสารประกอบ anhydrous stannate มีประสิทธิภาพสูงกว่าแบบ hydrate ทั้งนี้เนื่องจากการมีปริมาณดีบุกสูงกว่าของแบบ anhydrous ในกรณีของ metal stannate ซึ่งโลหะมีเวเลนซ์เป็นสอง การเพิ่มความสามารถในการลดควันจะเริ่มคงที่เมื่อปริมาณดีบุกสูงถึงประมาณ 1% ซึ่งเรียกว่าระดับอิ่มตัว

ตารางที่ 1.8 ผลของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ต่อการติดไฟของ G.R.P. (46)

สารประกอบ ^a	LOI	การเกิดควัน (ODg ⁻¹)	การลดควัน(%)
None	20.5	0.26	-
SnO ₂	20.4	0.16	39
SnO ₂ (hyd.)	20.4	0.17	35
Na ₂ Sn(OH) ₆	21.1	0.14	46
CaSn(OH) ₆	20.5	0.19	27
CaSnO ₃	20.9	0.15	42
ZnSn(OH) ₆	20.6	0.20	23
ZnSnO ₃	20.5	0.14	46

^a 2 p.h.r. incorporation level.

1.1.3.9 Polyurethane foam

ใช้ SnO₂ หรือ SnO ใส่ใน chlorinated polyurethane ในปริมาณ 5 phr โดยใช้ร่วมกับ Sb₂O₃ 10 phr จะสามารถทำให้ foam ตับไฟเองได้ ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกันกับการใช้เฉพาะ Sb₂O₃ 15 phr แต่หากใช้เฉพาะ SnO₂ หรือ SnO ในปริมาณ 15 phr ปรากฏว่าไม่สามารถดับไฟได้

1.1.3.10 Polyethylene terephthalate (PET)

สารหน่วงไฟที่ใช้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของ tin (II) หรือ tin (IV) chloride กับพวก organic phosphorus เช่น การใช้ SnCl₂, 2Ph₃P = O หรือ SnCl₄, 2Ph₃P = O ในปริมาณ 5% กับ PET ทำให้พอลิเมอร์ไม่ไหม้ไฟ นอกจากนี้

ได้มีการพัฒนา adduct ตัวอื่น ๆ อีก คือ $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{L}$ เมื่อ $\text{L} = (\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{O})_3$ $\text{P} = \text{O}$,
 $\{\text{Me}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{Me}) \cdot \text{CH}_2\text{O}\}_3$ $\text{P} = \text{O}$, $(\text{CH}_2 = \text{CH}) \cdot \text{Ph}_2$ $\text{P} = \text{O}$ หรือ
 $(\text{trans} - \text{Me} \cdot \text{CH} = \text{CH}) \cdot \text{Ph}_2$ $\text{P} = \text{O}$ เป็นต้น

1.1.3.11 Novolaks resin

เมื่อบำบัด Novolaks resin (พอลิเมอร์ชนิดอะโรมาติก ซึ่งมี
 หมู่หลัก คือ ฟีนอล-อัลดีไฮด์ และ ฟีนอล-คีโตน) ด้วย tin (IV) halide หรือ diorganotin
 dihalide และตามด้วย methylenetetraamine จะให้สมบัติต้านทานการติดไฟได้ ซึ่งประกอบ
 ด้วย Sn 8% และ Cl 3%

1.2 สารหน่วงไฟและกลไกการหน่วงไฟ

1.2.1 สารหน่วงไฟ (Flame retardants) หมายถึง สารเคมีที่เมื่อนำไปใช้ใน
 พอลิเมอร์จะแสดงการต้านทานกระบวนการการสลายตัว โดยความร้อน (thermal
 degradation) หรือกระบวนการเผาไหม้ (combustion) ของพอลิเมอร์ได้ (19) แบ่งได้
 2 ประเภท (20) คือ

1.2.1.1 สารหน่วงไฟชนิดเติมแต่ง (Additive flame retardants)

เป็นสารหน่วงไฟประเภทที่ผสมลงไปในพอลิเมอร์โดยวิธีทางกายภาพ
 ภายหลังการเกิดพอลิเมอร์ (polymerisation)

1.2.1.2 สารหน่วงไฟชนิดเข้าทำปฏิกิริยา (Reactive flame retardants)

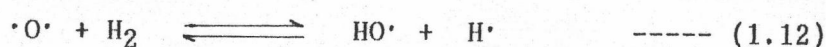
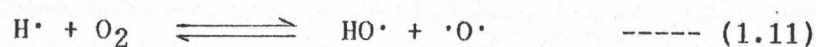
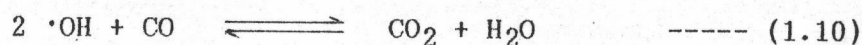
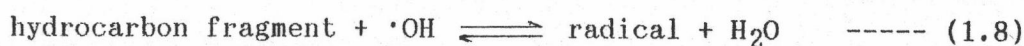
สารหน่วงไฟประเภทนี้จะเข้าทำปฏิกิริยาเป็นส่วนหนึ่งในกระบวนการ
 เกิดพอลิเมอร์ อาจเข้าแทนที่ในส่วนของโคโมโนเมอร์ มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ
 พอลิเมอร์ การใช้สารหน่วงไฟชนิดนี้ค่อนข้างยุ่งยากและสิ้นเปลืองกว่าชนิดแรก แต่คงอยู่ใน
 พอลิเมอร์ได้นานกว่า

1.2.2 กลไกของการหน่วงไฟ (Mechanism of retardation)

พิจารณาถึงการลุกไหม้ของพอลิเมอร์อาจแบ่งได้ เป็นสองรูปแบบ (5, 21) คือ พวกหนึ่ง เป็นการเผาไหม้ที่เกิดขึ้นในวัฏภาคที่เป็นแก๊ส (gaseous phase) ลักษณะนี้มักเกิดกับพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic polymers) กระบวนการเผาไหม้ แบ่งออกเป็นขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

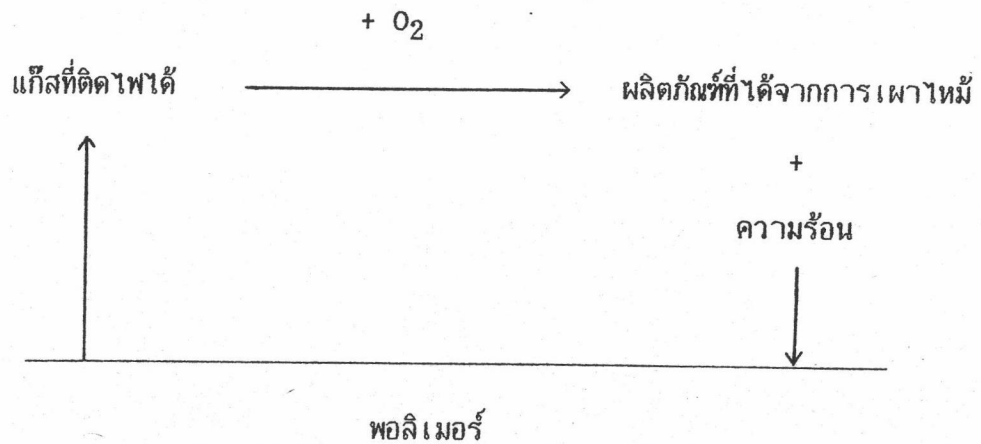
1. พอลิเมอร์เกิดการสลายตัวเมื่อได้รับความร้อน ปลดปล่อยสารเคมีโมเลกุลเล็ก ๆ ที่ติดไฟได้ง่ายออกมา ปฏิกริยานี้เกิดขึ้นที่พื้นผิวของพอลิเมอร์ส่วนที่ได้รับความร้อน

2. แก๊สเหล่านี้จะระเหยเข้าสู่บรรยากาศ ผสมกับแก๊สออกซิเจนแล้วเกิดการสันดาป ลุกไหม้เป็นเปลวไฟได้ เมื่ออุณหภูมิสูงพอถึงจุดติดไฟ หรือได้รับเปลวไฟจากภายนอก ปฏิกริยานี้เกิดขึ้นในวัฏภาคที่เป็นแก๊สเหนือพื้นผิวของพอลิเมอร์ ซึ่งประกอบด้วยปฏิกิริยาลูกโซ่ที่ซับซ้อนมากมายและเปลี่ยนแปลงไปตามแต่ชนิดของพอลิเมอร์ แสดงตัวอย่างสมการปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการลุกไหม้โดยส่วนใหญ่ โดยไม่คำนึงถึงแหล่งที่มาของแก๊สอินทรีย์ (21)



ปฏิกิริยาจากสมการที่ (1.10) จัดเป็นปฏิกิริยาสำคัญที่สุดในการเกิดการคายความร้อน ส่วนปฏิกิริยาจากสมการที่ (1.11) และ (1.12) เป็นปฏิกิริยาสำคัญที่จะรักษากระบวนการเผาไหม้ สปีชีส์ที่ว่องไวในการลุกไหม้ คือ แรดดิคัล (radical) ที่มีออกซิเจนอยู่ เช่น $\cdot\text{O}\cdot$, $\cdot\text{OH}\cdot$ และรวมทั้ง $\text{H}\cdot$

3. พลังงานความร้อนที่ปลดปล่อยออกมาจากเปลวไฟ บางส่วนจะย้อนกลับมายังพื้นผิวของพอลิเมอร์ และทำให้เกิดการสลายตัวอย่างต่อเนื่องต่อไป สรุปเป็นขั้นตอนแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 การเผาไหม้ของพอลิเมอร์ในวัฏภาคแก๊ส

การเผาไหม้ลักษณะดังกล่าวมักจะพบว่าไม่เกิดปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างออกซิเจนกับพอลิเมอร์ ออกซิเจนจะเข้าไปเกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ที่เปลวไฟเหนือพื้นผิวของพอลิเมอร์

การเผาไหม้อีกรูปแบบหนึ่ง เกิดขึ้นในวัฏภาคควบแน่น (condensed phase) หรือวัฏภาคของแข็ง (solid phase) มักเกิดกับพวกเทอร์โมเซต (thermoset) และเซลลูโลส ปฏิกิริยาเริ่มแรกที่เกี่ยวข้องกับการเผาไหม้คือ การสลายตัวให้โมเลกุลของน้ำหรือสารอื่น ๆ ที่ไม่ติดไฟออกมา และพอลิเมอร์เกิดการไหม้เกรียมเป็นถ่านคาร์บอน (carbonaceous char) กระบวนการเผาไหม้จะเกิดได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) โดยตรงกับพอลิเมอร์ที่ไหม้เกรียมนี้ ดังนั้น การเผาไหม้จึงเกิดในวัฏภาคควบแน่นเป็นส่วนใหญ่ สังเกตได้จากการเผาไหม้ของไม้ ซึ่ง จะเกิดการลุกไหม้และคุแฉงอยู่านเนื้อไม้

สรุปกล่าวโดยทั่วไปของการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของพอลิเมอร์บางชนิด แสดงดังตารางที่ 1.9 และแก๊สเชื้อเพลิงที่เกิดจากการเผาไหม้แสดงดังตารางที่ 1.10

ตารางที่ 1.9 กลไกทั่วไปของการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของพอลิเมอร์อินทรีย์บางชนิด

Mechanism	Polymer	Products
Random-chain	Polyethylene (PE)	Alkane, alkene
	Polypropylene (PP)	Very little monomer
	Polystyrene (PS)	Styrene monomer
	General	dimer, trimer Monomer, oligomer
Depolymerisation	Polymethylmethacrylate (PMMA)	} 90-100% monomer
	Polymethacrylonitrile	
	Polyformaldehyde	
	Polytetrafluoroethylene (PTFE)	
	Cellulose	Laevoglucosan, H ₂ O, char
General	Monomer	
Chain-stripping	Poly vinyl chloride (PVC)	HCl, aromatic hydrocarbon, char
	Polyvinylidene chloride	HCl, char
	Polyvinylalcohol (PVAL)	H ₂ O, char
	General	Small molecule, char

ตารางที่ 1.9 กลไกทั่วไปของการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของพอลิเมอร์อินทรีย์บางชนิด (ต่อ)

Mechanism	Polymer	Products
Cross-linking	Polyacrylonitrile(PAN)	Char
	Poly (oxy-m-xylene)	Char
	General	Much char, few volatile products

ตารางที่ 1.10 แก๊สที่ได้จากการเผาไหม้ของพอลิเมอร์บางชนิด (5)

แก๊ส	แหล่งที่มา
CO, CO ₂	organic polymer ทุกชนิด
HCN, NO, NO ₂ , NH ₃	ขนสัตว์, ไทหม, พอลิเมอร์ที่มีไนโตรเจน เป็นองค์ประกอบ เช่น PAN, ABS, polyurethane, nylon, amino resin
SO ₂ , H ₂ S, COS, CS ₂	Valcanized rubber, พอลิเมอร์ที่มีกำมะถัน เป็นองค์ประกอบ, ขนสัตว์
HCl, HF	PVC, PTFE
Alkanes, Alkenes	PE พอลิเมอร์ของสารอินทรีย์อื่น ๆ
Benzene	PS, PVC, polyester อื่น ๆ
Phenol, Aldehyde	Phenolic resin
Acrolein	ไม้, กระดาษ
Formaldehyde	Polyacetal
Formic และ Acetic Acid	เส้นใยเซลลูโลส

จะเห็นว่าการเผาไหม้ของพอลิเมอร์เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องถ้าหากชั้นตอนใดชั้นตอนหนึ่งถูกรบกวนหรือยับยั้งก็จะมีผลต่อการลุกไหม้ได้ การเติมสารหน่วงไฟเพื่อไปมีผลยับยั้งการติดไฟนี้จะมีผลต่อชั้นตอนต่าง ๆ ในการลุกไหม้ของพอลิเมอร์ในหลาย ๆ ลักษณะ กล่าวคือ บทบาทการหน่วงไฟของสารหน่วงไฟแต่ละชนิด ค่อนข้างแตกต่างกันออกไป ขึ้นอยู่กับชนิดของสารหน่วงไฟ ชนิดของพอลิเมอร์ และสภาวะแวดล้อมด้วย กลไกของปฏิกิริยาในการหน่วงไฟหรือลดความสามารถในการติดไฟของพอลิเมอร์โดยแท้จริงยังไม่เป็นที่เข้าใจกันอย่างชัดเจน ทั้งนี้เพราะกลไกเหล่านี้มีความเกี่ยวข้องกับกระบวนการสลายตัวและการลุกไหม้ของพอลิเมอร์ที่มีความซับซ้อนมาก อาจกล่าวโดยรวมถึงบทบาทสารหน่วงไฟ โดยจะทาปฏิกิริยาในลักษณะการรบกวนองค์ประกอบใดองค์ประกอบหนึ่งต่อไปนี้ ซึ่งเป็นปัจจัยที่มีบทบาทในกระบวนการเผาไหม้ (19)

1. สารอันเป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้
2. ความร้อนจากภายนอก หรือจากกระบวนการเผาไหม้เอง
3. แก๊สซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ ซึ่งทั่วไปคือ ออกซิเจน

ธาตุองค์ประกอบสำคัญของสารประกอบที่ใช้เป็นสารต้านทานการติดไฟ (flame resistance) หรือสารหน่วงไฟที่ใช้กันมากได้แก่ โบรอน (B) อะลูมิเนียม (Al) ฟอสฟอรัส (P) พลวง (Sb) คลอรีน (Cl) และโบรมีน (Br) ส่วนที่ใช้รองลงมา ได้แก่ ไนโตรเจน (N) โมลิบดีนัม (Mo) เซอร์โคเนียม (Zr) ดีบุก (Sn) และกำมะถัน (S)

จะได้กล่าวเฉพาะลงไปถึงกลไกการหน่วงไฟของสารประกอบของธาตุ ที่ได้มีการศึกษามาบ้างพอสมควร (19-21)

1.2.2.1 สารประกอบของธาตุกลุ่มฮาโลเจน

กลไกการหน่วงไฟของสารประกอบฮาโลเจนส่วนใหญ่เกิดในวิฤภาคแก๊ส โดยอาศัยการปลดปล่อยแก๊ส hydrogen halide, HX หรือ X_2 เข้าสู่วิฤภาคแก๊ส เกิดปฏิกิริยาแบบลูกโซ่แรดดิคัล (chain radical) ยับยั้งกระบวนการเผาไหม้ โดยการกำจัด

แตรดดิคอลที่ติดไฟ เกิดแตรดดิคอลที่ไม่ว่องไวต่อการเผาไหม้ ปฏิกริยาอุกกาไซเหล่านี้ได้แก่
สมการที่ (1.13)-(1.19)



RH หมายถึง แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัว เนื่องจากความร้อนของ
พอลิเมอร์

กรณีดังกล่าวทำให้เกิดความไม่เสถียรของเปลวไฟ ปริมาณความร้อนที่จะ
ส่งไปยังผิวหน้าของพอลิเมอร์ลดลงพร้อม ๆ กับลดแก๊สอันเป็นเชื้อเพลิงต่อการเผาไหม้ หาก
ปริมาณของสารประกอบฮาโลเจนเพียงพอที่จะดับไฟได้เอง คุณสมบัติการเป็นสารหน่วงไฟของ
สารประกอบฮาโลเจน จะขึ้นอยู่กับอัตราการปลดปล่อยแก๊ส HX เป็นสำคัญ อัตราการเกิด HX ขึ้น
อยู่กับความแข็งแรงของพันธะระหว่าง C-X ตัวอย่างเช่น aromatic bromine จะให้ HBr
น้อยกว่า aliphatic bromine เนื่องจากพันธะ C-Br แข็งแรงกว่า ซึ่งเป็นสารหน่วงไฟที่
เลวกว่า นอกจากนี้พบว่า ไม่ว่ากลไกหลักของการหน่วงไฟของสารประกอบ organo halogen
จะเป็นไปลักษณะใดก็ตาม ประสิทธิภาพของสารประกอบฮาโลเจน (21) จะเป็นไปตามลำดับ
ดังนี้ $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ และการที่สารประกอบฟลูออรีนมีประสิทธิภาพต่ำสุด เนื่องจากความ
แข็งแรงของพันธะ C-F หรือ H-F นั้นเอง แต่ถึงแม้สารประกอบไฮโอไดนจะมีประสิทธิภาพสูง
แต่ราคาค่อนข้างแพง และไม่ย่อยเสถียรต่อความร้อนและแสงสว่าง จึงไม่นิยมมาใช้ ในปัจจุบันนี้
นิยมใช้สารประกอบคลอรีน หรือ โบรมีน และหากใช้ร่วมกับ antimony trioxide, Sb_2O_3
จะให้ผลดีแม้ใช้ความเข้มข้นที่ต่ำ ซึ่งเป็นการประหยัดค่าใช้จ่ายลงพอสมควร

ตัวอย่างสารประกอบฮาโลเจนที่ใช้เป็นสารหน่วงไฟ แสดงดังตารางที่

1.11

ตารางที่ 1.11 สารหน่วงไฟประเภทสารประกอบฮาโลเจน (21)

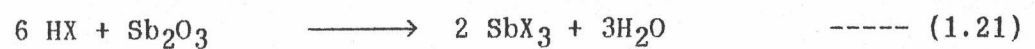
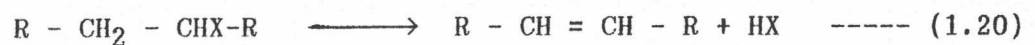
Class	Halogen concentrations (%)	Applications
chlorinated paraffin	20-40	intumescent coatings; polyolefins; polyolefins for paints, canvases, and adhesives; unsaturated polyesters; coatings and back coatings
chlorinated cycloaliphatics	to 40	polyolefins; nylons; thermosets; thermoplastic polyesters
brominated aromatics	to 20	high impact polystyrene; polycarbonate; polyolefins polyester thermoplastics; polyester resins
brominated polyaromatics	to 20	engineering resins; nylons; thermoplastic polyesters
chloroendic acids and esters	to 25	unsaturated polyester resins modified alkyl resins; epoxy resins

ตารางที่ 1.11 สารหน่วงไฟประเภทสารประกอบฮาโลเจน (21) (ต่อ)

Class	Halogen concentrations (%)	Applications
brominated bisphenols	10-15	epoxy resins; polycarbonates; thermoplastic polyesters; unsaturated polyester resins
brominated aromatic anhydrides	10-15	unsaturated polyester resins, urethanes, epoxy resins, and phenolics

1.2.2.2 สารประกอบแอนติโมนี (Antimony compounds)

สารกลุ่มที่นิยมมาใช้คือ antimonyoxide ได้แก่ Sb_2O_3 และ antimony pentoxide, Sb_2O_5 สารประกอบกลุ่มนี้โดยทั่วไปเกือบจะไม่มีประสิทธิภาพในการหน่วงไฟเลย แต่เมื่อใช้ร่วมกับสารประกอบฮาโลเจนจะให้คุณสมบัติการหน่วงไฟที่ดีกว่าการใช้เฉพาะสารประกอบฮาโลเจน รูปแบบกลไกการยับยั้งการติดไฟของระบบการทำงานร่วมกัน (synergism) ของสารประกอบแอนติโมนี-ฮาโลเจน มักจะเกิดในวัฏภาคแก๊สโดยมีกลไกการเกิดที่สำคัญ (19,21) ดังแสดงในสมการที่ (1.20) และ (1.21)



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น (5, 8) เชื่อว่าสารประกอบฮาโลเจน เช่น organohalogen เมื่อเกิดการสลายตัวจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรฮาโลจีเนชัน (dehydrohalogenation) ภายในโมเลกุล ให้แก๊ส hydrogenhalide เข้าสู่วัฏภาคแก๊สดังสมการที่ (1.20) และจะเข้าทำปฏิกิริยากับ Sb_2O_3 ได้ antimony trihalide, SbX_3 ไออน้ำที่ได้จากการเผาไหม้จะทำให้สมดุลเคลื่อนไปทางซ้ายของสมการที่ (1.21) ทำให้ได้ Sb_2O_3 พอเพียงที่จะทำปฏิกิริยากับ HX ที่ได้จากการสลายของสารประกอบฮาโลเจนต่อไป เพื่อเกิด SbX_3 มากพอ SbX_3 เป็นแก๊สให้ควันสีขาว ความหนาแน่นสูง เป็นตัวลดการติดไฟโดยทำหน้าที่แยกแก๊สออกซิเจนออกจากส่วนหน้าของเปลวไฟ การลุกไหม้ไม่ดีและดับไปนที่สุด ดังนั้นความสามารถในการเป็นสารหน่วงไฟขึ้นกับประสิทธิภาพการผลิต SbX_3

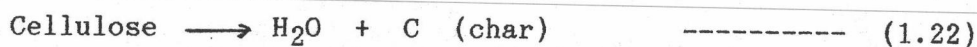
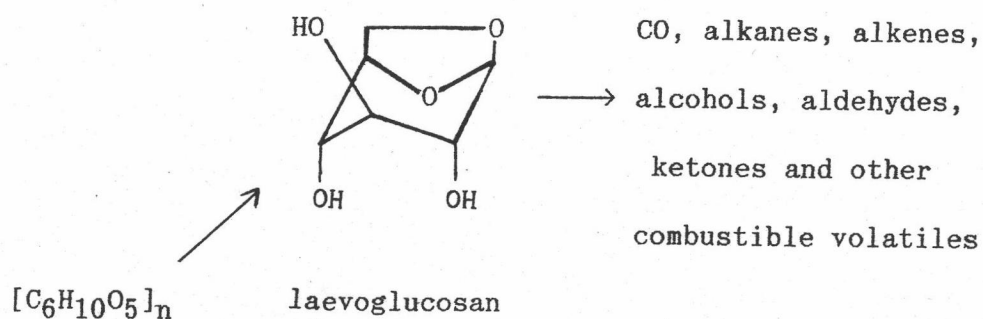
อัตราส่วนน้ำหนักอะตอมของฮาโลเจน กับแอนติโมนีที่พอเหมาะต่อการใช้ร่วมกันคือ 3:1

โลหะออกไซด์ชนิดอื่น ๆ นอกจากนี้แล้วสันนิษฐานว่า น่าจะให้ผลใกล้เคียงกับกลุ่มแอนติโมนีออกไซด์ (21)

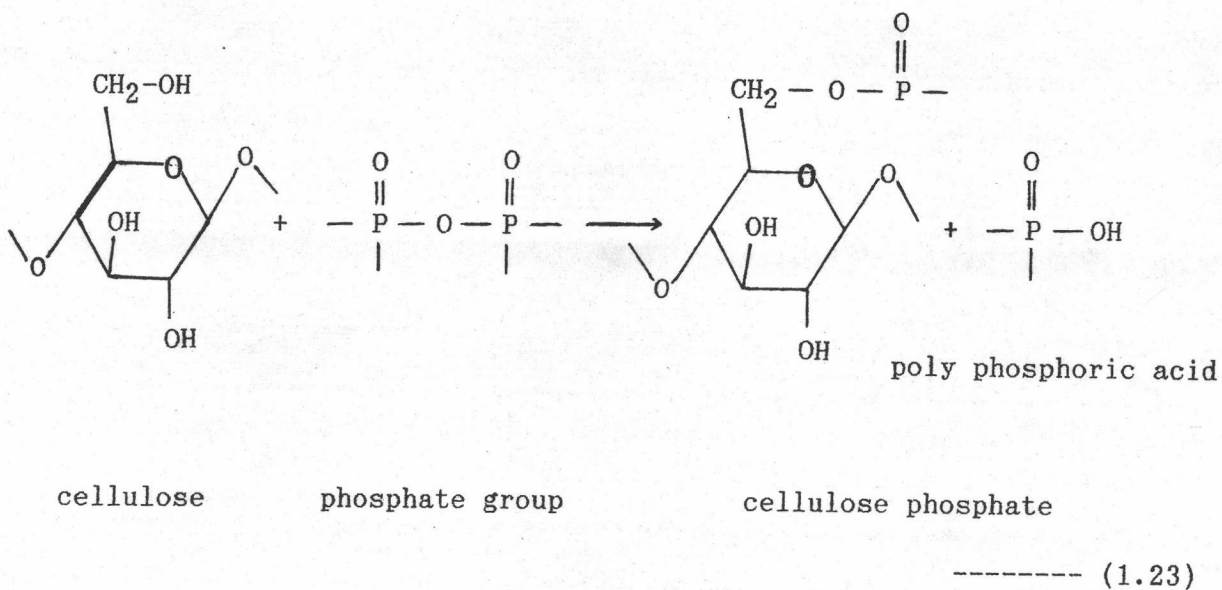
1.2.2.3 สารประกอบฟอสฟอรัส (Phosphorus compounds)

กลไกการหน่วงไฟของสารประกอบฟอสฟอรัส สามารถเกิดได้ในวัฏภาคควบแน่นหรือวัฏภาคแก๊ส หรืออาจเกิดทั้งสองวัฏภาคพร้อม ๆ กัน และสามารถใช้งานร่วมกับสารประกอบของไนโตรเจนหรือฮาโลเจนได้ รูปแบบการหน่วงไฟมีการศึกษามากในเส้นใยเซลลูโลส โดยทั่วไปการเกิดการแยกสลายด้วยความร้อน (pyrolysis) ของเซลลูโลสมี 2 วิธีคือ วิธีแรก เกิดดีฟอสเฟอไรเซชันที่หมู่ไฮดรอกซิลบนคาร์บอนตำแหน่งที่ 6 ผลิตผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่า เลวโกลูโคแซน (laevoglucosan) ซึ่งจะสลายตัวไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบที่ระเหยและติดไฟได้ ส่วนอีกวิธีหนึ่งมีกลไกเป็น เช่นสตรipping (chain stripping) กำจัดหมู่ไฮดรอกซิล โดยถูกแรงไต้ด้วยกรด ผลิตผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและถ่านเกรียม* (char) ที่ติดไฟยาก ทั้งสองวิธีแสดง ดังสมการที่ (1.22)(20-22)

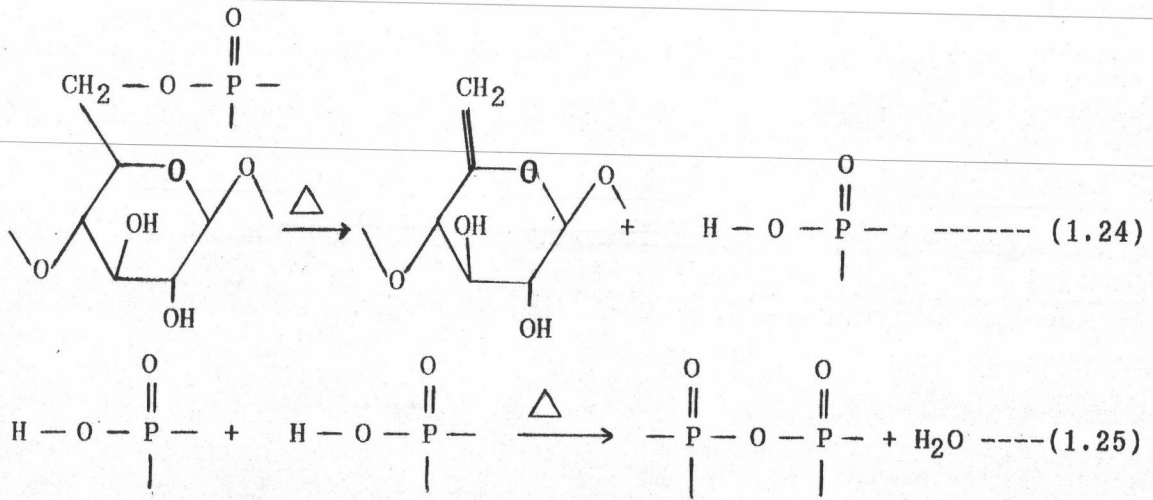
*ถ่านเกรียม (char) หมายถึงคาร์บอนที่เกิดขึ้นขัดขวางกระบวนการเผาไหม้โดยขัดขวางแก๊สออกซิเจน และความร้อนไม่ให้เข้าสู่สัมผัสฟอสเฟอไรเซชันข้างใน



สำหรับบทบาทการหน่วงไฟของสารประกอบฟอสฟอรัส เชื่อว่าช่วย
เพิ่มการเกิดถ่านเกรียมและลดการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ติดไฟได้ โดยกลไกปฏิกิริยาเริ่มจากเกิด
การเติมหมู่ฟอสเฟต (phosphorylation) แก่เซลลูโลส ได้เซลลูโลสฟอสเฟต (cellulose
phosphate) และกรดโพลีฟอสฟอริก



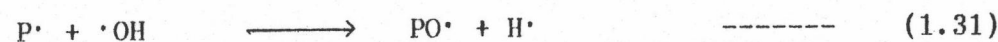
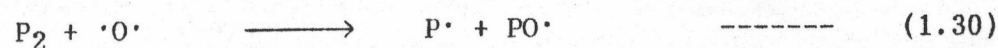
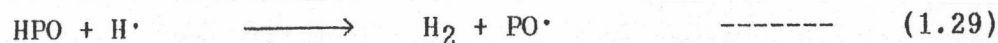
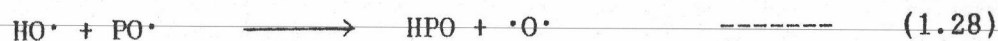
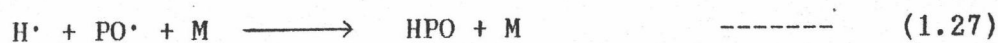
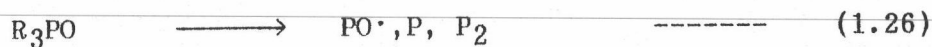
สารหมู่ฟอสเฟตอาจใช้เป็นกรดฟอสฟอริก เกลือฟอสเฟต เช่น diammonium phosphate และสารประกอบ organophosphorus ที่มีพันธะ P-O-C หรือสามารถสลายตัวให้อนุพันธ์ของกรดฟอสฟอริก ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาฟอสโฟรีเลชันแก่เซลลูโลสซึ่งเกิดกับหมู่ไฮดรอกซิลบนคาร์บอนตำแหน่งที่ 6 เซลลูโลสฟอสเฟตสลายตัวเมื่อได้รับความร้อนเกิดดีไฮเดรชัน (dehydration) ได้เป็นโครงสร้างที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated cellulose) และกรดฟอสฟอริก (สมการที่ 1.24) และน้ำ (สมการที่ 1.25)



เซลลูโลสไม่อิ่มตัวดังกล่าว เป็นถ่านเกรียมที่จะเป็นตัวนำไฟต่อระบบนี้เอง การนำไฟนี้จึงจัดจากระบบวิศวกรรมความดัน การใช้สารประกอบไนโตรเจนร่วมด้วย เช่น เมลามีน (melamines) กวานิดีน (guanidines) ยูเรีย (ureas) และเอมิด (amids) อื่น ๆ พบว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นตอนการเกิดเซลลูโลสฟอสเฟตและพบว่าช่วยเสริมคุณสมบัติการนำไฟของเซลลูโลสด้วย สรุปโดยง่ายสารประกอบฟอสฟอรัสที่แสดงกลไกในวิศวกรรมความดันจะเร่งการเกิดดีไฮเดรชัน สนับสนุนการเกิดถ่านเกรียม และลดการเกิดแก๊สที่เป็นเชื้อเพลิงอันเกิดขึ้นจากการเผาไหม้ของเซลลูโลส มีรายงานการใช้สารประกอบฟอสฟอรัสกับ PET, rigid polyurethane foam, PMMA ซึ่งให้ประสิทธิภาพเช่นเดียวกับในเซลลูโลส คือ ลดการเกิดแก๊สเชื้อเพลิง และเพิ่มการเกิดถ่านเกรียม โดยมีปริมาณฟอสฟอรัสที่เหลือในระบบค่อนข้างสูง กรณีใน polystyrene ให้ถ่านเกรียมค่อนข้างน้อย มีผลกระทบต่อพฤติกรรมของการเผาไหม้ โดยลดอัตราการเกิดแก๊ส

เชื้อเพลิง สารประกอบฟอสฟอรัสจะสลายตัวเป็นกรด Polyphosphoric ทาหน้าที่เป็นฉนวน ปิดกั้นผิวหน้าพอลิเมอร์ ลักษณะ เหมือนการเคลือบอย่างบาง ๆ

สารประกอบฟอสฟอรัสแสดงบทบาทในวัฏภาคแก๊สได้เช่นกัน โดยให้ประสิทธิภาพ คล้ายคลึงกับ antimonyhalide ตัวอย่างเช่น triphenylphosphine oxide และ triphenylphosphate มีกลไกในวัฏภาคแก๊ส แสดงดังนี้



การใช้สารประกอบฟอสฟอรัสร่วมกับสารประกอบฮาโลเจน จะให้ผลค่อนข้างคล้ายคลึง กับการใช้ร่วมกันของแอนติโมนีและฮาโลเจน กล่าวคือจะเกิด phosphorus halide, PX_3 หรือ phosphorus oxyhalide, $POCl$ ซึ่งมีกลไกเช่นเดียวกับ SbX_3

ตัวอย่างสารประกอบฟอสฟอรัสที่ใช้เป็นสารหน่วงไฟในทางการค้า แสดงดังตารางที่

1.12

ตารางที่ 1.12 สารหน่วงไฟประเภทสารประกอบฟอสฟอรัส (21)

Class	Structure	Applications
ammonium phosphates, polyphosphates	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $-\text{OP}(=\text{O})(\text{NH}_4)_n$	forest-fire control; paper textiles; wood products; disposable nonwoven celluloseics; intumescent prints and coatings
alkyl phosphonates, phosphates triaryl phosphates	$\text{RP}(\text{OCH}_2\text{R}')_2$, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{R})_3$ $\text{P}(=\text{O})(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R})_3$	cellulosic plastics; poly (vinyl chloride); vinyl resins; thermoplastic polyesters; rigid and flexible urethane foams; phenolic resins; epoxy resins; coatings
halogenated alkyl phosphonates	$\text{RP}(\text{OCHXR})_2$	

ตารางที่ 1.12 สารหน่วงไฟประเภทสารประกอบฟอสฟอรัส (21) (ต่อ)

Class	Structure	Applications
halogenated alkyl phosphates	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P}(\text{OCHXR})_3 \end{array}$	
phosphonium salts	$(\text{HOCH}_2)_4 \text{P}^+ \text{X}^-$	cellulosic textiles
phosphazenes	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ -(\text{N} = \text{P})_{3-4} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	regenerated cellulose

1.2.2.4 สารประกอบอะลูมิเนียม (Aluminium compounds)

สารประกอบอะลูมิเนียมที่นิยมใช้เป็นสารหน่วงไฟ คือ aluminium oxide trihydrate, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งนิยมเขียนย่อเป็น ATH นิยมใช้กันมากเนื่องจากมีสมบัติเป็นสารหน่วงไฟ และลดควันได้ดี และราคาไม่แพงคิดเป็น 1/5 หรือถึง 1/10 เท่าของสารเติมแต่งเพื่อหน่วงไฟอื่น ๆ บทบาทการหน่วงไฟเกิดในวิฤภาคควบแน่น ATH จะเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวเองโดยการดูดกลืนความร้อนที่ได้รับจากเปลวไฟเข้าไป ทำให้อุณหภูมิบริเวณเปลวไฟและพื้นผิวของพอลิเมอร์ลดลง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึงประมาณ $220-230^\circ\text{C}$ ATH จะสลายตัวเป็น anhydrous aluminium oxide, Al_2O_3 และน้ำ และยังคงดูดกลืนความร้อนเช่นเดิม น้ำที่เกิดขึ้นจะช่วยให้เกิดความเย็นในการสันดาปกระทำตัวเสมือนสารเฉื่อยต่อการเผาไหม้ และช่วยเจือจางแก๊สเชื้อเพลิงในบรรยากาศ ส่วน Al_2O_3 ที่เกิดขึ้นกระทำตัวเป็นฉนวนกัน

ความร้อนที่บริเวณผิวหน้าของพอลิเมอร์ กล่าวคือลดผลของ heat flux ที่ผิวหน้าพอลิเมอร์ ดังนั้นถ้ามีปริมาณ ATH มากพอเพียงที่ทำให้ค่า heat flux และอัตราการเกิดแก๊สไม่สูงพอจนการลุกไหม้ต่อไป ไฟก็จะดับเอง

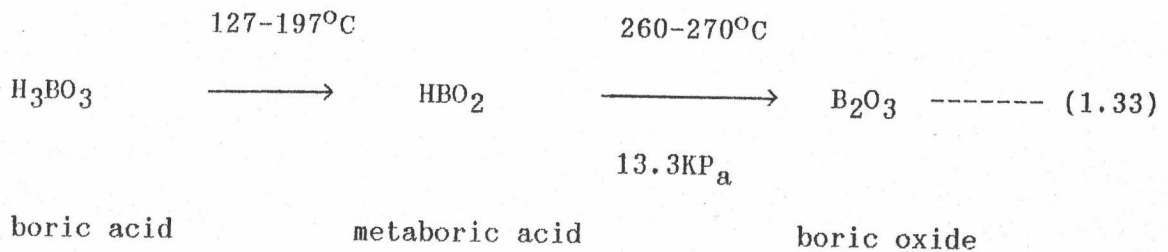
การใช้ ATH มีผลดีในลักษณะที่ไม่ส่งเสริมการเผาไหม้แบบไม่สมบูรณ์ ทำให้ช่วยลดควัน และแก๊สพิษได้ดี การใช้ ATH ให้ประสิทธิภาพดีกว่า Al_2O_3 คือสามารถลดปริมาณควันได้ดีกว่า และเปรียบเทียบกับสารเติมแต่งอื่น ๆ ATH ให้ผลในการลดควันที่ดีกว่าด้วย สามารถใช้ร่วมกับสารประกอบฮาโลเจน โดยช่วยให้ควันลดลงได้ กลไกการหน่วงไฟเกิดจากในวัสดุภาคควบแน่นเช่นเดียวกันกับใช้เฉพาะ ATH นิยมใช้กับ SBR เมื่อใช้ 16.8% ATH และ 3.4% tris (2-chloroethyl) phosphate ให้สมบัติเป็นสารหน่วงไฟที่ดีมากแก่ polyurethane foam แบบแข็ง ขณะที่เมื่อใช้เฉพาะ ATH 20% จะไม่ได้ผลเมื่อใช้กับทั้ง polyurethane foam แบบแข็งหรือแบบบดองได้ นอกจาก ATH แล้ว การใช้ aluminium oxide monohydrate, $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ก็ให้ผลคล้ายคลึงกับ ATH

1.2.2.5 สารประกอบโบรอน (Boron compounds)

กลไกการหน่วงไฟ แสดงลักษณะ 4 ประการ (20) ดังนี้

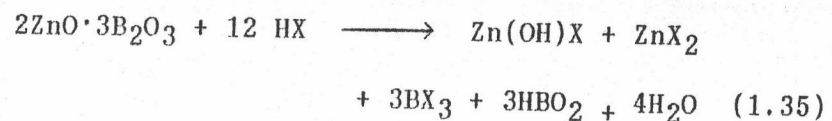
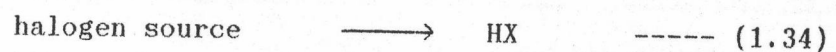
1. เกิดในวัสดุภาคควบแน่นเมื่อสารประกอบโบรอนถูกเผา ของแข็งหลอมเหลวเกิดเป็นสารเนื้อบางคล้าย ๆ แก้วเคลือบลงบนผิวหน้าของพอลิเมอร์ เป็นฉนวนกันความร้อนและการสันดาปได้ดี
2. เกิดในวัสดุภาคควบแน่น เพิ่มการเกิดถ่านเกรียมแก่พวก hydroxylated polymer และลดการเกิดแก๊สเชื้อเพลิง
3. สารประกอบประเภท hydrated boron จะให้น้ำเข้าสู่วัสดุแก๊ส น้ำจะดูดความร้อน และลดปริมาณความร้อนที่จะส่งกลับไปยังพอลิเมอร์ และช่วยเจือจางแก๊สเชื้อเพลิง
4. ยับยั้งปฏิกิริยาออกซิเดชัน ระหว่างชั้นแก๊สและส่วนของแข็ง โดยเป็นการทำลายแรดดิคอลลที่สำคัญในการเผาไหม้

กรดบอริก (boric acid) และเกลือไฮเดรตของมันเป็นสารหน่วงไฟอันดับแรกที่ใช้กับเซลลูโลส สารกลุ่มนี้สลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิไม่สูงนัก แสดงปฏิกิริยาดังสมการที่ (1.33)



บอริกออกไซด์ (boric oxide) จะเกิดเป็นเนื้อบางคล้ายแก้ว เคลือบบนพอลิเมอร์เมื่ออุณหภูมิถึง 427°C และจะเริ่มหลอมที่ 502°C ของผสมของกรดบอริกและบอแรกซ์, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้ในเซลลูโลสจะสูญเสียน้ำและสารที่เหลือจะรวมตัวกับเซลลูโลสเกิดถ่านเกรียมเพิ่มขึ้น หากใช้เฉพาะบอแรกซ์พบว่าหน่วงไฟได้ดี แต่กลับเป็นตัวเร่งการคุไหม้ภายในของถ่านเกรียมได้ การใช้กรดบอริกจะช่วยยับยั้งการคุไหม้ได้ดี แต่หากใช้เฉพาะกรดบอริกก็ค่อนข้าง เป็นสารหน่วงไฟที่ไม่ดีนัก

สารประกอบ B สามารถใช้ร่วมกับสารประกอบ X ได้ โดยมีบทบาทหน่วงไฟในวิธภาคแก๊สได้ boron trihalide, BX_3 มีประสิทธิภาพหน่วงไฟเดียวกับระบบ $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{X}$ ปฏิกิริยาการเกิด BX_3 แสดงดังสมการที่ (1.34) และ (1.35)



จะเห็นว่าสารประกอบโบรอนค่อนข้างมีกลไกการหน่วงไฟคล้ายคลึง
สารประกอบฟอสฟอรัส แต่ไม่ค่อยได้รับความนิยมในการนำไปใช้นัก เนื่องจากสารประกอบโบรอน
ไม่ค่อยเสถียรในพอลิเมอร์ และมีราคาแพงกว่าสารประกอบฟอสฟอรัส

1.2.2.6 สารประกอบของธาตุอื่น ๆ (20-21)

สารเคมีอื่น ๆ ที่เป็นสารหน่วงไฟมีการใช้กับพอลิเมอร์ที่จำเพาะ
มากขึ้น โดยกลไกปฏิกิริยายังไม่เป็นที่เข้าใจมากนัก ตัวอย่างสารหน่วงไฟเหล่านี้ได้แก่

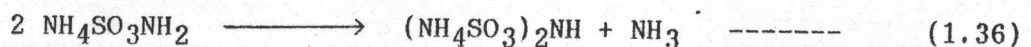
ก. สารประกอบไนโตรเจน (Nitrogen compounds)

ไนโตรเจนที่เป็นส่วนประกอบในพอลิเมอร์ เช่น polyamide
ช่วยที่พอลิเมอร์มีบทบาทหน่วงไฟได้ดีพอสมควร มีสารประกอบไนโตรเจนหลายชนิดถูกใช้ เป็น
สารหน่วงไฟชนิดทำปฏิกิริยา เช่น ไตรเอซีน (triazine), อนุพันธ์ของยูเรีย หรืออนุพันธ์
ของกรดาไซยานูริก (cyanuric acid) กลไกการหน่วงไฟเป็นไปในรูปแบบการปล่อยแก๊ส
ไนโตรเจนเข้าสู่วัฏภาคแก๊ส เข้าช่วยเจือจางแก๊สเชื้อเพลิงของการสันดาป

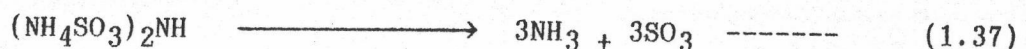
ข. สารประกอบกำมะถัน (Sulphur compounds)

ตัวอย่างเช่น ammonium sulphate และ ammonium
sulphamate จะให้แก๊สแอมโมเนียซึ่งเป็นแก๊สเฉื่อยหน่วงไฟได้ออกมาด้วย ปฏิกิริยาแสดงดัง
สมการที่ (1.36) และ (1.37)

202-292°C



302-502°C



บทบาทการหน่วงไฟมีกลไกคล้ายคลึงสารประกอบ P โดยเกิด
ปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (sulphonation) ในเซลลูโลส ผลิตภัณฑ์ซัลเฟตเอสเทอร์ (sulphate
ester) ในวัฏภาคควบแน่น

ค. สารประกอบโมลิบดีนัม (Molybdenum compounds)

molybdenum trioxide, MoO_3 และ ammonium molybdate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ แสดงการหน่วงไฟโดยใช้ร่วมกับสารประกอบ X ได้ พร้อมทั้งมีสมบัติในการลดปริมาณควันด้วย กลไกการหน่วงไฟเฉพาะสารประกอบ Mo มักเกิดในวัฏภาคควบแน่นโดยผลิตภัณฑ์เกรียม และลดการเกิดแก๊สเชื้อเพลิง กรณีการใช้ร่วมกันของสารประกอบออกไซด์ของ Mo กับสารประกอบ X มักเกิดกลไกแบบวัฏภาคแก๊สเกี่ยวข้องกับการเกิด volatile metal trihalide เช่นกันกับระบบ $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-X}$ สารหน่วงไฟชนิดนี้ส่วนใหญ่ใช้กับ PVC และ เซลลูโลส

ง. เฟอร์โรซีน (Ferrocene)

เป็นสารหน่วงไฟและลดควันได้ดีสำหรับพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติก เช่น PVAL และ ABS มีกลไกแบบวัฏภาคแก๊สซึ่งเกี่ยวข้องกับการระเหยของเหล็กเมื่อใช้งาน PVC มักมีกลไกแบบวัฏภาคควบแน่นเร่งการเกิด dehydrochlorination ของ PVC ทำให้ลดการเกิดแก๊สเชื้อเพลิง

จ. สารประกอบดีบุก (Tin compounds)

แม้จะมีการศึกษากันมากพอสมควรในเรื่องการเป็นสารหน่วงไฟและรูปแบบของปฏิกิริยาของสารประกอบดีบุกในพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ แต่ก็เป็นที่ทราบกันน้อยมากในเรื่องของกลไกปฏิกิริยาการยับยั้งหรือหน่วงไฟของสารประกอบเหล่านี้ (14) เนื่องจากกลไกของปฏิกิริยาอาจขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ หลายประการ ได้แก่ ชนิดของพอลิเมอร์ ชนิดของสารประกอบ และอัตราส่วนการใช้งานร่วมกันระหว่างฮาโลเจน และดีบุกในระบบหนึ่ง ๆ การดำเนินการศึกษาเกี่ยวกับกลไกของปฏิกิริยา อาศัยการศึกษาทาง thermal analysis และ ^{119}mSn Mössbauer spectroscopy และพบว่าสารประกอบดีบุกมีทั้งกรณีแสดงกลไกในวัฏภาคควบแน่น และ/หรือในวัฏภาคแก๊สแต่โดยส่วนใหญ่แล้ว มักแสดงกลไกปฏิกิริยาในวัฏภาคควบแน่น (5)

สารประกอบดีบุกอนินทรีย์ที่ใช้เป็นสารหน่วงไฟ ที่ได้ศึกษาไปข้าง
แล้วได้แก่ hydrated tin (IV) oxide, $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ในระบบ SnO_2-x จะเกิด
ปฏิกิริยานิวเคลียสควบแน่น โดยเกิดการสลายตัวที่น้ำเข้าสู่ภูมิภาคแก๊สเข้าไปมีบทบาทเช่นเดียวกับ
สารอื่น ๆ เช่น $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ที่ทำให้น้ำออกมา แต่นอกจากนี้ยังมีการระเหยของ stannic
chloride เล็กน้อย ซึ่งลักษณะนี้น่าจะเกิดในรูปแบบคล้ายคลึงกับระบบ Sb_2O_3-x ซึ่งจะมี
การระเหยของ SbX_3 หรือ SbOX ออกมาทำให้ออกซิเจนในภูมิภาคแก๊ส สารหน่วงไฟ
ระบบ SnO_2-x มักจะเกิดกลไกการยับยั้งการติดไฟในภูมิภาคควบแน่น โดยการเพิ่มการเกิด
ถ่านเกรียม และมีสมบัติลดควันได้ในขณะที่สารหน่วงไฟระบบของ Sb_2O_3-x จะเกิดกลไกปฏิกิริยา
ในภูมิภาคแก๊ส การทดลองนี้มีรายงานทดสอบในโพลีเอสเตอร์ที่ไม่อิมตัว

กลไกการเป็นสารหน่วงไฟของสารประกอบดีบุกอนินทรีย์จะแสดงใน
ลักษณะการเร่งการสลายตัวของขนสัตว์ โดยการลดอุณหภูมิที่จุดการสลายตัวลง และเพิ่มอัตรา
การทำให้แตกสลาย (degradation) ซึ่งเป็นการยับยั้งชนิดเกิดในภูมิภาคควบแน่น โดยหากมี
การเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ของพอลิเมอร์ในอากาศจะไม่มีสารสูญเสียดีบุกเลย หรือหากสูญเสียไปก็
มีปริมาณน้อยมากจนถือว่าไม่มีนัยสำคัญ และหากทดสอบวัดค่า LOI ในบรรยากาศออกซิเจน หรือ
ไนโตรเจนออกไซด์จะให้ผลที่แน่นอน เดียวกันคือ เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง เบอร์ เซ็นต์ดีบุกกับ LOI จะได้
กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่า ๆ กัน ไม่ว่าจะใช้แก๊สออกซิเจนที่ชนิดใด คือ ถ้าแก๊สออกซิเจนที่
ไม่มีผลใด ๆ นั่นคือผลดังกล่าวสนับสนุนกลไกการเกิดปฏิกิริยานิวเคลียสควบแน่นนั่นเอง ซึ่งหาก
เกิดในภูมิภาคแก๊สแล้ว การเปลี่ยนแปลงแก๊สออกซิเจนที่ จะ มีผลทำให้ประสิทธิภาพการหน่วงไฟ
เปลี่ยนแปลงไปด้วย โดยทั่วไปการบำบัดกับขนสัตว์นิยมใช้วิธี impregnation แต่หากใช้
padding process จะเกิดกลไกแบบภูมิภาคแก๊ส เพราะดีบุกจะเคลือบอยู่บริเวณส่วนผิวหน้า
พอลิเมอร์เป็นส่วนใหญ่

จะเห็นว่าสารประกอบดีบุกอนินทรีย์จัดเป็นสารหน่วงไฟหรือต้านทาน
การติดไฟที่มีประสิทธิภาพดีสำหรับพอลิเมอร์หลายชนิด ทั้งที่พบในธรรมชาติและพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์
ขึ้น โดยให้คุณสมบัติที่ดีหลายประการ (6-7) ดังนี้คือ

1. ไม่เป็นพิษ หรือมีความเป็นพิษต่ำมาก
2. ให้ความประสิทธิภาพสูง แม้ใช้ปริมาณต่ำ
3. ไม่เปลี่ยนแปลงสีของวัตถุที่ใช้
4. ใช้ร่วมกับสารประกอบฮาโลเจนได้
5. อาจมีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพบ้าง แต่เพียงเล็กน้อย
6. ให้ความดีทั้งคุณสมบัติการหน่วงไฟและลดควัน
7. สามารถนำไปใช้ได้อย่างกว้างขวางกับพอลิเมอร์หลายชนิด

เมื่อได้พิจารณาถึงปัจจัยอันเป็นประโยชน์เหล่านี้ จึงได้มีความสนใจศึกษาคุณสมบัติการเป็นสารหน่วงไฟและลดควันของสารประกอบนี้ โดยโครงการนี้มุ่งทำวิจัยสังเคราะห์สารประกอบดีบุกอนินทรีย์ประเภท metal hydroxy stannate ที่คาดว่าจะมีสมบัติเป็นสารหน่วงไฟในฝ้าย และทดสอบประสิทธิภาพการเป็นสารหน่วงไฟ โดยทำการทดสอบความสามารถในการติดไฟ (flame ability test) และทดสอบค่า LOI ของสารประกอบดีบุกอนินทรีย์แต่ละชนิด พร้อมทั้งการศึกษาเบื้องต้นเกี่ยวกับกลไกของการหน่วงไฟของสารที่สังเคราะห์ได้

ขอบเขตของการวิจัย

การวิจัยในครั้งนี้ได้ทำการศึกษาทดลองดังต่อไปนี้

1. สังเคราะห์สารประกอบ metal hydroxy stannate แล้วตรวจสอบเอกลักษณ์
2. ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการเป็นสารหน่วงไฟของ sodium hydroxy stannate
3. ตรวจสอบสมบัติการเป็นสารหน่วงไฟและศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเป็นสารหน่วงไฟของ metal hydroxy stannate พิจารณาทั้งกรณีชักล้างและไม่ชักล้าง
4. หาปริมาณดีบุกคิดเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักผ้า โดยใช้เทคนิค atomic absorption spectroscopy
5. ศึกษาเบื้องต้นเกี่ยวกับกลไกในการเป็นสารหน่วงไฟในฝ้ายของ metal hydroxy stannate เปรียบเทียบ วิเคราะห์ วิจัยผลที่ได้รับและสรุปผลการวิจัย

ความสำคัญหรือประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1. ส่งเสริมการวิจัยและพัฒนางานวิจัยด้านการสังเคราะห์สารประกอบดีบุกอนินทรีย์ชนิดอื่น ๆ เพื่อใช้เป็นสารหน่วงไฟสำหรับพอลิเมอร์ต่าง ๆ
2. ส่งเสริมการนำแร่ดีบุกที่เหลือใช้ในประเทศไทยมาใช้ประโยชน์ให้มากที่สุด
3. ส่งเสริมการผลิตสารหน่วงไฟของวงการอุตสาหกรรมไทยในอนาคต
4. เป็นแนวทางการสังเคราะห์สารหน่วงไฟชนิดอื่น ๆ ที่จะ เป็นประโยชน์ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ
5. ช่วยลดอันตรายจากปัญหาอัคคีภัย