

**ADMICELLAR POLYMERIZATION OF POLYSTYRENE ON
NATURAL RUBBER PARTICLES**

Ms. Vijitra Srinarang

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
2004

ISBN 974-9651-69-3

7 21616073

Thesis Title: Admicellar Polymerization of Polystyrene on Natural Rubber Particles
By: Ms. Vijitra Srinarang
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan
Prof. Edgar A. O'Rear

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

K. Bunyakiat.

College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

R. Magaraphan

(Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan)

Edgar A. O'Rear

(Prof. Edgar A. O'Rear)

Nantaya Yanumet.

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Manit Nithitanakul

(Dr. Manit Nithitanakul)

ABSTRACT

4572025063 : POLYMER SCIENCE

Vijitra Srinarang: Admicellar polymerization of polystyrene on natural rubber particles

Thesis Advisors: Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan and Prof. Edgar A. O'Rear,

Keywords : CTAB/ Natural Rubber/ Nanocomposites/ Polystyrene/ Admicellar polymerization

Admicellar polymerization is a reaction for coating a thin film of polymer onto a surface. The process includes the polymerization of an adsolubilized monomer in the hydrophobic regions of the surfactant bilayers adsorbed on the substrate surface. In this research, Polystyrene (PS) coated onto natural rubber (NR) particles was synthesized by admicellar polymerization. The point of zero charges (PZC) of NR, the equilibrium time for surfactant (Hexadecyltrimethylammonium bromide, CTAB) adsorption, the adsorption isotherm of CTAB on NR particles and the adsolubilization of the styrene monomer into the surfactant aggregates were studied. This data was studied to find the suitable pH, time for surfactant adsorption, CTAB concentration and styrene concentration for admicellar polymerization. Moreover, the effects of salt on CTAB adsorption and monomer adsolubilization were studied. PS coated onto NR particles was characterized by FTIR and TGA. FTIR of the products showed the characteristic peaks of PS and NR. TGA results showed that the degradation temperature of the products was altered a little depending on the amount of PS.

บทคัดย่อ

วิจิตรา ศรีนาราง: การสังเคราะห์พอลิสไตรีนเคลือบบนผิวอนุภาคของยางธรรมชาติโดยกระบวนการแอคไมเซลลาร์ พอลิเมอร์เซชัน (Admicellar Polymerization of polystyrene on natural rubber particles) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์ และ ศ. เอกการ์ เอ โอเลีย 64 หน้า ISBN 974-9651-69-3

แอคไมเซลลาร์ พอลิเมอร์เซชันเป็นปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับการเคลือบพื้นผิวด้วยฟิล์มบางๆ ของพอลิเมอร์ กระบวนการของปฏิกิริยาประกอบด้วยการพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์ที่เคลื่อนเข้าไปอยู่ในส่วนไม่ชอบน้ำหรือส่วนหางของสารลดแรงตึงผิวที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวในลักษณะที่เสถียรเป็นสองชั้น ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์พอลิสไตรีนเคลือบบนผิวของอนุภาคยางธรรมชาติ โดยกระบวนการแอคไมเซลลาร์ พอลิเมอร์เซชัน และได้ทำการศึกษาค่าความเป็นกรด-เบสที่ทำให้ผิวอนุภาคยางมีประจุเป็นศูนย์, ค่าเวลาที่ทำให้สารลดแรงตึงผิวดูดซับอย่างสมดุลบนอนุภาคยาง, กราฟแอคซอพชั่นไอโซเทอมและกราฟแอคโซลูบิลไอโซเทอม ข้อมูลทั้งหมดข้างต้นทำเพื่อหาค่าความเป็นกรด-เบส, เวลาในการดูดซับ, ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารลดแรงตึงผิวและมอนอเมอร์ เพื่อที่จะใช้ในขั้นตอนของการทำแอคไมเซลลาร์ พอลิเมอร์เซชัน นอกจากนี้ ยังได้ทำการศึกษาผลของการเติมเกลือที่มีต่อการดูดซับสารลดแรงตึงผิวและการเคลื่อนที่ของมอนอเมอร์เข้าสู่ชั้นที่ไม่ชอบน้ำของสารลดแรงตึงผิวอีกด้วย พอลิสไตรีนเคลือบบนอนุภาคยางที่สังเคราะห์ได้ผ่านการตรวจสอบโดย FTIR และ TGA FTIR แสดงให้เห็นว่ามีพอลิสไตรีนอยู่จริง โดยความเข้มของสัญญาณขึ้นกับความเข้มข้นของพอลิสไตรีน ผลของ TGA ก็ให้ข้อมูลในแนวทางเดียวกัน

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to acknowledge the contributions of a number of people.

The author would like to offer special thanks to the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for the partial scholarship and the knowledge of polymer science. This thesis work was partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium). She also thanks Thailand Research Fund for the financial support, and Rubber Research Institute for providing the natural rubber latex used in this research.

The author is particularly grateful to her advisor Asst. Prof. Rathanawan Magarphan for her suggestion, problem solving and everything that is important for the thesis. It is her honor and pleasure to have the opportunity to work with her. She also would like to thank Prof. Edgar A. O'Rear, her advisor from the University of Oklahoma, for his helpful advice while he stayed in Thailand.

The author would like to express her sincere appreciation to Dr. Manit Nithitanakul and Assoc. Prof. Nantaya Yanumet for being her thesis committee and giving her many suggestions. The author is also deeply thankful for their time reading and checking her thesis book. Without their help, this work would not have been possible.

The author is deeply grateful to Ms.Jintana Chumnunmanoonthum, Ms Pastra Somboonthanate, Mr. Sorapong Aon-ngen, and all of the Petroleum and Petrochemical College staff for giving her beneficial advice and teaching her how to operate the equipment during this research.

Finally, the author is also greatly indebted to all of her teachers, Ph.D. students, Ms. Arubol Chotipong, and her friends for their helpfulness, suggestions, and everything. It is her good fortune and a valuable time in her life having studied here. She also thanks her parents and her family for their financial support, love and understanding during her study 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	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
1.1 Theoretical Background	2
1.1.1 Surfactant	2
1.1.2 Surfactant Adsorption	3
1.1.3 Admicellar Polymerization	5
II LITERATURE REVIEW	7
III EXPERIMENTAL	10
3.1 Materials	10
3.2 Equipment	10
3.3 Experimental Procedures	11
3.3.1 Purification of the NR Latex	11
3.3.2 Particle Size Measurement	11
3.3.3 Electrophoretic Mobility Measurement	12
3.3.4 Time for Equilibrium Adsorption	12
3.3.5 Surfactant Adsorption Isotherm	13
3.3.6 Styrene Adsolubilization Measurement	13

CHAPTER	PAGE
3.3.7 Polymerization of Polystyrene onto Latex	14
3.3.8 Testing and Characterization	15
IV ADMICELLAR POLYMERIZATION OF POLYSTYRENE ON NATURAL RUBBER PARTICLES	16
Abstract	16
Introduction	17
Experimental	18
Results and Discussion	21
Conclusions	24
Acknowledgements	25
References	26
V CONCLUSIONS	33
REFERENCES	35
APPENDICES	38
Appendix A Point of Zero Charge	38
Appendix B Study the Effect of Salt on the Critical Micelle Concentration	40
Appendix C The Time for Equilibrium Adsorption	46
Appendix D Calibration Curve	49
Appendix E Surfactant Adsorption Isotherm	53
Appendix F Monomer Adsolubilization	56
Appendix G Polymerization of Polystyrene onto Latex particle	61
CURRICULUM VITAE	63

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Concentrations of styrene monomer and V50 used in the experiments.	14
CHAPTER IV		
4.1	Concentrations of styrene monomer and V50 used in the experiments.	27
4.2	The final contents of PS (as calculated) that correlated to the initial styrene concentration for polymerization.	27

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
CHAPTER I	
1.1 Molecular structure of surfactant.	3
1.2 Typical adsorption isotherm of ionic surfactant onto strongly charged surface.	4
1.3 Typical adsorption isotherm of ionic surfactant onto nonpolar charged surface.	5
1.4 Admicellar polymerization process.	6
CHAPTER III	
3.1 Cetyltrimethylammonium bromide.	10
3.2 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride (V50).	10
CHAPTER IV	
4.1 The relationship of particle diameter of NR and volume.	28
4.2 The electrophoretic mobility of NR particles in water at various pH.	28
4.3 Adsorption isotherm of CTAB on NR.	29
4.4 Adsorption isotherm of styrene monomer in CTAB aggregates.	29
4.5a FT-IR spectra of PS, NR, and PS coated on NR at various %weight of PS.	30
4.5b FT-IR spectra of PS, NR, and PS coated on NR at various %weight of PS and polymerization in 1mM NaBr.	30
4.5c The relationship between FTIR intensity at 700 cm^{-1} and initial styrene concentration.	31
4.6a TGA curves of pure PS, pure NR and PS coated on NR at various % weight of PS.	31
4.6b TGA curves of pure PS, pure NR and PS coated on NR at various % weight of PS and polymerization in 1mM NaBr.	32