

NOR HIDAYATI BINTI SUDIN

MASTER OF SCIENCE

2014

**PREPARATION AND
CHARACTERIZATION OF
ALKYLPHOSPHONIUM MODIFIED
MONTMORILLONITE AND LINEAR LOW
DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITES**

NOR HIDAYATI BINTI SUDIN

**MASTER OF SCIENCE
UNIVERSITI MALAYSIA TERENGGANU**

2014

**PREPARATION AND
CHARACTERIZATION OF
ALKYLPHOSPHONIUM MODIFIED
MONTMORILLONITE AND LINER LOW
DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITES**

NOR HIDAYATI BINTI SUDIN

**Thesis Submitted in Fulfillment of the
Requirement for the Degree of Master of
Science in the School of Fundamental Science
Universiti Malaysia Terengganu**

November 2014

Abstract of thesis presented to the Senate of Universiti Malaysia
Terengganu in fulfillment of the requirement for the degree of Master of
Science.

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
ALKYLPHOSPHONIUM MODIFIED MONTMORILLONITE AND
LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITES**

NOR HIDAYATI BINTI SUDIN

November 2014

Main Supervisor : Mohd Aidil Adhha bin Abdullah, Ph.D.

Co-Supervisor : Mazidah binti Mamat, Ph.D.

School : School of Fundamental Science

Thermally stable organo-montmorillonites (OMMTs) were successfully synthesized as filler for linear low density polyethylene (LLDPE) composites. By applying cation exchange method, naturally occurring Na^+ cation in the interlayer of sodium montmorillonite (Na^+ -MMT) was replaced by four different alkylphosphonium ions which were trihexyltetradecylphosphonium (THTDP), triisobutyl methylphosphonium (TIBMP), tributylmethylphosphonium (TBMP) and tetrabutylphosphonium (TBP). The insertion of alkylphosphonium ions into montmorillonite (MMT) interlayer was meant to change the hydrophilic nature of Na^+ -MMT to organophilic. This thus enhanced the compatibility between LLDPE matrix and MMT. The OMMTs were then characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis, thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (XRD). The LLDPE/OMMT composites were prepared *via* melt intercalation technique using an internal mixer at temperature 180°C, 80 rpm speed and 20 minutes residence time. The effect of OMMTs addition on the tensile, impact and thermal properties of LLDPE composites were evaluated. The morphologies of LLDPE/OMMTs composites were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) to characterize the nanoscale dispersion of the layered silicate.

The insertion of alkylphosphonium ions into the interlayer of Na^+ -MMT had shifted the 001 diffraction plane of XRD diffractogram to lower angles proportionate to the increased of MMT interlayer distance. Tremendous increase of carbon content in OMMTs was observed in the elemental analysis together with the appearing of methyl group absorption bands in FTIR spectra due to the presence of alkylphosphonium ions in the OMMTs. OMMTs were found starting to degrade at 330°C which was higher than commercial modified MMT (Cloisite 93A) that degraded at 291°C.

The modification of Na⁺-MMT by compatibilizing agent (alkyl phosphonium ions) enhanced the dispersion of silicate layers of OMMTs in LLDPE matrix. The morphologies of LLDPE/OMMTs and LLDPE/Cloisite 93A composites were the combination of exfoliated, intercalated, flocculated and agglomerated structures. OMMTs enhanced compatibility towards LLDPE was by the exhibition either exfoliated or intercalated structure at low OMMT loading (below 3 wt%) and flocculated and agglomerated structure at higher clay loading which was depending to the space that clay platelets had to disperse in LLDPE. Na⁺-MMT has hydrophilic character which caused flocculated and agglomerated structure of LLDPE/Na⁺-MMT composite due to the incompatibility of Na⁺-MMT and LLDPE matrix.

The compatibility of LLDPE matrix and OMMTs contributed to the enhancement of tensile strength in all composites due to the ability of OMMTs platelets to carry certain loads applied to the composites. Elongation at break and impact strength had an inverse relationship with tensile strength where ductility reduced with the increased flocculated aggregates at higher clay loading.

LLDPE/OMMT composites started to decompose at temperature slightly higher than pristine LLDPE ($T_{\text{onset}} = 439^{\circ}\text{C}$) which was probably due to the formation of carbonaceous char which resulting in decrease of permeability thus hindered the out-diffusion of the volatile decomposition products that could catalyze the polymer degradation. MMT platelets also acted as a heat insulator, thus LLDPE would degrade at higher temperature. Agglomerated MMT stacked would accumulate heat and play a role as second heat sources that expedite the LLDPE degradation process.

It was clear that the alkylphosphonium OMMT exhibited good compatibility towards LLDPE, degraded at higher temperature than Cloisite 93A, and gave a significant enhancement in tensile and impact properties of composites suggesting that alkylphosphonium ions served as main factors for specific recognition. With respect to its good thermal stability and compatibility with the organic polymer, alkylphosphonium modified OMMT is seen to have a potential to be used as a filler for industrial polymer which required high processing temperature.

Abstrak tesis yang dikemukakan kepada Senat Universiti Malaysia Terengganu sebagai memenuhi keperluan untuk Ijazah Sarjana Sains.

**PENYEDIAAN DAN PENCIRIAN MONTMORILONIT
TERUBAHSUAI ALKILFOSFONIUM DAN KOMPOSIT
POLIETILENA LINEAR BERKETUMPATAN RENDAH**

NOR HIDAYATI BINTI SUDIN

November 2014

Penyelia Utama : Mohd Aidil Adhha bin Abdullah, Ph.D.

Penyelia Bersama : Mazidah binti Mamat, Ph.D

Pusat Pengajian : Pusat Pengajian Sains Asas

Montmorilonit organik (OMMT) berkestabilan terma telah berjaya disintesis sebagai pengisi bagi komposit polietilena linear berketumpatan rendah (LLDPE). Dengan mengaplikasikan kaedah tukaran kation, kation Na^+ yang secara semulajadi terdapat di antara lapisan natrium montmorilonit (Na^+ -MMT) telah digantikan dengan empat ion alkilfosfonium yang berbeza iaitu triheksiltetradesilfosfonium (THTDP), triisobutilmetilfosfonium (TIBMP), tributylmetilfosfonium (TBMP) dan tetrabutylfosfonium (TBP). Kemasukan ion alkilfosfonium ke dalam lapisan di antara montmorilonit (MMT) bertujuan untuk menukar sifat hidrofilik Na^+ -MMT kepada organofilik dengan itu meningkatkan keserasian di antara matriks LLDPE dan MMT. OMMT kemudiannya dicirikan oleh spektroskopi Fourier penular infra-merah (FTIR), analisis unsur, analisis termogravimetrik (TGA) dan pembelauan sinar-X (XRD). Komposit LLDPE/OMMT telah disediakan melalui kaedah penyinsipan leburan menggunakan pengadun dalaman pada suhu 180°C , kelajuan rotor 80 rpm dan 20 minit masa pengadunan. Kesan penambahan OMMT terhadap sifat tegangan, hentaman dan termal bagi komposit LLDPE telah dinilai. Sifat morfologi komposit LLDPE/OMMT telah dianalisis menggunakan pembelauan sinar-X (XRD) dan mikroskop transmisi elektron (TEM) untuk mencirikan penyebaran lapisan silikat pada skala nano.

Kemasukan ion alkilfosfonium ke dalam lapisan di antara Na^+ -MMT telah menyebabkan anjakan planar pembelauan 001 pada difraktogram sinar-X kepada sudut lebih rendah berkadar dengan peningkatan jarak lapisan di antara MMT.

Peningkatan kandungan karbon sangat tinggi dalam OMMTs diperoleh dalam analisis unsur beserta dengan kemunculan jalur penyerapan kumpulan metil dalam spektrum FTIR disebabkan kehadiran ion alkilfosfonium dalam OMMT. OMMT didapati mula terurai pada 330°C iaitu lebih tinggi daripada montmorilonit terubahsuai komersial (Cloisite 93A) yang terurai pada 291°C.

Pengubahsuaian Na⁺-MMT oleh ejen pengserasi (ion alkilfosfonium) telah mempertingkatkan penyebaran lapisan silikat OMMT di dalam matriks LLDPE. Sifat morfologi bagi komposit LLDPE/OMMT dan LLDPE/Cloisite 93A adalah gabungan struktur terkelupas, menyisip, berbuku dan bergumpal. Peningkatan keserasian OMMT terhadap LLDPE dipamerkan sama ada oleh struktur terkelupas atau menyisip pada kandungan OMMT yang rendah (di bawah 3wt%) dan berbuku serta bergumpal pada kandungan OMMT yang lebih tinggi bergantung kepada ruang yang ada untuk platelet tanah liat tersebar di dalam LLDPE. Na⁺-MMT yang bersifat hidrofilik telah menyebabkan struktur komposit LLDPE/Na⁺-MMT berbuku dan bergumpal disebabkan oleh ketidakserasian Na⁺-MMT dengan matriks LLDPE.

Keserasian matriks LLDPE dan OMMT telah menyumbang kepada peningkatan kekuatan tegangan dalam semua komposit disebabkan keupayaan OMMT untuk menahan beban yang dikenakan terhadap komposit.

Pemanjangan pada takat putus dan kekuatan hentaman menunjukkan hubungan songsang dengan kekuatan tegangan di mana kemuluran berkurang dengan peningkatan perbukuan dan penggumpalan pada kandungan tanah liat yang lebih tinggi.

Komposit LLDPE/OMMT mula terurai pada suhu yang lebih tinggi daripada LLDPE tulen ($T_{onset} = 439^{\circ}\text{C}$) disebabkan oleh pembentukan arang karbon yang menyebabkan penurunan kebolehtelapan yang menjadi halangan bagi peresapan keluar komponen meruap yang boleh menjadi pemangkin kepada penguraian polimer. Plat-plat MMT juga bertindak sebagai penebat haba, menyebabkan LLDPE akan terurai pada suhu yang lebih tinggi. Penggumpalan tindanan plat-plat MMT akan menyebabkan pengumpulan haba yang berperanan sebagai sumber haba kedua yang mempercepatkan proses degradasi polimer LLDPE.

Adalah jelas bahawa alkilfosfonium OMMT mempamerkan keserasian yang baik terhadap LLDPE, terurai pada suhu yang lebih tinggi daripada Cloisite 93A, dan memberikan peningkatan ketara terhadap sifat tegangan dan hentaman komposit menunjukkan bahawa ion alkilfosfonium sebagai faktor utama untuk peningkatan tersebut. Berdasarkan kepada kestabilan terma dan keserasian dengan polimer organik yang baik, montmorilonit terubahsuai alkilfosfonium dilihat mempunyai potensi bagi digunakan sebagai pengisi untuk polimer industri yang memerlukan suhu pemrosesan yang tinggi.