

**PREPARATION OF POROUS HYBRID COMPOSITE FROM
CALCIUM SAND**

Vararat Swatdiponphallop

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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

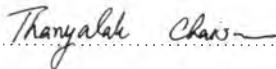
2013

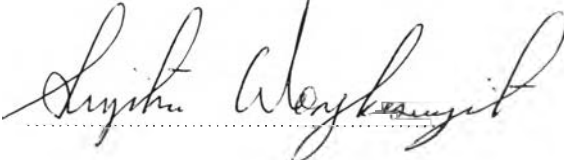
Thesis Title: Preparation of Porous Hybrid Composite from Calcium Sand
By: Vararat Swatdiponphallop
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Dr. Stephan Thierry Dubas

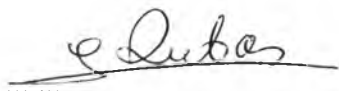
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science

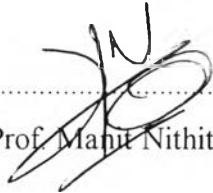

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)


Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)


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


.....
(Dr. Stephan Thierry Dubas)


.....
(Asst. Prof. Mahit Nithitanakul)


.....
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

บทคัดย่อ

นางสาววารัตน์ สวัสดิ์พรพัฒน์ : porous hybrid composite จากทรายเกาะเสม็ดสำหรับ
ทำเซนเซอร์ตรวจจับสารโลหะหนักชนิด นิกเกิล (Porous Hybrid composite from Samcd Sand for
Nickel) อ.ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ รองศาสตราจารย์ ดร.สุจิตรา
วงศ์เกษมจิตต์ และ ดร. สเตฟาน เทียร์รี่ คูบาส 68 หน้า

ทรายจากเกาะเสม็ด เป็นทรายที่มีลักษณะแตกต่างจากทรายอื่นๆ ในประเทศไทย คือเป็น
ทรายที่มีองค์ประกอบหลักทางเคมีคือ สารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ด้วยคุณสมบัติ
ที่ไม่เป็นพิษ ราคาถูก และ นำมาใช้ใหม่ได้ จึงเลือกสารจากเสม็ดมา ใช้ในงานวิจัยการผลิตไฮบริดจ์
คอมโพสิตที่มีรูพรุน โดยนำมาใช้เป็นสารประกอบบอไนทรีย์ในรูปของเฟสที่กระจายตัวอยู่
(disperse phase) ในการสังเคราะห์ได้เลย โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการใดๆ และมีเนื้อหลัก
(matrix) เป็นพอลิเมอร์นั่นคือโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) การสังเคราะห์สารไฮบริดจ์คอมโพสิต
ที่มีรูพรุน ผ่านกระบวนการขึ้นรูปโดยใช้หลักการทำให้แห้งเพื่อนำน้ำออกในบรรยากาศปกติ
(ambient drying) ทรายจากเสม็ดผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ทางกายภาพ และเคมี
ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD), ฟลูออโรสโคปอินฟราเรด (FTIR) สเปกโตรสโคปี,
และ เครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (TGA) จากผลการทดลองพบว่า แคลเซียมคาร์บอเนต
บริสุทธิ์ 99.8 เปอร์เซ็นต์ ส่วนผลิตภัณฑ์ไฮบริดจ์คอมโพสิตที่มีรูพรุนสูง ได้ถูกนำไปพิสูจน์
เอกลักษณ์ทางด้านกายภาพ เคมี และสัณฐานวิทยาด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD), ฟลู
ออโรสโคปอินฟราเรด (FTIR) สเปกโตรสโคปี, เครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (TGA),
และสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (SEM) และเครื่องก๊าซพิคโนมิเตอร์ ในงานวิจัยนี้ได้
ทำการศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของวัสดุเพื่อนำไปใช้สำหรับทำเซนเซอร์ (sensor)
ตรวจจับสารโลหะหนักชนิดนิกเกิล โดยเลือกสภาวะการทดลองที่สารประกอบมีรูพรุนมากที่สุด
นั่นคือที่สภาวะ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ในน้ำ และมีแคลเซียมคาร์บอเนต
ในสัดส่วน 50 : 50 กับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ ผลิตภัณฑ์มีรูพรุนสูงร้อยละ 79.32 ของสารขึ้น
หนึ่งๆ ถูกเลือกมาเพิ่มสารไดเมทิลไกลออกซิม (DMG) ร้อยละ 2 ในเอทานอล ในการสังเคราะห์
ผลิตภัณฑ์ในสัดส่วน 50:50 กับน้ำ เมื่อนำผลิตภัณฑ์สุดท้ายไปใช้ในการตรวจจับโลหะหนักประเภท
นิกเกิล สารประกอบของ $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ จะเกิดขึ้น และสามารถเห็นสีชมพูอมแดงของสารประกอบ
ดังกล่าวได้ด้วยตาเปล่า และค่าความเข้มของสีสามารถวัดค่าการดูดกลืนแสงได้ในค่าแอมซอ
แบนซ์ (absorbance) ผ่านเครื่องสเปกโตรโฟโตเมตริก (spectrophotometric)

ABSTRACT

5472019063: Polymer Science Program

Vararat Swatdiponphallop: Preparation of Porous Hybrid Composite from Calcium Sand.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Dr. Stephan Thierry Dubas 68 pp.

Keywords: Samed sand / Calcium carbonated / Polyvinylalcohol / Hybrid /composite/ Boric acid / Solvent exchange / Ambient-drying method.

Koh Samed sand, which contains mostly calcium carbonate, was chosen to prepare a porous hybrid composite because it is cheap and non toxic. High molecular weight poly(vinyl alcohol) (PVA) was used as an organic phase, while boric acid was added as a crosslinking agent to improve mechanical properties. The resulting products were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, Thermogravimetric analysis (TGA), and electron microscopy (SEM) and gas pycnometer. In order to use this hybrid porous material as a sensor to detect nickel ions (Ni^{2+}) in waste water from batteries or nickel alloy manufacturers, 2% (w/w) Dimethylglyoxime (DMG) in ethanol was added as a detector. The formation of the $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ complex from nickel (II) ions and DMG had a red-pink complex ion that was visible to the naked-eye. Spectrophotometric measurements were taken to test colorimetric response.

ACKNOWLEDGEMENTS

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petrochemical Technology and Advanced Materials, Thailand.

I would like to show my gratitude to my advisor and co advisors, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan , Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, and Dr. Stephan Thierry Dubas for suggestion, encouragement, guidance, and support throughout the thesis enabled me to develop an understanding of the subject. Moreover, I would like to thank all of the members in my research group for their kindness, cheerfulness, suggestions, encouragement, and friendly assistance.

Finally, I am particularly grateful for financial and moral supports of my family during my Master Degree study.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	xi
Abbreviations	xiv
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 3
2.1 Koh Samed's Sand	3
2.2 Polyvinyl Alcohol	3
2.2.1 Introduction of Polyvinyl Alcohol	3
2.2.2 Properties of Polyvinyl Alcohol	4
2.2.3 Applications of Polyvinyl Alcohol	5
2.3 The Production of Porous Polymer Particles	5
2.4 Organic/Inorganic Hybrid Composite	6
2.5 Boric Acid as a Crosslink Agent	8
2.6 PVA with Freeze/ Thaw process	10
2.6.1 Introduction of Freeze/ Thaw Process	10

CHAPTER	PAGE
2.6.2 Physicochemical Bases of Cryotropic Gelation of PVA Solutions	11
2.6.3 The Using of Freeze/ Thaw Process	13
2.7 Dimethylglyoxime and Heavy Metal	15
2.4.1 Dimethylglyoxime and Nickel	15
2.4.2 Dimethylglyoxime and Cobalt	17
2.8 Aerogel	18
2.8.1 Introduction of Aerogel	18
2.8.2 Application of Aerogel	19
 III EXPERIMENTAL	 22
3.1 Materials	22
3.2 Equipment	22
3.2.1 Centrifugal Ball Mill S100/ Ball Mill Machine	22
3.2.2 Carbolite Furnace/ Furnace Equipment	22
3.2.3 Thermo Nicolet, Nexus 670/ Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrophotometer	22
3.2.4 Perkin Elmer(TG-TGA)/ Thermogravimetric Analyzer	23
3.2.5 Rigaku DMAX 2200 HV/ X-Ray Diffractometer (XRD)	23
3.2.6 Hitachi FE-SEM S4800 / Scanning Electron Microscope (SEM)	23
3.2.7 Quantachrome, Ultrapycnometer1000/ Pycnometer	23
3.2.8 Reflectance Spectroscopy	23
3.3 Methodology	24
3.3.1 Synthesis Calcium Carbonate from Samed's Sand	24
3.3.2 Synthesis of PVA-CaCO ₃ Hybrid Composite Material	24

CHAPTER	PAGE
3.3.3 Testing of PVA-CaCO ₃ Hybrid Composite Material as Nickel Sensor	26
3.3.4 Synthesis of PVA-CaCO ₃ Hybrid Composite as a Nickel Sensor	27
3.3.5 Sensor Performance Testing	28
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Abstract	28
4.2 Introduction	28
4.3 Experimental	29
4.4 Results and Discussions	31
4.4.1 Characterizatoins of Koh Samed's Sand	31
4.4.2 Preparation of PVA-CaCO ₃ Hybrid Composite Material	32
4.4.2.1 The Variation of PVA and CaCO ₃ in Water	33
4.4.2.2 The Variation of CaCO ₃ in Matrix	34
4.4.2.3 The Suitable Content of Boric Acid	39
4.4.3 Material Properties	46
4.4.3.1 The Properties Results of Material in a Variation of Calcium Carbonate Sand and % PVA in Water from Ultrapycnometer Gas Meter	46
4.4.3.2 The Properties Results of Material in a Variation of Calcium Carbonate Sand and % PVA in Water from SEM	49
4.5 Application	51

CHAPTER		PAGE
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	62
	REFERENCES	63
	CURRICULUM VITAE	68

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
8.3	Identifications of aerogel properties, features and applications	20
3.3.2	The preparation of material with different ratio components	25
3.3.4	The mixture of the PVA-CaCO ₃ composite sensor to synthesized	28
4.4	The preparation of different content of PVA in water	33
4.12	The content of boric acid solution at the volume that would completely react with various content of pure PVA from calculation	39
4.13	The content of boric acid solution at the optimum volume for various % PVA	40
4.18	The average density, average volume and % porosity of PVA with different sand contents (using; 1.5 mL of 1.0 M boric acid solution)	46

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The chemical structure and the appearance of PVA.	3
2.2 Transesterfication of polyvinyl acetate to polyvinyl alcohol.	4
4.1 Inorganic- organic hybrid networks obtained by sol- gel processing.	7
5.1 Transesterfication of polyvinyl acetate to polyvinyl alcohol.	8
5.2 A chemical equation of boric aqueous and borate ions physical properties of polyvinyl alcohol.	8
6.1 Three-dimension network structure of freeze/thawed PVA gels.	12
6.2 Structure of PVA formations.	12
6.3 SEM images of different freeze–thaw cycles of PVA.	14
6.4 Histogram of Young’s modulus varied according to different freeze-thaw cycles.	15
7.1 A chemical equation of Dimethylglyoxime and Nickel.	16
7.2 A structure of chloro(pyridine)cobaloxime and sample of chloro(pyridine)cobaloxime.	17
8.1 Principal of (a) supercritical dying and (b) freeze-drying.	19
8.2 Publications number of aerogel.	20
3.3.1 Flow diagram showing synthesis of PVA-CaCO ₃ hybrid composite material via sol-gel process.	25
3.3.3. Flow diagram showing synthesis of PVA-CaCO ₃ hybrid composite material as nickel sensor via sol-gel process.	27

FIGURE	PAGE
4.1 XRD spectra of calcium carbonate sand 2 θ bragg angle.	31
4.2 X-Ray diffraction patterns of calcite.	32
4.3 FT-IR spectra of CaCO ₃ from Samed sand.	32
4.5 The FTIR spectra of pure PVA (a), PVA-CaCO ₃ composite (b) and calcium carbonate (c).	34
4.6 The FTIR spectra of pure PVA (a), PVA-CaCO ₃ composite (b) and calcium carbonate (c).	35
4.7 The material before and after drying.	36
4.8 Percentage of shrinkage using various ratios of PVA and CaCO ₃ and different percentages of PVA in water (with 1.0 mL; 1M boric acid solution).	36
4.9 Percentage of shrinkage using various ratios of PVA and CaCO ₃ and different percentages of PVA in water (with 1.5 mL; 1M boric acid solution).	37
4.10 Percentage of shrinkage using various ratios of PVA and CaCO ₃ and different percentages of PVA in water (with 2.0 mL; 1M boric acid solution).	37
4.11 The reaction of forming a polymeric gel by boric and PVA	39
4.14 The FTIR spectra of pure PVA (a), crosslinked PVA (b) and boric acid (c).	41
4.15 TGA thermograms of (a) Samed sand (CaCO ₃)	42
4.16 TGA thermograms of (a) pure PVA, (b) PVA-CaCO ₃ porous composite	43
4.17 Diagram of (a) Elimination reaction of water and (b) Chain-scission reactions of polyenes	44
4.19 SEM micrographs at 2k magnified of (a) 5 wt% PVA in water with CaCO ₃ in ratio 50:50, (b) 5 wt% PVA in water with CaCO ₃ in ratio 25:75 (c) 7 wt% PVA in water with CaCO ₃ in ratio 50:50 (d) 7 wt% PVA in water with CaCO ₃ in ratio 25:75.	48

FIGURE	PAGE
4.20 SEM micrographs at 5k magnified of (a) 5 wt% PVA in water with CaCO ₃ in ratio 50:50, (b) 5 wt% PVA in water with CaCO ₃ in ratio 25:75 (c) 7 wt% PVA in water with CaCO ₃ in ratio 50:50 (d) 7 wt% PVA in water with CaCO ₃ in ratio 25:75.	49
4.21 The sensor images of different mixture of PVA-CaCO ₃ porous composite (2% wt DMG in ethanol at 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL and 5 mL as shown in table 4.5).	51
4.22 The curve of PVA-CaCO ₃ porous composite % reflectance that immersed in nickel solutions at 8 ppm.	52
4.23 The sensor images of PVA-CaCO ₃ porous composite that immersed in nickel solutions at many concentrations.	52
4.24 The reflectance spectrum of a sensor mat exposed to each nickel concentration of PVA-CaCO ₃ porous composite that immersed in nickel solutions at many concentrations.	53
4.25 The curve of PVA-CaCO ₃ porous composite that immersed in nickel solutions at many concentrations.	54
4.26 The FTIR spectra of PVA-CaCO ₃ composite (a), PVA-CaCO ₃ composite with DMG (b) and DMG (c).	55
4.27 The FTIR spectra of PVA-CaCO ₃ composite (a), PVA-CaCO ₃ composite with DMG (b) and PVA-CaCO ₃ composite with DMG immersed with nickel (c).	56

ABBREVIATIONS

CaCO ₃	Calcium carbonate
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
PVA	Polyvinyl alcohol
PVA-CaCO ₃	Polyvinyl alcohol-Calcium carbonate hybrid aerogel material
DMG	Dimethylglyoxime
SEM	Scanning electron microscopy
TGA	Thermogravimetric analysis
XRD	X-ray diffractrometer