280

ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเชนทรานสเฟอร์เอเจนต์ใน การสังเคราะห์พอลิไวนิลคลอไรด์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ

นายสมบูรณ์ ตั้งติรวัฒน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-639-581-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

RELATIONSHIP BETWEEN TEMPERATURE AND CHAIN TRANSFER AGENT IN THE SYNTHESIS OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLY(VINYL CHLORIDE) RESIN

Mr. Somboon Tangtirawat

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
Graduate School
Chulalongkorn Univesity
Academic Year 1998

ISBN 974-639-581-5

Thesis Title : Relationship between Temperature and Chain Transfer Agent in the Synthesis of Low Molecular Weight Poly(vinyl chloride)

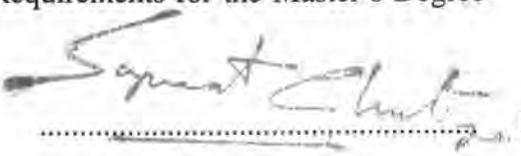
By : Mr. Somboon Tangtirawat

Program : Petrochemistry and Polymer Science

Thesis Advisor : Assistant Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D

Thesis Co-advisor : Mr.Kawporn Sussangkarn, Ph.D

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



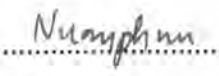
..... Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

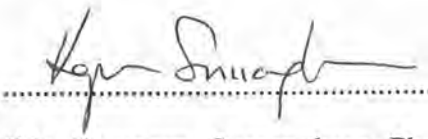
..... Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D)



..... Thesis Advisor

(Assistant Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D)

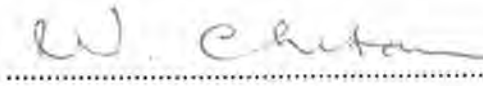


..... Thesis Co-advisor

(Mr. Kawporn Sussangkarn, Ph.D)

..... Member

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D)



..... Member

(Ms. Wilaiporn Chetanachan, Ph.D)

สมบูรณ์ ตั้งติรวัฒน์ : ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเชนทรานสเฟอร์เอเจนต์ในการสังเคราะห์พอลิไวนิลคลอไรด์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (RELATIONSHIP BETWEEN TEMPERATURE AND CHAIN TRANSFER AGENT IN THE SYNTHESIS OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLY(VINYL CHLORIDE) RESIN) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. นวลพรรณ จันทรศิริ, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร. ขอพร สุสังกร์กาญจน์; 62 หน้า. ISBN 974-639-581-5

โดยทั่วไปการสังเคราะห์พีวีซีที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำสามารถทำได้โดยการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงซึ่งทำให้ความดันของปฏิกิริยาสูงขึ้น ดังนั้นการสังเคราะห์โดยวิธีนี้ต้องคำนึงถึงระบบความปลอดภัยมากขึ้น นอกจากนี้สมบัติของพีวีซีที่ได้บางประการก็ไม่ดีนัก เช่น มีความพรุนต่ำ และมีจำนวนอนุภาคพีวีซีที่ไม่หลอมขณะขึ้นรูปมาก ทำให้เกิดตาปลาบนผิวผลิตภัณฑ์ เป็นต้น วิธีสังเคราะห์พีวีซีน้ำหนักโมเลกุลต่ำอีกวิธีหนึ่งคือการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำลงและเติมเชนทรานเฟอร์เอเจนต์ ในการทดลองนี้ได้ทำการสังเคราะห์พีวีซีน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มีค่าเค 50±1 โดยใช้อุณหภูมิที่ 81 องศาเซลเซียสและไม่เติมเชนทรานเฟอร์เอเจนต์ จากนั้นลดอุณหภูมิของการสังเคราะห์ไปที่ 77, 73 และ 69 องศาเซลเซียสและทำการปรับปริมาณของเชนทรานเฟอร์เอเจนต์ที่แต่ละอุณหภูมิเพื่อให้ได้พีวีซีที่มีค่าเคตามที่กำหนด

ผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำลงจะต้องใช้ปริมาณของเชนทรานเฟอร์เอเจนต์เพิ่มขึ้น คือที่อุณหภูมิ 77, 73 และ 69 องศาเซลเซียสต้องใช้ปริมาณเชนทรานเฟอร์เอเจนต์ 0.027, 0.047 และ 0.080 ส่วนต่อร้อยส่วนของไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์ตามลำดับ พีวีซีที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 69 องศาเซลเซียสมีสมบัติทางกายภาพที่ดีที่สุด คือมีความพรุนสูง ขนาด ลักษณะและการกระจายตัวของอนุภาคดี น้ำหนักของพีวีซีเรซินต่อปริมาตรสูง ให้ปริมาณตาปลาต่ำและมีการหลอมตัวที่ดี โดยที่สมบัติความคงทนต่อความร้อนและสมบัติเชิงกลไม่เปลี่ยนแปลง

ภาควิชา ..... ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา นิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2541 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

3972730023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD: LOW MOLECULAR WEIGHT PVC / CHAIN TRANSFER AGENT

SOMBOON TANGTIRAWAT : RELATIONSHIP BETWEEN TEMPERATURE AND CHAIN TRANSFER AGENT IN THE SYNTHESIS OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLY (VINYL CHLORIDE) RESIN. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. NUANPHUN CHANTARASIRI, Ph. D. THESIS CO-ADVISOR : MR. KAWPORN SUSSANGKARN Ph.D. 62 pp. ISBN 974-639-581-5

The synthesis of the low molecular weight PVC resins is typically carried out at high temperature which results in high reaction pressure. Therefore, the safety must be carefully considered. Moreover, some properties of the produced PVC resin cannot be satisfactory achieved such as low porosity in which the amount of ungel PVC during processing will increase which results in the fish eyes on product surface. Another method for the synthesis of low molecular weight PVC is polymerization at lower temperature with the addition of chain transfer agent during the reaction. In this study, the low molecular weight PVCs with K-value of 50±1 was synthesized at 81°C without addition of chain transfer agent. The polymerization temperature was then lowerd to 77, 73 and 69°C along with the variations in the amount of chain transfer agent at each temperature to obtain the desired K-value.

It was found that as the polymerization temperature decreased, more chain transfer agent was needed. At the polymerization temperature of 77, 73 and 69°C, the amount of chain transfer agent needed were 0.027, 0.047 and 0.080 phm, respectively. The PVC obtained from polymerization temperature of 69°C showed the best physical properties, namely porosity, particle size and shape, size distribution coefficient, bulk density, fish eyes without influence to thermal stability and mechanical properties.

ภาควิชา - ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2541 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest gratitude to Assistant Professor Dr. Nuanphun Chantarasiri, my advisor, and Dr. Kawporn Sussangkarn, my co-advisor for their invaluable guidance, advice and encouragement throughout this research.

I would also like to thank Thai Plastic and Chemicals (Public) Company Limited for providing all equipment and raw materials. This support is gladly acknowledged.

Furthermore, many thanks are going to my friends and all those who helped and encouraged me over the years of this study.

Finally, I wish to express my deep appreciation to my family members who always mean so much to my life.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (in Thai) iv

ABSTRACT (in English) v

ACKNOWLEDGEMENTS vi

CONTENTS vii

LIST OF TABLES ix

LIST OF FIGURES x

LIST OF ABBREVIATIONS xiii

CHAPTER

I INTRODUCTION

1.1 General 1

1.2 Objective 2

1.3 Scope of Research 2

II THEORY AND LITERATURE REVIEW

2.1 Suspension Polymerization of Vinyl Chloride Monomer 4

2.2 Molecular Weight Control of VCM Polymerization 7

2.3 Preparation of Low Molecular Weight PVC by using High Temperature 11

2.4 Preparation of Low Molecular Weight PVC by Addition of a Chain Transfer Agent (CTA) 12

2.5 Relevant Literature Review 13

PAGE

CHAPTER

III EXPERIMENTAL

3.1 Materials 15

3.2 Equipment and Apparatus 17

3.3 Procedure 17

IV RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Preparation of Low Molecular Weight PVC Resin 28
without Chain Transfer Agent

4.2 Preparation of Low Molecular Weight PVC Resin 29
in the Presence of Chain Transfer Agent

4.3 Effect of Polymerization Temperature on the Properties 32
of Low Molecular Weight PVC Resin

4.4 Properties of PVC Dry Blend 41

V CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS

5.1 Conclusion 50

5.2 Recommendations 51

REFERENCES 52

APPENDIX 54

VITA 62

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Amount of chain transfer agent used for various K-value of PVC	20
4.1	Effect of polymerization temperature on resin properties	32
4.2	Effect of polymerization temperature on dry blend properties	41
A1	Polymerization of PVC resin at 81°C	55
A2	Polymerization of PVC resin at 77°C	56
A3	Polymerization of PVC resin at 73°C	57
A4	Polymerization of PVC resin at 69°C	58
A5	Relationship between K-value and polymerization degree of PVC	59

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The outline of the VCM suspension polymerization process	5
2.2 VCM suspension polymerization - precipitation of PVC ..... within droplets	6
2.3 The effect of polymerization temperature on molecular ..... weight of PVC	10
2.4 The effect of polymerization temperature on K-value of PVC	10
2.5 Variation of porosity with polymerization temperature	11
3.1 Procedure for the polymerization of low molecular weight ..... PVC resin without chain transfer agent	19
3.2 Procedure for the polymerization of low molecular weight ..... PVC resin in the presence of chain transfer agent	21
4.1 Relationship between polymerization temperature and K-value	28
4.2 Relationship between chain transfer agent dosage and ..... K-value at the polymerization temperature of 77°C	30
4.3 Relationship between chain transfer agent dosage and ..... K-value at the polymerization temperature of 73°C	30
4.4 Relationship between chain transfer agent dosage and ..... K-value at the polymerization temperature of 69°C	31
4.5 Relationship between particle size and polymerization temperature	34

FIGURE **PAGE**

4.6 Relationship between distribution coefficient of particle size 34
and polymerization temperature

4.7 Relationship between bulk density and polymerization 35
temperature

4.8 SEM of PVC grains prepared at the polymerization temperature .. 36
of 81°C without chain transfer agent

4.9 SEM of PVC grains prepared at the polymerization temperature .. 36
of 77°C in the presence of 0.027 phm of chain transfer agent

4.10 SEM of PVC grains prepared at the polymerization temperature .. 37
of 73°C in the presence of 0.047 phm of chain transfer agent

4.11 SEM of PVC grains prepared at the polymerization temperature ... 37
of 69°C in the presence of 0.080 phm of chain transfer agent

4.12 Relationship between cold plasticizer absorption and 39
polymerization temperature

4.13 Relationship between fish eye and polymerization temperature 40

4.14 Relationship between fusion torque and polymerization 42
temperature

4.15 Static heat stability test at 180°C 44

4.16 Continuous rolling test at 180°C 45

4.17 Relationship between dynamic heat stability and polymerization 46
temperature

4.18 Relationship between melt flow index and polymerization 47
temperature

FIGURE **PAGE**

4.19 Relationship between izod impact strength and polymerization 48
temperature

4.20 Relationship between heat deflection temperature and 49
polymerization temperature

A1 Vapor pressure of VCM at various temperatures 60

A2 Density of liquid VCM at various temperatures 61

LIST OF ABBREVIATIONS

CPA	:	Cold plasticizer absorption
CTA	:	Chain transfer agent
DOP	:	Dioctyl phthalate
HMW-PVC	:	Higher molecular weight PVC
LMW-PVC	:	Low molecular weight PVC
phm	:	Part per hundred of monomer
phr	:	Part per hundred of resin
PVA	:	Poly(vinyl acetate)
PVC	:	Poly(vinyl chloride)
rpm	:	Revolution per minute
SEM	:	Scanning electron microscope
TPC	:	Thai Plastic and Chemicals (Public) Company Limited
wt%	:	Percentage by weight
%w/v	:	Percentage of weight by volume