

ผลของสารก่อผลึกต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิพรพิลีน/พอลิแลกไทด์เบลนด์



นายชาคริต ระเบียบไธยรัฐ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



4 8 7 3 4 0 3 1 2 3

**EFFECTS OF NUCLEATING AGENTS ON PHYSICAL PROPERTIES OF
POLYPROPYLENE/POLYLACTIDE BLENDS**

Mr.Chakrit Rabeabode

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2007

Copyright of Chulalongkorn University

502199

ชาคริต ระเบียบโอษฐ์ : ผลของสารก่อผลึกต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิโพรพิลีน/พอลิแลกไทด์เบลนด์ (EFFECTS OF NUCLEATING AGENTS ON PHYSICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE/ POLYLACTIDE BLENDS) อ.ที่ปรึกษา : อ.ดร.สิริวรรณ พัฒนาฤดี, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ.ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์ ; 71 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของสารก่อผลึก 3 ชนิด ได้แก่สารสี C.I. Pigment red 122 (ควินาคริโดน) สารสี C.I. Pigment blue 15:3 (ทาโลไซยานีน) และ 1,2,3,4-bis(3,4-dimethyl-benzylidene sorbitol) ในพอลิโพรพิลีน/พอลิแลกไทด์เบลนด์ ที่ใช้สารเสริมความเข้ากันได้ (PP-g-MA) โดยผสมสารก่อผลึกทั้งสามชนิดในพอลิเมอร์ผสมโดยขึ้นรูปแบบอัตราด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวคู่เตรียมพอลิเมอร์ผสมของพอลิโพรพิลีนและพอลิแลกไทด์ที่อัตราส่วน 90/10 80/20 และ 70/30 และความเข้มข้นของสารสีที่ร้อยละ 0.2-1 โดยน้ำหนัก สารก่อผลึกดังกล่าวส่งผลต่อการเกิดผลึกแก่พอลิเมอร์ผสม ตรวจสอบได้ด้วยเทคนิค SEM ซึ่งแสดงภาพถ่ายของพอลิเมอร์ผสม ที่ใช้สารเสริมความเข้ากันได้ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของพอลิโพรพิลีนกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PP-g-MA) ปรากฏผลการเข้ากันได้ระหว่างพอลิโพรพิลีนและพอลิแลกไทด์เกิดการประสานระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองได้ดี ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบลักษณะความเป็นผลึกที่มีโครงร่างผลึกแบบแอลฟาซึ่งพบในพอลิโพรพิลีน เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของสารสีพบว่า อุณหภูมิตกผลึก (T_c) ความทนต่อแรงดึง มอดุลัส และการยืดตัว ณ จุดขาดสูงขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติมสารสี พอลิเมอร์ผสมสารสีควินาคริโดนให้ความเสถียรเชิงความร้อนได้สูงกว่าพอลิเมอร์ผสมสารสีทาโลไซยานีน ในขณะที่ความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมสารสีทาโลไซยานีนมีค่าสูงกว่า ผลการวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเทคนิค DMA พบการเพิ่มขึ้นของมอดุลัสหลังจากเติมสารสีในพอลิเมอร์ผสม และพบการลดลงของอุณหภูมิสภาพแก้ว (T_g) แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของความเป็นผลึกในพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมสารสี

สาขาวิชา..ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์..ลายมือชื่อนิสิต.....ชาคริต ระเบียบโอษฐ์
ปีการศึกษา.....2550.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....สิริวรรณ พัฒนาฤดี
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....สุดา เกียรติกำจรวงศ์

##4873403123 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD : POLYPROPYLENE / POLYLACTIDE / BLENDS / NUCLEATING AGENTS.

CHAKRIT RABEABODE : EFFECTS OF NUCLEATING AGENTS ON PHYSICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE/POLYLACTIDE BLENDS.

THESIS ADVISOR : SIRIWAN PHATTANARUDEE, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D., 71 PP.

The effects of three nucleating agents, namely : C.I. Pigment red 122 (quinacridone 122), C.I. Pigment blue 15:3 (phthalocyanine blue 15:3), and 1,2,3,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene sorbitol) or (DMDBS) on nonisothermal polypropylene/polylactide (PP/PLA) blends using 5%wt of poly[propylene-g-(maleic anhydride)], (PP-g-MA) as a compatibilizer were studied. The nucleating agents were charged into the blend during extrusion. The PP/PLA blends were prepared at various ratios of PP and PLA as 90/10, 80/20, and 70/30 whereas the pigment concentration was varied from 0.2%-1%wt. The nucleating agents created good nucleating activity. After the blending, the SEM micrographs showed that the blends with 5%wt PP-g-MA appeared to attain interfacial compatibility between polypropylene and polylactide phases. The XRD patterns exhibited the α -form of crystallinity found in the pigmented blends corresponding to the α -form in PP. When the pigment concentration was increased, the increments of the crystallization temperature, tensile strength, modulus, and elongation at break of the blends were observed compared to the unpigmented blends. It was noted that the C.I. Pigment red 122 (quinacridone 122) blend yielded a slightly higher stability to thermal degradation, while C.I. Pigment blue 15:3 (phthalocyanine 15:3) increased the tensile strength of blends. Dynamic mechanical characterization informed that the pigmented blends achieved both higher storage and loss moduli. A shift in T_g to lower temperature suggested that there was an increase in crystallinity of the pigmented blends.

Field of Study :..Petrochemistry and polymer science..Student's Signature : *Chakrit R.*

Academic Year :.....2007.....Advisor's Signature *Siriwan Phattanarudee*

Co-advisor's Signature : *Suda Kiatkamjornwong*

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express the grateful appreciation to my thesis advisor, Lecturer Siriwan Phattanarudee, Ph.D. and the thesis co-advisor, Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D. for providing valuable advice, encouragements, and assistance throughout the course of this research. Their review on the content of the thesis is extremely valuable and it is my heart felt gratitude to acknowledge their help. In addition, the author also wishes to express his deep appreciation to Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D., for serving as the chairman Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D. and Sopee Sanguandekul, Ph.D. for serving on members of my thesis committee, for their valuable suggestions and comments.

Appreciation is also extended to the Program of Petrochemistry and Polymer Science, the Department of Imaging and Printing Technology, the Department of Chemistry in the Faculty of Science, Chulalongkorn University for providing facilities and giving professor support.

Further acknowledgement is extended to my friends for their helpfulness, moral support, suggestion, and encouragements. Finally, I appreciate highly my parents, brother and friends for their support, understanding and patience during the course of research.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (Thai).....	iv
ABSTRACT (English).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 The statement of problem.....	1
1.2 Objectives.....	2
1.3 Scope of the investigation.....	3
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Polypropylene.....	4
2.2 Polylactide.....	5
2.3 Polymer blend.....	6
2.4 Compatibilizer and addition of functional/reactive polymers.....	9
2.5 Determination of polymer blend miscibility.....	10
2.6 Nucleating agents.....	11
2.7 Crystallization behavior.....	12
2.8 Literature reviews.....	14
CHAPTER III EXPERIMENTAL.....	17
3.1 Chemicals.....	17
3.1.1 Polylactide.....	17
3.1.2 Polypropylene.....	17
3.1.3 Propylene-graft-Maleic Anhydride.....	17

	PAGE
3.3.4 1,2,3,4-bis(3,4-dimethyl-benzylidene sorbitol).....	18
3.3.5 Quinacridone.....	18
3.3.6 Phthalocyanine blue.....	18
3.2 Instrument and apparatus.....	18
3.3 Procedure.....	19
3.3.1 Compounding.....	19
3.3.2 Characterization of thermal properties by differential scanning calorimetry (DSC).....	21
3.3.3 Characterization of thermal degradation by thermal gravimetric analyzer (TGA).....	21
3.3.4 Determination of dynamic mechanical properties by dynamic mechanical analysis (DMA).....	22
3.3.5 Cast film extrusion process.....	22
3.3.6 Characterization of mechanical properties by universal tensile testing machine.....	23
3.3.7 Characterization of crystalline morphology by polarized optical microscopy (POM).....	24
3.3.8 Characterization of blend morphology by scanning electron microscopy (SEM).....	24
3.3.9 X-ray diffraction analysis (XRD).....	24
3.3.10 Identification of functional groups by Fourier-Transform infrared spectrometry (FT-IR).....	24
3.3.11 Haze measurement.....	25
3.3.12 Opacity measurement.....	25
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	26
4.1 Morphology of the PP/PLA blends.....	26
4.1.1 Optical micrographs of the blends.....	26

	PAGE
4.1.2 Phase morphology via scanning electron microscopy (SEM).....	28
4.2 Characterization and identification of functional group by FT-IR spectroscopy.....	30
4.3 Characterization of crystallinity by X-ray diffractometer (XRD).....	32
4.4 Thermal properties.....	33
4.4.1 Differential scanning calorimetry characterization of the blends.....	33
4.4.1.1 Crystallization of PP/PLA and pigmented blends.....	33
4.4.1.2 Glass transition temperature and melting temperature of pigmented blends.....	35
4.4.1.3 %crystallinity of the blend.....	38
4.4.2 Thermal gravimetric analysis (TGA) of PP/PLA blends.....	41
4.5 Physical and Mechanical Properties of the blends	42
4.5.1 Dynamic mechanical analysis of pigmented PP/PLA blends.....	42
4.5.2 Universal Tensile Testing machine of PP/PLA blends.....	48
4.5.2.1 Effect of pigmented PP/PLA blends on tensile strength.....	48
4.5.2.2 Effect of pigmented PP/PLA blends on elongation and modulus.....	48
4.6 Haze appearance and Opacity of the polymer blends	53
4.6.1 Haze measurement by haze meter.....	53
4.6.2 Opacity measurement by densitometer.....	53
CHAPTER V CONCLUSION AND FUTER WORK.....	55
5.1 Conclusion.....	55
5.2 Suggestion for further study	56
References.....	57
Appendices.....	60
Vitae.....	71

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Name and structure of nucleating agents	11
3.1 Temperature profile of twin screw extruder	19
3.2 Compound formulations without nucleating agents	20
3.3 Temperature profile of cast film extrusion	23
4.1 Thermal properties and calculated percentage crystallinity of PP/PLA blends.....	38
B1 Materials specification of polymer and compatibilizer.....	60
C1 DSC; T_m of unpigmented and pigmented blends	63
C2 DSC; T_c of unpigmented and pigmented blends	64
C3 DSC; T_g of unpigmented and pigmented blends	65
C4 DSC; T_g , T_m , T_c , and %Crystallinity	66
C5 Tensile strength in the machine direction of the blends	67
C6 Elongation in the machine direction of the blends	68
C7 Modulus in the machine direction of the blends	69
C8 Stiffness in the machine direction of the blends	70

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Unit cells of α -form and β -form of PP	4
2.2 Chemical structure of polylactide	5
2.3 Lactic acid polymerization.	6
2.4 A graft copolymer at the interface between two immiscible polymer phases	9
2.5 Principal reactions that occur during melt blending of polyamides with maleated elastomers or other polymers with anhydride functionality	10
3.1 Twin screw extruder	19
3.2 Compound formulation with pigmented nucleation	20
3.3 Typical DSC cells including the sample and reference	21
3.4 DMA schematic of dual cantilever	22
3.5 Cast film line scheme	23
3.6 Haze meter	25
4.1 Optical microscopic viewed under polarized filter	27
4.2 Phase behavior of PP/PLA blends at various blend ratios and at PP-g-MA and three nucleating agents.....	29
4.3 FT-IR spectrum	31
4.4 XRD diffractograms	32
4.5 Effect of pigment loading, compatibilizer, and nucleating agent on T_c of the blends (80/20 ratio).....	34
4.6 Effect of pigment loading on T_c of the blends (80/20 ratio) (A) Quinacridone 122 (B) Phthalocyanine 15:3.....	35
4.7 Cyclic scans of PP/PLA/PP-g-MA blends in the presence of 0.6% C.I. Pigment red 122.....	36

FIGURE	PAGE	
4.8	Thermograms (T_g , T_m) of the unpigmented and pigmented blends of PP/PLA (80/20) at various pigment concentrations: (A) C.I. Pigment blue 15:3 (A) C.I. Pigment red 122.....	37
4.9	% crystallinity of PLA and PP portions in the blends as a function of pigment concentration and blending ratio.....	40
4.10	TGA thermograms of the PP/PLA blends (80/20), the blends with 1%wt pigments, and the homopolymers.....	41
4.11	Modulus of the 80/20 blends (A) with 1%wt pigment (B) Phthalocyanine at various concentrations, and (C) Quinacridone at various concentration.....	44
4.12	Loss modulus of the 80/20 blends (A) with 1%wt pigment (B) Phthalocyanine at various concentrations, and (C) Quinacridone at various concentrations.....	45
4.13	Tan δ of PLA and the 80/20 blends (A) with 1%wt pigments (B) neat PLA (C) Phthalocyanine at various concentrations, and (D) Quinacridone at various concentrations.....	47
4.14	Tensile strength in the machine direction of the PP/PLA blends with two types of pigment.....	50
4.15	% Elongation in the machine direction of the polymer blends with two types of pigment.....	51
4.16	Modulus in the machine direction of the polymer blends with two types of pigment.....	52
4.17	Haze and opacity of the blends at various ratios and pigment concentrations.....	54