การสังเคราะห์และวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของโคโพลิเมอร์อะคริลาไมด์ที่ได้รับการดัดแปรและไพโรลิโดน

นางสาว พิริยาธร สุวรรณมาลา

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2539

ISBN 974-633-756-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 17727853

Synthesis and Characterization of Modified Acrylamide - Pyrrolidone Copolymer

Miss Phiriyatorn Suwanmala

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A thesis Submitted in Partrial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Program of Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
1996

ISBN 974-633-756-4

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Synthesis and Characterization of Modifield Acrylamide - Pyrrolidone Copolymer.
By	Miss Phiriyatorn Suwanmala
Program	Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.

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

Santi Thoongsuwan

..... Dean Of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

..... Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

Suda Kiatkamj

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

Manoon Aramrattana

..... Member
(Dr. Manoon Aramrattana, Ph.D.)

Manit Sonsuk

..... Member
(Mr. Manit Sonsuk, M.S.)

Chairat Wiwatwarrapan

..... Member
(Mr. Chairat Wiwatwarrapan, M.S.)

หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิริยาธร สุวรรณมาลา : การสังเคราะห์และวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของโคโพลิเมอร์อะคริลาไมด์ที่ได้รับการดัดแปรและไพโรลิโดน(SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MODIFIED ACRYLAMIDE-PYRROLIDONE COPOLYMER) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์, 120 หน้า. ISBN 974-633-756-4

การวิจัยครั้งนี้ได้ทำการสังเคราะห์โคโพลิเมอร์ของโพลิอะคริลาไมด์ที่ไฮโดรไลซ์บางส่วนและ 1-ไวนิล-2-ไพโรลิโดน ที่สภาวะต่างๆกัน ได้เตรียมโพลิอะคริลาไมด์ด้วยการฉายรังสีแกมมาโดยศึกษาผลของปริมาณรังสี ปริมาณรังสีต่อหน่วยเวลา และความเข้มข้นของโมโนเมอร์อะคริลาไมด์ หลังจากนั้นไฮโดรไลซ์โพลิอะคริลาไมด์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อเปลี่ยนหมู่อะไมด์ในโครงสร้างหลักบางส่วนของโพลิอะคริลาไมด์ ให้เกิดเป็นโพลิอะคริลาไมด์ที่ไฮโดรไลซ์บางส่วน ระดับของการไฮโดรไลซีสของโพลิอะคริลาไมด์ที่ไฮโดรไลซ์ บางส่วนหาได้จากการควบคุมตัวแปรของการเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญ คือ อุณหภูมิ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ สามารถตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชัน ไฮโดรไลซีส และโคโพลิเมอไรเซชันโดยการวิเคราะห์ทางอินฟาเรดสเปกโตรสโคปี

ได้คำนวณระดับของการไฮโดรไลซีสโดยการหาค่าปริมาณไนโตรเจนด้วยวิธี Semi-Micro Kjeldahl โคโพลิเมอร์ของโพลิอะคริลาไมด์ที่ไฮโดรไลซ์บางส่วน และ 1-ไวนิล-2-ไพโรลิโดน ให้ค่าการดูดซึมน้ำสูงสุด เมื่อใช้ปริมาณรังสี 10 กิโลเกรย์ ปริมาณรังสีต่อหน่วยเวลา 1.19×10^4 เกรย์ต่อชั่วโมง ปริมาณโพลิอะคริลาไมด์ที่ไฮโดรไลซ์บางส่วน 5 กรัม และปริมาณ 1-ไวนิล-2-ไพโรลิโดน 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าการดูดซึมน้ำขึ้นอยู่กับค่าระดับของการไฮโดรไลซีสเฉพาะของโพลิอะคริลาไมด์ สามารถปรับปรุงความสามารถในการดูดซึมน้ำของโคโพลิเมอร์ โดยการทำให้ผลิตภัณฑ์แห้งด้วยวิธีการลดความดันที่อุณหภูมิต่ำ ทดสอบการดูดซึมน้ำในน้ำกลั่น สารละลายโซเดียมคลอไรด์ และสารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ ความสามารถในการดูดซึมน้ำลดลงอย่างมากเมื่อความเข้มข้นของเกลือและสภาวะออกซิเดชันของแคตไอออนเพิ่มขึ้น งานวิจัยนี้ได้อธิบายอิทธิพลของตัวแปรดังกล่าวต่อการเกิดปฏิกิริยาและการดูดซึมน้ำ

ภาควิชา สหสาขาปิโตรเคมี - โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต พิริยาธร สุวรรณมาลา

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C685176 : MAJOR POLYMER SCIENCE
KEY WORD: ENHANCED OIL RECOVERY/ GAMMA RAY/ POLYACRYLAMIDE/ POLY(VINYL PYRROLIDONE)

PHIRIYATORN SUWANMALA : SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MODIFIED ACRYLAMIDE-PYRROLIDONE COPOLYMER. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D. 120 pp. ISBN 974-633-756-4

The gamma-ray induced copolymerization of partially hydrolyzed polyacrylamide(HPAM) and 1-vinyl-2-pyrrolidone was carried under various conditions. Polyacrylamide was prepared by gamma irradiation via various parameters of importance: total dose(kGy), dose rate(kGy/min) and concentration of acrylamide monomer(M). The purified polyacrylamide was subsequently hydrolyzed with aqueous solution of sodium hydroxide to convert some of the amide groups along the PAM backbone to the partially hydrolyzed polyacrylamide(HPAM). Degree of hydrolysis of the partially hydrolyzed polyacrylamide was obtained by controlling various parameters of importance: the temperature(°C), reaction time(h) and concentration of NaOH (% w/v). Infrared spectrometry was used to follow up the chemical changes of polymerization, hydrolysis and copolymerization.

Degree of hydrolysis was calculated by the nitrogen content obtainable by Semi-Micro Kjeldahl Method. The highest water absortion in distilled deionized water of partially hydrolyzed polyacrylamide(HPAM)-1-vinyl-2-pyrrolidone copolymers is obtained at the total dose of 10 kGy, dose rate of 1.19×10^4 Gy/h, 5 g HPAM and 10 cm^3 1-vinyl-2-pyrrolidone. Higher water absorption depends on the specific extent of the degree of hydrolysis of polyacrylamide. The water absorption capacity was improved by using a freeze dryer for drying the copolymers. Water absorptions of the copolymer in deionized distilled water, sodium chloride and magnesium chloride solutions were carried out. Water absorption capacity decreased dramatically with increasing the salt concentrations and the Oxidation state of cations. Discussions of the effects of the parameters on the reaction and water absorption were also given in this research.

ภาควิชา สหสาขาปิโตรเคมี - โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต Phiriyatorn Suwanmala

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Suda Kiatkamjornwong

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my deep gratitude to Associate Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong, my advisor, for her consistent and tireless advice, guidance and encouragement throughout my course work and thesis. In addition, I wish to show my gratitude to Dr. Manoon Aramrattana, the Deputy Secretary of OAEP who shared his precious time to give some advice and guidance to my thesis; Mr. Manit Sonsuk for his kind advice and assistance; Archan Chairat Wiwatwarrapan for his valuable suggestions; and the chairman of this program for her kind comments on the thesis. Appreciations are extended to the Office of Atomic Energy for Peace for providing the facilities in laboratory, equipment as well as some chemicals. Many thanks are due to the Graduate School of Chulalongkorn University for the partial fund for the thesis experimental work.

Finally, I wish to express my deep gratitude to my parents, sisters and brothers for their love, encouragement and concern throughout my long years of study for the Master's Degree in Polymer Science.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI).....IV

ABSTRACT (IN ENGLISH).....V

ACKNOWLEDGMENT.....VI

LIST OF TABLES.....XI

LIST OF FIGURES.....XII

LIST OF ABBREVIATIONS.....XVI

CHAPTER

I INTRODUCTION.....1

Introduction.....1

Scientific and Technological Rationale.....3

Objectives.....5

Expected Benefits Obtainable for Future Development of the Research.....5

Preparation Scheme.....6

Scopes of the Investigation.....8

II THEORY and LITERATURE REVIEW.....10

Theoretical Background.....10

1.Gamma Rays.....10

2.Interaction of Radiation with Water.....12

3.Chain Copolymerization.....21

4. Polyacrylamide 28

5.Partially Hydrolyzed Polyacrylamide.....33

6.New Polymers for IOR Application.....39

Terminology and Definition.....41

CHAPTER PAGE

1.Percentage Conversion.....41
2.Nitrogen Content.....41
3.Degree of Hydrolysis.....42
Literature Survey.....42
III EXPERIMENTAL.....48
Chemicals, Equipment and Glassware.....48
Proceduce.....49
1.Polymerization Acrylamide by Gamma Irradiation.....49
2.Hydrolysis of Polyacrylamide.....50
3.Copolymerization of Partially Hydrolyzed Poly(acrylamide-co-1-vinyl-2-pyrrolidone).....51
4.Copolymer Characterizations.....52
4.1 Determination of Percent Conversion.....52
4.2 Determination of Degree of Hydrolysis.....53
5.Water Absorption / Retention Capacities of the Copolymer.....53
5.1 In deionized Distilled Water.....53
5.2 In Sodium Chloride and Magnesium Chloride Solutions.....53
6. Water Absorption Rate of the Copolymer.....53
IV RESULTS and DISCUSSION.....55
Infrared Analyses.....55
Polymerization of Acrylamide by Gamma Irradiation.....63
1. Effect of Total Dose on Polymerization.....63
2. Effect of Dose Rate on Polymerization.....65
3. Effect of Concentration of Acrylamide on Polymerization.....67

CHAPTER PAGE

Hydrolysis of Polyacrylamide.....69
1. Relationship between Temperature and Degree of Hydrolysis.....74
2. Relationship between Reaction Time and Degree of Hydrolysis.....74
3. Relationship between Concentration of Sodium Hydroxide and Degree of Hydrolysis.....75
4. Relationship between Quantity of Polyacrylamide and Degree of Hydrolysis.....76
Copolymerization of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide-1-Vinyl-2-pyrrolidone by Gamma Irradiation.....77
1. Effect of Total Dose on Copolymerization.....77
1.1 Relationship between Total Dose and the Conversion of Monomer.....78
1.2 Relationship between Total Dose and Water Absorption.....79
2. Effect of Dose Rate on Copolymerization.....79
2.1 Relationship between Dose Rate and the Conversion of Monomer.....81
2.2 Relationship between Dose Rate and Water Absorption.....82
3. Effect of the Amount of HPAM on Copolymerization.....83
4. Effect of the Quantity of 1-vinyl-2-pyrrolidone on Copolymerization.....85

CHAPTER PAGE

5. Effect of the Degree of Hydrolysis of Polyacrylamide on Copolymerization.....86
6. Water Absorption and Wicking Time of Partially Hydrolyzed Poly(acrylamide-co-1-vinyl-2-pyrrolidone): Dependence on Drying Method.....89
7. Effect of NaCl Solutions on Water Absorption.....91
8. Effect of $MgCl_2$ Solutions on Water Absorption.....94
9. Thermal Properties of Polyacrylamide, (Poly (1-Vinyl-2-Pyrrolidone) and Copolymers at Various Degrees of Hydrolysis of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide.....96
V CONCLUSION and SUGGESTION.....106
Conclusion.....106
REFERENCES.....111
APPENDICE.....115
APPENDIX A.....115
APPENDIX B.....116
APPENDIX C.....117
APPENDIX D.....118
APPENDIX E.....119
VITA.....120

LIST OF TABLE

TABLE PAGE

2.1 Reactions of Free Radicals in Irradiated Water.....15

4.1 The Infrared Absorption of Functional Groups in Polyacrylamide(PAM), Partially Hydrolyzed Polyacrylamide and Partially Hydrolyzed Polyacrylamide-1-vinyl-2-Pyrrolidone Copolymers.....57

4.2 Effect of Total Dose (kGy) on Polymerization of Acrylamide at a Fixed Dose Rate of 0.1990 kGy/min.....64

4.3 Effect of Dose Rate (kGy/min) on Polymerization of Acrylamide.....66

4.4 Effect of Concentration of Acrylamide (M) on Polymerization.....67

4.5 Degree of Hydrolysis as Functions of Temperature (^{o}C), Reaction Time (hr) and Concentration of NaOH (% w/v).....70

4.6 Effect of Quantity of Polyacrylamide on Degree of Hydrolysis at Condition : Reaction Time 3 hrs, 70 ^{o}C and 20% NaOH (w/v).....77

4.7 Effect of Total Dose (kGy) on Copolymerization of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide(HPAM) -1-vinyl-2-pyrrolidone.....77

4.8 Effect of Dose Rate on Copolymerization of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide(HPAM) -1-vinyl-2-pyrrolidone.....81

TABLE

PAGE

4.9 Effect of the Amount of HPAM(g) on Copolymerization.....84

4.10 Effect of the Quantity of 1-Vinyl-2-Pyrrolidone on Copolymerization.....85

4.11 Effect of the Degree of Hydrolysis of Polyacrylamide on Copolymerization.....87

4.12 The water Absorption and Wicking Time of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide(HPAM) -1-Vinyl-2-Pyrrolidone Copolymer Dependence on the Drying Method.....89

4.13 Effect of NaCl Concentrations on Water Absorption.....91

4.14 Effect of $MgCl_2$ Concentrations on Water Absorption.....94

4.15 The Decomposition Temperatures of Polyacrylamide Partially Hydrolyzed Polyacrylamide at Various Degree of Hydrolysis, Poly(1-Vinyl-2-Pyrrolidone) and Copolymers at Various Degree of Hydrolysis of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide.....97

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

1.1 Preparation scheme for synthesis of partially hydrolyzed polyacrylamide(HPAM)-1-vinyl-2-pyrrolidone copolymers.....7

2.1 Schematic diagram of the presumed distribution of primary events along the track of a fast electron.....16

2.2 Variation with pH of primary yields in γ - irradiated water.....19

2.3 The primary chain structure of polyacrylamide(PAM).....29

2.4 The primary chain structure of polyacrylamide(PAM) and partially hydrolyzed polyacrylamide(HPAM).....34

2.5 Schematic diagram of the effect of solution ionic strength on the conformation of flexible coil polyelectrolytes of HPAM.....35

2.6 Normalised molecular weight distribution(MWD) of an HPAM sample using band sedimentation and LALLS.....36

2.7 The notional primary structure of the co-polymer, poly(vinyl pyrrolidone-co-acrylamide) (NVP/PAM).....41

4.1 Infrared spectrum of polyacrylamide.....58

4.2 Infrared spectrum of 71% partially hydrolyzed polyacrylamide(71% HPAM).....59

4.3 Infrared spectrum of 71% partially hydrolyzed poly(acrylamide(HPAM)-co-1-vinyl-2-pyrrolidone).....60

4.4 Infrared spectrum of poly(vinyl pyrrolidone).....61

4.5 Infrared spectrum of (a) PAM (b) 63% HPAM (c) 71% HPAM (d) 76% HPAM (e) 80% HPAM (f) 80% HPAM.....62

FIGURE PAGE

4.6 Effect of total dose (kGy) on percent conversion.....66
4.7 Effect of dose rate (kGy/min) on percent conversion.....67
4.8 Effect of concentration of acrylamide(M) on percent conversion.....68
4.9 Effect of temperature on degree of hydrolysis at the reaction condition : reacton time (a) 1 h (b) 2 h (c) 3 h (d) 4 h.....71
4.10 Effect of reaction time on degree of hydrolysis at the reaction condition : temperature (a) 50°C (b) 60°C (c) 70°C (d) 80°C.....72
4.11 Effect of sodium hydroxide on degree of hydrolysis at the reaction condition : reaction time (a) 1 h (b) 2 h (c) 3 h (d) 4 h.....73
4.12 Effect of temperature on degree of hydrolysis at reaction time 2 h and 5% NaOH (w/v).....74
4.13 Effect of reaction time (h) on degree of hydrolysis at temperature 50°C and 15% NaOH (w/v).....75
4.14 Effect of concentration of sodium hydroxide at condition : reaction time 1 h and temperature 60°C.....76
4.15 Effect of total dose(kGy) on % conversion of monomer.....80
4.16 Effect of total dose(kGy) on water absorption(g/g).....80
4.17 Effect of dose rate(kGy/min) on % conversion of monomer.....82
4.18 Effect of dose rate(kGy/min) on water absorption(g/g).....83
4.19 Effect of the amount of HPAM(g) on water absorption(g/g).....84

FIGURE PAGE

4.20 Effect of the quantity of 1-vinyl-2-pyrrolidone on water absorption....86
4.21 Effect of the degree of hydrolysis of polyacrylamide on copolymerization....87
4.22 Water absorption of partially hydrolyzed poly(acrylamide-co-1-vinyl-2-pyrrolidone) with the different drying methods....90
4.23 Wicking time of partially hydrolyzed poly(acrylamide -co-1-vinyl-2-pyrrolidone) with the different drying methods....90
4.24 Effect of NaCl concentration on water absorption....92
4.25 Effect of $MgCl_2$ concentration on water absorption....95
4.26 Thermogravimetric curve of PAM....98
4.27 Thermogravimetric curve of PVP....99
4.28 Thermogravimetric curve of 63%HPAM-co-PVP....100
4.29 Thermogravimetric curve of 71% HPAM-co-PVP....101
4.30 Thermogravimetric curve of 76% HPAM-co-PVP....102
4.31 Thermogravimetric curve of 80% HPAM-co-PVP....103
4.32 Thermogravimetric curve of 84% HPAM-co-PVP....104
4.33 Degradative mechanism of Poly(Vinyl Pyrrolidone)....105

LIST OF ABBREVIATIONS

^{o}ซ.	องศาเซลเซียส
^{o}C	degrees celcius
PAM	polyacrylamide
EOR	enhanced oil recovery
$kg.m^{-2}$	kilogram by meter square
HPAM	partially hydrolyzed polyacrylamide
PVP	poly(vinyl pyrrolidone)
kGy	kilogray
h	hour
g	gram
g/g	gram by gram
$\overline{M}_w$	weight average molecular weight
α	alpha
γ	gamma
β	beta
G_R	the number of free radicals formed per 100 eV absorbed, is a measure of radiation sensitivity
D. P.	Degree of polymerization
cm^3	cubic centimeter
M	molarity
cm^{-1}	unit of wavenumber
microns	micrometers
w/v	weight by volume

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Co^{60}	Cobalt - 60
I	intensity of radiation
LET	linear energy transfer
r	monomer reactivity ratio
F_1	mole fraction of monomer M_1 in the copolymer
F_2	mole fraction of monomer M_2 in the copolymer
f_1	mole fraction of monomer M_1 in the feed
f_2	mole fraction of monomer M_2 in the feed
M_1	monomer M_1
M_2	monomer M_2
k_{11}	rate constant for a propagating chain ending in M_1 adding to monomer M_1
k_{12}	rate constant for a propagating chain ending in M_1 adding to monomer M_2
k_{21}	rate constant for a propagating chain ending in M_2 adding to monomer M_1
k_{22}	rate constant for a propagating chain ending in M_2 adding to monomer M_2
h	Planck's constant
J. Appl. Polym. Sci	Journal of Applied Polymer Science
Radiat. Phys. Chem	Radiation of Physics and Chemistry

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย