

การใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์เป็นสารหน่วงการติดไฟในโพลียูรีเทน



นางสาว ศิริพันธ์ สุขมาก

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2535

ISBN 974-582-031-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

019718 117889186

THE USE OF INORGANIC TIN COMPOUNDS AS FIRE RETARDANTS IN POLYURETHANES



Miss Siriphan Sukmak

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Program of Polymer Science

Graduate School

Chulalongkorn University

1992

ISBN 974-582-031-8

Thesis Title The Use of Inorganic Tin Compounds as Fire Retardant
 in Polyurethanes
By Miss Siriphan Sukmak
Department Petro - Polymer (Inter - Program)
Thesis Advisor Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.



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

Thavorn Vajrabhaya
..... Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

Sophon Roengsumran
..... Chairman
(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

Amorn Petsom
..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

Pattarapan Prasassarakich
..... Member
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

Orawan Sanguanruang
..... Member
(Dr. Orawan Sanguanruang, Ph.D.)

ศิริพันธ์ สุขมาก : การใช้สารประกอบดีบุกอนินทรีย์เป็นสารหน่วงการติดไฟในโพลียูรีเทน
(THE USE OF INORGANIC TIN COMPOUNDS AS FIRE RETARDANT IN
POLYURETHANES) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.อมร เพชรสม, 151 หน้า
ISBN 974-582-031-8



งานวิจัยนี้ได้ศึกษาหาปริมาณที่เหมาะสมของสารประกอบดีบุกอนินทรีย์ ซิงค์สแตนเนต ($ZnSnO_3$) ซิงค์ไฮดรอกซีสแตนเนต ($ZnSn(OH)_6$) และ ไฮโดรโรมาโคท ($Sn_3O_2(OH)_2$) ในการเป็นสารหน่วงการติดไฟในโพลียูรีเทน การศึกษาสมบัติการหน่วงไฟของสารประกอบดีบุกอนินทรีย์ในโพลียูรีเทน ทั้งที่ยืดหยุ่น และเป็นของแข็งโดยการวัดค่า LOI และสมบัติทางกายภาพ พบว่าการเพิ่มสารประกอบดีบุกมากขึ้น จะทำให้ความสามารถในการติดไฟลดลงแต่ความแข็งเพิ่มขึ้น ซิงค์ไฮดรอกซีสแตนเนตสามารถหน่วงไฟได้ดีกว่า ซิงค์สแตนเนตและไฮโดรโรมาโคท นอกจากนั้นยังพบว่า ซิงค์ไฮดรอกซีสแตนเนต ซิงค์สแตนเนต และไฮโดรโรมาโคทที่ความเข้มข้น 10% ส่วนโดยน้ำหนัก จะให้ค่า LOI เท่ากับ 23%, 20% และ 20% ตามลำดับ แรงต้านทานการดึงและความแข็งของโพลียูรีเทนที่เติมสารประกอบดีบุก ไม่แตกต่างจากตัวควบคุมอย่างมีนัยสำคัญ การสลายตัวด้วยความร้อน การหาปริมาณธาตุดีบุกก่อนและหลังการเผาโพลียูรีเทน ให้ผลสอดคล้องในการเป็นสารหน่วงไฟในวัฏภาคของแข็งของสารประกอบซิงค์ไฮดรอกซีสแตนเนต และ ซิงค์สแตนเนต อย่างไรก็ตาม กลไกการหน่วงไฟของสารประกอบดีบุกอนินทรีย์ในโพลียูรีเทนนั้นยังไม่เป็นที่เข้าใจแน่ชัด

ภาควิชา ภาควิชาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลีเมอร์
ปีการศึกษา 2535

ลายมือชื่อนิติ ศิริพันธ์ สุขมาก
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ออมร เพชรสม
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

C285123: MAJOR POLYMER SCIENCE
KEY WORD: POLYURETHANE / ZINC STANATE / ZINC HYDROXYSTANNATE

SIRIPHAN SUKMAK : THE USE OF INORGANIC TIN COMPOUNDS AS FIRE

RETARDANT IN POLYURETHANES. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. AMORN

PETSOM, Ph.D., 151 pp., ISBN 974-582-031-8



This thesis investigated the effectiveness of inorganic tin compounds -zinc hydroxystannate ($ZnSn(OH)_6$), zinc stannate ($ZnSnO_3$) and hydroromarchite ($Sn_3O_2(OH)_3$) as fire retardants in flexible and rigid polyurethanes. Fire retardant properties of inorganic tin compounds on flexible and rigid polyurethanes were studied by measuring the LOI values and physical properties. It was found that, increasing of metal stannate contents gave reduction in flammability but increased stiffness. In addition, the zinc hydroxystannate could retard the fire better than zinc stannate and hydroromarchite. When the 10% pbw. of tin compounds were employed, the LOI values of zinc hydroxystannate, zinc stannate and hydroromarchite were 23%, 20% and 20% respectively. The tensile strength and modulus of tin compound-added polyurethane were not significant difference from the control. The thermal degradation study and analysis of Sn, both before and after burning, gave the evidence that these inorganic tin compounds behaved as condensed phase fire retardants. However, the mechanism of fire retardant of the tin compounds in polyurethane foams was not clearly understood.

ภาควิชา PETRO-POLYMER (INTER-PROGRAM)ลายมือชื่อนิสิต ศิริพิมพ์ สุระภัก
สาขาวิชา POLYMER SCIENCEลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ดร. นว
ปีการศึกษา 2535ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -



ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my advisor, Asst.Prof.Dr. Amorn Petsom, and my chairman, Assoc.Prof.Dr. Sophon Roengsumran, for providing helpful advice criticism and encourage throughout this study and reviewing this thesis.

I am very grateful to Materials Science Department; Catalysis Reseach Laboratory of the Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, for the use of equipment and the facilities. I am also thankful for raw materials from Union Carbide Co.,Ltd., and Bayer Thai Co.,Ltd.

The financial support for this research from Metal and Materials Research Institute via a grant from the Nation Center for Metallurgy and Materials and the Graduate School,Chulalongkorn University are gratefully acknowledged. Finally, I wish to thanks the thesis committee for helpfull suggestion. Thanks are also due to everyone who has contributed suggestions and support to this thesis.



CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI	IV
ABSTRACT IN ENGLISH	V
ACKNOWLEDGEMENTS	VI
CONTENTS	VII
LIST OF TABLES	X
LIST OF FIGURES	XIII
CHAPTER	
1. INTRODUCTION	
1.1 The flammability problem	1
1.2 Novel fire retardant additives	3
2. THEORY AND LITERATURE REVIEW	
2.1 Reaction.....	6
2.2 Summary of the properties of polyurethanes	12
2.3 Type of polyurethanes	13
2.3.1 Foams	13
2.3.2 Solid polyurethanes elastomers	16
2.3.3 Adhesives, binders, coatings and paints.....	16
2.3.4 Cross-linking in polyurethanes	16
2.4 Raw materials for urethane polymers	17
2.4.1 Polyol	18
2.4.2 Isocyanates	22
2.4.3 Additives	27
2.5 Burning mechanism of plastics	38
2.6 Chemistry of combustion of volatiles	39

	Page
2.7 The combustion process	43
2.8 Flame retardant polyurethane foams	45
2.9 Type of flame retardants.....	48
2.9.1 Inorganic Flame Retardants	50
2.9.2 Non reactive Organic Flame Retardants	51
2.9.3 Reactive Organic Flame Retardants	53
2.10 Development of tin-based fire retardants	54
2.11 Aspects of flammability	56
2.12 Smoke and toxic substances	57
2.13 Literature Review	59
3. APPARATUS AND EXPERIMENTAL METHOD	
3.1 Reagents and Materials	64
3.2 Apparatus	68
3.3 Preparation of fire retardants	69
3.3.1 Sodium hydroxystannate	69
3.3.2 Zinc hydroxy stannate and zinc stannate ...	70
3.3.3 Char preparation	71
3.4 Sample preparation	71
3.4.1 Incorporation of tin compounds	71
3.4.2 The ingredient used of polyurethanes	72
3.5 Recipes of polyurethane compounding	74
3.6 Measurement	80
3.6.1 Flammability test	80
3.6.2 Mechanical test	90
3.6.3 X-ray diffraction measurement	92

	Page
3.6.4 Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR)	93
3.6.5 Differential scanning calorimeter (ASTM D3417)	93
3.6.6 Inductive couple plasma spectroscopy (ICP)	94
3.6.7 BET apparatus	94
3.6.8 Smoke density apparatus	95
4. Results	
4.1 Limited Oxygen Index (LOI) measurements	96
4.2 Mechanical property measurements	104
5. Discussion and Conclusion	
5.1 Discussion	
5.1.1 Interpretation of tin compounds	136
5.1.2 Fire retardancy evaluation	136
5.1.2(a) Stannates system	136
5.1.2(b) Halogen system	139
5.1.2(c) Halogen-tin synergistic system	140
5.1.2(d) Ammonium system	144
5.1.3 Mechanical property evaluation	145
5.2 Conclusion	148
REFERENCES	149
VITA	151

LIST OF TABLES

Table	Page
2-1 Polyols for polyurethane manufacture	19
2-2 Range of MDI variants	25
2-3 Reasons for using additives	28
2-4 Reactivity of catalyestes in isocyanate-hydroxy reaction	29
2-5 Reactivity of catalyests in isocyanate-water reaction	30
2-6 Some commercially available organo-matallic catalysis	30
2-7 Some tertailly-amine catalysis	31
2-8 Chain-extending agents, cross-linking agents and curing agents and their isocyanate equivalents	32
2-9 Non-reactive blowing agents for polyurethanes	33
2-10 Some fillers and their application in polyurethanes	34
2-11 Some high modulus reinforcing fibres	35
2-12 Some flame retardants for polyurethanes	37
2-13 U.S. consumption of flame retardants in plastics ...	49
2-14 Properties of zinc hydroxystannate and zinc stannate	55
2-15 Toxic gases from polyurethane foam and wood	59
3-1 Physical properties of MDI and polymeric MDI	85
3-2 Ingradient used in flexible and rigid polyurethane foams	74
3-3 Ingradient used in fire retardant polyurethane foams	75
3-4(a) Ingradient used in flexible polyurethane foam containing ZHS and DBDPE compound	76

Table	Page
3-4(b) Ingradiant used in flexible polyurethane foam containing ZS and DBDPE compound	77
3-5(a) Ingradiant used in fire retardant flexible polyurethane foams containing ZHS and AS	78
3-5(b) Ingradiant used in fire retardant flexible polyurethane foams containing ZS and AS	79
3-6 The specimen dimension used (mm.)	83
3-7 List of [O ₂] and [N ₂]	88
3-8 Glass ball positions which calculate from [N ₂] and [O ₂]	89
4-1 The amount of fire retardants that polyurethane were self-extinguished	97
4-2(a) Effect of ZHS, ZS and HDR as fire retardants in flexible polyurethane foams	98
4-2(b) Effect of ZHS, ZS and HDR as fire retardants in rigid polyurethane foams	99
4-3 LOI result of ammonium sulphate and DBDPE	100
4-4 Effect of ZHS and ZS as synergistic compounds of DBDPE additives	101
4-5 Effect of ZHS and ZS as synergistic compounds of AS additives	102
4-6 Char formation studied of ZHS, ZS and ZHS, ZS plus AS-containing polyurethane and DBDPE containing polyurethane	103
4-7 Ignition of polyurethane samples	104

Table		Page
4-8	Mechanical properties on Flexible polyurethane foams containing ZHS, ZS and HDR	105
4-9	Mechanical properties on Rigid Polyurethane foams containing ZHS, ZS and HDR	106
4-10	Result of stress at break, strain at brake and modulus polyurethane containing ZS and DBDPE	107
4-11	Result of stress at break, strain at break and modulus on poyurethane containing ZHS, ZS and AS	108
4-12	DSC data for flexible polyurethane containing ZHS and ZS	127



LIST OF FIGURES

Figure		Page
2-1	Polyurethane addition reaction	7
2-2	Biuret and Allophanate linkage	11
2-3	Property matrix of polyurethanes	12
2-4	Photomicrograph showing the open cells of flexible ..	13
2-5	Photomicrograph showing the closed cells of a rigid .	14
2-6	Polyurethane polymer structure	17
2-7	The manufacture of polyether polyol	20
2-8	TDI isomer	23
2-9	Manufacturing route of MDI	24
2-10	Pure MDI	25
2-11	Polymeric MDI	26
2-12	TVA trace for a polyurethane. Trap temperature : 0 °C; -45 °C; -75 °C; -100 °C; -196 °C	42
2-13	SATVA trace for volatile products of degradation of polyurethane	42
2-14	Mechanism pf thermal degradation of a polyurethane ..	43
3-2	LOI apparatus	84
3-3	Measuring tensile properties	91
4-1	Effect of Zinc hydroxy stannate, zinc stannate and hydroromarchite as fire retardants in flexible polyurethane foams	109
4-2	Effect of Zinc hydroxy stannate, zinc stannate and and hydroromarchite a fire retardant in rigid polyurethane foams	110

Figure	Page
4-3 Effect of zinc hydroxystannate and zinc stannate on the flammability of flexible polyurethane 1% and 5% containing 2%, 5%,10% and 20% decabromodiphenyl oxide	111
4-4 Effect of zinc hydroxystannate and zinc stannate at level 1% and 5% pbw.stannate on the flammability of flexible polyurethane containing 2%, 5%, 10% and 15% pbw. ammonium sulphate	112
4-5 Synergistic effect of ZHS and ZS on flammability of polyurethane containing DBDPE	113
4-6 Synergistic effect of ZHS and ZS on flammability of polyurethane containing AS	114
4-7(a) Effect of ZHS, ZS and HDR on stress at break in flexible polyurethane	115
4-7(b) Effect of ZHS, ZS and HDR on stress at break in rigid polyurethane	116
4-8(a) Effect of ZHS, ZS and HDR on strain at break in flexible polyurethane	117
4-8(b) Effect of ZHS, ZS and HDR on strain at break in rigid polyurethane	118
4-9(a) Effect of ZHS, ZS and HDR on 100% modulus in flexible polyurethane	119
4-9(b) Effect of ZHS, ZS and HDR on 100% modulus in rigid polyurethane	120
4-10(a) Effect of ZHS, ZS and DCDBE on stress at break in flexible polyurethane	121

Figure	Page
4-10(b) Effect of ZHS, ZS and DCBDE on strain at break in flexible polyurethane	122
4-10(c) Effect of ZHS, ZS and DCBDE on 100% modulus in flexible polyurethane	123
4-11(a) Effect of ZHS, ZS and AS on stress at break in flexible polyurethane	124
4-11(b) Effect of ZHS, ZS and AS on strain at break in flexible polyurethane	125
4-11(c) Effect of ZHS, ZS and AS on modulus in flexible polyurethane	126
4-12 X-ray diffraction pattern and line pattern of synthetic sodium stannate	128
4-13 X-ray diffraction pattern and line pattern of synthetic zinc hydroxystannate	129
4-14 X-ray diffraction pattern and line pattern of synthetic hydroromachite	130
4-15 FTIR result from synthetic sodium hydroxystannate ...	131
4-16 FTIR result from synthetic zinc hydroxystannate	132
4-17 FTIR result from synthetic zinc stannate	133
4-18 Average smoke density (Ds/g) values of polyurethanes containing ZHS	134
4-19 Average smoke density (Ds/g) values of polyurethanes containing ZS	135