

จลนพลศาสตร์ของกระบวนการการเกิดพอลิเมอร์แบบ โฟม

นางสาวเพชรรัตน์ โพธิ์ทิพย์



สถาบันวิทยบริการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาค้นคว้าหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-635-001-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# **KINETICS OF FOAMED POLYMERIZATION PROCESS**



**Miss Petcharat Potipin**

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

**Department of Materials Science**

**Graduate School**

**Chulalongkorn University**


**Academic Year 1996**

**ISBN 974-635-001-3**


Thesis Title      Kinetics of Foamed Polymerization Process  
By                    Miss Petcharat Potipin  
Department        Materials Science  
Thesis Advisor     Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit, M.S.

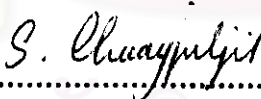
---


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

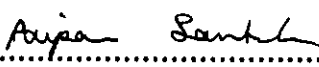
  
..... Dean of Graduate School  
(Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

  
..... Chairman  
(Associate Professor Werasak Udomkichdecha, Ph.D.)

  
..... Thesis Advisor  
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit, M.S.)

  
..... Thesis Co-Advisor  
(Anucha Euapermkiati, Ph.D.)

  
..... Member  
(Assistant Professor Paiparn Santisuk, M. Met.)

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิจัยวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

เพชรรัตน์ โพธิ์พิชญ์ : จลนพลศาสตร์ของกระบวนการการเกิดพอลิเมอร์แบบโฟม  
(KINETICS OF FOAMED POLYMERIZATION PROCESS) อาจารย์ที่ปรึกษา :  
รศ. เสาวรณีย์ ช่างจตุจักร, 109 หน้า. ISBN 974-635-001-3

เป็นครั้งแรกที่มีการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการเกิดพอลิเมอร์แบบโฟมของอะครีลาไมด์ เริ่มด้วยการศึกษาการสังเคราะห์และการตรวจสอบกราฟโคพอลิเมอร์ของเม็บบกับอะครีลาไมด์ และพอลิอะครีลาไมด์ไฮโดรเจล โดยใช้ โฟมที่เตรียมเปอร์ดิวซ์เฟดเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาด้วยกระบวนการการเกิดพอลิเมอร์แบบโฟม และได้ศึกษาการคัดสายโซ่ของเม็บบละลายน้ำในภาวะที่มีโซเดียมคาร์บอเนตอยู่ในปฏิกิริยาและพบว่าน้ำหนักโมเลกุลของเม็บบลดลง ระบบการเกิดพอลิเมอร์แบบโฟมของอะครีลาไมด์โดยใช้โฟมที่เตรียมเปอร์ดิวซ์เฟดเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาภายใต้ภาวะที่อุณหภูมิคงที่ ถูกเลือกให้เป็นระบบที่ใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ ความเข้มข้นของอะครีลาไมด์มอนอเมอร์ และตัวริเริ่มปฏิกิริยาโฟมที่เตรียมเปอร์ดิวซ์เฟดอยู่ในช่วง 2.44 ถึง 3.66 โมลต่อลิตร และ  $1.22 \times 10^{-3}$  ถึง  $6.10 \times 10^{-3}$  โมลต่อลิตร ตามลำดับ อุณหภูมิอยู่ในช่วง  $70 - 90^{\circ}\text{C}$  ได้ประยุกต์เทคนิคคิฟเฟอร์เรนเจียสแกนนิ่งคาลอริเมทรีมาใช้ในการวัดค่าทางจลนพลศาสตร์ อัตราเริ่มต้นของปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ยกกำลัง 1.21 และตัวริเริ่มปฏิกิริยา ยกกำลัง 0.5 สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ ( $R_p$ ) เท่ากับ  $R_p = K[AM]^{1.21}[K_2S_2O_8]^{0.5}$  ใช้คำนวณ ค่าคงที่อัตราเร็วรวมเฉลี่ยที่อุณหภูมิ  $70^{\circ}\text{C}$  มีค่าเท่ากับ  $5.45 \times 10^{-3}$  ลิตร ต่อ โมล-วินาที ค่าพลังงานกระตุ้นรวมมีค่าเท่ากับ 58.4 กิโลจูลต่อโมล

ได้ศึกษาผลกระทบทางความร้อนต่อการเกิดพอลิเมอร์แบบโฟมของอะครีลาไมด์ ภายใต้ภาวะที่อุณหภูมิไม่คงที่ โดยในระหว่างการเกิดพอลิเมอร์นั้น อุณหภูมิของระบบถูกปล่อยให้สูงขึ้นเนื่องจากความร้อนที่ปลดปล่อยออกจากปฏิกิริยา อุณหภูมิที่สูงขึ้นจะนำไปสู่การเกิดปฏิกิริยาการเร่งด้วยตนเองในระบบ ขนาดการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ใหญ่ขึ้น ปริมาณสารที่เข้าทำปฏิกิริยาที่มากขึ้น และอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ที่น้อยลงทำให้ อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาการเร่งด้วยตนเองในระบบ ปฏิกิริยาการเร่งด้วยตนเองทำให้ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์และการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์มีค่าสูงขึ้น

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์.....  
สาขาวิชา.....วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์.....  
ปีการศึกษา 2539.....

ลายมือชื่อนิติต...../เพชรรัตน์ โพธิ์พิชญ์.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....เสาวรณีย์ ช่างจตุจักร.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

\*\*C527119 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY  
KEY WORD: KINETICS/FOAMED POLYMERIZATION/AUTOACCELERATION/ACRYLAMIDE  
PETCHARAT POTIPIN : KINETICS OF FOAMED POLYMERIZATION PROCESS.  
THESIS ADVISOR : ASSO. PROF.SAOWAROJ CHUAYJULJIT, M.S. 109 pp.  
ISBN 974-635-001-3

The kinetics of foamed polymerization of acrylamide were studied for the first time. These studies began with the synthesis and characterization of the starch-g-polyacrylamide and polyacrylamide homopolymer using potassium persulphate as initiator by the foamed polymerization process. The chain scission of the water soluble starch in the presence of alkali foaming agent,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , was found in that its molecular weight was reduced. The kinetics of foamed polymerization of acrylamide using potassium persulphate as initiator under the isothermal condition were studied. The acrylamide monomer and potassium persulphate initiator concentrations studied were ranged from 2.44 to 3.66 mol/L and from  $1.22 \times 10^{-3}$  to  $6.10 \times 10^{-3}$  mol/L, respectively. The studied temperature was ranged from 70 to 90°C. The differential scanning calorimetry (DSC) technique was used for the measurement of polymerization kinetics. The dependences of the initial rate of polymerization on monomer and initiator concentrations were found to be raised to 1.21 and 0.50 power, respectively. The rate of polymerization ( $R_p$ ) is  $R_p = K[\text{AM}]^{1.21}[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]^{0.5}$ . The average overall rate constant at 70°C is  $5.45 \times 10^{-3}$  L/mol-s. The overall activation energy is 58.4 kJ/mol.

The thermal effect of the foamed polymerization of acrylamide under non-isothermal condition was studied. During the course of polymerization, the temperature of the system was allowed to rise exothermically and led to the occurrence of autoacceleration reaction in the system. It was also found that the larger scale of polymer synthesis, the increase in the reaction mass and the lower surface area/volume ratio of reactor enhanced the rise in temperature and autoacceleration reaction in the system. The autoacceleration reaction leads to the higher polymerization rate and the higher monomer conversion to polymer.

ภาควิชา วิศวกรรมศาสตร์  
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ ฯ  
ปีการศึกษา 2539

ลายมือชื่อนิสิต ทศพร ทศพร  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผอ.ดร. ใจบุญใจ  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม [Signature]



## ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her sincere gratitude and appreciation to her advisor, Assoc. Prof. Saowaroj Chuayjuljit and to her co-advisor, Dr. Anucha Euapermkiati, for their invaluable guidance, and encouragement throughout the course of these studies.

The author also wishes to thank Assoc. Prof. Dr. Weresak Udomkichdecha, and Asst. Prof. Paiparn Santisuk for serving as chairperson and member of thesis committee, respectively.

The research grant supported by the National Metal and Materials Technology Centre (MTEC), the Graduate School, Chulalongkorn University, and the National Research Council of Thailand (NRCT) are greatly appreciated.

She wishes to express her sincere thanks to Dr. Saran Poshyachinda of MTEC and Dr. Nopporn Pramojanee of the Bank of Thailand for their advices on the polymerization kinetic studies and the kinetic analysis of polymerization by differential scanning calorimetry (DSC). Thanks are also extended to all of the officers at MTEC who offered their assistance during the course of research.

Finally, she would like to thank her grandparents for their patience, support and encouragement over the years of the studies. Special appreciation is going to her relatives and all of good friends for their love, sympathy and encouragement throughout the studies.

## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI) .....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH) .....	v
ACKNOWLEDGEMENTS .....	vi
LIST OF TABLES .....	xi
LIST OF FIGURES .....	xii
NOMENCLATURE .....	xvi
CHAPTER	
I INTRODUCTION	
1.1 Introduction .....	1
1.2 Objectives .....	2
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 Soluble Polymers .....	5
2.2 The Foamed Polymerization Process .....	14
2.2.1 Monomers.....	16
2.2.2 Backbone Polymers .....	17
2.2.3 Initiators .....	17
2.2.4 Foaming Agents and Viscosifiers.....	17

CHAPTER	PAGE
2.2.5 Chain Transfer Agents .....	18
2.2.6 Crosslinking Agents .....	18
2.3 Kinetics of Radical Chain Polymerization .....	21
2.3.1 Polymerization Mechanism .....	22
2.3.2 Rate of Polymerization .....	25
2.2.3 Autoacceleration.....	30
2.4 Literature Survey .....	33
<b>III EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Chemicals, Equipments and Glasswares	
3.1.1 Chemicals .....	39
3.1.2 Equipments and Glasswares .....	40
3.2 Instruments .....	41
3.3 Experimental : Preliminary Studies	
3.3.1 Synthesis and Characterization of Starch-g- Polyacrylamide via the Foamed Polymerization Process .....	41
3.3.2 Study of Degradation of Starch Backbone in the Presence of Alkali Foaming Agent .....	44
3.3.3 Synthesis and Characterization of Polyacrylamide via the Foamed Polymerization Process .....	44
3.4 Studies of the Kinetics of Isothermal Foamed	



CHAPTER	PAGE
Polymerization of Acrylamide	
3.4.1 Initial Rate of the Foamed Polymerization.....	46
3.4.2 Initial Rate Dependency on Monomer Concentration .....	49
3.4.3 Initial Rate Dependency on Initiator Concentration .....	50
3.4.4 The Effect of Polymerization Temperature on Initial Rate .....	50
3.5 Study of Thermal Effects of the Foamed Polymerization of Acrylamide	
3.5.1 Temperature Profile during the Course of Polymerization in the Ampoule .....	51
3.5.2 Conversion Profile during the Course of Polymerization in Ampoules.....	52
3.5.3 The Effect of Reaction Scale for the Polymer Synthesis on Temperature Profile and Conversion Profile .....	53
3.5.4 The Effect of Surface Area /Volume Ratio of Ampoule on Temperature Profile and Conversion Profile.....	54
3.5.5 The Effect of Reaction Mass on Temperature Profile and Conversion Profile.....	54

CHAPTER	PAGE
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	
4.1 Study of Chemical Structure of Starch-g-Polyacrylamide and the Basic Mechanism for Graft Copolymerization .....	56
4.2 Study of Degradation of Starch Backbone in the Presence of Alkaline Foaming Agent.....	59
4.3 Study of Chemical Structure of Polyacrylamide and the Basic Mechanism for Polymerization of Acrylamide.....	66
4.4 Kinetic Analysis of Isothermal Foamed Polymerization of Acrylamide .....	70
4.4.1 Initial Rate Dependency on Monomer Concentration .....	73
4.4.2 Initial Rate Dependency on Initiator Concentration .....	80
4.4.3 The Effect of Polymerization Temperature on Initial Rate .....	85
4.5 The Thermal Effects for the Foamed Polymerization of Acrylamide .....	89
4.6 The Effects of Reaction Scale ,Surface Area/Volume Ratio of Ampoules and Reaction Mass on Temperature Profile and Conversion Profile.....	93
<b>V CONCLUSION AND SUGGESTION</b>	
5.1 Conclusion .....	99
5.3 Suggestion .....	102
REFERENCES.....	104
VITA.....	109

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Classification of water soluble polymers.....	11
2.2 Applications of water soluble polymers.....	12
3.1 Chemicals used.....	39
3.2 Foamed polymerization recipe I .....	42
3.3 Foamed polymerization recipe II .....	45
3.4 Foamed polymerization recipe III .....	55
4.1 Peak Assignments of IR spectrum of the starch-g- polyacrylamide.....	57
4.2 Appearance of products from the reaction of carbohydrates/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	60
4.3 Peak Assignments of IR spectrum of the water soluble starch and degradative starch.....	60
4.4 Peak Assignments of IR spectrum of polyacrylamide.....	68
4.5 Heat of polymerization and limiting acrylamide conversion in the foamed polymerization of acrylamide with variation of acrylamide concentration.....	75
4.6 Heat of polymerization and limiting acrylamide conversion in the foamed polymerization of acrylamide with variation of potassium persulphate concentration...	81
4.7 Heat of polymerization and limiting acrylamide conversion in the foamed polymerization of acrylamide with variation of polymerization temperature .....	87
4.8 Reaction conditions, limiting acrylamide conversions and initial rates of polymerization of the non-isothermal foamed polymerization of acrylamide.....	94

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Monomer distribution and segmental disposition of water soluble copolymers.....	6
2.2 Functional groups imparting water solubility.....	6
2.3 Structural dependence upon molecular shapes of water soluble copolymers in aqueous media.....	7
2.4 Rheological characteristics of water soluble polymers.....	9
2.5 Square-root dependence of the rate of free radical polymerization on benzoyl peroxide concentration.....	28
2.6 First-order dependence of the rate of free radical polymerization on methyl methacrylate concentration.....	28
2.7 Dependence of the polymerization rate and polymer molecular weight on polymerization temperature for the thermal self-initiated polymerization of styrene.....	30
2.8 Autoacceleration in the benzoyl peroxide initiated polymerization of methyl methacrylate in benzene at 50° C.....	31

FIGURE	PAGE
4.1 IR spectrum of starch-g-polyacrylamide.....	57
4.2 IR spectrum of water soluble starch.....	61
4.3 IR spectrum of degradative starch.....	61
4.4 DSC thermogram of water soluble starch.....	62
4.5 DSC thermogram of degradative starch.....	62
4.6 TGA thermogram of water soluble starch.....	63
4.7 TGA thermogram of degradative starch.....	63
4.8 IR spectrum of polyacrylamide.....	67
4.9 DSC thermogram (scanning mode)of the foamed polymerization of acrylamide .....	71
4.10 DSC thermogram of the isothermal foamed polymerization of acrylamide at 70° C.....	72
4.11 The plot of percentage of monomer conversion vs. time in acrylamide polymerization in the foamed system at 70°C .....	72
4.12 DSC thermograms of the isothermal foamed polymerization of acrylamide at 70°C with variation of [AM].....	74
4.13 The plot of percentage of monomer conversion vs. time of acrylamide polymerization in the foamed system at 70°C with variation of [AM].....	76
4.14 Log-log plot of $R_p$ vs. [AM] of acrylamide	

FIGURE	PAGE
polymerization in the foamed system at 70°C.....	76
4.15 DSC thermograms of the isothermal foamed polymerization of acrylamide at 70°C with variation of $[K_2S_2O_8]$ .....	81
4.16 The plot of percentage of monomer conversion vs. time of acrylamide polymerization in the foamed system at 70°C with variation of $[K_2S_2O_8]$ .....	82
4.17 Log-log plot of $R_p$ vs. $[K_2S_2O_8]$ of acrylamide polymerization in the foamed system at 70°C.....	83
4.18 DSC thermograms of the isothermal foamed polymerization of acrylamide with variation of temperature of polymerization.....	87
4.19 The plot of percentage of monomer conversion vs.time of acrylamide polymerization in the foamed system with variation of polymerization temperature .....	88
4.20 The Arrhenius plot of $\log R_p$ vs. $1/T$ for acrylamide polymerization in the foamed system.....	88
4.21 Temperature profile for the non-isothermal foamed polymerization of acrylamide.....	90
4.22 Conversion profile for the non-isothermal foamed polymerization of acrylamide.....	91
4.23 Temperature and conversion profiles for the non-	

FIGURE	PAGE
isothermal foamed polymerization of acrylamide with variation of reaction scales.....	95
4.24 Temperature and conversion profiles for the non- isothermal foamed polymerization of acrylamide with variation of surface area/volume ratios of ampoule reactor.....	96
4.25 Temperature and conversion profiles for the non- isothermal foamed polymerization of acrylamide with variation of reaction mass .....	97

## NOMENCLATURE

- $\eta$  : The intrinsic viscosity  
 $R^\bullet$  : The primary radical  
 $M_1^\bullet$  : The propagating radical containing one monomer molecule  
 $M_n^\bullet$  : The propagating radical containing n monomer molecules  
 $S_2O_8^{2-}$  : The persulphate anion  
 $SO_4^{\bullet-}$  : The radical of sulphate anion  
 $HSO_4^-$  : The hydrogen sulphate anion  
 $\bullet OH$  : The hydroxy radical  
 $SOH$  : Starch backbone  
 $SO^\bullet$  : Starch macroradical  
 $k_d$  : The rate constant for the initiator dissociation reaction  
 $k_i$  : The rate constant for the initiation reaction  
 $k_p$  : The rate constant for the propagation reaction  
 $k_{tc}$  : The rate constant for the termination by combination reaction  
 $k_{td}$  : The rate constant for the termination by disproportionation reaction  
 $k_{tr}$  : The rate constant for chain-transfer reaction  
 $k_a$  : The rate constant for the association reaction of acrylamide and the radical of sulphate anion  
 $k_H$  : The rate constant for the reaction between the radical of sulphate anion and water  
 $R_i$  : The rate of the initiation reaction  
 $R_p$  : The rate of the polymerization or of the propagation reaction  
 $R_t$  : The rate of the termination reaction  
 $[M]$  : The monomer concentration



- [ I ] : The initiator concentration
- [ M\* ] : The total concentration of all of growing radicals
- $(\text{SO}_4^{\cdot-}\text{O}_4\text{S})$  : The sulphate radicals in the compact cage
- $\{\text{SO}_4^{\cdot-}\text{O}_4\text{S}\}$  : The sulphate radicals in the diffused cage
- $\left\{\text{SO}_4^{\cdot-}\text{O}_4\text{S}\right\}_M$  : The complex association between the monomer and the radical of sulphate anion
- P : The dead ended polymer
- f : The initiator efficiency
- A : The collision frequency factor
- $E_a$  : The activation energy
- K : The overall rate constant
- R : The gas constant
- AM : Acrylamide
- S-g-PA : Starch graft polyacrylamide
- WSS : Water soluble starch
- NaEDTA : Sodium ethylenediamine tetraacetate
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : Sodium carbonate
- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  : Potassium persulphate
- $\text{CH}_3\text{COOH}$  : Acetic acid
- $\text{HNO}_3$  : Nitric acid
- $\text{H}_2\text{O}$  : Water
- FT-IR : Fourier transform Infra-red spectroscopy
- DSC : Differential scanning calorimeter
- TGA : Thermogravimetric analyzer
- C : The percentage of acrylamide conversion at a given time
- $\alpha$  : The percentage of acrylamide conversion at a given time in the isothermal exotherm
- $\Delta H_I$  : The total isothermal exotherm

$\Delta H_s$	: The total scanning exotherm
$T_m$	: The maximum temperature of non-isothermal foamed : polymerization system
$T_b$	: The water bath temperature
o.d.	: Outer diameter
g.	: Gram
mol/L	: Mole per litre
M	: Molar or mole per litre
ml.	: Millilitre
cm. <sup>3</sup>	: Cubic centimetres
cm.	: Centimetre
mol/L-s	: Mole per litre per second
mol/Lx10 <sup>3</sup>	: 10 <sup>-3</sup> times mol/L
mol/L-s x10 <sup>3</sup>	: 10 <sup>-3</sup> times mol/L-s
L/mol-s	: Litre per mole per second
sec	: Second
min	: Minute
rpm	: Round per minute
%	: Percent
J/g	: Joule per gram
mol/kg	: Mole per kilogram
mmol/kg	: Millimole per kilogram
kcal/mol	: Kilocalory per mole
kJ/mol	: Kilojoule per mole
kcal/deg.mol	: Kilocalory per degree per mole
ppm.	: Part per million
°C	: Degree in Celsius
K	: Degree in Kelvin
vs.	: Versus
Us. Pat.	: United States of American Patent
Eur. Pat.	: European Patent