สารดัดแปรความทนแรงกระแทกเอทิลีนไวนิลแอซีเตตโคพอลิเมอร์สำหรับพอลิโพรพิลีน

นาย สัญชัย ทองคำ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-638-602-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER IMPACT MODIFIER FOR POLYPROPYLENE

Mr. Sanchai Thongkham

A thesis submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1997

ISBN 674-638-602-6

Thesis Title	Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Impact Modifier for Polypropylene
By	Mr. Sanchai Thongkham
Department	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.
Thesis Co-Advisor	Anucha Euapermkiati, Ph.D.

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

.....Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor

(Anucha Euapermkiati, Ph.D.)

.....Member

(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

สัญชัย ทองคำ : สารคัดแปรความทนแรงกระแทกเอทิลีนไวนิลแอซีเตตโคพอลิเมอร์สำหรับพอลิโพรพิลีน (Ethylene-vinyl acetate copolymer impact modifier for polypropylene) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร. อนุชา เอื้อเพิ่มเกียรติ. 72 หน้า. ISBN 974-638-602-6.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการใช้เอทิลีนไวนิลแอซีเตตโคพอลิเมอร์ (EVA) ที่มีปริมาณไวนิลแอซีเตต (VA) 28% โดยน้ำหนักเป็นสารคัดแปรความทนแรงกระแทกสำหรับไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน รวมทั้งศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้พอลิโพรพิลีนกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PP-g-MA) เป็นสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) โดยได้ศึกษาผลของความเร็วรอบของสกรูของเครื่องอัดขึ้นรูปแบบสกรูคู่ ปริมาณของไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (MA) ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ MA บนพอลิโพรพิลีน (PP) และค่าดัชนีการไหลของ PP-g-MA พบว่าที่ความเร็วรอบของสกรู 90 รอบต่อนาที ความเข้มข้นของไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ 4 ส่วนต่อ 100 ส่วนเทียบกับ PP และ MA 6.3 ส่วนต่อ 100 ส่วนเทียบกับ PP เป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับเตรียม PP-g-MA ที่มีสมบัติดังนี้ เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ MA บน PP เท่ากับ 0.7% และค่าดัชนีการไหล (น้ำหนัก 2.16 กรัม/230°ซ) เท่ากับ 25 กรัมต่อ10นาที และนำ PP-g-MA ที่เตรียมได้ไปใช้เป็นสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PP กับ EVA (PP/EVA) โดยปริมาณ EVA ในพอลิเมอร์ผสมอยู่ในช่วง 0-50% โดยน้ำหนัก และใช้ PP-g-MA 0-10 ส่วนต่อ 100 ส่วน

EVA ที่มีปริมาณ VA เท่ากับ 28% เป็นสารคัดแปรความทนแรงกระแทกได้ดีกว่า EVA ที่มีปริมาณ VA ต่ำกว่า การใช้ PP-g-MA 2 ส่วนเทียบกับพอลิเมอร์ผสม สามารถเพิ่มสมบัติความทนแรงกระแทกได้เล็กน้อย สัญฐาน (morphology) ของพอลิเมอร์ผสมประกอบด้วยส่วนของ EVA อยู่ในรูปของหยด กระจายตัวอยู่ทั่วไปในเนื้อของ PP เมื่อเปรียบเทียบสารคัดแปรความทนแรงกระแทกตัวอื่น EVA เป็นสารคัดแปรความทนแรงกระแทกที่ดีกว่าพอลิเมอร์ที่มีสมบัติยางอื่น ๆ ยกเว้น สไตรีน-เอทิลีน-บิวตาไดอีน-สไตรีนที่ส่วนผสม 20%

ความต้านแรงดึงยืดและความแข็งของพอลิเมอร์ผสมจะลดลงตามปริมาณของ EVA ที่เพิ่มขึ้นและการใช้ PP-g-MA จะไม่มีผลต่อสมบัติดังกล่าว ความยืดที่จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ EVA ในพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นในช่วง 5-40% ถ้าปริมาณมากกว่า 40% จะทำให้สมบัติดังกล่าวลดลง การใช้ PP-g-MA จะทำให้ความยืดที่จุดขาดลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณ EVA ในพอลิเมอร์ผสมอยู่ในช่วง 5-30% และจะลดลงมากเมื่อใช้ EVA ในพอลิเมอร์ผสมสูงถึง 40-50% โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใส่ปริมาณของ PP-g-MA เป็น 6 และ 10 ส่วนเทียบกับพอลิเมอร์ผสม ความเข้ากันเป็นเนื้อเดียวของพอลิเมอร์ผสมพบว่า EVA สามารถเข้ากันเป็นเนื้อเดียวกับ PP เฉพาะส่วนที่เป็นอสัณฐานของ PP เท่านั้น

ภาควิชา ..... ลายมือชื่อนิสิต สัญชัย ทองคำ

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

#C733923 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD: POLYPROPYLENE/ EVA/ PROPYLENE GRAFTED MALEIC ANHYDRIDE/ IMPACT MODIFIER
SANCHAI THONGKHAM : ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER : IMPACT MODIFIER FOR POLYPROPYLENE. THESIS ADVISOR : PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D. THESIS CO-ASVISOR : ANUCHA EUAPERMKIATI, Ph.D. 72 pp. ISBN 974-638-602-6.

The study of utilization of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) having 28% by weight of vinylacetate (VA) content as an impact modifier for isotactic polypropylene (PP) was carried out as well as the study of a possibility to use polypropylene grafted maleic anhydride (PP-g-MA) as a compatibilizer. Effect of screw speed of a twin screw extruder, amount of dicumyl peroxide and maleic anhydride (MA) on percentage of MA grafting onto PP and melt flow index of the resulting PP-g-MA were studied. The optimum condition for the preparation of PP-g-MA was found, the screw speed should be of 90 rpm, dicumyl peroxide of 4 phr, and MA of 6.3 phr. The properties of resulting PP-g-MA were 0.7% grafting , and melt flow index (load 2.16 kg/230°C) of 25 g/10min. This PP-g-MA was employed as the compatibilizer for PP/EVA blend which EVA in the polyblend were in the range of 0-50% and PP-g-MA of 0-10 phr.

EVA having 28% VA content was better impact modifier than that having lower VA content. Usage of 2 phr PP-g-MA slightly improved the impact strength property. Morphology of the polyblend composed of EVA droplet dispersed in the matrix of PP. When compared with other elastomers, EVA was the better modifier than the others, except styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) at 20%.

Tensile strength at yield and hardness of polyblend decreased with the increase of EVA amount and the usage of PP-g-MA did not affect on that properties. Elongation at break of polyblend increased with the increase of EVA content in polyblend from 5 to 40%. If the amount was over than 40%, this property was poorer. The usage PP-g-MA slightly decreased the elongation at break when the EVA content in polyblend was 5-30%. The large decrease of this property was when the EVA content in the polyblend was upto 40-50%, especially, when the amount of PP-g-MA used was 6 and 10 phr. The miscibility of polyblend found that EVA could be only miscible with the amorphous region of PP.

ภาควิชา..... ลายมือชื่อนิสิต.....

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

ปีการศึกษา..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to thank Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, advisor, for encouragement during the research work and the thesis preparation. Sincere thanks and gratification are going Dr. Anucha Euapermkiati, co-advisor, for valuable guidance and encouragement throughout the course of the research and during preparation of the thesis.

He is also grateful to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Associate Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong, and Assistant Professor Dr. Nuanphun Chantarasiri for serving as chairperson and members of thesis committee, respectively.

In addition, he would like to acknowledge the Research and Development Department and the Product Control I Section, Thai Petrochemical Industry (Public) Co., Ltd., allowing to use equipments and instruments during the courses of studies. Without the company supports this thesis has not been completed.

Finally, he is grateful to his parents and his sister for their encouragements, and supports. Many thanks are going to friends and everyone, whose names are not mentioned here, who contribute suggestions and supports during the course of research.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI) IV
ABSTRACT (IN ENGLISH) V
ACKNOWLEDGMENTS VI
CONTENTS VII
LIST OF TABLES IX
LIST OF FIGURES X
ABBREVIATIONS XIII
CHAPTER I. INTRODUCTION
Introduction 1
Objective 2
Scope of the Research 2
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW
2.1 Melt Blending Process and Morphology of Polyblend 4
2.2 Impact Modifiers 5
2.3 Phase Stabilization 6
2.3.1 Copolymer and Grafted Copolymer 6
2.3.2 Functionalized Polymers and Copolymers 7
2.4 T_g-composition Analysis of Miscible Polymer Blend 7
2.5 Polypropylene Polyblends 10
2.6 Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Polyblends 10
2.7 Polypropylene Grafted Maleic Anhydride 12
2.8 Literature Reviews 13
CHAPTER III EXPERIMENTAL
3.1 Materials 17
3.2 Instruments 17
3.3 Experimental 18
3.3.1 Preparation of PP Powder 18

PAGE

3.3.2 Grafting Maleic Anhydride onto Polypropylene 18
3.3.3 Preparation of PP and EVA (PP/EVA) Blend 19
3.4 Characterization of PP-g-MA 21
3.4.1 Determination of Maleic Anhydride Content 21
3.4.2 Measurement of MFI 21
3.5. Mechanical Property 22
3.5.1 Izod Impact Strength Testing 22
3.5.2 Tensile Property Measurement 22
3.5.3 Measurement of Hardness 22
3.6 Differential Scanning Calorimetric Technique 22
3.6.1 Determination of Melting Temperature (T_m) 22
3.5.2 Determination of Glass Transition Temperature (T_g) 23
3.7 Morphology of Polymer Blends 23
CHAPTER IV RESULT AND DISCUSSION
4.1 Grafting Maleic Anhydride onto Polypropylene 24
4.2 Mechanical Properties of PP/EVA Blend 29
4.2.1 Impact Strength of PP/EVA Blend 29
4.2.2 Tensile Strength of PP/EVA Blend 37
4.2.3 Elongation at Break of PP/EVA Blend 37
4.2.4 Hardness of PP/EVA Blend 37
4.3 Morphology of PP/EVA Blend 41
4.4 Miscibility Study of PP/EVA Blends by DSC Measurement 52
CHAPTER V CONCLUSION AND SUGGESTION FOR FURTHER WORK
5.1 Conclusion 60
5.2 Suggestion for Further Work 61
REFERENCES 62
APPENDIX 65
VITA 72

LIST OF TABLES

TABLES **PAGE**

3.1 The amount of DCP and MA, and the screw speeds of twin screw extruder employed for the preparation of maleic anhydride grafted PP (PP-g-MA). 19

4.1 Grafting level and MFI of PP-g-MA at various screw speeds, DCP, and MA concentrations. 25

4.2 Mechanical properties of PP/EVA blends with various compatibilizer concentrations. 31

4.3 Relative impact strength of the blends of PP with various elastomers. 35

4.4 Range of droplet sizes of dispersed EVA in the polyblend. 42

4.5 T_g and T_m of PP/EVA blends with various PP-g-MA concentrations. 53

LIST OF FIGURE

FIGURE **PAGE**

2.1 Classification of polymer blends. 3

2.2 Failure mechanisms in polymeric materials. 5

2.3 Generalized behavior of T_g relationships for miscible polymer blends. 8

3.1 Diagram of experimental procedure to preparation PP-g-MA and PP/EVA blend. 20

4.1 Effect of screw speed of the twin screw extruder (L/D = 42/7, and screw diameter = 41.8) on the MA grafting level and $MFI_{2.16,\ 230°C}$ of PP-g-MA. 26

4.2 Effect of DCP concentration on the MA grafting level and $MFI_{2.16,\ 230°C}$ of the PP-g-MA. 27

4.3 Effect of MA concentration on the MA grafting level and $MFI_{2.16,\ 230°C}$ of PP-g-MA. 28

4.4 Impact strength of PP/EVA blends against % by weight of EVA in the blend composition. 32

4.5 Impact strength of PP/EVA blends with various % VA contents in EVA. 33

4.6 Impact strength of PP/EVA blends against % by weight of EVA in the blend composition at various amounts of PP-g-MA. 34

4.7 Plot of relative impact strength of the blends of PP with various types of elastomers against the amount of elastromer in the blends. 36

4.8 Tensile strength as a function of EVA content of PP/EVA blends with various amounts of PP-g-MA compatibilizer. 38

4.9 Elongation at break as a function of EVA content of PP/EVA blends with various amounts of PP-g-MA compatibilizer. 39

4.10 Rockwell Hardness as a function of EVA composition of PP/EVA blends with various amounts of PP-g-MA compatibilizer. 40

FIGURE **PAGE**

4.11 Scanning electron micrographs (magnification 7,000 times) of PP/EVA blends with variation of EVA content (% wt). 43

4.12 Scanning electron micrographs (magnification 7,000 times) of PP/EVA blends with 10% by weight EVA. PP-g-MA was used as the compatibilizer. 45

4.13 Scanning electron micrographs (magnification 7,000 times) of PP/EVA blends with 20% by weight EVA. PP-g-MA was used as the compatibilizer. 46

4.14 Scanning electron micrographs (magnification 7,000 times) of PP/EVA blends with 30% by weight EVA. PP-g-MA was used as the compatibilizer. 47

4.15 Scanning electron micrographs (magnification 7,000 times) of PP/EVA blends with 40% by weight EVA. PP-g-MA was used as the compatibilizer. 48

4.16 Scanning electron micrographs (magnification 7,000 times) of PP/EVA blends with 50% by weight EVA. PP-g-MA was used as the compatibilizer. 50

4.17 T_g of PP/EVA with various PP-g-MA concentrations compared with those calculated theoretically. 54

4.18 DSC thermograms exhibit the glass transition of PP/EVA blends. 55

4.19 DSC thermograms exhibit the melting transition of PP/EVA blends. 55

4.20 DSC thermograms exhibit the glass transition of PP/EVA blends having 40% EVA in the blend composition. Various amount of PP-g-MA the compatibilizer are labelled on the curves. 56

4.21 DSC thermograms exhibit the glass transition of PP/EVA blends having 50% EVA in the blend composition. Various amount of PP-g-MA the compatibilizer are labelled on the curves. 57

FIGURE **PAGE**

4.22 DSC thermograms exhibit the melting transition of PP/EVA blends having 40% EVA in the blend composition. Various amount of PP-g-MA compatibilizer are labelled on the curves. 57

4.23 DSC thermograms exhibit the melting transition of PP/EVA blends having 50% EVA in the blend composition. Various amount of PP-g-MA compatibilizer are labelled on the curves. 58

ABBREVIATIONS

PP	polypropylene
EVA	ethylene-vinyl acetate copolymer
PP-g-MA	polypropylene grafted maleic anhydride or poly(propylene -g-maleic anhydride
SEM	scanning electron microscopy
PE	polyethylene
LDPE	low density polyethylene
HDPE	high density polyethylene
PS	polystyrene
EPR	ethylene-propylene rubber
PA6,6	poly(amide-6,6)
LLDPE	linear low density polyethylene
EPDM	ethylene-propylene-diene monomer terpolymer
MSBS	methyl methacrylate-acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer
PVC	poly(vinyl chloride)
rpm	revolution per minute
phr	part per hundred
MA	maleic anhydride
VA	vinyl acetate
DSC	differential scanning calorimetry
T_g	glass transition temperature
a_T	segmental frictional coefficient
W_i	weight fraction of i component
k	ratio of the thermal expansion coeffecient between the rubber and glass states of the component polymer
f_i	volume fraction of i component
MFI	melt flow index