EFFECT OF PHYSICAL AGING ON TENSILE CREEP OF POLYSTYRENE AND POLY (2,6-DIMETHYL-1,4-PHENYLENE OXIDE) BLENDS

Ms. Pattaree Vongpaisal

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
1996

ISBN 974-633-604-5

T 174.7726

Thesis Title	:	Effect of Physical Aging on Tensile Creep of Polystyrene and Poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) Blends
By	:	Ms. Pattaree Vongpaisal
Program	:	Polymer Science
Thesis Advisors	:	1. Prof. Alexander M. Jamieson 2. Assoc. Prof. Anuvat Sirivat

---

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science.

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

Thesis Commitee

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

.....
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

.....
(Assoc. Prof. Kanchana Trakulcoo)

ABSTRACT

942006 : MAJOR POLYMER SCIENCE

KEY WORDS : PHYSICAL AGING/ BLEND/ POLYSTYRENE/ PPO/ DMA/ CREEP

PATTAREE VONGPAISAL: EFFECT OF PHYSICAL AGING ON TENSILE CREEP OF POLYSTYRENE AND POLY (2,6-DIMETHYL-1,4-PHENYLENE OXIDE) BLENDS. THESIS ADVISORS: PROF. ALEXANDER M. JAMIESON AND ASSOC. PROF. ANUVAT SIRIVAT, 50 PP. ISBN 974-633-604-5

Blends of polystyrene (PS) and poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) of various compositions were studied using dynamic mechanical analysis (DMA) to measure the linear viscoelastic tensile creep during isothermal physical aging, following annealing above their glass-transition temperature (T_g) and quenching to the testing temperatures (T_a) where $\Delta T = T_g - T_a$ was held fixed. The momentary creep curves were fitted to an empirical equation: $D(t) = D(0) \exp [(t/t_0)^{\beta}]$, where D(t) is the creep compliance, β is the scaling exponent and t_0 is the retardation time scale.

Values for β and t_0 were obtained, and the dependence of t_0 on the aging time was determined and compared with those of different blend compositions, aging time (t_a) and T_a. Shift factors (a) were calculated to investigate changes in molecular mobility during physical aging from the slope of log a vs log t_a. The aging rate was compared to examine effect of blend interaction parameter on the physical aging process.

บทคัดย่อ

ภัทรี วงษ์ไพศาล : การศึกษาผลทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาเมื่อสิ่งประกอบโพลีสไตรีน และโพลีฟีนิลีนออกไซด์ถูกดึงยืดด้วยความเค้นคงที่ [Effect of Physical Aging on Tensile Creep of Polystyrene and Poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) Blends], อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ.ดร. อเล็กซานเดอร์ เอ็ม เจมีสัน และ รศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์, หน้า ISBN 974-633-604-5

เราสามารถใช้การวิเคราะห์เชิงกลแบบไดนามิก (Dynamic mechanical analysis) ศึกษาผลทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา (Physical aging) ของสิ่งประกอบโพลีสไตรีน (PS) และโพลีฟีนิลีนออกไซด์ (PPO) ในระบบที่มีอุณหภูมิคงที่ได้โดยการวัดผลความเครียด (Strain) ที่สนองตอบต่อความเค้น (Stress) คงที่ ในช่วงความสัมพันธ์เส้นตรง (Linear viscoelastic)

ตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาจะถูกให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ประมาณ 10 องศาเซลเซียส เพื่อขจัดแรงความเค้นภายในอันอาจเกิดเนื่องมาจากขบวนการผลิต ก่อนที่จะลดมาสู่อุณหภูมิที่จะทำการศึกษา โดยกำหนดให้อุณหภูมิในการทำการศึกษาเป็นค่าคงตัวที่อยู่ต่ำกว่า T_g ของสิ่งประกอบในแต่ละอัตราส่วนประมาณ 12 องศาเซลเซียส เราสามารถแสดงเส้นโค้งความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดกับเวลาได้โดยปรับไปตามสมการ $D(t) = D(0) \exp [(t/t_0)^{\beta}]$ ซึ่งเป็นสมการหลัก โดยที่ $D(t)$ คือค่าการยืดยินยอมที่เป็นไปตามแรง β คือค่าคงที่มาตรฐาน และ t_0 คือเวลาหน่วงของการตอบสนองต่อแรง เมื่อทำการวิเคราะห์ข้อมูลพบว่าค่า β และ t_0 แปรไปตามเวลา สัดส่วนของสิ่งประกอบ และอุณหภูมิ

เราสามารถใช้ค่าปัจจัยการเคลื่อนที่ (Shift factor, a) ของเส้นโค้งความสัมพันธ์ระหว่างการยืดกับเวลาเป็นตัววัดการเปลี่ยนแปลงการเคลื่อนไหวของโมเลกุล โดยแสดงค่าอัตราการเกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพ จากค่าความชันของเส้นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log a$ กับ $\log t_a$ พบว่าส่วนสัดของสิ่งประกอบ และอุณหภูมิทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her gratitude to all of those who encouraged her research. She would like to thank all the professors who have provided her with academic and valuable knowledge at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, especially in the Polymer Science Program.

She greatly appreciates the advice of her research advisor, Prof. Alexander M. Jamieson who originated this thesis. She is deeply indebted to Assoc. Prof. Anuvat Sirivat who not only gave extensive recommendations, constructive criticism, suggestions and proof-reading of this manuscript, but also actively pushed the author to complete this project. In addition, she appreciated Assoc. Prof. Kanchana Trakulcoo and Ass. Prof. Sujitra Dhumrongvaraporn who generously contributed many of the helpful ideas. Thanks also go to all the staff at the college.

The author wishes to thank all her colleagues, especially Mantana Kanchanasopa and Sucheera Rujithumkul, for their help and encouragements throughout this program.

Moreover, she would like to thank her youngest grandfather and his wife, Mr. Sombat and Mrs. Wallee Pipatpongse, for the financial support throughout her study. Finally, she owes an immense debt to her parents who always stand by her and give her their love.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

Title Page.....i
Abstract.....iii
Acknowledgements.....v
Table of Contents.....vi
List of Tables.....viii
List of Figures.....ix

I INTRODUCTION

1.1 Physical Aging.....1
1.2 PS - PPO.....5
1.3 Tensile Creep.....7
1.4 Previous Studies.....8
1.5 Research Objectives.....9

II EXPERIMENTAL DETAILS

2.1 Materials.....10
2.2 Sample Preparation.....10
2.3 Experimental Techniques.....11
2.4 T_g Characterization.....13
2.5 Creep Measurements.....14

CHAPTER **PAGE**

III RESULTS

3.1 Force Scanning Experiments....17
3.2 Aging of Components....19
3.2.1 Aging of Pure PS....19
3.2.2 Aging of Pure PPO....23
3.2.3 Aging of Blends....26
3.3 Effect of Compositions....27
3.3.1 Retardation Time....27
3.3.2 Aging Rate....28
3.4 Effect of Temperature or ΔT....29
3.4.1 Retardation Time....30
3.4.2 Aging Rate....31

IV DISCUSSION

4.1 Young's Modulus....32
4.2 Isothermal Tensile Creep....32
4.3 Retardation Time....33
4.4 Aging Rate....36

V CONCLUSION....38
APPENDIX....39
REFERENCES....46

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

2.1 T_g values as a function of compositions.....13

3.1 Survey of all creep tests.....19

3.2 Values for individual β and t_o of pure PS.....21

3.3 Shift factors vs aging times of pure PS.....22

3.4 Values for individual β and t_o of pure PPO.....24

3.5 Shift factors varied with aging time of pure PPO.....26

3.6 Values for β, t_o and a of blends, ΔT = 12 °C.....27

4.1 The mean retardation time $<\tau>$ of all compositions at fixed ΔT = 12°C.....34

4.2 The mean retardation time $<\tau>$ of 50:50/PS:PPO blend varied temperature, ΔT = 7, 12 and 17°C.....35

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

2a System creep-recovery mode....12

2b Film extension....12

2c T_g values as a function of compositions....14

3.1a Effect of compositions on the aging of Young's modulus....17

3.1b Effect of temperatures on the aging of Young's modulus of 50:50 / PS:PPO blends....18

3.2a Isothermal tensile creep curves of pure PS....20

3.2b Superposition of creep curve for pure PS....22

3.2c Logarithm of the shift factors, a, for creep experiments plotted against the logarithm of aging time for pure PS....23

3.2d Isothermal tensile creep curves of pure PPO....24

3.2e Superposition of creep curves for pure PPO....25

3.2f Logarithm of the shift factors, a, for creep experiments of pure PPO plotted against the logarithm of the aging times....26

3.3a The effect of compositions on t_o, ΔT=12 °C....28

3.3b The effect of compositions on aging rate....29

3.4a Effect of temperatures on t_o of 50:50 / PS:PPO blend....30

3.4b Effect of temperatures on aging rate....31