48

การสังเคราะห์โพลิเมอร์ดูดน้ำโดยวิธีการเกิดโพลิเมอร์แบบอินเวอร์สซัสเพนชัน

นายไพรัตน์ โชควิบูลย์กิจ

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ.2536

ISBN 974-582-582-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I18085490

Synthesis of Water Absorbing Polymers by Inverse Suspension Polymerization

Mr.Pairat Chokwibulkit

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
1993

Thesis Title Synthesis of Water Absorbing Polymers by Inverse Suspension Polymerization

By Mr.Pairat Chokwibulkit

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.

.....Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

.....Member

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

.....Member

(Assistant Professor Amorn Petsom,Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

** C285062 : MAJOR POLYMER SCIENCE
KEY WORD: WATER ABSORBING POLYMER/INVERSE SUSPENSION POLYMERIZATION/SPAN 60/ N,N'-MBA

PAIRAT CHOKWIBULKIT : SYNTHESIS OF WATER ABSORBIBG POLYMERS BY INVERSE SUSPENSION POLYMERIZATION. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D. 81 pp. ISBN 974-582-582-4

This research concerns the synthesis of high-water absorbing polymers(HWAPs) by inverse suspension polymerization. Beginning the synthesis with copolymerization of acrylamide(Am) and potassium acrylate(KA) and N,N'-methylenebisacrylamide(N,N'-MBA) as a crosslinker via the inverse suspension technique, the synthesized beads were collected by precipitation with excess methanol. The water absorbency of the synthesized copolymers was measured by swelling in distilled water.

The effects of the influencial parameters on the syntesis of HWAPs were studied and the finding elucidated the following appropriate conditions for the optimum water absorbency of the beads: The amount of the initiator (ammonium persulfate; $(NH_4)_2S_2O_8$) was 1.4 g/l of the suspension; the polymerization temperature was 60 °C for a thermal initiation of Am:KA at 71:29 molar ratio of the total monomer concentration of 7 molar in the absence of N,N'-MBA, which produced the best HWAP having water absorbency of 347 g/g. Crosslink with N,N'-MBA by thermal and redox initiation did not improve the water absorbency of the copolymer. The synthetic copolymers were investigated for the functional groups, structure, thermal properties, and surface morphology by IR, NMR, DSC and SEM, respectively. The effects of KCl and $MgCl_2$ solutions on the water absorbency of the best copolymer were studied and found that the water absorbency decreases as the salt concentration increases due to the more rapidly decreasing of the osmotic pressure differential between the inside and outside of the gel, thus allowing less water to be absorbed.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ปิโตรเคมี - โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต Pairat Chok.

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Suda Kiatkamjorn

ปีการศึกษา 2535 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ไพรัตน์ โชควิบูลย์กิจ : การสังเคราะห์โพลิเมอร์ดูดน้ำโดยวิธีการเกิดโพลิเมอร์แบบอินเวอร์สซัสเพนชัน (SYNTHESIS OF WATER ABSORBING POLYMERS BY INVERSE SUSPENSION POLYMERIZATION) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์, 81 หน้า. ISBN 974-582-582-4

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์โพลิเมอร์ดูดน้ำ โดยวิธีการเกิดโพลิเมอร์แบบอินเวอร์สซัสเพนชัน เริ่มการสังเคราะห์บีดด้วยการเกิดโพลิเมอร์ร่วมของอะคริลาไมด์และโพแทสเซียมอะคริเลต แล้วเชื่อมขวางด้วยเมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ ผ่านวิธีการเกิดโพลิเมอร์ร่วมแบบอินเวอร์สซัสเพนชัน บีดที่สังเคราะห์ได้จะถูกแยกออกมาโดยการตกตะกอนด้วยเมทานอลที่มากเกินพอ ความสามารถในการดูดน้ำของโคโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ วัดโดยการแช่ในน้ำกลั่น

ได้ศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์โพลิเมอร์ดูดน้ำโดยวิธีการเกิดโพลิเมอร์แบบอินเวอร์สซัสเพนชัน จากการศึกษาพบว่า สภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดบีดโพลิเมอร์ดูดน้ำที่มีความสามารถในการดูดน้ำสูงสุดคือ ใช้ความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยา(แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต) เท่ากับ 1.4 กรัมต่อลิตรของสารแขวนลอยในระบบที่ใช้สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราความเข้มข้นของอะคริลาไมด์ต่อโพแทสเซียมอะคริเลต เท่ากับ 71:29 โมลาร์ เมื่อความเข้มข้นรวมของโมโนเมอร์ทั้งหมดเท่ากับ 7 โมลาร์ โดยไม่ใช้เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ในการสังเคราะห์ ทำให้ได้โพลิเมอร์ที่ดูดน้ำได้ดีที่สุดถึง 347 กรัมต่อกรัม การเชื่อมขวางด้วยเมทิลีนบิสอะคริลาไมด์โดยใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยความร้อนและแบบรีดอกซ์ ไม่ช่วยทำให้การดูดน้ำของโคโพลิเมอร์ดีขึ้น ได้นำโคโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน โครงสร้าง สมบัติเชิงความร้อนและลักษณะพื้นผิว โดยใช้ IR, NMR, DSC และ SEM ตามลำดับ ได้ศึกษาผลของสารละลาย KCl และ $MgCl_2$ ที่มีต่อความสามารถในการดูดน้ำของโคโพลิเมอร์ที่ดูดน้ำได้ดีที่สุด พบว่าค่าการดูดน้ำลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเกลือ อันเนื่องมาจากความแตกต่างของแรงดันออสโมซีสระหว่างภายในและภายนอกของสารดูดน้ำลดลงอย่างรวดเร็ว จึงดูดซึมน้ำได้น้อยลง

ภาควิชา ปิโตรเคมี - โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2535 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express his sincere gratitude and appreciation to his thesis advisor, Associate Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong for her invaluable advice and unceasing assistance with regard to this thesis, also to the thesis committee: Associate Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Professor Dr. Piyasan Praserthdam and Assistant Professor Dr. Amorn Petsom for their comments; and to his friends for their helpfulness and friendship.

The financial research grants from the Graduate School and the Petroleum and Petrochemical College of Chulalongkorn University, are very much appreciated. His thanks are also extended to: the Graduate School and the Research division of Chulalongkorn University for the two-year research assistant grant during the period of July 1989 to June 1991, to the Siam Resins Co., Ltd. whose kind support of acrylic acid and acrylamide, as well as, the provision of some facilities from the Petroleum and Petrochemical College Laboratory, and to the Department of Chemistry of Chulalongkorn University for the IR and NMR utilities. Moreover, the Solid State MAS ^{13}C NMR spectra generously provided by Professor Dr. H.G. Alt (Laboratorium fur Anorganische Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie II, Universitat Bayreuth, Bayreuth, Germany), are deeply appreciated.

Finally, the author wishes to acknowledge and give thanks to his dear aunt for her love, care and the accommodation provision ,and to his sisters as well for their love and encouragement throughout his study for the Master's Degree.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN ENGLISH)..... i

ABSTRACT (IN THAI)..... ii

ACKNOWLEDGEMENT..... iii

LIST OF TABLES..... vii

LIST OF FIGURES..... viii

NOMENCLATURE..... x

CHAPTER

I INTRODUCTION

1.1 Introduction..... 1

1.2 Objectives..... 1

1.3 Expected Benefits Obtainable for Future Developments of the Research..... 2

1.4 Scope of the Investigation..... 2

II THEORY and LITERATURE REVIEW

2.1 Water Absorbing Polymers..... 4

2.2 Polymerization Techniques..... 12

2.3 Suspension Polymerization..... 14

2.3.1 The Aqueous Phase and Suspending Agents..... 15

2.3.2 The Monomer Phase..... 23

2.4 Inverse Suspension Polymerization..... 24

2.5 Literature Survey..... 33

III EXPERIMENTAL

3.1 Chemicals, Equipment, and Glassware

3.1.1 Chemicals..... 37

3.1.2 Equipment and Glassware..... 37

CHAPTER PAGE

3.2 Apparatus..... 37

3.3 The Synthesis of Poly(acrylamide-*co*-potassium acrylate)

3.3.1 Optimum Concentration of the Monomer Solution.... 38

3.3.2 Optimum Condition for the Polymerization Temperature..... 41

3.3.3 Optimum Concentration of the Initiator..... 41

3.3.4 Optimum Quantity of the Crosslinking Agent..... 41

3.4 The Synthesis of Crosslinked Poly(acrylamide-*co*-potassium acrylate) by Redox Initiator..... 41

3.5 Characterization

3.5.1 Study of the Functional Groups in the Copolymer.. 42

3.5.2 Structure of the Copolymer..... 42

3.5.3 Study of Thermal Properties of the Copolymer..... 42

3.5.4 Surface Morphology of the Copolymer Beads..... 42

3.6 Water Absorbency of the Copolymers

3.6.1 In Distilled Water..... 43

3.6.2 In Potassium Chloride and Magnesium Chloride Solutions..... 43

IV RESULTS and DISCUSSION

4.1 The Optimum Concentration of the Monomer Solution..... 44

4.2 The Optimum Condition for the Polymerization Temperature..... 46

4.3 The Optimum Concentration of the Initiator..... 46

4.4 The Optimum Quantity of the Crosslinking Agent..... 47

4.5 The Effect of Redox Initiator on Water Absorbency of the Copolymers..... 52

CHAPTER PAGE

4.6 Effect of KCl and $MgCl_2$ Solutions on Water Absorbency of the Copolymer..... 56

4.7 Characterization

4.7.1 Study of the Functional Groups in the Copolymer.. 60

4.7.2 Structure of the Copolymer..... 60

4.7.3 Study of Thermal Properties of the Copolymer..... 63

4.7.4 Surface Morphology of the Copolymer Beads..... 67

V CONCLUSION and SUGGESTION

5.1 Conclusion..... 71

5.2 Suggestion..... 74

REFERENCES..... 76

VITA..... 81

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

2.1 Classification of HWAPs..... 5

2.2 Commercial Available Products..... 6

2.3 Factors Affecting Physical Properties of HWAPs..... 10

2.4 Applications of HWAPS..... 11

2.5 Polymerization Processes in Heterogeneous Aqueous Dispersions..... 16

2.6 Materials Used in Suspension Polymerization..... 18

3.1 Chemicals..... 38

3.2 Inverse Suspension Copolymerization Recipe..... 40

4.1 Effect of the Monomer Concentration on the Water Absorbency of the Synthesized Copolymers..... 44

4.2 Effect of the Polymerization Temperature on the Water Absorbency of Synthetic Beads..... 46

4.3 Effect of the Initiator Concentration on the Water Absorbency of Synthetic Beads..... 47

4.4 Effect of the Crosslinking Agent Concentration on the Water Absorbency of Synthetic Beads..... 49

4.5 The water absorbency of the copolymer bead synthesized with the redox initiating system..... 53

4.6 Effect of Different KCl and $MgCl_2$ Concentrations on Water Absorbency of the Copolymer..... 57

4.7 Ion Concentration and Ionic Strength of the Salt Solution..... 59

4.8 The Assignment for the IR spectrum of the poly(acrylamide-*co*-potassium acrylate)..... 60

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

2.1 Structure of Crosslinked Poly(acrylic acid salt)..... 7

2.2 Theoretical Model of HWAP Structure..... 7

2.3 Schematic representation of acrylamide polymerization in inverse suspension..... 32

3.1 Inverse suspension polymerization setup..... 39

4.1 Effect of the initiator concentration on the water absorbency of synthetic beads..... 48

4.2 Effect of the crosslinking agent concentration on the water absorbency of synthetic beads..... 50

4.3 Comparison of water absorbency of the copolymers synthesized by thermal and redox initiating system.... 54

4.4 Effect of different KCl and $MgCl_2$ concentrations on water absorbency of the copolymer..... 58

4.5 IR spectrum of the poly(acrylamide-*co*-potassium acrylate)..... 61

4.6 ^{13}C-Solid State NMR spectrum of the copolymer..... 62

4.7 ^{1}H-NMR spectrum of the water-soluble copolymer..... 64

4.8 ^{13}C-NMR spectrum of the water-soluble copolymer..... 65

4.9 ^{13}C-NMR spectrum of the carbonyl carbon of the water-soluble copolymer..... 66

4.10 DSC thermogram of the copolymer..... 67

4.11 SEM micrograph of the water-soluble copolymer..... 68

4.12 SEM micrograph of the crosslinked copolymer..... 68

FIGURE PAGE

4.13 Scanning electron micrograph showing the cellular structure of the copolymer bead..... 70

4.14 Scanning electron micrograph showing the cellular structure of a polyacrylamide gel..... 70

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NOMENCLATURE

HWAP	: high-water absorbing polymer
μ	: micron
mm	: millimeter
HLB	: hidrophilic-liophilic balance
wt%	: weight percent
$K_2S_2O_8$	: potassium persulfate
NaCl	: sodium chloride
g/g	: gram per gram
°C	: degree Celsius
Am	: acrylamide
KA	: potassium acrylate
$(NH_4)_2S_2O_8$	: ammonium persulfate
$MgCl_2$	: magnesium chloride
N,N´-MBA	: N,N´-methylenebisacrylamide
KCl	: potassium chloride
KOH	: potassium hydroxide
Span 60	: sorbitane monosterate
TMEDA	: N,N,N´,N´-tetramethylethylenediamine
g/l	: gram per liter
rpm	: round per minute
cm^3	: cubic centimeter
KBr	: potassium bromide
IR	: Infrared spectrometry
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance
FT-NMR	: Fourier transform-Nuclear Magnetic Resonance
T_g	: glass transition temperature
T_m	: melting temperature
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
SEM	: Scanning Electron Microscopy

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

mg : milligram

nm : nanometer

kV : kilovolt

% wt/v : percent weight by volume

H_2O : water

mol/dm^3 : mole per cubic decimeter

W : the equilibrium swelling ratio

C : a constant for a given polymer-solvent system

u : a dimensionless parameter expressing first neighbor interaction for solvent with polymer

ρ_p : the polymer density

V_s : the molar volume of the solvent

M_c : the average molecular weight per crosslink

M : the average weight of the analogous uncrosslinked polymer

R_p : the polymerization rate

k_p : the rate constant for the propagation step

k_d : the rate constant for initiator decomposition

k_t : the rate constant for the termination step

[M] : a monomer concentration

f : an efficiency factor for the initiator

[I] : an initiator concentration

[oxidant] : an oxidant concentration

[reductant] : a reductant concentration

R : a reducing agent

$S_2O_8^{2-}$: a persulfate ion

$SO_4^{-\cdot}$: a sulfate radical

$R^{+\cdot}$: a reducing radical

(aq) : aqueous phase

I : the ionic strength

C_i : the ionic concentration

Z_i : the charge on individual ion

K^+	: a potassium ion
Mg^{2+}	: a magnesium ion
Cl^-	: a chloride ion
C	: carbon
Span 20	: sorbitane monolaulate
Span 40	: sorbitane monopalmitate
Span 80	: sorbitane monooleate
U.S. Pat	: United States of America Patent
ed.(eds.)	: editor
2nd ed.	: second edition
3rd ed.	: third edition
pp.	: page
pt.	: part
Vol.	: Volume
Eur. Polym. J.	: European Polymer Journal
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.	: Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Education
J. Macromol. Sci-Chem.	: Journal of Macromolecular Science Chemistry
Eur. Pat	: European Patent
JP	: Japan Patent
FR	: French Patent
ROM.	: Romania Patent
J. Appl. Polym. Sci.	: Journal of Applied Polymer Science
Anal. Biochem.	: Analytical Biochemistry

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย