การสังเคราะห์อนุภาคขนาดเล็กพิเศษที่มีการกระจายตัวแบบโมโนดิสเปอร์ส ของโคโพลิเมอร์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต โดยดิสเปอร์ชันโพลิเมอไรเซชัน

นางสาว อรุณศรี อนันตพิพัฒน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-637-228-9

SYNTHESES OF SUPER-FINE MONODISPERSED PARTICLES OF POLY(STYRENE-*CO*-METHYL METHACRYLATE) BY DISPERSION POLYMERIZATION

Miss Arunsri Anantaphiphat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Polymer Science
Inter-Departmental Program of Petrochemistry-Polymer
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1997

ISBN 974-637-228-9

Thesis Title	SYNTHESES OF SUPER-FINE MONODISPERSED PARTICLES OF POLY(STYRENE-*CO*-METHYL METHACRYLATE) BY DISPERSION POLYMERIZATION
By	Miss Arunsri Anantaphiphat
Department	Inter-Departmental Program of Petrochemistry-Polymer
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

..... 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 Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

..... Member

(Nuanpan Chantarasiri, Ph.D.)

..... Member

(Nopporn Pramojane, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

อรุณศรี อนันตพิพัฒน์ : การสังเคราะห์อนุภาคขนาดเล็กพิเศษที่มีการกระจายตัวแบบโมโนดิสเปอร์สของโคโพลิเมอร์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต โดยดิสเปอร์ชันโพลิเมอไรเซชัน (SYNTHESES OF SUPER-FINE MONODISPERSED PARTICLES OF POLY(STYRENE-*CO*-METHYL METHACRY-LATE) BY DISPERSION POLYMERIZATION) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. สุดา เกียรติกำจรวงศ์ ; 278 หน้า. ISBN 974-637-228-9

โพลิ(สไตรีน-โค-เมทิลเมทาคริเลต) ที่มีขนาดอนุภาคระดับไมโครเมตร สามารถเตรียมได้โดยวิธีดิสเปอร์ชันโพลิเมอไรเซชันในตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำ โพลิเมอร์เมทริกซ์และตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้คือ โพลิไวนิลไพโรลิโดนและเอโซบิสไอโซบิวทิโรไนตริล ตามลำดับ ได้ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของโพลิเมอร์เมทริกซ์ อัตราส่วนผสมระหว่างเอทานอลและน้ำ อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ อัตราการกวน และอัตราส่วนผสมของโมโนเมอร์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต ที่มีผลต่อขนาดอนุภาค การกระจายขนาดอนุภาค และน้ำหนักโมเลกุลของโคโพลิเมอร์ที่ได้ นอกจากนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของโพลิเมอร์เมทริกซ์โดยเตรียมโคโพลิเมอร์ที่ปราศจากโพลิเมอร์เมทริกซ์ ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของโมโนเมอร์ในปฏิกิริยา และการเติบโตของอนุภาคโคโพลิเมอร์ภายในระยะเวลา 10 ชั่วโมงด้วย และได้ศึกษาขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาคของโคโพลิเมอร์โดยเทคนิค SEM น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลโดย GPC สมบัติทางความร้อนโดย DSC องค์ประกอบของโคโพลิเมอร์โดย NMR และ EA และสัญญาณของโคโพลิเมอร์โดย FTIR

การสังเคราะห์โคโพลิเมอร์ที่ใช้โพลิเมอร์เมทริกซ์ จะได้อนุภาคที่มีรูปร่างทรงกลม พื้นผิวเรียบ ขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.3-1.5 μm และมีการกระจายขนาดแคบ (CV<10%) ส่วนโคโพลิเมอร์ที่เตรียมโดยปราศจากโพลิเมอร์เมทริกซ์จะได้ลักษณะเป็นแผ่นแทน โพลิเมทิลเมทาคริเลตมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่สุด ส่วนโพลิสไตรีนมีขนาดอนุภาคเล็กสุด ขนาดอนุภาคของโคโพลิเมอร์ลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโพลิเมอร์เมทริกซ์ ความมีขั้วของตัวทำละลาย และอัตราการกวน อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น ทำให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้น การใช้น้ำและเอทานอลเป็นตัวทำละลาย อนุภาคมีการกระจายขนาดที่กว้าง แต่เมื่อใช้ตัวทำละลายผสมของเอทานอลและน้ำ พบว่าตัวทำละลายเอทานอลที่มีปริมาณน้ำผสมอยู่ในช่วง 10-30 ส่วน อนุภาคจะมีการกระจายขนาดที่แคบ อุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์โคโพลิเมอร์ คือ 70°C สำหรับการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของโคโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในช่วง 2-3 งานวิจัยนี้ได้อธิบายกลไกการเกิดโคโพลิเมอร์ขนาดเล็กและการกระจายตัวแคบด้วยทฤษฎีของการละลายและทฤษฎีการดูดซึมเมทริกซ์โพลิเมอร์

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C785237 MAJOR POLYMER SCIENCE
KEY WORD: Dispersion polymerization, PVP, STY-*co*-MMA, Superfine, Particles

ARUNSRI ANANTAPHIPHAT: SYNTHESES OF SUPER-FINE MONODISPERSED PARTICLES OF POLY(STYRENE-*CO*-METHYL METHACRYLATE) BY DISPERSION POLYMERIZATION. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D. 278 pp.

ISBN 974-637-228-9

Microsphere particle sizes of poly(styrene-*co*-methyl methacrylate) were prepared by dispersion polymerization in ethanol/water media. Poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVP K-30) and azo-bisisobutyronitrile were utilized as matrix polymer and initiator, respectively. The effects of matrix polymer concentrations, ethanol/water ratio, reaction temperature, reaction time, agitation rate and feed ratio of styrene/methyl methacrylate monomers on the particle sizes, particle size distribution, average molecular weights and molecular weight distribution of the copolymer were investigated. The effect of the matrix polymer on particle sizes of the copolymer were studied. Monomer conversion and the copolymer particles growth within 10 h were also investigated. The particle sizes and particle size distribution were characterized by SEM; the average molecular weights and molecular weight distribution by GPC; the thermal analysis by DSC; the copolymer compositions by NMR; and EA; and the functional group by FTIR.

Poly(styrene-*co*-methyl methacrylate) with spherical shape, smooth surface, the size range of 0.3-1.5 μm and narrow size distribution (CV<10%) were obtained by dispersion polymerization in the presence of the matrix polymer. The copolymers by solution polymerization (without the matrix polymer) were formed in sheets and lumps. It was found that the biggest and smallest particles were obtained in the homopolymers of poly(methyl methacrylate) and polystyrene, respectively. The average particle size decreased with increasing the matrix polymer concentration, polarity of the dispersion medium, and agitation rate. The increase in the polymerization temperature and reaction time resulted in an increase in the average particle size. When water and ethanol were used as solvent, the copolymer particles have a broad size distribution. When the solvent mixture of ethanol and water was used, the particle size distribution was narrower in a mixture containing 10-30 parts of water. The appropriate temperature for dispersion polymerization was 70°C. The molecular weight distribution range of the copolymer was 2-3. This research has elucidated the mechanisms of super-fine, monodispersed copolymer formation by the theories of solubility parameter and matrix polymer anchoring.

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม —

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to acknowledge my deep gratitude and appreciation to my thesis advisor, Associate Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong, for her supervision, helpful guidance, valuable advice, and kindness throughout this study.

My grateful appreciation goes to the members of the thesis committee for their comments, suggestions, and time to read the thesis.

I would like to express my gratitude to the Polymer Imaging Laboratory of the Department of Imaging Science and Printing Technology for providing research facilities and partial financial support throughout the research.

I am sincerely grateful to the Multidisciplinary Program of Petrochemistry and Polymer, Graduate School of Chulalongkorn University, my advisor and Professor Dr. Somsak Darmronglert for the partial financial support. In addition, I wish to thanks everyone in Polymer Imaging Lab for their kind contributions.

A special note of gratitude to my parents and thanks to my sisters for their love, care, understanding, encouragement, and aspiration during my schooling at Chulalongkorn University.

CONTENTS

CHAPTER

CHAPTER

CHAPTER

CHAPTER

CHAPTER

LIST OF TABLES

TABLE

TABLE

LIST OF FIGURES

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

FIGURE

ABBREVIATIONS

STY	styrene
MMA	methyl methacrylate
AIBN	2,2'-azo-bis-isobutyronitrile
PVP	poly(N-vinyl pyrrolidone)
EtOH	ethanol
kg	kilogram
g	gram
ml	milliliter
µl	microlitre
m^3	cubic metre
cm^3	cubic centimetre
b.p.	boiling point
m.p.	melting point
f.p.	freezing point
D	density
°C	degrees Celcius
µm	micrometre
k	Boltzmann's constant
T	absolute temperature
PSD	particle size distribution

MWD	molecular weight distribution
S.D.	standard deviation
CV	coefficient of variation
PDI	polydispersity index
F	copolymer composition
$\bar{d}_n$	number average diameter
$\bar{d}_w$	weight average diameter
wt	weight
$\overline{M}_n$	number average molecular weight
$\overline{M}_w$	weight average molecular weight
T_g	glass transition temperature
T_d	decomposition temperature
GPC	Gel permeation chromatography
SEM	Scanning electron microscopy
NMR	Nuclear magnetic resonance spectroscopy
DSC	Differential scanning calorimetry
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
EA	Elemental analysis
>	more than

<	less than
s	second
min	minute
h	hour
%	percent