สภาพความเข้ากันได้ของเอบีเอส/เอชดีพีอีเบลนด์โดยมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์เอชดีพีอี

นายจรุงกิจ ใจแก้ว

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

COMPATIBILIZATION OF ABS/HDPE BY MALEIC ANHYDRIDE GRAFTED HDPE

Mr. Charungkit Jaikaew

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	COMPATIBILIZATION OF ABS/HDPE BY MALEIC ANHYDRIDE GRAFTED HDPE
By	Mr. Charungkit Jaikaew
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Roman Helmuth Adam Strauss, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

..... Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor
(Roman Helmuth Adam Strauss, Ph.D.)

.....Examiner
(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

.....External Examiner
(Professor Somsak Damronglerd, Ph.D.)

จรุงกิจ ใจแก้ว : สภาพความเข้ากันได้ของเอบีเอส/เอชดีพีอีเบลนด์โดยมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์เอชดีพีอี (COMPATIBILIZATION OF ABS/HDPE BY MALEIC ANHYDRIDE GRAFTED HDPE) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ศ. ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : Roman Helmuth Adam Strauss Ph.D., 54 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสภาพความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมของอะคริโลไนไทรล์บิวตะไดอีนสไตรีน (เอบีเอส) กับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (เอชดีพีอี) โดยใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์เอชดีพีอีเป็นสารเสริมสภาพความเข้ากันได้ เตรียมกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่ของเอชดีพีอีโดยใช้เครื่องหลอมสกรูคู่ ใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ความเข้มข้น 2 ถึง 5 พีเอชอาร์ มีไดคิวมิวเพอร์ออกไซด์เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยความเข้มข้นคงตัวร้อยละ 0.5 (พีเอชอาร์) พบว่า การเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 2 พีเอชอาร์ให้ประสิทธิภาพการกราฟต์มากสุดร้อยละ 1.5 พบวงแหวนซักซินิลแอนไฮไดรด์บนสายโซ่เอชดีพีอีซึ่งยืนยันการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ ศึกษาสภาพความเข้ากันได้ด้วยวิทยากระแสและแบบจำลอง log additive rule ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) สมบัติทางความร้อน สมบัติแรงกระแทกแบบ izod, flexural และเทนไซล์ พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนเอบีเอสหรือเอชดีพีอีเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง มีความเข้ากันได้ที่อัตราเฉือนมีค่ามาก ซึ่งยืนยันได้ด้วยความละเอียดที่เพิ่มขึ้นของภาคกระจายและวัฏภาคต่อเนื่อง ภาพถ่าย SEM ระบุว่า ปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์เอชดีพีอีเพิ่มขึ้นช่วยให้วัฏภาคทั้งสองวัฏภาคมีความละเอียดมากขึ้น พอลิเมอร์ผสมมีสภาพความเข้ากันได้ดีขึ้น สมบัติความทนแรงกระแทก izod และสมบัติเทนไซล์ดีขึ้น เมื่อมีสารเสริมสภาพเข้ากันได้เพียงร้อยละ 2 ของพอลิเมอร์ ในทุกสัดส่วนของพอลิเมอร์ผสม แต่ flexural strength ต้องการปริมาณของสารเสริมความเข้ากันได้มากกว่าร้อยละ 2 ผลของความทนต่อสภาวะอากาศในเครื่องเร่งสภาพของเอบีเอสมีค่า ΔE ของความเหลืองมากที่สุดและเอชดีพีอีมีค่านี้น้อยที่สุด ค่า ΔE ของความเหลืองของพอลิเมอร์ผสมลดลงเมื่อเพิ่มสัดส่วนของเอชดีพีอี ค่า ΔE ของความเหลืองเพิ่มขึ้นตามเวลาการฉายรังสี ค่า ΔE ทั้งหมดของความเหลืองมีนัยสำคัญ เพราะมีค่ามากกว่า 1 ผลการทดลองเสนอให้เพิ่มปริมาณเอชดีพีอีกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ในพอลิเมอร์ผสมเพื่อเพิ่มสภาพความเข้ากันทุกสัดส่วนของพอลิเมอร์

สาขาวิชา..ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์..ลายมือชื่อนิสิต.....จรุงกิจ ใจแก้ว.....

ปีการศึกษา..2553..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....Roman Strauss

5173402123 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORDS : ACRYLONITRILE BUTADIEND STYRENE / HIGH-DENSITY POLYETHYLENE / MALEIC ANHYDRIDE GRAFTED HIGH-DENSITY POLYETHYLENE / REACTIVE MELT BLENDING

CHARUNGKIT JAIKAEW: COMPATIBILIZATION OF ABS/HDPE BY MALEIC ANHYDRIDE GRAFTED HDPE. ADVISOR: PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D., CO-ADVISOR: ROMAN HELMUTH ADAM STRAUSS, Ph.D., 54 pp.

This research investigated the compatibility of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) - high-density polyethylene (HDPE) blends by maleic anhydride grafted polyethylene compatibilizer (HDPE-*g*-MAH). The compatibilizer was prepared by a reactive melt grafting of MAH loadings of 1, 2 to 5 phr on HDPE backbone with 0.5 phr dicumyl hydroperoxide initiator in a twin screw extruder. The 2 phr loading gave the highest grafting yield of 1.5%. The succinyl anhydride ring found on the HDPE chains confirmed the graft reaction. Evaluation of the compatibility was conducted by rheology, log additive rule, scanning electron microscopy, thermal property, and mechanical properties by Izod, flexural and tensile properties of the blends. Both phases, the continuous and dispersed phases, exhibited good compatibility under high shear rates with 2 phr HDPE-*g*-MAH. The SEM indicated that increasing the compatibilizer loadings gave the finer phases leading to the better compatibility of polymer blends. The Izod impact strength and tensile properties of all blend ratios increased with the addition of 2 phr HDPE-*g*-MAH but the flexural strength needed more loading of the compatiblizer. Weathering test of all blends incorporating 2 phr compatibilizer indicated that ABS gave the highest ΔE (yellowness difference) and HDPE the lowest one. ΔE in yellowness of all blends decreased with increasing HDPE blend ratios and increased with increasing exposure time. All ΔE_s in yellowness of the blends were significantly different because ΔE was higher than 1. The research suggested that more loadings of the compatibilizer be used to increase the compatibilities of all polymer blend ratios.

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science
Academic Year : 2010

Student's Signature Charungkit Jaikaew
Advisor's Signature Suda Kiatkamjornwong
Co-advisor's Signature Roman Strauss

ACKNOWLEDEGMENTS

The author would like to express his gratitude to his advisor, Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong and co-advisor, Dr. Roman Helmuth Adam Strauss for their encouraging guidance, supervision and helpful suggestion throughout this research as well as their tireless reviews and corrections of the thesis writing. In addition, he is also grateful to Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Professor Dr. Somsak Damronglert and Assistant Professor Dr. Varawut Tangpasuthadol, for serving on the thesis committee.

The author also thanks for the research materials support from IRPC Public Company. Many thanks are going to Mr. Pichit Kaewsidam, Mr. Suthep Kwampian, Mr. Ronnapa Phonthong and Mr. Nattaporn Laikram for their assistance during the period of this research.

Thanks are going towards his friends whose names are not mentioned here but and contributed their assistance, suggestion, advice concerning the experimental techniques and the encouragement during the period of this work.

CONTENTS

PAGE

ABTRACT IN THAI iv

ABTRACT IN ENGLISH v

ACKNOWLEDGEMENTS vi

CONTENTS vii

LIST OF TABLES x

LIST OF FIGURES xi

LIST OF ABBREVIATIONS xii

CHAPTER I: INTRODUCTION 1

1.1 Purpose of the investigation 1

1.2 Research objectives 3

1.3 Scope of research 3

CHAPTER II: THEORY AND LITERATURE REVIEW 5

2.1 Theoretical background 5

2.1.1 Miscibility of polymers 5

2.1.2 Phase morphology of immiscible polymer blends 5

2.1.3 Log additivity rule model 8

2.1.4 Graft copolymerization 9

2.1.5 Reactive extrusion 9

2.2 Literature reviews 10

PAGE

CHAPTER III: EXPERIMENTAL 16

3.1 Materials 16

3.2 Apparatus and experiments 16

3.3 Compatibilizers Preparation 17

3.3.1 Preparation and purification of MAH-*g*- HDPE 17

3.3.2 Determination of the MAH content in the graft copolymer 18

3.3.3 Characterization by Fourier Transform IR spectroscopy 19

3.4 Blends Preparation 20

3.5 Rheological properties 21

3.6 Thermal analysis 22

3.7 Morphological observation 22

3.8 Mechanical properties 23

3.8.1 Tensile property measurement (ASTM D 638) 23

3.8.2 Flexural strength testing (ASTM D 790) 23

3.8.3 Izod impact strength testing (ASTM D 256) 23

3.9 Weathering test 24

CHAPTER IV: RESULTS AND DISSCUSION 25

4.1 Effect of MAH loading on the grafted amount on the HDPE-*g*-MAH 25

4.2 FTIR characterization 26

4.3 Rheological properties of ABS/HDPE blends 29

4.4 Morphological observation of ABS/HDPE blends 38

PAGE

4.5 Thermal Analysis of ABS/HDPE blends 40

4.6 Mechanical properties of ABS/HDPE blends 42

4.7 Weathering test of ABS/HDPE blends 45

CHAPTER V: CONCLUSION AND RECOMMENDATION 47

5.1 Conclusion 47

5.2 Recommendation for the future work 49

REFERENCES 50

VITA 54

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

3.1 Composition of ABS/MAH-*g*-HDPE/HDPE 20

4.1 Shear viscosity of ABS/HDPE blends compatibilized with HDPE-*g*-MAH from experimental data versus log additivity rule model 36

4.2 T_g and Tm of ABS/HDPE blends compatibilized with HDPE-*g*-MAH (2 phr) 41

4.3 Thermal properties of the blends components 42

4.4 Mechanical properties of ABS/HDPE blends compatibilized with HDPE-*g*-MAH 43

4.5 Yellow differences of ABS/HDPE blends compatibilized with HDPE-*g*-MAH after weathering test for 100 h, 200 h and 300 h 46

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

2.1 Phase morphology of immiscible polymer blends. 6

2.2 Location of block and graft copolymers at phase interfaces. 7

2.3 Model of graft copolymer. 9

3.1 Configurations, Barrel and temperature zones of the twin-screw extruder. 17

4.1 Graft copolymerization of MAH on HDPE chains. 25

4.2 Effect of MAH loadings on grafted yield of the HDPE-*g*-MAH. 26

4.3 IR spectra of the currently synthesized HDPE-*g*-MAH at various MAH loadings (A: 1 phr, B: 2 phr, C: 3 phr, D: 4 phr and E: 5 phr), F: the reference HDPE, G is HDPE and H is the pure MAH. 28

4.4 Possible grafting reaction of MAH on HDPE chains by DCP initiation. 29

4.5 Flow curve of ABS/HDPE blends with 1.5% HDPE-*g*-MAH compatibilizer. 30

4.6 Flow curve of ABS pure, HDPE pure and HDPE-*g*-MAH at 473 K 32

4.7 Variation of the shear viscosity with the weight fraction (%) of ABS in ABS/HDPE blends at difference shear rates. 33

4.8 Flow curve of ABS/HDPE blends (50/50) with and without HDPE-*g*-MAH 34

4.9 Illustrative model indication the particle break down of an incompatible blend at different shear rates in a capillary during extrusion. 37

4.10 Scanning electron micrographs showing etched impact fracture surfaces of neat HDPE (A), neat ABS (B) and ABS/HDPE (50/50) blends compatibilized with HDPE-*g*-MAH as compatibilizers; (C) without HDPE-*g*-MAH; (D) 2 phr; (E) 4 phr; and (F) 8 phr. 39

LIST OF ABBREVIATIONS

ABS	:	Acrylonitrile butadiene styrene
HDPE	:	High density polyethylene
MAH	:	Maleic anhydride
KOH	:	Potassium hydroxide
DCP	:	Dicumyl peroxide
OsO_4	:	Osmium tetroxide
FT-IR	:	Fourier-Transform Infrared Spectrometer
SEM	:	Scanning Electron Microscope
DSC	:	Differential Scanning Calorimeter
PDB	:	Positive deviation behavior
NDB	:	Negative deviation behavior
PNDB	:	Positive-negative deviation behavior
°C	:	Degree Celsius
phr	:	Part per hundred
mL	:	Milliliter
wt%	:	% by weight
h	:	Hour
min	:	Minute
K	:	Kelvin
MFI	:	Melt flow index
N	:	Normality
T_g	:	Glass transition temperature
T_m	:	Melting temperature