

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RSA/16/2544

ชื่อโครงการ: "ผลของโครงสร้างของพอลิเมอร์ต่อการเข้ากันได้"

นักวิจัย: ดร. อรุณี หับเที่ยง
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล
scatt@mahidol.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: ธันวาคม 2543 - มีนาคม 2547

ได้ทำการศึกษา การเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิโพรพิลีน และพอลิเอทิลีนไฮโม พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างสายตรง กับพอลิ(เอทิลีน-โค-1-อัลฟา-โอลิฟิน)โคพอลิเมอร์ โดยการศึกษา coarsening rates ในสภาวะหลอม ข้อมูลทางจลนศาสตร์สำหรับตัวอย่างที่เตรียมให้มีส่วนผสมที่ จุดวิกฤตจะสามารถ normalized ผลจากพลังงานความร้อนและความหนืดที่อัตราการเดินทางเป็นศูนย์ ผลของน้ำหนักโมเลกุลต่อสถานะที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากผลของความหนืดของสารขณะหลอม น้ำหนัก โมเลกุลมีผลเล็กน้อยต่อการเข้ากันได้ทางเทอร์โมไดนามิกส์ มีผลแสดงให้เห็นว่าความก้าวหน้าการโต ขึ้นของสถานะวิกฤตอาจเกี่ยวเนื่องกับโครงสร้างของโคพอลิเมอร์และปริมาณของสายโซ่ โดยทั่วไปถ้า พิจารณาโคพอลิเมอร์เพียงชนิดเดียว coarsening rates จะเร็วขึ้น สัมพันธ์กับความแตกต่างที่มาก ที่สุดระหว่าง solubility parameter และ ความแตกต่างที่มากที่สุดระหว่าง characteristic ratio ระหว่างพอลิเอทิลีนและ พอลิ(เอทิลีน-โค-1-อัลฟา-โอลิฟิน)โคพอลิเมอร์ ผลการทดลองปรากฏว่าการโต ขึ้นของวิกฤตมีความแตกต่างกันมากระหว่าง EcB และ EcO ในขณะที่ความแตกต่างระหว่าง solubility parameter และ characteristic ratio มีค่าน้อย ผลการทดลองนี้สนับสนุนว่า local interactions มีความสำคัญโดยที่ ไม่มีการอธิบายด้วยปัจจัยเช่น characteristic ratio และ solubility parameter ซึ่งสัมพันธ์กับสมบัติโดยรวมของโมเลกุล จากการศึกษาได้พบความสัมพันธ์อย่างชัดเจนระหว่างความยาว ของสายโซ่และปริมาณสายโซ่ การมีปริมาณที่สูงขึ้นของสายโซ่ที่ยาวขึ้นจะมีผลต่อการเพิ่มการเข้ากันได้ กับพอลิโพรพิลีนไฮโมพอลิเมอร์ ในทางตรงกันข้าม การมีปริมาณที่สูงขึ้นของสายโซ่ที่ยาวขึ้น จะมีผลต่อ การลดการเข้ากันได้กับพอลิเอทิลีนไฮโมพอลิเมอร์

คำหลัก: พอลิโอลิฟิน สถานะ โคพอลิเมอร์ การแยกเฟส

Abstract

Project Code: RSA / 16 / 2544

Project title: *The influence of polymer microstructure upon miscibility*

Investigator: Arunee Tabtiang

Email: scatt@mahidol.ac.th

Project Period: December 2000 to March 2003

The compatibility of a series of polypropylene and linear polyethylene homopolymers with a range of poly(ethylene-co- α -olefin) copolymers has been investigated through the study of coarsening rates in the melt-state. Kinetic data for samples prepared with compositions at the critical point can be normalized to account for the effects of thermal energy and zero shear rate viscosity. The influence of molecular weight upon the morphology evolution was principally through its effect upon melt viscosity with little effect upon the thermodynamic compatibility. It was revealed that the coarsening progress of the morphology could be related to the copolymer microstructure and branch content. In general, for a given type of copolymer, the faster coarsening rates were associated with both the largest differences in solubility parameters and the largest differences in characteristic ratio between polyethylene and the poly(ethylene-co- α -olefin) copolymers. However, the marked differences in coarsening between the EcB and EcO were not well reflected by the small differences in the solubility parameter and characteristic ratio. These results suggest that local interactions are important that are not well described by factors, such as characteristic ratio and solubility parameter, that relate to the overall property of the molecules. Clear correlations were found between the branch length and the number of branches. A higher content of longer branches corresponded to enhanced compatibility with polypropylene homopolymer. Conversely, longer and more numerous branches degraded compatibility in the melt state with linear polyethylene.

Keywords: polyolefin; morphology; copolymer; phase separation

Final Report

- 1. Title:** *'The influence of polymer microstructure upon miscibility'.*
- 2. Researcher:**
- | | |
|----------------|---|
| Name: | Arunee Tabtiang |
| Qualification: | Ph.D. (Polymer Technology) |
| Position: | Assoc. Prof., Faculty of Science, Mahidol University. |
| Tel.: | 2015131 |
| Fax: | 2458332 |
| Email: | scatt@mahidol.ac.th |

3. Research branch: Polymer Technology

4. Introduction

Recent fundamental advances in the understanding of the miscibility of polymer mixtures have highlighted the importance of polymer chain configuration and conformation [Crist, 1997]. *Configuration* refers to the permanent stereostructure of the polymer that is a consequence of the polymerisation, whilst *conformation* denotes the overall arrangement, or shape, of the polymer chain in space that is determined by the rotation of the primary bonds [Gedde, 1995]. Conformation is affected by the configuration, chemical structure, and microstructure of the polymer; in this instance, microstructure means factors such as the length and quantity of chain branching. Early mixing theories, due to Hildebrand, Flory and Huggins, and Flory et al. [reviewed by Olabisi, 1979 and Miles, 1992] made important contributions to describe the effects of the heat of mixing, combinatorial entropy, and volume change upon mixing, respectively. These theoretical approaches, however, do not adequately describe mixing in systems comprising chemically similar macromolecules. For example, it has been observed that polypropylene is extensively miscible with poly(1-butene) [Cham, 1994] but strongly immiscible with linear polyethylene [Choi, 1995]; moreover, isotactic polypropylene is only partially miscible with syndiotactic polypropylene [Thomann, 1996]. These results are not readily explained by chemical differences alone. In the recently published theoretical treatment due to Fredrickson and Liu [1995], a term has been added to the original Flory-Huggins theory that account for reductions in the entropy change on mixing.

The reductions in entropy are associated with dissimilarities in chain conformation of the constituents of a mixture. The small angle neutron scattering (SANS) studies upon model non-polar deuterated polymers by Krishnamoorti et al. [1994] have paralleled these theoretical advances. If chain conformation, and microstructure, can be related to miscibility in commercially important polymer blends, a better understanding of the mixing process may be obtained leading to more refined control of morphology and properties. Industrially, non-polar polymers constitute around 70%, by volume [Mills, 1993], of the plastic and elastomeric materials in production, a significant proportion of which may be used in blend form, and hence the practical relevance of the work is apparent. Moreover, they constitute the largest proportion of the polymer resins produced industrially in Thailand.

The fundamental advances should now be brought to bear in commercially applicable blends such that an understanding of these systems may be obtained from the molecular aspect. Non-polar saturated polymers are an ideal starting point since the molecules only interact through dispersion forces, without complications that result from the polarisability of unsaturated bonds and the local ordering effects associated with polar-polar bond specific interactions. Differences in polymer microstructure that affect chain configuration will thus be emphasized. Examples of non-polar polymers, with differing structures, that will be used in this work include the product of the hydrogenation of polyisoprene that is essentially an *alternating copolymer* comprising propylene and ethylene units and linear polyethylene, due to its simple structure. Other structures may be made directly through copolymerisation of olefins. Additionally, these are commercially important materials and are readily available. The description of the mixing of these materials from a molecular basis may confer a quantitative understanding and should provide a sound basis for future development of these materials.

References

- Atkins, P. W., in *'Physical chemistry: 3rd Edition'*, (1987), Oxford University Press, Great Britain, p. 178.
- Bates, F. S., Schultz, M. K., Rosedale, J. H., and Almdal, K., *Macromolecules*, (1992), **25**, 5547.
- Bicerano, J. in *'Prediction of polymer properties'*, (1993) Marcel Dekker, New York, pp. 273-293.
- Cham, P. M., Lee, T. H., and Marand, H., *Macromolecules*, (1994), **27**, 4563.

- Choi, P., Blom, H. P., Kavassalis, T. A., and Rudin, A., *Macromolecules*, (1995), **28**, 8247.
- Cowie, J. M. G. in '*Polymers: chemistry and physics of modern materials: 2nd Edition*', (1991), Blackie Academic and Professional, U.K., p. 178.
- Crist, B. and Hill, M. J., *Polymer*, (1997), **35**, 2329.
- Fredrickson, G. H. and Liu, A. J., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, (1995), **33**, 1203.
- Gedde, U. W. in '*Polymer physics*', Chapman and Hall (1995), pp. 1-38.
- Hill, M. J., Barham, P. J., and Keller, A., *Polymer*, (1992), **33**, 2530.
- Hill, M. J. and Barham, P. J., *Polymer*, (1995), **36**, 3369.
- Krishnamoorti, R., Graessley, W. W., Balsara, N. P., and Lohse, D. J., *Macromolecules* (1994), **27**, 3073.
- Lee, C. H., Saito, H., and Inoue, T., *Macromolecules*, (1995), **28**, 8096.
- Miles, I. S. and Rostami, S., in '*Multicomponent polymer systems*', Longman Scientific and Technical, UK (1992).
- Mills, N. J. in, '*Plastics: Microstructure and Engineering Applications*', 2nd Ed., Edward Arnold, London (1993).
- Olabisi, O., Robeson, L. M., and Shaw, M. T., in '*Polymer-Polymer Miscibility*', Academic Press, New York, (1979).
- Puig, C. C., Hill, M. J., and Odell, J. A., *Polymer*, (1993), **34**, 3402.
- Rhee, J. and Crist, B., *J. Polym. Sci.: Part B Polym. Phys.*, (1994), **32**, 159.
- Roovers, J. and Toporowski, P. M., *Rubb. Chem. Tech.*, (1991), **63**, 735.
- Tabtiang, A. and Venables, R. A., *Comp. Inter.*, **6**(1), pp. 65-80 (1999a)
- Tabtiang, A., Lumlong, S., and Venables, R. A., *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **39**(2), pp. 293-303 (2000a)
- Tabtiang, A. and Venables, R. A., *Eur. Polym. J.*, **36**(1), pp. 137-148 (2000b)
- Tabtiang, A. and Venables, R. A., *Plast. Rubb. Comp. Proc. App.*, **28**(1), pp. 11-19 (1999b)
- Tabtiang, A., S. Lumlong, and Venables, R. A., *Eur. Polym. J.*, **36**(12), pp. 2559-2568 (2000)
- Tabtiang, A., B. Parchana, and Venables, R. A., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **39**(3), (2001), p. 380-389.
- Thomann, R., Kressler, J., Setz, S., Wang, C., and Mulhaupt, R., *Polymer*, (1996), **37**(13), 2627.

Outline of Report

The main objective of the experimental work was to separate out the principal effects upon mixing, demixing, and hence morphology formation in polyolefin blends.

In part one, several grades of high-density polyethylene and poly(ethylene-co-1-octene) that had differing molecular weights were investigated. Blends prepared with compositions near the critical point through precipitation from solution formed regular co-continuous morphologies that annealed at rates determined by the thermal energy and zero shear rate complex viscosity. A normalised function, q^* , was defined such that the effects of thermal energy and viscosity upon morphology formation could be accounted for quantitatively.

N. Phochalam, A. Tabtiang, and R. Venables, '*Influence of molecular weight upon the domain coarsening rates in linear polyethylene / poly(ethylene-co-1-octene) blends*'. *J. Appl. Polym. Sci.*, 90(6), (2003), p 1655-61

In the second part, the coarsening rates of linear polyethylene with five poly(ethylene-co- α -olefin) elastomers with compositions at the critical point can be normalized to account for the effects of thermal energy and zero shear rate viscosity. The objective was to relate the coarsening progress of the morphology to the copolymer microstructure and branch content. Moreover, coarsening rates were associated both differences in solubility parameters and the characteristic ratio between polyethylene and the poly(ethylene-co- α -olefin) copolymers.

A. Tabtiang, N. Phochalam, and R. Venables, '*The effects of copolymer microstructure upon the morphology of polyethylene / poly(ethylene-co- α -olefin) blends*'. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 42(6), (2004), p 965-73.

In the third part, the work is extended to cover the formulations containing polypropylene. In the general conclusions, the experimental data from the three sections are collated and correlated with structural parameters, namely characteristic ratio and solubility parameter difference.