MELT RHEOLOGICAL, EXTRUDATE SWELL AND MELT FRACTURE BEHAVIOR OF CALCIUM CARBONATE AND TITANIUM (IV) DIOXIDE NANOPARTICLE-REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITES

Rapeephun Dangtungee

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2007

Thesis Title:	Melt Rheological, Extrudate Swell and Melt Fracture Behavior of Calcium Carbonate and Titanium (IV) Dioxide Nanoparticle- Reinforced Polypropylene Composites
By:	Rapeephun Dangtungee
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Pitt Supaphol

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

.... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

....

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

....

(Assoc. Prof. Pitt Supaphol)

....

(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

....

(Assist. Prof. Ratana Rujiravanit)

....

(Assoc. Prof. Taweechai Amornsakchai)

ABSTRACT

4692002063: Polymer Science Program

Rapeephun Dangtungee : Melt Rheological, Extrudate Swell and Melt Fracture Behavior of Calcium Carbonate and Titanium (IV) Dioxide Nanoparticle-Reinforced Polypropylene Composites.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pitt Supaphol

127 pp.

Keywords: Polymer nanocomposites/ Polymer rheology/ Isotactic polypropylene/Calcium carbonate/ Titanium dioxide/ Extrudate swell/ Melt extrusion/ Melt fracture

Melt rheology, extrudate swell and melt fracture of isotactic polypropylene (iPP) filled with $CaCO_3$ or TiO_2 nanoparticles in various amounts (i.e., from 0 to 30 wt.%) during capillary melt-extrusion were investigated. The wall shear stress for both neat iPP and iPP compounds increased in a non-linear manner with increasing the apparent shear rate. The stearic acid – treated nanoparticles exhibited the hydrophobic characteristic that resulted in a significant reduction in the wall shear stress when the amount of the fillers increased when comparing with the nanoparticles having a hydrophilic surface. The percentage of extrudate swell was found to increase with increasing the apparent shear rate in a non-linear manner, while it was found to increase linearly with increasing the wall shear stress. The extrudate swell decreased with increasing the amount of the fillers. Lastly, T he severity of the melt fracture was found to increase with increasing the apparent shear rate. The maximum TiO_2 content of 30 wt.% showed no evidence of the melt fracture. With increasing the L/D ratio, the critical shear rate at which the melt fracture was observed and shifted toward a higher value, possibly a result of the partial molecular relaxation during the flow through a longer die.

บทคัดย่อ

ระพีพันธ์ แดงตันกี : พฤติกรรมการไหล การบวมตัว และการเสียรูป ของ พอลิเมอร์พอลิพรอพิลีนผสม อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอนเนต และ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Melt Rheological, Extrudate Swell and Melt Fracture Behavior of Calcium Carbonate and Titanium (IV) Dioxide Nanoparticle-Reinforced Polypropylene Composites) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. พิชญ์ ศุภผล 127 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสมบัติการไหล พฤติกรรมการบวมตัว และการเสียรูปของพอลิเมอร์หลอมเหลวพอลิพรอพิลีนผสมอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอนเนตและไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณตั้งแต่ 0 ถึง 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักโดยใช้เครื่องคาปิลารี่รีโอมิเตอร์เป็นเครื่องมือในการทดลอง ผลการทดลองพบว่าค่าความเค้นเฉือนของพอลิพรอพิลีนและพอลิพรอพิลีนผสมมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราเฉือน ค่าความหนืดมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอัตราเฉือนเช่นเดียวกัน ในส่วนของพอลิพรอพิลีนผสมอนุภาคนาโนที่มีผิวภายนอกเคลือบด้วยกรดสเตียริกทำให้มีสมบัติเป็นไฮโดรโฟบิคทำให้ค่าความเค้นเฉือนมีค่าเพิ่มขึ้นไม่มากนักเมื่อเทียบกับผิวภายนอกที่มีสมบัติเป็นไฮโดรฟิลิคเมื่อให้ความสนใจไปที่การไหลแบบยืดดึงพบว่าในทุกๆส่วนผสมของพอลิเมอร์ผสมค่าความเค้นแรงดึงมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราการยืดดึงดังนั้นค่าความหนืดจากการยืดดึงจึงมีค่าลดลงตามอัตราการเพิ่มการยืดดึงเช่นเดียวกัน พฤติกรรมการบวมตัวของพอลิเมอร์ผสมในทุกๆอัตราส่วนผสมพบว่าการบวมตัวมีค่าเพิ่มขึ้นตามความสัมพันธ์แบบไม่เป็นเส้นตรงเมื่อเพิ่มอัตราเฉือนแต่มีความสัมพันธ์แบบเส้นตรงกับความเค้นเฉือน ค่าการบวมตัวมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณอนุภาคนาโนเนื่องมาจากเมื่อเพิ่มปริมาณอนุภาคสารเติมเต็มทำให้เกิดการขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ ในผลการทดลองสุดท้ายเกี่ยวกับการเสียรูปของพอลิพรอพิลีนผสมนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์พบว่าการเสียรูปเกิดมากขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราเฉือนและในช่วงของอัตราเฉือนที่ทำการศึกษาที่อัตราส่วนผสม 30% ไม่พบการเกิดการเสียรูป ค่าความถี่ของการเสียรูปมีค่าต่ำสุดเมื่อใช้อนุภาคไทเทเนียมที่เคลือบผิวด้วยกรดสเตียริก เมื่อเพิ่มขนาดความยาวดายอัตราเฉือนที่เริ่มเกิดการเสียรูปมีค่าเพิ่มขึ้นทั้งนี้เนื่องจากการคลายตัวของสายโซ่โมเลกุลในระหว่างอยู่ในดาย

ACKNOWLEDGEMENTS

Appreciation is expressed to those who have made contributions to this dissertation. First the author gratefully acknowledges his advisors, Assoc. Prof. Pitt Supaphol from The Petroleum and Petrochemical College Chulalongkorn University, for giving his opportunity to be the interesting avenue of research, his attention to the development of this work, invaluable knowledge, guidance and encouragement all along the way.

He gratefully acknowledges all faculty member and staffs at The Petroleum and Petrochemical College Chulalongkorn University for their knowledge and asistances. Especially, Mr. Polrat Mansripatanakul, Engineer, advised the experiments.

Assoc. Prof. Nantiya Yanumet, Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, Assist. Prof. Ratana Rujiravanit, and Assoc. Prof. Taweechai Amornsakchai are further acknowledged for being in his dissertation committee, making comments, and for their suggestions.

He wishes to express his gratitude to his family for their unconditional love and continual encouragement during all these years he spent for his PhD study.

This work would not be carried out successfully without financial supports provide by the higher commission of education (development lecturer), the asahe glass research foundation, and the Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

CHAPTER II

CHAPTER IV

FIGURE **PAGE**

CHAPTER V

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VI

FIGURE		PAGE

FIGURE		PAGE

ABBREVIATION

L/R	Length per radius of die
iPP	Isotactic polypropylene
sPP	Syndiotactic polypropylene
Wt%	Percentage by weight
MFR	Melt flow rate
$CaCO_3$	Calcium carbonate
TiO_2	Titanium dioxide
PN	Polyoxyethylene nonphenol
SEM	Scanning electron microscope
HIPS	High impact polystyrene

LIST OF SYMBOL

τ	Shear stress
γ	Shear strain
$\overset{o}{\gamma}$	Shear rate
V	Velocity
η	Shear viscosity
σ	Tensile stress
ε	Engineering strain
η_e	Elongational viscosity
τ_{app}	Apparent shear stress
$\overset{o}{\gamma}_{app}$	Apparent shear rate
Q	Volumetric flow rate
τ_{real}	Real shear stress
$\overset{o}{\gamma}_{rael}$	Real shear rate
Pe	Exit pressure
$\overset{o}{\varepsilon}$	Elongational rate
η_{elong}	Elongational viscosity
D, D_{ex}	Diameter of the extrudate
D_0	Diameter of the die
B	Extrudate swell
ν	Frequency