MISCIBLE BLENDS OF ECSOR® ACID TERPOLYMER AND EAA COPOLYMERS

Ms. Nutthakan Pongrakananon

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,
and Case Western Reserve University
2002

ISBN 974-03-1604-2

Thesis Title	:	Miscible Blends of ESCOR® Acid Terpolymer and EAA Copolymer
By	:	Nutthakan Pongrakananon
Program	:	Polymer Science
Thesis Advisors	:	Dr. Manit Nithitanakul
		Assoc. 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.

K. Bunyakiat
..... College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

.....
(Dr. Manit Nithitanakul)

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

.....
(Dr. Pitt Supaphol)

Rattana Rujiravanit
.....
(Dr. Rattana Rujiravanit)

ABSTRACT

4372014063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

Nutthakan Pongrakananon: Miscible blend of ESCOR® acid terpolymer and EAA copolymers

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Brian P. Grady, and Dr. Manit Nithitanakul, 76 pp. ISBN 974-03-1604-2

Keywords : Blend/ ESCOR® terpolymer/ Ethylene acrylic acid copolymer/ Dynamic mechanical properties/ Mechanical properties/ Rheological properties/ Thermal analysis

Blends of ESCOR®310 terpolymer, a terpolymer consisting of polyethylene, poly(acrylic acid), and poly(methyl acrylate), and a series of EAA copolymers of different blend compositions were prepared by melt mixing on a twin-screw extruder. Mechanical, thermal analysis, rheological, and dynamic mechanical properties of the ESCOR®/EAAs blends were studied. Most blends exhibited improvements in tensile strength at break, Young's modulus, hardness (shore-D), and a reduction in elongation at break with the increase in EAA content. Some blends showed synergestic behavior due to higher percent crystallinity, whereas other blends showed property values below a linear relationship because of phase separation. The thermal behavior, rheological, and dynamic mechanical properties showed that ESCOR®/EAAs blends were partially miscible at all compositions. Except all EAA5 blends were totally miscible blends. For the application, ESCOR®/EAA5 at 80% wt of EAA5 was considered to be the most suitable for use as a vibration and sound dampening material due to its high tan δ (or dampening peak) observed from dynamic mechanical analysis.

บทคัดย่อ

ณัฐกานต์ พงศ์เรขนานนท์ : การศึกษาการผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันระหว่าง ESCOR® เทอร์พอลิเมอร์และ EAAโคพอลิเมอร์ (Miscible blend of ESCOR® acid terpolymer and EAA copolymers) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ไบรอัน แกรดี้, ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล 76 หน้า ISBN 974-03-1604-2

งานวิจัยนี้มุ่งถึงการศึกษาคุณสมบัติต่างๆ และการผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน ได้แก่ คุณสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) คุณสมบัติเชิงความร้อน (Thermal analysis) คุณสมบัติไดนามิกส์เชิงกล (Dynamic mechanical properties) และคุณสมบัติการไหล (Rheological properties) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง ESCOR® เทอร์พอลิเมอร์และ EAAโคพอลิเมอร์ ค่าคุณสมบัติเชิงกล ได้แก่ ความต้านทานต่อการดึงยืด (Tensile strength) ความแข็ง (Hardness) ค่าความใส (Gloss) และค่าโมดูลัส (Young's modulus) พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ EAAโคพอลิเมอร์ ขณะที่บางอัตราส่วนมีค่าสูงกว่าความสัมพันธ์นี้ เนื่องจากเกิดปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามบางอัตราส่วนได้มีค่าต่ำกว่าความสัมพันธ์นี้ เพราะว่าการแยกเฟสของพอลิเมอร์ผสม ค่าความต้านทานต่อการดึงยืดตามความยาว (Elongation at break) ของพอลิเมอร์ผสมนี้มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ EAAโคพอลิเมอร์ แสดงว่าพอลิเมอร์ผสมมีความเปราะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของ EAAโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ค่าคุณสมบัติเชิงความร้อน (Thermal analysis) ของพอลิเมอร์ผสมนี้สามารถสรุปปริมาณกรดอะคริลิคใน EAAโคพอลิเมอร์จากมากไปน้อยคือ EAA1, EAA2, EAA4 และ EAA5 คุณสมบัติไดนามิกส์เชิงกล (Dynamic mechanical properties) และคุณสมบัติการไหล (Rheological properties) สามารถสรุปได้ว่า พอลิเมอร์ผสมนี้ส่วนใหญ่แสดงการเข้าเป็นเนื้อเดียวกันเพียงบางส่วน ยกเว้นพอลิเมอร์ผสมของ EAA5 แสดงการเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้อย่างดี จากงานวิจัยนี้สามารถสรุปว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง ESCOR® และ EAA5 ที่อัตราส่วน 80% โดยน้ำหนัก EAA5 เหมาะสมที่สุดที่จะนำมาใช้เป็นตัวหน่วง เนื่องจากที่อัตราส่วนนี้มีค่า tan delta สูงที่สุด และค่าคุณสมบัติเชิงกลค่อนข้างสูง

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude and aprreciation to the Petroleum and Petrochemical College (PPC) for providing the scholarship for my master study.

I would like for express my deepest appreciation to my U.S. advisor, Assco. Prof. Brian P. Grady of Oklahoma University, Oklahoma, U.S.A. who gave recommendations and suggestions for the lab planning and problems solving. And also my sincere gratitude to my Advisor, Dr. Manit Nithitanakul, for his continuous advice, valuable suggestions, inspiring guidance, motivation, support and vital help throughout the research work.

I am grateful to Dr. Pitt Supapol and Mr. John W. Ellis for providing technical knowledge and some very helpful suggestions

I would also like to the extend my heartfelt thanks to Dr. Pitt Supapol who acted as committee member.

I also wishes to give a sincere thanks to all of my friends and staff of the Petroleum and Petrochemical College for giving the permission to freely use the research facilities.

Most of all, this work is dedicated to my parents for their tender love and care, generous encouragement, understanding and moral support during this study.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		ii
Abstract (English)		iii
Abstract (Thai)		iv
Acknowledgement		v
Table of Contents		vi
List of Tables		ix
List of Figures		x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
	1.1 Basic Thermodynamic of Polymer Blends	2
	1.2 Determination of Polymer-polymer Miscibility	3
	1.3 Rheological Measurement	5
	1.4 Dynamic Mechanical Measurement	6
	1.5 Vibration Dampening	8
II	**LITERATURE SURVEY**	10
	2.1 Miscibility of Polymer Blends having Acrylic-Acid	10
	2.2 Vibration Dampening Properties of Polymer Blends	12
III	**EXPERIMENTAL**	14
	3.1 Materials	14
	3.1.1 ESCOR® Terpolymer	14
	3.1.2 Ethylene Acrylic Acid Copolymer (EAA)	15
	3.2 Experiment Procedure	16
	3.2.1 Polymer Blend Preparation	16
	3.2.2 Specimen Preparation	16

CHAPTER		PAGE
	3.3 Characterization of Polymer-polymer Blends	17
	3.3.1 Mechanical Properties	17
	3.3.2 Thermal Analysis	18
	3.3.3 X-ray Diffraction	19
	3.3.4 Rheological Measurement	19
	3.3.5 Dynamic Mechanical Measurement	19
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	20
	4.1 Mechanical Properties	20
	4.2 Rheological Measurement	26
	4.3 Thermal Analysis	29
	4.4 X-ray Diffraction	40
	4.5 Rheolgical Measurement	44
	4.6 Dynamic Mechanical Measurement	46
V	**CONCLUSIONS**	52
	REFERENCES	53
	APPENDICES	56
	Appendix A Mean value of mechanical properties of ESCOR® 310/EAAs blends	56
	Appendix B Rheological properties of ESCOR® 310/EAAs blends	61
	Appendix C Melting, crystallization temperature and percent crystallinity of ESCOR® 310/EAAs blends measured by DSC	66

CHAPTER		PAGE
Appendix D	Dynamic mechanical properties of ESCOR® 310/EAAs blends	70
CURRICULUM VITAE		76

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1	Characteristic of ESCOR terpolymer	15
A1	Young's Modulus of ESCOR®310/EAAs blends	56
A2	Tensile strength at break of ESCOR®310/EAAs blends	57
A3	Elongation at break of ESCOR®310/EAAs blends	58
A4	Hardness of ESCOR®310/EAAs blends	59
A5	Gloss value at 60° of ESCOR®310/EAAs blends	60
A6	Gloss value at 20° of ESCOR®310/EAAs blends	60
B1	Rheological properties (G', dyn/cm^2) of ESCOR®310/EAA5	61
B2	Rheological properties (G", dyn/cm^2) of ESCOR®310/EAA5	62
B3	Rheological properties (Eta*, Pa-s) of ESCOR®310/EAA5	63
B4	Crystal lattice structure and percent crystallinity of ESCOR®310/EAA1 blends from X-ray measurement	63
B5	Crystal lattice structure and percent crystallinity of ESCOR®310/EAA2 blends from X-ray measurement	64
B6	Crystal lattice structure and percent crystallinity of ESCOR®310/EAA4 blends from X-ray measurement	64
B7	Crystal lattice structure and percent crystallinity of ESCOR®310/EAA5 blends from X-ray measurement	65
C1	Melting, crystallization temperature, and percent crystallinity of blend of ESCOR®310 and EAA1 measured by DSC	66
C2	Melting, crystallization temperature, and percent crystallinity of blend of ESCOR®310 and EAA2 measured by DSC	67
C3	Melting, crystallization temperature, and percent crystallinity of blend of ESCOR®310 and EAA4 measured by DSC	68
C4	Melting, crystallization temperature, and percent crystallinity of blend of ESCOR®310 and EAA5 measured by DSC	69

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Transparency vs. Composition or Blends of PC with PCTD or PETG	3
1.2	Typical Dynamic Mechanical Properties of Polymers	7
1.3	The basic structure of the vibration dampening laminated steel sheet	8
3.1	Processing condition	16
4.1	Young's modulus of blends of ESCOR®310/EAAs	21
4.2	Tensile strength at break of blends of ESCOR®310/EAAs	22
4.3	Elongation at break of blends of ESCOR®310/EAAs	23
4.4	Shore-D hardness of blends of ESCOR®310/EAAs	24
4.5a	Gloss 20 of blends of ESCOR®310/EAAs	25
4.5b	Gloss 60 of blends of ESCOR®310/EAAs	25
4.6a	Shear storage modulus G' as a function of frequency	27
4.6b	Shear loss modulus G" as a function of frequency	28
4.7a	DSC crystallization curves of pure EAA1, EAA2, EAA4, EAA5, and ESCOR®310	29
4.7b	DSC melting curves of pure EAA1, EAA2, EAA4, EAA5, and ESCOR®310	31
4.8	DSC crystallization curves of ESCOR®310/EAA1 at 0, 20, 40, 50, 60, 80, and 100 %wt EAA1 content	32
4.9	Comparison of DSC crystallization curves of ESCOR®310/EAA1 at 5 and 50 % wt of EAA1 content that were prepared by melt blending and solution blending	33
4.10a	DSC crystallization curvesof ESCOR®310/EAA2 blends at 0, 20, 40, 50, 60, 80, and 100 %wt EAA2 content	34
4.10b	DSC crystallization curvesof ESCOR®310/EAA2 blends at 0, 20, 40, 50, 60, 80, and 100 %wt EAA2 content	35

FIGURE **PAGE**

4.10c DSC crystallization curvesof ESCOR®310/EAA2 blends at 0, 20, 40, 50, 60, 80, and 100 %wt EAA2 content 35

4.11 Effect of coolong rate on DSC crystallization curves of melt-blended ESCOR®310/EAA1 at 5 and 50 % wt of EAA1 content 36

4.12a DSC melting curves of ESCOR®310, EAA1 and blends containing 20, 40, 50, 60, and 80%wt EAA1 content 37

4.12b DSC melting curves of ESCOR®310, EAA2 and blends containing 20, 40, 50, 60, and 80%wt EAA2 content 38

4.12c DSC melting curves of ESCOR®310, EAA4 and blends containing 20, 40, 50, 60, and 80%wt EAA4 content 38

4.12d DSC melting curves of ESCOR®310, EAA5 and blends containing 20, 40, 50, 60, and 80%wt EAA5 content 39

4.13a X-ray diffraction pattern of ESCOR®310/EAA1 blends 40

4.13b X-ray diffraction pattern of ESCOR®310/EAA2 blends 41

4.13c X-ray diffraction pattern of ESCOR®310/EAA4 blends 41

4.13d X-ray diffraction pattern of ESCOR®310/EAA5 blends 42

4.14 Percent crystallinity measured by XRD of ESCOR®310/ EAAs blends 43

4.15 Complex viscosity, $\eta^*(\omega)$ as a function of blend composition for ESCOR®310/EAA5 blends at various frequency 45

4.16a Tan delta of ESCOR®310/EAA1 blends as a function of temperature 46

4.16b Tan delta of ESCOR®310/EAA1 blends as a function of temperature 48

4.16c Tan delta of ESCOR®310/EAA1 blends as a function of temperature 49

FIGURE **PAGE**

4.16d	Tan delta of ESCOR®310/EAA1 blends as a function of temperature	50
D1	Storage dynamic mechanical properties (E') of ESCOR®310/EAA1	70
D2	Loss dynamic mechanical properties (E") of ESCOR®310/EAA1.	71
D3	Tan delta dynamic mechanical properties (tan δ) of ESCOR®310/EAA1	72
D4	Tan delta dynamic mechanical properties (tan δ) of ESCOR®310/EAA2	73
D5	Tan delta dynamic mechanical properties (tan δ) of ESCOR®310/EAA4	74
D6	Tan delta dynamic mechanical properties (tan δ) of ESCOR®310/EAA5	75