

**EFFECT OF ANTIOXIDANTS ON THERMAL STABILITY OF HIGH
DENSITY POLYETHYLENE**

Mr. Kridsada Funkumai

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
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

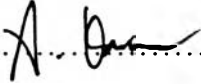
2000

ISBN 974-334-127-7

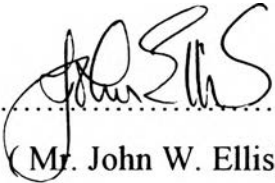
I 19296691

Thesis Title : Effect of Antioxidants on Thermal Stability of High
Density Polyethylene
By : Mr. Kridsada Funkumai
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Mr. John W. Ellis
Dr. Manit Nithithanakul
Dr. Vivon Thammongkol


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



..... College Director
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee :


.....
(Mr. John W. Ellis)


.....
(Dr. Manit Nithitanakul)


.....
(Dr. Pitt Supaphol)


.....
(Dr. Vivon Thammongkol)

ABSTRACT

4171013063: MAJOR PETROCHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: HDPE/Antioxidant/Synergism/Antagonism

Kridsada Funkumai : Effect of Antioxidants on Thermal
Stability of High Density Polyethylene

: Thesis Advisors : Mr. John W. Ellis, Dr. Manit Nithitanakul,
and Dr. Vivan Thammongkol, 79 pp

ISBN 974-334-127-7

This work studied the effect of primary antioxidant, secondary antioxidant, and mixtures of primary and secondary antioxidants on the properties of high density polyethylene (HDPE). Samples of HDPE containing various combinations of primary and secondary antioxidants were aged by recycling through a twin-screw extruder and by heat-ageing in a hot air oven. Degradation of the HDPE was monitored by determining melt flow index, tensile properties, thermal analysis and functional groups analysis. Secondary antioxidant stabilized HDPE and non-stabilized HDPE lost their properties in a short time during processing and during oven ageing tests. This behavior was in contrast to HDPE stabilized with primary antioxidant. Synergism and antagonism was observed by combinations of primary and secondary antioxidants at various ratios. The optimum ratios of different primary and secondary antioxidants used in different types of HDPE, to provide maximum thermal stability, were determined. Different types of HDPE showed slight differences in their degrees of stability when the same antioxidant formulation was used for each HDPE.

บทคัดย่อ

กฤษฎา ฝั้นคำอ้าย : ผลของสารเติมแต่ง ประเภทสารป้องกันออกซิเดชัน ต่อคุณสมบัติของโพลีเอทิลีนความหนาแน่นสูง (Effect of Antioxidants on Thermal Stability of High Density Polyethylene) : มิสเตอร์ จอห์น ดับบลิว เอลลิส คร. มานิคย์ นิธิธนากุล และ คร. วิวรรณ ธรรมมงคล, 79 หน้า ISBN 974-334-127-7

งานวิจัยฉบับนี้เป็นงานวิจัยร่วมกันระหว่าง การปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย (ป.ต.ท) และ วิทยาลัยปิโตรเลียม และ ปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยทำการศึกษาผลกระทบของสารเติมแต่งประเภทสารป้องกันออกซิเดชัน ทั้ง สารป้องกันออกซิเดชันปฐมภูมิ, สารป้องกันออกซิเดชันทุติยภูมิ, และ อัตราส่วนของสารป้องกันออกซิเดชันปฐมภูมิต่อสารป้องกันออกซิเดชันทุติยภูมิ ซึ่งมีผลกระทบต่อคุณสมบัติของโพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) โพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง เป็นเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastics) ประเภททั่วไป (Commodity Plastics) ซึ่งมีอัตราการผลิตและใช้ที่อยู่ในระดับต้นๆ ช่วงระหว่างการผลิต และการเก็บรักษาเพื่อการจำหน่ายนั้น อุณหภูมิ, แรงเฉือน เนื่องจากการผลิต, ปฏิกริยาออกซิเดชัน, และ การเกิดออกซิเดชันโดยตัวโพลีเอทิลีนเอง สามารถเกิดขึ้นได้ สารเติมแต่งประเภท สารป้องกันการเกิดออกซิเดชันจึงได้ถูกนำมาใช้เพื่อป้องกัน หรือ ชะลอ การเสื่อมสภาพของ โพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง จากการศึกษาพบว่า โพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ไม่ได้เติมสารป้องกันการเกิดออกซิเดชัน และ โพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่เติมเพียงแค่สารป้องกันการเกิดออกซิเดชันขั้นทุติยภูมิ ไม่สามารถคงคุณสมบัติของโพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงได้เมื่อทำการทดสอบโดยการศึกษาศามารถในการนำมาผลิตใหม่ และ การทดสอบที่สภาวะเร่ง ในเตาอบ ซึ่งแตกต่างจากโพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีโพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง โดยการเสื่อมสภาพนั้นพบว่าขึ้นอยู่กับปริมาณสารป้องกันการเกิดออกซิเดชันขั้นปฐมภูมิที่มีอยู่ในโพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง แต่ไม่เป็นเช่นนี้เสมอไปเมื่อปรากฏการณ์ซินเนอร์จิสซึม (Synergism) และ แอนตาโกนิสซึม (Antagonism) ได้เกิดขึ้น เมื่อผสมอัตราส่วนของสารป้องกันการเกิดออกซิเดชันขั้นปฐมภูมิเข้ากับสารป้องกันการเกิดออกซิเดชันขั้นทุติยภูมิในอัตราส่วนที่เหมาะสม ทั้งนี้ยังขึ้นกับชนิดของโพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to give special thanks to my advisor Dr. Vivan Thammongkol of The Petroleum Authority of Thailand, Mr. John W. Ellis and Dr. Manit Nithitanakul of The Petroleum and Petrochemical College Chulalongkorn University, for their guidance throughout this work. I am very grateful and very impressed by the information they provided

Thanks also go to Mr. Brend Udo. Jacob for taking valuable time to help with the processing, CPO Poon Arjpru and Mr. Polrat Mansripattanakul for emergency twinscrew extruder fixing. Special thanks go to my family for giving them love, encouragement and financial support. Acknowledgements are also directed to the staff of The Petroleum and Petrochemical College and also my friends in both the Petrochemical Technology program and the Polymer Science program.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	
2.1 Antioxidants	3
2.2 Degradation Mechanism	4
2.3 Types of Antioxidant	7
2.3.1 Primary Antioxidants	7
2.3.2 Secondary Antioxidants	8
2.4 Synergism and Antagonism	9
2.5 Testing of Antioxidants	11
2.5.1 Testing With Model Systems	11
2.5.2 Practical Testing	12
2.6 Objectives	15
2.7 Statement of Problems	15

CHAPTER	PAGE
III	EXPERIMENTAL
3.2	Materials 16
3.1.1	High-Density Polyethylene (HDPE) 16
3.1.2	Antioxidants 16
3.2	Processing 16
3.2.1	Preparation of Antioxidant Masterbatches 16
3.2.1	Compounding of HDPE with Antioxidant Masterbatch 17
3.3	Sample Preparation 20
3.4	Ageing Procedure 20
3.5	Testing Procedure 21
3.5.1	Melt Flow Index 21
3.5.2	Tensile Test 21
3.5.3	Differential Scanning Calorimetry (DSC) 21
3.5.4	Thermo Gravimetric Analysis (TGA) 22
3.5.5	Fourier Transform Spectroscopy Analysis (FTIR) 22
IV	RESULTS AND DISCUSSION
4.1	Properties of Commercial Grade HDPE from TPE Compare with Virgin, Non-stabilized HDPE from TPE and BPE 24
4.2	Processability of Virgin HDPE and Antioxidants Stabilized HDPE Observed by Melt Flow Index 25
4.2.1	Assigned Names of HDPE samples 25

CHAPTER	PAGE
4.3 Determination of the DSC melting-Peak for Comparison of Antioxidants by Using Nezsch DSC 200	31
4.4 Oxidative Induction Time (OIT) of Stabilized and Non-stabilized HDPE	40
4.5 Thermogravimetric Analysis	49
4.5.1 Thermal Decomposition of HDPE Samples	49
4.6 Oven Ageing	54
4.6.1 Tensile Test for Ageing Specimens	54
4.6.2 MFI of Oven Aged HDPE samples	61
4.6.3 Functional Groups Analysis During Degradation Period by Fourier Transform Infrared Spectroscopy Technique	77
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	74
REFERENCES	76
APPENDIX	78
CURRICULUM VITAE	79

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Masterbatches preparations at 10% by wt. antioxidants content.	17
3.2 The compositions of stabilized and non-stabilized HDPE.	18
4.1 Properties of commercial grade HDPE from TPE and BPE Compare to Vrgin or non-stabilized HDPE from TPE and BPE.	24
4.2 Class, symbol, and structure of antioxidants.	26
4.3 Abbreviated names of HDPE samples.	26
4.4 Physical properties of primary antioxidants used.	30
4.5 Physical properties of secondary antioxidants used.	30
4.6 The synergistic point and antagonistic point of each graph	39
4.7 Oxidative induction time of HDPE of TPE samples.	46
4.8 Oxidative induction time of HDPE of BPE samples.	46
4.9 Maximum decomposition rates of HDPE samples.	53
4.10 The differences of MFI due to processing and oven Ageing.	61
4.11 Time at first observed FTIR peak (1690-1760 cm^{-1} and 1050-1300 cm^{-1}) is occurred.	72

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Stabilized free radical by Di-tert-butyl-para-cresol.	6
2.2 Quinone derivative generated by free radical inhibiting reaction.	6
2.3 Chemical structure of primary phenolic antioxidant.	8
2.4 Chemical structure of secondary antioxidant.	8
2.5 Synergistic and antagonistic effect of interaction between primary and secondary antioxidants.	10
3.1 Processing conditions of twin screw extruder.	18
3.2 Measuring effect of antioxidants on thermal degradation of HDPE.	23
4.1 MFI of HDE of TPE samples when increase processing history: virgin HDPE of TPE represented by; ♦, HDPE of TPE stabilized by AO-1 represented by; ■, P-1; ▲, 0.025%AO-1/0.075%P-1; ×, 0.050%AO-1/0.050%P-1; *, and 0.075%AO-1/0.025%P-1; •.	28
4.2 MFI of HDE of TPE samples when increase processing history: virgin HDPE of TPE represented by; ♦, HDPE of TPE stabilized by AO-2 represented by; ■, P-2; ▲, 0.025%AO-2/0.075%P-2; ×, 0.050%AO-2/0.050%P-2; *, and 0.075%AO-2/0.025%P-2; •.	28
4.3 Effect of purity on the DSC melting-peak shape and melting temperature of benzoic acid.	31
4.4 DSC melting-peak of pure primary antioxidant Irganox 1010 and Reonox 10.	32
4.5 DSC melting-peak of pure secondary antioxidant Irgafos 168 and Reonox 68.	33

FIGURE	PAGE
4.6 Processing stability of Ziegler HDPE ; multiple extrusion at 260°C and 100 min ⁻¹ (base stabilization : 0.05% Ca stearate + 0.013% hindered phenolic antioxidant).	35
4.7 MFI of HDE of BPE samples when increase processing history: virgin HDPE of BPE represented by; ♦, HDPE of TPE stabilized with AO-1 represented by; ■, P-1; ▲, 0.025%AO-1/0.075%P-1; ×, 0.050%AO-1/0.050%P-1; *, and 0.075%AO-1/0.025%P-1; •.	36
4.8 MFI of HDE of BPE samples when increase processing history : virgin HDPE of BPE represented by; ■, HDPE of TPE stabilized with AO-2 represented by; ♦, P-2; ▲, 0.025%AO-2/0.075%P-2; ×, 0.050%AO-2/0.050%P-2; *, and 0.075%AO-2/0.025%P-2; •.	36
4.9 The effect of primary to secondary antioxidants from Ciba in HDPE of TPE during multiple extrusion on MFI variation.	37
4.10 The effect of primary to secondary antioxidants from Eonian in HDPE of TPE during multiple extrusion in term of MFI variation.	38
4.11 The effect of primary to secondary antioxidants from Ciba in HDPE of BPE during multiple extrusion on MFI variation.	39
4.12 The effect of primary to secondary antioxidants from Eonian in HDPE of BPE during multiple extrusion on MFI variation.	40
4.13 Oxidative induction time (OIT) curves for polyethylene samples containing (a) nostabilizer, (b) 0.005%, (c) 0.02%, (d) 0.05% Irganox 1010.	41

FIGURE	PAGE
4.14 Evaluation of oxidative induction time; (A) dynamic period in nitrogenated environment, (B) isothermal period in nitrogenated environment, (C) isothermal period in oxygenated environment.	42
4.15 Determination of OIT from Figure 4.14 the value of OIT equals to $45.63 - 14.13 = 31$ minutes.	43
4.16 The DSC results of HDPE of TPE stabilized by Ciba antioxidants.	44
4.17 The DSC results of HDPE of TPE stabilized by Eonian antioxidants.	44
4.18 The DSC results of HDPE of BPE stabilized by Ciba antioxidants.	45
4.19 The DSC results of HDPE of BPE stabilized by Eonian antioxidants.	45
4.20 Effect of antioxidants on oxidative induction time of HDPE of TPE samples by varying ratio of primary antioxidant to secondary antioxidant.	47
4.21 Effect of antioxidants on oxidative induction time of HDPE of BPE samples by varying ratio of primary antioxidant to secondary antioxidant.	47
4.22 The general forms of TG curve (a) isothermal, (b) quasi-isothermal, and (c) dynamic.	50
4.23 TG curve of HDPE of TPE stabilized by Ciba antioxidants.	50
4.24 TG curve of HDPE of TPE stabilized by Eonian antioxidants.	51

FIGURE	PAGE
4.25 TG curve of HDPE of BPE stabilized by Ciba antioxidants.	52
4.26 TG curve of HDPE of BPE stabilized by Eonian antioxidants.	52
4.27 Yield stress at various ageing times of HDPE of TPE stabilized by Ciba antioxidants.	55
4.28 Yield stress at various ageing times of HDPE of TPE stabilized by Eonian antioxidants.	56
4.29 Yield stress of HDPE of TPE samples stabilized by Ciba antioxidants.	57
4.30 Yield stress of HDPE of TPE samples stabilized by Eonian antioxidants.	58
4.31 Yield stress of HDPE of BPE samples stabilized by Ciba antioxidants.	58
4.32 Yield stress of HDPE of BPE samples stabilized by Eonian antioxidants.	59
4.33 MFI variation of HDPE of TPE stabilized by Ciba antioxidant at 105°C of oven temperature.	62
4.34 MFI variation of HDPE of TPE stabilized by Eonian antioxidant at 105°C of oven temperature.	62
4.35 MFI variation of HDPE of TPE stabilized by Ciba antioxidants at 115°C of oven temperature.	63
4.35 MFI variation of HDPE of TPE stabilized by Eonian antioxidants at 115°C of oven temperature.	64
4.36 MFI variation of HDPE of BPE stabilized by Ciba antioxidants at 115°C of oven temperature.	66

FIGURE	PAGE
4.37 MFI variation of HDPE of BPE stabilized by Ciba antioxidants at 115°C of oven temperature.	66
4.38 MFI variation of HDPE of BPE stabilized by Eonian Antioxidants at 115°C of oven temperature.	66
4.39 Results for FTIR peak of virgin HDPE of TPE.	68
4.39 FTIR peak of HDPE of TPE stabilized by 0.1% AO-1 from bottom to top are peak at various time 0, 4, 6, 17, 33, and 55 days of ageing orderly.	69
4.41 FTIR peak of HDPE of TPE stabilized by 0.1% P-1 from bottom to top are peak at various time 0, 4, and 6 days of ageing orderly.	70
4.42 FTIR peak of HDPE of TPE stabilized by 0.025%AO-1/0.075%P-1 from bottom to top are peak at various time 0, 4, 6, 12 and 18 days of ageing orderly.	71
A.1 Example of stress at zero-slope (yield point) calculation.	78