

ปฏิกิริยาของแคลเซียมไอออนกับพอลิอะคริเลตและโคพอลิเมอร์ของอะคริเลต

นายภาณุ พรรณรักษ์



ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-332-918-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**REACTIONS OF CALCIUM ION WITH POLYACRYLATE AND ITS  
COPOLYMERS**

**Mr. Panu Punarak**

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

**Graduate School**

**Chulalongkorn University**

**Academic Year 1999**

**ISBN 974-332-918-8**

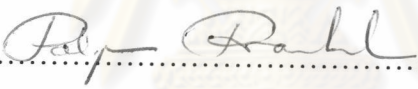
**Thesis Title** Reactions of Calcium Ion with Polyacrylate and Its Copolymers  
**By** Mr. Panu Punnarak  
**Department** Petrochemistry and Polymer Science  
**Thesis Advisor** Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.  
**Thesis Co-advisor** Mr. Pongsakdi Wajirapeechapong


---


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


  
..... Dean of Graduate School  
(Associate Professor Suchada Kiranandana , Ph.D.)


**Thesis Committee**

  
..... Chairman  
(Professor Pattarapan Prasassarakich , Ph.D.)

  
..... Thesis Advisor  
(Associate Professor Supawan Tantayanon , Ph.D.)

  
..... Thesis Co-advisor  
(Mr. Pongsakdi Wajirapeechapong)

  
..... Member  
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk , Ph.D.)

  
..... Member  
(Assistant Professor Chintana Saiwan, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ภาณุ พรรณรักษ์ : ปฏิกริยาของแคลเซียมไอออนกับพอลิอะคริเลตและโคพอลิเมอร์  
ของอะคริเลต (Reactions of Calcium Ion with Polyacrylate and Its Copolymers)

อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ศุภวรรณ ตันตยานนท์ อ. ที่ปรึกษาร่วม : คุณพงษ์ศักดิ์  
วชิรปรัชญาพงษ์, 67 หน้า. ISBN 974-332-918-8.

แคลเซียมไฮโปคลอไรต์เป็นสารประกอบที่ให้คลอรีนและใช้กันมากในกระบวนการ  
บำบัดน้ำ แคลเซียมไฮโปคลอไรต์สามารถให้คลอรีนได้ถึง 70 เปอร์เซ็นต์ อย่างไรก็ตามก็เกิด  
ปัญหาในการใช้เนื่องจากแคลเซียมไฮโปคลอไรต์ สามารถตกตะกอนได้กับแอนไอออนหลาย  
ชนิด ได้แก่ คาร์บอเนต ซัลเฟตหรือฟอสเฟต งานวิจัยนี้พยายามที่จะแก้ปัญหานี้โดยการใช้พอลิ  
อะคริเลตเป็นทีเลทิงเอเจนต์ในการจับแคลเซียมไอออนและมีคุณสมบัติในการทำให้ตะกอน  
แคลเซียมแขวนลอยได้ในสารละลาย โดยทำการเปรียบเทียบการเกิดตะกอนของพอลิอะคริเลต 3  
ชนิดคือ โสโมพอลิเมอร์ โคพอลิเมอร์และเทอร์พอลิเมอร์กับแคลเซียมไอออนจากแคลเซียม  
ออกไซด์หรือแคลเซียมไฮโปคลอไรต์ การเกิดตะกอนสามารถตรวจสอบได้โดยเทคนิค  
อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี สภาวะที่เหมาะสมในการทำให้เกิดการตกตะกอนน้อยที่สุดคือ อัตรา  
ส่วน 1:4 โดยน้ำหนักของเกลือแคลเซียมต่อพอลิอะคริเลต(โซโมพอลิเมอร์และโคพอลิเมอร์)  
หรืออัตราส่วน 1:1.5 โดยน้ำหนักของเกลือแคลเซียมต่อพอลิอะคริเลต(เทอร์พอลิเมอร์) โดยใช้น้ำ  
เป็นตัวทำละลาย พีเอช 7 สำหรับการตกตะกอนให้น้อยที่สุดของแคลเซียมไฮโปคลอไรต์หรือ  
พีเอช 11 ในกรณีของแคลเซียมออกไซด์โดยทำปฏิกริยากับพอลิอะคริเลต(โซโมพอลิเมอร์และโค  
พอลิเมอร์)หรือพีเอช 3 สำหรับการตกตะกอนให้น้อยที่สุดของแคลเซียมไฮโปคลอไรต์หรือพี  
เอช 7 ในกรณีของแคลเซียมออกไซด์โดยทำปฏิกริยากับพอลิอะคริเลต(เทอร์พอลิเมอร์) ปฏิกริยา  
เกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกริยาของพอลิอะคริเลตโซโมพอลิ  
เมอร์กับแคลเซียมไอออนมีความเสถียรต่อความร้อนมากที่สุด

ภาควิชา .....

สาขาวิชา ..... วิศวกรรมเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

ปีการศึกษา ..... 2542

ลายมือชื่อนิสิต ..... *พ. พรรณรักษ์*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... *ดร. ศุภวรรณ ตันตยานนท์*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ..... *คุณพงษ์ศักดิ์ วชิรปรัชญาพงษ์*

# #4073415023 MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE  
KEY WORD: POLYACRYLATE / CALCIUM HYPOCHLORITE / CALCIUM OXIDE / CHELATION

PANU PUNNARAK : REACTIONS OF CALCIUM ION WITH  
POLYACRYLATE AND ITS COPOLYMERS. THESIS ADVISOR :  
ASSOCIATION PROF. SUPAWAN TANTAYANON, Ph.D. THESIS CO-  
ADVISOR : MR. PONGSAKDI WAJIRAPEECHAPONG. 67 pp.  
ISBN 974-332-918-8.

Calcium hypochlorite is one of the most commonly used chlorine compounds in water treatment. It contains at least 70 percent available chlorine. However, it presents an encountered problem since calcium ions tend to precipitate with various anions such as carbonate, sulfate or phosphate and therefore clog the valves or pumping systems. This research attempts to correct this problem. Polyacrylate including its co- and terpolymer were chosen to be the trapping agents by chelating with the calcium ions and dispersing agents in some calcium carbonate residue since it possesses desirable qualities, i.e., high water solubility and low toxicity. The comparison of the chelation of 3 types of polyacrylates (homopolymer, copolymer and terpolymer) with the calcium ion from calcium oxide or calcium hypochlorite were performed. Various effects have been investigated in order to determine the optimum conditions for the chelation between calcium(II) ions and each polyacrylate. The chelation was confirmed by IR spectroscopy. The optimum conditions that allow the least precipitation of calcium ions are 1:4 weight ratio of calcium salt to polyacrylate(homopolymer and copolymer) or 1:1.5 weight ratio of calcium salt to polyacrylate(terpolymer) and water as the solvent medium. It is shown that the precipitation of polyacrylate (homopolymer and copolymer) with calcium hypochlorite is minimized at pH 7 while pH 11 is required for calcium oxide. In the case of terpolymer the precipitation with calcium hypochlorite is minimized at pH 3 while pH 7 is required for calcium oxide. The chelation prefers at low reaction temperature. The complex formed from the reaction of homopolymer of polyacrylate and calcium (II) ions is found to be thermally stable and its stability is the highest compared with the co- or terpolymer.

ภาควิชา.....  
สาขาวิชา...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์  
ปีการศึกษา..... 2542

ลายมือชื่อนิสิต..... *พญ. พงษ์สวัสดิ์*  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *ศ.ดร. สมชาย*  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... *Dr. Panu Punarak*



## ACKNOWLEDGMENT

The author is so grateful to many individuals who participated during thesis preparation, and who has supported him during the course of study, in particular his advisor Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Chulalongkorn University and Dr. Pakamas Tongcharoensirikul, Srinakharinwirot University for guidance, supervision and helpful suggestion throughout this research. In addition, he is also grateful to Professor Dr. Pattaraphun Prasartsarakit, Mr. Pongsakdi Wajirapechamong, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, and Assistant Professor Dr. Chintana Saiwan, for serving as chairman, co-adviser and members of thesis committee, respectively, whose comments have been especially valuable.

He also thanks for Scientific Technological Research Equipment Centre for their help in determining IR Spectroscopy. He would also like to acknowledge Quality control Department, Thasco Chemical Co.,Ltd. for allowing him to use the equipments and instruments during the course of study.

Finally, he is indebt and thanks parents, brothers and sisters for their concern. To anyone else whose names are not mentioned here, he would like to thank them all.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	xi
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	
1.1 Disinfection with chlorine compounds.....	1
1.2 Dosage for disinfection.....	3
1.3 General characteristic of chlorine compounds.....	5
1.4 Objective and scope of the research.....	9
<b>II THEORETICAL CONSIDERATION</b>	
2.1 Chlorine chemistry.....	11
2.2 The chelate effect.....	14
2.3 Water-soluble and dispersible polymers.....	18
2.4 Dispersion.....	20
2.5 Polyelectrolytes.....	23
2.6 Literature Review.....	27
<b>III EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Apparatus.....	29
3.2 Reagents and raw materials.....	29

## CONTENTS (continued)

	<b>PAGE</b>
3.3 Prevention of calcium salt precipitation by polyacrylate.....	30
3.4 Determination of weight ratios of mixed solution.....	32
3.5 Characterization of the chelation by Fourier-Transform Infrared Spectrophotometry.....	34
3.6 The effect of solvent on reactivity of the reaction.....	35
3.7 The effect of pH on reactivity of the reaction.....	35
3.8 The effect of temperature on reactivity of the reaction.....	36
3.9 Determination of heat stability.....	36
<b>IV RESULT AND DISCUSSION</b>	
4.1 Prevention of calcium salt precipitation by polyacrylate.....	37
4.2 Determination of weight ratios of mixed solution.....	40
4.3 Characterization of the chelation by FTIR.....	45
4.4 The effect of solvent on reactivity of the reaction.....	53
4.5 The effect of pH on reactivity of the reaction.....	56
4.6 The effect of temperature on reactivity of the reaction.....	57
4.7 Determination of heat stability of the chelation .....	59
<b>V CONCLUSION AND SUGGESTION FOR FUTURE WORK</b>	
5.1 Conclusion.....	61
5.2 Suggestion for future work.....	63
<b>REFERENCES.....</b>	<b>64</b>
<b>APPENDIX.....</b>	<b>66</b>
<b>VITA.....</b>	<b>67</b>



## LIST OF TABLES

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
1.1	Comparison of ideal and actual characteristic of commonly used disinfectants.....	2
1.2	Additional chemical applications in wastewater collection, treatment, and disposal.....	3
1.3	Typical dosages of chlorine for various applications in wastewater collection, treatment and disposal.....	4
2.1	Values of the ionization constant of hypochlorous acid at different temperature.....	12
2.2	Dissociation of hypochlorous acid with pH and temperature.....	13
3.1	Source of materials.....	29
3.2	Determination of the prevention of calcium salt precipitation by polyacrylate.....	32
3.3	Determination of weight ratios of Acusol445N with calcium hypochlorite or calcium oxide.....	33
3.4	Determination of weight ratios of Acusol479N with calcium hypochlorite or calcium oxide.....	33
3.5	Determination of weight ratios of Acumer3100 with calcium hypochlorite or calcium oxide.....	34
4.1	Results of the prevention of calcium salt precipitation by polyacrylate.....	38
4.2	Results of weight ratios of Acusol445N with calcium hypochlorite or calcium oxide.....	40

## LIST OF TABLES (continued)

TABLE	PAGE
4.3 Results of weight ratios of Acusol479N with calcium hypochlorite or calcium oxide.....	42
4.4 Results of weight ratios of Acumer3100 with calcium hypochlorite or calcium oxide.....	43
4.5 Results of percent insoluble matter of each mixed sample were dissolved with water or methanol solvent.....	55
4.6 Results of percent insoluble matter of each mixed sample were dissolved with water and adjust to various pH value.....	56
4.7 Results of percent insoluble matter of each mixed sample were dissolved with water and were kept at various temperature for 30 min.....	57
4.8 Results of heat stability of chelation of calcium hypochlorite with polyacrylate and acrylate copolymers.....	59

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1	Distribution of hypochlorous acid and hypochlorite ion depend on pH.....13
2.2	Complex formation of calcium ion with EDTA.....16
2.3	Confrigurational changes of polymers containing ionic and hydrophobic side chain.....19
2.4	Total interaction energy curve.....21
2.5	Dissociation equilibrium of polyacrylic acid.....24
4.1	No. mole of Na-acrylate unit versus no. mole of $\text{CaCO}_3$ .....38
4.2	%Insoluble matter versus amount of polymer for mixed Acusol 445N with calcium oxide or calcium hypochlorite.....41
4.3	%Insoluble matter versus amount of polymer for mixed Acusol 479N with calcium oxide or calcium hypochlorite.....42
4.4	%Insoluble matter versus amount of polymer for mixed Acumer3100 with calcium oxide or calcium hypochlorite.....44
4.5	IR spectra of Acusol 445N, Acusol 445N with calcium oxide, and Acusol 445N with calcium hypochlorite....46
4.6	IR spectra of Acusol 479N, Acusol 479N with calcium oxide, and Acusol 479N with calcium hypochlorite....49
4.7	IR spectra of Acumer3100, Acumer 3100 with calcium oxide, and Acumer 3100 with calcium hypochlorite....50
4.8	IR spectra of pure polyacrylic acid and PAA-ZnO.....52

## LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
4.9 IR spectra of PAA-ZnO for solvent effect.....	54
4.10 IR spectra of polyacrylate cement containing MgO at different temperature.....	58



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย