

ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของกิ่งพอลิเมอร์ผสม
โครงสร้างร่างแหของพอลิยูรีเทนและพอลิไวนิลคลอไรด์

นางสาว ชิดชนก มิตรอุปถัมภ์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-634-968-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


STRUCTURE AND PROPERTY RELATIONSHIP OF
SEMI-INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS OF
POLYURETHANE AND POLY(VINYL CHLORIDE)


Miss Chidchanok Mitupatham

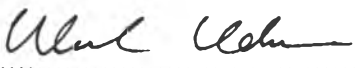
A Thesis submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the degree of Master of Science
Department of Materials Science
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic year 1996
ISBN 974-634-968-6


Thesis Title Structure and Property Relationship of
Semi-Interpenetrating Polymer Networks of
Polyurethane and Poly(vinyl chloride)
By Miss Chidchanok Mitupatham
Department Materials science
Thesis Advisor Associate Professor Weresak Udomkichdecha, Ph.D
Thesis Co-Advisor Anucha Euapermkiati, Ph.D

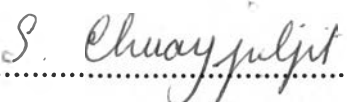
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in
Partial fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.


.....Dean of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D)

Thesis Committee

.....Chairman
(Assistant Professor Paiparn Santisuk)


.....Thesis Advisor
(Associate Professor Weresak Udomkichdecha, Ph.D)


.....Thesis Co-Advisor
(Anucha Euapermkiati, Ph.D)


.....Member
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)


.....Member
(Nuanphun Chantarasiri, Ph.D)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ชิตชนก มิตรอุปถัมภ์ : ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของกึ่งพอลิเมอร์ผสมโครงสร้างร่างแหของพอลิยูรีเทนและพอลิไวนิลคลอไรด์ (STRUCTURE AND PROPERTY RELATIONSHIP OF SEMI-INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS OF POLYURETHANE AND POLY(VINYL CHLORIDE)) อ.ที่ปรึกษา :
รศ.ดร. วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร. อนุชา เอื้อเพิ่มเกียรติ , 144 หน้า.
ISBN 974-634-968-6

ได้เตรียมกึ่งพอลิเมอร์ผสมโครงสร้างร่างแหของพอลิไวนิลคลอไรด์และพอลิยูรีเทนซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างพอลิคาร์โพรแลคโตนไกลคอล, ไตรเอทานอลเอมีน และ.มทิลินไดไฮโซไซยาเนตชนิดปรับปรุง โดยกระบวนการเตรียมแบบวันชอต และพรีพอลิเมอร์ กระบวนการเตรียมแบบพรีพอลิเมอร์ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเข้ากันได้ของวัฏภาคอย่างสมบูรณ์ ในขณะที่กระบวนการเตรียมแบบวันชอต จะไม่เกิดความเข้ากันได้ของวัฏภาค ความเข้ากันได้สามารถสังเกตได้จากความใสของชิ้นงาน, วัฏภาคเดี่ยวที่สามารถดูได้จากเครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป(Scanning Electron Microscope) และกราฟของอุณหภูมิกการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่แคบซึ่งสามารถดูได้จากเทคนิคไดนามิกส์แมคคานิคอลเอลอนอลไลซิส(Dynamic Mechanical Analysis) ความเข้ากันได้นี้เกิดขึ้นเนื่องจากพันธะไฮโดรเจนระหว่างไฮโดรเจนของพอลิไวนิลคลอไรด์กับคาร์บอนิลของพอลิยูรีเทนพรีพอลิเมอร์และกับคาร์บอนิลของพอลิคาร์โพรแลคโตนไกลคอล

ค่าอุณหภูมิกการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิยูรีเทนมีค่าเท่ากับ 7 องศาเซลเซียส และของกึ่งพอลิเมอร์ผสมโครงสร้างร่างแหมีค่าอยู่ในช่วง -4.0 ถึง 8.6 องศาเซลเซียส ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของพอลิไวนิลคลอไรด์

ได้ทำการวัดสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทน และกึ่งพอลิเมอร์ผสมโครงสร้างร่างแหของพอลิยูรีเทนและพอลิไวนิลคลอไรด์ ที่เตรียมจากทั้งสองกระบวนการ ได้แก่ ความทนต่อแรงดึง, เปอร์เซนต์การยืดตัว ณ จุดขาดและความแข็ง กึ่งพอลิเมอร์ผสมโครงสร้างร่างแหของพอลิไวนิลคลอไรด์และพอลิยูรีเทนที่เข้ากันจะมีสมบัติเชิงกลที่ดี โดยมีค่าความทนต่อแรงดึงอยู่ในช่วง 3.46 ถึง 6.10 นิวตันต่อตารางมิลลิเมตร, เปอร์เซนต์การยืดตัว ณ จุดขาดมีค่าอยู่ในช่วง 385.4 ถึง 557.3 เปอร์เซนต์ และความแข็ง(ชอร์เอ) มีค่าอยู่ในช่วง 59.6 ถึง 64.3 ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของพอลิไวนิลคลอไรด์ โดยถ้ามีปริมาณพอลิไวนิลคลอไรด์มากขึ้นจะมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น ยกเว้นความแข็งของชิ้นงานซึ่งจะมีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก เมื่อปริมาณพอลิไวนิลคลอไรด์เพิ่มจาก 5 ถึง 30 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก

ภาควิชา ... วัสดุศาสตร์
สาขาวิชา ... วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ ๑
ปีการศึกษา 2539.....

ลายมือชื่อนิสิต ... ชิตชนก มิตรอุปถัมภ์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C626089 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
KEY WORD: SEMI-IPN / POLYURETHANE / POLY(VINYL CHLORIDE)
CHIDCHANOK MITUPATHAM : STRUCTURE AND PROPERTY RELATIONSHIP OF
SEMI-INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS OF POLYURETHANE AND
POLY(VINYL CHLORIDE). THESIS ADVISOR : ASSO.PROF.WERASAK
UDOMKICHDECHA, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : ANUCHA EUAPERMKIATI, Ph.D.
144 pp. ISBN 974-634-968-6

Semi-Interpenetrating polymer networks (semi-IPN) of poly(vinyl chloride) (PVC) disperse phase and a continuous matrix crosslinked polyurethane (PU) based on polycaprolactone glycol (PCL), triethanolamine (TEA) and modified methylene diisocyanate (MMDI) was prepared using either one-shot or prepolymer process. The latter gave completely phase compatibility while the former incompatibility. The compatibility could be observed from the optically transparent, a homogeneous phase as observed by SEM technique and a sharp T_g peak as observed by DMA technique. It is attributed to the hydrogen-bonding between PVC hydrogen with PU prepolymer carbonyl and with PCL carbonyl.

The value of T_g of PU (the equivalent ratios of NCO/OH = 1.05 and of PCL:MMDI:TEA = 1:3:2) is reported to be -7.0°C while that of the compatible Semi-IPN be in the ranges of -4.0°C to 8.6°C , dependent upon the amount of PVC presented.

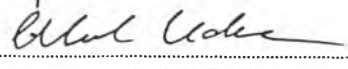
The mechanical properties including tensile strength, elongation at break and hardness of PU and Semi-IPN prepared by those two processes were also measured. In general the partially incompatible dispersed phase PVC with the continuous matrix PU gave poor mechanical properties than the completely compatible Semi-IPN. The values of tensile strength, elongation at break and hardness (shore A) of the Semi-IPN are reported respectively in these studies in the ranges of 3.46-6.10 N/mm^2 , 385.4-557.3 %, and 59.6-64.3, dependent upon the amount of PVC presented. In general, the larger the amount of PVC gave the better those mechanical properties except the hardness of the materials was not significantly different even the variation of amount of PVC from 5 to 30 % by weight.

ภาควิชา..... วัสดุศาสตร์.....

สาขาวิชา..... วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ ๓.....

ปีการศึกษา..... 2539.....

ลายมือชื่อนิสิต..... ไชรณก มีทองปลั่ง.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... .....

ACKNOWLEDGEMENT



I would like to express my gratitude to Assoc. Prof. Dr. Werasak Udomkichdecha, my advisor, and Dr. Anucha Euapermkiati, my co-advisor, for their invaluable guidance, advice and encouragement throughout this research. In addition, I am also grateful to Asst. Prof. Paiparn Santisuk, Assoc. Prof. Saowaroj Chuayjuljit, and Dr. Nuanphun Chantarasiri for serving as chairman and members of thesis committee, respectively, whose comments have been especially helpful.

An indebtedness is also felt for the financial support for this research from the Graduate School of Chulalongkorn University and National Metal and Materials Technology Center (MTEC). And the raw materials in this research were supported by Thai Polyurethane Co., Ltd. and Thai Plastic and Chemicals Co., Ltd. These supports are gratefully acknowledged.

I also wish to express my thanks to Scientific and Technological Research Equipment Center (STREC) and MTEC for their supports in testing of polymer synthesized. And many thanks to Materials Science Department for supporting the apparatus used in this research.

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

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

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (THAI)	iv
ABSTRACT (ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xii
CHAPTER	
1. INTRODUCTION	1
2. THEORY AND LITERATURE REVIEW	4
2.1 Interpenetrating Polymer Networks(IPN)	4
2.2 Polyurethanes	14
2.2.1 Basic chemistry of polyurethanes	16
2.2.2 Raw materials for polyurethanes	19
- Isocyanates	20
- Polyols	23
- Additives	29
2.2.3 Methods for preparation of polyurethanes	34
- Prepolymer process	34
- One-shot process	35
2.2.4 Basic structure of polyurethanes	36
2.3 Poly(vinyl chloride)	41
2.3.1 Polymerization process	42
2.3.2 Structure and property.....	43

CONTENTS (continue)

	PAGE
2.3.3 Miscibility of PVC	44
2.4 Polymers in automotive	47
2.5 Relevant literature review	52
3. EXPERIMENTAL.....	56
3.1 Raw materials	56
3.2 Raw materials characterisation	58
3.2.1 Determination of Hydroxyl number of PCL.....	58
3.2.2 Determination of Acid number of PCL	59
3.2.3 Determination of Hydroxyl number of TEA.....	61
3.2.4 Determination of Isocyanate content of Modified MDI	61
3.3 Calculation.	62
3.4 Formulation of polyurethane and semi-IPN	65
3.5 Preparation of PCL/MMDI/TEA-based PU and semi-IPN.....	69
3.6 Materials Characterisation	72
4. RESULT AND DISCUSSION	78
4.1 Sample nomenclature.....	78
4.2 Chemical structure of PCL/MMDI/TEA-based PU.....	83
4.3 The Glass Transition of PU and the semi-IPN.....	85
4.4 Thermogravimetric Analysis of PU and the the semi-IPN.....	104

CONTENTS (continue)

	PAGE
4.5 Mechanical property of PU and the semi-IPN.....	108
4.5.1 Effect of the equivalent ratio of PCL:MMDI:TEA on the mechanical property of PU.....	108
4.5.2 Effect of the equivalent ratio of NCO/OH on the mechanical property of PU.....	115
4.5.3 Effect of the equivalent ratio of NCO/OH on the mechanical property of the the semi-IPN.....	120
4.5.4 Effect of the amount of PVC dispersed phase on the mechanical property of the semi-IPN.....	126
5. CONCLUSION AND SUGGESTION FOR FURTHER WORK.....	135
5.1 Conclusion.....	135
5.2 Suggestion for further work.....	139
REFERENCES	141
VITA.....	144

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Classification of IPNs	10
2.2 Ranges of MDI variants	24
2.3 Conventional and high molecular weight polycaprolactone polyesters for PU synthesis	29
2.4 Reasons for using additive	30
2.5 Chain-extending agents, crosslinking agents and their diisocyanate equivalents	32
2.6 Effect of PVC additives on product properties	41
2.7 Typical Modifiers for PVC	46
2.8 U.S. Plastics usage in the automotive industry 1983-1993	47
3.1 Average-Hydroxyl number of PCL	59
3.2 Average-Acid number of PCL	60
3.3 Average-Hydroxyl number of TEA	61
3.4 Average-Isocyanate content of Modified MDI	62
3.5 Equivalent weight of PCL, TEA and MMDI.....	64
3.6 Weights of reagents for various equivalent ratio of PCL/MMDI/TEA-based PU	65
3.7 Weights of reagents for various NCO/OH ratio of PCL/MMDI/TEA-based PU	66
3.8 Weights of reagents for various NCO/OH ratio for the preparation of Semi-IPNs of PU and PVC.....	67
3.9 Weights of PVC for various weight composition of Semi-IPNs of PU and PVC.....	68

LIST OF TABLES (continue)

TABLE	PAGE
4.1 Ten-character nomenclature of samples prepared in these studies.....	81
4.2 Values of Tg of the semi-IPNs measured by DMA technique at various equivalent ratios of NCO/OH.....	98
4.3 Values of Tg of the semi-IPNs measured by DMA technique at various weight percentage of PVC.....	99
4.4 The tensile strength, the elongation at break and the Shore A hardness of Pus and the semi-IPNs prepared in these studies.	109

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Ideal interpenetrating polymer network (IPN)	4
2.2 Mixed polymer structures	6
2.3 Synthesis of IPNs	9
2.4 Structure-property relationship in polyurethanes	15
2.5 TDI isomers	20
2.6 Structures of 4,4'-MDI and 2,4'-MDI.....	21
2.7 Modified pure MDI	22
2.8 Modified pure MDI	22
2.9 Structure of polymeric MDI	23
2.10 The manufacture of polyether polyols	26
2.11 Prepolymer route for the formation of polyurethane	35
2.12 One-shot process for polyurethane preparation	36
2.13 The basic unit in a urethane block copolymer	36
2.14 Flexible and rigid segments in a polyurethane elastomer	37
2.15 Strain-induced elongation crystallization of polyether soft segments in segmented polyurethane elastomer by elongating it to 200% extension	38
2.16 Location of plastic parts in Toyota Camry car.....	51
3.1 Sinusoidal stress with the strain response	75
4.1 Chemical reaction and chemical structures of the repeating units of the hard and soft segments of PCL/MMDI/TEA- based PU.....	84

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.2 The dynamic mechanical response of PU prepared by one-shot and prepolymer processes.....	86
4.3 DSC scans of diol chain-extended polyurethane elastomers....	87
4.4 Possible three-dimensional network of crosslinked PU prepared in these studies.....	87
4.5 The dynamic mechanical response of the semi-IPN prepared by one-shot and prepolymer processes.....	90
4.6 SEM micrographs of semi-IPNs PU and PVC (one-shot process) in various amount of PVC.....	91
4.7 SEM micrographs of semi-IPNs PU and PVC (prepolymer process) in various amount of PVC.....	94
4.8 The plots of E' and $\tan \delta$ against temperature of the semi-IPN of PU and PVC prepared by one-shot process with the variation of the NCO/OH ratio.....	100
4.9 The plots of E' and $\tan \delta$ against temperature of the semi-IPN of PU and PVC prepared by prepolymer process with the variation of the NCO/OH ratio.....	101
4.10 The plots of E' and $\tan \delta$ against temperature of the semi-IPN of PU and PVC prepared by one-shot process with the variation of the amount of PVC.....	102
4.11 The plots of E' and $\tan \delta$ against temperature of the semi-IPN of PU and PVC prepared by prepolymer process with the variation of the amount of PVC.....	103

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.12 TGA thermogram of PCL/MMDI/TEA-based PU (one-shot process).....	105
4.13 TGA thermogram of PCL/MMDI/TEA-based PU (prepolymer proces).....	106
4.14 TGA thermogram of the semi-IPN PU/PVC (one-shot process).....	106
4.15 TGA thermogram of the semi-IPN PU/PVC (prepolymer process).....	107
4.16 TGA thermogram of PVC resin.....	107
4.17 Effect of the amount of crosslinking on the tensile strength of PUs.....	112
4.18 Effect of the amount of crosslinking on the Shore A hardness of PUs.....	113
4.19 Effect of the amount of crosslinking on the elongation at break of PUs.....	114
4.20 Effect of the equivalent ratio of NCO/OH on the tensile strength of PUs.....	117
4.21 Effect of the equivalent ratio of NCO/OH on the Shore A hardness of PUs.....	118
4.22 Effect of the equivalent ratio of NCO/CH on the elongation at break of PUs.....	119
4.23 Effect of the equivalent ratio of NCO/CH on the tensile strength of the semi-IPNs.....	123

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.24 Effect of the equivalent ratio of NCO/OH on the elongation at break of the semi-IPNs.....	124
4.25 Effect of the equivalent ratio of NCO/OH on the Shore A hardness of the semi-IPNs.....	125
4.26 Effect of the PVC content in the resulting semi-IPNs on the tensile strength.....	129
4.27 Effect of the PVC content in the resulting semi-IPNs on the elongation at break.....	130
4.28 Effect of the PVC content in the resulting semi-IPNs on the Shore A hardness.....	131
4.29 The tensile strength and elongation at break of PCL/MDI/TEA-based PU blended with various amount of PVC.....	133
4.30 The tensile strength and elongation at break of polyblend of PCL/MDI/TEA-based PU with PVC prepared by Bandyopadhyay and Shaw and of the semi-IPNs prepared in these studied.....	134