

บทที่ 1

บทนำ

ในปัจจุบันนี้ พลาสติกได้เข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันของมนุษย์มาก โดยที่จะนำเอาพลาสติก เช่นพอลิโพรพิลีน (polypropylene : PP) พอลิเอทิลีน (polyethylene : PE) มาใช้เป็นอุปกรณ์ในครัวเรือน เฟอร์นิเจอร์ ฉนวนหุ้มสายไฟฟ้า เป็นต้น ซึ่งพลาสติกเหล่านี้เป็นสารประกอบอินทรีย์ของคาร์บอน และไฮโดรเจน จึงสามารถติดไฟได้ดี ถ้าพิจารณาในทางเศรษฐศาสตร์ การป้องกันพลาสติกไม่ให้ถูกทำลายจากสิ่งแวดล้อมรอบๆตัวมัน จะมีความสำคัญมากและการป้องกันไม่ให้พลาสติกถูกเผาไหม้นั้นก็มีส่วนสำคัญต่อความปลอดภัยของมนุษย์ด้วย

การติดไฟโดยทั่วไป จะเกิดขึ้นได้จะต้องมีปัจจัย 3 อย่าง คือ ออกซิเจนที่เหมาะสม ความร้อนที่เหมาะสม และเชื้อเพลิงที่เหมาะสม ถ้าสามารถจัดเอาปัจจัยใดปัจจัยหนึ่งออกมา จะทำให้การเผาไหม้ลดลง และสามารถทำให้ไฟดับได้ การป้องกันพลาสติกไม่ให้ติดไฟ หรือติดไฟได้น้อยลง สามารถทำได้ 2 วิธี คือ

1. สังเคราะห์พลาสติกที่ทนต่ออุณหภูมิสูง (high thermal stability plastic)
2. เติมสารเติมแต่งที่ช่วยลดการติดไฟ

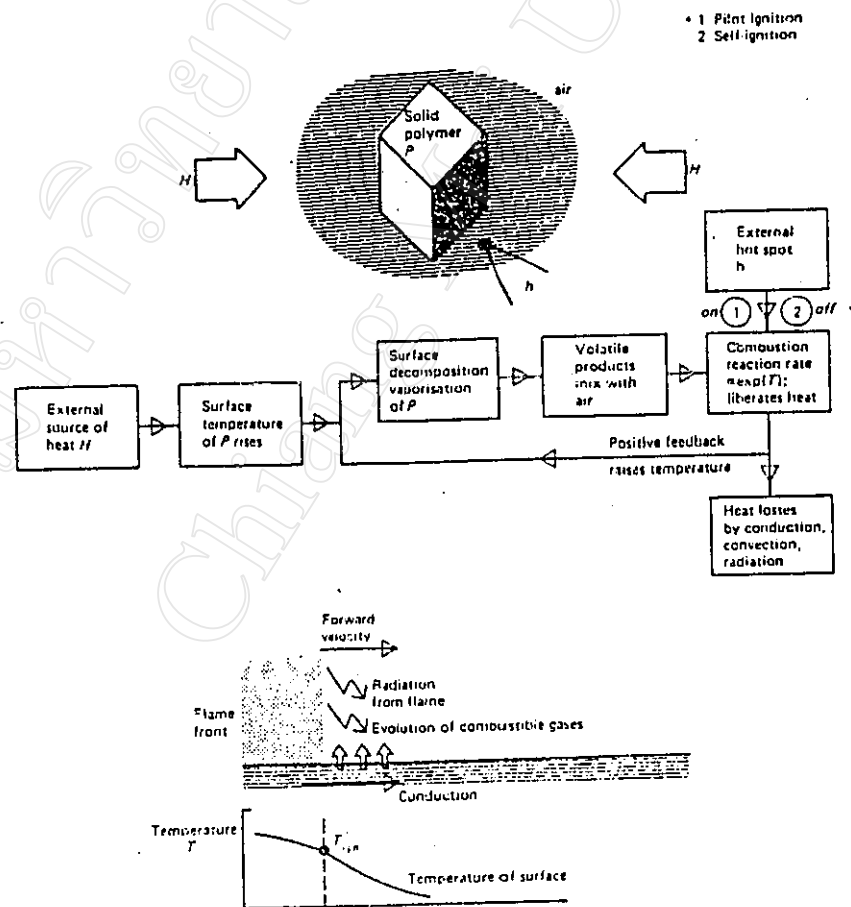
ซึ่งวิธีที่ 1 มีราคาแพง และพลาสติกที่สังเคราะห์ได้ ขาดสมบัติอื่นที่ต้องการ เช่น ความยืดหยุ่น ดังนั้นจึงนิยมใช้สารลดการติดไฟเติมลงในพลาสติก เพื่อลด หรือหน่วง การติดไฟในพลาสติก โดยมีกลไกการป้องกันการติดไฟในพลาสติก 3 แบบ คือ เกิดเป็นถ่าน (charring) ปกคลุมผิวพลาสติก หรือไปมีอิทธิพล ต่อกระบวนการไพโรไลซิส (influence upon pyrolysis) หรือไปมีอิทธิพล ต่อกระบวนการเผาไหม้ในพลาสติก (influence on the combustion mechanism)

ดังนั้นสารลดการติดไฟ จึงเป็นสารที่เติมลงไปในพลาสติกเพื่อช่วยลด หรือหน่วงการติดไฟของพลาสติกไว้ เมื่อเกิดการลุกไหม้ สารนี้ก็จะเกิดเป็นก๊าซหนัก ถ้า ห่อหุ้มผิวพลาสติกไว้ ทำให้ออกซิเจนไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์

จากความพยายามในการพัฒนาสารลดการติดไฟในพลาสติก พบว่า สารลดการติดไฟในพลาสติกนี้ จะไปลดโอกาสการติดไฟของพลาสติกในช่วงแรกของการติดไฟ

1.1 การติดไฟในพลาสติก (1)

เมื่อพลาสติกได้รับความร้อน จากแหล่งให้ความร้อนจากภายนอก จะเกิดการสลายตัวที่ผิวให้ผลิตภัณฑ์ที่ระเหยง่าย (volatile products) ตามรูป 1.1 ซึ่งปริมาณผลิตภัณฑ์นี้จะขึ้นอยู่กับการติดไฟ และอัตราที่ผลิตภัณฑ์นี้ระเหยออกมา ผลิตภัณฑ์นี้สามารถติดไฟได้เอง ถ้ามันได้รับความร้อนต่อไปจนถึงจุดๆหนึ่ง ความร้อนที่เกิดจากการเผาไหม้ของพลาสติกนี้ บางส่วนจะย้อนกลับไปยังพลาสติกที่สลายตัว (degraded plastic) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ระเหยง่ายมากขึ้น ถ้าความร้อนนี้มีมากพอมันจะสามารถทำให้วัฏจักรนี้ สามารถดำเนินต่อไปได้ แม้จะเอาแหล่งให้ความร้อนจากภายนอกออก



รูป 1.1 กลไกการติดไฟของพลาสติก (2)

1.2 กลไกการลดการติดไฟของสารลดการติดไฟ

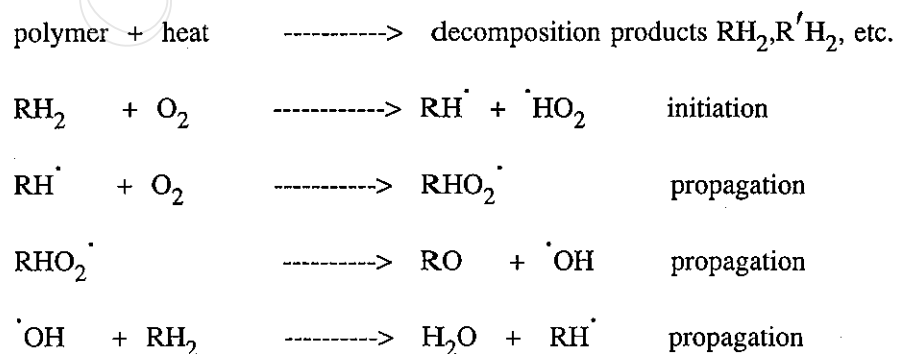
สารลดการติดไฟในพลาสติก ที่ใช้ในปัจจุบันนี้ คือ

1. สารประกอบฮาโลเจน (halogen compound)
2. สารประกอบฟอสฟอรัส (phosphorus compound)
3. สารผสมของโลหะออกไซด์ กับ ฮาโลเจน (metal oxide and halogen mixture) ที่นิยมใช้กันแพร่หลาย คือ สารผสมระหว่าง แอนติโมนี ไตรออกไซด์ (Sb_2O_3) กับ สารประกอบอินทรีย์โบรมีน (organic bromine compound)

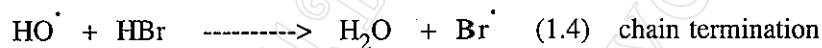
1.2.1 อิทธิพลของสารประกอบฮาโลเจน

ในระหว่างการเผาไหม้ของพลาสติก แรดิคัลอิสระ (free radical) จะเกิดขึ้นจากกระบวนการไพโรไลซิส ซึ่ง แรดิคัลอิสระ (free radical) นี้จะไปรวมตัวกับออกซิเจน ในปฏิกิริยาลูกโซ่ ให้ความร้อนออกมามาก ซึ่งจะทำให้พลาสติกเกิดการสลายตัวมากขึ้น การเผาไหม้จะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ถ้ามีปริมาณออกซิเจน และ แรดิคัลอิสระ (free radical) อย่างเพียงพอ ตามตาราง 1.1

ตาราง 1.1 ปฏิกิริยาการเผาไหม้พลาสติก ^(2)



กระบวนการเผาไหม้นี้ อาจทำให้เกิดขึ้นช้าลงหรือถูกขัดขวางได้ ถ้าแรดดิคอลลิสระ (free radical) ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิส ถูกขัดขวาง อาจแสดงกระบวนการที่เกิดขึ้นได้ เมื่อใช้สารประกอบอินทรีย์โบรมีนเป็นสารลดการติดไฟ ตามสมการข้างล่าง ⁽³⁾



จะเห็นว่า $\text{HO}\cdot$ แรดดิคอลลิสระที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา จะถูกเปลี่ยนเป็น $\text{Br}\cdot$ แรดดิคอลลิสระที่ไม่ว่องไว ในการเกิดปฏิกิริยา

1.2.2 อิทธิพลของสารประกอบฟอสฟอรัส

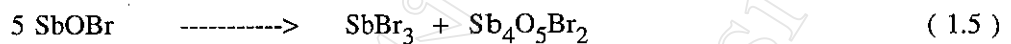
สำหรับสารลดการติดไฟที่มีฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบ ยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัดเกี่ยวกับกลไกในการเกิดปฏิกิริยา แต่เชื่อกันว่าสารประกอบฟอสฟอรัสนี้ จะทำให้พลาสติกสลายตัว และเกิดเป็นกรดฟอสฟอริกขึ้น ซึ่งจะไปทำปฏิกิริยากับผิวของพลาสติก ทำให้เกิดเป็นชั้นถ่าน (char layer) น้ำ และก๊าซที่ไม่ติดไฟ (noncombustible gas) ห่อหุ้มผิวพลาสติกไว้ ⁽³⁾

1.2.3 อิทธิพลของสารผสมของโลหะออกไซด์กับฮาโลเจน

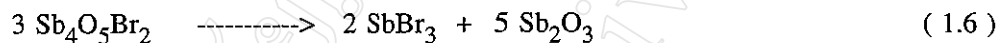
แอนติโมนี ไตรออกไซด์เป็นองค์ประกอบสำคัญของพลาสติก ที่มีสารลดการติดไฟประเภทสารประกอบฮาโลเจนผสมอยู่ ซึ่งแอนติโมนีจะช่วยเสริมอิทธิพลของสารประกอบอินทรีย์ฮาโลเจน แม้ว่าตัวมันเองจะไม่ใช้สารลดการติดไฟ ⁽¹⁾ เชื่อกันว่าผลของการใช้แอนติโมนี ไตรออกไซด์ร่วมกับสารประกอบอินทรีย์โบรมีน จะทำให้เกิดสารแอนติโมนีไตรโบไรไมด์ (antimony tribromide; SbBr_3) ซึ่งมันจะสลายตัวให้สารแอนติโมนี ออกซีโบไรไมด์ (antimony oxybromide ; SbOBr) และกรดไฮโดรโบรมิก (hydrobromic acid) โดยการ

ทำปฏิกิริยากับน้ำที่เกิดจากการเผาไหม้ กรดไฮโดรโบรมิกนี้สามารถเปลี่ยนไฮดรอกซี แรดิคัล (hydroxy radical) ที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ให้เป็นโบรมีน แรดิคัล (bromine radical) ที่ไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ตามสมการ (1.4) ^(3)

ที่อุณหภูมิ 250 ถึง 285 °C สารแอนติโมนี ออกซีโบรไมด์ จะทำปฏิกิริยากัน ให้ higher oxybromide ($\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Br}_2$) กับ แอนติโมนี ไตรโบรไมด์ ตามสมการ (1.5)



ที่อุณหภูมิ 500 °C สารแอนติโมนี ออกซีโบรไมด์ จะถูกเปลี่ยนกลับไปเป็นแอนติโมนี ไตรออกไซด์ โดยการปลดปล่อย แอนติโมนี ไตรโบรไมด์ออกมา ตามสมการ (1.6)

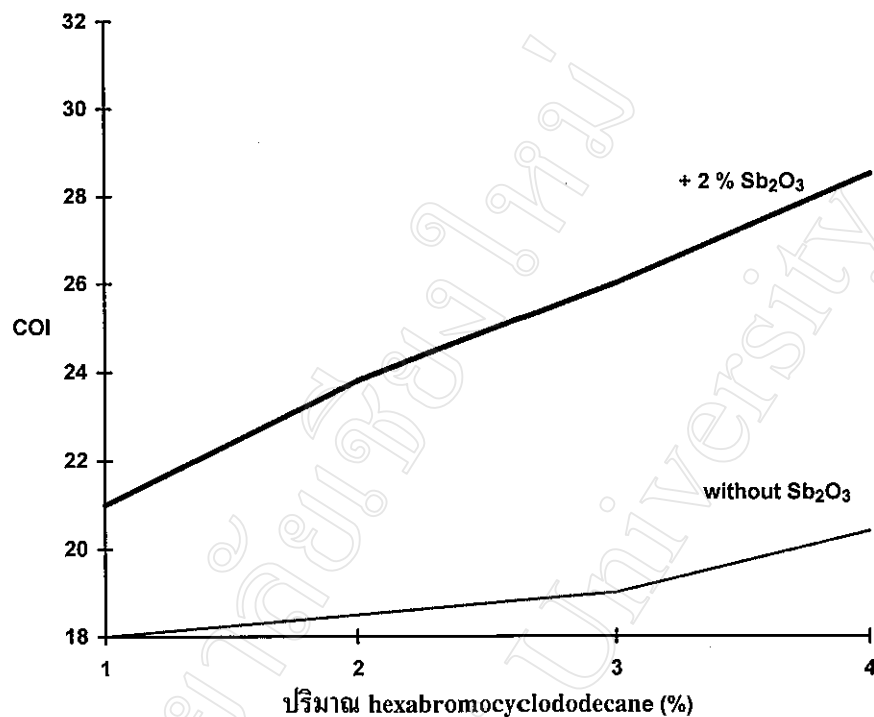


1.3 การศึกษาการนำสารลดการติดไฟไปใช้กับพลาสติก

ดังได้กล่าวมาแล้วว่าการนำสารลดการติดไฟไปใช้กับพลาสติก ที่นิยมใช้กันแพร่หลาย ในปัจจุบันนี้จะอยู่ในรูปของของผสมระหว่างโลหะออกไซด์กับสารประกอบอินทรีย์ของโบรมีน โดยเฉพาะอย่างยิ่งแอนติโมนี ไตรออกไซด์ นิยมใช้กันมาก และจะผสมในอัตราส่วน 3 ถึง 8 % โดยน้ำหนัก ^(3)

E.W.Hogan และ R.O. Fawcett ได้ทำการศึกษา พบว่า พอลิเอสเทอร์ ที่ประกอบด้วยเตตระโบรโมฟทาเลอิก แอนไฮไดรด์ (tetrabromophthalic anhydride) 11.5 % จะถูกไหม้โดยไม่เกิดเป็นถ่าน (charring) ที่อุณหภูมิสูง แต่เติม แอนติโมนี ไตรออกไซด์ ลงไป 5 % พบว่า พอลิเอสเทอร์นี้ จะเกิดเป็นถ่าน โดยไม่มีการลุกไหม้ ^(4)

P.D. Ritchie ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของโบรมีน - แอนติโมนี ไตรออกไซด์ ที่มีต่อการติดไฟของพลาสติกพอลิโพรพิลีน ตามรูป 1.2 ซึ่งจะเห็นว่า เมื่อเติมแอนติโมนี ไตรออกไซด์ ลงไป 2 % โดยน้ำหนัก จะทำให้ค่า critical oxygen index ซึ่งเป็นปริมาณออกซิเจนที่น้อยที่สุดที่ทำให้สารติดไฟได้ มีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 38 % เมื่อเทียบกับไม่ได้เติมแอนติโมนี ไตรออกไซด์ ลงไป ^(3) และ C. Hall ได้รายงานว่าค่า critical oxygen index ของพลาสติกพอลิเอทิลีน จะเพิ่มขึ้นจาก 0.17 เป็น 0.20 และ 0.30 เมื่อเติมอลูมิเนียม ออกไซด์ลงไป 50 % และ 60 % โดยน้ำหนักตามลำดับ ^(2)



รูป 1.2 ค่า critical oxygen index เมื่อเติมแอนติโมนี ไตรออกไซด์ ลงใน พลาสติกพอลิโพรพิลีน

Leon H. Chance ได้ทำการศึกษาการลดการติดไฟของเส้นใยฝ้าย เมื่อผสมสารลดการติดไฟคือ diaminotriazine ที่มีโบรมีนผสมอยู่ โดยทำการศึกษาค่า oxygen index พบว่าหลังจากการเผาไหม้ที่ 600 °C เส้นใยฝ้ายจะมีค่า oxygen index เพิ่มขึ้น จาก 18.5 เป็น 34.0 และมีสารที่เหลือจากการเผาไหม้ (residue) เพิ่มขึ้นจาก 6.2 % เป็น 31.7 % ⁽¹²⁾

M.R.Maclaury และ A.L. Schroll ได้ศึกษาบทบาทของสารประกอบของตะกั่ว ที่มีต่อพลาสติกพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำที่มีซิลิโคนผสมอยู่ จากการศึกษาพบว่าค่า oxygen index จะเพิ่มขึ้นจาก 20.8 เป็น 22.0 เมื่อมี lead oxide 2 % อยู่ในพลาสติกโพลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำที่มีซิลิโคนผสมอยู่ ⁽¹³⁾

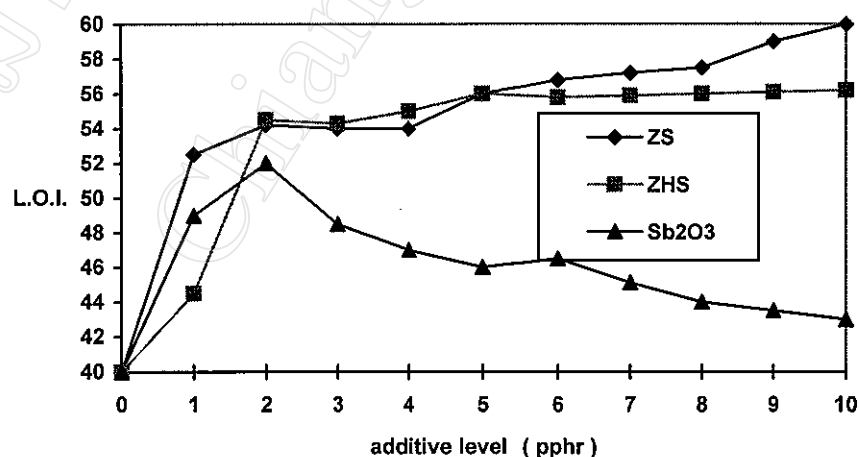
N.K.Jha P.Bajaj A.C. Misra และ P.L. Maurya ได้ศึกษาพบว่าค่าสูงสุดของค่า limiting oxygen index ของพลาสติกพอลิโพรพิลีนจะเพิ่มจาก 18.2 เป็น 31.5 เมื่อผสม triphenylstibinedibromide ลงไป 10 ส่วนใน 100 ส่วน ⁽¹⁴⁾

M. S. Karaivanova และ K. M. Gjurova พบว่าเมื่อผสมเกลือแอมโมเนียของ bromo - sulphaminic acid bromo - nitrosulphonic acid และ แอนติโมนี ไตรออกไซด์ ลงไปในพลาสติก EPM ในอัตราส่วน 6.6 : 3.4 : 4-5 ตามลำดับ จะทำให้ค่า LOI เพิ่มขึ้นจาก 29 เป็น 34 (15)

จากการศึกษาการลดการติดไฟของอุปกรณ์ โพรทิกนีสท์ โดยทำการศึกษาลดการติดไฟของพลาสติก PVC เมื่อผสมซิงค์ไฮดรอกไซด์สแตนเนต และซิงค์สแตนเนต ลงไป พบว่า PVC จะติดไฟได้น้อยลงโดยพิจารณาจากเปอร์เซ็นต์ของสารตั้งอย่างที่ไม่ได้ผสม นอกจากนี้ยังช่วยลดควันดำ และเขม่าที่เกิดขึ้นจากการติดไฟ (7)

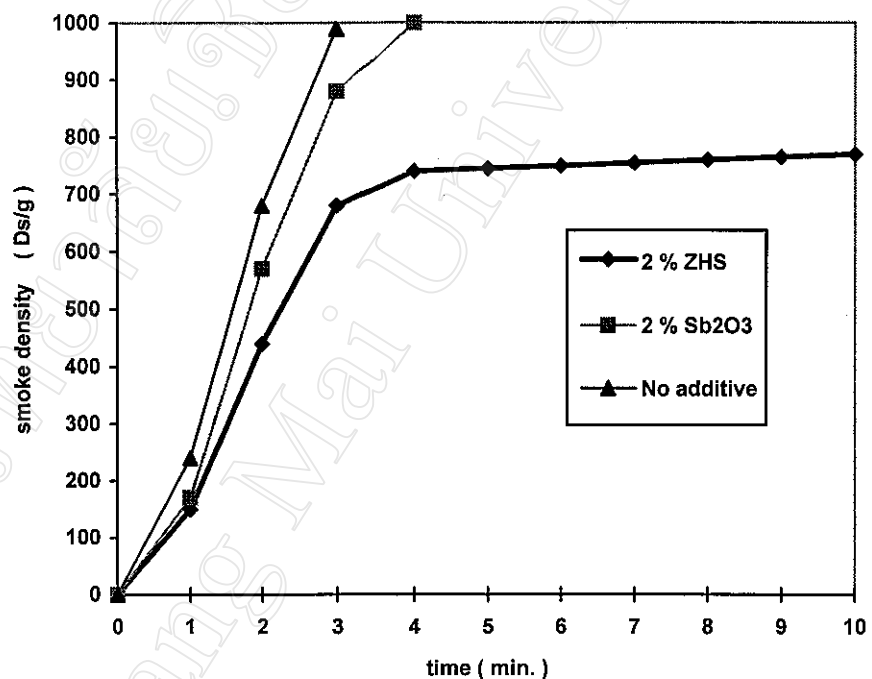
1.4 สารประกอบของดีบุกกับสารลดการติดไฟ

จากการศึกษาของสถาบัน International Tin Research Institute (ITRI) โดยการนำสารประกอบดีบุกมาใช้เป็นสารลดการติดไฟในพลาสติก ได้พบว่าสารประกอบซิงค์ไฮดรอกไซด์สแตนเนต และซิงค์สแตนเนต เป็นสารลดการติดไฟที่ดี และยังเป็นสารลดควัน (smoke suppressant) ที่ดี โดยทำการศึกษเปรียบเทียบกับแอนติโมนี ไตรออกไซด์ โดยในการศึกษาการลุกไหม้ใช้ oxygen index method ซึ่งเป็นการหาค่า limiting oxygen index (LOI) คือปริมาณออกซิเจนที่น้อยที่สุดที่ใช้ในการลุกไหม้ (5) ผลการศึกษาแสดงได้ดังรูป 1.3



รูป 1.3 ค่า L.O.I. และระดับการเติมสารลดการติดไฟในพลาสติกชนิด brominated polyester (6)

จากรูป 1.3 จะเห็นว่า การใช้ซิงค์ไฮดรอกไซด์แทนเนตและซิงค์สแตนเนต ปริมาณ 2 % จะให้ค่า L.O.I. เพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับการเผา brominated polyester resin โดยไม่ได้เติมสารใดเลย และเมื่อเทียบกับการใช้แอนติโมนี ไตรออกไซด์ ก็จะให้ค่า L.O.I. ที่มากกว่า นอกจากการศึกษาการลดการติดไฟแล้ว ยังได้ศึกษาถึงความหนาแน่นของควันที่เกิดจากการติดไฟ (smoke density) ดังในรูป 1.4



รูป 1.4 อิทธิพลของสารประกอบอนินทรีย์ต่อความหนาแน่นของควันไฟที่ปล่อยออกมาจาก brominated polyester resin (6)

จากรูป 1.4 แสดงให้เห็นว่าการใช้ซิงค์ไฮดรอกไซด์แทนเนตปริมาณ 2 % เท่ากันกับการใช้แอนติโมนี ไตรออกไซด์ จะช่วยลดควันที่เกิดจากการติดไฟได้ประมาณสองเท่า

1.5 สมบัติบางประการของซิงค์ไฮดรอกซีสแตนเนต และซิงค์สแตนเนต

ตาราง 1.2 สมบัติของซิงค์ไฮดรอกซีสแตนเนต และซิงค์สแตนเนต ⁽⁵⁾

	ZHS	ZS
Chemical formular	$\text{ZnSn}(\text{OH})_6$	ZnSnO_3
CAS NO.	12027 - 96 - 2	12036 - 37 - 2
Appearance	white power	white powder
Analysis (approx.) :		
Sn	41 %	51 %
Zn	23 %	28 %
Cl	< 0 - 1 %	< 0 - 1 %
free H_2O	< 1 %	< 1 %
Specific gravity	3.3	3.9
Decomposition temperature ($^{\circ}\text{C}$)	> 180	> 570
Toxicity	very low *	very low *

หมายเหตุ * Acute oral Tixicty LD_{50} (rats) : >5000 mg/kg

1.6 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสม ในการช่วยลดการติดไฟในพลาสติก เช่นพอลิโพรพิลีน (PP) พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) เมื่อเติมซิงค์ไฮดรอกไซด์สแตนเนต และ ซิงค์สแตนเนต รวมทั้งทดสอบสมบัติเชิงกลบางอย่าง เช่นการทนต่อแรงกระแทก (impact strength) การทนต่อแรงดึง (tensile strength) ของพลาสติกที่เตรียมได้