

29 MAR 2002



**STRUCTURE AND PROPERTIES OF
POLYOLEFIN / MINERAL HYBRID MATERIALS**

POTCHANEE KOSITCHAROENKUL

**With compliments
of**

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยมหิดล

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

2001

ISBN 974-04-1102-9

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

TH
P859น
2001
C.2

Copyright by Mahidol University

4136643 SCPO/M : MAJOR: POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY;

M.Sc. (POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY)

KEY WORDS : CLAY, CALCIUM CARBONATE, TALC, MINERAL FILLER, POLYOLEFIN

POTCHANEE KOSITCHAROENKUL: STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYOLEFIN / MINERAL HYBRID MATERIALS. THESIS ADVISORS: ARUNEE TABTIANG, Ph.D., RICHARD A. VENABLES Ph.D., 169 p. ISBN 974-04-1102-9

To study the structure and properties of polyolefin/mineral filler hybrid materials in addition to the effect of filler type on their mechanical properties, two types of polyolefin / mineral composites were prepared, conventional mineral filled compounds and clay hybrid materials. In the first part of the work polyolefin / clay hybrids were prepared through melt mixing of polyolefins with dodecylammonium and octadecylammonium modified bentonite clay, denoted DDA and ODA-clay, respectively. In the second part, conventional filled compounds were prepared through melt mixing mineral fillers with the polyolefins in the presence of a dispersant or a coupling agent.

The silicate structure in the polyolefin / clay composites was characterized using wide angle X-ray diffraction (WAXD). Peak width, intensity, area, and d-spacing were used to infer changes in the quantity of aggregates in addition to their average size and regularity. These characteristics were related to the level of clay delamination and intercalation. In the high density polyethylene (HDPE) / clay hybrid composites containing maleic anhydride grafted HDPE (HDMA) the polymer did not intercalate the clay galleries. HDMA promoted the delamination of the clay. For the polypropylene (PP) / clay hybrids, containing maleic anhydride grafted PP (PPMA), more of the polymer intercalated the ODA-clay than the DDA-clay. Moreover, the presence of PPMA resulted in extensive delamination of the clay. The clay delamination resulted in a larger number of, but smaller, aggregates; this was associated with small increases in modulus and tensile strength at the expense of greatly reduced toughness and ductility. For the conventional filled composites, the mechanical properties were influenced by the particle shape and the interfacial modifier. Talc, which cannot be intercalated, in the presence of maleic anhydride grafted polyolefins gave comparable strength and modulus to the clay hybrid compounds, while the corresponding properties for the calcium carbonate compounds were lower.

This led to the conclusion that the particle shape was the most important factor controlling the properties of the composites, with higher aspect ratio leading to enhanced modulus and reduced toughness. The latter property was exacerbated by the partial delamination of the clay in the clay hybrid materials.

4136643 SCPO/M: สาขาวิชา: วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์; วท.ม. (วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์)

พจนีย์ โฆษิตเจริญกุล: โครงสร้างและสมบัติของพอลิโอเลฟิน-มิเนอร์รัลไฮบริด (STRUCTURE, AND PROPERTIES OF POLYOLEFIN / MINERAL HYBRID MATERIALS) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: อรุณี ทับเที่ยง, Ph.D., RICHARD A. VENABLES, Ph.D. 169 หน้า. ISBN 974-04-1102-9

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมพอลิโอเลฟิน-มิเนอร์รัลคอมโพสิตขึ้นมา 2 ชนิดคือ คอมโพสิตของพอลิโอเลฟิน-มิเนอร์รัลทั่วไป กับคอมโพสิตของพอลิโอเลฟิน-เคลย์ไฮบริดเพื่อศึกษาโครงสร้างและสมบัติของพอลิโอเลฟิน-มิเนอร์รัลคอมโพสิต รวมทั้งผลของชนิดของฟิลเลอร์ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของคอมโพสิตนั้นด้วย ในการเตรียมพอลิโอเลฟิน-เคลย์ไฮบริดทำโดยผสมขมะหลอมระหว่างพอลิโอเลฟินกับเบนโตไนท์เคลย์ที่ได้รับการปรับแต่งด้วยโคเคคซิลแอมโมเนียมและออกตะเคคซิลแอมโมเนียม ซึ่งเรียกโดยย่อว่า DDA และ ODA-clay ตามลำดับ ส่วนการเตรียมคอมโพสิตของพอลิโอเลฟิน-มิเนอร์รัลทั่วไป ทำโดยการผสมมิเนอร์รัลฟิลเลอร์กับพอลิโอเลฟินขมะหลอมโดยมีสารช่วยในการกระจายหรือสารช่วยในการยึดเกาะอยู่ด้วย

โครงสร้างของซิลิกาในพอลิโอเลฟิน-เคลย์คอมโพสิตได้รับการตรวจสอบโดยใช้เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแบบมุมกว้าง (WAXD) ซึ่งข้อมูลเกี่ยวกับความกว้าง, ความสูงและพื้นที่ของพีค รวมถึงระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ที่ได้นั้น บอกลถึงการเปลี่ยนแปลงของปริมาณ, ขนาดโดยเฉลี่ยและความเป็นระเบียบของ clay aggregates ซึ่งลักษณะดังกล่าวนี้สัมพันธ์กับระดับ delamination และ intercalation ของเคลย์ ในคอมโพสิตของพอลิเอททิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE)-เคลย์ไฮบริดที่มีมาลอิคแอนไฮโดรคาร์บอเนต HDPE (HDMA) อยู่ด้วย พบว่าพอลิเมอร์ไม่สามารถ intercalate เข้าไปในช่องว่างระหว่างชั้นของเคลย์ได้ อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณ HDMA ช่วยในการ delamination ของเคลย์ สำหรับคอมโพสิตของพอลิโพรพิลีน (PP)-เคลย์ไฮบริดที่มีมาลอิคแอนไฮโดรคาร์บอเนต PP (PPMA) พบว่าพอลิเมอร์สามารถ intercalate เข้าใน ODA-clay ได้มากกว่า DDA-clay นอกจากนี้ยังพบว่ากรณีที่ PPMA จะทำให้ delamination ของเคลย์เพิ่มขึ้นอีกด้วย การ delamination ของเคลย์นั้นเป็นผลทำให้ aggregate มีจำนวนมากขึ้นแต่ขนาดเล็กลง ซึ่งสัมพันธ์ไปถึงการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยของโมดูลัสและความเค้นแบบแรงดึงของคอมโพสิต ในขณะที่เดียวกันก็พบว่าความเหนียวและความสามารถในการถูกดึงยึดได้ของคอมโพสิตนั้นลดลงอย่างมาก สำหรับพอลิโอเลฟิน-มิเนอร์รัลคอมโพสิตแบบทั่วไป พบว่าสมบัติเชิงกลของคอมโพสิตนั้นได้รับอิทธิพลมาจากรูปร่างของอนุภาคฟิลเลอร์และชนิดของสารปรับแรงดึงผิวที่ใช้ นอกจากนี้ยังพบว่าคอมโพสิตของแทลค์ที่มีมาลอิคแอนไฮโดรคาร์บอเนตพอลิโอเลฟินอยู่ด้วยนั้นจะให้ความแข็งแรงและโมดูลัสเทียบเท่ากับคอมโพสิตของเคลย์ไฮบริด (โครงสร้างของแทลค์นั้นไม่สามารถเกิด intercalate ได้) ขณะที่สมบัติอย่างเดียวกันนี้ของแคลเซียมคาร์บอเนตคอมโพสิตมีค่าต่ำกว่า จากผลที่ได้ก็นำไปสู่ข้อสรุปที่ว่ารูปร่างของอนุภาคเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดสำหรับการควบคุมสมบัติของคอมโพสิต นั่นคืออัตราส่วนระหว่างความกว้างกับความยาวของฟิลเลอร์สูงจะทำให้คอมโพสิตมีโมดูลัสเพิ่มขึ้นแต่ความเหนียวของคอมโพสิตนั้นจะลดลง สมบัติความเหนียวของคอมโพสิตนี้ยังถูกทำให้ลดลงได้โดยการเกิด delamination บางส่วนของเคลย์ในเคลย์ไฮบริด