

**REACTIVE PROCESSING OF LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE
MODIFIED BY CHEMICAL AND PLASMA-ASSISTED PROCESSES**



Patchara Tasanatanachai

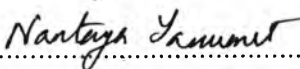
A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2008

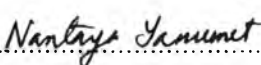
512027

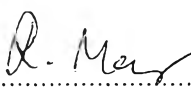
Thesis Title: Reactive Processing of Linear Low Density Polyethylene Modified by Chemical and Plasma-Assisted Processes.
By: Patchara Tasanatanachai
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan (*Thai Advisor*)
Prof. Costas Tzoganakis (*Overseas Co-Advisor*)
Prof. Jürgen Engemann (*Overseas Co-Advisor*)

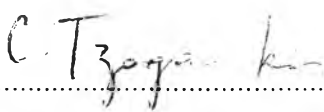
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

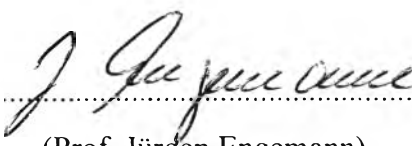

..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

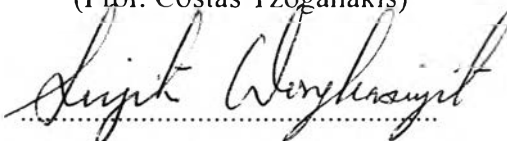
Thesis Committee:

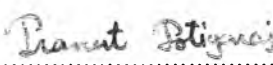

.....
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

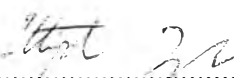

.....
(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)


.....
(Prof. Costas Tzoganakis)


.....
(Prof. Jürgen Engemann)


.....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)


.....
(Assoc. Prof. Pranut Potiyaraj)


.....
(Assoc. Prof. Ittipol Jangchud)

ABSTRACT

4582004063: Polymer Science

Patchara Tasanatanachai: Reactive Processing of Linear Low Density Polyethylene Modified by Chemical and Plasma-Assisted Processes.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan, Prof. Costas Tzoganakis, Prof. Jürgen Engemann 186 pp.

Keywords: Reactive processing/ Linear low density polyethylene/ Chemical peroxide modification/ Atmospheric pressure plasma/ Plasma surface treatment/ Dielectric barrier discharge

Post-reactor modifications of linear low density polyethylene (LLDPE) were done upon (i) multi-phases processing and (ii) single-phase reactive processing. To enhance the processability of LLDPE and, preferentially, prepare the new material from existing polymers, the multi-phases processing was represented by the blending of LLDPE and natural rubber (NR), with and without epoxidized natural rubber (ENR) and maleic anhydride (MA). Either good oxygen barrier films or highly oxygen permeable films were obtained by controlling the blend ingredient and processing parameters. Oxygen permeability was increased with draw ratio in the case of reactive blend film due to void expansions, but the opposite results were found for binary and ternary blend films. Therefore, changes in the properties of the products were realized even within the same manufacturing process by changing the ingredient.

For single-phase reactive processing of LLDPE, small amount of reactive ingredient, dicumyl peroxide (DCP), was first focused as the ordinary route of molecular structure modification. In this case, chemical initiator concentration as well as its addition methods had a great influence on molecular characteristics which was noticeable in the rheological characteristics such as melt flow index (MFI) and power law index as supported by statistical analysis.

As another source of induced-radicals, the novel physico-chemical technique which was the plasma surface treatment was introduced in the present dissertation.

Two plasma approaches- an atmospheric pressure plasma jet (APPJ) and a planar dielectric barrier discharge (DBD) were effectively utilized to provide the radicals or reactive sites on the LLDPE surface. Since both types had their own pros and cons, the DBD was, however, selected to support the practical bulk modification of LLDPE via continuous reactive processing due to the simple application of atmospheric ambient air.

Pre-treatment of LLDPE pellets via plasma technique prior to the melt processing was comparable to the low-dose DCP modified LLDPE in term of rheological alteration. Furthermore, the presence of both nitrogen and mainly oxygen based functional groups inside the modified bulk LLDPE supported the superior performance of *in-situ* modification. Plasma-assisted modified LLDPE performed superior melt strength and elastic recovery while its film showed good oxygen barrier property with high tensile strength and strain. Higher storage modulus at service temperature range was another benefit of plasma-assisted continuous modification of LLDPE.

The radicals induced via DBD treatment and the functional groups formed on the surface during/after plasma exposure possibly influenced on the chemical peroxide reaction in melt state, subsequently affected to branch characteristics. The combination of chemical and physico-chemical routes did not show synergistic effect since they performed poor melt strength and low elastic recovery with moderate tensile properties. Hence, not only the branching characteristics but also the existence of functional groups played significant roles on the product properties which were rather complicated to be recognized in the case of plasma + peroxide modification.

Since the plasma-DBD device developed in our laboratory was operated at atmospheric pressure using an ambient air as a process gas. It can be employed as plasma-assisted polymer blending or recycling as well.

บทคัดย่อ

พัชรา ทศนาชนชัย : กระบวนการขึ้นรูปพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นแบบมีปฏิกิริยาโดยการปรับปรุงด้วยวิธีทางเคมีและด้วยการเข้าร่วมของเทคนิคพลาสมา (Reactive Processing of Linear Low Density Polyethylene Modified by Chemical and Plasma-Assisted Processes) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.รัตนวรรณ มกรพันธุ์ ศาสตราจารย์ ดร. คอสหาช โขกานากิช ศาสตราจารย์ ดร.เจอร์เกนน์ เอ็งแมน 186 หน้า

การตัดแปรรูปพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นภายหลังจากกระบวนการผลิตจากเตาปฏิกรณ์สามารถทำได้โดย (i) กระบวนการผลิตแบบหลายองค์ประกอบ และ (ii) กระบวนการผลิตองค์ประกอบเดี่ยว วัตถุประสงค์ของกระบวนการผลิตหลายองค์ประกอบนั้นก็เพื่อเพิ่มความสามารถระหว่างกระบวนการขึ้นรูปและเพื่อผลิตวัสดุชนิดใหม่จากพอลิเมอร์ที่มีอยู่เดิม สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากระบวนการผสมพอลิเมอร์ระหว่างพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นและยางธรรมชาติ นอกจากนี้ องค์ประกอบอื่นๆ ได้แก่ ยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการเติมหมู่ฮิพอกซี ถูกนำมาเติมลงในระบบการผสมแบบสามองค์ประกอบ และสารมาลีโอแอนไฮไดรด์ ถูกนำมาใช้เป็นสารร่วมปฏิกิริยาในระบบการผสมแบบมีปฏิกิริยาอีกด้วย ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผสมหลายองค์ประกอบนั้นเป็นแผ่นฟิล์มทั้งแบบที่มีสมบัติต้านทานต่อออกซิเจนหรือแผ่นฟิล์มแบบที่ยอมให้ออกซิเจนผ่านได้ดี ทั้งนี้ ขึ้นอยู่กับส่วนผสมและการควบคุมตัวแปรที่มีผลต่อกระบวนการผลิต แผ่นฟิล์มที่ได้จากกระบวนการขึ้นรูปพอลิเมอร์แบบมีปฏิกิริยาจะมีความสามารถในการยอมให้ออกซิเจนผ่านเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนการดึงขณะขึ้นรูปแผ่นฟิล์มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการขยายขนาดของช่องอากาศภายในเนื้อฟิล์ม และจะส่งผลตรงกันข้ามในกรณีของแผ่นฟิล์มผสมสองและสามองค์ประกอบ จากการศึกษากระบวนการผลิตแบบหลายองค์ประกอบนั้นสรุปได้ว่า แม้จะใช้กระบวนการผลิตเดียวกันแต่หากมีส่วนผสมต่างกันก็จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติต่างกัน

สำหรับกระบวนการขึ้นรูปองค์ประกอบเดียวนั้น ขั้นตอน ได้ทำการศึกษากระบวนการตัดแปรรูปพอลิเมอร์ด้วยวิธีทั่วไปนั่นคือ การใช้ส่วนผสมทางเคมีซึ่งมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (สำหรับงานวิจัยนี้ใช้ไคควิมิวเปอร์ออกไซด์) พบว่า ทั้งปริมาณและวิธีการเติมสารริเริ่มปฏิกิริยามีอิทธิพลเป็นอย่างมากต่อลักษณะของสายโซ่โมเลกุลที่ได้ โดยเห็นได้จากค่าทางลักษณะการไหล ทั้งนี้สามารถบ่งชี้ได้ด้วยการวิเคราะห์ทางสถิติ

เทคนิคทางเคมีกายภาพซึ่งถูกนำมาใช้เป็นอีกหนึ่งแหล่งที่มาของอนุโมลิสระสำหรับงานวิจัยนี้คือการดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคพลาสมา พบว่าอุปกรณ์กำเนิดพลาสมาทั้งแบบลำอนุภาคพลาสมา ๓ ความดันบรรยากาศ และแบบแผ่นกั้นไดอิเล็กทริกสามารถนำมาใช้ในการสร้างตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของเม็ดพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากอุปกรณ์กำเนิดพลาสมาสองชนิดนี้ต่างมีทั้งข้อดีและข้อเสีย งานวิจัยนี้จึงได้เลือกอุปกรณ์กำเนิดพลาสมาแบบแผ่นกั้นไดอิเล็กทริกมาใช้สำหรับการดัดแปรเนื้อพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการต่อเนื่องของกระบวนการขึ้นรูปพอลิเมอร์แบบมีปฏิกิริยา เพราะอุปกรณ์กำเนิดพลาสมาชนิดนี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้กับอากาศ ๓ ความดันบรรยากาศ

กระบวนการปรับปรุงพื้นผิวของเม็ดพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นก่อนผ่านเข้าสู่กระบวนการขึ้นรูปแบบหลอมเหลวนั้นสามารถให้ผลดีในแง่ของสมบัติการไหลเทียบได้กับการดัดแปรเนื้อพอลิเมอร์โดยใช้โคคิวมิวเปอร์ออกไซด์ปริมาณน้อย นอกจากนี้ หมูฟุ้งกั้นทั้งชนิดมีออกซิเจนและชนิดมีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบยังปรากฏในเนื้อของพอลิเมอร์ซึ่งนับเป็นอีกหนึ่งสมบัติที่ได้จากกระบวนการดัดแปรในระบบการผลิต การเข้าร่วมของเทคนิคพลาสมาในการดัดแปรพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นทำให้ได้พอลิเมอร์ที่แสดงสมบัติเด่นทั้งในด้านความสามารถในการยึดติ่งและการคืนตัวแบบยืดหยุ่นของพอลิเมอร์เหลว นอกจากนี้ฟิล์มที่ได้จากพอลิเมอร์นี้มีความสามารถในการกั้นออกซิเจนได้ดี มีค่าความทนแรงดึงและระยะยืดสูง และยังมีมอดูลัสแบบยืดหยุ่นสูงในช่วงอุณหภูมิการใช้งานอีกด้วย

อนุโมลิสระที่ได้จากการปรับปรุงพื้นผิวด้วยเทคนิคพลาสมาแบบแผ่นกั้นไดอิเล็กทริกและหมูฟุ้งกั้นที่เกิดขึ้นทั้งขณะที่ผ่านพลาสมาและหลังจากกระบวนการพลาสมานั้นส่งผลต่อการทำปฏิกิริยาของสารเคมีเปอร์ออกไซด์ในสภาวะหลอมเหลวและเป็นผลต่อเนื่องไปถึงลักษณะของกึ่งพอลิเมอร์ที่ได้ ทำให้การผนวกรวมวิธีทางเคมีและวิธีทางเคมีกายภาพไม่ส่งผลดีเพิ่มต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้เนื่องจากความแข็งแรงดึงขณะหลอมเหลวมีค่าต่ำ และมีการคืนตัวแบบยืดหยุ่นต่ำ และนอกจากลักษณะของกึ่งพอลิเมอร์แล้ว การมีหมูฟุ้งกั้นในเนื้อพอลิเมอร์ยังส่งผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้เป็นอย่างมากซึ่งยากที่จะแยกอิทธิพลของทั้งสองออกจากกัน

การประยุกต์ใช้อุปกรณ์กำเนิดพลาสมาแบบแผ่นกั้นไดอิเล็กทริก ๓ ความดันบรรยากาศโดยใช้อากาศเป็นก๊าซสำหรับการกำเนิดสภาวะพลาสมาสามารถนำมาปรับใช้กับกระบวนการผสมพอลิเมอร์หรือกระบวนการรีไซเคิลพลาสติกได้เป็นอย่างดีอีกด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been accomplished without the participation of the following individual and organizations.

I would like to express my appreciation to my thesis advisors; Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan, Prof. Jürgen Engemann, and Prof. Costas Tzoganakis for their valuable guidance, vital assistance, and wisdom throughout my work.

Grateful acknowledgements are forwarded to the members of my dissertation committees; i.e. Assoc.Prof. Nantaya Yanumet, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Assoc. Prof. Pranut Potiyaraj, and Assoc. Prof. Ittipol Jangchud, for their thoughtful comments.

It is my pleasure to acknowledge the Thailand Research Fund (TRF) through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant No. PhD/0228/2545) for a scholarship, the Petroleum and Petrochemical College (PPC), and the Nation Excellence Center for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Thailand for giving me the opportunity to study in the Ph.D. program.

My sincere gratitude goes out to my friends and colleagues who I share in my work and my life, making my graduate experience at the PPC. Further, I also wish to express my thanks to the staffs of the Electrical Engineering Department, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University for their suggestions and help.

Special thanks are forwarded to my friends and staffs at *fmt*, Universität Wuppertal, Germany, to people at University of Waterloo, Canada, and last but not least, to my family for sharing great times in my life. Without their love and support, I would not be able to succeed my Ph.D. degree.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vii
Table of Contents	viii
List of Tables	xvii
List of Figures	xviii

CHAPTER	PAGE
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	
2.1 Polyethylene (PE)	4
2.1.1 Basic Structure and Properties	4
2.1.1.1 High Density Polyethylene (HDPE)	4
2.1.1.2 Low Density Polyethylene (LDPE)	5
2.1.1.3 Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)	5
2.1.1.4 Ethylene Vinyl Ester Copolymers	5
2.1.2 PE for Breathable and Agricultural Film Applications	7
2.2 Reactive Processing	9
2.2.1 Post-Reactor Molecular Modification	9
2.2.2 Preparation of Carboxyl-Containing Polymers	10
2.2.3 Polymer Reactive Blending	10

CHAPTER	PAGE
2.3 Plasma Surface Treatment of Polymer: Principle and Applications	11
2.3.1 Plasma Chemistry	11
2.3.2 Plasma Surface Treatment Applications	13
2.3.3 Total Radical Concentration Measurement	14
2.3.4 Atmospheric Pressure Plasma Processing	15
2.3.4.1 Corona Discharge	16
2.3.4.2 Atmospheric Pressure Plasma Jet (APPJ)	16
2.3.4.3 Dielectric Barrier Discharge (DBD)	16
2.4 Polymer Rheology	17
2.4.1 Small Amplitude Oscillatory Rheometer	17
2.4.2 High-Shear Rate using Steady State Capillary Rheometer	19
 III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	23
3.2 Methodology	25
3.2.1 Blending of LLDPE, NR, and ENR with MA and the Agricultural Film Preparations	25
3.2.2 Melt Processing (Batch Process) of Low-Dose Chemical Peroxide Modification	27
3.2.3 Plasma Surface Treatment	28
3.2.3.1 Treatment of LLDPE Pellets	28
3.2.3.1.1 Using APPJ	28
3.2.3.1.2 Using DBD	30
3.2.3.2 Treatment of LLDPE Films	32
3.2.4 Continuous Reactive Processing of LLDPE	32

CHAPTER	PAGE
3.2.5 Plasma-Assisted Continuous Reactive Processing of LLDPE	33
3.3 Characterizations	34
3.3.1 Total Radical Concentration Measurement	34
3.3.2 Fourier Transform-Infrared (FT-IR) Spectroscopy	35
3.3.3 UV-Visible Light Spectroscopy	35
3.3.4 X-Ray Photoemission Spectroscopy (XPS)	35
3.3.5 Polarizing Optical Microscopy (POM)	36
3.3.6 Scanning Electron Microscopy (SEM)	36
3.3.7 Atomic Force Microscopy (AFM)	37
3.3.8 Contact Angle Measurement	37
3.3.9 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	37
3.3.10 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)	38
3.3.11 Rheological Test	
3.3.11.1 Oscillatory Rheometer	38
3.3.11.2 Capillary Rheometer	39
3.3.12 Melt Flow Index (MFI) Measurement	39
3.3.13 Gas Permeability Test	40
3.3.14 Density Measurement	40
3.3.15 Tensile Test	40
 IV BREATHABLE FILM FROM REACTIVE PROCESSING OF LLDPE/NR BLENDS WITH ENR AND MALEIC ANHYDRIDE	
4.1 Abstract	41
4.2 Introduction	42
4.3 Materials and Method	43
4.3.1 Materials	43

CHAPTER	PAGE
4.3.2 Blends Preparation	44
4.3.3 Twin-Screw Extrusion	44
4.3.4 Chill-Roll Cast Film Processing	45
4.3.5 FT-IR Spectroscopy	45
4.3.6 Scanning Electron Microscopy (SEM) and Polarizing Optical Microscopy (POM)	45
4.3.7 Density Measurement	45
4.3.8 Gas Permeability Test	46
4.3.9 UV-Visible Light Spectroscopy	46
4.4 Results and Discussion	46
4.4.1 Appearance of Film Products	47
4.4.2 Throughput Rate	49
4.4.3 Morphological Examination	53
4.4.4 Gas Permeability	54
4.4.5 UV-Visible Light Spectroscopy	55
4.5 Conclusions	58
4.6 Acknowledgements	59
4.7 References	59
V RHEOLOGICAL MODIFICATION OF LLDPE THROUGH REACTIVE PROCESSING WITH PEROXIDE	
5.1 Abstract	61
5.2 Introduction	62
5.3 Experimental	64
5.3.1 Materials	64
5.3.2 Preparation of Peroxide-Modified LLDPE	64

CHAPTER	PAGE
5.3.3 Characterizations	65
5.3.3.1 Melt Flow Index Measurement	65
5.3.3.2 Rheological Study	65
5.3.3.3 Extrudate Swell Measurement	66
5.4 Results and Discussion	66
5.5 Conclusions	74
5.6 Acknowledgements	74
5.7 References	75
VI THE EFFECTS OF PROCESSING PARAMETERS ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF LOW-DOSE PEROXIDE MODIFIED LLDPE	
6.1 Abstract	77
6.2 Introduction	78
6.3 Experimental	79
6.3.1 Materials	79
6.3.2 Procedure	79
6.3.2.1 Statistical Experimental Design	79
6.3.2.2 Preparation of Peroxide-Modified LLDPE	81
6.3.2.3 Torque Measurement	81
6.3.2.4 Characterizations	81
6.4 Results and Discussion	82
6.5 Conclusions	92
6.6 Acknowledgements	93
6.7 References	93

CHAPTER	PAGE
VII	ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA DEVICE AS AN EFFECTIVE TOOL FOR SURFACE MODIFICATION
7.1	Abstract 95
7.2	Introduction 96
	Part I – Atmospheric Pressure Plasma Jet (APPJ) 99
7.3	Experimental 99
7.3.1	Materials 99
7.3.2	Atmospheric Pressure Plasma Jet (APPJ) 99
7.3.2.1	Nitrogen Plasma Jet Observations 99
7.3.2.2	Nitrogen APPJ Treatment of LLDPE Pellets 100
7.4	Results and Discussion 101
7.4.1	Jet Observations 101
7.4.2	Effect of External Plasma Process Parameters on the Total Radical Concentration Generated on Treated LLDPE Surfaces 102
7.4.3	The Effect of Latency Time in Ambient Air 106
	Part II – Dielectric Barrier Discharge (DBD) 106
7.3	Experimental 106
7.3.1	Materials 106
7.3.2	DBD Plasma Device 106
7.3.2.1	DBD Characteristics and Electronic Plasma Diagnosis 106
7.3.2.2	Air-DBD Treatment of LLDPE Pellets 108
7.4	Results and Discussion 109
7.4.1	Electronic Plasma Diagnosis 109
7.4.2	Effect of Applied Voltage on the Total Radical Concentration on the Treat LLDPE Pellet Surface with Very Short Treating and Aging Periods 110
7.5	Conclusions 112

CHAPTER	PAGE
8.4.6 Scanning Probe Micrographs	128
8.5 Conclusions	131
8.6 Acknowledgements	131
8.7 References	131
IX PLASMA-ASSISTED CONTINUOUS MODIFICATION OF POLYETHYLENE	
9.1 Abstract	133
9.2 Introduction	134
9.3 Experimental	135
9.3.1 Materials	135
9.3.2 Plasma Device and In-line Reactive Processing	135
9.3.3 Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (FTIR)	136
9.3.4 MFI and Rheological Measurement	136
9.3.5 Tensile Test	137
9.3.6 Density Measurement	137
9.3.7 Gas Permeability Testing	137
9.3.8 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)	138
9.3.9 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	138
9.4 Results and Discussion	139
9.4.1 Infrared Absorption Analysis	139
9.4.2 Rheological Analysis	141
9.4.3 Tensile Property	148
9.4.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC) Analysis	152
9.4.5 Density	154
9.4.6 Gas Permeability	155
9.4.7 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)	157

CHAPTER	PAGE
9.5 Conclusions	159
9.6 Acknowledgements	160
9.7 References	160
X CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	
10.1 Conclusions	163
10.1.1 Reactive Blending of LLDPE/NR System with ENR and Maleic Anhydride	163
10.1.2 Rheological Modification of LLDPE through Reactive Processing with Peroxide	163
10.1.3 The Effects of Processing Parameters on Rheological Properties of Low-Dose Peroxide Modified LLDPE	164
10.1.4 Atmospheric Pressure Plasma Device as an Effective Tool for Surface Modification	164
10.1.5 Surface Modification of Polyethylene using Atmospheric Air Dielectric Barrier Discharge	165
10.1.6 Plasma-Assisted Continuous Modification of Polyethylene	166
10.2 Recommendations	166
APPENDICES	167
REFERENCES	179
CURRICULUM VITAE	185

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Materials used in this contribution	23
3.2	Blend formulae and melt blending step in batch mixer	26
CHAPTER IV		
4.1	Average thickness of the film products	48
4.2	Average density of the film products	49
4.3	Average throughput rate determined at the processing time coming out of twin-screw extruder	50
CHAPTER VI		
6.1	Two level parameters for 2^3 factorial experimental design	80
6.2	2^3 Factorial experimental level (variables in coded unit level) with 4 centre points	80
6.3	Average melt flow index (MFI) of peroxide modified LLDPE	82
6.4	Estimated effect percentage of variables on the MFI values	83
6.5	Analysis of variance for MFI prediction	83
6.6	Regression coefficients for the response surface model of the MFI	84
6.7	Consistency index (K) and power law index (n) Values for Miii	86
6.8	Regression coefficients for the response surface model of the consistency index (K)	87
6.9	Regression coefficients for the response surface model of the power law index (n)	88

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
CHAPTER I	
1.1 Step work throughout the contribution	3
CHAPTER II	
2.1 General principle of plasma surface modification	14
2.2 Schematic of a capillary rheometer	20
CHAPTER III	
3.1 Glass tube reactor geometry for APPJ treatment of polymer pellets	29
3.2 Diagram of high voltage power supply unit for DBD	30
3.3 Electrode arrangement of DBD for pellet treatment	31
3.4 The setup of continuous plasma-assisted modification of polymer	34
CHAPTER IV	
4.1 POM micrographs of the reactive blend before and after stretching	48
4.2 Possible reaction of LLDPE-g-MA and ENR to obtain H ₂ O as a by product	51
4.3 Cross-sectional SEM micrographs of the LMEN non-extracted extrudate with 90 min ⁻¹ twin-screw speed	51
4.4 FT-IR spectra of LLDPE film, LLDPE-g-MA, and LMEN	52
4.5 SEM micrographs of toluene extracted blends produced by twin-screw speed of 90 min ⁻¹	54
4.6 Oxygen permeability of pure LLDPE, binary, tertiary, and reactive blend films	55
4.7 UV-visible light absorbance of the film products	58

FIGURE	PAGE
CHAPTER V	
5.1 MFI performed at 190°C using 2.16 kg according to ASTM D1238	67
5.2 Dependence of MFI on peroxide quantity at various process conditions	68
5.3 Flow curve of LLDPE modified with 0.1 phr DCP processed at 200°C and 70 min ⁻¹ with various peroxide addition methods	69
5.4 Elongational behaviour of LLDPE modified with 0.1 phr DCP processed at 200°C and 70 min ⁻¹ with various peroxide addition methods	70
5.5 Dependence of real shear viscosity on real shear rate: comparison of mixing rotor speed	71
5.6 Dependence of real shear viscosity on real shear rate: comparison of process temperature	72
5.7 Percentage change in extrudate swell vs. apparent shear rate	73
CHAPTER VI	
6.1 Response surface for the melt flow index (MFI): for Miii	85
6.2 Response surface for the consistency index (<i>K</i>) at processing temperature of 200°C	87
6.3 Response surface for the power law index (<i>n</i>) at processing temperature of 200°C	88
6.4 Final torque of batch mixing of DCP modified LLDPE: comparison in the addition method of peroxide	89
6.5 Complex shear viscosity of LLDPE modified by shearing force with and without DCP loaded	90

FIGURE	PAGE
CHAPTER VI	
6.6 Storage modulus of LLDPE modified by shearing force with and without DCP loaded	91
6.7 Crossover modulus of (A) based LLDPE without modification and (B) LLDPE modified with 0.1 phr DCP using 70 min^{-1} at 70°C	92
CHAPTER VII	
7.1 Breakdown voltage for plane parallel electrodes at 20°C as a function of pressure and gap distance for air as a process gas (<i>pd</i>)	98
7.2 Dependence of the plasma-jet length on various N_2 flow rates for both process and feed gases at various applied voltages	101
7.3 Dependence of the total radical concentration on the applied voltage amplitude at 1:1 ratio of process and feed gas flow rates	103
7.4 Dependence of the total radical concentration on the feed gas flow rate	104
7.5 Total radical concentration vs. process gas flow-rate	105
7.6 DBD treatment chamber geometry for LLDPE treatment	107
7.7 Characteristic waveform of the DBD applied voltage and total current	110
7.8 Micro-arcs observed as glow-like discharge	107
7.9 Dependence of generated radical concentration on plasma treatment time with various applied voltages at 0.2 s of DBD treatment time and 0.2 s of latency time in ambient air	111

FIGURE	PAGE	
CHAPTER VIII		
8.1	Effect of plasma treatment time of 8.3 kV applied voltage on surface radicals with various aging time in ambient air	120
8.2	Dependence of generated radical on plasma treatment time with 8.3 and 9.0 kV applied voltage at 5 s of aging time in ambient air	121
8.3	XP-spectra of virgin LLDPE and LLDPE treated with 8.3 kV for 15 s	122
8.4	Deconvolution of XPS core level C1s and O1s spectra	123
8.5	O/C ratio of plasma treated LLDPE surface with various voltages applied to DBD	124
8.6	Infrared absorbance spectra (transmission mode) of pristine LLDPE, and 8.3 kV plasma treated LLDPE with various treatment time	125
8.7	HATR-FTIR spectra of virgin LLDPE and plasma treated LLDPE surface: the observation range of 1500-1800 cm ⁻¹	126
8.8	HATR-FTIR spectra of virgin LLDPE and plasma treated LLDPE surface: the observation range of 3000-3600 cm ⁻¹	126
8.9	Contact angle as a function of plasma treatment time with 8.3 and 9.0 kV applied voltage	127
8.10	Scanning electron micrographs of LLDPE surface	128
8.11	Scanning probe micrographs as obtained by 8.3 kV plasma treatment voltage (scanning area: 5 μm x 5 μm)	129
8.12	Scanning probe micrographs as obtained by different kV plasma treatment voltages and treatment times (scanning area: 5 μm x 5 μm)	130

FIGURE	PAGE
CHAPTER IX	
9.1 FT-IR spectra of pristine LLDPE, shear modified, chemical peroxide modified, plasma modified, and plasma+peroxide modified LLDPE in the range of 400 - 4000 cm^{-1}	139
9.2 FT-IR spectra of pristine LLDPE, shear modified, chemical peroxide modified, plasma modified, and plasma+peroxide modified LLDPE in the range of 1650-1850 cm^{-1} and 3300-3500 cm^{-1}	140
9.3 MFI of LLDPE modified with various methods as a function of chemical peroxide content	141
9.4 Arrhenius plot of bulk modified LLDPE	144
9.5 Elongational viscosity of virgin LLDPE and LLDPE extrudate modified with various methods. Condition for capillary rheometer: 40/1 L/D ratio of round flat-entrance die at 190°C	145
9.6 Melt stress of LLDPE modified with various methods. (Measurements were done using die of 5/1 L/D ratio at different temperature, 190, 200, and 210°C.)	147
9.7 Extrudate swell ratio vs. real shear rate coming out of 40/1 L/D ratio at 190°C	148
9.8 Tensile yield strength of bulk modified LLDPE measured according to ASTM D822 with the strain rate of 500 mm/min	149
9.9 Young's modulus of bulk modified LLDPE	150
9.10 Percentage of strain at ultimate tensile stress of bulk modified LLDPE	151

FIGURE		PAGE
CHAPTER IX		
9.11	Characteristic tensile diagrams of bulk modified LLDPE	152
9.12	Density of LLDPE bulk modified with various methods. Measurements were done at 27°C.	154
9.13	Oxygen permeability through undrawn films of LLDPE bulk modified with chemical peroxide or 8.3 kV plasma + peroxide modification	156
9.14	Storage modulus of virgin LLDPE, peroxide modified LLDPE, and plasma modified LLDPE	158
9.15	Loss modulus of virgin LLDPE, peroxide modified LLDPE, and plasma modified LLDPE	158
9.16	Tan δ of virgin LLDPE, peroxide modified LLDPE, and plasma modified LLDPE	159