การสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตของเคลย์และพอลิยูรีเทนที่มีโลหะ



นางสาวศศิกานต์ สุวรรณประที่ป

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2548 ISBN 974-53-2408-6 ลิขสิทธ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF METAL-CONTAINING POLYURETHANE/CLAY NANOCOMPOSITES

Miss Sasikan Suwanprateep

A Thesis Summitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2005
ISBN 974-53-2408-6

Thesis title	Synthesis of Metal-Containing Polyurethane/Clay
	Nanocomposites
By	Miss Sasikan Suwanprateep
Field of study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.
Accepted	by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the	e Requirements for the Master's Degree
	1 Santa Hamilton
	(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)
THESIS COMM	ITTEE
	De Del Chairman
	(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)
	Nuanphy Chantansini Thesis Advisor
	(Associate Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)
	Worknin an Chavarin Member
	(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)
	Vp. Howen Member (Assistant Professor Voravee P. Hoven, Ph.D.)
	(Assistant Professor Voravee P. Hoven, Ph.D.)

ศศิกานต์ สุวรรณประทีป : การสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตของเคลย์และพอลิยูรีเทนที่มีโลหะ. (SYNTHESIS OF METAL-CONTAINING POLYURETHANE/CLAY NANOCOMPOSITES) อ. ที่ปรึกษา : รศ.คร. นวลพรรณ จันทรศิริ, 72 หน้า. ISBN 974-53-2408-6.

นาโนคอมพอสิตของพอลิยูรีเทนที่มีโลหะและออแกโนเคลย์ถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีโซลูชันอิน เทอร์กาเลชัน โดยใช้ปริมาณของออแกโนเคลย์แตกต่างกัน ออแกโนเคลย์ที่ใช้ คือ เบนโทในต์ ซึ่งได้ เปลี่ยนพื้นผิวด้วยโอเลอิลเมทิลบิส(2-ไฮครอกซีเอทิล)แอมโมเนียมคลอไรด์ พอลิยูรีเทนที่มีโลหะ สามารถสังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนเฮกซาเคนเทตชิฟเบสของโลหะสังกะสี กับพรีพอลิเมอร์ชนิคที่มีหมู่ไอโซไซยาเนตเป็นหมู่ที่ปลายสายโซ่ ผลการศึกษาพอลิเมอร์นาโนคอมพอ สิตที่เตรียมได้แสดงให้เห็นว่าพอลิยูรีเทนที่มีโลหะสามารถแทรกเข้าไปในระหว่างชั้นของออแกโนเคลย์ ซึ่งสามารถยืนยันด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง ผ่าน จากการศึกษาด้วยฟูเรียร์ทรานซ์ฟอร์มอินฟาเรคสเปกโทรสโกปี ทำให้ทราบว่าการที่มีชั้นซิลิเกต ของออแกโนเคลย์ไม่ทำให้โครงสร้างของพอลิยุรีเทนที่มีโลหะในนาโนคอมพอสิตเปลี่ยนแปลง การศึกษาสมบัติความเสถียรต่อความร้อนและสมบัติการติดไฟของนาโนคอมพอสิตทำได้โดยใช้เทอร์ โมกราวิเมตริกอะนาไลซิสและการวัคค่าลิมิติงออกซิเจนอินเคกซ์ตามลำคับ จากผลการศึกษาค้วยเทอร์ โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส พบว่าสมบัติของความเสถียรต่อความร้อนของนาโนคอมพอสิตไม่ดีกว่าพอลิ เมอร์บริสุทธิ์ในช่วงอุณหภูมิต่ำ แต่จะคึกว่าพอลิเมอร์บริสุทธิ์ในช่วงอุณหภูมิสูง และนาโนคอมพอสิต สามารถทนต่อการติคไฟได้ดีกว่าพอถิเมอร์บริสุทธิ์ ผลการทดลองที่ได้จึงระบุว่า เกิดแรงดึงดูคระหว่าง สายโซ่พอลิยูรีเทนที่มีโลหะและพื้นผิวของออแกโนเคลย์เนื่องจากทั้งคู่มีส่วนที่มีขั้ว และนอกจากนี้ <u>ปริมาณของออแกโนเคลย์ที่เติมลงไปยังส่งผลถึงสมบัติทางด้านความร้อนของพอลิเมอร์นาโนคอมพอ</u> สิตอีกด้วย

สาขาวิชา ^{ฏโต}	ารเคมีและวิทยาสาสตร์พอส	า กูเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต	ศ์ศักษก์	MULLIN	1-11
ปีการศึกษา	2548	ลายมือชื่ออาจาร			

4672519023: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD: POLYURETHANE NANOCOMPOSITES / INTERCALATED
POLYMERS / METAL-CONTAINING POLYURETHANE

SASIKAN SUWANPRATEEP: SYNTHESIS OF METAL-CONTAINING POLYURETHANE/CLAY NANOCOMPOSITES. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. NUANPHUN CHANTARASIRI, Ph. D., 72 pp. ISBN 974-53-2408-6.

The metal-containing polyurethane/organoclay nanocomposites with varying contents of organoclay were prepared via solution intercalation. The organoclay employed was bentonite, whose surface was modified by oleylmethylbis(2-hydroxyethyl)ammonium chloride (OMH). Metal-containing polyurethane has been synthesized by the reaction between hexadentate Schiff base zinc complexes and isocyanate-terminated prepolymers. The study results of nanocomposites showed that the metal-containing polyurethane intercalated into the layers of organoclay, which was confirmed by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The structure of metal-containing polyurethanes in the nanocomposites was not changed by the presence of the organoclay silicate layers as evidenced by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Thermal stability and flammability of the nanocomposite were studied by thermogravimetric analysis (TGA) and measuring limiting oxygen index (LOI) values, respectively. TGA results indicated that the thermal stability of nanocomposites was not superior to that of the pure polymer at low temperature, however, the nanocomposites had better thermal stability than the pure polymer at high temperature. The nanocompoites were found to be more flame retardant than the pure metal-containing polyurethanes. The experimental results indicated that there is interaction between metal-containing polyurethane chain and surface of organoclay because both of them contain polar species. The organoclay loading was found to have influence on thermal property of the nanocomposites.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her sincerest gratitude to her thesis advisor, Assoc. Prof. Dr. Nuanphun Chantarasiri and Asst. Prof. Dr. Toemsak Srikhirin for their helpful suggestions, constant encouragement and guidance throughout the course of this thesis. To Prof. Dr. Pattarapan Prasassarakich, Assist. Prof. Dr. Warintorn Chavasiri and Assist. Prof. Dr. Voravee P. Hoven, the author is highly grateful for their valuable suggestions and advice as thesis examiners.

Special thanks are due to the Department of Physics, Faculty of Science, Mahidol University for an access to the X-ray diffractometer. The assistance and wonderful friendship from the students and staff of Nanotechnology Center, Mahidol University is appreciated. The author would like to thank for Mrs. Sarintorn Limpanart and Miss Patcharaporn Ngumnunjai at the Metallurgy and Materials Science Research Institute, Chulalongkorn University for support in the preparation of organoclay and suggestions throughout this work. The author wishes to thank Assist. Prof. Dr. Voravee P. Hoven, Organic Synthesis Research Unit, Faculty of Science, Chulalongkorn University for an access to vacuum oven. The author would like to thank for Assist. Prof. Dr. Polkit Sangvanish, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for an access to LOI apparatus. The author is also obliged to Graduate School of Chulalongkorn University for their financial supports throughout this research.

In addition, the author would like to thank the entire the member of Supramolecular Chemistry Research Laboratory and her friends for suggestion and support throughout this work. Finally, the author would like to express her appreciation and grateful to her family, encouragement and sincere care in every way throughout this study.

CONTENTS

	Pa	age
Abstrac	in Thai	iv
Abstrac	in English	v
Acknov	edgements	vi
	igures	x
List of	ablesx	ciii
List of S	chemes	χv
List of A	bbreviations x	ιvi
CHAP	ER I INTRODUCTION	1
CHAP	ER II THEORY AND LITERATURE REVIEW	3
2.1	Clay and Clay Mineral	3
	2.1.1 Smectites Minerals	5
	2.1.2 Montmorillonite (MMT)	6
2.2	Polymer Nanocomposites	7
	2.2.1 Preparation of Polymer Nanocomposites	8
	2.2.2 Application of Polymer/Clay Nanocomposites	10
2.3	Metal-Containing Polyurethane	15
2.4	Objective and Scope of the Research	15
CHAP	ER III EXPERIMENTAL	20
3.1	Materials	20
3.2	Equipment	20

					Page
3.3	Metho	ndology			22
3.5	3.3.1			noclay	
	5.5	3.3.1.1	_	n of Na-Bentonite (Na-BNH)	
		3.3.1.2	-	on of Organoclay	
	3.3.2		•	ırethane	
		3.3.2.1	•	on of Metal Complexes	
			3.3.2.1.1	Preparation of Hexadentate Schiff Base	
				Zinc Complex (ZnSal ₂ trien)	26
			3.3.2.1.2	Preparation of Hexadentate Schiff Base	
				Nickel Complex (NiSal ₂ trien)	26
		3.3.2.2	Preparatio	on of Metal-Containing Polyurethanes	
	3.3.3	Preparat	•	l-Containing Polyurethane/clay	
		•			. 29
	3.3.4		•	Metal-Containing Polyurethane	
				ns	31
	3.3.5		-		
	3.3.6			operty	
				1 7	
CHAPTE	CR IV	RESULT	S AND DIS	SCUSSION	32
4.1	Invest	igation of	Organoclay	ys Dispersion Behavior in DMSO	32
4.2				f Metal-Containing	
		•	· ·	ystems	35
4.3	•			ining Polyurethane (PU)/BNH	
	•				. 41
4.4		-		Containing PU/BNH Nanocomposite Films	
	4.4.1				
	4.4.2	XRD			. 52
	4.4.3	TEM			. 56

			Page
	4.5	Thermal Property	58
		4.5.1 Investigation of Thermal Stability by TGA	58
		4.5.2 Flame Retardancy	62
СН	APTE	CR V CONCLUSION AND SUGGESTION FOR FUTURE WORK	63
	5.1	Conclusion	. 63
	5.2	Suggestion for Future Work	64
RE	FERE	NCES	65
AP	PEND	ICES	69
VIT	Γ Α. Ε.		72

LIST OF FIGURES

	P	age
Figure 2.1	Structure of smectite clay	6
Figure 2.2	Exchangeable charge between surfactant and cations of clay	7
Figure 2.3	Scheme of different types of composite arising from the	
	interaction of layered silicates and polymers: (a) phase-separated	
	microcomposite; (b) intercalated nanocomposite and (c) exfoliated	
	nanocomposite	8
Figure 2.4	Structural models of intercalated PU/MMT nanocomposites:	
	(a) PU/MO-MMT and (b) PU/C ₁₆ -MMT	14
Figure 2.5	Preparation of metal-containing polyurethane/clay nanocomposite	18
Figure 4.1	Structure of surfactants (a) TTM, (b) OMH and (c) ODMH	33
Figure 4.2	The appearance of dispersed organoclay in DMSO	
	(a) OMH-BNH 1.5 mmol (b) ODMH-BNH 1.0 mmol	
	(c) ODMH-BNH 1.5 mmol (d) OMH-BNH 0.5 mmol	34
Figure 4.3	XRD patterns of PB900Zn/OMH-BNH nanocomposite and its	
	corresponding OMH-BNH organoclay (0.5 mmol concentration)	36
Figure 4.4	XRD patterns of PB900Zn/OMH-BNH nanocomposite and its	
	corresponding OMH-BNH organoclay (1.5 mmol concentration)	37
Figure 4.5	XRD patterns of PB900Zn/ODMH-BNH nanocomposite and its	
	corresponding ODMH-BNH organoclay (1.0 mmol concentration)	38
Figure 4.6	XRD patterns of PB900Zn/ODMH-BNH nanocomposite and its	
	corresponding ODMH-BNH organoclay (1.5 mmol concentration)	39
Figure 4.7	FTIR spectrum of BNH organoclay modified by 1.5 mmol OMH	44
Figure 4.8	FTIR spectrum of (a) PB900Zn polyurethane (b) PB900Zn/BNH	
	(1 wt%) (c) PB900Zn/BNH (3 wt%) (d) PB900Zn/BNH (5 wt%)	
	(e) BNH organoclay	45

P	a	σ	e
L	а	ᅩ	·

Table 4.11	Weight loss percentages of PP1000Zn polyurethane and	
	PP1000Zn/BNH nanocomposites with various clay contents	60
Table 4.12	LOI data of the metal-containing polyurethanes and their	
	corresponding nanocomposites	62

Page

Figure 4.9	FTIR spectrum of (a) PP1000Zn polyurethane (b) PP1000Zn/	
	BNH (1 wt%) (c) PP1000Zn/BNH (3 wt%) (d)	
	PP1000Zn/BNH (5 wt%) (e) BNH organoclay	46
Figure 4.10	FTIR spectrum of (a) PB1600Zn polyurethane (b) PB1600Zn/	
	BNH (1 wt%) (c) PB1600Zn/BNH (3 wt%) (d)	
	PB1600Zn/BNH (5 wt%) (e) BNH organoclay	47
Figure 4.11	FTIR spectrum of (a) PP2300Zn polyurethane (b) PP2300Zn/	
	BNH (1 wt%) (c) PP2300Zn/BNH (3 wt%) (d)	
	PP2300Zn/BNH (5 wt%) (e) BNH organoclay	48
Figure 4.12	FTIR spectrum of (a) PB900Ni polyurethane (b) PB900Ni/	
	BNH (1 wt%) (c) PB900Ni/BNH (3 wt%) (d)	
	PB900Ni/BNH (5 wt%) (e) BNH organoclay	49
Figure 4.13	FTIR spectrum of (a) PP1000Ni polyurethane (b) PP1000Ni/	
	BNH (1 wt%) (c) PP1000Ni/BNH (3 wt%) (d)	
	PP1000Ni/BNH (5 wt%) (e) BNH organoclay	50
Figure 4.14	XRD patterns of (a) PB900Zn/BNH (5 wt%) (b) PB900Zn/BNH	
	(3 wt%) (c) PB900Zn/BNH (1 wt%) (d) PB900Zn polyurethane	
	(e) BNH organoclay	53
Figure 4.15	XRD patterns of (a) PP1000Zn/BNH (5 wt%) (b) PP1000Zn/BNH	
	(3 wt%) (c) PP1000Zn/BNH (1 wt%) (d) PP1000Zn polyurethane	
	(e) BNH organoclay	54
Figure 4.16	TEM micrographs of the (a) PB900Zn/BNH (1 wt%)	
	(b) PB900Zn/BNH (5 wt%)	57
Figure 4.17	TEM micrographs of the (a) PP1000Zn/BNH (1 wt%)	
	(b) PP1000Zn/BNH (5 wt%)	58
Figure 4.18	TGA thermogram of PB900Zn polyurethane and PB900Zn/BNH	
	nanocomposites with various clay contents	59
Figure 4.19	TGA thermogram of PP1000Zn polyurethane and PP1000Zn/BNH	
	nanocomposites with various clay contents	60

LIST OF TABLES

	Pa	age
Table 2.1	Classification of phyllosilicates, example on clay minerals	4
Table 2.2	Chemical formula of clay in 2:1 phyllosilicates types	5
Table 3.1	Composition of starting materials in the preparation of	
	zinc-containing polyurethanes	28
Table 3.2	Composition of starting materials in the preparation of	
	nickel-containing polyurethanes	28
Table 4.1	The appearance of organoclay/DMSO mixture	34
Table 4.2	XRD data of OMH-BNH and ODMH-BNH organoclay and their	
	corresponding nanocomposites	40
Table 4.3	The appearance of PB900Zn/BNH and PP1000Zn/BNH	
	nanocomposite films after drying in a vacuum oven at different	
	conditions	42
Table 4.4	The appearance of PB900Ni/BNH, PP1000Ni/BNH,	
	PB1600Zn/BNH and PP2300Zn/BNH nanocomposite films	
	after drying in a vacuum oven at different conditions	42
Table 4.5	IR data of metal-containing polyurethanes	43
Table 4.6	XRD peak of organoclay, PB900Zn polyurethane and	
	PB900Zn/BNH nanocomposites with various clay contents	55
Table 4.7	d-spacing of organoclay, PB900Zn polyurethane and	
	PB900Zn/BNH nanocomposites with various clay contents	55
Table 4.8	XRD peak of organoclay, PP1000Zn polyurethane and	
	PP1000Zn/BNH nanocomposites with various clay contents	56
Table 4.9	d-spacing of organoclay, PP1000Zn polyurethane and	
	PP1000Zn/BNH nanocomposites with various clay contents	56
Table 4.10	Weight loss percentages of PB900Zn polyurethane and	
	PB900Zn/BNH nanocomposites with various clay contents	59

	P	age
Figure 4.20	Proposed interaction between polymer chain and organoclay	
	surface	61

LIST OF SCHEMES

	ì	Page
Scheme 2.1	Preparation of PU/MMT nanocomposite through modified	
	montmorillonite containing hydroxyl groups	. 12
Scheme 2.2	Preparation of PU/MMT nanocomposites containing	
	poly(ε-caprolactone/OMont)	13
Scheme 2.3	Synthesis of Hexadentate Schiff base zinc and nickel complexes	
	(ZnSal ₂ trien and NiSal ₂ trien)	. 16
Scheme 2.4	Synthesis of metal-containing polyurethane from MSal2triene	
	and PB,PP prepolymers	17
Scheme 3.1	The diagram of process for Na-BNH preparation	24
Scheme 3.2	The diagram of process for organoclay preparation	. 25
Scheme 3.3	A diagram of preparation method for metal-containing	
	polyurethane/clay nanocomposites	. 32
Scheme 4.1	Hofmann degradation of OMH quaternary ammonium salt	62

LIST OF ABBREVIATIONS

BNH bentonite H

DBTDL dibutyltin dilaurate
DMSO dimethylsulfoxide

FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy

LOI limiting oxygen index

MSal₂trien hexadentate Schiff base metal complex
NiSal₂trien hexadentate Schiff base nickel complex

ODMH octadecylmethyl[ethoxylate(15)] ammonium

chloride

OMH oleylmethylbis(2-hydroxyethyl)ammonium

chloride

PB1600 poly(1,4-butanediol), tolylene 2,4-diisocyanate

terminated, molecular weight 1600

PB1600Ni nickel-containing polyurethane from NiSal₂trien

and PB1600

PB1600Ni/BNH nanocomposite of PB1600Ni with BNH

organoclay

PB1600Zn zinc-containing polyurethane from ZnSal2trien

and PB1600

PB1600Zn/BNH nanocomposite of PB1600Zn with BNH

organoclay

PB900 poly(1,4-butanediol), tolylene 2,4-diisocyanate

terminated, molecular weight 900

PB900Ni nickel-containing polyurethane from NiSal₂trien

and PB900

PB900Ni/BNH nanocomposite of PB900Ni with BNH

organoclay

PB900Zn zinc-containing polyurethane from ZnSal₂trien

and PB900

PB900Zn/BNH nanocomposite of PB900Zn with BNH

organoclay

PP1000 poly(propylene glycol), tolylene 2,4-

diisocyanate terminated, molecular weight 1000

PP1000Ni nickel-containing polyurethane from NiSal2trien

and PP1000

PP1000Ni/BNH nanocomposite of PP1000Ni with BNH

organoclay

PP1000Zn zinc-containing polyurethane from ZnSal₂trien

and PP1000

PP1000Zn/BNH nanocomposite of PP1000Zn with BNH

organoclay

PP2300 poly(propylene glycol), tolylene 2,4-

diisocyanate terminated, molecular weight 2300

PP2300Ni nickel-containing polyurethane from NiSal2trien

and PP2300

PP2300Ni/BNH nanocomposite of PP2300Ni with BNH

organoclay

PP2300Zn zinc-containing polyurethane from ZnSal₂trien

and PP2300

PP2300Zn/BNH nanocomposite of PP2300Zn with BNH

organoclay

TEM Transmission Electron Microscopy
TTM tallowtrimethyl ammonium chloride

TGA thermogravimetric analysis

XRD X-ray Diffraction

ZnSalatrien hexadentate Schiff base zinc complex