

**SURFACE MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF  
POLYSTYRENE FORMED VIA ADMICELLAR POLYMERIZATION ON  
PRECIPITATED SILICA:  
WATER SOLUBLE VS INSOLUBLE INITIATOR AND APPLICATION OF  
RAFT AGENT VIA ADMICELLAR POLYMERIZATION**



Ms. Nang Sam Hom

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  
Case Western Reserve University, The University of Michigan,  
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole

2004

ISBN 974-9651-58-8

**Thesis Title:** Surface Modification and Characterization of Polystyrene Formed via Admicellar Polymerization on Precipitated Silica: Water Soluble vs Insoluble Initiator and Application of RAFT Agent via Admicellar Polymerization  
**By:** Ms. Nang Sam Hom  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Dr. 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.

*K. Bunyakit.*

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

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Dr. Manit Nithitanakul)

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

*Nantaya Yanumet.*

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

*Chintana Saiwan*

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

## ABSTRACT

4372017063: POLYMER SCIENCE

Nang Sam Hom: Surface Modification and Characterization of Polystyrene Formed via Admicellar Polymerization on Precipitated Silica: Water Soluble vs Insoluble Initiator and Application of RAFT Agent via Admicellar Polymerization

Thesis Advisors: Dr. Manit Nithitanakul and

Assoc. Prof. John O'Haver, 71 pp. ISBN 974-9651-58-8

**Keywords:** Admicellar Polymerization/ Nonporous Silica/ Styrene/ Adsorption Isotherm/ Adsolubilization Measurement/ Water Soluble and Insoluble Initiator/ Film Thickness/ RAFT Agent

Since the late 1980's, researchers have been investigating uses of polymerization carried out in the adsorbed surfactant aggregates on substrates. This process, known as admicellar polymerization (AP), has been proven useful in several applications where the modification of an inorganic surface by an organic polymer film is desirable. This study aimed at characterizing the polystyrene film formed on precipitated nonporous silica Aerosil<sup>®</sup>OX50 surface using CTAB surfactant, and both water soluble (VA-044) and insoluble (AIBN) initiator via admicellar polymerization. The adsorption of CTAB on Aerosil<sup>®</sup>OX50 is ~130  $\mu\text{mol/g}$  of silica while the adsolubilization of styrene into CTAB bilayer increased with increasing styrene loading. The reaction time to complete the admicellar polymerization for the given reaction conditions is two hours. Eight ratios of monomer to initiator loading were examined for both initiators. Results from experiments suggested that the water soluble initiator (VA-044) could form polymer film with much higher molecular weight polymer than that of the water insoluble initiator (AIBN), and the thickness of the polymer film obtained between 2-15 nm. The application of RAFT to AP demonstrates the ability to apply new emulsion polymerization techniques to the process, opening doors for novel surface modification processes.

## บทคัดย่อ

นางสาวสามหอม: การปรับปรุงและวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นผิวของสไตรีนบนซิลิกาตกตะกอนโดยกระบวนการแอคไมเซลลาพอลิเมอไรเซชัน: สารริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบละลายน้ำ และแบบไม่ละลายน้ำ และการประยุกต์ใช้งานของรฟเอเจนท์ ในกระบวนการแอคไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน อ. ที่ปรึกษา: ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล และ รศ. ดร. John O' Haver 71 หน้า ISBN 974-9651-58-8.

นับจากปลายปี 1980 นักวิจัยได้นำกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยการดูดซับกลุ่มอนุภาคของสารลดแรงตึงผิวบนวัสดุที่รู้จักกันในนาม การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแอคไมเซลลาร์วิธีดังกล่าวได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานต่างๆ เพื่อปรับปรุงพื้นผิวของวัตถุนิพธิ์ด้วยฟิล์มพอลิเมอร์ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อตรวจสอบลักษณะของฟิล์มพอลิสไตรีนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวซิลิกาชนิดไม่มีรูพรุน (Aerosil®OX50) โดยใช้ CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิว และใช้สาร VA-044 ชนิดละลายน้ำได้ และ AIBN ชนิดไม่ละลายน้ำ เป็นสารก่อปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแอคไมเซลลาร์ ซึ่งพบว่าการดูดซับของ CTAB บน Aerosil®OX50 มีค่าประมาณ 130 ไมโครโมลาร์ต่อกรัมซิลิกา ในขณะที่แอคโซลูบิลิตี้ของสไตรีนใน CTAB เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสไตรีนเพิ่มขึ้น สำหรับเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแอคไมเซลลาร์คือ 2 ชั่วโมง และจากการทดลองปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของปริมาณมอนอเมอร์ต่อสารก่อปฏิกิริยาทั้งสองชนิดจำนวน 8 อัตราส่วน พบว่าสารก่อปฏิกิริยาชนิดละลายน้ำ (VA-044) ช่วยให้เกิดพอลิเมอร์ฟิล์ม ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าพอลิเมอร์ฟิล์มที่ได้จากสารก่อปฏิกิริยาชนิดไม่ละลายน้ำ (AIBN) โดยฟิล์มที่เกิดขึ้นมีความหนาอยู่ในช่วง 2-15 นาโนเมตร และจากการทดลองนำวิธีการ RAFT มาประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแอคไมเซลลาร์ แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการประยุกต์เทคนิคใหม่ของการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน ซึ่งนับเป็นการนำไปสู่นวัตกรรมใหม่ในกระบวนการปรับปรุงพื้นผิว

## ACKNOWLEDGEMENTS

Success has no meaning if we fail to honor the Five Kinds of Infinity Persons. A “Great Grand Gratitude” does not even come close to expressing the respect of the author for the important people in my life.

Mrs. Nang Sam Kham and Mr. Pisit Geasee are also unforgettable persons to whom I give my respect. Thanks for your kindness, guidance, love, encouragement, help and financial support through my life.

The author is grateful for the partial scholarship and partial finding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT consortium).

Great thanks to my thesis advisors, Dr. Manit Nithitanakul and Assoc. Prof. John O’Haver for their incomparable kindness and support, valuable knowledge and encouragement. Thanks also for providing me with what I need for good opportunities for a rosy future.

This thesis may not be completely finished without the very warm kindness of my thesis committee members Assoc. Prof. Nantaya Yanumet and Assoc. Prof. Chintana Saiwan.

Thanks so much to all of my friends and the staffs of the PPC, Ole Miss and USM. A little help may have great impact.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
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
<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
2.1 Silica	3
2.2 Surfactant	3
2.3 Surfactant Adsorption	5
2.4 Solubilization and Adsolubilization	6
2.5 Admicellar Polymerization	7
2.6 RAFT Polymerization	10
2.7 Literature Review	12
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>18</b>
3.1 Materials	18
3.2 Experimental Equipment	18
3.3 Adsorption Isotherm	19
3.4 Adsolubilization Measurement	19
3.5 Admicellar Polymerization	20

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.6 RAFT Polymerization via AP	21
3.7 Polymerization Condition for AP	22
3.8 Polymerization Condition for RAFT via AP	23
3.9 Polymer Extraction	23
3.10 Characterization.	24
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>27</b>
4.1 Adsorption Isotherm	27
4.2 Adsolubilization Isotherm	28
4.3 Thermal Analysis	29
4.4 Fourier Transform Infrared Microscopy	35
4.5 Gel Permeation Chromatography	39
4.6 Atomic Force Microscopy	51
<b>V CONCLUSIONS</b>	<b>61</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>62</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>66</b>
<b>Appendix A</b> CTAB Adsorption	66
<b>Appendix B</b> Styrene Adsorlubilization	67
<b>Appendix C</b> Calculation for Amount of CTAB Loading, Styrene Loading, AIBN Loading and VA-044 Loading for Admicellar Polymerization	68
<b>Appendix D</b> The Measurement of Thin Film Using AFM	70
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>71</b>

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Polymerization condition of AP with VA-044 and AIBN	22
3.2 Polymerization condition of RAFT via AP using AIBN	23
3.3 Polymerization condition of RAFT via AP using VA-044	23
4.1 % wt loss of polystyrene formed on Aerosil® OX50 in various reaction time and monomer loading	32
4.2 % wt loss of polystyrene formed using AIBN via AP	32
4.3 % wt loss of polystyrene formed using VA-044 via AP	33
4.4 % wt loss of polystyrene formed by RAFT via AP	33
4.5 Mn, Mw and MWD of polystyrene formed under various reaction time	45
4.6 Mw, Mn and MWD of extracted materials formed using AIBN CTAB <sub>adsorp</sub> : styrene <sub>adsol</sub> at 2:1	46
4.7 Mw, Mn and MWD of extracted materials formed using AIBN CTAB <sub>adsorp</sub> : styrene <sub>adsol</sub> at 1:2	47
4.8 Mw, Mn and MWD of extracted materials formed using AIBN CTAB <sub>adsorp</sub> : styrene <sub>adsol</sub> at 2:1	48
4.9 Mw, Mn and MWD of extracted materials formed using AIBN CTAB <sub>adsorp</sub> : styrene <sub>adsol</sub> at 1:2	49
4.10 Mw of polystyrene formed using both AIBN and VA-044	50



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Structure of surfactant molecule	3
2.2 Type of surfactant formation	4
2.3 Schematic of adsorption isotherm	6
2.4 Schematic of solubilization and adsolubilization	7
2.5 Schematic of admicellar polymerization	9
2.6 Schematic of RAFT polymerization	11
4.1 CTAB adsorption isotherm on Aerosil®OX50	27
4.2 Adsolubilization isotherm of styrene in CTAB admicelle	28
4.3 Thermal analysis of pure CTAB	29
4.4 Thermal analysis of pure silica, modified and extracted silica	30
4.5 Thermal analysis of standard and extracted polystyrene	30
4.6 Thermal analysis of modified and extracted silica of RAFT via AP using VA-044	34
4.7 Thermal analysis of modified and extracted silica of RAFT via AP using AIBN	34
4.8 FTIR spectra of pure silica	36
4.9 FTIR spectra of modified silica	36
4.10 FTIR spectra of standard polystyrene	37
4.11 FTIR spectra of standard and extracted polystyrene using VA-044	37
4.12 FTIR spectra of standard and extracted polystyrene using AIBN	38
4.13 Effect of reaction time on molecular weight	40
4.14 Effect of styrene loading on molecular weight in different reaction time	40
4.15 Mw of polystyrene formed using AIBN at CTAB <sub>adsorp</sub> :styrene <sub>adsol</sub> (1:2)	42

4.16	Mw of polystyrene formed using VA-044 at CTAB <sub>adsorp</sub> :styrene <sub>adsol</sub> (2:1)	42
4.17	Mw of polystyrene formed using AIBN and VA-044	43
4.18	AFM topographic, phase and amplitude images of modified Silica	53
4.19	AFM topographic and phase images of unmodified silica	53
4.20	AFM topographic and phase images of modified silica using AIBN	54
4.21	AFM topographic and phase images of modified silica using VA-044	54
4.22	AFM topographic images of unmodified and modified silica	55
4.23	Polystyrene film thickness at high and low monomer loadings using VA-044 initiator	55
4.24	Polystyrene film thickness at high and low monomer loadings using AIBN initiator	56
4.25	Polystyrene film thicknesses on modified and extracted silicas	56
4.26	Polystyrene film thicknesses on modified and extracted silica surfaces CTAB:styrene (2:1) and styrene:VA-044 (1:7)) showing decreasing of polystyrene film thickness on extracted silica surface.	57
4.27	AFM topographic, phase and amplitude images of modified silica at CTAB:styrene (1:1) and CDB:AIBN (0.04:1) showing the presence of polymer on much of the surface.	58
4.28	AFM topographic, phase and amplitude images of extracted silica at CTAB:styrene (1:1) and CDB:AIBN (0.04:1) showing the presence of polymer on much of the surface	58
4.29	Polystyrene film thicknesses on modified and extracted silica surfaces (CTAB: styrene (1:1) and CDB: AIBN (5:1)) showing the equality of polystyrene film thickness on both silica surface.	59