

**CATALYTIC REACTIVE EXTRUSION
OF
ETHYLENE (VINYL ACETATE)-G-POLYLACTIDE BIOPLASTIC**



Busayarat Pattanaponganun

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2010


530032

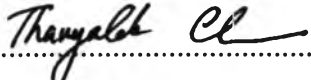
Thesis Title: Catalytic Reactive Extrusion of Ethylene(Vinyl Acetate)-g-Polylactide Bioplastic
By: Busyarat Pattanapongnun
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan

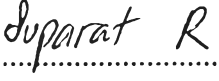
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)


.....
(Dr. Thanyalak Chaisuwan)


.....
(Asst. Prof. Suparat Rukchonlatee)

ABSTRACT

5172002063: Polymer Science Program

Busayarat Pattanapongnun: Catalytic Reactive Extrusion of Ethylene (Vinyl Acetate)-g-Polylactide Bioplastic

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan 116 pp.

Keywords: Bioplastics/ Ethylene (vinyl acetate)-g-poly lactide/ Catalytic reactive extrusion

Graft copolymerization of polylactide (PLA) onto ethylene (vinyl acetate) (EVA) by catalytic reactive extrusion in an intermeshing co-rotating twin-screw extruder is the preferable route to enhance the processibility of PLA, with catalyst ratios of 0.1, 0.3, and 0.5%wt, the optimum amount of catalyst giving the highest conversion was studied.

Transesterification reaction of EVA was done in a twin-screw extruder at various screw speeds (10, 20, 30, and 40 rpm) with the presence of dibutyl tin dilaurate (DBTL) catalyst prior to reaction with PLA. The results from FTIR and DMA suggested that the lower the screw speed the higher the conversion. Therefore, the modified EVA at the screw speed of 10 rpm was selected to react with PLA.

Graft copolymerization of PLA onto EVA main chains, the ratio of EVA: PLA was 40: 60, was done inside the twin-screw extruder with the help of Sn(Oct)₂ catalyst at various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt) and at screw speeds of 30 and 40 rpm. The results from TGA, DSC and tensile testing suggested that the suitable amount of catalyst producing EVA-g-PLA was 0.3%wt. However, phase separation can be seen for any condition except the EVA-g-PLA produced at 30 rpm with 0.3%wt, which showed the finest dispersion.

Therefore, lactide monomer was introduced into the system as an initiator for grafting reaction. However, phase separations were highly pronounced when LA was introduced to the system at screw speeds of 30 and 40 rpm. Moreover, the modular twin-screw extruder (SHJ-36, Nanjing Giant Machinery Co., Ltd.) with five mixing zones was used as a reactor at screw speed of 150 rpm, in order to improve melt mixing of those two phases. SEM images then again showed phase separation, where

the finest dispersion presented at EVA-g-PLA produced in two-component system (without LA) with 0.3%wt of Sn(Oct)₂.

บทคัดย่อ

นางสาวบุษยรัตน์ พัฒนพงษ์อนันต์ : การผลิตพลาสติกชีวภาพของพอลิเมอร์ร่วมชนิดกึ่งระหว่างเอทิลีน ไวนิลอะซิเตทกับพอลิแลกไทด์ด้วยกระบวนการอัดรีดแบบเกิดปฏิกิริยาภายใน (Catalytic Reactive Extrusion of Ethylene (Vinyl Acetate)-g-Polylactide Bioplastic) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. รัตนาวรรณ มกรพันธุ์ 116 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตพลาสติกชีวภาพจากพอลิเมอร์ร่วมชนิดกึ่งระหว่างเอทิลีน ไวนิลอะซิเตทกับพอลิแลกไทด์ (EVA-g-PLA) โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาภายในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ (catalytic reactive extrusion) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาปริมาณของตัวเร่งที่เหมาะสม (0.1, 0.3 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ EVA-g-PLA มากที่สุด

หมู่ไวนิลอะซิเตทบนสายโซ่ของเอทิลีน ไวนิลอะซิเตทได้ถูกเปลี่ยนให้เป็นหมู่ไฮดรอกซิลก่อนทำปฏิกิริยากับพอลิแลกไทด์ ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ (Transesterification) ภายในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ ที่ความเร็วรอบต่างๆ (10, 20, 30 และ 40 รอบต่อนาที) โดยทำปฏิกิริยากับโดเดคานอล (1-Dodecanol) ซึ่งเป็นแอลกอฮอล์สายโซ่ตรง และมีโดบิวทิลทินไดลอเรท (DBTDL) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์ทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR และผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลแบบพลวัต (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) ระบุว่าที่ความเร็วรอบต่ำจะเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์สูง ดังนั้นจึงเลือกเอทิลีน ไวนิลอะซิเตทที่เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ (modified EVA) ที่ความเร็วรอบ 10 รอบต่อนาที เพื่อมาทำปฏิกิริยากับพอลิแลกไทด์

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมชนิดกึ่งระหว่างเอทิลีน ไวนิลอะซิเตทกับพอลิแลกไทด์ภายในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของเอทิลีน ไวนิลอะซิเตทต่อพอลิแลกไทด์คิดเป็น 40:60 โดยใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 0.1, 0.3 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาที่ความเร็วรอบ 30 และ 40 รอบต่อนาที ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วย TGA และ DSC ผลการทดสอบสมบัติเชิงกล และสัณฐานวิทยา สามารถกล่าวได้ว่าปริมาณของตัวเร่งที่เหมาะสมในการเตรียม EVA-g-PLA คือ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่มีการแยกเฟสเกิดขึ้นกับชิ้นงานจากทุกสถานะการผสม ยกเว้นที่ความเร็วรอบ 30 รอบต่อนาที และมีตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งวัฏภาคกระจายมีขนาดเล็กที่สุด จึงได้มีการ

เติมแล็กโทคีมอนอเมอร์ลงไปทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา แต่กลับส่งผลให้เกิดการแยกเฟสอย่างชัดเจนขึ้น ดังนั้นจึงทำการสังเคราะห์ EVA-g-PLA ในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ที่มีส่วนสำหรับผสม 5 ส่วนโดยใช้ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาทีเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการผสม ผลการวิเคราะห์ระบุว่ายังคงมีการแยกเฟสเกิดขึ้น อย่างไรก็ตาม EVA-g-PLA ที่ไม่เติมแล็กโทคีมอนอเมอร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที มีวิฤภาคกระจายขนาดเล็กที่สุด

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, the author would like to gratefully give special thanks to her advisors, Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan for her intensive suggestions, valuable guidance and vital help throughout this research. In addition, the author deeply thanks to Asst. Prof. Suparat Rukchonlatee, and Dr.Thanyalak Chaisuwan for serving on her thesis committee.

The author is grateful for the funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Thailand; and also Polymer Processing and Polymer Nanomaterial Research Units. The author would like to thank Jobthai Industry Company Limited for provide the instruments support and TPI POLENE Public Company Limited for raw materials to carry out this research.

Special thanks go to all of the Petroleum and Petrochemical College's faculties who have tendered invaluable knowledge and to the college staff who willingly gave support and encouragement.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank PPC Ph.D. students and all her PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. Also, the author is greatly indebted to her parents and her family for their support, love and understanding.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vii
Table of Contents	viii
List of Tables	x
List of Figures	xii
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	2
III EXPERIMENTAL	12
IV TRANSESTERIFICATION OF EVA BY CATALYTIC REACTIVE EXTRUSION IN AN INTERMESHING CO-ROTATING TWIN-SCREW EXTRUDER	19
4.1 Abstract	19
4.2 Introduction	19
4.3 Experimental	20
4.4 Results and Discussion	20
4.5 Conclusions	31
4.6 Acknowledgements	32
4.7 References	32

CHAPTER		PAGE
V	PREPARATION OF ETHYLENE (VINYL ACETATE)-G-POLYLACTIDE BY CATALYTIC REACTIVE EXTRUSION IN AN INTERMESHING CO-ROTATING TWIN-SCREW EXTRUDER	34
	5.1 Abstract	34
	5.2 Introduction	34
	5.3 Experimental	35
	5.4 Results and Discussion	37
	5.5 Conclusions	50
	5.6 Acknowledgements	51
	5.7 References	51
VI	MODIFICATION OF ETHYLENE (VINYL ACETATE)-G-POLYLACTIDE	53
	6.1 Abstract	53
	6.2 Introduction	53
	6.3 Experimental	54
	6.4 Results and Discussion	56
	6.5 Conclusions	77
	6.6 Acknowledgements	77
	6.7 References	77
VII	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	80
	REFERENCES	82
	APPENDICES	87
	CURRICULUM VITAE	116

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Physical and thermal properties of EVA and PLA	12
3.2	Processing conditions of reactive extrusion for transesterification of EVA, and graft copolymerization of EVA/PLA by 20:1 L/D ratio twin-screw extruder	13
CHAPTER IV		
4.1	Retention time and Mass throughput of each screw speed	21
4.2	Conversions of the modified EVA at various screw speeds	22
4.3	Absorbance ratio of pure EVA and modified EVAs	24
4.4	Decomposition temperature ranges of pure EVA and the modified EVAs at each screw speed	26
4.5	T_d , T_m and T_c of pure EVA and the modified EVAs at each screw speed	28
4.6	Storage Modulus, Loss Modulus and $\tan \delta$ of modified EVA at various screw speeds	29
CHAPTER V		
5.1	Processing Temperatures of EVA-g-PLA from hopper to die exit	37
5.2	Decomposition temperature ranges of pure EVA and the modified EVAs at each screw speed	39
5.3	Thermal Properties of EVA-g-PLA at 30 and 40 rpm with various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt)	41
5.4	The tensile testing results of EVA-g-PLA at various catalyst contents	48

TABLE		PAGE
CHAPTER VI		
6.1	Mixing conditions of EVA-g-PLA	56
6.2	Thermal Properties of EVA-g-PLA produced at 30 and 40 rpm with various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5 %wt)	58
6.3	Thermal Properties of EVA-g-PLA produced at 150 rpm with various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5 %wt)	59
6.4	The tensile testing results of EVA-g-PLA at various catalyst contents	73

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Polymerization of lactide.	5
2.2	Generalized coordination–insertion mechanism of lactide to PLA; R = growing polymer chain.	6
2.3	Structure of EVA.	10
CHAPTER IV		
4.1	Appearance of pure EVA; and modified EVA at 10, 20, 30, and 40 rpm from twin-screw extruder.	21
4.2	FTIR pattern of pure EVA.	23
4.3	FTIR pattern of modified EVAs at each screw speed.	23
4.4	Thermo gravimetric analysis of (a) pure EVA; and modified EVAs various screw speeds of (b) 10 rpm, (c) 20 rpm, (d) 30 rpm, and (e) 40 rpm.	25
4.5	DSC thermogram of pure EVA and modified EVAs (a) exotherm, (b) endotherm (2 nd heat).	27
4.6	Storage Modulus of transesterified EVA at various screw speeds.	30
4.7	Loss Modulus of transesterified EVA at various screw speeds.	30
4.8	Tan δ of transesterified EVA at various screw speeds.	31
CHAPTER V		
5.1	¹ H NMR spectrum of EVA-g-PLA produced at 30 rpm with 0.3%wt Sn(Oct) ₂ .	38
5.2	TGA plots of EVA-g-PLA (EVA:PLA, 40:60) at 30 rpm with various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt).	42
5.3	TGA plots of EVA-g-PLA (EVA:PLA, 40:60) at 40 rpm with	43

FIGURE		PAGE
	various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt).	
5.4	DSC thermograms of EVA-g-PLA (EVA:PLA, 60:40) at 30 rpm with various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt); (a) endotherm (2 nd heating), (b) exotherm.	43
5.5	DSC thermograms of EVA-g-PLA (EVA:PLA, 60:40) at 40 rpm with various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt); (a) endotherm (2 nd heating), (b) exotherm.	44
5.6	SEM images of EVA-g-PLA (EVA:PLA) at screw speed of 30 rpm and various catalyst contents; (a) 0.1%wt, (b) 0.3%wt, and (c) 0.5%wt.	46
5.7	SEM images of EVA-g-PLA (EVA:PLA) at screw speed of 40 rpm and various catalyst contents; (a) 0.1%wt, (b) 0.3%wt, and (c) 0.5%wt.	47
5.8	Young's modulus of EVA-g-PLA at various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt)	49
5.9	Tensile strength of EVA-g-PLA at various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt)	49
5.10	%Strain at break of EVA-g-PLA at various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt)	50

CHAPTER VI

6.1	TGA plots of EVA-g-PLA at 30 rpm with various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt); (a) EVA:PLA, 40:60, (b) EVA:PLA:LA, 40:20:40.	60
6.2	TGA plots of EVA-g-PLA at 40 rpm with various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt); (a) EVA:PLA:LA, 40:60, (b) EVA:PLA:LA, 40:20:40.	61
6.3	TGA plots of EVA-g-PLA at 150 rpm with various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt); (a) EVA:PLA, 40:60, (b)	62

FIGURE		PAGE
	EVA:PLA:LA, 40:20:40.	
6.4	DSC thermograms of EVA-g-PLA (EVA:PLA, 60:40) at 30 rpm with various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt); (a) endotherm (2 nd heating), (b) exotherm.	63
6.5	DSC thermograms of EVA-g-PLA (EVA:PLA:LA, 60:20:40) at 30 rpm with various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt); (a) endotherm (2 nd heating), (b) exotherm.	64
6.6	DSC thermograms of EVA-g-PLA (EVA:PLA, 60:40) at 40 rpm with various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt); (a) endotherm (2 nd heating), (b) exotherm.	65
6.7	DSC thermograms of EVA-g-PLA (EVA:PLA:LA, 60:20:40) at 40 rpm with various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt); (a) endotherm (2 nd heating), (b) exotherm.	66
6.8	DSC thermograms of EVA-g-PLA (EVA:PLA, 60:40) at 150 rpm with various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt); (a) endotherm (2 nd heating), (b) exotherm.	67
6.9	DSC thermograms of EVA-g-PLA (EVA:PLA:LA, 60:20:40) at 150 rpm with various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt); (a) endotherm (2 nd heating), (b) exotherm.	68
6.10	SEM images of EVA-g-PLA at screw speed of 30 rpm and various catalyst contents; (EVA:PLA) (a) 0.1%wt, (b) 0.3%wt, and (c) 0.5%wt; (EVA:PLA:LA) (d) 0.1%wt, (e) 0.3%wt, and (f) 0.5%wt.	70
6.11	SEM images of EVA-g-PLA at screw speed of 40 rpm and various catalyst contents; (EVA:PLA) (a) 0.1%wt, (b) 0.3%wt, and (c) 0.5%wt; (EVA:PLA:LA) (a) 0.1%wt, (b) 0.3%wt, and (c) 0.5%wt.	71
6.12	SEM images of EVA-g-PLA at 150 rpm and various catalyst contents; (EVA:PLA) (a) 0.1%wt, (b) 0.3%wt, and (c) 0.5%wt; (EVA:PLA) (a) 0.1%wt, (b) 0.3%wt, and (c) 0.5%wt.	71

FIGURE		PAGE
6.13	Tensile test of EVA-g-PLA, with 0%wt LA and 40%wt LA, produced at 30 and 40 rpm and at various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt); (a) Young's modulus, (b) Tensile strength, (c) % Strain at break.	75
6.14	Tensile test of EVA-g-PLA, with 0%wt LA and 40%wt LA, produced at 150 rpm and various catalyst contents (0.1, 0.3, and 0.5%wt); (a) Young's modulus, (b) Tensile strength, (c) % Strain at break.	76

ABBREVIATIONS

EVA	Ethylene(vinyl acetate)
PLA	Poly lactide
Modified EVA	EVA-co-EVOH, mEVA
DBTDL	Dibutyl tin dilaurate
Sn(Oct) ₂	Tin(II)-2-ethylhexanoate