การหน่วงไฟของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ในโพลิยูรีเทน

นางสาวสมฤดี นิลมณี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2537

ISBN 974-583-673-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17155654

FLAME RETARDANCE OF ORGANOTIN COMPOUNDS IN POLYURETHANE

Miss Somrudee Nilmanee

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1994

ISBN 974-583-673-7

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Flame Retardance of Organotin Compounds in Polyurethane
By	Miss Somrudee Nilmanee
Department	Chemistry
Thesis Advisor	Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

..... Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis committee

..... Chairman

(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

..... Thesis Adviser

(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

..... Member

(Mr. Preecha Ngoviwatchai, Ph.D.)

..... Member

(Mr. Khemchai Hemachandra, Ph.D.)

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สมฤดี นิลมณี : การหน่วงไฟของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ในโพลิยูรีเทน (FLAME RETARDANCE OF ORGANOTIN COMPOUNDS IN POLYURETHANE) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. โสภณ เริงสำราญ , 83 หน้า, ISBN 974-583-673-7.

งานวิจัยฉบับนี้ได้พิสูจน์ว่าการใช้ Dibutyltin oxide(DBTO) กับ Dibutyltin diacetate(DBTA) และ Zinc hydroxystannate (ZHS) ร่วมกับ Chlorinated paraffin wax 70(C70) ซึ่งเป็นสารประกอบอะลิฟาติกของคลอรีนที่มีปริมาณคลอรีนอยู่ 70 % โดยน้ำหนัก จะเพิ่มประสิทธิภาพในการหน่วงไฟ และลดอัตราเร็วในการเกิดควันของโพลิยูรีเทนคงรูป จากผลการทดลองการวัดค่า Limiting Oxygen Index (LOI) พบว่าสารประกอบอะลิฟาติกของคลอรีน และสารประกอบดีบุกที่ใช้ร่วมกันจะมีสมบัติที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการหน่วงไฟมากกว่าการใช้สารนั้นตามลำพัง ระบบ 3 กรัม DBTA/C70 7กรัม DBTO/C70 และ 7 กรัม ZHS/C70 เป็นระบบที่ให้ค่า LOI สูงสุด ซึ่งสูงกว่าค่า LOI ที่ได้จาก การใช้ Dimethoxymethyl phosphate (DMMP) ซึ่งเป็นสารหน่วงไฟที่ใช้ในโพลิยูรีเทน แต่ยังต่ำกว่าค่า LOI ที่ได้จากระบบ DMMP/C70 หรือ DBDPO อย่างไรก็ตามระบบนี้สามารถลดปริมาณควันที่เกิดขึ้นได้ เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้สามารถลดควัน จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจในการใช้สารดังกล่าวเป็นสารหน่วงไฟและลดควันในโพลิยูรีเทนคงรูป จากผลการทดลองการสลายตัวด้วยความร้อนของโพลิยูรีเทนชี้ให้เห็นว่า การหน่วงไฟของสารประกอบดีบุกเกิดในลักษณะวัฏภาคของแข็งเป็นส่วนมาก

ภาควิชา เคมี ..... ลายมือชื่อนิสิต สมฤดี นิลมณี .....

สาขาวิชา เคมีอินทรีย์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2536 ..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

C425160 : MAJOR ORGANIC CHEMISTRY

KEY WORD : POLYURETHANE/DIBUTYLTIN OXIDE/DIBUTYLTIN DIACETATE

SOMRUDEE NILMANEE : FLAME RETARDANCE OF ORGANOTIN COMPOUNDS IN POLYURETHANE. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SOPHON ROENGSUMRAN, Ph.D., 83 pp., ISBN 974-583-673-7.

This thesis investigated that dibutyltin oxide(DBTO), dibutyltin diacetate(DBTA), and zinc hydroxystannate(ZHS), in combination with chlorinated paraffin wax 70(C70), aliphatic compound containing 70% by weight of chlorine., increased flame retardancy and reduced rate of smoke evolution in rigid polyurethane foam. Limiting Oxygen Index (LOI) results demonstrated that increases in flame resistance are also possible through inclusion of chlorinated paraffin wax in combination with tin compounds function in a synergistic manner. The highest LOI values of these binary system, 3g DBTA/C70, 7g DBTO/C70 and 7g ZHS/C70, were greater than that given by Dimethoxymethyl phosphate(DMMP), a commercial fire retardant in foam but were lower than those when DMMP used in combination with C70 or DBDPO. However, the great benefit imparted by these dual additive systems was to reduce the smoke evolution. In view of the lower smoke production of these compounds their possible use as fire retardant additives for rigid polyurethane system should merit serious consideration.

Thermal analysis of polyurethane foams suggested that the fire retardant actions of the tin additives appeared to be almost exclusively due to solid phase activity.

ภาควิชา..เคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....สมฤดี นิลมณี.....

สาขาวิชา..เคมีอินทรีย์.. ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา..2536..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENTS

Sne would like to express her appreciation to her advisor, Assoc. Prof. Dr. Sophon Roengsumran, and her chairman, Asst. Prof. Dr. Amorn Petsom, for their invaluable assistance and advice throughout this study.

Special thanks are due to Dr. B.T.K. Barry, Director, and to Dr. R.R. Dean, Deputy Director of International Tin Research Institute (ITRI), for the award of a research fellowship in England. She is very grateful to Dr. A.J. Crowne, Dr. P.J. Smith, Dr. P.A. Cusack for their helpful comment, and to colleagues at ITRI for their friendliness and hospitality.

She would like to record her sincere gratitude Mr. B.R. Hughes and Professor Jean-Marie Lehn, University of Louis Pasteur (France) for their kindness to grant her a Rhone-Poulenc Professor Lehn Scholarship and also to the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for the financial support throughout this research work.

Ultimately, She wish to thank the thesis committee for their helpful suggestion. Thanks are also due to everyone who contributed suggestions and encouraged her to accomplish this thesis.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT IN THAI.....III

ABSTRACT IN ENGLISH.....IV

ACKNOWLEGDEMENTS.....V

LIST OF TABLES.....VI

LIST OF FIGURES.....VII

CHAPTER

1. INTRODUCTION.....1

2. LITERATURE SURVEY.....4

- Theoretical background.....4
- Introduction.....4
- Manufacture of organotin compounds.....5
- Chemical properties and application.....6
- The burning of polymeric material.....8
- Flame retardants.....12
- Smoke suppression and mechanism.....15
- Example of flame retardant and /or smoke suppressant in polymer.....16
- Polyurethane foam.....18
- Research works.....24

3. EXPERIMENTAL.....27

- Apparatus and chemical substance.....27
- Synthesis of polyurethane.....28
- Test method.....30
- Mechanistic studies.....32

4. RESULTS.....34

CONTENTS

PAGE

5. DISCUSSION....71

6. CONCLUSION....80

REFERENCES....81

VITA....83

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

2-1 Principle industrial used of organotin compounds.....7

2-2 Base strength and Catalyst activity.....21

2-3 Some flame retardants for polyurethane.....24

3-1 Amount of ingredients producing polyurethane foam treated one additive.....29

3-2 Amount of ingredients producing polyurethane foam containing halogenated and tin additive 30

4-1 The LOI and Dmc/g data for the polyurethane containing tin additive.....35

4-2 The LOI and Dmc/g data for the polyurethane containing halogenated additive.....35

4-3 The LOI data for the polyurethane containing tin and halogenated additives.....36

4-4 The Dmc/g data for the polyurethane foam containing tin and halogenated additive.....36

4-5 The LOI and Dmc/g data for the polyurethane containing tin and C70 additives.....43

4-6 The LOI and Dmc/g data for the polyurethane containing tin and DBDPO additives.....48

4-7 Thermal degradation of polyurethane containing tin and C70 additive.....53

4-8 Thermal degradation of polyurethane containing tin and DBDPO additive.....55

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

2-1 Manufacturing routes of organotin compounds....5

2-2 Comproportionation reaction....6

2-3 Pyrolysis of polymer....9

2-4 Mechanism of thermal degradation of a polyurethane....12

3-1 LOI Apparatus....31

3-2 Smoke Chamber....32

4-1 Average smoke density values of polyurethane containing tin compound....37

4-2 Average smoke density values of polyurethane containing C70 and organotin compounds....38

4-3 Average smoke density values of polyurethane containing C70 and inorganic tin compounds....39

4-4 Average smoke density values of polyurethane containing DBNPG and tin compounds....40

4-5 Average smoke density values of polyurethane containing DBDPO and tin compounds....41

4-6 Average smoke density values of polyurethane containing DECH and tin compounds....42

4-7 Average smoke density values of polyurethane containing DBTA and C70 compounds....44

4-8 Average smoke density values of polyurethane containing DBTO and C70 compounds....45

4-9 Average smoke density values of polyurethane containing ZHS and C70 compounds....46

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

4-10 Average smoke density values of polyurethane containing ZS and C70 compounds....47

4-11 Average smoke density values of polyurethane containing DBTA and DBDPO compounds....49

4-12 Average smoke density values of polyurethane containing DBTO and DBDPO compounds....50

4-13 Average smoke density values of polyurethane containing ZHS and DBDPO compounds....51

4-14 Average smoke density values of polyurethane containing ZS and DBDPO compounds....52

4-15 TGA and DTA data for polyurethane....57

4-16 TGA and DTA curves for polyurethane containing DMMP....58

4-17 TGA and DTA curve for polyurethane containing C70....59

4-18 TGA and DTA curve for polyurethane containing DBDPO....60

4-19 TGA and DTA curve for polyurethane containing DMMP/C70....61

4-20 TGA and DTA curve for polyurethane containing DBTA/C70....62

4-21 TGA and DTA curve for polyurethane containing DBTO/C70....63

4-22 TGA and DTA curve for polyurethane containing ZHS/C70....64

4-23 TGA and DTA curve for polyurethane containing ZS/C70....65

4-24 TGA and DTA curve for polyurethane containing DMMP/DBDPO....66

4-25 TGA and DTA curve for polyurethane containing DBTA/DBDPO....67

4-26 TGA and DTA curve for polyurethane containing DBTO/DBDPO....68

4-27 TGA and DTA curve for polyurethane containing ZHS/DBDPO....69

4-28 TGA and DTA curve for polyurethane containing ZS/DBDPO....70