

**GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO POLYETHYLENE AND
POLYPROPYLENE: GRAFTING EFFICIENCY AND RHEOLOGY STUDY**

Somrudee Kerdsuk

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
2012

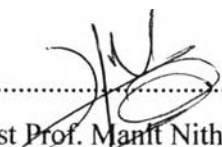
12837454X

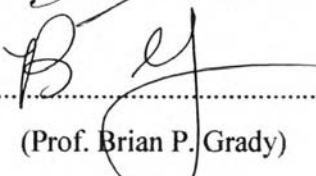
Thesis Title: Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethylene and Polypropylene: Grafting Efficiency and Rheology Study
By: Somrudee Kerdsuk
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assist Prof. Manit Nithitanakul
Prof. Brian P. Grady

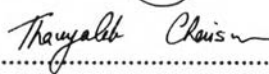
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



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

Thesis Committee:


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


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


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


.....
(Dr. Pornsri Pakeyangkoon)

ABSTRACT

5372025063: Polymer Science Program

Somrudee Kerdsuk: Grafting Maleic Anhydride onto Polyethylene and Polypropylene: Grafting Efficiency and Rheology Study.

Thesis Advisors: Assist Prof. Manit Nithitanakul, Prof. Brian P. Grady 57 pp.

Keywords: Graft copolymers/ Melt grafting/ Polyethylene/ Polypropylene/ Maleic Anhydride/ Rheological properties

Maleic anhydride (MAH) grafted high-density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) are important compatibilizers in polymer blends, as adhesion promoters and bonding agents for polymers. In this research, modifications of HDPE and PP, through melt grafting MAH in the presence of dicumyl peroxide (DCP) in a co-rotating twin screw extruder were carried out to prepare the samples as compatibilizers. The grafting efficiency of the maleated samples was measured by back-titration and FT-IR spectroscopy methods. The extent of chain-branching/crosslinking side reactions were evaluated with melt flow index determination and the melt viscosities of the grafted samples were measured using a capillary rheometer. It was found that the maximum grafting degree of HDPE at 2.44 % was obtained by the application of 4 phr of MAH and 0.125 phr of DCP, and the maximum grafting degree of PP at 2.67 % was obtained by the application of 5 phr of MAH and 0.3 phr of DCP. These results were attributed to the limited solubility of DCP and MAH in the polyolefin melt and suggested that the reactant concentration played a major role in the properties of the grafted samples.

บทคัดย่อ

สมฤดี เกิดสุข : การศึกษาประสิทธิภาพและคุณสมบัติความหนืดของโพลิเอทิลีนและโพลิโพรพิลีนกราฟต์ด้วยมาลิกแอนไฮไดรด์ (Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethylene and Polypropylene : Grafting Efficiency and Rheology Study) อ. ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.มานิตย์ นิธิธนากุล และ ศ.ดร.ไบรอัน พี แกรดี 57 หน้า

การกราฟต์มาลิกแอนไฮไดรด์บนโพลิเอทิลีนและโพลิโพรพิลีน มีความสำคัญในพอลิเมอร์ผสมซึ่งจะถูกใช้ในสถานะที่เป็นตัวที่สนับสนุนให้เกิดการยึดเกาะกันของพอลิเมอร์ ในงานวิจัยนี้ศึกษาการกราฟต์มาลิกแอนไฮไดรด์ (Maleic Anhydride) บนโพลิเอทิลีนและโพลิโพรพิลีน โดยการกราฟต์ในสภาวะที่สารหลอมเหลว โดยใช้ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl Peroxide) เป็นตัวเร่งในการเกิดปฏิกิริยาในเครื่องอัดรีด วัสดุกราฟต์ที่ได้ถูกนำมาทดสอบหาเปอร์เซ็นต์การกราฟต์โดยการไทเทรตและFT-IR ส่วนปฏิกิริยาข้างเคียง (การเชื่อมต่อกันเป็นสายโซ่ยาวๆและการเชื่อมต่อกันเป็นโครงข่าย) จะถูกประเมินด้วยการหาค่าดัชนีการไหลและค่าความหนืดซึ่งจะถูกวัดโดยเครื่องวัดการไหล จากการศึกษาพบว่าเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของโพลิเอทิลีนสูงสุดที่ 2.44 % และเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของโพลิโพรพิลีนสูงสุดที่ 2.67% เนื่องมาจากขีดจำกัดความสามารถในการละลายของมาลิกแอนไฮไดรด์และไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ในโพลิโพรพิลีนหลอมเหลว จากการศึกษาพบว่าความเข้มข้นของมาลิกแอนไฮไดรด์และไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์มีบทบาทสำคัญต่อคุณสมบัติของวัสดุกราฟต์

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere appreciation to my advisor, Assist Prof. Manit Nithitanakul, and Prof. Brian P. Grady who gave recommendations and suggestions for the lab planning and problems solving, invaluable guidance, constructive advice and vital help throughout the research work.

I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University where the author have gained the knowledge in polymer science. I would like to thank SCG Polyolefins Co., Ltd, Thailand for kindly supplying of high-density polyethylene and polypropylene.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College, and by the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

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	4
III EXPERIMENTAL	8
3.1 Materials	8
3.1.1 High Density Polyethylene (HDPE)	8
3.1.2 Polypropylene (PP)	8
3.1.3 Maleic Anhydride (MAH)	9
3.1.4 Dicumyl Peroxide (DCP)	10
3.1.5 Solvent	10
3.1.6 Base Substance	10
3.1.7 Acid Solutions	10
3.1.8 Indicator Reagent	10
3.2 Equipment	11
3.2.1 FT-IR	11
3.2.2 DSC	11
3.2.3 Compression Molding	11
3.2.4 Capillary Rheometer	11
3.2.5 Wide-angle X-ray Diffraction	11

CHAPTER	PAGE
3.2.6 Twin Screw Extruder	11
3.3 Methodology	12
3.3.1 Preparation of HDPE-g-MAH	12
3.3.2 Preparation of PP-g-MAH	12
3.3.3 Back-titration Method	13
IV RESULTS AND DISCUSSION	17
4.1 Characterization the % GD of Maleated Polyolefin	17
4.1.1 Effect of DCP	17
4.1.2 Effect of MAH	20
4.2 FT-IR Spectra of Maleated Polyolefins	22
4.2.1 Effect of DCP	22
4.2.2 Effect of MAH	25
4.3 Characterization the MFI of Maleated Polyolefin	28
4.3.1 Effect of DCP	28
4.3.2 Effect of MAH	30
4.4 Characterization the Viscosity of Maleated Polyolefin	33
4.4.1 Effect of DCP	33
4.4.2 Effect of MAH	36
4.5 Characterization the Thermal Properties of Pure and Grafted Materials	39
4.5.1 Effect of DCP	39
4.5.2 Effect of MAH	41
4.6 Characterization the Crystalline of Pure and Grafted Materials (Compared between DSC and WAXS)	44
4.6.1 Effect of DCP	44
4.6.2 Effect of MAH	46
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	49
REFERENCES	50

CHAPTER	PAGE
APPENDIX	53
Appendix A Grafting Mechanism of Polypropylene	53
Appendix B Grafting Mechanism of Polyethylene	54
Appendix C FT-IR Spectra of Pure MAH	56
CURRICULUM VITAE	57

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Physical properties of l-HDPE and h-HDPE	8
3.2	Physical properties of l-PP and h-PP	9
3.3	Physical properties of maleic anhydride	9
3.4	Physical properties of dicumyl peroxide	10
3.5	Composition of graft materials (Effect of DCP)	14
3.6	Composition of graft materials (Effect of MAH)	15
3.7	Detail of extrusion processing	16
3.8	Detail of compression molding	16

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
CHAPTER III	
3.1	Preparation of maleated HDPE. 12
3.2	Preparation of maleated PP. 12
CHAPTER IV	
4.1	Effect of DCP content on % GD of l-HDPE and h-HDPE. 17
4.2	Effect of DCP content on % GD of l-PP and h-PP. 18
4.3	Effect of MAH content on % GD of l-HDPE and h-HDPE. 20
4.4	Effect of MAH content on % GD of l-PP and h-PP. 21
4.5	FT-IR spectra of HDPE-g-MAH: (a) h-HDPE (b) l-HDPE. 22
4.6	FT-IR spectra of PP-g-MAH: (a) h-PP (b) l-PP. 23
4.7	FT-IR spectra of HDPE-g-MAH: (a) h-HDPE (b) l-HDPE. 25
4.8	FT-IR spectra of PP-g-MAH: (a) h-PP (b) l-PP. 26
4.9	MFI of HDPE-g-MAH: (a) h-HDPE (b) l-HDPE. 28
4.10	MFI of PP-g-MAH: (a) h-PP (b) l-PP. 29
4.11	MFI of HDPE-g-MAH: (a) h-HDPE (b) l-HDPE. 30
4.12	MFI of PP-g-MAH: (a) h-PP (b) l-PP. 31
4.13	Viscosity of HDPE-g-MAH: (a) h-HDPE (b) l-HDPE. 33
4.14	Viscosity of PP-g-MAH: (a) h-PP (b) l-PP. 34
4.15	Viscosity of HDPE-g-MAH: (a) h-HDPE (b) l-HDPE. 36
4.16	Viscosity of PP-g-MAH: (a) h-PP (b) l-PP. 37
4.17	Melting temperature of HDPE-g-MAH: l-HDPE, h-HDPE. 39
4.18	Percent crystallinity of HDPE-g-MAH: l-HDPE, h-HDPE. 39
4.19	Melting temperature of PP-g-MAH: l-PP and h-PP. 40
4.20	Percent crystallinity of PP-g-MAH: l-PP and h-PP. 40
4.21	Melting temperature of HDPE-g-MAH: l-HDPE, h-HDPE. 41
4.22	Percent crystallinity of HDPE-g-MAH: l-HDPE, h-HDPE. 41

FIGURE	PAGE
4.23 Melting temperature of PP-g-MAH: l-PP and h-PP.	42
4.24 Percent crystallinity of PP-g-MAH: l-PP and h-PP.	42
4.25 Percent crystallinity of HDPE-g-MAH: (a) h-HDPE (b) l-HDPE.	44
4.26 Percent crystallinity of PP-g-MAH: (a) h-PP (b) l-PP.	45
4.27 Percent crystallinity of HDPE-g-MAH: (a) h-HDPE (b) l-HDPE.	46
4.28 Percent crystallinity of PP-g-MAH: (a) h-PP (b) l-PP.	47