

**BLENDS OF CARBOXYLATE ACID POLYMER BASED ON
HIGH-DENSITY POLYETHYLENE WITH NYLON: EFFECT OF ZINC
NEUTRALIZED VERSUS ACID FORM HDPE-g-MAH**

Benjamaad Chartrenuwat


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,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole

2006

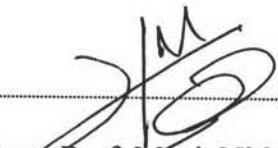
ISBN 974-9937-87-2

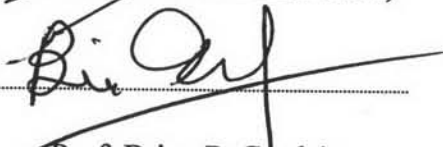
Thesis Title: Blends of Carboxylate Acid Polymer Based on High-Density Polyethylene with Nylon: Effect of Zinc Neutralized versus Acid Form HDPE-g-MAH
By: Benjamaad Chartrenuwat
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Manit Nithitanakul
Prof. Brian P. Grady

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


..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:


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


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


.....
(Assoc. Prof. Pitt Supaphol)


.....

(Dr. Harittapak Kiratisaevee)

ABSTRACT

4772003063: Polymer Science Program

Benjamaad Chartrenuwat: Blends of Carboxylate Acid Polymer Based on High-Density Polyethylene with Nylon: Effect of Zinc Neutralized versus Acid Form HDPE-g-MAH.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Manit Nithitanakul and Prof. Brian P. Grady, 74 pp. ISBN 974-9937-87-2

Keywords: Polyamide 6/ High-density polyethylene/ Compatibilizer/ Polymer blend/ Phase morphology/ Mechanical properties/MaleicAnhydride

Ternary blends of PA6/HDPE/Fusabond[®] were prepared by melt mixing in a twin screw extruder. ZnO was introduced to the polymer blend system and expected to improve the efficiency of the compatibilizer (HDPE-g-MAH, Fusabond[®]). The addition of compatibilizer resulted in improved mechanical properties as compared with the uncompatibilized blends. SEM micrographs show that the addition of small amount of compatibilizer improved the compatibility of PA6/HDPE blends as evidenced by a reduction in dispersed size from 14 μm to 3.8 μm ; this reduction was achieved at a compatibilizer level of 1.0 wt%. The enhancement of the compatibility of PA6 and HDPE by addition of compatibilizer was also confirmed through thermal analysis. The decrease in the crystallization temperatures on addition of compatibilizer suggested that there are interactions between PA6 and HDPE-g-MAH occurred in the blend and this retarded the crystallization of the blend component. However, the blends that added ZnO no improvements were not observed in terms of phase morphology, thermal behavior and mechanical properties. Moreover, the shifting of loss modulus peaks in DMA results of blends containing compatibilizer indicated that there are some improvements in the compatibility of resulting blends including ZnO blending system. During blending, chemical and/or physical reactions had taken place between PA6, HDPE-g-MAH and ZnO.

บทคัดย่อ

นางสาวเบญจมาศ ชาตรีนิววัฒน์: พอลิเมอร์ผสมระหว่างคาร์บอกซิเลต เอซิด พอลิเมอร์ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงและไนลอน (Blends of Carboxylate Acid Polymer Based on High-Density Polyethylene with Nylon: Effect of Zinc Neutralized versus Acid Form HDPE-g-MAH) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล และ ศ.ดร. ไบรอัน พี เกรดี 74 หน้า ISBN 974-9937-87-2

พอลิเมอร์ผสม 2 ชนิดระหว่างพอลิเอไมด์ 6 และ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง และ พอลิเมอร์ผสม 3 ชนิด ระหว่างพอลิเอไมด์ 6 พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง และ ฟิวซาบอนด์ อี เอ็มบี 100ดี สามารถเตรียมได้โดยการผสมให้เข้ากันแบบหลอมเหลวในเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวคู่ รวมถึงการใส่ซิงค์ออกไซด์ซึ่งคาดว่าจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของฟิวซาบอนด์ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาโครงสร้าง สมบัติเชิงกล สมบัติทางอุณหภูมิของพอลิเมอร์ผสมทุกอย่างประกอบ โดยพบว่าหลังจากเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอไมด์ 6 และ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง แบบหลอมเหลว จะทำให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมลดลง โดยเมื่อทำการเติมฟิวซาบอนด์ ซึ่งเป็นพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ได้รับการปรับปรุงโครงสร้างด้วยมาเลอิก แอนไฮไดรด์ เป็นตัวเชื่อมประสานในพอลิเมอร์นั้น สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมให้ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ได้ใส่ตัวเชื่อมประสาน นอกจากนั้นจากผลการทดลองการศึกษาโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมแสดงให้เห็นว่า เมื่อเติมตัวเชื่อมประสานลงในพอลิเมอร์ผสม จะช่วยทำให้ขนาดขององค์ประกอบที่กระจายตัวอยู่ในองค์ประกอบหลักลดลงจนเหลือขนาดจาก 14 ไมโครเมตร ไปเป็น 3.8 ไมโครเมตร ทั้งสำหรับองค์ประกอบที่กระจายตัวอยู่ในองค์ประกอบหลักเป็นอนุภาคของพอลิเอไมด์ 6 และ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง ซึ่งผลการทดลองที่ได้เป็นผลเนื่องมาจาก การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง หมู่แอนไฮไดรด์ในตัวเชื่อมประสานกับหมู่เอมีนที่อยู่ท้ายสุดของสายโซ่พอลิเอไมด์ 6 นอกจากนี้ในการศึกษาสมบัติเชิงพลวัตของพอลิเมอร์ผสมที่มีฟิวซาบอนด์เป็นตัวเชื่อมประสานพบว่า ประสิทธิภาพของฟิวซาบอนด์ช่วยให้พอลิเมอร์ผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดีขึ้น โดยเห็นจากการลดลงของมอดูลัส ณ ตำแหน่งที่บ่งชี้ถึงจุดการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลว จากผลการทดลองข้างต้นสามารถบ่งชี้ได้ว่าระหว่างการเตรียมพอลิเมอร์ผสมชนิดนี้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างพอลิเอไมด์ 6 และ หมู่มาเลอิก แอนไฮไดรด์ ซึ่งส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ในการทดลองมีคุณสมบัติที่ดีขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT consortium). The author would like to take this opportunity to express her grateful appreciation to TPE Co., Ltd., UBE Nylon (Thailand) Co., Ltd., and DuPont (USA) Co., Ltd. for providing the materials used throughout this work.

The author would like expressing her deep gratitude to her 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 Assoc. Prof. Pitt Supaphol and Dr. Harittapak Kiratisaevee 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 for her kind assistance and suggestions.

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

Last but certainly not least, the author would like to thank her family for all their love, encouragement, and support they have provided thought out her 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
III EXPERIMENTAL	8
3.1 Materials	8
3.1.1 Polyamide6 (Nylon6)	8
3.1.2 High-density Polyethylene (HDPE)	8
3.1.3 HDPE-g-MAH (Fusabond [®])	9
3.2 Experimental	9
3.2.1 Blends Preperation	9
3.2.2 Specimen Preperation	11
3.2.3 Phase Morphology	11
3.2.4 Differential Scanning Calorimetric Analysis	11
3.2.5 Mechanical and Physical Properties Testing	12
3.2.6 X-ray Diffraction Analysis	12
3.2.7 Dynamic Mechanical Analysis	13

CHAPTER		PAGE
IV	BLENDS OF CARBOXYLATE ACID POLYMER BASED ON HIGH-DENSITY POLYETHYLENE WITH NYLON: EFFECT OF ZINC NEUTRALIZED VERSUS ACID FORM HDPE-g-MAH	14
	4.1 Abstract	14
	4.2 Introduction	15
	4.3 Experimental	16
	4.4 Results and Discussion	20
	4.5 Conclusions	26
	4.6 Acknowledgements	26
	4.7 References	27
V	CONCLUSIONS	56
	REFERENCES	57
	APPENDICES	59
	Appendix A Scanning Electron Microscopy Analysis	59
	Appendix B Mechanical Properties	60
	Appendix C Dynamic Mechanical Analysis	66
	CURRICULUM VITAE	74

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Physical properties of Nylon6 (1013B)	8
3.2	Physical properties of HDPE (H5480S)	8
3.3	Physical properties of Fusabond [®] E MB 100D	9
3.4	Blend ratio of PA6/HDPE/Fusabond [®]	10
3.5	Operating temperature of each zone of twin-screw extruder barrel for blending	10
CHAPTER IV		
4.1	The weight fraction of crystallinity of PA6 and HDPE component in PA6/HDPE/Fusabond [®] ternary blends as determined by DSC	54
4.2	Melting and crystallization temperature of PA6 and HDPE components in PA6/HDPE blends with and without Fusabond [®] , and with and without ZnO as determined by DSC	55

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
CHAPTER IV	
4.1 SEM micrographs of blends without Fusabond [®] as a compatibilizer at the following PA6/HDPE ratios: (a) 30/20, (b) 20/80	28
4.2 SEM micrographs of 80/20 PA6/HDPE blends with added Fusabond [®] compatibilizer at the following weight percentages: (a) 0, (b) 0.1, (c) 1.0, (d) 2.5 (e) 5.0 and (f) 10.0 phr	29
4.3 SEM micrographs of 80/20 PA6/HDPE blends with added Fusabond [®] compatibilizer at the following weight percentages: (a) 0.1 , (b) 1.0, (c) 2.5, (d) 5.0, and (e) 10.0 phr, with ZnO	30
4.4 SEM micrographs of 20/80 PA6/HDPE blends with added Fusabond [®] compatibilizer at the following weight percentages: (a) 0, (b) 0.1, (c) 1.0, (d) 2.5, (e) 5.0 and (f) 10 phr	31
4.5 SEM micrographs of 20/80 PA6/HDPE blends with added Fusabond [®] compatibilizer at the following weight percentages: (a) 0.1, (b) 1.0, (c) 2.5, (d) 5.0, and (e) 10.0 phr, with ZnO	32
4.6 The dependence of the number average diameters measured as a function of Fusabond [®] content	33
4.7 Crystallization temperatures of binary PA6/HDPE blends	34
4.8 Crystallization Temperatures of 80/20 PA6/HDPE blend as a function of Fusabond [®] content: (a) pure HDPE, (b) pure PA6, (c) 0%, (d) 0.1%, (e) 1%, (f) 2.5%, (g) 5%, (h) 10%	35

FIGURE	PAGE
4.9 Crystallization Temperatures of 80/20 PA6/HDPE blend as a function of Fusabond [®] content and ZnO: (a) pure HDPE, (b) pure PA6, (c) 0%, (d) 0.1%, (e) 1%, (f) 2.5%, (g) 5%, (h) 10%	35
4.10 Crystallization Temperatures of 20/80 PA6/HDPE blend as a function of Fusabond [®] content: (a) pure HDPE, (b) pure PA6, (c) 0%, (d) 0.1%, (e) 1%, (f) 2.5%, (g) 5%, (h) 10%	36
4.11 Crystallization Temperatures of 20/80 PA6/HDPE blend as a function of Fusabond [®] content and ZnO: (a) pure HDPE, (b) pure PA6, (c) 0%, (d) 0.1%, (e) 1%, (f) 2.5%, (g) 5%, (h) 10%	36
4.12 Melting temperatures of binary PA6/HDPE blends	37
4.13 Melting Temperatures of 80/20 PA6/HDPE blend as a function of Fusabond [®] content: (a) pure HDPE, (b) pure PA6, (c) 0%, (d) 0.1%, (e) 1%, (f) 2.5%, (g) 5%, (h) 10%	38
4.14 Melting Temperatures of 80/20 PA6/HDPE blend as a function of Fusabond [®] content and ZnO: (a) pure HDPE, (b) pure PA6, (c) 0%, (d) 0.1%, (e) 1%, (f) 2.5%, (g) 5%, (h) 10%	38
4.15 Melting Temperatures of 20/80 PA6/HDPE blend as a function of Fusabond [®] content: (a) pure HDPE, (b) pure PA6, (c) 0%, (d) 0.1%, (e) 1%, (f) 2.5%, (g) 5%, (h) 10%	39
4.16 Melting Temperatures of 20/80 PA6/HDPE blend as a function of Fusabond [®] content and ZnO: (a) pure HDPE, (b) pure PA6, (c) 0%, (d) 0.1%, (e) 1%, (f) 2.5%, (g) 5%, (h) 10%	39
4.17 Tensile Modulus (MPa) of PA6/HDPE blends as a function of Fusabond [®] content	40

FIGURE	PAGE
4.18 Tensile Strength (MPa) of PA6/HDPE blends as a function of Fusabond [®] content	40
4.19 % Elongation at break of PA6/HDPE blends as a function of Fusabond [®] content	41
4.20 Stress at break (MPa) of PA6/HDPE blends as a function of Fusabond [®] content	41
4.21 Impact strength of PA6/HDPE 80/20 blends as a function of Fusabond [®] content	42
4.22 Hardness of PA6/HDPE blends as a function of Fusabond [®] content	42
4.23 Tensile strength of PA6/HDPE 80/20 blends as a function of Fusabond [®] content	43
4.24 Tensile strength of PA6/HDPE 20/80 blends as a function of Fusabond [®] content	43
4.25 WAXS patterns of pure polymer: (a) HDPE and (b) Nylon6	44
4.26 WAXS patterns of PA6/HDPE 80/20: (a) HDPE ,(b) 10 phr, (c) 5.0 phr, (d) 2.5 phr, (e) 1.0 phr, (f) 0.1 phr, (g) 0 phr and (h) Nylon6	45
4.27 WAXS patterns of PA6/HDPE 80/20 with ZnO: (a) HDPE,(b) 10 phr, (c) 5.0 phr, (d) 2.5 phr, (e) 1.0 phr, (f) 0 phr and (g) Nylon6	46
4.28 WAXS patterns of PA6/HDPE 80/20: (a) with ZnO and (b) no ZnO	47
4.29 Temperature dependence of loss modulus of Pure materials	48
4.30 Temperature dependence of loss modulus of Pure materials	49
4.31 Temperature dependence of loss modulus of PA6/HDPE blends with and without compatibilizer	50
4.32 Temperature dependence of loss modulus of N80/H20 blends with and without compatibilizer	51

FIGURE		PAGE
4.33	Temperature dependence of loss modulus of N80/H20 at 10 phr of Fusabond®	52
4.34	Temperature dependence of loss modulus of N20/H80 at 10 phr of Fusabond®	52
4.35	Temperature dependence of loss modulus of N80/H20 at 5 phr of Fusabond®	53
4.36	Temperature dependence of loss modulus of N20/H80 at 5 phr of Fusabond®	53