SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF VINYL CHLORIDE/ VINYLIDENE CHLORIDE COPOLYMERS

Ms. Warawan Prasithphol

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnerships with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University
1999

ISBN 974-331-941-7

Thesis Title	:	Synthesis and Characterization of Vinyl chloride/ Vinylidene chloride Copolymers
By	:	Ms. Warawan Prasithphol
Program	:	Polymer Science
Thesis Advisors	:	Prof. Hatsuo Ishida
		Asst. Prof. Sujitra Wongkasemjit

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

.....Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee

.....
(Prof. Hatsuo Ishida)

.....
(Asst.Prof. Sujitra Wongkasemjit)

.....
(Dr. Kawporn Sussangkarn)

.....
(Dr. Manit Nittitananukul)

ABSTRACT

##972023 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORDS: Copolymerization/ Copolymers/ Vinyl chloride - Vinylidene chloride Copolymers.

(Ms.Warawan Prasithphol): (Synthesis And Characterization Of Vinyl chloride/ Vinylidene chloride Copolymers). Thesis Advisors: Prof. Hatsuo Ishida And Asst. Prof. Sujitra Wongkasemjit, 42 pp. ISBN 974-331-941-7

The synthesis of vinyl chloride (VCM)/vinylidene chloride (VDC) copolymers by free radical polymerization in a suspension system is described. This research is involved with the study of the factors affecting synthesis, physical, chemical and mechanical properties of copolymer by varying of comonomer loading, polymerization temperature and initiator concentration. The effect of stirring speed on particle size of the product was also observed. Characterization of the resulting copolymer was conducted with FTIR, ^{13}C-NMR, DSC, GPC and particle size analyzer. It was found that characteristics, thermal properties and particle size of the copolymers depended on copolymer composition and speed of stirring, respectively. In terms of mechanical properties, PVC showed better tensile properties for the same conditions studied, which was influenced by molecular weight and copolymer composition.

บทคัดย่อ

วราวรรณ ประสิทธิ์ผล : ชื่อหัวข้อวิทยานิพนธ์ (ภาษาไทย) การสังเคราะห์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารไวนิลคลอไรด์/ไวนิลิดีนคลอไรด์ โคพอลิเมอร์ (Synthesis and Characterization of Vinyl chloride/ Vinylidene chloride Copolymers) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ. ดร. ฮัสสุโอะ อิชิดะ (Prof. Hatsuo Ishida) และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ (Asst. Prof. Sujittra Wongkasemjit) 42 หน้า ISBN 974-331-941-7

การสังเคราะห์สารไวนิลคลอไรด์/ไวนิลิดีนคลอไรด์ โคพอลิเมอร์ ทำได้จากการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้น คือ ไวนิลคลอไรด์ และไวนิลิดีนคลอไรด์ มอนอเมอร์ โดยอาศัยกระบวนการแขวนลอย ซึ่งมีสารก่อแรดดิคัลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานี้เรียกว่า ฟรีแรดดิคัล โพลิเมอไรเซชัน (Free radical polymerization) งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาวิธีการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์รวมถึงปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ โดยการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารเร่งปฏิกิริยา, อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ ยังศึกษาถึงผลของอัตราการกวนที่มีต่อขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์ เพื่อศึกษาสมบัติเชิงกายภาพ เชิงเคมี และเชิงกล จากการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้กับพีวีซี พบว่าปัจจัยต่างๆที่ได้ทำการศึกษา และความว่องไวในการเกิดปฏิกริยา (reactivity) ของมอนอเมอร์ที่ใช้ มีผลต่อสมบัติของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ พีวีซีแสดงสมบัติเชิงกลดีกว่าโคพอลิเมอร์ สาเหตุเนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลของพีวีซีมีมากกว่าโคพอลิเมอร์

ACKNOWLEDGMENTS

I greatly appreciates all professors who have tendered invaluable knowledge to me at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

I would like to give special thanks to my U.S. advisor, Prof. Hatsuo Ishida who gave some recommendation on the research. I am also deeply indebted to my Thai advisor, Asst. Prof. Sujitra Wongkasemjit, who not only provided intensive counseling, constructive criticism, suggestions and proof reading this manuscript, but also motivated me to complete my thesis work. I would like to give sincere thanks to Dr.Kawporn Sussangkarn and Thai Plastic and Chemicals Co.Ltd. for their generosity in helpful suggestions and donation of many chemicals.

I would like to thank Dr. Anuvat Sirivat and Mr. John W. Ellis for their help. I wish to extend my appreciation to the entire college members, staff, and all my best friends at the Petroleum and Petrochemical College for their assistance and warm supports throughout this research.

Finally, sincerest appreciation goes to my family for their love, understanding, encouragement and financial support for my education.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER			PAGE
	Title Page		i
	Abstract		iii
	Acknowledgments		v
	List of Tables		viii
	List of Figures		ix
I	INTRODUCTION		1
	3.1	Copolymer synthesis	1
	3.2	The influence of copolymerization on properties of copolymers	2
II	LITERATURE SURVEY		3
III	EXPERIMENTAL		6
	3.1	Materials	6
	3.2	Equipments	7
		3.2.1 Differential Scanning Calorimetry	7
		3.2.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy	7
		3.2.3 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	7
		3.2.4 Size Exclusion Spectroscopy	7
		3.2.5 Particle Size Analyzer	8
		3.2.6 Universal Testing Machine	8
	3.3	Methodology	8
		3.3.1 Preparation of PVA Suspending Agent	8
		3.3.2 Preparation of MHPC Suspending Agent	8
		3.3.3 VDC Purification	9
		3.3.4 Copolymerization	9

CHAPTER			PAGE
		3.3.5 Specimen Preparation for Tensile Property Testing	9
IV	RESULTS AND DISCUSSION		11
	4.1	Copolymerization	11
	4.2	FTIR Characterization of Copolymers	18
		4.2.1 FTIR Spectra of VCM/VDC Copolymers	19
	4.3	^{13}C-NMR Characterization of Copolymers	20
	4.4	Thermal Behavior of VCM/VDC Copolymers	23
	4.5	Particle Size	24
	4.6	Molecular Weight	25
	4.7	Mechanical Property Study	26
V	CONCLUSIONS		30
	REFERENCES		31

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.2.1	Absolute and relative intensities and intensity ratios of PVC, PVDC and its copolymers	20
4.4.1	Tg value of PVC, PVDC and copolymers.	25
4.5.1	Particle sizes of 75%VCM/25%VDC copolymers by variation of stirring speed at 0.4 mmol initiator, 0.2 phm suspending agent, 50°C polymerization temperature.	25
4.6.1	Molecular weight of PVC and VCM/VDC copolymers.	27

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.1.1	Pressure-time profiles of 75%VCM/25%VDC copolymers at various initiator concentrations, 30°C polymerization temperature, 0.2 phm suspending agent and 800 rpm stirring speed	12
4.1.2	Pressure-time profiles of 75%VCM/25%VDC copolymers at various initiator concentrations, 50°C polymerization temperature, 0.2 phm suspending agent and 800 rpm stirring speed	13
4.1.3	Pressure-time profiles of 75%VCM/25%VDC copolymers at various initiator concentrations, 65°C polymerization temperature, 0.2 phm suspending agent and 800 rpm stirring speed	14
4.1.4	Relationships between initiator concentration and reaction time of 75%VCM/25%VDC copolymers synthesized at various polymerization temperatures, 0.2 phm suspending agent and 800 rpm stirring speed.	15
4.1.5	Relationships between initiator concentration and %conversion of 75%VCM/25%VDC copolymers synthesized at various polymerization temperatures, 0.2 phm suspending agent and 800 rpm stirring speed.	16
4.1.6	Pressure-time profiles of VCM/VDC copolymers at different composition, synthesized at 50°C, 0.4 mmol initiator, 0.4 phm suspending agent, 800 rpm stirring speed	17
4.2.1.	FTIR spectra of PVC, PVDC and its copolymers, polymerized at 50°C, 0.4 mmol initiator, 0.2 phm suspending agent and 800 rpm stirring speed.	19
4.3.1	^{13}C-NMR spectrum of poly(vinyl chloride)	21

FIGURE PAGE

4.3.2	^{13}C-NMR spectrum of poly(vinylidene chloride)	21
4.3.3	^{13}C-NMR spectrum of 50%VCM/50%VDC copolymers	22
4.3.4	^{13}C-NMR spectrum of 75%VCM/25%VDC copolymers	22
4.4.1	DSC thermograms of PVC and its copolymers, polymerized at 50°C, 0.4 mmol initiator, 0.2 phm suspending agent and 800 rpm stirring speed.	24
5.1	Relationships between initiator concentrations and stress at break of PVC and copolymers at 30°C polymerization temperature.	28
5.2	Relationships between initiator concentrations and strain at break of PVC and copolymers at 30°C polymerization temperature.	28
5.3	Relationships between initiator concentrations and toughness of PVC and copolymers at 30°C polymerization temperature.	29
5.4	Relationships between initiator concentrations and stress at break of PVC and copolymers at 50°C polymerization temperature.	29
5.5	Relationships between initiator concentrations and strain at break of PVC and copolymers at 50°C polymerization temperature.	30
5.6	Relationships between initiator concentrations and toughness of PVC and copolymers at 50°C polymerization temperature.	30