



AN INVESTIGATION ON THE LONG TERM PROPERTIES OF
VARIOUS COMMODITY THERMOPLASTIC NANOCOMPOSITES
FILLED WITH ORGANO-MONTMORILLONITE

DR. CHOW WEN SHYANG

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA
KAMPUS KEJURUTERAAN
2008



**Laporan Akhir Projek Penyelidikan
Jangka Pendek**

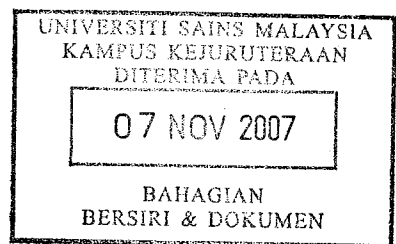
**An Investigation on the Long Term
Properties of Various Commodity
Thermoplastic Nanocomposites Filled
with Organo-Montmorillonite**

by

Dr. Chow Wen Shyang

Prof. Dr. Zainal Arifin Mohd Ishak

Lampiran 1



Perpustakaan Kampus Kejuruteraan
Bhg. Bahan Bersiri dan Dokumen
Universiti Sains Malaysia
Kampus Kejuruteraan, Seri Ampangan
14300 Nibong Tebal, S.P.S.
PULAU PINANG.



UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

**LAPORAN TEKNIKAL GERAN JANGKA PENDEK USM
(USM SHORT TERM GRANT TECHNICAL REPORT)**

Nama Ketua Penyelidik : Dr Chow Wen Shyang
Nama Penyelidik Bersama : Profesor Dr Zainal Arifin Mohd Ishak
Pusat Pengajian : Kejuruteraan Bahan & Sumber Mineral
**Tajuk Projek Penyelidikan : An Investigation on the Long Term Properties of
Various Commodity Thermoplastic Nanocomposites
Filled with Organo-Montmorillonite**
Jumlah Geran Diluluskan : RM 19110.20
Tempoh penyelidikan : 1 Ogos 2005 - 31 Julai 2007

ABSTRAK

Kajian sifat-sifat mekanikal, terma dan morfologi bagi pelbagai termoplastik terisi organo-montmorillonit telah dijalankan. Termoplastik yang dikaji termasuk polipropilena, polietilena, polistirena, dan poliamida. Nanokomposit termoplastik berpengisi organo-montmorillonit telah disediakan dengan kaedah pencampuran leburan. Dua kaedah pencampuran leburan telah dijalankan, iaitu pengekstrudan skru tunggal dan penggiling bergulung dua. Agen penserasi telah ditambahkan dalam termoplastik terisi organo-montmorillonit supaya meningkatkan interaksi dan keserasian termoplastik dengan organo-montmorillonit. Kajian mekanikal termasuk ujian tensil dan pelenturan. Sifat-sifat terma bagi nanokomposit termoplastik terisi organo-montmorillonit telah dikaji dengan analisis termogravimetrik (*Thermogravimetry Analysis-TGA*) dan kalorimetri penskanan pembezaan (*Differential Scanning Calorimetry-DSC*). Kajian mikroskopi electron penskanan (*Scanning Electron Microscopy-SEM*), mikroskopi elektron pemancaran (*Transmission Electron Microscopy-TEM*) dan mikroskopi daya atomik (*Atomic Force Microscopy-AFM*) telah dijalankan untuk menganalisis sifat morfologi bagi termoplastik terisi organo-montmorillonit. Sifat mekanikal dan terma dapat ditingkatkan dengan penambahan organo-montmorillonit dan agen penserasi. Ujian pencuacaan semulajadi, penuaan pengoksidaan terma dan penuaan higroterma telah dijalankan untuk mengkaji sifat-sifat jangka panjang bagi nanokomposit termoplastik terisi organo-montmorillonit.

1.0 PENGENALAN DAN LATAR BELAKANG

1.1 Komposit Polimer

Komposit polimer mengandungi bahan polimer (termoplastik, termoset atau elastomer) dan bahan penguat. Komposit polimer masa kini luas digunakan dalam pelbagai aplikasi seperti kenderaan pengangkutan, bahan pembinaan, elektronik, barang senaman serta produk gunaan. Komposit polimer memberi gabungan sifat kekakuan dan kekuatan yang luar biasa. Sifat yang unik tersebut sukar diperolehi daripada komponennya sekiranya digunakan secara individu.

1.2 Nanokomposit Polimer

Nanokomposit merupakan satu jenis komposit yang baru diperkenalkan. Polimer terisi partikel nano ini mempunyai sekurang-kurangnya satu dimensi partikel terserak dalam julat nanometer. Nanokomposit dapat memaparkan sifat-sifat yang amat menarik seperti meningkatkan modulus dan kekuatan polimer, menambahkan suhu herotan haba, meningkatkan sifat mekanikal dan mengurangkan kebolehtelapan gas (Zanetti & Costa 2004; Sinha Ray & Okamoto, 2003; Li et al., 2005).

Terdapat tiga jenis nanokomposit yang boleh dihasilkan bergantung kepada dimensi penyerakan partikel dalam julat nanometer. Nanokomposit ini boleh dihasilkan dengan menggunakan cara (i) interkalasi polimer dan pre-polimer dalam larutan (ii) pempolimeran interkalatif insitu, dan (iii) teknik interkalasi leburan (Sinha Ray & Bousmina, 2005). Interkalasi leburan merupakan teknik yang paling digemari oleh para penyelidik dan pihak industri kerana kos pemrosesannya yang rendah dan produktiviti yang tinggi.

Sifat mekanikal boleh diperbaiki walaupun dengan pembebanan yang sedikit (≤ 5 wt.%). Keberkesanan penguatan nanokomposit dengan pembebanan sedikit boleh mencapai sifat komposit lazim dengan pembebanan 40-50% daripada pengisi klasik.

Saiz pengisi berskala nano memberi nisbah aspek yang tinggi dan luas permukaan yang tinggi untuk interaksi matrik/pengisi (Suprakas, 2005). Terdapat tiga jenis sistem komposit yang boleh dihasilkan berdasarkan darjah penyerakan partikel pengisi ke dalam matriks. Antara jenis sistem yang wujud termasuklah (i) sistem tak tercampur (ii) sistem interkalasi (iii) sistem exfoliasi (Joseph, 2006). Antara faktor yang mempengaruhi sistem komposit yang terhasil termasuklah teknik percampuran yang digunakan, parameter pemrosesan, kuantiti pembebanan pengisi dan sebagainya.

Pelbagai pengisi penguat bersaiz nano sedang dibangunkan sekarang, contohnya penyelidikan yang banyak dijalankan adalah jenis tanah liat silikat berlapis sebagai fasa penguat. Hal ini disebabkan kemudahan diperolehi, kos yang rendah dan kebolehan dikitar semula (Suprakas et. al., 2005). Tanah liat yang paling umum digunakan adalah organo montmorillonit (OMMT) yang merupakan satu jenis mineral aluminosilikat (aluminosilicate) (Yei et. al., 2004). Montmorillonit adalah antara silikat berlapis jenis smectite yang paling lazim digunakan untuk menghasilkan nanokomposit. Montmorillonit adalah merupakan sejenis mineral aluminosilikat dengan ion-lawan (counter ion) natrium hadir dalam lapisan (Yei et. al., 2004). Formula kimia bagi montmorillonit ialah $[M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4]$. 'M' adalah kation valensi tunggal yang berada dalam ruang antara kolong (intergallery) manakala 'X' ialah darjah penggantian isomorfus. Kekisi hablur silikat berlapis mengandungi lapisan dua dimensi. Terdapat beberapa lapisan organisasi dalam mineral tanah liat. Lapisan tetrahedron alumina atau magnesium di tengah disambung dengan dua lapisan tetrahedron silika. Ketebalan setiap lapisan tetrahedron tersebut adalah 1nm. Ketebalan lapisan adalah dalam lingkungan 1 nm. Lapisan-lapisan tersebut bertimbun dengan tersusun dengan pegangan daya van der waals yang digelar antara-lapis. Ruang antara lapisan adalah sekitar 0.96 nm (Wei et. al, 2003). Saiz partikel yang tipikal adalah dalam lingkungan 8-

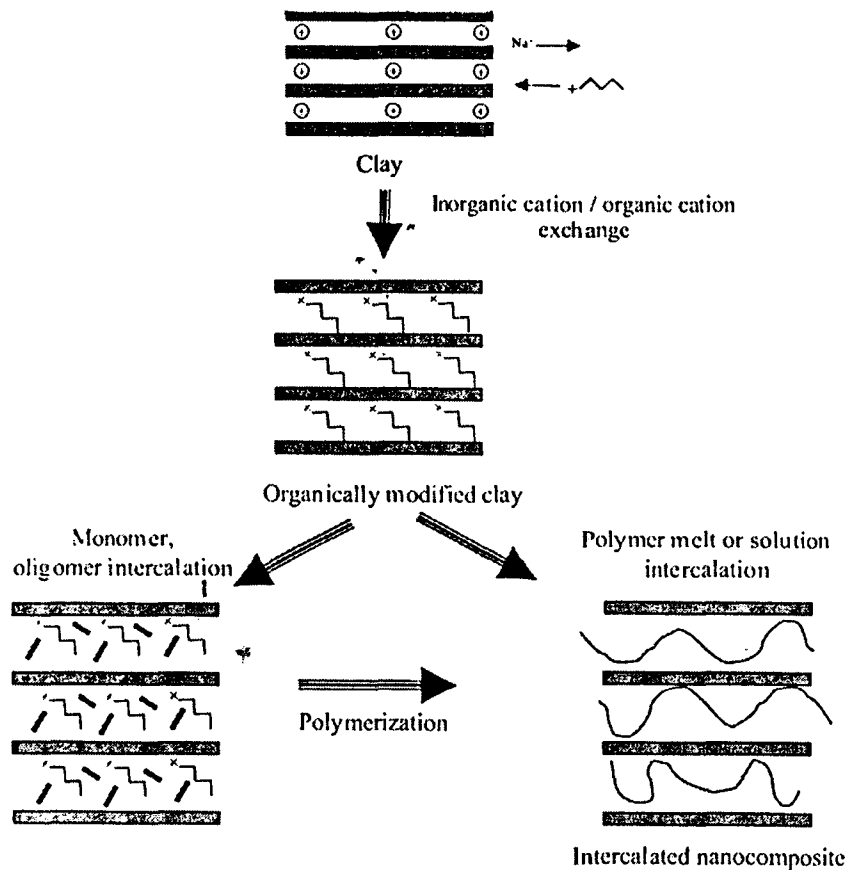
10 μ m. Partikel dasar yang paling kecil terdiri daripada timbunan lamela selari dengan 15-20 lapisan per partikel dan dalam susunan 0.1-1 μ m (Bhiwankar et. al., 2006).

OMMT dipercayai dapat meninggikan sifat terma, mekanikal dan fizikal bagi sesetengah polimer. Walaubagaimanapun, kandungan OMMT yang terlalu tinggi dalam matrik polimer boleh menyebabkan penurunan sifat mekanikal polimer. Hal ini disebabkan oleh partikel OMMT berkecenderungan untuk membentuk aglomerat pada kepekatan yang tinggi. Pembentukan aglomerat disebabkan oleh pembentukan ikatan hidrogen antara kumpulan hidroksil pada partikel (Bikiaris et al., 2005). Penyebatian, interkalasi dan exfoliasi bagi OMMT di dalam polimer yang berpolar adalah lebih mudah berbanding dengan polimer tidak berpolar seperti polietilena, polipropilena dan polistirena. Maka, agen penyerasi yang bersesuaian diperlukan untuk meningkatkan penyerasian polimer dengan OMMT.

Beberapa kaedah telah dibangunkan untuk mensintesis komposit polimer/tanah liat bergantung kepada jenis tanah liat dan struktur kimia polimer yang diguna. Nanokomposit polimer/tanah liat yang pertama berjaya disintesis dengan polimer yang mengandungi kumpulan berpolar kerana kumpulan berpolar membenarkan penyerakan tanah liat dengan mudah (Lee, 2005). Walau bagaimanapun, tiga kaedah sintesis telah dicadangkan untuk polimer olefin iaitu pempolimeran in situ, kaedah larutan dan interkalasi leburan. Antara ketiga-tiga kaedah ini, interkalasi leburan adalah paling mudah dan lebih kos efektif untuk mensintesis nanokomposit (Ding, 2005; Osman, 2005a&b; Morawiec, 2005; Lee, 2005; Wang, 2004; Alexandre et. al, 2002; LeBaron, 1999).

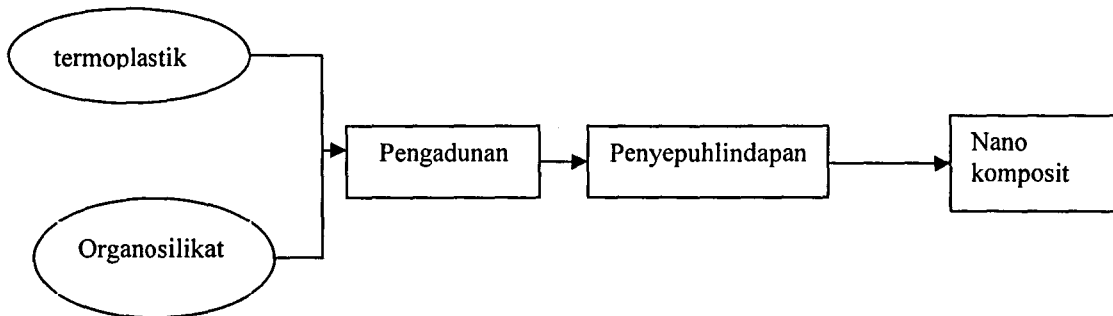
Osman et.al (2005a) menyatakan bahawa satu nisbah luas keratan rentas kation kepada kawasan kebolehdapatan yang tinggi akan menyumbangkan kepada liputan permukaan yang sempurna dan "*d spacing*" yang besar memudahkan penyerakan pengisi. Tetapi walaupun dengan struktur kimia polimer dan mono-lapisan organik yang

serbasama, secara interkalasi leburan sepenuhnya tidak diperolehi. Langkah pertama untuk serakan tanah liat skala nano dalam polimer untuk membesarkan kelong dan padan dengan kepolaran polimer atau monomer supaya ia akan interkelat di antara lapisan. Ini boleh dilakukan dengan menukar kation organik kepada kation tak-organik. Kation organik yang lebih besar akan mengembangkan lapisan dan meningkatkan sifat hidrofobik tanah liat menghasilkan tanah liat terubahsuai (OMMT) seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.1 (Ajayan et. al,2003). Polimer terinterkalasi dalam perumah lapisan seperti silikat berlapis telah terbukti menjadi satu sintesis yang berjaya kepada nanokomposit polimer silikat berlapis.



Rajah 1.1: Skema langkah asas dalam pemprosesan interkelasi leburan tanah liat dengan polimer (Ajayan et. al, 2003).

Kaedah interkalasi leburan ini mengadunkan leburan termoplastik dengan organosilikat untuk mengoptimumkan interaksi polimer silikat berlapis seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.2. Campuran dinyepuhlindapan pada suhu melebihi suhu peralihan kaca (T_g) polimer untuk membentuk nanokomposit. Rantai polimer boleh melalui pemindahan jisim di antara lapisan silikat.



Rajah 1.2: Carta aliran untuk kaedah interkalasi leburan (Kornmann, 2001).

2. KAJIAN METODOLOGI DAN EKSPERIMEN

2.1 Bahan termoplastik

Polistirena (PS) yang digunakan dalam penyelidikan adalah dibekal oleh syarikat Petrochemical (M) Sdn. Bhd. Malaysia dengan nama dagang Idemitsu (GPPS 95-100). Index aliran leburan bagi polistirena adalah 7.18 g/10min (dengan pemberat 2.16 kg dan suhu 230 °C) dan ketumpatan 1.034 g/cm³. Termoplastik polietilena ketumpatan rendah (LDPE) dengan nama dagang TITANEX LI2516 yang dibekalkan oleh TITAN PETCHEM (M) Sdn. Bhd. LDPE mempunyai ketumpatan 0.918g/cm³ dan index aliran leburan (MFI) 25g/10min. Polipropilena (Propilenas) dibekalkan oleh Petronas (M) Sdn Bhd. Ketumpatan dan MFI bagi PP ialah 0.881g/cm³ dan 8.75g/10min, masing-masing. Poliamida 6 (Amilan CM1017) adalah dibekalkan oleh Toray Nylon Resin AMILAN, Japan. MFI dan ketumpatan PA6 ialah 35g/10min dan 1.14 g/cm³, masing-masing.

2.2 Organo-montmorillonit (OMMT)

OMMT (Nanomer 1.30P, Nanomer 1.30TC) dibekalkan oleh Nanocor Inc, USA. Kandungannya ialah 73-74% Montmorillonit dan 26-27% pengubahsuaian organik interlarut. Ketumpatan OMMT ialah 2.6 g/cm³.

2.3 Agen penyerasi

Stirena-etilena-butilena-stirena terangkai maleik anhidrida (SEBS-g-MAH) adalah dibekalkan oleh Kraton Polymer dengan nama dagangan polimer SEBS G (Thermoplastic Rubber-G). Kandungannya termasuk kopolimer terangkai stirena-etilena-butilena-stirena dan maleik anhidrida. Ketumpatannya adalah 300 - 400 kg/m³ pada suhu 20°C berdasarkan ASTM D-1895. Spesifik graviti adalah kurang daripada 1. Polietilena terangkai maleik anhidrida (PE-g-MAH) dibekalkan oleh Sigma Aldrich. PE-g-MAH mempunyai kandungan 3% maleik anhidrida. Polistirena terangkai maleik anhidrida (PS-g-MAH) dibekalkan oleh syarikat Sigma Aldrich. PS-g-MAH mengandungi 2wt% maleik anhidrida. Polipropilena terangkai maleik anhidrida (PP-g-MAH) yang dibekalkan oleh Eastman Chemical Co. mengandungi 1.47% maleik anhidrida.

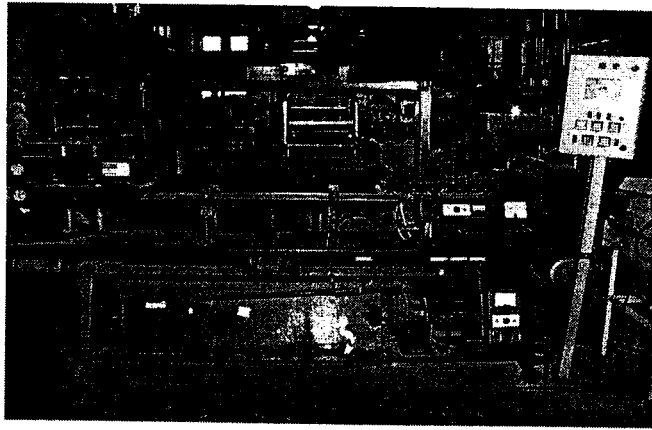
2.2 Penyediaan komposit termoplastik terisi organo-montmorillonit

2.2.1 Pengeringan

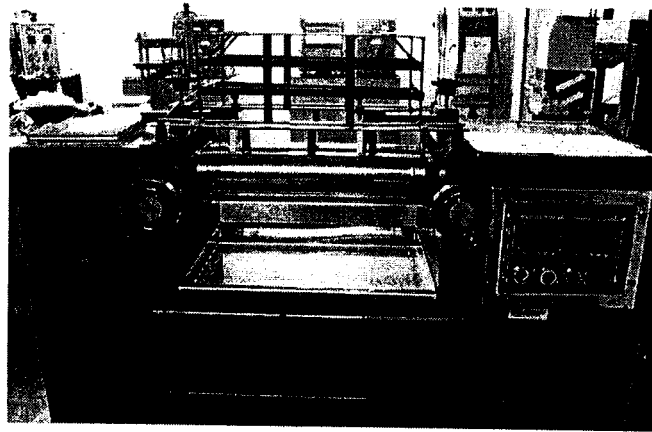
Bahan termoplastik, OMMT dan agen penyerasi perlu dikeringkan dalam oven selama 16 jam pada 90°C. Langkah ini adalah penting untuk mengeluarkan lembapan.

2.2.2 Pengekstrudan

Komposit termoplastik/OMMT disediakan dengan pengekstrudan skru tunggal (Betol machining, England) (Rajah 2.1a) dan penggiling bergulung dua (Rajah 2.1b). Parameter pemrosesan adalah bergantung kepada jenis termoplastik yang digunakan.



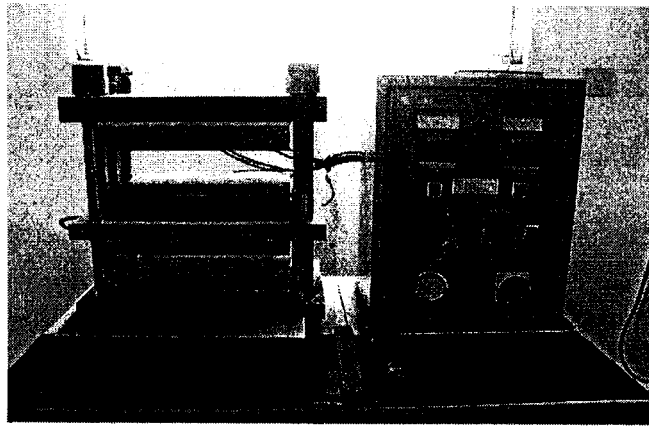
Rajah 2.1a: Ekstruder skru tunggal (Betol).



Rajah 2.1b: Penggiling gulung dua (Labortex).

2.2.3 Pengacuanan mampatan

Spesimen termoplastik terisi OMMT dihasilkan dengan menggunakan mesin pengacuanan mampatan (Gotech GT-7014-A30C, Taiwan) (Rajah 2.2). Ketebalan spesimen ialah 3mm.



Rajah 3.2: Mesin pengacuanan mampatan Gotech.

2.2.4 Ujian-ujian pencirian termoplastik terisi OMMT

2.2.4.1 Ujian mekanikal

2.2.4.1a Ujian Tensil

Ujian tensil dilakukan dengan menggunakan mesin Instron model 3366 (Rajah 3.3) pada suhu bilik dengan menggunakan kelajuan kepala rentas 50 mm/min dan beban 50kg berdasarkan ujian piawai ASTM D638 untuk menyiasat sifat-sifat tensil (modulus, kekuatan tensil dan pemanjangan pada pemutusan) komposit termoplastik/OMMT. Sebanyak lima ujikaji dilakukan untuk setiap keadaan supaya keputusan yang jitu boleh diperolehi. Maklumat seperti tegasan, terikan dan modulus dapat dikirakan dengan menggunakan formula dibawah:

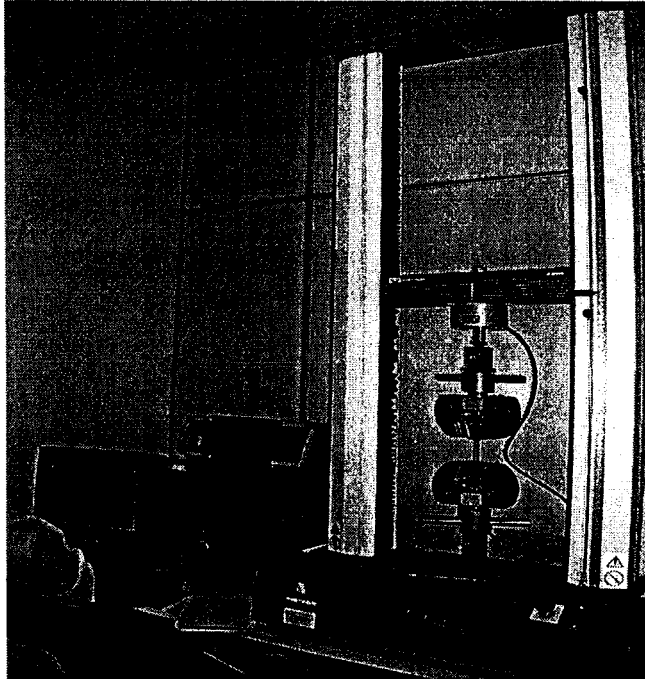
$$\text{Tegasan (MPa)} = \frac{\text{Beban (kg)}}{\text{Luas keratan rentas (m}^2\text{)}} \quad \text{Persamaan 2.1}$$

$$\text{Terikan (\%)} = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \quad \text{Persamaan 2.2}$$

$$\text{Modulus (MPa)} = \frac{\text{Tegasan (MPa)}}{\text{Terikan (m}^2\text{)}} \quad \text{Persamaan 2.3}$$

laitu,

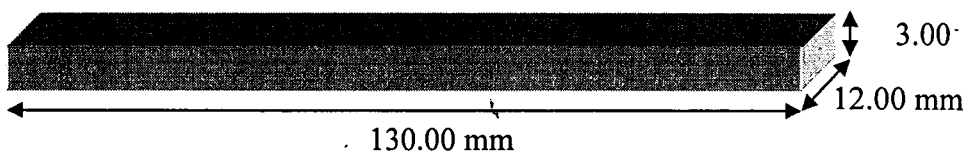
L_0	=	Panjang di antara tanda pada spesimen asal
L	=	Panjang di antara tanda pada spesimen yang diregang sehingga putus



Rajah 3.3: Mesin Instron yang digunakan dalam ujian tensil.

2.2.4.1b Ujian pelenturan

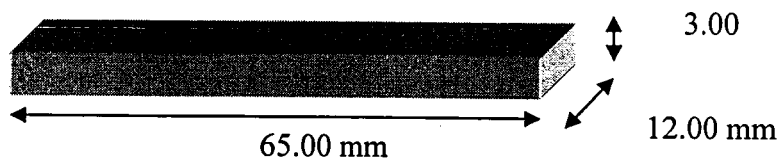
Ujian pelenturan dilakukan berdasarkan ASTM D790 dengan mesin Instron-3366, USA (Rajah 3.3). Ukuran sampel yang disediakan dan parameter yang digunakan adalah seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 3.4.



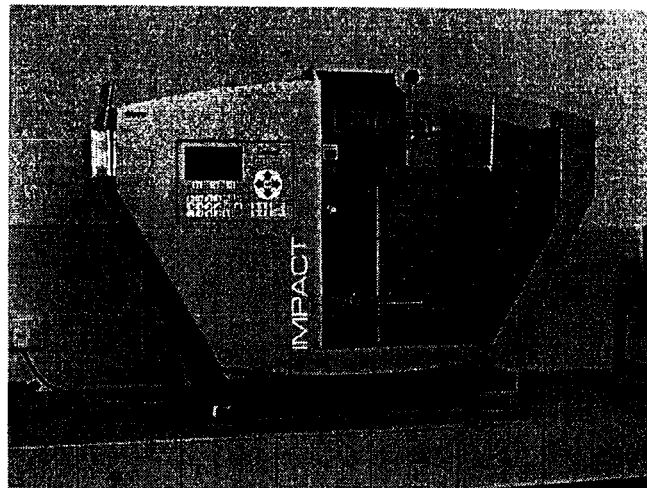
Rajah 3.4: Ukuran sampel untuk ujian pelenturan.

2.2.4.1c Ujian hentaman

Ujian hentaman Izod tanpa takukan (un-notched) dijalankan untuk menilai kebolehan polimer menahan dan menyerap tenaga hentaman yang dikenakan dalam unit KJ/m^2 . Geometri sampel adalah seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 3.5. Ujian hentaman dilakukan berdasarkan ASTM D256 dengan mesin hentaman Galdabini 1890 (Itali) seperti yang ditunjuk dalam Rajah 3.6.



Rajah 3.5: Dimensi sampel bagi ujian hentaman.



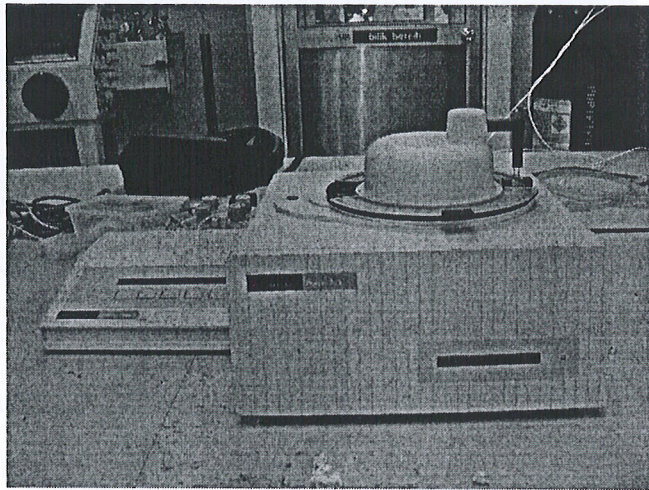
Rajah 3.6: Mesin hentaman model Galdabini 1890.

2.2.4.2 Ujian terma

2.2.4.2a Analisis termogravimetrik (TGA)

TGA (Perkin Elmer Pyris 6, USA)(Rajah 3.7) digunakan dalam analisis terma berdasarkan ASTM E914. Sampel dipanaskan dari suhu 30°C kepada 500°C dengan

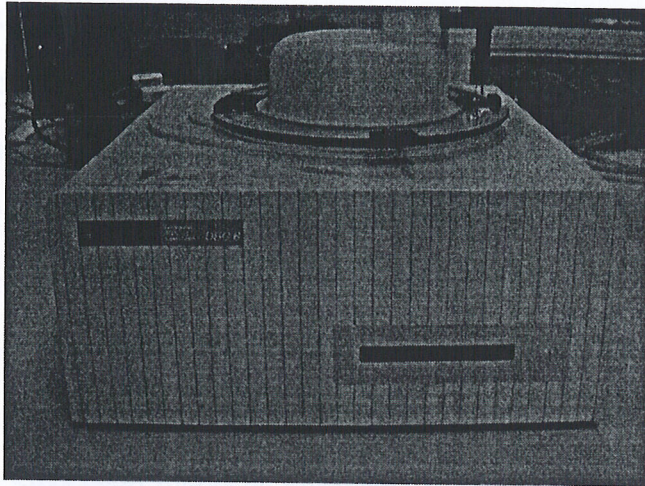
kadar pemanasan 10 °C/min dalam kehadiran gas nitrogen. Tujuan utama analisis TGA adalah untuk mengesan suhu degradasi sampel, kandungan sampel, kandungan bahan meruap dan perubahan berat sampel semasa pemanasan.



Rajah 3.7: Mesin TGA Perkin Elmer Pyris 6.

2.2.4.2b Kalorimetri penskanan pembezaan (DSC)

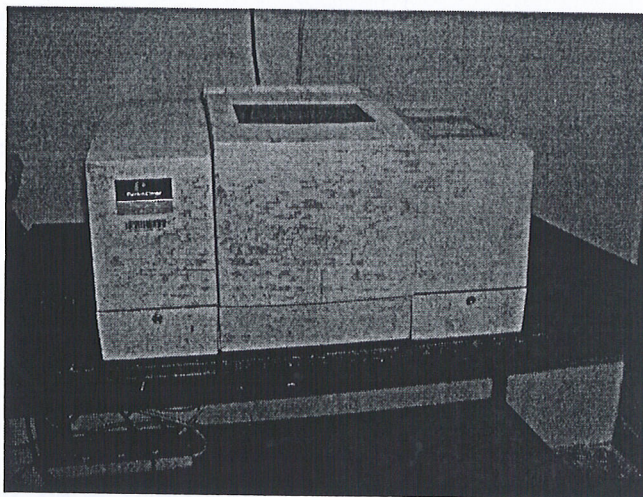
DSC (Perkin Elmer Pyris 6, USA) (Rajah 3.8) digunakan dalam analisis terma. Sampel dibekalkan haba daripada suhu 30°C kepada 220°C dengan kadar pemanasan 10 °C/min. Penetapan (holding) dikenakan pada suhu 220°C lalu disejukkan daripada 220°C kepada 30°C dengan kadar yang sama. Seterusnya penetapan dikenakan selama 1 minit pada 30°C. Analisis ini dijalankan untuk menilai jumlah tenaga terserap dan tenaga terbebas semasa pemanasan berlaku ke atas sampel. Keputusan yang boleh diperolehi adalah seperti suhu peralihan kaca (T_g).



Rajah 3.8: Mesin DSC Perkin Elmer Pyris 6.

2.2.4.3 Penjelmaan fourier infra merah (FTIR)

FTIR (Perkin Elmer Spectrum One, USA) (Rajah 3.9) digunakan untuk menganalisis sampel. Jarak gelombang yang digunakan adalah dalam julat 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} dengan empat kali imbasan dilakukan semasa ujian FTIR. Tujuan analisis ini dijalankan adalah untuk mengkaji kumpulan berfungsi yang hadir dalam komposit termoplastik/OMMT. Spektrum yang dihasilkan membantu dalam mengkaji jenis ikatan kimia dalam nanokomposit.

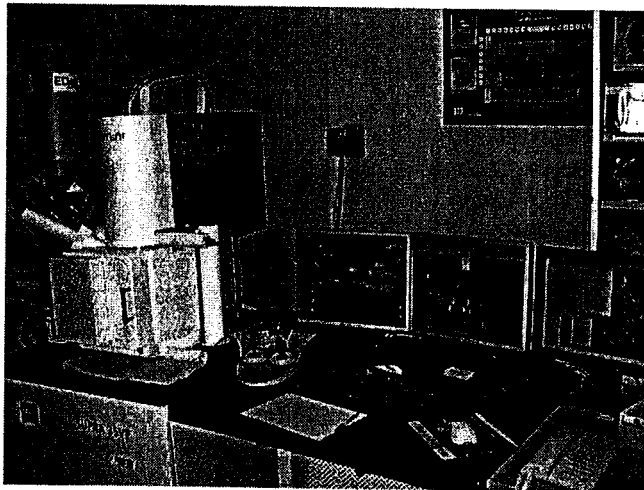


Rajah 3.9: Mesin FTIR Perkin Elmer Spectrum One.

2.2.4.4 Ujian morfologi

2.2.4.4a Ujian Mikroskop Penskanan Elektron Medan Emission (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)

Dalam eksperimen ini, permukaan patah bagi nanokomposit termoplastik/OMMT telah diperhatikan dengan menggunakan Mikroskop Penskanan Elektron Medan Pancaran (Zeiss Supra 35VP) (Rajah 3.10). Spesimen disalutkan dengan logam yang nipis sebelum diimbis oleh mesin untuk mengelakkan cas elektrostatik. Tujuan menjalankan ujian FESEM ialah mengkaji morfologi tahap penyebatian dan permukaan patah spesimen selepas menjalankan ujian pelenturan.



Rajah 3.10: Mikroskop Penskanan Elektron Medan Pancaran (Zeiss Supra 35VP).

2.2.4.4b TEM dan AFM

Mikroskopi elektron pancaran (TEM) dan mikroskopi daya atomik (AFM) telah digunakan untuk mengkaji penyerakan, interkalasi dan eksfoliasi OMMT dalam matrik termoplastik.

2.2.4.5 Penuaan pengoksidaan terma

Ujian penuaan haba dijalankan ke atas sampel termoplastik terisi OMMT berdasarkan ASTM D 3045-92. Sampel diletakkan dalam ketuhar pada suhu 100°C

selama 2-16 hari. Ujian hentaman dilakukan atas sampel setelah pendedahan kepada penuaan pengoksidaan terma

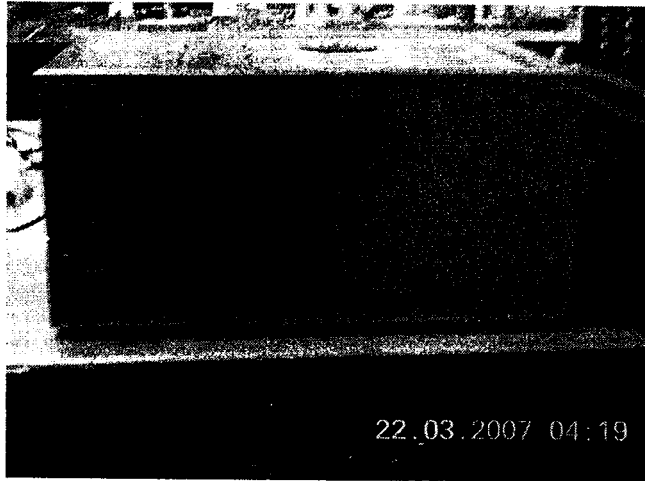
2.2.4.6 Ujian penyerapan air

Ujian penyerapan air dijalankan mengikut piawai ASTM570. Sampel dikering dalam oven vakum sehingga berat tetap didapatkan sebelum ujian ini dijalankan. Berat asal (W_0) bagi sampel perlu dicatatkan sebelum sampel tersebut direndamkan dalam tangki air. Ujian penyerapan dijalankan pada suhu 90°C selama 4 minggu. Setiap kali penentuan berat, sampel-sampel perlu dikeringkan dengan tuala bersih. Selepas itu, berat ditimbang (W_1). Peratusan penyerapan air dikira melalui persamaan 2.4.

$$\text{Peratusan penyerapan air} = \left[\frac{W_1 - W_0}{W_0} \right] \times 100\% \quad \text{-----(Persamaan 2.4)}$$

Setiap seminggu, sampel akan dikeluarkan daripada tangkungan air panas bagi setiap formulasi sampel. Sampel yang dikeluarkan akan ditimbang dan seterusnya ujian hentaman dijalankan ke atas dua set sampel, iaitu sampel basah dan sampel yang dikeringkan. Ujian hentaman bagi sampel basah akan terus dilakukan selepas ditimbang manakala sampel kering akan dihentam selepas dikeringkan pada suhu 60°C selama 24jam. Rajah 3.11 menunjukkan tangkungan air panas (Mimmert berasal Germany).

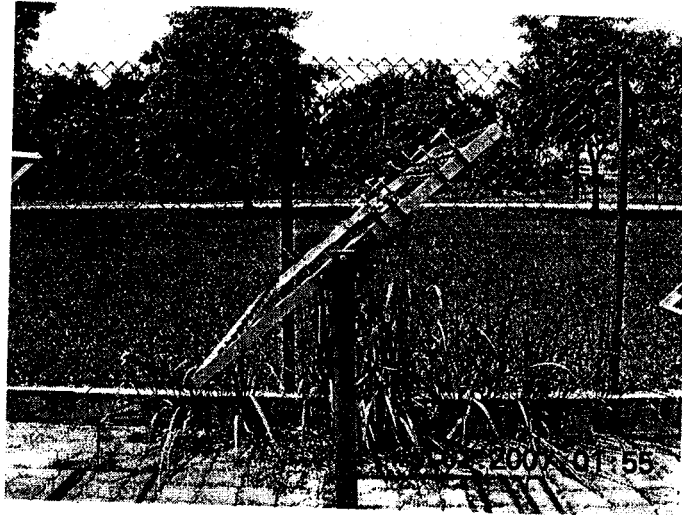
Perpustakaan Kampus Kejuruteraan
Bhg. Bahan Bersiri dan Dokumen
Universiti Sains Malaysia
Kampus Kejuruteraan, Seri Ampangan
14300 Nibong Tebal, S.P.S.
PULAU PINANG



Rajah 3.11: Tungkungan air panas (Memmert, Germany)

2.2.4.7 Ujian pencuacaan semulajadi

Ujian pencuacaan semulajadi dijalankan mengikut ASTM 1435. Spesimen diletakan pada pemegang rak. Permukaan rak perlu dicondongkan tepat bersudut 45° dari menengak untuk menghadapi pancaran matahari. Rak itu perlu diletak pada satu kawasan lapangan supaya pancaran matahari dipancar terus ke permukaan sampel. Sampel akan didedahkan kepada pengaruh persekitaran seperti hujan, cahaya matahari, angin, lembapan dan sebagainya. Sampel akan dikutip setiap minggu bagi tempoh sebulan untuk menentukan kesan degradasi terhadap kekuatan hentaman bagi komposit termoplastik terisi¹OMMT. Ujian hentaman Izod (tanpa takuk) dilakukan atas sampel termoplastik setelah pendedahan kepada pencuacaan semulajadi. Rajah 3.12 menunjukkan rak ujian pencuacaan semulajadi yang mecondngkan sampel



Rajah 3.12 Rak ujian pencuacaan semulajadi yang mecondongkan sampel supaya permukaan sampel bersudut 45° dari paksi menegak

3. LAPORAN TEKNIKAL

3.1 Polipropilena (PP)

3.1.1 Kajian persuratan Nanokomposit polipropena /organo-montmorilonit (PP/OMMT)

Polipropilena (PP) merupakan bahan termoplastik komoditi yang semakin penting kini kerana sifat-sifatnya yang baik seperti kebolehpemprosesan, rintangan air, suhu peleburan yang tinggi,¹ sifat kekuatan tensil, ketegaran, kekerasan dan nisbah kekuatan kepada berat yang tinggi. Organo-montmorilonit (OMMT) pula merupakan tanah liat silikat yang semakin diberikan perhatian kerana penguatannya sebagai pengisi berskala nano yang baik dengan pembebanan yang sedikit (Karian, 2003). Banyak kajian telah dijalankan terutamanya penyelidikan nanokomposit PP/OMMT kerana dijangkakan bahawa dengan penambahan pengisi bersaiz nano ini, produk yang mempunyai sifat-sifat mekanikal dan terma yang lebih baik dapat dihasilkan.

Daripada kajian-kajian yang dijalankan ke atas nanokomposit PP/OMMT, didapati bahawa nanokomposit PP/OMMT memang memberikan sifat-sifat yang agak baik termasuk kekuatan modulus, kekuatan hentaman, suhu penguraian, kekuatan pelenturan, modulus pelenturan yang meningkat (Zhou et al., 2005). Selain itu, terdapat juga penyelidikan dijalankan untuk mengkaji kesan keadaan pemrosesan terhadap atas nanokomposit PP/OMMT dan kaedah-kaedah penyediaan nanokomposit PP/OMMT. Secara amnya, kaedah yang paling lazim digunakan untuk pemrosesan nanokomposit PP/OMMT ialah kaedah interkalasi leburan. Kebanyakan penyelidik melakukan kajian ke atas sifat mekanikal nanokomposit PP/OMMT dan lazimnya agen penserasi yang sesuai akan ditambahkan. Agen penserasi yang biasa digunakan ialah polipropena terangkai maleik anhidrida (PPgMAH). Namun, terdapat juga penyelidik mengkaji bahan lain yang dapat menggantikan agen penserasi dalam penghasilan nanokomposit PP/OMMT, contohnya menggunakan agen pengkupel atau agen pembengkakan.

3.1.2 Ringkasan kajian penyelidikan PP/OMMT

Dalam kajian penyelidikan yang dijalankan, satu siri komposit polipropilena/organo-montmorilonit (PP/OMMT) yang mengandungi 1-5 wt% OMMT telah disediakan dengan menggunakan kaedah penyebatan leburan. Kaedah penyebatan leburan dijalankan menggunakan ekstruder skru tunggal. Sifat fizikal bagi komposit PP/OMMT telah ditentukan melalui ujian ketumpatan. Sifat mekanikal komposit PP/OMMT telah dikaji dengan ujian pelenturan dan kekerasan. Morfologi komposit telah diperhatikan dengan mikroskop elektron pensakanan (SEM) dan mikroskop elektron pensakanan *field emission* (FESEM). Sifat terma komposit PP/OMMT telah diperoleh menerusi analisis termogravimetri (TGA) dan pembezaan pensakanan kalorimetri (DSC). Spektroskopi infra merah terjelma Fourier (FTIR) telah digunakan untuk mengkaji kehadiran kumpulan-

kumpulan berfungsi yang bertanggungjawab dalam tindak balas di antara matriks PP dan pengisi OMMT. Kekuatan dan kekakuan komposit PP/OMMT telah meningkat secara mendadak dengan penambahan OMMT. Satu pembebanan optima bagi komposit PP telah diperhatikan, iaitu pada pembebanan OMMT 2% yang seimbang dalam sifat modulus, kekuatan, kekerasan dan keliatan. Mikrograf-mikrograf FESEM dan SEM menunjukkan kegagalan mulur dengan permukaan berfibril berlaku pada komposit dengan 2% OMMT. Sebaliknya, kegagalan rapuh dengan permukaan kasar pada komposit dengan 5% OMMT. 5 dan 10 bsg agen penserasi polipropilena tercangkuk maleik anhidrida (PPgMAH) kemudian ditambahkan ke dalam komposit PP/OMMT yang mempunyai pembebanan optima iaitu 2%. Penambahan PPgMAH hanya boleh mengekalkan sifat mekanikal tetapi mengurangkan sifat terma komposit PP/OMMT/PPgMAH. Hal ini telah ditunjukkan dengan penurunan dalam suhu penguraian dan suhu onsets degradasi dalam komposit. Walau bagaimanapun, darjah penghabluran komposit PP/OMMT ditingkatkan dengan penambahan agen penserasi PPgMAH berbanding PP tulen. Kumpulan-kumpulan berfungsi pada permukaan OMMT dan matriks PP yang bertindak balas dengan PPgMAH ditunjukkan menggunakan spektra FTIR.

3.2 Polietilena (PE)

3.2.1 Kajian persuratan nanokomposit LDPE/OMMT

Polietilena ketumpatan rendah (LDPE- *Low Density Polyethylene*) merupakan bahan pembungkusan yang digunakan secara meluas, ia mempunyai tarikan unik sebagai penyediaan nanokomposit disebabkan oleh peningkatan dalam sifat penapisan. Polietilena adalah polimer lentur yang tidak berketub, maka, pengisi montmorilonit (MMT) tidak mudah berserak secara homogen dalam polietilena. Secara umumnya, montmorilonit akan dimodifikasi dengan ammonium alkil untuk menghasilkan interaksi

dengan polimer kerana alkil ammonium menjadikan permukaan MMT organofilik lebih bersifat hidrofilik. Keadaan ini akan dapat membentuk organo-modifikasi montmorilonit (OMMT-*Organo-modified Montmorillonite*). Namun, OMMT tidak dapat berserak dengan baik dalam polietilena yang tidak berkutub, kerana polimer tidak berkutub ini masih terlalu hidrofobik. Maka, nanokomposit polimer-tanah liat tak berkutub disediakan dengan campuran leburan berasaskan pengenalan oligomer yang dimodifikasi untuk menyekatakan kekutuban antara permukaan tanah liat dengan polimer, seperti polipropilena tercantum maleik anhidrida/tanah liat dan polietilena tercantum maleik anhidrida /tanah liat (Song, 2002; Morawiec, 2005).

LDPE merupakan bahan pembungkusan yang paling banyak digunakan, ia merupakan satu tarikan untuk menghasilkan nanokomposit berasaskannya disebabkan oleh sifat ketelapan yang penting. Namun, maklumat tentang nanokomposit LDPE/tanah liat dengan menggunakan agen penserasi polietilena tercangkuk maleik anhidrida (PE-g-MAH) adalah kurang. Terdapat beberapa kajian menunjukkan peningkatan sifat-sifat mekanikal dengan penambahan partikel pengisi yang kaku dalam sesetengah sistem komposit, contohnya, polipropilena (PP) berpengisi dan polietilena (PE) berpengisi. Namun, bagi nanokomposit berasaskan LDPE, didapati keberkesanan tanah liat mengexfoliasi dalam LDPE matriks adalah lebih sukar berbanding dengan sistem yang berasaskan polietilena ketumpatan tinggi (HDPE), kerana rantai polimer makromolekul LDPE yang bercabang lebih sukar menyusuk ke dalam galeri tanah liat dan menghalang kemasukan partikel pengisi tanah liat antara rantai polimer (Morawiec, 2005).

Nanokomposit LDPE/OMMT dengan PE-g-MAH yang mempunyai sifat tensil yang sebaik dengan LDPE asal boleh didapati dengan pancampuran leburan dengan menggunakan penyediaan kelompok induk (*master batch*) penserasi PE-g-MAH dengan pengisi OMMT. Komposit LDPE/OMMT tanpa agen penserasi mengalami pematahan pada awal penarikan disebabkan oleh sifat ketidakhomogenan dan partikel tanah liat

tidak mengexfoliasi dalam sistem komposit. Kestabilan terma juga tidak diperbaiki. Tetapi, sifat mekanikal sistem komposit bukan sahaja disumbang oleh exfoliasi tanah liat dalam sistem dan kandungan pengisi, kehadiran bilangan agen penserasi dalam kuantiti yang tertentu turut penting.

Dalam projek penyelidikan ini, LDPE dipilih sebagai matriks untuk komposit kerana ia mempunyai sifat keelastikan yang tinggi, kapasiti penghantaran cahaya yang luas dan keterlenturan yang bagus. Pengisi tanah liat OMMT dipilih dalam projek penyelidikan ini disebabkan ia mempunyai sifat-sifat yang lebih unggul dan nisbah bidang yang lebih tinggi daripada tanah liat yang biasa digunakan. Pengisi OMMT juga boleh digunakan untuk menghasilkan struktur nanokomposit yang mempunyai pengisi yang berinterkalasi atau mengexfoliasi dalam matriks polimer. Agen penserasi PE-g-MAH digunakan kerana ia terdiri daripada dua bahagian komponen, iaitu bahagian maleik anhidrida yang berupaya bertindak balas dengan pengisi OMMT yang berketub dan bahagian PE yang serasi dengan matriks LDPE dan mempunyai sifat yang hampir sama dengannya. Hal ini dapat memperbaiki interaksi antara pengisi OMMT dan matriks LDPE yang kurang serasi.

3.2.2 Ringkasan kajian penyelidikan PE/OMMT

Kaedah penyebatian leburan digunakan untuk menyediakan komposit polietilena ketumpatan rendah (LDPE)/polietilena tercangkuk maleik anhidrida (PE-g-MAH)/organo-modifikasi montmorilonit (OMMT). Pada fasa pertama, komposit LDPE/OMMT dengan pembebanan pengisi OMMT yang berbeza iaitu 0, 1, 2, 3, 4 dan 5wt% disediakan dengan menggunakan mesin pengestrudaan skru tunggal. Untuk fasa kedua, komposit LDPE/PE-g-MAH/OMMT dengan penambahan PE-g-MAH (0, 5 dan 10bsg) sebagai agen penserasi disediakan dengan menggunakan mesin penggiling bergulung dua. Kesan pembebanan OMMT serta PE-g-MAH terhadap sifat fizikal, sifat tensil, sifat

terma, interaksi partikel/matriks dan morfologi kepada sistem komposit yang dihasilkan dikaji dengan menggunakan index aliran leburan (MFI), ujian ketumpatan, ujian kekerasan, ujian pengabuan, mesin Pengujian Universal Instron, kalorometri penskanan pembezaan (DSC), analisa termogravimetrik (TGA), jelmaan fourier infra-merah (FTIR) serta pancaran medan mikroskop elektron penskanan (FESEM). Keputusan pada fasa pertama menunjukkan bahawa ketumpatan dan kekerasan bagi komposit LDPE/OMMT meningkat dengan peningkatan pembebanan pengisi OMMT kerana sifat kekakuan pengisi OMMT. Penambahan sifat kekakuan pengisi OMMT dalam sistem komposit dapat meningkatkan modulus komposit LDPE/OMMT tetapi menurunkan pemanjangan pada pemutusan kerana mobiliti rantai polimer terhalang. Peningkatan kekuatan tensil dapat dicapai dalam pembebanan pengisi optimum, iaitu diperolehi dengan kemasukan 2wt% pengisi OMMT dalam matriks LDPE yang memberi sifat interaksi LDPE/OMMT yang baik. Kesan interaksi LDPE/OMMT semakin menurun dengan peningkatan kandungan pengisi OMMT, ini dapat diperhatikan dalam mikrograf FESEM, iaitu pengaglomeratan wujud dalam pembebanan pengisi 3–5wt% OMMT. Dalam fasa kedua, ketumpatan dan kekerasan menurun dengan peningkatan pembebanan agen penserasi PE-g-MAH. Kekuatan tensil dan pemanjangan pada pemutusan diperbaiki dengan 10bsg agen penserasi PE-g-MAH disebabkan oleh interaksi LDPE/OMMT dan darjah penyerakan yang baik. Suhu penghabluran dan darjah kehabluran LDPE/5PE-g-MAH/2OMMT lebih rendah daripada komposit LDPE/2OMMT kerana sifat pemplastikan PE-g-MAH yang menurunkan kesan penyusunan rantai polimer. Sifat rintangan terma komposit dapat diperbaiki, iaitu suhu *onset* dan suhu dekomposisi untuk LDPE/10PE-g-MAH/2OMMT adalah lebih tinggi daripada komposit LDPE/5PE-g-MAH/2OMMT dan LDPE/2OMMT kerana kesan interaksi LDPE/OMMT yang baik. Darjah penyerakan pengisi OMMT serta sifat antaramuka antara pengisi OMMT dan matriks LDPE juga diperbaiki selepas

penambahan PE-g-MAH, ini dapat dibuktikan dengan morfologi struktur yang diperoleh oleh FESEM dan kumpulan berfungsi yang wujud dalam spektrum FTIR.

3.3 Polistirena (PS)

3.3.1 Kajian persuratan nanokomposit PS/OMMT

Akelah & Moet (1996) dan Moet et al (1993) menyediakan polistirena-montmorilonite nanokomposit dengan menggunakan pelarut organik, di mana polistirena nanokomposit interkalasi menghasilkan d_{001} -jarak 2.45 nm. Dalam laporan Periyayya et al (2005) kekuatan tensil dan modulus ditingkatkan dengan penambahan tanah liat sehingga 3%, tetapi pemanjangan pada takat putus jatuh dengan penambahan kandungan tanah liat. Selain itu, Periyayya et al (2005) juga melaporkan bahawa suhu penguraian PS/MMT meningkat dengan kandungan tanah liat. Suhu peralihan kaca (T_g) bagi nanokomposit PS meningkat 5-6°C dengan penambahan 1-3% MMT. Periyayya et al (2005) telah melaporkan bahawa modulus Young bagi HIPS/MMT menambahbaikan sebanyak 53% dengan kehadiran tanah liat berbanding dengan resin HIPS, hal ini adalah disebabkan oleh kesan daripada penyerakan tanah liat dan teknik penyediaan nanokomposit ialah penambat pemula radikal kation-MMT hybrid (*anchored cationic radical initiator-MMT hybrid*). Nanokomposit PS/organo-tanah liat berstruktur interkalasi didapati bahawa mempunyai kestabilan terma yang lebih baik daripada PS tulen. Struktur dan sifat surfaktan memainkan peranan dalam menentukan sifat komposit yang dihasilkan. Eksfoliasi PS/MMT memaparkan penambahbaikan pada sifat modulus, suhu peralihan kaca yang lebih tinggi dan kestabilan terma yang lebih baik berbanding dengan PS tulen dan komposit PS/MMT terinterkalasi (Li et al, 2005).

Polistirena ialah polimer tidak berpolar dan ini menyebabkan interaksinya dengan OMMT adalah lemah. Keadaan ini mungkin boleh menghadkan penyerakan kehomogenan OMMT dalam matrik PS. Oleh itu, agen penyerasi perlu ditambahkan

demikian meningkatkan keserasian PS dan OMMT. Agen penyerasi yang digunakan dalam projek penyelidikan ini ialah stirena-etilena-butilena-stirena tercangkuk maleik anhidrida (SEBS-gMAH). Agen penyerasi ini dapat meninggikan penyerakan OMMT dalam polimer tidak berpolar seperti PS dan poliolefin. Kehadiran agen penyerasi juga dapat menambahbaikkkan penyerasian dalam nanokomposit menghasilkan exfoliasi dalam polimer-tanahliat (Bafna et al., 2003 ; Osman et al., 2005 ; Wang, 2001 ; Lebaron, 1999).

Agen penyerasian membenarkan silikat berlapis menyahlapisan dalam matrik polimer (Osman et al., 2005 ; Wang, 2001). Kumpulan maleik anhidrida boleh menginterkalasi di antara lapisan OMMT dan bertindak balas dengan kumpulan berfungsi pada permukaan OMMT dan memecahkan struktur aglomerat partikel OMMT atau mengurangkan saiznya. Justeru itu, ia memudahkan interkalasi bagi polimer tak berpolar dengan tanah liat dengan membentuk satu interaksi yang lebih kuat (Bafna et al, 2003).

Agen penyerasi polistirena tercangkuk maleik anhidrida (MAHgPS) ditambahkan ke dalam sistem polimer untuk meningkatkan keserasian komposit PS/OMMT dan dipercayai bahawa MAHgPS boleh memberikan penyerakan pengisi yang lebih baik. Kumpulan maleik anhidrida boleh menginterkalasi ke antara lapisan OMMT dan bertindak balas dengan kumpulan berfungsi pada permukaan OMMT dan memecahkan struktur aglomerat atau mengurangkan saiznya.

3.3.2a Ringkasan kajian penyelidikan PS/MAHgPS/OMMT

Dalam kajian yang dijalankan, satu siri komposit polistirena/montmorillonite (PS/OMMT) yang mengandungi 1, 2, 3, 4, 5wt% partikel OMMT telah disediakan dengan menggunakan teknik penyebatian leburan. Penyebatian leburan dijalankan dengan menggunakan pengestrud berskru tunggal dan penggiling penggulung dua. Sifat mekanikal komposit ditentukan melalui ujian pelenturan. Sifat pelenturan seperti

modulus pelenturan, kekuatan pelenturan dan terikan alah pelenturan adalah dipengaruhi oleh pembebanan partikel OMMT dalam komposit. Modulus pelenturan didapati meningkat secara linear dengan penambahan pembebanan OMMT. Dalam sifat kekuatan pelenturan, pembebanan optimum diperhatikan dalam keputusan terletak pada sampel yang mengandungi 2wt%. Pada pembebanan OMMT yang lebih tinggi, aglomerat yang besar diperhatikan. Aglomerat ini menyebabkan kejatuhan dalam kekuatan pelenturan. Sifat morfologi komposit telah dikaji dengan menggunakan Mikroskop Penskanan Elektron medan *Emission (FESEM)*. Pemerhatian menunjukkan OMMT tidak diserak dengan baik dan membentuk aglomerat yang besar apabila pembebanan OMMT melebihi 2wt%. Spektroskop Infra-merah Terjelma Fourier (*FTIR*) digunakan untuk mengkaji kehadiran rantai ikatan kimia yang terbentuk antara tindak balas partikel OMMT dan matriks PS. Didapati tiada ikatan kimia yang wujud dalam spektra FTIR. Keputusan ini membuktikan tiada interaksi antara OMMT dan matriks PS. Polistirena tercangkuk maleik anhidrida (MAHgPS) digunakan untuk menyerasikan komposit PS/OMMT. Modulus pelenturan menurun dengan peningkatan pembebanan MAHgPS, manakala kekuatan pelenturan dan terikan alah pelenturan didapati bertambah baik dengan peningkatan pembebanan MAHgPS. Penambahbaikan dalam sifat mekanikal adalah disebabkan oleh penurunan saiz partikel OMMT. Keputusan ini dibuktikan dengan menggunakan mikrograf FESEM. Saiz OMMT yang ditunjukkan pada mikrograf ialah 1 μ m berbanding dengan 20 μ m daripada OMMT tulen. Keserasian komposit PS/OMMT menunjukkan penyerakan OMMT yang homogenus memberikan sokongan kepada penambahbaikan dalam sifat mekanikal komposit. Pembuktian untuk tindak balas antara kumpulan berfungsi pada permukaan OMMT dan kumpulan maleik anhidrida pada MAHgPS boleh didapati melalui spektra FTIR. Tindak balas kimia yang mungkin berlaku antara MAHgPS dan OMMT telah dicadangkan. Penambahbaikan sifat terma komposit PS/OMMT telah dicirikan dengan menggunakan Analisis

Termogravimetrik (*TGA*) dan Pembezaan Penskanan Kalorimetri (*DSC*). Kestabilan terma bagi komposit PS/OMMT/MAHgPS adalah lebih tinggi berbanding dengan PS tulen. Suhu dekomposisi bagi 5wt% MAHgPS adalah lebih tinggi daripada 10wt% MAHgPS. Dalam keputusan *DSC*, OMMT tidak memberikan kesan terhadap peningkatan suhu peralihan kaca. Suhu peralihan kaca komposit PS/OMMT hanya ditingkatkan dengan kehadiran MAHgPS. Penambahan 5wt% MAHgPS memberi keputusan yang lebih baik kerana sifat mekanikal dan terma yang diperolehi adalah lebih baik berbanding 10wt% MAHgPS.

3.3.2b Ringkasan kajian PS/SEBSgMAH/OMMT

Dalam kajian penyelidikan ini, satu siri komposit polistirena/montmorillonite (PS/OMMT) yang mengandungi 2, 4, 6, 8, 10wt% OMMT telah disediakan dengan menggunakan teknik penyebatian leburan. Peyebatian leburan ini dijalankan melalui pengekrud skru tunggal. Sifat mekanikal bagi komposit PS/OMMT diuji dengan menggunakan ujian pelenturan dan ujian kekuatan hentaman Izod. Peratusan OMMT yang optimum telah ditentukan berdasarkan sifat-sifat pelenturan dan kekuatan hentaman. Kekuatan pelenturan, anjakan pelenturan, dan keliatan menurun manakala modulus pelenturan meningkat apabila komposisi OMMT dalam matrik PS meningkat. Bagi ujian kekuatan hentaman Izod, sifat kekuatan hentaman menurun apabila penambahan OMMT dalam matrik PS. Peningkatan peratusan OMMT meningkatkan kecenderungan pembentukan aglomerat yang menjadi tumpuan tegasan dalaman. Peratusan OMMT yang optimum dicapai pada 2wt% kerana sifat mekanikal komposit PS yang seimbang diperolehi. Fasa seterusnya ialah penambahan agen penyerasi SEBS-g-MAH dalam komposit PS/OMMT (2%) dalam julat kandungan 0 bsg hingga 15 bsg. Ujian kekuatan hentaman dan ujian pelenturan dijalankan untuk menentukan sifat mekanikal. Penambahan SEBS-g-MAH dalam komposit ini menurunkan modulus pelenturan manakala meningkatkan kekuatan

alah, keliatan, anjakan pelenturan dan kekuatan hentaman. Penurunan modulus disebabkan oleh sifat keliatan SEBS-g-MAH. Malahan modulus bagi SEBS-g-MAH adalah lebih rendah berbanding dengan PS dan OMMT. Peningkatan keliatan dan kekuatan hentaman disebabkan oleh komponen elastomer menyumbang kepada kelenturan, keliatan dan sifat elastik. Morfologi dan mikrostruktur bagi permukaan patah ujian pelenturan telah dianalisis dengan FESEM. Didapati mikro kaviti fasa elastomer yang banyak terdapat pada komposit PS/OMMT/SEBS-g-MAH 15 bsg. Mikrostruktur yang sedemikian dipercayai ialah sumbangan untuk sifat keliatan. Kajian seterusnya ialah ujian terma bagi komposit PS/OMMT/SEBS-g-MAH. Ujian DSC dijalankan untuk menentukan suhu peralihan kaca (T_g) bagi PS, komposit PS/OMMT 2% dan komposit PS/OMMT/SEBS-g-MAH. Pembebanan OMMT dalam matrik PS meninggikan T_g dari 100.3°C ke 103.5°C. Penambahan SEBS-g-MAH menurunkan T_g bagi komposit PS/OMMT. Bagi ujian TGA, penambahan pengisi OMMT sebanyak 2wt% dalam matrik PS memberi peningkatan suhu dekomposisi sebanyak 7.8%. Apabila pembebanan SEBS-g-MAH 5 bsg ke dalam komposit PS/OMMT, suhu dekomposisi telah diturunkan sebanyak 2.8% berbanding dengan komposit PS/OMMT. Spektra FTIR memberi puncak jalur penyerapan pada 1802 cm^{-1} yang merupakan kumpulan karbonil (C=O) yang terdapat pada SEBS-g-MAH. Untuk kumpulan siloxi (Si-O) pula wujud pada setiap komposit PS/OMMT iaitu terletak pada jalur penyerapan 2960-2990 cm^{-1} . Sifat komposit PS dipertingkat adalah akibat peningkatan interaksi PS dan OMMT. Sifat terma komposit PS/OMMT dikaji melalui TGA, DSC. Sifat terma komposit PS/OMMT didapati diperbaiki dengan penambahan OMMT kerana satu lapisan arang terbentuk pada suhu tinggi. Lapisan arang yang terbentuk bertindak sebagai pelindung kepada komposit PS. Ujian penuaan higroterma (penyerapan air pada suhu 90°C) dijalankan sebanyak 4 minggu, pembebanan OMMT ke dalam matrik PS meninggikan penyerapan air kerana OMMT mempunyai kumpulan silano (Si-OH) yang bersifat hidrofilik yang cenderung

menarik molekul air. Bagi pembebanan SEBS-g-MAH dalam komposit PS/OMMT, kadar penyerapan air lebih tinggi daripada komposit PS/OMMT. Peningkatan kadar penyerapan air komposit PS/OMMT/SEBS-g-MAH adalah disebabkan oleh kumpulan maleik anhidrida yang bersifat hidrofilik daripada segmen maleik anhidrida dalam SEBS-g-MAH. Bagi ujian pencuacaan semulajadi, kekuatan hentaman didapati menurun mengikut tempoh ujian pencuacaan. Kekuatan hentaman menurun disebabkan oleh degradasi berlaku pada agen penyerasi SEBS-g-MAH. Degradasi yang berlaku telah menghasilkan mikro-retakan. Mikro-retakan ini akan menjadi tumpuan tegasan dalaman yang lemah pada sampel. Oleh itu, kekuatan hentaman bagi komposit PS/OMMT/SEBS-g-MAH akan menurun selepas didedahkan kepada ujian pencuacaan semulajadi. Ujian penuaan pengoksidaan terma (TOA – Thermal Oxidative Aging) dilakukan ke atas komposit PS/OMMT. Sifat mekanikal komposit PS/OMMT selepas pendedahan kepada suhu tinggi dikaji dengan menjalankan ujian hentaman. Sifat PS/OMMT didapati merosot dengan peningkatan tempoh pendedahan kepada suhu tinggi. Keadaan ini adalah disebabkan kerana kehadiran oksigen pada persekitaran dan juga suhu tinggi telah mempercepatkan degradasi komposit PS/OMMT.

RUJUKAN

- Ajayan Pulickel M., Schaddler Linda S., Braun Paul V. (2003). *Nanocomposite Science and Technology*, Germany: Wiley-Vch Verlag GmbH.
- Akelah A & A.Moet (1996), J.Maer.Sci. Organophilic rubber-montmorillonite nanocomposites. *Materials Letters*, Volume 22, Issues 1-2, January 1996, Pages 97-102
- Alexandre Michaël, Dubois Philippe, Sun Tao, Garces Juan M. and Jérôme Robert. (2002). Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties. *Journal Polymer*. 43(8), 2123-2132
- Bafna A., Beaucage G., Mirabella F., Mehta. S. (2003). 3D Hierarchical orientation in polymer-clay nanocomposite films. *Journal Polymer*. 44, 1103-1115
- Bhiwankar Nikhil N., Weiss R.A. (2006) *Melt Intercalation/exfoliation of Polystyrene-sodium-montmorillonite nanocomposites using Sulfonated Polystyrene Ionomer Compatibilizer*. *Polymer* 47 (2006) 6684-6691
- Bikiaris D., Prinós J., Koutsopoulos K., Vouroutzis N., Pavlidou E., Frangi N. & Panayiotou C. (1998). LDPE/plasticized starch blends containing PE-g-MA copolymer as compatibilizer. *Polymer Degradation and Stability* 59, 287-291.
- Ding Chao, Jia Demin, He Hui, Guo Baochun and Hong Haoqun. (2005). How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene. *J. Polymer Testing*. 24(1), 94-100
- Joseph H.Koo (2006). *Polymer nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*. New York: McGraw-Hill.
- Karian H.G. (2003). *Handbook of polypropylene and polypropylene composites, 2nd edition*, revised and expanded. Marcel Dekker, Inc.
- Kornmann Xavier (2001). *Synthesis and Characterisation of Thermoset-Layered Silicate Nanocomposites*, Sweden: Luleå Tekniska Universitet.
- LeBaron Peter C., Wang Zhen and Pinnavaia Thomas J. (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *J. Applied Clay Science*. 15(1-2), 11-29
- Lee Jennifer A., Kontopoulou Marianna, Parent J. Scott. (2005). Synthesis and characterization of polyethylene-based ionomer nanocomposites. *J. Polymer*. 46, 5040-5049.
- Lee Joong-Hee, Jung Daeseung, Hong Chang-Eui, Rhee Kyong Y. and Advani Suresh G. (2005). Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer. *J. Composites Science and Technology*. 65(13), 1996-2002.

- Li, YunZhao Yu, Yukun Yang (2005) *Synthesis of Exfoliated Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite by Emulsion Polymerization Using a Zwitterions as The Clay Modifier*. *European Polymer Journal* 41 (2005) 2016-2022
- Moet A and A.Akelah, Mater.lett (1993) Polymer-clay nanocomposites: polystyrene grafted onto montmorillonite interlayers. *Materials Letters*, Volume 18, Issues 1-2, November 1993, Pages 97-102
- Morawiec J., Pawlak A., Slouf M., Galeski A., Piorkowska E. and Krasnikowa N. (2005). Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*. 41(5), 1115-1122
- Osman Maged A., Rupp Jörg E.P. and Suter Ulrich W. (2005a). Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. *J. Polymer*. 46(5), 1653-1660.
- Osman Maged A., Rupp Jörg E.P. and Suter Ulrich W. (2005b). Effect of non-ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. *J. Polymer*. 46(19), 8202-8209.
- Periyayya Uthirakumar, Min-Ki Song, Changwoon Nah, YounSik Lee (2005). Preparation and characterization of exfoliated polystyrene/clay nanocomposites using a cationic radical initiator-MMT hybrid. *European Polymer Journal* 41 (2005) 211–217
- Periyayya Uthirakumar, Yoon Bong Hahn, Kee Suk Nahm, Youn-Sik Lee (2005) Exfoliated high-impact polystyrene/MMT nanocomposites prepared using anchored cationic radical initiator–MMT hybrid. *European Polymer Journal* 41 (2005) 1582–1588
- Sinha Ray Suprakas and Okamoto Masami. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Journal Progress in Polymer Science*. 28(11), 1539-1641
- Sinha Ray Suprakas, and Bousmina Mosto. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Journal Progress in Materials Science*. 50(8), 962-1079
- Sinha Ray Suprakas, Yamada Kazunobu, Okamoto Masami, Fujimoto Youhei, Ogami Akinobu, Ueda Kazue. (2003). New polylactide/layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties. *J. Polymer*. 44, 6633–6646
- Song Lei, Hu Yuan, Wang Shaofen, Chen Zuyao and Fan Weicheng. (2002). Study on the solvothermal preparation of polyethylene/organophilic montmorillonite nanocomposites. *J. Mater. Chem*. 12, 3152–3155.
- Wang K.H., Choi M.H., Koo Ch.M., Choi Y.S. and Chung I.J. (2001). Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Journal Polymer* 42, 9819–9826.
- Wei Xie, Jyh Ming Hwu, George J. Jiang, Thandi M. Buthelezi and Wei Ping Pan.(2003) *A Study of the Effect of Surfactants on the Properties of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites*. *Polymer Engineering and Science*, January 2003, Vol.43, No. 1.

Yei Ding-Ru, Kuo Shiao-Wei, Su Yi-Che, Chang Feng-Chih (2004) *Enhanced Thermal Properties of PS Nanocomposites Formed From Inorganic POSS-treated Montmorillonite*. *Polymer* 45 (2004) 2633-2640.

Zanetti Marco and Costa Luigi. (2004). Preparation and combustion behaviour of polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA. *J. Polymer*. 45(13), 4367-4373

Zhoua Yuanxin , Vijay Rangari, Hassan Mahfuz, Shaik Jeelani & P.K. Mallick. (2005). Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering A* 402, 109–117.

Perpustakaan Kampus Kejuruteraan
Bhg. Bahan Bersiri dan Dokumen
Universiti Sains Malaysia
Kampus Kejuruteraan, Seri Ampangan
14300 Nibong Tebal, S.P.S.
PULAU PINANG.

Lampiran 2

Mechanical, morphological and rheological properties of polyamide 6/organo-montmorillonite nanocomposites

W. S. Chow*, Z. A. Mohd Ishak

School of Materials and Mineral Resources Engineering, Engineering Campus, Universiti Sains Malaysia, Seri Ampangan, Nibong Tebal 14300 Penang, Malaysia

Received 6 December 2006; accepted in revised form 24 December 2006

Abstract. Polyamide (PA6) nanocomposites containing 4 wt% organo-montmorillonite (OMMT) were melt-compounded followed by injection molding. The mechanical properties of the PA6/OMMT nanocomposites were studied through tensile and flexural tests. The rheological behaviour of the nanocomposites was determined by plate/plate rheological measurements. Attempts were made to trace the rheological parameters that reliably reflect the observed changes in the clay dispersion. X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM) were used to characterize the exfoliation and dispersion of the OMMT in the PA6 matrix. The thermal properties of PA6/OMMT nanocomposite were characterized by Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA). The tensile modulus and strength of the PA6 was increased in the presence of OMMT. The flexural strength of PA6/OMMT was approximately doubled compared to the tensile strength value. The significant enhancement of both tensile and flexural strength was attributed to the delaminated clay formation. XRD and AFM results revealed the formation of PA6 nanocomposites as the OMMT was successfully exfoliated.

Keywords: polymer composites, polyamide 6, organo-montmorillonite, nanocomposites

1. Introduction

Polymer nanocomposites offer new technological and economical benefits. The incorporation of nanometer scale reinforcement may dramatically improve selected properties of the related polymer. These nanocomposites exhibit superior properties such as enhanced mechanical properties, reduced permeability, and improved flame retardancy [1]. Polymer layered-silicate nanocomposites are currently prepared in four ways: in-situ polymerization, solution intercalation, melt intercalation and sol-gel technology. Direct polymer melt intercalation is the most attractive because of its low cost, high productivity and compatibility with processing techniques (e.g. extrusion and injection molding) [2].

Numerous researchers described polymer-clay nanocomposites based on polyamide. Nylon 6-clay

hybrid exhibits high modulus, high distortion temperature and good barrier properties of gas and water. Kojima *et al.* [3] have reported the synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam. They found that the silicate layers of nylon 6-clay hybrid were uniformly dispersed in the nylon 6 matrixes. Fornes *et al.* [4] have described the melt compounding of nylon 6/organoclay nanocomposites by using a twin-screw extruder. Tensile modulus and strength were found to increase with increasing concentration of clay. Cho & Paul [5] have reported that the organoclay was well exfoliated into nylon 6 matrix when compounded with twin screw extruder. Liu *et al.* [6] have reported the preparation of polyamide 6-clay nanocomposites/MAHgPP alloys and investigated its mechanical and dynamic mechanical properties and morphologies. The notched impact strength of

*Corresponding author, e-mail: shyang@eng.usm.my
© BME-PT and GTE

the alloys increased remarkably while its stiffness and strength still maintained. Chiu *et al.* [7] have studied the effects of maleic anhydride-grafted polyolefin elastomer (POEMA) on the properties of PA6/OMMT by using melt intercalation. González *et al.* [8] have investigated the toughening of PA6/OMMT by blending with maleinized styrene-ethylene/butadiene-styrene copolymer (mSEBS).

X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) have been adopted as the standard techniques to study the clay (or layered silicates) dispersion in polymers. X-ray diffraction permits the study of intercalation, whereas TEM could provide evidence of intercalation/flocculation and exfoliation/delamination of clay. Atomic force microscopy (AFM) is a further suitable technique to study the microstructure and nanostructure of polymer nanocomposites. Karger-Kocsis *et al.* [9] have studied the morphology and topography of interpenetrating vinyl ester/epoxy/organoclay by using AFM technique. Chow *et al.* [10] have investigated the blend morphology and clay dispersion in PA6/PP matrix using AFM technique. Rheometers could be used to investigate the clay dispersion in the polymer matrix. The melt-state linear viscoelastic properties for the nanocomposites are typically examined in a constant strain rheometer in either a cone and plate or parallel plate (plate-plate) geometry. According to Krishnamoorti & Yurekli [11] the response of the intercalated and exfoliated nanocomposites to external flow is vital in their processing, but would also provide a systematic study of the response of highly anisotropic layers suspended in a viscoelastic medium. A transition from liquid-like to solid like rheological behaviour for nanocomposites at relatively low silicate loadings (1–2 vol.%) is observed with relatively small differences between intercalated and exfoliated systems.

The present work has devoted to study the effects of 4 wt.% OMMT on the mechanical, rheological and morphological properties of PA6. Thus, it is the aim of the present contribution to report the effect of OMMT in reinforcement and its ability of intercalation/exfoliation in PA6. This study attempts to enhance the tensile and flexural properties of PA6. Further, this paper was aimed at studying the rheological behaviour of PA6/OMMT nanocomposites at both high and low shear rates, and to interpret the rheological characteristics as a

function of the morphology of the PA6 nanocomposites.

2. Experimental

2.1. Specimen preparation

The PA6 (Amilan CM 1017) used in this study was a commercial product from Toray Nylon Resin AMILAN, Japan. The melt flow index (MFI at 230°C and 2.16 kg load) and density of PA6 were 35 g/10 min and 1.14 g/cm³, respectively. Organomontmorillonite (Nanomer 1.30TC – OMMT) was a commercial product from Nanacor, Inc, USA. This OMMT is a white powder containing montmorillonite (70 wt%) intercalated by octadecylamine (30 wt%).

Melt compounding of the PA6 nanocomposites was done on a counter-rotating twin-screw extruder (Berstoff). The extrusion zone temperature ranged from 220–230°C. Prior to extrusion, PA6 pellets and organo-montmorillonite (OMMT) were dehumidified by using a vacuum oven at 80°C for 8 h. The extrudates were pelletized with a Haake pelletizer. The pellets were injection molded into standard tensile bars using a Niigata AN 50 injection molding machine. Injection molding temperature ranged from 225–240°C. Prior to injection molding, all pellets were dehumidified in a vacuum oven (80°C for 8 h). The tensile test specimens were molded in a Type I mold according to ASTM D638.

2.2. Mechanical studies

Tensile tests were performed on an Instron-5582 machine at 23°C, according to ASTM D638, at a crosshead speed of 50 mm/min. Tensile modulus, tensile strength and elongation at break were evaluated from the stress-strain data. Flexural measurements were carried out according to ASTM D790 using 3-point bending configuration at 3 mm/min deformation rate. The support span was set at 50 mm. Flexural modulus and strength were determined.

2.3. X-ray Diffraction (XRD)

Wide-angle X-ray spectra were recorded with a D 500 diffractometer (Siemens) in step scan mode using Ni-filtered Cu K α radiation (0.1542 nm wavelength). Powder samples were scanned in reflection, whereas the injection-molded com-

pounds were scanned in transmission in the interval of $2\theta = 2-10^\circ$. The interlayer spacing of the OMMT was derived from the peak position (d_{001} -reflection) in the XRD diffractograms according to the Bragg equation ($\lambda = 2d\sin\theta$).

2.4. Atomic Force Microscopy (AFM)

Specimens were taken from the gauge section of the injection molded dumbbells. Their orientation was transverse to the mold flow direction. The surface of the specimens was first polished prior using further physical etching techniques. As for the physical etching, the polished surface of the specimens was eroded by Ar^+ ion bombardment. This occurred in a secondary neutral mass spectrometer (INA3 of Leybold) working at 500 eV energy. The beam was focused perpendicular to the surface of the specimens. The overall ion dose was $1.9 \cdot 10^{18} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$. The surface profile was scanned by AFM (MultiModeTM Scanning Probe Microscope, Digital Instruments) in tapping mode and the related topography image captured.

2.5. Plate/Plate Rheometry

Rheological measurements were made in dynamic mode on a rheometer (ARES rheometer, Rheometric Scientific) equipped with parallel plate geometry (plate diameter: 25 mm) at 230°C. Sheets were compression molded to about 1 mm thickness and punched into disc of 25 mm diameter. Dynamic frequency scan tests were conducted for all samples at a strain sweep of 1% at 230°C. The strain amplitude (1%) was within the linear viscoelastic region as deduced from dynamic strain scan tests performed for PA6 and PA6/OMMT nanocomposites.

2.6. Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)

The storage modulus (E') and the mechanical loss factor ($\tan\delta = E''/E'$) as a function of temperature (T), were assessed by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) using an Eplexor 25N device of Gabo Qualimeter, Germany. DMTA spectra were taken in tension mode at 10 Hz frequency in a broad temperature range ($T = -110 \dots +230^\circ\text{C}$).

3. Results and Discussion

3.1. Mechanical properties

Table 1 shows the effect of OMMT on the tensile and flexural properties of PA6 nanocomposites. The tensile modulus and tensile strength of PA6 was improved significantly in the presence of OMMT. The stiffness of the OMMT filled PA6 composites is markedly higher than that of the neat PA6. This may be attributed to the stiffness and reinforcing effects of the OMMT particles. Either full or partially delaminated clay formation is believed to be responsible for the increment in stiffness of PA6 nanocomposites. Cho & Paul [5] reported that the modulus of PA6 composite containing 5 wt.% of organoclay was substantially increased relative to neat PA6. Reichert *et al.* [12] also showed that the tensile modulus increased as a function of organophilic layered silicates content. Shelley *et al.* [13] considered the possibility that the modulus improvements are due to the constraint of the polymer chains by their interaction with the clay surfaces. According to Huang *et al.* [14], the introduction of the montmorillonite, which has a higher modulus than the organo-soluble polyimide (PI) matrix, leads to an increase in the modulus of the nanocomposite. The tensile modulus of PI increased almost linearly up to 5 wt.% of montmorillonite. However, as the montmorillonite content is further increased, the aggregation of the montmorillonite leads to a leveling off or even slightly decreases in the modulus of the hybrid. The addition of organoclay yields a substantial improvement in stiffness of the composites based on PA6 [4].

Note that the flexural modulus and strength of PA6 was improved significantly in the presence of OMMT. Recall that the OMMT has a plate-like structure irrespective to its degree of exfoliation. Accordingly, the platy OMMT and its silicate layers when exfoliated are aligned in the mold flow direction (MFD), especially in the skin layers. The injection-molding direction is parallel to the long

Table 1. Effects of OMMT on the tensile and flexural properties of PA6

Properties	Unit	PA6	PA6/OMMT
Tensile modulus	GPa	2.3 ± 0.02	3.0 ± 0.02
Tensile strength	MPa	40.1 ± 0.05	68.7 ± 0.10
Elongation at break	%	58.4 ± 0.05	3.5 ± 0.02
Flexural modulus	GPa	2.1 ± 0.02	2.9 ± 0.01
Flexural strength	MPa	94.2 ± 0.10	105.3 ± 0.10

axis of the layered silicates. This forced orientation is a result of the high shear rates during injection molding. This injection molding-induced skin-core morphology causes the observed increase in the flexural strength.

3.2. Morphological properties

3.2.1. X-ray diffraction (XRD)

Figure 1 shows the XRD patterns in the range of $2\theta = 2-10^\circ$ for PA6, OMMT and PA6/OMMT. The XRD spectrum of the OMMT exhibits a broad intense peak at approximately $2\theta = 3.25^\circ$ corresponding to a basal spacing of 2.72 nm. Note that the XRD spectra of PA6/OMMT do not show a characteristic basal reflection of the OMMT. XRD spectra of the OMMT filled PA6 display a prominent increase in the intensity at lower 2θ values compared with neat PA6. This is due to the fact that the PA6 molecular chain success to intercalate into the inter-gallery of OMMT and further exfoliate the OMMT layered silicates. This reflects that the OMMT used was exfoliated in the PA6 matrix. Wu *et al.* [15] had reported a similar observation in the case of nylon 1012/clay nanocomposites. The

absence of the characteristic clay d_{001} peak indicates the exfoliation of the clay platelets in the nylon 1012 matrix.

3.2.2. Atomic force microscopy (AFM)

Figure 2a&b display the AFM surface topography of PA6 and PA6/OMMT after Argon ion bombardment. The great difference in the topography reflects the effect of OMMT. Recall that OMMT would act as nucleant for the γ -phase of PA6 which is likely less resistant to ablation than the α -phase. The white image represents the individual clay layers or layered silicates (i.e. platelet structure shown by the arrow). The average length of the plate-like structure is approximately 0.5 micrometer. Note that the silicate layer of OMMT was exfoliated in the PA6 matrix.

3.3. Rheological properties

A deeper insight into morphology-dependent flow behavior was expected from the rheological measurements performed in the viscoelastic range. The storage modulus (G') resulting from dynamic frequency scans is depicted in Figure 3a. The storage modulus (G') increased monotonically in the covered frequency range when OMMT was introduced to the PA6 nanocomposites. This reflects the strong effects of intercalated/exfoliated clay silicate layers on the viscosity of PA6. Besides, the increasing of the G' values of PA6/OMMT compared with the neat PA6 is attributed to the interaction of PA6 and OMMT. The slope values of G' for PA6 at 1 rad/s and 100 rad/s is 0.92 and 1.25, respectively. On the other hand, the slope values of G' for PA6/OMMT nanocomposites at 1 rad/s and 100 rad/s is 0.89 and 0.96, respectively. According to Li *et al.* [16], changes of G' in the viscoelastic range sensitively

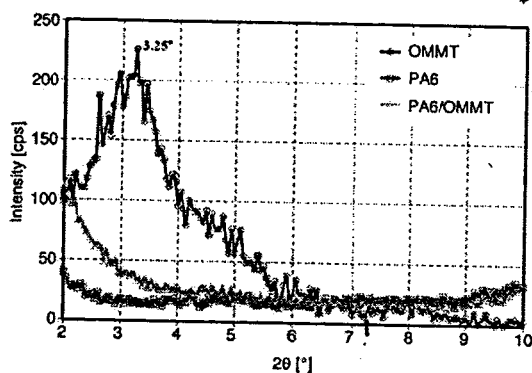


Figure 1. XRD spectra of PA6, OMMT and PA6/OMMT nanocomposites

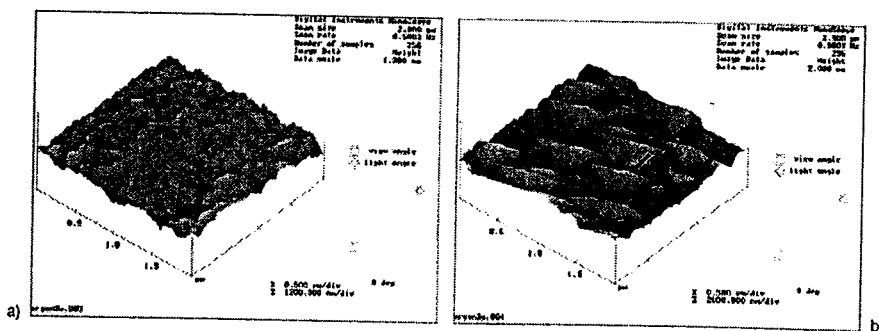


Figure 2. a – AFM surface topography of PA6; b – AFM surface topography of PA6/OMMT nanocomposites

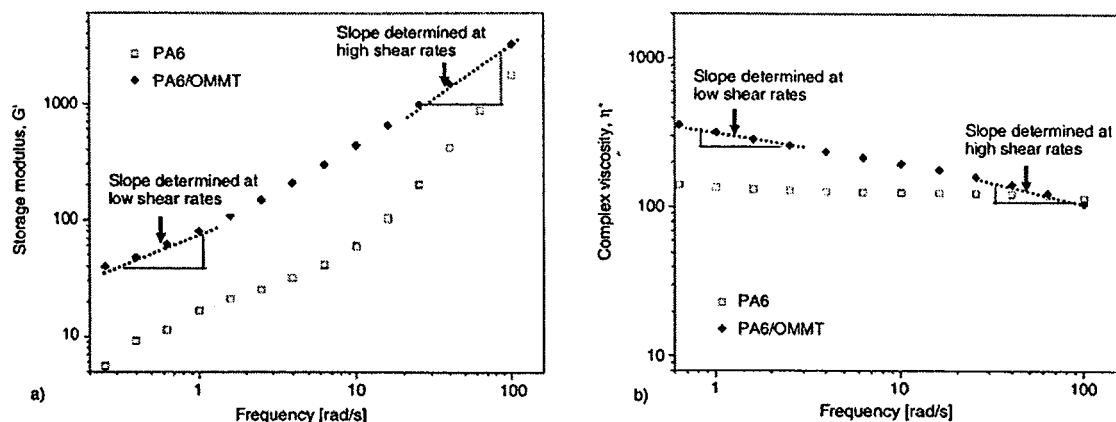


Figure 3. a – Variation in the storage modulus (G') as a function of frequency for PA6 and PA6/OMMT nanocomposites; b – Variation in the complex viscosity (η^*) as a function of frequency for PA6 and PA6/OMMT nanocomposites

reflect the effects of clay dispersion. The higher the slope, the less stable the clay is. At lower frequency (at 1 rad/s) the polymer chains are fully relaxed and thus alterations in storage modulus (G') and loss modulus (G'') including their slopes are likely linked to the effect of the clay dispersion. This change in slope indicates that the nanocomposites attained a pseudo solid-like behaviour due to the nano-reinforcing effect of the intercalated/exfoliated clay. Similar results were reported by Hoffmann *et al.* [17]. The higher the G' moduli and the smaller the slope (at lower frequency), the more pronounced the interaction between the silicate platelets and their tendency to form a three-dimensional superstructure [17]. One can thus conclude that rheological characteristics (G' and related slope) in the low frequency viscoelastic range could reflect even small changes in the clay dispersion accordingly.

Figure 3b depicts the course of the complex viscosity (η^*) as a function of frequency for the viscoelastic range assessed by a plate-plate rheometer. Note that the complex viscosity of PA6 increased in the presence of OMMT. The slope values of η^* for PA6 at 1 rad/s and 100 rad/s are -0.04 and -0.13 , respectively. However, the slope values of η^* for PA6/OMMT at 1 rad/s and 100 rad/s is -0.46 and -0.29 , respectively. According to Boucard *et al.* [18], at low shear rates, the silicate platelets of high aspect ratio are well separated and this strongly increases the viscosity of the melt. On the other hand, at higher shear rates the platelets are oriented in the flow direction which consequently leads to a reduction in the viscosity. One could expect that the

higher the viscosity and the higher the negative slope in viscosity-frequency relation are the better is the clay exfoliation. This prediction is due to the fact that intimate clay/polymer interaction is accompanied with strong viscosity increase. However, if the clay layers are well separated from each other (exfoliated stage) then shear thinning is more probable than in case of intercalated tactoids. Recall that shear thinning presumes an alignment of the clay layer in the flow direction which occurs easily in exfoliated stage.

3.4. Thermal analysis

The dynamic storage modulus, as well as the $\tan\delta$ versus temperature traces for the PA6 and PA6/OMMT nanocomposites is shown in Figure 4a&b, respectively. It can be seen that PA6/OMMT nanocomposites exhibits higher storage modulus than PA6 (c.f. Figure 4a). This may again be attributed to the reinforcing effects of the OMMT in PA6 matrix. Figure 4b shows the effect of OMMT on the loss factor ($\tan\delta$) for PA6. Two dynamic relaxation peaks were observed at around 56°C and -60°C , which referred to as α and β relaxation peaks of PA6. The α relaxation peak is believed to be related to the breakage of hydrogen bonding between polymer chain which induces long range segmental chain movement in the amorphous area. This is assigned to the glass transition temperature (T_g) of PA6. Note that there is no significant changing in the T_g value of PA6 with the incorporation of OMMT.

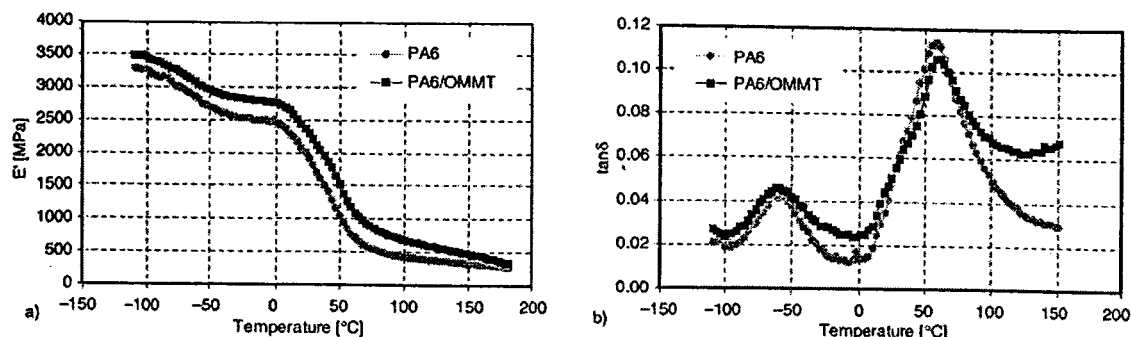


Figure 4. a – E' vs T traces for PA6 and PA6/OMMT nanocomposites; b – $\tan\delta$ vs T traces for PA6 and PA6/OMMT nanocomposites

4. Conclusions

Based on this work devoted to study the effects of OMMT on the mechanical, morphological and rheological properties of PA6 nanocomposites, the following conclusions can be drawn:

- Modulus and strength of the PA6 was improved significantly in the presence of OMMT attributed to the stiffness, rigidity, reinforcing effects and exfoliation of OMMT.
- XRD and AFM techniques could be used to study the morphology of PA6/OMMT nanocomposites. The OMMT was exfoliated in the PA6 matrix. This is attributed to the strong interaction of PA6 and OMMT, and the intercalation capability of PA6 in the silicate layers of OMMT.
- Considering the XRD and AFM results of the OMMT dispersion in the PA6 nanocomposites, the following rheological parameters, in the viscoelastic range at low frequency, could be considered as suitable indicators: the storage modulus (G') and its slope, and the complex viscosity (η^*) and its slope. The higher G' and the smaller the related slope, as well as the higher η^* and its higher related slope, the better the clay exfoliation is.

Acknowledgments

The authors would like to thank Ministry of Science, Technology and Environment (MOSTE), Malaysia for the IRPA grant and USM Short Term Grant. The authors appreciate the technical support for the AFM, DMTA and rheology tests from Professor Karger-Kocsis (Institute for Composite Materials, Kaiserslautern University of Technology, Germany).

References

- Ray S. S., Okamoto M.: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, **28**, 1539–1641 (2003).
- Alexandre M., Dubois P.: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **28**, 1–63 (2000).
- Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.: Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **31**, 983–986 (1993).
- Fornes T. D., Yoon P. J., Keskkula H., Paul D. R.: Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer*, **42**, 9929–9940 (2001).
- Cho J. W., Paul D. R.: Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, **42**, 1083–1094 (2001).
- Liu X. H., Wu Q. J., Berglund L. A., Fan J. Q., Qi Z. N.: Polyamide 6-clay nanocomposites/polypropylene-grafted-maleic anhydride alloys. *Polymer*, **42**, 8235–8239 (2001).
- Chiu F. C., Lai S. M., Chen Y. L., Lee T. H.: Investigation on the polyamide 6/organoclay nanocomposites with or without a maleated polyolefin elastomer as a toughener. *Polymer*, **46**, 11600–11609 (2005).
- González I., Eguiazabal J. I., Nazabal J.: Rubber-toughened polyamide 6/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, **66**, 1833–1843 (2006).
- Karger-Kocsis J., Gryshchuk O., Fröhlich J., Mühlaupt R.: Interpenetrating vinyl ester/epoxy resins modified with organophilic layered silicates. *Composites Science and Technology*, **63**, 2045–2054 (2003).
- Chow W. S., Mohd Ishak Z. A., Karger-Kocsis J.: Atomic force microscopy study on blend morphology and clay dispersion in polyamide-6/polypropylene/organoclay systems. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **43**, 1198–1204 (2005).

- [11] Krishnamoorti R., Yurekli K.: Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **6**, 464–470 (2001).
- [12] Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mülhaupt R.: Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. *Macromolecular Materials Engineering*, **275**, 8–17 (2000).
- [13] Shelley J. S., Mather P. T., DeVries K. L.: Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites. *Polymer*, **42**, 5849–5858 (2001).
- [14] Huang J. C., Zhu Z. K., Ma X. D., Qian X. F., Yin J.: Preparation and properties of montmorillonite/organosoluble polyimide hybrid materials prepared by a one-step approach. *Journal of Materials Science*, **36**, 871–877 (2001).
- [15] Wu Z. G., Zhou C. X., Qi R. R., Zhang H. B.: Synthesis and characterization of nylon 1012/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, **83**, 2403–2410 (2002).
- [16] Li J., Zhou C. X., Wang G., Zhao D. L.: Study on kinetics of polymer melt intercalation by a rheological approach. *Journal of Applied Polymer Science*, **89**, 318–323 (2003).
- [17] Hoffmann B., Kressler J., Stöppelmann G., Friedrich C., Kim G. M.: Rheology of nanocomposites based on layered silicates and polyamide-12. *Colloid and Polymer Science*, **278**, 629–636 (2000).
- [18] Boucard S., Duchet J., Gérard J. F., Prele P., Gonzalez S.: Processing of polypropylene-clay hybrids. *Macromolecular Symposia*, **194**, 241–246 (2003).

Effects of Maleic Anhydride Grafted Polystyrene on the Flexural and Morphological properties of Polystyrene/Organo-Montmorillonite Nanocomposites

W.S. Chow*, K.H. Ooi

School of Materials and Mineral Resources Engineering,
Engineering Campus, Universiti Sains Malaysia, 14300 Nibong Tebal, Penang

*Corresponding author: shyang@eng.usm.my

ABSTRACT: Polystyrene (PS) containing 2wt% of organo-montmorillonite (OMMT) was melt compounded by using single screw extruder followed by compression molding. Maleic-anhydride grafted polystyrene (MAHgPS) was used to compatibilize the PS/OMMT nanocomposites. The mechanical properties of PS/OMMT were studied through three-point bending flexural tests. The flexural fractured surfaces of selected PS/OMMT specimens were examined by field-emission scanning electron microscopy (FESEM). Energy dispersive X-ray (EDX) analysis was used to study the occurrence element in the PS/MAHgPS/OMMT composites. The flexural modulus of PS/OMMT was decreased by the addition of MAHgPS. However, the flexural strength of the PS/OMMT nanocomposites was slightly increased in the presence of MAHgPS. This is may be attributed to the compatibilization effects of MAHgPS.

Keywords: Polystyrene, organo-montmorillonite, maleic-anhydride grafted polystyrene, flexural, morphology

1.0 INTRODUCTION

In recent years, polymer nanocomposites have attracted great interest. Nanocomposites offer new technological and economical benefits. The incorporation of nanometer scale reinforcement (e.g. layered silicates of clay, nanofibre, nanotubes, and metal nanoparticles in polymeric materials) may dramatically improve selected properties of the related polymer. These nanocomposites exhibit superior properties such as enhanced mechanical properties, reduced permeability, and improved flame retardancy [1]. Polymer nanocomposites with layered silicates represent a hybrid between organic and inorganic materials.

Polymer layered-silicate nanocomposites are currently prepared in four ways: in-situ polymerization, intercalation from a polymer solution, direct intercalation by molten polymer (melt compounding) and sol-gel technology. Direct polymer melt intercalation is the most attractive because of its low cost, high productivity and compatibility with current processing techniques (i.e. extrusion and injection molding) [2]. Naturally occurring montmorillonite is the most abundant member of the smectite family of clays. Naturally occurring montmorillonite is incompatible with most polymers because of its hydrophilic nature. Ion exchange is widely practiced to modify the montmorillonite's surface to increase its compatibility with mostly hydrophobic polymer. Thus, it is believed that the used of organo-montmorillonite (OMMT) could enhance its compatibility with organic polymers [3].

Numerous researchers described polymer-clay nanocomposites based on polystyrene [4-8]. According to Fu et al.[4], polystyrene-MMT exfoliated nanocomposites have been

synthesized by free radical polymerization using a polymerizable surfactant. The synthesized surfactant vinylbenzyl dimethyldodecylammonium chloride (VDAC) contains a vinyl benzyl group, which is effective in exfoliating MMT in polystyrene matrix. Polystyrene–MMT nanocomposites possess higher dynamic modulus compare to pure polystyrene [4]. Uthirakumar et al.[5] has reported the synthesis of PS/MMT nanocomposites via in situ intercalative polymerization, using 2,2'-azobis[2-methyl-N-(2-acetoxy-(2-N,N,N-tributylammonium bromide) ethyl) propionamide]-MMT (ABTBA-MMT). Good exfoliation and dispersion of the silicate layers were observed in the PS/MMT-1 and PS/MMT-3, due to the efficient intra-gallery polymerization [5]. According to Uthirakumar et al.[5], the exfoliated polystyrene (PS)/clay nanocomposites were prepared via in situ polymerization using a cationic radical initiator-intercalated montmorillonite hybrid. The thermal and mechanical properties of nanocomposites were improved drastically with lower clay loading of up to 3wt% [6]. Zhong et. al.[7] reported that exfoliated polystyrene (PS)/organo-modified montmorillonite (MMT) nanocomposites were synthesized through in situ free radical bulk polymerization by dispersing a modified reactive organophilic MMT layered silicate in styrene monomer. Comparing with pure PS, the nanocomposites show much higher decomposition temperature, higher dynamic modulus, higher shear thinning behavior and a smaller die swell ratio [7]. According to Ding et al.[8], intercalated polystyrene (PS)/montmorillonite (OMMT) nanocomposite could be prepared via a two-step procedure with a combination of emulsion polymerization and melt intercalation. The products of the emulsion polymerization and melt intercalation possessed typical intercalated structures [8].

In the open literature, most of the research work on polystyrene/montmorillonite nanocomposites is based on polymerization methods. In this study, direct melt intercalation methods was selected to prepare the polystyrene/organo-montmorillonite (PS/OMMT) composites. Maleic-anhydride grafted polystyrene (MAHgPS) was added into the PS/OMMT composites in order to improve the compatibility, dispersion and intercalation of OMMT in the PS matrix. The present work has devoted to study the effects of maleic anhydride grafted polystyrene (MAHgPS) on the flexural and morphological properties of PS/OMMT nanocomposites.

2.0 MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

The PS used in this study was a commercial product from Petrochemical (M) Sdn Bhd. The melt flow index (MFI at 230°C and 2.16 kg load) and density of PS were 7.2 g/10 min and 1.03 g/cm³, respectively. Organomodified Montmorillonite (Nanomer 1.30P - OMMT) was a commercial product from Nanocor, Inc, USA. This OMMT is a white powder containing montmorillonite (70 wt%) intercalated by octadecylamine (30 wt%). The mean dry particle size of the OMMT is in the range of 16 – 22 microns, respectively. Maleic anhydride grafted polystyrene (MAHgPS) was supplied by Sigma Aldrich, which containing 2% of maleic anhydride. Table 1 shows the designation and composition of materials.

2.2 Extrusion

PS, MAHgPS and OMMT were physically pre-mixed prior to extrusion, according to materials composition and formulation. Melt compounding of the PS/OMMT composites were done using single screw extruder (Betol Machining, England). The temperature zone was set in the range of 200-220°C. The screw speed was set at 50 r.p.m. Prior to extrusion, the

materials were dehumidified by using a vacuum oven at 90°C for 8 hours. The extrudates were palletized with Haake pelletizer.

Table 1: Designation and Composition of Materials

Designation	Composition of Materials		
	PS (wt%)	OMMT (wt%)	MAHgPS (phr)
PS/OMMT2	98	2	0
PS/OMMT2/MAHgPS5	98	2	5
PS/OMMT2/MAHgPS10	98	2	10

2.3 Compression molding

The compounded samples were compression-molded in a Kao Tieh GoTech compression molding machine. The molding temperature was set at 200°C. Molded samples were cut into flexural beam shaped geometry (length × thickness × width = 148 × 3.2 × 10mm) according to ASTM D790.

2.4 Flexural tests

Flexural measurements were carried out according to ASTM D790 using 3-point bending configuration at 3mm/min deformation rate. The support span was set at 50mm. Flexural modulus and strength was determined. At least 5 specimens for each formulation were tested to ensure persistence.

2.5 Morphological tests

2.5.1 Field Emission Scanning Electron Microscopy

The fractured surface of the PS/OMMT specimens was inspected in a field-emission scanning electron microscopy (FESEM, Zeiss Supra 35VP). The fracture surfaces of the respective specimens were gold coated to avoid electrostatic charging during examination.

2.5.2 Energy Dispersive X-ray Analysis

EDX (EDAX Falcon System) was used to analyze the occurrence of elements in the specimens that sputtered with gold.

3.0 RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1a shows the effects of MAHgPS on the flexural modulus of PS/OMMT nanocomposites. Note that the flexural modulus of PS/OMMT was decreased by the incorporation of MAHgPS. Figure 1b shows the effects of MAHgPS on the flexural strength of PS/OMMT nanocomposites. It is interesting to note that the flexural strength of PS/OMMT was increased by the addition of MAHgPS. It is believed that the maleic-anhydride compatibilizer could improve the compatibility between the hydrophobic matrices (i.e. PS) and the OMMT. It is also high possibility that the MAHgPS could favours the dispersibility, intercalation/exfoliation of the OMMT layered silicates in the PS matrix. According to Chow et

al.[9], the strength of PA6/PP/OMMT nanocomposites was increased significantly in the presence of maleic-anhydride grafted polypropylene (MAHgPP) [9]. According to Modesti et al.[10], a high degree of intercalation or exfoliation of clay can be achieved when a high compatibility occurs between polymer and clay [10]. According to Lertwimolnum and Vergnes [11], polypropylene (PP) nanocomposites containing maleic-anhydride show an intercalated or exfoliated structure and a sensible enhancement of mechanical properties. The degree of dispersion of the clay is improved by incorporation of MAHgPP. The clay aggregates become smaller and silicate layers are finely dispersed as the ratio of MAHgPP increases [11].

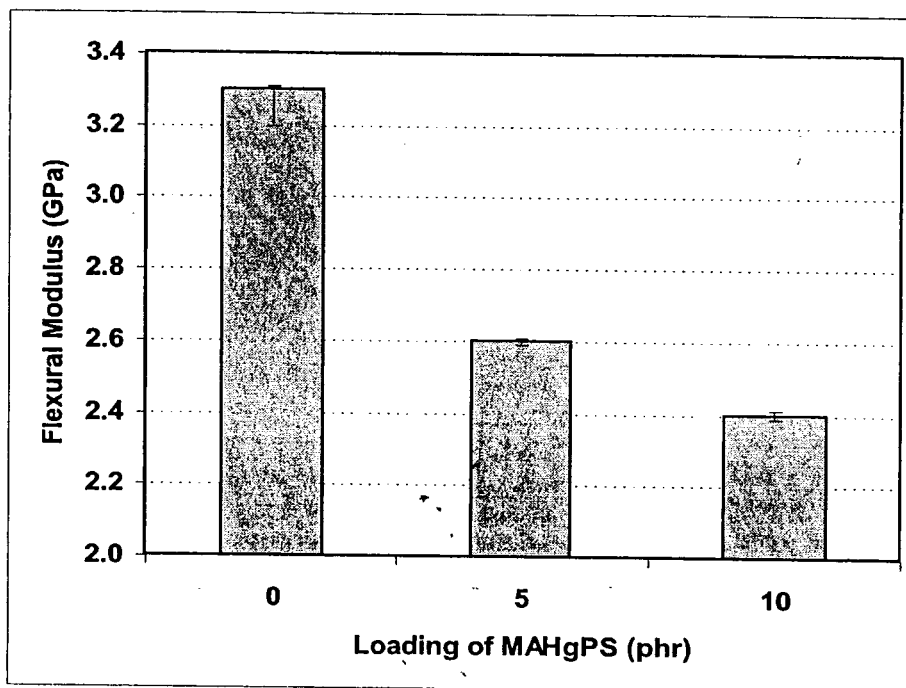


Figure 1a: Effects of MAHgPS on the flexural modulus of PS/OMMT nanocomposites.

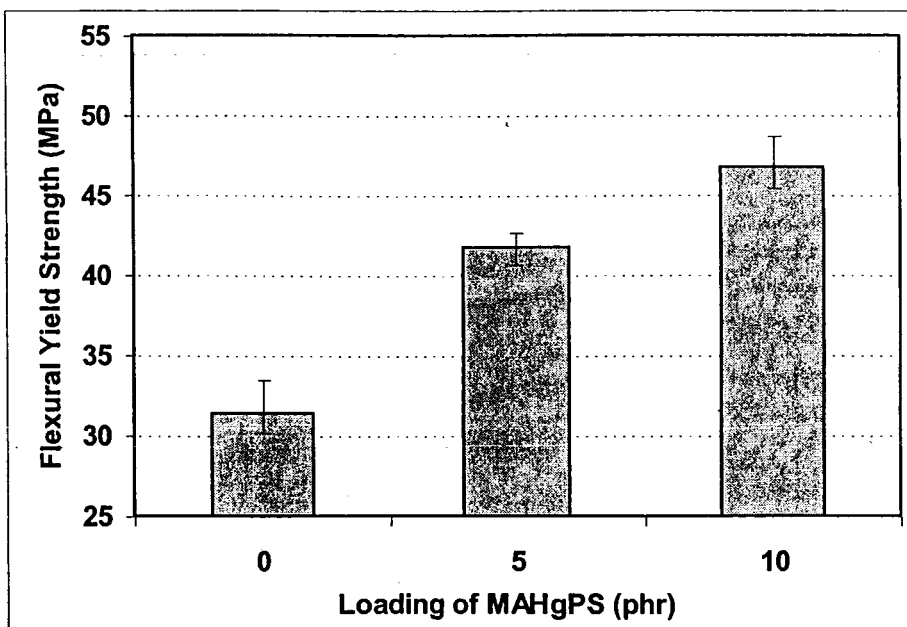


Figure 1b: Effects of MAHgPS on the flexural strength of PS/OMMT nanocomposites.

Figure 2a shows the FESEM micrograph taken from the flexural fractured surface of PS/OMMT2 nanocomposites. Note that the uncompatibilized PS/OMMT nanocomposites failed brittlely, although some relatively small fibrillated morphology can be observed on the flexural fractured planes. Figure 2a shows an OMMT particle in the PS matrix. The lay-up of the OMMT particle in this image already reveals some inherent layered structure. It can be seen that the particle size of OMMT is approximately 20 μ m. Recall that the particle size of as received OMMT is in the range of 16-22 μ m. Thus, this can be an indirect manifestation that there is no intercalation of OMMT was happening in the PS/OMMT composites. Figure 2b shows the FESEM micrograph taken from the flexural fractured surface of PS/OMMT2/MAHgPS5 nanocomposites. Some changes in the failure mode due to the compatibilization effects of MAHgPS can be observed. The particle size of OMMT is approximately 10 μ m. Interesting to note that, a number of finer particles can be seen on the fracture plane. Thus, higher magnification of FESEM on the specimens was taken in order to examine the finer particles. Figure 3a shows the FESEM micrograph taken from the PS/OMMT2/MAHgPS5 nanocomposites at high magnification. Note that the rectangular pointed white object X1 may be assigned to the intercalated layered silicates of OMMT. The particle size of the fine particle is approximately 1 μ m, or less than 1 μ m. EDX was performed to ascertain the element of the finer particle. Figure 3b shows the EDX spectra taken from the rectangular pointed white object X1 which shown in the FESEM micrograph (Figure 3a). In these EDX spectra, six elements can be observed, i.e. C, O, Mg, Al, Si and Au. The carbon is due to the organophilic intercalant used. The Au observed in the EDX is associated with the coating material sputtered on the sample. All remaining elements represent components of the montmorillonite (MMT). Thus, the finer particle can be assigned to the well dispersed and intercalated OMMT layered silicates. Recall that the major function of a compatibilizer is to reduce the interfacial tension between the components in the melt and thus create a finer dispersion in the blend. The addition of MAHgPS could enhance the compatibility and intercalation of OMMT in the PS matrix.

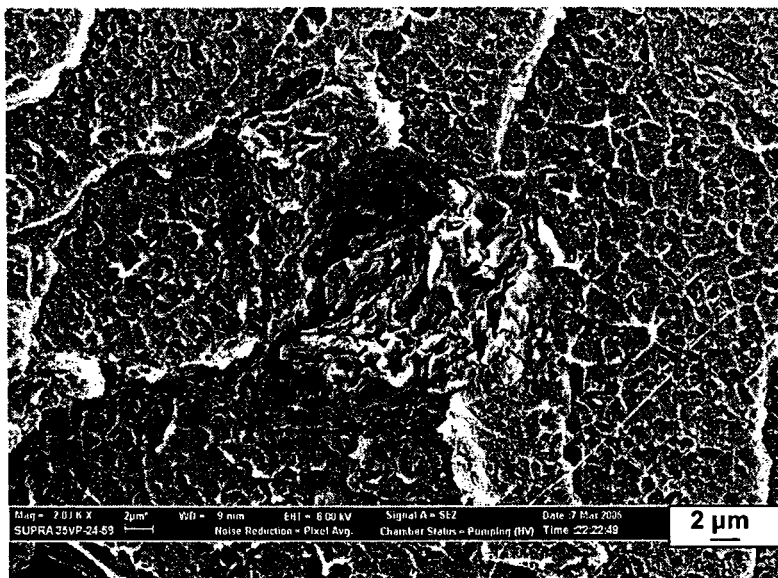


Figure 1a: Effects of MAHgPS on the flexural modulus of PS/OMMT nanocomposites.

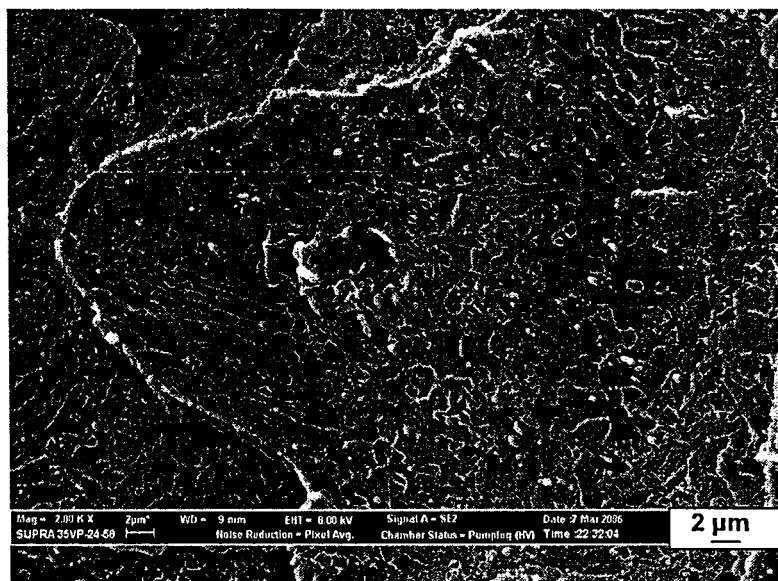


Figure 2a: FESEM micrograph taken from the flexural fractured surface of PS/OMMT2 nanocomposites.

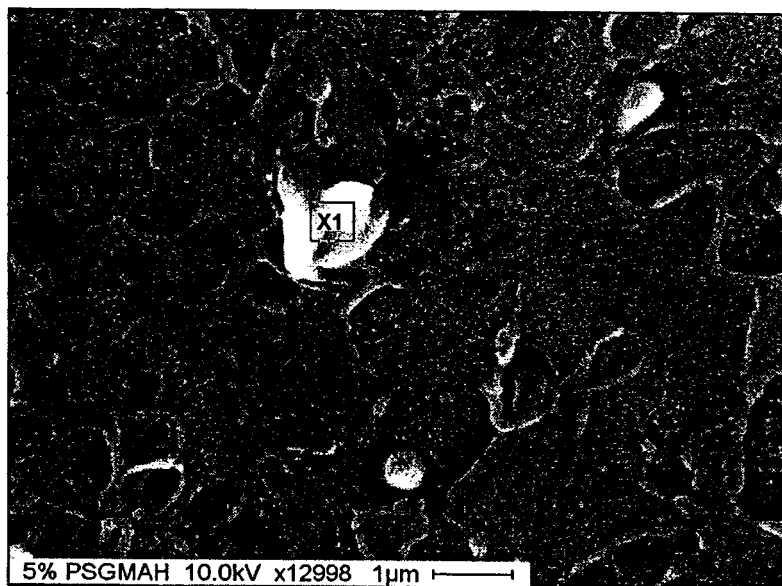


Figure 3a: FESEM micrograph taken from the PS/OMMT2/MAHgPS5 composites at high magnification. (Note that the rectangular pointed white object X1 shown intercalated layered silicates of OMMT)

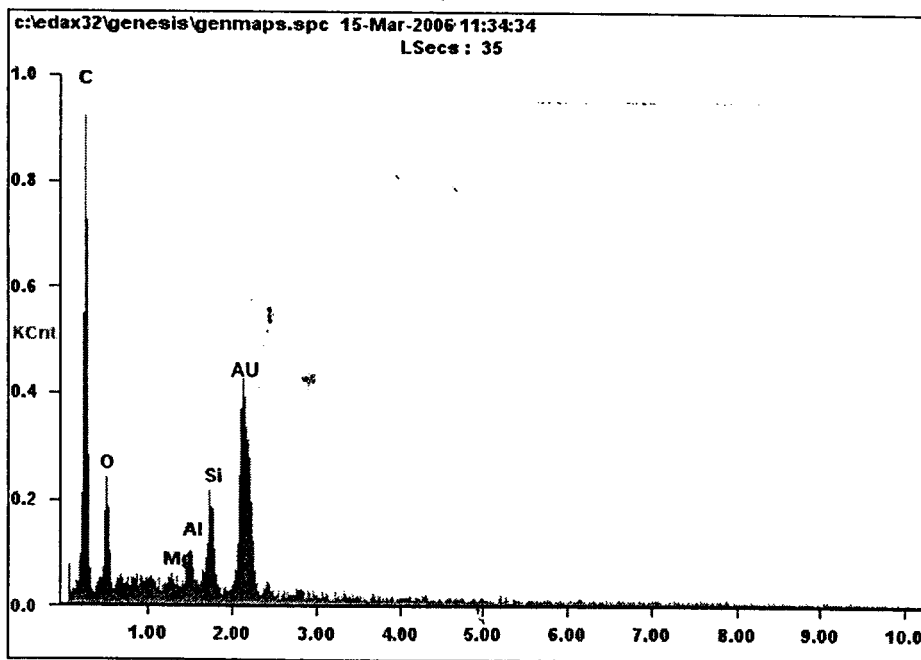


Figure 3b: EDX spectra taken from the rectangular pointed white object X1 shown in the FESEM micrograph.

4.0 CONCLUSIONS

Based on this work devoted to study the effect of MAHgPS compatibilizer on the flexural and morphological properties of PS/OMMT nanocomposites, the following conclusions can be drawn:

Addition of MAHgPS compatibilizer to the PS/OMMT decreased the flexural modulus of the composites. On the other hand, the flexural strength of PS/OMMT nanocomposites was slightly improved with the incorporation of MAHgPS. This is may be due to the improvement in compatibility between the OMMT particles with the PS matrix. Through the FESEM, one may found that the particle size of the OMMT became markedly finer by the addition of MAHgPS. Furthermore, the layered silicates of OMMT were partly intercalated in the PS matrix.

5.0 ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank Universiti Sains Malaysia for the USM Short Term Grant.

6.0 REFERENCES

- [1] Sinha Ray, S., and Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28:1539-1641.
- [2] Alexandre, M., and Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Material Science & Engineering., Reports: A Review Journal*, 28:1-63.
- [3] Zanetti, M., Lomakin., S., and Camino, G., 2000. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 279:1-9.
- [4] Fu, X.A., and Qutubuddin, S., 2000. Synthesis of polystyrene-clay nanocomposites. *Materials Letters*, 42:12-15.
- [5] Uthirakumar, P., Nahm., K.S., Hahn., Y.B., Lee. Y.S., 2004. Preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposites using a new radical initiator-montmorillonite hybrid via in situ intercalative polymerization. *European Polymer Journal*, 40:2437-2444.
- [6] Uthirakumar, P., Song, M.K., Nah, C.W., Lee, Y.S., 2005. Preparation and characterization of exfoliated polystyrene/clay nanocomposites using a cationic radical initiator-MMT hybrid. *European Polymer Journal*, 41:211-217.
- [7] Zhong, Y., Zhu, Z.Y., Wang, S.Q. 2005. Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite. *Polymer*, 46:3006-3013.
- [8] Ding, C., Guo, B.C., He, H., Jia, D.M., Hong, H.Q., 2005. Preparation and structure of highly confined intercalated polystyrene/montmorillonite nanocomposite via a two-step method. *European Polymer Journal*, 41:1781-1786.

- [9] Chow, W.S., Mohd Ishak, Z.A., Karger-Kocsis, J., Apostolov, A.A., Ishiaku, U.S., 2003. Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polymer*, 44:7427-7440.
- [10] Modesti, M., Lorenzetti, A., Bon, D., Besco, S., 2005. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. *Polymer*, 46:10237-10245.
- [11] Lertwimolnum, W., and Vergnes, B., 2005. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer*, 46:3462-3471.

Lampiran 3