INFLUENCE OF SURLYN® IONOMER COMPATIBILIZER ON PHASE MORPHOLOGY, CRYSTALLIZATION BEHAVIOR AND THERMAL STABILITY OF PA6/SURLYN®/LDPE BLENDS

Ms. Janya Trimongkol

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
2003

ISBN 974-17-2319-9

Thesis Title:	Influence of Surlyn® Ionomer Compatibilizer on Phase Morphology, Crystallization Behavior and Thermal Stability of PA6/Surlyn®/LDPE Blends
By:	Janya Trimongkol
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)

.....

(Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan)

.....

(Asst. Prof. Pitt Supaphol)

ABSTRACT

4472002063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM
Janya Trimongkol: Influence of Surlyn® Ionomer Compatibilizer on Phase Morphology, Crystallization Behavior and Thermal Stability of PA6/Surlyn®/LDPE Blends.
Thesis Advisors: Dr. Manit Nithitanakul, Mr. John W. Ellis, and Assoc. Prof. Brian P. Grady, 74 pp. ISBN 974-17-2319-9
Keywords : PA6/ Surlyn®/ LDPE/ Blends/ Compatibilization/ Crystallization/ Thermal Stability/ Phase Morphology

PA6/LDPE blends exhibit phase separation morphology so compatibilization is needed to improve the interfacial adhesion between the phases. In this work, blends of PA6 and LDPE were prepared using a Surlyn® ionomer as a compatibilizer. This ionomer type consisted of ethylene segments similar to LDPE structure, and carboxylic groups that are capable of reacting with amide end groups of PA6. This study focused on the effects of Surlyn® content on phase morphology, crystallization behavior, and thermal stability of PA6/LDPE blends. The effects were investigated using scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, and wide-angle X-ray diffraction. PA6/Surlyn® and Surlyn®/LDPE were also studied in order to get a better understanding of PA6/LDPE/Surlyn® blends.

Surlyn® was shown to be an effective compatibilizer for PA6/LDPE blends as evidenced by a reduction in dispersed phase size and an increase in thermal stability compared with that values derived from a simple rule of mixing. These results were attributed to: the chemical interaction between PA6 and Surlyn®; the effect of Surlyn® on LDPE in the amorphous phase, despite the absence of co-crystallization of Surlyn® and LDPE; the effect of zinc ions from the Surlyn®. It was also found that at a PA6/LDPE blend ratio of 80/20, with 1.5 and 5.0 phr Surlyn®, the materials had similar degradative properties to that of PA6, thus providing an economically viable way to produce a new material with excellent thermal properties at low cost.

บทคัดย่อ

จรรยา ตรีมงคล: การศึกษาผลของตัวเชื่อมประสานเซอร์ลีน ต่อสัณฐานวิทยา พฤติกรรมของผลึก และ เสถียรภาพทางความร้อน ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอไมด์6 พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำและเซอร์ลีน (Influence of Surlyn® Ionomer Compatibilizer on Phase Morphology, Crystallization Behavior and Thermal Stability of PA6/Surlyn®/LDPE Blends.) อ.ที่ปรึกษา: ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล นาย จอห์น ดับเบิลยู เอลลิส และรศ. ดร.ไบรอัน พี เกรดี้ 74 หน้า ISBN 974-17-2319-9

พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอไมด์6และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ แสดงสัณฐานที่ไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน จึงจำเป็นต้องมีกระบวนการปรับปรุงการยึดเกาะของพื้นผิวระหว่างวัฏภาค ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ทดลองใช้เซอร์ลีนไอโอโนเมอร์เป็นสารเชื่อมประสานระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสอง ไอโอโนเมอร์ชนิดนี้ประกอบด้วยส่วนของเอทิลีน เช่นเดียวกับโครงสร้างของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ และ หมู่คาร์บอกซิลิกที่สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่เอมีนที่ปลายสายโซ่ของพอลิเอไมด์6 การวิจัยนี้มุ่งศึกษาผลของปริมาณเซอร์ลีนไอโอโนเมอร์ต่อสัณฐานวิทยา พฤติกรรมผลึก และ เสถียรภาพทางความร้อน ของพอลิเมอร์ผสม โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA, DSC,SEM และ XRD นอกจากนี้ยังได้ศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอไมด์6 /เซอร์ลีน และ เซอร์ลีน/พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำอีกด้วย

ผลการทดลอง แสดงให้เห็นว่าเซอร์ลีน เป็นสารเชื่อมประสานที่มีประสิทธิภาพสำหรับพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอไมด์6 และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ เพราะทำให้ขนาดวัฏภาคดิสเพอร์สลดลงพร้อมกับเถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นกว่าค่าที่ได้จากกฎของการผสม ผลการทดลองดังกล่าวเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างพอลิเอไมด์6 และเซอร์ลีน ผลของการยึดเกาะระหว่างเซอร์ลีนกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำในวัฏภาคของอสัณฐาน เนื่องจากไม่มีการเกิดผลึกร่วมกัน รวมทั้งผลของผลของสังกะสีที่อยู่ในเซอร์ลีน นอกจากนี้ยังพบอีกว่า พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอไมด์6 และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำที่อัตราส่วน 80/20 โดยใช้สารตัวเชื่อมประสานเซอร์ลีน 1.5 และ 5.0 ส่วน แสดงสมบัติของวัสดุที่มีเสถียรภาพทางความร้อนดีเยี่ยมใกล้เคียงกับพอลิเอไมด์6 ด้วยราคาที่ต่ำกว่า

ACKNOWLEGEMENTS

The author would like to acknowledge TPE Co., Ltd., and BASF (Thailand) Co., Ltd. For kindly 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 Asst. Prof. Pitt Supaphol and Assoc. Prof. Soawaroj Chauyjuljit for providing useful knowledge and helpful suggestions. The author would like to thank all the PPC Ph.D. students in particular Mr. Wanchai Lerdwijitjarud for giving very useful suggestions. The author would also like to thank the PPC staff for providing much appreciated technical help.

The author is also indebted to her family, and all friends, especially Mr. Isada Hiranwiwatkul, for giving their love, understanding, and encouragement during her studies and thesis work.

The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

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		x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	3
III	**EXPERIMENTAL**	8
	3.1 Materials	8
	3.2 Experimental Procedures	8
	3.2.1 Blending Process	9
	3.2.2 Moulding Process	9
	3.2.3 Thermogravimetric Analysis	9
	3.2.4 Differential Scanning Calorimetric Analysis	10
	3.2.5 Scanning Electron Microscopic Analysis	11
	3.2.6 X-ray Diffraction Analysis	11
IV	**Influence of Surlyn® Ionomer Compatibilizer on Phase Morphology, Crystallization Behavior and Thermal Stability of PA6/Surlyn®/LDPE Blends**	12
	Abstract	12
	Introduction	13

CHAPTER **PAGE**

	Experimental	14
	Results and Discussion	15
	Conclusions	24
	Acknowledgement	25
	References	25
	List of Tables	27
	List of Figures	33
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	60
	REFFERENCES	62
	APPENDICES	67
	Appendix A Scanning Electron Microscopic Analysis	67
	Appendix B Thermogravimetric Analysis	70
	CURRICULUM VITAE	74

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
	CHAPTER III	
3.1	Blends compositions of PA6/LDPE/Surlyn® ternary blends, PA6/ Surlyn® binary blends, and Surlyn®/LDPE binary blends	8
	CHAPTER IV	
1	Number average diameter of dispersed phase size of blends	28
2	Thermal properties of PA6/ Surlyn®, and Surlyn®/LDPE blends as a function of blend composition	29
3	Thermal properties of PA6/LDPE blends as a function of blend composition	30
4	Kinetic parameters of pure components and binary blends	31
5	Kinetic parameters of PA6/LDPE with 0.5, 1.5, and 5.0 phr Surlyn®	32
	APPENDICES	
A1	Number average particle size (D_n) of dispersed phase of noncompatibilized PA6/LDPE blends	67
A2	Number average particle size (D_n) of dispersed phase of PA6/LDPE blends with 0.5 phr Surlyn® compatibilizer	68
A3	Number average particle size (D_n) of dispersed phase of PA6/LDPE blends with 1.5 phr Surlyn® compatibilizer	68
A4	Number average particle size (D_n) of dispersed phase of PA6/LDPE blends with 5.0 phr Surlyn® compatibilizer	69
A5	Number average particle size (D_n) of dispersed phase of PA6/ Surlyn® blends	69

TABLE **PAGE**

B1 Degradation temperature (0.1 fractional conversion), pre-exponential factor (lnA), and activation energy (E_a) at 0.1 conversion of pure components 70

B2 Degradation temperature (0.1 fractional conversion), pre-exponential factor (lnA), and activation energy (E_a) of noncompatibilized PA6/LDPE blends 70

B3 Degradation temperature (0.1 fractional conversion), pre-exponential factor (lnA), and activation energy (E_a) of PA6/LDPE blends with 0.5 phr Surlyn® 71

B4 Degradation temperature (0.1 fractional conversion), pre-exponential factor (lnA), and activation energy (E_a) of PA6/LDPE blends with 1.5 phr Surlyn® 71

B5 Degradation temperature (0.1 fractional conversion), pre-exponential factor (lnA), and activation energy (E_a) of PA6/LDPE blends with 5.0 phr Surlyn® 72

B6 Degradation temperature (0.1 fractional conversion), pre-exponential factor (lnA), and activation energy (E_a) of PA6/ Surlyn® blends 72

B7 Degradation temperature (0.1 fractional conversion), pre-exponential factor (lnA), and activation energy (E_a) of Surlyn®/LDPE blends 73

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
	CHAPTER III	
3.1	Picture-frame mould used to compress samples of blends for characterization	9
	CHAPTER IV	
1	Scanning electron micrographs of fractured surfaces of noncompatibilized PA6/LDPE blends: (a) 20/80, (b) 40/60, (c) 50/50, (d) 60/40, and (e) 80/20	35
2	Scanning electron micrographs of fractured surfaces of compatibilized PA6/LDPE blends at ratio 20/80: (a) with 0.5 phr Surlyn® and (b) with 5 phr Surlyn®	38
3	Scanning electron micrographs of fractured+etched surfaces of 80/20 PA6/LDPE blends after immersion in decalin: (a) without Surlyn® (b) with 0.5 phr Surlyn®, (c) with 1.5 phr Surlyn®, and (d) with 5 phr Surlyn®	39
4	Scanning electron micrographs of fractured surfaces of compatibilized PA6/LDPE blends: (a) 40/60 and (b) 50/50	41
5	Scanning electron micrographs of fractured surfaces of PA6/Surlyn® blends	42
6	Scanning electron micrographs of fractured+etched surfaces of PA6/Surlyn® blends: (a) 20/80, (b) 40/60, (c) 50/50, (d) 60/40, and (e) 80/20	43
7	Scanning electron micrographs of fractured surfaces of Surlyn®/LDPE blends: (a) 20/80, (b) 40/60, (c) 50/50, (d) 60/40, and (e) 80/20	46

FIGURE **PAGE**

8	WAXS patterns of PA6/LDPE blends: (a) 20/80, (b) 40/60, (c) 50/50, (d) 60/40, and (e) 80/20	49
9	WAXS patterns of PA6/Surlyn® blends: (a) 20/80, (b) 40/60, (c) 50/50, (d) 60/40, and (e) 80/20	50
10	WAXS patterns of Surlyn®/LDPE blends: (a) 20/80, (b) 40/60, (c) 50/50, (d) 60/40, and (e) 80/20	51
11	DSC thermograms of PA6/Surlyn® blends: (a) 20/80, (b) 40/60, (c) 50/50, (d) 60/40, and (e) 80/20	52
12	DSC thermograms of Surlyn®/LDPE blends: (a) 20/80, (b) 40/60, (c) 50/50, (d) 60/40, and (e) 80/20	53
13	DSC melting thermograms of PA6/LDPE blends: (a) 20/80, (b) 40/60, (c) 50/50, (d) 60/40, and (e) 80/20	54
14	DSC crystallization thermograms of PA6/ Surlyn® blends: (a) 20/80, (b) 40/60, (c) 50/50, (d) 60/40, and (e) 80/20	55
15	TGA thermograms of pure polymers: (a) LDPE, (b) PA6, and (c) Surlyn®	56
16	Degradation temperature (0.1 fractional conversion) of blends: (a) noncompatibilized PA6/LDPE, (b) PA6/LDPE with 0.5 phr Surlyn®,(c) PA6/LDPE with 1.5 phr Surlyn®, and (d) PA6/LDPE with 5.0 phr Surlyn® compared with values determined from (e) the rule of mixing	57
17	Degradation temperature (0.1 fractional conversion): (a) PA6/Surlyn® blends compared with values determined from (b) the rule of mixing	58
18	Degradation temperature (0.1 fractional conversion): (a) Surlyn®/LDPE blends compared with values determined from (b) the rule of mixing	59