

การเสริมการรับแรงของพอลิโพรพิลีน ด้วยโคพอลิเมอร์ของพอลิโพรพิลีน กับ เอทรีลีน-โพรพิลีน
โคพอลิเมอร์ ที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-เนตตา



นาย สาริต ชาญฤพฤกษานนท์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-53-2884-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

REINFORCEMENT OF POLYPROPYLENE WITH POLYPROPYLENE-CO-
POLY(ETHYLENE-PROPYLENE) COPOLYMER PREPARED BY
ZIEGLER-NATTA CATALYST

Mr. Satit Thanyapruksanon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2005

ISBN 974-53-2884-7

สาริต รัษฎพุกษานนท์: การเสริมการรับแรงของโพลิโพรพิลีนด้วยบล็อกโคพอลิเมอร์ของ โพลิโพรพิลีนกับเอทธิลีน-โพรพิลีนโคพอลิเมอร์ ที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตา (REINFORCEMENT OF POLYPROPYLENE WITH POLYPROPYLENE-CO-POLY(ETHYLENE PROPYLENE) COPOLYMER PREPARED BY ZIEGLER-NATTA CATALYST) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ. ดร. มล. สุขกนก ทองใหญ่, 98 หน้า, ISBN 974-53-2884-7

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเสริมการรับแรงของโพลิโพรพิลีนด้วยบล็อกโคพอลิเมอร์ของ โพลิโพรพิลีน กับ เอทธิลีน-โพรพิลีนโคพอลิเมอร์ ซึ่งใช้เป็นสารเพิ่มความเหนียว ที่เตรียมได้จาก กระบวนการสังเคราะห์แบบใหม่ โคพอลิเมอร์ชนิดนี้สังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตา โดยการเปลี่ยนสภาวะและชนิดของก๊าซที่เข้าสู่ระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส ผลการทดสอบลักษณะโครงสร้าง ณ ตำแหน่ง 21.61 พีพีเอ็ม เป็นการบ่งบอกถึงการ รวมตัวกันของเอทธิลีนกับสายโซ่ของโพรพิลีน อันเป็นการสร้างลักษณะโครงสร้างที่เป็นบล็อกโค พอลิเมอร์ ซึ่งผลของการทดสอบคุณสมบัติทางความร้อน คุณสมบัติทางกล สันฐานของพอลิเมอร์ และ คุณสมบัติพลศาสตร์ทางกล ผลดังกล่าวได้ให้การสนับสนุนในข้อสรุปนี้ จากรายละเอียด เหล่านี้จะสามารถพบโคพอลิเมอร์ที่อยู่ภายในโพลิโพรพิลีน และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้าย แก้วควรจะลดลงถ้าปริมาณของ โคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ผลจากการศึกษาสมบัติเชิงกลพบว่าโคพอลิ เมอร์เป็นตัวเสริมการรับแรงของโพลิโพรพิลีนที่ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำ นอกจากนั้นปริมาณของโคพอลิ เมอร์ ยังมีผลต่อความเป็นผลึกและลักษณะของพอลิเมอร์ผสม กล่าวคือความเป็นผลึกของพอลิ เมอร์ผสมจะลดลง เมื่อปริมาณของโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น แต่จะพบคุณสมบัติทางกลที่เหนียวกว่า ภายใต้อุณหภูมิต่ำ

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา.....2548

ลายมือชื่อนิสิต. *ส. วิชา*
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *ดร. มล. สุขกนก*

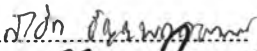
4770493021: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: POLYPROPYLENE-CO-POLY (ETHYLENE-PROPYLENE) COPOLYMER
/ SYNTHESIS / RUBBER TOUGHENING / ZIEGLER-NATTA / POLYPROPYLENE

SATIT THANYAPRUEKSANON: REINFORCEMENT OF POLYPROPYLENE
WITH POLYPROPYLENE-CO-POLY(ETHYLENE PROPYLENE) COPOLYMER
PREPARED BY ZIEGLER-NATTA CATALYST THESIS ADVISOR: ASSOC.
PROF. ML. SUPAKANOK THONGYAI, Ph.D., 98 pp. ISBN 974-53-2884-7

In this research, the reinforcement of polypropylene (PP) was studied by using the new appropriate method for synthesizing polypropylene-*block*-poly (ethylene-propylene) copolymer (PP-*co*-EP), which can be utilized as rubber toughening agent. This copolymer (PP-*co*-EP) could be synthesized by varying the feed condition and change of feed gas in the batch reactor system by using Ziegler-Natta catalysts system at copolymerization temperature of 10 °C. The ¹³C-NMR tested by 21.61 ppm resonance peak indicated the incorporation of ethylene to propylene chains that could build the microstructure of the block copolymer chain. DSC, SEM, and DMA results also confirmed these conclusions. From this circumstance, the morphology of copolymer trapped in PP matrix could be observed and the copolymer T_g would decrease if higher amount of PP-*co*-EP were increased. It was found from DMA study that PP-*co*-EP is good for the polypropylene reinforcement at low temperature. Moreover, the PP-*co*-EP content affected to the crystallinity and morphology of polymer blend. It was found that the crystallinity of polymer decreased when the PP-*co*-EP content increased, but tougher mechanical properties under low temperature were observed.

Department Chemical Engineering ..
Field of study Chemical Engineering ..
Academic Year 2005

Student's signature 

Advisor's signature 

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deeply gratitude to my advisor, Associate Professor Dr. ML. Supakanok Thongyai, Ph.D. to his continuous guidance, enormous number of invaluable discussions, helpful suggestions, warm encouragement and patience to correct my writing. I am grateful to Associate Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D., Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit and Assistant Professor Seeroong Prichanont, Ph.D. for serving as chairman and thesis committees, respectively, whose comments were constructively and especially helpful.

Sincere thanks are made to Mektec Manufacturing Corporation (Thailand) Ltd. for supporting the characterize equipments, National Petrochemical Public Company Limited (NPC) for supplying the ethylene and propylene gas, Bangkok Polyethylene Co. for supplying the TEA and GPC characterization, Thai Petrochemical Industry Public Co., Ltd. (TPI) for commercial grade polyethylene and polypropylene resin, and Polymer Engineering Research Laboratory (PEL), Chulalongkorn University for using digital hot-plate stirrer.

Sincere thanks to all my friends and all members of the Center of Excellent on Catalysis & Catalytic Reaction Engineering (Petrochemical Engineering Research Laboratory), Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University for their assistance and friendly encouragement.

Finally, I would like to dedicate this thesis to my parents and my families, who generous supported and encouraged me through the year spent on this study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF FIGURES	xi
LIST OF TABLES	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 The Objective of This Thesis	3
1.2 The Scope of This Thesis.....	3
CHAPTER II LITERATURE REVIEWS	4
2.1 Copolymer synthesis.....	4
2.2 Polymer blend	7
CHAPTER III THEORY	9
3.1 Ziegler-Natta catalysts	9
3.2 Copolymer.....	11
3.2.1 Common Types of Copolymers	11
3.2.2 Block copolymer.....	13
3.3 Polypropylene (PP).....	14
3.4 Ethylene-Propylene Rubber	15
3.5 Thermoplastic Elastomer	16
3.6 Polymer blend	17
3.6.1 Melt mixing.....	17
3.6.2 Solvent casting.....	17
3.6.3 Freeze drying	18
3.6.4 Emulsion.....	18
3.6.5 Reactive blend.....	18

	Page
3.7 Reinforced polymer	18
3.7.1 Reinforcement	18
3.7.2 Toughened polymer	19
3.8 Mechanical properties	22
3.8.1 Stress-Strain curve	22
3.8.2 Type of Stress-Strain Curve	24
3.9 Dynamic mechanical properties	25
3.9.1 Introduction to dynamic mechanical analysis	25
3.9.2 Applying a dynamic stress to a sample	26
3.9.3 Time-Temperature Scans	27
CHAPTER IV EXPERIMENTAL	32
4.1 Materials and Chemicals	32
4.2 Equipments	33
4.2.1 Glove Box	33
4.2.2 Schlenk Line	34
4.2.3 Schlenk Tube	35
4.2.4 Cooling System	35
4.2.5 Inert Gas Supply	35
4.2.6 Vacuum Pump	36
4.2.7 Autoclave Reactor	36
4.2.8 Polymerization Line	37
4.2.9 Magnetic Stirrer and Hot Plate	37
4.2.10 Aluminium moulds	37
4.2.11 Syringe, Needle and Septum	37
4.2.12 Digital Hot Plate Stirrer	38
4.2.13 Automatic Hydraulic Hot Press	38
4.2.14 Surface Temperature Probe and Digital Thermometer	38

	Page
4.3 Procedures.....	38
4.3.1 Ziegler-Natta catalyst preparation procedure.....	38
4.3.2 Propylene polymerization procedure.....	39
4.3.3 Synthesis of polypropylene- <i>co</i> -poly(ethylene- <i>co</i> -propylene)..	39
4.3.4 Blend Preparation.....	40
4.3.5 Molding Preparation.....	40
4.4 Characterization.....	41
4.4.1 Thermal properties.....	41
4.4.2 Molecular Weight and Molecular Weight Distribution.....	42
4.4.3 Comonomer incorporation and Polymer structure.....	42
4.4.4 Morphology.....	42
4.4.5 Dynamic mechanical properties.....	43
4.4.6 Tensile strength.....	43
CHAPTER V RESULTS AND DISCUSSION.....	45
5.1 Synthesis of copolymer.....	45
5.1.1 Polymer synthesis condition.....	45
5.1.2 Microstructure of copolymer.....	46
5.1.3 Thermal properties of copolymer.....	49
5.1.4 Morphology of polymers.....	52
5.2 Polymer blend.....	53
5.2.1 Influence of PP- <i>b</i> -EP content on thermal properties.....	53
5.2.2 Influence of PP- <i>b</i> -EP content on mechanical properties.....	55
5.2.3 Influence of PP- <i>b</i> -EP content on morphology.....	60
CHAPTER VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	65
6.1 Conclusions.....	65
6.1.1 Synthesis of copolymer.....	65
6.1.2 Polymer blend.....	65
6.2 Recommendations.....	66

	Page
REFERENCES	67
APPENDICES	70
APPENDIX A.....	71
APPENDIX B.....	78
APPENDIX C.....	83
APPENDIX D.....	85
APPENDIX E.....	87
APPENDIX F.....	94
VITA	98

LIST OF FIGURES

	Page
Figure 1.1	World consumption of polypropylene in 1998-2005..... 1
Figure 3.1	Crystal of α -TiCl ₃9
Figure 3.2	Ziegler-Natta catalyst/cocatalyst systems10
Figure 3.3	General type of polymer13
Figure 3.4	Type of block co polymer13
Figure 3.5	Propylene monomer and Polypropylene polymer.....14
Figure 3.6	Tacticities of polypropylene15
Figure 3.7	Repeating unit of ethylene propylene copolymer16
Figure 3.8	Development of crazing with progressive deformation of rubber particles.....21
Figure 3.9	Craze mechanism in the polymer matrix21
Figure 3.10	Generalized tensile stress-strain curve for polymeric materials22
Figure 3.11	Modulus of elasticity and Toughness of materials24
Figure 3.12	Type of stress-strain curve24
Figure 3.13	Oscillating a sample.....25
Figure 3.14	Time-temperature studies in vary temperature of DMA.....28
Figure 3.15	Free volume in polymer29
Figure 3.16	Idealized temperature scan of a polymer30
Figure 3.17	Operating range by DMA of Polypropylene.....30
Figure 4.1	Glove box.....34
Figure 4.2	Schlenk line.....34
Figure 4.3	Schlenk tube.....35
Figure 4.4	Inert gas supply system36
Figure 4.5	Vacuum pump36
Figure 4.6	Polymerization line37
Figure 4.7	Perkin-Elmer Diamond DSC41
Figure 4.8	Dynamic Mechanical Analysis (DMA) Equipment.....43

	Page
Figure 4.9	Flow diagram of research methodology44
Figure 5.1	¹³ C-NMR spectrum of the copolymers obtained47
Figure 5.2	¹³ C-NMR spectrum of the polypropylene obtained47
Figure 5.3	¹³ C-NMR spectrum of the polypropylene <i>-block-</i> poly(ethylene- <i>co-</i> propylene) from Yoshifumi Fukui and Masahide Murata reported....48
Figure 5.4	DSC Heat 2 result of each polymer50
Figure 5.5	DSC curve of poly(P- <i>b</i> -EP)50
Figure 5.6	SEM micrographs of cryogenic polymer fracture surface (×750)52
Figure 5.7	DSC curves of EP00, EP05, EP10, EP15, and EP2053
Figure 5.8	Temperature dependence of dynamic mechanical properties56
Figure 5.9	Stress-strain curve of polymer at room temperature59
Figure 5.10	SEM micrographs of tensile specimen fracture (×750)61
Figure 5.11	SEM micrographs of tensile specimen fracture (×5000)62
Figure 5.12	SEM micrographs of cryogenic polymer fracture (×750)63
Figure 5.13	SEM micrographs of cryogenic polymer fracture (×5000)64
Figure A-1	DSC curve of PP- <i>co</i> -EP (Polymer 1)71
Figure A-2	DSC curve of PP- <i>co</i> -EP (Polymer 2)71
Figure A-3	DSC curve of PP- <i>co</i> -EP (Polymer 3)72
Figure A-4	DSC curve of PP- <i>co</i> -EP (Polymer 4)72
Figure A-5	DSC curve of PP- <i>co</i> -EP (Polymer 5)72
Figure A-6	DSC curve of PP- <i>co</i> -EP (Polymer 6)73
Figure A-7	DSC curve of polypropylene (EP00)73
Figure A-8	DSC curve of polypropylene (EP05)73
Figure A-9	DSC curve of polypropylene (EP10)74
Figure A-10	DSC curve of polypropylene (EP15)74
Figure A-11	DSC curve of polypropylene (EP20)74
Figure B-1	¹³ C-NMR spectrum of PP 70/30 psi 10 °C (Polymer 5)76
Figure B-2	¹³ C-NMR spectrum of PP- <i>b</i> -EP; E/P 50/30 psi 10 °C (Polymer 3)77
Figure B-3	¹³ C-NMR spectrum of PP- <i>b</i> -EP; E/P 70/30 psi 10 °C (Polymer 5)77

	Page
Figure C-1	DMA diagram of polypropylene (EP00)78
Figure C-2	DMA diagram of polypropylene (EP05)78
Figure C-3	DMA diagram of polypropylene (EP10)79
Figure C-4	DMA diagram of polypropylene (EP15)79
Figure C-5	DMA diagram of polypropylene (EP20)79
Figure D-1	GPC curve of polymer PP- <i>b</i> -EP (Polymer 5)80
Figure D-2	GPC curve of polymer PP synthesized (Polymer 6).....80
Figure D-3	GPC curve of polymer PP (EP00)80
Figure D-4	GPC curve of 10% PP- <i>b</i> -EP/PP polymer blend (EP10)81
Figure D-5	GPC curve of 20% PP- <i>b</i> -EP/PP polymer blend (EP20)81

LIST OF TABLES

	Page
Table 3.1	Some copolymer terminology.....11
Table 3.2	Characteristic features of stress-strain curve on polymer properties ...25
Table 5.1	Polymer name and condition46
Table 5.2	Thermal properties and molecular weight of polymer.....51
Table 5.3	Thermal properties and molecular weight of polymer blends54
Table 5.4	Summaries of data from DMA and tensile testing.....57
Table B-1	¹³ C-NMR chemical shift and assignment for polypropylene- <i>block</i> - poly(ethylene-propylene) copolymer.....75