

**EFFECT OF DIBLOCK COPOLYMER AS A COMPATIBILIZER FOR  
IMMISCIBLE BLENDS**

Ms. Milintra Pokaew

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

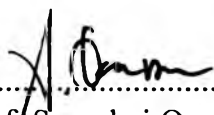
1997

ISBN 974-636-127-9

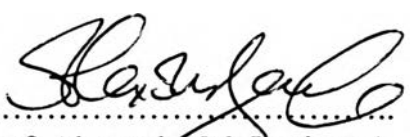
**Thesis Title** : Effect of Diblock Copolymer as a Compatibilizer for Immiscible Blends  
**By** : Ms. Milintra Pokaew  
**Program** : Polymer Science  
**Thesis Advisors** : Prof. Alexander M. Jamieson  
Assoc. Prof. Steven D. Hudson  
Assoc. Prof. Anuvat Sirivat

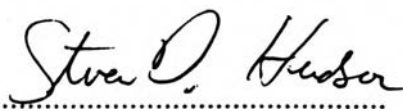
---

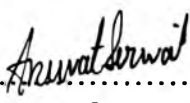
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

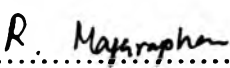
  
..... Director of the College  
(Prof. Somchai Osuwan)

**Thesis Committee**

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

  
.....  
(Assoc. Prof. Steven D. Hudson)

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

  
.....  
(Dr. Rathanawan Magaraphan)

## ABSTRACT

# # 952007 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORD : IMMISCIBLE BLEND/COMPATIBILIZER/DIBLOCK COPOLYMER

MILINTRA POKAEW : EFFECT OF DIBLOCK COPOLYMER AS A  
COMPATIBILIZER FOR IMMISCIBLE BLENDS. THESIS ADVISORS:  
PROF. ALEXANDER M. JAMIESON, ASSOC. PROF. STEVEN D. HUDSON  
AND ASSOC. PROF. ANUVAT SIRIVAT 55 pp. ISBN 974-636-127-9

The effects of diblock copolymer content and the exothermic interaction on the alpha transition temperature and mechanical properties of ternary blends were investigated. The ternary blends systems comprise of PS/P(S-b-I)/PI system and PPO/P(S-b-I)/PI system. We found that the alpha transition temperatures of the rubber phase and the hard phase of the PPO/P(S-b-I)/PI depend on the diblock content because of the exothermic interaction between PS segment and PPO homopolymer whereas those of the PS/P(S-b-I)/PI blends do not. The mechanical properties of ternary blends systems depend on the extent of penetration of the PS and PI segments of the diblock copolymer into homopolymer, the interaction of segment and homopolymer, and state of the materials. The strain rate reductions at 1% diblock copolymer are compared between PS/P(S-b-I)/PI and PPO/P(S-b-I)/PI systems. The latter system has a larger reduction in the strain rate supporting the  $T_{\alpha}$  results that the diblock copolymer compatibilizes more effectively because of the more favorable exothermic interaction. The fracture surface morphology of the two ternary blends systems seem to be consistent with the mechanical properties results.

## บทคัดย่อ

มิลินทรา โพธิ์แก้ว : ผลของโคบล็อกโคพอลิเมอร์เมื่อทำหน้าที่เป็นตัวช่วยให้พอลิเมอร์ผสมกันเป็นเนื้อเดียว (Effect of Diblock Copolymer as a Compatibilizer for Immiscible Blends) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ.ดร. อเล็กซานเดอร์ เอ็ม เจมิสัน, รศ.ดร. สตีเวน ดี ฮัคสัน และ รศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ 55 หน้า ISBN 974-636-127-9

ผลของโคบล็อกโคพอลิเมอร์และการยึดเกาะกันแบบคลายความร้อนต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) และคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม 3 ชนิด ได้รับการพิสูจน์ ระบบของพอลิเมอร์ผสม 3 ชนิด ประกอบด้วยระบบพอลิสไตรีน/พอลิ(สไตรีน-ไอโซพรีน)โคบล็อกโคพอลิเมอร์/พอลิไอโซพรีน และระบบพอลิฟีนิลีนออกไซด์/พอลิ(สไตรีน-ไอโซพรีน)โคบล็อกโคพอลิเมอร์/พอลิไอโซพรีน เราพบว่า  $T_g$  ของส่วนที่เป็นยาง และส่วนที่เป็นของแข็ง ของระบบพอลิฟีนิลีนออกไซด์/พอลิ(สไตรีน-ไอโซพรีน)โคบล็อกโคพอลิเมอร์/พอลิไอโซพรีน ขึ้นอยู่กับปริมาณโคบล็อกโคพอลิเมอร์ เนื่องจากการยึดเกาะกันในส่วนของพอลิสไตรีนของโคบล็อกโคพอลิเมอร์กับพอลิฟีนิลีนออกไซด์เป็นการคายความร้อน ซึ่งไม่มีในระบบพอลิสไตรีน/พอลิ(สไตรีน-ไอโซพรีน)โคบล็อกโคพอลิเมอร์/พอลิไอโซพรีน คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม 3 ชนิด ขึ้นอยู่กับปริมาณการเคลื่อนที่ของส่วนพอลิสไตรีน และพอลิไอโซพรีนของโคบล็อกโคพอลิเมอร์ ค่าการลดลงของอัตราการยึดที่ 1 เปอร์เซนต์โคบล็อกโคพอลิเมอร์เปรียบเทียบกับระหว่างพอลิสไตรีน/พอลิ(สไตรีน-ไอโซพรีน)โคบล็อกโคพอลิเมอร์/พอลิไอโซพรีน กับระบบพอลิฟีนิลีนออกไซด์/พอลิ(สไตรีน-ไอโซพรีน)โคบล็อกโคพอลิเมอร์/พอลิไอโซพรีน ปรากฏว่าระบบหลังมีเปอร์เซนต์การลดลงมากกว่า ซึ่งผลนี้ไปสนับสนุนผลของ  $T_g$  ที่ว่าโคบล็อกโคพอลิเมอร์ เป็นตัวเชื่อมระหว่างเฟสได้ดี เพราะมีการยึดเกาะกันแบบคลายความร้อน ภาพของโครงสร้างจุลภาคของพอลิเมอร์ผสม 3 ชนิด ของ ทั้งสองระบบ ดูเหมือนจะให้ผลตรงกับผลของคุณสมบัติเชิงกล

## ACKNOWLEDGMENTS

The author sincerely thanks her advisor, Prof. Alexander M. Jamieson, Assoc. Prof. Steven D. Hudson and Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, for their valuable comments, suggestions and encouragement.

The author would also like to thank all the professors who taught courses in Polymer Science at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

The author appreciates and acknowledges the Petroleum Authority of Thailand (PTT) for providing me the graduate scholarship during her graduate study.

Finally, the author would like to express her gratitude to her parents for their understanding and support.

## TABLE OF CONTENTS

CHAPTER	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
<b>I INTRODUCTION</b>	
1.1 Polymer Blends	1
1.1.1 Miscible Blends	2
1.1.2 Immiscible Blends	2
1.2 Block or Graft Copolymer as a Compatibilizer for Immiscible Blends	3
1.3 Literature Survey	5
1.4 Research Objectives	7
<b>II EXPERIMENTAL SECTION</b>	
2.1 Materials	9
2.2 Sample Preparation	10
2.2.1 Polymer Solutions	10
2.2.2 Polymer Films	10
2.3 Sample Characterizations	11
2.3.1 Molecular Weight Determination	11

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
2.3.2 Glass Transition Temperature Determination	12
2.4 Instrument and Measurement	13
2.4.1 Parallel Plate Rheometric	13
2.4.2 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)	15
2.4.3 Scanning Electron Microscope (SEM)	18
<b>III RESULTS AND DISCUSSION</b>	
3.1 Alpha Transition Temperature	19
3.1.1 Effect of the diblock copolymer content on the alpha transition temperature of PS/PI (40/60) blends	20
3.1.2 Effect of the diblock copolymer content on the alpha transition temperature of PPO/PI (40/60) blends	22
3.2 Young's Modulus	25
3.2.1 Effect of the diblock copolymer content on the Young's modulus of PS/PI (40/60) blends	26
3.2.2 Effect of the diblock copolymer content on the Young's modulus of PPO/PI (40/60) blends	29
3.3 Strain Rate	33
3.3.1 Effect of the diblock copolymer content on the strain rate of PS/PI (40/60) blends	33
3.3.2 Effect of the diblock copolymer content on the strain rate of PPO/PI (40/60) blends	37

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.4 Yield Stress	39
3.4.1 Effect of the diblock copolymer content on the yield stress of PS/PI (40/60) blends	40
3.4.2 Effect of the diblock copolymer content on the yield stress of PPO/PI (40/60) blends	41
3.5 Fracture Surface Morphology	42
3.5.1 Fracture surface morphology of PS/PI (40/60) blends	43
3.5.2 Fracture surface morphology of PPO/PI (40/60) blends	45
<b>IV CONCLUSIONS</b>	<b>47</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>49</b>
<b>APPENDIX</b>	<b>52</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>55</b>



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	$T_g$ of the three polymers	12
3.1	Effect of the diblock copolymer on the alpha transition temperature of PS/PI (40/60) blends	22
3.2	Effect of the diblock copolymer on the alpha transition temperature of PPO/PI (40/60) blends	24
3.3	Reduction of strain rate in the linear elastic regime for 1wt %of the diblock copolymer on PS/PI (40/60) and PPO/PI (40/60) at various temperatures	39

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 (a) Ideal configuration of a block copolymer at the interface between phases A and B (b) Formation of an interphase between phases A and B promoted by a compatibilizer	4
2.1 Schematic of a plot of $\eta_{sp}/C_p$ and extrapolation to zero concentration to determine $[\eta]$	12
2.2 The dynamic mechanical behavior of an ideal polymer	14
2.3 Extension Analysis Measuring Systems : Stainless Steel Parallel Clamp	15
2.4 Strain rate of each part in the nonlinear regime	17
2.5 0.2% offset yield stress on the stress-strain curve	18
3.1 Loss modulus of PS/PI (40/60) blends as a function of temperature and the diblock copolymer content	20
3.2 Effect of the diblock copolymer content on the alpha transition temperature of the rubber phase of PS/PI (40/60) blends	21
3.3 Effect of the diblock copolymer content on the alpha transition temperature of the hard phase of PS/PI (40/60) blends	21
3.4 Effect of the diblock copolymer content on the alpha transition temperature of rubber phase of PPO/PI (40/60) blends	23

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
3.5 Effect of the diblock copolymer content on the alpha transition temperature of the hard phase of PPO/PI (40/60) blends	24
3.6 Effect of the diblock copolymer content on the Young's modulus of PS/PI (40/60) blends at 25 °C and -25 °C	26
3.7 Ideal interfacial morphology model of PS/PI (40/60) blends as a function of the diblock copolymer content: a) 0-2 wt % , b) 2-3 wt % and c) 3-5 wt % of the diblock copolymer	27
3.8 Effect of the diblock copolymer content on the Young's modulus of PS/PI (40/60) blends at -65 °C	28
3.9 Effect of the diblock copolymer content on the Young's modulus of PPO/PI (40/60) blends at 25 °C and -25 °C	29
3.10 Ideal interfacial morphology model of PPO/PI (40/60) blends as a function of the diblock copolymer content: a) 0-1 wt % b) 1-3 wt % and c) 3-5 wt % of the diblock copolymer	30
3.11 Effect of the diblock copolymer content on the Young's modulus of PPO/PI (40/60) blends at -65 °C	32
3.12 Effect of the diblock copolymer content on the strain rate of PS/PI (40/60) blends at 25 °C and -25 °C	33

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
3.13 Effect of the diblock copolymer content on the strain rate of PS/PI (40/60) blends at -65 °C	34
3.14 The strain rate induced by interfacial interaction of the PS/PI (40/60) blends as a function of diblock copolymer and time at 25 °C	36
3.15 Effect of the diblock copolymer content on the strain rate of the PPO/PI (40/60) blends at 25 °C and -25 °C	37
3.16 Effect of the diblock copolymer content on the strain rate of PPO/PI (40/60) blends at -65 °C	37
3.17 Effect of the diblock copolymer content on the yield stress of PS/PI (40/60) blends at 25 °C	40
3.18 Effect of the diblock copolymer content on the yield stress of PPO/PI (40/60) blends at 25 °C	41
3.19 SEM photographs of fracture surfaces of PS/PI (40/60) blends (a) without P(S-b-I) diblock copolymer (x2000) and (b) with 5% P(S-b-I) diblock copolymer (x2000)	43
3.20 SEM photographs of fracture surfaces of PPO/PI (40/60) blends (a) without P(S-b-I) diblock copolymer (x2000) and (b) with 5% P(S-b-I) diblock copolymer (x2000)	45