

การสังเคราะห์และสมบัติการบวมตัวของพอลิเมอร์ร่วมคูดซึมน้ำสูง
ของอะคริลาไมด์-กรดโครโทนิค



นางสาวดวงพร เยี่ยมสวัสดิ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

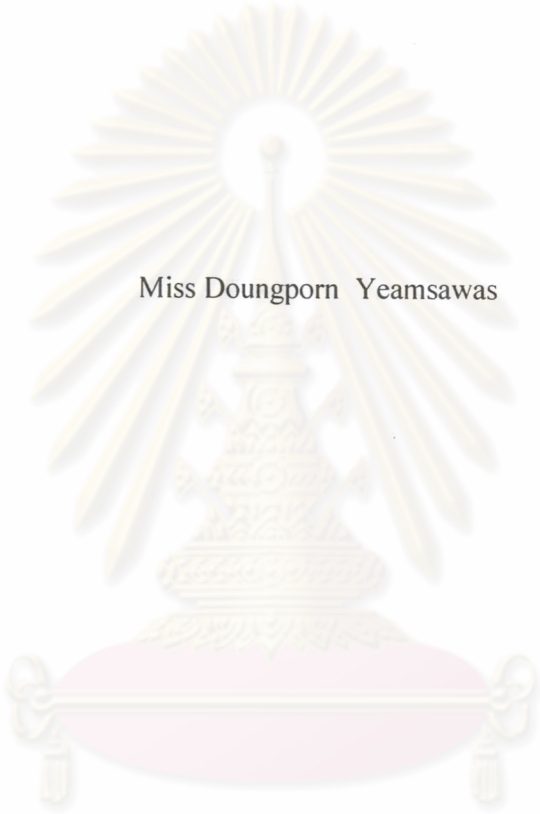
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-53-1088-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS AND SWELLING PROPERTIES OF COPOLYMERIC
ACRYLAMIDE-CROTONIC ACID SUPERABSORBENTS



Miss Doungporn Yeamsawas

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science
Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-53-1088-3

ดวงพร เขี่ยมสวัสดิ์ : การสังเคราะห์และการศึกษาการบวมตัวของพอลิเมอร์ร่วมดูดซึมน้ำสูงของอะคริลาไมด์-กรดโครโทนิค (SYNTHESIS AND SWELLING PROPERTIES OF COPOLYMERIC ACRYLAMIDE-CROTONIC ACID SUPERABSORBENTS)
 อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. สุดา เกียรติคำจรวงศ์, 118 หน้า. ISBN 974-53-1088-3.

การสังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดน้ำสูงของโคพอลิเมอร์อะคริลาไมด์-กรดโครโทนิคโดยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลายในภาวะที่มีการเกิดฟองของอะคริลาไมด์ มีกรดโครโทนิคเป็นโคมอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตและ เอ็น, เอ็น, เอ็น, เอ็น-เตตระเมทิลินไดเอมีน, สารเชื่อมขวาง เอ็น, เอ็น-เมทิลินบิสอะคริลาไมด์, สารที่ก่อเกิดฟองเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดคือ โซเดียมไบคาร์บอเนต รักษาเสถียรภาพของฟองที่เกิดด้วย LF[®]127 โดยทำการศึกษาผลของปริมาณกรดโครโทนิค ปริมาณสารเชื่อมขวาง ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และอัตราการกวนปฏิกิริยา ต่อสมบัติในการบวมตัวของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ทำการตรวจสอบห่มู่ฟังก์ชันด้วยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ลำอิเล็กตรอนแบบส่องกราด และศึกษาลักษณะทางเคมีไฟฟ้าด้วยไซคลิกโวลแทมเมทรีอีกด้วย นอกจากนี้ได้ตรวจสอบประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมแคตไอออนิก (เบสิก บลู 41) ที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่างๆ และแอนไอออนิก (ไคเร็ก บลู 85) จากการศึกษาสมบัติการบวมตัวของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้พบว่า โคพอลิเมอร์อะคริลาไมด์-กรดโครโทนิคที่มีกรดโครโทนิคร้อยละ 2 โดยโมล เอ็น, เอ็น-เมทิลินบิสอะคริลาไมด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก, และแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก อัตราการกวน 250 รอบต่อนาที ที่ 50 องศาเซลเซียส มีความสามารถในการดูดซึมน้ำได้มากที่สุดถึง 211±9 เท่าของน้ำหนักแห้ง และสามารถดูดซึมได้ 162±4 เท่าของน้ำหนักแห้ง ภายในเวลา 10 นาที ในการตรวจสอบประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อม พบว่าโคพอลิเมอร์อะคริลาไมด์-กรดโครโทนิคสามารถดูดซับสีย้อมแคตไอออนิกได้ถึงร้อยละ 70 ของความเข้มข้นของสีย้อม

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
 ปีการศึกษา.....2547.....

ลายมือชื่อนิสิต.....ดวงพร เขี่ยมสวัสดิ์.....
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....*Suda*.....

4572299823: MAJOR POLYMER SCIENCE

KEY WORD : SUPERABSORBENTS / HYDROGELS / POLY[ACRYLAMIDE-CO-(CROTONIC ACID)] / SWELLING / DYE ADSORPTION

DOUNGORN YEAMSAWAS : SYNTHESIS AND SWELLING PROPERTIES OF COPOLYMERIC ACRYLAMIDE-CROTONIC ACID SUPERABSORBENTS. THESIS ADVISOR : PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D. 118 pp. ISBN 974-53-1088-3.

Superabsorbent polymers of acrylamide (AAm)/crotonic acid (CA) were synthesized by foamed polymerization in the aqueous solution of AAm with CA as a comonomer, initiated by an initiator couple of ammonium persulfate and *N,N,N',N'*-tetramethylenediamine. The crosslinking agent *N,N'*-methylene bisacrylamide, the foaming agent sodium bicarbonate, and a foam stabilizer, a triblock copolymer of polyoxyethylene/polyoxypropylene/polyoxethylene, were used in the polymerization. The influences of the relative content of CA, crosslinking agent, initiator, reaction temperature and agitation rate on the swelling properties of the superabsorbent polymer systems were examined. The functional groups of synthesized copolymer were investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, surface morphology by scanning electron microscopy, and electrochemical characteristic by cyclic voltammetry technique. The efficiency of synthesized copolymer on removing dye such as Basic Blue 41 (cationic dye) at different pHs and Direct Blue 85 (anionic dye) was determined using UV-Vis spectrophotometry. The superabsorbent polymer synthesized with an AAm/CA ratio of 98:2 by mole, 0.5% wt. of *N,N'*-methylene bisacrylamide and 1% wt. of ammonium persulfate at 250 rpm and 50°C for 30 min of polymerization time produced the highest water absorption of 211±9 times its dried weight and can absorb water up to 162±4 g per g of the dry copolymer within 10 min. The AAm/CA copolymer can only adsorb cationic dye up to 70% of its original concentration.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature *Doungorn Yeamsawas*

Academic year.....2004..... Advisor's signature *Suda Kiatkamjornwong*

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to acknowledge my deep gratitude and appreciation to the following individuals who helped and made this thesis possible.

Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong for her meaningful supervision, continuous guidance, invaluable advice and encouragement given to me throughout this thesis study. In addition, most financial support from Professor Dr. Suda's RTA project from Thailand Research Foundation is very helpful to realize this research.

The members of the thesis committee for their comments, suggestions, and time to read this thesis.

Many thanks also go to Siam Resin & Chemical Co., Ltd. for material supply and to Graduate School of Chulalongkorn University for partial financial research grants. I'm indebted to the Polymer Imaging Laboratory of the Department of Imaging Science and Printing Technology, Faculty of Science for providing research facilities throughout the thesis.

My appreciation and special thanks are due to Dr. Wiyong Kangwansupamonkon for suggestions, advice concerning the experimental technique and encouragement during the period of this research.

I feel very thankful to Miss Paweena Lertchanyakul, Mr. Pongrat Lantong and all my friends who give me kind assistance and close friendship throughout the study and also to any persons whose names are not mentioned here for their assistance.

Finally, I would like to convey my tremendous gratitude to my family for their love, inspiration, and endless encouragement throughout this entire study.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xii
LIST OF FIGURES.....	xiv
ABBREVIATIONS.....	xviii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Scientific Rationale.....	1
1.2 Objectives of the Research Work.....	3
1.3 Expected Benefits Obtainable for Development of This Research.....	3
1.4 Scopes and Workplan of Research Work.....	4
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	6
2.1 Superabsorbent Polymer (SAPs).....	6
2.1.1 General Properties of Superabsorbent Polymers.....	6
2.1.2 Physical Behavior of Superabsorbent Polymers.....	12
2.1.3 Cross-linking in Superabsorbent Polymers.....	15
2.1.3.1 Core crosslinking.....	16
2.1.3.2 Surface crosslinking of superabsorbent polymers.....	18

	PAGE
2.1.4 Applications of Superabsorbent Polymers	19
2.2 Mechanism for Free Radical Polymerization	22
2.2.1 Initiation, Propagation, and Termination	22
2.2.2 Crosslinked Gels by Copolymerization	23
2.2.2.1 Chemical Crosslinking	25
2.2.2.2 Physical Crosslinking	26
2.2.2.3 Crosslink Density	27
2.4 Free Radical Polymerization Techniques	28
2.4.1 Bulk.....	29
2.4.2 Suspension.....	30
2.4.3 Solution	31
2.4.4 Emulsion	31
2.5 Electrochemical Techniques	32
2.6 Literature Survey.....	36
CHAPTER III EXPERIMENTAL.....	42
3.1 Chemicals.....	42
3.2 Glassware.....	44
3.3 Equipment.....	44
3.4 Procedure	45
3.4.1 The Synthesis of Poly[Acrylamide-co-	
(Crotonic acid)].....	45

3.4.1.1 The Effect of Crotonic Acid	
Concentration.....	46
3.4.1.2 The Effect of APS Concentration	47
3.4.1.3 The Effect of <i>N,N'</i> -methylenebisacrylamide	
Concentration.....	47
3.4.1.4 The Effect of the Polymerization Temperature	
3.4.1.5 The Effect of Agitation Rate.....	47
3.4.2 Characterization of the Copolymer	48
3.4.2.1 Identification of the Functional	
Groups of the Copolymers.....	48
3.4.2.2 Morphology of the Copolymers.....	48
3.4.2.3 Determination of Swelling Properties	
of the Copolymers	48
a) Water Absorbency	48
b) Equilibrium Volume Swelling	49
3.4.2.4 Determination of Crosslinking Density	
of Acrylamide- <i>co</i> -Crotonic Acid	
Copolymers.....	49
3.4.2.5 Determination of Density of Acrylamide	
- <i>co</i> -Crotonic acid Copolymers.....	51
3.4.2.6 Investigation of Electrochemical Behavior	
of the Redox Reaction System.....	52

	PAGE
3.4.3 Kinetic of Absorption of the Synthesized Copolymer In Distilled Water	55
3.4.4 Application of the Superabsorbent Copolymer for Removing Dye Pollutants.....	55
CHAPTER IV RESULTS AND DISSCUSION.....	57
4.1 The Effect of Crotonic Acid Concentration.....	60
4.2 The Effect of APS/TEMED Concentration	64
4.3 The Effect of <i>N,N'</i> -methylenebisacrylamide Concentration	66
4.4 The Effect of the Polymerization Temperature.....	72
4.5 The Effect of Agitation Rate.....	74
4.6 Swelling Kinetic in Distilled Water	75
4.7 Characterization	79
4.7.1 FT-IR Spectra of the Synthesized Copolymers.....	79
4.7.2 Surface Morphology of the Synthesized Copolymers	80
4.7.3 Investigation of the Redox Reaction of Monomer, Co-monomer, Initiator, and Crosslinking Agent and Kinetic by Cyclic Voltammetry	85
4.7.3.1 Study Redox Reaction of Monomer, Co- monomer, Initiator and Crosslinking Agent	86

	PAGE
4.7.3.2 Kinetic Study of Polymerization	89
4.8 Application of Superabsorbent Copolymer for Removing Dye Pollutants	100
4.8.1 The Effect of Structure of Dye	100
4.8.2 The Effect of Crotonic Acid Content at Different pHs of the Dye Solution	102
CHAPTER V CONCLUSION AND SUGGESTION	105
5.1 Conclusion	105
5.2 Suggestions for Future Work	107
REFERENCES.....	108
APPENDICES	113
VITA	118



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Possible Applications of Superabsorbent Polymers.....	21
2.2 Free radical Polymerization Techniques.....	29
3.1 Conditions used in the polymerization reaction of poly(AAm/CA)	46
3.2 The concentration of ingredient for the cyclic voltammetry measurement ...	53
3.3 Some properties of the dyes	56
4.1 Effect of crotonic acid concentration on water absorbency (Q) of the synthesized copolymers	61
4.2 Effect of the initiator concentration on water absorbency (Q) of the synthesized copolymers	65
4.3 Effect of concentration of crosslinking agent on the water absorbency (Q) of the synthesized copolymer.....	67
4.4 Number-average molar mass between crosslinks, (\bar{M}_c) and the crosslinking density, ($q \times 10^{-2}$) of the synthesised poly(AAm-co-CA).....	70
4.5 Effect of the polymerization temperature on the water absorbency (Q) of the synthesized copolymer at 98/2 and 90/10 mole ratios of AAm/CA.....	72
4.6 Effect of agitation rate on the water absorbency (Q) of the synthesized copolymer	74

TABLE	PAGE
4.7 Dependence of water absorbency on swelling time of the superabsorbent polymer	76
4.8 Assignments for the FTIR spectrum of the synthesized poly(acrylamide) .	79
4.9 Assignments for the FTIR spectrum of the synthesized poly[acrylamide- <i>co</i> -crotonic acid)]	80
4.10 Important parameters of cyclic voltammograms from electrochemical behavior of monomer, co-monomer, initiator and crosslinking agent.	91
4.11 Important parameters of cyclic voltammograms from electrochemical behavior after adding monomer, co-monomer, initiator and crosslinking agent in a sequential addition.....	93
4.12 Important parameters of cyclic voltammograms from studying kinetics of synthesized hydrogels.....	97
4.13 Assignments for the FTIR spectrum of the synthesized poly[acrylamide - <i>co</i> -crotonic acid)] from electrochemical cell at 7.37, 13.40, and 21.53 min.....	98

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Water absorption in ionic polymer network	13
2.2 Diagrammatic representation of part of the polymer network.....	13
2.3 Water absorption by the superabsorbent polymer: (a) dry granule and (b) swollen gel	14
2.4 Schematic illustration of core crosslinking reaction	16
2.5 Some common types of cross-linker	17
2.6 A surface crosslinked superabsorbent particle.....	19
2.7 Potential-time excitation signal in cyclic voltammetric experiment.....	33
2.8 The relationship between the potential and the current.....	34
2.9 The cyclic voltammogram of three types of redox reaction	42
3.1 Instrument for investigation electrochemical behavior of the redox reaction system	54
4.1 Possible copolymerization and crosslinking reaction mechanism between acrylamide and crotonic acid monomer with a N-MBA crosslinker.....	60
4.2 Effect of crotonic acid concentration on the water absorbency (Q) of the synthesized copolymer.....	62
4.3 Effect of initiator concentration on the water absorbency (Q) of the synthesized copolymer.....	65
4.4 Effect of concentration of crosslinking agent on the water absorbency (Q) of the synthesized copolymer.....	67

FIGURE	PAGE
4.5 Effect of crosslinking agent concentration on the crosslinking density	70
4.6 Schematic drawing of the reactions of cyclization (a), crosslinking (b), and multiple crosslinking (c) in the free-radical crosslinking copolymerization.....	71
4.7 Effect of the polymerization temperature on the water absorbency (Q) of the synthesized copolymer.....	73
4.8 Effect of agitation rate on water absorbency (Q) of synthesized copolymer.	75
4.9 Dependence of water absorbency on swelling time of the superabsorbent polymer	76
4.10 Swelling kinetic of the synthesized copolymer.....	78
4.11 FT-IR spectrum of poly(acrylamide).....	81
4.12 FT-IR spectrum of synthesised poly(acrylamide).....	82
4.13 FT-IR spectrum of synthesised poly(acrylamide- <i>co</i> -crotonic acid).....	83
4.14 SEM micrograph of polyacrylamide (Water absorbency = $54 \pm 4 \text{ g g}^{-1}$)	84
4.15 SEM micrograph of poly(AAm- <i>co</i> -CA) with CA percent mole of 2 (Water absorbency = 211 g g^{-1}).....	84
4.16 SEM micrograph of poly(AAm- <i>co</i> -CA) with CA percent mole of 30 (Water absorbency = 130 g g^{-1}).....	85
4.17 Cyclic voltammogram of 0.1 M KCl using a glassy carbon as working electrode, the scan rate is 50 mV/s.	86
4.18 Cyclic voltammogram of AAm in 0.1 M KCl using a glassy carbon as working electrode, the scan rate is 50 mV/s.	87

FIGURE	PAGE
4.19 Cyclic voltammogram of CA in 0.1 M KCl using a glassy carbon as a working electrode, the scan rate is 50 mV/s.	88
4.20 Cyclic voltammogram of N-MBA in 0.1 M KCl using a glassy carbon as a working electrode, the scan rate is 50 mV/s.....	89
4.21 Cyclic voltammogram of APS and TEMED in 0.1 M KCl using a glassy carbon as a working electrode, the scan rate is 50 mV/s.	90
4.22 Cyclic voltammogram of a: AAm, b: AAm+CA, c: AAm+CA+N-MBA, d: AAm+CA+N-MBA+APS in 0.1 M KCl using a glassy carbon as a working electrode, the scan rate is 50 mV/s.....	92
4.23 Cyclic voltammogram after adding TEMED at 7.09 min as in the same conditions of Figure 4.22.....	94
4.24 Cyclic voltammogram after adding TEMED at 11.07 min as in the same conditions of Figure 4.22.....	94
4.25 Cyclic voltammogram after adding TEMED at 15.03 min as in the same conditions of Figure 4.22.....	95
4.26 Cyclic voltammogram after adding TEMED at 19.26 min as in the same conditions of Figure 4.22.....	95
4.27 Cyclic voltammogram after adding TEMED at 23.20 min as in the same conditions of Figure 4.22.....	96
4.28 Cyclic voltammogram after adding TEMED as in the same conditions of Figure 4.22	96

FIGURE	PAGE
4.29 FT-IR spectrum of synthesized poly[acrylamide- <i>co</i> -(crotonic acid)] from electrochemical cell at any time a) 7.37 min, b) 13.40 min, and c) 21.53 min.....	99
4.30 The chemical structure of BB-41 dye (CI 11105).....	100
4.31 Efficiency of hydrogels on different structures of dye	101
4.32 Possible complexation reaction between AAm/CA hydrogel and dye molecule	102
4.33 Effect of crotonic acid content at different pHs on swelling of the copolymers	103
4.34 Effect of poly(AAm/CA) hydrogels on removing cationic dye solution at different pHs.....	103


 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABBREVIATIONS

SAPs	: superabsorbent polymers
PVA	: poly(vinyl alcohol)
PEO	: poly(ethylene oxide)
AAM	: acrylamide
CA	: crotonic acid
APS	: ammonium persulfate
°C	: degrees Celsius
% mol	: percent by mole
% wt.	: percent by weight
TEMED	: <i>N, N, N', N'</i> -tetramethylethylenediamine
N-MBA	: <i>N, N'</i> -methylenebisacrylamide
WAC	: Water absorption capacity
Q	: maximum swelling ratio
<i>i</i>	: electronic charge on the polymer structure per polymer unit
V_u	: polymer repeating unit volume
S	: ionic strength of solution
X_1	: interaction parameter of polymer with solvent
V_1	: molar volume of solvent, in a real network
V_0	: un-swollen polymer volume
ν	: effective number of chains
kcal mol ⁻¹	: kilocalories per mole
r	: reactivity ratio

k_d	: the rate constant for initiator decomposition
k_p	: the rate constant for the propagation step
k_t	: the rate constant for the termination step
\overline{M}_c	: the average molecular weight between crosslinks
V_1	: the molar volume
d_p	: the polymer density
v_s	: the volume fraction of the polymer in the swollen gel
$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$: cubic centimeter per mole
χ	: the Flory-Huggins interaction parameter between the solvent and the polymer
S	: swelling ratio
q	: the mole fraction of crosslinked units
M_o	: the molecular weight of the polymer repeating unit
v_e	: the number of elastically effective chains totally included in a network per unit volume
N_A	: the Avogadro's number
i_{pa}	: anodic peak current
i_{pc}	: cathodic peak current
E_{pa}	: anodic peak potential
E_{pc}	: cathodic peak potential
BDMA	: 1,4 butanediol dimethacrylate

TMPTA	: trimethylolpropane triacrylate
MA	: maleic acid
AAc	: acrylic acid
kJ mol^{-1}	: kilojule per mole
kGy	: kilogay
M	: molecular weight
b.p.	: boiling point
D	: density
rpm	: round per minute
LF 127	: Lutrol [®] F 127
$\% \text{ w v}^{-1}$: pecent weight by volume
g	: gram
min	: minute
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
KBr	: potassium bromide
SEM	: Scanning Electron Microscopy
nm	: nanometer
kV	: kilovoltage
KCl	: potassium chloride
hr	: hour
Q	: the water absorbency
g g^{-1}	: gram per gram
CI. No.	: Color Index Number

CV : cyclic voltammetry
mV/s : millivoltage per second
mA : milliampere



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย