

การสังเคราะห์และการศึกษาลักษณะของไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/ กรดอะคริลิกและการประยุกต์ใช้ในการดูดซับสีคริสตัลไวโอเล็ต

ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์¹ ปิยะฉัตร ชัยโยธา² และ ยุพดี ชัยสุขสันต์³

Abstract

Klinpituksa, P., Chaiyotha, P. and Chaisuksan, Y.

Synthesis and characterization of acrylamide/acrylic acid hydrogel and its application for crystal violet dye adsorption

Songklanakar J. Sci. Technol., 2006, 28(2) : 337-349

Acrylamide/acrylic acid (AAM/AAC) hydrogel was prepared by free radical polymerization in aqueous solution of acrylamide and acrylic acid as a comonomer using ammonium persulfate and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine as an initiator system and N,N'-methylenebisacrylamide as a crosslinker at room temperature. The hydrogels were prepared from acrylamide/acrylic acid with the ratios of 2.5/97.5, 5/95, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60 and 50/50. The swelling property and the equilibrium water content of the hydrogel were determined in distilled water and in a solution of pH 3, 5, 7 and 8 for 96 hours. The result showed that the maximum swelling and equilibrium water content of the hydrogel obtaining from AAM/AAC in the ratio of 10/90 were found to be 3,945% and 0.9747 at pH 8, respectively. The adsorption capacity of AAM/AAC (10/90) for crystal violet was also investigated at pH 3, 5, 7, 8 and 9 for 48 hours. It was found that the optimum adsorption capacity of the hydrogel was in the range of 5-8. The adsorption rate was 90% of the sorption completion within 48 hours. The equilibrium data fitted well to the *Langmuir isotherm* with the maximum adsorption capacity of 116.28 mg/g at pH 7.

Key words : hydrogel, acrylamide/acrylic acid hydrogel, adsorption, *Langmuir isotherm*

Department of Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Muang, Pattani 94000 Thailand.

¹Doctorat (Chimie Organique Macromoleculaire) รองศาสตราจารย์ ²นักศึกษาวท.บ. สาขาเคมีอุตสาหกรรม ³Ph.D.(Environmental Science) ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอเมือง จังหวัดปัตตานี 94000

Corresponding e-mail: kpairote@bunga.psu.ac.th

รับต้นฉบับ 25 กรกฎาคม 2548 รับลงพิมพ์ 21 กันยายน 2548

บทคัดย่อ

ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์ ปิยะฉัตร ชัยโยธา และ ยุพดี ชัยสุขสันต์
การสังเคราะห์และการศึกษาลักษณะของไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิก
และการประยุกต์ใช้ในการดูดซับสีคริสตัลไวโอเลต

ว. สงขลานครินทร์ วทท. 2549 28(2) : 337-349

ไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิก (AAm/AAC) เตรียมได้โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอนุโมลอิสระในสารละลายน้ำของอะคริลาไมด์กับกรดอะคริลิกซึ่งเป็นโคโมโนเมอร์ โดยใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต และ N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine เป็นระบบตัวริเริ่มปฏิกิริยา และใช้ N,N'-methylenebisacrylamide เป็นตัวเชื่อมโยงพันธะที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เตรียมไฮโดรเจลโดยใช้อะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกอัตราส่วน 2.5/97.5, 5/95, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60 และ 50/50 ศึกษาการพองตัวและปริมาณน้ำสมดุลในน้ำกลั่นและสารละลาย pH 3, 5, 7 และ 8 เป็นเวลา 96 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าไฮโดรเจลที่ได้จากการใช้อะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกเท่ากับ 10/90 มีการพองตัวสูงสุดและปริมาณน้ำสมดุลเท่ากับ 3,945% และ 0.9747 ที่ pH 8 ตามลำดับ นอกจากนี้ได้ศึกษาการดูดซับสีคริสตัลไวโอเลตของไฮโดรเจลที่ pH 3, 5, 7, 8 และ 9 เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าไฮโดรเจลสามารถดูดซับสีได้ดีในช่วง pH 5-8 โดยสามารถดูดซับสีได้ 90% ภายในเวลา 48 ชั่วโมง การดูดซับสีเป็นไปตามแลงเมียร์ไอโซเทอมโดยมีค่าเท่ากับ 116.28 มก./กรัม ที่ pH 7

ไฮโดรเจล (hydrogel) คือพอลิเมอร์ที่มีโครงร่างตาข่ายแบบสามมิติ ซึ่งสามารถพองตัวได้มากถึง 100-1,000 เท่าของน้ำหนักแห้งเมื่อสัมผัสกับน้ำหรือสารละลายน้ำ ไฮโดรเจลซึ่งเป็นพอลิเมอร์ดูดน้ำสูง (superabsorbent polymer) ประกอบด้วยหน่วยย่อยที่มีลักษณะเฉพาะตัวคือเป็นสารที่เกิดพันธะกับโมเลกุลของน้ำได้ แต่ไม่ละลายน้ำ นิ่ม ยืดหยุ่น และพองตัวในน้ำ ไฮโดรเจลมีโครงสร้างที่แน่นอนแต่จะมีปริมาตรเพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึงจุดสมดุลทางเคมีกายภาพ การเกิดพันธะกับโมเลกุลของน้ำของไฮโดรเจลเนื่องจากการแสดงคุณสมบัติของหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ เช่น แอลกอฮอล์ กรดคาร์บอกซิลิก เอมีน เป็นต้น พอลิเมอร์ดูดน้ำสูงอาจเตรียมได้จากโคพอลิเมอร์ต่างๆ เช่น โคพอลิเมอร์ของอะคริลาไมด์และกรดอะคริลิกหรือไฮเดียมอะคริเลท (Askari *et al.*, 1993; Omidian *et al.*, 1994; Lui and Rempell, 1997; Omidian *et al.*, 1998; Karadag and Saraydin, 2002; Krull *et al.*, 2002) เป็นต้น

ปัจจุบันความสนใจเรื่องการสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้งานของไฮโดรเจลมีเพิ่มมากขึ้น ไฮโดรเจลสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น ทำเยื่อเลือกผ่านเพื่อทำน้ำให้บริสุทธิ์ คอนแทคเลนส์ ใช้เป็นวัสดุปลูกในการทำยารักษาโรคและทางเภสัชกรรม รวมทั้งใช้ในการ

เกษตร อุตสาหกรรมอาหาร ทางแพทย์และเทคโนโลยีชีวภาพ นอกจากนี้ยังใช้ในการแก้ปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมได้โดยการดูดซับสีย้อมและสารเคมีที่มีประจุบวกโดยไฮโดรเจลที่เป็นโคโมโนเมอร์ซึ่งมีประจุลบอยู่ด้วย ดังนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนบวกของสีย้อมและประจุลบของไฮโดรเจล (Karadag *et al.*, 2002)

ได้มีการเตรียมไฮโดรเจลของโคพอลิเมอร์บางชนิดและนำไปประยุกต์ใช้ในการดูดซับสีย้อม เช่น Karadag และคณะ (2002) ได้เตรียมไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิกจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอนุโมลอิสระในสารละลายอะคริลาไมด์กับกรดมาเลอิกซึ่งทำหน้าที่เป็นโคพอลิเมอร์ กับตัวเชื่อมโยงพันธะที่สามารถเกิดการเชื่อมต่อไปได้หลายตำแหน่ง ตัวอย่างเช่น trimethylolpropane triacrylate, 1,4-butanediol dimethacrylate และนำไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิกที่ได้ไปศึกษาการพองตัว การดูดซับน้ำและการแพร่ของสารละลายสีที่มีประจุบวกคือ Basic Blue 17 (Toluidin Blue) พบว่าการพองตัวของไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิกในน้ำอยู่ในช่วง 1,660-6,050% ในขณะที่ไฮโดรเจลอะคริลาไมด์มีการพองตัวอยู่ในช่วง 780-1,360% ปริมาณน้ำสมดุล (equilibrium water content) มีค่าอยู่ในช่วง 0.883-0.984

จากการศึกษาการแพร่ของสีย้อมที่มีประจุบวกเข้าไปในไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิกโดยใช้เทคนิคการดูดซับแบบไม่ต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 25°C พบว่าอัตราการย้อมเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณกรดมาเลอิกในไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิก

ไฮโดรเจลดูดน้ำสูงที่เตรียมได้จากอะคริลาไมด์และกรดมาเลอิกโดยวิธีการฉายรังสีแกมมา (Saraydin *et al.*, 2001) และทดสอบการพองตัว การแพร่และการดูดซับสารละลายสีย้อมอะตอมเดี่ยวที่มีประจุบวกคือ Basic Red 5 (BR-5), Basic Violet 3 (BV-3) และ Brilliant Cresyl Blue (BCB) พบว่าเมื่อใช้ไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิกที่มีกรดมาเลอิกเป็นส่วนผสมอยู่ 40 mg และฉายรังสีขนาด 5.20 KGy มีการแพร่ของสีย้อมเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ BR-5 > น้ำ > BV-3 ≥ BCB และจากการศึกษาด้วยเทคนิคการดูดซับแบบกะ (batch type) ที่อุณหภูมิ 25°C พบว่าความสามารถของไฮโดรเจลในการดูดซับสีเรียงตามลำดับดังนี้ BR-5 > BV-3 > BCB จากการทดลองแสดงว่าการย้อมติดของสีบนไฮโดรเจลเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของกรดมาเลอิกในไฮโดรเจลเพิ่มขึ้น

นอกจากนี้ Duran และคณะ (1999) และ Solpan และคณะ (2003) ได้ศึกษาการเตรียมไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกโดยวิธีการฉายรังสีแกมมา พบว่าไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกสามารถพองตัวได้สูงสุดที่ pH 8.0 ไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกที่เตรียมจากอะคริลาไมด์ 15% สามารถพองตัวได้สูงสุดถึง 3,000% และได้นำไฮโดรเจลมาทดสอบการกำจัดสีย้อม 2 ชนิดคือ Janus Green B (JGB) และ Congo Red (CR) พบว่าสีย้อม JGB ถูกดูดซับด้วยไฮโดรเจลได้ดีมาก ส่วนสีย้อม CR ไม่ถูกดูดซับด้วยไฮโดรเจล นอกจากนี้ไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกที่เตรียมได้สามารถดูดซับสีเมทิลไวโอเลท ในขณะที่ไฮโดรเจลพอลิอะคริลาไมด์ไม่ดูดซับสีเลย จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกสามารถใช้เป็นสารดูดซับสารที่ก่อให้เกิดมลภาวะทางน้ำ เช่น สีย้อมและใช้ในการบำบัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนในน้ำเสียได้ (Solpan *et al.*, 2003)

ปัจจุบันได้มีการเตรียมไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกโดยวิธีการฉายด้วยรังสีแกมมาซึ่งได้ศึกษากันอย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตามการเตรียมไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/

กรดอะคริลิกโดยระบบพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลายโดยใช้ระบบตัวริเริ่มปฏิกิริยาและตัวเชื่อมโยงพันธะเป็นวิธีการหนึ่งที่มีการศึกษากันมากเพราะให้ไฮโดรเจลที่มีผลผลิตสูง งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการเตรียมและศึกษาลักษณะของไฮโดรเจลอะคริลิก/กรดอะคริลิกโดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอนุโมลอิสระในสารละลายน้ำโดยใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต และ N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine เป็นระบบตัวริเริ่มปฏิกิริยา และใช้ N,N'-methylenebisacrylamide เป็นตัวเชื่อมโยงพันธะ จากนั้นจึงได้ศึกษาสมบัติการดูดซับของไฮโดรเจลที่เตรียมได้ในการดูดซับสีคริสตัลไวโอเลทเป็นตัวแทนสีย้อมประเภทแคทไอออนิกเพื่อเป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้กำจัดสีย้อมในน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมต่อไป

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

1. วัสดุและสารเคมี

Acrylamide (AAm) เป็นมอนอเมอร์ (monomer) ผลิตโดยบริษัท Fluka Chemika; Acrylic acid (AAc) เป็นโคมอนอเมอร์ (comonomer) ผลิตโดยบริษัท Merck; Ammonium persulphate (APS) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ผลิตโดยบริษัท Riedel-de Haen; N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) เป็นตัวเร่งร่วม (activator) ผลิตโดยบริษัท Fluka Chemika; N,N'-methylenebisacrylamide (MBA) เป็นตัวเชื่อมโยงพันธะ (crosslinking agent) ผลิตโดยบริษัท Aldrich; Crystal violet ผลิตโดยบริษัท Riedel-de Haen

2. อุปกรณ์

หลอดแก้ว (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มม.); Incubator ผลิตโดยบริษัท Gallenkamp model ICC 180 WT2.C; UV-Visible spectrophotometer ผลิตโดยบริษัท Spectronic instruments model Spectronic 20 Genesys; FTIR Spectrophotometer ผลิตโดยบริษัท Nicolet USA. model Magna IR 560; Shaker ผลิตโดยบริษัท Heidolph instruments model Unimax 1010; pH meter ผลิตโดยบริษัท Mettler Toledo model MP 225

3. วิธีการ

3.1 การเตรียมไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิก

(Preparation of acrylamide/acrylic acid hydrogel)

ผสมอะคริลาไมด์กับกรดอะคริลิกในสัดส่วน 2.5/97.5, 5/95, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50 (โดยโมล) ในน้ำกลั่น 1 มล. เติมสารละลาย 1% N,N'-methylenebisacrylamide (MBA) 0.25 มล., 5% ammonium persulphate (APS) 0.2 มล. และเติม 1% N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) 0.25 มล. ลงในสารละลายของอะคริลาไมด์และกรดอะคริลิก นำสารละลายที่ได้ไปใส่ในหลอดแก้วที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มม. แล้วนำไปไว้ในตู้อบ (incubator) ที่อุณหภูมิ 25°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำไฮโดรเจลออกจากหลอดแก้ว ตัดให้มีความยาว 3-4 มม. แล้วนำไปอบจนแห้งที่อุณหภูมิ 50°C

3.2 การวัดการพองตัว (Swelling measurement)

นำไฮโดรเจลที่แห้งหนักประมาณ 0.01 กรัม ใส่ในน้ำกลั่นและในสารละลายที่มี pH 3, 5, 7 และ 8 ปริมาตร 50 มล. อุณหภูมิห้อง (27±1°C) นำเจลที่พองตัวออกจากน้ำและกรองด้วยตะแกรง ชับน้ำที่เกาะอยู่ที่ผิวออกด้วยกระดาษกรอง แล้วนำไปชั่งน้ำหนักของแต่ละตัวอย่างที่เวลาทุกๆ 1 ชั่วโมงเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และที่เวลา 18, 24, 48, 72 และ 96 ชั่วโมง ตามลำดับ คำนวณหาเปอร์เซ็นต์การพองตัวของไฮโดรเจลจากสมการ (Karadag and Saraydin., 2002; Karadag et al., 2002)

$$\%S = \frac{(M_t - M_o)}{M_o} \times 100$$

เมื่อ %S = เปอร์เซ็นต์การพองตัวของเจล

M_t = มวล (กรัม) ของเจลพองตัวที่เวลาใดๆ

M_o = มวล (กรัม) ของเจลแห้งที่เวลาเท่ากับศูนย์

3.3 ปริมาณน้ำสมดุล (Equilibrium water content, EWC)

นำไฮโดรเจลที่แห้งหนักประมาณ 0.01 กรัม ใส่ในน้ำกลั่นและในสารละลายที่มี pH 3, 5, 7 และ 8 ปริมาตร 50 มล. ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อเข้าสู่สภาวะสมดุลนำไฮโดรเจลออกและกรองด้วยตะแกรง ชับน้ำที่เกาะอยู่ที่ผิวออกด้วยกระดาษกรองแล้วนำไปชั่ง ปริมาณน้ำสมดุล

คำนวณได้จากสูตร (Karadag et al., 2002; Karadag and Saraydin, 2002)

$$EWC = \frac{M_t - M_o}{M_t}$$

เมื่อ EWC = ปริมาณน้ำสมดุล

M_t = มวล (กรัม) ของไฮโดรเจลพองตัวที่เวลาใดๆ (จุดสมดุล)

M_o = มวล (กรัม) ของไฮโดรเจลแห้งที่เวลาเท่ากับศูนย์

3.4 การดูดซับสีคริสตัลไวโอเลต (Adsorption of crystal violet dye)

1) การหาความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max}) ของสีคริสตัลไวโอเลต

เตรียมสารละลายคริสตัลไวโอเลตเข้มข้น 10 มก./ลิตร นำมาวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่นต่างๆ เพื่อหาค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ของสีคริสตัลไวโอเลต

2) การทำกราฟมาตรฐานของสีคริสตัลไวโอเลต

เตรียมสารละลายสีคริสตัลไวโอเลตเข้มข้น 5, 10 และ 15 มก./ลิตร นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ที่ λ_{max} เขียนกราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นของสีคริสตัลไวโอเลต

3) การหาเวลาที่สมดุลของการดูดซับสี

นำไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกซึ่งเป็นสัดส่วนที่พองตัวได้ดีที่สุดมา 0.01 กรัม ใส่ลงในสารละลายสีคริสตัลไวโอเลตเข้มข้น 5, 10 และ 15 มก./ลิตร ปริมาตร 50 มล. เขย่าด้วยเครื่องเขย่าความเร็ว 125 rpm ที่อุณหภูมิห้อง นำไฮโดรเจลออก แล้ววัดความเข้มข้นของสีในสารละลายที่เวลา 2, 4, 6, 12, 24, 48, 72 และ 96 ชม. ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer คำนวณหาค่าการดูดซับของสีต่อหน่วยน้ำหนักของไฮโดรเจลที่เวลาต่างๆ จากสมการ (Duran et al., 1999)

$$q_c = \frac{(C_o - C_c)V}{W}$$

เมื่อ q_c = จำนวนของสีที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักแห้งของไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิก (มก./กรัม)
 C_o = ความเข้มข้นของสีในสารละลายเริ่มต้น (มก./ลิตร)
 C_e = ความเข้มข้นของสีที่เหลือในสารละลายหลังจากการเขย่าที่เวลาสมดุล (มก./ลิตร)
 V = ปริมาตรของสารละลาย (ลิตร)
 W = น้ำหนักแห้งของไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกทั้งหมดที่ใช้ (กรัม)

4) การศึกษาผลของ pH ต่อการดูดซับสี

นำไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกจากสัดส่วนที่พองตัวได้ดีที่สุด 0.01 กรัม ใส่ลงในสารละลายคริสตัลไวโอเลต 10 มก./ลิตร ปริมาตร 50 มล. ที่ pH 3, 5, 7, 8 และ 9 เขย่าด้วยเครื่องเขย่าความเร็ว 125 rpm ที่อุณหภูมิห้อง นำไฮโดรเจลออก แล้ววัดความเข้มข้นของสีที่เวลาที่สภาวะสมดุลด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer คำนวณหาค่าการดูดซับของสีต่อหน่วยน้ำหนักของไฮโดรเจล

5) การหาค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุด (q_{max})

นำไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิก 0.01 กรัม ใส่ลงในสารละลาย 2.5, 5, 10 และ 15 มก./ลิตร คริสตัลไวโอเลต ปริมาตร 50 มล. ที่ pH ที่ไฮโดรเจลมีความสามารถดูดซับสีสูงสุด เขย่าด้วยเครื่องเขย่าความเร็ว 125 rpm ที่อุณหภูมิห้อง นำไฮโดรเจลออก แล้ววัดความเข้มข้นของสีที่เหลือที่สภาวะสมดุลด้วยเครื่อง UV-Vis

spectrophotometer คำนวณหาความสามารถในการดูดซับสูงสุด (q_{max}) และค่า Langmuir constant (k_1) ได้จากสมการ Langmuir isotherm (Bains and Greenwood, 2003)

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{k_1}{q_{max}} + \frac{[I]}{q_{max}} C_{eq}$$

เมื่อ q = ความสามารถในการดูดซับ (มก./กรัม)
 C_{eq} = ความเข้มข้นของสีที่สภาวะสมดุล (มก./ลิตร)
 q_{max} = ความสามารถในการดูดซับสูงสุด (มก./กรัม)
 k_1 = Langmuir constant (มก./ลิตร)

เขียนกราฟระหว่าง C_{eq}/q กับ C_{eq} ความชันของกราฟเท่ากับ $1/q_{max}$ และจุดตัดแกนเท่ากับ k_1/q_{max}

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

1. การเตรียมไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิก

จากการเตรียมไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิก (AAm/AAC) ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระโดยใช้อะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิกในอัตราส่วน 2.5/97.5, 5/95, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50 (โดยโมล) และ 1% N,N'-methylenebisacrylamide (MBA) 0.25 มล., 5% ammonium persulphate (APS) 0.2 มล. และ 1% N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) 0.25 มล. พบว่าไฮโดรเจลที่ได้มีลักษณะแข็ง มีสีขุ่น (Figure 1)

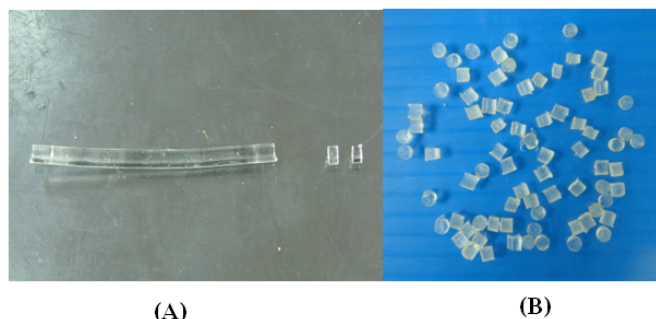


Figure 1. AAm/AAC (10/90) hydrogel obtained (A) and small pieces of dried hydrogel (B).

ในปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ระหว่างอะคริลาไมด์กับกรดอะคริลิก ในขั้นตอนแรกของปฏิกิริยาแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (APS) เข้าทำปฏิกิริยากับ TEMED ทำให้โมเลกุลของ TEMED มีอิเล็กตรอนขาดคู่ (unpaired valence electron) ซึ่งสามารถเข้าร่วมตัวกับอะคริลาไมด์และกรดอะคริลิก หรือ MBA ในกระบวนการนี้อะคริลาไมด์และกรดอะคริลิกโมเลกุลอื่นๆ สามารถเข้ามาเกาะและมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา ในทำนองเดียวกันทำให้เกิดโคพอลิเมอร์ระหว่างอะคริลาไมด์และกรดอะคริลิกยาวเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และมี MBA เป็นตัวเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้ได้ไฮโดรเจลที่เป็นโครงร่างตาข่าย (Tanaka, 1981) กลไกปฏิกิริยาที่คาดว่าเกิดขึ้นแสดงใน Figure 2

2. การพองตัวของไฮโดรเจล

2.1 การพองตัวในน้ำกลั่น

ผลการทดสอบการพองตัวของไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากข้อ 1 ที่เวลาต่างๆ เป็นเวลา 96 ชั่วโมงแสดงใน Figure 3

จาก Figure 3 พบว่า ไฮโดรเจลที่เตรียมจากการใช้อะคริลาไมด์และกรดอะคริลิกในสัดส่วน 10/90 มีการพองตัวสูงสุด 3,200% ที่เวลา 96 ชั่วโมง เป็นที่ทราบว่าการพองตัวของไฮโดรเจลเกิดจากการแพร่ของน้ำเข้าไปในโครงสร้างตาข่ายและเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่ขบหน้าคือ หมู่คาร์บอกซิลิกของกรดอะคริลิกกับน้ำ ดังนั้นจึงเป็นเหตุผลว่าเมื่อมีปริมาณกรดอะคริลิกเป็นองค์ประกอบอยู่สูงถึง 90% จึงทำให้ไฮโดรเจลพองตัวได้สูงกว่าเมื่อมีองค์ประกอบในไฮโดรเจลที่มีกรดอะคริลิกน้อยกว่า แต่ไฮโดรเจลที่มีองค์ประกอบของกรดอะคริลิกมากกว่า 90% กลับทำให้การพองตัวน้อยลงอาจจะเป็นเพราะว่าโครงสร้างตาข่ายของไฮโดรเจลมีช่องว่างจำกัด น้ำจึงถูกดันออกไปนอกไฮโดรเจล อย่างไรก็ตาม การวิจัยนี้ได้ผลใกล้เคียงกับไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกที่เตรียมโดยวิธีฉายด้วยรังสีแกมมา โดยมีการพองตัวสูงสุดเท่ากับ 3,000% เมื่อไฮโดรเจลมีอะคริลาไมด์เป็นองค์ประกอบ 15% (Duran et al., 1999)

2.2 การพองตัวในสารละลายที่ pH ต่าง ๆ

จาก Figure 4 พบว่าในสารละลาย pH 3, 5, 7

และ 8 ไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิก (10/90) มีการพองตัวสูงสุด 700%, 3,085%, 3,575% และ 3,945% ตามลำดับ ที่เวลา 96 ชั่วโมง

ลักษณะของไฮโดรเจลก่อนและหลังแช่ในสารละลายที่ pH 3, 5, 7 และ 8 ในช่วงเวลา 48 ชั่วโมง แสดงใน Figure 5 และความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การพองตัวของไฮโดรเจลกับ pH แสดงใน Figure 6

จาก Figure 4-6 แสดงให้เห็นว่าไฮโดรเจลมีแนวโน้มในการพองตัวสูงขึ้นเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้น อาจเป็นเพราะว่าหมู่คาร์บอกซิลิกของกรดอะคริลิกแตกตัวให้ประจุลบได้มากขึ้นจึงสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้เพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดน้ำจึงเพิ่มขึ้น ผลการทดลองมีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Duran และคณะ (1999) และ Solpan และคณะ (2003) ซึ่งศึกษาการพองตัวของไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกที่เตรียมโดยใช้สัดส่วนของอะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิกเท่ากับ 15/85 ทำการศึกษาที่ pH 3-8 พบว่าไฮโดรเจลมีเปอร์เซ็นต์การพองตัวเพิ่มขึ้นเมื่อ pH เพิ่มขึ้น และสูงสุดที่ pH 8 มีการพองตัวเท่ากับ 3,000% และ 2,700% ตามลำดับ ที่เวลา 6,000 นาที (100 ชั่วโมง) เมื่อเปรียบเทียบกับไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกที่เตรียมได้พบว่าไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิก (10/90) มีการพองตัวที่ pH 8 เท่ากับ 3,945% ที่เวลา 96 ชั่วโมง ซึ่งสูงกว่าและใช้เวลาน้อยกว่าไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกของ Duran และคณะ (1999) และ Solpan และคณะ (2003)

เนื่องจากไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกที่มีสัดส่วนของอะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิก 10/90 มีเปอร์เซ็นต์การพองตัวสูงในสารละลายทุก pH จึงนำไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิก (10/90) ไปศึกษาหาค่าความสามารถในการดูดซับสัครินดีลไวโอเลท

3. ปริมาณน้ำสมดุล

ไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิก (10/90) ซึ่งมีการพองตัวสูงสุดในน้ำกลั่น สารละลาย pH 3, 5, 7 และ 8 เท่ากับ 3000%, 700%, 3085%, 3575% และ 3945% ตามลำดับนั้น มีปริมาณน้ำสมดุลสูงสุดเช่นเดียวกัน คือ เท่ากับ 0.9697, 0.8750, 0.9686, 0.9728 และ 0.9747 ตามลำดับ (Table 1)

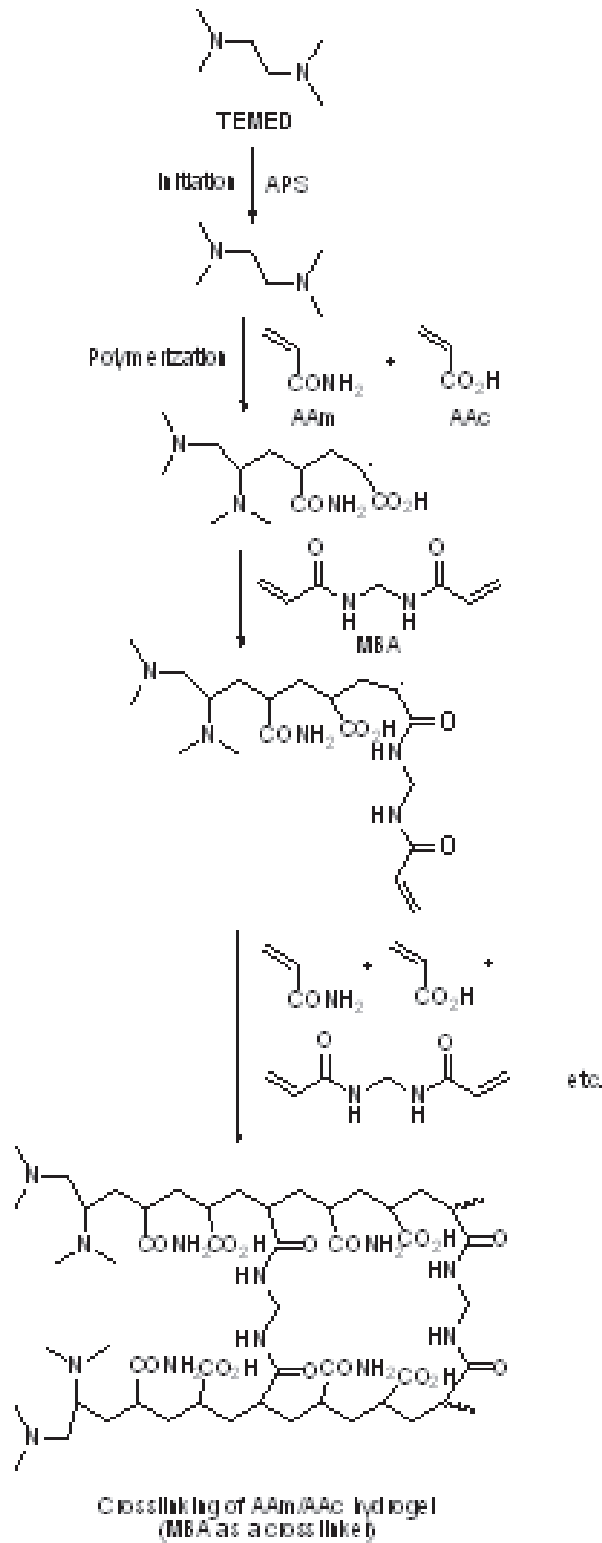


Figure 2. Possible mechanism for AAm/Ac hydrogel formation using MBA as a crosslinker.

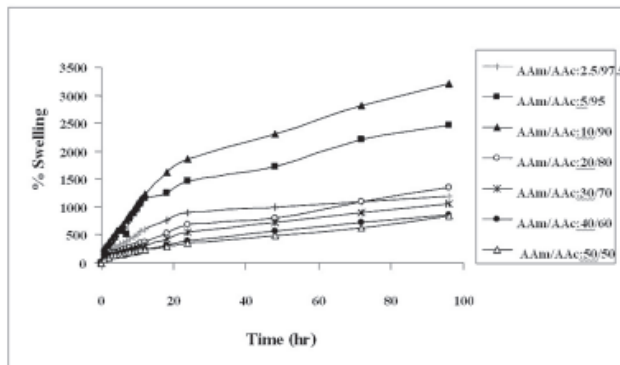


Figure 3. Percent swelling in water of hydrogels at various proportions of AAm and AAc as a function of time.

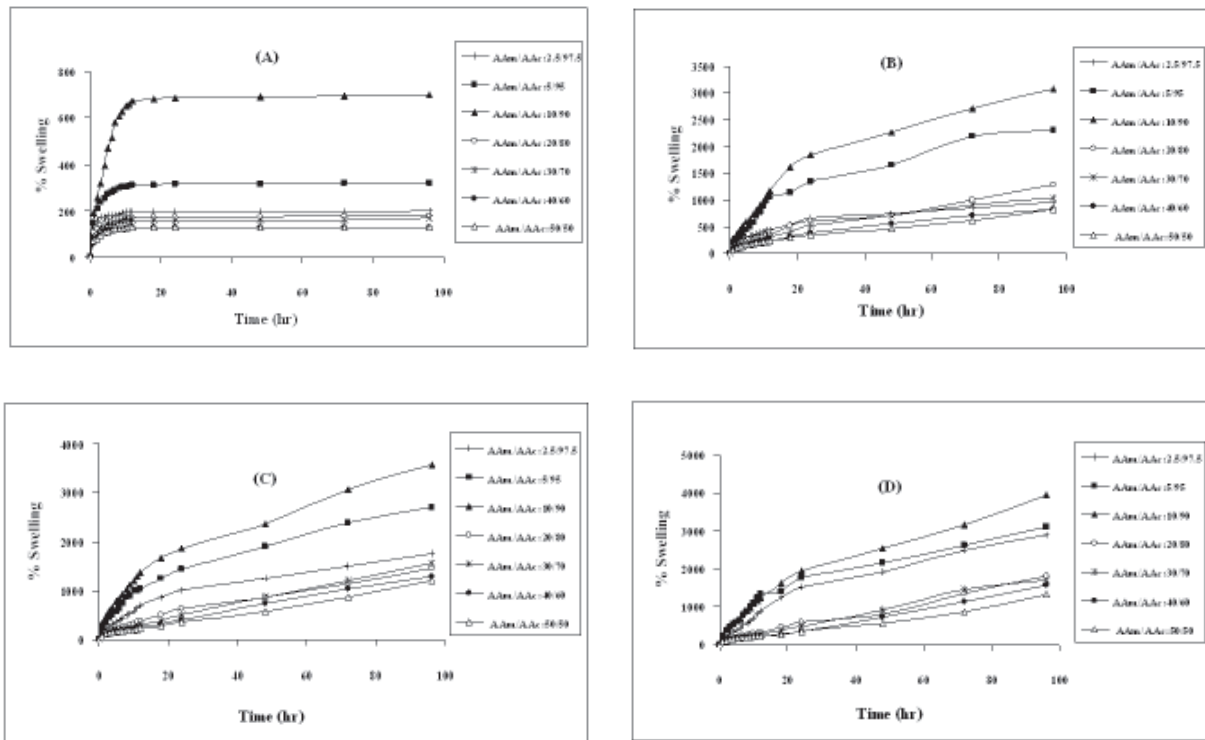


Figure 4. Percent swelling of AAm/Ac hydrogels as a function of time at pH 3 (A), pH 5 (B), pH 7 (C) and pH 8 (D).

จากค่าปริมาณน้ำสมดุลที่ได้ซึ่งทุกค่ามีค่าสูงกว่า 0.6 จึงกล่าวได้ว่าไฮโดรเจลที่สังเคราะห์ได้เป็นวัสดุพอลิเมอร์ที่สามารถนำไปใช้งานในด้านต่างๆ เช่น การแพทย์ เกษษกรรม สัตวแพทย์ศาสตร์ และประยุกต์ใช้ด้านการดูดน้ำต่างๆ (Karadag *et al.*, 2002)

4. การดูดซับสีคริสตัลไวโอเลต

ความยาวคลื่นที่คริสตัลไวโอเลต มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดคือ 590 nm จากกราฟมาตรฐาน ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นของคริสตัลไวโอเลต สามารถนำไปหาค่าความเข้มข้นของสีคริสตัลไวโอเลตที่เหลืออยู่ใน

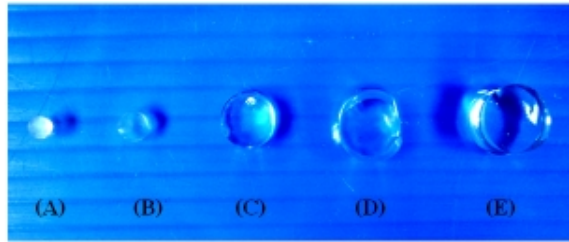


Figure 5. AAm/AAC hydrogel (10/90) before (A) and after immersing in water at pH 3 (B), pH 5 (C), pH 7 (D) and pH 8 (E) for 48 hours.

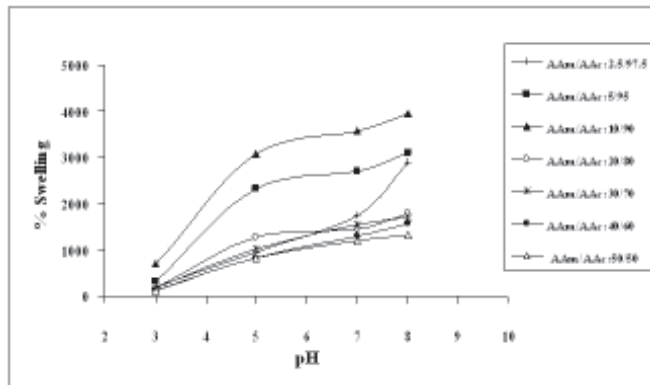


Figure 6. Percent swelling of AAm/AAC hydrogels as a function of pH.

Table 1. Equilibrium water content (EWC) AAm/AAC hydrogels.

Medium	Equilibrium water content of AAm/AAC hydrogels						
	2.5/97.5	5/95	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50
Distilled water	0.9225	0.9611	0.9697	0.9311	0.9129	0.8954	0.8933
pH 3	0.6645	0.7609	0.8750	0.6367	0.6275	0.5581	0.5586
pH 5	0.9052	0.9586	0.9686	0.9276	0.9120	0.8927	0.8911
pH 7	0.9459	0.9644	0.9728	0.9358	0.9398	0.9282	0.9235
pH 8	0.9666	0.9687	0.9747	0.9476	0.9443	0.9304	0.9301

สารละลาย (C) ได้ โดยเทียบจากสมการ $y = 0.1689x + 0.0119$ และค่า $R^2 = 0.9998$

4.1 เวลาที่สมดุลของการดูดซับ

ความสามารถในการดูดซับสีคริสตัลไวโอเลตของไฮโดรเจลเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของคริสตัลไวโอเลตเพิ่มขึ้นและเริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เวลา 48 ชั่วโมง (Figure 7) แสดงว่าไฮโดรเจลชนิดนี้สามารถดูดสารละลายสีคริสตัลไวโอเลตได้เต็มที่โดยใช้เวลาประมาณ 48 ชั่วโมง หรือ 2 วัน

4.2 pH ที่เหมาะสมในการดูดซับ

จาก Figure 8 พบว่าไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิก (10/90) มีความสามารถในการดูดซับสีเพิ่มขึ้นเมื่อสารละลายคริสตัลไวโอเลต มี pH เพิ่มขึ้นและสูงสุดที่ pH 7 มีค่าเท่ากับ 38.02 มก./กรัม แต่หลังจากนั้นเริ่มลดลง อาจเป็นเพราะว่าเมื่อ pH เพิ่มขึ้นหมู่คาร์บอกซิลิกสามารถแตกตัวเป็นประจุลบได้ดีขึ้นจึงสามารถจับกับประจุบวกของสีคริสตัลไวโอเลตได้เพิ่มขึ้นความสามารถในการดูดซับสีจึงเพิ่มขึ้น (Solpan *et al.*, 2003) แต่ที่ pH มาก

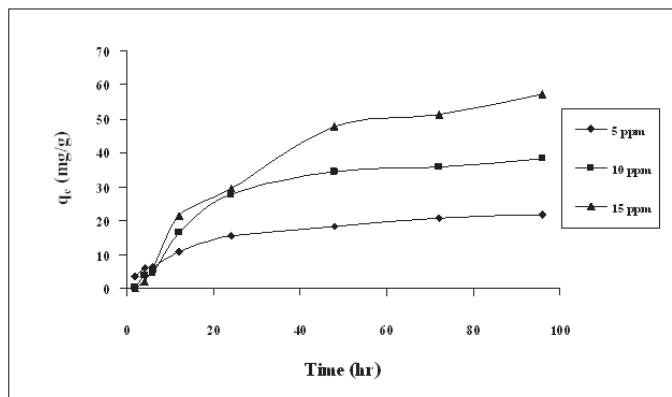


Figure 7. Adsorption capacity (mg/g) of AAm/AAC hydrogel (10/90) as a function of times
Condition: 50 mL of 5, 10 and 15 mg/L crystal violet solution, agitation speed 125 rpm at room temperature.

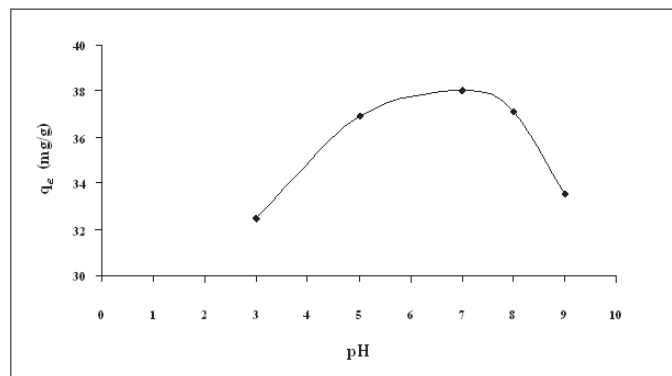


Figure 8. Effect of pH on adsorption capacity of AAm/AAC hydrogel (10/90) for 10 mg/L crystal violet under agitation of 125 rpm at room temperature for 48 hours.

กว่า 7 ความสามารถในการดูดซับสีคริสตัลไวโอเลทลดลง เป็นเพราะว่าไฮโดรเจลดูดซับน้ำเพิ่มขึ้นด้วยจึงทำให้ความสามารถในการดูดซับสีลดลง

ลักษณะปรากฏของไฮโดรเจลหลังจากการดูดซับสีที่ pH ต่างๆ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง แสดงใน Figure 9

4.3 ความสามารถในการดูดซับสูงสุด (q_{max})

ลักษณะของไฮโดรเจลอะครีลาไมด์/กรดอะคริลิก ก่อนและหลังจากแช่ในสารละลาย 2.5, 5, 10 และ 15 มก./ลิตร คริสตัลไวโอเลทที่ pH 7 ภายใต้สภาวะการกวนด้วยความเร็ว 125 rpm ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 48 ชั่วโมง (Figure 10)

ค่าความสามารถดูดซับสูงสุด (q_{max}) ของ

ไฮโดรเจล และค่า Langmuir constant (k₁) คำนวณได้จากสมการ Langmuir isotherm ซึ่งหาความชันของกราฟเท่ากับ 1/q_{max} และจุดตัดแกนเท่ากับ k₁/q_{max} จากสมการ y = 0.0086x + 0.0178 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 116.28 มก./กรัม และ 2.07 มก./ลิตร ตามลำดับ (Figure 11)

จาก Figure 11 ค่า R² ของสมการมีค่าเท่ากับ 0.9929 ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับ 1 แสดงว่าการดูดซับสีคริสตัลไวโอเลทของไฮโดรเจลอะครีลาไมด์/กรดอะคริลิกเป็นไปตามทฤษฎีการดูดซับของ Langmuir คือ เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer)

การดูดซับที่เกิดขึ้นระหว่างไฮโดรเจลอะครีลาไมด์/กรดอะคริลิกซึ่งมีหมู่คาร์บอกซิลิกอยู่มากกับ สีคริสตัล

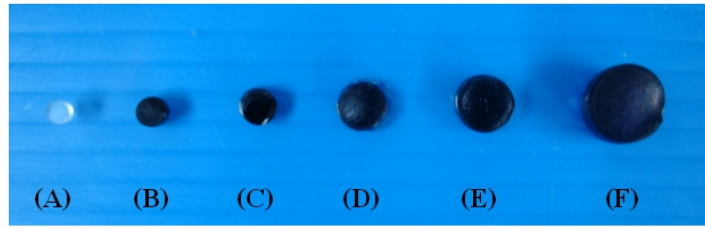


Figure 9. Characteristics of AAm/AAC hydrogel (10/90) before (A) and after adsorption of 10 mg/L crystal violet solution at pH 3 (B), 5 (C), 7(D), 8(E) and 9 (F) under agitation speed of 125 rpm at room temperature for 48 hours.

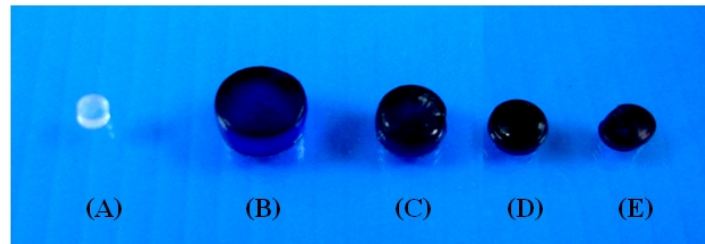


Figure 10. Characteristics of AAm/AAC hydrogels (10/90) before (A) and after adsorption of 2.5 (B), 5 (C), 10 (D) and 15 (E) mg/L crystal violet solution at pH 7 under agitation of 125 rpm at room temperature for 48 hours.

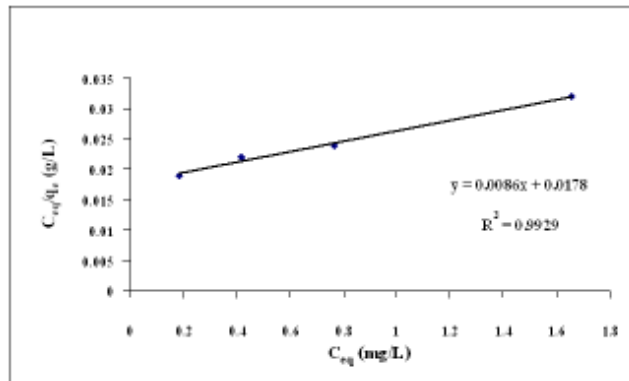


Figure 11. Relationship between C_{eq}/q_c and crystal violet concentration at equilibrium (C_{eq}).

ไวโอเลทซึ่งเป็นสีย้อมแคทไอออนิกที่มีประจุเดียว (monovalent cationic dye) คาดว่าเกิดขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction) ระหว่างหมู่คาร์บอกซิลิกซึ่งมีประจุลบของกรดอะคริลิกที่สายโซ่ของไฮโดรเจล กับประจุบวกบนโมเลกุลของไนโตรเจนที่มีประจุบวกของคริสตัลไวโอเลท กระบวนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไฮโดรเจลกับคริสตัลไวโอเลทที่คาดว่าเป็นไปได้ (Figure 12) น่าจะเกิดขึ้น เช่นเดียวกับกรณีของ

ไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดมาเลอิกกับสีย้อมแคทไอออนิก (Karadag *et al.*, 2002)

สรุปผลการทดลอง

ไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกที่เตรียมโดยใช้โมโนเมอร์ผสมระหว่างอะคริลาไมด์ และกรดอะคริลิกโดยสัดส่วนของอะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิกเท่ากับ 2.5/97.5,

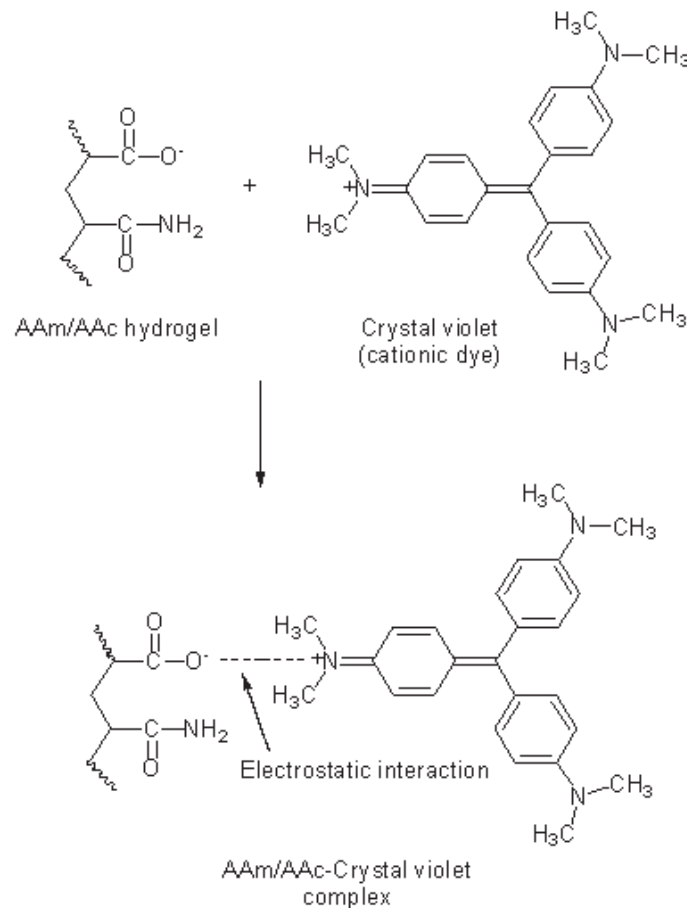


Figure 12. Possible complexation process between AAm/Ac hydrogel and crystal violet dye.

5/95, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60 และ 50/50 ตามลำดับ ไฮโดรเจลที่ได้มีความแข็งแรง และยืดหยุ่นสูง ไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิกที่เตรียมโดยใช้สัดส่วน 10/90 มีการพองตัวสูงสุดในน้ำกลั่น และน้ำที่มี pH 3, 5, 7 และ 8 คือ 3,200, 700, 3,085, 3,575 และ 3,945% ตามลำดับ และมีค่าปริมาณน้ำสมดุล สูงสุดในน้ำกลั่นและสารละลายที่ pH 3, 5, 7 และ 8 คือ 0.9697, 0.8750, 0.9686, 0.9728 และ 0.9747 ตามลำดับ

pH ของสารละลายสัคริสตัลไวโอเลทมีผลต่อความสามารถดูดซับของไฮโดรเจลอะคริลาไมด์/กรดอะคริลิก ไฮโดรเจลมีความสามารถดูดซับดีที่สุดที่ pH 7 เวลาที่เหมาะสมในการดูดซับคือ 48 ชั่วโมง ค่าความสามารถดูดซับสูงสุด (q_{max}) เท่ากับ 116.28 มก./กรัม และค่า Langmuir constant (k_l) เท่ากับ 2.07 มก./ลิตร

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณแผนกเคมี ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่สนับสนุนและให้ความสะดวกในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือ จนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

Askari, F., Nafisi, S., Omidian, H. and Hashimi, S.A. 1998. Synthesis and characterization of acrylic based superabsorbents. *J. Appl. Polym. Sci.*, 50 : 1851-1855.

Bains, R. and Greenwood, F. 2003. Removal of arsenic (V) from aqueous solution using granular ferric

- hydroxide (online). Available: http://www.lboro.ac.uk/departments/cg/projects/2003/bains_greenwood/equilibrium_study1.htm. [February 3, 2005].
- Duran, S., Solpan, D. and Guven, O. 1999. Synthesis and characterization of acrylamide-acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes. *Nuclear Instr. Meth. Phys. Res.*, 151: 196-199.
- Karadag, E., Bar Uzum, O. and Saraydin, D. 2002. Swelling equilibria and dyes adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. *Eur. Polym. J.*, 38: 2133-2141.
- Karadag, E. and Saraydin, D. 2002. Swelling of superabsorbent acrylamide/sodium acrylate hydrogels using multifunctional crosslinkers. *Turk. J. Chem.*, 26: 863-875.
- Krull, L.P., Nareiko, E.I., Matusевич, V. and Seeber, W. 2002. Water superabsorbent based on copolymer of acrylamide with sodium acrylate. *Polym. Bull.*, 45: 165-195.
- Lui, Z.S. and Rempel, G.L. 1997. Preparation of superabsorbent polymer by crosslinking acrylic acid and acrylamide copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 64: 1345-1353.
- Omidian, H., Hasemi, A., Askari, F and Nafisi, S. 1994. Modification acrylic-based superabsorbent. I. Modification of crosslinker and comonomer nature. *J. Appl. Polym. Sci.*, 54: 241-249.
- Omidian, H., Hasemi, A., Sammes, P.G. and Meldrum, I. 1998. A model for the swelling of superabsorbent polymers. *Polymer*, 39(26): 6697-6704.
- Solpan, D., Duran, S., Saraydin, D. and Guven, O. 2003. Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly (acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels. *Rad. Phys. Chem.*, 66: 117-127.
- Saraydin, D., Karadag, E. and Guvan, O. 2001. Swelling properties of copolymeric hydrogels prepared by gamma irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 79: 1809-1815.
- Tanaka, T. 1981. Gels. *Scientific American*. January: 124-138.