

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYSTYRENE IN
WORMLIKE MICELLES**

Unchalee Somphao

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

2006

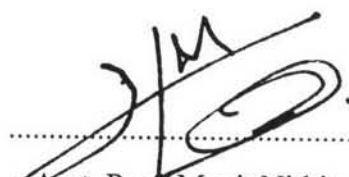
ISBN 974-9990-07-2

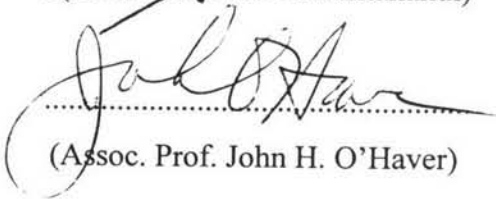
Thesis Title: Preparation and Characterization of Polystyrene in Wormlike
Micelles
By: Unchalee Somphao
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Manit Nithitanakul
Assoc. Prof. John H. O'Haver

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

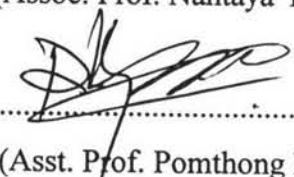
Nantaya Yanumet
..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:


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


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

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


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

ABSTRACT

4772031063: Polymer Science Program

Unchalee Somphao: Preparation and Characterization of
Polystyrene in Wormlike Micelles.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Manit Nithitanakul, and Assoc. Prof.

John H. O'Haver 56 pp. ISBN 974-9990-07-2

Keywords: Emulsion Polymerization/ Polystyrene/ Wormlike micelle

Surfactant molecules in aqueous solution can self-assemble into micellar aggregates such as spheres, rods, and wormlike micelles, etc. One approach to stabilization of micelle structures is through emulsion polymerization of monomer in surfactant micelles, as these micelles are sensitive to the solution condition. In this work, preparation and characterization of polystyrene in CTAT wormlike micelles and morphology of obtained wormlike micelle under different amounts of surfactant, monomer and initiator loading and polymerization temperature were studied. Effects of these parameters on the properties of the obtained polystyrene were characterized by fourier transform infrared (FTIR), gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetric analyzer (TGA), differential scanning calorimeter (DSC). Comparison between characteristic of polymer and morphology of polystyrene stabilized wormlike micelle, obtained from transmission electron microscope (TEM), were made. Results showed that the extent of the elongated micelles increased with increasing CTAT concentration, styrene loading, polymerization temperature and decreasing AIBN loading which are contrast to the conditions for producing high molecular weight polystyrene i.e. low CTAT concentration, high styrene loading and low AIBN loading. Condition for obtaining long polystyrene stabilized wormlike micelle is high surfactant loading (20 %wt), low AIBN loading (50:1 of styrene to AIBN ratio), high styrene loading (1.6:1 of CTAT to styrene ratio) and polymerization temperature of 70 °C.

บทคัดย่อ

อัญชลี สมเภา: การเตรียมและวิเคราะห์คุณสมบัติของพอลิสไตรีนที่ได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันในสารลดแรงตึงผิวที่มีโครงสร้างการรวมกลุ่มลักษณะคล้ายตัวหนอน (Preparation and Characterization of Polystyrene in Wormlike Micelles) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล และ รศ. ดร. จอห์น เฮช โอ เฮเวอร์, 56 หน้า ISBN 974-9990-07-2

โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวในสารละลายสามารถรวมตัวกันเองเกิดเป็นโครงสร้างที่มีรูปร่างต่างๆ ได้แก่ รูปทรงกลม รูปแท่ง และรูปร่างคล้ายตัวหนอน เป็นต้น วิธีหนึ่งที่ทำให้รูปร่างเหล่านี้คงรูปอยู่ได้คือผ่านการพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน ของมอโนเมอร์ที่อยู่ภายในโครงสร้างเหล่านั้น เนื่องจากโครงสร้างเหล่านั้นไวต่อสภาวะต่างๆของสารละลาย ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมและศึกษาลักษณะของพอลิสไตรีนที่อยู่ในโครงสร้างการรวมกลุ่มคล้ายตัวหนอนของสารลดแรงตึงผิวชนิดเซติลไตรเมทิลแอมโมเนียมทอซิเลต และศึกษารูปร่างเบื้องต้นของโครงสร้างการรวมกลุ่มคล้ายตัวหนอนที่ได้ ภายใต้ความแตกต่างของจำนวนสารลดแรงตึงผิว, จำนวนมอโนเมอร์, จำนวนสารริเริ่ม, และ การศึกษาผลกระทบของตัวแปรเหล่านี้ต่อคุณสมบัติของพอลิสไตรีนทำได้โดยตรวจสอบด้วย FTIR, GPC, TGA, และ DSC การเปรียบเทียบระหว่างลักษณะของพอลิเมอร์กับรูปร่างเบื้องต้นของโครงสร้างการรวมกลุ่มคล้ายตัวหนอนหลังจากผ่านการพอลิเมอไรเซชันแล้ว ซึ่งได้จากการศึกษาด้วย TEM นั้น ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ ผลจากการวิจัยพบว่าโครงสร้างการรวมกลุ่มคล้ายตัวหนอนได้มีขนาดยาวขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเซติลไตรเมทิลแอมโมเนียมทอซิเลต ปริมาณของมอโนเมอร์ และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ แต่ลดปริมาณสารริเริ่ม ซึ่งตรงข้ามกับสภาวะที่ผลิตพอลิสไตรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ได้แก่ ความเข้มข้นของเซติลไตรเมทิลแอมโมเนียมทอซิเลตและปริมาณสารริเริ่มต่ำ แต่ปริมาณของมอโนเมอร์สูง ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตโครงสร้างคล้ายตัวหนอนให้ยาวคือ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวสูง (20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก), ปริมาณสารริเริ่มต่ำ (50:1 ของอัตราส่วนระหว่างสไตรีนต่อสารริเริ่ม), ปริมาณของสไตรีนสูง (1.6:1 ของอัตราส่วนระหว่างเซติลไตรเมทิลแอมโมเนียมทอซิเลตต่อสไตรีน) และอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ 70 °C

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University where I have gained extensive knowledge in polymer science and also for providing the scholarship during two years of my graduate study.

I would like to express my grateful appreciation to my advisor, Asst. Prof. Manit Nithitanakul, for continuous suggestions, encouragement, and providing all necessary things needed throughout this research work. It is my honor and pleasure to work with him.

I would like to thank Assoc. Prof. John H. O'Haver, my co-advisor from The University of Mississippi, for his helpful suggestions and constant encouragement. I am also appreciated the valuable mails that he sent me from Mississippi. This work would have not been completed without him. I am deeply appreciated his wonderful friendship that has exceeded my expectations.

I would like to thank Ms. Suxiang Wei and Mr. Chun Hwa See (The University of Mississippi) for their helpful discussion and suggestions.

I would like to thank Assoc. Prof. Nantaya Yanumet and Asst. Prof. Pomthong Malakul for being my committee.

I am grateful for the partial scholarship and funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Finally, I would like to thank my friends and all of the staff of the Petroleum and Petrochemical College for their helpfulness and encouragement. I am also greatly indebted to my family for their financial support, love, and understanding during my studies and thesis 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	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
1.1 Surfactant	2
1.2 Micelle Formation	4
1.3 Solubilization	6
1.4 Emulsion Polymerization	7
II LITERARURE REVIEWS	10
2.1 Micelle Formation of Cationic Surfactant	10
2.2 Solubilization	11
2.4 Emulsion Polymerization	12
III EXPERIMENTAL	14
3.1 Materials and Equipment	14
3.2 Micellar Formation	14
3.3 Emulsion Polymerization	15
3.4 Characterization	16
3.4.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy	16
3.4.2 Thermal Stability	16
3.4.3 X-ray Diffraction	16

CHAPTER	PAGE
3.4.4 Gel Permeation Chromatography	17
3.4.5 Transmission Electron Microscopy	17
IV RESULTS AND DISCUSSION	18
4.1 Micellar formation	18
4.2 Micellar polymerization	20
4.3 Characterization of Obtained Polystyrene	23
4.3.1 Fourier Transform Infrared Results	23
4.3.2 Thermogravimetric Analysis Results	24
4.3.3 Differential Scanning Calorimeter Results	26
4.3.4 X-ray Diffraction Results	28
4.3.5 Gel Permeation Chromatography Results	29
4.3.6 Effect of CTAT Concentration, Monomer Loading, Initiator Loading and Polymerization Temperature	32
4.3.6.1 Effect of CTAT Concentration, Monomer Loading and Initiator Loading on Molecular Weight	32
4.3.6.2 Effect of CTAT Concentration, Monomer Loading, Initiator Loading and Polymerization Temperature on Morphology Of Wormlike Micelles	35
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	45
REFERENCES	46
APPENDICES	49
Appendix A Micell Formation Measurement of CTAT	49

CHAPTER	PAGE
Appendix B Calculation for Amount of CTAT Loading, AIBN Loading and Styrene Loading System	50
Appendix C Scanning Electron Micrographs of Polystyrene	53
Appendix D Gel Permeation Chromatography Results	55
CURRICULUM VITAE	56

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	List of instruments and models used in this work	14
3.2	Micellar Polymerization Conditions	15
4.1	Polymerization conditions and the characteristic of polystyrene obtained	21
4.2	\overline{M}_w , \overline{M}_n , and MWD of Polystyrene Samples obtained from 5%wt CTAT	30
4.3	\overline{M}_w , \overline{M}_n , and MWD of Polystyrene Samples obtained from 10%wt CTAT	31
4.4	\overline{M}_w , \overline{M}_n , and MWD of Polystyrene Samples obtained from 20%wt CTAT	32

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Structure of a surfactant molecule	2
1.2 The structure of cetyltrimethylammonium tosylate (CTAT)	3
1.3 Formation of surfactant micelle in aqueous media	4
1.4 Structures of the micelle	5
1.5 Plot of surface tension versus log of the bulk phase concentration for an aqueous solution of a surfactant	6
1.6 Phenomenon of solubilization	7
1.7 Loci of solubilization of material in a surfactant micelle	7
4.1 Surface tension of CTAT solution as a function of surfactant concentration at 30 ± 1 °C	19
4.2 Conductivity of CTAT solution as a function of surfactant concentration at 30 ± 1 °C	19
4.3 Photograph of polystyrene on solution surface	22
4.4 FTIR spectrum of polystyrene standard and polystyrene in 20%wt CTAT, 15:1 of styrene to AIBN ratio, and 1.6:1 of CTAT to styrene	23
4.5 FTIR spectrum of CTAT and polystyrene in 20%wt CTAT and 15:1 of styrene to AIBN	24
4.6 TGA thermogram of polystyrene sample in 20%wt CTAT 1.6:1 of CTAT to styrene and 15:1 of styrene to AIBN	25
4.7 TGA thermogram of CTAT	25
4.8 The DSC thermogram of CTAT	26
4.9 The DSC thermogram of polystyrene samples in 15:1 of styrene to AIBN ratios, at high styrene loading	27
4.10 The DSC thermogram of polystyrene samples 30:1 of styrene to AIBN ratios, at high styrene loading	27

FIGURE	PAGE
4.11 The DSC thermogram of polystyrene samples 50:1 of styrene to AIBN ratios, at high styrene loading	28
4.12 WAXD patterns of polystyrene samples (50:1 styrene:AIBN), at high styrene loading and CTAT	29
4.13 Effect of CTAT concentration on weight average molecular weight of polystyrene at high styrene loading (1.6:1)	33
4.14 Effect of initiator loading on weight average molecular weight of polystyrene in 20 %wt CTAT concentration	34
4.15 Effect of styrene loading on weight average molecular weight of polystyrene	35
4.16 Photograph of polystyrene stabilized micelles at 5%wt CTAT, high styrene loading (1.6:1) and 15 mole of styrene:1 mole of AIBN at 70 °C	38
4.17 Photograph of polystyrene stabilized micelles at 10%wt CTAT, high styrene loading (1.6:1) and 15 mole of styrene:1 mole of AIBN at 70 °C	38
4.18 Photograph of polystyrene stabilized micelles at in 20%wt CTAT, high styrene loading (1.6:1) and 15 mole of styrene:1 mole of AIBN at 70 °C	39
4.19 Photograph of polystyrene stabilized micelles at 5%wt CTAT, 30 mole of styrene:1 mole of AIBN and high styrene loading (1.6:1) at 70 °C	39
4.20 Photograph of polystyrene stabilized micelles at 10%wt CTAT, 30 mole of styrene:1 mole of AIBN and high styrene loading (1.6:1) at 70 °C	40

FIGURE	PAGE
4.21 Photograph of polystyrene stabilized micelles at 20%wt CTAT, 30 mole of styrene:1 mole of AIBN and high styrene loading (1.6:1) at 70 °C	40
4.22 Photograph of polystyrene stabilized micelles at 5%wt CTAT, 50 mole of styrene:1 mole of AIBN and high styrene loading (1.6:1) at 70 °C	41
4.23 Photograph of polystyrene stabilized micelles at 10%wt CTAT, 50 mole of styrene:1 mole of AIBN and high styrene loading (1.6:1) at 70 °C	41
4.24 Photograph of polystyrene stabilized micelles at 20%wt CTAT, 50 mole of styrene:1 mole of AIBN and high styrene loading (1.6:1) at 70 °C	42
4.25 Photograph of polystyrene stabilized micelles at 20%wt CTAT, 50 mole of styrene:1 mole of AIBN and medium styrene loading (3:1) at 70 °C	42
4.26 Photograph of polystyrene stabilized micelles at 20%wt CTAT, 50 mole of styrene:1 mole of AIBN and low styrene loading (6:1) at 70 °C	43
4.27 Photograph of polystyrene stabilized micelles at 20%wt CTAT, 50 mole of styrene:1 mole of AIBN and high styrene loading (1.6:1) at 60 °C	43
4.28 Photograph of polystyrene stabilized micelles at 20%wt CTAT, 50 mole of styrene:1 mole of AIBN and high styrene loading (1.6:1) at 50 °C	44