

การหาลักษณะจำเพาะของวัสดุเชิงประกอบพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง  
กับแคลเซียมคาร์บอเนตปริมาณสูง

นางสาว สุริดา เทียมประทีป

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-638-274-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHARACTERIZATION OF HIGHLY LOADED CALCIUM CARBONATE  
FILLED HIGH DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITES

Miss Sutida Teimprateeb

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Applied Polymer Science and textile technology

Department of Materials Science

Graduate School

Chulalongkorn University

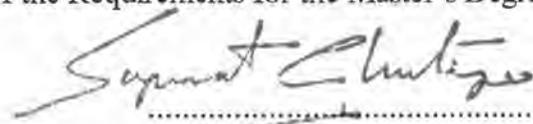
Academic Year 1997

ISBN 974-638-274-8


Thesis Title      Characterization of highly loaded calcium carbonate filled high density polyethylene composites  
By                      Miss Sutida Teimprateeb  
Department        Materials Science  
Thesis Advisor     Assistant Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D.  
Thesis Co-advisor  Dr. Jintamai Suwanprateeb, Ph.D.

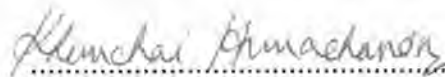
---


Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

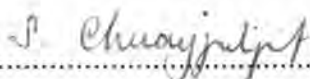
  
.....Dean of Graduate School  
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

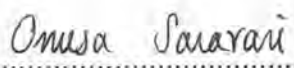
Thesis Committee

  
.....Chairman  
(Associate Professor Paiparn Santisuk)

  
.....Thesis Advisor  
(Assistant Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D.)

  
.....Thesis Co-advisor  
(Dr. Jintamai Suwanprateeb, Ph.D.)

  
.....Member  
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)

  
.....Member  
(Associate Professor Onusa Saravari)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

สุธิดา เทียมประทีป : การหาลักษณะจำเพาะของวัสดุเชิงประกอบพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง  
กับแคลเซียมคาร์บอเนตปริมาณสูง (CHARACTERIZATION OF HIGHLY LOADED CALCIUM  
CARBONATE FILLED HIGH DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITES) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร.  
เข้มชัย เหมะจันทร์, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร. จินตมัย สุวรรณประทีป, 132 หน้า, ISBN 974-638-274-8

การวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการผลิต และสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบพอลิเอทิลีนชนิดความ  
หนาแน่นสูงกับแคลเซียมคาร์บอเนตที่อัตราส่วนโดยปริมาตรต่างๆจนถึง 0.40 จากการศึกษาพบว่า แคลเซียม  
คาร์บอเนตมีการกระจายตัวดีในพอลิเอทิลีนเมทริกซ์ของวัสดุเชิงประกอบที่ทุกอัตราส่วนโดยปริมาตรของแคลเซียม  
คาร์บอเนต ซึ่งตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกราดลำแสง วัสดุเชิงประกอบที่ผลิตได้มีปริมาณ  
แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นไปตามอัตราส่วนโดยปริมาตรที่ต้องการ ซึ่งทดสอบโดยใช้เทคนิคการวัดความหนาแน่น  
และเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก พอลิเอทิลีนเมทริกซ์ของวัสดุเชิงประกอบที่ทุกอัตราส่วนโดยปริมาตรของแคลเซียม  
คาร์บอเนตไม่เกิดออกซิเดชันเนื่องจากความร้อน เมื่อตรวจสอบโดยใช้เทคนิครามาน สเปกโทรสโกปี

สำหรับสมบัติเชิงกลพบว่า ค่ายังมอดุลัสเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนโดยปริมาตรของแคลเซียมคาร์บอเนตเพิ่ม  
ขึ้น แต่ในขณะเดียวกันความทนแรงดึงและความเครียดที่จุดแตกหักลดลง ผลของสมบัติเชิงกลที่ได้สอดคล้องกับ  
แบบจำลองทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง การอบเหนียววัสดุเชิงประกอบทำให้พอลิเอทิลีนเมทริกซ์มีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อ  
อุณหภูมิอบเหนียวสูงขึ้น ซึ่งตรวจสอบได้โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี ผลึกที่เพิ่มขึ้นนี้ทำให้  
วัสดุเชิงประกอบมีค่ายังมอดุลัสและความทนแรงดึงสูงขึ้นที่อัตราส่วนโดยปริมาตรของแคลเซียมคาร์บอเนตเดียวกัน

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยี

ปี 2540

ลายมือชื่อนิติคุณ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

## 3972146523: MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEY WORD: PARTICULATE COMPOSITE / CALCIUM CARBONATE / HIGH DENSITY POLYETHYLENE / ANNEALING TREATMENT

SUTIDA TEMPRATEEB : CHARACTERIZATION OF HIGHLY LOADED CALCIUM CARBONATE FILLED HIGH DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITES. THESIS

ADVISOR : ASSIST. PROF. KHEMCHAI HEMACHANDRA, Ph.D. THESIS CO-

ADVISOR : Dr. JINTAMAI SUWANPRATEEB 132 pp. ISBN 974-638-274-8

The processing and mechanical properties of calcium carbonate filled high density polyethylene composites with varying filler volume fraction up to 0.40 were investigated. Using scanning electron microscopy technique, a good dispersion of calcium carbonate in the high density polyethylene matrix can be found. The results from density measurement and thermogravimetric analysis show that the composites have a satisfactory ratio of filler volume fraction. From Raman spectra, it can be found that the oxidation of polyethylene matrix in the composites does not occur.

For the mechanical properties, the increasing of tensile Young's modulus with filler volume fraction is accompanied by the reduction of tensile strength and strain at break of the composites. The theoretical models were examined to fit the experimental data. From differential scanning calorimetry results, it can be found that annealing treatment increases crystallinity of the polyethylene matrix which results in higher Young's modulus and tensile strength of the composites for the same volume fraction of the filler.

ภาควิชา..... วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา..... วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และ

ปีการศึกษา..... 2540 เทคโนโลยีสิ่งทอ

ลายมือชื่อนิสิต..... *Sutida Temprateeb*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *Khemchai Hemachandra*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... *Jintamai Suwanprateeb*

## Acknowledgements

The author would like to express her deep gratitude to her advisor, Assistant Professor Khemchai Hemachandra and co-advisor, Dr. Jintamai Suwanprateeb for their valuable advice, discussion and help to this work.

She is grateful to Mr. Parinya Puangnak for Instron universal testing measurements, Miss Piyawan Surunchanajirasakul for differential scanning calorimetry measurements, Mr. Chitsakol Pakjamsai for Raman spectroscopy measurements and thermogravimetric analysis. The author wishes to thank the National Science and Technology Development Agency for continuing financial support throughout this work.

Finally, the author would like to thank Mr. Sukasem Kangwantrakool for his help and warm kindness, Miss Sumol Sateanwongnusa, Miss Supanee Keesuwan, Miss Rattana Jitladapitak and Mr. Jessada Sukpitak for their encouragement and discussion.

## Table of Contents

	page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgments.....	vi
Table of Contents.....	vii
List of Tables.....	ix
List of Figures.....	xi
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapter 2 Literature Survey.....</b>	<b>3</b>
2.1 Composite Systems.....	3
2.2 Polymer - Matrix Composites (PMCs).....	5
2.2.1 Thermoset Matrices.....	5
2.2.2 Thermoplastic Matrices.....	6
2.3 Ceramic - Matrix Composites (CMCs).....	6
2.4 Metal - Matrix Composites (MMCs).....	7
2.5 Particulate - filled Polymer Composites.....	7
2.5.1 Particle - filled Brittle Plastics.....	10
2.5.2 Particle - filled Tough Plastics.....	12
2.6 Influence of Annealing.....	19
2.7 Theoretical Models in Particulate - filled Polymers.....	23
2.7.1 Tensile Modulus.....	23
2.7.2 Tensile Strength.....	28

	page
2.8 Compounding Process.....	29
<b>Chapter 3 Materials and Experimental Methods.....</b>	<b>34</b>
3.1 Raw Materials.....	34
3.2 Sample Preparation.....	35
3.2.1 Extrusion Procedure.....	35
3.2.2 Compression Moulding.....	37
3.3 Dispersion of Filler.....	38
3.4 Density Measurement.....	39
3.5 Mechanical Testing Method.....	41
3.5.1 Tensile Testing.....	41
3.5.2 Flexural Testing.....	44
3.5.3 Compressive Testing.....	48
3.6 Annealing Treatment.....	51
3.7 Differential Scanning Colorimetry (DSC).....	51
3.8 Thermogravimetric Analysis (TGA).....	52
3.9 Raman Spectroscopy.....	52
<b>Chapter 4 Results.....</b>	<b>53</b>
<b>Chapter 5 Discussion.....</b>	<b>83</b>
<b>Chapter 6 Conclusions.....</b>	<b>111</b>
Future Work.....	113
References.....	114
Appendix.....	119



## List of Tables

	page
Table 2.1 Composite application.....	4
Table 2.2 The mechanical properties of unfilled Nylon 66, and Nylon 66 containing 30 % of glass spheres .....	15
Table 2.3 Mechanical properties of LLDPE filled with CaCO <sub>3</sub> .....	17
Table 2.4 Maximum packing fraction, $\phi_m$ .....	27
Table 3.1 Characteristics of the materials used in this experiment.....	34
Table 3.2 Conditions of co-rotating twin screw extruder.....	36
Table 4.1 Density measurement results of the CaCO <sub>3</sub> filled HDPE composites with various filler volume fraction.....	64
Table 4.2 Thermogravimetric analysis results of CaCO <sub>3</sub> filled HDPE composites with various filler volume fraction.....	65
Table 4.3 The tensile properties of CaCO <sub>3</sub> filled HDPE composites with various filler volume fraction .....	71
Table 4.4 Flexural properties of CaCO <sub>3</sub> filled HDPE composites.....	72
Table 4.5 The compressive properties of CaCO <sub>3</sub> filled HDPE composites with various filler volume fraction.....	74
Table 4.6 Tensile properties of unfilled HDPE annealed at various temperature for 1 hour.....	77
Table 4.7 Tensile properties of CaCO <sub>3</sub> filled HDPE composites annealed at 120 °C for 1 hour.....	78

Table 4.8	Tensile properties of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composites annealed at 135 °C for 1 hour.....	79
Table 4.9	Thermal properties of unfilled HDPE annealed at various temperature for 1 hour.....	81
Table 4.10	Thermal properties of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composites with various filler volume fraction annealed at 120 °C.....	82
Table 4.11	Thermal properties of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composites with various filler volume fraction annealed at 135 °C.....	82

## List of Figures

	page
Figure 2.1 Flexural modulus as a function of volume fraction of filler : x, silica ; ▲, alumina ; ●, silicon carbide.....	12
Figure 2.2 Schematic for proposed craze formation process in filled polyethylene : (a) initial configuration ; (b) dewetted particle ; (c) craze formation normal to the stress direction.....	14
Figure 2.3 The tensile behavior of unfilled Nylon 66.....	16
Figure 2.4 Yield stress of the HDPE/CaCO <sub>3</sub> composites as a function of CaCO <sub>3</sub> content. (a) HDPE/modified-CaCO <sub>3</sub> ; (b) HDPE/unmodified-CaCO <sub>3</sub> .....	18
Figure 2.5 Ultimate elongation of the HDPE/CaCO <sub>3</sub> composites. (a) HDPE/modified-CaCO <sub>3</sub> ; (b) HDPE/unmodified-CaCO <sub>3</sub> .....	19
Figure 2.6 Schematic spherulitic structure.....	21
Figure 2.7 Normalized yield strength as function of crystallinity increment : numbers indicate annealing temperatures.....	22
Figure 2.8 Normalized initial modulus as function of crystallinity increment : numbers indicate annealing temperatures.....	22
Figure 2.9 Different twin screw extruders a) intermeshing counter-rotating b) intermeshing co-rotating c) non-intermeshing counter-rotating d) non-intermeshing co-rotating.....	32
Figure 2.10 Constructural features of BTS extruder.....	33
Figure 3.1 Typical barrel of a co-rotating twin screw extruder.....	36

	page
Figure 3.2 Centrifugal mill.....	37
Figure 3.3 Compression moulding machine.....	38
Figure 3.4 Density determination kit.....	40
Figure 3.5 Dimensions of tensile test specimen.....	43
Figure 3.6 Experimental arrangement for tensile test.....	44
Figure 3.7 The 3-point and 4-point fixture configuration.....	45
Figure 3.8 Dimensions of flexural test specimen.....	46
Figure 3.9 Experimental arrangement for a flexural test.....	47
Figure 3.10 Dimensions of compressive specimen.....	49
Figure 3.11 Compression testing configuration.....	50
Figure 4.1 Particle size distribution of calcium carbonate particles.....	53
Figure 4.2 Morphology of calcium carbonate particles.....	54
Figure 4.3 Photograph of as received high density polyethylene granules.....	54
Figure 4.4 Dispersion of CaCO <sub>3</sub> particles in 0.1 volume fraction CaCO <sub>3</sub> filled HDPE composite.....	56
Figure 4.5 Dispersion of CaCO <sub>3</sub> particles in 0.2 volume fraction CaCO <sub>3</sub> filled HDPE composite.....	56
Figure 4.6 Dispersion of CaCO <sub>3</sub> particles in 0.3 volume fraction CaCO <sub>3</sub> filled HDPE composite.....	57
Figure 4.7 Dispersion of CaCO <sub>3</sub> particles in 0.4 volume fraction CaCO <sub>3</sub> filled HDPE composite.....	57
Figure 4.8 Raman spectra of as received high density polyethylene.....	58
Figure 4.9 Raman spectra of processed high density polyethylene.....	59

Figure 4.10	Raman spectra of 0.1 volume fraction $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composite.....	60
Figure 4.11	Raman spectra of 0.2 volume fraction $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composite.....	61
Figure 4.12	Raman spectra of 0.3 volume fraction $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composite.....	62
Figure 4.13	Raman spectra of 0.4 volume fraction $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composite.....	63
Figure 4.14	Typical tensile stress-strain curves of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composite at 0.0 and 0.1 filler volume fraction.....	67
Figure 4.15	Typical tensile stress-strain curves of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composite at 0.2, 0.3 and 0.4 filler volume fraction.....	67
Figure 4.16	Tensile specimen of unfilled HDPE after testing.....	68
Figure 4.17	Tensile fractured specimen of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composites with 0.1 filler volume fraction.....	68
Figure 4.18	Tensile fractured specimen of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composites with 0.2 filler volume fraction.....	69
Figure 4.19	Tensile fractured specimen of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composites with 0.3 filler volume fraction.....	69
Figure 4.20	Tensile fractured specimen of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composites with 0.4 filler volume fraction.....	70
Figure 4.21	The typical flexural stress-strain of the composite with 0.4 filler volume fraction.....	73

Figure 4.22	The typical compressive stress-strain curve of compressive modulus measurement for the composite with 0.4 filler volume fraction.....	75
Figure 4.23	The typical compressive stress-strain curve of compressive strength measurement for the composite with 0.4 filler volume fraction.....	75
Figure 5.1	A comparison of calculated and measured densities of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composites with various filler volume fraction .....	86
Figure 5.2	A comparison of calculated and measured weight percent of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composites with various filler volume fraction .....	86
Figure 5.3	Young's modulus of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composite versus volume fraction of $\text{CaCO}_3$ .....	90
Figure 5.4	Tensile strength of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composite versus volume fraction of $\text{CaCO}_3$ .....	91
Figure 5.5	Strain at yield of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composite versus volume fraction of $\text{CaCO}_3$ .....	91
Figure 5.6	Strain at break of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composite versus volume fraction of $\text{CaCO}_3$ .....	92
Figure 5.7	Energy to break of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE composite versus volume fraction of $\text{CaCO}_3$ .....	92
Figure 5.8	Tensile strain at break are plotted against the volume fraction of $\text{CaCO}_3$ in logarithm scale.....	93

Figure 5.9	SEM micrograph of tensile fractured surface of HDPE filled with 0.1 volume fraction of $\text{CaCO}_3$ .....	93
Figure 5.10	SEM micrograph of tensile fractured surface of HDPE filled with 0.2 volume fraction of $\text{CaCO}_3$ .....	94
Figure 5.11	SEM micrograph of tensile fractured surface of HDPE filled with 0.3 volume fraction of $\text{CaCO}_3$ .....	94
Figure 5.12	SEM micrograph of tensile fractured surface of HDPE filled with 0.4 volume fraction of $\text{CaCO}_3$ .....	95
Figure 5.13	Comparison of theoretical models and experimental data of the relative Young's modulus against volume fraction.....	97
Figure 5.14	Comparison of theoretical models and experimental data of the relative tensile strength against volume fraction.....	98
Figure 5.15	The variation of stress at yield of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE as a function of $\text{CaCO}_3$ volume fraction and testing mode.....	100
Figure 5.16	The variation of strain at yield of $\text{CaCO}_3$ filled HDPE as a function of $\text{CaCO}_3$ volume fraction and testing mode.....	101
Figure 5.17	The variation of heat of fusion of unfilled HDPE as a function of annealing temperature.....	105
Figure 5.18	The variation of melting temperature of unfilled HDPE as a function of annealing temperature.....	105
Figure 5.19	The variation of degree of crystallinity of unfilled HDPE as a function of annealing temperature.....	106



Figure 5.20	Young's modulus of annealed unfilled HDPE versus annealing temperature.....	106
Figure 5.21	Tensile strength of annealed unfilled HDPE versus annealing temperature.....	107
Figure 5.22	Tensile strain at yield of annealed unfilled HDPE versus annealing temperature.....	107
Figure 5.23	Young's modulus of annealed CaCO <sub>3</sub> filled HDPE composites as a function of annealing temperature and volume fraction of CaCO <sub>3</sub> .....	108
Figure 5.24	Tensile strength of annealed CaCO <sub>3</sub> filled HDPE composites as a function of annealing temperature and volume fraction of CaCO <sub>3</sub> .....	108
Figure 5.25	Strain at break of annealed CaCO <sub>3</sub> filled HDPE composites as a function of annealing temperature and volume fraction of CaCO <sub>3</sub> .....	109
Figure 5.26	Melting temperature of annealed CaCO <sub>3</sub> filled HDPE composites as a function of annealing temperature and volume fraction of CaCO <sub>3</sub> .....	109
Figure 5.27	Heat of fusion of annealed CaCO <sub>3</sub> filled HDPE composites as a function of annealing temperature and volume fraction of CaCO <sub>3</sub> .....	110