

ผลของดินเหนียวปรับสภาพต่อสมบัติทางกลและการสกัดกั้นการซึมผ่านก๊าซ
ของฟิล์มไนลอน 6/ดินเหนียวนาโนคอมพอสิต



นาย มงคล ตันติวิวัฒน์วงศา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF ORGANOCCLAY ON MECHANICAL AND GAS BARRIER PROPERTIES
OF NYLON 6/CLAY NANOCOMPOSITE FILMS

Mr. Mongkol Tantiviwattanawongsa

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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

491909

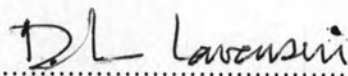
Thesis Title EFFECT OF ORGANOCCLAY ON MECHANICAL AND GAS BARRIER PROPERTIES
 OF NYLON 6/CLAY NANOCOMPOSITE FILMS

By Mr. Mongkol Tantiviwattanawongsa


Field of Study Chemical Engineering

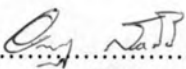
Thesis Advisor Anongnat Somwangthanaroj, Ph.D.

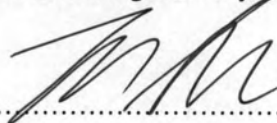
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

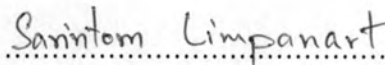
..... Dean of the Faculty of Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, D.Eng.)

..... Thesis Advisor
(Anongnat Somwangthanaroj, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Toemsak Srihirin, Ph.D.)

..... Member
(Sarintorn Limpanart, Ph.D.)

มงคล ตันติวิวัฒน์วงศา : ผลของดินเหนียวปรับสภาพต่อสมบัติทางกลและการสกัดกั้นการซึมผ่าน
ก๊าซของฟิล์มไนลอน 6/ดินเหนียวนาโนคอมพอสิต (EFFECT OF ORGANOCLAY ON
MECHANICAL AND GAS BARRIER PROPERTIES OF NYLON 6/CLAY
NANOCOMPOSITE FILMS) อ. ที่ปรึกษา: อาจารย์ ดร. อนงค์นาฏ สมหวังชนโรจน์ 91 หน้า

ในงานวิจัยนี้ฟิล์มไนลอน 6/ดินเหนียวนาโนคอมพอสิตถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบเป่า
กลวงโดยใช้เครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ในการหลอมเหลวผสมไนลอน 6 กับดินเหนียวที่ปรับสภาพแล้วด้วย
สารลดแรงตึงผิวเอมีน อิทธิพลของจำนวนหางของหมู่แอลคิลในสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ปรับสภาพผิวของดิน
เหนียวต่อการกระจายตัวของดินเหนียวในฟิล์มไนลอน 6/ดินเหนียวนาโนคอมพอสิต รวมถึงอิทธิพลของ
ปริมาณดินเหนียวปรับสภาพต่อสมบัติทางความร้อน ทางกลและการซึมผ่านของก๊าซได้ถูกนำมาศึกษาใน
งานวิจัยนี้ จากผล XRD พบว่าฟิล์มไนลอน 6/ดินเหนียวนาโนคอมพอสิตที่ปรับสภาพด้วยสารลดแรงตึงผิว
ชนิดหางเดี่ยวสามารถทำให้แผ่นซลิเกตกระจายตัวได้ดีกว่าฟิล์มไนลอน 6/ดินเหนียวนาโนคอมพอสิตที่
ปรับสภาพด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิดสองหาง อย่างไรก็ตามการกระจายตัวของแผ่นซลิเกตในฟิล์มไนลอน
6/ดินเหนียวนาโนคอมพอสิตที่ปรับสภาพด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิดหางเดียวยังมีคงมีลักษณะ โครงสร้าง
เป็นแบบแทรกสอดซึ่งสามารถยืนยันได้จากผล TEM นอกจากนี้ที่กล่าวแล้วการเติมดินเหนียวปรับสภาพลง
ไปในไนลอน 6 จะช่วยทำให้ โครงสร้างผลึกแกมมา (γ) เฟอร์เร็นต์ผลึก และอุณหภูมิการตกผลึกเพิ่มขึ้น
ซึ่งสามารถยืนยันได้จากผล XRD และ DSC ส่วนสมบัติทางกลพบว่าไนลอน 6/ดินเหนียวนาโนคอมพอสิต
ที่ปรับสภาพด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิดหางเดี่ยวจะให้ค่าความแข็งแรงที่สูงกว่าชนิดที่ปรับสภาพด้วยสารลด
แรงตึงผิวชนิดสองหาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ 7 เฟอร์เร็นต์โดยน้ำหนักของไนลอน 6/ดินเหนียวนาโนคอมพ
อสิตที่ปรับสภาพด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิดหางเดี่ยวทำให้ค่ามอดูลัสสูงขึ้นไป 167 เฟอร์เร็นต์เมื่อเทียบกับฟิล์ม
ไนลอน 6 นอกจากนี้ยังพบว่าสมบัติทางกลตามแนวขวางของไนลอน 6/ดินเหนียวนาโนคอมพอสิตจะให้
ค่าความแข็งแรงสูงกว่าสมบัติตามแนวขวางของไนลอน 6/ดินเหนียวนาโนคอมพอสิต ในทำนองเดียวกัน
การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของฟิล์มไนลอน 6/ดินเหนียวนาโนคอมพอสิตที่ปรับสภาพด้วยสารลดแรงตึง
ผิวชนิดหางเดี่ยวจะมีค่าต่ำกว่าการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของฟิล์มไนลอน 6/ดินเหนียวนาโนคอมพอสิต
ที่ปรับสภาพด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิดสองหางทุกช่วงของดินเหนียวปรับสภาพที่เติมลงไป โดยที่การซึม
ผ่านของก๊าซออกซิเจนของฟิล์มไนลอน 6/ดินเหนียวนาโนคอมพอสิตที่ปรับสภาพด้วยสารลดแรงตึงผิว
ชนิดหางเดี่ยวมีค่าลดลงประมาณ 27 เฟอร์เร็นต์ที่ปริมาณดินเหนียวปรับสภาพ 5 เฟอร์เร็นต์โดยน้ำหนัก

ภาควิชา... วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา... วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา... 2549.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

4870427721 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: LAYERED SILICATES / ORGANOCCLAY / SURFACTANT / NYLON 6 /
NANOCOMPOSITE

MONGKOL TANTIVIWATTANA WONGSA: EFFECT OF ORGANOCCLAY
ON MECHANICAL AND GAS BARRIER PROPERTIES OF NYLON 6
/CLAY NANOCOMPOSITE FILMS. THESIS ADVISOR: ANONGNAT
SOMWANGTHANAROJ, Ph.D., 91 pp.

In this study, nylon 6/clay nanocomposite films were prepared via twin screw extruder attached with blown film set. Nylon 6 was melt blended with organoclay, treated with amine surfactants. The effect of number of long alkyl tail surfactant that used to treated sodium bentonite on the dispersion of clays in nylon 6 nanocomposite films was determined. In addition, the effect of organoclay loading on thermal, mechanical and gas barrier properties of nylon 6/clay nanocomposite films were also studied. In XRD results, nylon 6/clay nanocomposite films, treated with one alkyl tail surfactant (M_3T), showed better dispersion of layered silicates than those treated with two alkyl tail surfactant ($M_2(HT)_2$). However, layered silicates M_3T nanocomposite films contained an intercalated structure that was confirmed by TEM image. Moreover, the addition of organoclay into nylon 6 matrix enhanced the formation of γ -crystalline phase of nylon 6 confirmed by XRD and DSC results. Besides the enhancement of γ -crystalline phase of nylon 6, the addition of layered silicates led to the increase of degree of crystallinity and crystallization temperature (T_c). For mechanical properties, M_3T nanocomposite films exhibited higher stiffness than $M_2(HT)_2$ nanocomposite films at any inorganic loading. Especially, adding 7 wt% of organoclay into M_3T nanocomposite films increased tensile modulus by 167 % compared with neat nylon 6 film. Moreover, nylon 6/clay nanocomposite films in machinery direction exhibited higher stiffness than those in transverse direction at any inorganic loading. In addition, oxygen permeability of M_3T nanocomposite films exhibited lower than that of $M_2(HT)_2$ nanocomposite films. The oxygen permeability of M_3T nanocomposite films decreased by 27 percent when organoclay loading approached to 5 wt%.

Department...Chemical Engineering...
Field of Study Chemical Engineering...
Academic Year.....2006.....

Student's Signature.....
Advisor's Signature.....

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my sincere appreciation to my advisor, Dr. Anongnat Somwangthanaroj for her guidance, encouragement, helping me throughout my research thesis and editing of this thesis as I worked on this. I would like to thank my chairman, Assoc. Prof. Tawatchai Charinpanitkul for giving some advice that is useful for my research. I also would like to thank my committee members, Asst. Prof. Toemsak Srihirin and Dr. Sarintorn Limpanart for giving good advice, helping me with the graduated background knowledge which involved with my research thesis.

I would especially like to thank to Ube Nylon Thailand, Akzo Nobel, Thailand and Kunimine Industrial Company for supporting materials which were nylon 6 (1022 B), surfactant and clay (Sodium Bentonite) respectively in this research. In addition, I would like to thank all staffs at Analytical Laboratory for supporting instrument to determine CEC of clay. I would also like to thank the staffs of Metallurgy and Materials Science Research Institute for their helps with preparation of organoclay.

Moreover, I would like to thank PTT Public Company Limited for scholarship in my study at Chulalongkorn University for two years. I thank all the members of Polymer Engineering Laboratory, Chulalongkorn University, for taking discussion, exchanging an opinion, giving some advice and editing of this research.

Finally, I also would like to thank my parents for their love, inspiration and encouragement throughout my research thesis.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (THAI)	iv
ABSTRACT (ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xii
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
1.1 General Introduction	1
1.2 Objectives.....	3
1.3 Scopes of the research.....	3
II THEORY	4
2.1 Clay and Clay Modification	4
2.1.1 Clay	4
2.1.2 Clay Modification	6
2.2 Polyamides (PA) or Nylons.....	7
2.3 Polymer/Clay Nanocomposites	12
2.3.1 Types of Polymer/Clay Nanocomposites.....	13
2.3.2 Polymer/Clay Nanocomposite Preparation Methods.....	14
2.3.3 Gas Barrier Enhancement.....	14
2.4 Extrusion Process.....	15
2.4.1 Blown Film Extrusion.....	16
III LITERATURE REVIEWS	18
IV EXPERIMENT	27
4.1 Materials.....	27
4.2 Preparation of Nylon 6/Clay Nanocomposite Films.....	28
4.2.1 Preparation of Modified Clay	28

CHAPTER	PAGE
4.2.2 Preparation of Nylon 6/Clay Nanocomposite Films via Melt Processing Method.....	29
4.3 Specimen Characterization.....	29
4.3.1 X-Ray Diffraction	29
4.3.2 Transmission electron microscope	30
4.3.3 Differential scanning calorimetry	30
4.3.4 Tensile Measurement	30
4.3.5 Oxygen Permeability Analysis	31
4.3.6 Determination of Inorganic Content	31
V RESULTS AND DISCUSSION	32
5.1 Degree of Clay Dispersion in Nylon 6/Clay Nanocomposite Films.....	32
5.2 Thermal Properties of Nylon 6/Clay Nanocomposite Films.....	38
5.3 Crystalline structure of Nylon 6 in Nylon 6/Clay Nanocomposite Films.....	43
5.4 Effect of Number of Long Alkyl Tail of Organoclay on Mechanical Properties of Nylon 6/Clay Nanocomposite Films.....	46
5.5 Barrier Performance of Nylon 6/Clay Nanocomposite Films.....	55
VI CONCLUSIONS.....	57
REFERENCES.....	59
APPENDICES	61
Appendix A Interlayer Spacing Calculation.....	62
Appendix B Determination of Surfactant Loading.....	63
Appendix C Diffraction peak and interlayer spacing of pristine clay, organoclay and nylon 6/clay nanocomposite films corresponding to (xyz) plane	64
Appendix D Inorganic content and surfactant content of pristine clay and two organoclays.....	65
Appendix E Melting (T_m) and crystallization temperature (T_c) of nylon 6 /clay nanocomposite films at different organoclay loading.....	66
Appendix F Inorganic contents of nylon 6/clay nanocomposite films at different organoclay loading.....	67

CHAPTER	PAGE
Appendix G Raw data of mechanical properties, oxygen permeability and an area of diffraction peak of XRD of nylon 6/clay nanocomposite films	68
Appendix H Determination of degree of crystallinity (DSC experiment)....	89
VITA	91

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Species in smectite clay groups	6
2.2 Various types of nylons	10
2.3 Miscellaneous data for the α - and γ -crystalline forms of nylon 6	12
4.1 Physical properties of nylon 6 (Data from UBE NYLON, Thailand).....	28
C.1 Diffraction peak and interlayer spacing of pristine clay, organoclay and nylon 6/clay nanocomposite films corresponding to (xyz) plane.....	64
D.1 Inorganic content of pristine clay and two organoclays.....	65
E.1 Melting (T_m) and crystallization temperature (T_c) of nylon 6/clay nanocomposite films at different organoclay loading.....	66
F.1 Inorganic contents of nylon 6/clay nanocomposite films at different organoclay loading.....	67
G.1 Mechanical properties in machinery direction of M_3T nanocomposite films at 1 wt%.....	69
G.2 Mechanical properties in machinery direction of M_3T nanocomposite films at 3 wt%.....	70
G.3 Mechanical properties in machinery direction of M_3T nanocomposite films at 5 wt%.....	71
G.4 Mechanical properties in machinery direction of M_3T nanocomposite films at 7 wt%.....	72
G.5 Mechanical properties in machinery direction of $M_2(HT)_2$ nanocomposite films at 1 wt%.....	73
G.6 Mechanical properties in machinery direction of $M_2(HT)_2$ nanocomposite films at 3 wt%.....	74
G.7 Mechanical properties in machinery direction of $M_2(HT)_2$ nanocomposite films at 5 wt%.....	75
G.8 Mechanical properties in machinery direction of $M_2(HT)_2$ nanocomposite films at 7 wt%.....	76

TABLE	PAGE
G.9 Mechanical properties in machinery direction of neat nylon 6 films.....	77
G.10 Mechanical properties in transverse direction of M ₃ T nanocomposite films at 1 wt%.....	78
G.11 Mechanical properties in transverse direction of M ₃ T nanocomposite films at 3 wt%.....	79
G.12 Mechanical properties in transverse direction of M ₃ T nanocomposite films at 5 wt%.....	80
G.13 Mechanical properties in transverse direction of M ₃ T nanocomposite films at 7 wt%.....	81
G.14 Mechanical properties in transverse direction of M ₂ (HT) ₂ nanocomposite films at 1 wt%.....	82
G.15 Mechanical properties in transverse direction of M ₂ (HT) ₂ nanocomposite films at 3 wt%.....	83
G.16 Mechanical properties in transverse direction of M ₂ (HT) ₂ nanocomposite films at 5 wt%.....	84
G.17 Mechanical properties in transverse direction of M ₂ (HT) ₂ nanocomposite films at 7 wt%.....	85
G.18 Mechanical properties in transverse direction of neat nylon 6 films.....	86
G.19 Oxygen permeability (cc.mil/m ² /day/atm) of nanocomposite films at different M ₃ T organoclay loading	87
G.20 Oxygen permeability (cc.mil/m ² /day/atm) of nanocomposite films at different M ₂ (HT) ₂ organoclay loading	87
G.21 An area of diffraction peak of XRD (2θ=18-28°) of nylon 6/clay nanocomposite films.....	88
H.1 Area under DSC heating curve and degree of crystallinity of nanocomposite films.....	90

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Silicon-Oxygen Tetrahedron, SiO_4	4
2.2 Aluminum Octahedron, $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$	5
2.3 Structural scheme of montmorillonite.....	6
2.4 Repeating unit of nylons where subscripts a and b can be varied depending upon the type of monomers and n represents the number of repeating units in a polymer chain.....	8
2.5 Schematic of hydrogen bonding within (a) the α -crystalline forms and (b) γ - crystalline forms of nylon 6.....	11
2.6 Illustration of the three possible types of polymer/clay nanocomposites: (a) Conventional composites, (b) Intercalated nanocomposite, (c) Exfoliated nanocomposite.....	13
2.7 Illustration of tortuous path of gas through polymer/clay nanocomposite films.....	15
2.8 Scheme for a typical single –screw extruder.....	16
2.9 Scheme for blown-film extrusion	17
3.1 WAXS patterns for organoclays and sodium montmorillonite.....	19
3.2 TEM micrographs of high molecular weight of nylon 6/clay nanocomposites ($M_n= 29,300$) based on (a) trimethyl hydrogenated tallow ammonium montmorillonite, $M_3(\text{HT})_1$ -MMT, (b) trimethyl tallow quaternary ammonium montmorillonite, $M_3\text{T}$ -MMT and (c) bis (hydroxyethyl) -methyl-repeseed quaternary ammonium montmorillonite, $(\text{HE})_2M_1R_1$ -MMT at 3 wt% MMT respectively.....	20
3.3 TEM micrographs of melt compounded nanocomposites at 3 wt% montmorillonite based on (a) HMW ($M_n= 29,300$), (b) MMW, and ($M_n= 22,000$) (c) LMW ($M_n= 16,400$) nylon 6.....	21

FIGURE	PAGE
3.4 TEM micrographs of linear low density polyethylene/clay nanocomposites based on dimethyl (bishydrogenated-tallow) ammonium montmorillonite, $M_2(HT)_2$ -MMT at 4.5–4.9wt%MMT.....	21
3.5 X-ray diffraction patterns of sodium montmorillonite powder (a), nylon 6 with pristine clay (b) and nylon 6/clay slurry (c).....	22
3.6 TEM micrographs of nylon 6/clay slurry.....	23
3.7 Tensile modulus (a), yield strength and strain at yield versus clay content.....	24
3.8 Young's modulus as a function of silicate content at different moisture contents	24
3.9 XRD patterns of nylon 6 and nylon 6/clay nanocomposites at different of organoclay contents (0.08, 0.1, 0.2 and 0.3 wt% organoclay).....	25
3.10 Oxygen permeability rate of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites.....	26
4.1 Molecular structure of amine salts.....	27
5.1 XRD patterns of clay and two organoclays, which were M_3T and $M_2(HT)_2$ organoclay.....	33
5.2 XRD patterns of M_3T organoclay and M_3T nanocomposite films at different organoclay loading.....	35
5.3 TEM micrograph of M_3T nanocomposite films at 3 wt% of organoclay loading	35
5.4 XRD patterns of $M_2(HT)_2$ organoclay and $M_2(HT)_2$ nanocomposite films at different organoclay loading.....	36
5.5 XRD patterns indicating an interlayer spacing of clay in M_3T and $M_2(HT)_2$ nanocomposite films at 1 wt% of organoclay loading.....	37
5.6 DSC heating profiles of nylon 6 and M_3T nanocomposite films at different organoclay loading.....	38

FIGURE	PAGE
5.7 DSC cooling profiles of nylon 6 and M ₃ T nanocomposite films at different organoclay loading.....	39
5.8 DSC heating profiles of nylon 6 and M ₂ (HT) ₂ nanocomposite films at different organoclay loading.....	41
5.9 DSC cooling profiles of nylon 6 and M ₂ (HT) ₂ nanocomposite films at different organoclay loading.....	42
5.10 XRD patterns showing crystalline phase of nylon 6 and M ₃ T nanocomposite films at different organoclay loading.....	43
5.11 XRD patterns showing crystalline phase of nylon 6 and M ₂ (HT) ₂ nanocomposite films at different organoclay loading.....	44
5.12 The degree of crystallinity of M ₃ T and M ₂ (HT) ₂ nanocomposite films from DSC experiment.....	46
5.13 Tensile modulus of M ₃ T and M ₂ (HT) ₂ nanocomposite films in machinery direction at different inorganic content.....	48
5.14 Yield strength of M ₃ T and M ₂ (HT) ₂ nanocomposite films in machinery direction at different inorganic content.....	49
5.15 Elongation at break of M ₃ T and M ₂ (HT) ₂ nanocomposite films in machinery direction at different inorganic content.....	50
5.16 Tensile modulus of M ₃ T and M ₂ (HT) ₂ nanocomposite films in transverse direction at different inorganic content.....	52
5.17 Yield strength of M ₃ T and M ₂ (HT) ₂ nanocomposite films in transverse direction at different inorganic content.....	53
5.18 Elongation at break of M ₃ T and M ₂ (HT) ₂ nanocomposite films in transverse direction at different inorganic content.....	54
5.19 Oxygen permeability of M ₃ T and M ₂ (HT) ₂ nanocomposite films at different organoclay loading.....	56