

**SURFACE-MODIFIED CALCIUM CARBONATE PARTICLES BY
ADMICELLAR POLYMERIZATION TECHNIQUE TO BE USED AS
FILLER FOR ISOTACTIC POLYPROPYLENE**

Pakpoom Rungruang

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment 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,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole

2005

ISBN 974-993-731-7

Thesis Title: Surface-Modified Calcium Carbonate Particles by Admicellar
Polymerization Technique to be used as Filler for Isotactic
Polypropylene
By: Pakpoom Rungruang
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Pitt Supaphol
Assoc. Prof. Brian P. Grady

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

Nantaya Yanumet.
..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Pitt Supaphol.
.....
(Asst. Prof. Pitt Supaphol)

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

Nantaya Yanumet.
.....
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Mahit Nithitanakul.
.....
(Asst. Prof. Mahit Nithitanakul)

ABSTRACT

4672014063: Polymer Science Program

Pakpoom Rungruang: Surface-Modified Calcium Carbonate Particles by Admicellar Polymerization Technique to be used as Filler for Isotactic Polypropylene.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Pitt Supaphol and Assoc. Prof. Brian P. Grady 128 pp. ISBN 974-993-731-7

Keywords: Admicellar polymerization/ Composite/ Calcium carbonate/ Isotactic polypropylene

The formation of thin films on solid surfaces has been a subject of intense studies in recent years because of a wide variety of possible applications. Admicellar polymerization was used to produce a thin polypropylene (PP) film on the surface of calcium carbonate (CaCO_3) particles using sodiumdodecylsulfate (SDS) as the surfactant template and sodium peroxodisulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) as the thermal initiator. In the formation of PP, the effects of process conditions (i.e. pH, equilibrium time for adsorption, salt concentration, and surfactant concentration) were studied to obtain optimum conditions for the admicellar polymerization of PP onto CaCO_3 particles. The admicellar-treated CaCO_3 was characterized by Fourier-transformed infrared spectroscopy (FT-IR), particle size analysis, and gravimetric analysis. Non-isothermal crystallization studies indicate that surface treatment of CaCO_3 particles reduced the nucleating ability of the CaCO_3 particles. WAXD results suggested that surface-treated CaCO_3 resulted in the reduction of degree of crystallinity of iPP matrix. The effect of CaCO_3 of various surface characteristics on mechanical properties of CaCO_3 -filled isotactic polypropylene (iPP) composites was investigated. Both stearic acid-coated and admicellar-treated CaCO_3 reduced tensile strength at yield, Young's modulus, and flexural strength, while improved strain at yield and impact strength, of the composites. Observation of the fracture surfaces of the composites by scanning electron microscopy (SEM) iPP revealed an improvement in CaCO_3 dispersion as a result of the surface treatment.

บทคัดย่อ

ภาคภูมิ รุ่งเรือง : การศึกษาเคลือบผิวคาร์บอนเนตที่ถูกปรับสภาพผิวด้วยเทคนิคแอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันสำหรับไอโซแทคติกพอลิโพรพิลีน (Surface-Modified Calcium Carbonate Particles by Admicellar Polymerization Technique to be used as Filler for Isotactic Polypropylene) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. พิชญ์ ศุภผล และ รศ.ดร. ไบรอัน เกรดี 128 หน้า ISBN 974-993-731-7

เนื่องจากการเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางบนพื้นผิวของวัสดุสามารถนำไปประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์ได้หลายวิธี ดังนั้นในช่วงหลายปีที่ผ่านมาจึงได้มีการศึกษาและพัฒนาเทคนิคการเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางของพอลิเมอร์ โดยการทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันในชั้นของสารลดแรงตึงผิว ซึ่งกระบวนการนี้เรียกว่า แอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชัน งานวิจัยนี้ได้นำเทคนิคแอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันของโพรพิลีนมอนอเมอร์ในชั้นของสารลดแรงตึงผิวโซเดียมโคเดซิลซัลเฟต และโซเดียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาด้วยความร้อน ทั้งนี้ได้มีการศึกษาสภาวะต่างๆที่มีผลต่อกระบวนการ เช่น ค่าพีเอชของสารละลาย เวลาที่การดูดซับบนพื้นผิวเกิดสมดุล ความเข้มข้นของเกลือ และความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ เพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเคลือบผิวด้วยเทคนิคแอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันของโพรพิลีนมอนอเมอร์บนพื้นผิวของแคลเซียมคาร์บอเนต หลังจากนั้นฟูรีเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี การวิเคราะห์ขนาดของอนุภาค และการวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไป จะถูกใช้ในการศึกษาการเคลือบผิวของพอลิโพรพิลีนฟิล์มบนพื้นผิวของแคลเซียมคาร์บอเนต จากการศึกษาการตกผลึกแบบอณูภูมิไม่คงที่พบว่า การเคลือบผิวแคลเซียมคาร์บอเนตทำให้ความสามารถในการก่อผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตและปริมาณการเกิดผลึกของไอโซแทคติกพอลิโพรพิลีนลดลง แคลเซียมคาร์บอเนตที่เคลือบผิวด้วยกรดสเตรียริก และ ด้วยเทคนิคแอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันจะถูกนำไปผสมกับไอโซแทคติกพอลิโพรพิลีน แล้วนำไปศึกษาสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบเปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตที่ไม่ได้เคลือบผิว จากการศึกษาพบว่า เมื่อเคลือบผิวด้วยกรดสเตรียริก และ ด้วยเทคนิคแอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชัน มีผลทำให้วัสดุเชิงประกอบมีความทนต่อแรงดึง ยังมอดูลัส และ ความทนต่อแรงหักงอลดลง แต่ทำให้ความทนต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น เมื่อใช้กล้องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปศึกษาการกระจายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตพบว่า แคลเซียมคาร์บอเนตที่เคลือบผิวด้วยกรดสเตรียริก และ ด้วยเทคนิคแอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันมีการกระจายตัวได้ดีในไอโซแทคติกพอลิโพรพิลีน

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to gratefully thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University where the author has gained the invaluable knowledge in polymer Science program and the author greatly appreciates all professors who have tendered knowledge to him at this college.

The author would like to express his sincere appreciation to his Thai advisor, Asst. Prof. Pitt Supaphol who not only provided financial support throughout this research work, but also gave intensive suggestion, invaluable guidance, and constructive advice.

The author would like to gratefully acknowledge his U.S. advisor, Assoc. Prof. Brian P. Grady, for his guidance and encouragement during the course of this work. The author would like to sincerely thank all the staff of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their assistance and in helping the author to use the research facilities.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Furthermore, the author wishes to extend appreciation to HMC Polymers Co., Ltd. (Thailand) and Calcium Products Co., Ltd. for supporting of the raw materials used throughout this work.

In addition, the author feels fortunate to have spent the years with a collection of graduate students who not only made the experience bearable, but also quite pleasant. Consequently, the author simply says thanks to 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, extreme appreciation is to the author family for their love, understanding, and continuous encouragement during the author studies and accomplishes this thesis work.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	x
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE SURVEY	 7
 III EXPERIMENTAL	 18
 IV SURFACE-MODIFIED CALCIUM CARBONATE PARTICLES BY ADMICELLAR POLYMERIZATION TECHNIQUE TO BE USED AS FILLER FOR ISOTACTIC POLYPROPYLENE	 31
4.1 Abstract	31
4.2 Introduction	32
4.3 Experimental	33
4.4 Results and Discussion	38
4.5 Conclusions	48
4.6 Acknowledgements	49
4.7 References	50

CHAPTER	PAGE
V CONCLUSIONS	88
REFERENCES	90
APPENDICES	93
Appendix A Determination of the Point of Zero Charge (PZC) of CaCO ₃	93
Appendix B Determination of the Equilibrium Time for SDS Adsorption on CaCO ₃	94
Appendix C The Effect of Electrolyte on the Adsorption of SDS on CaCO ₃	98
Appendix D Determination of the Adsorption Isotherm of SDS on CaCO ₃	102
Appendix E Characterization of the Extracted Polymer by FT-IR Technique	107
Appendix F Particle Size Analysis of CaCO ₃ Particles	108
Appendix G Gravimetric Analysis (Percentage of Weight Loss)	109
Appendix H Determination of Tensile Properties of CaCO ₃ -filled iPP Composites	110
Appendix I Determination of Flexural Properties of CaCO ₃ -filled iPP Composites	116
Appendix J Determination of Impact Properties of CaCO ₃ -filled iPP Composites	121
Appendix K Morphology of Fracture Surface of CaCO ₃ -filled iPP Composites	122
CURRICULUM VITAE	128

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
CHAPTER IV	
4.1	Summary of propylene pressure drop values for the blank system and the admicellar polymerization system 57
4.2	Assignment of characteristic peaks from FT-IR spectrum of solid residue 60
4.3	Summary of percentage of weight loss values for the various types of surface-treated CaCO ₃ 62
4.4	Summary of non-isothermal crystallization characteristics observed for all of the samples studied 66
4.5	Summary of subsequent melting characteristics observed for all of the samples studied 69
4.6	The K_{β} values of 2 wt.% as-received, untreated, and admicellar-treated CaCO ₃ -filled iPP composites 72
4.7	Summary of WAXD degree of crystallinity for all of the samples studied 73
4.8	Summary of tensile strength at yield values of the various types of surface-treated CaCO ₃ -filled iPP composites 74
4.9	Summary of strain at yield values of the various types of surface-treated CaCO ₃ -filled iPP composites 75
4.10	Summary of Young's modulus values of the various types of surface-treated CaCO ₃ -filled iPP composites 76
4.11	Summary of flexural strength values of the various types of surface-treated CaCO ₃ -filled iPP composites 80
4.12	Summary of impact strength values of the various types of surface-treated CaCO ₃ -filled iPP composites 82

TABLE	PAGE
4.13 Summary of percentage of area values of the various types of surface-treated CaCO_3 on iPP matrix of the fractured surface of impact test specimens for 30 wt.% CaCO_3 -filled i-PP composites	85

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
CHAPTER I	
1.1 Schematic of four steps admicellar polymerization process	3
1.2 Typical adsorption isotherm of surfactants on solid surfaces	4
1.3 The phenomena of solubilization and adsolubilization	5
CHAPTER III	
3.1 Calcium carbonate (CALOFIL1000)	18
3.2 Chemical structure of sodium dodecyl sulfate (SDS)	19
3.3 Zeta potential meter 3.0	20
3.4 KRÜSS DSA10 Mk2 drop shape analysis system	20
3.5 High pressure Parr reactor	21
3.6 Collin ZK25 self-wiping, co-rotating twin-screw extruder	21
3.7 ARBURG Allrounder [®] 270M injection molding machine	22
3.8 Instron 4260 universal testing machine	22
3.9 Zwick 5113 pendulum impact tester	23
3.10 JEOL JSM-5200 scanning electron microscope	23
3.11 Thermo Nicolet Nexus 670 FT-IR spectrometer	24
3.12 Malvern MastersizerX particle size analyzer	24
3.13 Perkin-Elmer Series 7 differential scanning calorimeter	25
3.14 Rigaku Rint2000 diffractometer	25
CHAPTER IV	
4.1 Schematic of four steps admicellar polymerization process	52
4.2 The electrophoretic mobility of CaCO ₃ particles in aqueous solution at various pH	53
4.3 The equilibrium time for SDS adsorption on CaCO ₃	54

FIGURE	PAGE
4.4 The effect of electrolyte on the amount of SDS adsorption on CaCO_3	55
4.5 The adsorption isotherm of SDS on CaCO_3 pH 8 and a salt concentration of 0.3 M	56
4.6a The FT-IR spectra of atactic polypropylene , solid residue, and pure SDS	58
4.6b The FT-IR spectrum of initiator ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	59
4.7 The particle size results of the various types of surface-treated CaCO_3	61
4.8 The percentage of weight loss of the various types of surface-treated CaCO_3	63
4.9a The non-isothermal crystallization exotherms for neat iPP and 2 wt.% CaCO_3 filled iPP samples with various types of surface treatment of CaCO_3 : (1) as-received, (2) stearic acid-coated, (3) untreated, (4) admicellar-treated ($[\text{SDS}]_{\text{equilibrium}} = 200 \mu\text{M}$), and (5) admicellar-treated ($[\text{SDS}]_{\text{equilibrium}} = 500 \mu\text{M}$)	64
4.9b The non-isothermal crystallization exotherms for neat iPP and 30 wt.% CaCO_3 filled iPP samples with various types of surface treatment of CaCO_3 : (1) as-received, (2) stearic acid-coated, (3) untreated, (4) admicellar-treated ($[\text{SDS}]_{\text{equilibrium}} = 200 \mu\text{M}$), and (5) admicellar-treated ($[\text{SDS}]_{\text{equilibrium}} = 500 \mu\text{M}$)	65

FIGURE	PAGE
4.10a The subsequent melting endotherms for neat iPP and 2 wt.% CaCO ₃ filled iPP samples with various types of surface treatment of CaCO ₃ : (1) as-received, (2) stearic acid-coated, (3) untreated, (4) admicellar-treated ([SDS] _{equilibrium} = 200 μM), and (5) admicellar-treated ([SDS] _{equilibrium} = 500 μM)	67
4.10b The subsequent melting endotherms for neat iPP and 30 wt.% CaCO ₃ filled iPP samples with various types of surface treatment of CaCO ₃ : (1) as-received, (2) stearic acid-coated, (3) untreated, (4) admicellar-treated ([SDS] _{equilibrium} = 200 μM), and (5) admicellar-treated ([SDS] _{equilibrium} = 500 μM)	68
4.11a The WAXD patterns for neat iPP and 2 wt.% CaCO ₃ filled iPP samples with various types of surface treatment of CaCO ₃ : (1) as-received, (2) stearic acid-coated, (3) untreated, (4) admicellar-treated ([SDS] _{equilibrium} = 200 μM), and (5) admicellar-treated ([SDS] _{equilibrium} = 500 μM)	70
4.11b The WAXD patterns for neat iPP and 30 wt.% CaCO ₃ filled iPP samples with various types of surface treatment of CaCO ₃ : (1) as-received, (2) stearic acid-coated, (3) untreated, (4) admicellar-treated ([SDS] _{equilibrium} = 200 μM), and (5) admicellar-treated ([SDS] _{equilibrium} = 500 μM)	71
4.12 The tensile strength at yield of the various types of surface-treated CaCO ₃ -filled iPP composites	77
4.13 The strain at yield of the various types of surface-treated CaCO ₃ -filled iPP composites	78
4.14 The Young's modulus of the various types of surface-treated CaCO ₃ -filled iPP composites	79

FIGURE	PAGE
4.15 The flexural strength of the various types of surface-treated CaCO ₃ -filled iPP composites	81
4.16 The impact strength of the various types of surface-treated CaCO ₃ -filled iPP composites	83
4.17 The SEM micrographs of the fractured surface of selected impact test specimens for iPP filled with 30 wt. %: (a) as-received, (b) untreated, (c) admicellar-treated ([SDS] _{equilibrium} = 200 μM), (d) admicellar-treated ([SDS] _{equilibrium} = 500 μM), and (e) stearic acid-coated CaCO ₃ particles	84
4.18 The percentage of area of CaCO ₃ on iPP matrix of the fractured surface of impact test specimens for the various types of surface-treated CaCO ₃ -filled iPP composites	86
4.19 The SEM micrographs of the tensile test specimens sectioned along the direction of deformation for iPP filled with 30 wt. %: (a) as-received, (b) untreated, (c) admicellar-treated ([SDS] _{equilibrium} = 200 μM), (d) admicellar-treated ([SDS] _{equilibrium} = 500 μM), and (e) stearic acid-coated CaCO ₃ particles	87