

**ADHESION IMPROVEMENT IN GLASS FIBER REINFORCED  
POLYETHYLENE COMPOSITE VIA ADMICELLAR  
POLYMERIZATION**

Ms. Usa Somnuk

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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

2001

ISBN 974-13-0727-6

**Thesis Title:** Adhesion Improvement in Glass Fiber Reinforced Polyethylene Composite via Admicellar Polymerization.  
**By:** Ms. Usa Somnuk  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Brian P. Grady  
Prof. Edgar A. O'Rear  
Asst. Prof. Nantaya Yanumet  
Mr. John W. Ellis

---

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

*K. Bunyakiat.*  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

**Thesis Committee:**

*Brian P. Grady*  
.....  
(Assoc. Prof. Brian P. Grady)

*Edgar A. O'Rear*  
.....  
(Prof. Edgar A. O'Rear)

*N. Yanumet*  
.....  
(Asst. Prof. Nantaya Yanumet)

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

*R. Magaraphan*  
.....  
(Dr. Rathanawan Magaraphan)

## ABSTRACT

4272015063: POLYMER SCIENCE PROGRAM

Usa Somnuk: Adhesion Improvement in Glass Fiber Reinforced Polyethylene Composite via Admicellar Polymerization.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Brian P. Grady, Prof. Edgar A. O'Rear, Asst. Prof. Nantaya Yanumet and Mr. John W. Ellis, 55 pp. ISBN 974-13-0727-6

Keywords: Admicellar polymerization/glass fiber reinforced composite/polyethylene/interfacial adhesion

Admicellar polymerization (polymerization of monomer solubilized in adsorbed surfactant bilayers) has been used to form a thin film of polyethylene onto the surface of milled glass fibers using sodium dodecyl sulfate as the surfactant. The decrease in ethylene pressure was used to follow the adsolubilization process and the admicellar polymerization reaction. An increase in initiator ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) to surfactant ratio gave thicker and more uniform coatings of polymer onto the glass fiber surface. These results corresponded with the amounts of ethylene pressure drop and percent weight loss for all admicellar-treated glass fiber specimens prepared. The admicellar-treated glass fiber was used to make composites with high-density polyethylene. The composites showed an increase in tensile and flexural strength over composites made from as-received (silane treated) glass fiber, indicating an improvement in the fiber-matrix adhesion of the admicellar-treated glass fiber.

## บทคัดย่อ

นางสาวอุษา สมณี: การปรับปรุงแรงยึดติดของเส้นใยแก้วกับพอลิเอทรีนในวัสดุเชิงประกอบของเส้นใยแก้วเสริมแรงพอลิเอทรีนด้วยวิธีแอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชัน (Adhesion Improvement in Glass Fiber Reinforced Polyethylene Composite via Admicellar Polymerization) อ. ที่ปรึกษา รศ. ดร. ไบรอัน เกรดี, ศ. ดร. เอ็ดการ์ โอเรียร์, ศศ. ดร. นันทยา ยานุมศ, และ นาย จอห์น แอลลิส 55 หน้า ISBN 974-13-0727-6

ในช่วงเวลาที่ผ่านมา ได้มีการพัฒนาเทคนิคการเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางของพอลิเมอร์บนพื้นผิวของวัสดุ โดยการทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันในชั้นของสารลดแรงตึงผิว ซึ่งกระบวนการนี้เรียกว่า แอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชัน งานวิจัยนี้ได้นำเทคนิคแอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันมาใช้ในการเคลือบพอลิเอทรีนฟิล์มบนพื้นผิวของเส้นใยแก้วชนิดผง โดยการทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทรีนมอนอเมอร์ในชั้นของสารลดแรงตึงผิวโซเดียมโคเคซิลซัลเฟต การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันสามารถวัดได้จากการลดลงของความดันแก๊สเอทรีน จากการศึกษาค้นคว้าของตัวเริ่มปฏิกิริยาโซเดียมเปอร์ซัลเฟตที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันพบว่า การเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนตัวเริ่มปฏิกิริยาต่อสารลดแรงตึงผิวมีผลทำให้ปริมาณการลดลงของความดันแก๊สเอทรีนสูงขึ้น นอกจากนี้ยังส่งผลให้พอลิเอทรีนฟิล์มที่เคลือบบนพื้นผิวของเส้นใยแก้วมีความหนาและสม่ำเสมอมากขึ้นด้วย และจากการวัดเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปของตัวอย่างเส้นใยแก้วที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเทคนิคแอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันแล้วพบว่า ค่าที่ได้สอดคล้องกับลักษณะของพอลิเอทรีนฟิล์มที่หนาและสม่ำเสมอมากขึ้น ซึ่งตรวจสอบได้จากการใช้กล้องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป สำหรับการศึกษาค้นคว้าสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบที่ทำจากเส้นใยแก้วที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเทคนิคแอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันเสริมแรงพอลิเอทรีนความหนาแน่นสูงพบว่า วัสดุเชิงประกอบชนิดนี้มีค่าความทนแรงดึงและค่าความทนแรงหักงอสูงกว่าวัสดุเชิงประกอบของเส้นใยแก้วที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยสารที่ใช้กันอยู่ในอุตสาหกรรม

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her sincere appreciation to her Thai advisor, Asst. Prof. Nantaya Yanumet, who not only provided financial support throughout this research work, but also gave valuable suggestions and continuous guidance. Moreover, I would like to give special thanks to my co-advisor, Mr. John W. Ellis, for his practical recommendations in polymer testing and his invaluable help throughout this research work.

I gratefully acknowledge my U.S. advisors, Assoc. Prof. Brian Grady and Prof. Edgar A. O'Rear, for their guidance and encouragement during the course of this work. I am also deeply indebted to the Rianthai Interplast Company Limited, Thailand, for providing the high density polyethylene resin used in this project. I also wish to extend my thanks to Mr. Wanchai Chinchusak and Mr. Pasan Kulvanich for their kind assistance in electronic circuitry.

In addition, I also gratefully acknowledge the entire college members and all my good friends at the Petroleum and Petrochemical College for their helpfulness, cheerfulness, encouragement and entertainment.

Last but not least, my sincerest appreciation to my beloved father, Mr. Peerawat Somnuk, and my family for their love, understanding, and continuous encouragement.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	xi
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE SURVEY</b>	<b>5</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>12</b>
3.1 Materials	12
3.2 Instrumentation	14
3.3 Methodology	16
3.3.1 Fiber Preparation	16
3.3.2 Admicellar Polymerization of Polyethylene onto Glass Fiber	17
3.3.3 Surface Morphology of Glass Fibers	17
3.3.4 Gravimetric Analysis (Percentage Weight Loss)	18
3.3.5 Polymer Composite Preparation	18

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.3.6 Mechanical Properties of HDPE/Glass Fiber Composites	19
3.3.6.1 Tensile Property Testing	19
3.3.6.2 Flexural Property Testing	19
3.3.6.3 Impact Property Testing	20
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>21</b>
4.1 Characterization of Glass Fiber Surface	21
4.2 Admicelle Formation of SDS onto Glass Fiber Surface	22
4.3 Pressure Drop of Ethylene during the Adsolubilization and Polymerization Processes	23
4.4 Effect of Initiaor on the Adsolubilization Process	27
4.5 Pressure Drop of Ethylene during the Admicellar Polymerization Process	29
4.6 Gravimetric Analysis (Percentage Weight Loss)	34
4.7 Surface Characterization on Modified Glass Fiber	35
4.8 Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced HDPE Composites	37
4.9.1 Tenslie Strength	38
4.9.2 Flexural Strength	39
4.9.3 Impact Strength	41

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS</b>	<b>43</b>
	<b>REFERENCES</b>	<b>44</b>
	<b>APPENDICES</b>	<b>46</b>
<b>Appendix A</b>	<b>Pressure Drop of Ethylene during the Adsolubilization Process</b>	<b>46</b>
	<b>Pressure Drop of Ethylene during the Admicelalar Polymerization Process</b>	<b>50</b>
<b>Appendix B</b>	<b>Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced HDPE Composites</b>	<b>53</b>
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>55</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
3.1 Physical properties of HDPE	12
3.2 Summary of milled glass fiber product data	13
3.3 Batch composition of each component for glass fiber reinforced HDPE composites	19
4.1 Critical micelle concentration of sodium dodecyl sulfate in water at 25°C	22
4.2 Summary of ethylene pressure drop for adsolubilization and admicellar polymerization steps of the blank system	23
4.3 Summary of ethylene pressure drop for the blank system and glass fiber/adsolubilization system (initiator:surfactant = 1:1)	24
4.4 Summary of ethylene pressure drop for the blank system and glass fiber/adsolubilization system (initiator:surfactant = 2:1)	26
4.5 Summary of ethylene pressure drop for the blank system and glass fiber/adsolubilization system (initiator:surfactant = 3:1)	27
4.6 Summary of ethylene pressure drop for blank system and glass fiber/admicellar polymerization system (initiator:surfactant = 1:1) at the reaction temperature of 70°C	30
4.7 Summary of ethylene pressure drop for blank system and glass fiber/admicellar polymerization system (initiator:surfactant = 2:1) at the reaction temperature of 70°C	31

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
4.8 Summary of ethylene pressure drop for blank system and glass fiber/admicellar polymerization system (initiator:surfactant = 3:1) at the reaction temperature of 70°C	32
4.9 Summary of ethylene pressure drop for different ratios of initiator:surfactant (1:1, 2:1, and 3:1) in the admicellar polymerization reaction	33
4.10 Summary of total ethylene pressure drop in the adsolubilization and the admicellar polymerization steps	33
4.11 Summary of percentage weight loss for the different types of surface modified glass fiber	34
4.12 Summary of the tensile strengths of various types of surface modified glass fiber reinforced HDPE composites	38
4.13 Summary of the flexural strengths of various types of surface modified glass fiber reinforced HDPE composites	40
4.14 Summary of the impact strengths of various types of surface modified glass fiber reinforced HDPE composites	41

## LIST OF FIGURES

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
1.1 The four-step admicellar polymerization process	3
3.1 Example of milled glass fiber	13
3.2 Bench-top Parr reactor	14
3.3 Schematic of the preparation of untreated glass fibers	16
4.1 SEM micrographs of a) as-received glass fiber and b) untreated glass fiber	21
4.2 Dissolution of ethylene into water for adsolubilization and admicellar polymerization steps	23
4.3 Pressure drop of ethylene (psi) in the adsolubilization step of initiator:surfactant = 1:1 system	24
4.4 Pressure drop of ethylene (psi) in the adsolubilization step of initiator:surfactant = 2:1 system	25
4.5 Pressure drop of ethylene (psi) in the adsolubilization step of initiator:surfactant = 3:1 system	26
4.6 Comparison of time to reach equilibrium for different ratios of initiator:surfactant (1:1, 2:1, and 3:1)	27
4.7 Pressure drop of ethylene (psi) for the admicellar polymerization of initiator:surfactant = 1:1 system at the reaction temperature of 70°C	29
4.8 Pressure drop of ethylene (psi) for the admicellar polymerization of initiator:surfactant = 2:1 system at the reaction temperature of 70°C	30
4.9 Pressure drop of ethylene (psi) for the admicellar polymerization of initiator:surfactant = 3:1 system at the reaction temperature of 70°C	31

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
4.10 Comparison of ethylene pressure drop (psi) for different ratios of initiator:surfactant (1:1, 2:1, and 3:1)	33
4.11 Relationship between the different types of surface modified glass fiber and percentage weight loss	35
4.12 SEM micrographs of a) admicellar-treated glass fiber with initiator to surfactant ratio 1:1 b) admicellar-treated glass fiber with initiator to surfactant ratio 2:1 and c) admicellar-treated glass fiber with initiator to surfactant ratio 3:1	36
4.13 Examples of a) pure HDPE b) admicellar-treated glass fiber/HDPE c) tensile test specimens and d) impact test specimens (before notching)	37
4.14 Tensile strength values for the different types of glass fiber/HDPE composites	39
4.15 Flexural strength values for the different types of glass fiber/HDPE composites	40
4.16 Impact strength values for the different types of glass fiber/HDPE composites	42