การสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของซูเปอร์แอบซอร์เบนต์ของพอลิ(อะคริลาไมด์-โค-อิทาโคนิกแอซิด)/ซิลิกาคอมโพสิต

นางสาว ณัฐศิริ ศรีสิทธิพันธกุล

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2548

ISBN: 974-17-3793-9

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SUPERABSORBENT POLY[ACRYLAMIDE-*CO*-(ITACONIC ACID)]/SILICA COMPOSITES

Miss Natsiri Srisithipantankul

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2005

ISBN: 974-17-3793-9

Thesis Title	Synthesis and characterization of superabsorbent poly[acrylamide-*co*-(itaconic acid)]/silica composites
By	Miss Natsiri Srisithipantakul
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.

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

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

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

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

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

.....Member
(Assistant Professor Supaporn Noppakundilograt, Ph.D.)

.....Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ณัฐศิริ ศรีสิทธิพันธกุล: การสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของซูเปอร์แอบซอร์เบนต์ของพอลิ(อะคริลาไมด์-โค-อิทาโคนิกแอซิด)/ซิลิกาคอมโพสิต (SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SUPERABSORBENT POLY[ACRYLAMIDE-*CO*-(ITACONIC ACID)]/SILICA COMPOSITES) อ.ที่ปรึกษา: ศ. ดร. สุดา เกียรติกำจรวงศ์, 89 หน้า ISBN: 974-17-3793-9

ได้สังเคราะห์ซูเปอร์แอบซอร์เบนต์พอลิเมอร์คอมโพสิตโดยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย ซึ่งใช้เวลาพอลิเมอไรซ์สั้น สำหรับอะคริลาไมด์และกรดอิทาโคนิกมอนอเมอร์ ผสมสารตัวเติมคือ ซิลิกา โดยใช้ระบบตัวริเริ่มแบบรีดอกซ์แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนักและเอ็น, เอ็น, เอ็น, เอ็น- เททระเมทิลเอทิลีนไดเอมีน 0.20 มิลลิลิตร สารเชื่อมขวาง เอ็น, เอ็น- เมทิลีนบิส อะคริลาไมด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก และใช้รอบกวนที่ 250 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้นำมาดึงน้ำออกโดยตกตะกอนในเมทานอลที่มากเกินพอ อบให้แห้งโดยใช้ตู้อบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ศึกษาผลของอัตราส่วนของอะคริลาไมด์ต่อกรดอิทาโคนิก ชนิดของสารตัวเติมซิลิกาและปริมาณของสารตัวเติมซิลิกาในมอนอเมอร์ทั้งสองต่อความสามารถในการดูดซึมน้ำในภาวะอิสระและภาวะภายใต้แรงกดของพอลิเมอร์ที่ได้ ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยสแกนนิง อิเล็กตรอนไมโครสโคปี และศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิงคาลอริเมตรี โคพอลิเมอร์อะคริลา-ไมด์และกรดอิทาโคนิกที่เตรียมจากกรดอิทาโคนิก ร้อยละ 3 โดยโมล มีค่าการดูดซึมน้ำได้มากที่สุดถึง 233$\pm$8 เท่าของน้ำหนักแห้งและสามารถดูดซึมน้ำได้ 149$\pm$2 เท่าของน้ำหนักแห้งภายในเวลา 15 นาที เมื่อเติมสารตัวเติมซิลิกาที่ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก พบว่าทำให้มีค่าความสามารถในการดูดน้ำมากที่สุดภายใต้แรงกด 13.2 และ12.1 เท่าของน้ำหนักพอลิเมอร์แห้งที่ภายใต้แรงกด 0.28 และ 0.70 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ตามลำดับ นอกจากนี้การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์ พบว่าพื้นผิวของพอลิเมอร์ที่สามารถดูดซึมน้ำสูงมีโครงสร้างเป็นรูอยู่ สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์พบว่าอุณหภูมิสภาวะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์สูงขึ้น แสดงว่าสารตัวเติมซิลิกาแทรกตัวอยู่ในพอลิเมอร์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต ณัฐศิริ ศรีสิทธิพันธกุล

ปีการศึกษา 2548 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

4573403923: MAJOR POLYMER SCIENCE
KEY WORD: SUPERABSORBENT POLYMER/ SUPERABSORBENT POLYMER COMPOSITES/ SILICA/ POLY[ACRYLAMIDE-*CO*-(ITACONIC ACID)]/SILICA COMPOSITES

NATSIRI SRISITHIPANTAKUL: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SUPERABSORBENT POLY[ACRYLAMIDE-*CO*-(ITACONIC ACID)]/SILICA COMPOSITES. THESIS ADVISOR: PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D. 89 pp. ISBN: 974-17-3793-9

A series of superabsorbent polymer synthesized by solution polymerization using a short polymerizing time for acrylamide (AM) and itaconic acid (IA) monomer *via* a redox initiator system of 1.0 %wt ammonium persulfate and 0.20 cm^3 of *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine, the crosslinking agent of 0.5 %wt *N,N'*-ethylenebisacrylamide were carried out with a stirring speed of 250 rpm at the temperature 45°C for 30 min. Silica was used as an inorganic component in the polymerization process to strengthen the copolymer. The synthesized copolymers were dewatered and precipitated by excess methanol and drying at 50°C in a vacuum oven for 24 h. The acrylamide-to-itaconic acid ratio, silica types, and silica concentration on the water absorption and absorption kinetics behavior of the polymers were investigated. In addition, the water absorbency under load of the synthesized copolymer at 0.28 and 0.70 psi were investigated. The functional groups of copolymer were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy, surface morphology by scanning electron microscopy, and thermal properties by differential scanning calorimetry. The synthesized copolymer gave the highest water absorbency of 233±8 times its dry weight at the AM-to-IA ratio of 97:3, and could absorb up to 149±2 times its dry weight within 15 min. The highest absorbency under load of the copolymer was 13.2 and 12.1 times its dry weight with 2.0 %wt silica at the loads of 0.28 and 0.70 psi, respectively. Moreover, the surface morphologies of the copolymer were revealed by SEM technique, which indicated that the porous structure was found in the synthesized copolymer giving the higher water absorption. Thermograms of the copolymers revealed the high T_g, which indicated that silica has been incorporated in the copolymer.

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature Natsiri Srisithipantakul
Academic year 2005 Advisor's signature Suda Kiatkamjornwong

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express gratitude to my advisor, Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong, for her invaluable suggestion, guidance, advice, and kindness throughout the course of this work.

I am sincerely grateful to Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D., Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D., Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D., and Assistant Professor Supaporn Noppakundilograt, Ph.D., for their invaluable comments and suggestion as the thesis committee members.

I deeply thank Siam Chemical Co., Ltd and JJ-Degussa-Huts, Thailand Co., Ltd, for generous support of acrylamide and silica, respectively. In addition, thanks also go to the Department of Photographic Science and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, for providing the research facilities in laboratory, equipment as well as some chemicals for these years and the Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University for analysis facilities.

I also would like to give the special thanks to all of my friends at the Department of Chemistry who have given me encouragements during my study at Chulalongkorn University.

Finally, I would like to express my deepest gratitude to my family for their love, care, encouragement and support throughout my entire study.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

Page

ABSTRACT (IN THAI)..... iv

ABSTRACT (IN ENGLISH)..... v

ACKNOWLEDGEMENTS..... vi

CONTENTS..... vii

LIST OF TABLES..... xiii

LIST OF FIGURES..... xv

LIST OF ABBREVIATIONS..... xvii

CHAPTER I: INTRODUCTION..... 1

1.1 Introduction..... 1

1.2 Objectives of the research work..... 2

1.3 Expected benefits obtainable for development of the research..... 2

1.4 Scopes and work plan..... 3

CHAPTER II: THEORY AND LITERATURE REVIEW..... 5

2.1 Superabsorbent polymers (SAPs)..... 5

2.1.1 General properties of superabsorbent polymers..... 11

2.1.2 Applications of superabsorbent polymers..... 16

2.2 Superabsorbent polymers composites..... 17

Page

2.2.1 Intercalation mechanism..... 17

2.3 Mechanism for free radical polymerization..... 19

2.3.1 Monomer concentration..... 21

2.3.2 Initiators..... 22

2.3.3 Crosslinkers..... 23

2.3.3.1 Chemical crosslinking..... 23

2.3.3.2 Physical crosslinking..... 24

2.3.3.3 Crosslink density..... 25

2.4 Specific polymerization techniques..... 26

2.4.1 Solution polymerization..... 26

2.4.2 Graft polymerization..... 27

2.4.3 Crosslinking after polymerization..... 27

2.4.4 Suspension polymerization..... 28

2.4.5 Inverse suspension polymerization..... 28

2.5 Silicon dioxide (silica)..... 29

2.5.1Types and methods of manufacture..... 29

2.5.2 Physical and chemical properties..... 30

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Page

2.6 Literature survey..... 31

CHAPTER III: EXPERIMENTAL..... 37

3.1 Chemicals, equipment, and glassware..... 37

3.1.1 Chemicals..... 37

3.1.2 Equipment and glassware..... 38

3.2 Analytical instruments..... 38

3.3 Procedures..... 39

3.3.1 Optimum concentration of itaconic acid..... 39

3.3.2 Optimum concentration of inorganic component (silica)..... 39

3.3.3 Type of inorganic component (silica)..... 40

3.4 Characterization of the copolymers..... 40

3.4.1 Identification of the functional groups of..... 40

the synthesized copolymers

3.4.2 Determination of surface morphology of..... 40

the synthesized copolymers

3.4.3 Determination of the thermal properties of..... 41

the synthesized copolymers

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Page

3.5 Water absorbency of the copolymers..... 41

3.5.1 In distilled water..... 41

3.5.2 Absorbency under load..... 41

3.5.3 Kinetics of absorption of the copolymers..... 42

3.6 Determination of silica retained in the gel by sinteration..... 42

CHAPTER IV: RESULTS AND DISCUSSION..... 43

4.1 Characterization of the functional groups of the copolymers by FTIR..... 43

4.2 Surface morphology of the synthesized copolymers..... 49

4.3 Effect of itaconic acid concentration 51

4.3.1 Effect of itaconic acid concentration (mole percent)..... 51

on the water absorbency of the synthesized copolymers

4.3.2 Effect of itaconic acid concentration (mole percent)..... 53

on the absorbency under load of the synthesized copolymers

4.3.3 Effect of itaconic acid concentration (mole percent)..... 55

on the swelling kinetics of the synthesized copolymers

4.4 Effect of type of silica..... 57

4.4.1 Effect of type of silica on the water absorbency..... 57

of the synthesized copolymers

Page

4.4.2 Effect of type of silica on the absorbency under load..... 59
of the synthesized copolymers

4.4.3 Effect of type of silica on the swelling kinetics..... 61

4.5 Effect of silica concentration..... 63

4.5.1 Effect of silica concentration on the water absorbency..... 63
of the synthesized copolymers

4.5.2 Effect of silica concentration on the absorbency under load..... 65
of the synthesized copolymer

4.5.3 Effect of silica concentration on the swelling kinetics..... 68
of the synthesized copolymers

4.6 Effect of water temperature on the water absorbency..... 70

4.7 Thermal properties of the synthesized copolymers..... 72

4.8 The silica retained in the gel..... 74

4.9 The role of silica in the synthesized copolymers..... 75

CHAPTER V: CONCLUSIONS AND SUGGESTION..... 77

5.1 Conclusions..... 77

5.2 Suggestions for future work..... 79

REFERENCES..... 80

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Page

APPENDIX..... 87

APPENDIX A..... 88

VITAE..... 89

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE **Page**

2.4 Typical properties of silica fillers..... 31

3.1 Silica type..... 37

4.1 The infrared absorption of functional groups in..... 47
silica aerosil 90, silica aerosil 200, and silica aerosil 300

4.2 The infrared absorption of functional groups in..... 48
polyacrylamide, poly[acrylamide-*co*-(itaconic acid)],
polyacrylamide/silica composites, and
poly[acrylamide-*co*-(itaconic acid)]/silica composites

4.3 Effect of itaconic acid concentration (mole percent)..... 51
on the water absorbency

4.4 Effect of itaconic acid concentration (mole percent)..... 53
on the absorbency under load

4.5 Effect of itaconic acid concentration (mole percent)..... 55
on the swelling kinetics

4.6 Effect of type of silica on the water absorbency..... 57

4.7 Effect of type of silica on the absorbency under load..... 59

4.8 Effect of type of silica on the swelling kinetics..... 61

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

TABLE **Page**

4.9 Effect of silica concentration on the water absorbency..... 63

4.10 Effect of silica concentration on the absorbency under load 0.28 psi..... 65

4.11 Effect of silica concentration on the absorbency under load 0.70 psi..... 66

4.12 Effect of silica concentration on the swelling kinetics..... 68

4.13 Effect of water temperature on the water absorbency..... 70

4.14 The silica retained in the gel, at various silica concentrations..... 74

4.15 The silica retained in the gel, at various types of silica..... 74

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE **Page**

2.1 Mechanism of swelling of superabsorbent polymers..... 14

2.2 Schematic structure of superabsorbent polymer composites..... 19

4.1 Infrared spectrum of silica aerosil 90..... 43

4.2 Infrared spectrum of silica aerosil 200..... 44

4.3 Infrared spectrum of silica aerosil 300..... 44

4.4 Infrared spectrum of polyacrylamide..... 45

4.5 Infrared spectrum of poly[acrylamide-*co*-(itaconic acid)]..... 45

4.6 Infrared spectrum of polyacrylamide/silica composites..... 46

4.7 Infrared spectrum of poly[acrylamide-*co*-(itaconic acid)]/silica composites. 46

4.8 SEM photograph of poly[acrylamide-*co*-(itaconic acid)]..... 50

4.9 SEM photograph of polyacrylamide/silica composites..... 50

4.10 SEM photograph of poly[acrylamide-*co*-(itaconic acid)]/silica composites.. 50

4.11 Effect of itaconic acid concentration (mole percent)..... 52
on the water absorbency

4.12 Effect of itaconic acid concentration (mole percent)..... 54
on the absorbency under load

FIGURE **Page**

4.13 Effect of itaconic acid concentration (mole percent)..... 56
on the swelling kinetics

4.14 Effect of type of silica on the water absorbency..... 58

4.15 Effect of type of silica on the absorbency under load..... 60

4.16 Effect of type of silica on the swelling kinetics..... 62

4.17 Effect of silica concentration on the water absorbency..... 64

4.18 Effect of silica concentration on the absorbency under load 0.28 psi..... 66

4.19 Effect of silica concentration on the absorbency under load 0.70 psi..... 67

4.20 Effect of silica concentration on the swelling kinetics..... 69

4.21 Effect of water temperature on the water absorbency..... 71

4.22 DSC thermograms of the synthesized copolymers..... 73

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

SAPs	superabsorbent polymers
HWAPs	highly water absorbing polymers
SAPC	superabsorbent polymer composites
IA	itaconic acid
AM	acrylamide
N-MBA	N,N'- methylenebisacrylamide
WAC	water absorption capacity
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
SEM	scanning electron microscopy
DSC	differential scanning calorimetry
$g\ g^{-1}$	gram per gram
°C	degrees Celsius
rpm	round per minute
h	hour
min	minute
g	gram
wt	weight
%T	percentage transmittance

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

mm	millimeter
nm	nanometer
μm	micrometer
%wt	percent weight
KBr	potassium bromide
cm^3	cubic centimeter
g/g	gram per gram
mol dm^{-3}	mole per cubic decimeter
dm^3	cubic decimeter
kV	kilovolt
cm^{-1}	reciprocal centimeter, wave number
Q	the ratio of the final swollen volume to the original unswollen volume of the network
V_1	the molar volume of solvent
$\overline{M}_c$	the average molecular weight of polymer between crosslinks
$\overline{M}_n$	the number average molecular weight of the uncross-linked polymer
I	the degree of ionization of polymer electrolyte

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

S*	ionic strength of salt solution added
V_u	the molar volume of polymer repeating unit
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
k_{tc}	the rate constant for the termination step by combination
k_{td}	the rate constant for the termination step by disproportion
Φ_p	the volume fraction of polymer in the swollen gel
χ_{12}	the Flory-Huggins interaction parameter between solvent and polymer
S	the swelling ratio
q	the mole fraction of crosslinked units
ΔG	free enthalpy
ΔS	entropy
ΔH	enthalpy
APS	ammonium persulfate
TMED	*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine
KPS	potassium persulfate

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

TEGDA	triethylene glycol diacrylate
MSAS	sodium methallylsulfonate

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย