

ผลของสารไวแสงต่อการสลายตัวของโพลิไวนิลคลอไรด์ชนิดเป่าขวด



นางสาวอรุณา ศิริวัลลภ

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2533

ISBN 974-577-523-1

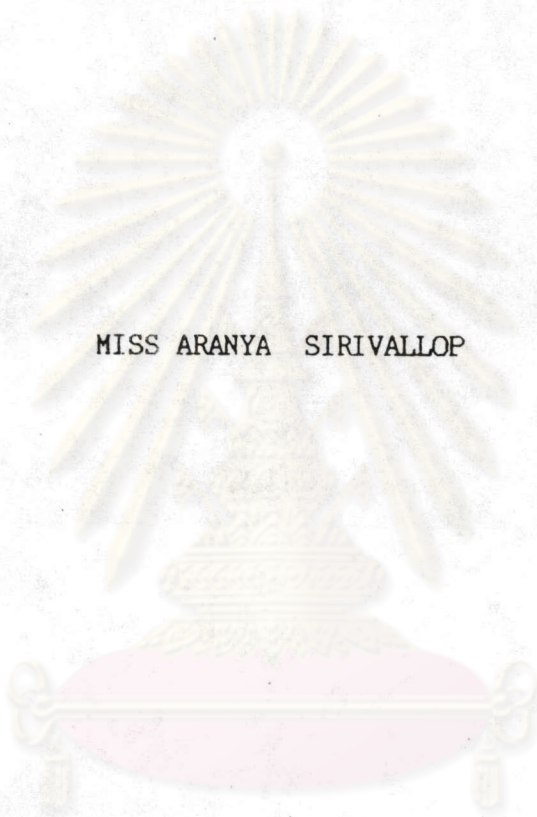
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

017699

i17223088

EFFECT OF PHOTSENSITIZERS ON THE PHOTODEGRADATION OF  
BLOW MOLDING POLY(VINYL CHLORIDE)

MISS ARANYA SIRIVALLOP



ศูนย์วิทยทรัพยากร

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS  
FOR THE DEGREE OF MASTER OF ENGINEERING  
PROGRAM OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY  
GRADUATE SCHOOL  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1990

ISBN 974-577-523-1



Thesis Title            Effect of Photosensitizers on the Photodegradation  
                                 of Blow Molding Poly(vinyl chloride)  
By                            Miss Aranya Sirivallop  
Department            Petrochemical Technology  
Thesis Advisor        Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.  
Thesis Co-advisor    Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.

---

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

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

Thesis committee

.....*Suda Kiatkamjornwong*..... Chairman  
(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

.....*Pattarapan Prasassarakich*..... Thesis Advisor  
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....*Supawan Tantayanon*..... Thesis Co-advisor  
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....*Kanchana Trakulcoo*..... Member  
(Associate Professor Kanchana Trakulcoo, Ph.D.)

.....*Woraphat Arthayukti*..... Member  
(Associate Professor Woraphat Arthayukti, Dr.Ing.)

พิมพ์ที่ศูนย์วิจัยเทคโนโลยีชีวภาพ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

อรรถวิทย์ ศิริวิมล : ผลของสารไวแสงต่อการสลายตัวของโพลิไวนิลคลอไรด์ชนิด เป่าขวด (EFFECT OF PHOTOSENSITIZERS ON THE PHOTODEGRADATION OF BLOW MOLDING POLY(VINYL CHLORIDE)) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.กัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : รศ.ดร.ศุภวรรณ ตันตยานนท์, 151 หน้า, ISBN 974-577-523-1

ตัวอย่างโพลิไวนิลคลอไรด์เรซินชนิด เป่าขวดได้ผ่านกระบวนการขึ้นรูปเป็นแผ่นพลาสติก ในการทดลองมีการเติมสารไวแสง 2 ชนิด คือ แอนทราควิโนน(anthraquinone)และเบนโซฟีโนน(benzo-phenone)ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กันเข้าระหว่างกระบวนการขึ้นรูปพลาสติก โดยจะมีแผ่นพลาสติกหนึ่ง ชุดที่ไม่ใส่สารไวแสง เลขเป็นตัวเลขควบคุมสำหรับการทดลองนี้

การทดลองแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ การทดลองกลางแจ้งมีระยะเวลา 9 เดือนและการทดลองในห้องปฏิบัติการมีระยะเวลา 240 ชั่วโมง ศึกษาอิทธิพลของสารไวแสงและติดตามกระบวนการสลายตัวด้วยแสงโดยการสังเกตการเปลี่ยนแปลงทางกลและกายภาพเช่น ค่าความต้านทานแรงดึงเสียรูป ค่าความต้านทานแรงดึงขาด น้ำหนักโมเลกุล การดูดกลืนแสงอินฟราเรดและอุลตราไวโอเลต การเปลี่ยนแปลงของสีและลักษณะผิวหน้าของแผ่นพลาสติกที่เปลี่ยนแปลงไปหลังจากการถูกฉายแสง ณ. เวลาหนึ่ง ๆ ทั้งในธรรมชาติ และในห้องปฏิบัติการ

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแผ่นพลาสติกโพลิไวนิลคลอไรด์ที่มีสารไวแสงผสมอยู่นั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกลและกายภาพมากกว่าแผ่นพลาสติกที่ไม่มีสารไวแสงผสมอยู่ และที่ความเข้มข้นเดียวกันแอนทราควิโนนจะมีความไวต่อการทำปฏิกิริยามากกว่าเบนโซฟีโนน ในช่วงของความเข้มข้นที่ทำการทดลองพบว่า ค่าความเข้มข้นของสารไวแสงสูงขึ้นไปจะทำให้เกิดอัตราการสลายตัวด้วยแสงสูงขึ้นด้วย แต่ความแตกต่างของอัตราการสลายตัวด้วยแสงอันเนื่องมาจากความเข้มข้นของสารไวแสงนั้นมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

ศูนย์วิจัยเทคโนโลยีชีวภาพ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาควิชา.....ศูนย์วิจัยเทคโนโลยีชีวภาพ.....  
สาขาวิชา.....เทคโนโลยีชีวภาพ.....  
ปีการศึกษา.....2533.....

ลายมือชื่อนิสิต.....ดร. อธิชา.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....[Signature].....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....กัทรพรรณ ตันตยานนท์.....

งานที่ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมที่เขียนเส้นสีแดง

ARANYA SIRIVALLOP : EFFECT OF PHOTOSENSITIZERS ON THE PHOTODEGRADATION OF BLOW MOLDING POLY(VINYL CHLORIDE). THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, THESIS CO-ADVISOR : ASSO. PROF. SUPAWAN TANTAYANON, Ed.D. 151 PP., ISBN 974-577-523-1

PVC resin together with the photosensitizers (benzophenone, anthraquinone) were processed into films, in order to examine the changes of mechanical and physical properties of irradiated films both in outdoor exposure test and accelerated irradiation test and to compare the efficiency of the 2 types of photosensitizers at the same concentration.

After an irradiation time of 9 months for outdoor exposure and 240 hours using a medium pressure mercury lamp, the progress of the photodegradation and the effect of the photosensitizers were studied by observing the change of molecular weight, tensile strength, elongation at rupture, Fourier Transform infrared absorption, UV absorption and visual inspection. The details of photodegradation mechanisms for unsensitized and sensitized PVC sheets were proposed on the basis of the experimental results.

The results indicated that sensitized PVC films showed a greater decrease in properties than unsensitized PVC films. At the same concentration, anthraquinone was strongly sensitized in comparison with benzophenone. As the concentrations increased, the rates of degradation increased but the difference in the photodegradation was small.

ภาควิชา ..... วัสดุศาสตร์ปิโตรเคมี-โพลีเมอร์ .....  
 สาขาวิชา ..... เทคโนโลยีโพลีเมอร์เคมี .....  
 ปีการศึกษา ..... 2533 .....

ลายมือชื่อนิสิต ..... Aranya Sirivallop .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... Assoc. Prof. Pattarapan Prasassarakich .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ..... Assoc. Prof. Supawan Tantayanon .....



#### ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her most sincere gratitude to Dr. Pattarapan Prasassarakich , her advisor, for her kindness help advice and encouragement during her work, and also Dr. Supawan Tantayanon , her co-advisor, for her helpful guidance and advice. She would like to express her special thanks to the Thai Plastic & Chemical Co., Ltd. for giving her an opportunity to use the company's processing instruments and for kindly donating PVC samples.

Furthermore , she would like to express her gratitude to Dr. Suda Kiatkamjornwong , the chairman of her thesis committee, Dr. Woraphat Arthayukti and Dr. Kanchana Trakulcoo members of the thesis committee , for their helpful comments and suggestions which made this thesis more perfect.

Finally, she wishes to express her thanks to her parents and her brothers for their patience and encouragements ,also her friends for their spiritual support.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	I
ABSTRACT IN ENGLISH.....	II
ACKNOWLEDGEMENTS.....	III
CONTENTS.....	IV
LIST OF TABLES.....	VII
LIST OF FIGURES.....	IX
LIST OF SCHEMES.....	XII
CHAPTER	
1. INTRODUCTION.....	1
2. THEORETICAL CONSIDERATION AND LITERATURE REVIEW	
2.1 Poly(vinyl chloride).....	3
2.1.1 Physical and chemical properties.....	4
2.1.2 PVC Production.....	4
2.1.3 Rigid PVC.....	11
2.1.3.1 Applications.....	11
2.1.3.2 The processing of rigid PVC.....	13
(a) Extrusion.....	15
(b) Injection moulding.....	18
(c) Calendering.....	20
2.2 Introduction of photodegradation.....	21
2.3 Photophysical processes.....	23
2.4 Photochemical processes.....	26
2.5 Photooxidation.....	28
2.5.1 Photooxidation of PVC.....	32
2.6 Sensitized photodegradation.....	34
2.7 Light sources.....	38
2.8 Identification of photosensitizers.....	40
2.9 Literature review.....	41
3. APPARATUS AND EXPERIMENTAL METHODS	
3.1 Reagents and materials.....	49
3.2 Apparatus and Instruments.....	50

	Page
3.3 Preparation of samples.....	51
3.3.1 Composition of PVC compounds.....	51
3.3.2 Moulding method.....	51
3.4 Sample irradiation.....	52
3.5 Study of polymer degradation.....	56
3.5.1 Mechanical methods.....	56
3.5.2 Physical methods.....	57
3.5.2.1 Average molecular weight determinations	57
3.5.2.2 Spectroscopic study.....	59
3.5.2.3 Visual Inspection.....	60
4. RESULTS	
4.1 Natural weathering test	
4.1.1 Tensile properties.....	61
4.1.2 Molecular weight.....	68
4.1.3 Fourier Transform infrared absorption.....	72
4.1.4 UV absorption.....	78
4.1.5 Visual inspection.....	80
4.2 Accelerated irradiation test using medium pressure mercury lamp	
4.2.1 Tensile properties.....	82
4.2.2 Molecular weight.....	89
4.2.3 Fourier Transform infrared absorption.....	93
4.2.4 Visual inspection.....	99
5. DISCUSSIONS	
5.1 Natural weathering test.....	101
5.2 Accelerated irradiation test.....	103
5.3 Mechanisms.....	104
6. CONCLUSIONS.....	107
REFERENCES.....	110
APPENDICES	
A. EXPERIMENTAL DATA	



	Page
- Viscosity measurement.....	113
- Fourier Transform infrared absorption.....	132
B. SAMPLE OF CALCULATION.....	144
VITA.....	151



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Properties of Poly(vinyl chloride).....	5
2.2 Polyvinyl properties.....	6
2.3 Comparison of Bulk, Suspension and Emulsion polymerization processes.....	9
2.4 West European consumption of PVC (1980).....	12
2.5 Commercial PVC compounds' general outline of types...	14
2.6 Wavelength of UV radiation (Energy of a photon) at which various polymer have maximum sensitivity.....	22
3.1 Original properties of PVC resin (Type 102).....	49
3.2 Absolute spectrum power distribution.....	51
4.1a Tensile strength of outdoor exposure sheets (photosensitizer : anthraquinone).....	64
4.1b Tensile strength of outdoor exposure sheets (photosensitizer : benzophenone).....	64
4.2a Elongation of outdoor exposure sheets (anthraquinone).	66
4.3a Elongation of outdoor exposure sheets (benzophenone)..	66
4.3a Viscosity and molecular weight of outdoor exposure sheets (anthraquinone).....	69
4.3b Viscosity and molecular weight of outdoor exposure sheets (benzophenone).....	70
4.4a Carbonyl index in PVC chain of outdoor exposure sheets (anthraquinone).....	74
4.4b Carbonyl index in PVC chain of outdoor exposure sheets (benzophenone).....	74
4.5a Hydroxyl index of outdoor exposure sheets (anthraquinone)	76
4.5b Hydroxyl index of outdoor exposure sheets (benzophenone)	76
4.6 Visual inspection for outdoor exposure sheets as a function of outdoor exposure times with photosensitizer at various concentrations.....	81
4.7a Tensile strength of accelerated irradiation sheets	

## LIST OF TABLES (continued)

Table	Page
4.7a Tensile strength of accelerated irradiation sheets (photosensitizer : anthraquinone).....	85
4.7b Tensile strength of accelerated irradiation sheets (photosensitizer : benzophenone).....	85
4.8a Elongation of accelerated irradiation sheets (photosensitizer : anthraquinone).....	87
4.8b Elongation of accelerated irradiation sheets (photosensitizer : benzophenone).....	87
4.9a Viscosity and molecular weight of accelerated irradiation sheets (anthraquinone).....	90
4.9b Viscosity and molecular weight of accelerated irradiation sheets (benzophenone).....	90
4.10a Carbonyl index in PVC chain of accelerated irradiation sheets (anthraquinone).....	95
4.10b Carbonyl index in PVC chain of accelerated irradiation sheets (benzophenone).....	95
4.11a Hydroxyl index of accelerated irradiation sheets (anthraquinone).....	97
4.11b Hydroxyl index of accelerated irradiation sheets (benzophenone).....	97
4.12 Visual inspection for accelerated irradiation sheets as a function of accelerated irradiation time with photosensitizer at various concentrations.....	100

## LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Diagram of suspension polymerization process.....	10
2.2 Sectional view of single screw extruder.....	15
2.3 Extruder unit for rigid PVC profiles.....	15
2.4 Bekum blow moulding process.....	17
2.5 Sectional view of screw injection moulding machine.....	19
2.6a Common types of calendering bowl arrangement.....	20
2.6b Calendering unit arranged for flexible PVC sheeting....	20
2.7 Various deactivation path ways of electronically excited states' of a molecule.....	24
2.8 Relative amount of Carbonyl groups formed as a function of the distance(C) from t he surface of 22 $\mu$ m poly- propylene irradiated films.....	30
2.9 Average number of chain scission in one original macro- molecule as a function of times during UV irradiation of polypropylene samples.....	31
2.10 Carbonyl index as a function of times during UV irradiation of low density polyethylene samples.....	37
2.11 UV visible spectrum of sunlight at noon in midsummer in Washington, D.C.....	38
2.12 Comparative energy scale.....	39
2.13 Dependences of thickness in changes of elongation at rupture by Sunshine Weathering test.....	42
2.14 Effects of environmental condition on tensile strength	44
2.18 Variation of relative molecular weight of the soluble fraction with photooxidation times.....	46
2.16 Dependence of functional group indices on exposure for PVC films exposed to a fluorescent sunlight lamp ( 300 nm).....	45
2.17 GPC molecular weight distribution of PVC samples.....	45

## LIST OF FIGURES (continued)

Figure	Page
2.19 Optical absorption spectra of photoirradiation of PVC film at 40 C and 10 cm. from the light source.....	48
2.20 Optical absorption spectra of photoirradiated PVC films at 100 C and 5 cm. from the light source.....	48
3.1 Medium pressure mercury 125 W lamp.....	49
3.2 Outdoor exposure sample.....	53
3.3 Outdoor exposure frame.....	54
3.4 Accelerating exposure sample.....	55
3.5 Accelerating exposure cabinet.....	55
3.6 Accelerating sample holder.....	56
3.7 Ubbelohde viscometer.....	58
4.1a Load-elongation (stress-strain) curve of outdoor exposure sheets at various exposure time (photosensitizer : anthraquinone).....	62
4.1b Load-elongation (stress-strain) curve of outdoor exposure sheets at various exposure time (photosensitizer : benzophenone).....	63
4.2a Tensile strength as a function of outdoor exposure time for PVC sheets at various concentration of photosensitizer : a) anthraquinone, b) benzophenone...	65
4.3a Elongation at break as a function of outdoor exposure time for PVC sheets at various concentration of photosensitizer : a) anthraquinone, b) benzophenone...	67
4.4a Molecular weight traces as a function of outdoor exposure time at various concentration of photosensitizer : a) anthraquinone, b) benzophenone.....	71
4.5.1 FT-IR spectra of outdoor exposure PVC samples at 0 % photosensitizer.....	73

LIST OF FIGURES (continued)

Figure	Page
4.6 Change of the relative FT-IR absorbance of carbonyl groups in PVC chain as a function of outdoor exposure time at various concentration of photosensitizer : a) anthraquinone, b) benzophenone .....	75
4.7 Changes of the relative FT-IR absorbance of hydroxyl groups as a function of outdoor exposure time at various concentration of photosensitizer : a) anthraquinone, b) benzophenone.....	77
4.8 UV spectra of outdoor exposed PVC samples : a) 0% photosensitizer, b) 0.1% anthraquinone c) 0.1% benzophenone, d) 0.5% benzophenone, e) 1.0% benzophenone.....	79
4.9 Difference in surface changes of the outdoor exposure samples.....	80
4.10a Load-elongation curve of accelerated irradiation sheets at various irradiation time (photosensitizer : anthraquinone).....	83
4.10b Load-elongation curve of accelerated irradiation sheets at various irradiation time (photosensitizer : benzophenone).....	84
4.11 Tensile strength as a function of accelerated irradiation time for PVC sheets at various concentration of photosensitizers : a) anthraquinone, b) benzophenone..	86
4.12 Elongation at break as a function of accelerated irradiation time for PVC sheets at various concentration of photosensitizer : a) anthraquinone, b) benzophenone	88
4.13 Molecular weight traces as a function of accelerated irradiation time at various concentration of photosensitizer : a) anthraquinone, b) benzophenone.....	92

## LIST OF FIGURES (continued)

Figure	Page
4.14.1 FT-IR spectra of accelerated irradiation PVC samples at 0 % photosensitizer.....	94
4.15 Changes of the relative FT-IR absorbance of carbonyl groups in PVC chain as a function of accelerated irradiation time at various concentration of photosensitizer : a) anthraquinone, b) benzophenone...	96
4.16 Changes of the relative FT-IR absorbance of hydroxyl groups as a function of accelerated irradiation time at various concentration of photosensitizer : a) anthraquinone. b) benzophenone.....	98
4.17 Difference in surface changes of the accelerated irradiation samples.....	99

## LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
2.1 Polymerization of vinyl chloride.....	8
2.2 Schematic representation of the various processes occurring during the UV photolysis of PVC in the presence of oxygen	33
2.3 Photooxidation degradation reaction of PVC sheets.....	105
2.4 Photosensitized degradation reaction of PVC sheets.....	106