

**POLYMER NANOCOMPOSITES AS FLAME RETARDANT:
EFFECT OF FILLER TYPES**



Ms. Jirawadee Pipattatornkul

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

2003


ISBN 974-17-2322-9

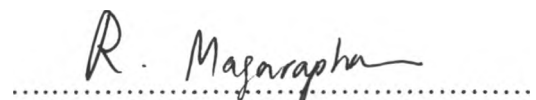
Thesis Title : **Polymer Nanocomposites as Flame Retardant: Effect of Filler Types.**
By : Jirawadee Pipattanatornkul
Program : Polymer Science
Thesis Advisors : Prof. Hatsuo Ishida
Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Dr. Manit Nithitanakul

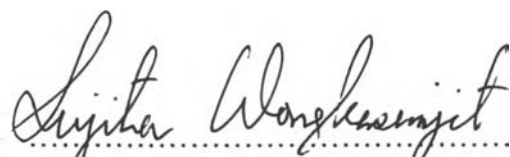
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for Degree of Master of Science.

K. Bunyakiat.
..... College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

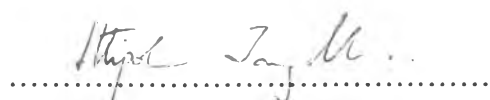
Thesis Committee:

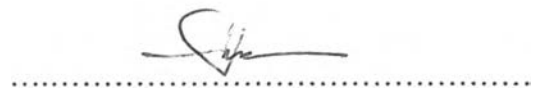

.....
(Prof. Hatsuo Ishida)


.....
(Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan)


.....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)


.....
(Dr. Manit Nithitanakul)


.....
(Asst. Prof. Ittipol Jangchud)


.....
(Asst. Prof. Tawan Sooknoi)

ABSTRACT

4472004063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

Jirawadee Pipattanatornkul: Polymer Nanocomposites as Flame Retardant: Effect of Filler Types.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Dr. Manit Nithitanakul and Prof. Hatsuo Ishida, 99pp. ISBN 974-17-2322-9

Keywords : Inorganic additives, Flame retardant, Nanocomposites, Clay, Alumatrane, Silatrane, OOPS

A new approach to address the ever-increasing demand for higher performance flame retarded products has recently focused on utilizing different inorganic additives (OC-MMT, silatrane and alumatrane). The metalatranes were synthesized via the Oxide One Pot Synthesis or OOPS process, in which alumatrane and silatrane were synthesized directly from aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) with triisopropanolamine (TRIS) and silicone dioxide (SiO_2) with triethanolamine (TEA), respectively. The main product of alumatrane was pentamer plus one morpholine (m/e 1250), and silatrane was dimer plus one EG (m/e 409). All of composite systems entail using above inorganic materials as flame retardant additives to commodity polymers, such as Nylon 12 and PVC. These nanocomposites were prepared from melt blending process, which had exfoliated structure. The WAXD spectra were correlated with TEM and SEM results showing the incorporation between inorganic additives and polymer matrices. However, the aggregation of silicate layers or silatrane agglomerates at high content loading indicated partially intercalated structure in our system. The gross heat calorific value was reduced while LOI value was increased. This not only increased efficiency of flame retardant additives, but also improved mechanical properties, increasing in the tensile strength and modulus as well as elongation.

บทคัดย่อ

จิราวดี พิพัฒนาทรกุล: พอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตหน่วงการติดไฟ: ผลจากชนิดของสารเติมแต่ง (Polymer Nanocomposites as Flame Retardant: Effect of Filler Types) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. รัตนาวรรณ มกรพันธุ์, รศ. ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์, ดร. มานิต นิธิธนากุล และ ศ. ดร. ฮัทสุโอะ อิชิตะ 99 หน้า ISBN 974-17-2322-9

ในปัจจุบันความต้องการใช้ผลิตภัณฑ์ที่มีความสามารถในการหน่วงการติดไฟมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น ซึ่งความสนใจได้มุ่งไปที่สารเติมแต่งอนินทรีย์ชนิดต่างๆ ได้แก่ ดินที่ได้รับการปรับสภาพด้วยออกตะเคอซิลเอมีน ไชลาเทรน และอลูมาเทรน เมทัลออกเทรนถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยผ่านกระบวนการที่เรียกว่า กระบวนการ Oxide One Pot Synthesis (OOPS) ซึ่งอลูมาเทรน และ ไชลาเทรนถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยตรงจากอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์กับไตรไอโซโพรพานอลามีน และซิลิกอนไดออกไซด์กับไตรเอธานอลามีน ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ของอลูมาเทรนเป็นเพนตะเมอร์ร่วมกับหนึ่งเมอร์ฟอสฟีน (m/c 1250) และ ไชลาเทรนเป็นไดเมอร์ร่วมกับหนึ่งเอธิลีน-ไกลคอล (m/c 409) เมื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดมาเตรียมสารคอมพอสิตกับพอลิเมอร์ที่ใช้ในชีวิตประจำวัน ได้แก่ ไนลอน 12 และพีวีซี โดยผ่านกระบวนการหลอมเหลวจะได้โครงสร้างแผ่นซิลิกเกตแบบไม่เป็นระเบียบ ซึ่งผลจาก WAXD, TEM และ SEM แสดงให้เห็นถึงการเข้ากันของสารเติมแต่งอนินทรีย์และพอลิเมอร์ แต่อย่างไรก็ตาม โครงสร้างแผ่นซิลิกเกตจะมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบมากขึ้นเมื่อมีปริมาณของสารเติมแต่งมากขึ้น เนื่องมาจากมีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของชั้นซิลิกเกต หรือ ไชลาเทรน ผลจากค่าความร้อนสุทธิตัววัดได้พบว่า มีค่าลดลง ในขณะที่ค่าดัชนีชี้ดงักดออกซิเจนเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าสารนาโนคอมพอสิตมีประสิทธิภาพในการหน่วงการติดไฟ นอกจากนี้ ยังพบว่าสมบัติเชิงกลยังถูกปรับปรุงให้ดีขึ้นด้วย คือ สารนาโนคอมพอสิตมีความสามารถทนต่อแรงดึง และมอดุลัสมากขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not have been achieved without my Thai advisor, Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Dr. Manit Nithitanakul, who gave intensive suggestions, useful guidance, laboratory skills, constant encouragement, and vital helps throughout this research work. I also would like to give a great appreciation to my U.S. advisor, Prof. Hatsuo Ishida for his recommendation on the work.

I gratefully acknowledge all professors and teachers at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University. I would like to give my appreciation to Assoc. Prof. Amorn Petchsom, Department of Chemistry, Chulalongkorn University for sustains the LOI tester, Asst. Prof. Tawan Sooknoi, Department of Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for his helps in solid state ^{13}C -NMR measurement, Department of Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for supporting Brabender twin-screw extrusion and Bomb calorimeter, VinyThai Public Co., Ltd. for sustaining PVC (258RB) and Siam Stabilizer and Chemicals Co., Ltd. for supporting stabilizer (Stabinex OGP-101).

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Educational and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Furthermore, I would like to take this important opportunity to thank my entire senior and graduate friends for their unforgettable friendship and hospitality.

Finally, the sincerest appreciation is to my family whose love, encouragement, and understanding play the greatest role in my success.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgement	v
Table of Content	vi
List of Tables	x
List of Figures	xii
Abbreviation	xv
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 3
2.1 Layered Silicates (Clay)	3
2.1.1 Structure of Layered Silicates	3
2.1.2 Properties and Modification of Layered Silicates	4
2.2 Metalatranes	6
2.2.1 Structure of Metalatranes	6
2.2.2 Synthesis of Alumatrane	7
2.2.3 Synthesis of Silatrane	8
2.3 Polymer Layered Silicates (PLS)	9
2.3.1 Structure of Polymer Layered Silicates	9
2.3.2 Preparation of Polymer Layered Silicates	10
2.3.3 Applications of Polymer Layered Silicates	12
2.3.4 Flame Retardant Properties of Polymer Layered Silicates	12
2.4 Burning of Plastics	13
2.4.1 The Combustion Process	13

CHAPTER	PAGE
2.4.2 Flame Spread	14
2.5 Flame Retardation	16
III EXPERIMENTAL	18
3.1 Materials	18
3.1.1 Synthesis of Alumatrane and Silatrane	18
3.1.2 Preparation of organically modified montmorillonite	18
3.2 Equipment	19
3.2.1 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	19
3.2.2 Bomb Calorimeter	19
3.2.3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	19
3.2.4 Mass Spectroscopy (MS)	20
3.2.5 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)	20
3.2.6 Thermogravimetric Analysis (TGA)	20
3.2.7 Wide Angle X-Ray Diffractometer (WAXD)	20
3.2.8 Brabender Plasti-Corder (Twin-screw Extrusion)	21
3.2.9 Compression Molding Machine	21
3.2.10 Limiting Oxygen Index Tester (LOI)	21
3.2.11 Shore D Hardness Tester	21
3.2.12 Pendulum Impact Tester	21
3.2.13 Universal Testing Machine	22
3.3 Methodology	22
3.3.1 Synthesis of Alumatrane and Silatrane	22
3.3.1.1 Synthesis of Alumatrane	22
3.3.1.2 Synthesis of Silatrane	22

CHAPTER	PAGE
3.3.2 Preparation of organically modified montmorillonite	23
3.3.3 Preparation of Polymer-Nanocomposites	24
IV PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF METALATRANES: ALUMATRANE AND SILATRANE	25
Abstract	25
Introduction	25
Experimental	28
Results and discussion	29
Conclusion	32
Acknowledgement	32
References	32
FIRE RETARDANCY OF POLYMER-ORGANO CLAY NANOCOMPOSITES AND POLYMER- METALATRANE COMPOSITES	43
Abstract	43
Introduction	43
Experimental	47
Results and discussion	49
Conclusion	58
Acknowledgement	58
References	59
V CONCLUSION AND RECOMMENDATION	81
VI REFERENCES	82

CHAPTER	PAGE
APPENDICES	87
Appendix A Calculation for Na ⁺ ion-exchange percentage	87
Appendix B Flammability data of Nylon 12 and PVC/ organoclay nanocomposites and Nylon 12/ metalatrane composites	88
Appendix C Mechanical property data of Nylon 12 and PVC/organoclay nanocomposites and Nylon 12/metalatrane composites	91
CURRICULUM VITAE	99

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	The ideal formulas of smectite clays	4
CHAPTER IV		
Preparation and Characterization of metalatranes: Alumatrane and Silatrane		
1	The proposed structures and fragmentation of alumatrane complexes	37
2	The proposed structures and fragmentation of silatrane complexes	38
3	Peak position and assignments of FTIR spectra of the metalatrane complexes	42
Fire Retardancy of Polymer-Organoclay Nanocomposites and Polymer-Metalatrane Composites		
1	Effect of inorganic additive (5wt%) on flammability and mechanical properties of Nylon 12	80
APPENDIX B		
B1	LOI data of Nylon 12/OC-MMT nanocomposites	88
B2	LOI data of PVC/OC-MMT nanocomposites	88
B3	LOI data of Nylon 12/silatrane composites	89
B4	Gross heat calorific data of Nylon 12/OC-MMT nanocomposites	89
B5	Gross heat calorific data of PVC/OC-MMT nanocomposites	90
B6	Gross heat calorific data of Nylon 12/silatrane composites	90

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
APPENDIX C		
C1	Tensile strength data of Nylon 12/OC-MMT Nanocomposites	91
C2	Tensile strength data of PVC/OC-MMT nanocomposites	91
C3	Tensile strength data of Nylon 12/silatrane Nanocomposites	92
C4	Modulus data of Nylon 12/OC-MMT nanocomposites	92
C5	Modulus data of PVC/OC-MMT nanocomposites	93
C6	Modulus data of Nylon 12/silatrane nanocomposites	93
C7	Elongation at break data of Nylon 12/OC-MMT Nanocomposites	94
C8	Elongation at break data of PVC/OC-MMT Nanocomposites	94
C9	Elongation at break data of Nylon 12/silatrane Nanocomposites	95
C10	Impact strength data of Nylon 12/OC-MMT Nanocomposites	95
C11	Impact strength data of PVC/OC-MMT nanocomposites	96
C12	Impact strength data of Nylon 12/silatrane nanocomposites	96
C13	Hardness (Shore D) data of Nylon 12/OC-MMT Nanocomposites	97
C14	Hardness (Shore D) data of PVC/OC-MMT Nanocomposites	97
C15	Hardness (Shore D) data of Nylon 12/silatrane Nanocomposites	98

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
CHAPTER II	
2.1 The structure of a 2:1 clay mineral (mectite minerals)	3
2.2 The stacks of clay platelets with counterions	5
2.3 The counterion exchanged with organic cations	5
2.4 A schematic view of polymer layered silicate structure	10
2.5 The polymer combustion process	14
2.6 The combustion of ethane and free radical generation	14
2.7 A schematic of flame spread	15
2.8 The self-sustaining polymer combustion cycle; a-d represent potential modes of flame retardant action	16
CHAPTER IV	
Preparation and Characterization of Metalatranes: Alumatrane and Silatrane	
1 TGA thermogram of (a) alumatrane complexes and (b) silatrane complexes	36
2 ¹³ C-NMR spectrum of the alumatrane complexes	39
3 ¹³ C-NMR spectrum of the silatrane complexes	40
4 FTIR spectra of (a) alumatrane complexes and (b) silatrane complexes	41
Fire Retardancy of Polymer-Organoclay Nanocomposites and Polymer-Metalatrane Composites	
1 WAXD diffractograms of (a) Na ⁺ -Montmorillonite (MMT) and (b) OC-MMT	64
2 FTIR spectra of (a) octadecylamine, (b) Na ⁺ -MMT and (c) OC-MMT	65
3 TGA thermograms of (a) octadecylamine, (b) Na ⁺ -MMT and (c) OC-MMT	66

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4	WAXD diffractograms of (a) Nylon 12, (b) OC-MMT and Nylon 12 nanocomposites with OC-MMT loading at (c) 1wt%, (d) 3wt%, (e) 5wt%, (f) 7wt% and (g) 9wt%	67
5	WAXD diffractograms of (a) PVC, (b) OC-MMT and PVC nanocomposites with OC-MMT loading at (c) 1wt%, (d) 3wt%, (e) 5wt%, (f) 7wt% and (g) 9wt%	68
6	TEM micrographs of cross-sectional of (a) Nylon 12/OC-MMT (5%wt) and (b) PVC/OC-MMT (5%wt)	69
7	WAXD diffractograms of (a) Nylon 12, (b) silatrane and Nylon 12 composites with silatrane loading at (c) 5wt%, (d) 10wt%, (e) 15wt%and (f) 20wt%	70
8	SEM micrographs of Nylon 12 composites with silatrane loading at (a) 5wt%, (b) 10wt%, (c) 15wt% and (d) 20wt%	71
9	Effect of OC-MMT and silatrane loading on LOI value of Nylon 12 and PVC	72
10	Effect of OC-MMT and silatrane loading on the gross heat calorific value of Nylon 12 and PVC	73
11	The char formation at polymer surface of (a) Nylon 12/OC-MMT, (b) PVC/OC-MMT and (c) Nylon 12/silatrane	74
12	Effect of OC-MMT and silatrane loading on tensile strength of Nylon 12 and PVC	75
13	Effect of OC-MMT and silatrane loading on elongation at break of Nylon 12 and PVC	76
14	Effect of OC-MMT and silatrane loading on modulus of Nylon 12 and PVC	77
15	Effect of OC-MMT and silatrane loading on hardness (Shore D) of Nylon 12 and PVC	78

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
16	Effect of OC-MMT and silatrane loading on impact strength of Nylon 12 and PVC	79
APPENDIX A		
A1	The calibration curve of the standard Na ⁺ solutions	87

ABBREVIATIONS

EG	=	Ethylene glycol
MMT	=	Montmorillonite
Na ⁺ -MMT	=	Sodium montmorillonite
OC	=	Octadecylamine
OC-MMT	=	Octadecylammonium montmorillonite
TEA	=	Triethanolamine
TETA	=	Triethylenetetramine
TRIS	=	Triisopropanolamine