CHARACTERIZATION OF POLYSTYRENE PRODUCED BY ADMICELLAR POLYMERIZATION



Ms. Suchada Arayawongkul

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 2002

ISBN 974-03-1597-6

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

K. Bunyahiat-

College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

Martt Nithitanakul)

bongarach 10mon

(Dr. Boonyarach Kitiyanan)

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

N. Janumet.

(Asst. Prof. Nantaya Yanumet)

Rathanan Magaraphan

(Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan)

ABSTRACT

4372020063 POLYMER SCIENCE PROGRAM Suchada Arayawongkul: Characterization of Polystyrene Produced by Admicellar Polymerization. Thesis Advisors: Dr. Manit Nithitanakul, Dr. Boonyarach Kitiyanan, and Asst. Prof. John H. O'Haver. 99 pp. ISBN 974-03-1597-6 Keywords : Polystyrene/ Admicellar Polymerization/ Characterization/

Adsorption Isotherm/ Styrene Adsolubilization

Admicellar polymerization is a process involving the polymerization of adsolubilized monomer within adsorbed surfactant aggregates on a substrate surface. This research focused on the effects of surfactant loading, monomer loading, and reaction time on the characteristics of the polymer formed by admicellar polymerization. The polymerization reactions were carried out on nonporous silica (Aerosil[®]OX50) in cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) aggregates using styrene monomer. The polystyrene was extracted from the surface of the modified silica using tetrahydrofuran (THF) solvent. CTAB adsorption and styrene adsolubilization at two different adsorbed surfactant concentrations (20 and 100 μ mol/g) on the nonporous silica were studied. The modified silica has been examined by TGA and AFM. The extracted polystyrene was characterized by FTIR, TGA, and GPC. The results showed that the reaction time for conducting admicellar polymerization should not be shorter than two hours to obtain relatively high molecular weight polystyrene. The extent of the polystyrene film and amount of polystyrene forming on silica particles increased with increasing CTAB adsorption and adsolubilized styrene.

บทคัดย่อ

สุชาคา อารขวงษ์กุล : การวิเคราะห์คุณสมบัติของพอลิสไตรีน ที่ได้จากวิธีแอคไม เซลลาร์ พอลิเมอไรเซชั่น (Characterization of Polystyrene Produced by Admicellar Polymerization) อ. ที่ปรึกษา : คร. มานิตย์ นิธิธนากุล, คร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์ และ ผศ. คร. จอห์น เฮช โอ เฮเวอร์, 99 หน้า ISBN 974-03-1597-6

แอดไมเซลลาร์ พอลิเมอไรเซชั่นคือวิธีสังเคราะห์พอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ ที่เกิดภายใน กลุ่มของสารลดแรงดึงผิวที่จับด้วบนพื้นผิวของชับเสรท งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาผลกระทบของ จำนวนสารลดแรงดึงผิว, จำนวนโมโนเมอร์ และ เวลาการทำปฏิกิริยาต่อคุณสมบัติของพอลิเมอร์ ที่เกิดจากวิธีการ แอคไมเซลลาร์ พอลิเมอร์ไรเซชั่น ปฏิกิริยาเกิดบนซิลิกาที่ไม่มีรูพรุน (Aerosil[®] OX50) ในกลุ่มของสารลดแรงดึงผิวเซติลไตรเมทธิลแอมโมเนียมโบรไมด์ โดยใช้สไตรีนเป็นโม โนเมอร์ พอลิสไตรีนถูกสกัดออกมาจากซิลิกาที่ผ่านกระบวนการแอคไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชั่น แล้ว โดยตัวทำละลายเทตทระไฮโดรฟูแลน งานวิจัยนี้ยังศึกษาถึงการยึดเกาะของเซติลไตรเมทธิล แอมโมเนียมโบรไมด์ และการละลายในชั้นไมเซลที่ยึดเกาะของสไตรีนที่ความเข้มข้นของสารลด แรงดึงผิวที่ (20 และ 100 ไมโครโมลต่อกรัม) บนซิลิกาที่ไม่มีรูพรุน ในการวิเคราะห์ซิลิกาที่ได้ ผ่านการปรับปรุงแล้วถูกตรวจสอบด้วย FTIR และ AFM พอลิสไตรีนที่สกัดออกมาถูกตรวจ สอบคุณสมบัติด้วย FTIR, TGA และ GPC ผลจากการวิจัยสรุปว่าเวลาการเกิดปฏิกิริยาไม่ควร ด่ำกว่าสองชั่วโมงเพื่อให้เกิดพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลก่อนข้างสูง เมื่อการยึดเกาะของเซติล ใตรเมทธิลแอมโมเนียมโบรไมล์เพิ่มขึ้นและการละลายในชั้นไมเซลที่ยึดเกาะของสไตรีนเพิ่มขึ้น พบว่าฟิล์มของพอลิสไตรีนบนผิวของซิลิกามีลักษณะแผ่ขยายมากขึ้นและจำนวนพอลิสไตรีนบน ผิวซิลิกามากขึ้นตามลำดับ

ACKNOWLEDGEMENTS

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

I would like to express my grateful appreciation to my 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 my honor and pleasure to have opportunity to work with them.

I would like to thank Asst. Prof. John H. O'Haver, my advisor from the University of Mississippi, for his helpful advice, suggestions and constant encouragement while he stayed in Thailand. I am also appreciated valuable mail that he replied me from Mississippi. This work would have not been completed without him. I am appreciating all his wonderful friendship that more than my expectation.

I would like to thank Mr. Chun Hwa See (University of Mississippi) for the AFM analysis and National Metal and Materials Technology Center for GPC characterization.

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

I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College for providing the scholarship during two years.

Finally, I would like to thank my friends, all 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

Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	Х

CHAPTER

Ι		
INTRO	DUCTION	1
	1.1 Surfactant Adsorption	2
	1.2 Adsolubilization	4
	1.3 Admicellar Polymerization	5
II	LITERATURE SURVEY	7
	2.1 Adsorption Isotherm	7
	2.2 Adsolubilization Isotherm	8
	2.3 Admicellar Polymerization	8
III	EXPERIMENTAL	11
	3.1 Materials	11
	3.2 Equipment	11
	3.3 Methodology	12
	3.3.1 Adsorption Measurement	12
	3.3.2 Adsolubilization Measurement	13
	3.3.3 Admicellar Polymerization	14

CHAPTER		PAGE
	3.3.4 Polymer Extraction	15
	3.3.5 Characterization	15
	3.3.5.1 Fourier transform infrared spectroscopy	15
	3.3.5.2 Thermogravimetric analysis	15
	3.3.5.3 Gel permeation chromatography	15
	3.3.5.4 Atomic force microscope	16
IV	RESULTS AND DISCUSSION	17
	4.1 Adsorption Isotherm of CTAB on Aerosil®OX50	17
	4.2 Styrene Adsolubilization Measurement	18
	4.3 Characterization of Modified Silica,	
	Extracted Polystyrene, and Extracted Silica	19
	4.3.1 Fourier Transform Infrared Result	19
	4.3.2 Thermogravimetric Analysis Result	22
	4.3.3 Gel Permeation Chromatography Result	27
	4.3.3.1 Effect of reaction time	30
	4.3.3.2 Effect of styrene loading	32
	4.3.4 Scanning Electron Micrographs of	
	Unmodified Silica and Modified Silica	34
	4.3.5 Atomic Force Micrograph of Modified Silica	
	and Extracted Silica	37
V	CONCLUSIONS	42
	REFERENCES	43
	APPENDICES	45
	Appendix A CTAB adsorption measurement	45
	Appendix B Styrene adsolubilization measurement	47

CHAPTER			PAGE
	Appendix C	Calculation amount of CTAB loading,	
		styrene loading, and AIBN for admicellar	
		polymerization	49
	Appendix D	Data of gel permeation chromatography	51
	CURRICUL	UM VITAE	98

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Admicellar polymerization condition	14
4.1 % weight of polystyrene produced in	
adsorbed CTAB 20 μ mol/g on nonporous silica	
with vary monomer loading and reaction time	26
4.2 $\overline{M_w}$, $\overline{M_n}$, and MWD of extracted materials	
produced in CTAB 20 μ mol/g	28
4.3 $\overline{M_w}$, $\overline{M_n}$, and MWD of extracted materials	
produced in CTAB 100 μ mol/g	29
A1 Data from CTAB adsorption isotherm on Aerosil [®] OX50	45
B1 Data from styrene adsolubilization into	
CTAB adsorption 20 µmol/g silica on Aerosil [®] OX50	47
B2 Data from styrene adsolubilization into	
CTAB adsorption 100 µmol/g silica on Aerosil®OX50	48
C1 Calculation of initial CTAB concentration for	
CTAB adsorption 20 and 100 μ mol/g silica in the system	49
C2 Calculation of initial styrene loading into CTAB adsorption	
20 µmol/g silica in the system	49
C3 Calculation of initial styrene loading into CTAB adsorption	
100 µmol/g of silica in the system	50
C4 Calculation of AIBN loading at CTAB adsorption	
20 µmol/g of silica	50
C5 Calculation of AIBN loading at CTAB adsorption	
100 μmol/g silica	50
D1 Sample name for gel permeation analysis	51

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 S-shaped adsorption isotherms for an ionic surfactant on	
an oppositely charged substrate	4
1.2 Phenomena of solubilization and adsolubilization	4
1.3 Ultra-thin film forming process	6
4.1 CTAB adsorption isotherms on Aerosil®OX50	17
4.2 Adsolubilization isotherm of styrene at two CTAB adsorption	
concentrations (20 µmol/g and 100 µmol/g)	18
4.3 FTIR spectra of polystyrene standard, CTAB, modified silica,	
and pure silica	20
4.4 FTIR spectra of polystyrene standard and extracted material	21
4.5 Thermogram of extracted polystyrene	23
4.6 Thermogram of CTAB	24
4.7 Thermogram of adsorbed CTAB on silica (100 µmol/g)	24
4.8 Thermogram of modified silica	25
4.9 Thermogram of modified silica after extraction	25
4.10 Effect of reaction time on weight average molecular weight	
of polystyrene formed in CTAB concentration 20 μ mol/g	31
4.11 Effect of reaction time on weight average molecular weight	
of polystyrene formed in CTAB concentration 100 μ mol/g	31
4.12 Effect of styrene loading on weight average molecular weight of	
polystyrene formed in CTAB concentration 20 μ mol/g	33
4.13 Effect of styrene loading on weight average molecular weight of	
polystyrene formed in CTAB concentration 100 μ mol/g	33
4.14 Micrographs of unmodified silica, Aerosil OX50	34
4.15 Micrographs of modified silica with adsorbed CTAB 100 μ mol/g :	
adsolubilized styrene 100 μ mol/g at 30 minutes	35

*

FIGURE	PAGE
4.16 Micrographs of modified silica with adsorbed CTAB 100 μ mol/g :	
adsolubilized styrene 100 μ mol/g at 1 hour	35
4.17 Micrographs of modified silica with adsorbed CTAB 100 μ mol/g :	
adsolubilized styrene 100 μ mol/g at 2 hours	35
4.18 Micrographs of modified silica with adsorbed CTAB 100 μ mol/g :	
adsolubilized styrene 100 μ mol/g at 4 hours	36
4.19 Micrographs of modified silica with adsorbed CTAB 100 μ mol/g :	
adsolubilized styrene 100 μ mol/g at 24 hours	36
4.20 Atomic force micrograph of modified silica prepared in	
CTAB 20 μ mol/g : adsolubilized styrene 10 μ mol/g (1:0.5)	
at 6 hours reaction time	39
4.21 Atomic force micrograph of modified silica prepared in	
adsorbed CTAB 20 μ mol/g : adsolubilized styrene 40 μ mol/g (1:2)	
at 6 hours reaction time	39
4.22 Atomic force micrograph of modified silica in prepared in	
CTAB 100 μ mol/g : adsolubilized styrene 50 μ mol/g (1:0.5)	
at 6 hours reaction time	40
4.23 Atomic force micrograph of modified silica prepared in	
CTAB 100 μ mol/g : styrene 200 μ mol/g (1:2)	
at 6 hours reaction time	40
4.24 Comparison of atomic force micrograph of modified silica before	
and after extraction	41