

การสังเคราะห์ปฏิกิริยาเคมีประเภทสไตรีน โดยวิธีการเกิดโพลิเมอร์แบบแขนลอย



นางสาวพรทิพย์ อัครวรฤทธิ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
ภาควิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2533

ISBN 974-578-214-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

016938

T1030986X

Synthesis of Styrenic Imbiber Beads by  
Suspension Polymerization

Miss Porntip Asaworarith

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
Program of Polymer Science

Graduate School

Chulalongkorn University

1990

ISBN 974-578-214-9

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University



Thesis Title                    Synthesis of Styrenic Imbiber Beads by  
   Suspension Polymerization  
By                                    Miss Porntip Asaworararith  
Department                    Polymer Science  
Thesis Advisor                Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.

---

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

*Thavorn Vajrabhaya* ..... Dean of Graduate School  
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

*Pattarapan Prasassarakich* ..... Chairman  
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

*Suda Kiatkamjornwong* ..... Thesis Advisor  
(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

*Onusa Saravari* ..... Member  
(Assistant Professor Onusa Saravari, M.S.)

*Sujitra Dhumrongvaraporn* ..... Member  
(Sujitra Dhumrongvaraporn, Ph.D.)

PORNTIP ASAWAWORARITH : SYNTHESIS OF STYRENIC IMBIBER BEADS BY SUSPENSION POLYMERIZATION. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF.SUDA KIATKAM-JORNWONG,Ph.D. 101 pp.

The present research concerns the synthesis of large-sized imbiber beads for absorbing several industrial solvents such as benzene, toluene, chloroform, etc. Beginning the synthesis with copolymerization of styrene monomer and divinylbenzene as crosslinking monomer via the suspension technique, the imbiber beads were still of small size. To enlarge the size of the imbiber bead, the freshly prepared beads were swollen in the styrene solution until saturation was achieved. The fully saturated imbiber beads were then repolymerization under the particular condition. The steps of reswelling and repeated polymerization were carried out several cycles till the desired bead diameters were obtained.

Effect of the influential parameters on absorption property was studied and the findings elucidated the following appropriate conditions for producing the maximal absorptivity of the imbiber beads: The amount of crosslinking monomer was 0.3%; the temperature and time schedule for polymerization were 70°C - 4 hr. + 90°C - 2 hr.; the length of time for seeded polymerization was 70°C - 10 hr. + 90°C - 2hr.; the type and concentration of suspending agent were the mixture of 0.4% HPMC and 0.076% HEC; the agitation speed was 220 rpm.; the monomer-to-water ratio was 0.1. The imbiber beads synthesized under such mentioned conditions were subjected to IR spectroscopy and swelling test in toluene for the identification of crosslinked site. The beads synthesized had the following properties: surface area and porosity in the vicinity of 0.1-0.8 m<sup>2</sup>/gm; density of 1.05 g/cm<sup>3</sup>; solubility parameter of 8.6-9.6 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>; maximum absorption at 13.17 time its own dimension; desorption time of absorbed toluene at 23 hr. The synthetic large imbiber beads are able to absorb and desorb several industrial solvents with the solubility parameters in the range of 8.6-9.6 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> which are benefit to the removal of spilled solvents on surface in our environment.

ภาควิชา.....  
สาขาวิชา.....  
ปีการศึกษา.....

ลายมือชื่อนิสิต.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



พรทิพย์ อัครวรฤทธิ : การสังเคราะห์ปัดดูดซึมประเภทสไตรีน โดยวิธีการเกิดโพลิเมอร์แบบแขวนลอย (SYNTHESIS OF STYRENIC IMBIBER BEADS BY SUSPENSION POLYMERIZATION) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์, 101 หน้า. ISBN 974-578-214-9

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ปัดดูดซึมที่มีขนาดใหญ่ เพื่อใช้ในการดูดซึมตัวทำละลายต่างๆ ในอุตสาหกรรม อาทิเช่น เบนซิน โทลูอีน คลอโรฟอร์ม เป็นต้น เริ่มการสังเคราะห์ปัดจากโมโนเมอร์สไตรีนและเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยโมโนเมอร์ไดไวนิลเบนซิน ผ่านวิธีการเกิดโพลิเมอร์ร่วมแบบแขวนลอย ปัดที่ได้ยังมีขนาดเล็ก เพื่อให้ปัดดูดซึมมีขนาดใหญ่ขึ้น จึงได้นำปัดดูดซึมที่สังเคราะห์ได้ไปใช้ในสารละลายสไตรีน นำปัดดูดซึมที่ได้ดูดสารละลายโมโนเมอร์จนอิ่มตัวแล้ว ไปทำปฏิกิริยาการเกิดโพลิเมอร์อีกครั้ง ปัดที่ได้จากขั้นตอนนี้มีขนาดใหญ่ขึ้น ซ้ำขั้นตอนนี้อีกหลายครั้ง จนได้ปัดดูดซึมที่มีขนาดตามต้องการ

ได้ศึกษาตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการดูดซึม จากการศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดปัดดูดซึมที่มีความสามารถในการดูดซึมสูงสุดคือ ใช้ปริมาณสารเชื่อมขวางของไดไวนิลเบนซีนร้อยละ 0.3 อุณหภูมิและเวลาในการทำให้เกิดโพลิเมอร์ 70°C. - 4 ชม. + 90°C. - 2 ชม. ระยะเวลาในการทำให้เกิดโพลิเมอร์แบบที่มีการเลี้ยงปัด 70°C. - 10 ชม. + 90°C. - 2 ชม. ความเร็วรอบในการกวน 220 รอบต่อนาที ชนิดและปริมาณของสารแขวนลอย คือสารผสมของ HPMC ร้อยละ 0.4 และ HEC ร้อยละ 0.076 อัตราส่วนระหว่างโมโนเมอร์ต่อน้ำ 0.1 ปัดดูดซึมที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะต่างๆเหล่านี้ ได้ผ่านการตรวจสอบสภาพการเชื่อมขวางด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีและการละลายในโทลูอีน มีพื้นที่ผิวและมีรูพรุนเกิดขึ้นเล็กน้อยอยู่ในช่วง 0.1-0.8 ตารางเมตร/กรัม ความหนาแน่น 1.05 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าสัมประสิทธิ์ของการละลายอยู่ในช่วง 8.6-9.6 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> ความสามารถในการดูดซึมสูงสุด 13.17 เท่า ระยะเวลาในการคายโทลูอีนนาน 23 ชม.

ปัดดูดซึมที่สังเคราะห์ได้นี้สามารถดูดซึม และคายตัวทำละลายอุตสาหกรรม ที่มีค่าสัมประสิทธิ์ของการละลายอยู่ในช่วง 8.6-9.6 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> ซึ่งนับว่ามีประโยชน์มากต่อการกำจัดตัวทำละลายในสิ่งแวดล้อม

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมโลหการ-โพลิเมอร์  
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์  
ปีการศึกษา 2533

ลายมือชื่อนิสิต พรทิพย์ อัครวรฤทธิ  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

**ACKNOWLEDGEMENT**

The author wishes to express her sincere gratitude and appreciation to Associate Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong for her invaluable advice and unceasing assistance towards the thesis.

The author also wishes to thank the thesis committee: Associate Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Dr. Sujitra Dhumrongvaraporn and Assistant Professor Onusa Saravari; and to her friends for their assistance and encouragement.

One-year financial support from The Siam City Bank which enabled the start-off of the research is greatly appreciated. Dow Chemical Co., Ltd. and Union Carbide Corp. whose kind support of various chemicals of suspending agents; the Graduate School, Chulalongkorn University whose partial financial research grant support to the thesis work; as well as the provision of some facilities from the Polymer Research Laboratory, Faculty of science are gratefully acknowledged. In addition, the pore size determination by Mr. William A. Dark of Waters, Millipore Corporation is also highly appreciated.

Last but not least, the author greatly appreciates her mother, brothers and sisters for their love, inspiration, and encouragement throughout her study.



## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH) .....	i
ABSTRACT (IN THAI) .....	ii
ACKNOWLEDGEMENT .....	iii
LIST OF TABLES .....	viii
LIST OF FIGURES .....	x
NOMENCLATURE .....	xii
CHAPTER	
I    INTRODUCTION .....	1
1.1    The Purpose of the investigation .	1
1.2    Objectives .....	2
1.3    Scopes of the Investigation .....	2
1.4    Significance of the Problem .....	4
II   THEORY and LITERATURE REVIEW .....	5
2.1    Polymerization Techniques .....	5
2.2    Suspension Polymerization .....	8
2.2.1    The Aqueous Phase and Suspending Agents .....	9
2.2.2    The Monomer Phase .....	19
2.3    Seeded Suspension Polymerization .	20
2.4    Sorption-Desorption Kinetics .....	21
2.5    Thermodynamics of Solutions .....	23
2.5.1    Heat of Mixing .....	24
2.5.2    Calculation of Cohesive Energy Densities .....	26

CHAPTER	PAGE
2.6 BET Technique for Assessment of Surface Area .....	31
2.7 Pore-Size Distribution of Porous Materials .....	35
2.7.1 Capillary Condensation ....	35
2.7.2 Mercury Porosimetry .....	39
2.8 Literature Survey .....	43
III EXPERIMENTAL .....	51
3.1 The Synthesis of Styrenic Imbiber Beads .....	51
3.1.1 Optimum Quantity of the Crosslinking Agent .....	51
3.1.2 Optimum Time for Seeded Suspension Polymerization .	54
3.1.3 Time-Temperature Schedule for Suspension Polymerization	55
3.1.4 The Effect of Suspending Agent on Bead Size .....	56
3.1.5 The Effect of Monomer Phase Volume Fraction.....	56
3.2 Characterization .....	57
3.2.1 Particle Analyses .....	57
3.2.2 Infrared Spectroscopy .....	57
3.2.3 Scanning Electron Microscopy	57
3.2.4 Brunauer, Emmett and Teller Method (BET) .....	57
3.3 Solvent Sorption and Desorption by	



CHAPTER	PAGE
Large Imbiber Beads .....	58
3.4 Determination of Bead Density ....	59
IV RESULTS and DISCUSSION .....	60
4.1 The Optimum Quantity of Divinylbenzene Crosslinking Agent	60
4.2 The Optimum Time for Seeded Suspension Polymerization .....	61
4.3 The Effect of Time-temperature Schedule for Suspension Polymerization .....	67
4.4 The effect of Suspending Agent on Bead Size .....	72
4.5 The Effect of Monomer Phase Volume Fraction .....	73
4.6 Characterization .....	74
4.6.1 Infrared Spectroscopy .....	74
4.6.2 BET .....	78
4.6.3 Scanning Electron Microscopy	78
4.7 Solvent Sorption and Desorption ..	81
4.7.1 Absorption .....	81
4.7.2 Desorption .....	86
4.8 Determination of Bead Density ....	86
V CONCLUSION and SUGGESTION .....	88
5.1 Conclusion .....	88
5.2 Future Works .....	91
REFERENCES .....	94
APPENDIX A .....	97

APPENDIX B .....	100
VITA .....	101



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Polymerization Process in Water .....	10
2.2	Materials Used in Suspension Polymerization .....	12
2.3	Molar-Attraction Constants .....	28
2.4	Calculated and Observed Solubility Parameters of Polymers .....	30
2.5	Comparison of BET Area of $\text{NH}_3$ Synthesis Catalyst Determined with Different Sorbates .....	34
2.6	Pore Radius for Mercury Penetration as A Function of Pressure .....	41
4.1	Effect of Crosslinking Agent on the Solubility of Synthetic Beads .....	60
4.2	Swelling of Polystyrene Crosslinked with Divinylbenzene, 2B, in Toluene .....	62
4.3	Swelling of Polystyrene Crosslinked with Divinylbenzene, 3B, in Toluene .....	63
4.4	Effect of Mixing Speed on Size Distribution .....	68
4.5	Swelling of Polystyrene Crosslinked with Divinylbenzene in Toluene .....	69
4.6	The Effect of Suspending Agent on Bead Size .....	72
4.7	Comparison of HPMC and HEC Aqueous	

TABLE	PAGE
Solution .....	73
4.8 Effect of Monomer Phase Volume Fraction on the Formation of the Bead .....	74
4.9 The Swelling Ratio of Synthetic Bead in Various Solvents .....	82



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Derivation of Kelvin equation .....	35
2.2	Radial filling of pores during adsorption and desorption .....	37
2.3	Comparison of pore size distribution for $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	40
2.4	Force balance for mercury penetrometer	40
2.5	Macropore size distribution determined from mercury penetration measurements .	42
3.1	Suspension polymerization setup .....	53
4.1	Variation of bead volumes with swollen time in toluene .....	64
4.2	Optical Micrograph of the imbiber bead from 2B at full swelling stage under a magnification of 10 .....	66
4.3	Photomicrograph of the imbiber bead of the 3B group at fully swollen stage in toluene. The magnification was 10 ....	66
4.4	Absorption of the imbiber bead 5A in toluene .....	70
4.5	Comparative absorption of the imbiber beads 2B and 5A in toluene.....	71
4.6	Infrared Spectroscopy of synthetic polystyrene imbiber bead .....	75

FIGURE	PAGE
4.7 Infrared Spectroscopy of standard poly styrene film .....	76
4.8 Photomicrograph of the polystyrene bead crosslinked with divinylbenzene , magnifying ratio X 35 .....	79
4.9 Photomicrograph of the polystyrene bead crosslinked with divinylbenzene, magnifying ratio X 150 .....	80
4.10 Comparative absorption of imbiber beads in poorly H-bond solvent .....	83
4.11 Comparative absorption of imbiber beads in moderately H-bond solvent .....	84
4.12 Desorption of imbiber bead .....	87

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## NOMENCLATURE

- $\Delta G_{\text{cm}^3}$  : Free energy/cm<sup>3</sup> of mixture  
 $\phi_s$  : Volume fraction of solvent  
 $\phi_p$  : Volume fraction of polymer  
 $V_s$  : Molar Volume of solvent  
 $m$  : The ratio of molar volumes of polymer  
 $mV_s$  : Molar volume of the polymer  
 $\mu$  : Sum of molar volume of polymer and solvent  
 $\mu_z$  : A small constant (empirically 0.2-0.3)  
 $\Delta H_{\text{cm}^3}$  : Heat of mixing/cm<sup>3</sup> of mixture  
 $E$  : Molar cohesive energy  
 $V$  : Molar volume  
 $E/V$  : Cohesive energy density  
 $\delta$  : Solubility parameter  
 $F$  : Molar-attraction constants  
 $P_s$  : Saturation vapor pressure of the saturated liquid sorbate at the relevant temperature  
 $q_s$  : The equilibrium uptake at several pressures within the prescribed range  
 $r$  : Pore radius  
 $P_s$  : Equilibrium vapor pressure  
 $dV/dA$  : The rate of change of pore volume with surface area  
 $P_a$  : The apparent equilibrium pressure on the adsorption  
 $P_d$  : The apparent equilibrium pressure on the desorption

- S : The swellability (in milliliter of liquid absorbed per gram of polymer in equilibrium with excess liquid)
- $\bar{\chi}$  : crosslink density
- $\lambda$  : The average number of carbon atoms in the "backbone" of the polystyrene segments between crosslink junction
- C : The relative swelling power of the liquid
- $\bar{\chi}_c$  : Critical crosslink density above which  $S = 0$
- 70°C - 4 hr.+ 90°C - 2 hr. : Heat the system at 70°C for 4 hours and then increase to 90°C for 2 hours



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย