

**INDUCED MAGNETIC PROPERTIES TO SURFACE-MODIFIED
MESOPOROUS CLAY HETEROSTRUCTURES FOR SENSOR
APPLICATION IN FOOD PACKAGING**



Arunsri Mattayan

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
2009

522056

Thesis Title: Induced Magnetic Properties to Surface-Modified
Mesoporous Clay Heterostructures for Sensor Application in
Food Packaging
By: Arunsri Mattayan
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. 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 Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

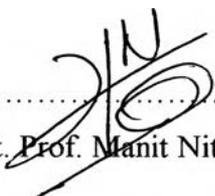
Thesis Committee:

Hathaikarn M.

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



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



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

Tarinee Nampitch

.....
(Dr. Tarinee Nampitch)

ABSTRACT

4872006063: Polymer Science Program

Arunsri Mattayan: Induced Magnetic Properties to Surface Modified Mesoporous Porous Clay Heterostructures for Sensor Application in Food Packaging.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya and Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan 82 pp.

Keywords: Porous clay heterostructures/ Polylactide/ Nanocomposites

Porous clay heterostructures (PCHs) are a recent class of solid porous materials, where their surface areas are higher than those of organoclay. In this work, a PCH surface was modified by Fe ions (Fe^{2+} and Fe^{3+}) from ferric chloride hexahydrate. Subsequently, these as-synthesized mesoporous materials were blended with polylactide to yield polylactide–clay nanocomposites for food packaging application. The PCHs had surface areas of 412–688 m^2/g , depending on the various molar ratios of dodecylamine/TEOS. SEM images and EDX micrographs of the Fe ion in PCH showed successful incorporation of the Fe ions in the PCH. Magnetic PCHs exhibited a remarkably significant bacteriostatic effect against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. The T_g and T_m of PLA/5%wt PCL were lower than neat PLA. The thermal properties of PLA/5%wt PCL/1-4%wt magnetic PCH nanocomposites increased with higher content of magnetic PCH. The PLA nanocomposite showed a lower oxygen gas permeability rate than neat PLA due to enhancing barrier properties of the magnetic PCH.

บทคัดย่อ

อรุณศรี มัชยันต์ : การใช้สมบัติความเป็นแม่เหล็กเพื่อการปรับปรุงพื้นผิวของแร่ดินเหนียวที่มีรูพรุนสำหรับใช้งานเกี่ยวกับบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร (Induced Magnetic Properties to Surface Modified Mesoporous Clay Heterostructure for Sensor Application in Food Packaging) อ. ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. หทัยกานต์ มนัสปิยะ และ รศ.ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์ 82หน้า

แร่ดินเหนียวที่มีรูพรุนเป็นวัสดุที่มีรูพรุนชนิดหนึ่ง ซึ่งมีพื้นที่ผิวมากกว่าแร่ดินเหนียวโดยทั่วไป ในงานวิจัยนี้ได้ทำการดัดแปลง โครงสร้างรูพรุนให้มีอนุภาคของเหล็กอยู่ด้วย โดยการเติมสารเฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรตและแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวตะกอน ดินดังกล่าวนี้ถูกนำมาเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มนาโนคอมพอสิตกับพอลิแลกไทด์ ซึ่งเหมาะสมที่ทำการเป็นบรรจุภัณฑ์ทางอาหาร จากการศึกษาการเกิดโครงสร้างรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับก๊าซไนโตรเจนพบว่าดินที่มีการดัดแปลงโครงสร้างรูพรุนมีพื้นที่ผิว 412-688 เมตร²/กรัม ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวและแม่แบบรูพรุน จากภาพถ่ายส่องกราดแบบวิเคราะห์ธาตุพบว่า มีอนุภาคเหล็กบนพื้นผิวของแร่ดินเหนียวที่ทำการดัดแปลงโครงสร้างแล้ว อีกทั้งยังสามารถต้านทานต่อเชื้อแบคทีเรียชนิดอีโคไล และสเตปอเรียส อุณหภูมิกลาสทรานซิชันและอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิแลกไทด์/พอลิคาโพรแลกโตนน้อยกว่าของพอลิแลกไทด์ และในส่วนวัสดุนาโนคอมพอสิตซึ่งประกอบด้วยพอลิแลกไทด์/พอลิคาโพรแลกโตนร้อยละห้า และ แร่ดินเหนียวที่ถูกดัดแปลงแล้วด้วยตัวเติมเหล็กร้อยละหนึ่งถึงสี่ของวัสดุนาโนคอมพอสิต พบว่าคุณสมบัติทางความร้อนของวัสดุนาโนคอมพอสิตนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณแร่ดินเหนียวที่ถูกดัดแปลงได้ ในการศึกษาการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนบนวัสดุนาโนคอมพอสิตดังกล่าว พบว่าวัสดุนาโนคอมพอสิตมีค่าการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนน้อยกว่าพอลิแลกไทด์ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของคุณสมบัติการดักจับก๊าซของตัวแร่ดินเหนียวเอง

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, Asst. Prof. 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. Prof. Manit Nithitanakul and Dr. Tarinee Nampitch for serving on her thesis committee.

The author is grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand ; Polymer Processing and Polymer Nanomaterial Research Units and also National Research Council of Thailand (NRCT). The author would like to thank Thai Nippon Chemical Industry Co, Ltd., for provide 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 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

	PAGE
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	xii
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 3
 III EXPERIMENTAL	 19
 IV MODIFICATION OF POROUS CLAY HETEROSTRUCTURES (PCHs) AND MAGNETIC POROUS CLAY HETEROSTRUCTURES (MAGNETIC PCHs)	 25
4.1 Abstract	25
4.2 Introduction	25
4.3 Experimental	26
4.4 Results and Discussion	30
4.5 Conclusions	42
4.6 Acknowledgements	43
4.7 References	43

CHAPTER	PAGE
V POLYLACTIDE/ MAGNETIC MODIFIED MESOPOROUS CLAY NANOCOMPOSITES FOR FOOD PACKAGING	44
5.1 Abstract	44
5.2 Introduction	44
5.3 Experimental	47
5.4 Results and Discussion	50
5.5 Conclusions	63
5.6 Acknowledgements	64
5.7 References	64
VI CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS	66
REFERENCES	68
APPENDICES	74
Appendix A	74
Appendix B	78
Appendix C	79
CURRICULUM VITAE	81

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER IV		
4.1	Porosity characteristics of BTN and PCHs	30
4.2	The basal spacing of BTN and organoclay	33
4.3	Porosity characteristics of bentonite and magnetic PCHs	34
4.4	Inhibition zones of bacteria on PCH and magnetic PCH	41
CHAPTER V		
5.1	Thermal properties of PP and porous clay nanocomposites	51
5.2	Mechanical Properties of neat PLA and nanocomposites	54
5.3	Element percentage of representative porous clay nanocomposite films	57
5.4	Oxygen Gas Permeability Rate of PLA, PLA/5%wt PCL and PLA nanocomposites	62

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
CHAPTER II	
2.1 Structure of montmorillonite	3
2.2 Schematic representation of a cation-exchange reaction between the silicate and an alkylammonium salt	4
2.3 Schematic representation of porous clay heterostructure (PCH) formation	5
2.4 TEM images of saponite heterostructure	6
2.5 The skeletal formula of polylactic acid	8
2.6 Synthesis of PLA	8
2.7 Scheme of different types of composite arising from the interaction of layered silicates and polymers	11
2.8 Grafting of mercaptopropylsilane groups to the inner and outer walls of mesostructural silica intercalated in smectite clay	15
2.9 Schematic representation of a hysteresis loop for a ferromagnetic material in an magnetic field	17
CHAPTER IV	
4.1 N ₂ adsorption-desorption isotherms of bentonite and PCHs	31
4.2 SEM images of (a) BTN and (b) PCH (D/T = 20/200)	31
4.3 The XRD patterns of : (a) BTN, (b) Organoclay, (c) PCH (D/T = 20/50), (d) PCH (D/T = 20/100), e) PCH (D/T = 20/150), (f) PCH (D/T = 20/200), (g) PCH (D/T = 20/250)	32
4.4 N ₂ adsorption-desorption isotherms of BTN and magnetic PCHs	34
4.5 TEM image of (a) magnetic PCH (Fe 20%) and (b) magnetic PCH (Fe 20%) (zoom out)	35
4.6 FTIR spectra of (a) BTN, (b) organoclay, (c) as-synthesized PCH and (d) magnetic PCH (Fe20%)	36

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
4.7 UV/vis absorbance spectra of as-synthesized PCH, magnetic PCHs and BTN	37
4.8 SEM image and consistent EDX micrograph of 5%wt Fe ion in PCH (a) Fe mapping, (b) SEM image	38
4.9 SEM image and consistent EDX micrograph of 20 %wt Fe ion in PCH (a) Fe mapping, (b) SEM image	39
4.10 Images of Antibacteria (upper : PCH, lower : magnetic PCH(Fe 20%)) ; (a) <i>Escherichia coli</i> , (b) <i>Staphylococcus aureus</i>	40
4.11 Ethylene adsorption capacity of magnetic PCHs and PCH	42

CHAPTER V

5.1 DSC heating scan thermograms of neat PLA, PLA/5%wt PCL and various magnetic PCH nanocomposites (a) Glass transition temperature and (b) Melting temperature	51
5.2 TG-DTA curves of neat PLA , PLA/5%wt PCL and various magnetic PCH nanocomposites	53
5.3 Tensile Strength of neat PLA, PLA/5%wt PCL and various magnetic PCH loading	55
5.4 % Elongation at Break of neat PLA, PLA/5%wt PCL and various magnetic PCH loading	55
5.5 Young's Modulus of neat PLA, PLA/5%wt PCL and various magnetic PCH loading	56
5.6 SEM image and consistent EDX micrographs of PLA/5% wt PCL/ 1% wt magnetic PCH (a) SEM image, (b) C mapping, (c) Si mapping, (d) Al mapping, (e) O mapping, and (f) Fe mapping	58

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
5.7	SEM images of PLA nanocomposites (a) neat PLA, (b) PLA/5% wt PCL and (c) PLA/5% wt PCL/1% wt magnetic PCH	59
5.8	The XRD patterns of organoclay, magnetic PCH(Fe20%) and PLA nanocomposite (PLA/5%wt PCL/1%wt magnetic PCH)	60
5.9	XRD patterns of PLA/5% wt PCL/1% wt magnetic PCH	61
5.10	Food packaging of (left) PLA/5% wt PCL/1% wt magnetic PCH and (right) neat PLA with 15.50 g chicken at ambient temperature	63
5.11	Food packaging of PLA/5% wt PCL/1-4% wt magnetic PCH with 15.50 g chicken at ambient temperature in 4 days	63

ABBREVIATIONS

BTN	Na-bentonite
PCHs	Porous clay heterostructures
D/T	The molar ratio of Dodecylamine/TEOS.
CTAB	Cetyltrimethylammonium bromide
PLA	Poly lactide
PCL	Polycaprolactone
Magnetic PCHs	Porous clay heterostructures + n %wt of Ferric Chloride Hexahydrate