



5 APR 1994

**A STUDY OF THE INFLUENCE OF
MODIFIED NATURAL RUBBER
ON POLYAMIDE 6/NATURAL RUBBER BLENDS**

PAIROJ KRIENGCHIEOCHARN



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
(POLYMER SCIENCE)**

**IN
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY**

1993

25779

ชื่อวิทยานิพนธ์ การศึกษาอิทธิพลของยางธรรมชาติที่ถูกดัดแปลงโครงสร้างต่อ
เบลนด์ของโพลีเอไมด์ 6/ยางธรรมชาติ

ผู้วิจัย ไพโรจน์ เกรียงเขียวชาญ

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์

Frederick Henry Axtell, Ph.D.

ปราณี ภิญโญชีพ, Doctorat de l'Université du Maine

อรพินท์ เผ่าวิบูล, Dr. rer. nat.

วันที่สำเร็จการศึกษา 29 ธันวาคม พ.ศ. 2536

บทคัดย่อ

ในการทดลองนี้จะใช้ยางธรรมชาติที่ถูก functionalized เป็น compatibilizer เพื่อที่จะเพิ่มสมบัติความทนต่อแรงกระแทกของเบลนด์ของโพลีเอไมด์ 6 (PA6) และยางธรรมชาติ (NR) โดยยางธรรมชาติที่ถูก functionalized คือ NR ที่ถูกกราฟต์ด้วย maleic anhydride (NR-g-MA) เปอร์เซ็นต์กราฟต์เท่ากับ 0.75 และ 1.2% และยางธรรมชาติเหลวที่ถูก epoxidized (epoxidized liquid natural rubber) (ELNR) เปอร์เซ็นต์ epoxidation เท่ากับ 1.79 และ 27% โดย NR-g-MA จะถูกเตรียมได้โดยเปลี่ยนตัวแปรในการผสมและตรวจสอบโดยการไตเตรท

จากสมบัติในการไหล (rheology) ในเครื่องวัดดัชนีการไหล (MFI) และเครื่องผสม Haake แสดงว่าเกิดปฏิกิริยา transamidification ของ PA6 และการเชื่อมสภาพใน NR โดยแรงที่ใช้ในการผสม (mixing torque) ของเบลนด์แสดงถึงการเกิดโคโพลีเมอร์ (CCC) ขึ้น ทำให้แรงในการผสมเพิ่มขึ้นจาก binary blend โดย NR-g-MA จะเร่งการเชื่อมสภาพของเบลนด์ ทำให้แรงในการผสมลดลง และ ELNR ก็ทำให้แรงในการผสมของเบลนด์ลดลง เนื่องจากมันมีความหนืดต่ำ

สภาวะในการฉีด (Injection conditions) ได้ศึกษาความเร็วและความดันในการฉีด พบว่าไม่มีผลต่อความทนต่อแรงกระแทก คุณสมบัติการทนต่อแรงดึง และการหดตัวเนื่องจากการเรียงตัวของโมเลกุลเมื่ออุณหภูมิของ PA6 ส่วนระยะเวลาในการเก็บจะทำให้ค่าความทนต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้นและจะคงที่เมื่อเวลาผ่านไป 7 วัน การเพิ่มความชื้นสัมพัทธ์ในการเก็บก็จะสามารถเพิ่มค่าความทนต่อแรงกระแทก เมื่อความชื้นสัมพัทธ์มากกว่า 51%

ชนิดของ compatibilizer จะมีผลต่อความทนต่อแรงกระแทกมากกว่าการปรับปริมาณของ NR และ compatibilizer

ความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุลของ NR และ ELNR จะทำให้ความหนืดต่างกันส่งผลให้เกิดการแยกวัฏภาคของยางทั้งสองชนิด เม็ดของ NR ที่มีขนาดใหญ่จะทำหน้าที่เป็น stress concentrator ทำให้การเพิ่มของความทนต่อแรงกระแทกไม่มากนักในเบลนด์ที่มี ELNR 27% อยู่ ส่วนในเบลนด์ที่มี ELNR 1.79% มันจะทำให้การแยกของวัฏภาคลดลงทำให้ค่าความทนต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น

NR-g-MA จะทำให้ค่าความทนต่อแรงกระแทกของเบลนด์เพิ่มขึ้นเพราะเกิด CCC ระหว่างผสม และในการขึ้นรูป เมื่อเปอร์เซ็นต์กราฟต์ของ compatibilizer มากขึ้น จะทำให้ค่าความทนต่อแรงกระแทกของเบลนด์เพิ่มขึ้น แต่จะไม่ทำให้ค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงเท่ากับ high impact PA6 เนื่องจากการเร่งความเสื่อมสภาพของเบลนด์โดย NR-g-MA

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning electron microscope) (SEM) แสดงการลดลงของขนาดของเม็ดยางโดยการเพิ่มความเข้ากันของ compatibilizer ยกเว้นในเบลนด์ที่มี ELNR 27% อยู่ ซึ่งมีการเกิด bimodal distribution การศึกษาการเกิดผลึกโดย Differential scanning calorimeter (DSC) แสดงว่า compatibilizer จะเป็นตัว nucleating agent ทำให้ช่วงของการหลอมเหลวแคบลง ส่วนผลของ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) และ Molau test บ่งบอกว่า ในขณะที่ผสมจะเกิดโคโพลิเมอร์ (CCC) ปริมาณไม่มาก ซึ่งเกิดขึ้นไม่เฉพาะใน ternary blends แต่ยังคงเกิดใน binary blends ด้วย

Thesis Title A Study of the Influence of Modified Natural Rubber on
Polyamide 6/Natural Rubber Blends.
Name Pairoj Kriengchieocharn
Degree Master of Science (Polymer Science)
Thesis Supervisory Committee
Frederick Henry Axtell, Ph.D.
Pranee Phinyocheep, Doctorat de l'Université du Maine
Orapin Phaovibul, Dr. rer. nat.
Date of Graduation 29 December B.E. 2536 (1993)

ABSTRACT

In this study functionalized natural rubbers were used as a compatibilizer to improve the impact strength of polyamide 6 (PA6)/natural rubber (NR) blends. The functionalized NR used in this study were NR grafted with maleic anhydride (NR-g-MA) with 0.75 and 1.2 percent grafting and epoxidized liquid natural rubber (ELNR) with 1.79 and 27 percent epoxidation. NR-g-MA was prepared by varying the mixing parameters and characterized by a titration technique.

The rheological behaviour (melt flow index (MFI) and Haake rheometer) indicated the transamidification reaction in PA6 and degradation of NR. The mixing torque of the blends suggested that a chemical compatibilized copolymer (CCC) occurred raising the torque value above that of the binary blends. NR-g-MA enhanced the degradation of blends reducing the mixing torque. The ELNR also reduced the mixing torque in the blends due to its low viscosity.

The injection moulding conditions (injection speed and pressure) did not affect the impact strength, tensile properties and shrinkage which result from molecular orientation in products. The higher humidity and conditioning time increased the impact strength up to a constant value after 7 days. Moisture levels higher than 51% RH increased the impact strength.

The type of compatibilizer was more important for obtaining improved impact strength than varying the amount of rubber and compatibilizer.

The difference between the molecular weight of the rubber and ELNR gave a big difference in viscosity and resulted in phase separation of the two rubber phases. Larger NR domains acted as stress concentrators so the impact

strength in the ELNR 27% blends was slightly higher than binary blends. The ELNR 1.79% blends gave less phase separation so impact strength was increased.

The NR-g-MA blends increased the impact strength because of the CCC formed in the mixing and processing. The higher percent of grafting of compatibilizer increased the impact strength of blends. But it can not reach the high impact strength of commercial super tough PA6 because of the increased degradation of blends containing NR-g-MA.

The scanning electron microscope (SEM) showed the reduction to smaller rubber particle size due to the enhancement of the miscibility by the good compatibilizer, except for the ELNR 27% compatibilizer that had a bimodal particle size distribution. The crystallization behaviour analyzed by differential scanning calorimeter (DSC) suggested that the compatibilizers acted as nucleating agents giving narrower melting and crystallization ranges. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Molau test indicated that in the blending process a low amount of CCC occurred in the blends not only ternary but also in binary blends.