

ผลของการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนในยาง
Effect of Halogen- Free Flame Retardant in Rubber

สมใจ ไชยเพชร
Somjai Chaiyaphate

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Polymer Science and Technology
Prince of Songkla University

2551

๗ ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

เลขหมู่	TS1892	ค49	๒๕๕1	ร.	๒
Lib Key	๒ ๙52๗๐				
..... ๒ / ๒๕๕1					

(1)

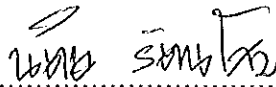
ชื่อวิทยานิพนธ์ ผลของการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนในยาง
ผู้เขียน นางสาวสมใจ ไชยเทศ
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก



.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรสา ภัทรไพบุญชัย)

คณะกรรมการสอบ



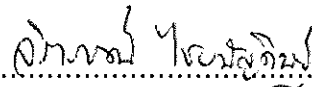
.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิตยา รัตนโสม)



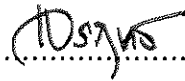
.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรสา ภัทรไพบุญชัย)



.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิราภรณ์ ไชยบัญญัติษฐ์)



.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เจริญยุทธ เดชวายุกุล)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์
และเทคโนโลยีพอลิเมอร์



.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกริกชัย ทองหนู)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์ ผลของการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนในยาง
ผู้เขียน นางสาวสมใจ ไชยเพศ
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
ปีการศึกษา 2550

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนต่อความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) และยางสไตรีนบิวตาไดเอิน (styrene-butadiene rubber, SBR) เพื่อวิเคราะห์หาสัดส่วนของสารลดการติดไฟในการพัฒนาใช้เป็นยางทนไฟ โดยใช้ซิงค์ไฮดรอกซีสแตนนัท (zinc hydroxystannate, ZHS), ซิงค์บอเรท (zinc borate, ZB), แอมโมเนียมพอลิฟอสเฟต (ammonium polyphosphate, APP), อะลูมินาไตรไฮเดรท (alumina trihydrate, ATH), ซีโอไลท์ (zeolite) และบอแรกซ์เดคะไฮเดรท (borax decahydrate) เป็นสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับสารลดการติดไฟที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบ คือ เดคะโบรมโอดีฟีนีลอีเทอร์ (decabromodiphenyl ether, DeBDE) และยางคลอโรพรีน (chloroprene rubber, CR) ที่ใช้เป็นเกณฑ์มาตรฐาน เมื่อนำชิ้นทดสอบยางวัลคาไนซ์มาทดสอบความสามารถในการติดไฟด้วยเทคนิคการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวนอน, การเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวตั้ง, การวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analysis, TGA) และการวัดขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน (limiting oxygen index, LOI) พบว่า ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟของ ATH สูงกว่า zeolite และ borax decahydrate ซึ่งจัดเป็นสารลดการติดไฟที่มีน้ำไฮเดรทอยู่ในโมเลกุล และมีข้อได้เปรียบทางด้านราคา การใช้ ZHS, ZB หรือ APP ร่วมกับ ATH มีผลทำให้ยางมีพฤติกรรมในการดับไฟได้เองคล้ายคลึงกับยาง CR และยางที่มี DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ ยิ่งไปกว่านั้น สารลดการติดไฟร่วมของ ZHS:ATH, ZB:ATH หรือ APP:ATH ที่อัตราส่วนน้ำหนัก 5:130, 5:130 หรือ 12.5:125 (phr:phr) ตามลำดับ มีผลในการปรับปรุงประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟของยางให้จัดอยู่ในกลุ่ม V-0 เช่นเดียวกับ DeBDE การยืนยันผลด้วยเทคนิค TGA พบว่า อุณหภูมิในการสลายตัวของยางเลื่อนขึ้นไปอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น และเกิดการสลายตัวช้ากว่า DeBDE นอกจากนี้ การใช้สารลดการติดไฟร่วมดังกล่าวสามารถเพิ่มค่า LOI ของยางให้สูงกว่าปริมาณออกซิเจนในบรรยากาศ (LOI เท่ากับ 21) และสูงกว่า DeBDE เล็กน้อย ดังนั้นสรุปได้ว่าสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนนี้สามารถปรับปรุงความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติและยาง SBR ได้ จึงสามารถใช้แทนที่สารลดการติดไฟที่มีฮาโลเจนได้

Thesis Title Effect of Halogen-Free Flame Retardant in Rubber
Author Miss Somjai Chaiyaphate
Major Program Polymer Science and Technology
Academic Year 2007

ABSTRACT

The effect of halogen-free flame retardant on natural rubber (NR) and styrene-butadiene rubber (SBR) flammability was studied for determination the ratio of flame retardants in order to develop flame resistance rubber compound. Zinc hydroxystannate (ZHS), zinc borate (ZB), ammonium polyphosphate (APP), aluminium trihydroxide (ATH), zeolite and borax decahydrate were used as alternative halogen-free flame retardant to compare the flammability with brominated flame retardant, decabromodiphenyl ether (DeBDE) and chloroprene rubber (CR) that were used as a benchmark in this research. The vulcanized rubber specimens were investigated for flammability by mean of the horizontal burning test (HB-test), vertical burning test (VB-test), thermogravimetric analysis (TGA) and limiting oxygen index (LOI) measurements. It was found that both of an economically hydrated flame retardant, zeolite and borax decahydrate were less effective than ATH. Apart from that NR and SBR flammability behavior was observed to be similar to self extinguished rubber as CR and rubber containing DeBDE when ZHS, ZB or APP are each combined with ATH as the flame retardants. Furthermore either combined flame retardant ZHS:ATH, ZB:ATH or APP:ATH at weight ratio 5:130, 5:130 or 12.5:125 (phr:phr), respectively affected rubbers to classify into V-0 rating so did DeBDE. TGA investigation confirmed that decomposition temperatures of rubbers were shifted into the higher range and the combustion of halogen-free rubber occurred slower than rubber alone and DeBDE used. Moreover these entire halogen-free flame retardant can enhance LOI value of rubbers to be more than oxygen content in atmosphere (LOI value estimated to 21) and slightly more than rubber containing DeBDE. The corresponding of flammability tests can be concluded that all of these halogen-free flame retardant systems can improve NR and SBR flame resistance and be successful in replacement for halogenated flame retardant.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ ข้าพเจ้าต้องขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรสา ภัทรไพบูรณ์ชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์เป็นอย่างสูง ที่กรุณาแนะนำแนวทางในการทำวิจัยและคอยให้คำปรึกษาที่ดีตลอดมา จนกระทั่งวิทยานิพนธ์มีความถูกต้องและเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.อมร เพชรสม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อเครื่องมือในการวิเคราะห์ค่าซีดจำกัดดัชนีออกซิเจน และขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิตยา รัตนโสม ที่กรุณาเป็นประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิราภรณ์ ไชยบัญญัติษฐ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เจริญยุทธ เดชวายุกุล ที่รับเป็นกรรมการสอบและตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้ถูกต้องและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ที่สนับสนุนทุนโครงการทุนวิจัยมหาบัณฑิต สกว. (TRF-MAG) สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สัญญาเลขที่ MRG495S061 และบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับทุนอุดหนุนการทำวิจัยเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ พี่ชาย และคุณพี่ตรีย์ แวะหะมะ ที่ให้กำลังใจทรัพย์สนับสนุนการศึกษา เป็นกำลังใจที่สำคัญที่สุด และคอยเป็นที่ปรึกษาปัญหาต่างๆ ตลอดมา และขอขอบคุณเพื่อนๆ และน้องๆ ตลอดจนเจ้าหน้าที่สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ทุกคนที่คอยเอื้อเฟื้อช่วยเหลือและเป็นกำลังใจที่ดี และขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่ได้ให้วิชาความรู้ตั้งแต่เริ่มเรียนจนถึงปัจจุบันนี้

สมใจ ไชยเทศ

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(6)
รายการตาราง	(10)
รายการรูป	(13)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(18)
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 บทนำตั้งเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ยางธรรมชาติ	5
2.2 ยาง SBR	8
2.3 ยาง CR	10
2.4 กระบวนการเผาไหม้	11
2.5 ประเภทของสารลดการติดไฟ	14
2.5.1 สารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน	14
2.5.2 สารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจน	19
2.6 วิธีการทดสอบความสามารถในการติดไฟ (flammability test)	26
2.6.1 การวัดอัตราการเผาไหม้ ขอบเขต และเวลาของการเผาไหม้หรือ การวัดความสามารถในการติดไฟตามแนวนอน	26
2.6.2 ความสามารถในการติดไฟตามแนวตั้ง	28
2.6.3 ดัชนีออกซิเจนหรือการทดสอบแบบเทียนไข	30
2.6.4 การวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตตริก	31
2.7 การตรวจสอบเอกสาร	32
3. วิธีการวิจัย	44
3.1 สารเคมี	44
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย	46
3.3 วิธีดำเนินการทดลอง	48
	(6)

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.1 การเตรียมยางคอมเพานด์	48
3.3.2 การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการหน่วงการติดไฟ	49
3.3.2.1 อิทธิพลของสารลดการติดไฟต่อความสามารถในการติดไฟ ของยางคลอโรพรีน	49
3.3.2.2 ชนิดและปริมาณของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนต่อ ความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติ	50
3.3.2.3 ชนิดและปริมาณของสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจน ต่อความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติ	50
3.3.2.4 สารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากฮาโลเจนในการเปรียบเทียบ ความสามารถในการติดไฟของยาง SBR	50
3.3.3 การทดสอบความสามารถในการติดไฟ	50
3.3.3.1 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอน	50
3.3.3.2 ความสามารถในการติดไฟตามแนวตั้ง	51
3.3.3.3 การวิเคราะห์ห่อหุ้มการสลายตัวด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตตริก	51
3.3.3.4 การวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน	52
3.3.4 การทดสอบสมบัติเชิงกล	53
3.3.4.1 การทดสอบความทนต่อแรงดึง	53
3.3.4.2 การทดสอบการฉีกขาด	55
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	56
4.1 ผลของสารลดการติดไฟต่อความสามารถในการติดไฟของยางคลอโรพรีน	56
4.2 ผลของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนต่อความสามารถในการติดไฟของ ยางธรรมชาติ	57
4.2.1 ผลของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนร่วมกับ Sb_2O_3	57
4.2.2 ผลของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 3:1	61
4.3 ผลของสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนต่อความสามารถในการติดไฟ ของยางธรรมชาติ	66
4.3.1 ผลของการใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง	66
4.3.2 ผลของการใช้ zeolite เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง	70
4.3.3 ผลของการใช้ borax decahydrate เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง	76

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3.4 ผลของการใช้ ZHS เป็นสารลดการติดไฟ	80
4.3.4.1 การใช้ ZHS เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง	80
4.3.4.2 การใช้ ZHS เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ATH	82
4.3.5 ผลของการใช้ ZB เป็นสารลดการติดไฟ	91
4.3.5.1 การใช้ ZB เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง	91
4.3.5.2 การใช้ ZB เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ATH	93
4.3.6 ผลของการใช้ APP เป็นสารลดการติดไฟ	100
4.3.6.1 ผลของการใช้ APP เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง	100
4.3.6.2 การใช้ APP ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟ	102
4.4 การเปรียบเทียบผลของสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติ	110
4.4.1 ความสามารถในการติดไฟ	110
4.4.1.1 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนและแนวตั้ง	110
4.4.1.2 การวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวด้วยเครื่องเทอร์โม กราวิเมตตริก	113
4.4.1.3 การวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน	115
4.4.2 ลักษณะการวัลคาไนซ์	117
4.4.3 สมบัติเชิงกล	117
4.5 การเปรียบเทียบผลของสารลดการติดไฟในยาง SBR	119
4.5.1 ความสามารถในการติดไฟ	120
4.5.1.1 การเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวนอนและแนวตั้ง	120
4.5.1.2 การวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวด้วยเครื่องเทอร์โม กราวิเมตตริก	122
4.5.1.3 การวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน	126
4.5.2 สมบัติเชิงกล	127
5. สรุปผลการทดลอง	130
5.1 สรุปผลการทดลอง	130
5.1.1 ผลของสารลดการติดไฟต่อความสามารถในการติดไฟของ ยางคลอโรพรีน	130

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5.1.2 ผลของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนต่อความสามารถในการติดไฟ ของยางธรรมชาติ	130
5.1.3 ผลของสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนต่อความสามารถ ในการติดไฟของยางธรรมชาติ	130
5.1.4 ผลของสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนต่อความสามารถ ในการติดไฟของยาง	130
5.1.5 สมบัติเชิงกล	131
5.2 ข้อเสนอแนะ	131
เอกสารอ้างอิง	132
ภาคผนวก	140
ก การเตรียมยางธรรมชาติที่มี borax decahydrate เป็นสารลดการติดไฟ	141
ข เอกสารการตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน	143
ประวัติผู้เขียน	162

รายการตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 การจัดแบ่งกลุ่มประสิทธิภาพการหน่วงการติดไฟตามแนวตั้ง	29
3.1 สูตรยางธรรมชาติหน่วงการติดไฟ	48
3.2 สูตรยาง SBR หน่วงการติดไฟ	49
3.3 สูตรยาง CR	49
4.1 ผลของสารลดการติดไฟต่อความสามารถในการติดไฟของยางคลอโรพรีน	56
4.2 ชนิดและปริมาณของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนที่เป็นองค์ประกอบในสูตรยางคอมพอนันต์	58
4.3 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางคอมพอนันต์ที่มีสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน	59
4.4 ปริมาณของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 3:1	62
4.5 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางคอมพอนันต์ที่มีสารฮาโลเจนร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 3:1 ในปริมาณต่างๆ	63
4.6 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางธรรมชาติที่มี ATH เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ	69
4.7 ความสามารถในการติดไฟตามแนวตั้งของยางธรรมชาติที่มี ATH ปริมาณต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง	70
4.8 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางธรรมชาติที่มี zeolite เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ	72
4.9 ความสามารถในการติดไฟตามแนวตั้งของยางธรรมชาติที่มี zeolite เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังปริมาณต่างๆ	73
4.10 เปรียบเทียบความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของ ATH และ zeolite ในปริมาณที่เท่ากันเมื่อใช้เป็นสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติ	74
4.11 ผลของ stabilizer ต่อ pH และความสามารถในการจับตัวของน้ำยางที่มี borax decahydrate เป็นสารลดการติดไฟ	76
4.12 ความสามารถในการเผาไหม้ตามแนวนอนของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดและปริมาณต่างๆ	77
4.13 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางคอมพอนันต์ที่มี ZHS เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ	81

รายการตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
4.14 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางคอมเพาเนนต์ที่มี ZHS ปริมาณต่างๆ ร่วมกับ ATH 50 phr เป็นสารลดการติดไฟ	82
4.15 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางคอมเพาเนนต์ที่มี ZHS ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนน้ำหนักต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟ	83
4.16 ความสามารถในการติดไฟตามแนวตั้งของยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนน้ำหนักต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติ	85
4.17 ช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวของยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR	86
4.18 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเริ่มต้นและปริมาณแถ้าที่เหลือ ณ อุณหภูมิ 800°C ของยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR	89
4.19 ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจนของยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR	90
4.20 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางธรรมชาติที่มี ZB เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ	91
4.21 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางคอมเพาเนนต์ที่มี ZB ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟที่อัตราส่วนน้ำหนักต่างๆ	93
4.22 ความสามารถในการติดไฟตามแนวตั้งของยางธรรมชาติที่มี ZB ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนน้ำหนักต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟ	95
4.23 ช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวของยางธรรมชาติที่มี ZB ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR	96
4.24 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเริ่มต้นและปริมาณแถ้าที่เหลือ ณ อุณหภูมิ 800°C ของยางธรรมชาติที่มี ZB ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR	98
4.25 ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจนของยางธรรมชาติที่มี ZB ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR	99
4.26 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางธรรมชาติที่มี APP เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ	101

รายการตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
4.27 ความสามารถในการเผาไหม้ของยางคอมปอนด์ที่มี APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนน้ำหนักต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟ	104
4.28 ความสามารถในการติดไฟตามแนวตั้งของยางธรรมชาติที่มี APP ร่วมกับATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติ	105
4.29 ช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวของยางธรรมชาติที่มี APP ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR	106
4.30 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเริ่มต้นและปริมาณแถ้าที่เหลือ ณ อุณหภูมิ 800°C ของยางธรรมชาติที่มี APP ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR	107
4.31 ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจนของยางธรรมชาติที่มี APP ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR	108
4.32 ความสามารถในการต้านทานการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	112
4.33 ช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟในระบบ ต่างๆ เปรียบเทียบกับยาง CR	114
4.34 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเริ่มต้นและปริมาณแถ้าที่เหลือ ณ อุณหภูมิ 800°C ของยางธรรมชาติหน่วงการติดไฟเปรียบเทียบกับยาง CR	114
4.35 ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจนของยางธรรมชาติในระบบที่มีสารลดการติดไฟต่างๆ เปรียบเทียบกับยางCR	116
4.36 ความสามารถในการต้านทานการติดไฟของยาง SBR ที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	120
4.37 ช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวของยาง SBR ที่มีสารลดการติดไฟในระบบต่างๆ เปรียบเทียบกับยาง CR	123
4.38 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเริ่มต้นที่อุณหภูมิต่างๆ และปริมาณแถ้าที่เหลือ ณ อุณหภูมิ 800°C ของยางธรรมชาติและยาง SBR หน่วงการติดไฟ	125
4.40 ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจนของยางธรรมชาติและยาง SBR ในระบบที่มีสารลดการติดไฟต่างๆ เปรียบเทียบกับยาง CR	127
ก.1 ชนิดและปริมาณของสารเคมีที่ใช้ในการผสมยางคอมปอนด์	142

รายการรูป

รูป	หน้า
2.1 สูตรโครงสร้างยางธรรมชาติ	5
2.2 สูตรโครงสร้างยาง SBR	9
2.3 สูตรโครงสร้างยาง CR	10
2.4 กระบวนการเผาไหม้	12
2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและอุณหภูมิในการเผาไหม้	13
2.6 สูตรโครงสร้างของสารลดการติดไฟที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบ	15
2.7 สูตรโครงสร้างของสารลดการติดไฟที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ	17
2.8 สูตรโครงสร้างของ ATH	19
2.9 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ APP	20
2.10 โครงสร้างทางเคมีของ APP ผลึกรูปแบบที่ 1	21
2.11 โครงสร้างทางเคมีของ APP ผลึกรูปแบบที่ 2	21
2.12 กลไกการหน่วงการติดไฟของ APP	22
2.13 กลไกการสลายตัวของ APP เมื่อไม่มีและมีตัวเสริมประสิทธิภาพ แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์	23
2.14 สูตรโครงสร้างของ borax decahydrate	26
2.15 การทดสอบการเผาไหม้ตามแนวนอน	27
2.16 การทดสอบการเผาไหม้ตามแนวนอน	29
2.17 การทดสอบดัชนีออกซิเจน	31
2.18 สูตรโครงสร้างของ cyclic phosphoric ester	43
3.1 การทำเครื่องหมายที่ตำแหน่ง 25 mm และ 100 mm จากปลายด้านหนึ่ง ของชิ้นทดสอบ	51
3.2 ลักษณะการยึดชิ้นทดสอบตามแนวตั้ง	52
3.3 การวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน	52
3.4 ชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ (Die C) สำหรับทดสอบความทนต่อแรงดึง	53
3.5 ชิ้นทดสอบแบบมุมสำหรับการทดสอบการฉีกขาด	55
4.1 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนหลัง ทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน	58
4.2 เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่มี DeBDE ร่วมกับ Sb_2O_3 เป็น สารลดการติดไฟที่อัตราส่วนต่างๆ	60

รายการรูป (ต่อ)

รูป	หน้า
4.3 ขอบเขตการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่มี DeBDE ร่วมกับ Sb_2O_3 เป็นสารลดการติดไฟที่อัตราส่วนต่างๆ	61
4.4 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟ chlorinated paraffin ร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 3:1 ปริมาณต่างๆ (phr:phr) หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน	62
4.5 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี DeBDE ร่วมกับ Sb_2O_3 เป็นสารลดการติดไฟที่อัตราส่วน 3:1 ปริมาณต่างๆ (phr:phr) หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน	63
4.6 เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางคอมพอนัดที่มีสารฮาโลเจนร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 3:1 ในปริมาณต่างๆ	64
4.7 ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางคอมพอนัดที่มีสารฮาโลเจนร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 3:1 ในปริมาณต่างๆ	65
4.8 เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางที่มี DeBDE เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 3:1 ในปริมาณต่างๆ	65
4.9 ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางที่มี DeBDE เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 3:1 ในปริมาณต่างๆ	66
4.10 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี ATH เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน	67
4.11 เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางคอมพอนัดที่มี ATH เป็นสารลดการติดไฟที่ปริมาณต่างๆ	68
4.12 ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางคอมพอนัดที่มี ATH เป็นสารลดการติดไฟที่ปริมาณต่างๆ	68
4.13 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี zeolite เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน	71
4.14 อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่มี zeolite เป็นสารลดการติดไฟ	71
4.15 อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางคอมพอนัดที่มี zeolite เพียงลำพังปริมาณต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับ ATH	73
4.16 เทอร์โมแกรม (thermogram) การสลายตัวด้วยความร้อนของ zeolite	75
4.17 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของ zeolite	75

รายการรูป (ต่อ)

รูป	หน้า
4.18 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน	77
4.19 เทอร์โมแกรมการสลายตัวด้วยความร้อนของ borax decahydrate	79
4.20 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของ borax decahydrate	79
4.21 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี ZHS เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง ที่ปริมาณต่างๆ หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน	80
4.22 อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางคอมพอนด์ที่มี ZHS เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง ที่ปริมาณต่างๆ	81
4.23 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟ ZHS ปริมาณต่างๆ ร่วมกับ ATH 50 phr หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน	83
4.24 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH อัตราส่วนโดยน้ำหนัก ต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟหลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน	84
4.25 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	87
4.26 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยาง CR ที่ปราศจากสารลด การติดไฟ	87
4.27 เทอร์โมแกรมการสลายตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	88
4.28 ลักษณะการติดไฟของยางที่มี ZB เป็นสารลดการติดไฟหลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ ตามแนวนอน	92
4.29 อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่มี ZB เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง ที่ปริมาณต่างๆ	92
4.30 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟของ ZB ร่วมกับ ATH หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน	94
4.31 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยางธรรมชาติที่มี ZB ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	96
4.32 เทอร์โมแกรมการสลายตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติที่มี ZB ร่วมกับ ATH เป็น สารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	97

รายการรูป (ต่อ)

รูป	หน้า
4.33 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี APP เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง ที่ปริมาณต่างๆ หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน	101
4.34 อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่มี APP เพียงลำพังเป็นสารลดการติดไฟ ที่ปริมาณต่างๆ	102
4.35 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟของ APP ร่วมกับ ATH หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน	103
4.36 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยางธรรมชาติที่มี APP ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	106
4.37 เทอร์โมแกรมการสลายตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติที่มี APP ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	107
4.38 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน	110
4.39 เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่ปราศจากฮาโลเจนในระบบต่างๆ เปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนและยาง CR	111
4.40 ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่ปราศจากฮาโลเจนในระบบต่างๆ เปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนและยาง CR	112
4.41 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากฮาโลเจนต่างๆ เปรียบเทียบกับ DeBDE	113
4.42 เทอร์โมแกรมการสลายตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟต่างๆ	115
4.43 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติ ที่ 150°C	117
4.44 โมดูลัสที่ 100% ของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	118
4.45 ความทนต่อแรงดึงของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	118
4.46 เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	119
4.47 ความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	119
4.48 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน	121
4.49 เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติ และยาง SBR ในระบบสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน	121

รายการรูป (ต่อ)

รูป	หน้า
4.50 ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติ และยาง SBR ในระบบสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน	122
4.51 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยาง SBR ที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	123
4.52 เทอร์โมแกรมการสลายตัวด้วยความร้อนของยาง SBR ที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟต่างๆ	124
4.53 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยางธรรมชาติและยาง SBR ที่ปราศจากสารลดการติดไฟ	125
4.54 เทอร์โมแกรมการสลายตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติและยาง SBR ที่ปราศจากสารลดการติดไฟ	126
4.55 โมดูลัสที่ 100% ของยาง SBR ที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	128
4.56 ความทนต่อแรงดึงของยาง SBR ที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	128
4.57 เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดของยาง SBR ที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	129
4.58 ความต้านทานต่อการฉีกขาดของยาง SBR ที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ	129

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

ตัวย่อ	ตัวย่อ	ชื่อภาษาอังกฤษ	ชื่อภาษาไทย
AEB		average extent of burning	ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ย
APP		ammonium polyphosphate	แอมโมเนียมพอลิฟอสเฟต
ATB		average time of burning	เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ย
ATH		alumina trihydrate	อะลูมินาไตรไฮเดรต
CBS		N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide	ไซโคลเฮกซิลเบนโซไทอะโซลซัลฟีนามิด
CR		chloroprene rubber	ยางคลอโรพรีน
DeBDE		decabromodipenyl ether	เดคะโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
ETU		ethylene thiourea	เอทิลีนไทโอยูเรีย
HB-test		horizontal burning test	ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอน
MBT		2-mercaptobenzothiazole	เมอร์แคปโตเบนโซไทอะโซล
MDR		moving die rheometer	เครื่องทดสอบเวลาการวัลคาไนซ์ของยาง
MgO		magnesium oxide	แมกนีเซียมออกไซด์
LOI		limiting oxygen index	ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน
6PPD		N-phenyl-N'-1,3-dimethylbutyl-p-phenylenediamine	ไคเมทิลบิวทิลฟีนิลพาราฟีนิลีนไดเอมีน
SBR		styrene-butadiene rubber	ยางสไตรีนบิวตาไดเอิน
TGA		thermogravimetric analyzer	เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก
TMTD		tetramethylthiuram disulfide	เตตระเมทิลไทูรัมไดซัลไฟด์
VB-test		vertical burning test	ความสามารถในการติดไฟตามแนวตั้ง
Vulcanox MB		mercaptobenzimidazole	เมอร์แคปโตเบนซิมิดาโซล
ZB		zinc borate	ซิงค์บอเรท
ZnO		zinc oxide	ซิงค์ออกไซด์
ZHS		zinc hydroxystannate	ซิงค์ไฮดรอกซีสแตนเนท

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ (ต่อ)

สัญลักษณ์

สัญลักษณ์	ชื่อภาษาอังกฤษ	ชื่อภาษาไทย
$^{\circ}\text{C}$	degree celsius	องศาเซลเซียส
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	degree celsius per minute	องศาเซลเซียสต่อนาที
cm	centimeter	เซนติเมตร
cm/min	centimeter per minute	เซนติเมตรต่อนาที
g/cm^3	gram per centimeter cubic	กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
kg/cm^2	kilogram per centimeter square	กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
ml/min	milliliter per minute	มิลลิลิตรต่อนาที
mm	millimeter	มิลลิเมตร
mm^2	millimeter square	ตารางมิลลิเมตร
mm/min	millimeter per minute	มิลลิเมตรต่อนาที
mm/sec	millimeter per second	มิลลิเมตรต่อวินาที
MPa	Mega Pascal	เมกะพาสคาล
N/mm	newton per millimeter	นิวตันต่อมิลลิเมตร
N/mm^2	newton per millimeter square	นิวตันต่อตารางมิลลิเมตร
N/m^2	newton per meter square	นิวตันต่อตารางเมตร
phr	part per hundred rubber	ส่วนในร้อยส่วนของยาง
rpm	round per minute	รอบต่อนาที

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

วัสดุประเภทพอลิเมอร์ส่วนมากสามารถติดไฟได้ เนื่องจากมีปริมาณของคาร์บอนและไฮโดรเจนสูง เมื่อมีแหล่งกำเนิดออกซิเจน (oxygen, O₂) และความร้อนที่เหมาะสม จึงสามารถเกิดการเผาไหม้ได้ (สมศักดิ์, 2547) เปลวไฟก่อให้เกิดก๊าซที่เป็นมลพิษและมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม โดยก๊าซที่มีความเข้มข้นจำเพาะในระดับที่จัดเป็นก๊าซพิษ ได้แก่ ไฮโดรเจนไซยาไนด์ (HCN) ไนโตรเจนออกไซด์ (NO, NO₂ และ NO₃) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) ไฮโดรเจนฟลูออไรด์ (HF) และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) (Itoh et al., 1988) จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้สารลดการติดไฟ (flame retardants) เพื่อลดความสามารถในการเผาไหม้และการเกิดควัน (smoke) หรือไอพิษ (toxic fume) โดยสารลดการติดไฟจะไม่สามารถหยุดยั้งการติดไฟได้โดยสิ้นเชิง แต่จะทำให้พอลิเมอร์มีความสามารถในการต่อต้านการจุดติดไฟ (ignition resistance) หรือถ้าเกิดการติดไฟจะช่วยลดการแผ่ขยายของเปลวไฟ

ยางสังเคราะห์บางชนิด เช่น ยางคลอโรพรีน (CR) ยางคลอโรซัลโฟเนตพอลิเอธิลีน (CSM) และยางฟลูออโรคาร์บอน (FKM) มีสมบัติที่ไม่ติดไฟ เนื่องจากยางเหล่านี้เมื่อถูกเปลวไฟสามารถปลดปล่อยก๊าซที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (เช่น HCl หรือ HF) ออกมาซึ่งก๊าซเหล่านี้จะไปไล่ที่ O₂ ที่อยู่บริเวณเปลวไฟ จึงทำให้เปลวไฟสามารถดับได้เอง แต่ยางสังเคราะห์เหล่านี้มักมีราคาแพง และมีการใช้งานเฉพาะทาง สำหรับยางชนิดอื่นที่ติดไฟได้ เช่น ยางธรรมชาติ (NR), ยางสไตรีนบิวตาไดอีน (SBR), ยางบิวตาไดอีน (BR) และยางเอทิลีนโพรพิลีน (EPDM) มีการใช้งานในอุตสาหกรรมกันอย่างทั่วไปและมีสมบัติเด่นที่น่าสนใจ โดยเฉพาะอย่างยิ่งยางธรรมชาติ จัดเป็นยางที่มีราคาถูกและมีสมบัติเด่นอันหลากหลาย เช่น ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) ความทนทานต่อการฉีกขาด (tear strength) ความเหนียวติดกัน (tack) ความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) ความเป็นฉนวนไฟฟ้า (insulation) และการกระด้างกระดอน (rebound resilience) เป็นต้น จึงเหมาะสมอย่างยิ่งในการที่จะนำยางธรรมชาติมาทำการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์เพื่อการใช้งานตามวัตถุประสงค์ที่ต้องการสมบัติเด่นดังกล่าว กอปรกับในปัจจุบันความต้องการผลิตภัณฑ์ยางได้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยเฉพาะผลิตภัณฑ์ยางที่ไม่ติดไฟที่ใช้ภายในบ้าน เช่น แผ่นยางรองพรม แผ่นยางปูหลังคา และยางหุ้มสายเคเบิล เป็นต้น แต่เนื่องจากยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์บางชนิดที่มีการใช้งานกันอย่างแพร่หลาย

เช่น ยาง SBR มีความต้านทานต่อเปลวไฟต่ำ ดังนั้น การเติมสารลดการติดไฟจึงเป็นสิ่งจำเป็น โดยสารลดการติดไฟที่นิยมใช้แบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม (พงษ์ธร, 2548) หลักๆ ได้แก่

1. สารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน (halogenated flame retardant)
2. สารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจน (halogen-free flame retardant)

สารลดการติดไฟกลุ่มที่มีสารฮาโลเจน เช่น คลอรีเนตเตดพาราฟิน (chlorinated paraffin) หรือพอลิคคลอรีเนตเตดอะลิไซคลิก (polychlorinated alicyclics) และโบรมิเนตเตดอะโรมาติก (brominated aromatics) จัดเป็นสารเติมแต่งที่มีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟที่ดี โดยเมื่อสลายตัวด้วยความร้อน (thermal decomposition) จะปลดปล่อยก๊าซ HCl หรือก๊าซ ไฮโดรเจนโบรไมด์ (HBr) ที่สามารถยับยั้งเปลวไฟโดยการย้ายอนุมูลอิสระด้วยสปีชีส์ที่ว่องไวในขั้นปฏิกิริยาการลามของเปลวไฟ (propagation reaction) โดยทั่วไปมักใช้ร่วมกับตัวเสริมประสิทธิภาพ (synergist) ได้แก่ แอนติโมนีออกไซด์ (antimony oxide, Sb_2O_3) แต่สารลดการติดไฟกลุ่มนี้จัดว่าเป็นสารเติมแต่งที่เป็นอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม เนื่องจากหากยางหรือพอลิเมอร์กันความร้อนเกิดการเผาไหม้จะก่อให้เกิดวัตถุอันตราย ได้แก่ ไนโตรซามีน หรือ ไดออกซิน จากสารลดการติดไฟที่มีองค์ประกอบของฮาโลเจน เช่น คลอรีน และโบรมีน เป็นต้น ไดออกซิน หรือพอลิคคลอรีเนตเตด ไดเบนโซ่ พาราไดออกซิน (PCDDs) เป็นผลผลิตทางเคมีที่เกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ โดยจัดเป็นสารประกอบในกลุ่มคลอรีเนตเตดอะโรมาติกที่มีออกซิเจน และคลอรีนเป็นองค์ประกอบ สถาบันวิจัยมะเร็งระหว่างชาติได้จัดให้สารไดออกซินเป็นสารก่อมะเร็งในมนุษย์ จากการศึกษาในสัตว์ทดลองพบว่า ไดออกซินก่อให้เกิดมะเร็งในอวัยวะต่างๆ ของหนู เช่น แผ่นลิ้นก้นช่องจมูก เพดานปากส่วนแข็ง ต่อมไทรอยด์ ชั้นนอกของต่อมหมวกไต ชั้นใต้ผิวหนัง และปอด อย่างไรก็ตามการศึกษากลไกการเกิดมะเร็ง พบว่า สารไดออกซินไม่ใช่สารก่อมะเร็งโดยตรง (tumor indicator) แต่เป็นสารสนับสนุนการเกิดมะเร็ง (tumor promoter) ที่มีความรุนแรงมากที่สุด สำหรับความเป็นพิษของไดออกซินมีรายงานว่า คนงานที่ได้รับสารนี้จากการกรดหรือปนเปื้อนในอุตสาหกรรม มีอาการกล้ามเนื้อลีบไม่มีกำลัง แสดงอาการโรคประสาท เช่น การสูญเสียความรับรู้บนเส้นประสาท ปลายมือ และปลายเท้า อ่อนเพลีย เป็นต้น (http://www.tei.or.th/thaigpn/pdf%20doc/TGL_14_2_01.pdf, 2549)

สำหรับสารลดการติดไฟที่มีสารประกอบฮาโลเจนที่มีองค์ประกอบของโบรมิน และคลอรีน เช่น chlorinated paraffin ซึ่งมีลักษณะเป็นสารก่อมะเร็ง โดยคลอรีนมักจะอยู่ในรูปของสารประกอบที่มีความไวไฟสูง เป็นอันตรายร้ายแรงต่อสุขภาพเมื่อสูดดมเป็นระยะเวลานาน ก่อให้เกิดการระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจ และเมื่อสัมผัสผิวหนังอาจก่อให้เกิดอันตรายจากการซึมผ่านผิวหนัง นอกจากนี้เมื่อเข้าตาทำให้เกิดการระคายเคือง และอาจก่อให้เกิดต้อในตาได้ สำหรับโบรมินมีความเป็นพิษมากเมื่อสูดดมก่อให้เกิดการระคายเคืองต่อเยื่อเมือก โรคปอดบวม โรคปอดอักเสบ และหายใจลำบาก เมื่อสัมผัสกับผิวหนังทำให้เกิดแผลไหม้ และการตายของเนื้อเยื่อ

เพื่อที่จะแก้ไขปัญหาเหล่านี้ จึงได้มีการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนทดแทน เช่น ฟอสฟอรัสแดง (red phosphorus) โลหะไฮดรอกไซด์ (metal hydroxide) เมลามีนและอนุพันธ์ของเมลามีน (melamine and melamine derivative) เป็นต้น ซึ่งสารลดการติดไฟกลุ่มนี้ บางชนิด เช่น กลุ่มโลหะไฮดรอกไซด์ ได้แก่ อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (aluminium hydroxide) และแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ (magnesium hydroxide) มีประสิทธิภาพไม่เพียงพอที่จะทำให้ยางมีความสามารถในการดับไฟได้เอง ถ้าหากต้องการประสิทธิภาพที่ดีขึ้นจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใส่โลหะไฮดรอกไซด์ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น แต่จะเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้สมบัติเชิงฟิสิกส์ (physical property) ของยางลดลงด้วย (Itoh et al, 1985)

การวิจัยครั้งนี้ จึงได้ทำการศึกษาผลของการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจน เพื่อลดปัญหาที่อาจก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์และสิ่งแวดล้อม โดยที่ยังคงประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟ และสมบัติเชิงฟิสิกส์ของยางนั้นไว้ให้ได้มากที่สุด

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาผลของการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนในยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์
2. เพื่อศึกษาสัดส่วนของสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนในการพัฒนาใช้เป็นยางทนไฟ

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาผลของการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนชนิดต่างๆ เช่น ซิงค์บอแรกซ์ แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ และอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น ในยางธรรมชาติ และยางสังเคราะห์ที่สามารถติดไฟได้ เช่น ยาง SBR

2. ศึกษาเปรียบเทียบผล

- การใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนกับสารลดการติดไฟที่มีฮาโลเจน เช่น คลอรีนเตตระฟาราฟิน โบรมีนเตตระโรมาติก (ร่วมกับตัวเสริมประสิทธิภาพ เช่น แอนติโมนีไดออกไซด์) เป็นต้น ในยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ที่สามารถติดไฟได้

- การใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนในยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ที่สามารถติดไฟได้กับยาง CR

ทำการศึกษาเปรียบเทียบ ดังนี้

- 1) ความสามารถในการเผาไหม้ เช่น

- การวัดอัตราการเผาไหม้ ขอบเขต และเวลาของการเผาไหม้ตามมาตรฐาน

ASTM D 635-81

- การวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตตริก
- การวัดขีดจำกัดดัชนีออกซิเจนตามมาตรฐาน ASTM D2863-77

เป็นต้น

2) สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ เช่น

- ความทนต่อแรงดึง ตามมาตรฐาน ASTM D 412-80
- ความต้านทานต่อการสึกหรอ ตามมาตรฐาน ASTM D 9563-97
- ความต้านทานต่อการฉีกขาด ตามมาตรฐาน ASTM D 624-81

เป็นต้น

3. วิเคราะห์และสรุปผลการทำวิจัย

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

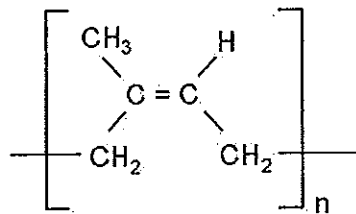
ลดปัญหาที่อาจก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์และสิ่งแวดล้อม จากสารลดการติดไฟที่ใช้ในยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ได้ โดยที่ยังคงประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟ และสมบัติเชิงฟิสิกส์ของยางนั้นไว้ให้ได้มากที่สุด

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR)

ยางธรรมชาติหรือยางพาราส่วนมากเป็นยางที่ได้มาจากต้นยางพาราสายพันธุ์ *Hevea Brasiliensis* มีชื่อทางเคมี คือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) กล่าวคือ โมเลกุลยาง 1 โมเลกุล ประกอบด้วยหน่วยของไอโซพรีน (isoprene, C_5H_8) มาต่อกันเป็นสายยาว ดังสูตรโครงสร้างทางเคมีที่แสดงในรูปที่ 2.1 โดยทั่วไปมีน้ำหนักโมเลกุล (Mn) เฉลี่ยประมาณ 200,000 ถึง 500,000 และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างมาก ยางธรรมชาติมีความหนาแน่นเท่ากับ 0.934 g/cm^3 ที่อุณหภูมิ 20°C และจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อยางถูกยืดหรือเย็นตัวลง มีดรรชนีหักเหของแสงที่ 20°C เท่ากับ $1.5215 - 1.5238$ (พรพรรณ, 2540) การที่สายโซ่ของยางธรรมชาติสามารถเคลื่อนไหวหักงอไปมาได้ง่าย ทำให้คงสภาพยืดหยุ่นได้ดี อาจจะสามารถใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิต่ำมาก โดยยางธรรมชาติมีอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) ประมาณ -72°C หมายความว่าหากนำยางธรรมชาติไปเก็บไว้ในที่ที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า -72°C สมบัติของยางธรรมชาติจะเปลี่ยนจากที่เคยยืดหยุ่นไปเป็นของแข็งเปราะเช่นเดียวกับแก้ว



cis-1,4-polyisoprene

รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างยางธรรมชาติ (พงษ์ธร, 2548)

2.1.1 รูปแบบโดยทั่วไปของยางธรรมชาติ

โดยทั่วไปยางธรรมชาติสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบใหญ่ๆ ได้แก่

2.1.1.1 น้ำยาง ได้จากการนำน้ำยางสดที่กรี๊ดได้จากต้นยางพาราไปผ่านกระบวนการปั่นเหวี่ยง (centrifugation) เพื่อลดปริมาณน้ำในน้ำยางสดจนกระทั่งได้น้ำยางที่มีปริมาณยาง

แห้งเพิ่มขึ้นจาก 30 เป็น 60 wt% เรียกน้ำยางที่ได้ว่า น้ำยางข้น (concentrated latex) นอกจากนี้ น้ำยางข้นที่ได้ยังมีการเติมสารแอมโมเนียหรือแอมโมเนียร่วมกับสารเคมีอื่นๆ เพื่อช่วยรักษาสภาพของน้ำยางข้นให้เก็บไว้ได้นาน

2.1.1.2 ยางแห้ง ได้จากการนำน้ำยางสดที่กรีดได้จากต้นยางพารามาเติมกรด เช่น กรดอะซิติก (acetic acid) กรดฟอร์มิก (formic acid) และกรดซัลฟูริก (sulfuric acid) เป็นต้น เพื่อให้อนุภาคน้ำยางจับตัวกันเป็นของแข็งแยกตัวจากน้ำ จากนั้นก็ทำการไล่ความชื้นออกจากเนื้อยางเพื่อป้องกันการติดเชือรู ซึ่งการทำให้ยางแห้งนี้อาจทำได้โดยนำไปตากแดดหรือผึ่งในอากาศร้อนเพื่อไล่ความชื้น ยางที่ได้เรียกว่า ยางแผ่นไม่รมควัน (air dried sheet, ADS) แต่หากนำไปทำการไล่ความชื้นด้วยวิธีการอบรมควันที่อุณหภูมิประมาณ 60 - 70°C เป็นเวลา 2 - 3 วัน หรืออาจนานกว่านี้ ยางที่ได้จะเรียกว่า ยางแผ่นรมควัน (ribbed smoked sheet, RSS) และสามารถแบ่งออกเป็นชั้นต่างๆ ด้วยสายตาตามปริมาณแสงสปริงหรือสิ่งปนเปื้อนในยาง ตั้งแต่ชั้นที่ 1 ซึ่งจัดว่าเป็นเกรดที่ดีที่สุด ถึงชั้นที่ 5 ซึ่งเป็นเกรดที่ต่ำที่สุด นอกจากนี้ยางแห้งอาจจัดจำหน่ายในรูปแบบของยางแท่ง (block rubber) ซึ่งเป็นยางที่จัดให้มีรูปทรงสี่เหลี่ยมขนาดประมาณ 675 x 330 mm หนาประมาณ 175 mm และน้ำหนักแต่ละแท่งเท่ากับ 33.33 kg (พรพรรณ, 2540) เตรียมได้โดยการนำยางมารีดให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องรีดเครฟ (creping machine) แล้วทำการตัดย่อยแผ่นยางให้เป็นเม็ดเล็กขนาดประมาณ 24 mm หลังจากอบให้แห้งแล้วจึงทำการอัดให้เป็นแท่ง

นอกจากยางแผ่นไม่รมควัน, ยางแผ่นรมควัน และยางแท่งแล้ว ยางเครฟก็จัดเป็นยางแห้งรูปแบบหนึ่ง โดยได้จากการนำเศษยาง เช่น ยางกันถ้วย เศษยางที่ติดบนเปลือกไม้ หรือเศษจากแผ่นรมควัน เป็นต้น ไปรีดในเครื่องรีดเครฟ พร้อมทั้งใช้น้ำทำความสะอาดเอาสิ่งสกปรกต่างๆ ออกจากยางในระหว่างการรีด จากนั้นจึงนำยางแผ่นที่ได้ไปผึ่งลมให้แห้ง

2.1.2 สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติ

โดยทั่วไป ยางธรรมชาติมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของโมเลกุลเป็นแบบอสัณฐาน (amorphous) แต่ในบางสภาวะ เช่น ที่อุณหภูมิต่ำหรือเมื่อยางถูกยืด โมเลกุลของยางบางส่วนสามารถจัดเรียงตัวได้ค่อนข้างเป็นระเบียบ ยางจึงสามารถเกิดผลึกได้ (crystallize) โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัวหรือที่เรียกว่า strain-induced crystallization เกิดขึ้นเมื่อยางถูกยืดจนมีความยาวมากกว่าความยาวตั้งต้นประมาณ 2 - 3 เท่า การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัวนี้ทำให้ยางมีสมบัติทางกายภาพเปลี่ยนแปลงไปอย่างชัดเจน คือ ยางจะเปลี่ยนจากสภาพโปร่งแสง (transparent) ไปเป็นทึบแสง (opaque) ซึ่งการเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัวยังคงทำให้ยางคงรูปมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น นั่นคือ ยางจะมีความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อ

การฉีกขาด และความต้านทานต่อการขัดถูสูงขึ้น เป็นต้น นอกจากนี้ ยางธรรมชาติยังมีสมบัติอื่น ดังต่อไปนี้

2.1.2.1 ความยืดหยุ่น (elasticity) สมบัติความยืดหยุ่นเป็นลักษณะเด่นอีกประการหนึ่งของยางธรรมชาติ คือ ยางธรรมชาติที่คงรูปแล้วจะมีความยืดหยุ่นสูง เมื่อแรงภายนอกที่มากระทำกับยางหมดไป ยางจะกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิม หรือใกล้เคียงขนาดเดิมได้อย่างรวดเร็ว

2.1.2.2 ความเหนียวติดกัน (tack) ยางธรรมชาติในสภาพที่ยังไม่คงรูป มีสมบัติเยี่ยมในด้านความเหนียวติดกัน ซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบชิ้นส่วนต่างๆ เข้าด้วยกัน เช่น ยางล้อรถยนต์ เป็นต้น

2.1.2.3 ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีความเป็นระเบียบสูงจึงทำให้ยางธรรมชาติสามารถดกผลึกได้ง่ายเมื่อถูกดึงยึด ซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นจะช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับยาง โดยปกติยางธรรมชาติมีความทนต่อแรงดึงประมาณ 20 MPa หรือมากกว่า และเมื่อมีการเติมสารตัวเติมเสริมแรง (reinforcing filler) เข้าช่วยอาจมีค่าความทนต่อแรงดึงสูงถึง 30 MPa (Hofmann, 1989) ซึ่งสมบัตินี้ ทำให้ยางธรรมชาติมีความเหมาะสมในการทำผลิตภัณฑ์ที่มีความบาง นิ่ม และแข็งแรงได้ เช่น การทำถุง-มือผ่าตัด ลูกโป่ง ถุงยางอนามัย สายยางยืด และยางรัด เป็นต้น

2.1.2.4 ความทนทานต่อการฉีกขาด (tear strength) เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถดกผลึกได้เมื่อถูกยึด ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงมีความทนทานต่อการฉีกขาดสูงมากทั้งที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิสูง การเติมสารตัวเติมเสริมแรงลงไปก็จะช่วยทำให้ค่าความทนทานต่อการฉีกขาดของยางสูงขึ้น

2.1.2.5 สมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties) ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงพลวัตที่ดี ยางมีการสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนต่ำในระหว่างการใช้งาน นอกจากนี้ ยางธรรมชาติยังมีความต้านทานต่อการล้าตัว (fatigue resistance) ที่สูงมากอีกด้วย

2.1.2.6 ความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) ยางธรรมชาติมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูสูง แต่ยังคงต่ำกว่ายาง SBR เล็กน้อย อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบกับยางสังเคราะห์ชนิดอื่นๆ พบว่า ยางธรรมชาติมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูอยู่ในกลุ่มที่สูงมาก

2.1.2.7 ความเป็นฉนวนไฟฟ้า (insulation) ยางธรรมชาติมีความเป็นฉนวนไฟฟ้าสูง โดยมีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (specific resistivity) สูงถึง 10^{15} หรือ 10^{16} ohm cm

2.1.2.8 การหักงอที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature flexibility) ยางธรรมชาติยังคงรักษาสมบัติความยืดหยุ่นหรือความสามารถในการหักงอได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำมากๆ ซึ่งมีสมบัติดีกว่ายางเพียง 2 ชนิดเท่านั้น คือ ยางบิวตาไดอีน (BR) และยางซิลิโคน (Q)

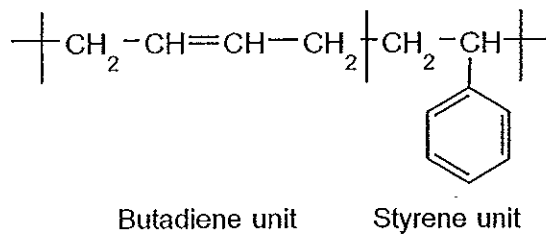
ถึงแม้ว่ายางธรรมชาติจะจัดเป็นยางที่มีสมบัติเด่นอันหลากหลาย สามารถนำไปใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ได้อย่างมากมายเนื่องจากยางธรรมชาติมีทั้งสมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตที่ดี

อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติก็มีข้อด้อยหลัก คือ ไม่ทนต่อความร้อน สภาพอากาศ น้ำมันและสารเคมีอื่นๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติด้านการทนต่อความร้อนหรือสมบัติด้านการทนต่อเปลวไฟ เนื่องจากยางมีปริมาณของคาร์บอนและไฮโดรเจนสูง เมื่อมีแหล่งกำเนิดออกซิเจน (oxygen, O₂) และความร้อนที่เหมาะสมจึงเกิดการเผาไหม้ได้ (สมศักดิ์, 2547) ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงถูกจัดเป็นยางที่สามารถติดไฟได้ (combustible rubber) คือ สามารถลุกติดไฟได้แม้อยู่ในสภาวะบรรยากาศปกติ ซึ่งมีปริมาณออกซิเจนเท่ากับ 20.95%

การเติมสารลดการติดไฟ (flame retardants, FR) ลงไปมีส่วนช่วยในการเพิ่มความสามารถในการต้านทานการติดไฟของยางธรรมชาติให้สูงขึ้น กล่าวคือ ยางธรรมชาติจะจุดติดไฟได้ยากขึ้นเมื่ออยู่ในสภาวะบรรยากาศปกติ หรือเมื่อยางจุดติดไฟแล้วสามารถดับไฟได้เองในเวลาต่อมา นอกจากการลดความสามารถในการเผาไหม้แล้วสารลดการติดไฟบางชนิดยังมีส่วนช่วยในการลดการเกิดควัน (smoke) และไอพิษ (toxic fume) ได้ด้วย ถึงแม้ว่าจะไม่สามารถหยุดยั้งการติดไฟได้โดยสิ้นเชิง แต่สารลดการติดไฟมีผลทำให้ยางมีความสามารถในการต้านทานการจุดติดไฟ (ignition resistance) สูงขึ้นหรือถ้าเกิดการติดไฟจะช่วยลดการแผ่ขยายของเปลวไฟ หากทำการปรับปรุงสมบัติด้อยข้อนี้ของยางได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งยางธรรมชาติก็เหมาะสมอย่างยิ่งที่จะนำมายำทำการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์เพื่อการใช้งานตามวัตถุประสงค์ที่ต้องการสมบัติเด่นด้านการทนต่อเปลวไฟ เช่น แผ่นยางรองพรม แผ่นยางปูหลังคา และยางหุ้มสายเคเบิล เป็นต้น

2.2 ยางสไตรีนบิวตาไดอีน (styrene-butadiene rubber, SBR)

ยาง SBR เป็นยางสังเคราะห์ที่สำคัญและใช้กันแพร่หลายในโรงงานอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นยางสังเคราะห์อ่อนนุ่มประสงค์ มีราคาไม่แพง และมีราคาค่อนข้างคงที่ ประกอบด้วยโมโนเมอร์ของสไตรีน (styrene monomer) และโมโนเมอร์ของบิวตาไดอีน (butadiene monomer) โดยปริมาณของสไตรีน อยู่ในช่วง 23-40% โมโนเมอร์ทั้งสองชนิดมีการจัดเรียงตัวแบบไม่มีแบบแผน (random copolymer) นอกจากนี้การจัดเรียงตัวของสายโมเลกุลของยาง SBR ก็ไม่เป็นระเบียบทำให้ไม่สามารถเกิดการตกผลึก (crystalline) ได้เมื่อถูกยืด ยางจึงมีค่าความทนต่อแรงดึงต่ำเวลาใช้งานจำเป็นต้องเติมสารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วย (พงษ์ธร, 2548) ยาง SBR ที่ใช้กันโดยทั่วไปในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ผลิตจากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันในรูปของอิมัลชัน (emulsion polymerization) และยางที่ได้จะใช้ชื่อย่อว่า E-SBR แต่บางกรณียาง SBR อาจผลิตได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันในรูปของสารละลาย (solution polymerization) ได้เช่นกันและเรียกยางที่ได้ว่า L-SBR



รูปที่ 2.2 สูตรโครงสร้างของยาง SBR

ยาง E-SBR ยังแบ่งย่อยได้อีกเป็น 2 กลุ่มตามอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ ได้แก่ ยาง E-SBR แบบเย็น (cold rubber) ซึ่งใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ประมาณ 5°C และยาง E-SBR แบบร้อน (hot rubber) ซึ่งใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ประมาณ 50°C หรือสูงกว่านี้ ยาง E-SBR ในเชิงการค้าส่วนใหญ่จะเป็นยางแบบเย็น ได้แก่ เกรด 1500 และ 1502 มีค่าความหนืดมูนนี้ ML1+4@100°C อยู่ในช่วง 47 – 57 (<http://www.bste.co.th/bste/business.htm>, 2008)

ยาง SBR เป็นยางประเภทใช้งานได้ทั่วไปเช่นเดียวกับยางธรรมชาติ เพราะสามารถใช้ผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้อย่างกว้างขวาง เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติแล้วยาง SBR มีคุณภาพสม่ำเสมอกว่า การนำไปใช้งานและสมบัติของยางคงรูปจึงสม่ำเสมอ ตลอดจนมีสิ่งเจือปนน้อยกว่า และที่สำคัญคือไม่ต้องบดยางให้หยาบ (mastication) ก่อนการผสมสารเคมีในระหว่างกระบวนการผลิต เพราะยางชนิดนี้ถูกสังเคราะห์มาให้มีน้ำหนักโมเลกุลที่ไม่สูงมากนักยางจึงมีความหนืดเหมาะสมที่ทำให้สารเคมีกระจายตัวได้อย่างดีและยางก็ไหลได้ง่ายในระหว่างการขึ้นรูปแบบต่างๆ ทำให้ยาง SBR มีข้อดีเหนือกว่ายางธรรมชาติที่มีกระบวนการผลิตง่ายกว่าประหยัดทั้งกำลังงานและเวลา ตลอดจนถึงต้นทุนการผลิต

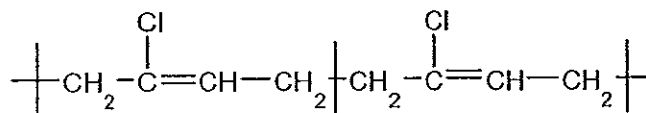
อย่างไรก็ตามเนื่องจากยาง SBR มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล ดังนั้นจึงเสื่อมสภาพเร็วในสภาวะที่มีออกซิเจน (O₂) โอโซน (O₃) หรือแสงแดดเช่นเดียวกับยางธรรมชาติ แต่ความยืดหยุ่น (elasticity) ของยาง SBR จะต่ำกว่า ในขณะที่ความทนทานต่อน้ำมันใกล้เคียงกัน ยาง SBR ที่เสริมแรงด้วยสารเสริมแรง เช่น เขม่าดำ จะมีความทนต่อการขีดสีได้ดีกว่ายางธรรมชาติ แต่จะมีความทนต่อการฉีกขาดต่ำกว่า ยาง SBR ถูกนำไปใช้ในการผลิตสายพาน พื้นรองเท้า ฉนวนหุ้มสายไฟ ท่อยาง ผลิตภัณฑ์ยางทางการแพทย์ ภาชนะหีบห่ออาหาร และที่สำคัญคือยางชนิดนี้ส่วนมากจะถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตยางยานพาหนะขนาดเล็ก โดยการผสมกับยางชนิดอื่นๆ เช่น ยางบิวตาไดอิน (BR) และยางธรรมชาติ สาเหตุที่ไม่สามารถใชยางชนิดนี้เพียงชนิดเดียวในการผลิตยางยานพาหนะได้เพราะว่ายางชนิดนี้จะทำให้เกิดความร้อนสะสมสูงในระหว่างการใช้งาน เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยาง BR เช่นเดียวกับยางธรรมชาติ

ถึงแม้ว่ายาง SBR จะมีข้อได้เปรียบทางด้านสมบัติเชิงกลหลายประการ แต่มีข้อด้อยคือสามารถติดไฟได้ และหากทำการปรับปรุงสมบัติด้อยนี้ได้ ยาง SBR ก็เป็นยางอีกชนิดหนึ่ง

เหมาะสมในการนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมบัติเด่นด้านการทนต่อเปลวไฟ เช่นเดียวกับยางธรรมชาติ

2.3 ยางคลอโรพรีน (chloroprene rubber, CR) (พงษ์ธร, 2548)

ยาง CR หรือชื่อทางการค้าว่ายางนีโอพรีน (neoprene) เป็นยางที่สังเคราะห์ได้จากคลอโรพรีนโมโนเมอร์ (chloroprene monomer) โมเลกุลของยาง CR สามารถจัดเรียงตัวได้อย่างเป็นระเบียบภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ยางชนิดนี้จึงสามารถดกผลึกได้เช่นเดียวกับยางธรรมชาติ ดังนั้น ยาง CR จึงมีค่าความทนต่อแรงดึงสูง (โดยที่ไม่ใส่สารตัวเติม) นอกจากนั้นยังมีความต้านทานต่อการฉีกขาดและการขีดถูสูงด้วย



Chloroprene unit

รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้างของยาง CR

ยาง CR ที่อยู่ในรูปของแข็งแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ ประเภทใช้งานทั่วไปและประเภทใช้งานพิเศษ ประเภทใช้งานทั่วไป ได้แก่ เกรด G, W และ T และประเภทใช้งานพิเศษ ได้แก่ เกรด AC, AD, AG และ FB ซึ่งใช้สำหรับงานเฉพาะทาง เช่น ทำกาวยาง ยางใช้เคลือบ (coating) และวัสดุอุดรอยรั่ว (sealants) เป็นต้น โครงสร้างของยาง CR ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการโพลิเมอไรซ์ซึ่งมีผลโดยตรงต่อกระบวนการดกผลึกหรือความยืดหยุ่นของยาง ถ้าอุณหภูมิการโพลิเมอไรซ์สูงขึ้นไปจะได้ยางที่มีโครงสร้างที่สม่ำเสมอ น้อยลง มีโครงสร้างโมเลกุลที่ไม่ปกติ เป็นผลให้อัตราการดกผลึกของยางต่ำลง ในทางตรงกันข้ามยาง CR ที่ได้จากการโพลิเมอไรซ์ที่อุณหภูมิต่ำจะยังมีอัตราการดกผลึกสูง ซึ่งสมบัติเช่นนี้เป็นที่ต้องการในการผลิตกาวที่ต้องการความเหนียวติดกันที่ อย่างไรก็ตาม ยาง CR เกรดนี้ไม่เหมาะสำหรับการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆ เพราะยางจะแข็งตัวอย่างรวดเร็วและสูญเสียความยืดหยุ่น ดังนั้น ยาง CR ที่เหมาะสมในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ยางต่างๆ ไปจึงต้องเป็นเกรดที่ดกผลึกได้

ยาง CR มีสมบัติคล้ายยางธรรมชาติ คือมีความยึดติดกัน (tack) ที่ดี ทำให้สามารถใช้ในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบจากหลายชิ้นส่วนได้ดี นอกจากนี้ยาง CR ยังสามารถไหลเข้ามาเชื่อมกันได้ดี ไม่ก่อให้เกิดปัญหาการยึดติดของชิ้นงานในระหว่างการขึ้นรูปในเบ้าพิมพ์ เนื่องจากยาง CR เป็นยางที่มีขี้ เพราะประกอบด้วยอะตอมของคลอรีน ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางที่ไม่มีขี้ พบว่ายาง CR จะทนต่อการบวมพองในน้ำมันได้ดี (แต่ยังด้อยกว่า

ยางไนไตรล์, NBR) ยิ่งไปกว่านั้นอะตอมของคลอรีนยังทำให้ยาง CR มีสมบัติที่ดีในด้านการทนต่อเปลวไฟ นั่นคือ เปลวไฟจะดับได้เอง (self-extinguish) หลังจากที่นำแหล่งของเปลวไฟออกไป ในขณะที่ถ้าเป็นยางชนิดอื่น เช่น ยางธรรมชาติ ยาง SBR และยาง EPDM เป็นต้น การเผาไหม้ยังคงดำเนินต่อไปแม้ว่าจะนำแหล่งของเปลวไฟออกไปแล้วก็ตาม นอกจากนี้การเติมสารลดการติดไฟบางชนิดลงไป เช่น คลอรีเนตเต็ดไฮโดรคาร์บอน (chlorinated hydrocarbon) ร่วมกับ antimony trioxide หรือไฮเดรทอะลูมินา (hydrated alumina) ก็จะช่วยปรับปรุงสมบัติด้านการติดไฟของยาง CR ให้ดียิ่งขึ้น แม้ว่ายาง CR จะติดไฟยาก แต่ถ้ายางชนิดนี้ได้รับการเผาไหม้ก็จะก่อให้เกิดก๊าซพิษ เช่น HCl ที่มีฤทธิ์กัดกร่อนซึ่งเป็นอันตรายต่อผู้ที่สูดดมเข้าไปด้วยเหตุนี้ ในระยะหลังจึงได้มีการพัฒนาเอายางชนิดอื่นๆ ที่ไม่มีฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบมาใช้แทน

ยาง CR เกรดที่สามารถดกผลึกได้เล็กน้อยถึงปานกลางจะถูกนำไปใช้งานอย่างกว้างขวางในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมบัติเชิงกลที่ดี ทนต่อการติดไฟ ทนต่อน้ำมัน สภาพอากาศทั่วไปและโอโซน ซึ่งผลิตภัณฑ์ยางที่ใช้ในงานในลักษณะดังกล่าวได้แก่ ยางซีล ท่อยางเสริมแรง (hose) ยางพันลูกกลิ้ง สายพานยาง สายพานรูปตัววี (V-belt) ยางกันกระแทก (bearing) ยางบุ (lining) พื้นรองเท้า และผลิตภัณฑ์ยางที่ใช้ในงานก่อสร้าง เช่น ยางขอบหน้าต่าง หลังคา และยางปลอกสายเคเบิล ส่วนยาง CR เกรดที่ดกผลึกได้มากจะนิยมใช้ในการผลิตกาวยาง

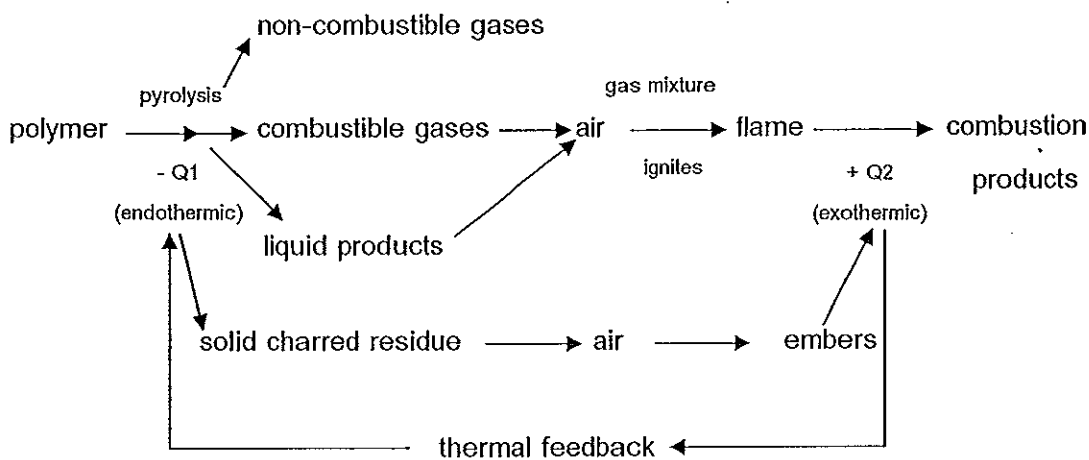
2.4 กระบวนการเผาไหม้ (process of burning)

วัสดุประเภทพอลิเมอร์ทั้งที่ได้มาจากธรรมชาติและจากการสังเคราะห์สามารถจุดติดไฟได้เมื่อได้รับความร้อน การจุดติดไฟ (ignition) นี้เกิดขึ้นได้ทั้งโดยพอลิเมอร์เองหรือเป็นผลมาจากแหล่งกำเนิดภายนอก เช่น ประกายไฟ (spark) หรือเปลวไฟ (flame)

โดยทั่วไปแล้วกระบวนการเผาไหม้ของพอลิเมอร์ประกอบด้วย 4 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนในช่วงที่ได้รับความร้อนก่อนจะสลายตัว (preheating) ตามด้วยการสลายตัว (decomposition) จากนั้นเกิดการจุดติดไฟ (ignition) และในที่สุดเกิดการเผาไหม้ (combustion) ดังแสดงในรูปที่ 2.4

ในขั้นตอนที่พอลิเมอร์ได้รับความร้อนจากแหล่งความร้อนจากภายนอก (external source) ก่อนที่จะสลายตัว หรือขั้นตอน preheating จะมีผลในการเพิ่มอุณหภูมิของพอลิเมอร์ในอัตราที่ขึ้นอยู่กับความรุนแรงหรือความเข้มข้นทางความร้อน (thermal intensity) ของแหล่งในการจุดติดไฟ ความสามารถในการนำความร้อน (thermal conductivity) ของพอลิเมอร์ ความร้อนจำเพาะ (specific heat) ของพอลิเมอร์ และความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (latent heat of fusion) และการกลายเป็นไอ (latent heat of vaporization) ของพอลิเมอร์ เมื่อพอลิเมอร์ได้รับความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมเพียงพอ สารอินทรีย์จะเริ่มเกิดการสลายตัว เช่น เกิด

การสูญเสียสมบัติเบื้องต้นของพอลิเมอร์ ซึ่งก็คือพันธะที่มีความแข็งแรงน้อยที่สุดเกิดการแตกออกนั่นเอง กลายเป็นก๊าซที่สามารถติดไฟได้ (combustible gas) ก๊าซที่ไม่สามารถติดไฟได้ (non-combustible gas) ผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นของเหลว (liquid products) และถ่านคาร์บอน (solid charred residue) ความเข้มข้นของก๊าซที่สามารถติดไฟได้จะเพิ่มขึ้นจนถึงระดับหนึ่งที่สามารถสนับสนุนให้เกิดการออกซิเดชัน (oxidation) ในขณะที่มีแหล่งในการจุดติดไฟอยู่ด้วย หรืออาจกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือ ก๊าซที่สามารถติดไฟได้จะรวมตัวกับออกซิเจนในบรรยากาศ เมื่ออัตราส่วนระหว่างก๊าซและอุณหภูมิของเปลวไฟเหมาะสมกระบวนการจุดติดไฟก็จะเกิดขึ้น



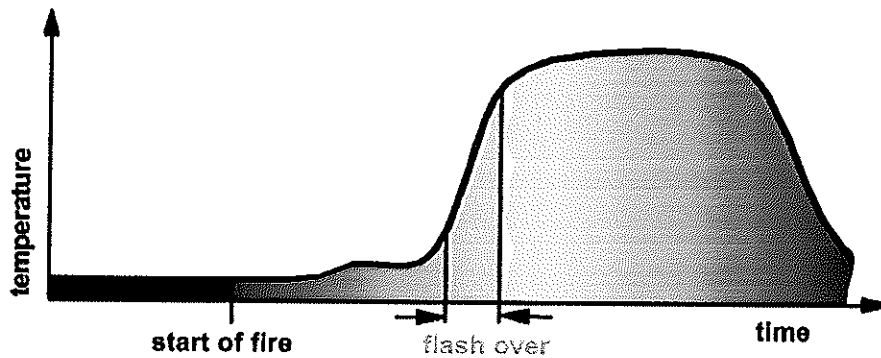
รูปที่ 2.4 กระบวนการเผาไหม้ (<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>, 2551)

หลังจากที่พอลิเมอร์เกิดการจุดติดไฟและนำแหล่งในการจุดติดไฟออกไปแล้ว หากความร้อนที่เกิดขึ้นในการเผาไหม้เพียงพอ และรังสีความร้อนถูกส่งแผ่กลับไปยังพอลิเมอร์เพื่อส่งผลให้กระบวนการสลายตัวเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง กระบวนการเผาไหม้ก็จะเริ่มเกิดขึ้นและขยายวงกว้างออกไปเป็นวงจรการติดไฟ (combustible cycle) ที่เกิดขึ้นเรื่อยๆ จนในที่สุดการลุกท่วมของเปลวไฟหรือปรากฏการณ์ลุกไหม้อย่างรุนแรง (flashover) ก็เกิดขึ้นดังรูปที่ 2.5

กระบวนการเผาไหม้ถูกควบคุมโดยปัจจัยต่างๆ ได้แก่ อัตราของการเกิดความร้อน (rate of heat generation) อัตราของการส่งผ่านความร้อนไปยังผิวหน้าหรือผิวสัมผัส (rate of heat transfer to the surface) พื้นที่ผิวสัมผัส (surface area) และอัตราของการสลายตัว (rate of decomposition)

จากรูปที่ 2.4 นอกเหนือจากก๊าซที่สามารถติดไฟได้จะเป็นส่วนส่งเสริมให้พอลิเมอร์เกิดการเผาไหม้แล้ว ถ่านคาร์บอนที่เป็นผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวด้วยความร้อนหากสัมผัสกับ

ออกซิเจนในบรรยากาศก็สามารถเกิดเป็นถ่านที่ยังคุอยู่ได้ (embers) ทำให้พอลิเมอร์เกิดการเผาไหม้โดยปราศจากเปลวไฟได้ด้วยเช่นกัน



รูปที่ 2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและอุณหภูมิในการเผาไหม้
([http://www.chemsoc.org/pdf/gcn/Flame retardants.pdf](http://www.chemsoc.org/pdf/gcn/Flame%20retardants.pdf), 2006)

วงจรการเผาไหม้เกิดขึ้นทั้งในวัฏภาคไอ (gas phase) และวัฏภาคควบแน่น (condense phase) โดยวัฏภาคไอ ได้แก่ วัฏภาคที่เกิดการออกซิเดชัน ส่วนวัฏภาคควบแน่น ได้แก่ วัฏภาคที่มีการเกิดชั้นถ่านคาร์บอนหรือมีผลในการเปลี่ยนแปลงกระบวนการสลายตัวทางความร้อน สารลดการติดไฟจะหยุดวงจรนี้โดยกระบวนการทางเคมีหรือทางกายภาพ ที่ปรากฏขึ้นใน 1 หรือทั้ง 2 วัฏภาค ซึ่งมีกลไกหลายวิธีด้วยกันที่จะขัดขวางวงจรการเผาไหม้ แต่ไม่ว่าจะด้วยวิธีไหนก็ตาม ผลสุดท้าย คือ ลดอัตราการส่งผ่านความร้อน (heat transfer) ไปยังพอลิเมอร์ และกำจัดแหล่งเชื้อเพลิง (<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>, 2008) แต่โดยทั่วไปแล้วสารลดการติดไฟจะรบกวนกระบวนการเผาไหม้ในระหว่างการให้ความร้อน ในระหว่างการสลายตัว และในระหว่างการจุดติดไฟ หรือการแผ่กระจายของเปลวไฟ โดยสารลดการติดไฟแต่ละชนิดจะมีกลไกในการหน่วงการติดไฟแตกต่างกัน ดังนี้ (สมศักดิ์, 2547)

1) การยับยั้งหรือการกำจัดอนุมูลอิสระ

โดยทั่วไปเป็นที่ยอมรับกันว่าการเผาไหม้เป็นปฏิกิริยาของสายโซ่โมเลกุลหลักในวัฏภาคที่เป็นไอ บางครั้งสารอินทรีย์ประเภทฮาโลเจนอาจเกิดอนุมูลโบรมีนและคลอรีนซึ่งเข้าไปแทรกสายโซ่ที่เกิดออกซิเดชันช่วยในการยับยั้งหรือกำจัดอนุมูลอิสระ ในทำนองเดียวกันสารอินทรีย์ประเภทฟอสฟอรัสอาจเกิดลักษณะเช่นนี้ได้เช่นกัน

2) การปกคลุมก๊าซที่ไม่รวมก๊าซออกซิเจน

สารลดการติดไฟอาจทำให้เกิดก๊าซปกคลุมผิวของพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นผลให้ออกซิเจนที่อยู่ในบรรยากาศไม่สามารถสัมผัสกับพอลิเมอร์และป้องกันการเผาไหม้ได้ ก๊าซประเภทนี้

ได้แก่ โบรมีน (Br_2), ไฮโดรเจนโบรไมด์ (HBr), คลอรีน (Cl_2), ไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl), ไอน้ำ (H_2O), แอนติโมนีออกไซด์ (Sb_2O_3) และออกซีเฮไลด์ (oxyhalide) เป็นต้น

3) การเคลือบผิว

การเผาไหม้ของสารอินทรีย์ประเภทฟอสฟอรัสทำให้เกิดฟอสฟอรัสออกไซด์ซึ่งมีลักษณะคล้ายแก้วหลอม เมื่อแข็งตัวแล้วจะเคลือบสารอินทรีย์บนพอลิเมอร์ จัดเป็นสารที่ไม่เกิดการติดไฟ และช่วยแยกออกซิเจนในบรรยากาศออกไป

4) การเกิดถ่าน

กระบวนการเผาไหม้บางชนิดเปลี่ยนพอลิเมอร์เป็นสารอินทรีย์ให้เป็นถ่านคาร์บอนที่มีฟองอยู่ (foamy char) โดยจะแยกออกซิเจนในบรรยากาศและทำหน้าที่เป็นฉนวนเก็บความร้อนของเปลวเพลิงไม่ให้ออกจากพอลิเมอร์ และป้องกันการสลายของพอลิเมอร์ไปเป็นไอระเหยของสารอินทรีย์ที่เกิดจากการสันดาป นักวิทยาศาสตร์หลายท่านเชื่อว่าประสิทธิภาพของสารลดการติดไฟขึ้นอยู่กับความสามารถในการส่งเสริมการเกิดถ่าน (char-formation) ยกตัวอย่างเช่น ฟอสฟอรัสออกไซด์ สามารถดึงน้ำออกจากโมเลกุลสารอินทรีย์ทำให้เหลือเพียงคาร์บอนเท่านั้น นอกจากนี้ความแตกต่างของสารลดการติดไฟสามารถเปลี่ยนแนวทางของกระบวนการเผาไหม้ใหม่ให้เหลือเป็นถ่านได้

5) การดูดความร้อน

สารลดการติดไฟที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงประเภทดูดความร้อน (endothermic reaction) และมีผลทำให้พอลิเมอร์เย็นลงต่ำกว่าอุณหภูมิของการสลายตัวจะช่วยป้องกันการเผาไหม้โดยการระเหยกลายเป็นไอน้ำได้ เช่น อะลูมิเนียมไตรไฮดรอกไซด์

6) การไหลเป็นหยดก่อนการเผาไหม้

ในการทดสอบเทอร์โมพลาสติกในห้องปฏิบัติการ พบว่าตอนปลายสุดของการเผาไหม้สารตัวอย่างที่หลอมเหลวไหลเป็นหยดและมีเปลวไฟติดอยู่ด้วย แต่เมื่อทำให้สารตัวอย่างเย็นลงจะไม่เกิดการเผาไหม้ต่อไป เรียกพฤติกรรมแบบนี้ว่าการดับไฟด้วยตัวเอง (self-extinguishing behavior)

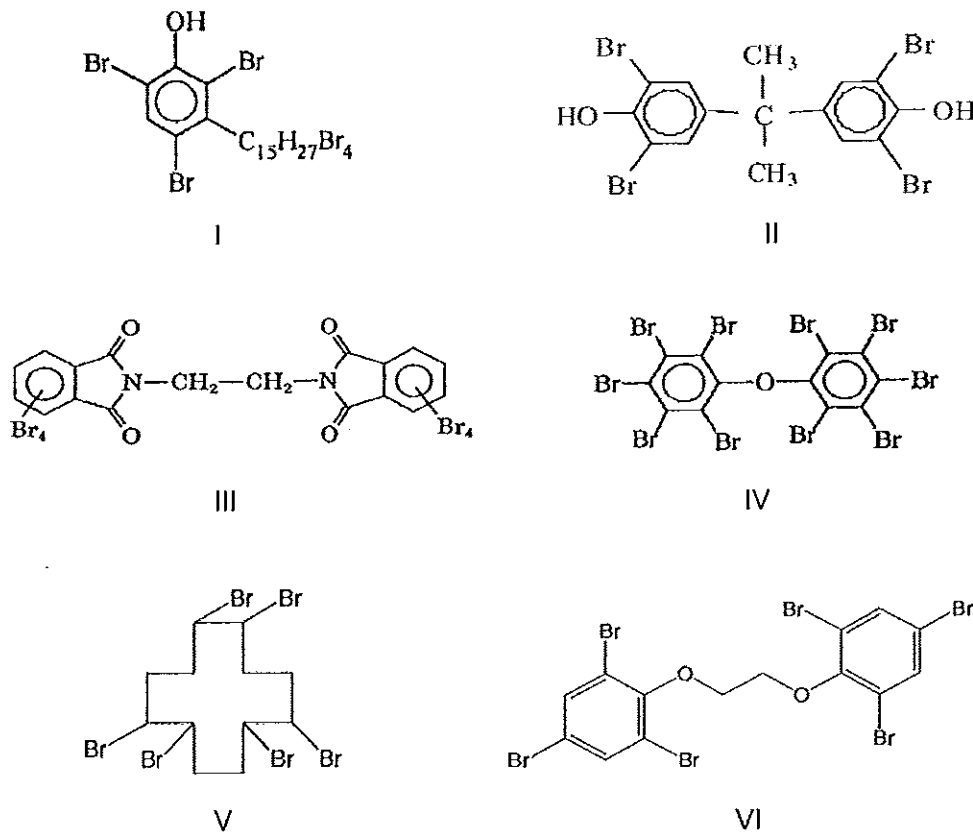
2.5 ประเภทของสารลดการติดไฟ

2.5.1 สารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน (halogenated flame retardants)

2.5.1.1 สารประกอบโบรมีน (brominated compounds)

สารอินทรีย์ประเภทโบรมีนจัดเป็นสารลดการติดไฟที่มีประสิทธิภาพมาก พันธะระหว่าง C-Br ไม่เสถียรมากนักโดยเฉพาะในสารประกอบประเภทอะลิฟาติก ดังนั้นโดยปกติจึงใช้ได้ไม่นานในเบนซิน ในเวลาที่เกิดเพลิงไหม้จะทำให้เกิดควันและก๊าซที่มีพิษจึงใช้ได้จำกัดใน

ผลิตภัณฑ์บางชนิด (พงษ์ธร, 2548) ตัวอย่างสารลดการติดไฟในกลุ่มนี้ ได้แก่ polybrominated diphenyl oxide (PBDO), dibromoneopentyl glycol (DBNPG), dibromostyrene และอนุพันธ์, hexabromocyclododecane, pentabromobenzyl acrylate, tetrabromobisphenol A (TBBPA), tetrabromophthalic anhydride และอนุพันธ์, tribromoneopentyl alcohol (TBNPA) และ tribromophenol และอนุพันธ์ (Murphy, 2003) ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 สูตรโครงสร้างของสารลดการติดไฟที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบ

- I 3-(pentadecyltetra-bromo)-2,4,6-tribromophenol
- II tetrabromobisphenol A
- III 1,2-bis(tetrabromophthalimide) ethane
- IV decabromodiphenyl ether
- V hexabromocyclododecane
- VI 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy) ethane

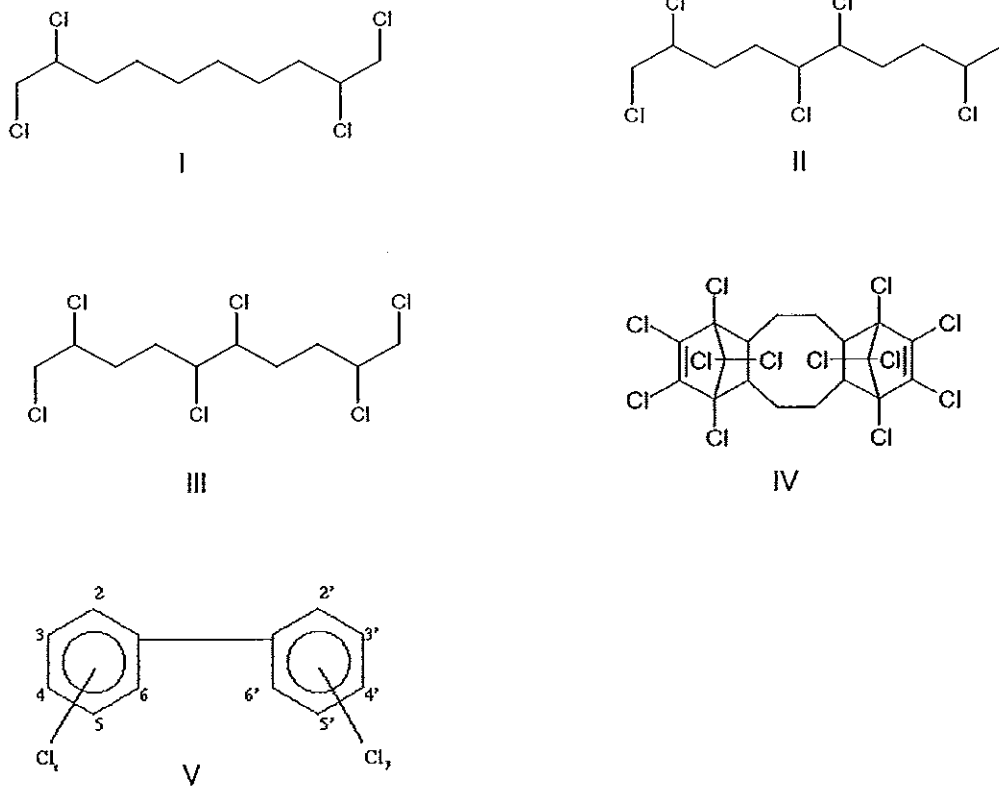
สารลดการติดไฟที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบ ที่มีปริมาณการใช้มากที่สุด ได้แก่ TBBPA และ decabromodiphenyl ether (DeBDE) ซึ่งสารลดการติดไฟทั้ง 2 ชนิดนี้จัดเป็น

สารประกอบอะโรมาติก (aromatic compound) โดยในเบื้องต้น TBBPA ถูกใช้เป็นสารตัวกลางที่มีความว่องไว (reactive intermediate) ในการผลิตอีพ็อกซีเรซิน (epoxy resin) ที่มีสมบัติหน่วงการติดไฟ และต่อมาใช้เป็นสารลดการติดไฟในบล็อกโคพอลิเมอร์ของอะไคริโลไนไตรล์-บิวตาไดเอิน-สไตรีน (acrylonitrile-butadiene-styrene block copolymer, ABS) ส่วน DeBDE ซึ่งเป็นสารลดการติดไฟในกลุ่มโบรมีนที่มีปริมาณการใช้รองลงมาเป็นอันดับที่ 2 มักใช้เป็นสารลดการติดไฟในพอลิสไตรีนทนต่อแรงกระแทกสูง (high-impact polystyrene, HIP), พีวีซี (polyvinyl chloride, PVC), ABS, เทอร์โมพลาสติกวิศวกรรม (engineering thermoplastics), พอลิโอเลฟินส์ (polyolefins), เทอร์โมเซต (thermosets) และอีลาสโตเมอร์ (elastomer) นอกจากนี้ DeBDE ยังมีการประยุกต์ใช้เป็นสารลดการติดไฟกันอย่างกว้างขวางในวัสดุประเภทเส้นใย (textile) (http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc_192.htm, 2008)

2.5.1.2 สารประกอบคลอรีน (chlorinated compounds)

สารอินทรีย์ประเภทคลอรีนจัดเป็นสารลดการติดไฟ ที่แม้ว่าจะไม่มีประสิทธิภาพเท่ากับโบรมีน แต่ในทางตรงกันข้ามกลับช่วยลดต้นทุนลงและพันธะ C-Cl ค่อนข้างเสถียร จึงนิยมใช้ทั้งในพอลิเมอร์และสารเติมแต่ง และเช่นเดียวกันกับโบรมีนเวลาเกิดเพลิงไหม้สารนี้จะทำให้เกิดควันและก๊าซที่มีพิษจึงใช้ได้จำกัดในผลิตภัณฑ์บางชนิด สารลดการติดไฟที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่ม ได้แก่ สารประกอบอะลิฟาติก (aliphatic) ไซโคลอะลิฟาติก (cycloaliphatic) และอะโรมาติก ดังแสดงในรูปที่ 2.7

chlorinated paraffin จัดเป็นสารลดการติดไฟประเภทสารประกอบ aliphatic ที่มีปริมาณการใช้สูงที่สุดในกลุ่มสารลดการติดไฟที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ โดย chlorinated paraffin มีความยาวของสายโซ่อยู่ในช่วง 10 - 26 คาร์บอนอะตอม และมีปริมาณคลอรีนอยู่ในช่วงประมาณ 40 - 70 wt% (<http://www.unep.org/OZONE/teap/Reports/PATF/PACS12R0.pdf>, 2008) มักนิยมใช้ในพลาสติก (plastics) สิ่งทอ (fabrics) สี (paints) และวัสดุเคลือบผิว (coating) นอกจากนี้ bis(hexachlorocyclopentadieno)cyclooctane หรือที่รู้จักกันดีในชื่อทางการค้าว่า Dechlorane Plus[®] เป็นสารลดการติดไฟในกลุ่มนี้อีกชนิดหนึ่งที่มีปริมาณการใช้สูง (<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>, 2008) โดยจัดเป็นสารลดการติดไฟประเภทสารประกอบ cycloaliphatic ที่มีเสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability) สูง



รูปที่ 2.7 สูตรโครงสร้างของสารลดการติดไฟที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ

- I 1,2,9,10-tetrachlorodecane
- II 1,2,5,6,9-pentachlorodecane
- III 1,2,5,6,9,10-hexachlorodecane
- IV bis(hexachlorocyclopentadieno)cyclooctane
- V polychlorinated biphenyls (PCBs)

2.5.1.3 แอนติโมนีออกไซด์ (antimony oxide, Sb_2O_3)

แอนติโมนีออกไซด์ หรือแอนติโมนีไตรออกไซด์ เป็นสารตัวเติมที่มีสีขาว ไม่ได้จัดเป็นสารลดการติดไฟแต่จำเป็นต้องใช้ร่วมกับสารอินทรีย์ประเภทโบรมีนหรือคลอไรด์จึงจะเกิดประสิทธิภาพ จึงเป็นที่รู้จักกันดีว่าเป็นตัวเสริมประสิทธิภาพในการติดไฟเมื่อใช้ร่วมกับฮาโลเจนคอมเปานด์ เมื่อเกิดเพลิงไหม้จะเกิดการระเหิดเป็นควันสีขาวร่วมกับควันที่เกิดจากฮาโลเจน

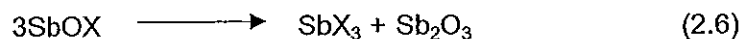
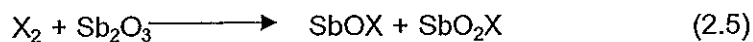
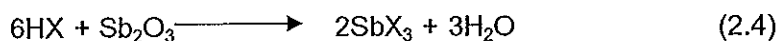
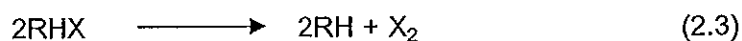
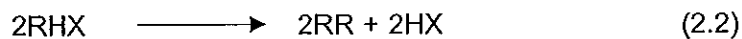
แอนติโมนีออกไซด์มักใช้ร่วมกับออร์แกโนคลอรีน (organochlorine) หรือออร์แกโนโบรมีน (organobromine) เป็นสารที่ใส่เข้าไปในยางและถ้ายางนั้นมีฮาโลเจนอยู่ (โดยการใส่หรือมีอยู่แล้ว) จะทำให้ได้ยางที่มีความต้านทานต่อการลุกไหม้ได้ดี แต่ถ้าไม่มีฮาโลเจนอยู่ จะไม่มีผลต่อความต้านทานการลุกไหม้เลย เมื่อยางได้รับเปลวไฟ แอนติโมนีออกไซด์จะเข้าทำ

ปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ของสารอินทรีย์เกิดเป็นแอนติโมนีไทร-คลอไรด์ (antimony trichloride, SbCl_3) ซึ่งระเหยได้ ทำให้ก๊าซในบริเวณที่เกิดเปลวไฟเจือจางและยังก่อให้เกิดไอน้ำ ดังสมการที่ 2.1



2.5.1.4 กลไกการหน่วงการติดไฟของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน

สาเหตุที่สารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนสามารถหน่วงการติดไฟได้นั้นเนื่องมาจากสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน เช่น สารลดการติดไฟที่มีคลอรีนและโบรมีนเป็นองค์ประกอบ (chlorinated and brominated flame retardants) มีกลไกที่จะทำให้ยางด้านทานต่อการลุกไหม้โดยการปลดปล่อยฮาโลเจนเข้าสู่เปลวไฟ ซึ่งจะยับยั้งการเผาไหม้ในวัฏภาคไอ (Goodman et al, 2006) ส่วน Sb_2O_3 มักใช้เป็นตัวเสริมประสิทธิภาพร่วมกับสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบดังกล่าว เนื่องจาก Sb_2O_3 ไม่มีผลในการหน่วงการติดไฟได้ด้วยตัวเอง ดังนั้นจะต้องได้รับการกระตุ้นด้วยตัวกระตุ้น (activator) ได้แก่ สารประกอบฮาโลเจน จึงจะสามารถหน่วงการติดไฟได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยกลไกในการหน่วงการติดไฟเริ่มต้นจากการที่สารประกอบฮาโลเจนเกิดการสลายตัวเมื่อได้รับความร้อนปลดปล่อยกรดที่มีฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบ หรือฮาโลเจน ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวนี้จะเข้าทำปฏิกิริยากับ Sb_2O_3 เกิดเป็น antimony trihalide หรือ antimony oxyhalide ซึ่งสามารถหน่วงการติดไฟได้ ดังสมการที่ 2.2-2.6 (Katz และ Milewski, 1978)



หมายเหตุ: เมื่อ

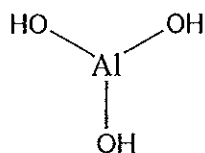
R คือ อนุมูลอินทรีย์ (organic radical)

X คือ สารฮาโลเจน เช่น โบรมีน หรือคลอรีน

2.5.2 สารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจน

2.5.2.1 อะลูมิเนียม ไตรไฮดรอกไซด์ (aluminium trihydroxide, ATH)

ATH เป็นสารลดการติดไฟซึ่งนิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากราคาถูกเมื่อเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดอื่น ใช้งานได้ง่าย ไม่เป็นพิษ ปราศจากฮาโลเจน และไม่เกิดผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้ที่มีฤทธิ์กัดกร่อน มีสูตรโมเลกุล (molecular formula) คือ $\text{Al}(\text{OH})_3$ น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) เท่ากับ 78.01 g/mol ไม่ละลายน้ำ มีชื่อเรียกกันโดยทั่วไป (synonyms) ว่า alumina trihydrate, alumina hydrate หรือ hydrated alumina ตัวอย่างชื่อในทางการค้า ได้แก่ Alcan[®] FRF10, Matinal[®] OL107, Hydral[®] PGA และ Hydrax[™] H-120 เป็นต้น (http://www.svtc.org/cleancc/greendesign/dan_epa.htm, 2006)

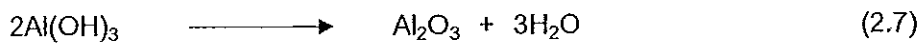


รูปที่ 2.8 สูตรโครงสร้างของ ATH

อันที่จริงแล้ว ATH ไม่ได้มีน้ำเป็นองค์ประกอบในโครงสร้าง (hydrate) อย่างแท้จริงแต่เป็นผลึก (crystalline) ของ aluminum hydroxide หรือ Al_2O_3 มากกว่า พันธะระหว่างไอออนของ aluminum (aluminum ion) และไอออนของ hydroxide (hydroxide ion) เป็นพันธะไอออนิก

เมื่อพอลิเมอร์ได้รับความร้อนจนถึงอุณหภูมิมากกว่า 220°C หรือ 428°F ATH จะหน่วงการเผาไหม้ด้วยการสลายตัวโดยปฏิกิริยาคูดความร้อน (endothermic reaction) เป็นอะลูมินา (alumina) และปลดปล่อยน้ำในโมเลกุล 34.6 wt% ดังสมการที่ 2.7 ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง $220 - 600^\circ\text{C}$ กล่าวคือ ในกระบวนการเผาไหม้บริเวณที่มีการสลายตัวด้วยความร้อน (pyrolysis zone) จะเกิดส่วนของพอลิเมอร์หรือก๊าซที่สามารถระเหยได้จากการกระตุ้นด้วยอัตราส่วนของความร้อนในการเผาไหม้ที่ถูกส่งกลับมายังพอลิเมอร์ ผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้ที่ระเหยได้เหล่านี้จะเข้าสู่บริเวณที่มีการเผาไหม้ (combustion zone) และทำปฏิกิริยาแบบคายความร้อน (exothermic reaction) กับออกซิเจน ATH จะทำให้ความร้อนในขั้นตอนนี้ลดลง และดูดซับส่วนของความร้อนในการเผาไหม้ที่ถูกส่งผ่านกลับไปยังพอลิเมอร์ในวัฏภาคที่มีการควบแน่น นอกจากนี้ ยังสามารถเจือจางก๊าซที่สามารถติดไฟได้โดยไอน้ำที่ปลดปล่อยจากโมเลกุล ดังนั้น ATH จึงสามารถหน่วงการสลายตัวด้วยความร้อนและลดอัตราการเผาไหม้ลงได้ ยิ่งไปกว่านั้น ATH ยังมีข้อได้เปรียบอีกประการหนึ่งก็คือ มีแนวโน้มในการรับควันไฟได้

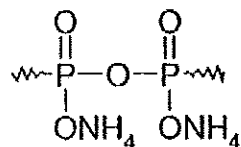
(Katz and Milewski, 1978) แต่ก็ยังมีข้อเสีย คือการใช้ในปริมาณที่สูง (ถึง 50%) จะมีผลต่อสมบัติเชิงฟิสิกส์ของพอลิเมอร์



2.5.2.2 แอมโมเนียมพอลิฟอสเฟต (ammonium polyphosphate, APP)

(<http://www.specialchem4polymers.com>, 2007)

APP เป็นเกลืออนินทรีย์ของกรดพอลิฟอสฟอริก (polyphosphoric acid) และแอมโมเนีย (ammonia) มีสูตรโมเลกุลเป็น $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_n$ และมีโครงสร้างทางเคมีดังรูปที่ 2.9 โดยความยาวสายโซ่ (chain length, n) ของสารประกอบนี้เป็นได้ทั้งที่มีความแปรผันและเป็นกิ่ง (branched) ค่า n หรือจำนวนของหน่วยฟอสเฟต (number of phosphate units) สามารถมีค่าได้มากกว่า 1,000



รูปที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของ APP

APP ที่มีสายโซ่ยาว ($n > 1,000$) มีเสถียรภาพทางความร้อนมากกว่า APP ที่มีสายโซ่สั้นและเป็นสายโซ่ตรง ($n < 100$) ซึ่งมีความไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) แต่ APP ที่มีสายโซ่ยาวนี้มีความสามารถในการละลายน้ำ (water solubility) ได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ($< 0.1 \text{ g}/100 \text{ ml}$)

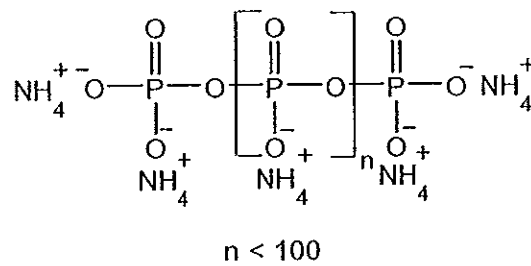
APP เป็นสารลดการติดไฟที่มีความเสถียร ไม่สามารถระเหยได้ (non-volatile compound) เมื่อสัมผัสกับน้ำจะเกิดการไฮโดรไลซ์อย่างช้าๆ เป็นโมโนแอมโมเนียมพอสเฟต (monoammonium phosphate, orthophosphate) โดยทั่วไป APP ที่มีสายโซ่ยาวจะเริ่มเกิดการสลายตัวไปเป็นกรดพอลิฟอสฟอริก และแอมโมเนียที่อุณหภูมิสูงกว่า 300°C ส่วน APP สายโซ่สั้นจะเริ่มเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 150°C

APP สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่ม ดังนี้

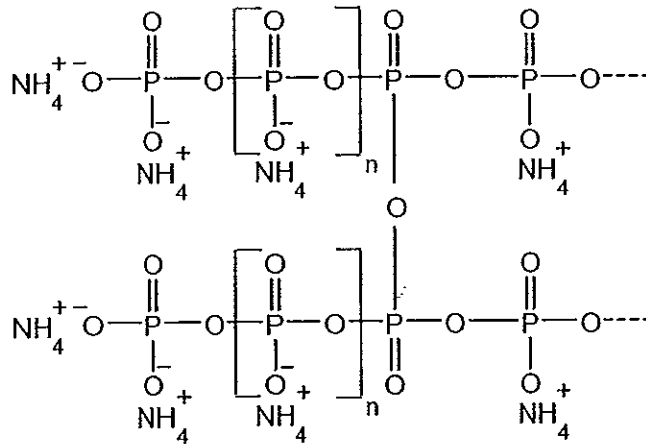
(1) APP ผลึกรูปแบบที่ 1 (crystal phase I APP, APP I) เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า (ประมาณ 150°C) และมีความสามารถในการละลายน้ำสูงกว่า APP ผลึก

รูปแบบที่ 2 (crystal phase II APP) โดยทั่วไปแล้ว APP ผลึกรูปแบบที่ 1 จะมีค่า n น้อยกว่า 100 เสมอ

(2) APP ผลึกรูปแบบที่ 2 (crystal phase II APP, APP II) มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า APP ผลึกรูปแบบที่ 1 (ค่า n มากกว่า 1,000) และมีโครงสร้างทางเคมีดังรูปที่ 2.11 APP ผลึกรูปแบบที่ 2 มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่า APP ผลึกรูปแบบที่ 1 โดยจะเริ่มเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 300°C และมีความสามารถในการละลายน้ำต่ำกว่า APP ผลึกรูปแบบที่ 1



รูปที่ 2.10 โครงสร้างทางเคมีของ APP ผลึกรูปแบบที่ 1



รูปที่ 2.11 โครงสร้างทางเคมีของ APP ผลึกรูปแบบที่ 2

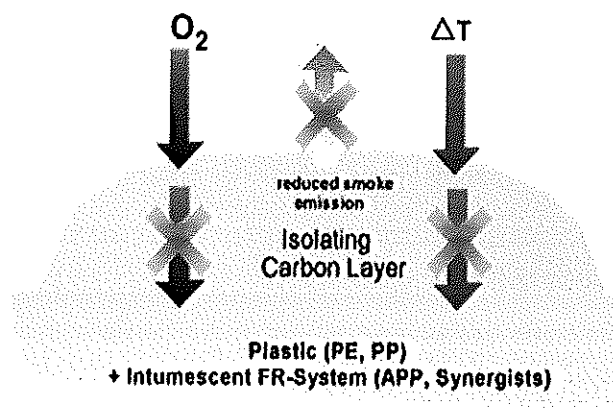
ตัวอย่างชื่อในทางการค้าของ APP ได้แก่ Amgard[®] LR1, Apex Flameproof 1945, Exolite[®] 462, Hostafam[®] AP 422, Phos-Chek P/30 และ FRCROS 480 เป็นต้น (http://www.svtc.org/cleancc/greendesign/dan_epa.htm, 2006) โดยทั่วไปนิยมใช้ APP ร่วม

กับสารลดการติดไฟชนิดอื่น ได้แก่ สารลดการติดไฟกลุ่มโลหะไฮดรอกไซด์ เช่น แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ (magnesium hydroxide) และ ATH เป็นต้น

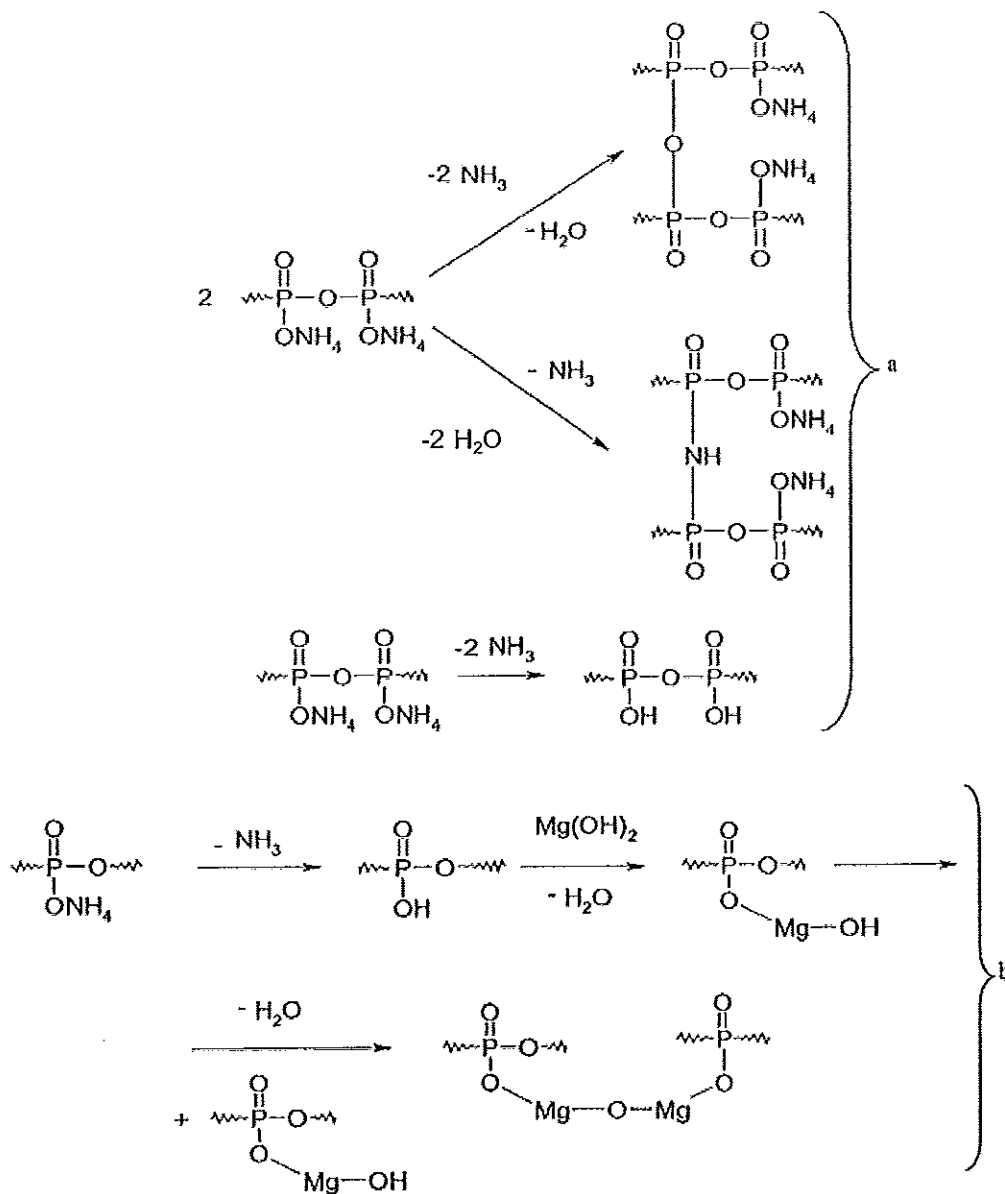
กลไกในการหน่วงการติดไฟของ APP มีผลในวัฏภาคควบแน่น โดยทำให้ผิวหน้าของพอลิเมอร์เกิดเป็นชั้นคาร์บอนที่มีฟองอยู่มีลักษณะบวมพอง (intumescence) ดังรูปที่ 2.12

เมื่อได้รับความร้อนหรือเปลวไฟพอลิเมอร์ที่มี APP เป็นสารลดการติดไฟจะมีชั้นตอนหรือกลไกในการหน่วงการติดไฟสรุปได้ดังนี้ (<http://www.specialchem4polymers.com>, 2007)

- 1) APP จะเริ่มสลายตัวไปเป็นกรดพอลิฟอสฟอริก และแอมโมเนีย
- 2) กรดพอลิฟอสฟอริกที่ได้จากการสลายตัวจะทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) หรือหมู่อื่นๆ ของตัวเสริมประสิทธิภาพเป็นเอสเทอร์ของฟอสเฟสที่ไม่เสถียร (non-stable phosphate ester)
- 3) เอสเทอร์ของฟอสเฟสที่ไม่เสถียรเกิดการสลายตัวเพื่อปลดปล่อยน้ำในโมเลกุล (dehydration) เกิดเป็นชั้นคาร์บอนที่มีฟองอยู่บนผิวหน้า ซึ่งเสมือนเป็นชั้นฉนวน (insulation layer) กั้นพอลิเมอร์จากแหล่งให้ความร้อนโดยป้องกันการเสื่อมสลายของพอลิเมอร์ไม่ให้ดำเนินต่อไป ดังปฏิกิริยาในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.12 กลไกการหน่วงการติดไฟของ APP



รูปที่ 2.13 กลไกการสลายตัวของ APP เมื่อไม่มี (a) และมี (b) ตัวเสริมประสิทธิภาพแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ (magnesium hydroxide, MH) (Riva et al., 2003)

2.5.2.3 ซิงค์บอเรท (zinc borate, ZB)

ZB เป็นสารลดการติดไฟของซิงค์ที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลายโดยเฉพาะอย่างยิ่งใช้เพื่อทดแทน Sb₂O₃ ซึ่งประกอบด้วยซิงค์ โบรอน และน้ำในปริมาณที่แตกต่างกัน ZB มีสมบัติไม่ละลายในน้ำ แต่สามารถละลายได้ในกรดเจือจาง มีสูตรโมเลกุล (molecular formula) คือ xZnO·yB₂O₃·zH₂O ซึ่งตัวอย่างของค่า x, y และ z ที่เป็นไปได้ (Erdugdu, 2004) ได้แก่

x = 4	y = 1	z = 1
x = 2	y = 3	z = 3.5
x = 2	y = 3	z = 7.5
x = 2	y = 3	z = 5
x = 2	y = 3	z = 7

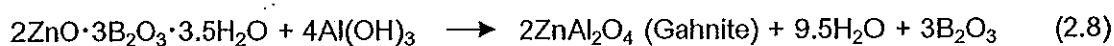
จะเห็นว่าสูตรโมเลกุลของ ZB มีได้หลายสูตร ดังนั้น จึงเป็นผลทำให้น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) มีความแปรผัน ตัวอย่าง ZB ในทางการค้า ได้แก่ Firebrake[®] 415, Flamtard[®] Z10, Storflam ZB 2335 และ ZbTM-237 เป็นต้น (http://www.svtc.org/cleancce/greendesign/dan_epa.htm, 2006)

ZB เป็นสารลดการติดไฟที่สามารถใช้ได้ทั้งในระบบที่มีและปราศจากฮาโลเจน โดยมีกลไกในการหน่วงการติดไฟดังนี้ (<http://www.specialchem4polymers.com>, 2007)

(1) ในระบบที่มีฮาโลเจน (มักจะใช้ ZB ทดแทน Sb₂O₃) โดยซิงค์เฮไลด์ (zinc halide) หรือซิงค์ออกซีเฮไลด์ (zinc oxyhalide) จะเร่งการสลายตัวของฮาโลเจนและส่งเสริมการเกิดถ่าน

(2) ในระบบที่ปราศจากฮาโลเจนมักจะใช้ ZB ร่วมกับ ATH หรือ MH โดย ZB จะปลดปล่อย B₂O₃ ที่มีลักษณะคล้ายแก้วที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ ซึ่งสามารถทำให้ถ่านเกิดความเสถียร B₂O₃ ที่ปลดปล่อยออกมาจึงทำให้เกิดการเคลือบแบบเซรามิก

(3) นอกจากนี้ ZB ยังสามารถปลดปล่อยน้ำในโมเลกุลโดยปฏิกิริยาดูดความร้อน ทำให้เกิดเป็นถ่านคาร์บอนที่มีฟองอยู่ ดังปฏิกิริยาที่ 2.8 (Henrist et al., 2000)



นอกจาก ZB จะมีประสิทธิภาพในการปรับปรุงความสามารถในการติดไฟของพอลิเมอร์แล้ว ยังมีข้อได้เปรียบคือ สามารถลดปริมาณการผลิตก๊าซพิษลงได้เมื่อใช้ร่วมกับ ATH ดังเช่นรายงานการวิจัยในโคพอลิเมอร์ของเอทิลีนไวนิลอะซิเตท (ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA) (Hull et al., 2002) พบว่าสามารถลดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (carbon monoxide, CO) ลงได้ นอกจากผลในการเสริมประสิทธิภาพร่วมกับ ATH ดังรายงานการศึกษาใน EVA, poly(vinyl chloride) หรือ PVC (Yong et al., 2000; Hong et al., 2003) และพอลิโพรพิลีน (polypropylene, PP) (Ramazani et al., 2007) แล้ว ZB สามารถใช้เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับสารลดการติดไฟอื่นๆ เช่น APP (Samyn et al., 2007) ได้เช่นกัน

2.5.2.4 ซิงค์ไฮดรอกซีสแตนเนท (zinc hydroxystannate, ZHS)

ZHS จัดเป็นสารลดการติดไฟกลุ่มที่ปราศจากสารฮาโลเจน มีสูตรโมเลกุล คือ $Zn[Sn(OH)_6]$ เป็นสารอนินทรีย์ที่ไม่เป็นพิษ ปลอดภัยใช้งานได้ง่าย ช่วยทำให้ระบบมีความต้านทานต่อเปลวไฟที่ดี ลดการผลิตควัน และมีอัตราการปลดปล่อยควันต่ำ (Murphy, 2003) โดยในเบื้องต้นใช้เป็นตัวเสริมประสิทธิภาพร่วมกับสารลดการติดไฟกลุ่มที่มีสารฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบทดแทนการใช้ Sb_2O_3 ได้แก่ การใช้ ZHS ร่วมกับสารลดการติดไฟที่มีคลอรีนและโบรมีนเป็นองค์ประกอบในเรซินของพอลิเอสเตอร์ (polyester resins) (Cusack et al., 1997) และใช้ร่วมกับ 1,2-bis(tribromophenoxy)ethane (BTBPE) ในโคพอลิเมอร์ของอะครีโลไนไตรน์ บิวตาไดอีน สไตรีน ((acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS) (Petsom et al., 2003) ถึงแม้ว่าการใช้ ZHS จะลดความเสี่ยงที่อาจเกิดอันตรายต่อสุขภาพอันเนื่องมาจาก Sb_2O_3 ลงได้ แต่ก็ยังไม่สามารถหลีกเลี่ยงอันตรายที่เกิดจากสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบซึ่งใช้ร่วมกับ ZHS ลงได้ ดังนั้นต่อมาจึงได้มีการศึกษาการใช้ ZHS ร่วมกับสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจน ได้แก่ ATH ใน EVA (Cross et al., 2002) และในพีวีซียืดหยุ่น (flexible PVC) (Xu et al., 2005)

2.5.2.5 ซีโอไลท์ (zeolite)

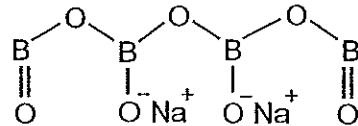
zeolite หรือ โซเดียม อะลูมิโนซิลิเกต (sodium aluminosilicate) มีสูตรโมเลกุล คือ $Na_{12}[Al_{12}Si_{12}O_{48}] \cdot 27H_2O$ เป็นผลึกออกไซด์ของอะลูมิเนียม (aluminum) และซิลิคอน ที่ประกอบด้วยน้ำ 18 - 22 wt% ในโมเลกุล (silicon) สามารถใช้เพิ่มสมบัติด้านการหน่วงการติดไฟให้แก่พอลิเมอร์ได้ (<http://www.pqcorp.com/products/Advera.asp>, 2008) ดังรายงานการใช้ zeolite เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังในยางธรรมชาติ (Kumnuantip et al., 2007) และการใช้ร่วมกับสารลดการติดไฟชนิดอื่น ๆ ได้แก่ APP และเพนตะออร์ลิทริทอล (Demir et al., 2005)

2.5.2.6 บอแรกซ์เดคะไฮเดรท (borax decahydrate)

borax decahydrate หรือที่รู้จักกันในชื่อ Borax, Borates, Tetrasodium Salts, Decahydrate, Sodium Tetraborate Decahydrate, Sodium Pyroborate Decahydrate, Sodium Tetraborate Decahydrate, Disodium Tetraborate Decahydrate และ Sodium Borate Decahydrate มีสูตรโมเลกุล คือ $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (<http://chemicaland21.com/Industrialchem/inorganic/BORAX%20DECAHYDRATE.htm>, 2007)

โมเลกุลของ borax decahydrate ประกอบด้วยบอริกออกไซด์ (boric oxide) โซเดียมออกไซด์ (sodium oxide) และน้ำ นอกเหนือจากการประยุกต์ใช้อื่นๆ อันได้แก่ การเป็นสารบัพเฟอร์ในผลิตภัณฑ์ทำความสะอาด สารยับยั้งหรือป้องกันการกัดกร่อน และใช้เป็นส่วน

หนึ่งของสูตรในการทำสารยึดติดประเภทแป้ง (starch adhesive formulation) แล้ว สามารถใช้ borax decahydrate เป็นสารลดการติดไฟในวัสดุประเภทเส้นใยได้เช่นกัน (http://www.borax.com/pdfs/dist/Profile_Borax_Decahydrate.pdf, 2007)



รูปที่ 2.14 สูตรโครงสร้างของ borax decahydrate

2.6 วิธีการทดสอบความสามารถในการติดไฟ (flammability test)

วิธีการทดสอบเพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการติดไฟและประเมินความเสี่ยงภัยมีอยู่หลายวิธี เช่น

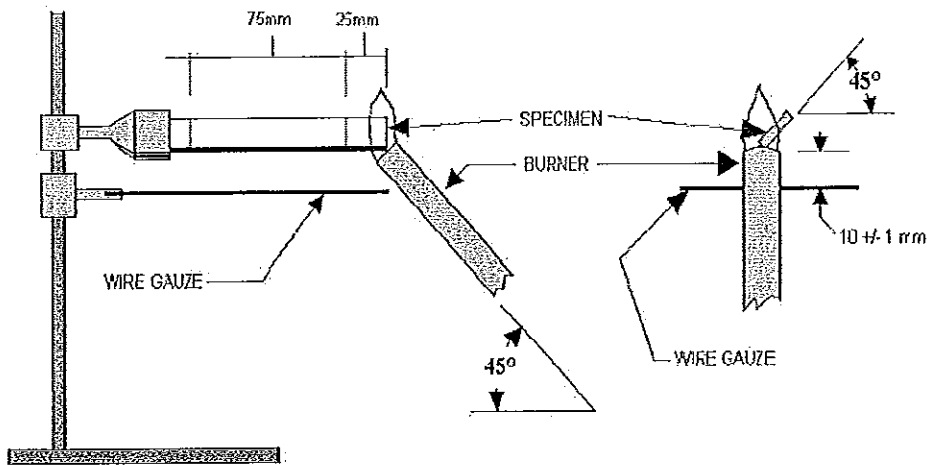
2.6.1 การวัดอัตราการเผาไหม้ ขอบเขต และเวลาของการเผาไหม้หรือการวัดความสามารถในการติดไฟตามแนวนอน (horizontal burning test, HB-test) (ASTM D 635-81)

วิธีนี้จัดเป็นวิธีที่ง่ายและมีประโยชน์มากในการวิจัยขั้นพื้นฐาน โดยการนำแท่งชิ้นทดสอบซึ่งเป็นตัวอย่างยางวัลคาไนซ์ขนาดความยาว 125 ± 5 mm ความกว้าง 12.5 ± 0.2 mm และความหนา 3 ถึง 12 mm ที่ทำเครื่องหมายที่ตำแหน่ง 25 mm และ 100 mm จากปลายด้านหนึ่ง มาวางในแนวราบโดยปลายด้านหนึ่งยึดติดไว้กับที่ยึดตัวอย่าง ถ้าชิ้นทดสอบโค้งงอได้อาจพยุงด้วยตระแกรง และมีตะเกียงบุนเซ็นวางอยู่ใต้ปลายอีกด้านหนึ่งโดยให้เปลวไฟสัมผัสกับชิ้นทดสอบเป็นเวลา 30 วินาที หรือเมื่อเปลวไฟลามถึงจุดที่ทำเครื่องหมาย 25 mm ให้นำตะเกียงบุนเซ็นออก การติดตั้งอุปกรณ์แสดงดังรูปที่ 2.15

ถ้าชิ้นทดสอบไม่ติดไฟเรียกว่า ไม่เกิดการเผาไหม้ (non-burning) ถ้าชิ้นทดสอบติดไฟต้องวัดอัตราการเกิดเปลวไฟ และรายงานผลเป็นอัตราการเผาไหม้ (rate of burning) ดังนี้

1. บันทึกลงเวลา ในหน่วยวินาที เป็นเวลาในการเผาไหม้ (burning time, t_1) เมื่อเปลวไฟลามไปข้างหน้าถึงจุดที่ทำเครื่องหมาย 25 mm

2. หยุดจับเวลาและบันทึกเวลา ในหน่วยวินาที เป็นเวลาในการเผาไหม้ (burning time, t) เมื่อการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟหรือการเผาไหม้โดยปราศจากเปลวไฟยุติลง หรือเมื่อเปลวไฟลามไปข้างหน้าถึงจุดที่ทำเครื่องหมาย 100 mm



รูปที่ 2.15 การทดสอบการเผาไหม้ตามแนวนอน

([http://www.tekra.com/tech_resources/tek_tips/ Understanding%20UL%2094.pdf](http://www.tekra.com/tech_resources/tek_tips/Understanding%20UL%2094.pdf), 2006)

3. ถ้าการเผาไหม้ไม่ถึงจุด 100 mm สามารถคำนวณขอบเขตในการเผาไหม้ (extent of burning) ดังสมการ 2.9 ดังนี้

$$\text{ขอบเขตการเผาไหม้ (mm)} = 100 \text{ mm} - \text{ความยาวของส่วนที่ไม่เผาไหม้ (mm)} \quad (2.9)$$

4. ถ้าขั้นทดสอบเกิดการเผาไหม้มากกว่า 100 mm สามารถคำนวณอัตราการเผาไหม้ (burning rate) ดังสมการ 2.10 ดังนี้

$$\text{อัตราการเผาไหม้ (mm/sec)} = \frac{450}{(t - t_1)} \quad (2.10)$$

หมายเหตุ:

- การรายงานผลอัตราการเผาไหม้ที่คำนวณได้จากสมการ 2.10 รายงานเป็นหน่วย cm/min ตามมาตรฐาน ASTM

- ทำการทดสอบจนกระทั่งขั้นทดสอบ 3 ชั้น เกิดการเผาไหม้ถึงหรือเกินจุด 100 mm หรือทำการทดสอบครบ 10 ชั้น หากขั้นทดสอบ 1 ใน 10 ชั้น เกิดการเผาไหม้ถึงหรือเกินจุด 100 mm ให้ทำการทดสอบซ้ำเพิ่มอีก 10 ชั้นทดสอบ

5. การรายงานค่าอัตราการเผาไหม้

1) ถ้าชั้นทดสอบมากกว่าหรือเท่ากับ 2 ใน 10 ชั้น เกิดการเผาไหม้ถึงจุด 100 mm อัตราการเผาไหม้เฉลี่ย เท่ากับอัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของทุกชั้นทดสอบที่เกิดการเผาไหม้ถึงจุด 100 mm

2) ถ้าไม่มีชั้นทดสอบใดเลยใน 10 ชั้น หรือไม่เกิน 1 ใน 20 ชั้น ได้รับการเผาไหม้ถึงจุดที่ทำเครื่องหมาย 100 mm สามารถคำนวณเวลาในการเผาไหม้เฉลี่ย (average time of burning, ATB) และขอบเขตของการเผาไหม้เฉลี่ย (average extent of burning, AEB) ได้ดังสมการที่ 2.11 และ 2.12 ตามลำดับ

$$\text{เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ย (sec)} = \frac{\sum(t - 30s)}{\text{จำนวนชั้นทดสอบ}} \quad (2.11)$$

$$\text{ขอบเขตการเผาไหม้เฉลี่ย (mm)} = \frac{\sum(100 \text{ mm} - \text{ความยาวของส่วนที่ไม่เผาไหม้})}{\text{จำนวนชั้นทดสอบ}} \quad (2.12)$$

เมื่อ

t = เวลาในหน่วยวินาที (second) ที่การเผาไหม้ด้วยเปลวไฟ (หรือปราศจากเปลวไฟยุติลง) หรือเมื่อเปลวไฟลามไปข้างหน้าถึงจุดที่ทำเครื่องหมาย 100 mm

t_1 = เวลาในหน่วยวินาที (second) ที่การเผาไหม้ด้วยเปลวไฟลามไปข้างหน้าถึงจุดที่ทำเครื่องหมาย 25 mm

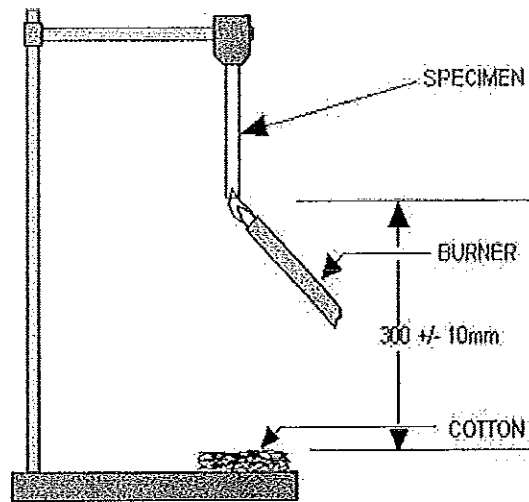
2.6.2 ความสามารถในการติดไฟตามแนวตั้ง (vertical burning test, VB-test) การติดตั้งอุปกรณ์แสดงดังรูปที่ 2.16 และมีขั้นตอนในการทดสอบดังนี้ ([http://www.tekra.com/tech_resources/tek_tips/Understanding %20UL%2094.pdf](http://www.tekra.com/tech_resources/tek_tips/Understanding%20UL%2094.pdf), 2006)

(1) นำชั้นทดสอบ 2 ชุดการทดสอบ (ชุดละ 5 ชั้น) ขนาดความยาว 125 mm ความกว้าง 12.5 mm และ ความหนา 3 mm มายึดด้วยที่ยึดตัวอย่างให้ชั้นทดสอบอยู่ในแนวตั้ง

(2) เผาปลายของชั้นทดสอบด้วยตะเกียงที่ปรับให้มีความสูงของเปลวไฟประมาณ 20 mm เป็นเวลา 10 วินาที

(3) บันทึกช่วงระยะเวลาในการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟ หลังจากเผาด้วยตะเกียงครั้งแรกจนเปลวไฟดับ

(4) เผาปลายของชั้นทดสอบด้วยตะเกียงที่ปรับให้มีความสูงของเปลวไฟประมาณ 20 mm เป็นเวลา 10 วินาที อีกครั้ง



รูปที่ 2.16 การทดสอบการเผาไหม้ตามแนวนอน

(http://www.tekra.com/tech_resources/tek_tips/Understanding%20UL%2094.pdf, 2006)

(5) บันทึกช่วงระยะเวลาในการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟ หลังจากเผาด้วยตะเกียงครั้งที่ 2 จนเปลวไฟดับ

(6) นำผลเวลาที่บันทึกได้ในแต่ละช่วงของการทดสอบการเผาทั้ง 2 ครั้ง มาจัดแบ่งกลุ่ม โดยยึดตามเกณฑ์ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การจัดแบ่งกลุ่มประสิทธิภาพการหน่วงการติดไฟตามแนวดิ่ง

สภาวะ	94V-0	94V-1	94V-2
การเผาไหม้ด้วยเปลวไฟของแต่ละชั้นทดสอบหลังจากการเผาครั้งแรก	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
การเผาไหม้ด้วยเปลวไฟทั้งหมดของ 5 ชั้นทดสอบของชุดทดสอบใดๆ หลังจากการเผาครั้งแรก	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
การเผาไหม้ด้วยเปลวไฟและการลามของการเผาไหม้ของแต่ละชั้นทดสอบหลังจากการเผาครั้งที่ 2	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
การไหลหยดของเปลวไฟจากชั้นทดสอบใดๆ	ไม่	ไม่	ใช่
การเผาไหม้ด้วยเปลวไฟและการลามของการเผาไหม้ของชั้นทดสอบใดๆ ไปยังที่ยึดชิ้นงาน	ไม่	ไม่	ไม่

2.6.3 ดัชนีออกซิเจนหรือการทดสอบแบบเทียนไข (oxygen index or candle test)

ดัชนีออกซิเจน คือ ความเข้มข้นของออกซิเจนต่ำสุดที่เหมาะสมเป็นเปอร์เซ็นต์-ปริมาตรของก๊าซผสมออกซิเจนและไนโตรเจน (N_2) ซึ่งส่งเสริมให้วัสดุเริ่มต้นเกิดการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สภาวะของการทดสอบ (ASTM D2863-77)

วิธีการทดสอบเริ่มต้นโดยการวางชิ้นทดสอบยาวเข้าไปในหลอดแก้วที่อยู่ตามแนว ตั้ง และตรึงไว้ที่ฐานดังรูปที่ 2.17 ผสมก๊าซออกซิเจนและไนโตรเจนในอัตราส่วนที่ถูกควบคุมและป้อนเข้าไปที่ฐานของหลอดทดสอบอย่างต่อเนื่องและออกทางรูเปิดด้านบน นำเปลวไฟจ่อลงตรงส่วนบนของตัวอย่างชิ้นทดสอบเพื่อให้เกิดการเผาไหม้เหมือนจุดเทียนไข ถ้าไม่เกิดการลุกไหม้ให้เพิ่มเปอร์เซ็นต์ของออกซิเจนเพิ่มขึ้น แต่ถ้าเกิดการลุกไหม้ให้ลดเปอร์เซ็นต์ของออกซิเจนลงจนกระทั่งหยุด ส่วนเปอร์เซ็นต์ของออกซิเจนวิกฤติ (critical percent oxygen) ซึ่งเป็นเส้นแบ่งกันการลุกไหม้ชิ้นทดสอบจะรายงานเป็นดัชนีออกซิเจน โดยคำนวณได้จากสมการ 2.13 วิธีนี้จัดเป็นวิธีทางห้องปฏิบัติการขนาดเล็กที่นิยมใช้มากที่สุดเพื่อสืบค้นงานวิจัยขั้นพื้นฐาน

การคำนวณ (ASTM D2863-77)

$$\text{ดัชนีออกซิเจน (n), \%} = (100 \times O_2) / (O_2 + N_2) \quad (2.13)$$

เมื่อ

O_2 = อัตราการไหลโดยปริมาตร (cm^3/s) ของออกซิเจน

N_2 = อัตราการไหลโดยปริมาตร (cm^3/s) ของไนโตรเจน

ถ้าใช้อากาศแทนออกซิเจนหรือไนโตรเจน ให้สมมติในการคำนวณดัชนีออกซิเจนว่าในอากาศมีปริมาณออกซิเจน 20.9% ดังสมการที่ 2.14

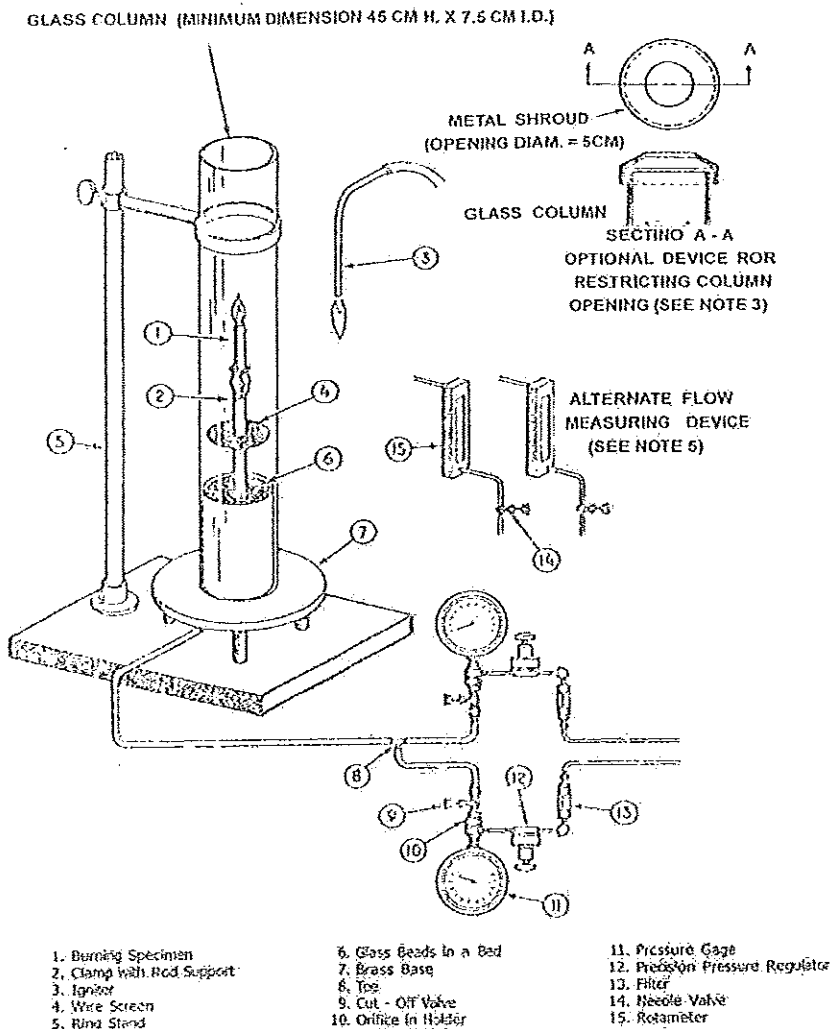
$$\text{ดัชนีออกซิเจน (n), \%} = [(100 \times O_2) + (20.9 \times A)] / (O_2 + N_2 + A) \quad (2.14)$$

เมื่อ

A = อัตราการไหลโดยปริมาตร (cm^3/s) ของอากาศ

O_2 = อัตราการไหลโดยปริมาตร (cm^3/s) ของออกซิเจน

N_2 = อัตราการไหลโดยปริมาตร (cm^3/s) ของไนโตรเจน



รูปที่ 2.17 การทดสอบดัชนีออกซิเจน (สมศักดิ์, 2547)

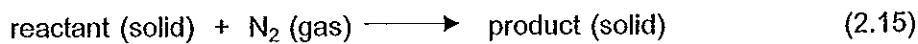
2.6.4 การวิเคราะห์อุณหภูมิในการสลายตัวด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก (thermo-gravimetric analysis, TGA)

เครื่องมือวิเคราะห์ทางความร้อนทาง TGA เป็นเครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสารเมื่อสารตัวอย่างได้รับความร้อนสูงและเกิดการสลายตัว เครื่อง TGA มีประโยชน์ต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณของวัสดุ ได้แก่ พอลิเมอร์ ยาง และเซรามิกส์ เป็นต้น นอกจากนี้สามารถใช้วิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของสาร เช่น ตัวทำละลาย (solvent) ความชื้น (moisture) สารเติมแต่ง (additive) เขม่าดำ (carbon black) และพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) เป็นต้น และใช้ในการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งสถานะของแข็ง ของเหลว ผง แผ่นฟิล์ม และเส้นใย ซึ่งผลการวิเคราะห์

แสดงในรูปเทอร์โมแกรม (thermogram) ระหว่างเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ หรือเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์

TGA จะทำการวัดปริมาณและอัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างในรูปแบบของ อุณหภูมิหรือเวลาในบรรยากาศที่มีการควบคุมไว้ การวัดโดยพื้นฐานส่วนมากจะวิเคราะห์ความ เสถียรที่เกี่ยวกับความร้อนหรืออุณหภูมิ และการออกซิเดชัน (oxidation) ของวัสดุ โดยเทคนิคนี้ สามารถวิเคราะห์วัสดุที่แสดงการสูญเสียหรือเพิ่มขึ้นของน้ำหนัก อันเนื่องมาจากการเสื่อมสลาย (degradation) การออกซิเดชัน หรือการสูญเสียของสารที่สามารถระเหยได้ (volatiles) เช่น ความชื้น (Sichina, 2006) โดยเมื่อวัสดุหรือสารได้รับความร้อนจะมีการเปลี่ยนแปลงของ น้ำหนัก 2 แบบ (สมการที่ 2.15 และ 2.16) คือ

1) น้ำหนักที่หายไป เช่น การเผาสารตัวอย่างที่อุณหภูมิสูงภายใต้บรรยากาศ ไนโตรเจน



2) น้ำหนักที่เพิ่มขึ้น เช่น การเผาสารตัวอย่างในบรรยากาศที่มีออกซิเจนเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชัน



2.7 การตรวจสอบเอกสาร

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้สารลดการติดไฟในพอลิเมอร์ ได้แก่

2.7.1 การใช้สารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนในพอลิเมอร์

Zuo et al., 2008 ศึกษาความสามารถในการติดไฟที่มีลักษณะเฉพาะและการสลายตัว ด้วยความร้อนของอะครีโลไนไตรล์-บิวตาไดอีน-สไตรีน (acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS) หน่วงการติดไฟที่มี decabromodiphenylethane (DBDPE) เป็นสารลดการติดไฟ โดย เปรียบเทียบกับ decabromodiphenyl oxide (DBDPO) ซึ่งต่างเสริมประสิทธิภาพด้วย Sb_2O_3 การวิเคราะห์ความสามารถในการติดไฟด้วยเครื่องแคลอริมิเตอร์ และ TGA พบว่าปัจจัยที่มี อิทธิพลต่อความสามารถในการติดไฟและกราฟการสลายตัวทางความร้อนของ ABS/DBDPE / Sb_2O_3 คล้ายคลึงกับ ABS/DBDPO/ Sb_2O_3 ดังนั้นเป็นไปได้ว่าพฤติกรรมในการหน่วงการติดไฟ ของ DBDPE/ Sb_2O_3 มีความใกล้เคียงกับ DBDPO/ Sb_2O_3 นอกจากนี้พบว่าอัตราการปลดปล่อย ความร้อน และความร้อนในการเผาไหม้ของ ABS ที่มี DBDPE/ Sb_2O_3 เป็นสารลดการติดไฟมี ค่าลดลง แต่อัตราการสูญเสียน้ำหนักเพิ่มขึ้นเล็กน้อย สาเหตุที่อัตราการปลดปล่อยความร้อน ลดลงนั้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของแก้ว และก๊าซที่ไม่สามารถติดไฟได้ (incombustible

gases) ยิ่งไปกว่านั้นการเพิ่มปริมาณ Sb_2O_3 ใน DBDPE/ Sb_2O_3 สามารถปรับปรุงสมบัติในการหน่วงการติดไฟและเสถียรภาพทางความร้อนของ ABS ให้สูงขึ้น สรุปได้ว่า Sb_2O_3 เป็นสารเสริมประสิทธิภาพที่ดีใน DBDPE

2.7.2 การใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนร่วมกับสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน (แทนที่ Sb_2O_3) ในพอลิเมออร์

2.7.2.1 ยาง

Kattab et al., 2000 ศึกษาผลของ DeBDE และ ATH เพียงลำพัง ตลอดจน DeBDE ร่วมกับ ATH ในการเป็นสารลดการติดไฟในยาง SBR โดยใช้การวัดค่าขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน (limiting oxygen index, LOI) เป็นวิธีในการวิเคราะห์ความสามารถในการติดไฟของระบบ นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาผลของสารลดการติดไฟดังกล่าวต่อค่าแรงบิดสูงสุด (maximum torque) อัตราการสุก (cure rate) และสมบัติเชิงกลของยาง พบว่า DeBDE เป็นสารลดการติดไฟที่มีประสิทธิภาพสูงกว่า ATH แต่มีผลทำให้ค่าโมดูลัสยืดหยุ่น (modulus of elasticity) ของยางลดลง ในขณะที่ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าแรงบิดสูงสุด ยิ่งไปกว่านั้นพบว่าผลทำให้อัตราการสุกของยาง SBR ลดลง ในทางตรงกันข้าม ATH มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเพิ่มค่าแรงบิดสูงสุด โมดูลัสยืดหยุ่นมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน และไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่ออัตราการสุกของยาง การใช้สารลดการติดไฟผสมของ DeBDE และ ATH มีผลทำให้ค่าแรงบิดสูงสุดเพิ่มขึ้นและอัตราการสุกของยางเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่ไม่มีผลต่อค่าโมดูลัสยืดหยุ่นของยาง

2.7.2.2 พลาสติก เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์และเรซิน

Petsom et al., 2003 ศึกษาผลของ ZHS และซิงค์สแตนเนท (zinc stannate, ZS) ร่วมกับ 1,2-bis(tribromophenoxy)ethane (BTBPE) ในการเพิ่มความสามารถในการหน่วงการติดไฟและลดการปลดปล่อยควันในโคพอลิเมออร์ของอะคริโลไนไตรล์-บิวตาไดอีน-สไตรีน (acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, ABS) โดยการวัดค่า LOI พบว่าสารประกอบดีบุกทั้ง 2 ชนิด ซึ่งได้แก่ ZHS และ ZS มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงความสามารถในการหน่วงการติดไฟของ ABS เพียงเล็กน้อยเมื่อใช้เพียงลำพัง และมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ร่วมกับ BTBPE เป็นสารลดการติดไฟ โดยมีค่า LOI สูงสุด เท่ากับ 29.6 เมื่อใช้สารประกอบดีบุกเป็นตัวเสริมประสิทธิภาพ ได้แก่ ZHS 6 wt%, BTBPE 20 wt% และ chlorinated polyethylene (CPE) 5 wt% ซึ่งมีค่าสูงกว่า ABS ในทางการค้า

2.7.3 การใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนในพอลิเมอร์

2.7.3.1 ยาง

Itoh et al., 1985 ศึกษาอย่างที่มีองค์ประกอบพื้นฐานของพอลิโอสิลอกเซนที่ทนการติดไฟสูง โดยปราศจากปัญหาของการเกิดก๊าซพิษหรือก๊อกร้อน และปริมาณควันจำนวนมากที่เกิดจากการเผาไหม้ของยางทนไฟปกติที่เต็มไปด้วยสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนอยู่ในปริมาณมาก ยางที่ทำการศึกษานี้ ประกอบด้วยยางสังเคราะห์ชนิดพอลิโอสิลอกเซน ร่วมกับอินทรีย์พอลิไซลอกเซนเรซิน (organopolysiloxane resin) ซึ่งได้จากหน่วยไซลอกเซนที่มีหมู่ฟังก์ชันหมู่เดี่ยว (monofunctional siloxane units) และหน่วยไซลอกเซนที่มีหมู่ฟังก์ชัน 4 หมู่ (tetrafunctional siloxane units) ในอัตราส่วนโมล 0.6/1.0 ถึง 2.0/1.0 โดยใช้ red phosphorus และ ATH หรือแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ (magnesium hydroxide, MH) ในสัดส่วนจำเพาะเป็นสารลดการติดไฟ

Itoh et al., 1988 ทำการปรับปรุงสมบัติด้านการหน่วงการติดไฟให้เพิ่มขึ้นและลดปริมาณควันในการเผาไหม้ของยางเอทิลีนโพรพิลีน (ethylene propylene rubber, EPM) และยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน (ethylene propylene diene rubber, EPDM) เมื่อผสมยางกับสารลดการติดไฟของ ATH หรือ MH ร่วมกับพอลิเมอร์ของเอสเทอร์ของกรดอะคริลิก (acrylic acid ester) และออร์แกโนพอลิไซลอกเซน (organo polysiloxane) ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ 2 ชนิดรวมกันหรือเป็นโคพอลิเมอร์ที่มีการจำกัดสัดส่วนน้ำหนัก

Yagawa et al., 1993 ทำการคิดค้นยางหน่วงการติดไฟที่มีค่า LOI อยู่ระหว่าง 19.8 - 27.5 โดยใช้ฟอสฟอรัสแดง (red phosphorus) ไม่เกิน 24 wt% เป็นสารลดการติดไฟในสูตรยางที่มีองค์ประกอบของยางที่มีพันธะคู่ (diene series rubber) ได้แก่ ยางธรรมชาติ และยางไอโซพรีน (isoprene rubber, IR) ร่วมกับอิลาสโตเมอร์ที่มีหมู่ไนไตรล์ซึ่งเป็นพอลิเมอร์หน่วงการติดไฟ ยางหน่วงการติดไฟที่คิดค้นนี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ เช่น อุปกรณ์ทางอุตสาหกรรม ยางรถยนต์ และวัสดุอื่นๆ ที่ต้องการป้องกันจากเปลวไฟ

Hashimoto et al., 1996 ทำการคิดค้นยางรถยนต์หน่วงการติดไฟที่ประกอบด้วยส่วนของยางชั้นนอก (outer rubber body portion) ซึ่งเป็นส่วนประกอบของชั้นดอกยาง (tread rubber layer) ชั้นของแก้มยาง (sidewall rubber layer) ที่อยู่ส่วนในจากขอบด้านหนึ่งของดอกยางไปยังบริเวณไหล่เฉียงของส่วนของขอบยาง (bead portion) ในแนวรัศมีและชั้นของยางที่จัดเรียงในบริเวณไหล่เฉียงของส่วนของขอบยาง โดยยางหน่วงการติดไฟประกอบด้วยยางธรรมชาติและยางบิวตาไดอีน (butadiene rubber, BR) ที่มี chlorinated paraffin ร่วมกับ Sb_2O_3 , ATH, MH และ red phosphorus เป็นสารลดการติดไฟ ค่า LOI ยางหน่วงการติดไฟที่คิดค้นนี้มีค่าไม่น้อยกว่า 19.8 แต่ไม่เกิน 27.5 สามารถนำไปใช้ในยานพาหนะ รถยนต์ เครื่องบินและอื่นๆ และมีสมบัติในการดับไฟได้เองดีเยี่ยมและทำให้การติดไฟเกิดช้าลง โดยปราศจากการทำลายสมบัติอื่นๆ ของยาง

Faust et al., 2003 ทำการประดิษฐ์กระเบื้องมุงหลังคา (roofing tiles) ยางแผ่น (sheet rubber) และชิ้นส่วนที่มียางเป็นองค์ประกอบหลักอื่นๆ โดยการนำยางคริม (crumb rubber) ที่ได้จากเศษยาง เช่น ยางรถยนต์ มาคอมเปานด์กับซัลเฟอร์ (sulfur), คอมเปานด์ที่มีน้ำจับอยู่ในโมเลกุล และสารลดการติดไฟ เช่น isopropylated triphenyl phosphate, ATH melamine, และ MH ชิ้นส่วนที่มีปริมาณยางสูงและขึ้นรูปได้ด้วยแม่พิมพ์นี้ สามารถทำให้เป็นรูปร่างได้โดยปราศจากการเติม polymeric binders และสามารถที่จะดับไฟได้เองเมื่อนำออกจากเปลวไฟ

Burns et al., 2005 ศึกษายาง SBR ที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟกลุ่มที่ปราศจากโบรมีน ซึ่งทำให้ผิวหน้าของยางเมื่อสัมผัสกับเปลวไฟหรืออุณหภูมิสูงแล้วเกิดการบวมพอง (non-brominated intumescent flame retardant) พบว่ามีผลทำให้ประสิทธิภาพในการต้านทานต่อเปลวไฟของยาง SBR สูงขึ้น

Castrovinci et al., 2005 ศึกษาผลของ ATH ต่อการป้องกันผิวหน้าจากเปลวไฟในยาง SBR ที่มี APP เป็นสารลดการติดไฟ โดยศึกษาพฤติกรรมการเผาไหม้ด้วยเทคนิคการวัดปริมาณความร้อนด้วยเครื่องแคลอริมิเตอร์แบบกรวย (cone calorimetric) พบว่า APP ปริมาณ 10 - 12 wt% ให้ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟสูงสุด และ ATH เป็นสารลดการติดไฟที่มีประสิทธิภาพด้อยกว่า ต้องใช้ในปริมาณ 60 wt% จึงจะมีประสิทธิภาพเทียบได้กับการใช้ APP 12 wt% การแทนที่สารลดการติดไฟของ APP ด้วย ATH โดยคงปริมาณรวมของสารลดการติดไฟให้เท่ากับ 12 wt% พบว่า ปริมาณของ ATH เพียงเล็กน้อยที่ใช้แทนที่ APP มีผลอย่างยิ่งในการลดประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟของยาง SBR และสามารถอธิบายพฤติกรรมการเผาไหม้ด้วยกลไกของอันตรกิริยาระหว่างยาง SBR, APP และ ATH ซึ่งเกิด aluminum phosphate เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีผลในเชิงลบต่อการป้องกันผิวหน้าจากเปลวไฟ

Fang et al., 2008 ทำการเตรียมคอมโพสิตของยางซิลิโคน (silicone rubber, SR) หน่วงการติดไฟปราศจากสารฮาโลเจน ซึ่งประกอบด้วยแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ซัลเฟตที่มีน้ำไฮดรทอยู่ในโมเลกุล (magnesium hydroxide sulfate hydrate, MHSH) เป็นสารลดการติดไฟ และเสริมประสิทธิภาพด้วยฟอสฟอรัสแดงที่มีการอัดเป็นแคปซูลขนาดไมครอน (microencapsulated red phosphorus, MRP) โดยการใช้เครื่องบดสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) นอกจากนี้ยังได้ทำการทดสอบสมบัติเชิงกลของคอมโพสิต ได้แก่ ความทนต่อแรงดึง (tensile strength) การยืด ณ จุดขาด (elongation at break) และความแข็ง (hardness) ตลอดจนทั้งศึกษาพื้นฐานวิทยาศาสตร์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) พบว่า MHSH มีผลเล็กน้อยต่อการลดความทนต่อแรงดึง แต่มีผลอย่างยิ่งต่อการยืด ณ จุดขาด ขณะที่ความแข็งแบบชอร์ เอ (shore A) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ MHSH เพิ่มขึ้น ส่วนการเติมของเหลวไวน์ซิลิโคน (vinyl silicone fluid) นั้นมีส่วนช่วยในการปรับปรุงความสามารถในการเข้ากันได้ของ MHSH ในเมทริกซ์ (matrix) ของ SR เป็นผลให้สามารถปรับปรุงสมบัติ

เชิงกลของคอมโพสิตได้ ยิ่งไปกว่านั้นการศึกษาสมบัติในการหน่วงการติดไฟโดยวิธีการวิเคราะห์ค่า LOI การทดสอบความสามารถในการติดไฟตามมาตรฐาน UL-94 และการใช้เครื่องแคลอริมิเตอร์แบบกรวย (cone calorimeter) พบว่า MSHH มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงความต้านทานต่อเปลวไฟของยางซิลิโคนคอมโพสิต เนื่องจากปฏิกิริยาการสลายตัวแบบดูดความร้อน (endothermic degradation) ของ MSHH ร่วมกับการปลดปล่อยน้ำและการเกิดแมกนีเซียที่มีลักษณะเป็นเส้นใย (fibrous magnesia) ซึ่งเสมือนเป็นชั้นขวางกั้นจากเปลวไฟตลอดทั้งการมี MRP ในระบบ SR/MSHH ซึ่งมีผลในการเสริมประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟในวัฏภาคควบแน่นและวัฏภาคไอ ในทำนองเดียวกันการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ระบุว่า การมี MRP สามารถเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของคอมโพสิต SR/MSHH ในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า และสนับสนุนการเกิดแก้วอย่างชัดเจน

2.7.3.2 พลาสติก เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์และเรซิน

Bourbigot et al., 1996 ศึกษาผลของซีโอไลต์ (zeolite) ชนิด 4A ในระบบของ APP/เพนตะอีริทริทอล (pentaeritritol, PER) ในสูตรที่มีพอลิเอทิลีน (polyethylene, PE) เป็นองค์ประกอบหลัก ได้แก่ โคออลิเมอร์หรือเทอร์พอลิเมอร์ของเอทิลีน (ethylenic co/terpolymer) ที่สามารถหน่วงการติดไฟได้ พบว่า zeolite มีแนวโน้มในการเสริมประสิทธิภาพการหน่วงการติดไฟ การศึกษาเกี่ยวกับโคออลิเมอร์หรือเทอร์พอลิเมอร์ของเอทิลีนแสดงให้เห็นว่าเมทริกซ์ (matrix) ของพอลิเมอร์จะกันไฟได้นั้นขึ้นอยู่กับธรรมชาติทางเคมี และจำนวนของโคมอนอเมอร์ในพอลิเมอร์ นอกจากนี้การวิเคราะห์ทางความร้อนหรืออุณหภูมิตั้ง (thermal analysis) ยังสามารถยืนยันผลของพอลิเมอร์เมทริกซ์ และแสดงถึงการมีส่วนร่วมของออกซิเจนในสูตรของวัสดุเคลือบผิวหน้าที่เกิดการบวมพองเมื่อได้รับความร้อน วิเคราะห์ได้โดยการใช้เครื่องแคลอริมิเตอร์แบบกรวย (cone calorimeter) พบว่า ซีโอไลต์เป็นสาเหตุของการเสื่อมสลายที่แตกต่างกันของวัสดุที่เกิดการบวมพองเมื่อได้รับความร้อนและด้วยเหตุนี้วัสดุเคลือบผิวหน้าจึงมีความเสถียรทางความร้อนมากขึ้นเมื่ออยู่ใกล้เปลวไฟ

Horold et al., 2000 ศึกษาเรซินของพอลิเอสเทอร์ซึ่งไม่อิ่มตัว (unsaturated polyester resin) ที่ปราศจากสารฮาโลเจนและหน่วงการติดไฟ โดยการใช้ ATH, สารประกอบไนโตรเจนอย่างน้อย 1 ชนิด ร่วมกับ red phosphorus เป็นสารลดการติดไฟ นอกจากนี้การศึกษาระบวนการเตรียมและใช้งานเรซิน พบว่าเรซินที่ได้มีอัตราการหน่วงการติดไฟอยู่ในเกณฑ์ดี

Yong et al., 2000 ศึกษาผลของ ZB และ ATH เพียงลำพัง ตลอดทั้งสารลดการติดไฟผสมของ ZB และ ATH ต่อสมบัติในการหน่วงการติดไฟและการระงับควันของ PVC โดยการวัดค่า LOI, ความหนาแน่นของควัน, การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA, การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรสโกปี (gas chromatography-mass spectroscopy,

GC-MS) และ SEM พบว่าการใช้ ZB และ ATH เพียงลำพัง ตลอดทั้งสารลดการติดไฟผสมของ ZB และ ATH ในปริมาณเล็กน้อย สามารถเพิ่มค่า LOI ของ PVC ให้สูงขึ้นอย่างมากและลดความหนาแน่นของควันที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการเผาไหม้ของ PVC ลงได้ นอกจากนี้พบว่าสารลดการติดไฟผสมของ ZB และ ATH มีผลในการเสริมประสิทธิภาพที่ดีต่อการหน่วงการติดไฟและการระงับควันของ PVC ในทำนองเดียวกัน ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA และ GC-MS พบว่าสารลดการติดไฟปริมาณเล็กน้อยของ ZB, ATH และสารลดการติดไฟผสมของ ZB ร่วมกับ ATH มีส่วนสนับสนุนการเกิดชั้นถ่าน (char formation) ของ PVC และลดปริมาณการปลดปล่อยก๊าซที่เป็นพิษในระหว่างกระบวนการเผาไหม้ของ PVC

Nozaki et al., 2001 ศึกษาผลของสารลดการติดไฟต่อซีทตาข่ายหน่วงการติดไฟที่ไม่เกิดก๊าซฮาโลเจนเมื่อเกิดการเผาไหม้ ซึ่งประกอบด้วย red phosphorus 1.5 - 15 wt% และ APP 10 - 70 ส่วนโดยน้ำหนัก คอมปาวด์ในสารละลายของพอลิโอะเลฟินส์เรซินที่มีปริมาณของแข็งเรซิน 2.0 ถึง 45 wt% 100 ส่วนโดยน้ำหนัก

Xie et al., 2001 ศึกษาผลในการเสริมประสิทธิภาพของกราไฟต์ที่สามารถขยายตัวได้ (expandable graphite) ร่วมกับสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนบางชนิดในพอลิเมอร์ผสมพอลิโอะเลฟินส์ โดยการวัดปริมาณความร้อน การวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับความร้อนหรืออุณหภูมิ ได้แก่ การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA และเครื่องทดสอบการวัดความต่างของอุณหภูมิ (differential thermal analysis, DTA) และการวิเคราะห์ค่า LOI ตลอดจนการวัดสมบัติเชิงกล เป็นต้น พบว่าการใช้กราไฟต์ที่สามารถขยายตัวได้ร่วมกับสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนบางชนิด เช่น APP, ZB, สารประกอบไนโตรเจน-ฟอสฟอรัส NP28 และ red phosphorus ที่อัดเป็นแคปซูลขนาดไมครอน (microcapsulated red phosphorus) สามารถเพิ่มค่า LOI และปรับปรุงความสามารถในการติดไฟของพอลิเมอร์ผสมพอลิโอะเลฟินส์ได้ ผลการศึกษาที่ได้จากการวัดปริมาณความร้อนเมื่อมีการเติมสารเติมแต่งกราไฟต์ที่สามารถขยายตัวได้ และสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนบางชนิดบ่งชี้ได้ว่า อัตราการปลดปล่อยความร้อน (heat release rate) และความร้อนที่เกิดจากการเผาไหม้ (effective heat of combustion) ลดลง และถ่านคาร์บอนที่เหลือมีปริมาณเพิ่มขึ้นจนสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจน นอกจากนี้ผลการศึกษาที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA และ DTA มีความสอดคล้องกัน คือ อัตราการปลดปล่อยความร้อน และความร้อนที่เกิดจากการเผาไหม้ของพอลิโอะเลฟินส์มีค่าลดลงเนื่องจากอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเสื่อมสลายอันเนื่องมาจากการออกซิเดชันเพิ่มขึ้น และความร้อนของการเกิดออกซิเดชันลดลง ยิ่งไปกว่านั้นในการศึกษาครั้งนี้ยังได้ทำการคิดค้นสูตรและการใช้ EVA เป็นสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) ในพอลิเมอร์ผสมพอลิโอะเลฟินส์ และกราไฟต์ที่สามารถขยายตัวได้ ร่วมกับสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนที่ให้สมบัติด้านการหน่วงการติดไฟและสมบัติเชิงกลที่ดี

Yamano et al., 2001 ศึกษาผลของสารลดการติดไฟและเรซินที่สามารถต้านทานการสึกหรอ ซึ่งประกอบด้วยพอลิเมอร์และโลหะไฮดรอกไซด์ อย่างน้อย 1 ชนิด เพื่อให้มีสมบัติในการต้านทานการติดไฟร่วมกับสมบัติเชิงกลที่สูงขึ้น โดยส่วนของพอลิเมอร์ประกอบด้วย (a) บล็อกโคพอลิเมอร์ของพโรพิลีน-เอทิลีน (propylene-ethylene block copolymer) และ (b) อีลาสโตเมอร์ของพอลิโอเลฟินส์-ยาง (polyolefin-rubber elastomer) ที่มีพอลิโอเลฟินส์เป็นส่วนแข็ง (hard segment) และยางเป็นส่วนอ่อน (soft segment) ส่วนของเรซินประกอบด้วย (a) 10 - 80 wt% และ (b) 20 - 90 wt% และทำการผสมโลหะไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบในเรซินที่ปริมาณในช่วง 30 - 300 ส่วนโดยน้ำหนัก ต่อองค์ประกอบของพอลิเมอร์ 100 ส่วนโดยน้ำหนัก

Modesti et al., 2002 ศึกษาและปรับปรุงพฤติกรรมในการติดไฟของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรท-พอลิยูรีเทน (polyisocyanurate-polyurethane, PIR-PUR) โดยการใช้ระบบใหม่ที่มีการพองตัวเมื่อได้รับความร้อนหรือเปลวไฟ ได้แก่ กราไฟต์ที่สามารถขยายตัวได้ ร่วมกับสารประกอบฟอสฟอรัส (triethyl phosphate และ red phosphorus) แล้วทำการศึกษาอิทธิพลของสารลดการติดไฟต่อสมบัติเชิงกลโฟม

Ebrahimian et al., 2003 ศึกษาองค์ประกอบของพอลิโอเลฟินส์ปราศจากสารฮาโลเจนที่แสดงสมบัติในการปลดปล่อยควัน การกักความร้อน ความเป็นพิษ และการปลดปล่อยความร้อนที่ลดลง ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่ดีเท่าเทียมกับการหน่วงการติดไฟและการเกิดถ่าน ขณะที่ยังคงสมบัติด้านการเป็นฉนวนไฟฟ้าอยู่ ดังนั้นพอลิเมอร์หน่วงการติดไฟที่ศึกษานี้จึงสามารถใช้ประโยชน์ที่เกี่ยวกับการเป็นฉนวน และตัวนำในเทคโนโลยีทางการสื่อสาร (telecommunication) โดยเฉพาะอย่างยิ่งการหุ้มสายไฟและตัวนำที่ใช้ในสายเคเบิลทางด้านเทคโนโลยีทางการสื่อสารที่มีความรวดเร็วสูง

Hornsby et al., 2003 ศึกษาสมบัติด้านการหน่วงการติดไฟ ได้แก่ การวัดค่า LOI อัตราการปลดปล่อยความร้อน (heat release rate) และปัจจัยในการเกิดควัน โดยทำการเปรียบเทียบ PVC ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ใช้ในสายเคเบิลที่ทำการเติมและไม่เติม ATH ตลอดทั้ง MH เป็นสารลดการติดไฟ นอกจากนี้ ยังศึกษาผลของการเคลือบและไม่เคลือบสารลดการติดไฟทั้ง 2 ชนิดด้วย ZHS พบว่า การเคลือบด้วย ZHS มีผลในการเพิ่มประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟของ ATH หรือ MH ให้สูงขึ้น โดยที่ ATH เป็นสารลดการติดไฟที่มีประสิทธิภาพสูงกว่า MH ทั้งในรูปแบบที่ไม่ทำการเคลือบและเคลือบด้วย ZHS นอกจากนี้ ได้ทำการศึกษาสูตรเคเบิลของ EVA ที่ปราศจากฮาโลเจนด้วยวิธีการวิเคราะห์ปริมาณของ vinyl acetate และปริมาณของ ATH ที่เคลือบด้วย ZHS ซึ่งมีประสิทธิภาพเพียงพอต่อการหน่วงการติดไฟ โดยการศึกษาอันตรกิริยาระหว่าง ATH และ ZHS ที่เป็นสารเคลือบโดยเทคนิคเอกซ์-เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy) และดิฟฟิวส์ รีเฟลคแตนซ์ อินฟราเรด ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มสเปกโทรสโกปี (diffuse reflectance infrared Fourier transform

spectroscopy) จากตัวอย่างที่มีปริมาณ ZHS อยู่ในช่วง 1 - 15 wt% พบว่าพลังงานพันธะของพีค Zn 2p_{3/2} และ Sn 3d_{5/2} ร่วมกับการเปลี่ยนแปลงในตำแหน่งของพันธะที่มีการยึดออกของ (Sn) O-H มีค่าเพิ่มขึ้น และไม่พบการควบแน่นตลอดทั้งการเกิดพันธะ Al-O-Sn

Kobe et al., 2003 ทำการคิดค้นโฟมหน่วงการติดไฟ ซึ่งประกอบด้วย

i โฟมพอลิเมอร์ ที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์ สารลดการติดไฟที่ปราศจาก Sb₂O₃ และฟองอากาศขนาดเล็กจำนวนมาก โดยทำการคัดเลือกพอลิเมอร์ที่ใช้ในการทำโฟมจากกลุ่มของอีลาสโตเมอร์ ยางเทอร์โมพลาสติก อีลาสโตเมอร์ (thermoplastic elastomer) สารยึดติดที่ประกอบด้วยยางและอะครีลิกเป็นองค์ประกอบหลัก พอลิโอะเลฟินส์ อะครีเลทและเมทาครีเลท พอลิเมอร์ อะครีเลทและเมทาครีเลทโคพอลิเมอร์ ตลอดจนการใช้พอลิเมอร์เหล่านี้ร่วมกัน

ii ชั้นของสารยึดติดหรือกาว (adhesive layer) บนผิวหน้าด้านนอก ซึ่งอาจจะประกอบด้วยกาวที่ว่องไวต่อความดัน กาวที่ถูกกระตุ้นได้ด้วยความร้อน

นอกจากนี้อาจใช้เส้นใยขนาดเล็ก (microfiber) ของวัสดุประเภทวิสโคอีลาสติก (viscoelastic) หรืออีลาสติก (elastic) เป็นส่วนประกอบในการทำโฟม ในชั้นกาวหรือทั้งสองส่วน เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติด้านการปลดปล่อยแรงเมื่อถูกดึงยืด

Yin et al., 2003 ทำการเตรียมเรซินสำหรับหุ้มสายไฟและสายเคเบิล โดยการใช้ฟอสเฟตเอสเทอร์ (phosphate ester), โบรอนฟอสเฟต (boron phosphate) และซิงค์โบเรทไฮเดรท (zinc borate hydrate) เป็นสารลดการติดไฟในเรซินที่ประกอบด้วยพอลิฟีนิลีนอีเทอร์ (polyphenylene ether) หรือส่วนผสมของเรซินที่ประกอบด้วยพอลิฟีนิลีนอีเทอร์กับเรซินที่มีอะโรมาติกไวนิล (aromatic vinyl) ในอัตราส่วนเฉพาะ พบว่าประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟของเรซินที่มีสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนดังกล่าวเพิ่มสูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งศึกษาไม่พบการประกวดยุติเผาไหม้ หรือการไหลหยด (dripping) ของเรซิน

Demir et al., 2005 ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนและความสามารถในการติดไฟของพอลิพรอพิลีนคอมโพสิตหน่วงการติดไฟ ที่ประกอบด้วย APP เป็นสารให้โปรตอนและสารฟู, PER เป็นสารทำให้เกิดถ่านคาร์บอน (carbonization agent) และซีโอไลต์ธรรมชาติ (natural zeolite) เป็นสารเสริมประสิทธิภาพ โดยใช้ APP และ PER ในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน (0.25, 0.33, 0.5, 1, 2, 3 และ 4) ร่วมกับ zeolite ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน 4 ระดับ (1, 2, 5 และ 10 wt%) ในสูตรของสารลดการติดไฟ เพื่อวิเคราะห์ผลในการเสริมประสิทธิภาพระหว่างสารลดการติดไฟ หลังจากนั้นจึงทำการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของการสลายตัวด้วยความร้อนและความสามารถในการติดไฟของคอมโพสิตด้วยเทคนิค TGA การวัดดัชนีออกซิเจน และการทดสอบการเผาไหม้ตามแนวนอน ตลอดจนสังเกตผลของสารลดการติดไฟเมื่อใช้ zeolite ร่วมกับ APP และ PER

Xu et al., 2005 ศึกษาสมบัติด้านการหน่วงการติดไฟและการระงับควันของสารประกอบอนินทรีย์ดีบุก (inorganic tin compound) ได้แก่ ZHS และ ZS เปรียบเทียบกับ

MH, ATH, และ Sb_2O_3 โดยการวิเคราะห์ค่า LOI และความหนาแน่นของควัน นอกจากนี้ได้ทำการศึกษากลไกในการหน่วงการติดไฟด้วยวิธีการทดสอบปริมาณเถ้า (char yield), SEM, การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis), TGA และ DTA เมื่อทำการศึกษการสลายตัวทางความร้อน (thermal degradation) ของพีวีซียืดหยุ่น (flexible PVC) ที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟดังกล่าวในอากาศ ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อนจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง $800^\circ C$ พบว่าสารประกอบที่พบ ได้แก่ ZHS และ ZS สามารถใช้เป็นสารลดการติดไฟที่มีประสิทธิภาพสูงในพีวีซียืดหยุ่นได้ โดยจะเกิดปฏิกิริยาทั้งในวัฏภาคควบแน่นและวัฏภาคไอ แต่โดยส่วนใหญ่จะเกิดในวัฏภาคควบแน่น

Kosaka et al., 2005 ศึกษาสารปรับแต่งพอลิเมอร์ที่มีสมบัติในการหน่วงการติดไฟซึ่งประกอบด้วยเกลือของกรดฟอสฟอริก โดยการคัดเลือกจากกลุ่มของเมลามีนฟอสเฟต (melamine phosphate), เมลามีนไพโรฟอสเฟต (melamine pyrophosphate), เมลามีนออร์โทฟอสเฟต (melamine orthophosphate), แอมโมเนียมฟอสเฟต (ammonium phosphate), แอมโมเนียมฟอสเฟตเอไมด์ (ammonium phosphate amide), เอไมด์ของกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid amide), เมลามีนพอลิฟอสเฟต (melamine polyphosphate), แอมโมเนียมพอลิฟอสเฟต (ammonium polyphosphate), แอมโมเนียมพอลิฟอสเฟตเอไมด์ (ammonium polyphosphate amide), กรดพอลิฟอสฟอริกเอไมด์ (poly-phosphoric acid amide) และสารผสมของสารลดการติดไฟเหล่านี้ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ร่วมกับโลหะไฮดรอกไซด์ และอินทรีย์ฟอสเฟต พบว่าสารปรับแต่งพอลิเมอร์ที่มีสมบัติในการหน่วงการติดไฟนี้สามารถใช้ประโยชน์ได้ในเทอร์โมพลาสติกหลายชนิด

Sinclair et al., 2005 ทำการติดค้นวัสดุที่มีสารลดการติดไฟ ซึ่งประกอบด้วยส่วนผสมของสารที่มีฟอสฟอรัสที่สลายตัวให้กรดฟอสฟอริกเมื่อถูกเปลวไฟ (เช่น แอมโมเนียมพอลิฟอสเฟต หรือเมลามีนฟอสเฟต) และเทอร์โมพลาสติกเรซินของออกซิเจนเฮเทอโรไซคลิก (oxygenated heterocyclic thermoplastic resin) เช่น อัลดีไฮด์เรซิน (aldehyde resin) นอกจากนี้อาจใช้สารฟู เช่น เมลามีน ร่วมในสารลดการติดไฟ โดยเทอร์โมพลาสติกเรซินจะหุ้มส่วนผสมอื่นๆ เอาไว้ ดังนั้นจึงต้องทำให้สารลดการติดไฟหลอมรวมเข้ากันได้กับวัสดุหลัก (เช่น เทอร์โมพลาสติกพอลิเมอร์ เทอร์โมเซตติงพอลิเมอร์ ระบบตัวทำละลาย กระจาดและผลิตภัณฑ์ไม้) ซึ่งมีสารลดการติดไฟรวมอยู่

Daimatsu et al., 2007 ศึกษาผิวหน้า (surface) ของ ATH ที่ทำการดัดแปรด้วยเมทาอะคริเลท (methacrylate) ซึ่งประกอบด้วยกรดฟอสฟอริกก่อนที่จะทำการกระจายตัว (dispesion) ในเมทิลเมทาอะคริเลท (methylmethacrylate, MMA) และทำการสังเคราะห์วัสดุอินทรีย์ - อินทรีย์ขนาดอนุภาคระดับนาโนโดยวิธีการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์ (bulk polymerization) ในขณะที่มี ATH ที่ทำการดัดแปรผิวหน้าแล้วอยู่ด้วย พบว่าวัสดุผสมที่ได้ยังคง

ลักษณะความโปร่งแสงของพอลิเมทิลเมทาอะคริเลท (poly(methylmethacrylate), PMMA) ซึ่งมีค่าความโปร่งแสงใกล้เคียงกับ PMMA บริสุทธิ์ (pure PMMA) ยิ่งไปกว่านั้นวัสดุผสมที่ได้ยังมีความต้านทานต่อเปลวไฟสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ PMMA บริสุทธิ์ โดยสามารถลดอัตราการเผาไหม้ตามแนวนอน (horizontal burning rate) ได้สูงสุดที่ปริมาณ ATH ดัดแปรผิวหน้า 3 wt% นอกจากนี้มีการเสนอแนะว่าวิธีการดัดแปรผิวหน้า ATH ด้วยกรดฟอสฟอริกเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงพอลิเมอร์ให้มีความต้านทานต่อเปลวไฟสูงขึ้น

Gui et al., 2007 ค้นพบผลในการเสริมประสิทธิภาพด้านการหน่วงการติดไฟของคอมโพสิต EVA/MH ขนาดนาโน (nano-magnesium hydroxide, nano-MH) ด้วยการเติมน้ำยางสังเคราะห์อะคริโลไนไตรล์ บิวตาไดเอินซึ่งประกอบด้วยผงยางวัลคาไนซ์ที่มีความละเอียดสูง (acrylonitrile butadiene ultra-fine fully vulcanized powdered rubber, NB-UFPR) ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการต้านทานต่อเปลวไฟของ EVA และ EVA คอมโพสิต ด้วยวิธีการทดสอบการวัดปริมาณความร้อนด้วยเครื่องแคลอริมิเตอร์แบบกรวย (cone calorimeter test, CCT) พบว่า การเติม NB-UFPR ลงในระบบ EVA/nano-MH ไม่เพียงแต่จะลดอัตราการปลดปล่อยความร้อน แต่ยังสามารถยืดระยะเวลาในการจุดติดไฟของคอมโพสิตได้ ซึ่งตรงกันข้ามกับผลของการเติม NB-UFPR ใน EVA ผลการวิเคราะห์ TGA แสดงให้เห็นว่า nano-MH สามารถเร่งการปลดปล่อยกรดอะซิติก (acetic acid) แต่ NB-UFPR กลับช่วยลดผลของการกระตุ้นด้วย nano-MH นอกจากนี้ เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared spectroscopy, FTIR) พบสเปกตรัมของการดูดกลืนใหม่ ณ ตำแหน่ง 3374 cm^{-1} ในพอลิเมอร์ผสมของ EVA/NB-UFPR และ EVA/NB-UFPR/nano-MH

Ramazani et al., 2007 ศึกษาผลของสารลดการติดไฟผสมของ ZB ร่วมกับ ATH ในอัตราส่วนต่างๆ ที่มีผลต่อพอลิเมอร์คอมโพสิตของพอลิพรอพิลีน (polypropylene, PP) - พอลิเอทิลีน (polyethylene, PE) โดยทำการเพิ่มอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างสารลดการติดไฟกับพอลิเมอร์เมทริกซ์ และเพิ่มการกระจายตัวของสารลดการติดไฟในเมทริกซ์ด้วยวิธีการกราฟ PP ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) และการใช้แคลเซียมสเตียเรท (calcium stearate) การศึกษาปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ชนิดและความเข้มข้น (อัตราส่วน) ของสารลดการติดไฟต่อความสามารถในการต้านทานต่อเปลวไฟ (วิเคราะห์ค่า LOI) ตลอดจนสมบัติเชิงกลของคอมโพสิต พบว่าการเติม PP ที่ประกอบด้วย ATH มีผลในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของคอมโพสิต และมีผลเล็กน้อยต่อการลดค่า LOI ยิ่งกว่านั้น พบว่าการใช้สารผสมของสารลดการติดไฟทั้ง 2 ชนิด ดังกล่าวมีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้เพียงลำพัง

Marosfoi et al., 2008 ศึกษาพฤติกรรมหน่วงการติดไฟของคอมโพสิต PP ซึ่งประกอบด้วย MH และดินเหนียว (clay) ที่สัณฐานวิทยา (morphology) ต่างๆ นอกจากนี้ยังได้ทำการเปรียบเทียบ clay ขนาดอนุภาคระดับนาโนที่มีลักษณะเป็นแท่ง (needle-like) และ

เป็นชั้น (layer-like) ในธรรมชาติ กับการดัดแปรผิวหน้าทางอินทรีย์ โดยทำการวัดความสามารถในการหน่วงการติดไฟด้วยการใช้เครื่องตรวจวัดการเผาไหม้แบบกรวย (cone combustor) และการทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวนอน (horizontal burning test) ขณะที่ทำการวิเคราะห์โครงสร้างของคอมโพสิตด้วย SEM การวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาที่อุณหภูมิต่างๆ กระทำต่อจากข้อมูลซึ่งเกี่ยวข้องกับปริมาณแก้วเหลือที่เกิดจากการเผาไหม้ ผลการทดสอบยืนยันได้ว่า สารตัวเติม clay ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนซึ่งมีลักษณะเป็นเส้น (fibrous) และเป็นชั้นสามารถเสริมประสิทธิภาพและสามารถใช้ร่วมกับ MH ขนาดอนุภาคระดับไมครอนในการปรับปรุงสมบัติด้านการหน่วงการติดไฟของคอมโพสิต PP และสังเกตพบการปรับปรุงอย่างมีนัยสำคัญของปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการเผาไหม้ ได้แก่ การจัดกลุ่มความสามารถในการติดไฟ (flammability classification) นอกจากนี้ พบว่าชนิดของ clay มีผลต่อการเพิ่มเวลาในการจุดติดไฟ และลดอัตราการปลดปล่อยความร้อน สันนิษฐานว่าสารตัวเติมดังกล่าวมีแนวโน้มในการเพิ่มปริมาณแก้วและเป็นผลให้แก้วมีความเสถียร สรุปได้ว่าไม่เพียงแต่อันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมระดับไมครอนและนาโน แต่อันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมระดับนาโน - นาโน มีบทบาทสำคัญต่อกลไกในการหน่วงการติดไฟของคอมโพสิต

Sener et al., 2008 ศึกษาผลของการใช้ MH เป็นสารลดการติดไฟในวัสดุฉนวนแคเบิ้ลซึ่งประกอบด้วยพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene, LDPE) ที่มีการเชื่อมโยงโมเลกุล (cross-link) โดยวิธีการกราฟต์ด้วยซิลเลน (silane grafting method) การวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ด้วยวิธีการทดสอบตามมาตรฐาน ได้แก่ ความทนต่อแรงดึง (tensile strength), การยืด ณ จุดขาด (elongation at break), ค่าความทนต่อแรงกระแทก (impact strength), การหักงอ (bending), ค่าดัชนีออกซิเจน (oxygen index), ความหนาแน่นของควัน (smoke density), ความสามารถในการติดไฟ การทดสอบการบ่มเร่ง (ageing test), การทดสอบการเซตตัวขณะร้อน (hot set test) และความต้านทานต่อโอโซน (ozone resistant) พบว่าอัตราส่วนของ MH ที่เพียงพอใน LDPE ที่มีการเชื่อมโยงโมเลกุลสำหรับประดิษฐ์เป็นวัสดุฉนวนแคเบิ้ล เท่ากับ 130 และ 140 phr

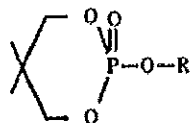
Wu et al., 2008 ศึกษาสมบัติด้านการหน่วงการติดไฟและการระงับควันของสารประกอบอินทรีย์ดีบุก ได้แก่ เช่น ZHS และ ZS เปรียบเทียบกับ ATH และ MH โดยการวิเคราะห์ค่า LOI และการทดสอบความหนาแน่นของควัน ตลอดจนวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนในสภาวะบรรยากาศของ PVC ยืดหยุ่นที่ประกอบด้วยสารประกอบดังกล่าวตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 800°C นอกจากนี้ทำการคำนวณพลังงานในการกระตุ้นโดยเทคนิคจลนศาสตร์แบบ Vyazovkin model-free และเทคนิค Kissinger ผลการศึกษาพบว่าสามารถใช้ ZHS และ ZS เป็นสารลดการติดไฟที่มีประสิทธิภาพสูงใน PVC ยืดหยุ่นได้ โดยสารลดการติด

ไฟนี้สามารถเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนและพลังงานในการกระตุ้นการเกิดออกซิเดชันของถ่านคาร์บอน

Yang et al., 2008 ศึกษาสมบัติด้านการหน่วงการติดไฟ ได้แก่ การวิเคราะห์ค่า LOI อัตราการปลดปล่อยความร้อน และปัจจัยในการเกิดควัน โดยการเปรียบเทียบการเติมและไม่เติม MH และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ที่ปริมาณเดียวกันทั้งที่ไม่ได้ทำการเคลือบตลอดทั้งทำการเคลือบด้วย ZHS 15 wt% ในสูตรสายเคเบิลที่มี PVC เป็นองค์ประกอบ ในกรณีที่ไม่ได้ทำการเคลือบด้วย ZHS พบว่า MH มีประสิทธิภาพสูงกว่า CaCO_3 ส่วนในกรณีที่ทำการเคลือบด้วย ZHS พบว่า CaCO_3 กลับมีประสิทธิภาพสูงสุดและการผลิตควันน้อย

2.7.4 การสังเคราะห์สารลดการติดไฟ

Staendeke et al., 1998 ทำการเตรียมเอสเทอร์ของกรดฟอสฟอริก (cyclic phosphoric acid ester) ดังสูตรที่ 2.17 เพื่อใช้หน่วงการติดไฟของโพลีเอทิลีน พบว่าสามารถเตรียม cyclic phosphoric acid ester ในตัวทำละลายที่เฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา (inert solvents) ภายใต้สภาวะความดันปกติ หรือการลดความดัน



รูปที่ 2.18 สูตรโครงสร้างของ cyclic phosphoric acid ester

เมื่อ R = ฟีนิล (phenyl) หรือ เมทิล (methyl)

บทที่ 3

วิธีการวิจัย

3.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองประกอบด้วย

1. ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR) ยางธรรมชาติที่ใช้ในการทดลอง คือ ยางแผ่นรมควันชั้น 3 (Rib Smoke Sheet No. 3, RSS No.3) จากตลาดกลางยางพารา อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา

2. ยางสไตรีนบิวทาไดอีน (Styrene Butadiene Rubber, SBR) ยาง SBR ที่ใช้ในการทดลอง คือ ยาง SBR เกรด 1502 จำหน่ายโดยห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด

3. ยางคลอโรพรีน ชนิดดับบลิว (Chloroprene Rubber, CR) ยาง CR ที่ใช้ในการทดลอง เป็นชนิดดับบลิว (type W) จำหน่ายโดยห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด เป็นยางสังเคราะห์ที่สามารถดับไฟได้เอง

4. กรดสเตียริก (stearic acid) มีลักษณะเป็นแกร็ดสีขาวอมเหลือง ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น (activator) ช่วยให้สารตัวเร่งทำงานดีขึ้น จำหน่ายโดยห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด

5. ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) ชนิด white seal ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นโดยใช้ร่วมกับกรดสเตียริก เพื่อให้การทำงานของสารตัวเร่งมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด จำหน่ายโดยบริษัท Univenture Public Co., Ltd.

6. เขม่าดำ (carbon black) ชนิดที่ได้จากการเผาถ่านธรรมชาติ น้ำมัน หรือของผสมของก๊าซธรรมชาติและน้ำมันเตา หรือที่เรียกว่า "furnace black" เกรด N-330 ทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพ (reinforcing filler) จำหน่ายโดยบริษัทโพลีเมอร์ อินโนเวชั่น จำกัด

7. โซโคลเฮกซิลเบนโซไทอะโซลซัลฟีนามิด (N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulphenamide, CBS) ทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่งเพื่อช่วยเร่งให้ปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ของยางเกิดเร็วขึ้น โดยจัดเป็นสารตัวเร่งที่ไม่เร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิขณะผลิต แต่ช่วยเร่งในขณะวัลคาไนซ์ หรือที่เรียกว่า "delayed action" จำหน่ายโดยห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด

8. เตตระเมทิลไทูรัมไดซัลไฟด์ (tetramethylthiuram disulfide, TMTD) ทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่งเพื่อช่วยเร่งให้ปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ของยาง SBR ให้เกิดเร็วขึ้น จำหน่ายโดยห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด

9. เมอร์แคปโตเบนโซไทโอะโซล (2-mercaptobenzothiazole, MBT) ทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่งร่วมกับ TMTD ในการเร่งปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ของยาง SBR จำหน่ายโดยห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด

10. ซัลเฟอร์ (sulphur) มีลักษณะเป็นผงสีเหลือง ขนาดอนุภาค 325 mesh ใช้เป็นสารวัลคาไนซ์ (vulcanizing agent) สำหรับทำให้เกิดการเชื่อมโยงของโมเลกุลยางที่มีพันธะคู่ที่ว่องไวหรือเกิดการ crosslink ตรงจุดที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา จำหน่ายโดยบริษัทสยามเคมี จำกัด

11. เมอร์แคปโทเบนซิมิดาโซล (mercaptobenzimidazole, Vulcanox MB) มีลักษณะเป็นผงละเอียด สีขาวนวล ทำหน้าที่เป็นสารแอนติออกซิแดนท์ (antioxidant) ป้องกันไม่ให้เกิดการเสื่อมสลายหรือเสื่อมสลายช้าลง จำหน่ายโดยบริษัทโพลีเมอร์ อินโนเวชั่น จำกัด

12. แมกนีเซียมออกไซด์ (magnesium oxide, MgO) เกรดสำหรับยาง CR มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว ทำหน้าที่เป็นสารจับกรดในการวัลคาไนซ์ยาง CR จำหน่ายโดยห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด

13. เอธิลีนไทโอยูเรีย (ethylene thiourea, ETU) มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว ทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่งเพื่อช่วยเร่งให้ปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ของยาง CR จำหน่ายโดยห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด

14. ไดมethylบิวทิลฟีนิลพาราฟีนิลไดเอมีน (N-phenyl-N'-1,3-dimethylbutyl-p-phenylenediamine, 6PPD) มีลักษณะเป็นเม็ดสีน้ำตาลดำ ทำหน้าที่เป็นสารแอนติออกซิแดนท์ จำหน่ายโดยห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด

15. เดคาโบรมไดฟีนิลอีเทอร์ (decabromodiphenyl ether, Great Lake DE83-RTM) มีลักษณะเป็นผงสีขาว ปริมาณโบรมีน (bromine content) 83 wt% ทำหน้าที่เป็นสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน จำหน่ายโดยบริษัทโพลีเมอร์ อินโนเวชั่น จำกัด

16. คลอรีเนตเตดพาราฟิน (chlorinated paraffin, Plastoil 152) มีลักษณะเป็นของเหลวหนืดใส ปริมาณคลอรีน (chlorine content) 50-52 wt% ทำหน้าที่เป็นสารลดการติดไฟประเภทที่มีสารฮาโลเจน จำหน่ายโดยบริษัทฟอร์มอช่าออร์แกนิก เคมีคัลอินดัสทรี จำกัด

17. แอนติโมนีออกไซด์ (antimony oxide, Sb₂O₃) ความบริสุทธิ์ 99.8% มีลักษณะเป็นผงสีขาว ทำหน้าที่เป็นสารเสริมประสิทธิภาพ (synergism) สารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน จำหน่ายโดยบริษัทโพลีเมอร์ อินโนเวชั่น จำกัด

18. ซิงค์ไฮดรอกซีสแตนนัท (zinc hydroxystannate, Storflam ZHS) มีลักษณะเป็นผงสีขาว ทำหน้าที่เป็นสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจน กลุ่มสารประกอบอนินทรีย์ดีบุก (inorganic tin compound) จำหน่ายโดยบริษัทเบ็นไมเยอร์ เคมีคอล (ที) จำกัด

19. อะลูมินาไตรไฮเดรต (alumina trihydrate, ATH C-301) มีลักษณะเป็นผงสีขาว ขนาดอนุภาค 1 μm ความบริสุทธิ์ 99.6% ทำหน้าที่เป็นสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจน กลุ่มโลหะไฮดรอกไซด์ (metal hydroxide) จำหน่ายโดยบริษัทเคมิมิน จำกัด

20. ซิงค์บอเรท (zinc borate, ZB 2335) มีลักษณะเป็นผงสีขาว ทำหน้าที่เป็นสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจน จำหน่ายโดยบริษัทเป็นไมเยอร์ เคมีคอล (ที) จำกัด

21. แอมโมเนียมพอลิฟอสเฟต (ammonium polyphosphate) จำนวนหน่วยของฟอสเฟตเท่ากับ 700 ($n=700$) มีลักษณะเป็นผงสีขาว ทำหน้าที่เป็นสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจน ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทคลาเรียส (ประเทศไทย) จำกัด

22. ซีโอไลต์ (zeolite) มีลักษณะเป็นผงสีขาว ทำหน้าที่เป็นสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจน ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท พี.คิว เคมีคัล (ประเทศไทย) จำกัด

23. บอแรกซ์เดคะไฮเดรท (borax decahydrate) มีลักษณะเป็นผลึกสีขาว ทำหน้าที่เป็นสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจน จำหน่ายโดยบริษัทภาคใต้แมนเดอรั จำกัด

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัยประกอบด้วย

1. เบ้าพิมพ์สแตนเลส ความกว้าง 14 cm ความยาว 14 cm ความหนา 1.0 และ 3.0 mm ใช้สำหรับเป็นแม่พิมพ์ในการขึ้นรูปชิ้นทดสอบด้วยวิธีการอัดเบ้าโดยใช้ความดัน

2. มีดสำหรับกรีดยางบนเครื่องบดสองลูกกลิ้ง ใช้สำหรับกรีดเพื่อพลิกตัดหน้ายางขณะผสมสารเคมีกับยาง

3. อุปกรณ์เขาค้างและที่ยึดชิ้นตัวอย่าง ใช้สำหรับยึดตัวอย่างยางวัลคาไนซ์เพื่อทดสอบความสามารถในการติดไฟด้วยการเผาไหม้ตามแนวนอนและแนวตั้ง

4. ตะเกียง ใช้สำหรับเผาทดสอบความสามารถในการติดไฟด้วยการเผาไหม้ตามแนวนอนและแนวตั้งของยางวัลคาไนซ์ที่ผสมสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ

5. ก๊าซหุงต้ม ใช้สำหรับเป็นแหล่งเชื้อเพลิงในการจุดติดไฟสำหรับทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนและแนวตั้งของยางวัลคาไนซ์ที่ผสมสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ

6. ก๊าซออกซิเจน ใช้สำหรับการวิเคราะห์ค่า LOI ของยางวัลคาไนซ์ที่ผสมสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ

7. ก๊าซไนโตรเจน เป็นก๊าซที่ใช้ผสมร่วมกับก๊าซออกซิเจนในการวิเคราะห์ค่า LOI ของยางวัลคาไนซ์ที่ผสมสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ

8. เครื่องวัดความหนา ความละเอียด 0.01 mm ใช้สำหรับวัดความหนาของชิ้นทดสอบยางวัลคาไนซ์ก่อนทำการทดสอบความสามารถในการติดไฟ และสมบัติเชิงกล

9. นาฬิกาจับเวลา ใช้สำหรับจับเวลาขณะผสมยางคอมพอนันต์ รวมทั้งการทดสอบความสามารถในการติดไฟด้วยเทคนิคการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวนอน การเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวตั้ง และการวิเคราะห์ค่าขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน (LOI)

10. เครื่องบดสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) รุ่น YFM 160B ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 นิ้ว ยาว 15 นิ้ว โดยมีอัตราความเร็วลูกกลิ้งหน้าต่อลูกกลิ้งหลัง (friction ratio) เท่ากับ 1:1.22 ใช้สำหรับบดยาง (mastication) เพื่อลดความเหนียวของยางก่อนการผสมสารเคมี ผสมยางกับสารเคมีต่างๆ และอุ่นยางก่อนทำการขึ้นรูปโดยวิธีการอัดเข้าโดยใช้ความดัน ผลิตโดยบริษัท ยง ฟง แมชชีนเนอรี จำกัด

11. เครื่องผสมแบบปิด (kneader) ใช้สำหรับการเตรียมมาสเตอร์แบทช์ (master batch) เขม่าดำ ผลิตโดยบริษัท ยง ฟง แมชชีนเนอรี จำกัด.

12. เครื่องอัดเข้าโดยใช้ความดัน (compression moulding) รุ่น LCC 140 ความดันสูงสุด 200 kg/cm^2 ประกอบด้วยที่อัดเข้าพิมพ์ขนาด 18×18 นิ้ว ใช้สำหรับขึ้นรูปยางคอมพอนด์ (rubber compound) ในแม่พิมพ์ภายใต้ความร้อนและความดันด้วยวิธีการอัดเข้าเข้าโดยใช้ระบบไฮดรอลิก ผลิตโดยบริษัท ทังมาสเตอร์ จำกัด

13. เครื่องชั่งความละเอียด 2 ตำแหน่ง ใช้สำหรับชั่งสารเคมีและยางสำหรับการคอมพอนด์ ผลิตโดยบริษัท Mettler

14. เครื่องตัดชิ้นตัวอย่างรูปดัมเบลล์ แบบไดน์ C (Die C) ตามมาตรฐาน ASTM D412 ใช้สำหรับตัดชิ้นตัวอย่างยางวัลคาไนซ์เพื่อทดสอบความทนต่อแรงดึง โมดูลัสที่ 100 % และการยืด ณ จุดขาด

15. เครื่องตัดชิ้นตัวอย่างสำหรับทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาดแบบมุม (Angle) ตามมาตรฐาน ASTM D 624

16. เครื่องทดสอบแรงดึง (tensometer) ยี่ห้อ LLOYD instrument รุ่น LR10K ใช้สำหรับทดสอบความทนต่อแรงดึง โมดูลัสที่ 100 % และการยืด ณ จุดขาดของตัวอย่างยางวัลคาไนซ์ ผลิตโดยบริษัท อินโทรเอ็นเตอร์ไพรส์ จำกัด

17. เครื่องทดสอบเวลาการวัลคาไนซ์ของยาง (moving die rheometer; MDR 2000) รุ่น 36 AIG 2953 ใช้สำหรับวิเคราะห์หาเวลาในการวัลคาไนซ์ (vulcanization time) และระยะเวลาการสุกก่อนกำหนด (scorch time) ของยางคอมพอนด์ ผลิตโดยบริษัท Alpha Technologies Services Inc.

18. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analyzer, TGA) ใช้สำหรับวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อนของยางวัลคาไนซ์หน่วงการติดไฟ ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO รุ่น SDTA 851

19. เครื่องมือวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน Stanton Redcroft FTA module ใช้สำหรับวิเคราะห์ความเข้มข้นของออกซิเจนต่ำสุดที่เหมาะสมเป็นเปอร์เซ็นต์ ซึ่งส่งเสริมให้ยางวัลคาไนซ์เริ่มต้นเกิดการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟที่อุณหภูมิห้อง

3.3 วิธีดำเนินการทดลอง

ทำการศึกษามวลของสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจน ได้แก่ alumina trihydrate (ATH), zinc hydroxystannate (ZHS), zinc borate (ZB), ammonium polyphosphate (APP), zeolite รวมไปถึง borax decahydrate ทั้งการใช้เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังและการใช้เป็นสารลดการติดไฟร่วมกันต่อความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติ และยาง SBR นอกจากนี้ ยังได้ทำการศึกษายางหน่วงการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนดังกล่าวข้างต้นเปรียบเทียบกับยางที่มีสารลดการติดไฟที่มีโบรมีน (decabromodiphenyl ether, DeBDE) และคลอรีน (chlorinated paraffin) เป็นองค์ประกอบ อีกทั้งยังเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับยางที่สามารถดับไฟได้เอง ดังเช่น ยาง CR โดยขั้นตอนในการศึกษา ประกอบด้วย 3 ขั้นตอนหลักดังต่อไปนี้

3.3.1 การเตรียมยางคอมพอนด์ (rubber compound)

การเตรียมยางคอมพอนด์ประกอบด้วยขั้นตอนดังต่อไปนี้

3.3.1.1 ยางคอมพอนด์หน่วงการติดไฟที่ใช้ในการทดลองนี้ เตรียมโดยการผสมยางบนเครื่องบดสองลูกกลิ้ง ตามมาตรฐาน ASTM D 3184-80 ดังสูตรในตารางที่ 3.1 ถึง 3.3

3.3.1.2 หาเวลาในการวัลคาไนซ์ (cure time) ของยางคอมพอนด์ด้วยเครื่อง MDR ที่ 150°C ตามมาตรฐาน ASTM D 5289-95

3.3.1.3 ขึ้นรูปยางคอมพอนด์แต่ละสูตรด้วยวิธีการอัดเข้าโดยใช้ความดันตามเวลาในการวัลคาไนซ์ที่หาได้จากเครื่อง MDR ที่ 150°C โดยทำการขึ้นรูปยางคอมพอนด์ให้มีความหนา 3.0 mm สำหรับทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนและแนวตั้ง และความหนา 1.5 mm สำหรับการทดสอบสมบัติเชิงกล

ตารางที่ 3.1 สูตรยางธรรมชาติหน่วงการติดไฟ (Yagawa et al., 1993)

สารเคมี	ปริมาณ (phr)
RSS No.3	100
zinc oxide	4.0
Vulcanox MB	1.4
Carbon black N-330	45
stearic acid	2.0
flame retardants	vary
CBS	0.85
sulphur	1.5

ตารางที่ 3.2 สูตรยาง SBR หน่วงการติดไฟ (Whelan et al., 1981)

สารเคมี	ปริมาณ (phr)
SBR 1502	100
zinc oxide	5.0
Vulcanox MB	1.4
Carbon black N-330	45
stearic acid	1.0
flame retardants	vary
MBT	0.5
TMTD	1.5
sulphur	1.5

ตารางที่ 3.3 สูตรยาง CR (พรพรรณ, 2540)

สารเคมี	ปริมาณ (phr)
CR type W	100
MgO	4.0
6PPD	2.0
Carbon black N-330	45
stearic acid	0.5
flame retardants	vary
ZnO	5.0
ETU	0.5

3.3.2 การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อความสามารถในการติดไฟ

จากสูตรยางหน่วงการติดไฟในตารางที่ 3.1 ถึง 3.3 นอกจากสารเคมีที่ใช้ในการผสมยางคอมพอนด์แล้ว มีการแปรชนิดและปริมาณของสารลดการติดไฟต่างๆ เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปร ดังนี้

3.3.2.1 อิทธิพลของสารลดการติดไฟต่อความสามารถในการติดไฟของยางคลอโรพรีน

สารลดการติดไฟที่ทำการศึกษา ได้แก่ ZHS และ ATH ร่วมกับการมีและปราศจาก Sb_2O_3 เป็นตัวเสริมประสิทธิภาพที่ปริมาณต่างๆ

3.3.2.2 ชนิดและปริมาณของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนต่อความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติ

สารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนที่ทำการศึกษาเพื่อใช้เป็นเกณฑ์มาตรฐาน ได้แก่ DeBDE ร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 1:1, 2:1 และ 3:1 โดยการมีและปราศจาก ATH ปริมาณ 22 phr เป็นสารลดการติดไฟร่วม นอกจากนี้ยังได้ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับ chlorinated paraffin เมื่อใช้ร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักเดียวกัน (phr:phr)

3.3.2.3 ชนิดและปริมาณของสารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากสารฮาโลเจนต่อความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติ

ทำการศึกษาผลของสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจน ได้แก่ ATH, ZHS, ZB, APP, zeolite รวมไปถึง borax decahydrate โดยการใช้เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ ได้แก่ ATH 80-150 phr, zeolite 50-200 phr, borax decahydrate 50 phr และ ZHS, ZB ตลอดทั้ง APP 5-15 phr นอกจากนี้ ยังได้ทำการศึกษาผลของการใช้สารลดการติดไฟร่วมกัน 2 ชนิด ที่มีการศึกษาแล้วว่า มีประสิทธิภาพและมีแนวโน้มที่จะใช้ร่วมกันได้ ได้แก่ การใช้ ZHS, ZB หรือ APP เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ATH โดยทำการแปรอัตราส่วนของ ZHS, ZB หรือ APP ปริมาณ 5-15 phr ร่วมกับ ATH ปริมาณ 50-150 phr เพื่อวิเคราะห์หาสัดส่วนของสารลดการติดไฟร่วมที่มีประสิทธิภาพเทียบเคียงได้กับสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนที่ได้ทำการศึกษาในหัวข้อ 3.3.2.2

3.3.2.4 สารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากฮาโลเจนในการเปรียบเทียบความสามารถในการติดไฟของยาง SBR

การศึกษาในขั้นตอนนี้ ได้แก่ การนำอัตราส่วนของสารลดการติดไฟร่วมที่ได้จากการศึกษาในหัวข้อ 3.3.2.3 มาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในยาง SBR เพื่อศึกษาว่ายังคงประสิทธิภาพเช่นเดียวกับการใช้เป็นสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติหรือไม่

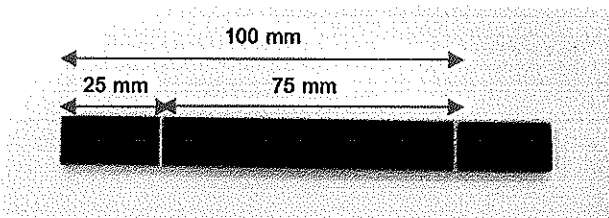
การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อความสามารถในการติดไฟของยาง CR, ยางธรรมชาติ และยาง SBR รวมไปถึงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารลดการติดไฟแต่ละชนิดด้วยเทคนิคต่างๆ ได้มีการรายงานและอภิปรายผลการศึกษาไว้ในบทที่ 4

3.3.3 การทดสอบความสามารถในการติดไฟ

วิธีการทดสอบประกอบด้วยการทดสอบความสามารถในการติดไฟเบื้องต้น ได้แก่ การทดสอบการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวนอน และแนวตั้ง นอกจากนี้ยังมีการยืนยันผลการทดสอบด้วยการวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน และการวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

3.3.3.1 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอน (Horizontal burning test, HB-test) ตามมาตรฐาน ASTM D635-81

นำยางวัลคาไนซ์ที่ได้จากการขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดเบ้าโดยใช้ความดันมาทำการตัดให้ได้ขนาดความยาว 125 ± 5 mm ความกว้าง 12.5 ± 0.2 mm และความหนา 3 ถึง 12 mm ที่ทำเครื่องหมายที่ตำแหน่ง 25 mm และ 100 mm จากปลายด้านหนึ่งของชิ้นทดสอบดังรูปที่ 3.1 จำนวนอย่างน้อย 10 ชิ้น มาทำการทดสอบความสามารถในการติดไฟโดยการเผาด้วยเปลวไฟที่ปรับให้มีความสูงประมาณ 25 mm เป็นเวลา 30 วินาที นำเปลวไฟออกเมื่อครบเวลาแล้วสังเกตลักษณะการติดไฟหากชิ้นทดสอบไม่ติดไฟเรียกว่า ไม่เกิดการเผาไหม้ (non-burning) หากชิ้นทดสอบติดไฟต้องวัดอัตราการติดไฟ และรายงานผลเป็นอัตราการเผาไหม้ (rate of burning) ดังทฤษฎีในบทที่ 2



รูปที่ 3.1 การทำเครื่องหมายที่ตำแหน่ง 25 mm และ 100 mm จากปลายด้านหนึ่งของชิ้นทดสอบ

3.3.3.2 ความสามารถในการติดไฟตามแนวดิ่ง (vertical burning test, VB-test) โดยมีขั้นตอนในการทดสอบดังนี้

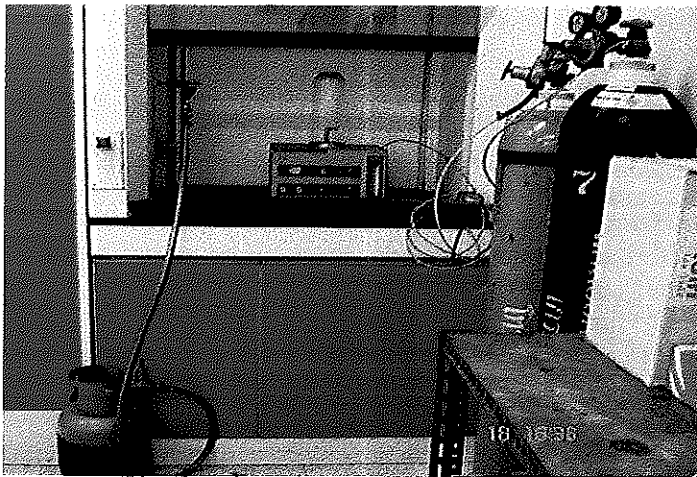
นำยางวัลคาไนซ์ที่ได้จากการขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดเบ้าโดยใช้ความดันมาทำการตัดให้ได้ขนาดความยาว 125 ± 5 mm ความกว้าง 12.5 ± 0.2 mm และความหนา 3 mm จำนวน 2 ชุดการทดสอบ (ชุดละ 5 ชิ้น) มายึดด้วยที่ยึดตัวอย่างให้ชิ้นทดสอบอยู่ในแนวดิ่ง ดังรูปที่ 3.2 แล้วทำการเผาปลายของชิ้นทดสอบด้วยตะเกียงที่ปรับให้มีความสูงของเปลวไฟประมาณ 20 mm เป็นเวลา 10 วินาที จากนั้นจึงทำการบันทึกช่วงระยะเวลาในการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟ หลังจากเผาด้วยตะเกียงครั้งแรกจนเปลวไฟดับ แล้วทำการเผาซ้ำด้วยเปลวไฟอีกครั้งเป็นเวลา 10 วินาที บันทึกช่วงระยะเวลาในการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟ หลังจากเผาด้วยตะเกียงครั้งที่ 2 จนเปลวไฟและถ่านที่คูดอยู่ดับสนิท นำผลเวลาที่บันทึกได้ในแต่ละช่วงของการทดสอบการเผาทั้ง 2 ครั้ง มาจัดแบ่งกลุ่ม โดยยึดตามเกณฑ์ดังตารางที่ 2.1 ในบทที่ 2

3.3.3.3 การวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวของยางหน่วงการติดไฟด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analyzer, TGA) โดยใช้ตัวอย่างยางวัลคาไนซ์ประมาณ 10 mg วิเคราะห์ด้วยเครื่อง METTLER TOLEDO รุ่น SDTA 851 ที่อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ (heating rate) $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ภายใต้อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน (flowing rate) 20 ml/min ในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึง 800°C



รูปที่ 3.2 ลักษณะการยึดชิ้นทดสอบตามแนวตั้ง

3.3.3.4 การวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน (Limiting oxygen index, LOI) ของ ยางวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน Stanton Redcroft FTA module ตาม มาตรฐาน ASTM D2863 เป็นวิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์ความต้านทานต่อการจุดติดไฟของพอลิ- เมอร์ โดยนำชิ้นตัวอย่างยางวัลคาไนซ์ขนาด 120 x 6.5 x 3.0 mm มายึดให้อยู่ในแนวตั้งภายใน กระจกบอแก้วปลายเปิด แล้วทำการจุดติดไฟชิ้นตัวอย่างให้เกิดการเผาไหม้ที่มีลักษณะคล้าย เพลวเทียน (candle like manner) ในบรรยากาศที่มีการผสมกันของก๊าซไนโตรเจนและ ออกซิเจน หลังจากนั้นจึงปรับความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนให้พอเหมาะแก่การที่ชิ้นตัวอย่าง จะติดไฟอยู่ได้ตามมาตรฐาน ASTM D2863 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนี ออกซิเจนและการจับยึดตัวอย่างก่อนการทดสอบแสดงดังรูปที่ 3.3



(1)



(2)

รูปที่ 3.3 การวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน: (1) อุปกรณ์และเครื่องมือ (2) ลักษณะการจับยึด ตัวอย่างให้อยู่ภายในกระจกบอแก้วปลายเปิด

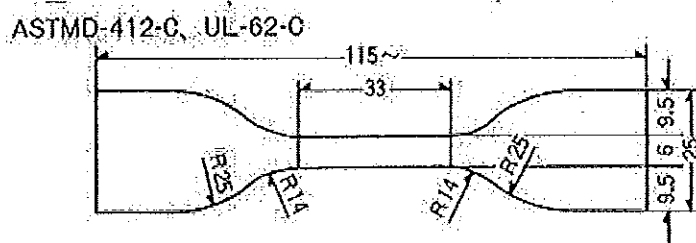
3.3.4 การทดสอบสมบัติเชิงกล

ทำการทดสอบตัวอย่างยางวัลคาไนซ์ที่มีสารลดการติดไฟปริมาณต่างๆ ที่ได้ผ่านขั้นตอนการทดสอบความสามารถในการติดไฟที่อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้แล้ว ขั้นตอนต่อมาของการวิจัย คือ ศึกษาผลของสารลดการติดไฟปริมาณดังกล่าวต่อสมบัติเชิงกลของยาง ซึ่งสมบัติเชิงกลที่ทำการศึกษา มีดังนี้

3.3.4.1 การทดสอบความทนต่อแรงดึง (Tensile test)

1. การเตรียมตัวอย่างสำหรับทดสอบความทนต่อแรงดึง ทำได้โดยการนำยางคอมพอนด์ที่ทราบเวลาในการวัลคาไนซ์แล้วไปทำการขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดเบ้าโดยใช้ความดันที่อุณหภูมิ 150°C โดยใช้ความดันประมาณ 500 kg/cm^3 ใช้เวลาในการขึ้นรูปตามเวลาการวัลคาไนซ์ที่ได้จากเครื่อง MDR หลังจากนั้นจึงทำการตัดชิ้นตัวอย่างเป็นรูปดัมเบลล์ (dumbbell) โดยใช้เครื่องตัดชิ้นตัวอย่างแบบ Die C ตามมาตรฐาน ASTM D 412 ซึ่งลักษณะของ Die C แสดงดังรูปที่ 3.4

ก่อนที่จะทำการทดสอบมีการกำหนดช่วงการยืด (benchmark) บนชิ้นทดสอบและวัดความหนาของชิ้นทดสอบ 3 ตำแหน่งคือ ตรงกลาง และบริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลงพื้นที่หน้าตัดทั้งสองด้านของชิ้นทดสอบแล้วใช้ค่าเฉลี่ยเป็นค่าความหนาสำหรับการคำนวณ



รูปที่ 3.4 ชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ (Die C) สำหรับทดสอบความทนต่อแรงดึง (<http://www1.odn.ne.jp/aal63880/CUTTER01-E.htm>, 2008)

2. นำชิ้นตัวอย่างยางวัลคาไนซ์ไปทดสอบความทนต่อแรงดึงด้วยเครื่องทดสอบคุณสมบัติการดึงโดยใช้ความเร็วในการดึงยืด 500 mm/min บันทึกแรงตรงตำแหน่งที่มีการยืดของชิ้นตัวอย่างจากเดิมเป็น 100 และ 300 % ของความยาวเดิมก่อนทำการดึงยืด แรงดึงสูงสุดที่ทำให้ชิ้นทดสอบขาด และค่าการยืด ณ จุดขาด (elongation at break) เพื่อนำไปคำนวณค่าโมดูลัส (modulus) ที่การยืด 100 และ 300 % ค่าความเค้นที่จุดขาด (stress at break) หรือค่าความทนต่อแรงดึง (tensile strength) และค่า % การยืด ณ จุดขาด (% elongation at break) ตามลำดับ ดังนี้

การคำนวณ

i ค่าความทนต่อแรงดึง (tensile strength) คือ ค่าแรงดึงสูงสุดที่ทำให้ชิ้นทดสอบขาด (หน่วยที่บันทึกได้จากเครื่อง คือ นิวตัน, N) เมื่อนำมาคำนวณต่อพื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบขณะยังไม่ยืด (mm^2) ดังสมการที่ 3.1 จะได้ค่าความทนต่อแรงดึงมีหน่วยเป็น N/mm^2 หรือ เมกะพาสกาล (MPa) ในหน่วย SI ($1 \text{ N}/\text{m}^2 = 1 \text{ Pa}$)

$$\text{tensile strength} = \frac{\text{maximum load}}{A} \quad (3.1)$$

โดย

maximum load คือ แรงดึงสูงสุดที่ทำให้ชิ้นทดสอบขาด (N)
A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบขณะยังไม่ยืด (mm^2)

ii. ค่าโมดูลัสที่การยืด 100 และ 300 % (100 and 300% modulus) คือ แรงที่บันทึกได้จากเครื่อง ณ ตำแหน่งที่มีการยืดของชิ้นทดสอบเป็น 100 หรือ 300% จากช่วงการยืดที่กำหนดไว้ โดยหน่วยของแรงที่บันทึกได้จากเครื่อง คือ N เมื่อนำมาคำนวณต่อพื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบขณะยังไม่ยืด (mm^2) ดังสมการที่ 3.2 จะได้ค่าโมดูลัสที่การยืด 100 และ 300 % มีหน่วยเป็น N/mm^2 หรือ MPa ในหน่วย SI ซึ่งเป็นหน่วยเดียวกันกับค่าความทนต่อแรงดึง

$$100 \text{ or } 300\% \text{ modulus} = \frac{F}{A} \quad (3.2)$$

โดย

F คือ แรงดึงที่ทำให้ชิ้นทดสอบยืด 100 หรือ 300% (N)
A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบขณะยังไม่ยืด (mm^2)

iii การยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) คือ ความสามารถของชิ้นทดสอบที่จะยืดออกได้โดยไม่เกิดการแตกหักเสียหาย โดยจะแสดงค่าเป็นร้อยละหรือเปอร์เซ็นต์ของความยาวเดิม ซึ่งจะเกิดขึ้นทันทีที่มีการขาดของชิ้นทดสอบ การคำนวณแสดงดังสมการที่ 3.3

$$\text{Elongation at break} = 100 \times \frac{(L - L_0)}{L_0} \quad (3.3)$$

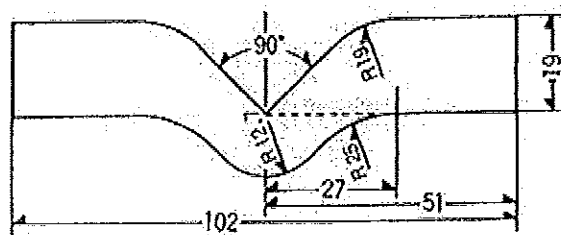
โดย

L คือ ระยะที่ชิ้นทดสอบสามารถยืดตัวได้จนขาด (cm)

L_0 คือ ระยะกำหนดก่อนทำการทดสอบ (cm)

3.3.4.2 การทดสอบการฉีกขาด (Tear test)

1. การเตรียมตัวอย่างทำได้โดยการตัดชิ้นตัวอย่างจากยางคอมเพานด์ที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วด้วยเครื่องตัดชิ้นตัวอย่าง Die C แบบมุม (angle) โดยไม่มีรอยบากตรงมุม ตามมาตรฐาน ASTM D 624 ซึ่งลักษณะของ Die, ขนาดของ Die และมุมในการฉีกขาดแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ชิ้นทดสอบแบบมุมสำหรับการทดสอบการฉีกขาด

(http://www1.odn.ne.jp/aal63880/image/DM_ASTM%20D624-C.jpg, 2008)

2. วัดความหนาของชิ้นตัวอย่าง 3 ตำแหน่ง ตรงบริเวณมุม 90° ของชิ้นตัวอย่างแล้วหาค่าเฉลี่ยเพื่อใช้สำหรับคำนวณค่าความต้านทานต่อการฉีกขาด

3. ทดสอบความต้านทานในการฉีกขาดของชิ้นตัวอย่าง ด้วยเครื่องทดสอบคุณสมบัติการดึงโดยใช้ความเร็วในการทดสอบ 500 mm/min ดึงชิ้นตัวอย่างจนฉีกขาด และบันทึกค่าแรงดึงสูงสุดที่ทำให้ชิ้นตัวอย่างฉีกขาด โดยหน่วยที่บันทึกได้จากเครื่อง คือ N แล้วนำมาคำนวณหาค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดหรือความทนต่อการฉีกขาด (tear strength) ต่อความหนาของชิ้นทดสอบ (mm) ดังสมการ 3.4 ซึ่งค่าที่คำนวณได้จะมีหน่วยเป็น N/mm

การคำนวณ

$$\text{tear strength} = \frac{\text{maximum load}}{D} \quad (3.4)$$

โดย

$$\begin{aligned} \text{maximum load} &= \text{แรงดึงสูงสุดที่ทำให้ชิ้นทดสอบขาด (N)} \\ D &= \text{ความหนาของชิ้นทดสอบขณะยังไม่ยืด (mm)} \end{aligned}$$

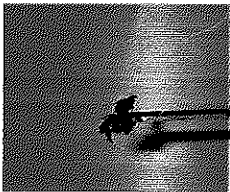
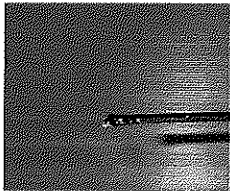
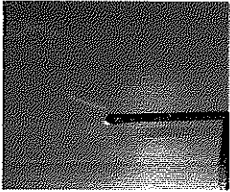
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 ผลของสารลดการติดไฟต่อความสามารถในการติดไฟของยางคลอโรพรีน

เป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปแล้วว่ายาง CR จัดเป็นยางที่ดับไฟได้เอง โดยที่ไม่ต้องใช้สารลดการติดไฟ ผลการทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวนอน ดังตารางที่ 4.1 พบว่ายาง CR ปราศจากสารลดการติดไฟสามารถดับเปลวไฟได้เองในทันทีหลังจากนำเปลวไฟออก แต่ผลการทดสอบการติดไฟตามแนวตั้งกลับพบว่าหากไม่มีสารลดการติดไฟ ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟไม่อาจเป็นที่ยอมรับให้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน V-0 ได้ ซึ่งเป็นเกณฑ์ที่จัดว่ายางนั้นมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟดีที่สุด ดังนั้นการเติมสารลดการติดไฟลงไปจึงจำเป็นสำหรับยาง CR เช่นกัน เนื่องจากสามารถทำให้ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟของยาง CR จัดอยู่ในกลุ่มที่สูงขึ้นได้

ตารางที่ 4.1 ผลของสารลดการติดไฟต่อความสามารถในการติดไฟของยางคลอโรพรีน

สารลดการติดไฟ	การติดไฟตามแนวนอน		การติดไฟตามแนวตั้ง
	ลักษณะการติดไฟ	ดับเปลวไฟได้เองทันที	
ปราศจากสารลดการติดไฟ		/	V-1
ATH 30 phr + ZHS 5 phr + Sb ₂ O ₃ 10 phr		/	V-0
ATH 30 phr + ZHS 5 phr		/	V-0

นอกจากนี้จากตารางที่ 4.1 พบว่าการใช้ ATH 30 phr ร่วมกับ ZHS 5 phr เป็นสารลดติดไฟเพียงพอที่จะทำให้ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟของยาง CR จัดอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน V-0 ได้ โดยไม่จำเป็นต้องใช้ Sb_2O_3 ในระบบสารลดการติดไฟ เพราะยาง CR นั้นจัดเป็นยางที่สามารถดับไฟได้เองอยู่แล้ว เนื่องจากการมีอะตอมของคลอรีนในโครงสร้าง เมื่อได้รับความร้อนสามารถสลายตัวปลดปล่อยฮาโลเจนเข้าสู่เปลวไฟยับยั้งการเผาไหม้ในวัฏภาคไอ (Goodman et al., 2006) อาจไม่จำเป็นต้องใช้ Sb_2O_3 เป็นสารเสริมประสิทธิภาพ เนื่องด้วยมี ATH เป็นสารลดการติดไฟร่วม ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่า ATH สามารถหน่วงการสลายตัวด้วยความร้อนและลดอัตราการเผาไหม้ลงได้ ด้วยวิธีการสลายตัวโดยปฏิกิริยาคูดความร้อน (endothermic reaction) เป็นอะลูมินา (alumina) และปลดปล่อยน้ำในโมเลกุล (Katz and Milewski, 1978) กอปรกับการมี ZHS เป็นสารลดการติดไฟร่วมอีกชนิดหนึ่ง ซึ่งมีรายงานกล่าวว่า ZHS เป็นสารลดการติดไฟที่มีประสิทธิภาพสูง สามารถลดการเผาไหม้ของพอลิเมอร์ ได้แก่ พอลิเอสเทอร์ที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบ (brominated polyester) (Cusack et al., 1997) และในเรซินของพอลิเอสเทอร์ที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated polyester resin) ที่ใช้ร่วมกับสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน เช่น chlorinated paraffin และ decabromodiphenyl ether (Andre et al., 1993)

จากรายงานดังกล่าวข้างต้น พบว่าสามารถใช้ ZHS ร่วมกับสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน หรือพอลิเมอร์ที่มีฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบในโครงสร้าง ดังเช่น ยาง CR นอกจากนี้ยังมีรายงานที่สนับสนุนการใช้ ZHS ทดแทน Sb_2O_3 ร่วมกับ 1,2-bis(tribromophenoxy)ethane (Petsom et al., 2003) ในการลดความสามารถในการเผาไหม้ของ ABS เป็นการยืนยันได้ว่าสามารถใช้ ZHS เป็นสารเสริมประสิทธิภาพในระบบที่มีฮาโลเจนเป็นสารลดการติดไฟโดยปราศจาก Sb_2O_3 ได้

4.2 ผลของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนต่อความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติ

4.2.1 ผลของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนร่วมกับ Sb_2O_3

decabromodiphenyl ether (DeBDE) และ chlorinated paraffin (Plastoil 152) เป็นสารลดการติดไฟประเภทสารประกอบฮาโลเจนที่นิยมใช้ร่วมกับตัวเสริมประสิทธิภาพ Sb_2O_3 ในการเพิ่มความสามารถในการต้านทานการติดไฟให้แก่ยางธรรมชาติ โดยในเบื้องต้นได้ทำการศึกษาผลของการใช้สารลดการติดไฟ DeBDE ต่อ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 1:1, 2:1 และ 3:1 ตลอดจนการใช้ chlorinated paraffin ต่อ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 28:4.8 (phr:phr)

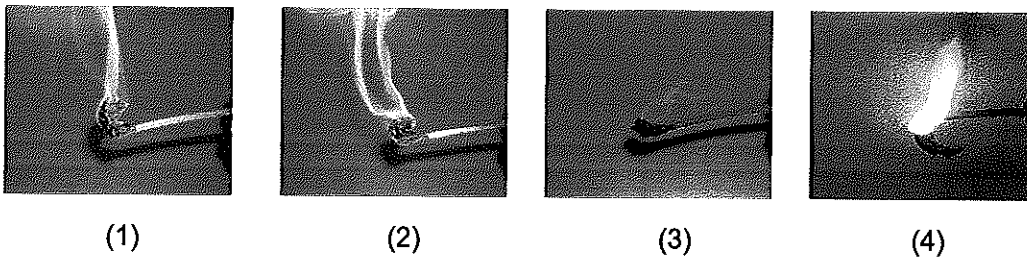
(Yagawa *et al.*, 1992) ดังตารางที่ 4.2 นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาผลของ ATH เมื่อใช้เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับระบบสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนดังกล่าว

ตารางที่ 4.2 ชนิดและปริมาณของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนที่เป็นองค์ประกอบในสูตรยางคอมพอนันต์

สารลดการติดไฟ	ปริมาณ (phr)						
	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6*	H-7
DeBDE	15	30	30	45	45	-	-
chlorinated paraffin	-	-	-	-	-	28	28
Sb ₂ O ₃	15	15	15	15	15	4.8	4.8
ATH	-	-	22	-	22	22	-

หมายเหตุ: *Yagawa *et al.*, 1992

ผลการทดสอบความสามารถในการติดไฟของยางวัลคาไนซ์ตามแนวนอน ตามมาตรฐาน ASTM D635-81 พบว่ายางธรรมชาติที่มี chlorinated paraffin เป็นสารลดการติดไฟที่อัตราส่วนของ chlorinated paraffin ต่อ Sb₂O₃ เท่ากับ 28:4.8 ไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอที่จะทำให้ยางดับไฟได้เองหลังจากนำเปลวไฟออก จนในที่สุดเกิดการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตลอดทั้งชิ้นทดสอบ ซึ่งตรงกันข้ามกันอย่างสิ้นเชิงกับยางธรรมชาติที่มี DeBDE เป็นสารลดการติดไฟที่อัตราส่วนของ DeBDE ต่อ Sb₂O₃ เท่ากับ 1:1, 2:1 และ 3:1 หลังจากนำเปลวไฟออก พบว่าทั้ง 3 อัตราส่วน มีประสิทธิภาพทำให้ยางสามารถดับเปลวไฟได้เองในทันที และเหลือเฉพาะถ่านที่ยังคุอยู่เท่านั้น (afterglow) ดังแสดงในรูปที่ 4.1 และตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.1 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนหลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน: (1) DeBDE:Sb₂O₃ = 1:1 (2) DeBDE:Sb₂O₃ = 2:1 (3) DeBDE:Sb₂O₃ = 3:1 (4) chlorinated paraffin:Sb₂O₃ = 28:4.8 (phr:phr)

ตารางที่ 4.3 ความสามารถในการติดไฟตามแวนอนของยางคอมปอนด์ที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนในอัตราส่วนต่างๆ

อัตราส่วนของ DeBDE และ Sb ₂ O ₃	เวลาการเผาไหม้เฉลี่ย (sec)	ขอบเขตการเผาไหม้เฉลี่ย (mm)	อัตราการเผาไหม้เฉลี่ย (cm/min)	ลักษณะการติดไฟหลังนำเปลวไฟออก
DeBDE :Sb ₂ O ₃ = 1:1	397 ± 87	24.20 ± 6.06	-	+
DeBDE :Sb ₂ O ₃ = 2:1	312 ± 72	17.15 ± 3.76	-	+
*DeBDE :Sb ₂ O ₃ = 2:1	208 ± 49	15.80 ± 3.16	-	+
DeBDE :Sb ₂ O ₃ = 3:1	265 ± 91	15.21 ± 4.38	-	+
*DeBDE :Sb ₂ O ₃ =3:1	124 ± 36	15.58 ± 2.67	-	+
Plastoil 152:Sb ₂ O ₃ = 5.8:1	-	-	11.19 ± 1.66	+++
*Plastoil 152:Sb ₂ O ₃ = 5.8:1	-	-	9.55 ± 2.90	+++

หมายเหตุ:

* ยางคอมปอนด์มี ATH 22 phr เป็นสารลดการติดไฟร่วม

ลักษณะการติดไฟหลังจากการนำเปลวไฟออก

+ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางดับเปลวไฟได้ทันที

++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟแต่ไม่เกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ

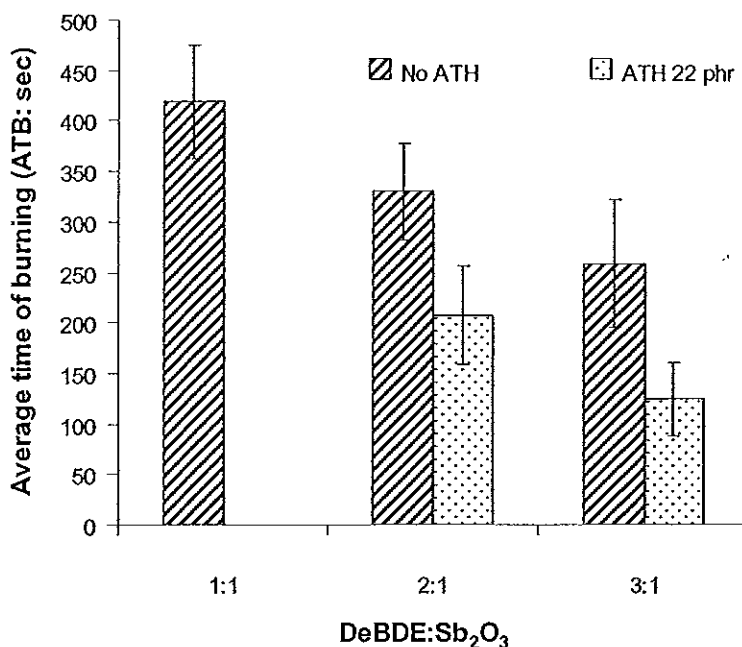
+++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟและเกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ

หากเปรียบเทียบทุกอัตราส่วนของ DeBDE ต่อ Sb₂O₃ พบว่าเวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยและขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติมีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจนเมื่ออัตราส่วนของ DeBDE ต่อ Sb₂O₃ เพิ่มขึ้น โดยเวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยและขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยที่อัตราส่วนของ DeBDE ต่อ Sb₂O₃ เท่ากับ 3:1 มีค่าน้อยที่สุด รองลงมาได้แก่ 2:1 และ 1:1 ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่า ATH มีผลต่ออย่างหน่วงการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนทั้ง 2 ชนิด กล่าวคือ ATH ปริมาณ 22 phr มีส่วนสนับสนุนให้ยางต้านทานการติดไฟได้ดีขึ้น โดยสามารถลดอัตราการเผาไหม้เฉลี่ยในสูตรยางคอมปอนด์ที่มี chlorinated paraffin เป็นสารลดการติดไฟ ดังตารางที่ 4.3 และสามารถลดเวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยในสูตรยางคอมปอนด์ที่มี DeBDE เป็นสารลดการติดไฟในทุกอัตราส่วนต่อ Sb₂O₃ ได้ ส่วนขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยนั้นไม่มีความแตกต่างมากนัก ดังแสดงในรูปที่ 4.2 และ 4.3

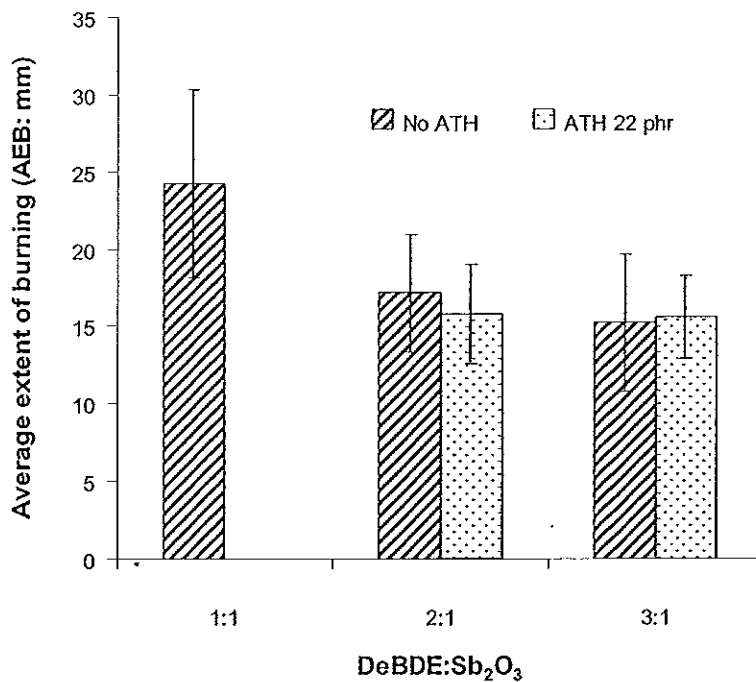
สาเหตุที่สารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนดังเช่น DeBDE และ chlorinated paraffin สามารถหน่วงการติดไฟได้นั้น เนื่องจากสารลดการติดไฟประเภทนี้มีผลทำให้ยางต้านทานต่อการติดไฟโดยการปลดปล่อยฮาโลเจนเข้าสู่เปลวไฟ ซึ่งจะยับยั้งการเผาไหม้ในวัฏภาคไอ (Goodman et al., 2006) โดยมักเสริมประสิทธิภาพด้วย Sb₂O₃ กล่าวคืออาศัยกลไกหลัก 2

กลไกด้วยกัน ได้แก่ การเกิดอนุมูลโบรมีนและคลอรีนเข้าไปแทรกแซงสายโซ่ที่เกิดออกซิเดชัน ช่วยในการยับยั้งหรือกำจัดอนุมูลอิสระ และการเกิดก๊าซ Br_2 , HBr , Cl_2 , HC , Sb_2O_3 และ oxyhalide ปกคลุมก๊าซที่ไม่รวมก๊าซออกซิเจน (สมศักดิ์, 2547) หรืออีกนัยหนึ่ง คือกลไกหลักในการหน่วงการติดไฟเริ่มต้นจากการที่สารประกอบฮาโลเจนเกิดการสลายตัวเมื่อได้รับความร้อนปลดปล่อยกรดที่มีฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบ หรือฮาโลเจน ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวนี้จะเข้าทำปฏิกิริยากับ Sb_2O_3 เกิดเป็น antimony trihalide หรือ antimony oxyhalide ซึ่งสามารถหน่วงการติดไฟได้ ดังสมการที่ 2.2 - 2.6 ซึ่งกล่าวไว้ในบทที่ 2 (Katz และ Milewski, 1978)

ยิ่งไปกว่านั้น ATH มีส่วนเสริมประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี DeBDE หรือ chlorinated paraffin ร่วมกับ Sb_2O_3 เป็นสารลดการติดไฟ เนื่องจาก ATH เป็นสารเคมีที่มีน้ำอยู่ในโครงสร้าง เมื่อได้รับความร้อนถึงอุณหภูมิประมาณ 220°C จะเกิดการสลายตัวโดยปฏิกิริยาดูดความร้อนเป็น alumina และเกิดการปลดปล่อยน้ำ 34.6 wt% ดังสมการที่ 2.7 ในบทที่ 2 (Katz และ Milewski, 1978) ระบบจึงเย็นลง เกิดการขับไล่อากาศที่อยู่รอบๆ และเจือจางก๊าซที่สามารถติดไฟได้ ทำให้เปลวไฟสามารถดับได้อย่างรวดเร็วขึ้นดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น



รูปที่ 4.2 เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่มี DeBDE ร่วมกับ Sb_2O_3 เป็นสารลดการติดไฟที่อัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.3 ขอบเขตการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่มี DeBDE ร่วมกับ Sb₂O₃ เป็นสารลดการติดไฟที่อัตราส่วนต่างๆ

4.2.2 ผลของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนร่วมกับ Sb₂O₃ ที่อัตราส่วน 3:1

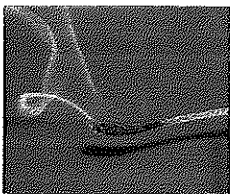
ผลการศึกษาเบื้องต้นถึงประสิทธิภาพของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน ได้แก่ DeBDE และ chlorinated paraffin ร่วมกับตัวเสริมประสิทธิภาพ Sb₂O₃ ไม่อาจสรุปได้อย่างแน่ชัดว่าสารลดการติดไฟใดจะมีประสิทธิภาพสูงกว่าในการเพิ่มความต้านทานการติดไฟให้แก่ยางธรรมชาติ เนื่องจากปริมาณสารลดการติดไฟทั้ง 2 ชนิด ต่อ Sb₂O₃ นั้นไม่ใช่อัตราส่วนเดียวกัน จึงไม่สามารถเปรียบเทียบประสิทธิภาพได้ ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารลดการติดไฟ DeBDE และ chlorinated paraffin ต่อ Sb₂O₃ ที่อัตราส่วนเดียวกัน โดยเริ่มต้นจากการแปรปริมาณ DeBDE ต่อ Sb₂O₃ ที่อัตราส่วน 3:1 ได้แก่ 45:15, 36:12, 30:10, 21:7 และ 15:5 (phr:phr) เมื่อมี ATH ปริมาณ 22 phr เป็นสารลดการติดไฟร่วมดังตารางที่ 4.4 เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของ DeBDE ต่อ Sb₂O₃ ที่อัตราส่วน 3:1 ซึ่งเพียงพอที่จะทำให้ยางธรรมชาติสามารถต้านทานการติดไฟได้ตามมาตรฐาน คือสามารถดับเปลวไฟได้เองในทันทีหลังจากนำเปลวไฟออกเมื่อทำการทดสอบด้วยวิธีการเผาไหม้ตามแนวนอน

จากตารางที่ 4.4 มีการใช้ ATH 22 phr เป็นสารลดการติดไฟร่วม เนื่องจากผลการศึกษาข้างต้นพบว่า ATH มีส่วนในการเสริมประสิทธิภาพของสารลดการติดไฟที่มีฮาโลเจน

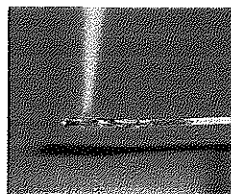
ตารางที่ 4.4 ปริมาณของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 3:1

สารลดการติดไฟ	ปริมาณ (phr)						
	H-8	H-9	H-10	H-11	H-12	H-13	H-14
DeBDE	45	36	30	21	15	-	-
chlorinated paraffin	-	-	-	-	-	30	21
Sb_2O_3	15	12	10	7	5	10	7
ATH	22	22	22	22	22	22	22

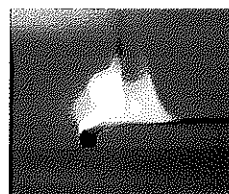
เมื่อนำยางวัลคาไนซ์มาทดสอบความสามารถในการเผาไหม้ตามแนวนอน ผลการทดลองดังรูปที่ 4.4 และ 4.5 พบว่าปริมาณของ DeBDE และ chlorinated paraffin ร่วมกับตัวเสริมประสิทธิภาพ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 3:1 (ร่วมกับ ATH ปริมาณ 22 phr) ซึ่งเพียงพอที่จะทำให้ยางธรรมชาติดับเปลวไฟได้เองในทันทีหลังจากนำเปลวไฟออก คือปริมาณของ DeBDE ต่อ Sb_2O_3 ไม่ควรน้อยกว่า 21:7 (phr:phr) และปริมาณของ chlorinated paraffin ต่อ Sb_2O_3 ไม่ควรน้อยกว่า 30:10 (phr:phr) ถ้าอัตราส่วนโดยน้ำหนักต่ำกว่านี้จะมีผลทำให้ประสิทธิภาพในการต้านทานการติดไฟของยางธรรมชาติลดลง ได้แก่ ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ DeBDE ต่อ Sb_2O_3 เท่ากับ 15:5 (phr:phr) และ chlorinated paraffin ต่อ Sb_2O_3 เท่ากับ 21:7 (phr:phr) ซึ่งพบว่าหลังจากทำการเผาด้วยเปลวไฟเป็นเวลา 30 วินาที แล้วนำเปลวไฟออก ยางไม่สามารถดับเปลวไฟได้เองในทันทีเหมือนอัตราส่วนโดยน้ำหนักอื่นๆ แต่ยังคงเกิดการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟต่อสักครู่ หลังจากนั้นเปลวไฟจึงดับได้เองโดยที่ไม่เกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ



(1)

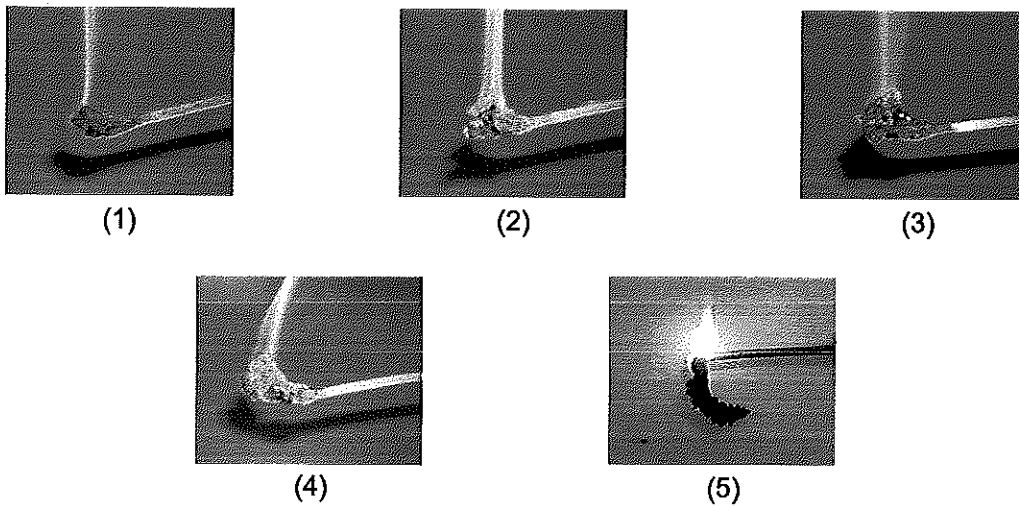


(2)



(3)

รูปที่ 4.4 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี chlorinated paraffin ร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 3:1 ปริมาณต่างๆ (phr:phr) หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน: (1) chlorinated paraffin: Sb_2O_3 = 36:12 (2) chlorinated paraffin: Sb_2O_3 = 30:10 (3) chlorinated paraffin: Sb_2O_3 = 21:7



รูปที่ 4.5 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี DeBDE ร่วมกับ Sb_2O_3 เป็นสารลดการติดไฟที่อัตราส่วน 3:1 ปริมาณต่างๆ (phr:phr) หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน:

- (1) DeBDE: Sb_2O_3 = 45:15 (2) DeBDE: Sb_2O_3 = 36:12
 (3) DeBDE: Sb_2O_3 = 30:10 (4) DeBDE: Sb_2O_3 = 21:7
 (5) DeBDE: Sb_2O_3 = 15:5

ตารางที่ 4.5 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางคอมปอนด์ที่มีสารฮาโลเจนร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 3:1 ในปริมาณต่างๆ

อัตราส่วนโดยน้ำหนัก ของ DeBDE และ Sb_2O_3 (phr:phr)	เวลาการเผาไหม้เฉลี่ย (sec)	ขอบเขตการเผาไหม้เฉลี่ย (mm)	ลักษณะการติดไฟหลังจากนำเปลวไฟออก
DeBDE: Sb_2O_3 =45:15	124 ± 36	15.58 ± 2.67	+
DeBDE: Sb_2O_3 =36:12	124 ± 23	15.11 ± 3.44	+
DeBDE: Sb_2O_3 =30:10	121 ± 25	18.75 ± 2.20	+
DeBDE: Sb_2O_3 =21:7	135 ± 6	24.15 ± 1.80	+
DeBDE: Sb_2O_3 =15:5	128 ± 19	27.89 ± 2.99	++
Plastoil 152: Sb_2O_3 =36:12	121 ± 18	18.80 ± 1.06	+
Plastoil 152: Sb_2O_3 =30:10	118 ± 14	18.95 ± 1.26	+
Plastoil 152: Sb_2O_3 =21:7	147 ± 18	18.10 ± 2.46	++

หมายเหตุ: ลักษณะการติดไฟหลังจากการนำเปลวไฟออก

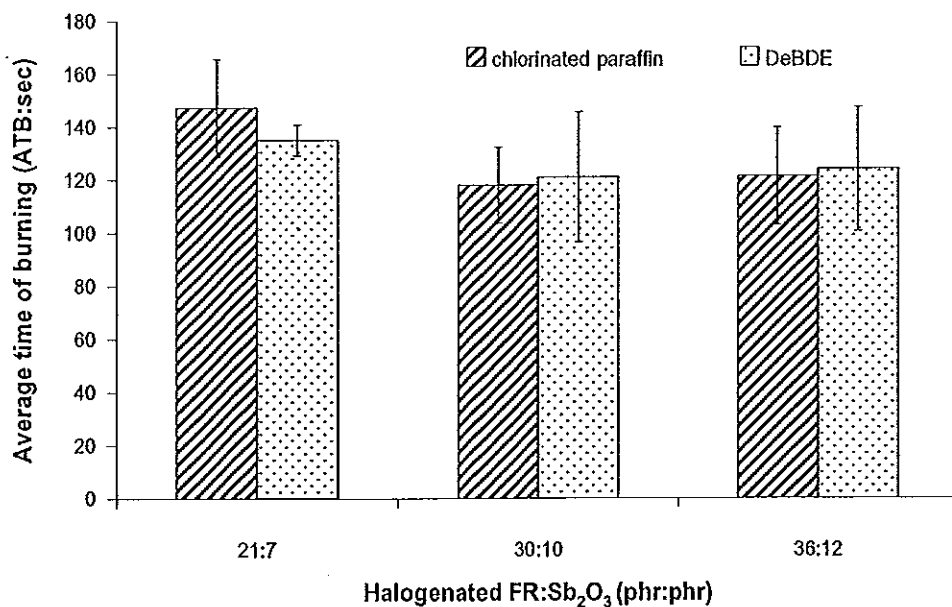
+ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางดับเปลวไฟได้ทันที

++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟแต่ไม่เกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ

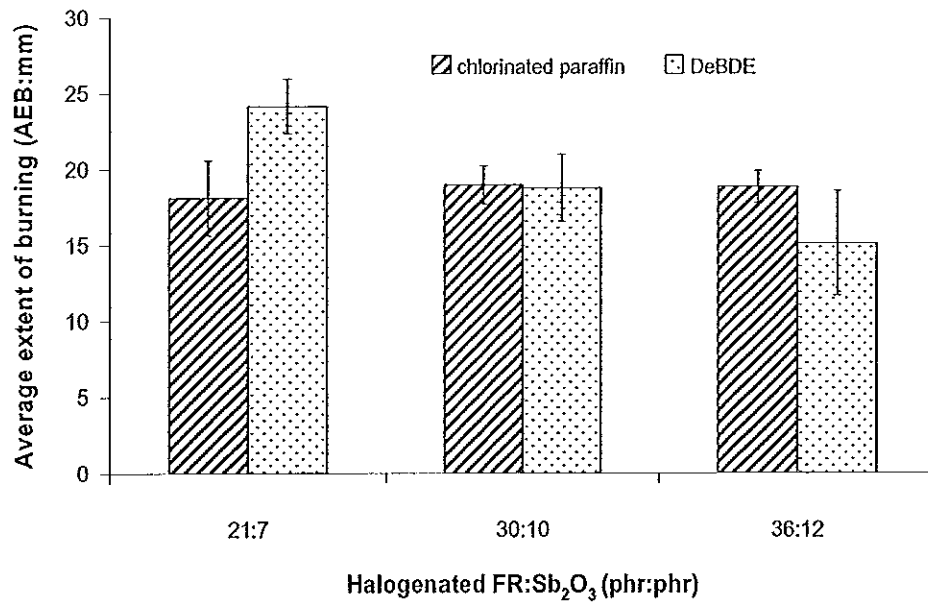
+++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟและเกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ

นอกจากนี้ หากเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการต้านทานการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารฮาโลเจนทั้ง 2 ชนิด ร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 3:1 เป็นสารลดการติดไฟดังรูปที่ 4.6 และ 4.7 พบว่าปริมาณของ DeBDE ที่ใช้ร่วมกับ Sb_2O_3 ต่ำกว่า chlorinated paraffin จึงอาจกล่าวได้ว่าที่ปริมาณเดียวกัน DeBDE เป็นสารลดการติดไฟที่มีประสิทธิภาพเหนือกว่า chlorinated paraffin ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากพันธะระหว่าง C-Br ไม่เสถียรมากนัก ขณะที่พันธะ C-Cl ค่อนข้างเสถียร (พงษ์ธร, 2548) เมื่อได้รับความร้อนหรือเกิดการเผาไหม้ DeBDE จึงเกิดการสลายตัวให้ก๊าซที่เป็นกรดหรือเกิดการปลดปล่อยฮาโลเจนเข้าสู่เปลวไฟได้เร็วกว่า จึงยับยั้งการเผาไหม้ได้รวดเร็วกว่าด้วย ดังนั้นหากต้องการประสิทธิภาพในการต่อต้านการติดไฟเมื่อใช้ chlorinated paraffin เป็นสารลดการติดไฟเพื่อให้เทียบเท่าหรือใกล้เคียงกับ DeBDE จึงควรเพิ่มปริมาณของ chlorinated paraffin ให้สูงขึ้นหรือเลือกใช้ chlorinated paraffin ที่มีปริมาณ chlorine ในโมเลกุลที่สูงขึ้น

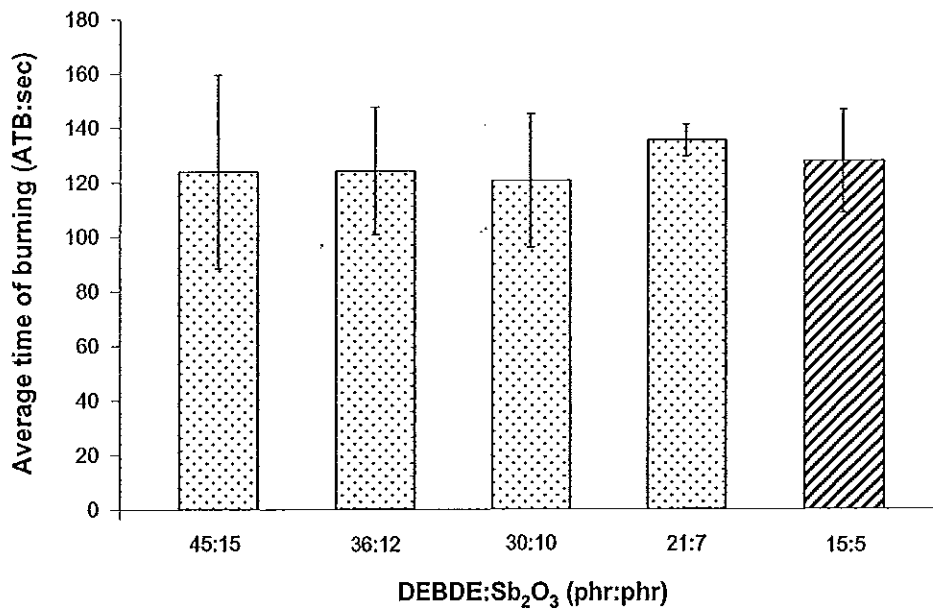
ยิ่งไปกว่านั้นหากทำการพิจารณาความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี DeBDE ร่วมกับ Sb_2O_3 เป็นสารลดการติดไฟที่อัตราส่วน 3:1 ปริมาณต่างๆ ได้แก่ 45:15, 36:12, 30:10, 21:7 และ 15:5 (phr:phr) พบว่าเวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยทั้ง 5 อัตราส่วนน้ำหนักไม่ได้มีความแตกต่างกันมากนัก ส่วนขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ DeBDE และ Sb_2O_3 ลดลง ดังรูปที่ 4.8 และ 4.9



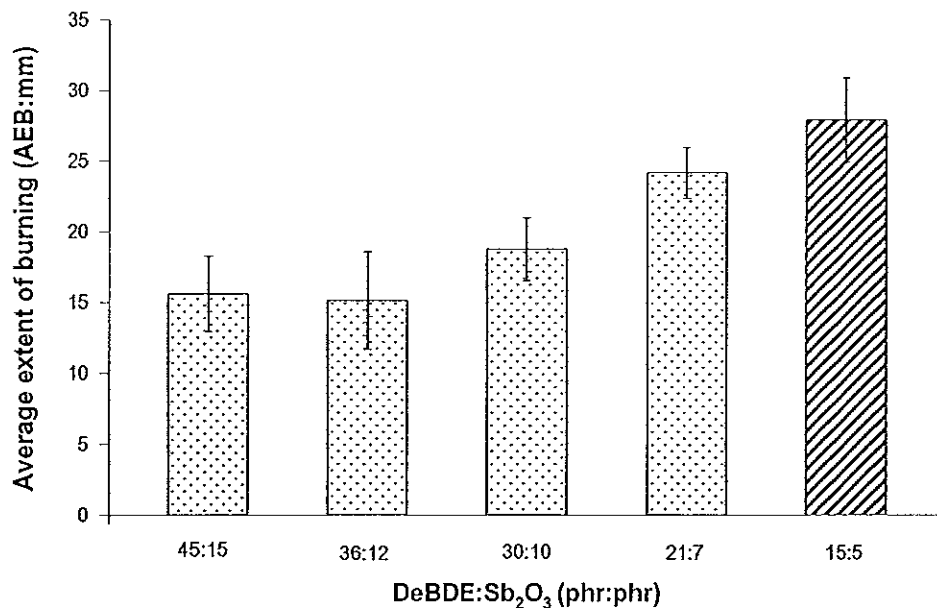
รูปที่ 4.6 เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางคอมพอนด์ที่มีสารฮาโลเจนร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 3:1 ในปริมาณต่างๆ



รูปที่ 4.7 ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางคอมปอนด์ที่มีสารฮาโลเจนร่วมกับ Sb₂O₃ ที่อัตราส่วน 3:1 ในปริมาณต่างๆ



รูปที่ 4.8 เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางที่มี DeBDE เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ Sb₂O₃ ที่อัตราส่วน 3:1 ในปริมาณต่างๆ



รูปที่ 4.9 ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางที่มี DeBDE เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ Sb₂O₃ ที่อัตราส่วน 3:1 ในปริมาณต่างๆ

จากผลการทดสอบการเผาไหม้ตามแนวอนของยางธรรมชาติหน่วงการติดไฟ ได้ผลสรุปเบื้องต้นว่า สารลดการติดไฟของ DeBDE ร่วมกับ Sb₂O₃ ที่อัตราส่วน 3:1 ปริมาณ 21:7 (phr:phr) เพียงพอต่อการที่จะทำให้ยางธรรมชาติซึ่งเป็นยางที่ติดไฟได้สามารถดับเปลวไฟได้เองทันทีเมื่อนำเปลวไฟออก ดังนั้นจึงใช้ DeBDE ร่วมกับ Sb₂O₃ ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 21:7 (phr:phr) เป็นเกณฑ์เปรียบเทียบความสามารถในการติดไฟของสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนต่อไป

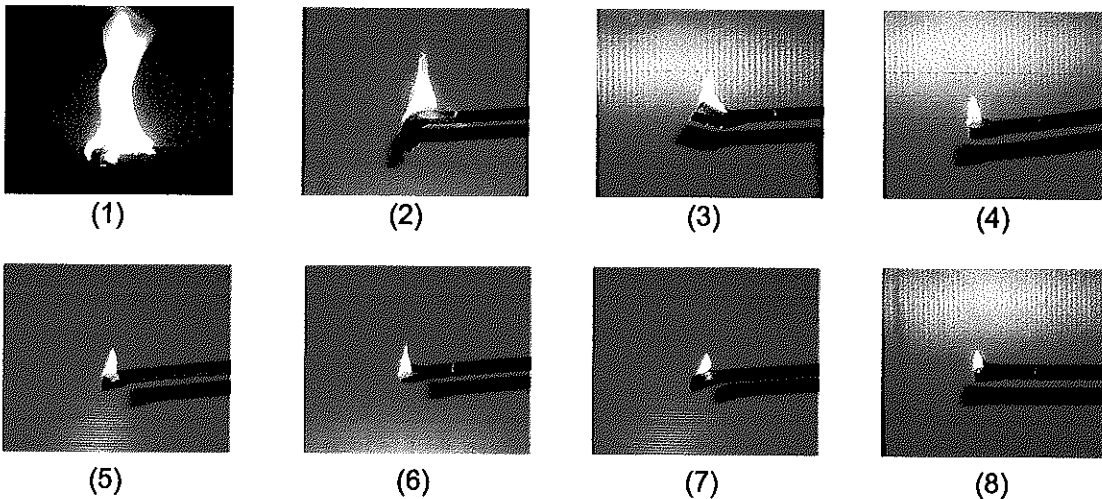
4.3 ผลของสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนต่อความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติ

4.3.1 ผลของการใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง

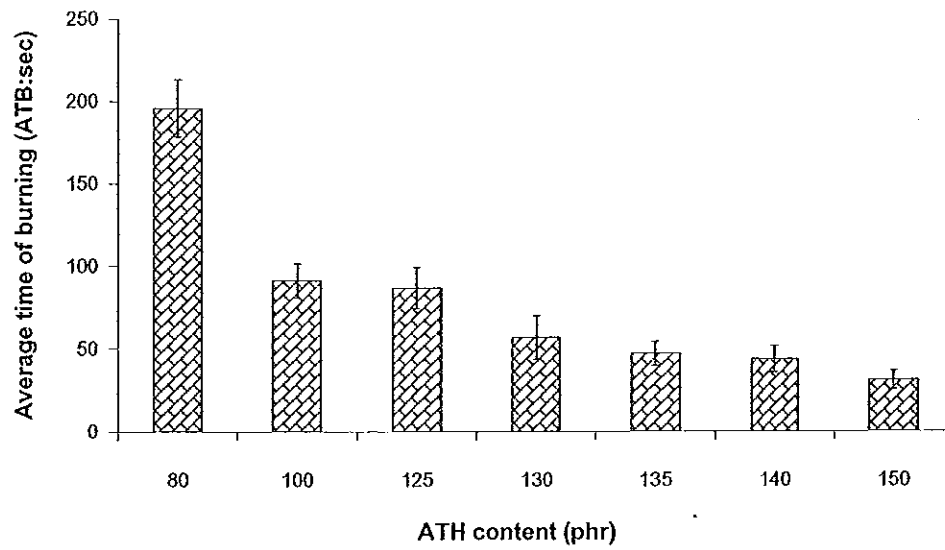
ATH เป็นสารลดการติดไฟกลุ่มเดียวกับแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ (magnesium hydroxide, MH) ซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ที่มีกลไกในการหน่วงการติดไฟเช่นเดียวกับ ATH เพียงแต่ MH มีน้ำไฮเดรตอยู่ในโมเลกุลประมาณ 30 wt% เมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิ 330°C ซึ่งแตกต่างจาก ATH ที่มีน้ำไฮเดรตอยู่ประมาณ 34.6 wt% และเมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิ 220°C ดังนั้น MH จึงเหมาะที่จะนำมาประยุกต์ใช้

เป็นสารลดการติดไฟกับพอลิเมอร์ที่จำเป็นต้องทำการขึ้นรูปที่อุณหภูมิสูงมากกว่า ATH (Murphy, 2003) แต่ถึงกระนั้นหากเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟที่ปริมาณเดียวกันแล้ว ATH มีประสิทธิภาพสูงกว่า MH โดยมีผลทำให้พอลิเมอร์มีค่าขีดจำกัดดัชนีออกซิเจนที่สูงกว่า และอัตราการปลดปล่อยความร้อนต่ำกว่า MH ส่วนการลดปริมาณควันหรือประสิทธิภาพในการระงับควันนั้นมีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก โดย MH สามารถระงับควันที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ได้ดีกว่า ATH เล็กน้อย นอกจากนี้ ยังพบว่า ATH สามารถใช้เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังในพอลิเมอร์ได้โดยไม่ต้องใช้สารลดการติดไฟอื่นร่วมด้วยดังเช่นรายงานการใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟใน PVC และ EVA (Hornsby et al., 2003) ดังนั้น จึงได้ทำการศึกษาผลของการใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังในยางธรรมชาติ เนื่องด้วยประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟของ ATH ที่สูงกว่า MH และการขึ้นรูปยางธรรมชาติก็ไม่จำเป็นต้องกระทำที่อุณหภูมิสูง

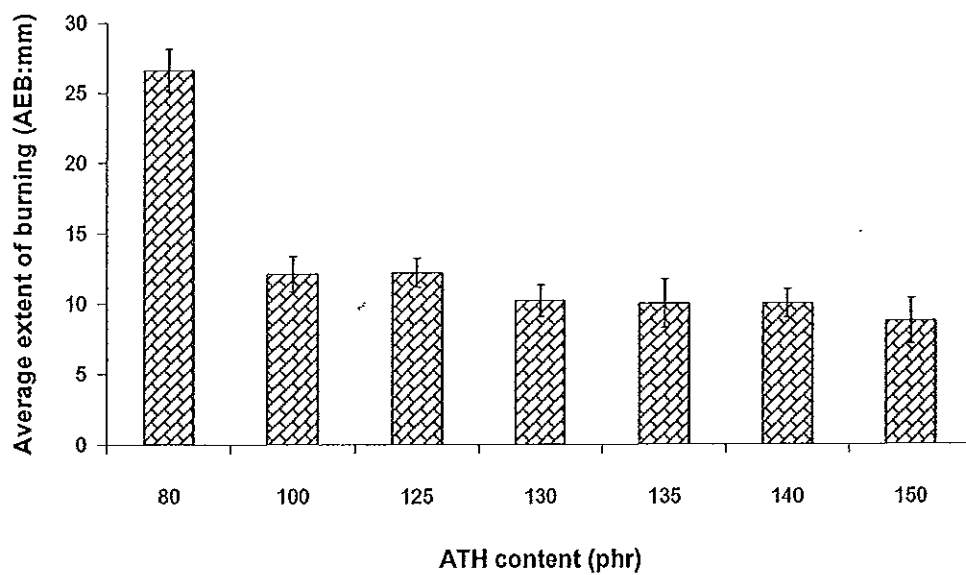
ผลการทดสอบความสามารถในการติดไฟของยางหน่วงการติดไฟที่มีการแปรปริมาณ ATH 80, 100, 125, 130, 135, 140 และ 150 phr ด้วยวิธีการเผาไหม้ตามแนวนอน พบว่า การใช้ ATH ในช่วงปริมาณดังกล่าวมีผลทำให้ยางธรรมชาติซึ่งเป็นยางที่ติดไฟได้นั้นสามารถดับเปลวไฟได้เองในเวลาต่อมาเมื่อนำเปลวไฟออกดังรูป 4.10 และยางธรรมชาติด้านหน่วงการติดไฟได้ดีขึ้นตามปริมาณ ATH ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจะเห็นได้จากเวลาและขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยที่มีแนวโน้มลดลงดังรูปที่ 4.11 - 4.12 และตารางที่ 4.6



รูปที่ 4.10 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี ATH เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน: (1) ปราศจากสารลดการติดไฟ (2) 80 phr (3) 100 phr (4) 125 phr (5) 130 phr (6) 135 phr (7) 140 phr (8) 150 phr



รูปที่ 4.11 เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางคอมปอนด์ที่มี ATH เป็นสารลดการติดไฟที่ ปริมาณต่างๆ



รูปที่ 4.12 ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางคอมปอนด์ที่มี ATH เป็นสารลดการติดไฟที่ ปริมาณต่างๆ

ตารางที่ 4.6 ความสามารถในการติดไฟตามแวนอนของยางธรรมชาติที่มี ATH เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ

ปริมาณ ATH (phr)	เวลาในการเผาไหม้ เฉลี่ย (sec)	ขอบเขตในการเผา ไหม้เฉลี่ย (mm)	ลักษณะการติดไฟ หลังจากนำเปลวไฟออก
80	196 ± 17	26.60 ± 1.52	++
100	91 ± 10	12.10 ± 1.26	++
125	87 ± 13	12.20 ± 1.03	++
130	57 ± 13	10.20 ± 1.11	++
135	47 ± 7	10.00 ± 1.73	++
140	44 ± 8	10.00 ± 1.00	++
150	31 ± 6	8.75 ± 1.62	++

หมายเหตุ: ลักษณะการติดไฟหลังจากการนำเปลวไฟออก

+ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางดับเปลวไฟได้ทันที

++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟแต่ไม่เกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ

+++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟและเกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ

ถึงแม้ว่าปริมาณ ATH ที่เพิ่มขึ้นจะมีผลทำให้ยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพในการต้านทานการติดไฟสูงขึ้น แต่การใช้ในปริมาณที่สูงกลับมีผลทำให้สมบัติเชิงกลของยางลดลง (Itoh et al., 1985) ดังนั้นเพื่อลดปริมาณของ ATH ลงโดยที่ยังคงประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟให้อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ จึงนำยางวัลคาไนซ์ที่มี ATH เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังในปริมาณ 80 – 150 phr มาทำการทดสอบการเผาไหม้ตามแนวตั้ง เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของ ATH ที่เพียงพอจะทำให้ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟของยางธรรมชาติอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานสูงสุด คือ V-0 นั้นเอง

จากตารางที่ 4.7 พบว่า ATH ปริมาณ 140 phr เพียงพอที่จะทำให้ยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟจัดอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน V-0 ได้ โดยไม่จำเป็นต้องใช้ในปริมาณที่สูงถึง 150 phr ดังนั้น ATH ปริมาณไม่น้อยกว่า 140 phr จึงสามารถใช้เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังในยางธรรมชาติได้ ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการใช้โลหะกลุ่มไฮดรอกไซด์เป็นสารลดการติดไฟที่มักจะมีปริมาณการใช้ในช่วง 50 - 70 wt% หากต้องการให้พอลิเมอร์มีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟที่ดีอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่ยอมรับได้ (Chen et al., 2005)

ตารางที่ 4.7 ความสามารถในการติดไฟตามแนวตั้งของยางธรรมชาติที่มี ATH ปริมาณต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง

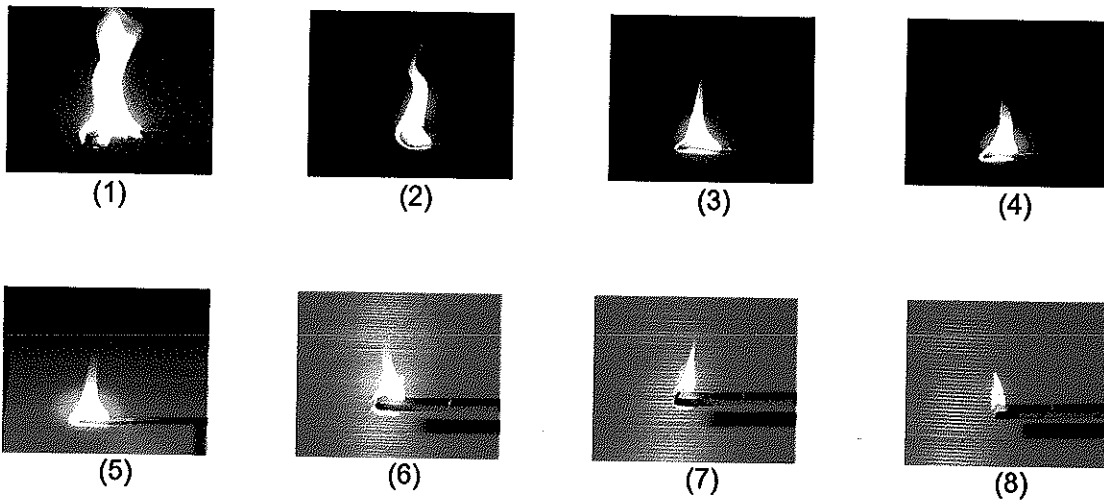
ปริมาณ ATH (phr)	เกณฑ์การจัดกลุ่ม
80	burned
100	burned
125	burned
130	burned
135	V-1
140	V-0
150	V-0
DeBDE: Sb ₂ O ₃ = 21:7 (phr:phr)	V-0
*Plastoil 152 = Sb ₂ O ₃ = 30:10 (phr:phr)	-

หมายเหตุ: *ใช้เวลาในการดับไฟมากกว่าเกณฑ์มาตรฐาน

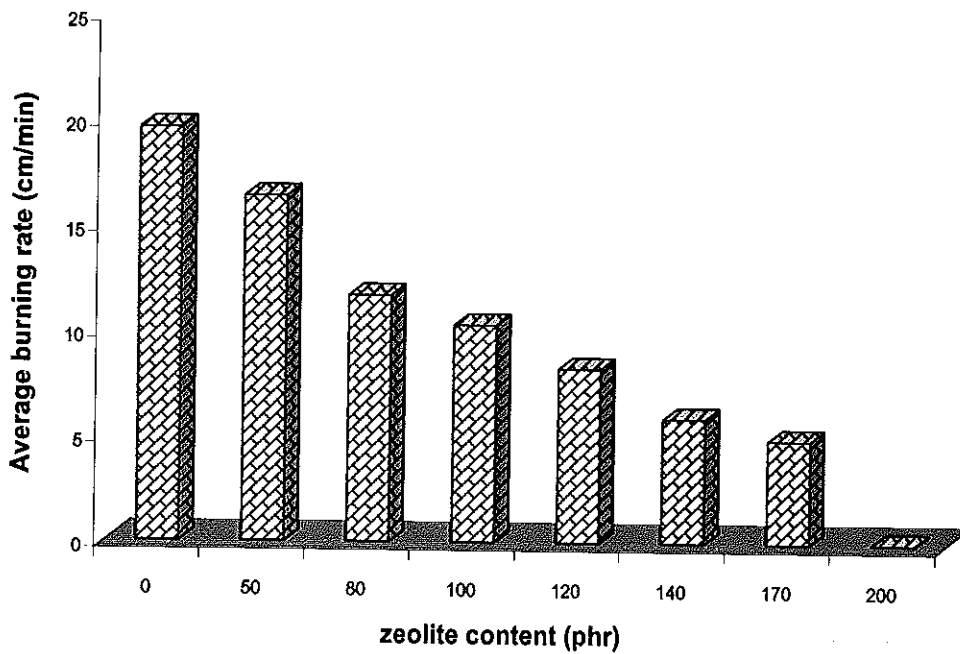
4.3.2 ผลของการใช้ zeolite เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง

zeolite เป็นสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนอีกชนิดหนึ่งที่มีรายงานการใช้หน่วงการติดไฟในยางธรรมชาติ (Kumnuantip et al., 2007) ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษาการใช้ zeolite เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณ 50, 80, 100, 120, 140, 170 และ 200 phr ในยางธรรมชาติ โดยคาดว่าจะสามารถใช้ทดแทน ATH ได้ เนื่องจากหากพิจารณาสูตรโครงสร้างแล้ว zeolite จัดเป็นสารเคมีที่มีน้ำไฮเดรตอยู่ในโมเลกุลเช่นเดียวกับ ATH (สูตรโมเลกุลของ ATH และ zeolite คือ Al(OH)₃ และ Na₁₂[Al₁₂Si₁₂O₄₈]·27H₂O ตามลำดับ) นอกจากนี้ zeolite ยังมีความได้เปรียบทางด้านราคามากกว่า ATH (ATH ราคา กิโลกรัมละ 70 บาทและ zeolite ราคา กิโลกรัมละประมาณ 30 บาท) และการผสมเข้ากับยางธรรมชาติได้ง่ายกว่า

การทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวนอน พบว่ายางธรรมชาติที่มี zeolite เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณ 50, 80, 100, 120, 140 และ 170 phr ไม่สามารถดับไฟได้เองเมื่อนำเปลวไฟออกและเกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบในเวลาต่อมา (รูปที่ 4.13) ถึงแม้ว่าการใช้ zeolite ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นจะมีแนวโน้มทำให้อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางลดลงก็ตาม จำเป็นต้องใช้ zeolite เพียงลำพังในปริมาณถึง 200 phr ยางธรรมชาติจึงจะมีประสิทธิภาพในการดับไฟได้เองดังรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.8



รูปที่ 4.13 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี zeolite เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน: (1) ปราศจากสารลดการติดไฟ (2) 50 phr (3) 80 phr (4) 100 phr (5) 120 phr (6) 140 phr (7) 170 phr (8) 200 phr



รูปที่ 4.14 อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่มี zeolite เป็นสารลดการติดไฟ

ตารางที่ 4.8 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางธรรมชาติที่มี zeolite เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ

ปริมาณ zeolite (phr)	อัตราการเผาไหม้เฉลี่ย (cm/min)	ลักษณะการติดไฟหลังจากนำ เปลวไฟออก
ปราศจากสารลดการติดไฟ	19.65 ± 1.29	+++
50	16.43 ± 1.38	+++
80	11.72 ± 1.03	+++
100	10.33 ± 0.75	+++
120	8.28 ± 0.67	+++
140	5.93 ± 0.38	+++
170	4.93 ± 0.20	+++
*200	-	++

หมายเหตุ: ลักษณะการติดไฟหลังจากการนำเปลวไฟออก

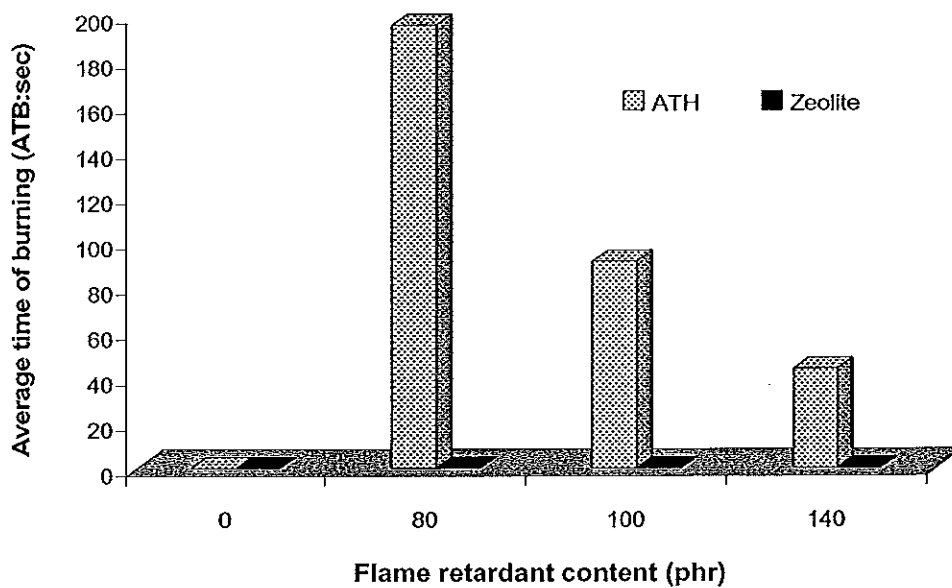
- + หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางดับเปลวไฟได้ทันที
- ++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟแต่ไม่เกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ
- +++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟและเกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ
- * ชิ้นทดสอบสามารถดับไฟได้เอง จึงไม่สามารถคำนวณค่าอัตราการเผาไหม้เฉลี่ยได้ (คำนวณเป็นเวลาและขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ย)

นอกจากนี้ เมื่อนำยางธรรมชาติที่มี zeolite ปริมาณ 200 phr มาทดสอบการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวดิ่ง ผลการทดสอบดังตารางที่ 4.9 พบว่าไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอที่จะทำให้ยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟจัดอยู่ในกลุ่มมาตรฐาน V-0 โดยไม่สามารถจัดกลุ่มได้ เนื่องจากเกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบตามแนวดิ่ง

หากเปรียบเทียบระหว่าง zeolite และ ATH ในปริมาณที่เท่ากันดังตารางที่ 4.10 และรูปที่ 4.15 พบว่าประสิทธิภาพของ zeolite ในการปรับปรุงความสามารถในการต้านทานการติดไฟต่ำกว่า ATH โดยการใส่ ATH ปริมาณเพียง 80 phr ก็มีประสิทธิภาพเพียงพอที่จะทำให้ยางธรรมชาติดับไฟได้เอง ในขณะที่ zeolite จำเป็นต้องใช้ถึง 200 phr ยิ่งไปกว่านั้นการใช้ ATH เพียงลำพังปริมาณ 140 phr ก็เพียงพอในการที่จะทำให้ประสิทธิภาพการหน่วงการติดไฟตามแนวดิ่งอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน V-0 (zeolite ปริมาณ 200 phr ไม่ผ่านเกณฑ์มาตรฐาน) อย่างไรก็ตามสามารถใช้ zeolite เป็นสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติได้โดยอาจเสริมประสิทธิภาพด้วยสารลดการติดไฟชนิดอื่นร่วมด้วย เนื่องจากเมื่อได้รับความร้อน zeolite จะเกิดการสลายตัวปลดปล่อยน้ำออกมาทำให้เปลวไฟดับได้รวดเร็วตามปริมาณของ zeolite ที่เพิ่มขึ้น เป็นผลให้อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติมีแนวโน้มลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.14

ตารางที่ 4.9 ความสามารถในการติดไฟตามแนวตั้งของยางธรรมชาติที่มี zeolite เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังปริมาณต่างๆ

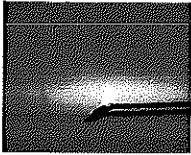
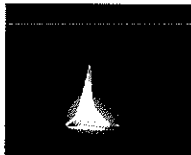

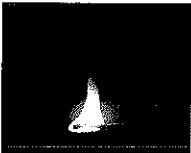
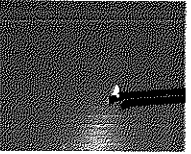
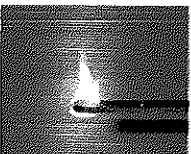
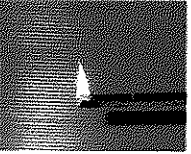
ปริมาณ zeolite (phr)	เกณฑ์การจัดกลุ่ม
50	burned
80	burned
100	burned
120	burned
140	burned
170	burned
200	burned
DeBDE:Sb ₂ O ₃ = 21:7 (phr:phr)	
V-0	



รูปที่ 4.15 เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางคอมปอนด์ที่มี zeolite เพียงลำพังปริมาณต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับ ATH

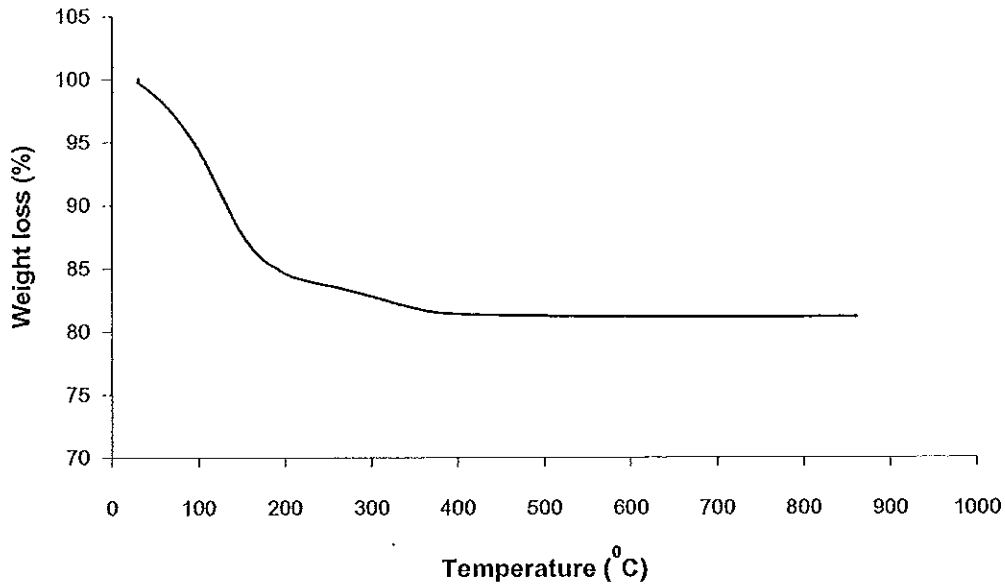
หมายเหตุ: ไม่สามารถวัดค่าเวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่มี zeolite เป็นสารลดการติดไฟได้ เนื่องจากยางไม่สามารถดับเปลวไฟได้เอง

ตารางที่ 4.10 เปรียบเทียบความสามารถในการติดไฟตามแวนอนของ ATH และ zeolite ในปริมาณที่เท่ากันเมื่อใช้เป็นสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติ

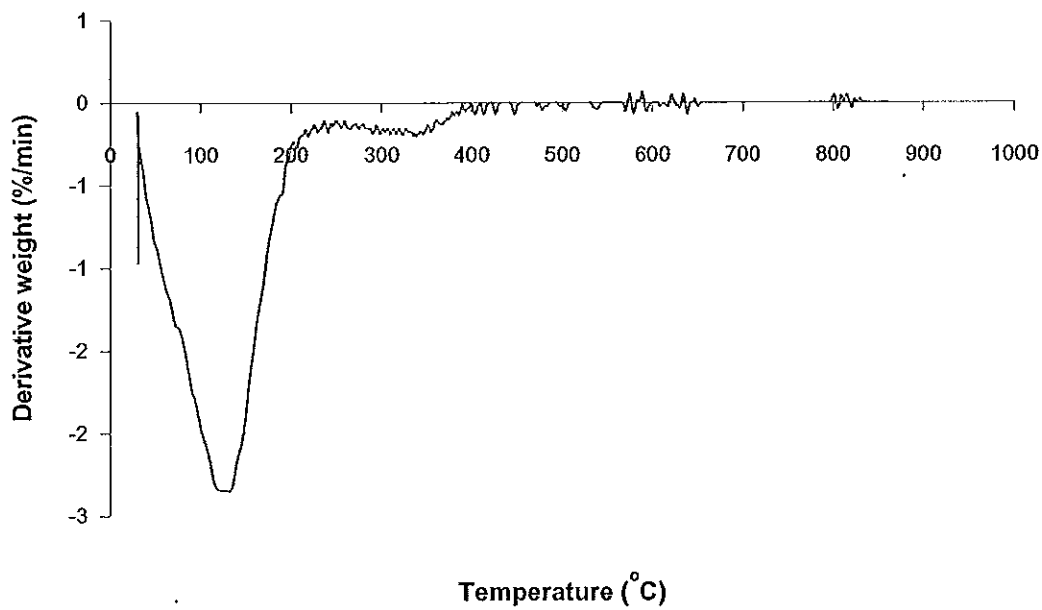
ปริมาณสาร ลดการติดไฟ (phr)	ATH		zeolite	
	ลักษณะการติดไฟ	ความสามารถใน การดับไฟได้เอง	ลักษณะการติดไฟ	ความสามารถใน การดับไฟได้เอง
80		/		X
100		/		X
140		/		X
200	-	-		/

เหตุที่ประสิทธิภาพในการต้านทานการลุกไหม้ในยางธรรมชาติของ zeolite ต่ำกว่า ATH เมื่อเปรียบเทียบในปริมาณที่เท่ากัน เนื่องจากเมื่อได้รับความร้อน zeolite จะเกิดการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียวในช่วงอุณหภูมิ 45°C ถึงอุณหภูมิประมาณ 400°C ดังเทอร์โมแกรม (thermogram) ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.16 และกราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิ (differential thermogravimetric curve, DTG) ในรูปที่ 4.17 นอกจากนี้ พบว่าการสลายตัวโดยส่วนใหญ่ของ zeolite อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 45°C ถึงอุณหภูมิประมาณ 165°C โดยมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักมากที่สุดที่ 120°C จึงอาจเป็นไปได้ว่าขณะทำการขึ้นรูปยางคอมพอนด์ที่มี zeolite เป็นสารลดการติดไฟด้วยวิธีการอัดเข้าโดยใช้ความดันที่อุณหภูมิ 150°C นั้นเกิดการสลายตัวของ zeolite บางส่วน เป็นผลให้ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟลดลง ยิ่งไปกว่านั้น สาเหตุอีกประการหนึ่งอาจเนื่องมาจากเมื่อได้รับความร้อน ATH สามารถปลดปล่อยน้ำใน

โมเลกุลได้ถึง 34.6 wt% (Katz and Milewski, 1978) ขณะที่ zeolite สามารถปลดปล่อยได้เพียง 18 - 22 wt% (<http://www.pqcorp.com/products/Advera.asp>, 2008)



รูปที่ 4.16 เทอร์โมแกรม (thermogram) การสลายตัวด้วยความร้อนของ zeolite



รูปที่ 4.17 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของ zeolite

4.3.3 ผลของการใช้ borax decahydrate เป็นสารลดการติดไฟ

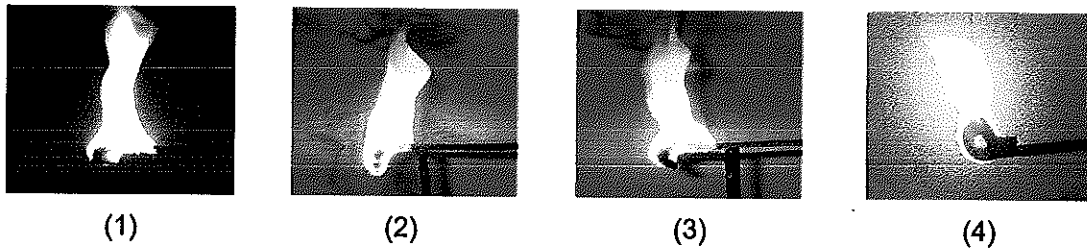
borax decahydrate เป็นสารลดการติดไฟอีกชนิดหนึ่งที่มีน้ำไฮเดรตอยู่ในโมเลกุลประมาณ 47.19 wt% (สูตรโมเลกุล คือ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ซึ่งมากกว่าปริมาณน้ำที่ไฮเดรตอยู่ในโมเลกุลของ ATH และ zeolite (ATH และ zeolite มีปริมาณน้ำไฮเดรตอยู่ในโมเลกุลเท่ากับ 34.61 และ 22.18 wt% ตามลำดับ) และยังมีข้อได้เปรียบทางด้านราคา (ราคากิโลกรัมละประมาณ 20 บาท) จึงคาดว่าน่าจะมีผลในการเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านทานการติดไฟให้แก่ยางธรรมชาติได้มากกว่าและอาจใช้ทดแทน ATH ได้

อย่างไรก็ตามการผสม borax decahydrate เข้ากับยางธรรมชาติ (ยางแห้ง) บนเครื่องบดสองลูกกลิ้งเป็นไปได้ยาก ถึงแม้ว่าจะใช้ในปริมาณน้อย (30 - 100 phr) เนื่องจาก borax decahydrate ไม่สามารถกระจายตัวและผสมเข้าในเนื้อยางได้ เพื่อแก้ปัญหานี้จึงอาศัยสมบัติการละลายน้ำของ borax decahydrate โดยทำการผสม borax decahydrate ปริมาณ 50 phr ลงในน้ำยางที่มีการแปรชนิดและปริมาณของสารเพิ่มความเสถียร (stabilizer) ได้แก่ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate, SDS) และเทอร์ริค (terric) หลังจากนั้นจึงทำการจับตัวและอบจนแห้ง แล้วจึงทำการผสมสารเคมีอื่นๆ ลงไป ได้แก่ สารกระตุ้นการทำงานของตัวเร่ง, สารตัวเร่ง, แอนติออกซิแดนท์ และสารวัลคาไนซ์ บนเครื่องบดสองลูกกลิ้งต่อไป (สารเคมีและวิธีการทดลองได้มีการอธิบายไว้อย่างละเอียดในภาคผนวก) ผลการทดลองพบว่า borax decahydrate ปริมาณ 50 phr สามารถผสมลงในน้ำยางได้ ซึ่งหากใช้ terric 10 wt% ปริมาณ 0.5 phr เป็นสารเพิ่มความเสถียรมีความเหมาะสมกว่าการใช้ SDS 20 wt% ปริมาณ 2 phr เนื่องจากการใช้ terric 10 wt% มีผลทำให้น้ำยางไม่มีความเสถียรมากเกินไป สามารถจับตัวได้ง่ายโดยการกวนบนอ่างน้ำร้อนอุณหภูมิ 60°C ประมาณ 30 - 45 นาที ดังตารางที่ 4.11 และสามารถลดผลกระทบจากการจับตัวด้วยกรดซึ่งอาจจะทำปฏิกิริยากับ borax decahydrate เป็นผลให้เกิดการสูญหายของ borax decahydrate บางส่วนได้

ตารางที่ 4.11 ผลของ stabilizer ต่อ pH และความสามารถในการจับตัวของน้ำยางที่มี borax decahydrate เป็นสารลดการติดไฟ

Stabilizer (ชนิด/ความเข้มข้น/ปริมาณ)	pH		การจับตัว
	ก่อนบ่ม	หลังบ่ม	
SDS 20% / 2 phr (ปรับ pH borax ด้วย 10% KOH 2 mL)	10.56	10.40	5% formic acid ร่วมกับกวนบนอ่างน้ำร้อน (เสถียรเกินไป น้ำยางไม่จับตัว)
Terric 10% / 0.5 phr	10.35	9.89	กวนบนอ่างน้ำร้อน 60°C , 30 - 45 นาที (น้ำยางจับตัว)

เมื่อนำยางที่มี borax decahydrate ปริมาณ 50 phr เป็นสารลดการติดไฟ (จับตัวด้วยการกวนบนอ่างน้ำร้อน) มาทำการขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดเป่า แล้วนำยางวัลคาไนซ์ที่ได้มาทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวนอน พบว่า borax decahydrate ปริมาณ 50 phr มีประสิทธิภาพไม่เพียงพอที่จะทำให้ยางธรรมชาติติดไฟได้เอง และประสิทธิภาพด้อยกว่า ATH เมื่อเปรียบเทียบในปริมาณที่เท่ากันร่วมกับการใช้ ZHS 5 phr เป็นสารลดการติดไฟ ดังรูปที่ 4.18 โดยอัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่มี ATH เป็นสารลดการติดไฟมีค่าน้อยกว่า นอกจากนี้ พบว่า borax decahydrate ปริมาณ 50 phr แทบจะไม่มีผลต่อการหน่วงการติดไฟของยางธรรมชาติเลย เนื่องจากเมื่อเปรียบเทียบอัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่ปราศจากสารลดการติดไฟ และยางธรรมชาติที่มี borax decahydrate ปริมาณ 50 phr เป็นสารลดการติดไฟในตารางที่ 4.12 ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 4.18 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟต่างๆ หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน: (1) ปราศจากสารลดการติดไฟ (2) borax decahydrate 50 phr (3) borax decahydrate 50 phr + ZHS 5 phr (4) ATH 50 phr + ZHS 5 phr

ตารางที่ 4.12 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดและปริมาณต่างๆ

สารลดการติดไฟ	อัตราการเผาไหม้เฉลี่ย (cm/min)	ลักษณะการติดไฟหลังจากนำเปลวไฟออก
ปราศจากสารลดการติดไฟ	19.65 ± 1.29	+++
borax decahydrate 50 phr	19.79 ± 1.60	+++
borax decahydrate 50 phr + ZHS 5 phr	18.13 ± 0.86	+++
ATH 50 phr + ZHS 5 phr	11.78 ± 1.16	+++

หมายเหตุ: ลักษณะการติดไฟหลังจากการนำเปลวไฟออก

+ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางดับเปลวไฟได้ทันที

++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟแต่ไม่เกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ

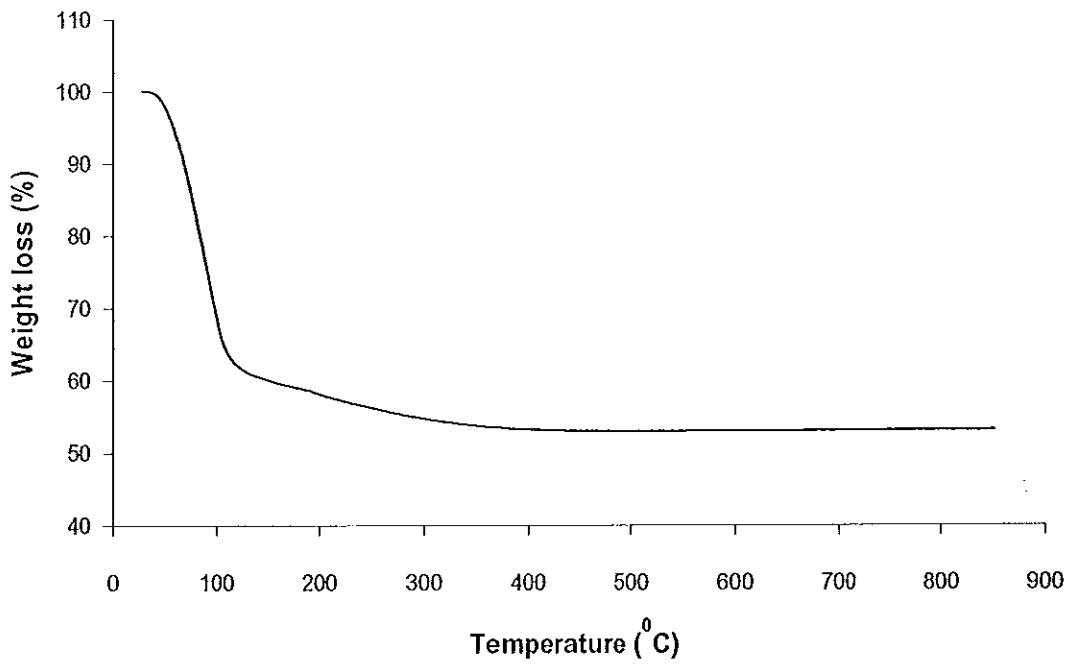
+++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟและเกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ

สาเหตุที่ใช้ borax decahydrate เป็นสารลดการติดไฟแทบจะไม่มีผลต่อการหน่วงการติดไฟของยางธรรมชาติ เนื่องจาก borax decahydrate เกิดการสลายตัวหรือสูญเสียน้ำหนักในขั้นตอนเดียวในช่วงอุณหภูมิ 45°C ถึงอุณหภูมิประมาณ 400°C ดังเทอร์โมแกรมในรูปที่ 4.19 และกราฟ DTG ในรูปที่ 4.20 โดยมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักมากที่สุดที่อุณหภูมิประมาณ 95°C

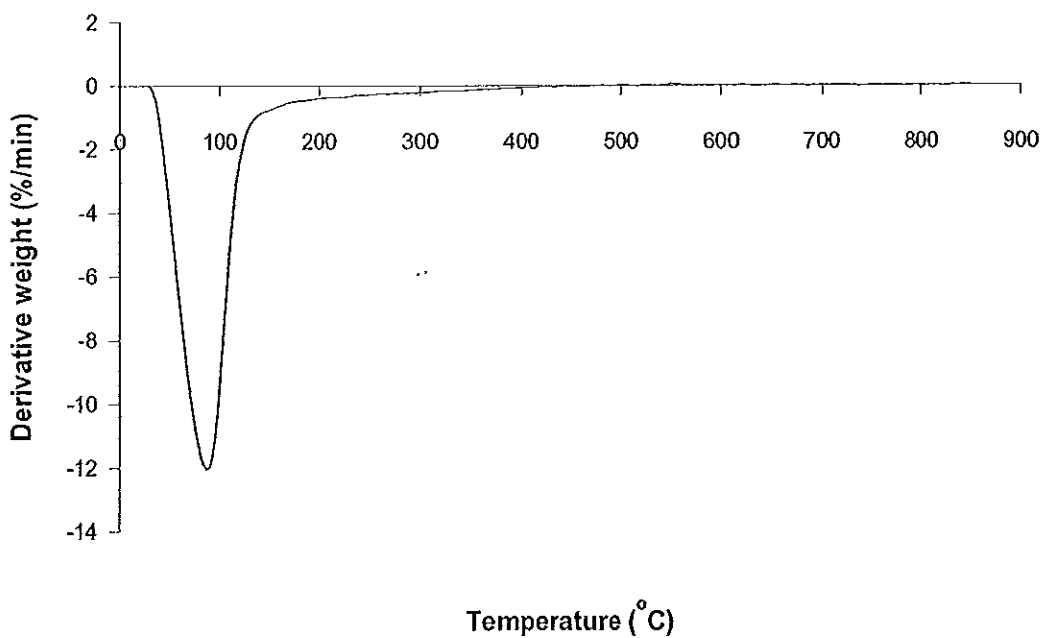
เช่นเดียวกับ zeolite อุณหภูมิของสารลดการติดไฟที่เกิดการสูญเสียน้ำหนักโดยส่วนใหญ่อยู่ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิในการขึ้นรูปยางคอมปอนด์ นอกจากนี้เห็นได้อย่างชัดเจนว่าช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวของ borax decahydrate นั้นต่ำกว่าอุณหภูมิในการขึ้นรูปที่ 150°C อย่างชัดเจน จึงเป็นไปได้ว่าในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป borax decahydrate ส่วนใหญ่เกิดการสลายตัวเป็นผลให้ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟด้อยลงหรือแทบจะไม่สามารถหน่วงการติดไฟได้เลย

เมื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพสารลดการติดไฟทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ ATH, zeolite และ borax decahydrate ซึ่งต่างก็มีน้ำไฮดรอกซิลในโมเลกุลในปริมาณที่แตกต่างกันตามสูตรโมเลกุล กล่าวคือ $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ตามลำดับ และต่างก็มีข้อได้เปรียบทางด้านราคาเมื่อเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนชนิดอื่น จากตารางที่ 4.10 และ 4.12 พบว่า ATH มีผลในการเพิ่มประสิทธิภาพด้านการหน่วงการติดไฟในยางธรรมชาติมากที่สุด รองลงมาได้แก่ zeolite และ borax decahydrate ตามลำดับ สาเหตุดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งสันนิษฐานว่าการสลายตัวโดยส่วนใหญ่ของ borax decahydrate และ zeolite เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 150°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปยางคอมปอนด์โดยวิธีการอัดเบ้า โดย zeolite เกิดการสลายตัวส่วนใหญ่ในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า borax decahydrate จึงเป็นไปได้อย่างยิ่งว่าสารลดการติดไฟทั้ง 2 ชนิดนี้ เกิดการสลายตัวในระหว่างกระบวนการขึ้นรูปเป็นผลให้ไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอที่จะหน่วงการติดไฟให้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่ยอมรับได้

ดังนั้น ในการศึกษาขั้นต่อไปจึงเลือกใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนอื่นๆ ที่มีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟที่ดี แต่มีข้อเสียเปรียบทางด้านราคา ได้แก่ ZHS, ZB และ APP



รูปที่ 4.19 เทอร์โมแกรมการสลายตัวด้วยความร้อนของ borax decahydrate



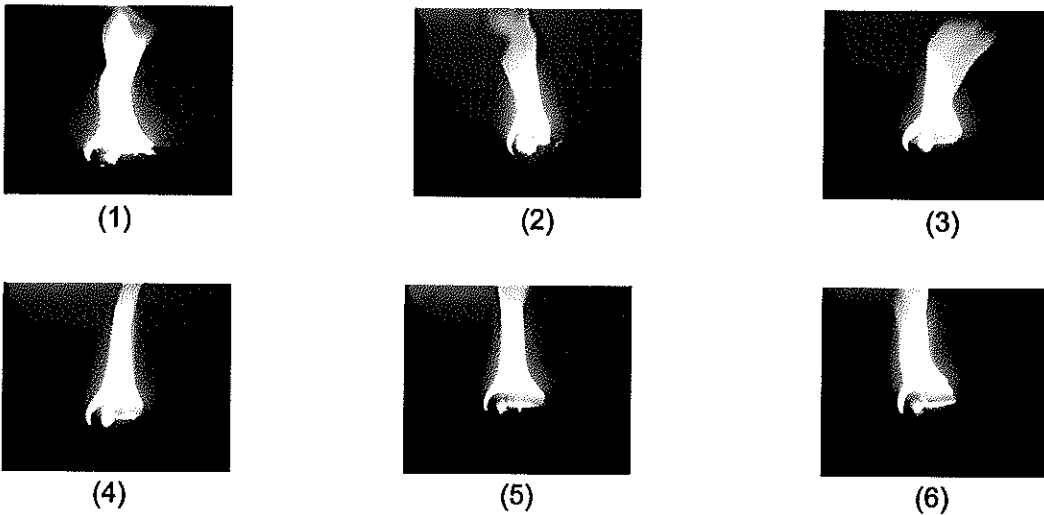
รูปที่ 4.20 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของ borax decahydrate

4.3.4 ผลของการใช้ ZHS เป็นสารลดการติดไฟ

4.3.4.1 การใช้ ZHS เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง

ZHS เป็นสารลดการติดไฟที่โดยทั่วไปมักไม่ใช้เพียงลำพัง เนื่องจากมีราคาแพง ส่วนมากนิยมใช้ร่วมกับสารลดการติดไฟกลุ่มโลหะไฮดรอกไซด์ ได้แก่ ATH และ MH (Hornsby et al., 2003) แต่เพื่อเป็นการยืนยันว่า ZHS นั้นมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟได้จริง ดังนั้น ในเบื้องต้นจึงได้ทำการศึกษาการใช้ ZHS เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังในยางธรรมชาติ โดยทำการแปรปริมาณ ZHS เป็น 5, 7.5, 10, 12.5 และ 15 phr

ผลการทดสอบการเผาไหม้ยางวัลคาไนซ์ด้วยเปลวไฟตามแนวนอน พบว่า การใช้ ZHS ปริมาณ 5 - 15 phr เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังในยางธรรมชาติโดยไม่ใช้สารลดการติดไฟอื่นร่วมด้วย ไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอที่จะปรับปรุงความสามารถในการติดไฟของยางให้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่ยอมรับได้ กล่าวคือ ไม่สามารถที่จะดับเปลวไฟได้เองหลังจากนำเปลวไฟออกดังรูปที่ 4.21 และตารางที่ 4.13 ถึงแม้ว่าการใช้ ZHS ปริมาณดังกล่าวจะมีประสิทธิภาพไม่เพียงพอในการที่จะทำให้ยางธรรมชาติดับไฟได้เอง แต่มีผลทำให้ยางธรรมชาติต้านทานการติดไฟได้ดีขึ้น โดยทำให้อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของ ZHS ที่เพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.22



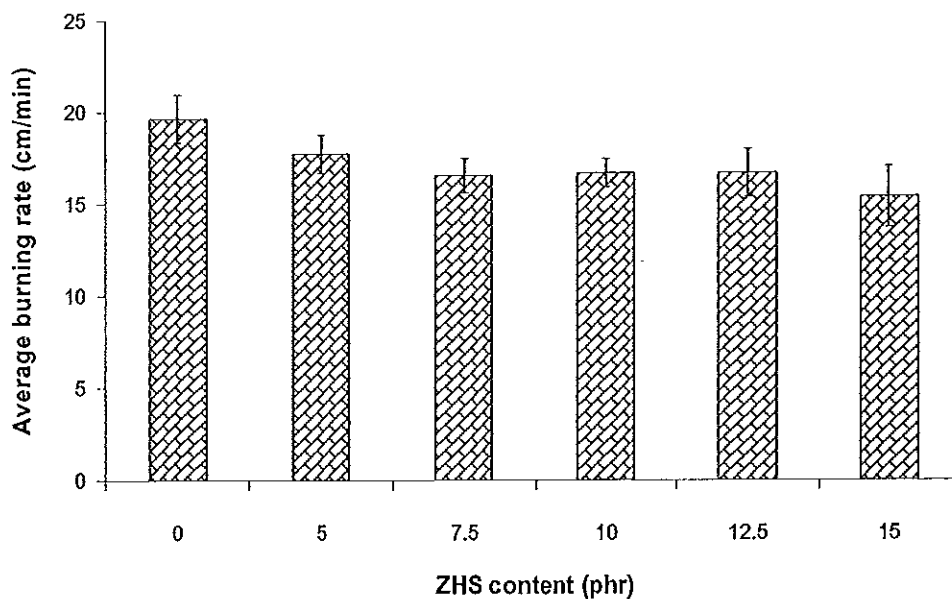
รูปที่ 4.21 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี ZHS เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน: (1) ปราศจากสารลดการติดไฟ (2) 5 phr (3) 7.5 phr (4) 10 phr (5) 12.5 phr (6) 15 phr

ตารางที่ 4.13 ความสามารถในการติดไฟตามแนวอนของยางคอมปอนด์ที่มี ZHS เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ

ปริมาณ ZHS (phr)	อัตราการเผาไหม้เฉลี่ย (cm/min)	ลักษณะการติดไฟหลังจากนำ เปลวไฟออก
ปราศจากสารลดการติดไฟ	19.65 ± 1.29	+++
5	17.73 ± 1.03	+++
7.5	16.54 ± 0.94	+++
10	16.68 ± 0.77	+++
12.5	16.69 ± 1.29	+++
15	15.39 ± 1.67	+++

หมายเหตุ: ลักษณะการติดไฟหลังจากการนำเปลวไฟออก

- + หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางดับเปลวไฟได้ทันที
- ++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟแต่ไม่เกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ
- +++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟและเกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ



รูปที่ 4.22 อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางคอมปอนด์ที่มี ZHS เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ

4.3.4.2 การใช้ ZHS เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ATH

1. ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนและแนวตั้ง

เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านทานการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี ZHS เป็นสารลดการติดไฟให้สูงขึ้น การใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนอื่นร่วมด้วยจึงจำเป็นอย่างยิ่ง แต่จากข้อสรุปข้างต้นถึงประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟ ปัจจัยทางด้านราคา และกระบวนการหรืออุณหภูมิในการขึ้นรูปยางคอมพอนด์ การวิจัยครั้งนี้จึงเลือกใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ZHS โดยทำการแปรปริมาณ ZHS 2.5, 5.0 และ 10 phr ร่วมกับการเสริมประสิทธิภาพด้วย ATH 10 phr

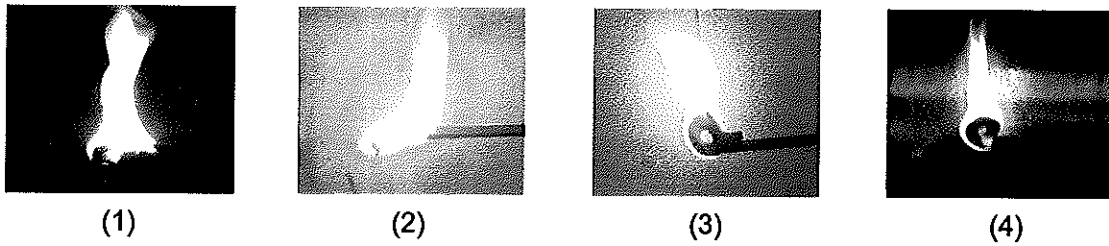
เมื่อนำยางคอมพอนด์ที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟร่วมดังปริมาณข้างต้นมาทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวนอน พบว่าการใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟร่วมสามารถส่งเสริมให้ยางธรรมชาติต้านทานต่อการติดไฟได้สูงขึ้น นอกจากนี้อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติก็มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของ ZHS ที่เพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 4.14 อย่างไรก็ตามการใช้สารลดการติดไฟของ ZHS ปริมาณ 2.5 – 10 phr ร่วมกับ ATH ปริมาณ 50 phr จะมีผลทำให้ยางธรรมชาติต้านทานการติดไฟได้สูงขึ้น แต่อัตราส่วนของสารลดการติดไฟร่วมดังกล่าวทั้ง 3 อัตราส่วน ยังคงไม่เพียงพอที่จะทำให้ยางสามารถดับไฟได้เองเมื่อนำเปลวไฟออกดังรูปที่ 4.23 ดังนั้นต่อมาจึงทำการเพิ่มปริมาณของ ATH และ ZHS ให้สูงขึ้น โดยทำการแปรปริมาณ ZHS 5, 7.5, 10, 12.5 และ 15 phr ร่วมกับ ATH ที่แปรปริมาณ 100, 125, 130 และ 150 phr ดังตารางที่ 4.15

ตารางที่ 4.14 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางคอมพอนด์ที่มี ZHS ปริมาณต่าง ๆ ร่วมกับ ATH 50 phr เป็นสารลดการติดไฟ

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ ZHS ต่อ ATH (phr:phr)	อัตราการเผาไหม้เฉลี่ย (cm/min)	ลักษณะการติดไฟ หลังจากนำเปลวไฟออก
ปราศจากสารลดการติดไฟ	19.65 ± 1.29	+++
2.5:50	12.68 ± 1.26	+++
5:50	11.78 ± 1.16	+++
10:50	10.15 ± 0.74	+++

หมายเหตุ: ลักษณะการติดไฟหลังจากการนำเปลวไฟออก

- + หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางดับเปลวไฟได้ทันที
- ++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟแต่ไม่เกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ
- +++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟและเกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ



รูปที่ 4.23 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟ ZHS ปริมาณต่างๆ ร่วมกับ ATH 50 phr หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน: (1) ปราศจากสารลดการติดไฟ (2) ZHS:ATH = 2.5:50 (3) ZHS:ATH = 5:50 (4) ZHS:ATH = 10:50

ตารางที่ 4.15 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางคอมปอนด์ที่มี ZHS ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนน้ำหนักต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟ

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ ZHS และ ATH (phr:phr)	เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ย (sec)	ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ย (mm)	ลักษณะการติดไฟหลังนำเปลวไฟออก
5:100	143 ± 29	24.60 ± 7.49	++
7.5:100	121 ± 29	18.10 ± 3.94	++
10:100	97 ± 22	14.69 ± 1.44	++
7.5:125	75 ± 7	13.85 ± 1.97	++
10:125	75 ± 13	15.61 ± 1.24	++
5:130	62 ± 11	10.40 ± 1.58	++
5:140	59 ± 10	10.30 ± 1.18	++
5:150	37 ± 9	10.80 ± 1.81	++
7.5:150	54 ± 6	12.95 ± 2.07	++
10:150	41 ± 6	13.65 ± 2.01	++
12.5:150	28 ± 7	12.10 ± 2.18	++
15:150	28 ± 7	10.80 ± 2.88	++

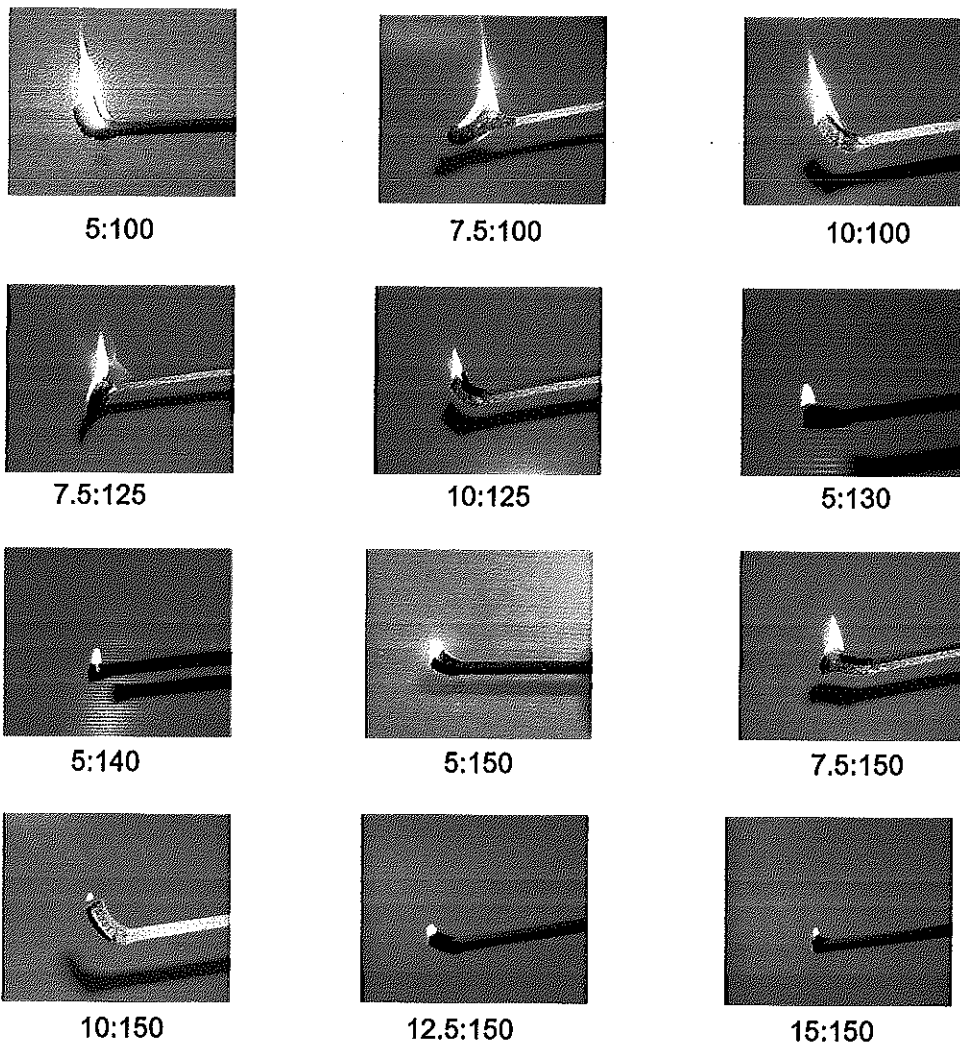
หมายเหตุ: ลักษณะการติดไฟหลังจากการนำเปลวไฟออก

+ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางดับเปลวไฟได้ทันที

++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟแต่ไม่เกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ

+++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟและเกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ

การทดสอบความสามารถในการติดไฟด้วยวิธีการเผาไหม้ตามแนวนอน พบว่า การใช้ ZHS ปริมาณ 5 – 15 phr ร่วมกับ ATH ปริมาณ 100 – 150 phr ในสูตรยางคอมพอนด์ เป็นผลให้ยางธรรมชาติต้านทานการติดไฟได้ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับสูตรที่มี ATH ปริมาณ 50 phr เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ZHS 2.5 – 10 phr สังเกตได้จากการที่ยางไม่เกิดการติดไฟ ตลอดทั้งชิ้นทดสอบและสามารถดับไฟได้เองในเวลาต่อมาหลังจากนำเปลวไฟออก ดังรูปที่ 4.24 และตารางที่ 4.15 นอกจากนี้ พบว่าเวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติมีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณของ ZHS หรือ ATH เพิ่มขึ้น และขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยแม้จะไม่ค่อยชัดเจน ในบางอัตราส่วนโดยน้ำหนัก แต่ก็มีแนวโน้มลดลงเช่นกัน



รูปที่ 4.24 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH อัตราส่วนโดยน้ำหนัก ต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟหลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน

เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณ ZHS และ ATH ที่เพียงพอจะทำให้ยางธรรมชาติ ด้านทานการติดไฟเทียบเคียงได้กับ DeBDE คือ เมื่อนำยางวัลคาไนซ์มาทำการทดสอบการติดไฟตามแนวตั้งแล้วมีประสิทธิภาพการหน่วงการติดไฟจัดอยู่ในกลุ่ม V-0 ซึ่งเป็นเกณฑ์ที่ยอมรับได้สูงสุดของยางหน่วงการติดไฟ ผลการทดสอบดังตารางที่ 4.16 พบว่าปริมาณของ ZHS และ ATH ที่เพียงพอในการทำให้ยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพด้านทานการติดไฟเทียบเท่าได้กับการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ คือ การใช้ ZHS 5 phr ร่วมกับ ATH 130 phr นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณ ZHS ที่มากกว่า 5 phr ไม่ได้มีผลทำให้ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟอยู่ในกลุ่ม V-0 หากไม่เพิ่มปริมาณ ATH ให้เท่ากับ 130 phr แต่ปริมาณของ ZHS ที่เพิ่มขึ้นมีแนวโน้มทำให้ยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟอยู่ในกลุ่มที่สูงขึ้น

ตารางที่ 4.16 ความสามารถในการติดไฟตามแนวตั้งของยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติ

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ ZHS ต่อ ATH (phr:phr)	เกณฑ์การจัดกลุ่ม
5:150	V-0
5:140	V-0
5:130	V-0
7.5:100	burned
7.5:125	burned
7.5:150	V-0
10:100	burned
10:125	V-1
10:150	V-0
12.5:125	V-1
12.5:150	V-0
15:100	burned
15:125	V-1
15:150	V-0
DeBDE ต่อ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 21:7	V-0

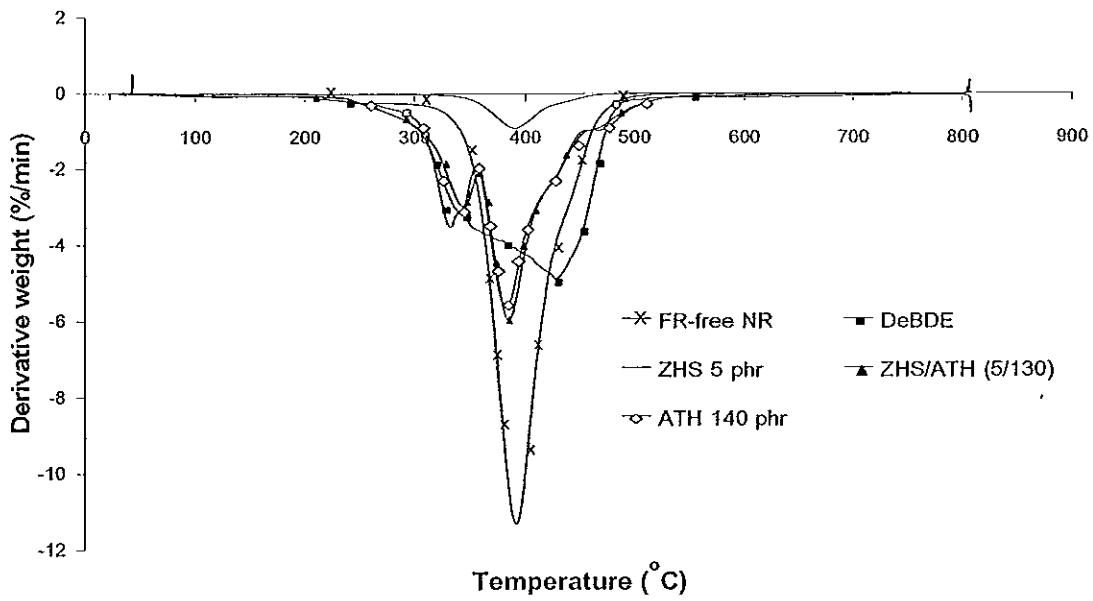
จากผลการทดสอบความสามารถในการติดไฟด้วยวิธีการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวนอนและแนวตั้ง สรุปได้ว่าสามารถใช้ ZHS ในปริมาณ 5 - 15 phr ร่วมกับ ATH 130 - 150 phr เป็นสารลดการติดไฟแทนที่สารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนดังเช่น DeBDE ได้

2. การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

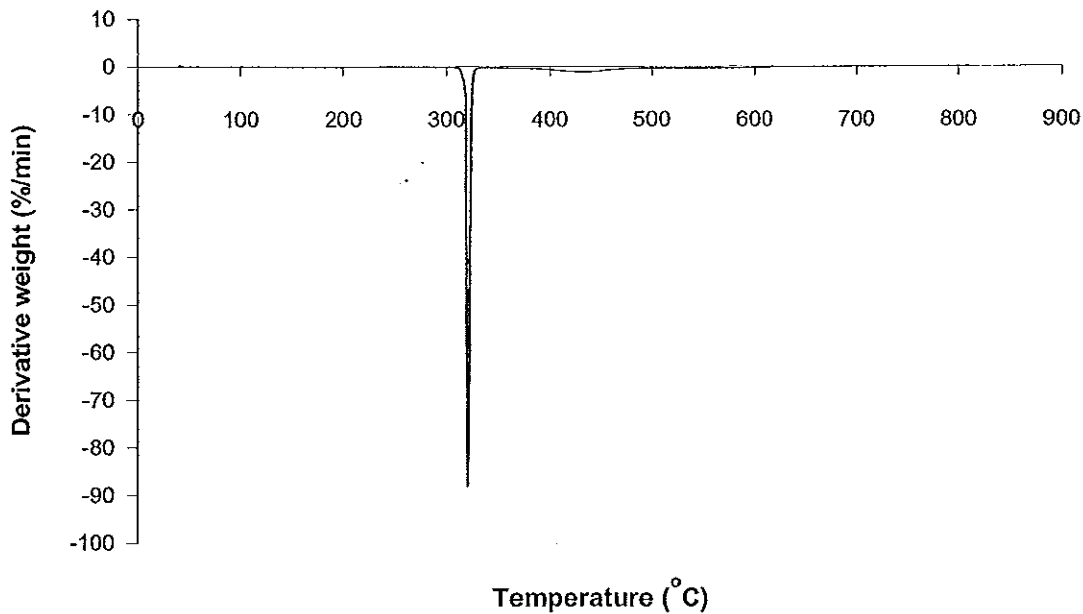
จากผลการศึกษาความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนและแนวตั้งที่ให้ผลสอดคล้องกัน คือ สารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากสารฮาโลเจนของ ZHS และ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130 (phr:phr) มีผลทำให้ยางธรรมชาติมีพฤติกรรมในการดับไฟได้เองใกล้เคียงกับยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนและยาง CR (ทดสอบด้วยการเผาไหม้ตามแนวนอน) และมีประสิทธิภาพหน่วงการติดไฟตามแนวตั้งอยู่ในกลุ่ม V-0 เป็นข้อสรุปเพียงเบื้องต้น เพื่อเป็นการยืนยันว่าสารลดการติดไฟร่วมดังกล่าวนั้นสามารถใช้ทดแทนสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนได้จริง ดังนั้น จึงทำการศึกษาเสถียรทางความร้อนของยางวัลคาไนซ์หน่วงการติดไฟโดยการวิเคราะห์อุณหภูมิในการสลายตัวด้วยเทคนิค TGA ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิที่ทำให้น้ำหนักเริ่มต้นของยางธรรมชาติสูญเสียไป 1, 10, และ 50% หรือ $T_{1\%}$, $T_{10\%}$ และ $T_{50\%}$ ตามลำดับ (ค่า $T_{1\%}$, $T_{10\%}$ และ $T_{50\%}$ คำนวณจากเทอร์โมแกรมของ TGA) พบว่าการใช้ ZHS ร่วมกับ ATH มีผลทำให้ยางธรรมชาติที่ปราศจากสารลดการติดไฟซึ่งเกิดการสลายตัวขั้นตอนเดียวในช่วงอุณหภูมิ 200 - 519°C เกิดการสลายตัวเป็น 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 215 - 362°C ขั้นตอนที่ 2 ซึ่งเป็นขั้นที่เกิดการสูญเสียน้ำหนักสูงสุดอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 362 - 558°C และมีลักษณะการสลายตัวในอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกันกับการใช้ ATH ปริมาณ 140 phr เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง ดังแสดงในรูปที่ 4.25 และตารางที่ 4.17 หากเปรียบเทียบยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจน (รูปที่ 4.25) กับยาง CR ที่ปราศจากสารลดการติดไฟซึ่งมีการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่แคบ (รูปที่ 4.26) พบว่ายางธรรมชาติที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนร่วมมีอุณหภูมิในการสลายตัวที่สูงกว่าเมื่อพิจารณาในช่วงที่มีการสูญเสียน้ำหนักสูงสุด

ตารางที่ 4.17 ช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวของยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR

ตัวอย่าง	ช่วงที่ 1		ช่วงที่ 2	
	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนักที่หายไป (%)	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนักที่หายไป (%)
NR ปราศจากสารลดการติดไฟ	200 - 519	66.42	-	-
DeBDE:Sb ₂ O ₃ =21:7 (phr:phr)	203 - 342	13.17	342 - 529	50.52
ZHS 5 phr	200 - 504	64.67	-	-
ZHS:ATH=5:130 (phr:phr)	215 - 362	16.28	362 - 558	33.39
ATH 140 phr	206 - 358	16.20	358 - 554	33.55
CR ปราศจากสารลดการติดไฟ	309 - 333	28.98	-	-



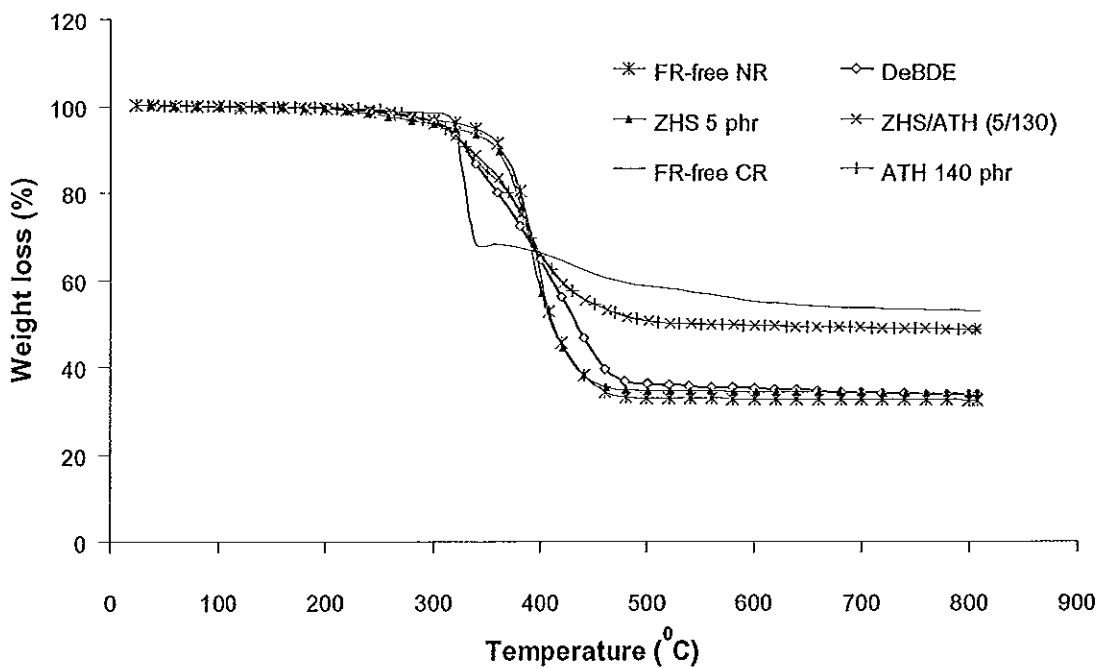
รูปที่ 4.25 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ



รูปที่ 4.26 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยาง CR ที่ปราศจากสารลดการติดไฟ

ยิ่งไปกว่านั้นหากเปรียบเทียบลักษณะการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่มีการสูญเสียน้ำหนักสูงสุดของยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH ในปริมาณดังกล่าวข้างต้นกับ DeBDE ดังตารางที่ 4.17 แล้ว พบว่าการใช้ ZHS ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟมีผลทำให้ยางธรรมชาติเกิดการสลายตัวอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า

นอกจากนี้หากพิจารณา $T_{1\%}$, $T_{10\%}$ และ $T_{50\%}$ ดังแสดงในตารางที่ 4.18 พบว่า สารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากสารฮาโลเจนดังกล่าวมีผลทำให้อุณหภูมิที่ทำให้น้ำหนักเริ่มต้นของยางธรรมชาติสูญเสียไป 1, 10 และ 50% มีอุณหภูมิสูงขึ้น และสูงกว่าการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ ยิ่งไปกว่านั้นยังมีผลทำให้ยางธรรมชาติเกิดการสลายตัวช้าลงอย่างชัดเจนสังเกตได้จากเทอร์โมแกรมของ TGA ของยางที่มีสารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากฮาโลเจนในรูปที่ 4.27 นั้นมีความชันน้อยกว่า และมีค่าใกล้เคียงกันมากกับการใช้ ATH ปริมาณ 140 phr เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังทั้งอุณหภูมิในการสลายตัวในช่วงน้ำหนักต่าง ๆ หรือปริมาณแก้วที่เหลืออยู่ซึ่งเปรียบเทียบเสมือนเป็นชั้นขวางกั้นในการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของยางสนับสนุนให้การสลายตัวเกิดขึ้นช้าลง นั้นเป็นเหตุผลสนับสนุนว่าการใช้ ZHS ร่วมกับ ATH สามารถเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนในยางธรรมชาติได้จริงโดยไม่จำเป็นต้องใช้ ATH ในปริมาณถึง 140 phr



รูปที่ 4.27 เทอร์โมแกรมการสลายตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ

ตารางที่ 4.18 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเริ่มต้นและปริมาณแถ่ที่เหลือ ณ อุณหภูมิ 800°C ของ ยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลด การติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัว (Decomposition temperature, °C)			ปริมาณแถ่ที่เหลือ (Residue, %)
	T _{1%}	T _{10%}	T _{50%}	
NR ปราศจากสารลดการติดไฟ	215	364	412	32.38
DeBDE:Sb ₂ O ₃ = 21:7 (phr:phr)	231	330	433	33.58
ZHS 5 phr	211	359	410	33.62
ZHS:ATH=5:130 (phr:phr)	245	334	527	48.56
ATH 140 phr	246	331	524	48.54
CR ปราศจากสารลดการติดไฟ	228	321	≈811	51.15

3. การวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน (Limiting oxygen index: LOI)

การวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจนหรือการวิเคราะห์ค่า LOI เป็นการวิเคราะห์ ความสามารถในการจุดติดไฟของยางธรรมชาติที่สามารถจุดติดไฟได้ยากหรือง่ายเพียงใด เมื่อ อยู่ในสภาวะบรรยากาศปกติ ดังนั้นในรายงานการศึกษานี้จึงได้ใช้เทคนิคนี้ในการวิเคราะห์ ความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติเพื่อเป็นการยืนยันเทคนิคดังกล่าวข้างต้นอัน ได้แก่ ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอน การติดไฟตามแนวนอนแนวตั้ง และการวิเคราะห์ เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

จากการวิเคราะห์ค่า LOI ภายใต้บรรยากาศที่มีการผสมกันของก๊าซไนโตรเจน และออกซิเจน ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.19 พบว่าการใช้สารลดการติดไฟ ZHS ในปริมาณ 5-15 phr มีผลทำให้ค่า LOI ของยางธรรมชาติเพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อยจาก 17.7 ไปเป็น 18.1 ซึ่ง ยังคงไม่เพียงพอที่จะมีผลทำให้ยางธรรมชาติจุดติดไฟได้ยากในสภาวะบรรยากาศปกติที่มี ปริมาณออกซิเจนอยู่ประมาณ 19 - 21% สอดคล้องกับผลการทดสอบความสามารถในการติด ไฟตามแนวนอนข้างต้นที่ศึกษาพบว่า ยางธรรมชาติที่มี ZHS เป็นสารลดการติดไฟในปริมาณ ดังกล่าวนั้นมีผลทำให้อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และเมื่อใช้ ATH ปริมาณ 130 - 150 phr เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ZHS ปริมาณ 5 - 7.5 phr พบว่า มีผลใน การเพิ่มค่า LOI ของยางธรรมชาติให้สูงขึ้นมากกว่า 21.0 ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อปริมาณ ATH เพิ่มขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นหากพิจารณาเปรียบเทียบสารลดการติดไฟร่วมของ ZHS และ ATH ที่ปริมาณดังแสดงในตารางที่ 4.19 กับการใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง พบว่าการ

ใช้สารลดการติดไฟรวมทั้ง 4 อัตราส่วนโดยน้ำหนักสามารถเพิ่มค่า LOI ได้มากกว่าการใช้ ATH เพียงลำพัง เป็นผลให้สามารถลดปริมาณการใช้ ATH ลงได้

ตารางที่ 4.19 ซีดจำกัดดัชนีออกซิเจนของยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR

สารลดการติดไฟ	ค่า LOI
ยางธรรมชาติปราศจากสารลดการติดไฟ	17.7
DeBDE ร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 21:7 (phr:phr)	24.8
ZHS 5 phr	17.7
ZHS 10 phr	17.9
ZHS 15 phr	18.1
ZHS ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130 (phr:phr)	25.9
ZHS ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:140 (phr:phr)	27.4
ZHS ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:150 (phr:phr)	28.0
ZHS ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 7.5:150 (phr:phr)	28.0
ATH 130 phr	24.9
ATH 140 phr	26.8
ATH 150 phr	27.1
ยาง CR ปราศจากสารลดการติดไฟ	31.1
ยาง CR หน่วงการติดไฟ (ATH 30 phr + ZHS 5 phr)	43.5

หากพิจารณาการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนของ ZHS ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130 (phr:phr) ซึ่งเป็นปริมาณที่ได้ทำการศึกษาในข้างต้นแล้วว่า มีประสิทธิภาพเพียงพอทำให้ยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟจัดอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน (V-0) เทียบได้กับการใช้ DeBDE พบว่าอัตราส่วนนี้มีผลทำให้ค่า LOI ของยางธรรมชาติที่ปราศจากสารลดการติดไฟเพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจนจาก 17.7 จนมีค่ามากกว่า 21.0 หรือมีค่ามากกว่าปริมาณออกซิเจนในบรรยากาศนั่นเอง (LOI = 25.9) ซึ่งค่า LOI ที่เพิ่มสูงขึ้นจนเกินกว่า 21.0 นั้น หมายถึงยางธรรมชาติที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟดังกล่าวจะยากต่อการจุดติดไฟในสภาพบรรยากาศปกติ และหากเทียบกับการใช้ DeBDE แล้ว พบว่ามีค่า LOI ที่สูงกว่า แม้ว่าจะไม่สามารถเทียบได้กับยาง CR ก็ตาม

การที่ยางธรรมชาติต้านทานการติดไฟได้สูงขึ้นเมื่อปริมาณของ ZHS และ ATH เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับรายงานการศึกษาที่กล่าวว่า การใช้ ATH ที่เคลือบด้วย ZHS เป็นสารลดการติดไฟใน PVC และ EVA มีผลทำให้ค่า LOI เพิ่มขึ้น อัตราการปลดปล่อยความร้อนและ

ปริมาณควันลดลงมากกว่าการใช้ ATH ที่ไม่ได้ทำการเคลือบด้วย ZHS (Hornsby et al., 2003) ซึ่งนั่นก็หมายถึง ZHS มีส่วนในการช่วยเสริมประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟของ ATH ได้จริง นอกจากนี้ยังมีรายงานเพิ่มเติมว่า ZHS มีส่วนสนับสนุนในการเกิดถ่าน (char yield) ซึ่งเป็นเสมือนชั้นขวางกั้นไม่ให้เกิดการลุกลามของเปลวไฟใน PVC (Xu et al., 2005)

4.3.5 ผลของการใช้ ZB เป็นสารลดการติดไฟ

4.3.5.1 การใช้ ZB เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง

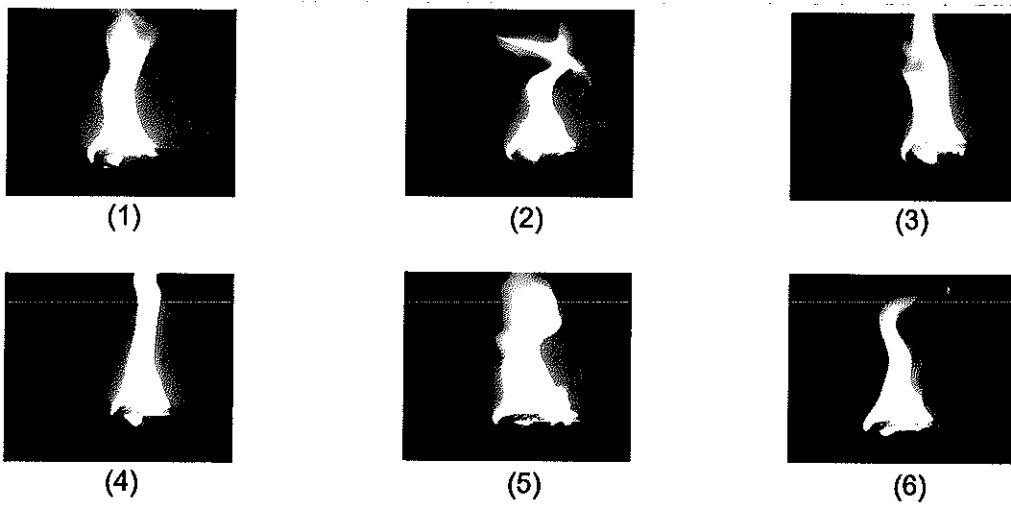
ZB เป็นสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจน ซึ่งโดยส่วนใหญ่มักไม่ใช้เพียงลำพังเช่นเดียวกับกับ ZHS เนื่องด้วยมีราคาแพง มักใช้ร่วมกับสารลดการติดไฟอื่นๆ ได้แก่ ATH เช่น รายงานการใช้ใน PVC (Ning et al., 2000; Hong et al., 2002), EVA (Hull et al., 2001) และ PP (Ramazani et al., 2007) ดังนั้นในเบื้องต้นจึงได้ทำการศึกษาผลของการใช้ ZB เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังในยางธรรมชาติโดยทำการแปรปริมาณของ ZB ตั้งแต่ 5, 7.5, 10, 12.5 และ 15 phr เมื่อนำมาทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนดังรูปที่ 4.28 พบว่าเช่นเดียวกับ ZHS การใช้ ZB เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังในยางธรรมชาติโดยไม่ใช้สารลดการติดไฟอื่นร่วมด้วยมีประสิทธิภาพไม่เพียงพอที่จะทำให้ยางธรรมชาติต้านทานการติดไฟได้ คือชั้นทดสอบไม่สามารถดับไฟได้เอง และเกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชั้นทดสอบหลังจากทำการเผาด้วยเปลวไฟเป็นเวลา 30 วินาที แล้วนำเปลวไฟออก ถึงแม้ว่าการเพิ่มปริมาณ ZB จะมีผลทำให้อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยมีแนวโน้มลดลงก็ตามดังตารางที่ 4.20 และรูปที่ 4.29

ตารางที่ 4.20 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางธรรมชาติที่มี ZB เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ

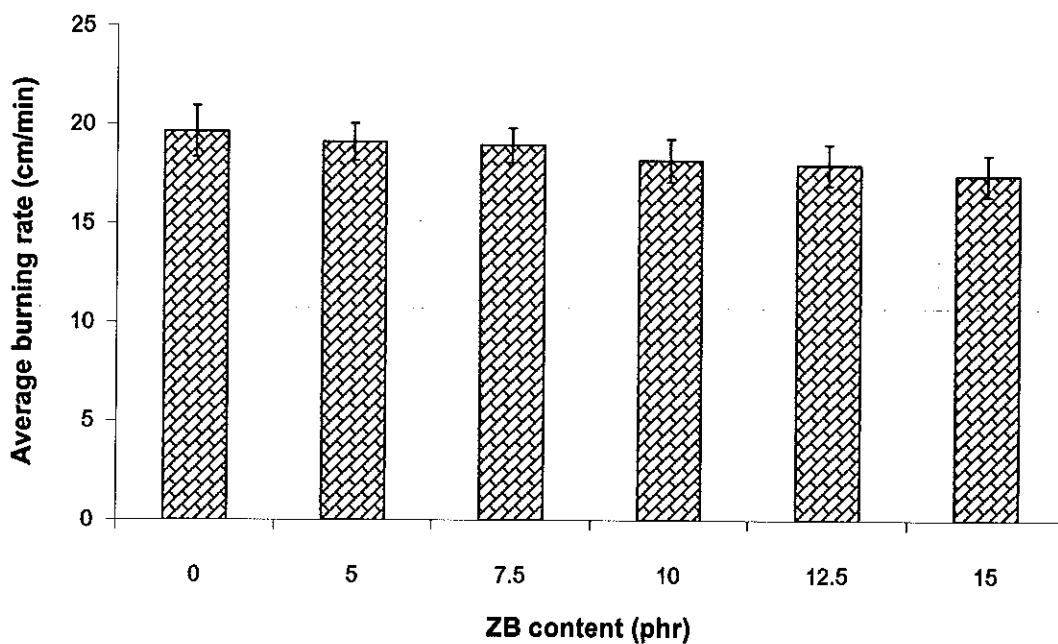
ปริมาณ ZB (phr)	อัตราการเผาไหม้เฉลี่ย (cm/min)	ลักษณะการติดไฟหลังจากนำ เปลวไฟออก
ปราศจากสารลดการติดไฟ	19.65 ± 1.29	+++
5	19.13 ± 0.94	+++
7.5	18.96 ± 0.87	+++
10	18.20 ± 1.80	+++
12.5	17.98 ± 1.03	+++
15	17.44 ± 1.04	+++

หมายเหตุ: ลักษณะการติดไฟหลังจากการนำเปลวไฟออก

- + หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางดับเปลวไฟได้ทันที
- ++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟแต่ไม่เกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชั้นทดสอบ
- +++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟและเกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชั้นทดสอบ



รูปที่ 4.28 ลักษณะการติดไฟของยางที่มี ZB เป็นสารลดการติดไฟหลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน: (1) ปราศจากสารลดการติดไฟ (2) ZB 5 phr (3) ZB 7.5 phr (4) ZB 10 phr (5) ZB 12.5 phr (6) ZB 15 phr



รูปที่ 4.29 อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่มี ZB เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ

4.3.5.2 การใช้ ZB เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ATH

1. ความสามารถในการติดไฟตามแวนอนและแวนดิ่ง

เมื่อเป็นที่ทราบในเบื้องต้นแล้วว่าการใช้ ZB ปริมาณ 5 - 15 phr เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอที่จะทำให้ยางธรรมชาติมีความสามารถในการต้านทานการลุกไหม้ให้อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ คือไม่สามารถดับไฟได้เองเมื่อนำเปลวไฟออก ดังนั้น ต่อมาจึงได้ทำการศึกษาการใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ZB เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการต้านทานการติดไฟให้แกยางธรรมชาติ โดยทำการแปรปริมาณ ATH 100 - 150 phr เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ZB ที่แปรปริมาณ 5 - 15 phr พบว่าเมื่อทดสอบความสามารถในการติดไฟด้วยการเผาตามแวนอนเป็นเวลา 30 วินาที แล้วนำเปลวไฟออกยางไม่สามารถดับเปลวไฟได้เองทันทีดังเช่นการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ แต่ไม่เกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบและเปลวไฟสามารถดับได้เองในเวลาต่อมา ดังแสดงในรูปที่ 4.30 และตารางที่ 4.21

ตารางที่ 4.21 ความสามารถในการติดไฟตามแวนอนของยางคอมพอนด์ที่มี ZB ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟที่อัตราส่วนน้ำหนักต่างๆ

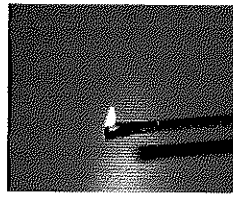
อัตราส่วนโดยน้ำหนัก ของ ZB และ ATH (phr:phr)	เวลาในการเผา ไหม้เฉลี่ย (sec)	ขอบเขตในการเผา ไหม้เฉลี่ย (mm)	ลักษณะการติดไฟ หลังจากนำเปลวไฟออก
5:130	46 ± 16.87	10.38 ± 1.06	++
5:140	47 ± 11.51	10.10 ± 1.15	++
5:150	43 ± 11.33	12.90 ± 0.99	++
7.5:150	42 ± 6.78	12.42 ± 1.34	++
10:100	99 ± 35.53	17.15 ± 2.48	++
10:125	75 ± 37.07	14.00 ± 2.09	++
10:150	41 ± 8.85	11.25 ± 2.64	++
12.5:100	68 ± 31.52	14.65 ± 2.75	++
12.5:125	69 ± 18.87	12.65 ± 1.42	++
12.5:150	31 ± 4.40	10.82 ± 1.12	++
15:150	20 ± 5.27	11.07 ± 1.11	++

หมายเหตุ: ลักษณะการติดไฟหลังจากการนำเปลวไฟออก

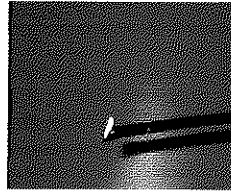
+ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางดับเปลวไฟได้ทันที

++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟแต่ไม่เกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ

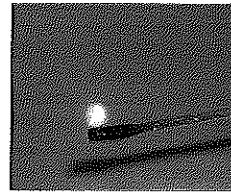
+++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟและเกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ



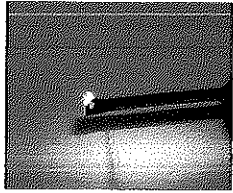
5:130



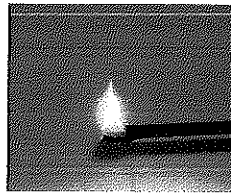
5:140



5:150



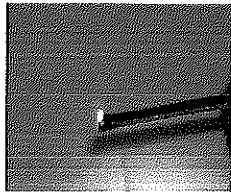
7.5:150



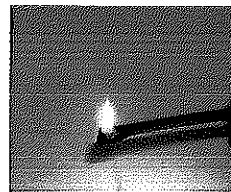
10:100



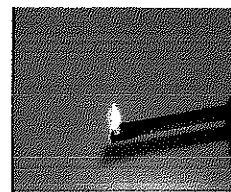
10:125



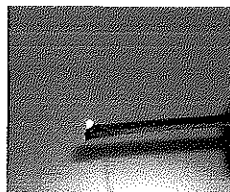
10:150



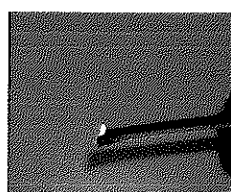
12.5:100



12.5:125



12.5:150



15:150

รูปที่ 4.30 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟของ ZB ร่วมกับ ATH หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน

นอกจากนี้จากตารางที่ 4.21 พบว่าปริมาณ ZB และ ATH ที่เพิ่มสูงขึ้น มีแนวโน้มทำให้ยางธรรมชาติด้านทานการติดไฟได้ดีขึ้น โดยมีผลทำให้ระยะเวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยและขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยมีแนวโน้มลดลง นั่นแสดงให้เห็นว่ายางสามารถดับไฟได้รวดเร็วขึ้นเป็นผลให้ค่าดังกล่าวลดลง

เมื่อนำยางวัลคาไนซ์ที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟร่วมของ ZB และ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่าง ๆ มาทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวดิ่ง พบว่าเช่นเดียวกับการใช้ ZHS เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ATH ปริมาณของ ZB และ ATH ที่เพียงพอในการที่จะทำให้ยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพในการต้านทานการติดไฟเทียบเท่ากับ

การใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ คือการใช้ ZB 5 phr ร่วมกับ ATH 130 phr โดยที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักนี้มีผลทำให้ยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟจัดอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน V-0 นอกจากนี้ยังพบอีกว่า ปริมาณ ZB ที่มากกว่า 5 phr ไม่ได้มีผลทำให้ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟของยางธรรมชาติจัดอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่สูงขึ้นหากไม่เพิ่มปริมาณ ATH ให้เท่ากับ 130 phr ดังตารางที่ 4.22

ตารางที่ 4.22 ความสามารถในการติดไฟตามแนวคิดของยางธรรมชาติที่มี ZB ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนน้ำหนักต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟ

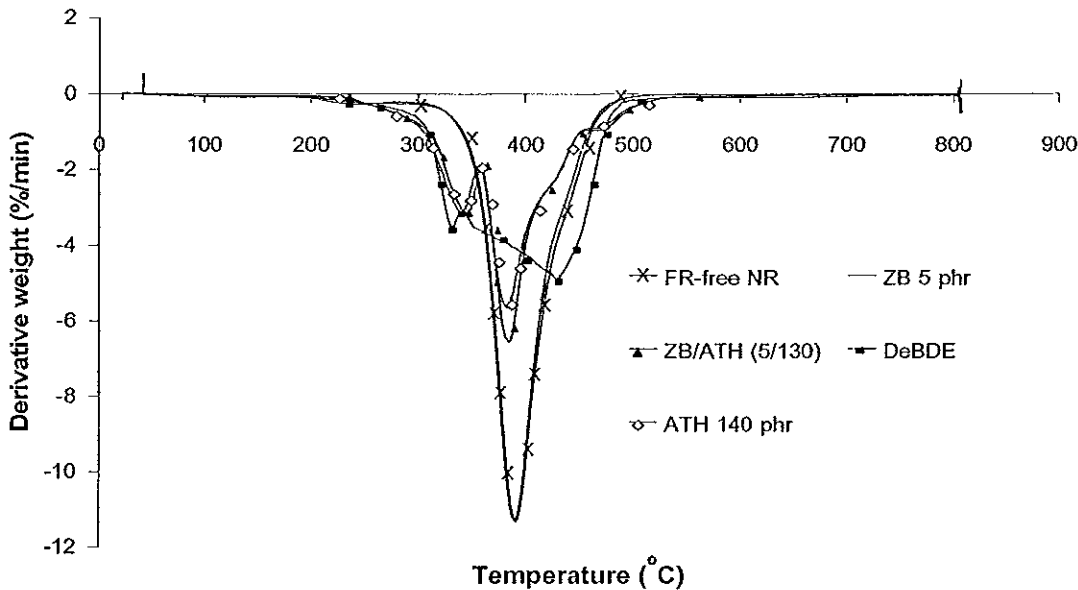
อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ ZB ต่อ ATH (phr:phr)	เกณฑ์การจัดกลุ่ม
5:130	V-0
5:140	V-0
5:150	V-0
7.5:150	V-0
10:100	burned
10:125	burned
10:150	V-0
12.5:100	burned
12.5:125	V-1
12.5:150	V-0
15:150	V-0
DeBDE ต่อ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 21:7 (phr:phr)	V-0

การทดสอบความสามารถในการติดไฟด้วยวิธีการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวนอนและแนวตั้งที่สอดคล้องกันนี้ เป็นผลสรุปเบื้องต้นว่าสามารถใช้ ZB ในปริมาณ 5 - 15 phr ร่วมกับ ATH 130 - 150 phr เป็นสารลดการติดไฟแทนที่ DeBDE ในยางธรรมชาติได้

2. การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

การยืนยันผลด้วยการวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของยางวัลคาไนซ์ที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟของ ZB และ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130 (phr:phr) ซึ่งมีผลเพียงพอทำให้ยางธรรมชาติมีพฤติกรรมในการดับไฟได้เอง (ใกล้เคียงกับยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนและยาง CR) และมีประสิทธิภาพหน่วงการติดไฟตามแนวคิดอยู่ในกลุ่ม V-0 โดยใช้เทคนิค TGA นั้นพบว่าสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนของ ZB

ร่วมกับ ATH มีผลทำให้ยางธรรมชาติที่ปราศจากสารลดการติดไฟซึ่งเกิดการสลายตัวขั้นตอนเดียวในช่วงอุณหภูมิ 200 - 519°C เกิดการสลายตัวเป็น 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 208 - 342°C ขั้นตอนี่ 2 ซึ่งเป็นขั้นที่เกิดการสูญเสียน้ำหนักสูงสุดอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 342 - 558°C และมีลักษณะการสลายตัวในอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับการใช้ ATH ปริมาณ 140 phr เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง ดังรูปที่ 4.31 และตารางที่ 4.23



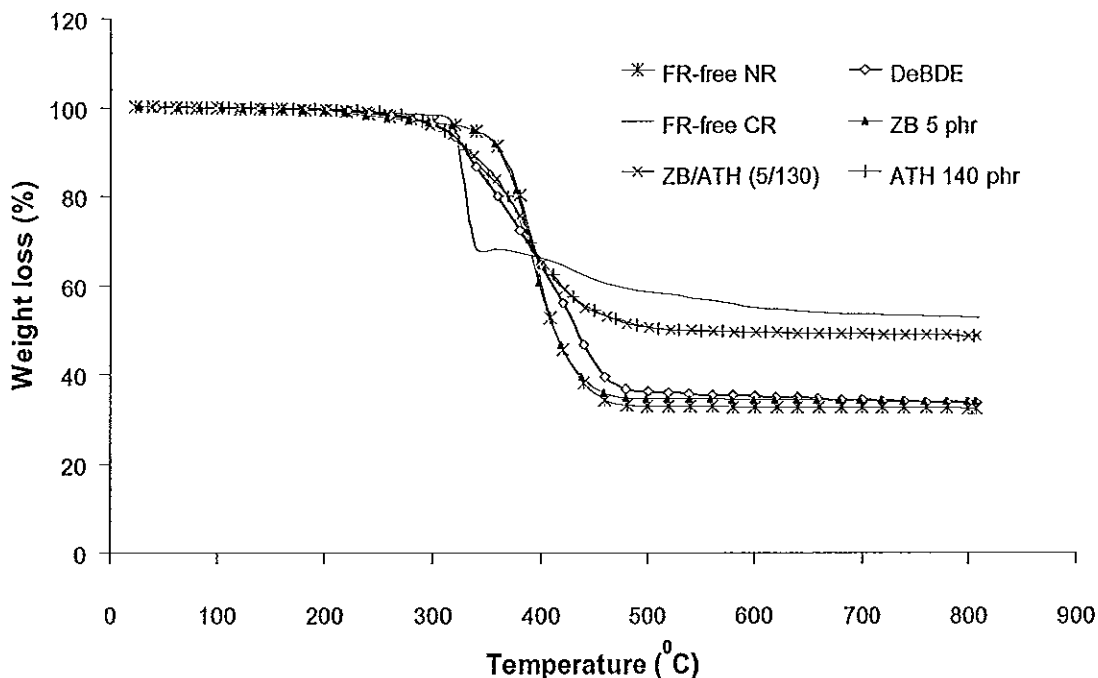
รูปที่ 4.31 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยางธรรมชาติที่มี ZB ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ

ตารางที่ 4.23 ช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวของยางธรรมชาติที่มี ZB ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR

ตัวอย่าง	ช่วงที่ 1		ช่วงที่ 2	
	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนักที่หายไป (%)	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนักที่หายไป (%)
NR ปราศจากสารลดการติดไฟ	200 - 519	66.42	-	-
DeBDE:Sb ₂ O ₃ =21:7 (phr:phr)	203 - 342	13.17	342 - 529	50.52
ZB 5 phr	200 - 508	64.73	-	-
ZB:ATH=5:130 (phr:phr)	208 - 342	11.30	342 - 558	38.42
ATH 140 phr	206 - 358	16.20	358 - 554	33.55
CR ปราศจากสารลดการติดไฟ	309 - 333	28.98	-	-

ในทำนองเดียวกันหากเปรียบเทียบลักษณะการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่มีการสูญเสียน้ำหนักสูงสุดของยางธรรมชาติที่มี ZB ร่วมกับ ATH ในปริมาณดังกล่าวข้างต้นกับ DeBDE พบว่าการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนนี้มีผลทำให้ยางธรรมชาติเกิดการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า

นอกจากนี้หากพิจารณา $T_{1\%}$, $T_{10\%}$ และ $T_{50\%}$ ในตารางที่ 4.24 พบว่าสารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากสารฮาโลเจนมีผลทำให้อุณหภูมิที่ทำให้น้ำหนักเริ่มต้นของยางธรรมชาติสูญเสียไป 1, 10 และ 50% มีอุณหภูมิที่สูงขึ้น และสูงกว่าการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ โดยมีอุณหภูมิในการสลายตัวในช่วงน้ำหนักต่าง ๆ ใกล้เคียงกับการใช้ ATH เพียงลำพังในปริมาณ 140 phr เป็นสารลดการติดไฟ อีกทั้งปริมาณแฉะที่เหลืออยู่ก็มีปริมาณที่ใกล้เคียงกัน เป็นเหตุผลสนับสนุนว่าการใช้ ZB ร่วมกับ ATH สามารถเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนในยางธรรมชาติได้โดยไม่ต้องใช้ ATH ในปริมาณถึง 140 phr และ ZB มีส่วนสนับสนุน ATH ในการเพิ่มปริมาณแฉะหรือชั้นถ่านคาร์บอนเป็นผลในการเพิ่มประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟให้แก่ยางธรรมชาติ ยิ่งไปกว่านั้นเมื่อพิจารณาความชันของเทอร์โมแกรมของ TGA ในรูปที่ 4.32 พบว่ายางหน่วงการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนนี้เกิดการสลายตัวช้าลง และช้ากว่าการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ



รูปที่ 4.32 เทอร์โมแกรมการสลายตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติที่มี ZB ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ

ตารางที่ 4.24 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเริ่มต้นและปริมาณแถ่ที่เหลือ ณ อุณหภูมิ 800°C ของ ยางธรรมชาติที่มี ZB ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลด การติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัว (Decomposition temperature, °C)			ปริมาณแถ่ที่เหลือ (Residue, %)
	T _{1%}	T _{10%}	T _{50%}	
NR ปราศจากสารลดการติดไฟ	215	364	412	32.38
DeBDE:Sb ₂ O ₃ =21:7 (phr:phr)	231	330	433	33.58
ZB 5 phr	212	363	411	33.92
ZB:ATH=5:130 (phr:phr)	241	335	522	48.61
ATH 140 phr	246	331	524	48.54
CR ปราศจากสารลดการติดไฟ	228	321	≈811	51.15

หากเปรียบเทียบยางธรรมชาติที่มี ZB ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟกับ ยาง CR แล้วเช่นเดียวกับการใช้สารลดการติดไฟร่วมของ ZHS และ ATH พบว่ายางธรรมชาติ ที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนร่วมมีอุณหภูมิในการสลายตัวที่สูงกว่าเมื่อ พิจารณาในช่วงที่มีการสูญเสียน้ำหนักสูงสุด ถึงแม้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นยาง CR ยังเกิดการ สลายตัวอย่างช้าๆ อย่างต่อเนื่องดังตารางที่ 4.24 และรูปที่ 4.32

3. การวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน (Limiting oxygen index: LOI)

จากการวิเคราะห์ค่า LOI ภายใต้บรรยากาศที่มีการผสมกันของก๊าซไนโตรเจน และออกซิเจน ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.25 พบว่าการใช้ ZB เพียงลำพังในปริมาณ 5 - 15 phr ให้ผลเช่นเดียวกับการใช้ ZHS ปริมาณ 5 - 15 phr เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง โดยมี ผลทำให้ค่า LOI ของยางธรรมชาติเพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อยจาก 17.7 ไปเป็น 18.2 ซึ่งไม่เพียงพอที่จะ มีผลทำให้ยางธรรมชาติจุดติดไฟได้ยากในสภาวะบรรยากาศปกติ การใช้ ATH ปริมาณ 130 - 150 phr เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ZB ปริมาณ 5-15 phr มีผลในการปรับปรุงค่า LOI ของ ยางธรรมชาติให้สูงขึ้น

การใช้สารลดการติดไฟร่วมของ ZB และ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130 (phr:phr) เป็นปริมาณที่ได้ทำการศึกษาในข้างต้นแล้วว่ามีประสิทธิภาพเพียงพอที่จะทำให้ ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟของยางธรรมชาติจัดอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน V-0 ยิ่งไปกว่า นั้นจากตารางที่ 4.25 ยืนยันได้ว่าสามารถปรับปรุงค่า LOI ของยางธรรมชาติที่ปราศจากสารลด การติดไฟให้เพิ่มสูงขึ้นจาก 17.7 ไปเป็น 25.6 ซึ่งมีผลทำให้ยางหน่วงการติดไฟที่ปราศจาก

ฮาโลเจนดังกล่าวยากต่อการจุดติดไฟในสภาพบรรยากาศปกติ และหากเปรียบเทียบกับการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ (ค่า LOI = 24.8) แล้ว พบว่ามีค่า LOI ที่สูงกว่า แม้ว่าไม่สามารถเทียบได้กับยาง CR ทั้งที่ประกอบด้วยและปราศจากสารลดการติดไฟก็ตาม

ตารางที่ 4.25 ชีตจำกัดดัชนีออกซิเจนของยางธรรมชาติที่มี ZB ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR

สารลดการติดไฟ	ค่า LOI
ยางธรรมชาติปราศจากสารลดการติดไฟ	17.7
DeBDE ร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 21:7 (phr:phr)	24.8
ZB 5 phr	17.7
ZB 10 phr	17.9
ZB 15 phr	18.2
ZB ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130 (phr:phr)	25.6
ZB ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:140 (phr:phr)	27.6
ZB ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:150 (phr:phr)	28.1
ZB ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 7.5:150 (phr:phr)	28.1
ZB ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 10:150 (phr:phr)	28.2
ZB ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 12.5:150 (phr:phr)	28.4
ZB ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 15:150 (phr:phr)	28.5
ATH 130 phr	24.9
ATH 140 phr	26.8
ATH 150 phr	27.1
ยาง CR ปราศจากสารลดการติดไฟ	31.1
ยาง CR หน่วงการติดไฟ (ATH 30 phr + ZHS 5 phr)	43.5

นอกจากนี้ หากพิจารณาสารลดการติดไฟของ ZB ปริมาณ 5 - 15 phr ร่วมกับ ATH ในปริมาณ 130 - 150 phr ดังตารางที่ 4.25 เปรียบเทียบกับการใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณ 130 - 150 phr พบว่าการใช้สารลดการติดไฟร่วมที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักดังกล่าวสามารถเพิ่มค่า LOI ได้มากกว่าการใช้ ATH เพียงลำพัง เป็นผลให้สามารถลดปริมาณการใช้ ATH ลงได้ และหากพิจารณาค่า LOI ของ ZB เปรียบเทียบกับ ZHS ทั้งที่ใช้เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง หรือใช้ร่วมกับ ATH พบว่าค่า LOI ของสารลดการติดไฟทั้ง 2 ชนิดมีค่าใกล้เคียงกันมาก

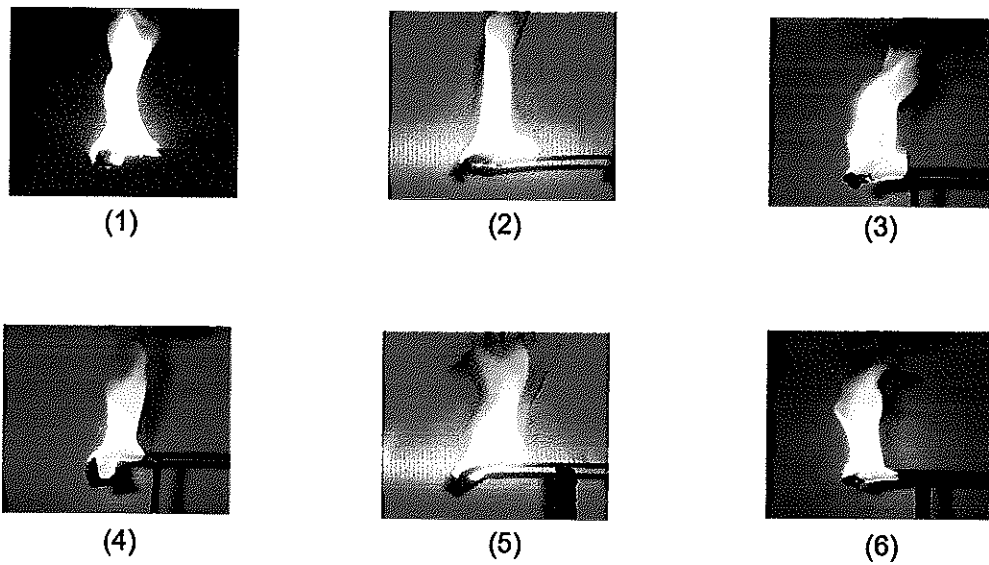
เหตุที่ใช้ ZB ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟ มีผลทำให้ยางธรรมชาติ ด้านทานการติดไฟได้ดีขึ้นนั้น เนื่องจากทั้ง ZB และ ATH ต่างก็เป็นสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนที่มีน้ำในโครงสร้าง โดยที่ ATH จะสลายตัวด้วยปฏิกิริยาดูดความร้อนเกิดการปลดปล่อยน้ำ 34 wt% ในช่วงอุณหภูมิ 220 - 450°C ส่วน ZB ก็สามารถปลดปล่อยน้ำประมาณ 15 wt% ในช่วงอุณหภูมิ 290 - 450°C ดังนั้นอุณหภูมิในระหว่างการเผาไหม้ของยางธรรมชาติจึงลดลงโดยปฏิกิริยาการสลายตัวเพื่อปลดปล่อยน้ำในโมเลกุล (dehydration) แบบดูดความร้อนของสารลดการติดไฟทั้ง 2 ชนิดดังกล่าวนั่นเอง หรืออีกนัยหนึ่งก็คือไอน้ำที่ปลดปล่อยออกมาโดยปฏิกิริยา dehydration สามารถเจือจางก๊าซที่สามารถติดไฟได้ (Ning et al., 2000) ทำให้ปริมาณก๊าซที่จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเพื่อให้เกิดการจุดติดไฟของยางธรรมชาติลดลง เป็นผลให้ความร้อนในการเผาไหม้ที่จะส่งกลับไปยังยางเพื่อกระตุ้นให้กระบวนการสลายตัวเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องมีปริมาณน้อยลง กระบวนการเผาไหม้จึงเกิดขึ้นช้าลง กอปรกับ ATH เอง เมื่อได้รับความร้อนจนเกิดการสลายตัวจะเกิดการปลดปล่อยผลิตภัณฑ์ชนิดหนึ่ง ซึ่งก็คือ Al_2O_3 ระหว่างกระบวนการสลายตัวนี้เองที่เป็นผลทำให้เกิดชั้นถ่านคาร์บอนที่เป็นเสมือนชั้นขวางกันไม่ให้เกิดการลุกลามของเปลวไฟ (Chen et al., 2005)

นอกจากนี้ ในระบบที่มี ATH เป็นสารลดการติดไฟ ZB ยังสามารถปลดปล่อย B_2O_3 ที่เป็นส่วนที่ทำให้เกิดชั้นขวางกันที่มีลักษณะคล้ายแก้ว (glassy layer) ทำให้เกิดการยับยั้งออกซิเจนในอากาศที่จะเข้าสู่ระบบการเผาไหม้ เป็นผลให้ความสามารถในการติดไฟลดลง (Ning et al., 2000; Ramazani et al., 2007) เพราะฉะนั้นด้วยกลไกในการหน่วงการติดไฟหลายกลไกร่วมกันของ ZB และ ATH ทั้งการเจือจางก๊าซที่สามารถติดไฟได้ การเกิดชั้นถ่าน และชั้นขวางกันที่มีลักษณะคล้ายแก้วเป็นผลให้ยางธรรมชาติที่มี ZB ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟมีประสิทธิภาพในการต้านทานการลุกไหม้หรือติดไฟได้ดีขึ้น

4.3.6 ผลของการใช้ APP เป็นสารลดการติดไฟ

4.3.6.1 ผลของการใช้ APP เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง

เช่นเดียวกับสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจน ZHS และ ZB จากการศึกษาความสามารถในการติดไฟด้วยการเผาไหม้ตามแนวนอน พบว่าการใช้ APP ปริมาณ 5, 7.5, 10, 12.5 และ 15 phr เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังมีผลทำให้อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของ APP ที่เพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.34 อย่างไรก็ตาม ยังคงมีประสิทธิภาพไม่เพียงพอที่จะทำให้ยางธรรมชาตินั้นดับไฟได้เองดังเช่นการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ ดังแสดงในรูปที่ 4.33 และตารางที่ 4.26



รูปที่ 4.33 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี APP เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ ปริมาณต่างๆ หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน: (1) ปรากฏจากสารลด- การติดไฟ (2) 5 phr (3) 7.5 phr (4) 10 phr (5) 12.5 phr (6) 15 phr

ตารางที่ 4.26 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางธรรมชาติที่มี APP เป็นสารลด การติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ

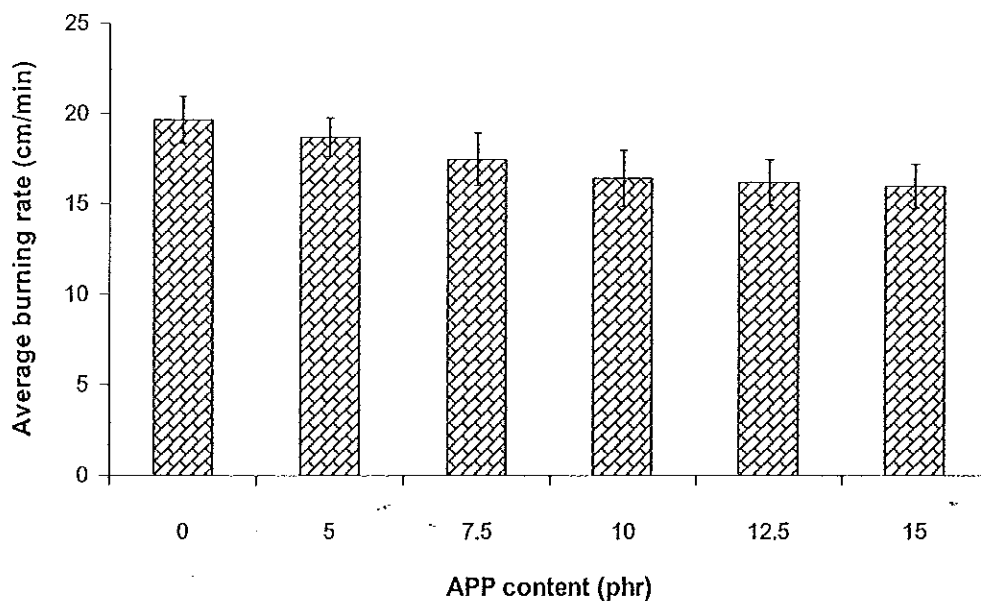
ปริมาณ APP (phr)	อัตราการเผาไหม้เฉลี่ย (cm/min)	ลักษณะการติดไฟหลังจากนำ เปลวไฟออก
ปรากฏจากสารลดการติดไฟ	19.65 ± 1.29	+++
5	18.68 ± 1.06	+++
7.5	17.46 ± 1.45	+++
10	16.40 ± 1.55	+++
12.5	16.17 ± 1.26	+++
15	15.96 ± 1.23	+++

หมายเหตุ: ลักษณะการติดไฟหลังจากการนำเปลวไฟออก

+ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางดับเปลวไฟได้ทันที

++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟแต่ไม่เกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ

+++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟและเกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ



รูปที่ 4.34 อัตราการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่มี APP เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณต่างๆ

4.3.6.2 การใช้ APP ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟ

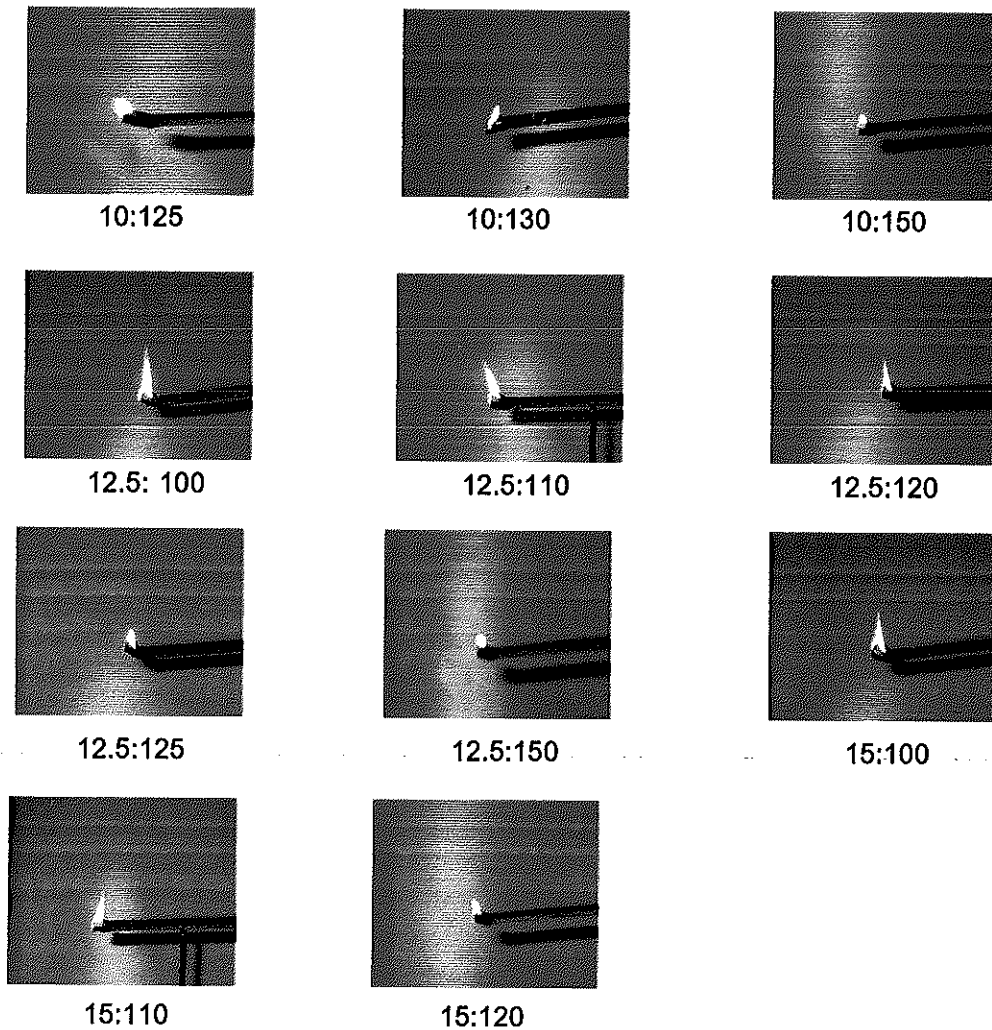
1. ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนและแนวตั้ง

จากผลการทดลองข้างต้นทำให้ทราบว่า การใช้ APP เพียงลำพังในปริมาณ 5 - 15 phr เป็นสารลดการติดไฟไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอที่จะทำให้ยางธรรมชาติสามารถดับเปลวไฟได้เองหลังจากการนำเปลวไฟออก ดังนั้น จึงได้ทำการศึกษาผลของการใช้สารลดการติดไฟร่วมกับ APP ซึ่งที่นิยมใช้ ได้แก่ สารลดการติดไฟที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) เช่น ATH และ MH (Riva et al., 2003; <http://www.specialchem4polymers.com>, 2007) เป็นต้น ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือก ATH เป็นสารลดการติดไฟเสริมประสิทธิภาพของ APP

ผลการทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนของยางวัลคาไนซ์ที่ประกอบด้วย APP ปริมาณ 10 - 15 phr ร่วมกับ ATH ปริมาณ 100 - 150 phr เป็นสารลดการติดไฟ แสดงดังรูปที่ 4.35 และตารางที่ 4.27 พบว่า การใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ APP มีผลทำให้ประสิทธิภาพในการต้านทานการติดไฟของยางธรรมชาติสูงขึ้น กล่าวคือ เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ APP และ ATH เพิ่มขึ้น ส่วนขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยมีแนวโน้มไม่เด่นชัดมากนัก

ถึงแม้ว่ายางธรรมชาติที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนนี้ไม่อาจจะดับเปลวไฟได้เองในทันทีดังเช่นการใช้สารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน (DeBDE) แต่ก็

ประสิทธิภาพเพียงพอที่จะทำให้ยางธรรมชาติดับไฟได้เองในเวลาต่อมาในช่วงระยะเวลาอันสั้นกว่า DeBDE ซึ่งยางธรรมชาติที่ประกอบด้วย DeBDE นั้นเมื่อนำเปลวไฟออก สามารถดับเปลวไฟได้ทันทีก็จริง แต่ยังมีเหลือถ่านที่คูดอยู่เป็นเวลานาน ซึ่งจากทฤษฎีในบทที่ 2 กล่าวว่าถ่านที่คูดอยู่นี้ถือเป็นกระบวนการเผาไหม้ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งที่ทำให้พอลิเมอร์เกิดการเผาไหม้โดยปราศจากเปลวไฟได้ด้วยเช่นกัน (<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>, 2008)



รูปที่ 4.35 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟของ APP ร่วมกับ ATH หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน

ตารางที่ 4.27 ความสามารถในการเผาไหม้ของยางคอมเพานด์ที่มี APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนน้ำหนักต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟ

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ APP และ ATH (phr:phr)	เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ย (sec)	ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ย (mm)	ลักษณะการติดไฟหลังจากนำเปลวไฟออก
10:125	58 ± 12.52	11.70 ± 1.01	++
10:130	45 ± 10.63	11.45 ± 1.12	++
10:150	29 ± 5.67	9.95 ± 0.76	++
12.5:100	57 ± 13.82	11.78 ± 1.28	++
12.5:110	53 ± 8.5	12.10 ± 0.84	++
12.5:120	48 ± 9.61	12.00 ± 0.91	++
12.5:125	37 ± 4.30	11.72 ± 0.94	++
12.5:150	31 ± 5.31	9.70 ± 0.82	++
15:100	56 ± 11.14	11.85 ± 1.11	++
15:110	52 ± 10.77	10.95 ± 1.07	++
15:120	47 ± 9.88	11.00 ± 0.97	++

หมายเหตุ: ลักษณะการติดไฟหลังจากการนำเปลวไฟออก

- + หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางดับเปลวไฟได้ทันที
- ++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟแต่ไม่เกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ
- +++ หมายถึง หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟ 30 วินาที ยางติดไฟและเกิดการเผาไหม้ตลอดทั้งชิ้นทดสอบ

ผลการทดสอบการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวดิ่งดังตารางที่ 4.28 พบว่าการใช้ APP 10 phr ร่วมกับ ATH 130 phr เป็นสารลดการติดไฟที่มีผลทำให้ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟของยางธรรมชาติจัดอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน V-0 โดยไม่จำเป็นต้องเพิ่มปริมาณ ATH จนถึง 150 phr ในทำนองเดียวกันการเพิ่มปริมาณ APP ก็มีผลทำให้ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟของยางธรรมชาติจัดอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน V-0 ได้เช่นเดียวกัน โดยไม่จำเป็นต้องเพิ่มปริมาณ ATH จนถึง 130 phr โดยสามารถใช้ APP 12.5 phr ร่วมกับ ATH 125 phr เป็นสารลดการติดไฟได้

ดังนั้น สรุปได้ว่าสามารถใช้สารลดการติดไฟร่วมของ APP และ ATH ในการเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านทานการติดไฟของยางธรรมชาติได้ โดยปริมาณของ APP และ ATH ที่มีผลทำให้ยางธรรมชาติต้านทานการติดไฟได้เทียบเคียงกับการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ ได้แก่ การใช้ APP 10 phr ร่วมกับ ATH 130 phr หรือ APP 12.5 phr ร่วมกับ ATH 125 phr อย่างไรก็ตามการศึกษาความสามารถในการติดไฟขั้นต่อไปเลือกศึกษา APP 12.5 phr

ร่วมกับ ATH 125 phr เป็นสารลดการติดไฟ เนื่องจากสามารถลดปริมาณ ATH ลงได้มากกว่า โดยจากรายงานการศึกษาระบุว่า ATH เป็นสาเหตุที่ทำให้สมบัติเชิงกลของยางด้อยลงหากใช้ในปริมาณที่สูง (Itoh et al, 1985)

ตารางที่ 4.28 ความสามารถในการติดไฟตามแนวตั้งของยางธรรมชาติที่มี APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่างๆ เป็นสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติ

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ APP ต่อ ATH (phr:phr)	เกณฑ์การจัดกลุ่ม
10:125	burned
10:130	V-0
10:150	V-0
12.5:100	burned
12.5:110	burned
12.5:120	V-1
12.5:125	V-0
12.5:150	V-0
15:100	burned
15:110	burned
15:120	V-1
DeBDE ต่อ Sb ₂ O ₃ ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 21:7 (phr:phr)	V-0

2. การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

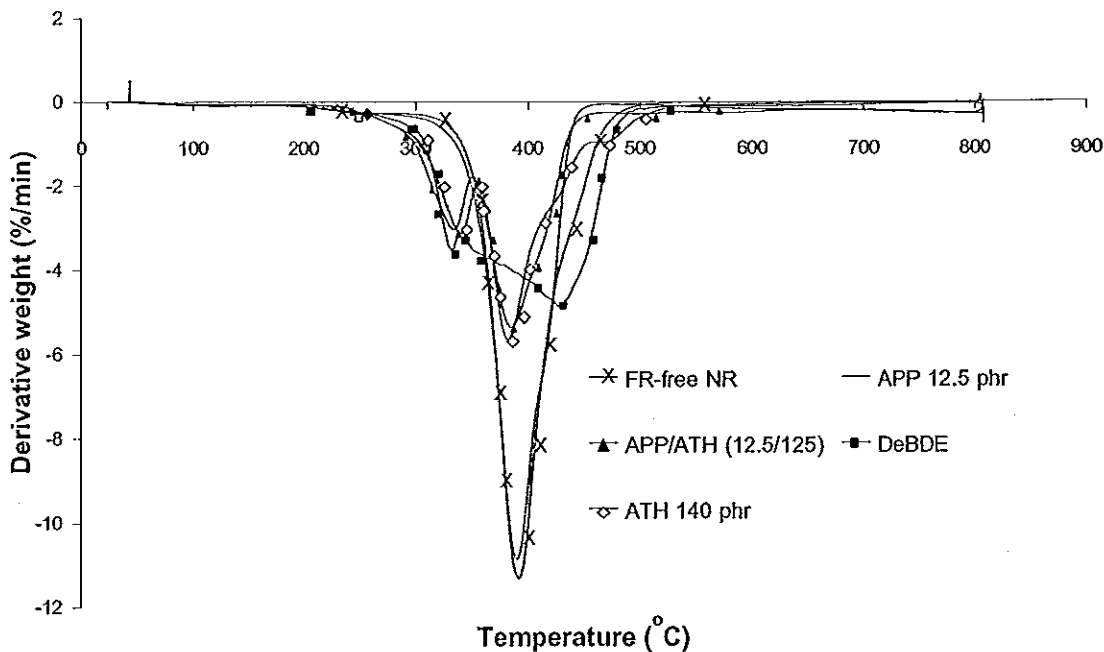
เมื่อทำการวิเคราะห์ผลของสารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากสารฮาโลเจนของ APP และ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 12.5:125 (phr:phr) ต่อเสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติด้วยเทคนิค TGA พบว่ามีผลทำให้ยางธรรมชาติที่ปราศจากสารลดการติดไฟ (สลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 200 - 519°C) เกิดการสลายตัว 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนที่ 1 อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 206 - 352°C ขั้นตอนที่ 2 (สูญเสียน้ำหนักสูงสุด) อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 352 - 465°C ดังรูปที่ 4.36 และตารางที่ 4.29

ถึงแม้ว่าช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวของยางธรรมชาติที่มี APP ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟจะต่ำกว่าการใช้ DeBDE และการใช้ ATH 140 phr เป็นสารลดการติดไฟ แต่หากพิจารณา T_{1%}, T_{10%} และ T_{50%} ดังตารางที่ 4.30 พบว่ามีผลทำให้อุณหภูมิที่เกิดการสูญเสียน้ำหนัก 1, 10 และ 50% ของน้ำหนักเริ่มต้น ตามลำดับ เลื่อนขึ้นไปอยู่ช่วงอุณหภูมิที่สูง

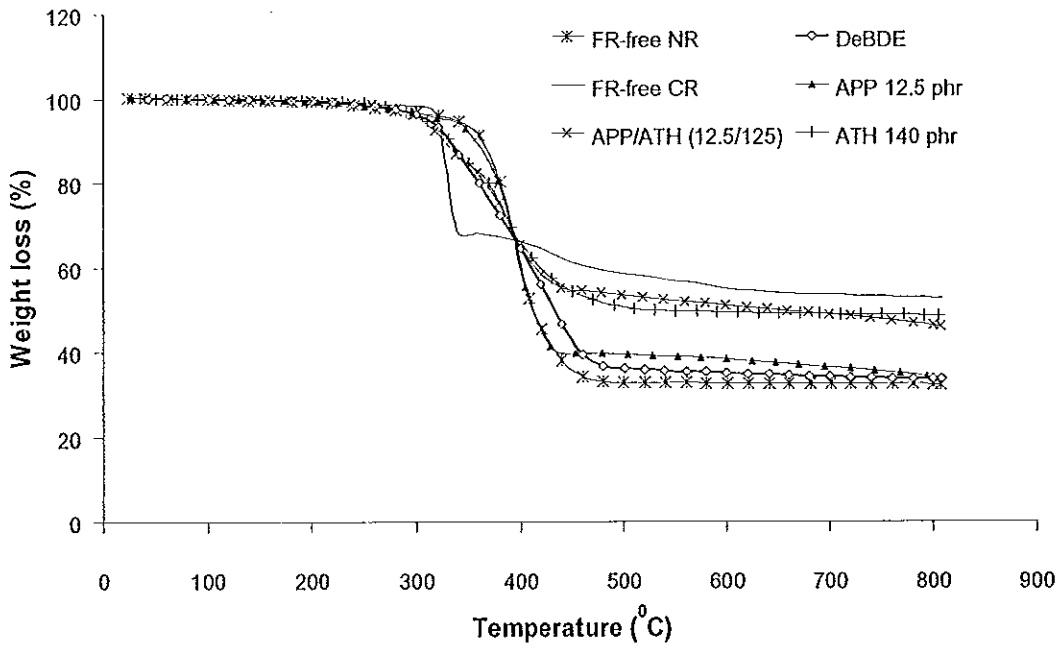
กว่า นอกจากนี้การสลายตัวซึ่งสังเกตได้จากความชันของเทอร์โมแกรมในรูปที่ 4.37 มีแนวโน้มในการสลายตัวในอัตราที่ช้ากว่า DeBDE เล็กน้อย

ตารางที่ 4.29 ช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวของยางธรรมชาติที่มี APP ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR

ตัวอย่าง	ช่วงที่ 1		ช่วงที่ 2	
	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนักที่ หายไป (%)	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนักที่ หายไป (%)
NR ปวดจากสารลดการติดไฟ	200 - 519	66.42	-	-
DeBDE:Sb ₂ O ₃ =21:7 (phr:phr)	203 - 342	13.17	342 - 529	50.52
APP 12.5 phr	200 - 458	59.60	-	-
APP:ATH=12.5:125 (phr:phr)	206 - 352	15.91	352 - 465	29.07
ATH 140 phr	206 - 358	16.20	358 - 554	33.55
CR ปวดจากสารลดการติดไฟ	309 - 333	28.98	-	-



รูปที่ 4.36 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยางธรรมชาติที่มี APP ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ



รูปที่ 4.37 เทอร์โมแกรมการสลายตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติที่มี APP ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ

ตารางที่ 4.30 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเริ่มต้นและปริมาณเถ้าที่เหลือ ณ อุณหภูมิ 800°C ของยางธรรมชาติที่มี APP ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัว (Decomposition temperature, °C)			ปริมาณเถ้าที่เหลือ (Residue, %)
	T _{1%}	T _{10%}	T _{50%}	
NR ปราศจากสารลดการติดไฟ	215	364	412	32.38
DeBDE:Sb ₂ O ₃ =21:7 (phr:phr)	231	330	433	33.58
APP 12.5 phr	220	360	412	33.84
APP:ATH=12.5:125 (phr:phr)	245	326	643	46.18
ATH 140 phr	246	331	524	48.54
CR ปราศจากสารลดการติดไฟ	228	321	≈811	51.15

3. การวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน (Limiting oxygen index: LOI)

จากการวิเคราะห์ค่า LOI ของยางธรรมชาติหน่วงการติดไฟดังตารางที่ 4.31 พบว่าการใช้สารลดการติดไฟ APP ปริมาณ 5 -1 5 phr มีผลทำให้ค่า LOI ของยางธรรมชาติเพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อยจาก 17.7 ไปเป็น 18.5 เป็นผลให้ยางธรรมชาติยังคงจุดติดไฟได้ง่ายแม้อยู่ในสภาวะบรรยากาศปกติ การใช้ ATH ปริมาณ 125 - 150 phr เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ APP มีผลในการปรับปรุงค่า LOI ของยางธรรมชาติให้มีความมากกว่า 21.0 อย่างชัดเจน และหากเปรียบเทียบการใช้ APP เป็นสารลดการติดไฟกับ ZHS และ ZB ทั้งที่ใช้เพียงลำพังหรือใช้ร่วมกับ ATH (พิจารณาอัตราส่วนที่ให้ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟจัดอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน V-0) พบว่าการใช้ APP ทั้งที่ใช้เพียงลำพังหรือใช้ร่วมกับ ATH มีประสิทธิภาพในการเพิ่มค่า LOI ของยางธรรมชาติมากกว่าการใช้ ZHS หรือ ZB

ตารางที่ 4.31 ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจนของยางธรรมชาติที่มี APP ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ และยาง CR

สารลดการติดไฟ	ค่า LOI
ยางธรรมชาติปราศจากสารลดการติดไฟ	17.7
DeBDE ร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 21:7 (phr:phr)	24.8
APP 5 phr	17.8
APP 10 phr	18.3
APP 12.5 phr	18.5
APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 12.5:125 (phr:phr)	26.2
APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:150 (phr:phr)	28.1
APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 7.5:150 (phr:phr)	28.1
APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 10:150 (phr:phr)	28.2
ATH 130 phr	24.9
ATH 140 phr	26.8
ATH 150 phr	27.1
ยาง CR ปราศจากสารลดการติดไฟ	31.1
ยาง CR หน่วงการติดไฟ (ATH 30 phr + ZHS 5 phr)	43.5

การใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนของ APP ร่วมกับ ATH ในปริมาณที่ได้ทำการศึกษาในข้างต้นว่ามีประสิทธิภาพเพียงพอให้ยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟจัดอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน V-0 คือ ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 12.5:125 (phr:phr)

พบว่าผลทำให้ค่า LOI ของยางธรรมชาติที่ปราศจากสารลดการติดไฟเพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดจาก 17.7 จนมีค่าเท่ากับ 26.2 หรือมีค่ามากกว่าปริมาณออกซิเจนในบรรยากาศนั่นเอง เป็นผลให้ยางธรรมชาติที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟดังกล่าวจุดติดไฟได้ยากขึ้นในบรรยากาศ และหากเทียบกับการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟแล้ว พบว่ามีค่า LOI ที่สูงกว่า แต่มีค่าต่ำกว่ายาง CR ทั้งที่ปราศจากและประกอบด้วยสารลดการติดไฟ

ยิ่งไปกว่านั้นหากพิจารณาค่า LOI ของยางธรรมชาติที่มี APP ร่วมกับ ATH ในปริมาณ 12.5:125 เป็นสารลดการติดไฟเปรียบเทียบการใช้ ATH 140 phr เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง ซึ่งมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟจัดอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน V-0 เช่นเดียวกัน พบว่าสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนร่วมดังกล่าวนี้มีค่า LOI ต่ำกว่าเล็กน้อย นอกจากนี้จากตารางที่ 4.31 ยังพบว่าการใช้ APP เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ATH มีแนวโน้มในการเพิ่มค่า LOI ให้สูงขึ้นและสามารถลดปริมาณการใช้ ATH ลงได้ ดังเช่นการใช้ APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:150 (phr:phr) มีผลทำให้ยางธรรมชาติมีค่า LOI เท่ากับ 28.1 ซึ่งสูงกว่าการใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณ 150 phr ที่มีผลทำให้ยางธรรมชาติมีค่า LOI เท่ากับ 27.1

เหตุที่ยางธรรมชาติสามารถต้านทานการติดไฟได้ดีขึ้นเมื่อใช้ APP ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟ เนื่องจาก APP เองสามารถหน่วงการติดไฟได้โดยอาศัยกลไกทางเคมีในเฟสควบแน่น (condensed phase) มีผลทำให้ผิวหน้าของยางธรรมชาติเกิดเป็นชั้นถ่านคาร์บอนที่มีฟองอยู่บนผิวหน้าหรือมีลักษณะคล้ายเกิดการบวมพอง (intumescence) และ ATH ก็สามารถหน่วงการติดไฟในวัฏภาคไอด้วยการปลดปล่อยน้ำเพื่อเจือจางก๊าซที่สามารถติดไฟได้ รวมทั้งก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวด้วยความร้อนที่มีลักษณะเป็นชั้นถ่านคาร์บอนที่ขวางกั้นการลุกลามของเปลวไฟดังทฤษฎีที่ได้อธิบายไว้ข้างต้นในบทที่ 2

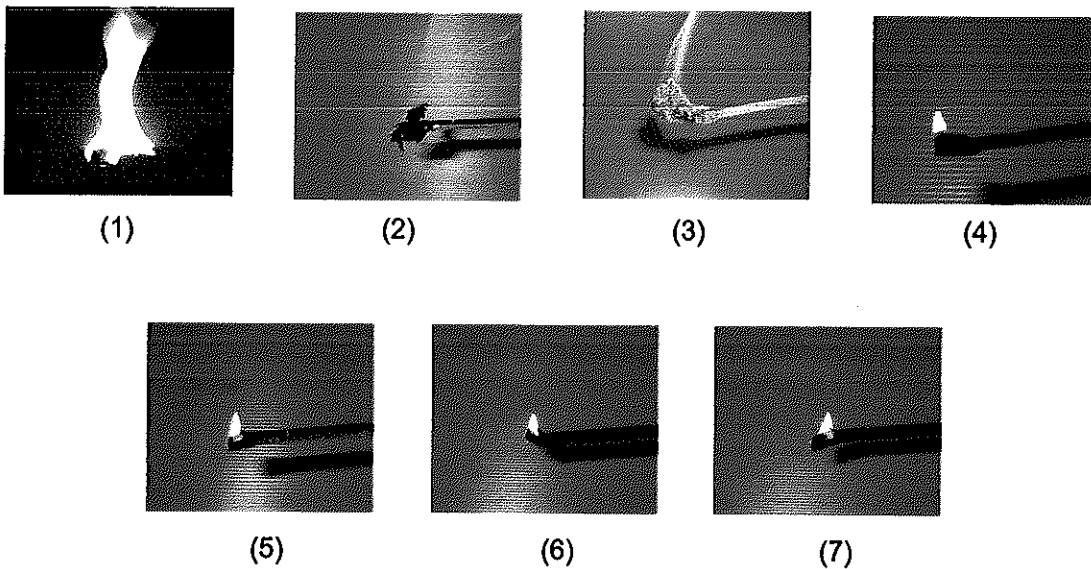
นอกจากนี้ในระบบสารลดการติดไฟร่วมของ APP และ ATH มีกลไกหน่วงการติดไฟที่สนับสนุนให้ยางธรรมชาติต้านทานการติดไฟได้สูงขึ้น กล่าวคือเมื่อสัมผัสกับเปลวไฟหรือแหล่งให้ความร้อน APP จะเริ่มเกิดการสลายตัวกลายเป็นกรดพอลิฟอสฟอริก และแอมโมเนีย กรดพอลิฟอสฟอริกดังกล่าวจะทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของตัวเสริมประสิทธิภาพ ATH ไปเป็นเอสเทอร์ของฟอสเฟสที่ไม่เสถียรโดยในเวลาต่อมาสามารถเกิดการสลายตัวเพื่อปลดปล่อยน้ำในโมเลกุลเกิดเป็นชั้นคาร์บอนที่มีฟองอยู่บนผิวหน้าซึ่งเสมือนเป็นฉนวนขวางกั้นยางธรรมชาติจากแหล่งให้ความร้อน และแยกส่วนที่ไม่ได้รับการเผาไหม้ออกจากส่วนที่เกิดการเผาไหม้เป็นการป้องกันการสลายตัวไม่ให้ลุกลามต่อไปเป็นผลให้ยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟร่วมดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟที่สูงขึ้น (Riva et al., 2003; <http://www.specialchem4polymers.com>, 2007)

4.4 การเปรียบเทียบผลของสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติ

4.4.1 ความสามารถในการติดไฟ

4.4.1.1 ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนและแนวตั้ง

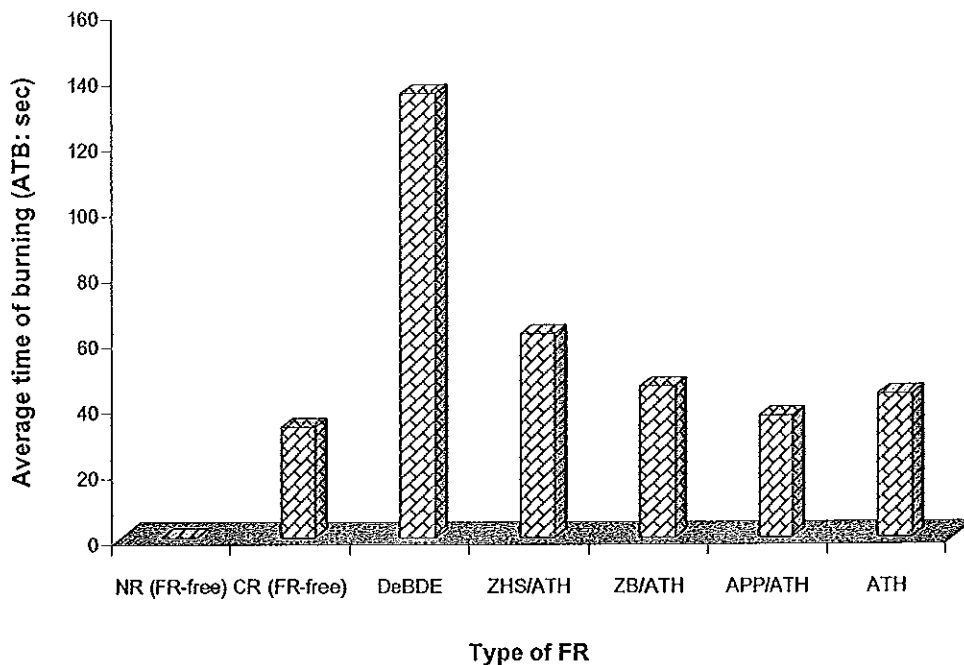
จากการศึกษาความสามารถในการติดไฟด้วยเทคนิคการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอนเพื่อศึกษาพฤติกรรมการดับไฟของยางธรรมชาติหลังจากการเผาชั้นทดสอบด้วยเปลวไฟเป็นเวลา 30 วินาที แล้วนำเปลวไฟออก พบว่าการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนในระบบดังกล่าวข้างต้น ได้แก่ สารลดการติดไฟของ ZHS, ZB หรือ APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130, 5:130 และ 12.5:125 (phr:phr) ตามลำดับ หรือแม้กระทั่งการใช้ ATH 140 phr เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังยังคงไม่สามารถที่จะทำให้เปลวไฟดับได้เองทันทีเมื่อนำเปลวไฟออกเหมือนดังกรณีของ DeBDE หรือยาง CR ดังแสดงในรูปที่ 4.38



รูปที่ 4.38 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน: (1) ยางธรรมชาติปราศจากสารลดการติดไฟ (2) ยาง CR ปราศจากสารลดการติดไฟ (3) DeBDE:Sb₂O₃=21:7 (phr:phr) ร่วมกับ ATH 22 phr (4) ZHS:ATH=5:130 (phr:phr) (5) ZB:ATH=5:130 (phr:phr) (6) APP:ATH=12.5:125 (phr:phr) (7) ATH 140 phr

จากพฤติกรรมการดับไฟของยางหน่วงการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนอาจดูเสมือนว่าประสิทธิภาพของสารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากฮาโลเจนในระบบที่ทำการศึกษานี้มี

ประสิทธิภาพไม่เพียงพอ แต่หากเปรียบเทียบเวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยและขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยแล้ว พบว่ายางธรรมชาติที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนทุกระบบสามารถต้านทานการติดไฟได้ดีกว่ายางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน โดยมีผลทำให้เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยและขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยมีค่าต่ำกว่าการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟอย่างชัดเจนดังแสดงในรูปที่ 4.39 และ 4.40 ตามลำดับ นอกจากนี้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนบางชนิด ได้แก่ สารลดการติดไฟของ APP ร่วมกับ ATH มีผลทำให้ยางธรรมชาตินั้นสามารถดับไฟได้อย่างรวดเร็วใกล้เคียงกับยาง CR (เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยต่ำ) รองลงมาได้แก่ ZB ร่วมกับ ATH และ ZHS ร่วมกับ ATH ตามลำดับ ส่วนขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยมีค่าค่อนข้างจะใกล้เคียงกันมาก

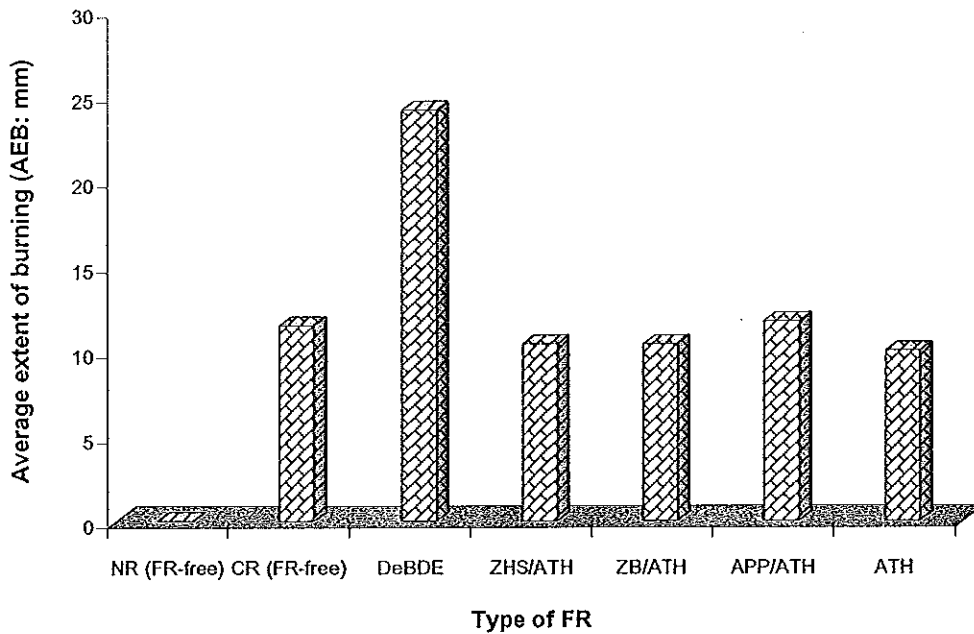


รูปที่ 4.39 เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่ปราศจากฮาโลเจนในระบบต่างๆ เปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนและยาง CR

หมายเหตุ: เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่ปราศจากสารลดการติดไฟไม่สามารถวัดค่าได้ เนื่องจากยางไม่สามารถดับเปลวไฟได้เอง

นอกจากนี้หากเปรียบเทียบความสามารถในการติดไฟด้วยวิธีการเผาไหม้ตามแนวคิด พบว่าสารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากฮาโลเจนในระบบที่ทำการศึกษามีผลทำให้ยางธรรมชาติที่ไม่สามารถหน่วงการติดไฟได้เลยมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟสูงขึ้นและอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่สามารถยอมรับได้สูงสุด (V-0) ยิ่งไปกว่านั้นสามารถเทียบได้กับการใช้สาร

ลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน (DeBDE) และมีประสิทธิภาพเหนือกว่าอย่าง CR ที่ปราศจากสารลดการติดไฟ ซึ่งมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟจัดอยู่ในกลุ่ม V-1 ดังตารางที่ 4.32



รูปที่ 4.40 ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่ปราศจากฮาโลเจนในระบบต่างๆ เปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนและยาง CR

หมายเหตุ: ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติที่ปราศจากสารลดการติดไฟไม่สามารถวัดค่าได้ เนื่องจากยางไม่สามารถดับเปลวไฟได้เอง

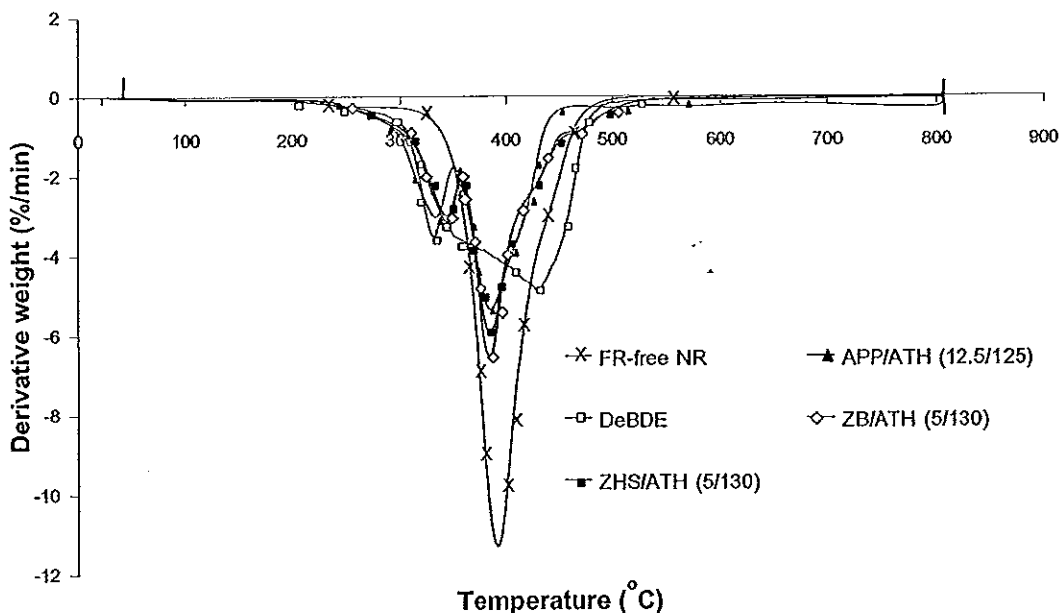
ตารางที่ 4.32 ความสามารถในการต้านทานการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ

สารลดการติดไฟ	การเผาไหม้ตามแนวนอน (HB-test)		การเผาไหม้ตามแนวตั้ง (VB-test)
	เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ย (sec)	ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ย (mm)	
ยางธรรมชาติปราศจากสารลดการติดไฟ	-	-	burned
DeBDE:Sb ₂ O ₃ =21:7 (phr:phr)	135 ± 6	24.15 ± 1.80	V-0
ZHS:ATH=5:130 (phr:phr)	62 ± 11	10.40 ± 1.58	V-0
ZB:ATH=5:130 (phr:phr)	46 ± 17	10.38 ± 1.06	V-0
APP:ATH=12.5:125 (phr:phr)	37 ± 4	11.7 ± 0.94	V-0
APP:ATH=10:130 (phr:phr)	45 ± 11	11.45 ± 1.12	V-0
ATH 140 phr	44 ± 8	10.00 ± 1.00	V-0
ยาง CR ปราศจากสารลดการติดไฟ	33.67 ± 4	11.50 ± 2.00	V-1

การศึกษาความสามารถในการติดไฟด้วยเทคนิคการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวนอนและแนวตั้งที่ให้ผลสอดคล้องกัน คือสารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากสารฮาโลเจนดังกล่าวข้างต้นมีผลทำให้ยางธรรมชาติมีพฤติกรรมในการดับไฟได้เองใกล้เคียงกับยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน DeBDE และยาง CR และมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟตามแนวตั้งอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน V-0 สามารถยืนยันผลการทดสอบได้ด้วยการวิเคราะห์อุณหภูมิในการสลายตัวหรือเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และการวิเคราะห์ค่า LOI ดังนี้

4.4.1.2 การวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวด้วยเทคนิค TGA

ผลการวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากสารฮาโลเจนในระบบต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.41 และตารางที่ 4.33 พบว่าสารลดการติดไฟของ ZHS ร่วมกับ ATH, ZB ร่วมกับ ATH และ APP ร่วมกับ ATH มีผลทำให้ยางธรรมชาติที่ปราศจากสารลดการติดไฟซึ่งเมื่อได้รับความร้อนเกิดการสลายตัวขึ้นตอนเดียวในช่วงอุณหภูมิ 200 - 519°C เกิดการสลายตัว 2 ขั้นตอนโดยการสลายตัวดังกล่าวอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 215 - 558°C, 208 - 558°C และ 206 - 465°C เมื่อใช้ ZHS ร่วมกับ ATH, ZB ร่วมกับ ATH และ APP ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟตามลำดับ



รูปที่ 4.41 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากฮาโลเจนต่างๆ เปรียบเทียบกับ DeBDE

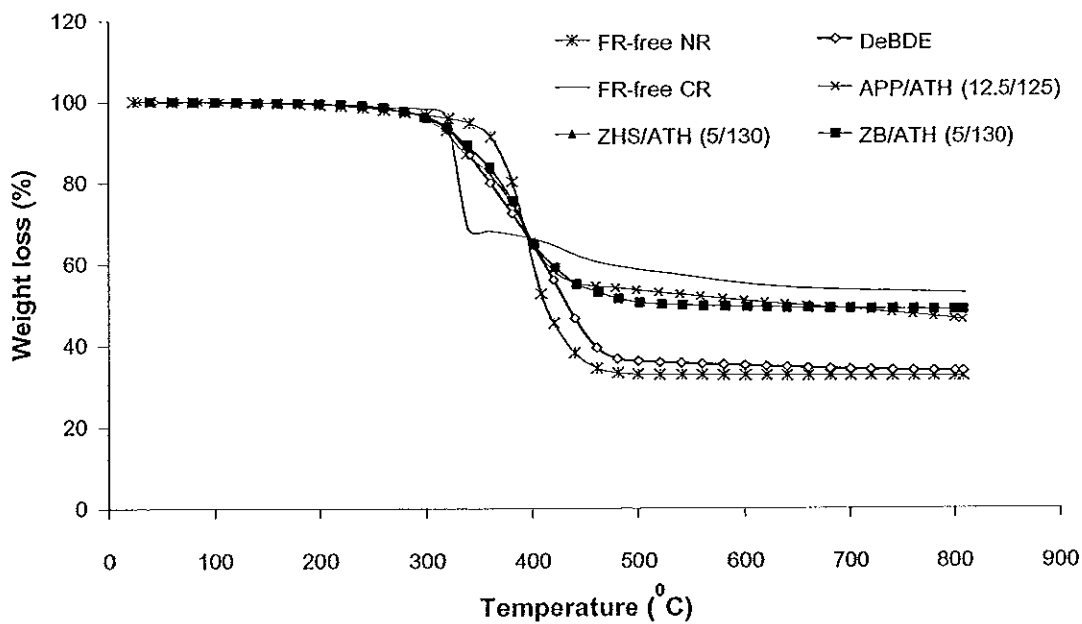
ตารางที่ 4.33 ช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟในระบบต่างๆ เปรียบเทียบกับยาง CR

ตัวอย่าง	ช่วงที่ 1		ช่วงที่ 2	
	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนักที่ หายไป (%)	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนักที่ หายไป (%)
NR ปราศจากสารลดการติดไฟ	200 - 519	66.42	-	-
DeBDE:Sb ₂ O ₃ =21:7 (phr:phr)	203 - 342	13.17	342 - 529	50.52
ZHS:ATH=5:130 (phr:phr)	215 - 362	16.28	362 - 558	33.39
ZB:ATH=5:130 (phr:phr)	208 - 342	11.30	342 - 558	38.42
APP:ATH=12.5:125 (phr:phr)	206 - 352	15.91	352 - 465	29.07
ATH 140 phr	206 - 358	16.20	358 - 554	33.55
CR ปราศจากสารลดการติดไฟ	309 - 333	28.98	-	-

นอกจากนี้ หากพิจารณาอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการสูญเสียน้ำหนักเป็น 1, 10 และ 50% ของน้ำหนักเริ่มต้น หรือ T_{1%}, T_{10%} และ T_{50%} ในตารางที่ 4.34 ยืนยันได้ว่าสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนร่วมดังตารางมีผลในการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติให้สูงขึ้น โดยมีผลทำให้ T_{1%}, T_{10%} และ T_{50%} เคลื่อนขึ้นไปอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้นและสูงกว่าการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ ยิ่งไปกว่านั้นยังมีผลทำให้การสลายตัวของยางธรรมชาติเกิดขึ้นช้าลง ดังรูปที่ 4.42

ตารางที่ 4.34 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเริ่มต้นและปริมาณแถ่ที่เหลือ ณ อุณหภูมิ 800°C ของยางธรรมชาติหน่วงการติดไฟเปรียบเทียบกับยาง CR

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัว (Decomposition temperature, °C)			ปริมาณแถ่ที่เหลือ (Residue, %)
	T _{1%}	T _{10%}	T _{50%}	
NR ปราศจากสารลดการติดไฟ	215	364	412	32.38
DeBDE:Sb ₂ O ₃ =21:7 (phr:phr)	231	330	433	33.58
ZHS:ATH=5:130 (phr:phr)	245	334	527	48.56
ZB:ATH=5:130 (phr:phr)	241	335	522	48.61
APP:ATH=12.5:125 (phr:phr)	245	326	643	46.18
CR ปราศจากสารลดการติดไฟ	228	321	≈811	51.15



รูปที่ 4.42 เทอร์โมแกรมการสลายตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟร่วมต่างๆ

4.4.1.3 การวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน (limiting oxygen index, LOI)

การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ค่า LOI ของยางธรรมชาติหน่วงการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจน พบว่าการใช้ ZHS ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130 (phr:phr), ZB ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130 (phr:phr) และ APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 12.5:125 (phr:phr) เป็นสารลดการติดไฟ มีผลทำให้ค่า LOI ของยางธรรมชาติที่ปราศจากสารลดการติดไฟซึ่งมีค่าเท่ากับ 17.7 เพิ่มขึ้นเป็น 25.9, 25.6 และ 26.2 ตามลำดับ และมีค่ามากกว่ายางธรรมชาติที่มี DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ (LOI เท่ากับ 24.8) ดังตารางที่ 4.35 เป็นผลให้ยางธรรมชาติหน่วงการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนดังกล่าวจุดติดไฟได้ยากในสภาวะบรรยากาศปกติที่มีปริมาณออกซิเจนอยู่ประมาณ 19 - 21% และจุดติดไฟได้ยากกว่าการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ นอกจากนี้หากพิจารณาเปรียบเทียบสารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากฮาโลเจนกับการใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังที่ปริมาณ 130 - 150 phr พบว่าการใช้สารลดการติดไฟร่วมทั้ง 3 อัตราส่วนโดยน้ำหนักให้ประสิทธิภาพที่สูงกว่าและสามารถเพิ่มค่า LOI ได้มากกว่าการใช้ ATH เพียงลำพัง โดยเฉพาะที่ปริมาณ 130 phr เป็นผลให้สามารถลดปริมาณการใช้ ATH ลงได้หากเสริมประสิทธิภาพด้วย ZHS, ZB หรือ APP

ตารางที่ 4.35 ชีตจำกัดดัชนีนี้ออกซิเจนของยางธรรมชาติในระบบที่มีสารลดการติดไฟต่างๆ
เปรียบเทียบกับยาง CR

สารลดการติดไฟ	ค่า LOI
ยางธรรมชาติปราศจากสารลดการติดไฟ	17.7
DeBDE ร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 21:7 (phr:phr)	24.8
ZHS ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130 (phr:phr)	25.9
ZB ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130 (phr:phr)	25.6
APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 12.5:125 (phr:phr)	26.2
ATH 130 phr	24.9
ATH 135 phr	26.0
ATH 140 phr	26.8
ATH 150 phr	27.1
ยาง CR ปราศจากสารลดการติดไฟ	31.1
ยาง CR หน่วงการติดไฟ (ATH 30 phr + ZHS 5 phr)	43.5

การวิเคราะห์ค่า LOI สอดคล้องกับผลการทดสอบความสามารถในการติดไฟที่ทำการศึกษาในข้างต้น ซึ่งพบว่าสารลดการติดไฟผสมที่ปราศจากฮาโลเจนดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการปรับปรุงความสามารถในการต้านทานต่อเปลวไฟของยางธรรมชาติให้สูงขึ้น ดังนี้

1. ส่งผลให้ยางธรรมชาติมีพฤติกรรมในการดับไฟได้เองคล้ายคลึงกับยาง CR และยางธรรมชาติที่มี DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ เป็นผลให้เวลาและขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยลดลง (มีค่าน้อยกว่ายางธรรมชาติที่มี DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ) เมื่อทำการทดสอบด้วยวิธีการเผาไหม้ตามแนวนอน

2. ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟจัดอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน V-0 เมื่อทำการทดสอบด้วยเทคนิคการเผาไหม้ตามแนวดิ่ง (จัดอยู่ในกลุ่มเดียวกับยางธรรมชาติที่มี DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ)

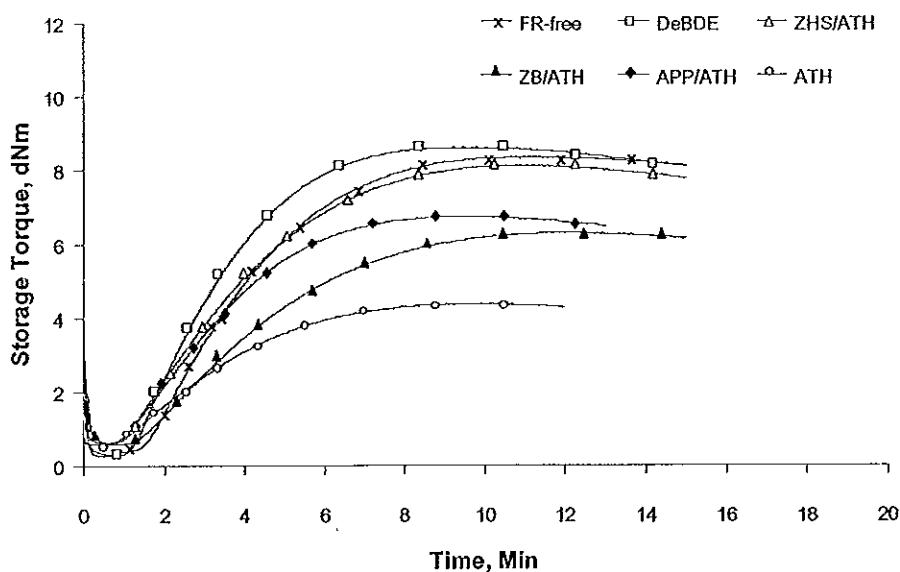
3. มีผลทำให้ยางธรรมชาติมีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงขึ้นและเกิดการสลายตัวที่ช้าลง (เสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่าและสลายตัวช้ากว่ายางธรรมชาติที่มี DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ)

จากผลการทดสอบความสามารถในการติดไฟที่สอดคล้องกัน สรุปได้ว่าสามารถใช้ ZHS ร่วมกับ ATH, ZB ร่วมกับ ATH และ APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130, 5:130 และ 12.5:125 (phr:phr) ตามลำดับ เป็นสารลดการติดไฟในยาง

ธรรมชาติเทียบเท่าได้กับการใช้ DeBDE ที่เสริมประสิทธิภาพด้วย Sb_2O_3 (อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 21:7 (phr:phr) ร่วมกับ ATH 22 phr) โดยการใช้ APP เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ATH มีผลต่อการปรับปรุงความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติสูงสุด

4.4.2 ลักษณะการวัลคาไนซ์

เมื่อศึกษาผลของสารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากสารฮาโลเจนดังกล่าวข้างต้นต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่ $150^{\circ}C$ ได้แก่ เวลาในการวัลคาไนซ์ (cure time) และเวลาในการสกอด (scorch time) เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่ปราศจากสารลดการติดไฟและยางธรรมชาติที่มี DeBDE เป็นสารลดการติดไฟแล้ว พบว่าสารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากฮาโลเจนทุกระบบที่ทำการศึกษาไม่มีผลทำให้เวลาในการสกอด และเวลาในการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติเปลี่ยนแปลงไปมากนัก โดยเฉพาะหากเปรียบเทียบกับ DeBDE ดังแสดงในรูปที่ 4.43 ดังนั้นจึงสามารถใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนนี้ในยางธรรมชาติได้โดยไม่มีผลกระทบต่อการแปรรูปและการเก็บรักษาแบบคอมปานด์

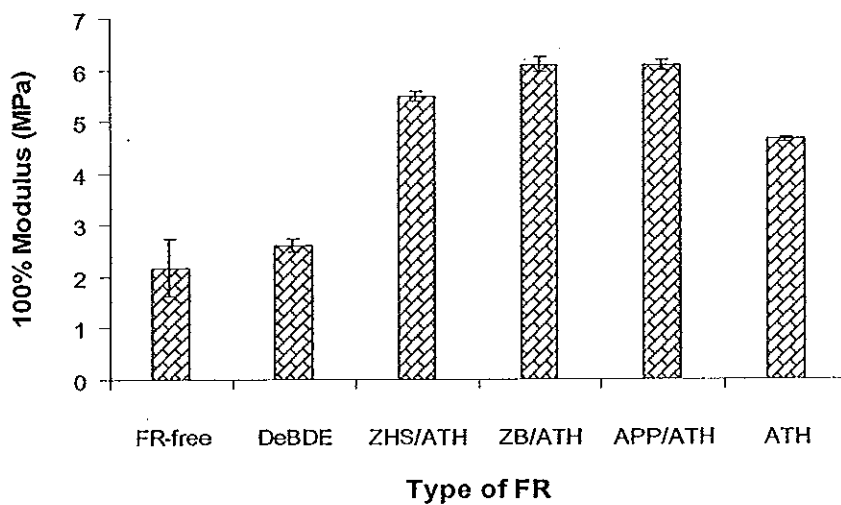


รูปที่ 4.43 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติ ที่ $150^{\circ}C$

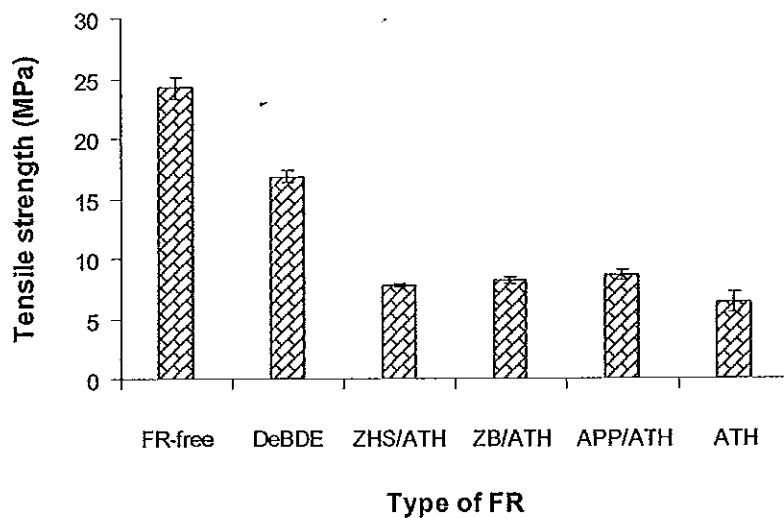
4.4.3 สมบัติเชิงกล

จากผลการทดสอบความสามารถในการติดไฟดังกล่าวข้างต้น พบว่าสามารถใช้ ATH 140 phr เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพังในยางธรรมชาติได้ ซึ่งส่งผลให้ยางธรรมชาติในด้านทานการติดไฟเทียบได้กับ DeBDE และการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนร่วม

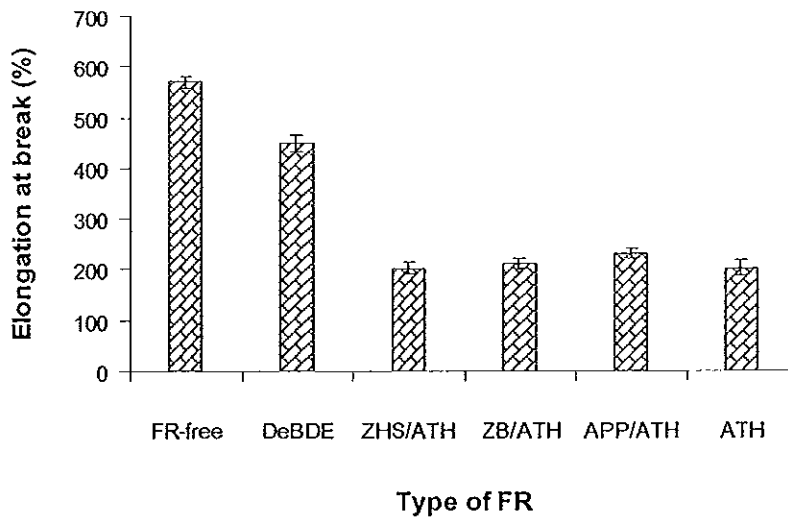
แต่การใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟในปริมาณดังกล่าวเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลลดลง ข้อดีของการใช้สารลดการติดไฟรวมก็คือสามารถลดปริมาณ ATH ลงได้ ทำให้สามารถลดผลกระทบต่อสมบัติเชิงกลของยางอันได้แก่ ความทนต่อแรงดึง เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด, โมดูลัสที่ 100% และความต้านทานต่อการฉีกขาดลงได้บ้างเล็กน้อย ดังรูปที่ 4.44 ถึง 4.47 โดยสามารถปรับปรุงค่าความทนต่อแรงดึง เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด และความต้านทานต่อการฉีกขาดให้เพิ่มสูงขึ้นกว่าใช้ ATH เพียงลำพังเป็นสารลดการติดไฟเล็กน้อย แต่ก็ยังมีค่าน้อยกว่าการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ ดังนั้นยางหน่วงการติดไฟนี้จึงเหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการสมบัติเด่นด้านสมบัติเชิงกลมากนัก



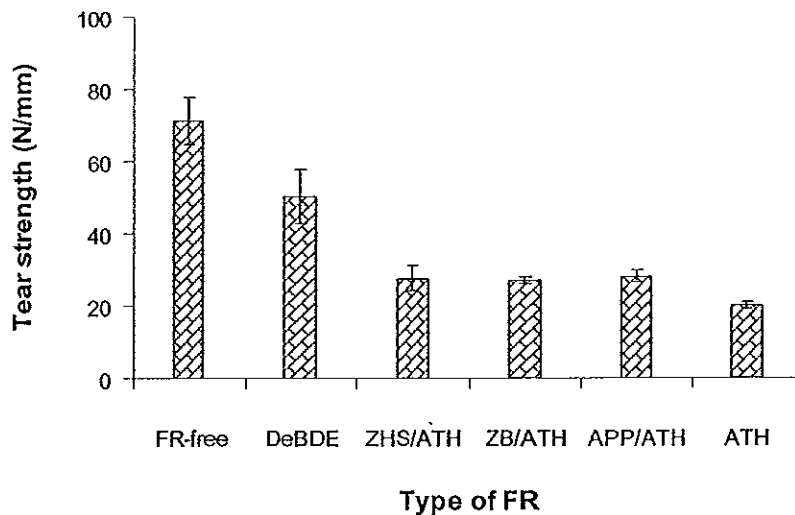
รูปที่ 4.44 โมดูลัสที่ 100% ของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ



รูปที่ 4.45 ความทนต่อแรงดึงของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ



รูปที่ 4.46 เปอร์เซนต์การยืด ณ จุดขาดของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ



รูปที่ 4.47 ความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ

4.5 การเปรียบเทียบผลของสารลดการติดไฟในยาง SBR

จากผลการศึกษาความสามารถในการติดไฟข้างต้น ซึ่งพบว่าสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนของ ZHS, ZB หรือ APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนน้ำหนัก 5:130, 5:130 และ 12.5: 125 (phr:phr) ตามลำดับ สามารถใช้เป็นสารลดการติดไฟที่มีประสิทธิภาพในยางธรรมชาติได้ ดังนั้นจึงคาดว่าน่าจะให้ประสิทธิผลเช่นเดียวกันในยาง SBR ซึ่งจัดเป็นยางที่สามารถติดไฟได้เช่นเดียวกับยางธรรมชาติ

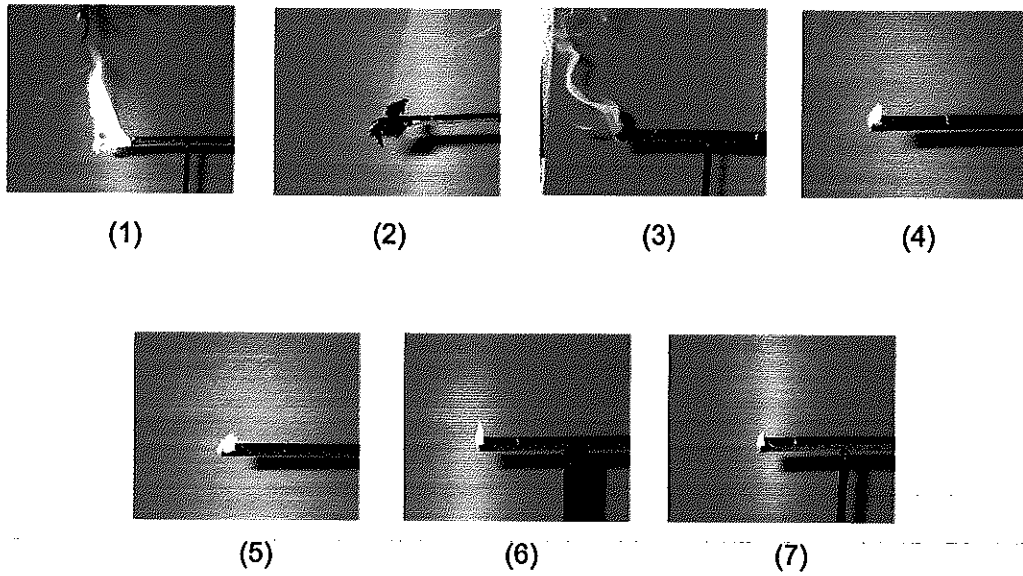
4.5.1 ความสามารถในการติดไฟ

4.5.1.1 การเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวนอนและแนวตั้ง

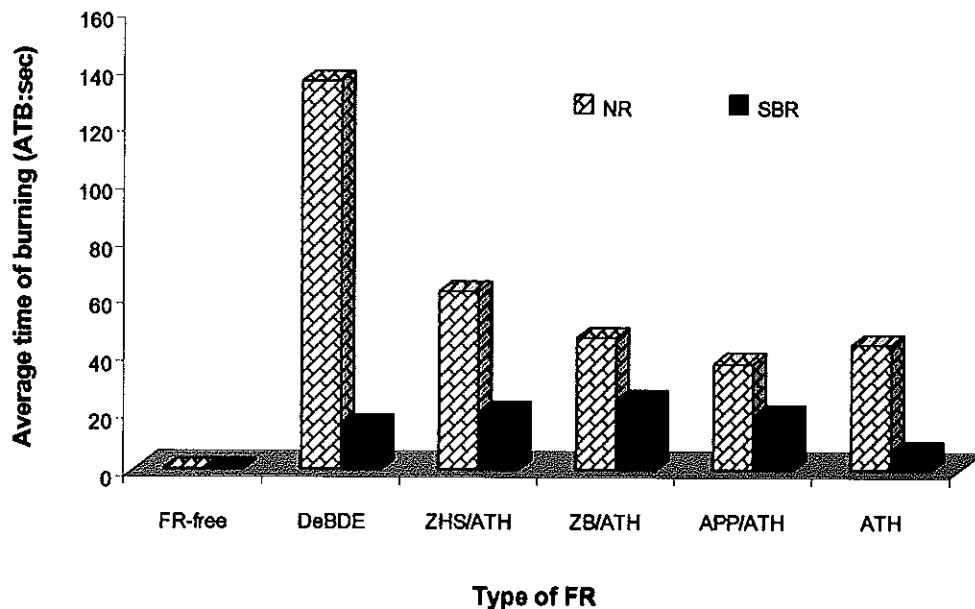
ผลการทดสอบความสามารถในการติดไฟด้วยเทคนิคการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวนอนเพื่อศึกษาพฤติกรรมการดับไฟของยาง SBR หลังจากทำการเผาขึ้นทดสอบยางวัลคาไนซ์ด้วยเปลวไฟเป็นเวลา 30 วินาที แล้วนำเปลวไฟออก พบว่าการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนในระบบดังกล่าวข้างต้น ซึ่งได้แก่ สารลดการติดไฟของ ZHS, ZB หรือ APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130, 5:130 และ 12.5:125 (phr:phr) ตามลำดับ หรือการใช้ ATH 140 phr เป็นสารลดการติดไฟเพียงลำพัง มีผลทำให้ยาง SBR สามารถดับเปลวไฟได้เองหลังจากการนำเปลวไฟออกเช่นเดียวกับยางธรรมชาติ ถึงแม้ว่ายางหน่วงการติดไฟไม่สามารถดับเปลวไฟได้เองในทันทีเหมือนดังกรณีของยาง SBR ที่ประกอบด้วย DeBDE หรือยาง CR ดังแสดงในรูปที่ 4.48 แต่หากเปรียบเทียบเวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยและขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยดังตารางที่ 4.36 แล้ว พบว่ายาง SBR ที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนสามารถต้านทานการติดไฟได้ดีกว่าการมี DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ โดยมีผลทำให้เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยและขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยต่ำกว่าการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟอย่างชัดเจน นอกจากนี้ยังพบว่ามีค่าน้อยกว่าการใช้หน่วงการติดไฟในยางธรรมชาติที่ชนิดและปริมาณของสารลดการติดไฟเดียวกันดังแสดงในรูปที่ 4.49 และ 4.50 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.36 ความสามารถในการต้านทานการติดไฟของยาง SBR ที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่าง ๆ

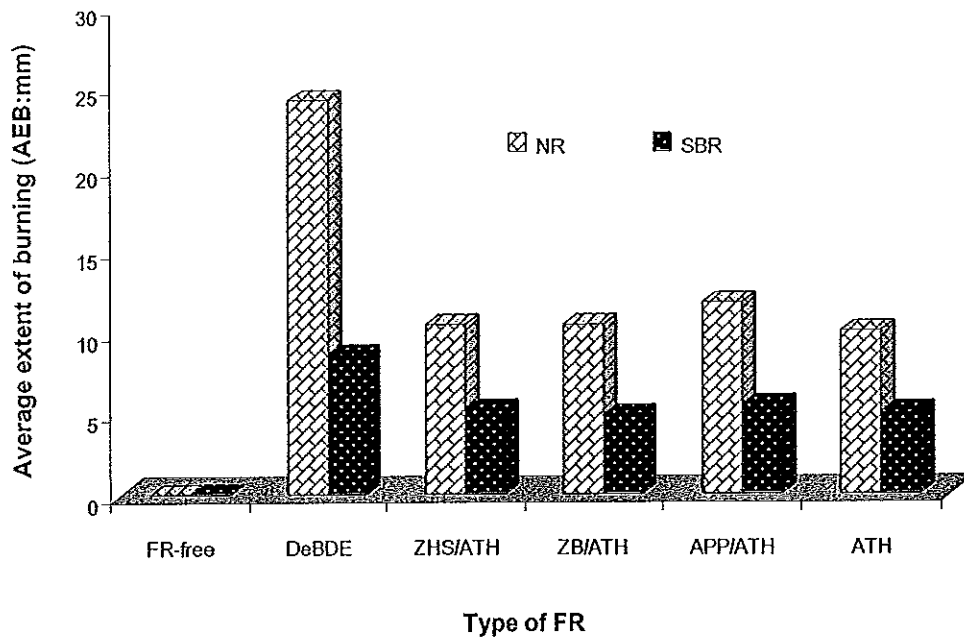
สารลดการติดไฟ	HB-test		VB-test
	เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ย (sec)	ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ย (mm)	(เกณฑ์การจัดกลุ่ม)
ยาง SBR ปราศจากสารลดการติดไฟ	-	-	burned
DeBDE:Sb ₂ O ₃ =21:7 (phr:phr)	15 ± 9	5.97 ± 1.68	V-0
ZHS:ATH=5:130 (phr:phr)	20 ± 5	5.41 ± 1.49	V-0
ZB:ATH=5:130 (phr:phr)	24 ± 6	4.86 ± 0.90	V-0
APP:ATH=12.5:125 (phr:phr)	19 ± 7	5.43 ± 1.10	V-0
ATH 140 phr	6 ± 3	5.00 ± 1.12	V-0
ยาง CR ปราศจากสารลดการติดไฟ	34 ± 4	11.50 ± 2.00	V-1



รูปที่ 4.48 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ หลังทำการเผาด้วยเปลวไฟตามแนวนอน: (1) ยาง SBR ปราศจากสารลดการติดไฟ (2) ยาง CR ปราศจากสารลดการติดไฟ (3) DeBDE:Sb₂O₃=21:7 (phr:phr) (4) ZHS:ATH=5:130 (phr:phr) (5) ZB:ATH=5:130 (phr:phr) (6) APP:ATH=12.5:125 (phr:phr) (7) ATH 140 phr



รูปที่ 4.49 เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติ และยาง SBR ในระบบสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนต่างๆ เปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน

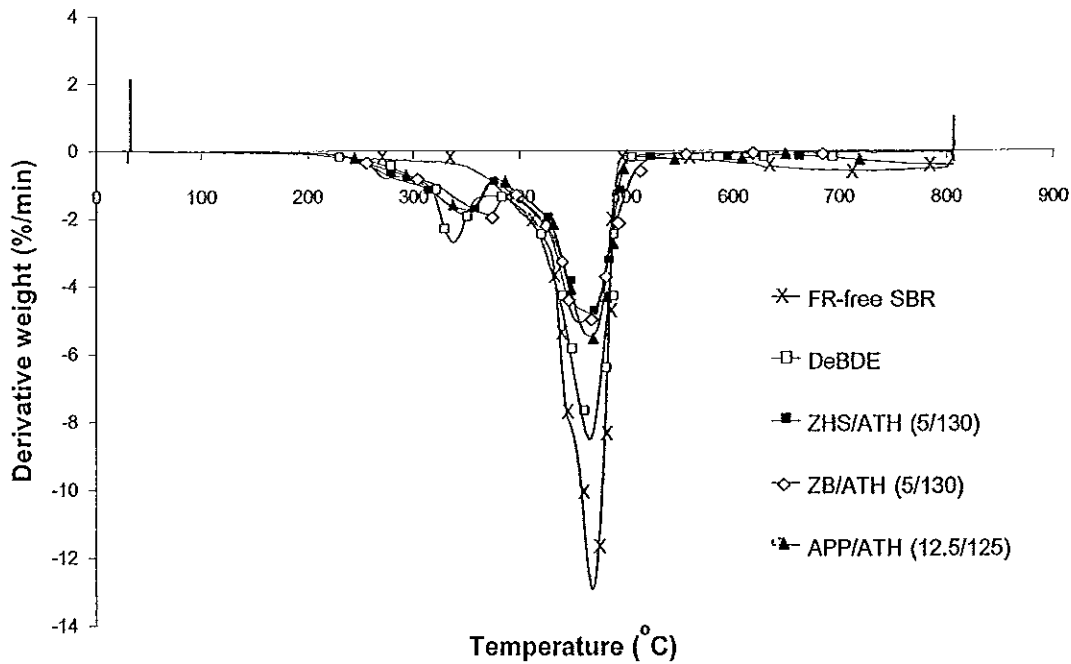


รูปที่ 4.50 ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติ และยาง SBR ในระบบสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนต่างๆ เปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจน

ยิ่งไปกว่านั้นหากพิจารณาเกณฑ์มาตรฐานการจัดกลุ่มการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวคิดในตารางที่ 4.36 พบว่าเช่นเดียวกับยางธรรมชาติ สารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนนี้ส่งผลให้ยาง SBR มีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟอยู่ในกลุ่ม V-0 ซึ่งเทียบเคียงได้กับการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ

4.5.1.2 การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของยาง SBR หน่วงการติดไฟในระบบสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนต่างๆ ซึ่งมีประสิทธิภาพเพียงพอในยางธรรมชาติ พบว่าสารลดการติดไฟของ ZHS ร่วมกับ ATH, ZB ร่วมกับ ATH และ APP ร่วมกับ ATH มีผลทำให้ยาง SBR ที่ปราศจากสารลดการติดไฟซึ่งเกิดการสลายตัวขึ้นตอนเดียวในช่วงอุณหภูมิ 212 - 500°C เกิดการสลายตัว 2 ขั้นตอนในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น ดังรูปที่ 4.51 และตารางที่ 4.37 โดยการสลายตัวด้วยความร้อนของยาง SBR ที่ประกอบด้วย ZHS ร่วมกับ ATH (5:130, phr:phr) , ZB ร่วมกับ ATH (5:130, phr:phr) และ APP ร่วมกับ ATH (12.5:125, phr:phr) อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 197 - 600°C, 200 - 604°C และ 200 - 527 ตามลำดับ



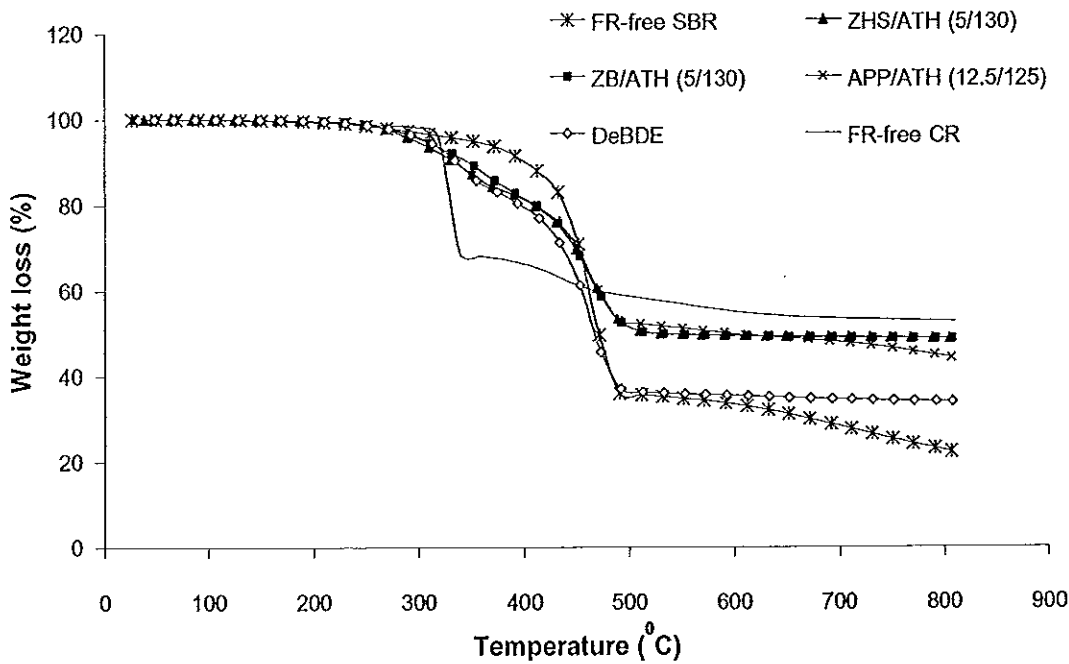
รูปที่ 4.51 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยาง SBR ที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ

ตารางที่ 4.37 ช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวของยาง SBR ที่มีสารลดการติดไฟในระบบต่างๆ เปรียบเทียบกับยาง CR

ตัวอย่าง	ช่วงที่ 1		ช่วงที่ 2	
	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนักที่ หายไป (%)	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนักที่ หายไป (%)
SBR ปราศจากสารลดการติดไฟ	212 - 500	63.51	-	-
DeBDE:Sb ₂ O ₃ =21:7 (phr:phr)	197 - 373	16.48	373 - 527	47.06
ZHS:ATH=5:130 (phr:phr)	197 - 375	15.75	375 - 600	34.44
ZB:ATH=5:130 (phr:phr)	200 - 394	17.26	394 - 604	33.00
APP:ATH=12.5:125 (phr:phr)	200 - 375	16.03	375 - 527	31.82
CR ปราศจากสารลดการติดไฟ	309 - 333	28.98	-	-

นอกจากนี้หากพิจารณาเทอร์โมแกรมการสลายตัวของยาง SBR หน่วงการติดไฟดังกล่าวข้างต้นในรูปที่ 4.52 และตารางที่ 4.38 พบว่าสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนทั้ง 3 ระบบ มีผลทำให้ยาง SBR เกิดการสลายตัวช้าลง และช้ากว่าการใช้ DeBDE เป็นสารลด

การติดไฟ สังเกตได้จากค่าความชันของเทอร์โมแกรมที่ลดลง และ $T_{1\%}$, $T_{10\%}$ และ $T_{50\%}$ ซึ่งเลื่อนขึ้นไปอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น นอกจากนี้ยังมีผลในการเพิ่มปริมาณเถ้าเหลือซึ่งเปรียบเสมือนชั้นขวางกั้นไม่ให้เกิดการลุกลามของเปลวไฟเป็นผลให้เสถียรภาพทางความร้อนของยาง SBR สูงขึ้น และสูงกว่าการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ

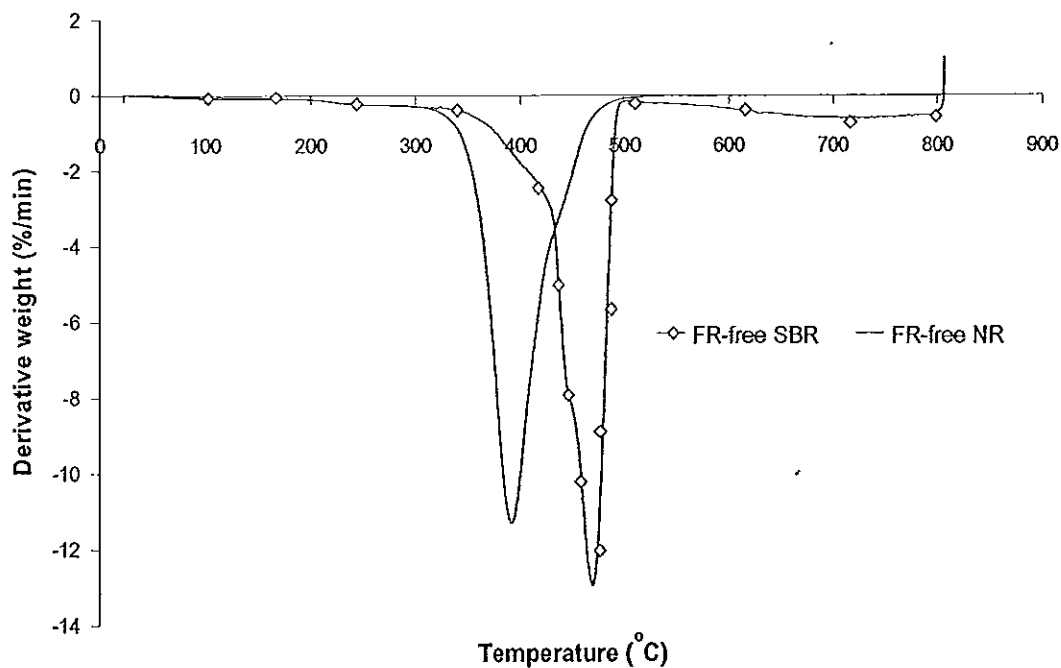


รูปที่ 4.52 เทอร์โมแกรมการสลายตัวด้วยความร้อนของยาง SBR ที่ประกอบด้วยสารลดการติดไฟต่างๆ

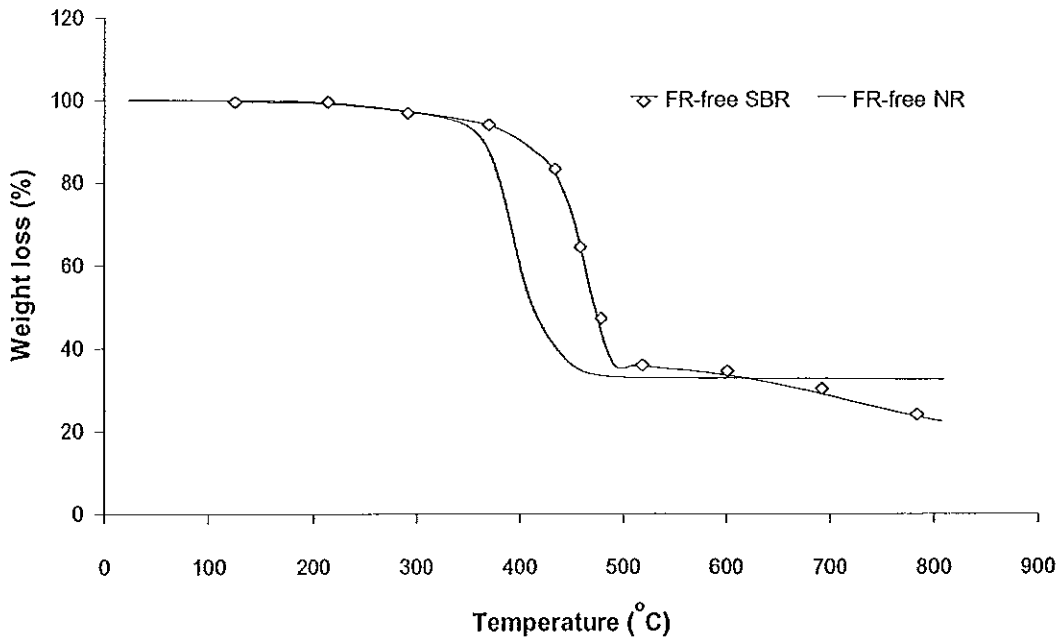
จากตารางที่ 4.38 หากเปรียบเทียบเสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติกับยาง SBR พบว่า $T_{1\%}$, $T_{10\%}$ และ $T_{50\%}$ ของยาง SBR สูงกว่ายางธรรมชาติ ซึ่งหมายถึงการสลายตัวของยาง SBR เกิดขึ้นช้ากว่ายางธรรมชาติทั้งที่ปราศจากสารลดการติดไฟ (รูปที่ 4.53 และ 4.54) และในทุกะบบของสารลดการติดไฟ สอดคล้องกับผลการศึกษาศักยภาพในการติดไฟด้วยวิธีการเผาไหม้ตามแนวนอนข้างต้น ซึ่งพบว่า เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยและขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยของยาง SBR ที่มีสารลดการติดไฟในระบบต่างๆ ที่ปริมาณเดียวกัน มีค่าต่ำกว่ายางธรรมชาติ

ตารางที่ 4.38 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเริ่มต้นที่อุณหภูมิต่างๆ และปริมาณแฉะที่เหลือ ณ อุณหภูมิ 800°C ของยางธรรมชาติและยาง SBR นองการติดไฟ

ตัวอย่าง/สารลดการติดไฟ (phr:phr)	อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัว (Decomposition temperature)						ปริมาณแฉะที่เหลือ (Residue, %)	
	T _{1%} (°C)		T _{10%} (°C)		T _{50%} (°C)		NR	SBR
	NR	SBR	NR	SBR	NR	SBR		
ปราศจากสารลดการติดไฟ	215	230	364	400	412	471	32.38	22.27
DeBDE:Sb ₂ O ₃ (21:7)	231	236	330	336	433	468	33.58	33.96
ZHS:ATH (5:130)	245	244	334	334	527	529	48.56	48.76
ZB:ATH (5:130)	241	244	335	346	522	523	48.61	48.67
APP:ATH (12.5:125)	245	245	326	334	643	594	46.18	44.24



รูปที่ 4.53 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยางธรรมชาติและยาง SBR ที่ปราศจากสารลดการติดไฟ



รูปที่ 4.54 เทอร์โมแกรมการสลายตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติและยาง SBR ที่ปราศจากสารลดการติดไฟ

4.5.1.3 การวิเคราะห์ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน (limiting oxygen index: LOI)

สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนมีผลทำให้ค่า LOI ของ SBR เพิ่มขึ้นจาก 19.0 ไปเป็น 28.1, 28.3 และ 27.8 เมื่อใช้ ZHS ร่วมกับ ATH (5:130, phr:phr), ZB ร่วมกับ ATH (5:130, phr:phr) และ APP ร่วมกับ ATH (12.5:125, phr:phr) เป็นสารลดการติดไฟตามลำดับ ดังตารางที่ 4.39 ซึ่งเป็นผลให้ยาง SBR จุดติดไฟในบรรยากาศได้ยากขึ้นตามค่า LOI ที่เพิ่มขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นค่า LOI ของยาง SBR แห่งการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนดังกล่าวมีค่าสูงกว่าการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟซึ่งมีค่า LOI เท่ากับ 26.9 อย่างไรก็ตามไม่สามารถเทียบได้กับยาง CR ทั้งที่ประกอบด้วยและปราศจากสารลดการติดไฟ

นอกจากนี้ในระบบและปริมาณสารลดการติดไฟเดียวกัน พบว่าค่า LOI ของยาง SBR สูงกว่ายางธรรมชาติ เป็นการยืนยันได้ว่ายาง SBR นั้นสามารถต้านทานการเผาไหม้ได้ดีกว่ายางธรรมชาติ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนและการวิเคราะห์อุณหภูมิในการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

จากผลการทดสอบความสามารถในการติดไฟด้วยเทคนิคการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวนอน การเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวตั้ง การวิเคราะห์อุณหภูมิในการสลายตัวด้วยเทคนิค TGA และการวิเคราะห์ค่า LOI ที่ให้ผลสอดคล้องกัน สรุปได้ว่าสามารถใช้ ZHS ร่วมกับ

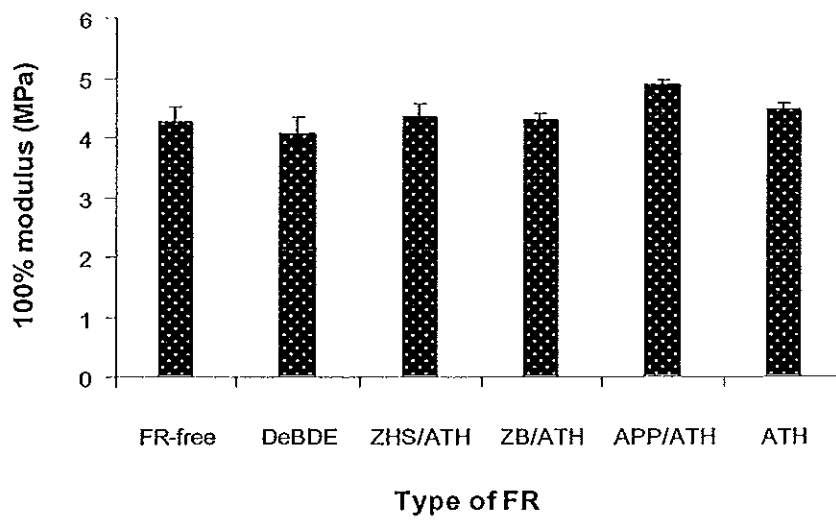
ATH, ZB ร่วมกับ ATH และ APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130, 5:130 และ 12.5:125 (phr:phr) ตามลำดับ เป็นสารลดการติดไฟในยาง SBR แทนที่ใช้ DeBDE ได้ เช่นเดียวกับยางธรรมชาติ โดยสารลดการติดไฟทั้ง 3 ระบบนั้นมีประสิทธิภาพในการปรับปรุงความสามารถในการต้านทานการติดไฟของยาง SBR ได้ใกล้เคียงกัน และมีประสิทธิภาพสูงกว่าการใช้เป็นสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติ

ตารางที่ 4.39 ขีดจำกัดดัชนีออกซิเจนของยางธรรมชาติ และยาง SBR ในระบบที่มีสารลดการติดไฟต่างๆ เปรียบเทียบกับยาง CR

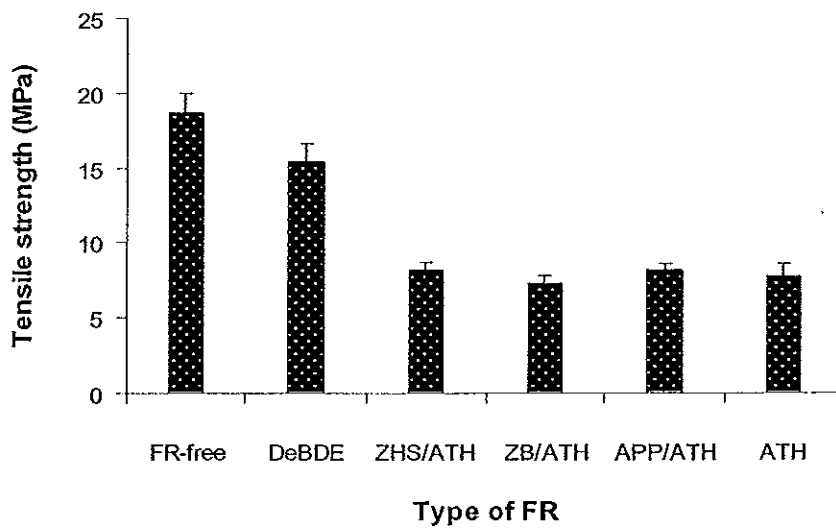
สารลดการติดไฟ	ค่า LOI	
	SBR	NR
ปราศจากสารลดการติดไฟ	19.0	17.7
DeBDE ร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 21:7 (phr:phr)	26.9	24.8
ZHS ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130 (phr:phr)	28.1	25.9
ZB ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130 (phr:phr)	28.3	25.6
APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 12.5:125 (phr:phr)	27.8	26.2
ATH 135 phr	28.3	26.0
ATH 140 phr	29.1	26.8
ยาง CR ปราศจากสารลดการติดไฟ	31.1	
ยาง CR หน่วงการติดไฟ (ATH 30 phr + ZHS 5 phr)	43.5	

4.5.2 สมบัติเชิงกล

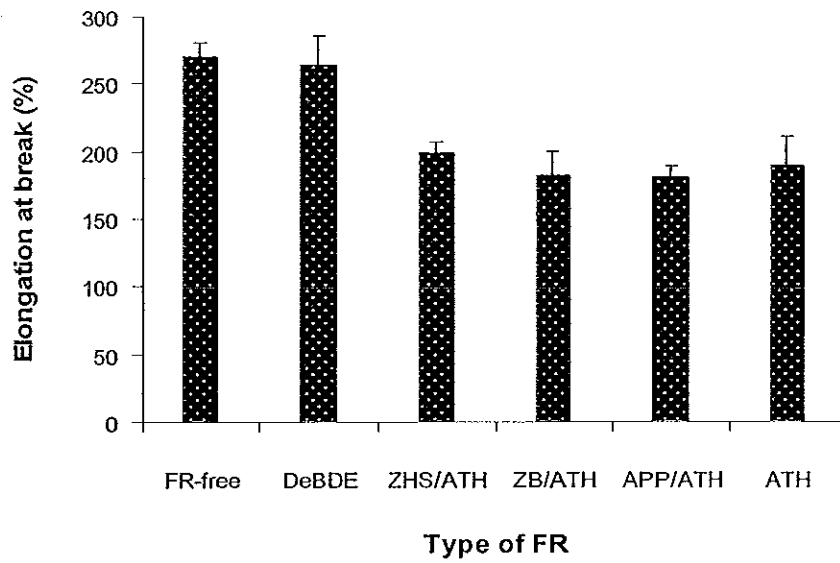
เช่นเดียวกับยางธรรมชาติ สืบเนื่องมาจากการใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟร่วมในปริมาณที่สูงเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้สมบัติเชิงกลของยาง SBR ลดลง แม้ว่าการใช้ ZHS, ZB หรือ APP เป็นสารลดการติดไฟเสริมประสิทธิภาพจะสามารถลดปริมาณ ATH ลงได้ โดยไม่จำเป็นต้องใช้ถึงปริมาณ 140 phr แต่แทบจะไม่สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกล ได้แก่ ความทนต่อแรงดึง เบอร์เซนต์การยืด ณ จุดขาด และความต้านทานต่อการฉีกขาดของยาง SBR ให้สูงขึ้นกว่าการใช้ ATH เพียงลำพังเป็นสารลดการติดไฟได้ ดังรูปที่ 4.55 ถึง 4.58 ดังนั้นหากไม่คำนึงถึงสมบัติเชิงกล ยาง SBR หน่วงการติดไฟนี้ก็มีความเหมาะสมในการประยุกต์ใช้งานในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมบัติเด่นด้านการทนต่อเปลวไฟ



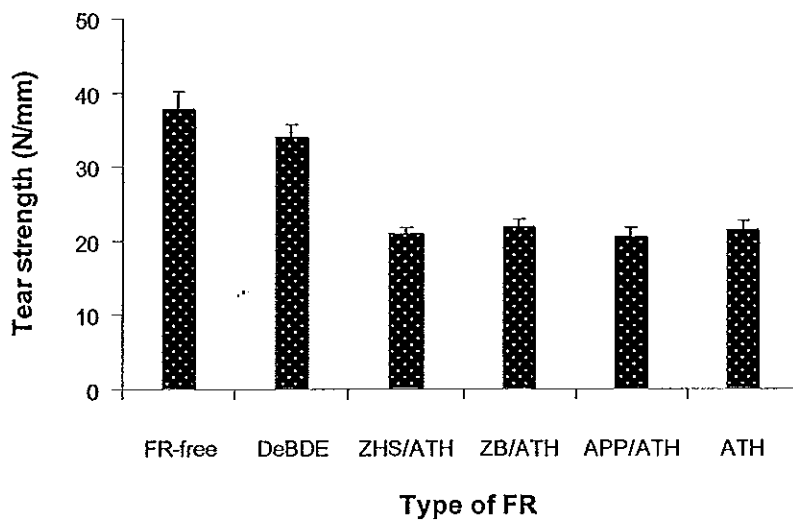
รูปที่ 4.55 โมดูลัสที่ 100% ของยาง SBR ที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ



รูปที่ 4.56 ความทนต่อแรงดึงของยาง SBR ที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ



รูปที่ 4.57 เปอร์เซนต์การยืด ณ จุดขาดของยาง SBR ที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ



รูปที่ 4.58 ความต้านทานต่อการฉีกขาดของยาง SBR ที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 ผลของสารลดการติดไฟต่อความสามารถในการติดไฟของยางคลอโรพรีน

จากการทดสอบความสามารถในการติดไฟของยาง CR สรุปได้ว่าประสิทธิภาพในการต้านทานการติดไฟของยาง CR เพียงลำพังไม่จัดอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน V-0 การใช้ ATH 30 phr ร่วมกับ ZHS 5 phr เป็นสารลดติดไฟมีผลเพียงพอต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการหน่วงการติดไฟของยาง CR อย่างสมบูรณ์โดยไม่จำเป็นต้องใช้ Sb_2O_3 เป็นตัวเสริมประสิทธิภาพ

5.1.2 ผลของสารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนต่อความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติ

การใช้ DeBDE ร่วมกับ Sb_2O_3 เป็นสารลดการติดไฟมีประสิทธิภาพในการเพิ่มความต้านทานต่อเปลวไฟของยางธรรมชาติมากกว่าการใช้ chlorinated paraffin ร่วมกับ Sb_2O_3 ที่อัตราส่วนเดียวกัน โดยการใช้ DeBDE: Sb_2O_3 ที่อัตราส่วน 3:1 ปริมาณ 21:7 (phr:phr) ร่วมกับ ATH 22 phr มีผลเพียงพอต่อความสามารถในการดับเปลวไฟได้เองในทันทีของยางธรรมชาติ และมีผลทำให้ยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟจัดอยู่ในกลุ่ม V-0 หากปริมาณน้อยกว่า 21:7 (phr:phr) จะมีผลต่อพฤติกรรมการดับไฟ คือ ยางไม่สามารถดับเปลวไฟได้เองในทันที

5.1.3 ผลของสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนต่อความสามารถในการติดไฟของยาง

จากการทดสอบความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติหน่วงการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนสรุปได้ว่า ATH เป็นสารลดการติดไฟที่มีประสิทธิภาพมากกว่า zeolite และ borax decahydrate เมื่อนำมาใช้เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ZHS, ZB หรือ APP ปริมาณ 5-15 phr สามารถลดปริมาณให้น้อยกว่า 140 phr ได้ โดยสัดส่วนของสารลดการไฟร่วมที่มีผลทำให้ประสิทธิภาพในการต้านทานการติดไฟของยางธรรมชาติจัดอยู่ในกลุ่มมาตรฐาน V-0 เทียบเท่าได้กับการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ และให้ผลเช่นเดียวกันในยาง SBR ได้แก่ การใช้ ZHS, ZB หรือ APP ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:130, 5:130 หรือ 12.5:125 (phr:phr) ตามลำดับ

นอกจากนี้สารลดการติดไฟรวมที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักดังกล่าวมีผลทำให้การสลายตัวของยางธรรมชาติและยาง SBR เกิดขึ้นช้าลง และมีช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวสูงขึ้น และสูงกว่าการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ ยิ่งไปกว่านั้นยังมีผลในการปรับปรุงค่าขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน หรือค่า LOI โดยมีผลต่อการเพิ่มค่า LOI ของยาง SBR ได้มากกว่ายางธรรมชาติที่ปริมาณของสารลดการติดไฟเดียวกัน

จากผลการทดสอบความสามารถในการติดไฟที่สอดคล้องกัน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสามารถใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนแทนที่การใช้สารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนได้

5.1.5 สมบัติเชิงกล

สืบเนื่องจากการใช้ ATH ในปริมาณที่สูงเป็นสารลดการติดไฟรวมจึงจะมีประสิทธิภาพเพียงพอในการต้านทานต่อเปลวไฟ เป็นสาเหตุสำคัญทำให้สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติและยาง SBR ได้แก่ ความทนต่อแรงดึง, % การยืด ณ จุดขาด และความต้านทานต่อการฉีกขาดมีค่าลดลง จึงเป็นผลให้ยางหน่วงการติดไฟดังกล่าวมีข้อจำกัดด้านการใช้งาน

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 หากเปรียบเทียบความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติและยาง SBR ทั้งที่มีและปราศจากสารลดการติดไฟ พบว่า เบื้องต้นแล้ว ยาง SBR นั้นต้านทานการติดไฟได้ดีกว่ายางธรรมชาติ ดังนั้น ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมถ้าหากทำการลดปริมาณสารลดการติดไฟรวมดังกล่าวข้างต้นลงแล้ว ยังคงมีผลทำให้ยาง SBR คงประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟอยู่ได้มากน้อยเพียงใด

5.2.2 ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมผลของการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนชนิดอื่นๆ ได้แก่ สารลดการติดไฟที่มีในโตรเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น เมลามีน(melamine) และอนุพันธ์ กัวนิตินและอนุพันธ์ เป็นต้น

5.2.3 รายงานการวิจัยนี้มีการศึกษาเพิ่มเติม พบว่าสารตัวเติมบางชนิด เช่น ซิลิกา (silica) มีผลในการเพิ่มการต้านทานการติดไฟในยางธรรมชาติ ดังนั้น ผลของสารตัวเติมชนิดต่างๆ จึงน่าจะเป็นหัวข้อที่ควรทำการศึกษาต่อไปถึงผลในการหน่วงการติดไฟของยาง

เอกสารอ้างอิง

คณะกรรมการเทคนิคคณะที่ 16 โครงการฉลากเขียว. 2549. ข้อกำหนดของฉนวนกันความร้อน ฉลากเขียว: ฉนวนยาง [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก: http://www.tei.or.th/thaigpn/pdf%20doc/TGL_14_2_01.pdf. วันที่สืบค้น (15 พฤษภาคม 2549)

พรพรรณ นิธิอุทัย. 2540. ยาง: เทคนิคการออกสูตร. ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์: ปัตตานี.

พงษ์ธร แซ่อูย. 2548. สารเคมียาง. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค): กทม.

สมศักดิ์ วรมงคลชัย. 2547. สารปรับแต่งพอลิเมอร์. บัณฑิต: กทม.

Arokor Holding Inc.. Borax Decahydrate. 2007. <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/inorganic/BORAX%20DECAHYDRATE.htm> (accessed 18/06/07), part of Products. <http://www.chemicaland21.com> (accessed 18/06/07).

Boubigot, S., Lras, L. M., Delobel, R., Bréant, P. and Tremillon, Jean-M. 1996. 4A zeolite synergistic agent in new flame retardant intumescent formulations of polyethylenic polymers - study of the effect of the constituent monomers. Polym. Degrad. Stab. 54, 275-287.

BST Elastomer Co., Ltd.. Specification of BSTE SBR1502. 2008. <http://www.bste.co.th/bste/business.htm> (accessed 02/ 05/08), part of Product & Service. <http://www.bste.co.th>, (accessed 02/ 05/08).

Budenheim. Ammonium Polyphosphate Center. 2007. <http://www.specialchem4polymers.com/tc/amonium-polyphosphate/index.as> (accessed 02/08/07), part of Polymer Additives & colors. <http://www.specialchem4polymers.com>, (accessed 02/08/07).

- Burns, J., Voorhis, K. V., Hairston, G. and Stidham, W. 2005. Rubber compositions of enhanced flame resistance, articles formed therefrom and related method. US Patent 0288422, December 29.
- Cahill, R. Green Chemistry and The Producer: Flame Retardants. 2006. [http://www.chemsoc.org/pdf/gcn/Flame retardants.pdf](http://www.chemsoc.org/pdf/gcn/Flame%20retardants.pdf) (accessed 12/06/06), part of MRes in Clean Chemical Technology 2004-2005. <http://www.chemsoc.org> (accessed 12/06/06).
- Castrovinci, A., Camino, G., Drevelle, C., Duquesne, S., Magniez, C. and Vouters, M. 2005. Ammonium Polyphosphate - Alumina Trihydroxide Antagonism in Fire Retarded Butadiene-Styrene Block Copolymer. *Eur. Polym. J.* 41, 2023-2033.
- Chen, T. 2005. Metal hydroxides for flame retardant wire and cable compounds. *Wire J. Int.*
- Cross, M.S., Cusack, P.A. and Hornsby, P.R. 2002. Effects of tin additives on the flammability and smoke emission characteristics of halogen-free ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polym. Degrad. Stab.* 79, 309-318.
- Cusack, P.A., Heer, M.S. and Monk, A.W. 1997. Zinc hydroxystannate as alternative synergist to antimony trioxide in polyester resins containing halogenated flame retardants. *Polym. Degrad. Stab.* 58, 229-237.
- Daimatsu, K., Sugimoto, H., Kato, Y., Nakanishi, E., Inomata, K., Amekawa, Y. and Takemura, K. 2007. Preparation and physical properties of flame retardant acrylic resin containing nano-sized aluminum hydroxide. *Polym. Degrad. Stab.* 92, 1433-1438.
- Danish Environmental Protection Agency. Alternative Flame retardants. 2006. http://www.svtc.org/cleancc/greendesign/dan_epa.htm (accessed 01/11/06), part of Brominated Flame Retardants. <http://www.svtc.org/> (accessed 01/11/06).

- Demir, H., Arkiç, B. D. and Ülkü, S. 2005. Synergistic effect of natural zeolite on flame retardant additive. *Polym. Degrad. Stab.* 89, 478-483.
- Dumbbell Co., Ltd. ASTM D412 Type A, B, C, D, E, F. 2008. http://www1.odn.ne.jp/aal63880/image/DM_ASTM%20D412%20A%20TO%20F.jpg (accessed 06/05/08), part of Super Dumbbell Cutters Available (Extracted) List of Corresponding Standards. <http://www1.odn.ne.jp/aal63880/CUTTER01-E.htm>. (accessed 06/05/08)
- Dumbbell Co., Ltd. ASTM D-624-C. 2008. http://www1.odn.ne.jp/aal63880/image/DM_ASTM%20D624-C.jpg (accessed 06/05/08), part of Super Dumbbell Cutters Available (Extracted) List of Corresponding Standards. <http://www1.odn.ne.jp/aal63880/CUTTER01-E.htm>. (accessed 06/05/08)
- Ebrahimian, S. and Jozokos, M. A. 2003. Low smoke emission, low corrosivity, low toxicity, low heat release, flame retardant, zero halogen polymeric compositions, US Patent 0125439, July 03.
- Fang, S., Hu, Y., Song, L., Zhan, J. and He, Q. 2008. Mechanical properties, fire performance and thermal stability of magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers flame retardant silicone rubber. *J. Mater. Sci.* 43, 1057-1062.
- Faust, T., Diatchkovski, F. S., Faust, G. and Diatchkovski, D. F. 2003. Process for use of crumb rubber in modable formulations. US Patent 6579482, June 17.
- Goodman, H. and Legrix, A. H. R. 2006. Flame retardant polymer compositions comprising a particulate clay mineral. US Patent 0089444 A1, April 27.
- Gui, H., Zhang, X., Dong, W., Wang, Q., Gao, J., Song, Z., Lai, J., Liu, Y. and Qiao, J. 2007. Flame retardant synergism of rubber and $Mg(OH)_2$ in EVA composites. *Polym.* 48, 2537-2541.

- Hashimoto, T., Akutagawa, K., Yagawa, K., Tanaka, M., Yamagishi, J. and Hachiya, K. 1996. Flame-retardant rubber fires. US Patent 5531256, July 02.
- Henrist, C., Rulmont, A., Cloots, R., Gilbert, B., Bernard, A. and Beyer, G. 2000. Toward the understanding of the thermal degradation of commercially available fire-resistant cable. *Mater. Lett.* 46, 160-168.
- Hofmann, W. 1989. *Rubber Technology handbook*. Hanser/Gardner Publications, Inc: New York.
- Hong, P., Shaoyun, G., and Yong, N. 2003. Mechanochemical Improvement of the Flame-Retardant and Mechanical Properties of Zinc Borate and Zinc Borate-Aluminum Trihydrate - Filled Poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* 89, 753-762.
- Hornsby, P.R., Cusack, P.A., Tóth, A., Zelei, B. and Marosi, G. 2003. Zinc hydroxyl-stannate-coated metal hydroxide fire retardants: Fire performance and substrate-coating interactions. *J. Mat. Sci.* 38, 2893-2899.
- Höroid, S. and Arnsmann, G. 2000. "Flame-retardant, unsaturated polyester resin". *United States Patent*. 6156825.
- Hull, T. R., Quinn, R. E., Areri, I. G. and Purser, D. A. 2002. Combustion toxicity of fire retarded EVA. *Polym. Degrad. Stab.* 77, 235-242.
- Itoh, K., Oshima, T. and Nakamura, T. 1985. Flame-retardant rubber composition. US Patent 4533687, August 06.
- Itoh, K., Nakamura, T. and Takita, K. 1988. Flame-retardant low-smoking rubber composition. US Patent 4731406, March 15.
- Katz, H. S. and Milewski, J. V. 1978. *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*. Van Nostrand Reinhold Company: New York.

- Kattab, M.A. 2000. Decabromobiphenyl Oxide - Aluminum Hydroxide System as a Flame Retardant for Styrene - Butadiene Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 78, 2134-2139.
- Kobe, J. J., Fisher, P. J., Spencer, JR. L. F. and Zhou, Z. 2003. Flame retardant foams, articles including same and methods for the manufacture thereof. US Patent 0175497, September 18.
- Kosaka, K., Li, X., Li, X., Mhetar, V. and Yao, W. 2005. "Flame retardant composition". *United States Patent*. 0285086.
- Kumnuantip, C., Sreetano, S., Phanturat, T. and Sanuthut, B. 2007. The Effect of Loading Zeolite as a Flame Retardant on the Natural Rubber Properties.
- Luzenas. Zinc Borate. 2007. <http://www.specialchem4polymers.com/tc/zinc-borate-flame-retardants/index> (accessed 21/06/07), part of Flame Retardants Center. <http://www.specialchem4polymers.com>. (accessed 21/06/07).
- Marosfoj, B. B., Garas, S., Bodzay, B., Zubonyai, F. and Marosi, G. 2008. Flame retardancy study on magnesium hydroxide associated with clays of different morphology in polypropylene matrix. *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 693-700.
- Modesti, M. and Lorenzetti, A.. 2002. Halogen-free flame retardants for polymeric foams. *Polym. Degrad. Stab.* 78, 167-173.
- Montreal Protocol: UNEP. Use of CTC in the manufacture of chlorinated paraffin. 2008. http://www.unep.org/OZONE/teap/Reports/PATF/PACS_12R0.pdf (accessed 04/05/08), part of Process Agents Task Force Case Study #12. <http://www.unep.org> (accessed 04/05/08).
- Murphy, J. 2003. *Additives for Plastics Handbook*. Elsevier Advanced Technology: UK.

- Nozaki, S. and Kamiya, K.. 2001. Flame retardant for mesh sheets and flameproof mesh sheet. US Patent 0027733, October 11.
- Petsom, A., Roengsumran, S., Ariyaphattanakul, A. and Sangvanich, P. 2003. An oxygen index evaluation of flammability for zinc hydroxystannate and zinc stannate as synergistic flame retardants for acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer. *Polym. Degrad. Stab.* 80, 17-22.
- PQ Corporation. ADVERA[®] 401/401P hydrated Sodium Zeolite A. 2008. <http://www.pqcorp.com/products/Advera.asp> (accessed 09/12/06), part of Technical Data Sheet for ADVERA[®] 401/401P hydrated Sodium Zeolite A. <http://www.pqcorp.com> (accessed 09/12/06).
- Ramazani, S.A., Rahimi, A., Frounchi, M. and Radman, S. 2007. Investigation of Flame Retardency and Physical-Mechanical Properties of Zinc Borate and Aluminum Hydroxide Propylene Composites. *J. Mater. De.* 1-6.
- Riva, A., Camino, G., Fomperiec, L. and Amigouët, P. 2003. Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate compositions. *Polym. Degrad. Stab.* 82, 341–346.
- Samyn, F., Bourbigot, S., Duquesne, S. and Delobel, R. 2007. Effect of zinc borate on the thermal degradation of ammonium polyphosphate. *Thermo. Act.* 456, 134–144.
- Sener, A. A. and Demirhan, E. 2008. The investigation of using magnesium hydroxide as flame retardant in the cable insulation material by cross-linked polyethylene. *Matte. Desi.* 29, 1376-1379.
- Sichina, W. J. Characterization of Polymers Using TGA. 2006. <http://las.perkinelmer.com/content/ApplicationNotes/petech-78.pdf> (accessed 09/08/2006), part of Thermal Analysis Application Note. <http://las.perkinelmer.com>

- Sinclair, M. J. 2005. Flame retardant products. US Patent 0245656, November 03.
- Staendeke, H.. 1998. "Flame retardant polymeric compositions". *United States Patent*. 5750601.
- Tekra. Understanding UL94: Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Applications. 2006. http://www.tekra.com/tech_resources/tek_tips/Understanding%20UL%2094.pdf (accessed 25/08/06), part of Tek Tips: Information you can use (accessed 25/08/06)
- United Nations Environment Programme International Labour Organisation World Health Organization. Flame Retardants: A General Introduction. 2008. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm> (accessed 17/0/08), part of Environmental Health Criteria 192. <http://www.inchem.org> (accessed 17/0/08).
- U.S. Borax Inc. Borax Decahydrate. 2007. http://www.borax.com/pdfs/dist/Profile_Borax_Decahydrate.pdf (accessed 18/06/07), part of Product Profile . <http://www.borax.com> (accessed 18/06/07).
- Whelan, W. P. 1981. (Uniroyal Inc., New York). Flame retardant for hydrocarbon diene rubbers. US Patent 4246359, January 20.
- Wu, W., Qu, H., Li, Z. and Yuan, H. 2008. Thermal behavior and flame retardancy of flexible poly(vinyl chloride) treated with zinc hydroxystannate and zinc stannate. *J. Appl. Polym. Sci.* 14, 10-15.
- Xie, R. and Qu, B. 2001. Synergistic effects of expandable graphite with some halogen-free flame retardants in polyolefin blends. *Polym. Degrad. Stab.* 71, 375-380.
- Xu, J., Zhang, C., Qu, H. and Tian, C. 2005. Zinc Hydroxystannate and Zinc Stannate as Flame-Retardant Agents for Flexible Poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* 98, 1469-1475.

- Yagawa, K., Hashimoto, T., Yamagishi, J., Hachiya, K. and Takezawa, S. 1992. Flame - retardant rubber compositions. EP Patent 0541367 A1, May 12.
- Yamano, Y. and Fujimoto, H. 2001. A flame-retardant, wear-resistant resin composition, useful for electrical insulation. US Patent 6190772, February 20.
- Yang, L., Hu, Y., You, F. and Chen, Z. 2008. A novel method to prepare zinc hydroxystannate-coated inorganic fillers and its effect on the fire properties of PVC cable materials. *J. Appl. Polym. Sci.* 47, 1163-1169.
- Yin, M., Kitamura, T., Oshiro, A., Ishiwa, K. and Kosaka, K. 2003. Flame - retardant composition and article. US Patent 0055138, March 20.
- Yong, N. and Shaoyun, G. 2000. Flame-Retardant and Smoke-Suppressant Properties of Zinc Borate and Aluminum Trihydrate-Filled Rigid PVC. *J. Appl. Polym. Sci.* 77, 3119-3127.
- Zuo, J., Li, R., Feng, S., Zhao, J. and Zhao, J. 2008. Flame retardancy and its mechanism of polymers flame retarded by DBDPE/Sb₂O₃. *J. Cent. South Univ. Technol.* 15, 64-68.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การเตรียมยางธรรมชาติที่มี borax decahydrate เป็นสารลดการติดไฟ

borax decahydrate เป็นสารลดการติดไฟที่มีปัญหาในการผสมลงในยางแห้งเนื่องจากไม่สามารถกระจายตัวและผสมเข้าในเนื้อยางได้ ดังนั้น เพื่อแก้ปัญหานี้จึงอาศัยสมบัติการละลายน้ำของ borax decahydrate ทำการผสมลงในน้ำยางธรรมชาติ จับตัวและอบจนแห้ง แล้วจึงทำการผสมสารเคมีอื่นๆ ลงไปแบบการผสมยางแห้งบนเครื่องบดสองลูกกลิ้งตามปกติ โดยขั้นตอนการเตรียมมีดังนี้

1. เตรียมดิสเพิซัน (dispersion) ของ borax decahydrate ให้มีปริมาณสารของแข็งทั้งหมด (total solid content; TSC) ในน้ำยางประมาณ 30% โดยทำการบด borax decahydrate 30 g ผสมกับสารช่วยการกระจาย 2 g ได้แก่ แอนชอยด์ (anchoid) 1 g ร่วมกับเบนโตไนท์ (bentonite) 1 g และน้ำ 68 g ในหม้อบด (ball mill) แล้วทำการบดเป็นเวลาประมาณ 48 ชั่วโมง

2. เติมสารเพิ่มความเสถียร (stabilizer) ลงไปในน้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูง (High Ammonia, HA) โดยชนิดและปริมาณของ stabilizer ที่ได้ทำการศึกษามีดังนี้

(1) สารละลาย 20 wt % ของโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate, SDS) 2 phr

(2) สารละลาย 10 wt % ของเทอริค (terric) 0.5 phr

3. ค่อยๆ เติม dispersion ของ borax decahydrate (pH 9.18) ปริมาณ 50 phr ลงไปในน้ำยางที่มีการเติม stabilizer ในข้อ 2 เรียบร้อยแล้ว

4. บ่มทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง ขณะทำการกวนที่ความเร็วรอบประมาณ 100 rpm เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

5. ทำการจับตัวน้ำยางโดยการกวนบนอ่างน้ำร้อนที่ 60°C หากน้ำยางไม่จับตัวให้ใช้สารละลายกรดฟอร์มิคเป็นสารช่วยในการจับตัว ซึ่งจากขั้นตอนนี้ พบว่าการใช้ terric 10 wt% ปริมาณ 0.5 phr เป็น stabilizer มีความเหมาะสมมากกว่าการใช้ SDS ความเข้มข้น 20 wt% ปริมาณ 2 phr เนื่องจากน้ำยางจะไม่มีเสถียรภาพมากเกินไป สามารถจับตัวได้ง่ายด้วยการกวนบนอ่างน้ำร้อนอุณหภูมิ 60°C ประมาณ 30-45 นาที

6. รีดแผ่นยางที่จับตัวได้ให้มีความบางมากที่สุดด้วยเครื่องรีดแผ่นยางเครฟ แล้วล้างผ่านน้ำหลายๆ ครั้ง

7. อบแผ่นยางในตู้ที่อุณหภูมิ (40°C) หรือตากผึ่งแดดจนแผ่นยางแห้งสนิท

8. นำยางที่ได้ซึ่งมี borax decahydrate ผสมอยู่มาทำการผสมสารเคมีอื่นๆ ดังตารางที่ ก. 1 โดยการผสมยางบนเครื่องบดสองลูกกลิ้ง ตามมาตรฐาน ASTM D 3184-80

ตารางที่ ก.1 ชนิดและปริมาณของสารเคมีที่ใช้ในการผสมยางคอมพอนด์

สารเคมี	ปริมาณ (phr)
RSS No.3	100
zinc oxide	4.0
Vulcanox MB	1.4
Carbon black N-330	45
stearic acid	2.0
borax decahydrate	50
CBS	0.85
sulphur	1.5

9. หาเวลาในการวัลคาไนซ์ของยางคอมพอนด์ด้วยเครื่อง MDR ที่อุณหภูมิ 150°C ตามมาตรฐาน ASTM D 5289-95

10. ขึ้นรูปยางคอมพอนด์ด้วยวิธีการอัดเบ้าโดยใช้ความดันตามเวลาในการวัลคาไนซ์ที่หาได้จากเครื่อง MDR ที่ 150 °C โดยทำการขึ้นรูปยางคอมพอนด์ให้มีความหนา 3.0 mm สำหรับทดสอบความสามารถในการติดไฟ

ภาคผนวก ข

เอกสารการตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน



Effect of Halogen-Free Flame Retardant in Natural Rubber

ผลของซิงค์ไฮดรอกไซด์ผสมแทนแทนอะลูมินาไตรไฮดรอกไซด์ ในการเป็นสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติ

Somjai Chaiyaphate, Orasa Patarapaiboolchai*

Department of Polymer Science, Faculty of Science, Prince of Songkhla University, Hat Yai, Songkhla.

ABSTRACT

The effect of zinc hydroxystannate (ZHS) in combination with alumina trihydrate (ATH) was used as halogen-free flame retardant in natural rubber for this research. The flammability of natural rubber compounds were studied by mean of basic technique including horizontal and vertical burning test (HB-test and V-test) also investigated the decomposition temperature by thermogravimetric analysis (TGA). It was found that the minimum content of ZHS and ATH weight ratio lead to increase natural rubber ignition resistance was 5 and 150 phr which express flammability behavior almost equal to halogen flame retardant, decabromodiphenyl ether (DeBDE) consumed. At this content, the average time of burning and average extent of burning was 78 ± 9.86 second and 15.65 ± 1.27 mm, respectively. The ignition resistance effective was classified into V-0. The halogen-free natural rubber decomposition was less occurred than DeBDE and the range of decomposition temperature was $328-570$ °C. In addition, this flame retardant system affected to increase vulcanization time and decreased scorch time. Furthermore, fillers were found to affect rubber ignition resistance which silica increased ignition resistance more than carbon black and CaCO_3 , respectively.

KEYWORDS : zinc hydroxystannate, alumina trihydrate, halogen-free flame retardant and natural rubber

*Corresponding author Tel: 0-7428-8367 E-mail: orasa.p@psu.ac.th

บทคัดย่อ

จากการศึกษาผลของการใช้ zinc hydroxystannate (ZHS) ร่วมกับ alumina trihydrate (ATH) เป็นสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนในยางธรรมชาติ โดยทำการวิเคราะห์ความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนความสามารถในการติดไฟแนวตั้ง และวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวของยางธรรมชาติที่ผสมสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนด้วยเทคนิค TGA พบว่าปริมาณต่ำสุดของ ZHS และ ATH ที่ส่งผลให้ยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพในการต้านทานการลุกไหม้เทียบเคียงได้กับการใช้สารลดการติดไฟฮาโลเจน decabromodiphenyl ether (DeBDE) เท่ากับ 5 phr และ 150 phr โดยที่ขงคอมปานด์นี้มีเวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยและขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ยเท่ากับ 78 ± 9.86 วินาที และ 15.65 ± 1.27 มิลลิเมตร ตามลำดับ ประสิทธิภาพการหน่วงการติดไฟจัดอยู่ในกลุ่ม V-0 และสลายตัวช้ากว่าการใช้สาร DeBDE โดยอยู่ในช่วงอุณหภูมิ $328-570$ °C ซึ่งสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนระบบนี้ไม่ส่งผลต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติ นอกจากนี้พบว่าสารตัวเติมมีผลต่อความสามารถในการต้านทานการลุกไหม้โดยซิลิกาเป็นสารตัวเติมที่เพิ่มประสิทธิภาพในการต้านทานการลุก-ไหม้มากที่สุด รองลงมาได้แก่ เขม่าดำ และแคลเซียมคาร์บอเนต ตามลำดับ

บทนำ

ยางธรรมชาติเป็นยางที่มีปริมาณการกำมะถันสูง เนื่องจากมีสมบัติเด่นอันหลากหลาย แต่มีข้อเสียคือ สามารถติดไฟได้ จึงไม่เหมาะที่จะนำมาทำการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์เพื่อการใช้งานที่ต้องการสมบัติเด่นด้านการต้านทานต่อเปลวไฟ ดังนั้น การเติมสารลดการติดไฟ (flame retardant, FR) ลงไปจึงเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่ง ในการเพิ่มความสามารถในการต้านทานการลุกไหม้ของยางธรรมชาติให้สูงขึ้นก่อนที่จะนำไปทำการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์กับการติดไฟ เช่น แผ่นยางรองพรม แผ่นยางปูหลังคา ยางหุ้มสายเคเบิล สายพานลำเลียงขนถ่าย เป็นต้น สารลดการติดไฟที่นิยมใช้ ได้แก่ สารลดการติดไฟที่มีสารฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบ (halogenated flame retardants) เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟที่ดี มักใช้ร่วมกับตัวเสริมประสิทธิภาพ (synergist) ได้แก่ แอนติโมนีออกไซด์ (antimony oxide, Sb_2O_3) แต่สารลดการติดไฟกลุ่มนี้จัดเป็นสารเติมแต่งที่เป็นอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม เพื่อที่จะแก้ไขปัญหาเหล่านี้ จึงได้มีการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจน (non-halogenated flame retardants) ทดแทน

ซิงค์ไฮดรอกซีสแตนนัท (zinc hydroxystannate, ZHS) จัดเป็นสารลดการติดไฟกลุ่มที่ปราศจากสารฮาโลเจน เป็นสารอินทรีย์ที่ไม่เป็นพิษ ปลอดภัยใช้งานได้ง่าย ช่วยทำให้ระบบมีความต้านทานต่อเปลวไฟที่ดี ลดการเกิดควันดำ และมีอัตราการปลดปล่อยควันดำ (Murphy, 2003) โดยในเบื้องต้นใช้เป็นตัวเสริมประสิทธิภาพร่วมกับสารลดการติดไฟกลุ่มที่มีสารฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบ ทดแทนการใช้ Sb_2O_3 ได้แก่ การศึกษาการใช้ ZHS ร่วมกับสารลดการติดไฟที่มีกลไกอินทรีย์เป็นองค์ประกอบในเรซินพอลิเอสเทอร์ (polyester resins) (Cusack และคณะ, 1997) และ ใช้ร่วมกับ 1,2-bis (tribromophenoxy) ethane (BTBPE) ในโพลีเอทิลีนของอะครีโลไนลีน บิวทาคีไดอีนเสตีรีน (ABS) (Peisom และคณะ, 2003) ถึงแม้ว่าการใช้ ZHS จะลดความเสี่ยงที่อาจเกิดอันตรายต่อสุขภาพอันเนื่องมาจาก Sb_2O_3 ลงได้ แต่ก็ยังไม่สามารถหลีกเลี่ยงอันตรายที่เกิดจากสารลดการติดไฟกลุ่มที่มีสารฮาโลเจนที่ใช้ร่วมกับ ZHS ลงได้ จึงได้มีการศึกษา

การใช้ ZHS ร่วมกับสารลดการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจน ได้แก่ อะลูมินา ไตรไฮเดรต (alumina trihydrate, ATH) ในโพลีเอทิลีนของ เอทิลีนไวนิล อะซิเตท (ethylene-vinyl acetate) (Cross และคณะ, 2002) และในพีวีซียืดหยุ่น (flexible PVC) (Xu และคณะ, 2005) แต่ยังไม่พบรายงานการใช้ในยางธรรมชาติ

ดังนั้นในการศึกษานี้จึงได้ทำการทดลองใช้ ZHS ร่วมกับ ATH เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการต้านทานการลุกไหม้แก่ยางธรรมชาติ โดยทำการเปรียบเทียบกับสารลดการติดไฟกลุ่มที่มีสารฮาโลเจน ได้แก่ decabromo- diphenyl ether (DeBDE) นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาผลของระบบสารลดการติดไฟต่อการวัลคาไนซ์ และผลของสารตัวเติมต่อความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติ

ระเบียบวิธีวิจัย

1. วัสดุและสารเคมี

ยางแผ่นรมควันชั้น 3 (ตลาดกลางยางพารา อ. หาดใหญ่ จ. สงขลา) เป็นเกรดยางธรรมชาติที่นำมาศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการต้านทานการลุกไหม้ระหว่างการใช้สารลดการติดไฟในกลุ่มที่ปราศจากฮาโลเจน ได้แก่ ZHS (Storflam ZHS จำหน่ายโดยบริษัทเป็นไมเออร์ เทมิกอล (ที) จำกัด) และ ATH (ATH C-301 จำหน่ายโดยบริษัทเคมิมิน จำกัด) กับสารลดการติดไฟกลุ่มที่มีฮาโลเจน (จำหน่ายโดยบริษัทโพลีเมอร์ อินโนเวชั่น จำกัด) ได้แก่ DeBDE (Great Lake DE83-R) ร่วมกับ Sb_2O_3 สารตัวเติมที่ใช้ในการศึกษาผลต่อความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติในระบบที่ปราศจากฮาโลเจน ได้แก่ เขม่าดำ (carbon black N-330 จำหน่ายโดยบริษัทโพลีเมอร์ อินโนเวชั่น จำกัด) ซิลิกา (Ultrasil VN3 จำหน่ายโดยบริษัท ยูไนเตค ซิลิกา (สยาม) จำกัด) และแคลเซียม-คาร์บอเนต (precipitated $CaCO_3$ จำหน่ายโดย ห.จ.ก. กิจไพบูลย์เคมี)

2. การผสมสูตรยางธรรมชาติ

ทำการผสมยางธรรมชาติกับสารตัวเติม สารเคมีต่างๆ และสารลดการติดไฟ ดังสูตรตามตารางที่ 1 ด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) ตามมาตรฐาน ASTM D3184-80

ตารางที่ 1 สูตรยางคอมปาวด์มันวงการติดไฟ

Order of mixing	Composition	Content (phr)	Time of mixing (minute)
1	RSS No.3	100	3 (mastication)
2	zinc oxide	4.0	2
3*	Carbon black N-330	45	10
4	stearic acid	2.0	2
5	flame retardants	vary	5-15
6	CBS	0.85	2
7	Vulcanox MB	1.4	2
8	sulphur	1.5	2

หมายเหตุ: * แบ่งใส่ทีละครึ่งก่อนและหลังใส่ stearic acid

3. การทดสอบความสามารถในการติดไฟ

วิธีการทดสอบความสามารถในการติดไฟในเบื้องต้น ใช้วิธีขึ้นพื้นฐานโดยการนำชิ้นตัวอย่างที่ผ่านการวัลคาไนซ์ที่ 150°C จำนวนอย่างน้อย 10 ชิ้น ขนาด 12.5x125x3.0 mm มาทดสอบการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวนอน (horizontal burning test, HB-test) ตามมาตรฐาน ASTM D635-81 และการเผาไหม้ด้วยเปลวไฟตามแนวตั้ง (vertical burning test, VB-test) หลังจากนั้น จึงวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวด้วยความร้อนของยางวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ทางความร้อนที่วัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสาร (thermogravimetric analyzer, TGA) โดยใช้ตัวอย่างยางวัลคาไนซ์ประมาณ 10 mg วิเคราะห์ด้วยเครื่อง METTLER TOLEDO รุ่น SDTA 851 ที่อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ (heating rate) 20 °C/min ภายใต้อัตราการไหลของออกซิเจน (flowing rate) 60 ml/min ในช่วงอุณหภูมิ 40-850 °C

ผลและการวิจารณ์

1. การใช้ ZHS เป็นสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติ การศึกษาครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มความสามารถในการต้านทานการลุกไหม้ให้แก่ยางธรรมชาติโดยใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจน ดังนั้น ในเบื้องต้นจึงได้ทำการศึกษาคำใช้ ZHS เป็นสารลดการติดไฟโดยทำการแปรสัดส่วนน้ำหนักของ ZHS ตั้งแต่ 5 7.5 10 12.5 และ 15 phr พบว่า การใช้ ZHS เพียงอย่างเดียวโดยไม่มีสารลดการติดไฟอื่นเป็นสารลดการติดไฟร่วม ไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอในการที่จะทำให้ยางธรรมชาติต้านทานการลุกไหม้ได้ดี ถึงแม้ว่าการเพิ่มปริมาณ ZHS จะทำให้ยางธรรมชาติมีอัตราการเผาไหม้เฉลี่ย (average burning rate) ลดลงก็ตาม ดังผลที่แสดงในตารางที่ 2 ซึ่งสอดคล้องกับรายงานข้างต้นที่มักจะใช้ ZHS เป็นตัวเสริมประสิทธิภาพพร้อมกับสารลดการติดไฟในกลุ่มที่มีและปราศจากสารฮาโลเจน

ตารางที่ 2 ผลของการใช้ ZHS เป็นสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติ

ZHS content (phr)	Average burning rate (cm/min)	Burning characteristic after apply the flame to the specimens for 30s
5	17.73±1.03	++
7.5	16.54±0.94	++
10	16.88±0.77	++
12.5	16.89±1.29	++
15	15.39±1.67	++

หมายเหตุ:

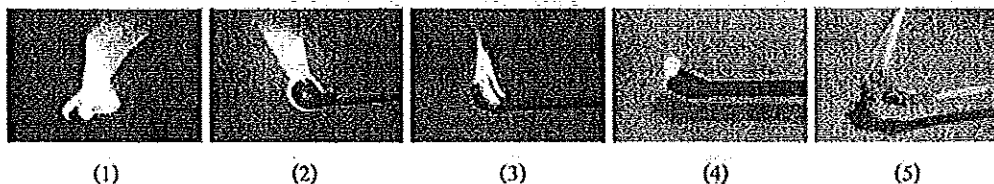
++ ติดไฟและเกิดการเผาไหม้ทั้งชิ้นงาน + ติดไฟแต่ไม่เกิดการเผาไหม้ทั้งชิ้นงาน - ไม่ติดไฟ

2. การใช้ ZHS ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติ

2.1 ความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟ

ATH เป็นสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนที่ไม่เป็นพิษ ใช้งานง่าย ไม่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้ที่มีฤทธิ์เป็นกรดกัดกร่อน (Katz และ Milewski, 1978) และมีราคาถูก เมื่อเทียบกับสารลดการติดไฟชนิดอื่น ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษาผลของการใช้ ZHS ร่วมกับ ATH เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการต้านทานการลุกไหม้ให้แก่ยางธรรมชาติโดยทำการแปรค่าปริมาณ

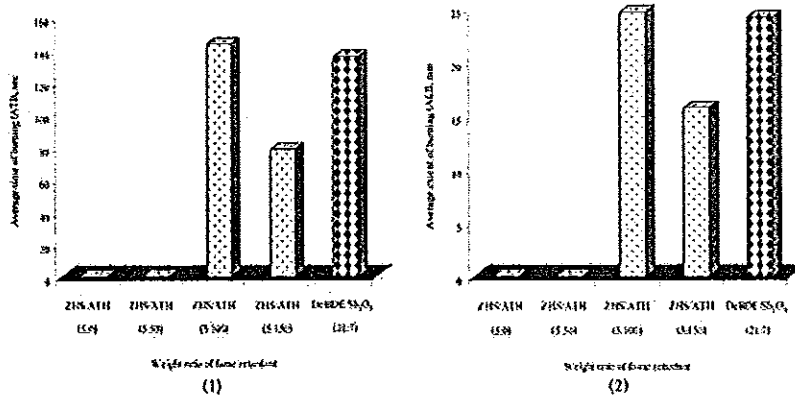
ATH ตั้งแต่ 0 50 100 และ 150 phr เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ZHS 5 phr จากผลการทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวนอนดังแสดงในรูปที่ 1 และรูปที่ 2 พบว่าปริมาณ ATH ที่เพิ่มสูงขึ้น มีแนวโน้มทำให้ยางธรรมชาติต้านทานการลุกไหม้ได้เพิ่มขึ้น และปริมาณ ATH 150 phr มีผลทำให้เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ย (Average time of burning, ATB) และขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ย (Average extent of burning, AEB) ของยางธรรมชาติมีค่าต่ำกว่าที่อัตราส่วนน้ำหนักอื่น ๆ และ DeBDE (ร่วมกับ Sb₂O₃ ที่อัตราส่วนน้ำหนัก 21:7) โดยมีค่าเท่ากับ 78±9.86 วินาที และ 15.66±1.27 มิลลิเมตร ตามลำดับ



รูปที่ 1 ลักษณะการติดไฟของยางธรรมชาติที่ประกอบด้วย สารลดการติดไฟที่อัตราส่วนน้ำหนักต่าง ๆ

(3) ZHS: ATH= 5:100 (4) ZHS: ATH= 5:150
(5) DeBDE: Sb₂O₃ = 21:7

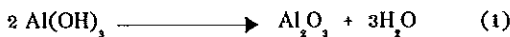
(1) ZHS: ATH= 5:0 (2) ZHS: ATH= 5:50



รูปที่ 2 ความสามารถในการติดไฟตามแนวอนของธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟที่อัตราส่วนน้ำหนักต่าง ๆ

(1) เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ย (2) ขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ย

ปริมาณ ATH ที่เพิ่มขึ้นมีผลให้ยางธรรมชาติด้านทาน การลุกไหม้ได้เพิ่มขึ้น เนื่องจาก ATH เป็นสารเคมีที่มีน้ำอยู่ใน โครงสร้าง เมื่อได้รับความร้อนจนถึงจุดหลอมประมาณ 220 °C จะเกิดการสลายตัวโดยปฏิกิริยาจุดความร้อนเป็นอะลูมินา (alumina) และเกิดการปลดปล่อยน้ำ 34.6 % โดยน้ำหนัก ดังสมการที่ 1 (Katz และ Milewski, 1978) ระบบจึงเป็นลง เกิดการข่มไปอากาศที่อยู่รอบๆ และเจือจางก๊าซที่สามารถติดไฟได้ ทำให้เปลว-ไฟสามารถดับได้อย่างรวดเร็วขึ้น

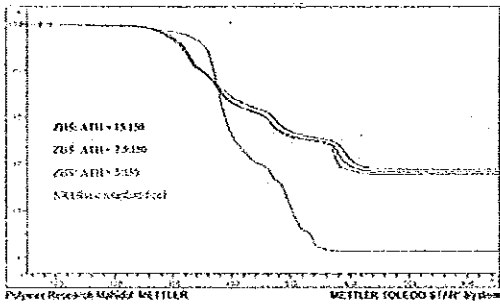


เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณ ZHS และ ATH ที่เหมาะสมเพียงพอ ที่จะทำให้ยางธรรมชาติด้านทานการลุกไหม้เทียบเคียงได้กับ DeBDE ดังนั้น จึงได้ทำการแปรปริมาณ ZHS 5 7.5 10 12.5 และ 15 phr ร่วมกับ ATH ที่แปรปริมาณ 100 125 และ 150 phr ทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวตั้ง ผลการทดสอบ แสดงดังตารางที่ 3 พบว่าปริมาณค่าสุดของ ZHS และ ATH ที่เหมาะสมในการทำให้ยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพด้านทาน การลุกไหม้เทียบเท่าได้กับการใช้ DeBDE เป็นสารลดการติดไฟ กืออัตราส่วนโดยน้ำหนักของ ZHS และ ATH เท่ากับ 5 phr และ 150 phr ตามลำดับ

ตารางที่ 3 ผลการทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวตั้ง

Weight ratio of ZHS and ATH	Classification
5:150	V-0
7.5:100	burned
7.5:125	burned
7.5:150	V-0
10:100	burned
10:125	V-1
10:150	V-0
12.5:125	V-1
12.5:150	V-0
15:100	burned
15:125	V-1
15:150	V-0
DeBDE (combined with Sb ₂ O ₃)	V-0

นอกจากนี้ ปริมาณ ZHS ที่มากกว่า 5 phr ไม่มีผลทำให้ประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟอยู่ในกลุ่มที่ดีขึ้นเท่าไรเพิ่ม ปริมาณ ATH ให้เท่ากับ 150 phr และอุณหภูมิการสลายตัวไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ดังผลการสลายตัวด้วยความร้อนในรูปที่ 3 ยางธรรมชาติที่มี ZHS 5 7.5 และ 15 phr ร่วมกับ ATH 150 phr มีอุณหภูมิการสลายตัวใกล้เคียงกันมาก แต่เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่ปราศจากสารลดการติดไฟ พบว่าสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนระบบนี้ส่งผลให้ยางธรรมชาติสลายตัวช้าลงและมีอุณหภูมิสุดท้ายในการสลายตัวที่สูงขึ้น

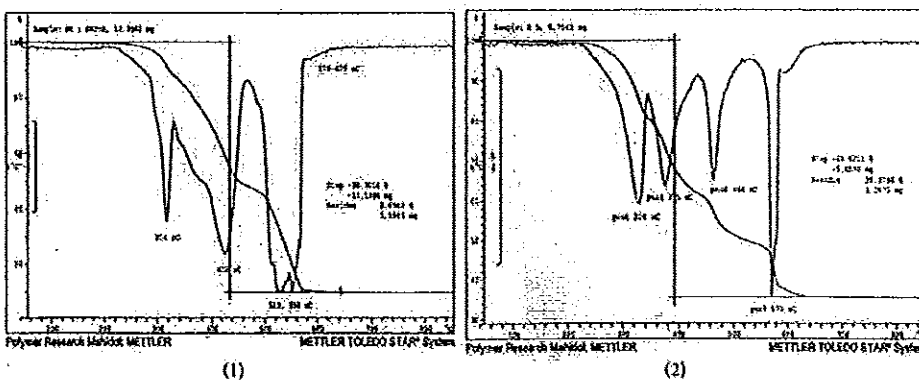


รูปที่ 3 เทอร์โมแกรม (thermogram) การสลายตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติที่มี ZHS 5 7.5 และ 15 phr เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ATH 150 phr

เมื่อทำการขึ้นชั้นผลยางธรรมชาติที่ประกอบด้วย ZHS ร่วมกับ ATH ที่อัตราส่วนน้ำหนักที่คาดว่าจะมีประสิทธิภาพในการต้านทานการลุกไหม้เทียบเคียงได้กับ DeBDE โดยวิเคราะห์อุณหภูมิสลายตัวด้วยเทคนิค TGA พบว่าอุณหภูมิที่ทำให้น้ำหนักเริ่มต้นของยางธรรมชาติสูญเสียไป 1 เปอร์เซ็นต์ หรือ T1% (Xu และคณะ, 2006) เมื่อใช้ ZHS 5 phr ร่วมกับ ATH 150 phr มีค่าต่ำกว่า T1% ของ DeBDE 10 °C แต่อุณหภูมิที่ทำให้น้ำหนักเริ่มต้นสูญเสียไป 50 เปอร์เซ็นต์ หรือ T50% และอุณหภูมิสุดท้ายที่เกิดการสลายตัวหรือ TFinal (Aji และคณะ, 2000) นั้นสูงกว่า DeBDE (ค่า T1% T50% และ TFinal กำหนดจาก thermogram ของ TGA) นอกจากนี้ การสลายตัวของยางธรรมชาติจากการเผาไหม้เกิดขึ้นน้อยกว่า สังเกตจากปริมาณเถ้าที่เหลือมากกว่า ดังแสดงในตารางที่ 4 ถึงแม้ว่ายางธรรมชาติที่ใช้ระบบสารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนนี้จะเริ่มเกิดการสลายตัวก่อนอันเนื่องมาจากมี ATH เป็นสารลดการติดไฟร่วมซึ่งเมื่อได้รับความร้อนจนถึงอุณหภูมิประมาณ 220 °C จะเกิดการสลายตัวโดยปฏิกิริยาดูดความร้อนแต่เมื่อพิจารณากราฟการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในแต่ละช่วงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (differential thermogravimetric curve, DTG) จากทีทหลัก (major peak) ในรูปที่ 4 พบว่าเกิดการสลายตัวช้ากว่าโดยอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 328-570 °C ส่วนยางธรรมชาติที่มี DeBDE สลายตัวรวดเร็วกว่าและอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 314-550 °C

ตารางที่ 4 อุณหภูมิการสลายตัวของยางธรรมชาติที่มีสารลดการติดไฟชนิดต่างๆ

Sample	Decomposition temperature (°C)			Residue (%)
	T1%	T50%	TFinal	
DeBDE	255	460	610	9.70
ZHS combined with ATH	245	525	652	35.38

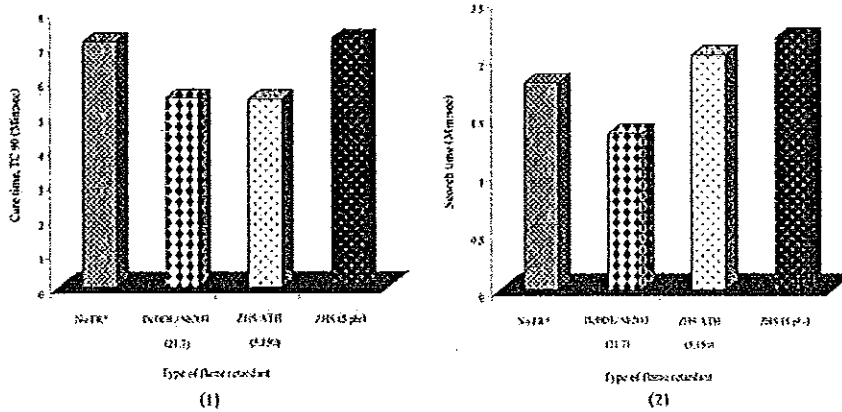


รูปที่ 4 เทอร์โมแกรม (thermogram) และกราฟ DTG ของยางธรรมชาติหน่วงการติดไฟ (1) DeBDE และ Sb₂O₃ ที่อัตราส่วนน้ำหนัก 21:7 (2) ZHS และ ATH ที่อัตราส่วนน้ำหนัก 5:150

จากผลการทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวนอน แนวตั้ง และเทคนิค TGA ที่ให้ผลค่อนข้างสอดคล้องกัน จึงสรุปได้ว่าสามารถที่จะใช้ ZHS 5 phr ร่วมกับ ATH 150 phr เป็นสารลดการติดไฟเทียบเท่าการใช้ DeBDE

2.2 ผลของ ZHS และ ATH ต่อการวัลกานิชของยางธรรมชาติ
เมื่อศึกษาผลของสารลดการติดไฟร่วมที่ปราศจากสารฮาโลเจน

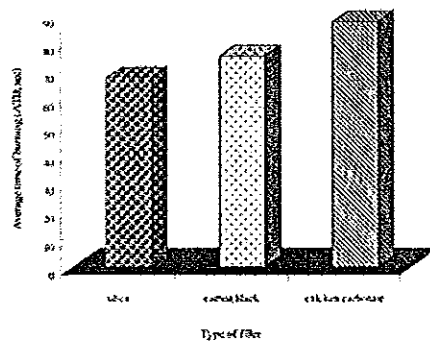
ดังกล่าวข้างต้นต่อการวัลกานิชของยางธรรมชาติ พบว่าไม่มีผลทำให้เวลาในการวัลกานิช (cure time) และเวลาในการสกอด (scorch time) เปลี่ยนแปลงไปมากนักหากเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่ปราศจากสารลดการติดไฟ ดังแสดงในรูปที่ 5 ดังนั้นจึงสามารถใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจนนี้ในยางธรรมชาติได้โดยไม่มีผลกระทบต่อกระบวนการแปรรูปและการเก็บรักษา ยางคอมปานด์



รูปที่ 5 ผลของสารลดการติดไฟต่อลักษณะการวัลกานิชของยางธรรมชาติ
 (1) เวลาในการวัลกานิช (cure time, TC 90)
 (2) เวลาในการสกอด (scorch time)
 หมายเหตุ: * ยางธรรมชาติที่ปราศจากสารลดการติดไฟ

3. ผลของสารตัวเติม (fillers) ต่อยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟ

การศึกษานี้ได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมถึงผลของสารตัวเติม 3 ชนิด ได้แก่ ซิลิกา เขม่าดำ และ CaCO₃ ที่ปริมาณ 45 phr ในยางธรรมชาติที่มี ZHS ร่วมกับ ATH เป็นสารลดการติดไฟที่อัตราส่วนน้ำหนัก 10: 125 พบว่า ซิลิกามีผลในการเพิ่มประสิทธิภาพในการต่อต้านการลุกไหม้ให้แก่ระบบยางธรรมชาติที่ปราศจากฮาโลเจนเป็นอย่างมาก รองลงมาได้แก่ เขม่าดำและ CaCO₃ ตามลำดับ ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 6 เวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติห้วงการติดไฟที่มีซิลิกาเป็นสารตัวเติมมีค่าที่น้อยที่สุดเท่ากับ 68±13.24 วินาที และประสิทธิภาพการหน่วงการติดไฟจัดอยู่ในกลุ่มที่สูงขึ้น เมื่อใช้ซิลิกาเป็นตัวเปรียบเทียบกับ แต่ CaCO₃ กลับให้ผลในทางที่กลับกัน ดังแสดงในตารางที่ 5



รูปที่ 6 ผลของสารตัวเติมชนิดต่างๆ ที่มีเวลาในการเผาไหม้เฉลี่ยของยางธรรมชาติห้วงการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนเมื่อทำการทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวนอน

ตารางที่ 5 ผลของสารตัวเติมชนิดต่างๆ ที่มีต่อความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติห้วงการติดไฟที่ปราศจากสารฮาโลเจนเมื่อทำการทดสอบความสามารถในการติดไฟตามแนวนอน

Fillers	Classification
silica	V-0
carbon black	V-1
calcium carbonate	Out of standard

การศึกษาผลของสารตัวเติมที่สอดคล้องกับผลการรายงาน การศึกษาที่กล่าวถึง CaCO_3 ว่ามีผลในการทำให้พอลิพรอพิลีน (polypropylene) และพอลิเอไมด์ 6 (polyamide-6) ที่มี แอมโมเนียมฟอสเฟต (ammonium polyphosphate, APP) เป็นสารลดการติดไฟ (Almeras และคณะ, 2003) และ ethylene-vinyl acetate ที่มี APP ร่วมกับแมกนีเซียมออกไซด์ เป็นสารลดการติดไฟ (Fu และ Qu, 2004) เกิดการสลายตัวได้เร็วขึ้น นอกจากนี้รายงานการศึกษา (Fu และ Qu, 2004) ยังได้กล่าวถึง ซิลิกาว่ามีผลในการเพิ่มค่าขีดจำกัดดัชนีออกซิเจน (limiting oxygen index, LOI) ลดการปลดปล่อยความร้อน (heat release) และอัตราการสูญเสียน้ำหนักในการเผาไหม้ จึงทำให้สามารถลดปริมาณการใช้แมกนีเซียมออกไซด์ ซึ่งเป็นสารลดการติดไฟ กลุ่มเดียวกับ ATH ใน ethylene-vinyl acetate ลงได้ นอกจากนี้ ยังมีรายงานการศึกษาเพิ่มเติม (Wei และคณะ, 2002) ถึงผลของการใช้ซิลิกา และการใช้ ซิลิกา ร่วมกับ ATH ว่ามีผลทำให้ค่า LOI ของ PP ที่มี APP ร่วมกับ Pentaerythritol (PER) เป็นสารลดการติดไฟเพิ่มขึ้น เนื่องจากสามารถทำให้เกิดชั้น ถ่านที่เสถียรทางความร้อนปริมาณมากขึ้น

ดังนั้นการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมนอกจากจะเพิ่มประสิทธิภาพ ในการต่อต้านการลุกไหม้ให้แก่ระบบยางธรรมชาติในช่วงการติดไฟ ที่ปราศจากฮาโลเจนแล้ว ยังสามารถที่จะลดปริมาณ ATH ที่ใช้ ร่วมกับ ZHS ให้น้อยกว่า 150 phr ได้ เนื่องจากซิลิกาที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้เป็นแกรคท์เตรียมจากวิธีตะกอนซิลิกา (hydrate precipitate silica) ซึ่งทำให้มีน้ำปนอยู่ในอนุภาค เมื่อได้รับความร้อนจึงสามารถสลายตัวปลดปล่อยแก๊สออกจากอนุภาค ได้เช่นเดียวกับ ATH

ข้อสรุป

จากการศึกษาผลของการใช้สารลดการติดไฟที่ปราศจากฮาโลเจน ได้แก่ ZHS เป็นสารลดการติดไฟเดี่ยว และใช้ร่วมกับ ATH ในยางธรรมชาติ โดยทำการศึกษาความสามารถในการติดไฟ ด้วยเทคนิคการทดสอบการเผาไหม้ตามแนวนอน การเผาไหม้ ตามแนวตั้ง และวิเคราะห์หาอุณหภูมิการสลายตัวด้วยความร้อน ผลของสารลดการติดไฟต่อการวัดค่าในชั้นของยางธรรมชาติ และ ผลของสารตัวเติมที่มีต่อความสามารถในการติดไฟของยางธรรมชาติ ในระบบที่ปราศจากฮาโลเจน พบว่า

1. การใช้ ZHS เป็นสารลดการติดไฟเพียงเดี่ยวๆ โดยไม่ใช้ สารลดการติดไฟชนิดอื่นร่วมด้วยไม่เพียงพอที่จะทำให้ยางธรรมชาติ มีประสิทธิภาพในการต่อต้านการลุกไหม้ที่ดี
2. การใช้ ATH เป็นสารลดการติดไฟร่วมกับ ZHS มีผล ทำให้ยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพในการต่อต้านการลุกไหม้เพิ่มขึ้น ตามปริมาณของ ATH ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลมากกว่าการเพิ่มปริมาณ ZHS

3. ปริมาณต่ำสุดโดยน้ำหนักของ ZHS ร่วมกับ ATH เมื่อใช้เป็นสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพ ในการต้านทานการลุกไหม้เทียบเคียงได้กับการใช้ DeBDE เป็น สารลดการติดไฟ กวารถูที่ 5 phr และ 150 phr ตามลำดับ ซึ่งจะทำให้ยางธรรมชาติมีเวลาและขอบเขตในการเผาไหม้เฉลี่ย เท่ากับ 78 ± 9.86 วินาที และ 15.65 ± 1.27 มิลลิเมตร ประสิทธิภาพ การทนช่วงการติดไฟจัดอยู่ในกลุ่ม V-0 และเกิดการสลายตัวข้าง โดยอยู่ในช่วงอุณหภูมิ $328-570$ °C

4. สารลดการติดไฟร่วม ZHS และ ATH สามารถใช้เป็น สารลดการติดไฟในยางธรรมชาติได้โดยไม่มีผลกระทบต่อ การวัดค่าในชั้นของยางธรรมชาติ

5. ซิลิกาเป็นสารตัวเติมที่มีผลในการเพิ่มประสิทธิภาพในการ ต้านทานการลุกไหม้ให้แก่ยางธรรมชาติในช่วงการติดไฟในระบบ ที่ปราศจากฮาโลเจนได้มากกว่าเมมดำและแคลเซียมคาร์บอเนต

เอกสารอ้างอิง

- [1] Aji P, Mathew, S., Packirisamy and Sabu, Thomas. 2000. Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability.* 72, 423-439.
- [2] Almeras, X., Bras, M. Le, Hornsby, P., Bourbigot, S. and Marosi, Gy. 2003. Effect of fillers on the fire retardancy of intumescent polypropylene compounds. *Polymer Degradation and Stability.* 82, 325-331.
- [3] Cross, M.S., Cusack P.A. and Hornsby P.R. 2002. Effects of tin additives on the flammability and smoke emission characteristics of halogen-free ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability.* 79, 309-318.
- [4] Cusack P.A., Heer M.S. and Monk A.W. 1997. Zinc hydroxystannate as alternative synergist to antimony trioxide in polyester resins containing halogenated flame retardants. *Polymer Degradation and Stability.* 58, 229-237.
- [5] Fu, Mouzheng and Qu, Baojun. 2004. Synergistic flame retardant mechanism of fumed silica in ethylenevinyl acetate/magnesium hydroxide blends. *Polymer Degradation and Stability.* 85, 633-639.
- [6] Katz Harry S. and milewski John V. 1978. *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, N.Y., pp. 237-239.

- [7] Murphy, John. 2003. Additives for Plastics Handbook, Elsevier Advanced Technology, UK, pp 125.
- [8] Petson, A., Roengsunran, S. Ariyaphattanakul, A. and Sangvanich, P. 2003. An oxygen index evaluation of flammability for zinc hydroxystannate and zinc stannate as synergistic flame retardants for acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer. *Polymer Degradation and Stability*. 80, 17-22.
- [9] Wei, ping, Hao, Jianwei, Du, Jianxin, Han, Zhidong and Wang, Jianqi. 2002. An Investigation on Synergism of an Intumescent Flame retardant Based on Silica and Alumina. *Journal of Fire Science*. 21, 17-28.
- [10] Xu , Jianzhong, Zhang, Chunyan, Qu, Hongqiang and Tian, chunning. 2005. Zinc Hydroxystannate and Zinc Stannate as Flame-Retardant Agents for Flexible Poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*. 98, 1469-1475.



บันทึกข้อความ

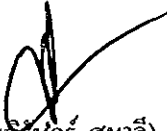
ส่วนราชการ กองบรรณาธิการวารสารสงขลานครินทร์ ฉบับวทท. โทร. 6959
ที่ มอ 165/ ๑๐1 วันที่ 6 มิถุนายน 2551
เรื่อง ตอบรับต้นฉบับเพื่อพิจารณาตีพิมพ์ในวารสารสงขลานครินทร์ ฉบับวทท.

เรียน นางสาวสมใจ ไชยเพชร

ตามที่ท่านส่งต้นฉบับบทความ เรื่อง **Improvements in or relating to flame retardant natural rubber** มาลงตีพิมพ์ในวารสารสงขลานครินทร์ ฉบับวทท. นั้น กองบรรณาธิการฯ ได้รับแล้ว ขณะนี้กำลังอยู่ในระหว่างการดำเนินการตรวจสอบต้นฉบับตามกระบวนการของกองบรรณาธิการฯ เพื่อให้ท่านสามารถสอบถามสถานภาพบทความของท่านได้ว่าในขณะนี้ต้นฉบับของท่านอยู่ในระหว่างการดำเนินการขั้นตอนใด

กองบรรณาธิการฯ จึงได้กำหนด code ต้นฉบับของท่านคือ ID 1062 ท่านสามารถสอบถามสถานภาพของต้นฉบับดังกล่าวได้ที่ กองบรรณาธิการวารสารสงขลานครินทร์ โทร. 0-7428-6959 ภายใน 6959 หรือ e-mail: rdo-sjst@group.psu.ac.th

กองบรรณาธิการฯ จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบ และขอขอบพระคุณที่ท่านได้ให้การไว้วางใจกองบรรณาธิการวารสารสงขลานครินทร์ ฉบับวทท. ตีพิมพ์ผลงานของท่านในครั้งนี้ เมื่อกองบรรณาธิการฯ ได้รับผลการตรวจสอบและการวินิจฉัยของผู้ทรงคุณวุฒิแล้ว กองบรรณาธิการฯ จะได้แจ้งไปยังท่านโดยด่วนต่อไป


(นายนิรันดร์ สุมาลี)
บรรณาธิการจัดการ

โทรสาร 0-7421-2839
e-mail: rdo-sjst@group.psu.ac.th

p-niran\reader\code.doc

Improvements in or relating to flame retardant natural rubber

Orasa Patarapaiboolchai¹, Somjai Chaiyaphate²

^{1,2}Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hatyai Songkhla, Thailand, 90112.

E-mail: orasa.p@psu.ac.th

Abstract

The present invention provides a process for treating natural rubber to increase the ability of flame retardant. The process comprises a mixture of a natural rubber with, (a) halogenated-free flame retardant agent (zinc hydroxystannate; STORFLAM ZHS) and (b) halogenated flame retardant agent (decabromodiphenyl; Great Lake DE-83R and chlorinated paraffins; Plastoil 152) and another material like antimony trioxide also aluminium hydroxide in appropriate amount, with ratio 3:1 of halogenated flame retardant agent: antimony trioxide. In the resulting product with halogen flame retardant shows higher efficiency flame retardant property than halogen free flame retardant, i.e. brominated flame retardant provide higher efficiency than chlorinated and ZHS, respectively. The minimum requirement ratio for being flame retardant of antimony trioxide: brominated or chlorinated agent is 7:21 or 10:30 phr while aluminium hydroxide: ZHS is 10: 125 phr. It was found that burning rate is zero for brominated and chlorinated agent the ratios used but not for zinc hydroxy stannate system. Average time of burning (ATB) is 135, 118 and 75 second for brominated, chlorinated and ZHS flame retardant, respectively. Average extent of burning (AEB) is 24, 19 and 16 millimeter, respectively. An advantage of this invention is that chemicals (antimony trioxide and either brominated or chlorinated agent) added to natural rubber has effect of being flame resistance natural rubber like synthetic rubber; chloroprene.

1. Introduction

Flame retardants are defined as chemical compound that modify pyrolysis reactions of polymers or oxidation reactions implied in the combustion by slowing down or by inhibiting them. They can act in both physical and chemical ways. Many types of them are used in consumer products. They are mainly chlorides, bromides, antimony, aluminium, phosphorous and boron-containing compound, etc.[1]. The proposed mechanism is based on charred layer acting as physical barrier, which slows down heat and mass transfer between the gas and the condensed phases [2].

Natural rubber is widely used in versatile applications such as housing materials, transport and electrical engineering. This rubber is easily inflammable due to their chemical constitution. To reduce its flammability, it could be achieved by several approaches such as firstly, blend flame retardant monomer or polymer [3] which contains element that can impart the degree of flame retardation. Secondly, involve the treatment of the elastomer with specific reagent on the chain such as phosphorous. [4-6]. Thirdly, added conventional flame retardant additives to rubber compound but these additives

used generally suffer from their migration and leaching from the bulk of material into the rubbers lead to poor physical and mechanical properties due to the incompatibility of these additives with the macromolecules. This will decrease the durability and affects the performance characteristic of product. Therefore, it is very important to take into consideration when formulating a flame retardant rubber is to compromise between the original physical and mechanical properties of the rubber and modified combustion character [7-8]. Halogen containing flame retardants and their synergistic systems containing antimony oxide are the most effective and show a good ratio of property to price in flame retardant polymer. However, the uses of these additives have been limited because of the consideration of environmental and life safety. To solve this problem many researchers have been studied. However, most of discovered need a combination of halogen and/or synergistic agent due to halogen free flame retardant alone can only reduce the combination rate. There is no successful for using halogen free flame retardant in natural rubber had been reported. Ramesan [3] reported that the blends of NR and dichlorocarbene modified styrene butadiene rubber (DCSBR with 25% chlorine) are considered to be safe for outdoor applications. Therefore, attempts to decrease the tendency of natural rubber to burn for this study is to compare the ability of using halogen and non-halogen flame retardant additives and the minimum amount requirement for optimization of the formulation for flame retardant.

2. Experimental

2.1. Materials

Natural rubber (RSS-3) and other compounding ingredients such as zinc oxide, stearic acid, sulphur, N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulphenamide (CBS), 2-mercaptobenzimidazole (vulcanox MB), carbon black (HAF330), aluminium hydroxide (ATH), antimony trioxide, decabromodiphenyl oxide (Great Lake DE-83R), chlorinated paraffins (Plastoil 152) and zinc hydroxystannate (STORFLAM ZHS) were of reagent grade purchased from local rubber chemical suppliers.

2.2. Compounding

The preparation of rubber compound was done by mixing rubber (RSS-3) with adding sequentially of 4 phr. ZnO, 1 phr vulcanox MB, 2 phr stearic acid, 1 phr, 0.85 phr CBS, flame retardants are loaded in proportion as described in table 1 ,

and 2.5 phr. sulfur on a laboratory size (160x380 mm) two-roll mill model Y-160-M2-8 with friction ratio 1:1.22 in according to the method described by ASTM D3184-80, then stored for 16 hr. before testing. The respective cure times at 150 °C as measured by t_{90} were then determined using a Monsanto Rheometer, model MDR 20000 follow ASTM D5289. The various rubber compounds were compression moulded at 150 °C according to their respective t_{90} in the sheet. The dumb-bell and crescent test pieces are prepared for physical testing (300% modulus, tensile strength and elongation at break) and tear resistance tested following ASTM D412-68 and ASTM 624-54. The vulcanizates were also cut in bar shape with dimension of 125x12.5x3 mm and tested with burning test, both horizontal burning test (HB-Test) and vertical burning test (V-Test), depended on the UL-94 standard. All thermogravimetry analysis (TGA) tests were carried out by Mettler Toledo Star System model SDAA 851 at scan heating rate of 20 °C min⁻¹ under oxygen atmosphere. The weight of the samples was kept within 10-12 mg and run at the range of temperature from ambient from 40 to 850 °C.

2.3. Flammability test

Horizontal test method for rate of burning and extent and time of burning of self-supporting rubbers in a horizontal position was constructed according to ASTM D635-81 (UL-94). Average burning rate is reported as the average of the burning rates of all specimens which have burned to the mark in cm/min. Average time of burning (ATB) and average extent of burning (AEB) were calculated according to Equations (1), (2) and (3), respectively.

$$ATB = \sum (t-30s) / \text{number of specimens} \quad (1)$$

$$AEB (\text{mm}) = \sum (100 \text{ mm-unburned length}) / \text{number of specimens} \quad (2)$$

$$\text{Burning rate} = \frac{450}{(t-t_1)} \quad (\text{cm/min}) \quad (3)$$

Vertical burning rates of all samples were measured. UL-94 test results are classified by burning ratings V-0, V-1 or V-2. V-0 rating presents the best flame retardant of polymeric materials.

In this research the amount and types of flame retardants on flammability property were studied as follows

2.3.1. Effect of Brominated flame retardant loading

2.3.2. Minimum amount requirement of brominated :antimony oxide at 3:1

2.3.3. Effect of Chlorinated flame retardant loading

2.3.4. Effect of zinc hydroxystannate (Storflam ZHS) loading

2.3.5. Comparison of halogen and halogen free flame retardant efficiency

3. Discussion

Table 1: Halogen flame retardant formulation with HB-test

Ingredients	1	2	3	4	5
RSS-3	100	100	100	100	100
ZnO	4	4	4	4	4
Vulcanox MB	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
carbon black	45	45	45	45	45
stearic acid	2	2	2	2	2
aluminium hydroxide	-	-	22	-	22
antimony trioxide	15	15	15	15	15
Decabromodiphenyl oxide	15	30	30	45	45
CBS	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Flammability test					
average time of burning, (ATB, sec.)	397±8 7	312±72	208±49	265±91	124±3 6
average extent of burning, (AEB, mm.)	24±6	17±4	16±3	15±4	15±3
burning rate, cm/min	-	-	-	-	-
ignition of the fire	-	-	-	-	-

- inflamed

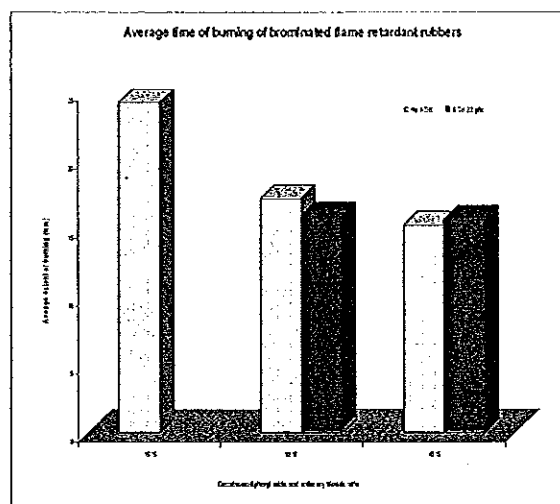


Figure 1: Average time of burning of brominated flame retardant

According to Table 1 and Figure 1, antimony is fixed at 15 phr and decabrodiphenyl oxide is varied to form weight ratio of brominated to antimony oxide be 1:1, 2:1 and 3:1. Effect of aluminium hydroxide (ATH) on burning test is also studied. The experimental results in Table 1 demonstrated that value of average time of burning (ATB) and average extent of burning (AEB) decreased with increasing the weight ratio of brominated to antimony oxide. ATH can also reduce ATB and AEB value. HB-test value of brominated flame retardant system reach the best value at weight ratio of 3:1 with ATH added. This system shows no ignition of fire.

Table 2: Brominated : antimony oxide at various weight ratios of 3:1 formulation with HB-test

Ingredients	6	7	8	9	10
RSS-3	100	100	100	100	100
ZnO	4	4	4	4	4
Vulcanox MB	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
carbon black	45	45	45	45	45
stearic acid	2	2	2	2	2
aluminium hydroxide	22	22	22	22	22
antimony trioxide	15	12	10	7	5
Decabromodiphenyl oxide	45	36	30	21	15
CBS	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Flammability test					
average time of burning, (ATB, sec.)	124±36	124±23	121±24	135±6	128±19
average extent of burning, (AEB, mm.)	15±3	15±4	19±2	24±2	28±3
burning rate, cm/min	-	-	-	-	slightly
ignition of the fire	-	-	-	-	+

++ flamed and burned all sample

+ flamed after glowing combustion for a few seconds

- inflamed

The minimum requirements weight ratio of brominated to antimony oxide for 3:1 on burning test are shown in Table 2. It was shown that when weight ratio of brominated to antimony oxide for 3:1 with ATH 22 phr in the system, it needs at least 21 phr of brominated and 7 phr of antimony oxide to be effective flame retardancy in NR. ATB value at each weight ratio of brominated to antimony oxide show

insignificantly among them. In addition, AEB value increased with decreasing the amount of brominated to antimony oxide weight ratio. Every weight ratio of 3:1 system shows no ignition of fire except at 15 phr of brominated and 5 phr of antimony oxide.

Table 3: Chlorinated flame retardant formulation with HB-test

Ingredients	11*	12	13	14
RSS-3	100	100	100	100
ZnO	4	4	4	4
Vulcanox MB	1.4	1.4	1.4	1.4
carbon black	45	45	45	45
stearic acid	2	2	2	2
aluminium hydroxide	22	-	22	22
antimony trioxide	4.8	4.8	7	10
chlorinated paraffin	28	28	21	30
CBS	0.85	0.85	0.85	0.85
sulfur	1.5		1.5	1.5
average time of burning, (ATB, sec.)	-		147±18	118±14
average extent of burning (AEB, mm.)	-	-	18±2	19±2
burning rate, cm/min	10±3	11±2	slightly	-
ignition of the fire	++	++	+	-

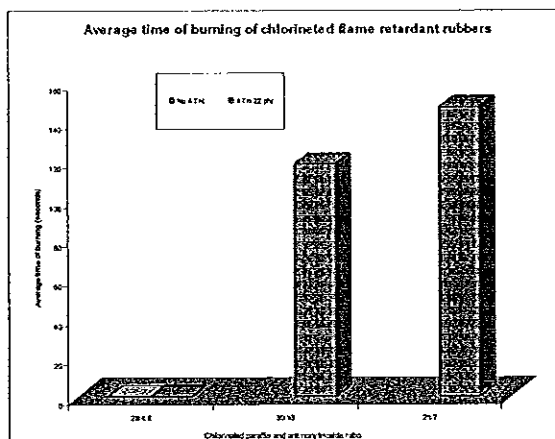


Figure 2: Average time of burning of chlorinated flame retardant

According to Table 3 and Figure 2, weight ratio of Chlorinated to antimony is varied form 6:1 with and without ATH and at weight ratio 3:1 with same amount as weight ratio

of brominated formulations (21:7 and 30:10 phr) are studied on burning test. It was found that, the 6:1 weight ratio of Chlorinated to antimony show lower efficiency than 3:1. In addition, there is a limited amount of antimony oxide used in the system 3:1 weight ratio. It needs antimony oxide at least 10 phr for best efficiency. Even though using higher weight ratio of Chlorinated to antimony and higher amount of chlorinate flame retardant, this system shows no ignition of fire since the amount of antimony oxide may not enough to play role for being flame retardant. When compared to brominated system, chlorinated system seems to have lower efficiency than brominated at same amount weight ratio. In this case it needs at least 30 phr of chlorinated and 10 phr of antimony oxide to show the most effective flame retardancy in NR.

Table 4: Halogen free flame retardant formulation with HB-test

Ingredients	15	16	17	18	19
RSS-3	100	100	100	100	100
ZnO	4	4	4	4	4
Vulcanox MB	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
carbon black	45	45	45	45	45
stearic acid	2	2	2	2	2
aluminium hydroxide	-	100	125	125	150
Zinc hydroxy stannate	7.5	7.5	7.5	10	10
CBS	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Flammability test					
average time of burning, (ATB, sec.)	-	121±29	75±7	75±13	41±6
average extent of burning, (AEB, mm.)	-	18±4	14±2	16±1	14±2
burning rate, cm/min	16±1	-	-	-	-
ignition of the fire	++	+	+	+	+

++ flamed and burned all sample

+ flamed after glowing combustion for a few seconds

- inflamed

Zinc hydroxystannate (ZHS) was studied as a halogen free flame retardant. The efficiency results of this flame retardant are shown in Table 4. It was found that using ZHS by itself cannot extinguish the flame on HB-test. Aluminium hydroxide (ATH) can reduce ATB and

AEB values, however using ZHS with ATH cannot absolutely stop the flame on HB-test. It still has a little light at the end of specimen but will not further extend on the specimen. Moreover, every weight ratio of ZHS to ATH still show ignition of fire on the specimens as shown in Figure 3(bottom low). However, when ATH is increase to 150 phr with ZHS 7.5 phr, this system could reach V-0 rating as observed on Table 5. Therefore, at weight ratio of ZHS to ATH is increased to 10:150 phr, HB-test value of ZHS system reach the best value.

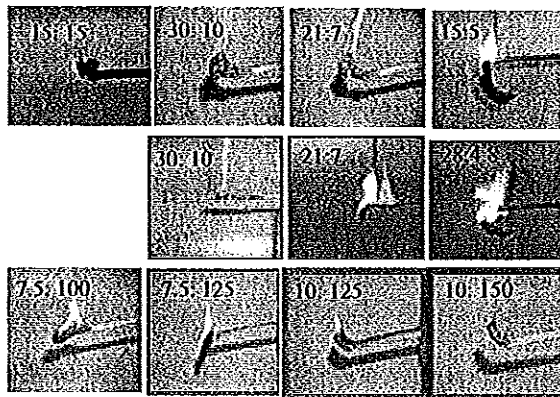


Figure 3: HB-test of various flame retardant formulations
Upper row present various brominated
Middle row present various chlorinated
Bottom row present various ZHS

Table 5: Burning test results from V-test

Flame retardants system	Classification
NR without FR	burned
Br:Sb ₂ O ₃ =21:7+ATH 22 phr	V-0
Br: Sb ₂ O ₃ =15:5+ATH 22 phr	Out of standard
Cl:Sb ₂ O ₃ =36:12+ATH 22 phr	Out of standard
Cl:Sb ₂ O ₃ =30:10+ATH 22 phr	Out of standard
Cl:Sb ₂ O ₃ =21:7+ ATH 22 phr	burned
ZHS:ATH=5:150	V-0
ZHS:ATH=7.5:100	burned
ZHS:ATH=7.5:125	burned
ZHS:ATH=7.5:150	V-0
ZHS:ATH=10:100	burned
ZHS:ATH=10:125	V-1
ZHS:ATH=10:150	V-0
ZHS:ATH=12.5:150	V-0
ZHS:ATH=15:150	V-0

HB-test results of various flame retardant formulations as shown in Figure 3. This figure showed that halogen system is better than halogen free system. Brominated system is the most effective flame retardancy in NR and followed with chlorinated and ZHS, respectively. To show the most effective flame retardancy in NR for each systems, it needs at least 21 phr of brominated with 7 phr of ATH or 30 phr of chlorinated with 10 phr of ATH or ZHS to ATH is 10:150 phr.

The experimental results of vertical burning rate were shown Table 5. It was observed that all of chlorinated system is expressed with out of standard value which contrast to HB-test at weight ratio of chlorinated to antimony oxide is 30:10 with ATH 22 phr. When ATH is loaded lower than 150 phr, even ZHS is increased to 10 phr, the vertical burning rates were out of standard. However, it reach V-1 rating when weight ratio of ZHS to ATH is 10:25 phr, In addition, it could reach V-0 rating when ATH is increased to 150 phr at any amount of ZHS is between 7.5 to 15 phr and with the weight ratio of brominated to antimony oxide is 21:7 phr.

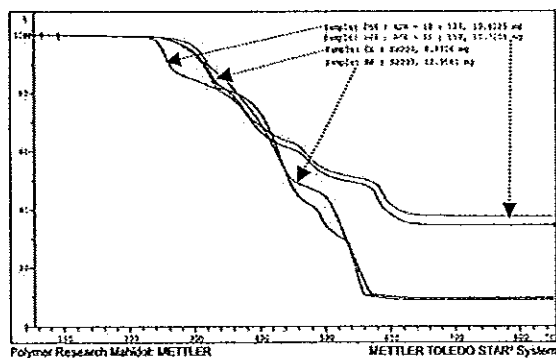


Figure 4: TGA curves of various flame retardant formulations

The thermal degradation behaviour of NR/ various flame retardant blends at heating rate of $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ is shown in Figure 4. As TGA plots, the initial degradation steps correspond to the compounding ingredients, such as zinc oxide, stearic acid, antioxidant and accelerator, etc. The degradation of NR starts at an earlier temperature of 296°C [3] but with this blends, NR starts to degrade at temperature of 378°C for ZHS flame retardant blends, 431°C for chlorinated flame retardant blends and 422°C for brominated flame retardant blends. In addition, with weight ratio of brominated to antimony oxide at 21: 7 phr, the further degradation steps at temperature of 314°C , 422°C and 523°C correspond to water from ATH [9-10], natural rubber and brominated flame retardant, respectively. Moreover, with weight ratio of chlorinated to antimony oxide at 30: 10 phr, the further degradation steps at temperature of 254°C , 319°C , 431°C and 490°C correspond to hydrogen chloride gas from the reaction of the system[10], water from ATH [9-10], natural rubber and chlorinated flame retardant, respectively. When weight ratio of ZHS to ATH at 15: 150 phr, the further degradation steps at temperature of 325°C , 378°C and 475°C correspond to water from ATH [9-10], natural rubber and ZHS flame retardant, respectively. Finally, the lower amount weight ratio of ZHS to ATH at 10: 125 phr, show slightly lower thermal degradation temperature. The observed higher thermal stability and slow degradation of brominated flame retardant blends is due to the presence of higher bromine atom which is attached to the main chain. Therefore, brominated flame retardant blends show higher thermal degradation temperature (at 523°C) than chlorinated flame retardant blends (at 490°C) and finally ZHS flame retardant blends (at 475°C) which can be approved with HB-test and V-test values.

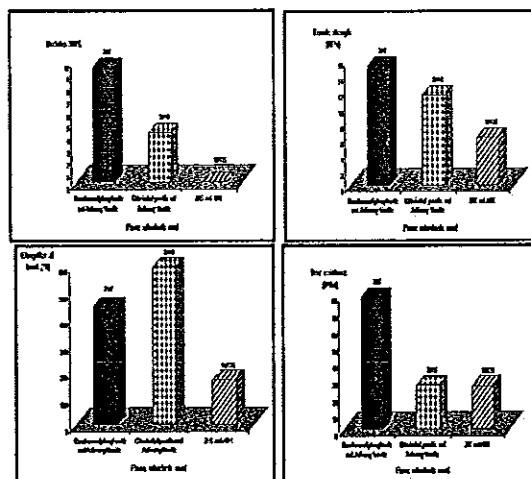


Figure 5: Mechanical properties of various free retardants used

Effect of flame retardant systems on mechanical properties is studied and the results are shown in Figure 5. Brominated system which weight ratio of brominated to antimony oxide is 21:7 phr showed the best value in 300% modulus, tensile strength, elongation at break and tear resistance while ZHS system expressed the lowest value in every mechanical properties especially with 300% modulus and the medium mechanical properties are obtained from the chlorinated system.

4. Conclusions

Brominated system which weight ratio of brominated flame retardant (decabromodiphenyl) to antimony oxide is 21:7 phr shows the most effective flame retardancy in NR and the best mechanical properties.

Chlorinated system which weight ratio of chlorinated flame retardant (Plastoil 152) to antimony oxide is 30:10 phr is the minimum requirement for being effective flame retardancy in NR.

With ZHS system, it need ATH at least 150 phr with any amount of ZHS from 7.5 phr. However, at weight ratio of ZHS to ATH is increased to 10:150 phr, HB-test value of ZHS system reach the best value.

It could reach V-0 rating when ATH is increased to 150 phr at any amount of ZHS is between 7.5 to 15 phr and with the weight ratio of brominated flame retardant to antimony oxide is 21:7 phr.

5. Acknowledgements

The authors would like to thank the organizing committee for kindly providing the opportunity to present this work. This research has been financially supported by Thailand Research Fund (TRF-Master research grant) and Faculty of Graduate School : Prince of Songkla University.

6. References

- [1] Seymour R.B., Additives for plastics, Academic Press., New York, 1978.

- [2] Bourbigot, S. Le Bras, M., Delobel, R., Decressain R. Amourex, J.P., Synergistic effect of zeolite in an intumescent process study of the carbonaceous structure using solid-state NMR. *Faraday Transaction*, 92(1):149-58, 1996
- [3] Ramesan, M.T., Thermogravimetric analysis, flammability and oil resistance properties in natural rubber and dichlorocarbene modified styrene butadiene rubber blends, *reactive & Functional Polymers* 59: 267-274, 2004.
- [4] Derouet, D., Radhakrishnan, N., Brosse, J.C. and Boccaccio, G., Phosphorous modification of epoxidized liquid natural rubber to improve flame retardance of vulcanized rubbers, *J. Appl. Polym. Sci*, 52:9 (1309-1316), 1994.
- [5] Brosse, J.C., Campistron, I., Derouet, D. Hamdaoui, A. El., Houdayer, S., Reyx, D. and Ritoit-Gillier, S., Chemical modifications of polydiene elastomers: A survey and some recent results, *J. Appl. Polym. Sci*, 78:8 (1461-1477), 2000.
- [6] Zhu, S. and Shi, W., Thermal degradation of a new flame retardant phosphate methacrylate polymer, *Polymer Degradation and Stability*, 80:217-222, 2003.
- [7] Fabris, H. J. and Sommer, J., *Rubber Chem. Technol.* 56: 524, 1983.
- [8] Lyon, J., *The chemistry and uses of fire retardant*, Wiley Interscience, New York, 1970.
- [9] Murphy, J., *Additives for plastics handbook*, 2nd Ed., Chapter 10, Elsevier Advanced Technology, UK P115-139, 2001.
- [10] Katz, S. H. and Milewski, V. Jo. Editor, *Handbook of fillers and reinforcements for plastics*, section V: Fire Retardants, Publisher Van Nostrand Reinhold Company, N.Y. 1978

EFFECT OF ZINC HYDROXYSTANNATE-ALUMINATRIHYDRATE ON THE FLAMMABILITY OF HALOGEN-FREE NATURAL RUBBER

Somjai Chaiyaphate¹ and Orasa Patarapaiboolchai^{2*}

¹Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hatyai, Songkhla, Thailand, 90112-s4822076@psu.ac.th; ²Natural Rubber Products Technology Transfer Centre, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hatyai, Songkhla, Thailand, 90112-orasa.p@psu.ac.th



1st International Seminar on Elastomers

Abstract

Effect of halogen-free flame retardant system, zinc hydroxystannate (ZHS) - alumina trihydrate (ATH) in natural rubber was studied. It was found that ZHS 5 phr combined with ATH 150 lead to increase natural rubber ignition resistances which express flammability behavior almost equal to brominated flame retardant consumed. At this content, the average time and average extent of burning was 78±9.86 second and 15.65±1.27 mm, respectively. The rubber decomposition temperature was 328-570 °C and classified into V-0. In addition, rubber vulcanization characteristic was not affected by this flame retardant system. Furthermore, fillers were found to affect rubber ignition resistance.

Introduction

Halogen compound is commonly used as flame retardant (FR) in polymer, classified to inherent flame retardancy additive. Zinc hydroxystannate (ZHS) found application as alternative in halogen-free flame retardant system, useful partial replacements for conventional hydrated fillers. However, the reports about effects of ZHS as FR in natural rubber (NR) have not completed. This article investigated the effect of ZHS combined with alumina trihydrate (ATH) to increase NR ignition resistance. Then, the effect of this halogen-free system on rubber vulcanization characteristic and the effect of fillers on NR flammability were studied.

Experimental

Material
 NR (Ribb smoke sheet No. 3)
 antimony trioxide (Sb₂O₃)
 CaCO₃
 ZHS (Storflam ZHS)
 carbon black (N-330)
 decabromodiphenyl ether (DeBDE; Great Lake DE83-R)
 ATH (ATH C-301)
 silica (Ultrasil VN3)

Table 1 NR compound formulations

Composition	Content (phr)
RSS No. 3	100
Zinc oxide filler	4.0
Stearic acid	2.0
Flame retardant	Vary
CBS	0.85
Vulcanox MB	1.4
Sulphur	1.5

Flammability test

Horizontal burning test (HB-test; ASTM D635-81)
 Vertical burning test (VB-test; UL-94V standard)
 Thermogravimetric analysis (TGA; A METTLER TOLEDO series SDTA 851)

Results



Fig. 1 Burning characteristic of NR containing FR after apply the flame to the specimens for 30s: (1) ZHS:ATH=5:0 (2) ZHS:ATH=5:50 (3) ZHS:ATH=5:100 (4) ZHS:ATH=5:150 (5) DeBDE:Sb₂O₃=1:7

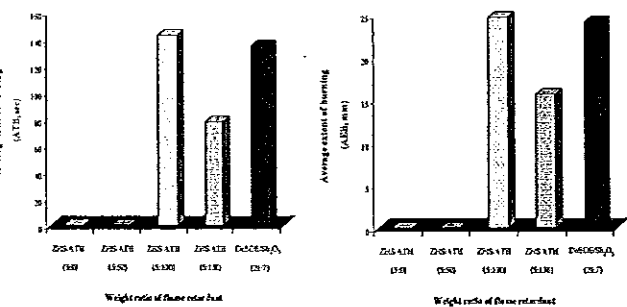


Fig. 2 HB-test results of NR containing halogen-free FR compared with DeBDE:

(1) Average time of burning (ATB; sec) (2) Average extent of burning (AEB; mm)

Table 2 VB-test results of NR containing halogen-free FR compared with DeBDE

Weight ratio of ZHS and ATH	Classification
5:150	V-0
7.5:100	Burned
7.5:125	Burned
7.5:150	V-0
10:100	Burned
10:125	V-1
10:150	V-0
125:125	V-1
12.5:150	V-0
15:100	Burned
15:125	V-1
15:150	V-0
DeBDE (combined with Sb ₂ O ₃)	V-0

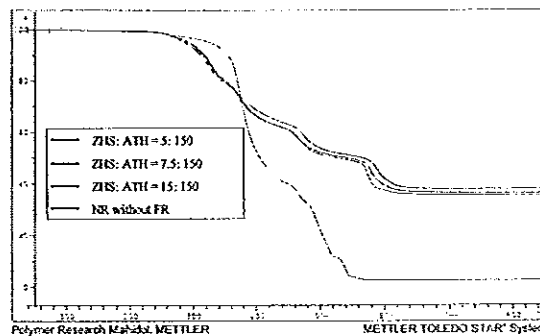


Fig. 3 The TGA curves of vulcanized NR containing halogen-free FR (ZHS combined with ATH) and NR that without FR

Table 3 VB-test results of fillers were filled in NR containing ZHS combined with ATH (10: 125) as FR

Filler	Classification
Silica	V-0
Carbon black	V-1
Calcium carbonate	Out of classification

Conclusions

Using of ZHS 5 phr combined with ATH 150 phr as FR lead to increase NR ignition resistance which expresses flammability behavior almost equal to DeBDE consumed. At this content, ATB and AEB was 78±9.86 second and 15.65± 1.27mm, respectively. The halogen-free NR decomposition was less occurred than DeBDE in the range of 328-570 °C and classified into V-0. In addition, rubber vulcanization characteristic was not affected by this FR system. Furthermore, fillers were found to affect rubber ignition resistance which silica increased ignition resistance more than carbon black and CaCO₃, respectively.

Acknowledgement

- Thailand Research Fund and the Graduate School of Prince of Songkla university
- Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University

Effect of Halogen-Free Flame Retardant in Rubber

Somjai Chaiyaphate and Orasa Patarapaiboolchai

Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hatyai, Songkhla 90110, Thailand

Introduction and Objective

Halogen compound is commonly used as flame retardant (FR) to improve polymer ignition resistance because its efficacy flame retardants, unfortunately it was classified to inherent toxicity additive. Halogen-free flame retardants such as zinc hydroxystannate (ZHS), zinc borate (ZB), ammonium polyphosphate (APP) and alumina trihydrate (ATH) were found as alternative flame retardants application. In generally, they have been mostly applied in plastics, however with rubbers which are combustible materials were not enough achieved. Therefore, these flame retardant additives were challenged to investigate the effect on rubbers flammability, especially with combustible materials like as natural rubber (NR) and styrene butadiene rubber (SBR).

Methods

Rubbers (NR and SBR) were mixed with filler, activators, antioxidant, curing system additives and flame retardants by two-roll mill according to ASTM D3184-80. ZHS, ZB and APP were halogen-free flame retardant additives used to investigate the flammability effective on rubbers. ATH was used as conventional hydrated filler combined with each flame retardant at various weight ratios.

Decabromodiphenyl ether, DeBDE (used together with Sb_2O_3) and chloroprene rubber (CR) were used as a benchmark for flame resistance and self extinguished rubber for halogen-free flame retardant NR. Then, horizontal burning test (HB-test, ASTM D635-81), vertical burning test (VB-test, UL-94V standard), thermogravimetric analysis (TGA) and limiting oxygen index (LOI, ASTM D2863) were flammability tests used in this research.

Results

HB-test results (Fig. 1) shown that the ignition resistance of NR was improved by using only ATH at 140 phr as flame retardant which affected NR become to self extinguished rubber as CR and classify into V-0 rating in VB-test. Nevertheless 140 phr of ATH content affect NR mechanical properties to deteriorate, using each of halogen-free flame retardant such as ZHS, ZB and APP combined with ATH can be decreased ATH content to lower than 140 phr. The combination of either ZHS 5 phr, ZB 5 phr or APP 12.5 phr with ATH was capable to decrease ATH content to remain 130 phr, 130 phr and 125 phr, respectively. At these lower contents the ignition resistance behavior of rubber remained like as using of only ATH 140 phr as flame retardant so did in SBR.

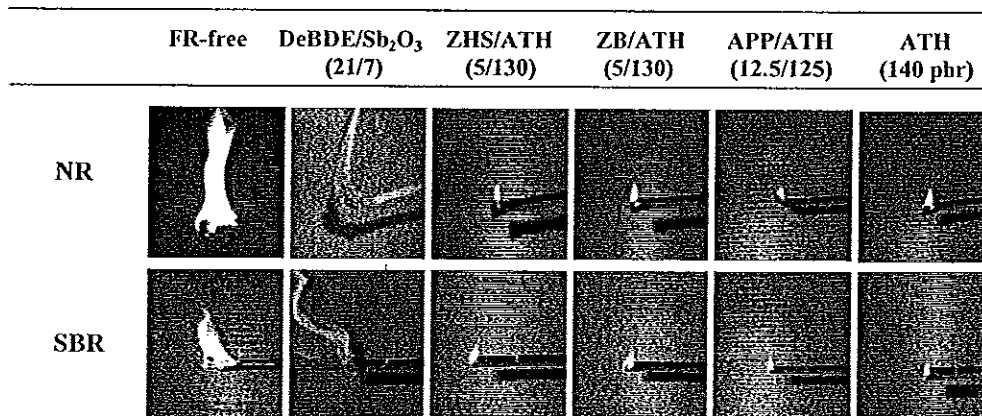


Fig.1 HB-test results of various halogen-free flame retardants rubbers; upper:NR and lower:SBR

Although halogen-free flame retardants could not affect rubbers to become immediately self extinguishing as DeBDE, the burned length was rarely extended and afterglow was obviously decreased after removed the flame from the specimen. Moreover, the average time of burning (ATB; seconds) and average extent of burning (AEB, mm) of rubber compounds which used halogen-free as flame retardant were less than DeBDE. However their flammability effective of these halogen-free flame retardant is not so good as halogen flame retardant, they were non-toxic additive and could be decrease smoke formation from the combustion which was the advantages above halogen flame retardant.

In order to confirm the HB and VB-test results, TGA was used to investigate the decomposition temperature of rubbers. As shown in table 1 the decomposition temperature of NR was shifted into the higher range and the combustion of halogen-free NR was occurred slower than FR-free NR and NR containing DeBDE. In addition, LOI values of NR were increased more than oxygen content in atmosphere which LOI value equal to 21. The increasing LOI value affected rubber to difficult ignited in atmosphere. When compare LOI value of halogen-free NR with halogenated NR, they were not significant difference. The corresponding of HB-test, VB-test, TGA analysis and LOI value can be concluded that all of these halogen-free systems can be successful in replacement for halogen flame retardants.

Table 1 Decomposition temperature and LOI value of flame retardant rubbers

Flame retardant system	Decomposition temperature (°C)	LOI value
FR-free NR	347-534	17.7
DeBDE synergized with Sb ₂ O ₃	314-550	24.8
ZHS combined with ATH (5: 130)	323-568	25.9
ZB combined with ATH (5: 130)	331-563	25.6
APP combined with ATH (12.5: 125)	325-597	26.2
ATH 140 phr	329-560	26.8
FR-free CR	318-627	31.1

Conclusion

The ignition resistance of NR and SBR was improved by using halogen-free flame retardant systems including of (1) ZHS combined with ATH at weight ratio 5:130 (2) ZB combined with ATH at weight ratio 5:130 and (3) APP combined with ATH at weight ratio 12.5:125. At these weight ratios of mixed flame retardant can be capable to remain rubber flammability behavior similar to self extinguished rubber as CR and NR containing halogen flame retardant. The corresponding of flammability test results can be summarized that the flammability effective on rubber of halogen-free flame retardants were not significant difference from halogen flame retardant. Therefore, they can be used for replacement of halogen flame retardant in combustible materials like as NR and SBR.

Keywords: flame retardant, natural rubber, halogen-free, LOI and ignition resistance

Selected references:

1. Castrovinci, A., Camino, G., Drevelle, C., Duquesne, S., Magniez, C. and Vouters, M. 2005. Ammonium Polyphosphate-Alumina Trihydroxide Antagonism in Fire Retarded Butadiene-Styrene Block Copolymer. *Euro Polm J.* 41, 2023-2033.
2. Ning, Yong and Guo, Shaoyun. 2000. Flame-Retardant and Smoke-Suppressant Properties of Zinc Borate and Aluminum Trihydrate-Filled Rigid PVC. *J. Appl Polm Sci.* 77, 3119-3127.
3. Sjödin Andreas; G. Donald; Jr. Patterson; Bergman Ake *Environ Inter* 2003, 29, 829-839.
4. Xu, J., Zhang, C., Qu, H. and Tian, C. 2005. Zinc Hydroxystannate and Zinc Stannate as Flame Retardant Agents for Flexible Poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polm Sci.* 98, 1469-1475.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นางสาวสมใจ ไชยเพศ

รหัสประจำตัวนักศึกษา 4822076

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมี-ชีววิทยา)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2546

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

สมใจ ไชยเพศ และ อรสา ภัทรไพบุลย์ชัย. 2550. ผลของซิงค์ไฮดรอกไซด์สแตนเนอร์ร่วมกับ อะลูมินาไตรไฮเดรตในการเป็นสารลดการติดไฟในยางธรรมชาติ. การประชุมเสนอ ผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ 7. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ เขต การศึกษาสุราษฎร์ธานี.

Patarapaiboolchai, O. and Chaiyaphate, S. 2007. "Improvements in or relating to flame retardant natural rubber" Proceedings of ICFT 2007, 10-12 May 2007 Phuket, Thailand, pp. 108-113.

Chaiyaphate,S. and Patarapaiboolchai, O. 2007. "Effect of zinc hydroxystanate-alumina trihydrate on the flammability of halogen-free natural rubber "(poster) Proceedings of 11th International Seminar on Elastomers (ISE 2007), 23 – 27 September 2007 Konzerthaus Freiburg, Konrad-Adenauer-Platz 1: 79098 Freiburg, Germany p.177

การประชุมวิชาการ โครงการทุนวิจัยมหาบัณฑิต สกว. สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ครั้งที่ 2 (ได้รับคัดเลือกให้นำเสนอร่วมกับโครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก)