

**KINETICS AND CONTROL OF SILICA PARTICLES FORMATION
FROM TBOS IN W/O MICROEMULSION**

Mr. Sumate Charoenchaidet

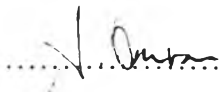
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1998

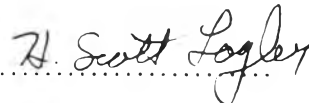
ISBN 974-638-490-2

Thesis Title : Kinetics and Control of Silica Particles
Formation from TBOS in W/O Microemulsion
By : Mr. Sumate Charoenchaidet
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. H. Scott Fogler
Dr. Sumaeth Chavadej

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


..... Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee


.....
(Prof. H. Scott Fogler)


.....
(Dr. Sumaeth Chavadej)


.....
(Dr. Thirasak Rirksomboon)

ABSTRACT

#961024 : PETROCHEMICAL TECH. PROGRAM

KEY WORDS : W/O Microemulsion / Silica particles / Kinetics / Nonionic surfactant / Nanoparticles

Sumate Charoenchaidet: Kinetics and Control of Silica Particles Formation from TBOS in W/O Microemulsion. Thesis Advisors : Prof. H. Scott Fogler and Dr. Sumaeth Chavadej 63 pp. ISBN 974-638-490-2

Narrow size distribution silica particles were prepared via ammonia-catalyzed hydrolysis of tetrabutyl orthosilicate (TBOS). The reaction was carried out in water-in-oil (W/O) microemulsions which had polyoxyethylene alkylphenyl ether (DP6) as a nonionic surfactant. The characteristics of the particles formed and the kinetics of the particle formation mechanisms were examined using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Dynamic Light Scattering (DLS), and Transmission Electron Microscopy (TEM). The results showed that TBOS hydrolysis and silica-particle growth occurred at the same rate. Therefore, the rate of silica particle growth was controlled by the hydrolysis of TBOS. Particle sizes were ranged from 24 to 50 nm and the size distribution was less than 10 nm. For the control of silica particle formation study, butanol was used as a general cosurfactant to control the size distribution. Butanol increased the stability of water-oil interfacial film during the particle growth and hydrolysis of TBOS hydrolysis period. The results indicate that, the narrow size distribution of silica particles was provided, the optimum concentration of butanol was in the range of 0.0161-0.04 M.

บทคัดย่อ

สุเมธ เจริญชัยเดช : การศึกษาจลนพลศาสตร์และควบคุมการเกิดอนุภาคซิลิกา จากทีบีโอเอสในไมโครอิมัลชันแบบน้ำในน้ำมัน (Kinetics and Control of Silica Particles Formation from TBOS in W/O Microemulsion) อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. เอช สก็อต โฟลเลอร์ (Prof. H. Scott Fogler) และ ดร. สุเมธ ชวเดช 63 หน้า ISBN 974-638-490-2

อนุภาคซิลิกาที่มีการกระจายตัวในช่วงแคบสามารถเตรียมได้จากการไฮโดรไลซิสของเตรตระบิวทิลออกโทซิลิเกต (tertrabuthyl orthosilicate) หรือ ทีบีโอเอส (TBOS) ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแอมโมเนีย ปฏิกิริยานี้เกิดในไมโครอิมัลชันแบบน้ำในน้ำมัน (W/O Microemulsion) ซึ่งเตรียมมาจากสารลดแรงตึงผิว โพลีออกซีเอททิลีนอัลคิลฟีนิลอีเทอร์ (DP6) ซึ่งเป็นชนิดไม่มีขั้ว (nonionic surfactant) สำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทั้งหมดและลักษณะของการเกิดอนุภาคซิลิกาสามารถตรวจสอบได้โดยใช้ ฟูเรียทรานฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโคปี (FTIR) ไดนามิก ไลสเกตเทอลิง (DLS) และ ทรานสมิตชันอิเล็ก ทรอนไมโครสโคปี (TEM)

จากผลการทดลองพบว่า ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของทีบีโอเอส และ ปฏิกิริยาการเกิดของอนุภาคซิลิกา เกิดขึ้นในอัตราเดียวกัน ดังนั้นการเกิดของอนุภาคซิลิกาจึงถูกควบคุมโดยอัตราการสลายตัวของทีบีโอเอสในน้ำ ขนาดของอนุภาค และการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาที่เกิดขึ้นขนาดอยู่ในช่วงระหว่าง 24-50 นาโนเมตร และน้อยกว่า 10 นาโนเมตร ตามลำดับ สำหรับการควบคุมการเกิดของอนุภาคซิลิกา โดยใช้บิวทานอล (Butanol) เป็นตัวร่วมของสารลดแรงตึงผิว บิวทานอลสามารถเพิ่มความแข็งแรง และความเสถียรของพื้นผิวระหว่างน้ำและน้ำมันในขณะเกิดปฏิกิริยาทีบีโอเอสในน้ำ ผลการทดลองนี้บ่งชี้ว่าความเข้มข้นของบิวทานอล ที่เหมาะสมเท่ากับ 0.0161-0.04 โมลาร์

ACKNOWLEDGEMENTS

From the deepest of my heart, I would like to express my graceful thank to Professor H. Scott Fogler for his endless advice and to give me a valuable chance to visit the University of Michigan for five months. I would like to express my deep gratitude to Dr. Sumaeth Chavadej, my Thai advisor, who always gave me many valuable suggestions and did correction of this thesis. Especially, I also acknowledge Siam Cement Chemical Company for providing me a scholarship. I deeply appreciate Dr. Chia-Lu Chang, who always assisted and gave unlimited suggestions on my thesis. I sincerely thank Professor Erdogan Gulari for allowing me to use his laboratory instruments and for his endless assistance. My thanks are also extended to Associate Professor Stacy G. Bike and Associate Professor John F. Scamehorn, who widened my knowledge in Colloid and Surface Science. Professor Wilks and Professor Canahan are acknowledged for providing their excellent knowledge and unlimited suggestions.

Nevertheless, I have to mention my cheerful foreign companions in Professor Fogler's group; Dong Shik Kim, Chris Fredd, Venkat achalam, Probjot Singh, Barry F. Wolf, David James Maurer, and Vaibhav Nalwaya for their assistance and friendships forever. I also thank to my Thai seniors; Onnop, Nopparat, Arcarat, Cattaleya, Pim, Tew, Ann, Mui, and Ake, for providing excellent food, funny recreations and taking care of me while I stayed in the USA.

This thesis work could not be completed if I did not have assistance from my friends at PPC, especially, Kung, Five, Pong, and Cheng who shared either enjoy or sorrow with me when we were together at the University of Michigan. Finally, I also appreciate my family, especially my younger brother who was

my thesis-writing consultant, and my parents who have faithfully advocated me throughout my education.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgements	v
Table of Contents	vii
List of Table	x
List of Figures	xi
I INTRODUCTION	
3.1 Motivation	1
3.2 Objectives	5
II LITERATURE SURVEY	
2.1 Characteristics and Properties of Surfactant Molecule	6
2.2 Nature of W/O Microemulsions	8
2.3 Dynamic Process in Microemulsions	11
2.4 Formation of Particles in Microemulsions	14
2.5 Mechanisms of Particles Formation in Microemulsions	15
2.6 Formation of Silica Particles from TBOS Hydrolysis	17
2.7 Kinetics of Silica Particle Formation	20
2.8 Control of Silica Particle Formation in W/O Microemulsions	22
2.9 Silica Particle Formation in W/O Microemulsions from TBOS	23

CHAPTER		PAGE
III	EXPERIMENTAL SECTION	
	3.1 Materials	27
	3.2 Experimental Methods	
	3.2.1 Phase Diagram Study	28
	3.2.2 Silica Particle Preparation in W/O Microemulsions	28
	3.3 Characterization Techniques	
	3.3.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	29
	3.3.2 Transmission Electron Microscopy (TEM)	31
	3.3.3 Dynamic Light Scattering (DLS)	31
	3.4 Kinetics Analysis of Silica Particles Formation	32
IV	RESULTS AND DISCUSSION	
	4.1 Characteristics of W/O Microemulsion Solution	
	4.1.1 Phase Diagram of DP6/Water/Heptane System	34
	4.1.2 Effect of Butanol Concentration on Size of Micelle Droplets	36
	4.2 Kinetics of Silica Particles Formation in W/O Microemulsion	
	4.2.1 Rate of TBOS Hydrolysis	37
	4.2.2 Time Evolution of Silica Particles	41
	4.2.3 Controlling the Formation of Silica Particle in W/O Microemulsion Using Butanol	46

CHAPTER	PAGE
V CONCLUSIONS	
5.1 Conclusions	50
5.2 Future Directions	
5.2.1 Population Model of Silica Particles Formation in Microemulsion System	51
5.2.2 Controlling the Silica Particle Formation	52
5.2.3 Other Inorganic Particle Synthesis Utilizing W/O Microemulsion System	52
REFERENCES	54
APPENDICES	
Appendix A	57
Appendix B	59
Appendix C	61
CURRICULUM VITAE	65

LIST OF TABLE

TABLE		PAGE
4.1	Compositions of the system studied	39

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Molecular structure of polyoxyethyl phenylether, where n is the number of alkyl groups and m is the number of alkoyl groups	10
2.2	Mechanism of inter-micellar mass exchange between microemulsion droplets	12
2.3	Overall mechanisms of silica particle growth from TBOS hydrolysis	25
2.4	Categories of silica particle growth in W/O microemulsion system	26
3.1	Schematic diagram of overall experiments	30
4.1	Phase diagram of DP6/Heptane/water in the presence and absence of butanol	35
4.2	Effect of butanol concentration on hydrodynamic diameter of micelles in the W/O microemulsion system containing of DP6, heptane, and aqueous ammonia	36
4.3	Schematics of butanol (co-surfactant) to stabilize water-oil interfacial layer	38
4.4	Time evolution of FTIR spectra during TBOS hydrolysis in W/O microemulsion system	40
4.5	Concentration of TBOS during TBOS hydrolysis in W/O microemulsion	40

FIGURE		PAGE
4.6	TEM Micrographs indicating the silica particle growth during TBOS hydrolysis	41
4.7	Size distribution of silica particle growth during TBOS hydrolysis in W/O microemulsion	43
4.8	Average diameter, $\langle D \rangle$ and normalized standard deviation, $\sigma/\langle D \rangle$, of silica particles during TBOS hydrolysis	43
4.9	Comparison of the Rate of TBOS hydrolysis and Silica Particle Growth in W/O Microemulsion	44
4.10	Effect of butanol concentration on $\langle D \rangle$ and $\sigma/\langle D \rangle$	48
4.11	TEM micrographs indicating the effect of butanol concentration on final period of silica particle size after 10 days reaction time	48
4.12	Effect of butanol concentration on the kinetic constant of TBOS hydrolysis in W/O microemulsion	49