

**THE EFFECT OF TRIBLOCK COPOLYMER ON VISCOELASTIC
PROPERTIES OF IMMISCIBLE BLENDS**

Ms. Warunee Klinklai

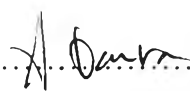
A thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1998

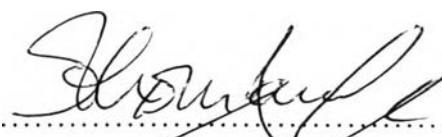
ISBN 974-638-520-8


Thesis Title : The Effect of Triblock Copolymer on Viscoelastic
Properties of Immiscible Blends
By : Ms. Warunee Klinklai
Program : Polymer Science
Thesis Advisors : Prof. Alexander M. Jamieson
Assoc. Prof. Anuvat Sirivat

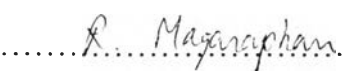
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

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

Thesis Committee

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

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

.....
(Dr. Rathanawan Magaraphan)

ABSTRACT

962018 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORDS : Immiscible blends/Compatibilizer/Triblock copolymer

Warunee Klinklai : The Effect of Triblock Copolymer on Viscoelastic Properties of Immiscible Blends. Thesis Advisors : Prof. Alexander M. Jamieson and Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, 127 pp. ISBN 974-638-520-8

The effects of triblock copolymer content and the exothermic interaction on the alpha transition (T_{α}) and dynamic mechanical properties of ternary blends were investigated. Solution-cast blends studied were polystyrene (PS)/poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) (SIS)/polyisoprene (PI) systems and the poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)/SIS/PI systems. We found that one of the effects of triblock copolymer is to alter the alpha transition temperatures of the rubber phase and the hard phase of the two ternary blends. The effect of exothermic interaction on the compatibilization is more favorable with a non-chemically identical triblock copolymer, as seen by a greater change in ΔT_{α} . The mechanical properties of the ternary blend systems showed significant changes due to improved interfacial adhesion. Micelles formation occurs at 7 wt % in PS/PI blends and 5 wt % in PPO/PI blends as seen by the peaks of shear modulus and shear yield stress. Saturation concentration of triblock copolymer at interface is above 20 wt % for both systems. Fracture surfaces reveal that the major PI phase becomes fibrillar for both PS/PI blends and PPO/PI blends. These results seem to be consistent with the thermal and mechanical properties data.

บทคัดย่อ

วารุณี กลิ่นไกล : ผลกระทบของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ต่อสมบัติทางวิสโคอีลาสติกของสารผสมที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (the effect of triblock copolymer on viscoelastic properties of immiscible blends) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ.ดร. อเล็กซานเดอร์ เอ็ม เจมิสัน และ รศ.ดร. อนุวัฒน์ สิริวัฒน์ 127 หน้า ISBN 974-638-520-8

ผลของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์และการยึดเกาะกันแบบคลายความร้อนต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_{α}) และคุณสมบัติเชิงกลของสารพอลิเมอร์ผสม 3 ชนิด ได้รับการพิสูจน์ ระบบของสารพอลิเมอร์ผสมแบบระเหิดตัวทำละลาย ประกอบด้วยระบบแรกคือ พอลิสไตรีน / พอลิ(สไตรีน-บล็อก-ไอโซพรีน-บล็อก-สไตรีน) / พอลิไอโซพรีน และระบบที่สองคือ พอลิฟีนิลีนออกไซด์ / พอลิ(สไตรีน-บล็อก-ไอโซพรีน-บล็อก-สไตรีน) / พอลิไอโซพรีน เราพบว่าหนึ่งในผลกระทบของการใช้ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ในสารพอลิเมอร์ผสม 3 ชนิด คือ การเปลี่ยนแปลงของ T_{α} ในส่วนที่เป็นยาง และส่วนที่เป็นของแข็ง ของสารพอลิเมอร์ผสมทั้งสองระบบ ระบบของพอลิฟีนิลีนออกไซด์ / พอลิ(สไตรีน-บล็อก-ไอโซพรีน-บล็อก-สไตรีน) / พอลิไอโซพรีน พบว่าการเปลี่ยนแปลงของ T_{α} มากกว่าระบบแรก เนื่องมาจากผลของการยึดเกาะกันแบบคลายความร้อนในส่วนของพอลิสไตรีนในไตรบล็อกโคพอลิเมอร์กับพอลิฟีนิลีนออกไซด์ คุณสมบัติเชิงกลของสารพอลิเมอร์ผสม 3 ชนิด แสดงผลการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนว่าไตรบล็อกโคพอลิเมอร์สามารถเป็นตัวเชื่อมระหว่างเฟสได้ดี ผลจากค่าของมอดูลัสและความเค้นเค้นที่จุดคราก พบว่ามีการเกิดไมเซลที่ 7 เปอร์เซ็นต์ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของระบบแรก และ 5 เปอร์เซ็นต์ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของระบบหลัง ปริมาณของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมระหว่างเฟสจะมากเกินพอที่มากกว่า 20 เปอร์เซ็นต์ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของทั้งสองระบบ ผลจากภาพของโครงสร้างจุลภาคของสารพอลิเมอร์ผสม 3 ชนิดของทั้งสองระบบให้ผลตรงกับผลของ T_{α} และผลของคุณสมบัติเชิงกล นอกจากนี้ยังพบอีกว่าที่ 20 เปอร์เซ็นต์ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของทั้งสองระบบ ส่วนที่เป็นยางจะยึดออกจนกลายเป็นเหมือนเส้นใย

ACKNOWLEDGMENTS

First of all, the author would like to deeply acknowledge Prof. Alexander M. Jamieson for serving as one of her thesis advisor, for providing constant advises throughout the course of her work. She would like to give special thanks to Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, who acted as another thesis advisor, who provided many useful suggestions and provided everything throughout her work.

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

The author is obliged to Ratjamangala Institute of Technology for the scholarship and financial support, the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for providing her opportunity to study in the Polymer Science Program. She also thanks Shell Chemical Company for donating the sample of Kraton D1125P.

The author would like to thank all of the staff in the Petroleum and Petrochemical College for their help in her thesis work. Her thanks are also extended to all of my friends in the College for their useful and enjoyable discussion when we were working together in our laboratory.

Finally, the author would like to express a whole-hearted gratitude toward her family and someone special who always give their love, support and encouragements, their respects in her decision, understanding and trust in whatever she has done, all of which contributed greatly in her work.

| CHAPTER | | PAGE |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| | 2.1.2 Solvents and Chemicals | 18 |
| 2.2 | Instrumentation | 18 |
| | 2.2.1 Rheometer | 18 |
| | 2.2.2 Scanning Electron Microscope (SEM) | 18 |
| | 2.2.3 Transmission Electron Microscope (TEM) | 19 |
| 2.3 | Methodology | 19 |
| | 2.3.1 Sample Preparation | 19 |
| | 2.3.2 Sample Characterization | 21 |
| | 2.3.3 Rheological Measurements | 26 |
| | 2.3.4 Morphology Measurements | 35 |
| III | RESULTS | |
| 3.1 | Alpha Transition Temperature | 39 |
| | 3.1.1 Effect of Triblock Copolymer Content on The Alpha Transition Temperature of PS/PI-100 Blends | 40 |
| | 3.1.2 Effect of Triblock Copolymer Content on The Alpha Transition Temperature of PPO/PI-100 Blends | 44 |
| 3.2 | Mechanical Properties | 47 |
| | 3.2.1 Effect of Triblock Copolymer Content on Mechanical Properties of PS/PI-100 Blends | 47 |

| CHAPTER | | PAGE |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| | 3.2.2 Effect of Triblock Copolymer Content on Mechanical Properties of PPO/PI-100 Blends | 50 |
| | 3.3 Stress Relaxation and Relaxation Spectrum | 52 |
| | 3.2.1 Effect of Triblock Copolymer Content on Stress Relaxation and Relaxation Spectrum of PS/PI-100 Blends | 53 |
| | 3.3.2 Effect of Triblock Copolymer Content on Stress Relaxation and Relaxation Spectrum of PPO/PI-100 Blends | 57 |
| | 3.4 Fracture Surface Morphology | 60 |
| | 3.4.1 Effect of Triblock Copolymer Content on Fracture Surface of PS/PI-100 Blends | 60 |
| | 3.4.2 Effect of Triblock Copolymer Content on Fracture Surface of PPO/PI-100 Blends | 61 |
| IV | DISCUSSION | |
| | 4.1 Model of Micelle Formation | 66 |
| | 4.2 Stress Relaxation and Relaxation Spectrum | 72 |
| | 4.3 Morphology | 73 |
| V | CONCLUSIONS | 75 |
| | REFERENCES | 77 |

| CHAPTER | PAGE |
|-------------------------|-------------|
| APPENDICES | 82 |
| CURRICULUM VITAE | 127 |

LIST OF TABLES

| TABLE | | PAGE |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 2.1 | The average molecular weight (M_v) of the four polymers | 21 |
| 3.1 | Effect of the triblock copolymer contents on the alpha transition temperature of PS/PI-100 (40/60) blends | 43 |
| 3.2 | Effect of the triblock copolymer contents on the alpha transition temperature of PPO/PI-100 (40/60) blends | 46 |

LIST OF FIGURES

| FIGURE | PAGE |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 1.1 Interrelation in polymer blends nomenclature | 4 |
| 1.2 Phase diagram for mixtures : (a) upper critical solution temperature (UCST); (b) lower critical solution temperature (LCST) | 6 |
| 1.3 Conformations of nonreactive compatibilizers at the interface : (a) triblock copolymer; (b) diblock copolymer; (c) random copolymer; (d) tapered copolymer | 8 |
| 1.4 A chain molecule of a block copolymer | 9 |
| 1.5 Morphology of block copolymer | 10 |
| 2.1 Schematic of a plot of η_{sp}/C_p and extrapolation to zero concentration to determine $[\eta]$. The polymer was PS | 23 |
| 2.2 Schematic of a plot of η_{sp}/C_p and extrapolation to zero concentration to determine $[\eta]$. The polymer was PPO | 24 |
| 2.3 Schematic of a plot of η_{sp}/C_p and extrapolation to zero concentration to determine $[\eta]$. The polymer was PI-4 | 26 |
| 2.4 Instrument components | 27 |
| 2.5 The dynamic mechanical behavior of an ideal polymer | 29 |
| 2.6 Maxwell model | 30 |
| 2.7 Variation in stress-strain behavior of polymers as measured at a constant rate of strain | 33 |
| 2.8 0.2 % offset yield stress and yield strain on the stress-strain curve | 34 |

| FIGURE | PAGE |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 2.9 Schematic diagram of a scanning electron microscope (SEM) | 36 |
| 2.10 Schematic diagram of a transmission electron microscope (TEM) | 38 |
| 3.1 Loss modulus of hard phase of PS/PI-100 (40/60) blends as a function of temperature and the triblock copolymer contents | 42 |
| 3.2 Effect of the triblock copolymer content on the alpha transition temperature of the hard phase of PS/PI-100 (40/60) blends | 43 |
| 3.3 Loss modulus of hard phase of PPO/PI-100 (40/60) blends as a function of temperature and the triblock copolymer contents | 45 |
| 3.4 Effect of the triblock copolymer content on the alpha transition temperature of the hard phase of PPO/PI-100 (40/60) blends | 46 |
| 3.5 Effect of the triblock copolymer content on mechanical properties of PS/PI-100 (40/60) blends at 25°C: a) shear modulus; b) shear yield stress; c) shear yield strain | 49 |
| 3.6 Effect of the triblock copolymer content on mechanical properties of PPO/PI-100 (40/60) blends at 25°C: a) shear modulus; b) shear yield stress; c) shear yield strain | 51 |
| 3.7 Shear stress relaxation function for a typical polymer melt | 52 |

| FIGURE | PAGE |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 3.8 Effect of the triblock copolymer content on stress relaxation ($G(t)$) of PS/PI-100 (40/60) blends at 50°C: a) 0 wt %; b) 1 wt %; c) 9 wt %; d) 20 wt % | 55 |
| 3.9 Effect of the triblock copolymer content on relaxation spectrum ($H(\lambda)$) of PS/PI-100 (40/60) blends at 50°C: a) 0 wt %; b) 1 wt %; c) 9 wt %; d) 20 wt % | 56 |
| 3.10 Effect of the triblock copolymer content on stress relaxation ($G(t)$) of PPO/PI-100 (40/60) blends at 50°C: a) 0 wt %; b) 1 wt %; c) 9 wt %; d) 20 wt % | 58 |
| 3.11 Effect of the triblock copolymer content on relaxation spectrum ($H(\lambda)$) of PPO/PI-100 (40/60) blends at 50°C: a) 0 wt %; b) 1 wt %; c) 9 wt %; d) 20 wt % | 59 |
| 3.12 SEM photographs of fracture surfaces of PS/PI-100 (40/60) blends: a) without triblock copolymer (x1000); b) 5 wt % triblock copolymer (x1000); c) 9 wt % triblock copolymer (x1000); d) 20 wt % triblock copolymer (x1000) | 63 |
| 3.13 SEM photographs of fracture surfaces of PPO/PI-100 (40/60) blends: a) without triblock copolymer (x1000); b) 5 wt % triblock copolymer (x1000); c) 9 wt % triblock copolymer (x1000); d) 20 wt % triblock copolymer (x1000) | 64 |
| 3.14 SEM photographs of fracture surfaces of binary blend PPO/PI-100 (40/60) at various magnifications: a) x200; b) x500; c) x1000; d) x2000 | 65 |

| FIGURE | | PAGE |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 4.1 | Ideal interfacial morphology model of PS/PI-100 (40/60) blends as a function of the triblock copolymer content | 67 |
| 4.2 | Ideal interfacial morphology model of PPO/PI-100 (40/60) blends as a function of the triblock copolymer content | 70 |