MODIFICATIONS OF LAYERED SILICATES AND LAYERED DOUBLE HYDROXIDES FOR PREPARATION OF POLYOLEFIN NANOCOMPOSITES

Nattaya Muksing

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
2011

Thesis Title: Modification of Layered Silicates and Layered Double Hydroxides for Preparation of Polyolefins Nanocomposites.

By: Nattaya Muksing

Program: Polymer Science

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Ratanawan Magaraphan
Asst. Prof. Manit Nithitanakul
Prof. Brian P. Grady
Dr. Elisa Passaglia
Prof. Francesco Ciardelli

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

..... Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

..... (Asst. Prof. Pomthong Malakul)

..... (Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)

..... (Asst. Prof. Manit Nithithanakun)

..... (Prof. Francesco Ciardelli)

..... (Dr. Elisa Passaglia)

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

..... (Asst. Prof. Hathaikhan Manuspiya)

..... (Asst. Prof. Chonlada Ritvirulh)

บทคัดย่อ

นาตยา มัคสิงห์ : การดัดแปรสภาพขั้วของแร่ดินเหนียว ชนิด เลเยอร์ซิลิเกต และเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมนาโนคอมโพสิตของพอลิโอเลฟินส์ (Modifications of Layered Silicates and Layered Double Hydroxides for Preparation of Polyolefins Nanocomposites) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์ ผศ. ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล ศ. ดร. ฟราสเซสโก้ ชาเดลลี ศ. ดร. ไบรอัน เกรดี้ และ ดร. เอลิสา พาสเกลีย 206 หน้า

ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้ แร่ดินเหนียวชนิดแผ่นบาง (เลเยอร์ เคลย์) สองชนิด คือ ซิลิเกต เคลย์ และ ดับเบิลไฮดรอกไซด์ เคลย์ ถูกนำมาใช้เป็นสารเสริมแรงในการเตรียมนาโนคอมโพสิตสำหรับพอลิพรอพิลีน และพอลิเอทธิลีน ตามลำดับ นาโนคอมโพสิตทั้งสองชนิดถูกเตรียมโดยใช้เทคนิคการผสมแบบสภาวะหลอมเหลว โดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ และมีพอลิโอเลฟินส์กราฟมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมผสานระหว่างแร่ดินเหนียวและพอลิเมอร์ สำหรับพอลิพรอพิลีน/ซิลิเกต เคลย์ นาโนคอมโพสิต แร่ดินเหนียวนั้นถูกนำมาดัดแปลงสภาพผิวโดยใช้สารลดแรงตึงผิวแบบประจุบวกชนิดต่างๆ เพื่อทำให้ได้แร่ดินเหนียวที่เรียกว่าออร์กาโนเคลย์ จากผลการการวิจัยพบว่านาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้จากการใช้สารสารลดแรงตึงแบบประจุบวกชนิดที่มีสายโซ่ยาวนั้นให้นาโนคอมโพสิตที่มีสมบัติที่ดี โครงสร้างของนาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้นั้นสามารถแบ่งเป็นสองกลุ่มที่ชัดเจน คือ แบบเอกโฟลิเอทบางส่วน และแบบอินเตอร์คาเลท และพบว่าโครงสร้างแบบผสมของอินเตอร์คาเลทและเอกโฟลิเอทนั้นจะปรากฏให้เห็นเมื่อความเข้มข้นของออร์กาโนเคลย์มากกว่า 3 เปอร์เซ็นโดยน้ำหนัก โครงสร้างนาโนคอมโพสิตแบบอินเตอร์คาเลท หรือเอกโฟลิเอทที่แตกต่างกันส่งผลให้สมบัติทางความร้อนแตกต่างกันด้วย การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการเปลี่ยนจากสถานะคล้ายแก้วนั้นเป็นผลมาจากสายโซ่พอลิเมอร์ถูกจำกัดอยู่ระหว่างชั้นของเลเยอร์เคลย์ สำหรับกรณีพอลิเอทธิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ/ดับเบิลไฮดรอกไซด์ เคลย์ นาโนคอมโพสิตนั้น ดับเบิลไฮดรอกไซด์ เคลย์ ถูกนำมาดัดแปลงสภาพผิวเช่นเดียวกันโดยใช้สารลดแรงตึงผิวแบบประจุลบชนิดต่างๆ จากผลการวิจัยพบว่าขนาดหรือโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวนั้นมีความสำคัญอย่างมากต่อโครงสร้างและสมบัติทางความร้อนของนาโนคอมโพสิต นาโนคอมโพสิตที่ได้เป็นแบบผสมระหว่างอินเตอร์คาเลทและเอกโฟลิเอท และพบว่าสารลดแรงตึงผิวชนิดสายโซ่ยาวตั้งแต่ 12 สายขึ้นไปเหมาะสมที่สุดที่จะนำมาใช้ในการเตรียมนาโนคอมโพสิต นอกจากนั้นพบว่าการเติมออร์กาโนเคลย์ลงไปในพอลิเมอร์นั้นช่วยปรับปรุงทั้งสมบัติทางความร้อนและสมบัติสมบัติพลวัตเชิงกลอีกด้วย

ABSTRACT

4782004063: Polymer Science Program
Nattaya Muksing: Modifications of Layered Silicates and Layered Double Hydroxides for Preparation of Polyolefins Nanocomposites. Thesis Advisor: Assoc. Prof. Ratanawan Magaraphan, Prof. Francesco Ciardelli and Asst. Prof. Manit Nithithanakun 206 pp.
Keywords: Layered silicate/ Layered double hydroxide/ Melt intercalation/ Organoclay/ Polypropylene/ Polyethylene/ Nanocomposite

In this desertion, two types of layered inorganic clays: layered silicate and layered double hydroxide (LDH) were chosen as nanofillers for the preparation of polyolefins nanocomposites. Both types of nanocomposites were prepared by melt intercalation technique using a twin screw extruder. The polyolefins grafted maleic anhydride (i.e. PP-g-MAH and PE-g-MAH) were used as the compatibilizer. For polypropylene/layered silicate nanocomposites, the clay was modified with various cationic surfactants to obtain the organoclay. The nanocomposites prepared from organoclay that modified by the longer alkyl chain length surfactant, showed a good property. Two distinct groups of the nanocomposites, from a quasi-exfoliated to an intercalated morphology, were identified. The intercalated/flocculated morphologies were obtained when the organoclay content beyond 3 wt%. The different degrees of exfoliation/intercalation revealed the variable increase in thermal stability of the nanocomposites. The increase in glass transition temperature was related to the confinement effect between the polymer chains and the clay layers. For low density polyethylene/layered double hydroxide (LDH) nanocomposites, the LDH-clay was modified by various anionic surfactants. The result revealed that the size of the anionic surfactants played a vital role for the difference in morphological and thermal property. The obtained nanocomposites established partially exfoliated/intercalated mixed morphology and were preferable when the number of alkyl chain length was larger ($n \geq 12$). Incorporation of the organoclay enhanced both thermal and dynamic mechanical properties (i.e. storage modulus and glass transition temperature).

ACKNOWLEDGEMENTS

Appreciation is expressed to those who have made contributions to this dissertation. First the author gratefully acknowledges her advisor, Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan and Asst. Prof. Manit Nithitanakul for giving her invaluable knowledge, meaningful guidance and beneficial encouragement all along the way.

She also would like to express her sincere thanks to Prof. Francesco Ciardelli, Dr. Elisa Passaglia and Dr. Serena Coiai for giving her useful advises and suggestions as well as their kind taking care while she did a part of her research at Department of Chemistry and Industrial Chemistry,University of Pisa.

She would like also to express her sincere thanks to Prof. Brian P. Grady from University of Oklahoma for giving her useful comments and suggestions and helping her some SAXD and DSC analysis of her materials.

She gratefully acknowledges all faculty members and staffs at The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their knowledge and assistance. Moreover, she would like to give her special thanks to all members in her research group both from the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and from Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Pisa, as well as all of her friends for their help and supports.

She would like also to express her sincere thanks to Asst. Prof. Pomthong Malakul, Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya, and Asst. Prof. Chonlada Ritvirulh for being her dissertation committees, making valuable comments and suggestions.

She wishes to express her deep gratitude to her family for their unconditioned love, understanding and very supportive during all these years spent for her Ph.D. study.

Finally, the author is deeply indebted to the Royal Golden Jubilee Ph.D Program (RGJ) for providing a full scholarship as well as encouragement for doing a part of research work in Italy, and partial fund from National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials and University of Pisa. This work would not be carried out successfully without all financial supports.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

CHAPTER V

CHAPTER VI

CHAPTER VII

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VI

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VII

FIGURE **PAGE**

Abbreviations

BTC	N-alkyl dimethyl ammonium chloride salt
BTN	bentonite
CEC	cation exchange capacity
CTAB	Hexadecyltrimethy ammonium bromide
DOEM	Methy di-[(partially hydrogenated) tallow carboxyethyl]-2-dihydroxyethyl ammonium methyl sulfate
LDH	layered double hydroxide
LDH-C8	layered double hydroxide modified with 2-ethylhexyl sulfate/C8
LDH-C12	layered double hydroxide modified with dodecyl sulphate/C12
LDH-C12	layered double hydroxide modified with eicosyl sulfate/C20
LDPE	low density polyethylene
Mg-Al-LDH	magnesium-aluminium layered double hydroxide
MMT	montmorillonite
OBTN	organomodified bentonite
OMLS	organo-modified layered silicate, organosilicate
PCN	polymer–clay nanocomposite
PE-g-MA	polyethylene grafted maleic anhydride
PLSNs	polymer layered silicate nanocomposites
PP	polypropylene
PP-g-MA	polypropylene grafted maleic anhydride