

## บทที่ 2

### แนวคิด ทฤษฎี และวารสารปริทัศน์

ประโยชน์ของพอลิเมอร์ดูดซึมสูง (Superabsorbent Polymer) คือ การนำไปใช้แทนที่วัสดุดูดซึมแบบเก่า (Absorbent) การนำไปใช้ส่วนใหญ่ของพอลิเมอร์ดูดซึมสูง คือ เป็นวัสดุดูดซึมน้ำและของเหลวชนิดต่าง ๆ โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมการผลิตผ้าอ้อมสำเร็จรูปสำหรับเด็กและผู้ป่วย และการผลิตผ้าอนามัยสตรี โดยนำพอลิเมอร์ดูดซึมสูงไปใช้แทนที่วัสดุดูดซึมแบบเก่า เช่น ลำลี, เยื่อกระดาษ และเส้นใยจากพืช การอธิบายความแตกต่างระหว่างวัสดุดูดซึมโดยทั่วไป (Absorbent) กับวัสดุดูดซึมสูง (Superabsorbent) สามารถอธิบายด้วยลักษณะเฉพาะของวัสดุทั้งสอง

#### 2.1 วัสดุดูดซึม (Absorbent) (Buchholz และ Graham, 1998 : 2)

นักพอลิเมอร์สามารถแบ่งวัสดุดูดซึมเป็น 2 ประเภท ได้แก่ กลุ่มของเส้นใยที่จับตัวกันเป็นก้อนและโฟม กลุ่มของเส้นใยที่จับตัวกันเป็นก้อนสามารถแยกย่อยอีกเป็นประเภทที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบ (Ordered Structure) เช่น ใยแก้ว และที่มีโครงสร้างแบบสุ่ม (Random Structure) เช่น ลำลี, แผ่นเส้นใยจากพืช และกระดาษ โดยสารประกอบที่เป็นวัสดุดูดซึมบางชนิดสามารถอยู่ในรูปของกลุ่มของเส้นใยที่เป็นก้อนหรือรูปของโฟมก็ได้ขึ้นอยู่กับกรรมวิธีที่ใช้ในการผลิต วัสดุดูดซึมมีปัจจัยหลายปัจจัยที่มีผลต่อค่าการดูดซึม

ปัจจัยแรกที่มีผลต่อค่าการดูดซึมของวัสดุดูดซึมทุกประเภท คือ ช่องว่างหรือรูพรุนที่มีภายในโครงสร้างของวัสดุนั้น ขนาดของรูพรุนภายในมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของโมเลกุลโดยทั่วไป และมีหลายขนาดขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุดูดซึม โดยมีขนาดทั่วไปอยู่ในช่วง 0.5 ไมโครเมตร จนถึงหลายร้อยไมโครเมตร จำนวนและขนาดของรูพรุนมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อค่าการดูดซึมของวัสดุ อัตราส่วนระหว่างปริมาตรของรูพรุนต่อปริมาตรของวัสดุทั้งหมด คือ ความหนาแน่นหรือ Bulk Density ของวัสดุนั้น โดยค่าความหนาแน่นจะมากหรือน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิต ค่าการดูดซึมน้ำและค่าความหนาแน่นของวัสดุดูดซึมบางชนิดแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ค่าการดูดซึมน้ำของวัสดุดูดซึมบางชนิด (Buchholz และ Graham, 1998 : 2)

วัสดุดูดซึมน้ำ	ความหนาแน่น (กรัม/ซม <sup>3</sup> )	ค่าดูดซึมน้ำ(กรัม/กรัม)
กระดาษเช็ดหน้า	0.166	4.0
ฟองน้ำที่ทำจากเซลลูโลสแอซีเทต	0.048	7.8
ฟองน้ำที่ทำจากพอลิยูเรเทน	0.040	10.5
สำลีก้อน	0.018	18.9

### 2.1.1 ลักษณะทางฟิสิกส์ของวัสดุดูดซึม (Physics of Absorbent Materials) (Buchholz และ Graham, 1998 : 4-6)

ช่องว่างหรือรูพรุนภายในโครงสร้างของวัสดุดูดซึมเป็นเสมือนโพรงสำหรับกักเก็บของเหลว เมื่อของเหลวเคลื่อนที่เข้าสู่วัสดุนั้น ช่องว่างภายในโครงสร้างเป็นเส้นทางเชื่อมต่อกันภายในโครงสร้างวัสดุ จึงกลายเป็นเส้นทางขนส่งของเหลวเข้าสู่ภายในและตลอดทั้งโครงสร้างของวัสดุ การเคลื่อนที่ของของเหลวเข้าสู่ภายในตลอดทั้งโครงสร้างของวัสดุอาศัยแรงหรือความดัน

ปัจจัยหลักที่มีผลอย่างยิ่งต่อการไหลของของเหลวอยู่ในรูปของความสัมพันธ์ตามกฎของดาร์ซี (Darcy's law) ดังนี้

$$\frac{dv}{dt} = \frac{K_D A \Delta P}{\mu L} \quad (2.1)$$

โดย	$dv/dt$	คือ	อัตราการไหลโดยปริมาตร (Volumetric flow rate)
	A	คือ	พื้นที่หน้าตัดของช่องว่าง (Cross-sectional area)
	L	คือ	ความยาว (Length)
	$\mu$	คือ	ความหนืดของของเหลว (Viscosity of fluid)
	$K_D$	คือ	ค่าการซึมผ่านได้ของวัสดุ (Specific permeability)
	$\Delta P$	คือ	ความดันที่เปลี่ยนแปลงระหว่างภายในกับภายนอกวัสดุ

โดยค่า  $K_D$  ของวัสดุขึ้นอยู่กับขนาดของช่องว่างภายในวัสดุ และอัตราส่วนระหว่างปริมาตรของช่องว่างต่อปริมาตรทั้งหมดของวัสดุ

แรงหรือความดันที่มีผลต่อการเคลื่อนที่ของของเหลวเข้าสู่ภายในและผ่านเข้าไปตลอดทั้งโครงสร้างของวัสดุนั้น ได้แก่ gravitational force, hydrostatic pressure และ capillary pressure การเคลื่อนที่ของของเหลวเข้าสู่วัสดุนั้นอาศัย capillary pressure เพื่อดึงของเหลวเข้าสู่วัสดุ ส่วน hydrostatic pressure ที่เกิดจากความแตกต่างระหว่างความดันที่ผิวกับภายในวัสดุ จะผลักของเหลวให้เคลื่อนที่ไปตลอดทั้งวัสดุ

เนื่องจากโครงสร้างของวัสดุดูดซึมมีลักษณะแข็งและไม่สามารถยืดหยุ่นได้ จึงทำให้เมื่อวัสดุดูดซึมของเหลวเช่นน้ำไว้ภายในสามารถนำน้ำออกได้โดยอาศัยแรงจากภายนอก เช่น การอัดหรือบีบซึ่งทำได้ง่ายตายมาก ด้วยเหตุนี้ทำให้วัสดุดูดซึมไม่เหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ในอุตสาหกรรมที่ต้องการการกักเก็บของเหลวไว้เป็นเวลานาน เช่น อุตสาหกรรมการผลิตผ้าอ้อมสำเร็จรูปที่ไม่ต้องการการซึมออกมาของของเหลวที่เก็บไว้ภายในผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้การบีบหรือกดแล้ววัสดุดูดซึมยังสามารถนำน้ำออกโดยอาศัยการเหวี่ยงได้อีกด้วย

## 2.2 วัสดุดูดซึมสูง (Superabsorbents)

วัสดุที่สามารถดูดซึมของเหลวได้ในปริมาณมากกว่า 15 เท่าของน้ำหนักตัวสาร ซึ่งของเหลวนั้นอาจเป็นสารละลายในน้ำหรือน้ำธรรมดา บางทีอาจเป็นสารละลายที่นำไฟฟ้า เช่น บัสสวาระเทียม น้ำเกลือ นอกจากนี้ยังมีของเหลวทางชีววิทยา เช่น บัสสวาระ เหงื่อ และเลือด สารดูดซึมนี้นักมีชื่อเรียกทั่วไปว่าพอลิเมอร์ดูดซึมสูง (Superabsorbent Polymers, SAPs) หรือ ไฮโดรเจล (Hydrogel) เป็นต้น วัสดุดังกล่าวข้างต้นนอกจากจะมีความสามารถในการดูดซึมของเหลวสูงแล้วยังกักเก็บของเหลวไว้ในโครงสร้างของสารได้ดีอีกด้วย ได้นำสารพอลิเมอร์หลายชนิดมาศึกษาลักษณะเฉพาะที่สำคัญ เช่น ค่าความชอบน้ำ (Hydrophilicity) ค่าการละลายน้ำ (Solubility) การเกิดเป็นโครงข่าย (Network) และการเป็นสารละลายที่นำไฟฟ้าได้ เพราะมีประจุไฟฟ้าตามธรรมชาติและโครงสร้างที่ผนึกกันภายในของสารจะเป็นตัวบ่งชี้ว่า สามารถดูดซึมและกักเก็บของเหลวโดยไม่ละลายไปกับของเหลวได้ดีมากน้อยเพียงใด (นริศรา วรชิตา, 2543: 3)

การวิจัยและพัฒนาโดยมุ่งเน้นไปยังสมบัติพิเศษที่สามารถดูดซึมของเหลวได้สูงของสารประเภทนี้ ซึ่งส่วนใหญ่ที่ประสบความสำเร็จที่สุดเป็นผลิตภัณฑ์เพื่อสุขภาพและอนามัยของบุคคล อันเป็นประโยชน์ทางตรงของพอลิเมอร์ดูดซึมสูง ตัวอย่างเช่น ผ้าอ้อมสำเร็จรูปแบบใช้แล้วทิ้งและผ้าอนามัย เป็นต้น ส่วนการนำไปประยุกต์กับงานด้านอื่น ได้มีการนำไปใช้อย่างกว้างขวาง เช่น ทางด้านเกษตรกรรมและอุตสาหกรรม เป็นต้น ข้อมูลเกี่ยวกับการนำพอลิเมอร์ดูดซึมสูงไปประยุกต์ในงานด้านต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 2.2

ส่วนในด้านการผลิตพบว่ามีกลุ่มผู้ผลิตหลายรายผลิตพอลิเมอร์ดูดซึมสูงขึ้นมาจำหน่ายในตลาดโลก เช่น บริษัท Sanyo, Kao, Sumitomo และ Kagaku เป็นต้น ในสหรัฐอเมริกา เช่น

Dow chemical และ Grain Processing เป็นต้น ส่วนในแถบยุโรป เช่น BASF และ Enka เป็นต้น ตารางที่ 2.3 ได้แสดงพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำสูงพร้อมเครื่องหมายทางการค้าและบริษัทผู้ผลิต

ตารางที่ 2.2 การนำพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำสูงไปประยุกต์ในงานด้านต่าง ๆ (นริศรา วรชิตินา, 2543: 4)

พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำสูงในด้านต่าง ๆ	ผลิตภัณฑ์และการใช้งาน
วัสดุสำหรับดูดซึมน้ำแบบใช้แล้วทิ้ง	ผ้าอนามัย, ผ้าอ้อมสำเร็จรูปสำหรับเด็กและทารก, แผ่นรองทางการแพทย์, กระดาษเช็ดตัว
ด้านเกษตรกรรม	ปรับปรุงดินเพื่อการอุ้มน้ำที่ดี, ห่อหุ้มเมล็ดเพื่อเพาะเมล็ด, กระจ่างอุ้มน้ำ
ด้านอุตสาหกรรม	ใช้เป็นวัสดุตั้งน้ำออกจากเชื้อเพลิง, ใช้เป็นวัสดุห่อหุ้มสายเคเบิลใต้ดิน, ใช้เป็นวัสดุตั้งน้ำออกจากกากของเสียในการบำบัดน้ำเสีย, ใช้เป็นวัสดุอุดรอยรั่วของก๊าซ
ด้านอื่น ๆ	ผลิตของเล่นที่บวมตัวในน้ำได้, ผลิตของเหลวสำหรับดับเพลิง, ผลิตผนังสำหรับควบคุมความชื้น, ถูย่นสำหรับลดใช้

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.3 SAPs เติงพาณิชย์ (Kim, 1989:6-1 ถึง 6-4)

บริษัท	ชื่อทางการค้า	ส่วนประกอบหลัก
<b>ญี่ปุ่น</b>		
Sanyo Kasei	SUNWET	HSPAA, PAA
Seitetsu Kagaku	AQUAKEEP	PAA
Kao	TURFINE	PAA
Sumitomo Kagaku	SUMIKAGEL	PVA-b-PAA
		PEO
	IGETAGEL P	Vinyl alcohol
		Sodium polyacrylate
Arakawa Kagaku	ARASORB	PAA
Nippon Shokubai	AQUALIC	PAA
	ACRYHOPE	PAA
Kurareisoprine	KI gel	MA-co-IB
Exlan	LANSIL	HPAN
Nippon Synthetic Chemical	MIZUMOCHI	PVA
Industry	ICHIBAN	
Mitsubishi Petrochemical	DAIWET	PAA
Kurita Water Industries	GRASSPOWER	PAA
Meisei Kagaku	AQUAPLEN P 840	PEO
<b>สหรัฐอเมริกา</b>		
Dow Chemical	DRYTECH	PAA
Grain Processing	WATER-LOCK	HSPAN
Hercules	AQUALON	CMC
<b>ยุโรป</b>		
BASF	LUQUASORB	PAA
Stockhausen	FAVOR	PAA

### 2.2.1 ลักษณะทางฟิสิกส์ของวัสดุดูดซึมสูง (Physics of Superabsorbents)

พอลิเมอร์ดูดซึมสูง (Superabsorbent Polymer) คือ พอลิเมอร์ที่ไม่มีความยืดหยุ่นได้จากการเชื่อมขวางภายในโครงสร้าง สิ่งที่ทำให้พอลิเมอร์ดูดซึมสูงมีประสิทธิภาพในการดูดซึมของเหลวได้เป็นจำนวนมากคือ โซ่พอลิเมอร์นั้นมีหมู่ฟังก์ชันที่มีประจุและมีความชอบน้ำ

วัสดุดูดซึมโดยทั่วไปนำของเหลวเข้าสู่โครงสร้างโดยอาศัยการไหลของของเหลว แต่วัสดุดูดซึมสูงอาศัยกลไกการแพร่ (Diffusion) น้ำเคลื่อนที่เข้าสู่วัสดุดูดซึมสูงได้ เพราะปริมาณของน้ำภายในวัสดุน้อยกว่าภายนอก เมื่อน้ำแพร่เข้าสู่วัสดุ ขนาดของวัสดุใหญ่ขึ้นและโซ่พอลิเมอร์ภายในวัสดุเกิดการเคลื่อนที่ในทิศทางตรงกันข้าม ทำให้น้ำสามารถเข้าไปภายในโครงสร้างได้มากขึ้น จนกระทั่งแรงจากการยึดตัวของโซ่พอลิเมอร์เท่ากับแรงจากความแตกต่างระหว่างความดันของน้ำภายในและภายนอกวัสดุ น้ำจะหยุดแพร่ โดยของเหลวจะแพร่เข้าสู่วัสดุได้มากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับ การเชื่อมขวางภายในของสายโซ่ภายในโครงสร้างของวัสดุและธรรมชาติของของเหลวที่แพร่เข้าไป (Buchholz และ Graham, 1998 : 6-9)

กลไกการแพร่ของของเหลวเข้าสู่วัสดุดูดซึมสูงอธิบายได้ตามกฎของฟิคส์ (Fick's law) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหล ( $f$ ) กับ  $dc/dx$  ของของเหลวที่แพร่เข้าสู่วัสดุ

$$\frac{f}{A} = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.2)$$

โดย  $f$  คือ อัตราการไหลในทิศทางแกน  $x$   
 $A$  คือ พื้นที่หน้าตัดของผิวสัมผัส  
 $D$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่

ดังนั้นจึงมีความแตกต่างระหว่างกลไกการเคลื่อนที่ของของเหลวเข้าสู่วัสดุดูดซึม (absorbent) และวัสดุดูดซึมสูง (superabsorbent) ถึงแม้ว่าปรากฏการณ์การไหลอธิบายได้ใกล้เคียงกันทางคณิตศาสตร์ โดยวัสดุดูดซึมอัตราการไหลแปรผันตามการเปลี่ยนแปลงของความดันต่อเวลาตามกฎของดาร์ซี (Darcy's law) โดยการเปลี่ยนแปลงเป็นทางบวกจากแรงดัน hydrostatic ของของเหลว และทางลบจากแรงดัน capillary และการไหลขึ้นกับแรงดึงดูดระหว่างแรงดึงดูดของของเหลวกับผนังของรูพรุนที่เปียก สำหรับวัสดุดูดซึมสูงการไหลแปรผันตามการเปลี่ยนแปลงของ chemical activity ตามกฎของฟิคส์ (Fick's law) การไหลขึ้นกับการเคลื่อนที่แบบสุ่มของแต่ละโมเลกุลและขึ้นกับขนาดและพลังงานความร้อน รวมทั้งยังมีปรากฏการณ์ทางกายภาพ เช่น

ระดับของของเหลวและแรงดึงผิวของของเหลวอีกด้วย โดยของเหลวจะไหลเข้าสู่ผิวของวัสดุดูดซึมน้ำสูงก่อนที่การแพร่จะเริ่มขึ้น

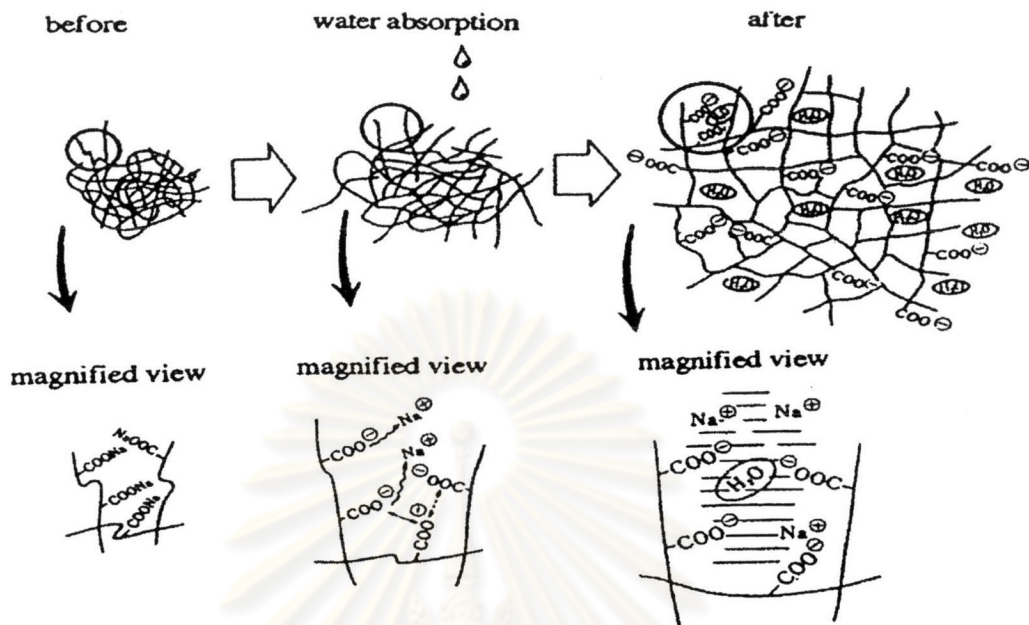
### 2.2.2 องค์ประกอบของพอลิเมอร์สำหรับดูดซึมน้ำ

วัสดุดูดซึมน้ำโดยทั่วไปมีองค์ประกอบที่หลากหลาย ดังเช่นพอลิเมอร์หรือโคพอลิเมอร์ โดยปกติมักประกอบด้วยมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำประเภทเอทิลีนไมอิมัตว หรือส่วนผสมของสารนี้ เกิดเป็นโครงข่ายของเจลที่ไม่ละลายน้ำ หรือเกิดอนุภาคอื่นที่เหมาะสม บางทีอาจเกิดจากการโคพอลิเมอร์ไรซ์ของมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำและมอนอเมอร์เชื่อมขวาง (Crosslinking agent) เพื่อทำให้เกิดพันธะคู่อย่างน้อย 2 พันธะต่อหนึ่งหน่วยโมเลกุล

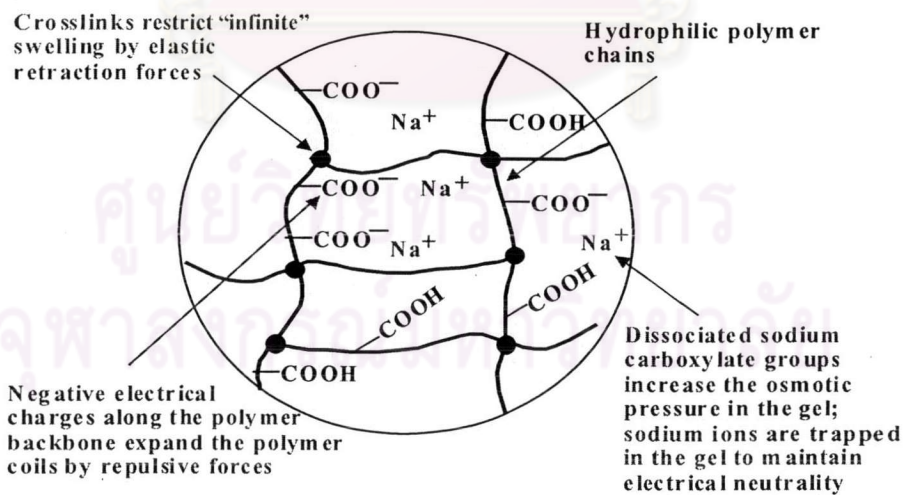
ตัวอย่างของมอนอเมอร์เอทิลีนไมอิมัตวจำพวกเอไมด์ เช่น อะคริลาไมด์ (acrylamide) เมทาคริลาไมด์ (methacrylamide) เป็นต้น ส่วนเอทิลีนไมอิมัตวจำพวกกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) เช่น กรดอะคริลิก (acrylic acid) กรดเมทาคริลิก (methacrylic acid) กรดโครโตนิค (crotonic acid) และเกลือของกรดเหล่านี้ นอกจากนี้ยังมีเอทิลีนไมอิมัตวจำพวกกรดไดโปรติก (diprotic acid) เช่น กรดมาเลอิก (maleic acid) และกรดอิทาโคนิก (itaconic acid) เป็นต้น (นริศรา วรชิตา, 2543: 8)

ในมอนอเมอร์ผสมนั้นอาจมีมอนอเมอร์ที่ทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมขวางอยู่ด้วยหนึ่งชนิดหรือมากกว่านั้น และมีองค์ประกอบเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่เอทิลีนสองหมู่ขึ้นไปในมอนอเมอร์ผสมเกิดการโคพอลิเมอร์เฉพาะกับมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้ ตัวอย่างของมอนอเมอร์ที่ทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมขวางในปฏิกิริยา ได้แก่ เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) ไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol) เทตระเอทิลีนไกลคอล (tetraethylene glycol) โพรพิลีนไกลคอล (propylene glycol) 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-butane diol) 1,5-เพนเทนไดออล (1,5-pentane diol) 1,6-เฮกเซนไดออล (1,6-hexane diol) และ เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (N,N'-methylenebisacrylamide) เป็นต้น

รูปที่ 2.1 เป็นการอธิบายการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ ดังนี้ ช่วงแรกเมื่อไม่มีน้ำเข้ามาในพอลิเมอร์ โซลพอลิเมอร์ยาวและมีมวลโมเลกุลสูงมีลักษณะโครงข่ายแบบ 3 มิติ ซึ่งเกิดจากการเชื่อมกันระหว่างโซ่กับจุดเชื่อมขวาง ถ้าพอลิเมอร์นี้มีกลุ่มที่ชอบน้ำ ( $-COO^-$ ) อยู่บนโซ่อิสระ เมื่อน้ำเข้ามาเกี่ยวข้องกับโซ่อิสระนี้ก็ขยายตัวโดยการดูดเข้าไปในโซ่ จากนั้นกลุ่มที่ชอบน้ำที่มีประจุลบเหมือนกันจะผลักกันออกไป ทำให้โซ่พอลิเมอร์เกิดการขยายตัวออกไปอีก เมื่อการแพร่ของโซ่ในน้ำเสร็จสมบูรณ์ อาจมีการละลายขององค์ประกอบที่ละลายน้ำได้ของพอลิเมอร์เกิดขึ้น ในการขยายตัวแบบสามมิติมีการดำเนินไปจนถึงจุดหนึ่งเท่านั้นแล้วก็จะหยุดการขยายตัว



รูปที่ 2.1 ลักษณะการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ (Ichikawa และ Nakajima, 1996: 8051-8059)



รูปที่ 2.2 กลไกการบวมตัวของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำ (Ichikawa และ Nakajima, 1996: 8251-8059)



รูปที่ 2.2 แสดงแรงขับเคลื่อน (driving force) สำหรับโครงข่ายของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำ ซึ่งส่งผลให้พอลิเมอร์นี้สามารถดูดซึมน้ำได้ในปริมาณมาก เมื่อโซ่หลักซึ่งประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำสัมผัสกับน้ำโดยตรง จะเกิดแรงกระทำต่อกันซึ่งมีทั้งพลังงานที่ลดลงและเอนโทรปีที่เพิ่มขึ้นจากการไฮเดรชันและการก่อตัวของพันธะไฮโดรเจน ทำให้โซ่พอลิเมอร์มักขยายตัวไปตามปริมาตรของน้ำ เมื่อเอนโทรปีสูงขึ้น โซ่พอลิเมอร์ที่มีโครงข่ายเชื่อมขวางกันอยู่จะจำกัดการบวมตัวโดยแรงยืดหยุ่น (elastic) ที่กึ่งของโซ่ที่แยกออกจากกันเพื่อรักษาความสมดุลของแรงเอาไว้ โซ่พอลิเมอร์ที่ตอนแรกม้วนเป็นขดกลมและเป็นส่วนที่แข็งกว่าส่วนอื่นทำให้เอนโทรปีของโซ่พอลิเมอร์ลดลง จากกลไกที่เกิดขึ้นทั้งหมดทำให้เกิดความสมดุลระหว่างโซ่ที่ขยายตัวและแรงดึงกลับ ความหนาแน่นของสารเชื่อมขวางทำให้โครงข่ายพอลิเมอร์มีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้น มีผลให้การบวมตัวสิ้นสุดลง ณ จุดสมดุล

สำหรับพอลิเมอร์ที่มีประจุไฟฟ้า ซึ่งมีแรงกระทำต่อกันระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลายประจุไฟฟ้านี้มาจากโซ่ของพอลิเมอร์ โดยที่ประจุลบของกลุ่มคาร์บอกซิลจะผลักรวมออกไปและถูกแทนที่ด้วยประจุบวกของไอออนโซเดียม เพื่อรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้าไว้ เมื่อพอลิเมอร์สัมผัสกับน้ำ สารละลายจะแพร่เข้าสู่โครงข่ายตาข่ายของพอลิเมอร์ และถูกไอออนโซเดียมห้อมล้อมไว้ เพราะน้ำมีขั้วทางไฟฟ้าที่ต่ำกว่าแรงดึงดูดกันระหว่างไอออนโซเดียมกับประจุลบของกลุ่มคาร์บอกซิล และถ้าสารละลายเป็นเกลือเล็กน้อย ไอออนโซเดียมจะถูกปล่อยออกมา และเคลื่อนที่อย่างอิสระในเจล ทำให้เกิดแรงดันออสโมซิสขึ้น ไอออนโซเดียมไม่สามารถออกมาจากเจลได้ เนื่องจากประจุลบในโซ่ของพอลิเมอร์ดึงดูดไว้และกระทำตัวเหมือนถูกจับไว้จากแรงที่มองไม่เห็น ซึ่งมีสภาพคล้ายเยือกึ่งเลือกผ่าน (semi-permeable membrane) แรงขับในการบวมตัวเป็นผลต่างระหว่างแรงดันออสโมซิสและแรงภายนอกของเจล

หากเกลือมีประจุบวกมากขึ้นแรงดันออสโมซิสภายนอกของสารละลายเพิ่มขึ้น ทำให้ความสามารถในการดูดซึมของเหลวของเจลลดลง แสดงว่าค่าการดูดซึมน้ำจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลัก 3 ประการ คือ

- 1 แรงดันออสโมซิส
  - 2 การขยายตัวของโซ่ของโมเลกุลซึ่งเป็นผลมาจากแรงผลักรวมกันและกันระหว่างประจุไฟฟ้าในโซ่พอลิเมอร์
  - 3 การขยายตัวของโครงข่าย ซึ่งมีผลต่อระดับการบวมตัวของพอลิเมอร์
- ปัจจัยที่มีผลต่อการบวมตัวของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำแสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อการบวมตัวของพอลิเมอร์ (Dave et al., 1995: 853-859)

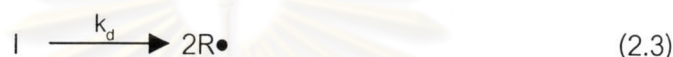
การบวมตัวเพิ่มขึ้น	การบวมตัวลดลง
1. แรงผลัก (Repulsive forces)	1. แรงดึงดูด (Attractive forces)
2. หมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ (Hydrophilic groups)	2. หมู่ฟังก์ชันที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic groups)
3. ความหนาแน่นของสารเชื่อมขวางต่ำ	3. ความหนาแน่นของสารเชื่อมขวางสูง
4. ความยืดหยุ่นของสายโซ่พอลิเมอร์สูง	4. ความยืดหยุ่นของสายโซ่พอลิเมอร์ต่ำ
5. ปริมาตรอิสระสูง	5. ปริมาตรอิสระต่ำ
6. แรงดันออสโมซิส (Osmotic pressure)	6. แรงกระทำแบบ ไดโพล – ไดโพล
7. แรงผลักของไฟฟ้าสถิต (Electrostatic repulsion)	7. สารเจือปนในของเหลว

### 2.3 ปฏิกริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันโดยอนุมูลอิสระ (Free Radical Chain

Copolymerization) (Odiان, 1991: 205 – 206)

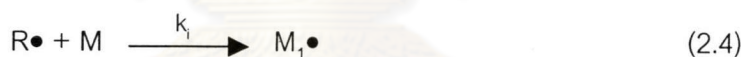
ปฏิกริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ เป็นการเกิดปฏิกริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเติม (addition polymerization) ชนิดหนึ่ง ประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลัก ได้แก่ การริเริ่มปฏิกริยา (initiation), การดำเนินปฏิกริยาต่อเนื่อง (propagation) และขั้นตอนสุดท้ายคือการสิ้นสุดปฏิกริยา (termination)

ขั้นตอนการริเริ่มปฏิกริยาประกอบด้วยปฏิกริยา 2 ชนิด ชนิดแรกเป็นขั้นตอนการเกิดอนุมูลอิสระ โดยทั่วไปคือการแตกตัวของสารริเริ่มปฏิกริยา (initiator)  $I$  ไปเป็นอนุมูลอิสระ (primary radical),  $R\bullet$  2 ตัว



โดย  $k_d$  คือ ค่าคงตัวปฏิกริยาการแตกตัวของสารริเริ่มปฏิกริยา

ขั้นตอนต่อมาคือการที่อนุมูลอิสระรวมตัวกับมอนอเมอร์ตัวแรกเกิดเป็นโซ่พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ 1 โมเลกุล,  $M_1\bullet$



โดย  $M$  คือ มอนอเมอร์ 1 โมเลกุล

$k_i$  คือ ค่าคงตัวการริเริ่มปฏิกริยา

ขั้นตอนการดำเนินปฏิกริยาประกอบด้วยกรขยายโซ่ของ  $M_1\bullet$  โดยการเติมของมอนอเมอร์หลาย ๆ โมเลกุล





- โดย  $k$  คือ ค่าคงตัวการดำเนินปฏิกิริยา
- $M_1$  คือ มอนอเมอร์ชนิดที่ 1
- $M_2$  คือ มอนอเมอร์ชนิดที่ 2
- $M_1\bullet$  คือ อนุมูลอิสระที่ดำเนินปฏิกิริยาที่มีมอนอเมอร์ชนิดที่ 1 อยู่ที่ปลายโซ่
- $M_2\bullet$  คือ อนุมูลอิสระที่ดำเนินปฏิกิริยาที่มีมอนอเมอร์ชนิดที่ 2 อยู่ที่ปลายโซ่

ในการเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชัน ค่าสัดส่วนความว่องไว (Reactivity Ratio) ของมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดที่จะเกิดปฏิกิริยามีความสำคัญมาก โดย

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{และ} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

- โดย  $r_1$  คือ ค่าสัดส่วนความว่องไวต่อปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ชนิดที่ 1
- $r_2$  คือ ค่าสัดส่วนความว่องไวต่อปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ชนิดที่ 2

ขั้นตอนสิ้นสุดปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาแบบ 2 โมเลกุลระหว่างอนุมูล อนุมูลทั้ง 2 ทำปฏิกิริยากันโดยการรวมตัว (combination) ได้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้นตามขนาดของอนุมูลอิสระที่กำลังเติบโต หรือ โดยการแบ่งไม่เป็นสัดส่วน (disproportionation) คือ ไฮโดรเจนที่ตำแหน่งบีตา ( $\beta$ ) จากอนุมูลหนึ่งถ่ายโอนสู่อีกอนุมูลหนึ่ง ผลคือเกิดพอลิเมอร์ 2 โมเลกุล โดยที่โมเลกุลหนึ่งเป็นพอลิเมอร์ชนิดอิ่มตัว (saturated) และอีกโมเลกุลเป็นแบบไม่อิ่มตัว (unsaturated)



โดย  $k_{ic}$  และ  $k_{id}$  คือ ค่าคงตัวการสิ้นสุดปฏิกิริยาแบบรวมตัวและแบบไม่เป็นสัดส่วนตามลำดับ

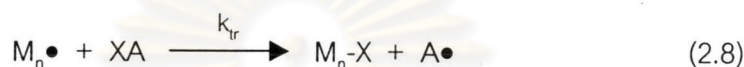
ขั้นตอนการสิ้นสุดปฏิกิริยาสามารถเขียนโดยรวมได้คือ



$$\text{โดย } k_t = k_{tc} + k_{td}$$

ความหมายของพอลิเมอร์ตาย (dead polymer) คือ การหยุดขยายตัวของโซ่อนุมูลของพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์ที่กำลังเติบโต

อนุมูลที่กำลังขยายตัวสามารถสิ้นสุดปฏิกิริยาก่อนกำหนดได้โดยการถ่ายโอนของไฮโดรเจนหรืออะตอมอื่น ๆ หรือสารอื่น ๆ ในระบบ (ตัวอย่างเช่น มอนอเมอร์, สารริเริ่มปฏิกิริยา หรือตัวทำละลาย เป็นต้น) ปฏิกิริยาการเคลื่อนที่ของอนุมูลในลักษณะนี้เรียกว่า ปฏิกิริยาการถ่ายโอนโซ่ (chain transfer reaction)



โดย  $k_{tr}$  คือ ค่าคงตัวของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโซ่

XA อาจจะเป็นมอนอเมอร์, สารริเริ่มปฏิกิริยา, ตัวทำละลาย, พอลิเมอร์ หรือสารที่ทำให้เกิดการถ่ายโอนโซ่ และ X คือ อะตอมหรือสารอื่นที่ถ่ายโอน สารที่ทำให้เกิดการถ่ายโอนโซ่ คือ สารเคมีที่เติมลงไปเพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงและมีขนาดของโซ่กิ่งที่เล็กลง ถ้า  $A \bullet$  คืออนุมูลที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาอยู่ ปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันจะสามารถเกิดขึ้นได้ต่อไป

### 2.3.1 องค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ (Odiان, 1991: 455–456))

องค์ประกอบของโคพอลิเมอร์จะแตกต่างจากมอนอเมอร์ที่นำมาทำพอลิเมอร์ไรเซชัน เนื่องจากความว่องไว (reactivity) ของโซ่ที่จะมาทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์แต่ละตัวได้ไม่เท่ากันขึ้นอยู่กับหมู่ที่อยู่ตรงปลายโซ่ ถ้าพิจารณาโคพอลิเมอร์ไรเซชันจะเห็นว่าต้องมีขั้นตอนดำเนินปฏิกิริยาทั้งหมดสี่แบบซึ่งเกิดจากมอนอเมอร์  $M_1$  และ  $M_2$  ตามสมการที่ 2.5ก – 2.5ง



$$-d[M_1]/dt = k_{11}[M_1 \bullet][M_1] \quad (2.9ก)$$



$$-d[M_2]/dt = k_{12}[M_1 \bullet][M_2] \quad (2.9ข)$$



$$-d[M_1]/dt = k_{21}[M_2\bullet][M_1] \quad (2.9ค)$$



$$-d[M_2]/dt = k_{22}[M_2\bullet][M_2] \quad (2.9ง)$$

อัตราการหายไปของ  $M_1$  มีค่าเท่ากับผลบวกของสมการที่ 2.9ก และ 2.9ค ดังนี้

$$-d[M_1]/dt = k_{11}[M_1\bullet][M_1] + k_{21}[M_2\bullet][M_1] \quad (2.10)$$

เช่นเดียวกันอัตราการหายไปของ  $M_2$  มีค่าเท่ากับผลบวกของสมการที่ 2.9ข และ 2.9ง ดังนี้

$$-d[M_2]/dt = k_{22}[M_2\bullet][M_2] + k_{12}[M_1\bullet][M_2] \quad (2.11)$$

นำสมการ 2.10 หารด้วยสมการ 2.11 จะได้อัตราส่วนของมอนอเมอร์ที่กลายเป็นโคพอลิเมอร์หรือองค์ประกอบโคพอลิเมอร์ (copolymer composition)

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2} \left\{ \frac{k_{11}[M_1\bullet] + k_{21}[M_2\bullet]}{k_{22}[M_2\bullet] + k_{12}[M_1\bullet]} \right\} \quad (2.12)$$

ที่สถานะคงที่ (stationary state) อัตราการหายไปของ active center หนึ่ง ๆ จะต้องเท่ากับอัตราการเกิดของ active center นั้น ๆ จึงทำให้

$$k_{21}[M_2\bullet][M_1] = k_{12}[M_1\bullet][M_2] \quad (2.13)$$

$$[M_2\bullet] = k_{12}[M_1\bullet][M_2] / k_{21}[M_1] \quad (2.14)$$

แทนค่า  $[M_2\bullet]$  ในสมการ 2.14 ลงในสมการ 2.12 จะได้

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2} \left\{ \frac{k_{11}[M_1 \bullet] + \frac{k_{12}[M_1 \bullet][M_2]}{[M_1]}}{\frac{k_{22}k_{12}[M_1 \bullet][M_2]}{k_{21}[M_1]} + k_{12}[M_1 \bullet]} \right\} \quad (2.15)$$

หารเศษและส่วนของสมการ 2.13 ด้วย  $k_{12}[M_1 \bullet]$  ได้เป็น

$$\begin{aligned} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} &= \frac{M_1}{M_2} \left\{ \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}} + \frac{[M_2]}{[M_1]}}{\frac{k_{22}[M_2]}{k_{21}[M_1]} + 1} \right\} \\ &= \frac{M_1}{M_2} \left\{ \frac{\frac{k_{11}[M_1]}{k_{12}} + [M_2]}{\frac{k_{22}[M_2]}{k_{21}} + [M_1]} \right\} \end{aligned} \quad (2.16)$$

โดย  $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$  และ  $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$

แทนค่า  $r_1$  และ  $r_2$  ลงในสมการ 2.16 จะได้

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2} \left\{ \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \right\} \quad (2.17)$$

สมการ 2.17 เรียกว่าสมการโคพอลิเมอร์ (copolymer equation) และสามารถหาค่าองค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ ณ เวลาใดเวลาหนึ่งได้ ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่ใช้ แต่ไม่ขึ้นกับอัตราปฏิกิริยารวม (overall reaction rate) และความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ค่า  $r_1$  และ  $r_2$  เรียกว่า อัตราส่วนความว่องไวต่อปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ (monomer reactivity ratio) โดยค่า  $r_1$  และ  $r_2$  จะไม่เปลี่ยนแปลงแม้ในปฏิกิริยาจะมีสารยับยั้ง (inhibitors) สารถ่ายโอนโซ่ (chain transfer agents) หรือตัวทำละลาย (solvent) นอกจากมอนอเมอร์เปลี่ยนแปลงการกระจายตัวอยู่ในระหว่างเฟสที่ต่างกัน

### 2.3.2 พฤติกรรมในการเกิดโคพอลิเมอร์ไรเซชัน (O'dian, 1991: 460 – 463)

พฤติกรรมการเกิดโคพอลิเมอร์แตกต่างกันไปโดยขึ้นกับอัตราส่วนความว่องไวของมอนอเมอร์ (r) จะแบ่งได้ 3 ประเภท ดังนี้

#### 2.3.2.1 ปฏิกริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอุดมคติ (Ideal

Copolymerization) : เงื่อนไข  $r_1 r_2 = 1$

คือ อนุมูลอิสระของมอนอเมอร์ทั้งสองชนิด มีแนวโน้มที่จะเกิดรวมตัวกับมอนอเมอร์ชนิดที่ 1 ( $M_1$ ) และ มอนอเมอร์ชนิดที่ 2 ( $M_2$ ) เท่ากัน

เมื่อ  $r_1 = r_2 = 1$  มอนอเมอร์ทั้งสองชนิดจะมีความว่องไวในการทำปฏิกริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันกับอนุมูลอิสระทั้งสองชนิดเท่ากัน ส่วนประกอบของโคพอลิเมอร์จะมีอัตราส่วนของมอนอเมอร์ 2 ชนิดเข้าทำปฏิกริยาตลอดสายโซ่ พฤติกรรมนี้เรียกว่า การเกิดแบบสุ่ม หรือ Random

ในกรณีที่อัตราส่วนความว่องไวของมอนอเมอร์แตกต่างกัน เป็น  $r_1 > 1$  และ  $r_2 < 1$  หรือ  $r_1 < 1$  และ  $r_2 > 1$  มอนอเมอร์ที่มีค่าอัตราส่วนความว่องไวมากกว่าจะเข้าทำปฏิกริยากับอนุมูลอิสระชนิดหนึ่งมากกว่าอีกชนิดหนึ่ง โคพอลิเมอร์จะมีสัดส่วนของมอนอเมอร์ที่ว่องไวมากกว่าในการจัดตัวแบบ random

#### 2.3.2.2 ปฏิกริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบสลับ (Alternating

Copolymerization) : เงื่อนไข  $r_1 = r_2 = 0$

เมื่อ  $r_1 = r_2 = 0$  และ  $r_1 r_2 = 0$  มอนอเมอร์ทั้งสองชนิดเกิดปฏิกริยาเป็นโคพอลิเมอร์โดยมีจำนวนโมลเท่ากัน มีการจัดเรียงตัวแบบสลับตลอดสายโซ่ของพอลิเมอร์ อนุมูลอิสระของมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดจะรวมตัวกับมอนอเมอร์ที่ต่างชนิด คือ  $M_1\cdot$  จะจับกับ  $M_2$  เท่านั้น และ  $M_2\cdot$  จะจับกับ  $M_1$  เท่านั้น

พฤติกรรมของโคพอลิเมอร์ส่วนใหญ่จะอยู่ระหว่างโคพอลิเมอร์แบบอุดมคติและแบบสลับ ถ้า  $r_1 r_2$  ลดจาก 1 ถึง 0 โคพอลิเมอร์จะมีแนวโน้มเป็นแบบสลับมากขึ้น การเกิดโคพอลิเมอร์แบบสลับโดยสมบูรณ์จะเกิดขึ้นเมื่อ  $r_1 = r_2 = 0$

ในกรณี  $r_1 \gg r_2$  ( $r_1 \gg 1$  และ  $r_2 \ll 1$ ) แสดงว่าอนุมูลอิสระของมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดจับกับมอนอเมอร์ชนิดที่ 1 จึงมีแนวโน้มที่จะเกิดโฮโมพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ทั้งสองชนิด มอนอเมอร์ชนิดที่ 1 มีแนวโน้มจะเกิดโฮโมพอลิเมอร์จนกระทั่งถูกใช้หมด มอนอเมอร์ชนิดที่ 2 จึงจะเกิดเป็นโฮโมพอลิเมอร์ต่อ



### 2.3.2.3 ปฏิกริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบบล็อก (Block Copolymerization)

: เงื่อนไข  $r_1 > 1, r_2 > 1$

ถ้า  $r_1$  และ  $r_2$  มีค่ามากกว่า 1 ทั้งคู่ (ดังนั้น  $r_1 r_2 > 1$  ด้วย) จะมีแนวโน้มที่จะเกิดโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบบล็อก ซึ่งจะเกิดเป็นบล็อกของมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดตลอดความยาวโซ่

### 2.3.3 การริเริ่มปฏิกริยา (Initiation) (O'dian, 1991: 211 – 223)

#### 2.3.3.1 การสลายตัวของสารริเริ่มปฏิกริยาโดยความร้อน (Thermal Decomposition of Initiators)

สารริเริ่มปฏิกริยาที่นิยมใช้ส่วนใหญ่จะมีพลังงานพันธะอยู่ในช่วง 25 – 50 กิโลแคลอรี/โมล สารเคมีที่มีพลังงานพันธะสูงกว่านี้จะสลายช้าเกินไป ส่วนที่ต่ำกว่านี้มากจะสลายเร็วเกินไป ไม่เหมาะที่จะเป็นสารริเริ่มปฏิกริยา ประเภทของสารที่เหมาะสมคือ สารที่มีพันธะ O-O, S-S และ N-O ในโมเลกุล โดยสารที่มีพันธะ O-O ซึ่งได้แก่สารประเภทเปอร์ออกไซด์ (peroxide) เป็นที่นิยมใช้มากที่สุด

นอกจากสารประเภทเปอร์ออกไซด์แล้ว สารอีกประเภทหนึ่งที่นิยมใช้เป็นสารริเริ่มปฏิกริยา คือ สารประกอบประเภทเอโซ (azo compound) อุณหภูมิที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดการสลายตัวของสารริเริ่มปฏิกริยาอยู่ในช่วง 50 – 100 องศาเซลเซียส

#### 2.3.3.2 การริเริ่มปฏิกริยาโดยใช้แสง (Photochemical Initiation)

อนุมูลอิสระจะเกิดขึ้นโดยการฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ตหรือรังสีแกมมาในปฏิกริยา โดยมอนอเมอร์จะดูดกลืนแสงเลื่อนขึ้นไปสู่สภาวะเร้า (excited state)



จากนั้น มอนอเมอร์ในสภาวะเร้าจะสลายตัวออกเป็นอนุมูลอิสระ

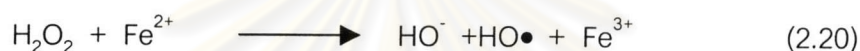


โดยอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะรวมตัวกับมอนอเมอร์เกิดเป็นปฏิกริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันต่อไป แหล่งกำเนิดรังสีแกมมาโดยทั่วไปได้แก่ Co-60 และ Cs-137

### 2.3.3.3 การริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ (Redox Initiation)

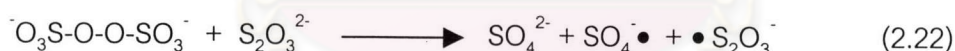
ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันทำให้เกิดอนุมูลอิสระได้ซึ่งทำให้สามารถใช้ในการริเริ่มปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชัน การริเริ่มปฏิกิริยาแบบนี้เรียกว่า “การริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ (Redox Initiation)” ประโยชน์ของการริเริ่มปฏิกิริยาแบบนี้ คือการเกิดอนุมูลได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมากโดยจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิใดขึ้นอยู่กับระบบของสารที่ใช้ รวมทั้งยังสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ในช่วงอุณหภูมิ 0 – 50 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันแบบรีดอกซ์สามารถริเริ่มปฏิกิริยาได้โดยอาศัยการฉายรังสีหรือใช้ความร้อนได้ ประเภทของสารริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์แบ่งได้ดังนี้

1) การผสมระหว่างสารจำพวกเปอร์ออกไซด์ (Peroxide) กับตัวรีดิวซ์ (Reductant) ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับ  $Fe^{2+}$



นอกจาก  $Fe^{2+}$  แล้ว ยังมีสารรีดิวซ์ชนิดอื่นๆ อาทิเช่น  $Cu^+$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  หรือสารจำพวกเปอร์ออกไซด์อย่างเดียวกันก็ได้

2) การผสมระหว่างสารอินทรีย์ประเภทสารรีดิวซ์และสารออกซิแดนซ์ ตัวอย่างเช่น



สารริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ (redox initiator) ประกอบไปด้วยสารรีดิวซ์ เช่น  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  และ  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  และสารออกซิไดซ์ เช่น  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$

3) การผสมระหว่างสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์กับ  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  และ  $\text{Mn}^{3+}$



หรือคูรีดอกซ์อื่นๆ ได้แก่

ก. ปฏิกิริยาของสารประกอบไทออล (thiol) เช่น กรดไทออลไกลคอลลิก (thioglycollic acid) โดย  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^-$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$

ข. ปฏิกริยาของกรดออกซาลิก (Oxalic acid) กับ กรดซิตริก (citric acid) โดยสารพวกเปอร์แมงกาเนต (permanganate),  $Mn^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$

ค. อนุพันธ์ของสารจำพวกออกแกโนเมทัลลิก (organometallic derivatives) ของโลหะทรานซิชัน ได้แก่  $Mo(CO)_6$ ,  $Mn_2(CO)_{10}$ , เฟอโรซีน (ferrocene), โคบอลโตซีน (cobaltocene) ผสมกับสารประเภทออร์แกนิกเฮไลด์ (ได้แก่  $CCl_4$ ) ริเริ่มปฏิกริยาโคพอลิเมอไรเซชันโดยการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากโลหะไปยังแฮไลด์

4) การริเริ่มปฏิกริยาโดยที่มอนอเมอร์เป็นส่วนหนึ่งของคูรีดอกซ์ ตัวอย่าง เช่นไทโอซัลเฟต (thiosulfate) กับอะคริลาไมด์ (acrylamide) หรือกรดเมทาอะคริลิก (methacrylic acid) และ เอ็น, เอ็น-ไดเมทิลแอนิลีน (*N,N*-dimethylaniline) กับเมทิลเมทาคริเลต (methyl methacrylate)

### 2.3.4 การเชื่อมขวาง (Crosslinking)

ปริมาณของสารเชื่อมขวาง (Crosslinker) มีบทบาทสำคัญในการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำ สารเชื่อมขวางที่นิยมใช้ในพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำ คือ ได และ ไทระอะคริเลต เช่น 1,1,1-ไตรเมทิลอลโพรเพนไตรอะคริเลต (1,1,1-trimethylolpropanetriacrylate) หรือ เอทิลีนไกลคอลไดอะคริเลต (ethylene glycol diacrylate) นอกเหนือจากการปรับปรุงสมบัติการบวมตัวแล้ว สารเชื่อมขวางยังมีผลต่อปริมาณของพอลิเมอร์ส่วนที่ละลายน้ำได้ที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกริยาโคพอลิเมอไรเซชันด้วย (Buchholz, 1994 : 27-38)

2.3.4.1 การเชื่อมขวางทางเคมี (Chemical Crosslinking) (Stevens, 1990 : 98-100)

โดยทั่วไปสามารถทำได้ 2 ประเภท คือ

- 1) การเชื่อมขวางระหว่างเกิดปฏิกริยาโคพอลิเมอไรเซชันโดยใช้มอนอเมอร์ที่มีหลายหมู่ฟังก์ชัน (polyfunctional) แทนมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่
- 2) การเชื่อมขวางเป็นขั้นตอนหลังจากที่เกิดพอลิเมอร์โซ่ตรงหรือโซ่กิ่ง

สารเชื่อมขวางจะประกอบด้วยโครงสร้างที่คล้ายคลึงกับโซ่หลักในการเกิดการเชื่อมขวางประเภทแรก หรืออาจมีโครงสร้างที่แตกต่างจากโซ่หลักในการเกิดการเชื่อมขวางประเภทที่ 2 เมื่อมีตัวทำละลาย พอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางจะขยายตัวเมื่อโมเลกุลของตัวทำละลายผ่านเข้าไปในโครงสร้าง ระดับการบวมตัวหรือการขยายตัวขึ้นอยู่กับ affinity ของตัวทำละลายกับพอลิเมอร์ และระดับของการเชื่อมขวาง

### 2.3.4.2 ความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (Crosslink Density) (Ding และ

คณะ, 1991)

ตัวแปรหนึ่งที่มีความสำคัญต่อการแสดงลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์เชื่อมขวาง คือ  $\bar{M}_c$  น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์เชื่อมขวางซึ่งแสดงค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวางและมีผลต่อสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของพอลิเมอร์เชื่อมขวาง จากทฤษฎีของ Flory และ Rehner ค่า  $\bar{M}_c$  เมื่อการบวมตัวสมดุลแสดงดังสมการ 2.24

$$\bar{M}_c = -V_1 \rho_p \frac{(\phi_p^{1-3} - \phi_p / 2)}{[\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_{12} \phi_p^2]} \quad (2.24)$$

โดย  $\bar{M}_c$  คือ ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์เชื่อมขวาง

$V_1$  คือ molar volume ของตัวทำละลาย

$\rho_p$  คือ ความหนาแน่นของพอลิเมอร์

$\phi_p$  คือ อัตราส่วนของปริมาตรพอลิเมอร์ในเจลที่บวมตัว

$\chi_{12}$  คือ Flory-Huggins interaction parameter ระหว่างตัวทำละลายกับพอลิเมอร์

## 2.4 โวลแทมเมตรี (Voltammetry) (ธวัชชัย ศรีวิบูลย์, 2543 : 217 – 218)

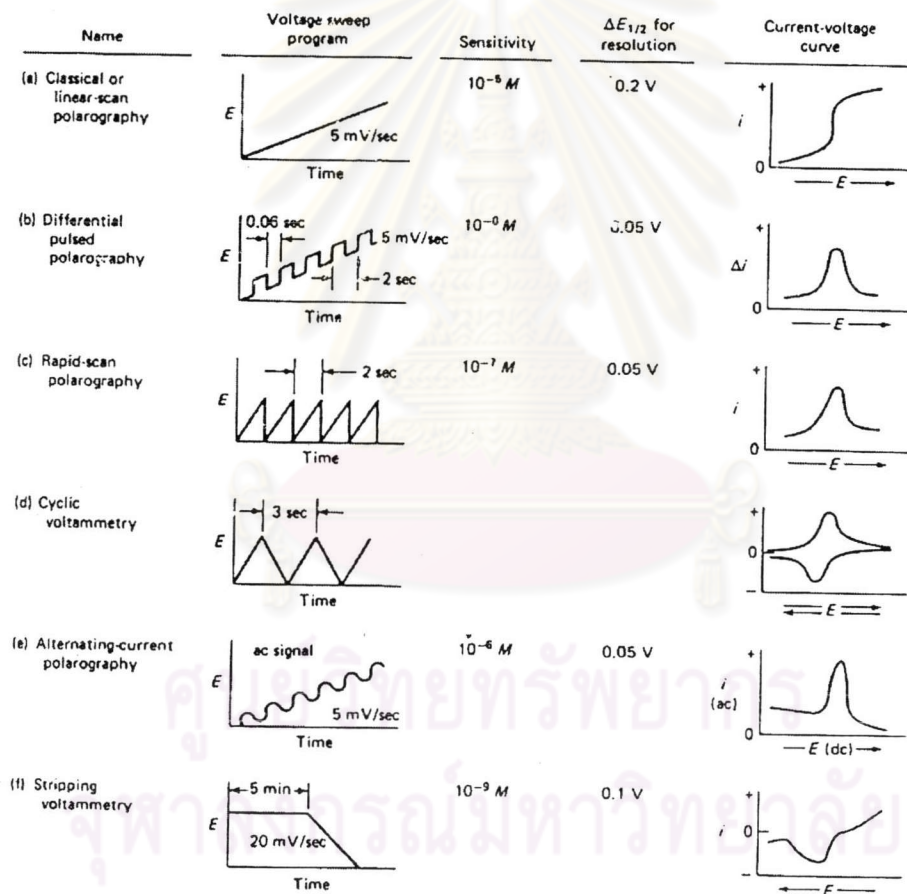
โวลแทมเมตรี คือ วิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าชนิดนอนโพเทนชิโอเมตริก (non-potentiometric electroanalysis) หมายถึง กลุ่มของวิธีวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า (current-voltage) โดยการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ขั้วทำงาน (working electrode) ขนาดเล็กที่มีพื้นผิวเป็นตารางมิลลิเมตร และปราศจากการคนสารละลาย จะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกระแสขึ้นเนื่องจากโพลาไรเซชัน (polarization) ที่ขั้วทำงานขนาดเล็กนั้น กระแสที่เกิดขึ้นนี้แปรผันตรงกับความเข้มข้น จึงทำให้สามารถนำวิธีนี้มาประยุกต์ในการวิเคราะห์หาปริมาณได้ วิธีโวลแทมเมตรีได้ถูกพัฒนาตลอดเวลา จนสามารถประยุกต์ได้ทั้งทางคุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative Analysis) และทางปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative Analysis) ได้ทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ สามารถสรุปเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์ต่าง ๆ ได้ดังนี้

1) โพลารอกราฟี (Polarography)

2) โวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วของแข็ง (Voltammetry at solid electrode) แบ่ง

เป็น 2 ประเภท คือ

- ก. ขั้วของแข็งที่อยู่นิ่ง (Stationary electrode)  
 ข. ขั้วของแข็งที่หมุนได้ (Rotating electrode)
- 3) ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารोगราฟี่ (Differential pulse polarography)
  - 4) เอซีโพลารोगราฟี่ (AC polarography)
  - 5) ลิเนียร์สวEEPโพลารोगราฟี่ (Linear Sweep polarography)
  - 6) ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry)
  - 7) แอนอดิกสตรippingโวลแทมเมตรี (Anodic stripping Voltammetry)
  - 8) โครโนโพลารोगราฟี่ (Chronopotentiometry)

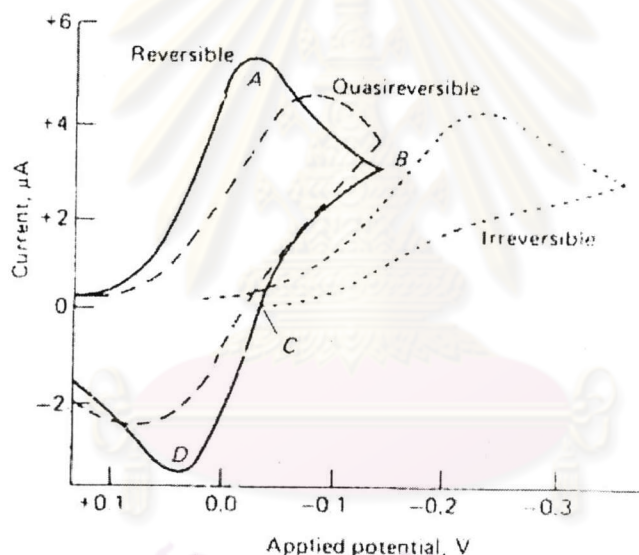


รูปที่ 2.3 เทคนิคต่าง ๆ ของโวลแทมเมตรี (ธวัชชัย ศรีวิบูลย์, 2543 : 221)

### 2.4.1 ไชคคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry) (ธวัชชัย ศรีวิบูลย์, 2543 : 288 –

291)

โวลเทจที่ได้จะมีลักษณะเป็นสามเหลี่ยม คือ เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นศักย์ไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นจนถึงมากที่สุด จากนั้นจะค่อย ๆ ลดต่ำลงด้วยอัตราที่เท่ากัน โวลเทจที่ได้จึงมีลักษณะเป็นสามเหลี่ยมหน้าจั่ว เมื่อเริ่มสแกนโวลเทจก็เริ่มมีกระแสเกิดขึ้น เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าสูงสุด (ถึงยอดสามเหลี่ยม) ก็จะมีกระแสเนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นสูงสุดมีลักษณะเป็นพีกและเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าด้วยอัตราเร็วเท่าเดิมกระแสก็จะค่อย ๆ ลดลงจนถึงต่ำสุดเพราะเกิดปฏิกิริยาในทิศทางตรงข้าม (ผันกลับได้) มีลักษณะเป็นพีกอีกเช่นกัน แต่กลับทิศทางกับพีกแรก ซึ่งมีลักษณะที่สมมาตรกัน ดังแสดงในรูป 2.4 แต่ถ้าปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้จะไม่เกิดพีก เมื่อสแกนให้ศักย์ไฟฟ้าลดลง และถ้าปฏิกิริยาผันกลับได้ไม่สมบูรณ์ ลักษณะพีกที่เกิดขึ้นจะไม่สมมาตรกัน ดังแสดงในรูป 2.4 (เส้นประ)



รูปที่ 2.4 ไชคคลิกโวลแทมเมโทรแกรม (ธวัชชัย ศรีวิบูลย์, 2543 : 289)

ตามรูปที่ 2.4 แสดงไชคคลิกโวลแทมเมโทรแกรมของปฏิกิริยาต่าง ๆ เส้นโค้งทึบ คือ เส้นโค้งของปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากขึ้น พีก A คือ แคโทดิกเวฟของปฏิกิริยา ความสูงของพีก คือ กระแสที่เกิดขึ้นเรียกว่า  $i_{p,c}$  (Cathodic current) เมื่อศักย์ไฟฟ้าถึงค่าที่ทำให้ปฏิกิริยาเริ่มผันกลับ (จุด B) กระแสยังคงมีค่าเป็น + อยู่ เพราะยังมีกระแสเนื่องจากการแพร่ในการควบคุมการเกิดปฏิกิริยารีดักชันในการวิเคราะห์เกิดขึ้น เมื่อลดศักย์ไฟฟ้าลง (ทำให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นลบน้อยลง) จนถึงจุด C ซึ่งเป็นจุดที่ไม่มีการเกิดปฏิกิริยาจึงทำให้กระแสมีค่าเท่ากับ 0 เมื่อศักย์ไฟฟ้าลดลงต่อไปอีก (ให้เป็นลบน้อยลง ซึ่งหมายถึงเพิ่มความเข้มข้น) จะมีผลทำ

ให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น กระแสเนื่องจากการเกิดออกซิเดชันจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้น จนกระทั่งความเข้มข้นรอบ ๆ ขั้วของไอออนที่ไหลลงเป็นศูนย์ ซึ่งทำให้เกิดกระแสเนื่องจากการปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงสุดทำให้เกิดเป็นฟีก D ขึ้น เรียกว่า แอนดิกเวฟ ความสูงของฟีก คือ กระแสที่เกิดขึ้นเรียกว่า  $i_{p,a}$  (anodic current) สำหรับปฏิกิริยาที่ผันกลับได้นี้จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันระหว่างฟีก A และฟีก D เท่ากับ  $2 \times 0.0282/n$  โวลต์ กระแส  $i_p$  ที่วัดได้จากแคโทดิกเวฟและแอนดิกเวฟจะมีขนาดเท่ากัน ( $i_{p,c} = i_{p,a}$ ) ซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นและรากที่สองของอัตราในการสแกนโวลเทจตามสมการที่ 2.14

$$i_s = 2.27 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (2.25)$$

โดย  $i_s$  คือ ค่ากระแสที่วัดได้

$n$  คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

$A$  คือ พื้นที่ผิวของขั้ว มีหน่วยเป็นตารางเซนติเมตร

$D$  คือ สัมประสิทธิ์ของการแพร่

$v$  คือ อัตราเร็วของการสแกนโวลเทจมีหน่วยเป็นโวลต์ต่อวินาที

$C$  คือ ความเข้มข้นของสารละลาย

การวัดกระแส  $i_{p,c}$  และ  $i_{p,a}$  ที่เกิดขึ้นจากไซคลิกโวลแทมโมแกรมสามารถทำได้โดยต่อเส้นฐาน (Base line) ก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาแต่ละชนิดโดยการประมาณค่าแนวโน้มที่เป็นไปได้ (extrapolated) แล้ววัดระยะระหว่างส่วนยอดของฟีกถึงฐาน สำหรับปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ไม่สมบูรณ์ และปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ สามารถวิเคราะห์ได้จากการวัดค่ากระแส  $i_{p,c}$  เท่านั้น เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยามีผลต่อโวลแทมโมแกรม จึงทำให้วิธีการของไซคลิกโวลแทมเมตรี กลายเป็นเครื่องมือสำคัญในการศึกษากลไกของปฏิกิริยาและอัตราในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากในปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์

## 2.5 การแพร่ในพอลิเมอร์ (Diffusion in Polymer)

จากกฎข้อแรกของฟีก (Fick's first law)

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.2)$$

โดย F คือ อัตราการแพร่ต่อพื้นที่  
 D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion coefficient)  
 C คือ ความเข้มข้น

และกฎข้อสองของฟิค (Fick's second law)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.26)$$

Alfrey และคณะ (1966) ได้แบ่งลักษณะการแพร่ในพอลิเมอร์ตามสมการ

$$F = Kt^n \quad (2.27)$$

โดย K คือ ค่าคงที่  
 t คือ เวลา  
 n คือ ค่าเลขชี้เลขชี้กำลังการบวมตัว (swelling exponent)

แบ่งการแพร่ในพอลิเมอร์ตามค่า n ได้ดังนี้ (Crank, 1975, 254 – 255)

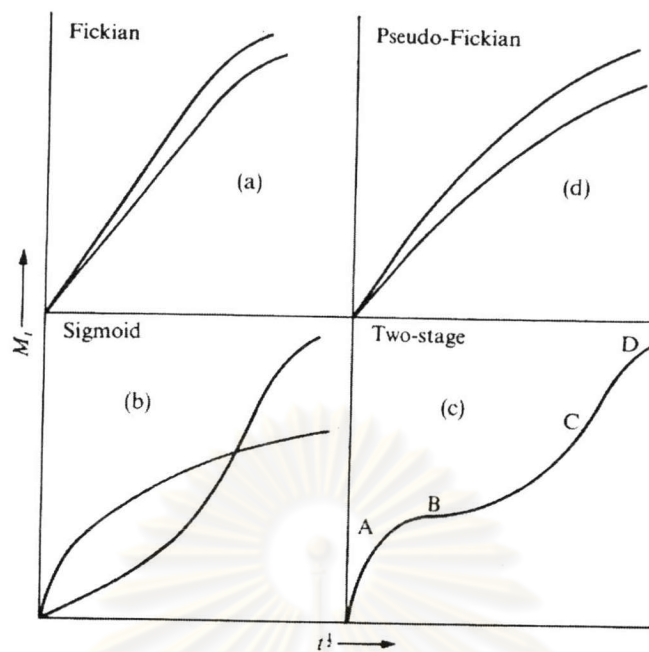
2.5.1 การแพร่แบบฟิคเกียน (Fickian Diffusion) เมื่อ  $n = 0.5$   
 อัตราการแพร่เข้า  $\lll$  อัตราการขยายตัวของโครงสร้าง

2.5.2 การแพร่แบบกรณีที่ 2 (Case 2 Diffusion) เมื่อ  $n = 1$   
 อัตราการแพร่เข้า  $\ggg$  อัตราการขยายตัวของโครงสร้าง

2.5.3 การแพร่แบบนอนฟิคเกียน (Non-Fickian Diffusion) เมื่อ  
 $0.5 < n < 1$

อัตราการแพร่เข้า = อัตราการขยายตัวของโครงสร้าง





รูปที่ 2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักของพอลิเมอร์ ณ เวลา  $t$  ( $M_t$ ) กับ  $t^{1/2}$   
(Crank, 1975, 256)

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Chen และคณะ (1999) สังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำที่มีรูพรุนสูงเพื่อเพิ่มอัตราการดูดซึมน้ำโดยใช้เทคนิคการพ่นก๊าซ (Gas blowing) หรือใส่สารก่อฟอง (Foaming) รูพรุนของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีรัศมีประมาณ 200 – 300 ไมโครเมตรและสามารถดูดซึมน้ำได้ภายในระยะเวลาสั้น จึงเรียกพอลิเมอร์ชนิดนี้ว่า Superporous Hydrogel ซึ่งเตรียมได้จากมอนอเมอร์ สารเชื่อมขวาง กรดสารริเริ่มปฏิกิริยา Foaming agent และ Foam stabilizer ในหลอดทดลองที่มีความสูง 150 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 20 มิลลิเมตร เกิดฟองก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เนื่องจากการเติมโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตซึ่งทำหน้าที่เป็น Foaming agent ทำปฏิกิริยาเคมีกับกรดที่เติมในปฏิกิริยามีผลทำให้เกิดรูพรุนจำนวนมากภายในไฮโดรเจล

Kiatkamjornwong และคณะ (1999) สังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำสูง โคพอลิเมอร์กรดอะคริลิก/อะคริลาไมด์โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอินเวอร์สซัสเพนชัน สารริเริ่มปฏิกิริยา คือ แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต สารเชื่อมขวางคือ เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (MBA) ศึกษาถึงผลจากตัวแปรต่าง ๆ ในการเกิดปฏิกิริยาต่อค่าการดูดซึมน้ำ ค่าการดูดซึมน้ำลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารเชื่อมขวาง ค่าการดูดซึมน้ำขึ้นอยู่กับค่าพีเอชของสารละลายที่ดูดซึม ชนิดและความเข้มข้นของสารละลายเกลือที่ดูดซึมและพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีความไวต่อค่าพีเอชของสารละลายที่ดูดซึม

Arslan และคณะ (2000) ศึกษาถึงผลกระทบจากปัจจัยภายนอกต่อการดูดซึมสารละลายชนิดอื่นของไฮโดรเจล ได้แก่ พีเอชของสารละลาย อุณหภูมิและความเข้มข้นของสารละลายและการดูดซึมน้ำย่อยของไฮโดรเจลโคพอลิเมอร์(อะคริลาไมด์/กรดมาเลอิก)ที่สังเคราะห์โดยการฉายรังสีแกมมา ประสิทธิภาพในการดูดซึมของไฮโดรเจลเพิ่มจาก 4 ไปที่ 13.3 มิลลิกรัมของน้ำย่อย/กรัมเจลแห้ง ความไวของเอนไซม์เพิ่มขึ้นร้อยละ 50.0 ถึง 74.0 จากเดิมเมื่อเพิ่มปริมาณกรดมาเลอิกในเจลและยังคงความไวที่ค่านี้ได้นาน 1 เดือน พีเอชของเอนไซม์ 4.56-5.00 อุณหภูมิสูงสุดของเอนไซม์เท่ากับ 55 องศาเซลเซียส จากการศึกษาการดูดซึมพบว่านอกจากส่วนประกอบของเจลแล้วอุณหภูมิและพีเอชของสารละลายมีผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซึมน้ำย่อยของไฮโดรเจลโคพอลิเมอร์อะคริลาไมด์/กรดมาเลอิก

Saraydin และคณะ (2001) สังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่างอะคริลาไมด์กับกรดมาเลอิกโดยการฉายรังสี โดยศึกษาถึงการบวมตัว การแพร่และการดูดซับสีย้อมประเภทแคทไอออน ได้แก่ basic red 5(BR-5), basic violet 3(BV-3) และ brilliant cressyl blue (BCB) ไฮโดรเจลที่ประกอบด้วยกรดมาเลอิก 60 มิลลิกรัมและฉายรังสีแกมมาด้วยปริมาณรังสี 5.20 kGy ใช้ในการศึกษาการบวมตัวและการแพร่ในน้ำและสารละลายสีย้อม การดูดซับของไฮโดรเจลเพิ่มขึ้นตาม

ลำดับดังนี้ BR-5 > BV-3 > BCB การแพร่ของน้ำและสีย้อมเข้าสู่ไฮโดรเจลเป็นแบบ non-Fickian ไฮโดรเจลจะดูดซับสีย้อมเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณกรดมาเลอิกและปริมาณรังสี

Bajpai (2001) สังเคราะห์โคพอลิเมอร์อะคริลาไมด์/กรดมาเลอิกและศึกษาผลกระทบของพีเอชของสารละลาย และ ionic strength ของไฮโดรเจล พบว่าการเติมกรดมาเลอิกลงไปทำให้กลไกการบวมตัวเปลี่ยนจาก Fickian ไปเป็น non-Fickian การบวมตัวเพิ่มขึ้นเมื่อพีเอชของตัวกลางเพิ่มขึ้น ในขณะที่ ionic strength เพิ่มขึ้นทำให้การบวมตัวลดลง ปริมาณของกรดมาเลอิกในเจลมีผลต่อพฤติกรรมกรบวมตัว ปริมาณความเป็นกรดของตัวกลางน้อยทำให้การบวมตัวเพิ่มขึ้นในขณะที่ความเป็นกรดมากเกินไปทำให้การบวมตัวลดลง ไฮโดรเจลบวมตัวและยุบตัวเมื่อค่าพีเอชของตัวกลางเท่ากับ 8 และ 2 ตามลำดับ ไฮโดรเจลใช้เวลาในการยุบตัวมากกว่าการบวมตัว

Saraydin และคณะ (2002) สังเคราะห์โคพอลิเมอร์อะคริลาไมด์/กรดมาเลอิกโดยการฉายรังสีแกมมา ทดสอบการบวมตัว การแพร่และการตรึงเซลล์ของยีสต์ (*Saccharomyces cerevisiae*) ที่ใช้ในการผลิตเอทิลแอลกอฮอล์ ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ปริมาณของกรดมาเลอิกในโคพอลิเมอร์ที่ต่างกัน การฉายรังสีที่ปริมาณต่างกันเพื่อศึกษาการบวมตัวและการแพร่ ไฮโดรเจลตรึงยีสต์โดยการดูดซับและศึกษาการผลิตเอทิลแอลกอฮอล์ด้วยไฮโดรเจล การบวมตัวของโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นและการผลิตเอทิลแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณกรดมาเลอิกแต่ปริมาณการผลิตเอทิลแอลกอฮอล์ลดลงเมื่อปริมาณรังสีที่ใช้เพิ่มขึ้น

Karadag และคณะ (2002) เตรียมไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิกโดยอาศัยปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์เซชันแบบพรีอนุมูลอิสระในสารละลายอะคริลาไมด์โดยกรดมาเลอิกเป็นโคมอนอเมอร์ ตัวเชื่อมขวางแบบหลายหมู่ฟังก์ชัน (multifunctional) ได้แก่ trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) และ 1,4-butanediol dimethacrylate (1,4-BDDA) โคพอลิเมอร์ที่ได้นำไปทดสอบการบวมตัวและดูดซึมสีย้อมประเภทแคทไอออน ได้แก่ Basic Blue 17 (Toluidin Blue) ปริมาณกรดมาเลอิกในโคพอลิเมอร์มีผลต่อพฤติกรรมกรบวมตัวของไฮโดรเจล ไฮโดรเจลโคพอลิเมอร์อะคริลาไมด์/กรดมาเลอิกบวมตัวในน้ำที่ช่วงร้อยละ 1,660 - 6,050 ในขณะที่ไฮโดรเจลพอลิอะคริลาไมด์บวมตัวในน้ำที่ช่วงร้อยละ 780 - 1,360 การแพร่ของน้ำเข้าสู่ไฮโดรเจลเป็นแบบ non-Fickian การดูดซึมสีย้อมแคทไอออน BB-17 เข้าสู่ไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิกที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส การบวมตัวของไฮโดรเจลในสีย้อมเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณกรดมาเลอิกในไฮโดรเจล

Kiatkamjornwong และคณะ (2002) สังเคราะห์โคพอลิเมอร์อะคริลาไมด์/กรดมาเลอิกกราฟต์บนแป้งมันสำปะหลัง โดยใช้เทคนิคการฉายรังสีแกมมาเป็นการริเริ่มปฏิกิริยา ตัวแปรสำคัญที่ศึกษา ได้แก่ ปริมาณรังสี ปริมาณการเปลี่ยนแปลงรังสี อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อแป้งมันสำปะหลังและปริมาณกรดมาเลอิกในโคพอลิเมอร์ พบว่าการเติมกรดมาเลอิกในปริมาณน้อย

(ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของอะคริลาไมด์) และอัตราส่วนอะคริลาไมด์ต่อแป้งมันสำปะหลังเท่ากับ 2.5:1 พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะให้ค่าการดูดซึมน้ำสูงสุดถึง 2,256 กรัม/กรัมน้ำหนักพอลิเมอร์แห้ง นอกจากนี้มีการวัดค่าการดูดซึมน้ำในน้ำเกลือและสารละลายบัฟเฟอร์ ในงานวิจัยนี้มีการอธิบายกลไกการถ่ายโอนประจุ (Charge transfer) ของปฏิกิริยาและอธิบายถึงตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์และการดูดซึมน้ำ

Kabiri และคณะ (2003) สังเคราะห์ไฮโดรเจลดูดซึมน้ำสูงที่มีรูพรุนมาก (Fast-swelling highly porous superabsorbent hydrogel) โดยใช้กรดอะคริลิกที่ทำให้เป็นกลางแล้ว อาศัยอะซีโตนและโซเดียมไบคาร์บอเนตเป็นสารช่วยให้เกิดรูพรุนระหว่างเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน สารเชื่อมขวางที่ใช้มี 2 ชนิดได้แก่ ชนิดที่ละลายน้ำ คือ เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (MBA) และชนิดที่ละลายน้ำมัน คือ 1,4-บิวเทนไดออลไดอะคริเลต จากงานวิจัยนี้พบว่าเวลาและลำดับในการเติมสารช่วยให้เกิดรูพรุนมีผลต่อประสิทธิภาพในการเกิดรูพรุนภายในเจล นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารเชื่อมขวางโดยเฉพาะ MBA มีผลทำให้ระยะเวลาในการเกิดเจลสั้นลง

Kiatkamjornwong และคณะ (2004) สังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำสูงของอะคริลาไมด์และกรดอะคริลิกโดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเกิดฟอง, ใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์เป็นสารเชื่อมขวาง โซเดียมไบคาร์บอเนตเป็นสารก่อฟองและโคพอลิเมอร์พอลิออกซีเอทิลีน/พอลิออกซีโพรพิลีน/พอลิออกซีเอทิลีน (polyoxyethylene/polyoxypropylene/polyoxyethylene) เป็น foam stabilizer พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำสูงที่ประกอบด้วยอัตราส่วนโดยโมล อะคริลาไมด์ : กรดอะคริลิก เท่ากับ 1 : 9 ความเร็วในการกวน 250 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียสและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน 30 นาที ให้ค่าการดูดซึมน้ำสูงสุดคือ 2,300 กรัมต่อกรัมพอลิเมอร์แห้ง

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย