

## บทที่ 2

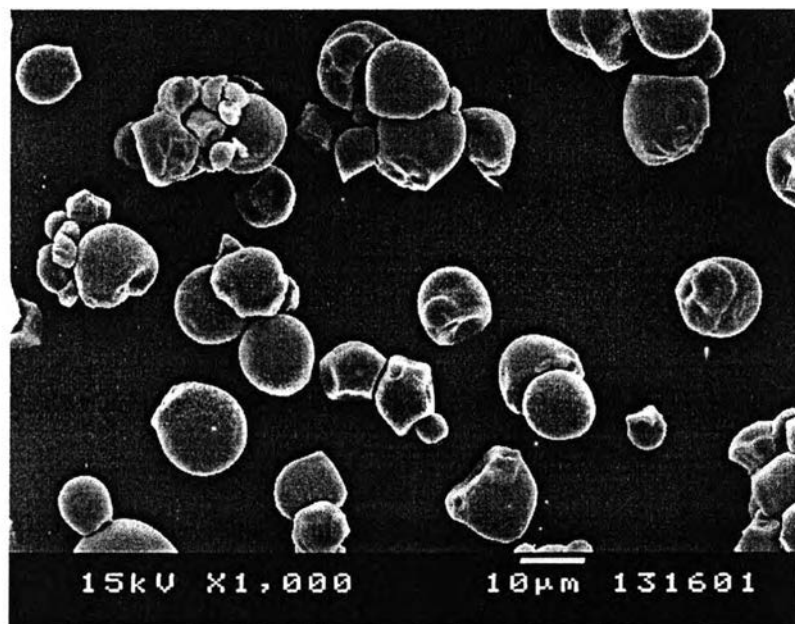
### บรรณบทปริทัศน์



#### แป้ง

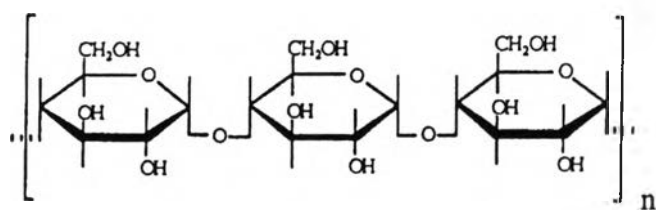
แป้งมันสำปะหลังผลิตจากส่วนหัวของมันสำปะหลัง มีชื่อเรียกทั่วไปว่า Cassava ชื่อทางวิทยาศาสตร์ที่ใช้ในปัจจุบัน คือ *Manihot esculenta Crantz*<sup>2</sup> มันสำปะหลังเป็นพืชหัวที่มีคาร์โบไฮเดรตสูงและไขมันต่ำ โดยเฉลี่ยหัวมันสำปะหลังสดประกอบด้วยน้ำ 60 – 65 % คาร์โบไฮเดรต 30 – 35 % โปรตีน 1 – 2 % เส้นใย 2 % และปริมาณแร่ธาตุกับวิตามินค่อนข้างต่ำ<sup>3</sup>

แป้งมันสำปะหลังมีขนาดเม็ดแป้งตั้งแต่ 5 – 35 ไมโครเมตร แต่มีขนาดโดยเฉลี่ยประมาณ 20 ไมโครเมตร มีรูปร่างต่างกันโดยมากเป็นรูปไข่ ตัดปลายข้างหนึ่ง ผิวบริเวณที่ตัดเว้าเข้าข้างใน ส่วนใหญ่ปรากฏรอยย่นและวงแหวนบนเม็ดแป้งอย่างชัดเจน ปกติผิวขรุขระและอาจเกิดรอยแตกขึ้นในระหว่างการผลิตเนื่องจากการล้าง การแยกแป้ง การทำให้แห้งแต่ผิวบริเวณส่วนตัดเรียบ

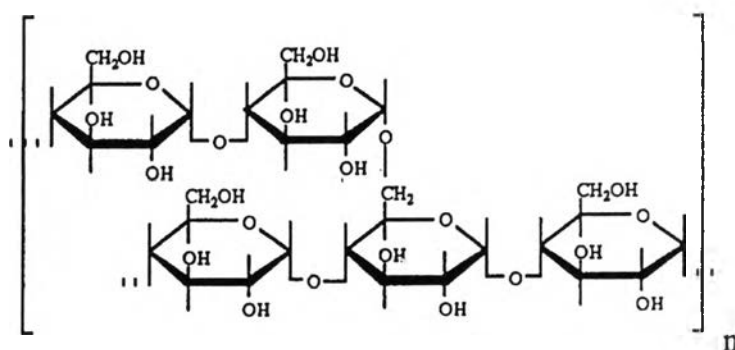


รูปที่ 2.1 ภาพถ่ายของแป้งมันสำปะหลังจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน กำลังขยาย 1000 เท่า

แป้งประกอบด้วยโมเลกุลของมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ อะไมโลส (Amylose) 17 % และอะไมโลเพกทิน (Amylopectin) 83 % ซึ่งประมาณของอะไมโลสและอะไมโลเพกทินในแป้งต่าง ๆ จะแตกต่างกันไปตามชนิดของแป้ง<sup>4</sup>



Amylose



Amylopectin

รูปที่ 2.2 โมเลกุลของอะไมโลสและอะไมโลเพกทิน

อะไมโลสเป็นพอลิเมอร์สายตรงที่หน่วยกลูโคสเชื่อมต่อกันด้วยพันธะ  $\alpha$ -D-(1  $\rightarrow$  4) glucosidic มี anhydroglucose units (AGU) ประมาณ 200 – 2000 หน่วย สามารถดูดความชื้นและกระจายตัว (disperse) ในน้ำได้ดี เมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายแป้งจนเม็ดแป้งพองตัวเต็มที่มีโมเลกุลอะไมโลสละลายออกจากเม็ดแป้งจึงมีความหนืดต่ำ เมื่อเย็นตัวลงเกิดการคืนตัวมาก โมเลกุลอะไมโลสรวมตัวกัน โดยถ้าสารละลายแป้งมีความเข้มข้นของแป้งน้อย การรวมตัวกันของอะไมโลสทำให้เกิดการตกตะกอน (precipitation) หรือถ้าสารละลายแป้งมีความเข้มข้นของแป้งมาก การรวมตัวกันของอะไมโลสทำให้เกิดเจล

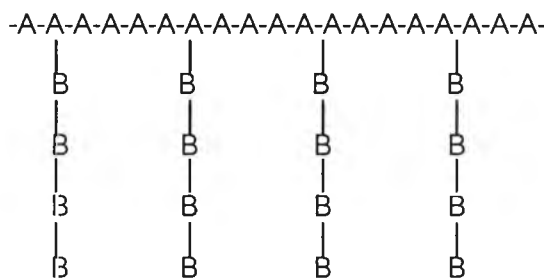
ส่วนอะไมโลเพกทินปรากฏในส่วนที่หุ้มเม็ดแป้ง เป็นพอลิเมอร์ที่มีกิ่งสาขามาก ซึ่งมีหน่วยกลูโคสเชื่อมต่อกันด้วยพันธะ  $\alpha$ -D-(1  $\rightarrow$  4) glucosidic เป็นส่วนใหญ่ และส่วนที่เป็นกิ่งสาขาเชื่อมต่อกันด้วยพันธะ  $\alpha$ -D-(1  $\rightarrow$  6) glucosidic แต่ละสาขาประกอบด้วย AGU ประมาณ 15 – 25 หน่วย เนื่องจากอะไมโลเพกทินเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่และมีกิ่งก้านสาขามากดังนั้นโอกาสที่โมเลกุลจับกัน

เองก็น้อยลง เมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายแบ่งที่มีปริมาณอะไมโลเพกทินสูง แบ่งเปียกที่ได้ไม่มีสีและใส เหนียวเหนอะหนะทำให้ความหนืดสูง เมื่ออุณหภูมิลดลง โมเลกุลเกิดการระเกาะระกะจึงรวมตัวกันยากและคืนตัวน้อย

กราฟต์โคพอลิเมอร์

โคพอลิเมอร์เกิดจากมอนอเมอร์ต่างชนิดกันตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดเป็นสารที่มีโมเลกุลเดียวกัน โดยที่แต่ละมอนอเมอร์ก็สามารถเกิดพอลิเมอร์ไว้กับตัวเองได้ สำหรับกราฟต์โคพอลิเมอร์นั้นได้จากการนำมอนอเมอร์ชนิดหนึ่งมาพอลิเมอร์ไว้ให้ได้เป็นพอลิเมอร์หนึ่งก่อน แล้วจึงเอามอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่งมาพอลิเมอร์บนโมเลกุลของพอลิเมอร์ชนิดแรก ดังนั้นได้เป็นโคพอลิเมอร์ที่มีโซ่หลักของโมเลกุลเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่ง และมีกิ่งแยกออกมาเป็นของพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง

การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ต้องอาศัยการเกิดตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาขึ้นบนโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ต้องการทำปฏิกิริยากราฟต์ เพื่อให้โมเลกุลของมอนอเมอร์หรือพอลิเมอร์ชนิดอื่นเข้าทำปฏิกิริยา วิธีการส่วนใหญ่ในการสังเคราะห์มักใช้ฟรีแรดิคัลกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน สำหรับไอออนิกกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันก็มีบ้าง แต่ไม่ค่อยนิยมใช้กันทั่วไป การสังเคราะห์นั้นทำในระบบเอกพันธ์ (Homogeneous) หรือระบบบิวิธพันธ์ (Heterogeneous) ก็ได้ ขึ้นกับว่าพอลิเมอร์ที่ถูกกราฟต์สามารถละลายในมอนอเมอร์นั้นได้หรือไม่



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์

เทคนิคการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Graft Copolymerization) มี 2 แบบ คือ

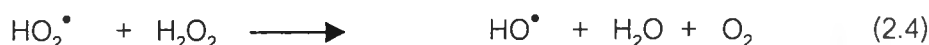
1. แรดิคัลกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน เทคนิคนี้เป็นวิธีที่ใช้กันมากที่สุดและมีประสิทธิภาพสูง แบ่งออกเป็น 4 วิธี คือ

### 1.1 การริเริ่มแบบรีดอกซ์ (Redox Initiation)

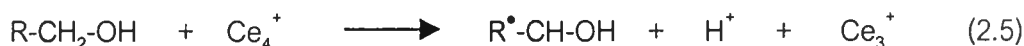
เป็นวิธีการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดโดยใช้กับพอลิเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เซลลูโลส เป็นต้น ชนิดของสารริเริ่มแบบรีดอกซ์ เปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ทำปฏิกิริยารีดอกซ์กับตัวรีดิวซ์เกิดเป็นเรดิคัล ตัวอย่างเช่น



เรดิคัล  $\text{HO}^\cdot$  สามารถทำให้โมเลกุล  $\text{H}_2\text{O}_2$  สลายตัวดังสมการ



การสลายตัวของ  $\text{H}_2\text{O}_2$  โดยเรดิคัล  $\text{HO}^\cdot$  เกิดขึ้นได้ ถ้า  $\text{H}_2\text{O}_2$  ที่มีอยู่มากเกินปริมาณของไอออน  $\text{Fe}_2^+$  และสารตั้งต้นอื่น ๆ เช่น  $\text{Cr}_2^+$ ,  $\text{V}_2^+$ ,  $\text{Ti}_2^+$ ,  $\text{Co}_2^+$  และ  $\text{Cu}_2^+$  สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้เช่นเดียวกับ  $\text{Fe}_2^+$  ระบบรีดอกซ์ที่ริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยใช้สารอินทรีย์ - อนินทรีย์นิยมใช้กันมาดังตัวอย่างต่อไปนี้



### 1.2 การริเริ่มด้วยการสลายตัวโดยความร้อน (Thermal Decomposition of Initiation)

การใช้ความร้อนทำให้ตัวริเริ่มแตกออกแบบโฮโมไลติก เป็นเรดิคัลเพื่อใช้ริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเป็นวิธีหนึ่งที่นิยมใช้กันมาก แต่ชนิดของสารที่สามารถแตกออกโดยใช้ความร้อนมีค่อนข้างจำกัด สารที่ใช้ต้องมีพลังงานการสลายตัวอยู่ในช่วง 100 – 170 กิโลจูลต่อโมล สารที่มีพลังงานการสลายตัวสูงหรือต่ำกว่านี้แตกตัวได้ช้าเกินไปหรือเร็วเกินไป สารที่มีพลังงานการสลายตัวในช่วงนี้มีไม่มากนักเช่น สารที่มีพันธะ O-O, S-S และ N-O เป็นต้น สารที่นิยมนำมาใช้กันมาก คือ พวกสารเปอร์ออกไซด์ เช่น acetyl และ benzoyl peroxides เป็นต้น

### 1.3 การริเริ่มด้วยการฉายรังสี (Radiation Initiation)

การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยวิธีนี้จะทำโดยการฉายแสง หรือรังสีบนโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สามารถดูดพลังงานแสงไว้ได้ ทำให้โมเลกุลนั้นอยู่ในสถานะกระตุ้นและมีพลังงานมากพอที่แตกตัวให้ฟรีเรดิคัลได้ แหล่งกำเนิดรังสีแกมมาโดยทั่วไปมี 2 แหล่งคือ Co-60 และ Cs-137

### 1.4 ปฏิกิริยาเซนทรานสเฟอร์ (Chain transfer reaction) หรือปฏิกิริยาการถ่ายโอนโซ่

ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบฟรีเรดิคัลได้ โซ่ที่กำลังเติบโต (growing chain) ที่มีฟรีเรดิคัลปฏิกิริยาเซนทรานสเฟอรรันั้นเป็นการถ่ายทอดฟรีเรดิคัลจาก growing chain ไปยังไปโมเลกุลอื่นที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาให้กลายเป็นโมเลกุลที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาขึ้นมาแทน ดังนั้นปฏิกิริยาเซนทรานส-

เฟอร์อาจเกิดขึ้นได้ระหว่าง growing chain กับ initiator, monomer, solvent, polymer หรือกับ growing chain อื่น ดังสมการ



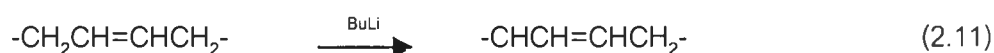
จากสมการ  $R_1^\bullet$  เป็น growing chain ซึ่งเมื่อเกิดปฏิกิริยาเซนทรานสเฟอร์กลายเป็นพอลิเมอร์  $P_1$  ส่วนพอลิเมอร์  $P_2$  เมื่อได้รับฟรีเรดิคัลแล้วกลายเป็น growing chain  $R_2^\bullet$

กลไกโดยทั่ว ๆ ไปเกิดขึ้นโดยที่มีการทรานสเฟอร์ของอะตอมของไฮโดรเจนหรือแฮโลเจน จากโมเลกุลที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาไปยัง growing chain ซึ่งทำให้ growing chain ถูก terminate และ free radical activity ทรานสเฟอร์ไปยังโมเลกุลที่ให้อะตอมของไฮโดรเจนหรือแฮโลเจน พบว่าเป็นปฏิกิริยาหรือสมการที่มีความสำคัญในการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์

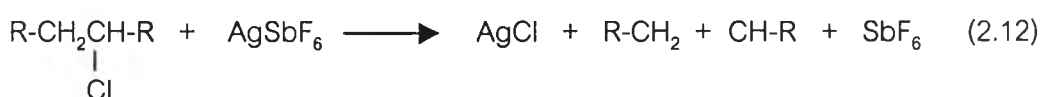
## 2. ไอออนิกกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Ionic Graft Copolymerization)

การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์โดยวิธีนี้มีมากกว่าใช้เรดิคัลเป็นตัวกระตุ้น เนื่องจากทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ได้หลายชนิดกว่า แต่การเกิดพอลิเมอร์ที่มีประจุบวกหรือประจุลบเพื่อกระตุ้นปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ทำได้ยากกว่า

1.5 ตัวริเริ่มแบบแอนไอออนิก โดยการให้พอลิเมอร์ทำปฏิกิริยากับเบสแก่ เช่น ปฏิกิริยาของ 1, 4 พอลิบิวตะไดอีนกับบิวทิลลิเทียม ได้พอลิเมอร์ที่มีประจุลบซึ่งกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันต่อไป ดังสมการ



1.6 ตัวริเริ่มแบบแคตไอออนิก เกิดโดยปฏิกิริยาของพอลิเมอร์ที่มีคลอรีนอยู่ในสายโซ่ เช่น พิวซีคลอโรเมทิลเลต คลอริเนตเตด คลอริบิวตะไดอีน เป็นต้น กับ  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{R}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{AgSbF}_6$  ดังสมการ



### ส่วนประกอบของโคพอลิเมอร์<sup>5</sup>

ส่วนประกอบของโคพอลิเมอร์จะแตกต่างจากอัตราส่วนของมอนอเมอร์ที่ป้อนเข้าสู่กระบวนการพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งหมายถึงมอนอเมอร์ต่างชนิดกันจะมีความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันต่างกัน พอลิเมอร์บางชนิดว่องไวในการทำปฏิกิริยามากสังเกตได้จากอัตราการเกิดไฮโมพอลิเมอร์

ส่วนประกอบของโคพอลิเมอร์ไม่สามารถหาได้จากอัตราการเกิดไฮโมพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิด เมื่อพิจารณาโคพอลิเมอร์ที่เกิดจากมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ M1 และ M2 ปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิดจะได้เรดิคัลที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ M1 ที่ปลายสายโซ่ และ M2 ดังนั้นจึงแทนด้วย M\*1 และ M\*2 โดยเครื่องหมายดอกจันแทนเรดิคัลที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาโดยมี M1 และ M2 ที่ปลายสายโซ่ โดยสมมติให้ความว่องไวของเรดิคัลที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาจะขึ้นกับมอนอเมอร์ที่จุดปลายของสายโซ่ จึงได้ปฏิกิริยาการเติบโตของสายโซ่ 4 สมการ มอนอเมอร์ M1 และ M2 สามารถทำปฏิกิริยาทั้งกับ เรดิคัลที่มี M1 และ M2 ที่ปลายสายโซ่ ดังนี้



เมื่อ  $k_{11}$  และ  $k_{12}$  คือ ค่าคงที่เฉพาะสำหรับการรวมตัวของสายโซ่ที่มี M1 อยู่ที่ปลายกับมอนอเมอร์ M1 และ M2

สมการ (2.13) และ (2.16) หมายถึง การเกิดการรวมตัวกับมอนอเมอร์ชนิดเดียวกัน (Homopropagation หรือ Self-propagation) และสมการที่ (2.14) และ (2.15) หมายถึง การเกิดการรวมตัวกับมอนอเมอร์ต่างชนิด (Cross-propagation หรือ Crossover reaction) ซึ่งทุกปฏิกิริยาจะสมมติให้เป็นปฏิกิริยาที่ไม่สามารถผันกลับได้

มอนอเมอร์ M1 จะหมดไปด้วยปฏิกิริยาที่ (2.13) และ (2.15) ขณะที่ มอนอเมอร์ M2 จะหมดไปด้วยปฏิกิริยาที่ (2.14) และ (2.16) อัตราการหายไปของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิด แสดงได้ดังนี้

$$\frac{-d[M1]}{dt} = k_{11}[M^*1][M1] + k_{21}[M^*2][M1] \quad (2.17)$$

$$\frac{-d[M2]}{dt} = k_{12}[M^*1][M2] + k_{22}[M^*2][M2] \quad (2.18)$$

สมการที่ (2.17) หารด้วยสมการที่ (2.18) จะได้อัตราเปรียบเทียบของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิด ในโคพอลิเมอร์ ส่วนประกอบของโคพอลิเมอร์ คือ

$$\frac{d[M1]}{d[M2]} = \frac{k_{11}[M^*1][M1] + k_{21}[M^*2][M1]}{k_{12}[M^*1][M2] + k_{22}[M^*2][M2]} \quad (2.19)$$

เนื่องจากสมการที่ (2.19) มีความเข้มข้นของฟรีเรดิคัล  $M^*1$  และ  $M^*2$  รวมอยู่ด้วยซึ่งความเข้มข้นของฟรีเรดิคัลวัดได้ยากมากในทางปฏิบัติจึงพยายามกำจัดเทอมความเข้มข้นของฟรีเรดิคัลออกไปจากสมการ โดยสมมติให้เป็นภาวะเข้าสู่สมดุลซึ่งฟรีเรดิคัลทั้งหมดในกระบวนการโพลิเมอไรเซชันมีความเข้มข้นคงที่ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของฟรีเรดิคัลเท่ากับศูนย์ ซึ่งหมายถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสมการที่ (2.14) และ (2.15) มีค่าเท่ากับ

$$k_{21}[M^*2][M1] = k_{12}[M^*1][M2] \quad (2.20)$$

นำสมการที่ (2.20) มาแทนในสมการที่ (2.19) จะได้

$$\frac{d[M1]}{d[M2]} = \frac{k_{11}k_{12}[M^*2][M1]^2 / k_{12}[M2] + k_{21}[M^*2][M1]}{k_{22}[M^*2][M2] + k_{21}[M^*2][M1]} \quad (2.21)$$

คูณสมการที่ (2.21) ฝั่งขวามือด้วย  $k_{21}[M^*2][M1]$  ทั้งบนและล่าง แสดงผลในรูป  $r_1$  และ  $r_2$

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

ในที่สุดจะได้

$$\frac{d[M1]}{d[M2]} = \frac{[M1](r_1[M1] + [M2])}{[M2]([M1] + r_2[M2])} \quad (2.22)$$

สมการที่ (2.22) เรียกว่า สมการองค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ (Copolymerization equation หรือ Copolymer composition equation) ส่วนประกอบของโคพอลิเมอร์  $d[M1]/d[M2]$  เป็นอัตราส่วนโมลของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิดในโคพอลิเมอร์  $d[M1]/d[M2]$  แสดงในสมการที่ (2.22) จะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิดที่ป้อนเข้าทำปฏิกิริยา  $[M1]$  และ  $[M2]$  และค่า  $r_1$  และ  $r_2$  ซึ่งค่า  $r_1$  และ  $r_2$  คือ อัตราส่วนความว่องไวของมอนอเมอร์ (Monomer reactivity ratio) ค่า  $r$  จากสมการที่ (2.21) เป็นอัตราส่วนของค่าคงที่เฉพาะของการรวมตัวของเรดิคัลที่ว่องไวกับมอนอเมอร์ชนิดเดียวกัน

ต่อค่าคงที่เฉพาะของการรวมตัวของเรดิคัลที่ว่องไวกับมอนอเมอร์ต่างชนิด ความว่องไวของมอนอเมอร์ 2 ชนิดในการเกิดโคพอลิเมอร์เซชันจะมีค่า  $r$  อยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 ถ้าค่า  $r$  มากกว่า 1 มาก หมายถึง  $M^*1$  ชอบรวมตัวกับ  $M1$  มากกว่า  $M2$  ขณะที่  $r$  มีค่าเป็น 0 จะหมายถึง  $M1$  ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาโฮโมพอลิเมอร์เซชันได้

สมการส่วนประกอบของโคพอลิเมอร์สามารถแสดงได้ในเทอมของเศษส่วนโมล (Mole fraction) แทนความเข้มข้น ถ้า  $f_1$  และ  $f_2$  คือเศษส่วนโมลของมอนอเมอร์  $M1$  และ  $M2$  ในกระบวนการโคพอลิเมอร์เซชัน และ  $F_1$  และ  $F_2$  คือ เศษส่วนโมลของ  $M1$  และ  $M2$  ในโคพอลิเมอร์ ดังนี้

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M1]}{[M1] + [M2]} \quad (2.23)$$

และ

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M1]}{d[M1] + d[M2]} \quad (2.24)$$

แทนสมการที่ (2.23) และ (2.24) ในสมการที่ (2.22) จะได้

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2.25)$$

สมการที่ (2.25) ให้ความสัมพันธ์ของเศษส่วนโมลของมอนอเมอร์ที่รวมเข้าไปในโซโคพอลิเมอร์กับเศษส่วนของมอนอเมอร์ที่ใช้ในโคพอลิเมอร์เซชัน

### ประเภทของโคพอลิเมอร์

พฤติกรรมของการเกิดโคพอลิเมอร์จะแตกต่างกันไปโดยจะขึ้นกับอัตราส่วนความว่องไวของมอนอเมอร์ ( $r$ ) การเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์เซชัน จะแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ตามค่าอัตราส่วนความว่องไวของมอนอเมอร์ คือ  $r_1 r_2$  เท่ากับ 1, น้อยกว่า 1 และมากกว่า 1

โคพอลิเมอร์แบบอุดมคติ (Ideal Copolymerization):  $r_1 r_2 = 1$

หมายความว่าเรดิคัลของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิด มีแนวโน้มชอบที่จะรวมตัวกับ  $M1$  และ  $M2$  เท่ากันโดยจะได้



$$\frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{11}} \quad \text{หรือ} \quad r_2 = 1/r_1 \quad (2.26)$$

เมื่อแทนสมการที่ (2.26) ในสมการที่ (2.22) หรือ (2.25) จะได้ สมการส่วนประกอบของโคพอลิเมอร์ เป็น

$$\frac{d[M1]}{d[M2]} = \frac{r_1[M1]}{[M2]} \quad (2.27)$$

หรือ

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}$$

เมื่อ  $r_1 = r_2 = 1$  มอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิด จะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันกับฟรีเรดิคัลทั้ง 2 ชนิดเท่ากัน ส่วนประกอบของโคพอลิเมอร์จะเหมือนกับอัตราส่วนมอนอเมอร์ 2 ชนิดที่ป้อนเข้าทำปฏิกิริยาตลอดสายไซ จะเรียกพฤติกรรมนี้ว่า Random หรือ Bernoullian

ในกรณีนี้ อัตราส่วนความว่องไวของมอนอเมอร์แตกต่างกัน เป็น  $r_1 > 1$  และ  $r_2 < 1$  หรือ  $r_1 < 1$  และ  $r_2 > 1$  มอนอเมอร์ชนิดหนึ่งจะว่องไวกว่าอีกชนิดหนึ่งในการเข้าทำปฏิกิริยากับฟรีเรดิคัลทั้ง 2 ชนิด โคพอลิเมอร์จะมีสัดส่วนของมอนอเมอร์ที่ว่องไวมากกว่าในการจัดตัวแบบ Random

โคพอลิเมอร์แบบสลับ (Alternating Copolymerization) :  $r_1=r_2=0$

เมื่อ  $r_1=r_2=0$  (และ  $r_1 r_2=0$ ) มอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิดเกิดปฏิกิริยาเป็นโคพอลิเมอร์โดยมีจำนวนโมลเท่ากัน เป็นแบบ Nonrandom มีการจัดตัวแบบสลับตลอดสายไซของโคพอลิเมอร์ โคพอลิเมอร์นี้เรียกว่า โคพอลิเมอร์แบบสลับ ฟรีเรดิคัลของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดชอบที่จะรวมตัวกับมอนอเมอร์ต่างชนิด คือ  $M^*1$  จะรวมกับ  $M2$  เท่านั้น และ  $M^*2$  จะรวมกับ  $M1$  เท่านั้น สมการโคพอลิเมอร์ไรเซชันจะลดลงเหลือ

$$\frac{d[M1]}{d[M2]} = 1 \quad (2.28)$$

หรือ

$$F_1 = 0.5$$

พฤติกรรมของโคพอลิเมอร์ส่วนใหญ่จะอยู่ระหว่างโคพอลิเมอร์แบบอุดมคติและแบบสลับ ถ้า  $r_1, r_2$  ลดจาก 1 ถึง 0 โคพอลิเมอร์จะมีแนวโน้มเป็นแบบสลับมากขึ้น การเกิดโคพอลิเมอร์แบบสลับโดยสมบูรณ์จะเกิดขึ้นเมื่อ  $r_1$  และ  $r_2$  มีค่าเป็นศูนย์ทั้งคู่

ในกรณี  $r_1 \gg r_2$  ( $r_1 \gg 1$  และ  $r_2 \ll 1$ ) แสดงว่าฟรีแรดิคัลของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดจะชอบรวมตัวกับพอลิเมอร์ M1 จึงมีแนวโน้มจะเกิดโฮโมพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิด มอนอเมอร์ M1 มีแนวโน้มจะเกิดโฮโมพอลิเมอร์จนกระทั่งถูกใช้หมด มอนอเมอร์ M2 จะเกิดเป็นโฮโมพอลิเมอร์ต่อ

โคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block Copolymerization):  $r_1 > 1, r_2 > 1$   
 ถ้า  $r_1$  และ  $r_2$  มีค่ามากกว่า 1 ทั้งคู่ (ดังนั้น  $r_1, r_2 > 1$  ด้วย) จะมีแนวโน้มที่จะเกิดโคพอลิเมอร์แบบบล็อก ซึ่งจะเกิดเป็นบล็อกของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิดตลอดสายโซ่ พฤติกรรมเช่นนี้จะเกิดขึ้นโดยโคพอลิเมอร์เพียงไม่กี่ชนิดที่เริ่มปฏิกิริยาด้วย Coordination catalyst

### การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้ง

การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งที่มีสมบัติดูดซึมน้ำ สามารถสังเคราะห์ได้โดยให้แป้งทำปฏิกิริยากับกราฟต์โคพอลิเมอร์โรเซชันกับมอนอเมอร์ไวนิลที่มีสมบัติที่สามารถต่อพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำได้ เช่น อะคริลาไมด์ อะคริลอโนไตรล โดยการทำให้เกิดเป็นแรดิคัลบนโมเลกุลของแป้ง

การทำให้เกิดแรดิคัล มีระบบที่ทำให้เกิดตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2 ประเภทคือ การกระตุ้นทางกายภาพและการกระตุ้นทางเคมี

1. การกระตุ้นทางกายภาพ เป็นการฉายรังสีเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดกลไกปฏิกิริยาแบบแรดิคัลบนโมเลกุลของแป้ง ปฏิกิริยาเริ่มต้นเกิดเป็นไอออนจากการสลายพันธะเคมีก่อน ซึ่งไอออนเหล่านี้เปลี่ยนไปเป็นแรดิคัลอย่างรวดเร็ว

2. การกระตุ้นทางเคมี เป็นการทำให้เกิดแรดิคัลบนโมเลกุลของแป้งหรือเซลลูโลสโดยใช้สารริเริ่มที่เป็นสารประกอบประเภทเอโซ (azo) หรือเปอร์ออกไซด์หรือไอออนโลหะซีริก เป็นต้น ซึ่งสารประกอบเหล่านี้สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดสารริเริ่มแรดิคัลได้บนโมเลกุลของแป้ง

ในงานวิจัยนี้ได้นำเทคนิคการกราฟต์ด้วยสารริเริ่มแบบรีดอกซ์มาศึกษา ซึ่งมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดแอสคอร์บิก (แอลฟอร์ม) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา

สำหรับกลไกการเข้าทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สามารถแบ่งเป็นขั้นตอนได้ 4 ขั้นตอน ดังนี้

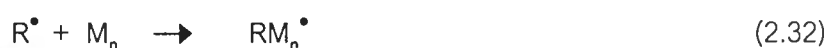
ก) การแตกตัวของตัวริเริ่ม (Initiator Dissociation)



ข) ปฏิกริยาเริ่มต้น (Initiation Reaction)



ค) ปฏิกริยาการเจริญเติบโต (Propagation Reaction)

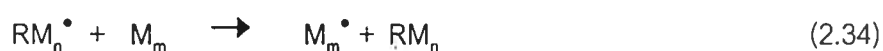


ง) ปฏิกริยาขั้นสิ้นสุด (Termination)

- ปฏิกริยาการรวมตัว (Combination)



- ปฏิกริยาดิสพรอพอร์ชันเนชัน (Disproportionation)



### การดูดซึมน้ำ<sup>6</sup>

จุดสมดุลในการรวมตัวของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำเป็นผลมาจาก ความสมดุลระหว่างแรงผลักรัง (Repulsive หรือ Dispersive) และแรงดึงดูด (Attractive หรือ Cohesive) ที่เกิดขึ้นอย่างพร้อมกันในของเหลว ปัจจัยที่มีผลต่อการรวมตัวของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำเป็นดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ปัจจัยที่มีผลต่อการรวมตัวของพอลิเมอร์

การรวมตัวเพิ่มขึ้น	การรวมตัวลดลง
1. แรงผลักรัง (Repulsive forces)	1. แรงดึงดูด (Attractive forces)
2. หมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ (Hydrophilic groups)	2. หมู่ฟังก์ชันที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic groups)
3. ความหนาแน่นของสารเชื่อมขวางต่ำ	3. ความหนาแน่นของสารเชื่อมขวางสูง
4. ความยืดหยุ่นของสายโซ่พอลิเมอร์สูง	4. ความยืดหยุ่นของสายโซ่พอลิเมอร์ต่ำ
5. ปริมาตรอิสระสูง (Free volume)	5. ปริมาตรอิสระต่ำ (Free volume)
6. แรงดันออสโมซิส (Osmotic pressure)	6. แรงกระทำแบบ Dipole – dipole
7. แรงผลักรังของประจุ (Electrostatic repulsion)	7. สารเจือปนในของเหลว

ตารางที่ 2.2 วิธีการทดสอบค่าการดูดซึมน้ำ

Required performances	Measurement method	Outline of the method
Absorption power	Capillary method (Demand Wettability method)	The resin is placed on a porous sheet or on a sheet with small holes, and put in contact with the fluid.
Water retention	Filtration method	After making the resin sufficiently swell in an excess of fluid, the excess fluid is filtrated by a screen
	Centrifugal dehydration method	After making the resin sufficiently swell in an excess of fluid, it is placed in a bag, and centrifugal dehydration is performed.
	Tea-bag method	The resin is enclosed in a nonwoven bag, and after dipping it in the fluid for a certain time, it is weighed after draining water.
	Sheet method	The polymer is inserted between two layers of tissue paper in order to obtain a sheet, and is then immersed in the liquid.
	UV absorbance	The polymer swells in aqueous Blue Dextrin solution, and UV absorbance is measured in comparison to a blank.
Gelation	Vortex method	A fixed volume of liquid is put in a beaker, the polymer is introduced while stirring and time is measured until the disappearance of the vortex.
	Flow method	The polymer is put in a beaker, liquid is added to make it swell, and the point at which the gel starts to flow constitutes the end point.

เมื่อพอลิเมอร์ผสมกับของเหลวจะเกิดการบวมตัวอย่างต่อเนื่องจนถึงจุดสมดุล ซึ่งพอลิเมอร์จะไม่สามารถดูดซึมน้ำได้อีก ปริมาณของของเหลวที่จุดสมดุลจะหมายถึง ของเหลวที่ถูกดูดซึมโดยพอลิเมอร์ในหน่วยกรัมต่อน้ำหนักเป็นกรัมของพอลิเมอร์

### การย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิเมอร์

การย่อยสลายทางชีวภาพ หรือ Biological degradation ของพอลิเมอร์ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดจุลชีพเหล่านี้จากสิ่งมีชีวิต เช่น แบคทีเรีย รา แมลง และหนู โดยทั่วไปจะหมายถึงการย่อยสลายโดยสิ่งมีชีวิตขนาดเล็ก (Microorganisms) และรวมถึงการรุกรานของสิ่งมีชีวิต บางครั้ง เรียกว่า Biodeterioration

การศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพนี้แบ่งออกได้เป็น 2 ด้าน ที่ตรงข้ามกัน ในด้านหนึ่งเพื่อนำไปใช้ประโยชน์เป็นวัสดุที่ต้านทานการย่อยสลายทางชีวภาพ (Biologically resistance material) โดยนำไปใช้งานในกรณีที่พอลิเมอร์ต้องสัมผัสหรือถูกโจมตีโดยสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กหลายชนิด และจะต้องทนทานต่อสิ่งมีชีวิตเหล่านั้นนานเท่าที่จะเป็นไปได้ การโทรคมนาคมและสายเคเบิลที่มีความตึงสูงมักจะฝังหรือวางอยู่ใต้น้ำ, ทันตกรรม, Orthopedic และการผ่าตัดปลูกถ่ายอื่น ๆ ซึ่งจะต้องสัมผัสกับการเกิดปฏิกิริยาทางชีวภาพในร่างกายของมนุษย์ การหุ้มฉนวน, การทาสีและการเคลือบเพื่อป้องกันการถูกทำลายจากสิ่งแวดล้อม รวมทั้งจากสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กด้วย ในการนำไปใช้งานพอลิเมอร์เหล่านี้จะต้องมีอายุการใช้งานนาน ทนทานทางชีวภาพ พอลิเมอร์สังเคราะห์ส่วนใหญ่จะมีสมบัติตามที่ต้องการอยู่แล้ว ปัญหาจะอยู่ที่การเลือกสารเติมแต่ง (Additives) ซึ่งจะช่วยในการทนทานทางชีวภาพหรือป้องกันราและแบคทีเรีย

อีกด้านหนึ่ง คือ ความต้องการพลาสติกที่ย่อยสลายได้เพิ่มมากขึ้น ปริมาณของพอลิเมอร์ที่นำมาใช้เป็นภาชนะบรรจุ หีบห่อและทิ้งหลังจากใช้งานเพิ่มมากขึ้น เพื่อป้องกันปัญหาสิ่งแวดล้อมจึงจำเป็นต้องมีพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้เอง ซึ่งจะเสื่อมสภาพและหายไปอย่างสมบูรณ์ พอลิเมอร์เหล่านี้สามารถนำมาใช้งานทางการเกษตรกรรมและการทำสวนได้อีกด้วย วัสดุที่ใช้คลุมดินเพื่อป้องกันต้นอ่อนจะต้องถูกทำลายหลังหมดอายุการใช้งานซึ่งเป็นเวลาหลายสัปดาห์ การย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิเมอร์นั้นยังนำมาใช้ในทางการแพทย์ เช่น การผ่าตัดและการควบคุมอัตราการให้ยา เป็นต้น

การย่อยสลายทางชีวภาพเป็นกระบวนการทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับการผลิตเอนไซม์ของสิ่งมีชีวิตขนาดเล็ก ความชื้นและอุณหภูมิสูงที่เหมาะสมและความมืดทำให้สิ่งมีชีวิตขนาดเล็กสามารถทำงานได้ดี ในภาวะที่เหมาะสมโดยเฉพาะค่าความเป็นกรด-เบสและปริมาณออกซิเจนที่แตกต่างกันไปทั้งราและแบคทีเรีย แบคทีเรียที่ใช้ออกซิเจน (Aerobic bacteria) ต้องการออกซิเจนสำหรับการเติบโต

โตและการผลิตเอนไซม์ การต้านทานของพอลิเมอร์จากการเกิดปฏิกิริยาทางชีวภาพจะขึ้นอยู่กับบริเวณจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยา ( Specific sites) และเอนไซม์บนพอลิเมอร์<sup>7</sup>

สิ่งมีชีวิตขนาดเล็กที่สามารถย่อยสลายพอลิเมอร์สังเคราะห์<sup>8</sup>

ระบบสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กจะมีบทบาทในการย่อยสลายวัสดุอินทรีย์ทุกชนิดรวมทั้งพอลิเมอร์ชีวภาพ สิ่งมีชีวิตขนาดเล็กเหล่านี้มีหลายชนิด เช่น รา แบคทีเรีย แอกทิโนไมซีทส์ (Actinomycetes) ซึ่งมีอยู่ทั่วไปทุกหนทุกแห่ง การเติบโตของสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กขึ้นกับ ค่าความเป็นกรด - เบส, อุณหภูมิ, แร่ธาตุ, ปริมาณแก๊สออกซิเจนและความชื้น

รา (molds) โดยทั่วไปต้องการแก๊สออกซิเจนและค่าความเป็นกรด-เบสที่ 4.5 – 5.0 เพื่อขยายพันธุ์ สามารถเติบโตได้ในช่วงอุณหภูมิกว้างจนถึง 45 องศาเซลเซียส อัตราการเติบโตที่เหมาะสมจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 30 – 37 องศาเซลเซียส

แอกทิโนไมซีทส์ โดยทั่วไปจะเติบโตโดยใช้แก๊สออกซิเจน และค่าความเป็นกรด-เบส ระหว่าง 5 – 7 และสามารถเติบโตได้ในช่วงกว้างของอุณหภูมิ

แบคทีเรียทั้งประเภทที่ใช้และไม่ใช้แก๊สออกซิเจน เติบโตได้ในช่วงความเป็นกรด-เบส ระหว่าง 5 – 7 และช่วงอุณหภูมิปานกลาง (Mesophilic)

สิ่งมีชีวิตขนาดเล็กบางชนิดเติบโตที่อุณหภูมิสูง (Thermophilic) 40 – 70 องศาเซลเซียส แต่อัตราการเติบโตที่เหมาะสมจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 50 – 55 องศาเซลเซียส หรือสูงกว่า 50 – 70 องศาเซลเซียส อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิจุดหนึ่งจะพบได้ในกองปุ๋ยหมัก ดังนั้นสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กที่ชอบอุณหภูมิสูง จึงมีความสำคัญต่อการย่อยสลายวัสดุประเภทพลาสติก

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Sanyo Chemical Industries (1981)<sup>9</sup> ได้เตรียม Starch-g-Poly(acrylic acid) จากแป้งข้าวโพดทำให้เป็นเจลที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียสใช้เวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน ทำให้เย็นที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส กวนอย่างต่อเนื่องพร้อมกับเติมกรดอะคริลิก และสารเชื่อมขวางที่ประกอบด้วยน้ำและเมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (methylene bisacrylamide) ทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน 2 ชั่วโมง ที่ 90-95 องศาเซลเซียส ทำให้เป็นกลางด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ออบแห้งและบด

Weaver และคณะ (1982)<sup>10</sup> พบว่า การตกตะกอนแยก saponified starch-g-PAN จากของผสมสะพอนิไฟในสารละลายเบสในเมทานอล ให้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถดูดน้ำได้สูงกว่าและมีความคงทนในการเก็บดีกว่าการตกตะกอนในเอทานอล แอซีโตน หรือไอโซโพรพานอล ความคงทนในการเก็บรักษาให้นาน ขึ้นกับปริมาณความชื้นของพอลิเมอร์ และถ้าสารละลายเบสที่เติมลงในของผสมสะพอนิ

ไฟมากเกินไป ทำให้เป็นกลางก่อนที่แยกเป็นผลิตภัณฑ์ ทำให้สามารถเก็บรักษาได้นานขึ้นแม้ว่า พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำที่เตรียมจากเม็ดแป้งสามารถดูดซึมน้ำได้น้อยกว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมจากเจลแป้ง แต่พอลิเมอร์ที่เตรียมจากเม็ดแป้งสามารถเก็บรักษาได้นานกว่า

Faullimmel และคณะ (1989)<sup>11</sup> สังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำจากปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ ระหว่างอะคริลอโนไทรล์กับเจลแป้งมันสำปะหลังที่ 80 องศาเซลเซียสได้ starch-g-PAN และได้ พอลิอะคริลอโนไทรล์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการซึ่งสามารถกำจัดได้โดยการสกัดด้วยไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) การทำสะพานพอนิฟิเคชันด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 8.5% ที่ 85 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้กราฟต์โคพอลิเมอร์บริสุทธิ์โดยการเปลี่ยนหมู่ไนไตรล์ของของผสมให้มีหมู่อะคริลอโนไทรล์และหมู่คาร์บอกซิเลต หมู่เหล่านี้สามารถดูดซึมน้ำได้ ความสามารถในการดูดซึมน้ำกักอยู่ในช่วง 120-270 เท่าของน้ำหนักแห้ง

Faullimmel และคณะ (1989)<sup>12</sup> ศึกษากราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างอะคริลอโนไทรล์ในแป้งมันสำปะหลังโดยกลไกการริเริ่มปฏิกิริยาด้วยสารริ่ด็อกซ์ของแมงกานิก (III) ซึ่งเป็นสารริ่ด็อกซ์ปฏิกิริยาและไฮดรอกไซด์หมู่ไนไตรล์ด้วยต่างก่อนทำปฏิกิริยากราฟต์ แป้งมันสำปะหลังจะต้องผ่านการเจลลาคีไนซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แล้วทดสอบค่าการดูดซึมน้ำของสารที่สังเคราะห์ได้ภายหลังการทำสะพานพอนิฟิเคชัน จากการทดลองพบว่าอุณหภูมิเจลลาคีไนซ์ของแป้งมันสำปะหลังที่ 80 องศาเซลเซียสจะให้พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำที่มีสมบัติในการดูดซึมน้ำดีกว่าโคพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันที่อุณหภูมิในการเจลลาคีไนซ์เพียง 65 องศาเซลเซียส

Kiatkamjornwong และ Wiwatwarrapan (1994)<sup>13</sup> ศึกษากราฟต์โคพอลิเมอร์ของกรดอะคริลิกบนแป้งมันสำปะหลัง โดยทำให้แป้งมีสภาพคล้ายแป้งเปียกที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นทำปฏิกิริยากราฟท์ โดยผ่านกลไกการริเริ่มปฏิกิริยาด้วยกรดแอสคอร์บิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ตัวแปรที่ศึกษาคือ ความเข้มข้นกรดอะคริลิก ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และอุณหภูมิในการกราฟท์ นำผลิตภัณฑ์โคพอลิเมอร์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาสะพานไฟด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) 25% ที่อุณหภูมิห้อง เป็นผลให้หมู่คาร์บอกซิลิกเปลี่ยนเป็นหมู่คาร์บอกซิเลต สารดูดน้ำที่เตรียมจากกรดอะคริลิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 2.95 และ 0.2217 โมลต่อลิตรตามลำดับ และอุณหภูมิในการกราฟท์ที่ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีการดูดน้ำซึมน้ำมากที่สุด 234 กรัมต่อกรัมของน้ำหนักพอลิเมอร์แห้ง

Sangsirimongkolying (1996)<sup>14</sup> ศึกษาปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างแป้งมันสำปะหลังกับกรดอะคริลิก ในเครื่องปฏิกรณ์ถังกวนแบบกะสร้างจากเหล็กกล้าไร้สนิม ขนาดความจุประมาณ 10.6 ลิตร ซึ่งขยายส่วนจากห้องปฏิบัติการเป็น 15 เท่า โดยใช้ความเข้มข้นของน้ำแป้งร้อยละ 10 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ทำปฏิกิริยาเจลลาคีไนซ์ที่อุณหภูมิ  $80 \pm 2$  องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงและลดอุณหภูมิเป็น  $45 \pm 2$  องศาเซลเซียส เติมน้ำเกลือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 7.5 กรัม และแอสคอร์บิก 3

กรัม เติมสารละลายผสมของกรดอะคริลิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 2.42 และ  $7.4 \times 10^{-2}$  โมลต่อลิตร ตามลำดับ และนำผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาสะพอนิไฟด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนักต่อปริมาตรเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และตกตะกอนในเมทานอลจนได้ตะกอนแข็งสีขาว นำไปอบที่ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วบดให้ละเอียด เมื่อทดสอบการดูดซึมน้ำของผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ในน้ำกลั่นได้ค่าการดูดซึมน้ำสูงสุด 320 กรัมต่อกรัมของน้ำหนักแห้งพอลิเมอร์

Lui และ Rempel (1996)<sup>15</sup> เตรียมโคพอลิเมอร์ซึ่งมีสมบัติในการดูดซึมน้ำสูงจากกรดอะคริลิกและอะคริลาไมด์ ทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยการริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลไฟด์ - โพแทสเซียมเมทาไบซัลไฟด์เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา พบว่าโคพอลิเมอร์ที่มีอะคริลาไมด์ 1.5 % ให้ค่าการดูดซึมน้ำสูงสุดถึง 900 กรัม น้ำกลั่นต่อกรัม น้ำหนักโคพอลิเมอร์แห้ง เมื่อเพิ่มปริมาณของอะคริลาไมด์จะทำให้ค่าการดูดซึมน้ำลดลง เมื่อเติมโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ในน้ำกลั่นจะทำให้ค่าการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์ลดลงอย่างมากเนื่องจากเกิดความแตกต่างของแรงดันออสโมซิสระหว่างภายในและภายนอกของโคพอลิเมอร์อย่างรวดเร็วจึงดูดซึมน้ำได้น้อยลง

Chen และคณะ (1998)<sup>16</sup> สังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำที่มีรูพรุนสูงเพื่อเพิ่มอัตราการดูดซึมน้ำโดยใช้เทคนิค Gas blowing หรือ Foaming รูพรุนของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีรัศมีประมาณ 200 - 300 ไมโครเมตร จึงเรียกพอลิเมอร์ชนิดนี้ว่า Superporous Hydrogel ซึ่งเตรียมได้จากมอนอเมอร์, สารเชื่อมขวาง, Foam stabilizer, กรด, สารริเริ่มปฏิกิริยา และ Foaming agent ในหลอดทดลองที่มีความสูง 150 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 20 มิลลิเมตร จะเกิดฟองแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากการเติมโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ( $\text{NaHCO}_3$ ) จะทำหน้าที่เป็น Foaming agent ทำปฏิกิริยาเคมีกับกรดที่เติมในปฏิกิริยา

Kiatkamjornwong และคณะ (2000)<sup>17</sup> ศึกษาปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของอะคริลาไมด์และ/หรือ กรดอะคริลิกบนแป้งมันสำปะหลังโดยใช้เทคนิคการฉายรังสี ใช้รังสีแกมมาเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา เมื่อทดสอบค่าการดูดซึมน้ำของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ทำการสะพอนิไฟด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5% แป้งมันสำปะหลังที่กราฟต์ด้วยอะคริลาไมด์และกรดอะคริลิกจะให้ค่าการดูดซึมน้ำสูงกว่าแป้งมันสำปะหลังที่กราฟต์ด้วยอะคริลาไมด์หรือกรดอะคริลิกเพียงอย่างเดียว ซึ่งมีค่าการดูดซึมน้ำสูงสุด เท่ากับ 1142 กรัม น้ำกลั่นต่อกรัม น้ำหนักพอลิเมอร์แห้ง

Athawale และ Lele (2000)<sup>18</sup> ศึกษาผลของปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อสมบัติการดูดซึมน้ำของ Saponified starch-g-[(acrylic acid)-co-acrylamide] โดยใช้อะคริลาไมด์ผสมกรดอะคริลิกทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันบนแป้งข้าวโพด โดยใช้ N,N'-methylenebisacrylamide (N-MBA) เป็นสารเชื่อมขวางและใช้ซีริกแอมโมเนียมไนเตรต (ceric ammonium nitrate) เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกนำมาสะพอนิไฟด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และตกตะกอนในเมทานอล



มากเกินไป หลังจากการอบแห้งและบดเป็นผงจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติในการดูดซึมน้ำสูงถึง 510 กรัมต่อกรัมของน้ำหนักแห้งพอลิเมอร์

Raju และ Raju (2000)<sup>19</sup> สังเคราะห์โคพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำสูงโดยใช้อะคริลาไมด์, กรดอะคริลิก, อะคริไลโนไตรล์, กรดเมทาคริลิก, โซเดียมอะคริเลต และ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต เป็นมอนอเมอร์พื้นฐาน ริเริ่มปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตและใช้เอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์เป็นสารเชื่อมขวาง พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำที่มีค่าการดูดซึมน้ำกักเก็บและสารละลายโซเดียมคลอไรด์สูงสุดเป็นโคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากมอนอเมอร์ 3 ชนิด คือ อะคริลาไมด์, โซเดียมอะคริเลต และ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลตที่อัตราส่วน 0.5, 0.2 และ 0.3 โมลต่อลิตร ตามลำดับ ได้ค่าการดูดซึมน้ำกักเก็บและสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 1 % เท่ากับ 400 และ 112 กรัม/กรัม ตามลำดับ