

**ATOMIC FORCE MICROSCOPE STUDIES OF THE ULTRATHIN  
POLYSTYRENE/SILICA COMPOSITE FILM FORMATION ON MICA**



Ms. Rampaiphan Saechia

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 974-17-2301-6

**Thesis Title:** Atomic Force Microscope Studies of the Ultrathin Polystyrene/Silica Composite Film Formation on Mica  
**By:** Rampaiphan Saechia  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors :** Assoc. Prof. Chintana Saiwan  
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:**

*Chintana Saiwan*

.....

(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

*John H. O'Haver*

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

*Pomthong Malakul*

.....  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

*Manit Nithitanakul*

.....  
(Dr. Manit Nithitanakul)

## ABSTRACT

4471026063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Rampaiphan Saechia: Atomic Force Microscope Studies of the Ultrathin Polystyrene/Silica Composite Film Formation on Mica.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. John H. O'Haver and Assoc. Prof.

Chintana Saiwan. 44 pp. ISBN 974-17-2301-6

Keywords: Styrene/ Silica/ Composite/ Mica/ Triton X-100<sup>®</sup>/ Admicellar Polymerization/ Atomic Force Microscope

The elucidation of organic–inorganic hybrid materials at nanolevel is now widely investigation. One of the most promising ways of making such materials utilizes the surfactant template technique. This research focused on polystyrene/silica film formation on mica both with and without the presence of surfactant and the characterization of the films by atomic force microscopy (AFM). Octyl phenol ethoxylate (Triton X-100<sup>®</sup>) was used as self-assembly structures of nonionic surfactant on mica and the reactants included: tetraethyl orthosilicate (TEOS) as an inorganic monomer, styrene as an organic monomer, and 2, 2' – azobisisobutyronitrile as an initiator in de-ionized water. In system without surfactant, there was no significant polystyrene structure formed on the mica and the surface characteristics of the films, which exhibited multigranular features scattered across the surface, did not differ from one another. The surface morphology of the films was dramatically affected by the presence of surfactant. Styrene and TEOS concentrations strongly affected the film structure on the mica. Styrene and TEOS at concentration of 3  $\mu\text{m}$  behaved synergistically in the formation of polystyrene/silica films on mica. These films were dense and highly compacted, being well-connected between periodic structures in which vacant or empty spaces and loose aggregates were absent.

## บทคัดย่อ

ราไพพรรณ แซ่เจี๋ย : การศึกษาการสังเคราะห์วัสดุฟิล์มพอลิस्टาไทรินและซิลิกาบนพื้นผิวของไมกาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบอะตอมมิก ฟอรัซ (Atomic Force Microscope Studies of the Ultrathin Polystyrene/Silica Composite Film on Mica) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. จินตนา สายวรรณ, รศ.ดร. จอห์น เฮซ โอ เฮเวอร์, 44 หน้า ISBN 974-17-2301-6

การสังเคราะห์วัสดุผสมของสารอินทรีย์/อนินทรีย์ในระดับนาโนสเกลเป็นที่ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวาง เนื่องจากคุณสมบัติที่ได้ดีกว่าสมบัติที่ได้จากการใช้วัสดุชนิดเดียว หนึ่งในวิธีการสังเคราะห์วัสดุอินทรีย์/อนินทรีย์อย่างมีประสิทธิภาพ คือ การประยุกต์ใช้เทคนิคเซออร์แฟคแตนท์เทมเพลต งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการสังเคราะห์วัสดุฟิล์มพอลิस्टาไทริน/ซิลิกาบนพื้นผิวของไมกาในระบบที่ประกอบและปราศจากสารลดแรงตึงผิว โดยวิเคราะห์และตรวจสอบคุณลักษณะของฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบอะตอมมิก ฟอรัซ สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ ไทรทอน เอกซ์-100 ถูกใช้เป็นแม่แบบ สารตั้งต้นในการสังเคราะห์ฟิล์มประกอบด้วยเตตระเอซิล ออโรซิลิเกต ใช้เป็นสารอนินทรีย์โมโนเมอร์ และสไตรีน เป็นสารอินทรีย์โมโนเมอร์ 2, 2'-อะโซบิส ไอโซบิวไทโรไนท์ เป็นสารก่อปฏิกิริยาในน้ำ ในระบบที่ปราศจากแม่แบบของสารลดแรงตึงผิว ผลที่ได้ไม่ปรากฏพอลิस्टาไทรินฟิล์ม มีเพียงผิวเม็ดหรืออนุภาคกระจายทั่วผิวหน้าของไมกาด้วยอิทธิพลของเตตระเอซิล ออโรซิลิเกต คุณลักษณะของฟิล์มเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดในระบบที่สังเคราะห์ด้วยสารลดแรงตึงผิว ผลการวิจัยพบว่าความเข้มข้นของสไตรีน โมโนเมอร์ และสารละลายเตตระเอซิล ออโรซิลิเกต มีผลอย่างมากต่อคุณลักษณะของฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นบนพื้นผิวของไมกา พบว่าที่ความเข้มข้น 3 ไมโครโมลาร์ของทั้งสไตรีน โมโนเมอร์และสารละลายเตตระเอซิล ออโรซิลิเกต คุณลักษณะของฟิล์มที่สังเคราะห์มีความแน่น, กระชับและเชื่อมติดกันตลอดทั้งโครงสร้างของฟิล์ม โดยไม่มีที่ว่าง และการเชื่อมติดกันเป็นแบบหลวมบนพื้นผิวของไมกา

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank firstly my advisors, Assoc. Prof. Chintana Saiwan and Assoc. Prof. John H. O'Haver for their gracious advices, assistance, guidance, and the chance to work with them. Their encouragement and advice have been invaluable. This thesis would not have been possible without the assistance of these two people.

This thanks is extended to Asst. Prof. Pomthong Malakul and Dr. Mani Nithitanakul for being my committee.

I would like to thank Mr. Chun Hwa See at the University of Mississippi for the AFM training, valuable discussion and assistance during this work.

I also would like to express truly feeling to my colleagues in the AFM groups while I was working at the University of Mississippi including Chun Hwa See, Wee Chen Loo, Yongqiang Tan, Xun Zhou and Malai Ngermthaveekhoon. They have been a source of entertainment and support, knowledge, and inspiration through all the good and bad times in the lab. Also, the thanks is extended to Dr. O'Haver's family for the warm support during my stay in Oxford.

I am forever in debt my parents for all of their dedication, support and endless love. Without them I would not be what I am today.

Special thanks is gone to special person, Torn Prachartam, who has been my strongest source of strength, inspiration, encouragement, love and support through all these years.

I would like to thank all of my friends and all Petroleum and Petrochemical College staff.

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

## 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 Table	viii
List of Figures	ix
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	1
<b>II LITERATURE SURVEY</b>	3
2.1 Adsorption of Surfactant on the Solid Oxide Surface	3
2.2 Surfactant Layers at the Solid/Liquid Interfaces	5
2.3 Adsorption and Aggregation of Nonionic Surfactants at the Interfaces	7
2.4 Ultrathin Polymer Film Formation by Polymerization inside a Two-Dimensional Solvent	9
2.5 Synthesis of Organic/Silica Composite Materials	13
2.6 Muscovite Mica	16
2.7 Atomic Force Microscopy	17
2.7.1 Contact Mode	18
2.7.2 TappingMode™	18
2.7.3 Non-contact Mode	19
<b>III EXPERIMENTAL</b>	20
3.1 Materials	20

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.2 Synthesis of the Formed Polystyrene/Silica Composite Film on Mica	20
3.2.1 Synthesis of the Formed Polystyrene/Silica Composite Film in the Presence of Surfactant on Mica	20
3.2.2 Synthesis of the Formed Polystyrene/Silica Composite Film in the Absence of Surfactant on Mica	21
3.3 Modified Surface Characterization by Atomic Force Microscopy	21
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>22</b>
4.1 Modified Surface in the Absence of Surfactant Studies	23
4.1.1 Effect of Styrene Loading on the Surface Morphology	23
4.1.2 Effect of TEOS Loading on the Surface Morphology	24
4.2 Modified Surface in the Presence of Surfactant Studies	29
4.2.1 Reference Study	29
4.2.2 Effect of Styrene Loading on Surface Morphology	32
4.2.3 Effect of TEOS Loading on Surface Morphology	37
4.2.4 Effect of Surfactant on Surface Morphology	37
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>39</b>
5.1 Conclusions	39
5.2 Recommendations	40
<b>REFERENCES</b>	<b>41</b>
<b>CURRICURUM VITAE</b>	<b>44</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
4.1	Samples of the adsorbed layer of polystyrene/silica composite on mica	22



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Adsorption isotherm for an ionic surfactant on an oppositely charged substrate	4
2.2 The admicellar polymerization process for the formation of a thin polymer film	10
2.3 A schematic illustration of the AFM set up	18
4.1 Topographic and phase images of formed polystyrene film at a bulk concentration of 0.3 $\mu\text{M}$ and 0.05 $\mu\text{M}$ initiator on mica	23
4.2 Topographic and phase images of formed polystyrene film at a bulk concentration of 3 $\mu\text{M}$ and 0.5 $\mu\text{M}$ initiator on mica	24
4.3 Topographic and phase images of formed silica film at a bulk concentration of 3 $\mu\text{M}$ on mica	25
4.4 Topographic and phase images of formed polystyrene/silica composite film at a 1:1 ratio of styrene to TEOS (0.3 $\mu\text{M}$ / 0.3 $\mu\text{M}$ ) and 0.05 $\mu\text{M}$ initiator	26
4.5 Topographic and phase images of formed polystyrene/silica composite film at a 1:10 ratio of styrene to TEOS (0.3 $\mu\text{M}$ / 3 $\mu\text{M}$ ) and 0.05 $\mu\text{M}$ initiator	26
4.6 Topographic and phase images of formed polystyrene/silica composite film at a 10:1 ratio of styrene to TEOS (3 $\mu\text{M}$ / 0.3 $\mu\text{M}$ ) and 0.5 $\mu\text{M}$ initiator	27
4.7 Topographic and phase images of formed polystyrene/silica composite film at a 1:1 ratio of styrene to TEOS (3 $\mu\text{M}$ / 3 $\mu\text{M}$ ) and 0.5 $\mu\text{M}$ initiator	27
4.8 Topographic and phase images of formed polystyrene film at a bulk concentration of 3 $\mu\text{M}$ and 0.5 $\mu\text{M}$ initiator on mica	29

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.9 Topographic and phase images of formed polystyrene film at a bulk concentration of 0.3 $\mu\text{M}$ and 0.05 $\mu\text{M}$ initiator on mica	31
4.10 Topographic and phase images of formed silica film at a bulk concentration of 3 $\mu\text{M}$ on mica	31
4.11a 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ topographic and phase images of formed polystyrene/silica composite film at a 1:1 ratio of styrene to TEOS (0.3 $\mu\text{M}$ / 0.3 $\mu\text{M}$ ) and 0.05 $\mu\text{M}$ initiator	33
4.11b 500nm x 500nm topographic and phase images of formed polystyrene/silica composite film at a 1:1 ratio of styrene to TEOS (0.3 $\mu\text{M}$ / 0.3 $\mu\text{M}$ ) and 0.05 $\mu\text{M}$ initiator	33
4.12a 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ topographic and phase images of formed polystyrene/silica composite film at a 1:10 ratio of styrene to TEOS (0.3 $\mu\text{M}$ / 3 $\mu\text{M}$ ) and 0.05 $\mu\text{M}$ initiator	34
4.12b 500nm x 500nm topographic and phase images of formed polystyrene/silica composite film at a 1:10 ratio of styrene to TEOS (0.3 $\mu\text{M}$ / 3 $\mu\text{M}$ ) and 0.05 $\mu\text{M}$ initiator	34
4.13a 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ topographic and phase images of formed polystyrene/silica composite film at a 10:1 ratio of styrene to TEOS (3 $\mu\text{M}$ / 0.3 $\mu\text{M}$ ) and 0.05 $\mu\text{M}$ initiator	35
4.13b 500nm x 500nm topographic and phase images of formed polystyrene/silica composite film at a 10:1 ratio of styrene to TEOS (3 $\mu\text{M}$ / 0.3 $\mu\text{M}$ ) and 0.05 $\mu\text{M}$ initiator	35
4.14a 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ topographic and phase images of formed polystyrene/silica composite film at a 1:1 ratio of styrene to TEOS (3 $\mu\text{M}$ / 3 $\mu\text{M}$ ) and 0.05 $\mu\text{M}$ initiator	36
4.14b 500nm x 500nm topographic and phase images of formed polystyrene/silica composite film at a 1:1 ratio of styrene to TEOS (3 $\mu\text{M}$ / 3 $\mu\text{M}$ ) and 0.05 $\mu\text{M}$ initiator	36