STRUCTURE AND PROPERTIES OF PA 6/LDPE/IONOMER TERNARY BLENDS AND PA 6/IONOMER BINARY BLENDS

Ms. Panita Leewajanakul

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 974-03-1606-9

Thesis Title	:	Structure and Properties of PA 6/LDPE/Ionomer Ternary Blends and PA 6/Ionomer Binary Blends
By	:	Panita Leewajanakul
Program	:	Polymer Science
Thesis Advisors	:	Dr. Manit Nithitanakul Mr. John W. Ellis 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)

.....
(Mr. John W. Ellis)

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

Rathanawan Magaraphan
.....
(Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan)

.....
(Dr. Pitt Supaphol)

ABSTRACT

4372015063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM
Panita Leewajanakul: Structure and Properties of PA 6/LDPE/ Ionomer Ternary Blends and PA 6/Ionomer Binary Blends. Thesis Advisors: Dr. Manit Nithitanakul, Mr. John W. Ellis, and Assoc. Prof. Brian P. Grady, 76 pp. ISBN 974-03-1606-9
Keywords : Ionomer/ Surlyn®/ Polyamide 6/ Compatibilizer/ Immiscible/ Polymer Blend

Ternary blends of PA 6/LDPE/Surlyn® 9020 ionomer were prepared by melt mixing in a twin-screw extruder. Dynamic mechanical properties and thermal behavior of these blends were studied. The addition of Surlyn® 9020 ionomer as a compatibilizer improved the mechanical properties of the blends. The clearest evidence of this improvement was seen in the dynamic mechanical properties. The drop-off modulus (corresponding to the solid-liquid transition) occurred at higher temperatures when compatibililizer was added.

Binary blends of PA 6/Surlyn® 9650 ionomer over a range of compositions were analyzed for morphology, thermal behavior, X-ray diffraction, rheological behavior, dynamic mechanical properties, impact properties, and interactions of the blends. Evidence from a series of glass transition temperatures, together with a positive deviation from the additivity rule for the complex viscosity/composition relationship, clearly indicated that PA 6/ionomer blends had limited miscibility. However, chemical reactions occurred between the two components, thus enhancing the miscibility of the blends. DSC and X-ray diffraction results showed complete absence of any co-crystallization or interactions between the crystalline phases of the blend components. Fracture surfaces of PA 6/ionomer blends showed indistinct dispersed phase morphologies. A significant improvement in impact strength was observed for PA 6/ionomer blends compared with pure PA 6.

บทคัดย่อ

พนิตา ลีวัจนกุล: การศึกษาโครงสร้างและคุณสมบัติของพอลิเมอร์ผสม 3 ชนิดระหว่างพอลิเอไมด์ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำและไอโอโนเมอร์ และพอลิเมอร์ผสม 2 ชนิดระหว่างพอลิเอไมด์และไอโอโนเมอร์ (Structure and Properties of PA 6/LDPE/Ionomer Ternary Blends and PA 6/Ionomer Binary Blends) อ.ที่ปรึกษา: ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล นาย จอห์น ดับเบิลยู เอลลิส และรศ. ดร.ไบรอัน พี เกรดี้ 76 หน้า ISBN 974-03-1606-9

พอลิเมอร์ผสม 3 ชนิดระหว่างพอลิเอไมด์ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำและเซอร์ลีนไอโอโนเมอร์ 9020 สามารถเตรียมได้โดยการผสมให้เข้ากันแบบหลอมเหลวในเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวคู่ ทุกๆ องค์ประกอบ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัตและสมบัติทางอุณหภูมิของพอลิเมอร์ผสม โดยในการศึกษาพบว่าการใช้เซอร์ลีนไอโอโนเมอร์ 9020 เป็นตัวเชื่อมประสานในพอลิเมอร์ผสมนั้นสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมได้ โดยจะเห็นได้ชัดเจนจากการศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัตซึ่งการลดลงของมอดุลัส ณ ตำแหน่งที่ชี้บ่งถึงจุดการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลวนั้นเกิดที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อมีการเติมตัวเชื่อมประสานในพอลิเมอร์ผสม

นอกจากนี้ในงานวิจัยยังได้ศึกษาลักษณะโครงสร้าง สมบัติทางอุณหภูมิ สมบัติการกระเจิงแทรกสอดของลำแสงเอ็กซ์-เรย์ สมบัติการไหล สมบัติเชิงกลพลวัต สมบัติการต้านแรงกระแทกและการมีปฏิกิริยาต่อกันของพอลิเมอร์ผสม 2 ชนิดระหว่างพอลิเอไมด์และเซอร์ลีนไอโอโนเมอร์ 9650 ในทุกๆ องค์ประกอบ จากผลการทดลองพบว่าพอลิเมอร์ผสม 2 ชนิดระหว่างพอลิเอไมด์และเซอร์ลีนไอโอโนเมอร์ 9650 แสดงอุณหภูมิกลาสทรานซิชันเป็นชุดและการเบี่ยงเบนในด้านบวกจากกฎของการผสมในความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและองค์ประกอบ ซึ่งจากผลการทดลองทั้งสองชนิดนี้ชี้บ่งว่าพอลิเมอร์ผสม 2 ชนิดระหว่างพอลิเอไมด์และเซอร์ลีนไอโอโนเมอร์ 9650 ไม่สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างพอลิเอไมด์และเซอร์ลีนไอโอโนเมอร์นั้นช่วยให้องค์ประกอบทั้งสองชนิดเข้ากันได้ดี จากการศึกษาสมบัติทางอุณหภูมิและการแทรกสอดของลำแสงเอ็กซ์-เรย์ พบว่าไม่เกิดการตกผลึกรวมกันหรือมีปฏิกิริยาต่อกันระหว่างส่วนสัณฐานขององค์ประกอบทั้งสองชนิด การศึกษาลักษณะโครงสร้างพื้นผิวที่แตกหักของพอลิเมอร์ผสมนั้น พบว่าโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมไม่สามารถแยกองค์ประกอบแต่ละชนิดได้ นอกจากนี้จะพบว่าในพอลิเมอร์ผสมยังให้สมบัติการต้านแรงกระแทกที่ดีขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเอไมด์

ACKNOWLEGEMENTS

The author would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University where the author gained her knowledge in Polymer Science. The author would also like to acknowledge DuPont (USA) Co., Ltd., TPE Co., Ltd., and UBE Nylon (Thailand) Co., Ltd. for providing the raw materials used throughout this work.

The author would like to express her grateful appreciation to her advisors, Dr. Manit Nithitanakul, Mr. John W. Ellis and Assoc. Prof. Brian P. Grady for their invaluable suggestions, criticisms and encouragement. The author would like to give special thanks to Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Dr. Pitt Supaphol for providing useful technical knowledge and helpful suggestions. The author would like to thank the Ph. D. student Mr. Wanchai Lerdwijitjarud and all Ph.D. students for giving useful suggestions. The author would like to thank PPC staff for providing technical help.

The author is also indebted to her family for giving their love, understanding, and encouragement during her studies and thesis work.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		ix
List of Figures		xi
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE SURVEY**	4
	2.1 Ternary Blends of PA/PE/Compatibilizers	4
	2.2 Binary Blends of PA with Multifunctional Polymers	8
	2.3 Binary Blends of Ionomer with the Other Polymers	11
	2.4 Studies for More Understanding of Ionomer	12
III	**EXPERIMENTAL**	14
	3.1 PA 6/LDPE/Ionomer Ternary Blends	14
	3.1.1 Materials	14
	3.1.2 Blends Preparation	14
	3.1.3 Specimen Preparation	15
	3.1.4 Differential Scanning Calorimetry	15
	3.1.5 Dynamic Mechanical Analysis	16
	3.1.6 Mechanical Properties Measurements	16

CHAPTER **PAGE**

3.2 PA 6/Ionomer Binary Blends 17
3.2.1 Materials 17
3.2.2 Blend Preparation 17
3.2.3 Specimen Preparation 17
3.2.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy 18
3.2.5 Morphological Studies 18
3.2.6 Dynamic Mechanical Analysis 18
3.2.7 Rheological Studies 18
3.2.8 Differential Scanning Calorimetry 19
3.2.9 X-ray Diffraction 19
3.2.10 Mechanical Properties Measurements 20
3.2.10.1 Tensile properties measurements 20
3.2.10.2 Izod impact strength measurements 20
3.2.10.3 Hardness measurements 20
3.2.11 Gloss 20

IV RESULTS AND DISCUSSION 21
4.1 PA 6/LDPE/Ionomer Ternary Blends 21
4.1.1 Differential Scanning Calorimetry 21
4.1.2 Dynamic Mechanical Analysis 24
4.1.3 Mechanical Properties 29
4.1.3.1 Tensile strength 29
4.1.3.2 Elongation at break 30
4.2 PA 6/Ionomer Binary Blends 32
4.2.1 Characterization of Blends 32
4.2.1.1 Specific interaction 32
4.2.1.2 Morphological studies 35
4.2.2 Dynamic Mechanical Analysis 37
4.2.3 Rheological Studies 39
4.2.3.1 Complex viscosity 39

CHAPTER **PAGE**

4.2.3.2 Viscoelastic Behavior 41

4.2.4 Differential Scanning Calorimetry 43

4.2.5 X-ray Diffraction 46

4.2.6 Mechanical Properties 47

4.2.6.1 Tensile properties 47

4.2.6.2 Izod impact properties 48

4.2.6.3 Hardness 49

4.2.7 Surface Gloss 50

V CONCLUSIONS 52

REFERENCES 53

APPENDICES 56

Part I. PA 6/LDPE/Ionomer Ternary Blends 56

Appendix A Differential scanning calorimetry 56

Appendix B Mechanical properties 58

Part II. PA 6/Ionomer Binary Blends 59

Appendix C Fourier transform infrared spectroscopy 59

Appendix D Dynamic mechanical analysis 61

Appendix E Rheological studies 62

Appendix F Differential scanning calorimetry 69

Appendix G X-ray diffraction 70

Appendix H Tensile properties, izod impact strength, hardness and gloss 71

CURRICULUM VITAE 76

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Blend ratios of PA 6/LDPE/Surlyn® 9020 ionomer	14
3.2	Operating temperature of each zone of twin-screw extruder barrel for PA 6/LDPE/ionomer ternary blends	15
3.3	Operating temperature of each zone of twin screw extruder barrel for PA 6/ionomer binary blends	17
4.1	Crystalline properties of LDPE in PA 6/LDPE/ionomer ternary blends as determined by DSC	22
4.2	Crystalline properties of PA 6 in PA 6/LDPE/ionomer ternary blends as determined by DSC	23
4.3	Temperature at E' drop-off corresponding to the melting transition of the blends	25
4.4	Mechanical properties of pure PA 6, LDPE and ionomer	29
4.5	Relaxation peak temperatures for PA 6/ionomer blends	38
4.6	Crystalline properties of PA 6 and ionomer in PA 6/ionomer binary blends as determined by DSC	45
4.7	Ultimate tensile properties of PA 6/ionomer binary blends	48
A1	Delta H (ΔH) of LDPE in PA 6/LDPE/ionomer ternary blends as determined by DSC	56
A2	Delta H (ΔH) of PA 6 in PA 6/LDPE/ionomer ternary blends as determined by DSC	57
B1	Tensile strength of PA 6/LDPE/ionomer ternary blends	58
B2	Elongation at break of PA 6/LDPE/ionomer ternary blends	58
C1	Peaks present in FTIR spectra of PA 6/ionomer blends	59
E1	Rheological properties of pure PA 6	62
E2	Rheological properties of 80/20 PA 6/ionomer blend	63
E3	Rheological properties of 60/40 PA 6/ionomer blend	64

TABLE **PAGE**

E4	Rheological properties of 50/50 PA 6/ionomer blend	65
E5	Rheological properties of 40/60 PA 6/ionomer blend	66
E6	Rheological properties of 20/80 PA 6/ionomer blend	67
E7	Rheological properties of pure Surlyn® ionomer	68
F	Delta H (ΔH) of PA 6 and ionomer in PA 6/ionomer blends as determined by DSC	69
G	WAXS data of PA 6/ionomer binary blends	70
H1	Tensile strength of pure PA 6, pure ionomer and PA 6/ionomer blends	71
H2	Elongation at break of pure PA 6, pure ionomer and PA 6/ionomer blends	71
H3	Tensile modulus of pure PA 6, pure ionomer and PA 6/ionomer blends	72
H4	Impact strength of pure PA 6 and PA 6/ionomer blends	72
H5	Hardness of pure PA 6, pure ionomer and PA 6/ionomer blends	73
H6	Gloss measured at 60 ^{o} reflectance angle of pure PA 6, pure ionomer and PA 6/ionomer blends	74
H7	Gloss measured at 85 ^{o} reflectance angle of pure PA 6, pure ionomer and PA 6/ionomer blends	75

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Characteristics of ionomer in molten and solid states	2
1.2	Structure of zinc-neutralized ethylene-methacrylic acid (E-MAA) ionomer	3
2.1	Speculative model of the interactions between the ionomer and (a) the matrix and (b) dispersed phase polymer, during one and two step mixing. The stars represent the ionomer, and the arrows represent figuratively the interactions across the PE/PA interface	5
4.1	DMA spectra of samples with PA 6/LDPE ratio 80/20 at selected compatibilizer levels	24
4.2	DMA spectra of pure PA 6 (dotted line) and a representative PA 6/LDPE/ionomer blend sample (80/20/5, solid line) which shows higher storage modulus (E') in the melting transition region. The inset is shown to illustrate this phenomenon more clearly	26
4.3	DMA spectra of samples with PA 6/LDPE ratio 60/40 at selected compatibilizer levels	27
4.4	DMA spectra of samples with PA 6/LDPE ratio 40/60 at selected compatibilizer levels	28
4.5	DMA spectra of samples with PA 6/LDPE ratio 20/80 at selected compatibilizer levels	28
4.6	Tensile strength of PA 6/LDPE blends as a function of ionomer content	30
4.7	Elongation at break of PA 6/LDPE blends as a function of ionomer content	31
4.8	Proposed chemical reaction between terminal amine group of PA and carboxylic group of ionomer	32

FIGURE **PAGE**

4.9 FTIR spectra of PA 6/Surlyn® ionomer blends: (a) 100/0, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 50/50, (e) 40/60, (f) 20/80, (g) 0/100 33

4.10 Molau test solutions consisting of 80 % formic acid added to each of the following blends: (a) 80/20 PA 6/ionomer (b) 80/20 PA 6/LDPE 34

4.11 Scanning electron micrographs of fractured surfaces of PA 6/ionomer blends: a) 80/20, b) 60/40, c) 50/50, d) 40/60, e) 20/80 35

4.12 Scanning electron micrographs of fractured/etched surfaces of PA 6/ionomer blends: a) 80/20, b) 60/40, c) 50/50, d) 40/60, e) 20/80 36

4.13 Temperature dependence of loss modulus E" of pure PA 6, pure ionomer and PA 6/ionomer blends 37

4.14 Complex viscosity, η^*, as a function of frequency for pure PA 6, pure ionomer and PA 6/ionomer blends 39

4.15 Complex viscosity, η^*, as a function of blend composition for PA 6/ ionomer blends at various frequencies 40

4.16 Storage moduli, G', as a function of frequency for pure PA 6, pure ionomer and PA 6/ionomer blends 41

4.17 Loss moduli, G", as a function of frequency for pure PA 6, pure ionomer and PA 6/ionomer blends 42

4.18 DSC melting thermograms of PA 6/ionomer blends: (a) 100/0, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 50/50, (e) 40/60, (f) 20/80, (g) 0/100 43

4.19 Percentage weight fraction crystallinity of PA 6 and ionomer in PA 6/ionomer blends as a function of ionomer content, calculated from DSC melting peak areas 44

4.20 DSC crystallization thermograms of PA 6/ionomer blends: (a) 100/0, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 50/50, (e) 40/60, (f) 20/80, (g) 0/100 45

FIGURE **PAGE**

4.21	WAXS patterns of PA 6/ionomer blends: (a) 100/0, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 50/50, (e) 40/60, (f) 20/80, (g) 0/100	46
4.22	Izod impact properties of pure PA 6 and PA 6/ionomer blends	49
4.23	Shore D hardness of pure PA 6, pure ionomer and PA 6/ionomer blends as a function of ionomer content	50
4.24	Surface gloss measured at 60 ^{o} and 80 ^{o} reflectance angles for pure PA 6, pure ionomer and PA 6/ionomer blends as a function of ionomer content	51
D	Temperature dependence of storage modulus E' of pure PA 6, pure ionomer and PA 6/ionomer blends	61