MORPHOLOGY INTERFACE PROPERTY RELATIONSHIPS IN BLENDS COMPATIBILIZED BY REACTIVE PROCESSING

Mr. Chatchawan Totanapoka

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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

2001
ISBN 974-13-0730-6

Thesis Title:

Morphology Interface Property Relationships in Blends

Compatibilized by Reactive Processing

By:

Mr. Chatchawan Totanapoka

Program:

Polymer Science

Thesis Advisors:

Prof. Alexander M. Jamieson

Dr. Rathanawan Magaraphan

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

K. Bunyawint. College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

(Prof. Alexander M. Jamieson)

(Dr. Rathanawan Magaraphan)

R. Magarapham

(Dr. Pitt Supaphol)

ABSTRACT

4272001063: POLYMER SCIENCE PROGRAM

Chatchawan Totanapoka: Morphology Interface Property
Relationships in Blends Compatibilized by Reactive Processing
Thesis Advisors: Prof. Alexander M. Jamieson and

Dr. Rathanawan Magaraphan, 86 pp ISBN 974-13-0730-6

Keywords: Morphology/Nylon12/Natural Rubber/SEBS/Blends

Polyamide12 (Nylon12)/Natural Rubber (NR)/Compatibilizer blends were prepared by melt blending in the Brabender mixer with various types and content of the copolymer. The copolymers were poly[styrene-b-(ethylene-cobutylene)-b-styrene](SEBS), SEBS grafted by maleic anhydride (SEBS-g-MA) and polystyrene-natural rubber copolymer (PSNR05), made by free radical reaction in the Brabender mixer. The morphologies of the blends were predicted by the interfacial tension data. The effect of blend composition on morphology were studied by a scanning electron microscope (SEM) and a transmission electron microscope (TEM) and related to the mechanical properties. In [Nylon12/NR]/SEBS blends, a core-shell morphology was formed consisting of a SEBS core and a NR shell in Nylon12 matrix. On the other hand, the morphology was transformed to a NR core with a SEBS-g-MA shell in the [Nylon12/NR]/SEBS-g-MA blends because of the reaction between amine groups and maleic anhydride (MA). The optimum SEBS-g-MA content was found at 2 phr by weight of [80/20] [Nylon12/NR] blend. The higher mechanical property than the SEBS and SEBS-g-MA blends was shown in the [Nylon12/NR]/PSNR05 blends that could be due to the PS hard segment and NR crosslinking in the PSNR blend.

บทคัดย่อ

นายชัชวาลย์ โตธนะโภคา: ความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะอสัณฐาน ลักษณะพื้นผิว ระหว่างส่วนประกอบและคุณสมบัติในพอลิเมอร์ของผสมและทำให้เข้ากันได้โดยการผสมแบบมี ปฏิกิริยา (Morphology Interface Property Relationships in Blends Compatibilized by Reactive Processing) อ. ที่ปรึกษา: ศ. คร. อเล็กซานเคอร์ เอ็ม เจมิสัน และ คร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์ 86 หน้า ISBN 974-13-0730-6

พอลิเบอร์ผสบในลอนสิบสอง ยางธรรมชาติและตัวประสานได้รับการเตรียมโดยใช้ เครื่องผสมบราเบนเคอร์ ตัวประสานหลากหลายชนิคและปริมาณโคยที่นำมาใช้คือพอลิ[สไตรีน-บล็อก-(เอทีลีน-บิวทีลีน)-บล็อก-สไตรีน] (SEBS) พอลิ[สไตรีน-บล็อก-(เอทีลีน-บิวทีลีน)-บล็อก-สไตรีน]-มาเลอิกแอนไฮไคร์ (SEBS-g-MA) และ พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิสไตรีนและยางธรรม ชาติ (PSNR05) ซึ่งผลิตโดยการผสมแบบมีปฏิกิริยาในเครื่องผสมบราเบนเคอร์ ลักษณะอสัณฐาน ในของผสมสามารถทำนายโดยใช้ค่าแรงตึงผิวระหว่างพอถิเมอร์ ผลกระทบของสัดส่วนองค์ ประกอบในของผสมต่อลักษณะอสัญฐานได้ศึกษาโดยใช้เครื่องทรานสมิตชั่นอิเล็กตรอนไมโครส โคป (TEM) และเครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (SEM) และได้นำไปสัมพันธ์กับคุณ สมบัติของพอลิเมอร์ผสม สำหรับพอลิเมอร์ผสมในลอนสิบสอง ยางธรรมชาติและพอลิ[สไตรีน-บล็อก-(เอทีลีน-บิวทีลีน)-บล็อก-สไตรีน]ได้แสดงลักษณะอสัณฐานแบบแกนและเปลือกโดยมีพอ ลิ[สไตรีน-บล็อก-(เอทีลีน-บิวทีลีน)-บล็อก-สไตรีน]เป็นแกนในยางธรรมชาติซึ่งเป็นเปลือก ทางกลับกันลักษณะ อสัณฐานได้เปลี่ยนเป็นยางธรรมชาติเป็นแกนในเปลือกพอลิ[สไตรีน-บล็อก-(เอทีลีน-บิวทีลีน)-บล็อก-สไตรีน]-มาเลอิกแอนไฮไคร์ในระบบพอลิเมอร์ผสมในลอนสิบสอง ยาง ธรรมชาติและพอลิ[สไตรีน-บล็อก-(เอทีลีน-บิวทีลีน)-บล็อก-สไตรีน]-มาเลอิกแอนไฮไดร์เนื่อง จากปฏิกิริยาระหว่างหมู่เอมีนในในลอนสิบสองและมาเลอิกแอนไฮไคร์ ปริมาณพอลิ[สไตรีน-บล็อก-(เอทีลีน-บิวทีลีน)-บล็อก-สไตรีน]-มาเลอิกแอนไฮไคร์และตัวประสานอื่นๆที่เหมาะสมใน พอลิเมอร์ผสมคือสองส่วนในหนึ่งร้อยส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสมไนลอนสิบสองและยาง ธรรมชาติ พอลิเมอร์ผสมที่ใช้พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิสไตรีนและยางธรรมชาติแทนพอลิ[สไต รีน-บล็อก-(เอทีลีน-บิวทีลีน)-บล็อก-สไตรีน] และ พอลิ[สไตรีน-บล็อก-(เอทีลีน-บิวทีลีน)-บล็อก-สไตรีน]-มาเลอิกแอนไฮไคร์ แสดง คุณสมบัติทางกลที่ดีกว่าเนื่องจากความแข็งของพอลิสไตรีน และโครงข่ายของเกลยางธรรมชาติ

ACKNOWLEDGEMENTS

The author greatly appreciate his advisor, Dr. Rathanawan Magaraphan, for intensive suggestions and vital help through out this research and also deeply touched Prof. Alexander M. Jamieson for his kind help and suggestions.

He appreciates EMS-CHEMIE Co., Ltd. for supplying Nylon12 and Dow chemical Co., Ltd. for supplying Polystyrene material. He would like to give a special thank to Shell Elastomers for Kraton samples.

His special thanks also go to Scientific and Technological Research Equipment Centre, Chulalongkorn University, especially, to Ms. Siripen Vethhagarun, for her kindness in giving him useful information.

Special thanks are due also to all Petroleum and Petrochemical College's staffs.

Finally, He would like to thank his friends for their friendship, helpfulness, cheerfulness, suggestions, and encouragement. He is so greatly indebted to his parents for their support, understanding and patience during this work.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	X
	List of Figures	хi
CHAPTER		
1	INTRODUCTION	1
п	LITERATURE SURVEY	6
п	EXPERIMENTAL	12
	3.1 Materials	12
	3.1.1 Polymers	12
	3.1.2 Reagent	13
	3.1.3 Solvent	14
	3.2 Equipment	14
	3.2.1 Brabender Plasticorder	14
	3.2.2 Two-roll Mill	15
	3.2.3 Compression Press	15
	3.2.4 Gel Permeable Chromatography (GPC)	15
	3.2.5 Fourier Transform Infrared	
	Spectrometer (FT-IR)	15
	3.2.6 Differential Scanning Calorimeter (DSC)	15
	3.2.7 Scanning Electron Microscope (SEM)	16

CHAPTER			PAGE
	3.2.8	Transmission Electron Microscope	
		(TEM)	16
	3.2.9	Instron Universal Testing Machine	16
	3.3 Metho	odology	17
	3.3.1	Mastication of NR	17
	3.3.2	Preparation of PS/NR [60/40 %wt]	
		Reactive Blends	17
	3.3.3	Preparation of [Nylon12/NR]/	
		Compatibilizer Blends	17
	3.3.4	PS/NR Blends Characterization	20
	3.3.5	[Nylon12/NR]/Compatibilizer	
		Characterization	22
IV	RESULT	S AND DISCUSSION	24
	4.1 Kineti	ic Study of the PS/NR Reactive Blending	24
	4.1.1	Rate of Reaction	24
	4.2 Chara	acterization of the PS/NR Reactive Blend	24
	4.2.1	Determination of Gel Content	25
	4.2.2	Determination of PS Part	26
	4.2.3	Thermal Properties of PS/NR Blends	28
	4.2.4	FT-IR Results of [PS/NR] Blend	29
	4.3 [Nylo	n12/NR]/Compatibilizer Characterization	30
	4.3.1	Determination Exothermic or Endothermic	
		Reaction of Ternary Blends	30
	4.3.2	Morphology Prediction by Interfacial	
		Tension	32
	4.3.3	Effect of SEBS in Nylon12/NR Blends	36

CHAPTER		•	PAGE
	4.3.4	Effect of Reactive SEBS in Nylon12/	
		NR Blends	42
	4.3.5	Effect of Molecular Weight of SEBS in	
		Nylon12/ NR Blends	48
	4.3.6	Effect of %wt PS of SEBS in Nylon12/	
		NR Blends	53
	4.3.7	Effect of PS/NR with DCP0.5 phr Blend	
		in Nylon12/NR Blends	58
	4.3.8	Effect of Various Types and Content	
		of Copolymer on Crystallinity of Nylon12	
		in Nylon12/NR Blends	64
v	CONCLU	JSIONS	66
	REFERE	NCES	68
	APPEND	ICES	72
	Appendix	A Viscosity and Normal Stress	
		Difference of Nylon12 and NR	72
	Appendix	B Dispersed Phase Determination	
		of Nylon12/NR Blends	74
	Appendix	C Mechanical Properties of Nylon12/	
		NR Blends	77
	Appendix	D Thermal Properties of Nylon12/NR	
		Blends	82
	Appendix	E %Relative Crystallinity of Nylon12	
		in Nylon12/NR Blend	84

CHAPTER	*		PAGE
	Appendix F	Comparison of [Nylon12/NR]/	
Copolymer Blends at 2 ph	Copolymer Blends at 2 phr	85	
	CURRICUL	LUM VITAE	86

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE	
3.1	Variations in types and content of compatibilizer in		
	[Nylon12/NR]/Compatibilizer blends	19	
4.1	The dTorque/dt value of PS/NR reactive blending at		
	initial stage of blending after DCP addition	24	
4.2	Estimated surface tension of polymers at the processing		
	temperature (190°C)	33	
4.3	The calculation of interfacial tension values of polymers		
	at the processing temperature (190°C)	34	
4.4	The calculation of the spreading coefficient values		
	in ternary blends at the processing temperature (190°C)	35	
4.5	The new calculation of interfacial tension values of		
	polymers at the processing temperature (190°C)	37	
4.6	The calculated interfacial thickness of polymers		
	at the processing temperature (190°C)	37	

LIST OF FIGURES

FIGU	JRE	PAGE
1.1	Schematic description of phase formation to appear in	
	ternary immiscible polymer blends composed of	
	polymer 1, 2 and 3	2
1.2	Schematic diagrams showing spreading behavior of:	
	(a) liquid on solid substrate and (b) one polymer phase	
	on another within a third component	3
3.1	The separation procedure for %Gel and %PS	
	determination	21
4.1	Effect of DCP content on gel content of PS/NR Blends	25
4.2	Effect of DCP content on PS part in PS/NR blends	
	without gel	26
4.3	The proposed reaction between PS and NR with	
	DCP by melt blending.	27
4.4	T _g of PS in PS/NR blends with variation of DCP content	29
4.5	FT-IR spectra of PS part from PS/NR blend with DCP	
	0.5 phr, pure PS, and pure NR	30
4.6	Effect of compatibilizer types and content on (dT/dt)	
	value of [Nylon12/NR]/SEBS G1652 and [Nylon12/	
	NR]/SEBS-g-MA FG1901x systems at the initial stage	
	of mixing	31
4.7	TEM micrographs with a magnification of 55500x of	
	the ultra thin microtomed (a) 80/20 Nylon12/NR blend	
	and (b) the same blend with 4 phr of SEBS G1652	36

FIGU	RE	PAGE
4.8	SEM micrographs of the cryofracture surfaces of the	
	[80/20] [Nylon12/NR] blends at various SEBS G1652	
	content (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr, (e) 8 phr,	
	and (f) 16 phr	38
4.9	Dispersed phase size and distribution of [Nylon12/NR]/	
	SEBS G1652 blends with 0, 1, 2, 4, 8, and 16 phr of SEBS	39
4.10	Effect of SEBS content on tensile modulus of	
	[Nylon12/NR]/ SEBS G1652 blends with 0, 1, 2, 4, 8,	
	and 16 phr of SEBS	40
4.11	Effect of SEBS content on tensile yield stress of	
	[Nylon12/NR] /SEBS G1652 blends with 0, 1, 2, 4,	
	8, and 16 phr of SEBS	41
4.12	T _g , T _m , and T _c of Nylon12 in [Nylon12/NR]/SEBS	
	blends with variation of SEBS content	42
4.13	TEM micrographs with a magnification of 55500x of	
	the ultra thin microtomed (a) [80/20]/4phr [Nylon12/	
	NR]/SEBS-g-MA FG1901x blend and (b) [80/20]/4phr	
	[Nylon12/NR]/SEBS G1652 blend	43
4.14	SEM micrographs of the cryofracture surfaces of the	
	[80/20] [Nylon12/NR] blends at various SEBS-g-MA	
	FG1901x content (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr,	
	(e) 8 phr, and (f) 16 phr	44
4.15	Dispersed phase size and distribution of [Nylon12/NR]/	
	SEBS-g-MA FG1901x blends with 0, 1, 2, 4, 8, and	
	16 phr of SEBS-g-MA	45

FIGURE	PAGE
4.16 Comparison between effect of SEBS-g-MA and SEBS	
content on tensile modulus of 80/20 [Nylon12/NR]	
blends	46
4.17 Comparison between effect of SEBS-g-MA and SEBS	
content on tensile yield stress of 80/20 [Nylon12/NR]	
blends	47
$4.18T_g,T_m,$ and T_c of Nylon12 in [Nylon12/NR]/SEBS-g-MA	
blends with variation of SEBS-g-MA content	48
4.19 TEM micrographs with a magnification of 55500x of	
the ultra thin microtomed (a) [80/20]/4phr [Nylon12/NR]/	
SEBS G1650 blend and (b) [80/20]/4phr [Nylon12/NR]/	
SEBS G1652 blend	49
4.20 SEM micrographs of the cryofracture surfaces of the [80/20]	
[Nylon12/NR] blends at various SEBS G1650 content (a)	
0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr, (e) 8 phr, and (f) 16 phr	50
4.21 Dispersed phase size and distribution of [Nylon12/NR]/	
SEBS G1650 blends with 0, 1, 2, 4, 8, and 16 phr of SEBS	51
4.22 Comparison between effect of G1650 and SEBS G1652	
content on tensile modulus of 80/20 [Nylon12/NR]	
blends	52
4.23 Comparison between effect of G1650 and SEBS G1652	
content on tensile yield stress of 80/20 [Nylon12/NR]	
blends	53
4.24 TEM micrographs with a magnification of 55500x of	
the ultra thin microtomed (a) [80/20]/4phr [Nylon12/NR]/	
SEBS G1657 blend and (b) [80/20]/4phr [Nylon12/NR]/	
SERS G1650 blend	54

FIGUE	RE	PAGE
4.25 SI	EM micrographs of the cryofracture surfaces of the [80/20]	
[]	Nylon12/NR] blends at various SEBS G1657 content (a)	
0	phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr, (e) 8 phr, and (f) 16 phr	55
4.26 Di	ispersed phase size and distribution of [Nylon12/NR]/	
SI	EBS G1657 blends with 0, 1, 2, 4, 8, and 16 phr of SEBS	56
4.27 C	omparison between effect of SEBS G1657 and SEBS	
G	1650 content on tensile modulus of 80/20 [Nylon12/	
N.	R] blends	57
4.28 C	omparison between effect of SEBS G1657 and SEBS	
G	1650 content on tensile yield stress of 80/20 [Nylon12/	
N.	R] blends	58
4.29 TI	EM micrographs with a magnification of 55500x of	
th	ne ultra thin microtomed (a) [80/20]/4phr [Nylon12/NR]/	
SI	EBS PSNR05 blend and (b) [80/20]/4phr [Nylon12/NR]/	
SI	EBS G1650 blend	59
4.30 SI	EM micrographs of the cryofracture surfaces of the	
[8]	30/20] [Nylon12/NR] blends at various PSNR05	
cc	ontent (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 2 phr, (d) 4 phr, (e) 8	
pł	hr, and (f) 16 phr	60
4.31 Di	ispersed phase size and distribution of [Nylon12/NR]/	
PS	SNR05 blends with 0, 1, 2, 4, 8, and 16 phr of PSNR05	61
4.32 C	omparison between effect of PSNR05 and SEBS G1650	
cc	ontent on tensile modulus of 80/20 [Nylon12/NR]	
bl	lends	62
4.33 C	omparison between effect of PSNR05 and SEBS G1650	
cc	ontent on tensile yield stress of 80/20 [Nylon12/NR]	
hl	lends	63

FIGURE	PAGE
4.34 T _g , T _m , and T _c of Nylon12 in [Nylon12/NR]/PSNR05	
blends with variation of PSNR05 content	64
4.35 %Relative crystallinity of Nylon12 in [Nylon12/NR]/	
copolymer blends with variation of copolymer types	
and content	65