

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้โดยปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระของมอนอเมอร์ 2 ชนิด ได้แก่ อะคริลาไมด์และกรดมาเลอิก ริเริ่มปฏิกิริยาด้วยสารริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ คือ แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (Ammonium persulfate, APS) และ เอ็น,เอ็น',เอ็น',เอ็น'-เทตระเมทิลเอทิลีนไดเอมีน (N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, TEMED) สารเชื่อมขวางคือ เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (N,N'-Methylenebisacrylamide, MBA) ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ผลิตรัศมีที่ได้มีลักษณะเป็นเจล

4.1 ผลของตัวแปรต่าง ๆ ในการเกิดปฏิกิริยาต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิก

4.1.1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิก

ค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 30 45 และ 60 องศาเซลเซียสแสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิก

อุณหภูมิ (°C)	ค่าการดูดซึมน้ำ (กรัม/กรัมพอลิเมอร์แห้ง)
30	0
45	62
60	44

ภาวะที่ทำปฏิกิริยา : อัตราส่วนโดยโมลของอะคริลาไมด์ : กรดมาเลอิก 0.090 : 0.010, สารริเริ่มปฏิกิริยา (APS) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม (TEMED) ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง สารเชื่อมขวาง (MBA) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง ความเร็วรอบในการกวน 250 รอบ/นาที เวลา 30 นาที อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 45 มิลลิลิตร/นาที (เพิ่มเป็น 60 มิลลิลิตร/นาทีเป็นเวลา 5 นาที)

ปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (Free radical copolymerization) เริ่มปฏิกิริยาโดยการสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal decomposition) ของสารริเริ่มปฏิกิริยา ทำให้อนุมูลของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลง เพราะมีการเพิ่มขึ้นของอัตราการสิ้นสุดปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยาถ่ายโอน (Transfer reaction) ผลของอนุมูลของปฏิกิริยาต่อความสามารถในการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้แสดงดังตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอนุมูลในการทำปฏิกิริยา ค่าการดูดซึมน้ำจะมีค่าลดลง เนื่องจากเมื่อเพิ่มอนุมูลในการทำปฏิกิริยามีผลทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง เพราะมีปริมาณของโซ่สั้น (short kinetic chains) เพิ่มขึ้น โซ่สั้นเหล่านี้จะมีผลทำให้ค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าลดลง และเมื่อลดอนุมูลในการทำปฏิกิริยาเป็น 30 องศาเซลเซียส พบว่าปฏิกิริยาไม่เกิดขึ้น

4.1.2 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วมอะครีลาไมด์/กรดมาเลอิก

ค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยา 30, 45 และ 60 นาทีแสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วมอะครีลาไมด์/กรดมาเลอิก

เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ค่าการดูดซึมน้ำ (กรัม/กรัมพอลิเมอร์แห้ง)
30	62
45	60
60	60

ภาวะที่ทำปฏิกิริยา : อัตราส่วนโดยโมลของอะครีลาไมด์ : กรดมาเลอิก 0.090 : 0.010, สารริเริ่มปฏิกิริยา (APS) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม (TEMED) ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง สารเชื่อมขวาง (MBA) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง ความเร็วรอบในการกวน 250 รอบ/นาที อนุมูล 45 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 45 มิลลิลิตร/นาที (เพิ่มเป็น 60 มิลลิลิตร/นาทีเป็นเวลา 5 นาที)

จากตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา ค่าการดูดซึมน้ำไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก เป็นเพราะว่าปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันได้ดำเนินจนเสร็จสิ้นภายในเวลาไม่เกินกว่า 30 นาที ทำให้เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจึงไม่มีผลต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์

4.1.3 อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์เซชันต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิก

ค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนจาก 45 มิลลิลิตรต่อนาทีเป็น 60 มิลลิลิตรต่อนาทีเป็นเวลา 5 นาทีแสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผลของอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์เซชันต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิก

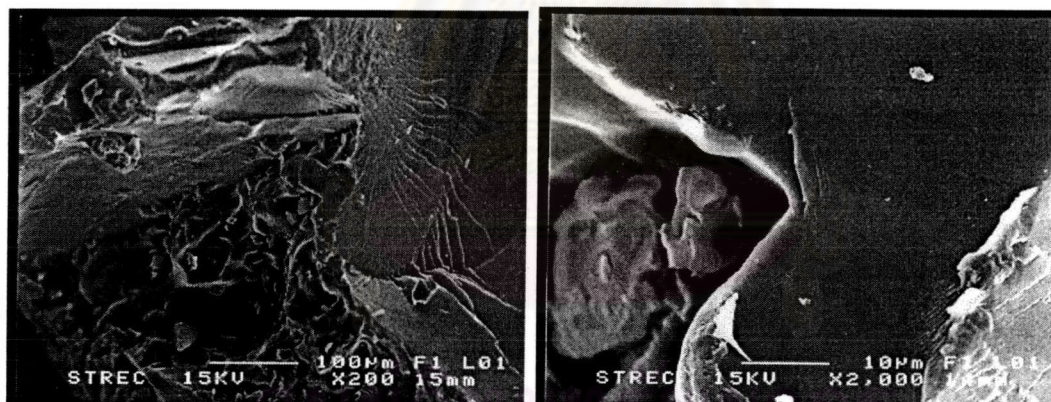
อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน	ค่าการดูดซึมน้ำ (กรัม/กรัมพอลิเมอร์แห้ง)
อัตราการไหลคงที่ (45 มิลลิลิตร/นาที)	278 ± 32
อัตราการไหลเพิ่มขึ้นจาก 45 เป็น 60 มิลลิลิตร/นาทีเป็นเวลา 5 นาที	305 ± 26

ภาวะที่ทำปฏิกิริยา : อัตราส่วนโดยโมลของอะคริลาไมด์ : กรดมาเลอิก 0.090 : 0.010, สารริเริ่มปฏิกิริยา (APS) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม (TEMED) ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง สารเชื่อมขวาง (MBA) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง ความเร็วรอบในการกวน 250 รอบ/นาที อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที

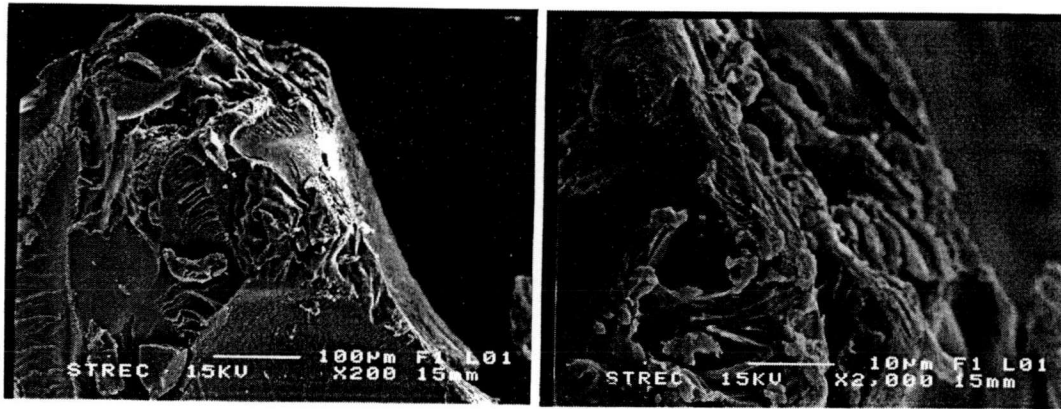
การสังเคราะห์พอลิเมอร์ในงานวิจัยนี้ได้ผ่านก๊าซไนโตรเจนลงในสารละลายด้วยท่อนำก๊าซตลอดการทดลองเพื่อให้ก๊าซไนโตรเจนทำหน้าที่ไล่ก๊าซออกซิเจนซึ่งเป็นตัวยับยั้งปฏิกิริยาและทำให้เกิดฟองในสารละลายระหว่างที่กลายเป็นเจลเพื่อทำให้เกิดรูพรุนภายในโครงสร้างพอลิเมอร์เพิ่มมากขึ้น

Chen และคณะ (1998) สังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำที่มีรพูนสูงเพื่อเพิ่มอัตราการดูดซึมน้ำโดยอาศัยเทคนิค Gas blowing หรือ ปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเกิดโฟม รพูนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีรัศมีประมาณ 200-300 ไมโครเมตร ในปฏิกริยาประกอบไปด้วยมอนอเมอร์, สารเชื่อมขวาง, Foam stabilizer, กรด, สารริเริ่มปฏิกริยา และ Foaming agent คือ โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NaHCO_3) ทำปฏิกริยากับกรดเกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

จากตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนระหว่างทำปฏิกริยาเป็นเวลา 5 นาทีซึ่งเป็นช่วงเวลาที่เกิดปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชัน ค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าสูงขึ้นจาก 278 ± 32 กรัม/กรัมพอลิเมอร์แห้งเป็น 305 ± 26 กรัม/กรัมพอลิเมอร์แห้ง แสดงว่าการเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนมีผลทำให้เกิดรพูนภายในโครงสร้างพอลิเมอร์เพิ่มมากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.1 ที่อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนคงที่กับรูปที่ 4.2 ที่อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็นเวลา 5 นาที ทำให้ความสามารถในการกักเก็บน้ำภายในโครงสร้างของพอลิเมอร์มีมากขึ้นด้วย



รูปที่ 4.1 ภาพ SEM ของ poly[acrylamide-co-(maleic acid)] อัตราส่วนโดยโมลอะคริลาไมด์: กรดมาเลอิกเท่ากับ 0.090 : 0.010 ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง ปริมาณสารริเริ่มปฏิกริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง และปริมาณสารริเริ่มปฏิกริยา ร่วร้อยละ 10 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนคงที่ (45 มิลลิลิตร/นาที) (ค่าการดูดซึมน้ำ 278 ± 32 กรัม/กรัมพอลิเมอร์แห้ง)



รูปที่ 4.2 ภาพ SEM ของ poly[acrylamide-co-(maleic acid)] อัตราส่วนโดยโมลอะคริลาไมด์: กรดมาเลอิกเท่ากับ 0.090 : 0.010 ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง และปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยา ร่วมร้อยละ 10 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจาก 45 เป็น 60 มิลลิลิตร/นาทิตเป็นเวลา 5 นาที (ค่าการดูดซึมน้ำเท่ากับ 305 ± 26 กรัม/กรัมพอลิเมอร์ แห้ง)

4.2 ผลของปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วม อะคริลาไมด์/กรดมาเลอิก

4.2.1 ปริมาณสารเชื่อมขวางต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์/ กรดมาเลอิก

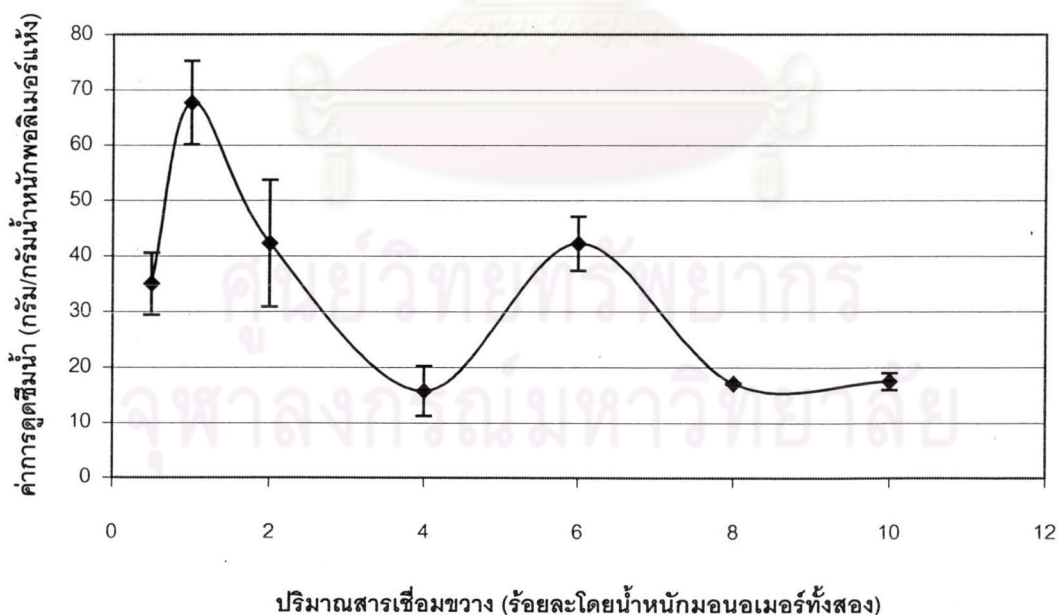
ผลของปริมาณสารเชื่อมขวาง คือ เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (*N,N'*-Methylenebisacrylamide, MBA) ต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้แสดงดังตาราง ที่ 4.4 และรูปที่ 4.3

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.4 ผลของค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่ปริมาณสารเชื่อมขวางต่าง ๆ

ปริมาณสารเชื่อมขวาง (ร้อยละโดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง)	ค่าการดูดซึมน้ำ (กรัม/กรัมพอลิเมอร์แห้ง)
0.5	35 ± 6
1.0	68 ± 8
2.0	42 ± 11
4.0	16 ± 4
6.0	42 ± 5
8.0	17 ± 0
10.0	17 ± 2

ภาวะที่ทำปฏิกิริยา : อัตราส่วนโดยโมลอะคริลาไมด์ : กรดมาเลอิก 0.090 : 0.010, สารริเริ่มปฏิกิริยา (APS) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม (TEMED) ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง ความเร็วรอบในการกวน 250 รอบ/นาที อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 45 มิลลิลิตร/นาที (เพิ่มเป็น 60 มิลลิลิตร/นาทีเป็นเวลา 5 นาที)



รูปที่ 4.3 ผลของปริมาณสารเชื่อมขวางต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิกที่สังเคราะห์ได้

สารเชื่อมขวางทำให้โครงสร้างภายในของพอลิเมอร์มีความแข็งแรงมากขึ้นและเป็นการลดโคพอลิเมอร์ที่ละลายได้ (soluble copolymer) จากรูปที่ 4.3 เมื่อเพิ่มปริมาณสารเชื่อมขวางจากร้อยละ 0.5 ไป 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง ค่าการดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้น แสดงว่าสารเชื่อมขวางมีผลทำให้โครงสร้างของโซ่พอลิเมอร์มีการเชื่อมขวางมากขึ้น และมีความยืดหยุ่นมากขึ้นในระดับหนึ่งที่ควบคุมการขยายขนาดของพอลิเมอร์ออกแล้วคืนตัวกลับมาจึงสามารถกักเก็บน้ำไว้ในโครงสร้างได้ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณสารเชื่อมขวางมากขึ้นต่อไป ค่าการดูดซึมน้ำกลับลดลง แสดงว่าปริมาณสารเชื่อมขวางมากเกินไปทำให้โครงสร้างของโซ่พอลิเมอร์มีความแข็งตึง และความยืดหยุ่นลดลงทำให้ไม่สามารถขยายตัวเพื่อกักเก็บน้ำไว้ในโครงสร้างได้ทำให้ค่าการดูดซึมน้ำลดลง โดยปริมาณสารเชื่อมขวางที่ให้ค่าการดูดซึมน้ำสูงสุด คือ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสองให้ค่าการดูดซึมน้ำ 68 ± 8 กรัม/กรัมพอลิเมอร์แห้ง

Kiatkamjornwong และคณะ (1999) พบว่าค่าสมมูลของการบวมตัวเป็นฟังก์ชันกับความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง ความสัมพันธ์นี้เกี่ยวข้องกับสัดส่วนของสมมูลการบวมตัว (Q) ซึ่งหาได้โดยปริมาตรของโคพอลิเมอร์เริ่มต้นกับตอนบวมตัวเต็มที่ ณ จุดสมมูลโดยค่าสมมูลการบวมตัวเป็นฟังก์ชันกับความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง ซึ่งอธิบายตามสมการของฟลอรี (Flory) ถ้าความหนาแน่นของการเชื่อมขวางไม่มากเกินไปและตัวทำละลายที่ดีสามารถสร้างสมมุติฐานได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$Q^{5/3} = \frac{\left(\frac{1}{2} - x_1\right)^2 \overline{M}_c}{v_1 \rho_0 v_{i,r}^{2/3} (1 - 3\overline{M}_c / \overline{M}_n)} \quad (4.1)$$

โดย	x_1	คือ	polymer-solvent interaction parameter
	v_1	คือ	ปริมาตรต่อโมลของตัวทำละลาย
	$v_{i,r}$	คือ	สัดส่วนโดยปริมาตรของพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวาง
	\overline{M}_c	คือ	น้ำหนักโมเลกุลของโซ่พอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวาง
	\overline{M}_n	คือ	น้ำหนักโมเลกุลของโซ่พอลิเมอร์ที่ไม่มีการเชื่อมขวาง
	ρ_0	คือ	ความหนาแน่นของพอลิเมอร์

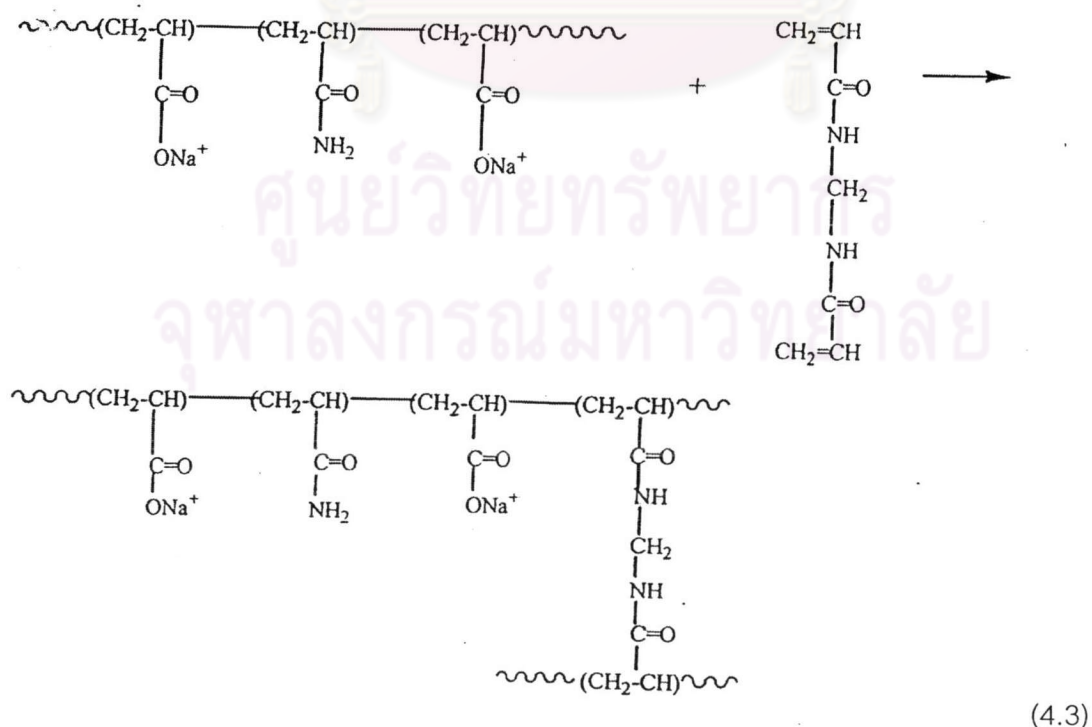
จากสมการที่ 4.1 ตัวแปรสำคัญที่อธิบายโครงสร้างพื้นฐานของพอลิเมอร์ คือ น้ำหนักโมเลกุลของโซ่พอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวาง (\bar{M}_c) และความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (ρ_x) ซึ่งมีความสัมพันธ์กันดังสมการที่ 4.2

$$\rho_x = \frac{1}{(\nu \bar{M}_c)} \quad (4.2)$$

โดย ν คือ ปริมาตรจำเพาะของพอลิเมอร์

ปริมาตรจำเพาะของพอลิเมอร์เป็นค่าที่บอกขนาดของพอลิเมอร์ว่าจะสามารถขยายตัวหรือพองตัวได้ เมื่อค่า \bar{M}_c สูงมาก ค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (ρ_x) ก็น้อยลง และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ของสมการที่ 4.1 และ 4.2 พบว่า สัดส่วนของสมดุกลการวมตัว (Q) แปรผกผันกับความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (ρ_x) ทำให้เมื่อเพิ่มปริมาณสารเชื่อมขวางให้กับมอนอเมอร์จึงส่งผลให้ความหนาแน่นของสารเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลทำให้พฤติกรรมของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำลดลงกล่าวคือ เมื่อ \bar{M}_c เพิ่มขึ้น ค่า Q จะลดลง

สมการที่ 4.3 แสดงการเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอนุมูลอิสระโดยใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์โดยใช้สารเชื่อมขวาง



4.2.2 ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วมอะครีลาไมด์/กรดมาเลอิก

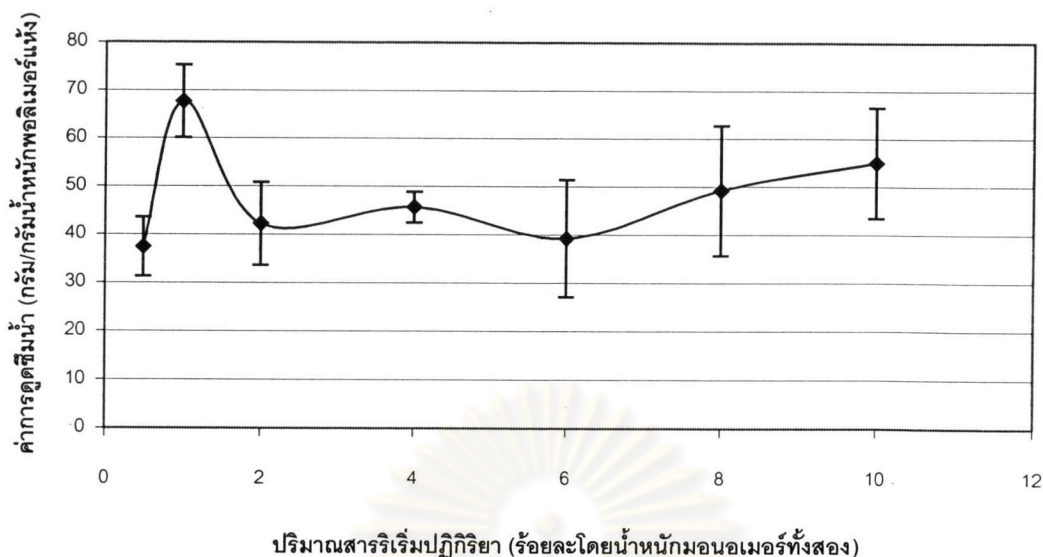
ผลของปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยา คือ แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (Ammonium persulfate, APS) ต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้แสดงดังตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.4

ตารางที่ 4.5 ผลของค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาต่างๆ

ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง)	ค่าการดูดซึมน้ำ (กรัม/กรัมพอลิเมอร์แห้ง)
0.5	37 ± 6
1.0	68 ± 8
2.0	42 ± 9
4.0	46 ± 3
6.0	39 ± 12
8.0	49 ± 14
10.0	55 ± 12

ภาวะที่ทำปฏิกิริยา : อัตราส่วนโดยโมลอะครีลาไมด์ : กรดมาเลอิก 0.090 : 0.010, สารเชื่อมขวาง (MBA) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม (TEMED) ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง ความเร็วรอบในการกวน 250 รอบ/นาที อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 45 มิลลิลิตร/นาที (เพิ่มเป็น 60 มิลลิลิตร/นาทีเป็นเวลา 5 นาที)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.4 ผลของปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วมอะครีลาไมด์/กรดมาเลอิกที่สังเคราะห์ได้

จากรูปที่ 4.4 เมื่อเพิ่มปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาจากร้อยละ 0.5 ไป 1.0 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง ค่าการดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้น แสดงว่าปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ง่ายขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาจากร้อยละ 1.0 ไป 10 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง ค่าการดูดซึมน้ำกลับลดลง แสดงว่า ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยามากเกินไปจนทำให้เกิดการถ่ายโอนโซ่ (Chain transfer) ทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันสิ้นสุดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีโซ่ที่สั้น คือ โซ่ที่สั้นนั้นมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำทำให้ความสามารถในการกักเก็บน้ำภายในโครงสร้างได้น้อยลงมีผลทำให้ค่าการดูดซึมน้ำลดลง โดยปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาที่ให้ค่าการดูดซึมน้ำสูงสุด คือ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสองให้ค่าการดูดซึมน้ำ 68 ± 8 กรัม/กรัมพอลิเมอร์แห้ง

4.2.3 ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิก

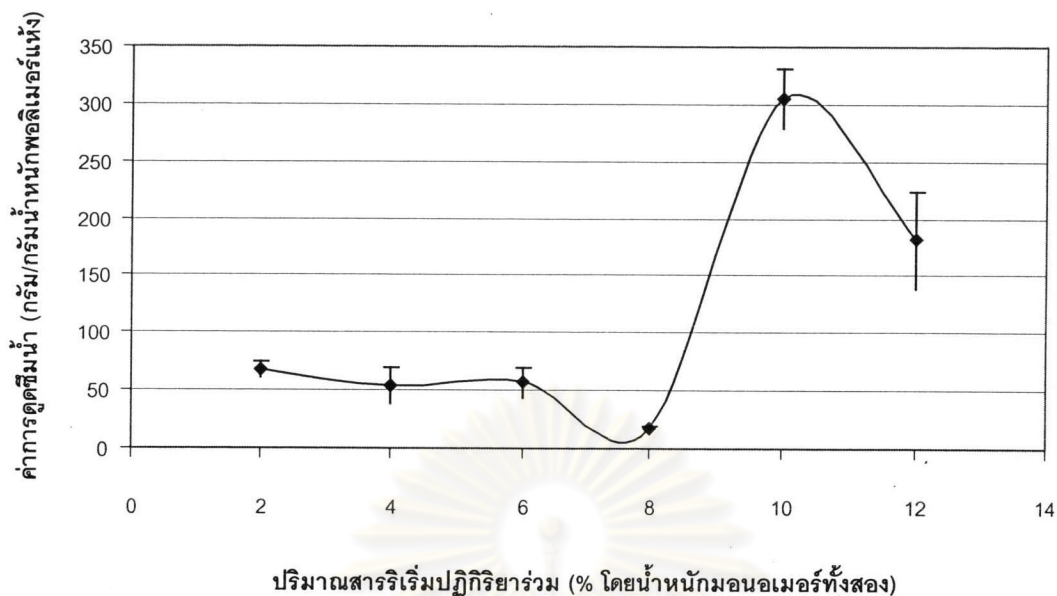
ผลของปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม คือ เอ็น,เอ็น,เอ็น',เอ็น'-เทตระเมทิลเอทิลีนไดเอมีน (*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine, TEMED) ต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้แสดงดังตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.5

ตารางที่ 4.6 ผลของค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมต่าง ๆ

ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม (ร้อยละโดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง)	ค่าการดูดซึมน้ำ (กรัม/กรัมพอลิเมอร์แห้ง)
2	68 ± 8
4	54 ± 16
6	57 ± 13
8	18 ± 1
10	305 ± 26
12	181 ± 42

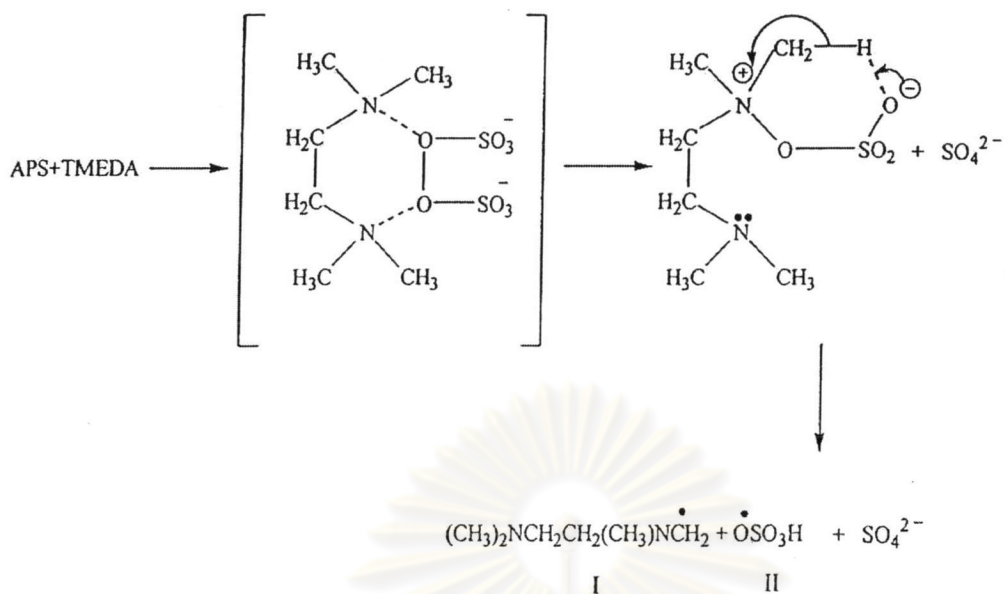
ภาวะที่ทำปฏิกิริยา : อัตราส่วนโดยโมลอะคริลาไมด์ : กรดมาเลอิก 0.090 : 0.010, สารเชื่อมขวาง (MBA) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง สารริเริ่มปฏิกิริยา (APS) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง ความเร็วรอบในการกวน 250 รอบ/นาที อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 45 มิลลิลิตร/นาที (เพิ่มเป็น 60 มิลลิลิตร/นาทีเป็นเวลา 5 นาที)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.5 ผลของปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์ / กรดมาเลอิกที่สังเคราะห์ได้

จากรูปที่ 4.5 เมื่อเพิ่มปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมจากร้อยละ 2 จนถึง 10 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง ค่าการดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้นด้วย แสดงว่าสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมซึ่งเมื่อรวมกับสารริเริ่มปฏิกิริยาแล้วจะเป็นสารคูรีดอกซ์ (redox pair) เกิดการริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ (Redox initiation) โดยสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมจะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของพอลิเมอร์ โดยสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้สารริเริ่มปฏิกิริยาสลายตัวเป็นอนุมูลอิสระที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (I) ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ว่องไวขึ้น โดยปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมที่ให้ค่าการดูดซึมน้ำสูงสุด คือ ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสองให้ค่าการดูดซึมน้ำ 305 ± 26 กรัม/กรัมพอลิเมอร์แห้ง สมการที่ 4.4 แสดงการริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ของแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (Ammonium persulfate, APS) และ เอ็น,เอ็น,เอ็น',เอ็น'-เทตระเมทิลเอทิลีนไดเอมีน (N,N,N',N' -tetramethylethylenediamine, TEMED)



(4.4)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2.4 ปริมาณกรดมาเลอิกต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์/ กรดมาเลอิก

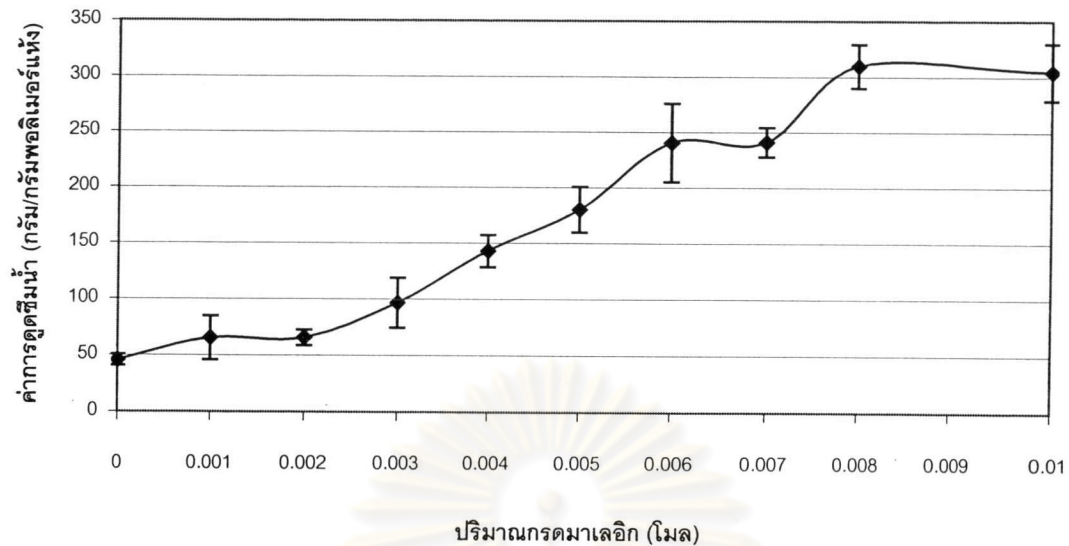
ผลของปริมาณกรดมาเลอิกต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้แสดงดัง
ตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.6

ตารางที่ 4.7 ผลของค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่อัตราส่วนอะคริลาไมด์ : กรด
มาเลอิกต่าง ๆ

อัตราส่วนโดยโมล อะคริลาไมด์ : กรดมาเลอิก	ค่าการดูดซึมน้ำ (กรัม/กรัมพอลิเมอร์แห้ง)
0.090 : 0.010	305 ± 26
0.092 : 0.008	310 ± 20
0.093 : 0.007	241 ± 13
0.094 : 0.006	240 ± 35
0.095 : 0.005	180 ± 21
0.096 : 0.004	143 ± 14
0.097 : 0.003	97 ± 22
0.098 : 0.002	66 ± 7
0.099 : 0.001	65 ± 19
0.100 : 0.000	46 ± 5

ภาวะที่ทำปฏิกิริยา : สารริเริ่มปฏิกิริยา (APS) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม
(TEMED) ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง สารเชื่อมขวาง (MBA) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของมอนอ
เมอร์ทั้งสอง ความเร็วรอบในการกวน 250 รอบ/นาที อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที อัตราการไหล
ของก๊าซไนโตรเจน 45 มิลลิลิตร/นาที (เพิ่มเป็น 60 มิลลิลิตร/นาทีเป็นเวลา 5 นาที)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.6 ผลของปริมาณกรดมมาเลอิกต่อค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ร่วมอะครีลาไมด์/กรดมมาเลอิกที่สังเคราะห์ได้

การรวมตัวของพอลิเมอร์นั้นเกิดจากแรงผลัทางไฟฟ้าสถิตของประจุบนโครงสร้างปริมาณของประจุมีความสำคัญ (Karadag และคณะ, 2002: 2133-2141) จากรูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณกรดมมาเลอิกในพอลิเมอร์ร่วมอะครีลาไมด์/กรดมมาเลอิก เพิ่มขึ้น จนปริมาณกรดมมาเลอิกเป็น 0.08 ไมล จากนั้นจึงลดลงเล็กน้อย แสดงว่าเมื่อเพิ่มปริมาณกรดมมาเลอิกซึ่งประกอบไปด้วยหมู่คาร์บอกซิลิก (Carboxylic, -COOH) ซึ่งเป็นหมู่ไฮออกนิคที่มีสมบัติที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) เมื่อหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำสัมผัสกับน้ำโดยตรงจะทำให้เกิดการผลักันของประจุลบของคาร์บอกซิลิกทำให้โซ่ขยายมากขึ้น มีผลให้ค่าการดูดซึมน้ำเพิ่มมากขึ้น

อัตราส่วนโดยไมลของอะครีลาไมด์ : กรดมมาเลอิกตั้งแต่ 0.010 : 0.090 ถึง 0.090 : 0.010 อัตราส่วนดังกล่าวกรดมมาเลอิกเป็นมอนอเมอร์ร่วม ที่อัตราส่วนโดยไมลของอะครีลาไมด์ : กรดมมาเลอิก 0.10:0.90 – 0.80:0.20 จากการทดลองพบว่าไม่เกิดปฏิกิริยา เกิดปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยไมลของอะครีลาไมด์ : กรดมมาเลอิก 0.090 : 0.010 เท่านั้น โดยให้ค่าการดูดซึมน้ำ 305 ± 26 กรัม/กรัมพอลิเมอร์แห้ง อัตราส่วนโดยไมลของอะครีลาไมด์ : กรดมมาเลอิกตั้งแต่ 0.092 : 0.008 ถึง 0.099 : 0.001 อัตราส่วนดังกล่าวกรดมมาเลอิกเป็นสารเติมแต่ง จากการทดลองพบว่าเกิดปฏิกิริยาทุกอัตราส่วน โดยอัตราส่วนโดยไมลของอะครีลาไมด์ : กรดมมาเลอิกที่ให้ค่าการดูดซึมน้ำมากที่สุดคือ ที่อัตราส่วนโดยไมลของอะครีลาไมด์ : กรดมมาเลอิก 0.092 : 0.008 (ค่าการดูดซึมน้ำ $310 \pm$

10 กรัม/กรัมพอลิเมอร์แห้ง) ซึ่งมากกว่าค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 0.090 : 0.010 แสดงว่าการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของอะคริลาไมด์กับกรดมาเลอิกเป็นการเกิดปฏิกิริยาที่กรดมาเลอิกมีหน้าที่เป็นสารเติมแต่ง (ที่อัตราส่วนอะคริลาไมด์ : กรดมาเลอิก 0.092 : 0.008 – 0.099 : 0.001) มากกว่าเป็นมอนอเมอร์ร่วม (comonomer)

4.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์การแพร่ของน้ำเข้าสู่พอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิก

กระบวนการที่ของเหลวเข้าสู่พอลิเมอร์อาศัยกระบวนการแพร่ ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการแพร่ของน้ำเข้าสู่พอลิเมอร์อาศัยค่าการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้กับเวลา

ตัวแปรสำคัญในการจำแนกชนิดการแพร่ของน้ำเข้าสู่พอลิเมอร์ คือ ค่าเลขชี้กำลังการบวมตัว (Swelling exponent) ซึ่งหาได้ตามสมการ 3.2 และ 4.3

$$F = \frac{B - A}{A} = Kt^n \quad (3.2)$$

$$\ln F = n \ln t + \ln K \quad (4.5)$$

โดย F คือ อัตราการแพร่ต่อพื้นที่

K คือ ค่าคงตัว

t คือ เวลา

n คือ ค่าเลขชี้กำลังการบวมตัว (Swelling exponent)

A คือ น้ำหนักพอลิเมอร์แห้ง (กรัม)

B คือ น้ำหนักของพอลิเมอร์ที่บวมตัว ณ เวลา t (กรัม)

กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln F$ กับ $\ln t$ แสดงดังรูปที่ 4.5 – 4.8

จากสมการที่ 4.5 ความชันของกราฟในรูปที่ 4.7 – 4.10 คือ ค่าเลขชี้กำลังการบวมตัวของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.8

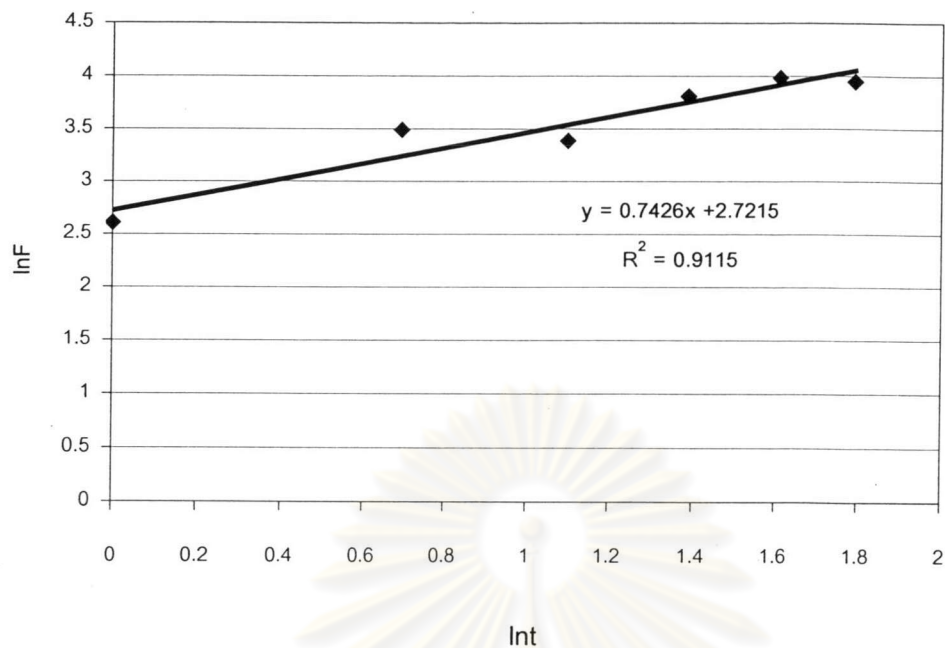
ตารางที่ 4.8 ค่าเลขชี้กำลังการบวมตัวของพอลิเมอร์รูปทรงกระบอกที่สังเคราะห์ได้

อัตราส่วนโดยโมล อะครีลาไมด์ : กรดมาเลอิก	ค่าเลขชี้กำลังการบวมตัว
0.092 : 0.008	0.74
0.094 : 0.006	0.78
0.095 : 0.005	0.50
0.099 : 0.001	0.43

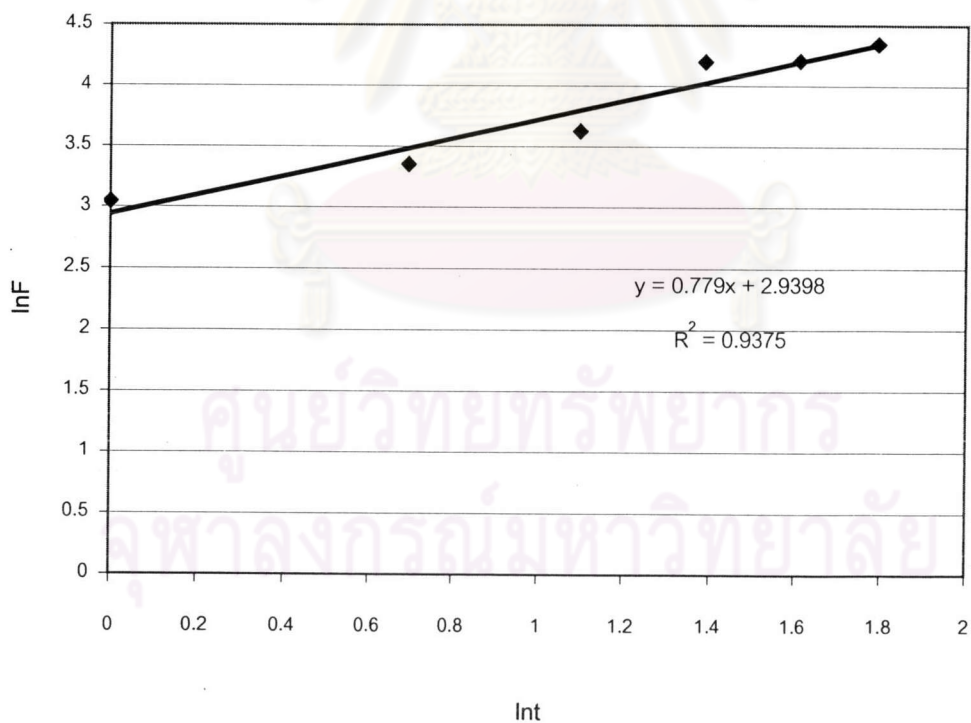
ภาวะที่ทาปฏิกิริยา : สารริเริ่มปฏิกิริยา (APS) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม (TEMED) ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง สารเชื่อมขวาง (MBA) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที

ตามทฤษฎีการแพร่ในพอลิเมอร์ (Crank, 1975 : 254-255) สำหรับพอลิเมอร์ที่มีรูปทรงกระบอก ถ้าค่าเลขชี้กำลังการบวมตัวเท่ากับ 0.5 แสดงว่าการแพร่เป็นแบบฟิกเกียน (Fickian diffusion) คือ การแพร่เป็นไปตามกฎของฟิก (Fick's law) นั่นคือ อัตราการแพร่เข้าสู่พอลิเมอร์จะช้ากว่าอัตราการแพร่ออกจากพอลิเมอร์ ถ้าค่าเลขชี้กำลังการบวมตัวมากกว่า 0.5 แต่ไม่เกิน 1 การแพร่เป็นแบบนอนฟิกเกียน (Non-fickian diffusion) คือ อัตราการแพร่เข้าสู่พอลิเมอร์เท่ากับอัตราการขยายโครงสร้างของพอลิเมอร์ จากตารางที่ 4.8 ค่าเลขชี้กำลังการบวมตัวของพอลิเมอร์ร่วมอะครีลาไมด์/กรดมาเลอิกมีค่าตั้งแต่ 0.43 – 0.78 แสดงว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีการแพร่แบบนอนฟิกเกียน

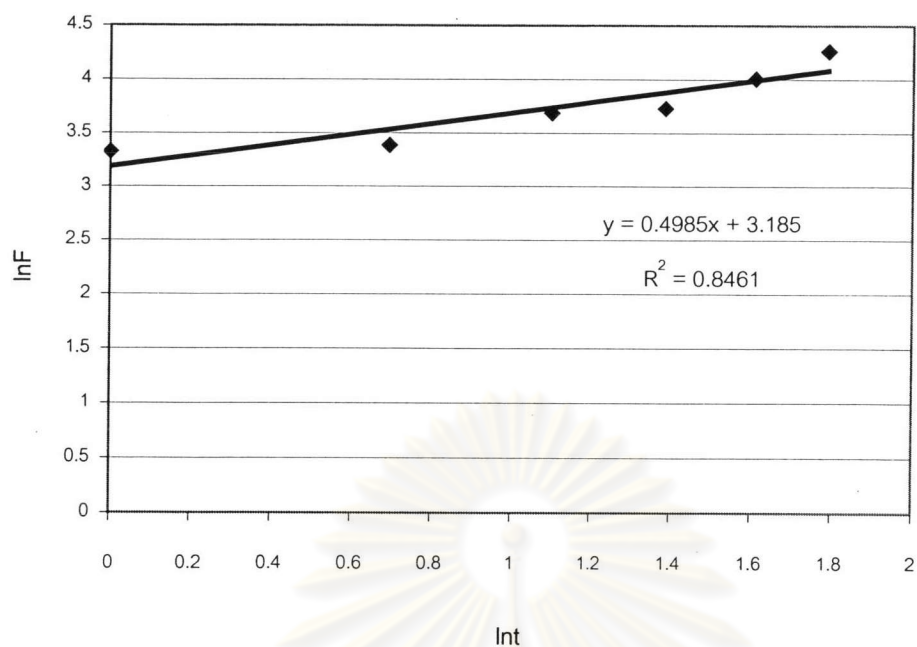
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



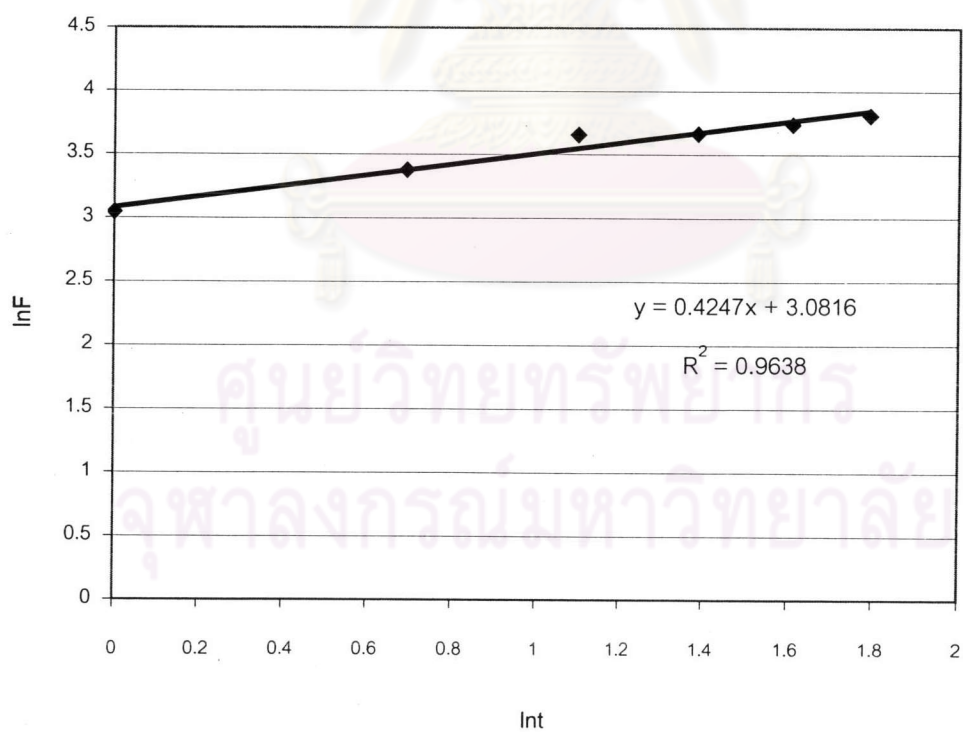
รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง lnF กับ Int ที่อัตราส่วนอะคริลาไมด์ : กรดมาเลอิก 0.092 : 0.008



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง lnF กับ Int ที่อัตราส่วนอะคริลาไมด์ : กรดมาเลอิก 0.094 : 0.006



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง lnF กับ Int ที่อัตราส่วนอะคริลาไมด์ : กรดมาเลอิก 0.095 : 0.005



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่าง lnF กับ Int ที่อัตราส่วนอะคริลาไมด์ : กรดมาเลอิก 0.099 : 0.001

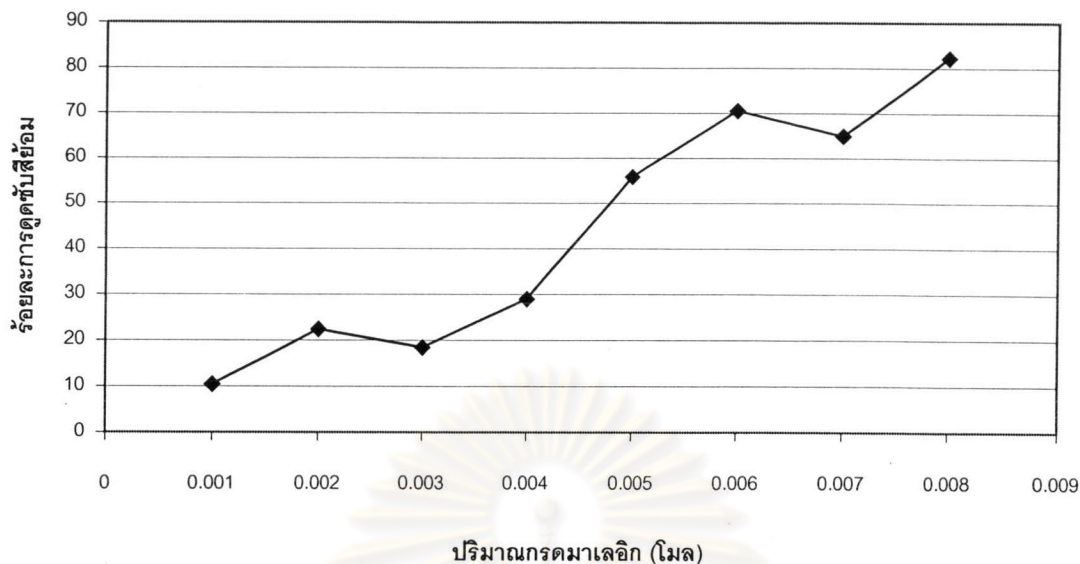
4.4 การศึกษาการดูดซับสีย้อมในน้ำกลั่นของพอลิเมอร์อะครีลาไมด์/กรดมาเลอิก
ร้อยละการดูดซับสีย้อมของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้แสดงดังตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.11

ตารางที่ 4.9 ผลของค่าการดูดซับสีย้อมในน้ำกลั่นของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่อัตราส่วนอะครีลาไมด์:กรดมาเลอิกต่าง ๆ

อัตราส่วนอะครีลาไมด์:กรดมาเลอิก	การดูดซับสีย้อมในน้ำกลั่น (ร้อยละของ ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น)
0.092:0.008	82
0.093:0.007	65
0.094:0.006	71
0.095:0.005	56
0.096:0.004	29
0.097:0.003	18
0.098:0.002	22
0.099:0.001	10

ภาวะที่ทำปฏิกิริยา : สารริเริ่มปฏิกิริยา (APS) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม (TEMED) ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง สารเชื่อมขวาง (MBA) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง ความเร็วรอบในการกวน 250 รอบ/นาที อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

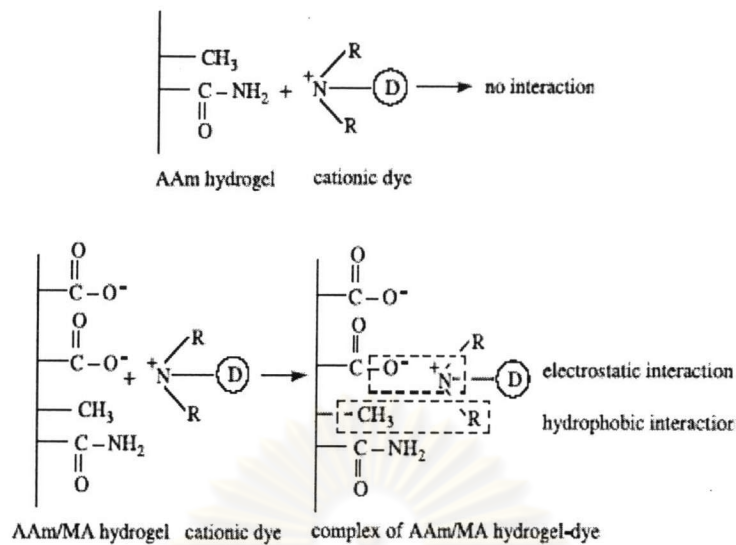


รูปที่ 4.11 ผลของปริมาณกรดมาเลอิกต่อร้อยละการดูดซับสีย้อมในน้ำกลั่นของพอลิเมอร์อะคริลาไมด์/กรดมาเลอิกที่สังเคราะห์ได้

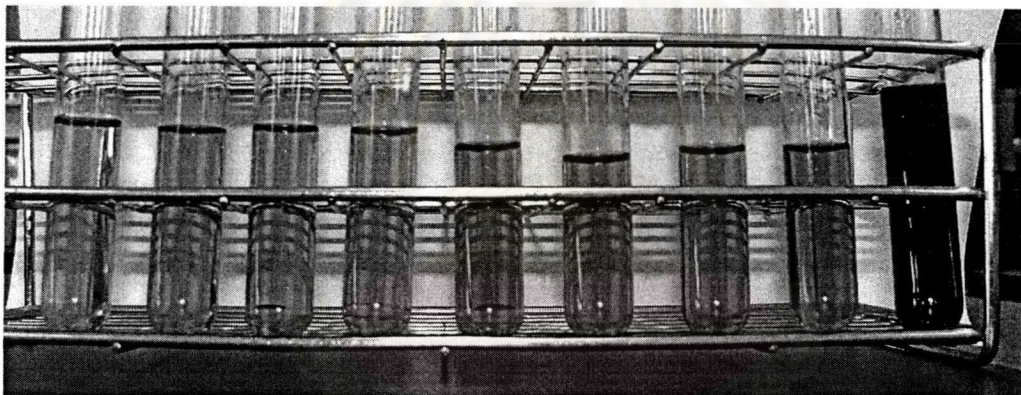
จากรูปที่ 4.11 ร้อยละการดูดซับสีย้อม BB-41 ในน้ำกลั่นเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณกรดมาเลอิก เพราะสีย้อมที่ใช้ในการทดลอง คือ BB-41 ซึ่งเป็นสีย้อมที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นสีย้อมประเภทประจุบวก (Cationic dye) ส่วนพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีประจุลบจากหมู่คาร์บอกซิลิกของกรดมาเลอิก จึงเกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุลบของพอลิเมอร์กับประจุบวกของสีย้อม ทำให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้สามารถดูดซับโมเลกุลของสีย้อมได้ และเมื่อเพิ่มปริมาณกรดมาเลอิกซึ่งเป็นการเพิ่มหมู่คาร์บอกซิลิกที่เป็นประจุลบให้กับสายโซ่ของพอลิเมอร์ จึงทำให้สามารถดูดซับสีย้อมได้มากขึ้น

รูปที่ 4.12 อธิบายกลไกในการดูดซับสีย้อมประจุบวกของพอลิเมอร์อะคริลาไมด์/กรดมาเลอิกที่สังเคราะห์ได้ (Saraydin และคณะ, 2001: 1809-1815)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.12 กลไกการดูดซับสีย้อมประเภทประจุบวกของพอลิเมอร์อะคริลาไมด์/กรดมาเลอิก



92:8	93:7	94:6	95:5	96:4	97:3	98:2	99:1	สีย้อม
------	------	------	------	------	------	------	------	--------

รูปที่ 4.13 สีของสารละลายสีย้อมหลังจากถูกดูดซับโดย poly(acrylamide-co-maleic acid) ที่อัตราส่วนอะคริลาไมด์:กรดมาเลอิกต่างกัน

4.5 การศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

4.5.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดย FTIR

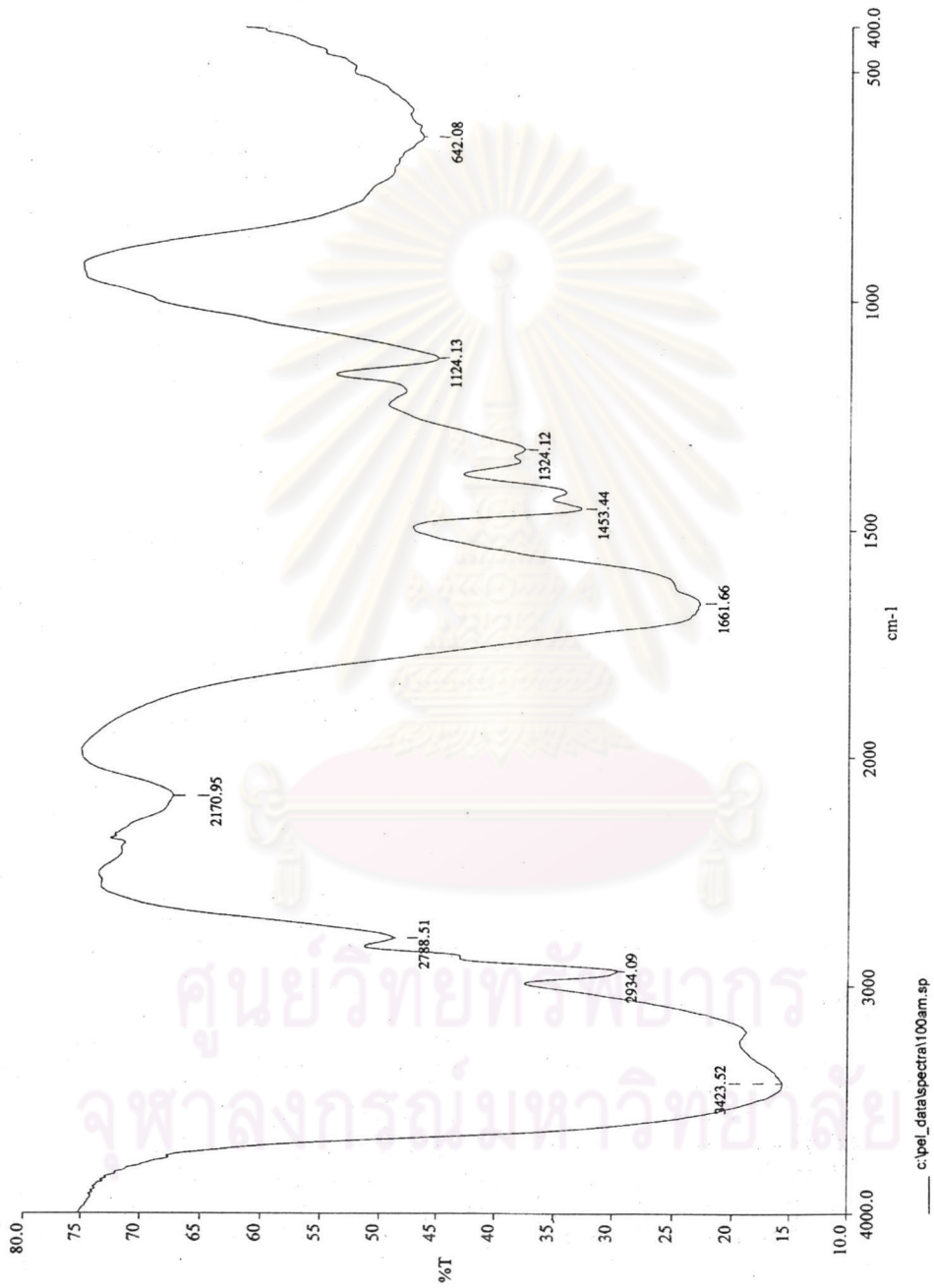
หมู่ฟังก์ชันในพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้ระบุโดยใช้ Fourier transform infrared spectrophotometer โดย spectra แสดงดังรูปที่ 4.14 – 4.15

ตารางที่ 4.10 พีคใน FTIR spectrum ของ polyacrylamide ที่สังเคราะห์ได้

Wave number (cm ⁻¹)	Assignment
3423	N-H stretching, broad
2944	Aliphatic C-H stretching, sharp
1662	C=O stretching –CONH ₂
1453	C-H asymmetric bending
1321	C-N aliphatic stretching

ตารางที่ 4.11 พีคใน FTIR spectrum ของ poly[acrylamide-co-(maleic acid)] ที่สังเคราะห์ได้

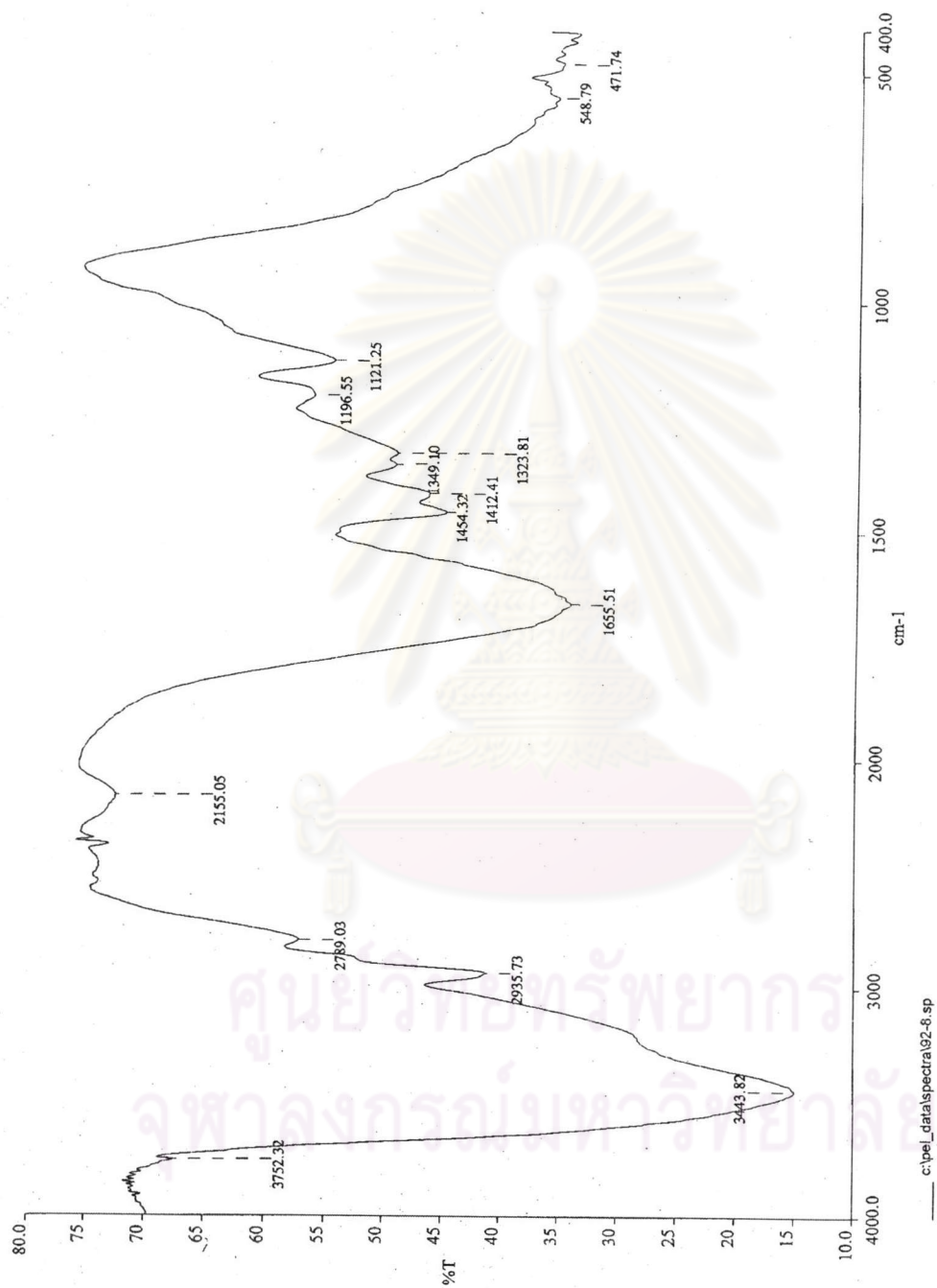
Wave number (cm ⁻¹)	Assignment
3443	O-H stretching, broad
2935	Aliphatic C-H stretching
1655	C=O asymmetric stretching for the carboxylate ion
1454	C-H asymmetric bending
1412	C=O symmetric stretching for the carboxylate ion
1323	C-N aliphatic stretching



รูปที่ 4.14 FTIR Spectrum ของ Polyacrylamide

ศูนย์วิทยพัทลุง
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

c:\pel_data\spectra\100am.sp



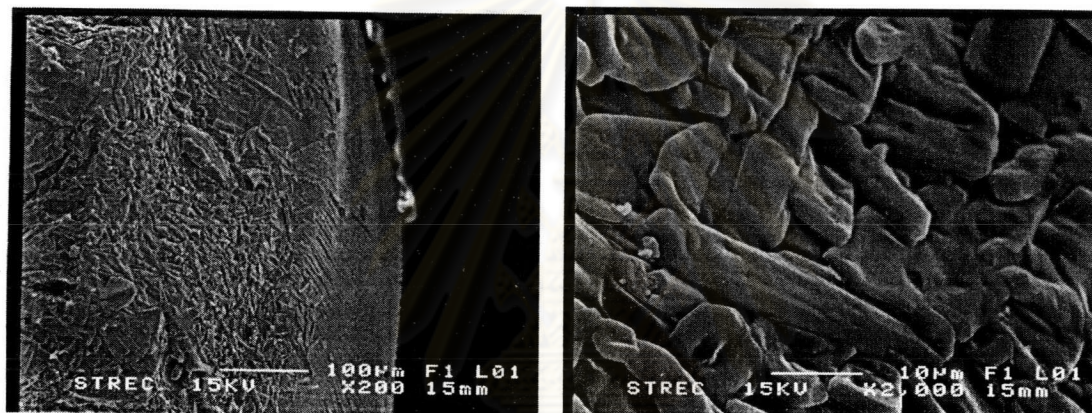
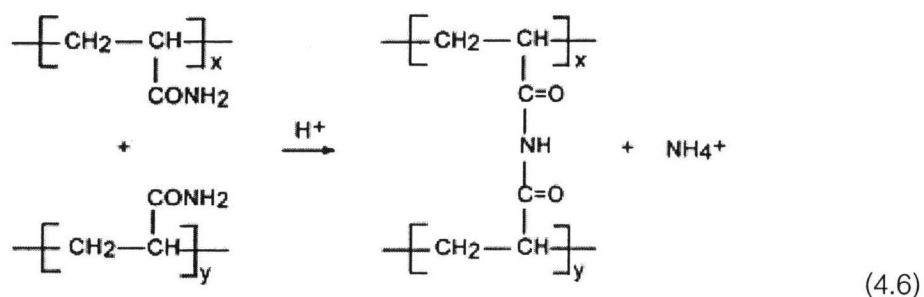
รูปที่ 4.15 FTIR Spectrum ของ poly[acrylamide-co-(maleic acid)]

4.5.2 การศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดย Scanning Electron Microscope

การศึกษาลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้โดย Scanning Electron Microscope แสดงดังรูปที่ 4.16 – 4.19 ในรูปที่ 4.16 แสดงภาพ SEM ของพอลิเมอร์ที่มีสารริเริ่มปฏิกิริยา คือ แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตในปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง จากรูปแสดงให้เห็นว่าพื้นผิวของพอลิเมอร์ที่มีปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยามากเกินไปมีลักษณะพื้นผิวที่ขรุขระ หยาบ รูปทรงไม่แน่นอนแต่ไม่มีช่องว่างขนาดใหญ่ที่พื้นผิวเลย จึงทำให้ความสามารถในการกักเก็บน้ำภายในโครงสร้างของพอลิเมอร์ได้น้อย โดยมีค่าการดูดซึมน้ำเท่ากับ 55 ± 12 กรัม/กรัมของพอลิเมอร์แห้ง ส่วนในรูปที่ 4.17 แสดงภาพ SEM ของพอลิเมอร์ที่มีสารเชื่อมขวาง คือ เอ็น-เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ ในปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง จากรูปแสดงให้เห็นว่าพื้นผิวของพอลิเมอร์ที่มีปริมาณสารเชื่อมขวางมากเกินไปมีลักษณะพื้นผิวที่เรียบกว่าและแน่นแทบไม่มีปริมาณของช่องว่างที่พื้นผิวและช่องว่างมีขนาดเล็ก จึงทำให้ความสามารถในการกักเก็บน้ำภายในโครงสร้างของพอลิเมอร์ได้น้อย โดยมีค่าการดูดซึมน้ำเท่ากับ 17 ± 2 กรัม/กรัมของพอลิเมอร์แห้ง

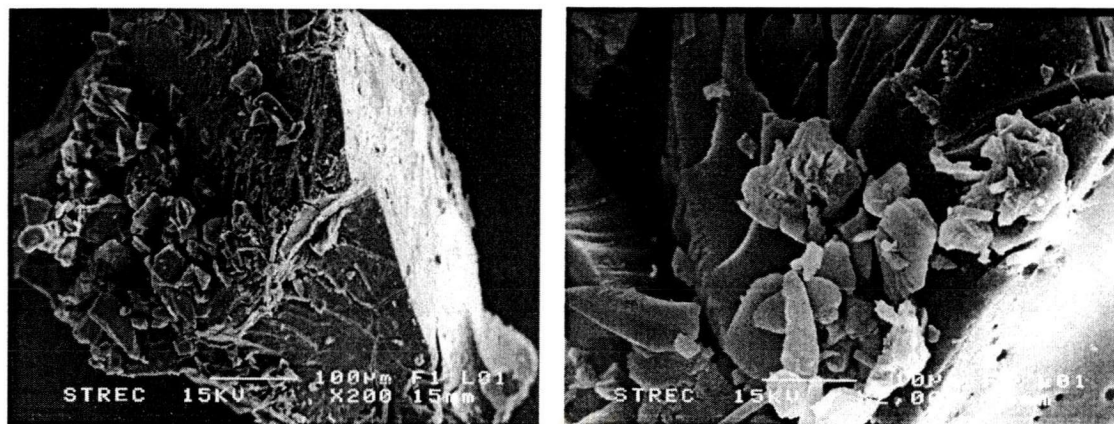
รูปที่ 4.18 แสดงภาพ SEM ของพอลิเมอร์ที่มีค่าการดูดซึมน้ำสูงสุด คือ 310 ± 20 กรัม/กรัมของพอลิเมอร์แห้ง โดยพอลิเมอร์มีอัตราส่วนของอะคริลาไมด์ : กรดมาเลอิก 0.092 : 0.008 มีปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง, ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง และปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งสอง จากรูปแสดงให้เห็นว่าพื้นผิวของพอลิเมอร์มีความขรุขระและมีช่องว่างขนาดใหญ่ โดยคาดว่าส่วนที่เชื่อมระหว่างช่องว่างแต่ละช่องมีลักษณะที่ยืดหยุ่นได้ จึงทำให้ความสามารถในการกักเก็บน้ำอยู่ในโครงสร้างภายในของพอลิเมอร์มีมาก

รูปที่ 4.19 แสดงภาพ SEM ของพอลิเมอร์ที่มีอะคริลาไมด์เพียงอย่างเดียว จากรูปแสดงให้เห็นว่า พื้นผิวของพอลิเมอร์มีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ polyacrylamide เกิดจาก Imidization และส่วนที่เชื่อมระหว่างช่องว่างมีขนาดเล็กและไม่น่าจะยืดหยุ่น นอกจากนี้อะคริลาไมด์มีหมู่ฟังก์ชัน $-CONH-$ ซึ่งมีความชอบน้ำน้อยกว่าหมู่ $-COOH$ และการเกิด Imidization ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางของหมู่ $-CONH_2$ 2 ไซ เป็นผลทำให้ค่าการดูดซึมน้ำน้อยลง โดยการเกิด Imidization แสดงในสมการ 4.6 (Kiatkamjornwong และคณะ, 2000: 413-427) จึงทำให้ความสามารถในการกักเก็บน้ำภายในโครงสร้างของพอลิเมอร์น้อย โดยมีค่าการดูดซึมน้ำเท่ากับ 46 ± 5 กรัม/กรัมของพอลิเมอร์แห้ง

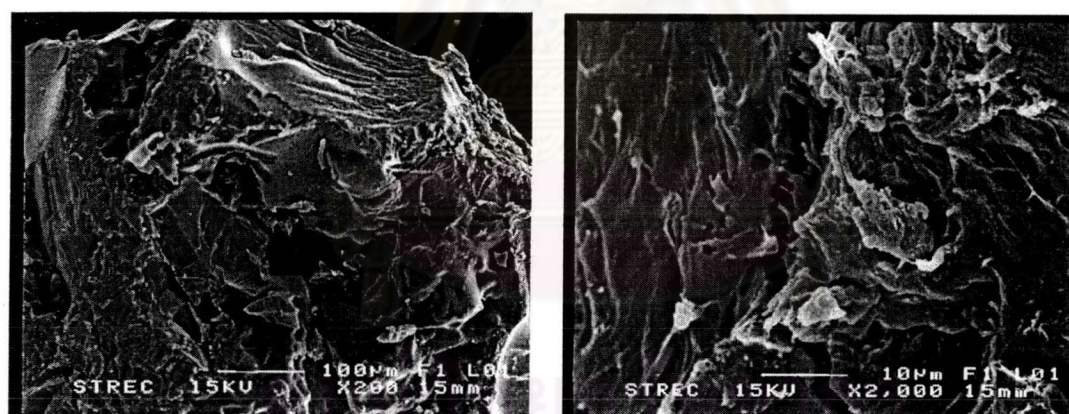


รูปที่ 4.16 ภาพ SEM ของ poly[acrylamide-co-(maleic acid)] ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง : อัตราส่วนโดยโมลอะคริลาไมด์ : กรดมาเลอิก 0.090 : 0.010 ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมร้อยละ 2 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง (ค่าการดูดซึมน้ำเท่ากับ 55 ± 12 กรัม/กรัมของพอลิเมอร์แห้ง)

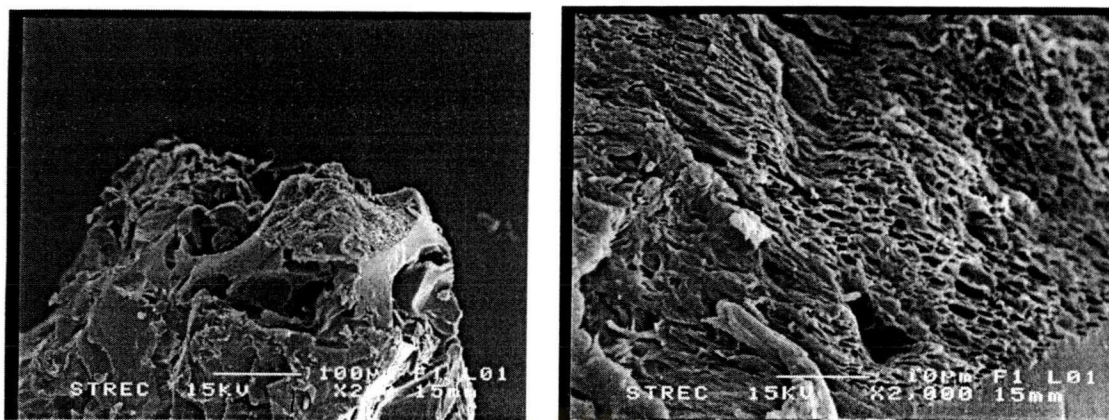
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.17 แสดงภาพ SEM ของ poly[acrylamide-co-(maleic acid)] ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 10 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง : อัตราส่วนโดยโมลอะคริลาไมด์ : กรดมาเลอิก 0.090 : 0.010 ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมร้อยละ 2 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง (ค่าการดูดซึมน้ำเท่ากับ 17 ± 2 กรัม/กรัมของพอลิเมอร์แห้ง)



รูปที่ 4.18 ภาพ SEM ของ poly[acrylamide-co-(maleic acid)] อัตราส่วนอะคริลาไมด์ : กรดมาเลอิก เท่ากับ 0.092 : 0.008 : ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมร้อยละ 10 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง (ค่าการดูดซึมน้ำเท่ากับ 310 ± 20 กรัม/กรัมของพอลิเมอร์แห้ง)



รูปที่ 4.19 ภาพ SEM ของ polyacrylamide : ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมร้อยละ 10 โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ทั้งสอง (ค่าการดูดซึมน้ำเท่ากับ 46 ± 5 กรัม/กรัมของพอลิเมอร์แห้ง)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.6 การศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของมอนอเมอร์ทั้งสองชนิด, สารเชื่อมขวางและสารริเริ่มปฏิกิริยาและกลไกในการเกิดปฏิกิริยาโดย Cyclic Voltammetry

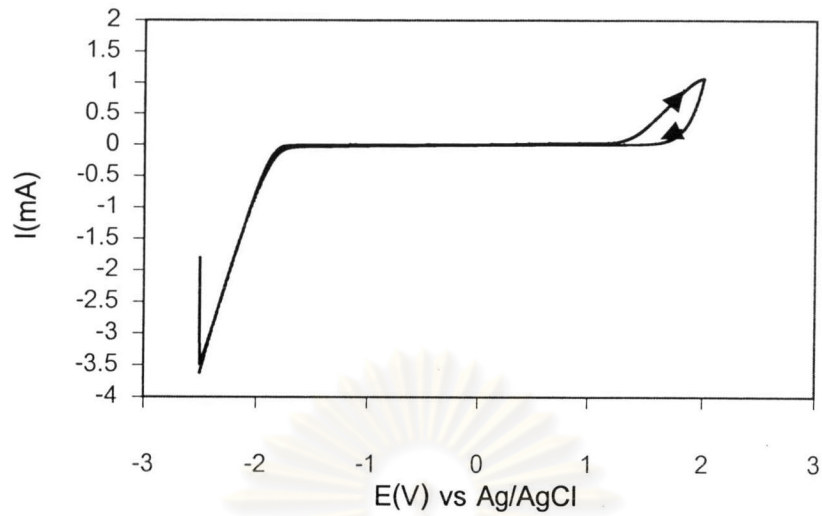
ศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของมอนอเมอร์ทั้งสองชนิด, สารเชื่อมขวางและสารริเริ่มปฏิกิริยาโดยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี คือ Cyclic Voltammetry เทคนิค Cyclic Voltammetry อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและศักย์ไฟฟ้าโดยการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วทำงาน ในงานวิจัยนี้ใช้ Glassy Carbon เป็นขั้วทำงาน, Ag/AgCl (Saturated KCl) เป็นขั้วอ้างอิง, Pt เป็นขั้ว auxiliary และสารละลาย KCl เป็น Supporting Electrolyte

4.6.1 การศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของมอนอเมอร์ทั้งสองชนิด, สารเชื่อมขวางและสารริเริ่มปฏิกิริยาโดย Cyclic voltammetry

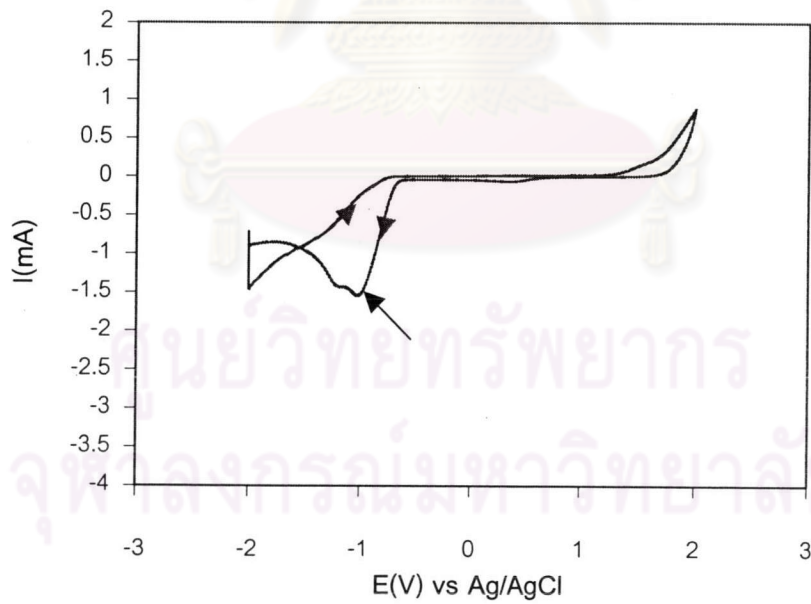
ผลจากการศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ซึ่งแสดงสมบัติการให้-รับอิเล็กตรอนของมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ อะคริลาไมด์และกรดมาเลอิก โดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry แสดง ดังรูปที่ 4.20 และ 4.21

จากรูปที่ 4.20 แสดง Cyclic voltammogram ของอะคริลาไมด์ จากรูปแสดงให้เห็นว่าเมื่อศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกมากขึ้นมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น กระแสไฟฟ้าเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 1.20 V จนกระทั่งความเข้มข้นรอบ ๆ ขั้วทำงานเป็น 0 ทำให้เกิดกระแสจากปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงสุดเกิดเป็นพีกของ Anodic wave ซึ่งค่ากระแสที่ยอดพีก คือ Anodic current มีค่า 1.00 mA ซึ่งแสดงว่าอะคริลาไมด์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับขั้วทำงาน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าอะคริลาไมด์มีสมบัติเป็นตัวให้อิเล็กตรอนและจากลักษณะของ voltammogram ที่ได้ให้พีกด้านเดียว แสดงว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นผันกลับไม่ได้ (Irreversible)

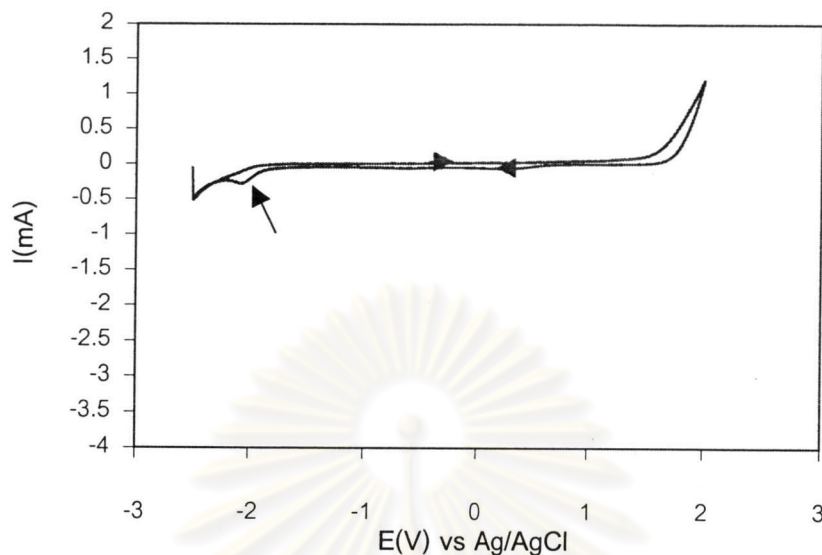
จากรูปที่ 4.21 แสดง Cyclic voltammogram ของกรดมาเลอิก จากรูปแสดงให้เห็นว่าเมื่อศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากขึ้นมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้น กระแสไฟฟ้าเกิดจากปฏิกิริยารีดักชันจะค่อย ๆ ลดลงที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.50 V ทำให้เกิดกระแสจากปฏิกิริยารีดักชันต่ำสุดเกิดเป็นพีกของ Cathodic wave ซึ่งค่ากระแสที่ยอดพีก คือ Cathodic current มีค่า -1.48 mA ซึ่งแสดงว่ากรดมาเลอิกเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับขั้วทำงาน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่ากรดมาเลอิกมีสมบัติเป็นตัวรับอิเล็กตรอน



รูปที่ 4.20 Cyclic voltammogram ของอะคริลาไมด์ใน KCl 0.1 M โดยใช้ Glassy Carbon เป็นขั้วทำงาน และ Scan Rate 50 mV/s



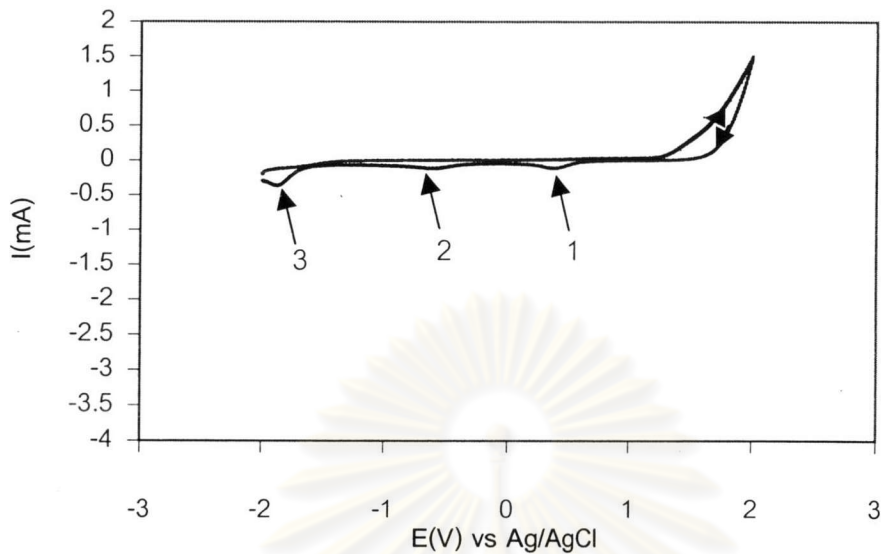
รูปที่ 4.21 Cyclic voltammogram ของกรดมาเลอิกใน KCl 0.1 M โดยใช้ Glassy Carbon เป็นขั้วทำงาน และ Scan Rate 50 mV/s



รูปที่ 4.22 Cyclic voltammogram ของสารเชื่อมขวาง (MBA) ใน KCl 0.1 M โดยใช้ Glassy Carbon เป็นขั้วทำงาน และ Scan Rate 50 mV/s

รูปที่ 4.22 แสดง Cyclic voltammogram ของสารเชื่อมขวาง ให้เห็นว่าเมื่อศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากขึ้นมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้น กระแสไฟฟ้าเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจะค่อย ๆ ลดลงที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ -2.00 V ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยารีดักชันต่ำสุดเกิดเป็นพีกของ Cathodic wave ซึ่งค่ากระแสไฟฟ้าที่ยอดพีก คือ Cathodic current มีค่า -0.26 mA

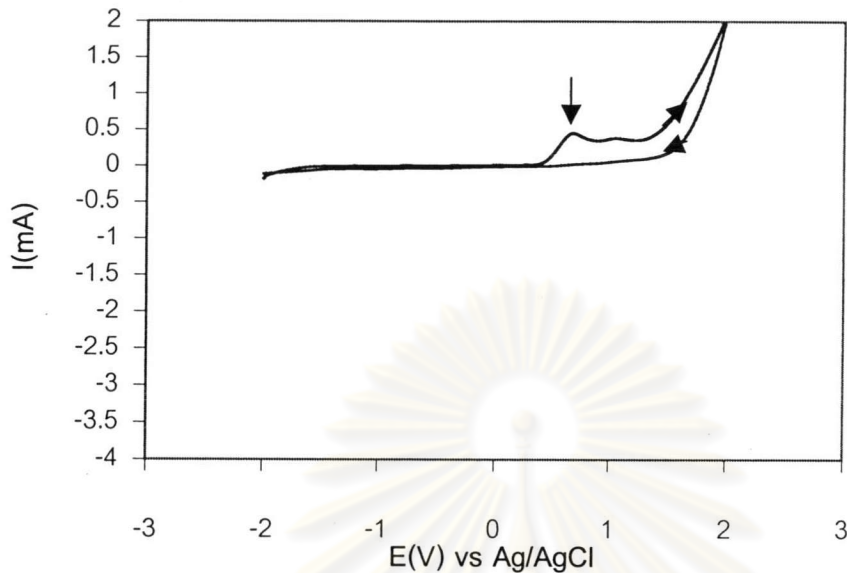
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.23 Cyclic voltammogram ของสารริเริ่มปฏิกิริยา(APS)ใน KCl 0.1 M โดยใช้ Glassy Carbon เป็นขั้วทำงาน และ Scan Rate 50 mV/s

รูปที่ 4.23 แสดง Cyclic voltammogram ของสารริเริ่มปฏิกิริยา ให้เห็นว่า เมื่อศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากขึ้นมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้น กระแสไฟฟ้าเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจะค่อย ๆ ลดลงโดยพีคที่ 1 ที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.50 V ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยารีดักชันต่ำสุดเกิดเป็นพีคของ Cathodic wave ซึ่งค่ากระแสไฟฟ้าที่ยอดพีค คือ Cathodic current มีค่า -0.10 mA, พีคที่ 2 ที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.50 V ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยารีดักชันต่ำสุดเกิดเป็นพีคของ Cathodic wave ซึ่งค่ากระแสไฟฟ้าที่ยอดพีค คือ Cathodic current มีค่า -0.10 mA และพีคที่ 3 ที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ -1.50 V ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยารีดักชันต่ำสุดเกิดเป็นพีคของ Cathodic wave ซึ่งค่ากระแสไฟฟ้าที่ยอดพีค คือ Cathodic current มีค่า -0.35 mA

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



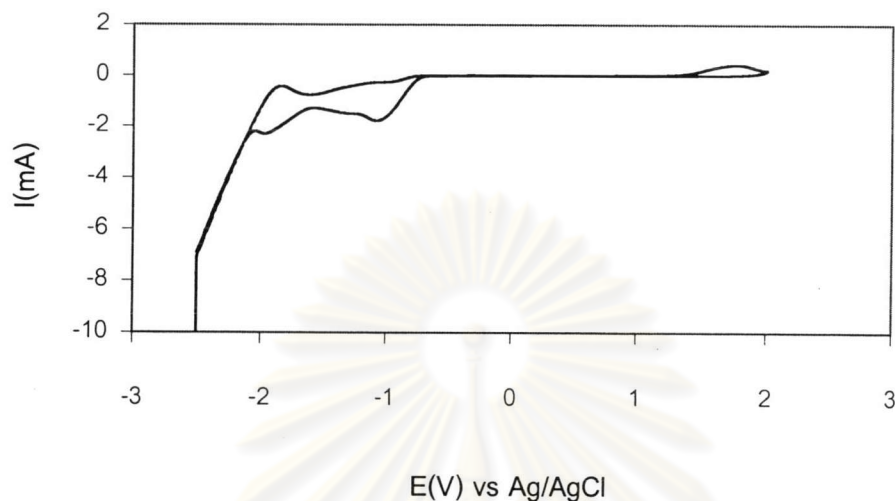
รูปที่ 4.24 Cyclic voltammogram ของสารริเริ่มปฏิกิริยา (APS) และสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม (TEMED) ใน KCl 0.1 M โดยใช้ Glassy Carbon เป็นขั้วทำงาน และ Scan Rate 50 mV/s

รูปที่ 4.24 แสดง Cyclic voltammogram ของสารริเริ่มปฏิกิริยาและสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม ให้เห็นว่าเมื่อศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกมากขึ้นมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น กระแสเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.5 V จนกระทั่งความเข้มข้นรอบ ๆ ขั้วทำงานเป็น 0 ทำให้เกิดกระแสจากปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงสุดเกิดเป็นพีกของ Anodic wave ซึ่งค่ากระแสที่ยอดพีก คือ Anodic current มีค่า 0.44 mA

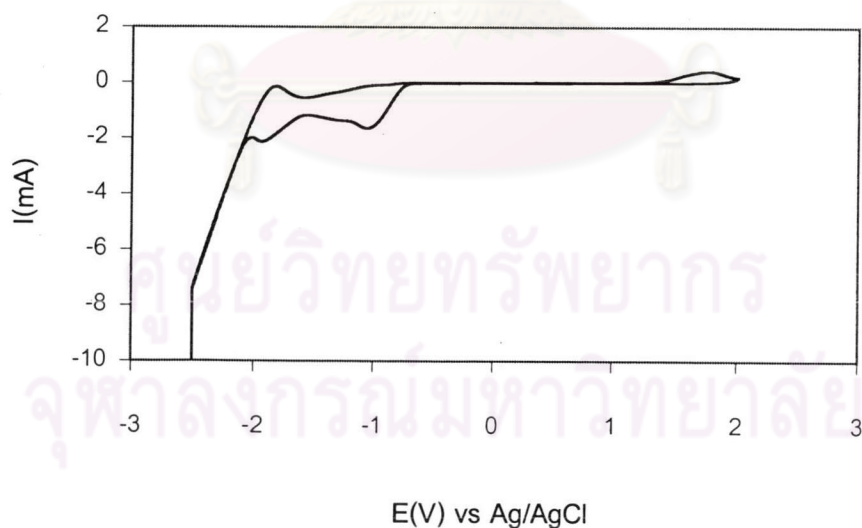
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.6.2 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เรซินโดย Cyclic voltammetry

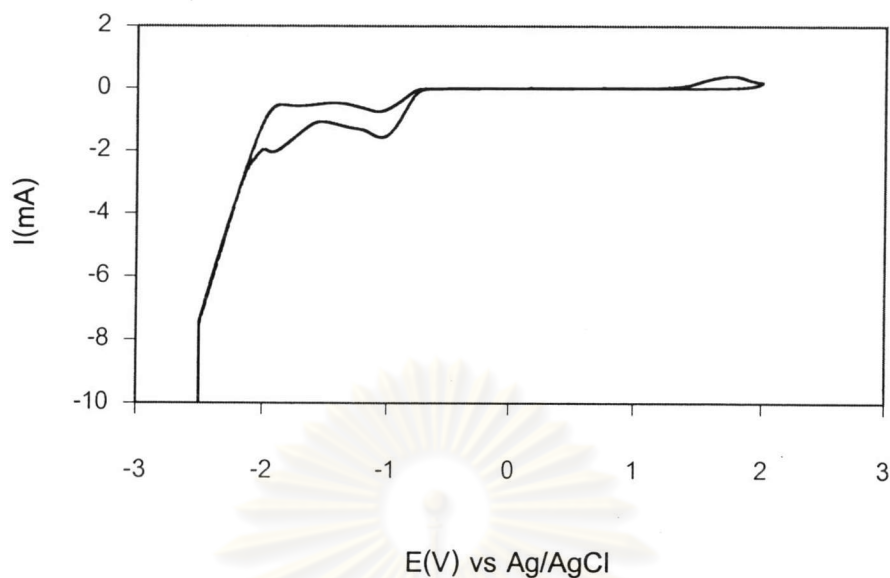
การศึกษากลไกในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เรซินโดย Cyclic voltammetry แสดงดังรูปที่ 4.25 - 4.28



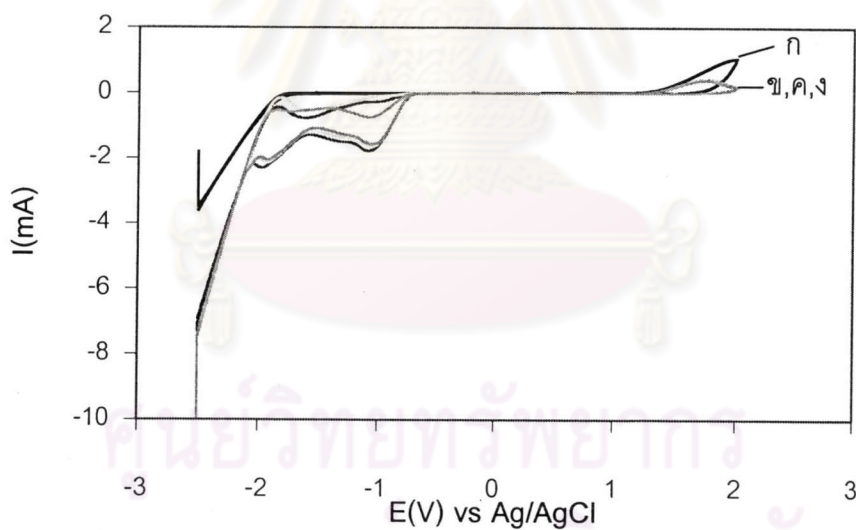
รูปที่ 4.25 Cyclic voltammogram ของ อะคริลาไมด์+กรดมาเลอิก ในสารละลาย KCl 0.1 M โดยใช้ Glassy carbon เป็นขั้วทำงาน, Scan rate 50 mV/s



รูปที่ 4.26 Cyclic voltammogram ของ อะคริลาไมด์+กรดมาเลอิก+สารเชื่อมขวาง ในสารละลาย KCl 0.1 M โดยใช้ Glassy carbon เป็นขั้วทำงาน, Scan rate 50 mV/s



รูปที่ 4.27 Cyclic voltammogram ของ อะคริลาไมด์+กรดมาเลอิก+สารเชื่อมขวาง+สารริเริ่มปฏิกิริยา ในสารละลาย KCl 0.1 M โดยใช้ Glassy carbon เป็นขั้วทำงาน, Scan rate 50 mV/s



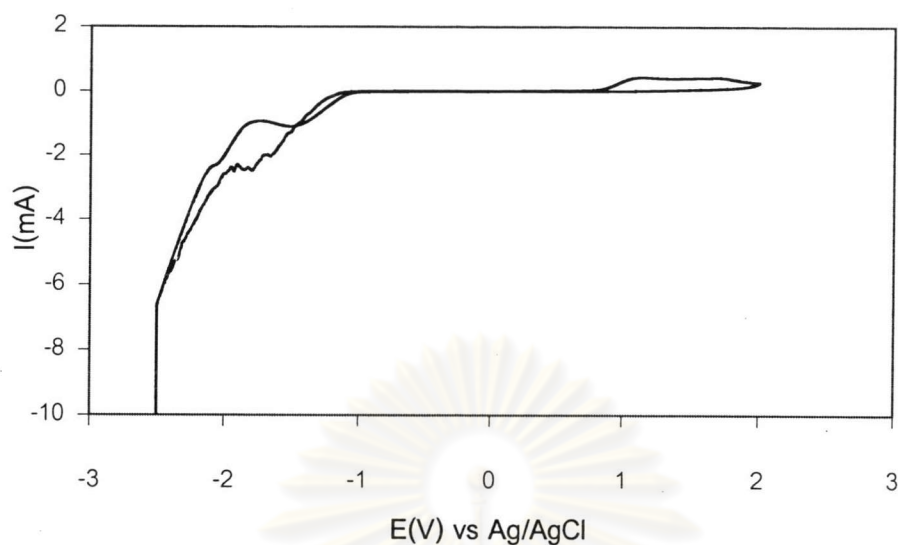
รูปที่ 4.28 Cyclic voltammogram ของ (ก) อะคริลาไมด์, (ข) อะคริลาไมด์+กรดมาเลอิก, (ค) อะคริลาไมด์+กรดมาเลอิก+สารเชื่อมขวาง และ (ง) อะคริลาไมด์+กรดมาเลอิก+สารเชื่อมขวาง+สารริเริ่มปฏิกิริยา ในสารละลาย KCl 0.1 M โดยใช้ Glassy carbon เป็นขั้วทำงาน, Scan rate 50 mV/s

จากรูปที่ 4.25 – 4.28 ค่าของศักย์ไฟฟ้า, กระแสและลักษณะของพีคที่เกิดขึ้นเมื่อเติมสารต่าง ๆ ลงในปฏิกิริยาแสดงตามตารางที่ 4.12

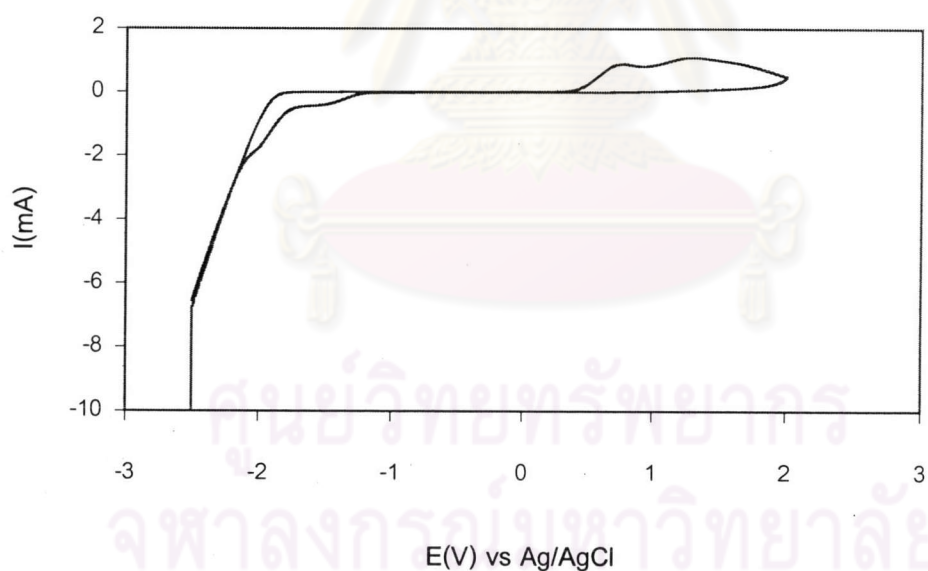
รูปที่ 4.28 และตารางที่ 4.12 แสดงให้เห็นว่าในเส้นโค้ง (ก) เมื่อเติมอะคริลาไมด์ลงไป สารละลาย และให้ค่าศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกมากขึ้น ปรากฏ Anodic peak ของอะคริลาไมด์ซึ่งให้ค่า Anodic current ประมาณ 1 mA เช่นเดียวกับรูป 4.20 จากนั้นเมื่อเติมกรดมาเลอิกลงไป สารละลายในดังรูปที่ 4.25 เส้นโค้งนอกจากปรากฏ Anodic peak เช่นเดียวกับเส้นโค้ง (ก) แล้ว เมื่อให้ค่าศักย์ไฟฟ้าไปทางลบมากขึ้น ปรากฏ Cathodic peak และเมื่อเติมสารเชื่อมขวางและสารริเริ่มปฏิกิริยาตามรูปที่ 4.26 และ 4.27 ตามลำดับ ปรากฏทั้ง Anodic peak และ Cathodic peak เช่นกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.12 แสดงค่ากระแส ศักย์ไฟฟ้าและลักษณะของพีคที่เกิดขึ้นเมื่อเติมสารต่าง ๆ ลงในปฏิกิริยา

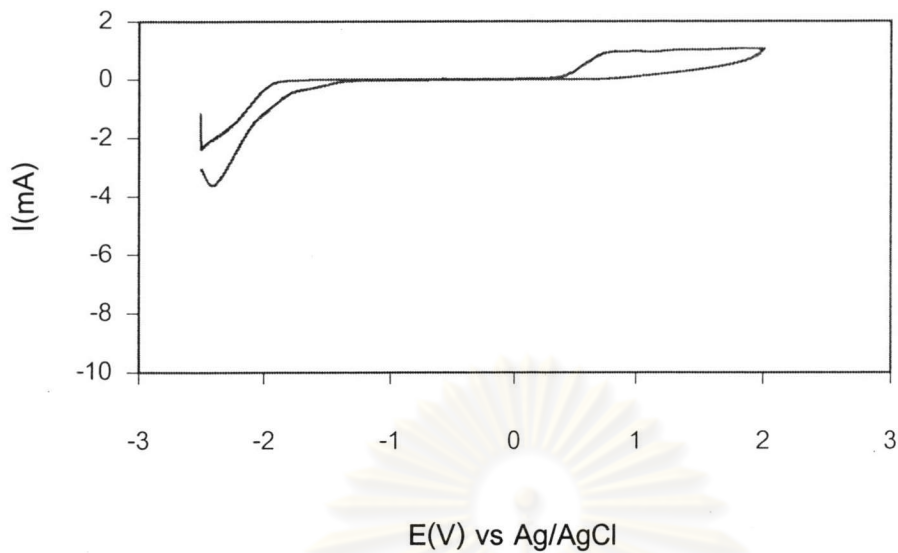
สารภายในปฏิกิริยา	พีคที่เกิดขึ้น	ศักย์ไฟฟ้า (V)	กระแส (mA)
อะคริลาไมด์	Anodic peak	1.98	0.92
อะคริลาไมด์ + กรดมาเลอิก	Anodic peak	1.82	0.41
	Cathodic peak	-1.14	-1.72
	Cathodic peak	-2.02	-2.25
อะคริลาไมด์ + กรดมาเลอิก + สารเชื่อมขวาง	Anodic peak	1.79	0.42
	Cathodic peak	-1.14	-1.53
	Cathodic peak	-1.99	-2.06
อะคริลาไมด์ + กรดมาเลอิก + สารเชื่อมขวาง + สารริเริ่มปฏิกิริยา	Anodic peak	1.82	0.37
	Cathodic peak	-1.09	-1.55
	Cathodic peak	-1.98	-1.99



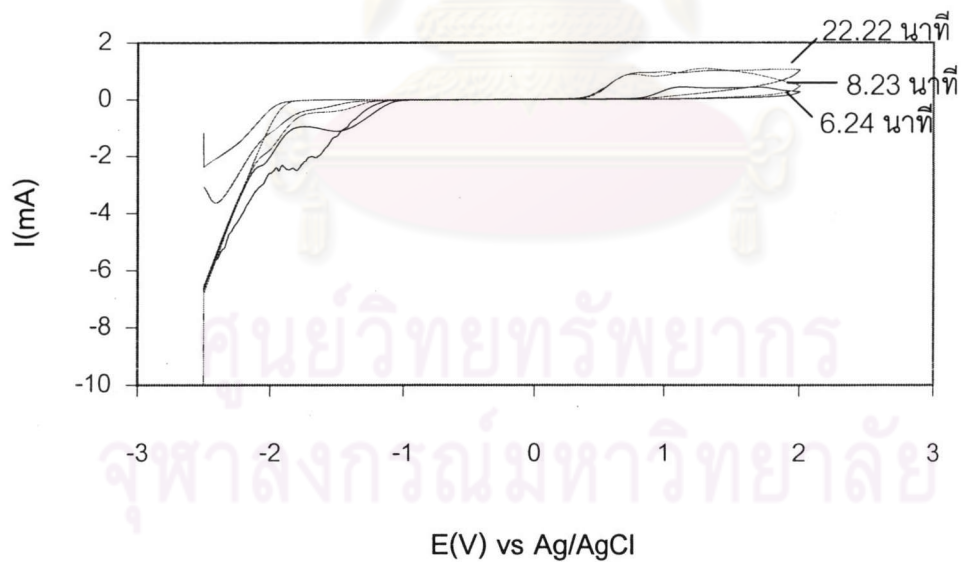
รูปที่ 4.27 Cyclic voltammogram ของอะคริลาไมด์, กรดมาเลอิก, สารเชื่อมขวาง, สารริเริ่มปฏิกิริยา และ สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม ณ เวลา 6.24 นาที ในสารละลาย KCl 0.1 M โดยใช้ Glassy carbon เป็นขั้วทำงาน, Scan rate 50 mV/s



รูปที่ 4.28 Cyclic voltammogram ของอะคริลาไมด์, กรดมาเลอิก, สารเชื่อมขวาง, สารริเริ่มปฏิกิริยา และ สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม ณ เวลา 8.23 นาที ในสารละลาย KCl 0.1 M โดยใช้ Glassy carbon เป็นขั้วทำงาน, Scan rate 50 mV/s



รูปที่ 4.29 Cyclic voltammogram ของอะคริลาไมด์, กรดมาเลอิก+สารเชื่อมขวาง+สารริเริ่มปฏิกิริยา+สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม ณ เวลา 22.22 นาที ในสารละลาย KCl 0.1 M โดยใช้ Glassy carbon เป็นขั้วทำงาน, Scan rate 50 mV/s



รูปที่ 4.30 Cyclic voltammogram ของอะคริลาไมด์+กรดมาเลอิก+สารเชื่อมขวาง+สารริเริ่มปฏิกิริยา+สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม ณ เวลาต่าง ๆ ในสารละลาย KCl 0.1 M โดยใช้ Glassy carbon เป็นขั้วทำงาน, Scan rate 50 mV/s

รูปที่ 4.27 – 4.30 แสดงให้เห็นว่ารูปร่างของ voltammogram ที่ได้เปลี่ยนแปลงไป ค่าของ กระแส ศักย์ไฟฟ้าและพีคที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเมื่อเวลาเปลี่ยนแปลงไปดังแสดงในตารางที่ 4.13 นั้นพบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ค่าของ Cathodic current และ Anodic current มีการเปลี่ยนแปลง การปรากฏของ Cathodic peak และ Anodic peak ขึ้นนั้น แสดงว่ามีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเกิดขึ้นเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป

ตารางที่ 4.13 แสดงค่ากระแส, ศักย์ไฟฟ้าและลักษณะของพีคที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเมื่อเวลาต่าง ๆ

เวลา (นาที)	พีคที่เกิดขึ้น	ศักย์ไฟฟ้า (V)	กระแส (mA)
6.24	Anodic peak	1.23	0.42
	Anodic peak	1.66	0.42
	Cathodic peak	-1.61	-1.86
	Cathodic peak	-1.77	-2.33
8.23	Anodic peak	0.78	0.88
	Anodic peak	1.36	1.08
	Cathodic peak	-1.60	0.44
	Cathodic peak	-2.03	-1.88
22.22	Anodic peak	1.68	1.04
	Cathodic peak	-2.43	-3.57

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย