การสังเคราะห์พีวีซีน้ำหนักโมเลกุลสูงมากโดย
การเติมโคมอนอเมอร์ชนิดไม่อิ่มตัวหลายตำแหน่ง

นางสาวสุกัญญา อัศวชัยอุดม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-638-428-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT PVC BY ADDITION OF MULTIUNSATURATED COMONOMER

Miss Sukanya Assawachaiudom

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Program of Petrochemistry and Polymer Science

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1997

ISBN 974-638-428-7

Thesis Title : Synthesis of Ultra-High Molecular Weight PVC by Addition of Multiunsaturated Comonomer

By : Miss Sukanya Assawachaiudom

Program : Petrochemistry and Polymer Science

Thesis Advisor : Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D

Thesis Co-Advisor : Mr. Thevarak Rochanapruk, Ph.D

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

..... Dean of GraduateSchool

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

..... Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D)

..... Thesis Advisor

(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D)

..... ThesisCo-advisor

(Mr. Thevarak Rochanapruk, Ph.D)

..... Member

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D)

..... Member

(Mr. Kawporn Sussangkarn, Ph.D)

สุกัญญา อัศวชัยอุดม : การสังเคราะห์พีวีซีน้ำหนักโมเลกุลสูงมากด้วยการเติมโคมอนอเมอร์ชนิดไม่อิ่มตัวหลายตำแหน่ง (SYNTHESIS OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT PVC BY ADDITION OF MULTIUNSATURATED COMONOMER) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. สุดา เกียรติกำจรวงศ์, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร. เทวรักษ์ โรจนพฤกษ์; 69 หน้า. ISBN 974-638-428-7

การปรับค่าน้ำหนักโมเลกุลของพีวีซีให้สูงมากขึ้นโดยปกติต้องใช้อุณหภูมิต่ำซึ่งควบคุมได้ยาก และต้องใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงซึ่งมีอันตรายทั้งในด้านการใช้งานและการจัดเก็บ การสังเคราะห์พีวีซีน้ำหนักโมเลกุลสูงมากที่อุณหภูมิสูงขึ้นเพื่อให้ได้น้ำหนักโมเลกุลเท่าเดิมนั้นทำได้โดยเติมโคมอนอเมอร์ในปริมาณที่เหมาะสม การทดลองนี้ทำการสังเคราะห์พีวีซีน้ำหนักโมเลกุลสูงมากที่มีระดับการพอลิเมอไรเซชันที่ 2500 $\pm$ 50 โดยเริ่มที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิปกติ จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิการสังเคราะห์ขึ้นไปที่ 43, 46, 49, 52 และ 58 องศาเซลเซียส โดยปรับปริมาณโคมอนอเมอร์ที่แต่ละอุณหภูมิการสังเคราะห์ให้ได้ระดับพอลิเมอไรเซชันตามที่กำหนด และตรวจสอบสมบัติของพีวีซีน้ำหนักโมเลกุลสูงมากที่สังเคราะห์ได้

ผลการทดลองพบว่าการใช้อุณหภูมิการสังเคราะห์สูงขึ้นต้องใช้ปริมาณโคมอนอเมอร์มากขึ้นคือ ที่อุณหภูมิ 43, 46, 49, 52 และ 58 องศาเซลเซียสต้องใช้โคมอนอเมอร์ 0.075, 0.123, 0.166, 0.200 และ 0.280 ส่วนโดยน้ำหนักต่อร้อยส่วนของมอนอเมอร์ไวนิลคลอไรด์ ตามลำดับ การใช้อุณหภูมิการสังเคราะห์สูงขึ้นและใช้ปริมาณโคมอนอเมอร์มากขึ้นเป็นผลให้สมบัติของพีวีซีที่ได้ดีขึ้นได้แก่ ความสามารถในการยืดเมื่อได้รับแรงดึง ความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตรและความคงทนต่อความร้อน สำหรับสมบัติที่ด้อยลงได้แก่ ความคงทนต่อแรงดึงและความพรุนของเม็ดพีวีซีลดลง ซึ่งความพรุนน้อยทำให้มีจำนวนพีวีซีที่ไม่หลอมในขณะขึ้นรูปมากขึ้นส่งผลให้เกิดตาปลาในแผ่นฟิล์มที่บาง

ภาควิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา ..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

3972739723 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD: UHMW PVC / CROSS LINKED PVC

SUKANYA ASSAWACHAIUDOM : SYNTHESIS OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT PVC BY ADDITION OF MULTIUNSATURATED COMONOMER. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : MR. THEVARAK ROCHANAPRUK, Ph.D. 69 pp. ISBN 974-638-428-7.

The conventional method of altering very high molecular weight of PVC is to adjust the polymerization temperature. The problems of Ultra-High Molecular Weight (UHMW) PVC synthesis are difficulties in controlling the very low polymerization temperature, and the risk and danger of using and handling the highly reactive initiators. In order to obtain the degree of polymerization ($\overline{DP}$) of 2500 $\pm$ 50, the polymerization could be carried out at higher polymerization temperatures by addition of multiunsaturated comonomer during the polymerization reaction. In this work, UHMW PVCs with the $\overline{DP}$ of 2500 $\pm$ 50 were synthesized by carrying out the normal polymerization temperature at 40°C first and the subsequent polymerization temperatures were increased to 43, 46, 49, 52, and 58°C, respectively, along with various amounts of the comonomer at each temperature to achieve the desired DP values. The properties of UHMW PVCs so newly synthesized were characterized.

The higher the polymerization temperature deviated from the normal condition, the higher the amount of the comonomer was needed. At the polymerization temperature of 43, 46, 49, 52, and 58°C, the optimum comonomer contents are 0.075, 0.123, 0.166, 0.200, and 0.280 part by weight per hundred of vinyl chloride monomer, respectively. The better properties of UHMW PVC namely elongation, volume resistivity and dynamic heat stability are improved with increasing comonomer amounts. The inferior properties of UHMW PVC obtained from this technique are the lower tensile strength and the decreasing PVC porosity. The latter produces the unmelted PVC particles, during processing, to produce fisheyes on thin flexible films.

ภาควิชา..... ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my gratitude to Associate Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong, my thesis advisor, without her constant advice, professional guidance and moral support, this thesis would have never been completed.

I would also like to express my sincere appreciation to Dr. Thevarak Rochanapruk, my thesis co-advisor, for providing valuable knowledge especially in the VCM polymerization.

I would also like to thank Thai Plastic and Chemicals (Public) Company Limited for providing all equipment and raw materials and thank to all who has contributed suggestions and supports during this research.

Finally, I would like to express my deepest gratefulness to my parents for their love and their gratifying encouragements throughout the course of this research.

CONTENTS

		PAGE
Abstract (in Thai)	.....	iv
Abstract (in English)	.....	v
Acknowledgments	.....	vi
Contents	.....	vii
List of Tables	.....	ix
List of Figures	.....	xi

CHAPTER

I INTRODUCTION

1.1 Scientific Rationale	.....	1
1.2 Objectives	.....	2
1.3 Scope of the Research	.....	2
1.4 Benefits Expected from the Research	.....	3
1.5 Contents of the Thesis	.....	3

II THEORETICAL CONSIDERATIONS

2.1 Suspension Polymerization of Vinyl Chloride Monomer (VCM)	.....	5
2.2 Molecular Weight Control for VCM Polymerization	.....	5
2.3 Polymerization of Ultra-High Molecular Weight (UHMW) PVC	.....	9

CHAPTER		PAGE
III	**EXPERIMENTAL**	
	3.1 Materials	12
	3.2 Equipment and Apparatus	15
	3.3 Procedure	16
	3.3.1 Synthesis of UHMW PVC Resin by Addition of Multiunsaturated Comonomer	17
	3.3.2 Effect of Multiunsaturated Comonomer on Properties of UHMW PVC	20
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	
	4.1 Synthesis of UHMW PVC Resin by Addition of Multiunsaturated Comonomer	26
	4.2 Effect of Multiunsaturated Comonomer amount on Properties of UHMW PVC	32
	4.2.1 Properties of UHMW PVC Resin	32
	4.2.2 Properties of Dry Blend of UHMW PVC Resins	39
V	**CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS**	
	5.1 Conclusions	51
	5.2 Suggestions	52
	REFERENCES	54
	APPENDICE	56
	CURRICULUM VITAE	69

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Classification of PVC Molecular Weight	9
4.1	Effect of Comonomer on Degree of Polymerization ..... at Different Polymerization Temperatures	27
4.2	Relation between Polymerization Temperature ..... and Comonomer Amount at DP between 2450 to 2550	31
4.3	Effect of Comonomer Amount on Resin Properties ..... of UHMW PVC	33
4.4	Effect of Comonomer Amount on Dry Blend ..... Properties of UHMW PVC	40
A-1	Formulation for Resin Production of UHMW PVC ..... at 40°C	57
A-2	Formulation for Resin Production of UHMW PVC ..... at 43°C	57
A-3	Formulation for Resin Production of UHMW PVC ..... at 46°C	58
A-4	Formulation for Resin Production of UHMW PVC ..... at 49°C	58
A-5	Formulation for Resin Production of UHMW PVC ..... at 52°C	59
A-6	Formulation for Resin Production of UHMW PVC ..... at 58°C	59

TABLE		PAGE
B-1	Property of UHMW PVC Resin at $\overline{DP}$ ..... between 2450 to 2550	60
B-2	Property of Dry Blend of UHMW PVC at $\overline{DP}$ ..... between 2450 to 2550	62

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Outline of the VCM Suspension Polymerization Process	6
2.2	Effect of Polymerization Temperature on the Molecular Weight of PVC in the Normal Commercial Temperature Range	10
2.3	A Polymerized and Cross-linked State of Vinyl Chloride and Diallyl Ester	12
4.1	Effect of Comonomer Amount on Degree of Polymerization of PVC at the Polymerization Temperature of 43°C	28
4.2	Effect of Comonomer Amount on Degree of Polymerization of PVC at the Polymerization Temperature of 46°C	28
4.3	Effect of Comonomer Amount on Degree of Polymerization of PVC at the Polymerization Temperature of 49°C	29
4.4	Effect of Comonomer Amount on Degree of Polymerization of PVC at the Polymerization Temerauture of 52°C	29

FIGURE		PAGE
4.5	Effect of Comonomer Amount on Degree of Polymerization of PVC at the Polymerization Temperature of 58°C	30
4.6	Relation between Polymerization Temperature and Comonomer Amount	31
4.7	Effect of Comonomer Amount on Mean Particle Size of UHMW PVC Resin	33
4.8	Effect of Comonomer Amount on Size Distribution Coefficient of UHMW PVC Resin	35
4.9	Effect of Comonomer Amount on Bulk Density of UHMW PVC Resin	35
4.10	Effect of Comonomer Amount on Cold Plasticizer Absorption of UHMW PVC Resin	38
4.11	Effect of Comonomer Amount on Fisheye of UHMW PVC Resin	38
4.12	Effect of Comonomer Amount on Hardness of UHMW PVC Dry Blend	42
4.13	Effect of Comonomer Amount on Tensile Strength of UHMW PVC Dry Blend	42
4.14	Relation between Syndiotactic Index and Polymerization Temperature	44
4.15	Effect of Comonomer Amount on Elongation of UHMW PVC Dry Blend	44

FIGURE		PAGE
4.16	Effect of Comonomer Amount on Brittleness ..... Temperature of UHMW PVC Dry Blend	45
4.17	Relation between Glass Transition Temperature and ..... Polymerization Temperature	45
4.18	Effect of Comonomer Amount on Volume Resistivity ..... of UHMW PVC Dry Blend	47
4.19	Effect of Comonomer Amount on Heat ..... Deformation of UHMW PVC Dry Blend	47
4.20	Effect of Comonomer Amount on Dynamic ..... Heat Stability of UHMW PVC Dry Blend	49
4.21	Result of Dynamic Heat Stability	50
C-1	Relation between Comonomer Amount and ..... Reaction Time at the Polymerization Temperature of 43°C	65
C-2	Relation between Comonomer Amount and ..... Reaction Time at the Polymerization Temperature of 46°C	65
C-3	Relation between Comonomer Amount and ..... Reaction Time at the Polymerization Temperature of 49°C	66
C-4	Relation between Comonomer Amount and ..... Reaction Time at the Polymerization Temperature of 52°C	66

FIGURE **PAGE**

C-5 Relation between Comonomer Amount and Reaction Time at the Polymerization Temperature of 58°C 67