การดัดแปรสมบัติของโพลีไวนิลคลอไรด์ด้วยยางไนไตรล์บิวทาไดอีน

นาย สุรวุฒิ เปรมโยธิน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-751-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 20508840

MODIFICATION OF POLYVINYL CHLORIDE PROPERTIES BY NITRILE BUTADIENE RUBBER

Mr. Suravut Premyodin

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1995

ISBN 974-632-751-8

Thesis Title	MODIFICATION OF POLYVINYL CHLORIDE PROPERTIES BY NITRILE BUTADIENE RUBBER
By	Mr. Suravut Premyodin
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Dr. Sirijutaratana Covavisaruch
Thesis Co-Advisor	Mrs. Duangmanee Sookkho

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

Santi Thoongsuwan ..... Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

Piya P-Th ..... Chairman

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.)

S. Covavisaruch ..... Thesis Advisor

(Sirijutaratana Covavisaruch, Ph.D.)

D. Sookkho ..... Thesis Co-Advisor

(Mrs. Duangmanee Sookkho, M.Sc)

Sasithorn Boon-Long ..... Member

(Assistant Professor Sasithorn Boon-Long, Dr. 3 ieme Cycle)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

สุรวุฒิ เปรมโยธิน : การดัดแปรสมบัติของโพลีไวนิลคลอไรด์ด้วยยางไนไตรล์บิวทาไดอีน (MODIFICATION OF POLYVINYL CHLORIDE PROPERTIES BY NITRILE BUTADIENE RUBBER) อ.ที่ปรึกษา : ดร. สิริจุฑารัตน์ โควาวิสารัช อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : คุณ ดวงมณี สุขโข, 117 หน้า. ISBN 974-632-751-8

การวิจัยนี้ศึกษาการดัดแปรสมบัติของโพลิไวนิลคลอไรด์(พีวีซี) โดยผสมกับยางอะคริโลไนไตรล์(ยางเอ็นบีอาร์) พีวีซีที่ศึกษาได้ผ่านการผสมกับสารช่วยการไหล ยางเอ็นบีอาร์ถูกผสมกับพีวีซีในสัดส่วนต่างๆได้แก่ 20, 30, 40 และ 50 ส่วนโดยน้ำหนักต่อพีวีซี 100 ส่วน การศึกษาสมบัติเชิงกลภายใต้แรงดึงพบว่า ระบบผสมมีความยืดตัว ณ จุดขาดสูงขึ้น เมื่อปริมาณยางมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถทนต่อการฉีกขาดมากขึ้น การคืนตัวภายหลังการอัดดีขึ้น และสามารถทนต่อการขัดสีได้ดียิ่งขึ้น สมบัติทางกายภาพเช่น ความถ่วงจำเพาะ และความแข็งลดลง พีวีซีที่ผสมยางดังกล่าวมีสีเหลืองมากกว่าพีวีซีเดิม การทดสอบสมบัติเชิงกลของระบบที่มียางผสมภายหลังการแช่ในสารประกอบน้ำมัน 3 ชนิด คือ เฮกเซน น้ำมันเบนซินไร้สารตะกั่ว และน้ำมันเครื่องพบว่า เฮกเซนและน้ำมันเบนซินไร้สารตะกั่วมีผลทำให้การทนต่อแรงดึง ความยืดตัว ณ จุดขาด ค่ามอดูลัสความยืดหยุ่น และน้ำหนักชิ้นงานลดลง การวิเคราะห์ทางเคมียืนยันว่าน้ำหนักชิ้นงานที่ลดลง เนื่องจากสารช่วยการไหลในพีวีซีถูกสกัดออกจากระบบผสม นอกจากนี้ยังพบว่า ยางเอ็นบีอาร์ในระบบผสมพีวีซีช่วยรักษาปริมาณสารช่วยการไหลให้คงอยู่ในระบบ และทำให้การถูกสกัดออกของสารช่วยการไหลลดลง ส่วนน้ำมันเครื่องมีผลทำให้การทนต่อแรงดึงของระบบผสมดีขึ้น แต่สมบัติอื่นๆไม่มีการเปลี่ยนแปลง การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนโดยการวัดอุณหภูมิสภาพแก้วแสดงให้เห็นว่า ระบบพีวีซีผสมกับยางเอ็นบีอาร์ มีค่าอุณหภูมิสภาพแก้วเพียงค่าเดียว แสดงว่าพีวีซีและเอ็นบีอาร์เป็นระบบผสมแบบเข้ากันได้ ด้วยหลักฐานยืนยันโดยภาพถ่ายในระดับจุลภาค ซึ่งไม่ปรากฏการแยกวัฏภาคของพีวีซีและยางเอ็นบีอาร์

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา – ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

##C318003 :MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: PVC / NBR / THERMOPLASTIC ELASTOMER
SURAVUT PREMYODIN : MODIFICATION OF POLYVINYL CHLORIDE PROPERTIES BY NITRILE BUTADIENE RUBBER.
THESIS ADVISOR : SIRIJUTARATANA COVAVISARUCH, Ph.D.
THESIS CO-ADVISOR : DUANGMANEE SOOKKHO, M.Sc. 117 pp.
ISBN 974-632-751-8

A study on the modification of polyvinyl chloride (PVC) properties by an acrylonitrile butadiene (NBR) rubber was conducted. The PVC used in the present study has been compounded with a plasticizer. NBR was mixed with the compounded PVC at 20, 30, 40 and 50 phr. Tests on the mechanical properties of the PVC/NBR systems under tension reveal that the elongation at break tends to increase. In addition, the tear strength, the compression set and the abrasion resistance are all improved. Physical properties such as the specific gravity and the hardness are found to decrease. The PVC/NBR systems exhibit more yellowness than the initial compound PVC. An immersion of the PVC/NBR systems in three petrol reagents, i.e., hexane, unleaded gasoline and motor oil, was found to affect their mechanical properties. Hexane and unleaded gasoline reduce the tensile strength, the elongation at break, the modulus of elasticity and the specimen weight. Chemical analysis confirms that the reduction in weight is due to an extraction of the plasticizer initially compounded there in the PVC. The presence of the NBR rubber helps retaining the plasticizer and hence reducing the plasticizer extraction. Although motor oil tends to increase the tensile strength, other properties are unchanged. A study in the thermal properties in terms of the glass transition temperature (T_g) reavels that there exists only one T_g for the PVC/NBR system. This implies that PVC and NBR are compatible as is evidenced by the microscopic observation. Photomicrographs show that there is no phase separation between the PVC and the NBR.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา – ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGMENT

This research endeavor and thesis is completed with the assistance and collaboration of many people. The help is first and foremost contributed from my thesis advisor, Dr. Sirijutaratana Covavisaruch, and my thesis co-advisor, Mrs. Duangmanee Sookkho, the R&D PVC Compound Manager at Thai Plastics and Chemical (Public Company) Limited. I truly appreciate their guidance, suggestion and finally the revision of my thesis. I also thank members of my thesis committee, namely, Assistant Professor Dr. Sasithorn Boon-Long and Professor Dr. Piyasarn Praserthdam, who had generously given their valuable time to comment on my thesis. Thai Plastic and Chemical (Public Company) Limited., has provided a lot of useful data for the thesis. Thanks are extended to Mrs. Nareeda Naiya, the R&D Director and all the people in the company who have contributed to the accomplishment of this work. Finally, I am truly thankful to my parents whose encouragement and support have strengthened me and steered me to the completion of my graduate study.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (THAI) ..... **iv**

ABSTRACT (ENGLISH) ..... **v**

ACKNOWLEDGMENT ..... **vi**

CONTENTS ..... **vii**

LIST OF TABLES ..... **x**

LIST OF FIGURES ..... **xii**

CHAPTER

I INTRODUCTION

1.1 General Introduction 1

1.2 The Purpose of the Present Study 2

II THEORY AND LITERATURE SURVEYS

2.1 Rubber Modification of Plastics 4

2.2 Rubbery Thermoplastics Blends 6

2.3 Nitrile Butadiene Copolymer (NBR) 8

2.3.1 Production of NBR 9

2.3.2 Thermoplastic NBR 12

2.4 Poly(Vinyl Chloride) (PVC) 12

2.4.1 Suspension Polymerization Process for PVC 13

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (THAI) ..... **iv**

ABSTRACT (ENGLISH) ..... **v**

ACKNOWLEDGMENT ..... **vi**

CONTENTS ..... **vii**

LIST OF TABLES ..... **xii**

LIST OF FIGURES ..... **xiii**

CHAPTER

I INTRODUCTION

1.1 General Introduction 1

1.2 The Purpose of the Present Study 2

II THEORY AND LITERATURE SURVEYS

2.1 Rubber Modification of Plastics 4

2.2 Rubbery Thermoplastics Blends 6

2.3 Nitrile Butadiene Copolymer (NBR) 8

2.3.1 Production of NBR 9

2.3.2 Thermoplastic NBR 12

2.4 Poly(Vinyl Chloride) (PVC) 12

2.4.1 Suspension Polymerization Process for PVC 13

CONTENTS (CONTINUED)

CHAPTER PAGE

2.4.1.1 Additive in Plasticized PVC 17

2.4.2 Compounding of PVC 21

2.4.2.1 Compounding Technique for PVC 22

2.5 Mixing of Polymers 23

2.5.1 Method of Mixing Polymer Pairs 24

2.5.1.1 Dry Blending Process 25

2.5.1.2 Melt Compounding 25

2.6 Literature Survey 26

III EXPERIMENTAL WORK

3.1 Materials 39

3.2 Mixing 40

3.3 Extrusion and Pelletization 41

3.4 Sample Preparation 41

3.4.1 Milled - Sheet 41

3.4.2 Pressed Sheet 42

3.4.3 Specimens for Tensile Test 42

3.4.4 Specimens for Tear Strength Test 43

3.4.5 Specimens for Compression Set 44

3.4.6 Specimens for Hardness Measurement 44

3.4.7 Specimens for Abrasion Resistance Test 45

3.5 Testing 45

3.5.1 Mechanical Tests 45

CONTENTS (CONTINUED)

CHAPTER PAGE

3.5.1.1 Tensile Tests (ASTM D412) 45

3.5.1.2 Compressive Properties (ASTM D395)..... 46

3.5.2 Physical Tests..... 47

3.5.2.1 Hardness (ASTM D2240) 47

3.5.2.2 Specific Gravity (ASTM D792)..... 48

3.5.2.3 Color 50

3.5.2.4 Abrasion Resistance Tests (JIS K 6369)..... 50

3.5.3 Thermal Tests..... 51

3.5.3.1 Differential Scanning Calorimeter (DSC) 51

3.5.3.2 Thermal Gravimetric Analyzer (TGA) 53

3.5.4 Analytical Test 54

3.5.4.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) 54

3.5.5 Environmental Test..... 54

3.5.5.1 Oil Resistance Test 54

3.5.6 Fractography 55

IV RESULTS AND DISCUSSIONS

4.1 Mechanical Tests..... 56

4.1.1 Tensile Strength 56

4.1.2 Elongation at break 57

CONTENTS (CONTINUED)

CHAPTER PAGE

4.1.3 Modulus 59
4.1.4 Tear Strength 60
4.1.5 Compression 61
4.2 Physical Properties 62
4.2.1 Hardness 62
4.2.2 Specific Gravity 64
4.2.3 Color Property 65
4.2.4 Abrasion Resistance 66
4.3 Thermal Properties 67
4.3.1 DSC 67
4.3.2 TGA 75
4.4 Analytical 77
4.5 Oil Resistance Test 83
4.5.1 Mechanical Properties 83
4.5.1.1 Resistance of Tentile Properties 83
4.5.1.2 Resistance of Elongation at Break 87
4.5.1.3 Resistance of Modulus at 50% Elongation 89
4.5.1.4 Resistance of Modulus at 100% Elongation 92
4.5.1.5 Resistance of Modulus at 200 % Elongation 95
4.5.2 Physical Properties 99

CONTENTS (CONTINUED)

CHAPTER PAGE

4.5.2.1 Weight Change 99
4.6 Fractography 105
V CONCLUSIONS 109
RECOMMENDATION FOR FURTHER STUDY 111
REFERENCES 112
VITA 117

LIST OF TABLES

Table PAGE

2.1 Typical suspension polymerization recipe for a 10 m^3 autoclave 16

2.2 The various applications of PVC 23

3.1 The formulation of plasticized PVC prepared in the present study 40

3.2 Extrusion temperature profiles 41

LIST OF FIGURES

Figure PAGE

2.1 Three typical types of stress-strain curves : a) high modulus polymer ; b) high modulus polymer with yielding and poor recovery on return cycle and c) low modulus and rubber polymer 7

2.2 The influence of acrylonitrile content on the glass transition temperature of NBR. 11

2.3 Suspension Polymerization of PVC 15

2.4 Temperature dependence of the dynamic modulus (E') and dynamic loss modulus (E") for (a) PVC/PBD blend, (b) PVC/NBR-20 blend and (c) PVC/NBR-40 blend. 32

3.1 Specimen for tensile test 43

3.2 Die dimensions for tear strength specimen (Die C) 44

3.3 Durometer hardness tester 48

3.4 Abrasion tester 51

4.1 The relationship between the tensile strength and the amount of NBR in plasticized PVC 57

4.2 The relationship between the elongation at break and the amount of NBR in plasticized PVC 58

4.3 The relationship between the moduli and the amount of NBR in plasticized PVC 59

FIGURES (CONTINUED)

Figure PAGE

4.4 The relationship between the tear strength [Die C] and the amount of NBR in plasticized PVC.... 60

4.5 The relationship between the compression set and the amount of NBR in plasticized PVC..... 61

4.6 The relationship between hardnesss [shore A] and the amount of NBR in plasticized PVC 63

4.7 The relationship between the specific gravity and the amount of NBR in plasticized PVC 64

4.8 The relationship between the yellow index and the amount of NBR in plasticized PVC 65

4.9 The relationship between the abrasion resistance and the amount of NBR in plasticized PVC 66

4.10 DSC thermogram of NBR 68

4.11 DSC thermogram of plasticized PVC 69

4.12 DSC thermogram of plasticized PVC with 20 phr NBR 70

4.13 DSC thermogram of plasticized PVC with 30 phr NBR..... 71

4.14 DSC thermogram of plasticized PVC with 40 phr NBR..... 72

4.15 DSC thermogram of plasticized PVC with 50 phr NBR..... 73

FIGURES (CONTINUED)

Figure PAGE

4.16 The glass transition temperature of the plasticized PVC and plasticized PVC mixed with various amounts of NBR 74

4.17 TGA thermogram shows the decomposition of NBR in plasticized PVC where NBR content is 0, 20, 30, 40 and 50 phr 76

4.18 FTIR spectra of plasticized PVC without NBR 78

4.19 FTIR spectra of plasticized PVC with 20 phr NBR 79

4.20 FTIR spectra of plasticized PVC with 30 phr NBR 80

4.21 FTIR spectra of plasticized PVC with 40 phr NBR 81

4.22 FTIR spectra of plasticized PVC with 50 phr NBR 82

4.23 The relationship between the tensile strength before and after oil aging and the amount of NBR in plasticized PVC 84

4.24 The relationship between the change in the tensile strength after oil aging and the amount of NBR in plasticized PVC 86

4.25 The relationship between the elongation at break before and after oil aging and the amount of NBR in plasticized PVC 87

FIGURES (CONTINUED)

Figure PAGE

4.26 The relationship between the change in elongation at break after oil aging and the amount of NBR in plasticized PVC 89

4.27 The relationship between the modulus at 50% elongation before and after oil aging and the amount of NBR in plasticized PVC 90

4.28 The relationship between the change in modulus at 50% elongation after oil aging and the amount of NBR in plasticized PVC 92

4.29 The relationship between the modulus at 100% elongation before and after oil aging and the amount of NBR in plasticized PVC 93

4.30 The relationship between the change in modulus at 100% elongation after oil aging and the amount of NBR in plasticized PVC 95

4.31 The relationship between the modulus at 200% elongation before and after oil aging and the amount of NBR in plasticized PVC 96

4.32 The relationship between the change in modulus at 200% elongation after oil aging and the amount of NBR in plasticized PVC 98

FIGURES (CONTINUED)

Figure PAGE

4.33 The relationship between the weight change after oil aging and the amount of NBR in plasticized PVC 100

4.34 FTIR spectra of plasticizer in hexane..... 102

4.35 Electron micro-photograph shows NBR as agglomerates of several NBR spherical particles 105

4.36 Electron micro-photograph shows the rarely found NBR agglomerate in plasticized PVC with addition of 40 phr NBR..... 106

4.37 Electron micro-photograph shows the calcium carbonate used in this present study..... 107

4.38 Electron micro-photograph shows the fracture surface of plasticized PVC. The spherical particles are calcium carbonate 108