ผลของน้ำมันปาลม์อิพอกซิไดส์ต่อสมบัติกายภาพของพลาสติกพีวีซี

นางสาวนวลจันทร์ มัจฉริยกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2538

ISBN 974-631-960-4

I16731120

EFFECT OF EPOXIDIZED PALM OIL ON PHYSICAL PROPERTIES OF PVC PLASTICS

Miss Nuanjan Matchariyakul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Program of Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
1995

ISBN 974-631-960-4

Copyright of Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Effect of Epoxidized Palm Oil on Physical Properties of PVC Plastics
By	Miss Nuanjan Matchariyakul
Program	Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor, Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.

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

..... Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Commitee

.....Chairman

(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

.....Member

(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

นวลจันทร์ มัจฉริยกุล : ผลของน้ำมันปาล์มอิพอกซิไดส์ต่อสมบัติกายภาพของพลาสติกพีวีซี (EFFECT OF EPOXIDIZED PALM OIL ON PHYSICAL PROPERTIES OF PVC PLASTICS) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. สุดา เกียรติกำจรวงศ์ , 84 หน้า.
ISBN 974-631-960-4

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์น้ำมันปาล์มอิพอกซิไดส์ ซึ่งนำมาใช้เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกทุติยภูมิสำหรับพีวีซี โดยใช้วิธี in situ peracetic acid ใช้ 2^4 แฟคตอเรียล และศึกษาผลต่อสมบัติกายภาพของพลาสติกพีวีซีที่ได้เปรียบเทียบกับพลาสติกพีวีซีที่ผสมน้ำมันถั่วเหลืองอิพอกซิไดส์

น้ำมันปาล์มมีส่วนประกอบที่เป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัว สามารถทำปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันได้ โดยใช้ 50% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1.5 โมล และกรดอะซีติก 0.8 โมลต่อโมลของพันธะคู่ในน้ำมันปาล์มและกรดซัลฟุริก 2% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม อุณหภูมิของปฏิกิริยา 50 - 55 องศาเซลเซียส อัตราเร็วในการกวน 200 รอบต่อนาที และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง น้ำมันปาล์มอิพอกซิไดส์ที่ได้มีปริมาณ ออกซิเรนออกซิเจน 3.17% นำน้ำมันปาล์มอิพอกซิไดส์มาผสมกับพีวีซีโดยใช้ บิส-2-เอทิลเฮกซิลฟทาเลต เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกปฐมภูมิ และแบเรียมแคดเมียมซิงค์สเตียเรตเป็นสารคงสภาพ ศึกษาสมบัติกายภาพของพลาสติกพีวีซีที่ได้เปรียบเทียบกับพลาสติกพีวีซีที่ผสมกับน้ำมันถั่วเหลืองอิพอกซิไดส์ พบว่า ความทนแรงดึงและความยืดมีค่าใกล้เคียงกัน แต่พีวีซีที่ผสมกับน้ำมันปาล์มอิอกซิไดส์มีค่าความแข็งสูงกว่า สมบัติเชิงกลเหล่านี้เปลี่ยนแปลงไป หลังจากนำพีวีซีไปเร่งสภาวะการสลายตัว ด้วยเครื่องทดสอบความทนสภาพดินฟ้าอากาศ พบว่าความทนแรงดึงและความยืดลดลง แต่ความแข็งเพิ่มขึ้น จากการศึกษาสมบัติทางความร้อน พบว่าค่า Tg และอุณหภูมิที่พีวีซีสลายตัวใกล้เคียงกัน ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าน้ำมันปาล์มอิพอกซิไดส์ สามารถทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกทุติยภูมิสำหรับพีวีซีได้เช่นเดียวกับน้ำมันถั่วเหลืองอิพอกซิไดส์

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

C385116 : MAJOR POLYMER SCIENCE
KEY WORD: EPOXIDIZED PALM OIL / PLASTICIZER / PVC / PHYSICAL PROPERTIES
NUANJAN MATCHARIYAKUL : EFFECT OF EPOXIDIZED PALM OIL ON PHYSICAL PROPERTIES OF PVC PLASTICS. THESIS ADVISOR : ASSOCUATE PROFESSOR SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D.84 pp.
. ISBN 974-631-960-4

The research synthesized the epoxidized palm oil , a secondary plasticizer by in situ method through a 2^4 factorial design, for PVC compounding. The physical properties of the compounded PVC were studied in comparision to that containing the epoxidized soybean oil.

Palm oil inclusive of the unsaturated fatty acids was epoxidized by 1.5 moles of 50% hydrogen peroxide; and 0.8 mole of glacial acetic acid for each mole of the double bond in palm oil; and concentrate sulfuric acid 2% by weight of palm oil. The reaction temperature was 50-55°C; the agitation speed was 200 rpm; and the reaction time was 8 hours. The epoxidized palm oil possessed 3.17% of the oxirane oxygen. The epoxidized palm oil was compounded with PVC resin, bis- (2-ethyl hexyl) phthalate as a primary plasticizer and barium-cadmium-zinc stearate as a stabilizer. The physical properties were measured and compared with the PVC plastics compounded with the epoxidized soybean oil. The tensile strength and elongation were nearly equal but the hardness of the PVC compounded with the epoxidized palm oil was rather higher. These mechanical properties changed after the accelerated weathering test, tensile strength and elongation reduced but hardness increased. The thermal properties were studied for the efficiency of the epoxidized palm oil. The Tg and the decomposition temperature of both epoxidized oils were nearly equal. The major conclusion is that the epoxidized palm oil can function as a secondary plasticizer for PVC plastics like the epoxidized soybean oil.

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Suda Kiatkamjornwong
ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deep gratitude to my thesis advisor, Associate Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong for her endless and tireless patience in the detailed guidances of experimental work, discussion and writing up of this thesis. Without her dedication, this work would be certainly impossible.

I am indebted to the generously financial support from the Thai Plastics and Chemicals (Public) Company. Provision of refined palm oil from Lam Soon (Thailand) Company is very much appreciated.

Many thanks go to the Department of Science Service, my colleagues, classmates and friends who offered their assistance and moral supports.

CONTENTS

ABSTRACT (in Thai) iv

ABSTRACT (in English) v

ACKNOWLEDGEMENTS vi

LIST OF TABLES xii

LIST OF FIGURES xiv

CHAPTER I INTRODUCTION 1

Introduction 1

Scope of the research 1

CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEWS 3

Poly(vinyl chloride) 3

PVC Degradation 4

1. Dehydrochlorination 4

2. Autooxidation 5

3. Macromolecular Scission 5

PVC Stabilization 6

1. Type of Stabilizers 6

1.1 Organotin Stabilizer 6

1.2 Barium-cadmium Stabilizer 6

1.3 Lead Stabilizer 7

1.4 Metal-free Stabilizer 7

PVC Plasticization 7

1. Definition of a Plasticizer 7

2. Plasticizartion Theory 9

2.1 The Lubricity Theory 9

2.2 The Gel Theory 9

CONTENTS (continued)

2.3 The Free Volume Theory 9
3. PVC Plasticization 10
3.1 Adsorption 10
3.2 Absorbtion 10
3.3 Fusion 10
3.4 Toughening 10
4. Epoxy Plasticizer 11
4.1 Preparation of Epoxy Plasticizer 11
4.1.1 Preformed Peracid 13
4.1.2 In situ Peracid 13
4.2 The Function of the Epoxy Plasticizer 14
Literature Reviews 16
CHAPTER III EXPERIMENTAL 19
Chemicals 19
Glassware 20
Equipment 20
Procedure 21
1. Synthesis of Epoxidized Palm Oil 21
2. Study of Variable Effects on Epoxidation of
Palm Oil 21
2.1 The 2^4 Factorial Design 22
2.1.1 Hydrogen Peroxide 22
2.1.2 Acetic Acid 22
2.1.3 Sulfuric Acid 22
2.1.4 Hexane 22

CONTENTS (continued)

2.1.5 The Temperature 22

2.1.6 The Agitation Speed 24

2.1.7 The Reaction Time 24

3. Determination of Oxirane Oxygen 24

4. Determination of Iodine Value by Wijs Method 25

5. Characterization by FTIR 26

6. Characterization by HNMR 27

7. Characterization by CNMR 27

8. Effect of Epoxidized Palm Oil on PVC Sheets 27

8.1 Experimental PVC Compounding 27

8.2 Mechanical Properties of the PVC Sheets 28

8.2.1 Tensile properties 28

8.2.2 Hardness 29

8.2.3 Izod Impact Strength 29

8.2.4 Flexural Strength 29

8.3 Conventional PVC Compounding 29

conventional Formulation PVC Compound 30

8.3.2 Transition Temperature 30

8.3.3 Thermal Stability 30

8.3.4 Weathering Stability 30

8.3.5 Plasticizer Migration 30

CONTENTS (continued)

CHAPTER IV RESULT AND DISCUSSION 31

Results 31

1. Effect of the Variables on Epoxidation of Palm Oil 31

1.1 Significane of the Variables 32

1.1.1 Main Effect 33

1.1.2 Vriable Interactions 33

1.2 Effect of the Reaction Parameters 33

1.2.1 Effect of Hydrogen Peroxide and Acetic Acid 33

1.2.2 Effect of Sulfuric Acid 33

1.2.3 Effect of Temperature 37

1.2.4 Effect of the Agitation Speed 38

1.2.5 Effect of the Reaction Time 40

1.3 Characterization of the Epoxidized Palm Oil 42

1.3.1 The FTIR Chracterization 43

1.3.2 HNMR Characterization 47

1.3.3 CNMR Characterization 51

2. Effect of Epoxidized Palm Oil on PVC sheet 55

2.1 Mechanical Propertiesof the PVC Sheets 55

2.1.1 Tensile Strength and Elongation 56

2.1.2 Hardness 58

2.1.3 The Izod Impact Strength 58

2.1.4 The Flexural Strength 58

2.2 Mechanical Properties of the Conventional

PVC Compound 58

CONTENTS (continued)

2.1.1 Tensile Strength and Elongation 59

2.1.2 Hardness 59

2.3 Thermal Properties of the Compounded

PVC Sheets 60

2.3.1 The Glass Transition Temperature 60

2.3.2 Thermal Stability 60

2.3.3 Weathering Stability 68

2.4 The Migration of Plasticizer 76

CHAPTER V CONCLUSION AND SUGGESTIONS 79

Conclusion 79

Suggestions 80

REFFERENCES 81

VITA 84

LIST OF TABLES

TABLE

2.1 Plasticizer types 8

2.2 Reaction of epoxides 12

3.1 The 2^4 factorial design 23

3.2 Effect of chemical concentrations on oxirane oxygen content 24

3.3 The level of reaction conditions 25

3.4 The recommended weight of sample for determining iodine value 26

3.5 The formulation of PVC compound 27

3.6 The 2^3 factorial design of PVC compound 28

3.7 The conventional formulation of PVC compound 29

4.1 The results of 2^4 factorial design xperiment 31

4.2 Variance analysis of chemical vaiables 32

4.3 Effect of 50% hydrogen peroxide on oxirane oxygen and iodine value 34

4.4 Effect of the concentration of glacial acetic acid on oxirane oxygen and iodine value 35

4.5 Effect of the concentation of sulfuric acid on oxirae oxygen and iodine value 36

4.6 Effect of the reaction temperature on oxirae oxygen and iodine value 37

4.7 Effect of the agitation speed on oxirae oxygen and iodine value 39

4.8 Effect of the reaction time in oxirae oxygen and iodine value 40

LIST OF TABLE (continued)

TABLE

4.9 Effect of the reaction temperature on oxirae oxygen and iodine value 42

4.10 The FTIR characteristic bands of the epoxidized palm oil, palm oil and epoxidized soybean oil 43

4.11 The interpretation of HNMR of the epoxidized palm oil, palm oil and epoxidized soybean oil 47

4.12 The interpretation of ^{13}CNMR of the epoxidized palm oil, palm oil and epoxidized soybean oil 51

4.13 Mechanical properties of the PVC sheets compounded by general formulation 56

4.14 Mechanical properties of the PVC sheets compounded by conventional formulation formulation 59

4.15 Tg of the PVC compounded sheets 60

4.16 The results of TGA analysis of the PVC sheets 67

4.17 Heat stability of the PVC plasticized by ASTM D 4202 68

4.18 Mechanical properties of the PVC after exposure to the accelerated weathering tester for different time 69

4.19 The weight loss of the PVC sheets after one week s exposure to the accelerated weathering tester 76

4.20 Plasticizer migration by the volatilization and the extraction method 77

LIST OF FIGURES

FIGURE

4.1 Effect of the concentration of 50% hydrogen peroxide on oxirane oxygen 34

4.2 Effect of the concentration of glacial acetic acid on oxirane oxygen 35

4.3 Effect of the concentration of sulfuric acid on oxirane oxygen 36

4.4 Effect of the reaction temperature on oxirane oxygen..... 38

4.5 Effect of the agitation speed on oxirane oxygen 39

4.6 Effect of the reaction time in epoxidation of palm oil..... 41

4.7 FTIR spectrum of the epoxidized palm oil 44

4.8 FTIR spectrum of the refined palm oil 45

4.9 FTIR spectrum of the epoxidized soybean oil 46

4.10 HNMR spectrum of the epoxidized palm oil 48

4.11 HNMR spectrum of the palm oil 49

4.12 HNMR spectrum of the epoxidized soybean oil 50

4.13 CNMR spectrum of the epoxidized palm oil 52

4.14 CNMR spectrum of the refined palm oil 53

4.15 CNMR spectrum of the epoxidized soybeanoil 54

4.16 Stress-strain curve of the PVC sheets 57

4.17 The efect of DOP plasticizer on the tensile properties of PVC 57

4.18 The DSC analysis of the PVC compounded wit the epoxidized palm oil 61

4.19 The DSC analysis of the PVC compounded with the epoxidized soybean oil 62

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE

4.20 The DSC analysis of the PVC compounded without epoxidized oil 63

4.21 The TGA analysis of the PVC compounded with the epoxidized palm oil 64

4.22 The TGA analysis of the PVC compounded with the epoxidized soybean oil 65

4.23 The TGA analysis of the PVC compounded without the epoxidized oil 66

4.24 Tensile strength of the PVC sheets after exposure to the accelerated weathering tester 70

4.25 Elongation of the PVC sheets after exposure to the accelerated weathering tester 71

4.26 Hardness of the PVC sheets after exposure to the accelerated weathering tester 72

4.27 The thermogram of the PVC sheet compounded with the epoxidized palm oil 73

4.28 The thermogram of the PVC sheet compounded with the epoxidized soybean oil 74

4.29 The thermogram of the PVC sheet compounded without the epoxidized oil 75