

จลนพลศาสตร์ของโพแทสเซียมอะคริเลต/อะคริลาไมด์โคพอลิเมอร์เซชันโดยกระบวนการ  
อินเวอร์สซัสเพนชัน



นางสาวนริศรา วรชีนา

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-333-466-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

KINETICS OF POTASSIUM ACRYLATE/ACRYLAMIDE COPOLYMERIZATION  
BY INVERSE SUSPENSION PROCESS

MISS NARISARA VORACHINA



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2000

ISBN 974-333-466-1



นริศรา วรชีนา : จลนพลศาสตร์ของโพแทสเซียมอะคริเลต/อะคริลาไมด์โคพอลิเมอร์ไรเซชันโดยกระบวนการอินเวอร์สซัสเพนชัน (KINETICS OF POTASSIUM ACRYLATE/ACRYLAMIDE COPOLYMERIZATION BY INVERSE SUSPENSION PROCESS) อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ, อ. ที่ปรึกษา  
ร่วม : ศาสตราจารย์ ดร.สุตา เกียรติกำจรวงศ์, 91 หน้า, ISBN 974-333-466-1.

งานวิจัยนี้ศึกษาลักษณะทางจลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์พอลิ(โพแทสเซียมอะคริเลต-โค-อะคริลาไมด์) โดยเทคนิคอินเวอร์สซัสเพนชันโคพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยใช้สารตั้งต้นโพแทสเซียมอะคริเลต (KA) และ อะคริลาไมด์ (AM) เป็นมอนอเมอร์ร่วม พร้อมด้วย เอ็น-เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (N,N'-MBA) เป็นสารเชื่อมขวาง และมีแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิคงที่ 60 °ซ. เวลาที่ทำปฏิกิริยานานสุดเป็น 40 นาที โดยศึกษาอัตราการเปลี่ยนของมอนอเมอร์เริ่มต้น เพื่อหาความสัมพันธ์กับตัวแปรดังต่อไปนี้ คือ ความเข้มข้นของ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> จาก 0 ถึง 8.7x10<sup>-3</sup> โมล/ลิตร ปริมาณ N,N'-MBA จากร้อยละ 0 ถึง 5x10<sup>-2</sup> โดยโมลของมอนอเมอร์ร่วม

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์เพื่อหาอันดับของปฏิกิริยาของงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาสองวิธี คือ วิธีดิฟเฟอเรนเชียลและวิธีอินทิเกรต ณ ภาวะการทดลองซึ่งวัดค่าการดูดซึมน้ำได้สูงสุด คือ ที่ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 1.25x10<sup>-2</sup> โดยโมลของมอนอเมอร์ร่วม สัดส่วนโมลของ KA:AM เป็น 40:60 ปริมาณสารริเริ่ม 2.2x10<sup>-3</sup> โมล/ลิตร อุณหภูมิ 60 °ซ. การวิเคราะห์ข้อมูลแบบวิธีดิฟเฟอเรนเชียลได้สมการอัตราคือ  $-r_p \propto C_{KA}^{1.22} C_{AM}^{0.57}$  แสดงว่าอัตราการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของโพแทสเซียมอะคริเลตสูงกว่าอะคริลาไมด์ประมาณ 2 เท่า ส่วนการวิเคราะห์ข้อมูลแบบวิธีอินทิเกรตพบว่าปฏิกิริยาแบ่งเป็นสองช่วง ดังนี้ ช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา โพแทสเซียมอะคริเลตเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ได้เร็วกว่าอะคริลาไมด์ดังสมการ  $2KA \rightarrow R$  ได้  $-r_p \propto C_{KA}^2$  ช่วงที่สอง สารอะคริลาไมด์เริ่มเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์และทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมอะคริเลตในสัดส่วนที่เท่ากัน คือ  $KA + AM \rightarrow R-AM$  ได้  $-r_p \propto C_{KA} C_{AM}$  เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ที่ภาวะการทดลองดังกล่าวข้างต้นและที่เวลา 6, 12, 20, 30 และ 40 นาที ไปวัดค่าการดูดซึมน้ำมีค่า 29 ± 2, 1101 ± 56, 1122 ± 37, 978 ± 61 และ 803 ± 119 กรัม/กรัม ตามลำดับ เมื่อปริมาณสารเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1.25x10<sup>-2</sup> ถึง 5x10<sup>-2</sup> โดยโมลของมอนอเมอร์ร่วม ค่าออกดูล์ของโคพอลิเมอร์มีค่า 3x10<sup>-2</sup> ถึง 9x10<sup>-2</sup> พาสคัล ส่งผลให้ค่าการดูดซึมน้ำที่วัดได้มีค่าลดลงจาก 1122 ± 37 เป็น 700 ± 41 กรัม/กรัม ที่ภาวะการทดลอง คือ ปริมาณสารริเริ่ม 2.2x10<sup>-3</sup> โมล/ลิตร อุณหภูมิ 60 °ซ. งานวิจัยได้อธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นทั้งด้านการเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันและค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่ได้

ภาควิชา เคมีเทคนิค  
สาขาวิชา เคมีเทคนิค  
ปีการศึกษา 2543

ลายมือชื่อนิติต .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

## 4072480523 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: KINETICS OF POTASSIUM ACRYLATE/ACRYLAMIDE / INVERSE SUSPENSION COPOLYMERIZATION / POTASSIUM ACRYLATE/ACRYLAMIDE COPOLYMERIZATION / POLY(POTASSIUM ACRYLATE-CO-ACRYLAMIDE) / INVERSE SUSPENSION PROCESS

NARISARA VORACHINA : KINETICS OF POTASSIUM ACRYLATE/ACRYLAMIDE COPOLYMERIZATION BY INVERSE SUSPENSION PROCESS. THESIS ADVISOR: PROF.SOMSAK DAMRONGLERD, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: PROF.SUDA KAITKAMJORNWONG, Ph.D., 91 PP. ISBN 974-333-466-1.

This work studied the kinetics of synthesis of poly(potassium acrylate-co-acrylamide) by inverse suspension copolymerization. Potassium acrylate (KA) and acrylamide (AM) were used as comonomers and N, N'-methylenebisacrylamide (N, N'-MBA) as a crosslinker, ammonium persulphate  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  was utilized as a thermal initiator at 60 °C for the reaction time as long as 40 min. The relative conversion with parameters such as concentration of  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  from 0 to  $8.7 \times 10^{-3}$  mole/liter, N,N'-MBA from 0 to  $5 \times 10^{-2}$  % by mole of comonomer. To investigate the initial conversion of the two monomers and the reaction parameters,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  concentration from 0 to  $8.7 \times 10^{-3}$  mole/liter, and N,N'-MBA concentration from 0 to  $5 \times 10^{-2}$  % by mole of comonomer were used for the copolymerization.

As per the kinetic study of this copolymerization, differential and integral methods were used to evaluate the reaction conditions at which the highest water absorption was obtained. The conditions were the crosslinker concentration at  $1.25 \times 10^{-2}$  % mole of the comonomer concentration, KA-to-AM ratio of 40:60, the initiator concentration of  $2.2 \times 10^{-3}$  mole/liter at 60 °C. Analysis of the differential kinetic method gave a rate equation of  $-r_p \propto C_{\text{KA}}^{1.22} C_{\text{AM}}^{0.57}$ , which indicated that the conversion of KA to poly(potassium acrylate) was higher than that of AM by two folds. For the elucidation of integral kinetic method, two-step reaction was found. That is, the beginning rate of the KA polymerization to its respective product was faster than that of AM as  $2\text{KA} \rightarrow \text{R}$ , to yield the rate of equation of  $-r_p \propto C_{\text{KA}}^2$ . The second step was for AM conversion to its respective product and further copolymerization with KA at an equimole ratio. This yielded the reaction of  $\text{KA} + \text{AM} \rightarrow \text{R-AM}$  and the rate equation of  $-r_p \propto C_{\text{KA}} C_{\text{AM}}$ . The copolymers synthesized by the above conditions at 6, 12, 20, 30 and 40 min. were tested for water absorption and gave  $29 \pm 2$ ,  $1101 \pm 56$ ,  $1122 \pm 37$ ,  $978 \pm 61$  and  $803 \pm 119$  g/g, respectively. When the crosslinker concentration was increased from  $1.25 \times 10^{-2}$  to  $5 \times 10^{-2}$  % mole of comonomers, the polymers moduli were increased from  $3 \times 10^2$  to  $9 \times 10^2$  Pa. These increasing moduli reduced the water absorption from  $1122 \pm 37$  to  $700 \pm 41$  g/g. This result was obtained with the synthesis condition of  $2.2 \times 10^{-2}$  mole/liter of the crosslinker concentration at 60 °C. This research elucidates the phenomena of both copolymerization and water absorption of the copolymers obtained.

Department Chemical Technology  
Field of study Chemical Technology  
Academic year 2000

Student's signature.....  
Advisor's signature.....  
Co-advisor's signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ถูกล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลืออย่างดีและความกรุณาของศาสตราจารย์ ดร. สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และศาสตราจารย์ ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ ที่ช่วยให้คำปรึกษาและแนะนำในการทำวิจัยครั้งนี้ ผู้เขียนใคร่ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ทั้งสองท่านเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเคมีและห้องช่างภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและใช้ห้องปฏิบัติการและคุณสังข์ ชมชื่น ที่ช่วยสร้างและซ่อมแซมเครื่องมือในการทำวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณคุณบุษมา พูลเจริญ ที่ช่วยเหลือสอนเทคนิคและวิธีสังเคราะห์พอลิเมอร์ ดูดซึมน้ำในระดับห้องปฏิบัติการ

ขอขอบคุณบริษัทไทยमितซูสเปเชียลตี เคมีคัลจำกัด ที่อนุเคราะห์สารอะคริละไมด์ และบริษัท คาโออินดัสเทรียล (ประเทศไทย) จำกัด ที่อนุเคราะห์สาร Span 80 ในการทำวิจัย

ขอขอบคุณ สกว. ที่ช่วยอุดหนุนเงินทุนสำหรับงานวิจัยนี้

ท้ายที่สุดขอกราบขอบพระคุณบิดา - มารดา ที่คอยให้คำแนะนำและช่วยสนับสนุนในการทำวิจัยนี้มาโดยตลอด

นริศรา วรชينا

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
ขอบเขตของงานวิจัย.....	1
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	2
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	2
2.1.1 ซุปเปอร์แอบซอร์บแบนด์พอลิเมอร์ (Superabsorbent Polymers, SAPs).....	3
2.1.2 องค์ประกอบของพอลิเมอร์สำหรับดูดซับน้ำ.....	8
2.1.3 อินเวอร์สซัสเพนชันพอลิเมอไรเซชัน (Inverse suspension polymerization).....	14
2.1.4 พอลิเมอไรเซชันแบบเชื่อมขวางโดยอนุมูลอิสระ (free radical crosslinking polymerization).....	15
2.1.4.1 ลักษณะเฉพาะของพอลิเมอไรเซชันแบบเชื่อมขวางโดยอนุมูลอิสระ (characteristics of free radical crosslinking polymerization).....	15
2.1.5 การโคพอลิเมอไรเซชันด้วยอนุมูลอิสระ.....	18
2.1.5.1 องค์ประกอบโคพอลิเมอร์.....	18
2.1.5.2 อัตราส่วนความว่องไว (reactivity ratios).....	20



## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	23
เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย.....	23
สารเคมี.....	23
อุปกรณ์การทดลอง.....	23
เครื่องมือวิเคราะห์.....	24
ขอบเขตของการวิจัย.....	24
วิธีการทดลอง.....	24
วัดค่าการดูดซึมน้ำ (absorbency) ของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้.....	26
พิสูจน์ลักษณะเฉพาะของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้.....	27
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	28
4.1 ผลของปัจจัยต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของโพแทสเซียมอะคริเลตกับอะคริ- ละไมด์ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิ (โพแทสเซียมอะคริเลต-โค-อะคริ- ละไมด์) โดยกระบวนการโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอินเวอร์สซัสเพนชัน.....	28
4.1.1 ผลของความเข้มข้นของสารริเริ่มแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต.....	28
4.1.2 ผลของร้อยละโดยโมลของสารเชื่อมขวาง เอ็น,เอ็น' – เมทิลีน บิสอะคริละไมด์.....	28
4.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์และการหาอันดับของปฏิกิริยา.....	45
4.2.1 การหาอันดับของปฏิกิริยาสำหรับโพแทสเซียมอะคริเลต.....	45
4.2.2 หาอันดับปฏิกิริยาของอะคริละไมด์.....	48
4.2.3 การหาอันดับของปฏิกิริยาที่มีสารโพแทสเซียมอะคริเลตและ อะคริละไมด์เป็น สารตั้งต้น ร่วมกัน.....	50
4.2.4 หาอันดับปฏิกิริยาแบบวิดิฟเฟอเรนเชียล.....	53
4.2.5 อิทธิพลของสารเชื่อมขวางและสารริเริ่มที่มีผลต่อร้อยละการ เปลี่ยนแปลงของสารโพแทสเซียมอะคริเลต และอะคริละไมด์.....	61



สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2.6 ความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของโพแทสเซียมอะคริเลต และอะคริลาไมด์กับค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้.....	66
4.3 ปัจจัยที่มีผลต่อค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์.....	71
4.3.1 ผลของความเข้มข้นของสารริเริ่มแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต.....	71
4.3.2 ผลของร้อยละสารเชื่อมขวาง เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์	73
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....	77
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	77
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	80
รายการอ้างอิง.....	81
ภาคผนวก.....	83
ประวัติผู้เขียน.....	91

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การนำ SAPs ไปประยุกต์ในงานด้านต่าง ๆ .....	4
2.2 การจำแนกประเภทของ SAPs.....	5
2.3 การจำแนกไฮโดรเจล .....	6
2.4 SAPs ที่มีการผลิตและสมบัติของสาร.....	7
4.1 ผลของสารริเริ่มแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตในการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริลาไมด์ที่เวลาต่าง ๆ .....	29
4.2 ค่าเลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันที่วัดได้จากเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์จากโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ .....	35
4.3 อิทธิพลของสารเชื่อมขวางที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริลาไมด์ ที่เวลาต่าง ๆ ในการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชัน.....	39
4.4 แสดงความเข้มข้นของโพแทสเซียมอะคริเลตกับเวลา ในการหาอันดับของปฏิกิริยาเคมีเป็นอันดับหนึ่งแบบโมเลกุลเดี่ยวชนิดผันกลับไม่ได้.....	46
4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างโพแทสเซียมอะคริเลตกับเวลา สำหรับปฏิกิริยาเคมีอันดับสอง...	47
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างโพแทสเซียมอะคริลาไมด์กับเวลา ในการหาอันดับของปฏิกิริยา.	48
4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างอะคริลาไมด์กับเวลา ในการหาอันดับของปฏิกิริยา .....	49
4.8 สรุปค่าคงที่สำหรับการทดสอบหาอันดับปฏิกิริยาของโพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริลาไมด์ที่สัดส่วนต่าง ๆ.....	50
4.9 ร้อยละการเปลี่ยน ของ โพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริลาไมด์ในมอนอเมอร์ผสมที่เวลาทำปฏิกิริยาต่าง ๆ .....	50
4.10 การเปลี่ยนแปลงของโพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริลาไมด์ในการหาอันดับของปฏิกิริยาเคมีอันดับสองแบบสองโมเลกุลที่ผันกลับไม่ได้ .....	52
4.11 ค่า k และค่ากำลังสองของสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) ที่สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริลาไมด์ที่ค่าต่าง ๆ .....	53
4.12 ข้อมูลสำหรับหาอันดับปฏิกิริยาเคมีแบบวิธีดิฟเฟอเรนเชียล ภาวะการทดลองที่สัดส่วนโมล $KA/AM = 40/60$ , $(NH_4)_2S_2O_8 = 0.0022$ mol/l อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และไม่ใส่ N, N' – MBA .....	54

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.13 ข้อมูลสำหรับหาอันดับปฏิกิริยาเคมีแบบวิธีดิฟเฟอเรนเชียล ภาวะการทดลอง โมล KA/AM = 40/60, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.0022 \text{ mol/l}$ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และ N, N' – MBA 0.0125 ร้อยละโดยโมลของมอนอเมอร์ .....	56
4.14 ข้อมูลสำหรับหาอันดับปฏิกิริยาเคมีแบบวิธีดิฟเฟอเรนเชียล ภาวะการทดลอง โมล KA/AM = 40/60, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.0022 \text{ mol/l}$ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และ N, N' – MBA 0.0375 ร้อยละโดยโมลของมอนอเมอร์ .....	57
4.15 ข้อมูลสำหรับหาอันดับปฏิกิริยาเคมีแบบวิธีดิฟเฟอเรนเชียล ภาวะการทดลอง โมล KA/AM = 40/60, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.0022 \text{ mol/l}$ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และ N, N' – MBA 0.05 ร้อยละโดยโมลของมอนอเมอร์ .....	59
4.16 สรุป คงที่ต่าง ๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ข้อมูลแบบดิฟเฟอเรนเชียล ที่ภาวะ สัดส่วนโมลของ KA/AM = 40/60, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.0022 \text{ mol/l}$ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และที่ความเข้มข้นของสารเชื่อมขวางต่าง ๆ กัน.....	60
4.17 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นในปฏิกิริยา เปรียบเทียบระหว่าง ภาวะไม่ใส่สารริเริ่มในปฏิกิริยา แต่ใส่สารเชื่อมขวางร้อยละ 0.025 โดยโมลของมอนอเมอร์กับที่ภาวะใส่สารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร แต่ไม่ใส่สารเชื่อมขวาง.....	61
4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ AM และ KA กับเวลา ที่ภาวะ N,N'-MBA ร้อยละ 0.025 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม และค่า $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.0022, 0.0043, 0.0066, 0.0087 โมล/ลิตร .....	63
4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ AM และ KA กับเวลา ที่ภาวะ N,N'-MBA ร้อยละ 0.025, 0.0375, 0.05 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม และค่า $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.0022 โมล/ลิตร .....	64
4.20 ค่าการดูดซึมน้ำ และร้อยละการเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์ ที่เวลาต่าง ๆ .....	66
4.21 ค่าการดูดซึมน้ำที่สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริลิไมด์ 0/100, 30/70. 35/65, 40/60 และ 100/0 ตามลำดับ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ .....	69
4.22 ผลของสารริเริ่มแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตต่อค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ ที่สังเคราะห์ได้ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที สัดส่วนโมลของ KA/AM เป็น 40/60...	72

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.23 ผลของสารเชื่อมขวางเอ็น-เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ต่อค่าการดูดซึมน้ำของ โคพอลิเมอร์ ที่สังเคราะห์ได้เป็นเวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที สัดส่วนโมลของ KA/AM เป็น 40/60 .....	73
4.24 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซึมน้ำ และค่าโมดูลัสเฉือนต่อปริมาณสารเชื่อมขวาง..	75



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	9
2.2	10
2.3	11
2.4	13
2.5	14
2.6	15
3.1	25
4.1ก.	30
4.1ข.	31
4.1ค.	32
4.2ก.	33
4.2ข.	34
4.3	36
4.4	37
4.5	40

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของอะคริละไมด์กับเวลา ที่ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 0.0125, 0.0375 และ 0.05 โดยโมลของมอนอเมอร์รวมตามลำดับ ที่ภาวะการทดลองอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ปริมาณสารริเริ่ม 0.5 กรัม/ลิตร .....	41
4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนสุทธิกับเวลา ที่ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 0.0125, 0.0375, 0.05 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม ที่ภาวะการทดลอง อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ปริมาณสารริเริ่ม 0.5 กรัม/ลิตร .....	42
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลต อะคริละไมด์ และร้อยละการเปลี่ยนสุทธิกับเวลา ที่ภาวะไม่ใช้สารเชื่อมขวาง ภาวะการทดลองอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ปริมาณสารริเริ่ม 0.5 กรัม/ลิตร .....	43
4.9 แสดงการหาอันดับปฏิกิริยาดังสมการ 4.6 .....	46
4.10 ปฏิกริยาเคมีอันดับสองของโคพอลิเมอร์ไอโซไซแนต ตามสมการที่ 4.8 .....	47
4.11 หาอันดับปฏิกิริยาตามสมการ 4.8 .....	48
4.12 การหาอันดับปฏิกิริยาตามสมการที่ 4.8 .....	49
4.13 การทดสอบหาอันดับของปฏิกิริยาดังสมการที่ 4.11 .....	52
4.14 หาอันดับของปฏิกิริยาของ KA แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.12.....	55
4.15 หาอันดับของปฏิกิริยาของ AM แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.12.....	55
4.16 หาอันดับของปฏิกิริยาของ KA แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.13 .....	56
4.17 หาอันดับของปฏิกิริยาของ KA แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.13 .....	57
4.18 หาอันดับของปฏิกิริยาของ KA แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.14 .....	58
4.19 หาอันดับของปฏิกิริยาของ AM แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.14.....	58
4.20 หาอันดับของปฏิกิริยาของ KA แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.15 .....	59
4.21 หาอันดับของปฏิกิริยาของ AM แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.15.....	60
4.22 เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของอะคริละไมด์ ที่ภาวะ Am1 หมายถึง ไมไล่ N,N'-MBA ไส้ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.0022 โมล/ลิตร และ Am2 หมายถึง ไมไล่ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ไส้ N,N'-MBA ร้อยละ 0.025 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม .....	62



สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.23 เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของอะคริละไมด์ ที่ภาวะ Am1 หมายถึง ไมใส่ N,N'-MBA ใส่ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 0.0022 โมล/ลิตร และ Am2 หมายถึง ไมใส่ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ใส่ N,N'-MBA ร้อยละ 0.025 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม .....	62
4.24 เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของ AM ที่ภาวะ ไมใส่ N,N'-MBA แต่ใส่ 0.0022 โมล/ลิตร ที่เวลา ต่าง ๆ .....	63
4.26 เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของ KA ที่ภาวะ ไมใส่(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ใส่ N,N'-MBA ร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม.....	65
4.27 เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของ AM ที่ภาวะ ไมใส่(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ใส่ N,N'-MBA ร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม.....	65
4.28 ความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ที่ สัดส่วนโมล 30/70 กับค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ที่เวลาต่าง ๆ ..	66
4.29 ความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ที่สัดส่วน โมล 35/65 กับค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ที่เวลาต่าง ๆ.....	67
4.30 ความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ที่สัดส่วน โมล 40/60 กับค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ที่เวลาต่าง ๆ.....	67
4.31 ค่าการดูดซึมน้ำที่สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ 0/100 และ 100/0 ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ .....	69
4.32 ค่าการดูดซึมน้ำที่สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ 30/70, 35/65 และ 40/60 ตามลำดับ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ.....	70
4.33 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซึมน้ำกับสารริเริ่มแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตทำปฏิกิริยา โคพอลิเมอร์เซชันที่เวลา 20 นาที.....	72
4.34 ความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าการดูดซึมน้ำกับสารเชื่อมขวางเอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิส-อะคริละไมด์ ทำปฏิกิริยา 20 นาที.....	73
4.35 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซึมน้ำ และค่าโมดูลัสเฉือนต่อปริมาณสารเชื่อมขวาง ...	75



# บทที่ 1

## บทนำ

### ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พอลิเมอร์ที่มีความสามารถดูดซับน้ำของเหลวและกักเก็บไว้ในตัวเองได้ในปริมาณมาก อาจมีชื่อเรียกต่างกันไป เช่น ซุปเปอร์แอบซอร์บენტพอลิเมอร์ (superabsorbents Polymers, SAPs) หรือ ไฮโดรเจล (hydrogel) เป็นต้น และอาจมีชื่อเรียกอื่น ๆ อีก เช่น Highly Water Polymers (HWAPs) (1) เป็นต้น ในเริ่มแรกได้มีการวิจัยและพัฒนาพอลิเมอร์เหล่านี้ที่ห้องทดลองทางภาคเหนือของกระทรวงเกษตรในประเทศสหรัฐอเมริกาเมื่อต้นปี 1970 และได้มีการนำมาใช้อย่างกว้างขวางมากขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่สำคัญคือผลิตภัณฑ์ดูแลสุขภาพและอนามัยส่วนบุคคล (personal care product) เช่น ผ้าอ้อมทารก ผ้าอนามัยสตรี เป็นต้น นอกจากนี้สามารถนำไปใช้ในการตรึงเอนไซม์ หรือสังเคราะห์ขึ้นใช้เป็นตัวดูดซับทางชีวภาพในการเตรียมการแยกสารทางโครมาโทกราฟี ส่วนทางด้านเกษตรกรรมและอุตสาหกรรมได้มีการดัดแปลงอย่างหลากหลาย เช่น เป็นวัสดุป้องกันการรั่วซึมของน้ำในอุปกรณ์ก่อสร้างต่าง ๆ ในโรงงานอุตสาหกรรม ใช้เป็นวัสดุหุ้มสายเคเบิลใยแก้วนำแสงเพื่อป้องกันการรั่วซึมของน้ำ หรือเป็นวัสดุสำหรับปกคลุมพืชเพื่อรักษาระดับความชื้นในงานเกษตรกรรม และยังมีอื่น ๆ อีกมากมาย (2)

ได้มีแบบจำลองจำนวนมากที่พยายามอธิบายการเกิดและโครงสร้างของพอลิเมอร์ว่ามีความสัมพันธ์กับการเกิดเป็นเจลอย่างไร เริ่มจากแบบจำลองทางสถิติของ Flory (3) มีสมมุติฐานว่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์นั้นขึ้นอยู่กับค่าความว่องไวของหมู่ฟังก์ชัน (functional group) โดยในการศึกษามักใช้มอนอเมอร์ที่เป็นมอนอไวนิลและไดไวนิล (MVM-DVM) และทำการพอลิเมอไรซ์โดยอนุมูลอิสระ (ปกติมักนิยมใช้สำหรับสังเคราะห์ไฮโดรเจล) ซึ่งอย่างน้อยควรมีหมู่ฟังก์ชัน 3 กลุ่มและเป็นกลุ่มไวนิลที่มีค่าความว่องไวและระบบการทำปฏิกิริยาเบื้องต้นแตกต่างกัน แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่อธิบายในรูปของโมเมนต์ของ Mikos (4), Tobita และ Hamielec (5) ในการสร้างแบบจำลองนั้นคิดที่สปีชีส์ (species) หรือชนิดของสารที่อยู่ในระบบของปฏิกิริยา โดยไม่คิดการเกิดการเชื่อมขวาง และใช้สมการโมเมนต์ ช่วยในการอธิบายสมมุติฐานการเกิดโซ่พอลิเมอร์

แม้ว่าจะมีสมการที่คิดค้นโดยอาศัยสมมุติฐานที่ถูกต้องมาเป็นเวลานานแล้ว แต่ยังไม่สามารถพยากรณ์สัดส่วนของโซล (sol) และ เจล (gel) ที่เกิดขึ้นได้ และแบบจำลองล่าสุดเป็น Pseudo-kinetic rate-constant ของ Tobita และ Hamielec (6) ซึ่งเหมาะสำหรับการอธิบายจลนพลศาสตร์ของการเกิดเจลเพื่อพยากรณ์สมบัติของโซลและเจลในการเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชัน คำนวณหาความยาวโซ่เฉลี่ยของพอลิเมอร์ที่ไม่เป็นโซ่ตรง และระดับการบวมตัวที่สมดุล

ของเจล โดยส่วนมาก SAPs มักเกิดจากการพอลิเมอไรส์แบบร่างแหโดยอนุมูลอิสระของมอนอเมอร์ อะคริเลต (acrylate monomer) ที่ชอบน้ำ หรือ มอนอเมอร์เมทาคริเลต (methacrylate monomer) และเติมสารเชื่อมขวางลงไปในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น (2) ในส่วนของงานวิจัยนี้ได้มุ่งศึกษาลักษณะทางจลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์พอลิ(อะคริลิก-โค-อะคริละไมด์) โดยเทคนิคอินเวอร์ชันเพนชันโคพอลิเมอไรเซชัน (inverse suspension copolymerization) โดยใช้สารตั้งต้นโพแทสเซียมอะคริเลต (potassium acrylate) และอะคริละไมด์ (acrylamide) ซึ่งเป็นกลุ่มมอนอไวนิลที่มีความว่องไวสูง (reactivity) และมีสมบัติที่ชอบน้ำสูง ซึ่งไม่ละลายในตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน ในการพอลิเมอไรส์นั้นใช้เทอร์มาลอินิเชียเตอร์ (thermal initiator) และสารเชื่อมขวาง (crosslinking-agent) ในวัฏภาคอินทรีย์ที่เป็นนอร์แมลเฮกเซน (n-hexane) และมีการอิมัลซิไฟด์โดยสารลดแรงตึงผิวซอร์บิแทนมอนอโอเลอเตต (Span 80) โดยศึกษาอัตราการเปลี่ยน (% conversion) ว่ามีความสัมพันธ์กับปัจจัยใดบ้าง

### ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. สังเคราะห์โพแทสเซียมของพอลิ (โพแทสเซียมอะคริเลต-โค-อะคริละไมด์) โดยวิธีอินเวอร์ชัน-เพนชันโคพอลิเมอไรเซชันและศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโดยพิจารณาจากร้อยละการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลต และ อะคริละไมด์ ว่าได้รับอิทธิพลมาจากปัจจัยใดบ้างดังนี้
  - 2.1 เวลาในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ในช่วง 0-60 นาที
  - 2.2 สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์ในสารละลายของน้ำ ในช่วง 10:90 ถึง 90:10 ของโพแทสเซียมอะคริเลต ต่อ อะคริละไมด์
  - 2.3 ความเข้มข้นของสารเชื่อมขวาง ในช่วงร้อยละ 0 - 0.05 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม
  - 2.4 ความเข้มข้นของสารริเริ่มปฏิกิริยา ในช่วง 0 - 0.0087 โมล/ลิตรของสารละลายในน้ำ
3. วัดค่าการดูดซึมน้ำ (absorbency) ของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้
4. พิสูจน์ลักษณะเฉพาะของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ (characterization)

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้สมการจำลองทางจลนพลศาสตร์ของโพแทสเซียมอะคริเลต/อะคริละไมด์โคพอลิเมอไรส์สังเคราะห์โดยวิธีอินเวอร์ชันเพนชันโคพอลิเมอไรเซชัน

## บทที่ 2

### แนวคิด ทฤษฎี และวารสารปริทัศน์

#### 2.1 แนวคิดและทฤษฎี

##### 2.1.1 ซุปเปอร์แอบซอร์บแบนด์พอลิเมอร์ (Superabsorbent Polymers, SAPs) (7)

วัสดุที่สามารถดูดซับของเหลวได้ในปริมาณมากกว่า 15 เท่าของน้ำหนักตัวสาร ซึ่งของเหลวนี้ อาจเป็นสารละลายในน้ำหรือน้ำธรรมชาติ บางทีอาจเป็นสารละลายที่นำไฟฟ้า ปัสสาวะเทียม น้ำเกลือ นอกจากนี้ยังมีของเหลวทางชีววิทยา เช่น ปัสสาวะ เหงื่อ และเลือด สารนี้มักมีชื่อเรียกทั่วไปว่า ซุปเปอร์แอบซอร์บแบนด์พอลิเมอร์ หรือ ไฮโดรเจล เป็นต้น วัสดุดังกล่าวข้างต้นนอกจากจะมีความสามารถในการดูดซับของเหลวสูงแล้วยังกักเก็บของเหลวไว้ในโครงสร้างของสารได้ดีอีกด้วย มีสารพอลิเมอร์หลายชนิดได้ถูกนำมาศึกษาลักษณะเฉพาะที่สำคัญ เช่น ค่าความชอบน้ำ (hydrophilicity) ค่าการละลายน้ำ (solubility) การเกิดเป็นโครงข่าย (network) และการเป็นสารละลายที่นำไฟฟ้าได้ เพราะมีประจุไฟฟ้าตามธรรมชาติและโครงสร้างที่พัวพันกันภายในของสารจะเป็นตัวบ่งชี้ว่า สามารถดูดซับและกักเก็บของเหลวโดยที่ไม่ละลายไปกับของเหลวได้ดีมากน้อยเพียงใด

การวิจัยและพัฒนาโดยมุ่งเน้นไปยังสมบัติพิเศษที่สามารถดูดซับน้ำได้สูงของสารประเภทนี้ ซึ่งส่วนใหญ่ที่ประสบความสำเร็จที่สุดจะเป็นผลิตภัณฑ์เพื่อสุขภาพและอนามัยของบุคคล อันเป็นประโยชน์ทางตรงของ SAPs ตัวอย่างเช่น ผ้าอ้อมแบบใช้แล้วทิ้ง และ ผ้าอนามัย เป็นต้น ส่วนการนำไปประยุกต์กับงานด้านอื่น ได้มีการนำไปใช้อย่างกว้างขวาง เช่น ทางด้านเกษตรกรรมและอุตสาหกรรม เป็นต้น ข้อมูลเกี่ยวกับการนำ SAPs ไปประยุกต์ในงานด้านต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 2.1

โดยทั่วไป SAPs ถูกจำแนกเป็น 4 จำพวกดังตารางที่ 2.2 ส่วนตารางที่ 2.3 เป็นการจำแนกไฮโดรเจล ส่วนในด้านการผลิตพบว่ามียุคผู้ผลิตหลายรายผลิตสาร SAPs ขึ้นมาเพื่อจำหน่ายในตลาดโลก เช่น บริษัท Sanyo, Kao, Sumitomo และ Kagaku เป็นต้น ในประเทศญี่ปุ่น ในสหรัฐอเมริกา เช่น Dow chemical, Grian Processing เป็นต้น ส่วนในแถบยุโรป เช่น BASF, Enka เป็นต้น ตารางที่ 2.4 ได้แสดง SAPs ที่น่าสนใจออกเครื่องหมายทางการค้าและบริษัทผู้ผลิตรวมทั้งความสามารถในการดูดซับน้ำของพอลิเมอร์เหล่านี้

การสังเคราะห์พอลิอะคริเลตจากกรดอะคริลิก และกราฟต์โคพอลิเมอร์จากแป้งและกรดอะคริลิก ก็เป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับการผลิตสารพอลิเมอร์ดูดซับน้ำ เพราะวิธีนี้เป็นวิธีประหยัดอย่างมากเนื่องจากกรดอะคริลิกเป็นสารชนิดหนึ่งที่มีราคาถูกที่สุดในบรรดาอนุพันธ์ที่ละลายน้ำได้ทั้งหลาย นอกเหนือจากนี้กรดอะคริลิกยังพอลิเมอร์ได้ง่ายและให้ผลิตภัณฑ์ที่มีมวลโมเลกุลสูง

ตารางที่ 2.1 การนำ SAPs ไปประยุกต์ในงานด้านต่าง ๆ ( 7 )

1. วัสดุสำหรับดูดซึมแบบใช้แล้วทิ้ง
  - ผ้าอนามัย
  - ผ้าอ้อมสำหรับเด็กและทารก
  - แผ่นรองทางการแพทย์
  - กระดาษเช็ดตัว
2. ด้านเกษตรกรรม
  - ปรับปรุงดินเพื่อการกักน้ำที่ดี
  - ห่อหุ้มเมล็ดเพื่อเพาะเมล็ด
  - กระจกน้ำ
3. ด้านอุตสาหกรรม
  - ใช้เป็นวัสดุตั้งน้ำออกจากเชื้อเพลิง
  - ใช้เป็นวัสดุห่อหุ้มสายเคเบิลใต้ดิน
  - ใช้เป็นวัสดุตั้งน้ำออกจากกากของเสียในการบำบัดน้ำเสีย
  - ใช้เป็นวัสดุอุดรอยรั่วของแก๊ส
4. ด้านอื่นๆ
  - ผลิตภัณฑ์ที่บวมตัวในน้ำได้
  - ผลิตภัณฑ์สำหรับดับเพลิง
  - ผลิตภัณฑ์สำหรับควบคุมความชื้น
  - ถุงเย็นสำหรับลดไข้

## ตารางที่ 2.2 การจำแนกประเภทของ SAPs (7)

1. การจำแนกตามวัสดุที่ใช้ผลิต
  - ก. กราฟต์แบ่งด้วย carboxymethylate
  - ข. กราฟต์เซลลูโลสจาก carboxymethylate
  - ค. พอลิเมอร์สังเคราะห์จาก poly(acrylic acid), poly(vinyl alcohol), polyoxymethylene
2. การจำแนกตามวิธีสังเคราะห์ ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ละลายในของเหลว
  - ก. กราฟต์พอลิเมอโรไซเชชัน
  - ข. ใช้สารเชื่อมขวาง
  - ค. สารที่เกิดการเชื่อมขวางได้ด้วยตนเอง
  - ง. การใช้กัมมันตภาพรังสีในการเชื่อมขวาง
  - จ. การทำให้เกิดโครงสร้างผลึก หรือกลุ่มที่ไม่ชอบน้ำ
3. การจำแนกตามวิธีสังเคราะห์ได้ผลิตภัณฑ์ที่ละลายในของเหลว
  - ก. พอลิเมอโรไซเชชันของมอนอเมอร์ที่ชอบน้ำ
  - ข. Carboxymethylation ของพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำ
  - ค. กราฟต์พอลิเมอโรไซเชชันของพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำบนโซ่ของพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำ
  - ง. การดึงน้ำของกลุ่มไฮดรอกซิลและเอสเทอร์
4. การจำแนกตามรูปแบบของผลิตภัณฑ์
  - ก. เป็นผง
  - ข. แผ่นฟิล์ม
  - ค. เส้นใย

## ตารางที่ 2.3 การจำแนกไฮโดรเจล ( 7 )

1. การจำแนกตามประจุของไฮโดรเจล
  - ก. ไฮโดรเจลแบบเป็นกลาง
  - ข. ไฮโดรเจลแบบประจุลบ
  - ค. ไฮโดรเจลแบบประจุบวก
  - ง. ไฮโดรเจลแบบแอมโฟไลติก (ampholytic) หรือ แบบประจุบวกและประจุลบ
2. การจำแนกตามวิธีในการเตรียม
  - ก. โครงข่ายไฮโมโคพอลิเมอร์
  - ข. โครงข่ายโคพอลิเมอร์
  - ค. โครงข่ายมัลติ-พอลิเมอร์
3. การจำแนกตามโครงสร้างทางกายภาพและสัณฐานวิทยาของระบบ
  - ก. ไฮโดรเจลอสัณฐาน
  - ข. ไฮโดรเจลกึ่งผลึก
  - ค. โครงสร้างแบบพันธะมีไฮโดรเจน
  - ง. โครงสร้างโมเลกุลโครงข่ายแบบพิเศษ
4. การจำแนกตามลักษณะเฉพาะของโครงสร้างและสมบัติเชิงกล (10)
  - ก. โครงข่ายแบบสัมพันธ์ (affined network) คือ ในการคิดการผิดรูปต่อเวลา (deformation) มิติของจุดเชื่อมขวางไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเปรียบเทียบระหว่างภายในโมเลกุลขนาดใหญ่กับภายในโมเลกุลขนาดเล็ก
  - ข. โครงข่ายแบบจินตนาการ (phantom network) คือ ในการคิดการผิดรูปต่อเวลา (deformation) มิติของจุดเชื่อมขวางมีการเบี่ยงเบนหรือเปลี่ยนแปลงเมื่อเปรียบเทียบระหว่างภายในโมเลกุลขนาดใหญ่กับภายในโมเลกุลขนาดเล็ก



ตารางที่ 2.4 SAPs ที่มีการผลิตและสมบัติของสาร ( 7 )

ชื่อ	บริษัท	ส่วนประกอบหลัก	ความสามารถในการดูดซึม(มล./กรัม)		ลักษณะของสาร
			น้ำบริสุทธิ์	ร้อยละสารละลายเกลือ	
Turfine KP 6201	Kao	Poly(acrylic acid)	400	60	ผงสีขาว
Mizumochi Ichiban	Nippon Synthetic Chemical	Poly(vinyl alcohol)			
OKS 7703	Industrial		150	25	แผ่นเล็กสีขาวเหลือง
OKS 7702			150	25	ผงสีเหลือง
KI gel 201 K	Kuraray	Isobutylene Maleic anhydride	200	56	ผงสีขาว
Sunwet	Sanyo Chemical Industries	Starch-Poly(acrylic acid)			
IM 1000			1,000	80	ผงสีขาว
IM 1000 BG			1,000		เม็ดเล็กสีขาว
IM 1500 BG			500		เม็ดเล็กสีขาว
Igetagel P	Sumitomo Chemical	Vinyl alcohol-Sodium polyacrylate	500	50	แผ่นกลมเล็กสีเหลือง
		Poly(acrylic acid)			
Arasorb G KR 713	Arakawa Kagaku	Sodium polyacrylate	650	80	ผงสีขาว
Acryhope GH-1	Nippon Shokubai		300	30-40	แผ่นสีเหลือง
GH-5			600		เม็ดเล็กสีขาว



### 2.1.2 องค์ประกอบของพอลิเมอร์สำหรับดูดซึมน้ำ (7)

วัสดุดูดซึมน้ำโดยทั่วไปมีองค์ประกอบที่หลากหลาย มาจากพอลิเมอร์หรือโคพอลิเมอร์ โดยปกติมักประกอบด้วยพววมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำประเภทเอทิลีนไมอิมัตว์ หรือส่วนผสมของสารนี้เกิดเป็นโครงข่ายของเจลที่ไม่ละลายน้ำ หรือเกิดอนุภาคขึ้นที่เหมาะสม บางทีอาจเกิดจากการโคพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำและมอนอเมอร์เชื่อมขวาง (crosslinking agent) เพื่อทำให้เกิดพันธะคู่อย่างน้อย 2 พันธะต่อหนึ่งหน่วยโมเลกุล วัสดุจำพวกพอลิเมอร์ที่น่าสนใจ ผลิตมาจากพอลิเมอร์ต่าง ๆ ที่มีมอนอเมอร์ประเภทเอทิลีนไมอิมัตว์ หรือกราฟต์พอลิเมอร์ด้วยหมู่เอทิลีนให้กลายเป็นพวกลิแซ็กคาไรด์ (เช่น แป้ง หรือ เซลลูโลส) เป็นต้น หรือใช้พอลิเมอร์อื่น ๆ เช่น สารพอลิเมอร์ที่มีโครงข่ายพอลิเมอร์และโคพอลิเมอร์ของกรดอะคริลิก (acrylic acid) เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีกราฟต์พอลิเมอร์ของแป้งมันสำปะหลังและโคพอลิเมอร์ของกรดอะคริลิก พอลิเมอร์กราฟต์ของแป้ง พอลิอะคริลาไมด์ ไทโรล เป็นต้น

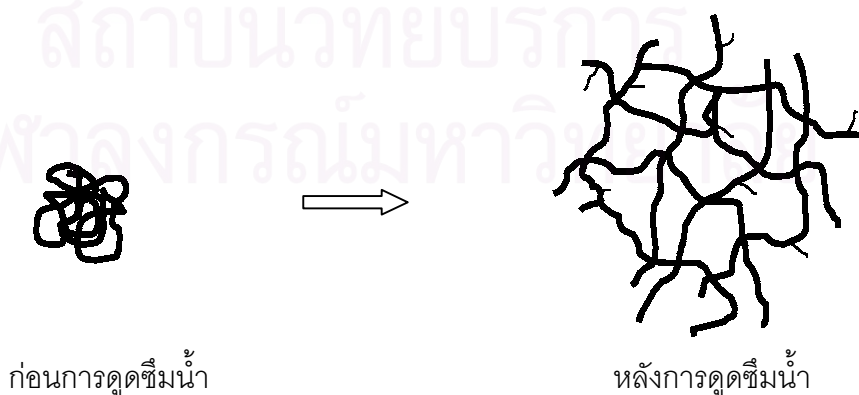
ตัวอย่างของมอนอเมอร์เอทิลีนไมอิมัตว์จำพวกเอไมด์ เช่น อะคริลอะไมด์ (acrylamide) เมทาคริลอะไมด์ (methacrylamide) เป็นต้น ส่วนเอทิลีนไมอิมัตว์จำพวกกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) เช่น กรดอะคริลิก กรดเมทาคริลิก (methacrylic acid) กรดโครโทนิค (crotonic acids) และเกลือของกรดเหล่านี้ เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีหมู่พอลิ(กรดคาร์บอกซิลิก) ที่เหมาะสมซึ่งรวมทั้ง กรดมาลิก (maleic acid) กรดฟูมาริก (fumaric acid) และกรดอิทาโคนิก (itaconic acid) เป็นต้น

ในมอนอเมอร์ที่อยู่รวมกันอาจมีหมู่เกลือของเอทิลีนไมอิมัตว์รวมอยู่ด้วย ที่อาจใช้วิธีการกราฟต์พอลิเมอร์หรือมอนอเมอร์เพิ่มเข้าไปบนมอนอเมอร์ที่ผสมกันอยู่ก็ได้ ตัวอย่างของการกราฟต์พอลิเมอร์ไรเซชัน เช่น การกราฟต์แป้งมันสำปะหลังหรือเซลลูโลสได้เป็น พอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharides) หรือ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (poly(vinyl alcohol)) และ พอลิสไตรีนซัลโฟนิคแอซิด (poly(styrene sulfonic acid)) ก็เกิดมาจากเทคนิคการกราฟต์พอลิเมอร์ไรเซชันเช่นกัน

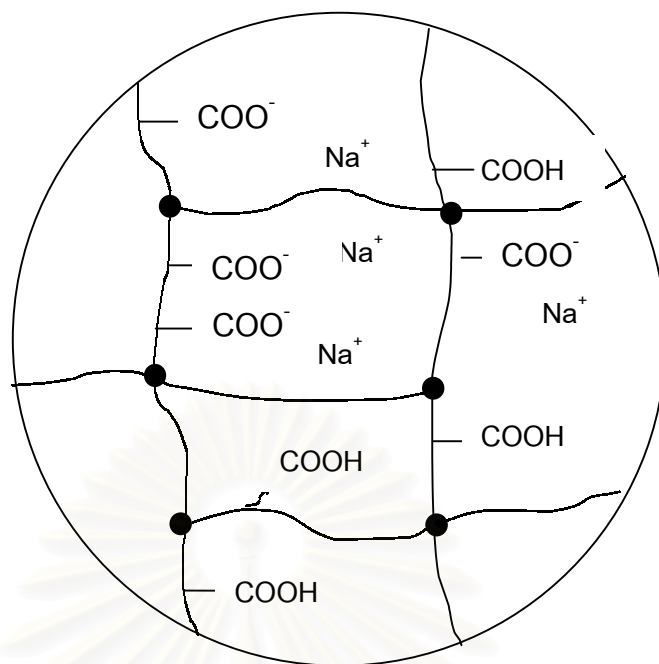
ในมอนอเมอร์ผสมนั้นอาจมีมอนอเมอร์ที่ทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมขวางอยู่ด้วยหนึ่งชนิดหรือมากกว่านั้น และมีองค์ประกอบเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่เอทิลีนสองหมู่ขึ้นไปในมอนอเมอร์ผสมเกิดการโคพอลิเมอร์เฉพาะพววมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้ ตัวอย่างของมอนอเมอร์ที่ทำหน้าที่เป็น สารเชื่อมขวางในปฏิกิริยาได้แก่ ไดอะคริเลต (diacrylate) หรือ ไดเมทาคริเลต (dimethacrylate) ของ เอทิลีนไกลคอล(ethylene glycol) ไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol), ไทโรเอทิลีนไกลคอล (triethylene 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), เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลอะไมด์ (N,N'-methylenebisacrylamide), เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสเมทาคริลอะไมด์ (N,N'-methylenebismethacrylamide) เป็นต้น

พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำของสารอะคริลิกจัดอยู่ในกลุ่มของไฮโดรเจล เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำ และมีสมบัติความชอบน้ำ (hydrophilicity) สูงซึ่งเป็นผลมาจากกลุ่ม  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-CONH_2$ ,  $-CONH-$ ,  $-SO_3H$  และ  $-COONa$  และอาจมีกลุ่มอื่นอีกที่อยู่ในโซ่หลัก โซ่ที่มีมวลโมเลกุลสูงจากการเชื่อมขวางเพียงเบาบางด้วยพันธะโควาเลนต์นั้นอาจมีพันธะไฮโดรเจนและแรงวันเดอร์วาลส์รวมอยู่ด้วย น้ำอาจเข้าสู่โครงสร้างของพอลิเมอร์ได้อย่างอิสระ และเกิดการบวมตัวจนกระทั่งถึงจุดที่เกิดการสมดุลทางปริมาตรของพอลิเมอร์ สมบัติการไม่ละลายในน้ำ (insolubility) สมบัติการละลายน้ำ (solubility) ทำให้มีรูปร่างเป็นโครงข่าย 3 มิติ ภาวะบวมน้ำเป็นผลมาจากเกิดการกระจายแรงที่กระทำบนโซ่ไฮเดรต (hydrate) และแรงเชื่อมแน่น (cohesive) ซึ่งแรงสองแรงนี้ไม่มีผลต่อการแพร่ของน้ำที่เข้าไปยังโครงข่ายของพอลิเมอร์ แรงเชื่อมแน่นมีความสำคัญมากต่อการเกิดการเชื่อมขวางแบบโควาเลนต์ นอกจากนี้ยังอาจเกิดแรงไฟฟ้าสถิต (electrostatic) และสมบัติการไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) หรือ ไดโพล-ไดโพล (dipole-dipole) ก็ได้ ปริมาณและธรรมชาติของสารทำให้เกิดการเชื่อมขวางเป็นโครงข่าย สมบัติทางแทกทิซิตี (tacticity) และความเป็นผลึก (crystallinity) ของพอลิเมอร์ อาจบอกได้จากสมบัติเฉพาะของสารนั้น ในช่วงที่เกิดการบวมตัวของเจล

ส่วนรูปที่ 2.1 เป็นการอธิบายการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ ดังนี้ ช่วงแรกเมื่อไม่มีน้ำเข้ามาในสารพอลิเมอร์ โซ่พอลิเมอร์ยาวและมีมวลโมเลกุลสูงมีลักษณะโครงข่ายแบบ 3 มิติ ซึ่งเกิดจากสารเชื่อมกันระหว่างโซ่กับจุดเชื่อมขวาง ถ้าพอลิเมอร์นี้มีกลุ่มที่ชอบน้ำ ( $-COO^-$ ) อยู่บนโซ่อิสระ เมื่อน้ำเข้ามาเกี่ยวข้องกับโซ่อิสระนี้ก็ขยายตัวโดยการดูดเข้าไปในโซ่ จากนั้นกลุ่มที่ชอบน้ำที่มีประจุลบเหมือนกันจะผลักกันออกไป ทำให้โซ่พอลิเมอร์เกิดการขยายตัวออกไปอีก เมื่อการแพร่ของโซ่ในน้ำเสร็จสมบูรณ์ อาจมีการละลายขององค์ประกอบที่ละลายน้ำได้ของพอลิเมอร์เกิดขึ้น ในการขยายตัวแบบสามมิติจะมีการดำเนินไปจนถึงจุดหนึ่งเท่านั้นแล้วสารก็จะหยุดการขยายตัว



รูปที่ 2.1 ลักษณะการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ (7)

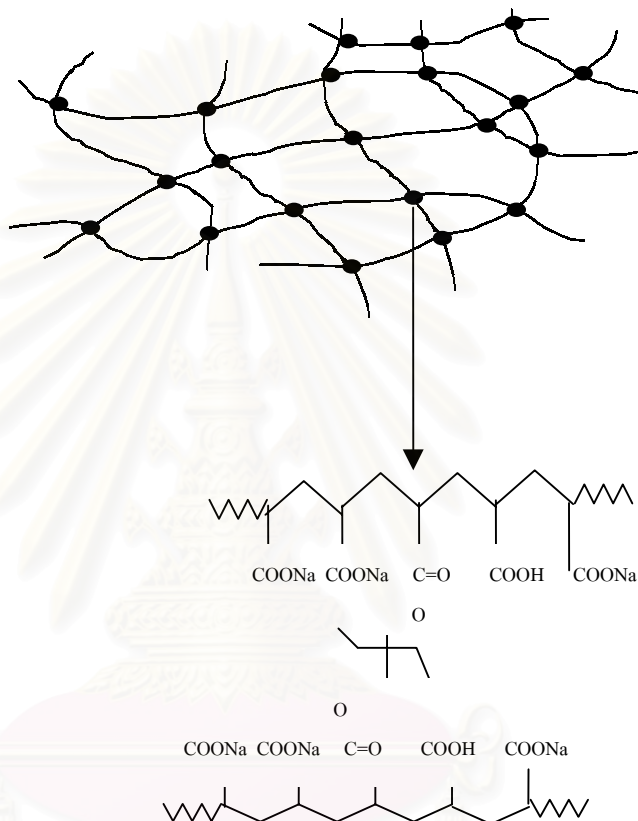


รูปที่ 2.2 ลักษณะของโมเลกุลจำลองการบวมน้ำของซูเปอร์แอบซอร์บแบนต์พอลิเมอร์ (8)

รูปที่ 2.2 แสดงถึงแรงขับ (driving force) สำหรับโครงข่ายของพอลิอะคริเลต ซึ่งส่งผลให้พอลิเมอร์นี้สามารถดูดซึมน้ำได้ในปริมาณมาก เมื่อโซ่หลักซึ่งประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำสัมผัสกับน้ำโดยตรง จะเกิดแรงกระทำต่อกันซึ่งมีทั้งพลังงานที่ลดลงและเอนโทรปีเพิ่มขึ้นจากการไฮเดรชันและการก่อตัวของพันธะไฮโดรเจน ทำให้โซ่พอลิเมอร์มักกระจายตัวเอียงไปทางปริมาตรของน้ำ เมื่อระดับเอนโทรปีสูงขึ้น โซ่พอลิเมอร์ที่มีโครงข่ายเชื่อมขวางกันอยู่จะจำกัดการบวมตัวโดยแรงยืดหยุ่น (elastic) เพื่อรักษาความสมดุลของแรงเอาไว้ส่วนมากอยู่ที่กิ่งของโซ่ที่แยกออกจากส่วนอื่น โซ่พอลิเมอร์ที่เป็นจุดกำเนิดในตอนแรกจะม้วนเป็นขดกลมและเป็นส่วนที่แข็งแรงกว่าส่วนอื่น ทำให้เอนโทรปีของโซ่พอลิเมอร์ลดลง จากกลไกที่เกิดขึ้นทั้งหมดทำให้เกิดความสมดุลระหว่างโซ่ที่กระจายตัวเข้าไปในสารละลายและเกิดแรงดึงกลับ ความหนาแน่นของสารเชื่อมขวางทำให้โครงข่ายพอลิเมอร์มีแรงเพิ่มมากขึ้น ยังผลให้การบวมตัวลดลง ณ จุดสมดุล

สำหรับพอลิเมอร์ที่มีประจุไฟฟ้า ซึ่งมีแรงกระทำต่อกันระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย ประจุไฟฟ้านี้มาจากโซ่ของพอลิเมอร์ โดยที่ประจุลบของกลุ่มคาร์บอกซิลจะผลักรวมออกไปและถูกแทนที่ด้วยประจุบวกของไอออนโซเดียม เพื่อรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้าไว้ เมื่อพอลิเมอร์สัมผัสกับน้ำ สารละลายจะแพร่เข้าสู่โครงข่ายตาข่ายของพอลิเมอร์ และถูกไอออนโซเดียมห้อมล้อมไว้ เพราะน้ำมีขั้วทางไฟฟ้าต่ำกว่าแรงดึงดูดกันระหว่างไอออนโซเดียมกับประจุลบของกลุ่มคาร์บอกซิเลต และถ้าสารละลายเป็นเกลือเล็กน้อย ไอออนโซเดียมจะถูกปล่อยออกมา และเคลื่อนที่อย่างอิสระในเจล ทำให้

เกิดแรงดันออสโมซิสขึ้น ไอออนโซเดียมไม่สามารถออกมาจากเจลได้เนื่องจากประจุลบในโซ่ของพอลิเมอร์ดึงดูดไว้และกระทำตัวเหมือนถูกจับไว้จากแรงที่มองไม่เห็นซึ่งมีสภาพคล้ายเมมเบรนกึ่งซึมได้ (semi-permeable membrane) แรงขับในการบวมตัวเป็นผลต่างระหว่างแรงดันออสโมซิสและแรงภายนอกของเจล



รูปที่ 2.3 รายละเอียดของร่างแหและโครงข่ายพอลิเมอร์

หากความเป็นเกลือมากขึ้นแรงดันออสโมซิสภายนอกของสารละลายน้ำเพิ่มขึ้น ทำให้ความสามารถในการดูดซึมน้ำของเจลลดลง นั่นหมายความว่าค่าการดูดซึมน้ำจะขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวหลัก 3 ประการคือ (7)

1. แรงดันออสโมซิส
2. การขยายตัวของโซ่ของโมเลกุลซึ่งเป็นผลมาจากแรงผลักซึ่งกันและกันระหว่างประจุไฟฟ้าในโซ่พอลิเมอร์
3. การขยายตัวของโครงข่าย ซึ่งมีผลต่อระดับการบวมตัวของพอลิเมอร์

ค่าการดูดซึมน้ำ (the absorbency,  $Q$ ) สามารถอธิบายได้จากสมการของฟลอรี (Flory) (2) ซึ่งแสดงดังนี้

$$Q^{5/3} = \left( I / 2v_u S^{*1/2} \right) + \left( \frac{1}{2} - X_1 \right) / v_1 (v_c / v_0) \quad (2.1)$$

เมื่อ  $I$  = ระดับของการแตกตัวทางประจุไฟฟ้าของพอลิเมอร์

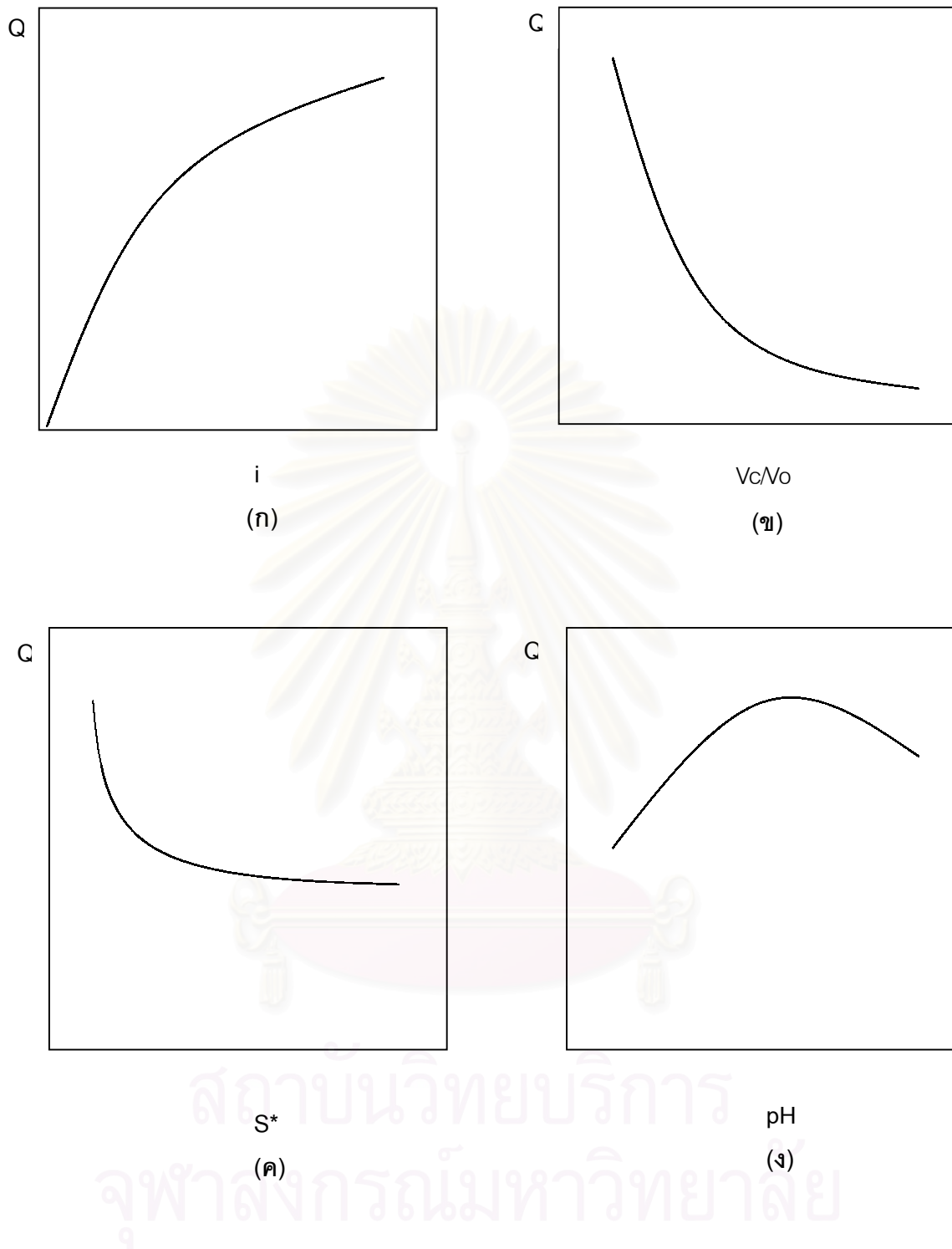
$S^*$  = ionic strength ของสารละลายเกลือที่เติมลงไป

$(1/2 - X_1) / v_1$  = affinity ระหว่างประจุของโครงข่ายและน้ำที่ถูกดูดซึม

$v_u$  = molar volume ของหน่วยที่ซ้ำกันในพอลิเมอร์

$v_c / v_0$  = ความหนาแน่นของโครงข่าย

สมบัติทางกายภาพที่สำคัญของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำ ขึ้นอยู่กับโครงสร้างที่แน่นอนของโครงข่ายพอลิเมอร์ หลักที่สำคัญสำหรับการนำพอลิเมอร์ไปใช้เป็นวัสดุสำหรับผลิตผลิตภัณฑ์ดูแลสุขภาพและอนามัย นั่นคือ ค่าสมดุลของการบวมตัว (the equilibrium swelling capacity) อัตราการบวมตัว (the rate of swelling) และมอดูลัสของเจลขณะบวมตัว สมบัติเหล่านี้สัมพันธ์กับความหนาแน่นของโครงข่าย ถ้ามอดูลัสเพิ่มขึ้นและการบวมตัวลดลง แสดงว่าความหนาแน่นของโครงข่ายเพิ่มขึ้น



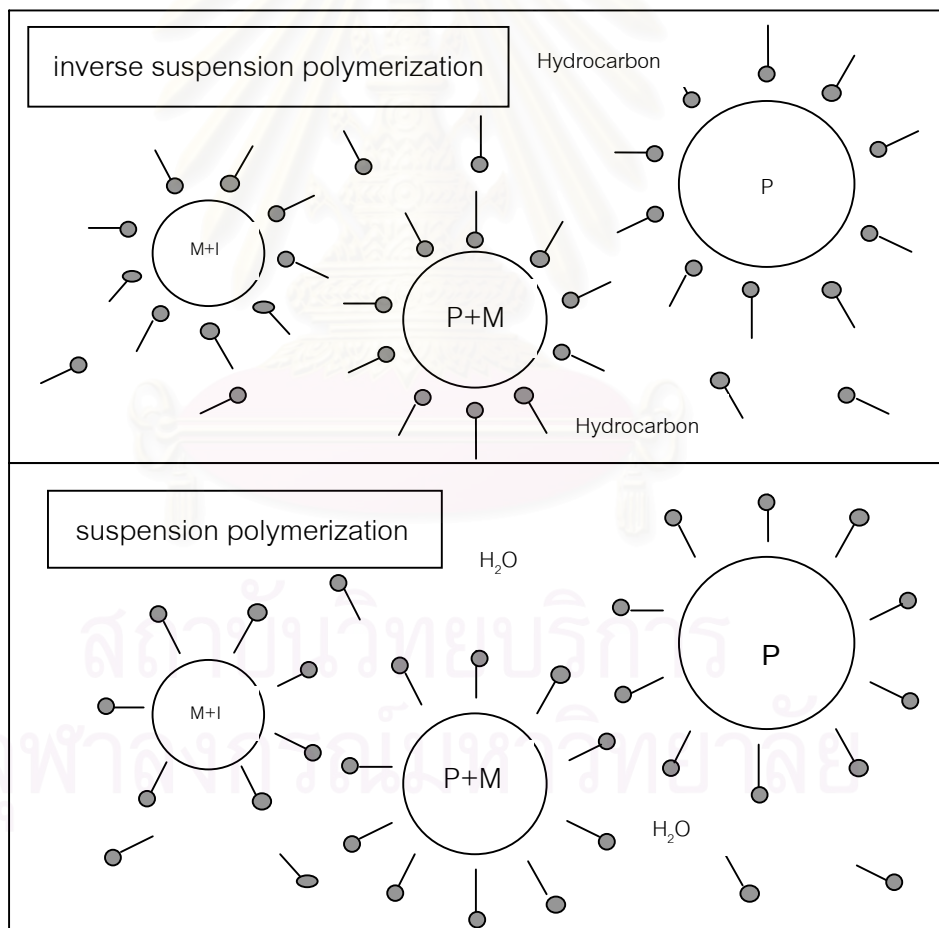
รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซึม (Q) และปัจจัยต่าง ๆ (7)

- (ก) ระดับการแตกตัวของประจุไฟฟ้าของพอลิเมอร์
- (ข) ความหนาแน่นของร่างแหของตาข่ายพอลิเมอร์
- (ค) ค่า ionic strength ของสารละลายเกลือ
- (ง) ความเป็นกรด-เบสของสารละลายพอลิเมอร์



### 2.1.3 อินเวอร์สซัสเพนชันพอลิเมอไรเซชัน (inverse suspension polymerization) (7)

อินเวอร์สซัสเพนชันพอลิเมอไรเซชันได้เข้ามามีบทบาทสำคัญทางการค้าเมื่อไม่นานนี้ ซึ่งหลักการคือ การกระจายสารละลายมอนอเมอร์เข้มข้นในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่ชอบน้ำ ปกติมักใช้สารมอนอเมอร์จำพวก อะคริลิไซด์ เมทาคริลิไซด์ กรดอะคริลิก กรดเมทาคริลิก เกลือของกรด เหล้านี้ และควอเตอร์นารีแอมโมเนียมมอนอเมอร์ เช่น ควอเตอร์นารีไดเอทิลอะมิโน เอทิลเมทาคริลิต และไวนิลเบนซีน ไทรมีทิลแอมโมเนียมคลอไรด์และของผสมระหว่างทั้งสอง โดยทั่วไปร้อยละ 50-80 ของมอนอเมอร์ถูกละลายในน้ำ และมีการเติมสารริเริ่มปฏิกิริยาจำพวกเพอร์ซัลเฟตหรือไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ลงไปด้วย และวัฏภาคภายนอกมักจะใช้สารอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน หรือ ตัวทำละลายที่นิยมใช้ได้แก่ โทลูอีน ไชลีน หรือ คลอรีนเตตไฮโดรคาร์บอน ระบบนี้มีความแตกต่างจากซัสเพนชันพอลิเมอไรเซชัน (suspension polymerization) ในส่วนของวัฏภาคของสารละลายมอนอเมอร์และการละลายของตัวริเริ่มปฏิกิริยาในวัฏภาคอินทรีย์ (organic phase) และวัฏภาคน้ำ (aqueous phase) ดังรูปที่ 2.5



P = พอลิเมอร์ M = มอนอเมอร์ I = สารริเริ่ม ● = สารลดแรงตึงผิว

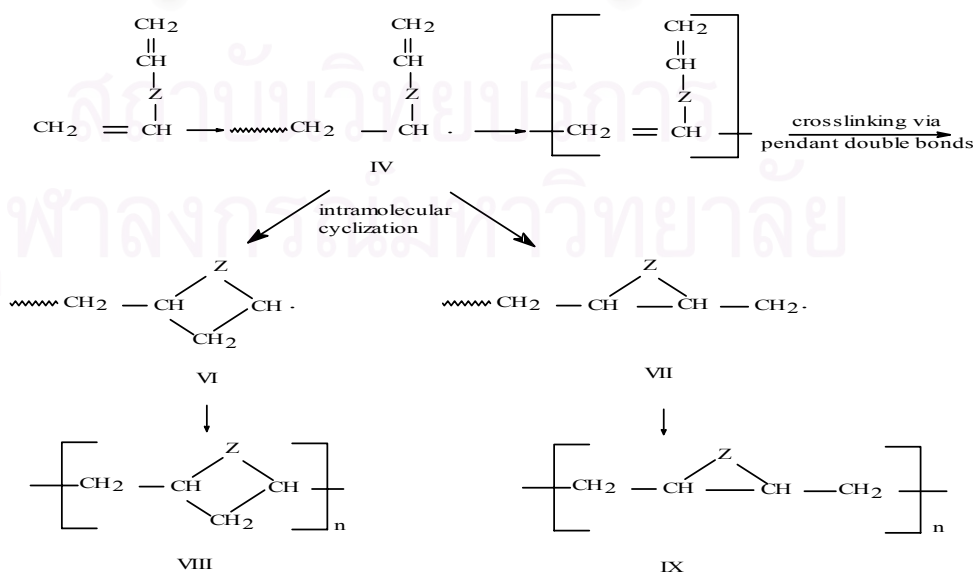
รูปที่ 2.5 การเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่าง อินเวอร์สซัสเพนชันพอลิเมอไรเซชัน กับซัสเพนชันพอลิเมอไรเซชัน (7)



2.1.4 พอลิเมอร์ไรเซชันแบบเชื่อมขวางโดยอนุมูลอิสระ (free radical crosslinking polymerization) (2)

2.1.4.1 ลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเชื่อมขวางโดยอนุมูลอิสระ (characteristics of free radical crosslinking polymerization )

เมื่อมอนอเมอร์มีองค์ประกอบที่เป็นพันธะคู่ 1 คู่ ที่สามารถเกิดการพอลิเมอร์ไรเซชันได้ (เช่น อะคริเลต เป็นต้น) และเมื่อเติมสารเชื่อมขวาง (crosslinking agent) ประเภทไดไวนิลในระบบที่มีมอนอเมอร์เหล่านี้ เป็นสารตั้งต้นเพียงเล็กน้อย จะเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันพร้อมกับการเชื่อมขวางด้วย ตัวอย่าง เช่น อนุมูลอิสระ (free radical) เป็นต้น ของมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นอาจทำปฏิกิริยากับสารเชื่อมขวาง ตัวหนึ่งที่มีพันธะคู่ เพื่อสร้างโซ่ของพอลิเมอร์ด้วยกิ่งของพันธะคู่นี้และอาจทำปฏิกิริยาต่อไปกับโซ่ที่สองที่กำลังเจริญเพื่อสร้างโครงข่ายระหว่างโซ่พอลิเมอร์ด้วยกันเอง นำไปสู่ลักษณะเด่นของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบร่างแหโดยอนุมูลอิสระ การเกิดพอลิเมอร์แบบโครงข่ายสามมิติ ณ จุดที่มีการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ (conversion) เรียกว่าจุดเกิดเจล (gel point) ซึ่งมีโซ่เพียงพอลิเมอร์ที่จะเชื่อมกัน เพื่อสร้างโครงข่ายเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ (macromolecule) และขยายขนาดขึ้นตามระบบปฏิกิริยาทั้งหมด (ขนาดของโมเลกุลถูกจำกัดโดยขนาดของระบบเท่านั้น) จุดเกิดเจลมีความสำคัญในทางปฏิบัติ เพราะว่าเป็นลักษณะเฉพาะของระบบปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากเกิดขึ้น ดังนั้น ระบบอยู่ในระหว่างการเปลี่ยนแปลงจากของเหลวหนืดไปเป็นของเหลวที่ยืดหยุ่นได้ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเปลี่ยนแปลงไป และเกิดวิฤภาคของเจลที่ไม่ละลายขึ้นเป็นจุดแรกอีกด้วย ในการบอกลักษณะทางกายภาพของการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวมาทั้งหมดนั้น กระทำได้ไม่มากนัก เพราะเจลที่เกิดขึ้นตอนเริ่มต้น (การขยายตัวของโครงสร้างตอนเริ่มต้น) เป็นเพียงส่วนที่น้อยมากของระบบปฏิกิริยา (ซึ่งมีค่าเข้าใกล้ศูนย์) หลังจากจุดเกิดเจลสัดส่วนของเจลจะเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากมีมอนอเมอร์มาเรียงตัวเป็นพอลิเมอร์อย่างรวดเร็วเกิดเป็นโครงข่ายพอลิเมอร์



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาการเกิดวงภายในโซ่โมเลกุลบางชนิด (10)

นักวิจัยหลายกลุ่มได้ศึกษาสมบัติอื่นของการเกิดโคพอลิเมอร์แบบร่างแหโดยกลไกของอนุมูลอิสระ ซึ่งพบว่าเกิดวงภายในโมเลกุล (Intramolecular cyclization) เกิดขึ้นเมื่อโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเจริญทำปฏิกิริยากับกิ่งของพันธะคู่เกิดเป็นวงภายในโมเลกุลโดยไม่มีการเชื่อมขวางเกิดเป็นโครงข่ายกับโซ่พอลิเมอร์อื่น ตัวอย่างการเกิดวงภายในโมเลกุลแสดงดังรูปที่ 2.6 และจากรูป z เป็นโครงสร้างของหน่วยของวงเบนซีนในไดไวนิลเบนซีนหรือกลุ่มไทรเมทิลีนในเฮปเทน (9) สำหรับการเกิดพอลิเมอร์แบบร่างแหโดยอนุมูลอิสระนั้น ในการเกิดวงขึ้นอยู่กับความยาวของพันธะระหว่างพันธะคู่ของการเชื่อมขวางในปฏิกิริยา ซึ่งอาจไม่เกิดถ้าหากระยะทางระหว่างพันธะคู่อยู่ใกล้หรือไกลกันเกินไป และการเกิดวงภายในโมเลกุลสามารถวัดจากจุดเกิดเจลและจำนวนโซ่กิ่งของพันธะคู่

การเกิดโคพอลิเมอร์แบบร่างแหโดยอนุมูลอิสระ อาจประสบผลสำเร็จด้วยการใช้สารเชื่อมขวางที่มีความเข้มข้นสูง การเกิดวงอาจมีมากขึ้นถ้าส่วนผสมของสารในปฏิกิริยาเป็นวิวิธพันธ์ (heterogeneous) เล็กน้อย จากการแยกออกมาของไมโครเจล (micro-gel) ในบริเวณที่มีความหนาแน่นของโครงข่ายสูง หลักฐานที่พบจากการทำการทดลองแบบทางอ้อมในช่วงแรกของการเกิดไมโครเจล โดยการวัดความหนืดภายในพอลิเมอร์ (intrinsic viscosity) ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะของไมโครเจลที่เป็นสารแขวนลอยมากกว่าสารละลายโครงข่ายพอลิเมอร์แบบสุ่ม เมื่อไม่นานมานี้ Speracek และ Dusek (10) ได้ศึกษาความเข้มข้นหรือความถี่ของพิกที่รวมกัน ในสเปกตรัมของ  $^{13}\text{C}$  NMR และ  $^1\text{H}$  NMR สำหรับโคพอลิเมอร์ที่มีการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์เพียงเล็กน้อย (low conversion) ของ สไตรีน (styrene) และ ไดไวนิลเบนซีน (divinyl benzene) พบว่า ในขณะที่หน่วยซ้ำกัน (repeating unit) ซึ่งเคยแสดงในคาร์บอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมมีสัดส่วนสำคัญที่หายไปจากโปรตอนสเปกตรัม นอกจากการศึกษานี้แล้วยังมีการศึกษาด้วยฟลูออเรสเซนซ์โพลาไรเซชัน Electron Paramagnetic Resonance และ NMR relaxation

ในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันแบบร่างแหโดยอนุมูลอิสระ ก่อนจุดเกิดเจล ความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้น เพราะมีโซ่พอลิเมอร์มากขึ้น ซึ่งอาจเป็นสาเหตุของการเกิดเจล (gel effect) หรือ การเกิดความเร่งด้วยตนเอง (autoacceleration) ความเข้มข้นของสารเชื่อมขวางที่สูงขึ้นทำให้ปฏิกิริยาการเชื่อมขวางเพื่อเกิดเป็นโครงข่ายพอลิเมอร์มากขึ้น หลังจากจุดเกิดเจลปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันดำเนินต่อไป มอนอเมอร์ที่เหลือจะเกิดการแพร่และเกิดปฏิกิริยากับอนุมูลพอลิเมอร์อื่น ๆ ภายในโครงข่ายพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น (11) ความหนืดที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้อัตราการแพร่ลดลงจนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่มากกว่ากระบวนการทางเคมี โดยวัดจากการลดลงของค่าคงที่อัตราการสิ้นสุด (termination rate constant) ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังนั้นปริมาณของเจลเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของสารเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าความสามารถในการเคลื่อนที่ของโซ่ที่กำลังเจริญนั้นขึ้นอยู่กับจำนวนของการเชื่อมขวางของโซ่ที่กำลังเจริญกับโซ่อื่น ๆ

Scanton และผู้ร่วมวิจัย (12) ได้ใช้วิธี DSC (Differential Scanning Calorimetry) ศึกษาการเกิดโคพอลิเมอร์ของเอทิลีนไกลคอลมอนอเมทาคริเลต (ethyleneglycol monomethacrylate) กับสารเชื่อมขวางเพียงเล็กน้อย เช่น กรดไดเมทิลอะคริลิก (dimethylacrylic acid) เป็นต้น ในการศึกษาครั้งนี้พบว่าในช่วงเวลาเริ่มเกิดเจลมีอัตราสูงสุดและต่ำสุด เมื่อความเข้มข้นของสารเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นระหว่างร้อยละ 0 ถึง 2 โดยโมล ซึ่ง Ulbrich และคณะ (13) ก็ได้ค้นพบแนวโน้มในลักษณะเดียวกันนี้โดยศึกษาปฏิกิริยาของ บิวทิล (butyl) และ เอทิลเมทาคริลอะไมด์ (ethyl methacrylamide) โดยมี เมทิลีน-บิสอะคริลอะไมด์เป็นสารเชื่อมขวาง

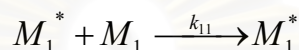
ปรากฏการณ์ทางธรรมชาติที่เกิดขึ้นอย่างหนึ่ง คือ การเกิดความเร่งด้วยตนเองที่เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของอนุมูลอิสระในขณะเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ถ้าอัตราการสิ้นสุดปฏิกิริยา (อาจเป็นแบบรวมโซ่หรือแบบแบ่งแยกโซ่) ลดลงระหว่างเกิดปฏิกิริยาจะส่งผลให้ความเข้มข้นของอนุมูลอิสระในปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามจนกระทั่งทุกวันนี้ยังไม่มีวิธีที่สามารถวัดความเข้มข้นของอนุมูลอิสระได้โดยตรง เพราะการวิเคราะห์พอลิเมอร์ไอออนโดยอนุมูลอิสระนั้น Electron Spin Resonance (ESR) spectrometers มีความไวไม่พอ เมื่อไม่นานนี้ Shen และ Tian (14) ใช้วัดด้วย ESR Spectrometer โดยการเปลี่ยนความไวในการวัดความเข้มข้นของอนุมูลอิสระที่เกิดในขณะเกิดปฏิกิริยา (in-situ reaction) ระหว่างพอลิเมอร์ไอออนของเมทิลเมทาคริเลต Zhu และคณะ (13) ได้ประยุกต์เทคนิคโดยได้วัดความเข้มข้นของอนุมูลอิสระที่เวลาต่าง ๆ ของโคพอลิเมอร์ไอออนของ เมทิลเมทาคริเลต ด้วย 0.3 ถึง 100 % โดยน้ำหนักของ เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (EGDMA) ซึ่งเป็นสารเชื่อมขวาง EGDMA ที่มีความเข้มข้นลดต่ำลงมากกว่าร้อยละ 1 พบว่าโพธิ์พล์ของความเข้มข้นของอนุมูลอิสระในตอนเริ่มต้นค่อนข้างคงที่ ทำให้สมมุติฐานเกี่ยวกับสภาพคล้ายสถานะคงตัว (quasi-steady state) เป็นจริง แต่ถ้าหากความเข้มข้นของอนุมูลอิสระเพิ่มมากขึ้นเรื่อย ๆ ในเวลาอันสั้นจนเกินกว่าที่จะเป็นค่าสถานะคงตัวเริ่มต้น (initial steady state) ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น หลังจากนั้นอนุมูลอิสระจะค่อย ๆ ลดลง ดังนั้นถ้าความเข้มข้นของ EGDMA เริ่มสูงขึ้น สมมุติฐานเกี่ยวกับสภาพคล้ายสถานะคงตัวจะไม่เป็นจริงในปฏิกิริยานี้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

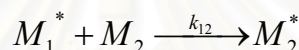
## 2.1.5 การโคพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยอนุมูลอิสระ (9)

### 2.1.5.1 องค์ประกอบโคพอลิเมอร์

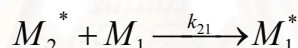
องค์ประกอบของโคพอลิเมอร์จะแตกต่างจากมอนอเมอร์ที่นำมาทำการพอลิเมอร์ไรเซชัน เนื่องจากความว่องไว (reactivity) ของโซ่ทีวี่คุณที่จะมาทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์แต่ละตัว ได้ไม่เท่ากันขึ้นอยู่กับหมู่ที่อยู่ตรงปลายโซ่ทีวี่คุณ ถ้าพิจารณาการโคพอลิเมอร์ไรเซชันจะเห็นว่าต้องมีขั้นตอนการทีวี่คุณทั้งหมดสี่แบบด้วยกันซึ่งเกิดจากมอนอเมอร์  $M_1$  และ  $M_2$



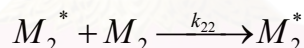
$$-d[M_1]/dt = k_{11}[M_1^*][M_1] \quad (2.2)$$



$$-d[M_2]/dt = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (2.3)$$



$$-d[M_1]/dt = k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (2.4)$$



$$-d[M_2]/dt = k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (2.5)$$

อัตราการใช้ไปของ  $M_1$  มีค่าเท่ากับผลบวกของอัตราของสมการ 2.2 และ 2.4 ดังนี้

$$-d[M_1]/dt = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (2.6)$$

เช่นเดียวกันอัตราการใช้ไปของ  $M_2$  มีค่าเท่ากับผลบวกของอัตราของสมการ 2.3 และ 2.5 ดังนี้

$$-d[M_2]/dt = k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (2.7)$$

นำสมการ 2.6 ไปหารด้วยสมการ 2.7 จะได้อัตราส่วนของทั้งสองโมโนเมอร์ที่กลายเป็นโคพอลิเมอร์หรือองค์ประกอบโคพอลิเมอร์ (copolymer composition)

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2} \left\{ \frac{k_{11}[M_1^*] + k_{12}[M_2^*]}{k_{22}[M_2^*] + k_{12}[M_1^*]} \right\} \quad (2.8)$$

ที่สถานะคงที่ (stationary state) อัตราการใช้ไปของ active center หนึ่ง ๆ จะต้องเท่ากับ อัตราการเกิดของ active center นั้นๆ จึงทำให้

$$k_{12}[M_1^*][M_2] = k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (2.9)$$

$$[M_2^*] = k_{12}[M_2][M_1^*] / k_{21}[M_1] \quad (2.10)$$

แทนค่า  $[M_2^*]$  ในสมการ 2.10 ลงในสมการ 2.8 จะได้

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2} \left\{ \frac{k_{11}[M_1^*] + k_{12}[M_1^*](M_2/[M_1])}{(k_{22}k_{12}/k_{21})([M_2][M_1^*]/[M_1]) + k_{12}[M_1^*]} \right\} \quad (2.11)$$

หารเศษและส่วนของสมการ 2.11 ด้วย  $k_{12}[M_1^*]$  จะกลายเป็น

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2} \left\{ \frac{(k_{11}/k_{12}) + (M_2/[M_1])}{(k_{22}/k_{21})(M_2/[M_1]) + 1} \right\} \quad (2.12)$$

$$= \frac{M_1}{M_2} \left\{ \frac{(k_{11}/k_{12})[M_1] + [M_2]}{(k_{22}/k_{21})[M_2] + [M_1]} \right\} \quad (2.13)$$

กำหนดให้อัตราส่วนคงที่อัตราการทวิคูณ

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

แทนค่า  $r_1$  และ  $r_2$  ลงในสมการ 2.13 ทำให้องค์ประกอบโคพอลิเมอร์

$d[M_1]/d[M_2]$  กลายเป็น

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2} \left\{ \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \right\} \quad (2.14)$$



สมการ 2.14 นี้เรียกว่าสมการโคพอลิเมอร์ (copolymer equation) และสามารถหาองค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ ณ เวลาใดเวลาหนึ่งได้ ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่ใช้ แต่ไม่ขึ้นกับอัตราปฏิกิริยารวม (overall reaction rate) และความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น เพราะในสมการ 2.14 จะไม่มีค่าคงที่อัตราของการเริ่มต้นและการหยุดยั้ง  $r_1$  และ  $r_2$  เรียกว่า อัตราส่วนความว่องไว (reactivity ratios) ค่า  $r_1$  และ  $r_2$  จะไม่เปลี่ยนแปลงแม้ในปฏิกิริยาจะมีตัวยับยั้ง (inhibitors) สารถ่ายโอน (chain transfer agents) หรือตัวทำละลาย (solvent) แม้จะเป็นระบบวิวิธพันธ์ก็ยังคงเดิม นอกจากมอนอเมอร์เปลี่ยนแปลงการกระจายอยู่ในระหว่างเฟสแตกต่างกัน

ถ้าเปลี่ยนความเข้มข้นในสมการ 2.14 ไปเป็นเศษส่วนจำนวนโมลจะมีประโยชน์มากขึ้น ถ้าให้  $F_1$  และ  $F_2$  เป็นเศษส่วนจำนวนโมลของมอนอเมอร์  $M_1$  และ  $M_2$  ตามลำดับในพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น จะได้

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (2.15)$$

และถ้าให้  $f_1$  และ  $f_2$  คือเศษส่วนจำนวนโมลของมอนอเมอร์ที่ใช้ (monomer feed) จะได้ว่า

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (2.16)$$

ดังนั้น สมการโคพอลิเมอร์สามารถเขียนโดยอาศัยค่าของ  $F_1$  ดังนี้

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2.17)$$

### 2.1.5.2 อัตราส่วนความว่องไว (reactivity ratios)

จากที่เคยกำหนดไว้ว่า  $r_1 = k_{22}/k_{21}$  ดังนั้นอัตราส่วนความว่องไว  $r_1$  และ  $r_2$  จึงหมายถึงอัตราส่วนค่าคงที่ของอัตราการทวิคูณที่เกิดระหว่างมอนอเมอร์ชนิดเดียวและมอนอเมอร์ต่างชนิด ดังนั้นถ้า  $r_1 > 1$  จึงหมายความว่า  $M_1^*$  เกิดการทวิคูณกับ  $M_1$  ได้มากกว่า  $M_2$  ในทางตรงกันข้าม ถ้า  $r_1 < 1$  หมายความว่า  $M_1^*$  เกิดการทวิคูณกับ  $M_2$  ได้มากกว่า  $M_1$  ตัวอย่างเช่นพอลิเมอโรโรเซซินแบบอนุมูลอิสระระหว่างสไตรีน ( $M_1$ ) และเมทิลเมทาคริลेट ( $M_2$ ) มี  $r_1 = 0.52$  และ  $r_2 = 0.46$  ตามลำดับ หมายความว่าโซ่ทวิคูณที่มี  $M_1^*$  จะไปทำปฏิกิริยากับ  $M_2$  และ  $M_2^*$  จะไปทำปฏิกิริยากับ  $M_1$

เร็วกว่าประมาณสองเท่าของการที่สายโซ่  $M_1^*$  จะทำปฏิกิริยากับ  $M_1$  และ  $M_2^*$  จะไปทำปฏิกิริยากับ  $M_2$

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Mikos, Takoudis และ Pepas (11) พัฒนาแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันแบบร่างแหโดยมีอนุมูลอิสระของมอนอไวโนล-ไดไวโนล แบบจำลองนี้มีขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยา คือ initiation, propagation และ cross-linking, termination และ chain transfer ของมอนอเมอร์ ได้อธิบายจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาในรูปของความเข้มข้นของมอนอไวโนล, ไดไวโนล และสปีชีส์ของไวโนล การคำนวณหาจุดเกิดเจล, น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโซ่พอลิเมอร์ และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของการเชื่อมขวางต่อโซ่พอลิเมอร์ คัดจากสัดส่วนของสไตรีน/พอลิ-ไดไวโนลเบนซีน และสไตรีน/มอนอ-ไดไวโนลเบนซีน โดยใช้สมการโมเมนต์ของการกระจายน้ำหนักโมเลกุลสำหรับโคพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวางกัน

Kiatkamjornwong และ phunchareon (15) สังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำสูงของนิวทรัลไลซัดโพลี(อะคริลิกแอซิด-โค-อะคริลอะไมด์) ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่อิทธิพลต่อค่าการดูดน้ำและอัตราการดูดน้ำของสารนี้ บทความนี้อธิบายเทคนิคในการสังเคราะห์และรวมทั้งพิสูจน์ลักษณะเฉพาะและสมบัติของโคพอลิเมอร์สำหรับดูดซึมน้ำที่สังเคราะห์ได้

Okay (16) ได้เสนอแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ช่วงเวลาภายหลังการเกิดเจล (post-gelation) ของปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระของมอนอเมอร์มอนอไวโนลและไดไวโนล แบบจำลองนี้มีความเกี่ยวข้องกับสมการโมเมนต์ของโมเลกุลเริ่มต้นและโมเลกุลที่เป็นโซ่กึ่งในสารละลาย (sol) และทำนายค่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของกลุ่มไวโนล, จำนวนการเกิดการเชื่อมขวาง และความยาวโซ่เฉลี่ย ที่เวลาทำปฏิกิริยาต่าง ๆ ในการศึกษาครั้งนี้ได้อธิบายที่มาสูตรสัดส่วนโดยน้ำหนักและความหนาแน่นของวงภายในโมเลกุล (cycle-rank) ของเจลและระดับการบวมตัว ณ จุดสมดุล นอกจากนี้ค่าการทำนายที่ได้มีความสอดคล้องกับข้อมูลในการทดลองของ Hild และ Okasha ซึ่งศึกษาโคพอลิเมอไรเซชันของ สไตรีน กับ มอนอไวโนลเบนซีน และ ไดไวโนลเบนซีน เช่นเดียวกัน



Hunkeler, Harmialec และ Baade (17) ศึกษากลไกปฏิกิริยาและจลนพลศาสตร์ของอินเวอร์สไมโครซัสเพนชันไฮโดรฟอลิเมอไรเซชันของอะคริละไมด์ คณะวิจัยนี้ได้ศึกษาพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์ละลายน้ำได้ ซึ่งนิยมใช้ในอุตสาหกรรมในรูปอินเวอร์สไมโครซัสเพนชันในงานวิจัยนำกลไกของปฏิกิริยาทั่วไปมาพัฒนาโดยใช้พาราฟินเป็นตัวกลางของปฏิกิริยา และตัวริเริ่มที่ละลายในน้ำผสมน้ำมัน เมื่อนำข้อมูลจากการทดลองที่ได้ เปรียบเทียบกับพอลิเมอไรเซชันของ อะคริละไมด์ พบว่าสามารถทำนายการเปลี่ยนแปลง (conversion) ของมอนอเมอร์ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ และลักษณะเฉพาะของอนุภาคได้ดี

Hunkeler และ Harmialec (18) ได้ศึกษากลไกปฏิกิริยาจลนพลศาสตร์ และแบบจำลองของพอลิเมอไรเซชันแบบอินเวอร์สไมโครซัสเพนชัน ซึ่งมีอะคริละไมด์เป็นมอนอเมอร์ละลาย ในน้ำ การทดลองนี้ศึกษาผลของมอนอเมอร์ต่อประจุไฟฟ้า และนำผลที่ได้ไปประยุกต์ต่อในโคพอลิเมอไรเซชันของอะคริละไมด์กับเกลือควอเตอร์นารีแอมโมเนียม ได้ผลที่ยืนยันกลไกหลักของปฏิกิริยาว่าเกิดขึ้น 3 ขั้นตอน แต่พบว่ากลไกที่มีผลต่อปฏิกิริยาคือช่วงอินิซิเอชัน รูปแบบของจลนพลศาสตร์สอดคล้องกับอัตราพอลิเมอไรเซชันในการทดลองและสอดคล้องกับองค์ประกอบของโคพอลิเมอร์และอนุภาค

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

##### สารเคมี

1. อะคริลอะไมด์ (Acrylamide, AM) (ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97) จากบริษัทไทยมิตซูย สเปเชียลตี เคมีกัลจำกัด สมุทรปราการ ประเทศไทย
2. อะคริลิกแอซิด (Acrylic acid,  $C_3H_4OH$ ) เกรดเชิงวิเคราะห์ บริษัท Merck จำกัด ประเทศเยอรมัน
3. แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (Ammonium persulphate,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ) เกรดเชิงวิเคราะห์ บริษัท Sigma-Aldrich จำกัด ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
4. เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลอะไมด์ (N,N'-Methylenebisacrylamide, N,N'-MBA) Sigma-Aldrich จำกัด ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
5. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH) เกรดเชิงวิเคราะห์ Sigma-Aldrich จำกัด ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
6. ซอร์บิทันมอนออลิเอต (Sorbitan monooleate, Span80), เกรดเชิงพาณิชย์ บริษัท Kao (ประเทศไทย) จำกัด กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย
7. นอร์มัล-เฮกเซน (n-Hexane) เกรดเชิงพาณิชย์ บ.SR Lab จำกัด กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย
8. เมทานอล (Methanol) เกรดเชิงพาณิชย์ บ.SR Lab จำกัด กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย

##### อุปกรณ์การทดลอง

1. ขวดก้นกลม 4 คอ (รวมข้อต่อและจุกปิด)
2. ชุดคอนเดนเซอร์แบบไส้เกลียว
3. มอเตอร์สำหรับกวน
4. ตะแกรงขนาด 100 เมช
5. เครื่องแก้วสำหรับปฏิบัติการเคมีระดับโต๊ะ

## เครื่องมือวิเคราะห์

1. High Performance Liquid Chromatography (HPLC) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น LC – 3A ผลิตโดยบริษัท Shimadzu Corporation ประเทศญี่ปุ่น
2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น 1760x ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer Corporation Analytical Instruments
3. Viscometer ยี่ห้อ Brookfield รุ่น RVT ประเทศเยอรมัน

## ขอบเขตของการวิจัย

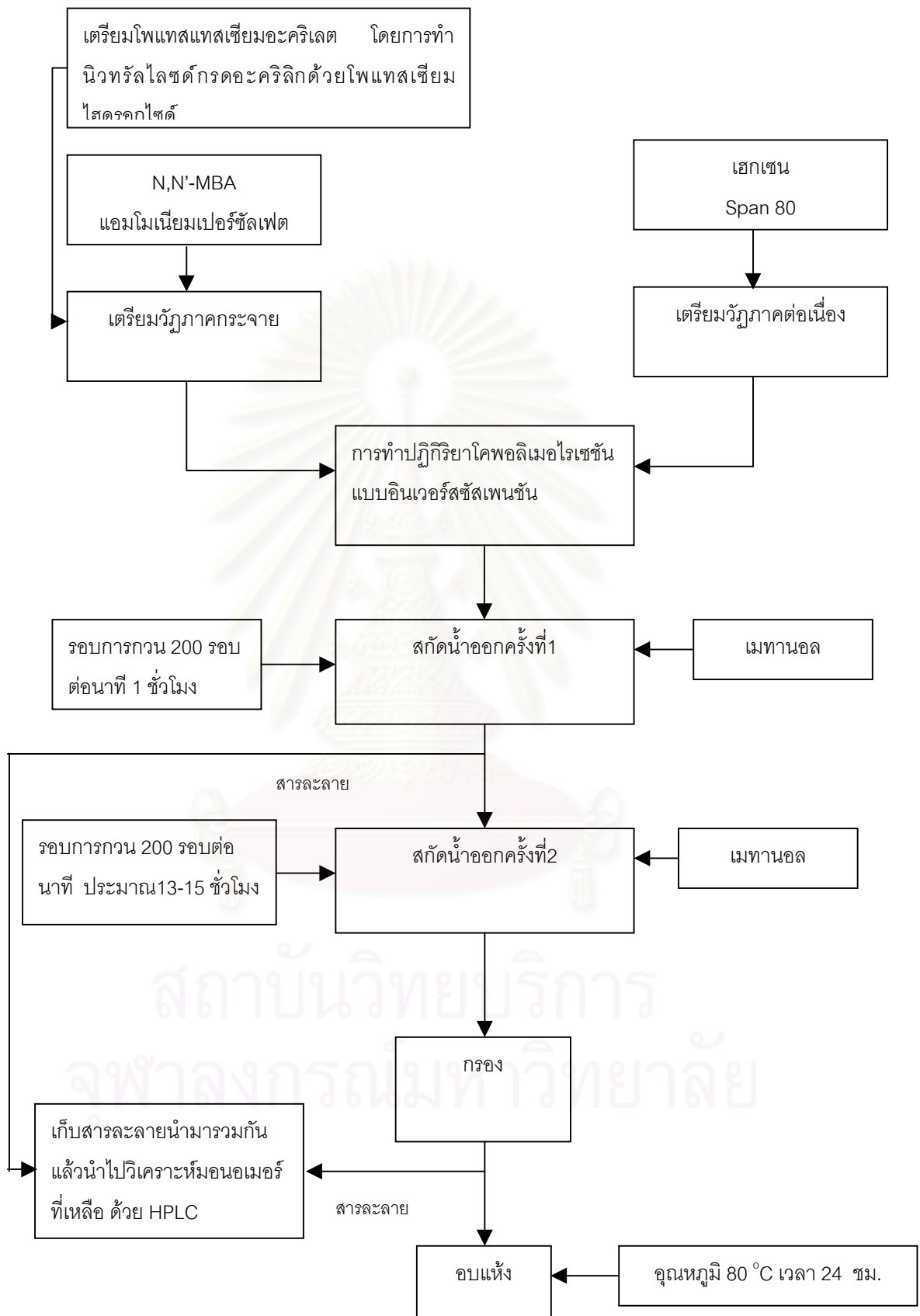
1. สังเคราะห์ พอลิ (โพลีเอทิลีนอะคริเลต-โค-อะคริลาไมด์) โดยวิธีอินเวอร์สซัสเพนชันโคพอลิเมอไรเซชัน และศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยานี้ โดยพิจารณาจากร้อยละการเปลี่ยนของโพลีเอทิลีนอะคริเลต และ อะคริลาไมด์ ว่าได้รับอิทธิพลมาจากปัจจัยใดบ้างดังนี้
  - 1.1 เวลาในการทำปฏิกิริยา คือ 6, 12, 20, 30 และ 40 นาที
  - 1.2 ความเข้มข้นของสารริเริ่ม (แอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต) ในปฏิกิริยา คือ 0, 0.0022, 0.0043, 0.0066 และ 0.0087 โมล/ลิตร ของสารละลายในน้ำ
  - 1.3 ความเข้มข้นของสารเชื่อมขวาง (เอ็น, เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์) คือ 0, 0.0125, 0.025, 0.0375 และ 0.05 ร้อยละโดยโมลของมอนอเมอร์รวม
  - 1.4 สัดส่วนโมลของของโพลีเอทิลีนอะคริเลต/อะคริลาไมด์คือ 0/100, 30/70, 35/65, 40/60 และ 100/0 ในสารละลายในน้ำ
2. วัดค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์
3. พิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะของโคพอลิเมอร์
  - จำแนกหมู่ฟังก์ชันของโคพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy
4. วัดความหนืดของโคพอลิเมอร์

## วิธีการทดลอง

การทดลองมีขั้นตอน ดังรูป 3.1 และมีวิธีการทดลองดังนี้

1. เตรียมวัฏภาคกระจาย (dispersed phase)

ทำการนิวทรัลไลซ์ของ กรดอะคริลิก 100 เปอร์เซ็นต์ ด้วย KOH โดยละลาย KOH ที่เตรียมไว้ลงในน้ำกลั่นบางส่วนทิ้งไว้ให้เย็น โดยค่อยๆ หยดสารละลาย KOH ลงในกรดอะคริลิกที่เตรียมไว้



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการทดลอง

กวนตลอดเวลาและควบคุมอุณหภูมิให้ต่ำกว่า 40 องศาเซลเซียส จากนั้นนำมาปรับปริมาตรด้วย น้ำกลั่นเป็น 500 มิลลิลิตร และจะได้เป็นสารละลายโพแทสเซียมอะคริเลต (KA)

ปีเปตสารละลาย KA มา 40 มิลลิลิตร ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ค่อย ๆ เติม สารอะคริลาไมด์ (AM) ลงไปในบีกเกอร์นี้ กวนจนกว่าจะละลายหมด จากนั้นเติมสารเชื่อมขวาง N,N'-MBA และเติมสารริเริ่ม  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  กวนต่อจนกระทั่งสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

## 2. เตรียมวัสดุภาคต่อเนื่อง (continuous phase)

เตรียมมอนอเมอร์สเทกเซน 60 มิลลิลิตร และเติมสารลดแรงตึงผิว Span80 1 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนักต่อปริมาตร ใส่ในขวดก้นกลมสี่คอกวนด้วยความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที และปรับอุณหภูมิ เป็น 60 องศาเซลเซียสและบ่อน้ำไนโตรเจนเข้าไปในขวดก้นกลมสี่คอกอย่างช้าๆเป็นเวลาประมาณ 10 - 15 นาที

## 3. การโคพอลิเมอไรเซชันของ พอลิ(โพแทสเซียมอะคริเลต-โค-อะคริลาไมด์)

นำวัสดุภาคกระจายที่เตรียมไว้ค่อยๆหยดลงในวัสดุภาคต่อเนื่องโดยปรับอัตราการไหล 10 มิลลิลิตร/ นาที กวนตลอดเวลาจนกระทั่งปฏิกิริยาดำเนินไปจนถึงเวลาที่กำหนดและหยุดปฏิกิริยาโดยใช้สาร ละลายไฮโดรควิโนโนน 100 ppm ปริมาตร 5 มิลลิลิตร เติมลงไปในปฏิกิริยา และค่อย ๆ ลดอุณหภูมิ โดยใช้ น้ำเย็น โดยในการทดลองจะเปลี่ยนเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 6, 12, 20, 30 และ 40 นาที

## 4. การสกัด

ค่อยๆเติมโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 3. ลงในเมทานอลปริมาตร 200 มิลลิลิตร กวนทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง รินส่วนที่เป็นสารละลายเก็บไว้ในขวดสี่ขา (สารละลายนี้เก็บไว้ที่อุณหภูมิไม่เกิน 40 องศาเซลเซียส) จากนั้นเติมเมทานอลลงในโคพอลิเมอร์อีก 250 มิลลิลิตร กวนทิ้งไว้ข้ามคืน กรองและเก็บส่วนที่เป็นสารละลายไว้รวมกับสารละลายที่ได้ครั้งแรกแล้วนำไปปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร (เพื่อความสะดวกในการคำนวณความเข้มข้น) และแบ่งสารละลายนี้ไปวิเคราะห์หา มอนอเมอร์ที่เหลือด้วย HPLC (คอลัมน์ Zorbax-CN ขนาด 25 ซม. X 4.6 มม. โมบายน์เฟสคือ เมทานอลต่อไดคลอโรมีเทน 15/85 โดยปริมาตรต่อปริมาตร) ส่วนโคพอลิเมอร์ที่ได้จากการกรอง นำไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะ ต่อไป

## การวัดค่าการดูดซึมน้ำ (absorbency) ของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

ชั่งน้ำกลั่น 150 กรัม ในบีกเกอร์ 250 มิลลิลิตร ใส่โคพอลิเมอร์แห้ง 0.1 กรัมลงไป (A) ทิ้ง ไว้ 30 นาที แล้วเทใส่ตะแกรงอะลูมิเนียมขนาด 100 เมช ทิ้งไว้ 3 ชั่วโมง จากนั้นนำไปชั่งหาน้ำหนักของเจลที่บวมน้ำ (B) และคำนวณหาค่าการดูดซึมน้ำดังสูตรในหน้าถัดไป คือ

ค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ (กรัมของน้ำ/กรัมของโคพอลิเมอร์แห้ง) =  $(B-A)/A$

### พิสูจน์ลักษณะเฉพาะของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

#### หา rheological properties ของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

นำโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปหาค่าความหนืดโดยเครื่องวัดค่าความหนืดโดยใช้ Brookfield รุ่น RVT ที่ 25 องศาเซลเซียส โดยเลือกใบกวน (spindle) ตามช่วงที่สามารถอ่านค่าได้ และปรับความเร็วรอบที่เหมาะสมกับขนาดของใบกวน ดังรายละเอียดที่แสดงไว้ในภาคผนวก ข.

#### จำแนกหมู่ฟังก์ชันของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

นำโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปศึกษาในเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FTIR) ของ Perkin-Elmer Infrared Spectrophotometry รุ่น 1760X โดยที่โคพอลิเมอร์ถูกอัดด้วยผง KBr แห่งนำงานที่เตรียม KBr ดังกล่าว ไปทำให้แห้งอีกครั้ง และนำไปวิเคราะห์ใน FTIR



## บทที่ 4

### ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 ผลของปัจจัยต่ออัตราการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลตกับอะคริละไมต์ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิ(อะคริลิกแอซิด-โค-อะคริละไมด์) โดยกระบวนการเกิดโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอินเวอร์สซัสเพนชัน

#### 4.1.1 ผลของความเข้มข้นของสารริเริ่มแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต

ขั้นตอนแรกของการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันแบบโซ่ชนิดอนุมูลอิสระ คือการผลิตอนุมูลอิสระที่สามารถไปทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ได้ อนุมูลอิสระเริ่มต้นนี้มาจากการสลายตัวของสารหรือโมเลกุลที่เรียกว่าสารริเริ่ม (initiator) ที่ใช้ในการทดลองคือ สารแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตซึ่งสลายตัวด้วยความร้อน (thermal initiator)

ผลของความเข้มข้นของสารริเริ่มที่มีต่ออัตราการเปลี่ยนแปลงของโพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริละไมต์ดังที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.1ก. และ 4.1ข. พบว่าอัตราการเปลี่ยนเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารริเริ่มเพิ่มขึ้น โดยอัตราการเปลี่ยนสูงสุดอยู่ที่ความเข้มข้นของสารริเริ่ม 0.0087 โมล/ลิตรและต่ำสุดที่ความเข้มข้นของสารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร ซึ่งอัตราการเปลี่ยนสุทธิมีแนวโน้มในลักษณะเดียวกับมอนอเมอร์ร่วมดังกล่าว ดังรูปที่ 4.1ค. เหตุที่เป็นเช่นนั้นเนื่องจากเพอร์ซัลเฟตได้สลายตัวให้อนุมูลซัลเฟตไอออน (19) และหมู่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (active species) คือ  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  ดังนี้



$\text{SO}_4^{\cdot-}$  ไปทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ร่วมในสารละลายของน้ำ ทำให้ปลายข้างหนึ่งของมอนอเมอร์เหล่านี้มีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวขึ้น เมื่อความเข้มข้นของแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตเพิ่มขึ้นทำให้อนุมูลอิสระของมอนอเมอร์ร่วมเพิ่มมากขึ้น สามารถทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์อื่นอย่างต่อเนื่องกันเป็นโซ่และได้อนุมูลอิสระของพอลิเมอร์ที่มีโมเลกุลใหญ่เพิ่มมากขึ้นและเกิดปฏิกิริยาลิ้นสุด (termination reaction) ได้เป็นผลิตภัณฑ์

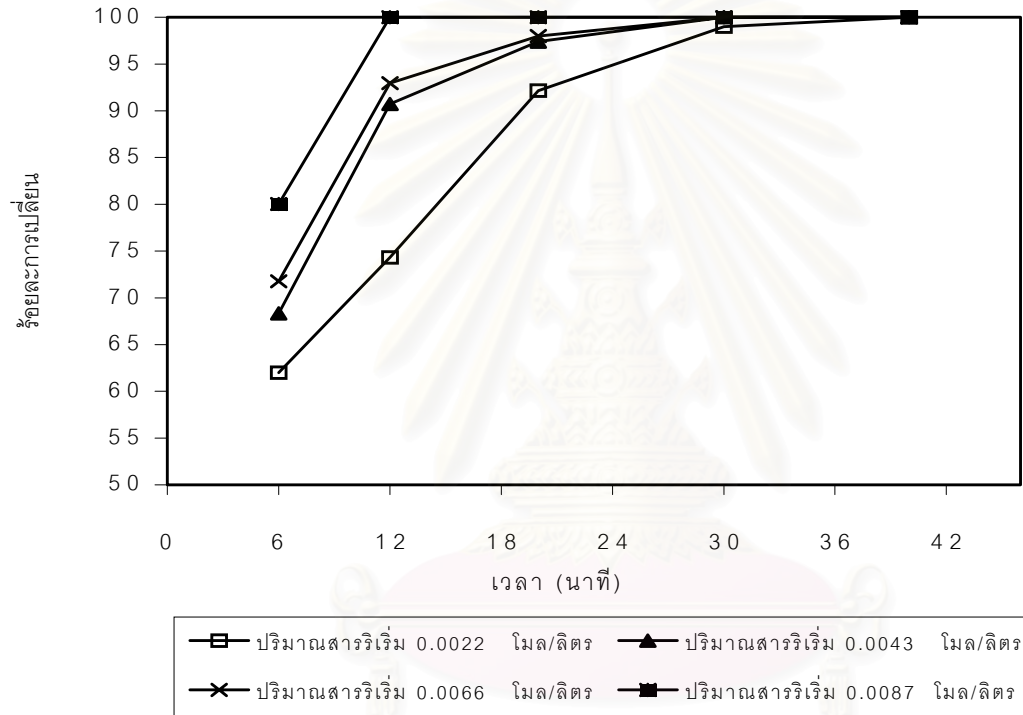
เมื่อทำการทดลองโดยเปรียบเทียบระหว่าง ภาวะที่ใช้สารริเริ่มความเข้มข้น 0.0022 โมล/ลิตร และไม่ใช้สารริเริ่มในปฏิกิริยาเลย โดยทำการทดลองที่ภาวะการทดลองเดียวกันคือ อุณหภูมิ



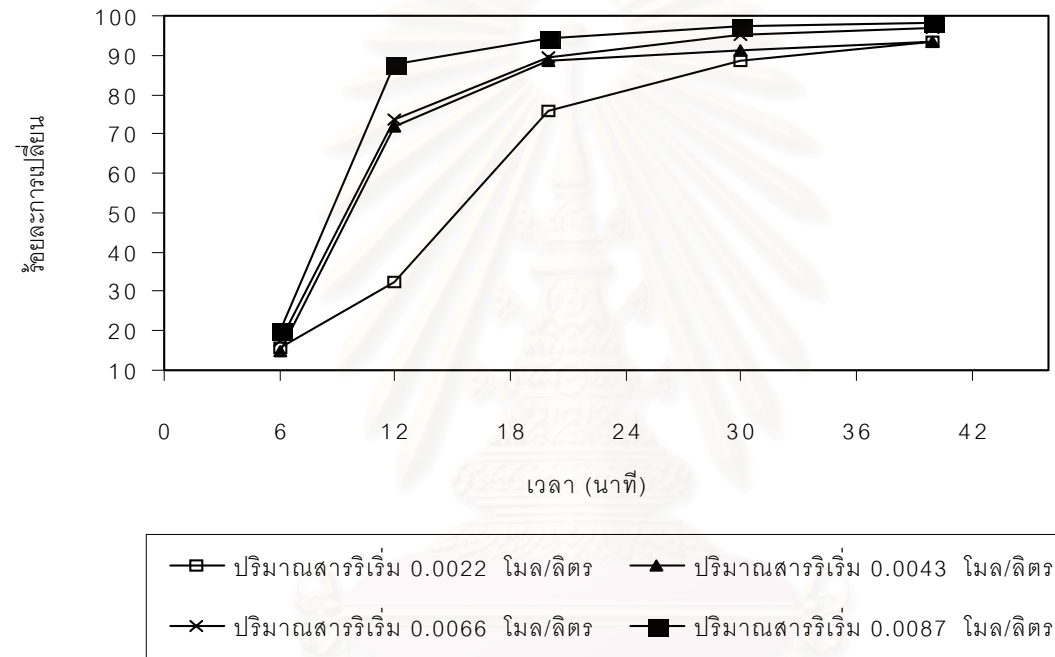
60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 0–40 นาที จากผลการทดลองพบว่า โพลีเอทิลีนอะคริเลต ณ ภาวะที่ใช้สารริเริ่มมีค่าร้อยละการเปลี่ยนมากกว่าที่ภาวะไม่ใช้สารริเริ่ม 1.37 เท่า และอะคริลิไซด์ที่ภาวะใช้สารริเริ่มมีค่าร้อยละการเปลี่ยนมากกว่าที่ภาวะไม่ใช้สารริเริ่ม ประมาณ 3.14 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.2ก. และ 4.2ข. ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 ผลของสารริเริ่มแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตในการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์เซชันที่มีผลต่อ ร้อยละการเปลี่ยนของโพลีเอทิลีนอะคริเลตและอะคริลิไซด์ ที่เวลาต่าง ๆ สาร N,N'-MBA (สาร เชื่อมขวาง) ร้อยละ 0.025 โดยโมลของมอนอเมอร์ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

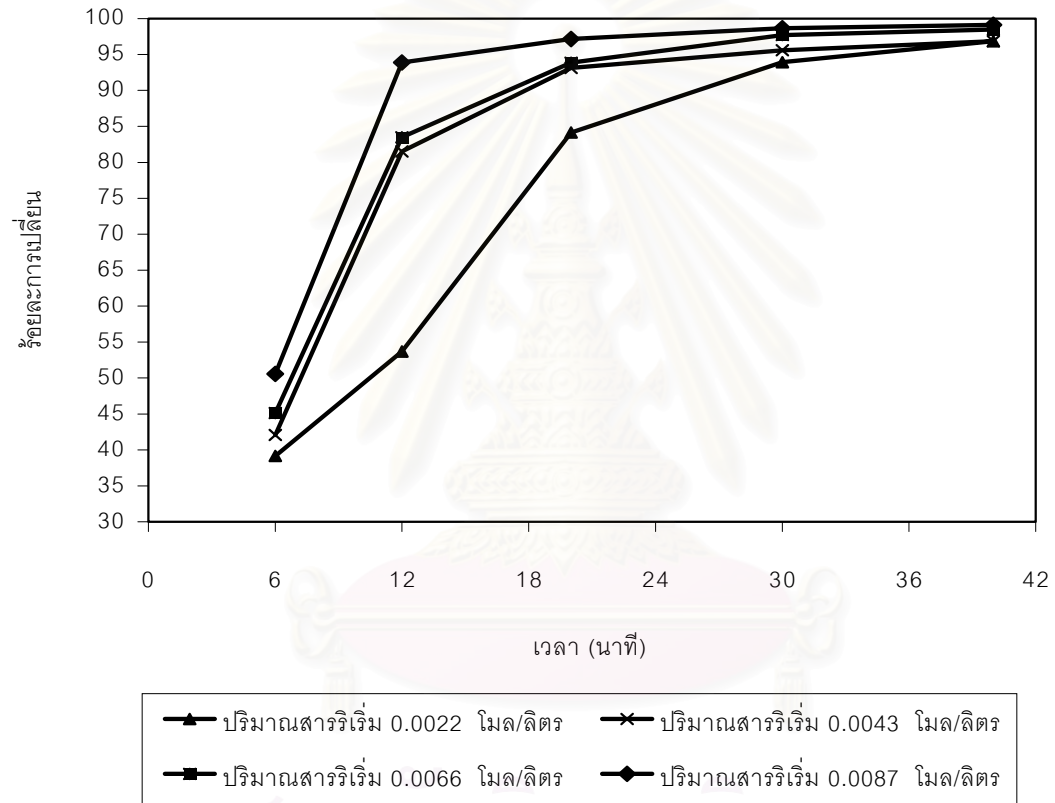
สารริเริ่ม (โมล/ลิตร)	เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยน อะคริลิไซด์	ร้อยละการเปลี่ยน โพลีเอทิลีนอะคริเลต	ร้อยละการเปลี่ยนสุทธิ
0 (0 กรัม/ลิตร)	6	0	60	32
	12	12	69	41
	20	16	70	40
	30	26	72	50
	40	33	73	53
0.0022 (0.5 กรัม/ลิตร)	6	16	62	45
	12	32	74	53
	20	76	92	84
	30	91	99	95
	40	94	100	97
0.0043 (1 กรัม/ลิตร)	6	15	68	42
	12	72	91	81
	20	89	97	93
	30	95	100	98
	40	100	100	98
0.0066 (1.5 กรัม/ลิตร)	6	38	80	59
	12	74	93	83
	20	90	98	94
	30	89	100	94
	40	89	100	94
0.0087 (2 กรัม/ลิตร)	6	20	72	46
	12	88	100	94
	20	94	100	97
	30	100	100	99
	40	100	100	99



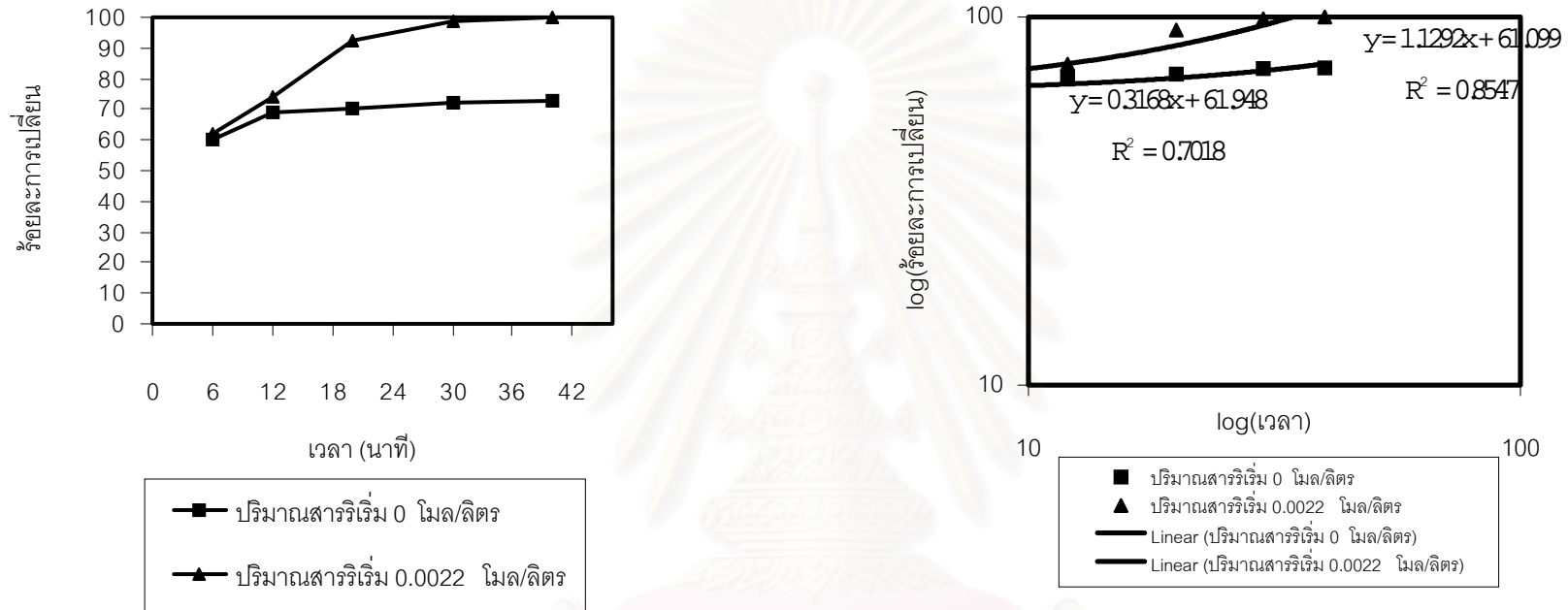
รูปที่ 4.1ก. ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลตกับเวลา ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 0.025 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม



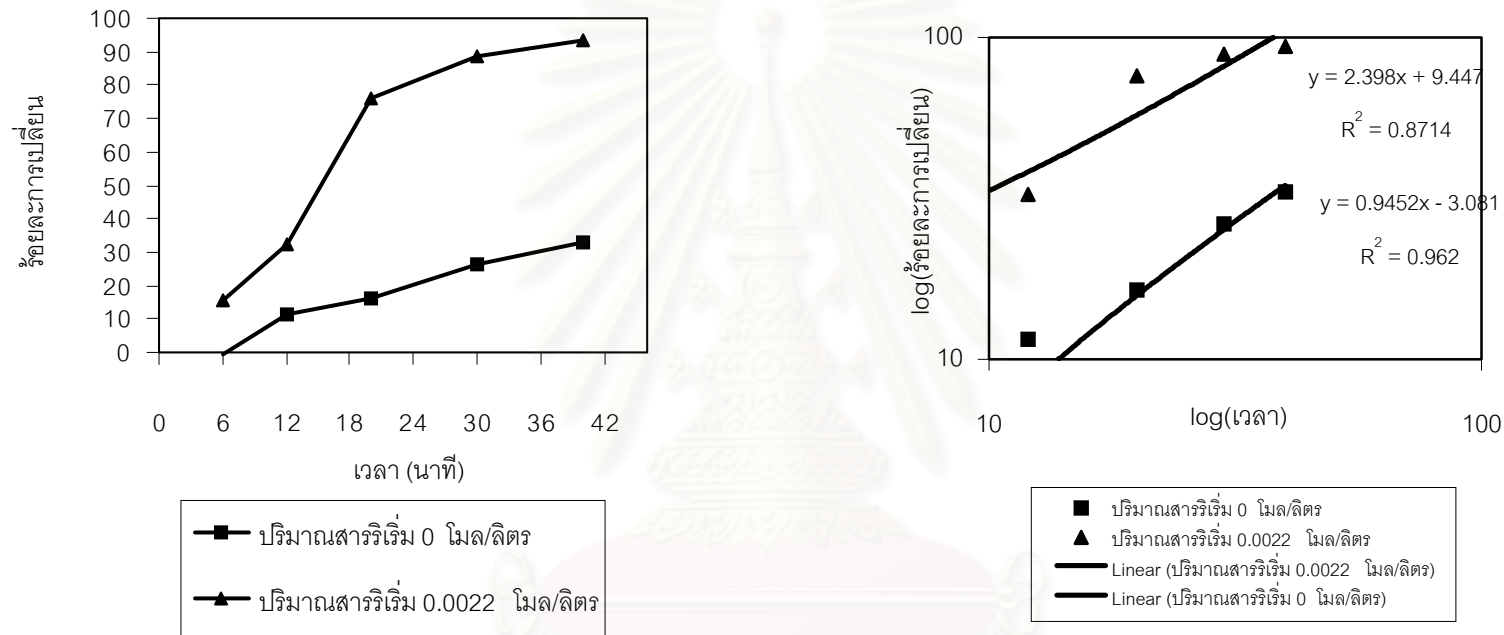
รูปที่ 4.1ข. ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนแปลงของอะคริลไมด์กับเวลา ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 0.025 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม



รูปที่ 4.1 ค. ความสัมพันธ์ระหว่าง ร้อยละการเปลี่ยนสุทธิตกกับเวลา ของการทำโคพอลิเมอร์เซชันของ โพลีเอทิลีนอะคริเลตและอะคริลิไซด์ (KA/AM 40/60)



รูปที่ 4.2 ก. ผลของการใช้และไม่ใช้สารริเริ่มต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของโพลีเอทิลีนเทเรฟทาเลต ณ เวลาต่าง ๆ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 0.025 โดยโมลของมอนอเมอร์ร่วม ภาพซ้ายมือ คือ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของโพลีเอทิลีนเทเรฟทาเลต กับเวลา ภาพขวามือ คือ ลอการิทึมของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของโพลีเอทิลีนเทเรฟทาเลต กับ เวลา



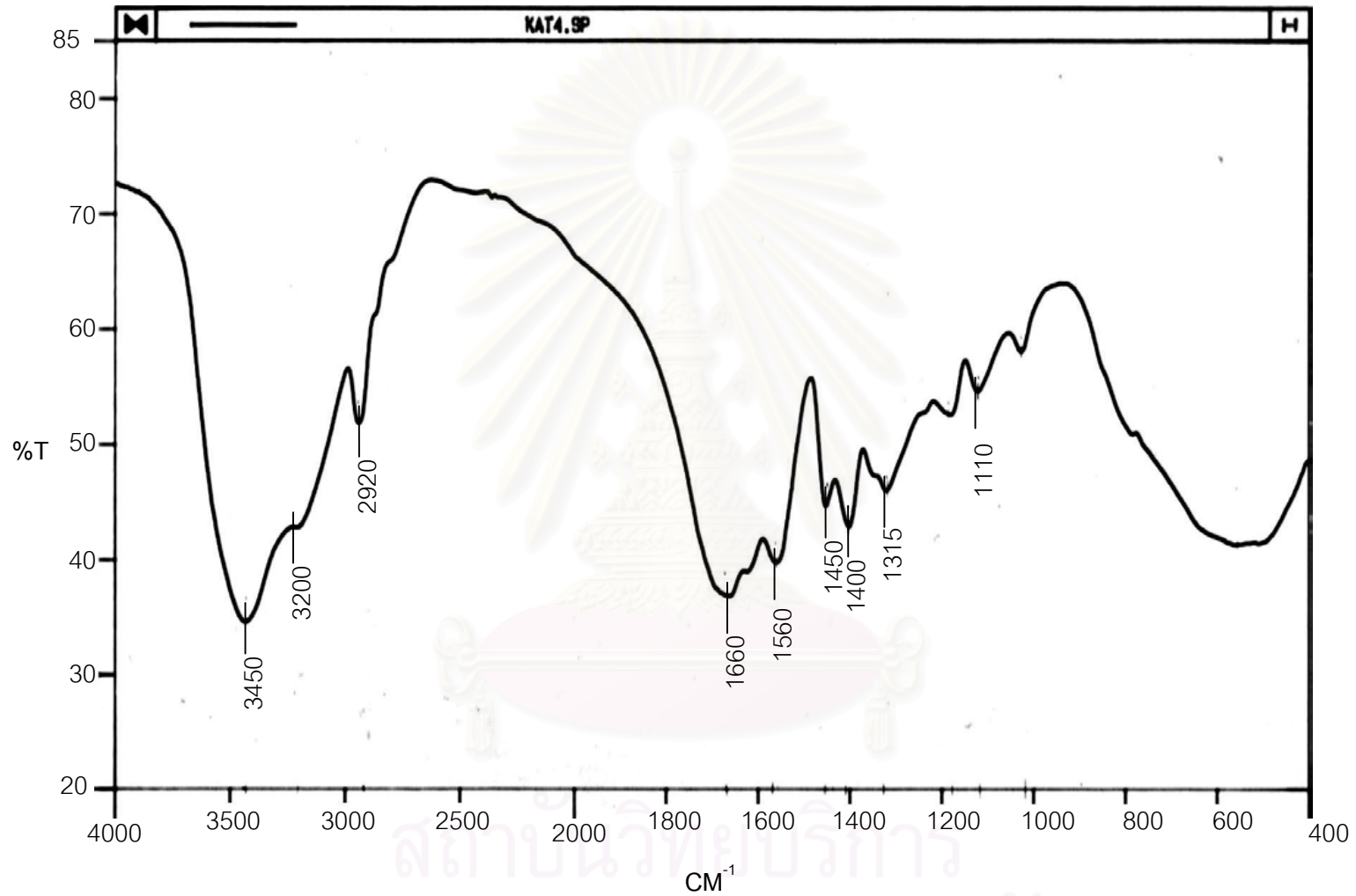
รูปที่ 4.2 ข. ผลของการใช้และไม่ใช้สารริเริ่มต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของอะคริลอะไมด์ ณ เวลาต่าง ๆ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 0.025 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม ภาพซ้ายมือ คือ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของอะคริลอะไมด์ กับเวลา ภาพขวามือ คือ ลอการิทึมของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของอะคริลอะไมด์ กับเวลา



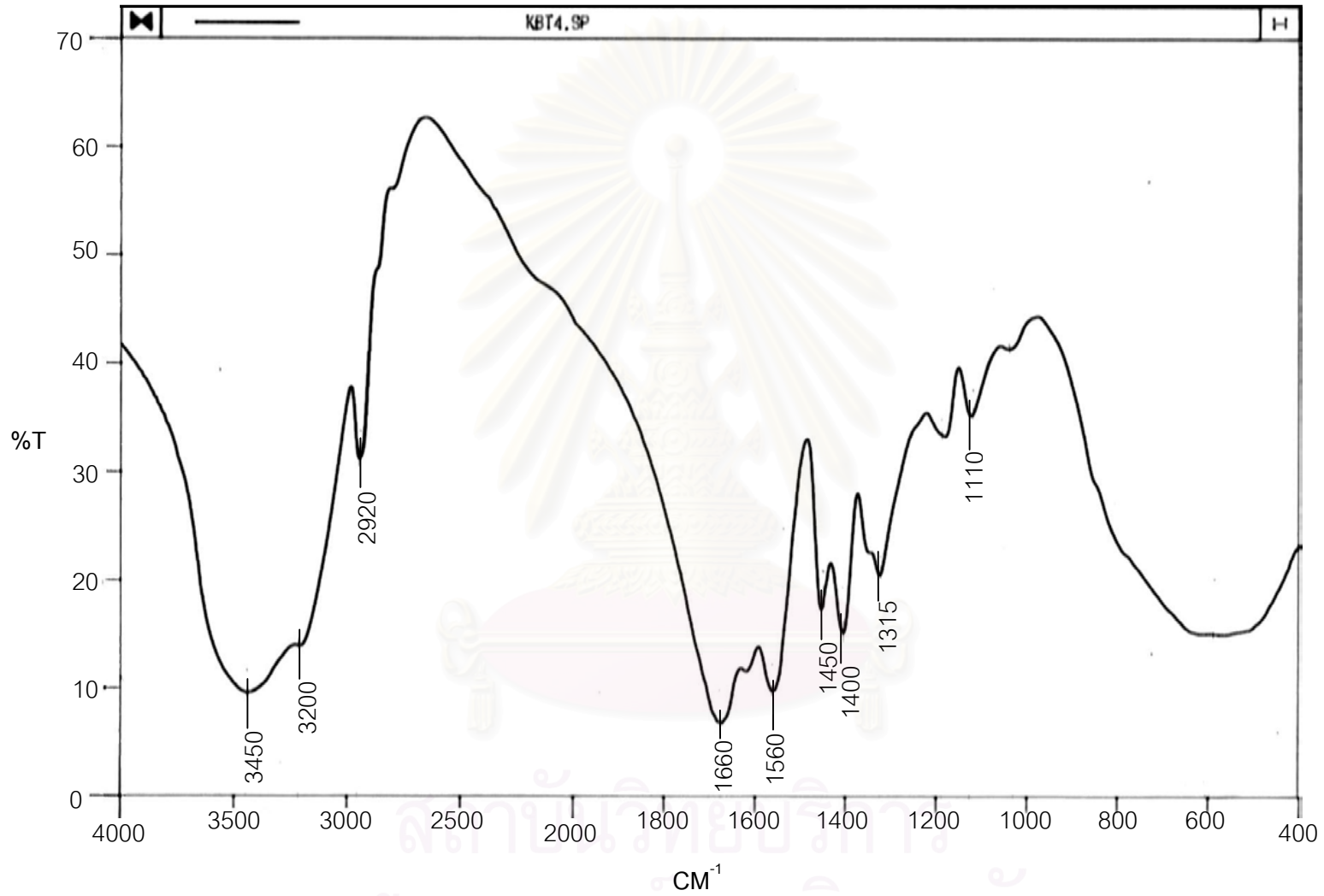
เมื่อเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ ผลที่ได้ดังรูปที่ 4.3 ซึ่งแสดงแถบสปรกตรัมของหมู่ฟังก์ชันของโคพอลิเมอร์ที่ใช้สารริเริ่ม เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ส่วนรูปที่ 4.4 แสดงแถบสปรกตรัมของหมู่ฟังก์ชันของโคพอลิเมอร์ที่ไม่ใช้สารริเริ่มและทำการทดลองที่ภาวะเดียวกัน พบว่าทั้งสองภาวะการทดลองมีหมู่ฟังก์ชันที่เหมือนกัน ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่าเลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันที่วัดได้จากเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ จากโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

Wave number (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
3450	O-H stretching
3200	N-H stretching
2920	Aliphatic C-H
1660	C=O stretching of the -CONH <sub>2</sub> group
1560	C-O asymmetric stretching for the carboxylate ion
1450	C-H asymmetric bending
1400	C---O asymmetric stretching for the carboxylate ion
1315, 1110	C – N Aliphatic Stretching



รูปที่ 4.3 แถบสเปกตรัมหมู่ฟังก์ชันของโคพอลิเมอร์ ที่ภาวะใช้สารริเริ่ม 0.0025 โมล/ลิตร เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

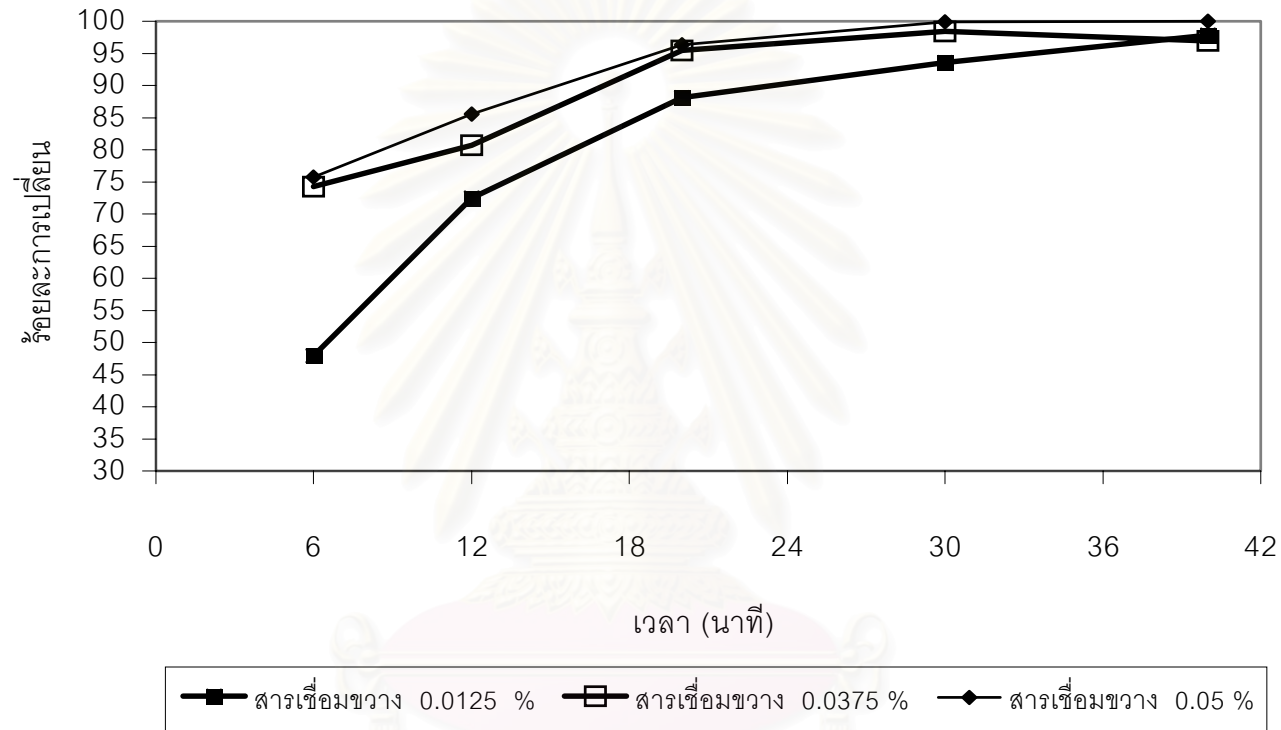


รูปที่ 4.4 แถบสเปกตรัมหมู่ฟังก์ชันของโคพอลิเมอร์ ที่ภาวะไม่ใช้สารริเริ่ม เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



ตารางที่ 4.3 อิทธิพลของสารเชื่อมขวางที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริลาไมด์ ที่เวลาต่าง ๆ ในการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชัน สารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

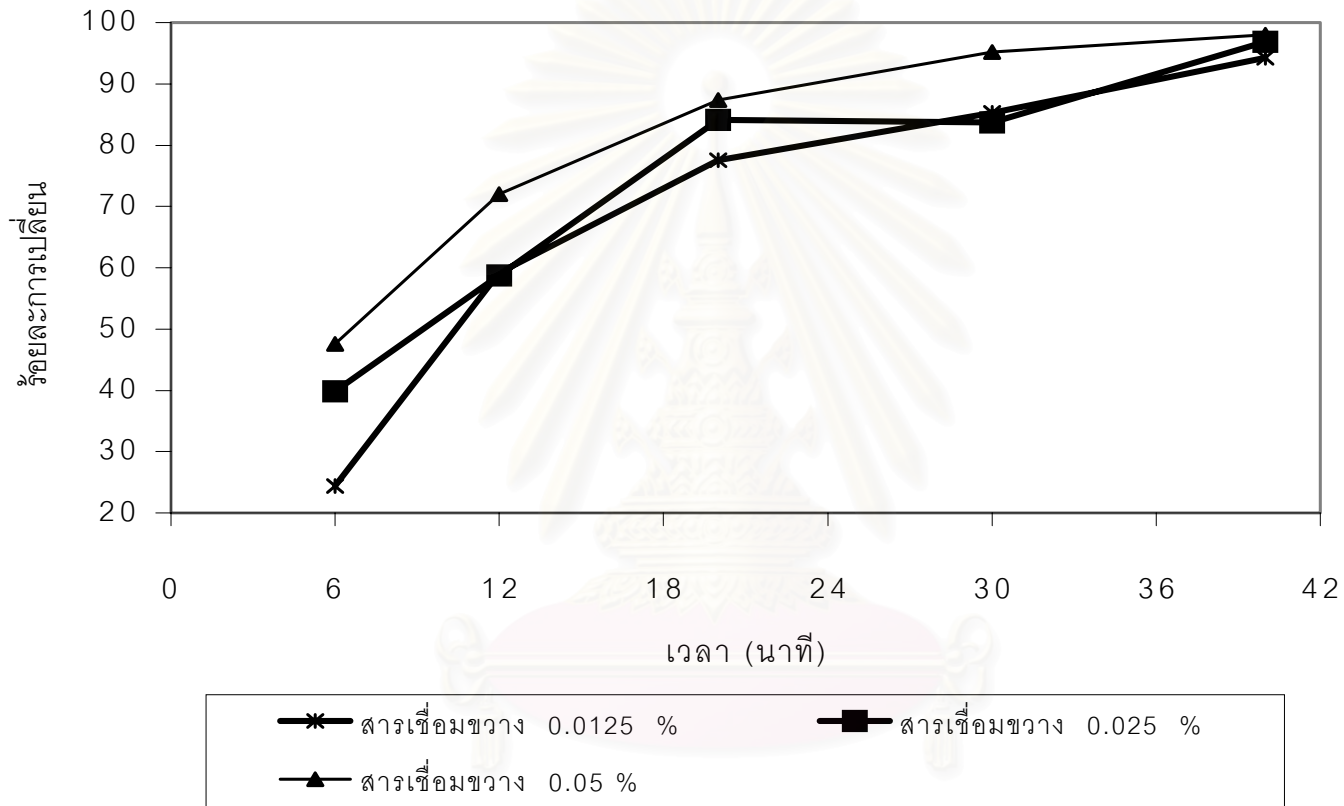
ร้อยละโดยโมลของ สารเชื่อมขวาง	เวลา (นาท)	ร้อยละการเปลี่ยน อะคริลาไมด์	ร้อยละการเปลี่ยน โพแทสเซียมอะคริเลต	ร้อยละการ เปลี่ยนสุทธิ
0	6	0	76	38
	12	46	75	61
	20	74	96	85
	30	89	98	94
	40	94	99	96
0.0125 (0.004 กรัม/ลิตร)	6	0	48	24
	12	46	72	59
	20	67	88	78
	30	77	94	85
	40	91	98	94
0.0375 (0.012 กรัม/ลิตร)	6	0	74	38
	12	54	81	68
	20	74	95	85
	30	88	98	93
	40	93	97	95
0.05 (0.016 กรัม/ลิตร)	6	18	76	48
	12	58	86	72
	20	78	96	87
	30	90	100	95
	40	96	100	98



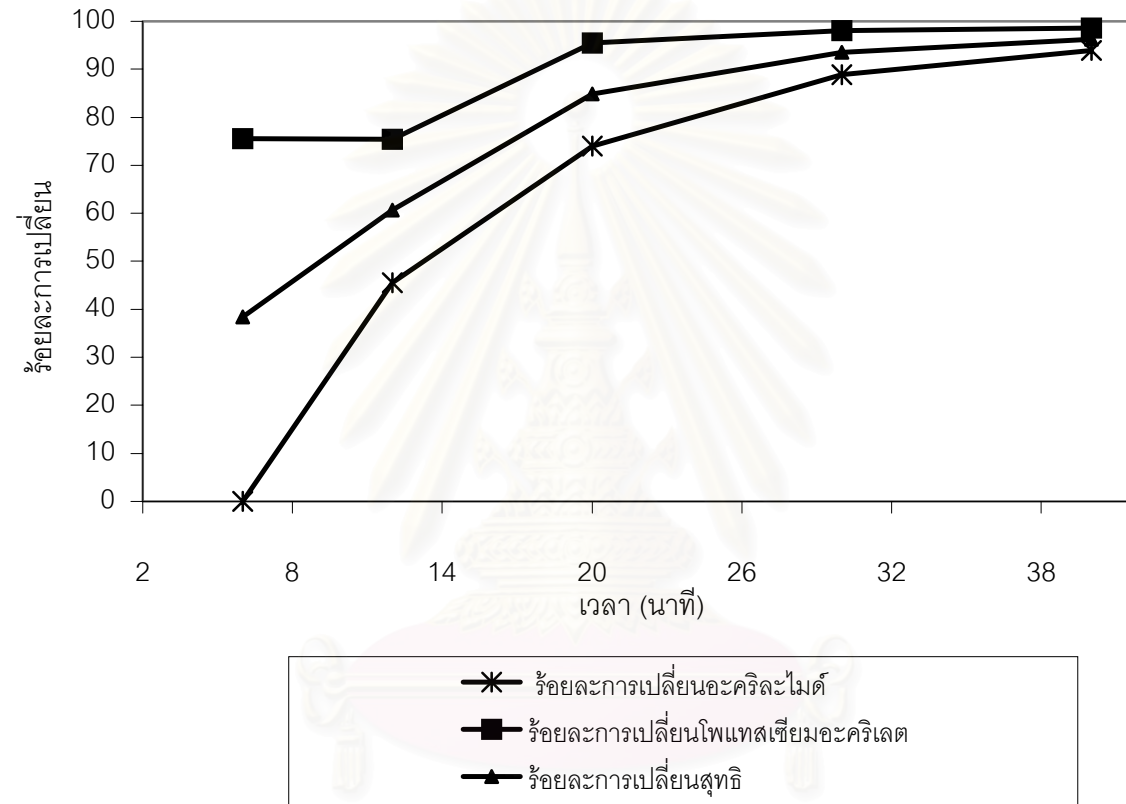
รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของโพลีเมอริเซชันของโพแทสเซียมอะคริเลตกับเวลา ที่ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 0.0125, 0.0375, 0.05 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม ที่ภาวะการทดลอง อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ปริมาณสารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร





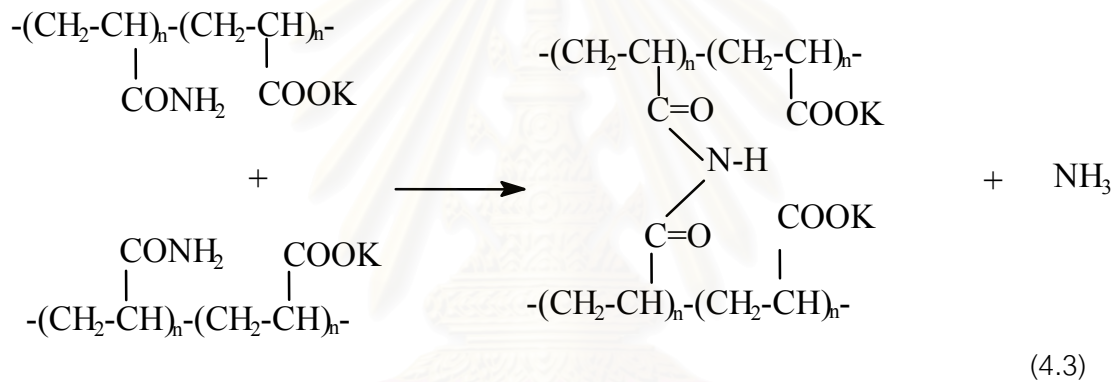


รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนแปลงสุทธิกับเวลา ที่ปริมาณสารเชื่อมขวาง ร้อยละ 0.0125, 0.0375, 0.05 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม ที่ภาวะการทดลอง อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ปริมาณสารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลต อะคริลาไมด์ และร้อยละการเปลี่ยนซุทธิกับเวลา ที่ภาวะไม่ใช้สารเชื่อมขวาง ภาวะการทดลอง อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ปริมาณสารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร

2. ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่มีมอนอเมอร์เป็นกรดอะคริลิกที่มีความเข้มข้นสูงร่วมด้วย อาจเป็นสาเหตุของการเกิด auto-crosslinking (15) อันเนื่องมาจากสารละลายมอนอเมอร์ที่มีกรดอะคริลิกความเข้มข้นสูงสามารถเกิดเป็นอนุมูลอิสระได้ในปริมาณมาก ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนกับโซ่พอลิเมอร์ได้ดี (ดังข้อ 1.) เมื่อเกิดการถ่ายโอนขึ้นกับโซ่พอลิเมอร์และเกิดอนุมูลอิสระบริเวณด้านข้างของโซ่หลักแล้ว เกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกันเองของโซ่เหล่านี้
3. ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในสารละลายมีอะคริลิกไม่มีความเข้มข้นสูง หากทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง อาจเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกันเองของหมู่แอมิดที่ปลายโซ่พอลิเมอร์ ดังนี้ (19)



## 4.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์และการหาอันดับของปฏิกิริยา

ในการทดลองได้ศึกษาจลนพลศาสตร์และหาอันดับของปฏิกิริยา โดยใช้วิธีอินทิเกรต (20) และดิฟเฟอเรนเชียล (22) จากข้อมูลความสัมพันธ์ระหว่างข้อมูลร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์แต่ละตัวกับเวลา ดังจะกล่าวต่อไปนี้

### 4.2.1 การหาอันดับของปฏิกิริยาสำหรับโพแทสเซียมอะคริเลต

ความเข้มข้นของโพแทสเซียมอะคริเลต เริ่มต้น 5 โมลต่อลิตร (สัดส่วนโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริลาไมด์ เป็น 100/0)

ถ้าปฏิกิริยาเคมีเป็นอันดับหนึ่งแบบโมเลกุลเดี่ยวชนิดผันกลับไม่ได้ (Irreversible unimolecular-type first-order reactions.)

กำหนดให้ ปริมาตรและความหนาแน่นของระบบปฏิกิริยาคงที่ อุณหภูมิขณะทำปฏิกิริยาเป็น 60 องศาเซลเซียส ความเร็วการกวนเป็น 200 รอบ/นาที

โดยที่ A คือ สารโพแทสเซียมอะคริเลต

$C_{A0}$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของโพแทสเซียมอะคริเลต

$C_A$  คือ ความเข้มข้นของโพแทสเซียมอะคริเลตที่เวลาใด ๆ

k คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

เขียนปฏิกิริยาแบบง่าย ๆ ได้ดังนี้ คือ



เขียนสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา สำหรับการทดสอบปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ดังนี้คือ

$$-r_A = -(dC_A/dt) = kC_A \quad (4.5)$$

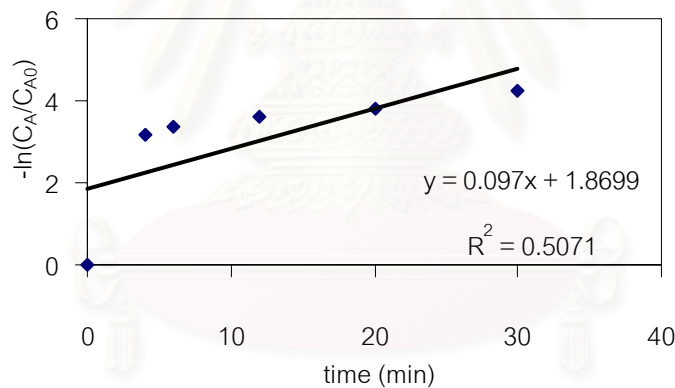
อินทิเกรตสมการ 4.5 จะได้

$$-\ln C_A/C_{A0} = kt \quad (4.6)$$

จากการทดสอบหาอันดับของปฏิกิริยาเคมีจากสมการ 4.6 นำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $-\ln(C_A/C_{A0})$  กับ เวลา(t) ได้เส้นตรงที่มีความชันคือค่า k ผลการทดสอบแสดงดังตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.9 ส่วนค่า k และค่ากำลังสองของสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) ที่สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริลาไมด์ค่าต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.4 แสดงความเข้มข้นของโพแทสเซียมอะคริเลตกับเวลา ในการหาอันดับของปฏิกิริยาเคมีเป็นอันดับหนึ่งแบบโมเลกุลเดี่ยวชนิดผันกลับไม่ได้

เวลา (นาที)	$C_A$	$C_A/C_{A0}$	$-\ln(C_A/C_{A0})$
0	5.00	1.000	0
4	0.21	0.042	3.170
6	0.17	0.035	3.367
12	0.14	0.027	3.605
20	0.11	0.022	3.827
30	0.07	0.014	4.238



รูปที่ 4.9 แสดงการหาอันดับปฏิกิริยาดังสมการ 4.6

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับสองแบบสองโมเลกุลผันกลับไม่ได้

เขียนปฏิกิริยาได้ดังนี้



โดย A คือ สารตั้งต้นโพแทสเซียมอะคริเลต

สมการที่ใช้ทดสอบอันดับปฏิกิริยาเคมีอันดับสอง คือสมการ 4.4 (20)

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (4.8)$$

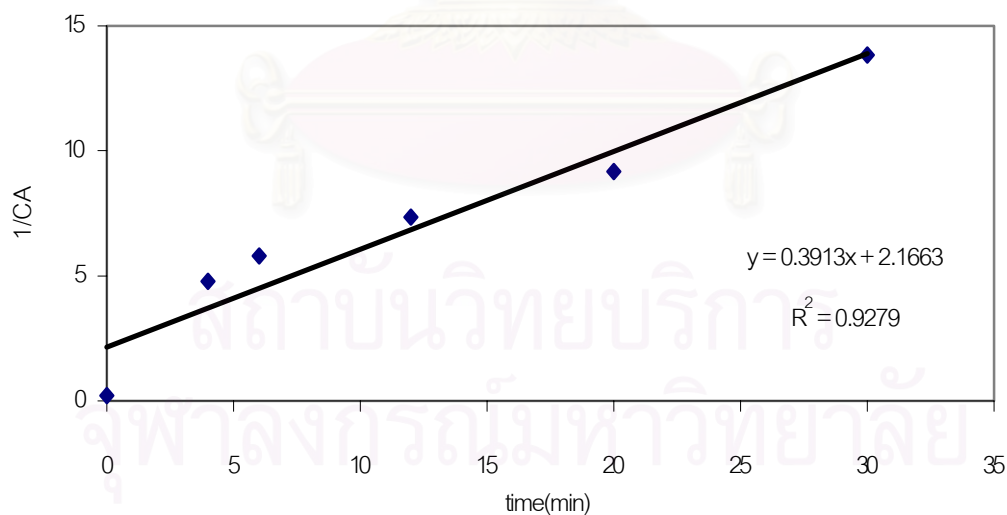


จากการทดสอบหาอันดับของปฏิกิริยาเคมีจากสมการ 4.8 นำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $1/C_A$  กับ เวลา ได้เส้นตรงที่มีความชันคือค่าคงที่อัตรา (k) และค่า  $R^2$  สรุปไว้ดังตารางที่ 4.8 ส่วนผลการทดสอบแสดงดังตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.10

ตารางที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างโพแทสเซียมอะคริเลตกับเวลา สำหรับปฏิกิริยาเคมีแบบอันดับสอง

เวลา (นาที)	$C_A$	$1/C_A$
0	5.000	0.200
4	0.210	4.762
6	0.173	5.780
12	0.136	7.353
20	0.109	9.174
30	0.072	13.889

เมื่อ  $1/C_{A0} = 0.20$  ทุกเวลา



รูปที่ 4.10 ปฏิกิริยาเคมีอันดับสองของโคพอลิเมอร์ไอโซไซน ตามสมการที่ 4.8

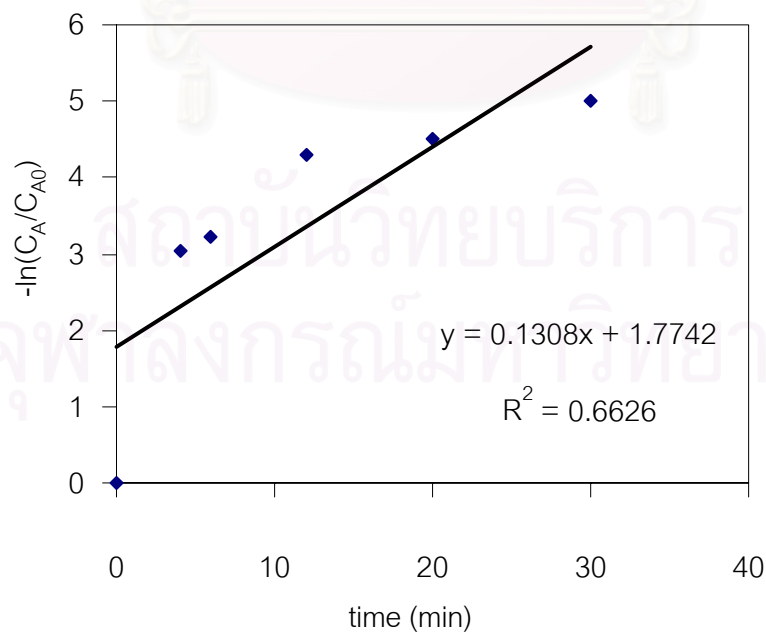
#### 4.2.2 หาอันดับปฏิกิริยาของอะคริละไมด์

ถ้าปฏิกิริยาเคมีเป็นอันดับหนึ่งแบบโมเลกุลเดี่ยวชนิดผันกลับไม่ได้

ที่ความเข้มข้น 5 โมลต่อลิตร (สัดส่วนโพแทสเซียมอะคริเลต/อะคริละไมด์ เป็น 0/100)  
ทำการทดสอบแบบเดียวกับข้อ 4.2.1 ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.11

ตารางที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างอะคริละไมด์กับเวลา ในการหาอันดับของปฏิกิริยา

เวลา (นาที)	$C_A$	$C_A/C_{A0}$	$-\ln(C_A/C_{A0})$
0	5.000	1.000	0
4	0.240	0.048	3.037
6	0.200	0.040	3.219
12	0.068	0.014	4.292
20	0.055	0.011	4.504
30	0.033	0.007	5.015



รูปที่ 4.11 ปฏิกิริยาเคมีอันดับหนึ่งของโคพอลิเมอร์ไซเทชัน ตามสมการที่ 4.8

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับสองแบบสองโมเลกุลผันกลับไม่ได้

วิธีทดสอบทำตามข้อ 4.2.1 สมการที่ใช้ทดสอบอันดับปฏิกิริยาเคมีอันดับสอง คือสมการ 4.8

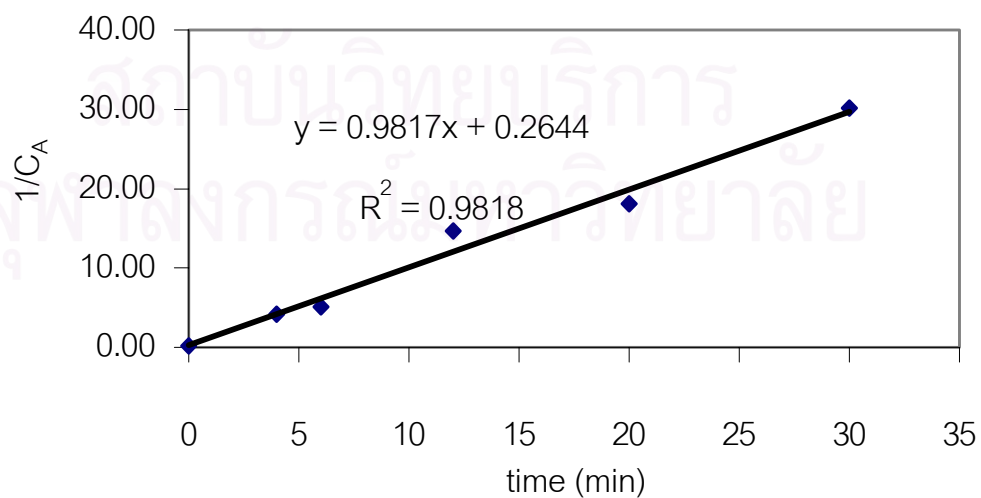
โดย A คือ สารตั้งต้นอะคริละไมด์ ได้ผลดังตาราง 4.7 และรูป 4.12

ตารางที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างอะคริละไมด์กับเวลา ในการหาอันดับของปฏิกิริยา

เวลา (นาที)	$C_A$	$1/C_A$
0	5.000	0.200
4	0.240	4.167
6	0.200	5.000
12	0.068	14.706
20	0.055	18.182
30	0.033	30.303

เมื่อ  $1/C_{A0} = 0.20$  ทุกเวลา

จากการทดสอบหาอันดับของปฏิกิริยาเคมีจากสมการ 4.8 นำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $1/C_A$  กับ เวลา ได้เส้นตรงที่มีความชันคือค่าคงที่อัตรา (k) และค่า  $R^2$  สรุปไว้ในตารางที่ 4.8



รูปที่ 4.12 การหาอันดับปฏิกิริยาตามสมการที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 สรุปค่าคงที่สำหรับการทดสอบหาอันดับปฏิกิริยาของโพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริละไมด์ที่สัดส่วนต่าง ๆ

สารตั้งต้น	ปฏิกิริยา	ค่า k	ค่า R <sup>2</sup>
KA/AM = 100/0	A → R	0.0970 (นาที <sup>-1</sup> )	0.5071
	2A → R	0.3913 (ลิตรโมล <sup>-1</sup> นาที <sup>-1</sup> )	0.9279
KA/AM = 0/100	A → R	0.1308 (นาที <sup>-1</sup> )	0.6626
	2A → R	0.9817 (ลิตรโมล <sup>-1</sup> นาที <sup>-1</sup> )	0.9818

#### 4.2.3 การหาอันดับของปฏิกิริยาที่มีสารโพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริละไมด์เป็นสารตั้งต้นร่วมกัน

การหาอันดับของปฏิกิริยาที่ภาวะการทดลองเดียวกับ ข้อ 4.2.1 แต่เปลี่ยนสัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ เป็น 30/70, 35/65 และ 40/60

ผลการทดลองได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.9 ที่ช่วงเวลาเริ่มต้นโดยดูจากร้อยละการเปลี่ยนที่ได้พบว่ามีเพียงโพแทสเซียมอะคริเลตที่เปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ แต่เมื่อเวลาดำเนินต่อไปอะคริละไมด์เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโดยเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงจุดหนึ่งพบว่าร้อยละการเปลี่ยนของมอนอเมอร์ทั้งสองเริ่มคงที่

ตารางที่ 4.9 ร้อยละการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริละไมด์ในมอนอเมอร์ผสม ที่เวลาทำปฏิกิริยาต่าง ๆ

เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยนโพแทสเซียมอะคริเลต			ร้อยละการเปลี่ยนอะคริละไมด์		
	KA/AM= 30/70	KA/AM= 35/65	KA/AM= 40/60	KA/AM= 30/70	KA/AM= 35/65	KA/AM= 40/60
0	0	0	0	0	0	0
4	27	64	38	0	0	0
6	68	69	48	0	0	0
12	78	77	72	39	54	46
20	81	79	88	80	80	67
30	82	81	94	93	94	77
40	83	82	98	94	98	91

จากการเปลี่ยนแปลงของร้อยละการเปลี่ยนของมอนอเมอร์ทั้งสอง ปฏิริยาควรแบ่งเป็นสองช่วงดังนี้ คือ ช่วงที่ 1 เป็นช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลงของโพแทสเซียมอะคริเลตเพียงอย่างเดียว และช่วงที่ 2 เป็นช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลงของทั้งโพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริลาไมด์ร่วมกัน ต่อไปนี้จะแสดงวิธีการหาอันดับของปฏิริยาของทั้งสองช่วง ดังนี้

ช่วงที่ 1 ช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลงของโพแทสเซียมอะคริเลตเพียงอย่างเดียว

ในช่วงนี้ ปฏิริยาควรเป็นแบบเดียวกันกับข้อ 4.2.1 เป็นการหาอันดับของปฏิริยาของโพแทสเซียมอะคริเลตเพียงสารเดียว

ช่วงที่ 2 เป็นช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลงของทั้งโพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริลาไมด์ร่วมกัน

ถ้าปฏิริยาเป็นอันดับสองแบบสองโมเลกุลผันกลับไม่ได้ (Irreversible bimolecular type second-order reactions)

เขียนปฏิริยาได้ดังนี้



โดย A คือ โพแทสเซียมอะคริเลต

B คือ อะคริลาไมด์

เขียนสมการสำหรับการทดสอบปฏิริยาเคมีอันดับสองแบบสองโมเลกุลผันกลับไม่ได้ ดังนี้

$$-r_A = -(dC_A/dt) = -(dC_B/dt) = kC_A C_B \quad (4.10)$$

โดยที่

$C_{A0}$  = ความเข้มข้นเริ่มต้นของโพแทสเซียมอะคริเลต

$C_A$  = ความเข้มข้นที่เวลาใด ๆ ของโพแทสเซียมอะคริเลต

$C_{B0}$  = ความเข้มข้นเริ่มต้นของอะคริลาไมด์

$C_B$  = ความเข้มข้นที่เวลาใด ๆ ของอะคริลาไมด์

k = ค่าคงที่ของการเกิดปฏิริยา

และกำหนดให้ปริมาตร และความหนาแน่นของระบบคงที่

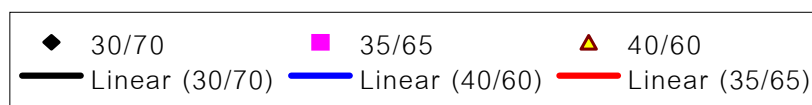
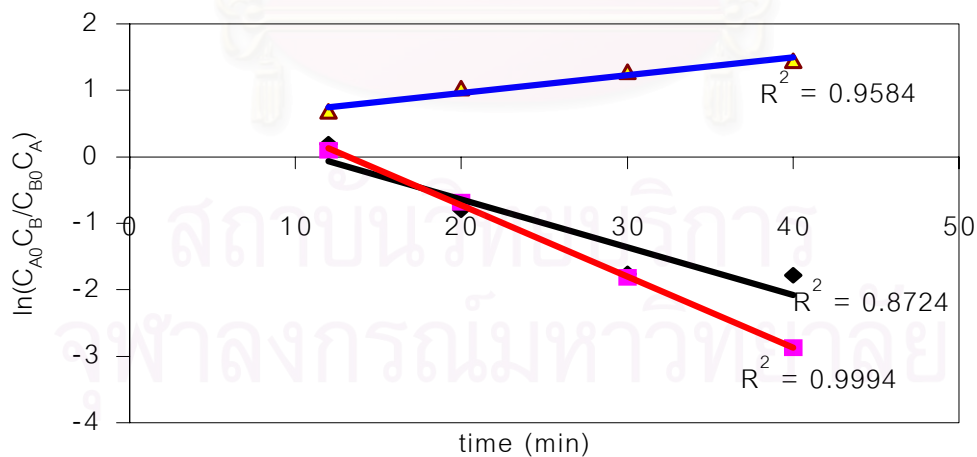
ถ้า  $M = C_{B0} / C_{A0}$  ไม่เท่ากับ 1 อินทิเกรตสมการ ได้

$$\ln(C_B C_{A0} / C_A C_{B0}) = (C_{B0} - C_{A0})kt \quad (4.11)$$

จากการทดสอบหาอันดับของปฏิกิริยาเคมีจากสมการ 4.11 นำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(C_B C_{A0} / C_A C_{B0})$  กับ เวลา (t) และผ่านจุดกำเนิดได้เส้นตรงที่มีความชันเป็น  $(C_{B0} - C_{A0})k$  ผลการทดสอบแสดงดังตารางที่ 4.10 และรูปที่ 4.13 ส่วนค่า k และค่ากำลังสองของสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) ที่สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ค่าต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.10 การเปลี่ยนแปลงของโพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริละไมด์ในการหาอันดับของปฏิกิริยาเคมีอันดับสองแบบสองโมเลกุลที่ผันกลับไม่ได้

เวลา (นาที)	$\ln(C_B C_{A0} / C_A C_{B0})$		
	KA/AM = 30/70	KA/AM = 35/65	KA/AM = 40/60
12	0.19	-0.17	0.68
20	-0.79	-0.09	1.03
30	-1.76	0.00	1.28
40	-1.78	0.02	1.45



รูปที่ 4.13 การทดสอบหาอันดับของปฏิกิริยาดังสมการที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 ค่า k และค่ากำลังสองของสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) ที่สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริลิไซด์ค่าต่าง ๆ

สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลต/อะคริลิไซด์	ค่าคงที่อัตรา(k), โมล/ลิตร	ค่า $R^2$
30/70	-0.036	0.8732
35/65	-0.043	0.9994
40/60	0.027	0.9608

#### 4.2.4 การหาอันดับปฏิกิริยาแบบวิธีดิฟเฟอเรนเชียล

สมมุติว่าปฏิกิริยาเคมีดำเนินไป โดยที่ปริมาตรของปฏิกิริยาคงที่ เมื่อนำความสัมพันธ์ระหว่าง ความเข้มข้นของสารตั้งต้น กับ เวลา มาวิเคราะห์หาอันดับของปฏิกิริยา แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล (22) ดังนี้

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^\alpha \quad (4.12)$$

ทำให้เป็น ลอการิทึม ทั้งสองข้างของสมการ ได้ดังนี้

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k + \alpha \ln C_A \quad (4.13)$$

ในการหาอันดับของปฏิกิริยา หรือ ค่า  $\alpha$  จากสมการที่ 4.13 ทำได้โดยการสร้างรูปความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(-dC_A/dt)$  และ  $\ln C_A$  สำหรับค่า  $dC_A/dt$  นั้นหาได้จากสมการ ดังต่อไปนี้ (22)

ที่  $t = 0$

$$\left.\frac{dC_A}{dt}\right)_0 = \frac{-3C_{A0} + 4C_{A1} - C_{A2}}{2(\Delta t)} \quad (4.14)$$

ที่  $t = 6$

$$\left.\frac{dC_A}{dt}\right)_1 = \frac{C_{A2} - C_{A0}}{2(\Delta t)} \quad (4.15)$$



ที่  $t_2 = 12$

$$\left. \frac{dC_A}{dt} \right|_2 = \frac{C_{A3} - C_{A0}}{2(\Delta t)} \quad (4.16)$$

ที่  $t_3 = 20$

$$\left. \frac{dC_A}{dt} \right|_3 = \frac{C_{A4} - C_{A2}}{2(\Delta t)} \quad (4.17)$$

ที่  $t_4 = 30$

$$\left. \frac{dC_A}{dt} \right|_4 = \frac{C_{A5} - C_{A3}}{2(\Delta t)} \quad (4.18)$$

ที่  $t_5 = 40$

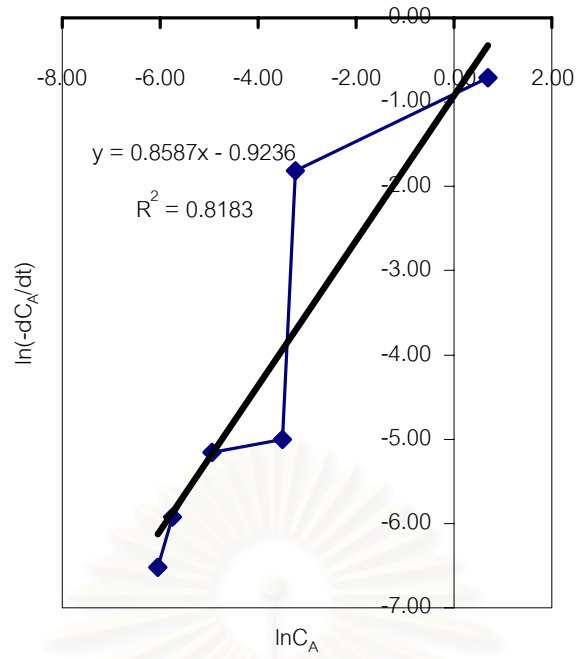
$$\left. \frac{dC_A}{dt} \right|_5 = \frac{C_{A3} + 4C_{A4} - 3C_{A5}}{2(\Delta t)} \quad (4.19)$$

จากการวิเคราะห์ข้อมูล ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.12 – 4.15 และรูปที่ 4.14 - 4.21 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(-dC_A/dt)$  และ  $\ln C_A$  ในการหาอันดับของปฏิกิริยาดังกล่าว

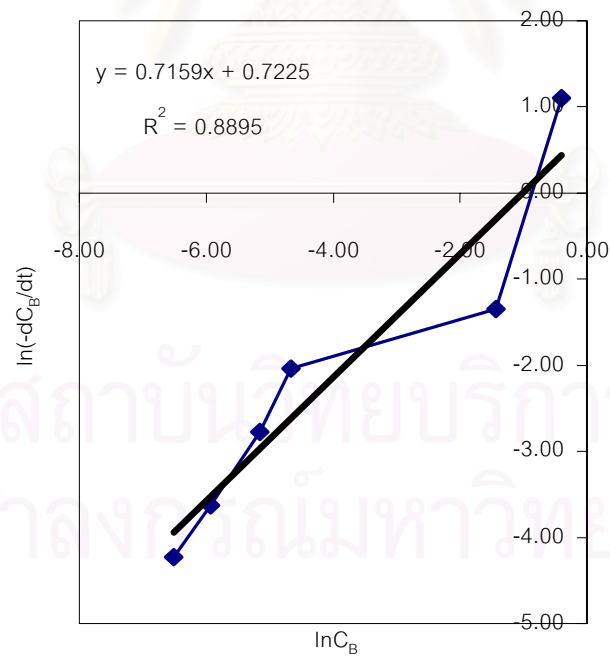
ตารางที่ 4.12 ข้อมูลสำหรับหาอันดับปฏิกิริยาเคมีแบบวิดิฟเฟอเรนเชียล ภาวะการทดลอง ที่สัดส่วนโมล  $K_A/M = 40/60$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8 = 0.0022$  โมล/ลิตร อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และไมใส่ N, N' - MBA

$C_{A0} = 2.00$  โมล/ลิตร       $C_{B0} = 3.00$  โมล/ลิตร

t	AM (mol/l)	KA (mol/l)	$d(C_A/dt)$	$d(C_B/dt)$	$\ln(C_A)$	$\ln(-dC_A/dt)$	$\ln(-dC_B/dt)$	$\ln(C_B)$
0	3.0000	2.0000	0.4902	0.6742	0.6931	-0.7129	-0.3942	1.0986
6	0.2600	0.0391	0.1634	0.2391	-3.2411	-1.8116	-1.4309	-1.3469
12	0.1307	0.0394	0.0051	0.0094	-3.5000	-5.0000	-4.6700	-2.0345
20	0.0625	0.0072	0.0058	0.0058	-4.9394	-5.1522	-5.1522	-2.7720
30	0.0266	0.0032	0.0027	0.0027	-5.7569	-5.9272	-5.9272	-3.6274
40	0.0145	0.0023	0.0015	0.0015	-6.0564	-6.5178	-6.5178	-4.2304



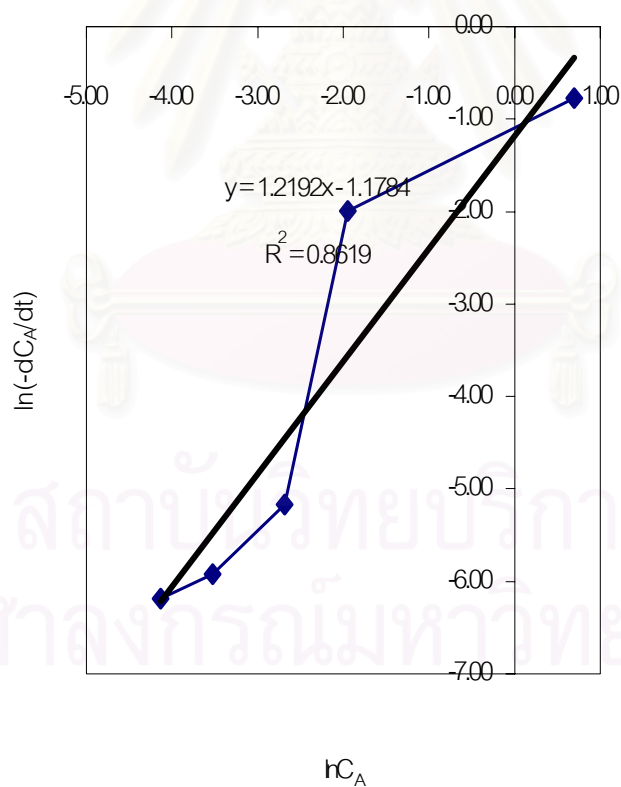
รูปที่ 4.14 หาอันดับของปฏิกิริยาของ KA แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.12



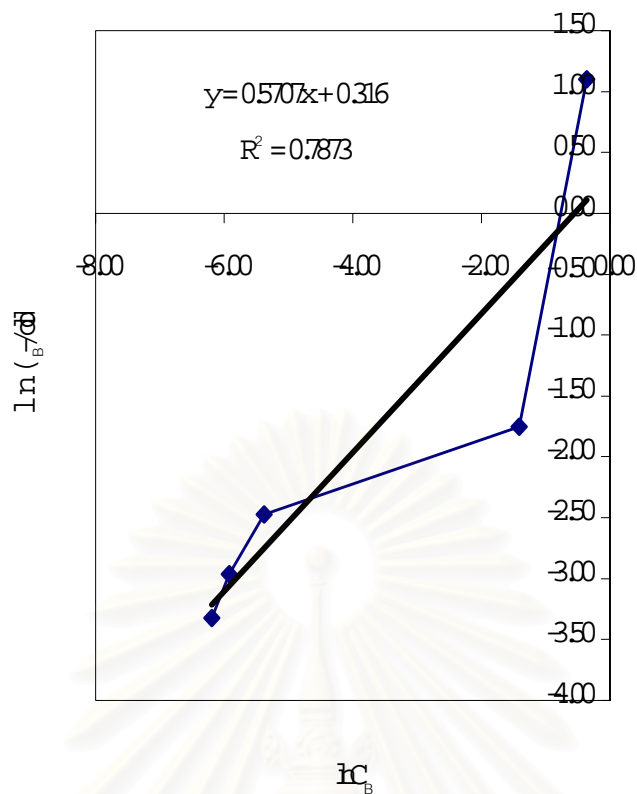
รูปที่ 4.15 หาอันดับของปฏิกิริยาของ AM แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.13 ข้อมูลสำหรับหาอันดับปฏิกิริยาเคมีแบบวิธีดิฟเฟอเรนเชียล ภาวะการทดลอง สัดส่วนโมล KA/AM = 40/60,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.0022$  โมล/ลิตร อุณหภูมิ 60 °ซ และ N, N' – MBA ร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์

	$C_{A0} = 2.00$ โมล/ลิตร			$C_{B0} = 3.00$ โมล/ลิตร				
t	AM (mol/l)	KA (mol/l)	$d(C_A/dt)$	$d(C_B/dt)$	$\ln(C_A)$	$\ln(-dC_A/dt)$	$\ln(-dC_B/dt)$	$\ln(C_B)$
0	3.0000	2.0000	0.4627	0.6991	0.6931	-0.7706	-0.3579	1.0986
6	0.1737	0.1288	0.1610	0.2430	-1.9500	-1.9900	-1.4149	-1.7502
12	0.0845	0.0682	0.0057	0.0046	-2.6856	-5.1683	-5.3741	-2.4711
20	0.0515	0.0295	0.0027	0.0027	-3.5230	-5.9194	-5.9194	-2.9654
30	0.0361	0.0160	0.0021	0.0021	-4.1354	-6.1871	-6.1871	-3.3207
40	0.0145	0.0054	0.0020	0.0020	-5.2147	-6.2111	-6.2111	-4.2310



รูปที่ 4.16 หาอันดับของปฏิกิริยาของ KA แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.13

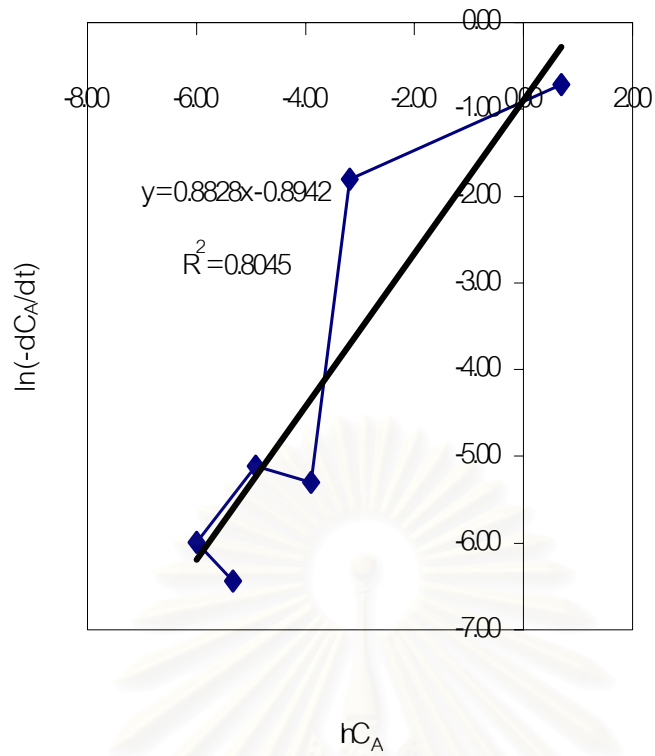


รูปที่ 4.17 หาอันดับของปฏิกิริยาของ KA แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.13

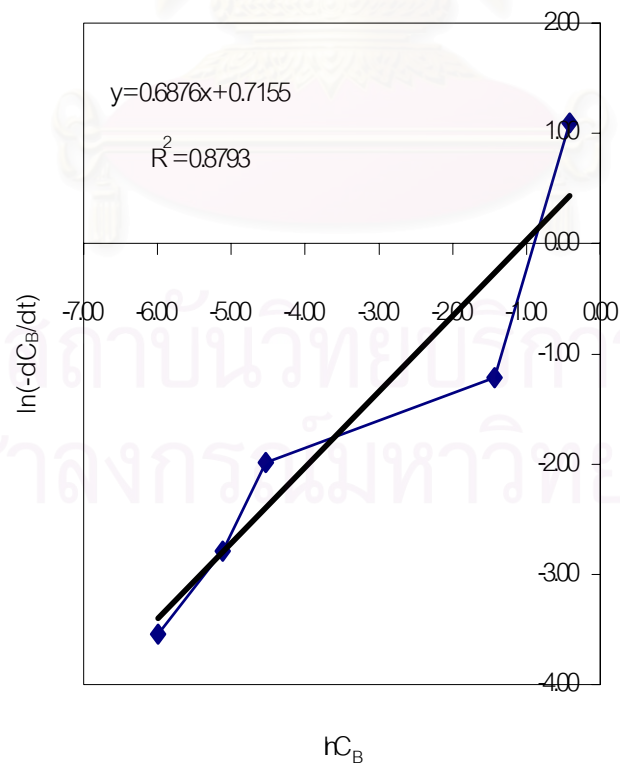
ตารางที่ 4.14 ข้อมูลสำหรับหาอันดับปฏิกิริยาเคมีแบบวิธีดิฟเฟอเรนเชียล ภาวะการทดลอง สัดส่วน โมล KA/AM = 40/60,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.0022$  โมล/ลิตร อุณหภูมิ  $60^\circ\text{C}$  และ N, N' - MBA ร้อยละ 0.0375 โดยโมลของมอนอเมอร์

$C_{A0} = 2.00$  โมล/ลิตร       $C_{B0} = 3.00$  โมล/ลิตร

t	AM (mol/l)	KA (mol/l)	$d(C_A/dt)$	$d(C_B/dt)$	$\ln(C_A)$	$\ln(-dC_A/dt)$	$\ln(-dC_B/dt)$	$\ln(C_B)$
0	3.0000	2.0000	0.4889	0.6630	0.6931	-0.7157	-0.4110	1.0986
6	0.2953	0.0411	0.1641	0.2386	-3.1915	-1.8073	-1.4331	-1.2198
12	0.1372	0.0309	0.0037	0.0108	-3.9000	-5.3000	-4.5298	-1.9862
20	0.0616	0.0073	0.0060	0.0060	-4.9153	-5.1131	-5.1131	-2.7869
30	0.0289	0.0025	0.0025	0.0025	-6.0010	-5.9874	-5.9874	-3.5437
40	0.0164	0.0048	0.0016	0.0016	-5.3323	-6.4341	-6.4341	-4.1087



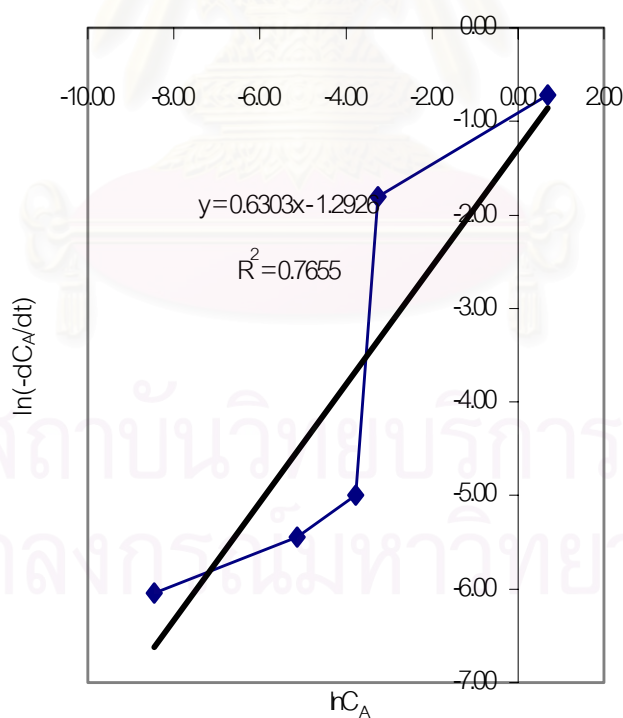
รูปที่ 4.18 หาอันดับของปฏิกิริยาของ KA แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.14



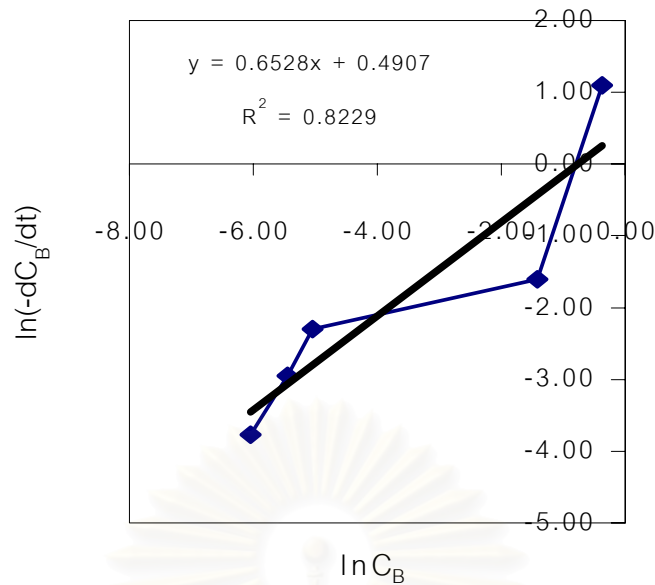
รูปที่ 4.19 หาอันดับของปฏิกิริยาของ AM แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.14

ตารางที่ 4.15 ข้อมูลสำหรับหาอันดับปฏิกิริยาเคมีแบบวิธีดิฟเฟอเรนเชียล ภาวะการทดลอง สัดส่วน  
โมล KA/AM = 40/60,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.0022$  โมล/ลิตร อุณหภูมิ 60 °ซ และ N, N' – MBA ร้อยละ  
0.05 โดยโมลของมอนอเมอร์

	$C_{A0} = 2.00$ โมล/ลิตร				$C_{B0} = 3.00$ โมล/ลิตร			
t	AM (mol/l)	KA (mol/l)	$d(C_A/dt)$	$d(C_B/dt)$	$\ln(C_A)$	$\ln(-dC_A/dt)$	$\ln(-dC_B/dt)$	$\ln(C_B)$
0	3.000000	2.000000	0.488971	0.693165	0.693147	-0.715453	-0.366487	1.098612
6	0.195716	0.038866	0.164741	0.241596	-3.247626	-1.803384	-1.420486	-1.602000
12	0.100842	0.023114	0.002559	0.006420	-3.767333	-5.000000	-5.048344	-2.294200
20	0.052532	0.005875	0.004316	0.004316	-5.137127	-5.445501	-5.445501	-2.946339
30	0.023160	0.000214	0.002369	0.002369	-8.448685	-6.045394	-6.045394	-3.765336
40	0.009894	0.000000	0.001287	0.001287	-8.467800	-6.655708	-6.655708	-4.615806



รูปที่ 4.20 หาอันดับของปฏิกิริยาของ KA แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.15



รูปที่ 4.21 หาอันดับของปฏิกิริยาของ AM แบบ วิธีดิฟเฟอเรนเชียล ตามตารางที่ 4.15

จากผลการวิเคราะห์ข้อมูลในตารางที่ 4.12-4.15 และรูปที่ 4.14-4.21 นำค่าที่เกี่ยวข้องกับสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา มาสรุปได้ดังตารางที่ 4.16

ตารางที่ 4.16. สรุป ค่าคงที่ต่าง ๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ข้อมูลแบบดิฟเฟอเรนเชียล ที่ภาวะสัดส่วนโมลของ KA/AM = 40/60 สารริเริ่มปฏิกิริยา 0.0022 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 60 °C และที่ความเข้มข้นของสารเชื่อมขวางต่าง ๆ กัน

N,N'-MBA (%mole)	สมการเส้นตรง	ความชัน = $\alpha$	$R^2$	สมการอัตรา
0	KA/ $y = 0.86x - 0.92$	0.8587	0.82	$-r_p \propto C_{KA}^{0.86} C_{AM}^{0.72}$
	AM/ $y = 0.72x + 0.72$	0.7159	0.89	
0.0125	KA/ $y = 1.22x - 1.18$	1.2192	0.86	$-r_p \propto C_{KA}^{1.22} C_{AM}^{0.57}$
	AM/ $y = 0.57x + 0.32$	0.5707	0.80	
0.0375	KA/ $y = 0.88x - 0.89$	0.8828	0.80	$-r_p \propto C_{KA}^{0.88} C_{AM}^{0.69}$
	AM/ $y = 0.69x + 0.72$	0.6876	0.98	
0.05	KA/ $y = 0.63x - 1.29$	0.6303	0.87	$-r_p \propto C_{KA}^{0.63} C_{AM}^{0.65}$
	AM/ $y = 0.65x + 0.49$	0.6528	0.82	



#### 4.2.5 อิทธิพลของสารเชื่อมขวางและสารริเริ่มที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของสารโพแทสเซียมอะคริเลต และอะคริลาไมด์

จากการศึกษาอิทธิพลของสารริเริ่มและสารเชื่อมขวางว่าสารใดมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้นในปฏิกิริยา เปรียบเทียบระหว่าง ภาวะไม่ใส่สารริเริ่มในปฏิกิริยา แต่ใส่สารเชื่อมขวางร้อยละ 0.025 โดยโมลของมอนอเมอร์กับที่ภาวะใส่สารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร แต่ไม่ใส่สารเชื่อมขวางในปฏิกิริยาดังตารางที่ 4.17 และรูปที่ 4.22 – 4.23 โดยให้ภาวะอื่น ๆ ในการทดลองเท่ากัน คือ สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริลาไมด์ 40/60 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

และจากผลการทดลองพบว่า เมื่อใส่สารริเริ่มเป็น 0.0022 โมลต่อลิตร มีผลทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริลาไมด์มากกว่าที่ภาวะไม่ใส่สารริเริ่มในปฏิกิริยา และใส่สารเชื่อมขวาง ร้อยละ 0.025 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม ถึงประมาณ 3.4 และ 2.8 เท่า ตามลำดับ แสดงว่าสารริเริ่มมีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา มากกว่าสารเชื่อมขวาง N,N-MBA ซึ่งปรกติสารริเริ่ม  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  มีค่าคงที่การสลายตัวเมื่อได้รับความร้อน  $k_d$  เท่ากับ  $3.6 \times 10^{-6} \text{ นาที}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (21) ส่วน N,N – MBA มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่าสารริเริ่ม แต่จะมีผลต่อการเชื่อมขวางเกิดเป็นโครงข่ายพอลิเมอร์มากกว่า

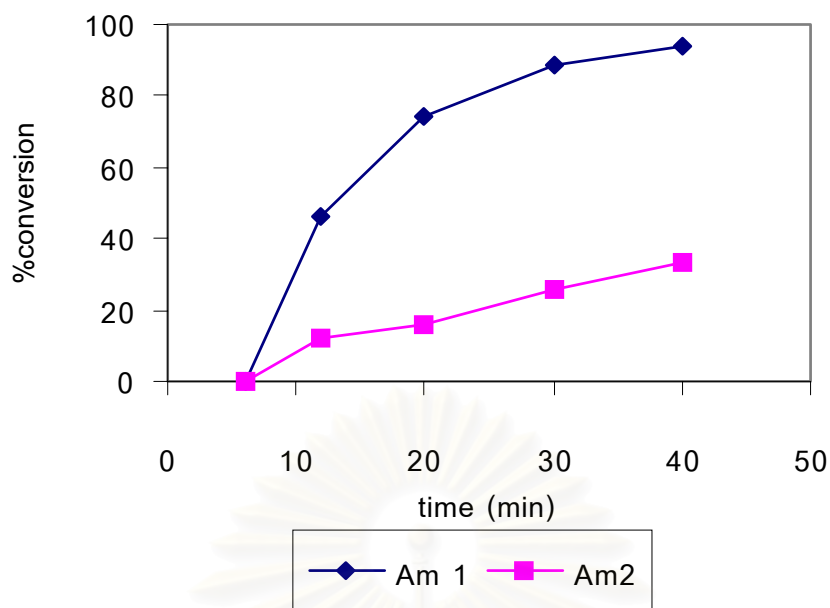
ตารางที่ 4.17 ร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้นในปฏิกิริยา เปรียบเทียบระหว่าง ภาวะไม่ใส่สารริเริ่มในปฏิกิริยา แต่ใส่สารเชื่อมขวางร้อยละ 0.025 โดยโมลของมอนอเมอร์กับที่ภาวะใส่สารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร แต่ไม่ใส่สารเชื่อมขวาง

ร้อยละการเปลี่ยน				
Time (min)	Am 1	Am2	KA1	KA2
6	0	0	76	65
12	46	12	75	69
20	74	16	96	62
30	89	26	98	72
40	94	33	99	73

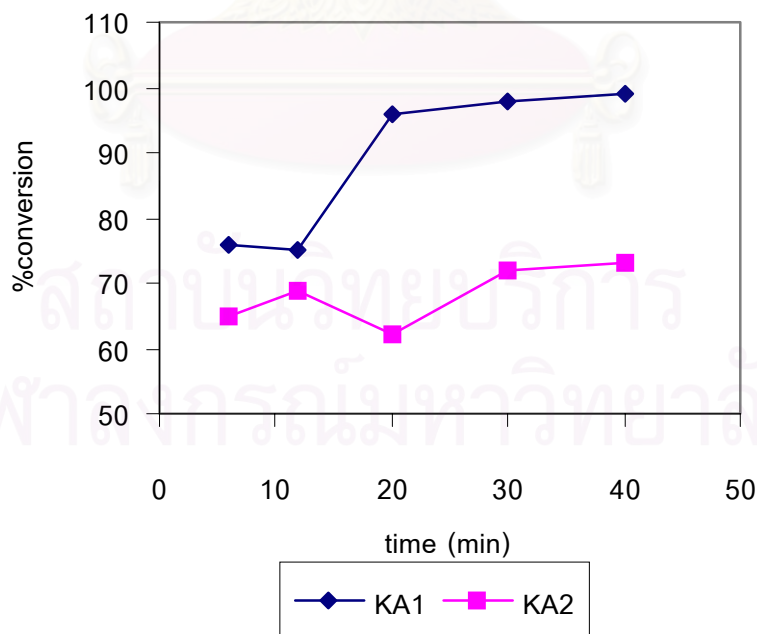
1 หมายถึง ไม่ใส่ N,N'-MBA ใส่  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0.0022 โมล/ลิตร

2 หมายถึง ไม่ใส่  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ใส่ N,N'-MBA ร้อยละ 0.025

โดยโมลของมอนอเมอร์รวม



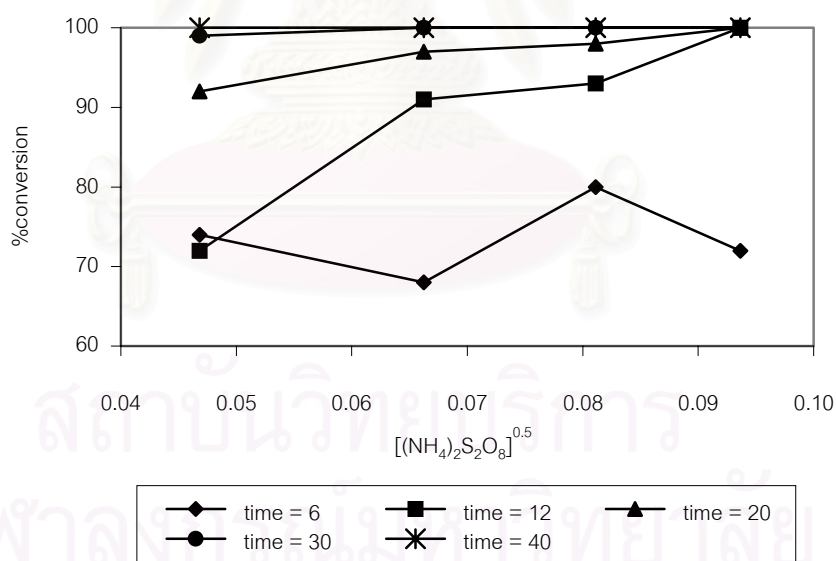
รูปที่ 4.22 เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของอะคริละไมด์ ที่ภาวะ Am1 หมายถึง ไมไล่ N,N'-MBA ไส้  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0.0022 โมล/ลิตร และ Am 2 หมายถึง ไมไล่  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ไส้ N,N'-MBA ร้อยละ 0.025 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม



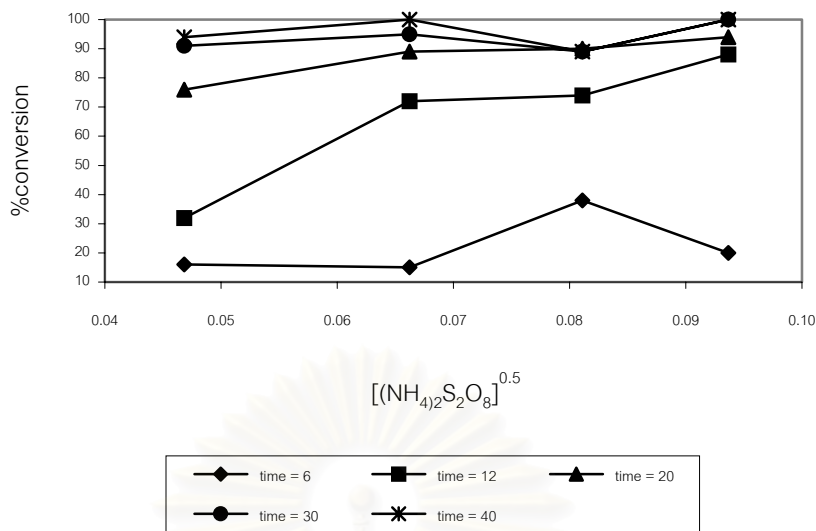
รูปที่ 4.23 เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของอะคริละไมด์ ที่ภาวะ KA1 หมายถึง ไมไล่ N,N'-MBA ไส้  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0.0022 โมล/ลิตร และ KA2 หมายถึง ไมไล่  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ไส้ N,N'-MBA ร้อยละ 0.025 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม

ตารางที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของ AM และ KA กับเวลา ที่ภาวะ N,N'-MBA ร้อยละ 0.025 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม และค่า  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0.0022, 0.0048, 0.0066 และ 0.0087 โมล/ลิตร

Initiator (I) <sup>0.5</sup>	% conversion of AM at reaction time of					% conversion of KA at reaction time of				
	6	12	20	30	40	6	12	20	30	40
0.05	16	32	76	91	94	74	72	92	99	100
0.07	15	72	89	95	100	68	91	100	100	100
0.08	38	74	90	89	89	80	93	100	100	100
0.09	20	88	94	100	100	72	100	100	100	100



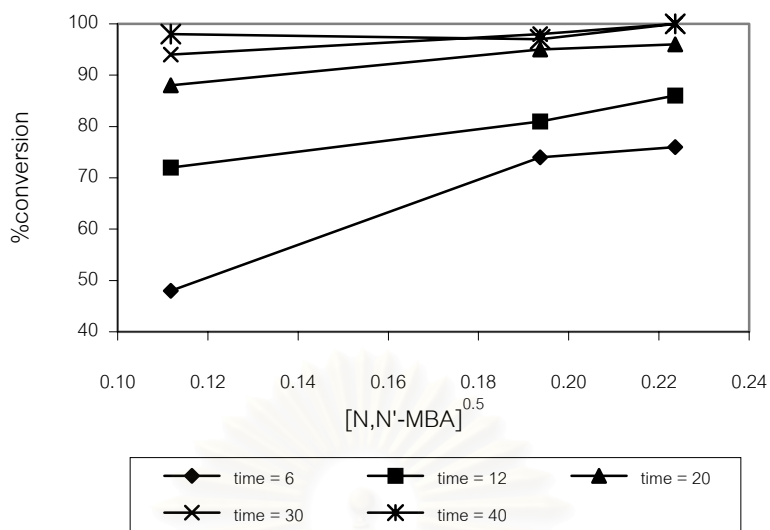
รูปที่ 4.24 เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของ KA ที่ภาวะโมล N,N'-MBA แต่ใส่  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ที่เวลาต่าง ๆ



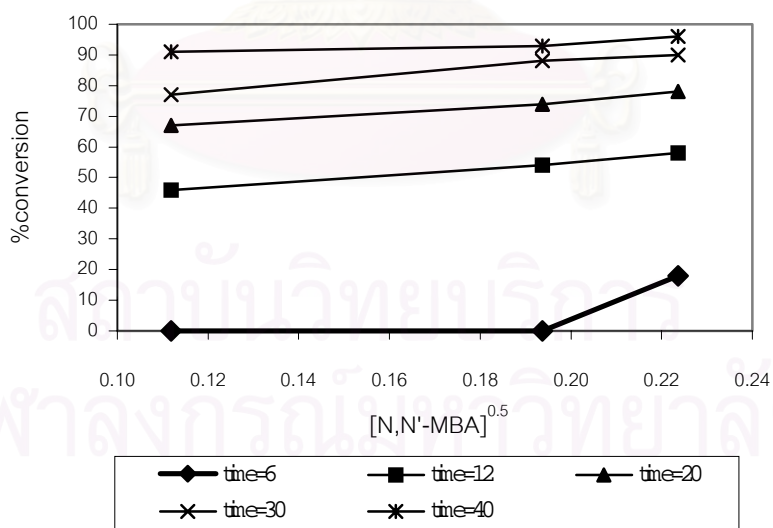
รูปที่ 4.25 เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของ AM ที่ภาวะไม่ใส N,N'-MBA แต่ใส่  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ที่เวลาต่าง ๆ

ตารางที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของ AM และ KA กับเวลา ที่ภาวะ N,N'-MBA ร้อยละ 0.025, 0.0375 และ 0.05 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม และค่า  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0.0022 โมล/ลิตร

$[\text{N,N}'\text{-MBA}]^{0.5}$	% conversion of AM at reaction time (min.) of					% conversion of KA at reaction time (min.) of				
	6	12	20	30	40	6	12	20	30	40
0.11	0	46	67	77	91	70	72	88	94	98
0.19	0	54	74	88	93	74	81	95	98	97
0.22	0	58	78	90	96	76	86	96	100	100



รูปที่ 4.26 เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของ KA ที่ภาวะไม่ได้อะไซด์  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ใส่น  $\text{N,N}'\text{-MBA}$  ที่เวลาต่าง ๆ



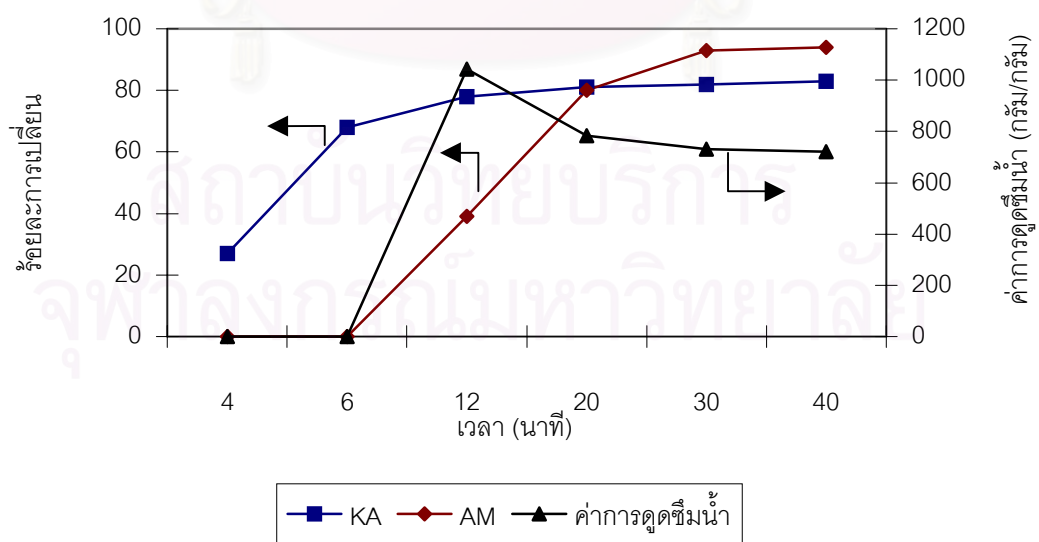
รูปที่ 4.27 เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของ AM ที่ภาวะไม่ได้อะไซด์  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ใส่น  $\text{N,N}'\text{-MBA}$  ที่เวลาต่าง ๆ

4.2.6 ความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริละไมด์ กับ ค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

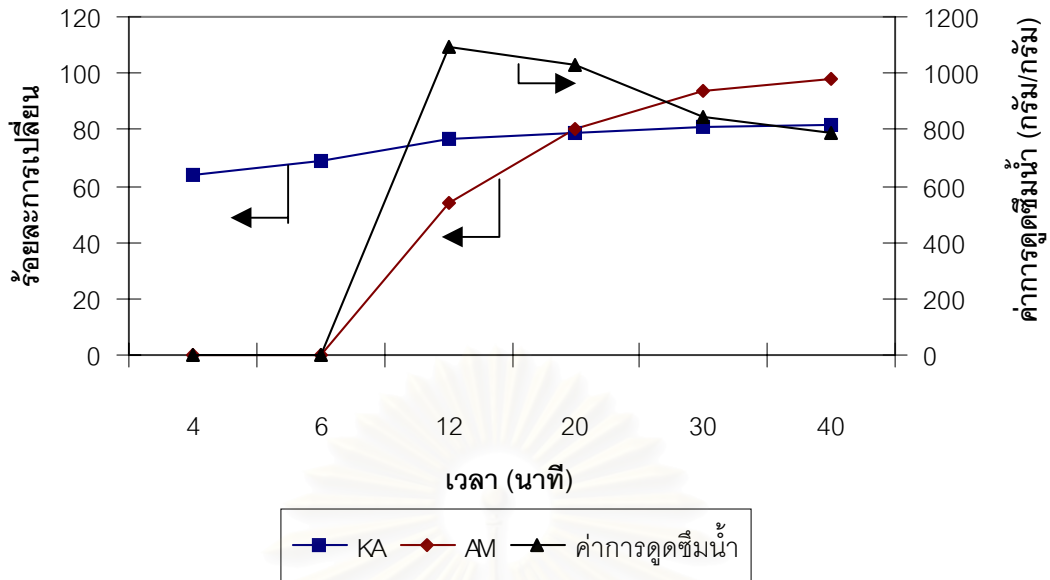
เมื่อนำโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่เวลาต่าง ๆ ที่ภาวะการทดลองเดียวกัน คือ ความเข้มข้นสารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร สารเชื่อมขวางร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม เปลี่ยนค่าสัดส่วนโมลของมอนอเมอร์โพแทสเซียมอะคริเลตและอะคริละไมด์ วัดค่าการดูดซึมน้ำและเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของมอนอเมอร์ทั้งสองดังกล่าว ได้ผลการทดลองดังในตารางที่ 4.20

ตารางที่ 4.20 ค่าการดูดซึมน้ำ และร้อยละการเปลี่ยนของมอนอเมอร์ ที่เวลาต่าง ๆ

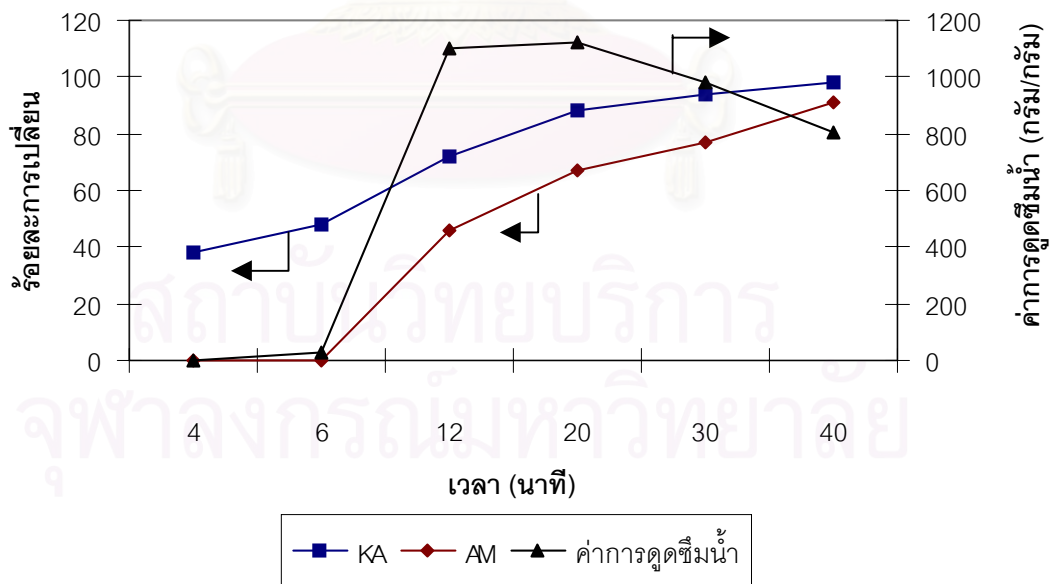
เวลา (นาที)	สัดส่วนโมล ของ โพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ (KA/AM)								
	30/70			35/65			40/60		
	ร้อยละการเปลี่ยน		ค่าการดูดซึมน้ำ (กรัม/กรัม)	ร้อยละการเปลี่ยน		ค่าการดูดซึมน้ำ (กรัม/กรัม)	ร้อยละการเปลี่ยน		ค่าการดูดซึมน้ำ (กรัม/กรัม)
	KA	AM		KA	AM		KA	AM	
4	27	0	0	64	0	0	38	0	0
6	68	0	0	69	0	0	48	0	29 ± 2
12	78	39	1042 ± 30	77	54	1090 ± 41	72	46	1101 ± 56
20	81	80	785 ± 59	79	80	1027 ± 65	88	67	1122 ± 37
30	82	93	738 ± 21	81	94	843 ± 85	94	77	978 ± 61
40	83	94	720 ± 23	82	98	790 ± 30	98	91	803 ± 119



รูปที่ 4.28 ความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ ที่สัดส่วนโมล 30/70 กับค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่ เวลาต่าง ๆ



รูปที่ 4.29 ความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ ที่สัดส่วนโมล 35/65 กับค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ที่เวลาต่าง ๆ



รูปที่ 4.30 ความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ ที่สัดส่วนโมล 40/60 กับค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ที่เวลาต่าง ๆ



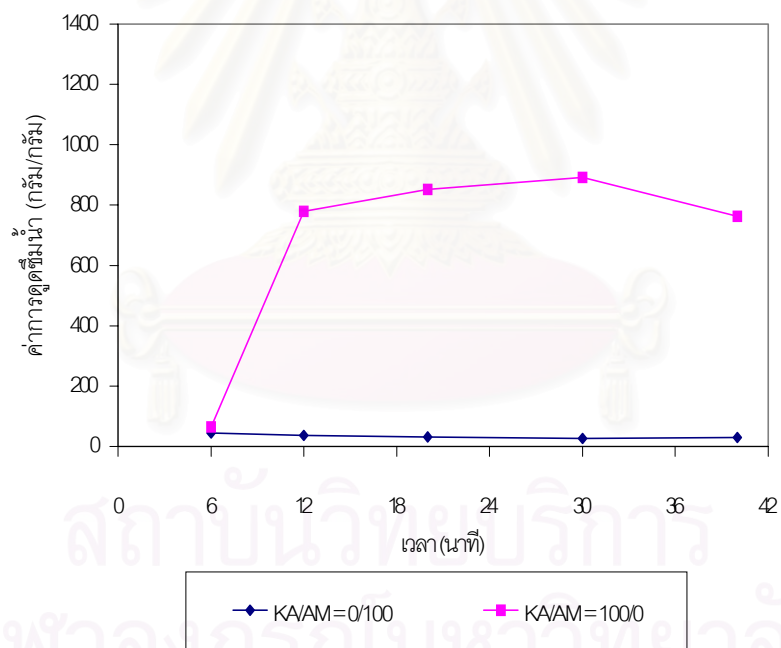
จากรูปที่ 4.28-4.30 สามารถอธิบายได้ดังนี้ ในการทดลอง ใช้สารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร สารเชื่อมขวางร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่ สัดส่วนโมลของ โพลีเอทิลีนอะคริเลตต่ออะคริลิไซด์เป็น 30/70, 35/65 และ 40/60 พบว่าในช่วงเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา (ช่วงเวลา 0-6 นาที) โพลีเอทิลีนอะคริเลตมีการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ สูงกว่าอะคริลิไซด์มาก อาจเป็นเพราะว่าค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของโพลีเอทิลีนอะคริเลตมีค่าสูงกว่าอะคริลิไซด์ (15) แต่เมื่อดูที่ค่าการดูดซึมน้ำกลับมีค่าน้อยมาก (เข้าใกล้ศูนย์) เนื่องจากโคพอลิเมอร์ที่ได้ยังเป็นโซ่สั้น ๆ เพราะเวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยเกินไป แต่เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น (ช่วงเวลาหลังจาก 6 นาที จนถึงเวลาประมาณ 20 นาที) ค่าการดูดซึมน้ำที่วัดได้มีค่าสูงมากและเมื่อดูที่ร้อยละการเปลี่ยนของมอนอเมอร์ทั้งสองนั้น พบว่าโพลีเอทิลีนอะคริเลตเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์มากกว่าอะคริลิไซด์ ดังนั้นโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ในช่วงเวลานี้ควรมีองค์ประกอบเป็นโพลีเอทิลีนอะคริเลตมากกว่าอะคริลิไซด์ และเหตุที่ค่าการดูดซึมน้ำช่วงนี้มีค่าสูงนั้นเป็นผลมาจากกลุ่มคาร์บอกซิเลตที่มีสมบัติชอบน้ำสูงซึ่งปกติเป็นหมู่ฟังก์ชันของโพลีเอทิลีนอะคริเลต ในตอนท้ายของปฏิกิริยาเมื่ออะคริลิไซด์เริ่มเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้น ค่าการดูดซึมน้ำมีค่าลดลง อาจเป็นเพราะว่าปลายโซ่ของพอลิเมอร์อาจสิ้นสุดด้วยหน่วยของอะคริลิไซด์

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างมอนอเมอร์โพลีเอทิลีนอะคริเลตกับอะคริลิไซด์ โดยทำการทดลองที่ภาวะการทดลองเดียวกัน คือ ความเข้มข้นสารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร สารเชื่อมขวางร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม ใช้สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์โพลีเอทิลีนอะคริเลตต่ออะคริลิไซด์ 0/100 (ใช้มอนอเมอร์อะคริลิไซด์ 100 เปอร์เซ็นต์) และที่ 100/0 (ใช้มอนอเมอร์โพลีเอทิลีนอะคริเลต 100 เปอร์เซ็นต์) ตามลำดับ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ ผลการทดลองดังในตารางที่ 4.21 และรูปที่ 4.31 และพบว่าที่สัดส่วนโมล 100/0 ค่าการดูดซึมน้ำมีค่าสูงกว่าที่สัดส่วน 0/100 ประมาณ 20 เท่า (คิดค่าเฉลี่ยค่าการดูดซึมน้ำ ที่ช่วงเวลา 0 – 40 นาที)

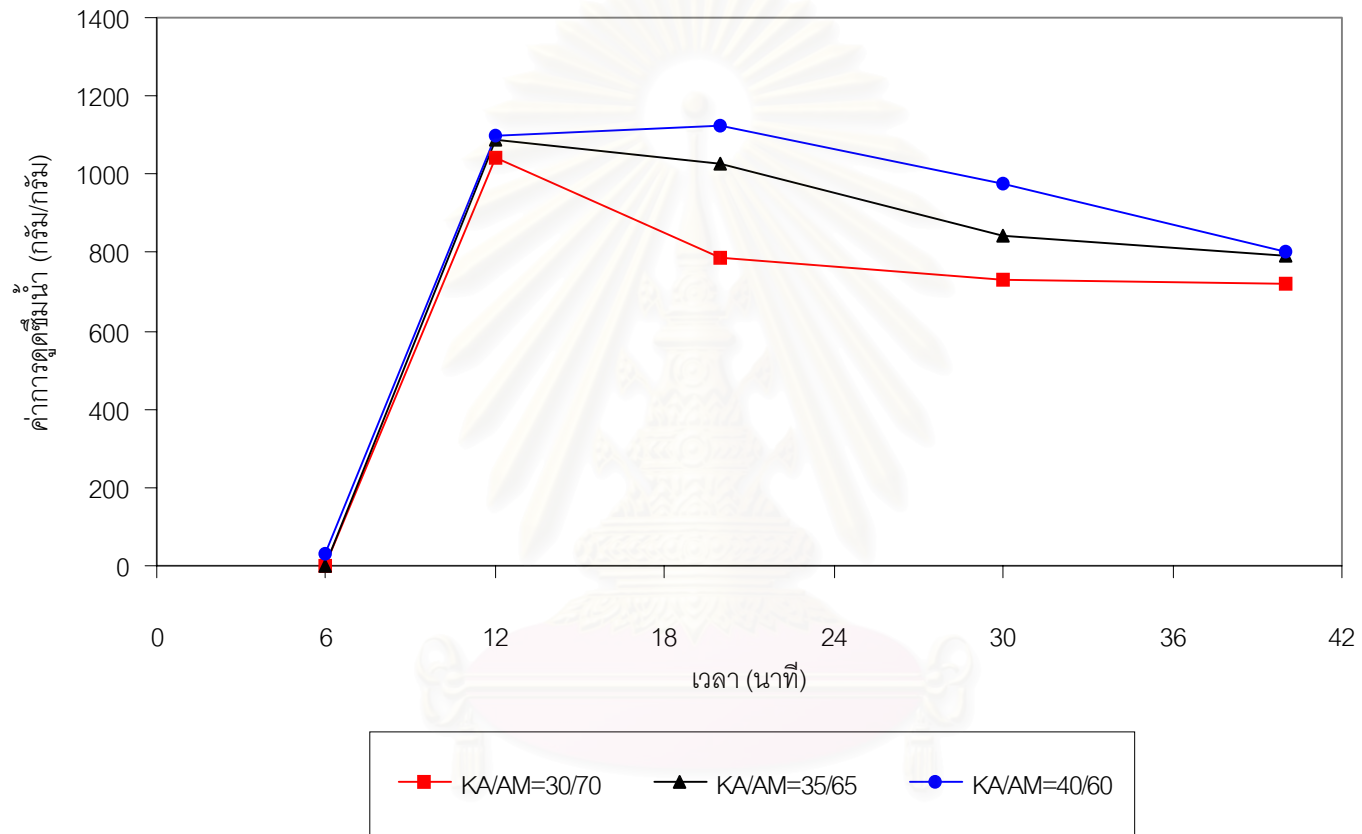
เมื่อใช้มอนอเมอร์ทั้งสองร่วมกัน ค่าการดูดซึมน้ำที่สัดส่วนโมลต่าง ๆ ที่วัดได้โดยส่วนใหญ่ มีค่าสูงกว่าการใช้มอนอเมอร์ชนิดใดชนิดหนึ่งอย่างเดี่ยว ดังรูปที่ 4.32 เปรียบเทียบค่าการดูดซึมน้ำที่สัดส่วนโมลต่าง ๆ ซึ่งค่าการดูดซึมน้ำสูงสุด คือ ที่สัดส่วนโมลมอนอเมอร์โพลีเอทิลีนอะคริเลตต่ออะคริลิไซด์ 40/60, 35/65 และ 30/70 มีค่า  $1122 \pm 37$ ,  $1090 \pm 41$  และ  $1042 \pm 30$  ตามลำดับ

ตารางที่ 4.21 ค่าการดูดซึมน้ำที่สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ 0/100, 30/70, 35/65, 40/60 และ 100/0 ตามลำดับ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ (ทำซ้ำ 3 ครั้ง)

เวลา (นาที)	ค่าการดูดซึมน้ำ (กรัม/กรัม)				
	KA/AM : 0/100	KA/AM : 30/70	KA/AM : 35/65	KA/AM : 40/60	KA/AM : 100/0
6	44 ± 6	0	0	29 ± 2	64 ± 12
12	36 ± 13	1042 ± 30	1090 ± 41	1101 ± 56	780 ± 175
20	32 ± 9	785 ± 59	1027 ± 65	1122 ± 37	852 ± 119
30	27 ± 2	732 ± 21	843 ± 85	978 ± 61	892 ± 17
40	30 ± 2	720 ± 23	790 ± 30	803 ± 119	762 ± 55



รูปที่ 4.31 ค่าการดูดซึมน้ำที่สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ 0/100 และ 100/0 ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ (ทำซ้ำ 3 ครั้ง)



รูปที่ 4.32 ค่าการดูดซึมน้ำที่สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ 30/70, 35/65 และ 40/60 ตามลำดับ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ (ทำซ้ำ 3 ครั้ง)

### 4.3 ปัจจัยที่มีผลต่อค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์

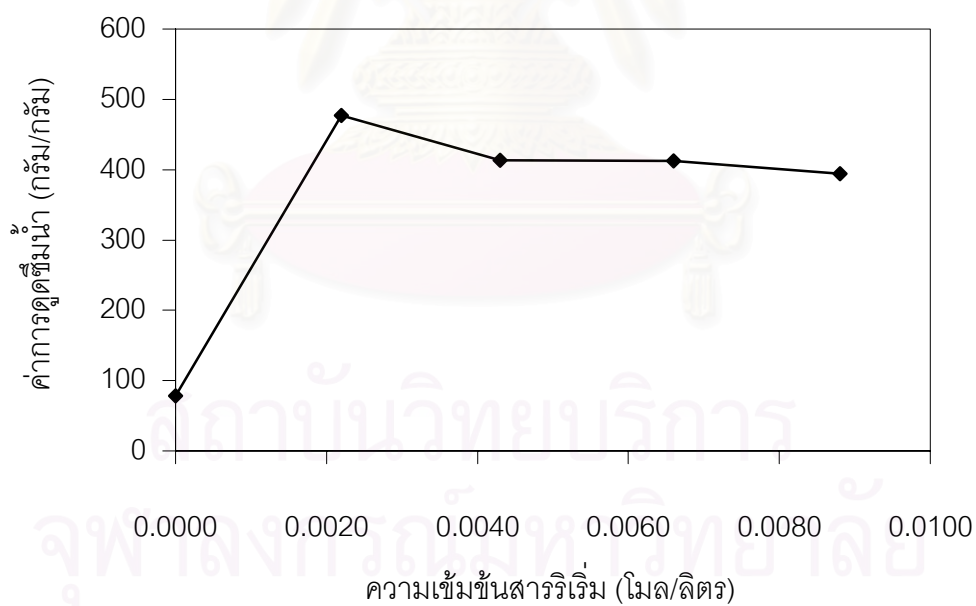
#### 4.3.1 ผลของความเข้มข้นของสารริเริ่มแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต

ผลของความเข้มข้นของแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตสำหรับปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างโพแทสเซียมอะคริเลตกับอะคริลาไมด์ที่มีต่อค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริลาไมด์เป็น 40/60 ปริมาณสารเชื่อมขวาง 0.025 เปอร์เซ็นต์โดยโมลของมอนอเมอร์รวม อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.22 และ รูปที่ 4.33 ซึ่งพบว่าที่ภาวะไม่ใช้สารริเริ่มนั้นโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าการดูดซึมน้ำเพียง  $78 \pm 16$  กรัม/กรัม แต่เมื่อเริ่มใส่สารริเริ่มลงในปฏิกิริยาค่าการดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้นและมีค่าสูงสุด  $477 \pm 28$  กรัม/กรัม ที่ความเข้มข้นของสารริเริ่มเป็น 0.0022 โมล/ลิตร และจากนั้นเริ่มลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารริเริ่มเพิ่มขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าเมื่อความเข้มข้นของสารริเริ่มเพิ่มขึ้นทำให้เพิ่มปริมาณอนุมูลอิสระของโซ่พอลิเมอร์และเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางเป็นโครงข่ายพอลิเมอร์ที่สามารถดูดซึมน้ำได้ แต่ถ้าหากมีสารริเริ่มในปฏิกิริยามากเกินไปทำให้อนุมูลอิสระของโซ่พอลิเมอร์เพิ่มขึ้นมาก ทำให้สารเชื่อมขวางที่มีอยู่ในปฏิกิริยามีปริมาณไม่พอที่จะเชื่อมขวางโซ่พอลิเมอร์สั้น ๆ ที่เกิดขึ้นจำนวนมากเพื่อเกิดเป็นโครงข่ายพอลิเมอร์ได้ทั้งหมด (11) โซ่พอลิเมอร์ที่เหลือเหล่านี้อาจทำปฏิกิริยากันโดยไม่มีการเชื่อมขวางซึ่งสามารถละลายน้ำได้ ส่งผลทำให้ค่าการดูดซึมน้ำลดลง (15) นอกจากนั้นเหตุอื่น ๆ ที่ทำให้ค่าการดูดซึมน้ำลดลงมีดังนี้

1. มอนอเมอร์รวมเกิดปฏิกิริยาถ่ายโอนโซ่ในระหว่างเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชัน
2. ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันมีมอนอเมอร์เป็นกรดอะคริลิกจากการสลายตัวของโพแทสเซียมอะคริเลตที่มีความเข้มข้นสูงอยู่ร่วมด้วยนั้นอาจเป็นสาเหตุของการเกิด auto-crosslinking โดยโซ่หลักของพอลิเมอร์แต่ละโซ่ที่มีหมู่องไวเป็นอนุมูลอิสระเกิดการรวมตัวกันเอง หรือกรดอะคริลิกสามารถละลายได้บ้างในนอร์แมลเฮกเซน
3. ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันมีมอนอเมอร์เป็นอะคริลาไมด์ที่มีความเข้มข้นสูงนั้นอาจเกิด imidization ของหมู่แอมิด

ตารางที่ 4.22 ผลของสารริเริ่มแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตต่อค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ ที่สังเคราะห์ได้ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที สัดส่วนโมลของ KAAM เป็น 40/60 (ทำซ้ำ 3 ครั้ง)

ความเข้มข้นของสารริเริ่ม (โมล/ลิตร)	ค่าการดูดซึมน้ำ (กรัม/กรัม)
0	78 ± 16
0.0022	477 ± 28
0.0043	413 ± 12
0.0066	412 ± 10
0.0087	394 ± 22



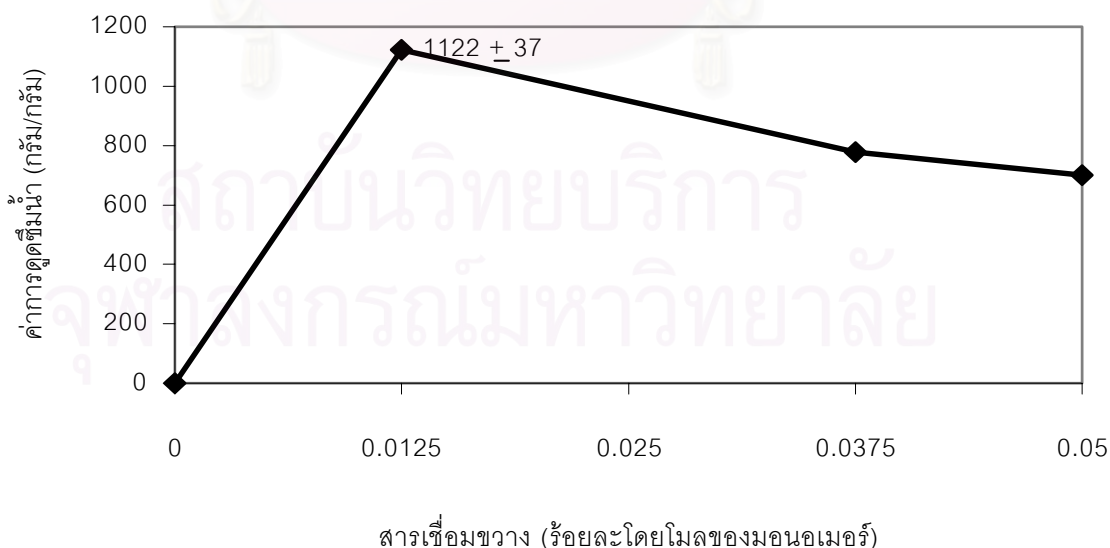
รูปที่ 4.33 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซึมน้ำกับสารริเริ่มแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต ทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไอโซไซันที่เวลา 20 นาที

#### 4.3.2 ผลของร้อยละสารเชื่อมขวาง เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์

ผลของร้อยละสารเชื่อมขวางกับค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ ที่ภาวะทดลองสัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริลาไมด์เป็น 40/60 ความเข้มข้นของสารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร และเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 20 นาที ผลการทดลองได้แสดงในตารางที่ 4.23 และรูปที่ 4.34 จากผลการทดลองพบว่า ในตอนเริ่มต้นเมื่อไม่ใช้สารเชื่อมขวางค่าการดูดซึมน้ำของที่วัดได้ของโคพอลิเมอร์มีค่าเป็น 0 กรัม/กรัม และเมื่อเพิ่มปริมาณสารเชื่อมขวางในการทดลอง ค่าการดูดซึมน้ำที่วัดได้เพิ่มขึ้นจนถึงจุดสูงสุดคือที่ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม จากนั้นค่าการดูดซึมน้ำเริ่มลดลงเมื่อปริมาณของสารเชื่อมขวางที่ใช้ในการทดลองเพิ่มมากขึ้น

ตารางที่ 4.23 ผลของสารเชื่อมขวางเอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ต่อค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที สัดส่วนโมลของ KA/AM เป็น 40/60 (ทำซ้ำ 3 ครั้ง)

ร้อยละสารเชื่อมขวาง	ค่าการดูดซึมน้ำ (กรัม/กรัม)
0	0
0.0125	1122 ± 37
0.0375	778 ± 24
0.05	700 ± 41



รูปที่ 4.34 ความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าการดูดซึมน้ำกับสารเชื่อมขวาง N, N'-MBA ทำปฏิกิริยา 20 นาที

จากผลดังกล่าวอธิบายได้ดังนี้ คือ ปฏิกิริยาระบบพอลิเมอร์ที่อยู่ในตัวทำละลาย ค่าสมมูลของการรวมตัวเป็นฟังก์ชันกับความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง ความสัมพันธ์นี้เกี่ยวข้องกับสัดส่วนของสมดุผลการรวมตัว ( $Q$ ) ซึ่งหาโดยปริมาตรของโคพอลิเมอร์ตอนเริ่มต้น กับ ตอนรวมตัวเต็มที่ ณ จุดสมมูลโดยค่าสมดุผลการรวมตัวจะเป็นฟังก์ชันกับความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง ซึ่งอธิบายตามสมการของฟลอรี (Flory) (15) ถ้าความหนาแน่นของการเชื่อมขวางไม่มากเกินไปและตัวทำละลายที่ดีสามารถสร้างสมมุติฐานได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$Q^{\frac{5}{3}} = \frac{\left(\frac{1}{2} - x_1\right)^2 \bar{M}_c}{v_1 \rho_0 v_{i,r}^{2/3} \left(1 - 3\bar{M}_c / \bar{M}_n\right)} \quad (4.14)$$

เมื่อ  $X_1$  = ค่าการดูดซึมน้ำ  
 $V_1$  = ปริมาตรต่อโมลของตัวทำละลาย  
 $V_{i,r}$  = สัดส่วนโดยปริมาตรของพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวาง  
 $\bar{M}_c$  = น้ำหนักโมเลกุลของโซ่พอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวาง  
 $\bar{M}_n$  = น้ำหนักโมเลกุลของโซ่พอลิเมอร์ที่ไม่มีการเชื่อมขวาง  
 $\rho_0$  = ความหนาแน่นของพอลิเมอร์

จากสมการที่ 4.14 ตัวแปรที่สำคัญที่อธิบายโครงสร้างพื้นฐานของไฮโดรเจล คือ น้ำหนักโมเลกุลของโซ่พอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวาง ( $\bar{M}_c$ ) และความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง ( $\rho_x$ ) ซึ่งทั้งสองสัมพันธ์กันดังนี้

$$\rho_x = \frac{1}{v \bar{M}_c} \quad (4.15)$$

โดย  $v$  = คือ ปริมาตรจำเพาะของพอลิเมอร์

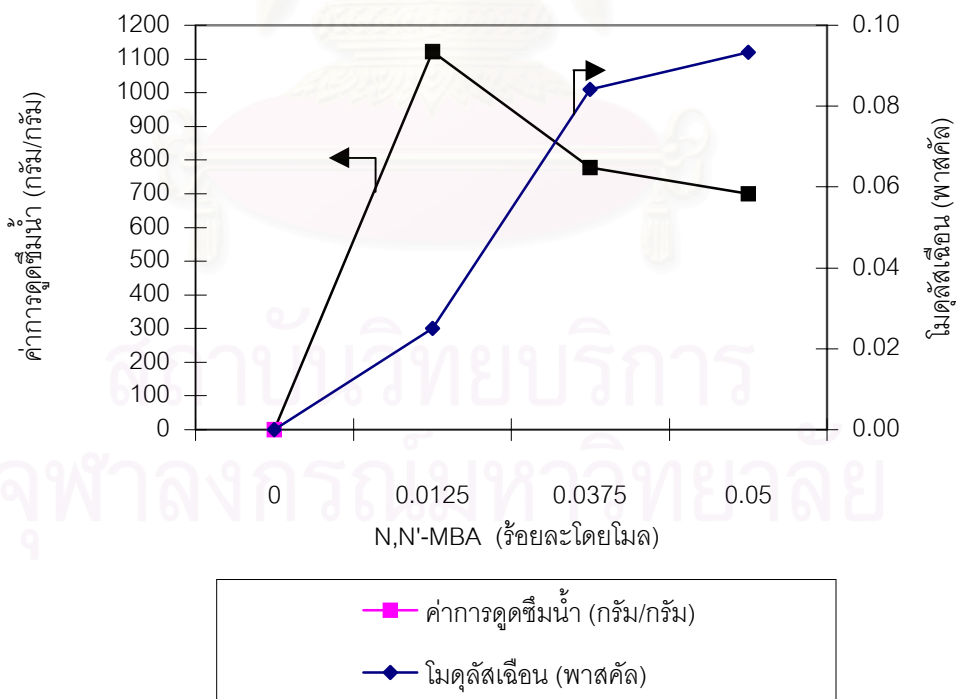
เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ของสมการที่ 4.14 และ 4.15 พบว่าสัดส่วนของสมดุผลการรวมตัว ( $Q$ ) แปรผกผันกับความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง ( $\rho_x$ ) และจากที่กล่าวมาทั้งหมด ทำให้เมื่อเพิ่มปริมาณสารเชื่อมขวางให้กับมอนอเมอร์ ส่งผลให้ความหนาแน่นของสารเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลต่อพฤติกรรมของสารดูดซึมน้ำโดยถ้า  $M_c$  เพิ่มขึ้นค่า  $Q$  จะลดลง



เมื่อนำโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่ภาวะทดลองเดียวกันกับตารางที่ 4.3 ดังกล่าวข้างต้น นำไปวัดค่าความหนืดและคำนวณหาค่าโมดูลัสเฉือน (รายละเอียดและวิธีคำนวณแสดงไว้ในภาคผนวก ข) พบว่าปริมาณสารเชื่อมขวางที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าโมดูลัสเฉือนของเจลที่บวมน้ำเพิ่มขึ้น และค่าการดูดซึมน้ำลดลง ดังผลการทดลองตารางที่ 4.24 และรูปที่ 4.35 ดังนี้

ตารางที่ 4.24 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซึมน้ำ และค่าโมดูลัสเฉือนต่อปริมาณสารเชื่อมขวาง

สารเชื่อมขวาง (ร้อยละโดยโมล)	ค่าการดูดซึมน้ำ (กรัม/กรัม)	โมดูลัสเฉือน (พาสคัล)
0	0	0
0.0125	$1122 \pm 37$	0.03
0.0375	$778 \pm 24$	0.08
0.05	$700 \pm 41$	0.09



รูปที่ 4.35 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซึมน้ำ และค่าโมดูลัสเฉือนต่อปริมาณสารเชื่อมขวาง

ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าโดยปกติค่าโมดูลัสเฉือนสัมพันธ์กับความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง  
ดังนี้ (15)

$$\rho_{x'} = G \left[ \frac{V_2^{\frac{1}{3}}}{RT} \right] \quad (4.16)$$

$$\rho_x = (\rho_{x'})V_2 \quad (4.17)$$

โดยที่  $\rho_x$  = ความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง

$\rho_{x'}$  = ความหนาแน่นของการเชื่อมขวางในภาวะที่เจลถูกกดอัดตัวในช่วงเวลาหนึ่ง

$V_2$  = ปริมาตรจำเพาะของพอลิเมอร์

$G$  = ค่าโมดูลัสเฉือน

$R$  = ค่าคงที่ของแก๊ส

$T$  = ค่าอุณหภูมิขณะทดลอง

และจากสมการที่ 4.16 และ 4.17 ความหนาแน่นของการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นทำให้ค่าโมดูลัสเฉือนเพิ่มขึ้น

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของอะคริลิไซด์ (AM) และ โฟแทสเซียมอะคริเลต (KA) โดยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบอินเวอร์สซัสเพนชัน และพิสูจน์หมู่ฟังก์ชันของมอนอเมอร์ทั้งสองในโคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค FTIR จากสเปกตรัมอินฟราเรดของโคพอลิเมอร์ ยืนยันได้ว่ามีหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอกซิเลตและคาร์บอกซาไมด์ซึ่งคล้ายคลึงกับของพอลิ(อะคริลิกแอซิด) และพอลิ(อะคริลิไซด์) สารริเริ่มที่ใช้ในการทดลองเป็นแบบสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal Initiator) คือ แอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต สารเชื่อมขวางที่ใช้คือ เอ็น, เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลิไซด์ งานวิจัยนี้เน้นศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของมอนอเมอร์ตั้งต้นและค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

5.1.1 อิทธิพลของสารริเริ่มแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตต่อร้อยละการเปลี่ยนของโฟแทสเซียมอะคริเลตและอะคริลิไซด์นั้น เมื่อความเข้มข้นของสารริเริ่มเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.0087 โมล/ลิตร ร้อยละการเปลี่ยนของมอนอเมอร์ทั้งสองดังกล่าวมีค่าเพิ่มขึ้น เพราะว่าสารริเริ่มเพิ่มมากขึ้นทำให้ปริมาณอนุมูลอิสระของมอนอเมอร์มีความเข้มข้นสูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ในภาวะการทดลองที่ไม่ใช้สารริเริ่มพบว่ามอนอเมอร์ทั้งสองเกิดปฏิกิริยาแต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่สามารถดูดซึมน้ำได้ดีเพียงพอ

5.1.2 อิทธิพลของสารเชื่อมขวาง เอ็น, เอ็น' เมทิลีนบิสอะคริลิไซด์ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของมอนอเมอร์รวม สรุปได้ว่า ปริมาณสารเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0 เป็น 0.05 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของโฟแทสเซียมอะคริเลตและอะคริลิไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น เพราะว่าสารเชื่อมขวางที่มีปริมาณสูงทำให้ปฏิกิริยาการเชื่อมขวางเกิดเป็นโครงข่ายพอลิเมอร์เกิดได้ดีขึ้น ดังนั้นเมื่อความเข้มข้นของสารเชื่อมขวางเพิ่มจึงทำให้สารตั้งต้นทั้งสองดังกล่าว มีการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น

5.1.3 สารริเริ่มแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของโฟแทสเซียมอะคริเลตมากกว่าสารเชื่อมขวาง เอ็น, เอ็น' - เมทิลีนบิสอะคริลิไซด์ แต่สารเชื่อมขวางจะมีอิทธิพลต่อการเกิดการเชื่อมขวางเป็นโครงข่ายพอลิเมอร์มากกว่า เพราะจากการทดลองเมื่อเปลี่ยนปริมาณสารริเริ่มจาก 0.0022, 0.0043, 0.0066 และ 0.0087 โมล/ลิตร พบว่าค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่วัดได้มีค่าเป็น  $477 \pm 28$ ,  $413 \pm 12$ ,

412 ± 10 และ 394 ± 22 ตามลำดับ ซึ่งพบว่าค่าไม่แตกต่างกันมากนัก แต่เมื่อเปลี่ยนปริมาณสารเชื่อมขวางจากร้อยละ 0.0125, 0.0375 และ 0.05 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม ส่งผลให้ค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่วัดได้เป็น 1122 ± 37, 778 ± 24 และ 700 ± 41 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับค่าการดูดซึมน้ำที่ทำการทดลองโดยเปลี่ยนปริมาณสารเชื่อมขวาง

5.1.4 ปฏิกริยานี้เป็นปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบการเกิดโครงข่ายโดยใช้นุมูลอิสระซึ่งเกิดจากสารริเริ่มปฏิกิริยาแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต จากการศึกษาจลนพลศาสตร์เพื่อหาอันดับของปฏิกิริยาของงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสองวิธี คือวิธีดิฟเฟอเรนเชียลและวิธีอินทิเกรตซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

จากวิธีดิฟเฟอเรนเชียล ณ ภาวะการทดลองที่วัดค่าการดูดซึมน้ำสูงที่สุดคือที่ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม สัดส่วนโมลของ KA/AM เป็น 40/60 ปริมาณสารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากการศึกษาโดยวิธีดิฟเฟอเรนเชียล ได้สมการอัตราคือ  $-r_p \propto C_{KA}^{1.22} C_{AM}^{0.57}$  และจากสมการแสดงว่าอัตราการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของโพแทสเซียมอะคริเลตสูงกว่าสารอะคริละไมด์ประมาณ 2 เท่า

ส่วนวิธีอินทิเกรตนั้น จากการวิเคราะห์ข้อมูลพบว่าปฏิกิริยาแบ่งเป็นสองช่วงคือ ช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา โพแทสเซียมอะคริเลตจะเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้รวดเร็วกว่าอะคริละไมด์ในปริมาณที่สูงจนถึงได้ว่าอะคริละไมด์ไม่มีการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ดังสมการ  $2KA \rightarrow R$  หรือ เขียนเป็นสมการอัตรา คือ  $-r_p \propto C_{KA}^2$  และช่วงที่สองพอปฏิกิริยาดำเนินไปประมาณ 6 นาที สารอะคริละไมด์เริ่มเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์และทำปฏิกิริยากับสารโพแทสเซียมอะคริเลต โดยมีสัดส่วนเท่ากัน คือ  $KA + AM \rightarrow R$  หรือเขียนเป็นสมการอัตรา คือ  $-r_p \propto C_{KA} C_{AM}$  และที่ช่วงเวลานั้นมอนอเมอร์ทั้งสองจะเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางกับสารเชื่อมขวางเกิดเป็นโครงข่ายพอลิเมอร์และได้ผลิตภัณฑ์เป็นโคพอลิเมอร์ที่สามารถดูดซึมน้ำได้ เพราะเมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ที่ภาวะการทดลองนี้ และที่เวลาในการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันเป็น 6, 12, 20, 30 และ 40 นาที นำไปวัดค่าการดูดซึมน้ำพบว่าสามารถดูดซึมน้ำได้ และมีค่าเป็น 29 ± 2, 1101 ± 56, 1122 ± 37, 978 ± 61 และ 803 ± 119 กรัม/กรัม ตามลำดับ

5.1.5 โพแทสเซียมอะคริเลตสามารถเกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็วกว่าอะคริละไมด์เพราะว่ามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าอะคริละไมด์ ทำให้ที่ช่วงเวลาเริ่มต้นของการทำปฏิกิริยา (ประมาณ 0-6 นาที) ร้อยละการเปลี่ยนของโพแทสเซียมอะคริเลตมีค่าสูงกว่าอะคริละไมด์

แต่โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ช่วงนี้มีค่าการดูดซึมน้ำต่ำหรือเกือบเป็นศูนย์ แต่หลังจากช่วงเวลานี้ไป (ประมาณ 6-20 นาที) โคพอลิเมอร์ที่ได้จะสามารถดูดซึมน้ำได้ดีมากที่สุดเมื่อเทียบกับที่ช่วงเวลาอื่น

- 5.1.6 เมื่อเปรียบเทียบระหว่างมอนอเมอร์โพแทสเซียมอะคริเลตกับอะคริละไมด์ โดยทำการทดลองที่ภาวะการทดลองเดียวกัน คือ ความเข้มข้นสารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร สารเชื่อมขวางร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม ใช้สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์โพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ 0/100 (ใช้มอนอเมอร์อะคริละไมด์ 100 เปอร์เซ็นต์) และ 100/0 (ใช้มอนอเมอร์โพแทสเซียมอะคริเลต 100 เปอร์เซ็นต์) ตามลำดับ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 0–40 นาที พบว่าที่สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ 100/0 ค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่วัดได้มีค่าสูงกว่าที่สัดส่วน 0/100 ประมาณ 20 เท่า (คิดค่าเฉลี่ยค่าการดูดซึมน้ำ ที่ช่วงเวลา 0 – 40 นาที)
- 5.1.7 ควรใช้มอนอเมอร์ทั้งสองเป็นสารตั้งต้นร่วมกัน เพราะค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ที่ภาวะการทดลองที่มีมอนอเมอร์ทั้งสองเป็นสารตั้งต้นร่วมกันค่าการดูดซึมน้ำที่วัดได้โดยส่วนมากมีค่าสูงกว่าการใช้มอนอเมอร์เพียงชนิดใดชนิดหนึ่ง ส่วนโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของงานวิจัยนี้ วัดค่าการดูดซึมน้ำได้สูงสุดคือ  $1122 \pm 37$  กรัม/กรัม ที่ภาวะการทดลอง คือ ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม สารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร และสัดส่วนโมลของมอนอเมอร์โพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ 40/60 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ณ เวลาทำปฏิกิริยา 20 นาที และความเร็วรอบกวน 200 รอบ/นาที
- 5.1.8 อิทธิพลของสารเชื่อมขวางต่อค่าโมดูลัสของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ สรุปได้ว่าเมื่อปริมาณสารเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.0125 ถึง 0.05 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม ทำให้ค่าโมดูลัสของโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นจาก 0.03 เป็น 0.09 พาสคัล เนื่องจากเมื่อปริมาณสารเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความหนาแน่นของโครงข่ายของพอลิเมอร์มากขึ้น โคพอลิเมอร์ที่ได้มีความแข็งแรงมากขึ้น และค่าการดูดซึมน้ำที่วัดได้จากภาวะการทดลองนี้มีค่าลดลงจาก  $1122 \pm 37$  เป็น  $700 \pm 41$  กรัม/กรัม ที่ภาวะการทดลอง สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์โพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริละไมด์ 40/60 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาทำปฏิกิริยา 20 นาที ความเร็วรอบกวน 200 รอบ/นาที

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 ศึกษาผลความเร็วการกวน และ pH ที่มีผลต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาและค่าการดูดซับน้ำของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้
- 5.2.2 เปลี่ยนตัวทำละลายอินทรีย์เป็นชนิดอื่น ๆ เพื่อดูว่ามีผลต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาและค่าการดูดซับน้ำของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้หรือไม่
- 5.2.3 เปลี่ยนสารริเริ่มในปฏิกิริยาจากแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตเป็นสารริเริ่มชนิดอื่น ที่สามารถสลายตัวด้วยความร้อนเหมือนกัน



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## รายการอ้างอิง

1. Schoenholz, D.; Chales, B.P. US Patent 4,384,988, 1983.
2. Buchholz, F.L. A Swell Idea. Preparation methods of superabsorbent polyacrylate. In Buchholz, F.L.; Peppas, N.A. (eds.), Superabsorbent Polymers: Science and Technology: ACS Symposium Series #573. Washington DC: The American Chemical Society, 1994, p. 2-5, 112-113.
3. Flory, P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press, 1953.
4. Mikos, A.G.; Takoudis, C.G.; Pepas, N.A. Macromolecules 19(1986): 2174.
5. Tobita, H.; Hamielec, A.E. Macromolecules 22(1989): 3098-3105.
6. Tobita, H.; Hamielec, A.E. Polymer 32(1991): 2641-2647.
7. ปัทมา พูลเจริญ. อิทธิพลของตัวแปรต่อความสามารถในการดูดน้ำของนิวทรัลไลซ์ด์โพลี(อะคริลิกแอซิด-โค-อะคริลาไมด์) ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีอินเวอร์สซัสเพนชันโคโพลิ-เมอไรเซชัน วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2539, หน้า 5-23, 47-48.
8. Buchholz, F.L. Chemistry in Britain 30(1994): 652.
9. Odian, G. Principles Of Polymerization. 3<sup>rd</sup> edition. New York: John Wiley & Sons, 1991.
10. Dusek, K.; Speracek, Journal of Polymer Science 3(1980): 473.
11. Antonios, G. M.; Christos, G. T.; Peppas, N.A. Macromolecules 19(1986): 2174-2182.
12. Scranton, A.B.; Bowman, C.N.; Klier, J.; Peppas, N.A. Polymer 33(1992): 1683-1689.
13. Ulbrich, K.; Ilavskis, M.; Kopecek, Eur. Polym. J. 13(1977): 579.
14. Zhu, S.; Tian, Y.; Hamielec, A.E. Polymer 31(1990): 154.
15. Kiatkamjornwong, S.; Phunchareon, P. Journal of Applied Polymer Science 72(1999): 1349-1366.
17. Okay, O. Polymer 35(1994) : 796-807.
18. Hunkeler, D.; Harmielec, A.E.; Baade, W. Polymer 30(1989): 127-142.
19. Hunkeler, D.; Harmielec, A.E. Polymer 32(1991): 2626-2640.
20. Bikales, N.M. Polymer science Technology. Vol. 2. New York: Plenum Press, 1973, p. 214.



21. Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering. Wiley International edition.  
New York : John Wiley & Sons, 1972, p. 41-86.
22. Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. Polymer Handbook. 4<sup>th</sup> edition.  
New York: John Wiley & Sons, 1999, p. II/68.
23. Fogler, H.G. Elements of Chemical Reaction Engineering. 2<sup>nd</sup> edition.  
Michigan: Prentice-Hall International, 1992, p.190-205.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

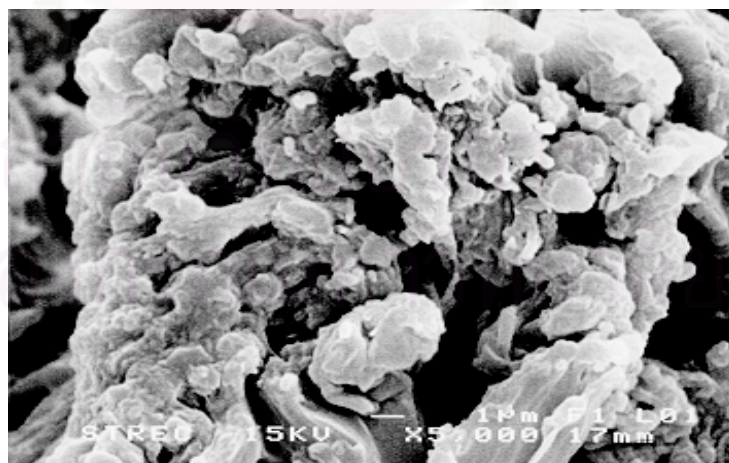
## ภาคผนวก ก

### ลักษณะอนุภาค

ลักษณะของอนุภาคของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่ภาวะการทดลองต่าง ๆ จากการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกราด



รูปที่ ก1. ลักษณะอนุภาคของโคพอลิเมอร์ที่มีค่าการดูดซึมน้ำ 69 กรัม/กรัม สังเคราะห์ได้ที่เวลา 12 นาที สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริลามัด คือ 40/60 ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม โดยไม่ใส่สารริเริ่ม



รูปที่ ก2. ลักษณะอนุภาคของโคพอลิเมอร์ที่มีค่าการดูดซึมน้ำ 78 กรัม/กรัม สังเคราะห์ได้ที่เวลา 20 นาที สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริลามัด คือ 40/60 ปริมาณสารเชื่อมขวางร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม โดยไม่ใส่สารริเริ่ม



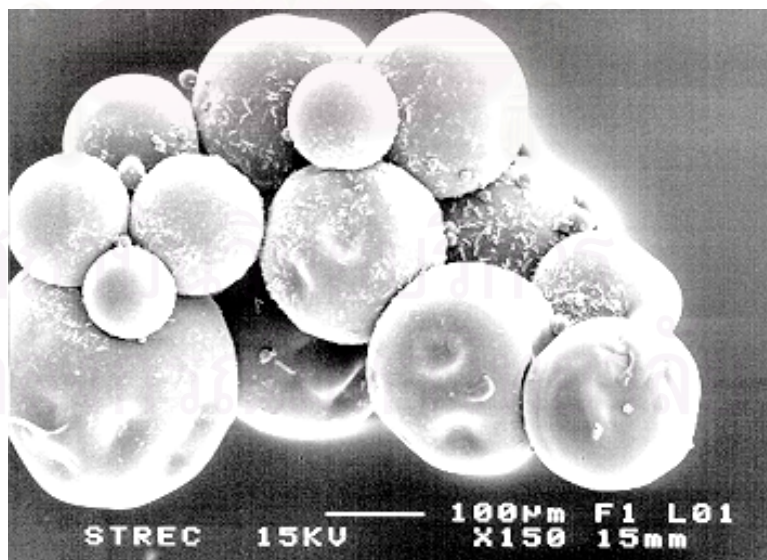
รูปที่ ก3. ลักษณะอนุภาคของโคพอลิเมอร์ที่มีค่าการดูดซึมน้ำ 786 กรัม/กรัม สังเคราะห์ได้ที่เวลา 20 นาที สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริลิไมด์ คือ 40/60 ปริมาณสารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร สารเชื่อมขวาง ร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม ร่างแหที่อยู่ในปัดที่ปิดนี้สันนิษฐานว่าเป็นโครงข่ายของการเกิดอะมิเดชัน (amidation) ของอะคริลิไมด์มอนอเมอร์



รูปที่ ก4. ลักษณะอนุภาคของโคพอลิเมอร์ที่มีค่าการดูดซึมน้ำ 479 กรัม/กรัม สังเคราะห์ได้ที่เวลา 20 นาที สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริลิไมด์ คือ 40/60 ปริมาณสารริเริ่ม 0.0043 โมล/ลิตร สารเชื่อมขวางร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม

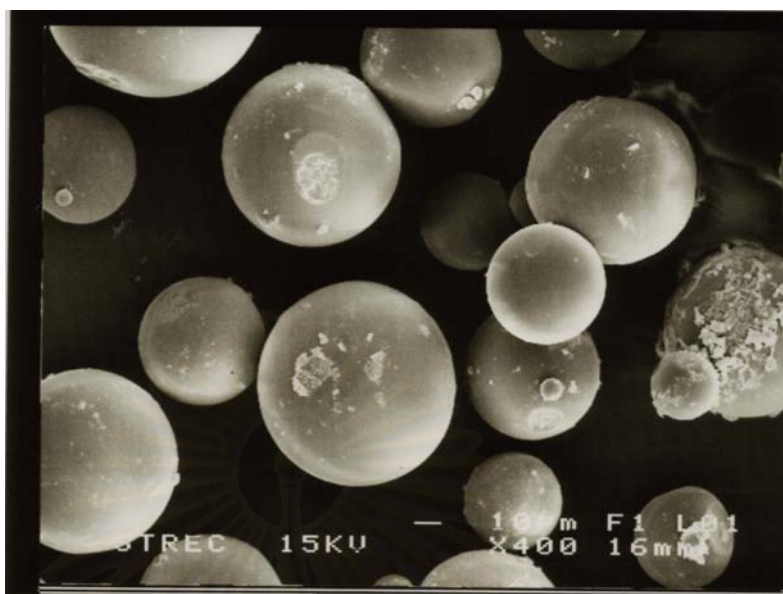


รูปที่ ก5. ลักษณะอนุภาคของโคพอลิเมอร์ที่มีค่าการดูดซึมน้ำ 412 กรัม/กรัม สังเคราะห์ได้ที่เวลา 20 นาที สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริลิไมด์ คือ 40/60 ปริมาณสารริเริ่ม 0.0066 โมล/ลิตร สารเชื่อมขวาง ร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม



รูปที่ ก6. ลักษณะอนุภาคของโคพอลิเมอร์ที่มีค่าการดูดซึมน้ำ 420 กรัม/กรัม สังเคราะห์ได้ที่เวลา 20 นาที สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริลิไมด์ คือ 40/60 ปริมาณสารริเริ่ม 0.0087 โมล/ลิตร สารเชื่อมขวางร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม





รูปที่ ก7. ลักษณะอนุภาคของโคพอลิเมอร์ที่มีค่าการดูดซึมน้ำ  $1120 \pm 37$  กรัม/กรัม สังเคราะห์ได้ที่เวลา 20 นาที สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมอะคริเลตต่ออะคริลาไมด์ คือ 40/60 ปริมาณสารริเริ่ม 0.0022 โมล/ลิตร สารเชื่อมขวางร้อยละ 0.0125 โดยโมลของมอนอเมอร์รวม

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข  
การวัดความหนืดของโคพอลิเมอร์

เตรียมตัวอย่าง

เตรียมน้ำกลั่น 300 กรัม เติมลงในโคพอลิเมอร์แห้ง 0.3 กรัม ในบีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร ทิ้งไว้ 30 นาที จากนั้นเทลงบนตะแกรงขนาด 100 เมช ทิ้งไว้ 2 ชั่วโมง วัดความหนืด โดยใช้เครื่องมือวัดความหนืด ของ Brookfield รุ่น RTV

ตัวอย่างการคำนวณ

ความเร็วใบกวน 2.5 รอบ/นาที, ความหนืด 17 پاسคัล-วินาที ใบกวนหมายเลข 2 เวลาในการวัด 10 นาที

ปัจจัยสำหรับคำนวณค่าอัตราการเฉือน =  $400/N$ ,  $N$  = ความเร็วรอบของใบกวน

ดังนั้น อัตราการเฉือน,  $\dot{\gamma}$  =  $400/2.5 = 160$  วินาที<sup>-1</sup>

$$\begin{aligned} \text{ความเครียดเฉือน, } \gamma &= \text{อัตราการเฉือน} \times \text{เวลา} & (\text{ภ.1}) \\ &= 160 \text{ วินาที}^{-1} \times 10 \text{ นาที} \times 60 \text{ วินาที} \\ &= 96000 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ความเค้นเฉือน, } \tau &= \text{ความหนืด ( پاسคัล-วินาที )} \times \text{อัตราการเฉือน (วินาที}^{-1}\text{)} & (\text{ภ.2}) \\ &= 17 \times 160 \\ &= 2720 \text{ پاسคาล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมดูลัสเฉือน, } G &= \text{ความเค้นเฉือน} / \text{ความเครียดเฉือน} & (\text{ภ.3}) \\ &= 2720 \text{ پاسคัล} / 96000 \\ &= 0.0283 \text{ پاسคัล} \end{aligned}$$

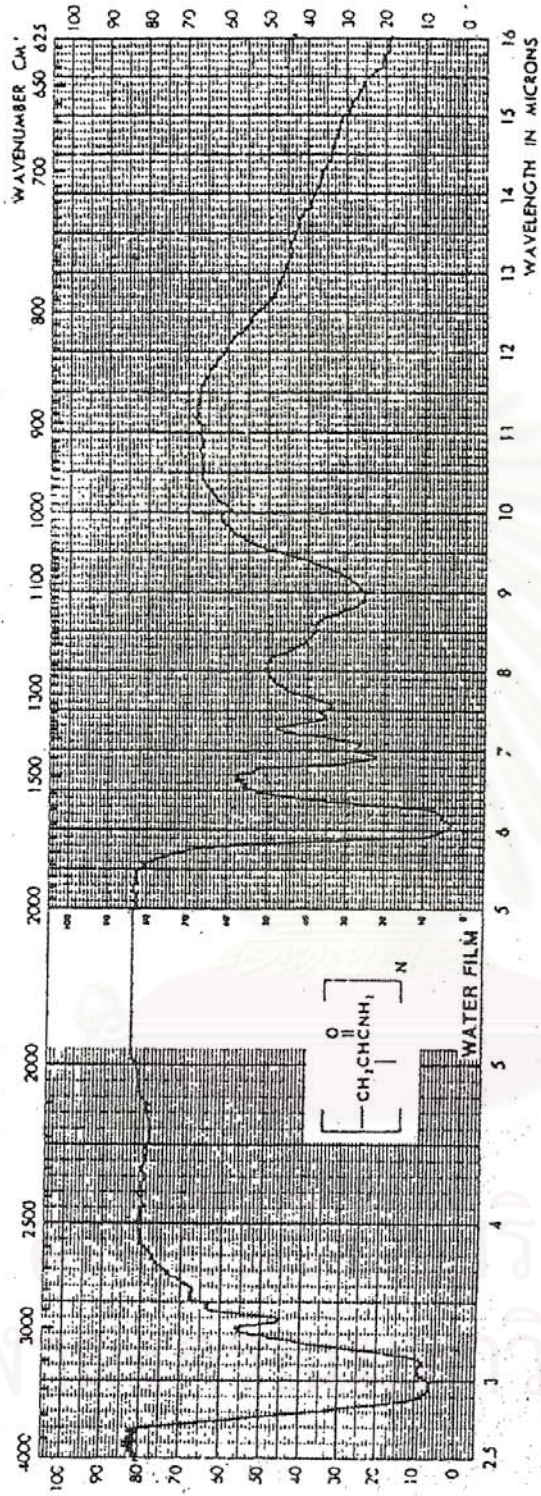
ตาราง ข1. ค่าความหนืดที่วัดได้และค่าโมดูลัสเฉือนของเจลที่บวมน้ำ

สารเชื่อมขวาง (ร้อยละโดยโมล)	ความหนืด پاسคัล/วินาที	อัตราการเฉือน วินาที <sup>-1</sup>	ความเครียดเฉือน (ร้อยละโดยโมล)	ความเค้นเฉือน پاسคัล	โมดูลัสเฉือน پاسคัล	ค่าการดูดซึมน้ำ (กรัม/กรัม)
0	0	800	480000	0	0.00	0
0.0125	15	15	9000	225	0.03	1122 ± 37
0.0375	51	51	30600	2550	0.08	778 ± 24
0.05	56	56	33600	3136	0.09	700 ± 41



ภาคผนวก ค

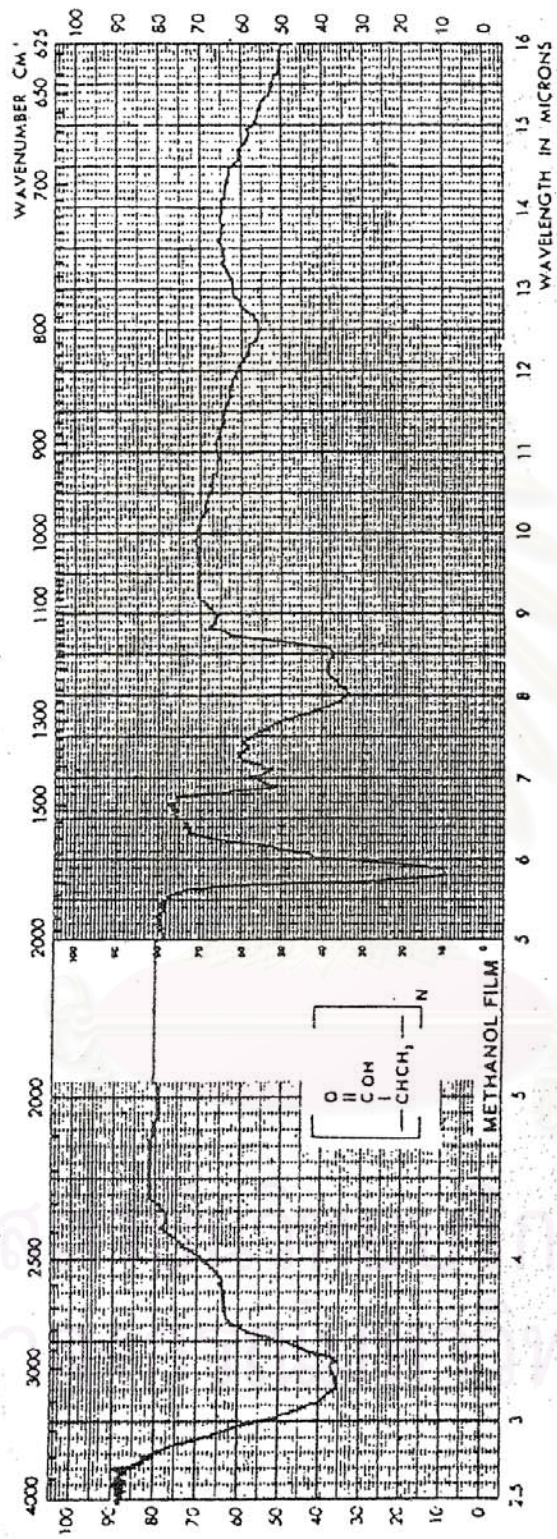
18.127-7  
Poly(acrylamide)  
Granular



WAVE NUMBER (cm<sup>-1</sup>)

รูปที่ ค1. แบบสเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชันของ พอลิ(อะคริลอะไมด์)

18,128-5  
Poly(acrylic acid)  
Powder



WAVE NUMBER (cm<sup>-1</sup>)

รูปที่ ค2. แถบสเปกตรัมของผงพิกัดของ พอลิ(อะคริลิก)

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวนริศรา วรชีนา เกิดวันที่ 15 เมษายน 2518 ที่จังหวัดกำแพงเพชร สำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิศวกรรมและ เทคโนโลยีการเกษตร สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล ปีการศึกษา 2540 และเข้าศึกษาระดับ ปริญญาโทสาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2541



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย