MONOFILAMENTS OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER REINFORCED WITH THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMER

SUWAT NANAN

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(PHYSICAL CHEMISTRY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY
2003**

ISBN 974-04-4084-3
COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

เส้นใยเดี่ยวของยางเทอร์มอพลาสติกพอลิยูรีเทนเสริมแรงโดยพอลิเมอร์ผลึกเหลว
(MONOFILAMENTS OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER REINFORCED WITH THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMER)

สุวัตร นานันท์ 4436213 SCPC/M

วท.ม. (เคมีเชิงฟิสิกส์)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ : เสาวรภย์ ลิ้มเจริญ, Dr.rer.nat., ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย, Ph.D., เติมศักดิ์ ศรีคิรินทร์, Ph.D.

บทคัดย่อ

ได้เตรียม *อิน-สิทู* คอมโพสิท จากพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางเทอร์มอพลาสติกพอลิยูรีเทน (TPU) กับ พอลิเมอร์ผลึกเหลว (TLCP) ซึ่งเป็นโคพอลิเมอร์ของ *พารา*-ไฮดรอกซีเบนโซอิกแอซิด (HBA) กับพอลิเอททิลีนเทอเรพทาเลท (PET) (อัตราส่วนโดยโมล 60/40) โดยขึ้นรูปเป็นเส้นอัดรีด (extruded strand) และเส้นใยเดี่ยว (monofilament) ทั้งนี้วิธีเตรียมเส้นใยเดี่ยว มีสองแบบคือ แบบขั้นเดียว (one-step) และแบบสองขั้น (two-step) ได้ศึกษาพฤติกรรมกระแส, สัณฐานวิทยา, สมบัติเชิงกล และสมบัติความร้อนของคอมโพสิท

จากการวัดความหนืดโดยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบแผ่นคู่ขนานที่อุณหภูมิ 223 องศาเซลเซียสในช่วงความถี่ 0.6-200 เรเดียนต่อวินาที พบว่า พอลิเมอร์ผลึกเหลวมีความหนืดสูงกว่าพอลิยูรีเทน การเติมพอลิเมอร์ผลึกเหลวทำให้ความหนืดของพอลิเมอร์ผสมลดลง และมีค่าต่ำกว่าความหนืดของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ทั้งสอง ความหนืดของพอลิเมอร์ผลึกเหลวลดลงเมื่อเพิ่มความถี่ของการวัด ในขณะที่ความหนืดของพอลิยูรีเทนและพอลิเมอร์ผสมแทบจะไม่ขึ้นกับค่าความถี่ของการวัด ในคอมโพสิทที่เตรียมแบบเส้นอัดรีดนั้นพบว่า พอลิเมอร์ผลึกเหลวกระจายเป็นเม็ดกลมที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง ไม่เกิน 3 ไมโครเมตร ส่วนเส้นใยเดี่ยวที่เตรียมแบบสองขั้น พบว่าพอลิเมอร์ผลึกเหลวส่วนใหญ่เป็นเม็ดกลมและพบเส้นใยสั้นๆของพอลิเมอร์ผลึกเหลวอยู่บ้าง สำหรับเส้นใยเดี่ยวที่เตรียมแบบขั้นเดียวพบเส้นใยพอลิเมอร์ผลึกเหลวที่มีอัตราส่วนความยาวต่อความกว้าง (aspect ratio) สูง การเติมพอลิเมอร์ผลึกเหลวช่วยทำให้มอดูลัสของคอมโพสิทเพิ่มขึ้นโดยเฉพาะค่ามอดูลัสที่ค่าความเครียด (strain) ต่ำนั่นคือไม่เกิน 100% ทั้งในเส้นอัดรีดและเส้นใยเดี่ยว เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการวัดเป็น 50 และ 80 องศาเซลเซียส พบว่าสมบัติเชิงกลของคอมโพสิทที่เติมพอลิเมอร์ผลึกเหลว ก็ยังคงมีค่าสูงกว่าของพอลิยูรีเทน เพื่อให้คอมโพสิท ยังคงสมบัติของยางที่มีการคืนตัวได้ คือมีค่าการคืนรูปจากการดึง (tension set) ไม่เกิน 30% นั้น ปริมาณพอลิเมอร์ผลึกเหลวที่เติมไม่ควรเกิน 20% โดยน้ำหนักและอยู่ภายใต้ความเครียดไม่เกิน 200% สมบัติเชิงกลของเส้นใยเดี่ยวที่เตรียมแบบขั้นเดียวมีค่าสูงกว่าของเส้นอัดรีดและเส้นใยเดี่ยวที่เตรียมแบบสองขั้น เมื่อเปรียบเทียบ ณ สัดส่วนเดียวกันของพอลิเมอร์ผสม

ผลจากการวัดสมบัติเชิงกลแบบพลวัติ (DMA) แสดงให้เห็นว่าค่ามอดูลัสสะสม (storage modulus) ของเส้นใยเดี่ยวที่เตรียมแบบขั้นเดียว ในช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 150 องศาเซลเซียส มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเติมพอลิเมอร์ผลึกเหลว 10% โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ค่ามอดูลัสสะสมที่ 25 องศาเซลเซียสของเส้นใยเดี่ยวที่มีพอลิเมอร์ผลึกเหลว 10% โดยน้ำหนัก สูงกว่าของเส้นใยเดี่ยวพอลิยูรีเทน ถึง 82% ค่ามอดูลัสของคอมโพสิทคำนวณจากสมการ Halpin-Tsai สูงกว่าค่าที่ได้จากการวัด ซึ่งอาจเป็นผลมาจากอันตรกิริยาที่รอยต่อระหว่างพื้นผิวยังไม่ดีพอ และค่าอัตราส่วนความยาวต่อความกว้างของเส้นใยพอลิเมอร์ผลึกเหลวก็มีความไม่สม่ำเสมอคือมีการกระจายค่าในช่วงกว้าง

188 หน้า . ISBN 974-04-4084-3

MONOFILAMENTS OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER REINFORCED WITH THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMER

SUWAT NANAN 4436213 SCPC/M

M.Sc. (PHYSICAL CHEMISTRY)

THESIS ADVISORS : SAUVAROP LIMCHAROEN, Dr.rer.nat.,
TAWEECHAI AMORNSAKCHAI, Ph.D., TOEMSAK SRIKHIRIN, Ph.D.

ABSTRACT

In-situ composites were produced from an immiscible blend of a thermoplastic liquid crystalline polymer (TLCP), a copolyester of 60/40 mole ratio of *p*-hydroxybenzoic acid (HBA) and polyethylene terephthalate (PET), and a thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) in the form of extruded strands and melt spun as monofilaments. The composite monofilaments were prepared by one-step and two-step methods. Rheological behaviors, morphology, mechanical and thermal properties of the composites were investigated.

Rheological measurements performed on a plate-and-plate rheometer at 223 °C with a frequency sweep mode from 0.6 to 200 $rads^{-1}$ revealed that TLCP had higher viscosity than TPU. Incorporation of TLCP caused a drop in viscosity to values lower than those of the two neat components. The flow curve of TLCP exhibited relatively strong shear-thinning behavior while those of neat TPU and the blends were almost independent of the shear frequency. In all composite strands, the TLCP phase mostly appeared as droplets with the diameters up to 3 μm. Composite monofilaments prepared by two-step method showed TLCP droplets with some short TLCP fibers, while fibrillar structure of TLCP dispersed phase with high aspect ratio (length-to-width) were observed in composite monofilaments prepared by one-step method. Addition of TLCP into TPU could improve the tensile modulus especially in the low-strain region (≤ 100% strain) in all composite strands and monofilaments. Measurements of tensile properties at 50 and 80 °C also revealed that the moduli of the composite strands and monofilaments (one-step) were higher than that of neat TPU. To maintain the elastic properties of the composites, i.e. the set value ≤ 30%, the amount of TLCP should not exceed 20 wt% under the applied deformation ≤ 200%. The tensile properties of monofilaments prepared by one-step method were higher than those of strands and monofilaments prepared by two-step method when compared at the same blend composition.

The result from dynamic mechanical analysis (DMA) revealed that the storage modulus (E′) of monofilaments (prepared by one-step method), in the temperature range from -80 to 150 °C, increased when 10 wt% TLCP was added. The improvement in storage modulus of 10 wt% TLCP monofilament at 25 °C was about 82% over that of TPU monofilament. The composite modulus, calculated by Halpin-Tsai equation, of 10 wt% TLCP composite was much higher than the measured value. This difference might be due to the imperfect interaction at the interface and the broad distribution of fiber aspect ratio values in the real system.

KEY WORDS : *IN-SITU* COMPOSITE/ MONOFILAMENTS/ THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER/ THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMER

188 P. ISBN 974-04-4084-3