

**USING TWO SET OF MALEIC ANHYDRIDE GRAFTED MATERIAL
TO IMPROVE COMPATIBILITY OF HDPE/PP BLENDS**



Pakamas Promvijit

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2012

Thesis Title: Using Two Set of Maleic Anhydride Grafted Material to Improve
Compatibility of HDPE/PP Blends

By: Pakamas Promvijit

Program: Polymer Science

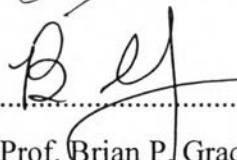
Thesis advisors: Asst. Prof. Manit Nithitanakul
Prof. Brian P. Grady

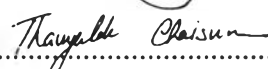
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of
Science.

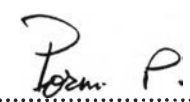

.....College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)


.....
(Prof. Brian P. Grady)


.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)


.....
(Dr. Pomsri Pakeyangkoon)

ABSTRACT

5372016063: Polymer Science Program

Pakamas Promvijit: Using Two Set of Maleic Anhydride Grafted Material to Improve Compatibility of HDPE/PP Blends

Thesis Advisors: Asist. Prof. Manit Nithitanakul, and Prof. Brian P.

Grady 54 pp.

Keywords: Compatibility/ Two set of grafted material/ HDPE/PP blend

Polymer blending is one way to resolve plastic waste problem by applying recycle technology. Polyethylene (PE) and Polypropylene (PP) are commodity plastics, which have large consumption, and it contributed to large amount of plastic waste after being used. This study attempted to provide an easy solution of recycling PE and PP without the need for separation by blending them. Blending of PE/PP usually produced incompatible blend. In this work, two types of compatibilizers; polypropylene grafted maleic anhydride and high density polyethylene grafted maleic anhydride were prepared with grafting degree at 2.5% by average was selected. Effect of initial MFI, type of grafting material, and blend composition on compatibility of the blend were carried out by investigated the mechanical properties, flow ability and thermal properties. The results of this work shown that using 2 sets of compatibilizer did not significant improve any properties of HDPE/PP blend compared them with uncompatibilized blend. However the blend system 1 and 2 which used low initial MFI of HDPE and PP as base material could improve the strain at break of the blend when the compatibilizer content increase.

บทคัดย่อ

ผกา มาศ พรหมวิจิตร : การใช้สารที่ผ่านการกราฟท์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 2 ชนิดเป็นตัวช่วยในการผสมของพอลิเมอร์พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงกับพอลิโพรพิลีน (Using Two Set of Maleic Anhydride Grafted Material to Improve Compatibility of HDPE/PP Blends) อ. ที่ปรึกษา ผศ. ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล และ ศ. ดร. ไบรอัน พี เกรดี จำนวน 47 หน้า

การทำพอลิเมอร์ผสม เป็นวิธีการหนึ่งที่ถูกประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีการรีไซเคิล เพื่อแก้ปัญหาเกี่ยวกับขยะจากพลาสติก พอลิเอทิลีนและพอลิโพรพิลีน เป็นพลาสติกที่มีการใช้ในปริมาณมากและเมื่อผ่านการใช้งานแล้วก็กลายเป็นขยะจำนวนมาก ในการศึกษาครั้งนี้เพื่อจะหาวิธีการที่ทำให้การรีไซเคิลง่ายขึ้น โดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการการคัดแยกขยะโดยอาศัยหลักการการผสมของพอลิเมอร์ต่างชนิดกัน โดยทั่วไปการผสมพอลิเอทิลีน และพอลิโพรพิลีนนั้น ไม่สามารถผสมเข้ากันได้ดีนัก งานวิจัยชิ้นนี้ได้ทดลองใช้สารที่ทำหน้าที่เป็นตัวประสาน 2 ชนิดร่วมกัน คือ พอลิเอทิลีนกราฟท์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ และพอลิโพรพิลีนกราฟท์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ โดยสารทั้งสองชนิดได้ผ่านการเตรียมขึ้นจากห้องทดลองและได้รับการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณการกราฟท์ของมาเลอิกในสายโซ่พอลิเมอร์ที่ 2 % พอลิเมอร์ที่ได้จากการผสมโดยใช้ตัวประสานดังกล่าวได้รับการทดสอบวิเคราะห์หาผลของค่าดัชนีการไหลของพอลิเมอร์เริ่มต้น ผลของประเภทของตัวประสานที่เตรียมมาจากพอลิเมอร์ที่มีค่าดัชนีการไหลแตกต่างกัน ผลของสัดส่วนการผสมระหว่างพอลิเอทิลีนเฟสกับพอลิโพรพิลีนเฟส โดยการทดสอบคุณสมบัติเชิงกล ความสามารถในการไหล และคุณสมบัติทางความร้อน จากผลการศึกษาพบว่า การใช้ตัวประสานสองชนิดร่วมกันในทุกสัดส่วนการเติมตัวประสาน มีส่วนปรับปรุงคุณสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนและพอลิโพรพิลีนได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น เนื่องจากคุณสมบัติส่วนใหญ่ไม่มีความแตกต่างเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีการใช้ตัวประสาน เนื่องมาจากยังมีการแยกเฟสระหว่างพอลิเอทิลีนและพอลิโพรพิลีนเกิดขึ้นในระบบการผสม แต่อย่างไรก็ตาม ในบางระบบของการผสม ค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืดเพิ่มขึ้นเมื่อเติมสารช่วยเพิ่มการผสม

ACKNOWLEDGEMENTS

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by Petroleum and Petrochemical College Chulalongkorn University, and by the Center of Excellence on Petrochemical and Material Technology, Thailand.

I am grateful to my advisor Assist. Prof. Manit Nithitanakul and Prof. Brian P. Grady for all help and suggestions throughout the work. Special thanks to Mr. Sutep Charoenpongpool for his kindness, helpful and giving suggestion, and thanks to all Petroleum and Petrochemical College's staff. I appreciate SCG Polyolefin Co., Ltd. for supporting HDPE and PP. Also many thanks goes to Kasetsart University for the use of Injection Molding Machine.

Finally, I would like to thank my parent and my family for their whole hearted support, encouragement and understanding. Also I would like to thank my friends for their help, suggestion, encouragement and cheerfulness, and last but not least special thank goes to Ms. Somrudee who was my co-worker.

TABLE OF CONTENTS

| | PAGE |
|--|-------------|
| Title Page | i |
| Abstract (in English) | iii |
| Abstract (in Thai) | iv |
| Acknowledgements | v |
| Table of Contents | vi |
| List of Tables | ix |
| List of Figures | x |
| CHAPTER | |
| I INTRODUCTION | 1 |
| II LITERATURE REVIEW | |
| 2.1 Blend of PE/PA or PP/PA with Compatibilizers | 3 |
| 2.2 Blend of PE/PP | 6 |
| 2.3 Objectives | 9 |
| III EXPERIMENTAL | |
| 3.1 Materials | 10 |
| 3.1.1 High Density Polyethylene (HDPE) | 10 |
| 3.1.2 Polypropylene (PP) | 11 |
| 3.1.3 Maleic Anhydride (MAH) | 11 |
| 3.1.4 Dicumyl Peroxide (DCP) | 12 |
| 3.1.5 Solvent | 12 |
| 3.1.6 Base Substance | 12 |
| 3.1.7 Acid Solution | 12 |
| 3.1.8 Indicator Reagent | 12 |

| CHAPTER | PAGE |
|--|-------------|
| 3.2 Equipment | 13 |
| 3.2.1 Twin-screw Extruder | 13 |
| 3.2.2 Compression Molding | 13 |
| 3.2.3 Injection Molding | 13 |
| 3.2.4 Tensile Properties Tesing | 13 |
| 3.2.4 Impact Property Testing | 13 |
| 3.2.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) | 13 |
| 3.2.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC) | 14 |
| 3.3 Methodology | 15 |
| 3.3.1 Preparation of Grafting Material | 15 |
| 3.3.2 Preparation the Blend of L-HDPE/L-PP/ L-HDPE-g-MAH/L-PP-g-MAH | 16 |
| IV RESULTS AND DISCUSSION | 20 |
| 4.1 Characterization of Grafting Material, HDPE-g-MAH and PP-g-MAH | 20 |
| 4.1.1 % Grafting | 20 |
| 4.1.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) | 21 |
| 4.1.3 Melt Flow Index (MFI) | 23 |

| CHAPTER | PAGE |
|--|-------------|
| 4.2 Characterization and Testing Properties of HDPE/PP Blend with and without Compatibilizer | 24 |
| 4.2.1 Melt Flow Index of the Blends | 24 |
| 4.2.2 Mechanical Properties of the Blends | 26 |
| 4.2.3 Thermal Properties of the Blend (Differential Scanning Calorimeter : DSC) | 35 |
| V CONCLUSIONS | 40 |
| REFERENCES | 41 |
| APPENDIX | 44 |
| Appendix A Melt Flow Index of Raw Materials | 44 |
| Appendix B Mechanical Properties of the Blends | 45 |

LIST OF TABLES

| TABLE | | PAGE |
|--------------------|--|-------------|
| CHAPTER III | | |
| 3.1 | Physical properties of HDPE | 10 |
| 3.2 | Physical properties of PP | 11 |
| 3.3 | Physical properties of maleic anhydride (Grade M188) | 11 |
| 3.4 | Physical properties of Dicumyl peroxide (Grade 329451) | 12 |
| 3.5 | Summarization of four systems of blending | 17 |
| 3.6 | The composition of blend | 17 |
| 3.7 | Processing condition of melt grafting extrusion | 18 |
| 3.8 | Processing condition of melting blending extrusion | 18 |
| 3.9 | Processing condition of compression molding | 18 |
| 3.10 | Processing condition of injection molding | 19 |
| CHAPTER IV | | |
| 4.1 | Grafting degree of four selected grafting material for further blending step | 20 |
| 4.2 | DSC thermogram of pure and grafting material | 35 |
| 4.3 | DSC thermogram of the blend system 1 | 36 |
| 4.4 | DSC thermogram of the blend system 2 | 37 |
| 4.5 | DSC thermogram of the blend system 3 | 38 |
| 4.6 | DSC thermogram of the blend system 4 | 39 |

LIST OF FIGURES

| FIGURE | PAGE |
|--|------|
| CHAPTER III | |
| 3.1 Preparation of grafting material. | 15 |
| 3.2 Preparation of L-HDPE/ L-PP/ L-HDPE g-MAH/ L-PP-g-MAH blend. | 16 |
| CHAPTER IV | |
| 4.1 FTIR spectrum of L-PP-g-MAH and H-PP-g-MAH. | 21 |
| 4.2 FTIR spectrum of L-HDPE-g-MAH and H-HDPE-g-MAH. | 22 |
| 4.3 The melt flow index of pure material and grafting material. | 23 |
| 4.4 Melt flow index (MFI) VS content of compatibilizer of different set of blended materials at fixed blend ratio 75/25 HDPE/PP. | 24 |
| 4.5 Melt flow index VS content of compatibilizer of different set of blended materials at fixed blend ratio 25/75 HDPE/PP. | 25 |
| 4.6 Tensile strength of the blend system 1. L-HDPE/L-PP/L-HDPE-g-MAH/L-PP-g-MAH at varied compatibilizer content. | 26 |
| 4.7 % Strain at break of the blend system 1.L-HDPE/L-PP/L-HDPE-g-MAH/L-PP-g-MAH at varied compatibilizer content. | 26 |
| 4.8 Impact strength of the blend system 1. L-HDPE/L-PP/HDPE-g-MAH/ L-PP-g-MAH at varied compatibilizer content. | 27 |
| 4.9 Tensile strength of the blend system 2. L-HDPE/L-PP/H-HDPE-g-MAH/H-PP-g-MAH at varied compatibilizer content. | 28 |
| 4.10 % Strain at break of the blend system 2. L-HDPE/L-PP/H-HDPE-g-MAH/H-PP-g-MAH at varied compatibilizer content. | 29 |
| 4.11 Impact strength of the blend system 2. L-HDPE/L-PP/H-HDPE-g-MAH/H-PP-g-MAH at varied compatibilizer content. | 29 |
| 4.12 Tensile strength of the blend system 3. H-HDPE/H-PP/L-HDPE-g-MAH/L-PP-g-MAH at varied compatibilizer content. | 30 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.13 | % Strain at break of the blend system 3. H-HDPE/H-PP/L-HDPE-g-MAH/L-PP-g-MAH at varied compatibilizer content. | 31 |
| 4.14 | Impact strength of the blend system 3. H-HDPE/H-PP/L-HDPE-g-MAH/L-PP-g-MAH at varied compatibilizer content. | 31 |
| 4.15 | Tensile strength of the blend system 4. H-HDPE/H-PP/H-HDPE-g-MAH/ H-PP-g-MAH at varied compatibilizer content. | 32 |
| 4.16 | % Strain at break of the blend system 4. H-HDPE/H-PP/H-HDPE-g-MAH/H-PP-g-MAH at varied compatibilizer content. | 32 |
| 4.17 | Impact strength of the blend system 4. H-HDPE/H-PP/H-HDPE-g-MAH/H-PP-g-MAH at varied compatibilizer content. | 33 |
| 4.18 | Impact strength of 4 different systems of uncompatibilized blend | 34 |
| 4.19 | Impact strength of 4 different systems of HDPE/PP blend at 5 phr compatibilizer. | 34 |
| 4.20 | DSC thermogram 2 nd heating: Melting peak of the blend system 1. | 36 |
| 4.21 | DSC thermogram 2 nd heating: Melting peak of the blend system 2. | 37 |
| 4.22 | DSC thermogram 2 nd heating: Melting peak of the blend system 3. | 38 |
| 4.23 | DSC thermogram 2 nd heating: Melting peak of the blend system 4. | 39 |