การสังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำจากแป้งมันสำปะหลังในระดับขยายส่วน

นางสาวเสาวนีย์ เลาหะพงษ์พันธ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-0988-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF ABSORBENT POLYMERS FROM CASSAVA STARCH IN PILOT SCALE

Miss Saowani Laohapongpan

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 2001

ISBN 974-03-0988-7

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำจากแป้งมันสำปะหลังในระดับขยายส่วน
โดย	นางสาวเสาวนีย์ เลาหะพงษ์พันธ์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา	ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ศาสตราจารย์ ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... รองคณบดีฝ่ายบริหาร
(รองศาสตราจารย์ ดร.พิพัฒน์ การเที่ยง) รักษาราชการแทนคณบดี
คณะวิทยาศาสตร์

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ศาสตราจารย์ ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร)

เสาวนีย์ เลาหะพงษ์พันธ์ : การสังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำจากแป้งมันสำปะหลังในระดับขยายส่วน (SYNTHESIS OF ABSORBENT POLYMERS FROM CASSAVA STARCH IN PILOT SCALE) อ.ที่ปรึกษา : ศ.ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ.ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์, 59 หน้า. ISBN 974-03-0988-7

การสังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำจากแป้งมันสำปะหลัง ได้กระทำในเครื่องปฏิกรณ์ถังกวนสร้างจากเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ตัวถังกวนเป็นทรงกระบอกมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 55 ซม. สูง 110 ซม. ความจุ 190 ลิตร ใบพัดเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า 4 ใบทำมุมตั้งฉากกัน ความเร็วรอบกวน 60 รอบต่อนาที สามารถเตรียมพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำจากแป้งมันสำปะหลังได้ 2 วิธี วิธีแรก starch-*g*-Poly(acrylic acid) เตรียมผ่านปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันแบบรีดอกซ์โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดแอสคอร์บิกเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาและใช้เอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์เป็นสารเชื่อมขวาง ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาทีภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำมาสะพอนิไฟด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 50% เป็นเวลา 1 ชั่วโมงและตกตะกอนในเมทานอลเกินพอได้ค่าการดูดซึมน้ำสูงสุด 271±12 กรัม/กรัม วิธีที่สองเตรียม starch-*g*-Poly[(acrylic acid)-co-acrylamide] โดยใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตและเอ็น,เอ็น,เอ็น,เอ็น-เททระเมทิลเอทิลีนไดเอมีนเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาและใช้เอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์เป็นสารเชื่อมขวาง กรดอะคริลิกถูกนิวทรัลไลซ์ 20% ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ก่อนทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันเกิดผ่านกระบวนการโฟมมิงโดยใช้โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตและทำให้เสถียรด้วยสารละลาย LF®127 (ความเข้มข้น 2%) ปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาทีภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน นำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มาตกตะกอนในเมทานอลและอบให้แห้งที่ 65 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าค่าการดูดซึมน้ำของแป้งมันสำปะหลังกราฟต์กรดอะคริลิกและอะคริลิก/อะคริลาไมด์เป็น 865 ± 51 และ 1270 ± 110 กรัม/กรัม ตามลำดับ เนื่องจากการมีกลุ่มอะคริลาไมด์ในโคพอลิเมอร์ทำให้ starch-*g*-Poly[(acrylic acid)-co-acrylamide] ประกอบด้วยรูพรุนขนาดใหญ่ที่ถูกแยกด้วยผนังรูพรุนหนาซึ่งรูพรุนขนาดเล็กกระจายล้อมรอบจำนวนมาก ในขณะที่ starch-*g*-Poly(acrylic acid) มีรูพรุนขนาดเล็กค่อนข้างใกล้เคียงกันแต่มีผนังเชื่อมระหว่างรูพรุนค่อนข้างบางมาก บทบาทของแป้งมันสำปะหลังในกราฟต์โคพอลิเมอร์คือเพิ่มความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพ จึงไม่ก่อมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ในระดับขยายส่วนด้วยวิธีที่สองจะทำได้ง่ายกว่าในการผลิตเชิงอุตสาหกรรมเนื่องจากใช้พลังงานน้อยและความหนืดของสารมัธยันต์ที่ได้ต่ำกว่าวิธีแรก

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....**ลายมือชื่อนิสิต**.....เสาวนีย์ เลาหะพงษ์พันธ์.....

สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....**ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา**.....

ปีการศึกษา.....2544.....**ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม**.....

4372468323 : MAJOR Chemical Technology

KEY WORD: Absorbent polymer / Cassava / Graft / Acrylic acid / Acrylamide

Saowani Laohapongpan: THESIS TITLE. (Synthesis of Absorbent Polymers from Cassava Starch in Pilot Scale) THESIS ADVISOR: Prof. Somsak Damronglead, Ph.D., THESIS COADVISOR: Prof. Suda Kiatkamjornwong, Ph.D., 59 pp. ISBN 974-03-0988-7

Synthesis of absorbent polymers from cassava starch was carried out as a batchwise process in a cylindrical stainless steel reactor with an inside diameter of 55 cm, height 110 cm and capacity 190 L stirred by a leaf paddle and the agitation speed of 60 rpm. The absorbent polymer can be prepared by two methods. The first method, starch-*g*-Poly(acrylic acid) was prepared by redox graft copolymerization using hydrogen peroxide and ascorbic acid as an initiator couple and N,N'-methylenebisacrylamide as crosslinking agent. The reaction mixture was kept at room temperature for 30 min under nitrogen atmosphere. The synthesized copolymer was saponified with 50% w/v of potassium hydroxide solution for 1 h. Then it was precipitated and dewatered with excess methanol, the water absorbency of the copolymer obtained from cassava starch and acrylic acid was 271 $\pm$ 12 g/g. The second method, starch-*g*-Poly[(acrylic acid)-co-acrylamide] was carried out using ammonium persulfate and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine as an initiator couple and N,N'-methylenebisacrylamide as a crosslinking agent . Acrylic acid was preneutralized for 20 % by sodium hydroxide before the polymerization. The graft copolymerization occurred *via* a foaming agent of sodium hydrogencarbonate stabilized with LF® 127 solution (2 %wt). The reaction mixture was kept at room temperature for 30 min under nitrogen atmosphere. The newly synthesized polymer was precipitated and dewatered with excess methanol. It was then dried at 65°C for 24 h, crushed to become fine particles. The water absorption of the starch - graft copolymers obtained from acrylic acid, and acrylic acid/acrylamide was 865 $\pm$ 51 and 1270 $\pm$ 110 g/g, respectively. Due to the presence of acrylamide moiety, the starch-*g*-Poly[(acrylic acid)-co-acrylamide] contained large pores separated by abundance of thick stout with small pores, while the starch-*g*-Poly(acrylic acid) had almost equally small pores with very thin thread spaces. The role of starch inclusion in the graft copolymer is to yield enhanced biodegradation and to provide a friendly environment. The pilot-scale graft copolymerization of cassava starch in the second method offers an easy industrial production route because it needs lesser energy and generates lower intermediate viscosity.

Department.....Chemical Technology.....**Student's signature**.....Saowani Laohapongpan

Field of study .....Chemical Technology.....**Advisor's signature**.....S. Damronglead

Academic year .....2001.....**Co- Advisor's signature**.....Suda Kiatkamjornwong

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลืออย่างดีของศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และศาสตราจารย์ ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการทำวิจัยนี้ ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ทั้งสองท่านเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้ด้วย

ในการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากโครงการวิจัยเพื่อการพัฒนาอุดมศึกษาและแก้ไขปัญหาเศรษฐกิจของทบวงมหาวิทยาลัยและบัณฑิตวิทยาลัย จึงขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ใช้สถานที่ทำการทดลองพร้อมอุปกรณ์ในการทดลอง ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทางภาพถ่ายและเทคโนโลยีทางการพิมพ์ที่อนุญาตให้ใช้สถานที่ตลอดจนเครื่องแก้ว อุปกรณ์ต่าง ๆ ในห้องปฏิบัติการเคมีทางภาพ

ขอขอบคุณคุณรัศมี แสงศิริมงคลยิ่ง และคุณวิยงค์ กังวานศุภมงคล ที่ให้คำแนะนำและสอนเทคนิคและวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำในระดับห้องปฏิบัติการ ตลอดจนเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคและเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทางภาพถ่ายและเทคโนโลยีทางการพิมพ์ทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและห้องปฏิบัติการ และขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ ทุกท่านที่เป็นกำลังใจและช่วยเหลือในการทำงานวิจัยมาโดยตลอด

ขอขอบคุณบริษัทไทยวา จำกัด ที่อนุเคราะห์แป้งมันสำปะหลัง บริษัทวีไอวีอินเตอร์เคม จำกัด ที่อนุเคราะห์กรดแอสคอร์บิก และบริษัทยูทีเอ เทรดดิ้ง จำกัด ที่อนุเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ในการทำงานวิจัย

ท้ายที่สุดนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดามารดา ที่เป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนในการทำงานวิจัยนี้มาโดยตลอด

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....จ
กิตติกรรมประกาศ.....ฉ
สารบัญตาราง.....ฌ
สารบัญรูป.....ญ
บทที่
1 บทนำ.....1
2 บรรณบทปริทัศน์..... 3
แป้ง.....3
กราฟต์โคพอลิเมอร์.....5
ส่วนประกอบของโคพอลิเมอร์..... 8
การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้ง..... 12
การดูดซึมน้ำ..... 13
การย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิเมอร์..... 15
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 16
3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง..... 20
อุปกรณ์การทดลอง..... 20
สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้..... 27
ระเบียบการวิจัย..... 28
รายละเอียดการทดลอง..... 29
4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง 31
4.1 การสังเคราะห์ Saponified Starch-*g*-Poly(acrylic acid) ในระดับขยายส่วน..... 31
4.1.1 ลักษณะอนุภาคของ Saponified starch-*g*-Poly(acrylic acid) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน..... 31
4.1.2 อิทธิพลของตัวแปรต่อค่าการดูดซึมน้ำ..... 34
4.1.2.1 อิทธิพลของเอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์..... 36
4.2 การสังเคราะห์ Starch-*g*-Poly[(acrylic acid)-co-acrylamide] ในระดับห้องปฏิบัติการ..... 38

หน้า

4.2.1 ลักษณะอนุภาคของ Starch-*g*-Poly[(acrylica acid)-co-acrylamide] ในระดับขยายส่วน.....38
4.2.2 อิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อค่าการดูดซึมน้ำในระดับห้องปฏิบัติการ.....39
4.2.2.1 อิทธิพลของโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต.....41
4.2.2.2 อิทธิพลของสารละลาย LF®127.....43
4.2.2.3อิทธิพลของการนิวทรัลไลซ์กรดอะคริลิก.....44
4.2.2.4 อิทธิพลของความเร็วรอบกวนของใบพัด..... 45
4.2.2.5 อิทธิพลของแป้งมันสำปะหลัง.....47
4.2.3 อิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อค่าการดูดซึมน้ำในระดับขยายส่วน..... 48
4.2.3.1 อิทธิพลของอัตราส่วนของอะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิก.....48
4.2.3.2 อิทธิพลของแป้งมันสำปะหลัง.....50
4.3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการเตรียมพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำทั้ง 2 วิธี.....51
5 สรุปและข้อเสนอแนะ.....53
รายการอ้างอิง.....57
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....60

ตารางที่ หน้า

2.1 ปัจจัยที่มีผลต่อการบวมตัวของพอลิเมอร์.....13

2.2 วิธีการทดสอบค่าการดูดซึมน้ำ.....14

4.1 อิทธิพลของความเข้มข้นของเอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ที่มีผลต่อค่าการดูดซึมน้ำของ Saponified Starch-*g*-Poly(acrylic acid).....36

4.2 อิทธิพลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตที่มีผลต่อค่าการดูดซึมน้ำ Poly[(acrylic acid)-co-acrylamide] 41

4.3 อิทธิพลของสารละลาย LF®127 ที่มีผลต่อค่าการดูดซึมน้ำ Poly[(acrylic acid)-co-acrylamide] 43

4.4 อิทธิพลของการนิวทรัลไลซ์กรดอะคริลิกที่มีผลต่อค่าการดูดซึมน้ำ Poly[(acrylic acid)-co-acrylamide] 44

4.5 อิทธิพลของความเร็วรอบกวนของใบพัดที่มีผลต่อค่าการดูดซึมน้ำของ Starch-*g*-Poly [(acrylic acid)-co-acrylamide] 45

4.6 อิทธิพลของแป้งมันสำปะหลังที่มีผลต่อค่าการดูดซึมน้ำของ Starch-*g*-Poly[(acrylic acid)-co-acrylamide] 47

4.7 อิทธิพลของอัตราส่วนอะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิกต่อค่าการดูดซึมน้ำของ Starch-*g*-Poly[(acrylic acid)-co-acrylamide] 48

4.8 อิทธิพลของแป้งมันสำปะหลังที่มีผลต่อค่าการดูดซึมน้ำของ Starch-*g*-Poly[(acrylic acid)-co-acrylamide] 50

4.9 เปรียบเทียบความแตกต่างของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำที่เตรียมจากแป้งมันสำปะหลังกราฟต์กรดอะคริลิกและกรดอะคริลิก/อะคริลาไมด์.....51

รูปประกอบ หน้า

2.1 ภาพถ่ายของแป้งมันสำปะหลังจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 1000 เท่า.....3
2.2 โมเลกุลของอะไมโลสและอะไมโลเพกทิน.....4
2.3 โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์.....5
3.1 แผนผังเครื่องมือการสังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำในระดับขยายส่วน.....21
3.2 เครื่องมือการสังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำในระดับขยายส่วน.....22
3.3 เครื่องปฏิกรณ์ถังกวนสำหรับเตรียมเจลแป้ง.....23
3.4 เครื่องปฏิกรณ์ถังกวนสำหรับทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน.....24
3.5 เครื่องปฏิกรณ์ถังกวนสำหรับเตรียมน้ำแป้ง.....25
3.6 ชุดควบคุมการทำงานของมอเตอร์และวาล์วของท่อไอน้ำ.....25
3.7 เครื่องตัดพอลิเมอร์.....26
4.1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 200 เท่าของ Saponified Starch-*g*-Poly(acrylic acid) ที่ดูดซึมน้ำ 271 g/g น้ำหนักพอลิเมอร์แห้ง.....31
4.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 2000 เท่าของ Saponified Starch-*g*-Poly(acrylic acid) ที่ดูดซึมน้ำ 271 g/g น้ำหนักพอลิเมอร์แห้ง.....32
4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 200 เท่าของ Saponified Starch-*g*-Poly(acrylic acid) ที่ดูดซึมน้ำ 73 g/g น้ำหนักพอลิเมอร์แห้ง.....32
4.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 2000 เท่าของ Saponified Starch-*g*-Poly(acrylic acid) ที่ดูดซึมน้ำ 73 g/g น้ำหนักพอลิเมอร์แห้ง.....33
4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์กับค่าการดูดซึมน้ำ.....37
4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 200 เท่าของ Starch-*g*-Poly [(acrylic acid)-co-acrylamide] ที่ดูดซึมน้ำ 1270 g/g น้ำหนักพอลิเมอร์แห้ง.....38
4.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 2000 เท่าของ Starch-*g*-Poly [(acrylic acid)-co-acrylamide] ที่ดูดซึมน้ำ 1270 g/g น้ำหนักพอลิเมอร์แห้ง.....38
4.8 ความสัมพันธ์ของจลนพลศาสตร์ของการเกิดเจลโดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบที่ใช้สารเชื่อมขวางกับการเกิดโฟม.....40
4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตกับค่าการดูดซึมน้ำ.....42
4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารละลาย LF®127 กับค่าการดูดซึมน้ำ.....42

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปประกอบ หน้า

4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วรอบกวนของใบพัดกับค่าการดูดซึมน้ำ.....46
4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแป้งมันสำปะหลังกับค่าการดูดซึมน้ำ.....46
4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของอะคริลาไมด์กับกรดอะคริลิกต่อค่าการดูดซึมน้ำ.....49
4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างแป้งมันสำปะหลังกับค่าการดูดซึมน้ำ.....49