DEVELOPMENT OF POLYOXYMETHYLENE BASED NANOCOMPOSITE AND NANOFIBER MATERIALS

Thontree Kongkhlang

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
2008

Thesis Title:	Development of Polyoxymethylene based Nanocomposite and Nanofiber Materials
By:	Ms. Thontree Kongkhlang
Program:	Polymer Science
Thesis Advisor:	Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai

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

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Nantaya Yanumet .....

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Suwabun Chirachanchai .....

(Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai)

K. Tashiro .....

(Prof. Kohji Tashiro)

.....

(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

.....

(Dr. Wannee Chinsirikul)

Thanyalak Chaisuwan .....

(Dr. Thanyalak Chaisuwan)

บทคัดย่อ

ทลทรี กองคลัง: การพัฒนาพอลิออกซิเมทิลีนเพื่อการใช้เป็นวัสดุนาโนคอมพอสิทและวัสดุเส้นใยนาโน (Development of Polyoxymethylene based Nanocomposite and Nanofiber Materials) อ. ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย 104 หน้า

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มุ่งประเด็นไปที่การพัฒนาพอลิออกซิเมทิลีนและโคพอลิเมอร์ของพอลิออกซิเมทิลีนสำหรับวัสดุนาโนคอมพอสิทและวัสดุเส้นใยนาโน ส่วนแรกเกี่ยวข้องกับการพิสูจน์ทราบผลของสารลดแรงตึงผิวสำหรับการปรับปรุงแร่ดินเหนียว (clay) ต่อ การแทรกของสายใยพอลิเมอร์ในชั้นแร่ดินเหนียวและคุณสมบัติของวัสดุนาโนคอมพอสิทที่ได้ สารลดแรงตึงผิวประเภทควอเทอร์นาลีแอมโมเนียม (quaternary ammonium) ก่อให้เกิดโครงสร้างแบบผสมระหว่างอินเตอร์คาเลทและฟลอคโคเลท (intercalated/flocculated nanocomposite) ในขณะที่สารลดแรงตึงผิวประเภทไพร์มาลีแอมโมเนียม (primary ammonium) ก่อให้เกิดโครงสร้างแบบเอ็กซ์ฟอลิเอท (exfoliated nanocomposite) พร้อมกับสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้นและการด้านการแพร่ผ่านของแก๊สที่สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด งานส่วนที่สองเป็นการพิจารณาเทคนิคอิเลกโตรสปินนิงเพื่อผลิตเส้นใยนาโนที่มีคุณสมบัติพิเศษ เส้นใยนาโนพอลิออกซิเมทิลีนสามารถเตรียมได้สำเร็จด้วยการใช้ตัวทำละลายเฮกซะฟลูออโรไอโซโพรพานอล (hexafluoroisopropanol, HFIP) โดยการควบคุมเงื่อนไขในการปั่นเส้นใยซึ่งได้แก่ความแรงของสนามไฟฟ้าสถิตและความชื้นสัมพัทธ์ และสมบัติของสารละลายพอลิเมอร์ซึ่งได้แก่ปริมาณของโคพอลิเมอร์และความดันอากาศของตัวทำละลาย โครงสร้างแบบรูพรุนในระดับนาโนเมตรเกิดขึ้นอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้และถูกพัฒนาขึ้นจากปัจจัยหลักของกลไกการแยกเฟสด้วยความร้อน (thermally induced phase separation) และการแยกเฟสด้วยความดันอากาศ (vapor induced phase separation) โดยการควบคุมปริมาณศักย์ไฟฟ้าและความเร็วของการปั่นเก็บเส้นใยโครงสร้างผลึกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงระหว่างโครงสร้างผลึกแบบสายโมเลกุลตรึง (extended chain crystal, ECC) และโครงสร้างผลึกแบบสายโมเลกุลม้วน (folded chain crystal, FCC) สมการการจัดเรียงตัวแบบเฮอร์แมน (Herman's orientation function) และอัตราส่วนไดคลออิก (dichroic ratio) นำเราไปสู่ข้อสรุปว่า (1) การจัดเรียงตัวของโมเลกุลของเส้นใยนาโนขนานกับแกนเส้นใยทั้งแบบกระจายอย่างทั่วถึงกัน (isotropic) และแบบกระจายในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง (anisotropic) ของเส้นใยนาโนพอลิออกซิเมทิลีน และ(2) เส้นใยนาโนหนึ่งเส้นประกอบด้วยการรวมกลุ่มกันของนาโนไฟบริล (nanofibril assembly) ขนาด 60–70Å และเอียงทำมุมกับแกนเส้นใยในระดับหนึ่ง

ABSTRACT

4682011063: Polymer Science Program
Thontree Kongkhlang: Development of Polyoxymethylene based Nanocomposite and Nanofiber Materials.
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai 104 pp.
Keywords: Polyoxymethylene/ Nanocomposites/ Clay/ Electrospinning/ Nanofiber/ Pore formation/ Crystal structure/ Molecular orientation/ Chain aggregation

The present work focuses on the development of polyoxymethylene (POM) and its copolymer based nanocomposite and nanofiber materials. The first part involves clarification of the effects of surfactants used for modifying of clay on the intercalation of the polymer chain and the properties of the nanocompoites obtained. A quaternary ammonium surfactant induces the mixture of intercalated/flocculated nanocomposite structure while a primary ammonium surfactant induces an exfoliated structure of the nanocomposites, together with an improvement in mechanical properties and a significant gas barrier property. The second part considers electrospinning technique to produce nanofiber with unique properties. An electrospun POM nanofiber using a hexafluoroisopropanol (HFIP)-based solvent is successfully prepared by controlling the spinning conditions, i.e. electrostatic field strength and relative humidity and the polymer solution properties, i.e. copolymer content and vapor pressure of the solvent. Nanoporous structure is inevitably formed and is mainly induced via thermally induced phase separation (TIPS) and vapor induced phase separation (VIPS) mechanisms. By controlling the voltage and rotating velocity of disc rotator, the crystalline morphology changes between an extended chain crystal (ECC) and a folded chain crystal (FCC). Herman's orientation function and dichroic ratio lead us to a conclusion that (i) molecular orientation is parallel to fiber axis in both isotropic and anisotropic POM nanofibers and (ii) a single nanofiber consists of nanofibril assembly with 60–70 Å in size and tilting at a certain degree.

ACKNOWLEDGEMENTS

The present dissertation is a part of the collaborative research on "Microstructure and Performance of Polyoxymethylene" fully supported by Mitsubishi Gas Chemicals Co., Inc. (MGC), Japan and Thai Polyacetal Co., Ltd. (TPAC), Thailand. The work is also partially funded by the Petroleum and Petrochemical College and the National Excellence Centre for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

The work would not have been accomplished without the author supervisor, Associate Professor Suwabun Chirachanchai, who not only originated this work, but also provided her with intensive suggestions, invaluable guidance, constructive criticisms, constant encouragement, inspiration, vital assistance throughout this research especially finding the opportunities to do research in Japan and to participate with academic conferences in Japan and USA.

The author would like to express her gratitude to Associate Professor Masaya KOTAKI (Kyoto Institute of Technology, Japan) for the valuable guidance on electrospinning process, meaningful advice, the support, and the well taken-care throughout her stay in Japan (Apr–Jul and Nov–Dec, 2007). Her appreciation also extend to Professor Kohji TASHIRO (Toyota Technological Institute, Japan), who is not only inspiring her about nanofiber characterization, giving her informative discussion on the nanofiber structure, and taking care of her during her stay in Japan (Dec 2007), but also giving her valuable comments as her dissertation committee. Deep gratitude is also given to Dr. Sei-chi AIBA and his entire staffs at Bio-based Polymers Group (National Institute of Advanced Science and Technology (AIST), Japan) for the GPC measurement, friendship and good memories. She thanks to all members in Kotaki's and Tashiro's lab for their helps, friendship, good memories and warm hospitality throughout her stay in Japan.

She would like to acknowledge the University Mobility in Asia and the Pacific (UMAP) Program under MOE, Thailand, for the financial support during her stay in Japan (Apr–Jul 2007). Her acknowledgement also extends to Thai Polyacetal Co., Ltd. for the financial support during her stay in Japan (Nov–Dec 2007) and also during the participation in academic conferences in Japan and USA. She also

recognizes The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for the partial support during the participation in academic conferences in USA. Deep gratitude is also extended to Sumitomo Rubber Co., Ltd., Japan, for helping her with the TEM measurement.

The author would like to express her appreciation to the dissertation committee, i.e. Assoc. Prof. Nantaya Yanumet, Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai, Prof. Kohji Tashiro, Asst. Prof. Manit Nithitanakul, Dr. Wannee Chinsirikul, and Dr. Thanyalak Chaisuwan, for their fruitful suggestions and comments. She reminds all Professors who have tendered invaluable knowledge to her at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University. She never forgets the college staff members, and all her friends at the Petroleum and Petrochemical College, especially SWB members for their suggestion, encouragement, and friendship.

Last but not least, she wishes to express her gratitude to her family for their love, understanding, encouragement, limitless sacrifice, and for being a constant source of her inspiration throughout her study.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**