

จลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์และการดูดซึม-การคายตัวทำละลายอินทรีย์

ของปิตสไตรีน

นายพนมศักดิ์ เขียรเตชากุล



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-331-214-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

๕๑๘๙๐๕๐๕๖

**KINETICS OF SYNTHESIS AND ORGANIC SOLVENT  
ABSORPTION-DESORPTION OF STYRENIC IMBIBER BEADS**



**Mr. Panomsak Chientachakul**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology**

**Department of Chemical Technology  
Graduate School**

**Chulalongkorn University**

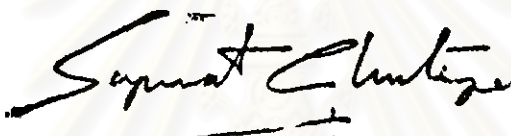
**Academic Year 1998**

**ISBN 974-331-214-5**

Thesis Title            KINETICS OF SYNTHESIS AND ORGANIC SOLVENT  
                                 ABSORPTION-DESORPTION OF STYRENIC IMBIBER  
                                 BEADS  
By                            Mr. Panomsak Chientachakul  
Department            Chemical Technology  
Thesis Advisor        Professor Somsak Damronglerd, Ph.D.  
Thesis Co-advisor    Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.  
Thesis Co-advisor    Professor Pattarapan Prasasarakich, Ph.D.

---

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



..... Dean of Graduate School

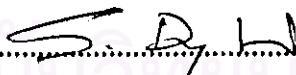
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee



..... Chairman

(Assistant Professor Lursuang Mekasut, Ph.D.)



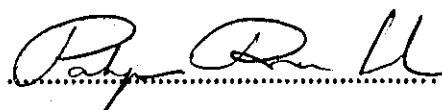
..... Thesis Advisor

(Professor Somsak Damronglerd, Ph.D.)



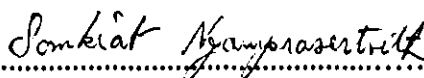
..... Thesis Co-advisor

(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)



..... Thesis Co-advisor

(Professor Pattarapan Prasasarakich, Ph.D.)



..... Member

(Assistant Professor Somkiat Ngamprasertsith, Ph.D.)

พนมศักดิ์ เขียรเทศชากุล : จลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์และการดูดซึม-การคายตัวทำละลายอินทรีย์ของบีดสไตรีน (KINETICS OF SYNTHESIS AND ORGANIC SOLVENT ABSORPTION-DESORPTION OF STYRENIC IMBIBER BEADS) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ, อ. ที่ปรึกษาร่วม : รศ. ดร. สุดา เกียรติกำจรวงศ์, ศ. ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, 128 หน้า. ISBN 974-331-214-5

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการเตรียมบีดโคพอลิเมอร์สไตรีน-ไดไวนิลเบนซีน เพื่อดูดซึมและคายตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีค่าพารามิเตอร์แห่งการละลายอยู่ในช่วง 18-19 (เมกกะพาสคัล) ใช้เบนโซอิลเพอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา โทลูอีนเป็นสารเจือจางและพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นสวามอลอย สไตรีนเป็นมอนอเมอร์ที่เชื่อมขวางด้วยไดไวนิลเบนซีน อัตราส่วนวฏภาคมอนอเมอร์ต่อวฏภาคน้ำโดยน้ำหนักคือ 1 ต่อ 7 อุณหภูมิ 70°C. ความเร็วรอบในการกวน 240 รอบต่อนาที ได้ศึกษาการเกิดพอลิเมอร์เป็นแบบสวามอลอยในระดับห้องปฏิบัติการก่อน เพื่อนำข้อมูลที่เหมาะสมไปทำการสังเคราะห์บีดในระดับขยายส่วน ตัวแปรที่ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ คือ ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา อุณหภูมิของปฏิกิริยา ความเร็วรอบในการกวน ปริมาณสารเชื่อมขวางของไดไวนิลเบนซีน และความเข้มข้นของสารเจือจาง

นำผลการทดลองที่ได้วิเคราะห์ผลด้วยโปรแกรม SPSS สำหรับวินโดวส์ โดยพิจารณาค่าสถิติทดสอบ ที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 เพื่อหาตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดบีด พบว่าความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา อุณหภูมิของปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสารเจือจางมีผลต่อการเกิดบีด สมการการเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชัน คือ  $-r \propto C_{Sty}^{1.9} C_{DVB}^{1.8} C_{EVB}^{1.8}$  โดยวิธีดิฟเฟอเรนเชียล

สำหรับการดูดซึมและการคายตัวทำละลายอินทรีย์ พบว่าบีดมีอัตราส่วนการบวมตัวสูงสุด 17 เท่าของปริมาตรดั้งเดิม มีสัมประสิทธิ์การแพร่ในโทลูอีน  $1.39 \times 10^{-5} - 1.49 \times 10^{-5}$  ซม<sup>2</sup> วินาที<sup>-1</sup> สามารถบวมตัวได้ภายใน 60 นาที และสามารถคายได้ภายใน 40 นาที

ส่วนบีดที่ได้จากการสังเคราะห์ในระดับขยายส่วน มีอัตราส่วนการบวมตัว 7 เท่า

ภาควิชา ..... เคมีเทคนิค  
สาขาวิชา ..... เคมีเทคนิค  
ปีการศึกษา ..... 2541

ลายมือชื่อนักศึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 3971109123: MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY  
KEY WORD: STYRENIC BEADS / KINETICS / ABSORPTION

PANOMSAK CHIENACHAKUL: KINETICS OF SYNTHESIS AND ORGANIC SOLVENT ABSORPTION-DESORPTION OF STYRENIC IMBIBER BEADS. THESIS ADVISOR: PROF. SOMSAK DAMRONGLERD, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D., PROF. PATTARAPHAN PRASSASARAKICH, Ph.D. 128 pp. ISBN 974-331-214-5

This research investigates the kinetic of syntheses of styrene-divinylbenzene copolymer leads for absorption and desorption of organic solvents with the solubility parameters in the range of  $18 \pm 1$  (MPa)<sup>1/2</sup>. Benzoyl peroxide, toluene and poly(vinyl alcohol) are used as initiator, diluent, and suspending agent, respectively; while styrene and divinylbenzene are used as monomer and crosslinking agent, respectively. Monomer-to-aqueous phase is 1:7 by weight, and the polymerization time and temperature, and agitation speed are varied. Bench-scale experiments are carried but first to obtain the suitable information for a pilot-scale production. The reaction parameters of kinetic studies are the concentration of initiator, polymerization temperature, agitation speed, the concentrations of crosslinker and diluent.

The raw data are analyzed for influential parameters for the syntheses using an SPSS program for Windows at the level of significant,  $\alpha = 0.05$  at 95% level of confidence. The statistical analysis reveals that the concentration of initiator, polymerization temperature and diluent affected the syntheses. Differential investigation for evaluating the rate of the copolymerization,  $r$  discloses the following rate expression:  $-r \propto C_{Sty}^{1.9} C_{DVB}^{1.8} C_{EVB}^{1.8}$  For the organic solvent absorption and desorption (in toluene), the beads can swell to a maximum value of 17 times their organical volume within 60 min, and have a diffusion coefficient of  $1.39 \times 10^{-5}$  -  $1.49 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> s. They also can desorb the solvent within 40 min.

The bead from the scale-up production can only swell to their maximum size of 7.

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....

สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....

ปีการศึกษา.....2541.....

ลายมือชื่อนิสิต.....*Nomnont*.....*10/10/00*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....*S.S.*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....*for Suda Kiatkamjornwong*.....

## ACKNOWLEDGEMENTS



I would like to express my heartfelt gratitude and appreciation to my advisor, Prof. Dr. Somsak Damronglerd, and my co-advisors, Assoc. Prof. Dr. Suda Kiatkamjornwong and Prof. Dr. Pattarapan Prasasarakich, for their kind supervision, invaluable guidance and constant encouragement, which have proved to be of inspiration, throughout the course of this research.

I am also sincerely grateful to Asst. Prof. Dr. Lursuang Mekasut and Asst. Prof. Dr. Somkiat Ngamprasertsith for serving as chairman and member of the thesis committee, respectively.

Acknowledgements are due to Eternal Resin Co., Ltd., and Exxon Chemical Thailand, Ltd. for material supply, and to the Petroleum Authority of Thailand (PTT) and the Graduate School of Chulalongkorn University for the financial support. In addition, I am indebted to the Department of Photographic Science and Printing Technology, Faculty of Science for research facilities.

Special thanks are expressed to Mr. Wiyong Kangwansupamonkon, Mr. Sitthiphong Pengpanich and my friends whose names are not mentioned here for contributing their assistance concerning the experimental techniques and moral support during the period of this study.

Last but very importance, I would like to express my deep appreciation to my family for their love, care, and endless encouragement.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# CONTENTS

	Page
ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT (in English).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLE.....	xi
LIST OF FIGURES .....	xiii

## CHAPTER

I. INTRODUCTION.....	1
1.1 Scientific Rationale.....	1
1.2 Objectives.....	2
1.3 Scopes of the investigation.....	2
1.4 Contents of this thesis.....	3
II. THEORETICAL BACKGROUND.....	4
2.1 Suspension Polymerization.....	4
2.2 Free-radical Polymerization.....	8
2.3 Kinetics of Free-radical Polymerization.....	9
2.4 Study of Polymer Formation Reactions.....	13
2.5 Polymer Solubility.....	16
2.5.1 General Rules for Polymer Solubility.....	16
2.5.2 The Thermodynamic Basis of Polymer Solubility.....	16
2.5.3 The Solubility Parameter.....	17
2.5.4 Hansen's Three-Dimensional Solubility Parameter.....	20
2.5.5 The Flory-Huggins Theory.....	21
2.5.6 Properties of Diluent Solutions.....	23

## CONTENTS (CONTINUE)

CHAPTER	Page
2.6 Absorption-Desorption Kinetics .....	23
2.6.1 Absorption Kinetics .....	23
2.6.2 Desorption Kinetics .....	24
2.7 Literature Review.....	25
III. EXPERIMENTAL .....	30
3.1 Chemicals .....	30
3.2 Glassware .....	30
3.3 Equipment .....	30
3.4 Procedures .....	31
3.4.1 Preparation of Monomer Phase .....	31
3.4.2 Preparation of Aqueous Phase .....	32
3.4.3 Kinetics Study of the Styrene-Divinylbenzene Copolymer.....	32
3.4.3.1 Copolymerization.....	32
3.4.3.2 Determination of the Residual Styrene- Divinylbenzene Contents by GC Technique.....	32
3.5 Characterization.....	35
3.5.1 Degree of Swelling Ratio .....	35
3.5.2 Parameters Understudy for the Swelling Ratio.....	35
3.5.3 Scanning Electron Microscope.....	35
3.5.4 Particle Sizes.....	35
3.5.5 Determination of Glass Transition Temperature .....	36
3.5.6 Infrared Spectroscopy.....	36
3.6 Kinetics of absorption and desorption of the polymeric beads.....	36



## CONTENTS (CONTINUE)

CHAPTER	Page
IV. RESULTS AND DISCUSSION.....	39
4.1 Parameter studies and their significance.....	39
4.2 Kinetic study of the styrene-divinylbenzene copolymer.....	40
4.2.1 The effect of the initiator concentration.....	41
4.2.2 The effect of the temperature.....	45
4.2.3 The effect of the agitation .....	51
4.2.4 The effect of the crosslinking agent.....	57
4.2.5 The effect of the diluent concentration.....	62
4.3 Swelling properties.....	69
4.3.1 The effect of the diluent concentration on the swelling ratio.....	71
4.4. Mechanism of porous structure formation.....	74
4.5. Morphology of the surface of Sty-DVB copolymer.....	76
4.5.1 The effect of the initiator concentration.....	77
4.5.2 The effect of the temperature.....	77
4.5.3 The effect of the agitation .....	77
4.5.4 The effect of the crosslinking agent.....	77
4.5.5 The effect of the diluent concentration .....	78
4.6. Coefficients of partial correlation of parameter studies.....	79
4.7. Glass transition temperature.....	82
4.8. Infrared spectroscopy.....	85
4.9. Production of styrene-divinylbenzene copolymers in a pilot scale.....	88
4.10. Absorption-desorption and diffusion coefficient in toluene of the beads .....	91
4.10.1 Absorption .....	91
4.10.2 Desorption .....	91
4.11. Rate equation .....	96

## CONTENTS (CONTINUE)

CHAPTER	Page
4.11.1 Integral method of analysis of data .....	96
4.11.1.1 Irreversible unimolecular-type first-order reactions .....	96
4.11.1.2 Irreversible bimolecular-type second-order reactions .....	97
4.11.1.3 Irreversible trimolecular-type third-order reactions .....	99
4.11.1.4 Temperature-dependent term of rate constant .....	100
4.11.1.5 Activation energy and temperature dependency.....	102
4.11.2 Differential method of analysis of data .....	104
V. CONCLUSIONS AND SUGGESTION.....	111
6.1 Conclusions.....	111
6.2 Suggestion.....	113
REFERENCES.....	114
APPENDIX A.....	118
APPENDIX B.....	121
APPENDIX C.....	124
VITA.....	128

## LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Materials used in suspension polymerization.....	5
2.2 Comparison of GC and dilatometric methods for determining the kinetic parameters of polymerization reactions.....	15
2.3 Classification of the solvating power of the diluents according to their solubility parameters.....	19
2.4 Hildebrand solubility parameters, coordinates of three-dimensional solubility parameters $\delta_t$ ( $\delta_p$ , $\delta_d$ , and $\delta_h$ ).....	21
2.5 Classification of the solvating power of the diluents according to diluent-polymer distances (R) in a three-dimensional $\delta_p$ , $\delta_d$ , and $\delta_h$ space.....	22
3.1 Polymerization recipes and reaction conditions .....	38
4.1 Dependence of swelling ratio on PVA, DVB, Tol(%) .....	39
4.2 Summary of the multiple regression equation by ANOVA .....	40
4.3 Effect of the Initiator Concentration on Kinetics of Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene .....	41
4.4 Effect of the Temperature on Kinetics of Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene .....	46
4.5 Effect of the Agitation on Kinetics of Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene .....	52
4.6 Relation of agitation and particle sizes of Samples G, B, and H at 240 min .....	57
4.7 Effect of the Crosslinking Agent Concentration on Kinetics of Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene .....	58
4.8 Effect of the Diluent Concentration on Kinetics of Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene.....	63

## LIST OF TABLES (CONTINUE)

Table	Page
4.9 Swelling properties of styrene-divinylbenzene copolymers in toluene .....	70
4.10 Coefficients of partial correlation of parameter .....	79
4.11 Properties of styrene-divinylbenzene copolymers in a pilot scale .....	88
4.12 The concentration of each components at the polymerization intervals of 30, 60, 90, 120, 150, 180 and 240 min at polymerization temperature 70°C.....	96
4.13 Monomer concentration dependence on reaction time at polymerization temperature 60°C and 80°C for styrene) .....	101
4.14 Rate constants of second-order reaction with temperature .....	102
4.15 Data of rate constant with temperature .....	103
A.1 $R_i$ of the monomers.....	119
C.1 Data for the calculation of the diffusion coefficient of the bead .....	125

สถาบันวิทยบริการ  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF FIGURES

Figure		Page
2.1	Determination of polymer solubility parameter by swelling lightly crosslinked samples in a series of solvents.....	19
2.2	The effects of solvent power and temperature on a polymer molecule in solution.....	23
3.1	Diagram of Suspension Copolymerization of Styrene-Divinylbenzene Beads .....	34
4.1	Scanning Electron Micrographs of the beads under the effect of the initiator concentration .....	42
4.2	Effect of the initiator concentration on conversion of styrene monomer .....	43
4.3	Effect of the initiator concentration on overall conversion of styrene-divinylbenzene .....	43
4.4	Effect of the initiator concentration on conversion of individual monomers .....	44
4.5	Scanning Electron Micrographs of the beads under the effect of the temperature .....	47
4.6	Scanning Electron Micrographs of Sample F .....	48
4.7	Effect of the temperature on conversion of styrene monomer .....	49
4.8	Effect of the temperature on overall conversion of styrene-divinylbenzene .....	49
4.9	Effect of the temperature on conversion of individual monomers .....	50
4.10	Scanning Electron Micrographs of the beads under the effect of the agitation .....	53
4.11	Effect of the agitation on conversion of styrene monomer .....	54
4.12	Effect of the agitation on overall conversion of styrene-divinylbenzene .....	54

## LIST OF FIGURES (CONTINUE)

Figure	Page
4.13 Effect of the agitation on conversion of individual monomers .....	55
4.14 Scanning Electron Micrographs of the beads under the effect of the crosslinking agent .....	59
4.15 Effect of the corsslinking agent concentration on conversion of styrene monomer .....	60
4.16 Effect of the corsslinking agent concentration on overall conversion of styrene – divinylbenzene .....	60
4.17 Effect of the crosslinking agent on conversion of individual monomers .....	61
4.18 Scanning Electron Micrographs of the beads under the effect of the diluent concentration .....	64
4.19 Scanning Electron Micrographs of Sample K .....	65
4.20 Scanning Electron Micrographs of Sample L .....	66
4.21 Effect of the diluent concentration on conversion of styrene monomer .....	67
4.22 Effect of the diluent concentration on overall conversion of styrene–divinylbenzene .....	67
4.23 Effect of the diluent concentration on conversion of individual monomers .....	68
4.24 Degree of dilution with swelling ratio by using toluene and sample K, L, B, and M at 240 min .....	72
4.25 The plot of swelling ratio with % overall conversion on reaction time by Sample F .....	73
4.26 The plot of swelling ratio with % overall conversion on reaction time by Sample K .....	73
4.27 A schematic model for the process of pore formation in the copolymerization stage .....	75

## LIST OF FIGURES (CONTINUE)

Figure	Page
4.28 Schematic model of the internally compact crosslinked particles possessing microgel .....	75
4.29 Typical DSC traces of the sample F at 240, 180, 150, and 120 min.....	83
4.30 Typical DSC traces of the sample K at 240, 180, 150, and 120 min.....	84
4.31 Infrared spectroscopy of polystyrene.....	86
4.32 Infrared spectroscopy of styrene-divinylbenzene copolymer of Sample B at 240 min.....	87
4.33 Scanning electron micrographs of sample 1.....	89
4.34 Scanning electron micrographs of sample 2.....	89
4.35 Scanning electron micrographs of sample 2 at 4 hr, 6 hr, 8 hr .....	90
4.36 Variation of bead volume with time .....	93
4.37 Variation of bead volume with desorption time .....	93
4.38 Variation of bead volume with time: Sample B at 240 min .....	94
4.39 Variation of bead volume with time: Sample L at 240 min .....	95
4.40 Test for the first-order reaction of equation 4.6 .....	97
4.41 Test for the second-order reaction of equation 4.9 .....	98
4.42 Test for the third -order reaction of equation 4.13 .....	99
4.43 Test for the second-order reactions of equation 4.9 of the temperature .....	101
4.44 Temperature dependency of the rate constant .....	103
4.45 Differential method for determine reaction order of styrene .....	104
4.46 Differential method for determine reaction order of divinylbenzene ....	105
4.47 Differential method for determine reaction order of ethylvinylbenze ..	105
4.48 Test rate of experiment for compare with rate of calculation .....	109

## LIST OF FIGURES (CONTINUE)

Figure	Page
4.49 Test rate of experiment for compare with rate of calculation in equation (4.10) .....	109
A.1 Calibration curve of styrene.....	118
A.2 Calibration curve of divinylbenzene.....	118
A.3 Calibration curve of ethylvinylbenzene.....	119
A.4 Chromatograms of the sampling solution after the completion of copolymerization .....	120
B.1 Reactor for pilot scale.....	123

  
 สถาบันวิทยบริการ  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย