

**CHARACTERIZATION OF POLYSTYRENE FORMED VIA
ADMICELLAR POLYMERIZATION: THE EFFECT OF
INITIATOR CONCENTRATION**

Ms. Nattharika Aumsuwan

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

2003

ISBN 974-172-333-4

T21100287


Thesis Title: Characterization of polystyrene formed via Admicellar
Polymerization: The Effect of initiator concentration
By: Nattharika Aumsuwan
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Dr. Manit Nithitanakul
Dr. Boonyarach Kitiyanan
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.

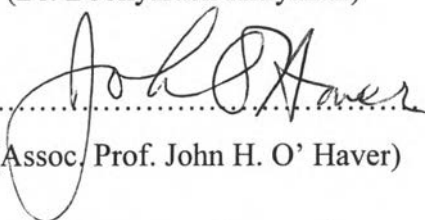
K. Bunyakiat.

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

Thesis Committee :


.....
(Dr. Manit Nithitanakul)

Boonyarach Kitiyanan
.....
(Dr. Boonyarach Kitiyanan)


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

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

Chintana Saiwan
.....
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

ABSTRACT

4472013063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

Nattharika Aumsuwan: Characterization of Polystyrene Formed via Admicellar Polymerization : The Effect of Initiator Concentration.

Thesis Advisors: Dr. Manit Nithitanakul, Dr. Boonyarach

Kitiyanan, and Assoc. Prof. John H. O' Haver, 54 pp. ISBN 974-172-333-4

Key word : Admicellar Polymerization/ Surfactant adsorption/ Adsolubilization Isotherm/ Polystyrene/ Characterization of polystyrene

Admicellar polymerization is the polymerization of monomers solubilized in adsorbed surfactant bilayers. This research focused on the characterization of ultra thin polystyrene films formed via admicellar polymerization under various polymerization conditions. It examined the effects of the amount of monomer, surfactant, and initiator on the polymer produced as well as on the distribution and structure of the resultant films. The polymerization reaction of styrene was carried out on a nonporous silica substrate (Aerosil[®]OX50) in cetyltrimethylammonium bromide (C₁₆TAB) admicelles. Tetrahydrofuran (THF) solvent was used to extract polystyrene formed from modified silica. The surfactant adsorption isotherm and styrene adsolubilization at two different adsorbed surfactant concentrations (20 and 100 $\mu\text{mol/g}$) on the nonporous silica substrate were studied. The modified silica was characterized by FTIR, TGA, and AFM and the extracted polystyrene was studied with FTIR, TGA, and GPC. The results showed that the ratio of initiator concentration to styrene for an admicellar polymerization time of two hours should not be less than 1:15 to obtain relative high molecular weight polystyrene. The amount of polystyrene formed on the silica substrate increased with increasing CTAB adsorption and adsolubilized styrene and decreased when the amount of initiator decreased.

บทคัดย่อ

ณัฐริกา เอี่ยมสุวรรณ: การวิเคราะห์ผลกระทบของความเข้มข้นของตัวกระตุ้นที่มีต่อคุณสมบัติของพอลิสไตรีน ที่ได้จากการสังเคราะห์ วิธีแอดไมเซลล์ลาร์ พอลิเมอไรเซชัน (Characterization of Polystyrene Formed via Admicellar Polymerization : The Effect of Initiator Concentration) อ. ที่ปรึกษา : ดร.มานิตย์ นิธิธนากุล, ดร. บุญยรัชต์ กิตยานันท์ และ ผศ. ดร. จอห์น เฮช โอ เฮเวอร์ 54 หน้า ISBN 974-172-333-4

แอดไมเซลล์ลาร์ พอลิเมอไรเซชัน คือวิธีสังเคราะห์พอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ ที่ละลายภายในกลุ่มของสารลดแรงตึงผิวที่จับตัว งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาคุณลักษณะของฟิล์มบางของพอลิสไตรีนที่เกิดจากแอดไมเซลล์ลาร์ พอลิเมอไรเซชัน ภายใต้สภาวะพอลิเมอร์ไรเซชันต่างๆ โดยตรวจสอบผลกระทบของความเข้มข้นของตัวกระตุ้น, จำนวนสารลดแรงตึงผิว, และจำนวนโมโนเมอร์ที่มีต่อคุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่เกิดจากวิธีการแอดไมเซลล์ลาร์ พอลิเมอไรเซชัน ปฏิกริยาเกิดบนซิลิกาที่ไม่มีรูพรุน (Aerosil® OX50) ในกลุ่มของสารลดแรงตึงผิวเซติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ โดยใช้สไตรีนเป็นโมโนเมอร์ พอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้จะถูกสกัดออกมาจากซิลิกาที่ผ่านกระบวนการแอดไมเซลล์ลาร์พอลิเมอไรเซชันแล้ว โดยตัวทำละลายเททระไฮโดรฟูแลน งานวิจัยนี้ยังศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับของเซติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ และการละลายในชั้นไมเซลล์ที่ยึดเกาะของพอลิสไตรีนที่ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ 20 และ 100 ไมโครโมลต่อกรัม บนซิลิกาที่ไม่มีรูพรุน ในการวิเคราะห์ซิลิกาที่ได้ผ่านการปรับปรุงแล้วถูกตรวจสอบคุณลักษณะด้วย FTIR, TGA และ AFM พอลิสไตรีนที่สกัดออกมาถูกตรวจสอบคุณสมบัติด้วย FTIR, TGA และ GPC ผลจากการวิจัยสรุปว่า กระบวนการแอดไมเซลล์ลาร์ พอลิเมอไรเซชันที่ใช้เวลาในการทำสองชั่วโมง อัตราส่วนของตัวกระตุ้นต่อสไตรีน ไม่ควรน้อยกว่า 1: 15 เพื่อให้เกิดพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างสูง เมื่อการยึดเกาะของผิวเซติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์เพิ่มขึ้น และการละลายในชั้นไมเซลล์ที่ยึดเกาะของสไตรีนเพิ่มขึ้น พบว่า พอลิสไตรีนที่เกิดบนพื้นผิวของซิลิกามีลักษณะแผ่ขยายมากขึ้น และจำนวนพอลิสไตรีนที่เกิดบนผิวของซิลิกามีมากขึ้นตามลำดับ

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University where I have gained extensive knowledge in polymer science.

The author would like to express my grateful appreciation to the author's advisors, Dr. Manit Nithitanakul and Dr. Boonyarach Kitiyanan, for their continuous suggestion, encouragement, and providing all necessary things needed through out this research work. It is the author's honor and pressure to have opportunity to work with them. And the author would like to thank Dr. Manit for his help and support the author to go to the University of Mississippi to finish the AFM lab.

The author also would like to thank Assoc. Prof. John H. O' Haver, the author's advisor from the University of Mississippi, for his helpful advice, suggestions and constant encouragement. The author also appreciated valuable mail that he replied the author. This research would have not been completed without him. And the author would like to thank Mrs. O'Haver for her kindness and helpfulness while the author stayed in USA.

The author would like to thank Mr. Chun Hwa See (University of Mississippi) for the AFM analysis and Mr. Torphong Hassadang, National Metal and Material Technology Center for GPC characterization.

The author would like to thank Assoc. Prof. Nantaya Yanumet and Assoc. Prof. Chintana Saiwan for being my committee.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Finally, the author would like to thank all friends, staff of the Petroleum and Petrochemical College for their helpfulness, and encouragement. The author also greatly indebted to the author's family for their financial support, love, and understanding during 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	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
1.1 Silica Filler	2
1.2 Surfactant	3
1.3 Surfactant Adsorption	5
1.4 Adsolubilization	8
1.5 Admicellar Polymerization	9
II LITERATURE SURVEY	12
2.1 Surfactant Adsorption Isotherm	12
2.2 Adsolubilization Isotherm	14
2.3 Admicellar Polymerization	15
III EXPERIMENTAL	19
3.1 Materials	19
3.2 Equipments	19
3.3 Methodology	19
3.3.1 Adsorption Measurement	19
3.3.2 Adsolubilization Measurement	20
3.3.3 Admicellar Polymerization	21

CHAPTER	PAGE
3.3.4 Polymer Extraction	22
3.3.5 Characterization	
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	25
4.1 Adsorption Isotherm of CTAB on Aerosil® OX50	25
4.2 Styrene Adsolubilization Measurement	26
4.3 Characterization of Modified silica, Extracted silica, and Extracted Polystyrene	27
4.3.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy	27
4.3.2 Thermogravimetric Analysis	29
4.3.3 Gel Permeation Chromatograph	33
4.3.4 Atomic Force Microscopy	38
V CONCLUSION	44
REFERENCES	45
APPENDICES	48
Appendix A CTAB adsorption measurement	48
Appendix B Styrene adsolubilization measurement	50
Appendix C Calculation amount of CTAB loading, styrene loading, and AIBN for admicellar polymerization	52
CURRICULUM VITAE	55

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Admicellar Polymerization condition	21
4.1 % weight of polystyrene formed on silica particle	32
4.2 \overline{M}_w , \overline{M}_n , and MWD of extracted materials produced in CTAB 20 $\mu\text{mol/g}$	35
4.3 \overline{M}_w , \overline{M}_n , and MWD of extracted materials produced in CTAB 100 $\mu\text{mol/g}$	36
A1 Data from CTAB adsorption isotherm on Aerosil®OX50	48
B1 Data from styrene adsolubilization into CTAB adsorption 20 $\mu\text{mol/g}$ silica on Aerosil®OX50	51
B2 Data from styrene adsolubilization into CTAB adsorption 100 $\mu\text{mol/g}$ silica on Aerosil®OX50	51
C1 Calculation of initial CTAB concentration for CTAB Adsorption 20 and 100 $\mu\text{mol/g}$ silica	52
C2 Calculation of initial styrene loading into CTAB Adsorption 20 $\mu\text{mol/g}$ silica	53
C3 Calculation of initial styrene loading into CTAB Adsorption 100 $\mu\text{mol/g}$ silica	53
C4 Calculation of AIBN loading at CTAB adsorption 20 $\mu\text{mol/g}$ silica	54
C5 Calculation of AIBN loading at CTAB adsorption 100 $\mu\text{mol/g}$ silica	54

LIST OF FIGURES

FIGURES	PAGE
1.1 The silanol to silanol reaction by hydrogen bonding	3
1.2 Structure of surfactant molecule	4
1.3 The types of surfactant formation	5
1.4 Typical adsorption isotherm of surfactant on solid surface	7
1.5 comparison and phenomena of solubilization and adsolubilization	9
1.6 Formation of a thin film by admicellar polymerization	11
4.1 CTAB adsorption isotherm on nonporous silica	25
4.2 Adsolubilization isotherm of styrene in CTAB admicelles at 20 and 100 $\mu\text{mol/g}$ of adsorbed surfactant	26
4.3 FTIR spectrum of unmodified silica	27
4.4 FTIR spectrum of CTAB	27
4.5 FTIR spectrum of modified silica	28
4.6 FTIR spectrum of extracted material and polystyrene standard	28
4.7 Thermogram of unmodified silica	29
4.8 Thermogram of CTAB	30
4.9 Thermogram of modified silica	30
4.10 Thermogram of extracted material	31
4.11 Molecular weight of extracted material formed at CTAB adsorbed 20 $\mu\text{mol/g}$ and the ratio of CTAB adsorbed to styrene adsolubilized at 1 : 2	37
4.12 Molecular weight of extracted material formed at CTAB adsorbed 100 $\mu\text{mol/g}$ and the ratio of CTAB adsorbed to styrene adsolubilized at 1 : 2	37
4.13 Molecular weight of extracted material formed at CTAB adsorbed 100 $\mu\text{mol/g}$ and the ratio of CTAB adsorbed to styrene adsolubilized at 2 : 1	38
4.14 Atomic Force Micrograph of unmodified silica	40

FIGURES	PAGE
4.15 Atomic Force Micrograph of silica modified at an adsorbed CTAB to adsolubilized styrene ratio of 1:2 (100 $\mu\text{mol/g}$: styrene 200 $\mu\text{mol/g}$), two hours reaction time, and an initiator to styrene ratio of 1:1	41
4.16 Atomic Force Micrograph of silica modified at an adsorbed CTAB to adsolubilized styrene ratio of 2:1 (100 $\mu\text{mol/g}$: styrene 50 $\mu\text{mol/g}$), two hours reaction time, and an initiator to styrene ratio of 1:1	42
4.17 Atomic Force Micrograph of silica modified at an adsorbed CTAB to adsolubilized styrene ratio of 1:2 (100 $\mu\text{mol/g}$: styrene 200 $\mu\text{mol/g}$), two hours reaction time, and an initiator to styrene ratio of 1:50	43