

**Effect of Physical Aging on Tensile Creep Test of Poly(methyl-
methacrylate) and Poly(styrene-co-acrylonitrile) Blends**

Ms. Raviwan Khongkhanoy

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
1996
ISBN 974-633-599-5

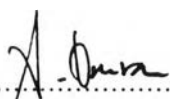
Thesis Title : Effect of Physical Aging on Tensile Creep of Poly
(methyl methacrylate) and Poly (styrene-
acrylonitrile) Blends

By : Ms. Raviwan Khongkhanoy

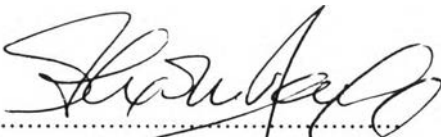
Program : Polymer Science


Thesis Advisors : 1. Prof. Alexander M. Jamieson
2. Assoc. Prof. Anuvat Sirivat


Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science.


.....Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee


.....
(Prof. Alexander M. Jamieson)


.....
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)


.....
(Assoc. Prof. Kanchana Trakulcoo)

ABSTRACT

##942010: MAJOR POLYMER SCIENCE

KEY WORD : PHYSICAL AGING

RAVIWAN KHONGKHANOY: EFFECT OF PHYSICAL AGING ON TENSILE CREEP OF POLY(METHYL METHACRYLATE) AND POLY (STYRENE-CO-ACRYLONITRILE) BLENDS. THESIS

ADVISORS: PROF. ALEXANDER M. JAMIESON

AND ASSOC.PROF ANUVAT SIRIVAT, 45 PP. ISBN 974-633-599-5

An investigation was carried out on the effect of physical aging, at equal temperature distance $T_g - T$ from the glass transition temperature, on linear viscoelastic properties of miscible polymer blends: Poly(methyl-methacrylate) (PMMA) and poly(styrene-co-acrylonile) (SAN). Tensile creep of blends of five different ratios of PMMA and SAN contents was studied by dynamic mechanical analyzer, following annealing above their glass transition temperature and quenching to the testing temperature. The momentary creep obeys the stretched exponential of the form $D(t)/D(0) = \exp[-(t/t_0)^\beta]$, in all blend compositions and quenching rates, at a fixed temperature below T_g 's. Evolution of β and t_0 during isothermal physical aging was extracted from the creep curves. From the slope of $\log(a)$ vs $\log(t_a)$, where "a" is the shift factor and " t_a " is the aging time, the aging rate, μ was determined. The rate of β for the blend is smaller than that of individual homopolymers which is consistent with the idea that specific intermolecular interactions produce a stronger cooperative interaction between the relaxing element in the glass. The aging rates for the blends were intermediate to those of pure homopolymers.

บทคัดย่อ

ระวีวรรณ คงคาน้อย: การศึกษาผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพโพลิเมอร์ผสมระหว่างโพลิเมธิลเมธาครีลกับโพลีสไตรีน-อะไครโลไนไตรท์ โดยการทดสอบหาความเครียดที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาหรือการทดสอบครีฟ [Effect of Physical Aging On Tensile Creep Test of Poly (methyl methacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile)Blends.] อาจารย์ที่ปรึกษา: Prof. Alexander M. Jamieson และ ผศ. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์, 45 หน้า, ISBN 974-633-599-5

การศึกษาผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของโพลิเมอร์ผสมระหว่างโพลิเมธิลเมธาครีลกับโพลีสไตรีน-อะไครโลไนไตรท์ โดยการทดสอบหาความเครียดที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาหรือครีฟของโพลิเมอร์ Dynamic Mechanical Analyzer เป็นเครื่องมือสำคัญที่ใช้ในการศึกษาการทดลองเริ่มจากให้ความร้อนกับสารตัวอย่างจนอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะกลายแก้ว (T_g) จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาให้อุณหภูมิที่ต้องการใช้ในการทดสอบคือ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g 45°C เวลาที่ใช้ในการทดสอบอยู่ในช่วง 20-340 นาที. กราฟของครีฟ ที่ได้จะอยู่ในรูปดังสมการ $D(t) = D(0)\exp(t/t_0)^\beta$ ในการทดสอบในทุกๆอัตราส่วน ในการทดลองทั้งหมด 5 อัตราส่วน และเปลี่ยนอัตราทำให้เย็นลง (Cooling Rate) นำผลการทดลองคำนวณหา β และ t_0 ของการศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพ ที่อุณหภูมิต่ำ โดยที่ b คือค่าคงที่ใดๆ t_0 คือค่าความหน่วง (retardation time) จากการคำนวณสามารถหาอัตราเร็วในการเข้าสู่สมดุล (μ) ได้จากความสัมพันธ์ของ $\log a$ และ $\log t_a$ โดยที่ $a = t_0/(t_{0(creep)})$ และหาความสัมพันธ์ว่าการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของสาร และอัตราการทำให้เย็นลงมีผลต่อตัวแปรต่างๆ ได้แก่ β , t_0 และ μ หรือไม่อย่างไร จากผลการทดลองพบว่า β ของโพลิเมอร์ผสมมีค่าน้อยกว่า β ของโพลิเมอร์บริสุทธิ์ เนื่องจาก แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของโพลิเมอร์ผสมมีความแข็งแรง มากกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ของโพลิเมอร์บริสุทธิ์ และอัตราเร็วในการเข้าสู่สมดุลของโพลิเมอร์ผสม มีค่าอยู่ระหว่างค่าอัตราเร็วในการเข้าสู่สมดุลของโพลิเมอร์บริสุทธิ์

ACKNOWLEDGMENTS

This thesis would never have been completed without the help and support of many people and organizations who are gratefully acknowledged here. The author would like to thank the Petroleum Authority of Thailand (PTT) for a scholarship award.

The author is grateful to Professor Alexander M. Jamieson of Case Western Reserve University and Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, her advisors, for their numerous helpful suggestions in revising this thesis.

She would also like to express many thanks to all of her colleagues, staff and teachers in PPC who helped her greatly during her studies.

Finally, she wants to express her appreciation for the greatest love and support she received all of her life from her family, especially her father and her mother.

TABLE OF CONTENT

CHAPTER	PAGE
Title page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
Table of Contents	vi
List of Tables	vii
List of Figures	viii
I INTRODUCTION	
1.1 Introduction	1
1.2 Viscoelastic Theory of Physical Aging	2
1.3 Polymer Blend	4
1.4 Previous Studies	6
1.5 Objective	7
II EXPERIMENTAL DETAILS	
2.1 Apparatus	8
2.2 Materials	8
2.3 Sample Preparation	8
2.4 Experimental Procedure	9
III RESULTS AND DISCUSSION	11
3.1 Effect of composition on T_g	11
3.2 Stress scan experiment	11
3.3 Aging of components	12
3.4 Retardation time	17
IV CONCLUSION	28
APPENDICES	29
REFERENCES	44

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.	Show the individual values of β and the average β for various composition of PMMA/SAN blends.	17
2.	Values for t_0 obtained by computer fitting of tensile creep data.	17

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1	Effect of composition on T_g . 11
3.2	Effect of aging time on Young's Modulus at various blend compositions. 12
3.3	Isothermal tensile creep curves during isothermal annealing of pure PMMA. 13
3.4	Isothermal tensile creep curves during isothermal annealing of pure SAN. 13
3.5	Isothermal tensile creep curves during isothermal annealing of PMMA/SAN blend (70:30). 14
3.6	Isothermal tensile creep curves during isothermal annealing of PMMA/SAN blend (50:50). 14
3.7	Isothermal tensile creep curves during isothermal annealing of PMMA/SAN blend (30:70). 15
3.8	Isothermal tensile creep curves during isothermal annealing of PMMA/SAN blend (50:50) , with a cooling rate = 5 °C/min. 15
3.9	Isothermal tensile creep curves during isothermal annealing of PMMA/SAN blend (50:50), with a cooling rate = 20 °C/min. 16
3.10	Effect of composition on t_0 18
3.11	Superposition of creep curves for pure PMMA. 18
3.12	Superposition of creep curves for pure SAN. 19
3.13	Superposition of creep curves for PMMA./SAN (70:30). 19
3.14	Superposition of creep curves for PMMA/SAN (50:50). 20
3.15	Superposition of creep curves for PMMA./SAN (30:70). 20
3.16	Superposition of creep curves for PMMA/SAN (50:50), with a cooling rate = 5°C/min. 21

FIGURE	PAGE
3.17 Superposition of creep curves for PMMA/SAN (50:50), with a cooling rate = 20°C/min.	21
3.18 log a vs log(t _a) for pure PMMA.	23
3.19 log a vs log(t _a) for pure SAN25	23
3.20 log a vs log(t _a) for PMMA./SAN (70:30).	24
3.21 log a vs log(t _a) for PMMA/SAN (50:50).	24
3.22 log a vs log(t _a) for PMMA/SAN (30:70).	25
3.23 log a vs log(t _a) for PMMA/SAN (50:50), with a cooling rate = 5 °C/min.	25
3.24 log a vs log(t _a) for PMMA/SAN (50:50), with a cooling rate = 20 °C/min.	26
3.25 Effect of composition on aging rate.	26
3.26 Effect of cooling on aging rate.	27