

การเปรียบเทียบเทคนิคการผสมและการกระจายตัวของผงสีอินทรี
ในผงพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นปานกลาง

นางสาว รัชฎา บุหงาชาติ

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตร์รวมhabilitation
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-3750-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬลงกรณ์มหาวิทยาลัย

COMPARATIVE STUDIES OF BLENDING TECHNIQUES AND DISPERSIBILITY
OF ORGANIC PIGMENTS IN MEDIUM DENSITY POLYETHYLENE POWDER

Miss Ratchanu Buhngachat

ศูนย์วิทยทรัพยากร
อุตสาหกรรมเคมีและด้าย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2003

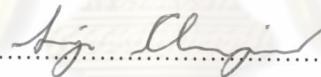
ISBN 974-17-3750-5

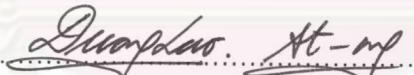
Thesis Title Comparative Studies of Blending Techniques and Dispersibility of
 Organic Pigments in Medium Density Polyethylene Powder
By Miss Ratchanu Buhngachat
Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology
Thesis Advisor Assistant Professor Dr. Duangdao Aht-Ong

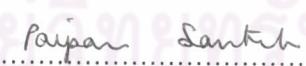
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

 Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

 Chairman
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)

 Thesis Advisor
(Assistant Professor Duangdao Aht-Ong, Ph.D.)

 Member
(Associate Professor Paiparn Santisuk)

 Member
(Associate Professor Onusa Saravari)

 Member
(Associate Professor Pranut Potiyaraj, Ph.D.)

**รัชนุ บุหงาชาติ : การเปรียบเทียบเทคนิคการผสมและการกระจายตัวของผงสีอินทรีย์ใน
พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นปานกลาง. (COMPARATIVE STUDIES OF
BLENDING TECHNIQUES AND DISPERSIBILITY OF ORGANIC PIGMENTS IN
MEDIUM DENSITY POLYETHYLENE POWDER)**

อ.ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ดวงดาว อากองค์, 139 หน้า. ISBN 974-17-3750-5.

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของชนิดและปริมาณผงสี เทคนิคการผสมสี และกระบวนการ
ขึ้นรูปพลาสติกที่มีต่อสมบัติเชิงกล สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางความร้อนของพลาสติกสีซึ่ง
ประกอบด้วยพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นปานกลาง (MDPE) และผงสี โดยใช้ผงสีอินทรีย์ 3 ชนิด
ได้แก่ สีเหลืองจากไดอะริลไอล์ด (PY83) สีฟ้าจากฟทาโลไซยานิน (PB15) และสีแดงจากควินาคิ
โ顿 (PR122) ในปริมาณ 0.1 0.2 0.3 และ 0.4 phr จากผลการทดลองพบว่า ภาวะที่เหมาะสมใน
การเตรียมพลาสติกสีซึ่งใช้เครื่องอัดรีดสกรูในเทคนิคการผสมแบบหลอมเหลว คือ ความเร็วรอบสกรู
30 rpm ที่อุณหภูมิผสม 180 °C จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่า เนื่องจากปริมาณผงสีที่ใช้
ค่อนข้างน้อย ทำให้ค่ามอดุลส์แรงดึง ความทนแรงดึง มอดุลส์แรงดัดโค้งและความทนต่อแรงดัดโค้ง
มีการเปลี่ยนแปลงที่ไม่เด่นชัด ซึ่งตรงกันข้ามกับความทนต่อแรงกระแทกและการยืดตัว ณ จุดขาด
โดยพบว่าสมบัติทั้งสองของพลาสติกสีมีค่าต่ำลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณผงสีเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามพบว่า
สมบัติเชิงกลโดยรวมของพลาสติกสีมีสมบัติด้อยกว่าพลาสติกไม่มีสีเล็กน้อย โดยเฉพาะการยืดตัว ณ
จุดขาด สาเหตุอาจมาจากแรงยืดเหด່ี่ยดหนี่ງระหว่างพลาสติกกับผงสีไมดี เมื่อเปรียบเทียบผงสีทั้ง 3
ชนิด พบร่วมกับพลาสติกสีเหลืองมีการยืดตัว ณ จุดขาดและความทนต่อการดัดโค้งสูงสุดและมีความทน
ต่อแรงกระแทกต่ำสุด เนื่องจากสมบัติของพลาสติกขึ้นกับเทคนิคการผสมที่ใช้ ดังนั้นการใช้เครื่องอัด
รีดสกรูซึ่งช่วยปรับปรุงการกระจายตัวและความเข้ากันได้ให้กับพลาสติกสี จึงทำให้สมบัติเชิงกลของ
พลาสติกสีจากเทคนิคการผสมแบบหลอมเหลวและขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดแบบ มีสมบัติดีกว่าพลาสติก
สีที่ใช้เทคนิคการผสมแบบแห้ง โดยการขึ้นรูปด้วยวิธีการแบบอัดแบบและการหมุนเหวี่ยง และเนื่อง
จากแรงเฉือนในเครื่องอัดรีดสกรู จึงทำให้มีสีที่ได้หลังจากเข้าเครื่องอัดรีดสกรู มีค่าดัชนีการให้ลด
มากกว่าผงพลาสติกผสมผงสีก่อนเข้ากระบวนการผสมในเครื่องอัดรีดสกรู นอกจากนี้พบว่า การ
เติมผงสีทำให้พลาสติกสีมีปริมาณผลึกลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับพลาสติกไม่มีสี และปริมาณผงสีที่
เพิ่มขึ้นไม่มีผลต่อปริมาณผลึก ดังนั้นการเติมผงสีอินทรีย์ทั้งสามชนิดจึงดัดว่าเป็นการควบคุมการเกิด
ผลึกในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นปานกลาง

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่อนิสิต รัชนุ บุหงาชาติ
ปีการศึกษา 2546

4472381423 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEY WORD : medium density polyethylene / organic pigment / blending technique

RATCHANU BUHNGACHAT : COMPARATIVE STUDIES OF BLENDING TECHNIQUES
AND DISPERSIBILITY OF ORGANIC PIGMENTS IN MEDIUM DENSITY
POLYETHYLENE POWDER. THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR DR.
DUANGDAO AHT-ONG, 139 pp. ISBN 974-17-3750-5.

This research investigated the effects of pigment types, pigment contents, blending techniques, and manufacturing processes on the mechanical, physical, and thermal properties of colored MDPE which composed of medium density polyethylene (MDPE) and pigments. Three organic pigments, diarylide (PY83), phthalocyanine (PB15), and quinacridone (PR122) pigments were used and the amount was 0.1, 0.2, 0.3, and 0.4 phr. The results showed that the optimized process condition for preparing of colored MDPE via twin screw extruder in melt blending technique was 30 rpm of screw speed and 180 °C in mixing temperature. The results on mechanical properties showed that the amount of pigments might be too small to cause any significant changes in tensile modulus, tensile stress, flexural modulus, and flexural strength. Whereas, the impact strength and %strain at break of the colored MDPEs slightly decreased when increasing the pigment content. However, the overall mechanical properties of colored MDPEs were slightly inferior compared to the colorless MDPEs, especially for %strain at break. The results might be due to the effect of poor adhesion between MDPE and pigments. Comparing in three pigment types, the PY83 colored MDPEs had higher in %strain at break and flexural strength but lower in impact strength. Because the properties of colored MDPEs are mainly affected by blending technique, twin screw extruder was employed in melt blending technique to improve the dispersibility and compatibility of colored MDPEs. The results showed that the mechanical properties of the colored MDPEs from melt blending technique were superior than those from dry blending technique and rotational molding process. Because of the shearing forces in twin screw extruder contributed to the higher MFI of pelletized extrudate, compared with the dry mixture powder of colored MDPE before the mixing process in twin screw extruder. In addition, it was found that the use of pigment produced the lower in %crystallinity of colored MDPE compared with the colorless MDPE. Furthermore, an increase of pigment content had no effect on the %crystallinity. Consequently, the three organic pigments acted as an interference on the crystal formation in MDPE.

Department Materials Science

Student's signature *Ratchanu...Buhngachat*

Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology

Advisor's signature *Duangdao Aht-ong*

Academic year 2003

Acknowledgments

The author would like to express her deep gratitude to her advisor, Assistant Professor Dr.Duangdao Aht-Ong, for her valuable guidance, attention, helpful resolve and suggestions, and encouragement throughout this research. The comments and suggestions have widened the author's perspectives in both knowledge and practical applications.

The author wishes to extend her sincere thanks to Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit, Associate Professor Paiparn Santisuk, Associate Professor Onusa Saravari, Assistant Professor Dr. Pranut Potiyaraj for reading and suggesting on the manuscript, and for their advice, motivating comments, and participation as thesis committee members.

The author respectfully thanks to Thai Polyethylene Co., Ltd. for supplying polyethylene; Drycolor Pacific, Ltd. for providing organic pigment samples; ICI Color (Thailand) Co., Ltd. for allotting many paint containers, Kriang Thaworn Container Co., Ltd. and Hexa Color (Thailand) Co., Ltd. for instructing the knowledge and experience in rotational molding and colorants, respectively; Unitech Products Co., Ltd. for preparing the rotational molding samples; Dr. Pitt Supaphol, of Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for his help in DSC analysis.

The author also would like to give the special thanks to all of her friends at the Department of Materials Science who have been helping and encouraging her while she was studying and working at Chulalongkorn University. Their valuable friendships has meant a lot to her and will last forever.

Last but not least, the author would like to express her deepest appreciation to her dearest father, mother, brothers, and sister for their love, concern, care, and encouragement for this success. Undoubtedly, without all these unconditionally support she might not come this far. Words cannot adequately express her gratefulness towards her family who have stood by her always.

Contents

	Page
Abstract (Thai)	iv
Abstract (English)	v
Acknowledgments	vi
Contents	vii
List of Tables	xi
List of Figures	xiii
Chapter	
I Introduction	1
II Literature Survey	4
2.1 Principles of Pigment Dispersion in Plastics	4
2.1.1 Initial Wetting	4
2.1.2 Size Reduction	4
2.1.3 Intimate Wetting	5
2.2 Dispersibility	6
2.3 Dispersion Methods	7
2.3.1 Dry Blend Dispersion	7
2.3.2 Melt Shear Dispersion	7
2.3.3 Liquid Dispersion	7
2.4 Forces Involved in Pigment Dispersion	11
2.5 Compounding	12
2.6 Colorant Forms and Methods for Incorporating Colorants into Plastics	13
2.6.1 Dry Color (or Dry Colorant)	13
2.6.2 Precolored Compound (or Precolored Resin Masterbatch)	15
2.6.3 Color Concentrates (or Dry Colorant Concentrate)	15
2.6.4 Pastes (or Paste Colorant)	15

Contents (cont.)

Chapter	Page
2.7 Pigments	16
2.7.1 The Nature of Pigment Particles	17
2.7.2 Selection of Pigment Colorant	18
2.7.3 Applications for Pigments	19
2.7.4 Organic Pigments	20
2.7.4.1 Azo Pigments	24
2.7.4.2 Polycyclic Pigments	26
2.8 Medium Density Polyethylene	28
2.9 Rotational Molding	31
2.9.1 Introduction	31
2.9.2 Materials	32
2.9.3 Process	33
2.9.4 Products	34
2.9.5 Advantages and Disadvantages	35
2.10 Compression Molding	38
2.10.1 Introduction	38
2.10.2 Process	38
2.10.3 Advantages and Disadvantages	39
2.11 Extrusion	40
2.11.1 Introduction	40
2.11.2 The Zone in an Extruder	41
2.11.3 Categories of Twin Screw Extruders	41
2.11.4 Process	42
III Experiments	43
3.1 Materials	43
3.1.1 Medium Density Polyethylene	43
3.1.2 Organic Pigment	44

Contents (cont.)

Chapter	Page
3.2 Instruments	44
3.2.1 Sample Preparation.....	44
3.2.2 Mechanical Property Equipments.....	45
3.2.3 Physical Property Equipments.....	45
3.2.4 Thermal Property Equipments.....	45
3.3 Methodology.....	47
3.3.1 Blending Technique	48
3.3.1.1 Dry Blending Technique	48
3.3.1.2 Melt Blending Technique	48
3.3.2 Sample Sheet Preparation	49
3.4 Characterization and Testing	50
3.4.1 Mechanical Properties	50
3.4.2 Physical Properties	50
3.4.3 Thermal Properties	51
IV Results and Discussion.....	52
4.1 Blending Condition Characterization	52
4.1.1 Effects of Processing Temperature.....	56
4.1.2 Effects of Screw Speed.....	57
4.2 Mechanical Properties Characterization	60
4.2.1 Tensile Properties	60
4.2.1.1 Effect of Pigment Contents	60
4.2.1.2 Effect of Pigment Types	66
4.2.1.3 Effect of Blending Techniques and Manufacturing Processes	69
4.2.2 Flexural Properties	76
4.2.2.1 Effect of Pigment Contents	76
4.2.2.2 Effect of Pigment Types	79

Contents (cont.)

Chapter	Page
4.2.2.3 Effect of Blending Techniques and Manufacturing Processes.....	81
4.2.3 Impact Properties.....	85
4.2.3.1 Effect of Pigment Contents.....	85
4.2.3.2 Effect of Pigment Types.....	86
4.2.3.3 Effect of Blending Techniques and Manufacturing Processes.....	87
4.3 Physical Properties Characterization.....	89
4.3.1 SEM.....	89
4.3.2 Melt Flow Index.....	93
4.3.2.1 Effect of Pigment Contents and Pigment Types.....	93
4.3.2.2 Effect of Colored MDPE Forms.....	94
4.4 Thermal Characterization : Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	96
4.4.1 Melting Temperature.....	96
4.4.2 Percent Crystallinity.....	100
V Conclusions and Recommendations.....	102
5.1 Conclusions.....	102
5.2 Recommendations.....	103
References.....	105
Appendices.....	110
Appendix A.....	111
Appendix B.....	115
Appendix C.....	117
Appendix D.....	118
Appendix E.....	120
Appendix F.....	137
Biography.....	139

List of Tables

Table	Page
2.1 Colorant forms commonly used (U) to color plastics.....	14
2.2 A comparison of the general characteristics of dyes and pigments.....	17
2.3 A comparison of the performance characteristics of inorganic and organic pigments.....	20
2.4 Relationships between light absorption and color.....	21
2.5 Organic pigments suitable for coloring plastics.....	23
2.6 Organic colored pigments : Azo pigments.....	25
2.7 Organic colored pigments : Polycyclic pigments.....	26
2.8 Properties of common resins.....	29
3.1 Characteristics of the MDPE EL-Lene.....	43
3.2 Characteristics of phthalocyanine pigment (PB15), diarylide pigment (PY83), and quinacridone pigment (PR122).....	44
3.3 Model and manufacturer of the instruments used in this research.....	46
3.4 Content of mixture between medium density polyethylene (MDPE) and pigment powder.....	48
3.5 The blending conditions in twin screw extruder.....	49
4.1 Particle size of pigment powder from laser particle size analysis.....	52
4.2 Tensile modulus of colored MDPEs.....	62
4.3 Tensile stress at maximum load of colored MDPEs.....	63
4.4 Tensile stress at break of colored MDPEs.....	64
4.5 Percentage strain at break of colored MDPEs.....	65
4.6 Flexural modulus of colored MDPEs.....	77
4.7 Flexural strength at maximum of colored MDPEs.....	78
4.8 Impact strength of colored MDPEs.....	86
4.9 Guide to quality dispersion by dry blending.....	92
4.10 Guide to quality dispersion by melt shear processing.....	92
4.11 Guide to quality dispersion in liquid systems.....	93
4.12 Melt flow index of colored MDPEs.....	94
4.13 Thermal properties of colored MDPEs.....	97

List of Figures

Figure	Page
2.1 Agglomerated filler in matrix.....	6
2.2 Filler dispersed to discrete size in matrix.....	7
2.3 Mechanical disruption during pigment dispersion.....	12
2.4 Types of pigment particles : primary particles, aggregates, and agglomerates.....	18
2.5 Chemical structure of diarylide pigment (PY 83) reddish yellow shade.....	25
2.6 Chemical structure of phthalocyanine pigment (PB 15) reddish blue shade.....	27
2.7 Chemical structure of quinacridone pigment (PR 122) bluish red (magenta) shade.....	27
2.8 The four-phase rotational molding process.....	34
3.1 The flow chart of experimental procedure.....	47
4.1 SEM micrographs of pigment powder.....	53
4.2 SEM micrographs of the fractured surfaces of colored MDPE extrudate with PR122 on different conditions.....	55
4.3 Effect of processing temperature on the tensile properties of colored MDPEs with PR122.....	56
4.4 Effect of screw speed on the tensile properties of colored MDPE containing PR122	57
4.5 Effect of extrusion conditions on the tensile properties of pigments (PR122) in medium density polyethylene.....	59
4.6 Effect of pigment contents on the stress-strain curves of (a) Colored MDPE with PB15 from dry blending technique and (b) Colored MDPE with PR122 from melt blending technique	61
4.7 Effect of pigment contents on tensile modulus of colored MDPEs via melt blending technique	62

List of Figures (cont.)

Figure	Page
4.8 Effect of pigment contents on tensile stress at maximum load of colored MDPEs.....	63
4.9 Effect of pigment contents on tensile stress at break of colored MDPEs.....	64
4.10 Effect of pigment contents on percentage strain at break (%) of colored MDPEs.....	65
4.11 Effect of pigment types on the stress-strain curves of colored MDPEs.....	66
4.12 Tensile properties of colored MDPEs via rotational molding process.....	69
4.13 Effect of blending techniques and manufacturing processes on the stress-strain curves of colored MDPEs.....	71
4.14 Effect of blending techniques and manufacturing processes on the tensile modulus of colored MDPEs.....	72
4.15 Effect of blending techniques and manufacturing processes on the tensile stress at maximum load of colored MDPEs.....	73
4.16 Effect of blending techniques and manufacturing processes on the tensile stress at break of colored MDPEs.....	74
4.17 Effect of blending techniques and manufacturing processes on the percentage strain at break of colored MDPEs.....	75
4.18 Effect of pigment contents on the flexural properties of colored MDPEs.....	76
4.19 Effect of pigment contents on the flexural modulus of colored MDPEs.....	77
4.20 Effect of pigment contents on the flexural strength at maximum of colored MDPEs.....	78
4.21 Effect of pigment types on the flexural properties of colored MDPEs.....	80
4.22 Effect of blending techniques and manufacturing processes on the flexural properties of colored MDPEs.....	82
4.23 Effect of blending techniques and manufacturing processes on the flexural modulus of colored MDPEs.....	83

List of Figures (cont.)

Figure		Page
4.24	Effect of blending techniques and manufacturing processes on the flexural strength at maximum of colored MDPEs	84
4.25	Effect of pigment contents and pigment types on the impact strength (kJ m ⁻²) of colored MDPEs.....	85
4.26	Effect of blending techniques and manufacturing processes on the impact strength (kJ m ⁻²) of colored MDPEs.....	88
4.27	SEM micrographs of the fractured surfaces of the colored extrudates from melt blending technique.....	90
4.28	SEM micrographs of the fractured surfaces of the compressionally molded colored MDPE sheets via dry blending technique.....	90
4.29	SEM micrographs of the fractured surfaces of the compressionally molded colored MDPE sheets via melt blending technique.....	91
4.30	SEM micrographs of the fractured surfaces of the rotationally molded colored MDPE sheets via dry blending technique.....	91
4.31	Melt flow index of pelletized extrudate of colored MDPE.....	93
4.32	Melt flow index of colored MDPEs with PR122.....	94
4.33	The DSC thermograms of colorless and colored MDPEs	96
4.34	Melting temperature of colored MDPEs from dry blending technique.....	98
4.35	Melting temperature of colored MDPEs from melt blending technique.....	99
4.36	% Crystallinity of colored MDPEs from dry and melt blending techniques.....	101
5.1	Several positions on a sample sheet (a) general area, (b) center, and (c) edge.....	104