

**PRODUCTION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE (LDPE)
ANTIBACTERIAL MASTER BATCH USING Ag⁺/Cu²⁺ LOADED ZEOLITE**



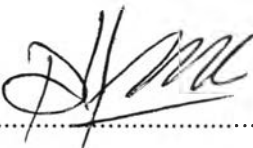
Surachai Limpakdee

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,
Case Western Reserve University


2012


Thesis Title: Production of Low Density Polyethylene (LDPE)
Antibacterial Master Batch using Ag⁺/Cu²⁺ Loaded Zeolite
By: Surachai Limpakdee
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Prof. Pitt Supaphol

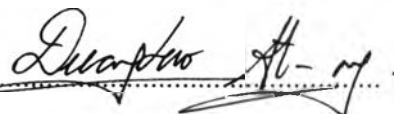
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

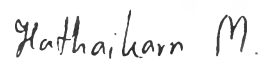

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Prof. Dr. Pitt Supaphol)


.....
(Asst. Prof. Dr. Chidchanok Meechaisue)


.....
(Assoc. Prof. Dr. Duangdao Aht-Ong)


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

ABSTRACT

5372028063: Polymer Science Program
Surachai Limpakdee: Production of Low Density Polyethylene (LDPE)
Antibacterial Master Batch using Ag⁺/Cu²⁺ Loaded Zeolite.
Thesis Advisor: Prof. Dr. Pitt Supaphol 36 pp.
Keywords: Antibacterial activity, LDPE, Low density polyethylene, zeolite,
Ag/zeolite, ion exchange equilibrium isotherm

In this thesis the ability of ion exchange of Cu²⁺ and Na⁺ ion on zeolite was studied. The ion exchange equilibrium isotherm was plotted and showed the low capacity of Cu²⁺ that exchange into the zeolite (7200 ppm of Cu²⁺). Furthermore, the antibacterial master batch produced from The low density polyethylene (LDPE) and an inorganic filler, zeolite-A was successfully produced by using twin screw extruder technique. The zeolite-A was impregnated with Ag⁺ and Cu²⁺ at various ratios to study the effect of antibacterial activity of zeolite-A from those formulas. Color of the master batch is blue-green for LDPE compounded Ag/Cu zeolite-A and dark brown for LDPE compounded Ag zeolite. The addition of Ag⁺ and Cu²⁺ into the zeolite-A is due to overcome the color instability of product in Ag zeolite. The scanning electron microscope (SEM) micrograph showed the well dispersion of zeolite-A in master batch. X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) showed the better exchange ability of Ag⁺ compared with Cu²⁺ observed from the reduction of Cu²⁺ in the zeolite-A at the certain ratio of Ag⁺/Cu²⁺. The X-ray diffraction (XRD) graph and differential scanning calorimetry thermogram showed the reduction of crystallinity of plastic when compound with filler. The zeolite-A content in master batch was investigated by thermo gravimetric analysis (TGA) and it showed that filler was in the master batch in the vary range from 14.46% to 34.41%. The antibacterial activity test showed the negative result due to the low concentration of metal released from the master batch. However, there are one formula of master batch that can inhibit the growth of bacteria which is the master batch from LDPE compounded with Ag:Cu = 2:1 zeolite.

บทคัดย่อ

สุรชัย ลิ้มภักดี : การผลิตแม่แบบพลาสติกของพอลิเอทิลีน ชนิดความหนาแน่นต่ำโดยใช้ซีโอไลต์ที่มี
การไหลไอออนของซิลเวอร์และคอปเปอร์ (Production of Low Density Polyethylene (LDPE)
Antibacterial Master Batch using Ag⁺/Cu²⁺ Loaded Zeolite)

อ.ที่ปรึกษา : ศ.ดร.พิชญ์ สุภผล 40 หน้า

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของการแลกเปลี่ยนประจุของคอปเปอร์กับประจุของ
โซเดียมในซีโอไลต์ ซึ่งจากการสร้างกราฟไอโซเทอมของการแลกเปลี่ยนประจุของคอปเปอร์
แสดงให้เห็นว่าคอปเปอร์ในหนึ่งชั่วโมงสามารถแลกเปลี่ยนได้ที่มีความเข้มข้นสูงสุดที่ 7200 กรัม
ต่อล้านส่วน นอกจากนี้ในงานวิจัยได้มีการผลิตแม่แบบพลาสติกที่มีฤทธิ์ต้านเชื้อแบคทีเรียจากการ
ผสมพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำกับสารเติมแต่งอนินทรีย์ที่เรียกว่าซีโอไลต์ได้สำเร็จ โดยสาร
เติมแต่งนี้ได้มีการนำไปตัดแปลงให้มีฤทธิ์ฆ่าเชื้อแบคทีเรียโดยการแลกเปลี่ยนไอออนของ โซเดียม
ในซีโอไลต์กับไอออนของซิลเวอร์และคอปเปอร์ซึ่งเป็น ไอออนที่มีฤทธิ์ในการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย
ในการแลกเปลี่ยนไอออนนี้ได้มีการปรับสัดส่วนของซิลเวอร์และคอปเปอร์ต่างๆเพื่อเปรียบเทียบ
ประสิทธิภาพของการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย วัตถุประสงค์ที่มีการใช้คอปเปอร์ร่วมกับซิลเวอร์เพื่อที่จะ
ขจัดปัญหาของการไม่คงตัวของสีของผลิตภัณฑ์ที่มีแต่ซีโอไลต์ที่มีซิลเวอร์อยู่ ซึ่งแม่แบบพลาสติกที่
ได้มีสีน้ำเงินออกเขียวเมื่อผสมกับซีโอไลต์ที่มีคอปเปอร์อยู่ และจะมีสีน้ำตาลถ้าผสมกับซีโอไลต์ที่
มีซิลเวอร์ ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวของซี
โอไลต์ในตัวแม่แบบพลาสติก และผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF แสดงให้เห็นถึงการ
ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของซิลเวอร์ที่ดีกว่าความสามารถในการแลกเปลี่ยน
ไอออนของคอปเปอร์เนื่องจากการลดลงของปริมาณของคอปเปอร์ในซีโอไลต์เมื่อมีการเพิ่มขึ้น
ปริมาณของซิลเวอร์ในขั้นตอนการแลกเปลี่ยน ผลของ differential scanning calorimeter
(DSC) แสดงให้เห็นถึงการลดลงของส่วนที่เป็นผลึกของพอลิเอทิลีนเมื่อมีการเติมสารเติมแต่งเข้า
ไป ปริมาณของซีโอไลต์ในแม่แบบพลาสติกมีการวิจัยนี้มีค่าตั้งแต่ 14% ถึง 34.41% โดยสัดส่วน
ที่มีเยอะที่สุดคือสัดส่วนที่ Ag:Cu เป็น 2:1 ซึ่งเป็นสัดส่วนเดียวที่มีฤทธิ์ในการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย

ACKNOWLEDGEMENTS

Firstly, I would like to thank Prof. Dr. Pitt Supaphol my advisor, who gives me a chance to do this thesis and also give me an advice and direction to do this research. This thesis is like the new challenge of my life.

I would like to thank to all senior in my group especially Mr. Pongpol and P' Gong who also gave me a good advice and teach me to work on the this lab such as teach me to do antibacterial test,gave me an advice to compress the sample into film.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Thailand.

I am grateful for the full scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College, and by the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand. Moreover, I appreciate the experience I have with all professors and staff members here and I am glad that we had a chance to spend this precious moment together.

Last but not least, I want to thanks my family and all friends who always stay beside me and give me morale when I was tired. Thank you so much to all who support me to finish this project.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Acceptance	ii
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	 3
 III EXPERIMENTAL	 13
3.1 Material	13
3.2 Equipment	13
3.3 Methodology	14
3.3.1 Ion Exchange Process	14
3.3.2 Master Batch Production Process	14
3.4 Characterization of Zeolite and Master Batch	14
3.4.1 Determination of Optimum Ion Exchange Time	14
3.4.2 Equilibrium Ion Exchange Isotherm study	15
3.4.3 Minimal Inhibition concentration (MIC) determination	15
3.4.4 Antibacterial activity test	16
3.4.5 Moisture content and filler amount study	16

CHAPTER	PAGE
3.4.6 Crystallinity change study	17
3.4.7 Metal content in zeolite and in master batch measurement	17
3.4.8 Morphology and filler dispersion of Master batch study	17
IV RESULT AND DISCUSSION	18
4.1 Ag/Cu Zeolite-A preparation appearance	18
4.2 Ion exchange study	18
4.2.1 Optimum ion exchange time study	19
4.2.2 Ion Exchange Equilibrium isotherm study	20
4.3 Master batch preparation	21
4.4 Master batch Characterization	22
4.4.1 Crystallinity change of Master batch	22
4.4.2 Moisture content and weight of filler in master batch study	23
4.4.3 Metal composition in zeolite study by XRF	25
4.5 Preliminary antibacterial activity test	26
4.5.1 Minimal inhibition concentration test(MIC)	27
4.5.2 Bacterial reduction test	28
V CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS	29
REFERENCES	30
APPENDICES	31
CURRICULUM VITAE	36

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Concentration of metal ions	18
4.2	Thermal properties of LDPE and LDPE's master batch	23
4.3	Thermal properties of master batches	24
4.4	Concentration of Ag ⁺ and Cu ²⁺ used to exchange with Na in zeolite for XRF investigation	25
4.5	The minimal inhibition concentration(MIC) test of all zeolite-A.	27
A1	Experiment data of ion exchange of Cu ²⁺ and Na ⁺ for ion exchange equilibrium study	32
B1	XRF analysis of zeolite at all ratio of Ag and Cu	34

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 A LTA framework	6
2.2 A CHA framework	8
2.3 A GIS framework	9
2.4 A ZSM-5 framework.	11
2.5 A ZSM-11 framework.	12
2.6 Bactericidal activities of silver zeolite and silver nitrate in anaerobiosis and aerobiosis cells were treated at 37°C with silver zeolite at 10 mg/ml in 20 mM potassium phosphate buffer (circles) or silver nitrate at 1 μM in 20 mM HEPES-NaOH buffer (squares) anaerobically (open symbols) or aerobically (closed symbols).	12
2.7 Scanning electron micrographs of mortars (A) uncoated, (B) epoxy coated, (C) type AC antimicrobial zeolite coated, and (d) type AK antimicrobial.	13
2.8 SEM micrograph of NZ (scale bar are 100 micron and 2 micron for A and B	
2.9 Bactericidal activity of NZ-NO in PBS pH 7.4 37 °C against (A) <i>E. coli</i> and (B) <i>B. subtilis</i>	
4.1 Graph between a) Ag ⁺ ion concentration, (b) Cu ²⁺ ion concentration impregnated into zeolite-A and exchange time up to 48 hours.	20
4.2 Ion exchange isotherm of Cu ²⁺ -Na ⁺ pair	21
4.3 DSC thermogram of LDPE and LDPE master batch	22
4.4 TGA thermogram of master batches	24
4.5 Quantity of Cu and Ag in zeolite obtained from XRF data	26
4.6 Number of bacteria colony when shaking with master	28

	batches for 24 hour	
A1	Calibration curve of Cu^{2+} solution for AA analysis.	33
A2	Calibration curve of Ag^+ solution for AA analysis	33
C1	The compressed master batches a) LDPE+zeolite master batch b) LDPE+Ag:Cu = 2:1 master batch c) LDPE+Cu/zeolite-A master batch d) LDPE+ Ag:Cu = 0.5:1 master batch e) LDPE+Ag:Cu = 1:1 master batch and f) LDPE+ Ag/zeolite-A master batch	35