

**SURFACE FUNCTIONALISATION AND GRAFTING OF
POLYETHYLENES BY 2-STAGE METHOD USING POTASSIUM
PERSULFATE AND CERIC ION TECHNIQUE**



NIPAPUN LIEWCHAROEN

อภิสิทธิ์ นานา
จาก
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยมหิดล

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIRMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY**

2001

ISBN 974-04-0517-7

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

Copyright by Mahidol University

TH
N419A
9001

**4136641 SCPO/M: MAJOR: POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY;
M.Sc. (POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY)**

**KEY WORDS: POLYETHYLENE/ SURFACE MODIFICATION/SURFACE
GRAFTING/ TWO –STAGE TECHNIQUE**

**NIPAPUN LIEWCHAROEN: SURFACE FUNCTIONALISATION AND
GRAFTING OF POLYETHYLENES BY 2-STAGE METHOD USING
POTASSIUM PERSULFATE AND CERIC ION TECHNIQUE.
THESIS ADVISOR: TAWEECHAI AMORNSAKCHAI, Ph.D., PRANEE
PHINYOCHEEP, Doctorat de l'Université du Maine, 123 p. ISBN 974-04-0517-7**

Functionalisation and grafting of polyethylenes (PEs) was performed using a 2-stage method. The polymer surface was first hydroxylated by normal or accelerated decomposition of potassium persulfate ($K_2S_2O_8$). Ethanol (EtOH) and ethyl acetate (EtOAc) were used as accelerators for accelerated decomposition of $K_2S_2O_8$. Afterwards, grafting was carried out by ceric ion technique. Gravimetric and ATR-IR results confirmed successful grafting of both systems. For normal system, the percentage of grafting, to a good approximation, was directly proportional to the decomposition of $K_2S_2O_8$ while the percentage of grafting of the accelerated system was relatively low despite the very high decomposition of $K_2S_2O_8$. The wettability and adhesion strength of the treated samples were studied according to contact angle and peel test, respectively. Hydroxylation with both normal and accelerated systems, without grafting, was found to increase both the wettability and adhesion properties of the film. These properties could be improved further by grafting reaction with acrylamide monomer (AAm). However, the high percentage of grafting resulted in poor contact angle and peel strength. It was proposed that the cross-linking effect reduced the adhesion and wettability of the grafted samples. The hydroxylated and grafted samples of the accelerated system displayed higher effectiveness on wettability and adhesion properties. SEM was also used to elucidate the surface morphology of unmodified, hydroxylated and grafted PE samples. In all conditions, no change in surface morphology was observed after hydroxylation reaction. The surface morphology of grafted samples was relatively featureless at low percentage of grafting and became grainy at a high percentage of grafting.

The applicability of the two-stage technique was investigated by grafting PE film. PE film was grafted with water soluble and water insoluble monomers. These were acrylic acid (AA) and methyl methacrylate (MMA), respectively. Results showed that both water soluble and water insoluble monomers could be grafted onto PE surface by this method. Contact angle and peel strength were used to study surface properties of the grafted samples. Peel strength of the grafted PE with AA increased by a factor of 30 while the peel strength of PE grafted with MMA increased by about 50 times. In addition, PE fibres with various draw ratios were grafted with AAm and AA using the same technique. The effectiveness of grafting and adhesion property was investigated by gravimetric and pull out strength. The percentage of grafting decreased when PE fibre was drawn to higher ratios. The pull out strength tended to increase after grafting reaction. The increase in pull out strength was about 5 to 8 times that of the original fibre.

4136641 SCPO/M: สาขาวิชา: วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์; วท.ม. (วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์)

นิภาพรรณ เดี่ยวเจริญ: การทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันและการกราฟท์ของพอลิเอทิลีนแบบ 2 ขั้นตอนโดยใช้โพแทสเซียมและซีริกไอออนเทคนิค (SURFACE FUNCTIONALISATION AND GRAFTING OF POLYETHYLENES BY 2-STAGE METHOD USING POTASSIUM PERSULFATE AND CERIC ION TECHNIQUE)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย, Ph.D., ปราณี ภิญโญชีพ, Doctorat de l'Université du Maine. 123 หน้า, ISBN 974-04-0517-7

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการปรับปรุงผิวของพอลิเอทิลีนโดยการกราฟท์แบบ 2 ขั้นตอน ในขั้นแรกทำการเพิ่มหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวพอลิเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันโดยการสลายตัวของโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตทั้งในระบบการสลายตัวแบบปกติและระบบที่มีการเร่งการสลายตัว เอทานอลและเอทิลอะซิเตตใช้ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งการสลายตัว ในขั้นที่สองนำฟิล์มพอลิเอทิลีนที่ผ่านไฮดรอกซิเลชันไปทำการกราฟท์ด้วยมอนอเมอร์โดยเทคนิคซีริกไอออน การวิเคราะห์ด้วยการชั่งน้ำหนักและเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปียืนยันการเกิดปฏิกิริยาการกราฟท์ ในระบบที่มีการสลายตัวแบบปกติปริมาณการกราฟท์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับการสลายตัวของโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ขณะที่ในระบบที่มีการเร่งการสลายตัวจะให้ปริมาณการกราฟท์ที่ค่อนข้างน้อย สมบัติการเปียกน้ำและการยึดติดของฟิล์มพอลิเอทิลีนวิเคราะห์โดยการวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำและการยึดติดกับเทปขาว ฟิล์มพอลิเอทิลีนมีสมบัติการเปียกน้ำและการยึดติดดีขึ้นเมื่อผ่านปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันทั้งในระบบปกติและเร่งการสลายตัว และสมบัติเหล่านี้จะดีมากขึ้นเมื่อพอลิเอทิลีนผ่านปฏิกิริยาการกราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดอะครีลาไมด์ แต่อย่างไรก็ตามพบว่าปริมาณการกราฟท์ที่มากเกินไปผลต่อการยึดติดและการเปียกน้ำ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เสนอว่าเป็นผลเนื่องจากการเกิดโครงสร้างแบบร่างแหของสายโซ่พอลิเมอร์ พอลิเอทิลีนที่ผ่านปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันในระบบที่มีการเร่งการสลายตัวจะเพิ่มสมบัติการเปียกน้ำและการยึดติดได้มากกว่าในระบบการสลายตัวปกติ ลักษณะผิวของพอลิเอทิลีนหลังการกราฟท์แบบ 2 ขั้นตอนศึกษาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนพบว่าผิวพอลิเอทิลีนไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อผ่านปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันทั้งในระบบปกติและการเร่งการสลายตัว เมื่อพอลิเอทิลีนผ่านปฏิกิริยาการกราฟท์พบว่าผิวไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีปริมาณการกราฟท์ที่น้อย แต่มีลักษณะเป็นเม็ดเมื่อมีปริมาณการกราฟท์ที่มาก

ได้ศึกษาการนำเทคนิคการกราฟท์แบบ 2 ขั้นตอนไปใช้ในการกราฟท์ผิวของพอลิเอทิลีนโดยมอนอเมอร์ชนิดอื่นที่ละลายน้ำและไม่ละลายน้ำได้แก่ อะคริลิกแอซิดและเมทิลเมทาคริเลต ผลการทดลองพบว่าเทคนิคนี้สามารถใช้ได้ทั้งมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำและไม่ละลายน้ำ จากการวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำและการยึดติดกับเทปขาว พบว่าเมื่อใช้อะคริลิกแอซิดสมบัติการยึดติดเพิ่มขึ้นประมาณ 30 เท่า และเมื่อใช้เมทิลเมทาคริเลตสมบัติการยึดติดสามารถเพิ่มขึ้นประมาณ 50 เท่า นอกจากนี้การกราฟท์แบบ 2 ขั้นยังนำไปใช้ได้กับเส้นใยพอลิเอทิลีนพบว่าปริมาณการกราฟท์ลดลงเมื่อเส้นใยผ่านการดึงยึดและแรงยึดระหว่างเส้นใยพอลิเอทิลีนและเมทริกซ์เพิ่มมากขึ้นภายหลังปฏิกิริยาการกราฟท์ประมาณ 5-8 เท่า