

สมบัติเชิงกลของของผสมพอลิโพรพิลีนรูปผลึกบิดา/ยางเอทิลีน-โพรพิลีน



นางสาวเกษราภรณ์ ตรงต่อศักดิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2544
ISBN 974-03-0578-4
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

121710594

21 U.S. 2549

**MECHANICAL PROPERTIES OF β -CRYSTALLINE
POLYPROPYLENE/ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER BLENDS**

Miss Kessaraporn Trongtorsak

**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**

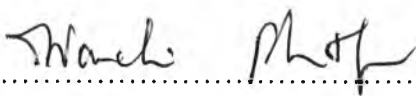
**Faculty of Science
Chulalongkorn University**

Academic Year 2001

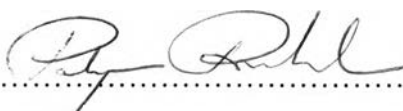
ISBN 974-03-0578-4

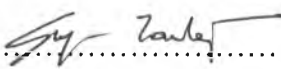
Thesis Title Mechanical properties of β -crystalline polypropylene/
ethylene-propylene rubber blends.
By Miss Kessaraporn Trongtorsak
Department Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.

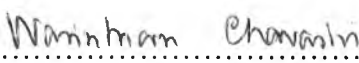
Accepted by Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

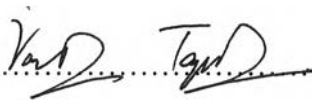

.....Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

Thesis Committee


.....Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)


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


.....Member
(Assistant Professor Warintorn Chavasiri, Ph.D.)


.....Member
(Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)


.....Member
(Pitt Supaphol, Ph.D.)

เกษราภรณ์ ตรงต่อศักดิ์ : สมบัติเชิงกลของของผสมพอลิโพรพิลีนรูปผลึกบีตา
ยางเอทิลีน-โพรพิลีน (MECHANICAL PROPERTIES OF β -CRYSTALLINE
POLYPROPYLENE/ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER BLENDS) อ.ที่
ปรึกษา : รศ.ดร.ศุภวรรณ ดันตยานนท์, 92 หน้า. ISBN 974-03-0578-4

ในงานวิจัยนี้พีพี/อีพียาร์เบลนด์ได้ถูกทำให้เกิดผลึก และศึกษาสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงความร้อนและ
เชิงกลของของผสมนี้เพื่อปรับปรุงค่าความทนแรงกระแทก สารก่อผลึกหลายชนิด เช่น โซเดียมเบนโซเอต ได
เมทิลโดเบนซิลซอร์บิทอล ทอร์ลัค และของผสมของแคลเซียมสเตียเรตและโพลิเอทิลีนในพีพี/อีพียาร์
เบลนด์และนำไปตรวจสอบสมบัติเชิงกล ผลการทดลองได้บ่งชี้ว่าพีพี/อีพียาร์เบลนด์ที่เติมด้วยของผสม
แคลเซียมสเตียเรตและโพลิเอทิลีนมีค่าความทนแรงกระแทกสูงสุด ซึ่งสูงกว่าพีพี/อีพียาร์เบลนด์ที่ไม่ได้เติม
เล็กน้อย อย่างไรก็ตาม พีพี/อีพียาร์เบลนด์ที่เติมทอร์ลัคมีค่าโมดูลัสยืดหยุ่นสูงสุด และสูงกว่าพีพี/อีพียาร์
เบลนด์ที่ไม่ได้เติม ดังนั้น ได้เติมของผสมของแคลเซียมสเตียเรตและโพลิเอทิลีนพร้อมกับทอร์ลัคในพีพี/อีพีย
าร์เบลนด์ เพื่อให้ได้ค่าความทนแรงกระแทกและโมดูลัสยืดหยุ่นที่เหมาะสม และเปรียบเทียบกับพีพีที่เติมของ
ผสมของแคลเซียมสเตียเรตและโพลิเอทิลีนและทอร์ลัคในปริมาณเท่ากัน พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณทอร์ลัค โดยมี
หรือไม่มีของผสมของแคลเซียมสเตียเรตและโพลิเอทิลีน 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าความทนแรงกระแทก
ของพีพี/อีพียาร์เบลนด์และพีพีลดลง เพราะฉะนั้น การทำให้เกิดผลึกบีตาของพีพีในพีพี/อีพียาร์เบลนด์จึงใช้ของ
ผสมของแคลเซียมสเตียเรตเพียงอย่างเดียว โดยเติมปริมาณต่างๆกัน พบว่า พีพี/อีพียาร์เบลนด์ที่เติม
แคลเซียมสเตียเรตปริมาณ 0.001 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักให้ค่า เค สูงที่สุด โดยการตรวจสอบด้วย WAXD จาก
ภาพเอ็กซ์เรย์แสดงให้เห็นผลึกบีตาของพีพีมีลักษณะเป็นมัดของลามลลา ซึ่งได้ยืนยันการเกิดผลึกบีตานี้ด้วย
ดีเอสซี โดยมีพีทหลอมเหลวแบบเอนโดเทอร์มิกส์ที่อุณหภูมิ 148 องศาเซลเซียส ผลกระทบของการเปลี่ยน
แปลงผลึกจากแอลฟาเป็นบีตาของพีพี/อีพียาร์เบลนด์ต่อค่าความทนแรงกระแทกได้ถูกตรวจสอบลักษณะ พบ
ว่าบีตา-พีพี/อีพียาร์เบลนด์ที่เติมของผสมของแคลเซียมสเตียเรตและโพลิเอทิลีนปริมาณ 0.001 เปอร์เซ็นต์
โดยน้ำหนักมีค่าความทนแรงกระแทกสูงสุด และมีค่าความทนแรงดึงและโมดูลัสยืดหยุ่นต่ำกว่าพีพี/อีพียาร์
เบลนด์ที่ไม่ได้เติม ซึ่งส่วนใหญ่เป็นแอลฟา-พีพี อย่างไรก็ตาม ค่าความทนแรงกระแทกของพีพี/อีพียาร์เบลนด์ที่
เติมของผสมของแคลเซียมสเตียเรตและโพลิเอทิลีนจะลดลงเมื่อปริมาณของของผสมแคลเซียมสเตียเรตและ
โพลิเอทิลีนเพิ่มขึ้น โดยลดลงอย่างรวดเร็วที่ปริมาณ 0.05 และมากกว่า 0.05 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก


สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต.....เกษราภรณ์ ตรงต่อศักดิ์.....
หลักสูตร ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....ศุภวรรณ ดันตยานนท์.....
ปีการศึกษา 2544

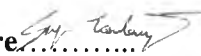
4173403523 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

**KEY WORD : β -NUCLEATOR / β -POLYPROPYLENE/ PP/EPR BLEND/
 α - β TRANSFORMATION**

KESSARAPORN TRONGTORSACK : MECHANICAL PROPERTIES OF β -CRYSTALLINE POLYPROPYLENE/ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER BLENDS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPAWAN TANTAYANON, Ph.D. pp. 92 ISBN 974-03-0578-4

In this research, PP/EPR blend was nucleated and its morphology, thermal and mechanical property were studied with the aim to improve its impact strength. Several nucleating agents, i.e., sodium benzoate (NaBz), dimethyl dibenzylsorbital (DMDBS), talc and bicomponent mixture of calcium stearate and pimelic acid (Ca-Pim) were added individually into PP/EPR blend and their mechanical property was measured. The results indicated that Ca-Pim filled PP/EPR blend had the highest Izod impact strength which was slightly higher than the unfilled one. However, talc-filled PP/EPR blend exhibited the highest flexural strength which was much higher than the unfilled one. Therefore, both Ca-Pim and talc were simultaneously added into PP/EPR blend in order to optimize its Izod impact strength and flexural modulus and comparing to PP filled with Ca-Pim and talc at the same added amount. It was found that an increase in talc loading caused the reduction in the Izod impact strength regardless of the inclusion of 0.1%wt Ca-Pim for both PP and PP/EPR blend. Consequently, nucleating the β -form of PP in PP/EPR blend had been focused on the utilization of lone Ca-Pim. By varying the amount of Ca-Pim, it was found that 0.001%wt. of Ca-Pim filled PP/EPR blend showed the maximum K-value as revealed by WAXD measurement. From the corresponding SEM micrograph, the β -crystalline PP has been observed as a bundle of lamellae. The β -crystalline formation had also been confirmed by DSC which presented endothermic melting peak at 148°C. The influence of α - β transformation of PP/EPR blend on the impact strength was also investigated. The results showed that the β -PP/EPR blend at 0.001%wt of Ca-Pim had much higher impact strength, lower tensile strength and flexural modulus than the unfilled PP/EPR blend which mostly was α -PP. However, the impact strength of filled PP/EPR blend decreased when Ca-Pim loading content increased with a sudden drop at 0.05%wt Ca-Pim and higher.

Field of studies Petrochemistry and Polymer Science **Student's signature**.....

Program Petrochemistry and Polymer Science **Advisor's signature**.....

Academic year 2001

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my deepest gratitude with appreciation to my advisor, Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, for her kindness suggestion, valuable guidance and encouragement during my research and review my thesis.

I am also grateful to Professor Dr. Pattarapan Prassarakich, Assistant Professor Dr. Warintorn Chavasiri, Dr. Pitt Supaphol and Dr. Varawut Tangpasuthadol on for serving as chairperson and members of the thesis committee, respectively.

In addition, my special thankfulness is for HMC Polymer Co., Ltd., in particular the Management level for donating me their virgin polypropylene resin and allowing me to utilize HMC Laboratory in Rayong factory. Moreover, special thanks is also extended to King Mongkut's University of Technology Thonburi and Chulalongkorn University for allowing me use of their library facilities. Without all of this kind support my research would not have been possible.

Many thanks to my friends and colleagues, whose names are too numerous to mention here, who contributed suggestions and courteous assistance during the course of my research.

Finally, I wish to express the deepest gratitude to my family for their perception, supporting and encouragement till I obtain success.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGMENT.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xii
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xv
CHAPTER I : INTRODUCTION	
1.1 Business growth review.....	1
1.2 Influence of β -PP, particularly heterophasic copolymer or PP/EPR blend on industrial applications.....	5
1.3 Research objective.....	5
1.4 Scope of the research.....	6
CHAPTER II : THEORETICAL BACKGROUND	
2.1 Isotactic polypropylene (iPP).....	7
2.1.1 Structure and morphology	7
2.1.2 α -Modification of iPP.....	10
2.1.3 β -Modification of iPP.....	11
2.1.3.1 Determination of β -crystalline form.....	13
2.1.4 γ -Form.....	16
2.1.5 Smectic.....	20
2.1.6 Rubber-modified PP.....	21
2.1.6.1 Morphology studies.....	23
2.1.6.2 Viscosity ratio.....	23
2.1.7 EPR blends.....	24

CONTENTS (continued)

	PAGE
2.1.7.1 Morphology studies.....	24
2.1.7.2 Physical properties.....	26
2.1.8 Talc-filled PP.....	26
2.1.9 Calcium carbonate-filled PP.....	27
2.1.10 Crystallization behavior.....	28
2.1.10.1 Crystallisation of polypropylene.....	29
2.1.10.2 Crystallisation of polypropylene blends.....	31
2.2 Literature reviews.....	33
CHAPTER III : EXPERIMENTAL	
3.1 Materials.....	37
3.2 Instruments.....	37
3.3 Experimentals.....	38
3.3.1 Preliminary study on β -nucleator selection.....	38
3.3.2 Preparation of talc-filled with and without β -nucleator to homopolymer PP and/or PP/EPR blends.....	39
3.3.3 Preparation of PP/EPR blends added with various amount of pimelic acid and calcium stearate.....	40
3.4 Characterization and measurements.....	40
3.4.1 Mechanical properties	40
3.4.1.1 Determination of tensile properties.....	40
3.4.1.2 Determination of flexural modulus.....	41
3.4.1.3 Determination of impact strength.....	42
3.4.2 Thermal analysis.....	44
3.4.3 Morphology study of β -form PP samples.....	44
3.4.4 X-ray diffraction measurement.....	44

CONTENTS (continued)

	PAGE
 CHAPTER IV : RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Preliminary investigation on the effect of nucleating agent types on mechanical properties of PP/EPR blend.....	46
4.2 Combined effect of talc and Ca-Pim on mechanical properties and morphology of PP/EPR blend.....	48
4.2.1 Effect of talc loading on mechanical properties of PP/EPR blend.....	48
4.2.2 Effect of talc loading on mechanical properties of PP.....	51
4.2.3 Morphological study of talc-filled PP and PP/EPR blend based on SEM.....	52
4.2.4 Morphological study of talc-filled PP and PP/EPR blend based on WAXD technique.....	57
4.2.5 Effect of talc-filled to β -PP and PP/EPR blends on melting behavior using DSC.....	60
4.3 Formation of β -phase by Ca-Pim in PP/EPR blends	62
4.3.1 Determination of β -PP/EPR blends using WAXD.....	63
4.3.2 Thermal analysis of β -PP/EPR blends using DSC.....	66
4.3.3 Morphology study of β -PP/EPR blends using SEM.....	68
4.3.4 Mechanical properties of β -PP/EPR blends.....	72
 CHAPTER V : CONCLUSION AND SUGGESTIONS	
5.1 Conclusion.....	75
5.2 Suggestions for further work.....	76
REFERENCES.....	77

CONTENTS (continued)

	PAGE
APPENDICES.....	82
APPENDIX A.....	83
APPENDIX B.....	85
APPENDIX C.....	87
APPENDIX D.....	89
APPENDIX E.....	91
VITA.....	92

LIST OF TABLES

TABLES	PAGE
1.1 Worldwide plastic production growth rates, 1993-2000 (growth rates compounded, % per year) ^a	3
1.2 Plastic production, kg per capita, 1993.....	4
1.3 Worldwide polypropylene capacity.....	4
2.1 Nucleator types.....	12
2.2 Lattice parameters of β -form iPP.....	14
3.1 The formulations of HM or HC blends with and without added nucleators.....	39
3.2 The formulations of PP/EPR blends added various amount of pimelic acid and calcium stearate.....	40
4.1 Mechanical properties of PP/EPR blends filled with different nucleant types at 0.1 %wt.....	46
4.2 Mechanical properties results of talc-filled and Ca-Pim-filled PP/EPR blend.....	49
4.3 Mechanical properties results of talc-filled and Ca-Pim-filled homopolymer PP.....	52
4.4 β -Phase index (defined as K-value) of the talc-filled PP and PP/EPR blend resins.....	59
4.5 Crystallization and melting of nucleated homopolymer PP and PP/EPR blend resins.....	61
4.6 K-value of β -PP/EPR blends at various Ca-Pim contents.....	64
4.7 Crystallization and melting characteristics of Ca-Pim filled PP/EPR blends.....	67
4.8 Tensile strength, notch Izod impact strength, flexural modulus and % elongation at yield of β -PP/EPR blend at various contents of Ca-Pim and K-value.....	72

LIST OF FIGURES

FIGURES	PAGE
1.1 U.S. PP production, 1960 to 1993. Source: U.S. international trade commission.....	2
1.2 Worldwide plastics production. Source: modern plastic encyclopedia [3].....	2
2.1 Representation of the spatial disposition of CH ₃ in (a) isotactic, (b) syndiotactic, and (c) atactic polypropylene chain segments.....	8
2.2 Models of (a) isotactic, (b) syndiotactic, and (c) stereobloc iPP.....	8
2.3 Schematic illustration of the stereochemical configurations of PP: (a) isotactic, (b) syndiotactic, and (c) atactic PP chains.....	9
2.4 Wide angle X-ray scattering patterns of isotactic, syndiotactic, and atactic PP.....	10
2.5 A comparison of WAXS patterns for a sample of iPP in the α -form, and a sample with a mixture of α - and β -forms. The latter sample has a value for K_{β} of approximately 0.6 the crystalline phase which exists in the β -form can be made to approach unity.....	15
2.6 X-ray diffraction diagrams of iPP crystalline forms [23].....	15
2.7 X-ray diffraction diagram showing mixed α - and β -crystalline forms [23].....	16
2.8 Schematic arrangement of chain stems in the α -monoclinic and the γ orthorhombic unit cells.....	18
2.9 Spherulitic morphology of the γ form. Sample is isothermally crystallized at 200 Mpa (2 kbar) and 187.5°C. The spherulites show negative birefringence.....	18
2.10 The γ -spherulites, isothermally crystallized at 200 Mpa (2 kbar) and 187°C, show no lathlike structure of the α form. (a) with red filter (1/4 wave plate); (b) without red filter.....	19

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURES	PAGE
2.11 High performance car bumper in Europe.....	22
2.12 For battery applications.....	22
2.13 Effect of microstructure and boundaries of crystalline polymers as function of spherulite diameter.....	29
2.14 Fracture toughness of PP as a function of spherulite size: (a) coarse spherulitic, (b) fine spherulitic morphology [34].....	30
3.1 Loading nose and support diagram 3-point loading.....	41
3.2 Relationship of vise, specimen, and striking edge to each other for Izod test method A and C.....	42
3.3 Cantilever beam (Izod type) impact machine.....	43
3.4 Dimensions of Izod type test specimen.....	43
4.1 SEM micrographs of (a) predominant fine β -crystallines with few α -crystallines, (b) morphology of α -crystalline form.....	53
4.2 SEM micrographs of talc-filled β -homopolymer PP : (a) unfilled, (b) 30%wt. of talc and 0.1%wt. of Ca-Pim, (c) 40%wt. of talc and 0.1 %wt. of Ca-Pim.....	54
4.3 SEM micrographs of talc-filled β -PP/EPR blends: (b) unfilled, (b) 30%wt. of talc, (c) 40 %wt. of talc, (d) 30 %wt. of talc and 0.1 %wt. of Ca-Pim, (c) 40%wt. of talc and 0.1 %wt. of Ca-Pim.....	56
4.4 WAXD diagrams of : (a) homopolymer PP (HM0) and (c) PP/EPR blends (HC0).....	57
4.5 WAXD diagrams of : (a) HM1, (b) HM2, (c) HC1, (d) HC2, (e) HC3 and (f) HC4.....	58

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURES	PAGE
4.6 DSC thermograms of homopolymer PP and PP/EPR blends With and without additives.....	61
4.7 WAXD diagrams of β -crystalline form PP/EPR blends with and without Ca-Pim.....	65
4.8 DSC traces of PP/EPR blend at various Ca-Pim content (%wt.).....	67
4.9 SEM micrograph of PP/EPR blend without addition of Ca-Pim.....	69
4.10 SEM micrograph of β -PP/EPR blend with concentration of Ca-Pim 0.001%wt.....	69
4.11 SEM micrograph of β -PP/EPR blend with concentration of Ca-Pim 0.01%wt.....	70
4.12 SEM micrograph of β -PP/EPR blend with concentration of Ca-Pim 0.025%wt.....	70
4.13 SEM micrograph of β -PP/EPR blend with concentration of Ca-Pim 0.05%wt.....	71
4.14 SEM micrograph of β -PP/EPR blend with concentration concentration of Ca-Pim 0.1%wt.....	71
4.15 Notch Izod impact strength of β -PP/EPR blends.....	73
4.16 Tensile strength value of β -PP/EPR blends.....	74
4.17 Flexural modulus value of β -PP/EPR blends.....	74

LIST OF ABBREVIATIONS

iPP	isotactic polypropylene
PP	polypropylene
HM	homopolymer polypropylene
HC	heterophasic copolymer polypropylene or PP/EPR blend
β -nucleator	beta-nucleator
α -nucleator	alpha-nucleator
Talc	talcum
Ca-Pim	calcium pimelic acid
T_m	melting temperature
T_c	crystallization temperature
%wt.	percentage by weight
DSC	differential scanning calorimetry
SEM	scanning electron microscopy
WAXD	wide angle X-ray diffraction
DMDBS	dimethyl dibenzyl sorbitol
CaSt	calcium stearate
NaBz	sodium benzoate