

การดัดแปรพันผิวของคินซินคอมอนต์มอริโดไลนส์
สำหรับเตรียมนาโนคอมพอสิตพอลิเมอร์-เคลย์



นางสรินทร ลิมปนาท

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

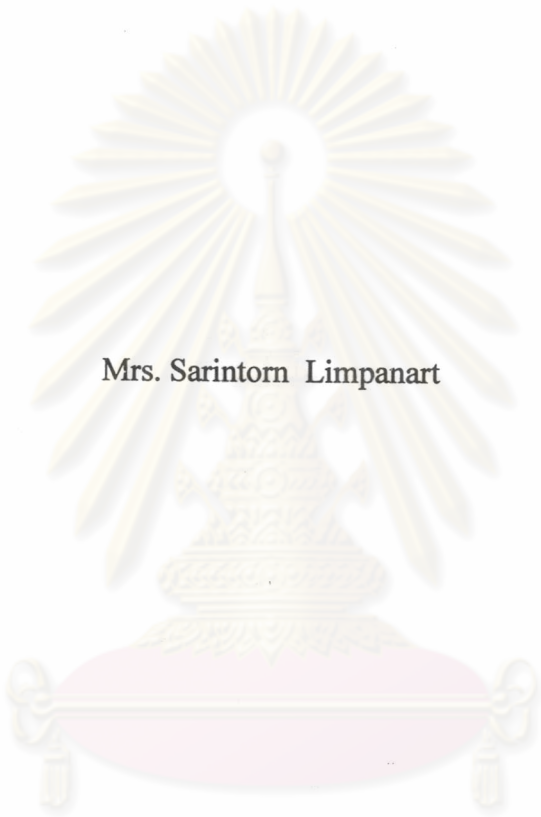
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-5211-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SURFACE MODIFICATION OF MONTMORILLONITE FOR
POLYMER-CLAY NANOCOMPOSITE PREPARATION



Mrs. Sarintorn Limpanart

ศูนย์วิทยทรัพยากร

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy in Materials Science

Department of Materials Science

Faculty of Science

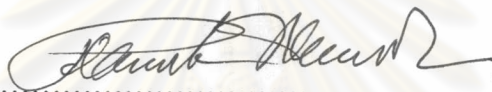
Chulalongkorn University

Academic year 2003

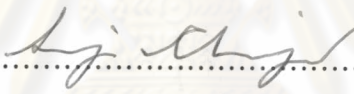
ISBN 974-17-5211-3

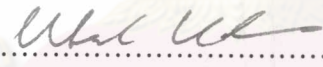
Thesis Title SURFACE MODIFICATION OF MONTMORILLONITE
FOR POLYMER-CLAY NANOCOMPOSITE
PREPARATION
By Sarintorn Limpanart
Field of Study Materials Science
Thesis Advisor Associate Professor Weresak Udomkichdecha, Ph.D.
Thesis Co-advisor Assistant Professor Toemsak Sriksirin, Ph.D.

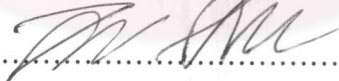
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Doctor's Degree



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


THESIS COMMITTEE



..... Chairman
(Associate Professor Saowaroj Chaujuljit)


..... Thesis Advisor
(Associate Professor Weresak Udomkichdecha, Ph.D.)


..... Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Toemsak Sriksirin, Ph.D.)


..... Member
(Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.)


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


..... Member
(Sittinun Tawkaew, Ph.D.)

สรินทร ลิ้มปนาท : การดัดแปรพื้นผิวของดินชนิดมอนต์มอริลโลไนต์สำหรับเตรียมนาโนคอมพอสิตพอลิเมอร์-เคลย์ (Surface modification of montmorillonite for polymer-clay nanocomposite preparation) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ.ดร.เต็มศักดิ์ ศรีศรีรินทร์ จำนวน 109 หน้า. ISBN 974-17-5211-3.

การศึกษาระบบการดูดซึมสารประกอบแอลคิลแอมโมเนียมจำนวน 4 ชนิด ได้แก่ ออกตะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (S18), ไดออกตะเดคซิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (D18), ไตรคาพริลิลเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (T18) และ เมทิลพอลิออกซิเอทิลีน (15) ออกตะเดคาแอมโมเนียมคลอไรด์ (EO18) ของดินชนิดไซเดียมมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีขนาดอนุภาค $\leq 2 \mu\text{m}$ ที่อุณหภูมิคงที่ (70°C) โดยใช้แอลคิลแอมโมเนียมในระดับความเข้มข้น 0.25-2.5 มิลลิโมลต่อกรัมของดิน และทำการตรวจวัดปริมาณการดูดซึมด้วยการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (TGA) ของออร์แกนิกเคลย์ ที่อุณหภูมิห้องถึง $1,000^\circ\text{C}$ พบว่าชั้นโครงสร้างของดินมีการขยายตัว คือมี ค่า d spacing เพิ่มขึ้น ตามปริมาณการดูดซึมที่เพิ่มขึ้น เมื่อศึกษาด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าปริมาณการดูดซึมโมเลกุลแอลคิลแอมโมเนียมของออร์แกนิกเคลย์ขึ้นอยู่กับโครงสร้างโมเลกุลของแอลคิลแอมโมเนียม ถ้าโมเลกุลมีขนาดใหญ่อัตราการดูดซึมจะสูงและเข้าสู่สมดุลเร็ว ในขณะที่โมเลกุลของแอลคิลแอมโมเนียมชนิดเดียวกัน ความสามารถในการดูดซึมจะลดลงเมื่อระดับความเข้มข้นที่ให้สูงขึ้น

ในการดัดแปรพื้นผิวบริเวณขอบของดินชนิดไซเดียมมอนต์มอริลโลไนต์ ด้วยสารประกอบไซเลน 2 ชนิด คือ ออกตะเดคซิลไตรเมทอกซีไซเลน (OTMS) และออกตะเดคซิลไดเมทิลคลอโรไซเลน (ODCS) ที่ระดับความเข้มข้น 0.5-2.0 มิลลิโมลต่อกรัมของดิน มีผลช่วยปรับปรุงความเหนียวของออร์แกนิกเคลย์ให้มีค่า yield point สูงขึ้น กว่าดินที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปรด้วยสารประกอบไซเลน

การเตรียมนาโนคอมพอสิตพอลิเมอร์-เคลย์ ด้วยวิธี In situ polymerization และ melt intercalation จากออร์แกนิกเคลย์ที่ดัดแปรด้วยสารประกอบแอลคิลแอมโมเนียม ชนิด D18 พบว่าออร์แกนิกเคลย์ที่มีปริมาณสารประกอบแอลคิลแอมโมเนียมปกคลุมมาก จะได้คอมพอสิตธรรมดาและนาโนคอมพอสิตชนิด intercalated ในขณะที่ออร์แกนิกเคลย์ที่มีปริมาณสารประกอบแอลคิลแอมโมเนียมปกคลุมน้อยจะให้นาโนคอมพอสิตชนิด intercalated อย่างเดียว

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์.....ลายมือชื่ออนิสิต.....
สาขาวิชา.....วัสดุศาสตร์.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2546.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4273831523 : MAJOR MATERIALS SCIENCE

KEY WORD: CLAY MODIFICATION / MONTMORILLONITE / ORGANOPHILIC CLAY / POLYMER-CLAY NANOCOMPOSITE / NANOCOMPOSITE / SARINTORN LIMPANART : SURFACE MODIFICATION OF MONTMORILLONITE FOR POLYMER-CLAY NANOCOMPOSITE PREPARATION. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. WERASAK UDOMKICHDECHA, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : ASST. PROF. TOEMSAK SRIKHIRIN, Ph.D., 109 pp. ISBN 974-17-5211-3.

The absorption isotherm of alkylammonium salts onto Na-montmorillonite was investigated. Four types of alkylammonium salts of different molecular architecture and chemistry were used for the intercalation process. They are [1] octadecyl trimethyl ammonium chloride (S18), [2] di-octadecyl dimethyl ammonium chloride (D18), [3] tricapyryl methyl ammonium chloride (T8) and [4] methyl polyoxyethylene (15) octadecan-ammonium chloride (EO18). The intercalation was done by mixing Na-montmorillonite, having particle size $\leq 2\mu\text{m}$, with the alkylammonium salt at 70 °C. The absorption isotherm was constructed at various alkylammonium loading ranging from 0.25 to 2.5 mmol/g. The obtained organoclay was characterized by thermal gravimetric analysis (TGA) and x-ray diffraction (XRD). As expected, the isotherm was found to depend on the surfactant loading, size, and architecture of the alkylammonium molecule.

An effect of the edge shielding of the Na-montmorillonite was done by modifying the clay with silane coupling agent, including octadecyltrimethoxysilane (OTMS) and octadecyldimethylchlorosilane (ODCS). The concentrations of the silane coupling agent ranging from 0.5 - 2.0 mmol/g of clay were employed. The yield point of the silane treated organoclay viscosity was found to be improved over that of an untreated.

Polymer-clay nanocomposites were prepared from the organoclay with D18 by in situ intercalative polymerization and melt intercalation. The conventional composites and intercalated nanocomposites of Nylon6 and polystyrene were found with a high surface coverage organoclay. On the contrary, the intercalation was found to be improved when a low surface coverage organoclay was employed.

Department..of..Materials..Science..... Student's signature..... *Sarintorn Limpanart*
 Field of study...Materials..Science.....Advisor's signature..... *Werak Udomkitchdecha*
 Academic year...2003..... Co-advisor's signature..... *Toemsaq Srikhirin*

ACKNOWLEDGMENT

I wish to express my sincerest gratitude and deep appreciation to Assoc. Prof. Dr. Werasak Udomkichdecha, my advisor and Asst. Prof. Dr. Toemsak Sriksirin, my co-advisor, for their kindness, valuable supervision, guidance, advice and encouragement throughout the course of this study and editing of this dissertation.

I am grateful to Metallurgy and Materials Science Research Institute and Graduate School, Chulalongkorn University for financial supports that enable me to undertake this study.

I would like to thank Thai Nippon Chemical Industry Co., Ltd. for support clay minerals and Thai Specialty Chemical Co., Ltd. for support in surfactant.

I wish to thank Dr. Darapond Taimpoo for helpful and good advise for TEM analysis and Asst. Prof. Dr. Pitt Supapol for helpful and support to polymer processing also would like to thank Mr. Robert Metzke student from Technische University München for helpful guidance and support with respect to nanocomposite characterization.

My thanks is also extend to students and staff of nanotechnology Center Mahidol University and staff of Metallurgy and Materials Science Research Institute for their kindly assistance and wonderful friendship.

I am particularly indebted to the Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University for graduate course.

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

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (in Thai)	iv
ABSTRACT (in English)	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xi
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Motivation	1
1.2 Objective	2
1.3 Scope	2
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW	4
2.1 Clay and clay mineral	4
2.1.1 Smectite clay	5
2.1.2 Properties of smectite clay	8
2.1.3 Rheological behavior of clay suspensions	17
2.1.4 Surface modification of clay mineral	22
2.2 Organophilic clay	22
2.2.1 Preparation and characterization of organophilic clay	23
2.2.2 Application	25
2.3 Polymer-clay nanocomposite	27
2.3.1 Preparation	29
2.3.2 Characterization	30

CONTENTS (cont.)

	Page
CHAPTER III MATERIALS AND METHOD	31
3.1 Clay preparation and characterization	31
3.1.1 Materials	31
3.1.2 Equipment	31
3.1.3 Method	32
3.2 Organoclay preparation and characterization	35
3.2.1 Materials	35
3.2.2 Equipment	36
3.2.3 Method	37
3.3 Silane reaction and characterization	38
3.3.1 Materials	38
3.3.2 Equipment	38
3.3.3 Method	38
3.4 Polymer-clay nanocomposite preparation and characterization	39
3.4.1 Materials	39
3.4.2 Equipment	39
3.4.3 Method	40
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION	42
4.1 Clay preparation and characterization	42
4.1.1 Clay mineral Identification by X-ray diffraction	42
4.1.2 Chemical composition investigation	45
4.1.3 Determination of cation exchange capacity(CEC) by methylene blue index	46
4.1.4 Particle size analysis	46

CONTENTS (cont.)

	Page
4.1.5 Morphology of clay mineral by SEM	47
4.2 Organoclay preparation and characterization	48
4.2.1 The absorption formation of S18, D18, T8 and EO18 organoclay ..	48
4.2.2 Effect of washing on the organoclay	65
4.3 Silane reaction and characterization	69
4.4 Polymer-clay nanocomposite preparation and characterization	77
4.4.1 In situ polymerization of polymer-clay nanocomposite	77
4.4.2 Melt-intercalation of polystyrene-clay nanocomposites	81
4.4.3 Melt-intercalation of nylon6-clay nanocomposites	90
CHAPTER V Conclusion	95
5.1 Organoclay	95
5.2 Effect of Edge Shielding	96
5.3 Polymer-clay nanocomposite	96
REFERENCES	97
APPENDICES	101
Appendix A Particle size separation	102
Appendix B CEC calculation by Methylene Blue Method	103
Appendix C Molecular formular calculation	104
Appendix D Absorption of surfactant calculation	105
VITAE	109

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Type of clay minerals	5
2.2 A comparison specific surface of montmorillonite between N ₂ adsorption and MB absorption techniques	10
4.1 A comparison X-ray diffractogram of bentonite between before and after separation process (JCPDs No.03-0010, 11-0695, 29-1498 and 33-1161)	43
4.2 The d ₀₀₁ spacing of clay mineral at various treatments.....	44
4.3 The chemical composition of clay	45
4.4 Calculated weight loss, total are a occupied and spacing for S18 intercalated montmorillonite.....	51
4.5 Calculated weight loss, total are a occupied and spacing for D18.....	57
4.6 Calculated weight loss, total are a occupied and spacing for T8.....	62
4.7 Calculated weight loss, total are a occupied and spacing for EO18.....	65
4.8 Effect of washing condition on d spacing and % weight loss of organoclay..	66
4.9 d ₀₀₁ spacing and %weight loss of organoclay D18 (1.0 and 2.5 mmol) at various treatments.....	68
4.10 Summery of FTIR data for octadecyldimethylchlorosilane and octadecyltrimethoxysilane.	72
4.11 The weight loss comparison of octadecyldimethylchlorosilane and octadecyltrimethoxysilane.	74

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 Three type of composite materials	2
1.2 Cartoons represent the clay modification	3
2.1 The layer structure of smectite clay	7
2.2 Micrograph of bentonite by SEM at various magnifications	7
2.3 Flow chart of bentonite preparation	8
2.4 Illustrated the relative of particle shape and specific surface area	12
2.5 a) structure of a diffuse electrical double layer at the surface of a clay particle; b) distribution of the concentration of cations n^+ and anions n^- with distance from the surface for a symmetrical electrolyte with a bulk concentration of n_0	14
2.6 Different modes of clay particle association in suspension: (a) dispersed; (b) face-to-face FF; (c) edge-to-face EF; and (d) edge-to-edge EE.	17
2.7 Consistency curves for four different types of flow	18
2.8 Typical flow curves of clay suspensions; 1) initial flow curve; 2) flow curve after mixing; and 3 thixotropic loop	20
2.9 Scheme of clay mineral reacted with organic compound	23
2.10 Orientation of alkylammonium ions in the interlayer silicate with different layer charge densities	25
2.11 Application of bentonite and organophillic bentonite in industries	26
2.12 The three idealised structures of polymer-clay composites	28
3.1 Flow chart of Na-clay preparation	33
3.2 Chemical structure of Alkylammonium Salt	36
3.3 Flow chart of modifying montmorillonite	37
4.1 X-ray diffractograms of bentonite before and after purification	42
4.2 X-ray diffractograms of montmorillonite after saturated with different cations and solvated with ethylene glycol	45
4.3 Particle size distribution of Na-clay in water (a) and ethanol (b)	47
4.4 SEM image of bentonite particle	47
4.5 XRD of S18-SC1 organoclay as a function of S18 loading	49

LIST OF FIGURES (cont.)

Figure	Page
4.6 Weight loss of S18-SC1 organoclay. The number at the end of each thermogram indicates the amount of the S18 loading.	49
4.7 Derivative TGA plot of S18-SC1 organoclay	50
4.8 Model of S18 packing in the clay interlayer	52
4.9 XRD of D18-SC1 organoclay as a function of D18 loading	55
4.10 Weight loss of D18-SC1 organoclay. The number at the end of each thermogram indicates the amount of the D18 loading	55
4.11 DSC plot of D18-SC1 organoclay at 1 st and 2 nd heat	56
4.12 Derivative TGA plot of D18-SC1 organoclay	58
4.13 Model of D18 packing in the clay interlayer	59
4.14 XRD of T8-SC1 organoclay as a function of T8 loading	60
4.15 Weight loss of T8-SC1 organoclay. The number at the end of each thermogram indicates the amount of the T8 loading	61
4.16 Derivative TGA plot of T8-SC1 organoclay	62
4.17 XRD of EO18-SC1 organoclay as a function of EO18 loading	63
4.18 Weight loss of EO18-SC1 organoclay. The number at the end of each thermogram indicates the amount of the EO18 loading	64
4.19 Derivative TGA plot of EO18-SC1 organoclay	64
4.20 XRD of S18-SC1 organoclay as a function of S18 loading and wash until Cl ⁻ free	67
4.21 XRD of D18-SC1 organoclay as a function of D18 loading and wash until Cl ⁻ free	67
4.22 XRD pattern of organoclay D18 at various treatments	69
4.23 Delamination of Na-montmorillonite in aqueous solution	69
4.24 XRD pattern of Na-SC1 reacted to ODCS	71
4.25 XRD pattern of Na-SC1 reacted to OTMS	72
4.26 FTIR spectrum of octadecyl dimethyl chloro silane with Na-clay	73
4.27 FTIR spectrum of octadecyl trimethoxy silane with Na-clay	73
4.28 FTIR spectrum of Na-clay reacted with ODCS and OTMS at 1.0 mmol	74
4.29 Plot of viscosity vs shear rate of Na-clay and modifying clay	75
4.30 The viscosity of organoclay D18 with OTMS at constant shear rate.....	76

LIST OF FIGURES (cont.)

Figure	Page
4.31 The relationship between viscosity and shear rate of modifying clay.....	76
4.32 Dependence of shear rate on shear stress for modifying clay	77
4.33 XRD pattern of 2 wt% organoclay in PS composite	78
4.34 TEM micrograph of polymer clay nanocomposite at 99,000X.....	78
4.35 TEM micrograph of polymer clay nanocomposite at 150,000X.....	79
4.36 XRD pattern of organoclay D18 (2.0 mmol) in PS at various contents	80
4.37 XRD pattern of different surface coverage of organoclay D18 in PS by in situ polymerization	80
4.38 XRD pattern of different surface coverage of organoclay D18 in PS by melt blending	82
4.39 Micrograph of PS-(2.0 mmol) D18 composite at 150,000 X	83
4.40 Micrograph of PS-(2.0 mmol) D18 composite at 250,000 X	83
4.41 Micrograph of PS-(2.0 mmol) D18 composite at 300,000 X	84
4.42 Micrograph of PS-(2.0 mmol) D18 composite at 50,000 X	84
4.43 Micrograph of PS-(2.0 mmol) D18 composite at 50,000 X	85
4.44 Micrograph of PS-(2.0 mmol) D18 composite at 15,000 X	85
4.45 Micrograph of PS-(1.0 mmol) D18 composite at 200,000 X.....	86
4.46 Micrograph of PS-(1.0 mmol) D18 composite at 150,000 X	86
4.47 Micrograph of PS-(1.0 mmol) D18 composite at 50,000 X.....	87
4.48 Micrograph of PS-(1.0 mmol) D18 composite at 20,000 X	87
4.49 Micrograph of PS-(0.5 mmol) D18 composite at 20,000 X.....	88
4.50 Micrograph of PS-(0.5 mmol) D18 composite at 50,000 X.....	88
4.51 Micrograph of PS-(0.5 mmol) D18 composite at 150,000 X	89
4.52 Micrograph of PS-(0.5 mmol) D18 composite at 200,000 X.....	89
4.53 Micrograph of PS-(0.5 mmol) D18 composite at 300,000 X	90
4.54 XRD of organoclay used in this study	92
4.55 XRD of 2.0mmol-D18-nylon6 nanocomposites at 1%, 3% and 12% organoclay loading	93
4.56 XRD of 0.5mmol-D18-nylon6 nanocomposites at 1% and 5% organoclay loading	93

LIST OF FIGURES (cont.)

Figure	Page
4.57 XRD of EO18-nylon6 nanocomposites at 1%, 3%, and 5% organoclay loading	94



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย