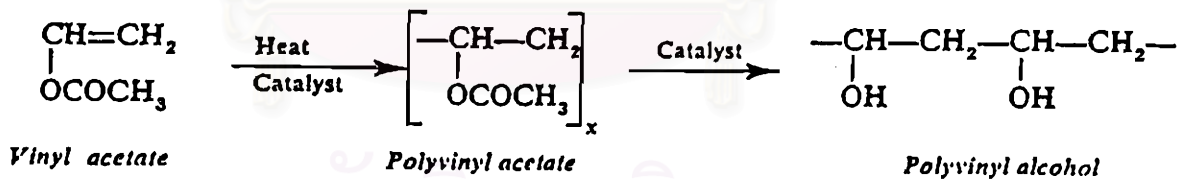


บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ลักษณะทั่วไปของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ $(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$ เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ชนิดหนึ่งที่ต้องเตรียมจากปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ิซิสของพอลิไวนิลแอซีเตต $(\text{CH}_2\text{CHOCOCH}_3)_n$ เมื่อมีกรดแก่หรือด่างแก่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.1 (ชัยวัฒน์ เจนวณิชย์, 2525) เนื่องจากไวนิลแอลกอฮอล์โมโนเมอร์ไม่เสถียร เมื่อทิ้งไว้จะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของแอลดีไฮด์ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นเส้นตรงแบบพอลิไฮดรอกซี (polyhydroxy) เพียงชนิดเท่านั้นที่สามารถละลายน้ำได้ (Modi, 1980) โดยเริ่มสังเคราะห์ครั้งแรกเมื่อปี ค.ศ.1925 และเริ่มผลิตทางการค้าในประเทศสหรัฐอเมริกา โดยบริษัท Du Pont



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

จำกัด ใช้ชื่อทางการค้าว่า Elvanol ในปี ค.ศ.1939 (Argana และ Czerwin, 1968) การนำไปใช้งานส่วนใหญ่มักอยู่ในอุตสาหกรรมกาว กระดาษ และสิ่งทอ

2.2 สมบัติของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

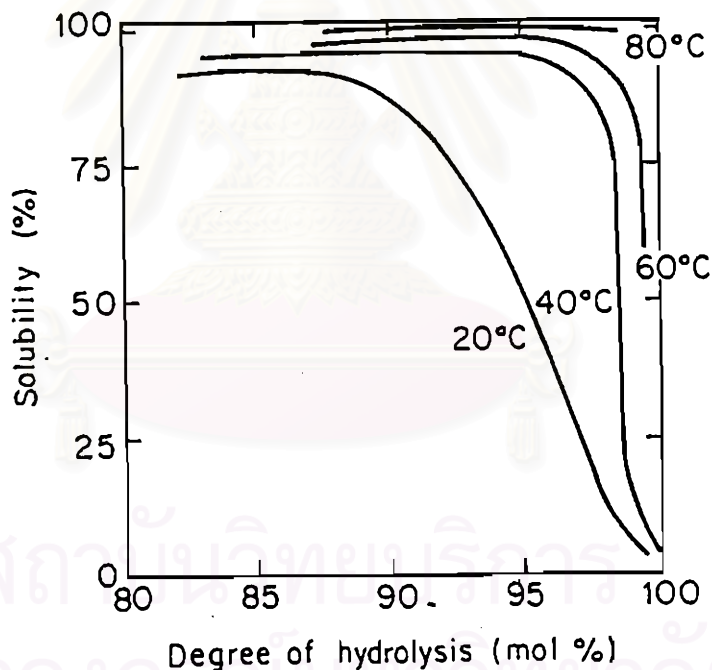
พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเด่นหลายประการ เช่น ความต้านทานต่อแสง ตัวทำละลายอินทรีย์ และอื่นๆ ดังแสดงในตาราง 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติบางประการของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Modi, 1980)

Form	Powder
Color	white to cream
Specific gravity	1.27-1.31
Specific Volume, in ³ /lb	22.9-21.1
Refractive index, n _D ²⁵	1.49-1.53
Elongation, % plasticized film	up to 600
Tensile strength, dry, unplasticized film, MPa	up to 160
Hardness, shore durometer, plasticized	10-100
Heat-sealing temperature, dry, unplasticized, °C	165-210
Compression-molding temperature, plasticized, °C	100-150
Heat stability, above 100 °C	Darkens slowly
above 150 °C	Darkens rapidly
above 200 °C	Decomposes
Storage stability	No deterioration
Thermal coefficient of linear expansion, 0 to 45 °C	7x10 ⁻⁵ to 2x10 ⁻⁵
Specific heat, Cal/g°C	0.4
Flammability	Burns at about rate of paper
Effect of light	Unaffected
Effect of strong acid	Dissolves or decomposes
Effect of strong alkalies	Soften or dissolves
Effect of weak acid	Soften or dissolves
Effect of weak alkalies	Soften or dissolves
Effect of organic solvents	Unaffected

2.2.1 การละลาย

สมบัติพิเศษอย่างหนึ่งของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ก็คือ การละลายน้ำ ซึ่งสมบัติข้อนี้สัมพันธ์กับปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุล และมวลโมเลกุล หรือ ค่า DP (degree of polymerization) ของพอลิเมอร์ โดยโมเลกุลที่ละลายน้ำได้ดีที่สุดจะสามารถละลายได้ทั้งในน้ำร้อนและเย็น ได้แก่ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 88% หรือเป็นชนิด partly hydrolysed grade ส่วนพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ชนิด completely hydrolysed grade จะละลายในน้ำที่มีอุณหภูมิสูง ๆ เท่านั้น ทั้งนี้เป็นเพราะพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ชนิดนี้สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้มากกว่าการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำ (Toyoshima, 1973)



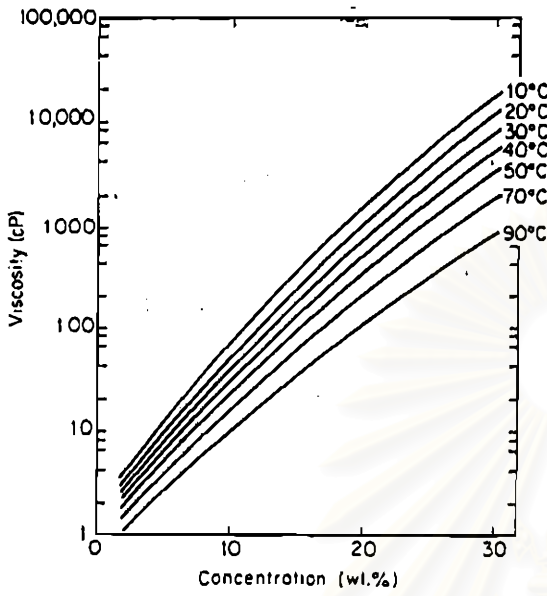
รูปที่ 2.2 ความสามารถในการละลายน้ำของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ที่มีค่า DP (degree of polymerization) เป็น 1750 เปรียบเทียบกับปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุล (mol %) (Modi, 1980)

เนื่องจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งชอบน้ำ (hydrophilic) อยู่ในสายโซ่โมเลกุล จึงทำให้มีความต้านทานต่อตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปได้เป็นอย่างดี โดยความต้านทานต่อตัวทำละลายอินทรีย์นี้จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุล พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลสูงๆจะไม่ละลายในตัวทำละลายประเภทอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (aromatic hydrocarbon) คลอรีเนเตด ไฮโดรคาร์บอน (chlorinated hydrocarbon) อีเทอร์ เอสเทอร์ คีโตน และ แอลกอฮอล์โมเลกุลใหญ่ ๆ อย่างไรก็ตามเราสามารถละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในตัวทำละลายที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลได้ เช่น เอทิลีน ไกลคอล (ethylene glycol) กลีเซอรอล (glycerol) สารจำพวกเอไมด์ และเอมีน (ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์, 2525)

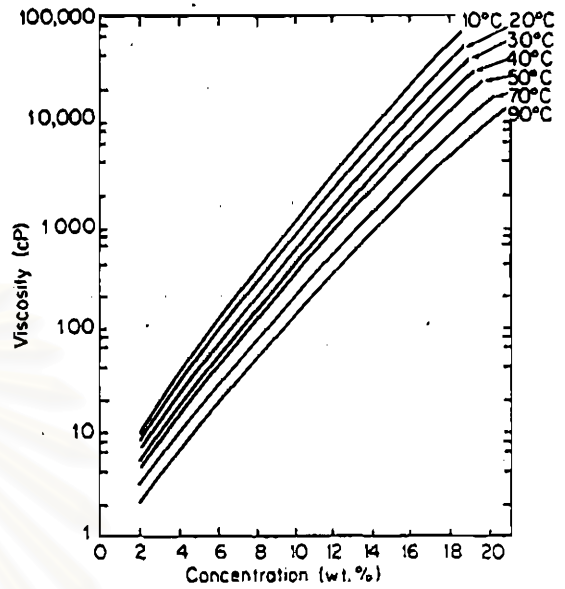
2.2.2 ความหนืด

Naito และ คณะ (1960) ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดของสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในน้ำ พบว่าปัจจัยที่มีผลต่อความหนืดของสารละลาย ได้แก่ ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุล, อุณหภูมิ, DP และความเข้มข้นของสารละลาย ดังแสดงในรูป 2.3

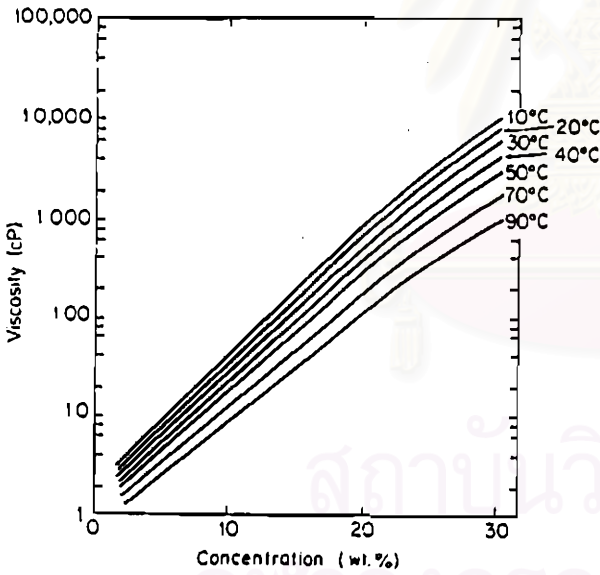




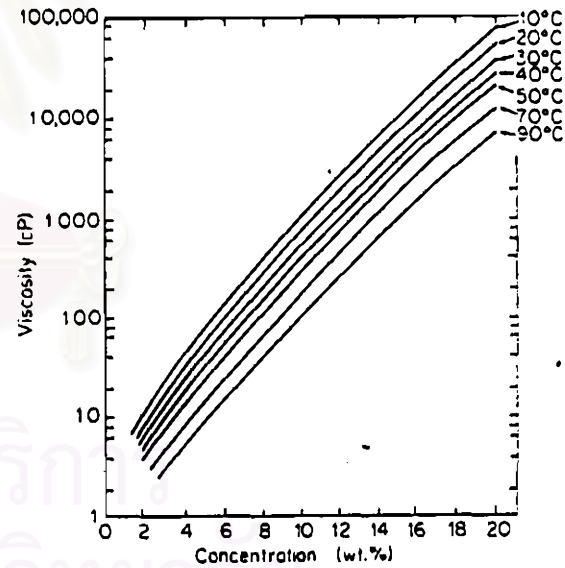
(a)



(c)



(b)

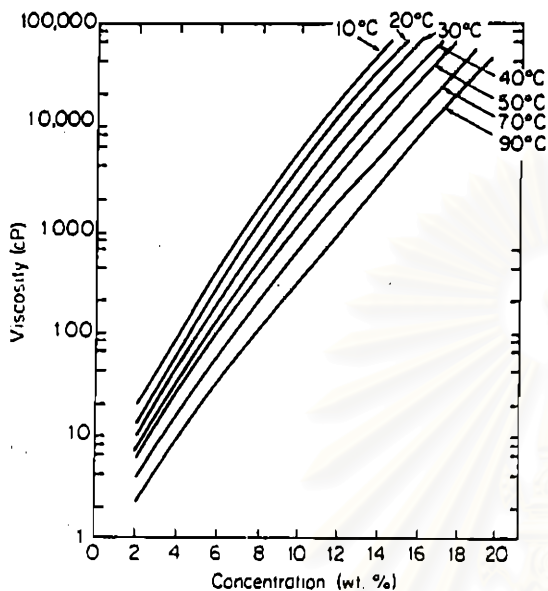


(d)

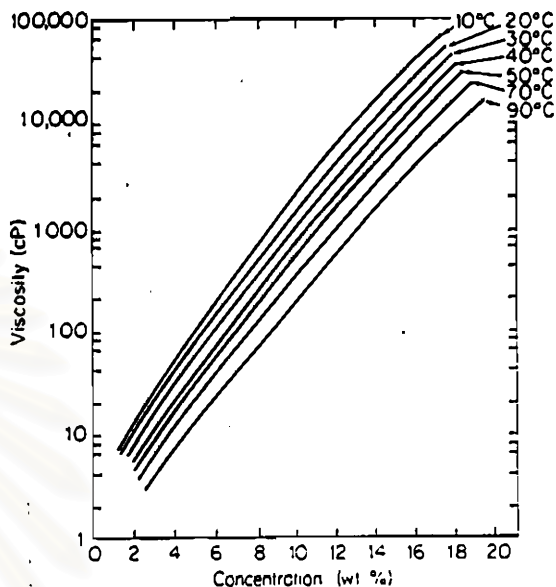
	D.P.	Degree of hydrolysis (%)	D.P.	Degree of hydrolysis (%)
(a)	500	98.5	(c)	1700
(b)	500	88	(d)	1750

รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับความเข้มข้นของสารละลายพอลิไวนิล

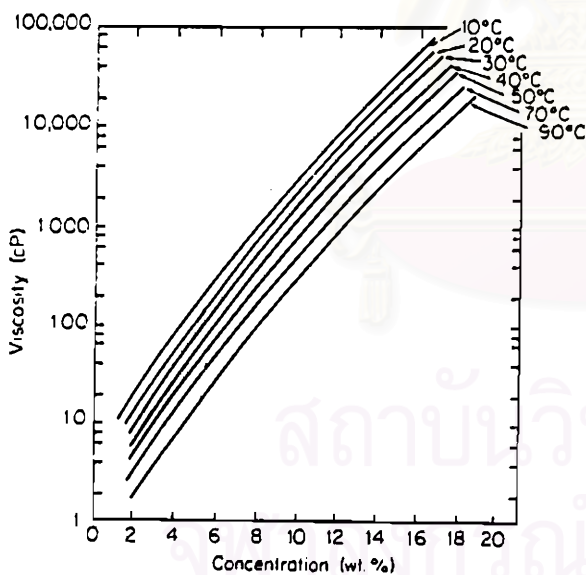
แอลกอฮอล์ในน้ำ (Toyoshima, 1973)



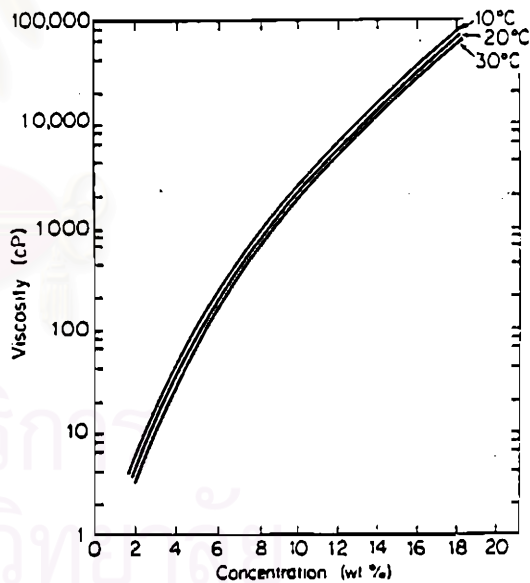
(e)



(g)



(f)



(h)

	D.P.	Degree of hydrolysis (%)
(e)	2400	98.5
(f)	2400	88

	D.P.	Degree of hydrolysis (%)
(g)	2000	88
(h)	2000	80

รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับความเข้มข้นของสารละลายพอลิไวนิล

แอลกอฮอล์ในน้ำ (ต่อ) (Toyoshima, 1973)

2.3 การเตรียมฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

โดยทั่วไปการใช้งานของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์จะต้องนำไปละลายในน้ำก่อน ดังนั้น การขึ้นรูปฟิล์มจึงสามารถทำได้โดยสะดวก และรวดเร็ว การเกิดฟิล์มทำได้โดยไล่น้ำออกจากสารละลายพอลิเมอร์

การปรับปรุงสมบัติของฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในด้านการละลายน้ำ ความทนแรงดึง และการยึดตัว เป็นต้น สามารถทำได้หลายวิธี เช่น หากต้องการให้ฟิล์มละลายน้ำได้น้อยลง หรือมีความเป็นผลึกมากขึ้น การอบด้วยความร้อน หรือการเติมสารช่วยให้เกิดโครงร่างตาข่าย (crosslinking agent) เช่น บอแรกซ์ (borax) และไกลออกซาล (glyoxal) ก็เป็นวิธีที่นิยมมากเช่นกัน หรือหากต้องการเพิ่มความยืดหยุ่นของฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ก็สามารถทำได้โดยการเติมสารพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) ซึ่งสารนี้จะเข้าไปทำลาย หรือแทรกกลางระหว่างพันธะของสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์ ทำให้ความเป็นผลึกของฟิล์มลดลง ความทนแรงดึงจะลดลงในขณะที่การยึดตัวจะดีขึ้น พร้อมทั้งยังทำให้โมเลกุลน้ำเข้าไปแทรกในที่ว่างได้ ฟิล์มจึงดูดความชื้นได้มากกว่าเดิมด้วย (Toyoshima, 1973)

Sakellariow ,Hassan และ Rowe (1993) ได้ศึกษาสารพลาสติกไซเซอร์ที่ใช้ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และไฮดรอกซีโพรพิลเมทิลเซลลูโลส (hydroxypropyl methylcellulose) เมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย สารพลาสติกไซเซอร์ที่ใช้ ได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol) และ กลีเซอรอล (glycerol) วิเคราะห์โดยใช้ TBA (torsional braid analysis) และ GLC (gas liquid chromatography) พบว่าพลาสติกไซเซอร์ที่ใช้กับฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ได้ดีที่สุด คือ กลีเซอรอล

ต่อมา Lim และ Wan (1995) ได้ศึกษาผลจากการอบฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ผสมสารพลาสติกไซเซอร์ที่ละลายน้ำได้ที่อุณหภูมิ 80 °C 120 °C และ 140 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พลาสติกไซเซอร์ที่ใช้ได้แก่ กลีเซอรอล โพรพิลีนไกลคอล และพอลิเอทิลีนไกลคอล พบว่าการอบด้วยความร้อนและพลาสติกไซเซอร์ที่เติมลงไปจะส่งเสริมสมบัติการต้านทานหรือทนน้ำ (water resistant) ของฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ให้มากขึ้น

2.4 การใช้ประโยชน์จากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

พอลิไวนิลแอลกอฮอล์นั้นสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้โดยตรง หรือ ขึ้นรูปเป็นฟิล์มก่อนแล้วจึงค่อยนำไปใช้งาน ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ มากมาย ได้แก่

2.4.1 อุตสาหกรรมกาว

ในอุตสาหกรรมกาว มีการใช้ประโยชน์จากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์อย่างแพร่หลาย ทั้งกาวสำหรับกระดาษ, สิ่งทอ, ผนัง และเซรามิก โดยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ชนิด completely hydrolysed grade จะใช้ทำกาวชนิดแห้งเร็ว และทนน้ำ เช่น กาวติดกันหรือตะเข็บถุงต่างๆ ส่วนชนิด partly hydrolysed grade มักนิยมใช้ทำกาวที่ต้องใช้น้ำ (remoistenable adhesive) เช่น กาวติดแปดมปี เป็นต้น

2.4.2 อุตสาหกรรมสิ่งทอ

พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ถูกนำไปใช้ทำ sizing สำหรับเส้นใยก่อนนำไปทอ เพราะเมื่ออยู่ในรูปฟิล์มจะมีความทนแรงดึง ยืดหยุ่นดี ทนทานต่อการขูดขีด แล้วยังสามารถยืดเกาะกับเส้นใยได้ดี desizing ได้ง่าย เพราะละลายน้ำ

2.4.3 อุตสาหกรรมกระดาษ

ฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ นอกจากจะให้ความแข็งแรง และยืดหยุ่นแล้ว ยังมีความต้านทานต่อตัวทำละลายอินทรีย์ และไขมันได้ดี สามารถนำมาเคลือบผิวกระดาษ ทำให้มีความเรียบมันทนทานต่อการขูดขีด และทำให้พิมพ์สี หรือลวดลายติดได้ง่ายขึ้นด้วย

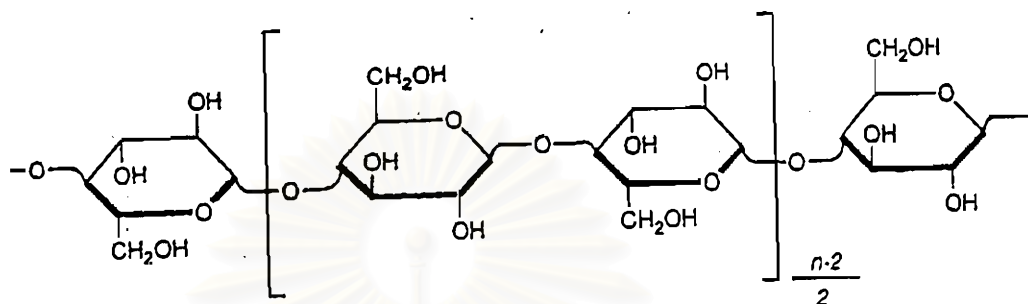
2.4.4 อุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์

บรรจุภัณฑ์ที่ทำจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ จะมีสมบัติเด่นกว่าบรรจุภัณฑ์อื่น ๆ ก็คือสามารถละลายน้ำได้ ป้องกันการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนได้ดี และไม่ละลายในไขมัน และน้ำมัน ซึ่งนิยมใช้ทำบรรจุภัณฑ์ที่ไม่ต้องการให้สัมผัสกับผิวหนัง หรือมือของผู้ใช้ หรือใช้เป็นผลิตภัณฑ์สำหรับสารเคมีที่เป็นฝุ่นผงที่ฟุ้งกระจายได้ เช่น ผงซักฟอก ยา และ สีย้อม เป็นต้น ซึ่งจะเป็นข้อดีพิเศษ คือ สะดวกและปลอดภัย เพราะผู้ใช้ไม่จำเป็นต้องแกะบรรจุภัณฑ์ออกเสียก่อน หากแต่สามารถจะนำไปใช้งานได้ทั้งหมด

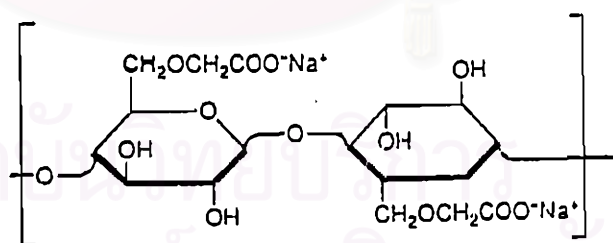
นอกจากนี้ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ยังมีบทบาทในอุตสาหกรรมและการใช้งานด้านอื่น ๆ อีกมากมาย เช่น ในการทำเครื่องสำอางค์ งานด้านเภสัชกร และการแพทย์ เป็นต้น

2.5 ลักษณะทั่วไปของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

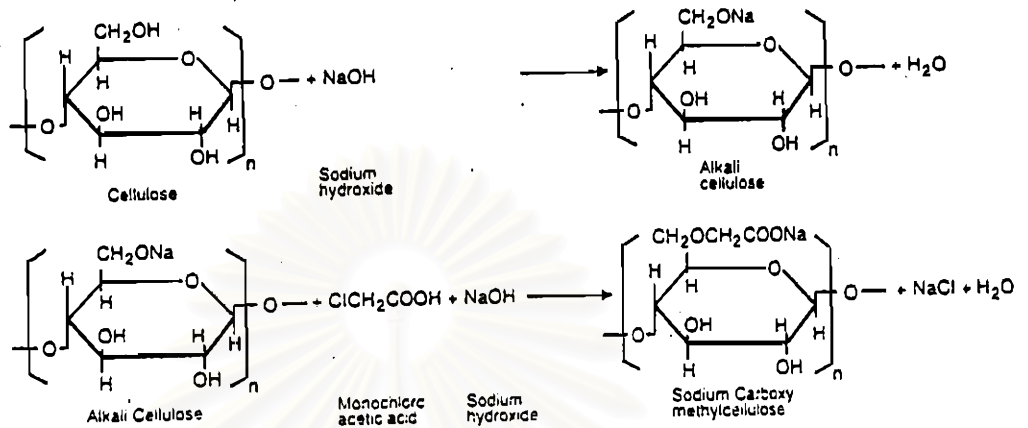
คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสเป็นอนุพันธ์ของเซลลูโลสที่ละลายน้ำได้โดยจัดเป็นพอลิเมอร์ชนิดที่มีประจุลบ (anionic polymer) เตรียมจากปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชัน (etherification) ของเซลลูโลส กับ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และกรดโมโนคลอโรอะซิติก (ClCH_2COOH) หรือโซเดียมโมโนคลอโรอะซิเตด ($\text{ClCH}_2\text{COONa}$) ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.4 โครงสร้างทั่วไปของเซลลูโลส (Baird และ Speicher, 1968)



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ที่มี DS = 1.0 (Feddersen และ Thorp, 1993)



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาการเตรียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (Feddersen และ Thorp, 1993)

คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส จึงเกิดจากการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในหน่วยย่อยของเซลลูโลส คือ anhydroglucose ด้วยหมู่ไฮเดียมคาร์บอกซีเมทิล ได้เป็นเซลลูโลสอีเทอร์ การแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในหน่วยย่อยซ้ำ ๆ ของเซลลูโลส 1 หน่วยนั้น สามารถเกิดได้ถึง 3 ตำแหน่ง หากมีการแทนที่ครบทั้ง 3 ตำแหน่ง จะหมายถึง คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส นั้น มี DS (degree of substitution) เท่ากับ 3.0 ซึ่งเป็นค่าสูงสุด ในทางการค้าคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสส่วนใหญ่ จะมีค่า DS อยู่ในช่วง 0.4-1.4 แต่ชนิดที่นิยมใช้กันมากที่สุด จะมีค่า DS อยู่ระหว่าง 0.7-0.8 (Glenn และคณะ, 1980)

2.6 สมบัติของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส เป็นอนุพันธ์เซลลูโลสในรูปที่ละลายน้ำได้ โดยความสามารถในการละลายน้ำนี้จะขึ้นกับค่า DS โดยคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ที่มีค่า DS สูง หรือมีหมู่แทนที่มากจะสามารถ

ละลายน้ำได้ดีกว่าชนิดที่มีค่า DS ต่ำ ส่วนคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสชนิดที่มี DP มาก เมื่อขึ้นรูปเป็นฟิล์ม จะให้ฟิล์มที่มีความเหนียวและแข็งแรงสูง (Feddersen และ Thorp, 1993)

ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติบางประการของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่มีค่า DS เท่ากับ 0.7

(Glenn, 1980)

Solid Powder	
Moisture content as packed, %	8.0
Browning temperature, °C	227
Charring temperature, °C	252
Bulk density, g/ml	0.75
Solutions	
Specific gravity, 2% sol., 25 °C	1.0068
Refractive index, 2% sol., 25 °C	1.3355
pH, 2% sol.	7.0
Films	
Specific gravity, g/ml	1.59
Refractive index	1.515

2.6.1 การละลาย

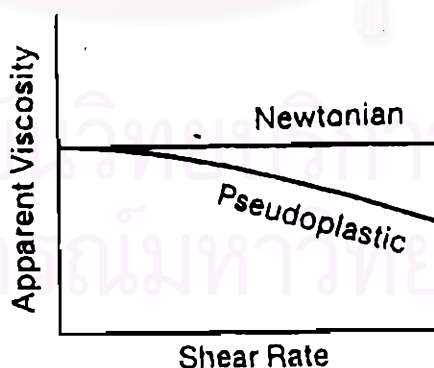
ดังได้กล่าวมาแล้วว่าสมบัติการละลายของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสขึ้นกับค่า DS นั้น คือ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสชนิดที่มีค่า DS น้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.3 จะไม่ละลายน้ำ แต่ละลายในตัวทำ

ละลายที่เป็นต่าง แต่ถ้าเป็นชนิดที่มี DS ตั้งแต่ 0.4 ขึ้นไป ก็จะสามารถละลายน้ำได้ดี ส่วนค่า DP ซึ่งแสดงถึงขนาดโมเลกุลนั้นจะมีผลต่อความหนืดของสารละลายที่ได้ หากเป็นสารละลายที่เตรียมจากการบอกรีเมทิลเซลลูโลสที่มีค่า DP สูง ก็จะมีความหนืดสูงตามไปด้วย (Feddersen และ Throp, 1993)

การตกตะกอน (precipitation) และการเกิดเจล (gelation) ของสารละลายคาร์บอกรีเมทิลเซลลูโลส สามารถทำได้โดยการเติม poly valent cation เช่น Al^{3+} Cr^{3+} หรือ Fe^{3+} ในปริมาณที่เหมาะสมจะทำให้สารละลายข้นขึ้น จนเกิดเป็นเจลได้

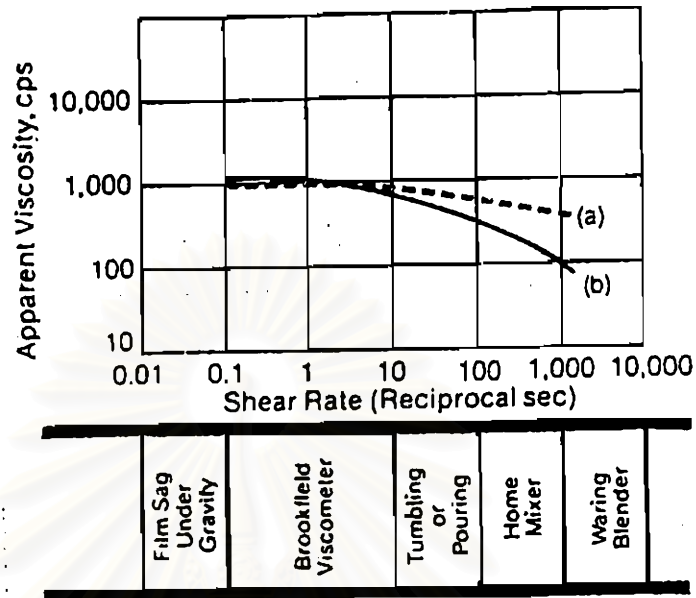
2.6.2 สมบัติเมื่อเป็นสารละลาย

สารละลายของคาร์บอกรีเมทิลเซลลูโลสในน้ำจะมีความหนืดสูง ในกรณีเป็นสารละลายที่เตรียมจากการบอกรีเมทิลเซลลูโลส ชนิดความหนืดปานกลางถึงสูง และที่มีค่า DS ในช่วง 0.9-1.2 จะแสดงสมบัติเป็นแบบ non-Newtonian และมีพฤติกรรมการไหลแบบ pseudoplastic กล่าวคือ เมื่อมีอัตราการเฉือน (shear rate) มากจะทำต่อสารละลาย สารละลายก็จะมีความหนืดลดลง โดยไม่ขึ้นกับเวลา (time-independence) ดังรูปที่ 2.7 และ 2.8



รูปที่ 2.7 ความหนืดปรากฏและอัตราการเฉือนสำหรับของเหลวที่มีพฤติกรรมการไหล

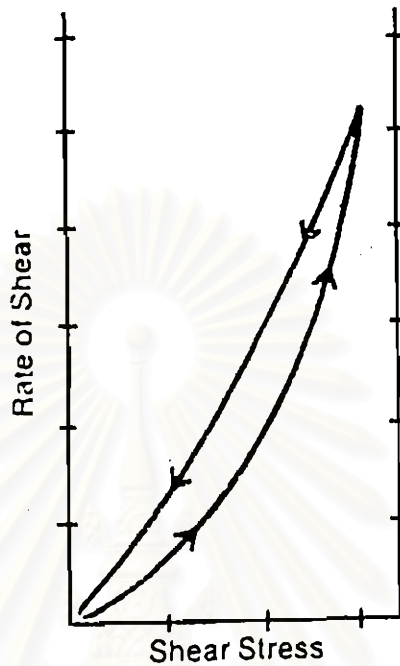
แบบ Newtonian และ pseudoplastic (Feddersen และ Thorp, 1993)



(a) 7.3 % low viscosity CMC (b) 1 % high viscosity CMC

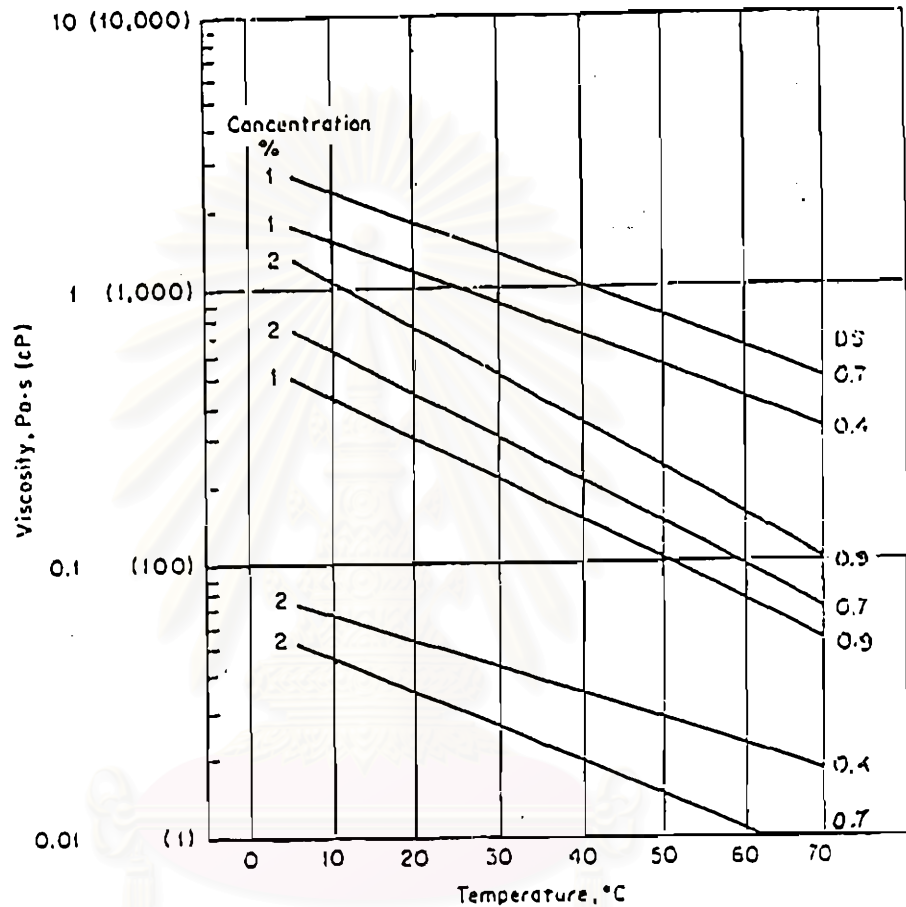
รูปที่ 2.8 อิทธิพลของอัตราการเฉือนต่อความหนืดปรากฏของสารละลายคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ที่มี DS เท่ากับ 0.7 (Feddersen และ Thorp, 1993)

ในกรณีของสารละลายคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ที่มีความหนืดปานกลางจนถึงสูง และมีค่า DS ตั้งแต่ 0.4-0.7 สารละลายนี้จะมีพฤติกรรมแบบ thixotropic นั่นคือ ความหนืดของสารละลายจะลดลงไปตามเวลา (time dependence) เมื่อมีอัตราการเฉือนคงที่ ซึ่งพฤติกรรมนี้จะเกิดได้ไม่ถาวร สามารถเปลี่ยนกลับมาเหมือนเดิมได้เมื่อเวลาผ่านไป ดังรูปที่ 2.9



2.9 อิทธิพลของอัตราการเลื่อนต่อความเค้นเฉือนสำหรับของเหลวที่มีพฤติกรรมไหลแบบ thixotropic (Feddersen และ Thorp, 1993)

นอกจากนี้ความหนืดของสารละลายคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส จะสัมพันธ์กับอุณหภูมิ นั่นคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความหนืดของสารละลายจะลดลง และในทางตรงกันข้ามเมื่ออุณหภูมิของสารละลายลดลง ความหนืดก็จะเพิ่มขึ้น ดังรูป 2.10 อย่างไรก็ตามก็ตีอิทธิพลจากอุณหภูมิต่อความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์นี้จะเกิดขึ้นเพียงชั่วคราวเท่านั้น หากแต่การให้ความร้อนแก่สารละลายคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสเป็นเวลานาน ๆ จะทำให้เกิดการสลายตัวของโมเลกุลพอลิเมอร์ และลดความหนืดของสารละลายได้ถาวร



รูปที่ 2.10 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อความหนืดของสารละลายคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ที่มี DS ต่าง ๆ (Glenn และ Klug, 1980)

โดยทั่วไปสารละลายคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสมีเสถียรภาพที่ pH 7-9 แต่ที่ pH สูงกว่า 10 และ ต่ำกว่า 4 สารละลายจะมีความหนืดลดลงอย่างชัดเจน เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส ทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง แต่ในกรณีของสารละลายคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่เตรียมจากพอลิเมอร์ ที่มี DS เป็น 0.7 ที่ pH เท่ากับ 2 ความหนืดกลับมีค่าเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

2.6.3 สมบัติการเกิดเจล

การเติมเกลือของไอออนโลหะหมู่ III เช่น อลูมิเนียมแอซีเตต ($\text{AlOH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) หรืออลูมิเนียมซัลเฟต ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) ลงในสารละลายของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสจะทำให้สารละลายข้นขึ้นจนกลายเป็นเจล (gel) ได้ เนื่องจากไอออน Al^{3+} นั้นจะทำให้เกิดโครงสร้างตาข่ายระหว่างหมู่คาร์บอกซีเมทิลในโมเลกุลพอลิเมอร์นั่นเอง ปัจจัยที่มีผลต่อสภาพการคงรูปและอยู่ตัวของเจล ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ ปริมาณไอออนโลหะที่เติมลงไปและความยาวของสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์ เจลที่เตรียมจากวิธีข้างต้นสามารถคงสภาพได้นานกว่า 4 ปี โดยไม่เสียสภาพใดๆ

อัตราการเกิดเจลของสารละลายพอลิเมอร์นั้นควบคุมได้โดยการกำหนดปริมาณไอออนของโลหะที่ทำให้เกิดสภาพเจล กับอนุภาคที่ให้ประจุลบ เช่น ซิเตรต และฟอสเฟตไอออน ซึ่งด้านทานการเกิดเจลให้พอเหมาะ ตามปกติหากต้องการเจลที่ยืดหยุ่นดีควรเลือกใช้สารละลายคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่มีความเข้มข้นสูง แต่ให้ความหนืดต่ำ แต่ถ้าต้องการเจลที่แข็งตัวมากขึ้นก็สามารถทำได้โดยการเติมไอออนโลหะให้มากขึ้น

2.7 การเตรียมฟิล์มคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

การขึ้นรูปฟิล์มของพอลิเมอร์ชนิดนี้ไม่เป็นที่นิยมมากนัก อย่างไรก็ตามก็ตีฟิล์มที่เตรียมจากคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสนี้ก็มีสมบัติเด่นหลายประการ เช่น ความแข็งแรง ความต้านทานต่อไขมัน และน้ำมัน ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติบางประการของฟิล์มคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ชนิด DS 0.7

(Feddersen และ Thorp, 1993)

Property tested	Typical Values		
	Low viscosity	Medium viscosity	High viscosity
Tensile strength, MPa	360	590	600
Elongation, 1% at break	8.3	14.3	14.3
Flexibility, MIT double folds	93	131	513
Electrostatic charge	Negative	Negative	Negative
Refractive Index	1.515	1.515	1.515
Specific gravity	1.59	1.59	1.59

การเพิ่มความสามารถในการยึดตัวของฟิล์มนั้นสามารถเติมสารพลาสติกไซเซอร์ เช่น กลีเซอรอล ลงในสารละลายก่อนการขึ้นรูปฟิล์มได้ การเติมกลีเซอรอลลงในสารละลายพอลิเมอร์ 10-30% จะทำให้ฟิล์มมีการยึดตัวเพิ่มขึ้นกว่าเดิม 40-50% (Glicksman, 1969) ส่วนการปรับปรุงสมบัติของฟิล์มด้านความต้านทานต่อน้ำนั้น ทำได้โดยการทำให้เกิดโครงสร้างตาข่ายในโมเลกุลด้วยพอลิเอไมด์ (polyamide) หรือเมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์ (malamine-formaldehyde) หรือนำฟิล์มคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่เตรียมได้มาทำปฏิกิริยากับสารละลายเกลือของไอออนโลหะหมู่ III ซึ่งจะเข้าไปแทนที่โซเดียมไอออนในโมเลกุลของพอลิเมอร์

2.8 การใช้ประโยชน์จากคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส เมื่อละลายน้ำจะมีลักษณะเป็นคอลลอยด์ ให้ความหนืดสูง และไม่เป็นพิษต่อร่างกาย จึงมักนิยมใช้เป็น thickening agent suspending agent binding agent และ film-forming ในอุตสาหกรรมอาหาร สิ่งทอ เครื่องสำอางค์ และอื่น ๆ

2.8.1 อุตสาหกรรมสิ่งทอ

ด้วยสมบัติในด้านการละลายและการเกิดฟิล์ม คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสจึงถูกใช้เป็น sizing ของเส้นใย โดยเฉพาะเส้นใยฝ้าย ก่อนนำไปทอซึ่งจะช่วยลดปริมาณสารมลพิษจากโรงงานทอผ้าได้ และยังสามารถนำไปใช้เป็น thickening agent ของสีที่ใช้พิมพ์ผ้าได้อีกด้วย

2.8.2 อุตสาหกรรมอาหาร

คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสเป็นที่นิยมใช้เป็น thickening agent ในอุตสาหกรรมอาหาร เนื่องจากไม่มีกลิ่น ไม่มีรส เป็นสารละลายใสไม่มีสี และไม่ให้พลังงานใด ๆ แก่ร่างกาย สามารถผสมเข้ากันได้กับสารอาหารมากมาย เช่น โปรตีน และน้ำตาล เป็นต้น

2.8.3 อุตสาหกรรมเครื่องสำอางค์และเวชภัณฑ์

ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางค์ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสมักใช้เป็น stabilizing agent และ thickening agent ในโลชั่นและครีมต่าง ๆ

สมบัติเด่นอีกประการหนึ่งของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสนั้นก็คือ การที่พอลิเมอร์นี้ไม่ละลายด้วยกรดในกระเพาะอาหาร แต่จะละลายในสารละลายด่างในลำไส้ จึงนิยมใช้เป็นสารเคลือบเม็ดยาในทางการแพทย์

2.9 พอลิเมอร์ผสม

พอลิเมอร์ผสม เกิดจากการนำพอลิเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปมาผสมด้วยกัน เพื่อให้ได้สมบัติที่ต้องการจากพอลิเมอร์ที่นำมาผสม การพัฒนาทางด้านพอลิเมอร์ผสมเริ่มมาตั้งแต่ในช่วง พ.ศ. 2523

และมีการพัฒนาเป็นอย่างมากในปี 2530 ประมาณ 60-70% ของพอลิโอเลฟิน (polyolefins) และ 23% ของพอลิเมอร์ชนิดอื่นจะถูกจำหน่ายในเชิงพอลิเมอร์ผสม ในปลายปี 2523 อัตราการใช้พลาสติกในอุตสาหกรรมมีประมาณ 2-4% ต่อปี ในขณะที่อัตราการใช้พอลิเมอร์ผสมอยู่ระหว่าง 9-11% ต่อปี และอัตราการใช้พอลิเมอร์ผสมในเชิงวิศวกรรมมีประมาณ 13-17% ดังนั้นแนวโน้มของอุตสาหกรรมพอลิเมอร์จะมุ่งไปยังระบบที่ซับซ้อนขึ้นเพื่อจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติสูงสุดตามต้องการ โดยการปรับกระบวนการผลิตและการทำให้เกิดการเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ โดยที่การเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมมี 2 ประเภท คือ

(1) การเข้ากันได้ทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งเป็นการที่พอลิเมอร์ผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกัน มีอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) เพียงค่าเดียว และมีค่าพลังงานอิสระแบบ Gibbs ดังสมการ

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \leq 0$$

หรือผลต่างระหว่างเอนทาลปี (enthalpy) และเอนโทรปี (entropy) ของการผสมมีค่าน้อยกว่า หรือเท่ากับศูนย์ โดยทั่วไปเอนโทรปีของการผสมของพอลิเมอร์มีค่าต่ำมาก ดังนั้นเอนทาลปีของการผสมจึงต้องมีค่าเป็นศูนย์หรือต่ำกว่าศูนย์ หรือกล่าวได้ว่า พอลิเมอร์ต่างชนิดกันจะต้องยึดเกาะกันมากกว่าพอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน ดังนั้นพอลิเมอร์ผสมโดยทั่วไปจึงมักเข้ากันได้ไม่ดีในทางเทอร์โมไดนามิกส์

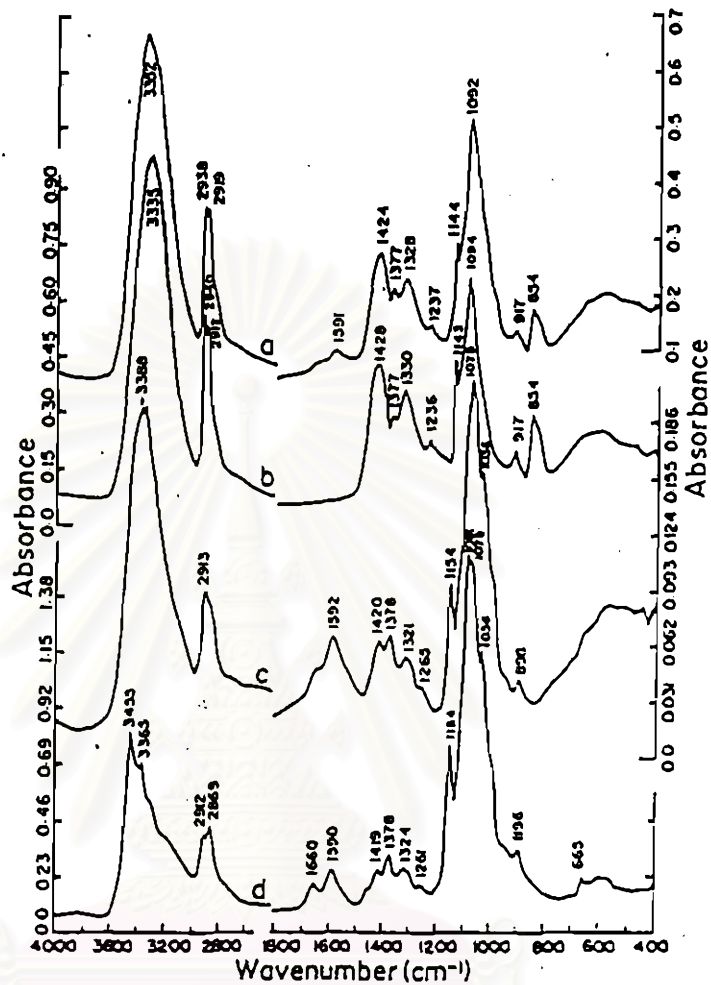
(2) การเข้ากันได้แบบส่งเสริมสมบัติเฉพาะด้าน จะเป็นพอลิเมอร์ผสมที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน แต่เมื่อใช้เทคนิควิธีผสมพิเศษ สามารถทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีสมบัติที่ดีกว่าเดิม (Coran, 1997)

2.9.1 ฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และพอลิเมอร์อื่น ๆ

นอกจากการศึกษาวิจัยสมบัติของฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เพื่อประโยชน์ต่อการนำไปใช้งานโดยทั่วไปแล้ว การปรับปรุงสมบัติของฟิล์มโดยการนำพอลิเมอร์ชนิดอื่นมาผสมยังเป็นอีกวิธีที่จะช่วยปรับปรุงสมบัติบางประการให้กับฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ได้ พอลิเมอร์ที่มักนำมาผสมมักมีสมบัติที่คล้ายคลึงกัน เช่น สามารถละลายน้ำ ขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ มีความเป็นพิษต่ำ และย่อยสลายทางชีวภาพได้ ดังนี้

Miya และ Iwamoto (1984) ทดลองเตรียมฟิล์มด้วยพอลิเมอร์ผสมจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และ ไคโตแซน เพื่อปรับปรุงสมบัติความทนแรงดึงของฟิล์ม โดยเลือกใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ชนิด 99.8% hydrolysed grade ผสมกับไคโตแซนชนิดที่มีปริมาณการกำจัดหมู่เอซิติล (degree of deacetylation) 93% โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย จากผลการวิจัยพบว่าฟิล์มที่เตรียมมีลักษณะใส เป็นเนื้อเดียวกัน มีความทนแรงดึงสูงขึ้น ทั้งในสภาพแห้งและเปียก ผลการวิเคราะห์ X-ray diffraction พบว่าไม่มีสิ่งใดที่แสดงถึงความเป็นผลึกของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่มากขึ้น แต่จากผลของการวิเคราะห์ด้วย FTIR พบว่า Spectrum ที่ได้จากฟิล์มผสมมี peak ที่แสดงถึงพันธะระหว่างโมเลกุลของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับไคโตแซนคือ peak ที่ $3600-3000\text{ cm}^{-1}$, 2869 cm^{-1} , 1091 cm^{-1} และ 665 cm^{-1} ดังแสดงในรูป 2.11 ซึ่งพันธะระหว่างโมเลกุลพอลิเมอร์ทั้งสองที่เกิดขึ้นนี้จะช่วยปรับปรุงความแข็งแรงของฟิล์ม

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(a) PVA-chitosan (80:20) blend (b) pure PVA (c) difference (a)-(b)

รูป 2.11 FT-IR spectra ของฟิล์มผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับไคโตแซน (Miya และ Iwamoto, 1984)

ต่อมา Kim และคณะ (1992) ได้ศึกษา swelling characteristics ของเมมเบรนจากพอลิเมอร์ผสมของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และไคโตแซน โดยมีกลูตาออลดีไฮด์ เป็น Crosslinking agent ผลการวิเคราะห์ IR spectra DSC thermogram X-ray diffraction patterns และความทนแรงดึงพบว่า เมมเบรนของพอลิเมอร์ผสมโครงร่างตาข่ายที่เตรียมได้ มีความเป็นผลึกและการดูดซึมน้ำลดลง แต่สมบัติเชิงกลจะดีขึ้น และการดูดซึมน้ำเมมเบรนที่เตรียมได้นี้ยังขึ้นกับค่า pH ของสารละลายดังนี้ คือ เมื่อสารละลายมีความเป็นกรดมากขึ้น การดูดซึมน้ำจะลดลง

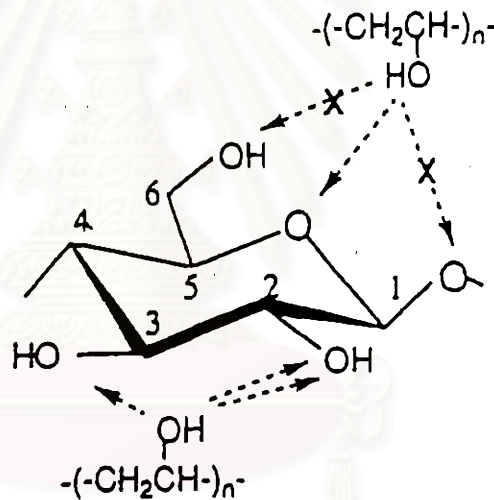
เนื่องจากงานวิจัยในระยะต่อมา มักเน้นถึงการเลือกใช้พอลิเมอร์ที่ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม พอลิไวนิลแอลกอฮอล์จึงมักถูกนำไปผสมกับพอลิเมอร์ธรรมชาติ หรือพอลิเมอร์ที่ละลายน้ำได้ Sakellariou, Hassan และ Rowe (1993) ได้ทดลองนำพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มาผสมกับไฮดรอกซีโพรพิลเมทิลเซลลูโลส (hydroxypropylmethylcellulose) เมื่อมีน้ำเป็นตัวทำละลาย โดยวิจัยถึงการแยก phase และปฏิกิริยาระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสอง ผลการวิจัยพบว่าถึงแม้พอลิเมอร์ทั้งสองจะสามารถละลายน้ำได้แต่ก็ไม่ทำให้พอลิเมอร์ทั้งสองเข้ากันได้ फिल्मที่เตรียมจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และไฮดรอกซีโพรพิลเมทิลเซลลูโลส เมื่อถ่ายเป็นภาพขยายด้วย Optical Microscope จะเห็นการแยก phase ได้อย่างชัดเจน IR spectrum ที่ได้ก็ไม่พบ peak ที่แสดงถึงพันธะระหว่างโมเลกุลพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด

Schartel , Wendling และ Wendorff ได้ศึกษาถึงความเข้ากันได้ และปริมาณน้ำในพอลิเมอร์ผสมของเซลลูโลส กับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ พบว่าฟิล์มที่มีปริมาณเซลลูโลสมากกว่า 70% โดยน้ำหนัก จะมีลักษณะใสเป็นเนื้อเดียว แต่ถ้าเป็นฟิล์มที่มีพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เกินกว่า 40% โดยน้ำหนักจะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน นอกจากนี้ปริมาณน้ำในพอลิเมอร์ผสมยังมีผลต่อสมบัติของฟิล์มมากกว่าปริมาณสัดส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในฟิล์มผสม

2.9.2 ฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมของเซลลูโลสกับพอลิเมอร์อื่น ๆ

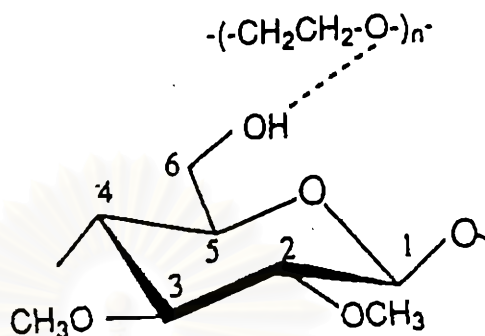
Hosokawa และคณะ (1990) ได้ศึกษาวิจัยฟิล์มย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่เตรียมจากไคโตแซนและเซลลูโลส ซึ่งเซลลูโลสที่ใช้ในการทดลองนี้อยู่ในรูปของ เส้นใยขนาดเล็ก (microfibril cellulose) มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 0.1 ไมโครเมตร ยาว 100-500 ไมโครเมตร ที่กระจายตัวในน้ำนำมาผสมกับไคโตแซนที่มีปริมาณการกำจัดหมู่เอซิดิล 99.8% ที่ละลายในสารละลายกรดแอซิดิกเข้มข้น 1% โดยน้ำหนัก ผลการวิเคราะห์พบว่าความแข็งแรงของฟิล์มที่เตรียมได้จะสัมพันธ์กับปริมาณของไคโตแซนในช่วงอัตราส่วนไคโตแซน/เซลลูโลส 10-20% ฟิล์มจะให้ความทนแรงดึงสูงสุด ในขณะที่หากต้องการเพิ่มความยืดหยุ่นของฟิล์มก็สามารถทำได้โดยการเติมกลีเซอรอลลงไป ในฟิล์ม

ต่อมาในปี 1993 Kondo และคณะ ได้วิจัยเกี่ยวกับการเกิดพันธะไฮโดรเจนของ เซลลูโลสกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และพอลิเอทิลีนออกไซด์ (poly (ethylene oxide)) จากผล ของ IR spectra พบว่าการผสมกันของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับเซลลูโลสจะเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ 2 ชนิด คือ พันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมของคาร์บอนตำแหน่งที่ 2 และ 3 กับหมู่ไฮดรอกซิลของ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์และพันธะไฮโดรเจนที่เกิดจากอะตอมของออกซิเจนในโครงสร้างของเซลลูโลส กับหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ดังรูปที่ 2.12



รูป 2.12 การเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างพอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับเซลลูโลส
(Kondo และคณะ, 1993)

ส่วนพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างพอลิเอทิลีนออกไซด์กับเซลลูโลสนั้นมักจะเกิด บริเวณอะตอมคาร์บอนตำแหน่งที่ 6 ของเซลลูโลสกับอะตอมออกซิเจนในโครงสร้างของพอลิเอทิลีน ออกไซด์มากกว่าตำแหน่งอื่น ๆ ดังรูปที่ 2.13



รูป 2.13 การเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างพอลิเอทิลีนออกไซด์กับเมทิลเซลลูโลส

(Kondo และคณะ, 1993)

จากงานวิจัยที่กล่าวมาทั้งหมด พอลิเมอร์ ที่มาผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และ เซลลูโลส นั้น จะเลือกใช้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจน และมีหมู่ที่ชอบน้ำ เพื่อให้เกิดความเข้ากันได้ และเสริมสมบัติของฟิล์มเพื่อการนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย