

**CHARACTERIZATION OF POLYMER FORMED VIA ADMICELLAR
POLYMERIZATION: COPOLYMERIZATION OF STYRENE/ISOPRENE**

Saranya Katchamart

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

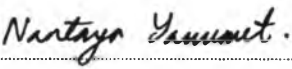
2005

ISBN 974-9937-22-8


I 222 43173

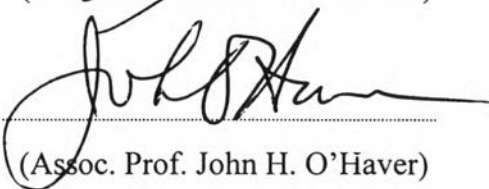
Thesis Title: Characterization of Polymer formed via Admicellar
Polymerization: Copolymerization of Styrene/Isoprene
By: Saranya Katchamart
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Manit Nithitanakul
Assoc. Prof. John H. O'Haver

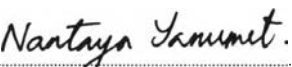
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



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

Thesis Committee:


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


.....
(Assoc. Prof. John H. O'Haver)


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


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

ABSTRACT

4672023063: Polymer Science Program

Saranya Katchamart: Characterization of Polymer formed via Admicellar Polymerization: Copolymerization of Styrene/Isoprene.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Manit Nithitanakul and

Assoc. Prof. John H. O'Haver. 86 pp. ISBN 974-9937-22-8

Keywords: Admicellar Polymerization/ Styrene-isoprene copolymer/
Surface modification/ Nonporous silica/ Adsorption Isotherm/
Adsolubilization

The admicellar polymerization technique uses adsorbed surfactant aggregates as a two-dimensional solvent in order to form ultra-thin polymer films on various substrates. These ultra-thin films have been successfully used to improve the adhesion between a filler substrate (usually amorphous precipitated silica) and polymer matrix (natural, butyl and SBR rubber compounds). Past studies showed that the styrene/isoprene-modified silica affords greater improvement in physical properties of the rubber compound. This research focused on the copolymerization of styrene/isoprene monomers in admicelles on nonporous silica (Aerosil® OX50) using admicellar polymerization. The effect of the amount of monomers and surfactants on the copolymer produced as well as on the distribution and structure of the resultant films were examined. The modified silica and formed copolymer were characterized by FTIR, TGA, GPC and AFM techniques. The results showed that the extent, the amount of copolymer forming on silica particles and molecular weight of styrene-isoprene copolymer increased with increasing CTAB adsorption and adsolubilized styrene and isoprene. The average thickness of polymer thin film is approximately 2-6 nm.

บทคัดย่อ

ศรัณญา คัชมาตย์ : การวิเคราะห์คุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแอคไมเซลล์ลาร์ (การศึกษาการเกิดโคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนและไอโซพรีน) (Characterization of Polymer formed via Admicellar Polymerization: Copolymerization of Styrene/ Isoprene) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล และ รศ. ดร. จอห์น เฮช โอ เฮเวอร์, 86 หน้า ISBN 974-9937-22-8

กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแอคไมเซลล์ลาร์ คือกระบวนการสังเคราะห์แผ่นฟิล์มบางพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ซึ่งเกิดภายในกลุ่มของสารลดแรงตึงผิวที่จับตัวบนพื้นผิวของวัสดุ เนื่องจากแผ่นฟิล์มบางสไตรีน-ไอโซพรีน โคพอลิเมอร์บนพื้นผิวซิลิกานั้นสามารถปรับปรุงสมบัติการยึดติดระหว่าง สารตัวเติมกับเมทริกซ์ได้ดี ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาการเกิดโคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนและไอโซพรีน รวมทั้งยังศึกษาถึงผลกระทบของปริมาณของสารลดแรงตึงผิว ปริมาณของมอนอเมอร์ทั้งสองชนิด และอัตราส่วนระหว่างสไตรีนและไอโซพรีน มอนอเมอร์ที่มีต่อคุณสมบัติของ โคพอลิเมอร์ที่เกิดจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแอคไมเซลล์ลาร์บนพื้นผิวซิลิกาชนิดที่ไม่มีรูพรุน (Aerosil® OX50) ในกลุ่มของสารลดแรงตึงผิวเซติล ไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ งานวิจัยนี้ยังศึกษาถึงการยึดเกาะของเซติล ไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ และการละลายในชั้นไมเซลล์ที่ยึดเกาะของสไตรีนและไอโซพรีนที่ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ 20 และ 100 ไมโครโมลต่อกรัม บนซิลิกาชนิดที่ไม่มีรูพรุน ในการวิเคราะห์ซิลิกาที่ได้ผ่านการปรับปรุงแล้วถูกตรวจสอบด้วย FTIR และ AFM ส่วนสไตรีน-ไอโซพรีนโคพอลิเมอร์ที่เกิดบนพื้นผิวซิลิกาด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแอคไมเซลล์ลาร์นั้นถูกสกัดด้วยตัวทำละลายเททระไฮโดรฟูแลน และนำมาตรวจสอบคุณสมบัติด้วยเทคนิค FTIR, TGA และ GPC ผลจากการวิจัยสรุปว่า เมื่อการยึดเกาะของเซติล ไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์และการละลายของสไตรีนและไอโซพรีน มอนอเมอร์ในชั้นแอคไมเซลล์ที่ยึดเกาะบนพื้นผิวซิลิกาเพิ่มขึ้นพบว่าน้ำหนักโมเลกุลของสไตรีน-ไอโซพรีนโคพอลิเมอร์ที่เกิดบนผิวซิลิกามีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้แผ่นฟิล์มบางของสไตรีน-ไอโซพรีนโคพอลิเมอร์บนผิวของซิลิกามีลักษณะแผ่ขยายมากขึ้น และปริมาณโคพอลิเมอร์บนผิวซิลิกามากขึ้นตามลำดับ เมื่อพิจารณาความหนาเฉลี่ยของแผ่นฟิล์มบางที่เกิดขึ้นมีค่าประมาณ 2-6 นาโนเมตร

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium). I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University where I have gained extensive knowledge in polymer science for providing the scholarship during two years.

I would like to express my grateful appreciation to my advisor, Asst. Prof. Manit Nithitanakul, for continuous suggestions, encouragement, and providing all necessary things needed through out this research work. It is my honor and pleasure to have opportunity to work with him.

I would like to thank Assoc. Prof. John H. O'Haver, my co-advisor from The University of Mississippi, for his helpful advice, suggestions and constant encouragement. I am also appreciated the valuable mails that he sent me from Mississippi. This work would have not been completed without him. I am appreciative his wonderful friendship that has exceeded my expectations.

I would like to thank Ms. Suxiang Wei (The University of Mississippi) for instruction in AFM analysis and National Metal and Materials Technology Center for GPC characterization.

I would like to thank Assoc. Prof. Nantaya Yanumet and Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan for being my committee.

Finally, I would like to thank my friends and all of the staff of the Petroleum and Petrochemical College for their helpfulness, and encouragement. I am also greatly indebted to my family for their financial support, love, and understanding during my studies and thesis work.

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 | THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE | |
| | REVIEWS | 3 |
| | 2.1 Surfactant | 3 |
| | 2.2 Surfactant Adsorption | 5 |
| | 2.3 Adsolubilization | 9 |
| | 2.4 Admicellar Polymerization | 11 |
| | | |
| III | EXPERIMENTAL | 19 |
| | 3.1 Materials | 19 |
| | 3.2 Equipment | 19 |
| | 3.3 Methodology | 20 |
| | 3.3.1 Adsorption Measurement | 20 |
| | 3.3.2 Adsolubilization Measurement | 20 |
| | 3.3.3 Admicellar Polymerization | 21 |
| | 3.3.4 Polymer Extraction | 22 |

| CHAPTER | PAGE |
|---|-------------|
| 3.3.5 Characterization | 22 |
| 3.3.5.1 Fourier transform infrared spectroscopy | 22 |
| 3.3.5.2 Thermogravimetric analysis | 22 |
| 3.3.5.3 Gel permeation chromatography | 23 |
| 3.3.5.4 Atomic force microscopy | 23 |
| IV RESULTS AND DISCUSSION | 24 |
| 4.1 Adsorption Isotherm of CTAB on Aerosil®OX50 | 24 |
| 4.2 Styrene Adsolubilization Measurement | 25 |
| 4.3 Isoprene adsolubilization Measurement | 26 |
| 4.4 Admicellar Polymerization | 27 |
| 4.5 Characterization of Modified Silica, Extracted Silica, and Extracted Copolymer | 29 |
| 4.5.1 Fourier Transform Infrared Results | 30 |
| 4.5.2 Thermogravimetric Analysis Results | 31 |
| 4.5.3 Gel Permeation Chromatography Results | 33 |
| 4.5.4 Atomic Force Micrograph of Modified Silica and Extracted Silica | 39 |
| V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS | 49 |
| REFERENCES | 50 |
| APPENDICES | 53 |
| Appendix A CTAB Adsorption Measurement | 53 |
| Appendix B Styrene Adsolubilization Measurement | 55 |
| Appendix C Isoprene Adsolubilization Measurement | 57 |

| CHAPTER | PAGE |
|---|-------------|
| Appendix D Calculation for Amount of CTAB Loading, Comonomer Loading, and AIBN Loading for Admicellar Polymerization | 59 |
| Appendix E Data of Gel Permeation Chromatography | 67 |
| CURRICULUM VITAE | 86 |

LIST OF TABLES

| TABLE | PAGE |
|--|-------------|
| 3.1 The instruments and models which used in thesis work | 19 |
| 4.1 Admicellar polymerization condition | 28 |
| 4.2 \overline{M}_w , \overline{M}_n , and MWD of extracted materials produced in CTAB 20 $\mu\text{mol/g}$ | 37 |
| 4.3 \overline{M}_w , \overline{M}_n , and MWD of extracted materials produced in CTAB 100 $\mu\text{mol/g}$ | 38 |

LIST OF FIGURES

| FIGURE | PAGE |
|---|------|
| 2.1 Structure of a surfactant molecule | 3 |
| 2.2 The structure of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) | 4 |
| 2.3 The types of surfactant formation | 4 |
| 2.4 Model showing the assumed bilayer structure of an admicelle | 5 |
| 2.5 Adsorption isotherms for an ionic surfactant on an oppositely charged substrate | 6 |
| 2.6 Phenomena of solubilization and adsolubilization | 10 |
| 2.7 Schematic of the four-step process for admicellar polymerization: (1) adsorption; (2) adsolubilization; (3) polymerization; (4) washing | 13 |
| 4.1 CTAB adsorption isotherm on Aerosil® OX50 | 24 |
| 4.2 Adsolubilization isotherm of styrene at two CTAB adsorption (20 $\mu\text{mol/g}$ and 100 $\mu\text{mol/g}$) | 25 |
| 4.3 Adsolubilization isotherm of isoprene at two CTAB adsorption (20 $\mu\text{mol/g}$ and 100 $\mu\text{mol/g}$) | 26 |
| 4.4 FTIR spectrum of unmodified silica, modified silica, and extracted silica | 30 |
| 4.5 FTIR spectrum of CTAB, styrene-isoprene copolymer standard, and extracted copolymer | 30 |
| 4.6 Thermal analysis of modified silica and extracted silica | 31 |
| 4.7 Thermal analysis of CTAB | 32 |
| 4.8 Thermal analysis of extracted styrene-isoprene copolymer | 32 |
| 4.9 Thermal analysis of pure silica | 33 |
| 4.10 Structure model of adsolubilized styrene and isoprene monomers at CTAB adsorption 20 $\mu\text{mol/g}$ | 35 |
| 4.11 Structure model of adsolubilized styrene and isoprene monomers at CTAB adsorption 100 $\mu\text{mol/g}$ | 36 |

| FIGURE | PAGE |
|---|------|
| 4.12 Effect of comonomer loading on weight average molecular weight of styrene-isoprene copolymer formed in CTAB adsorption 20 $\mu\text{mol/g}$ | 39 |
| 4.13 Atomic force micrograph of unmodified silica, Aerosil [®] OX50 | 42 |
| 4.14 Atomic force micrograph of modified silica with adsorbed CTAB 20 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized styrene 10 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized isoprene 10 $\mu\text{mol/g}$ | 42 |
| 4.15 Atomic force micrograph of modified silica with adsorbed CTAB 20 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized styrene 30 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized isoprene 30 $\mu\text{mol/g}$ | 43 |
| 4.16 Atomic force micrograph of modified silica with adsorbed CTAB 100 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized styrene 50 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized isoprene 50 $\mu\text{mol/g}$ | 43 |
| 4.17 Atomic force micrograph of modified silica with adsorbed CTAB 100 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized styrene 100 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized isoprene 100 $\mu\text{mol/g}$ | 44 |
| 4.18 Atomic force micrograph of modified silica with adsorbed CTAB 100 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized styrene 150 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized isoprene 150 $\mu\text{mol/g}$ | 44 |
| 4.19 Atomic force micrograph of modified silica with adsorbed CTAB 20 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized styrene 75 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized isoprene 225 $\mu\text{mol/g}$ | 45 |
| 4.20 Atomic force micrograph of modified silica with adsorbed CTAB 20 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized styrene 150 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized isoprene 50 $\mu\text{mol/g}$ | 45 |
| 4.21 Comparison of atomic force micrograph of modified silica before and after extraction | 46 |

| FIGURE | PAGE |
|---|-------------|
| 4.22 Thickness of styrene-isoprene copolymer on modified silica prepared in CTAB 100 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized styrene 225 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized isoprene 75 $\mu\text{mol/g}$ | 47 |
| 4.23 Thickness of styrene-isoprene copolymer on modified silica prepared in CTAB 100 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized styrene 150 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized isoprene 150 $\mu\text{mol/g}$ | 47 |
| 4.24 Thickness of styrene-isoprene copolymer on modified silica prepared in CTAB 100 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized styrene 150 $\mu\text{mol/g}$: adsolubilized isoprene 50 $\mu\text{mol/g}$ | 48 |