

ภาพความเข้ากันได้ของเอบีเอส/เฮกซ์พีอีเบลนด์โดยมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์เฮกซ์พีอี



นายจรงกิจ 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

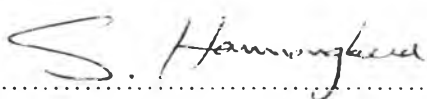
Academic Year 2010

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.

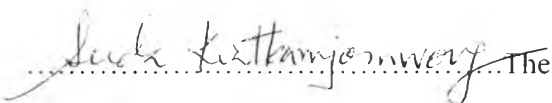
---

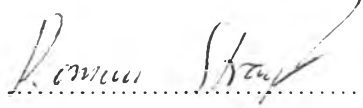
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

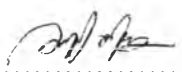
  
..... Dean of the Faculty of Science  
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

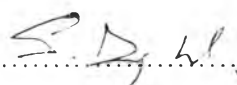
THESIS COMMITTEE

  
.....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.)

จรงกิจ ใจแก้ว : สภาพความเข้ากันได้ของเอบีเอส/เฮดตีพีอีเบลนด์โดยมาเลอิกแอนไฮไดรด์  
กราฟต์เฮดตีพีอี (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.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสภาพความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมของอะคริโลไนไตรล์บิวตะไดอีน  
สไตรีน (เอบีเอส) กับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (เฮดตีพีอี) โดยใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์เฮดตี  
พีอีเป็นสารเสริมสภาพความเข้ากันได้ เตรียมกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่ของเฮดตีพีอีโดย  
ใช้เครื่องหลอมสกรูคู่ ใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ความเข้มข้น 2 ถึง 5 พีเอชอาร์ มีไดคิมิวเพอร์ออกไซด์  
เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยความเข้มข้นคงตัวร้อยละ 0.5 (พีเอชอาร์) พบว่า การเติมมาเลอิกแอนไฮ  
ไดรด์ 2 พีเอชอาร์ให้ประสิทธิภาพการกราฟต์มากที่สุดร้อยละ 1.5 พบวงแหวนซิกซันิลแอนไฮไดรด์บน  
สายโซ่เฮดตีพีอีซึ่งยืนยันการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ ศึกษาสภาพความเข้ากันได้ด้วยวิทยากระแ  
และแบบจำลอง log additive rule ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) สมบัติทาง  
ความร้อน สมบัติแรงกระแทกแบบ izod, flexural และเทนไซล์ พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนเอบี  
เอสหรือเฮดตีพีอีเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง มีความเข้ากันได้ที่อัตราเชื่อมมีค่ามาก ซึ่งยืนยันได้ด้วยความ  
ละเอียดที่เพิ่มขึ้นของภาคกระจายและวัฏภาคต่อเนื่อง ภาพถ่าย SEM ระบุว่า ปริมาณมาเลอิกแอนไฮ  
ไดรด์กราฟต์เฮดตีพีอีเพิ่มขึ้นช่วยให้วัฏภาคทั้งสองวัฏภาคมีความละเอียดมากขึ้น พอลิเมอร์ผสมมี  
สภาพความเข้ากันได้ดีขึ้น สมบัติความทนแรงกระแทก izod และสมบัติเทนไซล์ดีขึ้น เมื่อมีสารเสริม  
สภาพเข้ากันได้เพียงร้อยละ 2 ของพอลิเมอร์ ในทุกสัดส่วนของพอลิเมอร์ผสม แต่ flexural strength  
ต้องการปริมาณของสารเสริมความเข้ากันได้มากกว่าร้อยละ 2 ผลของความทนต่อสภาวะอากาศใน  
เครื่องเร่งสภาพของเอบีเอสมีค่า  $\Delta E$  ของความเหลืองมากที่สุดและเฮดตีพีอีมีค่านี้น้อยที่สุด ค่า  $\Delta E$   
ของความเหลืองของพอลิเมอร์ผสมลดลงเมื่อเพิ่มสัดส่วนของเฮดตีพีอี ค่า  $\Delta E$  ของความเหลือง  
เพิ่มขึ้นตามเวลาการฉายรังสี ค่า  $\Delta E$  ทั้งหมดของความเหลืองมีนัยสำคัญ เพราะมีค่ามากกว่า 1 ผล  
การทดลองเสนอให้เพิ่มปริมาณเฮดตีพีอีกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ในพอลิเมอร์ผสมเพื่อเพิ่มสภาพ  
ความเข้ากันทุกสัดส่วนของพอลิเมอร์

สาขาวิชา...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์...ลายมือชื่อนิสิต.....จรงกิจ ใจแก้ว.....

ปีการศึกษา...2553.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....Roman Strauss

## 5173402123 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS : ACRYLONITRILE BUTADIENE 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 compatibilizer. Weathering test of all blends incorporating 2 phr compatibilizer indicated that ABS gave the highest  $\Delta E$  (yellowness difference) and HDPE the lowest one.  $\Delta E$  in yellowness of all blends decreased with increasing HDPE blend ratios and increased with increasing exposure time. All  $\Delta E_s$  in yellowness of the blends were significantly different because  $\Delta E$  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 Jaikaw*  
 Advisor's Signature *Suda Kiatkamjornwong*  
 Co-advisor's Signature *Roman Strauss*

## ACKNOWLEDGMENTS

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 Kacwsidam, 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
<b>CHAPTER I: INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
1.1 Purpose of the investigation.....	1
1.2 Research objectives.....	3
1.3 Scope of research.....	3
<b>CHAPTER II: THEORY AND LITERATURE REVIEW.....</b>	<b>5</b>
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
<b>CHAPTER III: EXPERIMENTAL</b> .....	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
 <b>CHAPTER IV: RESULTS AND DISSCUSION</b> .....	 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



	<b>PAGE</b>
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
<b>CHAPTER V: CONCLUSION AND RECOMMENDATION.....</b>	<b>47</b>
5.1 Conclusion.....	47
5.2 Recommendation for the future work.....	49
<b>REFERENCES .....</b>	<b>50</b>
<b>VITA.....</b>	<b>54</b>

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Composition of ABS/MAH- <i>g</i> -HDPE/HDPE.....	20
4.1 Shear viscosity of ABS/HDPE blends compatibilized with HDPE- <i>g</i> -MAH from experimental data versus log additivity rule model.....	36
4.2 $T_g$ and $T_m$ of ABS/HDPE blends compatibilized with HDPE- <i>g</i> -MAH (2 phr).....	41
4.3 Thermal properties of the blends components.....	42
4.4 Mechanical properties of ABS/HDPE blends compatibilized with HDPE- <i>g</i> -MAH.....	43
4.5 Yellow differences of ABS/HDPE blends compatibilized with HDPE- <i>g</i> -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 <sub>4</sub>	:	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 <sub>g</sub>	:	Glass transition temperature
T <sub>m</sub>	:	Melting temperature