ผลของโครงสร้างของสารหน่วงการติดไฟต่อพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง

นายประโยชน์ อาภรณ์ศิลป์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-638-792-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 17791005

EFFECT OF FLAME-RETARDANT STRUCTURE ON HIGH IMPACT POLYSTYRENE

Mr. Prayoat Arpornsilp

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1997

ISBN 974-638-792-8

Thesis Title	EFFECT OF FLAME-RETARDANT STRUCTURE ON HIGH-IMPACT POLYSTYRENE
By	Mr.Prayoat Arpornsilp
Department	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis advisor	Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Mr.Patipol Tadakorn

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 Sophon Roengsumran, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor
(Mr. Patipol Tadakorn)

.....Member
(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

.....Member
(Assistant Professor Prapaipit Chamsuksai Ternai, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ประโยชน์ อาภรณ์ศิลป์ : ผลของโครงสร้างของสารหน่วงการติดไฟต่อพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (EFFECT OF FLAME-RETARDANT STRUCTURE ON HIGH-IMPACT POLYSTYRENE), อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ศุภวรรณ ตันตยานนท์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : นายปฏิพล ธาดากร, 85 หน้า. ISBN 974-638-792-8

พอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงประเภทหน่วงการติดไฟถูกเตรียมขึ้นโดยใช้สารหน่วงการติดไฟประเภทสารประกอบโบรมีนหลายชนิดได้แก่ เดคาโบรโมไดฟีนิลออกไซด์ (ดีอี 83-อาร์) ออกตะโบรโมไดฟีนิลออกไซด์ (ดีอี 79) เตตระโบรโมบิสฟีนอลเอ (บีเอ 59) และพอลิไดโบรโมสไตรีน (พีบีดีเอส-80) เพื่อเพิ่มค่าดรรชนีออกซิเจนต่ำสุด (แอลโอไอ) ของพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงจาก 18.8 เป็น 25 ซึ่งเป็นค่าที่วัดอยู่ในระดับ V-0 ใช้แอนติโมนีไตรออกไซด์เป็นสารเสริมให้การหน่วงการติดไฟดีขึ้น และสารคลอริเนเตดพอลิเอทิลีนเป็นสารยับยั้งการหยด สารทั้งหมดนี้ผสมโดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว ส่วนผสมทั้ง 36 สูตรประกอบด้วยพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงและสารอื่นได้แก่ สารหน่วงการติดไฟประเภทสารประกอบโบรมีน 12, 13.5 และ 15 ส่วนในร้อยส่วน แอนติโมนีไตรออกไซด์ 3, 4 และ 5 ส่วนในร้อยส่วน และคลอริเนเตดพอลิเอทิลีน 10 ส่วนในร้อยส่วน หลังจากนั้นจึงตัดเป็นเม็ดและผ่านการขึ้นรูปแบบอัดฉีดเป็นชิ้นงานสำหรับทดสอบสมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงกล รวมทั้งนำไปวัดค่าแอลโอไอ พบว่าสารหน่วงการติดไฟแต่ละชนิดสามารถผสมกับแอนติโมนีไตรออกไซด์และคลอริเนเตดพอลิเอทิลีนในสัดส่วนที่แตกต่างกันซึ่งจะให้สูตรที่เหมาะสมที่สุดที่ให้ค่าแอลโอไอ 25 และให้ค่าการทนต่อแรงกระแทกสูงโดยใช้ปริมาณสารหน่วงการติดไฟน้อยที่สุด ดังนี้ ดีอี 83-อาร์ 13.5 ส่วนในร้อยส่วน แอนติโมนีไตรออกไซด์ 4 ส่วนในร้อยส่วน และคลอริเนเตดพอลิเอทิลีน 10 ส่วนในร้อยส่วน; ดีอี 79 13.5 ส่วนในร้อยส่วน แอนติโมนีไตรออกไซด์ 5 ส่วนในร้อยส่วน และคลอริเนเตดพอลิเอทิลีน 10 ส่วนในร้อยส่วน; บีเอ 59 15 ส่วนในร้อยส่วน แอนติโมนีไตรออกไซด์ 4 ส่วนในร้อยส่วน และคลอริเนเตดพอลิเอทิลีน 10 ส่วนในร้อยส่วน; พีบีดีเอส-80 15 ส่วนในร้อยส่วน แอนติโมนีไตรออกไซด์ 4 ส่วนในร้อยส่วน และคลอริเนเตดพอลิเอทิลีน 10 ส่วนในร้อยส่วน ผลการทดลองแสดงให้เห็นได้ว่าโครงสร้างโมเลกุลของสารหน่วงการติดไฟมีผลต่อค่าความต้านทานการติดไฟและสมบัติอื่นๆ ในจำนวนสารหน่วงการติดไฟประเภทสารประกอบโบรมีนทั้ง 4 ชนิด ดีอี 83-อาร์จะให้พอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงประเภทหน่วงการติดไฟที่ดีที่สุดตามสมบัติของของผสมเนื่องมาจากโครงสร้างโมเลกุลของดีอี 83-อาร์.

ภาควิชา ..... ลายมือชื่อนิสิต นาย ประโยชน์ อาภรณ์ศิลป์

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศุภวรรณ ตันตยานนท์

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

3972673923 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD: HIGH IMPACT POLYSTYRENE / BROMINATED FLAME RETARDANT
PRAYOAT ARPORNSILP : EFFECT OF FLAME-RETARDANT STRUCTURE ON HIGH IMPACT POLYSTYRENE. THESIS ADVISOR : ASSOCIATE PROFESSOR SUPAWAN TANTAYANON, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : PATIPOL TADAKORN, 85 pp. ISBN 974-638-792-8

Flame retardant high impact polystyrene (HIPS) was prepared using several brominated flame retardants. These were decabromodiphenyl oxide (DE 83-R), octabromodiphenyl oxide (DE 79), tetrabromobisphenol A (BA 59) and polydibromostyrene (PBDS-80). In order to raise limiting oxygen index (LOI) from 18.8 of the base HIPS resin to 25 which is at V-0 rating, antimony trioxide (Sb_2O_3) as the synergist and chlorinated polyethylene (CPE) as dripping inhibitor were added. These materials were mixed in a single screw extruder. All the 36 blends composed of HIPS resin and other materials, i.e., brominated flame retardant 12, 13.5 and 15 phr, antimony trioxide 3, 4 and 5 phr and chlorinated polyethylene 10 phr or none. They were cut into pellets and then subject to injection molding as the specimens for physical and mechanical testing including LOI measurement. It was found that each flame retardant can be mixed with antimony trioxide and chlorinated polyethylene at different proportions to enable the most suitable formular which provides LOI of 25 and the highest Izod impact strength with the least amount of the flame retardant. They are as followed: DE 83-R 13.5 phr, Sb_2O_3 4 phr and CPE 10 phr; DE 79 13.5 phr, Sb_2O_3 5 phr and CPE 10 phr; BA 59 15 phr, Sb_2O_3 4 phr and CPE 10 phr; PBDS-80 15 phr, Sb_2O_3 4 phr, CPE 10 phr. The results indicate that the molecular structure of the flame retardant had influence on the ignition resistance and the other properties of the blends. Among these four brominated flame retardants, DE 83-R would provide the best formulation of flame retardant HIPS according to the properties of the blend which was influenced by the molecular structure of DE 83-R.

ภาควิชา - ลายมือชื่อนิสิต นาย ประโยชน์ อาภรณ์ศิลป์

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา สุพรรณ ตันตยานนท์

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ป. ตัณฑ์กร

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to express his sincere gratitude to his advisor, Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D. and Mr. Patipol Tadakorn for their encouraging guidance, supervision and helpful suggestions throughout the course of this research. In addition, he is also grateful to Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D., the thesis committee for their valuable guidance, criticism and helpfulness.

Special thanks are due to Mrs. Rabob Wipatavit and Mr. Wathanyu Thianthong, HMT Polystyrene co., Ltd., for their kindness and hospitality in providing apparatus. Many thanks are due to the Thai Petrochemical Industrial Public Company Limited who provided the HIPS resin and chemicals for this research work.

Thanks go to everyone who has contributed suggestions and support during this research.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (in Thai)..... iv

ABSTRACT (in English)..... v

ACKNOWLEDGMENTS..... vi

CONTENTS..... vii

LIST OF TABLES..... x

LIST OF FIGURES..... xi

ABBREVIATIONS..... xiv

CHAPTER

I INTRODUCTION..... 1

1.1 Background..... 1

1.2 Objectives..... 3

1.3 Scope of the investigation..... 4

II THEORY..... 5

2.1 Theoretical background..... 5

2.1.1 The combustion process..... 5

2.1.2 Flame retarded mechanism..... 9

2.1.3 Synergism..... 12

2.1.4 Flame retardant materials..... 13

2.1.5 Flame retardants in polymer..... 14

2.2 Literature review..... 17

III EXPERIMENTAL..... 20

3.1 Materials..... 20

3.2 Apparatus..... 21

3.3 Preparation of flame retardant HIPS..... 22

PAGE

3.4 Determination of flammability and mechanical property.... 25
3.4.1 Flame properties test of HIPS..... 26
3.4.2 Mechanical property testing.....28
IV RESULTS AND DISCUSSION.....30
4.1 Physical properties and flammability of commercial HIPS...30
4.2 HIPS compound contain DE 83-R and flame retardant additives 31
4.3 HIPS compound contain DE 79 and flame retardant additives 35
4.4 HIPS compound contain resin with BA 59and flame retardant additives 38
4.5 HIPS compound contain resin with PBDS-80and flame retardant additives 41
4.6 The effect of molecular structure of the flame retardants on properties of HIPS resin..... 44
4.7 Comparison of the most suitable formulation of each flame retardant.....53
4.8 The effect of CPE content on the physical properties of HIPS compound containing DE 83-R and synergist.....55
4.9 Determination of the dispersion of flame retardant particles of HIPS compound 57
V CONCLUSION.....65
5.1 Conclusion..... 65
5.2 Suggestion for further work..... 66
REFERENCES.....67

APPENDIX.....69
Appendix A..... 69
Appendix B..... 84
VITAE.....85

LIST OF TABLES

PAGE

2-1 Decomposition temperature of some plastics and cellulose..... 6
2-2 Flash-ignition and self-ignition temperature of various plastics.....8
3-1 HIPS compound contain with DE 83-R and flame retardant additives.....23
3-2 HIPS compound contain with DE 79 and flame retardant additives.....23
3-3 HIPS compound contain with BA59 and flame retardant additives 24
3-4 HIPS compound contain with PBDS-80 and flame retardant additives.....24
3-5 Testing conditions for HIPS compound.....25
3-6 UL-94 vertical burn test.....27
4-1 Properties of HIPS without flame retardant and commercial..... 31
HIPS with flame retardant
4-2 Properties of HIPS compound containing DE 83-R.....33
4-3 Properties of HIPS compound containing DE 79..... 36
4-4 Properties of HIPS compound containing BA 59..... 39
4-5 Properties of HIPS compound containing PBDS-80..... 42
4-6 Molecular structures of brominated flame retardants..... 44
4-7 Comparison of the most suitable formulation of each flame retardant.....54
4-8 Effect of CPE on ignition resistance of HIPS compound containing DE 83-R.....55

LIST OF FIGURES

PAGE

1-1 Global plastic additives..... 2

2-1 The combustion process.....5

2-2 Schematic of flame spread.....9

3-1 Oxygen index apparatus.....26

3-2 Schematic of tensile test specimen.....28

3-3 Schematic of izod type test specimen.....29

4-1 Effect of the percentage of DE 83-R and synergist on LOI.....34

4-2 Effect of the percentage of DE 83-R and synergist on.....34
Izod impact

4-3 Effect of the percentage of DE 79 and synergist on LOI.....37

4-4 Effect of the percentage of DE 79 and synergist on.....37
Izod impact

4-5 Effect of the percentage of BA 59 and synergist on LOI.....40

4-6 Effect of the percentage of BA 59 and synergist on..... 40
Izod impact

4-7 Effect of the percentage of PBDS-80 and synergist on LOI..... 43

4-8 Effect of the percentage of PBDS-80 and synergist on.....43
Izod impact

4-9 Relationship between the melt-flow rate and.....46
the amount of flame retardant in HIPS

4-10 Relationship between the Izod impact strength and..... 48
the amount of flame retardant in HIPS

PAGE

4-11 Relationship between the vicat softening temperature and the amount of flame retardant in HIPS..... 50
4-12 Relationship between LOI and the amount of flame retardant in HIPS 52
4-13 Relationship between CPE level and melt-flow rate..... 56
4-14 Relationship between CPE level and izod impact strength.....56
4-15 Scanning electron micrograph of HIPS resin..... 57
4-16 Scanning electron micrograph of commercial HIPS resin (DOW).....58
4-17 Scanning electron micrograph of commercial HIPS resin (ATO CHEM).....58
4-18 Scanning electron micrograph of HIPS with BA 59..... 59
4-19 Scanning electron micrograph of HIPS with DE 83-R..... 59
4-20 Scanning electron micrograph of HIPS with DE 79..... 60
4-21 Scanning electron micrograph of HIPS with PBDS-80..... 60
4-22 Scanning electron micrograph of HIPS with BA 59 and Sb_2O_3..... 61
4-23 Scanning electron micrograph of HIPS with DE 83-R and Sb_2O_3..... 61
4-24 Scanning electron micrograph of HIPS with DE 79 and Sb_2O_3 62
4-25 Scanning electron micrograph of HIPS with PBDS-80 and Sb_2O_3 62
4-26 Scanning electron micrograph of HIPS with BA 59, Sb_2O_3 and CPE..... 63

PAGE

4-27 Scanning electron micrograph of HIPS with DE 83-R, Sb_2O_3 and CPE.....63

4-28 Scanning Electron Micrograph of HIPS with DE 79, Sb_2O_3 and CPE..... 64

4-29 Scanning Electron Micrograph of HIPS with PBDS-80, Sb_2O_3 and CPE..... 64

ABBREVIATIONS

CPE	:	chlorinated polyethylene
° C	:	degree celsius
EL	:	elongation
FM	:	flexural modulus
FS	:	flexural strength
HIPS	:	high impact polystyrene
LOI	:	limiting oxygen index
MFI	:	melt flow index
MP	:	melting point
MW	:	molecular weight
NI	:	izod impact
phr	:	parts per hundred of resin
SEM	:	scanning electron microscope
TM	:	tensile modulus
TS	:	tensile strength
VICAT	:	vicat softening temperature