

ผลที่ตัวทำละลายโมเลกุลเล็กมีต่อ
แผนภาพเฟสและความแข็งแรงทางแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม

นางสาวสุภิญญา สมประติกุล



สถาบันวิทยบริการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-639-676-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**EFFECT OF SMALL MOLECULAR SOLVENT ON PHASE
DIAGRAM AND TENSILE STRENGTH OF POLYMER BLENDS**



Miss Supin Sompradeekul

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering**

Graduate School

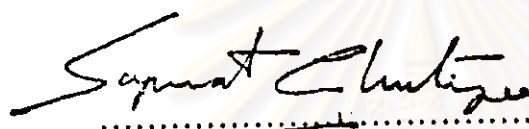
Chulalongkorn University

Academic Year 1998


ISBN 974-639-676-5

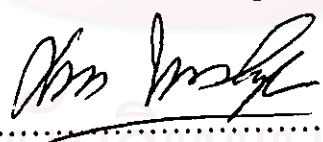
Thesis Title Effect of Small Molecular Solvent on Phase Diagram and
Tensile Strength of Polymer Blends
By Miss Supin Sompradeekul
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Supakanok Thongyai, Ph.D.
Co-advisor Siriporn Damrongsakkul, Ph.D.


Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

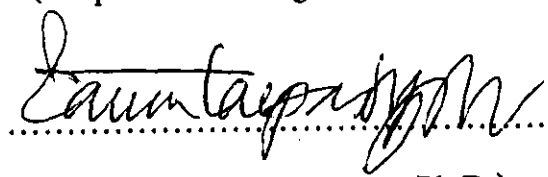

.....Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee


.....Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(M.L. Supakanok Thongyai, Ph.D.)


.....Thesis Co-advisor
(Siriporn Damrongsakkul, Ph.D.)


.....Member
(Varun Taepaisitphongse, Ph.D.)

ศุภิญญ์ สมประเสริฐกุล : ผลที่ตัวทำละลายโมเลกุลเล็กมีต่อแผนภาพเฟสและความแข็งแรงทางแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม (EFFECT OF SMALL MOLECULAR SOLVENT ON PHASE DIAGRAM AND TENSILE STRENGTH OF POLYMER BLENDS)

อ. ที่ปรึกษา : ดร. มล. ศุภกนก ทองใหญ่, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร. ศิริพร คำรงค์ศักดิ์กุล
133 หน้า. ISBN 974-639-676-5.

งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการศึกษาผลของตัวทำละลายที่มีต่อแผนภาพเฟสและความแข็งแรงทางแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง โคพอลิเมอร์ของสไตรีนและอะครีโลไนไตรล์ (SAN) และ พอลิเมทิลเมทาครีเลต (PMMA) ในส่วนของการศึกษาผลของตัวทำละลายที่มีต่อแผนภาพเฟสของพอลิเมอร์ผสม พอลิเมอร์ผสมของ SAN กับ PMMA (ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ SAN เท่ากับ 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 และ 90%) ถูกเตรียมโดยวิธีหล่อขึ้นรูปด้วยตัวทำละลาย (solvent casting) และวิธีผสมหลอมเหลวด้วยความร้อน (melt mixing) การสร้างแผนภาพเฟสทำโดยการสังเกตอุณหภูมิที่พอลิเมอร์ผสมของ SAN กับ PMMA เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพจากของผสมใสเป็นขุ่นหลังจากการให้ความร้อน จากการทดลองพบว่แผนภาพเฟสของพอลิเมอร์ผสมที่หล่อขึ้นรูปด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ได้แก่ เมทิลคลอไรด์ อะซิโตน เคนตระไฮโดรไพรวาน เมทิลเอทิลคีโตน และ 1,2-ไดคลอโรอีเทน จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่างกันขึ้นกับชนิดของตัวทำละลาย จุดเดือดของตัวทำละลาย และระยะเวลาในการอบไล่ตัวทำละลายออกจากพอลิเมอร์ผสม นอกจากนี้ยังพบว่าแผนภาพเฟสของพอลิเมอร์ผสมของ SAN กับ PMMA ที่หล่อขึ้นรูปด้วยตัวทำละลายเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าแผนภาพเฟสของพอลิเมอร์ผสมที่ผสมหลอมเหลวด้วยความร้อน

ในส่วนของการศึกษาผลของตัวทำละลายต่อความแข็งแรงทางแรงดึงของพอลิเมอร์ของ SAN กับ PMMA พอลิเมอร์ผสมของ SAN กับ PMMA ที่เตรียมโดยการผสมหลอมเหลวด้วยความร้อนถูกนำไปอบด้วยไอของตัวทำละลายชนิดต่างๆ กัน รวมห้าชนิดดังกล่าวมาแล้วในข้างต้นเป็นเวลา 20 นาทีก่อนนำไปทดสอบด้วย tensile testing machine จากการทดลองพบว่าความแข็งแรงทางแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านการอบและไม่อบด้วยไอตัวทำละลายมีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก(ความแตกต่างมีค่าอยู่ระหว่าง $\pm 6\%$) ความไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนักของความแข็งแรงทางแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมที่อบด้วยไอตัวทำละลายนี้ ถูกคาดว่าเป็นผลมาจากการที่ปริมาณเพียงเล็กน้อยของตัวทำละลายที่ถูกดูดซับเข้าไปในพอลิเมอร์ผสมไม่สามารถทำให้พอลิเมอร์ผสมอ่อนตัว (plasticize) ลงได้ การไม่อ่อนตัวลงของพอลิเมอร์ผสมนี้สามารถเห็นได้จากการเปลี่ยนแปลงไปน้อยมากของอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของพอลิเมอร์ผสมที่อบด้วยไอตัวทำละลายซึ่งถูกวัดโดย differential scanning calorimeter (DSC) เมื่อเทียบกับอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ได้อบด้วยไอตัวทำละลาย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิติต ศุภิญญ์ สมประเสริฐกุล
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

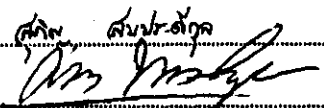

** C817317 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: SOLVENT / BLEND / PHASE DIAGRAM / TENSILE STRENGTH / POLY(METHYL METHACRYLATE) / STYRENE-ACRYLONITRILE COPOLYMER
SUPIN SOMPRADEEKUL : EFFECT OF SMALL MOLECULAR SOLVENT ON PHASE DIAGRAM AND TENSILE STRENGTH OF POLYMER BLENDS.
THESIS ADVISOR : M.L.SUPAKANOK THONGYAI, Ph.D.
THESIS COADVISOR : SIRIPORN DAMRONGSAKKUL, Ph.D.
133 pp. ISBN 974-639-676-5.

This work involved the studies of the effects of small molecular solvent on the phase diagrams and tensile strength of polymer blend of styrene-acrylonitrile copolymer (SAN) and poly(methyl methacrylate) (PMMA). For the studies of the effects of solvent on the phase diagrams, SAN/PMMA blends were prepared by solvent casting and melt mixing at the weight percent of SAN: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90. The phase diagrams of SAN/PMMA blends were constructed by plotting the cloud point temperatures occurred on heating of the blends against blend compositions. It was found that the phase diagrams of the blends cast from five different solvents, which were methylene chloride, acetone, tetrahydrofuran, methyl ethyl ketone and 1,2-dichloroethane, were different and depended on the type of solvent, the boiling point of solvent and the period of drying time in a vacuum oven. Besides, the phase diagrams of the SAN/PMMA blends from solvent casting occurred at the higher temperatures than that of the blends from melt mixing.

For the studies of the effects of solvent on tensile strength, only the SAN/PMMA blends from melt mixing were used. Prior to the tensile testing, the blends were suspended in the vapor of the above five different solvents for 20 min. It was found that tensile strength of the blends suspended in the solvents vapor was not significantly different from that of the blends without solvents (the differences of tensile strength were within $\pm 6\%$). The insignificant change of tensile strength of the blends should be due to the inability of traces of solvents to plasticize the polymer blends. These were evidenced by the very small change of the glass transition temperatures (T_g) of the blends, which were determined by differential scanning calorimeter (DSC), after suspending in the different vapor of solvents.

ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา..... วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา..... 2541

ลายมือชื่อนิสิต..... ^{สุทิน} ^{สมพร} ^{อัคร}
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... 

ACKNOWLEDGEMENTS



The author would like to express her deeply gratitude to her advisor: Dr. M. L. Supakanok Thongyai for his constant supervision and valuable guidance of this study, and to Dr. Siriporn Damrongsakkul, her co-advisor, for the valuable advice and constructive comments. She is also grateful to Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon and Dr. Varun Taepaisitphongse as chairman and member of the thesis committee, respectively.

Thanks for the financial support are due to Department of Chemical Engineering and Graduate School, Chulalongkorn University.

Sincere thanks to all people at the Polymer Engineering Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, for their assistance.

Finally, the author would like to dedicate this thesis to her family, who generously supported and encouraged her through the years spent on this study.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xii
LIST OF FIGURES.....	xiv
CHAPTER	
I. INTRODUCTION.....	1
1.1 The Objectives of the Present Study.....	3
1.2 The Scope of the Present Study.....	4
II. LITERATURE REVIEW.....	5
III. THEORY.....	13
3.1 Styrene-Acrylonitrile Copolymer (SAN).....	13
3.2 Poly(methyl methacrylate) (PMMA).....	15
3.3 Solvents.....	17
3.3.1 Classification of Solvents.....	17
3.3.1.1 Weak Hydrogen Bonding Solvents.....	18
3.3.1.2 Moderated Hydrogen Bonding Solvents.....	18
3.3.1.3 Strong Hydrogen Bonding Solvents.....	19
3.3.2 Properties of Solvents.....	19

CONTENTS (continued)

	PAGE
3.3.2.1 Methylene Chloride.....	20
3.3.2.2 Acetone	20
3.3.2.3 Tetrahydrofuran.....	21
3.3.2.4 Methyl Ethyl Ketone.....	21
3.3.2.5 1,2-Dichloroethane.....	22
3.4 Polymer Blends.....	23
3.4.1 The Preparation of the Blends.....	23
3.4.1.1 Melt Mixing.....	24
3.4.1.2 Solvent Casting.....	24
3.4.1.3 Freeze Drying.....	25
3.4.1.4 Emulsions.....	26
3.4.1.5 Mixing via Reaction.....	26
3.5 Miscibility Characteristics of the Blends.....	27
3.5.1 Thermodynamics of Mixing.....	28
3.5.2 The Phase Diagrams of Polymer Blends.....	30
3.6 Phase Separation Phenomena.....	33
3.6.1 Mechanisms of Phase Separation.....	34
3.6.1.1 Nucleation and Growth (NG).....	34
3.6.1.2 Spinodal Decomposition (SD).....	35
3.7 Determination of Miscibility.....	37
3.7.1 Turbidity Measurement.....	38

CONTENTS (continued)

	PAGE
3.7.2 Glass Transition Criteria for Miscibility.....	42
3.7.3 Microscopy.....	47
3.7.4 Volume Change of Mixing.....	49
3.8 Tensile Properties.....	50
IV EXPERIMENTS.....	59
4.1 Materials.....	59
4.1.1 Styrene-Acrylonitrile Copolymer (SAN).....	59
4.1.2 Poly(methyl methacrylate) (PMMA).....	60
4.1.3 Solvents.....	61
4.2 Equipment.....	62
4.2.1 Digital Hot Plate Stirrer.....	62
4.2.2 Vacuum Oven & Pump.....	63
4.2.3 Twin Screw Kneader.....	63
4.2.4 Press Roller & Barrel Temperature Controller.....	63
4.2.5 Hydraulic Hot Press.....	64
4.2.6 Surface Temperature Probe & Digital Thermometer.....	64
4.2.7 Differential Scanning Calorimeter (DSC).....	65
4.2.8 Tensile Testing Machine.....	65
4.3 Phase Diagram Studies.....	66
4.3.1 Sample Preparation.....	66
4.3.1.1 Solvent Casting.....	66

CONTENTS (continued)

	PAGE
4.3.1.2 Melt Mixing.....	67
4.3.2 Determination of Phase Diagrams.....	68
4.4 Tensile Test.....	69
4.4.1 Tensile Specimen Preparation.....	69
4.4.2 Experimental Procedures.....	69
4.5 The Studies of Glass Transition Temperature.....	70
4.5.1 Sample Preparation.....	70
4.5.2 Experimental Procedures.....	70
V RESULTS & DISCUSSIONS.....	73
5.1 The Studies of Phase Diagrams.....	75
5.1.1 Discussions.....	76
5.1.1.1 Comparisons of the Phase Diagrams of SAN/PMMA Blends Cast from Different Solvents.....	76
5.1.1.2 Comparisons of the Phase Diagrams of SAN/PMMA Blends at Different Drying Times.....	91
5.1.1.3 Comparisons of the Phase Diagrams of SAN/PMMA Blends Prepared from Different methods.....	97
5.2 The Studies of Tensile Strength.....	99
5.2.1 Discussions.....	100
5.3 The Studies of Glass Transition Temperatures.....	107
5.3.1 Discussions.....	107

CONTENTS (continued)

	PAGE
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	111
6.1 Conclusions.....	111
6.2 Recommendations for Further Studies.....	113
REFERENCES.....	114
APPENDIX : Experimental Results.....	120
VITA.....	133



 สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1 The properties of solvents.....	62
A.1 The cloud point temperatures of SAN/PMMA blends cast from methylene chloride at a drying time of 1 to 7 days in vacuum oven.....	120
A.2 The cloud point temperatures of SAN/PMMA blends cast from acetone at a drying time of 1 to 7 days in vacuum oven.....	121
A.3 The cloud point temperatures of SAN/PMMA blends cast from tetrahydrofuran at a drying time of 1 to 7 days in vacuum oven.....	122
A.4 The cloud point temperatures of SAN/PMMA blends cast from methyl ethyl ketone at a drying time of 1 to 7 days in vacuum oven.....	123
A.5 The cloud point temperatures of SAN/PMMA blends cast from 1,2-dichloroethane at a drying time of 1 to 7 days in vacuum oven.....	124
A.6 The cloud point temperatures of SAN/PMMA blends from melt mixing.....	125
B.1 Tensile strength of SAN/PMMA blends at various compositions.....	126
B.2 Tensile strength of SAN/PMMA blends with methylene chloride.....	126
B.3 Tensile strength of SAN/PMMA blends with acetone.....	127

LIST OF TABLES (continued)

TABLE	PAGE
B.4 Tensile strength of SAN/PMMA blends with tetrahydrofuran.....	127
B.5 Tensile strength of SAN/PMMA blends with methyl ethyl ketone.....	128
B.6 Tensile strength of SAN/PMMA blends with 1,2-dichloroethane.....	128
C.1 The glass transition temperatures of SAN/PMMA blends at various compositions.....	129
C.2 The glass transition temperatures of SAN/PMMA blends with methylene chloride.....	130
C.3 The glass transition temperatures of SAN/PMMA blends with acetone.....	130
C.4 The glass transition temperatures of SAN/PMMA blends with tetrahydrofuran.....	131
C.5 The glass transition temperatures of SAN/PMMA blends with methyl ethyl ketone.....	131
C.6 The glass transition temperatures of SAN/PMMA blends with 1,2-dichloroethane.....	132

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The stress/strain curves of chlorinated rubber and poly(vinyl methyl ether) blend.....	6
3.1 The repeating units of styrene and acrylonitrile.....	13
3.2 The chemical structure of poly(methyl methacrylate).....	15
3.3 The illustrations of the criteria for miscibility.....	29
3.4 Schematic representation of six possible phase equilibria diagrams for binary mixtures in which the shaded areas represent phase separation ...	32
3.5 The LCST phase diagram of blend with the spinodal and binodal phase boundaries.....	33
3.6 Schematic illustration of a phase separation by the necleation and growth mechanism: (a) one-dimensional evolution of composition profiles; (b) two-dimensional picture of the resultant phase structure. ...	36
3.7 Schematic illustration of a phase separation by the spinodal decomoposition mechanism: (a) one-dimensional evolution of composition profiles; (b) two-dimensional picture of the resultant phase structure.....	36
3.8 Size range covered by different techniques for the assessment of miscibility.....	37
3.9 Schematic of the intensity of the scattered light as a function of the temperature.....	40

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
3.10 Schematic of scattered light intensity at zero scattering angle as a function of temperature.....	41
3.11 Glass transition temperatures as a function of composition in fully amorphous binary polymer-polymer blends: (a) a miscible blend, (b) a partial miscible blend, (c) an immiscible blend.....	43
3.12 (a) Load-elongation curve from a tensile test and (b) corresponding engineering stress-strain curve.....	51
3.13 Tensile designations according to ASTM D638.....	55
3.14 An example of the modulus of elasticity determined on the initial straight portion of the stress-strain diagram.....	56
3.15 Tensile stress-strain curves for different plastics that relate the area under the curve to their toughness or physical properties.....	56
3.16 Examples of the influence of different test rates and temperatures on basic stress-strain behaviors of plastics: (a) different testing rates as shown for polycarbonate, (b) effects of tensile speeds on the shapes of stress-strain diagrams, (c) a simplified version of the effects on curves of changes in test rates and temperatures.....	58
4.1 The repeating units of styrene and acrylonitrile.....	60
4.2 The repeating unit of poly(methyl methacrylate).....	61
4.3 An example of the tensile result of SAN/PMMA blend.....	71
4.4 A set of apparatus for preparing the blends with solvents.....	71

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
4.5 Two manner in which the glass transition temperature has been defined.....	72
5.1 Phase diagrams of SAN/PMMA blends cast from different solvents at a drying time of 1 day.....	79
5.2 Phase diagrams of SAN/PMMA blends cast from different solvents at a drying time of 2 days.....	80
5.3 Phase diagrams of SAN/PMMA blends cast from different solvents at a drying time of 3 days.....	81
5.4 Phase diagrams of SAN/PMMA blends cast from different solvents at a drying time of 4 days.....	82
5.5 Phase diagrams of SAN/PMMA blends cast from different solvents at a drying time of 5 days.....	83
5.6 Phase diagrams of SAN/PMMA blends cast from different solvents at a drying time of 6 days.....	84
5.7 Phase diagrams of SAN/PMMA blends cast from different solvents at a drying time of 7 days.....	85
5.8 Cloud point temperatures of SAN/PMMA blends at 10 wt% of SAN cast from different solvents at the drying time of 1 to 7 days.....	86
5.9 Cloud point temperatures of SAN/PMMA blends at 30 wt% of SAN cast from different solvents at the drying time of 1 to 7 days.....	87

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
5.10 Cloud point temperatures of SAN/PMMA blends at 50 wt% of SAN cast from different solvents at the drying time of 1 to 7 days.....	88
5.11 Cloud point temperatures of SAN/PMMA blends at 70 wt% of SAN cast from different solvents at the drying time of 1 to 7 days.....	89
5.12 Cloud point temperatures of SAN/PMMA blends at 90 wt% of SAN cast from different solvents at the drying time of 1 to 7 days.....	90
5.13 Phase diagrams of SAN/PMMA blends cast from methylene chloride at the drying time of 1 to 7 days.....	92
5.14 Phase diagrams of SAN/PMMA blends cast from acetone at the drying time of 1 to 7 days.....	93
5.15 Phase diagrams of SAN/PMMA blends cast from tetrahydrofuran at the drying time of 1 to 7 days.....	94
5.16 Phase diagrams of SAN/PMMA blends cast from methyl ethyl ketone at the drying time of 1 to 7 days.....	95
5.17 Phase diagrams of SAN/PMMA blends cast from 1,2-dichloroethane at the drying time of 1 to 7 days.....	96
5.18 Phase diagrams of SAN/PMMA blends cast from different solvents at a drying time of 7 days and phase diagram of SAN/PMMA blends from melt mixing.....	98
5.19 Tensile strength of SAN/PMMA blends without solvent and with methylene chloride.....	101

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
5.20 Tensile strength of SAN/PMMA blends without solvent and with acetone.....	102
5.21 Tensile strength of SAN/PMMA blends without solvent and with tetrahydrofuran.....	102
5.22 Tensile strength of SAN/PMMA blends without solvent and with methyl ethyl ketone.....	103
5.23 Tensile strength of SAN/PMMA blends without solvent and with 1,2-dichloroethane.....	103
5.24 Percent difference of tensile strength of SAN/PMMA blends without solvent and with methylene chloride.....	104
5.25 Percent difference of tensile strength of SAN/PMMA blends without solvent and with acetone.....	104
5.26 Percent difference of tensile strength of SAN/PMMA blends without solvent and with tetrahydrofuran.....	105
5.27 Percent difference of tensile strength of SAN/PMMA blends without solvent and with methyl ethyl ketone.....	105
5.28 Percent difference of tensile strength of SAN/PMMA blends without solvent and with 1,2-dichloroethane.....	106
5.29 The glass transition temperatures of SAN/PMMA blends without solvent and with methylene chloride.....	108

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
5.30 The glass transition temperatures of SAN/PMMA blends without solvent and with acetone.....	108
5.31 The glass transition temperatures of SAN/PMMA blends without solvent and with tetrahydrofuran.....	109
5.32 The glass transition temperatures of SAN/PMMA blends without solvent and with methyl ethyl ketone.....	109
5.33 The glass transition temperatures of SAN/PMMA blends without solvent and with 1,2-dichloroethane.....	110