

**EFFECT OF TRIBLOCK COPOLYMER ON DROP BREAKUP AND
COALESCENCE OF IMMISCIBLE BLENDS**

Mr. Ong-arj Amornpornvivat

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

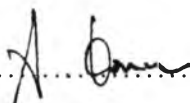
2000

ISBN 974-331-184-6


I 19300232

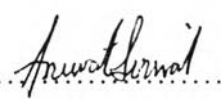
Thesis Title : Effect of Triblock Copolymer on Drop Breakup and
Coalescence of Immiscible Blends
By : Mr. Ong-arj Amornpornvivat
Program : Polymer Science
Thesis Advisors : Professor Alexander M. Jamieson
Associate Professor Anuvat Sirivat

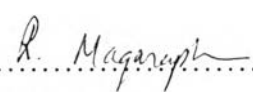
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.


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

Thesis Committee:


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


..... 29/4/2000
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)


.....
(Dr. Rathanawan Makaraphan)

ABSTRACT

4172019063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORD : Triblock Copolymer/ Swelling Effect/ Immiscible Blends/
Drop Breakup/ Drop Coalescence

Ong-arj Amornpornvivat: The Effect of Triblock Copolymer
on Drop Breakup and Coalescence of Immiscible Blends.

Thesis Advisors: Prof. Alexander M. Jamieson and Assoc.
Prof. Anuvat Sirivat, 117 pp. ISBN 974-331-184-6

The effect of shear rate and triblock copolymer on blend morphology of three immiscible blends: PS/PI, HDPE/PI and PVAc/PI were investigated. Poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) triblock copolymer was used as the compatibilizer. Drop size decreased with increasing shear rate because of the imbalance between the viscous force and the interfacial tension force. Inversely, the PI drop size became larger after the reduction in shear rate. This was because of the coalescence behavior. The drop size of PS/PI system had the smallest size at any shear rates whereas the largest drop size belonged to those of the HDPE/PI blend, as dictated by the interfacial tension parameter. For the effect of triblock copolymer on blend morphology, addition of the block copolymer led to a significant reduction in PI particle size because of the steric hindrance and the swelling effect between the PS segment of block copolymer and the matrix. For the coalescence measurement, the drop size of HDPE/PI, PS/PI and PVAc/PI with 5% SIS triblock copolymer were increased 4%, 1% and 6%, respectively. This was because of the PS/PI system has the highest swelling ($S = 0.91$) whereas the lowest value belongs to the PVAc/PI system ($S = -25.90$). Moreover, the saturated block copolymers of all blends were about 2%.

บทคัดย่อ

นายองอาจ อมรพรวิวัฒน์ : อิทธิพลของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ต่อพฤติกรรมของการแตกตัวและการรวมตัวของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Effect of Triblock Copolymer on Drop Breakup and Coalescence of Immiscible Blends). ๑. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. อเล็กซานเดอร์ เอ็ม เจมีสัน และ รศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ 117 หน้า ISBN 974-331-184-6

งานวิจัยนี้ศึกษาและค้นคว้าอิทธิพลของการเฉือนและไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ต่อโครงสร้างภายในของสารผสมที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน อันได้แก่ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง/พอลิโอโซพรีน , พอลิสไตรีน/พอลิโอโซพรีน และพอลิไวนิลอะซิเตด/พอลิโอโซพรีน โดย พอลิ(สไตรีน-บล็อก-พอลิโอโซพรีน-บล็อก-พอลิสไตรีน) ทำหน้าที่เป็นสารเสริมความเข้ากันได้ระหว่างสาร 2 ชนิด. เราพบว่าอนุภาคทรงกลมมีขนาดเล็กลงเมื่ออัตราเร็วของการเฉือนมีค่าสูงขึ้นซึ่งเกิดเนื่องมาจากความไม่สมดุลระหว่างแรงที่พยายามยึดอนุภาคทรงกลมและแรงที่พยายามรักษารูปร่างของอนุภาค. ในทางกลับกัน, เราพบว่าอนุภาคจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออัตราเร็วของการเฉือนลดลงเนื่องจากพฤติกรรมการรวมตัว. อนุภาคทรงกลมของพอลิสไตรีน/พอลิโอโซพรีนมีขนาดเล็กที่สุดในขณะที่ขนาดของพอลิเอทิลีน/พอลิโอโซพรีนมีค่ามากที่สุด. สำหรับอิทธิพลของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ เราพบว่าไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ทำหน้าที่เป็นสารลดขนาดของอนุภาคเนื่องจากการเกิดความเกาะเกาะและการบวมตัวระหว่างส่วนของพอลิสไตรีนในบล็อกโคพอลิเมอร์และสารชนิดหลัก ดังจะเห็นได้จากผลการทดลองว่า พอลิสไตรีน/พอลิโอโซพรีน/ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ 5 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีค่าการบวมตัวสูงที่สุดนั้นมีอัตราการเพิ่มขนาดของอนุภาคทรงกลมเนื่องการรวมตัวเพียง 1 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่พอลิไวนิลอะซิเตด/พอลิโอโซพรีน/ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ 5 เปอร์เซ็นต์ มีอัตราการเพิ่มขนาดของอนุภาคถึง 6 เท่าเนื่องจากมีค่าการบวมตัวต่ำที่สุด.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to give a special thank to his U.S. advisor, Prof. Alexander M. Jamieson, who gave some recommendations on the research. He is also deeply indebted to his Thai advisor, Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, who not only originated this thesis work, but also gave intensive suggestions, invaluable guidance, constructive advice, and vital helps throughout the research work.

He greatly appreciates all Professors who have tendered invaluable knowledge to him at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

Finally, sincerest appreciation is to his family for their love, understanding, encouragement and financial support for his education.

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	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	
1.1 Polymer Blends	1
1.2 The Morphology of Immiscible Blends	
1.2.1 Droplet Breakup	3
1.2.2 Droplet Coalescence	6
1.3 Compatibilization	7
1.4 Block Copolymer	
1.4.1 Morphology of Block Copolymer	9
1.4.2 Interfacial Properties of Block Copolymer	9
1.5 The Objectives of this Work	11
II LITERATURE SURVEY	
2.1 Uncompatibilized Polymer Blends	12
2.2 Compatibilized Polymer Blends	
2.2.1 Effect of Block Copolymer Concentration on Blend Morphology	15

2.2.2 Effect of Molecular Structure of Block Copolymer on Blend Morphology	16
2.2.3 Effect of Interfacial Activity of Block Copolymer on Blend Morphology	17
2.2.4 Effect of Exothermic Interaction of Block Copolymer on Blend Morphology	18
III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	
3.1.1 Polymers	21
3.1.2 Solvents	23
3.1.3 Commercial Paraffin Wax	23
3.2 Instruments	
3.2.1 Cone and Plate Rheometer	23
3.2.2 Microtome Sector	24
3.2.3 Optical Microscope	24
3.2.4 Compression Molding Machine	24
3.3 Methodology	
3.3.1 Solvent Casting Process	
3.3.1.1 Sample Preparation	25
3.3.2 Melt Mixing Process	
3.3.2.1 Sample Preparation	27
3.3.2.2 Rheological Measurement	28
3.3.2.3 Morphology Investigation	29
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Molecular Weight Characterization	30
4.1.1 Viscosity Average Molecular Weight	31

4.2 Rheological Characterization	
4.2.1 Shear Viscosity	33
4.2.2 The First Normal Stress Difference	36
4.2.3 Viscosity Ratio and Normal Stress Ratio	38
4.3 Effect of Mixing Time on the Morphology	
4.3.1 Mixing Time of Three Polymer Blends	41
4.3.2 Drop Size Distribution at Various Times	43
4.4 Effect of Shear Rate on the Morphology	
4.4.1 The Equilibrium Drop Size	45
4.4.2 Steady State Drop Size Distribution	51
4.5 Effect of Triblock Copolymer on the morphology	
4.5.1 Effect of Triblock Copolymer on the Solvent Casting Blends	53
4.5.2 Effect of Triblock Copolymer on the Melt Mixing Blends	
a) Effect of Triblock Copolymer Concentration	57
b) The Saturated Drop Size as a Function of Shear Rate	
- Breakup Experiment	59
- Coalescence Experiment	62
4.6 Post-Process Characterization of Polymers	66
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	72
REFERENCES	74
APPENDIX	79
CURRICULUM VITAE	118

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Properties of all homopolymers using in this work	22
3.2 Surface tension, interfacial tension and viscosity ratio of each polymer	22
3.3 Properties of the solvents	23
3.4 Weight of each homopolymer and block copolymer for blending in the composition ratio of 0.9:0.1	25
3.5 Mixing time for equilibrium morphology at 220°C of each polymer pairs	27
3.6 The conditions of shearing for PE/PI, PS/PI and PVAc/PI blends at 220°C	28
4.1 Molecular weight of homopolymers	30
4.2 Mark-Houwink-Sakurada parameters for each polymer	31
4.3 The zero shear viscosity of homopolymers at 220°C	36
4.4 D_n of three polymer blends as a function of shear rate at 220°C	47
4.5 The interfacial tension between PI and matrix	49
4.6 Quantitative comparison of D_n between the experiments and the calculation at any shear rates	50
4.7 D_n of PS/PI blend with 0% to 20% SIS triblock copolymer of Solvent casting process	55
4.8 \overline{M}_n , M_0 , N and P of each polymer	61
4.9 The swelling (S_{in} and S_{out}) of three polymer blends	62
4.10 D_n of three blends at 0 and 5%block copolymer comparing between size of mixing at $100s^{-1}$ and that of shearing at $10 s^{-1}$, 220°C	63

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Interrelations in polymer blend nomenclature	2
1.2 Balancing force between interfacial tension force and viscous force on the drop	4
1.3 Mechanism of drop breakup behavior after applying the shear	4
1.4 Collision of two deformable drops in simple shear flow with drainage of the film in between	6
1.5 The conformations of non-reactive compatibilizer at the interface	8
1.6 A chain molecule of block copolymer	9
1.7 Interfacial between the immiscible homopolymers containing corresponding block copolymer	10
4.1 The plot between η_{sp}/C and $\ln(\eta_r)/C$ versus solution concentration of homopolymer	32
4.2 The shear viscosity of homopolymer as a function of shear rate at 220°C	34
4.3 The first normal stress difference of homopolymer as a function of shear rate at 220°C	37
4.4 η_r of three polymer blends as a function of shear rate at 220°C	39
4.5 N_d/N_m of three polymer blends as a function of shear rate at 220°C	40
4.6 D_n of three polymer blends versus strain unit at the shear rate of 10 s^{-1} , 220°C	42
4.7 The plot of $D_n/D_{\text{equilibrium}}$ versus strain unit of three	

blends at the shear rate of 10 s^{-1} , 220°C	43
4.8 The drop size distribution function of HDPE/PI as a function of mixing time at 10 s^{-1} , 220°C	44
4.9 The drop size distribution function of PS/PI as a function of mixing time at 10 s^{-1} , 220°C	45
4.10 The drop size distribution function of PVAc/PI as a function of mixing time at 10 s^{-1} , 220°C	45
4.11 D_n of three blends as a function of shear rate at 220°C	46
4.12 The mechanism of drop deformation after applying shear rate	48
4.13 The drop size distribution function of three blends at various shear rates and at 220°C	51
4.14 Schematic of drop size of PS/PI blends as a function of block copolymer. Chloroform was used as a solvent	53
4.15 D_n of PS/PI comparing between casting solution on glass slide method and microtome section method	54
4.16 The drop size distribution of PS/PI blend at various triblock copolymer concentration for casting solution on glass slide method	56
4.17 The drop size distribution of PS/PI blend at various triblock copolymer concentration for microtome section method	56
4.18 The plot between D_n versus %triblock copolymer of three blends at 220°C for melt mixing process	57
4.19 The plot between D_n versus triblock copolymer concentration of HDPE/PI blend at shear rate of 50 and 100 s^{-1} , respectively	58
4.20 The plot between D_n versus shear rates of three polymer blends at 220°C comparing between 0 and 5% SIS triblock copolymer	59

4.21 The plot between diameter ratio versus swelling ratio of the three blends with 0 and 5% SIS triblock copolymer	64
4.22 D_n of three blends with 0 and 5% SIS triblock copolymer after mixing and shearing at 100 and 10 s^{-1} , respectively	65
4.23 The post-process characterization of shear viscosity at 220°C of three blends	67
4.24 The post-process characterization of N_1 at 220°C of three blends	69