

**RELATIONSHIPS BETWEEN THE EXTENTS OF MISCIBILITY
AND THE MELT-FLOW INDUCED PHASE MORPHOLOGIES
OF INJECTION MOULDED POLYOLEFIN BLENDS**

BOOTSARA PARCHANA

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

2000

ISBN 974-665-161-7

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

4036455 SCPO/M : MAJOR: POLYMER SCIENCE; M.Sc. (POLYMER SCIENCE)
KEY WORDS : MISCIBILITY, POLYETHYLENE/POLY
(ETHYLENE-CO-1 OCTENE) BLENDS, MELT-FLOW INDUCE
PHASE MORPHOLOGY

BOOTSARA PARCHANA: RELATIONSHIPS BETWEEN THE EXTENTS OF
MISCIBILITY AND THE MELT-FLOW INDUCED PHASE MORPHOLOGIES OF
INJECTION MOULDED POLYOLEFIN BLENDS. THESIS ADVISORS: RICHARD A.
VENABLES, Ph.D., ARUNEE TABTIANG, Ph.D., 116 p. ISBN 974-665-161-7

The melt-flow induced phase morphologies in selected polyolefin blends under injection moulding conditions have been investigated. For blends comprising high-density polyethylene and an elastomeric poly(ethylene-co-1-octene) resin, containing 25 mol% of octene and long chain branching, that were biphasic under quiescent conditions, cooling after melt flow led to the formation of morphologies ranging from those comprising fine globular or interconnected phases with length-scale in the elastomer-rich domains of 156 nm to near homogeneous morphologies, depending upon the cooling rate. The theoretical length-scale for demixing of a homogeneous melt undergoing spinodal decomposition was 92 nm, based upon the estimated spinodal temperature under quiescent conditions. The growth rate of fluctuations, R_m , was calculated from the self-diffusion rates of the constituent polymers. The solidification times, t , of the samples were calculated from Fourier analysis and crystallisation rates. The early stages of coarsening may be considered as the period when the growth exponent, $R_m t$, is approximately unity. In the samples investigated, $R_m t$ ranged from 2.4 to 196. The former value was close to the early stage of coarsening and was associated with the near homogeneous morphologies in rapidly cooled samples, whereas the latter value corresponds to a later stage associated with the nodular morphologies from samples that cooled more slowly. Dynamic mechanical analysis showed that each system was phase separated in the solid state. These observations led to the inference that the morphologies were the consequence of concurrent liquid-liquid and solid-liquid phase separation followed by coarsening of partially miscible melts that underwent homogenisation under melt flow, resulting in the formation of an interpenetrating morphologies comprising amorphous polyethylene, copolymer, and crystalline polyethylene. Moreover, the coarsening rates under quiescent conditions in the melt were strongly affected by the temperature at which melt flow took place.

The solid-state morphologies of isotactic polypropylene (iPP) / elastomeric poly(ethylene-co-1-octene) (EOC) blends were of the dispersed droplet-type with mean diameters in the range 0.2 to 0.6 μm . The domain sizes were influenced by the plasticisation conditions during injection moulding. They had a pronounced effect upon impact energies at 0°C, with a critical value of 0.3 μm , below which specimens underwent ductile failure through hinging. For mean domain diameters above the critical size, brittle failure took place; the associated impact energies were one fifth of those for the samples possessing domain sized below the critical value.

4036455 SCPO/M: สาขาวิชา: วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์; วท.ม. (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)

นุชรา ภาชนะ: ความสัมพันธ์ระหว่างการเพิ่มขึ้นของความเข้ากันและการไหลของพอลิเมอร์หลอมที่เหนียว นำให้เกิดสัณฐานวิทยาของพอลิโอฟีนผสมที่ขึ้นรูปแบบฉีด (RELATIONSHIP BETWEEN THE EXTENTS OF MISCIBILITY AND THE MELT-FLOW INDUCED PHASE MORPHOLOGIES OF INJECTION MOULDED POLYOLEFIN BLENDS) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ RICHARD A. VENABLES, Ph.D., อรุณี ทับเที่ยง, Ph.D., 116 หน้า. ISBN 974-665-161-7

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเกิดสัณฐานวิทยาของพอลิโอฟีนผสมขณะเกิดการไหลในระหว่างการขึ้นรูปแบบฉีด พอลิเมอร์ผสมที่ศึกษาประกอบด้วยพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) และเอทิลีน-ออกทีน โคพอลิเมอร์ ซึ่งมีปริมาณออกทีน 25 mol% ที่มีสายโซ่ยาวแสดงลักษณะ 2 วัฏภาคภายใต้สภาวะปกติ เมื่อหล่อเย็นหลังจากการไหลจะเกิดสัณฐานวิทยาที่มีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดเล็ก (fine globular) หรือลักษณะที่เป็น วัฏภาคแบบเชื่อมต่อกัน มีขนาดของวัฏภาคที่มีอัตราโตเมอร์เป็นตัวหลักเท่ากับ 156 นาโนเมตรถึงลักษณะสัณฐานวิทยาแบบเนื้อเดียวกัน ขึ้นกับอัตราการหล่อเย็น ตามทฤษฎี length-scale ที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของพอลิเมอร์หลอมแบบเนื้อเดียวกัน โดยผ่านช่วงสปีนโนคอนติคอมโพสิชันมีขนาดประมาณ 92 นาโนเมตร ขึ้นกับอุณหภูมิสปีนโนคอน ภายใต้สภาวะปกติ growth rate of fluctuation (R_m) คำนวณได้จากอัตราการแพร่เฉพาะตัวของพอลิเมอร์ที่ผสมกัน ระยะเวลาที่ตัวอย่างแข็งตัว (t) สามารถคำนวณได้จากการวิเคราะห์แบบ Fourier และอัตราการเกิดผลึก ในช่วงแรกของการเกิด coarsening พิจารณาเป็นช่วงเวลาอธิบายได้เมื่อ growth (R_{mt}) มีค่าประมาณหนึ่ง ตัวอย่างที่ศึกษามีค่า R_{mt} อยู่ใน ช่วง 2.4 ถึง 196 โดยค่าแรกมีค่าใกล้เคียงกับช่วงเริ่มต้นของการเกิด coarsening และมีความสัมพันธ์คล้ายกับ สัณฐานวิทยาแบบเนื้อเดียวกันเมื่อทำให้ตัวอย่างเย็นตัวอย่างเร็ว ส่วนตัวเลขค่าหลังสอดคล้องกับระยะสุดท้ายที่ประกอบไปด้วยสัณฐานวิทยาที่มีโครงสร้างแบบ Nodular ซึ่งพบในตัวอย่างที่เย็นตัวอย่างช้า การวิเคราะห์โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเชิงกลทางพลวัตแสดงให้เห็นว่าแต่ละระบบมีการแยกวัฏภาคเกิดขึ้นในสภาวะของแข็ง จาก การศึกษาข้างต้นนี้ทำให้ทราบว่าสัณฐานวิทยาที่ได้เป็นผลจากการเกิด liquid-liquid และ solid-liquid phase separation ร่วมกันและตามด้วยการเกิด coarsening ของพอลิเมอร์ที่เข้ากันได้บางส่วน (partially miscible) ภายใต้สภาวะที่เกิดการไหล เป็นผลให้เกิดสัณฐานวิทยาแบบ interpenetrating ที่ประกอบไปด้วย อสัณฐานพอลิเอทิลีน โคพอลิเมอร์ และสัณฐานพอลิเอทิลีน นอกจากนี้ยังพบว่า coarsening rate ภายใต้สภาวะปกติในพอลิเมอร์หลอมยังขึ้นกับอุณหภูมิในสภาวะที่มีการไหลของพอลิเมอร์หลอมในขณะเตรียมตัวอย่าง

สัณฐานวิทยาในสถานะของแข็งของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง พอลิโพรพิลีนชนิดไอโซเทคติกและอีลาสโตเมอร์ มีลักษณะการกระจายตัวแบบวัฏภาคหยด มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.2 ถึง 0.6 ไมโครเมตร พบว่า สภาวะที่ใช้ในการหลอมพอลิเมอร์เพื่อทำการฉีดขึ้นรูปมีผลต่อขนาดของวัฏภาคหยด ซึ่งขนาดของวัฏภาคหยดนี้มีผลต่อค่าพลังงานที่ใช้ในการกระแทกที่ 0°C โดยมีขนาดวิกฤตเท่ากับ 0.3 ไมโครเมตร ถ้าขนาดของวัฏภาคหยดมีขนาดเล็กกว่า 0.3 ไมโครเมตร ตัวอย่างจะเหนียวเมื่อได้รับแรงกระแทกขึ้นตัวอย่างจะบดงอ สำหรับ วัฏภาคหยดที่มีขนาดใหญ่กว่า 0.3 ไมโครเมตร ตัวอย่างจะเปราะและมีค่าพลังงานที่ใช้ในการกระแทกเพียงหนึ่งในห้าของขึ้นตัวอย่างที่มีขนาดวัฏภาคหยดขนาดเล็ก