การสังเคราะห์บีดสไตรีนสำหรับดูดซึมและคายตัวทำละลายโดย การเกิดพอลิเมอร์แบบแขวนลอย

นายวิยงค์ กังวานศุภมงคล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา พ.ศ. 2542

ISBN 974-332-795-9

SYNTHESIS OF SOLVENT ABSORPTION-DESORPTION STYRENIC IMBIBER BEADS BY SUSPENSION POLYMERIZATION

Mr. Wiyong Kangwansupamonkon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science
Graduate School Chulalongkorn University
Academic Year 1999

ISBN 974-332-795-9

Thesis Title	SYNTHESIS OF SOLVENT ABSORPTION-DESORPTION STYRENIC IMBIBER BEADS BY SUSPENSION POLYMERIZATION
By	Mr. Wiyong Kangwansupamonkon
Department	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Professor Somsak Damronglerd, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master Degree.

.....Dean of Graduate School
(Associate Professor Suchada Kiranandana, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor
(Professor Somsak Damronglerd, Ph.D.)

.....Member
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

วิยงค์ กังวานศุภมงคล : การสังเคราะห์บีดสไตรีนสำหรับดูดซึมและคายตัวทำละลายโดยการเกิดพอลิเมอร์แบบแขวนลอย (SYNTHESIS OF SOLVENT ABSORPTION-DESORPTION STYRENIC IMBIBER BEADS BY SUSPENSION POLYMERIZATION) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. สุดา เกียรติกำจรวงศ์; อ. ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร. สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ; 199 หน้า. ISBN 974-332-795-9.

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์บีดพอลิเมอร์ร่วมสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีนด้วยวิธีการเกิดพอลิเมอร์แบบแขวนลอย โดยมีเบนโซอิลเพอร์ออกไซด์และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาและสารแขวนลอย ตามลำดับ ได้ศึกษาตัวแปรต่างๆ อย่างละเอียด ซึ่งมีผลต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ย การกระจายขนาดอนุภาค องศาของการเชื่อมขวาง และสมบัติการบวมตัวของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ อันได้แก่ อัตราส่วนของวัฏภาคมอนอเมอร์โดยน้ำหนัก อัตราการกวน อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เวลาในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารเชื่อมขวาง ความเข้มข้นของสารแขวนลอย องค์ประกอบของตัวเจือจาง และมอนอเมอร์ร่วมชนิดที่สาม อันได้แก่ นอร์แมลบิวทิลอะคริเลต หรือ 2-เอทิลเฮกซิลอะคริเลต ตรวจสอบสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยและการกระจายขนาดอนุภาคจากการผ่านตะแกรงร่อน สมบัติการบวมตัวจากการชั่งน้ำหนัก สมบัติทางความร้อนด้วย DSC หมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR จลนพลศาสตร์ของการดูดซึมและการคายตัวทำละลายด้วยกล้องจุลทรรศน์ สัณฐานวิทยาของผิวด้วย SEM ความหนาแน่นด้วยเทคนิคการแทนที่ของเหลว สมบัติของโพรงด้วยเครื่องวิเคราะห์โพรงด้วยปรอท และค่าพารามิเตอร์แห่งการละลายด้วยวิธีการวัดการบวมตัว อีกทั้งตรวจสอบการดูดซึมตัวทำละลายผสมบนผิวน้ำ

ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดพอลิเมอร์คือ เบนโซอิลเพอร์ออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนของวัฏภาคมอนอเมอร์โดยน้ำหนักคือ 0.1 ปริมาณไดไวนิลเบนซีนร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างโทลูอีนและเฮพเทนคือ 60/40 อัตราการกวน 270 รอบ/นาที อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาคือ 70°ซ. และ 10 ชม. ตามลำดับ หลังจากวิเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ บีดที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม และมีสมบัติดังนี้ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 0.82 – 1.49 มม. เส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของโพรง $(1.33 - 2.12)\times10^{-2}$ ไมโครเมตร พื้นที่ผิวของโพรง 17.466 – 44.057 ตร.ม./ก. ปริมาตรของโพรง $5.8\times10^{-2} - 2.34\times10^{-1}$ ลบ.ซม./ก. ความหนาแน่นของบีดอยู่ในพิสัย 0.9375 – 1.0581 ก./ลบ.ซม. อัตราส่วนการบวมตัวในโทลูอีนอยู่ในพิสัย 4.2 – 12.3 เท่า ค่าพารามิเตอร์แห่งการละลายอยู่ระหว่าง 18.2 – 19.0 $(\text{เมกกะพาสคัล})^{1/2}$ อุณหภูมิสภาพแก้วอยู่ในพิสัย 42 – 107°ซ. สัมประสิทธิ์การแพร่อยู่ในพิสัย $6.40\times10^{-6} - 1.52\times10^{-5}$ ตร.ซม./วินาที บีดที่สังเคราะห์ได้นี้สามารถดูดซึมและคายตัวทำละลายอุตสาหกรรมหลายชนิดที่มีค่าพารามิเตอร์แห่งการละลายอยู่ระหว่าง 18.2 – 19.0 $(\text{เมกกะพาสคัล})^{1/2}$ ซึ่งนับว่ามีประโยชน์มากต่อการกำจัดคราบตัวทำละลายและคราบน้ำมันที่อยู่บนผิวน้ำในสิ่งแวดล้อม อายุการใช้งานของบีดมากกว่า 3 ครั้ง โดยที่ยังคงลักษณะทรงกลมไว้

ภาควิชา .....
สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
ปีการศึกษา 2542

ลายมือชื่อนิสิต วิยงค์ กังวานศุภมงคล
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

3971723423 : MAJOR POLYMER SCIENCE
KEY WORD: STYRENE-DIVINYLBENZENE / SUSPENSION POLYMERIZATION / SOLUBILITY PARAMETER / CROSSLINKING DENSITY / ABSORPTION / DESORPTION
WIYONG KANGWANSUPAMONKON : SYNTHESIS OF SOLVENT ABSORPTION-DESORPTION STYRENIC IMBIBER BEADS BY SUSPENSION POLYMERIZATION. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : PROF. SOMSAK DAMRONGLERD, Ph.D. 199 pp. ISBN 974-332-795-9.

Syntheses of styrene-divinylbenzene copolymer beads were carried out by suspension copolymerization. The reactions were performed in the presence of benzoyl peroxide and poly(vinyl alcohol) as the initiator and suspending agent, respectively. The effects of reaction parameters, namely, monomer phase weight fraction, agitation rate, reaction temperature, reaction time, initiator concentration, crosslinking agent concentration, concentration of suspending agent, diluent composition, and the third comonomer, *n*-butyl acrylate or 2-ethyl hexyl acrylate, on the average particle size, size distribution, crosslinking density, and swelling properties of the resulting copolymers were thoroughly investigated. The average particle size and size distribution was measured by sieve analysis, the swelling properties by gravimetric measurement, thermal properties by DSC, the functional groups by FT-IR, kinetics of absorption and desorption by optical microscopy, surface morphology by SEM, density by the liquid displacement technique, pore properties by a mercury porosimeter and solubility parameters by swelling experiments. The absorption of the solvent mixture on the water surface was also investigated.

The optimum conditions for the polymerization were found to be as follows: 0.5% w/w BPO; 0.1% w/w PVA; 0.1 of the monomer phase weight fraction; 6% w/w DVB; the Tol/Hep ratio (w/w) was 60/40; the agitation rate was 270 rpm; the reaction temperature and time were 70°C and 10 hrs, respectively. After various characterizations, the resulting synthesized copolymers were spherical beads and had the following properties: average particle sizes were in the range of 0.82 – 1.49 mm; average pore diameter $(1.33 - 2.12)\times10^{-2}$ μm; surface area 17.466 – 44.057 m^2/g; pore volume $5.81\times10^{-2} - 2.34\times10^{-1}$ cm^3/g; density 0.9375 – 1.0581 g/cm^3; swelling ratios in the range of 4.2 – 12.3 times in toluene; solubility parameter 18.2 – 19.0 $(MPa)^{1/2}$; the glass transition temperature (T_g) in the range of 42 – 107°C; the diffusion coefficient in the range of $6.40\times10^{-6} - 1.52\times10^{-5}$ cm^2/sec. The advantage of these synthetic copolymer beads is that they are capable of sorption and desorption of several industrial solvents with solubility parameters in the range of 18.2 – 19.0 $(MPa)^{1/2}$ which are beneficial for the removal of spilled solvents and oil on the surface of water in our environment. The lifespan of the beads is longer than 3 repeated uses while still retaining their spherical shape.

ภาควิชา - ลายมือชื่อนิสิต Wiyong Kangwansupamonkon

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Suda Kiatkamjornwong

ปีการศึกษา 2542 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to acknowledge my heartfelt gratitude and appreciation to my advisor, Associate Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong, and my co-advisor, Professor Dr. Somsak Damronglerd, for their kind supervision, invaluable guidance and constant encouragement; for their review of the thesis content.

The author is also sincerely grateful to the members of the thesis committee for their comments, suggestions, and time to read the thesis.

Many thanks also go to Eternal Resin Co., Ltd. for material supply and to the Petroleum Authority of Thailand (PTT), and the Graduate School of Chulalongkorn University for partial financial research grants. He is indebted to the Polymer Imaging Laboratory of the Department of Imaging Science and Printing Technology, Faculty of Science for providing research facilities throughout the research.

Special thanks are expressed to Mr. Panomsak Chientachakul, Mr. Sitthiphong Pengpanich and my friends whose names are not mentioned here, but contributed their assistant, suggestions, advice concerning the experimental techniques and encouragement during the period of this study.

Finally, and most of all, the author would like to express his deep gratitude to his family for their love, inspiration, understanding and endless encouragement throughout this entire study.

CONTENTS

CONTENTS (continued)

CONTENTS (continued)

CONTENTS (continued)

CONTENTS (continued)

CONTENTS (continued)

LIST OF TABLES

LIST OF TABLES (continued)

LIST OF TABLES (continued)

LIST OF TABLES (continued)

LIST OF TABLES (continued)

LIST OF FIGURES

LIST OF FIGURES (continued)

LIST OF FIGURES (continued)

LIST OF FIGURES (continued)

LIST OF FIGURES (continued)

LIST OF FIGURES (continued)

LIST OF FIGURES (continued)

ABBREVIATIONS

PS	: polystyrene
P-BuA	: poly(*n*-butyl acrylate)
P-2-EHA	: poly(2-ethyl hexyl acrylate)
Sty-DVB	: styrene-divinylbenzene copolymer
Sty/DVB/*n*-BA	: styrene-divinylbenzene-*n*-butyl acrylate terpolymer
Sty/DVB/2-EHA	: styrene-divinylbenzene-2-ethyl hexyl acrylate terpolymer
Sty	: styrene
DVB	: divinylbenzene
n-BA	: *n*-butyl acrylate
2-EHA	: 2-ethyl hexyl acrylate
Tol	: toluene
Hep	: heptane
BPO	: benzoyl peroxide
PVA	: poly(vinyl alcohol)
EtAc	: ethyl acetate
DIBP	: diisobutyl phthalate
Deacl	: decaline
BuAc	: butyl acetate
MIBK	: methyl-isobutyl ketone
DEP	: diethyl phthalate
i-AmA	: isoamyl alcohol

ABBREVIATIONS (continued)

DOP	: dioctyl phthalate
i-AmAc	: isoamyl acetate
ACP	: acetophenone
δ_i	: solubility parameters
CED	: cohesive energy density
R_{ij}	: diluent-polymer distances
$\overline{M}_c$	: number average molecular weight of polymer between crosslinks
M_o	: molecular weight of polymer repeat unit
ρ_p	: density of polymer
ρ_s	: density of solvent
q	: crosslinking density
ϕ_p	: volume fraction of polymer in the swollen gel
χ_{12}	: Flory-Huggins interaction parameter between polymer and solvent
D	: diffusion coefficient
U	: shear of polymer network alone
K	: bulk modulus of polymer network alone
f	: frictional coefficient between the network and fluid medium
τ	: characteristic swelling time
a	: the final radius of the fully swollen gel

ABBREVIATIONS (continued)

Δa_t	: the difference between the size at time t and that at saturation swelling
Δa_o	: the total change in radius throughout the entire swelling process
I	: the depth of penetration
r	: the radius of the cylindrical capillaries
t	: time of penetration
η	: the viscosity of the liquid
γ	: the surface tension of the liquid
θ	: the contact angle of the liquid on the capillary walls
HPMC	: hydroxypropyl methyl cellulose
HEC	: hydroxyethyl cellulose
b.p.	: boiling point
f.p.	: freezing point
m.p.	: melting point
ppm	: part per million
M	: molecular weight
mol%	: percent by mole
wt%	: percent by weight
SEM	: Scanning Electron Microscope
DSC	: Differential Scanning Calorimeter
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectrometer

ABBREVIATIONS (continued)

KBr	: potassium bromide
mm	: millimeter
°C	: degree Celsius
rpm	: revolution per minute
cm^3	: cubic centimeter
mm^3	: cubic millimeter
hrs	: hours
S	: swelling ratio
W_s	: the weight of the copolymer at equilibrium
W_p	: the weight of the dry copolymer
V_s	: molar volume of solvent
V_p	: molar volume of polymer
Tg	: glass transition temperature
%conv.	: percent conversion
Std. Dev.	: standard deviation
1st	: the first
2nd	: the second
3rd	: the third
Dia.	: diameter
Vol.	: volume
const.	: constant

ABBREVIATIONS (continued)

min	: minute
sec	: second
R_p	: the polymerization rate
R_d	: the rate constant for the initiator decomposition
R_p	: the rate constant for the propagation step
R_t	: the rate constant for the termination step
Ave.	: average
ASTM	: American Standard of Testing Material
MPa	: megapascal
pp.	: page