MISCIBLE BLENDS OF ESCOR^{TM} ACID TERPOLYMER AND EAA COPOLYMERS

Ms. Nathaporn Somrang

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 974-17-2331-8

Thesis Title: Miscible Blends of ESCOR^{TM} Acid Terpolymers and Ethylene Acrylic Acid Copolymers

By: Nathaporn Somrang

Program: Polymer Science

Thesis Advisors: Dr. Manit Nithitanakul

Assoc. Prof. Brian. 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. Grady)

Rathanawan Magaraphan ....

(Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan)

....

(Asst. Prof. Pitt Supaphol)

ABSTRACT

4472011063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM
Nathaporn Somrang: Miscible Blend of ESCOR^{TM} Acid Terpolymer and EAA Copolymers
Thesis Advisor: Dr. Manit Nithitanakul and Assoc. Prof. Brian Grady, 114 pp. ISBN 974-17-2331-8
Keywords : Miscible blend/ ESCOR^{TM} terpolymer/ Ethylene acrylic acid copolymer/ Nonisothermal crystallization/ Crystallization kinetics

Ethylene-methyl acrylate-acrylic acid terpolymers (ESCOR^{TM}) and Ethylene-acrylic acid copolymers (EAA) were studied crystallization kinetics in nonisothermal conditions using Differential Scanning Calorimetry (DSC). The nonisothermal crystallization of ethylene-methyl acrylate-acrylic acid terpolymers (ESCOR^{TM}) and Ethylene-acrylic acid copolymers (EAA) data were analyzed for their kinetic parameters using Avrami, Ozawa, Ziabicki and Friedman models. In addition, the blends of ESCOR^{TM} 325 terpolymers and four different grades of EAA copolymers containing different amount of acrylic acid at various blend compositions were prepared by melt mixing on a twin-screw extruder. The miscibility of blends was investigated by dynamic mechanical measurements. Rheological, thermal, mechanical, and dynamic mechanical properties of the ESCOR^{TM} 325/EAAs blends were also studied. The results showed that the rheological properties such as the storage and loss modulus of the blends were slightly increased with increased EAA contents, but the complex viscosity of the blend decreased with increased EAA contents. In addition, most blends exhibited improvement in tensile strength at break, Young's modulus, hardness (shore-D), and a reduction in elongation at break with the increase in EAA content. The Escor^{TM}/EAA5 blends consisted EAA5 content from 80 to 95%wt in blends showed synergestic behavior (tensile strength, young's modulus and hardness) due to higher percent crystallinity, whereas most of blends at low EAA contents showed property values below a linear relationship because of phase separation.

บทคัดย่อ

ณัฐพร สมร่าง: การศึกษาการผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันระหว่าง ESCOR™ เทอร์พอลิเมอร์ และ EAAโคพอลิเมอร์ (Miscible Blend of ESCOR™ Acid Terpolymer and EAA Copolymers) อ.ที่ปรึกษา : ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล และ รศ. ไบรอัน แกรดี้ 114 หน้า ISBN 974-17-2331-8

งานวิจัยนี้มุ่งถึงการศึกษาจลศาสตร์การตกผลึกแบบอุณหภูมิไม่คงที่ของเอทิลีนเมททิลอะคริเลทอะคริลิกเอซิดและเอทิลีนอะคริลิกเอซิดโดยใช้เทคนิค DSC ข้อมูลการทดลองจากการตกผลึกแบบอุณหภูมิแบบไม่คงที่ถูกวิเคราะห์โดยการเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองของ Avarami Ozawa Ziabicki และ Friedman นอกจากนั้นคุณสมบัติต่างๆ และการผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน ได้แก่ คุณสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) คุณสมบัติเชิงความร้อน (Thermal analysis) คุณสมบัติไดนามิกส์เชิงกล (Dynamic mechanical properties) และคุณสมบัติการไหล (Rheological properties) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง ESCOR™ เทอร์พอลิเมอร์และ EAAโคพอลิเมอร์ ค่าคุณสมบัติเชิงกล ได้แก่ ความต้านทานต่อการดึงยืด (Tensile strength) ความแข็ง (Hardness) ค่าความใส (Gloss) และค่าโมดูลัส (Young's modulus) พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ EAAโคพอลิเมอร์ ขณะที่บางอัตราส่วนมีค่าสูงกว่าความสัมพันธ์นี้ เนื่องจากเกิดปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามบางอัตราส่วนได้มีค่าต่ำกว่าความสัมพันธ์นี้ เพราะว่าการแยกเฟสของพอลิเมอร์ผสม ค่าความต้านทานต่อการดึงยืดตามความยาว (Elongation at break) ของพอลิเมอร์ผสมนี้มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ EAAโคพอลิเมอร์ แสดงว่าพอลิเมอร์ผสมมีความเปราะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของ EAAโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ส่วนค่าคุณสมบัติเชิงความร้อน (Thermal analysis) และคุณสมบัติการไหล (Rheological properties) ของของพอลิเมอร์ผสมมีคุณสมบัติดีขึ้นเมื่ออัตราส่วนของ EAAโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น นอกจากนั้นคุณสมบัติการแสดงการเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้อย่างดี จากงานวิจัยนี้สามารถสรุปว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง ESCOR™ กับ EAA1 และ EAA5 ที่อัตราส่วนระหว่าง 80 ถึง 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก EAA แสดงค่าคุณสมบัติเชิงกลค่อนข้างสูง เนื่องจากมีความเป็นผลึกสูงขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like for express my deepest appreciation to Dr. Manit Nithitanakul, my Thai advisor, for his continuous advice, valuable suggestions, inspiring guidance, motivation, support, his willpower and vital help throughout the research work, and my U.S. advisor, Assco. Prof. Brian Grady of Oklahoma University, Oklahoma, U.S.A. who gave recommendations and suggestions for the lab planning and problems solving.

The author grateful to Asst Prof Dr. Pitt Supapol, Asst Prof Dr. Ratthanawan Magaraphan and Mr. John W. Ellis for providing technical knowledge and some very helpful suggestions

The author wishes to thank Exxon Chemical Company to supply of ethylene-acrylic acid copolymers and ethylene-methyl acrylic-acid terpolymers used in this research. This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and petrochemical Technology (PPT Consortium).

The author also wishes to give a sincere thanks to all of my friends and staff of the Petroleum and Petrochemical College for giving the permission to freely use the research facilities.

Most of all, this work is dedicated to my parents for their tender love and care, generous encouragement, understanding and moral support during this study.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

APPENDICES

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3a	Storage moduli, G″ as a function of frequency for pure EAA1, pure ESCOR^{TM} 325 and ESCOR^{TM} 325/EAA1 blends	35
3b	Storage moduli, G″ as a function of frequency for pure EAA2, pure ESCOR^{TM} 325 and ESCOR^{TM} 325/EAA2 blends	35
3c	Storage moduli, G″ as a function of frequency for pure EAA4, pure ESCOR^{TM} 325 and ESCOR^{TM} 325/EAA4 blends	36
3d	Storage moduli, G″ as a function of frequency for pure EAA5, pure ESCOR^{TM} 325 and ESCOR^{TM} 325/EAA5 blends	36
4a	DSC crystallization peaks of pure EAA1, ESCOR^{TM} 325 and ESCOR^{TM} 325/EAA1 blends containing 20, 40, 50, 60 and 80%wt EAA1	37
4b	DSC crystallization peaks of pure EAA2, ESCOR^{TM} 325 and ESCOR^{TM} 325/EAA2 blends containing 20, 40, 50, 60 and 80%wt EAA2	37
4c	DSC crystallization peaks of pure EAA4, ESCOR^{TM} 325 and ESCOR^{TM} 325/EAA4 blends containing 20, 40, 50, 60 and 80%wt EAA4	38
4d	DSC crystallization peaks of pure EAA4, ESCOR^{TM} 325 and ESCOR^{TM} 325/EAA5 blends containing 20, 40, 50, 60 and 80%wt EAA5	38
5a	DSC melting peaks of pure EAA1, ESCOR^{TM} 325 and ESCOR^{TM} 325/EAA1 blends containing 20, 40, 50, 60 and 80%wt EAA1	39
5b	DSC melting peaks of pure EAA2, ESCOR^{TM} 325 and ESCOR^{TM} 325/EAA2 blends containing 20, 40, 50, 60 and 80%wt EAA2	39

FIGURE **PAGE**

CHAPTER V

APPENDICES