MOLECULAR ENGINEERING OF NANOCOMPOSITE POLYPROPYLENE FOR INCREASED RESISTANCE TO SLOW CRACK GROWTH AND MECHANICAL PROPERTIES

Ms.Chanintra Phongphour

A thesis Submitted in Partial Fulfillment 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
and Case Western Reserve University
1997

ISBN 974-636-176-7

I17694267

Thesis Title	: Molecular Engineering of Nanocomposite Polypropylene for Increased Resistance to Slow Crack Growth and Mechanical Properties.
By	: Ms. Chanintra Phongphour
Program	: Polymer Science
Thesis Advisors	: Assoc. Prof. Steven D. Hudson Assoc. Prof. Anuvat Sirivat

---

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

.....Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee

.....
(Assoc. Prof. Steven D. Hudson)

.....
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

.....
(Assoc. Prof. Kanchana Trakulcoo)

ABSTRACT

952004 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORD : POLYPROPYLENE / NANOCOMPOSITE /MONTMORILLONITE / SLOW CRACK GROWTH / MECHANICAL PROPERTIES

CHANINTRA PHONGPHOUR : MOLECULAR ENGINEERING OF NANOCOMPOSITE POLYPROPYLENE FOR INCREASED RESISTANCE TO SLOW CRACK GROWTH AND MECHANICAL PROPERTIES. THESIS ADVISORS: ASSOC. PROF. STEVEN D. HUDSON AND ASSOC. PROF. ANUVAT SIRIVAT

67 pp. ISBN 974-636-176-7

Nanoscale composites of polypropylene with modified silicate clay have been synthesized. Maleic anhydride -modified polypropylene has been grafted onto functionalized silicate nanoparticles. X-Ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy results revealed that modified silicate layers were finely dispersed in these polymeric matrices. The nanocomposites were found to be superior in strength and modulus relative to the unmodified PP. The resistance to slow crack growth was measured by a notched tensile test under a constant load. The time to failure increased from about 4320 min to 30000 min for the nanocomposite of 10 wt.% content.

บทคัดย่อ

ชนินทรา พงษ์พัว : การปรับปรุงทางวิศวกรรมสันฐานวิทยาของนาโนคอมโพสิทโพลีโพรพิลีน เพื่อเพิ่มความต้านทานต่อการเกิดรอยแยกและการศึกษาคุณสมบัติเชิงกล (Molecular Engineering of Nanocomposite Polypropylene for Increased Resistance to Slow Crack growth and Mechanical Properties) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สตีเวน ฮัดสัน (Assoc. Prof. Steven D. Hudson) และ รศ.ดร.อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ 67 หน้า ISBN 974-636-176-7

โพลีโพรพิลีนได้ถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในเชิงอุตสาหกรรม เมื่อใช้งานในระยะเวลานานจะมีการเกิดรอยแยกหรือการเสื่อมสภาพ ทำให้อายุการใช้งานสั้นลง ดังนั้นการศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงอายุการใช้งานของโพลีโพรพิลีน โดยการเพิ่มความต้านทานต่อการเกิดรอยแยก เป็นการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคของโพลีโพรพิลีน ดังนั้นนาโนคอมโพสิทโพลีโพรพิลีนได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยการเติมซิลิเกตที่ปรับสภาพผิว ด้วยสารต่อเชื่อม 3-อะมิโนโพรพิลไดเมทิลเอทอกซี่ไซเลน ที่นำมาเชื่อมต่อกับมาเลอิก แอนไฮไดรด์ โมดิฟายด์โพลีโพรพิลีนแล้วจึงมาเติมลงในโพลีโพรพิลีน

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์และกล้องจุลทรรศ์อิเลกตรอน พบว่า ซิลิเกตชนิดที่ผ่านการปรับสภาพผิวแล้ว เมื่อนำมาเติมลงในโพลีโพรพิลีน จะมีการกระจายตัวอย่างดี จากการศึกษาสมบัติทางกลของนาโนคอมโพสิทโพลีโพรพิลีน พบว่ามีค่าการทนต่อแรงดึงและแรงกดเพิ่มขึ้นมาก เมื่อเปรียบเทียบกับ โพลีโพรพิลีน และจากการศึกษาคุณสมบัติในด้านความต้านทานต่อการเกิดรอยแยก (slow crack growth) พบว่า นาโนคอมโพสิทโพลีโพรพิลีน ที่ทำการเติมด้วยซิลิเกตที่เชื่อมต่อกับมาเลอิก แอนไฮไดรด์ โมดิฟายด์โพลีโพรพิลีน ในปริมาณ 10 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก พบว่ามีค่าความต้านทานต่อการเกิดรอยแยกเพิ่มขึ้นมาก

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my gratitude to the National Petrochemical Company (NPC) for giving a scholarship during the academic year. I would like to give thanks to all the professors who gave me the valuable knowledge in the Polymer Science Program at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

I would like to express my sincere gratitude to my advisor, Associate Professor Steven D. Hudson of Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, USA for his valuable suggestions and originating this thesis work. I would like to give special thanks to my co-advisor, Associate Professor Anuvat Sirivat who gave guidance, directions and helpful suggestions in this work, and for proof - reading of the thesis. My thanks are also extended to all of the staff of the Petroleum and Petrochemical College for their help in my thesis work.

Finally, I wish to express my deepest gratitude to my parents for their eternal love, understanding and generous encouragement.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER		PAGE
	Title Page	i
	Abstract	iii
	Acknowledgments	v
	Table of Contents	vi
	List of Figures	ix
I	**INTRODUCTION**	1
	1.1 Background	1
	1.2 Slow Crack Growth	3
	1.3 Montmorillonite (Kunipia F)	5
	1.4 Silane Coupling Agents	7
	1.5 Literature Survey	9
	1.6 Objectives	10
II	**METHODOLOGY**	11
	2.1 Materials	11
	2.2 Experimental Procedures	12
	2.2.1 Nanocomposite Preparation	12
	2.2.2 Mechanical Properties Testing	13
	2.3 Mechanical Properties Testing Techniques	14
	2.3.1 Tensile Testing	14
	2.3.2 Flexural Testing	15

CHAPTER **PAGE**

2.3.3 Impact Testing 15

2.3.4 Slow Crack Growth Testing (SCG) 16

2.4 Characterization Techniques 18

2.4.1 X-ray Diffraction Spectroscopy (XRD) 18

2.4.2 Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy (DRIFT) 18

2.4.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 18

2.4.4 Transmission Electron Microscopy (TEM) 18

III RESULTS AND DISCUSSION 19

3.1 The characterization of Aminosilane Grafted onto the Silicate Clay 19

3.1.1 The XRD Characterization of Amino-silane Grafted onto the Silicate Clay 19

3.1.2 Grafting Conditions 21

3.2 The Characterization of the Grafting MAPP to the Modified Silicate Clay 24

3.2.1 DRIFT Results 24

3.2.2 XRD Result 26

3.2.3 TEM Result 27

3.2.4 DSC Rresults 28

3.3 Mechanical Properties Testing 30

3.3.1 Effect of Filler Content 30

3.3.2 Effect of Clay Content 36

3.3.3 Effect of Silane Concentration 42

CHAPTER		PAGE
	3.3.4 Slow Crack Growth Testing Results	48
IV	**CONCLUSIONS**	51
	REFERENCES	53
	APPENDIX	55
	CURRICULUM VITAE	67

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Tie chains	3
1.2	Interrelationships of polymer filler and mechanical stress in composites	8
2.1	Chemical structure of 3-aminopropyl simethylethoxysilane	11
2.2	The sketches of SCG specimen	16
2.3	Test fixture and speecimen configuration for the constant load tensile test	17
3.1	The X-ray diffractogram of silicate and modified silicate clay	19
3.2	The intercalating behavior of montmorillonite	20
3.3	The influence of stirring time on the grafting condition	21
3.4	The influence of drying time on grafting condition	22
3.5	The influence of silane concentration on the grafting condition	23
3.6	DRIFT spectra of MAPP and MAPP grafted with modified silicate clay	25
3.7	The influence of reaction time on DRIFT spectra of MAPP grafted with modified silicate clay	25
3.8	X-ray diffraction curves of MAPP and modified silicate clay	26
3.9	TEM micrograph of 10% modified silicate clay in MAPP	27
3.10	The degree of crystallinity of nanocomposite as the effect of filler content	29

FIGURE **PAGE**

3.11 The melting temperature of nanocomposite as the effect of filler content 29
3.12 (a) The dependence of tensile modulus on filler content 33
3.12 (b) The dependence of tensile strength on filler content 33
3.13 (a) The dependence of flexural modulus on filler content 34
3.13 (b) The dependence of flexural strength on filler content 34
3.14 The dependence of impact strength on filler content 36
3.15 (a) The dependence of tensile modulus on clay content 40
3.15 (b) The dependence of tensile strength on clay content 40
3.16 (a) The dependence of flexural modulus on clay content 41
3.16 (b) The dependence of flexural strength on clay content 41
3.17 The dependence of impact strength on clay content 42
3.18 (a) The dependence of tensile modulus on silane concentration 46
3.18 (b) The dependence of tensile strength on silane concentration 46
3.19 (a) The dependence of flexural modulus on silane concentration 47
3.19 (b) The dependence of flexural strength on silane concentration 47
3.20 The dependence of impact strength on silane concentration 48
3.21 The slow crack growth behavior of modified polypropylene 49