

**BLEND OF NYLON 6/HDPE WITH MAH-GHDPE COMPATIBILIZER:
STUDY NEUTRALIZATION OF MALEIC ANHYDRIDE GROUP BY ZINC
ACETATE DIHYDRATE EFFECT ON COMPATIBILITY OF BLEND**

Sutep Charoenpongpool

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

2009

12837518x

Thesis Title: Blend of Nylon 6/HDPE with MAH-gHDPE compatibilizer:
Study Neutralization of Maleic Anhydride Group by Zinc
Acetate Dihydrate Effect on Compatibility of Blend

By: Sutep Charoenpongpool

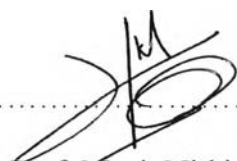
Program: Polymer Science

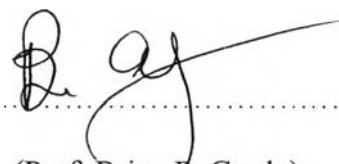
Thesis Advisors: Asst. Prof. Manit Nithitanakul
Prof. Brian P. Grady


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:


.....
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)


.....
(Prof. Brian P. Grady)


.....
(Dr. Thanyalak Chaisuwan)


.....
(Dr. Rapeephun Dangtungee)

บทคัดย่อ

นายสุเทพ เจริญพงศ์พูล: พอลิเมอร์ผสมระหว่างไนลอน 6 และเอชดีพีอี กับเอ็มเอเอช-จี เอชดีพีอี: ศึกษาปฏิกิริยาการสะเทินของหมู่ฟังก์ชันของมาเลอิก แอนไฮไดรด์ โดยซิงค์ แอซีเตต ไดไฮเดรต ที่มีผลต่อความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม (Blend of Nylon 6/HDPE with MAH-gHDPE compatibilizer: Study Neutralization of Maleic Anhydride Group by Zinc Acetate Dihydrate Effect on Compatibility of Blend) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. มานิตช์ นิธิธนากุล และ ศ. ดร. ไบรอัน พี เกรดี 54 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่าง ไนลอน 6 (พอลิเอไมด์ 6) และ เอชดีพีอี (พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง) ในอัตราส่วน 80/20 และ 20/80 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีตัวเชื่อมประสานชนิด มาเลอิกแอนไฮไดรด์ กราฟต์บนพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง ในปริมาณ 1 และ 10 พีเอชอาร์ โดยหมู่มาเลอิกแอนไฮไดรด์ของตัวเชื่อมประสานนี้ผ่านการไฮโดรไลซ์และสะเทินกับ ซิงค์อะซิเตต ไดไฮเดรต ในเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวคู่ จนได้ร้อยละการทำปฏิกิริยาการสะเทินเท่ากับ 0, 25, 50, 75 และ 100% ผลจากการใส่ตัวเชื่อมประสานทำให้อนุภาคที่เป็นองค์ประกอบในพอลิเมอร์ผสมมีขนาดเล็กลงมาก (จากศึกษาคู่ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด) และทำให้พอลิเมอร์ผสมทนต่อแรงดึงดีขึ้น นอกจากนี้ค่าระยะการยึดที่จุดแตกหักของพอลิเมอร์เมื่อผสมกับตัวเชื่อมประสานปริมาณ 10 พีเอชอาร์ ก็มีค่าสูงขึ้นเช่นกัน การผสมพอลิเมอร์โดยปราศจากไม่มีตัวเชื่อมประสานทำให้อุณหภูมิการตกผลึกของไนลอน 6 สูงขึ้น แต่เมื่อเติมตัวเชื่อมประสานพบว่าอุณหภูมิการตกผลึกดังกล่าวลดลงเพียงเล็กน้อย เมื่อวัดความหนืดในสภาวะหลอมเหลวของตัวเชื่อมประสานพบว่าความหนืดจะสูงขึ้นเมื่อเติมซิงค์ ทำให้พอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมตัวเชื่อมประสานมีความหนืดเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเติมตัวเชื่อมประสานที่มีซิงค์นั้น ไม่มีผลกระทบต่อความหนืดของพอลิเมอร์ผสมที่มีไนลอน 6 เป็นองค์ประกอบหลักและยังทำให้ความหนืดของพอลิเมอร์ผสมที่มี เอชดีพีอี เป็นองค์ประกอบหลักลดลง

ABSTRACT

5072021063: Polymer Science Program
Sutep Charoenpongpool: Blend of Nylon 6/HDPE with MAH-gHDPE compatibilizer: Study Neutralization of Maleic Anhydride Group by Zinc Acetate Dihydrate Effect on Compatibility of Blend
Thesis Advisors: Asst. Prof. Manit Nithitanakul and Prof. Brian P. Grady, 54 pp.

Keywords: High-density polyethylene, Nylon 6, Maleic anhydride grafted high-density polyethylene, Compatibilizers, Blends

Blends of Nylon 6 (polyamide-6) and HDPE (high-density polyethylene) with blend ratios of 80/20 (wt/wt) and 20/80 (wt/wt) were studied using zinc-neutralized maleic anhydride grafted HDPE (MAH-gHDPE) as compatibilizers. Maleic anhydride groups were hydrolyzed and neutralized with different amounts of zinc acetate dihydrate in a twin-screw extruder to produce different levels of zinc-neutralization (0, 25, 50, 75, and 100 %) at one and ten parts per hundred of resin of compatibilizer. SEM micrographs showed a large reduction in the dispersion phase size in the compatibilized blends. Tensile measurements showed improvement of tensile strength for all compatibilized blends; moreover, the elongation at break of compatibilized blends at 10 phr of compatibilizer was improved. Blending increased the crystallization temperature for the Nylon 6, and the addition of compatibilizer reduced the crystallization temperature slightly. A significant increase in melt viscosity of the compatibilizer was found with zinc addition and adding compatibilizer increased the viscosity of the blends. However, the addition of zinc to the compatibilizer did not change the viscosity in the Nylon 6 rich blends and actually led to a decrease in viscosity in the HDPE-rich blends.

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by the Petroleum and Petrochemical College, and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand. The author would like to take this opportunity to express his grateful appreciation to TPE Co., Ltd. and UBE Nylon (Thailand) Co., Ltd. for providing the materials used throughout this work.

The author would like expressing his deep gratitude to his advisors, Asst. Prof. Manit Nithitanakul and Prof. Brian P Grady for their valuable guidance, advice, and encouragement. The author would like to give special thanks to Dr. Thanyalak Chaisuwan and Dr. Rapeephun Dangtungee for their valuable knowledge and suggestions.

The author would like to thank to all PPC staff for their invaluable technical assistance. And special thanks to Ms. Pornsri Pakeyankoon and Mr. Watchiraporn Sinthavathavorn for his kind assistance and suggestions.

The author would like to thank all his friends for their friendship, helpfulness, cheerfulness, encouragement, and suggestions. The author is also greatly indebted for their worthy moral support throughout his study at Chulalongkorn University.

Last but certainly not least, the author would like to thank his family for all their love, encouragement, and support they have provided throughout his life. Without them, none of this would be possible.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	3
2.1 Blends of Nylon/PE with Compatibilizers	3
2.2 Nylon 6/PE Blends with Compatibilizer Based on Maleic Anhydride Functionalized	4
2.3 Nylon 6/PE Blends with Compatibilizer Based on Ionomeric	7
III EXPERIMENTAL	9
3.1 Materials	9
3.1.1 Maleic Anhydride Grafted on HDPE (MAH-gHDPE)	9
3.1.2 High-Density Polyethylene (HDPE)	9
3.1.3 Nylon 6 (Polyamide-6)	10
3.1.4 Zinc Acetate Dihydrate	10
3.2 Experimental	10
3.2.1 Zinc Neutralization of Maleic Anhydride Grafted on HDPE	10
3.2.2 Blends and Sample Preparations	11

CHAPTER	PAGE
3.2.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)	12
3.2.4 Tensile Test	13
3.2.5 Differential Scanning Calorimetry	13
3.2.6 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)	14
3.2.7 Capillary Rheometer	14
IV BLEND OF NYLON 6/HDPE WITH MAH-GHDPE COMPATIBILIZER: STUDY NEUTRALIZATION OF MALEIC ANHYDRIDE GROUP BY ZINC ACETATE DIHYDRATE EFFECT ON COMPATIBILITY OF BLEND	
4.1 Abstract	15
4.2 Introduction	16
4.3 Experimental	17
4.4 Results and Discussion	20
4.5 Conclusions	32
4.6 Acknowledgements	33
4.7 References	34
V CONCLUSIONS	37
REFERENCES	38
APPENDICES	41
Appendix A Scanning Electron Microscopy Analysis	41
Appendix B Mechanical Properties	42
Appendix C Dynamic Mechanical Analysis	45
CURRICULUM VITAE	53

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Physical properties of MAH-gHDPE (Fusabond® E MB100D)	9
3.2	Physical properties of HDPE (H5480S)	9
3.3	Physical properties of Nylon 6 (1013B)	10
3.4	Blend composition of Nylon 6/HDPE with zinc-neutralized MAH-gHDPE	11
3.5	Twin-screw extrusion conditions for neutralizing and blending	12
CHAPTER IV		
4.1	DSC experiment data for MAH-gHDPE and their zinc-neutralized MAH-gHDPE	23
4.2	DSC experiment data for Nylon6, HDPE and their blends	29

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
CHAPTER IV		
4.1	Apparent shear viscosity vs. apparent shear rate for zinc-neutralized MAH-gHDPE with neutralization levels indicated on chart	22
4.2	FT-IR spectra in range of 2500 to 400 cm^{-1} . (non-neutralized MAH-gHDPE (a), 25% (b), 50% (c), and 100% (d) zinc-neutralized MAH-gHDPE	22
4.3	SEM micrographs of fractured morphologies for Nylon 6/HDPE: 80/20 blend (Nylon 6 rich blend); (a) uncompatibilized, 1 phr of (b) 0%, (d) 25%, (f) 50%, and (h) 100% zinc-neutralized MAH-gHDPE, and 10 phr of (c) 0%, (e) 25%, (g) 50%, and (i) 100% zinc-neutralized MAH-gHDPE	24
4.4	SEM micrographs of fractured morphologies for Nylon 6/HDPE: 20/80 blend (HDPE rich blend); (a) uncompatibilized, 1 phr of (b) 0%, (d) 25%, (f) 50%, and (h) 100% zinc-neutralized MAH-gHDPE, and 10 phr of (c) 0%, (e) 25%, (g) 50%, and (i) 100% zinc-neutralized MAH-gHDPE	25
4.5	Number average particle diameter of dispersion phase size for (a) Nylon 6 rich blend, and (b) HDPE rich blend with different compatibilizers	26
4.6	Tensile properties for Nylon 6 rich blend and HDPE-rich blend with different compatibilizers	27
4.7	DMA spectra showing storage (E') and loss (E'') modulus for (a-b) Nylon 6 (PA-6) rich blend and (c-d) HDPE rich blend with compatibilizers.	30

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.8	Apparent viscosity vs apparent shear rate at 240°C, (a) neat Nylon 6 (PA-6), HDPE and Nylon 6/HDPE: 80/20 (Nylon 6 rich blend) both within and without MAH-gHDPE, (b) neat HDPE and Nylon 6/HDPE: 20/80 (HDPE rich blend) both with and without MAH-gHDPE, (c) Nylon 6 rich blend with 1 phr zinc-neutralized MAH-gHDPE, (d) Nylon 6 rich blend with 10 phr zinc-neutralized MAH-gHDPE, (e) HDPE rich blend with 1 zinc-neutralized MAH-gHDPE, and (f) Nylon 6 rich blend with 10 phr zinc-neutralized MAH-gHDPE.	31