การสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ขนาดเล็กพิเศษด้วยการเกิดพอลิเมอร์แบบดิสเพอร์ชัน โดยการควบคุมพอลิเมอร์เมทริกซ์

นางสาว แคทลียา คงสุภาพศิริ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
หลักสูตรวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-331-866-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I19307772X

SYNTHESIS OF SUPER-FINE POLYMERIC PARTICLES VIA DISPERSION POLYMERIZATION BY CONTROLLING MATRIX POLYMER

Miss Cattleeya Kongsupapsiri

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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 1998

ISBN 974-331-866-6

Thesis Title SYNTHESIS OF SUPER-FINE POLYMERIC PARTICLES VIA DISPERSION POLYMERIZATION BY CONTROLLING MATRIX POLYMER

By Miss Cattleeya Kongsupapsiri

Department Petrochemistry and Polymer Science

Thesis Advisor Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirement for Master's Degree

.....Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis committee

.....Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

.....Member

(Professor Somsak Damronglerd, Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

บทคัดย่อและบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

แคทลียา คงสุภาพศิริ : การสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ขนาดเล็กพิเศษด้วยการเกิดพอลิเมอร์แบบดิสเพอร์ชันโดยการควบคุมพอลิเมอร์เมทริกซ์ (SYNTHESIS OF SUPER-FINE POLYMERIC PARTICLES VIA DISPERSION POLYMERIZATION BY CONTROLLING MATRIX POLYMER) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : รศ. ดร. สุดา เกียรติกำจรวงศ์; 133 หน้า. ISBN 974-331-866-6.

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์พอลิ(สไตรีน-โค-นอร์แมลบิวทิลอะคริเลต) และ พอลิ(สไตรีน-โค-2-เอทิลเฮกซิลอะคริเลต) ที่มีขนาดอนุภาคระดับไมโครเมตร ซึ่งมีการกระจายขนาดอนุภาคแคบ ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบดิสเพอร์ชันพอลิเมอไรเซชัน ในตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำ โดยมีพอลิ(เอ็น-ไวนิลไพร์โรลิโดน) และ แอโซบิสไอโซบิวทิโรไนทริลทำหน้าที่เป็นพอลิเมอร์เมทริกซ์และตัวริเริ่มปฏิกิริยา ตามลำดับ ได้ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ อย่างละเอียด ซึ่งมีผลต่อขนาดอนุภาค การกระจายขนาดอนุภาค และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ อันได้แก่ ชนิดและความเข้มข้นของพอลิเมอร์เมทริกซ์ อัตราส่วนระหว่างตัวทำละลายผสม อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา อัตราการกวน อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์สไตรีนและนอร์แมลบิวทิลอะคริเลต หรือ 2-เอทิลเฮกซิลอะคริเลต ความเข้มข้นของตัวเชื่อมขวาง และเวลาในการทำปฏิกิริยา ตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยการหาขนาดอนุภาคจาก SEM น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยจาก GPC วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและอัตราส่วนของโคพอลิเมอร์ด้วย FTIR และ NMR และสมบัติทางความร้อนด้วย DSC

โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลม พื้นผิวเรียบ ขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 0.6–1.8 ไมโครเมตร และมีการกระจายขนาดอนุภาคแคบ ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์ของการแปรผันน้อยกว่าร้อยละ 10 ในกรณีทั่วไปพบค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยแปรผกผันกับขนาดอนุภาค ขนาดอนุภาคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิ อัตราส่วนของมอนอเมอร์อะคริเลต และเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่ขนาดอนุภาคเล็กลง เมื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลและความเข้มข้นของพอลิเมอร์เมทริกซ์ ความมีขั้วของตัวทำละลาย และอัตราการกวน ค่าอุณหภูมิสภาพแก้วของโคพอลิเมอร์สามารถควบคุมได้จากสัดส่วนโมลของมอนอเมอร์ในการทำปฏิกิริยา โดยอุณหภูมินี้ลดลงเมื่อปริมาณมอนอเมอร์อะคริเลตเพิ่มขึ้น ค่าอุณหภูมิสภาพแก้วของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในพิสัย 66–102 องศาเซลเซียส เมื่อแทนที่มอนอเมอร์นอร์แมลบิวทิลอะคริเลตด้วย 2-เอทิลเฮกซิลอะคริเลต ในการทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์สไตรีน ขนาดของอนุภาคโคพอลิเมอร์ที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย แต่อุณหภูมิสภาพแก้วลดลงอย่างเห็นได้ชัด จากงานวิจัยนี้พบว่า ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมโคพอลิเมอร์ที่มีการกระจายขนาดอนุภาคแคบ ได้แก่ พอลิ(เอ็น-ไวนิลไพร์โรลิโดน) K-30 ความเข้มข้นร้อยละ 2–8 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนผสมระหว่างเอทานอลและน้ำเป็น 90/10 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 70 องศาเซลเซียส และอัตราการกวน 100 รอบต่อนาที งานวิจัยนี้ยังสามารถอธิบายบทบาทของค่าพารามิเตอร์แห่งการละลายของระบบที่มีต่อขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคโคพอลิเมอร์

ภาควิชา — ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2541 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม —

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

3970211223 : MAJOR POLYMER SCIENCE
KEY WORD: DISPERSION POLYMERIZATION / MONODISPERSE / STYRENE / *n*-BUTYL ACRYLATE / 2-ETHYLHEXYL ACRYLATE

CATTLEEYA KONGSUPAPSIRI : SYNTHESIS OF SUPER-FINE POLYMERIC PARTICLES VIA DISPERSION POLYMERIZATION BY CONTROLLING MATRIX POLYMER. THESIS ADVISOR ASSOC. PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D. 133 pp. ISBN 974-331-866-6.

Syntheses of monodisperse poly(styrene-co-*n*-butyl acrylate) and poly(styrene-co-2-ethylhexyl acrylate) were carried out by dispersion polymerization. The reactions were performed in the mixed solvent of ethanol-water in the presence of poly(*N*-vinylpyrrolidone) and azo-bisisobutyronitrile as matrix polymer and initiator, respectively. The effects of reaction parameters, that is, type and concentration of matrix polymer, ratio of the mixed solvent, reaction temperature, agitation rate, monomer composition between styrene and *n*-butyl acrylate or 2-ethylhexyl acrylate, crosslinking agent, and reaction time on the particle size, size distribution, and average molecular weights of the resulting copolymer were thoroughly investigated. The particle size and size distribution were measured by SEM, the average molecular weights by GPC, the functional groups and the copolymer composition by FTIR and NMR, and the thermal property by DSC.

The resulting copolymer particles were smooth on their spherical particle surface and the particle sizes were in the range of 0.6 – 1.8 μm with a narrow size distribution. In most cases, the correlation between small particle sizes with high average molecular weights was observed. The average particle size generally increased with increasing reaction temperature, time, and acrylate monomer content. In contrast, the particle size decreased as molecular weight, concentration of matrix polymer, polarity of the medium, and agitation rate were increased. The glass transition temperature (T_g) of the copolymers can be controlled by the mole ratio of the comonomer. T_g values decreased when the content of acrylate monomers in the copolymer increased, and T_g values of the synthesized copolymer were in the range of 66 – 102°C. Instead of using *n*-butyl acrylate monomer in the copolymerization, 2-ethylhexyl acrylate copolymerization with styrene resulted in insignificant change in the particle sizes but with the significant decrease in T_g values. In this study, the monodisperse particles can be obtained by monitoring the appropriate conditions with PVP K-30 (2–8 wt%), ethanol/water (90/10 wt%), reaction temperature (70°C), and agitation rate (100 rpm). This research work can explain the roles of solubility parameter of the system on particle size and size distribution of the copolymeric particles.

ภาควิชา — ลายมือชื่อนิสิต Cattleya Kongsupapsiri

สาขาวิชา Petrochemistry and Polymer Science ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Suda Kiatkamjornwong

ปีการศึกษา 2541 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม —

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENTS

At first, the author would like to express her sincere gratitude to her advisor, Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D. for her encouraging guidance, supervision, helpful suggestion, kindness, and financial support throughout this research. In addition, she is also grateful to Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D., Professor Somsak Damronglerd, Ph.D., Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D., for serving as chairman and members of thesis committee, respectively whose comments were valuable.

Appreciations are due to the Polymer Imaging Laboratory, Department of Imaging Science and Printing Technology for the full support, not only for providing research facilities, and equipment but also repairing the damaged equipment occurred during the experiments. Darkroom facilities to reproduce many hundred copies of the SEM photographs, and the Library at the department to give information are also highly appreciated.

Many thanks go to the Graduate School of Chulalongkorn University for partial research financial supports, Ethernal Resin Co., Ltd., Union Carbide Thailand Co. Ltd., Siam Resin & Chemical Co. Ltd., and ISP Technology Incorporation for kindly donating styrene monomer, acrylate monomer, AIBN initiator and PVP dispersant, respectively.

Additionally, the author wishes to thank to everyone who contributed suggestions and supports throughout the work. Last but not least, she is grateful to her family, for their love, care, understanding, and encouragement during her MS study.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI)..... iv

ABSTRACT (IN ENGLISH)..... v

ACKNOWLEDGEMENTS..... vi

CONTENTS..... vii

LIST OF TABLES..... xi

LIST OF FIGURES..... xii

ABBREVIATIONS..... xv

CHAPTER 1 : INTRODUCTION..... 1

1.1 Scientific Background and Rationale..... 1

1.2 Objectives of the Research Work..... 3

1.3 Scope of the Research Work..... 3

1.4 Content of the Research Work..... 4

CHAPTER 2 : THEORETICAL CONSIDERATIONS..... 5

2.1 Description of Dispersion Polymerization..... 5

2.2 The Scope of Dispersion Polymerization..... 6

2.3 The Role of the Dispersant..... 7

2.4 Particle Formation in Dispersion Polymerization..... 9

2.4.1 Theories of Particle Formation..... 9

2.4.1.1 Equilibrium Systems and Irreversible Process..... 9

2.4.1.2 Qualitative Models of Nucleation Process..... 10

2.4.1.3 Suppression of Nucleation: Capture of Oligomers 12

2.4.1.4 Particle Formation in the Presence of Dispersant.. 14

2.4.2 Methods of Investigation of Particle Formation..... 16

2.5 Particle Growth in Dispersion Polymerization..... 19

CONTENTS (continued)

PAGE

2.5.1 The Mode of Polymerization..... 19

2.5.2 The Kinetic Model..... 21

2.6 The Terminology of Dispersion Polymerization..... 23

2.7 Literature Review..... 25

CHAPTER 3 : EXPERIMENTAL..... 30

3.1 Chemicals..... 30

3.1.1 Monomers..... 30

3.1.2 Initiator..... 30

3.1.3 Dispersant..... 31

3.1.4 Solvents..... 31

3.1.5 Other Chemicals..... 31

3.2 Glassware and Equipment..... 31

3.3 Apparatus..... 32

3.4 Polymerization Procedure..... 32

3.4.1 Synthesis of Styrene and *n*-Butyl Acrylate Copolymer..... 32

3.4.2 Synthesis of Styrene and 2-Ethylhexyl Acrylate Copolymer 34

3.5 Characterization..... 34

3.5.1 Structural Characterization..... 34

3.5.2 Particle Characterization..... 35

3.5.3 Determination of the Average Molecular Weights and Molecular Weight Distribution..... 36

3.5.4 Determination of Thermal Property..... 36

CHAPTER 4 : RESULTS AND DISCUSSION..... 37

4.1 Dispersion Copolymerization of Styrene and *n*-Butyl Acrylate..... 37

4.2 Characterization of the Functional Groups of the Copolymer..... 40

CONTENTS (continued)

PAGE

4.3 Effect of the Concentration and Type of Dispersant on..... 47

4.3.1 The Particle Size and Size Distribution..... 47

4.3.2 The Average Molecular Weights and Molecular Weight Distribution..... 64

4.4 Effect of Solvency of the Reaction Medium on..... 66

4.4.1 The Particle Size and Size Distribution..... 66

4.4.2 The Average Molecular Weights and Molecular Weight Distribution..... 75

4.5 Effect of Temperature on..... 77

4.5.1 The Particle Size and Size Distribution..... 77

4.5.2 The Average Molecular Weights and Molecular Weight Distribution..... 84

4.6 Effect of Agitation Rate on..... 86

4.6.1 The Particle Size and Size Distribution..... 86

4.6.2 The Average Molecular Weights and Molecular Weight Distribution..... 93

4.7 Effect of Styrene/*n*-Butyl Acrylate Feed Ratio on..... 95

4.7.1 The Particle Size and Size Distribution..... 95

4.7.2 The Average Molecular Weights and Molecular Weight Distribution..... 103

4.7.3 Glass Transition Temperature..... 104

4.8 Effect of Crosslinking Agent on..... 105

4.8.1 Particle Morphology..... 105

CONTENTS (continued)

PAGE

4.9 Effect of Reaction Time on..... 108

4.9.1 Particle Growth..... 108

4.9.2 The Average Molecular Weights and Molecular Weight Distribution..... 113

4.10 Dispersion Copolymerization of Styrene and 2-Ethylhexyl Acrylate 114

CHAPTER 5 : CONCLUSION..... 121

REFERENCES..... 124

APPENDIX A..... 129

APPENDIX B..... 131

VITA..... 133

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

3.1 The reaction parameters investigated in dispersion polymerization..... 33

4.1 The characteristic assignment peaks for FT-IR spectrum of the poly(styrene-co-*n*-butyl acrylate)..... 40

4.2 Effect of dispersant on dispersion copolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate..... 49

4.3 The solubility parameters of individual component used in dispersion copolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate..... 67

4.4 The calculated solubility parameters for different reaction mediums..... 67

4.5 Effect of the ethanol/water ratio on dispersion copolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate..... 69

4.6 Effect of temperature on dispersion copolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate..... 78

4.7 Effect of agitation rate on dispersion copolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate..... 87

4.8 Effect of the monomer composition on dispersion copolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate..... 96

4.9 Effect of reaction time on dispersion copolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate..... 109

4.10 Effect of the monomer composition on dispersion copolymerization of styrene and 2-ethylhexyl acrylate..... 115

A-1 The mole ratio of styrene/*n*-butyl acrylate in the copolymer..... 129

A-2 The mole ratio of styrene/2-ethylhexyl acrylate in the copolymer..... 130

B-1 The calibration data of Shodex polystyrene standard S-66.0..... 132

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

2.1 Three models for the formation of particle nuclei..... 11

2.2 Probable roles of dispersant in modifying particle formation process..... 15

2.3 Schematic illustration of typical particle size distributions in dispersion polymerization and characteristic course of the processes..... 18

4.1 The FTIR spectrum of the poly(styrene-co-*n*-butyl acrylate) prepared by dispersion polymerization..... 42

4.2 The FTIR spectrum of the polystyrene..... 43

4.3 The FTIR spectrum of the poly(*n*-butyl acrylate)..... 44

4.4 The FTIR spectrum of the poly(*N*-vinylpyrrolidone)..... 45

4.5 The FTIR spectrum of the polystyrene prepared by dispersion polymerization..... 46

4.6 Effect of PVP concentration on the particle size of the copolymer..... 48

4.7 SEM photographs of the copolymer prepared with PVP K-15 at 2 wt%..... 52

4.8 SEM photographs of the copolymer prepared with PVP K-15 at 4 wt%..... 53

4.9 SEM photographs of the copolymer prepared with PVP K-15 at 8 wt%..... 54

4.10 SEM photographs of the copolymer prepared with PVP K-15 at 12 wt%.... 55

4.11 SEM photographs of the copolymer prepared with PVP K-30 at 2 wt%..... 56

4.12 SEM photographs of the copolymer prepared with PVP K-30 at 4 wt%..... 57

4.13 SEM photographs of the copolymer prepared with PVP K-30 at 8 wt%..... 58

4.14 SEM photographs of the copolymer prepared with PVP K-30 at 12 wt%.... 59

4.15 SEM photographs of the copolymer prepared with PVP K-90 at 1 wt%..... 60

4.16 SEM photographs of the copolymer prepared with PVP K-90 at 2 wt%..... 61

4.17 SEM photographs of the copolymer prepared with PVP K-90 at 4 wt%..... 62

4.18 SEM photographs of the copolymer prepared with PVP K-90 at 8 wt%..... 63

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE PAGE

4.19 Effect of PVP concentration on the average molecular weights of the copolymer..... 65

4.20 Effect of solvency of the reaction medium on the particle size of the copolymer..... 68

4.21 SEM photographs of the copolymer prepared in 100% ethanol..... 71

4.22 SEM photographs of the copolymer prepared in ethanol/water 90/10..... 72

4.23 SEM photographs of the copolymer prepared in ethanol/water 80/20..... 73

4.24 SEM photographs of the copolymer prepared in ethanol/water 70/30..... 74

4.25 Effect of solvency of the reaction medium on the average molecular weights of the copolymer..... 76

4.26 Effect of temperature on the particle size of the copolymer..... 79

4.27 SEM photographs of the copolymer prepared at temperature 65°C..... 80

4.28 SEM photographs of the copolymer prepared at temperature 70°C..... 81

4.29 SEM photographs of the copolymer prepared at temperature 75°C..... 82

4.30 SEM photographs of the copolymer prepared at temperature 80°C..... 83

4.31 Effect of temperature on the average molecular weights of the copolymer... 85

4.32 Effect of agitation rate on the particle size of the copolymer..... 88

4.33 SEM photographs of the copolymer prepared at agitation rate 50 rpm..... 89

4.34 SEM photographs of the copolymer prepared at agitation rate 100 rpm..... 90

4.35 SEM photographs of the copolymer prepared at agitation rate 200 rpm..... 91

4.36 SEM photographs of the copolymer prepared at agitation rate 300 rpm..... 92

4.37 Effect of agitation rate on the average molecular weights of the copolymer. 94

4.38 Effect of monomer composition on the particle size of the copolymer..... 97

4.39 SEM photographs of the polystyrene..... 98

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE PAGE

4.40 SEM photographs of the copolymer prepared with St/BuA (95/5) mol% 99

4.41 SEM photographs of the copolymer prepared with St/BuA (90/10) mol% 100

4.42 SEM photographs of the copolymer prepared with St/BuA (85/15) mol% 101

4.43 SEM photographs of the copolymer prepared with St/BuA (80/20) mol% 102

4.44 Effect of monomer composition on the average molecular weights of the copolymer 103

4.45 Effect of copolymer ratio on glass transition temperature of the copolymer 104

4.46 SEM photographs of the copolymer prepared with EGDMA 106

4.47 SEM photographs of the copolymer prepared at different reaction time 110

4.48 Particle volume versus conversion during growth of the copolymer particle 112

4.49 The relation between the average molecular weights and reaction time 113

4.50 SEM photographs of the copolymer prepared with St/2-EHA (95/5) mol% 116

4.51 SEM photographs of the copolymer prepared with St/2-EHA (90/10) mol% 117

4.52 SEM photographs of the copolymer prepared with St/2-EHA (85/15) mol% 118

4.53 Comparison of the glass transition temperature between the BuA copolymer and 2-EHA copolymer 120

B-1 The calibration curve of Shodex polystyrene standard S-66.0 133

ABBREVIATIONS

St	: styrene
BuA	: *n*-butyl acrylate
2-EHA	: 2-ethylhexyl acrylate
PSt	: polystyrene
PBuA	: poly(*n*-butyl acrylate)
PMMA	: poly(methyl methacrylate)
PVP	: poly(*N*-vinylpyrrolidone)
HPC	: hydroxypropyl cellulose
AIBN	: 2,2' azo-bis-isobutyronitrile
BPO	: benzoyl peroxide
μm	: micrometer
rpm	: round per minute
δ	: solubility parameter
$\overline{D}_n$	: number average diameter
$\overline{D}_w$	: weight average diameter
PDI	: polydispersity index
CV	: coefficient of variation
$\overline{M}_n$	: number average molecular weight
$\overline{M}_w$	: weight average molecular weight
T_g	: glass transition temperature
PSD	: particle size distribution
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
GPC	: Gel Permeation Chromatography
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
FTIR	: Fourier Transform Infared Spectroscopy

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย