

# Nanoclay/Polypropylene Nanocomposite Dyed Fiber



Nattaporn Aimampaiwong

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


2008

511230


**Thesis Title:** Nanoclay/Polypropylene Nanocomposite Dyed Fiber  
**By:** Nattaporn Aimampaiwong  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan  
Asst. Prof. Manit Nithitanakul  
Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya

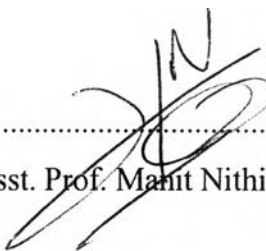
---

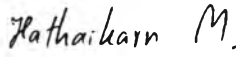
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

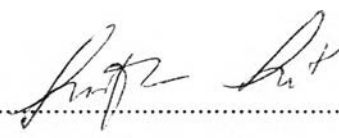
**Thesis Committee:**

  
.....  
(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)

  
.....  
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

  
.....  
(Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya)

  
.....  
(Assoc. Prof. Tawechai Amornsakchai)

  
.....  
(Dr. Jantip Suesat)

## ABSTRACT

4972013063: Polymer Science Program

Nattaporn Aimampaiwong: Nanoclay/Polypropylene Nanocomposite Dyed Fiber.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan, Asst. Prof. Manit Nithitanakul, and Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya 94 pp.

Keywords: Nanoclay-polypropylene fiber/Dyed fiber

Nowadays, polypropylene was widely used in fiber industry because of its advantages such as low density, good chemical resistance, easy processibility, good surface resistance, strain resistance, and especially it has low cost which is the advantage over nylon and polyester fibers. However, polypropylene has some drawbacks relating to its dye-ability due to its non polar aliphatic structure and high crystallinity; it does not have active sites to attach with functional groups of dyes, resulting in poor dyeability. In this study, the organoclay was incorporated into polypropylene (PP) fiber to act as a dye sorption part for improving the dyeability of the fiber. The dyeability of organoclay-polypropylene fibers extruded at different draw ratios was investigated, as well as those with different surfactant modified-nanoclays. The results from K/S (a color intensity indicator) showed that the PP fiber modified with 5 phr organoclay can absorb dye molecules better than the unfilled fiber because adding organoclay causes an enhancement in the polar group and active sites for the dye molecules. In addition, fiber modified with 5 phr BTC-organoclay showed better dye absorption than DOEM-organoclay because the aromatic groups in the BTC-organoclay is more significant than polar groups of the DOEM-organoclay. Among acid, basic, disperse, and direct dyes, the disperse dye is the best dye for the organoclay/PP fiber, and the dyeability of the organo-modified PP is much better than the unfilled fiber. The increment of organoclay in PP fibers 3, 5, and 7 parts per hundred (phr) results in the increasing of dye absorption.

## บทคัดย่อ

ณัฐพร เอ็มอำไพวงศ์ : เส้นใยนาโนเคลย์/พอลิพรอพิลีน นาโนคอมพอสิต์ย้อมสีได้ (Nanoclay/Polypropylene Nanocomposite Dyed Fiber) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์ ผศ. ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล และ ผศ. ดร. หทัยกาญจน์ มนัสปิยะ 94 หน้า

เส้นใยพอลิพรอพิลีนเป็นเส้นใยที่มีการนำไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง เนื่องจากคุณสมบัติหลายประการ อาทิเช่น น้ำหนักเบา ทนทานต่อสารเคมี ขึ้นรูปได้ง่ายและราคาถูก แต่เส้นใยชนิดนี้มีข้อด้อยคือ มีความสามารถในการย้อมสีได้ต่ำหรือไม่สามารถย้อมสีได้ เนื่องจากพอลิเมอร์ชนิดนี้มีโครงสร้างที่ไม่มีขั้วและมีความเป็นผลึกสูง ซึ่งทำให้ไม่มีหมู่ที่ทำหน้าที่ในการทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสีย้อม ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาปรับปรุงคุณสมบัติในการย้อมติดสีของเส้นใยพอลิพรอพิลีน โดยการเติมออร์แกโนเคลย์เพื่อทำหน้าที่ในการจับกับ โมเลกุลของสีย้อม นอกจากนี้ยังได้ศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในการปรับปรุงคุณสมบัติของแร่ดินเหนียวและความเร็วในการดึงเส้นใยในขั้นตอนการผลิตเส้นใยต่อคุณสมบัติการติดสีย้อม จากผลการทดลองพบว่า หลังจากการย้อมแล้ว เส้นใยออร์แกโนเคลย์/พอลิพรอพิลีนมีการย้อมติดสีได้สีเข้มกว่าเส้นใยพอลิพรอพิลีนที่ยังไม่ได้มีการเติมออร์แกโนเคลย์ เนื่องจากออร์แกโนเคลย์จะทำหน้าที่เป็นหมู่ที่สามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสีได้ นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มความชื้นให้กับเส้นใยทำให้สามารถจับกับโมเลกุลของสีที่มีขั้วได้ นอกจากนี้ยังพบว่าเส้นใยที่มีการเติมออร์แกโนเคลย์ที่มีการปรับปรุงคุณสมบัติด้วยสารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนประกอบของกลุ่มอะโรมาติก จะทำให้เส้นใยสามารถย้อมติดสีได้ดีกว่าเส้นใยที่มีออร์แกโนเคลย์ที่ปรับปรุงด้วยสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีหมู่อะโรมาติกเป็นส่วนประกอบ จากการย้อมสีเส้นใยด้วยสีชนิดต่างๆกันคือ สีแอสิด สีเบสิก สีดิสเพิร์ส และสีไดเร็ค พบว่า เส้นใยออร์แกโนเคลย์/พอลิพรอพิลีนสามารถย้อมติดสีชนิดดิสเพิร์สได้ดีที่สุด และเมื่อใส่ออร์แกโนเคลย์ในปริมาณ 3, 5 และ 7 ส่วน ใน 100 ส่วน ของพอลิพรอพิลีนพบว่าความสามารถในการติดสีย้อมเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของออร์แกโนเคลย์เพิ่มขึ้น

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, the author would like to give special thanks to her advisors, Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan, Asst. Prof. Manit Nithitanakul, and Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya for their intensive suggestions, valuable guidance and vital help throughout this research. In addition, the author deeply thanks to Assoc. Prof. Taweechai Amornsakchai and Dr. Jantip Suesat for serving on her thesis committee.

The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the National Research Council of Thailand (NRCT); Polymer Processing and Polymer Nanomaterial Research Units; the petroleum and Petrochemical college; and Postgraduate Education and Research Programs in the National Excellent Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

The authors would like to thank Thai Nippon Chemical Industry Co, Ltd., for providing the raw materials to carry out this research.

Special thanks go to all of the Petroleum and Petrochemical College's faculties who have tendered invaluable knowledge and to the college staff who willingly gave supports and encouragements.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank PPC Ph.D. students (especially, Ms. Nattaya Muksing and Mr. Wachiraphol Sinthavathavorn) and all her PPC friends for their assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. Also, the author is greatly indebted to her parents and her family for their support, love and understanding.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	x
Abbreviations	xiv
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>5</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>22</b>
<b>IV NANOCCLAY/PP NANOCOMPOSITE DYED FIBER</b>	<b>36</b>
4.1 Abstract	36
4.2 Introduction	36
4.3 Experimental	38
4.4 Results and Discussion	42
4.5 Conclusions	79
4.6 Acknowledgements	80
4.7 References	80
<b>VI CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>84</b>

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>REFERENCES</b>	86
<b>APPENDICES</b>	88
<b>CURRICULUM VITAE</b>	94

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Methyl orange adsorption capacity by mean of Langmuir isotherm	16
2.2	Methylene blue adsorption capacity by mean of Langmuir isotherm	16
2.3	Langmuir constant for adsorption of AR 151 onto CDBA-bentonite and CP-bentonite	17
2.4	Chemical constitution of the quaternary ammonium used for modification of the clay	18
2.5	Moisture absorption of pure PP and PP/OMMT fibers	20
3.1	Draw ratio of fiber	28
3.2	Dyeing condition for acid dye	32
3.3	Dyeing condition for basic dye	33
3.4	Dyeing condition for disperse dye	33
3.5	Dyeing condition for direct dye	34
4.1	Crystal size of (130) plane of polypropylene and organoclay/polypropylene nanocomposite fibers at various draw ratio	45
4.2	Effect of amount and type of organoclay on the degradation temperature of the fibers	48
4.3	Effect of compatibilizers on thermal and crystal behavior of fibers	52
4.4	Effect of surfactant on thermal and crystal behavior of fibers	52
4.5	Effect of amount of organoclay on thermal and crystal behavior of fibers	53
4.6	Effect of draw ratio on thermal and crystal behavior of fibers	53
4.7	Orientation of the fibers	54



<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
4.8 Mean roughness values of PP and organoclay-PP nanocomposite fibers	57
4.9 Color intensity reading (CIE parameter) of dyed fibers with different types of dye and compatibilizers.	69
4.10 Color intensity reading (CIE parameter) of dyed fibers with different types of dye and surfactants used to modified clay.	70
4.11 Color intensity reading (CIE parameter) of dyed fibers with various clay content	70
4.12 Wash fastness properties of fibers	80

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Structure of 2:1 phyllosilicates	10
2.2 Organo-modification and dye absorption of clay	11
2.3 Melt spinning	12
2.4 XRD curves of Na-MMT and PP/MMT	19
2.5 SEM images of pure PP fiber and PP/OMMT hybrid fiber	20
2.6 Build up curves for (a) the C.I. Acid Red 266 (b) C.I. Disperse Red 151	22
2.7 Build up curve for (a) C.I. Acid Red 266 (b) C.I. Disperse Red 65	23
3.1 Structure of DOEM	24
3.2 Structure of BTC 8358 <sup>®</sup>	25
3.3 Melt Spinning Machine	30
3.4 Time-temperature profile for dyeing process	34
4.1 XRD patterns of PP fiber with various draw ratio	44
4.2 XRD patterns of BTC/PP fiber with various draw ratio	44
4.3 XRD patterns of DOEM/PP fiber with various draw ratio	45
4.4 TG-DTA curves of unmodified and various amount of BTC-organoclay modified PP fibers.	47
4.5 TG-DTA curves of unmodified and various amount of DOEM-organoclay modified PP fibers.	47
4.6 Effect of compatibilizers on the melting temperature ( $T_m$ ) of the fibers	48
4.7 Effect of compatibilizers on the crystallization temperature ( $T_c$ ) of the fibers	49
4.8 Effect of type of organoclay on the melting temperature ( $T_m$ ) of the fibers	49

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.9 Effect of type of organoclay on the crystallization temperature ( $T_c$ ) of the fibers	50
4.10 Effect of amount of organoclay on the melting temperature ( $T_m$ ) of the fibers	50
4.11 Effect of amount of organoclay on the crystallization temperature ( $T_c$ ) of the fibers	51
4.12 Effect of amount of DOEM-organoclay on the melting temperature ( $T_m$ ) of the fibers	51
4.13 Effect of amount of organoclay on the crystallization temperature ( $T_c$ ) of the fibers	52
4.14 SEM and SEM-EDX images of fiber cross-section (a) 3 phr BTC/Sur/PP (b) 5 phr BTC/Sur/PP (c) 7 phr BTC/Sur/PP	56
4.15 SPM images of fiber surface (a) PP fiber (b) 5 phr BTC/Sur/PP fiber (c) 5 phr DOEM/Sur/PP fiber	57
4.16 Stress at break of PP and organoclay/PP nanocomposite fibers	58
4.17 Young's Modulus of PP and organoclay/PP nanocomposite fibers	59
4.18 % Strain at break of PP and organoclay/PP nanocomposite fibers	59
4.19 Stress at break of BTC and DOEM organoclay/PP fiber with various draw ratio	60
4.20 Young's Modulus of BTC and DOEM organoclay/PP fiber with various draw ratio	60
4.21 % Strain at break of BTC and DOEM organoclay/PP fiber with various draw ratio	61
4.22 Color build up curve of 5 phr BTC/Surlyn/PP fibers dyed with disperse dye	62

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.23 Dye uptake of PP and modified PP fiber with various compatibilizers	65
4.24 K/S values of PP and modified PP fiber with various compatibilizers	65
4.25 Dye uptake of PP and modified PP fiber with various organoclays	66
4.26 K/S values of PP and modified PP fiber with various organoclays and dyed with 4 different types of dye	66
4.27 K/S values of disperse dyed PP fibers modified with various amount of organoclay	67
4.28 K/S values of acid dyed PP fibers modified with various amount of organoclay	67
4.29 K/S values of disperse dyed fibers extruded with different draw ratio	68
4.30 K/S values of acid dyed fibers extruded with different draw ratio	68
4.31 Images (120x) of fibers dyed with acid dye (a) PP (b) 5 phr BTC/Surlyn/PP (c) 5 phr DOEM/Surlyn/PP	72
4.32 Images (600x) of fiber cross-section dyed with acid dye (a) PP (b) 5 phr BTC/Surlyn/PP (c) 5 phr DOEM/Surlyn/PP	73
4.33 Images (120x) of fibers dyed with basic dye (a) PP (b) 5 phr BTC/Surlyn/PP	74
4.34 Images (600x) of fiber cross-section dyed with basic dye (a) PP (b) 5 phr BTC/Surlyn/PP	74
4.35 Images (120x) of fibers dyed with direct dye (a) PP (b) 5 phr BTC/Surlyn/PP	75
4.36 Images (600x) of fiber cross-section dyed with direct dye (a) PP (b) 5 phr BTC/Surlyn/PP	75

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.37 Images (120x) of fibers dyed with disperse dye (a) PP (b) 6 phr Surlyn/PP (c) 15 phr PP-g-MAH/PP	76
4.38 Images (120x) of fibers dyed with disperse dye (d) 5 phr BTC/Surlyn/PP (e) 5 phr DOEM/Surlyn/PP (f) 5 phr BTC/PP-g-MAH/PP	77
4.39 Images (600x) of fiber cross-section dyed with disperse dye (a) PP (b) 5 phr BTC/Surlyn/PP (c) 5 phr DOEM/Surlyn/PP (d) 5 phr BTC/PP-g-MAH/PP	78
4.40 Images (120x) of 5 phr BTC/Surlyn/PP fibers dyed with disperse dye and extruded with different draw ratio (x1000) (a) 15.3 (b) 26.5 (c) 36.6 (d) 47.6	79

## ABBREVIATIONS

PP	Polypropylene
BTC	N-alkyl dimethyl ammonium chloride
DOEM	Methyl di-[(partially hydrogenated) tallow carboxyethyl]-2-dihydroxyethyl ammonium methyl sulfate
PP-g-MAH	Polypropylene graft maleic anhydride
Surlyn	Sodium-neutralized ethylene-co-methacrylic acid