

**APPLICATION OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES  
IN POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITES**

Sunisa Manchanda

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole

2006

ISBN 974-9990-05-6

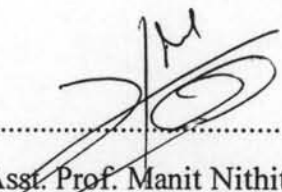
**Thesis Title:** Application of Titanium Dioxide Nanoparticles in  
Polypropylene Nanocomposites  
**By:** Sunisa Manchanda  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Manit Nithitanakul  
Dr. Nimit Sriprang

---

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

..... *Nantaya Yanumet* ..... College Director  
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

**Thesis Committee:**

.....  .....  
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

..... *Nimit Sriprang* .....  
(Dr. Nimit Sriprang)

..... *R. Magaraphan* .....  
(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)

..... *Hathaikarn Manuspiya* .....  
(Dr. Hathaikarn Manuspiya)

**ABSTRACT**

4772027063: Polymer Science Program

Sunisa Manchanda: Application of Titanium Dioxide Nanoparticles  
in Polypropylene Nanocomposites

Thesis Advisors: Asst. Prof. Manit Nithitanakul, and Dr.Nimit

Sriprang 65 pp. ISBN 974-9990-05-6

Keywords: Titanium Dioxide/ Nanoparticles/ Polypropylene/ Crystallization/  
Thermal Stability/ Mechanical Properties

Titanium dioxide is an inorganic filler that is widely used in pigment and photocatalyst applications. This metal oxide has been intensively studied, especially in sub-micron or nanometer size which has attracted more interest because smaller particles have larger surface area per gram or per volume ratio and therefore can be more reactive. In this work, TiO<sub>2</sub> particles prepared via sol-gel process were introduced into polypropylene by the master batch manufacturing process and the resulting composites were compared with the blends prepared with commercial nanoparticles TiO<sub>2</sub>. The effect of TiO<sub>2</sub> contents and the characteristics of TiO<sub>2</sub> from two sources on the properties of resulting nanocomposites were studied. Results from DSC indicated that there was no change in the crystallization exotherms of composites prepared from TiO<sub>2</sub> by sol-gel process whereas composites with commercial nano-TiO<sub>2</sub>, the added TiO<sub>2</sub> acted as a nucleating agent. As 5wt% and 10wt% of TiO<sub>2</sub> in polypropylene were able to shift the crystallization exotherms by 6°C and 8°C, respectively, and resulted in higher degree of crystallinity as observed from DSC and XRD. TiO<sub>2</sub> particles from sol-gel process were still in micro size whereas the commercial TiO<sub>2</sub> were much smaller, therefore it had more effect on the properties of polymer. Thermogravimetric analysis results showed that the degradation temperature was increased by increasing contents of TiO<sub>2</sub> from two sources, suggesting that the addition of nano-TiO<sub>2</sub> can improve the thermal stability of polymer. For mechanical properties, at 10wt% commercial TiO<sub>2</sub>, Young's modulus was increased due to higher in degree of crystallinity in this content.

## บทคัดย่อ

ศุภิสรา มั่นจันดา : การศึกษาผลของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเมตรที่มีต่อสมบัติต่างๆของพอลิโพรพิลีนคอมโพสิต (Application of Titanium Dioxide Nanoparticles in Polypropylene Nanocomposites) อ.ที่ปรึกษา : ศศ. ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล และ ดร. นิमित ศรีปรารักษ์ 65 หน้า ISBN 974-9990-05-6

ไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นสารอนินทรีย์ที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในด้านเม็ดสี และในด้านสมบัติที่เป็นโฟโตคะตะลิสต์ สารประกอบโลหะออกไซด์ชนิดนี้ได้มีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะขนาดอนุภาคในระดับเล็กกว่าไมครอนหรือระดับนาโนเมตร เนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กส่งผลให้มีพื้นที่ผิวต่อกรัมหรือต่อปริมาตรมากขึ้น จึงทำให้อนุภาคมีประสิทธิภาพในการทำงานมากขึ้น ในงานวิจัยนี้ได้นำอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์จากทั้งทางการค้าและจากการสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธี โซล-เจล มาผสมกับพอลิโพรพิลีนด้วยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่โดยวิธีมาสเตอร์แบช โดยได้ศึกษาผลของสมบัติไทเทเนียมไดออกไซด์ และผลของปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งสองแหล่งที่มีต่อพอลิโพรพิลีน ผลจาก DSC พบว่า ไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์โดยวิธีโซล-เจล ไม่มีผลกับความสามารถในการก่อผลึกของพอลิเมอร์ ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์จากการค้ามีผลกับการก่อผลึกของพอลิเมอร์โดยเมื่อปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ทำให้อุณหภูมิการเกิดผลึกสูงขึ้น โดยที่ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้อุณหภูมิการเกิดผลึกเพิ่มขึ้น 6 และ 8 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และส่งผลให้ความเป็นผลึกของคอมโพสิตเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งผลดังกล่าวน่าจะมาจากขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ ไทเทเนียมที่สังเคราะห์โดยวิธีโซล-เจล มีขนาดอนุภาคยังอยู่ในระดับไมโครเมตร ในขณะที่ไทเทเนียมจากการค้านั้นมีขนาดเล็กกว่ามาก จึงทำให้ส่งผลกับสมบัติของพอลิเมอร์มากกว่าผลทางด้านความเสถียรทางความร้อน พบว่าคอมโพสิตจากทั้งสองแหล่งของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้อุณหภูมิทนต่อการสลายตัวสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งทำให้คอมโพสิตสามารถทนความร้อนได้ดีเมื่อนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง จากการศึกษาสมบัติเชิงกล พบว่าปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ 1-5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไม่พบความแตกต่างมากนักเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิโพรพิลีนที่บริสุทธิ์ แต่ที่ 10 เปอร์เซ็นต์ พบว่าค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้นสูงมากซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการที่ปริมาณผลึกในคอมโพสิตสูงขึ้น

## ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

The author would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University where the author have gained the invaluable knowledge in Polymer Science program and the author greatly appreciate all professors and lecturers who have tendered knowledge to her at this college.

The author would like to express the grateful appreciation to her advisors, Asst. Prof. Manit Nithitanakul and Dr. Nimit Sriprang for their valuable guidance, advice and encouragement. The author would like to give special thanks to Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan, Dr. Hathaikarn Manuspiya and Assoc. Prof. Brian P Grady for their valuable knowledge and suggestions.

The author would like to take this opportunity to express her grateful appreciation to HMC polymer, Polyplex Thailand and JJ-Degussa Thailand for providing the materials used throughout this work.

The author would like to thank all PPC staffs for their invaluable technical assistance. And special thanks to Mr. Jirawut Junkasem who not only helped in processing lab but also gave her many useful recommendations.

Ultimately, the author would like to thank all PPC Ph.D. students, her friends for their friendship, helpfulness and suggestions. The author is also greatly appreciated to her family for their love, understanding, and constant encouragement during her studies at the college and this thesis work.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE SURVEY</b>	<b>4</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>11</b>
<b>IV APPLICATION OF TITANIUM DIOXIDE IN POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITES</b>	<b>18</b>
4.1 Abstract	18
4.2 Introduction	19
4.3 Experimental	20
4.4 Results and Discussion	24
4.5 Conclusions	27
4.6 Acknowledgements	28
4.7 References	29

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>VII CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>50</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>52</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>54</b>
<b>Appendix A Particle Size Analysis</b>	<b>54</b>
<b>Appendix B Thermogravimetric Analysis</b>	<b>57</b>
<b>Appendix C Mechanical Properties</b>	<b>58</b>
<b>Appendix D FTIR Analysis</b>	<b>62</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>65</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER III</b>		
3.1	Physical properties of isotactic polypropylene	11
3.2	Surface area of TiO <sub>2</sub>	12
3.3	Particle size of TiO <sub>2</sub>	12
3.4	Operating temperature for each zone of twin-screw extruder barrel for PP/TiO <sub>2</sub> nanocomposites.	14
3.5	Operating settings of the injection molding machine for preparing specimens for mechanical testing	15
<b>CHAPTER IV</b>		
1	Characteristics of non isothermal melt crystallization and subsequent melting behavior observed for PP and PP filled with different amounts of commercial TiO <sub>2</sub>	48
2	Characteristics of non isothermal melt crystallization and subsequent melting behavior observed for PP and PP filled with different amounts of synthesized TiO <sub>2</sub>	48
3	The degree of crystallinity of neat PP and PP filled with different amounts of both commercial and synthesized TiO <sub>2</sub>	49



## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
<b>CHAPTER II</b>		
1.1	The crystal structure of rutile and anatase of TiO <sub>2</sub>	1
1.2	The absorption and decomposition mechanism of organic pollutant	2
<b>CHAPTER III</b>		
3.1	Process for the production of fumed Titanium Dioxide	13
<b>CHAPTER IV</b>		
4.1	Non isothermal melt crystallization exotherms for neat PP and PP with different amounts of commercial TiO <sub>2</sub> : (a) neat PP, (b) 1wt% TiO <sub>2</sub> , (c) 2wt% TiO <sub>2</sub> , (d) 3wt% TiO <sub>2</sub> , (e) 4wt% TiO <sub>2</sub> , (f) 5wt% TiO <sub>2</sub> , and (g) 10wt% TiO <sub>2</sub>	30
4.2	Non isothermal melt crystallization exotherms for neat PP and PP with different amounts of synthesized TiO <sub>2</sub> : (a) neat PP, (b) 1wt% TiO <sub>2</sub> , (c) 3wt% TiO <sub>2</sub> , and (d) 5wt% TiO <sub>2</sub>	31
4.3	Subsequent melting endotherms for neat PP and PP with different amounts of commercial TiO <sub>2</sub> : (a) neat PP, (b) 1wt% TiO <sub>2</sub> , (c) 2wt% TiO <sub>2</sub> , (d) 3wt% TiO <sub>2</sub> , (e) 4wt% TiO <sub>2</sub> , (f) 5wt% TiO <sub>2</sub> , and (g) 10wt% TiO <sub>2</sub>	32
4.4	Subsequent melting endotherms for neat PP and PP with different amounts of synthesized TiO <sub>2</sub> : (a) neat PP, (b) 1wt% TiO <sub>2</sub> , (c) 3wt% TiO <sub>2</sub> , and (d) 5wt% TiO <sub>2</sub>	33

FIGURE	PAGE
4.5 WAXD patterns for neat PP and PP filled with different amounts of commercial TiO <sub>2</sub> : (a) neat PP, (b) 1wt% TiO <sub>2</sub> , (c) 2wt% TiO <sub>2</sub> , (d) 3wt% TiO <sub>2</sub> , (e) 4wt% TiO <sub>2</sub> , (f) 5wt% TiO <sub>2</sub> , and (g) 10wt% TiO <sub>2</sub>	34
4.6 WAXD patterns for neat PP and PP filled with different amounts of synthesized TiO <sub>2</sub> : (a) neat PP, (b) 1wt% TiO <sub>2</sub> , (c) 3wt% TiO <sub>2</sub> , and (d) 5wt% TiO <sub>2</sub>	35
4.7 WAXD patterns of commercial TiO <sub>2</sub>	36
4.8 WAXD patterns of synthesized TiO <sub>2</sub>	37
4.9 DMA results for neat PP and PP filled with different amounts of commercial TiO <sub>2</sub>	38
4.10 DMA results for neat PP and PP filled with different amounts of synthesized TiO <sub>2</sub>	39
4.11 Degradation Temperature for all PP composites prepared	40
4.12 Tensile strength for neat PP and PP composites with different amounts of commercial TiO <sub>2</sub>	41
4.13 Percentage of elongation for neat PP and PP composites with different amounts of commercial TiO <sub>2</sub>	42
4.14 Young's modulus for neat PP and PP composites with different amounts of commercial TiO <sub>2</sub>	43
4.15 Tensile strength for neat PP and PP composites with different amounts of synthesized TiO <sub>2</sub>	44
4.16 Percentage of elongation for neat PP and PP composites with different amounts of synthesized TiO <sub>2</sub>	45
4.17 Young's modulus for neat PP and PP composites with different amounts of synthesized TiO <sub>2</sub>	46

**FIGURE****PAGE**

- 4.18 SEM micrographs of fractured surfaces of PP nanocomposites with average particle size and standard deviation: (a) 5wt% commercial TiO<sub>2</sub> and (b) 10wt% commercial TiO<sub>2</sub>

47