

# ADMICELLAR POLYMERIZATION OF STYRENE ON COTTON

Mr. Thirawudh Pongprayoon

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Doctor of Philosophy  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
and Case Western Reserve University

2003

ISBN 974-13-2481-2

I 2 1615986

**Thesis Title** : Admicellar Polymerization of Styrene on Cotton  
**By** : Mr.Thirawudh Pongprayoon  
**Program** : Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors** : Assoc. Prof. Nantaya Yanumet  
Prof. Edgar A. O'Rear

---

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

*K. Bunyakiat.*  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

**Thesis Committee:**

*K. Bunyakiat.*  
..... (Chairperson)  
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

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

*Edgar A. O'Rear*  
.....  
(Prof. Edgar A. O'Rear)

*Pramoch R.*  
.....  
(Assist. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

*T. Geksophee*  
.....  
(Assist. Prof. Tongdee Leksophee)

## ABSTRACT

4191001063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Mr. Thirawudh Pongprayoon: Admicellar Polymerization of Styrene on Cotton.

Thesis Advisors: Asso. Prof. Nantaya Yanumet and Prof. Edgar A. O'Rear, 171 pp. ISBN 974-13-2481-2

Keywords : Admicellar polymerization/ Hydrophobic cotton/ Polystyrene/ Linear alkylbenzenesulfonate (LAS)/ Film coating/ Characterization/ FTIR/ GPC/ SEM/ Wettability/ Contact angle/ Wilhelmy method/ Drop test/ Water transport in yarn/ AFM/ Cross-linking agent/ Network polymer/ Divinyl benzene (DVB)/ XPS

Admicellar polymerization is a surfactant mediated technique used to modify substrate surface by forming the polymer thin film on substrate surface. To modify the cotton surface to obtain hydrophobic cotton, admicellar polymerization was used in this work. Polystyrene film was formed on cotton surface by the reaction inside the admicelle of linear alkylbenzenesulfonate (LAS) following the three-main steps consisting of admicelle formation, monomer adsolubilization, and polymerization. The optimum conditions of each important parameter for the production of hydrophobic cotton were obtained. The appropriate condition of LAS used was 1,000  $\mu\text{M}$ . The optimum ratios of LAS:styrene and persulfate initiator:styrene were 1:5 and 1:1, respectively. The modified surface and coated film were characterized to confirm that polystyrene was formed on cotton surface by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gel permeation chromatography (GPC), and scanning electron microscopy (SEM).

The organic initiator using 2,2-azobisisobutronitrile (AIBN) was also comparatively studied. The optimum ratios of AIBN:styrene was 0.1:1 which was lower than persulfate. The hydrophobicity of all treated cotton was confirmed by the drop test. The wettability method was applied to study the surface characteristic of samples. In admicellar-treated cotton samples prepared at the optimum conditions,

the contact angle calculated from the results of Welhelmy test was higher than  $60^{\circ}\text{C}$  and it increased as the amount of styrene and initiator increased. The treated cotton absorbed only 3% of water retained by the bare cotton. Water transport into the yarns was described by capillary force and radial flow between the fibers along the length.

The surface of treated cotton fiber was studied by atomic force microscopy (AFM). It showed that cotton surface coated by admicellar polymerization technique did not differ much from that of bare cotton indicating that the coated film was very thin.

To improve the quality of the coated film, cross-linking agent, divinyl benzene (DVB), was used to form network polystyrene film. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterization and wettability test showed that DVB affected both film formation and hydrophobicity of the coated cotton. The appropriate amount of DVB was found to be in the range of 1-2% of total monomer.

## บทคัดย่อ

นายธีรารุช พงศ์ประยูร : แอดไมเซลล์าร์พอลิเมอไรเซชันของสไตรีนบนผ้าฝ้าย (Admicellar Polymerization of Styrene on Cotton) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. นันทยา ยานูเมศ และ ศ. ดร. แอดการ์ เอ โอเรีย 171 หน้า ISBN 974-13-2481-2

เทคนิคแอดไมเซลล์าร์ พอลิเมอไรเซชัน เป็นเทคนิคที่นำมาประยุกต์ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุโดยการสร้างฟิล์มบางของพอลิเมอร์เคลือบผิววัสดุ และในงานวิจัยนี้ได้นำเทคนิคดังกล่าวมาประยุกต์ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของผ้าฝ้ายเพื่อให้เป็นผ้าฝ้ายกั้นน้ำโดยการสร้างฟิล์มของพอลิสไตรีนขึ้นมาเคลือบพื้นผิวผ้าฝ้าย การสร้างฟิล์มพอลิสไตรีนมาเคลือบผ้าฝ้ายเกิดขึ้นโดยอาศัยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในชั้นแอดไมเซลล์ของสารลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟเนต หรือ LAS ตามปฏิกิริยาสามขั้นตอนหลัก คือ การสร้างชั้นของแอดไมเซลล์ การละลายของตัวมอนอเมอร์เข้าไปในชั้นของแอดไมเซลล์ และ การทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ในชั้นแอดไมเซลล์ สภาวะที่เหมาะสมที่สุดของแต่ละตัวแปรที่สำคัญสำหรับการผลิตผ้าฝ้ายกั้นน้ำ ได้แก่ ความเข้มข้นของ LAS คือที่ 1,000 ไมโคร โมล ค่าอัตราส่วนของ LAS ต่อสไตรีน เท่ากับ 1:5 และ ค่าอัตราส่วนระหว่างตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาชนิดเปอร์ซัลเฟตต่อสไตรีน เท่ากับ 1:1 พื้นผิวที่ผ่านการปรับปรุงแล้วและฟิล์มที่เคลือบได้ถูกนำมาวิเคราะห์เพื่อเป็นการยืนยันว่ามีการเคลือบของพอลิสไตรีนบนผิวผ้าฝ้าย โดยใช้เครื่อง FTIR GPC และ SEM

นอกจากนี้ได้ศึกษาตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาชนิดสารอินทรีย์ คือสาร AIBN เปรียบเทียบกับการใช้สารเปอร์ซัลเฟต ได้ค่าสภาวะที่เหมาะสมคือ อัตราส่วนระหว่าง AIBN ต่อสไตรีนเท่ากับ 0.1:1 ซึ่งมีค่าต่ำกว่าการใช้เปอร์ซัลเฟต การวิเคราะห์ความกั้นน้ำของผ้าฝ้ายที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวได้ทำการทดสอบโดยการหยดน้ำลงบนผิวของผ้า กรรมวิธีในการศึกษาการเปียกน้ำของผ้าได้มีการนำมาใช้เพื่อศึกษาคุณลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างด้วย ในการวิเคราะห์ค่าดังกล่าวแสดงอยู่ในค่าของค่ามุมสัมผัส ซึ่งพบว่าผ้าฝ้ายกั้นน้ำที่เตรียมจากเทคนิคนี้ในภาวะที่เหมาะสมจะให้ค่ามุมสัมผัสมากกว่า 60 องศา และค่าจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของสไตรีนและสารเริ่มปฏิกิริยา การดูดซับของผ้าฝ้ายที่ผ่านการปรับปรุงผิวจะลดลงเหลือเพียง 3% เมื่อเทียบกับผ้าฝ้ายที่ไม่ได้ปรับปรุงผิว โดยการเคลื่อนตัวของน้ำภายในเส้นด้ายอธิบายได้โดยการใช้แรงแคปิลารี และการไหลในแนวรัศมีระหว่างเส้นใยตามแนวความยาว

พื้นผิวของเส้นใยที่ผ่านการปรับปรุงสภาพได้ศึกษาโดยใช้เครื่อง AFM ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพื้นผิวของผ้าฝ้ายที่ผ่านการเคลือบด้วยเทคนิคแอคไมเซลลาร์ พอลิเมอโรเซชัน ไม่มีความแตกต่างมากนักกับพื้นผิวผ้าฝ้ายที่ไม่ได้ปรับปรุง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบบางมาก

ในงานนี้ได้ปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มที่เคลือบ โดยนำสารเชื่อมโครงสร้าง คือสารไดวินิลเบนซีน หรือ DVB มาประยุกต์ใช้เพื่อให้เกิดการสร้างฟิล์มของพอลิस्टาไทรนแบบตาข่าย ในการทดสอบผ้าฝ้ายกัณน้ำที่มีการปรับปรุงคุณภาพฟิล์มโดยการวิเคราะห์คุณสมบัติพื้นผิวด้วยเครื่อง XPS และทำการทดสอบความเปียกน้ำ ผลที่ได้พบว่า DVB มีผลต่อทั้งการสร้างฟิล์มและการกัณน้ำของผ้าฝ้าย ปริมาณการใช้ที่เหมาะสมของ DVB จะอยู่ในช่วง 1-2 % ของมอนอเมอร์ทั้งหมด

## ACKNOWLEDGMENT

I wish to express my gratitude for my successful completion of my work to my advisors, Assoc. Prof. Nantaya Yanumet (from Petroleum and Petrochemical College (PPC), Chulalongkorn University), and Prof. Edgar A. O'Rear (from the University of Oklahoma (OU), USA), for their guidance, inspiration, confidence, and support throughout the course of this work. I would like to specially express my utmost appreciation to Assoc. Prof. Nantaya Yanumet for her kindness, continued encouragement, and invaluable advice not only to research problems and study, but also to all my problems, not excepting the problem from my anxiety and psychology.

I also wish to thank Boriphath Methachan, Master Degree student in PPC, who started simultaneously with me to work on admicellar polymerization and helped to set up the experiments in this work.

I am also thankful to Ministry of University Affairs for supporting a scholarship, which gave me the opportunity to study for my Ph.D. at PPC, and to the Faculty of Engineering of King Mongkut's Institute of Technology North Bangkok (KMITNB), for the financial support for me to do parts of my research at OU in USA. I wish to extend my gratefulness to Ajan Sangnuan Srirathchatchawan, Head of the Chemical Engineering Department of KMITNB at the time I started my study at PPC. She helped me to address a big problem in delaying my scholarship to study Ph.D. in UK as a result of the Thailand economic crisis and helped me to petition the Ministry of University Affairs to study at PPC. In addition, she also advised me to ask the faculty giving me the financial support for doing research in USA.

Special gratitude is expressed to Wei-Li Yuan for his help in AFM photography and Harry J. Barraza for his advice on the use of the Wilhelmy plate for dynamic contact angle. Both were Ph.D. students supervised by Prof. Edgar A O'Rear at OU. They also have been my good friends and helped me to have many good experiences while I was at OU. I also express my gratitude to Dr. Walter E. Alvarez and Prof. Daniel E. Resasco, for their assistance in using XPS and interpreting its results.

I wish to express many thanks to Charnnarong Saikaew and Nopawan Ratasuk, Thai Ph.D. students in OU, who helped me for all things and made me feel

friendly and comfortable for my life in OU. I also wish to thank all Thai students in Chemical Engineering School of OU who took care of me such as cooking Thai food, finding the apartment and room mate, and taking me to many places. I would like to express my gratitude to Chantra Tongcumpon, Ph.D. student in PPC, for all her kindness while we were staying in USA in the same time.

Thanks are extended to all my friends at PPC for their assistance, support, and friendship. Special thanks are also given to official and staff members of PPC for their support, suggestion and friendship.

Finally, I would like to express my deepest appreciation to my parents, sisters and brother, for their love, continued encouragement, constant support and patience.



## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vii
Table of Contents	ix
List of Tables	xii
List of Figures	xiv
Abbreviations	xviii
List of Symbols	xix
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE SURVEY</b>	 <b>27</b>
 <b>III ADMICELLAR POLYMERIZATION OF STYRENE ON COTTON</b>	 <b>34</b>
Abstract	34
Introduction	34
Experimental	37
Results and Discussion	40
Summary	46
References	47
 <b>IV IMPROVING HYDROPHOBICITY OF COTTON FABRIC BY ADMICELLAR POLYMERIZATION</b>	 <b>63</b>
Abstract	63
Introduction	63
Experimental	65

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
Results and Discussion	68
Conclusions	70
References	71
<b>V</b>	
<b>FORMATION OF ULTRATHIN POLYSTYRENE FILM TO PRODUCE HYDROPHOBIC COTTON BY <i>IN-SITU</i> REACTION POLYMERIZATION</b>	<b>80</b>
Abstract	80
Introduction	80
Experimental	83
Results and Discussion	89
Conclusions	100
References	100
<b>VI</b>	
<b>WETTABILITY OF COTTON MODIFIED BY ADMICELLAR POLYMERIZATION</b>	<b>102</b>
Abstract	102
Introduction	102
Experimental	105
Results and Discussion	107
Conclusions	114
References	114
<b>VII</b>	
<b>SURFACE CHARACTERIZATION OF COTTON COATED BY A THIN FILM OF POLYSTYRENE WITH AND WITHOUT A CROSS-LINKING AGENT</b>	<b>132</b>
Abstract	132
Introduction	132
Experimental	134
Results and Discussion	136

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
Conclusions	140
References	140
<b>VIII CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>157</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>160</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>164</b>
<b>Appendix A</b> Adsorption isotherms of LAS on cotton	164
<b>Appendix B</b> Wettability test by Wilhelmy method	166
<b>Appendix C</b> Signal intensity from XPS analysis	169
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>170</b>

## LIST OF TABLES

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>	
1.1	Compositions of typical cotton fibers	6
1.2	Water-repellency tests simulating exposure to rain	18
<b>Chapter III</b>		
1.	The CMC of LAS solution in the presence of cotton at different conditions	50
2.	Adsorption of the styrene-LAS-cotton systems	50
3.	MW of polystyrene from emulsion and admicellar polymerization	50
4.	Effect of the LAS:styrene ratio on hydrophobicity and MW, a ratio of styrene:initiator = 1:1	51
5.	Effect of the styrene of the styrene:initiator ratio on hydrophobicity and MW	51
<b>Chapter IV</b>		
1.	Hydrophobicity of treated cotton by the drop test and Welhlymy method	72
<b>Chapter V</b>		
1.	Hydrophobicity of treated cotton by the drop test using $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as the initiator	90
2.	Hydrophobicity of treated cotton by the drop test using AIBN as the initiator	94
3.	MW of polystyrene from emulsion and admicellar polymerization	98
<b>Chapter VI</b>		
1.	Results from the drop test	117
2.	Initial force, water adsorption, and contact angle of cotton treated with varying LAS:styrene ratios	117

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
3. Initial force, water adsorption, and contact angle of cotton treated with varying initiator:styrene ratios	118

### **Chapter VI**

1. Coverage results from XPS	144
2. Polystyrene film thickness analyzed from XPS	144

## LIST OF FIGURES

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
1.1 Micrograph of cotton fiber	3
1.2 Micrograph of cross section of cotton bundle	4
1.3 Micrograph of parallel fibers in yarn of cotton fabric	5
1.4 Micrograph of cotton fabric	5
1.5 A surfactant molecule	7
1.6 Surfactant aggregates	8
1.7 A typical adsorption isotherm of surfactant in solution	11
1.8 Three-step process of admicellar polymerization	14
1.9 The procedure of admicellar polymerization for hydrophobic cotton production	15
1.10 The shape of drop of liquid in contact with a solid surface	20
1.11 Wilhelmy technique	21
1.12 Capillary rise	23
1.13 Cross section of bundle	23
<b>Chapter III</b>	
1. The admicellar polymerization process	53
2. Typical adsorption isotherm of surfactants on the solid surface	54
3. Molecular structure of cellulose	54
4. Rate of LAS on cotton (temp. = 30 °C, [LAS] = 5mM)	55
5. Effect of pH on adsorbed LAS on cotton (temp. = 30 °C, time = 24 h, [LAS] = 5mM)	56
6. Effect of electrolyte on the amount of LAS adsorption on cotton (temp. = 30 °C, time = 24 h, [LAS] = 5mM)	57
7. Adsorption isotherms of LAS on cotton (temp. = 30 °C, time = 24 h)	58
8. The adsorption isotherms of LAS on the cotton in the systems with and without styrene (temp. = 30 °C, time = 24 h, pH = 4, [NaCl] = 0.15 M)	59

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
9. FTIR spectra of polystyrene, treated and untreated cotton	60
10. GPC chromatograms of polystyrene from emulsion and admicellar polymerization	61
11. SEM micrographs of (a) untreated and (b) admicellar-treated cotton	62

#### **Chapter IV**

1. Admicellar polymerization process	73
2. The drop test	74
3. Wilhelmy microbalance technique	74
4. Drop test on fabrics of different hydrophobicity after 30 min. dropped	75
5. FTIR spectrum	76
6. AFM image (size 1 $\mu\text{m}$ ) of untreated cotton and admicellar treated cotton	77
7. AFM image of highly coated cotton (size 5 $\mu\text{m}$ and 1 $\mu\text{m}$ )	78
8. AFM image of commercial hydrophobic cotton coated by oil chemical sizing 5 $\mu\text{m}$ and 1 $\mu\text{m}$	79

#### **Chapter V**

1. The admicellar polymerization process	82
2. Adsorption isotherm of LAS-styrene-cotton system	85
3. The drop testing	86
4. Drop test on fabrics of different hydrophobicity (a) untreated cotton, (b) low hydrophobicity, (c) moderate hydrophobicity, and (d) hydrophobic cotton	88
5. Wilhelmy microbalance technique	89
6. Effect of varying styrene:LAS ratio using $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as initiator by the Wilhelmy test	91

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
7. Effect of varying initiator:styrene ratio using $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as initiator by the Wilhelmy test	92
8. Effect of varying styrene:LAS ratio using AIBN as initiator by the Wilhelmy test	95
9. Effect of varying initiator:styrene ratio using AIBN as initiator by the Wilhelmy test	96
10. FTIR spectra of polystyrene, treated and untreated cotton	97
11. SEM micrographs of (a) untreated and (b) admicellar-treated cottons	99

### Chapter VI

1. The drop test	120
2. Wicking method by Cahn microbalance	120
3. The structure of cotton yarn by electron microscope: (a) longitudinal view (x100) (b) cross section view (x100)	121
4. DCA curves of unmodified cotton: (a) force and position curve (b) force and time curve	122
5. Wettability of unmodified cotton	123
6. Model of water absorption in yarn	124
7. Wettability of hydrophobic cotton by admicellar polymerization performed in the condition of LAS:styrene and initiator:styrene ratios of 1:7 and 1:1, respectively	125
8. DCA curve of hydrophobic cotton: (a) force and position curve (b) force and time curve	126
9. Effect of the amount of styrene on wettability: (a) initial force, (b) water absorption and (c) contact angle	127
10. Effect of amount of initiator on wettability: (a) initial force, (b) water absorption and (c) contact angle	128
11. AFM topographical view of unmodified cotton by AFM: (a) 2 D image, (b) 3 D image	129



<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
12. AFM topographical view of admicellar-treated cotton produced with 1:7 LAS:styrene ratio and 1:1 initiator:styrene ratio: (a) 2 D image, (b) 3 D image	130
13. AFM image of treated cotton in the scanning size of 5x5 $\mu\text{M}$ at the top and 1x1 $\mu\text{M}$ at the bottom: (a) admicellar-treated cotton, 1:50 LAS:styrene ratio, (b) commercial hydrophobic cotton	131

### **Chapter VII**

1. Adsorption isotherm of LAS-styrene-cotton system	146
2. The reaction of cross-linked polystyrene	146
3. Adsorption isotherm curve of LAS-cotton system	147
4. Wilhelmy microbalance technique	147
5. The DCA curve of force-position relationship of; (a) unmodified cotton, (b) admicellar-modified cotton without DVB, and (c) admicellar-modified cotton with 1% DVB	148
6. The DCA curve of force-time relation of; (a) unmodified cotton, (b) admicellar-modified cotton without DVB, and (c) admicellar-modified cotton with 1% DVB	149
7. Hydrophobicity by drop test; (a) hydrophobic cotton surface. (b) hydrophilic cotton surface	150
8. Cross-linking effect on the initial force	151
9. Cross-linking effect on the force of water adsorption	151
10. The effect of varying DVB on the force of water adsorption	152
11. C(1s) peak of XPS analysis; (a) polystyrene, (b) unmodified cotton, (c) modified cotton using 0% DVB, (d) modified cotton using 1% DVB, (e) modified cotton using 2% DVB, and (f) modified cotton using 5% DVB	153
12. Relationship between oxygen signal from XPS and initial Force	156
13. 3-D of monomer adsolubilization in the core of admicelle	156

## ABBREVIATIONS

### Chemicals:

AIBN	:	2,2-azobisisobutronitrile
DBS	:	Dodecylbenzene sulfonate
DVB	:	Divinyl benzene
LAS	:	Linear alkylbenzene sulfonate

### Instruments:

AFM	:	Atomic force microscopy
FTIR	:	Fourier transform infrared spectroscopy
GPC	:	Gel permeation chromatography
SEM	:	Scanning electron microscopy
XPS	:	X-ray photoelectron spectroscopy

### Miscellanies:

CAC	:	Critical micelle concentration
CMC	:	Critical admicelle concentration
DCA	:	Dynamic contact angle
PZC	:	Point of zero charge

**LIST OF SYMBOLS**

$C$	=	concentration
$D$	=	diffusivity of water in cotton
$F$	=	vertical force balance
$P$	=	wetted perimeter
$N$	=	Avogadro's number
$V$	=	volume
$a$	=	surface area per adsorbate molecule
$g$	=	gravitational acceleration
$h$	=	distance traveled by the liquid from the reservoir
$m$	=	mass
$n$	=	number of molecule
$r$	=	effective pore radius
$t$	=	time
$\eta$	=	viscosity of liquid
$\beta$	=	angle between the direction of flow
$\theta$	=	contact angle
$\gamma$	=	surface tension

**Superscripts and Subscripts:**

$L$	=	liquid
$S$	=	solid
$V$	=	vapor