

Neuartige Schichtverbindungen zur
Herstellung von Nanokompositen mit verbesserten
Flammschutzeigenschaften

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

an der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

Vorgelegt von

Michael R. Schütz

geboren in Lichtenfels

Bayreuth, 2011

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2008 bis April 2011 am Institut für Anorganische Chemie I unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Josef Breu angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Dissertation eingereicht am: 11.05.2011

Zulassung durch die Prüfungskommission: 18.05.2011

Wissenschaftliches Kolloquium: 15.09.2011

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Josef Breu (Erstgutachter)

Prof. Dr. Volker Altstädt (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Axel. H. E. Müller (Vorsitz)

Prof. Dr. Georg Papastavrou

*„Ist da ma wieder so ne Phase,
wo gar nix läuft außer die Nase.
Ja alles geht daneben oder schief,
Du und dein Horoskop ich glaub irgendwie habt ihr Beef!“*

Jan Delay, Musiker, vielleicht über die Chemie...

Glossar	III
1 Summary	5
2 Zusammenfassung	6
3 Einführung	9
3.1 Grundlagen des Flammenschutzes von Polymeren	9
3.1.1 Allgemeines	9
3.1.2 Analysemethoden für den Flammenschutz	10
3.1.3 Flammenschutzmittel und ihre Mechanismen	12
3.2 Silsesquioxane	15
3.3 Gemischtvalente Hydroxide (LDHs) als Flammenschutzmittel	16
3.3.1 Strukturelle Aspekte	17
3.3.2 Synthese von LDHs	18
3.3.3 Anwendungen von LDHs	20
3.4 Flammenschutz mit Schichtsilicaten	21
3.4.1 Struktur der 2:1 Schichtsilicate	22
3.4.2 Flammenschutzmechanismen von Schichtsilicaten	23
3.5 Problemstellung	25
4 Synopsis	26
4.1 <i>In situ</i> Bildung eines Silsesquioxan-PF-Nanokomposits	26
4.2 Maßgeschneiderte Fe ³⁺ -LDHs als Füllstoff für flammgeschützte Nanokomposite	29
4.3 Intumeszierendes Verhalten von PS-Hectorit-Nanokompositen	33
4.4 Neuartige Schichtsilicat-Füllstoffe für flammgeschützte Nanokomposite	36
5 Ergebnisse	40
5.1 Mechanische und thermische Eigenschaften eines Silsesquioxan-PF-Nanokomposits	40
5.1.1 <i>Improvement of Thermal and Mechanical Properties of a Phenolic Resin Nanocomposite by in situ Formation of Silsesquioxanes from a Molecular Precursor</i>	41
5.2 Liganden-unterstützte Synthese von Fe ³⁺ -LDHs mit hohem Aspektverhältnis	54
5.2.1 <i>Complexing Agent Assisted Synthesis of High Aspect Ratio Fe³⁺ Containing Layered Double Hydroxides</i>	55

5.3	Intumeszenz-artiges Verhalten von PS-Nanokompositen _____	71
5.3.1	<i>Intumescent-like Behavior of Polystyrene Synthetic Clay Nanocomposites</i> _____	72
5.4	Glimmer-artige, oberflächenmodifizierte Nanoplättchen als neuartiger Nanofüllstoff _____	87
5.4.1	<i>Shear Stiff, Surface Modified, Mica-like Nanoplatelets: A Novel Filler for Polymer Nanocomposites</i> _____	88
6	Quellen _____	105
7	Publikationsliste _____	110
7.1	Publikationen _____	110
7.2	Vorträge und Posterbeiträge _____	110
8	Danksagung _____	112
9	Erklärung des Verfassers _____	113

Glossar

ATH	Aluminiumtrihydroxid
CNT	Carbon-Nanotube (Kohlenstoffnanoröhre)
d	d-Wert
DETA	Diethylentriamin
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Energie-dispersive Röntgenspektroskopie)
FK	Festkörper
FM	Flammschutzmittel
HAADF	High Angle Annular Dark Field (Annularer Dunkelfelddetektor für große Winkelbereiche)
IR	Infrarot
LDH	Layered Double Hydroxide (schichtartiges, gemischtvalentes Hydroxid)
LDO	Layered Double Oxid (calciniertes LDH)
MDH	Magnesiumdihydroxid
MMT	Montmorillonit (quellfähiges Schichtsilicat)
MS	Massenspektroskopie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanz)
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PF	Phenolformaldehydharz
PHRR	Peak of Heat Release Rate (Peak der Wärmefreisetzungsrate)
POSS	Polyedrische, oligomere Silsesquioxane
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol

PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
R_h	Hydrodynamischer Radius
SD	Standard Deviation (Standardabweichung)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
STEM	Scanning-TEM
TGA	Thermogravimetrische Analyse
vol%	Volumenprozent
wt%	Gewichtsprozent

1 Summary

The following work was in part performed in cooperation with Dronco AG, Wunsiedel.

The focus of the work was laid on the synthesis of fillers for polymer nanocomposites, being appropriate in particular to enhance thermal and flammability properties.

Generally, three classes of fillers were used. Two types of silicates and one hydroxide were synthesized and afterwards dispersed in different polymeric matrices. The choice of the polymeric matrix was not the main issue of the presented work.

To synthesize one silicate filler a molecular silane was used to form a silsesquioxane network *in situ* in a PF precursor. The mechanism of formation and the properties of the synthesized nanocomposite were analyzed and elucidated. By hydrolysis and condensation of the triethyl-aminopropyl-silane added, a silsesquioxane network is formed in-situ, which penetrates the PF homogenously. However, distinct particulate silsesquioxane entities could not be detected. The homogenous dispersion of the silsesquioxane network leads to enhanced mechanical and thermo-oxidative properties of the nanocomposite. Improved flame retardant properties could, however, not be achieved.

The second type of silicate fillers used, were synthetic layered silicates. The synthesis of these layered silicates has been optimized at the AC I department for years. These layered silicates are very interesting starting materials for the development of nanofillers. In detail, a Na-hectorite and a Li-hectorite were used because of their superior properties, in particular huge aspect ratios, compared to their natural counterparts like MMT.

The Na-hectorite used was initially cation exchanged by Mg^{2+} ions to achieve shear-labile tactoids. Then, these were exfoliated in a stirred media mill to maximize the aspect ratio followed by a subsequent cation exchange by K^+ to lower the intracrystalline reactivity. Consequently, the following organic modification by an oligomeric modifier was limited to the outer surface of the tactoids, which allows for the phase transfer in the organic matrix (PS). The synthesized surface-modified nanoplatelets show good dispersibility and a huge aspect ratio leading to improved mechanical, thermal, and flammability properties of the nanocomposite. Due to the specific modification restricted to outer surfaces, the organic fraction of the pristine filler is much

lower as compared to completely exchanged MMT fillers, where outer and inner surfaces are exchanged.

The Li-hectorite was used for a comparative study with a natural MMT. The advantage of the Li-hectorite is the huge aspect ratio (typically 1000), which influences the flammability of the PS-Li-hectorite nanocomposite. Here, the crucial impact of the aspect ratio was clearly proven for the first time in detail. Additionally, the influence of the blending methods was evaluated showing that melt mixing is incapable to yield highly homogenous polymer dispersions. Drying the filler prior melt blending leads to agglomerates, which cannot be redispersed completely during the mixing step. The high aspect ratio and the good homogeneity of the solution blended PS nanocomposite leads to intumescent-like behavior during the burning test. This was described for the first time for layered silicates nanocomposites in literature.

The third class of fillers used were LDHs. Due to their platy morphology, the high concentration of structural hydroxyl groups that may be thermally decomposed, and their variable composition, including transition metals that may act as radical scavengers, these hydroxides should be ideally suited as flame retardant fillers. Consequently, iron containing LDHs with high aspect ratio were sought to be synthesized by a novel chelating-agent assisted route. The direct synthesis with established methods proved impossible because of the low solubility of the intermediary precipitated FeOOH. The novel chelating-agent assisted route overcomes this problem to yield LDHs with good aspect ratios, which are promising fillers for flame retardant nanocomposites.

This work is a cumulative dissertation, which describes the results explicitly in the attached publications.

2 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit wurde teilweise in Kooperation mit der Firma Dronco AG, Wunsiedel durchgeführt.

Im Focus der Arbeit stand die Synthese von Füllstoffen für Polymer-Nanokomposite, wobei die erhaltenen Materialien höhere thermische Stabilitäten sowie bessere Performance im Bereich Flammenschutz zeigen sollten.

Es wurde grundsätzlich mit drei verschiedenen Füllstoffen gearbeitet. Zwei silicatische und ein hydroxidischer Füllstoff wurden synthetisiert und in verschiedenen Polymermatrizes dispergiert, wobei die Wahl des Matrixpolymers zunächst eine untergeordnete Rolle spielte.

Zur Synthese des einen silicatischen Füllstoffs wurde ein molekularer Silanprecursor benutzt, aus dem ein Silsesquioxane Füllstoff *in situ* im benutzten PF-Prepolymer gebildet wurde. Der Wirkmechanismus sowie die Bildung des entstehenden Komposits wurden aufgeklärt. Aus dem eingesetzten Triethylaminopropylsilan entsteht nach Hydrolyse und Kondensation *in situ* ein Silsesquioxannetzwerk, das das PF-Polymer homogen durchzieht. Somit konnten keine Silsesquioxanpartikel oder Agglomerate im Matrixpolymer nachgewiesen werden. Aus der homogenen Verteilung des Silsesquioxannetzwerks im Polymer ergeben sich signifikant verbesserte mechanische und thermooxidative Eigenschaften. Verbesserte Flammschutzeigenschaften konnten für dieses System jedoch nicht nachgewiesen werden.

Weiterhin wurden synthetische Schichtsilicate als Füllstoffe benutzt. Die Synthese dieser Schichtsilicate wurde am Lehrstuhl AC I über die letzten Jahre optimiert. Sie stellen sehr interessante, neue Ausgangstoffe für die Entwicklung von nanoskopischen Zuschlagstoffen dar. Im Speziellen wurden ein Na-Hectorit sowie ein Li-Hectorit benutzt, die beide herausragende Eigenschaften besitzen um als Füllstoff im Bereich Flammschutz von Polymeren eingesetzt zu werden. Diese Schichtsilicate zeichnen sich insbesondere durch hohe Aspektverhältnisse im Vergleich zu natürlichen Schichtsilicaten wie MMT aus.

Der benutzte Natrium-Hectorit wurde mit Hilfe von Kationenaustauschreaktionen zunächst schערlabil gemacht und anschließend mit Hilfe einer Rührwerkskugelmühle exfoliert um das Aspektverhältnis zu maximieren. Die Reaktionsfähigkeit der erhaltenen Plättchen wurde anschließend durch einen weiteren Austausch der Zwischenschichtkationen auf die äußeren Oberflächen beschränkt. Diese Grenzfläche wurde dann mit einem oligomeren Modifikator belegt und damit der Phasentransfer in ein organisches Medium ermöglicht. Die so erhaltenen Schichtsilicatpakete, die ausschließlich an der Oberfläche modifiziert waren, wurden dann in PS dispergiert. Die erhaltenen Füllstoffe zeigten eine sehr gute Dispergierbarkeit und ein hohes Aspektverhältnis, was sich durch ausgezeichnete mechanische, thermische und Flammschutzeigenschaften äußerte. Der Anteil des organischen Modifikators am

reinen Füllstoff war auf Grund dieser optimierten Nanokomposit-Synthese beträchtlich geringer als bei vergleichbaren Füllstoffen.

Der Lithium-Hectorit wurde in der vorliegenden Studie mit einem natürlichen MMT verglichen. Mit typischen Aspektverhältnissen im Bereich 1000 des synthetischen Hectorit im Vergleich zu nur ca. 50 für das natürliche Schichtsilicat konnte zum ersten Mal eindeutig der Einfluss des Aspektverhältnisses auf die Flammsechutzeigenschaften untersucht werden. Hier wurde eindeutig gezeigt, dass ein maximiertes Aspektverhältnis zu deutlich besseren Flammsechutzeigenschaften führt. Ein weiterer Focus lag auf dem Vergleich von verschiedenen blending-Methoden. Hier konnte eine optimale Dispergierung in der Polymermatrix nur mit Lösungsmittelmethoden gewährleistet werden, eine Trocknung und ein anschließendes Schmelz-blending führten zu kaum redispergierbaren Agglomeraten und in der Folge zu „schlechteren“ Kompositen. Durch das hohe Aspektverhältnis und die hohe Homogenität des Hectorit-Nanokomposits (Lösungsmittel-blended) konnte bei einem solchen Material zum ersten Mal ein intumeszens-artiges Verhalten beschrieben werden.

Als dritter Füllstoff wurden LDHs synthetisiert. Diese schichtartigen Hydroxide sollten auf Grund ihrer Morphologie, der hohen Konzentration an thermisch abspaltbaren Hydroxylgruppen und der variablen Zusammensetzung, die auch strukturelle Radikalfänger umfasst, optimale Flammsechutzadditive darstellen. Hierzu wurden eisenhaltige LDHs mit hohen Aspektverhältnissen synthetisiert. Die direkte Synthese mit etablierten Methoden war hier nicht möglich, da die Löslichkeit des intermediär gefällten FeOOH zu gering ist. Deshalb wurde eine Komplex-unterstützte Synthese entwickelt, die es auf einfachem Weg möglich macht, phasenreine, Fe³⁺-haltige LDHs mit akzeptablem Aspektverhältnis zu erhalten.

Diese Arbeit ist eine kumulative Dissertation. Die detaillierten Ergebnisse werden in den angehängten Publikationen beschrieben.

3 Einführung

3.1 Grundlagen des Flammshutzes von Polymeren

3.1.1 Allgemeines

Seit den 1950er Jahren entwickelten sich Kunststoffe zu eminent wichtigen Werkstoffen, die mittlerweile nicht mehr aus dem täglichen Leben wegzudenken sind. Diese Entwicklung ist auch deutlich an der Zunahme der Kunststoffproduktion zu erkennen. Von 1950 bis in 2000 ist die Produktion weltweit um 2000% gestiegen¹. In Deutschland werden diverse Polymere hauptsächlich im Verpackungs-, Bau-, Automobil-, Möbel- und Elektronikgewerbe verwendet. Neben den vielen Vorteilen des Werkstoffs Kunststoff haben Polymere die negative Eigenschaft relativ leicht zu brennen. Dementsprechend, wurde schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts damit begonnen Möglichkeiten und Mechanismen des Flammshutzes von Polymeren zu untersuchen². In unserem Alltag spielt Flammshutz von Polymeren eine bedeutende Rolle, auch wenn sich viele Menschen dessen nicht bewusst sind. So muss man sich nur überlegen wie viele Produkte, insbesondere Elektroartikel, teilweise oder vollständig aus brennbaren Kunststoffen bestehen. Die Anzahl solcher flammgeschützten Produkte ist wesentlich größer als im ersten Moment erkennbar, speziell Kabelummantelungen und Kunststoffe z.B. im Flugzeugbau müssen höchsten Testkriterien im Bereich Flammshutz genügen, um eingesetzt werden zu dürfen. Aber auch Bodenbeläge oder Polstermöbel müssen entsprechende Normen erfüllen, wobei diese Liste an zu flammshützenden Produkten nicht erschöpfend ist.

In Deutschland gibt es schätzungsweise 200.000 Brände jährlich, die direkte Schäden von ca. 3 Milliarden € verursachen² zusätzlich sterben 600 Menschen, 6000 Menschen werden schwer verletzt³. Hierbei spielen zum großen Teil Brände in Haushalten eine Rolle, die aus kleinen Zündquellen (Kurzschluss, Zigarette) entstehen und sich dann schnell auf brennbare Objekte wie Haushaltsgeräte, Elektronik und Möbel ausbreiten⁴. Die absolute Anzahl an Bränden, die von Elektrogeräten ausgelöst werden, hängt hier direkt mit den geltenden Flammshutzrichtlinien zusammen. Am Beispiel von Schweden, wo 1990 die Richtlinien zum Flammshutz von Elektroartikeln gelockert wurden, wird deutlich, dass Flammshutz von Polymeren einen wichtigen Faktor in einer hochtechnologisierten Gesellschaft darstellt: Durch

die Lockerung stieg die Anzahl von Feuern ausgelöst von TV/Hi-Fi Artikeln innerhalb von 5 Jahren um 40%².

3.1.2 Analysemethoden für den Flammenschutz

Die Brandeigenschaften der verschiedenen Produkte und Ausgangsmaterialien werden durch verschiedene Brandschutztests untersucht. Hierbei gibt es verschiedene Szenarien und Messgrößen, die je nach Einsatz das Produkt im Bereich Flammenschutz und Brennbarkeit charakterisieren⁵. Grundsätzlich kann ein typischer Brandverlauf wie in Abbildung 1 beschrieben werden.

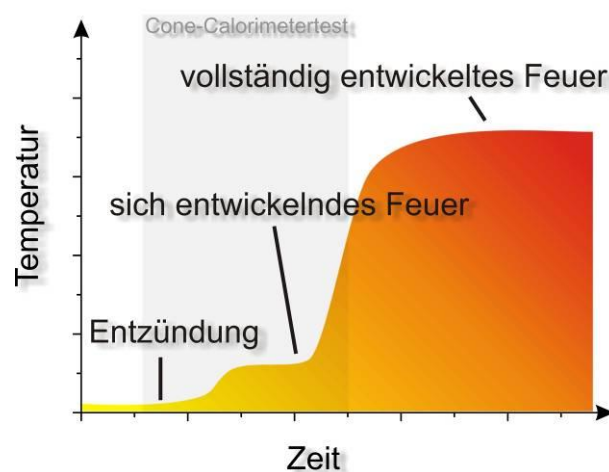


Abbildung 1: Phasen eines Brandes⁶

Die verschiedenen Phasen werden in Entzündungsphase, sich entwickelndes Feuer und vollständig entwickeltes Feuer unterteilt^{5,6}. Die Entzündungsphase ist durch den Beginn einer Zersetzung mit einer offenen Flamme gekennzeichnet, wobei eine externe Zündquelle vorhanden ist (offene Flamme, Zigarette,...). Hier werden die brennbaren Zersetzungsgase gezündet, wodurch eine Flamme entsteht. Diese Phase zeichnet sich durch kleine Längenskalen (cm), Zündtemperaturen im Bereich von 300-400°C und gute Ventilation aus.

Während der Brandausbreitung (Phase II) herrschen Wärmeflüsse von 20-60 kW/m², Temperaturen über 500°C sowie weiterhin gute Ventilation. Durch die Flamme über dem Brandgut gibt es ein thermisches Feedback, das die Zersetzung in brennbare Gase und somit den Brand vorantreibt.

Bei einem vollständig entwickelten Feuer (Phase III) steigt der Wärmefluss deutlich über 50 kW/m², die Temperatur liegt über der Selbstentzündungstemperatur

(>600°C), die Ventilation ist relativ gering. Aufgrund dieser verschiedenen Phasen und entsprechend verschiedenen äußeren Einflüssen auf das Produkt bzw. Material muss im Vorfeld abgeschätzt werden, in welchen Bereichen eines Brandes ein Flammschutzmittel aktiv werden soll und kann, bzw. in welchen Brandphasen das Produkt überhaupt partizipieren kann. Typische Fragestellungen wären hierbei z.B. bei welchen Temperaturen und Wärmeflüssen das Material zu brennen beginnt, wie viel Energie während des Brandes freigesetzt wird, wie schnell die Brandausbreitung ist oder wie lange ein Material einem Brand standhält.

Demensprechend sind diverse Szenarien und Testmethoden entwickelt worden, die vom Mikrometerbereich bis zum Flammschutztest im großen Maßstab (> 1m) reichen. Viele dieser Testmethoden sind mittlerweile auch in USA und Europa genormt worden. Die wichtigste Testmethode im Labormaßstab ist der sog. Cone-Kalorimeter Test (ISO 5660-1), der im Folgenden etwas genauer betrachtet werden soll. Der Vorteil dieser Methode ist, dass sie mit relativ einfachen Mitteln durchzuführen ist und durch die Verbrennung von bulk-Proben im Grammmaßstab makroskopische, statistisch signifikante Messwerte liefern kann, was bei anderen Methoden die im Mikrogrammmaßstab arbeiten nicht unbedingt gegeben ist. Weiterhin kann das Cone-Kalorimeter Einblicke in die wichtigsten Brandphasen geben (Abbildung 1). Die Funktionsweise ist schematisch in Abbildung 2 gezeigt. Bei einem solchen Brandtest wird die zu testende Probe (typischer Weise $10 \times 10 \times 0,3 \text{ cm}^3$) durch eine konischen Heizung mit einem definiertem Wärmefluss ($30\text{-}75 \text{ kW/m}^2$) aufgeheizt⁶. Die Zündung der entstehenden Zersetzungsgase wird mit einem Funkengeber erzwungen. Während des gesamten Versuchs werden diverse Messgrößen aufgenommen, wie z.B. die Probenmasse, die Sauerstoffkonzentration im Abgas und die Rauchdichte. Aus diesen Werten kann dann das Brandverhalten der Probe ermittelt werden, wobei direkt Informationen über Entzündungspunkt, Brandausbreitung und –geschwindigkeit gewonnen werden können. Diese genannten Größen werden durch entsprechende Flammschutzmittel direkt oder indirekt beeinflusst, was durch ein verändertes Brandverhalten erklärt werden kann.

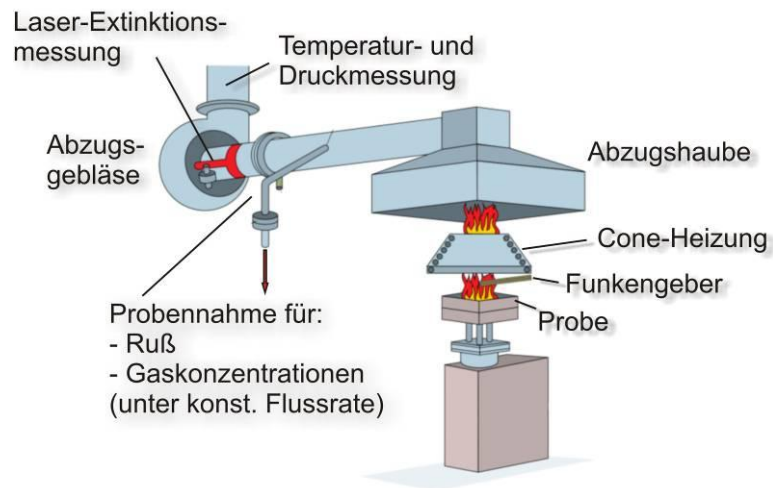


Abbildung 2: Schematische Beschreibung des Cone-Calorimeters⁷

3.1.3 Flammenschutzmittel und ihre Mechanismen

Im Moment gibt es drei Gruppen von Flammenschutzmitteln, die großtechnisch eingesetzt werden und auch gute Performance im Brandfall liefern (Abbildung 3). Anorganische Flammenschutzmittel, halogenierte Verbindungen und phosphorbasierende Verbindungen greifen auf verschiedene Weise in den Brand ein und können somit bestimmte Parameter positiv beeinflussen. Grundsätzlich muss hierbei jedoch festgehalten werden, dass ein Flammenschutzmittel die grundsätzliche Brennbarkeit des Produktes nicht vollständig ändern kann. Jedoch können durch entsprechende Ausrüstung mit Flammenschutzmittel die Entzündung, die Brandausbreitung und die Rauchgasentwicklung positiv beeinflusst werden und damit werden mögliche Schäden sowie die Fluchtmöglichkeiten von Betroffenen erheblich verbessert.

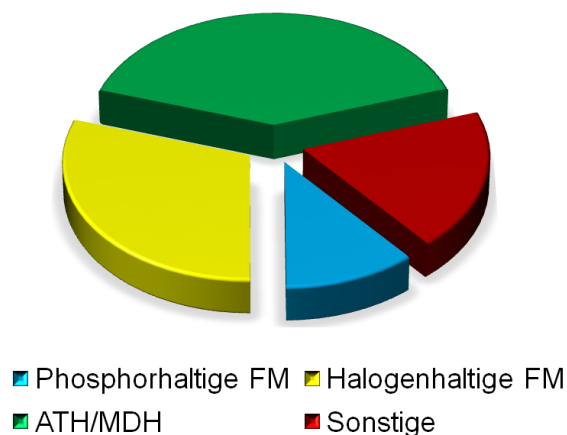


Abbildung 3: Weltweit benutzte Flammenschutzmittel 2007⁸

Grundsätzlich soll ein Flammenschutzmittel in den Verbrennungsprozess eingreifen. Hierbei gibt es verschiedene Mechanismen, wie Flammenschutzmittel wirken. Es gibt prinzipiell die Möglichkeit physikalisch und/oder chemisch in den Brandprozess einzugreifen, wobei der Wirkungsort sowohl in der Fest-, Flüssig- oder Gasphase sein kann⁹. Eine strikte Einteilung in die verschiedenen Wirkungsorte bzw. –mechanismen ist oftmals nicht möglich, da verschiedene komplexe Prozesse gleichzeitig ablaufen können. Ein Schema eines Polymerbrandes ist in Abbildung 4 dargestellt.

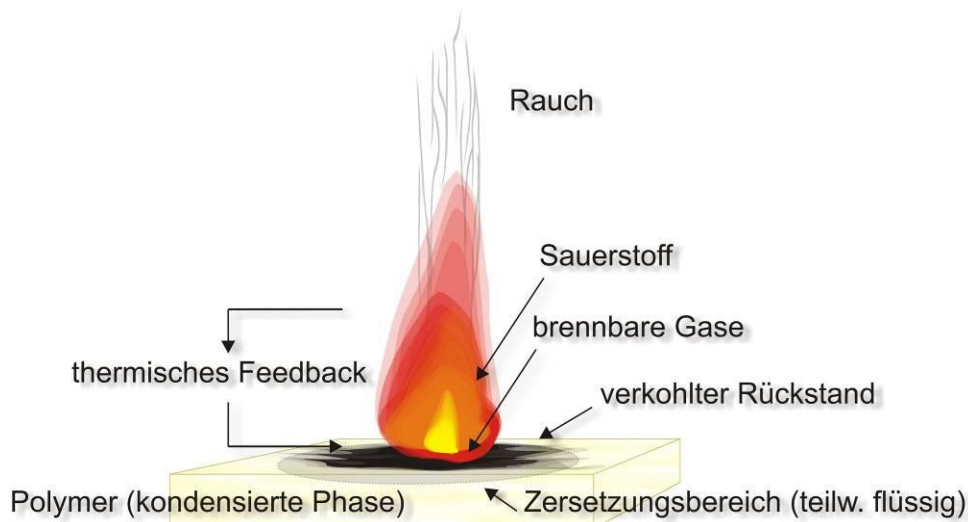


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Kunststoffbrands⁸

Im Bereich der physikalischen Einflussnahme der Flammenschutzmittel auf das Brandverhalten, gibt es die Möglichkeit, dass sich eine Schutzschicht an der Oberfläche bildet (verkohlter Rückstand), die sowohl den Massentransport als auch die Absorption der eingestrahelten Energie (thermisches Feedback, externe Quelle) teilweise verhindert. Dadurch wird hauptsächlich die Zersetzungs- und damit die Brandgeschwindigkeit erniedrigt¹⁰. Beispiele für solche Flammenschutzmittel sind zum einen speziell abgestimmte u.a. phosphor- und borhaltige Systeme und Formulierungen⁹, die einen Kohlenstoffschaum an der Oberfläche bilden^{11,12}. Diese Systeme werden auch intumeszierende Flammenschutzmittel genannt. Weiterhin können inerte anorganische Additive, die sich während der Verbrennung an der Oberfläche akkumulieren, eine sog. keramische Schutzschicht bilden^{13,14}. Solche Füllstoffe sind typischerweise Hydroxide, Schichtsilicate, Silsesquioxane, CNTs und Graphit¹⁵⁻¹⁷.

Ein weiterer physikalischer Effekt ist die Kühlung durch eine endotherme Reaktion des Flammenschutzmittels, die zu einer höheren thermischen Stabilität des Komposits führt. Im großen Maßstab eingesetzte Füllstoffe dieser Kategorie sind ATH und

MDH¹⁷. Die eingesetzten Hydroxide spalten unter Energieaufnahme durch Dehydroxylierung Wasser ab, das zur Kühlung des Komposits führt.

Die beschriebene Wasserabgabe stellt gleichzeitig ein Beispiel für den letzten physikalischen Flammenschutzmechanismus dar: Die Verdünnung der Brandgase mit Inertgasen. Hier spielen fast ausschließlich die genannten Hydroxide sowie LDHs eine Rolle, wobei bei Letztgenannten je nach Zwischenschichtanion zusätzlich zur Wasserabspaltung z.B. auch noch eine CO₂-Freisetzung auftritt.

Bei den chemisch aktiven Flammenschutzmitteln unterscheidet man den Ort der Reaktion, also in der Fest- oder Gasphase. Grundsätzlich gibt es hierbei zwei Eingriffsmöglichkeiten der Flammenschutzmittel. Zum einen kann das Flammenschutzmittel katalytisch die Zersetzung der Polymermatrix beschleunigen, was zu stabileren graphitischen Strukturen führt (verkohlte Rückstände)⁹, die als Schutzschicht fungieren. Zum anderen werden hoch energetische Radikale, die bei der Zersetzung des Polymers entstanden sind, sowohl in der Festphase als besonders auch in der Gasphase durch Radikale, die das Flammenschutzmittel freigesetzt hat, abgefangen und in stabilere und damit weniger reaktive Verbindungen überführt. Dies führt im Allgemeinen zur Abkühlung und verlangsamten Brandmechanismen im flammgeschützten Produkt^{9,10}. Diese Mechanismen sind besonders für phosphorhaltige und halogenierte Flammenschutzmittel aktiv.

Im großen Maßstab werden, wie Abbildung 3 zeigt, eigentlich nur halogenhaltige, hydroxidbasierende und phosphorhaltige Flammenschutzmittel eingesetzt. Jede dieser Klassen besitzt jedoch gravierende Nachteile. Hydroxide müssen in großen Mengen (bis zu 60 wt%) eingesetzt werden, damit sie als Flammenschutzmittel aktiv werden. Dadurch ergeben sich jedoch völlig veränderte Eigenschaften des Komposits im Vergleich zum Ausgangspolymer (mechanische Eigenschaften, Verarbeitung)¹⁸. Die beiden anderen Klassen besitzen oftmals gesundheitlich und/oder ökologisch bedenkliche Eigenschaften oder setzen bei der Verbrennung gesundheitsschädliche Stoffe frei. Eine Stoffklasse aus diesem Bereich, die polybromierten Diphenylether, akkumulieren sich z.B. in der Natur und wurden mittlerweile auch schon in Muttermilch nachgewiesen¹⁹. Auch deshalb wurden in den letzten Jahren immer mehr Flammenschutzmittel verboten und viele Verbindungen müssen auf Grund der neuen EU-Chemikalienverordnungen (REACH) neu bewertet oder vermieden werden.

Hier versucht die vorgestellte Doktorarbeit anzusetzen. Die beforschten Flamm- schutzmittel sind ökologisch und gesundheitlich unbedenklich und könnten eine Al- ternative zu bewährten Systemen darstellen. Im Folgenden werden die benutzten Füllstoffe im Detail vorgestellt.

3.2 Silsesquioxane

Silsesquioxane gehören zur großen Gruppe der organo-Siliziumverbindungen auch oftmals als Silicone bezeichnet. Die Silsesquioxane im Speziellen bestehen aus einem Si-O-Si Netzwerk, das an jedem Siliziumatom einen organischen Rest trägt. Die allgemeine Summenformel der Silsesquioxane ist somit $\text{RSiO}_{3/2}$ ²⁰. Auf Grund der variablen Verknüpfung der Siliziumatom sowie der diversen Möglichkeiten der organo- Funktionalisierung gibt es eine große Vielfalt an Strukturen. Einige mögliche Struktu- ren sind in Abbildung 5 gezeigt, wobei man grundsätzlich zwischen zufälligen Netz- werken und definierten Strukturen unterscheidet, die auch als POSS bezeichnet werden. Die verschiedenen Strukturen können relativ leicht durch Hydrolyse aus monomeren Silan-Precursoren hergestellt werden^{20,21}.

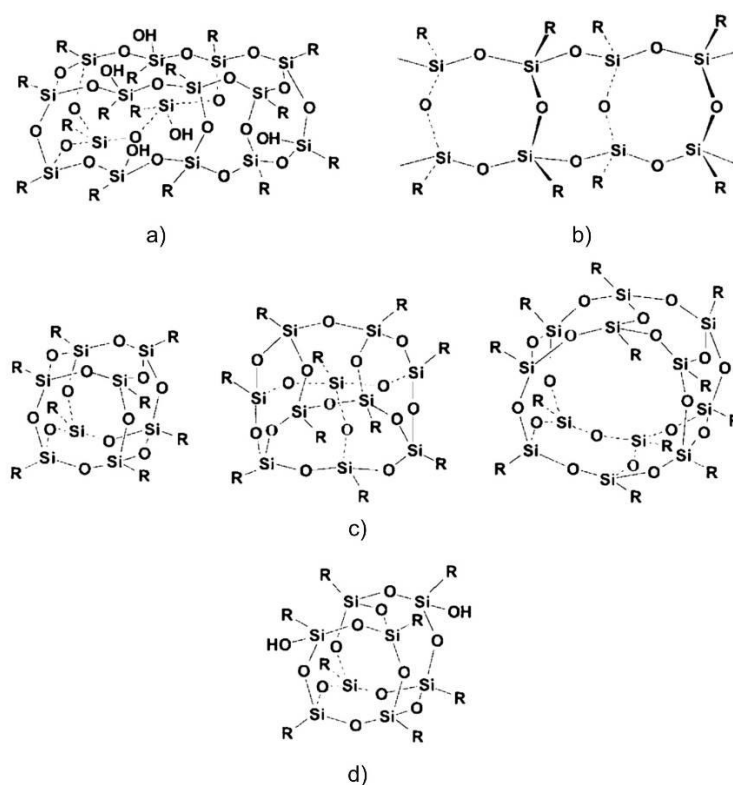


Abbildung 5: Mögliche Silsesquioxan Strukturen: a) zufällig, b) leiterartig, c) käfigartig mit ver- schiedener Anzahl an Si-Atomen, d) käfigartig, teilweise offen²²

Die Nomenklatur solcher Silsesquioxane lehnt sich an die typische Nomenklatur von polymeren Siloxanen und deren Vorstufen an²⁰. Somit sind Silsesquioxane T-Strukturen mit variablem Vernetzungsgrad wie in Abbildung 6 gezeigt.

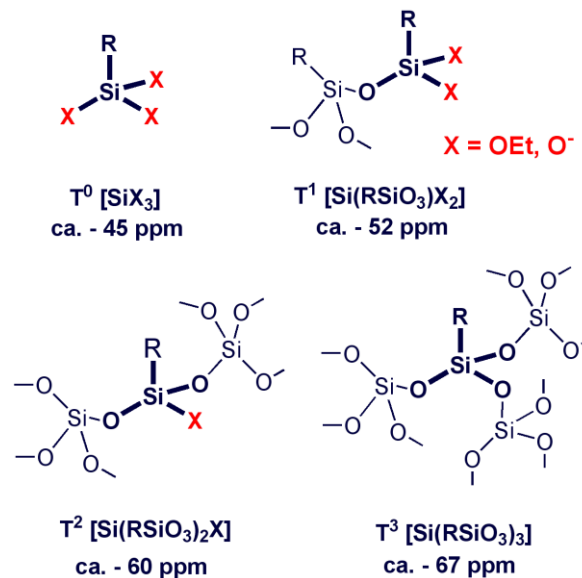


Abbildung 6: Mögliche Vernetzungsgrade der Silsesquioxane mit entsprechender Nomenklatur

Silsesquioxane und im Besonderen POSS wurden in den letzten Jahren auch als Füllstoff für Polymere genutzt²³⁻²⁷. Auf Grund der geringen Größe und dementsprechend dem großen Oberfläche-Volumen-Verhältnis zeigten sie als Nanofüllstoffe exzellente Eigenschaftsverbesserungen in den Bereichen Mechanik, thermische Stabilität und Flammschutz^{24,28-30}. Diese Verbesserungen lassen sich zum einen durch die guten Anknüpfungsmöglichkeiten der Silsesquioxane an die Polymermatrix erklären, da über den organischen Rest auch eine kovalente Anbindung geschaffen werden kann. Weiterhin kann durch das ausgebildete Netzwerk eine höhere mechanische Stabilität erzielt werden²⁸. Dieses Netzwerk führt auch zu einer höheren Gasbarriere, die sich dann auch positiv auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Nanokomposits auswirkt²⁹.

3.3 Gemischtvalente Hydroxide (LDHs) als Flammschutzmittel

LDHs wurden in den letzten Jahren stark in den Forschungsfokus im Bereich Flammschutzmittel gestellt, da Sie mehrere Mechanismen besitzen, wie Sie in den Brandverlauf eingreifen können. Auf Grund der Ähnlichkeit zu kationischen Tonmineralen

werden LDHs auch als anionische Tonminerale bezeichnet, da sie eine Anionenaustauschkapazität besitzen. Weiterhin werden LDHs auch als Hydrotalcit-ähnlich bezeichnet, da Hydrotalcit der erste beschriebene, natürliche Vertreter dieser Klasse war (Mg/Al LDH)³¹. Im Folgenden soll nun im Detail auf Synthese, Anwendung und Brandschutzmechanismen der LDHs eingegangen werden.

3.3.1 Strukturelle Aspekte

LDHs weisen eine schichtartige Struktur auf, die sich vom Mineral Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) ableitet. Brucit kristallisiert im CdI_2 -Typ, einer hexagonal dichtesten Packung von Hydroxidionen, in der die Oktaederlücken jeder zweiten Oktaederschicht vollständig mit Mg^{2+} -Ionen besetzt sind³¹. Durch isomorphe Substitution der Mg^{2+} -Ionen im Brucit gegen dreiwertige Metallkationen (z.B. Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) wird in den Oktaederschichten eine positive Überschussladung generiert. Diese Ladung wird durch teilweise hydratisierte Anionen im Zwischenschichtraum ausgeglichen. In natürlichen Vertretern liegen fast ausschließlich Carbonationen in der Zwischenschicht vor, da die Selektivität der Carbonationen sehr groß ist³². Damit folgt die allgemeine Formel für LDHs: $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} (\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y \text{H}_2\text{O}$. Die Struktur eines LDHs ist in Abbildung 7 gezeigt, wobei das Hydratwasser im Zwischenschichtraum der Übersichtlichkeit halber weggelassen wurde und das Zwischenschichtanion Carbonat ist. Synthetisch lassen sich die verschiedensten zwei- und dreiwertigen Kationen in den Strukturtyp einbauen. Weiterhin kann je nach Syntheseroute auch teilweise das Zwischenschichtanion gewählt werden (vgl. 3.3.2.) Zusätzlich zu den beschriebenen Coulomb-Wechselwirkungen werden die Schichten durch starke Wasserstoffbrücken zwischen den Oktaederschichten und den Spezies im Zwischenschichtraum (Wasser, Anionen) zusammengehalten^{32,33}. Aus diesem Grund ist die intrakristalline Reaktivität der LDHs nicht mit denen der relativ niedrig geladenen kationischen Tonminerale zu vergleichen. Der Austausch der Zwischenschichtanionen und die Exfolierung, also das Spalten entlang der Oktaederschichten sind oftmals erschwert (vgl. 3.3.2.)^{34,35}, weshalb oftmals eine direkte Synthese der LDHs mit den entsprechenden Eigenschaften erforderlich ist.

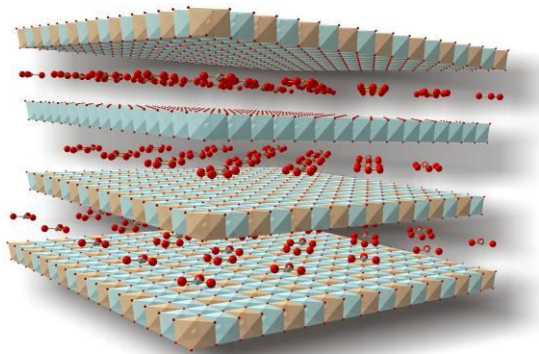


Abbildung 7: Struktur eines LDHs mit Carbonationen in der Zwischenschicht.

3.3.2 Synthese von LDHs

Im Bereich der LDH-Synthese sind diverse Methoden und Herangehensweisen entwickelt worden. Grundsätzlich wurde durch kalorimetrische Messungen nachgewiesen, dass in bestimmten pH-Bereichen die gemischivalenten Hydroxide thermodynamisch stabil gegenüber den reinen Hydroxiden sind³⁶. Damit einhergeht für diese pH-Bereiche ein geringeres Löslichkeitsprodukt für diverse LDH Systeme im Vergleich zu den entsprechenden reinen Hydroxiden. Erst bei bestimmten pH-Grenzen (z.B. $\text{pH} > 12$, für Mg-haltige LDHs) werden die Löslichkeitsprodukte der reinen Hydroxide kleiner als die des entsprechenden LDHs³⁶.

Prinzipiell wird bei einer typischen LDH Synthese ausgehend von den gelösten Metallsalzen und einer pH-Erhöhung durch z.B. NaOH zunächst das dreiwertige Hydroxid oder Oxyhydroxid ausgefällt, was dann bei höheren pH-Werten zu Gunsten des LDHs aufgelöst und gemeinsam mit dem zweiwertigen Ionen repräzipitiert wird³⁷. Demensprechend handelt es sich hierbei um einen Auflösungs-Repräzipitations-Mechanismus.

Im Detail unterscheidet man bei den Präzipitationsmethoden ausgehend von den Eigenschaften der resultierenden LDHs zwischen drei großen Syntheserouten³⁸. Bei der Präzipitation bei hoher Übersättigung werden die Metallsalze in eine stark alkalische Lösung getropft, wodurch LDHs mit geringer Kristallinität entstehen³⁸. Diese Methode wird oftmals für die Synthese von LDHs als Katalysatorvorstufen verwendet, da sich amorphe oder nanokristalline LDHs mit hohen Oberflächen bilden³⁹. Eine bessere Kontrolle der Kristallitgröße und damit z.B. des Aspektverhältnisses lässt die

Präzipitation bei geringer Übersättigung zu. Hier wird die Metallsalzlösung simultan mit der basischen Lösung in einen Reaktor getropft, in dem über eine pH-Rückkopplung ein konstanter pH-Wert gehalten wird, der optimal für das entsprechende LDH gewählt wird³⁸. Durch diese Methode sind hexagonale Plättchen mit Durchmessern bis in den hohen Nanometerbereich möglich, wobei eine thermische Alterung auch zu lateral noch größeren LDHs führt. LDHs mit hoher Kristallinität und großen Durchmessern im Mikrometerbereich können durch die sog. homogene Präzipitation mit Harnstoff bzw. Urotropin synthetisiert werden^{38,40-43}. Hier wird durch die steuerbare, thermische Zersetzung des Fällungsmittels, die kontrolliert Ammoniak freisetzt, der pH-Wert homogen und langsam erhöht, weshalb weniger Kristallisationskeime entstehen, die dann zu großen Kristalliten wachsen können. Der Nachteil dieser Methode ist, dass nur LDHs gefällt werden können, deren Löslichkeitsprodukt vor dem mit dieser Methode erreichbaren maximalen pH-Wert von ungefähr 8,5 unterschritten wird^{42,43}. Weiterhin entstehen bei der Zersetzung der Fällungsmittel Carbonationen, die in der Regel auf Grund der hohen Selektivität auch das Zwischenschichtanion darstellen³⁸. Neueste Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass dies durch Zugabe großer Konzentrationen an weiteren Anionen verhindert werden kann, jedoch können die dann entstehenden LDHs in Kristallinität und Aspektverhältnis nicht mit den Carbonat-LDHs konkurrieren⁴⁴.

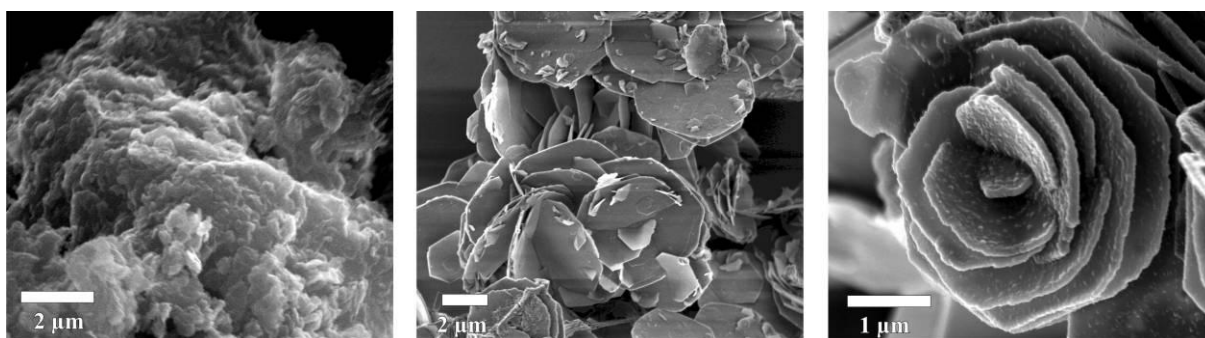


Abbildung 8: REM Aufnahmen von LDHs, die mit verschiedenen Methoden synthetisiert wurden (von links nach rechts): Präzipitation mit hoher Übersättigung, homogene Präzipitation, Präzipitation mit niedriger Übersättigung

Neben den genannten Präzipitationsmethoden gibt es noch weitere Methoden, wie elektrochemische Synthesen, Oxidationssynthesen oder Oxidmethoden, die jedoch nur für spezielle Systeme interessant sind, die über Standardmethoden nicht zugänglich sind³⁸.

3.3.3 Anwendungen von LDHs

Neben der Anwendung als Flammschutzmittel in Polymer-Nanokompositen, die später noch im Detail beschrieben wird, werden LDHs auf Grund ihres variablen Charakters sowohl in der Zwischenschicht als auch in der Oktaederschicht in verschiedensten Bereichen eingesetzt und beforscht. Die größten Anwendungsgebiete sind als Säurestabilisatoren in PVC, als Katalysator oder –vorstufe, als Ionentauscher, als Adsorptionsmittel und im Bereich Medizin als Säureregulator und als drug-delivery Container⁴⁵.

Im Folgenden soll nun im Detail auf die Wirkweise von LDHs im Bereich Flamm-schutz eingegangen werden. LDHs als schichtartige Hydroxide können allen voran bei der endothermen Dehydroxylierung Wasser freisetzen, das zur Verdünnung der Brandgase sowie Energieaufnahme durch das LDH führt⁴⁶. Dieser Mechanismus ist vergleichbar mit dem Mechanismus von kommerziell eingesetztem ATH und MDH^{15-17,47}. Zusätzlich können Carbonat-LDHs noch CO₂ als Inertgas freisetzen. Weiterhin wird während der Zersetzung des Nanokomposits eine Oxidkruste an der Oberfläche gebildet, die als Barriere für das thermische Feedback und für die Zersetzungsgase fungieren kann¹⁴, was zu einem langsameren Abbrand führt. Die Homogenität und damit die Performance der Oxidkruste werden entscheidend durch zwei Faktoren beeinflusst. So sind die Barriereigenschaften extrem vom Aspektverhältnis und dem Grad der Dispergierung abhängig^{14,48-50}. Durch ein höheres Aspektverhältnis kann die gebildete Oxidkruste wesentlich homogener ausgebildet werden, es entstehen weniger Fehlstellen, die die Barriere schwächen. Ähnlich verhält es sich mit dem Grad der Dispergierung, die die spezifische Grenzfläche im Komposit bestimmt. Ein großes Problem im Bereich der Polymer-Nanokomposit Bildung ist im Allgemeinen die homogene Verteilung der Primärpartikel in der Polymermatrix. Oftmals werden mit verschiedenen aufwendigen Methoden Nanopartikel hergestellt, die anschließend in ein Polymer eingebracht werden, ohne auf die Maximierung der Polymer-Nanopartikelgrenzfläche zu achten, was durch ein optimales einstellen der Grenzflächenenergie bewerkstelligt werden könnte. Folglich werden z.B. beim Extrudieren die Füllstoffaggregate, die durch Trocknungsschritte entstehen, nicht oder nur unzureichend aufgebrochen⁵¹. Dies führt zu direkten Einbußen bei allen Compositeigenschaften, eben auch bei der Güte der Oxidkruste während einer thermischen Zersetzung.

Als letztes können Füllstoffe mit strukturell gebundenen, redoxaktiven Ionen in der Oktaederschicht katalytisch in die Zersetzung des Polymers eingreifen, was schon im Detail für Oxide⁵² und Schichtsilicate⁵³ gezeigt wurde. Diese Ergebnisse sollten jedoch kritisch evaluiert werden, da z.B. bei einem Vergleich zwei verschiedener natürlicher Schichtsilicate nicht nur der Eisengehalt variiert sondern auch weitere Eigenschaften wie Partikelgröße und Austauschkapazität, die auch entscheidenden Einfluss auf die Compositeigenschaften haben. Bei LDHs wurden ähnlich Untersuchungen durchgeführt, jedoch wurde hier direkt auf die geringe Vergleichbarkeit der LDH-Partikel mit und ohne redoxaktiven Spezies hingewiesen^{54,55}. Ein grundsätzlicher Wirkmechanismus der redoxaktiven Ionen ist die zunächst schnellere, weil katalytische Zersetzung der Polymermatrix, die dadurch aber auch durchgängige graphitische Strukturen ausbilden kann. Diese können dann wiederum als Barriere positiv in den weiteren Brandverlauf eingreifen. Zusätzlich können energiereiche Zersetzungsspezies (meist Radikale) zu energetisch stabileren Fragmenten umgesetzt werden, was zu einem langsameren Brandverlauf führt. Hier spricht man auch von einem Radikalfänger-Mechanismus. Welcher Mechanismus letztendlich aktiv ist, hängt auch stark von der Polymermatrix ab.

3.4 Flammenschutz mit Schichtsilicaten

Schichtsilicate sind seit vielen Jahren, sowohl als natürliche als auch synthetische Vertreter, im Kontext unterschiedlicher materialwissenschaftlicher Applikationen intensiv beforscht. In den letzten Jahrzehnten sind Schichtsilicate vor allem als Nanofüllstoffe in den Focus gerückt, da die natürlichen Vertreter billig, ungiftig und einfach zu handhaben sind. Schichtsilicate werden u.a. als Antitropfadditive, Bleichmittel in der Lebensmittelchemie, Absorbentien oder als Additiv für Polymere verwendet^{56,57}. Im Bereich Polymer-Nanokomposite haben Anfang der 90er Jahre die Forschungen von Toyota den Weg bereitet^{58,59}, wodurch später auch das Potential im Bereich Flammschutz erkannt wurde und mittlerweile auch erste Produkte (Kabelumantelungen) auf dem Markt sind^{18,60,61}. Im Folgenden soll auf die Struktur und die Wirkweise der Schichtsilicate als Flammenschutzmittel im Detail eingegangen werden.

3.4.1 Struktur der 2:1 Schichtsilicate

Trioktaedrische 2:1-Schichtsilicate, deren ungeladener Vertreter Talk ist, bestehen aus einer Schicht kantenverknüpfter Mg-Oktaeder (Cdl₂-Typ), an die zwei eckenverknüpfte SiO₄ Tetraederschichten über deren apikalen Spitzen ankondensiert sind. Durch isomorphe Substitution in sowohl Tetraeder- (z.B. Si⁴⁺ gegen Al³⁺) bzw. Oktaederschicht (z.B. Mg²⁺ gegen Li⁺), können negative Überschussladungen generiert werden. Diese Ladung wird durch Zwischenschichtkationen (z.B. Li⁺, Na⁺) ausgeglichen. Diese Ionen sind bei niedrig geladenen Schichtsilicaten (Smectite) leicht und quantitativ durch andere organische und anorganische Ionen austauschbar, wodurch die Eigenschaften des Silicats verändert werden können⁶². Die Synthese von sog. quellfähigen Smectiten (Ladung pro Formeleinheit 0,2-0,6) wird seit Jahren vom Arbeitskreis Breu vorangetrieben, was zur Synthese von Fluorhectoriten im Technikumsmaßstab führte. Diese synthetischen Vertreter besitzen ein den natürlichen Smectiten deutlich überlegenes Eigenschaftsspektrum (Kristallinität, Homogenität, Reinheit)^{49,63}, was insbesondere zu Vorteilen bei der Nanokomposit-Herstellung sowie deren Eigenschaften führen sollte. Die Kristallstruktur eines solchen Hectorits ist in Abbildung 9 gezeigt.

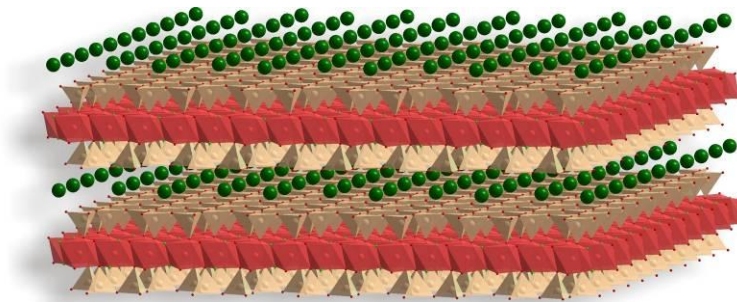


Abbildung 9: Kristallstruktur eines Cs-Hectorits.

Die in dieser Arbeit verwendeten Schichtsilicate haben folgende idealisierte Formeleinheit: Na_{0,6} (Mg_{2,4}Li_{0,6} [Si₄O₁₀F₂]) und Li_{0,7}Mg_{0,1} (Mg_{2,2}Li_{0,7}□_{0,1} [Si₄O₁₀F₂]). Demensprechend sind diese Hectorite relativ hoch geladen, zeichnen sich allerdings trotzdem durch eine starke Quellfähigkeit aus^{49,64}, wodurch weitere intrakristalline Reaktionen oder Exfolierungsschritte einfach zu bewerkstelligen sind. Abbildung 10 zeigt die Unterschiede der beiden synthetischen Hectorite. Während der Li-Hectorit nach der Quellung in Wasser spontan exfoliert, bleiben beim Na-Hectorit kompakte Taktoide erhalten. Dieser Unterschied im Verhalten wurde in den entsprechenden Publikationen ausgenutzt (5.3.1 und 5.4.1.).

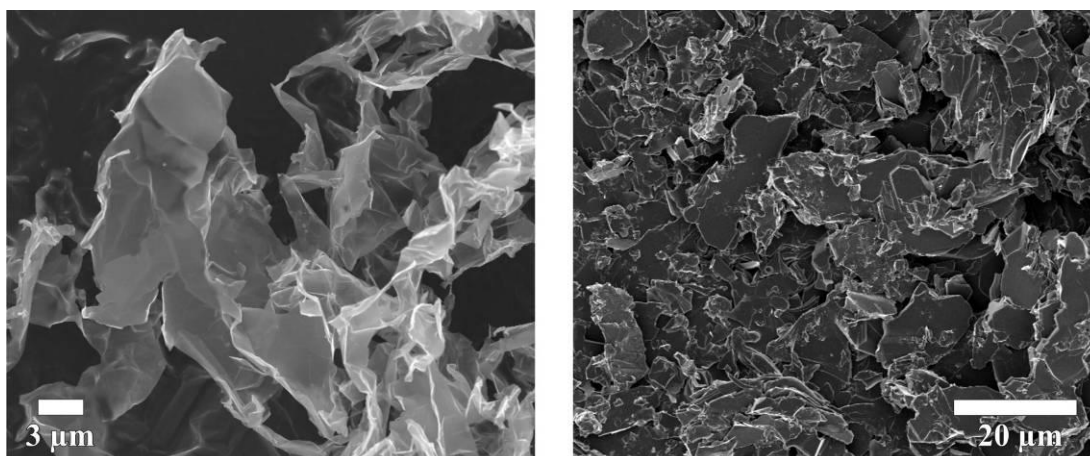


Abbildung 10: links: Gefriergetrockneter Li-Hectorit; rechts: getrockneter Na-Hectorit

3.4.2 Flammenschutzmechanismen von Schichtsilicaten

Nachdem Schichtsilicate als interessante, anisotrope Nanopartikel für Polymerkomposite 1993 erkannt wurden^{58,59}, dauerte es noch vier Jahre bis *Gilmann et al.* die ersten Versuche im Bereich Flammschutz mit Schichtsilicat-Nanokompositen im Detail veröffentlichten⁶⁵, wobei es schon seit den 1970er Jahren in Patenten erste Hinweise auf das Potential von Schichtsilicat-Nanokompositen im Flammschutz gab⁶⁶. Seit jener ersten Publikation wurden diverse Polymersysteme mit verschiedenen Schichtsilicaten kombiniert und auf thermische und Flammschutzeigenschaften hin untersucht^{11,67,68}.

Der Mechanismus durch den Schichtsilicate die Flammschutzeigenschaften von Polymer-Nanokompositen verändern, wurde im Detail analysiert⁶⁶. Als grundsätzlich gültiger Mechanismus ist inzwischen akzeptiert, dass Schichtsilicate die Brandgeschwindigkeit durch eine keramische Barriere für Zersetzungsgase und das thermische Feedback erniedrigen (niedrigere Energiefreisetzungsrate, PHRR). Diese Barriere wird während der Zersetzung des Nanokomposits durch eine Akkumulation der Schichtsilicatplättchen an der Oberfläche gebildet. Die gesamte Energiefreisetzungsrate bleibt im Gegensatz zur Energiefreisetzungsrate ungefähr gleich, wobei sich für spezielle Polymersysteme zusätzliche Verbesserungen ergeben können. Durch die Verwendung von Schichtsilicat-Nanokompositen kann grundsätzlich auf eine längere Fluchtzeit sowie eine geringere Wahrscheinlichkeit der Brandausbreitung geschlossen werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Tropfenbildung von brennendem Polymer durch das Schichtsilicat unterdrückt wird. Entsprechend der genannten Eigenschaftsverbesserungen konnte sich das Cone Kalorimeter als optimales Messgerät

für Schichtsilicat-Polymer-Nanokomposite etablieren^{6,69}. Wobei hier kritisch angemerkt werden muss, dass eine alleinige Betrachtung der Reduktion der Wärmefreisetzungsrate keine globalen Aussagen über die Brennbarkeit des entsprechenden Nanokomposits zulässt. So muss ein aus Anwendersicht interessantes Schichtsilicat-Nanokomposit wesentlich mehr Anforderungen gerecht werden. Zündzeitpunkt und –temperatur, Gesamtwärmefreisetzung und z.B. Rauchentwicklung sind weitere wichtige Eigenschaften, die für ein Produkt adressiert werden müssen, damit es sämtliche Tests besteht und auch in sensiblen Bereichen, wie der Luftfahrt eingesetzt werden darf. Jedoch können Schichtsilicat-Nanokomposite einen wichtigen Beitrag zu flammgeschützten Produkten liefern, was z.B. durch einen synergistischen Einsatz mit LDHs oder anderen Systemen vielversprechende Ansätze bietet.

Ähnlich wie bei den LDHs beschrieben (3.3.3) muss jedoch gewährleistet werden, dass die Dispergierung der Schichtsilicate in der Polymermatrix optimiert wird⁶⁶. Weiterhin ist wiederum das Aspektverhältnis entscheidend für die Güte der Barrierschicht⁶⁶. So wurde bisher meist versucht vollständig mit Alkylammoniumionen organophilisierte MMTs mittels Schmelzextrudierung zum einen in der Polymerschmelze zu dispergieren (Agglomerate aufzubrechen) und zum anderen gleichzeitig zu exfolieren. Oftmals reicht jedoch die eingebrachte Scherenergie nicht einmal aus um Agglomerate aufzubrechen und definitiv nicht aus um die organophilierten Schichtsilicate zu delaminieren. Dementsprechend sind noch große Potentiale in diesem Bereich zu heben, wenn es gelingt eine maximale Exfolierung der Schichtsilicate bei gleichzeitiger optimaler Dispergierung in der Polymermatrix zu erreichen. Bisherige Ansätze mit *in situ* Polymerisationsmethoden führten zu relativ gut dispergierten Schichtsilicaten⁶⁷, jedoch sind die Aspektverhältnisse der natürlichen Smectite mit typischen Werten bis zu 50 bei weitem nicht optimal. Ein Versuch höher geladene Glimmer mit deutlich höheren Aspektverhältnissen zu organophilieren und zu exfolieren ist zwar in der Literatur beschrieben, jedoch ist die Austauschreaktion zu langwierig und mit zu viel Stoffaufwand verbunden, sodass es in diesem Bereich keine weiteren Anstrengungen gibt⁷⁰. Großtechnisch zugängliche, synthetische Materialien mit großen Aspektverhältnissen erscheinen daher als vielversprechende flammhemmende Füllstoffe für Schichtsilicat-Nanokomposite.

3.5 Problemstellung

Ziel dieser Arbeit war es nun neue Konzepte bezüglich der Maximierung des Aspektverhältnisses sowie der Dispergierung von Nanofüllstoffen zu entwickeln und am Beispiel von mechanischen, thermischen und Flammenschutz-Kennwerten zu evaluieren.

Im Bereich der Silsesquioxane wurde der Focus auf die Aufklärung des Bildungsmechanismus aus einem molekularen Precursor gelegt. Es wurde im Vorfeld vermutet, dass sich ein Silsesquioxan-PF-Nanokomposit bildet, das der Grund der Eigenschaftsverbesserung sein könnte. Diese These sollte analytisch aufgeklärt und bestätigt werden.

Im Bereich der LDH-Nanokomposite sollte gezeigt werden, ob LDHs die optimalen Flammenschutzmittel in Polymer-Nanokompositen sein können, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind: Hohe Aspektverhältnisse werden realisiert, die durch ein optimales Oberflächenmanagement in der entsprechende Polymermatrix erhalten bleiben. Durch die maßgeschneiderte Synthese sollten Übergangsmetalle in die LDH Struktur eingebaut werden. Eine anschließende Dispergierung in einer Polymermatrix mit nachgeschalteter Analytik sollte Aufschluss über das Potential als Nanokomposit-Füllstoff dieser maßgeschneiderten LDHs geben.

Bei den Schichtsilicat-Nanokompositen sollte zum einen der wichtige Einfluss des Aspektverhältnisses auf die Flammschutzeigenschaften gezeigt werden. Hierzu war ein synthetischer Li-Hectorit mit überragenden Eigenschaften bezüglich Exfolierbarkeit und Aspektverhältnis am Lehrstuhl AC I vorhanden. Zum anderen war es Ziel, die im wässrigen vorliegenden Aspektverhältnisse optimal in die organische Polymermatrix zu übertragen und zu erhalten. Weiterhin sollte ein quellfähiger, synthetischer Na-Hectorit in glimmerähnliche, scherstabile Nanoplättchen umgewandelt werden, die dann ausschließlich an der Plättchenoberfläche organisch modifiziert werden können. Dieser neuartige Füllstoff sollte ebenfalls im Bereich Flammschutz getestet werden um zu sehen, ob die Reduktion leicht brennbarer Modifikatoren Vorteile bringen würde.

4 Synopsis

Die vorgelegte Dissertation enthält vier Publikationen bzw. Manuskripte mit dem Ziel Polymer-Nanokomposite für den Bereich Flammenschutz zu synthetisieren und zu analysieren, wobei der Focus auf den anorganischen Füllstoffen bzw. deren Modifikation und Dispergierung im Polymer lag. Die Wahl der Polymermatrix war erst in zweiter Linie von Bedeutung. Hierbei konnten im Bereich Silsesquioxanfüllstoffe für PF ein Nanokomposit hergestellt und analysiert werden. Bei den LDH Füllstoffen konnte im Rahmen der Arbeit nur eine optimierte Synthese entwickelt werden, die weitere Modifikation und Dispergierung in einer Polymermatrix konnte aus Zeitgründen nicht mehr bewerkstelligt werden. Für die Schichtsilicat-Systeme konnten Polymer-Nanokomposite synthetisiert werden und auch auf ihre Flammschutzeigenschaften getestet werden.

4.1 *In situ* Bildung eines Silsesquioxan-PF-Nanokomposits

Durch die Zusammenarbeit mit der Dronco AG wurden zunächst PF Systeme untersucht. Diese duromerischen Polymere sind im industriellen Bereich weit verbreitet, da sie exzellente mechanische, thermische und Flammschutzeigenschaften zeigen. Aus Prepolymeren wird hierbei durch thermische Vernetzung ein Netzwerk gebildet. Hier liegt dann auch die Problematik bei der Bildung von Nanokompositen: Jeder zusätzlich eingebrachte Füllstoff greift direkt in die Vernetzungsreaktion ein und verändert z.B. die Netzwerkdicke und somit die Eigenschaften der PF-Matrix. Der Einfluss des Füllstoffs lässt sich also nie vollständig isolieren.

In der bereits erschienen Veröffentlichung (5.1.1) wurde der Mechanismus der Nanokompositbildung aus dem PF-Precursor und einer Silsesquioxanvorstufe untersucht und aufgeklärt. Weiterhin wurden die mechanischen und thermischen Eigenschaften des synthetisierten Nanokomposits untersucht.

Durch einen simplen Mischprozess wurde zur Nanokompositbildung das benutzte Silan in der flüssigen Harz-Vorstufe dispergiert. Der Silsesquioxanprecursor ist 3-(Triethoxysilyl)-1-propanamin (Abbildung 11).

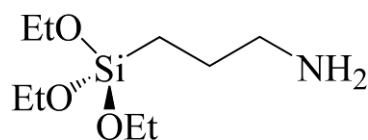


Abbildung 11: Silsesquioxanprecursor: 3-(Triethoxysilyl)-1-propanamin.

Durch den relativ hohen Wasseranteil des Flüssigharzes wird bei der Vermischung das Silan zunächst hydrolysiert und es entstehen reaktive Silanolgruppen. Diese gehen dann im Folgenden Vernetzungsreaktionen ein, die je nach Vernetzungsgrad sog. T^0 - bis T^3 -Strukturen bilden (3.2). Diese verschiedenen Strukturen und damit der Vernetzungsgrad konnten per Festkörper-NMR im vollständig ausgehärteten PF bestimmt werden. Abbildung 12 zeigt das CP-MAS- ^{29}Si Spektrum des synthetisierten PF-Nanokomposits. Auch wenn in dem FK-Spektrum die Signale im Vergleich zu flüssig NMR Spektren⁷¹ verbreitert sind, können die verschiedenen T-Strukturen eindeutig identifiziert und gefittet werden. Dementsprechend kann man aus dem Spektrum schließen, dass der größte Teil der Silanprecursoren vollständig vernetzt vorliegt und somit T^3 -Strukturen bildet, der kleine Anteil an T^2 -Strukturen konnte nicht vollständig kondensierten Si-Atomen an den Kanten der Netzwerkstrukturen zugeordnet werden. Eine Auflösung der verschiedenen T^2 -Strukturen, also welche unreaktierte Gruppe exakt am Si-Atom verbleibt, ist nicht gelungen, was zum einen an der Verbreiterung der Signale liegt, zum anderen an dem relativ geringen Anteil dieser Si-Atome.

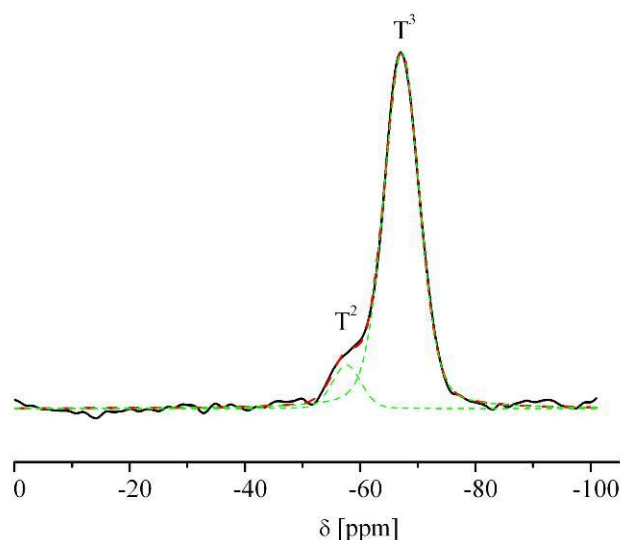


Abbildung 12: CP-MAS- ^{29}Si Spektrum des synthetisierten PF-Nanokomposits mit gefitteten isotropen Shifts der T^2 und T^3 Strukturen.

Nun stellte sich die Frage, ob das gebildete Netzwerk ein partikuläres System darstellt, oder ob das Netzwerk homogen über das Nanokomposit verteilt vorliegt. Zur Aufklärung wurden STEM Bilder aufgenommen, wobei ein HAADF Detektor benutzt wurde und mit orts aufgelöster EDS kombiniert wurde. Somit konnten orts aufgelöste und element spezifische Spektren aufgenommen werden, die u.a. die Verteilung der Si-Atome zeigen. Abbildung 13a zeigt ein STEM Bild des synthetisierten Nanokomposits, in dem deutlich die Katalysatorrückstände des Prepolymers (BaSO_4) zu sehen sind. Von der gleichen Stelle wurden dann EDS aufgenommen, die anschließend element spezifisch für Silizium (b), Barium (c) und Schwefel (d) orts aufgelöst geplottet wurden. Dadurch erkennt man deutlich, die Lage der Bariumsulfatpartikel (c,d), wodurch die Zuordnung in (a) eindeutig wird. Die Verteilung der Si-Atome kann als relativ homogen über die gesamte Probe beschrieben werden, wobei eine leichte Akkumulation an den BaSO_4 -Oberflächen zu erkennen ist. Dies könnte durch eine Reaktion der Oberflächen mit dem Silan-Precursor zu erklären sein, konnte im Detail aber nicht aufgeklärt werden.

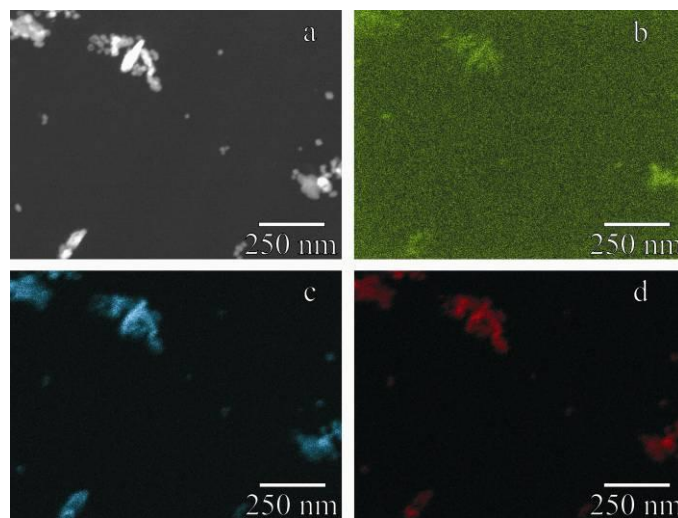


Abbildung 13: HAADF-STEM Bild des synthetisierten Nanokomposits mit BaSO_4 Rückständen des Polymerisationskatalysators (a), EDS Element-mapping des gleichen Ausschnitts für Silizium (K Line, b), Barium (L Line, c) und Schwefel (K Line, d).

Nachdem nun der Bildungsmechanismus des Nanokomposits aufgeklärt wurde, konnten die Eigenschaften analysiert werden. Hier wurde der Focus auf die mechanischen Kennwerte sowie die thermischen Eigenschaften des Komposits gelegt. Die Inkorporation des Si-O-Si Netzwerks führte zu einer effizienteren Energiedissipation und damit zu besseren mechanischen Eigenschaften bei Dreipunkt-Biegetests. So

lagen die Biegebruchfestigkeit um 36% und die Bruchdehnung um 52% höher im Vergleich zum reinen PF.

Zusätzlich verbesserte sich die thermooxidative Stabilität des Nanokomposits, was durch die langsamere Zersetzung in der TGA unter synth. Luft gezeigt werden konnte.

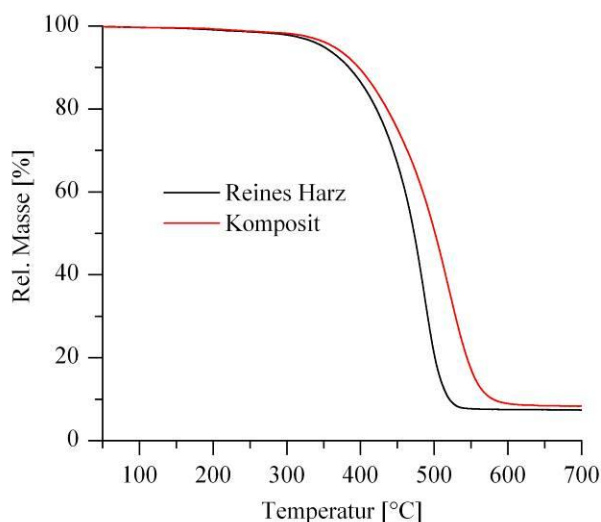


Abbildung 14: TGA des reinen Harzes und des synthetisierten Nanokomposits (synth. Luft)

Die Bildung des Nanokomposits wurde somit weitgehend aufgeklärt und das Material wurde charakterisiert, wodurch wichtige Kenngrößen für das Screening von weiteren Füllstoffen für die Dronco AG gefunden werden konnten.

4.2 Maßgeschneiderte Fe^{3+} -LDHs als Füllstoff für flammgeschützte Nanokomposite

Zur Herstellung von LDH-Nanokompositen wurde versucht redoxaktive, Übergangsmetall-haltige LDHs mit großen Aspektverhältnissen zu synthetisieren. Als Übergangsmetall wurde Eisen gewählt, da bei vielen anderen Übergangsmetallen die Schwermetallproblematik zum Tragen kommt. Außerdem ist das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Redoxpotential relativ gering⁷². Jedoch stellte sich die Synthese von Fe^{3+} -haltigen LDHs schwieriger dar, als zunächst angenommen. Auf Grund des niedrigen Löslichkeitsprodukts von intermediär gefälltem FeOOH lassen sich nur schlecht kristalline LDHs direkt synthetisieren, die dann auch entsprechend kleine Aspektverhältnisse zeigen. Deshalb wurde eine neue Synthese mit Chelatliganden entwickelt, die diese Probleme elegant umgeht (5.2.1.).

Die Innovation der hier entwickelten Synthese liegt in der Verwendung eines Chelatliganden (DETA, Abbildung 15), der das Ausfallen des schwerlöslichen FeOOHs verhindert oder die anschließende Auflösung und Repräzipitation des eisenhaltigen LDHs begünstigen soll. Nach einem breiten Screening von diversen, kommerziell erhältlichen Chelatliganden ergaben sich erste viel versprechende Ergebnisse mit dem in Abbildung 15 gezeigten DETA. Die hier vorgestellte Veröffentlichung beschäftigt sich mit der Optimierung der Synthese hinsichtlich Reinheit, Kristallinität und Aspektverhältnis.

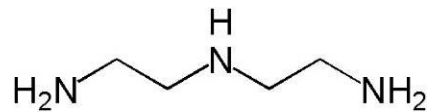


Abbildung 15: Verwendeter Chelatligand DETA.

Das System zur Synthese der eisenhaltigen LDHs bestand aus einem Glycinpuffer, einer Fe³⁺/Mg²⁺=1/3 Lösung und dem Chelatliganden DETA. Nach dem Mischen der einzelnen Edukte wurde die Dispersion hydrothermal behandelt. Die Optimierung wurde durch Variation des pH-Werts, der Menge an DETA und der Alterungstemperatur durchgeführt.

Die Variation des pH-Werts zeigte, dass bei höherem pH-Wert die Kristallinität des Fe³⁺/Mg²⁺-LDHs genauso wie die Phasenreinheit zunimmt, was deutlich in den Diffraktogrammen in Abbildung 16 zu sehen ist. Hier nimmt die Halbwertsbreite der LDH-Basalreflexe (Reflexlagen vgl. Abbildung 19) mit höherem pH-Wert ab, außerdem verschwinden die kleinen Reflexe der Nebenphase vollständig.

Die Variation der Temperatur zeigt eine ähnlich deutliche Abhängigkeit. Bei niedrigeren Temperaturen (Abbildung 17c) verschwinden die Reflexe der Fremdphase fast vollständig und die LDH Reflexe sind scharf und intensiv.

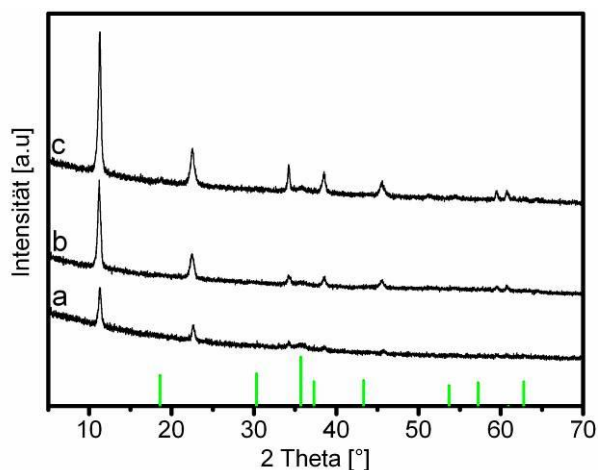


Abbildung 16: PXR Difraktogramme von LDHs aus Synthesen mit verschiedenen pH-Werten: a) pH=9,6; b) pH=10,0; c) pH=10,5; grüne Linien: Reflexlagen der Fremdphase MgFe_2O_4

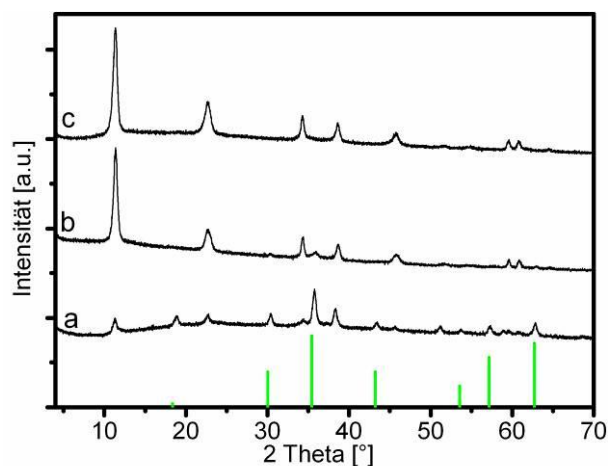


Abbildung 17: PXR Difraktogramme von LDHs aus Synthesen mit verschiedenen Alterungstemperaturen: a) 180 °C b) 140 °C c) 100 °C; grüne Linien: Reflexlagen der Fremdphase MgFe_2O_4

Der entscheidende Einfluss der Zugabe des Chelatliganden wurde mit der Variation des $\text{Fe}^{3+}/\text{DETA}$ Verhältnisses gezeigt. Das Difraktogramm einer Synthese ohne Chelatligand (Abbildung 18a) zeigt, dass die MgFe_2O_4 Fremdphase das Hauptprodukt darstellt. Es sind zwar auch typische LDH Reflexe zu erkennen, jedoch dominiert die eisenreiche Fremdphase, was auf eine eisenarme LDH Phase hinweist. Bei größerem $\text{Fe}^{3+}/\text{DETA}$ Verhältnis wird die Bildung der Nebenphase vollständig unterdrückt und die LDH Reflexe lassen sich eindeutig identifizieren. Die optimalen Synthesebedingungen waren letztendlich ein Puffer mit einem pH-Wert von 10,5, eine Alterungstemperatur von 100 °C sowie ein $\text{Fe}^{3+}/\text{DETA}=1/4$ Verhältnis.

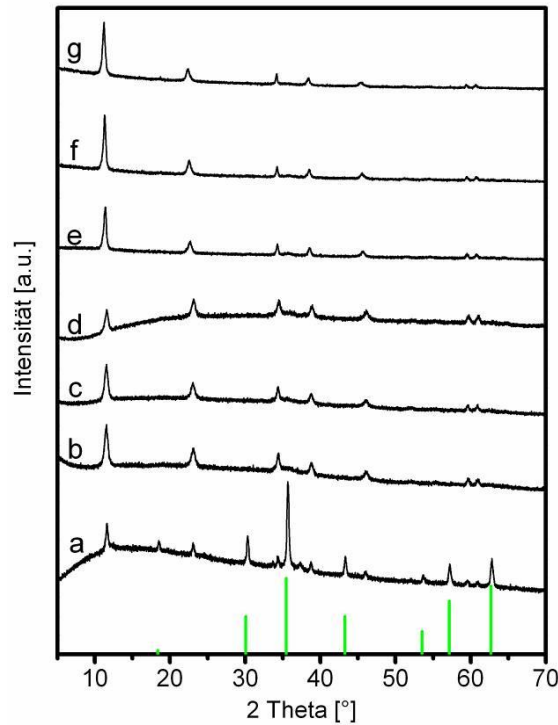


Abbildung 18: PXR-Diffraktogramme von LDHs aus Synthesen mit verschiedenen DETA-Mengen: a) kein DETA, b) Fe³⁺/DETA=1/0,5, c) 1/1, d) 1/2, e) 1/3, f) 1/4, g) 1/5; grüne Linien: Reflexlagen der Fremdphase MgFe₂O₄

Bei den optimalen Synthesebedingungen ergibt sich ein phasenreines Fe³⁺/Mg²⁺-LDH, das indiziert werden konnte (Abbildung 19). Vergleicht man die REM-Bilder des phasenreinen LDHs mit denen der Synthese ohne DETA ist deutlich die eisenreiche Nebenphase als sphärische Partikel zu erkennen (Abbildung 20).

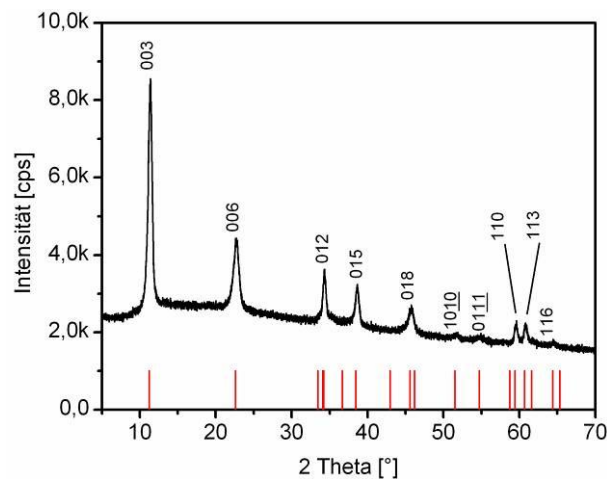


Abbildung 19: PXR-Diffraktogramm der optimierten LDH-Synthese mit Indizes und theoretischen Reflexpositionen.

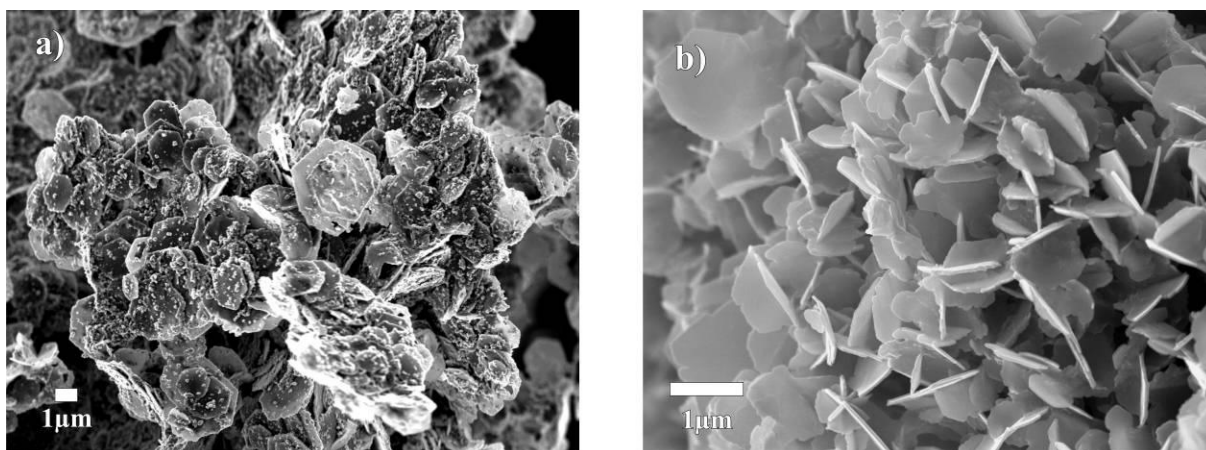


Abbildung 20: REM Bilder der Produkte der Synthese ohne DETA (a) und mit optimierten Bedingungen (b).

Somit ist durch die Entwicklung der Chelatligand-unterstützten Methode die phasenreine Synthese von $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ -LDHs mit akzeptablen Aspektverhältnissen (<40) gelungen. Die so erhaltenen LDHs mit hohem Eisenanteil sind vielversprechende Füllstoffe für flammgeschützte Polymer-Nanokomposite (vgl. 3.3.3).

4.3 Intumeszierendes Verhalten von PS-Hectorit-Nanokompositen

Die Schichtsilicat-Polymer-Nanokomposite, die mit natürlichen Schichtsilicaten synthetisiert werden, schöpfen das Potential, das durch theoretische Betrachtungen erwartet wurde, bei weitem nicht aus. Hierfür sind zwei hauptsächliche Gründe verantwortlich. Zum einen ist das Aspektverhältnis auf Grund des eingesetzten Schichtsilicats nicht maximiert, zum anderen ist die Dispergierung in der Polymermatrix oftmals nicht optimal. Die hier vorgelegte Publikation adressiert die genannten Probleme durch die Nutzung eines synthetischen Li-Hectorits zum anderen durch die Kompositherstellung über Lösungsmittel-blending (vgl. 5.3.1).

Der benutzte Li-Hectorit zeigt typische Aspektverhältnisse von 1000 was sich direkt auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Nanokomposits auswirken sollte. Um den Effekt des Aspektverhältnisses zu evaluieren, wurde zum Vergleich ein natürlicher MMT-Nanokomposit hergestellt, wobei das Aspektverhältnis des MMTs typischerweise <50 ist. Beide Schichtsilicate wurden mit einem kommerziell erhältlichen Ammoniumsalz modifiziert, das zwei langkettige Alkylreste trägt. Nach der Modifikation wurden die Schichtsilicate sowohl durch Schmelz-blending als

auch durch Lösungsmittel-blending in PS eingebracht um den Einfluss des Dispergiervfahrens zu untersuchen.

Bei dem Li-Hectorit zeigte sich bei der TEM Untersuchung des Nanokomposits, dass sich bei dem Lösungsmittelansatz einzelne Taktoiden mit mehreren Schichtsilicatlamellen (ca. 10) im PS befinden (Abbildung 21). Diese zeigen effektive Aspektverhältnisse im Bereich von 400, also geringer als das typische Aspektverhältnis in Wasser. Dies ist durch eine Wellung der Taktoiden zu erklären, die gut in dem hochauflösenden TEM Bild zu erkennen ist. Daraus folgt direkt, dass die extrem großen Aspektverhältnisse des Li-Hectorits nur teilweise in das Nanokomposit übertragen werden konnten. Bei den MMT-Nanokompositen gab es bei aus Lösung hergestellten Proben ebenfalls keine großen Agglomerate, wobei bandartige Aggregate ein etwas größeres Aspektverhältnis in den TEM Bildern vermuten lassen als einzelne Taktoiden typischer Weise zeigen.

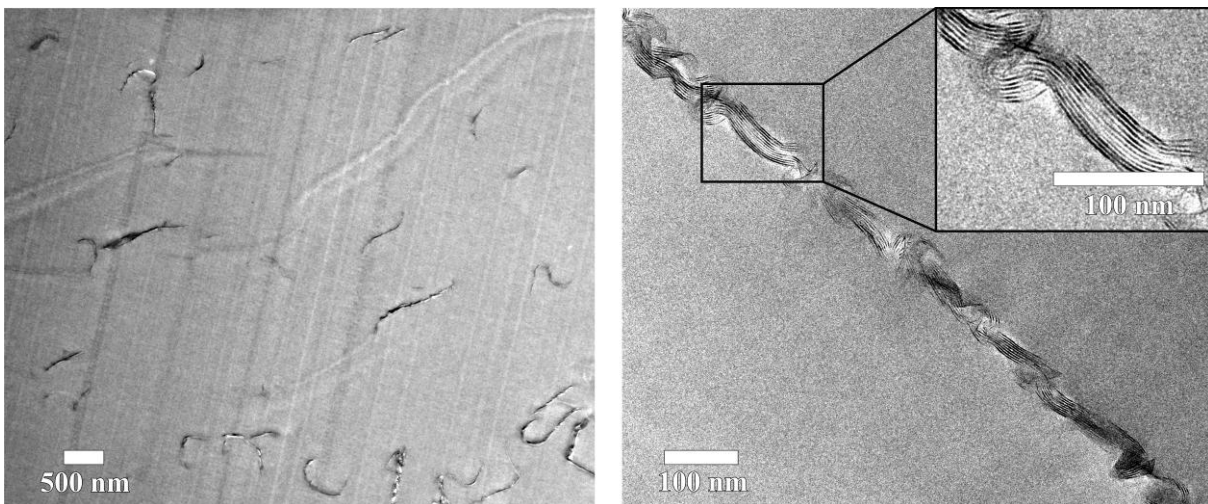


Abbildung 21: TEM Bilder des mittels Lösungsmittel synthetisierten Li-Hectorit Nanokomposits.

Vergleicht man die beiden Komposite, die über Schmelz-blending mit MMT bzw. Li-Hectorit hergestellt wurden, sind bei beiden Schichtsilicat-Nanokompositen deutliche Agglomerate zu erkennen (Abbildung 22). Dies ist auf den nicht ausreichenden Eintrag an Scherenergie während des Extrudierens zurückzuführen, die die durch Trocknung entstandenen Agglomerate nicht mehr aufbrechen kann.

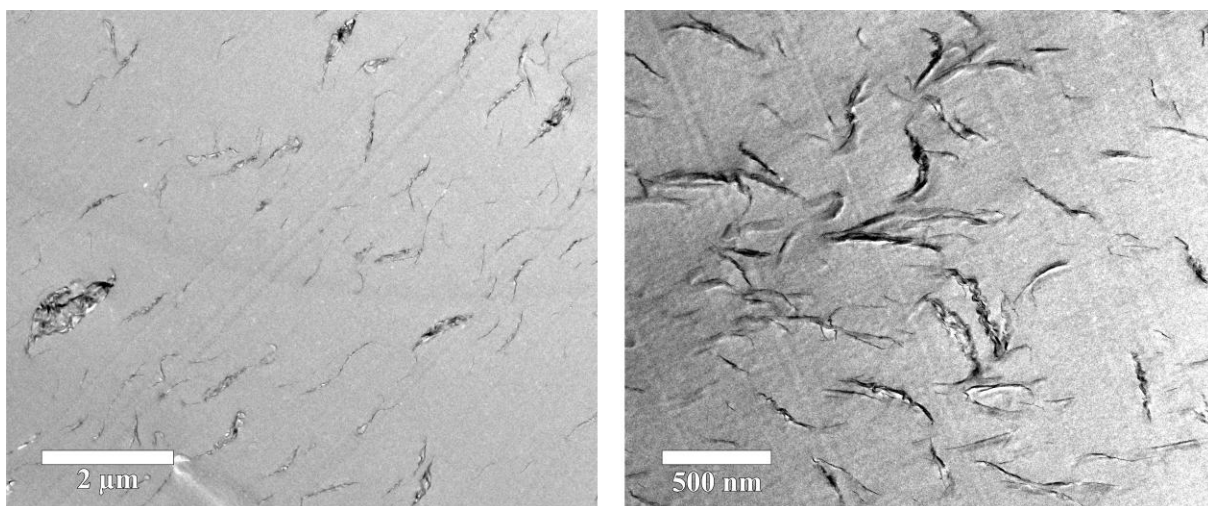


Abbildung 22: TEM Bilder der über Schmelz-blending hergestellten Nanokomposite; links Li-Hectorit, rechts MMT.

Für alle vier hergestellten Nanokomposite wurden die mechanischen und thermischen Eigenschaften bestimmt. Bei den mechanischen Eigenschaften gab es kaum einen Unterschied zwischen den mit verschiedenen Schichtsilicaten und Herstellungsmethoden erhaltenen Nanokompositen. Eine leichte Tendenz zur Erhöhung der Bruchdehnung der beiden Lösungsansätze könnte mit einer besseren Dispergierung gegenüber den Schmelzansätzen zu erklären sein.

Alle Nanokomposite zeigten leicht verbesserte thermische Eigenschaften gegenüber reinem PS, wobei die Verbesserung der Hectorit-Nanokomposite leicht größer ist als die der MMT-Nanokomposite. Ein Unterschied zwischen den blending-Methoden konnte nicht festgestellt werden.

Zur Messung der Flammseigenschaften der Nanokomposite wurden Cone-Kalorimetermessungen durchgeführt. Hier wurde postuliert, dass die Performance der PHRR bei diesen Messungen im direkten Zusammenhang mit der Dispergierung und dem Aspektverhältnis steht⁷³. Diese These konnte durch diese Untersuchung eindeutig belegt werden. So zeigten die Li-Hectorit-Nanokomposite deutlich geringere Wärmefreisetzungsraten als die MMT-Nanokomposite. Weiterhin zeigten die Lösungsansätze eine weitere leichte Verbesserung gegenüber den Schmelzansätzen. Noch deutlicher wurde der Qualitätsunterschied der Nanokomposite – hervorgerufen durch die unterschiedliche Dispergierung und die unterschiedlichen Aspektverhältnisse der beiden Füllstoffe – bei der Untersuchung des Verbrennungsrückstands. Abbildung 23 zeigt die Verbrennungsrückstände nach dem Cone-

Kalorimetertest. Hier zeigten sich bei den MMT-Nanokompositen sowie bei dem durch Schmelz-blending erhaltenen Li-Hectorit-Nanokomposit Risse und Inhomogenitäten. Bei dem Lösungsansatz des Li-Hectorit-Nanokomposits zeigte sich dagegen ein homogener Rückstand, der auf Grund der hohen Barriere durch die Verbrennungsgase aufgeschäumt wurde. Dieses intumeszenz-artige Verhalten wurde zum ersten Mal bei Schichtsilicat-Nanokompositen festgestellt und kann direkt auf das große Aspektverhältnis und die optimale Dispergierung zurückgeführt werden.

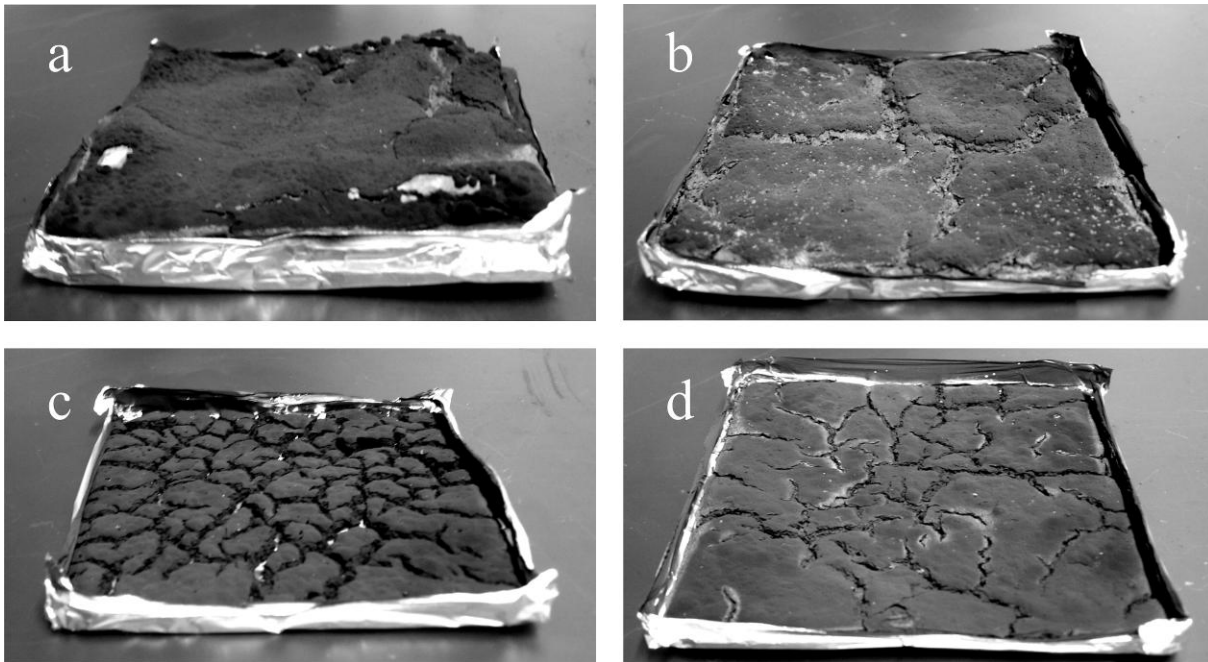


Abbildung 23: Fotografien der Verbrennungsrückstände der Cone-Kalorimetertests: a) Li-Hectorit (Lösung); b) Li-Hectorit (Schmelze); c) MMT (Lösung); d) MMT (Schmelze).

In dieser Publikation wurde somit die extreme Abhängigkeit der Flammseigenschaften vom Aspektverhältnis und der Dispergierung der Füllstoffe gezeigt. Weiterhin konnte zum ersten Mal ein intumeszenz-artiges Verhalten von Schichtsilicat-Nanokompositen festgestellt werden.

4.4 Neuartige Schichtsilicat-Füllstoffe für flammgeschützte Nanokomposite

In dieser Publikation wurde ein neuartiges Schichtsilicat, dessen Herstellung kürzlich publiziert wurde⁶⁴, als Füllstoff für Polymer-Nanokomposite im Flammenschutz weiterentwickelt und das resultierende Nanokomposit analysiert.

Durch ein geschicktes Schalten der Hydratationsstufen eines synthetischen Na-Hectorits kann zwischen scherlabilen und scherstabilen Zuständen gewählt werden. Dies kann durch die Wahl des Zwischenschichtions (Mg^{2+} : stark hydratisiert, K^+ : nicht hydratisiert) gesteuert werden. Hier wurden im hydratisierten, scherlabilen Zustand durch eine Behandlung des hochkristallinen Mg-Hectorits in einer Rührwerkskugelmühle Schichtsilicatpartikel mit hohen Aspektverhältnissen hergestellt. Anschließend werden durch einen Austausch der Zwischenschichtkationen durch K^+ Ionen die Zwischenschichttr um kollabiert, wodurch scherstabile, glimmerartige Nanoplättchen mit hohen Aspektverhältnissen bis zu 250 entstehen (Abbildung 24).

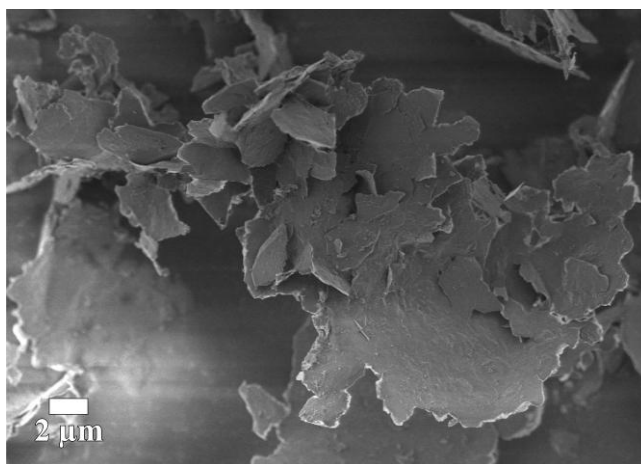


Abbildung 24: REM Bild der synthetisierten K-Hectorit Nanoplättchen.

Diese glimmerartigen Plättchen sind ausschließlich an den äußeren Oberflächen modifizierbar, da die intrakristalline Reaktivität durch den Kaliumaustausch herabgesetzt wurde. Die Modifikation der Oberflächen wurde durch oligomere Kationen bewerkstelligt. Die schematische Abfolge der Syntheseschritte ist in Abbildung 25 gezeigt. Ziel dieser Synthese war es Schichtsilicatplättchen mit hohen Aspektverhältnissen und geringem Anteil an organischem Modifikator herzustellen, die sich trotzdem leicht in eine organische Matrix einbringen lassen sollten. Der Phasentransfer der Nanoplättchen vom Wässrigen ins organische Lösungsmittel ist hier entscheidend, da bei einer Bildung fester Agglomerate (z.B. durch Trocknung) das im Nanokomposit effektive Aspektverhältnis deutlich herabgesetzt würde. Dies wurde durch eine Flockung der Nanoplättchen mit dem oligomeren Kation verhindert. Hierdurch wurden die Plättchen im Wässrigen destabilisiert und damit geflockt. Dieser voluminöse Niederschlag lässt sich dann ohne Trocknung in ein organisches Lösungsmittel überführen und redispergieren. Hierbei bleibt die Partikelgr ssenver-

teilung innerhalb der experimentellen Fehler unverändert, was eine Restabilisierung der Nanoplättchen im organischen bestätigt (Abbildung 26).

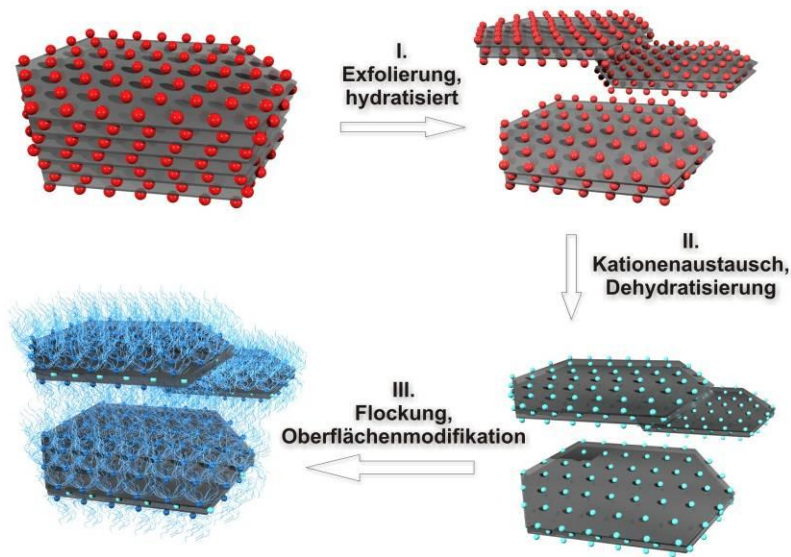


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Synthese der oberflächenmodifizierten Nano-plättchen.

Abbildung 26 zeigt die Partikelgrößenverteilung der Schichtsilicatplättchen an den verschiedenen Syntheseschritten. Der hydrodynamische Durchmesser der in der statischen Lichtstreuung bestimmt wird, stimmt gut mit dem tatsächlichen Durchmesser der Schichtsilicatplättchen überein (vgl. Abbildung 24). Deshalb kann eine Aussage über mögliche Agglomerationen getroffen werden. Nach der Exfolierung, die Agglomerate aufbricht und auch partiell Schichtsilicattaktoide bricht, bleibt die Partikelgrößenverteilung gleich, was das Gelingen der Überführung der Schichtsilicatplättchen in das organische Lösungsmittel bestätigt.

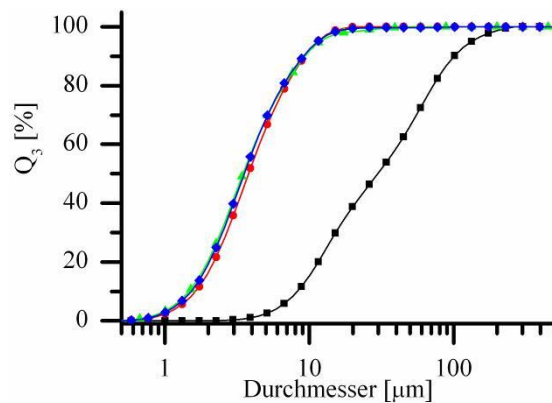


Abbildung 26: Partikelgrößenverteilung der Schichtsilicatplättchen: Mg-Hectorit vor (■) und nach Exfolierung (●), K-Hectorit (▲), oberflächenmodifizierter K-Hectorit (◆).

Die so hergestellten oberflächenmodifizierten K-Hectoritplättchen wurden anschließend per Lösungsmittel- bzw. Schmelz-blending in PS eingebracht. Die thermischen Eigenschaften der erhaltenen PS-Nanokomposite wurden untersucht und es zeigt sich, dass beide Nanokomposite eine höhere Stabilität aufwiesen. Interessant war auch der Anteil des organischen Modifikators am reinen oberflächenmodifizierten K-Hectorit. Vollständig ausgetauschte, natürliche Schichtsilicate haben einen organischen Anteil von bis zu 60 wt%, während dieser neue Füllstoff nur 16,5 wt% Organik enthält. Somit können in Zukunft kompliziertere oder teurere Modifikatoren benutzt werden und der Anteil an leicht zersetzbaren Modifikatoren kann verringert werden.

Der Einfluss des neuen glimmerartigen Füllstoffs auf die Flammseigenschaften wurde mittels Cone-Kalorimetrie untersucht. Hier zeigte sich bei dem über Lösungsmittel-blending hergestellten Nanokomposit, dass der PHRR sehr stark erniedrigt wurde. Bei dem über Schmelz-blending erhaltenen Nanokomposit war die Erniedrigung des PHRR auf Grund der schlechteren Dispergierung der Partikel im PS jedoch etwas geringer. Dieser Unterschied zeigte sich auch deutlich im Verbrennungsrückstand. Während sich beim Lösungsmittelansatz ein homogener Rückstand mit wenigen Rissen bildete, blieb beim Schmelzansatz fast nichts zurück (Abbildung 27).

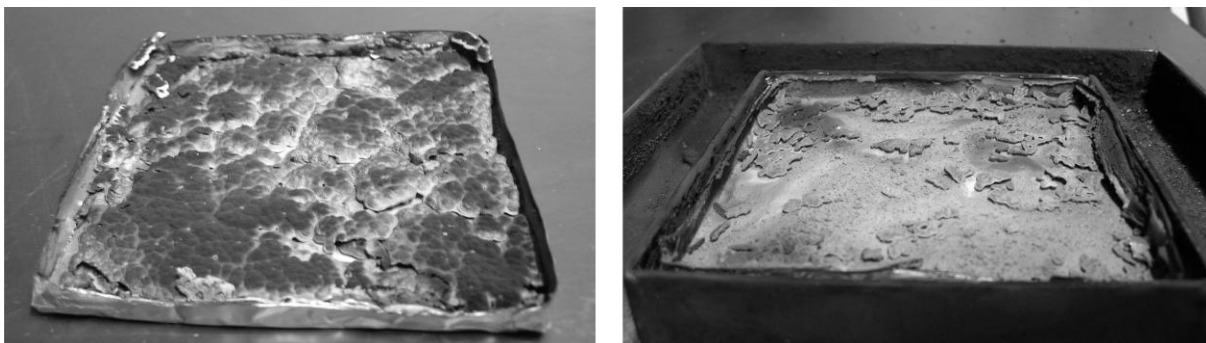


Abbildung 27: Fotografie der Verbrennungsrückstände der Cone-Kalorimetertests: links Lösungsmittel-, rechts Schmelzansatz.

Grundsätzlich wurde das Potenzial des neuartigen, glimmerartigen Schichtsilicatfüllstoffs in flammgeschützten Nanokompositen aufgezeigt. Obwohl eine Modifikation nur an den äußeren Oberflächen vorgenommen wurde, konnten eine gute Dispergierbarkeit und gute Flammseigenschaften nachgewiesen werden.

5 Ergebnisse

5.1 Mechanische und thermische Eigenschaften eines Silsesquioxan-PF-Nanokomposits

Improvement of Thermal and Mechanical Properties of a Phenolic Resin Nanocomposite by in situ Formation of Silsesquioxanes from a Molecular Precursor

Journal of Applied Polymer Science, **2010**, 117, 2272-2277.

*Michael R. Schütz¹, Katrin Sattler¹, Stefan Deeken², Otto Klein², Volker Adasch², Christian H. Lieb-
scher³, Uwe Glatzel³, Jürgen Senker¹, Josef Breu^{1,*}*

¹ Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany;
*josef.breu@uni-bayreuth.de

² Dronco AG, 95632 Wunsiedel, Germany

³ Lehrstuhl Metallische Werkstoffe, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept der Publikation wurde von Prof. *Josef Breu* und mir in Zusammenarbeit mit der Firma Dronco AG erarbeitet. Sämtliche praktische Arbeiten wurden von mir durchgeführt. *Katrin Sattler* und Prof. *Jürgen Senker* haben mich bei der Auswertung und Planung der FK-NMR Versuche unterstützt. Die STEM und EDS Aufnahmen wurden durch *Christian Liebscher* vom Lehrstuhl Prof. *Uwe Glatzel* durchgeführt und in Zusammenarbeit mit mir ausgewertet. Die TGA Messungen wurden bei der Dronco AG von *Stefan Deeken* und *Volker Adasch* durchgeführt und von mir ausgewertet. Die Messung der mechanischen Eigenschaften wurde als Servicemessung beim KEKUTEX Forschungs- und Innovationscenter e.V. durchgeführt und von mir ausgewertet.

Die Publikation wurde von Prof. *Josef Breu* und mir verfasst. Prof. *Jürgen Senker* trug zum FK-NMR Teil bei.

Mein Eigenanteil beläuft sich auf ca. 66 %.

5.1.1 Improvement of Thermal and Mechanical Properties of a Phenolic Resin Nanocomposite by *in situ* Formation of Silsesquioxanes from a Molecular Precursor

Michael R. Schütz¹, Katrin Sattler¹, Stefan Deeken², Otto Klein², Volker Adasch², Christian H. Liebscher³, Uwe Glatzel³, Jürgen Senker¹, Josef Breu¹

¹ Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

² Dronco AG, 95632 Wunsiedel, Germany

³ Lehrstuhl Metallische Werkstoffe, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

Correspondence to J. Breu (josef.breu@uni-bayreuth.de)

Key Words: nanocomposites, NMR, thermal properties, mechanical properties, POSS

Abstract

Silsesquioxanes are formed *in situ* during mixing and curing of a phenolic resin and a molecular silane precursor (3-(triethoxysilyl)-1-propaneamine) yielding a nanocomposite. As indicated by a higher onset temperature, a higher characteristic decomposition temperature, and a lower maximum heat flow, the thermal stability of the nanocomposite is significantly improved over the pristine resin. Moreover, the bending strength and the strain at break could also be enhanced by 36 % and 51 %, respectively. The nanocomposite was characterized by ²⁹Si solid-state NMR, STEM/EDS, TGA, DSC, and three point bending tests. The STEM/EDS measurements showed a homogenous distribution of silsesquioxanes in the phenolic resin.

Introduction

Organic-inorganic hybrid materials have been extensively studied over the last decades. Particularly, polymer nanocomposites have attracted large interest. Among other advantages, these composite materials offer enhanced mechanical and thermal properties.¹ The vast majority of publications focus on polyolefinic, polyamide matrices, and epoxy resins. Work on phenolic resins is scarce. These heat curing polymers are, however, widely used in a range of commercial applications as binder with good mechanical, electrical, and thermal properties.² Different nanoscopic fillers for phenolic resins like silica and clays have been studied in order to improve the physical properties of the composite materials.³⁻⁷ One particularly interesting group of fillers

applied, among others, to resole-type phenolic resins are silsesquioxanes. These are often used as nanoparticles in a defined geometry, so called polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS).⁸⁻¹²

In brief, silsesquioxanes consist of a Si-O-Si network with one organic substituent attached to each silicon atom yielding a formula of $\text{RSiO}_{1.5}$.¹³ The organic substituents allow adjusting the hydrophobicity and additionally may be utilized to link the filler covalently or by specific hydrogen bonding to the polymer matrix.

Since the dimensions of the silsesquioxane particles are much smaller than those of typical clay or silica particles, the surface to volume ratio is much higher. Consequently, silsesquioxanes represent an attractive class of inorganic fillers to prepare nanocomposites.

Many silsesquioxane containing hybrid materials show improved thermal stability because char formation is promoted and diffusion of gases into the composite material is retarded.¹⁴ Additionally, the mechanical properties of the nanocomposites are significantly improved by a more efficient energy dissipation via the Si-O-Si network during the fracture of the composite.¹⁵

We present the synthesis of a nanocomposite consisting of a resole-type phenolic resin matrix and a silsesquioxane. Applying a molecular silane precursor (3-(triethoxysilyl)-1-propaneamine, Figure 1), the silsesquioxane was synthesized *in situ* in the phenolic resin. The composite was characterized by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), by scanning transmission electron microscopy (STEM), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Furthermore, the mechanical and thermal properties were examined by bending tests and thermogravimetric analysis/differential scanning calorimetry (TGA/DSC).

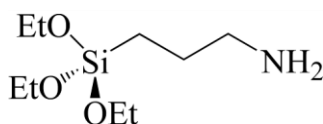


Figure 1: Molecular silane precursor 3-(triethoxysilyl)-1-propaneamine.

Experimental

Instrumentation and Characterization

High resolution magic angle spinning (MAS) solid-state ^{13}C and ^{29}Si NMR measurements were carried out at room temperature using a Bruker Avance II 300 MHz spectrometer (Rheinstetten, Germany) with resonance frequencies of 75.4 MHz and 59.6 MHz for ^{13}C and ^{29}Si , respectively. ^{13}C and ^{29}Si shifts were referenced relative to TMS. The samples were ground for one hour in a ball mill, filled in 4 mm ZrO_2 rotors, mounted in a double resonance probe (Bruker) and rotated with spinning frequencies between 8 kHz and 13 kHz. A ramped cross-polarization sequence with contact times between 5 ms and 20 ms was employed to excite both the ^{13}C and ^{29}Si nuclei via the proton bath. All 1D experiments were recorded using broadband proton decoupling via the SPINAL64 sequence.¹⁶

The electron micrographs and the EDS element maps were measured on a Zeiss (Oberkochen, Germany) Libra 200 FE transmission electron microscope operated at 200 kV. Measurements were performed using scanning transmission electron microscopy with a high angle annular dark field (HAADF) detector. Spot sizes between 12 nm and 15 nm were used for EDS analysis to ensure proper count rate statistics. Specimens were microtomed to 70-30 nm and placed on a copper grid.

A NETZSCH (Selb, Germany) STA 409 TGA/DSC apparatus was used to determine the thermal properties of the composite. The heating rate was $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ and synthetic air or nitrogen was used as atmospheres. The sample mass was typically about 10 mg. The samples were ground and fractionated to $<125 \mu\text{m}$ by sieving in order to achieve comparable specific surface areas.

The mechanical properties of the samples were measured by a Zwick (Ulm, Germany) Z020 universal three point bending tester at a load speed of $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ according to DIN EN ISO 178 (1 kN load cell). A minimum of eight specimens were tested for each sample.

Materials and Methods

The resole-type phenolic resin was purchased from Fenolit d.d. (Slovenia). The silane 3-(triethoxysilyl)-1-propaneamine (Wacker Chemie AG, Germany) was applied as molecular precursor for synthesis of the silsesquioxane. All chemicals were used without further purification.

Preparation of the Nanocomposite

The highly viscous phenolic resin and the 3-(triethoxysilyl)-1-propaneamine was mixed with a mechanical stirrer. The amount of silane was 10 wt % with respect to the phenolic resin. After thorough mixing with the silane, the resin was cured in a PTFE mould as described in the literature.¹⁷

Results and Discussion

In situ Synthesis of the Silsesquioxanes

The phenolic resin used contains about 5 wt % of water. This low amount of water is fully sufficient to hydrolyze the ethoxy groups of the silane (estimated molar ratio: $\text{H}_2\text{O}:\text{Si-OEt}=18:10$).¹⁸ Hydrolysis is indicated by an increase of temperature of the resin during the addition of the silane. Clearly, reactive silanol groups are formed during the mixing of resin and silane. These reactive silanol groups then readily condense to oligomeric silsesquioxanes. This reaction changes the chemical environment of the silicon atoms resulting in a different isotropic shift in the ^{29}Si solid-state NMR.

Possible structures of the products with literature values of ^{29}Si NMR shifts are shown in Figure 2.^{3,19} Because of the pronounced differences in the shifts, different hydrolysis and condensation grades can be followed by ^{29}Si solid-state NMR. The pristine, non-reacted silane shows a shift of about -42 ppm corresponding to a T^0 structure, which is in line with the literature values.¹⁸

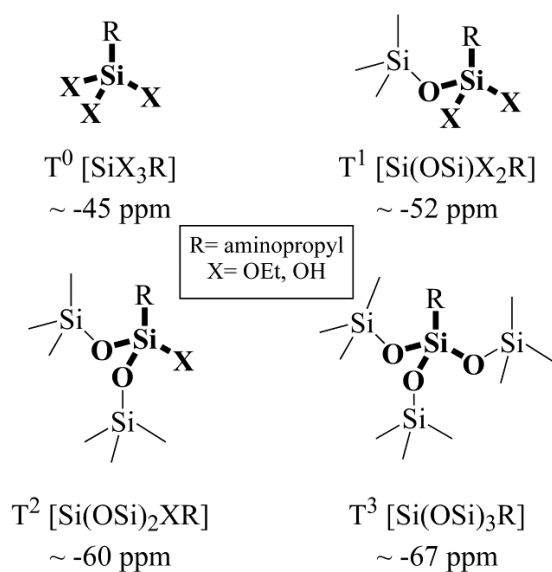


Figure 2: Possible structures of the silane and silsesquioxanes, respectively, with isotropic ^{29}Si shifts.

The solid-state ^{29}Si NMR spectrum of the cured composite is shown in Figure 3. The spectrum was deconvoluted applying a Pseudo-Voigt peak function. The two signals at -58 ppm and -67 ppm correspond to T^2 and T^3 structures. Clearly, the monomeric precursor has undergone complete hydrolysis followed by the formation of highly condensed structures. The nearest hydrogen atoms around the silicon atoms are originating from the aminopropyl groups attached to each silicon atom. Therefore, as a first approximation, the two different condensed structures sense a similar hydrogen environment. Consequently, although the spectrum is measured with cross-polarization, the intensities of the signals may be used to estimate the relative ratio of T^2 and T^3 structures. Integration of the peak areas showed that 92 % of all silicon atoms are bonded to three neighboring silicon atoms by oxygen bridges (T^3 structures). The majority of the silane precursor thus formed silsesquioxanes during mixing and curing. Consequently, this network should be able to enhance the thermal and mechanical properties like POSS particles. At the rim of these silsesquioxanes the degree of condensation must be lower and dangling groups are generated. Most likely, the remaining 8 % of the silicon atoms may be attributed to these rims where the silicon atoms have two oxygen bridged silicon neighbors and one additional group (T^2 structures). This group may be a non-hydrolyzed ethoxy function, a hydrolyzed but non-condensed hydroxyl group, or a covalent silanol bond formed by reacting of Si-OH groups with functional groups of the resin during curing. For example, these groups in the resin could be the OH group of the phenol or a methoxy group of a condensation product (phenol and formaldehyde). Unfortunately, the resolution does not allow further deconvolution of the T^2 signal in order to distinguish these possibilities.

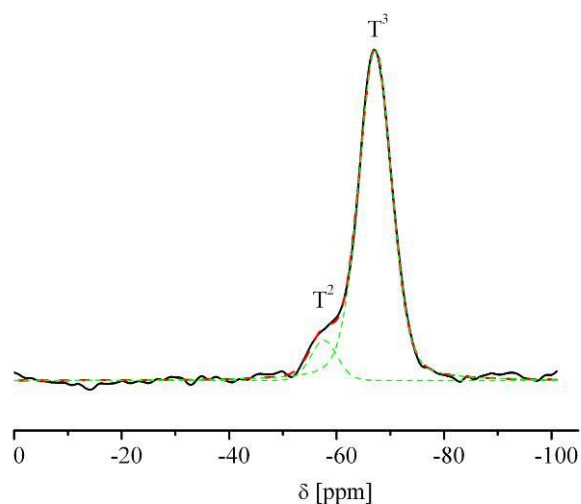


Figure 3: CP-MAS-²⁹Si spectrum of the synthesized nanocomposite with fitted isotropic shifts of T² and T³ structures.

Therefore, ¹³C solid-state NMR spectra were recorded for the pure resin and the *in situ* synthesized composite material (Figure 4). Clearly, the degree of polymerization of both samples is quite high, since only a rather small peak is observed around 60 ppm, which is attributed to methylene ether bridges. These bridges are thermodynamically less stable and were mostly transformed to methylene bridges during curing. However, the observed peaks (Figure 4, Peak 1-5) can all be attributed to the different carbon atoms in the completely cured resin.²⁰ Peak 1 derives from the ipso atoms of the phenolic ring, whereas peaks 2 and 3 can be assigned to the other carbon atoms of the phenolic ring. In more detail, peak 3 belongs to the non-substituted ortho or para positions. The range between 25 ppm and 45 ppm (peak 4) derives from the methylene bridges between the phenolic rings. The peak at 17 ppm (peak 5) is typical for methyl groups originating from decomposition of the resin during heating.²¹ Since, the samples were prepared by grinding the specimens in a ball mill also the energy introduced might have been sufficient to partially decompose the cured resin.

Please note that the moieties of the aminopropyl groups could not be assigned unequivocally in the ¹³C solid-state NMR spectra. Therefore, it remains unclear whether the silsesquioxanes are not covalently linked to the resin matrix via Si-OH groups or whether these links are simply below the detection limit. Obviously, for the same reasons, nothing can be said about a possible covalent link of the filler to the polymer

matrix via the NH_2 -group of the aminopropyl groups present in both the T^2 and T^3 structures.

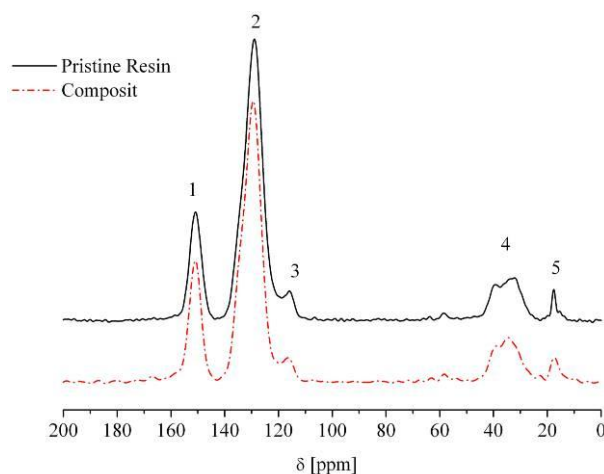


Figure 4: CP-MAS- ^{13}C NMR spectra of the pristine resin and the composite.

STEM/EDS Measurements

The dispersion of the silsesquioxanes within the *in situ* synthesized nanocomposites was investigated by STEM and EDS measurements. Unfortunately, the element contrast of the TEM images recorded initially was hampered by considerable amounts of BaSO_4 present in the phenolic resin. Therefore, no particles or agglomerates of the silicon network could be detected. This BaSO_4 is formed by quenching the prepolymerization catalyst used for the phenol/formaldehyde condensation, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, with H_2SO_4 . Consequently, the scanning TEM technique linked with EDS was used to improve the element contrast and investigate the distribution of the silsesquioxane in the nanocomposite (Figure 5). All white spots visible in the STEM image (Figure 5a) correspond to BaSO_4 particles and aggregates. EDS element mappings of Ba (Figure 5c) and S (Figure 5d) underline this assignment. The element mapping of Si shows a rather homogenous distribution of the silicon throughout the sample (Figure 5b). However, a slight accumulation of silicon at the surface of the BaSO_4 particles is noticeable.

A line scan was performed to quantify the homogenous distribution of silicon (Figure 6). The EDS spectra of three points along this line scan have been normalized to the copper signal originating from the grid to allow comparison of the intensities. The silicon peak showed comparable intensity at all three chosen points (Point 1-3, Figure

6) underlining the homogeneity of the dispersion of the silsesquioxanes within the *in situ* synthesized nanocomposites.

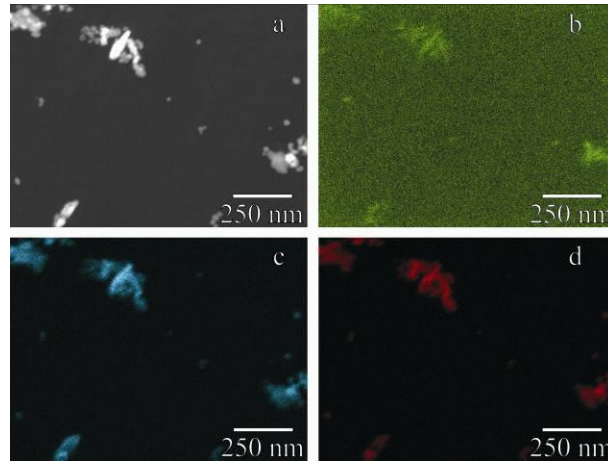


Figure 5: HAADF-STEM image of the composite with BaSO₄ originating from the catalyst (a), EDS element mappings of the same section for silicon (Si K line, b), barium (L line, c), and sulphur (K line, d).

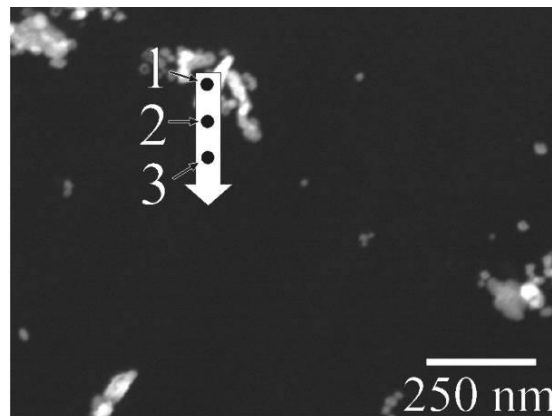


Figure 6: EDS spectra of the composite taken at selected points along the line indicated in the STEM image. EDS spectra were normalized to the intensity of the copper K_α line.

TGA/DSC Analysis

The thermal stability of the composite was examined by TGA and DSC. Figure 7 shows the TGA curves of the pristine resin and the *in situ* synthesized nanocomposite measured in synthetic air. At low temperatures a minute mass loss (< 2 %) is observed which can be attributed to release of surface water and pore water produced by further curing of the resin during TGA measurements. The onset of degradation temperature, as defined by the temperature of 10 % mass loss ($T_{0.1}$) was determined to be 384 °C for the pristine resin. The onset temperature of the nanocomposite is shifted by 13 °C to 397 °C. Furthermore, the decomposition of the pristine resin is faster than that of the composite material as indicated by the pace of mass loss. For instance, the temperature of 50 % residual mass ($T_{0.5}$) increased for the composite as compared to the pure resin matrix by about 29 °C (Table 1).

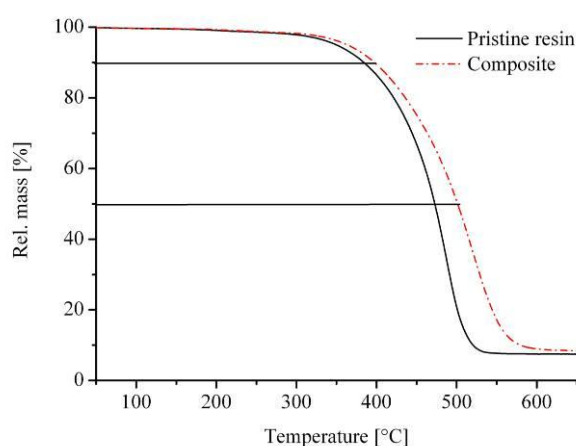


Figure 7: TGA curves of the pristine resin (line) and the composite (dotted) recorded in synthetic air.

Additional proof of the improved thermal oxidative stability of the nanocomposite is delivered by DSC (Figure 8). The characteristic decomposition temperature (T_{max}), as defined by the maximum of the exothermal reaction, is significantly shifted by 28 °C (488 °C and 516 °C for the pristine resin and the nanocomposite, respectively). In line with the TGA results, the nanocomposite decomposes more slowly than the pristine resin. Additionally, the maximum relative heat flow of the nanocomposite is smaller than that of the pure resin, which suggests that the maximum heat release during the decomposition of the composite is lower as compared to the pure resin. Altogether, TGA and DSC measurements both suggest that the composite shows

improved thermal oxidative stability. This may be explained by the formation of a protective layer of SiO₂ during pyrolysis of the silsesquioxanes at the surface of the nanocomposite.²² This SiO₂ layer enhances char formation and this way might possibly retard the thermal oxidative degradation.¹⁴ In comparison to those results the TGA analysis in nitrogen showed no difference within experimental error between the pristine resin and the synthesized nanocomposite (Figure 9). This suggests that the filler cannot change the decomposition mechanisms of the resin but retards the thermal oxidative degradation.

Table 1: Thermal properties of the phenolic resin and the synthesized nanocomposite.

Sample	T _{0.1} [°C]	T _{0.5} [°C]	T _{max} [°C]
Pristine resin	384	472	488
Nanocomposite	397	501	516

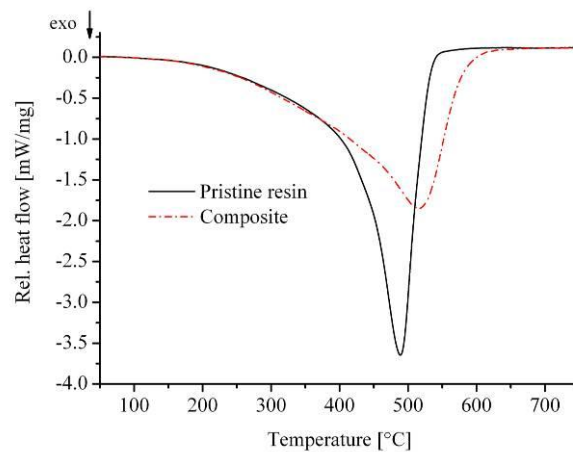


Figure 8: DSC curve of the pristine resin (line) and the composite (dotted) recorded in synthetic air.

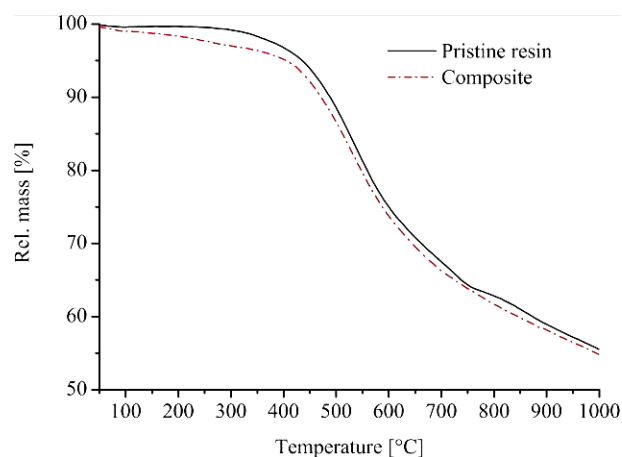


Figure 9: TGA curves of the pristine resin (line) and the composite (dotted) recorded in nitrogen.

Three Point Bending Tests

The mechanical properties of the *in situ* synthesized nanocomposites were investigated applying three point bending tests. While Pittman et al.¹⁰ reported higher storage moduli for POSS modified phenolic resins, we find that within experimental error, the Young's modulus is the same for the pristine resin and the nanocomposite (Table 2). Apparently, the *in situ* formed silsesquioxanes fail to enhance the stiffness of the composite. In contrast to the Young's modulus, the bending strength of the composite material is increased by 36 % from 145 MPa to 197 MPa as compared to the pristine resin. Additionally, the strain at break is improved by 52 %. These enhancements may be explained by a more efficient energy dissipation during the fracture of the nanocomposite by the incorporation of the Si-O-Si network as suggested Musto et al.¹⁵

Table 2: Mechanical properties of the pristine resin and the nanocomposite determined by three point bending test.

Sample	Young's modulus [MPa]	Bending strength [MPa]	Strain at beak [%]
Pristine resin	5600 ± 152	145 ± 15	2.5 ± 0.2
Nanocomposite	5400 ± 154	197 ± 23	3.8 ± 0.6

Conclusions

²⁹Si solid-state NMR proved that 3-(triethoxysilyl)-1-propaneamine is fully hydrolyzed upon mixing with a phenolic resin. Silsesquioxanes are formed by subsequent con-

densation and curing produces a nanocomposite *in situ*. STEM/EDS measurements showed a homogenous distribution of silicon in the phenolic resin and no agglomerates or large particles were formed by condensation of the precursor.

Formation of a protective layer of SiO₂ during pyrolysis of the silsesquioxanes at the surface of the nanocomposite may be an important factor improving its thermal oxidative stability significantly. The onset of the decomposition and the characteristic decomposition temperature are higher for the nanocomposite as compared to the pristine resin (13 °C and 28 °C, respectively) and the oxidative decomposition of the matrix is retarded. Also the mechanical properties are improved by the *in situ* built silsesquioxane. Due to a more efficient energy dissipation of the nanocomposite through the Si-O-Si network, the bending strength and the strain at break could be enhanced by 36 % and 51 %, respectively.

Financial support by federal state of Bavaria, Germany within the program Neue Werkstoffe – Unternehmen (NW-0608-0003) is gratefully acknowledged. The authors thank Dr. R. Giesa, department of Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, for his assistance in building the test specimen. Furthermore the authors are grateful to KEKUTEX Forschungs- und Innovationscenter e.V., Rehau, Germany for providing the three point bending test. M.R.S. acknowledges financial support from the Bavarian Elite Support Program.

1. Krishnamoorti, R.; Vaia, R. A. Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Modeling; American Chemical Society: Washington, DC, 2002.
2. Gardziella, A.; Pilato, L.; Knop, A. Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety, and Ecology; Springer: Berlin, 2000.
3. Chiang, C. L.; Ma, C. C. M.; Wu, D. L.; Kuan, H. C. J Polym Sci Pol Chem 2003, 41, 905-913.
4. Choi, M. H.; Chung, I. J.; Lee, J. D. Chem Mat 2000, 12, 2977-2983.
5. Haraguchi, K.; Usami, Y.; Yamamura, K.; Matsumoto, S. Polymer 1998, 39, 6243-6250.
6. Haraguchi, K.; Usami, Y.; Ono, Y. J Mater Sci 1998, 33, 3337-3344.

7. Wu, Z. G.; Zhou, C. X.; Qi, R. R. *Polym Compos* 2002, 23, 634-646.
8. Huang, C. F.; Kuo, S. W.; Lin, F. J.; Huang, W. J.; Wang, C. F.; Chen, W. Y.; Chang, F. C. *Macromolecules* 2006, 39, 300-308.
9. Pittman, C. U.; Li, G. Z.; Ni, H. L. *Macromol Symp* 2003, 196, 301-325.
10. Pittman, C. U.; Li, G. Z.; Cho, H. S. *J Inorg Organomet Polym Mater* 2006, 16, 43-59.
11. Zhang, Y. D.; Lee, S. H.; Yoonessi, M.; Liang, K. W.; Pittman, C. U. *Polymer* 2006, 47, 2984-2996.
12. Zhang, Y. D.; Lee, S. H.; Yoonessi, M.; Toghiani, H.; Pittman, C. U. *J Inorg Organomet Polym Mater* 2007, 17, 159-171.
13. Li, G. Z.; Wang, L. C.; Ni, H. L.; Pittman, C. U. *J Inorg Organomet Polym* 2001, 11, 123-154.
14. Lichtenhan, J. D. *Comments Inorganic Chem* 1995, 17, 115-130.
15. Musto, P.; Ragosta, G.; Scarinzi, G.; Mascia, L. *Polymer* 2004, 45, 4265-4274.
16. Fung, B. M.; Khitrin, A. K.; Ermolaev, K. *J Magn Reson* 2000, 142, 97-101.
17. Kaynak, C.; Cagatay, O. *Polym Test* 2006, 25, 296-305.
18. Beari, F.; Brand, M.; Jenkner, P.; Lehnert, R.; Metternich, H. J.; Monkiewicz, J.; Siesler, H. W. *J Organometal Chem* 2001, 625, 208-216.
19. Williams, E. A. *NMR Spectroscopy of Organosilicon Compounds*, in: *The Chemistry of Organosilicon Compounds*; Wiley: London, 1989.
20. Knop, A.; Pilato, L. A. *Phenolic Resins - Chemistry, Applications and Performance*; Springer-Verlag: Berlin, 1985.
21. Chen, Y. F.; Chen, Z. Q.; Xiao, S. Y.; Liu, H. B. *Thermochim Acta* 2008, 476, 39-43.
22. Liu, Y. R.; Huang, Y. D.; Liu, L. *J Appl Polym Sci* 2008, 110, 2989-2995.

5.2 Liganden-unterstützte Synthese von Fe³⁺-LDHs mit hohem Aspektverhältnis

Complexing Agent Assisted Synthesis of High Aspect Ratio Fe³⁺ Containing Layered Double Hydroxides

Applied Clay Science, **2011**, accepted.

Michael R. Schütz¹, Andreas E. Schedl, Friedrich E. Wagner², Josef Breu^{1,}*

¹ Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany;
*josef.breu@uni-bayreuth.de

² Physik-Department E15, Technische Universität München, 85747 Garching, Germany

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept der Publikation wurde von Prof. *Josef Breu* und mir erarbeitet. Sämtliche praktische Arbeiten wurden gemeinsam von mir und *Andreas Schedl* durchgeführt. Prof. *Friedrich Wagner* hat die Mössbauermessungen durchgeführt und ausgewertet.

Die Publikation wurde von Prof. *Josef Breu* und mir verfasst. Prof. *Friedrich Wagner* trug zum Mössbauer Teil bei.

Mein Eigenanteil beläuft sich auf ca. 66 %.

5.2.1 Complexing Agent Assisted Synthesis of High Aspect Ratio Fe³⁺ Containing Layered Double Hydroxides

Michael R. Schütz¹, Andreas E. Schedl¹, Friedrich E. Wagner², Josef Breu^{1,*}

¹ Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

² Physik-Department E15, Technische Universität München, 85747 Garching, Germany

Correspondence to J. Breu (E-mail: josef.breu@uni-bayreuth.de; Fax: (+49) 921-552788; Telephone: (+49) 921-552531)

Abstract

A new, facile synthesis for Fe³⁺/Mg²⁺ LDHs is developed and investigated. The crucial feature of the synthesis is the usage of a complexing agent (diethylenetriamine, DETA) to increase the solubility of iron phases precipitated intermediately. The influences of different synthesis parameter like DETA concentration, pH value, and temperature are investigated. The optimized synthesis route yields high aspect ratio Fe³⁺/Mg²⁺ LDHs which are expected to be interesting filler materials for flame retardant nanocomposites.

Keywords: LDH, anionic clay, pyroaurite, flame retardancy

Introduction

Layered double hydroxides (LDHs) are a class of materials, which has attracted much attention in recent years. They are also known as hydrotalcite-like materials or anionic clays showing a brucite-like structure (Rives and Ulibarri, 1999). Isomorphic substitution of some divalent cations of the brucitic octahedrons by trivalent cations yields a cationic layer charge, which is compensated by interlayer anions. Therefore, the generic formula of LDHs is $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot y H_2O$, x generally ranges between 0.2 and 0.4 (Guo et al., 2010). In line with their variable chemical composition and their variable properties, the field of applications of the LDHs is diverse: LDHs are used as polymer additives, anion exchangers, catalysts and –precursors, and photoactive materials (Guo et al., 2010; Liu et al., 2006).

In particular, LDHs showed good performances as flame retardant additives in polymer nanocomposites because they are capable to serve as many as three flame-retarding mechanisms (Chen and Qu, 2003): Firstly, LDHs possess structural hydroxyl groups, much similar to established commercial flame retardant hydroxides

(Mg(OH)₂ or Al(OH)₃). The endothermic elimination of water from these hydroxyl groups consumes heat and the evolving water vapor dilutes the volatile decomposition products formed by the pyrolysis of the polymer matrix (Beyer, 2007; Du and Fang, 2010). Secondly, LDHs exhibit a profoundly anisotropic platy shape, which directly leads to a higher gas barrier as compared to spherical fillers. This gas barrier is strongly dependent on the aspect ratio, i.e. the ratio between diameter and thickness, and enhances the flame retardant properties of the composite materials (Taviot-Guého and Leroux, 2005). Thirdly, the structure is variably enough to incorporate structural radical scavengers in the octahedral layers. These transition metals may undergo redox-reactions with highly reactive decomposition products of the polymer and thus retard the degradation as already shown for clays like montmorillonite (Manzi-Nshuti et al., 2009). In summary, tailor made LDHs with high aspect ratio and transition metals in the octahedral layers should be very promising flame retardant additives for polymer nanocomposites.

So far, only the synthesis by homogenous precipitation with urea or hexamethylenetetramine was shown to give LDHs with high aspect ratio (Costantino et al., 1998). However, this synthesis route is limited to specific cations and normally yields carbonate as interlayer anion which renders the material difficult to be exfoliated (He et al., 2006; Yun and Pinnavaia, 1995). Only very recently, nitrate-LDHs became accessible by the urea-route (Inayat et al., 2011). Fe³⁺ containing LDHs cannot be synthesized by homogenous precipitation due to the low solubility product of the intermediary built FeOOH (Han et al., 2008; Srankó et al., 2010) and all direct precipitated Fe³⁺/Mg²⁺ LDHs show low aspect ratios (Han et al., 2009). Consequently, different methods were invented to overcome this problem. Hansen et al. (1995) synthesized high crystalline pyroaurites indirectly by a oxidation method. Han et al. (2009) presented a complexing agent assisted synthesis of a homogeneously precipitated Ni²⁺/Fe³⁺ LDH, yielding good crystallinity and higher aspect ratios as compared to standard precipitation methods (He et al., 2006). Very recently, the same authors reported a smart topochemical transformation of a Ni²⁺/Fe²⁺ hydroxide into a Ni²⁺/Fe³⁺ LDH (Li et al., 2011). However, the direct syntheses of Han et al. and Li et al. applied urea as a precipitating agent and yielded carbonate LDHs. Moreover, with flame retardant applications in mind, Ni-containing materials are not ecologically benign.

In this study a facile synthesis of high aspect ratio $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ LDHs is presented, which does not require any precipitation agent and which directly yields highly crystalline materials.

Experimental

Materials

All steps of the synthesis were conducted using bidistilled water, which additionally was saturated with argon to exclude CO_2 . For the LDH synthesis a glycine buffer system with different pH values was used. The pH values were adjusted by combining different amounts of 0.1 M solutions of glycine/NaCl and NaOH. Glycine, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and diethylenetriamine (DETA) was purchased from Fluka; NaCl and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from Grüssing GmbH and NaOH from Merck. All chemicals were used without further purification, unless otherwise noted.

Synthesis of the LDHs

The synthesis of the LDHs was conducted in PTFE lined autoclaves in an argon atmosphere. In a typical procedure 2.5 mL of a 0.3 M solution of the metal salts ($\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}=1/3$) and 22.5 mL of a 0.1 M glycine buffer were mixed. Afterwards, 81.4 μL DETA was added yielding a DETA/ Fe^{3+} ratio of 4/1. The autoclave was heated for 96 h at 100 °C. The resulting brown precipitate was centrifuged and washed several times until the wash water showed no reaction with AgNO_3 . The LDHs were redispersed in water and freeze-dried for further analysis.

Characterization

The Fe content of the LDH samples was determined by flame atomic absorption spectroscopy (F-AAS) with a Varian AA100. The Mg content was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) with a Varian Vista-Pro device. For both methods the samples were dissolved with hydrochloric acid.

The morphology of the LDHs was investigated by a scanning electron microscope (SEM) Zeiss 1530 operated at 3.00 kV. The samples were freeze-dried, mounted on conductive sample holders and sputtered with carbon.

Thermogravimetric analysis was conducted applying a Linseis L81-077. The samples were heated up to 800 °C with a heating rate of 10 °C/min in an argon atmosphere.

Powder X-ray Diffraction (PXRD) patterns were obtained using nickel filtered Cu-K α radiation (1.54187 Å) on a Bragg-Brentano-type diffractometer (Panalytical XPERT-PRO) equipped with an X'Celerator Scientific RTMS detector. The freeze-dried samples were prepared on a silicon zero-background holder.

Mössbauer measurements were performed at ambient temperature and at 4.2 K using a transmission spectrometer with a sinusoidal velocity waveform and a source of ⁵⁷Co in rhodium. For the low temperature measurement a cryostat was used in which both the source and the absorber were immersed into the liquid He bath. The spectra were least squares fitted with appropriate superpositions of Lorentzian lines.

Results and discussion

In this study a complexing agent assisted synthesis of Fe³⁺/Mg²⁺ LDHs is presented. The influence of temperature, concentration of the complexing agent, and pH on the synthesized LDHs is investigated.

Synthesis and characterization of the phase pure Fe³⁺/Mg²⁺ LDH

For the Fe³⁺/Mg²⁺ LDH synthesis a LDH precursor is precipitated by a glycine buffer system. Subsequently, this precursor is hydrothermal aged for 96 h with the complexing agent (DETA) added. At the optimum conditions of 100 °C, a buffered pH of 10.5 and a DETA/Fe³⁺ ratio of 4/1, a phase pure Fe³⁺/Mg²⁺ LDH was obtained and characterized. The ICP-AES/F-AAS analysis yielded a Fe³⁺ content of 18.1 wt% and a Mg²⁺ content of 20.4 wt%, respectively. The experimentally determined Mg²⁺/Fe³⁺ molar ratio for the obtained LDH (3/1.16) is in good agreement with the starting ratio of educts. Figure 1 shows the thermogravimetric analysis of the synthesized Fe³⁺/Mg²⁺ LDH. The weight loss steps are typical for LDH materials. The first mass loss until 200 °C can be attributed to physisorbed and interlayer water. Above 200 °C the dehydroxylation and the loss of the interlayer Cl⁻ can be detected (Fernandez et al., 1998). Combining the results of TGA and of the analytical methods the following formula for the phase pure Fe³⁺/Mg²⁺ LDH can be estimated: [Mg_{2.89}Fe_{1.11}(OH)₈] Cl_{1.11} x 1.90 H₂O. The resulting LDH may be regarded a synthetic Cl⁻ form of pyroaurite (Hansen and Koch, 1995).

Figure 2 shows the PXRD pattern of the synthesized Fe³⁺/Mg²⁺ LDH and the expected reflex positions based on the refined cell (red ticks). The cell was refined by a Pawley-fit applying a hexagonal metric with the cell parameters $a = b = 3.1080(7)$ Å

und $c = 23.562(7)$ Å. The space group used was R-3m. The determined cell is similar to reported cells of synthetic pyroaurite samples (Hansen and Koch, 1995).

The Mössbauer spectra are shown in Figure 3 and Figure 4. At ambient temperature, the spectrum is an electric quadrupole doublet of Fe^{3+} with a quadrupole splitting of $0.56(1)$ mm/s and an isomer shift with respect to metallic iron of $0.34(1)$ mm/s. The right line of the doublet is slightly less deep than the left one, which is reminiscent of a similar effect observed previously for similar compounds (Ferreira et al., 2004; Hansen and Koch, 1995). Ferreira et al. have shown that this is not due to a texture effect but rather due to a distribution of electric quadrupole splittings and isomer shifts that broadens the right line of the doublet more than the left one, an assumption that we also made in the fit of the spectrum (Figure 3). One should note that there is no indication of Fe^{2+} in the spectrum.

At 4.2 K the spectrum consists of a quadrupole doublet with practically the same shape and parameters as observed at ambient temperature and a magnetically split sextet with somewhat broadened lines (Figure 4). The magnetic hyperfine field is $50.2(2)$ T, while the isomer shift is practically the same as for the doublet, and the electric quadrupole interaction of $-0.02(1)$ mm/s is very small. The area of the doublet is 70 % of the total area under the spectrum. During the cooling phase of the cryostat it was observed that the magnetically split part of the spectrum develops only below about 30 K, but this temperature dependence was not studied in any detail. Such a magnetic splitting has, to the best of our knowledge, not been observed for hydrotalcite and LDH type materials before. The magnetically split part of the 4.2 K Mössbauer pattern is difficult to explain. Possible explanations are:

Firstly, the presence of impurities that split magnetically at 4.2 K but not at ambient temperature, the most probable impurity being MgFe_2O_4 . Please note, that we see no indication for such an impurity in the PXRD or SEM of the phase pure material. This partially inverse spinel is, however, already magnetically ordered at ambient temperature (De Grave et al., 1979; Gonser et al., 1968; Sepelak et al., 2000) and exhibits different magnetic hyperfine splittings for iron on the A and B sites. Small particles of MgFe_2O_4 do, however, exhibit superparamagnetism (Mørup, 2011), which leads to a collapse of the magnetic splitting at ambient temperature. Only when the superparamagnetism gets blocked at low temperatures, the magnetic hyperfine splitting will appear. Hamdeh et al. (1994) have found that particles with a size of about

14 nm exhibit a quadrupole doublet at ambient temperature and a magnetic hyperfine splitting at 25 K similar to the one observed in the present sample at 4.2 K. The spectra of Hamdeh et al. also show that the hyperfine spectra of iron on A and B sites become indistinguishable for such small particles. It is, however, difficult to believe that about 30% of the iron should be in such an impurity phase, which could not be detected by other methods like PXRD or SEM.

Secondly, the formation of iron-enriched domains in the LDH lattice, which then might order magnetically at low temperatures, while regions with a lower iron concentration remain paramagnetic even at 4.2 K. For layered silicates the clustering of trivalent ions in the octahedral layer has been under investigation for years and is discussed vehemently (Cuadros et al., 1999; Palin et al., 2004; Sainz-Diaz et al., 2003). In contrast, applying EXAFS Vucelic et al. (1997) showed that for iron containing synthetic pyroaurites with similar Fe-content no direct Fe³⁺-Fe³⁺ contacts are present. They rationalized this by the profoundly distorted iron-centered octahedrons hampering a direct connection of two of them. In our opinion, with the novel synthesis route using the chelating agent an inhomogeneity in the iron distribution cannot strictly be excluded and further analysis would be needed to proof this possibility.

Thirdly, the magnetic pattern might arise from slow paramagnetic relaxation. This may occur for very dilute Fe³⁺, where spin-spin relaxation becomes slow at high dilutions (Mørup, 2011). For a quadrupole doublet (i.e., fast spin-spin relaxation) and a sextet (slow relaxation) to coexist, one would also have to assume inhomogeneities in the iron distribution in the LDH. In layered silicates like iron-poor montmorillonite this phenomenon is known to exist (Murad and Cashion, 2004). It is, however, difficult to imagine that it exists at the high iron concentrations of the present LDH.

It is difficult to distinguish between these possibilities without further experiments, but on the present experimental basis the second argument appears to be the most probable.

Investigation of the morphology of the synthesized Fe³⁺/Mg²⁺ LDH was conducted by SEM measurements. Figure 5 shows uniform, hexagonal, singular platelets with diameters up to 2 μm. Furthermore, no other side phases are detectable by a phase contrast in back-scattering mode (not shown). At high magnification one can estimate the thickness of the platelets. Here, the thickness can be determined to about 50 nm.

The resulting aspect ratio is thus approximately 40. Please note that almost no inter-grown platelets are visible in the SEM images, which is an important prerequisite for a good dispersion in polymeric matrices.

Further investigations were performed to understand the mechanism and influence of different synthesis parameter on the product.

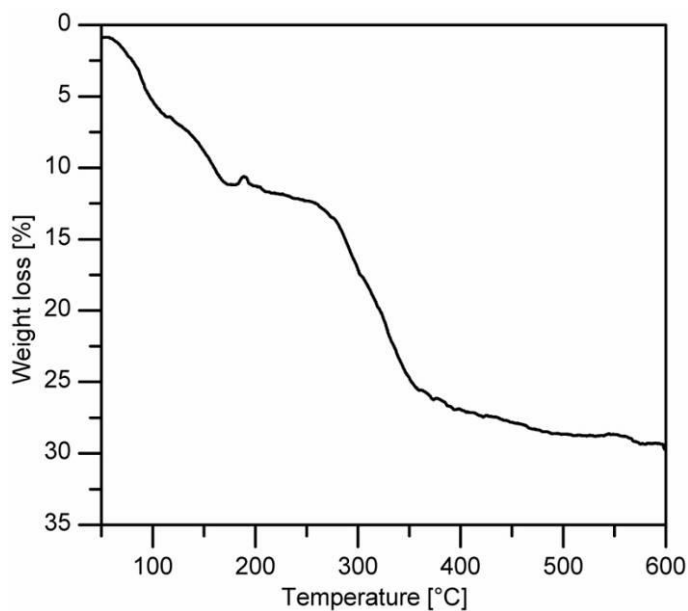


Figure 1: TGA measurement of the phase pure $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ LDH in an argon atmosphere.

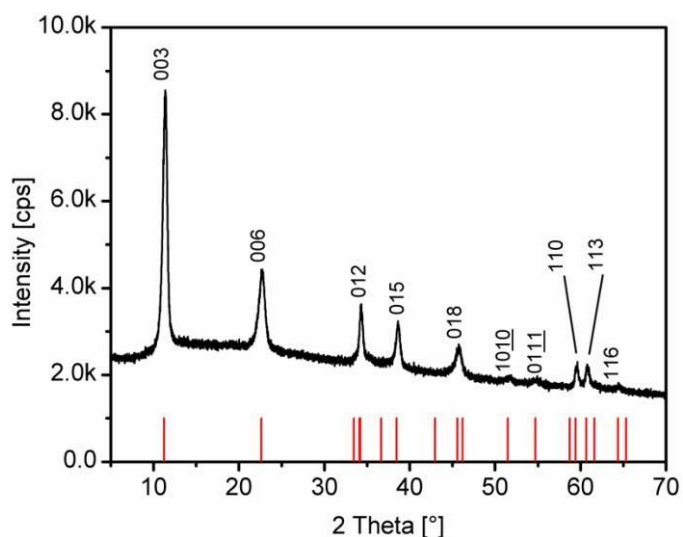


Figure 2: PXRD pattern of the phase pure $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ LDH with theoretical reflex positions (red ticks).

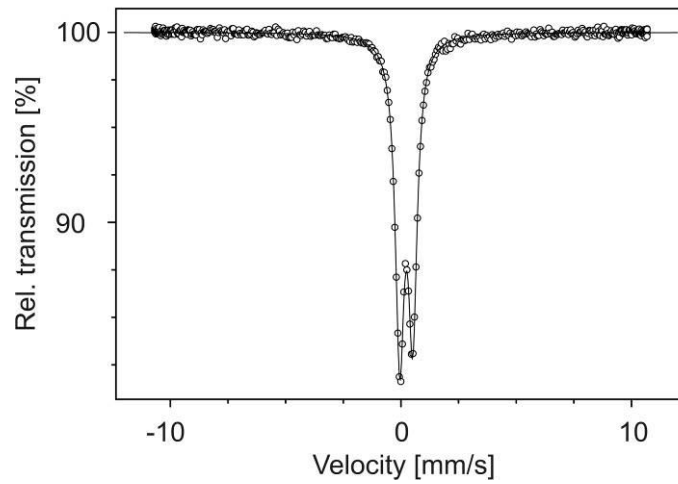


Figure 3: Mössbauer spectrum of the phase pure LDH at ambient addition.

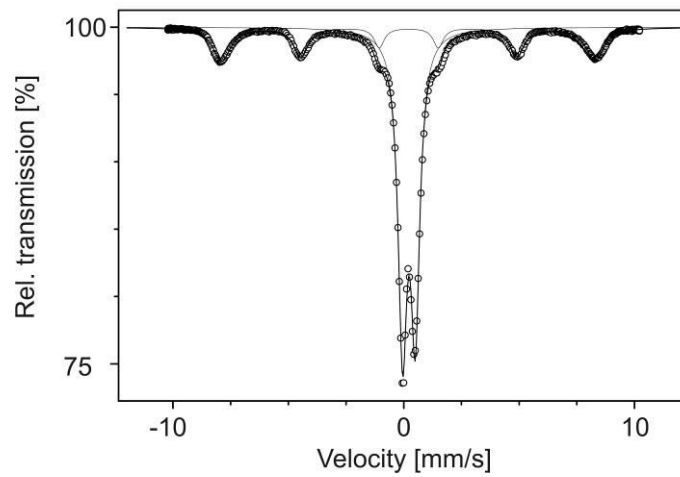


Figure 4: Mössbauer spectrum of the phase pure LDH at 4.2 K.

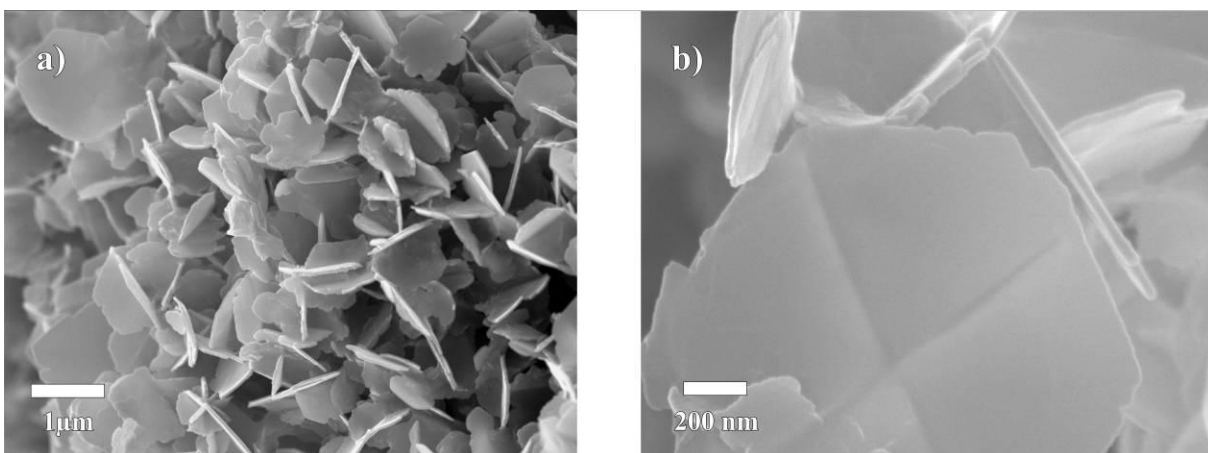


Figure 5: SEM images of the phase pure Fe³⁺/Mg²⁺ LDH at low (a) and high (b) magnification.

Influence of pH variation

Different buffer concentrations were used for the standard synthesis procedure to investigate the influence of the pH on the product. In this series of experiments, a $\text{Fe}^{3+}/\text{DETA}$ ratio of 1/4 and a synthesis temperature of 140 °C were fixed. The different pH values of the buffer solutions were adjusted to 9.6, 10.0, and 10.5.

Figure 6 (a-c) shows the PXRD patterns of $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ LDHs synthesized at different pH values of the used buffer solution. Additionally, the theoretical reflex positions of an impurity phase MgFe_2O_4 are plotted (green ticks). The crystallinity increases for higher starting pH values as indicated by the full width of half maximum (FWHM) of the 003 reflection. Moreover, mixed index reflections like the 113 are absent with the product obtained at pH=9.6 and steadily gain intensity with increasing pH. The reflexes of the impurity phase MgFe_2O_4 is hardly detectable for all three samples, only a small hump at about 35° 2 θ is visible. SEM images were recorded to investigate the morphology of the synthesized products and to check for amorphous impurity phases. Figure 7 shows images of the products obtained with starting pH values of 9.6 and 10.5. Applying a lower pH value leads to massive overgrowth of the LDH platelets by a spherical impurity phase. We presume this to be poorly crystalline or amorphous MgFe_2O_4 , as also indicated by the PXRD. At higher pH values the basal planes of the LDH obtained appear “clean” and little to none spherical impurities are seen. The morphology of the precipitated LDH phases of the two different products is almost the same. Hexagonal platelets with diameters up to several microns and with a thickness of about 50 nm are measurable.

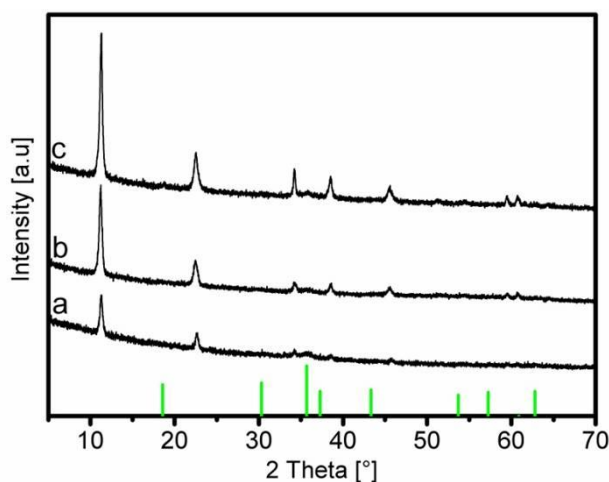


Figure 6: PXRD patterns of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ LDHs synthesized with different buffer solution pH values: a) pH=9.6; b) pH=10.0; c) pH=10.5; green ticks: impurity phase MgFe_2O_4

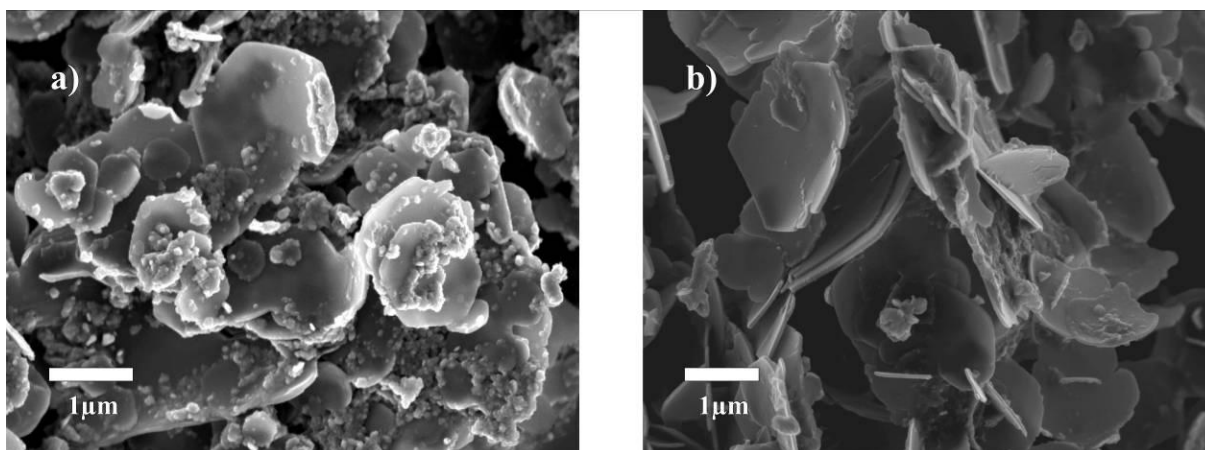


Figure 7: SEM images of the synthesized product with different starting pH values: a) pH 9.6 und b) pH 10.5.

Variation of the synthesis temperature

Xu et al. (2009) showed the influence of the temperature on the formation of MgFe₂O₄ nanoparticles. He reported the formation of MgFe₂O₄ to be fostered by higher temperature. Consequently, we varied the synthesis temperature between 100 °C and 180 °C to investigate the influence of the formation of the MgFe₂O₄ impurity phase. The Fe³⁺/DETA ratio was fixed to 1/4 and a pH value of 10.5 was adjusted. The PXRD patterns of the products are shown in Figure 8. A profound influence of the temperature on the MgFe₂O₄ formation becomes apparent. Increasing the temperature seems to favor the impurity phase and moreover, the crystallinity of the MgFe₂O₄ is improved. At 100 °C (Figure 8 c) no crystalline impurities are detectable and all reflexes can be assigned to the phase pure Fe³⁺/Mg²⁺ LDH structure. Hence, the lower synthesis temperature suppresses the impurity phase completely.

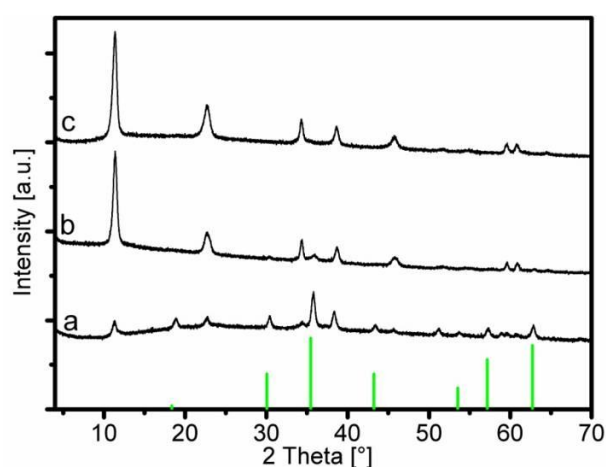


Figure 8: PXRD patterns of the synthesized Fe³⁺/Mg²⁺ LDHs with different aging temperatures: a) 180 °C b) 140 °C c) 100 °C; green ticks: impurity phase MgFe₂O₄

Variation of the Fe³⁺/DETA ratio

Finally, the influence of the Fe³⁺/DETA ratio on the products obtained was investigated. Here, the standard procedure (pH=10.5, T=100 °C) was conducted with different amounts of DETA. The adjusted Fe³⁺/DETA ratios were 1/0, 1/0.5, 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, and 1/5. Figure 9 shows the PXRD patterns of the obtained products. Obviously, the synthesis with no DETA (Figure 9a) yielded a mixture of two products: a phase enriched in iron as compared to the composition of the educt (MgFe₂O₄) and a LDH phase, which consequently must be iron-poor, are detectable. Increasing the DETA content in the synthesis depressed the formation of the MgFe₂O₄ impurity phase. At a Fe³⁺/DETA ratio of 1/4 and 1/5 exclusively Fe³⁺/Mg²⁺ LDH is detectable (Figure 9f,g). The crystallinity increases for higher DETA content as indicated by the FWHM of the 003 reflection. The morphology of the products was investigated by SEM. Figure 10a shows the product synthesized without DETA. Similar to the products obtained at too low pH (Figure 5a) and too high temperature massive overgrowth of the LDH platelets by a spherical impurity phase, presumably crystalline MgFe₂O₄ as indicated by the PXRD, is clearly visible. Even small amounts of DETA added suppress the formation of the impurity phase already efficiently (Figure 10b). Comparing the products obtained with low and high DETA content (Figure 10b, Figure 5), a significant change in morphology is observed. With higher DETA content the platelets show a slightly larger diameter and the crystals appear less intergrown. One possible explanation for this observation could be the absorption of DETA molecules on the basal surfaces and/or edges of the precipitated seeds. Therefore, the growth of the crystals is influenced.

In general, the addition of DETA during the LDH synthesis does not prevent the precipitation of the Fe³⁺ ions completely. Nevertheless, the concentration of Fe³⁺ ions dissolved is increased through complexation by DETA. This way the concentration of Fe³⁺ ions is raised above the solubility limit of the LDH with the composition aimed at and the Fe³⁺/Mg²⁺ LDH precipitates. In line with this view, the order of the addition of DETA and the buffer solution has no influence on the product obtained.

In summary, PXRD, SEM, and Mössbauer all indicate that the optimized synthesis regime yields a phase pure material.

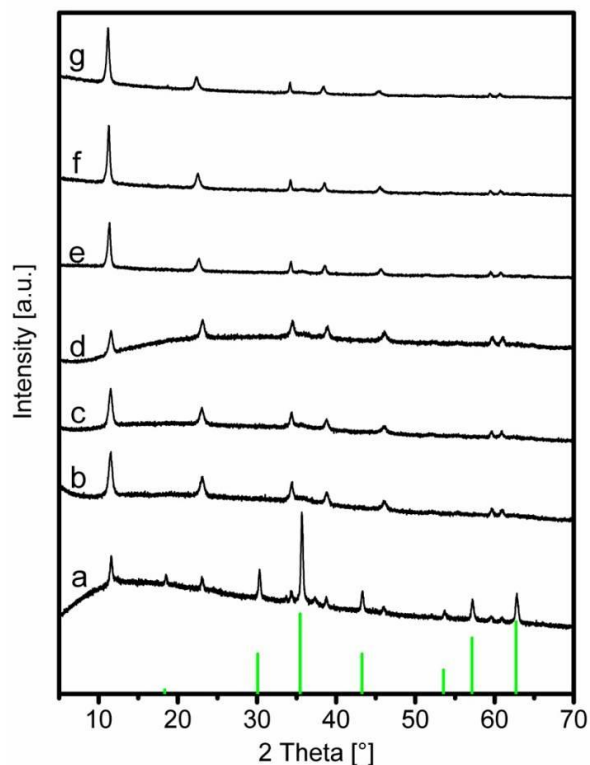


Figure 9: PXR D patterns of the products synthesized with different Fe³⁺/DETA ratios: a) no DETA, b) 1/0.5, c) 1/1, d) 1/2, e) 1/3, f) 1/4, g) 1/5; green ticks: impurity phase MgFe₂O₄

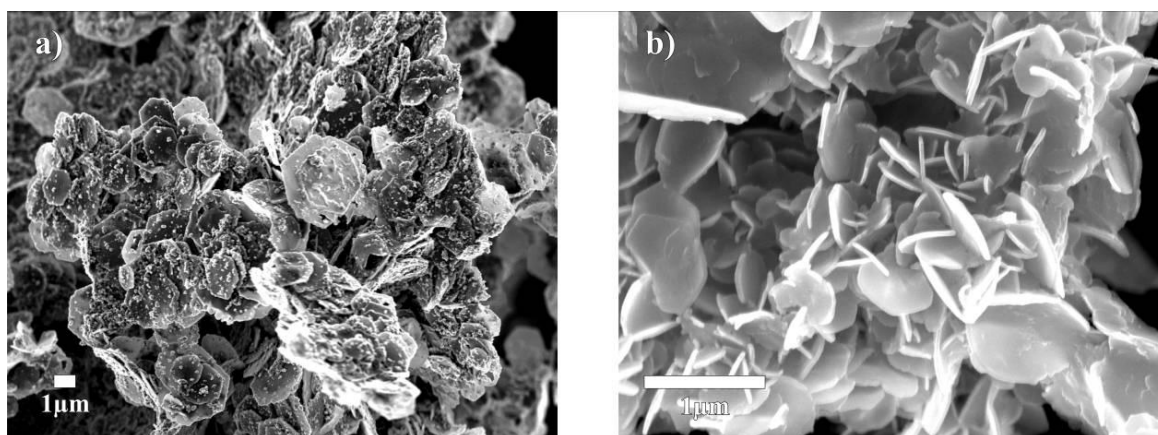


Figure 10: SEM images of the product synthesized without DETA (a) and with a Fe³⁺/DETA ratio of 1/0.5 (b)

Conclusions

The complexing agent (DETA) assisted synthesis of high aspect ratio Fe³⁺/Mg²⁺ LDHs is presented. Different synthesis parameters were varied to identify the optimum condition for phase pure Fe³⁺/Mg²⁺ LDHs. The addition of the complexing agent was essential to increase the solubility of the intermediary precipitated iron phases. Therefore, availability of the Fe³⁺ ions in the dissolution-reprecipitation process is im-

proved and the formation of the chloride form of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ LDH is favored. The product showed aspect ratios up to 40 for a synthesis with starting pH of 10.5, $\text{Fe}^{3+}/\text{DETA}$ ratio of 1/4, and a synthesis temperature of 100 °C. This aspect ratio value should be sufficient to reduce permeability when dispersing this $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ LDHs as filler in polymer nanocomposites. In summary, the content of structural iron, the high aspect ratio and the typical water release during decomposition of the LDH should lead to good properties of the synthesized LDH as a flame retardant filler. Work in this direction is under progress.

M.R.S. acknowledges funding from the Bavarian Elite Support Program. The authors thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 840) and the federal state of Bavaria, Germany, (Neue Werkstoffe – Unternehmen (NW-0608-0003)) for financial support.

Beyer, G., 2007. Flame retardant properties of organoclays and carbon nanotubes and their combinations with aluminium trihydrate, in: Morgan, A. B., Wilkie, C. A., (Eds.), Flame retardant polymer nanocomposites. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, pp. 163-190.

Chen, W., Qu, B. J., 2003. Structural characteristics and thermal properties of PE-g-MA/MgAl-LDH exfoliation nanocomposites synthesized by solution intercalation. *Chemistry of Materials*, 15, (16), 3208-3213.

Costantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivani R., 1998. New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds - Characterization and Properties of the obtained Materials. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 10, 1439-1446.

Cuadros, J., Sainz-Diaz, C. I., Ramirez, R., Hernandez-Laguna, A., 1999. Analysis of Fe segregation in the octahedral sheet of bentonitic illite-smectite by means of FTIR, Al-27 MAS NMR and reverse Monte Carlo simulations. *American Journal of Science*, 299, (4), 289-308.

De Grave, E., Govaert, A., Chambaere, D., Robbrecht, G., 1979. A Mössbauer effect study of MgFe_2O_4 . *Physica B+C*, 96, (1), 103-110.

Du, B. X., Fang, Z. P., 2010. The preparation of layered double hydroxide wrapped carbon nanotubes and their application as a flame retardant for polypropylene. *Nanotechnology*, 21, (31), 315603.

Fernandez, J. M., Ulibarri, M. A., Labajos, F. M., Rives, V., 1998. The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg-Al-Fe hydrotalcites. *Journal of Materials Chemistry*, 8, (11), 2507-2514.

Ferreira, O. P., Alves, O. L., Gouveia, D. X., Souza, A. G., de Paiva, J. A. C., Mendes, J., 2004. Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds. *Journal Of Solid State Chemistry*, 177, (9), 3058-3069.

Gonser, U., Wiedersich, H., Grant, R. W., 1968. Mössbauer Studies on the Superparamagnetic Behavior of Magnesioferrite Precipitates. *Journal of Applied Physics*, 39, (2), 1004-1005.

Guo, X. X., Zhang, F. Z., Evans, D. G., Duan, X., 2010. Layered double hydroxide films: synthesis, properties and applications. *Chemical Communications*, 46, (29), 5197-5210.

Hamdeh, H. H., Xia, Z., Foehrweiser, R., McCormick, B. J., Willey, R. J., Busca, G., 1994. Mossbauer Spectrometry Study of Magnesioferrite Particles. *Journal of Applied Physics*, 76, (2), 1135-1140.

Han, Y. F., Li, H. J., Ma, X. R., Liu, Z. H., 2009. Preparation and formation process of Ni²⁺-Fe³⁺ CO₃²⁻ LDHs materials with high crystallinity and well-defined hexagonal shapes. *Solid State Sciences*, 11, (12), 2149-2155.

Han, Y. F., Liu, Z. H., Yang, Z. P., Wang, Z. L., Tang, X. H., Wang, T., Fan, L. H., Ooi, K., 2008. Preparation of Ni²⁺-Fe³⁺ layered double hydroxide material with high crystallinity and well-defined hexagonal shapes. *Chemistry of Materials*, 20, (2), 360-363.

Hansen, H. C. B., Koch, C. B., 1995. Synthesis and characterization of Pyroaurite. *Applied Clay Science*, 10, (1-2), 5-19.

He, J., Wei, M., Li, B., Kang, Y., Evans, D. G., Duan, X., 2006. Preparation of Layered Double Hydroxides, in: Duan, X., Evans, D. G.,(Eds.), *Layered Double Hydroxides*. Springer, Heidelberg, pp. 89-119.

Inayat, A., Klumpp, M., Schwieger, W., 2011. The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion. *Applied Clay Science*, 51, (4), 452-459.

- Li, Y., Li, H., Yang, M., He, X., Ni, P., Kang, L., Liu, Z. H., 2011. Topochemical synthesis of Ni²⁺-Fe³⁺ layered double hydroxides with large size. *Applied Clay Science*, 52, (1-2), 51-55.
- Liu, Z. P., Ma, R. Z., Osada, M., Iyi, N., Ebina, Y., Takada, K., Sasaki, T., 2006. Synthesis, anion exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: Assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies. *Journal of the American Chemical Society*, 128, (14), 4872-4880.
- Manzi-Nshuti, C., Wang, D. Y., Hossenlopp, J. M., Wilkie, C. A., 2009. The role of the trivalent metal in an LDH: Synthesis, characterization and fire properties of thermally stable PMMA/LDH systems. *Polymer Degradation and Stability*, 94, (4), 705-711.
- Mørup, S., 2011. Magnetic Relaxation Phenomena, in: Gütlich, P., Bill, E., Trautwein, A. X., (Eds.), *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer, Berlin, pp. 201-234.
- Murad, E., Cashion, J., 2004. *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and their Industrial Utilization*. Kluwer Academic Publishers, Boston.
- Palin, E. J., Dove, M. T., Hernandez-Laguna, A., Sainz-Diaz, C. I., 2004. A computational investigation of the Al/Fe/Mg order-disorder behavior in the dioctahedral sheet of phyllosilicates. *American Mineralogist*, 89, (1), 164-175.
- Rives, V., Ulibarri, M. A., 1999. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews*, 181, 61-120.
- Sainz-Diaz, C. I., Palin, E. J., Dove, M. T., Hernandez-Laguna, A., 2003. Monte Carlo simulations of ordering of Al, Fe, and Mg cations in the octahedral sheet of smectites and illites. *American Mineralogist*, 88, (7), 1033-1045.
- Sepelak, V., Baabe, D., Litterst, F. J., Becker, K. D., 2000. Structural disorder in the high-energy milled magnesium ferrite. *Journal of Applied Physics*, 88, (10), 5884-5893.
- Srankó, D., Pallagi, A., Kuzmann, E., Canton, S. E., Walczak, M., Sápi, A., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I., 2010. Synthesis and properties of novel Ba(II)Fe(III) layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 48, (1-2), 214-217.

Taviot-Guého, C., Leroux, F., 2005. In Situ Polymerization and Intercalation of Polymers in Layered Double Hydroxides, in: Duan, X., Evans, D. G.,(Eds.), Layered Double Hydroxides. Springer-Verlag, Berlin, pp. 121-159.

Vucelic, M., Jones, W., Moggridge, G. D., 1997. Cation ordering in synthetic layered double hydroxides. *Clays and Clay Minerals*, 45, (6), 803-813.

Xu, Q. H., Wei, Y. B., Liu, Y., Ji, X. M., Yang, L., Gu, M. G., 2009. Preparation of Mg/Fe spinel ferrite nanoparticles from Mg/Fe-LDH microcrystallites under mild conditions. *Solid State Sciences*, 11, (2), 472-478.

Yun, S. K., Pinnavaia, T. J., 1995. Water-Content and Particle Texture of Synthetic Hydrotalcite-Like Layered Double Hydroxides. *Chemistry of Materials*, 7, (2), 348-354.

5.3 Intumeszenz-artiges Verhalten von PS-Nanokompositen

Intumescent-like Behavior of Polystyrene Synthetic Clay Nanocomposites

Polymer, **2011**, *52* (15), 3288-3294.

*Michael R. Schütz*¹, *Hussein Kalo*¹, *Thomas Lunkenbein*¹, *Josef Brey*^{1,*}, *Charles A. Wilkie*²

¹ Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany;

*josef.brey@uni-bayreuth.de

² Department of Chemistry and Fire Retardant Research Facility, Marquette University, PO Box 1881, Milwaukee, WI 53201, USA

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept der Publikation wurde von mir erarbeitet. Sämtliche praktische Arbeiten der Kompositherstellung wurden von mir durchgeführt. *Hussein Kalo* hat die Synthese des verwendeten Schichtsilicats durchgeführt und *Thomas Lunkenbein* hat die TEM Bilder aufgenommen. Prof. *Charles Wilkie* hat mich bei der Auswertung der Cone-Kalorimeterdaten unterstützt.

Die Publikation wurde von Prof. *Josef Brey* und mir verfasst. Prof. *Charles Wilkie* trug zum Flammenschutz Teil bei.

Mein Eigenanteil beläuft sich auf ca. 80 %.

5.3.1 Intumescent-like Behavior of Polystyrene Synthetic Clay Nanocomposites

Michael R. Schütz¹, Hussein Kalo¹, Thomas Lunkenbein¹, Josef Breu^{*1}, Charles A. Wilkie²

¹ *Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany*

² *Department of Chemistry and Fire Retardant Research Facility, Marquette University, PO Box 1881, Milwaukee, WI 53201, USA*

Correspondence to J. Breu (E-mail: josef.breu@uni-bayreuth.de; Fax: (+49) 921-552788; Telephone: (+49) 921-552531)

Abstract

A synthetic Li-hectorite with typical aspect ratios around 1000 shows superior thermal, fire and mechanical properties. A comparison between Li-hectorite and MMT underlines the crucial role of the aspect ratio in particular for flame retardancy. Furthermore, solution blending yields a better dispersion of the filler, as compared to melt compounding, which directly transforms into superior properties. Quite surprisingly, the homogeneous clay surface layer built during burning of the PS hectorite nanocomposite has such a high gas barrier that an intumescent-like behavior of the char is detectable.

Key Words: Flame retardancy, exfoliation, MMT

Introduction

Polymer-clay nanocomposites have attracted considerable attention in the last decade because of their ability to enhance properties of commodity polymers [1]. More precisely, very small amounts (about 3 wt%) of clay can improve mechanical, thermal, and flame retardant properties of the polymer matrix [2]. The mechanism of flame retardancy is believed to be based on the formation of a clay barrier at the surface during the degradation of the polymer. This barrier inhibits mass transfer and thermally insulates the underlying polymer from the radiated energy [3]. For polystyrene (PS) nanocomposites the char mainly consists of clay residues with a small amount of carbonaceous material [4]. Consequently, the thickness of the char residue is comparable with the height of the burned sample.

Contrary to this behavior, intumescent systems form a highly foamed carbonaceous char and this char prevents mass and heat transfer from the polymer [5]. While the char volume at best stays constant in PS filled with natural clays, intumescent systems expand considerably in volume upon burning. The expansion ratio is defined as the sample thickness after burning divided by the thickness before burning. A significant expansion of the char in PS-clay nanocomposites has not yet been reported.

The effects observed in cone calorimetry in both flame retardant systems, clay-filled and intumescent, are almost the same: the peak heat release rate is reduced and this reduction occurs because the mass loss rate decreases. Two factors influence the flame retardant properties. First the dispersion of the clay platelets in the polymer and hence the specific interface area of matrix and filler is important and second the shape of the filler (aspect ratio) has a significant impact on the properties [6]. Therefore, the exfoliation method and the organic modification of the clay is crucial to obtain improved properties [7]. *Zhu et.al.* [8] described the properties of bulk polymerized nanocomposites with a clay loading of 3 wt%, which show higher thermal stabilities and reduced peak of heat release rates (PHRR) of about 60 %. The homogeneity of the dispersion reported by *Zhu et.al.* was very good, probably because *in situ* polymerization was used to prepare the samples. Many other PS-clay nanocomposites show lower reduction of PHRR, typically about 30 %, at clay loadings of 3 wt%; this discrepancy is most likely due to the poorer dispersion that has been obtained. These latter composites are often melt blended and agglomerates are formed during drying steps applied prior to compounding [9]. The agglomerates are not destroyed during melt mixing, resulting in heterogeneities within the nanocomposite. These heterogeneities induce discontinuities in the clay layer formed at the surface during decomposition and consequently increased permeabilities and a lower reduction of PHRR are observed.

As already stated, particle size and morphology have a crucial influence on the barrier properties. For this mechanism the aspect ratio, *i.e.* the diameter divided by the thickness of the anisotropic clay platelets, is the key parameter to achieve a homogeneous ceramic surface layer that efficiently reduces mass transport [6]. *Tamura et.al.* [10] developed a method where natural mica is exfoliated to yield high aspect ratio platelets. This aspect ratio is inherited from the huge diameter of the pristine

mica platelets. The severe drawback of this method is the tedious and time-consuming exchange of the strongly bound and unhydrated interlayer cations.

In this paper, a synthetic Li-hectorite is used to synthesize PS-clay nanocomposites. This Li-hectorite shows similar particle diameters as mica but exchange of the highly hydrated Li^+ interlayer ions is facile and fast as compared to mica. The nanocomposites were synthesized by different blending methods to evaluate the influence of the quality of dispersion of the clay platelets in the PS matrix. Moreover, Li-hectorite and montmorillonite (MMT) based nanocomposites are compared to evaluate the influence of the pronounced difference in aspect ratios of both fillers.

Experimental

Materials

Polystyrene (PS, $M_w \sim 192000$, melt index 6.00–9.00 g/10 min (200 °C/5.0 kg, ASTM D1238)), ethanol, and tetrahydrofuran (THF) were purchased from *Aldrich Chemical Co.* The fluoro-hectorite used was synthesized according to a reported procedure [11]. The nominal composition of hectorite is $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_4 \cdot \text{MgO} \cdot \text{MgF}_2$ and the cation exchange capacity (CEC) was determined to be 185 mmol/100g. MMT clay (Cloisite[®] 15A) was supplied by *Southern Clay Products* (CEC=92 mmol/100g). The cationic modifier (dimethyl dihydrogenated tallow ammonium chloride, 15A salt) was supplied by *Akzo-Nobel*. All chemicals were used without further purification, unless otherwise noted.

Instrumentation and Characterization

Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements were obtained using a Rigaku Miniflex II Desktop X-ray diffractometer with Cu (K alpha) radiation $\lambda = 1.54078 \text{ \AA}$, from a sealed X-ray tube. The powder samples were prepared and mounted on a glass holder. The data were collected at various 2θ values from 5 to 70° at a scan speed of 5° per minute with a sampling width of 0.02.

TEM measurements were carried out on a Zeiss EM 922 EFTEM with an acceleration voltage of 200 kV. Specimens were microtomed to obtain 30-70 nm thick pieces, which were placed on a lacey carbon copper grid.

The melt compounded hectorite PS composite (total amount 50g) was mixed using a Brabender mixer at 180 °C for 10 min at a screw speed of 60 rpm.

The specimens for mechanical analysis were prepared by injection molding. The samples were melted and then pressed into a dog-bone shaped mold. The mechanical properties were determined according to ISO 527 at RT in an Instron 5565 universal tester. The mean values of at least seven measurements are reported. Moduli were determined at a strain rate of 0.2 mm/min; other values were obtained at a rate of 1 mm/min.

Thermogravimetric analyses (TGA) were conducted with a Netzsch TG209 F1 thermoanalyzer instrument. Specimens with mass of 15 ± 1 mg were heated from 30 to 700 °C at a heating rate of 10 °C/min in a nitrogen atmosphere at a flow rate of 20 ml/min. All samples were run in duplicate and the average values are reported; the temperature is reproducible to ± 2 °C and the mass to ± 0.4 %.

The cone calorimeter experiments were carried out using an Atlas Cone 2 instrument according to ASTM E 1354, on 3 mm thick 100×100 mm² plaques. All samples were tested in triplicate. The cone data obtained are reproducible to within $\pm 10\%$ when measured at a heat flux of 35 kW/m².

Preparation of the organically-modified layered silicates

MMT was washed with water, ethanol, and THF to remove the excess inorganic and organic salts. The Li-hectorite was dispersed in deionized (DI) water (about 1 wt%). All of the following steps were carried out without drying. Standard procedures [12] were used to exchange the Li⁺ cations with the organic cation (15A salt). After ion exchange, the hectorite was filtered and washed several times with DI water, ethanol, and THF.

Preparation of the nanocomposite

For solution blending the undried filter cakes of the clays were redispersed in THF and stirred over night. Afterwards, the clay dispersions were mixed with a solution of 100 g of PS in 400 ml THF. Since the CEC capacities of the two clays differ significantly (185 vs. 92 mmol/100g), the weight ratio of inorganic filler to organic modifier is quite different for the two organically-modified clays. Therefore, in order to obtain comparable inorganic filler contents in the nanocomposites, the amount of organically-modified clay added to the dispersion was adjusted to yield an inorganic content of 3 wt% in the resulting dry nanocomposite. The PS clay dispersions in THF were

stirred for 12 hours, and then the THF was allowed to evaporate at room temperature followed by evaporation in a vacuum oven at 80 °C for 36 hours.

Melt blended samples were prepared by mixing the dried organically-modified clays and the PS in a melt mixer. Afterwards, the nanocomposites were melt pressed to yield plaques suitable for cone calorimeter experiments.

Results and Discussion

The main focus of this study is to investigate the significance of the aspect ratio and the quality of dispersion of the clay filler on the properties of PS-clay nanocomposites. By comparing different blending techniques (melt and solution), the influence of the specific interface of matrix and filler on the properties of the obtained nanocomposites is explored. Furthermore, the influence of the aspect ratio is evaluated by comparing two clays distinctly different in this aspect, a synthetic Li-hectorite and natural MMT. The PS-clay nanocomposite samples were investigated by a variety of methods to determine the mechanical, thermal, and flame retardant properties. First of all, the particle size and the morphology of the two organically modified clays were determined.

Cation exchange and organic modification of the clays

PXRD was used to define the basal spacing of the organically-modified clays. Furthermore, the change of the basal spacing was monitored during the blending steps. Figure 1 shows the PXRD pattern of the organically-modified MMT and the MMT composites. The basal spacing of the organically-modified and washed MMT (Cloisite® 15A) is determined by the position of the 001 reflection although this value might indeed be influenced by random interstratification. Since there are two long tails on the organic modifier, the layer distance is expanded to 2.64 nm. The PXRD patterns of the solution blended and the melt blended MMT PS nanocomposites do not show any significant 001 reflection. Please note that upon blending the filler is firstly significantly diluted, even below the commonly accepted detection limit in PXRD (5%). Secondly, the texture is destroyed and thus the basal reflections are no longer enhanced in Bragg-Brentano-geometry as for neat samples. Thirdly, the degree of random interstratifications, which for natural montmorillonite is high to start with, might be increased further. Consequently the intensity of the basal spacing might be diminished while at the same time the full width of half maximum (FWHM)

might be enlarged which pushes the basal reflection into the background. All three factors will greatly reduce the intensity of the basal reflection. In any case, because of these factors, vanishing of the basal reflection upon blending is not a proof of exfoliation or delamination. For this, representative TEM images are required.

The PXRD patterns of the synthetic hectorite samples are shown in Figure 2. The pristine Li-hectorite shows a basal spacing of 1.16 nm which is the typical value for a dried hectorite with mainly Li^+ ions in the interlayer [13]. When dispersed in water, the Li^+ ions in the interlayer region are highly hydrated and therefore, the clay platelets spontaneously exfoliate [14]. As a result, Li-hectorite typically shows aspect ratios of 1000 or higher when immersed in water [11]. For the majority of platelets these huge aspect ratios will be preserved during the organic modification. However, to minimize agglomeration during nanocomposite formation the elimination of drying steps is essential. Therefore, the cation-exchanged hectorite was only filtered, washed, and then the filter cake was directly redispersed in THF for subsequent solution blending. For melt blended composites, however, the fillers had to be dried after cation exchange and some aggregation will have been induced.

After the cation exchange, the PXRD pattern shows a basal spacing of 3.76 nm. This enormous expansion can be explained by the higher CEC of the Li-hectorite compared to the MMT, which means that the amount of organic modifier has to be higher to compensate the charge on the hectorite sheets requiring larger interlamellar volumes. Please note that the complete exchange can be achieved with one exchange step, as indicated by the single, sharp 001 reflection. Compared to highly charged natural layered silicates, like micas, the exchange is facile and fast because the highly hydrated Li^+ interlayer cation assures a high intracrystalline reactivity. Another advantage of the synthetic clay is its transparency while all natural clays show brownish colors due to some structural iron in the clay sheets. Upon blending of organically-modified hectorites, the intensity of the 001 reflection is slightly shifted to lower 2θ and significantly reduced in intensity. Contrary to the MMT nanocomposites, the basal reflections of the synthetic hectorite do not vanish completely. As will become clear from the TEM images this is predominantly not due to different degrees of exfoliation but rather to the high degree of regularity in the stacking in the synthetic hectorite with little to no interstratification. Please note that the thickness of platelets of both clays is rather similar (Figure 3 and 4) while the FWHM of hectorite is significantly

smaller as compared to MMT (0.6° and 1.0° 2θ , respectively) indicating the dominating effect of interstratifications on the FWHM of MMT.

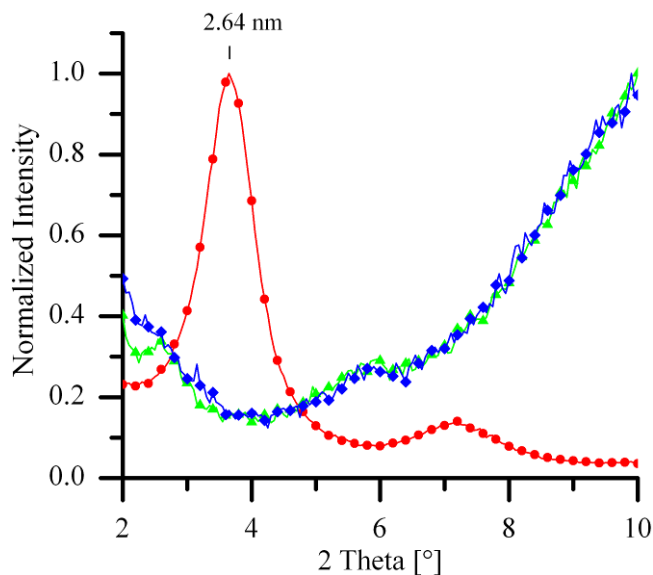


Figure 1: PXRD of the organically-modified MMT (●), the solution blended PS MMT nanocomposite (▲), and the melt blended PS MMT nanocomposite (◆).

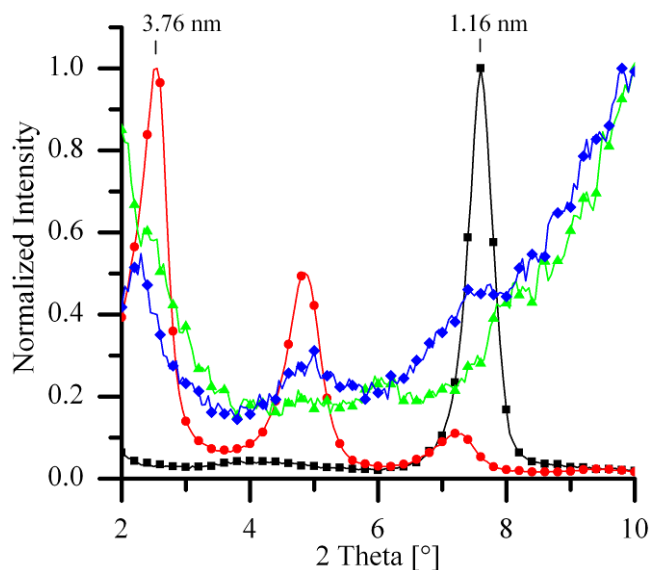


Figure 2: PXRD of the Li-hectorite (■), the organically-modified hectorite (●), the solution blended PS hectorite nanocomposite (▲), and the melt blended PS hectorite nanocomposite (◆).

Morphology of the modified clays and the PS nanocomposites

To determine the morphology of the clay PS nanocomposites TEM images were recorded. Figure 3 shows the TEM images of the solution blended MMT nanocomposite. The MMT platelets are homogenously dispersed and no large agglomerates are detectable. The apparent diameter of the platelets range around 500 nm, which is sig-

nificantly larger than typical diameters of tactoids of MMT as determined by AFM (< 300) [15]. The discrepancy may be explained by the formation of band-like aggregates. The typical thickness of tactoids is, however, in good agreement with the values observed for MMT. The high magnification micrograph in Figure 3 shows typical MMT platelets with three to six clay lamellae per tactoid and an estimated layer distance of 2 nm, which is in good agreement with the basal spacing observed in PXRD. Consequently, typical aspect ratios are < 50 . Comparing the two blending methods (Figure 3 and Figure 5) during melt blending of the MMT some aggregates remain, which cannot be broken by the shear forces applied.

Figure 4 shows the TEM image of the solution blended hectorite nanocomposite. One can clearly see the clay platelets in the PS matrix, which show diameters up to 5 μm . This diameter is somewhat lower than previously determined by static laser scattering and atomic force microscopy [11]. One explanation of this discrepancy could be the flexibility of thin clay tactoids that fosters buckling of platelets [16,17]. The higher magnification inset in Figure 4 of a clay tactoid shows clearly that the platelet buckles. As a result, the apparent diameter is reduced, leading in turn to lower effective aspect ratios. Additionally, the thickness of the tactoid can be evaluated from the TEM image. Typically, platelets consist of about ten lamellae at a distance of about 3 nm, which is in good agreement with the basal spacing observed by PXRD. The resulting effective aspect ratio as observed by TEM is thus approx. 200. This aspect ratio is 4 times higher than that of the MMT. It is expected that by optimization of the organophilization by cation exchange the degree of restacking might be lowered and nanocomposite could be prepared with clay platelets of even higher aspect ratios, which are expected to lead to even better properties. Certainly, with typical tactoid thicknesses of 30 nm, the potential inherent to this filler is not yet fully realized.

Furthermore, no agglomerates can be detected in the images. Thus, by solution blending an excellent dispersion of the modified hectorite in PS matrix is achieved. Comparing the solution blended nanocomposite with the melt blended nanocomposite (Figure 5) one can clearly see that some tactoids are agglomerated, although the vast bulk of the filler is single tactoids. This substantiates the thesis that a drying step during synthesis of the nanocomposite yields agglomerates and these agglomerates are not redispersable during melt mixing.

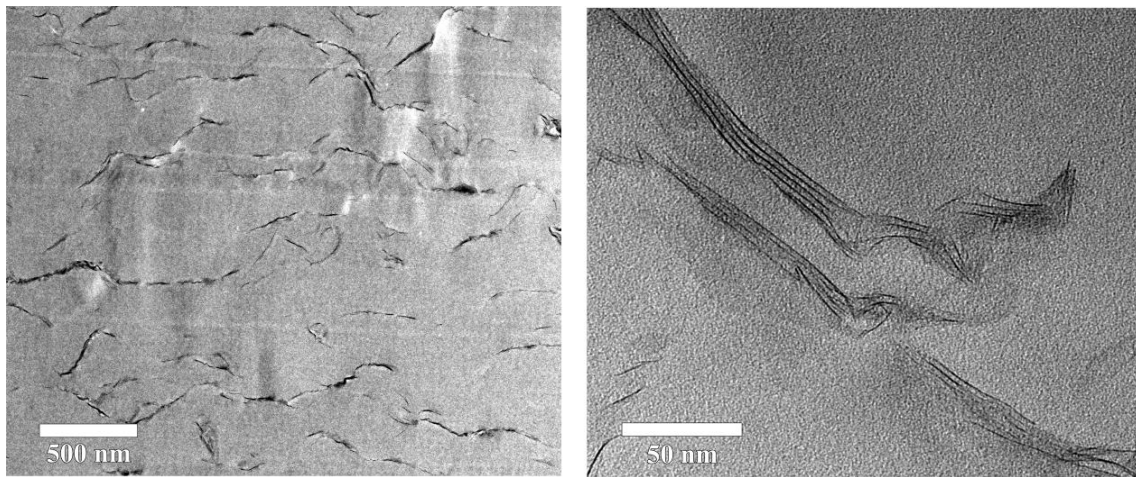


Figure 3: TEM images of the solution blended MMT PS nanocomposite at low (left) and high (right) magnification.

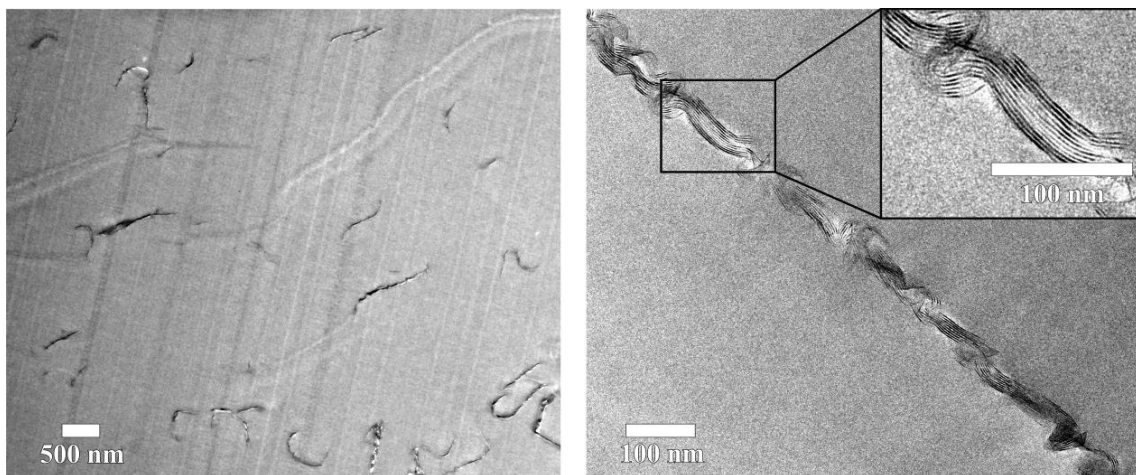


Figure 4: TEM images of the solution blended hectorite PS nanocomposite at low (left) and high (right) magnification.

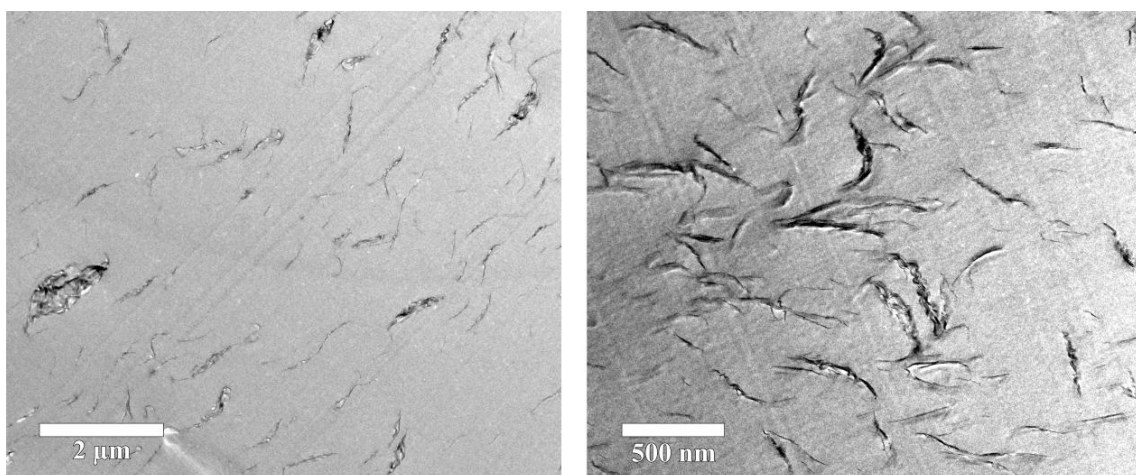


Figure 5: TEM images at low magnification of the melt blended hectorite PS nanocomposite (left) and the melt blended MMT PS nanocomposite (right).

Mechanical properties of the PS nanocomposite

The mechanical properties of the different samples were determined by tensile testing (Table 1). As expected, the nanocomposites show enhanced *Young's* modulus compared to the pristine PS because of the stiff nature of the filler particles. An increase of up to 30 % can be measured for both melt blended PS nanocomposites. Please note that no significant difference between the two blending methods or the different clays can be asserted. An interesting finding is the development of the strength and the strain at break. While the strength at break is reduced for the melt blended samples, it is constant for the solution blended composites. This can be explained by better dispersion of the clay particles in the PS matrix. Here, no agglomerates are built, and agglomerates can act as predetermined breaking points. Even the strain at break is only reduced by 18 % for the solution blended hectorite nanocomposite compared to the pure PS, which could be an indicator of good dispersion and the interfacial adhesion between the modified clay particles and the PS matrix [18].

Table 1: Mechanical properties of PS and the nanocomposites.

Sample	Young's modulus	Strength at break	Strain at break
	[MPa]	[MPa]	[%]
Pristine PS	1697 ± 31	47 ± 4	4.4 ± 0.8
Hectorite composite (melt)	2063 ± 32	43 ± 4	2.7 ± 0.3
Hectorite composite (solution)	2085 ± 31	47 ± 1	3.6 ± 0.6
MMT composite (melt)	2163 ± 33	43 ± 1	2.4 ± 0.1
MMT composite (solution)	2061 ± 29	46 ± 2	2.9 ± 0.3

Thermal properties of the PS nanocomposite

The thermal properties of the nanocomposites were determined by TGA measurements under N₂, the data is collected in Table 2 and the TGA curves are shown in Figure 6. One can clearly see that all of the nanocomposites have higher thermal stability compared to pristine PS. The onset temperature, *i.e.*, the temperature where 10 % mass loss occurs, is shifted by 9 °C and 14 °C for the melt blended PS hectorite nanocomposite and the solution blended PS hectorite nanocomposite, respectively, while the shift for the PS MMT nanocomposites is smaller (2 °C and 7 °C). The tem-

perature at which 50 % degradation occurs is also shifted 29 °C to higher values comparing the melt blended hectorite nanocomposite to the pure PS. The trend that the PS hectorite nanocomposites show a higher thermal stability is emphasized. The char residue at 600 °C is about 3 % for all nanocomposites, which is the amount of inorganic clay that has been used and indicates that no PS is left.

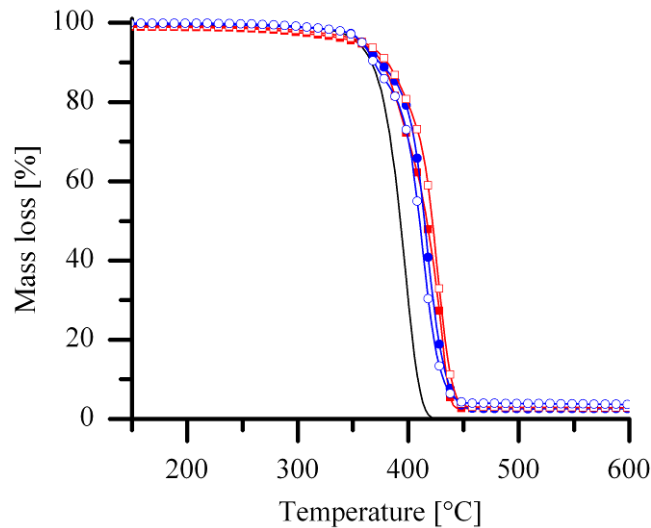


Figure 6: TGA data (measured under N₂) of pure PS (black line), the solution blended PS hectorite nanocomposite (■), the melt blended PS hectorite nanocomposite (□), the solution blended PS MMT nanocomposite (●), and the melt blended PS MMT nanocomposite (○).

Table 2: TGA data of PS and the nanocomposites.

Sample	T _{0,1}	T _{0,5}	Char
	[°C]	[°C]	[%]
Pristine PS	367	393	0
Hectorite nanocomposite (melt)	381	422	2.8
Hectorite nanocomposite (solution)	376	417	2.7
MMT nanocomposite (melt)	369	410	3.7
MMT nanocomposite (solution)	374	415	2.6

Flammability of the nanocomposite

The flame retardant properties were determined by cone calorimeter measurements (Figure 7) and the results are summarized in Table 3. The values are as expected for layered silicate nanocomposites. The time of ignition (t_{ig}) is reduced and the total smoke produced (TSP) increases, the peak of heat release rate (PHRR) is drastically

lowered as is the average mass loss rate (AMLR) [9]. The total heat released is approximately constant. The decrease of the PHRR (57 %) for the solution blended hectorite sample is one of the highest ever seen for PS layered silicate nanocomposites at 3 wt% layered silicate loading [19]. The values for MMT are in general not as high as reported in the literature [9]; solution blended hectorite has a 20 % higher reduction of PHRR than MMT. This can be explained by the much higher aspect ratio of hectorite compared to MMT leading to a more homogenous surface layer with higher barrier properties. There is no significant difference between the two blending methods, but there may be a small trend to better values for the solution blended samples (lower PHRR and AMLR).

It has previously been suggested that cone calorimetry can be used to evaluate the morphology of a putative nanocomposite [20]. A sample which is well-dispersed at the nanometer level and thus showing large specific interface areas of matrix and filler, will exhibit the maximum reduction in the peak heat release rate for that polymer while a sample which is poorly dispersed will exhibit a lower reduction. Since TEM takes a nanoscopic snapshot of the sample, and may not be representative of the entire sample, cone calorimetry, which examines the bulk sample, may be a more reliable indicator of morphology. In this study, the two eminent factors for good performance in cone calorimeter test were shown: The dispersion of the particles, which was changed by the blending method and the aspect ratio of the filler, which was altered by the different clays.

Char formation (Figure 8) is the underlining explanation for the cone calorimetric results. Here, the solution blended hectorite nanocomposite shows a light weight, crack free char with an expansion ratio of 6.5. Consequently, the behavior of the solution blended hectorite nanocomposite is described as intumescent-like. This should also result in a much higher gas barrier compared to other layered silicate nanocomposites [11], due to the high aspect ratio and the resulting homogeneous surface layer. Here, the degradation gases function as the blowing agent for the layered silicate char. The expansion ratio of the melt blended hectorite nanocomposite is 2.3 and the resulting char shows some cracks. This difference in behavior can be explained by the poorer dispersion of the layered silicate platelets in the PS matrix in the melt blended sample, due to agglomeration during the drying steps. The MMT samples give chars with many cracks and the expansion ratio is 1.5 and 1.0 for the solution

blended MMT nanocomposite and the melt blended MMT nanocomposite, respectively. Here, the lower aspect ratio leads to more inhomogeneous surface layers and chars which prevent the foaming of the residue and lead to lower reduction in PHRRs.

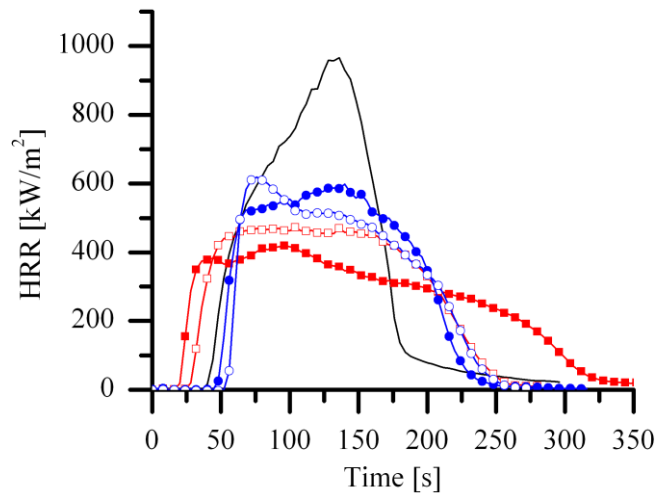


Figure 7: Heat release rate for PS (black line), the solution blended PS hectorite nanocomposite (■), the melt blended PS hectorite nanocomposite (□), the solution blended PS MMT nanocomposite (●), and the melt blended PS MMT nanocomposite (○).

Table 3: Cone Calorimeter data for PS and PS nanocomposites.

Sample	PHRR ^a	Δ PHRR	THR	TSP	AMLR	t_{ig}	t_{PHRR}
	[kW/m ²]	[%]	[MJ/m ²]	[m ² /m ²]	[g/s cm ²]	[s]	[s]
Pristine PS	980±48	-	89.0±5.0	3857±138	27.0±0.6	42±3	129±8
Hectorite nanocomposite (melt)	472±10	52	81.1±1.0	5157±119	15.5±0.3	32±2	85±18
Hectorite nanocomposite (solution)	425±7	57	90.7±4.2	4720±142	12.7±1.4	26±0	104±11
MMT nanocomposite (melt)	614±33	37	80.4±1.7	4979±113	17.1±0.3	52±5	69±6
MMT nanocomposite (solution)	604±12	38	84.2±2.1	5110±258	19.3±0.5	54±5	129±9

^aHeat flux 35 kW/m²; PHRR, peak of heat release rate; THR, total heat released; TSP, total smoke produced; AMLR, average mass loss rate; t_{ig} , time of ignition; t_{PHRR} , time of PHRR.

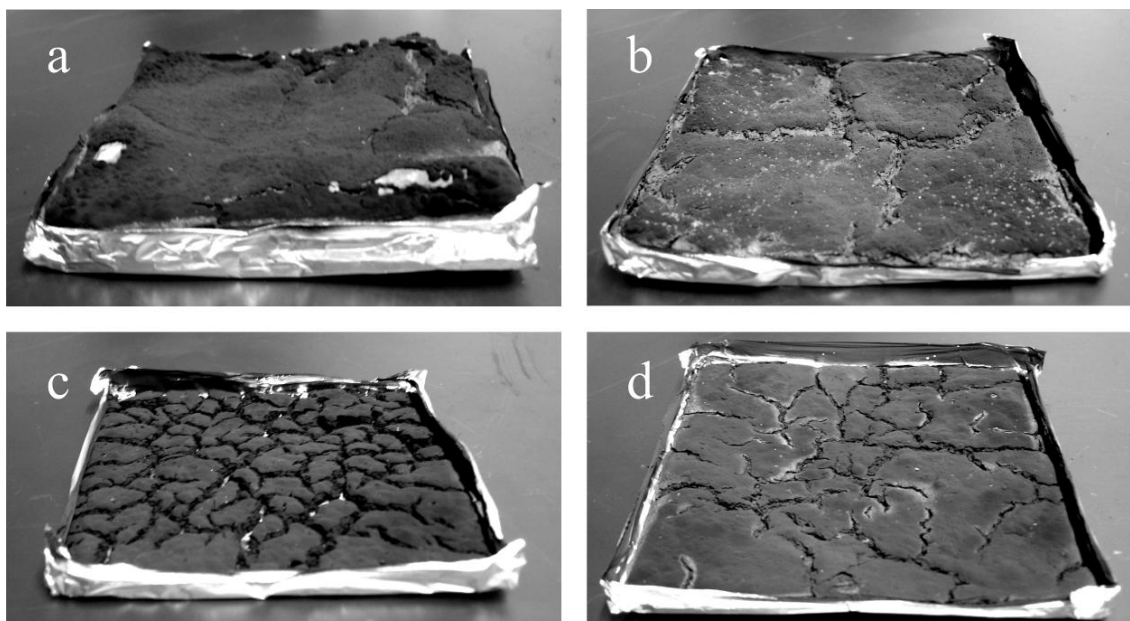


Figure 8: Photographs of the char after the cone calorimeter burning tests: a) solution blended hectorite nanocomposite, b) melt blended hectorite nanocomposite, c) solution blended MMT nanocomposite, d) melt blended MMT nanocomposite.

Conclusions

A synthetic Li-hectorite was organically-modified and then used to synthesize PS nanocomposites. These nanocomposites showed enhanced mechanical, thermal and fire properties. Compared to natural MMT clay, the synthetic Li-hectorite showed better performance in almost all properties. The better performance is directly linked to the much higher aspect ratio of the synthetic Li-hectorite clay. The high aspect ratio can be achieved by spontaneous exfoliation of the Li-hectorite in water. This high degree of exfoliation could only be maintained by solution blending methods without any drying steps. Drying leads to agglomerates which are retained during the melt blending process. Due to the high aspect ratio, good exfoliation and dispersion in the PS the hectorite nanocomposites showed an intumescent-like behavior during cone calorimetry. Here, the homogeneously built surface layer led to foaming of the clay char.

The authors thank Dr. R. Giesa, department of Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, for his assistance in building the test specimen. M.R.S. and T.L. acknowledges financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 840) and the Bavarian Elite Support Program.

- [1.] Krishnamoorti R, Vaia RA. Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Modeling. Washington, DC: American Chemical Society, 2002.

- [2.] Morgan AB, Wilkie CA. Flame retardant polymer nanocomposites. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2007.
- [3.] Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, Harris R, Manias E, Giannelis EP, Wuthenow M, Hilton D, Phillips SH. Chem Mater 2000;12(7):1866-1873.
- [4.] Gilman JW. Flame retardant mechanism of polymer-clay nanocomposites. In: Morgan AB, Wilkie CA, editors. Flame retardant polymer nanocomposites. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2007, pp. 67-87.
- [5.] Bourbigot S, Le Bras M, Duquesne S, Rochery M. Macromol Mater Eng 2004;289(6):499-511.
- [6.] Manias E. Nat Mater 2007;6(1):9-11.
- [7.] Jang BN, Wilkie CA. Polymer 2005;46(9):2933-2942.
- [8.] Zhu J, Wilkie CA. Polym Int 2000;49(10):1158-1163.
- [9.] Kiliaris P, Papaspyrides CD. Prog Polym Sci 2010;35(7):902-958.
- [10.] Tamura K, Yokoyama S, Pascua CS, Yamada H. Chem Mat 2008;20(6):2242-2246.
- [11.] Möller MW, Lunkenbein T, Kalo H, Schieder M, Kunz DA, Breu J. Adv Mater 2010;22(46):5245-5249.
- [12.] Carrado KA, Decarreau A, Petit S, Bergaya F, Lagaly G. Synthetic Clay Minerals and Purification of Natural Clays. In: Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G, editors. Handbook of Clay Science. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006, pp. 115-139.
- [13.] Möller MW, Handge UA, Kunz DA, Lunkenbein T, Altstädt V, Breu J. ACS Nano 2010;4(2):717-724.
- [14.] Lagaly G. Colloid Clay Science. In: Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G, editors. Handbook of Clay Science. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006, pp. 141-245.
- [15.] Cadene A, Durand-Vidal S, Turq P, Brendle J. J Colloid Interface Sci 2005;285(2):719-730.
- [16.] Sato H, Yamagishi A, Kawamura K. J Phys Chem B 2001;105(33):7990-7997.
- [17.] Kunz DA, Max E, Weinkamer R, Lunkenbein T, Breu J, Fery A. Small 2009;5(16):1816-1820.
- [18.] Noh MW, Lee DC. Polym Bull 1999;42(5):619-626.
- [19.] Zhu J, Morgan AB, Lamelas FJ, Wilkie CA. Chem Mat 2001;13(10):3774-3780.
- [20.] Su SP, Jiang DD, Wilkie CA. J Vinyl Addit Technol 2004;10(1):44-51.

5.4 Glimmer-artige, oberflächenmodifizierte Nanoplättchen als neuartiger Nanofüllstoff

Shear Stiff, Surface Modified, Mica-like Nanoplatelets: A Novel Filler for Polymer Nanocomposites.

Journal of Materials Chemistry, **2011**, 21, 12110-12116.

*Michael R. Schütz*¹, *Hussein Kalo*¹, *Thomas Lunkenbein*¹, *André H. Gröschel*³, *Axel H.E. Müller*³,
*Charles A. Wilkie*², *Josef Breu*^{1,*}

¹ Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany;
*josef.breu@uni-bayreuth.de

² Department of Chemistry and Fire Retardant Research Facility, Marquette University, PO Box 1881,
Milwaukee, WI 53201, USA

³ Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept der Publikation wurde von mir erarbeitet. Sämtliche praktische Arbeiten der Kompositherstellung wurden von mir durchgeführt. *Hussein Kalo* hat die Synthese des verwendeten Schichtsilicats durchgeführt und *Thomas Lunkenbein* hat die TEM Bilder aufgenommen. Prof. *Charles Wilkie* hat mich bei der Auswertung der Cone-Kalorimeterdaten unterstützt. Die Synthese des oligomeren Modifikators wurde von *Andre Gröschel* (Lehrstuhl Prof. *Axel Müller*) entwickelt und von mir auf mein System angepasst und durchgeführt.

Die Publikation wurde von Prof. *Josef Breu* und mir verfasst. Prof. *Charles Wilkie* trug zum Flammenschutz Teil bei.

Mein Eigenanteil beläuft sich auf ca. 75 %.

5.4.1 Shear Stiff, Surface Modified, Mica-like Nanoplatelets: A Novel Filler for Polymer Nanocomposites

Michael R. Schütz¹, Hussein Kalo¹, Thomas Lunkenbein¹, André H. Gröschel³, Axel H.E. Müller³, Charles A. Wilkie², Josef Breu^{1,*}

¹ *Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany*

² *Department of Chemistry and Fire Retardant Research Facility, Marquette University, PO Box 1881, Milwaukee, WI 53201, USA*

³ *Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany*

* *J. Breu (josef.breu@uni-bayreuth.de)*

Keywords: flocculation, clay, polystyrene, hectorite

Abstract

Synthesis of polymer nanocomposites with novel shear stiff, mica-like nanoplatelets from a synthetic layered silicate is presented. This novel synthetic clay filler shows high aspect ratios while organophilization may be selectively restricted to external surfaces minimizing the organic content of the filler. The obtained nanocomposite shows superior mechanical, thermal and fire properties as compared to commonly used natural clays. Furthermore, the influence of the blending method on the nanocomposite properties was investigated.

Introduction

Almost twenty years ago the pioneering findings of Toyota researchers initiated the study of polymer nanocomposites.^{1,2} Since then, all kinds of nanoscopic fillers and polymers have been blended to yield hybrid materials with enhanced properties. Mechanical, electrical, thermal, barrier, and flammability properties could be improved with different kinds of fillers. In particular, research in the field of clay nanocomposites exploded because of the cheap and modifiable nature of the layered silicates.³

A significant drawback of these natural clay fillers is that cation exchange cannot be tuned to be selective. Organophilization by cation exchange always affects both, internal and external surface cations concomitantly.⁴ Intercalated organic cations, however, represent inner shear planes possibly inducing failure at the interlayer when introducing shear stress.⁵ A shear stiff, mica-like clay where all interlamellar spaces

are crosslinked should therefore be advantageous,⁶ in particular for mechanical reinforcement and flame retardancy applications.

Various polymer matrices and diverse clays have been used to synthesize flame retardant nanocomposites.⁷ The mechanism by which smectite type clays can influence the burning behavior of nanocomposites has been elucidated. During the degradation of the polymer, a clay barrier is formed on the surface of a nanocomposite which inhibits mass transfer and insulates the underlying polymer from radiated energy.^{8,9} The main prerequisites to achieve these improvements are homogeneously distributed filler, i.e. high degree of dispersion in the polymer matrix. Modification of the surface tension of the filler fosters good dispersion and helps maximize the specific interface between matrix and filler. Different blending or *in situ* methods were used to mix and exfoliate the clay in one step.¹⁰

Additionally, particle size and particle shape have a big influence on the barrier properties. For anisotropic fillers, such as clay platelets, the aspect ratio, i.e. the diameter divided by the thickness of the platelet, is crucial to achieve enhanced properties.¹¹ *Tamura et.al.*¹² developed a method where natural mica is exfoliated to yield clay fillers with high aspect ratios which are inherited from the huge diameter of the pristine mica platelets. However, the exchange of the interlayer cations is quite difficult and slow, additionally a large excess of the organic modifier was required because mica shows only very limited intracrystalline reactivity.

In this study we apply novel, shear stiff, mica-like nanoplatelets as fillers in polystyrene (PS) nanocomposites for flame retardancy. This mica-like material shows huge aspect ratios and is produced by a fast and facile process from a synthetic Na-fluorohectorite.⁶ Moreover, these synthetic clays can exclusively be modified on the particle surface. This is a major advantage of these clays over commonly used natural clays like montmorillonite (MMT) since the easy inflammable organic content of the filler is significantly reduced.

Experimental Section

Materials

Polystyrene (PS, $M_w \sim 192000$ g/mol, melt index 6.00–9.00 g/10 min (200 °C/5.0 kg, ASTM D1238)), acetic acid, toluene, tetrahydrofuran (THF), methanol, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN), 1-dodecanethiol, and monomers (dodecyl methacrylate

and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, DMAEMA) were purchased from *Aldrich Chemical Co.* The Na-fluoro-hectorite used was synthesized according to a reported procedure.¹³ The hectorite showed the following idealized formula unit: $\text{Na}_{0.6}(\text{Mg}_{2.4}\text{Li}_{0.6}[\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2])$. The inorganic salts (MgCl_2 , KCl) used for cation exchange were purchased from *Grüssing GmbH Analytika*, Germany. All chemicals were used without further purification, unless otherwise noted.

Instrumentation and Characterization.

Exfoliation of the hectorite was carried out in a stirred media mill (Netzsch Labstar LS 1 LMZ) with stainless steel equipment. The grinding media were yttrium stabilized zirconia beads with a diameter of 2 mm. The volume fraction of the grinding media in the grinding chamber was 80 vol%. The 10 wt% aqueous hectorite dispersion was wet ground for two hours in a closed loop (flow rate: 50 kg/h).

The particle size was determined by static light scattering using a Retsch Horiba LA-950 SLS instrument. The solid content of the dispersions was adjusted to yield a transmission of 80 % of the laser intensity. The calculation of the particle size distribution was performed according to the theory of Fraunhofer diffraction.

Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements were obtained using a Rigaku Miniflex II Desktop X-ray diffractometer with Cu (K_α) radiation $\lambda = 1.54078 \text{ \AA}$, from a sealed X-ray tube. The powder samples were prepared and mounted on a glass holder. The data were collected at 2θ values varying from 5° to 70° at a scan speed of 5° per minute with a sampling width of 0.02.

The melt compounded hectorite PS composite (total amount 50 g) was mixed using a Brabender mixer at 180°C for 10 min at a screw speed of 60 rpm.

The specimens for the mechanical analysis were prepared by injection molding. The samples were melted and pressed into a dog-bone shaped mold. The mechanical properties were determined according to ISO 527 at room temperature in an Instron 5565 universal tester. The mean values of at least seven measurements are reported. Moduli were determined at a strain rate of 0.2 mm/min; other values were obtained at a rate of 1 mm/min.

Scanning electron microscope (SEM) images were recorded with a Zeiss 1530 FE-SEM with an acceleration voltage of 5 kV. The samples were freeze dried, mounted on conductive sample holders and sputtered with carbon.

Transmission electron microscope (TEM) measurements were carried out on a Zeiss EM 922 EFTEM with an acceleration voltage of 200 kV. Specimens were microtomed to obtain 30-70 nm thick pieces, which were placed on a lacey carbon copper grid.

Thermogravimetric analyses (TGA) were conducted with a Netzsch TG209 F1 thermoanalyzer instrument. Specimens with mass of 15 ± 1 mg were heated from 30 to 700 °C at a heating rate of 10 °C/min in a nitrogen atmosphere at a flow rate of 20 ml/min. All samples were run in duplicate and the average values are reported; the temperature is reproducible to ± 2 °C and the mass to ± 0.4 %.

The cone calorimeter experiments were carried out using an Atlas Cone 2 instrument according to ASTM E 1354, on 3 mm thick 100×100 mm² plaques. All samples were tested in triplicate. The cone data obtained are reproducible to within ± 10 % when measured at a heat flux of 35 kW/m².

Sample preparation.

The sodium hectorite was dispersed in deionized (DI) water (about 3 wt%). All following steps were carried out without drying. Standard procedures were used to exchange the Na⁺ cations with Mg²⁺ ¹⁴. After ion exchange, the hectorite was centrifuged and washed several times with DI water until the wash water showed no reaction with AgNO₃.

The Mg-hectorite was redispersed in DI water to yield a solid content of 10 wt%. This dispersed Mg-hectorite was exfoliated in a stirred media mill. Subsequently, the Mg²⁺ ions were exchanged with K⁺ ions. The K-hectorite was centrifuged and washed to yield a K-hectorite dispersion with a solid content of 3 wt%. This dispersion was used as a starting dispersion for all PS composites.

The oligomeric modifier was synthesized *via* free radical polymerization with AIBN (7.5 mmol) as initiator and 1-dodecanethiol as chain transfer agent. Prior to polymerization, the inhibitor of the monomers was removed by passing the monomers over basic alumina. The statistical copolymerization was carried out after three freeze-pump-thaw cycles with a ratio of AIBN:monomer:1-dodecanethiol=1:50:2 and DMAEMA:dodecylmethacrylate=1:4. The reactants were dissolved in 100 ml toluene and the mixture was reacted for 90 min under reflux conditions. Afterwards, the oligomeric modifier was precipitated in 3 L methanol and recovered by centrifugation of the methanolic solution. The resulting statistical copolymer shows a mean composi-

tion of DMAEMA:LaurylMA=1:5.44 with $M_n=3860$ g/mol, PDI=1.6, determined by ^1H NMR and GPC.

The K-hectorite dispersion was flocculated with a water/THF (1:1 v./v.) dispersion of the oligomeric modifier. Here, the modifier was dissolved in THF and an equimolar amount of acetic acid was added to quaternize the amine functions. Subsequently, the solution was mixed with DI water to yield the oligomeric modifier dispersion. This dispersion was combined with the K-hectorite dispersion until all of the hectorite was flocculated. Subsequently, the surface modified K-hectorite was filtered and washed several times with DI water and water/THF mixtures. Next, the hectorite was redispersed in toluene (200 ml) or dried at room temperature depending on the blending method applied for composite formation.

For the solution blended nanocomposites 100 g of the PS was dissolved in 400 ml toluene. Then, the dispersed hectorite in toluene was added to the PS solution. The amount of the hectorite dispersion was calculated to yield an inorganic content of 3 wt% in the dried nanocomposite. The PS modified hectorite dispersion in toluene was stirred rapidly for 12 hours then, the toluene was allowed to evaporate at room temperature followed by evaporation in a vacuum oven at 80 °C for 36 hours.

The melt blended sample was prepared by mixing the dried surface modified K-hectorite and the PS in a melt mixer. Afterwards, the nanocomposites were melt pressed to yield plaques for the cone calorimeter experiments.

Results and Discussion

Preparation of the novel filler.

Shear-stiff mica-like nanoplatelets were obtained from a synthetic Na-hectorite by a recently published process by Möller *et. al.*⁶ The key to this process is a sensible tuning of the layer charge that allows switching between hydrated and dehydrated forms by simple cation exchange (Scheme 1). While the highly hydrated Mg-form represents shear-labile material that can be exfoliated efficiently by applying shear forces, for instance in a stirred media mill, the K-form collapses to a mica-like shear-stiff material. The degree of exfoliation and hence, the thickness of the nanoplatelets may be controlled by the total shear force applied (milling time). Moreover, since the collapsed interlayers of the K-form are no longer readily accessible for cation exchange, organic cations applied to modify the surface tension will only be exchanged

at the external surfaces of the platelets. We used an oligomeric modifier shown in Figure 1. The exchange of inorganic K^+ by this oligomer at the external clay surface leads to an organophilization of the clay platelets. Consequently, the hectorite nanoparticles are destabilized in water and flocculate. This voluminous precipitate can easily be filtered and redispersed in organic solvents, where the interactions between the modifier and the organic solvent stabilize the suspension of particles again. Alternatively, the filtered nanoparticles can be dried for subsequent melt blending (Scheme 1).

Please note that with commonly used natural MMTs even the K-forms are not collapsed but hydrated due to the much lower layer charge per Si_4O_{10} unit ($x=0.36$ and $x=0.60$, respectively). Consequently, the total cation exchange capacity (typically 90 mmol/100g) of internal and external surfaces of MMT is satisfied by the organic modifier. While the total exchange capacity of the pristine Na-hectorite is higher (136 mmol/100g), the exchange capacity of the external surfaces of a typical tactoid of 30 nm thickness is only 5 mmol/100g. Accordingly, the novel mica-like filler contains only a fraction of organic modifier of a natural MMT. Since it is well known that these organic modifiers are easily inflamed when applying these nanofillers as flame retardant additives in polymers, we expect this novel material to be superior to MMT.

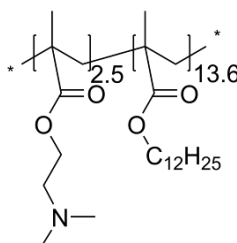
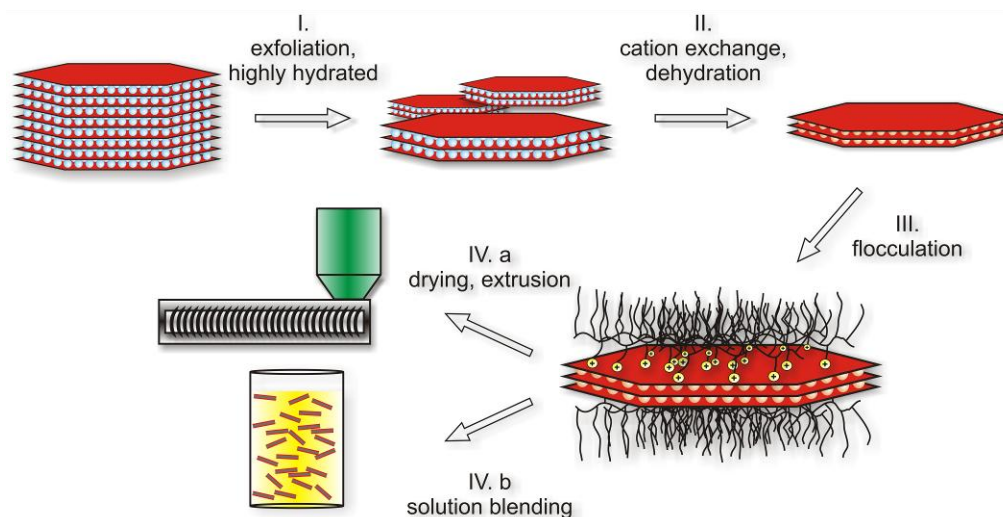


Figure 1. Structure of the synthesized oligomeric modifier.



Scheme 1. Preparation of the PS nanocomposite containing surface modified K-hectorite.

Characterization of the mica-like filler.

The synthesized mica-like K-hectorite platelets were freeze dried to investigate the aspect ratio after the milling and cation exchange reaction. Figure 2 shows a SEM image of the high aspect ratio clay platelets. These platelets show diameters up to 10 μm with a thickness generally smaller than 50 nm (Exact thickness is also determined by TEM in the PS nanocomposite. See below). However, the typical aspect ratio of the novel shear stiff clay filler is 200 or even higher.

As discussed above, the organophilization of the K-hectorite platelets is done by flocculation with the synthesized modifier. Proof of the exclusive modification of external surfaces by PXRD measurements was carried out investigating the K-hectorite before and after the organophilization (Figure 3). The powder diffraction pattern (PXRD) of organophilized K-hectorite shows a basal spacing of 1.00 nm which is typical for nonhydrated, mica-like 2:1 layered silicates. The interlayers are collapsed because of the low hydration energy of the K^+ cation. For comparison the diffraction pattern of the highly hydrated, shear-labile Mg-form of the hectorite before milling is also shown. The basal spacing of the Mg-form is 1.84 nm indicating a 3-layer hydrate. After exfoliation by milling in a stirred media mill and subsequent cation exchange, the 001 reflection is significantly broadened with full widths at half maximum (FWHM) of 0.12° vs. 0.79° 2θ , respectively, indicating efficient splitting of platelets into thinner tactoids.

Comparing the two basal reflections of the K-hectorites before and after surface modification with the oligocation, no shifts or significant further broadening can be de-

tected. Hence, the oligomeric modifier does not intercalate into the interlayers of the mica-like platelets but is solely bound to the external surface of the platelets. Consequently, inorganic, shear stiff, high aspect ratio nanoplatelets with an oligomeric modifier on the surface were synthesized.

One prerequisite for a superior performance of these mica-like filler is the maximization of the specific interface between matrix and filler. Thus prevention of agglomeration during the synthesis of nanocomposites is essential. Therefore, the change in the particle sizes during the dispersing and exchange steps is monitored by static light scattering. This measurement cannot show the degree of exfoliation but it is able to detect agglomeration since particle sizes determined for suspensions of anisometric clay platelets correlate well with platelet diameters. Figure 4 shows the particle size distributions at different steps of the preparation. Prior to milling, Mg-hectorite has a broad particle size distribution with particle sizes ranging between 5 μm and 100 μm . During the exfoliation in the mill the particle size decreases to yield particle sizes between 1 μm and 10 μm . Besides disaggregation, most likely the diameter of the clay platelets also slightly decreases. Despite the pronounced anisotropy in bonding along and perpendicular to the clay lamellae, advanced exfoliation goes along with a partial breakage of the platelets. Nevertheless, clay platelets with very large aspect ratios can be produced. After the cation exchange of Mg^{2+} with K^+ the particle size distribution hardly changes. Thus, the change of the interlayer cation only induces collapse of interlayers but does not produce agglomerates. More surprisingly, even after the flocculation with the oligomeric modifier and the redispersion in organic solvents (here toluene) the particle size remains unchanged. With this result in mind we state that the excellent electrostatic stabilization of the clay platelets in water can be converted to an efficient steric stabilization in the organic solvent with the chosen modifier.

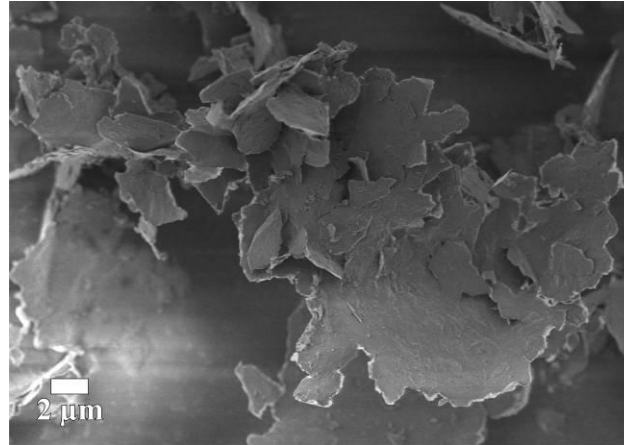


Figure 2. SEM image of the exfoliated, freeze dried K-hectorite platelets.

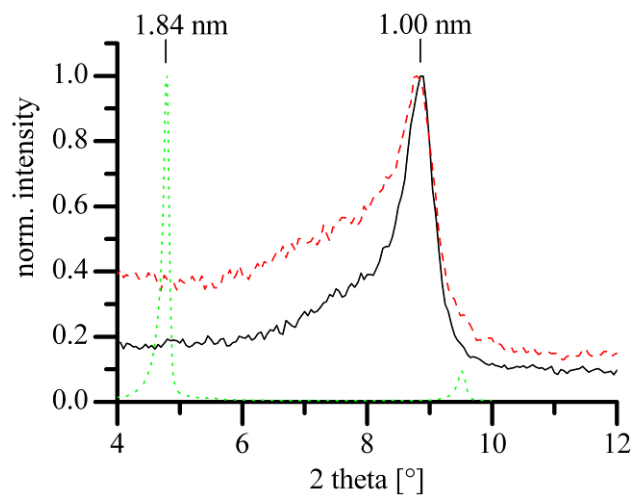


Figure 3. PXRD pattern of the highly hydrated starting material (Mg-hectorite, ...), the dispersed K-hectorite before (—) and after (---) the surface modification.

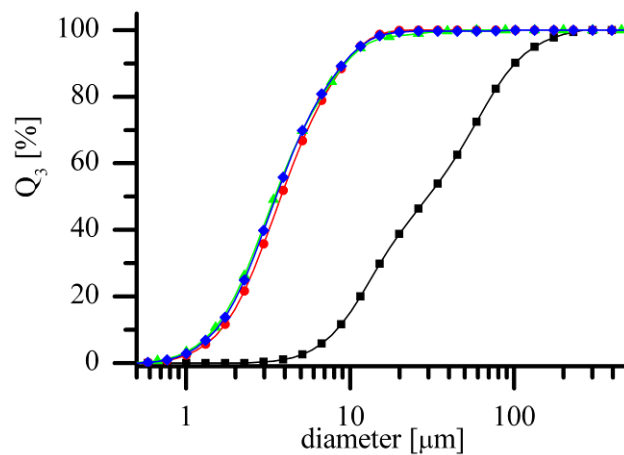


Figure 4. Particle size distributions of the different hectorites: Mg-hectorite prior (■) and after milling (●), K-hectorite (▲), surface modified K-hectorite (◆).

TEM characterization of the PS nanocomposites.

The homogeneity of the dispersion of the novel surface modified clay filler in the PS matrix is determined by TEM images. Figure 5 shows the TEM micrograph of the solution blended nanocomposite. No agglomerates are detected and the clay tactoids are distributed homogeneously in the PS matrix. Typical aspect ratios may be calculated from the diameter and the thickness of the platelets, which can be evaluated from the TEM images; the diameter of the platelets shown in Figure 5 ranges between 1 μm and 10 μm and the thickness is approximately 30 nm. Therefore, the determined aspect ratios range up to 350. This result is in close agreement with the values derived from static light scattering experiments and SEM images. Figure 6 shows a TEM micrograph of the melt blended PS surface modified K- Hectorite. Comparing the two blending methods one can state that the drying of the surface modified K- Hectorite induces some agglomerates and these agglomerates are not completely destroyed by melt mixing of the nanocomposites. Consequently, melt blending gives a much lower specific interface between matrix and filler, which is directly connected to mechanical and thermal properties of the nanocomposite.

In summary, this novel route leads to high aspect ratio platelets, which can be homogeneously dispersed by solution blending in PS. For melt blending the shear energy introduced during blending of the nanocomposite is not sufficient to completely destroy the agglomerates. However, it is expected that milder drying methods such as freeze drying and blending with higher shear energies should be capable to further reduce the agglomerates in melt blended nanocomposites.

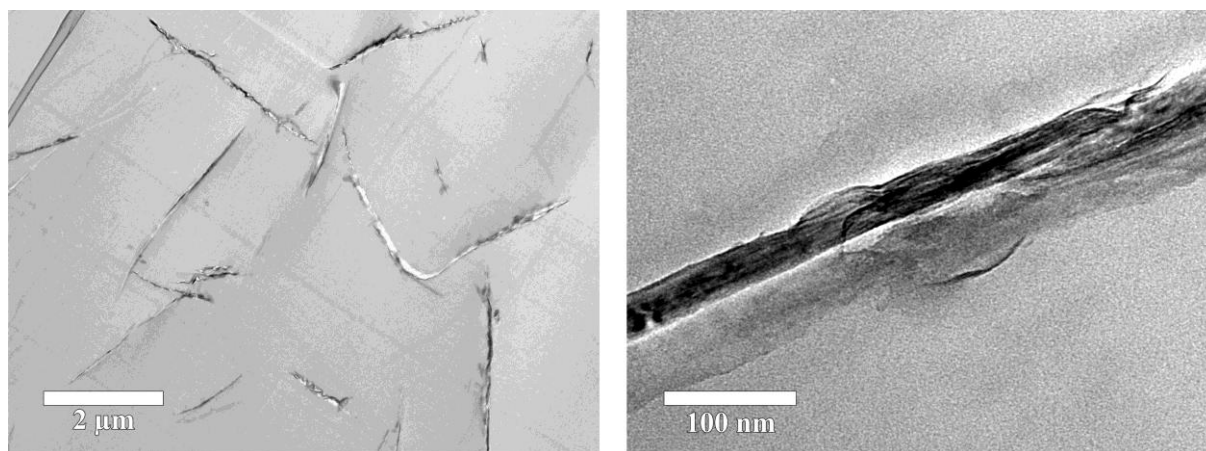


Figure 5. TEM images of the solution blended PS surface modified K- Hectorite nanocomposite at low (left) and high (right) magnification.

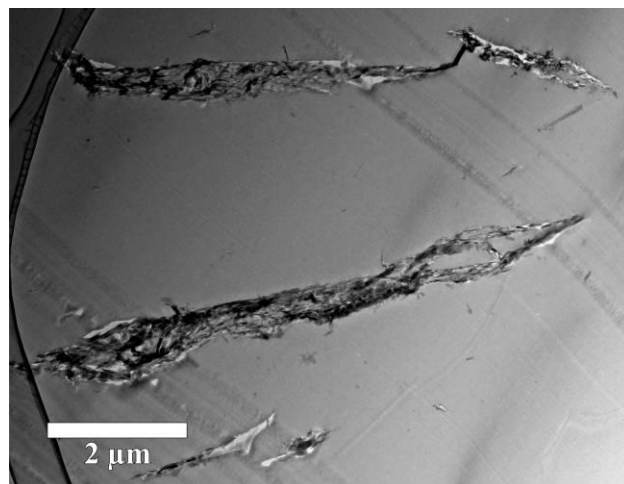


Figure 6. TEM image of the melt blended PS surface modified K-hectorite nanocomposite at low magnification.

Mechanical properties of the PS nanocomposites.

The mechanical properties of the PS surface modified K-hectorite nanocomposites were evaluated by tensile testing (Table 1). Due to the stiff filler, *Young's* modulus of the solution blended nanocomposite increases (16 %) compared to the pure PS sample. The solution blended sample shows slightly better mechanical properties, which can be attributed to absence of agglomerates leading to a maximized specific interface between matrix and filler. The strength at break and the strain at break do not change significantly for the nanocomposites compared to the pure PS sample. In summary, especially the solution blended PS surface blended nanocomposite shows a higher stiffness, whereas the values at break are almost the same compared to the PS control.

Table 1. Mechanical properties of the synthesized PS surface modified K-hectorite nanocomposites.

Sample	Young's modulus [MPa]	Strength at break [MPa]	Strain at break [%]
Pure PS	1697 ± 31	47 ± 4	4.4 ± 0.8
PS nanocomposite (solution)	1970 ± 32	49 ± 2	3.7 ± 0.3
PS nanocomposite (melt)	1908 ± 21	45 ± 1	3.2 ± 0.2

Thermal properties of the PS nanocomposites.

The thermal properties of the oligomeric modifier, the novel surface modified clay filler, and the nanocomposites were determined by TGA measurements in N₂ and the

data is collected in Table 2. Figure 7 shows that the pure oligomeric modifier decomposes in two steps. The onset temperature of degradation, herein defined as the temperature at which 10 % degradation occurs ($T_{0.1}$), of the pure oligomeric modifier is 271 °C. This value is 100 °C lower than the onset of the pristine PS sample (369 °C) but much higher than the processing temperature during melt blending (180 °C). Therefore, the modifier should not be degraded during the synthesis of the nanocomposite. Both PS surface modified K-hectorite nanocomposites show slightly enhanced thermal stabilities compared to the pristine PS sample. The onset temperature of the solution blended nanocomposite is increased by 11 °C, whereas the onset of the melt blended nanocomposite is shifted by 7 °C. Compared to pure PS, the temperature at 50 % degradation ($T_{0.5}$) is increased by 17 °C and 16 °C, respectively. Therefore, the clay platelets are able to retard the decomposition of the PS matrix and the nanocomposites show a higher thermal stability. The inorganic content of the nanocomposites can be determined by the amount of residue at 500 °C. Both nanocomposites show a residue of about 3 wt%, which matches the amount of inorganic clay mixed with the polymer during preparation of the composites. Hence, no additional carbonaceous char is formed during the decomposition of the PS matrix.

Moreover, due to the limitation of organophilization to the external surfaces, the inorganic content (83.5 wt%) of the surface modified hectorite filler itself is much higher as compared to commercial MMT based fillers. MMT¹⁵ or ammonium-exchanged mica¹² show inorganic contents as low as 40 wt% when fully exchanged with e.g. hydrogenated tallow ammonium cations. This implies that the additional amount of easily inflammable organics added by the clay filler to the nanocomposite is reduced by up to 50 wt%. Additionally, this novel type of clay filler offers the possibility to use more expensive or sophisticated organic modifiers for clay nanocomposites in different applications because significantly less modifier is needed, as has been pointed out.

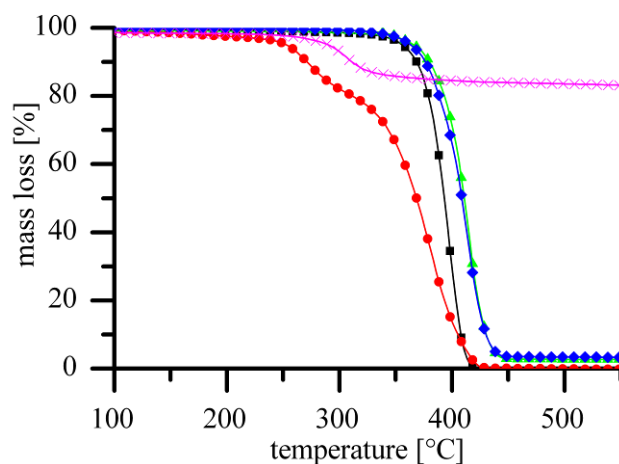


Figure 7. TGA of oligomeric modifier (●), surface modified K-hectorite (x), pure PS (■), solution blended PS nanocomposite (▲), and melt blended PS nanocomposite (◆).

Table 2. TGA data of the synthesized products.

Sample	$T_{0.1}$ ^a	$T_{0.5}$	Char
	[°C]	[°C]	[%]
Oligomeric modifier	271	368	0
Modified clay filler	331	-	83.5
PS control	369	393	0
PS nanocomposite (solution)	380	410	2.7
PS nanocomposite (melt)	376	409	3.3

^a $T_{0.1}$, temperature of 10 % mass loss; $T_{0.5}$, temperature at 50 % mass loss.

Flammability of the nanocomposites.

The fire properties of the nanocomposites were measured by cone calorimetry, the results are reported in Table 3 and typical curves are shown in Figure 8. The nanocomposites provide distinctive results for layered silicate flame retardant materials.¹⁰ While the time of ignition (t_{ig}) is slightly decreased and the total smoke produced (TSP) is slightly increased, the average mass loss rate (AMLR) is drastically reduced. The peak of heat release rate (PHRR) behaves similar to the AMLR, while the total heat released (THR) is about constant. The PHRR is reduced by 47 % for the solution blended nanocomposite. This value is comparable or even slightly better than many other published PS layered silicate nanocomposites¹⁰ with a comparable filler content. Therefore, it is presumed that the flame retardant mechanism of layered silicates is operative for the surface modified K-hectorite filler.

The difference in reduction of PHRR between the two blending methods can be explained by the homogeneity of the dispersion in the PS matrix. In contrast to the solution blended nanocomposite, the melt blended nanocomposite shows agglomerates, which cannot be destroyed completely during the melt mixing. We consider drying and low shear energy as the main problem for the complete disaggregation of the dried filler. Therefore, the specific interface between matrix and filler and hence the homogeneity of the surface layer formed during the burning of the sample is lower as compared to solution blended samples. The different quality in dispersion of the fillers with the two blending methods can also be monitored by char formation. Figure 9 shows the residues of the two nanocomposite samples. The homogenous char of the solution blended nanocomposite is obvious in the photograph on the left. The char surface of the solution blended sample shows almost no cracks, whereas the melt blended nanocomposite exhibits only small areas where char is formed (right image). The distribution of the filler particles is crucial for flame retardancy of layered silicate nanocomposites and drying of the clay leads to agglomeration, which changes the nanocomposite morphology.

Table 3. Cone calorimeter data

Sample	PHRR ^b [kW/m ²]	Δ PHRR [%]	THR [MJ/m ²]	TSP [m ² /m ²]	AMLR [g/s cm ²]	t _{ig} [s]	t _{PHRR} [s]
PS control	1145±21	-	94.8±5.9	3232±256	24.9±4.5	40±2	128±4
PS nanocomposite (solution)	665±68	47	95.7±6.8	3982±174	17.8±0.5	26±4	48±4
PS nanocomposite (melt)	858±87	28	96.5±7.0	4003±207	22.3±1.5	39±3	136±47

^bHeat flux 35 kW/m²; PHRR, peak of heat release rate; THR, total heat released; TSP, total smoke produced; AMLR, average mass loss rate; t_{ig}, time of ignition; t_{PHRR}, time of PHRR.

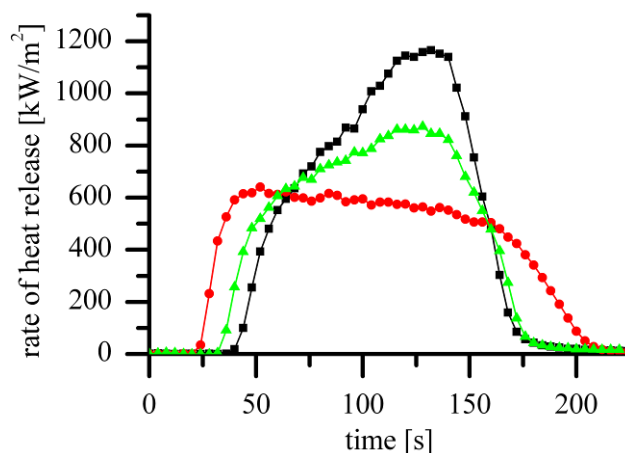


Figure 8. Comparison of heat release rates (HRR) for pure PS (■), solution blended K-hectorite (●) nanocomposite and melt blended K-hectorite (▲) nanocomposite.

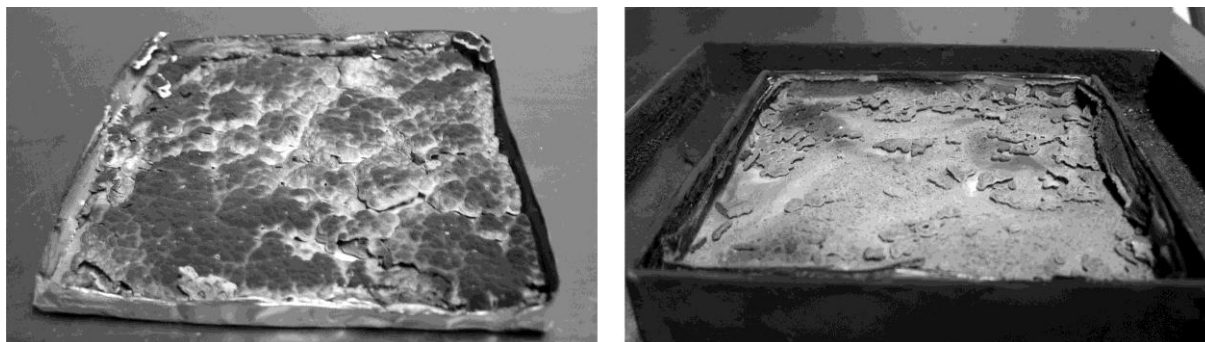


Figure 9. Comparison of the char residue of the solution blended (left) and the melt blended (right) PS surface modified K-hectorite nanocomposite.

Conclusions

A novel filler, based on a high aspect ratio, mica-like layered silicate, was synthesized from a Na-fluoro-hectorite showing a layer charge which must be tailored to the process. The obtained shear-stiff clay tactoids were exclusively modified on the external surface of the platelets by an oligomeric modifier. The resulting surface modified K-hectorite filler with aspect ratios up to 350 is white in color, contains a low amount of organic modifier (12.5 wt%), and the performance of the obtained PS nanocomposites is better than that of natural clay PS nanocomposites regarding thermal and fire properties. Consequently, this route offers a new clay based nanocomposite filler, which can be tailored for different applications.

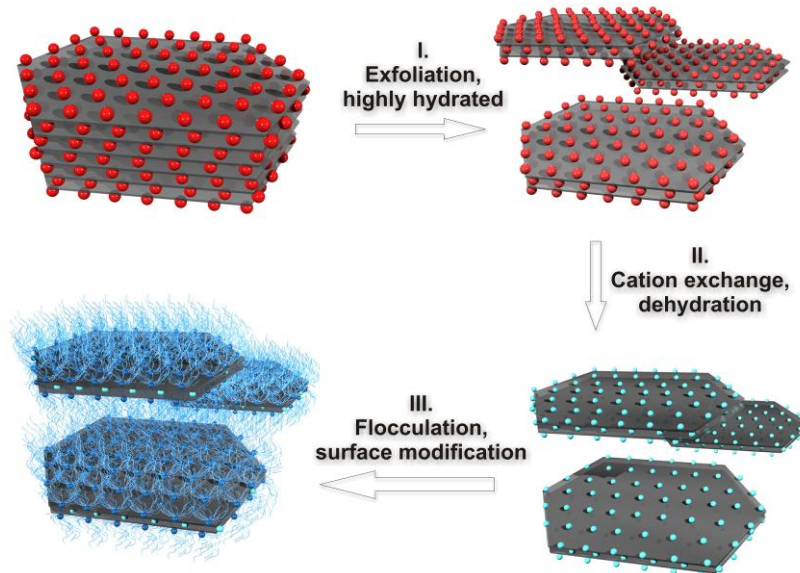
The authors thank Dr. R. Giesa, department of Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, for his assistance in building the test specimen. M.R.S. and T.L. ac-

knowledges financial support from Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 840) and the Bavarian Elite Support Program.

References

- 1 Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 1993, **31**, 983-986.
- 2 A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, 1993, **8**, 1179-1184.
- 3 R. Krishnamoorti and R. A. Vaia, *Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Modeling*, American Chemical Society, Washington, DC, 2002.
- 4 D. Y. Wang, J. Zhu, Q. Yao and C. A. Wilkie, *Chem. Mat.*, 2002, **14**, 3837-3843.
- 5 N. Sheng, M. C. Boyce, D. M. Parks, G. C. Rutledge, J. I. Abes and R. E. Cohen, *Polymer*, 2004, **45**, 487-506.
- 6 M. W. Möller, U. A. Handge, D. A. Kunz, T. Lunkenbein, V. Altstädt and J. Breu, *ACS Nano*, 2010, **4**, 717-724.
- 7 A. B. Morgan and C. A. Wilkie, *Flame retardant polymer nanocomposites*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2007.
- 8 S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne and M. Rochery, *Macromol. Mater. Eng.*, 2004, **289**, 499-511.
- 9 J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E. P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton and S. H. Phillips, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1866-1873.
- 10 P. Kiliaris and C. D. Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 902-958.
- 11 E. Manias, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 9-11.
- 12 K. Tamura, S. Yokoyama, C. S. Pascua and H. Yamada, *Chem. Mat.*, 2008, **20**, 2242-2246.
- 13 H. Kalo, M. W. Möller, M. Ziadeh, D. Dolejs and J. Breu, *Appl. Clay Sci.*, 2010, **48**, 39-45.
- 14 K. A. Carrado, A. Decarreau, S. Petit, F. Bergaya and G. Lagaly, in *Handbook of Clay Science*, ed. F. Bergaya, B. K. G. Theng and G. Lagaly, Elsevier Ltd., Amsterdam, 1st edn., 2006, vol. ch. 4, pp 115-139.
- 15 J. Zhu, A. B. Morgan, F. J. Lamelas and C. A. Wilkie, *Chem. Mat.*, 2001, **13**, 3774-3780.

Synopsis TOC



Shear stiff, surface modified, mica-like nanoplatelets were synthesized from a synthetic layered silicate. These nanoplatelets were applied as novel fillers for polymer nanocomposites.

6 Quellen

- [1.] Fink U., Troitzsch, J. in *Plastics Flammability Handbook*; Troitzsch, J., Eds.; Carl Hanser Verlag: München, **2004**, pp 8-32.
- [2.] Bourbigot, S., Le Bras, M., Troitzsch, J. in *Plastics Flammability Handbook*; Troitzsch, J., Eds.; Carl Hanser Verlag: München, **2004**, pp 7-32.
- [3.] N.N. *Test*. **2002**, 61-64.
- [4.] Lucks K.; Voigtländer R. *Schadensprisma*. **2009**, 4-9.
- [5.] Wittbecker F.-W. in *Plastics Flammability Handbook*; Troitzsch, J., Eds.; Carl Hanser Verlag: München, **2004**, pp 209-226.
- [6.] Schartel, B.; Hull, T. R. *Fire and Materials*. **2007**, 31, 327-354.
- [7.] Beyer, G. *Plastics, Additives and Compounding*. **2002**, 4, 22-28.
- [8.] www.flammschutz-online.de, **3/2011**.
- [9.] Bourbigot, S., Le Bras, M. in *Plastics Flammability Handbook*; Troitzsch, J., Eds.; Carl Hanser Verlag: München, **2004**, pp 133-172.
- [10.] Hull, T. R.; Stec, A. A.; Nazare, S. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2009**, 9, 4478-4486.
- [11.] Morgan, A. B. *Polymers for Advanced Technologies*. **2006**, 17, 206-217.
- [12.] Bourbigot, S.; Le Bras, M.; Duquesne, S.; Rochery, M. *Macromolecular Materials and Engineering*. **2004**, 289, 499-511.
- [13.] Gilman, J. W.; Jackson, C. L.; Morgan, A. B.; Harris, R.; Manias, E.; Giannelis, E. P.; Wuthenow, M.; Hilton, D.; Phillips, S. H. *Chemistry of Materials*. **2000**, 12, 1866-1873.
- [14.] Gilman, J. W. in *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*; Morgan, A. B., Wilkie, C. A., Eds.; Wiley: Hoboken, **2007**, pp 67-87.
- [15.] Leroux, F.; Besse, J. P. *Chemistry of Materials*. **2001**, 13, 3507-3515.

- [16.] Zhu, J.; Uhl, F. M.; Morgan, A. B.; Wilkie, C. A. *Chemistry of Materials*. **2001**, *13*, 4649-4654.
- [17.] Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J. M.; Dubois, P. *Materials Science & Engineering R-Reports*. **2009**, *63*, 100-125.
- [18.] Beyer, G. *Plastics, Additives and Compounding*. **2002**, *4*, 22-28.
- [19.] Weber, H.; Heseker, H. *Ernährungsumschau*. **2004**, 4-9.
- [20.] Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. *Chemical Reviews*. **1995**, *95*, 1409-1430.
- [21.] Lichtenhan, J. D. *Comments on Inorganic Chemistry*. **1995**, *17*, 115-130.
- [22.] Li, G. Z.; Wang, L. C.; Ni, H. L.; Pittman, C. U. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. **2001**, *11*, 123-154.
- [23.] Huang, C. F.; Kuo, S. W.; Lin, F. J.; Huang, W. J.; Wang, C. F.; Chen, W. Y.; Chang, F. C. *Macromolecules*. **2006**, *39*, 300-308.
- [24.] Pittman, C. U.; Li, G. Z.; Ni, H. L. *Macromolecular Symposia*. **2003**, *196*, 301-325.
- [25.] Pittman, C. U.; Li, G. Z.; Cho, H. S. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. **2006**, *16*, 43-59.
- [26.] Zhang, Y. D.; Lee, S. H.; Yoonessi, M.; Liang, K. W.; Pittman, C. U. *Polymer*. **2006**, *47*, 2984-2996.
- [27.] Zhang, Y. D.; Lee, S. H.; Yoonessi, M.; Toghiani, H.; Pittman, C. U. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. **2007**, *17*, 159-171.
- [28.] Lichtenhan, J. D. *Comments on Inorganic Chemistry*. **1995**, *17*, 115-130.
- [29.] Musto, P.; Ragosta, G.; Scarinzi, G.; Mascia, L. *Polymer*. **2004**, *45*, 4265-4274.
- [30.] Chiang, C. L.; Ma, C. C. M.; Wu, D. L.; Kuan, H. C. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*. **2003**, *41*, 905-913.

- [31.] Rives, V.; Ulibarri, M. A. *Coordination Chemistry Reviews*. **1999**, *181*, 61-120.
- [32.] Reichle, W. T. *Solid State Ionics*. **1986**, *22*, 135-141.
- [33.] Evans, D. G.; Xue, D. A. *Chemical Communications*. **2006**, 485-496.
- [34.] Carlino, S. *Solid State Ionics*. **1997**, *98*, 73-84.
- [35.] Newman, S. P.; Jones, W. *New Journal of Chemistry*. **1998**, *22*, 105-115.
- [36.] Evans, D. G., Slade, R. C. T. in *Layered Double Hydroxides*; Duan, X., Evans, D. G., Eds.; Springer: Heidelberg, **2006**, pp 1-88.
- [37.] Bocclair, J. W.; Braterman, P. S. *Chemistry of Materials*. **1999**, *11*, 298-302.
- [38.] He, J., Wei, M., Li, B., Kang, Y., Evans, D. G., Duan, X. in *Layered Double Hydroxides*; Duan, X., Evans, D. G., Eds.; Springer: Heidelberg, **2006**, pp 89-119.
- [39.] Reichle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S. *Journal of Catalysis*. **1986**, *101*, 352-359.
- [40.] Iyi, N.; Matsumoto, T.; Kaneko, Y.; Kitamura, K. *Chemistry Letters*. **2004**, *33*, 1122-1123.
- [41.] Okamoto, K.; Iyi, N.; Sasaki, T. *Applied Clay Science*. **2007**, *37*, 23-31.
- [42.] Costantino, U.; Marmottini, F.; Nocchetti, M.; Vivani, R. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **1998**, 1439-1446.
- [43.] Liu, Z. P.; Ma, R. Z.; Ebina, Y.; Iyi, N.; Takada, K.; Sasaki, T. *Langmuir*. **2007**, *23*, 861-867.
- [44.] Inayat, A.; Klumpp, M.; Schwieger, W. *Applied Clay Science*. **2011**, *51*, 452-459.
- [45.] Li, F., Duan, X. in *Layered Double Hydroxides*; Duan, X., Evans, D. G., Eds.; Springer: Heidelberg, **2006**, pp 194-217.

- [46.] Zammarano, M.; Franceschi, M.; Bellayer, S.; Gilman, J. W.; Meriani, S. *Polymer*. **2005**, *46*, 9314-9328.
- [47.] Camino, G.; Maffezzoli, A.; Braglia, M.; De Lazzaro, M.; Zammarano, M. *Polymer Degradation and Stability*. **2001**, *74*, 457-464.
- [48.] Manias, E. *Nature Materials*. **2007**, *6*, 9-11.
- [49.] Möller, M. W.; Lunkenbein, T.; Kalo, H.; Schieder, M.; Kunz, D. A.; Breu, J. *Advanced Materials*. **2010**, *22*, 5245-5249.
- [50.] Sheng, N.; Boyce, M. C.; Parks, D. M.; Rutledge, G. C.; Abes, J. I.; Cohen, R. E. *Polymer*. **2004**, *45*, 487-506.
- [51.] Jang, B. N.; Wilkie, C. A. *Polymer*. **2005**, *46*, 2933-2942.
- [52.] Whelan, W. P. *Journal of Fire Retardant Chemistry*. **1979**, *6*, 206-219.
- [53.] Zhu, J.; Wilkie, C. A. *Polymer International*. **2000**, *49*, 1158-1163.
- [54.] Jiao, C. M.; Wang, Z. Z.; Chen, X. L.; Hu, Y. A. *Journal of Applied Polymer Science*. **2008**, *107*, 2626-2631.
- [55.] Manzi-Nshuti, C.; Wang, D. Y.; Hossenlopp, J. M.; Wilkie, C. A. *Polymer Degradation and Stability*. **2009**, *94*, 705-711.
- [56.] Konta, J. *Applied Clay Science*. **1995**, *10*, 275-335.
- [57.] Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly G. *Handbook of clay science*; Elsevier Ltd.: Amsterdam, **2006**.
- [58.] Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *Journal of Materials Research*. **1993**, *8*, 1179-1184.
- [59.] Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*. **1993**, *31*, 983-986.
- [60.] Beyer, G. *Journal of Fire Sciences*. **2005**, *23*, 75-87.
- [61.] Beyer, G. *Polymers & Polymer Composites*. **2005**, *13*, 529-537.

- [62.] Lagaly, G. in *Handbook of Clay Science*; Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G., Eds.; Elsevier Ltd.: Amsterdam, **2006**, pp 141-245.
- [63.] Kalo, H.; Möller, M. W.; Ziadeh, M.; Dolejs, D.; Breu, J. *Applied Clay Science*. **2010**, *48*, 39-45.
- [64.] Möller, M. W.; Handge, U. A.; Kunz, D. A.; Lunkenbein, T.; Altstädt, V.; Breu, J. *ACS Nano*. **2010**, *4*, 717-724.
- [65.] Gilman, J. W.; Kashiwagi, T.; Lichtenhan, J. D. *Sampe Journal*. **1997**, *33*, 40-46.
- [66.] Gilman, J. W. in *Flame retardant polymer nanocomposites*; Morgan, A. B., Wilkie, C. A., Eds.; Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, **2007**, pp 67-87.
- [67.] Kiliaris, P.; Papaspyrides, C. D. *Progress in Polymer Science*. **2010**, *35*, 902-958.
- [68.] Morgan, A. B.; Wilkie, C. A. *Flame retardant polymer nanocomposites*; Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, **2007**.
- [69.] Schartel, B.; Bartholmai, M.; Knoll, U. *Polymer Degradation and Stability*. **2005**, *88*, 540-547.
- [70.] Tamura, K.; Yokoyama, S.; Pascua, C. S.; Yamada, H. *Chemistry of Materials*. **2008**, *20*, 2242-2246.
- [71.] Beari, F.; Brand, M.; Jenkner, P.; Lehnert, R.; Metternich, H. J.; Monkiewicz, J.; Siesler, H. W. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2001**, *625*, 208-216.
- [72.] Holleman, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter Verlag: Berlin, **1985**.
- [73.] Su, S. P.; Jiang, D. D.; Wilkie, C. A. *Journal of Vinyl & Additive Technology*. **2004**, *10*, 44-51.

7 Publikationsliste

7.1 Publikationen

Schütz, M.R.; Sattler, K.; Deeken, S.; Klein, O.; Adasch, V.; Liebscher, C.H.; Glatzel, U.; Senker, J.; Breu, J. *Improvement of Thermal and Mechanical Properties of a Phenolic Resin Nanocomposite by In Situ Formation of Silsesquioxanes from a Molecular Precursor*. Journal of Applied Polymer Science, **2010**, *117*, 2272–2277.

Schütz, M.R.; Kalo, H.; Lunkenbein, T.; Breu, J.; Wilkie, C.A. *Intumescent-like Behavior of Polystyrene Synthetic Clay Nanocomposites*. Polymer, submitted.

Schütz, M.R.; Kalo, H.; Lunkenbein, T.; Gröschel, A.H.; Müller, A.H.E.; Wilkie, C.A.; Breu, J. *Shear Stiff, Surface Modified, Mica-like Nanoplatelets: A Novel Filler for Polymer Nanocomposites*. Journal of Materials Chemistry, submitted.

Schütz, M.R.; Schedl, A.E.; Wagner, F.; Breu, J. *Complexing Agent Assisted Synthesis of High Aspect Ratio Fe³⁺ Containing Layered Double Hydroxides*. Applied Clay Science, submitted.

Ziadeh, M.; Chwalka, B.; Kalo, H.; **Schütz, M.R.;** Breu, J. *A Facile Approach for Producing High Aspect Ratio Fluorohectorite Nanoplatelets by Utilizing a Stirred Media Mill*. Applied Clay Science, prepared.

7.2 Vorträge und Posterbeiträge

Schütz, M.R.; Wilkie, C.A.; Breu, J. *Flammability of Modified Li-Hectorite Polystyrene Nanocomposites*. Festkörper-Seminar, Hirschegg, Österreich, 2010.

Schütz, M.R.; Schedl, A.E.; Breu, J. *New synthetic route to Fe³⁺ containing layered double hydroxides (LDHs)*. 3rd EuCheMS Chemistry Congress, Nürnberg, 2010.

Schütz, M.R.; Schedl, A.E.; Breu, J. *Tailor made Fe³⁺ containing Layered Double Hydroxides (LDHs) for Flame Retardant Nanocomposites*. 2. Symposium „Nanostrukturierte Polymere“, Bayreuth, 2010.

Schütz, M.R.; Kalo, H.; Lunkenbein, T.; Breu, J.; Wilkie, C.A. *Flame Retardant Polymer Nanocomposites with new Layered Silicate Additives*. Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, 2011.

Schütz, M.R.; Schedl, A.E.; Breu, J. *New synthetic route to Fe³⁺ containing layered double hydroxides (LDHs)*. 16th International Symposium on Intercalation Compounds, Seč-Ústupy, Tschechische Republik, 2011.

8 Danksagung

Mein Dank gilt zunächst Prof. Josef Breu, der mich mit diesem interessanten und -für den Lehrstuhl- neuen Thema betraut hat. Vielen Dank für das entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheiten, die er mir immer wieder bei der Ausrichtung der Arbeiten gelassen hat. Es waren tolle Arbeitsbedingungen, die eine solche Promotion wesentlich einfacher gestalteten.

Außerdem möchte ich Dank sagen:

Katrin Sattler, Stefan Deeken und Volker Adasch von der Dronco AG für die tolle Zusammenarbeit innerhalb der ersten beiden Jahre meiner Promotion.

Sämtlichen Mitgliedern des Lehrstuhl AC I und des neuen Lehrstuhls AC III der Universität Bayreuth für diverse Diskussionen, Hilfestellungen, Messungen,... Auch unseren TAs, die immer Zeit für meine Anfragen aller Art gefunden haben. Besonders herausstellen möchte ich hier nur Hussein Kalo, Thomas Lunkenbein und Andreas Schedl, die direkt zu meinen Veröffentlichungen beigetragen haben.

Herrn Dr. Giesa (Labor für Polymerverarbeitung am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I, Prof. Schmidt) für die vielen ertragreichen Diskussionen, Tipps und Messungen im Bereich Polymerverarbeitung und -analytik. Sowie den Mitgliedern des Lehrstuhls Makromolekulare Chemie II, Prof. Müller, die mir bei meinen Polymersynthesen mit Rat und Tat zur Seite standen.

Besonders danke ich Prof. Wilkie, dass er mich an seinem Lehrstuhl aufgenommen hat und mich mit seiner ganzen Truppe dem Thema Flammenschutz näher gebracht hat.

Vielen Dank der großen Chemiker-Familie an der Uni Bayreuth, die nicht nur kollegial sondern besonders auch freundschaftlich zusammensteht. An die ein oder andere Stunde auch abseits der Chemie werde ich mich immer gerne erinnern!

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie und meiner Freundin Lisa, die mich besonders in harten Zeiten unterstützt und immer wieder aufgebaut haben. Ohne solchen Rückhalt läuft wirklich nur die Nase...

Und dann danke ich noch allen, die ich vergessen haben sollte: seid mir nicht böse!

9 Erklärung des Verfassers

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Weiterhin bestätige ich, dass ich weder diese noch eine andere Promotion an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden habe.

Bayreuth, 11. Mai 2011

Michael Schütz