การเปรียบเทียบการสังเคราะห์บีดละคริเลตแบบแกน/เปลือก โดยการเกิดพอลิเมอร์แบบแขวนลอยที่มีการเลี้ยงบีดและแบบการเกิดพอลิเมอร์ขั้นตอนเดียว

นายประณัฐ อัครกิตติมงคล



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2543 ISBN 974-346-550-2 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

COMPARISON OF THE SYNTHESIS OF ACRYLATE CORE/SHELL BEADS BY SEEDED SUSPENSION POLYMERIZATION AND ONE STAGE POLYMERIZATION

Mr. Pranut Akkarakittimongkol

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

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2000

ISBN 974-346-550-2

Thesis Title	COMPARISON OF THE SYNTHESIS OF ACRYLATE CORE/SHELL
	BEADS BY SEEDED SUSPENSION POLYMERIZATION AND ONE
	STAGE POLYMERIZATION
Ву	Mr. Pranut Akkarakittimongkol
Department	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Professor Shinzo Omi, Ph.D.
Accepted by	the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of
the Requirements for	the Master's Degree
	Wach MJA Dean of Faculty of Science
	(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)
THESIS COMMITTEE	
	Sy Tauley Chairman
	(Associate Prefessor Supawan Tantayanon, Ph.D.)
	Seede Kitkamjonwong Thesis Advisor
	(Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)
	美見信三 Thesis Co-advisor
	(Professor Shinzo Omi, Ph.D.)
	Jaly 211 Member
	(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)
	a Prabangach Member

(Associate Professor Winonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

ประณัฐ อัครกิตติมงคล: การเปรียบเทียบการสังเคราะห์บีดอะคริเลตแบบแกน/เปลือก โดยการเกิดพอลิเมอร์แบบ แขวนลอยที่มีการเลี้ยงบีดและการเกิดพอลิเมอร์ขั้นตอนเดียว. (COMPARISON OF THE SYNTHESIS OF ACRYLATE CORE/SHELL BEADS BY SEEDED SUSPENSION POLYMERIZATION AND ONE STAGE POLYMERIZATION) อ. ที่ปรึกษา: ศาสตราจารย์ ดร. สุดา เกียรติกำจรวงศ์, อ. ที่ปรึกษาร่วม: ศาสตราจารย์ ดร. ชินโซะ โอมิ, 115 หน้า. ISBN 974-346-550-2

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์บิดแบบแกน/เปลือก โดยมีเบนโซอิลเพอร์ออกไซด์และพอลีไวนิลไพโรลิโดน พี-90 เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาและสารแขวนลอยตาม ลำดับ โดยศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ย การกระจายขนาดอนุภาค และสมบัติการบวมของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ อันได้แก่ ความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา อัตราการกวน เวลาในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารเชื่อมขวาง ความเข้มข้นของสาร แขวนลอย และองค์ประกอบของตัวเจือจาง ตรวจสอบสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยและการกระจายของอนุภาคจาก การผ่านตระแกรงร่อน สมบัติการบวมจากการขั่งน้ำหนัก สมบัติทางความร้อนด้วย DSC จลนพลศาสตร์ของการคูดขึ้มและการคายตัวทำละลายด้วย กล้องจุลทรรศน์แบบทัศนศาสตร์ สัณฐานวิทยาของผิวด้วย SEM

ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดพอลิเมอร์แบบแกน/เปลือกของเมทิลเมทาคริเลต/สไตรีนแบบขั้นตอนเดียว ใช้ปริมาณเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต ร้อยละ 7.0 อัตราสวนระหว่างโทลูอีนและไอโซออกเทน 70:30 อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาคือ 75 องศาเซลเซียส และ 10 ชั่วโมง ตามลำดับ บีดของเมทิลเมทาคริเลต/สไตรีนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม และมีโครงสร้างแบบแกน/เปลือก ซึ่งมีสไตรีนเป็นแกนและเมทิลเมทาคริเลต เป็นเปลือก มีสมบัติดังนี้ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 0.42-0.59 มิลลิเมตร อัตราส่วนการบวมโทลูอื่น 6.6 เท่า สัมประสิทธิ์การแพร่ในโทลูอื่น:ไอโช-ออกเทนอยู่ในพิสัย 0.1242-0.1743 ตารางมิลลิเมตรต่อนาที ส่วนการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยการเกิดแบบแขวนลอยที่มีการเลี้ยงบีดประกอบด้วย สองขั้นตอนดังนี้คือ ขั้นตอนแรกเป็นการเตรียมบีดพอลิเมอร์ที่เป็นแกนกลาง และขั้นตอนที่สองเป็นการสังเคราะห์เปลือกบนแกนกลางโดยใช้ สไตรีน ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดพอลิเมอร์แบบแขวนลอยแบบการเลี้ยงบีดของเมทิลอะคริเลต/สไตรีน ใช้ปริมาณเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต ร้อยละ 15.0 อัตราส่วนระหว่างโทลุอีนและไอโซออกเทน 80:20 อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาคือ 75 องศาเซลเซียส และ 10 ชั่วโมง ตามลำดับ บีดของเมทิลอะคริเลต/สไตรีนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแบบแกน/เปลือก ซึ่งมีเมทิลอะคริเลตเป็นแกนและสไตรีนเป็นเปลือก มีสมบัติดังนี้ ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1.61 มิลลิเมตร อัตราส่วนการบวมโทลูอื่น 2.5 เท่า สัมประสิทธิ์การแพร่ในโทลูอื่น:ไอโซออกเทนอยู่ในพิสัย 0.0711-0.0777 ตาราง มิลลิเมตรต่อนาที ส่วนภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดพอลิเมอร์แบบแขวนลอยที่มีการเลี้ยงบีดของ 2-เอทิลเฮกซิลอะคริเลต/สไตรีน ใช้ปริมาณ เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตร้อยละ 7.0 อัตราส่วนระหว่างโทลูอีนและไอโซออกเทน 60:40 อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาคือ 75 องศาเซลเซียส และ 10 ชั่วโมง ตามลำดับ บีดของ 2-เอทิลเฮกซิลอะคริเลต/สไตรีนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแบบแกน/เปลือก ซึ่งมี 2-เอทิลเฮกซิลอะคริเลตเป็นแกน และสไตรีนเป็นเปลือก มีสมบัติดังนี้ ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 0.40 มิลลิเมตร อัตราส่วนการบวมโทลูอื่น 3.0 เท่า สัมประสิทธิ์การแพร่ในโทลูอื่น:ไอโซออกเทน 0.7614 ตารางมิลลิเมตรต่อนาที บีดที่สังเคราะห์ได้จากการเตรียมพอลิเมอร์แบบขั้นตอนเดียวมีโครงสร้างแบบเอกพันธุ์ ส่วนบีดที่สังเคราะห์ได้จาก การเตรียมพอลิเมอร์แบบแขวนลอยที่มีการเลี้ยงบีดมีโครงสร้างแบบวิวิธพันธุ์ที่เปลือกแยกออกจากแกนกลางอย่างชัดเจน

	ลายมือชื่อนิสิตมระกะจับอากากมากล
สาขาวิชา. ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ปีการศึกษา2543.	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ที่ เพลา พ้อเอา
ปีการศึกษา2543	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษารวม 📜 🗐 🧮

4072298723 : MAJOR POLYMER SCIENCE

KEY WORD: CORE/SHELL BEADS / SUSPENSION POLYMERIZATION / SOLUBILITY PARAMETER / ABSORPTION / DESORPTION / SEEDED / ONE STAGE

PRANUT AKKARAKITTIMONGKOL: COMPARISON OF THE SYNTHESIS OF ACRYLATE CORE/SHELL BEADS BY SEEDED SUSPENSION POLYMERIZATION AND ONE STAGE POLYMERIZATION. THESIS ADVISOR: PROFESSOR SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: PROFESSOR SHINZO OMI, Ph.D., 115 pp. ISBN 974-346-550-2

Synthesis of solvent absorption-desorption core/shell beads was performed in the presence of benzoyl peroxide and poly(vinyl pyrrolidone) K-90 as an initiator and a suspending agent, respectively. The effects of reaction parameters, that are the initiator concentration, polymerization temperature, agitation rate, polymerization time, crosslinking agent concentration, concentration of suspending agent and diluent composition on the average particle size, size distribution and swelling properties of the resulting core/shell beads were investigated. The average particle size and size distribution was measured by sieve analysis, the swelling properties by gravimetric measurement, thermal property by DSC, kinetics of absorption and desorption by optical microscopy and surface morphology by SEM.

The optimum condition for the synthesis of the core/shell bead of poly(methyl methacrylate)/polystyrene by one-stage suspension polymerization was found as follows: the amount of EGDMA was 7.0%; the toluene:i-octane ratio was 70:30; the polymerization temperature and time were 75°C and 10 hr, respectively. The poly(methyl methacrylate)/polystyrene was spherical beads and of core/shell morphology. The polystyrene was the core and poly(methyl methacrylate) was the shell. The properties of the beads are as follows: the average particle sizes in the range of 0.42-0.59 mm; the swelling ratio of 6.6 times in toluene and the diffusion coefficient in toluene:i-octane solvent in the range 0.1242-0.1743 of mm²min¹. There are two steps of the synthesis of the seeded suspension polymerization. The first step is preparation of the seed particles; the other step is the polymerization of the styrene monomer for a formation of the shell layer on the seed particle. The optimum condition for the synthesis of the core/shell bead of poly(methyl acrylate)/polystyrene was found as follows: the amount of EGDMA was 15.0%; the toluene:i-octane ratio was 80:20; the polymerization temperature and time were 75°C and 10 hr, respectively. The poly(methyl acrylate)/polystyrene beads had the core/shell morphology. The core was poly(methyl acrylate) and the shell was polystyrene. The properties beads were as follows: the average particle sizes of 1.61 mm; the swelling ratio of 2.5 times in toluene and the diffusion coefficient in toluene:i-octane solvent in the range of 0.0711-0.0777 mm²min¹. The optimum condition for the synthesis of the core/shell bead of poly(2-ethylhexyl acrylate)/polystyrene was found as follows: the amount of EGDMA was 7.0%; the toluene:i-octane ratio was 60:40; the polymerization temperature and time were 75°C and 10 hr, respectively. The poly(2-ethylhexyl acrylate)/polystyrene beads had a heterogeneous structure with opaque appearance. The bead had a core/shell morphology; the core was poly (2- ethylhexyl acrylate) and the shell was polystyrene. The properties of the beads were as follows: the average particle sizes of 0.4 mm; the swelling ratio of 3.0 times in toluene and the diffusion coefficient in toluene: i-octane solvent 0.7614 mm²min⁻¹. In the one-stage suspension polymerization, the polymer beads had a homogeneous structure, while the polymer beads from the speded suspension polymerization had a heterogeneous structure with a distinct shell separated from the core of the respective polymers.

Department	Student's signature 7/35 P. J. DOLLAR MARCA
D. J.	1 1 X: Hamiorn orl
Field of study Petrochemistry and Polymer Science	Advisor's signature
Field of study Petrochemistry and Polymer Science	Co-advisor's signature



ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express his deep gratitude to his advisor, Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong, and co-advisor, Professor Dr. Shinzo Omi, for their invaluable guidance and assistance towards the thesis. He is obliged to the Petroleum Authority of Thailand (PTT) financial support.

The author also wishes to thank the thesis committee: Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Professor Dr. Pattarapan prasassarakich and Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk for their comments and suggestions.

Appreciation is also expressed to Department of Photographic Science and Printing Technology for providing the facility in the laboratory and equipment; Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan, for supporting some chemicals; Ethernal Resin Co., Ltd. for supporting the styrene monomer; Lenso Asia Public Co., Ltd. for supporting the methyl acrylate monomer; Union Carbide Co., Ltd. for supporting the 2-ethylhexyl acrylate monomer; Chula-Canon Technical Co-Operation for providing the instrument for determining the solvent sorption and desorption of imbiber beads and the Graduate School of Chulalongkorn University for financial support that makes this research work possible.

Finally, the author would like to extend his appreciation to his parents, brother, sisters and friends, who have given their assistance, encoragement and loves throughout his entire study.

CONTENTS

h	PAGE
ABSTRACT (IN THAI)	i۱
ABSTRACT (IN ENGLISH)	V
ACKNOWLEDGEMENT	V
CONTENTS	vi
LIST OF TABLES.	X
LIST OF FIGURES	xiii
ABBREVIATIONS	xvii
CHAPTER I : INTRODUCTION	1
1.1 Scientific Background and Rationale	1
1.2 Objectives of Research Work	2
1.3 Scopes of Research Work	2
1.4 Contents of Research Work	3
CHAPTER II : THEORY AND LITERATURE REVIEW	4
2.1 Suspension Polymerization	4
2.2 Comparison of Suspension Polymerization with Other Polymerization	
Processes	6
2.3 Kinetic Modeling	6
2.4 Particle Formation and Properties	8
2.5 Suspension Agents	8
2.6 Core-Shell Particle Structure	11
2.7 Absorption-Desorption Kinetics	14
2.8 Literature Review	16
CHAPTER III : EXPERIMENTAL	19
3.1 Chemicals	19
3.2 Glassware	21
3.3 Equipment	21
3.4 Polymorization Procedure	22

CONTENTS (continued)

}	PAGE
3.5 Characterization	. 24
CHAPTER IV : RESULT AND DISCUSSION	30
4.1 One-Stage Suspension Polymerization	30
4.1.1 Effect of Suspending Agent Concentration	30
4.1.2 Effect of Crosslinking Agent Concentration	33
4.1.3 Effect of Initiator Concentration	37
4.1.4 Effect of Diluent Composition	40
4.1.5 Effect of Inhibitor Concentration	44
4.1.6 Effect of Polymerization Time	47
4.1.7 Effect of Polymerization Temperature	49
4.1.8 Effect of Agitation Rate	52
4.2 Seeded Suspension Polymerization	55
4.2.1 Seeded Suspension Polymerization of	
Poly(Methyl Acrylate)/Polystyrene	55
4.2.2 Seeded Suspension Polymerization of	
Poly(2-Ethylhexyl Acrylate)/Polystyrene	59
4.3 Absorption-Desorption in Core/Shell Beads and Diffusion Coefficient	
of Toluene:Isooctane Solvents	. 65
4.3.1 Absorption	65
4.3.2 Desorption	67
4.3.3 Cycle of Solvent Absorption and Desorption	71
4.3.4 Diffusion Coefficient	71
4.4 Physical Properties of Swelling Ratio of Polymer Beads	75
4.5 Glass Transition Temperature of Core/Shell Beads	78
4.6 Comparison between the One-Stage Suspension Polymerization and	
the Seeded Suspension Polymerization	84

CONTENTS (continued)

PAGE

4.7 Syntheses of Poly(Methyl Acrylate)/Polystyrene, Poly(2-Ethylhexyl Acrylate)/	
Polystyrene and Poly(2-Ethylhexyl Methacrylate)/Polystyrene By One-Stage	
Suspension Polymerization and Poly(Methyl Methacrylate)/Polystyrene	
and Poly(2-Ethylhexyl Methacrylate)/Polystyrene by Seeded Suspension	
Polymerization	86
CHAPTER V : CONCLUSION AND SUGGESTION	90
5.1 Conclusion	90
5.2 Suggestion for Future Work	95
REFERENCES	96
APPENDICES	100
APPENDIX A	101
APPENDIX B	108
NATA	445

LIST OF TABLES

Table		PAGE
2.1	Industrial stabilizers used in suspension polymerization	9
4.1	Effects of the suspending agent concentration on size and	
	size distribution of the polymer beads	31
4.2	Effects of the suspending agent concentration on % monomer	
	conversion, average particle size and swelling ratio of the polymer	
	beads	32
4.3	Effects of the crosslinking agent concentration on size and	
	size distribution of the polymer beads	33
4.4	Effects of the crosslinking agent concentration on % monomer	
	conversion, average particle size and swelling ratio of the polymer	
	beads	35
4.5	Effects of the initiator concentration on size and	
	size distribution of the polymer beads	37
4.6	Effects of the initiator concentration on % monomer conversion,	
	average particle size and swelling ratio of the polymer beads	39
4.7	Effects of the diluent composition on size and size distribution	
	of the polymer beads	41
4.8	Effects of the diluent composition between toluene and isooctane on	
	% monomer conversion, average particle size and swelling ratio of	
	the polymer beads	41
4.9	Effects of the inhibitor concentration on size and	
	size distribution of the polymer beads	45
4.10	Effects of the inhibitor concentration on % monomer conversion,	
	average particle size and swelling ratio of the polymer beads	46
4.11	Effects of the polymerization time on size and	
	size distribution of the polymer beads	. 47

LIST OF TABLES (continued)

Table		PAGE
4.12	Effects of the polymerization time on % monomer conversion,	
	average particle size and swelling ratio of the polymer beads	48
4.13	Effects of the polymerization temperature on size and	
	size distribution of the polymer beads	50
4.14	Effects of the polymerization temperature on % monomer conversion,	
	average particle size and swelling ratio of the polymer beads	51
4.15	Effects of the agitation rate on size and size distribution	
	of the polymer beads	52
4.16	Effects of the agitation rate on % monomer conversion, average	
	particle size and swelling ratio of the polymer beads	53
4.17	Size distribution of polymer beads of poly(methyl acrylate) seed	
	and poly(methyl acrylate)/polystyrene	56
4.18	Properties of poly(methyl acrylate) seed and poly(methyl acrylate)/	
	polystyrene in terms of percentage monomer conversion,	
	average particle size and swelling ratio in toluene	57
4.19	Size distribution of the polymer beads of poly(2-ethylhexyl acrylate) seed	60
4.20	Size distribution of the polymer beads of	
	poly(2-ethylhexyl acrylate)/polystyrene	60
4.21	Properties of poly(2-ethylhexyl acrylate) seed and	
	poly(2-ethylhexyl acrylate)/polystyrene in terms of percentage monomer	
	conversion, average particle size and swelling ratio in toluene	61
4.22	Diffusion coefficient of toluene:isooctane solvents	
	in core/shell beads	75
4.23	Swelling ratio of the polymer beads in various solvents	76
A-1	Absorption and desorption of polymer bead of	
	poly(methyl methacrylate)/polystyrene. (Run PMMA/PS: 1st)	101

LIST OF TABLES (continued)

Table	P	AGE
A-2	Absorption and desorption of polymer bead of	
	poly(methyl methacrylate)/polystyrene. (Run PMMA/PS: 2nd)	102
A-3	Absorption and desorption of polymer bead of	
	poly(methyl methacrylate)/polystyrene. (Run PMMA/PS: 3rd)	103
A-4	Absorption and desorption of polymer bead of	
	poly(methyl acrylate)/polystyrene. (Run PMA/PS: 1st)	104
A-5	Absorption and desorption of polymer bead of	
	poly(methyl acrylate)/polystyrene. (Run PMA/PS: 2nd)	105
A-6	Absorption and desorption of polymer bead of	
	poly(methyl acrylate)/polystyrene. (Run PMA/PS: 3rd)	106
A-7	Absorption and desorption of polymer bead of	
	poly(2-ethylhexyl acrylate)/polystyrene. (Run P(2-EHA)/PS: 1st)	107
B-1	Data for the calculation of the diffusion coefficient of solvents	
	absorbed and desorbed in the core/shell beads	109

LIST OF FIGURES

rigure		PAGE
2.1	Core-Shell particle structure	11
3.1	Schematic diagram of the suspension polymerization of	
	the crosslinked (meth)acrylate polymers	25
3.2	Schematic diagram of the seeded suspension polymerization	26
3.3	Schematic diagram of one-stage suspension polymerization	. 27
4.1	Size distribution of the copolymer beads styrene/methyl methacrylate/	
	ethyleneglycol dimethacrylate under the effect of suspending agent	
	concentrations: (a) 1.0 % and (b) 0.7 % PVP K-90	31
4.2	Size distribution of the copolymer beads of styrene/	
	methyl methacrylate/ethyleneglycol dimethacrylate under	
	the effect of crosslinking agent concentrations: (a) 15 %, (b) 10 %	
	and (C) 7 %wt based on monomer phase	34
4.3	Effects of the crosslinking agent concentration on	
	average particle size and swelling ratio of the copolymer beads of	
	styrene/methyl methacrylate/ethyleneglycol dimethacrylate	35
4.4	SEM photographs of poly(Sty-co-MMA-co-EGDMA) at different	
	crosslinking agent concentrations: (a) 7.0 % (x50), (b) 10.0 % (x50),	
	(c) 15.0 % (x50), (d) 7.0 % (x3000), (e) 10.0 % (x3000)	
	and (f) 15.0 % (x3000)	36
4.5	Size distribution of the copolymer beads of styrene/	
	methyl methacrylate/ethyleneglycol dimethacrylate under	
	the effect of initiator concentration: (a) 1.0 %, (b) 0.7 %,(c) 0.6 %	
	and (d) 0.4 % BPO based on the oil phase	38
4.6	Effects of the initiator concentration on average particle size	
	and swelling ratio	39

LIST OF FIGURES (continued)

Figure		PAGE
4.7	Size distribution of the copolymer beads of styrene/	
	methyl methacrylate/ethyleneglycol dimethacrylate under	
	the effect of diluent composition between toluene and isooctane:	
	(a) 100:0 and (b) 70:30	42
4.8	SEM photographs of poly(Sty-co-MMA-co-EGDMA) at different	
	toluene:isooctane ratio: (a) 100:0 and (b) 70:30	43
4.9	Size distribution of the copolymer beads of styrene/	
	methyl methacrylate/ethyleneglycol dimethacrylate under the effect	
	of inhibitor concentration: (a) 0.16 %, (b) 0.11 % and (c) 0 %	
	based on the aqueous phase	45
4.10	Effects of the inhibitor concentration on average particle size	
	and swelling ratio	46
4.11	Size distribution of the copolymer beads of styrene/methyl	
	methacrylate/ethyleneglycol dimethacrylate under the effect of	
	polymerization time: (a) 14 hours, (b) 10 hours and (c) 6 hours	48
4.12	Size distribution of the copolymer beads of styrene/	
	methyl methacrylate/ethyleneglycol dimethacrylate under	
	the polymerization temperature: (a) 85°C and (b) 75°C	50
4.13	Size distribution of the copolymer beads of styrene/	
	methyl methacrylate/ethyleneglycol dimethacrylate under	
	the effect of agitation rate: (a) 200 rpm and (b) 160 rpm	53
4.14	SEM photographs of poly(Sty-co-MMA-co-EGDMA) beads after	
	extraction by cyclohexane in a soxhlet extractor for 24 hours	. 54
4.15	Bead size distribution: (a) poly(methyl acrylate) seed	
	and (b) poly(methyl acrylate)/polystyrene beads	56

LIST OF FIGURES (continued)

Figure		PAGE
4.16	SEM photographs of poly(methyl acrylate)/polystyrene	
	(a) x50, (b) x500 and (c) x3000	57
4.17	SEM photographs of cross-section of seeded	
	poly(methyl acrylate)/polystyrene (a) x50 and (b) x120	59
4.18	Bead size distribution: (a) poly(2-ethylhexyl acrylate) seed	
	and (b) poly(2-ethylhexyl acrylate)/polystyrene beads	61
4.19	SEM photographs of poly(2-ethylhexyl acrylate) seed	62
4.20	SEM photographs of poly(2-ethylhexyl acrylate)/polystyrene	
	(a) x30 and (b) x500	62
4.21	Optical photographs of cross-section of	
	poly(2-ethylhexyl acrylate)/polystyrene (x45)	63
4.22	Schematic representation of the polymerization system	63
4.23	Schematic representation of formation mechanism of	
	poly(metha)acrylate/polystyrene composite particles	64
4.24	Absorption of the PMMA/PS bead by one-stage suspension	
	polymerization with time	68
4.25	Desorption of the PMMA/PS bead by one-stage suspension	
	polymerization with time	68
4.26	Absorption of the PMA/PS bead by seeded suspension	
	polymerization with time	69
4.27	Desorption of the PMA/PS bead by seeded suspension	
	polymerization with time	69
4.28	Absorption of the P(2-EHA)/PS bead by seeded suspension	
	polymerization with time	70

LIST OF FIGURES (continued)

Figure	ſ	PAGE
4.29	Desorption of the P(2-EHA)/PS bead by seeded suspension	
	polymerization with time	70
4.30	Absorption and desorption of the PMMA/PS bead by	
	one-stage suspension polymerization with time	. 72
4.31	Absorption and desorption of the PMA/PS bead by	
	seeded suspension polymerization with time	73
4.32	Absorption and desorption of the P(2-EHA)/PS bead	
	by seeded suspension polymerization with time	74
4.33	Swelling ratio of the polymer beads in various solvents	77
4.34	DSC traces of crosslinked poly(methyl methacrylate)/polystyrene	
	by one-stage suspension polymerization	79
4.35	DSC traces of crosslinked poly(methyl acrylate)/polystyrene	
	by seeded suspension polymerization	80
4.36	DSC traces of crosslinked poly(2-ethylhexyl acrylate)/polystyrene	
	by seeded suspension polymerization	81
4.37	DSC traces of crosslinked poly(methyl acrylate)	
	by suspension polymerization	82
4.38	DSC traces of crosslinked poly(2-ethylhexyl acrylate)	
	by suspension polymerization	83
A-1	Variation of polymer bead volume with time (Run PMMA/PS: 1st)	101
A-2	Variation of polymer bead volume with time (Run PMMA/PS: 2nd)	102
A-3	Variation of polymer bead volume with time (Run PMMA/PS: 3rd)	103
A-4	Variation of polymer bead volume with time (Run PMA/PS: 1st)	104
A-5	Variation of polymer bead volume with time (Run PMA/PS: 2nd)	105
A-6	Variation of polymer bead volume with time (Run PMA/PS: 3rd)	106
A-7	Variation of polymer bead volume with time (Run P(2-EHA)/PS: 1st)	107

ABBREVIATIONS

tol : toluene

i-oct : isooctane

%wt : percent by weight

mm : millimeter

°C : degree Celcius

rpm : revolution per minute

 T_{g} : glass transition temperature

PMA : poly(methyl acrylate)

PMMA : poly(methyl methacrylate)

P(2-EHA) : poly(2-ethylhexyl acrylate)

PS : polystyrene

min : minute

MPa : megapascal

pp. : page