



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยขนาดเล็กเรื่อง การศึกษาการเตรียมไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติ

โดย สุฤกษ์ คงทอง

มีนาคม 2551

สัญญาเลขที่ RDG5050079

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยขนาดเล็กเรื่อง การศึกษาการเตรียมใจโครเจดจากยารักษา

ผู้วิจัย

สุฤกษ์ คงทอง

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์และทรัพยากร มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์

ชุดโครงการยางพารา

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทสรุปรายงานสำหรับผู้บริหาร

ชื่อโครงการ การศึกษาการเตรียมไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติ

The preparation of hydrogel from natural rubber

ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานสังกัด และที่อยู่

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุฤกษ์ คงทอง

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์และทรัพยากร มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์

222 ต.ไทยบุรี อ.ท่าศาลา จ.นครศรีธรรมราช 80161

โทรศัพท์ (075)627-326 โทรสาร (075)672-399 E-mail address ksureurg@wu.ac.th

นักศึกษา น.ส.วิฐภรณ์ เอี่ยมเวียง นายมหาชัย ศรีจกกล นายชลธิ ทิพย์เดช

ระยะเวลาดำเนินการ 9 เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 ก.ค. 2550 ถึงวันที่ 30 มี.ค. 2551

ปัญหาที่ทําวิจัยและความสำคัญ

ไฮโดรเจล เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่มีความสามารถในการดูดซับน้ำได้สูงเนื่องจากประกอบด้วยโครงสร้างทางเคมีที่ชอบน้ำ (hydrophilic functional groups) การเตรียมไฮโดรเจลต้องใช้ปิโตรเลียมเป็นสารตั้งต้นเช่นเดียวกับการเตรียมพอลิเมอร์สังเคราะห์อื่นๆ ส่งผลให้ในปัจจุบันไฮโดรเจลมีราคาสูง และยังคงมีแนวโน้มสูงขึ้นอีกเรื่อยๆตามราคาของปิโตรเลียม ไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติจึงน่าจะเป็นทางเลือกใหม่ของกระบวนการผลิตไฮโดรเจล เนื่องจากมีต้นทุนของวัตถุดิบที่ต่ำกว่า

วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียมยางธรรมชาติให้เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติแบบไฮโดรเจล

ผลการดำเนินการ

งานวิจัยนี้ได้แสดงให้เห็นว่าการกราฟต์มาลิกแอนไฮโดรซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีคุณสมบัติเป็น hydrophilic functional groups ลงบนสายโซ่ยางธรรมชาติ STR 5L ในสภาวะหลอมด้วยเครื่อง Thermo Haake Rheomix สามารถเพิ่มความเป็น hydrophilic ให้กับยางได้ โดยค่า contact angles ที่ผิวยางธรรมชาติลดลงจากประมาณ 90 องศา เหลือประมาณ 72, 71, 58 และ 52 องศา สำหรับตัวอย่างที่กราฟต์ด้วยมาลิกแอนไฮโดรปริมาณ 3, 8, 12 และ 20 % โดยน้ำหนักตามลำดับ และเมื่อได้ทดสอบความสามารถในการดูดซับน้ำ พบว่าตัวอย่างดังกล่าวมีความสามารถในการดูดซับน้ำกลับได้ ~ 22, 30,

40 และ 60% โดยน้ำหนักตามลำดับ ในขณะที่ยางธรรมชาติธรรมดาสามารถดูดซับได้ต่ำกว่า 10% โดยน้ำหนัก ดังนั้นการเติมมาลิกแอโนไฮโดรในยางธรรมชาติด้วยปริมาณที่มากขึ้นจะส่งผลให้ความเป็น hydrophilic ของยางเพิ่มสูงขึ้นได้ นอกจากนั้นแล้วยางตัวอย่างที่เตรียมได้ยังสามารถดูดซับ acetone และ ethanol ซึ่งเป็นของเหลวที่มีคุณสมบัติมีขั้วเช่นเดียวกับน้ำกลั่นได้ด้วย ผลการทดลองนี้จึงยืนยันได้ว่าความสามารถในการดูดซับน้ำ เกิดจากโครงสร้างที่ได้จากการกราฟต์สายโซ่ยางธรรมชาติด้วยมาลิกแอโนไฮโดร

เพื่อศึกษาพฤติกรรมการคายน้ำออกจากไฮโดรเจลที่เตรียมได้ ตัวอย่างที่กราฟต์ด้วยมาลิกแอโนไฮโดร 3, 8, 12 และ 20 % โดยน้ำหนัก ที่ผ่านการแช่ในน้ำกลั่นมาแล้ว ถูกนำไปวางทิ้งไว้ในอุณหภูมิและความชื้นห้องและติดตามการลดลงของน้ำหนัก ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าน้ำหนักของตัวอย่างลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงระยะเวลา 4 วันแรก จากนั้นน้ำหนักมีการเปลี่ยนแปลงอีกเพียงเล็กน้อย และยังพบว่ายิ่งตัวอย่างยางมีความเป็น hydrophilic สูง การลดลงของน้ำหนักจะเกิดช้าลง ผลการทดลองนี้จึงสนับสนุนสมมติฐานของกลไกการดูดซับน้ำของไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติ ที่เกิดขึ้นเนื่องจาก H-bonding ระหว่างโมเลกุลน้ำกับมาลิกแอโนไฮโดรที่มีอยู่ในโครงสร้าง hydrophilic network อย่างไรก็ตามพบว่าหากนำตัวอย่างที่ผ่านการแช่น้ำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 50°C จะสามารถระเหยน้ำออกจากตัวอย่างได้จนหมด และหากนำตัวอย่างที่แห้งนี้ไปแช่น้ำซ้ำใหม่อีกครั้ง ก็จะสามารถดูดซับน้ำได้ในปริมาณที่เท่าเดิม ดังนั้นคาดว่าไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้น่าจะสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำใหม่ได้หลายครั้ง

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้เปลี่ยนยางธรรมชาติ ซึ่งมีคุณสมบัติดูดซับน้ำได้น้อยคือต่ำกว่า 10% โดยน้ำหนัก ให้เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติแบบไฮโดรเจล คือสามารถดูดซับน้ำได้สูงขึ้นกว่าเดิม คือมีการดูดซับน้ำได้ ~ 60 % โดยมีราคาต้นทุนเฉพาะวัตถุดิบไม่เกิน 321 บาทต่อกก. โดยกระบวนการเตรียมไฮโดรเจลนั้นต้องการใช้เพียงเครื่องผสมแบบปิด กระบวนการละลาย กระบวนการกรองและกระบวนการระเหย ซึ่งน่าจะส่งผลให้ไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติมีราคาต่ำกว่าไฮโดรเจลจากพอลิเมอร์สังเคราะห์ นอกจากนี้จะดูดซับน้ำได้แล้วไฮโดรเจลที่เตรียมได้ยังสามารถดูดซับของเหลวอื่น (acetone และ ethanol) ที่มีความเป็น polar ได้อีกด้วย

นอกจากนั้นยังพบว่าไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากยางธรรมชาติมีคุณสมบัติที่สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำใหม่ได้ กล่าวคือหลังจากที่ดูดซับเอาน้ำไว้แล้ว สามารถระเหยไล่น้ำออกจากยางตัวอย่างได้จนหมด

ด้วยการอบที่อุณหภูมิ 50°C โดยยางตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการดังกล่าวยังสามารถดูดซับน้ำซ้ำใหม่ได้ในระดับที่เท่าเดิม

ข้อเสนอแนะที่ควรวิจัยเพิ่มเติมเพื่อให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริง

เนื่องจากระดับความเป็น hydrophilic ของโครงสร้างเป็นปัจจัยหลักที่มีอิทธิพลต่อความสามารถในการดูดซับน้ำของไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากยางธรรมชาติ ดังนั้นจะต้องเพิ่มความเป็น hydrophilic ของยางธรรมชาติให้สูงขึ้นอีกเพื่อให้มีความสามารถดูดซับน้ำได้ใกล้เคียงไฮโดรเจลจากพอลิเมอร์สังเคราะห์มากยิ่งขึ้น โดยการเพิ่มปริมาณการเกาะติดของมาลิกแอนไฮไดรด์ และการกราฟต์ functional groups ที่มีความเป็น hydrophilic สูงมากๆ ได้แก่ hydroxyl และ carboxylic groups (เนื่องจากมีความเป็น hydrophilic สูงกว่า maleic anhydride) บนยางธรรมชาติ จากนั้นจะยืนยันผลการเกาะติดของ hydrophilic functional groups ดังกล่าวด้วยการใช้ FTIR และด้วยการวัดค่า contact angle ผู้วิจัยคาดว่าหากสามารถเพิ่มความเป็น hydrophilic ของยางธรรมชาติให้สูงมากขึ้นได้แล้ว จะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับน้ำและเพิ่มอัตราเร็วของการดูดซับน้ำให้สูงขึ้นด้วย

หลังจากประสบความสำเร็จในการเพิ่มความเป็น hydrophilic ให้สูงขึ้นแล้ว ผู้วิจัยจะทดสอบอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อความสามารถในการดูดซับน้ำและคายน้ำของยางตัวอย่างที่เตรียมได้ เนื่องจากมีรายงานว่า พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วย hydrophilic functional groups ในโครงสร้างสามารถแสดงคุณสมบัติของ “Smart Materials” ได้ กล่าวคือสามารถควบคุมระดับความเป็น hydrophilic-hydrophobic ของพอลิเมอร์ได้ด้วยการควบคุมอุณหภูมิของระบบ ดังนั้นหากพบว่ายางตัวอย่างที่เตรียมได้แสดงคุณสมบัติดังกล่าว ก็จะสามารถควบคุมการดูดน้ำและปลดปล่อยน้ำตามที่เราต้องการได้

จากนั้นควรจะมีการทดสอบคุณภาพน้ำที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากไฮโดรเจลที่เตรียมได้ เพื่อให้แน่ใจว่าเป็นน้ำที่มีคุณสมบัติปลอดภัยต่อสิ่งมีชีวิตและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งหากผลการวิจัยบ่งชี้ว่าคุณภาพของน้ำที่ปล่อยออกมาดีพอ ก็จะสามารถนำวัสดุนี้ไปประยุกต์ใช้ประโยชน์แทนไฮโดรเจลจากพอลิเมอร์สังเคราะห์ได้ เช่น ใช้ในการปลูกพืช ใช้ในการรักษาความชื้นในดิน ใช้เป็นวัสดุรองพื้นคอกสัตว์เลี้ยง นอกจากนั้นหากใช้ยางธรรมชาติที่ผ่านการสกัดโปรตีนออกแล้วเป็นวัตถุดิบในการเตรียมไฮโดรเจล ก็มีความเป็นไปได้ที่จะนำมาใช้กับร่างกายมนุษย์ได้

ผลงานทางวิชาการที่คาดว่าจะเกิดขึ้น

บทความวิจัยตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ 1 บทความ
สิทธิบัตร 1 ชิ้น

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการเตรียมยางธรรมชาติให้เป็นไฮโดรเจล คือเป็นวัสดุที่มีความสามารถในการดูดซับน้ำได้สูง โดยทั่วไปนั้นไฮโดรเจลเป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่มีโครงสร้างของ hydrophilic functional groups อยู่บนโมเลกุล โดยมีปิโตรเลียมเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตเช่นเดียวกับพอลิเมอร์สังเคราะห์อื่นๆ ดังนั้นไฮโดรเจลจึงมีราคาสูงมากและยังคงมีแนวโน้มสูงขึ้นอีกเรื่อยๆตามราคาของปิโตรเลียม ไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติจึงน่าจะเป็นทางเลือกของกระบวนการผลิตวัสดุชนิดนี้ เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นวัตถุดิบที่มีราคาถูกกว่า

การปรับปรุงโมเลกุลยางธรรมชาติซึ่งมีความเป็น hydrophilic ต่ำ ให้สามารถดูดซับน้ำได้สูงขึ้นนั้นกระทำโดยการกราฟต์มาลิกแอนไฮโดรซึ่งที่มีความเป็น hydrophilic สูงกว่าลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติในสภาวะหลอม พบว่าการใช้มาลิกแอนไฮโดรในปริมาณที่แตกต่างกัน คือ 3, 8, 12 และ 20 % โดยน้ำหนัก จะช่วยให้ความเป็น hydrophilic ของยางธรรมชาติที่เตรียมได้เพิ่มขึ้นตามปริมาณของมาลิกแอนไฮโดร ซึ่งตรวจสอบได้จากการลดลงของค่า contact angles กล่าวคือ ค่า contact angle ของยางธรรมชาติปกติมีค่า ~ 90 องศา ส่วนค่า contact angle ของยางที่เตรียมได้จากการใช้มาลิกแอนไฮโดร 3, 8, 12 และ 20 % มีค่าเท่ากับ 72, 71, 58 และ 52 องศา ตามลำดับ และเมื่อนำยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยมาลิกแอนไฮโดรดังกล่าว ไปทดสอบความสามารถในการดูดซับน้ำ พบว่ายางตัวอย่างสามารถดูดซับน้ำได้ ~ 22, 30, 40 และ 60% โดยน้ำหนักตามลำดับ ขณะที่ยางธรรมชาติปกติจะดูดซับน้ำได้น้อยกว่า 10% โดยน้ำหนักเท่านั้น นอกจากนี้จะดูดซับน้ำได้แล้วยางที่เตรียมได้ยังสามารถดูดซับของเหลวอื่นที่มีขั้ว ได้แก่ acetone และ ethanol ได้อีกด้วย

กลไกการดูดซับน้ำของยางธรรมชาติที่เตรียมได้จากงานวิจัยน่าจะมีลักษณะเดียวกับไฮโดรเจลทั่วไป คือ H-bonding ระหว่างโมเลกุลน้ำกับ hydrophilic functional groups และเมื่อทดสอบอัตราการปลดปล่อยน้ำออกจากยางตัวอย่างที่ดูดซับน้ำไว้ พบว่าจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงระยะเวลา 4 วันแรก หลังจากนั้นจะลดลงอีกเพียงเล็กน้อย และพบว่ายางตัวอย่างที่มีความเป็น hydrophilic สูงกว่า จะมีอัตราการปลดปล่อยน้ำที่ช้ากว่า ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณ H-bonding ระหว่างน้ำกับมาลิกแอนไฮโดรบนสายโซ่ยางธรรมชาติ นอกจากนี้ยังพบว่าความสามารถในการดูดซับและปลดปล่อยน้ำของตัวอย่างสามารถเกิดกลับไปกลับมาได้อย่างสมบูรณ์ หากปล่อยให้ตัวอย่างดูดซับน้ำ จากนั้นนำไปอบที่ 50°C สลับกันไปเรื่อยๆ

บทคัดย่อ: ยางธรรมชาติดัดแปลงโมเลกุล ไฮโดรเจล วัสดุที่ดูดซับน้ำ

Abstract

This research illustrates the opportunity of preparing hydrogel from natural rubber. Typically, hydrogel is a highly water-absorbed material made from synthetic polymers containing hydrophilic functional groups. The same as other polymers, petroleum is also the original substrate for hydrogel; therefore, the price of hydrogel is apparently high and has dramatically been raised as the price of petroleum. Preparation of hydrogel from natural rubber then becomes an alternative because it is cheaper.

To modify natural rubber, a hydrophobic polymer, to become a more water absorbable material, maleic anhydride molecules, more hydrophilic function groups, are grafted onto rubber chains in the molten state. It was found that using of different amounts of maleic anhydride – 3, 8, 12 and 20 wt% – would increasingly enhance more hydrophilicity to natural rubber. This could lower the contact angles of natural rubber from 90 ° to ~ 72, 71, 58 and 52 ° when 3, 8, 12 and 20 wt% of maleic anhydride were incorporated, respectively. This modified rubber could absorb greater amounts of distilled water, ~ 22, 30, 40 and 60 wt%, respectively, as the amounts of maleic anhydride increases while the bare rubber could take less than 10 wt% of water. Moreover, this modified rubber could also absorb other polar liquids such as acetone and ethanol.

As found in a typical hydrogel, H-bonding between water and hydrophilic functional groups plays a role on water absorption. This mechanism is also expected to be responsible for water uptake found in this modified rubber. Decreasing of the weight of water swollen samples was monitored and found that it rapidly dropped within the first 4 days and then became almost unchanged. Moreover, water swollen samples with higher hydrophilicity revealed slower decay in weight. This result is correlated to degrees of H-bonding between water and maleic anhydride in samples. Additionally, the levels of water absorption and de-absorption are completely reversible when samples were cycled between soaking in water and heating in a 50°C oven.

Keyword: modified natural rubber, hydrogel, water absorbable materials

สารบัญ

	หน้า
บทสรุปสำหรับผู้บริหาร	1
บทคัดย่อ	4
abstract	5
สารบัญ	6
สารบัญตาราง	7
สารบัญรูป	8
บทที่ 1 บทนำ	9
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของการวิจัย	9
1.2 วัตถุประสงค์	9
1.3 ทฤษฎี แนวคิดในการทำวิจัย และผลงานที่เกี่ยวข้อง	10
บทที่ 2 วิธีการ	11
2.1 การกราฟต์มาลิกแอนไฮโดร	11
2.2 การสกัดมาลิกแอนไฮโดรและยางธรรมชาติส่วนที่ไม่เกิดการกราฟต์	11
2.3 การเตรียมตัวอย่างสำหรับวัดค่า contact angles และการวัดค่า contact angles	11
2.4 การเตรียมตัวอย่างเพื่อทดสอบความสามารถในการดูดซับและปลดปล่อยน้ำ	12
2.5 การคำนวณหาค่า water absorption	12
บทที่ 3 ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย	13
3.1 การเกิด crosslinking และเกาะติดของมาลิกแอนไฮโดรบนยางธรรมชาติ	13
3.2 ความสามารถในการดูดซับน้ำของไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติ	15
3.3 การปลดปล่อยน้ำของไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติ	19
3.4 ราคาของวัตถุดิบสำหรับไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติ	22
บทที่ 4 บทสรุป	23
4.1 สรุปผลการวิจัย	23
4.2 ข้อเสนอแนะเพื่อการทำวิจัยเพิ่มเติม	23
4.3 เอกสารอ้างอิง	25

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดงน้ำหนักที่หายไปเนื่องจากการละลายใน toluene ของตัวอย่าง	13
ตารางที่ 3.2 แสดงความสามารถในการละลายของมาเลอิกแอนไฮไดรในตัวทำละลายมีขั้ว	19
ตารางที่ 3.3 แสดงราคาคำนวณเฉพาะวัตถุดิบของไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติ	22

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 ปฏิบัติการแสดงการเติมมาลิอีกแอนไฮโดรลงบนโมเลกุลยางธรรมชาติ	10
รูปที่ 3.1 แสดงค่า contact angles ของยางตัวอย่างที่ผ่านการกราฟต์ด้วยมาลิอีกแอนไฮโดร	14
รูปที่ 3.2 แสดงปริมาณน้ำกลั่นที่ถูกดูดซับ	16
รูปที่ 3.3 แสดงการดูดซับน้ำสีแดงของยาง HNR 20	17
รูปที่ 3.4 แสดงปริมาณของเหลวที่ถูกดูดซับ	18
รูปที่ 3.5 การลดลงของน้ำหนักยาง HNR 3, 8, 12, 20 ที่ระยะเวลาต่างๆ	20
รูปที่ 3.6 ความสามารถในการดูดซับน้ำและปลดปล่อยน้ำของยาง HNR 12 และ 20	21

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและความเป็นมาของการวิจัย

ไฮโดรเจล เป็นวัสดุพอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำ มีความสามารถในการดูดซับและอุ้มน้ำไว้ได้อย่างน้อย 20 % ของน้ำหนัก การดูดซับน้ำของพอลิเมอร์ชนิดนี้เกิดจากการมีโครงสร้างของ hydrophilic function groups อยู่บนสายโซ่ และสายโซ่ของพอลิเมอร์ต้องมีการเชื่อมโยงกันเป็นตาข่ายหลวมๆ (loosed crosslinked network) เพื่อให้สามารถอุ้มน้ำไว้ได้ จากคุณสมบัติดังกล่าวไฮโดรเจลจึงถูกใช้เป็นตัวสำหรับดูดซับความชื้น เช่น วัสดุในผ้าอ้อมสำเร็จรูป ใช้เป็นเจลสำหรับให้อาหารพืช (ดินวิทยาศาสตร์) ใช้เป็นวัสดุช่วยรักษาความชุ่มชื้นในดิน ใช้เป็นเจลรักษาแผลไฟไหม้-น้ำร้อนลวก ใช้เป็นวัสดุช่วยลดการกัดเซาะดินบริเวณพื้นที่ลาดเอียง^{2,3} ฯลฯ โดยทั่วไปแล้วไฮโดรเจลจะผลิตมาจากพอลิเมอร์สังเคราะห์จำพวก polyvinyl alcohol, acrylate polymers และ copolymers ที่ประกอบด้วยโครงสร้างของ hydrophilic functional groups ในปริมาณสูงๆ ซึ่งพอลิเมอร์ดังกล่าวใช้ปิโตรเลียมเป็นวัตถุดิบเริ่มต้นในการผลิตทั้งสิ้น ทำให้การผลิตผลิตภัณฑ์กลุ่มไฮโดรเจลต้องขึ้นอยู่กับผลิตภัณฑ์จากปิโตรเลียมอยู่ตลอดเวลา ดังนั้นไฮโดรเจลที่จำหน่ายในประเทศไทยจึงมีราคาแพงและไม่ได้ถูกนำไปใช้ให้เกิดประโยชน์อย่างกว้างขวางมากนัก

การวิจัยเพื่อหากระบวนการนำยางธรรมชาติมาผลิตเป็นพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการดูดซับน้ำได้สูง น่าจะช่วยเพิ่มปริมาณการใช้ประโยชน์จากไฮโดรเจลได้ เนื่องจากไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติมีต้นทุนของวัตถุดิบที่ต่ำกว่า งานวิจัยนี้จึงน่าจะสร้างโอกาสที่จะพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ให้เป็นไฮโดรเจลที่ใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น ใช้ประโยชน์ทางการเกษตร ซึ่งในต่างประเทศถึงขั้นที่ใช้ไฮโดรเจลเป็นวัสดุสำหรับการปลูกพืชหรือปลูกสนามหญ้าบนชั้นคาบฟ้าของตึกต่างๆ แทนการใช้ดินเพื่อลดน้ำหนักและเพื่อความสะดวกในการดูแลรักษาเนื่องจากไฮโดรเจลจะค่อยๆปล่อยน้ำที่ถูกดูดซับเอาไว้ภายในออกมา⁴

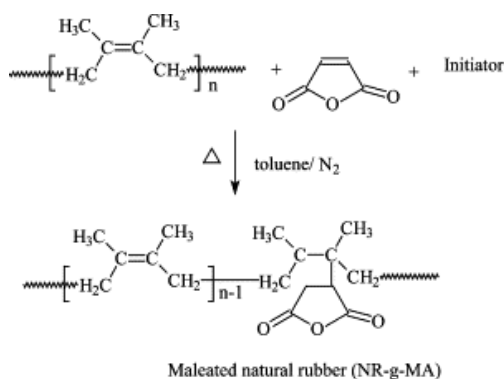
1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียมยางธรรมชาติให้เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติแบบไฮโดรเจล

1.3 ทฤษฎี แนวคิดในการทำวิจัย และผลงานที่เกี่ยวข้อง

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำเนื่องจากมีความเป็น hydrophilic ต่ำมากเพราะโครงสร้างของโมเลกุลไม่มีขั้วและมี CH_3 เป็น side groups ดังนั้นการจะนำยางธรรมชาติมาเตรียมเป็นไฮโดรเจลจะต้องมีการปรับปรุงยางธรรมชาติโดยการเติมหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็น hydrophilic ลงบนโมเลกุลของยาง ตัวอย่างของหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็น hydrophilic ได้แก่ ไฮดรอกซิล, คาร์บอกซิล, คีโตน, อะซิเตท, มาลิกแออนไฮไดร ฯลฯ การเติมหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ลงบนยางทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันและการกราฟต์บนสายโซ่ของโมเลกุลยาง อย่างไรก็ตามมีรายงานว่าการใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้นจะควบคุมชนิดและปริมาณการเกาะติดของหมู่ฟังก์ชันได้ยาก อีกทั้งยังเกิดการตัดโมเลกุลยางขึ้นอีกด้วยทำให้ความยาวของสายโซ่หลังเกิดปฏิกิริยาลดลง⁵⁻⁷ ส่วนการกราฟต์นั้นสามารถเลือกเติมหมู่ฟังก์ชันที่เฉพาะเจาะจงและควบคุมปริมาณการเกาะติดได้ง่าย นอกจากนั้นความยาวของสายโซ่ยางธรรมชาติยังคงที่อีกด้วย⁸⁻¹⁰

การกราฟต์หมู่ฟังก์ชันที่ทำกันอย่างแพร่หลายเพื่อช่วยเพิ่มความเป็น hydrophilic ให้กับโมเลกุลของยางธรรมชาติคือการกราฟต์มาลิกแออนไฮไดร⁸ ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยาแสดงการเติมมาลิกแออนไฮไดรลงบนโมเลกุลยางธรรมชาติ

มีรายงานว่ากระบวนการนี้สามารถทำได้ทั้งในรูปแบบของ rubber solution และ rubber melt โดยรูปแบบ rubber melt จะให้ปริมาณการกราฟต์สูงกว่าและเกิดเจลต่ำกว่า^{9,10} ซึ่งเป็นผลดีเนื่องจากทำให้เกิดโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นตาข่าย hydrophilic ที่เกาะกันอย่างหลวมๆ ส่งผลให้มีความยืดหยุ่นสำหรับอุ้มน้ำได้สูงกว่าการเตรียมแบบ rubber solution

บทที่ 2

วิธีการ

2.1 การกราฟต์มาลิกแอนไฮโดร

งานวิจัยนี้ใช้วิธีการกราฟต์มาลิกแอนไฮโดรบนสายโซ่ยางธรรมชาติ STR 5L ในสภาวะหลอมด้วยเครื่อง Thermo Haake Rheomix โดยใช้ fill factor เท่ากับ 0.7 โรเตอร์ชนิด Banbury rotors ที่ความเร็วรอบ 60 rpm อุณหภูมิของห้องผสมเท่ากับ 135°C เป็นระยะเวลา 12 นาที ซึ่งใช้ปริมาณของมาลิกแอนไฮโดรแตกต่างกัน 5 ปริมาณคือ 0, 3, 8, 12 และ 20 % โดยน้ำหนัก จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้จากกระบวนการดังกล่าว (แทนด้วย hydrophilic natural rubber, HNR 0 – 20 ตามลำดับ) วางไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 18 ชม. ก่อนนำไปใช้

2.2 การสกัดมาลิกแอนไฮโดรและยางธรรมชาติส่วนที่ไม่เกิดการกราฟต์

เพื่อให้แน่ใจว่าผลการทดลองที่พบมิได้เกิดขึ้นเนื่องจากองค์ประกอบที่อยู่นอกเหนือจาก network ของสายโซ่ยางธรรมชาติที่เกิดการกราฟต์ ผู้วิจัยได้สกัดโมเลกุลมาลิกแอนไฮโดรและสายโซ่ยางธรรมชาติส่วนที่ไม่ได้เกิดการกราฟต์ออกจากระบบ โดยแช่ตัวอย่างที่ได้จากการเตรียมด้วยกระบวนการในข้อ 2.1 (ยกเว้นตัวอย่างที่มีมาลิกแอนไฮโดรเท่ากับ 0 % โดยน้ำหนัก จะข้ามไปขั้นตอน 2.3 เลย) ปริมาณ 50 กรัม ใน toluene 500 มล. แล้วคนเป็นระยะๆ เป็นเวลานาน 48 ชม. ซึ่งนานเพียงพอที่จะทำลายมาลิกแอนไฮโดรและยางธรรมชาติส่วนที่ไม่เกิดการกราฟต์ออกไป จากนั้นแยกเอาเฉพาะส่วนที่ไม่ละลายใน toluene วางแผ่ให้กระจายในจานแก้วเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 ซม. แล้วนำไปอบให้แห้งภายใต้สุญญากาศที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 24 ชม. ก่อนนำไปใช้ ซึ่งหลังจากที่แช่ตัวอย่างใน toluene แล้ว ยังสามารถคำนวณหา % น้ำหนักที่หายไปของตัวอย่างได้จากสมการ

$$\% \text{ นน. ที่หายไป} = (\text{นน. ก่อนแช่} - \text{นน. หลังแช่}) \times 100 / \text{นน. ก่อนแช่}$$

ซึ่ง % น้ำหนักที่หายไปของตัวอย่างสามารถสะท้อนปริมาณการเกิด crosslinking ในตัวอย่างยางที่ผ่านกระบวนการกราฟต์ได้

2.3 การเตรียมตัวอย่างสำหรับวัดค่า contact angles และการวัดค่า contact angles

ยางตัวอย่างที่ผ่านการสกัดส่วนที่ไม่ใช้องค์ประกอบของโครงสร้าง hydrophilic network ออกแล้วตามวิธีในข้อ 2.2 ถูกนำไปรีดด้วยเครื่อง two roll mill แล้วตัดเป็นแผ่นฟิล์มบางๆ ขนาดประมาณ

1.5 x 3 x 0.1 ซม. เพื่อให้สามารถวางบน glass slide ได้ นำฟิล์มยางตัวอย่างที่วางบน glass slide ไปอบภายใต้สุญญากาศที่อุณหภูมิ 60°C นาน 18 ชม. เพื่อให้ผิวหน้าเรียบ จากนั้นวางทิ้งไว้ให้เย็นก่อนนำไปวัดค่า contact angles ด้วยเครื่อง Tantec contact angle meter ในสภาวะความชื้นและอุณหภูมิห้อง ซึ่งใช้เทคนิค half angle ในการวัดค่ามุม (Sessile drop) ของน้ำกลั่น โดยค่า contact angles ที่รายงานในงานวิจัยเป็นค่าเฉลี่ยจากค่า contact angles อย่างน้อย 10 ค่า จากขั้นตอนอย่างน้อย 2 ครั้ง

2.4 การเตรียมตัวอย่างเพื่อทดสอบความสามารถในการดูดซับและปลดปล่อยน้ำ

ชิ้นตัวอย่างยางที่ผ่านการสกัดมาลิกแอ็นไฮโดรและสายโซ่ของยางธรรมชาติส่วนที่ไม่เกิดการกราฟต์ออกแล้ว(ตามวิธีในข้อ 2.2)หนัก 5.0 กรัม ถูกนำมาผ่านเครื่อง two roll mill ทั้งหมด 5 ครั้ง เพื่อรีดให้เป็นแผ่นบางๆที่มีความหนา ~ 1 มม. เพื่อควบคุมให้มีพื้นที่ผิวใกล้เคียงกัน แล้วนำไปแช่ในบีกเกอร์ที่มีน้ำกลั่นอยู่ 300 มล. เพื่อทดสอบการดูดซับน้ำ ส่วนตัวอย่างที่จะทดสอบความสามารถในการปลดปล่อยน้ำจะถูกวางบนพื้นราบในสภาวะความชื้นและอุณหภูมิห้องโดยมิให้แผ่นยางพับซ้อนกัน แล้วติดตามการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนัก

2.5 การคำนวณหาค่า water absorption

คือการหามวลของน้ำที่ถูกดูดซับอยู่ในตัวอย่างต่อมวลรวมของตัวอย่างในขณะบวมน้ำ
คำนวณโดยใช้สมการด้านล่าง

$$\text{water absorption (\%)} = (\text{นน.บวมน้ำ} - \text{นน.ก่อนแช่น้ำ}) \times 100 / \text{นน.บวมน้ำ}$$

บทที่ 3

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

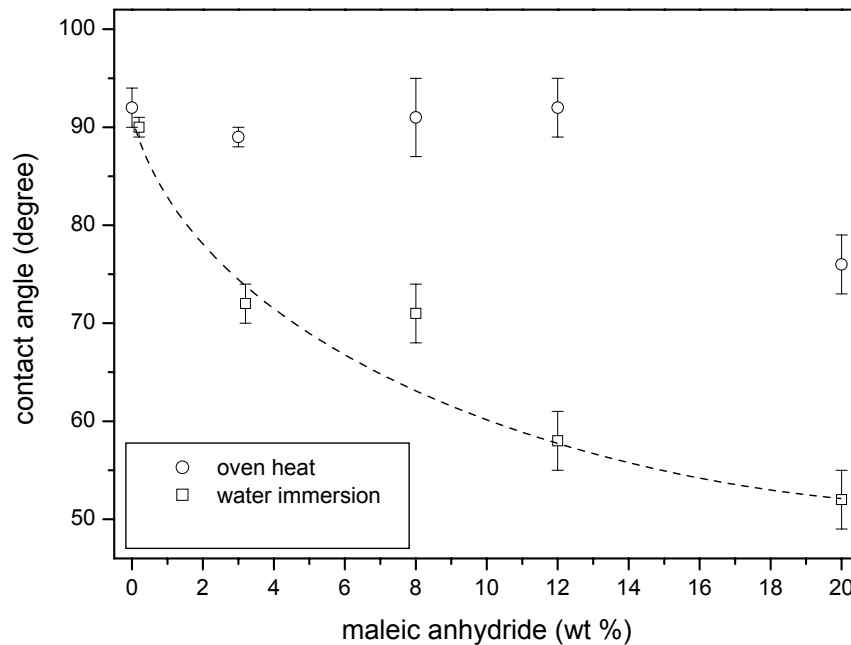
3.1 การเกิด crosslinking และเกาะติดของมาลิกแอนไฮโดรบนยางธรรมชาติ

ดังที่ได้กล่าวถึงในตอนต้นว่า กระบวนการกราฟต์มาลิกแอนไฮโดรบนสายโซ่ยางธรรมชาติ STR 5L อาจเกิดการเจลขึ้นเนื่องจาก crosslinking ที่เกิดขึ้นระหว่างสายโซ่ยางธรรมชาติ⁸ เพื่อตรวจสอบปริมาณเจลที่เกิดขึ้น ยางตัวอย่างที่ผ่านการผสมด้วยเครื่อง Thermo Haake Rheomix ถูกนำมาแช่ใน toluene แล้วคำนวณหา % น้ำหนักที่หายไป โดยคาดว่าหากในตัวอย่างมีปริมาณ crosslinks เพิ่มขึ้น ตัวอย่างนั้นจะละลายใน toluene ได้ลดลง ทำให้มีน้ำหนักส่วนที่สูญเสียไปลดลงด้วย ซึ่งผลการทดลองที่แสดงในตารางที่ 3.1 แสดงให้เห็นว่า ตัวอย่าง HNR 0 ซึ่งเป็นยางที่ไม่มีการเติมมาลิกแอนไฮโดร (แต่ได้ผ่านเครื่อง Thermo Haake Rheomix เช่นเดียวกับตัวอย่างอื่น) ละลายใน toluene จนหมด นั่นคือไม่มี crosslinking เกิดขึ้นในโครงสร้าง แต่เมื่อตัวอย่างมีมาลิกแอนไฮโดรในปริมาณที่เพิ่มขึ้น แนวโน้มของน้ำหนักที่หายไปจะลดลง ผลการทดลองนี้จึงบ่งชี้ว่ามี crosslinking เกิดขึ้นในตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการกราฟต์มาลิกแอนไฮโดรด้วยเครื่อง Thermo Haake Rheomix

ตารางที่ 3.1 แสดงน้ำหนักที่หายไปเนื่องจากการละลายใน toluene ของตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการกราฟต์

คอมพาวด์	% weight loss
HNR 0	100
HNR 3	20
HNR 8	10
HNR 12	15
HNR 20	10

เพื่อตรวจสอบการเกาะติดของมาลิกแอนไฮโดรบนสายโซ่ยางธรรมชาติ STR 5L ยางตัวอย่างที่ผ่านการสกัดเอามาลิกแอนไฮโดรและสายโซ่ของยางธรรมชาติส่วนที่ไม่เกิดการกราฟต์ออก ถูกนำมาเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มสำหรับวัดค่า contact angles โดยค่า contact angles ของหยดน้ำกลั่นบนผิวตัวอย่างจะสามารถบ่งชี้ความเป็น hydrophilic ที่เกิดจากปริมาณโมเลกุลของมาลิกแอนไฮโดรที่เกาะติดอยู่บนสายโซ่ยางธรรมชาติได้ โดยค่า contact angles ที่ลดลงแสดงถึงความเป็น hydrophilic ที่สูงขึ้นของตัวอย่าง



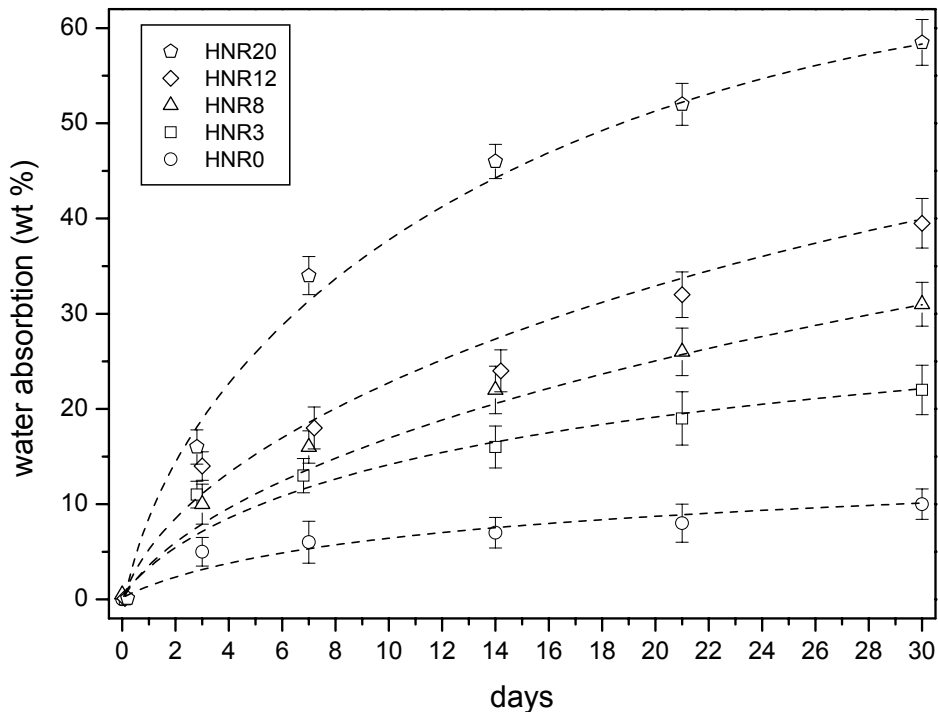
รูปที่ 3.1 แสดงค่า contact angles ของยางตัวอย่างที่ผ่านการกราฟต์ด้วยมาลิกแอนไฮไดรด์ เส้นประแสดงแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่า contact angles ของตัวอย่างที่ผ่านการแช่น้ำกลั่น

จากรูปที่ 3.1 หากพิจารณาค่า contact angles ของฟิล์มตัวอย่างหลังจากที่ผ่านการอบในตู้อบ (สัญลักษณ์วงกลม) ซึ่งเป็นขั้นตอนหนึ่งในการเตรียมฟิล์มเพื่อใช้วัดค่า contact angles พบว่าตัวอย่างที่มีปริมาณมาลิกแอนไฮไดรด์ 3 – 12 wt% แทบจะให้ค่า contact angles ที่ไม่แตกต่างกันและไม่แตกต่างจากตัวอย่างที่ไม่ผ่านการกราฟต์ (มาลิกแอนไฮไดรด์เท่ากับ 0 wt%) ยกเว้นแต่ตัวอย่างที่ใช้มาลิกแอนไฮไดรด์เท่ากับ 20 wt% ที่มีความเป็น hydrophilic มากกว่าตัวอย่างอื่นๆ อย่างไรก็ตามเมื่อนำฟิล์มตัวอย่างดังกล่าวไปแช่ในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้องนาน 24 ชม. กลับพบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่า contact angles ให้เห็น กล่าวคือตัวอย่างที่มีปริมาณมาลิกแอนไฮไดรด์มากกว่าจะมีความเป็น hydrophilic สูงกว่าอย่างชัดเจน โดยค่า contact angle ลดลงจากประมาณ 90 องศาสำหรับตัวอย่าง HNR 0 ลงเหลือประมาณ 52 องศาสำหรับตัวอย่าง HNR 20 ทั้งนี้คาดว่าสาเหตุที่ค่า contact angles ของพื้นผิวตัวอย่างหลังจากการอบมิได้แสดงแนวโน้มความเป็น hydrophilic ตามปริมาณมาลิกแอนไฮไดรด์ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากในขณะอบนั้นมาลิกแอนไฮไดรด์บริเวณบนพื้นผิวตัวอย่างมีการ

เคลื่อนที่จากพื้นผิวไปอยู่ในระดับที่ลึกลงไป ทำให้ไม่สามารถตรวจพบมาลิกแอนไฮโดรส่วนดังกล่าวได้ ค่า contact angles ที่วัดได้จากตัวอย่างที่มีปริมาณมาลิกแอนไฮโดร 3, 8 และ 12 wt% จึงมีค่าไม่แตกต่างจากยางธรรมชาติธรรมดา แต่หลังจากที่ผ่านการแช่น้ำจะกระตุ้นมาลิกแอนไฮโดรให้เคลื่อนที่กลับขึ้นมาบนพื้นผิวของตัวอย่าง ทำให้สังเกตเห็นว่าตัวอย่างที่ผ่านการกราฟต์มีค่า contact angles ลดต่ำลงกว่ายางธรรมชาติปกติ อันเนื่องการเคลื่อนที่ของมาลิกแอนไฮโดรดังกล่าวเกิดขึ้นเพื่อลดพลังงานอิสระที่พื้นผิว (interfacial free energy) ซึ่งเป็นพฤติกรรมปกติที่พบได้ทั่วไปในพอลิเมอร์ที่มี hydrophilic functional groups เป็นองค์ประกอบ^{5,7} ดังนั้นผลการทดลองนี้จึงแสดงให้เห็นว่า การใช้เครื่อง Thermo Haake Rheomix สามารถทำให้เกิดการกราฟต์ของมาลิกแอนไฮโดรบนโมเลกุลยางธรรมชาติได้และแนวโน้มการลดลงของค่า contact angles ตามปริมาณมาลิกแอนไฮโดรที่เพิ่มขึ้นบ่งชี้ได้ว่า ปริมาณการเกาะติดของมาลิกแอนไฮโดรน่าจะมากขึ้นด้วย ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่มีผู้รายงานไว้ก่อนหน้านี้ กล่าวคือปริมาณการเกาะติดของมาลิกแอนไฮโดรบนยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการกราฟต์โดยสภาวะหลอม จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของมาลิกแอนไฮโดรที่มีในระบบ⁹ นอกจากนี้การที่พบว่าตัวอย่างที่มีปริมาณมาลิกแอนไฮโดร 3 – 12 wt% ให้ค่า contact angle (หลังผ่านการอบในสุญญากาศ) ที่ใกล้เคียงกันและไม่แตกต่างจากตัวอย่างมาลิกแอนไฮโดรเท่ากับ 0 wt% ยังบ่งชี้ด้วยว่า ตัวอย่างที่ผ่านการสกัดมาลิกแอนไฮโดรและสายโซ่ของยางธรรมชาติส่วนที่ไม่เกิดการกราฟต์ออกแล้วนั้นปราศจากการเจือปนของ toluene

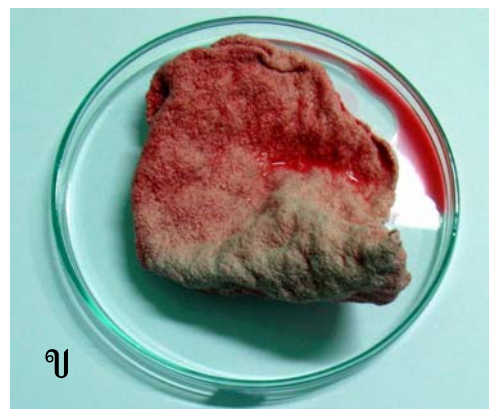
3.2 ความสามารถในการดูดซับน้ำของไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติ

เพื่อทดสอบว่าตัวอย่าง HNR ที่เตรียมได้ สามารถดูดซับน้ำไว้ในโครงสร้าง hydrophilic network ได้ ขึ้นตัวอย่างของ HNR (ที่ผ่านการสกัดมาลิกแอนไฮโดรและสายโซ่ของยางธรรมชาติส่วนที่ไม่เกิดการกราฟต์ออก) ถูกนำไปแช่ในน้ำกลั่น แล้วติดตามการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักของตัวอย่าง ผลการทดลองในรูปที่ 3.2 แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติปกติ (HNR 0) สามารถดูดซับน้ำได้เพียงเล็กน้อยคือน้อยกว่า 10% โดยน้ำหนัก แม้ระยะเวลาจะผ่านไปกว่า 4 สัปดาห์ ขณะที่ยางธรรมชาติที่ผ่านการปรับให้โมเลกุลมีความเป็น hydrophilic สูงขึ้นสามารถดูดซับน้ำได้มากขึ้นและเร็วขึ้นตามปริมาณของมาลิกแอนไฮโดร โดยตัวอย่างยาง HNR 20 มีความสามารถในการดูดซับน้ำได้สูงที่สุดคือประมาณ 60 % โดยน้ำหนัก เมื่อระยะเวลาผ่านไป 30 วัน และแนวโน้มของผลการทดลองนี้บ่งชี้ว่ายาง HNR 20 ยังสามารถดูดซับน้ำเพิ่มขึ้นได้อีกหากยังคงทำการทดลองต่อไปเรื่อยๆ



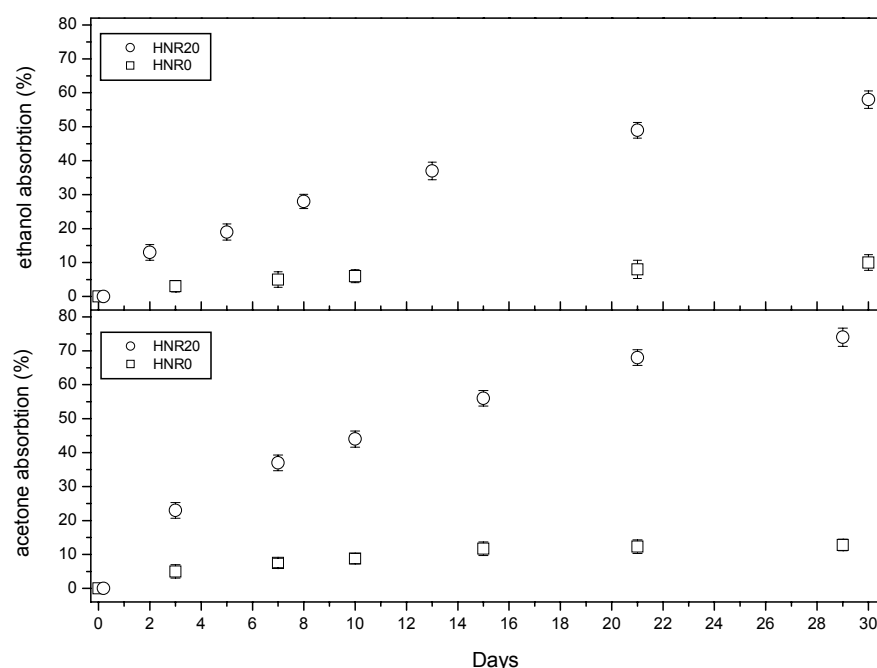
รูปที่ 3.2 แสดงปริมาณน้ำกลั่นที่ถูกดูดซับโดยตัวอย่างที่ระยะเวลาต่างๆ ค่าที่แสดงในรูปเป็นค่าเฉลี่ยจากสองตัวอย่างเป็นอย่างน้อย เส้นประแสดงแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับไว้ในตัวอย่าง

เพื่อให้สังเกตเห็นการดูดซับน้ำที่ชัดเจนขึ้น ตัวอย่างของ HNR 20 ได้ถูกนำมาแช่ในน้ำสีแดงเป็นระยะเวลา 21 วัน เพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลง รูปที่ 3.3 ก แสดงให้เห็นลักษณะของตัวอย่างก่อนแช่น้ำสี ซึ่งจะมีลักษณะเป็นแผ่นบาง สีน้ำตาลอ่อนที่โปร่งแสง แต่หลังจากผ่านการแช่น้ำสีจะเกิดการบวมพองอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนั้นยังที่บวมและมีสีเปลี่ยนไปจากเดิม (รูปที่ 3.3 ข) ส่วนตัวอย่าง HNR 3, 8 และ 12 มีลักษณะการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับ HNR 20 จึงไม่นำรูปมาแสดง ผลการทดลองนี้จึงสนับสนุนผลการดูดซับน้ำของตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.3 แสดงการดูดซับน้ำสีแดงของยาง HNR 20; รูป ก: ก่อนแช่น้ำสี, รูป ข: หลังแช่น้ำสี

เพื่อเป็นการยืนยันว่า ความสามารถในการดูดซับน้ำที่พบในยาง HNR เกิดจากโครงสร้าง hydrophilic network ของยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ของเหลวชนิดอื่นที่มีคุณสมบัติเป็น polar solvent ได้แก่ acetone และ ethanol ได้ถูกนำมาทดสอบการถูกดูดซับในยาง HNR เช่นเดียวกับน้ำกลั่น โดย HNR 0 และ 20 ถูกใช้เพื่อเป็นตัวแทนของยางธรรมชาติไฮโดรฟิลิกทั้งหมด เช่นเดียวกับตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองที่ผ่านมา ยางตัวอย่างถูกนำไปแช่ในบีกเกอร์ที่มี ethanol และ acetone อยู่ 300 มล โดยระวังมิให้แผ่นยางพับซ้อนกัน แล้วติดตามน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของชิ้นตัวอย่าง และได้แสดงผลการทดลองนี้ในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 แสดงปริมาณของเหลวที่ถูกดูดซับที่ระยะเวลาต่างๆ ค่าที่แสดงในรูปเป็นค่าเฉลี่ยจากสองตัวอย่างเป็นอย่างน้อย

ผลการทดลองในรูปที่ 3.4 แสดงให้เห็นว่า เมื่อสิ้นสุดการทดลอง ขาง HNR 0 ซึ่งเป็นยางธรรมชาติที่ไม่มีการกราฟต์นั้นมีความสามารถในการดูดซับ ethanol และ acetone ได้น้อยมากและใกล้เคียงกับความสามารถในการดูดซับน้ำกลั่นที่แสดงไว้ในรูปที่ 3.2 ด้วย คือต่ำกว่า 10% โดยน้ำหนัก ส่วนผลการทดลองของขาง HNR 20 แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า acetone ถูกดูดซับในยางตัวอย่างได้ประมาณ 75% โดยน้ำหนัก และความสามารถในการดูดซับ ethanol ของขาง HNR 20 มีค่าใกล้เคียงกับความสามารถในการดูดซับน้ำกลั่นที่แสดงในรูปที่ 3.2 คือประมาณ 60% โดยน้ำหนัก ดังนั้นผลการทดลองที่ได้จากตัวอย่าง HNR 0 จึงยืนยันได้ว่า หากโครงสร้างของยางธรรมชาติไม่มีมาลิคแอนไฮไดรด์กราฟต์อยู่ จะดูดซับของเหลวที่เป็น polar ได้น้อยมาก และผลการทดลองของขาง HNR 20 สนับสนุนว่าการดูดซับของเหลวคือ น้ำกลั่น, ethanol และ acetone นั้น เกิดขึ้นจากโครงสร้าง hydrophilic network ของยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยมาลิคแอนไฮไดรด์

เพื่ออธิบายผลการทดลองที่พบว่า acetone ถูกดูดซับโดยขาง HNR 20 ได้มากกว่า น้ำกลั่น และ ethanol ผู้วิจัยได้ทดลองเพื่อหาความสามารถในการละลายของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ในของเหลว 3 ชนิด

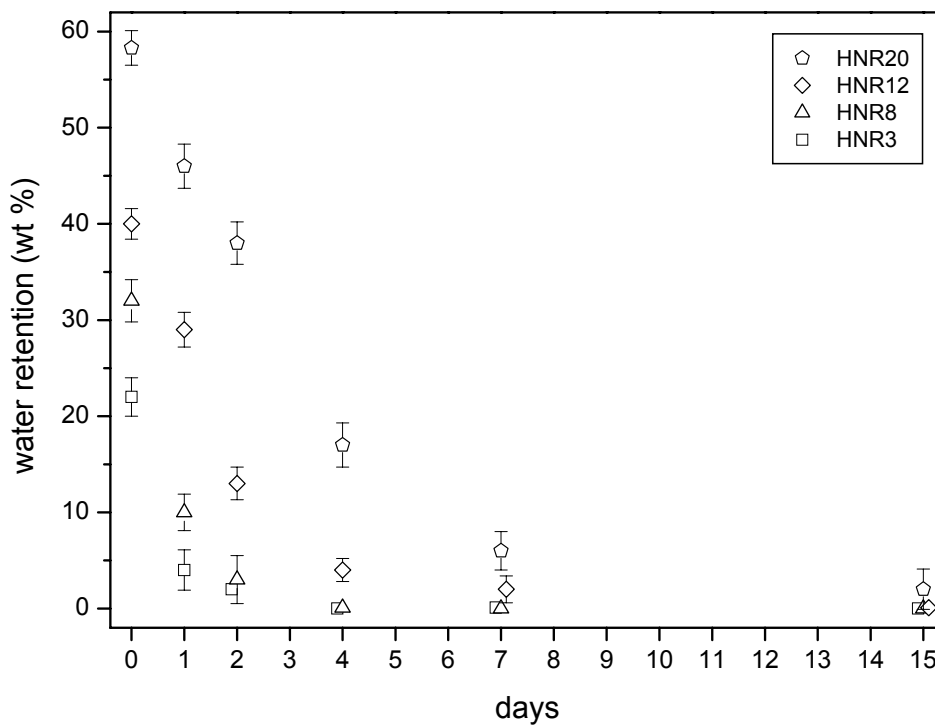
ดังกล่าว โดยเติมมาเลอิกแอนไฮไดรตามปริมาณที่ระบุในตารางที่ 3.2 ลงในของเหลวทั้งสามที่มีปริมาตร 100 มล แล้วปล่อยทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที พบว่ามาเลอิกแอนไฮไดรสามารถละลายได้ดีที่สุดใน acetone ส่วนในน้ำกลั่น และ ethanol นั้น มีความสามารถในการละลายที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งความสามารถในการละลายที่แสดงให้เห็นในตารางที่ 3.2 นี้ บ่งชี้ถึงความเข้ากันได้ (compatibility) ระหว่างมาเลอิกแอนไฮไดรกับของเหลวทั้งสามชนิดดังกล่าว ผลการทดลองนี้จึงสามารถอธิบายความแตกต่างของการดูดซับของเหลวสามชนิดดังกล่าวตามที่แสดงในรูปที่ 3.2 และ 3.4 ได้อย่างชัดเจน

ตารางที่ 3.2 แสดงความสามารถในการละลายของมาเลอิกแอนไฮไดรในตัวทำละลายมีขั้ว

มาเลอิกแอนไฮไดร	น้ำกลั่น	ethanol	acetone
น้ำหนักเริ่มต้น (g)	3.95	3.99	3.95
น้ำหนักที่เหลือ (g)	1.94	2.20	ละลายหมด
การละลายในตัวทำละลาย (%)	51	45	100

3.3 การปลดปล่อยน้ำของไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติ

หลังจากพบว่าโครงสร้าง hydrophilic network ของยาง HNR สามารถดูดซับน้ำได้แล้ว ผู้วิจัยได้ทำการทดลองต่อไปเพื่อทดสอบว่า น้ำกลั่นที่ถูกดูดซับอยู่ในยาง HNR นั้นถูกปลดปล่อยออกมาได้ (เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ประโยชน์ทางเกษตรกรรม) โดยใช้ตัวอย่างยาง HNR 3, 8, 12 และ 20 ที่ผ่านการแช่น้ำนาน 30 วัน โดยนำมาวางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิและสภาวะความชื้นของห้องแล้วติดตามการลดลงของน้ำหนัก

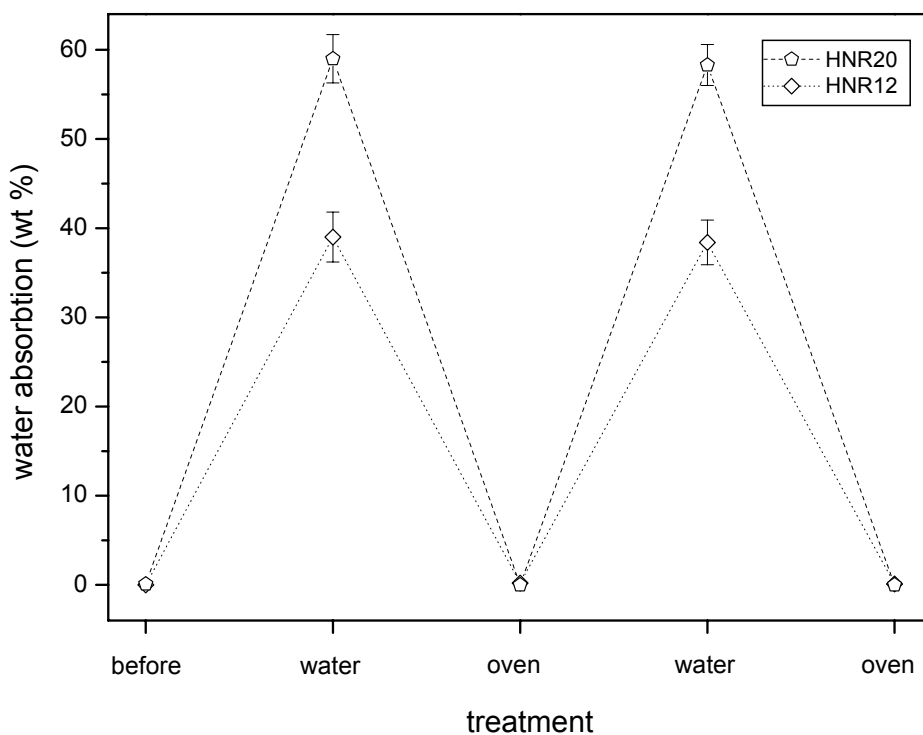


รูปที่ 3.5 การลดลงของน้ำหนักยาง HNR 3, 8, 12, 20 ที่ระยะเวลาต่างๆ ค่าที่แสดงในรูปเป็นค่าเฉลี่ยจากสองตัวอย่างเป็นอย่างน้อย

จากผลการทดลองที่แสดงในรูปที่ 3.5 คาดว่าการลดลงของน้ำหนักตัวอย่างเกิดจากการระเหยของน้ำออกจากยาง HNR ซึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในระยะเวลา 4 วันแรก หลังจากนั้นจะช้าลง อนึ่งหากพิจารณาความสามารถในการระเหยของน้ำออกจากโครงสร้าง hydrophilic network ของยางตัวอย่างแล้ว คาดว่า H-bonding ระหว่างโมเลกุลน้ำกับมาลิกแอนไฮไดรด์ที่กราฟต์อยู่บนสายโซ่ยางธรรมชาติ น่าจะเป็นปัจจัยหลักที่มีอิทธิพล^{1,2} กล่าวคือหลังจากตัวอย่างยาง HNR ผ่านการดูดซับน้ำกลั่นมาแล้ว ส่งผลให้มีปริมาณน้ำใน โครงสร้าง hydrophilic network อยู่มาก ดังนั้นโมเลกุลน้ำจึงมีมากเกินไปสำหรับการเกิด H-bonding กับมาลิกแอนไฮไดรด์ (น้ำส่วนเกินถูกดูดเข้ามาด้วย cohesive force) โมเลกุลน้ำส่วนที่มากเกินไปดังกล่าวจึงสามารถระเหยได้โดยง่าย แต่หลังจากที่โมเลกุลน้ำส่วนดังกล่าวระเหยไปจนหมด จะเหลือเฉพาะโมเลกุลน้ำส่วนที่เกิด H-bonding กับมาลิกแอนไฮไดรด์ การระเหยของโมเลกุลน้ำส่วนนี้จะเกิดได้ยากขึ้น จึงสังเกตพบว่าอัตราการปลดปล่อยน้ำในระยะเวลา

หลังจากวันที่ 4 มีค่าลดลง นอกจากนั้นผลการทดลองในรูปแบบนี้ได้แสดงให้เห็นด้วยว่า ตัวอย่าง HNR 20 (มีปริมาณมาลิกแอนไฮไดรสูง สามารถเกิด H-bonding กับโมเลกุลน้ำได้มาก) ยังคงมีน้ำส่วนหนึ่งถูกดูดซับอยู่ในโครงสร้าง hydrophilic network แม้ระยะเวลาของการทดลองจะล่วงเลยไปถึง 15 วัน ซึ่งผลการทดลองนี้น่าจะสนับสนุนสมมุติฐานของการเกิด H-bonding ระหว่างโมเลกุลน้ำกับมาลิกแอนไฮไดรข้างต้นได้

เพื่อทดสอบว่าความสามารถในการดูดซับน้ำและปลดปล่อยน้ำของไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติที่ได้จากงานวิจัยนี้ สามารถเกิดขึ้นซ้ำไป-ซ้ำมาได้ ยาง HNR 12 และ 20 ถูกนำไปแช่น้ำกลั่นเป็นเวลา 30 วัน แล้วนำไปอบจนแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 50°C นาน 18 ชม. จากนั้นนำไปแช่น้ำกลั่นและอบในตู้อบเหมือนเดิมซ้ำอีกรอบ เพื่อหาความสามารถในการดูดซับและปลดปล่อยน้ำ



รูปที่ 3.6 ความสามารถในการดูดซับน้ำและปลดปล่อยน้ำของยาง HNR 12 และ 20

จากผลการทดลองที่แสดงในรูปที่ 3.6 พบว่าหลังจากขึ้นตัวอย่างของยาง HNR 12 และ 20 ผ่านการแช่น้ำนาน 30 วันแล้วนั้น ความสามารถในการดูดซับน้ำของยางอยู่ในระดับที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้

รายงานไว้ในรูปที่ 3.2 คือ ~ 40 และ 60% โดยน้ำหนักตามลำดับ จากนั้นเมื่อนำตัวอย่างดังกล่าวเข้าอบที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลานาน 18 ชม. พบว่าน้ำที่ถูกดูดซับไว้สามารถระเหยออกได้ทั้งหมด (ค่า water absorption เท่ากับ 0) ผลการทดลองนี้จึงสนับสนุนสมมติฐานของการเกิด H-bonding ระหว่างน้ำกับมาลิกแอโนไฮโดรที่กล่าวถึงมาแล้วด้วยเช่นกัน (อุณหภูมิที่สูงขึ้นจะช่วยสลาย H-bonding ที่เกิดขึ้น ทำให้น้ำระเหยได้ง่ายขึ้น) และเมื่อทำการทดลองซ้ำอีก 1 รอบ ก็พบแนวโน้มของการทดลองเช่นเดิม

หากพิจารณาน้ำหนักหลังผ่านการอบแห้งทั้งสองครั้งของตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองนี้ จะพบว่าอยู่ในระดับเดียวกันและอยู่ในระดับเดียวกับน้ำหนักก่อนการแช่น้ำด้วย ผลการทดลองนี้บ่งชี้ว่าไม่มีการสูญเสียโมเลกุลของมาลิกแอโนไฮโดรและยางธรรมชาติออกจากยางตัวอย่างเลยแม้แต่น้อยตลอดระยะเวลาที่ทำการทดลอง ซึ่งสนับสนุนว่า มาลิกแอโนไฮโดรที่มีอยู่ในตัวอย่าง HNR นั้น เกิดการกราฟต์กับสายโซ่ยางธรรมชาติและสายโซ่ของยางธรรมชาติที่เกิดการกราฟต์นั้นมีการเกิด crosslinking กัน

3.4 ราคาของวัตถุดิบสำหรับไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติ

ข้อมูลในตารางที่ 3.3 แสดงราคาค่าต้นทุนวัตถุดิบของไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากงานวิจัย ซึ่งจะเห็นได้ว่าการใช้สารเคมีเพียงชนิดเดียวนั้นคือ มาลิกแอโนไฮโดร ร่วมกับยางธรรมชาติ ดังนั้นราคาค่าต้นทุนวัตถุดิบจึงขึ้นอยู่กับราคาของมาลิกแอโนไฮโดร (มาลิกแอโนไฮโดร ราคา กก.ละ 1,250 บาท ยางธรรมชาติ STR 5L ราคา กก.ละ 89 บาท, ใช้ราคาส่งออก F.O.B. เฉลี่ยของเดือนมีนาคม 2551) โดยไฮโดรเจลสูตรที่สามารถดูดซับน้ำได้สูงสุดนั้นมีราคาประมาณ 321 บาท/กก. ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับไฮโดรเจลจากพอลิเมอร์สังเคราะห์ซึ่งมีราคา 500 – 800 บาท/กก.(ไฮโดรเจลที่ใช้เป็นดินวิทยาศาสตร์) แล้วนั้น ไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติที่ได้จากงานวิจัยมีราคาของวัตถุดิบต่ำกว่า (ยังไม่รวมต้นทุนที่เกิดจากกระบวนการผลิต)

ตารางที่ 3.3 แสดงราคาค่าต้นทุนเฉพาะวัตถุดิบของไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติ

สูตร	บาท / กก.
HNR 0	89
HNR 3	124
HNR 8	182
HNR 12	228
HNR 20	321

บทที่ 4

บทสรุป

4.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ปรับปรุงยางธรรมชาติจากการเป็นวัสดุที่ดูดซับน้ำได้น้อยคือไม่เกิน 10% โดยน้ำหนัก ให้มีคุณสมบัติเป็นไฮโดรเจลที่สามารถดูดซับน้ำได้สูงขึ้นกว่าเดิม ~ 6 เท่า ด้วยการกราฟต์มาลิกแอโนไฮโดรลงบนสายโซ่ยางธรรมชาติในสภาวะหลอม คาดว่ายางที่เตรียมได้น่าจะมีลักษณะของโครงสร้าง hydrophilic network ที่ประกอบด้วยสายโซ่ของยางธรรมชาติและมีโมเลกุลมาลิกแอโนไฮโดรเกาะติดอยู่ ดังนั้นจำนวนโมเลกุลของมาลิกแอโนไฮโดรจึงเป็นปัจจัยในการกำหนดความเป็น hydrophilic และความสามารถในการดูดซับน้ำของไฮโดรเจลที่เตรียมได้ ซึ่งพบว่าเมื่อความเป็น hydrophilic ของตัวอย่างที่เตรียมได้สูงขึ้น ความสามารถในการดูดซับน้ำก็จะสูงขึ้นด้วยและยางที่เตรียมได้ยังสามารถดูดซับของเหลวอื่นๆ (acetone และ ethanol) ที่มีความเป็น polar ได้อีกด้วย

การทดสอบการปลดปล่อยน้ำออกจากยางตัวอย่างให้ผลการทดลองที่สนับสนุนการเกิด H-bonding ระหว่างมาลิกแอโนไฮโดรกับน้ำ กล่าวคือน้ำสามารถระเหยออกจากโครงสร้าง hydrophilic ได้อย่างรวดเร็วในช่วงแรก คาดว่าเนื่องจากมีปริมาณน้ำอยู่มากเกินพอเมื่อเปรียบเทียบกับโมเลกุลมาลิกแอโนไฮโดร ดังนั้นโมเลกุลของน้ำส่วนหนึ่งจึงมิได้ถูกยึดเหนี่ยวด้วย H-bonding การระเหยของน้ำส่วนนี้จึงเกิดขึ้นได้ง่าย แต่เมื่อน้ำส่วนนี้ระเหยไปจนหมดจะเหลือเฉพาะน้ำส่วนที่เกิด H-bonding กับมาลิกแอโนไฮโดร ส่งผลให้อัตราการระเหยของน้ำลดลง ซึ่งผลการทดลองนี้จะยิ่งเด่นชัดในยางตัวอย่างที่มีปริมาณมาลิกแอโนไฮโดรสูง นอกจากนี้ยังพบว่าไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากยางธรรมชาติมีคุณสมบัติที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ กล่าวคือหลังจากที่ดูดซับเอาน้ำไว้แล้ว สามารถระเหยไอน้ำออกจากยางตัวอย่างได้จนหมดด้วยการอบที่อุณหภูมิ 50°C นาน 18 ชม. และเมื่อนำยางตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการดังกล่าวกลับไปดูดซับน้ำใหม่พบว่า ยังสามารถดูดซับน้ำได้และความสามารถในการดูดซับน้ำอยู่ในระดับที่เท่าเดิม

4.2 ข้อเสนอแนะเพื่อการทำวิจัยเพิ่มเติม

เนื่องจากความเป็น hydrophilic ของยางธรรมชาติเป็นปัจจัยหลักที่มีอิทธิพลต่อความสามารถในการดูดซับน้ำของไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากยางธรรมชาติ ดังนั้นควรที่จะเพิ่มความเป็น hydrophilic ของยางธรรมชาติให้สูงขึ้นอีกเพื่อให้มีความสามารถดูดซับน้ำได้ใกล้เคียงไฮโดรเจลจากพอลิเมอร์สังเคราะห์มากยิ่งขึ้น โดยการเพิ่มปริมาณการเกาะติดของมาลิกแอโนไฮโดรด้วยการเพิ่มสัดส่วนมาลิก

อีกแอนไฮโดรในยางธรรมชาติ แล้วจะศึกษาปริมาณการเกาะติดของมาลิกแอนไฮโดรบนยางธรรมชาติเชิงปริมาณด้วย FTIR และตรวจสอบระดับความเป็น hydrophilic ด้วยการวัด contact angle จากนั้นจะศึกษาการกราฟต์ functional groups ที่มีความเป็น hydrophilic สูงขึ้น ได้แก่ hydroxyl และ carboxylic groups (เนื่องจากมีความเป็น hydrophilic สูงกว่า maleic anhydride) บนยางธรรมชาติ ซึ่งน่าจะทำได้ด้วยการเปิดวงแหวน epoxide ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) ทั้งในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา epoxidation และทำกับยางธรรมชาติที่ผ่านการทำ epoxidation มาแล้ว^{8,11} โดยผู้วิจัยคาดว่า การเปิดวงแหวนในขณะเกิด epoxidation น่าจะให้ปริมาณของ hydroxyl และ carboxylic functional groups ได้ไม่สูงเท่ากับการเปิดวงแหวนยางธรรมชาติที่ผ่านการทำ epoxidation มาแล้ว เนื่องจากการเปิดวงแหวนแบบแรกนั้นจะให้ระบบที่มี 3 องค์ประกอบ คือ functional groups ที่ได้จากการเปิดวงแหวน (-OH และ -COOH), ENR และ NR ส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยา ดังนั้นสัดส่วนของ -OH และ -COOH ซึ่งเป็น functional groups ที่ต้องการอาจจะต่ำเมื่อเทียบกับ ENR และ NR ส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยา ส่วนการเปิดวงแหวนของยาง ENR ที่มีเปอร์เซ็นต์ epoxidation สูงๆ นั้น น่าจะให้สัดส่วนของ -OH และ -COOH สูงกว่า ซึ่งสามารถยืนยันผลการศึกษาดังกล่าวได้ด้วย FTIR และการตรวจสอบระดับความเป็น hydrophilic ด้วยการวัด contact angle ผู้วิจัยคาดว่าหากสามารถเพิ่มความเป็น hydrophilic ของยางธรรมชาติให้สูงมากขึ้นได้แล้ว จะช่วยเพิ่มความสามารถและเพิ่มอัตราเร็วในการดูดซับน้ำของไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติให้สูงขึ้น

สิ่งหนึ่งที่ผู้วิจัยพบจากงานวิจัยนี้คือ กระบวนการกราฟต์มาลิกแอนไฮโดรลงบนยางธรรมชาติจะทำให้เกิด crosslinking ระหว่างสายโซ่ของยางธรรมชาติด้วย ดังนั้นแม้การเพิ่มปริมาณการเกาะติดของมาลิกแอนไฮโดรจะสูงขึ้นก็ตาม แต่ crosslink density ของโครงสร้าง hydrophilic network ที่สูงเกินไปจะทำให้ HNR ที่ได้ไม่สามารถอุ้มน้ำไว้ได้มากเท่าที่ควร ดังนั้นวิธีการนี้อาจจะไม่ช่วยให้ความสามารถในการดูดซับน้ำของไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นได้มากนักเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเปิดวงแหวน epoxide

หลังจากประสบความสำเร็จในการเพิ่มความเป็น hydrophilic ของ HNR ให้สูงขึ้นแล้ว ผู้วิจัยจะทดสอบอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อความสามารถในการดูดซับน้ำและคายน้ำของยางตัวอย่างที่เตรียมได้ เนื่องจากมีรายงานว่า พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วย hydrophilic functional groups ในโครงสร้างสามารถแสดงคุณสมบัติของ Smart Materials ได้ กล่าวคือสามารถควบคุมระดับความเป็น hydrophilic ของพอลิเมอร์ได้ด้วยการควบคุมอุณหภูมิ^{5,12,13} ดังนั้นหากยางตัวอย่างที่เตรียมได้แสดงคุณสมบัติดังกล่าวก็จะสามารถควบคุมการดูดน้ำและปล่อยน้ำให้เป็นไปตามที่เราต้องการได้

จากนั้นจะทำการทดสอบคุณสมบัติของน้ำที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากไฮโดรเจล เพื่อให้แน่ใจว่าเป็นน้ำที่มีคุณสมบัติปลอดภัยต่อสิ่งมีชีวิตและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เพื่อให้สามารถนำวัสดุนี้ไปประยุกต์ใช้ประโยชน์แทนไฮโดรเจลจากพอลิเมอร์สังเคราะห์ได้ เช่น ใช้ในการปลูกพืช (ใช้ในลักษณะเดียวกับดินวิทยาศาสตร์) ใช้ในการรักษาความชื้นในดิน ใช้เป็นวัสดุรองพื้นคอกสัตว์เลี้ยง ฯลฯ นอกจากนั้นหากใช้ยางธรรมชาติที่ผ่านการสกัดโปรตีนออกแล้วเป็นวัตถุดิบในการเตรียมไฮโดรเจล ก็มีความเป็นไปได้ที่จะนำมาใช้กับร่างกายมนุษย์ เช่น ใช้ในผ้าอ้อมสำเร็จรูป

4.3 เอกสารอ้างอิง

1. Mawad, D., Martens, P. J., Odell, R. A. and Poole-Warren, L. A. The Effect of Redox Polymerisation on Degradation and Cell Responses to Poly (vinyl alcohol) Hydrogels. *Biomaterials* 28, 2007, 947. สำหรับตัวอย่างสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไฮโดรเจลดูได้จาก: Fuchs, et al. Method for producing water-absorbent resins. United States Patent 7,179,875. February 20, 2007. Mitchell, et al. Poly(vinylamine)-base superabsorbent gels and method of manufacturing the same. United States Patent 6,603,055. August 5, 2003. Miyake, et al. Continuous manufacturing method of water-absorbent polymer. United States Patent 6,667,372. December 23, 2003.
2. Peppas, N. A., Huang, Y., Torres-Lugo, M., Ward, J. H. and Zhang J. Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 2, 2000, 9.
3. Masters, K. S., Leibovich, S. J., Belem, P., West, J. L. and Poole-Warren, L. A. The effects of nitric oxide releasing poly (vinyl alcohol) hydrogel dressings on dermal wound healing in diabetic mice, *Wound Repair Regen*, 10, 2002, 286.
4. www.hinduonnet.com/thehindu/seta/2003/04/10/stories/2003041000200300.htm
5. Carey, D. H. and Ferguson, G. S. A smart surface: entropic control of composition at a polymer/water interface. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 1996, 9780.

6. Carey, D. H. and Ferguson, G. S. Synthesis and characterization of surface-functionalized 1,2-polybutadiene bearing hydroxyl or carboxylic acid groups. *Macromolecules*, 27, 1994, 7254.
7. Whitesides, G. M. and Ferguson, G. S. Organic chemistry in two dimensions: surface-functionalized polymers and self-assembled monolayer films. *Chemtracts*, 1, 1988, 171.
8. Saelao, J. and Phinyocheep, P. Influence of styrene on grafting efficiency of maleic anhydride onto natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 95, 28.
9. Nakason, C., Kaesaman, A. and Supasanthitikul, P. The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. *Polym. Test.*, 2004, 23, 35.
10. Nakason, C., Kaesaman, A., Homsin, S. and Kiatkamjonwong, S. Rheological and cure behavior of reactive blending. I. Maleated natural rubber-cassava starch. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 81, 2803.
11. Yu, H., Zeng, Z., Lu, G. and Wang, Q. Processing characteristics and thermal stabilities of gel and sol of epoxidized natural rubber. *Euro. Polym. J.*, 2008, 44, 453.
12. Khongtong, S. and Ferguson, G. S. The Integration of Bulk and Interfacial Properties in a Polymeric System: Elasticity at a Polybutadiene/Water Interface. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 3588.
13. Khongtong, S. and Ferguson, G. S. Temperature-Actuated Changes in Wettability at Elastomer/Water Interfaces, *Langmuir*, 2004, 20, 9992.