

**BLENDS OF CARBOXYLATE ACID POLYMER BASED ON HIGH-
DENSITY POLYETHYLENE WITH NYLON**

Ms. Sureerat Sangwijit

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
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole

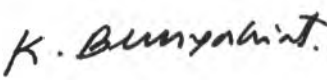
2004

ISBN 974-9651-64-2


1 21618926

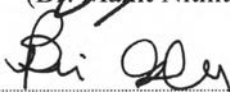
Thesis Title: Blends of Carboxylate Acid Polymer Based on High-Density Polyethylene with Nylon
By: Ms. Sureerat Sangwijit
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Dr. Manit Nithitanakul
Assoc. Prof. Brian P. Grady

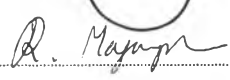
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



..... 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

4572020063: POLYMER SCIENCE PROGRAM
Sureerat Sangwijit: Blends of Carboxylate Acid Polymer Based on High-Density Polyethylene with Nylon.
Thesis Advisors: Dr. Manit Nithitanakul, and Assoc. Prof. Brian P. Grady, 60 pp. ISBN 974-9651-64-2

Keywords: Polyamide 6/ High-density polyethylene/ Compatibilizer/ Polymer blend/ Phase morphology/ Mechanical properties/ Thermal behavior

Binary polyamide 6 (PA6) and high-density polyethylene (HDPE) blends and ternary PA6/HDPE/Fusabond[®] blends were prepared by melt mixing in a twin screw extruder. Morphology, mechanical properties and thermal behavior were studied over a wide range of compositions. The mechanical properties of PA6/HDPE blend were decreased after melt mixing. The addition of a functionalized high-density polyethylene with maleic anhydride (HDPE-g-MAH, Fusabond[®] E MB 100D) as a compatibilizer resulted in improves mechanical properties as compared with blends without the compatibilizer. In addition, the SEM micrographs show the reduction of dispersed-phase size as the result of adding the compatibilizer, in which the size was reduced to less than 1 μm for both of PA6 and HDPE dispersed particle. Maximum reduction was observed at 1% compatibilizer. These results could be attributed to chemical reaction between the anhydride groups of HDPE-g-MAH and terminal amine groups of PA 6 in PA6/HDPE/ Fusabond[®] blends. The enhancement of the compatibility of PA6 and HDPE by addition of HDPE-g-MAH was also confirmed through thermal analysis. The decreased in the crystallization temperatures on addition of compatibilizer suggested that there are interactions between PA6 and HDPE-g-MAH occurred in the blend and this retarded the crystallization of the blend components.

บทคัดย่อ

นางสาวสุรรัตน์ แสงวิจิตร: พอลิเมอร์ผสมระหว่างคาร์บอกซิเลต เอซิด พอลิเมอร์ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงและไนลอน (Blends of Carboxylate Acid Polymer Based on High-Density Polyethylene with Nylon) อาจารย์ที่ปรึกษา: ดร. มานิตย์ นิธิชนากุล และ รศ. ดร. ไบรอัน พี เกรดี 60 หน้า ISBN 974-9651-64-2

พอลิเมอร์ผสม 2 ชนิดระหว่างพอลิเอไมด์ 6 และ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง และ พอลิเมอร์ผสม 3 ชนิด ระหว่างพอลิเอไมด์ 6 พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง และ พิวซาบอนด์ อี เอ็มบี 100ดี สามารถเตรียมได้โดยการผสมให้เข้ากันแบบหลอมเหลวในเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวคู่ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาโครงสร้าง สมบัติเชิงกล สมบัติทางอุณหภูมิจากพอลิเมอร์ผสมทุก ๆ องค์ประกอบ โดยพบว่าหลังจากเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอไมด์ 6 และ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง แบบหลอมเหลว จะทำให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมลดลง โดยเมื่อทำการเติมพิวซาบอนด์ ซึ่งเป็นพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ได้รับการปรับปรุงโครงสร้างด้วยมาเลอิก แอนไฮไดรด์ เป็นตัวเชื่อมประสานในพอลิเมอร์นั้น สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมให้ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ได้ใส่ตัวเชื่อมประสาน นอกจากนี้จากผลการทดลองการศึกษาโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมแสดงให้เห็นว่า เมื่อเติมตัวเชื่อมประสานลงในพอลิเมอร์ผสมจะช่วยทำให้ขนาดขององค์ประกอบที่กระจายตัวอยู่ในองค์ประกอบหลักลดลงจนเหลือขนาดน้อยกว่า 1 ไมโครเมตร ทั้งสำหรับองค์ประกอบที่กระจายตัวอยู่ในองค์ประกอบหลักเป็นอนุภาคของพอลิเอไมด์ 6 และ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง ซึ่งผลการทดลองที่ได้เป็นผลเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่แอนไฮไดรด์ในตัวเชื่อมประสานกับหมู่เอมีนที่อยู่ท้ายสุดของสายโซ่พอลิเอไมด์ 6 นอกจากนี้ในการศึกษาสมบัติทางอุณหภูมิจากพอลิเมอร์ผสมพบว่า การเติมตัวเชื่อมประสานเข้าไปในพอลิเมอร์ผสมสามารถช่วยทำให้พอลิเอไมด์ 6 และ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดีขึ้น ซึ่งผลจากการที่อุณหภูมิการเกิดผลึกของแต่ละองค์ประกอบในพอลิเมอร์ผสมลดลงเมื่อเติมตัวเชื่อมประสานลงไปสามารถช่วยชี้บ่งได้ว่า ปฏิกิริยาระหว่างพอลิเอไมด์ 6 และตัวเชื่อมประสาน เกิดขึ้นภายในพอลิเมอร์ผสม ซึ่งผลจากการเกิดปฏิกิริยานี้จะเป็นตัวหน่วงในการเกิดผลึกของแต่ละองค์ประกอบในพอลิเมอร์ผสม

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

The author would like expressing her deep gratitude to her advisors, Dr. Manit Nithitanakul and Assoc. Prof. Brian P Grady for their valuable guidance, advice, and encouragement. The author would like to give special thanks to Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan and Asst. Prof. Pitt Supapol for their valuable knowledge and suggestions.

The author would like to take this opportunity to express her grateful appreciation to TPE Co., Ltd., UBE Nylon (Thailand) Co., Ltd., and DuPont (USA) Co., Ltd. for providing the raw materials used throughout this work.

The author would like to thank to Mr. Polrat, Ms. Pratra, and all PPC staff for their invaluable technical assistance. And special thanks to Mr. Jirawut for his kind assistance and suggestions.

Finally, the author would like to thank all PPC Ph.D. students, her friends for their friendship, helpfulness, cheerfulness, encouragement, and suggestions. The author is also greatly indebted to her family for their love, encouragement, and worthy moral support throughout her study at Chulalongkorn University.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
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
CHAPTER	PAGE
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	3
2.1 Blends of PA/PE with Compatibilizers	3
2.2 Functionalized Polyolefin	7
III EXPERIMENTAL	10
3.1 Materials	10
3.1.1 Fusabond®	10
3.1.2 Polyamide 6 (Nylon6)	10
3.1.3 High-density Polyethylene (HDPE)	11
3.2 Experimental	11
3.2.1 Blend Preparation	11
3.2.2 Specimen Preparation	13
3.2.3 Differential Scanning Calorimetry	13
3.2.4 Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR)	14
3.2.5 Phase Morphologies	14

CHAPTER	PAGE
3.2.6 Mechanical and Physical Properties Testing	14
IV BLENDS OF CARBOXYLATE ACID POLYMER BASED ON HIGH-DENSITY POLYETHYLENE WITH NYLON	16
Abstract	16
Introduction	17
Experimental	19
Results and Discussion	22
Conclusion	27
Acknowledgements	28
References	28
V CONCLUSION	49
REFERENCES	50
APPENDICES	53
Appendix A Scanning Electron Microscopic Analysis	53
Appendix B Differential Scanning Calorimetric Analysis	54
Appendix C Tensile properties, Impact strength, and Hardness	56
CURRICULUM VITAE	60

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Typical properties of Fusabond [®] E MB 100D	10
3.2	Physical properties of Nylon6 (1013B)	11
3.3	Physical properties of HDPE (H5480S)	11
3.4	Blend ratio of PA 6/HDPE/Fusabond [®] ternary blend	12
3.5	Operating temperature of each zone of twin-screw extruder barrel for blending	12
CHAPTER IV		
1	The weight fraction of crystallinity of PA6 and HDPE components in PA6/HDPE/Fusabond ternary blends as determined by DSC	46
2	Melting and crystallization temperatures of PA6 and HDPE components in PA6/HDPE blends with and without Fusabond [®] as determined by DSC	47

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER IV		
1	The SEM micrographs of blends without Fusabond [®] as compatibilizer at the following PA6/HDPE ratios: (a) 80/20, (b) 60/40, (c) 50/50, (d) 40/60, (e) 20/80	30
2	The SEM micrographs of 80/20 PA6/HDPE blends with added Fusabond [®] compatibilizer at the following weight percentages: (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1.0, (e) 2.5, and (f) 35%	31
3	The SEM micrographs of 20/80 PA6/HDPE blends with added Fusabond [®] compatibilizer at the following weight percentages: (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1.0, (e) 2.5, and (f) 35%	32
4	The number average particle diameter of dispersed phase of PA6/HDPE as a function of Fusabond [®] content	33
5	The chemical interaction between PA6 and Fusabond [®] as a compatibilizer	34
6	FTIR spectra of (a) pure PA6, (b) compatibilized blend, (c) uncompatibilized blend, and (d) pure HDPE	35
7	The molau test of (a) pure PA6, (b) uncompatibilized blend, and (c) compatibilized blend	35
8	Tensile modulus of uncompatibilized PA6/HDPE blends	36
9	Tensile modulus of PA6/HDPE blends as a function of Fusabond [®] content	36
10	Tensile strength of uncompatibilized PA6/HDPE blends	37
11	Tensile strength of PA6/HDPE blends as a function of Fusabond [®] content	37
12	Impact strength of uncompatibilized PA6/HDPE blends	38
13	Impact strength of PA6/HDPE blends as a function	

FIGURE	PAGE
of Fusabond [®] content	38
14 Hardness of uncompatibilized PA6/HDPE blends	39
15 Hardness of PA6/HDPE blends as a function of Fusabond [®] content	39
16 Crystallization temperatures of binary PA6/HDPE blends: (a) pure PA6, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 50/50, (e) 40/60, (f) 20/80, and (g) pure HDPE	40
17 Crystallization temperatures of 80/20 PA6/HDPE blends as a function of Fusabond [®] content: (a) pure HDPE, (b) pure PA6, (c) 0%, (d) 0.1%, (e) 0.5%, (f) 1.0%, (g) 2.5%, (h) 5.0%, (i) 10%, (j) 15%, and (k) 35%	41
18 Crystallization temperatures of 20/80 PA6/HDPE blends as a function of Fusabond [®] content: (a) pure HDPE, (b) pure PA6, (c) 0%, (d) 0.1%, (e) 0.5%, (f) 1.0%, (g) 2.5%, (h) 5.0%, (i) 10%, (j) 15%, and (k) 35%	42
19 Melting temperatures of binary PA6/HDPE blends: (a) pure PA6, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 50/50, (e) 40/60, (f) 20/80, and (g) pure HDPE	43
20 Melting temperatures of 80/20 PA6/HDPE blend as a function Fusabond [®] content: (a) pure HDPE, (b) pure PA6, (c) 0%, (d) 0.1%, (e) 2.5%, (f) 10%, (g) 35%	44
21 Melting temperatures of 20/80 PA6/HDPE blends as a function Fusabond [®] content: (a) pure HDPE, (b) pure PA6, (c) 0%, (d) 0.1%, (e) 2.5%, (f) 10%, (g) 35%	45