

การหน่วงไฟของสารประกอบดีบุกในอะครีโลไนไตรด-บิวทาไดอิน-สไตรีน โคลิโพลิเมอร์

นางสาวอารียา อริยพัฒน์กุล



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-635-451-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**FLAME RETARDATION OF TIN COMPOUNDS IN ACRYLONITRILE-
BUTADIENE-STYRENE COPOLYMER**



Miss Areeya Ariyaphattanakul

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

Program of Polymer Science

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1996

ISBN 974-635-451-5

Thesis Title FLAME RETARDATION OF TIN COMPOUNDS IN
ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE COPOLYMER
By Miss Areeya Ariyaphattanakul
Department Petrochemistry and Polymer
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



..... Acting Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse. M.D.)

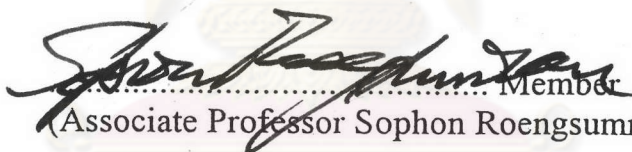
Thesis Committe



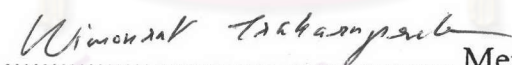
..... Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)



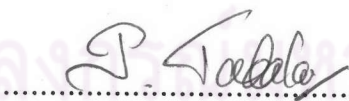
..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)



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



..... Member
(Assistant Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)



..... Member
(Mr. Patipol Tadakorn)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

อารียา อริยพัฒนกุล : การหน่วงไฟของสารประกอบดีบุกในอะครีโลไนไตรล-บิวทาไดอีน-
สไตรีน โคลโพลิเมอร์ (FLAME RETARDATION OF TIN COMPOUNDS IN
ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE COPOLYMER), อ.ที่ปรึกษา :

ผศ.ดร. อมร เพชรสม, 103 หน้า. ISBN 974-635-451-5



งานวิจัยฉบับนี้ได้พิสูจน์ว่าการใช้ Zinc hydroxystannate (ZHS) หรือ Zinc stannate (ZS) ร่วมกับ 1,2-bis(tribromophenoxy)ethane (BTBPE) ซึ่งเป็นสารประกอบโบรมีน ที่มีปริมาณโบรมีนอยู่ 70% โดยน้ำหนัก และ Chlorinated polyethylene (CPE) จะเพิ่มประสิทธิภาพในการหน่วงไฟและลดการเกิดควันของ ABS จากผลการทดลองวัดค่า Limiting Oxygen Index (LOI) พบว่าสารประกอบโบรมีนและสารประกอบดีบุกที่ใช้ร่วมกัน จะมีสมบัติที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการหน่วงไฟมากกว่าการใช้สารนั้นตามลำพัง และจากการวัดการหน่วงไฟตามมาตรฐาน UL-94 พบว่า ระบบ 20% BTBPE ร่วมกับ 4% หรือ 6% ZHS และ 5% CPE และระบบ 20% BTBPE ร่วมกับ 6% ZHS และ 3% CPE ให้ค่า V-0 ในขณะที่ระบบ 20% BTBPE ร่วมกับ 6% ZS และ 5% CPE ให้ค่า V-0 และเมื่อทดสอบคุณสมบัติทางกลของระบบดังกล่าว พบว่าให้ค่าใกล้เคียงกับ ABS เกรดหน่วงไฟที่ใช้ทางการค้า ถึงแม้ว่าประสิทธิภาพการหน่วงไฟของสารประกอบดีบุกยังต่ำกว่าแอนติโมนี ไตรออกไซด์ แต่สารประกอบเหล่านี้สามารถลดปริมาณควันที่เกิดขึ้นได้ จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจในการใช้สารดังกล่าว เป็นสารหน่วงไฟและลดควันใน ABS

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุที่ระเหยไปหลังการเผาไหม้ และการสลายตัวด้วยความร้อนของ ABS ซึ่งให้เห็นว่าการหน่วงไฟของสารประกอบดีบุกเกิดทั้งวิธภาคของแข็งและไอ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี - โพลีเมอร์

สาขาวิชา โพลีเมอร์

ปีการศึกษา 2539

ลายมือชื่อนิสิต Prof. Prof.

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Asst. Prof.

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

C785212 : MAJOR POLYMER SCIENCE
KEY WORD:

ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE / ZINC HYDROXYSTANNATE / ZINC STANNATE

AREEYA ARIYAPHATTANAKUL : FLAME RETARDATION OF TIN COMPOUNDS IN

ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE COPOLYMER. THESIS ADVISOR :

ASSIST. PROF. AMORN PETSOM, Ph.D., 103 pp. ISBN 974-635-451-5

This thesis describes an investigation into the use of zinc hydroxystannate (ZHS) and zinc stannate (ZS), in combination with 1,2-bis(tribromophenoxy)ethane (BTBPE), to increase flame retardancy and reduce smoke evolution in an acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS). Limiting Oxygen Index (LOI) results demonstrated that increases in flame resistance are also possible through the inclusion of bromine compounds in combination with tin compounds functioning in a synergistic manner. The UL-94 vertical test indicated that 20% BTBPE in combination with 4% or 6% ZHS and 5% chlorinated polyethylene (CPE) system and 20% BTBPE in combination with 6% ZHS and 3% CPE gave a V-0 rating, while 20% BTBPE in combination with 6% ZS and 5% CPE gave a V-0 rating, and all tin systems showed similar behavior in mechanical testing to commercial ABS, flammability grade. Although their flame retardancies were not as good as antimony trioxide (Sb_2O_3), the lower smoke production of these compounds indicated their possible use as flame retardant additives for ABS systems.

Thermoanalytical and related mechanistic experiments suggested that ZHS and ZS operate as fire retardants by a combined condensed / vapour phase action.

ภาควิชา..... สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์.....

สาขาวิชา..... โพลีเมอร์.....

ปีการศึกษา..... 2539.....

ลายมือชื่อนิติศ..... *Am P.*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *Am P.*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... -.....

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express her sincere thank to her advisor, Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D. for his encouraging guidance, supervision and helpful suggestions throughout the course of this research. In addition, she is also grateful to Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D. and Mr. Patipol Tadakorn, for their valuable guidance, criticism and helpfulness. She wishes to thank Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D. and Assistant Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D. for their valuable suggestions, discussions and comments.

Special thanks are due to Dr.Sirinart Laoharojchanapan and Mrs.Arporn Busamongkol, Nuclear Scientists at the Chemistry Division, Office of Atomic Energy for Peace, for their kindness and hospitality in providing equipment, glassware and chemicals.

She also thanks, for research financial support, Chulalongkorn University and gives many thanks to the Department of Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology (KMIT) for their help and for providing equipment. Many thanks are due to the Thai Petrochemical Industrial Public Company Limited (TPI Group) who provided the ABS resin and chemicals for the research work.

Thanks go to everyone who has contributed suggestions and support during this reseach. Finally, she would like to express her greatest appreciation to her boyfriend for his help and encouragement.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT (in English).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	xi
ABBREVIATIONS.....	xiv
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
1.1 Background of the invention.....	1
1.2 Objectives.....	3
1.3 Scope of the investigation.....	4
II LITERATURE SURVEY	
2.1 Theoretical background.....	5
2.1.1 The burning of polymeric materials.....	5
2.1.2 Flame retardants.....	8
2.1.3 Synergism in flame retardation.....	10
2.1.4 Example of flame retardant in polymer.....	11
2.1.5 Development of tin-based flame retardants.....	13
2.1.6 Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS).....	14
2.2 Research works.....	15
III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials.....	19
3.2 Apparatus.....	20
3.3 Preparation of ABS compositions.....	21
3.4 Test method.....	25
3.4.1 Fire properties test of ABS.....	25

CONTENT (continued)

	PAGE
3.4.2 Mechanical properties testing.....	28
3.5 Mechanistic studies.....	30
3.5.1 Quantitative analysis of elementals by NAA.....	30
3.5.2 Thermal analysis.....	33
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Flame retardancy evolution and mechanical testing.....	34
4.1.1 ABS with bromine compound	34
4.1.2 ABS with tin compounds and/or antimony trioxide	35
4.1.3 Mechanical properties of ABS containing	37
bromine compound or synergist fire retardant	
4.1.4 ABS with tin and bromine compounds.....	41
4.1.5 The effect of CPE on flammability of ABS	43
4.1.6 The properties of ABS containing tin compared with	44
commercial ABS	
4.2 Determination of the dispersion of fire retardant particles of	48
ABS blends	
4.3 Mechanistic studies.....	53
4.3.1 Elemental analyses.....	53
4.3.2 Thermal analyses.....	55
V CONCLUSION.....	
5.1 Conclusion.....	60
5.2 Suggestions.....	61
REFERENCE.....	62
APPENDICE	
Appendix A	65
Appendix B	76
VITA	103

LIST OF TABLES

	PAGE
2-1 Properties of zinc hydroxystannate and zinc stannate	14
3-1 Properties of 1,2-bis(tribromophenoxy)ethane	22
3-2 Varying halogenated fire retardant on ABS composition	22
3-3 Varying synergist fire retardant on ABS composition	23
3-4 Varying halogenated fire retardant together with synergist	23
fire retardant on ABS composition	
3-5 Varying fire retardant with chlorinated polyethylene on	24
ABS composition	
3-6 Condition for testing ABS composition properties	25
3-7 UL-94 vertical burn test	27
3-8 Nuclear properties of elements and conditions used for analysis	32
4-1 The LOI data for ABS containing bromine compound.....	34
4-2 The LOI data for ABS containing synergist fire retardants	35
4-3 The effect of bromine compound content on tensile strength	37
and impact strength	
4-4 The effect of synergist fire retardant content on tensile strength	39
4-5 The effect of synergist fire retardant content on impact strength	39
4-6 The LOI data for ABS containing tin and halogenated additives	41
4-7 The effect of CPE on LOI values of ABS containing halogenated	44
fire retardant and tin compounds, or Sb_2O_3 additives	
4-8 Properties testing of ABS containing ZHS and ZS compared with	45
commercial ABS	
4-9 Residual char yields and extents of element volatilisation from	54
ABS samples during combustion in air	
4-10 Thermal gravimetry analysis data for ABS sample	56

LIST OF TABLES (Continued)

	PAGE
A.1 Tensile strength of commercial ABS and ABS blends65 with fire retardants	65
A.2 Impact resistance of commercial ABS and ABS blends67 with fire retardants	67
A.3 Hardness (R-scale) of commercial ABS and ABS blends68 with fire retardants	68
A.4 Heat distortion temperature of commercial ABS and70 ABS blends with fire retardants	70
B.1 Determination of Sn from ABS containing BTBPE/ZHS(ZS)76	76
B.2 Determination of Sn from ABS containing BTBPE/CPE/ZHS(ZS)76	76
B.3 Determination of Zn from ABS containing BTBPE/ZHS(ZS)80	80
B.4 Determination of Zn from ABS containing BTBPE/CPE/ZHS(ZS)80	80
B.5 Determination of Br from ABS containing BTBPE/ZHS(ZS)83	83
B.6 Determination of Br from ABS containing BTBPE/CPE/ZHS(ZS)83	83
B.7 Determination of Br from ABS containing BTBPE/Sb ₂ O ₃ and86 BTBPE/Sb ₂ O ₃ /CPE	86
B.8 Determination of Sb from ABS containing BTBPE/Sb ₂ O ₃ and86 BTBPE/Sb ₂ O ₃ /CPE	86
B.9 Determination of Cl from ABS containing BTBPE/CPE/ZHS(ZS)89	89
B.10 Determination of Cl from ABS containing BTBPE/CPE/Sb ₂ O ₃89	89

LIST OF FIGURES

	PAGE
3-1 LOI apparatus	26
3-2 UL-94 vertical burn test	27
3-3 Schematic of tensile test specimen (type I)	28
3-4 Schematic of Izod type test specimen	29
4-1 Fire retardancy of bromine compound in ABS	36
4-2 Relationship between the flammability and synergist fire retardant level for ABS	36
4-3 Tensile strength of ABS containing bromine compound	38
4-4 Impact strength of ABS containing bromine compound	38
4-5 Relationship between the tensile strength values and synergist fire retardant level of ABS	40
4-6 Relationship between the impact strength values and synergist fire retardant level of ABS	40
4-7 Effect of tin in combination with halogenated fire retardant on flammability of ABS, compared with antimony trioxide	42
4-8 The burning of ABS resin	46
4-9 The burning of ABS containing tin additives	47
4-10 The burning of ABS containing Sb_2O_3 additive	47
4-11 Scanning Electron Micrograph of ABS resin	48
4-12 Scanning Electron Micrograph of ABS with BTBPE	49
4-13 Scanning Electron Micrograph of ABS with Sb_2O_3	49
4-14 Scanning Electron Micrograph of ABS with ZHS	50
4-15 Scanning Electron Micrograph of ABS with ZS	50
4-16 Scanning Electron Micrograph of commercial ABS	51
4-17 Scanning Electron Micrograph of ABS with BTBPE, Sb_2O_3 and CPE	51

LIST OF FIGURES (Continued)

	PAGE
4-18 Scanning Electron Micrograph of ABS with BTBPE, ZHS and CPE	52
4-19 Scanning Electron Micrograph of ABS with BTBPE, ZS and CPE	52
A.1 HDT of commercial ABS.....	72
A.2 HDT of ABS with BTBPE 20%, ZHS 4% and CPE 5%	72
A.3 HDT of ABS with BTBPE 20%, ZHS 6% and CPE 3%	73
A.4 HDT of ABS with BTBPE 20%, ZHS 6% and CPE 5%	73
A.5 HDT of ABS with BTBPE 20%, ZS 4% and CPE 5%	74
A.6 HDT of ABS with BTBPE 20%, ZS 6% and CPE 3%	74
A.7 HDT of ABS with BTBPE 20%, ZS 6% and CPE 5%	75
B.1 NAA diagram of Sn element from ABS with BTBPE/ZHS	77
B.2 NAA diagram of Sn element from ABS with BTBPE/ZS	77
B.3 NAA diagram of Sn element from ABS with BTBPE/ZHS/CPE.....	78
B.4 NAA diagram of Sn element from ABS with BTBPE/ZS/CPE	78
B.5 NAA diagram of Zn element from ABS with BTBPE/ZHS	81
B.6 NAA diagram of Zn element from ABS with BTBPE/ZS	81
B.7 NAA diagram of Zn element from ABS with BTBPE/ZHS/CPE.....	82
B.8 NAA diagram of Zn element from ABS with BTBPE/ZS/CPE.....	82
B.9 NAA diagram of Br element from ABS with BTBPE/ZHS	84
B.10 NAA diagram of Br element from ABS with BTBPE/ZS	84
B.11 NAA diagram of Br element from ABS with BTBPE/ZHS/CPE	85
B.12 NAA diagram of Sn element from ABS with BTBPE/ZS/CPE	85
B.13 NAA diagram of Br element from ABS with BTBPE/Sb ₂ O ₃	87
B.14 NAA diagram of Br element from ABS with BTBPE/Sb ₂ O ₃ /CPE	87

LIST OF FIGURES (Continued)

	PAGE
B.15 NAA diagram of Sb element from ABS with BTBPE/Sb ₂ O ₃	89
B.16 NAA diagram of Sb element from ABS with BTBPE/Sb ₂ O ₃ /CPE	89
B.17 NAA diagram of Cl element from ABS with BTBPE/ZHS/CPE	90
B.18 NAA diagram of Cl element from ABS with BTBPE/ZS/CPE	90
B.19 NAA diagram of Cl element from ABS with BTBPE/Sb ₂ O ₃ /CPE	91
B.20 TGA, DTG and DSC curves for ABS.....	92
B.21 TGA, DTG and DSC curves for ABS containing ZHS.....	93
B.22 TGA, DTG and DSC curves for ABS containing ZS.....	94
B.23 TGA, DTG and DSC curves for ABS containing Sb ₂ O ₃	95
B.24 TGA, DTG and DSC curves for ABS containing BTBPE.....	96
B.25 TGA, DTG and DSC curves for ABS containing BTBPE/ZHS.....	97
B.26 TGA, DTG and DSC curves for ABS containing BTBPE/ZS.....	98
B.27 TGA, DTG and DSC curves for ABS containing BTBPE/Sb ₂ O ₃	99
B.28 TGA, DTG and DSC curves for ABS containing BTBPE/ZHS/CPE...100	100
B.29 TGA, DTG and DSC curves for ABS containing BTBPE/ZS/CPE.....101	101
B.30 TGA, DTG and DSC curves for ABS containing.....102	102
BTBPE/Sb ₂ O ₃ /CPE	

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABBREVIATIONS

ABS	:	Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer
BTBPE	:	1,2-bis(tribromophenoxy)ethane
°C	:	Celcius degree
CPE	:	Chlorinated polyethylene
DTG	:	Derivative Thermogravimetry
DSC	:	Differential scanning calorimetry
eV	:	electron volt
HB	:	Horizontal burning
HDT	:	Heat distortion temperature
kgf/cm ²	:	kilogram force per cubic centimetre
LOI	:	Limiting oxygen index
MFI	:	Melt flow index
min	:	minute
mm	:	millimetre
NAA	:	Neutron activation analysis
phr	:	parts per hundred of resin
SEM	:	Scanning electron microscope
TGA	:	Thermal gravimetry analysis
UL	:	Underwriters laboratories
V	:	Vertical burning
wt%	:	percent by weight
ZHS	:	Zinc hydroxystannate
ZS	:	Zinc stannate