



## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 แร่ดิน (Clay minerals)

แร่ดิน<sup>7</sup> เป็นสารประกอบจำพวก ไฮดรอลอะลูมิเนียมซิลิเกต (Hydrous aluminous silicate) มีสมบัติ plasticity เมื่อผสมกับน้ำและเมื่อนำไปอบแห้งจะเปราะ โดย plasticity ของแร่ดินจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติ และความละเอียดของแร่ดิน ถ้าละเอียดมากแร่ดินจะมี plasticity สูง แร่ดินส่วนใหญ่มีโครงสร้างแบบแผ่น (sheet silicate) จัดอยู่ในพวก phyllosilicates ประกอบด้วยชั้นของอะลูมิเนียมออกตะฮีดรอน (Al-Octahedral) และซิลิคอนเตตระฮีดรอน (Si-Tetrahedral) และในระหว่างชั้นรอยต่อของชุด (interlayer) อาจมีไอออนของโลหะ เช่น เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียม โพแทสเซียม หรือโมเลกุลของน้ำแทรกอยู่ ทำให้ดินแต่ละชนิดมีสมบัติแตกต่างกัน กลุ่มแร่ดินที่สำคัญ ได้แก่ Illite Koalinite Smectite และ Vermiculite ยกเว้นพวก แอตตาปุลไกต์ (Attapulgite) หรือที่รู้จักกันในนามปาลิโกรซไกต์ (palygorskite) ซึ่งมีโครงสร้างต่อเนื่องกันเป็นเหมือนลูกโซ่ (Chain silicate) แร่ดินในธรรมชาติสามารถแบ่งแยกตามโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีได้เป็น 4 กลุ่ม ดังนี้

2.1.1 กลุ่มเคโอลิไนต์ (Kaolinite group) มีสูตรเคมีทั่วไปดังนี้ คือ  $2Al_2Si_2O_5(OH)_4$  มีโครงสร้างแบบแผ่นชนิด 1:1 ประกอบด้วยแผ่น Si-tetrahedral 1 ชั้น จับยึดกับแผ่น Al-octahedral 1 ชั้น และวางซ้อนกันขึ้นไปตามแนวตั้งแกน c และแต่ละแผ่นของ Al-octahedral และ Si-tetrahedral จับยึดต่อเนื่องไปตามแนวอนที่เรียกว่าแกน a และ b เคโอลิไนต์มีรูปผลึกแบบไตรคลินิก (Triclinic) แร่ในกลุ่มนี้ได้แก่ เคโอลิไนต์ (Kaolinite) ดิกไกต์ (Dickite) แนคไรต์ (Nacrite) แฮลลอยไซต์ (Halloysite) และ แอลโลเฟน (Allophane) โดยลักษณะที่สำคัญของแร่กลุ่มนี้ คือ

1. ไม่มีการแทนที่ของธาตุภายในโครงสร้างหรือมีน้อยมาก ซึ่งเป็นผลทำให้ประจุถาวรต่ำ (low permanent charge)
2. หน่วยของผลึกแต่ละหน่วย (crystal unit) ดูดยึดกันค่อนข้างเหนียวแน่นด้วยแรง Hydrogen bond ซึ่งเกิดขึ้นในช่อง (interlayer) มีผลทำให้แร่ดินเหนียวซิลิเกตพวกนี้มีการขยายตัวและหดตัว (swelling and shrinking) น้อยมาก
3. จำนวนหน่วยที่ซ้อนดูดยึดกันมีค่อนข้างมาก จึงทำให้ขนาดอนุภาคค่อนข้างใหญ่เมื่อเปรียบเทียบกับแร่ดินเหนียวชนิดอื่นๆ ขนาดของแร่ดินเหนียวกลุ่มนี้จะอยู่ระหว่าง 0.1 ถึง 5.0 ไมครอน แต่ส่วนใหญ่จะอยู่ระหว่าง 0.2 ถึง 2.0 ไมครอน เนื่องจากอนุภาคมี

ขนาดใหญ่จึงทำให้มีพื้นที่ผิวภายนอก (external surface) น้อย และพื้นที่ผิวภายใน (internal surface) มีน้อยมากหรือไม่มีเลย

4. มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (cation exchange capacity : CEC) ได้ต่ำ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยและมีประจุลบในผลึกน้อยมาก CEC จะมีประมาณ 3 – 15 meq/100กรัม

2.1.2 กลุ่มแวลิลไลต์ (Illite group) มีสูตรเคมีทั่วไปดังนี้ คือ  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$  เป็นแร่ดินเหนียวที่พบมากในหินตะกอน และในสภาพที่มีการตกตะกอนต่างๆ มีลักษณะโดยทั่วไปคล้ายกับแรมส์โคไวต์ แร่นี้บางที่เราเรียกกันว่าไมกา (Mica) และจะคงสภาพอยู่ได้ดี ถ้ามีความเข้มข้นของซิลิคอนและอะลูมิเนียมปานกลางถึงสูงในสภาพแวดล้อมที่เกิด แต่ถ้ามีพวกไฮโดรเนียมไอออนปานกลางถึงสูง ทำให้เสียเสถียรภาพ และจะเปลี่ยนแปลงไปเป็นเวอร์มิคิวไลต์ โดยลักษณะที่สำคัญของแร่กลุ่มนี้ คือ

1. ประมาณ 15 – 25 เปอร์เซ็นต์ ของ  $Si^{4+}$  ในชั้นเตตระฮีดรอนจะถูกแทนที่ด้วย  $Al^{3+}$  จึงทำให้เกิดประจุลบที่ถาวร (permanent negative charge) มากในชั้นเตตระฮีดรอน
2. ประจุลบที่เกิดขึ้นจะถูกทำให้สมดุล (balance) ด้วย  $K^+$  ในช่อง ซึ่งขนาดของ  $K^+$  นี้พอเหมาะกับช่องว่างที่เกิดขึ้นระหว่างแผ่นของเตตระฮีดรอนของแผ่นบนและแผ่นล่างที่ซ้อนกันอยู่
3. ระยะทางระหว่างประจุลบที่เกิดขึ้นมากในชั้นเตตระฮีดรอนและ  $K^+$  ใกล้กันมาก ทำให้เกิดแรงดึงดูดยึดสูงมากตามกฎของ Coulomb
4.  $K^+$  เปรียบเสมือนสลักทำหน้าที่ยึดหน่วยของผลึกแต่ละหน่วยเข้าไว้ด้วยกันค่อนข้างแน่น มีผลทำให้ไม่สามารถยัดเข้าหรือออกได้ จึงเรียกว่าเป็นพวกที่ไม่ขยายตัว
5.  $K^+$  เป็นพวกที่ไม่สามารถแลกเปลี่ยนได้ (unexchangeable) หรือเป็นพวกที่ถูกตรึง (K-fixation)
6. มีการขยายตัวและหดตัว พื้นที่ผิวภายในและภายนอก และความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกค่อนข้างต่ำ แต่มีสมบัติเหล่านี้มากกว่าแร่ดินเหนียวพวกเคโอลิไนท์ (CEC อยู่ระหว่าง 15 – 40 meq / 100 กรัม)

2.1.3 กลุ่มแรมเมคไตต์ (Smectite group) มีสูตร  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$  โดยที่ M คือ cation มีส่วนประกอบที่สำคัญของหินชั้น (sedimentary rock) และทราย (Soils) เป็นกลุ่มของแร่ดินที่สามารถแสดงการขยายตัว (expandability) เมื่อใส่น้ำหรือโมเลกุลของสารอินทรีย์เข้าไปในโครงสร้างและมีสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออน (cation exchange) แร่ในกลุ่มนี้ได้แก่ มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) บีเดลไลต์ (Beidellite) และ นอนโทรไนต์ (Nontronite) แร่พวกนี้จะมีโครงสร้างแบบแผ่นชนิด 2:1 สามารถใช้ในอุตสาหกรรมอิฐ (brick) เซรามิก (ceramic) ใช้ทำโคลน

เจาะ (Drilling mud) และผสมทรายทำกากกัมมันตรังสีได้อีกด้วย มีลักษณะแปรผันไปได้มาก เพราะองค์ประกอบแปรผันได้ โดยเฉพาะน้ำแม้แต่ค่าธรณีเคมีของแสงก็ยังเปลี่ยนแปลงได้ในพิสัย 1.50 ถึง 1.64 แร่ในกลุ่มนี้มีการแทนที่ของอะตอมมาก องค์ประกอบของแร่จะแปรผันออกไปจากสูตรเคมี มีการแทนที่อะลูมิเนียมโดยแมกนีเซียม และแทนที่ซิลิกอนโดยอะลูมิเนียม ซึ่งจะทำให้เกิดประจุลบบนชั้นโครงสร้าง ทำให้สามารถดูดซับ (adsorb) ไอออนบวก เช่น  $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Na}^{+}$  และ  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  ( $\text{H}^{+} + \text{H}_2\text{O}$ ) ไว้ ระหว่างชั้นในโครงสร้างได้ ทำให้แร่นี้สามารถพองตัวเมื่อถูกน้ำ และแลกเปลี่ยนไอออนบวก (cation exchange) ได้ ปกติมอนต์มอริลโลไนต์จะเป็นแร่ที่มีอะลูมิเนียมสูง และจะมีแร่ที่อยู่ในกลุ่มนี้ที่มีลักษณะใกล้เคียงกัน แต่องค์ประกอบแตกต่างกันออกไปบ้าง คือ นอนโทรไนต์ (nontronite) ซึ่งมีสีเหลืองแกมเขียว มีเหล็กมาก เพราะมีการแทนที่อะลูมิเนียมด้วยเหล็ก (Fe) ซาโฟไนต์ (saponite) มีการแทนที่อะลูมิเนียมด้วยแมกนีเซียม ซอโคไนต์ (sauconite) มีการแทนที่อะลูมิเนียมด้วยสังกะสี (Zn) และบีเดลไลต์ (beidellite) มีการแทนที่ซิลิกอนด้วยอะลูมิเนียม แร่ชนิดนี้ถ้าถูกน้ำแล้ว จับจะลื่นมือเหมือนสบู่และจะทำให้เกิดลักษณะเหมือนวุ้นเมื่อแช่น้ำ มอนต์มอริลโลไนต์พบในหินตะกอนและจากการผุพังสลายตัวของเถ้าภูเขาไฟ (volcanic ash) ดินเบนโตไนท์ (bentonite) เป็นดินชนิดหนึ่งที่แร่องค์ประกอบส่วนใหญ่คือ มอนต์มอริลโลไนต์ การดุลประจุ (charge balance) เกิดขึ้นจากการแทนที่ของไอออนในชั้นออกตระฮีดรอน ( $\text{Al}^{+3}$  หรือ  $\text{Mg}^{+2}$ ) ชั้นเตตระฮีดรอน โดยส่วนมากจะใช้  $\text{Ca}^{+2}$  หรือ  $\text{Na}^{+}$  เป็นตัวแลกเปลี่ยนประจุ ผลรวมระหว่างความหนาของชั้นดินและพื้นที่บริเวณระหว่างชั้นของดิน แต่ละชุดจะมีความกว้างของช่องว่างเท่าๆกัน ซึ่งคำนวณจากระนาบ 001 โดยดูได้จาก X-ray Diffraction ค่า d spacing ของ Silica-Alumina-Silica 1 ชุดของดิน Na-มอนต์มอริลโลไนต์ จะมีค่าตั้งแต่ 9.6 อังสตรอม จนถึง 20 อังสตรอม สำหรับดินที่กระจายตัวในน้ำ ตำแหน่งชนิดประจุบวกหรือโมเลกุลของน้ำอยู่ จะเกิดเป็นพันธะไฮโดรเจน โดยลักษณะที่สำคัญของแร่นี้คือ

1. ประจุลบที่เกิดขึ้นน้อยมากในชั้นเตตระฮีดรอน แต่ส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นในชั้นของออกตระฮีดรอน (บางส่วนของ  $\text{Al}^{+3}$  ถูกแทนที่ด้วย  $\text{Mg}^{+2}$ )
2. ประจุลบที่เกิดขึ้นทั้งหมดมีปริมาณน้อยกว่าในเวอร์มิคิลไลต์และอิลไลต์
3. ประจุลบที่เกิดขึ้นถูกทำให้สมดุลย์ด้วย  $\text{Mg}^{+2}$  และ  $\text{Ca}^{+2}$  ซึ่งมีน้ำล้อมรอบในช่องคล้ายคลึงกับเวอร์มิคิลไลต์
4. แรงดูดยึดระหว่างหน่วยของผลึกกับ  $\text{Mg}^{+2}$  และ  $\text{Ca}^{+2}$  ในช่องอ่อน จึงทำให้มีการยึดและหดตัวของดินเหนียวชนิดนี้เป็นไปได้เต็มที่แล้วแต่ปริมาณความชื้น
5.  $\text{Mg}^{+2}$  และ  $\text{Ca}^{+2}$  ในช่องเป็นพวกที่สามารถแลกเปลี่ยนได้

6. เป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็ก คือมีขนาดประมาณ 0.01 – 1.0 ไมครอน มีการสลายตัวหรือแตกหักเป็นอนุภาคขนาดเล็กได้ง่าย จึงทำให้มีพื้นที่ผิวทั้งภายในและภายนอกสูง และมี CEC ค่อนข้างสูงประมาณ 80 – 100 meq/100 กรัม

2.1.4 กลุ่มแร่เวอร์มิคิวไลต์ (vermiculite) มีสูตร  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot XH_2O$  เป็นแร่ดินเหนียวในกลุ่มไมกา ซึ่งเกิดขึ้นคลุมรูปร่างของแร่ฟลโกไพต์และไบโอไทต์ และมักจะมีการแทนที่ซิลิคอนด้วยอะลูมิเนียม ประจุที่ขาดไปทำให้เกิดการแทนที่แมกนีเซียมด้วยเหล็ก ( $Fe^{3+}$ ) และไอออนที่ถูกดูดซับได้ เวอร์มิคิวไลต์แสดงลักษณะหลายอย่างคล้ายคลึงกับมอนต์มอริลโลไนต์ เช่นการแลกเปลี่ยนไอออนบวก และช่องว่างระหว่างชั้น ซึ่งแปรผันไปตามปริมาณของน้ำที่เป็นองค์ประกอบ และชนิดของไอออนบวกที่ถูกดูดซับไว้ ลักษณะพิเศษเฉพาะตัวของเวอร์มิคิวไลต์ก็คือ สามารถขยายขนาดตามแกน c ได้เพิ่มขึ้นถึง 30 เท่าของปริมาณเดิม เมื่อทำให้น้ำร้อนขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงช่วงอุณหภูมิ 250 – 300 °C ผลที่เกิดขึ้นจากการขยายตัวนี้นำมาใช้เป็นวัสดุปรับปรุงดินได้ เวอร์มิคิวไลต์พบมากในการสลายตัวของฟลโกไพต์ และไบโอไทต์และจะพบในดินบางชนิดโดยลักษณะที่สำคัญของแร่กลุ่มนี้ คือ

1. ประจุลบที่เกิดขึ้นในชั้นเตตระฮีดรอนเช่นเดียวกับในพวกมัสโคไวท์ แต่ประจุที่เกิดขึ้นนี้บางส่วนถูกทำให้สมดุลด้วยประจุบวกซึ่งเกิดขึ้นในชั้นออกตะฮีดรอน อันเนื่องมาจากมี  $Al^{+3}$  และ  $Fe^{+3}$  มากเกินไป
2. ประจุลบสุทธิ ( Net negative charges ) ถูกสมดุลด้วย  $Mg^{+2}$  และ  $Ca^{+2}$  ในช่อง  $Mg^{+2}$  และ  $Ca^{+2}$  นี้มีน้ำล้อมรอบอยู่ด้วยจึงมีขนาดใหญ่กว่า  $K^+$  ซึ่งมีขนาดใหญ่ไม่พอเหมาะกับช่องว่างที่เกิดขึ้นระหว่างแผ่นเตตระฮีดรอนที่ซ้อนกันอยู่
3.  $Mg^{+2}$  และ  $Ca^{+2}$  ในช่องนี้เป็นประจุบวกที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ (exchangeable cations)
4. เนื่องจากประจุลบสุทธิมีค่อนข้างสูง ซึ่งทำให้แรงดึงดูดยึดระหว่างหน่วยของผลึกกับ  $Mg^{+2}$  และ  $Ca^{+2}$  ในช่องมีพอประมาณ จึงทำให้มีการขยายและหดตัวได้ไม่เต็มที่แล้วแต่ปริมาณของความชื้น
5. มีพื้นที่ผิวภายนอกและภายในตลอดจน CEC ค่อนข้างสูง (100 – 150 meq/100 กรัม)

## 2.2 ดินเบนโตไนท์

ดินชนิดนี้ประกอบด้วยแร่ดินเหนียวชนิดมอนต์มอริลโลไนต์เป็นองค์ประกอบหลัก รองลงมาได้แก่ ซิลิคอนไดออกไซด์ เหล็กออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ มอนต์มอริลโลไนต์ทำให้ดินเบนโตไนท์มีสมบัติในการดูดซับที่ดี และสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ อย่างไรก็ตาม

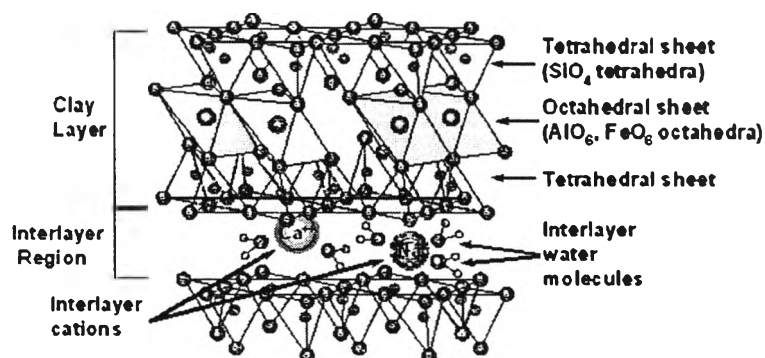
สมบัติของดินก็ยังแตกต่างกันไปในเรื่องของความสามารถในการดูดซับ และความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนซึ่งขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของมอนต์มอริลโลไนต์ ดินเบนโตไนท์ ที่มีการใช้งานมากในอุตสาหกรรม สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มได้แก่

1. Natural Sodium Bentonite หรือ Sodium Montmorillonite : เป็นการแลกเปลี่ยน  $\text{Na}^+$
2. Natural Calcium Bentonite หรือ Calcium Montmorillonite : เป็นการแลกเปลี่ยน  $\text{Ca}^{+2}$
3. Sodium Activated Bentonite หรือ Sodium Activated Montmorillonite : เป็นการแลกเปลี่ยนประจุจาก  $\text{Ca}^{+2}$  กลายเป็น  $\text{Na}^+$

โซเดียมเบนโตไนท์เมื่อดูดซับน้ำแล้วสามารถพองตัวได้มากถึง 15 – 20 เท่าจากปริมาตรเดิม มีสมบัติเป็นตัวหล่อลื่นและกันการแพร่ผ่าน โดยนิยมใช้เป็นหัวเจาะโคลนและใช้อุดยาหรือแนวของเขื่อนทำนบ สำหรับแคลเซียมและแคลเซียม-แมกนีเซียมเบนโตไนท์ มีความสามารถในการพองตัวได้น้อยกว่าโซเดียมเบนโตไนท์ ดังนั้นจึงนิยมใช้เป็นสารฟอกสีหรือเป็นสารดีเทอร์เจนต์ในการดูดซับน้ำมันจากพืชและสัตว์ นอกจากนี้ยังมีการนำไปตัดแปรโดยทำปฏิกิริยากับกรดได้เป็นแอคทีเวตเตดเคลย์ (Activated Clays) สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือทำปฏิกิริยากับโซดาไฟโดยเปลี่ยนจากแคลเซียมเป็นโซเดียมเบนโตไนท์

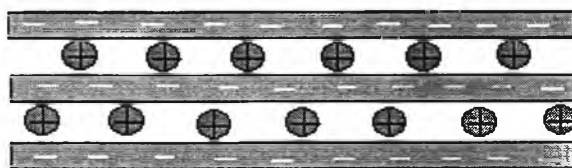
### 2.3 มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite)

มอนต์มอริลโลไนต์<sup>2</sup> มีสูตรเคมี คือ  $\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  มอนต์มอริลโลไนต์ เป็นแร่ดินเหนียวที่มีโครงสร้างซ้อนทับกัน ซึ่งประกอบด้วยชั้นของแผ่นอะลูมิเนียม โดยชั้นที่อยู่ตรงกลางจะเป็นชั้นของอลูมินา ที่ถูกประกบบนและล่างด้วยชั้นซิลิกา แต่ละชั้นจะมีความหนาน้อยกว่า 1 นาโนเมตร และมีความยาวมากกว่าความหนา 200 เท่า ระหว่างชั้นจะมีช่องว่างขนาดเล็กเรียกว่า gallery ดังรูปที่ 2.1



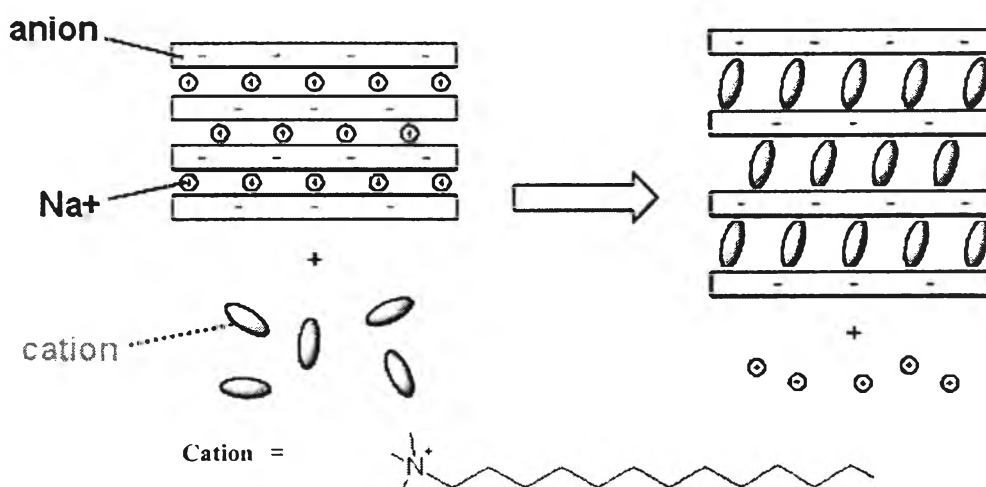
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์

ในช่องว่างจะมี cation ได้แก่ โซเดียมไอออน ( $\text{Na}^+$ ) หรือ แคลเซียมไอออน ( $\text{Ca}^{2+}$ ) จะทำหน้าที่ยึดชั้นของดินที่มีประจุลบเอาไว้ด้วยกัน จึงทำให้ชั้นของดินยึดติดแน่น



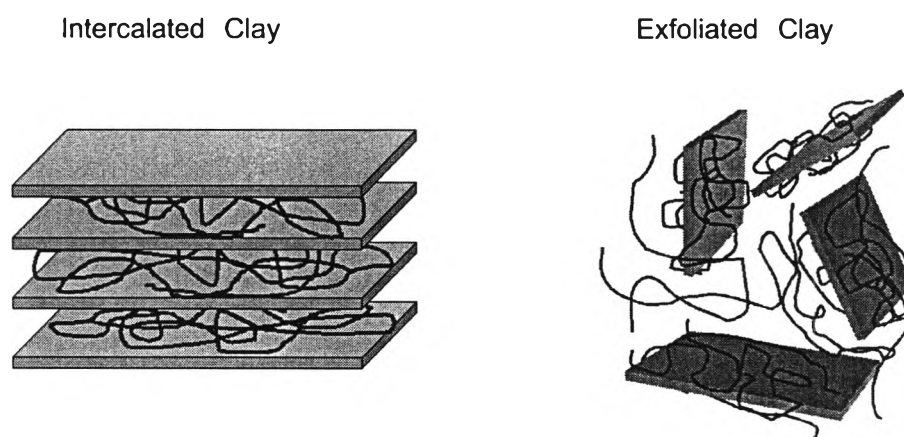
รูปที่ 2.2 การยึดติดกันระหว่างชั้นของดินกับประจุบวกที่อยู่ระหว่างชั้นของดิน

มอนต์มอริลโลไนต์ จะมีสมบัติ Hydrophilic จึงทำให้ผสมและเกิดอันตรกิริยา (interaction) กับพอลิเมอร์ได้ยากดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการดัดแปรมอนต์มอริลโลไนต์ (modified montmorillonite) เพื่อให้สามารถเข้ารวมเป็นเนื้อเดียวกันกับพอลิเมอร์ได้ดียิ่งขึ้น โดยมอนต์มอริลโลไนต์จะช่วยเสริมแรงให้กับพลาสติกซึ่งจะทำให้สมบัติบางประการของพลาสติกดียิ่งขึ้นเช่น ความแข็งแรง (Tensile strength) ความทนทานต่อการดัดโค้ง (Flexural strength) ความทนทานต่อความร้อน (Heat resistance) เป็นต้น ซึ่งได้มีการเปิดเผยครั้งแรกโดยทีมงานวิจัยที่ห้องปฏิบัติการบริษัทผู้ผลิตรถยนต์รายใหญ่ในประเทศญี่ปุ่น คือ โตโยต้า (Toyota) โดยการนำเอามอนต์มอริลโลไนต์มาเสริมแรงให้กับไนลอน 6 เพื่อผลิตชิ้นส่วนรถยนต์ วิธีการที่ง่ายที่สุดในการดัดแปรมอนต์มอริลโลไนต์ (modified montmorillonite) คือ การทำปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange) โดยสารอินทรีย์ชนิดประจุบวก (organic cation) เช่น ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (quaternary ammonium) หรือ ฟอสโฟเนียม (phosphonium) จะสามารถเข้าแทนที่ cation ที่อยู่ระหว่างชั้นของดิน ทำให้ได้มอนต์มอริลโลไนต์ที่ผ่านการดัดแปร ที่เรียกว่า organoclay ดังรูป 2.3



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนประจุบวกระหว่างแคทไอออนที่อยู่ระหว่างชั้นของดินกับควอเทอร์นารีแอมโมเนียมไอออน

Quaternary ammonium ion ซึ่งมีสายโซ่อัลคิลที่ยาว (long alkyl chain) ซึ่งเป็นส่วนที่มีสมบัติ hydrophobic เมื่อเข้าไปแทนที่  $\text{Na}^+$  ที่อยู่ระหว่างชั้นของดินจะทำให้ได้ organoclay ที่มีสมบัติเข้าร่วมเป็นเนื้อเดียวกันกับพอลิเมอร์ได้ดี ปฏิกริยาการแลกเปลี่ยนประจุด้วยสารอินทรีย์ชนิดประจุบวกทำให้ช่อง gallery ขยายออก นั่นคือ ระยะห่างระหว่างชั้นของดินจะเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะทำให้ดินเกิดการบวมตัว เรียกโครงสร้างแบบนี้ว่า Intercalated clay แต่ถ้าชั้นของดินเกิดการบวมตัวมากจนทำให้เกิดการแยกชั้นของดินออกจากกันอย่างชัดเจน ซึ่งจะเรียกว่า Exfoliated clay ดังรูปที่ 2.4 ซึ่งจะทำให้ได้อนุภาคของมอนต์มอริลโลไนต์ขนาดเล็กมากอยู่ในระดับนาโนเมตร สามารถนำไปผสมกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ โดยจะก่อให้เกิดการเสริมแรงในระดับโมเลกุล ดังนั้นจึงเรียกวัสตุเชิงประกอบประเภทนี้ว่า นาโนคอมพอสิต (nanocomposite)

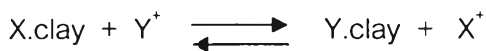


รูปที่ 2.4 โครงสร้างของ organoclay

#### 2.4 กระบวนการแลกเปลี่ยนประจุของดิน<sup>2</sup> (Cation Exchange Process)

ดินเหนียวเมื่ออยู่ในดินตามธรรมชาติจะดูดยึดไอออนชนิดประจุบวกไว้เต็มไปหมด ส่วนชนิดของแคตไอออนที่ดูดยึดอยู่นั้นสำหรับดินในแถบร้อนและชุ่มชื้น จะมีมากน้อยลดหลั่นกันลงไป ดังนี้ คือ  $\text{H}^+$  ( $\text{Al}^{3+}$ ) >  $\text{Ca}^{2+}$  >  $\text{Mg}^{2+}$  >  $\text{K}^+$  >  $\text{Na}^+$  แคตไอออนต่าง ๆ เหล่านี้จะไม่ดูดยึดติดแน่นอยู่กับพื้นผิวของดินเหนียวแต่จะโคจรอยู่ในระยะใกล้ชิดกับผิวภายใต้อำนาจการดึงดูดซึ่งกันและกัน ดังนั้นการชะล้างด้วยน้ำจึงไม่อาจที่จะชะเอาแคตไอออนพวกนี้ออกไปได้ เราเรียกแคตไอออนพวกนี้ว่าเป็น แคตไอออนดูดซับ (adsorbed cation) แต่อย่างไรก็ตามแคตไอออนพวกนี้สามารถที่จะถูกไล่ออกไปโดยแคตไอออนอื่นๆ ได้โดยง่าย การที่แคตไอออนดูดซับ (adsorbed cation) สามารถถูกไล่ที่หรือแทนที่โดยแคตไอออนอื่นๆ ด้วยกระบวนการแลกเปลี่ยนประจุบวก บางครั้งเราสามารถเรียกแคตไอออนดูดซับนี้อีกอย่างหนึ่งว่า แคตไอออนแลกเปลี่ยน (exchangeable cation)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการแลกเปลี่ยนประจุ คือ

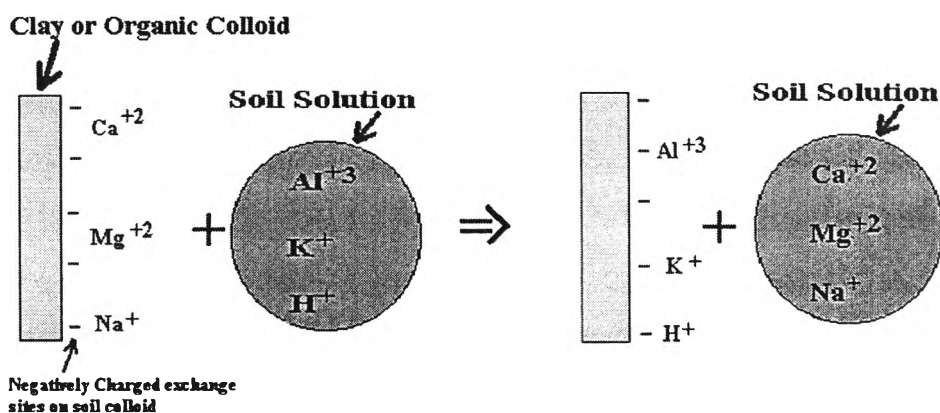


X<sup>+</sup> : ประจุของดิน

Y<sup>+</sup> : ประจุที่ทำการเติมลงในสารละลาย

ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นจากซ้ายไปขวา ซึ่งจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของประจุของ X<sup>+</sup> และ Y<sup>+</sup> ปฏิกิริยาจะเคลื่อนที่ไปด้านขวาโดยการเติมประจุ Y<sup>+</sup>

### Cation Exchange Illustrated



รูปที่ 2.5 การแลกเปลี่ยนประจุระหว่างแคตไอออนที่อยู่ในดินกับแคตไอออนอื่นๆ

กระบวนการแลกเปลี่ยนประจุนี้ จะถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ของประจุเข้าไปแทนที่ ในส่วนของประจุที่มีอยู่เดิม สามารถพิจารณากระบวนการได้ใน 2 ขั้นตอน

1. การแพร่ของสารละลายเข้าไปในแต่ละบริเวณช่องว่างระหว่างชั้นของดิน
2. การแพร่เข้าไปภายในตัวอนุภาค

#### 2.5 ปัจจัยที่ควบคุมการแลกเปลี่ยนไอออนบวกในดิน<sup>2</sup>

การแลกเปลี่ยนระหว่างแคตไอออนที่ดูดซับอยู่ที่ผิวอนุภาคดินเหนียวและแคตไอออนที่อยู่ภายนอกนั้นเกิดขึ้นได้ง่ายและยากแตกต่างกันออกไป ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ หลายอย่าง ดังนี้

1. ชนิดของแคตไอออนดูดซับและแคตไอออนเข้าแทนที่ (Adsorbed cation และ Replacing cation) แคตไอออนต่างชนิดกันจะดูดซับอยู่ที่ผิวอนุภาคดินเหนียวและถูกไล่ที่ออกจากดินเหนียวโดยแคตไอออนอื่นๆ ได้ยากและง่ายแตกต่างกันออกไป บางชนิดดูดซับอยู่ที่ผิวดินเหนียวได้เพียงหลวมๆ และถูกแทนที่ได้ง่าย บางชนิดดูดซับอยู่ที่ผิวดินเหนียวค่อนข้างเหนียวแน่น และถูกแทนที่ที่ยาก ได้มีผู้ศึกษาเกี่ยวกับอำนาจในการไล่ที่และความเหนียวแน่นในการดูดซับของ



แคตไอออนที่ผิวดินเหนียวนั้น ปรากฏว่าแคตไอออนต่างๆ มีอำนาจการเข้าแทนที่ (replacing power) แตกต่างลดหลั่นกันลงไปดังนี้ คือ  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < NH_4^+ < Al^{3+}(H^+)$  นั่นคือ  $Na^+$  สามารถไล่ที่  $Li^+$  ได้ง่ายกว่าที่  $Li^+$  จะไล่ที่  $Na^+$  หรืออาจจะกล่าวได้อีกอย่างหนึ่งก็คือ  $Na^+$  จะดูดยึดอยู่ที่ผิวดินเหนียวได้แน่นกว่า  $Li^+$  แต่จะเหนียวแน่นน้อยกว่า  $K^+ Ca^{2+}$  ฯลฯ ตามลำดับ

2. ความเข้มข้นของแคตไอออนเข้าแทนที่ (Replacing cation) โดยปกติถ้าปริมาณของ replacing cation มีมากก็ทำให้การไล่ที่แคตไอออนที่อยู่ผิวดินเหนียวง่ายขึ้น ซึ่งเป็นหลักของ mass action ถึงแม้ว่า  $Na^+$  จะมีอำนาจการไล่ที่  $Ca^{2+}$  น้อยกว่าที่  $Ca^{2+}$  จะไล่ที่  $Na^+$  แต่ถ้ามี  $Na^+$  เป็นจำนวนมากๆ ก็สามารถที่จะไล่ที่  $Ca^{2+}$  ออกไปให้หมดจากผิวของดินได้

3. ปริมาณการอิ่มตัว (Degree of saturation) ปริมาณของการอิ่มตัวของแคตไอออนบางชนิดที่ดูดซับอยู่ที่ผิวดินเหนียวจะมีอิทธิพลต่อความยากง่ายที่แคตไอออนนั้นจะถูกไล่ที่ออกมาเป็น อย่างมาก ยกตัวอย่างเช่นแคลเซียมแลกเปลี่ยนได้ (exchangeable calcium) ที่ผิวของดินเหนียว ยิ่งเหลือน้อยเท่าใดความยากที่จะไล่ที่  $Ca^{2+}$  ออกไปจากผิวดินเหนียวให้หมดก็ยิ่งยากขึ้นเท่านั้น แต่ในทางตรงกันข้ามโซเดียมแลกเปลี่ยนได้ (exchangeable sodium) ยิ่งเหลือน้อยอยู่บนผิวดินเหนียวเท่าใดก็ยิ่งง่ายต่อการที่จะถูกไล่ที่ออกไปมากขึ้นเท่านั้น ส่วนแคตไอออนบางชนิด เช่น  $K^+$  และ  $Mg^{2+}$  นั้นจะไม่ขึ้นอยู่กับการ degree of saturation เป็นต้น

4. แคตไอออนอื่นที่อยู่ร่วมด้วยบนผิวของดินเหนียว (Complementary exchangeable cations) บางครั้งแคตไอออนอื่นๆ ที่ดูดยึดอยู่บนผิวดินเหนียวร่วมกับแคตไอออนที่ต้องการจะไล่ที่ นั้นก็มีบทบาทสำคัญเหมือนกัน เช่น โพแทสเซียมแลกเปลี่ยนได้ (exchangeable  $K^+$ ) จะถูกไล่ที่ออกมาได้ง่ายขึ้น เมื่ออยู่ร่วมกับอะลูมิเนียมแลกเปลี่ยนได้ (exchangeable  $Al^{3+}$ ) หรือ  $H^+$  แต่จะถูกไล่ที่ได้ยากขึ้นเมื่ออยู่ร่วมกับแคลเซียมแลกเปลี่ยนได้

## 2.6 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุ<sup>2</sup> (Cation Exchange Capacity:CEC)

คือ ปริมาณที่มากที่สุดของประจุที่สามารถเข้าไปแทนที่ได้ มีหน่วยเป็น milliequivalent per gram หรือ 100 gram (meq/g หรือ mq/100 g) CEC ของดินขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ดังต่อไปนี้

1. ชนิดของคอลลอยด์ดิน (Soil colloid) ความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของคอลลอยด์ดินที่ต่างชนิดกันจะแตกต่างกันเป็นอย่างมาก ยกตัวอย่างเช่น ฮิวมัส มอนต์มอริลโลไนต์ อิลไลต์ เคโอลิไนต์ และ ไฮดร็อกไซด์ของเหล็กและอะลูมิเนียม โดยเฉลี่ยแล้วจะมีค่าแตกต่างกันตามลำดับดังนี้ 200 100 30 8 และ 4 meq/100 g ดังนั้นดินที่มีฮิวมัสมากหรือมีพวกมอนต์มอริลโลไนต์เป็นองค์ประกอบอยู่มากก็จะทำให้ CEC ของดินนั้นสูงขึ้นกว่าดินอีกชนิดหนึ่งซึ่งมีปริมาณดินเหนียวทั้งหมดเท่ากัน แต่ส่วนใหญ่ประกอบด้วยเคโอลิไนต์ และไฮดร็อกไซด์ของ Fe และ Al

2. ปริมาณของดินเหนียวที่มีอยู่ในดิน ดินที่มีเปอร์เซ็นต์ดินเหนียวสูงย่อมจะมี CEC สูงกว่าดินที่มีเปอร์เซ็นต์ดินเหนียวที่น้อยกว่า ดังนั้นลักษณะของเนื้อดินจึงสามารถใช้ความสังเกตจากเนื้อดิน เป็นหลักเกณฑ์บอกได้อย่างคร่าวๆ ว่าดินไหนมี CEC มากน้อยกว่ากัน ถ้าดินนั้นมีเนื้อละเอียดโอกาสที่จะมี CEC สูงกว่าดินที่มีเนื้อหยาบกว่า ดังนั้นจึงสามารถที่จะประเมิน CEC ของดินโดยคร่าวๆ ได้จากปริมาณดินเหนียว กล่าวคือ ทุกๆ หนึ่งเปอร์เซ็นต์ของดินเหนียวจะให้ CEC แก่ดินประมาณ 0.5 meq/100 g เช่นถ้าดินมีดินเหนียว 30เปอร์เซ็นต์ CEC ของดินนั้นจะประมาณเท่ากับ 15 meq/100 g

3. ปริมาณของอินทรีย์วัตถุในดิน เนื่องจากฮิวมัสมี CEC สูงมาก ดังนั้นดินที่มีเปอร์เซ็นต์อินทรีย์วัตถุสูงก็จะมี CEC สูงด้วย

## 2.7 การตกแต่งสำเร็จสิ่งทอ (Textile Finishing)

การตกแต่งสำเร็จสิ่งทอ หมายถึง การตกแต่งสมบัติบางอย่างลงบนผ้า หรือเส้นด้าย ด้วยวิธีการอย่างใดอย่างหนึ่งเพื่อให้ผ้าหรือเส้นด้ายมีสมบัติตามที่ต้องการหรือให้มีสมบัติที่เหมาะสมตามวัตถุประสงค์ของการใช้งาน การตกแต่งสำเร็จนิยมทำหลังจากผ้าหรือเส้นด้ายได้ผ่านกระบวนการย้อมหรือพิมพ์มาเรียบร้อยแล้ว

หน้าที่ของสารตกแต่งสิ่งทอ (Functions of Finishes)<sup>18</sup> เพื่อ

1. เพื่อหรือยับยั้งสมบัติธรรมชาติบางอย่างของผ้า เช่น ความนุ่ม (softening) ความกระด้างหรือความแข็งแรง (stiffening or firming) ความไม่เป็นมันเงาหรือการลดความมันเงา (delustering) ความสว่างสดใส (brightening) การดัดแปรหรือเปลี่ยนแปลงลักษณะพื้นผิว (changing surface characteristics)
2. เพิ่มลักษณะหรือสมบัติใหม่บนผ้า เช่น สมบัติกันยับ (durable press finishes) สมบัติหน่วงไฟ (flame retardant finishes) เป็นต้น
3. เพิ่มระยะเวลาการใช้งานและเพิ่มความทนทานต่อการใช้งานของสิ่งทอ
4. กำหนดให้ผ้ามีลักษณะรูปร่างและโครงสร้างที่คงตัวไม่หด

การตกแต่งสำเร็จสิ่งทอทางเคมี (Chemical Finishes) คือ การใช้สารละลายเคมีต่างๆ ตกแต่งลงบนผ้า การแบ่งประเภทของสารตกแต่งสำเร็จสิ่งทอสามารถแบ่งได้ง่ายๆ โดยแยกเป็นประเภทสารตกแต่งสำเร็จสิ่งทอชนิดพิเศษ คือ การตกแต่งสำเร็จเพื่อเพิ่มสมบัติบางอย่างลงบนผ้า และประเภทสารตกแต่งสำเร็จสิ่งทอชนิดธรรมดา คือ สารตกแต่งสำเร็จที่ใช้อยู่เป็นประจำ แต่ ณ ที่นี้จะแบ่งประเภทสารตกแต่งสำเร็จสิ่งทอทางเคมีบนผ้าออกเป็น 5 ประเภท<sup>4</sup> ดังนี้

1. สารตกแต่งที่เพิ่มความสบายในการสวมใส่หรือในการใช้งาน (Finishes that improve comfort) เช่น สารทำให้นุ่ม
2. สารตกแต่งที่เพิ่มความสะดวกสบายในการดูแลรักษา (Finishes that improve ease of maintenance) เช่น สารตกแต่งกันยับ สารตกแต่งกันสิ่งสกปรกและรอยเปื้อน และ สารตกแต่งเพื่อกันน้ำ
3. สารตกแต่งที่เพิ่มความคงทนต่อการใช้งาน (Finishes that improve durability) เช่น สารตกแต่งเพื่อให้ผ้าทนต่อการขัดถู และสารตกแต่งเพื่อกันการขึ้นขนของผ้า
4. สารตกแต่งที่ช่วยเพิ่มความคงทนต่อสภาพแวดล้อมและเพิ่มความปลอดภัยในการใช้งาน (Finishes that provide environmental protection or improved safety) เช่น สารตกแต่งหน่วงไฟ
5. สารตกแต่งที่ช่วยทำให้เกิดความต้านทานต่อจุลชีพ (Finishes that provide biological resistance) เช่น สารกันเชื้อราและแบคทีเรีย และสารกันแมลงกินผ้า

ในงานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการตกแต่งผ้าฝ้ายด้วยดินมอนท์มอริลโลไนท์ที่ดัดแปรด้วยสารทำให้นุ่มเพื่อให้ผ้าฝ้ายที่ตกแต่งสำเร็จแล้วมีสมบัติความนุ่มและหน่วงไฟ จึงขออธิบายสารทำให้นุ่มและสารหน่วงไฟสำหรับการตกแต่งสำเร็จสิ่งทอในหัวข้อต่อไป

## 2.8 สารทำให้นุ่ม (Softness Finishes)

การให้คำจำกัดความแบบเจาะจงของสารทำให้นุ่ม คือ สารเคมีที่ตกแต่งลงบนผ้าแล้ว ทำให้เกิดความอ่อนนุ่มและความลื่นไม่หยาบกระด้างเมื่อสัมผัสกับผ้า สารทำให้นุ่มจะทำหน้าที่หลักเป็นตัวหล่อลื่น (lubricant) มากกว่าที่จะเป็นตัว plasticizer ซึ่งค่า modulus ของเส้นใยไม่ถูกกระทบ สารทำให้นุ่มเป็นสารลดแรงตึงผิว (surface active agent) ที่ประกอบด้วยส่วนของสายโซ่ยาวของโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำ (long chain hydrophobic part) และส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) ที่สามารถละลายในน้ำได้

สารทำให้นุ่มสามารถแบ่งออกเป็น 6 กลุ่ม<sup>16</sup> ด้วยกัน คือ

1. สารทำให้นุ่มที่เป็นประจุลบ (Anionic softener) ตัวอย่างเช่น sulphated oils, soap, sulphated alcohols และ tallows, oil emulsions
2. สารทำให้นุ่มที่เป็นประจุบวก (Cationic softener) ตัวอย่างเช่น quaternary ammonium

3. สารทำให้นุ่มชนิดไม่มีประจุ (Nonionic softener) ตัวอย่างเช่น polyoxyethylene derivatives (ethoxylates เช่น ethoxylated castor wax, coconut oil, corn oil และ ethoxylated fatty alcohols and acids), glycerides (glycerol monostearate) polyethylene emulsion, wax emulsions
4. สารทำให้นุ่มที่เป็นได้ทั้งประจุบวก และลบ (amphoterics softeners) ตัวอย่างเช่น imidazoline, carboxylate salts, amine oxides
5. สารทำให้นุ่มแบบอิมัลชัน (Emulsion softener)
6. สารทำให้นุ่มที่ละลายได้ในตัวทำละลาย (Solvent-soluble softener)

สารทำให้นุ่มในแต่ละกลุ่มจะมีข้อดีและข้อเสีย และลักษณะพิเศษที่แตกต่างกัน สารทำให้นุ่มที่เป็นของเหลวที่มีความหนืดต่ำจะช่วยลดปัญหาที่เกิดจากการเย็บ เพิ่มความแข็งแรงต่อการฉีกขาดเพิ่มความต้านทานต่อการขัดถู และในเวลาเดียวกันทำให้ผ้ามีผิวสัมผัสที่อ่อนนุ่ม บิดงอ (pliable) และทิ้งตัวได้ง่ายขึ้น และยืดหยุ่น ขณะที่สารทำให้นุ่มที่เป็นของแข็งจะให้ความหล่อลื่น แต่การบิดงอจะน้อย การวัดความรู้สึกของผิวสัมผัสทำได้ยากจากการวัด เพราะฉะนั้น การวัดจะวัดจากการตัดสินใจของคนเกี่ยวกับความรู้สึกจากการสัมผัส ซึ่งจะเป็นตัวบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของสารทำให้นุ่ม สารทำให้นุ่มบางครั้งมีส่วนเกี่ยวข้องกับปัญหาที่เกิดขึ้นในสิ่งแวดล้อม สารทำให้นุ่มบางตัวจะให้ความเหลืองเกิดขึ้นบนผ้าเมื่อถูกความร้อนหรือใช้งานไปชั่วระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้นโดยเฉพาะบนผ้าขาว สารทำให้นุ่มที่ระเหยได้อาจเป็นสาเหตุของปัญหาควันทoxicรอบๆบริเวณโรงงาน ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฉดสีของผ้าสี หรือมีผลกระทบต่อความคงทนแสงและความคงทนต่อการขัดถูของสีย้อม นอกจากนี้ สารทำให้นุ่มสามารถเกิดการควบแน่นในเตาอบหรือช่องอากาศได้ อาจมีผลทำให้เกิดการหยดของสารทำให้นุ่มที่ควบแน่นลงมาบนผ้าทำให้เกิดจุดต่างขึ้นได้ ที่เรียกว่า "spotting"

### 2.8.1 สารทำให้นุ่มที่เป็นประจุลบ (Anionic softener)<sup>9,18</sup>

สารทำให้นุ่มที่เป็นประจุลบเป็นสารลดแรงตึงผิว ซึ่งเป็นสารพวก sulfates หรือ sulfonates ซึ่งหมู่ที่ไม่ชอบน้ำเป็นพวก fatty alcohol, fatty ester, fatty amide สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้ใช้กับผ้าฝ้ายและเรยอน สมบัติทั่วไปของสารทำให้นุ่มที่มีประจุลบ คือ เป็นสารที่ให้ความหล่อลื่นดี มีความเสถียรในภาวะที่เป็นด่าง มีความคงทนต่อความร้อน และไม่มีปัญหาความเหลืองแต่ให้ความนุ่มน้อยกว่าสารทำให้นุ่มที่เป็นประจุบวกและชนิดไม่มีประจุ ปัญหาหลักของสารชนิดนี้คือ มีแนวโน้มที่จะพัฒนาเป็นกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์ โดยเฉพาะเมื่อผ้าเก็บเอาไว้ในที่เก็บของ ซึ่งน้ำมัน และไขมันจะเกิดออกซิไดซ์ได้ง่ายและพัฒนาเป็นกลิ่นที่เหม็นหืนหรืออับ (rancid) เพื่อ

แก้ปัญหาที่เกิดขึ้นนี้ ต้องใส่สารต่อต้านการเกิดออกซิไดซ์ (antioxidants) ลงไปในสารชนิดนี้ สารพวก sulfated fatty alcohols เป็นสารที่ดีกว่าพวก sulfated oil และ fatty esters เพราะสารพวกนี้จะไม่เกิดเป็นกลิ่นเหม็นในระหว่างการเก็บ สารทำให้นุ่มชนิดนี้มีความคงทนต่อการซักหรือซักแห้งได้ในระดับหนึ่ง ส่วนขีดจำกัดของสารทำให้นุ่มชนิดนี้เกิดจากการที่สารนี้มีประจุลบ ทำให้ไม่สามารถใช้ร่วมกับสารตกแต่งสำเร็จประเภทอื่นได้ และยังมีควมว่องไวต่อความกระด้างของน้ำ (water hardness) และวัตถุเหลวที่แยกด้วยไฟฟ้า (electrolytes) นอกจากนี้ สารชนิดนี้ไม่ยึดติดกับเส้นใยหลายชนิดและไม่ดูดซับเข้าไปในผ้าโดยวิธี batch process เพราะฉะนั้นวิธีจุ่มอัด (padding) จึงเป็นวิธีที่เหมาะสมในการตกแต่งสารทำให้นุ่มที่เป็นประจุลบลงบนผ้า

ข้อเด่นของสารทำให้นุ่มที่เป็นประจุลบ

1. มีความเสถียรหรือคงทนต่อความร้อน ทำให้ไม่เกิดความเหลือง (yellowing) บนผ้า
2. ช่วยทำให้สารตกแต่งสำเร็จที่เป็นโฟมมีความเสถียร
3. ให้สมบัติการเปียกซ้ๆ (rewetting property) ได้ดี นิยมใช้กับผ้าอาบน้ำ

ข้อด้อยของสารทำให้นุ่มที่เป็นประจุลบ

1. ดีกรีของความนุ่มจะด้อยกว่าของพวกสารทำให้นุ่มที่เป็นประจุบวกและไม่มีประจุ
2. มีความคงทนต่อการซัก และซักแห้งในระดับหนึ่ง
3. ไม่สามารถใช้ร่วมกับสารตกแต่งสำเร็จที่เป็นประจุบวก
4. มีความว่องไวต่อน้ำที่กระด้าง

### 2.8.2 สารทำให้นุ่มที่เป็นประจุบวก (Cationic softener)<sup>9,18</sup>

สารทำให้นุ่มที่เป็นประจุบวกชนิดนี้สามารถใช้ได้ทั้งกับเส้นใยธรรมชาติและสังเคราะห์ สารประเภทนี้จะประกอบด้วยอะตอมของไนโตรเจน ซึ่งไนโตรเจนอาจจะอยู่ในรูปของ primary, secondary, หรือ tertiary amine ที่จะแสดงประจุบวกเมื่ออยู่ในตัวกลางที่เป็นกรด ส่วน Quaternary ammonium salts จะแสดงประจุบวกช่วง pH ทำให้ใช้งานได้ทั้งในตัวกลางที่เป็นด่างและกรด สารทำให้นุ่มชนิดนี้ประกอบไปด้วยสารพวก long-chain amides, imidazolidines, และ quaternary nitrogen compounds สารลดแรงตึงผิวพวก Quaternary ammonium ทำหน้าที่เป็นยาฆ่าเชื้อโรค และสารต้านทานไฟฟ้าสถิตย์ สารทำให้นุ่มที่เป็นประจุบวกจะมีสมบัติของการหล่อลื่น ให้ความอ่อนนุ่มและผิวสัมผัสที่ดี และเพิ่มสมบัติในการต้านทานไฟฟ้าสถิตย์ นอกจากนี้ สารประเภทนี้มีแนวโน้มที่จะช่วยเพิ่มความแข็งแรงต่อการฉีก และการต้านทานต่อการขีดถู และความสามารถในการเย็บ (sewability) และจะมีแนวโน้มที่มากขึ้นเมื่อใช้ร่วมกับ polyethylene สารชนิดนี้แสดงประสิทธิภาพที่ระดับ add-on ที่ต่ำ และยึดติดกับเส้นใยได้หลายชนิดทำให้สามารถใช้วิธีดูดซับ (exhaust procedures) ในการตกแต่งสารดังกล่าวบนผ้าได้ การที่สารทำ

นุ่มชนิดนี้ยึดติดกับเส้นใยฝ้ายและเส้นใยสังเคราะห์ได้และสามารถใช้ร่วมกับสารตกแต่งสำเร็จตัวอื่นได้ เพราะสารทำให้นุ่มชนิดนี้มีประจุวกนั้นเอง สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้นิยมใช้ในผงซักฟอกที่ใช้ตามบ้านโดยเฉพาะพวก quaternary nitrogen เพราะจะให้ความนุ่มได้ระดับที่ดีเหมาะสำหรับใช้ในงานทั่วไป สารทำให้นุ่มที่เป็นประจุวกมีผลต่อเจดสีและสมบัติความคงทนของสีบางตัว มีแนวโน้มเกี่ยวกับความเหลืองซึ่งขึ้นอยู่กับอายุการใช้งาน การใช้สารทำให้นุ่มที่เป็นประจุวกอาจจะลดการดูดซับน้ำและการเปียกของผ้า มีผลทำให้ผ้ามีแนวโน้มเกาะติดกับสิ่งสกปรกได้มากขึ้นและการกำจัดสิ่งสกปรกทำได้ยาก Cationic polyethylene นิยมใช้ในกระบวนการชุบขนเพื่อลดแรงเสียดสีที่เกิดจากเส้นใยและโลหะ สารทำให้นุ่มที่ใช้ในการตะกุกขนแบบแนบปิ้ง (napping) เช่น fatty amino amides และ imidazolines จะใช้ร่วมกับสารหล่อลื่นพวก polyethylene สารทำให้นุ่มพวก palmitic และ stearic acid ซึ่งเป็นไขมันที่อิ่มตัว จะช่วยลดปัญหาความเหลืองและกลิ่นเหม็นหืน (rancidity) ซึ่งอาจเกิดขึ้นเมื่อใช้กรดไขมัน (fatty acid) พวก oleic หรือ tallow สูตรของสารทำให้นุ่มเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดทั้งสมบัติของความแข็งแรงและความหล่อลื่น จะประกอบด้วย 2 ส่วนของสารหล่อลื่นประเภท polyethylene และ 1 ส่วนของ amino amide หรือ imidazoline

ข้อเด่นของสารทำให้นุ่มที่เป็นประจุวก

1. ให้ผิวสัมผัสที่อ่อนนุ่ม คล้ายกับสัมผัสกับขนอ่อนที่เป็นปุยนุ่มเรียก fluffy
2. เพิ่มความต้านทานต่อการฉีกขาด การต้านทานต่อการขัดถู และสามารถในการเย็บของผ้า
3. สามารถใช้ร่วมกับสารตกแต่งสิ่งทอประเภทอื่นๆได้
4. เหมาะที่จะใช้กับผ้าที่ต้องนำไปชุบขน
5. ปริมาณการใช้สารทำให้นุ่มที่เป็นประจุวกเพื่อให้เกิดความนุ่มจะใช้ปริมาณน้อย
6. สารทำให้นุ่มที่เป็นประจุวกสามารถถูกดูดซับได้ในสารละลายที่เป็นกรด

ข้อด้อยของสารทำให้นุ่มที่เป็นประจุลบ

1. ยึดจับหรือกักเก็บคลอรีนจากขั้นตอนการฟอกขาวได้
2. ความต้านทานต่อความเหลืองต่ำ คือมีโอกาสเกิดความเหลือง (yellowing) บนผ้าได้
3. อาจมีผลทำให้การกำจัดสิ่งสกปรกออกจากผ้าได้ยากขึ้น
4. อาจจะช่วยเพิ่มสมบัติการกันน้ำที่มากเกินไปจนต้องการให้กับผ้า
5. ไม่สามารถใช้ร่วมกับสารเคมีที่เป็นตัวช่วยที่มีประจุลบได้
6. อาจจะมีผลกระทบต่อเจดสีของผ้า และความคงทนของสีต่อแสงแดดกับสีบางชนิด

### 2.8.3 สารทำให้นุ่มชนิดไม่มีประจุ (Nonionic softener)<sup>9,18</sup>

สารทำให้นุ่มชนิดไม่มีประจุ จะเป็นสารทำให้นุ่มที่ใช้กันแพร่หลาย จะแยกเป็น ethoxylated materials หรืออนุพันธ์ของ ethylene oxide, silicones, hydrocarbon waxes ของพวก paraffin และ polyethylene และ fatty ester ของ palmitic หรือ stearic acid กับ alcohols หรือ polyglycols ซึ่ง Ethoxylated Materials มีหลายชนิดและมีทั้งที่เป็นของเหลวและของแข็ง เช่น Ethoxylated fatty acid, alcohols, amides, amines สารทำให้นุ่มแบบไม่มีประจุ ซึ่งส่วนที่เป็น long-chain fatty acid จะเป็นส่วนที่ให้ความนุ่ม นอกจากสารทำให้นุ่มนี้จะให้ความนุ่มกับผ้าแล้ว ยังเป็นสารหล่อลื่นที่ดีและช่วยเพิ่มสมบัติต้านทานไฟฟ้าสถิตย์ ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนเจดสีของผ้าและไม่เกิดกลิ่นเหม็น และเป็นสารที่ละลายน้ำ หรือการกระจายตัวได้ในน้ำ และสามารถเข้าร่วมกับสารตกแต่งชนิดอื่นๆ ได้ค่อนข้างดี เนื่องจากสารทำให้นุ่มชนิดนี้ไม่มีประจุ เพราะฉะนั้นการใช้สารดังกล่าวลงบนผ้าสามารถใช้วิธีจุ่มอัด (padding)

### 2.8.4 สารทำให้นุ่มแบบอิมัลชัน (Emulsion softener)

สารทำให้นุ่มแบบอิมัลชัน (Emulsion-type softener) อาจจะมีประจุหรือไม่มีประจุก็ได้ แต่โดยทั่วไปจะไม่มีประจุ สารประเภทนี้จะไม่ละลายในน้ำ แต่จะแขวนลอยเป็นอนุภาคเล็กๆ ในตัวทำละลายบางชนิด Waxes, polyethylene และ silicones เป็นสารตัวอย่างในกลุ่มนี้ สารประเภทนี้ช่วยเพิ่มความแข็งแรงต่อการฉีกขาด การต้านทานต่อการขีดถู และสมบัติการยับของผ้า นอกจากนี้สารประเภทนี้นิยมใช้ร่วมกับสารตกแต่งกันยับได้ดี

Silicone softeners<sup>11</sup> จะให้ผิวสัมผัสที่นุ่มลื่นและมันเหมือนไหม สามารถใช้บนผ้าขาวและใช้เป็นสารหล่อลื่นในการเย็บ สารซิลิโคนจะทนต่อความร้อนและแสงได้ดี สารซิลิโคนที่เป็นอะมิโนจะเพิ่มสมบัติกันยับบนผ้าฝ้ายสามารถใช้เป็นสารตกแต่งสำหรับเสื้อผ้าสำเร็จ ซิลิโคนทำหน้าที่เป็นสารกันน้ำและสารทำให้นุ่ม ราคาของซิลิโคนแพงมากกว่าสารทำให้นุ่มประเภทไขมัน (fatty softeners) สารซิลิโคนเป็นพอลิเมอร์ประเภท polysiloxane ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง chlorosilane ( $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cl})_2$ ) กับน้ำได้เป็น dimethyldichlorosilane ต่อมาได้มีการพัฒนาซิลิโคน ประเภท polydimethyl siloxane (PDMS) เริ่มมีการใช้ตั้งแต่ปี 1960s ต่อมาในช่วงปี 1970s aminofunctional polydimethyl siloxanes เริ่มมีการนำมาใช้ เพราะสารชนิดนี้ให้ความหล่อลื่นที่สูงสำหรับเส้นใยเพราะสารนี้มีพลังงานพื้นผิวดำ แต่การใช้สารชนิดนี้จะใช้ในปริมาณน้อยเพราะมีราคาแพง การดูแลรักษาสารทำให้นุ่มที่เป็นอิมัลชันนั้นต้องระวัง เพราะสามารถเกิด spotting ได้ สารซิลิโคนมีสมบัติที่เฉพาะตัว คือ มีความเสถียรภาพต่ออุณหภูมิและออกซิเดชัน (thermal/oxidative stability) ใช้อุณหภูมิต่ำในการทำให้สารไหล (low temperature flow ability) การเปลี่ยนแปลงของความหนืดค่อนข้างน้อยเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง (low viscosity change

versus temperature) แรงตึงผิวต่ำ (low surface tension) ทำให้แพร่กระจายตัวดี (spreadability) ทนต่อการกดอัดสูง (high compressibility) อันตรายจากไฟค่อนข้างน้อย (low fire hazard) มีสมบัติที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) และมีสมบัติของการเป็นฉนวนไฟฟ้า (dielectric properties) Silicone softeners สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่ม คือ

1. Nonreactive silicone softeners
2. Conventional reactive softeners
3. Organofunctional silicone softeners

ประเภทแรก nonreactive silicone softener ส่วนใหญ่เป็น polydimethylsiloxanes (PDMS) มีความหนืดอยู่ในช่วง 10,000-12,500 centistoke หรือมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 1000 ถึง 1 ล้านหรือมากกว่า PDMS มีโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่ยืดหยุ่น มีพันธะที่เสถียร และแรงยึดระหว่างโมเลกุลต่ำ อย่างไรก็ตามสารทำให้นุ่มประเภทนี้จะไม่ทนต่อการชักล้างเพราะไม่มีหมู่ที่ทำปฏิกิริยา (no reactive sties) กับวัสดุสิ่งทอได้

ประเภทสอง polydimethylsiloxane ที่นำมาดัดแปรกับ silane hydrogen หรือ silanol สารประเภทนี้สามารถเกิดร่างแห siloxane บนพื้นผิวผ้าได้ถ้าอยู่ในภาวะที่มีน้ำและตัวเร่ง (organometallic catalyst/silane catalyst; HSi-R-SiH) ตัวเร่งทำหน้าที่เป็น a crosslink agent ระหว่างสายโซ่ของ siloxane มีผลทำให้ได้โครงสร้างที่ยืดหยุ่นที่เรียกว่า elastomeric structure ข้อดีของสารประเภทนี้เมื่อเปรียบเทียบกับสารทำให้นุ่มประเภทอื่น คือ สารทำให้นุ่มชนิดนี้จะให้สมบัติที่กันน้ำ (water repellency) และกันสิ่งสกปรก (soil repellency) ให้กับวัสดุสิ่งทอได้ สาร silane (Si-H) สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำที่มีตัวเร่งเป็นดีบุก (tin catalyst) ได้เป็น silanol (Si-OH) ซึ่ง 2 หมู่ของ silanol สามารถควบแน่นให้น้ำหลุดออกมาแล้วสร้างพันธะของ siloxane (Si-O-Si) ถ้าทำปฏิกิริยาต่อไปก็จะเกิดร่างแหสามมิติขึ้นได้

ประเภทสาม organofunctional silicones จะมีหมู่อะมิโน (aminofunctional groups) ยึดติดอยู่กับโครงสร้างของ polydimethylsiloxane โดยเข้าแทนที่หมู่ silanol สารทำให้นุ่มชนิดนี้ให้ความอ่อนนุ่มมากที่เรียกว่า "Supersoft" กลุ่มของ organoreactive ที่จะไปยึดติดกับ PDMS ได้แก่ amines, epoxides, alcohols. สารทำให้นุ่มชนิดนี้มีหมู่ของอะมิโนมีแนวโน้มที่จะให้ประจุบวกในสารละลายที่เป็นกรด ทำให้สารนี้สะดวกในการดูดซับเข้าไปในเส้นใย นอกจากนี้หมู่อะมิโนยังมีแนวโน้มต่อการเกิดความเหลืองบนผ้าได้ระหว่างการอบแห้งอบผืน และแนวโน้มที่จะเหลืองมากขึ้นเมื่อมีหมู่อะมิโนมากขึ้นด้วย



Polyethylene emulsion เป็นสารทำให้นุ่ม และสารหล่อลื่นในการเย็บ สารประเภทนี้มีหมู่คาร์บอซิลที่ได้มาจากการออกซิเดชันของพอลิเมอร์ (Oxidation of Polymer) สารนี้จะสร้างเป็นฟิล์มแข็งเหมือนซีเมนต์บนเส้นใยและลดแรงเสียดสีระหว่างเส้นใย เพิ่มประสิทธิภาพในการป้องกันรอยเข็มที่เกิดจากการเย็บ

สูตรต้นแบบของอิมัลชันชนิดนี้ประกอบด้วยสารข้างล่างนี้

Polyethylene wax	20	เปอร์เซ็นต์
Emulsifier	5	เปอร์เซ็นต์
KOH	0.5	เปอร์เซ็นต์
Water	74.5	เปอร์เซ็นต์

#### 2.8.5 สารทำให้นุ่มที่ละลายในตัวทำละลาย (Solvent-soluble softener)<sup>11</sup>

สารทำให้นุ่มที่ละลายในตัวทำละลาย (Solvent-soluble softeners) ซึ่งจะละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ การตกแต่งโดยใช้ตัวทำละลายยังอยู่ในขั้นการทำวิจัยและพัฒนา และการใช้ยังจำกัดขอบเขตอยู่กับการใช้งานกับผ้าถัก quaternary nitrogen compounds จะละลายในตัวทำละลายพวก chlorinated ซึ่งความเข้มข้นที่ใช้เพื่อให้เกิดความนุ่มจะใช้ค่อนข้างสูง

#### 2.8.6 สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวกและลบในโมเลกุลเดียวกัน (Amphoteric Surfactants)<sup>11</sup>

สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้เมื่อละลายน้ำจะแตกตัวให้ทั้งอนุมูลของสารชนิดประจุบวกและลบ หรือไม่มีประจุใดประจุหนึ่งก็ได้ ซึ่งขึ้นกับค่า pH ของสารละลาย เช่น จะมีประจุบวกถ้า pH เป็นกรดหรือมีประจุลบถ้า pH เป็นด่าง และที่ pH เป็นกลางจะไม่มีประจุ สารประเภทนี้จะเป็นสารที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสิ่งสกปรกได้ดีที่สุดในสารละลายที่เป็นกลาง แต่ในสารละลายที่เป็นด่างสูงจะทำให้ประสิทธิภาพดังกล่าวลดลง เนื่องจากไม่ระคายเคืองต่อผิวหนังจึงนิยมนำมาใช้เป็นแชมพู

### 2.9 สารหน่วงไฟ (Flame-retardant Finishes)<sup>8,18,19</sup>

#### 2.9.1 ทฤษฎีการเผาไหม้ (Theory of combustion)

วัสดุเมื่อถูกความร้อนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและทางเคมี ณ อุณหภูมิใดอุณหภูมิหนึ่ง ซึ่งอุณหภูมินั้นจะสูงหรือต่ำ ขึ้นอยู่กับส่วนประกอบทางเคมีที่ประกอบกันขึ้นมาเป็นวัสดุนั้นๆ พอลิเมอร์ที่เป็นพวกเทอร์โมพลาสติกจะมีอุณหภูมิที่ทำให้พอลิเมอร์อ่อนตัวเรียกอุณหภูมินี้ว่า glass transition temperature ( $T_g$ ) และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้พอลิเมอร์หลอมตัว เรียกว่า อุณหภูมินี้ว่า melting temperature ( $T_m$ ) และเมื่ออุณหภูมิสูงมากขึ้น ทั้งพอลิเมอร์ที่เป็นเทอร์โม

พลาสติกและไม่เป็นเทอร์โมพลาสติก จะเกิดการสลายตัวทางเคมี มีผลทำให้พอลิเมอร์ที่มีโมเลกุลใหญ่เกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลที่เล็กลง เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่า pyrolysis การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีเกิดขึ้นตั้งแต่อุณหภูมิที่ทำให้พอลิเมอร์หลอมตัว และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆจนถึงอุณหภูมิที่เรียกว่า combustion temperature ( $T_c$ ) ณ อุณหภูมินี้ วัสดุก็จะเกิดการเผาไหม้ขึ้นได้เอง อุณหภูมิทั้ง 4 ที่กล่าวถึงข้างบนเป็นตัวแปรที่สำคัญในการพิจารณาว่า เส้นใยชนิดใดจะมีความต้านทานต่อเปลวไฟได้มากน้อยอย่างไร

โดยปกติ เส้นใยที่ไม่ใช่เทอร์โมพลาสติก จะมีค่า  $T_p$  และหรือ  $T_c$  ต่ำกว่า ค่า  $T_g$  และหรือ  $T_m$  เส้นใยธรรมชาติซึ่งเป็นเส้นใยที่ไม่ใช่เทอร์โมพลาสติก เมื่อถูกความร้อน เส้นใยธรรมชาติจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี ทำให้เส้นใยมีน้ำหนักโมเลกุลน้อยลง อุณหภูมิความร้อนที่เกิดขึ้นจะถึงอุณหภูมิของ pyrolysis และ ignition ก่อนที่เส้นใยธรรมชาติจะอ่อนตัวหรือหลอมเหลว เพราะฉะนั้นเส้นใยธรรมชาติจะถูกเผาไหม้เมื่อถูกเปลวไฟ

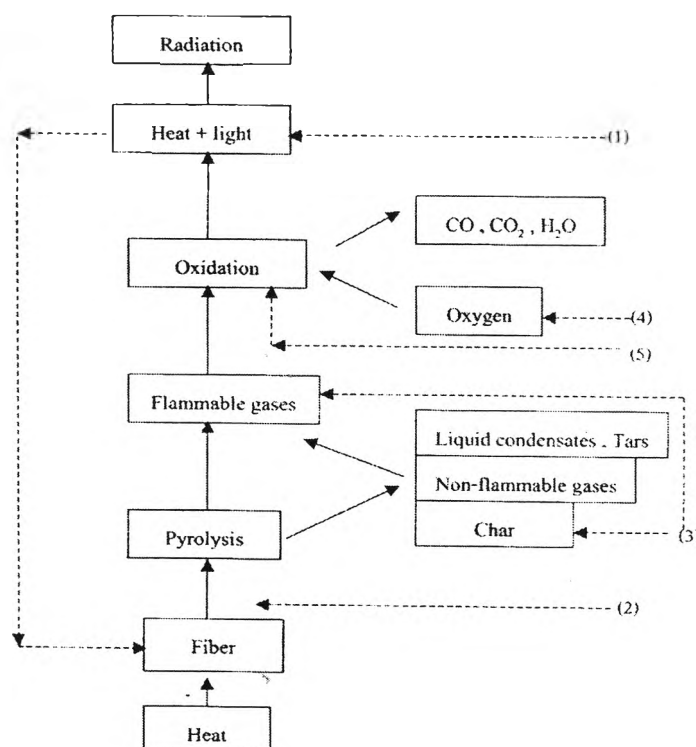
สำหรับ เส้นใยที่เป็นเทอร์โมพลาสติก ค่า  $T_p$  และหรือ  $T_c$  จะมากกว่า ค่า  $T_g$  และหรือ  $T_m$  เส้นใยเทอร์โมพลาสติกเมื่อถูกความร้อนจะอ่อนตัวและหลอมตัวก่อน และทางเส้นใยเทอร์โมพลาสติกนั้นหลอมตัวแล้วไม่หดหนีเปลวไฟ เส้นใยนั้นจะร้อนมากขึ้นจนถึงขั้นอุณหภูมิที่เกิด pyrolysis คือเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของเส้นใยจนเกิดการเผาไหม้ของเส้นใยที่ต่อเนื่องไป แต่ถ้าเส้นใยหลอมตัวแล้วหดหนีเปลวไฟ การเกิดเผาไหม้ของเส้นใยที่ต่อเนื่องไปก็อาจไม่เกิดขึ้น

### 2.9.2 กลไกการเผาไหม้และและยุทธวิธีการหน่วงไฟ

กระบวนการลุกไหม้ของเส้นใย เริ่มต้นจากที่เส้นใยได้รับความร้อนจนเกิดการสลายตัว กลายเป็นไอหรือแก๊สที่ติดไฟง่าย กระบวนการดังกล่าวที่เกิดขึ้นนี้ เรียกว่า กระบวนการ pyrolysis เป็นกระบวนการที่เกิดปฏิกิริยาดูดความร้อน ไอหรือแก๊สที่ติดไฟง่าย (Flammable gases) จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ (oxidation) เกิดการเผาไหม้เป็น combustible gases ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงทำให้เกิดการลุกไหม้ต่อไป (heat and light หรือเรียกว่ากระบวนการ combustion) ซึ่งเป็นกระบวนการที่เกิดปฏิกิริยาคายความร้อน และความร้อนที่เกิดขึ้นจะย้อนกลับมาทำให้การเผาไหม้สามารถดำเนินต่อไปได้ตามวงจรเดิมอีก ดังแสดงในรูปที่ 2.6 และในรูปที่ 2.6 ยังได้แสดงวิธีการหน่วงไฟคือการขัดขวางวงจรการลุกไหม้ของเส้นใยเอาไว้ด้วย

1. ดึงเอาความร้อนออกจากระบบ (inorganic and organic phosphorus-containing agents, aluminium hydroxide or alumina trihydrate in back-coatings)
2. เพิ่มอุณหภูมิการสลายตัวของเส้นใยเอง (for example, aramids)

3. ลดการเกิดไอหรือแก๊สที่ติดไฟได้ง่าย และเพิ่มการสลายตัวที่เกิดแต่ธาตุคาร์บอน (char) (phosphorus and nitrogen-containing flame retardants in cellulose and wool, heavy metal complexes in wool)
4. ลดหรือป้องกันการเข้าไปของออกซิเจน ทำให้การเกิด combustible gas เกิดน้อยลงและไม่เพียงพอทำให้เกิดการลุกไหม้ต่อไปได้ (halogen-containing retardants release hydrogen halide)
5. เพิ่มอุณหภูมิการเผาไหม้ ( $T_c$ ) (halogen-containing flame-retardants, often in combination with antimony oxides)



รูปที่ 2.6 กลไกการเผาไหม้และยุทธวิธีการหน่วงไฟ

### 2.9.3 ประเภทของสารหน่วงไฟ

#### 2.9.3.1 สารหน่วงไฟประเภทไม่คงทน (Nondurable flame retardants)

สารหน่วงไฟประเภทนี้ ได้แก่ แอมโมเนียมฟอสเฟต (ammonium phosphates) แอมโมเนียมคลอไรด์ (ammonium chloride) ส่วนผสมของบอแรกซ์และกรดบอริก (borax/boric acid mixtures) สารพวกนี้เป็นสารหน่วงไฟได้ เพราะช่วยยับยั้งการเกิด levoglucosan เมื่อเซลล์ลุสเกิดการสลายตัว และลดการเกิดแก๊สที่ติดไฟลง ช่วยเพิ่มการเกิดถ่านมากขึ้น

(increasing char formation) เพื่อหน่วงเหนี่ยวการเผาไหม้ที่เกิดขึ้น สารหน่วงไฟประเภทนี้ ทำหน้าที่เป็นกรดลูอิส (Char-promoting Lewis Acid) ที่ทำให้เส้นใยเซลลูโลสสลายตัวเกิดเป็นธาตุคาร์บอน (carbonaceous residue) เพิ่มมากขึ้น ส่วน borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )/boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) มีผลทำให้เกิดการเคลือบของสารที่มีลักษณะเหลวหนืดบางๆ (thin glassy coating) บนเส้นใย สารที่เคลือบนี้เป็นตัวกันไม่ให้ออกซิเจนเข้าไปในระบบการเผาไหม้ มีผลทำให้เส้นใยเกิดการเผาไหม้ต่อเนื่องได้ยากขึ้น

### 2.9.3.2 สารหน่วงไฟประเภทคงทน (Durable flame retardants)

สารหน่วงไฟประเภทนี้ ได้แก่ สารหน่วงไฟประเภทไนโตรเจน/ฟอสฟอรัส (N/P flame retardant) ในไนโตรเจนอย่างเดียวไม่ได้เป็นสารหน่วงไฟที่มีประสิทธิภาพแต่จะทำหน้าที่เป็นสารช่วยเสริมการหน่วงไฟ (synergist) ให้กับฟอสฟอรัส ซึ่งไนโตรเจนทำหน้าที่ช่วยเพิ่ม electrophilicity ให้กับฟอสฟอรัส มีผลทำให้สารประกอบฟอสฟอรัสมีความเป็นกรดลูอิสรุนแรงมากขึ้น และทำหน้าที่ป้องกันการเกิด levoglucosan โดยที่สารประกอบฟอสฟอรัสจะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง  $\text{C}_6$  ของ anhydroglucose แทน เกิดเป็นพันธะเชื่อมต่อกับเซลลูโลสขึ้นมีผลช่วยทำให้เกิด char formation มากขึ้น Char ที่เกิดขึ้น เป็นปัจจัยที่สำคัญในการหน่วงกระบวนการเผาไหม้ของเส้นใยเซลลูโลสให้ช้าลง การเกิด char ทำได้โดยการใช้สารหน่วงไฟที่มีความสามารถในการทำหน้าที่เป็นกรดลูอิสเข้าไปดึงหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสเรียกปฏิกิริยานี้ว่า dehydration of cellulose ทำให้เซลลูโลสสลายตัวเป็น carbonaceous residue และน้ำ แทนที่เซลลูโลสจะสลายตัวเป็น levoglucosan ที่จะเกิดขึ้นในกระบวนการเผาไหม้ที่ไม่มีสารหน่วงไฟ

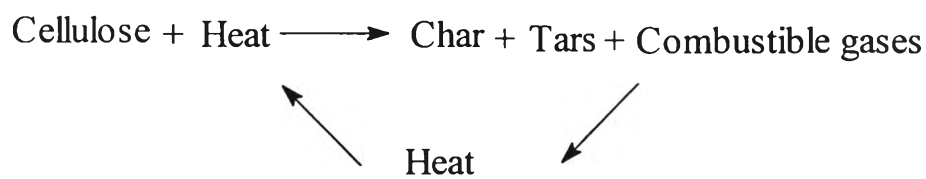
สารหน่วงไฟประเภทฮาโลเจน มีกลไกการหน่วงไฟตามทฤษฎีของ radical capture คือเมื่อสารหน่วงไฟโดนความร้อนจะเกิดการแตกตัวให้อนุมูลอิสระที่เข้าไปจับอนุมูลอิสระที่เกิดจากการเผาไหม้ของเส้นใยของเซลลูโลส เช่น  $\text{H} \cdot \text{OH}$  ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระที่ทำให้กระบวนการเผาไหม้เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องให้กลายเป็นอนุมูลอิสระของแก๊สฮาโลเจนที่เฉื่อยลงทำให้ free-radical chain propagation สิ้นสุดลง สารหน่วงไฟที่เป็นโบรมีนจะมีประสิทธิภาพในการหน่วงไฟสูงที่สุด รองลงมาคือสารหน่วงไฟที่เป็นคลอรีน โดยทั่วไปสารหน่วงไฟประเภทนี้ใช้ร่วมกับแอนติโมนี (antimony) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารช่วยเสริมการหน่วงไฟ สารหน่วงไฟในระบบของ antimony-halogen ที่สำคัญประกอบด้วย Antimony trioxide ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), Antimonytribromide ( $\text{SbBr}_3$ ), Antimonyoxychloride ( $\text{SbOCl}$ ), Decabromodiphenyl oxide (DBDPO)

สารหน่วงไฟที่มีความคงทนดีของพวก N/P จะใช้ tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium chloride [ $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ ] $^+\text{Cl}^-$  (THPC) ซึ่งเป็นแหล่งของฟอสฟอรัส สาร THPS เป็นสารหน่วงไฟที่ใช้ซัลเฟต (sulfate) ทดแทนคลอไรด์ (chloride) THPC และ THPS ทำปฏิกิริยากับ

เซลลูโลส และทนทานต่อการซักล้าง สารประกอบอะมิโนถูกใช้เป็นแหล่งไนโตรเจนของสารหน่วงไฟประเภท N/P ได้แก่ methylolated urea และ melamine สารหน่วงไฟประเภท N/P ที่รู้จัก คือ phosphonalkanoic amides,  $(RO)_2POCH_2CH_2CONHCH_2OH$  R=Alkyl group ซึ่งประกอบด้วยอะตอมของไนโตรเจน และฟอสฟอรัสในโมเลกุล การเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบกับเซลลูโลสที่หมู่ methylol ทำให้สารตกแต่งหน่วงไฟทนต่อการซักล้าง สารหน่วงไฟประเภทนี้เชื่อว่าจะทำหน้าที่เป็นสารหน่วงไฟได้โดย การกำจัดอนุมูลอิสระซึ่งเป็นตัวทำให้เกิดการเผาไหม้เกิดต่อเนื่อง หรือโดยกระบวนการ dehydration mechanism ที่ทำให้เกิดชั้นเถ้ามากขึ้นระหว่างการสลายตัวด้วยความร้อนของเซลลูโลส การตกแต่งสารหน่วงไฟจะใช้วิธี จุ่มอัด-อบแห้ง-อบผนึก (pad-dry-cure) สารหน่วงไฟบางชนิดสำหรับเส้นใยสังเคราะห์ใช้วิธีการดูดซับ (exhaust method) ซึ่งทำต่อทันทีหลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการย้อม

#### 2.9.4 สารหน่วงไฟสำหรับเส้นใยเซลลูโลส

กลไกการเผาไหม้ของเซลลูโลสแสดงไว้ในรูปที่ 2.7 เมื่อเซลลูโลสได้รับความร้อนหรืออุณหภูมิสูงถึง  $350^{\circ}\text{C}$  จะเกิดการลุกไหม้ของเซลลูโลส มีผลทำให้เซลลูโลสเริ่มสลายตัวให้เถ้าแข็ง (char) และของเหลวที่เรียกว่าน้ำมันดินหรือยางมะตอย (Tars) และแก๊สที่ลุกไหม้ได้ (combustible gases) ถ้าปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นจากแก๊สที่ลุกไหม้เพียงพอ ก็มีผลทำให้เซลลูโลสเกิดการเผาไหม้ต่อไปได้เรื่อยๆ นอกจากนี้ สารประกอบในน้ำมันดินหรือยางมะตอยของการสลายตัวของเซลลูโลส เรียกว่า "levoglucosan" และเมื่อให้ความร้อนต่อไป levoglucosan จะสลายตัวเป็นแก๊สที่ลุกไหม้ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ การเผาไหม้ของเซลลูโลสจะเกิดต่อไปเรื่อยๆ จนกระทั่ง tars และ combustible gases ถูกเปลี่ยนไปเป็น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ



รูปที่ 2.7 กลไกการเผาไหม้เซลลูโลส

#### 2.10 การประเมินความสามารถการติดไฟของผ้า (Evaluation of Fabric Flammability)

การทดสอบความสามารถในการติดไฟของสิ่งทอทำได้โดยการวัด

1. ความยากง่ายในการติดไฟ (ease of ignition)
2. อัตราการขยายออกของเปลวไฟ (rate of flame spread)
3. ขอบเขตการขยายออกของเปลวไฟ (extent of flame spread)
4. อัตราการปลดปล่อยความร้อน (rate of heat release)

#### 5. ขอบเขตของการเกิดควัน (extent of smoke generation)

พระราชบัญญัติผ้าติดไฟในปี 1953 ต้องการให้ผ้าที่ใช้ในการสวมใส่ผ่านการทดสอบที่เรียกว่า 45° Flammability Test หลักการทดสอบ 45° Flammability Test ASTM D 1230 มีดังนี้

1. เพื่อหลีกเลี่ยงความชื้นที่จะเกิดขึ้นกับตัวอย่างขึ้นทดสอบ จะต้องทำการทดสอบ นับตั้งแต่นำชิ้นตัวอย่างมายึดติดกับตัวยึด (holder) และจุดติดไฟให้เสร็จภายใน 45 วินาที
2. ตัวอย่างขึ้นทดสอบขนาด 2x6 นิ้ว
3. จุดติดไฟขึ้นทดสอบด้วย butane gas ที่มีความยาวของเปลวไฟ 5/8 นิ้ว เป็นเวลา 1 วินาที
4. จับเวลาที่เปลวไฟแผ่กระจายไปยังขึ้นทดสอบ และสังเกตลักษณะการเผาไหม้ที่เกิดขึ้น เช่น ชี้อ้า ลักษณะการหลอม การลุกลามต่อเนื่องหรือไม่ หรือเปลวไฟดับหรือไม่ เป็นต้น

สำหรับผ้าที่มีลักษณะเป็น plain weave สามารถแบ่งการเผาไหม้ได้ดังนี้

Class 1 การเผาไหม้ปกติที่สามารถยอมรับได้ และใช้เป็นเสื้อผ้าได้ (acceptable for apparel) เวลาที่เปลวไฟแผ่กระจายมากกว่าหรือเท่ากับ 3.5 วินาที และ Class 3 การเผาไหม้รุนแรงและรวดเร็วไม่สามารถยอมรับที่จะใช้เป็นเสื้อผ้าได้ (unsuitable for apparel) เวลาที่เปลวไฟแผ่กระจายน้อยกว่า 3.5 วินาที

สำหรับผ้าที่มีลักษณะเป็นผ้าชุดขน สามารถแบ่งการเผาไหม้ได้ดังนี้

Class 1 การเผาไหม้ปกติ เวลาที่เปลวไฟแผ่กระจายมากกว่า 7 วินาที

Class 2 การเผาไหม้ระดับกลาง เวลาที่เปลวไฟแผ่กระจายอยู่ระหว่าง 4-7 วินาที

Class 3 การเผาไหม้รุนแรงและรวดเร็ว เวลาเปลวไฟแผ่กระจายน้อยกว่า 4 วินาที

หมายเหตุ การทดสอบแบบนี้จะเน้นเฉพาะผ้าที่ไม่ได้ตกแต่งด้วยสารหน่วงไฟ

ในปี 1967 มีการแก้ไขที่ดำเนินมาต่อเนื่องของพระราชบัญญัติผ้าติดไฟปี 1953 ขึ้นทดสอบของพรมขนาด 9x9 นิ้ว ทำการทดสอบ pill test มีหลักการที่ใช้ในการทดสอบ คือ ใช้เม็ดของ methenamine วางอยู่ตรงใจกลางของขึ้นทดสอบที่มีขนาดสี่เหลี่ยมจัตุรัส 9x9 นิ้ว แล้วติดไฟให้เม็ดสารเคมีเผาไหม้เป็นเวลาระหว่าง 90-120 วินาที ขึ้นทดสอบที่ผ่านการทดสอบ จะต้องมีบริเวณชี้อ้าที่เกิดขึ้นไม่เกิน 3 นิ้วจากจุดที่เม็ด methenamine ถูกไหม้ พรมที่นำมาทดสอบจะผ่านการทดสอบ ก็ต่อเมื่อ ขึ้นทดสอบ 7 ขึ้นจาก 8 ขึ้นต้องผ่านการทดสอบ

การทดสอบเสื้อผ้าเด็กจะใช้วิธีทดสอบการติดไฟแบบแนวตั้ง (vertical flammability test) ซึ่งต้องการมุมที่ใช้ในการทดสอบมากกว่า  $45^{\circ}$

หลักการทดสอบ Vertical Flammability Test มีดังนี้

1. ขนาดของตัวอย่างชิ้นทดสอบ  $3.5 \times 10$  นิ้ว ที่มีปลายเปิด แขนงในแนวตั้งที่มีการทิ้งตัวที่อิสระในตู้ทดสอบ
2. ใช้ methane gas เป็นแก๊สติดไฟ และมีความยาวของเปลวไฟ 1.5 นิ้ว จุดไฟที่ชิ้นตัวอย่างเป็นเวลา 3 วินาที
3. วัด char length ที่เกิดจากการเผาไหม้ การผ่านการทดสอบของตัวอย่างจะพิจารณาที่ ความยาวของซี้เก้จะต้องยาวไม่เกิน 7 นิ้ว และจะต้องไม่มีชิ้นทดสอบใดมีความยาวของซี้เก้ 10 นิ้ว การทดสอบวิธีนี้ใช้ชิ้นทดสอบจำนวน 5 ชิ้น

การทดสอบฟูกหรือที่นอนใช้วิธีทดสอบแบบบุหรีที่เรียกว่า cigarette test การทดสอบทำได้โดยการวางบุหรีที่ไม่มีก้นกรองที่จุดแล้ว 9 ม้วนในตำแหน่งที่กำหนดบนที่นอน ประเมินโดยการวัดความยาวของซี้เก้ (char length) รอบๆบุหรีจะต้องไม่เกินกว่า 2 นิ้วทุกทิศทาง หรือโดยที่เปลวไฟไม่เผาไหม้ฟูกเกินกว่าระยะ 2 นิ้วจากจุดที่วางบุหรี

## 2.11 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บริษัทโตโยต้าเป็นรายแรกที่เปิดเผยการใช้ดินมอนท์มอริลโลไนท์ดัดแปรมาเป็นสารเสริมแรง<sup>19</sup> โดยการทำให้ดินมอนท์มอริลโลไนท์ดัดแปรกระจายตัวอยู่ในไนลอน 6 ผลที่ได้คือไนลอน 6 มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น รวมถึงสมบัติการทนความร้อนและความคงตัวในทิศทางต่างๆที่ดีขึ้น

Cho และ Paul ได้ทำการสังเคราะห์ พอลิสไตรีน (Polystyrene) โดยใส่มอนต์มอริลโลไนต์ลงไป ในลักษณะที่อนุภาคของดินเริ่มแยกตัวออกจากกันและมีพอลิเมอร์แทรกตัวอยู่ ซึ่งเรียกการเกิดลักษณะดังกล่าวว่า Intercalated Nanocomposite โดยในขณะที่ทำปฏิกิริยา Polymerization ของสไตรีนนั้นจะใส่มอนต์มอริลโลไนต์ลงไป เพื่อให้อนุภาคของดินกระจายตัวอยู่ใน Polystyrene จากนั้นจึงนำไปทำการทดสอบสมบัติต่างๆ พบว่า Nanocomposite ที่ได้จะมีเสถียรภาพทางความร้อนดีกว่า Polystyrene ที่ไม่มีการใส่มอนต์มอริลโลไนต์ นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยอีกหลายชิ้นที่ทำการศึกษาในแนวเดียวกัน คือ ศึกษาการนำเอาดินมอนท์มอริลโลไนท์ดัดแปร มาทำเป็น nanocomposites กับพอลิเมอร์ซึ่งจะทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีสมบัติต้านทานการติดไฟได้ดียิ่งขึ้น ตัวอย่างเช่น Poly(vinyl chloride) กับ ดินมอนท์มอริลโลไนท์ดัดแปร Polyamide 66

กับ ดินมอนท์มอริลโลไนท์ดัดแปร Polycarbonate/Acrylonitrile-butadiene-styrene polymer alloy กับ ดินมอนท์มอริลโลไนท์ดัดแปร

Ajit Ranade และคณะ<sup>21</sup> นำ Polyamide-imide (PAI) ไปใส่ใน clay พบว่าทำให้ชั้นของ clay นั้นแยกออกมาเป็น Exfoliated และ Intercalated ได้โดยง่าย ซึ่งมีผลดีต่อการนำ clay ที่ได้ไปใช้ในปฏิกิริยา Polymerization และมีผลทำให้สารประกอบที่ได้มีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้นด้วย

บริษัทผลิตผงซักฟอกเปาแฮนด์ฟอร์ส ก็ได้มีการนำเอาดินมอนท์มอริลโลไนท์ดัดแปรมาใช้ในการเพิ่มความนุ่มให้กับผ้าในระหว่างการซักและหลังซัก อีกทั้งยังทำให้ผ้านั้น รีดง่าย และรักษาความขาวหรือความสดใสของผ้าได้อีกด้วย

การสังเคราะห์ Epoxy-Clay Nanocomposite<sup>10</sup> ในลักษณะที่อนุภาคของดินแยกตัวออกจากกัน ซึ่งลักษณะดังกล่าวเรียกว่า Exfoliated Nanocomposite และนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล พบว่าการนำสารอินทรีย์มาผสมกับสารอนินทรีย์ จะทำให้มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น

นอกจากนี้ยังพบว่ามีการนำดินที่ผ่านการดัดแปรทางเคมีไปใช้ในสูตรของสารเคลือบผิว อัลคิด และทำให้การแข็งแรงของสารเคลือบผิวเพิ่มขึ้น โดยไม่ทำให้ความหนืดของสารเคลือบผิวเปลี่ยนไป<sup>15</sup>

Fan และคณะ<sup>16</sup> ทำการวิจัยพบว่านาโนเคลย์จากมอนต์มอริลโลไนท์ที่ถูกดัดแปรด้วยเกลือควอเตอร์นารีแอมโมเนียมเพื่อทำเป็นนาโนคอมโพสิตพอลิพรอพิลีน สามารถย่อยเม็ดสีได้ด้วย สีแอสติคและสีดีสเพอร์ส ความสามารถในการติดสีของเม็ดสีแอสติคได้เนื่องจากพันธะไฮดรอกซิล ระหว่างประจุลบของสีแอสติคและประจุบวกของเกลือควอเตอร์นารีแอมโมเนียมโดยอาจมีแรงวันเดอร์วาลส์ และพันธะไฮโดรเจนด้วย สำหรับการย่อยด้วยสีดีสเพอร์สจะเกิดแรงดึงดูดระหว่างสีดีสเพอร์สและนาโนเคลย์เนื่องจากมีแรงวันเดอร์วาลส์และพันธะไฮโดรเจน และพบว่าปริมาณการติดสีของนาโนคอมโพสิตขึ้นอยู่กับปริมาณการเติมนาโนเคลย์ในนาโนคอมโพสิต ความสม่ำเสมอของการติดสีขึ้นอยู่กับการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอของอนุภาคในเนื้อพอลิพรอพิลีนและระยะเวลาในการทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน

White และ คณะ<sup>14</sup> ได้ทำการวิจัยโดยนำผ้าฝ้ายมาละลายในสารละลายหลังจากนั้นผสมมอนต์มอริลโลไนท์ที่ถูกดัดแปรด้วยสารลดแรงตึงผิวแล้วทำการระเหยสารละลายออกจากงานวิจัยดังกล่าวพบว่า มอนต์มอริลโลไนท์ที่ถูกดัดแปรสามารถกระจายตัวได้ดีอยู่ในเมทริกซ์ของฝ้าย ทำให้ผ้าฝ้ายที่ได้มีสมบัติทนความร้อน และให้ผลการทอหวงไฟดีขึ้น