

ยางธรรมชาติ - พอลิเมทิลเมทาคริเลตโครงข่ายพอลิเมอร์ที่ประสานกันของยางธรรมชาติ

เพื่อเป็นสารดัดแปรทนแรงกระแทกสำหรับพอลิโพรพิลีน



นางสาววลี ลิขิตบรรณกร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-0604-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**NATURAL RUBBER – POLYMETHYL METHACRYLATE
INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS AS IMPACT MODIFIER
FOR POLYPROPYLENE**

Miss Valee Likitbannakorn

**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

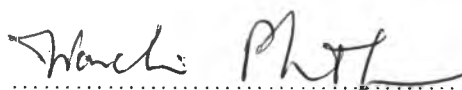
Chulalongkorn University

Academic year 2001

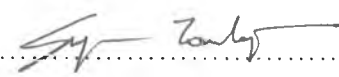
ISBN 974-03-0604-7


Thesis Title NATURAL RUBBER – POLYMETHYL METHACRYLATE
INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS AS IMPACT MODIFIER FOR
POLYPROPYLENE
By Miss Valee Likitbannakorn
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Associate Professor Amorn Petsom

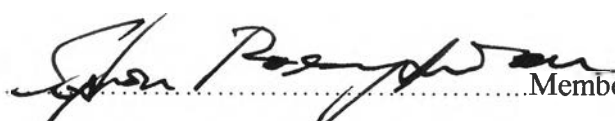
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for Master's Degree


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

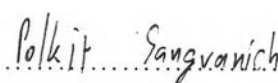
Thesis Committee

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

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

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

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

 Member
(Polkit Sangvanich, Ph.D.)

วลี ลิขิตบรรณกร : ยางธรรมชาติ-พอลิเมทิลเมทาคริเลต โครงข่ายพอลิเมอร์ที่ประสานกันของยางธรรมชาติเพื่อเป็นสารดัดแปรทนแรงกระแทกสำหรับพอลิโพรพิลีน (NATURAL RUBBER – POLYMETHYL METHACRYLATE INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS AS IMPACT MODIFIER FOR POLYPROPYLENE) อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : รศ. ดร. อมร เพชรสม ; 96 หน้า. ISBN 974-03-0604-7

ได้สังเคราะห์ยางธรรมชาติ (NR) – พอลิเมทิลเมทาคริเลต (PMMA) อินเทอร์เพนิเทรติงพอลิเมอร์เน็ตเวิร์ค (IPNs) โดยใช้กระบวนการพอลิเมอไรเซชันในภาวะอิมัลชัน สารริเริ่มระบบปรีด็อกซ์ประกอบด้วยเทอร์เชียรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์และเททราเอทิลีนเพนตะมีนทำให้เกิดการจัดเรียงตัวแบบเปลือกหุ้มแกนกลาง (core-shell) นำยางธรรมชาติที่มีสารเชื่อมขวางถูกเคลือบด้วยเปลือกของพอลิเมทิลเมทาคริเลต ปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันของการเตรียม IPNs ได้ศึกษาปัจจัยต่างๆอันได้แก่ ความเข้มข้นของตัวริเริ่ม สารก่ออิมัลชัน สารเชื่อมขวาง เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิของปฏิกิริยา ได้สังเคราะห์ทั้ง IPNs และ semi-IPNs และศึกษาลักษณะโครงสร้างของผลิตภัณฑ์และสมบัติเชิงกล โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ IPNs ถูกวิเคราะห์โดยทรานสมิสชันอิเล็กตรอนไมโครสโคป (TEM) และสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (SEM)

จากการศึกษาพบว่าภาวะที่เหมาะสมคือ ภาวะที่ใช้ความเข้มข้นตัวริเริ่ม 1.5 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยาง ความเข้มข้นสารเชื่อมขวางร้อยละ 0.25 ความเข้มข้นสารก่ออิมัลชันร้อยละ 1.5 และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากการศึกษพบว่า IPNs มีค่าความทนแรงดึง มอดุลัส ความโค้งงอและการกระจายตัวของพอลิเมอร์ที่ดีกว่า semi-IPNs ในขณะที่ semi-IPNs มีค่าการยึดออกจนขาดสูงกว่า นำผลิตภัณฑ์ IPNs ไปใช้เป็นสารดัดแปรทนแรงกระแทกในพอลิโพรพิลีน (PP) โดยได้เตรียมผลิตภัณฑ์ผสมของ PP กับ IPNs (10, 15, 20 และ 25 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยาง) ผลของปริมาณผลิตภัณฑ์ IPNs ต่อค่าความทนแรงดึง และความแข็ง มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์ IPNs แต่ค่าความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์ IPNs ปริมาณผลิตภัณฑ์ IPNs ที่เหมาะสม คือ 10 และ 15 ส่วนต่อ PP 100 ส่วน

ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
ภาควิชา.....ลายมือชื่อนิสิต.....วุฒิ.....
ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
สาขาวิชา.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา..... 2544.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4272390923 : MAJOR PETROCHEMISTRY

KEYWORD: INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS (IPNs) / EMULSION
POLYMERIZATION / CORE-SHELL PARTICLE / IMPACT MODIFIER
/ NR/PMMA COMPOSITE

VALEE LIKITBANNAKORN: NATURAL RUBBER – POLYMETHYL
METHACRYLATE INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS
AS IMPACT MODIFIER FOR POLYPROPYLENE. THESIS ADVISOR :
ASSOC. PROF. AMORN PETSOM, Ph.D. 96 pp. ISBN 974-03-0604-7

Natural rubber – polymethyl methacrylate interpenetrating polymer networks (IPNs) were synthesized by emulsion polymerization process. The bipolar redox initiating system *tert*-butyl hydroperoxide/tetraethylene pentamine promoted a core-shell arrangement. A prevulcanized natural rubber latex was coated with a shell of polymethyl methacrylate (PMMA). IPNs polymerization was carried out by varying concentrations of the initiator, emulsifier, crosslinking agent, reaction time, and reaction temperature. Both IPNs and semi-IPNs were prepared and characterized by evaluating their morphology and mechanical properties. The particle morphology of IPNs was characterized by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM).

The optimum condition was 1.5 phr of the initiator concentration, 0.25 % wt crosslinking agent, 1.5 % wt emulsifier concentration, and temperature at 60 °C for 2 hours. From this experiment, the IPNs showed higher tensile strength, modulus, flexural strength and finer phase distribution than the corresponding semi-IPNs, while the latter exhibited higher elongation at break. The IPNs products were used as an impact modifier in polypropylene (PP). The IPNs products (10, 15, 20, and 25 phr) and PP blends were prepared. The effects of IPNs products content on tensile strength and hardness decreased with increasing the IPNs product content, while the impact strength increased. The appropriate amounts of IPNs products were 10 and 15 phr.

Petrochemistry and Polymer Science
Department.....Student's signature.....*Valee Likitbannakorn*
Field of study.....Petrochemistry and Polymer Science.....Advisor's signature.....*A. Petsom*
Academic year.....2001.....Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express sincere thanks to her advisor, Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D. and Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph. D. for their encouraging guidance, supervision and helpful suggestion throughout this research.

In addition, I am also grateful to the chairman and members of the thesis committee for their valuable suggestions and comments.

The author is also thankful for the research financial supports from Chulalongkorn University. Many thanks are also due to the Rubber Research Institute of Thailand, MTEC of NSTDA, and Scientific and Technological Research Equipment Centre of Chulalongkorn University. Many thanks are due to Thai Rubber Latex Corporation (Thailand) Public Co., Ltd., Revertex (Thailand) Co., Ltd., Siam Chemical Industry Co., Ltd., Thai Petrochemical Industry (Public) Co., Ltd., and PI industry Co., Ltd., who provided the materials used in this research.

Thanks go towards everyone who has contributed suggestions and supports throughout this work. Finally, I am very deep and thanks to my family for their support and encouragement.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT (in English).....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xiii
ABBREVIATION.....	xvi
CHAPTER I : INTRODUCTION.....	1
1.1 The Purpose of the Investigation.....	1
1.2 Objectives.....	3
1.3 Scope of Investigation.....	3
CHAPTER II : THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	5
2.1 Natural Rubber.....	5
2.1.1 Chemical Formula.....	5
2.1.2 Natural Rubber Latex.....	6
2.1.3 The Preservation of Prevulcanized Natural Rubber Latex.....	7
2.1.4 The Concentration of Prevulcanized Natural Rubber Latex.....	8
2.2 Poly(methyl methacrylate)(PMMA).....	9
2.3 Interpenetrating Polymer Networks(IPNs).....	10
2.3.1 IPNs Classification.....	12
2.3.2 Latex IPNs.....	14

CONTENTS (continued)

	PAGE
2.3.3 Seeded Emulsion Polymerization (Core-Shell).....	15
2.3.4 Chemical Crosslinking.....	16
2.3.5 Physical Crosslinking.....	17
2.4 Polymer Blends.....	19
2.4.1 Polypropylene Blends.....	19
2.4.2 Processing Technique.....	21
2.4.3 Morphology.....	22
2.5 EPDM-PP Thermoplastic IPNs.....	23
2.6 Ethylene-1-Octene Copolymer(ENGAGE).....	23
2.7 Applications.....	24
2.8 Literature Review.....	24
CHAPTER III : EXPERIMENTAL.....	29
3.1 Chemicals	29
3.2 Glassware.....	29
3.3 Equipment.....	30
3.4 Experimental Procedure.....	30
3.4.1 Purification of Monomer.....	30
3.4.2 Preparation of IPNs NR-PMMA Composite.....	31
3.5 Characterization.....	35
3.5.1 Determination of the Morphology of NR-PMMA Composite.....	35
3.5.2 Determination of Thermal Properties of the Composite Product....	35
3.6 Mechanical Testing.....	36
3.7 NR-PMMA INPs Product and PP blends.....	41

CONTENTS (continued)

	PAGE
CHAPTER IV: RESULT AND DISCUSSION.....	43
4.1 Preparation of IPNs Product.....	43
4.1.1 Effect of Initiator/Activator Concentration on Monomer Conversion.....	44
4.1.2 Effect of Emulsifier Concentration on Monomer Conversion....	46
4.1.3 Effect of Reaction Temperature on Monomer Conversion	48
4.1.4 Effect of Reaction Time on Monomer Conversion.....	50
4.2 The Morphology of NR-PMMA Composite.....	51
4.2.1 Transmission Electron Microscopy (TEM).....	52
4.2.1.1 Effect of Monomer Content on Particle Morphology...52	
4.2.1.2 Effect of Crosslinking Agent on Particle Morphology..54	
4.2.2 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	56
4.3 Thermal Properties of IPNs Product.....	60
4.3.1 Differential Scanning Calorimetry.....	61
4.3.2 Thermogravimetric Analysis.....	60
4.4 Mechanical Properties of IPNs Product.....	61
4.4.1 Tensile Properties.....	62
4.4.2 Hardness.....	64
4.4.3 Flexural Strength.....	65
4.4.4 Comparison the Mechanical Property with EPDM and Engage....	65

CONTENTS (continued)

	PAGE
4.5 Blending of IPNs Product and PP.....	66
4.5.1 Properties of PP and IPNs Product.....	66
4.5.2 Mechanical Propertied of PP Blended with IPNs Product.....	68
4.5.3 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	74
4.6 Economic Consideration.....	76
CHAPTER V : CONCLUSION.....	77
5.1 Conclusion.....	77
5.1.1 The Preparation of IPNs Product.....	77
5.1.2 The Production of PP/IPNs Product Blends.....	79
5.2 Suggestion.....	79
REFERENCES.....	80
APPENDICES.....	83
APPENDIX A.....	84
APPENDIX B.....	87
APPENDIX C.....	91
VITA.....	96

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Typical Composition of the Rubber Phase.....	7
2.2 Classification of IPNs.....	12
2.3 Typical Data of Polypropylene Copolymer.....	12
2.4 Typical Properties of Ethylene-1-Octene Copolymer.....	24
3.1 The Range of Parameters Investigated in the Polymerization Process.....	32
4.1 Effect of Initiator Concentration on the Degree of Monomer Conversion.....	44
4.2 Effect of Emulsifier Concentration on the Degree of Monomer Conversion.....	46
4.3 Effect of Reaction Temperature on the Degree of Monomer Conversion.....	48
4.4 Effect of Reaction Time on the Degree of Monomer Conversion.....	50
4.5 Glass Transition Temperature (T_g) of Composite NR/PMMA.....	60
4.6 Effect of PMMA Content on the Mechanical Properties of IPNs and Semi-IPNs Product	61
4.7 The Mechanical Properties Comparison of IPNs Product with EPDM and Engage...	66
4.8 Typical Data of PP Grade 2500 TC.....	67
4.9 Effect of EPDM and Engage 8100 Compare with IPNs Product Content on the Tensile Strength of PP/IPNs Blend.	68
4.10 Effect of EPDM and Engage 8100 Compare with IPNs Product Content on the Hardness of PP/IPNs Blend.	68
4.11 Effect of EPDM and Engage 8100 Compare with IPNs Product Content on the Impact Strength of PP/IPNs Blend.	69

LIST OF TABLES (continue)

TABLE	PAGE
4.12 Effect of EPDM and Engage 8100 Compare with IPNs Product Content on the Flexural Strength of PP/IPNs Blend.	69
4.13 Cost Analysis of PP/IPNs blends.....	76

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Structure of Natural Rubber Latex Particle.....	7
2.2 Six Basic Combinations of Two Polymer.....	11
2.3 Possible Morphologies of Composite Latex Particles.....	15
2.4 Characteristic of Two-roll Mills.....	22
3.1 Apparatus for Emulsion Polymerization of NR/PMMA IPNs.....	33
3.2 Experiment Scheme of NR-PMMA Composite.....	34
3.3 Dimension of Tensile Test Specimen (type IV).....	37
3.4 Schematic of Tensile Test Set-up	38
3.5 Schematic of Flexural Test Set-up	39
3.6 Schematic of Stress in Flexed Sample.....	39
3.7 Schematic of Izod Type Test Specimen.....	40
3.8 Schematic of Izo Test	41
4.1 Effect of Initiator Concentration on the Degree of Monomer Conversion.....	45
4.2 Effect of Emulsifier Concentration on the Degree of Monomer Conversion.....	47
4.3 Effect of Reaction Temperature on the Degree of Monomer Conversion.....	49
4.4 Effect of Reaction Time on the Degree of Monomer Conversion.....	51
4.5 TEM Photomicrograph of NR/PMMA IPNs 60/40.....	53
4.6 TEM Photomicrograph of NR/PMMA IPNs 70/30.....	53
4.7 TEM Photomicrograph of NR/PMMA IPNs 80/20.....	54
4.8 TEM Photomicrograph of NR/PMMA Semi-IPNs 60/40.....	55

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
4.9 TEM Photomicrograph of NR/PMMA IPNs 60/40.....	55
4.10 SEM Photomicrograph of NR/PMMA IPNs 60/40.....	56
4.11 SEM Photomicrograph of NR/PMMA IPNs 70/30.....	57
4.12 SEM Photomicrograph of NR/PMMA IPNs 80/20.....	57
4.13 SEM Photomicrograph of NR/PMMA Semi-IPNs 60/40.....	58
4.14 SEM Photomicrograph of NR/PMMA Semi-IPNs 70/30.....	58
4.15 SEM Photomicrograph of NR/PMMA Semi-IPNs 80/20.....	59
4.16 The Tensile Strength of Semi-IPNs and IPNs of NR/PMMA Composite.....	62
4.17 The Elongation at break of Semi- and IPNs of NR/PMMA Composite.....	63
4.18 The Modulus of Semi-IPNs and IPNs of NR/PMMA Composite.....	63
4.19 The Hardness of Semi-IPNs and IPNs of NR/PMMA Composite.....	64
4.20 The Flexural Strength of Semi-IPNs and IPNs of NR/PMMA Composite.....	65
4.21 The Tensile Strength of PP/IPNs Blends.....	70
4.22 The Hardness of PP/IPNs Blends.....	71
4.23 The Impact Strength of PP/IPNs Blends.....	73
4.24 SEM Photomicrograph of Surface of PP/EPDM Blends.....	75
4.25 SEM Photomicrograph of Surface of PP/IPNs Blends.....	75
B1 DSC Thermograph of NR/PMMA IPNs 60/40.....	88
B2 DSC Thermograph of NR/PMMA IPNs 70/30.....	89
B3 DSC Thermograph of NR/PMMA IPNs 80/20.....	90
C1 TGA Decomposition Curve of Pure NR.....	92

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE.
C2 TGA Decomposition Curve of NR/PMMA IPNs 60/40.....	93
C3 TGA Decomposition Curve of NR/PMMA IPNs 70/30.....	94
C4 TGA Decomposition Curve of NR/PMMA IPNs 80/20.....	95

ABBREVIATIONS

DSC	:	Differential Scanning Calorimetry
DVB	:	Divinyl Benzene
EPDM	:	Ethylene Propylene Diene Monomer
IPNs	:	Interpenetrating Polymer Networks
MTEC	:	Metal and Material Technology Center
NR	:	Natural Rubber
phr	:	Part per Hundred Rubber
PP	:	Polypropylene
PMMA	:	Polymethyl methacrylate
RRIT	:	Rubber Research Institute of Thailand
SEM	:	Scanning Electron Microscopy
MMA	:	Methyl methacrylate Monomer
t-BuHP	:	Tertiary-Butylhydroperoxide
TEM	:	Transmission Electron Microscopy
TEPA	:	Tetraethylene Pentamine
T _g	:	Glass Transition Temperature
TGA	:	Thermogravimetric Analysis