STUDIES ON TOUGHENING OF BIOBASED POLYAMIDE 410 AND ITS MWCNT FILLED NANOCOMPOSITES

SAROJ KUMAR SAMANTARAY

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI, HAUZ KHAS, NEW DELHI-110016
October 2022

STUDIES ON TOUGHENING OF BIOBASED POLYAMIDE 410 AND ITS MWCNT FILLED NANOCOMPOSITES

by

SAROJ KUMAR SAMANTRAY
Department of Materials Science and Engineering

Submitted

in fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

to the

Indian Institute of Technology Delhi
October 2022

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled, "**Studies on Toughening of Biobased Polyamide 410 and Its MWCNT Filled Nanocomposites**" being submitted by Mr. Saroj Kumar Samantaray to Indian Institute of Technology Delhi for the award of degree of Doctor of Philosophy is a record of bonafide research work carried out by him. Mr. Samantaray has worked under my guidance and supervision and has fulfilled the requirements for the submission of this thesis, which to my knowledge has reached the requisite standard. The results contained in this thesis are original and have not been submitted, in part or full, to any other University or Institute for the award of any other degree or diploma.

Professor Bhabani K. Satapathy
Department of Materials Science & Engineering
Indian Institute of Technology Delhi
Hauz Khas, New Delhi- 110016

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my profound and heartfelt gratitude to my supervisor Prof. Bhabani K. Satapathy for his invaluable supervision and endless encouragement throughout this work. His able knowledge and expert guidance with unswerving patience fathered my work at every stage. Without his warm affection and support, the fulfillment of the task would have been very difficult.

I express my sincere thanks to Prof. J. Jacob, Head, Department of Materials Science and Engineering and members of student research committee (SRC) Prof. A. K. Ghosh, Prof. N. V. Datla and all the faculty members of Materials Science and Engineering department for their suggestions and constructive criticism during the preparation of the thesis.

I would like to take this opportunity to express my gratitude to Mr. Etheshamul Islam, Mr. Ashok Kapoor, Mr. Surinder Sharma, Mr. Ashish Sharma, Mr. Gajraj Singh, Mr. Brijesh Kumar, Mr. Gyanendra Kr. Yadav, Mr. Subhash Chand, Mr. Jitendra Kumar, Mrs. Shalini Arora, and Mr. Amit Kumar for their technical support to implement my research.

This journey would not have been possible without the support of Prof. Basudeb Munshi. A wise person stood behind me in every possible way.

I would like to express my special appreciation and thanks to my advisor Professor Basudeb Munshi, you have been a tremendous mentor for me. Your advice on both research as well as on my career have been invaluable.

I appreciate the members of our research group Dr. Sucharita Shetty, Dr. Deepika Sharma, Mr. Debarghya Saha, Mr. Harshal Peshne, Mr. Vikram Thakur, Ms. Krishna P. Das and Ms. Pratibha for their help and support. I also thank all the students of the Department of Materials Science and Engineering for their continuous encouragement. I am very much thankful to Mr. Abhijeet pattnayak, Dr. Shreesan Jena, Mr. Biswajit Mishra, Mr. Swayam Prakash Biswal all other my dear friends for their cordial support, valuable information, and guidance, which helped me in completing this task through various stages.

Last but not the least, I would like to express my gratitude to my uncle Dr. Kamdev Samantaray and his family for unconditional support, caring and believing me since the death of my parents.

I am grateful to the Lord Jagannath for guiding me through these years and achieving whatever I have achieved until date.

Jai Jagannath.

Saroj Kumar Samantaray

Abstract

The microstructural, thermomechanical, and quasistatic mechanical properties of biobased polyamide 410 (PA410)/poly(octane-co-ethylene)-g-maleic anhydride (POE-g-MA) blends with the impact toughener in the composition range of 0–20 wt. % have been investigated, with an aim to overcome the poor notch and strain sensitivity of PA410. A remarkably substantial increase, i.e., ~15-fold enhancement, in the impact strength of the PA410/POE-g-MA blends leading to ultra-toughening of PA410 accompanied by a significant increase in tensile strain at breaking is achieved though the elastic modulus (E) and yield strength (σ) decreased with impact modifier content. The interdependence of impact toughness, ductility ratio, and domain size of the dispersed rubber phase in the PA 410/POE-g-MA blends could successfully be established vis-à-vis the mechanistic role of interparticle distance. Scanning electron microscopy showing domain coalescence of the soft elastomeric POE phase thus reiterated the pivotal role of interdomain distance and domain size in influencing the toughening mechanism of PA 410/POE-g-MA blends.

The sol-gel or viscous-elastic transitions of the toughened blends have been systematically discussed in the framework of melt rheology as assessed on a parallel plate rheometer set-up in small amplitude oscillatory shear mode and solid state dynamic mechanical relaxation measurements. A direct correlation between the gel point (estimated from the cross-over of frequency-independent loss tangent curves) and the ultra-toughness could be established vis-a-vis its corroboration from the morphology of the impact-failed surfaces. The study establishes a qualitative correlation between ultra-toughening of polyamide 410 to that parameter based on relaxation dynamics measurements using melt rheology and solid-state dynamic responses conforming to the principles of gelation rheology.

The influence of elastomeric poly (octene-co-ethylene) on the crystallization of polyamide 410 in PA-410/POE-g-MA blends was systematically analysed using a non-isothermal crystallization kinetics approach. A novel power-law criterion was employed to characterize the crystallization regimes (primary and secondary) as a function of cooling rate to understand the nature of crystal arrangement vis-a-vis various kinetic models proposed by Avrami, Jeziorny (modified Avrami method), Ozawa and Liu-Mo. The POE phase acted as a weak nucleating agent for PA 410. The effect of elastomer on crystallization rate constant remained almost unchanged regardless of the blend composition. This insensitivity is attributed to (1) the nucleating effect of POE-g-MA (because of resemblance in the molecular scheme) and (2) the hindrance effect through the formation of an interfacial network; these two effects nearly offset one another.

The equivalence in strain-rate dependent fracture toughness of toughened biobased polyamide 410 blends under high-strain conditions as in Izod impact toughness and low strain conditions as in essential work of fracture (EWF) assessment is discussed in this work. An escalation of ~57% in resistance to crack initiation (w_e) (EWF parameter) and an increase of ~356% Izod impact strength confirms the semi-ductile to ductile transition in the range of 10-15 wt.% of elastomer loading. The isotropic responses, i.e., strain-rate independent fracture-toughness of the blends, have indicated three factors (a) toughness originating from shear yielding/banding or craze bridging of dispersed elastomer domain, (b) gradual reduction in matrix stiffness and strength with greater extent of plastic deformation and (c) crack tip-blunting based fracture work to be responsible behind toughening of the blends.

The blends with 15 wt.% POE-g-MA loading showed optimized toughness-to-stiffness ratio. To address the challenges like embrittlement (reduction in ductility) in conducting polymer nanocomposite, polypropylene-multi wall carbon nanotube (PP-MWCNT) masterbatch was reinforced to the toughened blend system while keeping constant elastomeric

content. The polymer nanocomposites fabricated by the masterbatch dilution technique were characterized for their structural, thermal, morphological, rheological, dynamic mechanical, mechanical and electrical conductivity behaviours. The localization and migration of MWCNT induced rheological percolated network and its influence on solid state relaxation dynamics, electrical conductivity and EMI shielding performances was established.

This work conceptually demonstrates the interdependence of morphological, rheological and fracture behaviour of toughened bio-based polyamide 410 that would not only ensure reduction in the strain rate and notch sensitivity but also pave the way to design a fracture-resistant and durable class of polyamide compounds with much less dependency on fossil fuels. The outcomes of developed interfacial compatibilized flexible conducting nanocomposite may be potentially a promising material for functional EMI shielding applications where flexibility and light weigh aspects are critically sought.

सार

बायोबेड पॉलियामाइड 410 (पीए410)/पॉली (ऑक्टेन-को-एथिलीन)-जी-मैलिक एनहाइड्राइड (पीओई-जी-एमए) के माइक्रोस्ट्रक्चरल, थर्मोमेकेनिकल और क्वासिस्टेटिक मैकेनिकल गुण 0-20 की संरचना रेंज में इम्पैक्ट टफनर के साथ मिश्रित होते हैं। डब्ल्यूटी PA410 की खराब पायदान और तनाव संवेदनशीलता को दूर करने के उद्देश्य से % की जांच की गई है। उल्लेखनीय रूप से पर्याप्त वृद्धि, यानी, PA410 / POE-g-MA मिश्रणों की प्रभाव शक्ति में 15-गुना वृद्धि, PA410 के अति-सख्त की ओर ले जाती है, साथ ही टूटने पर तन्यता तनाव में उल्लेखनीय वृद्धि प्राप्त होती है, हालांकि लोचदार मापांक प्राप्त होता है (ई) और उपज शक्ति (σ) प्रभाव संशोधक सामग्री के साथ घट गई। पीए 410/पीओई-जी-एमए मिश्रणों में प्रभाव की कठोरता, लचीलापन अनुपात, और फैले हुए रबर चरण के डोमेन आकार की अन्योन्याश्रयता को इंटरपार्टिकल दूरी की यंत्रवत भूमिका की तुलना में सफलतापूर्वक स्थापित किया जा सकता है। सॉफ्ट इलास्टोमेरिक पीओई चरण के डोमेन सहसंयोजन दिखाते हुए स्कैनिंग इलेक्ट्रॉन माइक्रोस्कोपी ने पीए 410/पीओई-जी-एमए मिश्रणों के सख्त तंत्र को प्रभावित करने में इंटरडोमेन दूरी और डोमेन आकार की महत्वपूर्ण भूमिका को दोहराया।

कड़े मिश्रणों के सोल-जेल या चिपचिपा-लोचदार संक्रमणों को पिघले हुए रियोलॉजी के ढांचे में व्यवस्थित रूप से चर्चा की गई है, जैसा कि छोटे आयाम थरथरानवाला कतरनी मोड और ठोस राज्य गतिशील यांत्रिक विश्राम माप में समानांतर प्लेट रियोमीटर सेट-अप पर मूल्यांकन किया गया है। जेल बिंदु (आवृत्ति-स्वतंत्र हानि स्पर्शरेखा वक्रों के क्रॉस-ओवर से अनुमानित) और अल्ट्रा-क्रूरता के बीच एक सीधा संबंध प्रभाव-विफल सतहों के आकारिकी से इसकी पुष्टि के साथ स्थापित किया जा सकता है। अध्ययन में पॉलीमाइड 410 के अल्ट्रा-टफनिंग के बीच उस पैरामीटर के बीच गुणात्मक सहसंबंध स्थापित किया गया है, जो पिघले रियोलॉजी और सॉलिड-स्टेट डायनेमिक रिस्पॉन्स का उपयोग करके रिलैक्सेशन डायनेमिक्स मापन पर आधारित है, जो जेलेशन रियोलॉजी के सिद्धांतों के अनुरूप है।

PA-410/POE-g-MA मिश्रणों में पॉलियामाइड 410 के क्रिस्टलीकरण पर इलास्टोमेरिक पॉली (ऑक्टीन-को-एथिलीन) के प्रभाव का गैर-इज़ोटेर्मल क्रिस्टलीकरण कैनेटीक्स दृष्टिकोण का उपयोग करके व्यवस्थित रूप से विश्लेषण किया गया था। अवरामी, जेज़ियोर्नी (संशोधित अवरामी विधि) द्वारा प्रस्तावित विभिन्न गतिज मॉडलों की तुलना में क्रिस्टल व्यवस्था की प्रकृति को समझने के लिए शीतलन दर के एक कार्य के रूप में क्रिस्टलीकरण व्यवस्थाओं (प्राथमिक और माध्यमिक) को चिह्नित करने के लिए एक उपन्यास शक्ति-कानून मानदंड को नियोजित किया गया था। ओज़ावा और लियू-मो। पीओई चरण ने पीए 410 के लिए एक कमजोर न्यूक्लियेटिंग एजेंट के रूप में काम किया। क्रिस्टलीकरण दर स्थिर पर इलास्टोमेर का प्रभाव मिश्रण संरचना की परवाह किए बिना लगभग अपरिवर्तित रहा। इस असंवेदनशीलता को (1) POE-g-MA (आणविक योजना में समानता के कारण) के न्यूक्लियेटिंग प्रभाव और (2) एक इंटरफेसियल नेटवर्क के गठन के माध्यम से बाधा प्रभाव के लिए जिम्मेदार ठहराया जाता है; ये दो प्रभाव लगभग एक दूसरे को ऑफसेट करते हैं।

इस काम में फ्रैक्चर (ईडब्ल्यूएफ) मूल्यांकन के आवश्यक कार्य के रूप में इज़ोड प्रभाव क्रूरता और कम तनाव की स्थिति के रूप में उच्च तनाव स्थितियों के तहत कठोर बायोबेड पॉलियामाइड 410 मिश्रणों की तनाव-दर निर्भर फ्रैक्चर कठोरता में समानता पर चर्चा की गई है। क्रैक दीक्षा (हम) (ईडब्ल्यूएफ पैरामीटर) के प्रतिरोध में 57% की वृद्धि और 356% इज़ोड प्रभाव शक्ति की वृद्धि, इलास्टोमेर लोडिंग के 10-15 wt.% की सीमा में अर्ध-नमनीय से नमनीय संक्रमण की पुष्टि करती है। आइसोट्रोपिक प्रतिक्रियाएं, यानी, मिश्रणों की तनाव-दर स्वतंत्र फ्रैक्चर-क्रूरता, ने तीन कारकों का संकेत दिया है (ए) कतरनी उपज / बैंडिंग या बिखरे हुए इलास्टोमेर डोमेन के क्रेज ब्रिजिंग से उत्पन्न होने वाली कठोरता, (बी) मैट्रिक्स कठोरता और ताकत में क्रमिक कमी के साथ प्लास्टिक विरूपण की अधिक सीमा और (सी) मिश्रणों के सख्त होने के पीछे जिम्मेदार होने के लिए क्रैक टिप-ब्लंटिंग आधारित फ्रैक्चर कार्य।

15 wt.% POE-g-MA लोडिंग के साथ मिश्रणों ने अनुकूलित कठोरता-से-कठोरता अनुपात दिखाया। पॉलिमर नैनोकम्पोजिट के संचालन में एम्ब्रिटलमेंट (लचीलापन में कमी) जैसी चुनौतियों का समाधान करने के लिए, पॉलीप्रोपाइलीन-मल्टी वॉल कार्बन नैनोट्यूब (पीपी-एमडब्ल्यूसीएनटी) मास्टरबैच को निरंतर इलास्टोमेरिक सामग्री रखते हुए कड़े मिश्रण प्रणाली के लिए प्रबलित किया गया था। मास्टरबैच तनुकरण तकनीक द्वारा निर्मित बहुलक नैनोकंपोजिट्स को उनके संरचनात्मक, तापीय, रूपात्मक, रियोलॉजिकल, गतिशील यांत्रिक, यांत्रिक और विद्युत चालकता व्यवहार के लिए विशेषता थी। MWCNT प्रेरित रियोलॉजिकल परकोलेटेड नेटवर्क का स्थानीयकरण और माइग्रेशन और सॉलिड स्टेट रिलैक्सेशन डायनेमिक्स, इलेक्ट्रिकल कंडक्टिविटी और ईएमआई परिरक्षण प्रदर्शन पर इसका प्रभाव स्थापित किया गया था।

यह कार्य अवधारणात्मक रूप से कठोर जैव-आधारित पॉलियामाइड 410 के रूपात्मक, रियोलॉजिकल और फ्रैक्चर व्यवहार की अन्योन्याश्रयता को प्रदर्शित करता है जो न केवल तनाव दर और पायदान संवेदनशीलता में कमी सुनिश्चित करेगा बल्कि पॉलीमाइड यौगिकों के फ्रैक्चर-प्रतिरोधी और टिकाऊ वर्ग को डिजाइन करने का मार्ग प्रशस्त करेगा। जीवाश्म ईंधन पर बहुत कम निर्भरता के साथ। विकसित इंटरफेसियल कंपैटिबिलाइज्ड फ्लेक्सिबल कंडक्टिंग नैनोकम्पोजिट के परिणाम संभावित रूप से कार्यात्मक ईएमआई परिरक्षण अनुप्रयोगों के लिए एक आशाजनक सामग्री हो सकते हैं जहां लचीलेपन और हल्के वजन के पहलुओं की गंभीर रूप से मांग की जाती है।

Contents

List of Figures

List of Tables

Abbreviations

Abbreviations	**Full form**
PA 410	polyamide 410
PP	polypropylene
MWCNT	multi-walled carbon nanotubes
WAXD	wide angle x-ray diffraction
TEM	transmission electron microscopy
SEM	scanning electron microscopy
DSC	differential scanning calorimetry
PA 6	polyamide 6
ABS	acrylonitrile butadiene styrene
HDPE	high density polyethylene
PU	polyurethane
CPPC	chlorinated poly(propylene carbonate)
PTC	positive temperature coefficient
NTC	negative temperature coefficient
PET	polyethylene terephthalate
PA 66	polyamide 66
CNT	carbon nanotubes
PS	polystyrene
PPE	poly(phenylene ether)
PA 6/12	polyamide 6,12
EMA	ethylene-acrylate copolymer
PVDF	poly(vinylidene fluoride)
EMAA	poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymer
m-EMMA	modified-poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymer
PMMA	polymethyl methacrylate
PB-1	polybutene-1
HIPS	high impact polystyrene
cPA	copolyamide
SEBS	styrene-ethylene-butylene-styrene
PA 6T	polyphthalamide
m-SEBS	modified-styrene-ethylene-butylene-ethylene

POE-g-MA	polyethylene octene copolymer grafted with maleic anhydride
Na-AHA modified MWCNT	sodium salt of amino-hexanoic acid modified mwcnt
Hytrel	thermoplastic elastomer of co-polyester by dupont
PC	polycarbonate
PLA	polylactic acid
PCL	poly (ε-caprolactone)
SANMA	styrene-acrylonitrile-maleic anhydride
MPP	maleated polypropylene
LDPE	low density polyethylene
PE-g-MA	polyethylene-grafted-maleic anhydride
SAN	poly(styrene-acrylonitrile)
DMA	dynamic mechanical analysis
PP-g-MAH	polypropylene grafted maleic anhydride
AlN	aluminium nitride
ECO	(poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide)
EVA	ethylene-vinyl acetate
PVC	polyvinyl chloride
SWCNT	single walled carbon nanotubes
PLLA	poly l-lactide
SWCNTs-COOH	carboxylic acid functionalized single walled carbon nanotubes
PA 11	polyamide 11
GO	graphite oxide
POM	polyoxometalate
WO_3	tungsten trioxide
PA 56	polyamide 56
PEGMA	poly (ethylene-co-glycidyl methacrylate)
isotactic polypropylene	ipp
KB	ketjenblack
EMI	electro-magnetic interference
A-MWCNT	acid-oxidized multi wall carbon nanotubes
EVA-g-MA	maleic-anhydride-graft-ethylene-vinyl acetate
TRG	thermally reduced graphene oxide

CPCs	conducting polymer composites
Ag	silver
UHMWPE	ultrahigh molecular weight polyethylene
NBR	acrylonitrile butadiene rubber
LMWPE	low molecular weight polyethylene
TGA	thermogravimetric analysis
TEM	transmission electron microscope
HRTEM	high-resolution transmission electron microscope
SEM	scanning electron microscope
LVR	linear viscoelastic range
FWHM	full width half maxima
EA	ethylene-acrylate copolymer
IROM	inverse rule of mixture model
NR	natural rubber

List of symbols

Symbol	Meaning
T_g	glass transition temperature
T_m	melting temperature or melting point
ρ	density
χ_c	relative crystallinity
ΔH_c	heat of fusion of nanocomposites
ΔH_m	heat of fusion of 100 % crystalline PA 12
ϕ_f	volume fraction of the composite-filler masterbatch
A_c	crystalline area
A_a	amorphous area
E'	storage modulus (from DMA)
E''	loss modulus (from DMA)
$\tan \delta$	damping parameter
s	distant between probes
t	thickness of sample
σ	conductivity
ρ	resistivity
I	constant current applied to the sample
V	voltage measured across the sample
I	intensity
2θ	diffraction angle
L	crystallite size
λ	wavelength of the radiation
B	full width half maxima
K	proportionality constant (~ 0.9)
ω_a	wetting coefficients
$\Upsilon_{MWCNT\text{-}PP}$	interfacial energy between MWCNT and PP
$\Upsilon_{MWCNT\text{-}PA\text{-}12}$	interfacial energy between MWCNT and PA 12
$\Upsilon_{PA\text{-}12\text{-}PP}$	interfacial energy between PA 12 and PP
T_g	glass transition temperatures corresponding to nanocomposites obtained from tan δ peak
T_{g1}	glass transition temperature of PA 12 matrix

T_{g2}	extent of temperature rise (equivalent) due to incorporation of PP-MWCNT
w_1	weight fraction of PA 12 matrix
w_2	weight fraction of PP-MWCNT masterbatch as the composite filler
$ø_T$	immobilized volume fraction
E_m	elastic moduli of matrix
E_c	elastic moduli of composites
v_m	Poisson's ratio of the matrix (~0.3)
T	temperature from DMA
R_g	radius of gyration
M_w	molecular weight
M_e	physical entanglements
ρ	density of the polymer composites
R	universal gas constant
T	reference temperature
G'	storage modulus at temperature t
N_a	Avogadro's number
E_c	elastic modulus of composites
E_f	elastic modulus of reinforcement
E_m	elastic modulus of matrix
ϕ_f	volume fraction of filler
β	square root of $\sqrt{\phi_f}$
ν_m	Poisson's ratio of matrix
λ_{ijk}	spreading coefficient of dissimilar components (*i*, *j*, and *k)*
γ	surface energy
p	polar component
d	dispersion component
G'	storage modulus (rheological)
G''	loss modulus (rheological)
ω	angular frequency
$\eta*$	complex viscosity
$G*$	shear modulus
Φ_d or $\phi_{PP\text{-}MWCNT}$	volume fraction of the dispersed phase (PP-MWCNT)

$\eta_{PA\text{-}12}$	viscosity of PA 12
$\eta_{PP\text{-}MWCNT}$	viscosity of PP-MWCNT
$[\eta]$	intrinsic viscosity
K	intrinsic nature of the material in the absence of shear stress
η_0	zero shear viscosity
λ	cross-over time or the characteristic time
a	power law exponent
I	intensity
2θ	diffraction angle
T_c	crystallization temperature
$X(t)$	relative crystallinity
dH_c/dT	heat released
T_0	crystallization onset temperatures
T_e	crystallization end temperatures
ϕ	cooling rate
T	temperature
t	time
n	avrami exponent
Z_t	crystallization rate constant
R^2	regression coefficient
$t_{1/2}$	half time of non-isothermal crystallization
Z_c	corrected crystallization rate constant
$K(T)$	cooling crystallization function
m	Ozawa exponent
$log\ (t)$	crystallization time
$F(T)$	kinetics parameter
b	ratio of Avrami exponent to Ozawa exponent (n/m)
K_T	Tobin crystallization rate constant
n_T	Tobin exponent
f	nucleation activity
A	constant
B, B^*	parameters for homogeneous and heterogeneous nucleation
ΔE	activation energy

dX/dt	instantaneous crystallization rate at a given relative crystallinity X
ΔE_X	effective activation energy at given relative crystallinity X
$f(X,i)$	function for conversion depending on the reaction mechanism
$T_{X,i}$	set of temperatures at a given crystallinity at different cooling rates
i	individual cooling rate (used)
A	pre-exponential factor
σ_c	DC electrical conductivity of the composite
σ_f	DC electrical conductivity of the PP-MWCNT composite filler
C^2	geometrical factor
ϕ_p	volume fraction of polymer
λ	structural factor
I	current
V	voltage
α, β	constants
E_a	activation energy for thermally activated hopping mechanism
σ	electrical conductivity
T	absolute temperature
σ_o	constant
K	boltzmann constant (1.308 x 10^{-23} J/K)