

การเตรียมและสมบัติของนาโนคอมพอสิตพอลิเมทิลเมทาคริเลตและเคลย์



นางสาวพัชราภรณ์ จัมนันใจ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-5254-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLY(METHYL
METHACRYLATE)/CLAY NANOCOMPOSITES



Miss Patcharaporn Ngumnunjai

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2003
ISBN 974-17-5254-7

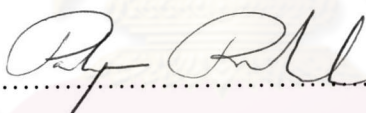
Thesis Title Preparation and Properties of Poly(Methyl Methacrylate)/Clay Nanocomposites
By Miss Patcharaporn Ngumnunjai
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.

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


.....Dean of Faculty of Science

(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

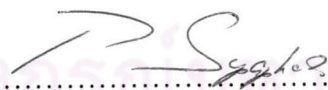
Thesis Committee

.....Chairman

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Co-Thesis Advisor

(Assistant Professor Pitt Supaphol, Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Toemsak Sriksirin, Ph.D.)

พัชราภรณ์ จีมนันใจ : การเตรียมและสมบัติของนาโนคอมพอสิตพอลิเมทิลเมทาคริเลต และเคลย์. (PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYMETHYL METHACRYLATE)/CLAY NANOCOMPOSITES) อ. ที่ปรึกษา: รศ.ดร. ศุภวรรณ ตันตยานนท์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ.ดร. พิษณุ ศุภผล จำนวนหน้า 83 หน้า. ISBN 974-12-5254-7.

แผ่นวัสดุประกอบนาโนของพอลิเมอร์และดินเหนียวสามารถเตรียมได้โดยให้มอนอเมอร์แทรกตัวไปอยู่ระหว่างชั้นของดินเหนียวและทำให้มอนอเมอร์เกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิเมอร์โดยการให้ความร้อน ดินเหนียวต้องได้รับการปรับสภาพเพื่อให้สมบัติของดินเหนียวเหมาะต่อการแทรกตัวของมอนอเมอร์ โดยการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของสารลดแรงตึงผิว สำหรับงานวิจัยนี้ ใช้สารลดแรงตึงผิว 3 ชนิดคือ แทลโลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ โอลิวเมทิลบิส(2-ไฮดรอกซีเอทิล)แอมโมเนียมคลอไรด์ และออกตะเดซิลเมทิล[เอทอกซิลเลต(15)]แอมโมเนียมคลอไรด์ แผ่นวัสดุประกอบนาโนของพอลิเมทิลเมทาคริเลตและดินเหนียวสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการเกิดเป็นพอลิเมอร์แบบอนุโมลติสระของของผสมระหว่างเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ดินเหนียวที่ได้รับการปรับสภาพแล้ว และตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทอนุโมลติสระที่เหมาะสม ในแม่แบบซึ่งถูกนำไปแช่ในน้ำอุ่นที่มีอุณหภูมิที่เหมาะสม การตรวจดูโครงสร้างดินเหนียวที่อยู่ในวัสดุประกอบนาโนดังกล่าวด้วยเครื่องฉายรังสีเอกซ์แบบส่องกราดและทรานมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโคปพบว่าโครงสร้างของดินเหนียวมีลักษณะเป็นแบบอินเทอคาเลตและเอกโฟลิตเอด แผ่นวัสดุประกอบนาโนของพอลิเมอร์และดินเหนียวที่เตรียมได้มีลักษณะใส และพบว่าที่ผิวมีความแข็งแรงไม่แตกต่างจากพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ไม่ได้เติมดินเหนียวมาก และการทนต่อแรงกระแทกลดน้อยลง นอกจากนี้ค่าการเปลี่ยนสถานะแก้วของพอลิเมทิลเมทาคริเลตในวัสดุประกอบนาโนดังกล่าวมีค่าสูงกว่าค่าที่วัดได้จากพอลิเมทิลเมทาคริเลตธรรมดา

ภาควิชา.....ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....ลายมือชื่อนิสิต.....พัชราภรณ์ จีมนันใจ
สาขาวิชา.....ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....ศุภวรรณ ตันตยานนท์
ปีการศึกษา.....2546.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4472345923 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

**KEY WORD: POLY(METHYL METHACRYLATE)/ ORGANOCLAY/
NANOCOMPOSITE/ MONTMORILLONITE/ CLAY**

**PATCHARAPORN NGUMNUNJAI: PREPARATION AND
PROPERTIES OF POLY(METHYL METHACRYLATE)/CLAY
NANOCOMPOSITE. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. SUPAWAN
TANTAYANON, Ph. D., THESIS CO-ADVISOR: ASST. PROF. PITT
SUPAPHOL, Ph. D., 83 pp. ISBN 974-17-5254-7.**

Cast poly(methyl methacrylate)/clay (PMMA/clay) nanocomposite sheets were prepared by in-situ polymerization of methyl methacrylate monomer (MMA) in the presence of well-dispersed clay. Organoclay was obtained by ionic exchange between the interlayer cations and three surfactant cations; Tallowtrimethylammonium chloride (TTM), Oleylmethylbis(2-hydroxyethyl)ammonium chloride (OMH) and Octadecylmethyl[ethoxylate(15)]ammonium chloride (ODMH). PMMA/clay nanocomposite sheets were ultimately prepared by free radical polymerization of the MMA/organoclay mixture with addition of a suitable initiator in a glass mold, which was submerged in a warm water bath. The PMMA/clay nanocomposites was characterization by the X-ray diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM) technique. The PMMA/clay nanocomposite sheets are clearly observation. The results suggested a full intercalation of PMMA between the clay galleries. The organoclay loading have the slightly effect on the surface hardness. The value of impact of PMMA/clay composite decrease when compare with the pure PMMA. The glass transition temperature of PMMA-ODMHBNH was found to be greater than that of the pure PMMA.

Department Petrochemistry and polymer science... Student's signature... *Patcharaporn Ngumnunjai*
Field of study Petrochemistry and polymer science... Advisor's signature... *Supawan Tantayanon*
Academic year... 2003... Co-advisor's signature... *Pitt Supaphol*

ACKNOWLEDGEMENT

I wish to express my sincerest gratitude and deep appreciation to Assoc. Prof. Supawan Tantayanon, my thesis advisor, Asst. Prof. Pitt Suphapol, my thesis co-advisor, and Asst. Prof. Toemsak Sriksirin for their helpful suggestions, constant encouragement and guidance throughout the course of this thesis. To Assoc. Prof. Pattarapan Prasassarakich and Assist. Prof. Dr. Warinthorn Chavasiri, the author is highly grateful for their valuable suggestions and advice as thesis examiners.

Special thanks are due to the Department of Physics, Faculty of Science, Mahidol University for an access to the X-ray diffraction. The author is also obliged to Thailand Research Fund, Graduate School of Chulalongkorn University for their financial supports throughout this research.

I would like to thank Thai Specialty Chemical Co., Ltd. for support in the surfactants. I wish to thank Dr. Darapond Taimpoo for helpful and good advise for TEM ananlysis. My thanks is also extend to students and staff of nanotechnoligy Center Mahidol University for their kindly assistance and wonderful friendship

This thesis could not have been completed without generous help of the member of Metallurgy and Materials Science Research Institute, Chulalongkorn University, my friends and whose suggestions and support are throughout this work.

Finally, I would like to express my appreciation and grateful to my family and all my friends for their love, encouragement and sincere care me in every way throughout this study. I am so sincere thanks.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI	iv
ABSTRACT IN ENGLISH	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
CONTENTS	vii
LIST OF FIGURES	x
LIST OF TABLES	xiii
LIST OF SCHEMES	xv
CHAPTER I INTRODUCTION	1
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE SURVEY	3
2.1 Poly(Methyl Methacrylate).....	3
2.1.1 Polymerization of PMMA.....	4
2.1.2 Properties and Applications.....	7
2.1.3 PMMA Sheet and Manufacturing.....	11
2.2 Clay and Clay Mineral.....	15
2.2.1. Smectites.....	17
2.2.2 Montmrrillonite.....	19
2.3 Organoclay.....	20
2.3.1 Preparation and characterization of Organoclay.....	22
2.3.2 Application.....	24
2.4 Polymer Nanocomposite.....	24
2.4.1 Nanocomposite Preparation	26
2.4.2 Characterization of Nanocomposites.....	27
2.5.3 Properties of Nanocomposite.....	28

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
CHAPTER III EXPERIMENTAL	33
3.1 Materials.....	33
3.2 Equipment.....	33
3.3 Methodology	35
3.3.1 Preparation of Organoclay and Characterization	35
3.3.1.1 Preparation of Na-clay.....	35
3.3.1.2 Preparation of Organoclay.....	35
3.3.1.3 Characterization of Organoclay	36
3.3.2 Dispersion of Organoclay in MMA monomer.....	39
3.3.3 Preparation of PMMA/clay nanocomposite.....	39
3.3.3.1 Preparation of PMMA/clay Syrup Solution	39
3.3.3.2 Preparation of Glass Mold	39
3.3.3.3 Preparation of Poly (methyl methacrylate) Casted Sheet	40
3.3.4 Characterization.....	40
3.3.5 Mechanical Property.....	41
3.3.6 Thermal Property.....	41
 CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION	 42
4.1 Preparation of Na-clay and Characterization.....	42
4.2 Preparation of Organoclay and Characterization.....	44
4.2.1 Effect of Surfactant Chemistry on the Interlayer spacing of clay.....	44
4.2.1.1 FTIR.....	45
4.2.1.2 XRD.....	47
4.2.2 Effect of surfactant concentration loading on interlayer spacing of clay	49

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
4.3 Dispersion of Organoclay in MMA Monomer.....	56
4.4 Preparation of PMMA/Clay Nanocomposite and Characterization.....	58
4.5 Effect of Organoclay Loading in PMMA/Clay Nanocomposite.....	63
4.6 Mechanical Property	66
4.6.1 Surface Hardness	66
4.6.2 Impact	67
4.7 Thermal Property	68
 CHAPTER V CONCLUSION.....	 70
 REFERENCES.....	 71
 APPENDICES.....	 75
Appendix A.....	76
Appendix B.....	77
Appendix C.....	78
Appendix D.....	79
Appendix E.....	81
 VITAE.....	 83

LIST OF FIGURES

		Page
Figure 2.1	Structure of 2:1 phyllosilicates.....	18
Figure 2.2	Microstructure of montmorillinte.....	20
Figure 2.3	The reaction between clay and organic cation.....	21
Figure 2.4	Orientation of alkylammonium ions in the interlayer silicate with different layer charge densities.....	23
Figure 3.1	The molds and the PVC gaskets before clamping.....	39
Figure 3.2	The mold after assembly.....	40
Figure 4.1	XRD patterns of received BNH and Na-BNH.....	43
Figure 4.2	Structure of surfactant; (a) TTM, (b) OMH and (c) ODMH.....	45
Figure 4.3	FTIR spectra of clay and organoclay with 1.0 mmol surfactant concentration loading; (a) Na-BNH, (b) TTM-BNH, (c) OMH-BNH and (d) ODMH-BNH.....	46
Figure 4.4	XRD patterns of Na-BNH, organoclay with 1.0 mmol surfactant concentration loadings; OMH-BNH, TTM-BNH and ODMH-BNH.....	48
Figure 4.5	XRD patterns of TTM-BNH with various surfactant concentration loadings; 0, 0.5, 1.0, 1.5 mmol.....	49
Figure 4.6	XRD patterns of OMH-BNH with various surfactant concentration loadings; 0, 0.5, 1.0, 1.5 mmol.....	50
Figure 4.7	XRD patterns of ODMH-BNH with various surfactant concentration loadings; 0, 0.5, 1.0, 1.5 mmol.....	50
Figure 4.8	TGA thermogram of TTM-BNH with various surfactant concentration loadings; 0, 0.5, 1.0, 1.5 mmol.....	51
Figure 4.9	TGA thermogram of OMH-BNH with various surfactant concentration loadings; 0, 0.5, 1.0, 1.5 mmol.....	52
Figure 4.10	TGA thermogram of ODMH-BNH with various surfactant concentration loadings; 0, 0.5, 1.0, 1.5 mmol.....	52

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

		Page
Figure 4.11	DTG thermogram of TTM-BNH with various surfactant concentration loadings; 0, 0.5, 1.0, 1.5 mmol.....	53
Figure 4.12	DTG thermogram of OMH-BNH with various surfactant concentration loadings; 0, 0.5, 1.0, 1.5 mmol	53
Figure 4.13	DTG thermogram of ODMH-BNH with various surfactant concentration loadings; 0, 0.5, 1.0, 1.5 mmol	54
Figure 4.14	The observation of dispersion; (a) sedimentation, (b) swelling and (c) suspension.....	58
Figure 4.15	The image of PMMA/clay nanocomposite with 2% organoclay loading; a) PMMA-TTMBNH, b) PMMA-OMHBNH and c) PMMA-ODMHBNH.....	59
Figure 4.16	XRD patterns of organoclay and PMMA/clay nanocomposite; TTM-BNH and PMMA-TTMBNH with 2% organoclay loading.....	60
Figure 4.17	XRD patterns of organoclay and PMMA/clay nanocomposite; OMH-BNH and PMMA-OMHBNH with 2% organoclay loading.....	60
Figure 4.18	XRD patterns of organoclay and PMMA/clay nanocomposite; ODMH-BNH and PMMA-ODMHBNH with 2% organoclay loading.....	61
Figure 4.19	TEM image of PMMA/clay nanocomposite with 2% organoclay loading; (a), (b) PMMA-TTMBNH, (c), (d) PMMA-OMHBNH and (e), (f) PMMA-ODMHBNH.....	62
Figure 4.20	Image of PMMA/Clay nanocomposite at various organoclay loadings; (a) PMMA-TTMBNH, (b) PMMA-OMHBNH and (c) PMMA-ODMHBNH.....	63
Figure 4.21	XRD patterns of PMMA-TTMBNH at various organoclay loadings.....	64

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

	Page
Figure 4.22 XRD patterns of PMMA-TTMBNH at various organoclay loadings.....	65
Figure 4.23 XRD patterns of PMMA-TTMBNH at various organoclay loadings.....	65
Figure 4.24 TEM image of PMMA/clay nanocomposites with 6% organoclay loading; a) PMMA-TTMBNH and b) PMMA-OMHBNH.....	66
Figure 4.25 Surface Hardness of PMMA and PMMA/clay nanocomposite; a) PMMA-TTMBNH and b) PMMA-OMHBNH and c) PMMA-ODMHBNH.....	67
Figure 4.26 Impact strength of PMMA and PMMA/clay nanocomposite; a) PMMA-TTMBNH and b) PMMA-OMHBNH and c) PMMA-ODMHBNH	68
Figure 4.27 DSC curves of PMMA-ODMHBNH with various organoclay loadings.....	69

LIST OF TABLES

	Page
Table 2.1	Physical and thermodynamic properties of commercially methyl methacrylate monomer..... 3
Table 2.2	Polymerization data for methyl methacrylate monomer..... 4
Table 2.3	Electrical properties of 6.35 mm thick PMMA sheet..... 9
Table 2.4	Chemical resistance of PMMA..... 10
Table 2.5	Typical properties of commercial PMMA sheet..... 11
Table 2.6	Classification of phyllosilicates, emphasis on clay minerals..... 16
Table 2.7	Chemical formula of clay in 2:1 phyllosilicates types..... 17
Table 4.1	A composition XRD pattern of received BNH and Na-BNH..... 43
Table 4.2	The infrared peaks assignment of Na-BNH, TTM-BNH, OMH-BNH and ODMH-BNH..... 47
Table 4.3	The basal spacing of Na-BNH and organoclay with 10. mmol surfactant concentration loading..... 48
Table 4.4	The basal spacing of organoclay with various surfactant concentration loading..... 51
Table 4.5	Illustrated the calculated weight loss, % absorption, and spacing for TTM-BNH..... 54
Table 4.6	Illustrated the calculated weight loss, % absorption, and spacing for OMH-BNH..... 55
Table 4.7	Illustrated the calculated weight loss, % absorption, and spacing for ODMH-BNH..... 55
Table 4.8	The dispersion property of organoclay in MMA monomer..... 57
Table D-1	Data of surface hardness of PMMA-TTMBNH with various organoclay loading..... 78
Table D-2	Data of surface hardness of PMMA-OMHBNH with various organoclay loading..... 78
Table D-3	Data of surface hardness of PMMA-ODMHBNH with various organoclay loading..... 79

LIST OF TABLES (CONTINUED)

	Page
Table E-1 Data of impact resistance of PMMA-TTMBNH with various organoclay loading.....	80
Table E-2 Data of impact resistance of PMMA-OMHBNH with various organoclay loading.....	80
Table E-3 Data of impact resistance of PMMA-ODMHBNH with various organoclay loading.....	81



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

	Page
Scheme 2.1 Structure of (a) MMA monomer and (b) PMMA.....	4
Scheme 2.2 Chain propagation step for PMMA polymerization.....	5
Scheme 2.3 Relative proportion of the free radical PMMA.....	6
Scheme 2.4 Inhibitory reaction of PMMA by oxygen.....	7
Scheme 2.5 Preparation of prepolymer.....	13
Scheme 3.1 The diagram of process for Na-BNH preparation.....	37
Scheme 3.2 The diagram of process for organoclay preparation.....	38



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย