

**ENHANCEMENT OF HYDROPHILICITY ON HYDROPHOBIC
POLY(HIPE) MATERIALS BY LAYER-BY-LAYER TECHNIQUE**

Jitima Preechawong

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,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2013

I 28372360

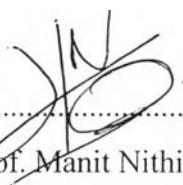
Thesis Title: Enhancement of Hydrophilicity on Hydrophobic PolyHIPE Materials by Layer-by-Layer Technique
By: Jitima Preechawong
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Manit Nithitanakul
Asst. Prof. Pomthong Malakul
Dr. Stephan Dubas

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

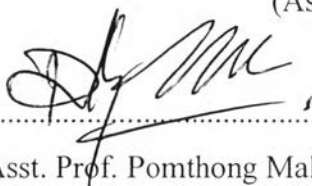


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:



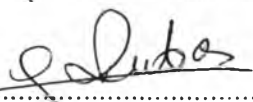
.....
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)



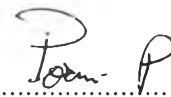
.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)



.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)



.....
(Dr. Stephan Dubas)



.....
(Dr. Pornsri Pakeyangkoon)

ABSTRACT

5472010063: Polymer Science Program
Jitima Preechawong: Enhancement of Hydrophilicity on
Hydrophobic PolyHIPE Materials by Layer-by-Layer Technique
Thesis Advisors: Asst. Prof. Manit Nithitanakul, Asst. Prof. Pomthong Malakul and
Dr. Stephan T. Dubas 60 pp.
Keyword: PolyHIPE/ Layer-by-layer/ Water absorption/ Surface modification

Poly(High Internal Phase Emulsion)(PolyHIPE) materials were prepared by the copolymerization of the continuous phase of polystyrene (S) and polydivinylbenzene(DVB). The microporous surface of the obtained hydrophobic polyHIPE was then modified by the layer-by-layer polyelectrolyte multilayers (PEM) technique. PEM is a pair of polyanion and polycation. Which compose of PDAD/PSS Primers then coated with the secondary coating that were PDAD/PAA, PDAD/PSS and Chitosan/Alginate. Polyelectrolyte pair were investigated for their efficiency of the modified surface. The reflectance of UV-Vis Spectroscopy was used to monitor and confirm the number of layers increase. The sessile drop technique used to determine Contact angle values at the surface, the contact angle was decreased from 120 to 90. The influence of surface modification on water absorbed was investigated, increased water absorption while the number of layers increase.

บทคัดย่อ

จิตติมา ปรีชาวงศ์ : การเพิ่มคุณสมบัติชอบน้ำโดยวิธีการเกิดฟิล์มที่ผิวทีละชั้นให้กับวัสดุไม่ชอบน้ำ PolyHIPE (Enhancement of Hydrophilicity on Hydrophobic PolyHIPE Materials by Layer-by-Layer Technique) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล, ผศ.ดร.ปมทอง มาลากุล และ ดร. สเตฟาน เทียร์ คูบาส 60 หน้า

Poly(High Internal Phase Emulsion) หรือ PolyHIPE เป็นวัสดุที่มีความพรุน สามารถเตรียมได้โดยการสังเคราะห์จากการทำให้ส่วนของน้ำมัน(เฟสที่มีความต่อเนื่องหรือพอลิเมอร์) รวมกับน้ำ(เฟสที่เป็นเหมือนโครงร่าง)เกิดเป็นอิมัลชัน ส่วนของน้ำมันประกอบด้วยพอลิสไตรีนและพอลิไดไวโนเบนซีน พอลิเมอร์ที่จากการสังเคราะห์จะมีรูพรุนขนาดไมครอนและมีพื้นที่ผิวมาก การปรับปรุงพื้นที่ผิวของ PolyHIPE สามารถทำได้โดยวิธีสร้างฟิล์มทีละชั้นด้วยสารละลายที่มีขั้ว โดยฟิล์มที่เกิดขึ้นจะประกอบด้วยสองส่วนหลัก คือ ชั้นแรกจะประกอบด้วย สารละลายของ poly(diallyldimethylammonium chloride) หรือ PDAD ซึ่งเป็นสารละลายขั้วบวก และสารละลายของ poly(sodium 4-styrenesulfonate) หรือ PSS ซึ่งเป็นสารละลายขั้วลบ และชั้นที่สองประกอบด้วย สารละลาย PDAD (ขั้วลบ) และสารละลาย Humic acid (ขั้วบวก) การตรวจสอบการเพิ่มขึ้นของชั้นของฟิล์ม ทำได้โดยใช้เครื่อง UV-Vis Spectroscopy การหาค่ามุมระหว่างพื้นผิวและของเหลวเพื่อหาคุณสมบัติการชอบน้ำ โดยใช้วิธี Sessile drop พบว่าค่ามุมระหว่างพื้นผิวและของเหลวลดลงจาก 120 ไปถึง 90 และการเพิ่มขึ้นของจำนวนชั้นของสารละลายที่มีขั้วจะส่งผลต่อการเพิ่มการดูดซึมน้ำด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

This research would have been achievement due to many people and departments which provide the knowledge, advice, techniques and others. The author really appreciates in their kindness and would like to sincerely thank here.

The author acknowledges her advisor, Asst. Prof. Manit Nithitanakul and co-advisor, Asst. Prof. Pomthong Malakul and Dr. Stephan T. Dubas for the useful guidance, continuous attention and motivation her during work.

The author wishes to thank the committee, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan and Dr. Pornsri Pakeyangkoon for the worth suggestions and contribution the practical experiences.

The author is grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

Finally, the author is indebted to her parents and sisters for being important encouragement to complete this 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	vii
List of Figures	viii

CHAPTER

I	INTRODUCTION	1
II	LITERATURE REVIEW	3
III	EXPERIMENTAL	16
	3.1 Materials	
	3.1.1 Polymer Materials	16
	3.1.2 Solvents	16
	3.1.3 Others	16
	3.2 Equipment	16
	3.3 Methodology	
	3.3.1 Preparation of Poly(S/DVB) and Poly (S/EGDMA) PolyHIPE	17
	3.3.2 PEM Surface Modification	17
	3.3.3 Physical Characterization	20
	3.3.4 Wetting Ability	20
	3.3.5 Reflectance of UV-Vis Spectroscopy	20
	3.3.6 Water Adsorption	20

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	22
4.1 Physical Property of Poly(S/DVB) PolyHIPE and Poly(S/EGDMA) PolyHIPE	22
4.2 Determination of PEM Layers on Poly(S/DVB) PolyHIPE	23
4.3 Effect of the Number of PEM Layers on Wettability of Poly(S/DVB) PolyHIPE	25
4.4 Effect of PEM Coating on Water Absorption Capacity	26
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	29
REFERENCES	30
APPENDICES	34
Appendix A Experimental Data	34
CURRICULUM VITAE	60

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Experimental condition for the primary coating and the secondary coating onto polyHIPE	19
4.1	Physical property of polyHIPE	23
A1	UV adsorption of polyHIPE modified surface with humic acid at 2 bi- layers, 3 bi- layers, 4 bi- layers and 5 bi- layers	34
A2	Compressive stress of poly(S/DVB) polyHIPE	56
A3	Compressive stress of poly(S/EDDMA) polyHIPE	56
A4	Water absorption capacity of poly(S/DVB) polyHIPE with various coating	57
A5	Water absorption capacity of poly(S/DVB) and poly(S/EGDMA) polyHIPE with PDAD-PAA coating	58
A6	Contact angle of poly(S/DVB) polyHIPE with PDAD-PSS coating	59

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
2.1	Stages of water holding	3
2.2	Characteristic structure of a polyHIPE	5
2.3	Free radical vinyl polymerization reaction of polystyrene	6
2.4	Structure of ethylene glycol dimethacrylate	7
2.5	Structure of divinylbenzene	8
2.6	Structure of polyStyrenesulfonate	8
2.7	Structure of poly(diallyldimethylammonium chloride)	9
2.8	Structure of poly(acrylic acid)	9
2.9	Structure of structure of alginic acid	10
2.10	Structure of chitosan	10
2.11	Schematic of the film deposition process using slides and beakers	12
2.12	Plots of the water uptake ratio	13
2.13	Plots of the diffusion coefficient (D) versus the absolute temperature (T)	14
3.1	Step of coating both primer and secondary layer	18
4.1	SEM micrographs of polyHIPE	22
4.2	UV-Vis Spectrum of poly(S/DVB)polyHIPE modified surface with PDAD-Humic acid	24
4.3	Absorbance as a function of the number of bi-layers for PDAD-Humic acid multilayer deposit on poly(S/DVB) polyHIPE	24
4.4	Structure of Poly(diallyldimethylammonium chlorid Photograph Of poly(S/DVB)polyHIPE modified surface with PDAD-Humic acid	25
4.5	Contact angle as a function of the number of bi-layers for PDAD-PSS multilayer deposit on poly(S/DVB)polyHIPE	26
4.6	Photographs of water droplets on polyHIPE	26
4.7	Formation of polyelectrolyte complex with ionic interaction	27

FIGURE		PAGE
4.8	Water absorption capacities as a function of time for poly(S/DVB) polyHIPE modified surface with PDAD-PAA, PDAD-PSS and CTS-ALG	27
4.9	Water absorption capacity as a function of time for poly(S/DVB) polyHIPE and poly(S/EGDMA) polyHIPE modified surface with PDAD-PAA	28