

**SYNTHESES OF POROUS CLAY HETEROSTRUCTURES
FROM LOCAL CLAY MINERALS FOR THE DEVELOPMENT
OF POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITES**

Sarinya Luangsukrerak

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 Institut Français du Pétrole

2006

ISBN 974-9990-02-1

Thesis Title: Syntheses of Porous Clay Heterostructures from Local Clay Minerals for the Development of Polypropylene Nanocomposites
By: Sarinya Luangsukrerak
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Dr. Hathaikarn Manuspiya
Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan
Asst. Prof. Manit Nithitanakul

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

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

Thesis Committee:

..... *Hathaikarn Manuspiya*
(Dr. Hathaikarn Manuspiya)

..... *R. Magaraphan*
(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)

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

..... *Anuvat Sirivat*
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

..... *Rattana Tantartherdtam*
(Dr. Rattana Tantartherdtam)

ABSTRACT

4772024063: Polymer Science Program

Sarinya Luangsukrer: Syntheses of Porous Clay Heterostructures from Local Clay Minerals for the Development of Polypropylene Nanocomposites.

Thesis Advisors: Dr. Hathaikarn Manuspiya, Asst. Prof. Manit Nithitanakul, and Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan 73 pp. ISBN 974-9990-02-1

Keywords: Porous clay heterostructures/Montmorillonite/Bentonite/
Polypropylene nanocomposites/Gas permeability

Porous clay heterostructures (PCH) derived from montmorillonite and bentonite were obtained by the surfactant-directed assembly of mesostructured silica within clay layers. The surfactant was removed from the as-synthesis PMH (montmorillonite-PCH) and PBH (bentonite-PCH) either by calcination or by solvent extraction. By both methods, PMH and PBH exhibited a BET surface area in the range 400-700 m²/g and the corresponding pore volumes were in range 0.3-0.5 cm³/g. The framework pore sizes were in the supermicropore to small mesopore range (1.7-3.9 nm). PP/PCH nanocomposites were prepared by melt intercalation method using PP-g-MA as a compatibilizer. The nanocomposites were characterized using XRD, DSC and TG-DTA. Permeability tests of the PP/PCH nanocomposites were also performed. The addition of PMH and PBH did not affect the crystal structure of PP matrix. The melting temperatures of nanocomposites were not different from the pure PP and the crystallization temperatures were slightly increased. The nanocomposites have a higher gas permeability than pure PP.

บทคัดย่อ

นางสาวศรีญา เหลืองสุขฤกษ์ : การสังเคราะห์แร่ดินเหนียวที่มีรูพรุนจากแร่ดินเหนียวภายในประเทศเพื่อการพัฒนาโนคอมโพสิตของพอลิพรอพิลีน (Syntheses of Porous Clay Heterostructures from Local Clay Minerals for the Development of Polypropylene Nanocomposites) อ. ที่ปรึกษา : ดร. หทัยกานต์ มนัสปิยะ ผศ. ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล และ รศ. ดร.รัตนวรรณ มกรพันธุ์ 73 หน้า ISBN 974-9990-02-1

แร่ดินเหนียวมอนท์มอริไลต์และเบนโทไนต์ที่มีรูพรุนนั้นได้จากการสังเคราะห์ผ่านการสร้างโครงสร้างของซิลิกาล้อมรอบสารลดแรงตึงผิวที่รวมตัวกันอยู่ระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียว และเมื่อผ่านขบวนการไล่สารลดแรงตึงผิวออกจะทำให้เกิดโครงสร้างที่มีรูพรุนขึ้นระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียว สำหรับขบวนการไล่สารลดแรงตึงผิวนั้นสามารถทำได้ด้วยกัน 2 วิธี คือ การใช้ความร้อนสูงในการเผาไล่สารลดแรงตึงผิวออกและการสกัดด้วยตัวทำละลาย คุณสมบัติของแร่ดินเหนียวที่มีรูพรุนที่ได้จากสองขบวนการนี้จะมีพื้นที่ผิวประมาณ 400-700 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรของรูพรุนประมาณ 0.3-0.5 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ในขณะที่รูพรุนมีขนาด 1.7-3.9 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดอยู่ในช่วงไมโครพอร์ขนาดใหญ่ถึงมีโซพอร์ขนาดเล็ก สำหรับนาโนคอมโพสิตของพอลิพรอพิลีนนั้นเตรียมได้โดยนำพอลิพรอพิลีนแร่ดินเหนียวที่มีรูพรุน และพอลิพรอพิลีนกราฟต์มาเลือกแอนไฮไดรด์ มาผสมให้เข้ากันแบบหลอมเหลวในเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวคู่ โดยที่พอลิพรอพิลีนกราฟต์มาเลือกแอนไฮไดรด์นั้นจะทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมประสานระหว่างพอลิเมอร์กับแร่ดินเหนียว พบว่าเมื่อเติมแร่ดินเหนียวที่มีรูพรุนลงไปไม่ทำให้โครงสร้างทางผลึกของพอลิพรอพิลีนเปลี่ยน นอกจากนี้ในการศึกษาสมบัติทางอุณหภูมิจึงพบว่าการเกิดผลึกไม่แตกต่างจากของพอลิพรอพิลีนมากนัก ส่วนผลด้านการซึมผ่านของก๊าซของนาโนคอมโพสิตนั้นมีความสูงกว่าของพอลิพรอพิลีน

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, Associated Professor Rathanawan Magaraphan for her constructive suggestions and valuable guidance and Dr. Hathaikarn Manuspiya for her intensive suggestions, valuable guidance and vital help throughout this research work.

The author would like to take this opportunity to express her grateful appreciation to Thai Nippon Chemical Industry Co., Ltd., HMC polymers Co., Ltd and Kao Industrial (Thailand) Ltd. for providing the materials.

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.

The author gratefully acknowledges the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium) and Polymer Processing and Polymer Nanomaterials Research Unit.

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

	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	x
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 7
2.1 Porous Clay Heterostructure	7
2.2 Polypropylene Nanocomposites	12
 III EXPERIMENTAL	 14
3.1 Materials	14
3.1.1 Clay Minerals	14
3.1.2 Surfactants	14
3.1.3 Co-surfactant	14
3.1.4 Silica Source	14
3.1.5 Solvents	14
3.1.6 Polymer and Compatibilizer	14
3.2 Equipments	15
3.2.1 X-Ray Diffractometer (XRD)	15
3.2.2 Surface Area Analyzer (SAA)	15
3.2.3 Thermogravimetric Analysis (TGA)	15

CHAPTER		PAGE
	3.2.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	15
	3.2.5 Scanning Electron Microscope (SEM)	16
	3.2.6 Transmission Electron Microscope (TEM)	16
	3.2.7 Gas Permeability	16
3.3	Methodology	16
	3.3.1 Purification of Bentonite	16
	3.3.2 Synthesis of Porous Clay Heterostructure	16
	3.3.3 Preparation of Nanocomposites	17
	3.3.4 Thin Film Preparation	18
IV	SYNTHESES OF POROUS CLAY HETEROSTRUCTURES FROM LOCAL CLAY MINERALS	19
	4.1 Abstract	19
	4.2 Introduction	19
	4.3 Experimental	21
	4.4 Results and Discussion	23
	4.5 Conclusions	39
	4.6 Acknowledgements	40
	4.7 References	40
V	POLYPROPYLENE/POROUS CLAY HETEROSTRUCTURE NANOCOMPOSITES	41
	5.1 Abstract	41
	5.2 Introduction	41
	5.3 Experimental	43
	5.4 Results and Discussion	45
	5.5 Conclusions	55
	5.6 Acknowledgements	56
	5.7 References	56

CHAPTER		PAGE
VI	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	58
	REFERENCES	60
	APPENDICES	63
	Appendix A Calculation	63
	Appendix B Experimental Data	69
	Appendix C Supplementary Results	70
	CURRICULUM VITAE	73

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER IV		
4.1	Comparison of the basal spacing of the starting clay and organoclay of montmorillonite and bentonite	25
4.2	Comparison of the basal spacing of the as-synthesized PCH of montmorillonite and bentonite	25
4.3	The porosity characteristics of calcined PMH and calcined PBH	36
4.4	The porosity characteristics of extracted PMH and extracted PBH	36
4.5	Comparison of the % organic residue of PMH and PBH between calcination and solvent extraction	39
CHAPTER V		
5.1	The porosity characteristics of calcined PMH and calcined PBH	48
5.2	Thermal properties of PP and nanocomposites	53
5.3	Permeability of PP and nanocomposites	55

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER I		
1.1	Structure of montmorillonite	3
1.2	Nanocomposite structure	6
CHAPTER II		
2.1	Grafting of mercaptopropylsilane groups to the inner and outer walls of mesostructural silica intercalated in smectite clay	7
2.2	Schematic representation of porous clay heterostructure (PCH) formation through surfactant-directed assembly of open framework silica in the galleries of a layered silicate co-intercalated by a quaternary ammonium ion and a neutral amine cosurfactant	8
2.3	TEM images of saponite heterostructure	8
2.4	Schematic illustration of mechanism for formation of hybrid porous clay heterostructure (HPCH) through surfactant-directed assembly of organosilica in the galleries of clay	10
2.5	Schematic representation of the formation of the pillars in vermiculite	11
CHAPTER IV		
4.1	The XRD pattern of montmorillonite	23
4.2	The XRD pattern of bentonite	24
4.3	The XRD pattern of as-synthesized PMH	26
4.4	The XRD pattern of as-synthesized PBH	26
4.5	TG-DTA curves of the as-synthesized PMH	28
4.6	TG-DTA curves of the as-synthesized PBH	29

FIGURE	PAGE
4.7 The SEM images of montmorillonite and porous clay heterostructure	30
4.8 The TEM images of thin-sectioned porous clay heterostructure	31
4.9 The N ₂ adroption-desorption isotherm of calcined samples : montmorillonite-PCH and bentonite-PCH	34
4.10 The N ₂ adroption-desorption isotherm of extracted samples : montmorillonite-PCH and bentonite-PCH	35
4.11 TG-DTA curves of the calcined and extracted PMH	37
4.12 TG-DTA curves of the calcined and extracted PBH	38

CHAPTER V

5.1 The SEM images of montmorillonite and porous clay heterostructure	45
5.2 N ₂ adroption-desorption isotherm of calcined samples (A) mont- morillonite-PCH (B) bentonite-PCH	47
5.3 The XRD patterns of PMH/PP nanocomposites	49
5.4 The XRD patterns of PBH/PP nanocomposites	49
5.5 DSC heating scan thermograms of PMH/PP nanocomposites	50
5.6 DSC cooling scan thermograms of PMH/PP nanocomposites	50
5.7 DSC heating scan thermograms of PBH/PP nanocomposites	51
5.8 DSC cooling scan thermograms of PBH/PP nanocomposites	51
5.9 TG-DTA curves of PMH/PP nanocomposites	52
5.10 TG-DTA curves of PBH/PP nanocomposites	53