

การห้วงเหนี่ยวการตีไฟของสารประกอบดีบุกสำหรับพลาสติกโพลีโพรพิลีน

นางสาว ศิริพร พงศ์โกศล



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-636-521-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

FLAME-RETARDING POLYPROPYLENE WITH TIN COMPOUNDS

Miss Siriporn Pongkoson

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Program of Petrochemistry

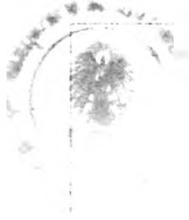
Graduate School

Chulalongkorn University

Academic year 1996

ISBN 974-636-521-5

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว



ศิริพร พงศ์โกศล : การห้วงเหนี่ยวการติดไฟของสารประกอบดีบุกสำหรับพลาสติกโพลีโพรพิลีน

(FLAME-RETARDING POLYPROPYLENE WITH TIN COMPOUNDS) อ. ที่ปรึกษา :

ผศ. ดร. อมร เพชรสม , 111 หน้า. ISBN 974-636-521-5.

งานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาคุณสมบัติในการเป็นสารหน่วงไฟของซิงค์แอสแตนเนตและซิงค์ไฮดรอกซีแอสแตนเนต สำหรับโพลีโพรพิลีนเปรียบเทียบกับแอนติโมนีไดรอกไซด์ พบว่าซิงค์แอสแตนเนตและซิงค์ไฮดรอกซีแอสแตนเนตจะมีคุณสมบัติที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการหน่วงไฟ (ประสิทธิภาพของการหน่วงไฟในการใช้ร่วมกันมากกว่าการใช้สารนั้นตามลำพัง) เมื่อใช้ร่วมกับเดคคะโบรโมไดฟีนิลออกไซด์ โดยประสิทธิภาพของสารประกอบดีบุกในการเป็นสารหน่วงไฟนั้น ขึ้นอยู่กับปริมาณของสารประกอบเดคคะโบรโมไดฟีนิลออกไซด์ นอกจากนี้ยังพบว่าซิงค์ไฮดรอกซีแอสแตนเนตมีคุณสมบัติในการหน่วงไฟเทียบเท่ากับสารหน่วงไฟแอนติโมนีไดรอกไซด์ที่ใช้ในทางอุตสาหกรรม ขณะที่ซิงค์แอสแตนเนตมีประสิทธิภาพด้อยกว่าเมื่อใช้กับพลาสติกโพลีโพรพิลีนที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย ในการศึกษาผลกระทบที่มีต่อสมบัติทางกายภาพ พบว่าสารประกอบดีบุกมีผลกระทบต่อสมบัติทางกายภาพของพลาสติกโพลีโพรพิลีนที่มีสารประกอบโบรมีนเป็นองค์ประกอบน้อยมาก จากการทดลองการสลายตัวด้วยความร้อนและการทดลองที่เกี่ยวข้องกับการศึกษากลไกการหน่วงไฟของพลาสติกโพลีโพรพิลีน ซึ่งให้เห็นว่าการหน่วงไฟของสารประกอบดีบุกอาจเกิดในลักษณะวัฏภาคของแข็งและวัฏภาคแก๊ส สารประกอบดีบุกซึ่งมีกลไกการหน่วงไฟในวัฏภาคของแข็งทำให้เกิดปริมาณขี้เถ้าที่เหลืออยู่เมื่อพลาสติกถูกเผาไหม้มีปริมาณเพิ่มขึ้น และมีผลช่วยลดปริมาณควันไฟและแก๊สพิษอันเกิดจากการเผาไหม้ของพลาสติก

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์
สาขาวิชา ปิโตรเคมี
ปีการศึกษา 2539

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

C685090 : MAJOR PETROCHEMISTRY

KEY WORD: POLYPROPYLENE / FLAME-RETARDING / TIN COMPOUNDS

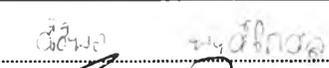
SIRIPORN PONGKOSON : FLAME-RETARDING POLYPROPYLENE WITH TIN COMPOUNDS. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. AMORN PETSOM , Ph.D. 111 pp. ISBN 974-636-521-5.

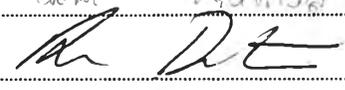
Studies have been carried out to evaluate the flame-retardant properties of zinc stannate ($ZnSnO_3$) and zinc hydroxystannate ($ZnSn(OH)_6$), relative to those of antimony trioxide in polypropylene. It was found that zinc stannate and zinc hydroxystannate exhibited the marked flame retardant synergism with decabromodiphenyl oxide (DBDPO) , whereas the effectiveness of tin compounds as flame retardants depended on the incorporation level of DBDPO compound. Furthermore, zinc hydroxystannate showed similar flame retardancy as antimony trioxide, whereas zinc stannate showed the less flame retardancy in brominated polypropylene. In the observation of mechanical properties, tin additives had small effect on mechanical properties of brominated polypropylene. Thermoanalytical and related mechanistic experiments of polypropylene suggested that the flame-retardant actions of the tin additives involves both the condensed and vapor phases. Tin compounds appeared to act in the condensed phase by a char-promotion mechanism, and this leads to significant decrease in the amount of smoke and toxic gases evolved during polymer combustion.

ภาควิชา..... สาขาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์

สาขาวิชา..... ปิโตรเคมี

ปีการศึกษา..... 2539

ลายมือชื่อนิสิต..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her deepest gratitude to her advisor, Assistant Professor Dr. Amorn Petsom for providing helpful guidance, criticism and encouragement throughout this research.

The author also wish to thank Associate Professor Dr. Sophon Roengsumran for his helpful suggestion and guidance. The special thanks are due to Thai Nam Plastic Public Company Limited for the use of equipment and the facilities. The author is also thankful for raw materials from Thai Petrochemical Industry Public Company Limited and Alcan Chemicals Limited. Furthermore, the author is very grateful to Dr. Sirinart Laoharojchanapan and Mrs. Arporn Busamongkol, Nuclear Scientists at the Chemistry Division, Office of Atomic Energy for Peace for their help in neutron activation analysis and for the use of equipments.

Furthermore, the author wishes to thank the thesis committee for their helpful suggestion. Thanks are also due to everyone who contributed suggestions and supported her to accomplish this thesis.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai).....	IV
ABSTRACT (in English).....	V
ACKNOWLEDGEMENTS.....	VI
CONTENTS.....	VII
LIST OF TABLES.....	IX
LIST OF FIGURES.....	XI
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
CHAPTER II THEORETICAL CONSIDERATION	
The Burning Process.....	4
The Combustion of Plastics.....	11
Flame Retardant.....	19
Mechanism of Flame Retardation.....	23
Neutron Activation Analysis.....	29
Literature Review.....	32
CHAPTER III EXPERIMENTAL	
Materials.....	36
Instruments.....	38
Sample Preparation.....	39
Recipes of Polypropylene Compounding.....	41
Measurement.....	47
Neutron Activation Analysis.....	52
Thermal Analysis.....	54

CHAPTER IV	RESULT AND DISCUSSION	
	Flame Retardancy Evaluation.....	55
	Mechanical Properties Measurement.....	67
	Mechanistic Studies.....	76
CHAPTER V	CONCLUSION.....	82
REFERENCES.....		84
APPENDIX.....		87
VITA.....		111

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2-1	Range of decomposition of some plastics.....13
2-2	Flash-ignition and self-ignition temperature of various plastics by ASTM D 1929.....15
2-3	Heat of combustion of various plastics and natural products.....19
2-4	Characteristic of elemental.....32
3-1	Chemicals and physical properties of zinc stannate and zinc hydroxystannate.....37
3-2	Ingredient used in flame-retarding polypropylene containing ZS, ZHS and Sb_2O_341
3-3	Ingredient used in flame-retarding polypropylene containing DBDPO compound.....42
3-4	Ingredient used in flame-retarding polypropylene containing ATH compound.....43
3-5(a)	Ingredient used in flame-retarding polypropylene containing ZS and DBDPO compound.....44
3-5(b)	Ingredient used in flame-retarding polypropylene containing ZHS and DBDPO compound.....45
3-5(c)	Ingredient used in flame-retarding polypropylene containing Sb_2O_3 and DBDPO compound.....46
4-1	Effect of ZS, ZHS and Sb_2O_3 on the flammability of polypropylene.....55
4-2	Effect of DBDPO as flame retardant in polypropylene.....57
4-3	Effect of ATH as flame retardant in polypropylene.....57

4-4	Synergistic effect of DBDPO with ZS on the flammability of polypropylene.....	60
4-5	Synergistic effect of DBDPO with ZHS on the flammability of polypropylene.....	61
4-6	Synergistic effect of DBDPO with Sb_2O_3 on the flammability of polypropylene.....	62
4-7	Mechanical properties of polypropylene containing ZS and DBDPO.....	68
4-8	Mechanical properties of polypropylene containing ZHS and DBDPO.....	69
4-9	Mechanical properties of polypropylene containing Sb_2O_3 and DBDPO.....	70
4-10	Residual char yields and extents of elemental volatilization from brominated polypropylene samples during combustion in air.....	76
4-11	Thermal analysis of brominated polypropylene sample in air.....	78
A-1	Br Volatilization Analysis in residue char by neutron activation.....	86
A-2	Sn Volatilization Analysis in residue char by neutron activation.....	87
A-3	Zn Volatilization Analysis in residue char by neutron activation.....	88
A-4	Sb Volatilization Analysis in residue char by neutron activation.....	89

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2-1 Phases in the course of fire.....	5
2-2 Fire triangle.....	6
2-3 Candle flame.....	9
2-4 The combustion process.....	11
2-5 Combustion of ethane.....	16
2-6 Flame spread.....	17
2-7 Effect of char formation on polymer combustion.....	30
3-1 Specimen dimensions for measurement of limiting oxygen index.....	50
3-2 Oxygen index tester.....	52
3-3 Tension test specimens dimensions for mold plastics.....	53
3-4 Cantilever beam (Izod type) impact machine.....	54
3-5 Cantilever beam (Izod type).....	55
4-1 Relationship between the flammability and flame retardant content of polypropylene containing ZS, ZHS and Sb_2O_3 as flame retardant.....	59
4-2 Relationship between the flammability and DBDPO content of flame-retarding polypropylene.....	61
4-3 Relationship between the flammability and ATH content of flame-retarding polypropylene.....	61
4-4 Synergistic relationship between the flammability and DBDPO content of polypropylene containing 2.5,5.0 and 7.5% ZS.....	66
4-5 Synergistic relationship between the flammability and DBDPO content of polypropylene containing 2.5,5.0 and 7.5% ZHS.....	66

4-6	Synergistic relationship between the flammability and DBDPO content of polypropylene containing 2.5,5.0 and 7.5% Sb_2O_3	67
4-7	Synergistic effect of DBDPO on the flammability of polypropylene containing 5% ZS, ZHS and Sb_2O_3	67
4-8	Effect of ZS and DBDPO content on tensile strength of polypropylene.....	73
4-9	Effect of ZHS and DBDPO content on tensile strength of polypropylene...	73
4-10	Effect of Sb_2O_3 and DBDPO content on tensile strength of polypropylene.....	74
4-11	Effect of ZS and DBDPO content on modulus of elasticity of polypropylene.....	74
4-12	Effect of ZHS and DBDPO content on modulus of elasticity of polypropylene.....	75
4-13	Effect of Sb_2O_3 and DBDPO content on modulus of elasticity of polypropylene.....	75
4-14	Effect of ZS and DBDPO content on impact strength of polypropylene.....	76
4-15	Effect of ZS and DBDPO content on impact strength of polypropylene.....	76
4-16	Effect of ZS and DBDPO content on impact strength of polypropylene.....	77
A-1	Gamma ray spectrum of bromine in standard ammonium bromide.....	90
A-2	Gamma ray spectrum of bromine in the char residue from flame-retarding polypropylene containing 5% ZHS and 10% DBDPO.....	91
A-3	Gamma ray spectrum of bromine in the char residue from flame-retarding polypropylene containing 5% ZS and 10% DBDPO.....	92
A-4	Gamma ray spectrum of bromine in the char residue from flame-retarding polypropylene containing 5% Sb_2O_3 and 10% DBDPO.....	93
A-5	Gamma ray spectrum of tin standard.....	94

A-6	Gamma ray spectrum of tin in the char residue from flame-retarding polypropylene containing 5% ZHS and 10 % DBDPO.....	95
A-7	Gamma ray spectrum of tin in the char residue from flame-retarding polypropylene containing 5% ZS and 10% DBDPO.....	96
A-8	Gamma ray spectrum of zinc in standard zinc oxide.....	97
A-9	Gamma ray spectrum of zinc in the char residue from flame-retarding polypropylene containing 5% ZHS and 10% DBDPO.....	98
A-10	Gamma ray spectrum of zinc in the char residue from flame-retarding polypropylene containing 5% ZS and 10% DBDPO.....	99
A-11	Gamma ray spectrum of antimony in standard antimony trioxide.....	100
A-12	Gamma ray spectrum of antimony in the char residue from flame-retarding containing 5% Sb_2O_3 and 10% DBDPO	101
A-13	TGA and DTG data for polypropylene containing 10% DBDPO.....	102
A-14	TGA and DTG data for polypropylene containing 10% DBDPO and 5% Sb_2O_3	103
A-15	TGA and DTG data for polypropylene containing 10% DBDPO and 5% ZS.....	104
A-16	TGA and DTG data for polypropylene containing 10% DBDPO and 5% ZHS.....	105
A-17	TGA and DTG data for polypropylene containing 20% DBDPO.....	106
A-18	TGA and DTG data for polypropylene containing 20% DBDPO and 5% Sb_2O_3	107
A-19	TGA and DTG data for polypropylene containing 20% DBDPO and 5% ZS.....	108
A-20	TGA and DTG data for polypropylene containing 20% DBDPO and 5% ZHS.....	109