

ผลของสารก่อผลึกแบบเบต้าต่อโครงสร้างผลึกและสมบัติเชิงกลของของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน



นาย ทิฆัมพร มีเสน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-334-877-8

ลิขสิทธิ์ของ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

๕๑๗๑๒๖๖๑

๒๗ ส.ค. ๒๕๔๓

EFFECT OF  $\beta$ -NUCLEATOR ON CRYSTALLINE STRUCTURE AND  
MECHANICAL PROPERTIES OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

MR. TIKHAMPORN MEESANE

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of Requirements  
for the Degree of Master Of Science in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 1999

ISBN 974-334-877-8

Thesis Title           Effect of  $\beta$ -nucleator on Crystalline Structure and Mechanical  
                                  Properties of Isotactic Polypropylene.  
By                         Mr. Tikhamporn Meesane  
Department            Materials Science  
Thesis Advisor        Associate Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D.  
Thesis Co-advisor    Wanee Chinsirikul, Ph.D.

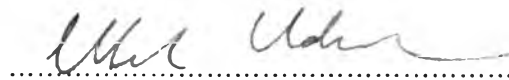
---

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

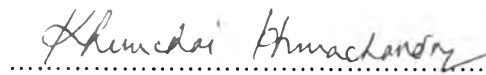
.....Dean of Faculty of Science

( Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman

( Associate Professor Werasak Udomkitchdecha, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

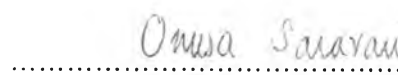
( Associate Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor

( Wanee Chinsirikul, Ph.D.)

.....Member

( Associate Professor Paiparn Santisuk)

.....Member

( Associate Professor Onusa Saravari)

# # 4072488623 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEY WORD : polypropylene / crystalline structure /  $\beta$  nucleator / mechanical properties

TIKHAMPORN MEESANE : EFFECT OF  $\beta$  NUCLEATOR ON CRYSTALLINE  
STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE.

THESIS ADVISOR: ASSOC.PROF.KHEMCHAI HEMACHANDRA, Ph.D., THESIS

COADVISOR : WANNEE CHINSIRIKUL, Ph.D. 187 pp. ISBN 974-334-877-8

$\beta$  structure (hexagonal) of isotactic polypropylene (iPP) can be generated by an addition of  $\beta$  nucleator. The nucleator used in this study is quinacridone (Permanent Red E3B). The samples are blended or mixed, by mechanical blending and internal mixing (masterbatch compounding). The PP- $\beta$  nucleator blends are pelletized by a twin-screw extruder and then compressed and extruded into films. The factors affecting structure and mechanical properties of polypropylene with nucleator including additive content, compounding and processing conditions are investigated in this study. Based on WAXD, DSC, polarizing optical microscope analysis results demonstrate that the compressed molded films, PP-quinacridone (0.0001% blended by mechanical blending) has the maximum  $\beta$  content that is shown by the  $k_x$  value of approximately 0.91 and PP-quinacridone (0.0001% blended by internal mixing) has the  $k_x$  value of approximately 0.64. However, with lower  $\beta$ -content but better  $\beta$  crystal distribution, the latter condition gave rise to the highest elongation at break and toughness. In the case of extruded film,  $\beta$  structure could not be generated and the smectic structures occur in extruded films. The two conditions producing extruded films with higher elongation and toughness than extruded PP were PP-quinacridone (0.0001 and 0.01 % blended by mechanical blending). Extruded PP film containing only 0.0001 % of quinacridone showed a significant improvement in oxygen permeation as compared to extruded PP film.

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ฯ

ปีการศึกษา 2542

ลายมือชื่อนิติ.....Tikhamporn Meesane

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....Khemchai Hemachandra

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....Wannee Chinsirikul

ทิฆัมพร มีเสน : ผลของสารก่อผลึกแบบเบต้าต่อโครงสร้างผลึกและสมบัติเชิงกลของไอโซแทกติก  
พอลิโพรพิลีน(EFFECT OF  $\beta$  NUCLEATOR ON CRYSTALLINE STRUCTURE AND  
MECHANICAL PROPERTIES OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE)

อ. ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. เข้มชัย เหมะจันทร์ อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร. วรณี ฉินศิริกุล  
87 หน้า. ISBN 974-334-877-8

ไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีโครงสร้างผลึกแบบเบต้าสามารถเตรียมโดยวิธีการเติมสารก่อผลึกแบบเบต้าซึ่งสารก่อผลึกที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือผงสีควินาซริโดน (quinacridone) ซึ่งงานตัวอย่างถูกเตรียมโดยวิธีการผสมแบบเมคานิคอลเบลนดิง (mechanical blending) และอินเตอร์นอลมิกซิง (internal mixing) หลังจากนั้นงานตัวอย่างผ่านกระบวนการเพเลตไทเซชัน (pellezation) และขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์ม โดยกระบวนการอัดร้อน (compression molding) และกระบวนการอัดรีด (extrusion) โดยแผ่นฟิล์มที่ได้นำมาศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของสารก่อผลึก สภาวะของการผสมและกระบวนการขึ้นรูปต่อโครงสร้างผลึกและสมบัติเชิงกลของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน จากการศึกษาโดยเทคนิค ไรต์แองเกิลเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (Wide Angle X-ray Diffraction) ดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิ่งคัลลอริเมตริ(Differential Scanning Calorimetry ) โพลาริซิงออปติคัลไมโครสโคป (Polarizing Optical Microscope) พบว่าแผ่นฟิล์มอัดร้อน (compressed film) ที่มีความเข้มข้นของผงสีควินาซริโดน 0.0001เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผสมแบบเมคานิคอลเบลนดิง มีปริมาณของโครงสร้างผลึกแบบเบต้ามากที่สุดโดยแสดงค่าในรูปของ  $k_x$  ประมาณ 0.91 และพบว่าแผ่นฟิล์มอัดร้อนที่มีความเข้มข้นของผงสีควินาซริโดน 0.0001เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผสมแบบอินเตอร์นอลมิกซิง มีค่า  $k_x$  ประมาณ 0.64 มีความสามารถในการยึดติงและความเหนียวสูงสุด กรณีของแผ่นฟิล์มอัดรีด (extruded film) ไม่ปรากฏโครงสร้างผลึกแบบเบต้า แต่ปรากฏโครงสร้างผลึกแบบสมกติก (smectic structure) โดยพบว่าแผ่นฟิล์มอัดรีดที่มีความเข้มข้นของผงสีควินาซริโดน 0.0001 และ 0.01เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผสมแบบเมคานิคอลเบลนดิง มีความสามารถในการยึดติงและความเหนียวสูงสุด ทั้งยังพบว่าฟิล์มอัดรีดพอลิโพรพิลีนที่มีความเข้มข้นของผงสีควินาซริโดน 0.0001 เปอร์เซ็นต์ มีความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนมากกว่าฟิล์มอัดรีดพอลิโพรพิลีนบริสุทธิ์

ภาควิชา วัสดุศาสตร์  
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ฯ  
ปีการศึกษา 2542

ลายมือชื่อนิสิต ..... ทิฆัมพร มีเสน .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... อ. เข้มชัย เหมะจันทร์ .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ..... ดร. วรณี ฉินศิริกุล .....

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest gratitude and science appreciation to my advisor Associate Professor Khemchai Hemachandra, for his kindness, valuable guidance advice and supervision.

Appreciation is also extended to my Co-advisor, Dr. Wannee Chinsirikul for her patient guidance, assistance, devotion, encouragement, and many helpful suggestion throughout this thesis.

I am grateful to Associate Professor Werasak Udomkichdecha, Associate Professor Paiparn Santisuk and Associate Professor Onusa Saravari for their assistance and helpful suggestion throughout the course of this study.

My special thank go to HMC Polymer Marketing Co. Ltd. and Clairiant Co.Ltd. for their kindness and support iPP and quinacridone pigment in my thesis.

I also thank to my friends, other Polymer Science student, and staff member of Department of Material Science and National Metal and Material Technology Center for their courteous help.

Finally, I must deeply thank my parent and my sisters for their warmth, love understanding and encouragement which have inspired me to reach the goal.

# CONTENT

	Page
Abstract ( English ).....	iv
Abstract ( Thai ).....	v
Acknowledgement.....	vi
Content.....	vii
List of Tables.....	viii
List of Figures.....	ix
Chapter	
1 Introduction.....	1
2 Literature review.....	3
2.1 Isotactic Polypropylene.....	3
2.1.1 $\alpha$ -Form.....	8
2.1.2 $\beta$ -Form.....	14
2.1.3 $\gamma$ -Form.....	18
2.1.4 smectic.....	22
2.2 $\beta$ -formation of iPP.....	23
2.2.1 Preparation of $\beta$ -iPP.....	23
2.2.1.1 Temperature gradient method.....	27
2.2.1.2 Addition of selection $\beta$ -nucleating agent.....	27
2.2.1.3 Crystallization in mechanically loaded melts.....	30
2.3 Relationship of $\beta$ -iPP to mechanical properties.....	30
2.4 Application of $\beta$ -iPP.....	32
3 Materials and Methods.....	34
3.1 Materials.....	35
3.2 Processing.....	35
3.2.1 Mixing and Blending.....	35
3.2.2 Pelletization.....	36

## Content ( continue )

	Page
3.2.3 Compressed film preparation.....	36
3.2.4 Extruded film preparation .....	36
3.3 Testing and Charaterization.....	37
3.3.1 Mechanical testing.....	37
3.3.2 Wide angle X-ray diffraction (WAXD).....	37
3.3.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	37
3.3.4 Microscopy Study.....	38
3.3.5 Oxygen Permeation Study.....	38
4 Results and discussion.....	39
4.1 Crystalline Phase Analysis.....	39
4.1.1 Wide angle X-ray diffraction (WAXD) studies.....	39
4.1.1.1 Compressed films.....	39
4.1.1.2 Extruded films.....	42
4.1.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC) studies.....	43
4.1.2.1 Compressed films.....	43
4.1.2.2 Extruded films.....	46
4.1.3 Optical Polarizing microscope studies.....	49
4.2 Mechanical properties studies.....	59
4.2.1 Compressed films.....	59
4.2.2 Extruded films.....	63
4.3 Oxygen permeation studies.....	68
5 Conclusion.....	70
6 Recommendation for future work.....	71
Reference.....	72
Appendix.....	75
Curriculum vitae .....	87



## LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Classification of Polypropylene Spherulites According Keith and Padden.....	9
2.2 Lattice Parameters of $\alpha$ -Form iPP.....	10
2.3 Lattice Parameters of $\beta$ -form iPP.....	15
2.4 Lattice Parameters of $\gamma$ -Form iPP.....	19
4.1 The $\beta$ -nucleated PP Pellet with various $\beta$ -nucleator content different .....	39
4.2 Tensile properties of compressed film and $k_x$ value .....	62

## LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1	Chain configurations in isotactic polypropylene.....3
2.2	WAXD of different morphological forms .....4
2.3	Impingement of spherulite. The contact between adjacent spherulites is either straight or curved line. (a) Top picture is taken using $\frac{1}{4}$ wave.....5
2.4	Schematic representation of branching and crosshatching in isotactic polypropylene.....6
2.5	Optical observation of branching in $\alpha$ -iPP. (a) with red filter (b) without red filter. plate under cross polar condition and (b) without $\frac{1}{4}$ wave plate (red filter) .....6
2.6	The sign of birefringence of spherulites: (a) positive (b) negative.....11
2.7	Positive birefringence spherulites $\alpha_1$ prepared at isothermal crystallization temperature of 115 °C. (a) With red filter (1/4 wave plate) and (b) without red filter.....11
2.8	Negative birefringence spherulites $\alpha_{II}$ prepared at isothermal crystallization temperature of 140 °C.....11
2.9	Mixed birefringence spherulites $\alpha_m$ prepared at $T_c$ of 120 °C (a) With red filter and (b) without red filter.....12
2.10	(a) Mixed birefringence spherulites $\alpha_m$ crystallized at $T_c = 145$ .....13
2.11	During melting the positive birefringence spherulites $\alpha_1$ (see Figure 7) becomes negative. (a) With red filter and b) without red filter.....13
2.12	Negative radial $\beta$ spherulites surrounded by mixed type $\alpha$ spherulites crystallized at 115 °C. (a) With red filter (1/4 wave plate) and without red filter.....16

## Figure ( continue )

Figure	Page
2.13. Negative ringed $\beta$ spherulites isothermally crystallized in 0.5% propylene-ethylene copolymer at 120 °C. (a) With red filter (1/4 wave plate) and (b) without red filter.....	17
2.14 Morphological changes of the $\beta$ form during melting the $\beta$ form at $T_c = 120^\circ$ surrounded by mixed-type $\alpha$ form. same as (a) without red filter c),(d),and (e) during melting; (a) (f) same as (e) without red filter.....	17
2.15. Schematic arrangement of chain stems in the $\alpha$ -monoclinic and the $\gamma$ orthorhombic unit cells.....	20
2.16. Spherulitic morphology of the $\gamma$ form. Sample is isothermally crystallized at 200 MPa (2 kbar) and 187.5 °C. The spherulites show negative birefringence.....	20
2.17. The $\gamma$ -spherulites, isothermally crystallized at 200 MPa (2 kbar) and 187.5 °C, show no lathlike structure of the $\alpha$ form. (a) with red filter (1/4 wave plate); (b) without red filter.....	21
2.18 X-ray diffractogram of pure $\beta$ -iPP .....	25
2.19 Optical micrograph of pure $\beta$ -iPP crystallized at $T_c=398$ K Crystallization in the presence of $\beta$ -nucleating agents promise.....	26
2.20 Melting curves of $\beta$ -nucleates iPP samples crystallized at different temperatures plotted on a common baseline ( $V_n=10$ K/min).....	26
2.21 Melting curves of IPP samples (Tipplen H523) nucleated with Ca salts (1w/w %) of different organic acids ( $V_c=10$ K/min, $V_n=10$ K/min, $T_R=383$ K(1) original iPP; (2) benzoic; (3) phthalic; (4) terephthalic; (5) pyromellitic acid.....	29
3.1 Flow chart of experimental approach.....	34
3.2 Chemical structure of quinacridone .....	35

## Figure ( continue )

Figure	Page
4.1 The wide angle X-ray diffraction scans for compressed films of iPP P0.0001,P0.001,P0.01,M0.0001,M0.001,M0.01.....	40
4.2 Show the variation of $\beta$ -phase content with the concentration of $\beta$ -nucleators in compressed films prepare from PP-nucleator mechanical blends or masterbatch.....	41
4.3 The wide angle X-ray diffraction scans for extruded films of iPP PP, P0.0001, P0.001, P0.01, M0.0001, M0.001, M0.01.....	42
4.4 The DSC melting thermogram of compressed films PP, P0.0001, P0.001, P.01, M0.0001, M0.001, M0.01.....	44
4.5 The DSC crystallization thermogram of compressed films PP, P0.0001, P0.001, P0.01, M0.0001, M0.001, M0.01.....	45
4.6 The DSC melting thermogram of extruded films PP, P0.0001, P0.001, P0.01, M0.0001, M0.001, M0.01.....	47
4.7 The DSC crystallization thermogram of extruded films PP, P0.0001, P0.001, P0.01, M0.0001, M0.001, M0.01.....	48
4.8 The optical polarizing micrographs for pure iPP. A) magnification X 500, B) magnification X 200.....	51
4.9 The optical polarizing micrographs for P0.0001. A) magnification X 500, B) magnification X 200 .....	52
4.10 The optical polarizing micrographs for P0.001. A) magnification X 500, B) magnification X 200.....	53
4.11 The optical polarizing micrographs for P0.01. A) magnification X 500, B) magnification X 200.....	54
4.12 The optical polarizing micrographs for M0.0001. magnification X 600, B) magnification X 200.....	55
4.13 The optical polarizing micrographs for M0.001. A) magnification X 600, B) magnification X 200 .....	56

## Figure ( continue )

Figure	Page
4.14 The optical polarizing micrographs for M0.01. A) magnification X 500, B) magnification X 200.....	57
4.15 The optical polarizing micrograph for M0.0001 A) magnification X 200 at 30 <sup>o</sup> c, B) magnification X 200 at 148 <sup>o</sup> c.....	58
4.16 Tensile strength of compressed films.....	60
4.17 Modulus of elasticity of compressed films .....	60
4.18 Elongation at break of compressed films.....	61
4.19 Toughness of compressed films .....	62
4.20 Tensile strength in machine direction of extruded film.....	64
4.21 Elongation at break in machine direction of extruded film.....	64
4.22 Toughness in machine direction of extruded film .....	65
4.23 Modulus of elasticity in machine direction of extruded film.....	65
4.24 Tensile behavior of PP extruded films in machine direction.....	67
4.25 Tensile behavior of P0.0001 extruded films in machine direction.....	67
4.26 Tensile behavior of P0.001 extruded films in machine direction.....	67
4.27 Oxygen Permeation measurement .....	69