

**BLENDS OF LOW-DENSITY POLYETHYLENE WITH NYLON  
COMPATIBILIZED WITH SODIUM-NEUTRALIZED CARBOXYLATE  
IONOMERS**



Ms. Atchara Lahor

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,  
Case Western Reserve University, and Institute Français du Pétrole

2004

ISBN 974-9651-48-0

**Thesis Title:** Blends of Low-density Polyethylene with Nylon  
Compatibilized with Sodium-Neutralized Carboxylate  
Ionomers  
**By:** Ms. Atchara Lahor  
**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.*

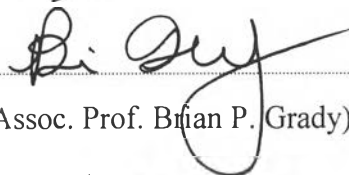
College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

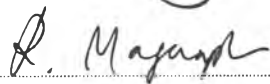
**Thesis Committee:**



(Dr. Manit Nithitanakul)



(Assoc. Prof. Brian P. Grady)



(Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan)



(Asst. Prof. Pitt Supaphol)

**ABSTRACT**

4572002063: POLYMER SCIENCE

Atchara Lahor: Blends of Low-Density Polyethylene with Nylon  
Compatibilized with Sodium-Neutralized Carboxylate Ionomers

Thesis Advisors: Dr. Manit Nithitanakul

Assoc. Prof. Brian P. Grady, 75 pp. ISBN 974-9651-48-0

**KEYWORDS:** Sodium-neutralized carboxylate/ Ionomers blend/ Compatibilizer/  
Low-Density Polyethylene/ Nylon6

An ethylene-methacrylic acid copolymer partially neutralized with sodium (Na-EMAA), was successfully applied to compatibilize nylon6 (Ny6) and low-density polyethylene (LDPE) blends. The phase morphology and thermal behavior of these blends were investigated over range of composition, using SEM, TGA, DSC, and WAXS. It was found that the addition of small amounts (0.5 phr) of Na-EMAA improved the compatible of the Ny6/LDPE blends; the uniformity and the reduction of dispersed phase size was observed. TGA measurement demonstrated the synergistic effect of the thermal stability when Na-EMAA was added. DSC results of Ny6/Na-EMAA binary blends showed that with increasing Na-EMAA content, the crystallization temperature of Ny6 phase decreased, indicating that Na-EMAA retarded the crystallization of Ny6. Melting point depression was found in both the Ny6 and LDPE phases in the ternary blends, indicating that Na-EMAA interfered with the crystallization of both blends. From the results, it can be concluded that during melt blending chemical and/or physical reactions have taken place between Ny6 and Na-EMAA, which confirmed by Molau test. Compared to our previous work, the Na<sup>+</sup> carboxylate ionomers are a more effective compatibilizer than the Zn<sup>2+</sup> ionomers; however the copolymer itself was different between the Na<sup>+</sup> and Zn<sup>2+</sup> materials so the comparison between the two cations is a direct one. Still however, this work shows that sodium-neutralized materials do serve as effective compatibilizers for nylon and LDPE.

## บทคัดย่อ

อัจฉรา ละออง: การผสมกันระหว่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำกับไนลอนโดยใช้ ไอโอโนเมอร์ชนิดคาร์บอกซิเลตที่ทำให้เป็นกลางโดยโซเดียมเป็นตัวเชื่อมประสาน (Blends of Low-Density Polyethylene with Nylon Compatibilized with Sodium-Neutralized Carboxylate Ionomers) อ. ที่ปรึกษา: ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล และ รศ. ดร. ไบรอัน พี เกรดี 75 หน้า ISBN 974-9651-48-0

พอลิเมอร์ผสมระหว่างเอทิลีนและกรดเมทาคริลิกซึ่งทำให้เป็นกลางโดยโลหะโซเดียม (Na-EMAA) นั้นทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมประสานในพอลิเมอร์ผสมระหว่างไนลอน6และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำได้เป็นอย่างดี ในการทดลองครั้งนี้ได้ทำการศึกษาลักษณะทางโครงสร้างและคุณสมบัติทางความร้อนในทุกๆองค์ประกอบ แล้วพบว่าเมื่อเติม ไอโอโนเมอร์ลงไปเพียง 0.5 ส่วนในร้อยละ ก็สามารถทำให้พอลิเมอร์ผสมเข้ากันได้เป็นอย่างดี โดยสังเกตได้จากการลดลงของขนาดอนุภาครวมถึงความสม่ำเสมอในการกระจายตัวของอนุภาคอีกด้วย และจากการศึกษาสมบัติทางอุณหภูมิต่างกันแสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเติม ไอโอโนเมอร์ลงไปแล้วความเสถียรทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบพอลิเมอร์ผสม 2 ชนิดระหว่างไนลอน6และไอโอโนเมอร์นั้น เมื่อปริมาณของไอโอโนเมอร์เพิ่มขึ้น อุณหภูมิในการเกิดผลึกของไนลอน6 ลดลง ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า ไอโอโนเมอร์ทำให้การตกผลึกของไนลอน6ช้าลง ในกรณีของพอลิเมอร์ผสม 3 ชนิด พบว่าจุดหลอมเหลวของไนลอน6และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำมีค่าลดลงซึ่งแสดงให้เห็นว่า ไอโอโนเมอร์ขัดขวางการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ผสม และจากผลการทดลองที่ได้ทั้งหมดนี้สามารถสรุปได้ว่าในระหว่างการผสมปฏิกิริยาเคมีได้เกิดขึ้นระหว่างหมู่อะมิโนของไนลอน6 และหมู่คาร์บอกซิเลตของไอโอโนเมอร์ ซึ่งตรวจสอบได้โดยวิธีมูลานอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ ไอโอโนเมอร์ซึ่งทำให้เป็นกลางโดยโลหะโซเดียมนั้นมีประสิทธิภาพในการเชื่อมประสานได้ดีกว่าการใช้โลหะสังกะสี เนื่องจากขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าและความเสถียรทางความร้อนที่ดีกว่าในพอลิเมอร์ผสมที่ได้นั่นเอง

## ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT consortium). The author would also thank TPE Co.,Ltd., BASF (Thailand) Co.,Ltd., and DuPont (USA) for providing the raw material to carry out in this work.

The author would like to express her sincere appreciation to her advisors, Dr. Manit Nithitanakul, and Assoc Prof. Brian P. Grady for their valuable support, guidance, and for having been a constant source of inspiration for this work, without them this work would not been completed. The author would also like to thank Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan and Asst. Prof. Pitt Supaphol for serving on her thesis committee and for providing useful suggestions. The author also very thankful to PPC staffs for their invaluable technical assistance.

The author would also like to especially thank PPC Ph.D. students and her friends, for all of their helpful suggestions and friendships.

Lastly but certainly not least, the author would like to thank her family for all of their love, encouragement, and support they have provided throughtout her life. Without them, none of this would have been possible.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE REVIEW</b>	 <b>3</b>
2.1 Binary Blends of Nylon with Multifunctional Polymers	3
2.2 Ternary Blends of Nylon/Ionomers/Polyethylene	7
2.3 Ionomers	9
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	 <b>11</b>
3.1 Materials	11
3.2 Experimental Procedures	11
3.2.1 Blend Preparation	11
3.2.2 Specimen Preparation	12
3.2.3 Thermogravimetric Analysis	13
3.2.4 Differential Scanning Calorimetric Analysis	13
3.2.5 X-ray Diffraction Analysis	14

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.2.6 Scanning Electron Microscopic Analysis	14
3.2.7 Fourier Transform Infrared Spectrometry	15
<b>IV BLENDS OF LOW-DENSITY POLYETHYLENE WITH NYLON COMPATIBILIZED WITH SODIUM-NEUTRALIZED CARBOXYLATE IONOMERS</b>	<b>16</b>
Abstract	16
Introduction	17
Experimental	18
Results and Discussion	20
Conclusions	26
Acknowledgements	27
References	27
<b>V CONCLUSIONS</b>	<b>54</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>55</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>59</b>
<b>Appendix A</b> Scanning Electron Microscopic Analysis	59
<b>Appendix B</b> Thermogravimetric Analysis	62
<b>Appendix C</b> Fourier Transform Infrared Spectrometry	66
<b>Appendix D</b> X-ray Diffraction Analysis	67
<b>Appendix E</b> Differential Scanning Calorimetric Analysis	70
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>75</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER III</b>		
3.1	Temperature profile of twin screw extruder.	11
3.2	Blend composition.	12
<b>CHAPTER IV</b>		
1	Number average diameter of dispersed phase size of blends.	49
2	Kinetic parameters of pure components and binary blends.	50
3	Kinetic parameters of Ny6/LDPE blends.	51
4	Thermal properties of Ny6/Na-EMAA blends.	52
5	Thermal properties of LDPE/Na-EMAA blends.	52
6	Thermal properties of Ny6/LDPE blends.	53



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
<b>CHAPTER II</b>	
2.1	Surlyn <sup>®</sup> -g-PA6 (or LDPE-g-PA6) acts as an interfacial agent for the PA6/LDPE blend system. <span style="float: right;">8</span>
2.2	Reversibility of the crosslinks of ionomers. <span style="float: right;">10</span>
2.3	Structure of sodium-neutralized ethylene-methacrylic acid (E-MAA) ionomers. <span style="float: right;">10</span>
<b>CHAPTER IV</b>	
1	Scanning electron micrographs of fractured surfaces of uncompatibilized Ny6/LDPE blends. <span style="float: right;">31</span>
2	Scanning electron micrographs of fractured and etched surfaces of 80/20 Ny6/LDPE blends after immersion in hot decalin. <span style="float: right;">33</span>
3	Scanning electron micrographs of fractured surfaces of 20/80 Ny6/LDPE blend compatibilized with Na-EMAA 0.5 phr. <span style="float: right;">33</span>
4	The dependence of the number average diameters measured as a function of the Na-EMAA content of 80/20 Ny6/LDPE blends. <span style="float: right;">34</span>
5	Scanning electron micrographs of fractured surfaces of Ny6/Na-EMAA blends. <span style="float: right;">36</span>
6	Molau test solutions consisting of 85% formic acid added to each of the following blends: (a) 80/20/5 Ny6/LDPE/Na-EMAA, (b) 80/20 Ny6/LDPE. <span style="float: right;">37</span>
7	Scanning electron micrographs of fractured surfaces of LDPE/Na-EMAA blends. <span style="float: right;">39</span>
8	WAXS patterns of pure polymers: (a) LDPE, (b) Ny6, (c) Na-EMAA. <span style="float: right;">40</span>
9	WAXS patterns of Ny6/Na-EMAA blends: (a) Ny6, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 50/50, (e) 40/60, (f) 20/80, (g) Na-EMAA. <span style="float: right;">40</span>

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
10	WAXS patterns of LDPE/Na-EMAA blends: (a) LDPE, (b) 20/80, (c) 40/60, (d) 50/50, (e) 60/40, (f) 80/20, and (g) Na-EMAA.	41
11	WAXS patterns of 50/50 Ny6/LDPE blends: (a) LDPE, (b) 5.0 phr, (c) 1.5 phr, (d) 0.5 phr, (e) 0 phr of Na-EMAA, (f) Ny6.	41
12	TGA curves at 10°C/min of neat polymers and 50/50 Ny6/LDPE and Ny6/LDPE with 5.0 phr Na-EMAA.	42
13	Degradation temperature at 0.1 fractional conversion of Ny6/LDPE blends.	43
14	Degradation temperature at 0.1 fractional conversion of Ny6/Na-EMAA blends.	44
15	Degradation temperature at 0.1 fractional conversion of LDPE/Na-EMAA blends.	45
16	DSC thermograms of Ny6/Na-EMAA blends: (a)Ny6, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 50/50, (e) 40/60, (f) 20/80, (g) Na-EMAA.	46
17	DSC thermograms of LDPE/Na-EMAA blends: (a) LDPE, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 50/50, (e) 40/60, (f) 20/80, (g) Na-EMAA.	47
18	DSC thermograms of 50/50 Ny6/LDPE blends: (a) LDPE, (b) 5.0 phr, (c) 1.5 phr, (d) 0.5 phr, (e) 0 phr of Na-EMAA, (f) Ny6.	48