

การเตรียมนาโนคอมโพสิตพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต/มอนต์มอริลโลไนต์โดยเทคนิคการละลาย



นางสาว หทัยรัตน์ เบญจพรทวี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-17-3850-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES
BY SOLUTION TECHNIQUE

Miss Hathairat Benjapornthavee

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

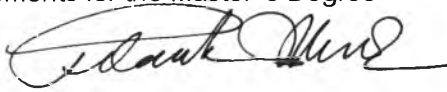
Academic Year 2005

ISBN 974-17-3850-1


481817


Thesis Title Preparation of Poly(Ethylene Terephthalate)/Montmorillonite
Nanocomposites by Solution Technique
By Miss Hathairat Benjapomthavee
Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology
Thesis Advisor Assistant Professor Duangdao Aht-Ong.Ph.D.

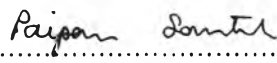
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master 's Degree



..... Dean of The Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

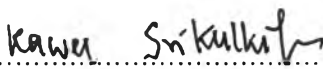
THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)


..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Duangdao Aht-Ong, Ph.D.)


..... Member
(Associate Professor Paiparn Santisuk)


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


..... Member
(Associate Professor Kawee Srikulkit, Ph.D.)

หทัยรัตน์ เบญจพรทวี : การเตรียมนาโนคอมโพสิตพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต/มอนต์มอริลโลไนต์
โดยเทคนิคการละลาย. (PREPARATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)/
MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES BY SOLUTION TECHNIQUE)

อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ดวงดาว อัจจงค์, 125 หน้า. ISBN 974-17-3850-1.

นาโนคอมโพสิตพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต/มอนต์มอริลโลไนต์ถูกเตรียมขึ้นโดยเทคนิคการละลายโดยใช้สารละลายผสมระหว่างพีนอลและเตตระคลอโรอีเทนในอัตราส่วนเท่ากัน ร่วมกับการใช้พลังงานของคลื่นอัลตราโซนิกเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้และการกระจายตัวของมอนต์มอริลโลไนต์ในสารละลายพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต โดยทำการปรับเปลี่ยนปริมาณความเข้มข้นของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตระหว่างร้อยละ 5, 7 และ 9 น้ำหนักต่อปริมาตร ชนิดของสารเสริมแรงมอนต์มอริลโลไนต์ 2 ชนิด คือ มอนต์มอริลโลไนต์ที่ไม่ผ่านการตัดแปรและที่ผ่านการตัดแปรด้วย ไดออกไซด์ซิลิโคนไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (ออกาโนเคลย์) โดยศึกษาที่ปริมาณมอนต์มอริลโลไนต์ร้อยละ 1, 3 และ 5 ของเนื้อเรซิน ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ชนิดและปริมาณของมอนต์มอริลโลไนต์ที่ใช้ต่อสมบัติเชิงกายภาพ สมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้ ผลจากการเตรียมโดยเทคนิคการละลายร่วมกับการใช้พลังงานของคลื่นอัลตราโซนิกทำให้สารละลายนาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้มีความเป็นเนื้อเดียวกันอย่างเห็นได้ชัดเจน ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า ค่าความกว้างระหว่างชั้นแร่ดิน (d_{001} -spacing) ของออกาโนมอนต์มอริลโลไนต์ (31.4 \AA ; $2\theta = 2.8^\circ$) มีค่าสูงกว่าค่า d_{001} -spacing ของมอนต์มอริลโลไนต์ที่ไม่ผ่านการตัดแปร (12.5 \AA ; $2\theta = 7.0^\circ$) และจากภาพ XRD ของฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่เติมมอนต์มอริลโลไนต์ที่ไม่ตัดแปรและมอนต์มอริลโลไนต์ที่ผ่านการตัดแปร สรุปได้ว่า ฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นแบบ intercalated (15.9 \AA ; $2\theta = 5.5^\circ$) และ exfoliated ตามลำดับ สำหรับสมบัติความทนแรงดึง พบว่าฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่เติมมอนต์มอริลโลไนต์ที่ผ่านการตัดแปรในปริมาณน้อย คือ ร้อยละ 1 ของเนื้อเรซิน มีความทนแรงดึงและยังกัมมอดูลัสเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดและมีค่าลดลงเมื่อปริมาณมอนต์มอริลโลไนต์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างสารเสริมแรงและพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่เพิ่มขึ้นทำให้สมบัติเชิงกลดีขึ้นและเมื่อปริมาณมอนต์มอริลโลไนต์เพิ่มขึ้น มอนต์มอริลโลไนต์มีการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น ทำให้ความทนแรงดึงและยังกัมมอดูลัสลดลง สมบัติทางแสงและสมบัติการดูดซึมน้ำของฟิล์มนาโนคอมโพสิตถูกปรับปรุงให้ดีขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ปริมาณมอนต์มอริลโลไนต์ ร้อยละ 1 ของเนื้อเรซิน เนื่องจากการเกิดผลึกขนาดเล็กจำนวนมากของชั้นซิลิเกตที่กระจายตัวอยู่ในพอลิเมอร์เมทริกซ์ ส่วนสมบัติทางความร้อน ทำการวิเคราะห์โดยเทคนิค TGA และ DSC พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวเริ่มต้นของนาโนคอมโพสิตเพิ่มขึ้น เนื่องจากสมบัติการเป็นฉนวนความร้อนที่ดีของมอนต์มอริลโลไนต์ นอกจากนี้ระดับความเป็นผลึกของนาโนคอมโพสิตเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนที่ร้อยละ 1 ของเนื้อเรซิน เนื่องจากการกระจายตัวที่ดีและสมบัติการเป็นสารก่อกผลึกของนาโนมอนต์มอริลโลไนต์

ภาควิชา .. วัสดุศาสตร์.....ลายมือชื่อนิสิต *(Signature)*
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *(Signature)*
ปีการศึกษา .. 2548.....

4672549823 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEY WORD: POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) / MONTMORILLONITE / SOLUTION /
NANOCOMPOSITES

HATHAIRAT BENJAPORNTHAVEE: PREPARATION OF POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE)/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES BY SOLUTION TECHNIQUE. THESIS ADVISOR: ASST PROF DAUNGDAO AHT-ONG, Ph.D. 125 pp. ISBN 974-17-3850-1.

Poly (ethylene terephthalate) (PET)/montmorillonite (MMT) nanocomposites were prepared by solution technique using 50/50 phenol/tetrachloroethane as a solvent, assisted with the ultrasonic power to promote the compatibility and dispersion of the montmorillonite in the PET solution. The PET concentrations were varied from 5, 7, and 9 %w/v. Two types of MMT: neat MMT and organoclay; MMT modified with dioctadecyl dimethyl ammonium (2C18-MMT) were used with various amount from 1, 3, and 5 phr to produce nano-scale composites. The effect of PET solution concentration, MMT types (organoclay and neat MMT), and MMT content on the physical, mechanical, and thermal properties of the PET/MMT nanocomposites were investigated. The homogeneous PET/MMT nanocomposites solution has been received by solution technique and ultrasonic power. The XRD results showed that the d_{001} -spacing of organoclay (31.4 Å; $2\theta = 2.8^\circ$) was higher than unmodified-MMT (12.5 Å; $2\theta = 7.0^\circ$). Besides, the XRD pattern of PET nanocomposites contained unmodified-MMT and 2C18-MMT indicated that the intercalation (15.9 Å; $2\theta = 5.5^\circ$) and exfoliation of clay occurs, respectively. For tensile properties, it was found that the maximum tensile strength and Young's modulus were obtained at low clay content (1 phr) and then decreased with further increase in the organoclay content due to the high interfacial properties and clay agglomeration, respectively. The optical transparency and water absorption properties of nanocomposite film were improved especially at low clay content (1 phr) resulting from the fine crystal structure formation. Thermal properties were measured by TGA and DSC. The onset of degradation temperature of nanocomposites was increased because of the good thermal barrier of clay itself. The degree of crystallinity of nanocomposites dramatically increased at 1 phr clay content due to the great dispersion and the nucleating effect of nanoclay.

Department of ..Materials Science..... Student's signature *Hathairat B.*

Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology Advisor's signature *Daungdao Aht-ong*

Academic year ..2005.....

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my sincere thanks and gratitude to my advisor Assistant Professor Dr. Duangdao Aht-Ong for her support and encouragement in the course of my studies. I am deeply indebted for her untiring effort in helping me understand things and for her generous help with my thesis. She has been an invaluable asset who has made this work possible.

My gratitude to the other members of the advisory committee: Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit, Associate Professor Paiparn Santisuk, Associate Professor Onusa Saravari, and Associate Professor Dr. Kawee Srikulkit for giving their consent to be on my committee.

I would like to thank Thai Shinkong Industrial Co.,Ltd for supplying poly (ethylene terephthalate) and Mettler Toledo Co.,Ltd for providing DSC characterization.

I would like to give the special thank to my friends who have been helping and encouraging me while I was doing this work. Their relationship will last forever and I will never forget.

Last but definitely not least, I would like to express my deep gratitude to my dearest father and mother for their love, care, concern, and encouragement for this success, especially my brothers for their limitless blessings and support during my work. Without their support this thesis would not have been completed.

CONTENTS

	Page
Abstract (Thai)	iv
Abstract (English)	v
Contents	vii
List of Tables	x
List of Figures	xi
List of Abbreviations	xiv
Chapter	
I Introduction	1
II Literature Survey	4
2.1 Poly (Ethylene Terephthalate)	4
2.1.1 General	4
2.1.2 Synthesis	4
2.1.3 Properties	6
2.1.4 Application	8
2.2 Nanoscale Filler: Montmorillonite	9
2.2.1 General	9
2.2.2 Montmorillonite	10
2.2.3 Clay Modification	12
2.2.3.1 Cation exchange reactions with organic ions	13
2.3 Polymer-Clay Nanocomposite	15
2.3.1 Composites	15
2.3.2 Nanocomposites	19
2.3.3 Types of Polymer-Clay Nanocomposites	20
2.3.4 Processing	21
2.3.5 Properties of Composites	23
III Experiments	33
3.1 Materials	33
3.1.1 Poly (ethylene terephthalate)	33

Chapter	Page
3.1.2 Montmorillonite	33
3.1.3 Solvents	34
3.2 Instruments	34
3.2.1 Sample Preparation	34
3.2.2 Physical Properties Measurement	35
3.2.3 Mechanical Property Testing	36
3.2.4 Thermal Property Characterizations	36
3.3 Methodology	37
3.3.1 PET/MMT Solution Preparation	38
3.3.2 Sample Preparation	38
3.4 Characterization and Testing	39
3.4.1 Physical properties	39
3.4.1.1 Rheological property	40
3.4.1.2 Film Thickness Measurement	40
3.4.1.3 Structure Analysis	40
3.4.1.4 Optical Properties Measurement	40
3.4.1.5 Determination of Water Absorption	40
3.4.2 Mechanical properties	41
3.4.3 Thermal properties	41
IV Results and Discussion	44
4.1 Physical Properties Characterization	44
4.1.1 Viscosity	44
4.1.2 Physical Structure	49
4.1.2.1 X-ray Diffraction (XRD)	49
4.1.2.2 SEM	53
4.1.3 Physical Appearance : Transparency	57
4.1.4 Water Absorption	63
4.2 Mechanical Properties Characterization : Tensile Properties Evaluation ..	70
4.3 Thermal Properties Characterization	75

Chapter	Page
4.3.1 Thermo Gravimetric Analysis (TGA)	75
4.3.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	83
V Conclusions and Recommendations	90
5.1 Conclusions	90
5.2 Recommendations	92
References	93
Appendices	99
Appendix A	100
Appendix B	105
Appendix C	108
Appendix D	124
Biography	125

LIST OF TABLES

Table	page
2.1 Summary of properties of PET	7
2.2 Summary of properties of PET (chemical resistance).....	7
2.3 Cation-exchange capacity of the clay minerals.....	13
3.1 Characteristics of the PET chip	33
3.2 Formula of nanocomposite sample	39
4.1 Viscosity Value (centipoises) of PET and its nanocomposite solutions.....	45
4.2 % Transmittance value at 630 nm of PET and its nanocomposite films.....	59
4.3 The % water absorption of PET and its nanocomposites films	63
4.4 Tensile properties of pure PET and its nanocomposite films.....	71
4.5 Thermogravimetric analysis of PET and its nanocomposite films.....	76
4.6 The thermal properties of 7% PET and its nanocomposite films.....	84

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 The schematics of two-stage synthesis of Poly (ethylene terephthalate) from Dimethyl Terephthalate (DMT) and Ethylene Glycol (EG)	5
2.2 Crystal structure of (a)1:1 and (b)2:1 layer type clay minerals	10
2.3 Schematic representation of typical montmorillonite structure	11
2.4 The schematic of ion-exchange reaction of montmorillonite with quaternary ammonium cations	14
2.5 The difference of the <i>d</i> spacing of modified clay using the XRD characterization.....	14
2.6 ARALL is an example of a hybrid composite material in production.....	19
2.7 Schematic of microstructures that can develop in clay-filled polymer composites (A) a conventional composites with tactoids, (B) an intercalated nanocomposite, (C) an order exfoliated nanocomposite, (D) a disordered exfoliated nanocomposite	21
2.8 The schematic of the basic step in processing clay-filled in polymer	23
2.9 Illustration of Neilson's tortuous path model for barrier enhancement of nanocomposites. P_{matnx} represents the permeability of the matrix polymer in the absence of the platelets, and $P_{nanocomposite}$ represents the tortuous path created by the platelets.....	27
3.1 Chemical structure of dioctadecyl dimethyl ammonium chloride.....	34
3.2 The flow chart of experimental procedure.....	37
3.3 The diagram of characterization and testing of Polyethylene terephthalate/Montmorillonite nanocomposite	43
4.1 The relationship between viscosity and PET concentration of the nanocomposite solution containing 1, 3, and 5 phr (a) unmodified-MMT (b) organoclay.....	47
4.2 The effect of clay type on viscosity of the PET/MMT nanocomposite solution at various PET concentrations; (a) 5 %w/v, (b) 7 %w/v, and (c) 9 %w/v.....	48

Figure	Page
4.3 The XRD patterns of clay, organoclay and PET/clay nanocomposite film.....	51
4.4 The XRD patterns of unmodified –MMT and its nanocomposite films.....	52
4.5 The XRD patterns of 2C18 –MMT and its nanocomposite films.....	52
4.6 SEM of 5% PET and its nanocomposite films containing a) 0 phr, b) 1 phr, c) 3 phr, d) 5 phr of unmodified-MMT and e) 1 phr, f) 3 phr , g) 5 phr of organoclay.....	54
4.7 SEM of 7% PET and its nanocomposite films containing a) 0 phr, b) 1 phr, c) 3 phr, d) 5 phr of unmodified-MMT and e) 1 phr, f) 3 phr , g) 5 phr of organoclay.....	55
4.8 SEM of 9% PET and its nanocomposite films containing a) 0 phr, b) 1 phr, c) 3 phr, d) 5 phr of unmodified-MMT and e) 1 phr, f) 3 phr , g) 5 phr of organoclay.....	56
4.9 The effect of clay:unmodified-MMT (a), and organoclay (b) on transmittance spectrum of PET and its nanocomposite films at 7% PET	57
4.10 The effect of PET concentrations on % Transmittance values of PET and its nanocomposite films containing various amount of (a) unmodified-MMT and (b) organoclay.....	60
4.11 The effect of clay type on % Transmittance values of PET and its nanocomposite films at (a) 5% (b) 7% and (c) 9% PET concentration.....	62
4.12 The effect of clay type and clay content on water absorption isotherms of PET and its nanocomposite film at 5%(a),(b), 7% (c),(d), 9%(e),(f) PET concentration.....	67
4.13 The effect of PET concentration on the % water absorption of PET and its Nanocomposite films containing (a) unmodified-MMT and (b) organoclay.....	68
4.14 The effect of clay type on % water absorption of PET and its nanocomposite films at (a) 5 %, (b) 7%, (c) 9% w/v PET concentrations.....	69
4.15 Effect of clay content on the tensile strength of the nanocomposite films at various PET concentrations.....	72

Figure	Page
4.16 Effect of clay content on the initial tensile modulus of the nanocomposite films at various PET concentrations.....	72
4.17 Effect of clay content on the elongation at break of the nanocomposite films at various PET concentrations.....	74
4.18 TGA diagrams of various PET concentrations; 5%, 7%, and 9% at 3 phr 2C18-MMT.....	77
4.19 The TGA thermograms of unmodified-MMT and organoclay: 2C18-MMT.....	77
4.20 The effect of clay content on thermal properties at 5% PET nanocomposite film contained (a) unmodified-MMT and (b) organoclay	80
4.21 The effect of clay content on thermal properties at 7% PET nanocomposite film contained (a) unmodified-MMT and (b) organoclay	81
4.22 The effect of clay content on thermal properties at 9% PET nanocomposite film contained (a) unmodified-MMT and (b) organoclay.....	82
4.23 The DC thermograms of various PET concentrations: 5%, 7%, and 9% at 3 phr 2C18-MMT.....	84
4.24 The DSC thermograms (from heating scan) of 7% PET and its nanocomposite films contained 1, 3 and 5 phr (a) unmodified-MMT and (b) organoclay.....	87
4.25 The effect of clay type and clay content on the % crystallinity of 7% PET and its nanocomposite films	88
4.26 The DSC thermograms (from cooling scan) of 7% PET and its nanocomposite films contained 1, 3 and 5 phr (a) unmodified-MMT and (b) organoclay.....	89

LIST OF ABBREVIATIONS

PET	:	Poly(ethylene terephthalate)
MMT	:	Montmorillonite
phr	:	part per hundred resin
v/v	:	volume by volume
vol	:	volume
°C	:	degree celsius
nm	:	nanometer (1×10^{-9})
pm	:	picometer (1×10^{-12})
Å	:	angstrom (1×10^{-10})
<i>et al.</i>	:	et alii