รายงานการวิจัย

การสังเคราะห์เม็ดพอลิ(VBC/ST/DVB) ที่มีหมู่ฟังก์ชันนัลบนผิวหน้า
โดยปฏิกิริยาคลิ๊กสำหรับใช้กำจัดสีย้อมในน้ำ

Synthesis of surface functionalized poly(VBC/ST/DVB) beads *via*
click reaction for the removal of dyes
in aqueous solution

ธนิดา ตระกูลสุจริตโชค
และคณะ
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

ทุนอุดหนุนโครงการวิจัยงบประมาณเงินรายได้
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ.2557
ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยงบประมาณเงินรายได้ (เงินอุดหนุนจากรัฐบาล) มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ 2557 คณะผู้วิจัยขอขอบคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้

สารบัญ

ABSTRACT 1

บทคัดย่อ 2

1. บทนำ

1.1 วัตถุประสงค์ของแผนวิจัย 4

1.2 ขอบเขตของโครงงานวิจัย 4

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 5

2. ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิเมอไรเซชัน 6

2.2 พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย 9

2.3 ปฏิกิริยาคลิ๊ก (click reaction) 10

2.4 กลไกการดูดซับสีย้อมโดยพอลิเมอร์ 13

2.5 เทคนิคการวิเคราะห์พอลิเมอร์ 17

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 21

3. วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี 27

3.2 สารเคมี 27

3.3 การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ 28

3.4 การวิเคราะห์สมบัติโคพอลิเมอร์ 30

3.5 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสีย้อม 30

4. ผลการทดลองและอภิปราย

4.1 การสังเคราะห์ PVBC โคพอลิเมอร์โดยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย 32

4.2 การดัดแปลงโครงสร้างของโคพอลิเมอร์โดยการแทนที่ด้วยเอไซด์และปฏิกิริยาคลิ๊ก 36

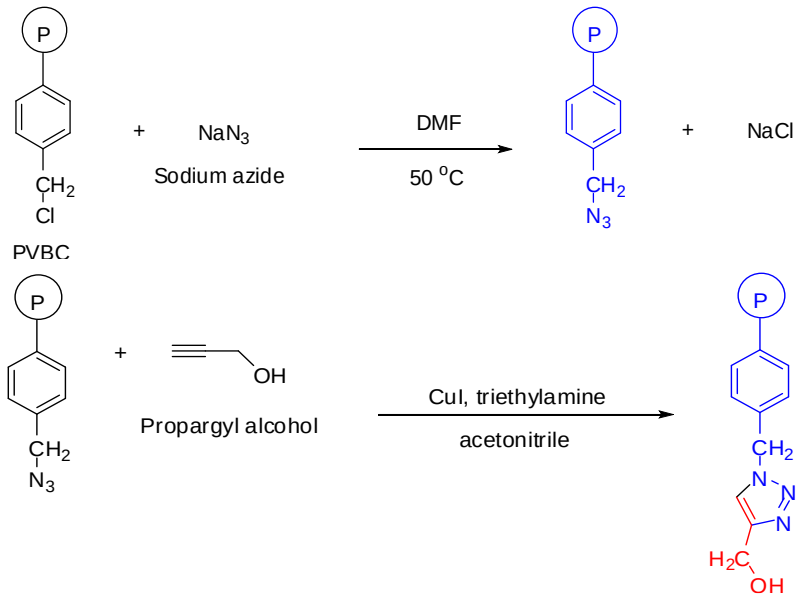
4.3 การดูดซับเมทิลีน บูลของโคพอลิเมอร์ 42

5. สรุปผลงานวิจัย 54

บรรณานุกรม 55

Abstract

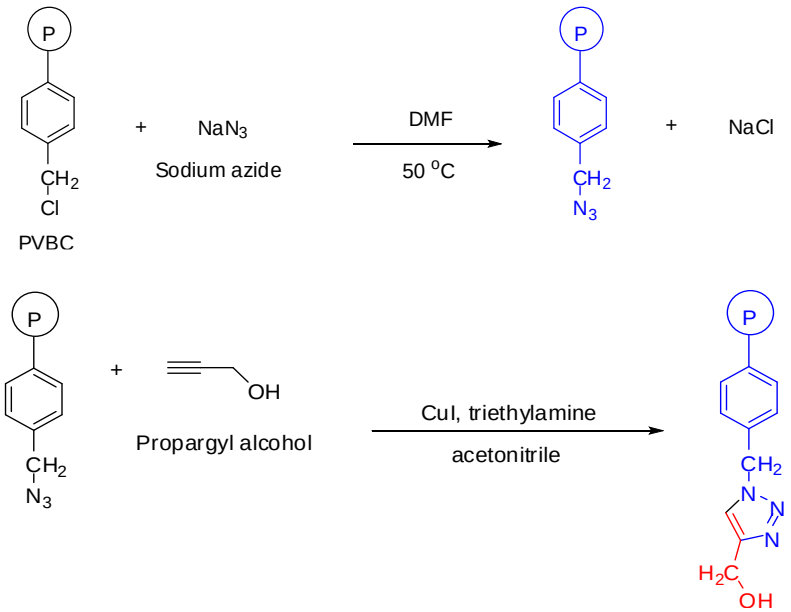
The crosslinked copolymer beads, poly(vinylbenzyl chloride-*co*-styrene-*co*-divinyl benzene) or PVBC, were produced from suspension polymerization. In order to obtain functionalized beads, the copolymer was modified by 2 steps which were the substitution reaction of sodium azide and the azide-alkyne cycloaddition with a ligand via "click" reaction (see the following reaction scheme). The functionalized beads were characterized by swelling study, sieve analysis, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The adsorption capacity of the beads was investigated by UV-Visible spectrometry. The effects of solution concentration, time and pH on the adsorption capacity were investigated in artificial waste water containing methylene blue (MB). The adsorption fitted well with the Langmuir adsorption isotherm model and the pseudo second order kinetics equation. The thermodynamic results ($\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$) indicated that the adsorption process was possible, spontaneous and endothermic in nature. In addition, the maximum adsorption capacity of the copolymer beads implied their potential for an application in water treatment.



Azide-alkyne cycloaddition of PVBC

บทคัดย่อ

เม็ดพอลิ(ไวนิลเบนซิล คลอไรด์-*โค*-สไตรีน-*โค*-ไดไวนิล เบนซิน) หรือ PVBC ที่มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลถูกเตรียมโดยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย เพื่อให้ได้เม็ดโคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันตามต้องการจึงดัดแปลงโครงสร้างเคมีของเม็ดโคพอลิเมอร์ 2 ขั้นตอน ด้วยปฏิกิริยาแทนที่ของโซเดียมเอไซด์และปฏิกิริยาคลิ๊ก ซึ่งทำให้เกิด azide-alkyne cycloaddition กับลิแกนด์ตามแผนภาพที่แสดงด้านล่างนี้ จากนั้นวิเคราะห์สมบัติของเม็ดโคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ การบวมตัว, การกระจายขนาดของเม็ดโคพอลิเมอร์, กล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราด (SEM), อินฟราเรด สเปกโตรสโคปี (FT-IR) และ เอนเนอร์จี ดิสเพอซีฟเอกซ์เรย์ สเปกโตรสโคปี (EDX) ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบูล (MB) ของโคพอลิเมอร์ถูกวิเคราะห์โดยยูวี-วิสสิเบิลสเปกโตรสโคปี ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลาย, เวลา และ pH ต่อประสิทธิภาพการดูดซับในสารละลายสีย้อม พบว่าพฤติกรรมการดูดซับสอดคล้องกับรูปแบบของ Langmuir adsorption isotherm และจลนศาสตร์การดูดซับตามสมการ pseudo second order ค่าคงที่ทางเทอร์โมไดนามิกส์ ($\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$) แสดงว่าการดูดซับเกิดขึ้นได้ทันทีและเป็นแบบดูดความร้อน นอกจากนี้ประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดแสดงให้เห็นว่ามีความเป็นไปได้ที่จำพัฒนาเม็ดโคพอลิเมอร์เพื่อใช้ในการบำบัดน้ำ



ปฏิกิริยา azide-alkyne cycloaddition ของ PVBC

บทที่ ❶

บทนำ

การเจริญเติบโตทางสังคมและเศรษฐกิจ, การพัฒนาเทคโนโลยีด้านการผลิต รวมถึงการขยายตัวของภาคอุตสาหกรรมเป็นสาเหตุให้มีการปล่อยของเสียออกสู่สิ่งแวดล้อม ส่งผลให้เกิดปัญหามลพิษที่มีความรุนแรงและยากต่อการแก้ไข หนึ่งในผลกระทบนั้นคือการปนเปื้อนของสีย้อมชนิดต่างๆ ลงสู่แหล่งน้ำ เนื่องจากมีการใช้สีย้อม (dye) ในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น เส้นใย สิ่งทอ สี และพลาสติก ทำให้เกิดผลกระทบตามมาหลายด้าน เช่น การเปลี่ยนสีของแหล่งน้ำ, การเปลี่ยนแปลงปริมาณการส่องผ่านของแสงอาทิตย์ลงสู่แหล่งน้ำ ส่งผลโดยตรงต่อการสังเคราะห์แสงของพืชน้ำและสิ่งมีชีวิตที่เกี่ยวข้องในระบบนิเวศน์ นอกจากนี้สีย้อมจากการสังเคราะห์หลายชนิดยังเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต เมื่อได้รับเข้าไปจะสะสมในร่างกายทำให้เกิดโรครวมถึงความผิดปกติของอวัยวะซึ่งยากต่อการรักษา บางชนิดจัดเป็นสารก่อมะเร็ง บางชนิดถูกสังเคราะห์ให้มีโครงสร้างเคมีที่เสถียร (stability) เพื่อให้ทนต่อความร้อนและการใช้งาน ทำให้สีเหล่านี้เสื่อมสลายได้ยากโดยกลไกตามธรรมชาติ จึงต้องมีข้อกำหนดให้กำจัดสีย้อมในน้ำทิ้งจากกระบวนการผลิตของภาคอุตสาหกรรม ก่อนที่จะปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ เพราะน้ำทิ้งที่มีการปนเปื้อนสีย้อมแม้ในปริมาณเพียงเล็กน้อยอาจส่งผลต่อสิ่งมีชีวิตสัตว์น้ำรวมทั้งเป็นอันตรายต่อห่วงโซ่อาหารในระบบนิเวศ วิธีการกำจัดสีย้อมในน้ำมีหลายวิธีด้วยกัน เช่น เทคนิคการตกตะกอน (coagulation), การใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation), การกรองแบบละเอียด (ultra-filtration), เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical), การเสื่อมสลายโดยใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น (photocatalytic degradation) และการดูดซับ (adsorption) (Lakhdhar et al., 2016; Anton et al., 2016; Ozbas et al., 2016; Erdul, 2009; Yulei, 2011; Yong-Ganga, 2010)

เทคนิคการดูดซับโดยใช้พอลิเมอร์เป็นวัสดุดูดซับเป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับความสนใจ และถูกนำ มา ใช้กำจัดสีย้อมที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้ง เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคอื่นๆ การดูดซับมีข้อดีหลายประการด้วยกัน เช่น ประสิทธิภาพในการดูดซับสูง ใช้เวลาไม่นาน กระบวนการกำจัดไม่ซับซ้อน ไม่ต้องใช้อุปกรณ์ที่ยุ่งยาก นอกจากนี้พอลิเมอร์ที่เป็นวัสดุดูดซับสามารถผลิตได้ในปริมาณมาก มีให้เลือกหลายชนิด โครงสร้างเคมีของมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถดัดแปลงได้หลากหลาย ราคาไม่แพง และที่

สำคัญหลังจากดูดซับแล้วสามารถนำพอลิเมอร์เหล่านี้กลับมาใช้ซ้ำได้อีกหลายครั้ง ทำให้เป็นเทคนิคที่มีต้นทุนไม่สูง

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมเม็ดโคพอลิเมอร์ระหว่างไวนิล เบนซิลคลอไรด์-สไตรีน-ไดไวนิลเบนซีน โดยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (suspension polymerization) และดัดแปลงโครงสร้างเคมีให้มีหมู่ฟังก์ชันนัลของไฮดรอกซิล และเอมีนบนผิวหน้าโดยปฏิกิริยาคลิ๊ก สำหรับใช้เป็นวัสดุดูดซับ โดยศึกษาสมบัติการดูดซับสีย้อมในระบบที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายด้วยเทคนิคยูวี วิสสิเบิลสเปกโตรสโคปี

1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1) เตรียมเม็ดพอลิโคพอลิเมอร์จากไวนิล เบนซิลคลอไรด์-สไตรีน-ไดไวนิลเบนซีน โดยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (suspension polymerization) และดัดแปลงโครงสร้างเคมีให้มีหมู่ฟังก์ชันนัลของไฮดรอกซิล และเอมีนบนผิวหน้าโดยปฏิกิริยาคลิ๊ก
2) วิเคราะห์สมบัติทางเคมี สมบัติทางกายภาพ และประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมของเม็ดโคพอลิเมอร์

1.2 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1) สังเคราะห์เม็ดโคพอลิเมอร์จากไวนิลเบนซิลคลอไรด์-สไตรีน-ไดไวนิลเบนซีน (poly(VBC-*co*-ST-*co*-DVB)) โดยพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย
2) ดัดแปลงโครงสร้างเคมีของ poly(VBC-*co*-ST-*co*-DVB) ด้วย click reaction โดยนำมาทำปฏิกิริยากับ sodium azide และ cycloaddition กับ 2-propyn-1-ol (propargyl alcohol) รวมทั้งศึกษาถึงอิทธิพลของสภาวะของปฏิกิริยาที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์และปรับสภาวะในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้เม็ดโคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันสำหรับนำไปใช้สามารถดูดซับสีย้อมได้อย่างมีประสิทธิภาพ
4) วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของโคพอลิเมอร์ที่เตรียมขึ้น
5) วิเคราะห์ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม และไอโซเทอร์มการดูดซับที่สภาวะต่างๆ

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สังเคราะห์เม็ดโคพอลิเมอร์ตามขั้นตอนที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นวิธีที่ง่าย สะดวก โคพอลิเมอร์ที่ได้มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมปริมาณสูง ข้อมูลที่ได้รับจะเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาคุณภาพวัสดุดูดซับเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมต่อไป

บทที่ ❷

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิเมอไรเซชัน

เมื่อพิจารณากลไกของการเกิดปฏิกิริยาและโครงสร้างของพอลิเมอร์พบว่าสามารถแบ่ง พอลิเมอไรเซชันออกได้เป็น 2 ประเภทหลัก คือ

1) พอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerization)

เป็นปฏิกิริยาระหว่างมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันต่างกันตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป เช่น -OH, -COOH หรือ -COCl เป็นต้น ระหว่างการเกิดปฏิกิริยามักมีโมเลกุลเล็กๆ เช่น H_2O หรือ HCl หลุดออกมา และจะได้ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงก็ต่อเมื่อปฏิกิริยาเกือบสมบูรณ์แล้ว ตัวอย่างเช่น พอลิ-เอสเทอร์ พอลิเอไมด์ พอลิยูรีเทน พอลิยูเรีย เป็นต้น

2) พอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่แรดิคัล (radical chain or addition polymerization)

การเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดขึ้นโดยการเพิ่มมอนอเมอร์เข้าไปที่ปลายสายโซ่โมเลกุลที่มีแรดิคัลเป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา มอนอเมอร์ที่สามารถเกิดพอลิเมอไรเซชันประเภทนี้เป็นประเภทไวนิลมอนอเมอร์ กลไกของพอลิเมอไรเซชันแบ่งเป็น 3 ขั้น คือ

1) อินนิทิเอชัน (Initiation)

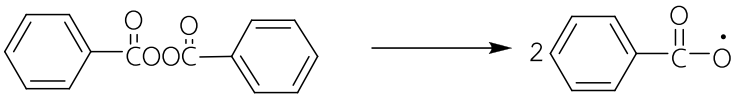
เกี่ยวข้องกับการสร้างแรดิคัลซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ประกอบด้วย 2 ขั้น คือ

1.1) การแตกตัวของตัวริเริ่ม (initiator : I)

$$I \longrightarrow 2R\cdot$$

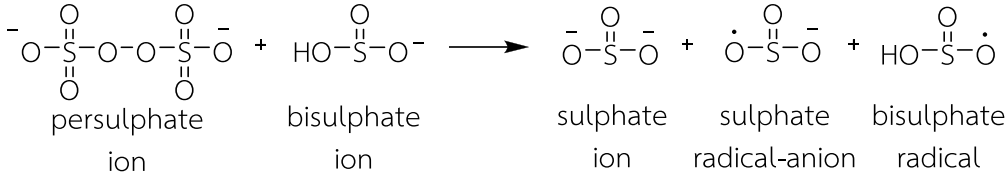
โดยการแตกตัวสามารถเกิดผ่านกลไกต่อไปนี้

ก. การแตกพันธะเดี่ยวในโมเลกุลของตัวริเริ่ม ซึ่งเกิดขึ้นโดยการให้ความร้อนในช่วง 50-100°C มักใช้กับตัวริเริ่มประเภทสารประกอบเปอร์ออกไซด์ซึ่งมีพันธะ (-O-O-) หรือสาร ประกอบพวก เอโซ (azo) ซึ่งมีพันธะ (-N=N-) ในโครงสร้างโมเลกุล



แผนภาพที่ 2.1 การแตกพันธะในโมเลกุลของตัวริเริ่มปฏิกิริยา benzyl peroxide

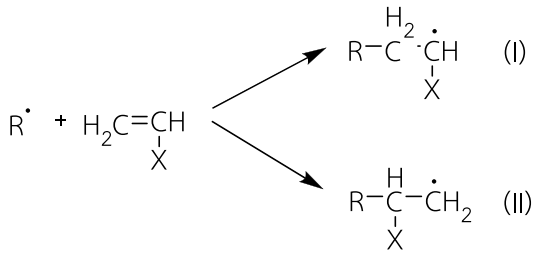
ข. การย้ายอิเล็กตรอนเดี่ยวระหว่างไอออน หรือโมเลกุล เช่น การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ มักนิยมใช้เมื่อต้องการให้พอลิเมอไรเซชันเกิดที่อุณหภูมิต่ำ ดังสมการ



แผนภาพที่ 2.2 การย้ายอิเล็กตรอนเดี่ยวระหว่างไอออนหรือโมเลกุลของ persulphate ion และ bisulphate ion

1.2) แรดิคัลเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์

ตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเกิดเมื่อฟรีแรดิคัล (R·) ทำปฏิกิริยาผ่านพันธะไพ ของมอนอเมอร์ ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ 2 แบบ

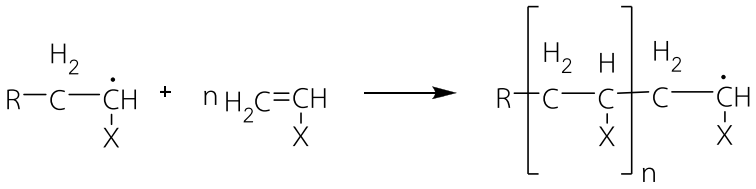


แผนภาพที่ 2.3 แรดิคัลเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์

โอกาสที่จะเกิดแบบ (I) เป็นไปได้มากกว่าเนื่องจากคาร์บอนของหมู่ CH_2 มีความเกะกะน้อยกว่าและแรดิคัลใหม่ที่เกิดขึ้นมีความเสถียรมากกว่า แรดิคัลที่เกิดขึ้นทุกตัวอาจไม่ได้เข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ เพราะอาจเกิดการสูญเสียโดยปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ

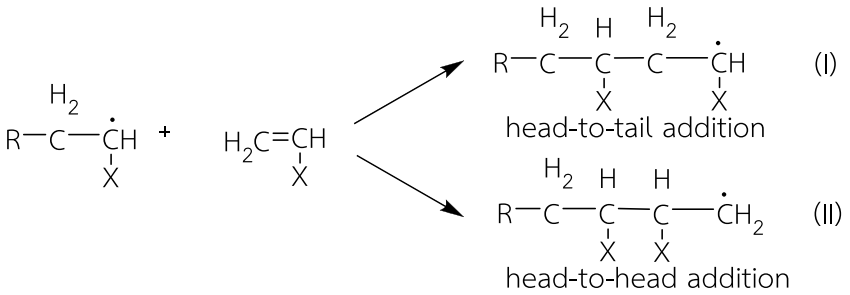
2) โปรปาเกชัน (Propagation)

เกี่ยวข้องกับการเพิ่มความยาวของสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์อย่างรวดเร็ว โดยมอนอเมอร์แรดิคัลที่เกิดจากขั้นอินนิทิเอชันเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ เกิดเป็นสายโซ่โมเลกุลที่มีแรดิคัลติดอยู่ที่ปลาย ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา และทำให้เกิดการเพิ่มเข้าของมอนอเมอร์ที่ปลายสายโซ่อย่างต่อเนื่อง



แผนภาพที่ 2.4 ขั้นโปรปาเกชันในพอลิเมอไรเซชัน

ซึ่งกลไกของปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าสามารถเกิดได้ 2 แบบ ดังต่อไปนี้ โอกาสที่จะเกิดแบบ (I) เป็นไปได้มากกว่าด้วยเหตุผลเดียวกับกลไกในขั้นอินนิทิเอชัน



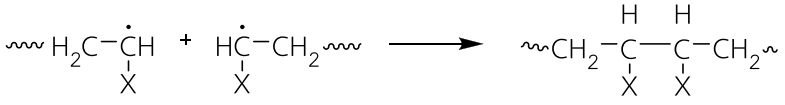
แผนภาพที่ 2.5 กลไกที่เป็นไปได้ทั้งสองแบบของขั้นโปรปาเกชัน

3) เทอร์มิเนชัน (Termination)

เป็นขั้นสิ้นสุดการเพิ่มขนาดของพอลิเมอร์ มีกลไกการเกิดปฏิกิริยา 2 แบบ คือ

3.1) เทอร์มิเนชันแบบรวมตัว (combination)

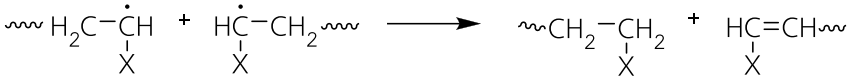
เกิดเมื่อแรดิคัลที่ปลายของสองสายโซ่โมเลกุลมารวมกัน (coupling) ทำให้สองสายโซ่โมเลกุลที่กำลังเพิ่มความยาวรวมกันได้เป็นหนึ่งโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น และการรวมกันเป็นแบบ head-to-head



แผนภาพที่ 2.6 กลไกของขั้นเทอร์มิเนชันแบบรวมตัว

3.2) เทอร์มิเนชันแบบแตกตัว (disproportionation)

เกิดเมื่อมีการย้ายไฮโดรเจนอะตอมระหว่างสองสายโซ่โมเลกุลที่มีแรดิคัล ทำให้ได้ พอลิเมอร์สองโมเลกุลที่มีความยาวเท่าเดิม โดยปลายของโมเลกุลที่ถูกย้ายไฮโดรเจนอะตอมออกไป มีพันธะคู่ติดอยู่ และอีกโมเลกุลมีเฉพาะพันธะเดียวในโครงสร้าง



แผนภาพที่ 2.7 กลไกของขั้นเทอร์มิเนชันแบบแตกตัว

โดยทั่วไปแล้วเทอร์มิเนชันเกิดขึ้นได้ทั้งสองแบบ แต่โอกาสที่จะเกิดแบบใดมากกว่านั้นขึ้นกับธรรมชาติของมอนอเมอร์ และสภาวะของพอลิเมอไรเซชัน (Odian, 1993)

2.2 พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (suspension polymerization)

เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการกระจายมอนอเมอร์ในตัวกลางปฏิกิริยาที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกับมอนอเมอร์ ซึ่งโดยปกติแล้วจะใช้น้ำเป็นตัวกลางของปฏิกิริยา มอนอเมอร์จะถูกทำให้กระจายเป็นหยดขนาดเล็ก โดยการปั่นกวนอย่างรวดเร็วตลอดเวลาด้วยใบพัด และมีการใช้สเตบิไล-เซอร์ เช่น เจลาติน เมทิลเซลลูโลส หรือพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เพื่อช่วยป้องกันไม่ให้มอนอเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยารวมกันเป็นหยดใหญ่ เนื่องจากหยดมอนอเมอร์มีขนาดเล็ก (ประมาณ 0.01-0.5 ซม.) ตัวริเริ่มปฏิกิริยาในระบบเป็นสารที่ละลายได้ในมอนอเมอร์ พอลิเมอร์ที่ได้จากเทคนิคนี้มีลักษณะเป็นเม็ดกลมคล้ายไข่มุก บางทีจึงเรียกเทคนิคนี้ว่าพอลิเมอไรเซชันแบบไข่มุก (pearl polymerization)

กลไกของพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ขั้น ดังนี้

<u>ขั้นที่หนึ่ง</u>

เกิดการกระจายระหว่างของเหลว 2 เฟส คือ เฟสของสารอินทรีย์ ประกอบด้วยมอนอเมอร์ สารเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลและตัวริเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งละลายด้วยกันและอยู่ในรูปของหยดขนาดเล็ก โดยอาศัยการปั่นกวนด้วยใบพัดร่วมกับการใช้สเตบิไลเซอร์ ส่วนเฟสที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายประกอบด้วยน้ำ และสเตบิไลเซอร์

ขั้นที่สอง

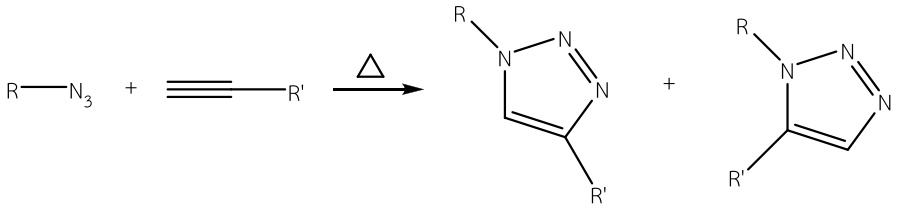
เป็นขั้นที่หยดมอนอเมอร์ เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ มีลักษณะเหนียว ติดกันได้ง่าย หยดมอนอเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยานี้ถูกทำให้กระจายในตัวกลางโดยแรงเฉือนที่เกิดจากการปั่นกวนของใบพัด และอาจเกิดจากการเกาะกันเป็นก้อนหลังจากชนกับหยดมอนอเมอร์อื่นๆ ในระบบพอลิเมอไรเซชัน สมดุลของการแยก-การรวมตัวระหว่างหยดของมอนอเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยาไปเป็นพอลิเมอร์นี้เป็นหนึ่งปัจจัยสำคัญที่กำหนดขนาดและลักษณะของเม็ดพอลิเมอร์

ขั้นที่สาม

หลังจากที่พอลิเมอไรเซชันดำเนินไประยะหนึ่ง จะเริ่มเกิดเม็ดพอลิเมอร์ที่มีลักษณะแข็ง ทำให้การรวมกันของพอลิเมอร์ไม่เกิดขึ้นอีกต่อไป ขนาดของหยดมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นในระบบเป็นตัวแปรที่กำหนดขนาดของเม็ดพอลิเมอร์ ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อขนาดของหยดมอนอเมอร์มีหลายชนิด ได้แก่ ลักษณะและขนาดของภาชนะเกิดปฏิกิริยา ใบพัดและความเร็วรอบที่ใช้ในการปั่นกวน อัตราส่วนระหว่างเฟสสารอินทรีย์และเฟสที่น้ำเป็นตัวทำละลาย ปริมาณ และชนิดของสเตบิไลเซอร์ เป็นต้น เทคนิคนี้ไม่เหมาะจะใช้กับพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเหนียวติดกันเป็นก้อนได้ง่าย เช่น อิลาส-โตเมอร์ และข้อดีของเทคนิคนี้ก็คือสามารถควบคุมการถ่ายเทความร้อนได้ง่าย เนื่องจากมีการใช้ตัวกลางของปฏิกิริยาในการถ่ายเทความร้อน (Odian, 1993)

2.3 ปฏิกิริยาคลิ๊ก

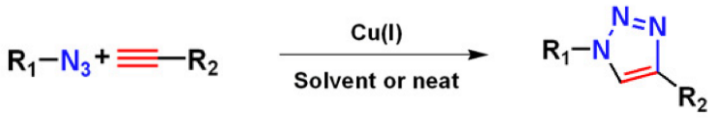
Sharpless K.B. ได้เสนอคำว่า “click chemistry” ในปี 2001 และกล่าวถึงลักษณะของปฏิกิริยานี้ว่าให้เปอร์เซ็นต์ผลิตผลสูง, สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว, ง่ายต่อการเตรียม, สามารถเกิดปฏิกิริยาในตัวทำละลายที่กำจัดได้ง่าย หรือตัวทำละลายที่ไม่เป็นพิษ และเกิดปฏิกิริยาไม่รุนแรง ปฏิกิริยาคลิ๊กได้รับความสนใจและพัฒนาเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการผลิตยา หรือในอุตสาหกรรมอื่นๆ ตัวอย่างปฏิกิริยาคลิ๊กที่ได้รับความสนใจมากคือ azide alkyne cycloaddition เป็นปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นแอลไคน์ และเอไซด์ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ เป็นปฏิกิริยาที่สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายและสามารถเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันได้หลากหลายให้เหมาะต่อการใช้งาน ตัวอย่างของปฏิกิริยาคลิ๊กแสดงดังแผนภาพที่ 2.8 (Hartmuth และ Sharpless, 2003)



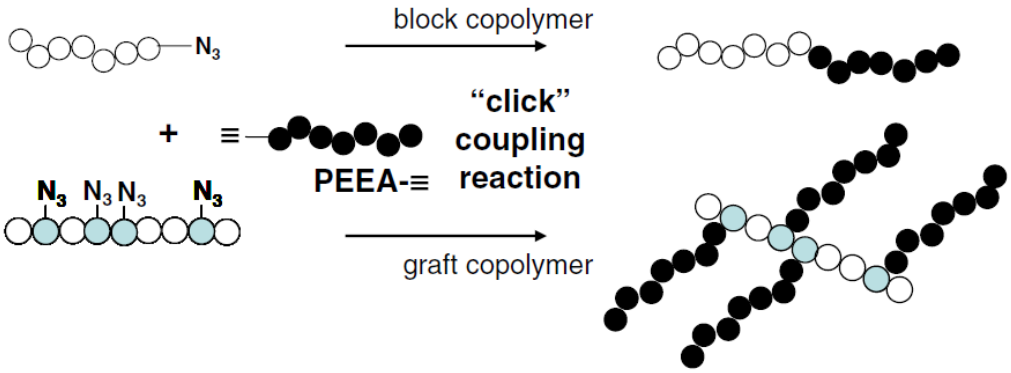
แผนภาพที่ 2.8 ปฏิกิริยา 1,3 dipolar cycloaddition

“Click chemistry” เป็นคำกล่าวรวมถึงการสังเคราะห์สารอินทรีย์หลายชนิดที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพ ได้ถูกอธิบายไว้โดย Sharpless และคณะวิจัย (Liang, 2011) ในระยะหลังได้มีความสนใจนำ “click chemistry” มาใช้เป็นส่วนหนึ่งของเคมีพอลิเมอร์อย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะใช้เตรียมพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันพิเศษ ผ่านปฏิกิริยา cycloaddition ระหว่าง azide และ สารตั้งต้นที่มี alkyne เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ปลายของโมเลกุล โดยมี Cu(I) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (แผนภาพที่ 2.9) ปฏิกิริยาเหล่านี้มีข้อดีหลายประการ เช่น ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์สูง ปฏิกิริยาเกิดภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง (mild reaction) อุณหภูมิของปฏิกิริยาไม่สูงมาก ใช้เวลาไม่นาน สามารถเตรียมหมู่ฟังก์ชันได้หลากหลาย และ 1,3-dipolar cycloaddition ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างเป็นวง 1,4 disubstituted triazole ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีความเสถียรมาก (chemically very stable) (Aslihan, 2012; Song, 2011) ตัวอย่างของพอลิเมอร์ที่เตรียมโดย “click chemistry” แสดงดังแผนภาพที่ 2.10-2.12

Copper catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC)



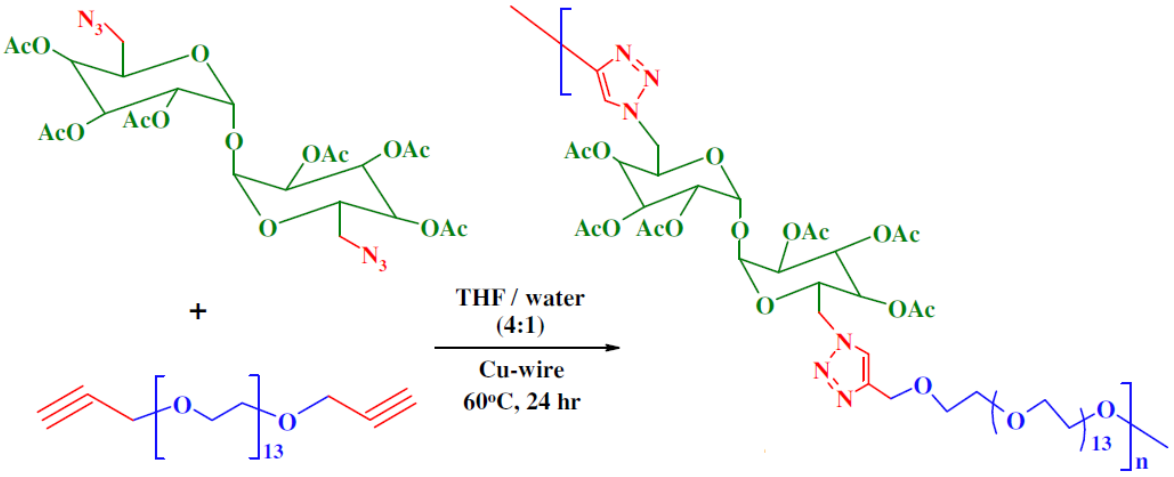
แผนภาพที่ 2.9 “Click chemistry” ระหว่าง azide และ alkyne (Slavin, 2011)



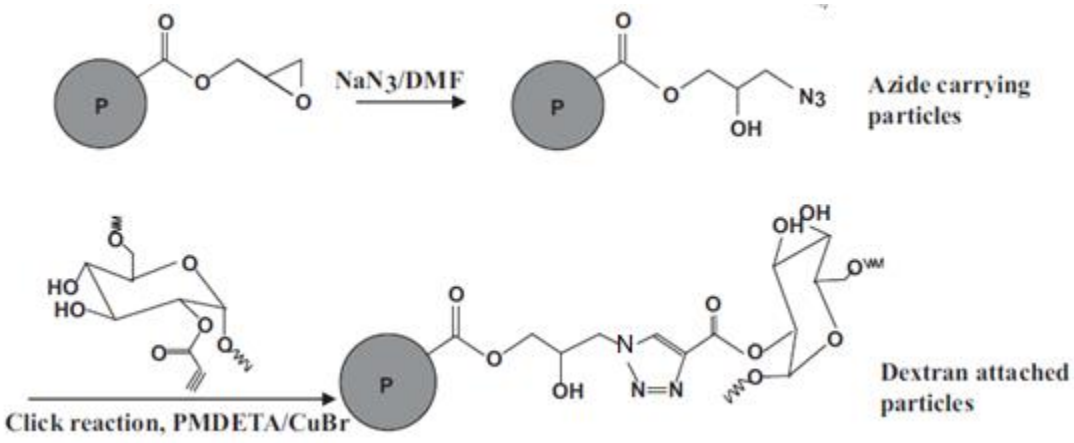
แผนภาพที่ 2.10 การเตรียม block และ graft copolymer โดย "click chemistry" (Camp, 2007)

แผนภาพที่ 2.10 แสดงการสังเคราะห์ amphiphilic poly(acrylic acid)-containing-block copolymer และ graft copolymer โดยใช้ "click chemistry" โดยมีสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน alkyne และใช้ 1-ethoxyethyl acrylate (EEA) เป็น protected monomer เข้าทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน azide (Camp, 2007) แผนภาพที่ 2.11 เป็นอีกหนึ่งตัวอย่างของปฏิกิริยาการเตรียม temperature responsive water-soluble glycopolymer ที่สังเคราะห์โดย click polymerization (Eissa, 2011)

"click chemistry" ยังถูกใช้ในการสังเคราะห์อนุภาค monodisperse ขนาด 6 μm ที่มีรูพรุนของ poly(glycidyl methacrylate-*co*-ethylene dimethacrylate) หรือ poly(GMA-*co*-EDM) เพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุดูดซับ boron ในน้ำทิ้ง โดยทำปฏิกิริยาเปลี่ยนหมู่ epoxide ซึ่งเป็นหมู่แทนที่ของอนุภาค poly(GMA) เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีหมู่ azide ที่ผิวหน้า จากนั้นทำให้เกิดปฏิกิริยา click ระหว่างหมู่ azide กับหมู่ alkyne ในสายโซ่โมเลกุลของ dextran (Samatya, 2010) (แผนภาพที่ 2.12)



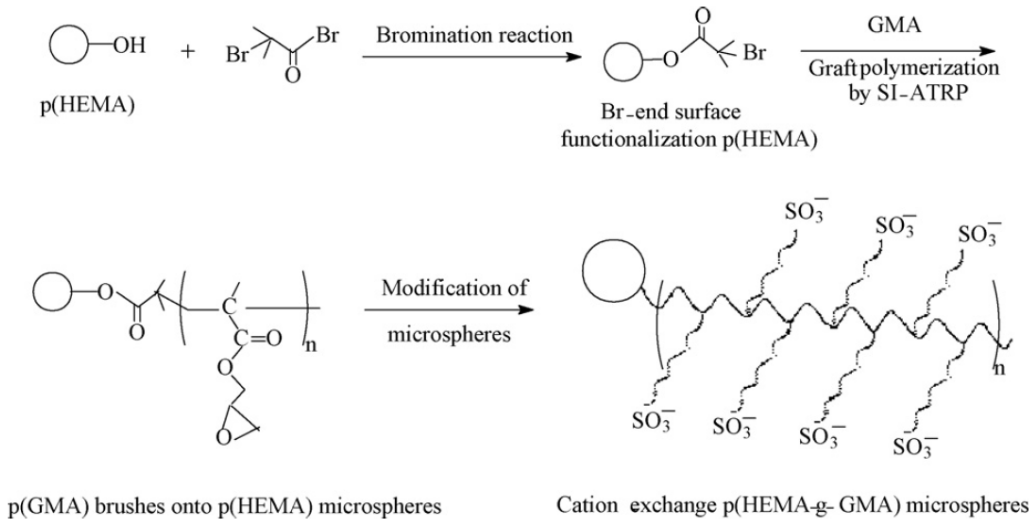
แผนภาพที่ 2.11 การเตรียม glycopolymer ผ่านปฏิกิริยา click (Eissa, 2011)



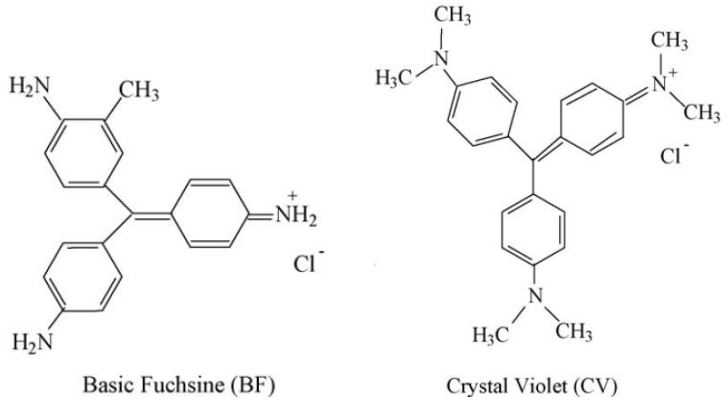
แผนภาพที่ 2.12 “Click chemistry” สำหรับการกราฟต์ dextran บนอนุภาคของ poly(GMA-*co*-EDM) (Samatya, 2010)

2.4 กลไกการดูดซับสีย้อมโดยพอลิเมอร์

กลไกของการดูดซับเกิดขึ้นจากโครงสร้างเคมีของพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันนัล สามารถเกิดแรงยึดเหนี่ยว (interaction) กับโมเลกุลของสีได้ ตัวอย่างเช่น โคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากไฮดรอกซี เอทิลเมทาไครเลท และ ไกลซิดิลเมทาไครเลทมอนอเมอร์ (แผนภาพที่ 2.13) ที่สามารถดูดซับโมเลกุลของสีย้อมประจุบวก 2 ชนิด คือ basic fuchsine และ crystal violet (รูปที่ 2.1)

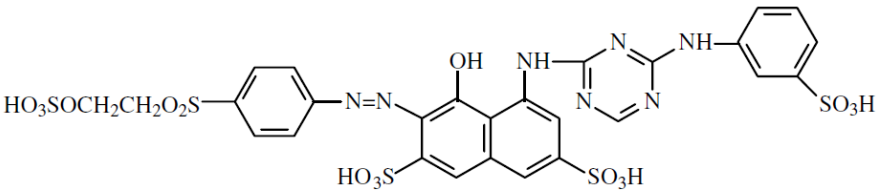


แผนภาพที่ 2.13 กลไกการเตรียม poly(hydroxylethyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate) ที่มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนประจุบวก (cation exchange) (Bayramoglu, 2009)



รูปที่ 2.1 โครงสร้างเคมีของสีย้อมที่สามารถถูกดูดซับบนเม็ด poly(hydroxylethyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate) (Bayramoglu, 2009)

อีกหนึ่งตัวอย่างของงานวิจัยที่ศึกษาการดูดซับสีย้อมได้ถูกรายงานโดย Senkal และคณะ (2007) โดยสีย้อมที่ใช้คือ everzol red RBN (reactive red) โครงสร้างเคมีของสีแสดงดังรูปที่ 2.2



Everzol Red RBN (Reactive Red)

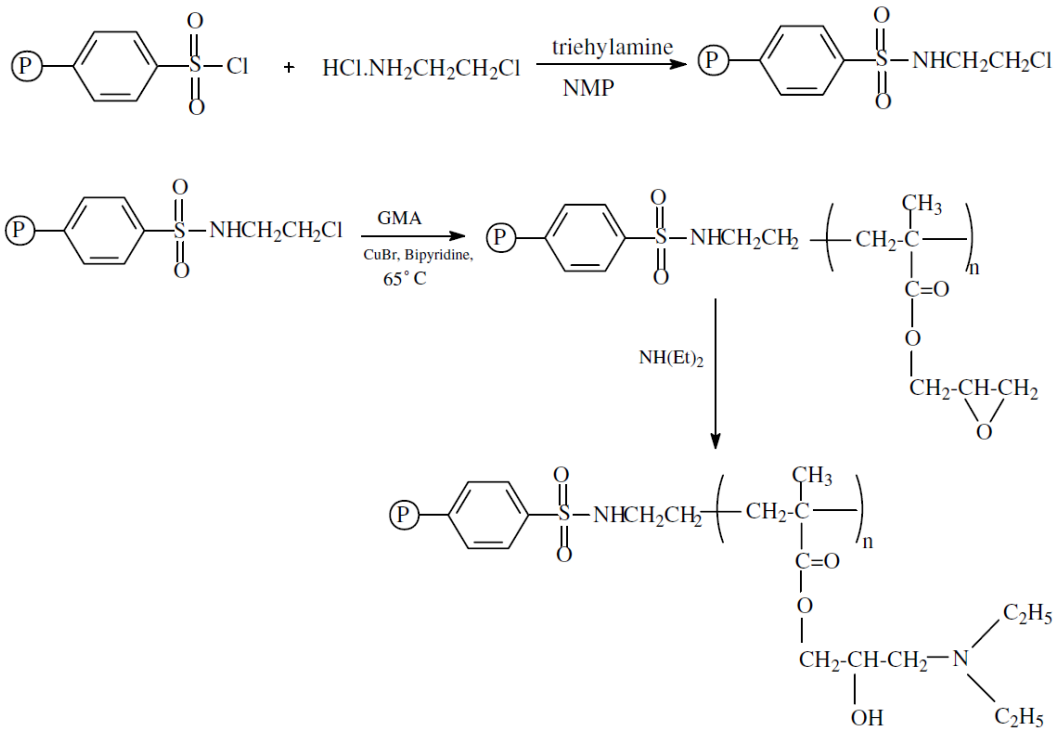
รูปที่ 2.2 โครงสร้างเคมีของสีย้อมที่สามารถถูกดูดซับบน poly(glycidyl methacrylate) grafted sulfonamide based styrene resin (Senkal, 2007)

กลไกในการถูกดูดซับของสีในรูปที่ 2.2 ซึ่งจัดเป็น acid dye เกิดผ่าน salt formation กับหมู่ amino ของเม็ดพอลิเมอร์ซึ่งใช้เป็นวัสดุดูดซับดังนี้

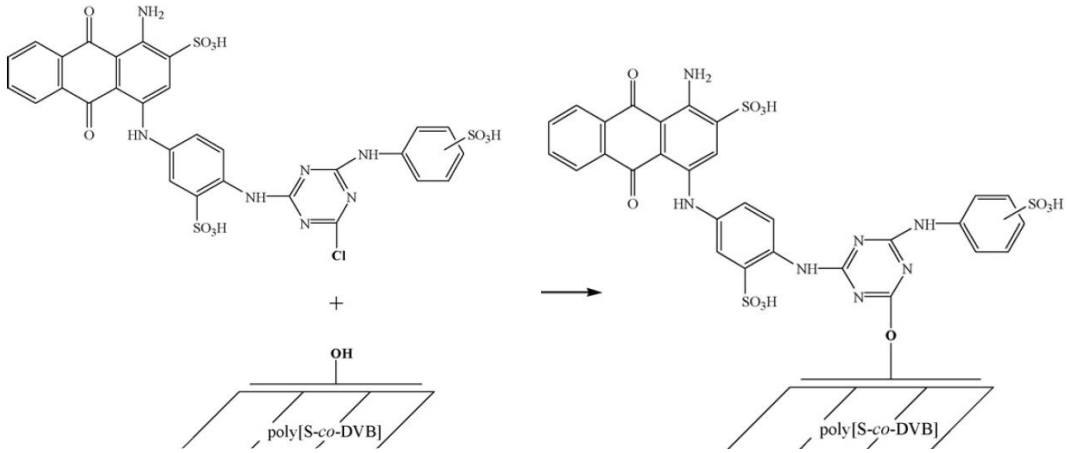
$$^{+}NH_3 + {}^{-}Dye \longrightarrow NH_3Dye$$

วัสดุดูดซับสีย้อมอีกชนิดหนึ่งที่มีรายงานวิจัยกล่าวถึงคือ poly(glycidyl methacrylate) grafted sulfonamide based styrene resin ซึ่งเตรียมโดยนำเม็ด crosslinked polystyrene-divinyl benzene มาทำปฏิกิริยา chlorosulfonation ด้วย chlorosulfonic acid ทำปฏิกิริยาต่อกับ 2-chloroethyl amine จากนั้น graft polymerization ด้วย glycidyl methacrylate และสุดท้ายนำเม็ดพอลิเมอร์ทำปฏิกิริยากับ diethylamine ได้ tertiary amine containing resin สำหรับใช้เป็นวัสดุดูดซับสีย้อมดังแผนภาพที่ 2.14 (Senkal, 2007)

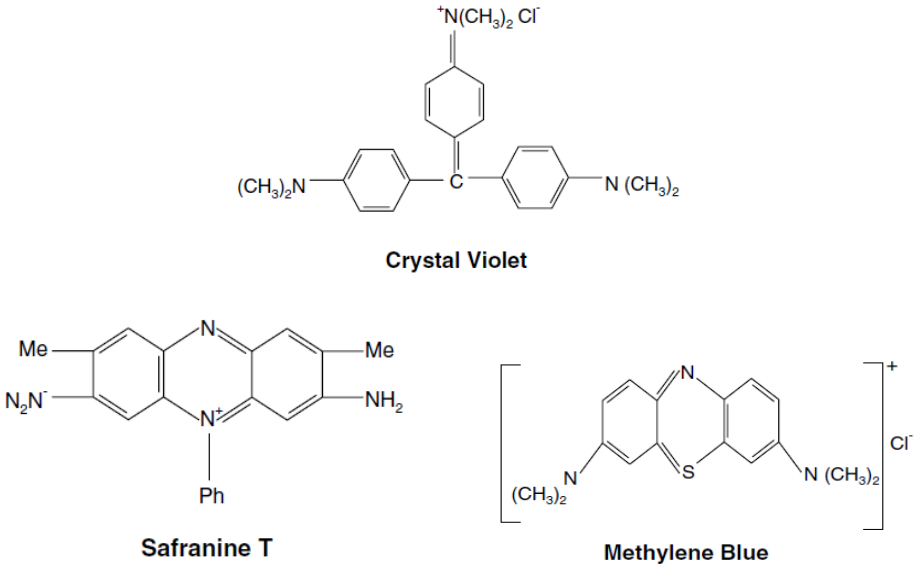
นอกจากนี้ยังมีรายงานวิจัยที่เกี่ยวกับวัสดุดูดซับที่เตรียมจากอนุภาคระดับไมครอนของ poly(styrene-*co*-divinyl benzene) หรือ poly(S-*co*-DVB) ที่เคลือบด้วย poly(vinyl alcohol) และมีสมบัติเป็นลิแกนด์ดูดซับสีย้อม Cibacron Blue F3GA โดยกลไกการดูดซับดังแผนภาพที่ 2.15 (Garcia-Diego, 2008)



แผนภาพที่ 2.14 กลไกการเตรียม poly(glycidyl methacrylate) grafted sulfonamide based styrene resin ที่มีหมู่ฟังก์ชัน tertiary amine เพื่อใช้ดูดซับสีย้อม (Senkal, 2007)

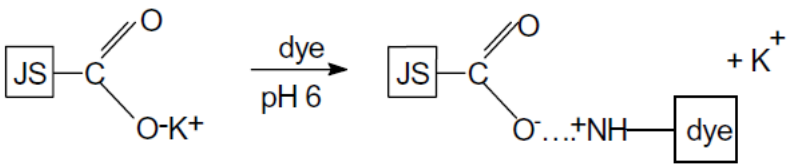


แผนภาพที่ 2.15 กลไกการดูดซับสีย้อม Cibacron Blue F3GA บนผิวหน้าของ poly(styrene-*co*-divinyl benzene) ที่เคลือบด้วย poly(vinyl alcohol) (Garcia-Diego, 2008)



รูปที่ 2.3 โครงสร้างเคมีของสีย้อมที่ใช้ศึกษาการดูดซับโดยเม็ดพอลิเมอร์ Jalshakti® (Dhodapkar, 2006)

Dhodapkar และคณะ [11] ได้เสนองานวิจัยที่ศึกษากลไกเกี่ยวกับการดูดซับ basic dye ในน้ำทิ้ง โดยใช้พอลิเมอร์ที่มีชื่อการค้า Jalshakti® โดยสีย้อมที่ใช้มีโครงสร้างเคมีดังรูปที่ 2.3 และกลไกการดูดซับแสดงดังแผนภาพที่ 2.16



แผนภาพที่ 2.16 กลไกการดูดซับสีย้อมบนผิวหน้าของเม็ดพอลิเมอร์ Jalshakti® (Dhodapkar, 2006)

2.5 เทคนิคการวิเคราะห์พอลิเมอร์

1. อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Infrared Spectroscopy; IR)

อินฟราเรด สเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคหนึ่งที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ ตรวจสอบ พิสูจน์ และศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลของสาร ซึ่งอาจอยู่ในสถานะของแข็ง หรือของเหลว หรือแก๊ส โดยให้ข้อมูลเกี่ยวกับการสั่นและการหมุนของโมเลกุล

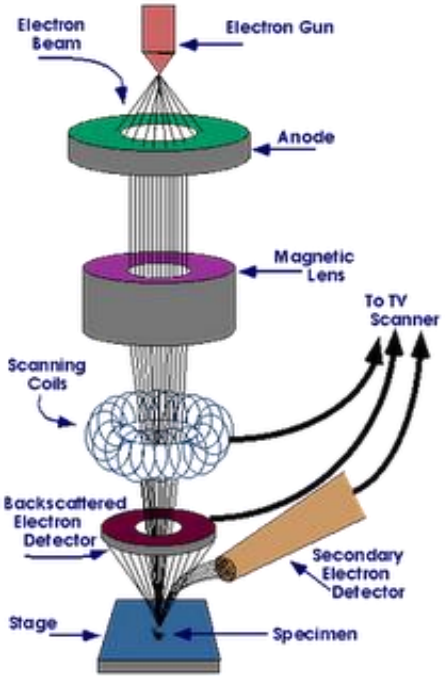
โมเลกุลของสารเคมีดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรด (IR) จะถูกกระตุ้นให้เป็นโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าอยู่ที่สภาวะพื้น ทำให้โมเลกุลเกิดการสั่น หรือเกิดการหมุน การที่จะดูดกลืนแสงช่วง IR ได้ต้องมีลักษณะเฉพาะ สภาวะก็ต้องเหมาะสมด้วย คือ รังสีหรือแสงนั้นจะต้องมีพลังงานพอเหมาะที่จะทำให้เกิดแทรนซิชัน และจะต้องเกิดการควบคู่พอดีระหว่างสนามไฟฟ้าจากการแผ่รังสีกับสารนั้น เมื่อมีการดูดกลืนพลังงานแล้วจะทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุลนั้นเปลี่ยนไป

ดังนั้นเมื่อใช้ IR ผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสารใดก็ตาม แล้วเกิดปรากฏการณ์ทั้งสองอย่างนี้ เรียกสารนั้นว่า IR active ถ้าไม่มีการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่ แสดงว่าสารนั้นเป็น IR inactive ถือว่าไม่มีการดูดกลืนแสง IR ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่มากจะได้ IR absorption peak สูง ถ้าเปลี่ยนแปลงน้อยก็จะได้ weak absorption peak (แม้น, 2534)

รูปที่ 2.4 องค์ประกอบของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์

2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM)

เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ลักษณะผิวหน้าของพอลิเมอร์ โดยใช้ลำอิเล็กตรอนสแกนไปยังผิวหน้าของสารตัวอย่างแทนการใช้แสงในการสร้างภาพ ทำให้เกิดการกระเจิงของอิเล็กตรอน (scattered electron) ในลักษณะต่างๆ และเกิดสัญญาณเพื่อใช้ในการสร้างภาพที่สามารถเห็นความลึก (3 มิติ) ส่วนประกอบของ SEM แสดงดังรูปที่ 2.5 ลำแสงอิเล็กตรอนจะถูกสร้างขึ้นบริเวณส่วนบนของกล้อง ซึ่งอิเล็กตรอนเกิดจากเส้นลวดโลหะ (ส่วนใหญ่เป็นเส้นลวดทังสเตน) ที่ถูกให้ความร้อน ลำแสงอิเล็กตรอนจะไปตามแนวของคอลัมน์ โดยจะผ่าน electronmagnetic lens ซึ่งทำหน้าที่ปรับโฟกัสของลำแสงอิเล็กตรอนให้ตกลงบนชิ้นตัวอย่าง ในการชนแต่ละครั้งจะเกิดการสะท้อนกลับของอิเล็กตรอนหลายลักษณะ โดยสัญญาณของอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกวัดด้วยเครื่องตรวจวัด และแปลงสัญญาณส่งไปที่จอแสดงผลเกิดเป็นภาพ 3 มิติขึ้น เครื่อง SEM สามารถดูรายละเอียดของผิวหน้าได้เท่านั้นไม่สามารถดูภายในตัวอย่างได้ สำหรับตัวอย่างที่ไม่นำไฟฟ้าจำเป็นต้องเคลือบตัวอย่างด้วยโลหะบางๆ ก่อน ด้วยเครื่องมือที่เรียกว่า sputter coater



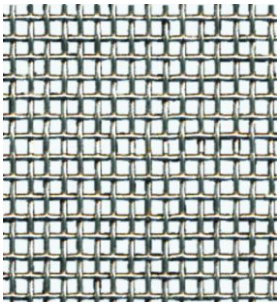
รูปที่ 2.5 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง SEM

เมื่อมีการใช้ SEM ทั้งคอลัมน์และชิ้นตัวอย่างต้องเป็นสูญญากาศ (มีการขจัดโมเลกุลของอากาศภายใน microscope ออกหมด) สาเหตุที่ต้องทำให้สูญญากาศ เนื่องจากถ้ามีอากาศอยู่ในคอลัมน์อิเล็กตรอนจะเกิดการชนกับโมเลกุลของแก๊ส และเกิดการเปลี่ยนทิศทาง ทำให้ไม่ตกลงบนผิวหน้าของชิ้นตัวอย่าง และถ้าโมเลกุลของแก๊สทำปฏิกิริยากับชิ้นตัวอย่าง อาจทำให้เกิดสารประกอบชนิดอื่นอยู่บนชิ้นตัวอย่าง ทำให้คุณภาพของภาพลดลง (ปรีชา, 2536)

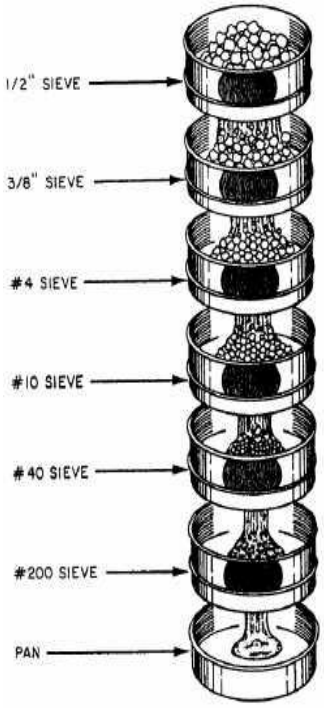
3. การวิเคราะห์ขนาดด้วยตะแกรงร่อน (sieve analysis)

Sieve Analysis คือ วิธีการวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคของแข็งหรือความละเอียด โดยการร่อนผ่านของแข็งที่ทราบน้ำหนักไปบนชุดตะแกรงทดสอบ ซึ่งมีช่องขนาดต่าง ๆ กันโดยจัดเรียงตะแกรงตามลำดับช่องที่ต้องการ ตะแกรงเหล่านี้อาจติดอยู่กับที่หรือเคลื่อนไหวได้ ช่องบนตะแกรง เกิดจากการนำลวดขนาดต่าง ๆ กัน มาสานเป็นช่อง (รูปที่ 2.6-2.7) และบอกความกว้างของช่องตะแกรงเป็นเมช ซึ่งหมายถึงจำนวนช่องของตะแกรงที่มีอยู่ในความยาว 1 นิ้ว เช่น ตะแกรงขนาด 10 เมช ในความยาว 1นิ้ว จะมีช่องอยู่ 10 ช่อง และช่องหนึ่งจะมีความยาวกว้าง 0.1 นิ้ว หักออกด้วยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นลวด ดังนั้นเมชขนาดเดียวกันอาจแตกต่างกันถ้าทำจากเส้นลวดที่ต่างกันจึง

ต้องบอกขนาดช่องควบคู่กับขนาดเมชของตะแกรงด้วย ตะแกรงมาตรฐานที่นิยมใช้ได้แก่ ตะแกรงแบบอังกฤษ (British standard), ตะแกรงแบบไทเลอร์ (Tyler standard) และตะแกรงแบบอเมริกัน (ASTM) โดยในเมชเบอร์เดียวกันของตะแกรงมาตรฐานแต่ละแบบอาจจะมีขนาดของช่องที่ต่างกันก็ได้ ตัวอย่างเช่น ตะแกรงขนาดเมช 100 แบบไทเลอร์มีขนาดช่อง 0.147 ม.ม. แบบอังกฤษมีขนาดช่อง 0.152 ม.ม. และแบบอเมริกันมีขนาดช่อง 0.149 ม.ม. ดังนั้นในตะแกรงมาตรฐานทุกแบบจะต้องแสดงรายละเอียดทั้งขนาดเมชและขนาดช่องในแผ่นป้ายด้านข้างตะแกรง (Cabe, 1993)



รูปที่ 2.6 ลักษณะช่องบนตะแกรงที่ใช้สำหรับทดสอบ

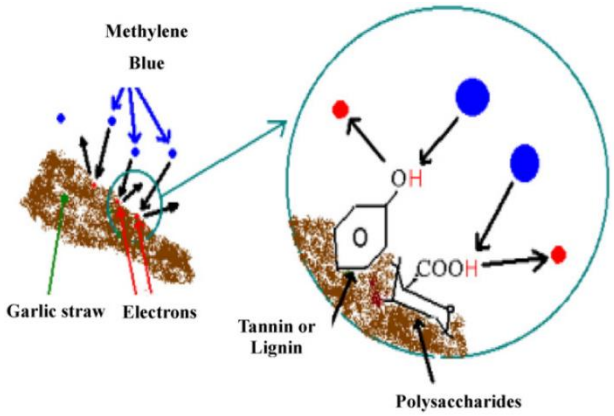


รูปที่ 2.7 ลักษณะการวางตะแกรงร่อนในการวิเคราะห์ขนาดด้วยตะแกรงร่อน

4. อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรเมทรี (Ultraviolet and Visible Spectrometry)
เมื่อให้ลำแสงที่เคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องกัน (continuous beam of radiation) ผ่านเข้าไปในวัตถุใส จะพบว่าแสงบางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนเกิดการสะท้อน บางส่วนกระเจิง และบางส่วนผ่านทะลุออกไป ถ้าให้แสงที่ทะลุออกไปนั้นผ่านเข้าเครื่องกระจายแสง (เช่น เกรตติง หรือปริซึม) จะเห็นว่าสเปกตรัมหายไปส่วนหนึ่ง ส่วนที่หายไปนี้เรียกว่า absorption spectrum พลังงานที่ถูกดูดกลืนไปนั้นจะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับของพลังงานจากสภาวะพื้น (ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (excited state) สารที่ดูดกลืนแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190-800 นาโนเมตร ส่วนใหญ่ได้แก่ สารอินทรีย์ (organic compound) หรือสารประกอบเชิงซ้อน (complex compound) หรือสารอนินทรีย์ (inorganic compound) ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สมบัติของสารดังกล่าวนี้ได้นำมาใช้ในวิธีวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างกว้างขวาง เพราะให้ความถูกต้องแม่นยำ และมีสภาพไว (sensitivity) สูง โดยอาจทำการวิเคราะห์อยู่ในรูปของธาตุหรือโมเลกุลก็ได้ โดยทั่วไปเทคนิคการวิเคราะห์นี้บางครั้งนิยมเรียกว่า ยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรเมตรี และถ้าสารที่ทำการวิเคราะห์มีสีหรือทำให้เกิดสีขึ้น สารที่มีสีนั้นจะถูกดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล (แม้น, 2534)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Kallel และคณะ (2016) ได้นำพอลิแซคคาไรด์จากวัสดุธรรมชาติซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์เหลือทิ้งทางการเกษตรมาผ่านกระบวนการและใช้เป็นวัสดุดูดซับเมทิลีนบลูในน้ำทิ้ง โดยศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่างๆ เช่น pH และความเข้มข้นของสารละลาย, เวลาในการดูดซับ, อุณหภูมิ และขนาดของวัสดุดูดซับที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ รวมทั้งศึกษาจลน์ศาสตร์และกลไกการดูดซับ พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลีนบลูสูงสุดในสารละลาย 100 mg/mL เท่ากับ 256.41 mg/g เมื่อใช้วัสดุดูดซับ 0.04 g ในสารละลาย 10 mL ที่อุณหภูมิ 303.16K และเวลาการดูดซับ 200 นาที จลน์ศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับ psedudo-second order model และวัสดุดูดซับสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำโดยชะด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ pH2 โดยเสนอกลไกการดูดซับดังรูปที่ 2.8

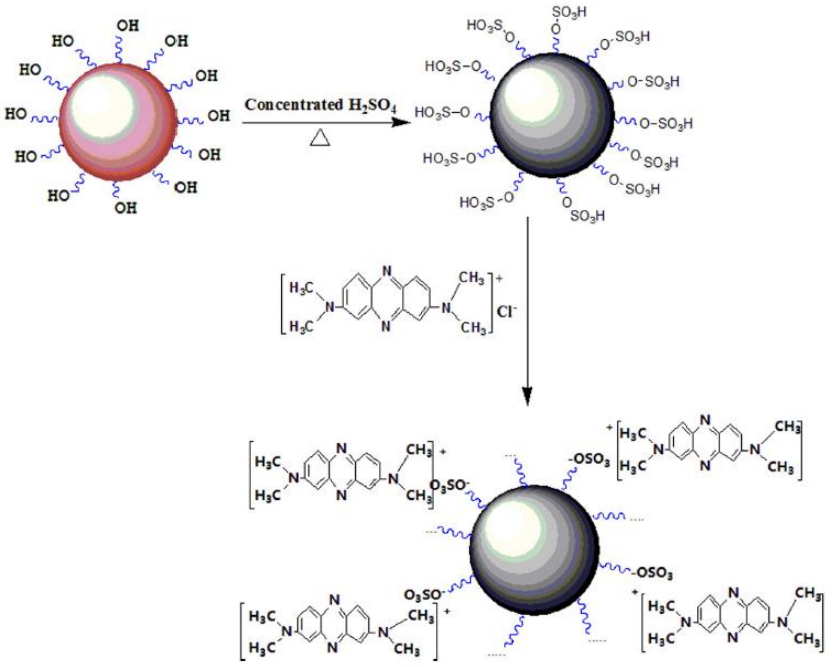


รูปที่ 2.8 กลไกการดูดซับเมทิลีนบูลโดยพอลิแซคคาไรด์จากวัสดุธรรมชาติ

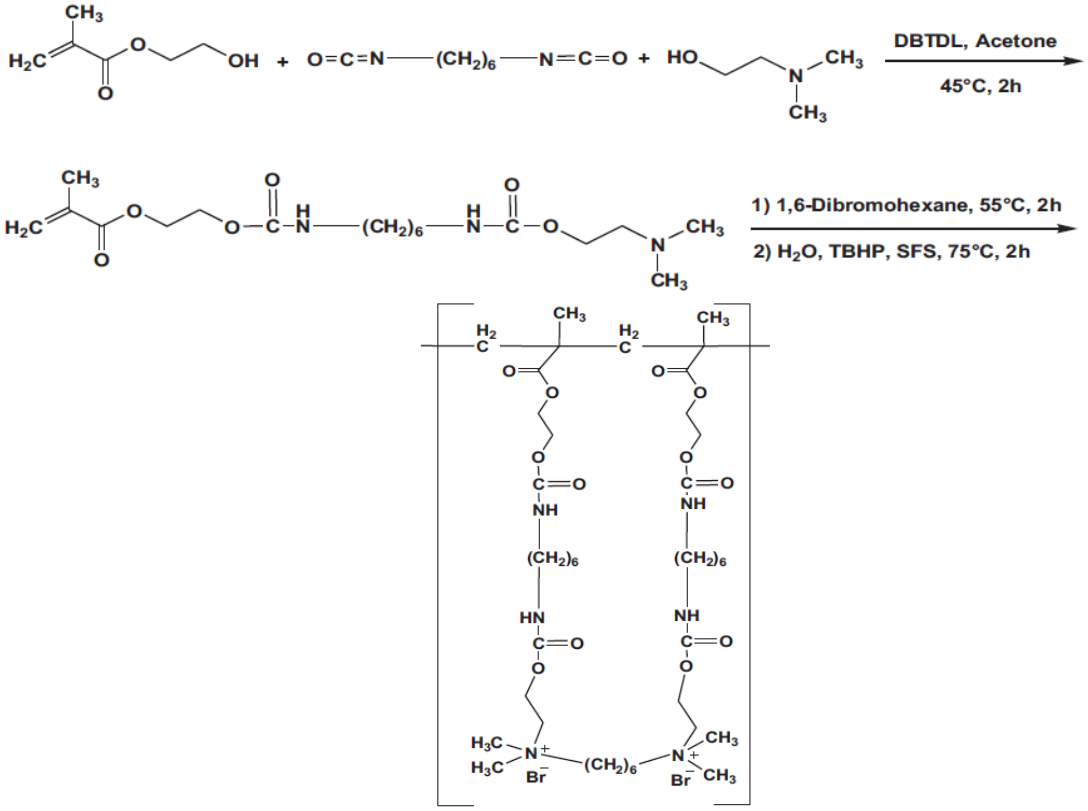
Duman และคณะ (2016) ได้เตรียมนาโนคอมโพสิตจากคาร์บอนนาโนทิวบ์-คาร์ราจีแนน-Fe_3O_4 (OMWCNT-Car-Fe_3O_4) เพื่อใช้เป็นวัสดุดูดซับสีย้อมเมทิลีนบูลในสารลายที่มีน้ำเป็นตัวกลาง โดยวิเคราะห์วัสดุดูดซับด้วยเทคนิค X-ray diffraction, vibrating sample magnetometry, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy และ thermogravi-metric analysis ผลการวิเคราะห์พบว่า OMWCNT-Car-Fe_3O_4 มีสมบัติ super-paramegnetic จลน์ศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับ psedudo-second order model และไอโซเทอร์มการดูดซับสอดคล้องกับ Lamgmuir model

Jia และคณะ (2016) ได้สังเคราะห์ activated carbon microsphere จากปฏิกิริยา sulfonation และ carbonization ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (รูปที่ 2.9) และนำมาใช้เป็นวัสดุดูดซับเมทิลีนบูล โดยเตรียมสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในน้ำกลั่นและ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ นำไปให้ความร้อนใน autoclave ที่ 180 °C, 12 ชั่วโมง และปฏิกิริยาต่อกับกรดซัลฟิวริคที่ 150 °C, 6 ชั่วโมง คณะวิจัยได้รายงานว่าตัวอย่างเตรียมขึ้นมีประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลีนบูลเท่ากับ 602.4 mg/g ในสารละลาย 300 mg/L ไอโซเทอร์มการดูดซับสอดคล้องกับ Lamgmuir model และการดูดซับเป็นแบบดูดความร้อน

Mahmoodi, Sadeghi, Maleki และ Hayati (2014) ได้เตรียม poly(quaternary ammonium salt (PQAS) สำหรับเป็นวัสดุดูดซับสี Acid Blue25 (AB25) และ Acid Red18 (AR18) โดยกลไกที่แสดงในรูปที่ 2.10 พบว่าไอโซเทอร์มการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของ Langmuir โดยประสิทธิภาพการดูดซับ AB25 และ AR18 เท่ากับ 2000 และ 1667 mg/g ตามลำดับ

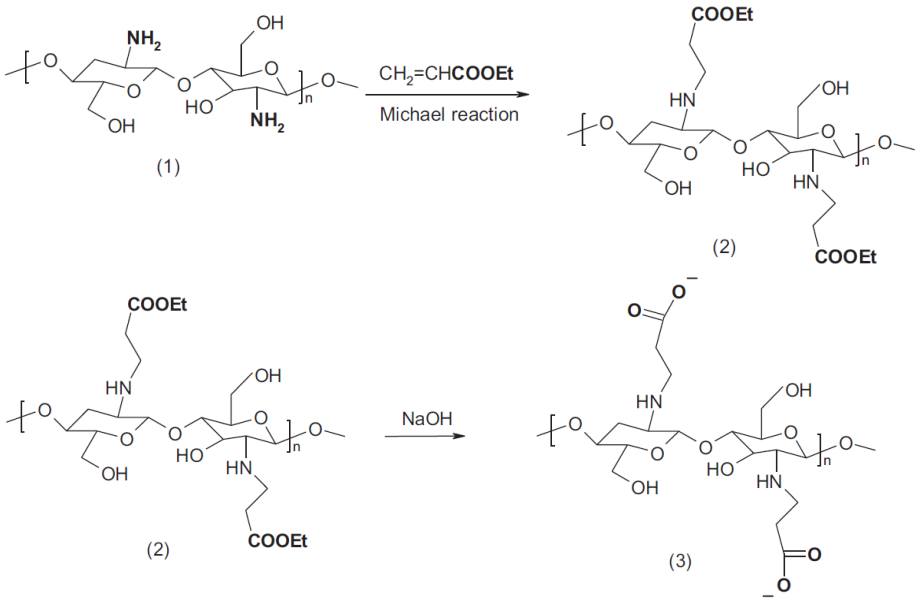


รูปที่ 2.9 กลไกการดูดซับเมทิลีนบูลโดย activated carbon microsphere



รูปที่ 2.10 การดูดซับสีโดย poly(quaternary ammonium salt (PQAS)

Sadeghi-Kiakhani, Arami และ Gharanjig (2013) ได้เตรียมพอลิเมอร์ชีวภาพจากไคโตซาน-เอทิลอะคริเลท โดยกลไกที่แสดงในรูปที่ 2.11 สำหรับเป็นวัสดุดูดซับสี Basic Blue10 (BB41) และ Basic Red (BR18) พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์โดยเทคนิค FTIR, NMR พบว่าไอโซเทอร์มการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของ Langmuir โดยประสิทธิภาพการดูดซับ BB41 และ BR18 เท่ากับ 217.39 และ 158.73 mg/g ตามลำดับ



รูปที่ 2.11 วัสดุดูดซับสีที่เตรียมจากพอลิเมอร์ชีวภาพจากไคโตซาน-เอทิลอะคริเลท

Rahchamani, Mousavi และ Behzad (2011) ศึกษาการใช้ polyacrylamide เป็นวัสดุสำหรับกำจัดสีย้อมสิ่งทอ โดยทดลองกับสารละลาย methyl violet (MV) และศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับโดยเปลี่ยนตัวแปรต่างๆ ที่มีอิทธิพลต่อการดูดซับได้แก่ เวลา, ปริมาณวัสดุดูดซับ, pH ของสารละลาย และอุณหภูมิ พบว่าสมดุลการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของ Langmuir และประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดของ methyl violet บน polyacrylamide (PAA) เท่ากับ 1136 mg/g โดยประสิทธิภาพการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซึ่งแสดงให้เห็นว่าการดูดซับสีย้อมบน polyacrylamide เป็นแบบดูดความร้อน ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ methyl violet เป็นแบบ Pseudo-second-order

Song, Hu และ Wang (2011) ศึกษาอนุภาคระดับนาโนของ poly(St/DVB/GMA) ที่เตรียมโดยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชันที่ปราศจากสบู่ ผิวหน้าของอนุภาคโคพอลิเมอร์ถูกดัดแปลงโดยการทำปฏิกิริยา thiol-epoxy click chemistry ระหว่างหมู่ epoxy และหมู่ thiol 3 ชนิดได้แก่

2-amino-ethanethiol, thioglycolic acid และ 2-mercaptoethanol พบว่าปฏิกิริยาเกิดได้ง่าย และพอลิเมอร์หลังปฏิกิริยาดัดแปลงโครงสร้างสามารถกระจายตัวในน้ำได้ดี พื้นที่ผิวส่วนใหญ่ของอนุภาคที่ดัดแปลงด้วย 2-aminoethanethiol และ thio-glycolic acid ในน้ำเกิดการกราฟต์ค่อนข้างหนาแน่น อนุภาคโคพอลิเมอร์ที่ดัดแปลงด้วย 2-aminoethanethiol มีความหนาแน่นของหมู่อะมิโน 1.1 mequiv/g และมีประสิทธิภาพการดูดซับ acid orange เท่ากับ 398 mg/g ในขณะที่อนุภาคโคพอลิเมอร์ที่ดัดแปลงด้วย thioglycolic acid มีความหนาแน่นของหมู่ carboxylate 1.4 mequiv/g และมีประสิทธิภาพการดูดซับ toluidine blue เท่ากับ 416 mg/g พบว่าการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของ Langmuir

Bayraktar, Saracoglu, Golgelioglu และ Tuncel (2012) เตรียมโคพอลิเมอร์ 2 ชนิดโดยกลไกของ click chemistry คือ hydrophilic poly(glycidyl methacrylate-*co*-ethylene dimethacrylate), poly(GMA-*co*-EDM) ที่ถูกนำมาทำปฏิกิริยากับ poly(octadecyl acrylate-*co*-propargyl acrylate), poly(ODA-*co*-PA) ผ่านหมู่ triazole และ poly(4-chloromethylstyrene-*co*-divinylbenzene), poly(CMS-*co*-DVB) ที่ถูกนำมาทำปฏิกิริยา poly(vinyl alcohol) หลังจากการปฏิกิริยา click-coupling นำโคพอลิเมอร์ทั้งสองไปศึกษาการดูดซับโปรตีน พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับโปรตีนของโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน แสดงให้เห็นถึงประโยชน์ของ click chemistry ที่นำมาประยุกต์ใช้เตรียมพอลิเมอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

Li และคณะ (2011) ได้เตรียม poly(acrylic acid-acrylamide) (PAA) ไฮโดรเจลจาก acrylic acid (AAc) และ acrylamide (AM) ที่มี *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA) เป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุล และศึกษาการบวมตัว สัณฐานวิทยา รวมทั้งประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมประจุบวกของ PAA ไฮโดรเจล พบว่า PAA ไฮโดรเจล มีสมบัติการบวมตัวในน้ำดี และมีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมประจุบวก โดยประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 4.12 และ 11.23 mg/g ในสารละลายสี crystal violet (CV) และสี basic magenta (BM) ตามลำดับ โดยใช้เวลาในการดูดซับ 72 ชั่วโมง

Solpan, Duran, และ Torun (2008) ศึกษา poly(acrylamide-*co*-acrylic acid); poly(AAm-*co*-AAc) ไฮโดรเจลที่เตรียมโดยการฉายรังสีแกมมาเพื่อใช้ในการศึกษาการบวมตัว การแพร่ และการดูดซับสีย้อมประจุบวก เช่น Safranine-O (SO) และ Magenta (M) Poly(AAm-co-AAc) ไฮโดรเจล

ที่ฉายรังสี 8.0 kGy มีค่าการบวมตัวสูงสุดของ poly(AAm-co-AAc) ในน้ำ, สารละลาย SO และสารละลาย M เท่ากับ 2700%, 3500% และ 4000% ตามลำดับ การแพร่ของน้ำและสีย้อมประจุบวกในไฮโดรเจลเป็นแบบ non-Fickian พบว่าการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของ Langmuir และ poly(AAm-co-AAc) ไฮโดรเจลมีศักยภาพสำหรับใช้เป็นวัสดุในการดูดซับสีย้อมประจุบวกที่ปนเปื้อนในน้ำได้

บทที่ ❸

การทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) PERKIN ELMER รุ่น System 2000
2. เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) รุ่น LEO 1450 VP
3. เครื่อง UV-Visible Spectrometer รุ่น HP Hewlett Packard G1103A
4. เครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น Sartorius RC 250 S
5. เครื่องให้ความร้อน (hot plate) รุ่น IKA C-MAG HS 7
6. ชุดอุปกรณ์สำหรับเกิดปฏิกิริยา ประกอบด้วยภาชนะสำหรับเกิดปฏิกิริยา (reactor) ขนาด 500 mL, เครื่องกวน (mechanical stirrer), คอนเดนเซอร์, เทอร์โมมิเตอร์, ใบพัดเหล็ก 4 แฉก และแท่งกวนปลายพลาสติกรูปครึ่งวงกลม
7. ตะแกรงทดสอบ (test sieve) สำหรับแยกขนาดเม็ดพอลิเมอร์ขนาดช่องตะแกรงร่อน 850, 710, 600, 500, 425, 300, 212, และ 106 μm

3.2 สารเคมี

1. สไตรีน (styrene, ST) บริษัท Merck
2. ไดไวนิล เบนซีน (divinyl benzene, DVB) บริษัท Merck
3. ไวนิลเบนซิล คลอไรด์ (vinylbenzyl chloride, VBC) บริษัท Sigma-Aldrich
4. เบนโซอิล เปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide, BPO) บริษัท Merck
5. แมกนีเซียม คลอไรด์ (magnesium chloride, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Ajax Finechem
6. 2-โพรไพน์-1-ออล (2-propyn-1-ol) บริษัท Sigma-Aldrich
7. 3-บิวไทน์-1-ออล (3-Butyn-1-ol) บริษัท Merck
8. โซเดียม คลอไรด์ (sodium chloride, NaCl) เกรดวิเคราะห์ บริษัท J.T. Baker

9. โซเดียม ไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH) บริษัท RANKEM

10. โซเดียม เอไซด์ (sodium azide, NaN_3) บริษัท Sigma-Aldrich

11. ไดเมททิลฟอร์มาไมด์ (dimethylformamide, DMF) บริษัท Sigma-Aldrich

12. ไตรเอททิลเอมีน (triethylamine, $N(CH_2CH_3)_3$) บริษัท Sigma-Aldrich

13. อะซิโตไนไตรล์ (acetonitrile, CH_3CN) บริษัท Burdick & Jackson

14. เมทิลีน บลู (methylene blue) เกรดการค้า ของบริษัท Merck

15. กรดไนตริก (nitric acid, HNO_3) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Merck

16. เมทานอล (methanol, CH_3OH) เกรดการค้า บริษัท RANKEM

17. โทลูอีน (toluene, C_7H_8) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Merck

18. สารละลายแอมโมเนีย (ammonia solution, NH_4OH) เกรดวิเคราะห์ บริษัท QREC

3.3 การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์

3.3.1 การสกัดสารยับยั้งปฏิกิริยา (inhibitor) จากสไตรีนมอนอเมอร์ (ST) และสารเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล (DVB)

1) นำมอนอเมอร์ หรือ สารเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล 50 mL ใส่ลงในกรวยแยกขนาด 100 mL สกัดด้วย 5 M โซเดียม ไฮดรอกไซด์ปริมาตร 5 mL ทิ้งสารละลายชั้นโซเดียม ไฮดรอกไซด์ และสกัดซ้ำจนสารละลายชั้นโซเดียม ไฮดรอกไซด์ไม่มีสี

2) สกัดต่อด้วยน้ำกลั่น จนกระทั่งชั้นมอนอเมอร์มี pH เป็นกลาง โดยใช้กระดาษลิตมัส ทดสอบ เก็บมอนอเมอร์ และสารเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลที่ปราศจากสารยับยั้งปฏิกิริยาในตู้เย็น

3.3.2 การสังเคราะห์เม็ดโคพอลิเมอร์โดยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย

1) เตรียมชุดอุปกรณ์สำหรับเกิดปฏิกิริยาตามที่ระบุในหัวข้อ 3.1 ตั้งลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิ

2) เตรียมวัฏภาคน้ำในบีกเกอร์ประกอบด้วยแมกนีเซียมคลอไรด์ ($MgCl_2$), 20% โซเดียมคลอไรด์ (20%w/w NaCl) และ 2M โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) แล้วเทลงในภาชนะสำหรับเกิดปฏิกิริยา (reactor) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80°C

3) เตรียมวัฏภาคสารอินทรีย์ในบีกเกอร์อีกใบซึ่งบรรจุสไตรีนมอนอเมอร์ (ST), ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ (VBC), ไดไวนิลเบนซีน (DVB) และเบนซิลเปอร์ออกไซด์ (BPO) กำหนดอัตราส่วนโดยโมลของ ST: VBC : DVB เท่ากับ 50 : 40 : 10

4) ค่อยๆ หยดวัฏภาคสารอินทรีย์ลงในวัฏภาคน้ำ ให้ปฏิกิริยาดำเนินไปที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ความเร็วรอบการปั่นกวน 250 rpm จากนั้นกรองแยกเม็ดโคพอลิเมอร์ออกจากระบบของปฏิกิริยา ล้างด้วยน้ำและเมทานอลตามลำดับ

5) นำเม็ดโคพอลิเมอร์ไปอบที่อุณหภูมิ 55°C ประมาณ 12 ชั่วโมง จากนั้นชั่งน้ำหนัก และคำนวณร้อยละผลิตภัณฑ์ (%yield)

3.3.3 การดัดแปลงโครงสร้างเคมีของเม็ดโคพอลิเมอร์โดยปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยเอไซด์

1) ชั่งเม็ดโคพอลิเมอร์ที่มีขนาดระหว่าง 500-600 µm ปริมาณ 1 g นำมาทำปฏิกิริยากับโซเดียม-เอไซด์ โดยมีไดเมททิลฟอร์มาไมด์ (DMF) เป็นตัวทำละลาย กำหนดอัตราส่วนเม็ดโคพอลิเมอร์ : โซเดียมเอไซด์ : ไดเมททิลฟอร์มาไมด์ เท่ากับ 1 g : 3 g : 30 mL ตามลำดับ

2) นำสารผสมที่ได้ไปทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 °C ปั่นกวนตลอดเวลาด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

3) เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา กรองเม็ดโคพอลิเมอร์ ล้างด้วยน้ำและเมทานอลตามลำดับ

4) นำโคพอลิเมอร์ไปอบที่อุณหภูมิ 55 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักเพื่อคำนวณร้อยละของเอไซด์ที่กราฟต์บนสายพอลิเมอร์ (%graft)

$$\%graft = [(W_1-W_0)/W_0] \times 100$$

เมื่อ W_1 คือ น้ำหนักเม็ดพอลิเมอร์หลังทำปฏิกิริยา (g)

W_0 คือ น้ำหนักเม็ดพอลิเมอร์ก่อนทำปฏิกิริยา (g)

3.3.4 การดัดแปลงโครงสร้างเคมีของเม็ดโคพอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยาคลิ๊ก (click reaction)

1) ชั่งเม็ดโคพอลิเมอร์ที่ผ่านการดัดแปลงโครงสร้างเคมีด้วยเอไซด์ มา 0.5 g

2) เติมตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ 5 mL ปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก เป็นเวลา 4 นาที

3) เติมไตรเอททิลเอมีน 7 mL ปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 4 นาที

4) เติม 2-โพรไพน์-1-ออล หรือ 3-บิวไทน์-1-ออล 5 mL ปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 4 นาที

5) ชั่งคอปเปอร์ (I) ไอโอไดด์ประมาณ 0.05 g แล้วเติมลงในปฏิกิริยาขณะที่ปั่นกวน และปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

6) กรองเม็ดโคพอลิเมอร์ ล้างด้วยน้ำและเมทานอลตามลำดับ

7) นำเม็ดโคพอลิเมอร์ไปอบที่อุณหภูมิ 55 °C ประมาณ 12 ชั่วโมง

3.4 การวิเคราะห์สมบัติของเม็ดโคพอลิเมอร์

3.4.1 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR spectroscopy)

นำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไปผสมกับ KBr แล้วบด และอัดเป็นแผ่น KBr-disc แล้วนำไปวิเคราะห์ที่ช่วงเลขคลื่น 400-4000 cm^{-1}

3.4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

นำตัวอย่างเม็ดโคพอลิเมอร์ไปติดบน stub จากนั้นฉาบผิวด้วยทอง และวิเคราะห์ลักษณะของเม็ดโคพอลิเมอร์

3.4.3 วิเคราะห์ขนาดพอลิเมอร์ด้วยตะแกรงร่อน (sieve analysis)

ใช้ตะแกรงร่อน (sieve) ขนาดช่องเปิดของตะแกรง 850, 710, 600, 500, 425, 300, 212 และ 106 μm วิเคราะห์อิทธิพลของอนุภาคนาโน Fe_3O_4 ที่มีผลต่อขนาดของเม็ดโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

3.4.4 อัตราการบวมตัว (swelling ratio)

นำตัวอย่างเม็ดโคพอลิเมอร์ 0.1 g ทดสอบการบวมตัวในน้ำ และโทลูอีนปริมาตร 25 mL แช่เม็ดโคพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง และบันทึกการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเม็ดโคพอลิเมอร์ที่ 24 ชั่วโมง

$$\%\text{swelling ratio} = [(M_2 - M_1)/M_1)] \times 100$$

เมื่อ M_1 = น้ำหนักเม็ดพอลิเมอร์เริ่มต้น (g)

M_2 = น้ำหนักพอลิเมอร์หลังจากบวมตัวในสารละลาย (g)

3.5 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสีย้อม

ในการทดลองได้ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลีน บลูของเม็ดโคพอลิเมอร์โดยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy และศึกษาปัจจัยต่าง ๆที่มีอิทธิพลต่อการดูดซับ ได้แก่ เวลาที่ใช้ในการดูดซับ, pH และความเข้มข้นของสารละลาย โดยวิเคราะห์ตัวอย่างซ้ำ 3 ครั้ง

3.5.1 การสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve)

เตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีน บลูความเข้มข้น 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร นำสารละลายไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy โดยใช้น้ำกลั่นเป็นสารละลาย blank บันทึกค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารละลาย

3.5.2 การศึกษา pH ที่เหมาะสมของสารละลายเมทิลีน บลู

ชั่งเม็ดโคพอลิเมอร์ 5 มิลลิกรัม ใส่ลงในสารละลายเมทิลีน บลูความเข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ที่ pH ของสารละลายเท่ากับ 2, 3, 4, 5, 6, และ 7 ใช้ระยะเวลาการดูดซับ 180 นาที จากนั้นนำสารละลายก่อนและหลังการดูดซับไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของเมทิลีน บลูด้วยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy และคำนวณค่าปริมาณการดูดซับของเมทิลีน บลูจากสมการข้างล่าง

$$q = [(C_0 - C)V]/m$$

เมื่อ q คือ ปริมาณการดูดซับเมทิลีน บลู (mg/g)

C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีน บลู (mg/L)

C_e คือ ความเข้มข้นหลังการดูดซับเมทิลีน บลู (mg/L)

V คือ ปริมาตรของสารละลายเมทิลีน บลู (L)

m คือ น้ำหนักของเม็ดพอลิเมอร์ (g)

3.5.3 การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับเมทิลีน บลู

ชั่งเม็ดโคพอลิเมอร์ 5 มิลลิกรัม ลงในสารละลายเมทิลลีน บลูเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร, ปริมาตร 50 มิลลิลิตร, pH ธรรมชาติ และศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาการดูดซับ โดยปิเปตสารละลายเมทิลีน บลูหลังการดูดซับที่เวลาต่างๆ นำไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของเมทิลีน บลูด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy

3.5.4 การศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายเมทิลีน บลู

เตรียม stock solution ของสารละลายเมทิลีน บลู นำไปเจือจางให้ได้สารละลายความเข้มข้นในช่วง 20-200 มิลลิกรัมต่อลิตร นำเม็ดโคพอลิเมอร์ 5 มิลลิกรัม ใส่ลงในสารละลายแต่ละความเข้มข้นที่เตรียมไว้โดยใช้ระยะเวลาดูดซับ 300 นาที ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายที่มีผลต่อปริมาณการดูดซับ เมทิลีน บลูของเม็ดโคพอลิเมอร์ โดยนำสารละลายก่อนและหลังการดูดซับไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของเมทิลีน บลูด้วยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy

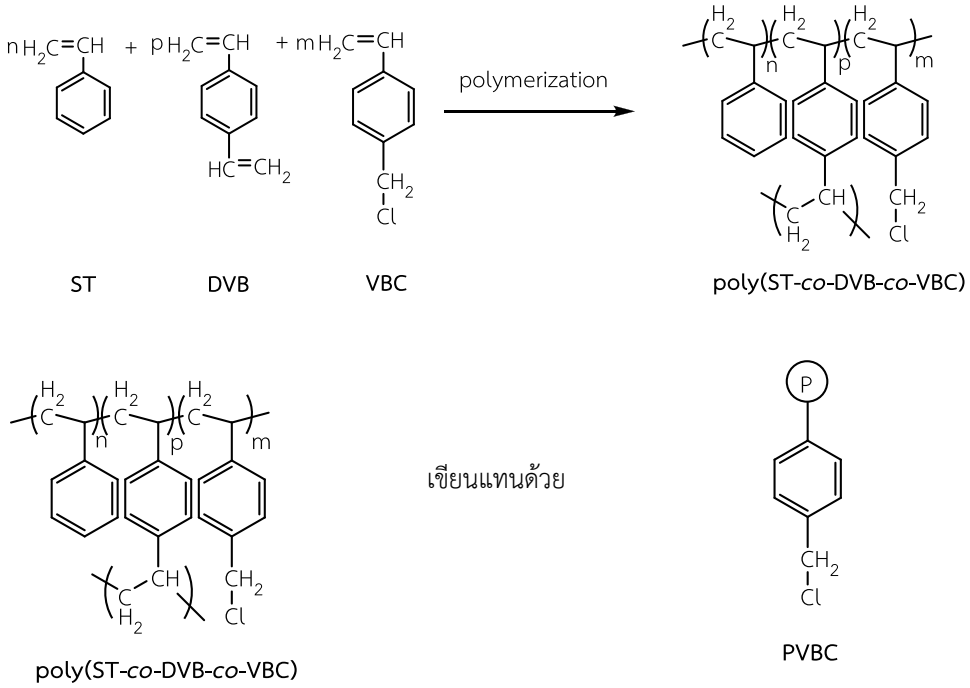
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์เม็ด PVBC โคพอลิเมอร์โดยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย

1) ร้อยละผลิตภัณฑ์ของเม็ด PVBC โคพอลิเมอร์

จากการสังเคราะห์เม็ด PVBC ด้วยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย ดังแผนภาพที่ 4.1 พบว่าได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์มากกว่า 95 ทุกครั้งที่สังเคราะห์ ตัวอย่างที่เตรียมได้มีลักษณะทรงกลม ขนาดใกล้เคียงกัน

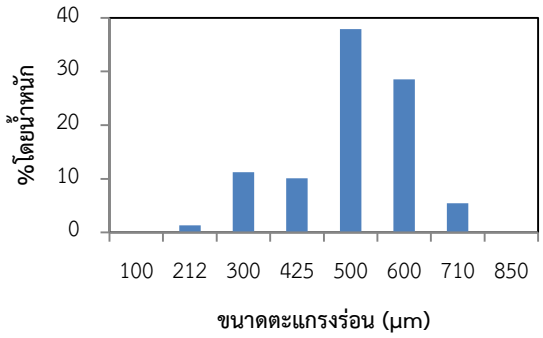


แผนภาพที่ 4.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ PVBC โดยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย

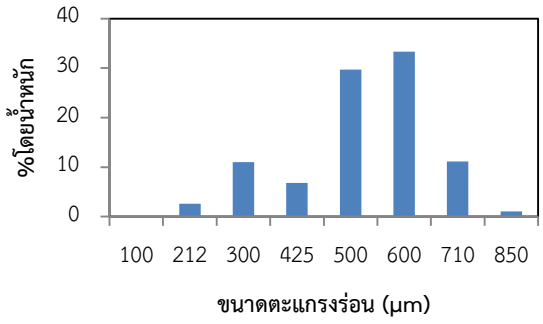
2) การกระจายตัวของเม็ด PVBC โคพอลิเมอร์

ตารางที่ 4.1 แสดงการกระจายขนาดของเม็ดโคพอลิเมอร์ทั้ง 4 ตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้ความเร็วรอบในการปั่นกวนต่างกันคือเท่ากับ 200, 250, 300 และ 350 rpm พบว่าการเพิ่มความเร็วรอบในการปั่นกวนมีผลต่อการกระจายขนาดของเม็ดโคพอลิเมอร์ โดยทำให้ขนาดใหญ่ขึ้น ดังแสดงโดยกราฟการกระจายของอนุภาคในรูปที่ 4.1 เม็ดโคพอลิเมอร์ส่วนใหญ่มีขนาด 500-600

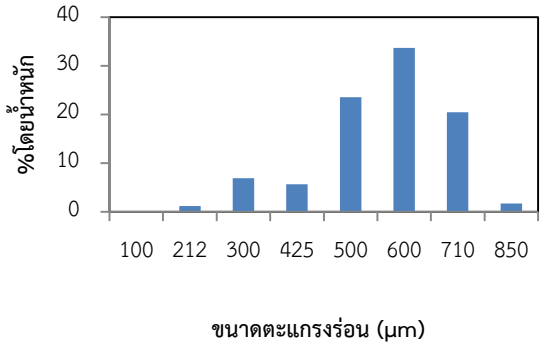
μm ในการทดลองขั้นต่อไปจึงเลือกใช้เม็ดโคพอลิเมอร์ที่มีขนาดช่วงดังกล่าวเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบสมบัติการดูดซับสีย้อมต่อไป



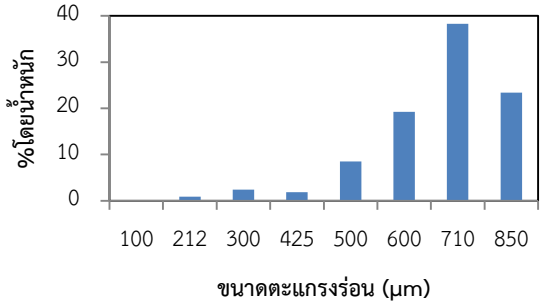
ก) ความเร็วรอบ 200 rpm



ข) ความเร็วรอบ 250 rpm



ค) ความเร็วรอบ 300 rpm



ง) ความเร็วรอบ 350 rpm

รูปที่ 4.1 การกระจายขนาดของเม็ด PVBC โคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยเมื่อใช้ความเร็วรอบในการปั่นกวนต่างกัน

ตารางที่ 4.1 ขนาดและการกระจายของขนาดเม็ด PVBC โคพอลิเมอร์

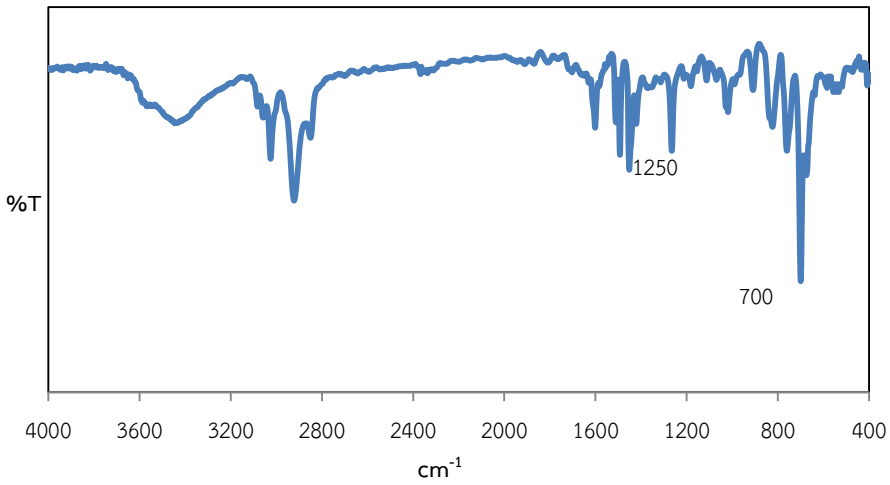
ขนาดของตะแกรงร่อน	%โดยน้ำหนัก			
(μm)	200 rpm	250 rpm	300 rpm	350 rpm
850	0.01	1.08	1.72	23.42
710	5.44	11.17	20.44	38.32
600	28.53	33.34	33.71	19.21
500	37.88	29.71	23.58	8.46
425	10.13	6.80	5.70	1.84
300	11.26	11.01	6.94	2.40
212	1.34	2.64	1.23	0.90
100	0.00	0.00	0.01	0.02

3) การบวมตัวของเม็ดโคพอลิเมอร์

การบวมตัวของเม็ดโคพอลิเมอร์ในตัวทำละลายขึ้นอยู่กับสภาพขั้วของเม็ดโคพอลิเมอร์ และการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลซึ่งทำให้เม็ดโคพอลิเมอร์มีความแข็งแรงและทนต่อตัวทำละลายได้ดี ในงานวิจัยได้ใช้ไดไวนิล เบนซีน เป็นสารเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล พบว่าโคพอลิเมอร์ PVBC มีค่าการบวมตัวในน้ำและโทลูอีนน้อยมาก คือเท่ากับ 0.4% และ 12% ตามลำดับ หลังการทดสอบการบวมตัวในตัวทำละลายทั้งสองไม่พบการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของเม็ด แสดงให้เห็นว่าเม็ดโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีศักยภาพสำหรับใช้เป็นวัสดุดูดซับในน้ำทิ้งที่มีการปนเปื้อนตัวทำละลายอินทรีย์ได้

4) FT-IR สเปกตรัมของเม็ดโคพอลิเมอร์

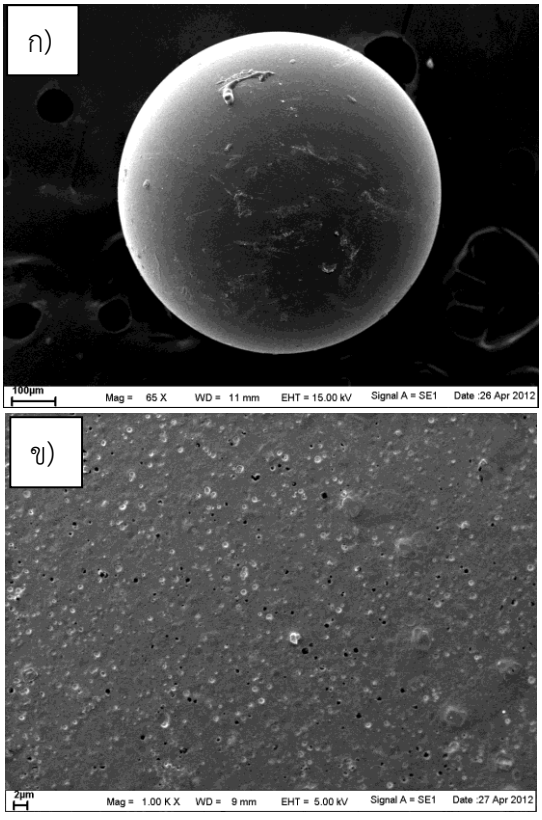
จากรูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของเม็ดโคพอลิเมอร์ PVBC แสดงหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญจากปฏิกิริยาดังแผนภาพที่ 3.1 ดังนี้ พบพีกที่ประมาณ 1600-1450 cm^{-1} ของ C=C aromatic, 1250 cm^{-1} ของ CH_2 bending และที่ 700 cm^{-1} ของ C-Cl ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันที่อยู่ในโครงสร้างของโคพอลิเมอร์



รูปที่ 4.2 FT-IR สเปกตรัมของ PVBC โคพอลิเมอร์

5) ผลวิเคราะห์ SEM-EDX ของเม็ด PVBC โคพอลิเมอร์

รูปที่ 4.3 แสดงภาพถ่าย SEM ของ PVBC โคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยที่กำลังขยาย 65 และ 1000 เท่า

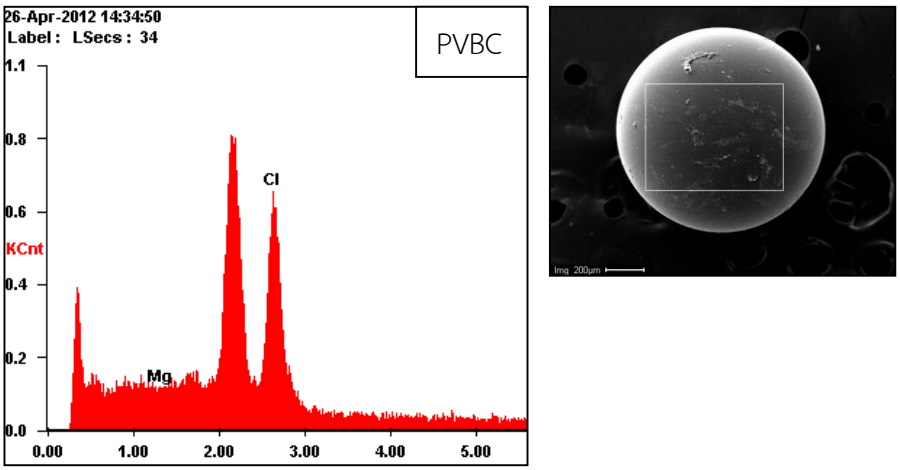


รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM ของ PVBC โคพอลิเมอร์ ก) กำลังขยาย 65 เท่า ข) กำลังขยาย 1,000 เท่า

จากภาพ 4.3(ก) พบว่าเม็ดโคพอลิเมอร์มีลักษณะทรงกลม ผิวหน้าค่อนข้างเรียบ แต่เมื่อศึกษากำลังขยายสูงขึ้นถึง 1,000 เท่า (ภาพ 4.3(ข)) พบว่าที่ผิวหน้ามีลักษณะเป็นช่องเปิดขนาดเล็กกว่า 2 ไมครอนกระจายอยู่ทั่วไป

เมื่อวิเคราะห์ด้วย EDX (รูปที่ 4.4) พบองค์ประกอบของ Cl จากหมู่ฟังก์ชันของ VBC มอนอเมอร์ ซึ่งสามารถยืนยันองค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ที่ร่วมกับผลวิเคราะห์ที่ได้จาก FT-IR สเปกตรัม โดยหมู่ฟังก์ชันนี้จะถูกดัดแปลงทางเคมี (chemical modification) ด้วยปฏิกิริยาคลิ๊กต่อไป

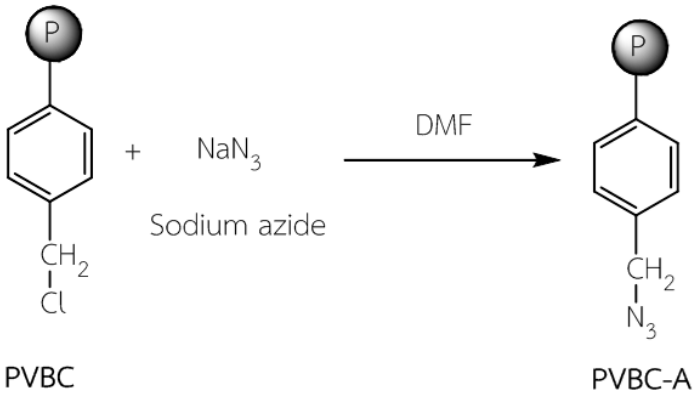
Element	Wt%	At%
Mg	00.00	00.00
Cl	100.00	100.00



รูปที่ 4.4 EDX pattern ของ PVBC และบริเวณผิวหน้าของพอลิเมอร์วิเคราะห์ด้วย EDX

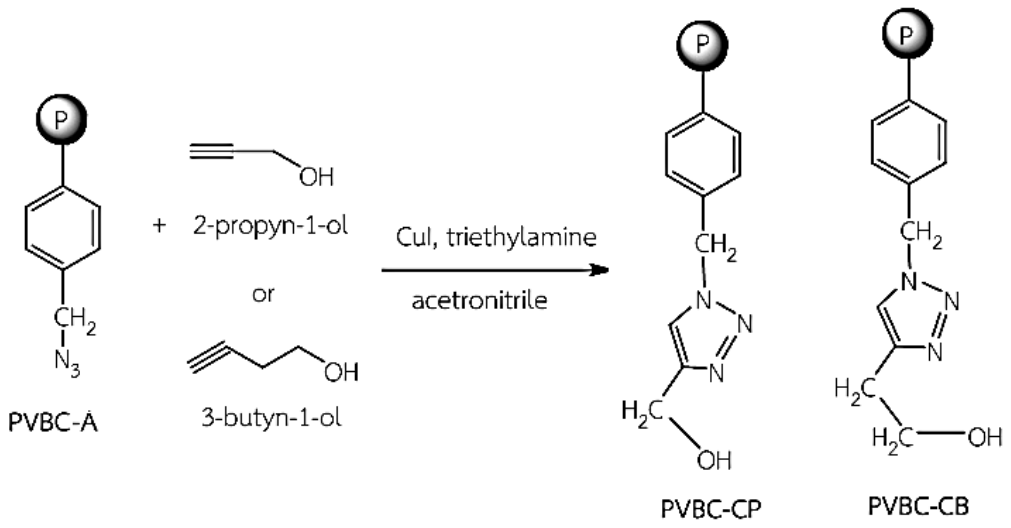
4.2 การดัดแปลงโครงสร้างเคมีของโคพอลิเมอร์โดยการแทนที่ด้วยเอไซด์และปฏิกิริยาคลิ๊ก

นำเม็ดโคพอลิเมอร์มาทำปฏิกิริยากับโซเดียมเอไซด์โดยมีไดเมททิลฟอร์มาไมด์ (DMF) เป็นตัวทำละลาย ตามปฏิกิริยาดังแผนภาพที่ 4.2 หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาคำนวณ %graft จากน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้ พบว่ามีค่าเท่ากับ 17%



แผนภาพที่ 4.2 การดัดแปลงโครงสร้างเคมีของเม็ดโคพอลิเมอร์โดยการแทนที่ด้วยเอไซด์

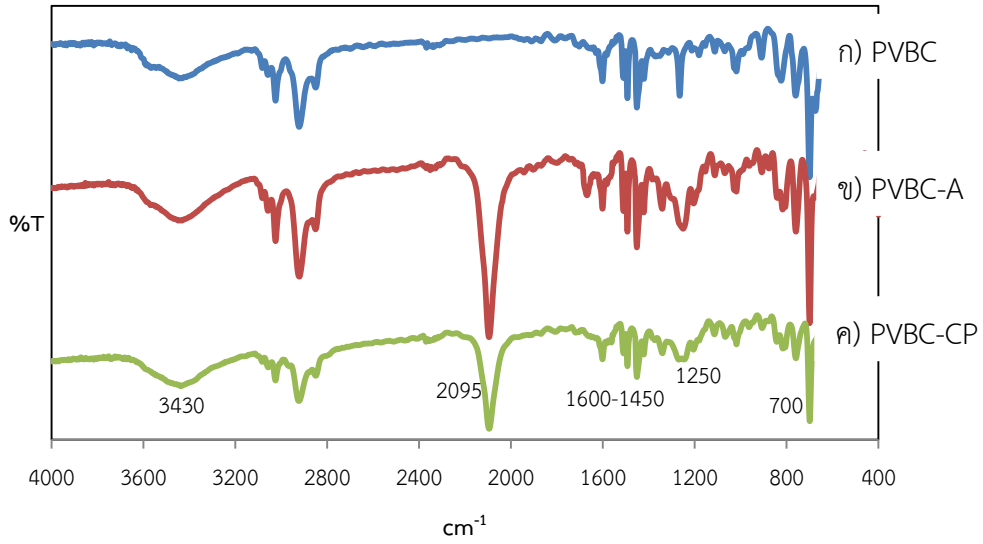
จากนั้นนำโคพอลิเมอร์ PBBC-A มาทำปฏิกิริยาคลิ๊กกับ 2-โพรไพน์-1-ออล หรือ 3-บิวไทน์-1-ออล ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ และไตรเอททิลเอมีน โดยมีคอปเปอร์ (I) ไอโอไดด์เป็นคะตะลิสท์ ดังแผนภาพที่ 4.3



แผนภาพที่ 4.3 การดัดแปลงโครงสร้างเคมีของเม็ดโคพอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยาคลิ๊ก

1) FT-IR ของเม็ดโคพอลิเมอร์ที่ผ่านการดัดแปลงโครงสร้าง

ในงานวิจัยนี้ใช้ FT-IR ในการวิเคราะห์โคพอลิเมอร์เพื่อติดตามการเกิดปฏิกิริยาแต่ละขั้นของการดัดแปลงโครงสร้างเคมี ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.5



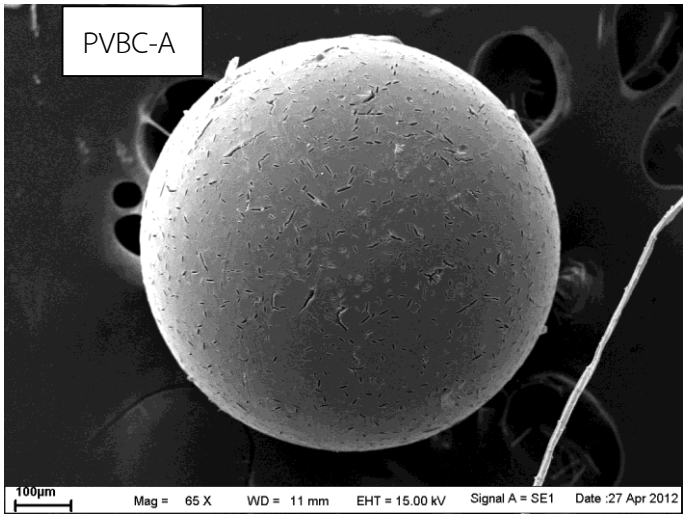
รูปที่ 4.5 FT-IR สเปกตรัมของ ก) PVBC ข) PVBC-A ค) PVBC-CP

จากรูปที่ 4.5 FT-IR สเปกตรัมของ PVBC โคพอลิเมอร์ ในภาพ ก) PVBC ปรากฏพีคของหมู่ฟังก์ชันสำคัญ คือ ที่ประมาณ 1600-1450 cm^{-1} ของ C=C aromatic, ที่ 1250 cm^{-1} ของ CH_2 bending และที่ 700 cm^{-1} ของ C-Cl ภาพ ข) PVBC-A เป็นเม็ดโคพอลิเมอร์ที่ผ่านการดัดแปลงโครงสร้างผ่านการแทนที่ด้วยเอไซด์ ดังปฏิกิริยาที่แสดงในแผนภาพที่ 4.2 ปรากฏพีคของหมู่ฟังก์ชันของ $R\text{-}N_3$ ที่ประมาณ 2095 cm^{-1} ซึ่งเพิ่มมาจากโซเดียมเอไซด์ในปฏิกิริยา และภาพ ค) PVBC-CP เป็นเม็ดโคพอลิเมอร์ที่ผ่านการดัดแปลงโครงสร้างด้วยปฏิกิริยาคลิ๊ก พบพีคกว้างที่ประมาณ 3430 cm^{-1} ของ -OH จากปฏิกิริยาคลิ๊กที่เกิดขึ้นโดย –OH ใน 2-โพรไพน์-1-ออล เข้าไปต่ออยู่ที่ปลายหมู่แทนที่ ไม่ว่าจะใช้ 2-โพรไพน์-1-ออล หรือ 3-บิวไทน์-1-ออล ในการทำปฏิกิริยา FT-IR พีคของคลิ๊กโคพอลิเมอร์ที่ได้ปรากฏออกมาในรูปแบบเดียวกัน นอกจากนี้ที่ประมาณ 2095 cm^{-1} ก็ยังคงปรากฏพีคของ $R\text{-}N_3$ ด้วย แสดงให้เห็นว่าที่พื้นผิวของเม็ดโคพอลิเมอร์มีการเปลี่ยนแปลงไปตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นตามแผนภาพที่ 4.2 และ 4.3

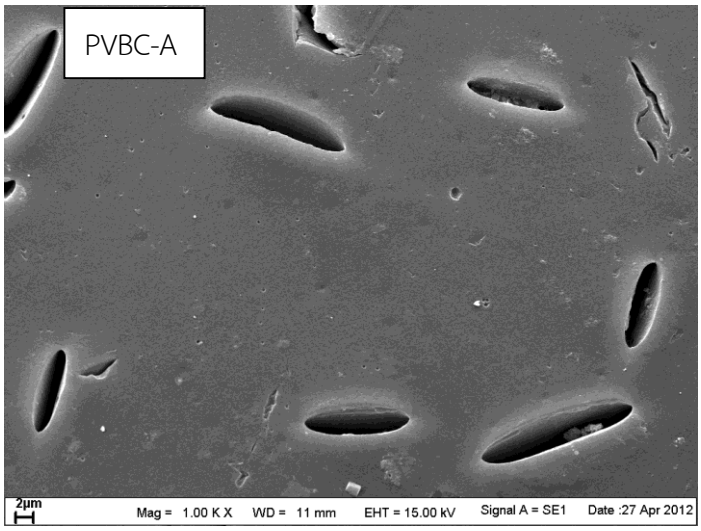
2) SEM-EDX ของโคพอลิเมอร์ที่ดัดแปลงโครงสร้างโดยแทนที่ด้วยเอไซด์

นำเม็ดโคพอลิเมอร์ที่ผ่านการดัดแปลงโครงสร้างโดยการแทนที่ด้วยเอไซด์ไปวิเคราะห์ลักษณะผิวหน้าด้วย SEM ได้ผลการวิเคราะห์ดังรูปที่ 4.6-4.8 เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวอย่าง PVBC, PVBC-A และ PVBC-CP พบว่าทั้ง PVBC-A และ PVBC-CP ที่ได้จากปฏิกิริยาการแทนที่ Cl ด้วย

เอไซด์และปฏิกิริยาคลิ๊กมีลักษณะพื้นผิวขรุขระมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด และมีช่องเปิด (pore) ขนาดโดยประมาณไม่เกิน 10 ไมครอนกระจายที่ผิวหน้าของตัวอย่าง



ก)



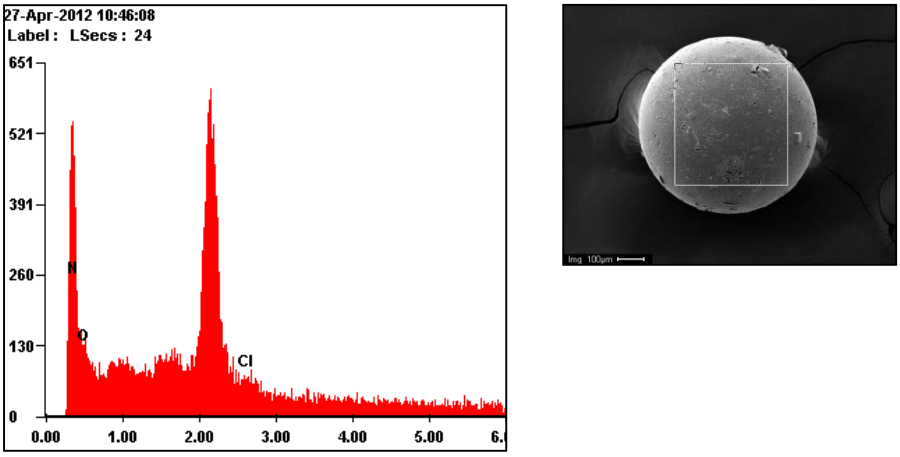
ข)

รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM ของเม็ดโคพอลิเมอร์ที่ผ่านดัดแปลงโครงสร้างโดยการแทนที่ด้วยเอไซด์ ก) PVBC-A กำลังขยาย 65 เท่า ข) PVBC-A กำลังขยาย 1,000 เท่า

จากรูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์ด้วย EDX สามารถยืนยันได้ว่าโคพอลิเมอร์เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยเอไซด์ที่ผิวหน้า เนื่องจากพบองค์ประกอบของ N อะตอมที่มาจากปฏิกิริยาแทนที่กับโซเดียม

เอไซด์ มีค่าเท่ากับ 92.1 At% และปริมาณของ Cl ที่น้อยลงเมื่อเทียบกับ EDX pattern ในรูปที่ 4.4

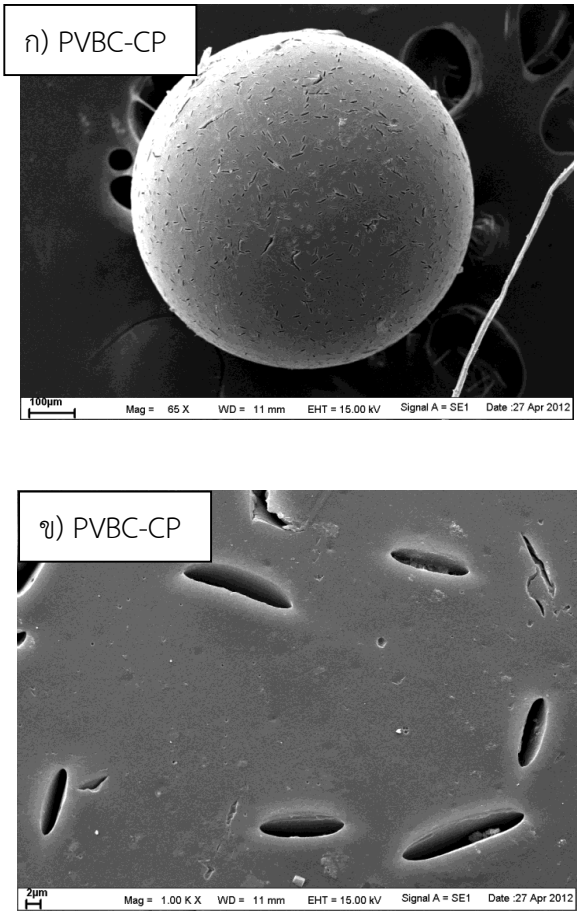
Element	*Wt%*	*At%*
N	92.87	97.06
O	0.0	0.0
Cl	7.13	2.94



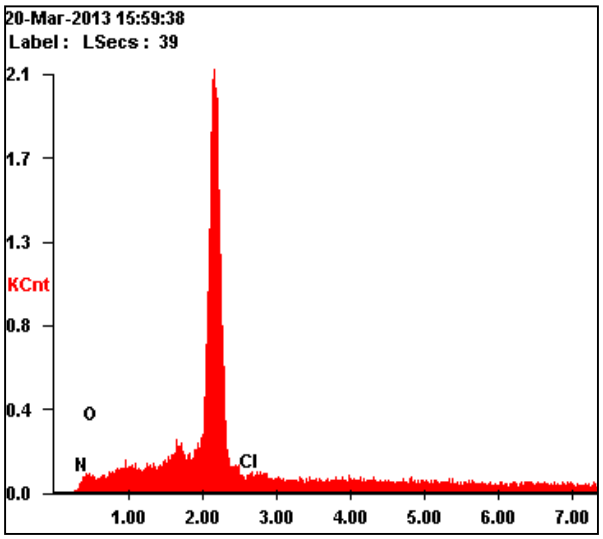
รูปที่ 4.7 EDX pattern ของโคพอลิเมอร์ที่ผ่านปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยเอไซด์

3) SEM-EDX ของโคพอลิเมอร์ที่ดัดแปลงโครงสร้างโดยแทนที่ด้วยปฏิกิริยาคลิ๊ก

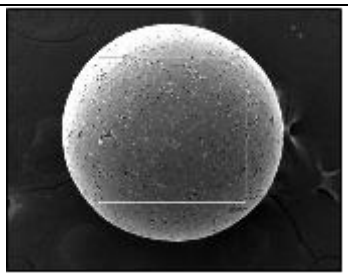
รูปที่ 4.8 แสดงภาพถ่าย SEM ของเม็ดโคพอลิเมอร์ที่ผ่านการดัดแปลงโครงสร้างด้วยปฏิกิริยาคลิ๊กกับ 2-โพรไพน์-1-ออล (PVBC-CP) ลักษณะผิวหน้าของโคพอลิเมอร์หลังปฏิกิริยา คล้ายกับที่พบในเม็ดที่ได้จากการดัดแปลงโครงสร้างด้วยเอไซด์ เมื่อศึกษาองค์ประกอบของธาตุด้วย EDX (รูปที่ 4.9) พบว่า PVBC-CP โคพอลิเมอร์ มีองค์ประกอบของออกซิเจนเท่ากับ 49.9 At% ซึ่งมีมากขึ้นเมื่อเทียบกับ EDX pattern ในรูปที่ 4.7 เนื่องจากการดัดแปลงโครงสร้างด้วยปฏิกิริยาคลิ๊กทำให้ O จากแอลกอฮอล์เข้าไปต่อที่ปลายของหมู่แทนที่ และปริมาณองค์ประกอบของ N บริเวณพื้นผิวของ เท่ากับ 45.5 At% ซึ่งลดลงเมื่อเทียบกับ PVBC-A จากข้อมูลดังกล่าวสามารถยืนยันได้ว่าปฏิกิริยาคลิ๊กเกิดขึ้นจริง



รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ของเม็ดโคพอลิเมอร์ที่ผ่านการดัดแปลงโครงสร้างด้วยปฏิกิริยาคลิ๊ก ก) PVBC-CP กำลังขยาย 65 เท่า และ ข) PVBC-CP กำลังขยาย 1,000 เท่า



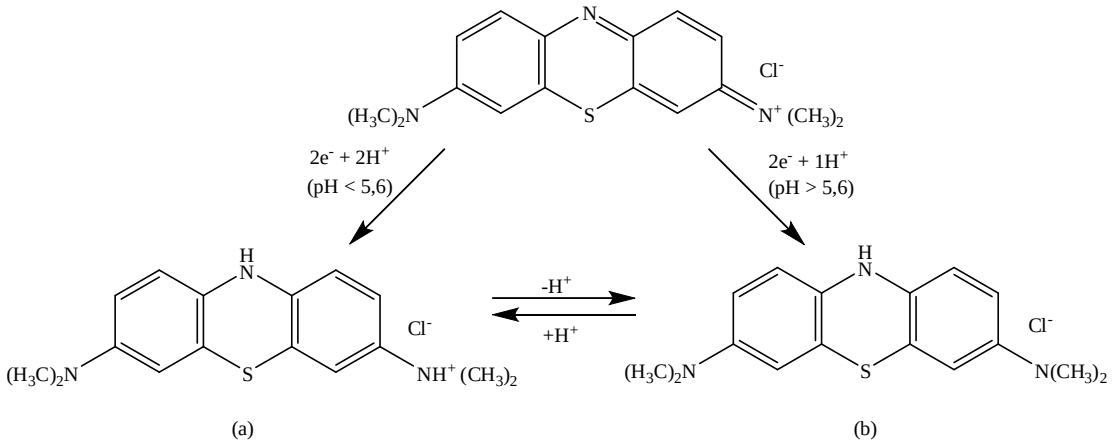
Element	*Wt%*	*At%*
N	39.80	45.47
O	49.84	49.85
Cl	10.37	4.68



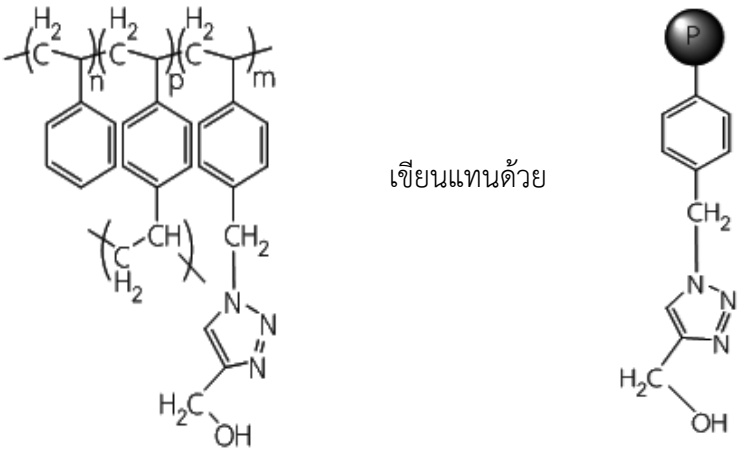
รูปที่ 4.9 EDX pattern ของโคพอลิเมอร์ที่ผ่านปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยเอไซด์ (PVBC-CP)

4.3 การดูดซับเมทิลีน บลูของโคพอลิเมอร์

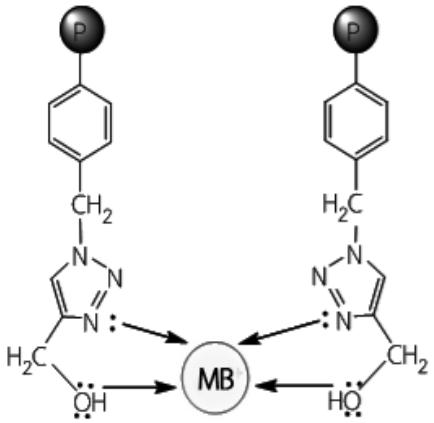
นำเม็ด PVBC-CP โคพอลิเมอร์ไปศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลีน บลู (โครงสร้างเคมีของสีและโคพอลิเมอร์แสดงดังรูปที่ 4.10-4.11 ตามลำดับ) ในสภาวะที่มีการควบคุมปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย, pH และระยะเวลาการดูดซับ โดยภาพจำลองกลไกการดูดซับเมทิลีน บลูด้วยโคพอลิเมอร์แสดงดังรูปที่ 4.12 กลไกการดูดซับเกิดขึ้นระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่มีสมบัติเป็น donor electron ของ PVBC-CP เกิดแรงยึดเหนี่ยวเมทิลีน บลูซึ่งเป็นสีย้อมประจุบวกได้ดี (Yuri, 2004)



รูปที่ 4.10 โครงสร้างเคมีของเมทิลีน บลู ในสภาพ pH ต่างๆ



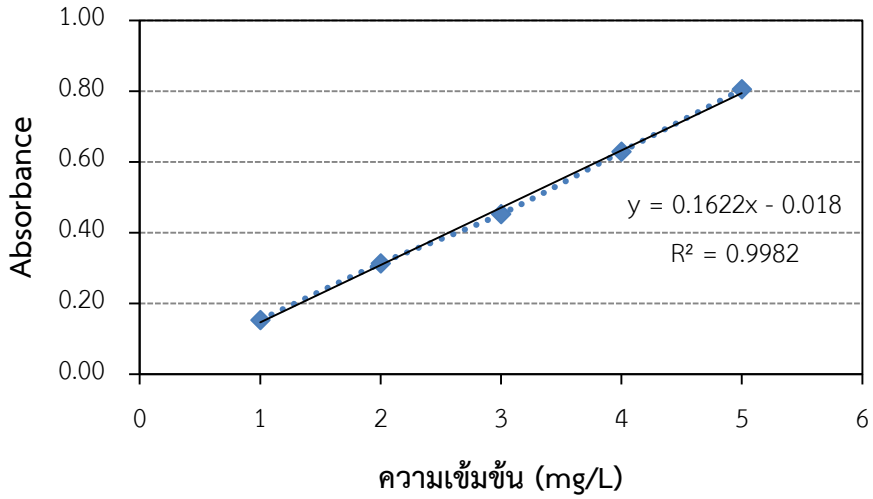
รูปที่ 4.11 โครงสร้างเคมีของ PVBC-CP โคพอลิเมอร์



รูปที่ 4.12 การดูดซับเมทิลีน บลูบนผิวหน้าของเม็ดโคพอลิเมอร์ PVBC-CP

1) กราฟมาตรฐาน

กราฟมาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและความเข้มข้นของสารละลาย เมทิลีนบลู เตรียมโดยใช้สารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร และนำสารละลายไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy โดยใช้น้ำกลั่นเป็น blank ได้ผลดังรูปที่ 4.13

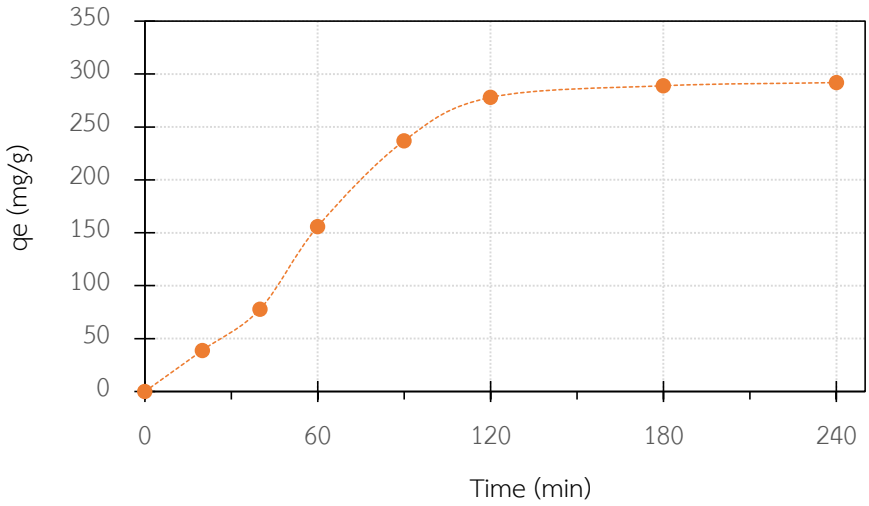


รูปที่ 4.13 กราฟมาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเมทิลีน บลูและค่าการดูดกลืนแสง

2) การศึกษาสภาวะการดูดซับที่เหมาะสม

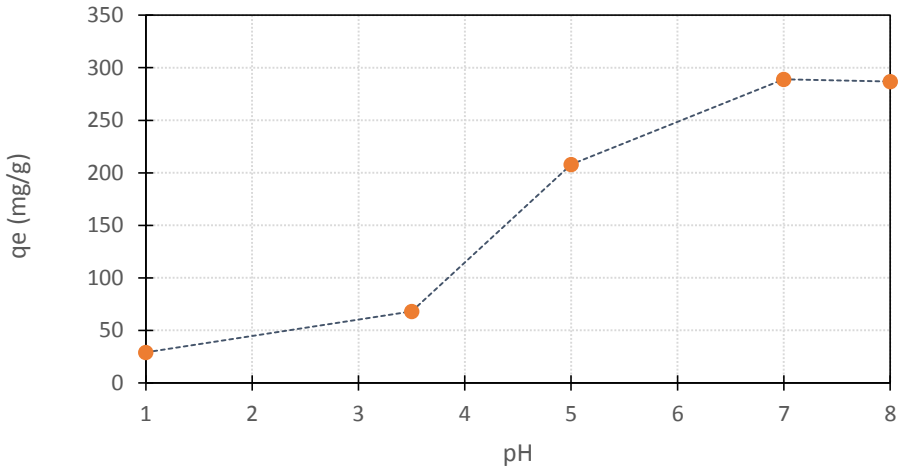
นำเม็ดโคพอลิเมอร์ที่ผ่านการดัดแปลงโครงสร้างด้วยปฏิกิริยาคลิ๊กไปศึกษาสมบัติการดูดซับ เมทิลีนบลู (MB) ในสารละลายที่สภาวะการดูดซับต่างๆ กัน ได้แก่ pH, เวลาในการดูดซับ และความเข้มข้น

ของสารละลายสีย้อม ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของ PVBC-CP โคพอลิเมอร์แสดงดังรูปที่ 4.14-4.16



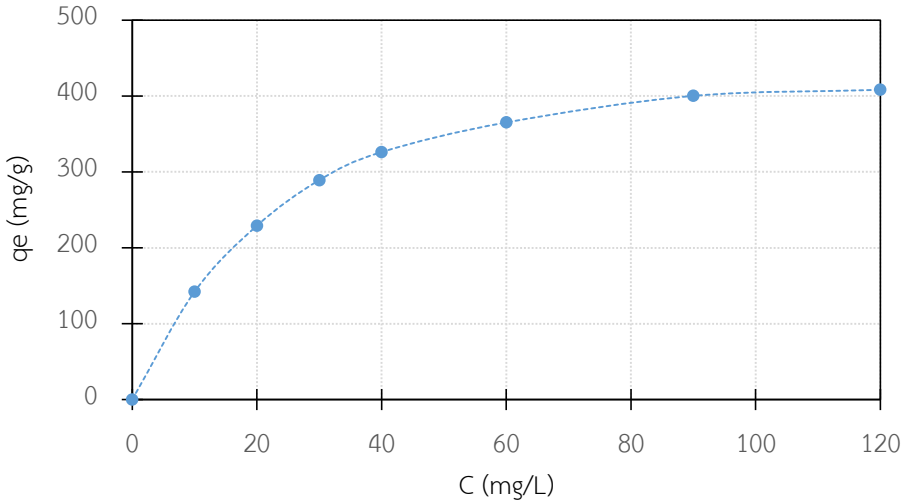
รูปที่ 4.14 ปริมาณการดูดซับสีย้อม MB ของ PVBC-CP โคพอลิเมอร์ที่เวลาต่างๆ

ผลการศึกษาอิทธิพลของเวลาในการดูดซับ (20, 40, 60, 90, 120, 180 และ 240 นาที) ที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับแสดงดังรูปที่ 4.14 โดยศึกษาที่ความเข้มข้นของสารละลาย 30 ppm (pH ธรรมชาติของสารละลายแต่ละความเข้มข้น) พบว่าการดูดซับเข้าสู่สมดุลหลังจากเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง



รูปที่ 4.15 ปริมาณการดูดซับ MB ของ PVBC-CP โคพอลิเมอร์ในสารละลาย 30 ppm, pH ต่างๆ

จากการศึกษาอิทธิพลของ pH ของสารละลายสีย้อมที่ความเข้มข้น 30 ppm (รูปที่ 4.15) โดยใช้เวลาในการดูดซับเท่ากับ 3 ชั่วโมง ปรับ pH ของสารละลายเท่ากับ 1, 4, 5, 7 และ 8 ตามลำดับ จากการศึกษาพบว่าปริมาณการดูดซับของโคพอลิเมอร์ลดลงเมื่อทดสอบในสารละลายที่มี pH ในช่วงกรด เนื่องจากโปรตอนในสารละลายสามารถเกิดอันตรกิริยา (interaction) กับลิแกนต์ในโครงสร้างโคพอลิเมอร์ได้ดีกว่าโมเลกุลของสีย้อม พบว่า PVBC-CP แสดงประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 289 mg/g ในสารละลาย pH เท่ากับ 7 ซึ่งเป็น pH ธรรมชาติของสารละลาย



รูปที่ 4.16 ปริมาณการดูดซับสีย้อม MB ของ PVBC-CP ในสารละลายความเข้มข้นต่างๆ

ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายที่มีต่อปริมาณการดูดซับสีย้อม MB แสดงดังรูปที่ 4.16 โดยใช้เวลาในการดูดซับ 180 นาที และ pH ธรรมชาติ พบว่าปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายและ เริ่มคงที่ที่ความเข้มข้น 120 ppm

จากผลการศึกษาอิทธิพลของเวลา, pH และความเข้มข้น ที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม MB ที่กล่าวมา พบว่าสภาวะที่เหมาะสมของการดูดซับคือ pH ธรรมชาติของสารละลาย และเวลาในการดูดซับ 180 นาที

3) การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ (adsorption isotherm)

ไอโซเทอร์มของการดูดซับใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นสารละลายของสีย้อมและปริมาณการดูดซับ ที่สมดุล ณ อุณหภูมิคงที่ ไอโซเทอร์มการดูดซับที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ คือ ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir) และไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรุนดิช(Freundlich)

3.1 แลงเมียร์ไอโซเทอร์ม (Langmuir isotherm)

จากสมการการดูดซับของแลงเมียร์

$$C_e/q_e = 1/bq_m + C_e/q_m$$

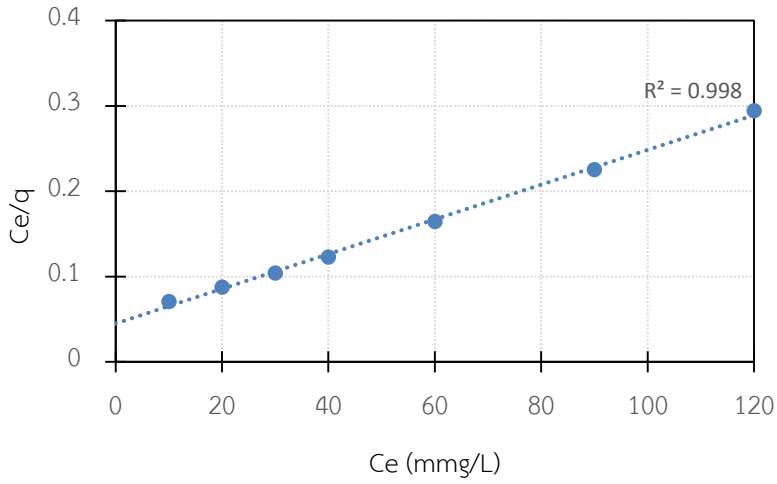
เมื่อ b คือ ค่าคงที่ของไอโซเทอร์ม (L/mg)

q_m คือ ค่าคงที่ของการดูดซับ (mg/g)

q_e คือ ความเข้มข้นของสีย้อมบนวัสดุดูดซับ ที่สภาวะสมดุล (mg/g)

C_e คือ ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม ที่สภาวะสมดุล (mg/L)

ซึ่งสามารถหาค่าคงที่ของแลงเมียร์จากค่าความชันและค่าจุดตัดแกนของกราฟเส้นตรงที่พลอตระหว่าง C_e/q_e และ C_e ได้ผลดังรูปที่ 4.17

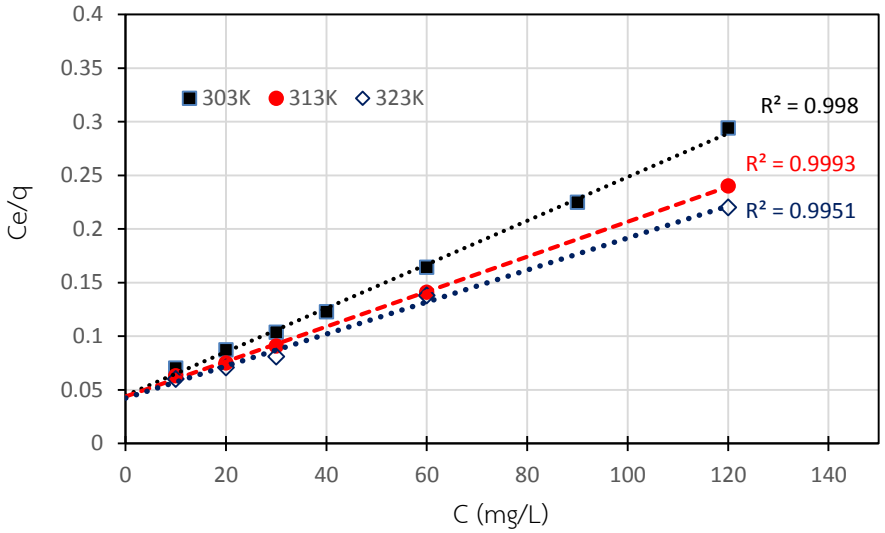


รูปที่ 4.17 ไอโซเทอร์มการดูดซับตามสมการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm)

นอกจากนี้ยังศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับ ตามไอโซเทอร์ม

$$C_e/q_e = 1/(bq_m) + C_e/q_m$$

โดยศึกษาที่อุณหภูมิ 300K, 313K และ 323K ช่วงความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู 10-60 ppm ได้ผลการศึกษาดังรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 ไอโซเทอร์มการดูดซับตามสมการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm) ณ อุณหภูมิต่างๆ

กราฟระหว่าง C_e/q_e และ C_e ที่อุณหภูมิ 300K, 313K และ 323K ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง R^2 = 0.998, 0.999 และ 0.995 ตามลำดับ แสดงว่าการดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว (monolayer) และการดูดซับเป็นลักษณะเดียวกัน (uniform activity distribution)

3.2 ฟรุนดริชไอโซเทอร์ม (Freundlich Isotherm)

จากสมการการดูดซับของฟรุนดริช

$$q_e = K_F * C_e^{1/n}$$

เมื่อ q_e คือ ปริมาณการดูดซับ (mmol/g)

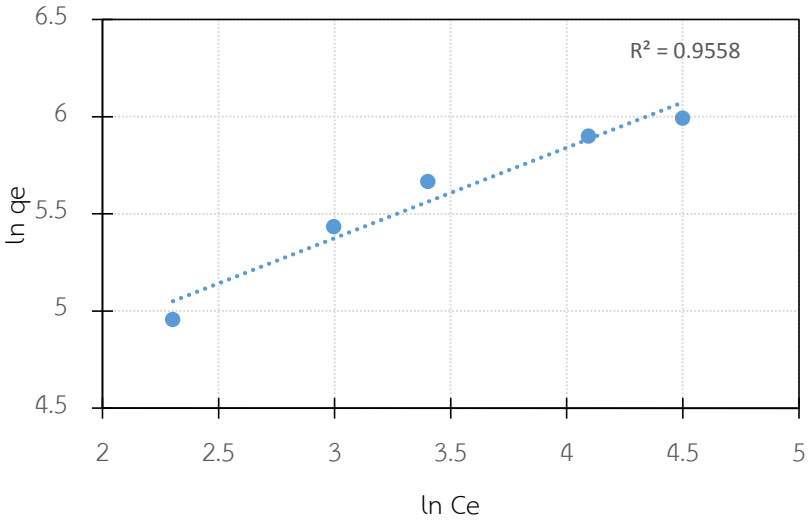
C_e คือ ความเข้มข้นของการดูดซับ (mmol/L)

K_F และ n คือ ค่าคงที่ของฟรุนดริช

เมื่อจัดรูปเป็นสมการเส้นตรงได้

$$\ln q_e = (1/n) \ln C_e + \ln K_F$$

ซึ่งสามารถหาค่าคงที่ของฟรุนดริชจากค่าความชันและค่าจุดตัดแกนของกราฟเส้นตรงที่พลอตระหว่าง $\ln q_e$ และ $\ln C_e$ ได้ผลดังรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 ไอโซเทอร์มการดูดซับตามสมการดูดซับของฟรุนดริช (Freundlich adsorption isotherm)

พบว่าภายใต้สภาวะการทดลองของงานวิจัยนี้ PVBC-CP มีไอโซเทอร์มของการดูดซับสอดคล้องกับสมการการดูดซับของแลงเมียร์ แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของเมทิลีน บลูเกิดการดูดซับบนผิวหน้าของโคพอลิเมอร์ในตำแหน่งของหมู่คีเลททิงที่ได้จากการดัดแปลงโครงสร้างเคมี โดยเกิดการดูดซับสีย้อมแบบชั้นเดียว แต่ละตำแหน่งมีพลังงานในการดูดซับเหมือนๆ กัน ซึ่งไอโซเทอร์มการดูดซับนี้เป็นข้อมูลที่สามารถใช้ประเมินประสิทธิภาพการใช้งานเบื้องต้นของวัสดุดูดซับได้

4) จลนศาสตร์ของการดูดซับ

จลนศาสตร์การดูดซับสามารถศึกษาจากความสัมพันธ์ระหว่างเวลาการดูดซับและปริมาณของสีย้อมที่ถูกดูดซับ ณ อุณหภูมิคงที่ จลนศาสตร์การดูดซับที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้อยู่ในรูปแบบของโมเดลต่าง ๆ ที่นำเสนอด้วยสมการทางคณิตศาสตร์ ดังนี้

- Pseudo-first-order equation: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$
- Pseudo-second-order equation: $1/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e)t$

เมื่อ q_t (mg/g) คือ ปริมาณสีที่ถูกดูดซับ ณ เวลา t (mim),

K_1 (min^{-1}) คือ ค่าคงที่อัตรา pseudo-first-order และ

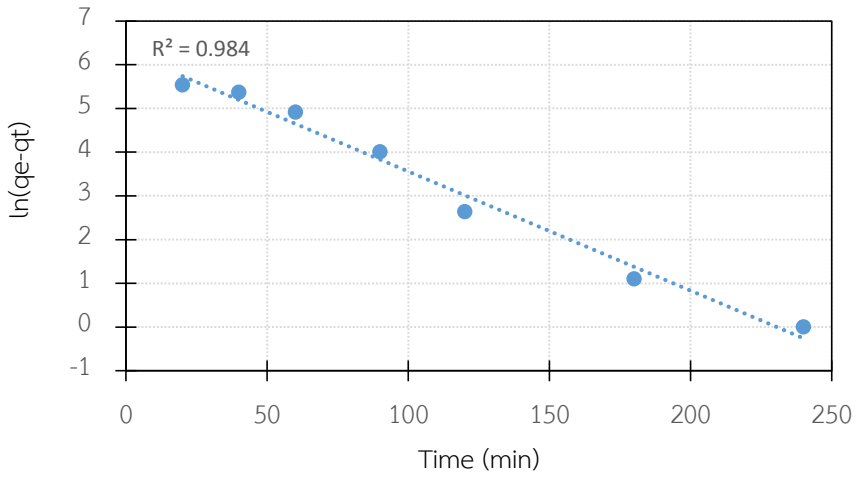
k_2 ($g.mg^{-1}. min^{-1}$) คือ ค่าคงที่อัตรา pseudo-second-order

- Intra-particle diffusion modle: $q_t = k_{ii}\, t^{1/2} + C$

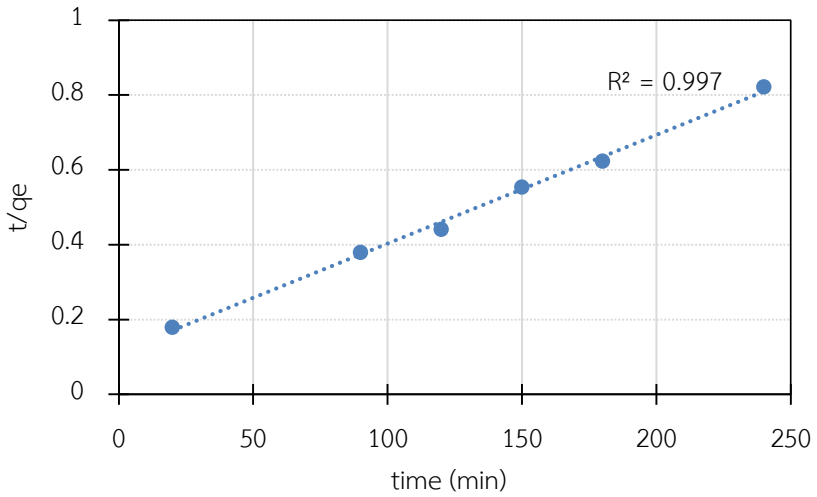
เมื่อ C (mg. g^{-1}) ได้จากจุดตัดแกน และ

k_i (mg. g^{-1}. $min^{-1/2}$) คือ ค่าคงที่อัตรา intra-particle diffusion

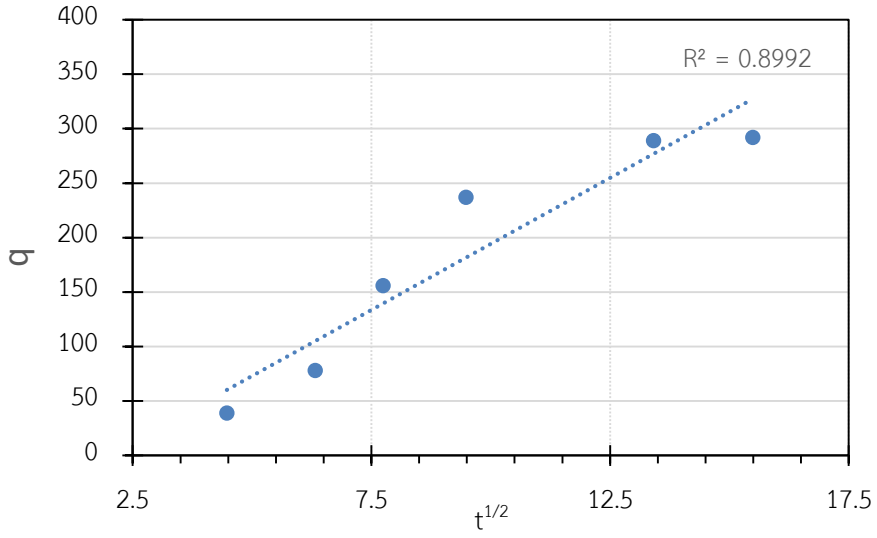
ได้ผลการศึกษาดังรูปที่ 4.20-4.23



รูปที่ 4.20 จลน์ศาสตร์การดูดซับเมทิลีนบลูตามสมการ pseudo-first-order



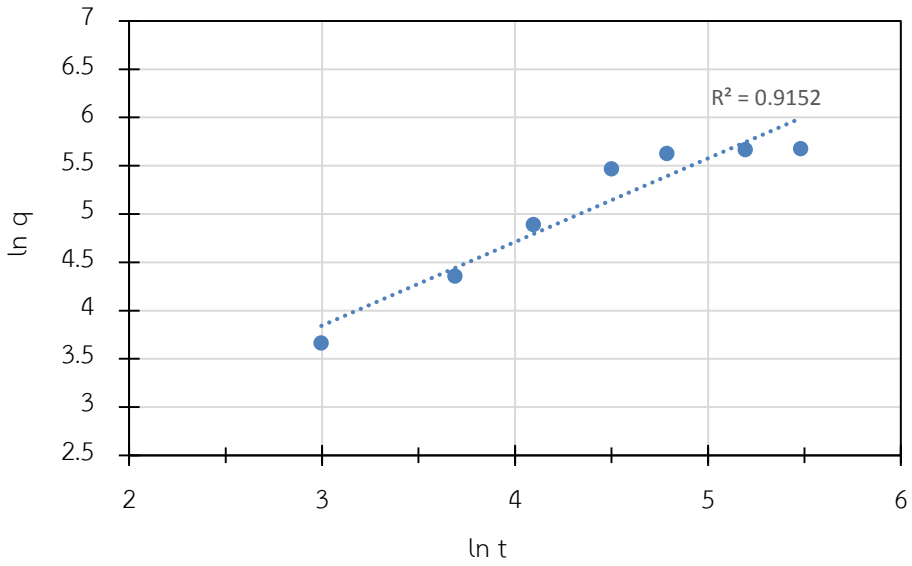
รูปที่ 4.21 จลน์ศาสตร์การดูดซับเมทิลีนบลูตามสมการ pseudo-second order



รูปที่ 4.22 จลน์ศาสตร์การดูดซับเมทิลีนบลูตามสมการของ intra-particle diffusion model

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษากลไกการดูดซับเมทิลีนบลูด้วย PVBC-CP โคพอลิเมอร์โดยใช้ intra-particle diffusion model ตามสมการ $q_t = k_{ii} t^{1/2} + C$ ซึ่งสามารถพลอตกราฟเส้นตรงระหว่าง q_t และ $t^{1/2}$ จากโมเดลนี้เส้นกราฟจะต้องผ่านจุด origin ถ้ากลไกดูดซับเกิดเนื่องจาก intra-particle diffusion และ intra-particle diffusion เป็นปัจจัยที่ควบคุมอัตราการดูดซับ ถ้าเส้นกราฟไม่มีลักษณะดังที่กล่าวมาแสดงว่ามีกลไกอื่นๆ เกิดร่วมกับ intra-particle diffusion

จากข้อมูลในรูปที่ 4.22 (R^2 = 0.977) พบว่ากลไกการดูดซับของ PVBC-CP โคพอลิเมอร์ในงานวิจัยนี้ไม่ได้เกิดจาก intra-particle diffusion เพียงกลไกเดียว ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Kallel et al., 2016) และจากค่า R^2 พบว่าจลน์ศาสตร์การดูดซับเมทิลีนบลูเป็นไปตามสมการ pseudo-second order โดยมีค่าเท่ากับ 0.997



รูปที่ 4.23 จลน์ศาสตร์การดูดซับเมทิลีนบลูตามสมการของ Bangham model

ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของการดูดซับเมทิลีนบลูด้วย PVBC-CP โคพอลิเมอร์

Models	Equation	Parameters	
Pseudo-firsrt order	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$	K_1 (min^{-1})	= -0.027
		q_e (mg g^{-1})	= 536.62
		R^2	= 0.984
Pseudo-second order	$1/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e)t$	k_2 ($x10^6$ g (mg mim)$^{-1}$)	= 1.044
		q_e (mg g^{-1})	= 344.83
		R^2	= 0.997
Intra-particle diffusion	$q_t = k_{ii} t^{1/2} + C$	K_b (mg g^{-1})	= 24.22
		C	= 48.03
		R^2	= 0.899
Bangham	$\ln q_t = \ln k_b + (1/m) \ln t$	K_b (mg g^{-1})	= 2.377
		m	= 1.155
		R^2	= 0.915

5) เทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับ

เทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับสามารถใช้ศึกษาการเกิดแรงดึงดูด (affinity) ระหว่างวัสดุดูดซับและสารที่ถูกดูดซับ ค่าคงที่ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับเมทิลีน บลูบน PVBC-CP โคพอลิเมอร์สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\ln K_D = \Delta S/R - (\Delta H/R)(1/T)$$

เมื่อ $K_D = q_e/C_e$

q_e = ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่ถูกดูดซับบนโคพอลิเมอร์

R = Universal gas constant (8.314 J mol^{-1} K^{-1})

C_e = ความเข้มข้นของเมทิลีนบลู ณ สมดุล

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับเมทิลีนบลูด้วย PVBC-CP โคพอลิเมอร์

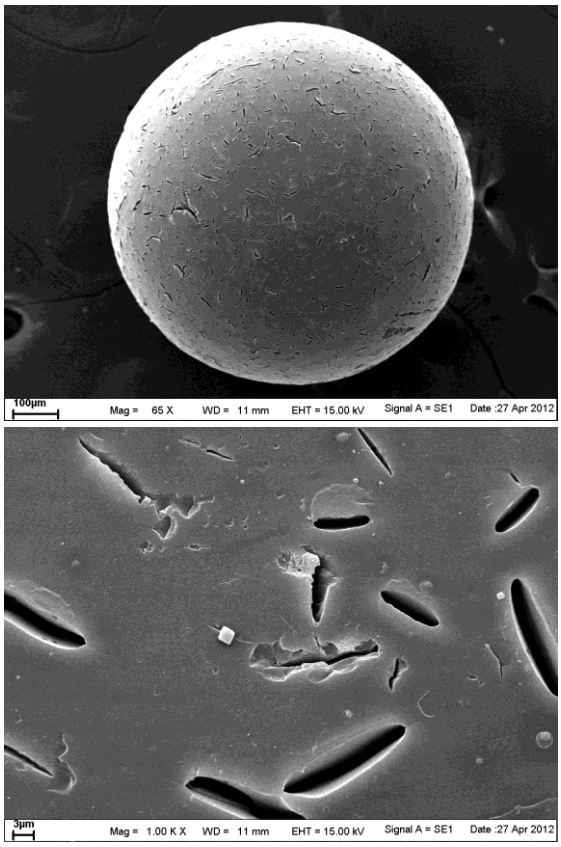
Temperature	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS (J K^{-1} mol^{-1})
303K	-5.732		
311K	-6.055	5.769	37.970
318K	-6.299		

จากผลการทดลองและคำนวณพบว่า Gibbs free energy มีค่าเป็นลบทั้งสามช่วงอุณหภูมิดังแสดงในตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าแรงในการดูดซับ (adsorptive force) มีความแข็งแรงพอที่จะเกิดการดูดซับสีย้อมบนเม็ดโคพอลิเมอร์ และการดูดซับมีลักษณะ spontaneous จากค่า ΔH พบว่าการดูดซับเป็นแบบดูดความร้อน (endothermic) จากค่า ΔS แสดงให้เห็นว่าการดูดซับทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบ (randomness) เพิ่มขึ้นที่ผิวสัมผัสระหว่างวัสดุดูดซับและสีย้อมในสารละลาย

6) ลักษณะผิวหน้าของ โคพอลิเมอร์หลังการดูดซับ

ลักษณะของ PVBC-CP โคพอลิเมอร์ภายหลังการดูดซับเมทิลีน บลู เมื่อมองด้วยตาเปล่าพบว่าเป็นสีน้ำเงินเข้มจากสารละลายเมทิลีน บลูที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าของเม็ด และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำโดยการชะสีย้อมที่ถูกดูดซับออกด้วยกรดไนตริก ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงดังรูปที่ 4.23 พบว่าเม็ดโคพอลิเมอร์ยังคงมีรูปร่าง ลักษณะผิวหน้าและความเป็นรูพรุนคล้ายกับ

เม็ดก่อนดูดซับ แสดงให้เห็นถึงความแข็งแรง คงรูปและศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับ



รูปที่ 4.23 ภาพถ่าย SEM ของเม็ด PVBC-CP โคพอลิเมอร์ที่หลังการดูดซับสีย้อม

บทที่ ❺

สรุปผลการทดลอง

5.1 การสังเคราะห์เม็ดโคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย

PVBC โคพอลิเมอร์ถูกเตรียมโดยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย โดยองค์ประกอบที่ใช้คือ ST (มอนอเมอร์), VBC (โคมอนอเมอร์), DVB (สารเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล) และ BPO (ตัวริเริ่มปฏิกิริยา) ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โคพอลิเมอร์ที่ได้มีลักษณะเป็นเม็ด ทรงกลม แข็ง ค่อนข้างใส ขนาดของเม็ดส่วนใหญ่อยู่ระหว่าง 500-600 μm เมื่อศึกษาความสามารถในการบวมตัวของเม็ดโคพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย พบว่ามีอัตราการบวมตัวน้อยมาก เนื่องจากมีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลสูง ทำให้เม็ดโคพอลิเมอร์สามารถทนต่อตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดี เหมาะที่จะนำไปใช้เป็นวัสดุดูดซับในน้ำทิ้ง

5.2 การดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของเม็ดโคพอลิเมอร์

สามารถดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของเม็ดโคพอลิเมอร์ให้มีหมู่เอไซด์เพื่อที่จะเกิดปฏิกิริยาคลิ๊กกับ 2-propyn-1-ol และ 3-butyn-1-ol ลิแกนด์ เพื่อเตรียมเป็นคีเลททิงเรซินสำหรับใช้เป็นวัสดุดูดซับไอออนโลหะหนักซึ่งสามารถยืนยันดัดแปลงโครงสร้างเคมีได้โดยเทคนิค FT-IR, SEM และ EDX

5.3 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู

จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสีย้อมโดย PVBC-CP โคพอลิเมอร์ พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ คือ pH ธรรมชาติ (natural pH) ของสารละลาย และระยะเวลาการดูดซับ 3 ชั่วโมง ได้ค่าปริมาณการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 404 mg/g ในสารละลายเมทิลีนบูลเข้มข้น 120 ppm พฤติกรรมการดูดซับของโคพอลิเมอร์สอดคล้องกับ Langmuir adsorption isotherm และจลนศาสตร์การดูดซับตามสมการ pseudo second order และค่าคงที่ทางเทอร์โมไดนามิกส์คือ $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$

บรรณานุกรม

Anton D.C., Debrassi, A., Buzzi, F.C., Magro, J.D., Scapinello J., Nedelko N., Waniewska, A.S., Dluzewski P., Rodrigues C.A. (2016). "Effect of microwave radiation on the adsorption of the dye Remazol Red 198 (RR198) by O-carboxymethyl chitosan-N-lauryl/F_2O_3 magnetic nanoparticles", *Process Safety and Environmental Protection, 102, 392-402.*

Aslıhan B., Berna S., Cigdem G., Ali T. (2012). Click-chemistry for surface modification of monodisperse-macroporous particles. *Journal of Colloid and Interface Science, 365, 63-71.*

Bayraktar, A., Saracoglu, B., Golgelioglu, C., Tuncel, A. (2012) "Click-chemistry for surface modification of monodisperse-macroporous particles", *Journal of Colloid and Interface Science, 365(1), 63-71*.

Bayramoglu, G, Altintas, B., Arica, Y.M. (2009) "Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin", *Chemical Engineering Journal, 152, 339-346.*

Cabe W.L. Mc., Smith J.C., Harriot P. (1993). *Unit of Operation of Chemical Engineering*. Fifth edition. McGraw-Hill: Inc.

Camp, W.V., Germonpre, V., Mespouille, L., Dubois, P., Goethals, E.J., Du Prez, F.E. (2007) "New poly(acrylic acid) containing segmented copolymer structures by combination of click chemistry and atom transfer radical polymerization", *Reactive & Functional Polymers, 67, 1168-1180.*

Dhodapkar, R., Rao, N.N, Pande, S.P, Kaul, S.N. (2006) "Removal of basic dyes from aqueous medium using a novel polymer", *Bioresource Technology, 97, 877-885.*

Duman O., Tunc S., Polat T.G., Bozoglan B.K. (2016) " Synthesis of magnetic oxidized multiwalled carbon nanotube-carrageenan-Fe_3O_4 nanocomposite adsorbent and its application in cationic methylene blue dye adsorption". *Carbohydrate Polymers, 147, 79–88.*

Eissa, M.A., Khosravi, E. (2011) “Synthesis of a new smart temperature responsive glycopolymer via click-polymerization”, *European Polymer Journal, 47, 61-69.*

Erdal U., Emir B., Eylem O., Osman S. K. (2009). .Preparation and characterization of polyethyleneglycolmethacrylate (PEGMA)-*co*-vinylimidazole (VI) microspheres to use in heavy metal removal”, *Journal of Hazardous Materials, 162, 1073-1080.*

Garcia-Diego, C., Cuellar, J. (2008) “Preparation and characterization of a dye-ligan adsorbent for lysozyme adsorption”, *Chemical Engineering Journal, 143, 337-348.*

Hartmuth C.K., Sharpless K.B. (2003). “The growing impact of click chemistry on drug discovery”, *Drug Discoveries & Therapeutics, 8(24), 1128-1137.*

Jia Z., Li Z., Li S., Li Y., Zhu R. (2016). “ Adsorption performance and mechanism of methylene blue on chemically activated carbon spheres derived from hydrothermally-prepared poly(vinyl alcohol) microspheres”, *Journal of Molecular Liquids, 220, 56–62.*

Kallel F., Chaari F., Bouaziz F., Bettaieb F., Ghorbel R., Chaabouni S.E. (2016). “Sorption and desorption characteristics for the removal of a toxic dye, methylene blue from aqueous solution by a low cost agricultural by-product”, *Journal of Molecular Liquids, 219, 279–288.*

Lakhdhar I., Belosinschi D., Mangin P., Chabot B. (2016). “Development of a bio-based sorbent media for the removal of nickel ions from aqueous solutions”, *Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(3), 3159-3169.*

Li, S., Zhang, H., Feng, J., Xu, R., Liu, X. (2011) “Facile preparation of poly(acrylic acid-acrylamide) hydrogels by frontal polymerization and their use in removal of cationic dyes from aqueous solution”, *Desalination, 280(1-3), 95-102.*

Liang, L., Astruc, D. (2011). “The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) “click” reaction and its applications. An overview”, *Coordination Chemistry Reviews*, *255, 2933-2945*.

Mahmoodi M.N., Sadeghi U., Maleki A., Hayati B., Najafi F. (2014). “Synthesis of cationic polymeric adsorbent and dye removal isotherm, kinetic and thermodynamic”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20, 2745–2753.*

Odian J., Principles of polymerization, third edition, John Wiley & Sons, Inc. 1993, Singapore.

Ozbas Z., Sahin C.P., Esen E., Gurdag G., Kasgoz H. (2016). “The effect of extractant on the removal of heavy metal ions by thermoresponsive cellulose graft copolymer”, *Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(2), 1948-1954*

Rahchamani, J., Mousavi, H.Z., Behzad, M. (2011). “Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies”, *Desalination, 267, 256-260.*

Sadeghi-Kiakhani M., Arami M., Gharanjig K. (2013). “Preparation of chitosan-ethyl acrylate as a biopolymer adsorbent for basic dyes removal from colored solutions”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *1, 406–415.*

Samatya S., Orhan, E., Kabay, N., Tuncel, A. (2010). “Comparative boron removal performance of monodisperse-porous particles with molecular brushes via click chemistry and direct coupling”, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects, 372, 102-106.*

Senkal, B. F., Bildik, F., Yavuz, E., Sarac, A. (2007). “Preparation of poly(glycidyl methacrylate) grafted sulfonamide based polystyrene resin with tertiary amine for the removal of dye from water”, *Reactive & Functional Polymers, 67, 1471-1477.*

Slavin, S., Burns, J., Haddleton, M.D., Becer, C.R. (2011). “Synthesis of glycopolymers via click reactions”, *European Polymer Journal*, *47, 435-446*.

Solpan, D., Duran, S., Torun, M. (2008). “Removal of cationic dyes by poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels in aqueous solutions”, *Radiation Physics and Chemistry, 77, 447–452.*

Song, X.J., Hu, J., Wang, C.C. (2011). “Synthesis of highly surface functionalized monodispersed poly(St/DVB/GMA) nanospheres with soap-free emulsion polymerization followed by facile click chemistry with functionalized alkylthiols”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 380, 250–256.

Yong-Ganga Z., Hao-Yua S., Sheng-Donga P., Mei-Qina H. (2010). “Synthesis, characterization and properties of ethylenediamine-functionalized Fe_3O_4 magnetic polymers for removal of Cr(VI) in wastewater”, *Journal of Hazardous Materials, 182, 295-302.*

Yulei T., Li W., Jingmin G., Wael A., Wenbing D., Haojie Y., (2011). “Synthesis of Fe_3O_4@poly(methylmethacrylate-co-divinylbenzene) magnetic porous microspheres and their application in the separation of phenol fromaqueous solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science, 360, 731-738.*

Yuri N.B., Devayani B., Daniela D.A., Elisabetta G., Michael N., Valeria T. (2004). Copper(II) salen catalysed, asymmetric synthesis of a,a-disubstituted amino acids”, *Tetrahedron, 60, 1849–1861.*

ปรีชา พหลเทพ. (2536). โพลิเมอร์. พิมพ์ครั้งที่ 7. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยรามคำแหง.

แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. (2534). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ.* พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: ชวนพิมพ์.