

ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการกระจายตัวของผงสีอินทรีย์ในโพลีเอทีลีน
เมื่อใช้เครื่องนวดผสมชนิดเกลียวหนอนคู่แบบต่อเนื่อง

นางสาว อริญญา ทองเขียว



ศูนย์วิทยพัชร์พยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี


บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2539

ISBN 974-634-915-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

FACTORS INFLUENCING THE DISPERSION OF ORGANIC PIGMENTS IN
POLYETHYLENE UPON USING A CONTINUOUS TWIN-SCREW KNEADER



Miss Aranya Thongchiew

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Chulalongkorn University

1996

ISBN 974-634-915-5

Thesis Title FACTORS INFLUENCING THE DISPERSION OF ORGANIC
 PIGMENTS IN POLYETHYLENE UPON USING A
 CONTINUOUS TWIN-SCREW KNEADER

By Miss Arunya Thongchiew

Department Chemical Engineering

Thesis Advisor Professor Wiwut Tanthapanichkoon

Thesis Co-advisor Dr. Sirijutaratana Covavisaruch

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

Santi Thoongsuwan

.....Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

Piy- Red

..... Chairman

(Professor Piyasarn Prasertthdam, Dr.Ing.)

Wiwut Tanthapanichakoon

..... Thesis Advisor

(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

S. Covavisaruch

..... Thesis Co-advisor

(Sirijutaratana Covavisaruch, Ph.D.)

Supakanok Thongyai

..... Member

(Supakanok Thongyai, Ph.D.)



พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

อัญญา ทองเขียว : ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการกระจายตัวของผงสีอินทรีย์ในโพลีเอทิลีน เมื่อใช้เครื่องนวดผสมชนิดเกลียวหนอนคู่แบบต่อเนื่อง (FACTORS INFLUENCING THE DISPERSION OF ORGANIC PIGMENTS IN POLYETHYLENE UPON USING A CONTINUOUS TWIN-SCREW KNEADER)

อ. ที่ปรึกษา: ศ. ดร. วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล อ. ที่ปรึกษาร่วม: ดร. สิริจุฑารัตน์ ไคววิสารัช
208 หน้า. ISBN 974-634-915-5

งานวิจัยนี้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการกระจายตัวของผงสีในโพลีเอทิลีนในเครื่องนวดเกลียวหนอนคู่แบบต่อเนื่อง อันได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการนวดผสม อัตราการป้อน ความเร็วในการหมุนของเกลียวหนอนคู่ (Twin-screw) และเวลาที่ใช้ในการผสมขั้นต้น (premix time) รวมถึงการหาภาวะที่เหมาะสมในการนวดผสม โดยการประยุกต์แนวความคิดของแฟร็กทัลในการวิเคราะห์ค่าการกระจายตัว วัสดุที่ใช้ในการศึกษาเป็นผงอินทรีย์ 2 ชนิดคือ ผงคาร์บอนดำ (Carbon black) และผงควินาคริโดนสีม่วง (Quinacridone violet pigment) กับโพลีเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) นอกจากการศึกษาดังกล่าวข้างต้น ได้ศึกษาถึงผลของภาวะในการนวดผสมต่อสมบัติทางกลของโพลีเอทิลีนเมื่อมีการเติมสีอินทรีย์แต่ละสี

จากการศึกษาดังกล่าวพบว่าผงสีกระจายตัวได้ดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการนวดผสมและความเร็วรอบในการหมุนของเกลียวหนอนสูงขึ้น แต่เมื่ออัตราการป้อนเพิ่มขึ้นจะทำให้การกระจายตัวของสีมีผลลดลงเล็กน้อย และเวลา 10 นาทีขึ้นไปที่ใช้ในการผสมขั้นต้นมีอิทธิพลค่อนข้างน้อยต่อผลของการนวดผสม ส่วนผลของอุณหภูมิในการนวดผสมต่อสมบัติทางเทนไซล์ (Tensile properties) ของโพลีเอทิลีนในภาวะที่มีผงสี พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการนวดผสมและความเร็วรอบในการหมุนของเกลียวหนอนเพิ่มขึ้น โพลีเอทิลีนที่ถูกนวดผสมจะแสดงสมบัติความแข็ง (Hardness) เพิ่มขึ้น แต่ขณะเดียวกันจะมีความเปราะ (Brittleness) มากขึ้นด้วย โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 220 °C ขึ้นไป อนึ่งเมื่อเปรียบเทียบระหว่างผงคาร์บอนดำ และผงควินาคริโดนสีม่วง พบว่าผงคาร์บอนดำซึ่งมีขนาดเล็กกว่า (ประมาณ 1 ใน 6) และมีโพลาริตี (Polarity) น้อยกว่าจะให้โพลีเมอร์ผสมที่มีการกระจายตัวของผงสีและคุณสมบัติทางกลดีกว่า

ศูนย์วิทยพัชร์พยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2539

ลายมือชื่อนิสิต อัญญา ทองเขียว
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม สิริจุฑารัตน์ ไคววิสารัช

C616731 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: DISPERSION/TWIN-SCREW KNEADER/ORGANIC PIGMENTS/ POLYETHYLENE
ARUNYA THONGCHIEW: FACTORS INFLUENCING THE DISPERSION OF
ORGANIC PIGMENTS IN POLYETHYLENE UPON USING A CONTINUOUS TWIN-
SCREW KNEADER.
THESIS ADVISOR: PROF. WIWUT TANTHAPANICHAKOON, Ph.D.,
THESIS CO-ADVISOR: SIRIJUTARATANA COVAVISARUCH, Ph.D.
208 pp. ISBN 974-634-915-5



The present work studied the factors influencing the dispersion of organic pigments in polyethylene upon using a continuous twin-screw kneader, namely, the kneading temperature, the rotational speed of twin-screw, the feed rate and the premix time, including determination of suitable kneading condition, by applying the fractal concept to evaluation of the dispersion state. The raw materials used in the study were two organic pigments, carbon black and quinacridone violet pigment, and high density polyethylene resin (HDPE). In addition, effects of the kneading conditions on the tensile properties of HDPE kneaded with either pigment were also investigated.

It was found that the dispersibility of either pigment increased as the kneading temperature and the rotational speed increased, and that the higher the feed rate was, the lower the dispersion state of the pigment became. The premix time, upwards of 10 minutes of primary mixing, had insignificant influence on the kneading result. As for the effect of the kneading temperature on the tensile properties of polyethylene with pigment, it was found that as the kneading temperature and the rotational speed of screw increased, the kneaded HDPE turned harder and more brittle, especially at kneading temperatures above 220 °C. Incidentally, comparison between the carbon black and quinacridone violet pigments revealed that the carbon black pigment, which had a smaller size (approximately one-sixth of that of quinacridone violet) and less polarity, provided more uniform dispersion state and better properties of the polymer blend.

ศูนย์วิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2539

ลายมือชื่อนิสิต อรัณญา ทองเชื้อ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *Wiwut Tanthapanichakoon*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม *Sirijutaratana Covavisaruch*

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to extend her sincere thanks to her advisor, Professor Wiwut Tanthapanichakoon, and co-advisor, Dr. Sirijutaratana Covavisaruch, for their inspiring guidance, advice, and helpful suggestions throughout this work. Their comments and suggestions have widened her perspectives in both knowledge and practical applications.

The author wishes to express her gratitude to Professor Piyasan Prasertdam and Dr. Supakanok Thongyai for their advice and motivating comments and participation as thesis committee members.

Futhermore, the author respectfully thanks the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for providing financial support to the project, which this study forms part of. Due thanks go to Bayer Thai Co., Ltd., and Degussa (Thailand) Co., Ltd., for supplying pigment samples and to the Thai Powder Technology Center for the use of the twin-screw kneader.

Besides, the author would like to thank her family for their inspiration and support.

Special thanks also go to her friends and all those who have encouraged her over the years of her study.

LIST OF TABLES

	Page
Tabel 2.1 Properties of polyethylene.	6
Table 2.2 Popular organic and inorganic pigments for plastics (Zeller, 1989) ...	12
Table 2.3 Colorant recommendations for various resins.	17
Table 2.4 Type of additives in plastics.	18
Table 2.5 Scaling law for fractal dimension.	51
Table 4.1 Characteristics of the HDPE used.	72
Table 4.2 Characteristics of the carbon black pigment used.	73
Table 4.3 Characteristics of the quinacridone violet pigment used.	73
Table 5.1 Effect of the kneading conditions on the dispersion of carbon black pigment in HPDE.	86
Table 5.2 Effect of the kneading conditions on the dispersion of quinacridone violet pigment in HPDE.	88
Table 5.3 Effect of the key kneading conditions on the averaged tensile properties and normalized fractal dimension in the case of carbon black pigment.	123
Table 5.4 Effect of the key kneading conditions on the averaged tensile properties and normalized fractal dimension in the case of quinacridone violet pigment.	124

LIST OF FIGURES

	Page
Figure 2.1 Elements of a pigment	10
Figure 2.2 The basic structure of quinacridone pigment	15
Figure 2.3 Structure of resulting formings	20
Figure 2.4 Drum tumbler (Maloney, 1986)	21
Figure 2.5 Double-cone blender (Maloney, 1986)	22
Figure 2.6 V-blender (Maloney, 1986)	22
Figure 2.7 Ribbon blender (Maloney, 1986)	23
Figure 2.8 Willow Tech mixer (Maloney, 1986)	25
Figure 2.9 The Babury mixer	26
Figure 2.10 The roll-mill batch mixer	26
Figure 2.11 Single-screw extruder	27
Figure 2.12 Sterlex Transfer mix (Maloney, 1986)	29
Figure 2.13 Buss-kneader (Maloney, 1986)	29
Figure 2.14 Twin-screw extruder (Maloney, 1986)	31
Figure 2.15 Determination of fractal dimension (Sirikalaya, 1994)	52
Figure 2.16 Example of fractal dimension determination (Sirikalaya, 1994)	53
Figure 2.17 A schematic diagram of the image analyzer (Terashita, 1993)	53
Figure 2.18 Example of calculation of fractal dimension (Terashita, 1993)	55

	Page
Figure 2.19 Dealt image showing filler dispersion state and its fractal dimension, D (Terashita, 1993)	56
Figure 2.20 Relationship between the observed fractal dimension and the sample population size (using Eq. (2.2)) for the region of n which provided the maximum slope	60
Figure 4.1 Schematic diagram of the continuous kneading system	74
Figure 4.2 Accurate feeder	75
Figure 4.3 Continuous kneader	76
Figure 4.4 Various types of paddles and their arrangement	77
Figure 4.5 Press roller	78
Figure 4.6 Roller temperature controller	79
Figure 4.7 The continuous kneading system in the present study	79
Figure 5.1 Examples of SEM microphotographs	84
Figure 5.2 Relationship between the kneading temperature (Temp) and the fractal dimension (D) in the case of the carbon black pigment	89
Figure 5.3 Relationship between the kneading temperature (Temp) and the fractal dimension (D) in the case of the quinacridone violet pigment	90
Figure 5.4 Relationship between the rotational speed of screw (R) and the fractal dimension (D) in the case of the carbon black pigment	91
Figure 5.5 Relationship between the rotational speed of screw (R) and the fractal dimension (D) in the case of the case of the quinacridone violet pigment	92

	Page
Figure 5.6 Relationship between the feed rate (F) and the fractal dimension (D) in the case of the carbon black pigment	93
Figure 5.7 Relationship between the feed rate (F) and the fractal dimension (D) in the case of the quinacridone violet pigment	94
Figure 5.8 Relationship between the premixed time (t_p) and the fractal dimension (D) in the case of the carbon black pigment	95
Figure 5.9 Relationship between the premixed time (t_p) and the fractal dimension (D) in the case of the quinacridone violet pigment	96
Figure 5.10 A sample of the stress-strain curve	98
Figure 5.11 Relationship between the strain at break and the kneading temperature (T) in the of quinacridone violet pigment	98
Figure 5.12 Relationship between the strain at break and the kneading temperature (T) in the case of the carbon black pigment	99
Figure 5.13 Relationship between the work done and kneading temperature (T) in the case of the quinacridone violet pigment	100
Figure 5.14 Relationship between the work done and kneading temperature (T) in the case of carbon black pigment	101
Figure 5.15 Relationship between the 0.2 % offser yield stress and the kneading temperature (T) in the case of quinacridone violet pigment	102
Figure 5.16 Relationship between the 0.2 % offser yield stress and the kneading temperature (T) in the case of carbon black pigment.....	103

	Page
Figure 5.17 Relationship between the modulus of elasticity and the kneading temperature (T) in the case of carbon black pigment	104
Figure 5.18 Relationship between the modulus of elasticity and the kneading temperature (T) in the case of quinacridone violet pigment	105
Figure 5.19 Relationship between the strain at break and the rotational speed of screw (R) in the case of quinacridone violet pigment	105
Figure 5.20 Relationship between the strain at break and the rotational speed of screw (R) in the case of carbon black pigment	106
Figure 5.21 Relationship between the work done and the rotational speed of screw (R) in the case of quinacridone violet pigment.....	107
Figure 5.22 Relationship between the work done and the rotational speed of screw (R) in the case of carbon black pigment	108
Figure 5.23 Relationship between the modulus of elasticity and the rotational speed of screw (R) the case of carbon black pigment	109
Figure 5.24 Relationship between the modulus of elasticity and the rotational speed of screw (R) in the case of quinacridone violet pigment	110

	Page
Figure 5.25 Relationship between the 0.2 % offset yield stress and the rotational speed of screw in the case of carbon black pigment	111
Figure 5.26 Relationship between the 0.2 % offset yield stress and the rotational speed of screw in the case of quinacridone violet pigment	112
Figure 5.27 Relationship between the strain at break and the feed rate (F) in the case of carbon black pigment	113
Figure 5.28 Relationship between the 0.2% offset yield stress and the feed rate in the case of carbon black pigment	114
Figure 5.29 Relationship between the work done and the feed rate (F) in the case of carbon black pigment	115
Figure 5.30 Relationship between the modulus of elasticity and the feed rate (F) in the case of carbon black pigment.....	116
Figure 5.31 Relationship between the strain at break and the feed rate (F) in the case of quinacridone violet pigment	117
Figure 5.32 Relationship between the 0.2% offset yield stress and the feed rate in the case of quinacridone violet pigment	117
Figure 5.33 Relationship between the work done and the feed rate (F) in the case of quinacridone violet pigment	118
Figure 5.34 Relationship between the modulus of elasticity and the feed rate (F) in the case of quinacridone violet pigment	118
Figure 5.35 Relationship between the strain at break and the premixed time (tp) in the case of carbon black pigment	119
Figure 5.36 Relationship between the 0.2% offset yield stress and the premixed time (tp) in the case of carbon black pigment	120

- Figure 5.37 Relationship between the work done and
the premixed time (t_p) in the case of carbon black pigment 121
- Figure 5.38 Relationship between the modulus of elasticity and
the premixed time (t_p) in the case of carbon black pigment 122



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NOMENCLATURE

A	=	total area of the segment
A_f	=	area occupied by the particles
D	=	fractal dimension
D^*	=	normalized fractal dimension
D_s	=	coefficient of variance
L	=	volume percentage of carbon black in the compound
n	=	number of division to similarity
N	=	the counted number of subsections containing at least one small part of the object
N_t	=	total number of paddle revolutions during the mean residence time of kneaded materials
r	=	similarity ratio = $1/n$
S	=	area swelling factor from the action of the solvent used to uncurl the sections
S_f	=	area ratio of particles
U	=	Total number of graticule squares that are at least half filled with carbon black
V_h	=	kneaded material holdup in the kneading vessel
τ	=	kneading paddle shearing stress
μ	=	apparent resin melt viscosity
σ_s	=	standard deviation of S_f

Contents

	Page
Abstract in Thai	I
Abstract in English	II
Acknowledgement	III
List of Tables	IV
List of Figures	V
Nomenclatures	XI
 Chapter	
1. Introduction	
1.1 Objectives	4
1.2 Scope of the present work	4
2. Background knowledge	
2.1 Polyethylene	6
2.2 Colorants	9
2.2.1 Dyes	9
2.2.2 Pigments	9
2.3 Coloration of polyethylene	16
2.4 Compounding	17
2.4.1 Compounding or kneading structure	20
2.4.2 Compounding equipments	21
2.5 Dispersion of pigments in plastics	33

	Page
2.6 Methods of dispersion	38
2.7 Evaluation methods of dispersibility and quality of dispersion	47
2.7.1 BS 2782: Part 8: Methods 823A and 823B	47
2.7.2 ASTM D2663	48
2.7.3 The fractal analysis method	49
2.8 Ideal-case simulation of pigment-dispersibility	57
2.8.1 Uniform random dispersion	57
2.8.2 Normal random dispersion	58
3. Literature reviews	61
4. Experimentation	
4.1 Raw material	72
4.1.2 Pigment	72
4.2 Equipment	74
4.2.1 Accurate feeder	74
4.2.2 Continuous kneader	75
4.2.3 Press roller	77
4.2.4 Roller temperature controller	78
4.3 Experimental conditions	80
4.4 Experimental procedure	80
5. Results and discussion	
5.1 Effects of kneading conditions on the dispersion of pigments in HPDE	83
5.1.1 Kneading temperature	85

	Page
5.1.2 Rotational speed of screw	92
5.1.3 Feed rate	94
5.1.4 Premixed time	96
5.2 Effects of kneading conditions and the dispersibility of pigments on tensile properties	97
5.2.1 Effect of the kneading temperature on tensile properties	100
5.2.2 Effect of screw rotational speed on tensile properties	107
5.2.3 Effect of feed rate on tensile properties	112
5.2.4 Effect of premixed time on tensile properties	119
5.3 Relationship between pigment dispersion state and tensile properties	123
5.4 Comparison between the two pigments	125
6. Conclusions	
6.1 Conclusions	127
6.1.1 Effects of the kneading conditions on the dispersion of pigments	127
6.1.2 Effects of kneading conditions on the tensile properties	128
6.2 Recommendation for further study	129
References	130
Appendix	134
A1. Specifications of equipment	135

	Page
A1.1 Continuous kneader	135
A1.2 Accurate feeder	136
A1.3 Mold temperature controller	137
A1.4 Press roller	138
A2. Experimental data	139
A2.1 Calibration data of accurate feeder flow	139
A2.2 Calibration curve of accurate feeder	139
A2.3 Calibration data of rotational speed of screw	140
A2.4 Calibration curve of rotational speed of screw	140
A2.5 The actual experimental data	141
A2.6 Effect of the key kneading conditions on the tensile properties and normalized fractal dimension in the case of carbon black pigment	181
A2.7 Effect of the key kneading conditions on the tensile properties and normalized fractal dimension in the case of quinacridone violet pigment	183
A2.8 Estimated number of pigment particles in a SEM microphotograph sample	184
A3. Simulation program	186
Vita	190