กลไกการหน่วงไฟของสารประกอบดีบุกอนินทรีย์ในพอลิไวนิลคลอไรด์ชนิดอ่อน

นางสาว กัญจนา บุญยืนวิทย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวัสดุศาสตร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-635-608-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17170059

FIRE RETARDED MECHANISM OF INORGANIC TIN COMPOUNDS IN FLEXIBLE POLY (VINYL CHLORIDE)

Miss Kanjana Boonyuenvitaya

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science

Department of Materials Science
Graduate School
Chulalongkorn University

Academic Year 1996
ISBN 974-635-608-9

Thesis Title	Fire Retarded Mechanism of Inorganic Tin Compounds in Flexible Poly (vinyl chloride)
By	Miss Kanjana Boonyuenvitaya
Department	Materials Science
Thesis Advisor	Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit
Thesis Co-Advisor	Assistant Professor Amorn Petsom

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

.....Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Associate Professor Werasak Udomkichdecha, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)

.....Thesis Co-Advisor

(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

.....Member

(Associate Professor Onusa Saravari)

.....Member

(Assistant Professor Paiparn Santisuk)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

กัญจนา บุญยืนวิทย : กลไกการหน่วงไฟของสารประกอบดีบุกอนินทรีย์ในพอลิไวนิลคลอไรด์ชนิดอ่อน (FIRE RETARDED MECHANISM OF INORGANIC TIN COMPOUNDS IN FLEXIBLE POLY (VINYL CHLORIDE)) อ.ที่ปรึกษา : รศ.เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ.อมร เพชรสม, 94 หน้า. ISBN 974-635-608-9

การวิจัยนี้เป็นการศึกษากลไกการหน่วงไฟของสารหน่วงไฟ ประเภทสารประกอบดีบุกอนินทรีย์ ซิงก์ไฮดรอกซีแสตนเนตและซิงก์แสตนเนตในพอลิไวนิลคลอไรด์ชนิดอ่อน โดยการหาปริมาณของธาตุดีบุกและสังกะสีของสารหน่วงไฟที่เหลือในเถ้าถ่านภายหลังการเผาชิ้นงานพอลิไวนิลคลอไรด์ชนิดอ่อนในอากาศด้วยเทคนิคนิวตรอนแอกติเวชัน และวัดค่าน้ำหนักชิ้นงานที่หายไปอย่างต่อเนื่อง ณ.อุณหภูมิต่างๆด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิมิทรี พร้อมทั้งทดสอบการติดไฟในแนวระนาบ และตรวจสอบผลกระทบที่มีต่อสมบัติทางกายภาพของชิ้นงานพอลิไวนิลคลอไรด์ชนิดอ่อน จากผลการวิจัยพบว่าชิ้นงานที่เติมซิงก์ไฮดรอกซีแสตนเนต และซิงก์แสตนเนตปริมาณ 4 ส่วนในพอลิไวนิลคลอไรด์ชนิดอ่อน 100 ส่วน มีกลไกการหน่วงไฟแบบผสมทั้งแบบวัฏภาคของแข็งและวัฏภาคแก๊ส นอกจากนี้สารประกอบดีบุกอนินทรีย์ยังให้ผลการติดไฟในแนวระนาบระดับเดียวกับสารหน่วงไฟแอนติโมนีไตรออกไซด์ และมีผลต่อสมบัติทางกายภาพของชิ้นงานเล็กน้อย เช่นเดียวกับเมื่อเติมสารหน่วงไฟแอนติโมนีไตรออกไซด์ในชิ้นงาน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต กัญจนา บุญยืนวิทย
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์
ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C627345 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
KEY WORD: PLASTICIZED PVC / FIRE RETARDED MECHANISM / ZINC HYDROXYSTANNATE / ZINC STANNATE

KANJANA BOONYUENVITAYA : FIRE RETARDED MECHANISM OF INORGANIC TIN COMPOUNDS IN FLEXIBLE POLY (VINYL CHLORIDE). THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF., SAOWAROJ CHUAJULJIT. ASST. PROF., AMORN PETSOM, 94 pp. ISBN 974-635-608-9

The objective of this thesis is to study the fire retarded mechanism of inorganic tin compounds i.e. zinc hydroxystannate and zinc stannate in plasticized PVC by neutron activation analysis, which is a method to consider the amount of tin and zinc elements in carbonaceous char after burning flexible PVC samples in the air, and thermal gravimetric analysis, which is a technique that measures the continuous weight lost of samples as a function of temperature. Furthermore, this research investigates the effects of fire retardants in plasticized PVC samples on mechanical properties and horizontal flammability testing. It was found that both condensed and vapor phase mechanisms were responsible for the fire retardation in the plasticized PVC samples with 4 parts of zinc hydroxystannate or zinc stannate per 100 parts of PVC compound. These inorganic tin compounds exhibited little effects on mechanical properties and showed similar results on the horizontal flammability as antimony trioxide.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ ลายมือชื่อนิสิต กัญจนา บุญยืนวิทย์
สาขาวิชา และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา เกาวโรจน์ ชัวจุลจิตร์
ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my advisor, Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit, my co-advisor, Assistant Professor Amorn Petsom, and Dr. Sirinart Laoharojanaphand for providing helpful advice criticism and encouragement throughout this study and reviewing this thesis.

I am very grateful to Materials Science Department, and Chemistry Department, Chulalongkorn University, Office of Atomic Energy for Peace (OAEP), National Metal and Materials Technology Center (MTEC) and Thai Nam Plastics Public Company Limited, for the use of their equipments, facilities and raw materials.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

Page

Thai Abstract..... IV

English Abstract..... V

Acknowledgments..... VI

Contents..... VII

List of Tables..... IX

List of Figures..... XI

Chapter

I Introduction..... 1

II Theory and Literature Review..... 5

The Combustion Process..... 5

Fire Retarded Mechanism..... 9

Synergism..... 12

Char Formation..... 13

Flame Retardants..... 14

Flame Retardants for PVC..... 23

Flame Retardant Plasticizers..... 24

Development of Inorganic Tin Compounds as Flame Retardant..... 30

Thermogravimetry Analysis..... 33

Neutron Activation Analysis..... 37

III Apparatus and Experimental Methods..... 44

Materials..... 44

Page

Apparatus..... 47

Sample Preparation..... 48

Recipes of Poly (vinyl chloride) Compounding..... 51

Measurement..... 52

IV Results and Discussions..... 60

V Conclusion..... 87

References..... 89

Appendix..... 91

Vita..... 94

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Table		Page
1-1	Estimated consumption of flame retardants in Western Europe for 1985 and 1992 broken down by materials	2
2-1	Range of decomposition of some plastics	6
2-2	Flash-ignition and self-ignition temperature of various plastic by ASTM D 1929	8
2-3	Effect of closed-cell char foam in preventing a substrate from reaching ignition temperature	14
2-4	Typical properties of antimony trioxide	16
2-5	Major manufacturers of antimony trioxide	17
2-6	Manufacturers of antimony trioxide combination products	18
2-7	Manufacturers of antimony pentoxide	19
2-8	Manufacturers of sodium antimonate	19
2-9	Suppliers of alumina trihydrate	20
2-10	Manufacturers of magnesium compounds	21
2-11	Manufacturers of molybdenum and zinc flame retardants and smoke suppressants	23
2-12	Composition and suppliers of triaryl phosphates	26
2-13	Composition of alkyl diaryl phosphates, phosphate blends, and trioctyl phosphate	27
2-14	Composition and typical physical properties of chlorinated paraffins	28
2-15	Properties of zinc hydroxystannate and zinc stannate	32

Table		Page
2-16	Characteristic of elemental	39
3-1	Properties of zinc hydroxystannate and zinc stannate	46
3-2	Properties of antimony trioxide	46
3-3	Fire-retardance plasticized poly (vinyl chloride) film with and without fire retardant	51
4-1	Mechanical properties of flexible PVC samples	61
4-2	Burning rate of flexible PVC samples	68
4-3	Thermal gravimetric analysis data for flexible PVC samples	75
4-4	Residual char yields and extents of elemental volatilisation from flexible PVC samples during combusion in air	86

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure		Page
2-1	The combustion process	5
2-2	Schematic of flame spread	9
2-3	Compatibility limits for chlorinated paraffin (52% Cl) in PVC compounds (DOP plasticizer)	29
2-4	Compatibility limits for chlorinated paraffins in PVC compounds	30
2-5	Schematic of the TGA7 when using a standard furnace	36
2-6	Nuclear reactor	40
2-7	Detector of NAA canberra S100	41
2-8	Counting system diagram of neutron activation analysis	42
3-1	Tension test specimen dimension	54
3-2	Universal tester load frame, set up for tensile testing of plastics	54
3-3	Dimension of tear test specimen	55
3-4	Example of combustion chamber	58
3-5	Example of U-shape clamp	59
3-6	Test piece	49
4-1	Effect of 4 phc of Sb_2O_3, ZHS and ZS on tensile strength in mechanical direction of samples	62
4-2	Effect of 4 phc of Sb_2O_3, ZHS and ZS on tensile strength in transverse direction of samples	63

Figure Page

4-3 Effect of 4 phc of Sb_2O_3, ZHS and ZS on elongation in mechanical direction of samples..... 64

4-4 Effect of 4 phc of Sb_2O_3, ZHS and ZS on elongation in transverse direction of samples..... 65

4-5 Effect of 4 phc of Sb_2O_3, ZHS and ZS on tear strength in mechanical direction of samples..... 66

4-6 Effect of 4 phc of Sb_2O_3, ZHS and ZS on tear strength in transverse direction of samples..... 67

4-7 Thermal gravimetry analysis diagram of flexible PVC sample without fire retardant..... 71

4-8 Thermal gravimetric analysis diagram of flexible PVC sample with 4 phc Sb_2O_3 fire retardant..... 72

4-9 Thermal gravimetric analysis diagram of flexible PVC sample with 4 phc ZHS fire retardant..... 73

4-10 Thermal gravimetric analysis diagram of flexible PVC sample with 4 phc ZS fire retardant..... 74

4-11 Neutron activation analysis diagram of standard Sb..... 78

4-12 Neutron activation analysis diagram of Sb from flexible PVC sample with 4 phc Sb_2O_3 fire retardant..... 79

4-13 Neutron activation analysis diagram of standard Sn..... 80

4-14 Neutron activation analysis diagram of Sn from flexible PVC sample with 4 phc ZHS fire retardant..... 81

Figure Page

4-15 Neutron activation analysis diagram of Sn from flexible PVC sample with 4 phc ZS fire retardant..... 82

4-16 Neutron activation analysis diagram of standard Zn..... 83

4-17 Neutron activation analysis diagram of Zn from flexible PVC sample with 4 phc ZHS fire retardant..... 84

4-18 Neutron activation analysis diagram of Zn from flexible PVC sample with 4 phc ZS fire retardant..... 85

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย