SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYBENZOXAZINE-CLAY NANOCOMPOSITE

Mr. Phairat Phiriyawirut

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
1999

ISBN 974-331-934-4

I19337563

Thesis Title : Synthesis and Characterization of Polybenzoxazine-Clay Nanocomposite

By : Mr. Phairat Phiriyawirut

Program : Polymer Science

Thesis Advisors : Professor Hatsuo Ishida

Dr. Rathanawan Magaraphan

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

.... College Director

(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee:

....

(Prof. Hatsuo Ishida)

....

(Dr. Rathanawan Magaraphan)

.... 4/5/79

(Dr. Anuvat Sirivat)

ABSTRACT

##972017 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORD : Polybenzoxazine/ Nanocomposite/ Montmorillonite/ Clay/ Organoclay

Phairat Phiriyawirut : Synthesis and Characterization of Polybenzoxazine-Clay Nanocomposite. Thesis Advisors: Prof. Hatsuo Ishida and Dr. Rathanawan Magaraphan, xx pp. ISBN 974-331-934-4

A new polymer-silicate layer nanocomposite has been synthesized consisting of dispersed two-dimensional layers of organically modified montmorillonite (OMOM) within polybenzoxazine matrix proven by TG, XRD, TEM and FTIR. Five types of protonated amine derivative of OMOM were used to promote delamination of the host layers. The spacing of the host layers is strongly depended on size or molecular weight of amine derivative. Type of mono solvents and binary solvents have been studied and used to promote dispersion of OMOM in the mixture. The binary solvents that contain small amount of methanol show good ability to disperse OMOM. The important factors to prepare nanocomposite including ion-exchangeability of silicate layers, polarity of medium and the chemical nature of interlayer cation have been considered for the very well dispersion of silicate layers in the polymer matrix. XRD was used to determine the expansion of silicate layers in both OMOM and the nanocomposite films. It is found that the silicate layer expansion of all polymer-OMOM nanocomposites were quite similar ~ 4 Å. This is correlated with TEM results showing the aggregation of silicate layers. Thus the prepared nanocomposite are likely intercalated type. These results suggested that, among the three factors, the compatibility between modifying agent and monomer played the most important role.

บทคัดย่อ

นาย ไพรัตน์ พิริยวิรุตม์ : การสังเคราะห์และตรวจสอบลักษณะของ สารนาโนคอมพอสิตของพอลิเบนซอกซาซีนกับดิน (Synthesis and Characterization of Polybenzoxazine-Clay Nanocomposite) อ.ที่ปรึกษา : ศ. ฮัทสุโอะ อิชิดะ (Prof. Hatsuo Ishida) และ อ. ดร.รัตนวรรณ มกรพันธุ์ xx หน้า ISBN 974-331-934-4

นาโนคอมพอสิตชนิดใหม่ของพอลิเมอร์กับดินหรือสารประกอบของซิลิเกตที่เป็นแผ่นได้ถูกทำการเตรียมขึ้นมา ซึ่งตรวจสอบได้ด้วยเทคนิค XRD, TG, TEM และ FTIR จะประกอบด้วยการกระจายตัวของแผ่นซิลิเกตที่ได้ทำการปรับสภาพให้มีคุณสมบัติชอบความเป็นสารอินทรีย์มากขึ้นในสารพอลิเมอร์ของพอลิเบนซอกซาซีน ซึ่งเกลือที่เป็นประจุบวกของไพรมารีเอมีน 5 ชนิดได้ถูกนำมาใช้ในการปรับสภาพของดินเพื่อสนับสนุนการขยายตัวหรือการกระจายตัวที่ดีของแผ่นซิลิเกต โดยที่ระยะของการขยายตัวนั้นขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของสารที่นำมาใช้ในการปรับสภาพของดิน ในด้านของตัวทำละลาย ชนิดตัวทำละลายเดี่ยวและตัวทำละลายผสมได้นำมาใช้เพื่อศึกษาผลกระทบต่อการกระจายตัวของดินที่มีความชอบสารอินทรีย์ ซึ่งในกรณีของสารละลายผสมที่ประกอบด้วยแอลกอฮอล์เพียงเล็กน้อยนั้นก็สามารถจะทำให้เกิดการกระจายตัวที่ดีของดินที่มีความชอบสารอินทรีย์ โดยที่ปัจจัยที่สำคัญในการจัดเตรียมการกระจายตัวของแผ่นซิลิเกตนั้นประกอบด้วย ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของดิน ความเป็นขั้วของตัวกลางในการผสม และ ความเข้ากันได้ของสารที่นำมาใช้ในการปรับสภาพของดินหรือเกลือที่เป็นประจุบวกของไพรมารีเอมีนกับตัวพอลิเมอร์ ซึ่งเทคนิค XRD ได้ถูกใช้ในการตรวจสอบการขยายตัวและการกระจายตัวของแผ่นซิลิเกตทั้งในดินที่มีความชอบสารอินทรีย์และในสารประกอบระหว่างพอลิเมอร์กับดิน ซึ่งพบว่าการขยายตัวของแผ่นซิลิเกตของสารนาโนคอมพอสิตทุกตัวให้ค่าใกล้เคียงกันประมาณ 4 Å ผลของ TEM ทำให้เห็นว่ารูปสัณฐานเป็นแบบกระจายตัวเดียว หรือ เป็นกลุ่มก้อน มีการบิดโค้งของแผ่นซิลิเกต นาโนคอมพบสิตที่เตรียมได้จึงน่าจะเป็นแบบ Intercalated nanocomposite ผลการทดลองได้นำเสนอให้เห็นว่าทั้ง 3 ปัจจัยที่สำคัญนั้น ความเข้ากันได้หรือความสามารถในการละลายระหว่างพอลิเมอร์กับสารเอมีนยังเป็นปัจจัยสำคัญที่สุด

ACKNOWLEDGEMENTS

National Metal and Material Technology Center (MTEC) financially support the present work.

The author wishes to thank all professors who have taught invaluable knowledge to him at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University. Especially, Dr. Rathanawan Magaraphan and Prof. Hatsuo Ishida with the gratefully appreciate to her and him on indefinite initiatory inspiration and the valuable suggestion. Furthermore, his special thank is offered to Prof. Grath L. Wilkes and Prof. Emmanuel P. Giannelis for the valuable documents that were not present in Thailand.

Special gratitude is extended to his entired friends for discussion and suggestion the interesting idea on his work. In addition, he cannot forget to thank the entired college members, and staffs at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for the valuable scientific equipment training in both theory and practice.

Finally, the sincerest appreciation is for his family for the love, understanding, encouragement and financial support.

TABLE OF CONTENTS

		Page
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of contents	vi
	List of Tables	ix
	List of Figures	x
	Abbreviations	xii
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE SURVEY**	
	2.1 Structure, Properties and Application of Clay	3
	2.2 Nanocompostie of the Polymer Matrix	6
	2.3 Structure, Properties and Application of Polybenzoxazine	9
III	**EXPERIMENT**	
	3.1 Materials	12
	3.2 Equipment	13
	3.2.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)	13
	3.2.2 Differential Scanning Calorimeter (DSC)	13
	3.2.3 Fouier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)	13
	3.2.4 Size Exclusion Chromatography (SEC)	13

CHAPTER Page

3.2.5 Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) 14
3.2.6 Wide Angle X-ray Diffractometer (WAXD) 14
3.2.7 Transmission Electron Microscope (TEM) 14
3.3 Methodology 15
3.3.1 Preparation of Benzoxazine Monomer 15
3.3.2 Preparation of Organically Modified Na^+-Montmorillonite (OMOM) 15
3.3.3 Study of Swelling of OMOM in Various Type Solvent 16
3.3.4 Preparation of Nanocomposite 16

IV **RESULTS AND DISCUSSION**
4.1 Characterization of Benzoxazine 20
4.1.1 SEC 20
4.1.2 FTIR 21
4.1.3 DSC 22
4.2 Characterization of Organically Modified Na^+-Montmorillonite 23
4.2.1 AAS 23
4.2.2 FTIR 24
4.2.3 TGA 26
4.2.4 XRD 28
4.3 Study of OMOM Swelling in Various Type of Solvent 29
4.3.1 Mono Solvent System 30
4.3.2 Binary Solvent System 31
4.4 Composite Characterization 32
4.4.1 XRD 32
4.4.2 TEM 35

CHAPTER		Page
	4.5 Properties of Composite	36
	4.5.1 Heat Resistance	36
	4.5.2 Barrier Property	38
V	**CONCLUSIONS**	41
	REFERENCES	42
	APPENDICES	
	Appendix I	46
	Appendix II	48
	Appendix III	50
	Appendix IV	53
	Appendix V	63
	CURRICULUM VITAE	65

LIST OF TABLES

TABLE Page

2.1 Idealized formula of dioctahedral and trioctahedral of 2:1 phylosilicate 4

4.1 The percentage of Na^+ ion exchanged from clay 24

4.2 The percentage of total organic content from the TGA results 27

4.3 The d_{001} spacing and the increasing of 001 spacing of OMOM and pristine montmorillonite 28

4.4 The d_{001} spacing of silicate layer in various types of composite film 33

4.5 The first and second onset temperatures of composite film together with percent ash in the composite film 37

4.6 The first and second onset temperatures of composite film of non solvent preparation with percent ash of composite film from water absorption experiment 38

LIST OF FIGURES

FIGURE Page

2.1 Idealized structure of 2:1 layered silicate 3

2.2 Schematic illustrations of the three possible types of polymer-clay composite 7

2.3 Schematic of reaction for preparation of benzoxazine monomer with bisphenol-A, formaldehyde and primary amine 9

2.4 Illustration of the curing reaction of benzoxazine monomer 10

3.1 Chemical structures of the modifying agent and bisphenol-A 12

3.2 Diagram of preparation of benzoxazine 18

3.3 Diagram of preparation method of organically modified montmorillonite 19

4.1 SEC chromatograph of washed precursor benzoxazine 20

4.2 FTIR spectra of washed precursor benzoxazine 21

4.3 FTIR spectra in the rang between 1550 and 1400 cm^{-1} of washed precursor benzoxazine 22

4.4 DSC spectrum of non-isothermal experiment of benzoxazine monomer 23

4.5 FTIR spectra of (a) Montmorillonite, (b) MOM_DODEC, (c) MOM_CAPRO, (d) MOM_ANDAD, (e) MOM_PHEN and (f) MOM_TMAN 25

4.6 TGA thermograms of (a) dodecylamine, (b) dodecylamine modified montmorillonite and (c) dried Na^{+}-montmorillonite 26

4.7 Wide angle X-ray diffraction spectra (2-30 deg.) of (a) MOM, (b) MOM_DODEC, (c) MOM_CAPRO, (d) MOM_ANDAD, (e) MOM_PHEN and (f) MOM_TMAN 29

4.8 Volume of swollen OMOM in various types of solvent 30

FIGURE Page

4.9 Volume of swollen OMOM in binary solvent system 31
4.10 Transmission electron micrographs of polybenzoxazine composite of (a) MOM_DODEC and (b) MOM_TMAN via non solvent preparation 35
4.11 TGA thermograms of (a) polybenzoxazine film and (b) water immersed polybenzoxazine film 39
4.12 TGA thermograms of (a) water immersed and (b) not immersed 3% MOM_TMAN-polybenzoxazine composite film 39

ABBREVIATIONS

OMOM	=	Organically modified montmorillonite
DODEC	=	Dodecylamine
CAPRO	=	6-aminocaproic acid
ANDAD	=	4-amino-N,N-dimethylaniline dihydrochloride
PHEN	=	p-phenetidine
TMAN	=	2,4,6-trimethylaniline
CEC	=	Cationic exchange capacity
meq	=	milliequivalent
PBC	=	Polybenzoxazine composite