

**MODIFICATION OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC POROUS CLAY  
HETEROSTRUCTURES FOR THE APPLICATION IN  
ENTRAPPING SYSTEM**

Kasinee Prakobna

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,  
Case Western Reserve University and Institute Français du Pétrole

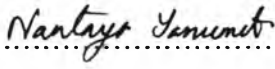
2007

**502034**

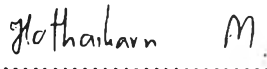
**Thesis Title:** Modification of Hybrid Organic-Inorganic Porous Clay  
Heterostructures for the Application in Entrapping System  
**By:** Kasinee Prakobna  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Dr. Hathaikarn Manuspiya  
Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan

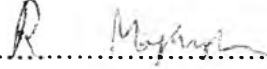
---

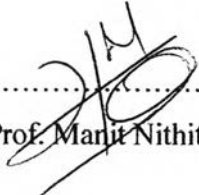
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn  
University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of  
Science

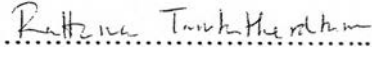
  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Dr. Hathaikarn Manuspiya)

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

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

  
.....  
(Dr. Rattana Tantatherdtum)

## ABSTRACT

4872006063: Polymer Science Program

Kasinee Prakobna: Modification of Hybrid Organic-Inorganic Porous Clay Heterostructures for the Application in Entrapping System.

Thesis Advisors: Dr. Hathaikarn Manuspiya and Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan 90 pp.

Keywords: Porous clay heterostructures/ Ethylene adsorption/ Polypropylene/ Nanocomposites/ Ethylene permeability

Porous clay heterostructures (PCHs) and hybrid organic-inorganic PCHs (HPCHs) were prepared through surfactant-directed assembly of tetraethoxysilane (TEOS) and TEOS/methyltetraethoxysilane (MTS) into the galleries of Na-bentonite clay, respectively. The reaction carried out in the presence of intragallery surfactant templates (cetyltrimethylammonium ion and dedecylamine). Before the synthesis, pH of the bentonite clay was adjusted to 4 conditions including pH 9, 7, 5 and 3. To investigate the formation of porous structures, the products were characterized by  $N_2$  adsorption-desorption, XRD, SEM, TEM and FTIR techniques. The results reveal that PCHs have surface areas of 501-668  $m^2/g$ , an average pore diameter in the supermicropore to small mesopore range of 3.01-3.85 nm, and a pore volume of 0.43-0.64 cc/g, while HPCHs have a result of 469-582  $m^2/g$ , 3.19-3.88 nm, and 0.33-0.49 cc/g, respectively. New applications of the PCHs and HPCHs materials are expected in active packaging for ethylene entrapping system. The ethylene adsorption capacity of these porous clays was investigated using GC. The results reveal that the enhancement of the hydrophobicity on HPCHs play an important role in ethylene adsorption. Polypropylene/porous clay nanocomposites films were fabricated to thin film by blow film extrusion machine. The nanocomposites were characterized by using XRD, DSC and TG-DTA. To investigate gas permeability of PP/PCHs and PP/HPCHs nanocomposite films, these films were measured ethylene permeability and they revealed the possibility of finding a new application for ethylene scavenger films in active packaging.

## บทคัดย่อ

เกศินี ประกอบนา : การดัดแปลงโครงสร้างของดินให้มีรูพรุนพร้อมทั้งการดัดแปลงด้วยสารอินทรีย์เพื่อการนำไปใช้ประโยชน์ในการทำหน้าที่เป็นตัวดักจับ (Modification of hybrid organic-inorganic porous clay heterostructures for the application in entrapping system) อ. ที่ปรึกษา : ดร. หทัยกานต์ มนต์สปียะ และ รศ.ดร. รัตนาวรรณ มกรพันธ์ 90 หน้า

ดินที่มีการดัดแปลงโครงสร้างให้มีรูพรุนพร้อมทั้งการดัดแปลงโครงสร้างด้วยสารอินทรีย์ถูกเตรียมขึ้นจากการรวมตัวกันของสารผสมระหว่างเตตระเอทอกซีไซเลนและเมทิลเอทอกซีไซเลนระหว่างชั้นดิน โซเดียม-เบนโทไนต์ การดัดแปลงโครงสร้างดังกล่าวเกิดขึ้นโดยมีการใช้สารลดแรงตึงผิว (เซทิล ไตรเมทิลแอมโมเนียม และ โดเดซิลามีน) เป็นแม่แบบของรูพรุน โดยก่อนการดัดแปลงโครงสร้างดินดังกล่าวได้มีการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของดินเป็น 4 ค่า คือ 9, 7, 5 และ 3 จากการศึกษาการเกิดโครงสร้างรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับก๊าซในโตรเจนพบว่าดินที่มีการดัดแปลงโครงสร้างรูพรุนมีพื้นที่ผิว 501-668 เมตร<sup>2</sup>/กรัม, ขนาดรูพรุน 3.01-3.85 นาโนเมตร, และปริมาตรรูพรุน 0.43-0.64 เซนติเมตร<sup>3</sup>/กรัม ขณะที่ดินที่มีรูพรุนและถูกดัดแปลงโครงสร้างด้วยสารอินทรีย์มีค่าเท่ากับ 469-582 เมตร<sup>2</sup>/กรัม, 3.19-3.88 นาโนเมตร, และ 0.33-0.49 เซนติเมตร<sup>3</sup>/กรัม ตามลำดับ ดินที่ถูกดัดแปลงโครงสร้างดังกล่าวถูกนำมาใช้ประโยชน์เป็นตัวดักจับก๊าซเอธิลีนในบรรจุภัณฑ์ฉลาด โดยเมื่อวัดค่าการดูดจับก๊าซเอธิลีนด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีพบว่าการเพิ่มความชอบสารอินทรีย์ด้วยการดัดแปลงโครงสร้างให้มีหมู่แทนที่เป็นสารอินทรีย์สามารถเพิ่มค่าการดูดจับก๊าซเอธิลีนได้เพิ่มขึ้นดินดังกล่าวนี้ถูกนำมาเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มนาโนคอมโพสิตของพอลิพรอพิลีนกับดินที่มีการดัดแปลงโครงสร้างโดยใช้เครื่องเป่าฟิล์มแล้วศึกษาสมบัติด้วยเทคนิคต่าง ๆ โดยเฉพาะการศึกษาการซึมผ่านของก๊าซเอธิลีนบนแผ่นฟิล์มดังกล่าว ซึ่งพบว่ามีความเป็นไปได้ที่จะนำฟิล์มนาโนคอมโพสิตนี้มาใช้เป็นแผ่นฟิล์มดักจับก๊าซเอธิลีนในบรรจุภัณฑ์ฉลาด

## ACKNOWLEDGEMENTS

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

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

The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand; Thailand Research Fund (TRF); and also National Research Council of Thailand (NRCT).

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 support and encouragement.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank PPC Ph.D. students and all her PPC friends for their friendly 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	ix
Abbreviations	xi
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE REVIEW</b>	 <b>4</b>
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	 <b>17</b>
 <b>IV MODIFICATION OF POROUS CLAY HETEROSTRUCTURES (PCHs) AND HYBRID ORGANIC-INORGANIC PCHs (HPCHs) FOR ETHYLENE ENTRAPPING SYSTEM</b>	   <b>23</b>
4.1 Abstract	23
4.2 Introduction	23
4.3 Experimental	25
4.4 Results and Discussion	28
4.5 Conclusions	41
4.6 Acknowledgements	41
4.7 References	41

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>V</b>	
<b>MODIFICATION OF POROUS CLAY HETEROSTRUCTURES (PCHs) AND HYBRID ORGANIC-INORGANIC PCHs (HPCHs) FOR ETHYLENE ENTRAPPING SYSTEM</b>	<b>43</b>
5.1 Abstract	43
5.2 Introduction	43
5.3 Experimental	46
5.4 Results and Discussion	49
5.5 Conclusions	63
5.6 Acknowledgements	64
5.7 References	64
<b>VI</b>	
<b>CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>66</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>68</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>73</b>
<b>Appendix A</b>	<b>73</b>
<b>Appendix B</b>	<b>84</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>90</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER IV</b>		
4.1	Comparison of the basal spacing of BTN and pH-adjusted BTN	30
4.2	Comparison of the basal spacing of BTN and organoclay of BTN	30
4.3	Porosity characteristics of BTN, PCHs and HPCHs obtained from various pH-adjusted BTN	37
<b>CHAPTER V</b>		
5.1	Porosity characteristics of BTN, PCHs and HPCHs obtained From various pH-adjusted BTN	53
5.2	Element percentage of representative porous clay nanocomposite films	54
5.3	Crystallization behavior of PP and porous clay nanocomposites	59
5.4	Thermal properties of PP and porous clay nanocomposites	62
5.5	Ethylene permeability of PP and porous clay nanocomposite films	63



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
<b>CHAPTER II</b>	
2.1	4
2.2	7
2.3	9
2.4	11
2.5	14
<b>CHAPTER IV</b>	
4.1	28
4.2	29
4.3	31
4.4	33
4.5	35
4.6	36
4.7	36
4.8	38
4.9	39
4.10	39
4.11	40

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER V</b>	
5.1 SEM images of BTN, PCH-9, and HPCH-9	50
5.2 TEM images of PCH-9 and HPCH-9	51
5.3 N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of BTN, PCHs and HPCHs	52
5.4 SEM image and consistent EDX micrographs of 1% PCH-9/Surlyn/ PP including SEM image, Si mapping, Al mapping and O mapping	55
5.5 SEM image and consistent EDX micrographs of 1% HPCH-9/ Surlyn/PP including SEM image, Si mapping, Al mapping and O mapping	56
5.6 XRD patterns of PP and various porous clay nanocomposite films	57
5.7 DSC cooling scan thermograms of pure PP and various porous clay nanocomposites	58
5.8 DSC heating scan thermograms of pure PP and various porous clay nanocomposites	60
5.9 TG-DTA curves of pure PP and various PCH nanocomposites	61
5.10 TG-DTA curves of pure PP and various HPCH nanocomposites	61

**ABBREVIATIONS**

BTN	Na-bentonite
PCHs	Porous clay heterostructures
HPCHs	Hybrid organic-inorganic porous clay heterostructures
PCH-n	pH adjusted porous clay heterostructures (n denotes pH condition)
HPCH-n	pH adjusted hybrid organic-inorganic porous clay heterostructures (n denotes pH condition)
CTAB	Cetyltrimethylammonium bromide
PP	Polypropylene