

Acknowledgments

This research was financially supported by a Research Team Assistance Grant from the Thailand Research Fund and Higher Education Commission (RTA5080004). Some research facilities provided by the Product and Technology Development Center of Siam Cement Group Paper Company Limited were also gratefully acknowledged. The authors appreciate highly the facility and research equipment provided by the Department of Imaging and Printing Technology of the Faculty of Science, Chulalongkorn University.

References

- [1] Chairrekij, S., Wongsaisuwan, U., and Watchanakit, S. Pulping of Kapok. Thai Petty Patent no.4279, **2008**.
- [2] Apirakchaikul, A., “The Use of Kapok Fiber to Improve Strength of Paper”, M.S. Thesis, Dept. of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, **2008**.
- [3] Lim, T.T., and Huang, X., “Evaluation of Kapok (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn.) as a Natural Hollow Hydrophobic–Oleophilic Fibrous Sorbent for Oil Spill Cleanup”, *Chemosphere*, 66 (5), **2007**, 955–963.
- [4] Manian, A.P., Abu-Rous, M., Lenninger, M., Roeder, T., Schuster, C.K., and Bechtold, T., “The Influence of Alkali Pretreatment in Lyocell Resin Finishing - Fiber Structure”, *Carbohydrate Polymer*, 71 (4), **2008**, 664-671.
- [5] Zhang, W., Okubayashi, S., and Bechtold, T., “Fibrillation Tendency of Cellulosic Fibers - Part 3. Effects of Alkali Pretreatment of Lyocell Fiber”, *Carbohydrate Polymers*, 59 (2), **2005**, 173-179.
- [6] Sjöström, E., “Wood Chemistry - Fundamentals and Applications”, 2nd edition, Academic Press, San Diego, **1993**, pp. 63, 149.



1st Polymer Conference of Thailand

October 7-8, 2010

Convention Center, Chulabhorn Research Institute, Bangkok

PROCEEDINGS

Organized by :



Sponsored by :





1st

P

POLYMER CONFERENCE OF THAILAND

PCT-1

Organized by

The Polymer Society of Thailand (PST)

Sponsored by

Platinum

PTT Chemical Public Company Limited

Gold

- SCG Chemicals Company Limited
- National Science and Technology Development Agency (NSTDA)
National Metal and Materials Technology Center (MTEC)
- National Nanotechnology Center (NANOTEC)

Silver

- Thai Plastic and Chemicals Public Company Limited
- PTT Phenol Company Limited

BACKGROUND OF PCT-1



The Polymer Society of Thailand (PST) was founded in 1999 to be a center for connecting people who are working on or interested in polymers from academic, industrial, and governmental sectors in Thailand. PST has also been representing the Thai polymer community in the international arena. Among the activities organized by PST are conferences, seminars, workshops, and short courses.

In recent years, the number of polymer scientists, technologists, and engineers in Thailand has increased dramatically to more than one thousand personnels. Rarely that a scientific conference devoted exclusively to all fields of polymer science, technology, and engineering was organized in Thailand. Therefore PST has aimed to host The 1st Polymer Conference of Thailand (PCT-1) to provide a forum for meeting and sharing of research results and ideas among the Thai polymer community and also with international polymer experts. We hope that the PCT will prove to be a major platform for facilitating academic and technical development of polymers in Thailand.

The aims of PCT-1 are,

1. To bring together academic personnel, students, researchers in university, government institutes and industrial sectors, to share their experiences and knowledge relating to polymer science, technology and engineering.
2. To promote networking and the establishment of new collaboration among polymer scientists and interested persons or groups in both academic and industrial sectors in order to push forward the development of polymer science and technology in Thailand.

MESSAGE FROM PRESIDENT

One of the important roles of the Polymer Society of Thailand (PST) is to promote the development of polymer science, technology and engineering in Thailand. Such development is believed to be important since the polymer and petrochemical industries in Thailand are growing rapidly and are contributing very importantly to the economy of the country.

In 2007, the Polymer Society of Thailand, in collaboration with the Graduate Program in Polymer Science and Technology, Mahidol University, organized the 1st Polymer Graduate Conference of Thailand (PGCT-1), to provide a meeting place for polymer graduate students in Thailand to present and exchange their research results. The 2nd PGCT was organized by the Petrochemistry and Polymer Science Program, Chulalongkorn University in 2009. Both PGCTs were proved to be successful events. However, it was felt that the Thai polymer community needed a bigger forum for exchanging information, ideas and experiences among polymer scientists, technologists and engineers from both the public and private sectors as the number of the people involved with polymers in the country steadily grows. Furthermore, there is an increasing need for closer collaborations between researchers from universities and government institutes and industrial companies in order to achieve research results which have greater impacts for the country.

For this reason, the 1st Polymer Conference of Thailand (PCT-1) is organized with cooperation and supports from various graduate schools in polymer science and technology of major universities and also some large petrochemical companies. It is hoped that the PCT will develop into an annual meeting for PCT members and other interested parties of the Thai polymer community, similar to those that have taken place in other advanced countries such as in the USA, Europe and Asia.

Finally, I would like to express my sincere thanks to members of the organizing committee who have put in hard work and strenuous efforts in organizing the PCT-1. I also would like to express my deep appreciation to the sponsors of the PCT-1, including PTT Chemicals Public Co., Ltd., SCG Chemicals Co., Ltd., National Science and Technology Development Agency (NSTDA), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), National Nanotechnology Center (NANOTEC), Thai Plastic and Chemicals Public Co., Ltd., and PTT Phenol Co., Ltd. for their understandings and supports which will make the PCT-1 a successful event.



Dr. Krisda Suchiva
Chairman of the PCT-1 Organizing Committee
President of the Polymer Society of Thailand

COMMITTEE

PCT-1

Advisory Committee

1. Dr. Jintana Siripitayananon
Department of Chemistry, Chiang Mai University
2. Dr. Jantrawan Pumchoosak
Department of Industrial Chemistry, Chiang Mai University
3. Dr. Nuanphan Chantarasiri
Department of Chemistry, Chulalongkorn University
4. Dr. Sirithan Bulpakdi
Department of Materials Science, Chulalongkorn University
5. Dr. Pranut Potiyaraj
Metallurgy and Materials Science Research Institute,
Chulalongkorn University
6. Dr. Pomthong Malakul Na Ayudhaya
The Petroleum and Petrochemical College,
Chulalongkorn University
7. Dr. Patiphan Juijerm
Department of Materials Engineering, Kasetsart University
8. Dr. Amnat Permsubscul
Department of Chemistry,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
9. Dr. Sirisart Ouajai
Department of Industrial Chemistry,
King Mongkut's University of Technology North Bangkok
10. Dr. Boonnak Sukhummek
Department of Chemistry,
King Mongkut's University of Technology Thonburi
11. Prof. Siriwat Wongsiri
School of Science, Mae Fah Luang University
12. Dr. Pranee Phinyocheep
Department of Chemistry, Mahidol University
13. Dr. Sa-ad Riyajan
Department of Materials Science and Technology,
Prince of Songkla University (Hat Yai)
14. Dr. Nattapong Nithi-Uthai
Department of Rubber Technology and Polymer Science,
Prince of Songkla University (Pattani)
15. Dr. Narongchai O-Charoen
Department of Materials and Metallurgical,
Rajamangala University of Technology Thanyaburi
16. Natee Srisawat
Department of Textile Engineering,
Rajamangala University of Technology Thanyaburi
17. Dr. Niti Yongvanich
Department of Materials Science and Engineering,
Silpakorn University
18. Dr. Nitinat Suppakarn
School of Polymer Engineering,
Suranaree University of Technology
19. Seranee Srisuk
Department of Textile Science and Technology,
Thammasat University
20. Dr. Wanchart Preechatiwong
Department of Materials Science and Engineering,
Walailak University
21. Dr. Wilaiporn Chetanachan
The Siam Cement Public Co., Ltd.
22. Dr. Chaya Jantavas
PTT Chemical Public Co., Ltd.
23. Jackra Swasdiburi
BST Latex Co., Ltd.
24. Banja Junhasavasdikul
Chemical Innovation Co., Ltd.

Chairman

Dr. Krisda Suchiva

Department of Chemistry, Mahidol University
National Metal and Materials Technology Center (MTEC)
(President of the Polymer Society of Thailand)

Scientific Committee

1. Prof. Suda Kiatkamjornwong
2. Dr. Suwabun Chirachanchai
3. Dr. Krisda Suchiva
4. Dr. Pranee Phinyocheep
5. Dr. Taweechai Amornsakchai
6. Dr. Robert Molloy
7. Dr. Charoen Nakason
8. Dr. Asira Fuongfuchat

Department of Imaging and Printing Technology,
Chulalongkorn University
The Petroleum and Petrochemical College,
Chulalongkorn University
Department of Chemistry, Mahidol University
National Metal and Materials Technology Center (MTEC)
Department of Chemistry, Mahidol University
Department of Chemistry, Mahidol University
Department of Chemistry, Chiang Mai University
Faculty of Science and Technology
Prince of Songkla University (Pattani)
National Metal and Materials Technology Center (MTEC)

Budgeting Committee

1. Dr. Chaiyoot Changsarn
2. Dr. Surat Areerat

Faculty of Engineering,
Rajamangala University of Technology Thanyaburi
Department of Chemical Engineering,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Exhibition Committee

1. Dr. Ittipol Jangchud
2. Dr. Jitladda Sakdapipanich
3. Dr. Pajaera Patanathabutr
4. Dr. Pasaree Laokijcharoen

Department of Chemistry,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
Department of Chemistry, Mahidol University
Department of Materials Science and Engineering,
Silpakorn University
National Metal and Materials Technology Center (MTEC)

Public Relation Committee

1. Dr. Kanoktip Boonkerd
2. Dr. Toemsak Srikhirin
3. Dr. Sommai Pivsa-Art

Department of Materials Science,
Chulalongkorn University
Department of Physics, Mahidol University
Faculty of Science and Technology,
Rajamangala University of Technology Thanyaburi

Secretariat

1. Dr. Varawut Tangpasuthadol
2. Dr. Surapich Loykulnant
3. Dr. Warayuth Sajomsang
4. Nittranan Saingam

Department of Chemistry, Chulalongkorn University
National Metal and Materials Technology Center (MTEC)
National Nanotechnology Center (NANOTEC)
The Polymer Society of Thailand

Synthesis and Characterization of Hydrogel from Collagen Grafted Poly[(acrylic acid)-co-(methacrylic acid)]

Sopinya Choopromkaw¹, Supaporn Noppakundilokrat² and Suda Kiatkamjornwong^{2*}

¹Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand
E-mail: choopromkaw_s@hotmail.com.

²Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand
phone +66-2218-5569, E-mail: supaporn.n@chula.ac.th

^{2*}Corresponding author, Phone +66-2218-5587, E-mail: ksuda@chula.ac.th, ksuda@sc.chula.ac.th.

Abstract

Collagen grafted poly[(acrylic acid)-co-(methacrylic acid)] hydrogels were synthesized by solution polymerization. Acrylic acid (AA) and methacrylic acid (MAA), ammonium persulfate (APS), *N, N, N', N'*-tetramethylethylenediamine (TEMED), and *N, N'*-methylenebisacrylamide (MBA) were used as a pair of monomer, an initiator, a co-initiator, and a crosslinking agent, respectively. The presence of functional groups of the grafted collagen hydrogel was examined by FTIR technique. Too high or low content of APS did not provide the grafted collagen hydrogel with good gel property and adequate water absorbency. The optimal ratio of AA-to-MAA was 86:14 by mol. Water absorbency of the grafted collagen hydrogel increased with increasing the AA content.

Keywords: Hydrogel, Hydrolyzed collagen, Grafted collagen, Acrylic acid, Methacrylic acid

1. Introduction

Hydrogel is lightly crosslinked hydrophilic polymer networks which can absorb water or biological fluids up to ten times its dry weight. The presence of crosslinked network renders hydrogel expand and swell in water without dissolution, while hydrophilic groups, such as the -COOH, -SO₃H in hydrogel assist in high water absorbency [1]. Hydrogel has been used in many applications, such as, disposable diapers, agriculture, cosmetics and biomedical engineering [2]. Although hydrogel synthesized from synthetic monomers or polymers provides excellent water absorbency its toxicity and non-biodegradability induce environmental problems. This is one limitation for applications for drug delivery systems and consumer products. Recently, researchers have focused on employing natural polymers, such as, starch [1], gelatin [3], chitosan [4] and protein [5] to produce natural-based hydrogels for medical and pharmaceutical applications because of their biocompatibility, biodegradability, renewability and non-toxicity. Natural-based hydrogels can be synthesized by

grafting vinyl monomers onto the backbones of natural polymer in the presence of crosslinking agent. In nature, collagen is found exclusively in animals. It is the main component of connective tissue and the most abundant protein in mammals, making up about 25% to 35% of the whole-body protein content. Collagen has a unique triple-helix configuration of three polypeptide subunits [6, 7]. Generally, proteins, such as, collagen, keratin, gelatin, soy protein, are high molecular weight polymers and difficult to dissolve in aqueous solutions. Thus, hydrolyzed collagen with lower molecular weight is generally used for hydrogel synthesis due to its water solubility [8].

Acrylic acid (AA) and methacrylic acid (MAA) are unsaturated carboxylic acid, consisting of a vinyl group connected directly to a carboxyl group. Hydrogels composing of AA or MAA provide high water absorbency, pH sensitive [9] and thermal sensitive properties due to hydrophilicity of the carboxyl groups [10]. Pourjavadi and Kurdtabar [11] reported that the hydrolyzed collagen grafted poly[(acrylamide)-co-(acrylic acid)] had a high

water absorbency value of 600 g g⁻¹. However, there is still no report of the synthesized collagen grafted poly[(acrylic acid)-*co*-(methacrylic acid)] hydrogels (collagen-*g*-poly(AA-*co*-MAA) hydrogel). In this research, collagen-*g*-poly(AA-*co*-MAA) hydrogels were synthesized by solution polymerization. The effects of APS initiator on hydrogel formation and of the ratio of AA-to-MAA monomer on water absorbency were investigated.

2. Experimental

2.1 Materials

Hydrolyzed collagen was kindly supplied from Udomkorn Engineering Co., Ltd. (Bangkok, Thailand). The industrial grade acrylic acid (AA) and methacrylic acid (MAA) were provided from Thai Mitsui Specialty Chemicals Co., LTD. (Bangkok, Thailand). *N,N'*-methylenebisacrylamide (*N*-MBA) and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TEMED) (both are analytical grade) were purchased from Fluka (Buchs, Switzerland) and used as a crosslinking agent and a co-initiator, respectively. Ammonium persulfate (APS) (analytical grade) was purchased from Ajax (Seven Hills, Australia) and was used as an initiator. Deionized water (Elga Deionizer, Model LA611, UK.) was used for the synthesis and the water absorbency experiment.

2.2 Synthesis of collagen-*g*-poly(AA-*co*-MAA) hydrogel

Hydrolyzed collagen was dissolved in 25 ml deionized water in a 500-cm³ four-necked round-bottom flask equipped with a mechanical stirrer assembled with a half moon-shaped Teflon blade paddle and the mixture was stirred for 10 min at 80°C in a temperature controlled water bath under nitrogen atmosphere. APS was added and stirred for 5 min. AA, MAA and *N*-MBA were sequentially added and stirred for 5 min and TEMED was finally added. The mixture was stirred for 60 min to complete the graft copolymerization. The reaction was cool down to room temperature and dewatered with acetone. The product was dried in an oven at 50°C for 24 h. The dry product was milled and sieved through a 100-mesh sieve.

The synthetic conditions of collagen-*g*-poly(AA-*co*-MAA) hydrogel for evaluating the effects of APS on hydrogel formation and the AA-to-MAA ratio on water absorbency are shown in Table 1.

Table 1 Synthetic conditions of collagen-*g*-poly(AA-*co*-MAA) hydrogel

Ingredient/content	Quantity (% mole)
APS (%mole)*	0.1, 0.025, 0.05
AA-to-MAA ratios (%mole)**	100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90, 0:100, 88:12, 86:14, 84:16, 82:18, 76:24

*Hydrogel synthesized with a collagen-to-monomer weight ratio of 1:8; AA-to-MAA mole ratio at 70:30; 0.1% mole each of *N*-MBA and TEMED based on the monomers, and 50 ml deionized water.

**Hydrogel synthesized with a collagen-to-monomer weight ratio at 1:8; 0.05% mole of APS based on the monomer; 0.1% mole each of *N*-MBA and TEMED based on the monomer, and 50 ml deionized water.

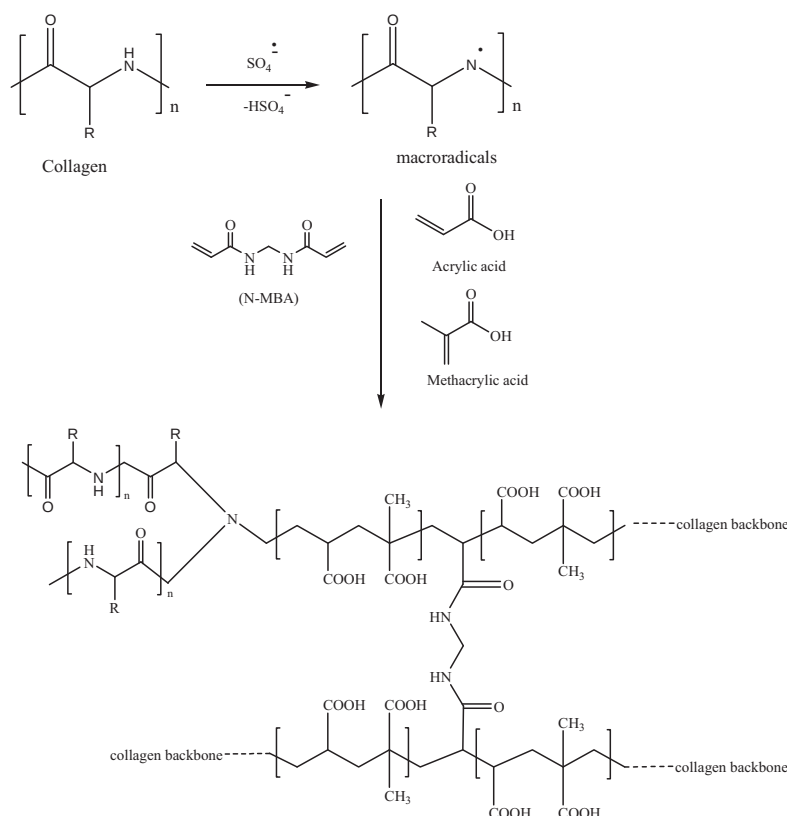
2.3 Characterization

2.3.1 Identification of functional groups of the collagen-*g*-poly(AA-*co*-MAA) hydrogel

The functional groups of collagen-*g*-poly(AA-*co*-MAA) hydrogel were examined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR, Spectrum one, Perkin Elmer, U.S.A.) using a KBr pellet technique.

2.3.2 Effect of the monomer ratio on equilibrium water absorbency

The equilibrium water absorbency of collagen-*g*-poly(AA-*co*-MAA) hydrogel was carried out in deionized water at room temperature. The dry grafted collagen hydrogel weighing 0.1 g was allowed to swell in the 200 cm³ of deionized water for 24 h. The fully swollen hydrogel was then separated from the unabsorbed water by filtering through a 100-mesh sieve aluminum screen for 2 h. The swollen hydrogel was weighed and the



Scheme 1. Proposed mechanistic pathway for synthesis of the collagen-g-poly(AA-co-MAA) hydrogel based on Pourjavadi and Kurdtabar [11]

equilibrium water absorbency (g g^{-1}) was calculated by Equation (1):

$$\text{Equilibrium water absorbency (Q)} = (W_s - W_d)/W_d \quad (1)$$

where W_d is the weight of dry grafted collagen hydrogel (g), and W_s is the weight of the swollen hydrogel (g).

3. Results and discussion

3.1 Effect of APS on collagen-g-poly(AA-co-MAA) hydrogel formation

The APS content imposes a significant effect on the formation of hydrogel. The photographs of synthesized hydrogels with various APS contents are shown in Figure 1. It is found that the synthesized products with APS content of 0.1 and 0.025% mole of monomers are white latex (Figure 1(a) and (b)) and could not be dewatered with acetone, because they are soluble in acetone. Thus, the dry collagen-g-poly(AA-co-MAA) hydrogel could not be synthesized by these conditions.

This is because when too high content of APS (0.1% mole of the monomer) was used in the graft copolymerization, an abundance of radicals was generated resulting in the formation of too many short polymer chains and might produce a latex-form product. Likewise when a low contents of APS (0.025% mole of the monomer) was used in the graft copolymerization, a few radicals were generated leading to many short polymer chains. Thus, the synthesized products from these APS contents had the similar physical property, i.e., cannot be dewatered and solidified.

In contrast, when the grafted collagen hydrogel was synthesized with the APS content of 0.05% mole of the monomers, the product is the white solid (Figure 1(c)) which could be dewatered with acetone to obtain dry collagen-g-poly(AA-co-MAA) hydrogel with the water absorbency of $136 \pm 13 \text{ g g}^{-1}$. At the optimal content of APS (0.05% mole of the monomers), adequate amounts

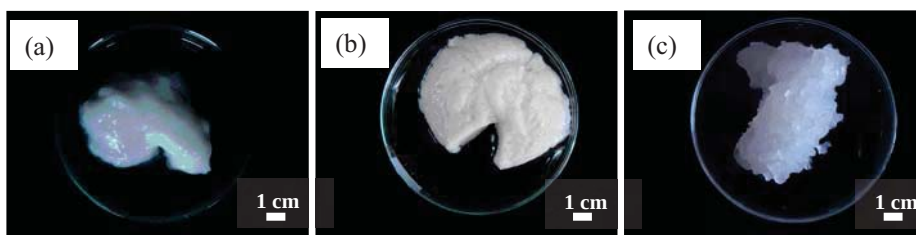


Figure 1. The photographs of synthesized hydrogels at various APS contents: (a) 0.1, (b) 0.025, and (c) 0.05% mole of the monomers

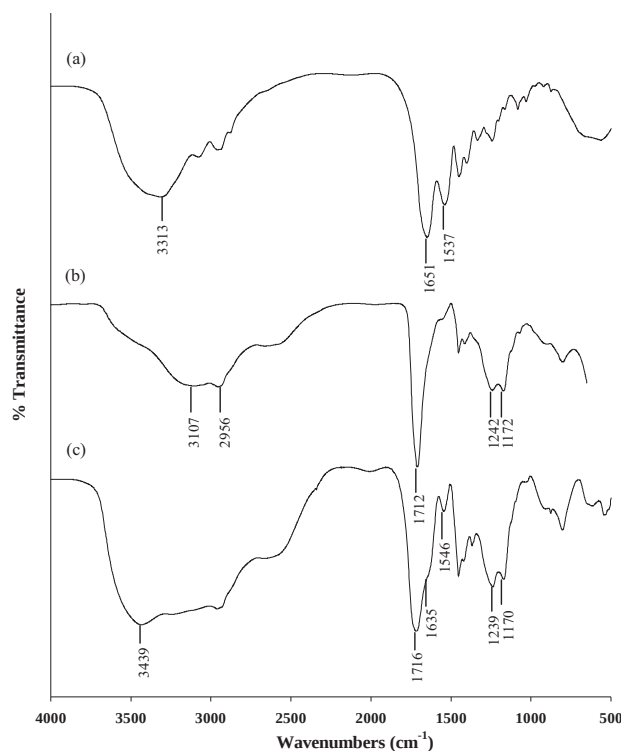


Figure 2. FTIR spectra of: (a) hydrolyzed collagen (b) poly(AA-co-MAA) and (c) collagen-g-poly(AA-co-MAA) hydrogel

of primary radicals generated could produce the flexible three dimensional network of hydrogel structures. The resulting water absorbency was thus obtained. The concentrations of APS, TEMED, and *N*-MBA were fixed at 0.05, 0.1 and 0.1% mol of the monomers, respectively, for studying the effect of AA-to-MAA ratio on water absorbency of the hydrogel.

The mechanism of graft copolymerization of AA and MAA monomers onto collagen backbones in the presence of APS and *N*-MBA has been proposed as shown in Scheme 1 [11]. At the first step, APS is decomposed by thermal initiation at 80°C to produce the sulfate anion-radical. The anion-radical abstracts a hydrogen radical from one of the functional groups in

collagen backbone, such as COOH, SH, OH, and NH₂, to form macroradicals to initiate acrylic acid and/or methacrylic acid at the carbon-carbon double bond to result in a graft copolymer. In the presence of *N*-MBA, the crosslinking reaction took place to produce the flexible three dimensional network of the hydrogel.

3.2 Identification of the functional groups of collagen-g-poly(AA-co-MAA) hydrogel by FTIR technique

The FTIR spectra of hydrolyzed collagen, poly(AA-co-MAA) and collagen-g-poly(AA-co-MAA) hydrogel are shown in Figure 2. The spectrum of hydrolyzed collagen (Figure 2(a)) shows the overlapped peaks at 3313 cm⁻¹ of –NH stretching and –OH stretching

[12]. It also shows the peaks at 1651 and 1537 cm^{-1} assigning to C=O stretching of amide I and –NH bending of amide group, respectively. The spectrum of poly(AA-co-MAA) hydrogel (Figure 2(b)) shows peaks at 3107, 2956 and 1712 cm^{-1} corresponding to –OH stretching of carboxylic acid, C–H stretching and C=O stretching of carboxylic acid, respectively [13]. The absorption peaks at 1242 and 1172 cm^{-1} corresponding to C–O stretching [15]. Spectrum (c) of the synthesized product (Figure 2(c)) shows the strong absorption peak at 1716 cm^{-1} , shifted from 1712 cm^{-1} , assigning to C=O stretching of carboxylic acid of poly(AA-co-MAA) moiety. In addition, the absorption peaks of C–O stretching in poly(AA-co-MAA) moiety also shifted from 1242 to 1239 cm^{-1} and from 1172 to 1170 cm^{-1} . Moreover, it shows the medium intensity peak at 1635 cm^{-1} of C=O stretching of amide I. The spectrum (c) of the synthesized product also reveals that the peak of –NH bending of amide group in hydrolyzed collagen moiety has less intensity and shifts from 1537 to 1546 cm^{-1} compared with original collagen. This indicates that collagen-g-poly(AA-co-MAA) hydrogel was successfully synthesized by the grafting reaction between the amino group (–NH) of collagen and the vinyl group (C=C) of AA and/or MAA monomers via free radical copolymerization (Scheme 1). The results confirmed that the synthesized product was collagen-g-poly(AA-co-MAA) hydrogel.

3.3 Effect of AA-to-MAA ratio on water absorbency

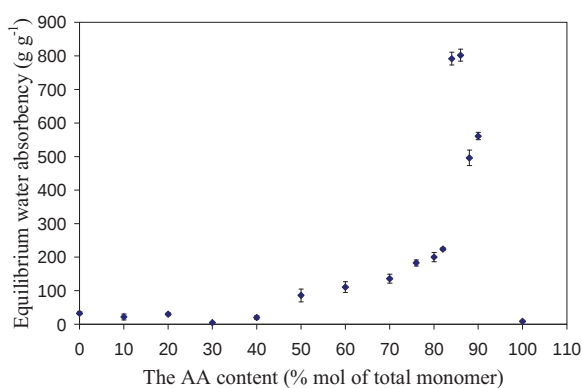


Figure 3. Equilibrium water absorbency of collagen-g-poly(AA-co-MAA) hydrogel as a function of comonomer contents

The equilibrium water absorbency of collagen-g-poly(AA-co-MAA) hydrogel increases from $33 \pm 4 \text{ g g}^{-1}$ to $802 \pm 18 \text{ g g}^{-1}$ with increasing the AA content from 0 to 86% mol of total monomers. However, when the AA content increases from 86 to 100% mol of total monomers, the water absorbency decreases from 802 g g^{-1} to 9 g g^{-1} as shown in Figure 3. Increasing AA content (0 to 86% mol of total monomers) also can cause water absorbency to increase due to increases in hydrophilicity of the collagen-g-poly(AA-co-MAA) hydrogel by increasing levels of the carboxylate anions. The higher the repulsion force between carboxylate groups in the crosslinked collagen-g-poly(AA-co-MAA) hydrogel, the greater the water absorbency becomes. However, when the AA content increases from 86 to 100% mol of total monomers, the water absorbency decreases. This may cause by the low or weak gel strength in swelling leading to losses of gel particles during filtering through a 100-mesh sieve aluminum screen. Thus, the optimal ratio of AA-to-MAA was 86:14 by mol.

4. Conclusion

The synthesis of collagen-g-poly(AA-co-MAA) hydrogel was carried out by solution polymerization. The content of APS affected the hydrogel formation. The equilibrium water absorbency of collagen-g-poly(AA-co-MAA) hydrogel increases with increasing the AA content not greater than 86% mol. The optimal ratio of AA-to-MAA was 86:14 by mol.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Thailand Research Fund under the Research Team Aid Program Contract no. RTA5080004. Research facilities provided by the Imaging Polymer Laboratory of Chulalongkorn University's Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science are gratefully acknowledged

References

- [1] Kiatkamjornwong S., Chomsaksakul W. and Sonsuk M. Radiation modification of water absorption of cassava starch by acrylic acid/acrylamide. *Radiation Physics and Chemistry*, 59 (2000): 413-427.
- [2] Pourjavadi A., Ayyari M. and Amini-Fazl M.S. Taguchi optimized synthesis of collagen-g-poly(acrylic acid)/kaolin composite superabsorbent hydrogel. *European Polymer Journal*, 44 (2008): 1209-1216.
- [3] Changeza M., Burugapallia K., Koula V. and Choudhary V. The effect of composition of poly(acrylic acid)-gelatin hydrogel on gentamicin sulphate release: in vitro. *Biomaterials*, 24 (2003): 527-536.
- [4] Mahdavinia G.R., Pourjavadi A., Hosseinzadeh H. and Zohuriaan M.J. Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogel from poly(acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt- and pH-responsiveness properties. *European Polymer Journals*, 40 (2004): 1399-1407.
- [5] Hwang D.C. and Damodaran S. Chemical modification strategies for synthesis of protein-based hydrogel. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44 (1996): 751-758.
- [6] Friess W. Collagen-biomaterial for drug delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 45 (1998): 113-136.
- [7] Gelsea K., Poschlb E. and Aignera T. Collagens-structure, function, and biosynthesis. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 55 (2003): 1531-1546.
- [8] Pourjavadi A., Kurdtabar M., Mahdavinia G.R. and Hosseinzadeh H. Synthesis and superswelling behavior of a novel protein-based superabsorbent hydrogel. *Polyme Bulletin*, 57 (2006): 813-824.
- [9] Nho Y.-C., Park S.-E., Kim H.-H., and Hwang T.-S. Oral delivery of insulin using pH-sensitive hydrogels based on poly(vinyl alcohol) grafted with acrylic acid/methacrylic acid by radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 236 (2005), 283-288.
- [10] Adnadjevic B. and Jovanovic J. A comparative study of isothermal drug release from poly(acrylic acid) and poly[(acrylic acid)-co-(methacrylic acid)] hydrogel. *Colloid and Surfaces B: Biointerfaces*, 69 (2009), 31-42.
- [11] Pourjavadi A. and Kurdtabar M. Collagen-based highly porous hydrogel without any porogen: Synthesis and characteristics. *European Polymer Journal*, 43 (2007): 877-889.
- [12] Sionkowska A. Effect of solar radiation on collagen and chitosan films. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 82 (2006): 9-15.
- [13] Heng L.Y. and Hall E.A.H. Methacrylic-acrylic polymers in ion-selective membranes: achieving the right polymer recipe. *Analytica Chimica Acta*, 403 (2000): 77-89.
- [14] Amornsit M. and Petsom A. In Principles and Techniques of Instrumental Analysis. ChulaPress: Bangkok. (2008) pp. 170-176.
- [15] Sciaratta V., Vohrer U., Hegemann D., Muller M. and Oehr C. Plasma functionalization of polypropylene with acrylic acid. *Surface and Coatings Technology*, 174-175 (2003): 805-81.

Surface Modification of Electrospun Chitosan Nanofiber

W. Tiawtrakoonwat,¹ P. Supaphol,² W. Kangwansupamonkon³ and S. Kiatkamjornwong^{4*}

¹ Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330

² The Petroleum and Petrochemical College and The Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok 10300

³ National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency, Pathumthani 12120

⁴ Department of Imaging and Printing, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330

* Corresponding Author: k.suda@sc.chula.ac.th

Abstract: In the present contribution, chitosan with a degree of deacetylation of 95% in its blend with poly(ethylene oxide) (PEO) was fabricated into nanofibrous membranes by electrospinning. The introduction of PEO was to facilitate the fiber formation. The spinning solution was 6.7% w/v chitosan and 0.3% w/v PEO in 70:30 v/v trifluoroacetic acid/dichloromethane. The obtained fibers were smooth without the presence of beads, as confirmed by scanning electron microscopy (SEM). The diameters of the individual fibers were 272 ± 56 nm. The surface of the obtained chitosan fibers was modified with *N*-(2-hydroxyl) propyl-3-trimethyl ammonium chloride (HTAC) with an aim of making the chitosan nanofibrous membranes into a quaternary ammonium salt. The reaction was characterized by Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR) and degree of swelling.

Introduction

Chitosan or poly- β -(1-4)-D-glucosamine, a deacetylated derivative of chitin, is one of the most widely used biomaterial for wound dressings and scaffolding materials in regenerative medicine. This is made possible because of its biocompatibility, non-toxicity, biodegradable and antibacterial activity. However, its antibacterial activity is limited to acidic conditions, because of its inherently poor solubility at a pH above 6.5 [1]. The antibacterial activity of chitosan arises from the protonation of the amino groups upon its dissolution in an acid. Many studies purpose that the interaction of polycationic chitosan with negatively charged surface of bacteria results in the loss of membrane permeability, cell leakage and cell death [2]. Comparing with chitosan, chitosan derivatives that bear quaternary amino groups are more effective against

bacteria in a much wider pH range, obviously a result of the permanent positive charges that they carry [3].

Recently, fibers with diameters in sub-micron ranges can be facily prepared, usually in the form of fibrous membranes, by a process known as electrospinning. Due to the highly porous nature of the membranes, they are suitable to be used as wound dressings and carriers for transdermal/topical delivery of active agents [4-6]. However, electrospinning of chitosan is limited by its poor solubility and its polyelectrolytic nature upon dissolving in an acid aqueous solution. The successful electrospinning of pure chitosan fibers has been reported from its solution in 90% aqueous acetic acid [7], trifluoroacetic acid (TFA), and a co-solvent system of TFA and dichloromethane (DCM) [8-10]. The direct electrospinning of a quaternary ammonium salt of chitosan is even more difficult, because of the repulsive forces among the permanent charged moieties. This can be alleviated through the blending of it with an electrospinnable polymer template, such as poly(vinyl alcohol)[4] and poly(vinyl pyrrolidone)[5].

The goal of the present research work is to prepare electrospun fibrous membranes from the chitosan solutions in a TFA and DCM co-solvent system, followed by modification of the surface amino groups with glycidyltrimethylammonium chloride (GTMAC) to give *N*-[(2-hydroxyl-3-trimethylammonium) propyl] chitosan chloride (HTAC) as shown in Figure 1. The potential use of the HTAC-modified chitosan nanofibrous membranes as anti-bacterial non-woven fabrics shall be investigated in future work.

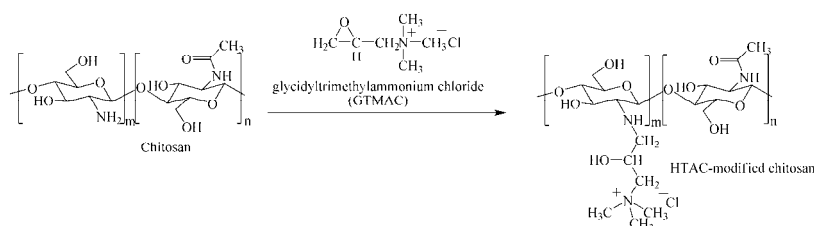


Figure 1. Modification of chitosan with GTMAC (Seong *et al*)[6].

Experimental Details

Materials

Chitosan (CS) powder (degree of deacetylation of 95%), TFA (CF₃COOH, 98% purity) and GTMAC (analytical grade) were purchased from Fluka (Germany). Acetic acid, ethanol and DCM were purchased from Lab-Scan Analytical Science (Ireland). PEO with an average molecular weight of 600,000 Da and glutaraldehyde were purchased from Sigma-Aldrich (USA).

Preparation of the spinning solution

The spinning solution of 7% w/v CS/PEO solution was prepared by dissolving specific amounts of CS and PEO at various weight ratios in a co-solvent system of TFA and DCM at a volumetric ratio of 70:30.

Fabrication of electrospun chitosan membranes

Chitosan fibrous membranes were prepared by electrospinning the CS/PEO solution at room temperature [10]. Briefly, the solution was loaded in a glass syringe (20 mL) with a stainless steel needle having a gauge size of 20. The positive electrode of a high voltage power supply (BMEI, China) was connected to the metal capillary by copper wires. The applied voltage and the tip-to-collector distance were fixed at 25 kV and 12 cm, respectively. The obtained fibrous membranes had been dried *in vacuo* at ambient temperature for 24 h prior to being cross-linked with glutaraldehyde vapor in a desiccator for 6 h at ambient temperature. After the cross-linking, the membranes were finally dried *in vacuo* for 24 h. The cross-linked membranes were neutralized further in 5 M Na₂CO₃ aqueous solution for 3 h, washed several times with deionized (DI) water and finally dried at ambient temperature for 24 h [10].

Synthesis of HTAC-modified chitosan fibrous membranes

HTAC-modified chitosan fibrous membranes were synthesized according to an established method as outlined in Figure 1. Briefly, four pieces of CS/PEO fiber mats (6 cm by 3 cm) were placed in 40 mL of DI water and GTMAC. The CS:GTMAC mole ratio was 1:4. The reaction was carried out at 70 °C. The modified CS/PEO fibrous membranes were washed with DI water and ethanol was added to remove the unreacted GTMAC. The membranes were dried *in vacuo* at ambient temperature for 1 d.

Characterization

Morphologies of the neat and the modified CS/PEO fibrous membranes were investigated by scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-5200, Japan). The fiber mats were coated with gold (JEOL JFC-1100E sputtering device, Japan) for 3 min prior to the SEM observation. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR, Nicolet Nexus 671, UK) and the degree of swelling were used to confirm the success of the modification reaction.

The degree of swelling was determined gravimetrically. Each specimen, after being submerged in DI water for 1 h, was sandwiched between a pair of tissue papers. A flat metal sheet (500 g) was placed on top of the specimen to remove excessive amount of water. The degree of swelling (α) was then calculated according to the following equation:

$$\alpha = \frac{\text{wt of swollen fibers} - \text{wt of dry fibers}}{\text{wt of dry fibers}} \times 100 \quad (1)$$

where α is the degree of swelling (%) and wt stands for the weight.

Results and Discussion

SEM was used to investigate morphologies of the obtained fibrous matrices. Representative images are shown in Figure 2. The diameters of the neat CS fibers varied rather widely, with the presence of beaded segments as well as discrete beads distributing throughout (Figure 2a). PEO was selected as a suitable nonionogenic partner for the preparation of electrospun chitosan fibers. Clearly, the morphologies of the obtained CS/PEO fibers were strongly influenced by the weight compositions of the two polymers in the spinning solutions. At the CS:PEO ratio of 6.9:0.1 w/w, the jet did not come out from the opening of the needle as a continuous stream, as discrete drops of the solution were occasionally observed on the collective screen, despite the rather smooth fiber surface shown in the SEM image (Figure 2b). The electrospinnability of the solution improved greatly at the CS:PEO ratio of 6.8:0.2 w/w (Figure 2c). However, the beads disappeared completely at the CS:PEO ratio of 6.7:0.3 w/w (Figure 2d). Further increase in the PEO content within the solutions to 0.4 and 0.5 % w/v helped facilitate the electrospinning even more so. Analysis of the diametric distribution of the obtained fibers reveals marked increase in the fiber diameters from 148 ± 41 nm of the neat CS fibers to 234 ± 41 nm of the 6.9:0.1 w/w CS/PEO fibers and finally to 624 ± 106 nm of the 6.5:0.5 w/w CS/PEO fibers (Figure 3).

The 6.7:0.3 w/w CS/PEO fiber mats were chosen for further investigation. The fiber mats were further cross-linked with glutaraldehyde (GT) vapor to limit the dissolution of the materials in water. The dissolution in water arises from the aqueous solubility of both the CS-TFA salts [10] and the PEO. When the CS/PEO fiber mats had been cross-linked with GT vapor, the materials retained their fibrous character during the HTAC modification. In addition, the disappearance of the IR transmittance peak at 1587 cm^{-1} (Figure 4) of the cross-linked CS/PEO fiber mat suggested the loss of the free amino groups [11].

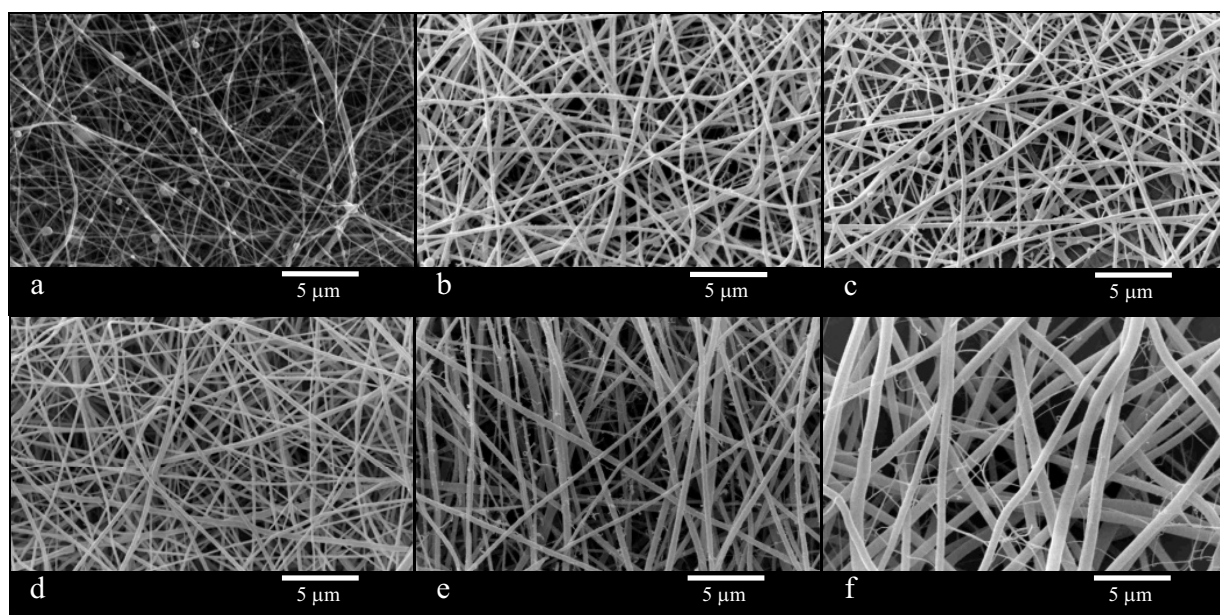


Figure 2. Effect of composition of CS/PEO spinning solution on the morphology of the obtained fibers (CS:PEO weight ratio): (a) 7:0; (b) 6.9:0.1; (c) 6.8:0.2; (d) 6.7:0.3; (e) 6.6:0.4; (f) 6.5:0.5.

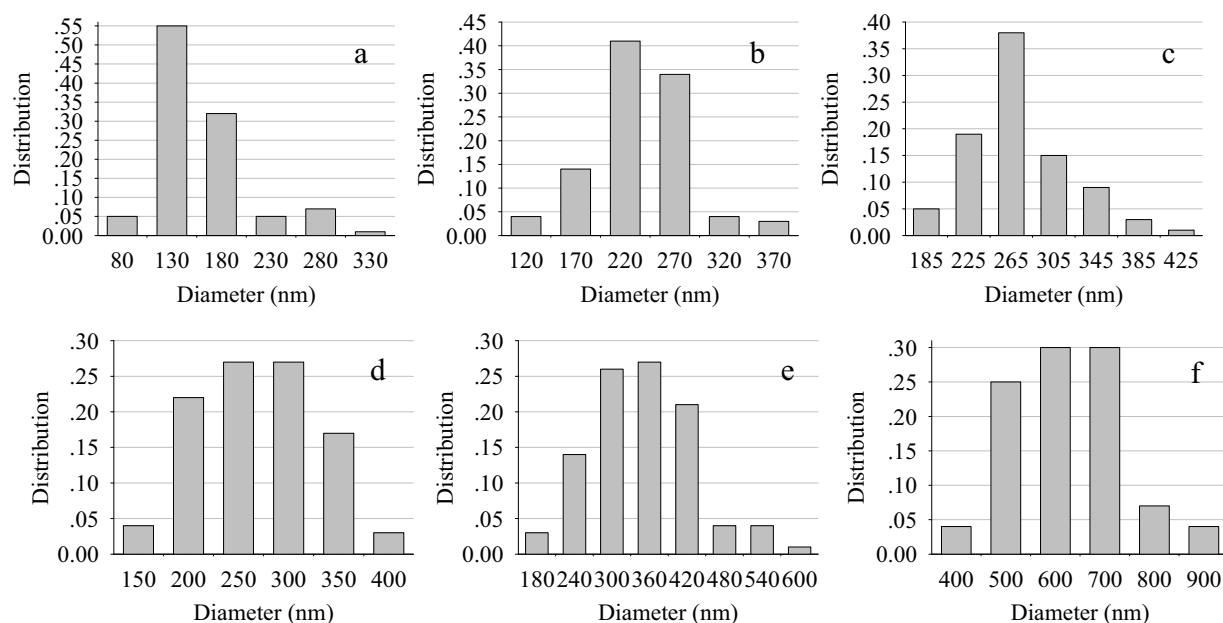


Figure 3. Diametric distribution of the obtained CS/PEO fibers (CS:PEO weight ratio): (a) 7:0; (b) 6.9:0.1; (c) 6.8:0.2; (d) 6.7:0.3; (e) 6.6:0.4; (f) 6.5:0.5.

Seong et al. [6] supposed that the HTAC was synthesized from the reaction between GTMAC and the amino groups of CS, as shown in Figure 1. Under acidic condition, GTMAC reacted mainly with the amino groups, while, under alkaline condition, GTMAC did so with the hydroxyl groups. Figure 4 shows the FTIR

spectra of the neat CS, CS/PEO fibers, crosslink CS/PEO fibers, and the modified CS/PEO fibers. Characteristic peaks of CS at 3400 cm^{-1} are for $-\text{OH}$ stretching, 1653 and 1569 cm^{-1} for $-\text{NH}_2$ stretching and bending. The characteristic transmittance peaks of the chitosan fiber were observed at 1675 and 1530 cm^{-1} ,

corresponding to the stretching of the protonated amino ($-\text{NH}_3^+$) groups. The large band around 1675 cm^{-1} and three absorption bands around $845\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ showed the presence of trifluoroacetic acid in CS/PEO fibers as amine salts [10, 12]. In the FTIR spectra of HTAC-modified CS/PEO fibers, the amino peak at 1530 cm^{-1} disappeared and a new peak at 1487 cm^{-1} appeared to be the methyl band of GTMAC.

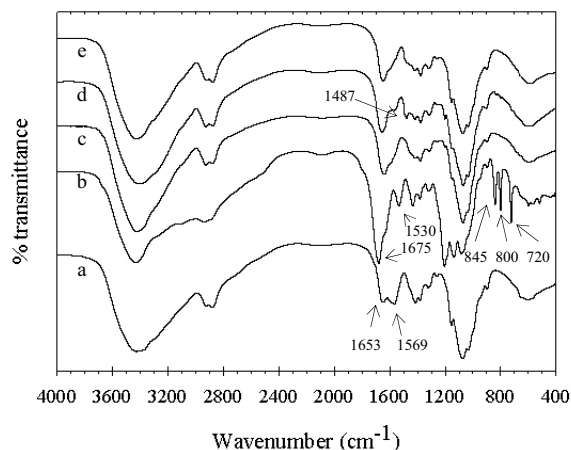


Figure 4. FT-IR spectra of (a) CS, (b) CS/PEO fibers, (c) cross-linked CS/PEO fibers, (d) the product from 8 h-reaction of GTMAC with non-neutralized CS/PEO fibers, and (e) the product from 8 h-reaction of GTMAC with neutralized CS/PEO fibers.

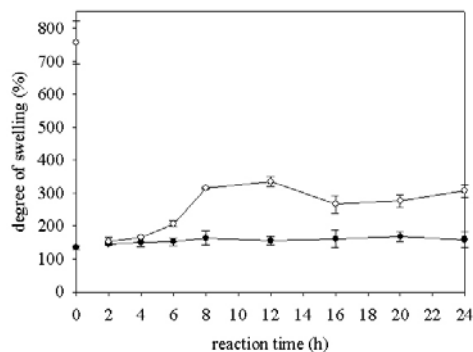


Figure 5. Degree of swelling of the products from reaction of GTMAC with (○) non-neutralized and (●) neutralized CS/PEO fibers, respectively.

Degree of swelling of the product from the reaction of GTMAC with the neutralized CS/PEO fiber was almost constant as shown in Figure 5 (●). The surface modified-HTAC was incomplete due to an improvement in the packing ability of chitosan; intermolecular hydrogen interaction between chitosan molecules improved the molecular packing after neutralization [10]. In reaction of GTMAC with the non-neutralized CS/PEO fibers, the HTAC-modified CS/PEO fibers

were prepared to confirm the decreasing degree of swelling from 753% (pre-modified surface) to 153% (post-modified surface after the 2 h reaction). Protonated ammonium groups from the electrospinning process reacted with GTMAC and the hydrophilicity was decreased. When increasing the reaction time, the hydrophilicity of HTAC-modified CS/PEO fibers increased.

Conclusions

To be able to electrospin chitosan, a solvent blend of trifluoroacetic acid and dichloromethane at the 70:30 ratio was used to dissolve chitosan and promote spinnability. Addition of a small amount of poly(ethylene oxide) increased the chitosan viscosity and reduces beads on the fiber surface. The average diameters of the fiber mats was $272 \pm 56\text{ nm}$. This research shows that though the glutaraldehyde crosslinked CS/PEO fibers surface, the quaternary ammonium salt of chitosan can be achieved. FTIR and degree of swelling (%) investigation confirmed the success of the reaction.

Acknowledgements

This research is supported by RTA5080004 from the Thailand Research Fund. Many thanks go to the Nanotechnology National Center and Petroleum and Petrochemistry College for research facilities.

References

- [1] J. Cho, J. Grant, M.P. Miller, and C. Allen, *Biomacromolecules*, **7**(2006), pp. 2845–2855
- [2] C.H. Kim, J.W. Choi, H.J. Chun, and K.S. Choi, *Polym. Bull.*, **38**(1997), pp. 387–393
- [3] K. Desai, K. Kit, Jiajie. Li, and S. Zivanovic, *Biomacromolecules*, **9**(2008), pp. 1000–1006
- [4] M. Ignatova, K. Starbova, N. Markova, N. Manolova, and I. Rashkov, *Carbohydr. Res.*, **341**(2006), pp. 2098–2107
- [5] M. Ignatova, N. Manolova, and I. Rashkov, *Eur. Polym. J.*, **43**(2007), pp. 1112–1122
- [6] H. Seong, H. S. Whang, and S. Ko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**(2000), pp. 2009–2015
- [7] X. Geng, O. H. Kwon, and J. Jang, *Biomaterials*, **26**(2005), pp. 5427–5432
- [8] K. Ohkawa, D. Cha, H. Kim, A. Nishida, and H. Yamamoto, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**(2004), pp. 1600–1605
- [9] K. Ohkawa, K. Minato, G. Kumagai, S. Hayashi, and H. Yamamoto, *Biomacromolecules*, **7**(2006), pp. 3291–3294
- [10] S. Sangsanoh and P. Supaphol, *Biomacromolecules*, **7**(2006), pp. 2710–2714
- [11] C. Tual, E. Espuche, M. Escoubes, A. Domard, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **38**(2000), pp. 1521–1529
- [12] M. Hasegawa, A. Isogai, F. Onabe, M. Usuda, *J. Appl. Polym. Sci.* **45**(1992), pp. 1857–1863



Together for Hevea and Natural Rubber Research

The Third Annual Seminar of HRPP: May 10th, 2011

Prince of Songkla University, Surat Thani Campus

Conference's abstracts

Characterization of Natural Rubber Mesostructure by Size-Exclusion Chromatography (SEC) and Asymmetric Flow Field-Flow Fractionation (AF4) Coupled with an Online Multi-Angle Light Scattering Detector (MALS)

Chalao Thepchalerm^{1,5}, Stephane Dubascoux^{*1}, Eric Dubreucq¹, Suwaluk Wisunthorn², Laurent Vaysse³,
Suda Kiatkamjornwong⁴, Charoen Nakason⁵, Frederic Bonfils^{*1}

1. UMR IATE 1208, CIRAD, INRA, Montpellier SupAgro, UMII, Montpellier, France

2. Faculty of Science and Industrial Technology, Prince of Songkla University, Surat Thani Campus, Thailand

3. UMR IATE 1208, CIRAD, INRA, Montpellier SupAgro, UMII, Kasetsart University, Bangkok, Thailand

4. Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

5. Center of Excellence in Natural Rubber Technology, Prince of Songkla University, Pattani campus, Thailand

Abstract

The mesostructure of natural rubber defined as complex aggregates between macromolecules. This structure can be destroyed when dissolved in a conventional solvent of polyisoprene. However, in many cases, a proportion of natural rubber remains insoluble in those solvents referred as the gel phase (Vaysse *et al.*, 2009).

Kim *et al.* (2008) was the first to characterize the macromolecular structure of *Hevea brasiliensis* NR by size-exclusion chromatography coupled with an online multi-angle light scattering detector (SEC-MALS). However, SEC-MALS characterization is limited by upper molecular weight exclusion limits, sample adsorption to the stationary phase, and shear degradation at high pressures and flow rates (Messaud *et al.*, 2009). Nowadays, Field-flow fractionation (FFF) is a rapidly emerging technique which can fractionate a wide range of analytes. Moreover, no studies by FFF on the structure of NR have been reported to date.

This study was storage latex in ambient temperature with difference time (t_0 , t_{90} , and t_{180}). The compositions of latex were separated by centrifugation. The bottom fraction of centrifuged latex shown more instability with increasing storage time but less than Rapeepun's work. Field latex (FL), Field latex adding sodium azide (FL+N), and cream fraction of centrifuged latex (CL) were collected to prepared film and small ADS. The solutions of these samples were analyzed by SEC-MALS. It was found that the solution of FL+N film shown macrogel in the bigger size than FL, while the solution of CL was disappears macrogel. However, percentage of gel of t_0 and t_{90} sample was not shown the same trend with appeared macrogel. The comparison of FL, FL+N, and CL molar mass shown that sodium azide affect on decreasing molar mass for film but not for sheet, while the centrifuged latex has lower molar mass than field latex.

These samples were not analyzed by AF4 yet because it is going on the study of suitable conditions for analyze natural rubber by AF4-MALS. There are 4 samples to use in this study; M160 and M121 are constant viscosity *Hevea brasiliensis* natural rubbers, IR307 and Nippol2200 is synthetic rubber. The basically results of comparison between SEC-MALS and AF4-MALS results found that similar M_n values but differences in M_w and M_z values especially for natural rubber. These could be explained by the observed microgel in AF4 but not during SEC separation. Moreover, there are some troubles to solve; such as baseline adjustment, integration limits, and blank subtractions, for better reducibility.

Keywords: *Hevea brasiliensis*; Mesostructure; Size Exclusion chromatography; Asymmetric Flow Field-Flow Fractionation

ICIPT PROGRAM

17 August 2011

18.00 – 20.00 pre-registration and reception drink **(Peking Room)**

18 August 2011 (Kingthong Room)

8.30-8.40 Opening speech

Time	Session I: Printing and Materials Chairman: Dr. Hiromichi Noguchi Prof.Dr.Suda Kiatkamjornwong	Speakers	Institutes
8.40-9.20	Review of non impact printing technologies focusing on toner based printing technologies (Keynote lecture)	Prof.Dr. Yasushi Hoshino	Nippon Institute of Technology
9.20-9.40	Development of New-True Process-less Thermal CtP plate	Mr. Takanori Mori	Fujifilm Corporation
9.40-10.00	Break		
10.00-10.20	Properties and printability of petroleum-based and bio-based biodegradable blend film	Assoc.Prof.Dr. Suchapa Netpradit	King Mongkut's University of Technology Thonburi
10.20-10.40	Effects of plasticizers on properties and printability of carboxymethyl cellulose film from durian rind	Dr. Krittika Tanprasert	King Mongkut's University of Technology Thonburi
10.40-11.10	Method for identifying, analyzing and preserving colours of Thai mural paintings	Asst.Prof.Dr.Pitchayada Ketmake	Chulalongkorn University
	Session II: Image Processing Chairman: Prof. Dr. Yasushi Kiyoki Asst.Prof.Dr.Chawan Koopipat		
11.10-11.30	New noise reduction technique for document reading using localized color space	Mr. Hidekazu Sekizawa	Kanagawa Institute of Technology
11.30-12.00	Embedding watermarking into real object image data using QR-code and optical watermarking technique	Dr. Yasunori Ishikawa	Kanagawa Institute of Technology
12.00-12.10	Embedding words in photographs – a study of legibility	Dr. Ayako Hoshino	Independent

12.00-13.30	Lunch		
13.30-13.50	The usability of respiratory protective device on instruction with images	Dr. Sakol Teeravarunyou	King Mongkut's University of Technology Thonburi
13.50-14.10	A study of snakes parameter setting as a GA application	Prof.Dr. Takehiko Tomikawa	Kanagawa Institute of Technology
14.10-14.30	Automatic tone mapping for high dynamic range image	Ms.Areerat Pathomchaiwal	Chulalongkorn University
14.30-14.50	Break		
14.50-15.10	Current research on electronic paper	Prof.Dr. Makoto Omodani	Tokai University
	Session III: Environment Chairman: Assoc.Prof.Dr.Suchapa Netpradit Dr.Krittika Tanprasert		
15.10-15.30	Phytoremediation of volatile organic compounds and wastewater in printing industry (Invited lecture)	Dr.Paitip Thiravetyan	King Mongkut's University of Technology Thonburi
15.30-15.50	EcoPrint of book publishing in Thailand	Assoc.Prof.Dr. Aran Hansuebsai	Chulalongkorn University
15.50-17.10	Special session: Interactive presentation 3 minutes each		

19.00 – 21.30 Welcome dinner -Chinese Cuisine (Prakuy Petch Room)

19 August 2011 (Kingthong Room)

Time	Session IV: Printing and Materials (cont.) Chairman: Prof.Dr.Toshifumi Satoh Dr.Pichit Kajondecha	Speakers	Institutes
9.00-9.40	Next generation of inkjet ink & substrates (Keynote lecture)	Dr. Hiromichi Noguchi	Chulalongkorn University
9.40-10.00	Effects of ink formulation containing surface-modified pigmented jet inks on jettability	Prof. Dr. Suda Kiatkamjornwong	Chulalongkorn University
10.00-10.20	Use of Kapok pulp to improve properties of recycled paper	Ms. Somporn Chaiareekij	Chulalongkorn University
10.20-10.40	Break		

	Session V: Premedia and Design Chairman: Prof. Dr.Yasushi Hoshino Asst.Prof.Dr.Pitchayada Ketmake		
10.40-11.00	" <i>Kansei</i> " multimedia computing systems for realizing international and cross-cultural research environments (Keynote lecture)	Prof.Dr. Yasushi Kiyoki	Keio University
11.00-11.20	Generation of image perceived as floating using concave Fresnel mirror (Keynote lecture)	Prof.Dr. Kazuhisa Yanaka	Kanagawa Institute of Technology
11.20-11.40	Physics and physiologically based skin color image analysis and synthesis (Invited lecture)	Assoc.Prof.Dr. Norimichi Tsumura	Chiba University
11.40-12.00	Prediction of visually perceived location of virtual objects using observer's reaching motion--Influence of reaching distance on precision and accuracy	Mr.Keigo Takazawa	Kanagawa Institute of Technology
12.00-13.30	Lunch		
13.30-14.30	Poster session		
	Session VI: Frontier and Innovation in Printing Industry Chairman: Assoc. Prof. Dr. Aran Hansuebsai		
14.30-15.00	Change of our industry means change of our business models	Mr.Volker Illert	Illert Project
15.00-15.20	Innovation of printing inks for food packaging and environmental friendly society	Ms. Yong Siew Chin	Siegwerk
15.20-15.40	Break		
15.40-16.00	New role of paper industry towards environmental issues	Mr. Satya Swarup Nanda	Double A Research center
16.00-16.20	Next generation of colour measurement tool	Mr. Noriaki Matsubara	Konica Minolta Sensing
16.20-16.40	How does new media challenge print media?	Mr.Kajorn Bhirakit	Adobe Community Professional
16.40-16.50	Closing ceremony		

List of posters

Printing and materials

- P1 Color research on wall painting of each dynasty period of Thailand (*Ms. Kanakarn Ruxpaitoon, Chiba University*)
- P2 Fully printable powder electroluminescent device (*Ms. Yukiho Hoshino, Tokyo Polytechnic University*)
- P3 High-color-rendering powder electroluminescent device (*Mr. Yusuke Noguchi, Tokyo Polytechnic University*)
- P4 Effect of drying technique on chitosan-cassava starch film and applying film with fresh rose apple and jujube fruit (*Ms. Julaluk Jarujatarat, Siam University*)
- P5 Optimum thickness and dye concentration condition of wax-based electrophoretic thin media (*Mr. Takeshi Hasekawa, Nippon Institute of Technology*)
- P6 Effects of chitosan and glycine pretreatment on polyester fabric printed by ink jet ink (*Punthorn, Rajamangala, University of Technology Krungthep*)
- P7 Effects of gas plasma treated polyester fabric on color qualities printed by water-based pigmented inkjet ink (*Porntapin Pransilp, Chulalongkorn University*)
- P8 Printing Properties of Water-based Pigmented Inkjet Inks on the Oxygen-plasma Modified Polylactide Sheets (*Warinpong Jittiwattanapong, Chulalongkorn University*)
- P9 Development of the packing gauge for cylinder with bearer on printing machine (*Mr. Pitagpong Boonprasom, Siam University*)
- P10 Parameter affecting soft proof efficiency (*Assoc. Prof. Dr. Suchapa Netpradit, King Mongkut's University of Technology Thonburi*)
- P11 Effect of rheological behaviour on ink flying (*Ms. Chinnamas Garnjanapokin, Note Printing Works, Bank of Thailand*)
- P12 Influence of fumigation processes on photographic images and their stability in long-term preservation (*Ms. Takako Yamaguchi, Tokyo Metropolitan Museum of Photography*)
- P13 Toner charging characteristics dependence on different types of carriers (*Mr. Disna Jayampathi, Nippon Institute of Technology*)
- P14 A consideration of resist coating based on inkjet technology (*Prof. Dr. Kazuhisa Matsuo, Fukuoka Institute of Technology*)
- P15 Specific photo acid-generating reaction of oxime by 222nm excimer UV irradiation (*Mr. Hiroki Hata, Chiba University*)
- P16 Molecular association of dialkyl-heterocoeridianthrones and application to photo functional solubilizer (*Mr. Masaya Ninoyu, Chiba University*)

P17 Multi-functional photoampholyte compounds generators (*Mr. Yusuke Sato, Chiba University*)

P18 Template-free chemical synthesis of conducting polycarbazole nanowires (*Mr. Takuya Tokuda, Chiba University*)

P19 Photo-polymerization system using volume-expansion cationic polymerizable monomer for holographic recording material (*Mr. Tatsuki Yamaguchi, Chiba University*)

Image Processing

P21 Technique for capturing image containing invisible depth information about an object (*Ms. Sae Isaka, Kanagawa Institute of Technology*)

P22 Evaluation of dynamic range of digital still camera by natural scene simulation box (*Ms. Tithimanan Srimongkon, Chulalongkorn University*)

P23 Attraction degree control by image enhancement (*Mr. Takuya Matsumoto, Nippon Institute of Technology*)

P24 Subjective evaluation of gaze-based tone mapping operators for HDR images (*Mr. Takuya Yamauchi, Chiba University*)

P25 Evaluating specular appearance subjectively for multiple observations using projector-camera system (*Ms. Mayu Yokoya, Chiba University*)

P26 Appearance simulation system of hardcopy based on Gonio-spectral reflection (*Ms. Rui Takano, Chiba University*)

P27 Observation of horizontal distribution of city aerosols by using polarization Lidar System (*Mr. Sun Yijie, Chiba University*)

P28 UAV on-board CP-SAR Image Processing System using one FPGA Board with 2GB DDR 3 DRAM (*Mr. Koshi Oishi, Chiba University*)

P29 Simultaneous tracking and recognition of hand gestures using particle filter (*Mr. Ryuta Fukuoka, Chiba University*)

Effects of Chitosan and Glycine Pretreatment on Polyester Fabric Printed by Ink Jet Ink

Punthorn Buranagul^{1,2}, Supaporn Noppakundilokrat¹, Suda Kiattakamjornwong^{1*}

¹Department of Imaging and Printing Technology,

Faculty of Science, Chulalongkorn University, Phyathai Road, Bangkok, 10330

*e-mail: ksuda@chula.ac.th

²Program of Printing Technology, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Krungthep,

2 Nanglinchee Road, Tungmahamek, Sathorn, Bangkok 10120

Abstract

The effects of pretreatment solutions of chitosan (CS) and glycine (Gly) on polyester fabric and their printing results were investigated. The polyester fabrics were padded with CS (4% w/v) or Gly (5% w/v) solution prior to printing with a set of seven-color pigmented water-based jet inks from a piezo-electric jet printer. Hydrophobicity/hydrophilicity of the untreated and treated polyester fabrics was measured by wicking test. K/S values and color difference of the polyester printed fabrics were investigated. The printed fabric with Gly pretreatment had the higher K/S values and color difference than those with CS pretreatment due to its interaction with color inks. Gly increased hydrophilicity of the treated polyester fabric, while CS markedly decreased the hydrophilicity. The higher hydrophilicity of the treated polyester fabric is, the greater the wetting of the treated polyester fabric becomes. Gly pretreatment solution gave the higher K/S values and color difference of the printed polyester fabric.

Keywords: Chitosan, Glycine, Polyester fabric, Ink jet printing

Introduction

Polyester fabric is hydrophobic. Thus, it has a limitation for dyeing and printing with water-based ink. However, it has a negative zeta potential value [1]. The pretreatment of polyester fabric with a suitable agent is the technique to enhance its printed quality. Wang *et al.* [2] found that the positive charges of pretreatment reagent could enhance the color and other properties of the polyester fabric with ink jet printing. Chitosan (CS) is extensively used as a pretreatment reagent for various textile fabrics. The CS pretreatment fabric had high color gamut [3-5]. In this research, the effects of fabric pretreatment with Gly and CS were investigated in the color difference and color strength of the subsequently ink jet printed fabrics. In addition, the interactions of Gly

and CS with inks and polyester fabric were also investigated.

Experimental

Materials

A plain weave polyester fabric, constructed of 182 ends/in. (warp) $\times$ 87 picks/in. (weft) with a basic weight of 127 g m⁻², was used. Triton X-100, a non-ionic surfactant, was supplied by Merck (Frankfurt, Germany). CS flakes of 57,000 g/mol of average molecular weight and 85% deacetylation degrees (DD) was purchased from Seafresh Industry Public Co., Ltd. (Bangkok, Thailand). Gly (98.5% pure) was purchased from Ajax Finechem (Seven Hills, NSW, Australia). A commercial set of seven-color, pigmented water-based jet inks (Epson UltrachromeTM Ink), supplied from Seiko Epson Corporation (Suwa, Nagano, Japan), was used for printing the fabrics.

Preparation of pretreatment solutions

The pretreatment solution of CS, 4% w/v, was prepared by stirring in 2% v/v of acetic acid until dissolved. Gly, 5% w/v, was dissolved in de-ionized water (Elga Deionizer, LA1, Elga Labwater, UK).

Zeta potential measurement

The ink jet inks, CS and Gly pretreatment solutions, polyester fabric and the pretreated polyester fabrics were all measured for zeta potential using a Nano-ZS, Zeta Potential Analyzer (Malvern Instruments Ltd., UK) in a disposable U-shaped cell with each wall that accommodates one small piece of a Cu electrode.

Fabric pretreatment and ink jet printing

The cleaned polyester fabrics were then padded with CS, 4% w/v, or Gly, 5% w/v, solution using a padding machine (PB-1, Copower Technology Co., Ltd., Taiwan) with a 70% wet pick up. The treated fabrics were then dried in an oven (M-3, Copower Technology Co., Ltd., Taiwan) at 80°C for 5 min and cured at 110°C for 2 min.

A color test chart was printed on the untreated and treated polyester fabrics with a set of seven-color, water-

based pigmented ink jet inks from an ink jet printer (Epson Stylus Photo 2100, Seiko Epson Corporation, Nagano, Japan). The printed fabric was steamed at 100°C for 5 min in a steamer (HTS-3, Copower Technology Co., Ltd., Taiwan).

Wicking test

Polyester fabric samples were cut into two sets of fiber directions, namely warp direction and weft direction. The fluids used for measuring the hydrophilicity and hydrophobicity of polyester fabrics were the distilled water (W) and 2-octanol (O), respectively. Each fabric strip (25-mm wide and 305-mm long) was positioned vertically over a beaker containing distilled water or 2-octanol and the end of the fabric strip was immersed in the fluid. The wicking rate was measured in terms of the height of fluid achieved in polyester fabric strip after 5 min immersion. The wicking ratio (W/O) was used as an indicator of the hydrophilicity vs. hydrophobicity of the polyester fabrics.

Interaction of pretreatment solution with color inks

The interaction of pretreatment solution with color inks was investigated by UV-Visible Spectrophotometry. Each color inks 0.03% w/v of 10 ml was prepared and mixed with CS 4% w/v or Gly 5% w/v solution of 0.5 ml and stood for 24 h. The mixed solutions were centrifuged with 3000 rpm for 20 min at 25°C. The upper solution was collected and then measured its absorption with UV-Visible Spectrophotometer model HP-8453 (Hewlett Packard, Germany).

Color strength (K/S) measurement

The color strength of inks was determined based on the Kubelka–Munk equation, and expressed as a K/S value. The percentage of reflectance was measured by spectrophotometer with a specular light excluded condition. The K/S value was calculated according to Eq. (1) [6]:

$$K/S = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} \quad (1)$$

where K is the absorption coefficient of the printed color on the surface, S is the scattering coefficient caused by the colored substrate, and R_{∞} is reflectance of the colored sample at an infinite opacity. The significance level of K/S values of the pretreated fabrics compared with the untreated fabric was performed by one way analysis of variance (ANOVA) with the least square difference (LSD) tests used for post hoc evaluations of differences between groups in Statistical Package for the Social Science (SPSS) version 14.0 software, at a confidence level of 95.0% ($\alpha = 0.05$).

Color difference

Color difference of color patches in a test chart between the untreated and treated polyester fabric was determined

based on CIE color difference and calculated according to Eq. (2) [7]:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (2)$$

where ΔE is color difference of the printed color on the surface, L is the lightness where a^* and b^* are the red-green and yellow-green values, respectively.

Result and discussions

Zeta potential measurement

The zeta potentials of all four color inks were found to be negatively charged as shown in Table 1. The magenta color ink had the highest negative value and the yellow color ink the lowest one, but still relatively high (-34.7 mV). The pigments of Epson inks are encapsulated by a type of crosslinked polymer to prevent coagulation. It implies that the encapsulated pigmented inks had anionic functional groups, consistent with their good dispersion stability. CS solution had the 3.4-fold higher of positive zeta potentials value than Gly solution.

Table 1. Zeta potentials of the color inks and pretreatment solutions

Type of material	Zeta potential, ζ (mV)
Cyan ink	-43.1
Magenta ink	-56.5
Yellow ink	-34.7
Black ink	-36.7
Chitosan solution	+83.4
Glycine solution	+24.7

Effects of the pretreatment agents

Hydrophilicity of polyester fabrics

Wicking ratios (W/O) of the untreated and treated fabrics are shown in Table 2. The order of higher wicking ratios can be ranked as follows: Gly treated fabric (0.91) > untreated polyester fabric (0.72) > CS treated polyester fabric (0.42). The higher W/O value is, the higher hydrophilicity of fabric becomes. It indicated that Gly increased hydrophilicity, whereas CS decreased hydrophilicity of the treated polyester fabric.

Table 2. Wicking rate of the untreated and treated fabrics with CS or Gly pretreatment solutions

Type of fabrics	Testing reagents	Warp distances (P)	Weft distances (F)	P/F	W/O _{avg}
Untreated	W	4.2	5.1	0.82	0.72
	O	5.6	7.4	0.75	
CS treated	W	2.8	3.1	0.88	0.42
	O	6.1	7.9	0.77	
Gly treated	W	4.5	4.4	1.03	0.91
	O	6.4	6.9	0.92	

Interaction of pretreatment solution with color inks

The absorption of upper portion solution of each pretreatment solution mixed with any individual color ink was shown in Figures 1-4. It was found that the mixed solution of Gly pretreatment solution with all color inks had the significantly lower absorbance than that of CS pretreatment solution.

Gly, a small amino acid molecule, has an isoelectric point (PI) at 5.97. At a pH of less than 5.97 Gly is in a form of the protonated amino group ($-\text{NH}_3^+$) and can interact with the negative charge of polymer encapsulated pigment in ink leading to precipitation of Gly-pigment adduct. Thus, the upper portion solution had lower absorbance because of the less pigment remained in the solution. CS, a long chain polymer, was also in a form of the protonated amino groups with some hindrance due to its molecular size resulting in a lower interaction with encapsulated pigment even though it had a relatively high positive charge. This confirms that Gly rendered a higher interaction with the encapsulated pigment in the color inks.

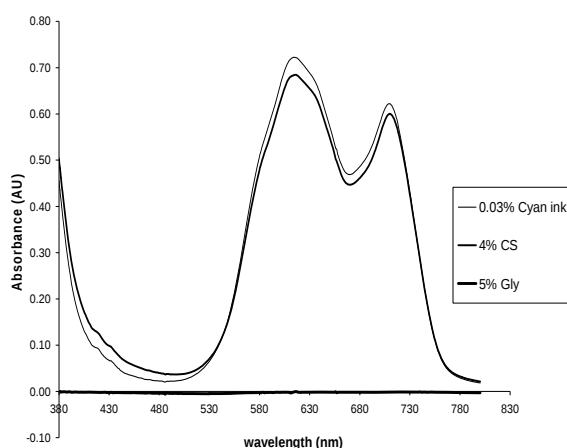


Figure 1. Absorption spectra of the upper portion solution of mixed cyan ink with CS or Gly pretreatment solution

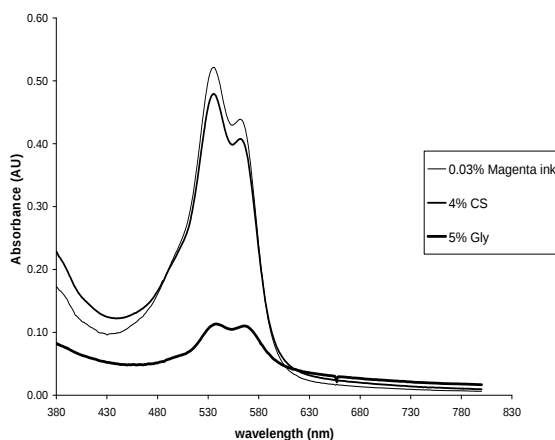


Figure 2. Absorption spectra of the upper portion solution of mixed magenta ink with CS or Gly pretreatment solution

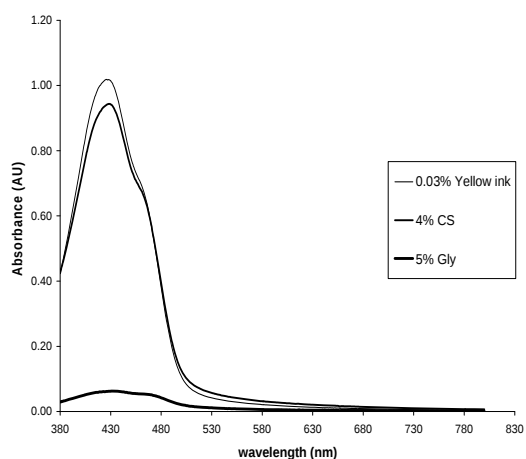


Figure 3. Absorption spectra of the upper portion solution of mixed yellow ink with CS or Gly pretreatment solution

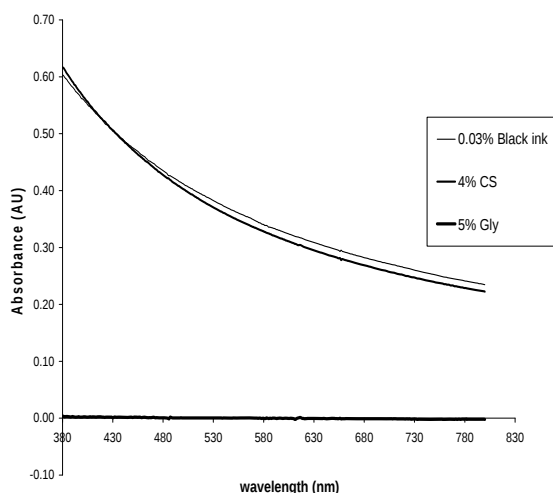


Figure 4. Absorption spectra of the upper portion solution of mixed black ink with CS or Gly pretreatment solution

Color strength

The color strength (K/S) of the fabrics subjected to CS and Gly pretreatment solutions is summarized in Table 3. Gly treated fabrics gave the higher K/S values than did the untreated fabrics. For the CS treated fabrics, the lower K/S values were obtained for the four ink colors compared to the untreated fabric and Gly treated fabrics. This was caused by the CS treated fabric to produce the lower hydrophilicity; a lower ink wetting was thus found than that of Gly treated surface.

Moreover, the lower interaction of CS with each pigment in color inks led to less pigment adherence on the surface of the printed CS treated fabric.

Table 3. Color strength (K/S) of the untreated and pretreated polyester fabrics

Polyester fabrics	K/S at $\lambda_{\max}$			
	Cyan 620 nm	Magenta 540 nm	Yellow 400 nm	Black 400 nm
Untreated	2.53	4.79	5.38	3.61
CS 4% w/v treated	1.57	2.47	5.2	2.4
Gly 5% w/v treated	3.57	5.07	6.77	3.77

Color difference

The color difference of the untreated and treated fabrics with CS or Gly pretreatment solutions is summarized in Table 4. It shows that both CS and Gly treated fabrics had a higher color value than that of the untreated polyester fabric. Gly increased the blue, green, cyan and magenta inks with the higher color difference than that of CS. The reasons were explained in color strength section. This confirmed that the protonated CS and Gly could be used as the pretreatment solution for polyester fabrics printing by ink jet technique to achieve the good color quality of printed fabrics.

Conclusions

CS and Gly improved color quality of the printed fabrics than the untreated fabric. Gly pretreatment gave the higher K/S value and color difference over the CS pretreatment due to its higher wetting and better interaction with the encapsulated pigment in the inks.

References

1. M. Espinosa-Jimenez, R. Padilla-Weigand, A. Ontiveros-Ortega, M.M. Ramos-Tejada, and M.R. Perea-Carpio, J. Colloid Interface Sci., 265, 227 (2003).
2. C. Wang, G. Wu, K. Fang, A. Tian, X. Zhang, S. Fu, Cationic pretreatment for improving image quality of inkjet printing on polyester fabrics. In Proc. NIP23, pg. 500 (2007).
3. K. Chakvattanatham, S. Phattananarudee, S., and S. Kiatkamjornwong, Pigment & Resin Technol., 39(6), 327 (2010).
4. S. Phattananarudee, K. Chakvattanatham, and S. Kiatkamjornwong, Prog. Organic Coat, 64, 405 (2009).
5. C.W. Yuen, S.K. Ku, and C.J. Kan, Appl. Polym. Sci., 107, 1057 (2008).
6. H.N. James, In M. Roderick (Ed.), Colour physics for industry Society of Dyers and Colourists, West Yorkshire, England, 1997, pp. 296.
7. B. Rigg, In M. Roderick (Ed.), Colour Physics for Industry, Society of Dyers and Colourists, West Yorkshire, England, 1997, pp. 111.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the research grant support by the National Research Council of Thailand under contract number GRB 19 51 23 03 and the Research Team Aids coded RTA5080004 for their financial support. Deep gratitude also goes to the Polymer Research Laboratory of the Department of Imaging and Printing Technology, Chulalongkorn University, for providing research facilities. The authors are indebted to the Department of Textile Chemical Engineering, the Faculty of Textile Industries, Rajamangala University of Technology, KrungThep, for permission to use their padding machine and steamer.

Biography

Punthorn Buranagul received her B.Sc. degree in Printing and Imaging Technology in 2003 and M.Sc. degree in Imaging Technology in 2009 from the Faculty of Science, Chulalongkorn University. She worked as a lecturer at the Printing Technology Division, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Krungthep in 2010. Her research interests are in the area of printing and printing material. Her e-mail address is punthorn.b@rmutk.ac.th.

Supaporn Noppakundilokrat is an Assistant Professor of Photographic Science and Printing Technology at the Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand. She obtained her B.Sc. and M.Sc. degrees in Chemistry and Organic Chemistry, respectively, from the Faculty of Science, Chulalongkorn University, and her PhD degree in Photo-functional Materials Science from Chiba University, Chiba, Japan in 2002. Her research areas are superabsorbent polymers, photopolymer, printing ink, and surface treatment of textile. Recently, her research interests are modification of green polymers for superabsorbent polymers and printing materials. Her e-mail address is supaporn.n@chula.ac.th.

Suda Kiatkamjornwong is currently a Full Professor (PC11 or A 1) of Polymer Science and Engineering at the Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand. She obtained her B.Sc. and M.Sc. degrees in Chemistry and Physical Chemistry, respectively, from the Faculty of Science, Chulalongkorn University, and her PhD degree in Polymer Science and Engineering from Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, USA, in 1983. Her research interests are in the areas of superabsorbent polymers, imbibitor beads, modification of green polymers, digital printing and environment in polymers and printing. Suda Kiatkamjornwong is the corresponding author of this article and can be contacted at ksuda@chula.ac.th.

Effects of Ink Formulation Containing Surface-Modified Pigmented Jet Inks on Jettability

Pichet Thanapongjongruay¹, Hiromichi Noguchi^{1, 2}, Suda Kiatkamjornwong^{1*}

¹Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand; Phone: +66 2 218 5587, Fax: + 66 2 255 3021,

*e-mail:ksuda@chula.ac.th

²2-19-10, Shimoyugi, Hachioji-shi, Tokyo, Japan,
Phone 81-426-74-7084, Fax: 81-426-74-7084.

Abstract

Six surface-modified pigmented inkjet inks comprising black, cyan, magenta, yellow, light cyan, and light magenta colors were prepared with a pigment-to-binder ratio of 1:2. Styrene-acrylic acid emulsion was used as a binder. Fluid system composed of diethylene glycol and glycerol was examined by varying their ratios to adjust the ink viscosity. Overall particle size of pigment and polymer emulsion was controlled within the range of 100 to 300 nm. Surface tensions were varied by surfactant concentration. The range of viscosity and surface tension affecting the jettability were investigated. Good jettability range was found in a viscosity-surface tension operation window in each series of ink formulation 5 which could produce the complete test patterns.

Key words: Ink formulation, surface modified pigment, viscosity, surface tension, ink jet ink, jetting

Introduction

Viscosity and surface tension of ink are the important parameters in the design of ink because they aid droplet formation through nozzles in a controlled manner for any given inkjet technology. Many approaches have been used to develop pigment-based inks as pigments are substrate independent and can be applied on most printing substrates. Pigment appears to be the most suitable candidate to achieve performance benefits. With increasing environmental pressure on dye-based colorant systems and with improvements in pigment applications, it is expected that there will be a rapid growth in pigment-based colorant systems. Pigment dispersion is a very important factor because particle sizes in the range of 20 to 200 nm are preferred for inkjet inks for reliable performance through nozzle since the pigment dispersion and the rest of the ingredients in the ink jet ink formulation serve to position the pigment particles to the right place on the substrate through a given print head in order to generate beautiful images, or to bind the pigment particles to the substrate so that the image can last a long time with respect to different types of resistance.

A proprietary technology to modify pigment surfaces by attaching various ionic functional groups such as sulphonate ($-\text{SO}_3^-$), carboxylate ($-\text{COO}^-$) or quaternary ammonium ($-\text{R}_4\text{N}^+$) to impart electrostatic stabilization and desired physicochemical properties to aqueous pigment dispersions were developed [1] which eliminated the need of conventional dispersants. The technology was first utilized for surface modification of carbon black pigments which resulted in commercial products such as CAB-O-JET[®] 200 and CAB-O-JET[®] 300 black pigment dispersions. Surface treatment of pigment with its own derivatives has been very successful in ink applications. A novel color pigment dispersion set for aqueous inkjet ink applications that comprised of surface modified copper phthalocyanine blue pigment (IJX[™] 253, PB 15:4), Quinacridone red pigment (IJX[™] 266, PR 122) and monoazo yellow pigment (IJX[™] 273, PY 74) was developed [1] using Cabot surface modification technology. It was demonstrated that surface modification of color pigments with ionic groups provides stable dispersions with favorable physical characteristics for the formulations of aqueous inkjet inks. Yu and Gottberg [2] investigated surface modified carbon black pigments by potentiometric titration found to be effective in understanding the stability of pigment dispersions. The effect of ionic strength, inkjet ink components and nature of surface functional groups were studied and could be related to the pigment stability. Daplyn and Lin [3] reported preparations of three different pigment dispersions and formulations of inkjet inks from the prepared dispersions. The ink formulations comprised 2% pigment dispersion, 15% thermal curing binder, 5% ethylene glycol, 5% isopropyl alcohol and 73% water. The ink formulations were evaluated for their suitability for jet printing on textile fabrics. Results of this study showed that ink formulation containing a surface modified pigment (Cabot Magenta IJX 266) was most suitable for inkjet printing. This was attributed to the pigments smaller particle size, lower viscosity and stability to the freeze-thaw cycles and pH changes. Kiatkamjornwong *et al.* [4] prepared the pigmented inkjet inks composed of 4%wt of each pigment dispersion (cyan, magenta, yellow and black), 10%wt

diethylene glycol, 15%wt glycerin, 16.5%wt acrylic binder with a pigment to binder ratio of 1:2 and deionized water. The pH of the inks was adjusted to 9.0 using sodium hydroxide. The particle size distribution and viscosity of inkjet inks were slightly increased during ambient storage of two months. Leelajariyakul *et al.* [5] studied the effect of pigment dispersion techniques such as surface modification and micro-encapsulation on inkjet printing of silk fabric. The properties of both types of inks were: viscosity 3.5– 5 mPa s, surface tension 38– 45 mN m⁻¹ and particle size 220– 230 nm which gave a good ink jetting. The particle size and viscosity of both types of ink stored at ambient room temperature for 12 weeks increased by 2–15% and 20– 40%, respectively. The surface modified pigmented inks provided high optical density, good tone reproduction, better color gamut and gamut volume on both untreated and pre-treated silk fabrics.

Experimental

Preparation of pigmented inkjet inks

Table 1 describes the detailed information of pigment

dispersion and binder and the pigmented inkjet formulations as shown in Table 2.

The pigment-to-binder ratio was fixed at 1:2, which is a typically selective ratio used in a general inkjet formulation [5] and the formulated ink viscosity was adjusted and compared with those of Epson inks. The proportion of diethylene glycol and glycerol was adjusted for monitoring the ink viscosity. Binder (Printofix 710), urea and surfactant (Surfynol 104) were added individually to avoid any unfavorable inhomogeneity in the solution. Then, a dilute NaOH solution (10% w v⁻¹) was added to the ink in order to adjust the pH in the range of 7 to 9. After mixing, the inks were filtered through a cellulose acetate filter (pore size 0.45 µm) to prevent any coarse particles from clogging the orifices of the printer. The formulated inks were diluted with deionized water before measuring the zeta potential by Zeta nanosizer (Zeta nanosizer ZS model Zen 3600, Malvern Instrument Ltd., England). The charges on the pigment surfaces were evaluated at 25°C.

Table 1 Properties of pigment dispersions and binder

Materials	Chemical properties			Physical properties			
	Color Index of pigment	Chemical class of pigment	Pigment concentration (wt. %)	pH	Viscosity (mPa s)	Mean particle size (nm)	Zeta potential (mV)
Cyan : C (CAB-O-JET [®] 250C)	PB 15:4	Copper phthalocyanine	10.03	6.11	2.40	98.7 ± 41.2	-54.6
Magenta : M (CAB-O-JET [®] 260M)	PR 122	Quinacridone	9.98	4.05	2.47	132.7 ± 47.7	-53.2
Yellow : Y (CAB-O-JET [®] 270Y)	PY 74	Monoazo	10.09	7.24	2.36	190.1 ± 89.0	-50.7
Black : Bk (CAB-O-JET [®] 200)	PBk 7	Carbon black	20.44	7.29	3.88	154.6 ± 64.9	-55.1
Printofix binder 710	-	Styrene-Acrylate copolymer	40.00	6.14	43.2	235.5 ± 71.2	-37.9

Table 2 A water-based pigmented ink formulation

Chemical	Weight (%)
Pigment dispersion (by weight)	5.00
For process colors	2.00
For light colors	
Diethylene glycol	2.5 – 10
Glycerol	1– 12
Urea	5.00
Binder (by weight)	
For process colors	10.00
For light colors	4.00
Deionized water	volume was made up to 100% weight

Properties of the pigmented inkjet inks

For developing a set of water-based pigmented inkjet ink, six color inks composed of the black, cyan, light cyan, magenta, light magenta and yellow colors were prepared and the physical properties were measured. The formulated ink viscosity was adjusted and compared with the Epson commercial ink. The concentrations of diethylene glycol and glycerol were adjusted for monitoring the right ink viscosity, and the physical properties of pH, viscosity and surface tension were measured. The jet ability of the formulated ink sets was printed with the test pattern images.

Results and discussion

Ink formulation and physical properties

The surface-modified pigments with sulphonic acid group were used for ink formulation [5]. The surface-modified pigments were made from copper phthalocyanine blue (C.I. Pigment Blue 15:4), quinacridone red (C.I. Pigment Red 122), monoazo yellow (C.I. Pigment Yellow 74), and carbon black (C.I. Pigment Black 7). A rheology modifier is an ingredient used to control the viscosity of the ink or more precisely the rheological profile of the ink. For the ink formulation, diethylene glycol and glycerol are performed as a rheology modifier. The proportion of diethylene glycol and glycerol was adjusted for monitoring the ink viscosity at a low shear rate. The pH, viscosity, and surface tension of the formulated inks are shown in the Tables 3–8.

Black ink formulation

The five black ink formulations in each ink formulation, which include a pigment dispersion of black (CAB-O-JET® 200): C.I. Pigment Black 7, are shown in Table 3 which presents the ink ingredients and concentrations. All inks exhibit the Newtonian fluid property, i.e., shear stress is in a linear proportion to shear rate and viscosity is constant at all shear rates. The high ratio of diethylene glycol-to-glycerol content in ink formulation 1 had the

highest viscosity (4.74 mPa s) whereas the low ratio of diethylene glycol-to-glycerol content in ink formulations 3 and 4 had the lowest viscosity (3.00 and 3.27 mPa s). The viscosity of the commercial ink is similar to those of ink formulations 2–5 (3.00–3.33 mPa s). The pHs of the ink formulations 1–3 are higher because of the effect of alkaline solution added (10% w v⁻¹ NaOH) and the lower pH in the ink formulations 4–5. The commercial ink (Epson T0491) has the highest pH (8.48). Surface tensions of the black inks formulations 1 and 2 are higher (44.2–44.9 mN m⁻¹) than the other ink formulations 3 – 5 and the commercial ink. The lower surface tension of ink formulations 3–5 was caused by the addition of surfactant, Surfynol 104. The commercial black ink has the lowest surfactant tension of 30 mN m⁻¹.

Cyan ink formulation

The five cyan inks in the ink formulations are shown in Table 4. The ink viscosities and pH of the cyan inks are relatively lower. The pH of the commercial ink is much higher than the cyan inks. In contrast, the ink surface tensions are in the range of 43–51 mN m⁻¹. All inks have the Newtonian fluid property. The proportion of diethylene glycol-to-glycerol ratio of 5/10 in formulation 5 is relatively high and close to that of Epson cyan ink.

Light cyan ink formulation

The five light cyan inks in the ink formulations are shown in the Table 5. The ink formulation prepared with the diethylene glycol-to-glycerol ratio of 10/15 can also produce the Newtonian fluid. The ink rheological property shows the shear-thickening behavior in the ink formulations 2, 3 and 4 at a shear rate higher than that at 150 s⁻¹.

Magenta ink formulation

The five magenta ink formulations are shown in the Table 6. One can see in Table 6 that the viscosity of the magenta ink formulation 1 is very high (7.45 mPa s). Comparison between the ink formulations 1 and 3, the high viscosity inks with shear-thinning behavior were found in the alkaline adjusted inks. All other inks showed the Newtonian fluid property. The surface tensions of the prepared inks were relatively high when comparing with that of the commercial ink.

Light magenta ink formulation

The five light magenta inks in the ink formulations are shown in Table 7. The ink viscosities of ink formulations 2 to 5 are relatively low than the standard commercial ink. The Newtonian fluid property is observed in the ink formulations 1, 2 and 5 while in the ink formulations 3 and 4 show the shear-thickening fluid. The surface tensions of all inks are very high in the non-surfactant loaded inks formulations 1 and 2, and relatively high in the ink formulations 3–5 with 0.1% w w⁻¹ addition of the

surfactant while the commercial ink has the lowest surface tension of 29.7 mN m^{-1} .

Yellow ink formulation

The five yellow ink formulations are shown in the Table 8. The inks formulations 3–5 show the Newtonian fluid property. Comparison between the ink formulations 3 and 5 showed that the high viscose inks were found in the alkaline-adjusted inks formulations 1– 3. One thing is observed that the ink formulations 1 and 2 exhibit the

inevitable shear thinning behavior. The non-adjusted pH inks had very low ink viscosity (at around 3). One thing is observed that the ink formulations 1 and 2 exhibit the inevitable shear thinning behavior. The non-adjusted pH inks had very low ink viscosity (around 3 mPa s). The ink formulation 5 containing the diethylene glycol-to-glycerol ratio of 1/2 had the similar viscosity with the commercial ink. The surface tensions of the inks without surfactant were very high ($51\text{--}54 \text{ mN m}^{-1}$) while the surfactant added inks had much lower ink surface tension ($43\text{--}46 \text{ mN m}^{-1}$).

Table 3 Chemical composition and properties of the formulated black inks

Formula	Chemical concentration (%w w ⁻¹)			Physical properties		
	Diethylene glycol	Glycerol	Surfactant	pH	Viscosity (mPa s)	Surface Tension (mN m ⁻¹)
1	10	10	-	7.25	4.74*	44.2
2	5	5	-	7.22	3.23**	44.9
3	5	5	0.1	7.27	3.05**	38.7
4	5	6	0.1	6.79	3.00**	40.6
5	5	8	0.1	6.89	3.27**	38.9
Epson T0491				8.48	3.33**	30.2

For the ink formula 1–3, the pHs were adjusted with 10% w v⁻¹ NaOH; viscosity at 25 °C, spindle #S00; rotational speed, *150 s⁻¹, **220 s⁻¹.

Table 4 Chemical composition and properties of the formulated cyan inks

Formula	Chemical concentration (%w w ⁻¹)			Physical properties		
	Diethylene glycol	Glycerol	Surfactant	pH	Viscosity (mPa s)	Surface Tension (mN m ⁻¹)
1	10	10	-	7.07	3.75*	51.0
2	5	5	-	7.24	2.68**	49.8
3	10	5	0.1	7.58	3.86*	42.3
4	5	5	0.1	6.68	2.85**	44.4
5	5	10	0.1	6.76	3.33**	43.1
Epson T0492				9.45	3.17**	30.8

For the ink formula 1– 3, the pHs were adjusted with 10% w v⁻¹ NaOH. Viscosity was measured at 25 °C, spindle #S00, rotational speed, *180 s⁻¹, **220 s⁻¹.

Table 5 Chemical composition and properties of the formulated light cyan inks

Formula	Chemical concentration (%w w ⁻¹)			Physical properties		
	Diethylene glycol	Glycerol	Surfactant	pH	Viscosity (mPa s)	Surface Tension (mN m ⁻¹)
1	10	10	-	7.70	2.83	50.4
2	5	5	-	7.46	2.57	51.5
3	10	10	0.1	8.33	3.01	39.9
4	10	10	0.1	6.90	2.83	42.3
5	10	15	0.1	6.99	2.81	40.1
Epson T0495				9.08	3.26	32.9

For the ink formula 1–3, the pHs were adjusted with 10% w v⁻¹ NaOH. Viscosity was measured at 25 °C, spindle #S00, rotational speed 220 s⁻¹.

Table 6 Chemical composition and properties of the formulated magenta inks

Formula	Chemical concentration (%w w ⁻¹)			Physical properties		
	Diethylene glycol	Glycerol	Surfactant	pH	Viscosity (mPa s)	Surface Tension (mN m ⁻¹)
1	10	10	-	7.27	7.45*	50.9
2	5	5	-	7.10	4.22**	52.7
3	5	2.5	0.1	7.47	18.7*	43.3
4	5	2.5	0.1	6.65	3.89**	45.1
5	5	1	0.1	6.73	3.44**	42.1
Epson T0493				9.33	3.37**	34.1

For the ink formula 1–3, the pHs were adjusted with 10% w v⁻¹NaOH. Viscosity was measured at 25 °C, spindle #S00, rotational speed, *100 s⁻¹, **170 s⁻¹.

Table 7 Chemical compositions and properties of the formulated light magenta inks

Formula	Chemical concentration (%w w ⁻¹)			Physical properties		
	Diethylene glycol	Glycerol	Surfactant	pH	Viscosity (mPa s)	Surface Tension (mN m ⁻¹)
1	10	10	-	7.78	4.58	50.75
2	5	5	-	7.79	3.01	52.1
3	5	5	0.1	8.18	2.56	40.7
4	5	10	0.1	6.89	2.7	41.8
5	10	12	0.1	7.13	2.78	41.3
Epson T0496				9.05	3.13	29.7

For the ink formula 1–3, the pHs were adjusted with 10% w v⁻¹NaOH. Viscosity was measured at 25 °C, spindle # S00, rotational speed, *100 s⁻¹, **170 s⁻¹.

Table 8 Chemical composition and properties of the formulated yellow inks

Formula	Chemical concentration (%w w ⁻¹)			Physical properties		
	Diethylene glycol	Glycerol	Surfactant	pH	Viscosity (mPa s)	Surface Tension (mN m ⁻¹)
1	10	10	-	7.25	7.88*	51.5
2	5	5	-	7.32	5.85*	53.5
3	5	2.5	0.1	7.88	4.23**	42.8
4	2.5	2	0.1	6.77	2.97**	45.6
5	5	2.5	0.1	6.89	3.1**	45.5
Epson T0494				9.19	3.31**	32.9

For the ink formula 1-3, the pHs were adjusted with 10% w v⁻¹NaOH. Viscosity was measured at 25 °C, spindle #S00, rotational speed, *120 s⁻¹, **220 s⁻¹

Among all the five ink formulations, the effect of the pH on the ink viscosity was pronounced. A nonlinear relation between pH and viscosity was found. The higher ink viscosity was found in the magenta and yellow inks having the higher pHs in general. The yellow ink No.3 ink has pH = 7.88, viscosity = 4.23 mPa s while the no.1 ink has pH = 7.25, viscosity = 7.88 mPa s. In theory, increases in the ink viscosity could possibly be caused by the emulsion binder in the ink. The binder used, Printofix binder is a self-crosslinking acrylate-based

copolymer dispersion with butadiene. The emulsion polymer contains the large fractions of hydrophilic (typically carboxyl-rich) monomers. This high degree of hydrophilicity means that the particulate nature of the dispersion is lost when the acidic dispersion (pH<7) is added to alkaline environment of the ink formulation (pH>7). That means, when the emulsion polymer binder is in the acidic condition, the polymer can coagulate and then precipitate. When NaOH solution was added to the emulsion inks, the emulsion polymer chains can better disentangle and disperse which allow the pigment

particles to be dispersed in the emulsion system. The resulting structures, which range from massively swollen polymer networks to polymer chain dissolved in the aqueous phase, influence the rheology of the ink formulation. Apart from the increase in the viscosity of aqueous phase due to dissolved polymer molecules, which are stiff chain at the pH of the ink formulation, polymer bridges also form between the pigment particles [6]. Because of the acrylate emulsion polymer having the pH of 6.14 and the addition of alkaline solution (10% w v⁻¹ NaOH) to make the pH of the inks to be greater than 7, both conditions affect pH and viscosity of the inks, therefore, the formulations 4 and 5 were not adjusted with the alkaline solution (10% w v⁻¹ NaOH) for comparison of the ink properties. The ink formulations No.1 and No. 2 gave very high viscosity in all 6 color formulations. The variables so designed generated high viscosity and reduced the extent of jettability. In the same manner, ink formulations No. 3, 4, 5 are also to be discussed about their jettability more precisely later.

Surfactant is one ingredient for delivering the pigment and the binder from the ink to substrate through the print head. The low HLB surfactant is used to lower the surface tension, so the ink can wet the nozzle capillary to establish and maintain the meniscus at the nozzle tip. The low HLB surfactant is also a major factor which determines the interaction between the ink and the substrate; therefore it controls or affects wetting, bleeding, dot-gain, dot quality and ultimately the image quality [7]. The low HLB surfactant, surfynol 104 (HLB = 5), 0.1% by weight is used to reduce the surface tension of the ink system as shown in the result with a range 39 to 46 mN m⁻¹.

Printofix 710 binder, the binder for the current inkjet ink controls the viscosity of the system and promotes droplet formation. The polymer also serves to bind the colorant and provides the adhesion to the surface. It is also responsible for other properties for ink applications. In common with other ingredients in ink, the binder must exhibit good stability upon storage and during use. The binder rheological properties influence jet break-up and high end use performance, such as good adhesion, are constrained by the low viscosity requirements of the fluid required for printer operation. When this is combined with the application of a thin film in a form of a dot, it proves to be an extremely demanding set of properties required for the polymer.

Jetting behavior

The jetting patterns of black, cyan, light cyan, magenta, light cyan and yellow colors of the ink formulations 3, 4 and 5 are shown in Figure 1. The ink formulations 3 and 4 did not produce the complete patterns for all color inks. Unlikely, the printed test patterns by ink formulation 5 produced no missing spots or lines but smooth and well-defined lines and straight borders in all six color inks.

The jetting failure of the black ink formulation was not detected for the ink viscosity and surface tension in the range 3.00 to 3.27 mPa s and 38.7 to 40.6 mN m⁻¹ which possessed the Newtonian fluid. For the cyan ink formulation, the jetting failure was, however, detected in the ink formula 3 with the ink viscosity equaling to 3.86 mPa s. The printed pattern showed a nearly complete jetting pattern for the ink viscosity and surface tension in the range of 2.85– 3.33 mPa s and 43.1– 44.4 mN m⁻¹, a Newtonian fluid.

The jetting failure in the light cyan ink formulation was detected for all ink formulations except ink formulation 5. That is, the complete jetting and printed pattern was found in ink formulation 5 with the ink viscosity and surface tension, in a range of 2.81 to 3.01 mPa s and 39.9 to 42.3 mN m⁻¹, respectively, as mentioned earlier. The complete failure of the jetting and printed pattern of ink formulation 3 could be caused by the clogging resulted from the pH effect.

The jetting failure of the magenta ink was detected in ink formulations 3 and 4. The magenta ink color in ink formulation No.3 had pH = 7.47 and viscosity = 18.7 mPa s, a very high value and this causes jetting problem. Both magenta ink formulations showed the higher viscosity which made both inks an injection problem from the nozzle. The ink formulation 5 showed the complete jetting and printed pattern with an ink viscosity = 3.44 mPa s and surface tension = 42.1 mN m⁻¹, a Newtonian fluid as well.

The jetting failure of the light magenta ink formulation was detected in the ink formulation 3 and a large amount of jetting failure found also in the ink formulation 4. Both ink formulations showed the shear-thickening fluid property. The ink formulation 5 showing the complete jetting and printed pattern with the ink viscosity of 2.78 mPa s and surface tension at 41.3 mN m⁻¹ was found with the Newtonian fluid property. Likewise, the jetting and printed failure pattern was detected in the yellow ink for the ink formulations 3 and 4. The jetting failure of the ink formulation 3 could possibly be caused by a flow problem of its ink. The complete jetting and printed pattern in the ink formulation 5 was obtained with the ink viscosity of 3.1 mPa s and surface tension of 45.5 mN m⁻¹ with the Newtonian fluid.

Viscosity and surface tension are the controlling physical properties for drop formation. With respect to the latter, its dynamic value is important because of the very short time of flight available for chemical species to migrate to the surface of the drop. Thus its value tends to be near that of water. The static value plays a role in preventing the ink from weeping out of the print head when not jetting and the wetting the medium for good penetration. Viscosity affects jet dynamic via (1) viscous damping of the generated capillary wave, (2) the jet's velocity, which in turn changes its break-off length, and more importantly (3) the voltage window over which

stable stimulation occurs without satellite formation of ink drops.

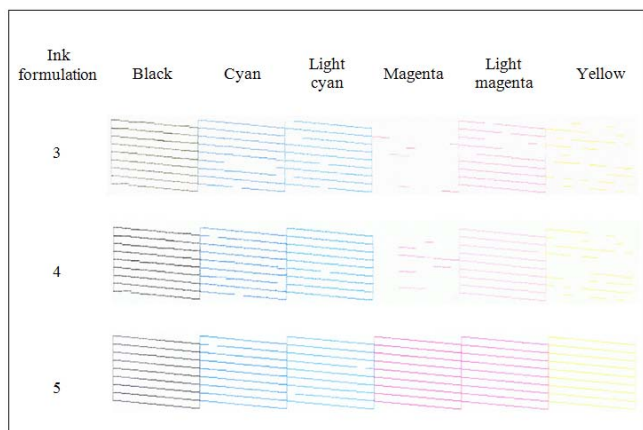


Figure 1 The print patterns of the ink formulations

Assessment of the jettability of inks is essential in the process of developing ink formulations and in the process of verifying suitability of inks for print-head assemblies. Currently, evaluation of jettability of inks has largely relied on testing the inks in the print-head assemblies concerned, which, whilst being a reliable method, does have its drawbacks. Thus, there is a high level of risk of the inks of poor performance properties damaging the print head. Lin and He [8] suggested that assessment of the jettability of inks through the creation of a “jettability plot” or “operation window plot” using easily measurable properties such as viscosity and surface tension of the ink. Thus, for each print-head assembly, a jettability plot can be created which contains jettable and un-jettable regions. Consequently, the assessment of the jettability of an ink can be achieved by measuring the viscosity and surface tension of the ink followed by determination of the region the viscosity/surface tension combination falls in.

The criteria used to identify the two regions are based on the results as shown in Figure 1. Figure 2 illustrates the operation window plots of ink viscosity vs. ink surface tension to determine jettable region as shown by the two oval boundaries and un-jettable region outside the two oval boundaries. The big oval is for the six experimental ink sets while the small oval is for Epson commercial ink set. One can see that within the regimes of viscosity, the commercial ink set has a narrow map while the experimental ink sets have the wide map.

Considering velocity and jettability of the ink, it is observable from the experiment that drop velocity produced by a pressurized ink-jet nozzle is expressed by two empirical constants; the fluid parameters of pressure, viscosity, and density; and the nozzle parameters. Le [9] stated formerly that the research and commercial inkjet print head eject at the rate of faster than 6000 drops s^{-1} with a measured ink channel of 0.001 inch in length and 25–30 μm in diameter. It is anticipated that at the current

technology, the speed of drop ejection rate is far faster with finer droplet size in the femto scale. Even the latest piezo and thermal printing for graphic arts, the smallest size is one picoliter, they are 1000 times larger than the femto range. On the speed or frequency, the highest level is 25 KHz

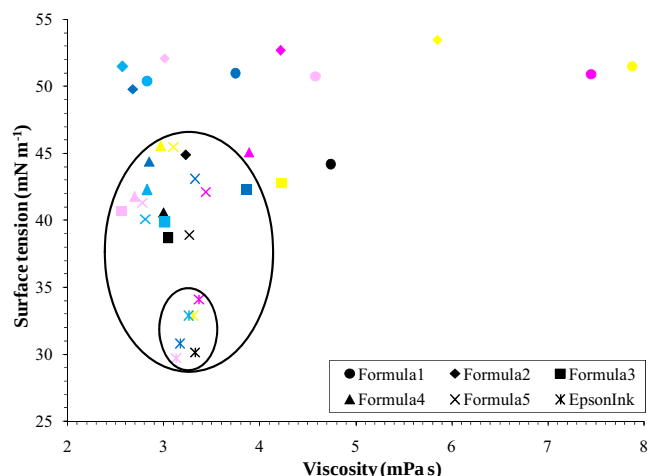


Figure 2 Operation windows (the color legends represent the ink colors)

Applied pressure to the drops depends primarily on the shape and size of the nozzle and on fluid viscosity. In addition, the forced oscillation to cause a separation length of a jet is related to the voltage applied to a piezoelectric crystal, to disturbance growth rate, and to velocity. This condition is applicable to “normal” liquids (those having good stream stability) in this study having viscosities between 2–4 mPa s and dynamic surface tensions between 25 and 45 $mN m^{-1}$. Furthermore, the stream stability of the polymer solutions depends inversely on concentration and molecular weight which is related with the polymer viscoelastic character. Jetting reliability of the present binder is stable because it has a relatively low molecular weight that shall not cause nozzle blockage due to deposition of the binder when it was forced to release solvent or diluent in the ink.

Particle sizes and Zeta potential

Viscosity and surface tension are found to be the controlling physical properties for drop formation and ejection; particle size and zeta potential are also the important factors for inkjet ink. The particle sizes of the inks must be measured after filtration to check for the oversized ink particles in a cartridge. The ink large particle sizes may clog the orifice of the printer during printing therefore filtration is a necessary requirement before printing. The six color inks have different average particle diameters depending on the types of pigments. The average particle sizes of the resulting inks and the binder are in the range of 100–300 nm and 160–300 nm, respectively. The zeta potential values of the ink

formulations are in the range of (-35) to (-50) mV in that the inks have been charged negatively resulting from the presence of the sulphonic acid group ($-\text{SO}_3^-$). Zeta-potential of acrylate/styrene copolymer emulsion binder is also negative having a value of (-38) mV. Moreover, a dispersant on the pigment surface can migrate from the pigment surface during the ink preparation as indicated by a decrease in a zeta-potential from (-35) to (-50) mV compared to the zeta-potential of pigment dispersions (-50) to (-55) mV. When the density of the ink was 1 g cm^{-3} , the square root of surface tension to viscosity ratios of the inks is relatively constant except that of magenta color. With the same ink chemistry, the penetration of the five inks is similar. In summary, the ink properties mentioned above confirm the acceptable behavior of the inkjet ink for a printing system.

Conclusion

Four surface-modified pigment dispersions were used to formulate six-color inkjet inks (black, cyan, magenta, yellow, light cyan and light magenta) with Printofix 710 binder with a pigment-to-binder ratio of 1:2. Specified amounts of diethylene glycol and glycol were used to fine tune the ink viscosity, surface tension and jettablity compared with Eposn ink via a test pattern images. Ink formulation 5 gave the better jettability pattern of the six inks. The formulation exhibited the Newtonian fluid property in each color. The color inks had ink viscosity in the range of 2.78–3.33 mPa s while the surface tension of the inks is in the range of 38.7–45.5 mN m^{-1} . The average ink particle size and the Zeta potential of the formulated inks are the range of 100–300 nm and (-35) to (-50) mV, respectively. The operation window plot of ink viscosity and surface tension of ink formulation indicates the jettability window which was conformed to the print patterns of all color inks in the ink formulation 5.

Acknowledgements

The authors would like to thank Graduate School of Chulalongkorn University, The Thailand Research Fund under the Contract number RTA5080004 for supporting this research; to Associate Professor Supanee Chayabura, Ph.D., for supporting the first author and providing ink preparation facility for this research. Great appreciation is due to the Department of Imaging and Printing Technology for providing the research facilities throughout the research. Sincere thanks go to the East Asiatic (Thailand) Public Co., for supporting the surface-modified pigments; to South City Petrochem Co., Ltd. for supporting Surfynol 104, and to Clariant Chemical Ltd., for supporting Printofix binder 710.

References

1. Y. Yu, and F.V. Gottberg. Surface modified color pigments for inkjet ink application. *IS&Ts NIP 16 International Conference on Digital Printing Technologies*: pp. 512–515 (2000).
2. Y. Yu, and F.V. Gottberg. Titration of Surface Modified Pigment Particles. *IS&Ts NIP 20 International Conference on Digital Printing Technologies*: pp. 769–772, (2004)
3. S. Daplyn, and L. Lin. Evaluation of pigmented ink formulations for jet printing onto textile fabrics. *Pigment & Resin Technology* 32(5): 307–318 (2003).
4. S. Kiatkamjornwong, P. Putthimai and H. Noguchi. Comparison of textile print quality between inkjet and screen printings. *Proceedings of IS&Ts NIP 19: International Conference on Digital Printing Technologies*: pp. 638–642 (2003).
5. S. Leelajariyakul, H. Noguchi and S. Kiatkamjornwong. Surface-modified and micro-encapsulated pigmented inks for inkjet printing on textile fabrics. *Progress in Organic Coatings* 62(2):145–161 (2008).
6. D. Urban, and K. Takamura. *Polymer dispersion and their industrial application*. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH: pp. 88–89 (2002).
7. Z. Fu Pigmented ink formulation. In H. Ujiie (ed.), *Digital printing of textiles*, Cambridge: Woodhead Publishing. pp. 218–226 (2006).
8. L. Lin, and W.A. He. Novel method for the evaluation of jettability. *IS&T's NIP24: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication*: p. 129 (2008).
9. H.P. Le. Progress and trends in ink-jet printing technology. In E. Hanson (ed.), *Recent progress in inkjet technologies II*, Springfield: Society of Imaging Science and Technology pp. 5–6. (1999).

Biography

Pichet Thananpongjongruay received his Bachelors Degree in Chemistry from the Faculty of Science, Silapokorn University in 2005. While working in the Color Center, Silapokorn University, he furthered his study in Masters Degree in Imaging Technology at the Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University in 2006 and finished the Degree in 2010. His research interest is in inkjet technology and its application to textile fabrics. Currently, he is working as a researcher in Pan Group Companies.

Hiromichi Noguchi received the Ph.D. degree from Tokyo Institute of Technology in 1976 in the research area of thermodynamics of polymer solution. He has worked on imaging materials in pigment companies and in inkjet companies for traditional printing systems and inkjet system. Noguchi has worked as a visiting professor at Chulalongkorn University since 1999 on inkjet printing technology. He works for textile inkjet

and nano-metal ink by collaborating with chemical companies in Japan and Chulalongkorn University for Thai printing industry.

Suda Kiatkamjornwong is currently a Full Professor (PC 11or A1) of Polymer Science and Engineering at the Department of Imaging and Printing Technology, at the Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand. She obtained her B.Sc. and M.Sc. degrees in Chemistry and Physical Chemistry, respectively, from

the Faculty of Science, Chulalongkorn University, and her Ph.D. degree in Polymer Science and Engineering from Lehigh University, U.S.A. in 1983. Her research interests are in the areas of superabsorbent polymers, imbibitor beads, modification of green polymers, digital printing and environmental friendly polymers and printing materials. Suda Kiatkamjornwong is the corresponding author of many articles in ISI journals and can be contacted at ksuda@chula.ac.th.

Use of kapok pulp to improve properties of recycled paper

**Sannipa Pattanapiyasup, Sudtatip Lekhalawan, Supanee Phiphatwittay,
Somporn Chairrekij* and Suda Kiatkamjornwong**

**Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science,
Chulalongkorn University, Bangkok 10330 Thailand,**

***Corresponding author, E-mail: Huaaja@hotmail.com**

Abstract

Using recycled paper is the one way to reduce environment problems. However, higher cycle numbers of recycling leads to reduction of paper strength; thus, improvement of recycled paper properties is very important. One way to improve strength of recycled paper is to use kapok pulp because kapok is the long fiber and a large number of kapok fibers are found in Thailand. In this study, paper was made using kapok and recycled pulp to compare with those using softwood-to-recycled pulp ratios at 100:0, 10:90, 20:80, 30:70 and 0:100. As a result, it was found that recycling up to three cycles had a small effect on paper properties. Higher amount of kapok pulp in the mixed pulp between kapok pulp and recycled pulp increased porosity, opacity, density and tensile index but decreased brightness and whiteness of handsheets. On the other hand, higher amount of softwood pulp led to higher tear index only. So, the combination and amount of pulps used is really dependent on the final paper property required.

Keywords: Recycled paper, Kapok, Softwood, Paper properties

Introduction

Waste paper recycling now becomes remarkably important due to environmental concerns, increasing paper consumption, government regulation, deforestation, fiber shortage in some countries and so on. However, the challenging part of waste paper recycling is the quality improvement of paper made from these recycled fibers since the pulp quality especially the paper strength is normally decreased after repeated recycling. Generally, the way to improve recycled pulp strength can be done by refining that pulp before making it into sheets of paper. By doing so, recycled pulp is fibrillated and this can increase the surface areas of fibers available for water absorption and bonding. Another way of improving the strength property of paper made from recycled fibers is to mix the recycled pulp with the virgin pulp. Softwood pulp can be a good candidate for this purpose since paper made from softwood pulp is

generally stronger than paper made from hardwood pulp due to the higher fiber length of softwood fiber as compared to hardwood fiber. However, Thailand as one of the tropical countries usually has no softwood pulp and need to import from abroad. So, finding a new fiber source in Thailand to do this task for softwood fiber is incredibly fascinating.

Kapok fiber abundantly found in Thailand might be used as a substitute of the softwood fiber to improve the strength of recycled pulp due to its remarkably high fiber strength. In general, kapok fiber is hollow with a thin fiber wall and 8-30 mm long. Though kapok fiber has high tensile strength but it is very brittle. As such, kapok fiber is rarely used in textile industry but it is used as stuffing for pillow and mattress instead due to its light weight. Taking the advantages of its hydrophobicity, kapok fiber is also used as stuffing for life jacket as well. Also, the papermaking potential of kapok fibers was investigated by Chairrekij *et al*, [1]. It was found that kapok fiber can be a potential fiber source for papermaking in Thailand. Paper made from kapok pulp has high tensile and burst strengths and its moderately hydrophobic surface; kapok paper might be potentially used as a packaging paper.

This research was thus aimed to study the effects of kapok pulp on improving properties of paper made from recycled pulp and then compared them with the results obtained from using softwood pulp instead of kapok pulp. If kapok pulp seems to provide the competitive results then this might provide a good opportunity to increase the use of recycled paper in Thailand.

Experimental

The experiment was divided into 3 parts as follows:

Preparation of kapok pulp

Since kapok fibers were so difficult to be dampened, kapok fibers were first soaked in 5% (w/v) sodium hydroxide solution for 2 weeks [2]. Then, they were cut into small pieces around 1.0 cm long. These kapok fibers were then pulped at 120 °C for 2 hours using 20% (w/v)

of sodium hydroxide based on O.D. (oven dried) fiber weight. Kapok pulp was then washed and refined twice using a disc refiner with the disk gap of 10/1000 inch. Then, the refined kapok pulp was disintegrated at 80°C for 5 min to remove latency [3].

Preparation of softwood pulp

Commercial softwood pulp was soaked overnight. Then, it was beaten using a valley beater until pulp freeness reached the value of 350 ± 50 ml.

Preparation of recycle pulp and handsheet making

Commercial A4 paper sheets from the same brand were cut into small pieces and soaked overnight. Then, these paper sheets were re-pulped at 50°C for 90 min at the speed of 500 rpm. The pulp was then divided into three parts. The first part was mixed with kapok pulp with the ratios of kapok pulp: recycled pulp of 0:100, 10:90, 20:80 and 30:70. The second part was also followed that had been done in the first part but the kapok pulp was changed to softwood pulp instead. The remaining recycled pulp was then made into handsheets and dried at 90 °C for around 6 min.

All these handsheets made from only recycled pulp was then repulped again following the same path as described earlier up to 3 cycles. For each cycle, paper was made from the mixed pulps using the ratio mentioned earlier. Finally, all these handsheets were tested for paper properties like brightness, opacity, density, porosity tensile and tear strengths and so on. The results were then compared as to examine the effects of numbers of recycling cycles. The effects of kapok and softwood pulps on paper properties were also compared.

Results and discussion

Brightness

As shown in Figure 1, the handsheets made from 100% recycled paper were the brightest while those made from 100% kapok pulp had the lowest brightness. Also, the effect of recycling on brightness was so small as compared to the effects of pulp types. Clearly, the effect of kapok pulp on brightness is more pronounced than softwood pulp. Brightness was decreased more by adding kapok pulp as compared to those of the softwood pulp at the same ratio. This might be because kapok fibers are so yellowish. So, adding a higher amount of kapok can lead to lower brightness eventually.

Whiteness

Figure 2 illustrates the effects of recycling, kapok pulp and softwood pulp on whiteness. It was apparent that the results obtained from whiteness followed the same trend as in the case of brightness with the same explanation.

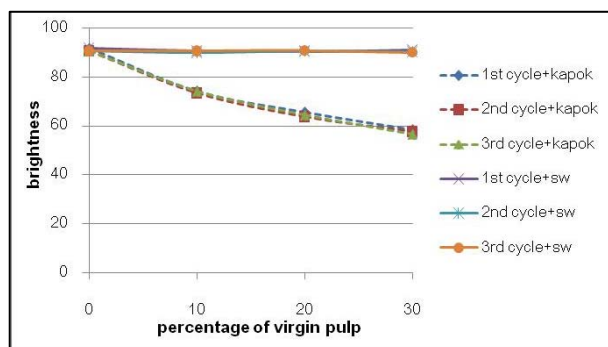


Figure 1 The Effects of Recycling, Kapok Pulp and Softwood (SW) Pulp on Brightness (Kapok and SW pulps have 19.15 and 84.31% brightness, respectively.)

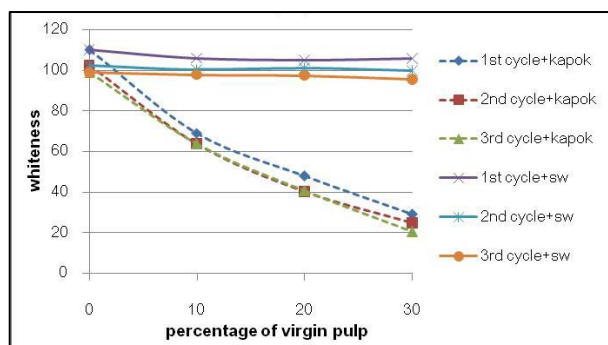


Figure 2 The Effects of Recycling, Kapok Pulp and Softwood (SW) Pulp on Whiteness (Kapok and SW have 72.62 and - 83.44%, respectively.)

Opacity

Opacity of the handsheets made from 100% recycled pulp was the highest and was higher than those made from kapok and softwood pulps, respectively (Figure 3). The effect of numbers of recycling on opacity was small as compared to the effects of pulp type and percentage. Unlikely, increasing amount of kapok pulp in the pulp mixture provided the handsheets with higher opacity while the opposite results were obtained from the softwood pulp. Opacity could be lower when longer fibers like softwood and kapok pulps were added into the pulp mixture since the surface areas for light scattering were smaller. This could be clearly seen for the case of softwood pulp. When the kapok pulp was added, yellow-

ness of the pulp seemed to overcome the effects on its length and this led to lower opacity.

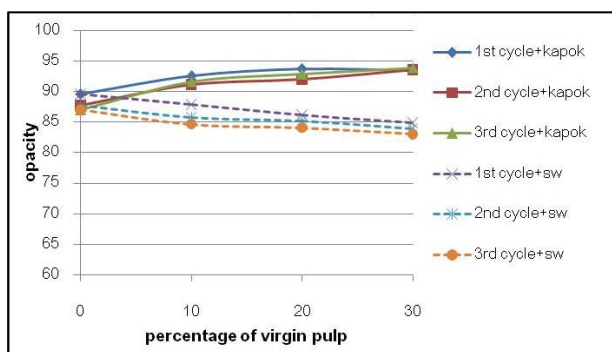


Figure 3 The Effects of Recycling, Kapok Pulp and Softwood (SW) Pulp on Opacity (Kapok and SW pulps have 69.19 and 82.05%, respectively.)

It can be seen from Figure 4 that the paper made from 100% softwood pulp had the highest density while that from 100% kapok pulp had the lowest density. Although both pulps contained long fiber which should contribute to the higher density due to more contact areas for inter-fiber bonding, kapok fibers were then entangled and provided a poor paper formation. This might be the reason for the low density of 100% kapok handsheets. However, the effect of recycling on density was quite small as compared to the effects of pulp type and the amount of pulp added. The more kapok or softwood pulp was added, the denser the handsheet became. This might be because the better fiber bonding was obtained by adding long fibers into the short fibers of 100% recycled pulp.

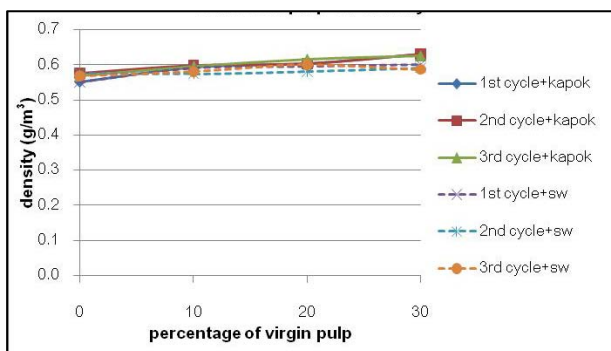


Figure 4 The Effects of Recycling, Kapok Pulp and Softwood (SW) Pulp on Density (Kapok and SW pulps have 0.525 and 0.627g/m³.)

Porosity

As can be seen from Figure 5, it was clear that recycled fibers produced the paper with the lowest porosity because these short fibers would fill up the voids

or pores in the handsheets. Kapok pulp provided handsheets with lowest porosity as compared to softwood pulp probably because of its longer fiber length. Recycling paper up to 3 cycles did not have a strong impact on porosity while the pulp type and the amount added affected the porosity. Since kapok pulp itself had the lowest porosity, the paper containing kapok fiber had much higher porosity than that containing softwood pulp at the same ratio.

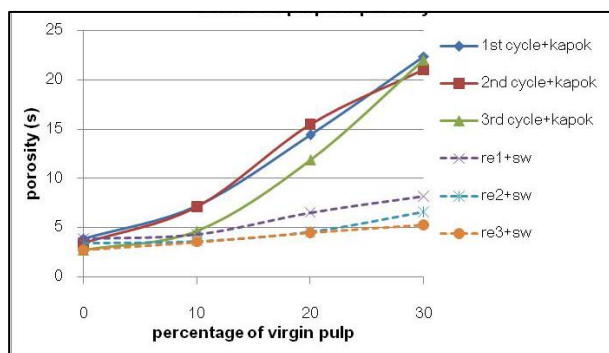


Figure 5 The Effects of Recycling, Kapok Pulp and Softwood (SW) Pulp on Porosity (Kapok and SW pulps have 38.2 and 24.4 s, respectively.)

Tensile index

Tensile index is defined as tensile strength divided by grammage. The results from Figure 6 indicate that paper made from 100% kapok pulp was strongest as depicted by its highest tensile index due to its outstanding fiber strength. Paper made from 100% recycled pulp was weakest as expected since fibers were destroyed during the recycling process. Also, the numbers of recycling cycles had a small impact on tensile index. Both kapok and softwood pulps seemed to improve the tensile strength of recycle paper but the effects of kapok pulp is more powerful than softwood pulp in term of increasing tensile strength of papers.

Tear index

The effects of number of recycling and pulp type on tear index are shown in Figure 7. Tear index is defined as tear resistance divided by grammage. It was clear that the number of recycling had no effect on tear index. Paper made from only softwood fibers had a highest tear index while the tear index of paper made from 100% kapok pulp was close to those from the recycled pulp. The lowest tear index was found when 100% recycled fibers was used to make the paper. Adding the kapok fibers in the recycled pulp did not provide any benefit in terms of tear index improvement; however, tear index was slightly improved when softwood pulp was added into the recycled pulp.

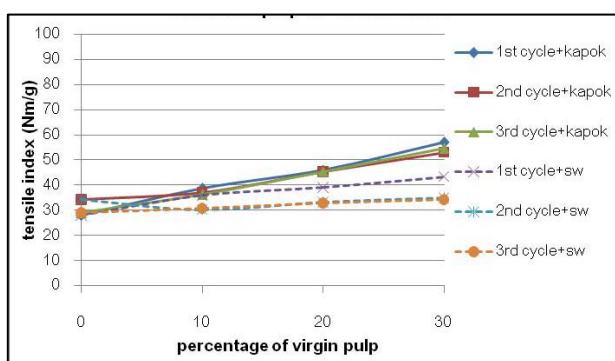


Figure 6. The Effects of Recycling, Kapok Pulp and Softwood (SW) Pulp on Tensile Index (Kapok and SW pulps have 86.35 and 51.85 N m/g, respectively.)

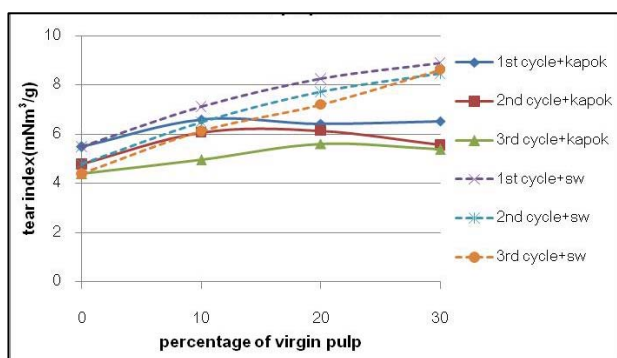


Figure 7 The Effects of Recycling, Kapok Pulp and Softwood (SW) Pulp on Tear Index (Kapok and SW pulps have 6.622 and 53.037 mN m³/g, respectively.)

Conclusion

Recycling seemed to have a small impact on paper properties. However, only up to three cycles of recycling were evaluated in this study. If the number of recycles increases, the effects of recycling might be possibly detected. Increasing amount of the kapok pulp used with the recycled pulp brought about higher porosity, opacity, density and tensile index but lower brightness and whiteness of the handsheets. Using higher amount of softwood pulp led to higher tear index only. So, using the kapok pulp or softwood pulp or both with the proper amount of the pulp is definitely dependent on the final paper property required.

Acknowledgements

Financial support from the Thailand Research Fund (Research code: RTA5080004) is very grateful. Some research facilities provided by the Product and Development Center of the SGC Paper Public Company Limited were also thankful. Many thanks are due to the

Department of Imaging Science and Technology for full support of research facilities.

References

- 1) Chairrekij, S., Wongsaisuwan, U., and Watchanakij, S., "Paper Making from Kapok Fibers", Thailand Petty Patent Number: 4279. Issued date: June 13 (2008).
- 2) E. Sjöström. *Wood Chemistry-Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Academic Press, San Diego (1993).
- 3) S. Chairrekij, A. Apirakchaiskul, K. Suvarnakich, and S. Kiatkamjornwong. Kapok I: Properties Investigation of Kapok Fiber as a Potential Pulp Source for Papermaking, BioResources, in press.

Biography

Sannipa Pattanapiyasup, Sudtatip Lekhalawan and Supanee Phiphatwitthay were senior students at the Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand when they conducted this research. They won the first Place Hitachi Trophy in Applied Science and Technology given at the Science Forum 2011, Faculty of Science, Chulalongkorn University on March 11, 2011. They just recently got their B.Sc. degrees in Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University. Ms. Pattanapiyasup is planning to continue her study in MBA program in the USA this year while Ms. Phiphatwitthay will continue her M.Sc. degree in the Pulp and Paper Technology Program at Asian Institute of Technology (AIT) this coming August 2011.

Somporn Chairrekij is currently a faculty member at the Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand. She got her B.Sc. degree in Photographic Science and Printing Technology from Faculty of Science, Chulalongkorn University and M.Sc. degree in Paper Science and Engineering from Western Michigan University, USA. Her research interests are in the areas of waste paper recycling and deinking.

Suda Kiatkamjornwong is currently a full Professor (PC 11) of Polymer Science and Engineering at the Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand. She obtained her B.Sc. and M.Sc. degrees in Chemistry and Physical Chemistry, respectively, from the Faculty of Science, Chulalongkorn University, and her Ph.D. degree in Polymer Science and Engineering from Lehigh University, USA, in 1983. Her research interests are in the areas of superabsorbent polymers, imbibitor beads, modification of green polymers, digital

printing and environment in polymers and printing. Suda Kiatkamjornwong is the corresponding author of many

articles in ISI journals and can be contacted at ksuda@chula.ac.th.

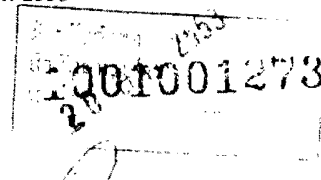
สิทธิบัตร



สิงหาคม 2553

เรื่อง ขอฟ่อนผันการส่งเอกสารประกอบคำขอรับสิทธิบัตร ครั้งที่ 1

เรียน ผู้อำนวยการสำนักสิทธิบัตร



ด้วยสถาบันทรัพย์สินทางปัญญาแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยได้รับมอบหมายจากจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ให้ดำเนินการยื่นคำขอรับสิทธิบัตร เรื่อง “พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมันที่แตกสลายได้ด้วยตนเองโดยการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต และกรรมวิธีการผลิตพอลิเมอร์ดังกล่าว” โดยมีข้าพเจ้านายมงคล แก้วมหา ตัวแทนสิทธิบัตร เลขที่ 1453 เป็นผู้ดำเนินการ ซึ่งขณะนี้อยู่ระหว่างดำเนินการให้ผู้ที่เกี่ยวข้องลงนามในสัญญาโอนสิทธิในการขอรับสิทธิบัตร และหนังสือมอบอำนาจ ซึ่งจำเป็นที่จะต้องใช้ระยะเวลาหนึ่งในการดำเนินการ แต่เนื่องจากการประดิษฐ์นี้ ทางผู้ประดิษฐ์มีความประสงค์ที่จะเผยแพร่ผลงานวิจัย ซึ่งหากมีการนำไปเผยแพร่ผลงานก่อนที่จะได้มีการยื่นคำขอรับสิทธิบัตร ข้าพเจ้าเกรงว่าจะมีผลต่อการพิจารณารับจดทะเบียนของคำขอรับสิทธิบัตรฉบับนี้ได้

ด้วยเหตุผลดังกล่าวข้างต้น ข้าพเจ้าจึงเรียนมาเพื่อโปรดพิจารณาอนุมัติฟ่อนผันการยื่นเอกสารประกอบคำขอรับสิทธิบัตรพร้อมกับคำขอรับสิทธิบัตรด้วย จักขอบพระคุณยิ่ง

ขอแสดงความนับถือ

นายมงคล แก้วมหา

(นายมงคล แก้วมหา)

ผู้รับมอบอำนาจ

ตัวแทนสิทธิบัตร เลขที่ 1453

 คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ☒ การประดิษฐ์ ☐ การออกแบบผลิตภัณฑ์ ☐ อนุสิทธิบัตร ข้าพเจ้าผู้ลงลายมือชื่อในคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ตามพระราชบัญญัติสิทธิบัตร พ.ศ. 2522 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2535 และ พระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 3) พ.ศ. 2542	สำหรับเจ้าหน้าที่	
	วันรับคำขอ 2 มิ.ย. 2553	เลขที่คำขอ 1301001473
	สัญลักษณ์จำแนกการประดิษฐ์ระหว่างประเทศ	
	ใช้กับแบบผลิตภัณฑ์ ประเภทผลิตภัณฑ์	
	วันประกาศโฆษณา	เลขที่ประกาศโฆษณา
	วันออกสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร	เลขที่สิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร
ลายมือชื่อเจ้าหน้าที่		
1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์/การออกแบบผลิตภัณฑ์ พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมันที่แตกสลายได้ด้วยตนเองโดยการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต และกรรมวิธีการผลิตพอลิเมอร์ดังกล่าว		
2. คำขอรับสิทธิบัตรการออกแบบผลิตภัณฑ์นี้เป็นคำขอสำหรับแบบผลิตภัณฑ์อย่างเดียวกันและเป็นคำขอลำดับที่ ในจำนวน คำขอ ที่ยื่นในคราวเดียวกัน		
3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ) ดูที่หน้า 3	3.1 สัญชาติ	
	3.2 โทรศัพท์	
	3.3 โทรสาร	
	3.4 อีเมล	
4. สิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ☐ ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบ ☒ ผู้รับโอน ☐ ผู้ขอรับสิทธิโดยเหตุอื่น		
5. ตัวแทน(ถ้ามี)/ที่อยู่ (เลขที่ ถนน จังหวัด รหัสไปรษณีย์) นายมงคล แก้วมหา สถาบันทรัพยากรพลังงานแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อาคารจัตุรัสจามจุรี ชั้น 12 ยูนิต 13 ถนนพญาไท แขวงปทุมวัน เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330	5.1 ตัวแทนเลขที่ 1453	
	5.2 โทรศัพท์ 0-2160-5340-2	
	5.3 โทรสาร 0-2160-5343	
	5.4 อีเมล	
6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ) ดูที่หน้า 3		
7. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิม ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้ถือว่าได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ในวันเดียวกับคำขอรับสิทธิบัตร เลขที่ วันยื่น เพราะคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิมเพราะ ☐ คำขอเดิมมีการประดิษฐ์หลายอย่าง ☐ ถูกคัดค้านเนื่องจากผู้ขอไม่มีสิทธิ ☐ ขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ		

หมายเหตุ ในกรณีที่ไม่วางรายละเอียดได้ครบถ้วน ให้จัดทำเป็นเอกสารแนบท้ายแบบพิมพ์นี้โดยระบุหมายเลขกำกับข้อและหัวข้อที่แสดงรายละเอียดเพิ่มเติมดังกล่าวด้วย

หมายเหตุ บุคคลใดยื่นขอรับสิทธิบัตรการประดิษฐ์หรือการออกแบบผลิตภัณฑ์ หรืออนุสิทธิบัตร โดยการแสดงข้อความอันเป็นเท็จแก่พนักงานเจ้าหน้าที่ เพื่อให้ได้ไปซึ่งสิทธิบัตรหรืออนุสิทธิบัตร ต้องระวางโทษจำคุกไม่เกินหกเดือน หรือปรับไม่เกินห้าพันบาท หรือทั้งจำทั้งปรับ

3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อยู่ที่ เลขที่ 254 ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

3.1 สัญชาติ ไทย 3.2 โทรศัพท์ 0-2160-5340-2 3.3 โทรสาร 0-2160-5343

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

อยู่ที่ ชั้น 14 อาคาร เอส เอ็ม ทาวเวอร์ เลขที่ 979/17-21 ถนนพหลโยธิน แขวงสามเสนใน เขตพญาไท กรุงเทพฯ 10400

3.1 สัญชาติ ไทย 3.2 โทรศัพท์ 0-2278-8200 3.3 โทรสาร 0-2298-0476

สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

อยู่ที่ 111 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

3.1 สัญชาติ ไทย 3.2 โทรศัพท์ 0-2564-7000 3.3 โทรสาร 0-2564-7001-5

6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

นางสาวสุดา เกียรติกิจจรวงศ์ และ นางสาวลาสิณี จิตรบรรพต

อยู่ที่ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

นางสาวกนิษฐา บุญภาวนิชกุล และ นายวิงค์ กังวานสุขมงคล

อยู่ที่ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ 111 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

รายละเอียดการประดิษฐ์

ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์

พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากที่แตกสลายได้ด้วยตนเองโดยการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต และกรรมวิธีการผลิตพอลิเมอร์ดังกล่าว

5 สาขาวิทยาการที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์

การประดิษฐ์นี้อยู่ในสาขาวิทยาศาสตร์ ในส่วนที่เกี่ยวข้องกับพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเกี่ยวข้องกับพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากที่สามารถแตกสลายตัวเองได้ โดยอาศัยการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต

ภูมิหลังของศิลปะหรือวิทยาการที่เกี่ยวข้อง

10 ปัจจุบันพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก (Superabsorbent Polymers, SAPs) หรือไฮโดรเจล (hydrogel) เป็นที่สนใจในอุตสาหกรรมหลาย ๆ ด้าน เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซึมน้ำได้สูง พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากมีสมบัติในการบวมน้ำ และสามารถกักเก็บน้ำไว้ในโครงสร้างได้มากกว่า 20 เท่าของน้ำหนักพอลิเมอร์แห้งและไม่ละลายน้ำ

พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ในหลาย ๆ ด้าน เช่น ทางการเกษตรกรรม การทำสวนประดับ พอลิเมอร์จะช่วยให้การปรับปรุงคุณภาพดิน โดยเพิ่มความสามารถในการกักเก็บน้ำ และปล่อยน้ำสู่ดิน และรากของพืช ซึ่งจะเป็นการรักษาสมดุลของความชื้นในดิน และยังช่วยกักเก็บสารอาหารของพืชซึ่งละลายในเจลพอลิเมอร์ ทางด้านอุตสาหกรรม พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากสามารถนำมาใช้ในการทำผลิตภัณฑ์เพื่อสุขอนามัย ผ้าอ้อมเด็ก ผ้าอ้อมผู้สูงอายุ ผ้าอ้อมผู้ป่วย และกระดาษชำระ เป็นต้น ทางด้านการแพทย์ ได้นำพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากมาทำผ้าพันแผล (wound dressing) หรือใช้เป็นสารควบคุมอัตราการปล่อยยาสำหรับผู้ป่วย ทางด้านอาหาร สามารถนำพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากมาใช้เป็นสารป้องกันการรั่วซึมของเหลวในภาชนะบรรจุอาหาร ส่วนทางด้านวิศวกรรมการก่อสร้าง พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำสามารถใช้เป็นสารช่วยกักเก็บน้ำในคอนกรีต นอกจากนี้ ยังนำพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากมาใช้งานด้านอื่น ๆ อีก เช่น เรซินแลกเปลี่ยนไอออน สารดับเพลิง หิมะเทียม หมึกพิมพ์ มีพอลิเมอร์หลายชนิดที่ได้ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก เช่น พอลิอะคริลาไมด์ (polyacrylamide) พอลิอะคริลิกแอซิด [poly(acrylic acid)] พอลิโซเดียมอะคริเลต [poly(sodium acrylate)] และพอลิไวนิลไพร์โรลิโดน [poly(vinyl pyrrolidone)] ส่วนใหญ่ของพอลิเมอร์เหล่านี้เป็นผลิตภัณฑ์จากปิโตรเคมีที่จะต้องใช้เวลาหลายร้อยปีในการแตกสลาย หรือ ไม่สามารถแตกสลายได้เองตามธรรมชาติ ประกอบกับปัจจุบันมีแนวโน้มการใช้พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน

30 เนื่องจากพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากมีสมบัติเด่น และเป็นองค์ประกอบอยู่ในวัสดุหลากหลายประเภท

การใช้งานที่เพิ่มขึ้นและการที่ใช้เวลาในการแตกสลายนาน จึงก่อให้เกิดขยะตลอดจนปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมตามมา จากความตระหนักถึงปัญหาดังกล่าว ทั่วโลกหลายประเทศจึงมีความตื่นตัวและพยายามหาทางแก้ไขพัฒนาวัสดุต่าง ๆ ที่สามารถแตกสลายได้เองตามธรรมชาติ

การประดิษฐ์นี้ ได้นำอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเมตรมาใช้กับพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก โดยผ่านกรรมวิธีการผลิตได้เป็นพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมาก (Superabsorbent Polymer Composites, SAPCs) ที่สามารถดูดซับสิ่งสกปรกและสามารถแตกสลายทั้งสิ่งสกปรกและตนเองได้ โดยอาศัยการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต

พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากที่ได้จากกรรมวิธีการผลิตตามการประดิษฐ์นี้ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลตจากแหล่งกำเนิดรังสี หรือจากดวงอาทิตย์ที่มากพอ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติและโครงสร้างทางเคมีจนแตกสลายในที่สุด การแตกสลายนี้เกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วเพียงพอที่จะไม่ทำให้เกิดการสะสมของเสียต่อภาวะแวดล้อม นอกจากนั้น พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากยังสามารถดูดซับ และแตกสลายสิ่งสกปรก ซึ่งก่อให้เกิดน้ำเสียหลังจากกระบวนการบำบัดเสร็จสิ้น

มีเอกสารงานวิจัยจำนวนหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมและใช้วัสดุพอลิเมอร์คอมพอสิตกับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการกระตุ้นด้วยแสงในหลายด้าน เช่น การยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ และการแตกสลายสิ่งสกปรก ดังนี้

เอกสารคำขอรับสิทธิบัตรประเทศไทย เลขที่คำขอ 0801001595 เกี่ยวข้องกับการเตรียมพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก (Superabsorbent Polymers, SAPs) ซึ่งประกอบด้วย ไวนิลมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้, สารเชื่อมขวางสายโซ่ ทำให้พอลิเมอร์ดังกล่าวไม่ละลายน้ำ แต่บวมตัวและกักเก็บน้ำ และมีอนุภาคสังกะสีออกไซด์ระดับนาโนเมตรที่มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบการกระตุ้นด้วยแสงสีขาว รังสีอัลตราไวโอเลต และแสงฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งทำให้พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่ได้มีสมบัติในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ชนิดก่อโรคและก่อกลิ่นได้ เนื่องจากสารดังกล่าวจะทำให้พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากมีความสะอาด ปลอดภัยที่ก่อให้เกิดโรคและกลิ่น (กังวานสุกมณฑล และคณะสิทธิบัตรประเทศไทย เลขที่คำขอ 0801001595)

เอกสารงานวิจัยของ Zainal และคณะ เรื่อง “Characterization of TiO₂-chitosan/glass photocatalyst for the removal of a manazo dye via photodegradation-adsorption process” เกี่ยวข้องกับการเตรียมวัสดุคอมพอสิตของอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์กับไคโตซานที่เคลือบบนแผ่นกระจก เพื่อใช้เป็นวัสดุทางเลือกในการบำบัดน้ำเสียของสิ่งสกปรก โดยอาศัยการดูดซับสิ่งสกปรกที่มีประสิทธิภาพของไคโตซานและการแตกสลายโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์ได้ของอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์ วัสดุคอมพอสิตดังกล่าวเตรียมได้จากการผสมไคโตซานน้ำหนัก 2.5 กรัม ในสารละลายผสมระหว่างกรดแอซิติก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 300 มิลลิเมตร กับโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ ปริมาตร 40 มิลลิตร กวนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จน

โคโทซานละลายหมด เติมน้ำจนภาคไททาเนียมไดออกไซด์ (Degussa P-25) ปริมาณ 2.5 กรัม ลงในสารละลายที่เตรียมได้ข้างต้น เติมน้ำจนละลายกรดแอซิดิกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิเมตร กวนต่ออีกเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำกระจกที่ทำความสะอาดแล้วมาเคลือบด้วยสารผสม
 5 ที่เตรียมได้ด้วยวิธีการจุ่ม อบแผ่นกระจกที่เคลือบแล้วในตู้อบด้วยอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็น เวลา 4 ชั่วโมง ศึกษาผลของจำนวนครั้งของการเคลือบจาก 1 ถึง 6 ชั้น ต่อการกำจัดสีของเมทิลิน
 กำจัดสีของเมทิลินบลูได้มากถึงร้อยละ 87 แต่งานวิจัยนี้ไม่มีการศึกษาเกี่ยวกับการแตกสลายของ
 โคโทซาน (Zainal, Z.; Hui, L.K.; Hussein, M.Z.; Abdullah, A.H. *J. Hazard. Mater.*, 2009, **164**, 138-145.)

Hafez และคณะ รายงานในเอกสารวิจัยเรื่อง “Photocatalytic efficiency of TiO₂
 10 immobilized on PVP/AAc hydrogel membranes: A comparative study for safe disposal of wastewater of Remazol Red RB-133 textile dye” ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเตรียมแผ่นเมมเบรนคอมพอสิต
 สีดอนภาคไททาเนียมไดออกไซด์กับโคพอลิเมอร์ไฮโดรเจลของพอลิไวนิลไพร์โรลิโดน/กรด อะคริลิกโดยวิธีการฉายรังสีแกมมา พบว่า แผ่นเมมเบรนคอมพอสิตที่เตรียมได้สามารถกำจัดสีของ
 RB-133 ได้ถึงร้อยละ 58 และยังพบอีกว่า เมมเบรนคอมพอสิตที่ใช้งานแล้ว สามารถใช้งานซ้ำได้
 15 อีก 2 – 3 ครั้ง แต่งานวิจัยนี้ก็ไม่มีการศึกษาเกี่ยวกับการแตกสลายของแผ่นเมมเบรนคอมพอสิต
 (Hafez, H.S.; Ali, A. El-H.; Abdel-Mottaleb, M.S.A. *Internat. J. Photoenergy*, 2005, **7**, 181-185.)

Tang และคณะ รายงานในเอกสารวิจัยเรื่อง “Preparation and photocatalytic
 degradability of TiO₂/polyacrylamide composite” เกี่ยวข้องกับการเตรียมพอลิเมอร์คอมพอสิต
 ดูดซึมน้ำมาก (พอลิอะคริลาไมด์) กับอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
 20 โดยการกระตุ้นด้วยแสงด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย โดยมี เอ็น.เอ็น.เมทิลิน
 บิสอะคริลาไมด์ (*N,N*-methylenebisacrylamide) และ โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต (potassium persulfate) เป็นสารเชื่อมขวางสายโซ่และตัวริเริ่มปฏิกิริยาตามลำดับ พบว่า พอลิเมอร์คอมพอสิต
 ที่เตรียมได้สามารถแตกสลายสีของเมทิลีนบลูได้เพียงร้อยละ 54 และสามารถใช้งานซ้ำได้
 มากกว่า 6 ครั้ง โดยในครั้งที่ 6 ยังสามารถแตกสลายสีของเมทิลีนบลูได้ร้อยละ 47 (Tang, Q.; Lin, J.; Wu, Z.;
 25 Wu, J.; Huang, M.; Yang, Y. *Euro. Polym. J.* 2007, **43**, 2214-2220.)

งานการประดิษฐ์ของ Tang และคณะ มอนอเมอร์เริ่มต้นที่ใช้ ใช้เฉพาะอะคริลาไมด์
 เท่านั้น แต่การประดิษฐ์นี้ ใช้มอนอเมอร์ 2 ชนิด ได้แก่ กรดอะคริลิกและอะคริลาไมด์ ในสัดส่วน
 50:50 โดยโมลของมอนอเมอร์ สารริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ในการประดิษฐ์นี้ คือ แอมโมเนียมเพอร์
 ซัลเฟต ร่วมกับสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม คือ เอ็น เอ็น เอ็น เอ็น'-เทตระเมทิลเอทิลีนไดเอมีน
 30 (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine) และในการประดิษฐ์นี้ พอลิเมอร์คอมพอสิตที่เตรียมได้
 สามารถแตกสลายตัวได้โดยตนเอง ส่วนงานของ Tang และคณะ ไม่มีการกล่าวถึง งานของ Tang
 และคณะ พบว่า พอลิเมอร์คอมพอสิตที่เตรียมได้สามารถใช้งานได้ แต่การประดิษฐ์นี้ ค้นพบว่า

พอลิเมอร์คอมพอสิตที่เตรียมได้สามารถแตกสลายตัวเองได้ ซึ่งไม่เหมือนกับงานของ Tang และคณะ แต่ถือได้ว่าเป็นข้อดีกว่าอีกประการหนึ่งในการจัดการด้านสิ่งแวดล้อม

งานวิจัยข้างต้นเป็นงานวิจัยที่นำพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก หรือพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากมาดูดซับสีย้อมในหลากหลายประเภท นำวัสดุที่ผ่านการดูดซับสีย้อมสิ่งทอแล้ว มาฉายรังสีภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต เพื่อแตกสลายสีย้อมของสิ่งทอออกจากตัวพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก แต่ยังไม่มียานวิจัยใดที่รายงานความสามารถในการแตกสลายสีย้อมของสิ่งทอพร้อมทั้งสามารถแตกสลายตนเองได้ โดยอาศัยการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต

พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากที่ได้จากการประดิษฐ์นี้ จากการทดสอบการแตกสลายสีย้อมของสิ่งทอ พบว่า สีย้อมของสิ่งทอที่ถูกดูดซับด้วยพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมาก นั้น ถูกแตกสลายได้หมดภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลตที่ความเข้มแสง 1 – 2 มิลลิวัตต์ เป็นเวลา 20 – 40 นาที นอกจากนั้น เมื่อฉายรังสีอัลตราไวโอเลตที่ความเข้มแสงเดิมต่อไปเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากถูกแตกสลายกลายเป็นของเหลวใส จนเหลือเพียงอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ในปริมาณน้อยมาก ซึ่งมาจากการเติมในกรรมวิธีการผลิตพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมาก พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากที่ได้จากการประดิษฐ์นี้จัดเป็นวัสดุสีเขียวที่สามารถช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อม และเป็นวัสดุที่สามารถนำมาใช้กับอุตสาหกรรมได้

หลากหลายประเภท เนื่องจากมีความสามารถในการแตกสลายตัวเองได้ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต ในระยะเวลาสั้น

สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมาก สามารถเตรียมได้โดยผ่านกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอนุโมลิสระแบบสารละลาย ในกระบวนการเตรียมแบบสารละลายนั้น สารเคมีทุกชนิดในระบบ ได้แก่ มอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา และตัวริเริ่มปฏิกิริยาร่วม สารเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์ละลายอยู่ในวัฏภาคน้ำ และเมื่อปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันดำเนินไป จะได้พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากหรือไฮโดรเจลที่มีลักษณะเป็นก้อนวุ้นหรือเจลใสๆ หรือเป็นของเหลวที่มีความหนืดสูง จึงตกตะกอนก้อนเจลที่ได้เป็นก้อนแข็งและบดให้มีขนาดเล็กต่อไป

ไททาเนียมไดออกไซด์ หรือ ไททาเนีย (titania) มีสูตรโมเลกุล คือ TiO_2 เป็นสารกึ่งตัวนำในรูปผลึกของ anatase และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการกระตุ้นด้วยแสง (photocatalyst) หรือกล่าวง่าย ๆ ว่าเป็นสารที่สามารถถูกเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต ซึ่งมีการศึกษาเป็นเวลานานถึงความสามารถในการกำจัดทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ในน้ำ อากาศ และสิ่งมีชีวิต

หลักการพื้นฐานของเทคนิคการเร่งปฏิกิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสงนั้น เริ่มจากรังสีอัลตราไวโอเลตที่มีความยาวคลื่นช่วง 300 – 400 นาโนเมตร (Near ultraviolet) ไปกระตุ้นอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ (valence-band) ของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งเป็นสารประกอบกึ่งตัวนำ จึงสามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลน้ำที่ผิวและเหนี่ยวนำให้เกิดเป็นสารอนุมูลอิสระที่มีพลังออกซิไดส์สูงมาก เช่น ไฮดรอกซิลแรดิคัล ($\text{OH}^\cdot$, hydroxyl radicals) และซูเปอร์ออกไซด์แรดิ

คีล ($O_2^{\cdot -}$, superoxide radicals) ซึ่งอนุมูลอิสระเหล่านี้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ต่าง ๆ โดยทำให้เกิดการแตกสลายเป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ในที่สุด ด้วยสมบัติตามที่ได้กล่าวมา จึงได้มีการนำไททาเนียมไดออกไซด์ไปใช้งานหลากหลายรูปแบบ เช่น เพื่อการบำบัดน้ำเสีย เพื่อเพิ่มการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียให้กับวัสดุ ผลการวิจัยส่วนมากยืนยันว่า ไททาเนียมไดออกไซด์เป็น 5 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกระตุ้นด้วยรังสีที่มีประสิทธิภาพดี เพราะมีสมบัติที่ไม่ถูกรังสีทำลาย ไม่เป็นสารพิษและไม่ละลาย ทำให้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

การประดิษฐ์นี้ จึงมุ่งเน้นที่จะพัฒนาพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากที่มีองค์ประกอบของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเมตร ให้มีสมบัติในการแตกสลาย 10 สีย้อมสิ่งทอพร้อมทั้งสามารถแตกสลายพอลิเมอร์ตัวเองได้ โดยอาศัยการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต สามารถนำมาใช้กับอุตสาหกรรมได้หลากหลาย อีกทั้งยังช่วยลดปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมได้ เนื่องจากมีความสามารถในการแตกสลายตัวเองได้ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต ในระยะเวลาสั้น

ลักษณะและความมุ่งหมายของการประดิษฐ์

การประดิษฐ์นี้เกี่ยวข้องกับพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากที่สามารถแตกสลาย 15 สีย้อมประเภทสีย้อมสิ่งทอพร้อมทั้งสามารถย่อยสลายตัวเองได้ โดยอาศัยการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต ซึ่งพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากดังกล่าว ประกอบด้วย ไวนิลมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้, สารเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์, สารริเริ่มปฏิกิริยา, สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม, น้ำ ซึ่งเป็นตัวทำละลาย และอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเมตรที่มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการกระตุ้นด้วยแสง วัตถุประสงค์ของการประดิษฐ์นี้มุ่งเน้นที่จะพัฒนาพอลิเมอร์ 20 ดูดซึมน้ำมากให้มีความสามารถในการย่อยสลายสีย้อมประเภทสีย้อมสิ่งทอพร้อมทั้งสามารถย่อยสลายตัวเองได้ โดยอาศัยการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต และใช้เวลาในการย่อยสลายสั้น เนื่องจากวัตถุดิบเริ่มต้นที่ใช้ในกรรมวิธีการผลิต จัดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปิโตรเคมี ซึ่งปกติใช้ระยะเวลาหลายร้อยปีในการแตกสลาย และมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เกิดปัญหาด้านมลภาวะตามมา การประดิษฐ์นี้ จึงได้นำอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเมตรมาใช้งานร่วมกับ 25 พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก จึงน่าจะเป็นแนวทางหนึ่งในการช่วยลดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมได้ ซึ่งจะมีประโยชน์ทั้งในด้านธุรกิจ สังคม และสิ่งแวดล้อม อีกทั้งสามารถตอบสนองความต้องการของผู้บริโภคอีกด้วย

คำอธิบายรูปเขียนโดยย่อ

รูปที่ 1 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ (ก) อนุภาคไททาเนียม 30 ไดออกไซด์ (ข) พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่ไม่มีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ (ค) คอมพอสิตพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่มีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 15 เทียบกับน้ำหนัkmอนอเมอร์ และ

(ง) คอมพอสิตพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่มีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 20 เทียบกับ
น้ำหนักมอนอเมอร์ (กำลังขยาย 15,000 เท่า)

รูปที่ 2 แผนภูมิแบบเส้นแสดงความสัมพันธ์ของร้อยละการกำจัดสีของสิ่งทอ ณ
เวลาต่าง ๆ ของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่ไม่มีอนุภาคไททาเนียม
ไดออกไซด์ และพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่มีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ ภายใต้สภาวะมืด

รูปที่ 3 แผนภูมิแบบเส้นแสดงความสัมพันธ์ของร้อยละการกำจัดสีของสิ่งทอ ณ เวลา
ต่าง ๆ ของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่ไม่มีอนุภาคไททาเนียม
ไดออกไซด์ และคอมพอสิตของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่มีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ ภายใต้
การกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต

รูปที่ 4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ามอดูลัสสะสมและมอดูลัสสูญเสียบน
ความถี่ของการกวาดของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก รูป (ก) ไม่มีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ และ
รูป (ข) มีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ เมื่อได้รับการฉายรังสีอัลตราไวโอเลต เป็นเวลา 0, 8 และ
24 ชั่วโมง ตามลำดับ

การเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

กรรมวิธีการผลิตพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากที่สามารถแตกสลายสีของสิ่งทอ
พร้อมทั้งสามารถแตกสลายตัวเองได้ โดยอาศัยการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต ตามการ
ประดิษฐ์นี้ อาศัยหลักการทางนาโนเทคโนโลยีและสมบัติของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ระดับ
นาโนเมตร ในการทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติ และโครงสร้างทางเคมี จนวัสดุแตกสลายไปได้
เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต การประดิษฐ์นี้เกี่ยวข้องกับพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก
หรือไฮโดรเจล (hydrogel) ซึ่งประกอบด้วย สารผสมของมอนอเมอร์ กรดอะคริลิกและอะครี
ลาไมด์ จัดเป็นไวนิลมอนอเมอร์ชนิดละลายน้ำได้ สารเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้พอลิเมอร์
ดังกล่าวสามารถบวมตัวและกักเก็บน้ำ สารละลาย ไวภายในได้หลายเท่าตัวเมื่อเปรียบเทียบกับ
น้ำหนักแห้งเริ่มต้น และมีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเมตรที่มีสมบัติเป็นตัวเร่ง
ปฏิกิริยาด้วยการกระตุ้นด้วยแสง ซึ่งทำให้พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากที่ได้มีสมบัติในการ
แตกสลายของสีของสิ่งทอพร้อมทั้งสามารถแตกสลายตัวเองได้ โดยอาศัยการกระตุ้นด้วยรังสี
อัลตราไวโอเลต เนื่องจากสารดังกล่าวจะทำให้พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากมีสมบัติในการ
แตกสลายได้ ทำให้สามารถช่วยลดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม ดังนั้น วัตถุประสงค์ของการประดิษฐ์นี้
มุ่งเน้นที่จะพัฒนาพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากให้มีสมบัติในการแตกสลายสีของสิ่งทอพร้อมทั้ง
สามารถแตกสลายตัวเองได้ โดยอาศัยการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต เพื่อนำไปใช้
ในอุตสาหกรรมหลากหลายประเภทที่เกี่ยวข้อง อีกทั้งยังมีประโยชน์ต่อสังคม และสิ่งแวดล้อมด้วย

พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากที่มีสมบัติในการแตกสลายสีย้อมของสิ่งทอพร้อมทั้งสามารถแตกสลายตัวเองได้ โดยอาศัยการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต ตามการประคินฐนี้ประกอบด้วย สารผสมของมอนอเมอร์กรดอะคริลิกและอะคริลาไมด์ ที่อัตราส่วนร้อยละ 50 ต่อ 50 โดยโมลของมอนอเมอร์ สารริเริ่มปฏิกิริยา เช่น แอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต (ammonium persulfate) ร้อยละ 0.2 – 1.0 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ สารเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์ ได้แก่ เอ็น, เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (*N,N*-methylenebisacrylamide) ร้อยละ 2 – 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์, สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม ได้แก่ เอ็น เอ็น เอ็น' เอ็น'-เทตระเมทิลเอทิลีนไดเอมีน (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine) ร้อยละ 0.01 – 0.1 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเมตรที่มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการกระตุ้นด้วยรังสี ร้อยละ 5 – 20 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ และน้ำ ร้อยละ 80 – 95 โดยน้ำหนักทั้งหมด

สำหรับกรรมวิธีในการผลิตพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมาก มีขั้นตอนดังนี้

- การผสมของมอนอเมอร์กรดอะคริลิกและอะคริลาไมด์ที่ละลายน้ำได้ กวนผสมในน้ำให้เป็นเนื้อเดียวกัน เติมสารเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์ กวนต่อจนสารผสมกลายเป็นเนื้อเดียวกัน เติมนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ และกวนผสมตั้งไว้เป็นเวลา 10 – 20 นาที เติมสารริเริ่มปฏิกิริยา กวนตั้งไว้เป็นเวลา 5 – 20 นาที แล้วเติมสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม และกวนให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่องกวนที่ความเร็วรอบกวน 100 – 300 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 50 – 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 – 60 นาที

- การแยกมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาและการดึงน้ำออกจากตัวพอลิเมอร์ด้วยการตกตะกอนในตัวทำละลายอินทรีย์ประเภทนอนโซลเวนต์ (non-solvent) เช่น เมทิลแอลกอฮอล์ หรือเอทิลแอลกอฮอล์ และกวนต่ออีกเป็นเวลา 10 – 20 นาที นำพอลิเมอร์ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 50 – 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงหรือจนแห้งสนิท จึงนำมาบดให้เป็นผงละเอียด

อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในกรรมวิธีการผลิต เป็นอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเมตรที่ผ่านการทำให้กระจายตัวได้ดีขึ้นด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง เป็นเวลา 5 – 20 นาที

จากรูปที่ 1 ซึ่งแสดงภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ (ก) อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ (ข) พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่ไม่มีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ (ค) พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากที่มีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 15 เทียบกับน้ำหนักมอนอเมอร์ และ (ง) พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากที่มีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 20 เทียบกับน้ำหนักมอนอเมอร์ (ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า) พบว่า มีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์

อยู่ภายในโครงสร้างของพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากและมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มร้อยละของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์เริ่มต้นจากร้อยละ 15 – 20

จากผลการทดสอบประสิทธิภาพการแตกสลายของสีย้อมสิ่งทอที่ถูกดูดซับด้วยพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากโดยอาศัยการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต ที่ความเข้มของรังสี 1 มิลลิวัตต์ ต่อตารางเซนติเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2 พบว่า มีเฉพาะพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากเท่านั้นที่สามารถแตกสลายสีย้อมสิ่งทอได้ เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต และสีย้อมจะถูกแตกสลายหมดภายในเวลาไม่เกิน 40 นาที

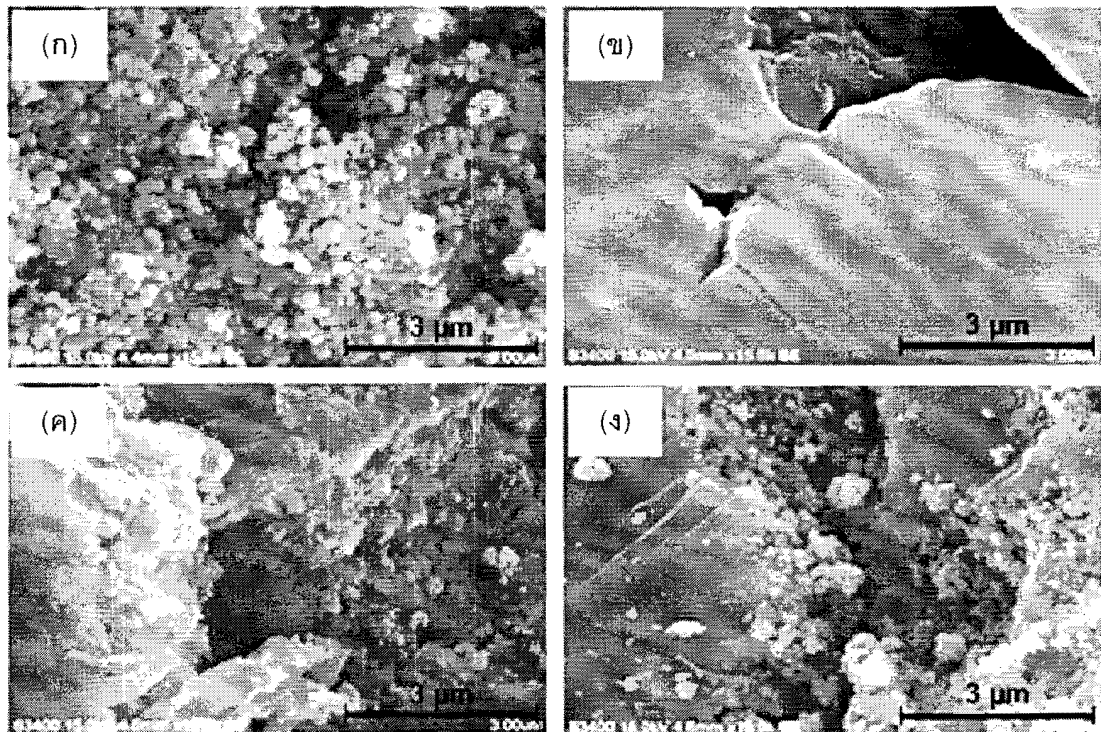
รูปที่ 3 แสดงความสามารถในการดูดซับหรือกำจัดสีย้อมสิ่งทอของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก และพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากในภาวะที่ไม่มีแสงหรือในที่มืด พบว่า ทั้งพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากและพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมาก สามารถดูดซับ หรือกำจัดสีย้อมของสิ่งทอได้ใกล้เคียงกันและมากถึงร้อยละ 87 ในเวลาไม่ถึง 20 นาที ขณะที่อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียวสามารถดูดซับ หรือกำจัดสีย้อมสิ่งทอได้เพียงร้อยละ 15 เท่านั้น

รูปที่ 4 แสดงความสามารถในการแตกสลายสีย้อมในสิ่งทอด้วยอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก และพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมาก ในภาวะที่ได้รับการฉายรังสีอัลตราไวโอเลต พบว่า พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก และอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์มีความสามารถในการแตกสลายสีย้อมของสิ่งทอเพียงร้อยละ 3 และ 45 ขณะที่กรณีของพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากสามารถแตกสลายสีย้อมสิ่งทอได้มากถึงร้อยละ 91

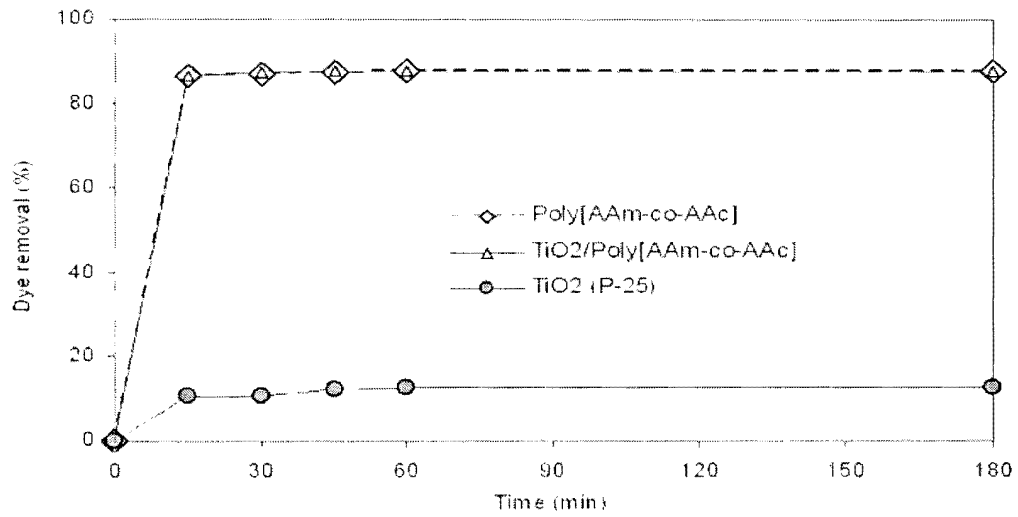
นอกจากนั้น เมื่อพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากได้รับการฉายรังสีอัลตราไวโอเลตเป็นเวลา 8 - 24 ชั่วโมง พบว่า พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากจะถูกแตกสลายกลายเป็นของเหลวใส จนเหลือเพียงอนุภาคของไททาเนียมไดออกไซด์ในปริมาณน้อยมากซึ่งมาจากการเติมลงไปในช่วงขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากตอนเริ่มต้น จากการศึกษาด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ (rheometer) ในรูปที่ 4 ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่ามอดูลัสสะสมและมอดูลัสสูญเสียกับความถี่ของการกวาดในพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากซึ่งมีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้รับการฉายรังสีอัลตราไวโอเลต 8 ชั่วโมง มีค่ามอดูลัสสูญเสียมากกว่า หรือเหลวมากกว่าในกรณีของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่ไม่มีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์

วิธีการในการประดิษฐ์ที่ดีที่สุด

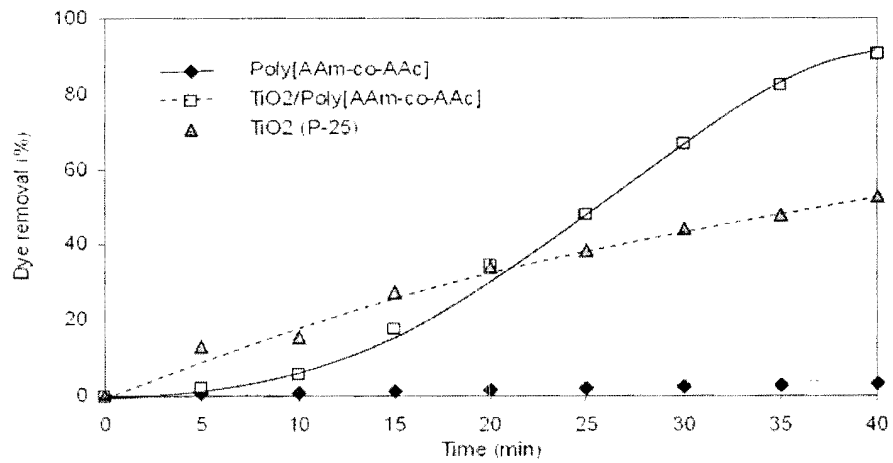
เหมือนกับที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อการเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์



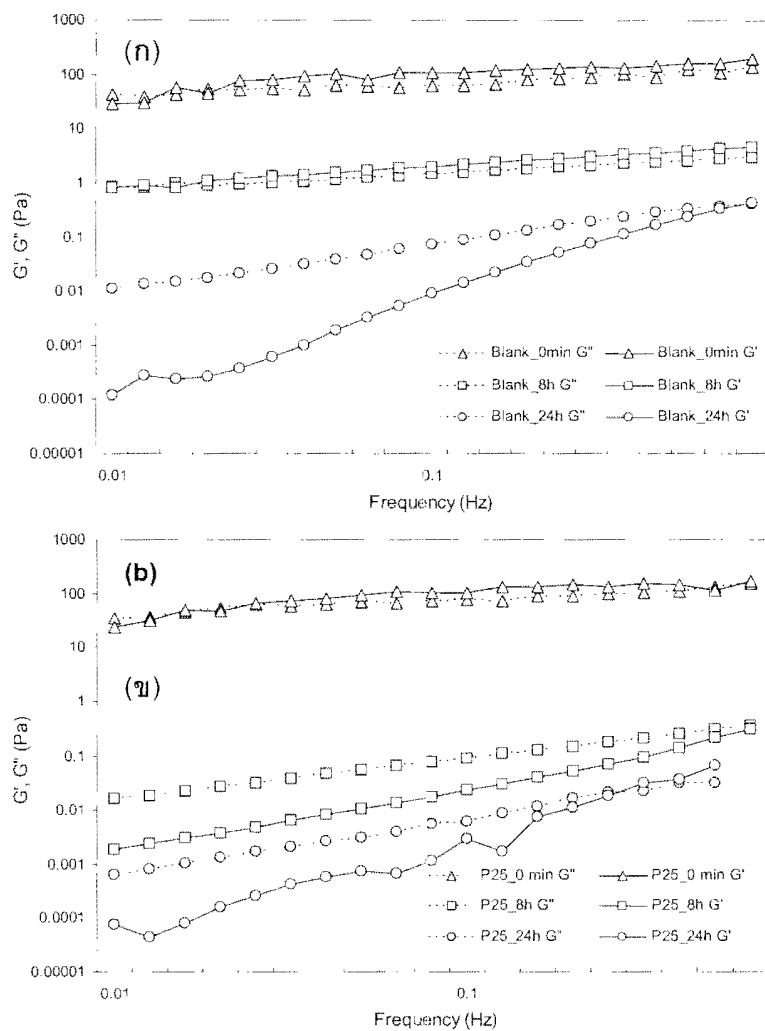
รูปที่ 1



รูปที่ 2



รูปที่ 3



รูปที่ 4

ข้อถ้อยสัญญา

1. พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมาก ซึ่งประกอบด้วย

- มอนอเมอร์ กรดอะคริลิก และ อะคริลาไมด์
- สารริเริ่มปฏิกิริยา
- สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม
- สารเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์
- อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ ระดับนาโนเมตร และ
- น้ำ

2. พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากตามข้อถ้อยสัญญา 1 ที่ซึ่งประกอบด้วย

- มอนอเมอร์ กรดอะคริลิก และ อะคริลาไมด์ ที่อัตราส่วนร้อยละ 50 ต่อ 50 โดยโมลของมอนอเมอร์
- สารริเริ่มปฏิกิริยา ร้อยละ 0.2 – 1.0 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์
- สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม ร้อยละ 0.01 – 0.1 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์
- สารเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์ ร้อยละ 2 – 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์
- อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเมตร ร้อยละ 5 – 20 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ และ
- น้ำ ร้อยละ 80 – 95 โดยน้ำหนักทั้งหมด

3. พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากตามข้อถ้อยสัญญา 1 ที่ซึ่งสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมดังกล่าว คือ สารประกอบเอ็น เอ็น เอ็น' เอ็น'-เททระเมทิลเอทิลีนไดเอมีน (*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine)

4. พอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากตามข้อถ้อยสัญญา 1 ที่ซึ่งสารเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์ดังกล่าว คือ เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (*N,N*-methylenebisacrylamide)

5. กรรมวิธีการผลิตพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากตามข้อถ้อยสัญญา 1 ถึง 4 ข้อใดข้อหนึ่ง ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนดังนี้ คือ

- การผสมของมอนอเมอร์กรดอะคริลิก และ มอนอเมอร์อะคริลาไมด์ ที่อัตราส่วนร้อยละ 50 ต่อ 50 โดยโมลของมอนอเมอร์ กวนผสมในน้ำให้เป็นเนื้อเดียวกัน เติมสารเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์ ร้อยละ 2 – 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ และกวนต่อจนสารผสมกลายเป็นเนื้อเดียวกัน เติมอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเมตร ในปริมาณร้อยละ 5 – 20 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ กวนผสมตั้งไว้เป็นเวลา 10 – 20 นาที เติมสารริเริ่มปฏิกิริยา ร้อยละ 0.2 – 1.0 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ กวนตั้งไว้เป็นเวลา 5 – 20 นาที เติมสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม ร้อยละ 0.01 – 0.1 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ และกวนให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่องกวน

ที่ความเร็วรอบกวน 100 – 300 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 50 – 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 – 60 นาที

- การแยกมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาและการดึงน้ำออกจากตัวพอลิเมอร์ด้วยการตกตะกอนในตัวทำละลายอินทรีย์ประเภทนอนโซลเวนต์ (non-solvent) และกวนต่ออีก 5 เป็นเวลา 10 – 20 นาที นำพอลิเมอร์ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 50 – 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงหรือจนแห้งสนิท

6. กรรมวิธีการผลิตพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากตามข้อถ้อยสิทธิ 5 ที่ซึ่งอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเมตรตามที่กล่าวแล้ว เป็นอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเมตรที่ผ่านการทำให้กระจายตัวได้ดีขึ้นด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง เป็นเวลา 5 – 20 นาที

บทสรุปการประดิษฐ์

การประดิษฐ์นี้เกี่ยวข้องกับพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากที่สามารถแตกสลาย
สลายประเภทสปีเบสิกพร้อมทั้งสามารถย่อยสลายตัวเองได้ โดยอาศัยการกระตุ้นด้วยรังสี
อัลตราไวโอเลต ซึ่งพอลิเมอร์คอมพอสิตดูดซึมน้ำมากดังกล่าว ประกอบด้วย ไวนิลมอนอเมอร์
ที่ละลายน้ำได้, สารเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์, สารริเริ่มปฏิกิริยา, สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม, น้ำ
ซึ่งเป็นตัวทำละลาย และอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเมตรที่มีสมบัติเป็นตัวเร่ง
ปฏิกิริยาโดยการกระตุ้นด้วยแสง

สถาบันทรัพย์สินทางปัญญาแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University Intellectual Property Institute



กุมภาพันธ์ 2554

15 ต.ค. 2554

เรื่อง ขอฟ่อนผันการส่งเอกสารประกอบคำขอรับสิทธิบัตร ครั้งที่ 1

1101000203

เรียน ผู้อำนวยการสำนักสิทธิบัตร

ด้วยสถาบันทรัพย์สินทางปัญญาแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยได้รับมอบหมายจากจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ให้ดำเนินการยื่นคำขอรับสิทธิบัตร เรื่อง “เจลอิมัลชันวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากและเจลอิมัลชันพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่มีสมบัติหน่วงการติดไฟ” โดยมีข้าพเจ้า นายมงคล แก้วมหา ตัวแทนสิทธิบัตร เลขที่ 1453 เป็นผู้ดำเนินการ ซึ่งขณะนี้อยู่ระหว่างดำเนินการให้ผู้ที่เกี่ยวข้องลงนามในสัญญาโอนสิทธิในการขอรับสิทธิบัตร และหนังสือมอบอำนาจ ซึ่งจำเป็นที่จะต้องใช้เวลาหนึ่งในการดำเนินการ แต่เนื่องจากการประดิษฐ์นี้ทางผู้ประดิษฐ์มีความประสงค์ที่จะเผยแพร่ผลงานวิจัย ซึ่งหากมีการนำไปเผยแพร่ผลงานก่อนที่จะได้มีการยื่นคำขอรับสิทธิบัตร ข้าพเจ้าเกรงว่าจะมีผลต่อการพิจารณารับจดทะเบียนของคำขอรับสิทธิบัตรฉบับนี้ได้

ด้วยเหตุผลดังกล่าวข้างต้น ข้าพเจ้าจึงเรียนมาเพื่อโปรดพิจารณาอนุมัติฟ่อนผันการยื่นเอกสารประกอบคำขอรับสิทธิบัตรพร้อมทั้งคำขอรับสิทธิบัตรด้วย จักขอบพระคุณยิ่ง

ขอแสดงความนับถือ

นายมงคล แก้วมหา

(นายมงคล แก้วมหา)

ผู้รับมอบอำนาจ

ตัวแทนสิทธิบัตร เลขที่ 1453



คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

- ☒ การประดิษฐ์
☐ การออกแบบผลิตภัณฑ์
☐ อนุสิทธิบัตร

ข้าพเจ้าผู้ลงลายมือชื่อในคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้
 ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ตามพระราชบัญญัติสิทธิบัตร พ.ศ. 2522
 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2535 และ
 พระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 3) พ.ศ. 2542

สำหรับเจ้าหน้าที่

วันรับคำขอ 15 ก.ย. 2554

วันยื่นคำขอ

เลขที่คำขอ 1101000208

สัญลักษณ์จำแนกการประดิษฐ์ระหว่างประเทศ

ใช้กับแบบผลิตภัณฑ์

ประเภทผลิตภัณฑ์

วันประกาศโฆษณา

เลขที่ประกาศโฆษณา

วันออกสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

เลขที่สิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

ลายมือชื่อเจ้าหน้าที่

1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์/การออกแบบผลิตภัณฑ์

เจลอมัลชันวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากและเจลอมัลชันพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่มีสมบัติหน่วงการคิดไฟ

2. คำขอรับสิทธิบัตรการออกแบบผลิตภัณฑ์นี้เป็นคำขอสำหรับแบบผลิตภัณฑ์อย่างเดียวกันและเป็นคำขอลำดับที่

ในจำนวน คำขอ ที่ยื่นในคราวเดียวกัน

3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

คูที่หน้า 3

3.1 สัญชาติ

3.2 โทรศัพท์

3.3 โทรสาร

3.4 อีเมลล์

4. สิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

☐ ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบ ☒ ผู้รับโอน ☐ ผู้ขอรับสิทธิโดยเหตุอื่น

5. ตัวแทน(ถ้ามี)/ที่อยู่ (เลขที่ ถนน จังหวัด รหัสไปรษณีย์)

นายมงคล แก้วมหา

สถาบันทรัพยากรชีวภาพและพันธุศาสตร์ มหาวิทยาลัย

อาคารจตุรัสจามจุรี ชั้น 12 ยูนิต 13 ถนนพญาไท แขวงปทุมวัน

เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

5.1 ตัวแทนเลขที่ 1453

5.2 โทรศัพท์ 0-2160-5340-2

5.3 โทรสาร 0-2160-5343

5.4 อีเมลล์

6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

คูที่หน้า 3

7. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิม

ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้ถือว่าได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ในวันเดียวกับคำขอรับสิทธิบัตร
 เลขที่ วันยื่น เพราะคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิมเพราะ

☐ คำขอเดิมมีการประดิษฐ์หลายอย่าง ☐ ถูกคัดค้านเนื่องจากผู้ขอไม่มีสิทธิ ☐ ขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ

หมายเหตุ ในกรณีที่ไม่วางรายละเอียดได้ครบถ้วน ให้จัดทำเป็นเอกสารแนบท้ายแบบพิมพ์นี้โดยระบุหมายเลขกำกับข้อและหัวข้อที่แสดงรายละเอียด
 เพิ่มเติมดังกล่าวด้วย

3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อยู่ที่ เลขที่ 254 ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

3.1 สัญชาติ ไทย 3.2 โทรศัพท์ 0-2160-5340-2 3.3 โทรสาร 0-2160-5343

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

อยู่ที่ ชั้น 14 อาคาร เอสเอ็ม ทาวเวอร์ เลขที่ 979/17-21 ถนนพหลโยธิน แขวงสามเสนใน เขตพญาไท กรุงเทพฯ 10400

3.1 สัญชาติ ไทย 3.2 โทรศัพท์ 0-2278-8200 3.3 โทรสาร 0-2298-0476

สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

อยู่ที่ 111 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

3.1 สัญชาติ ไทย 3.2 โทรศัพท์ 0-2564-7000 3.3 โทรสาร 0-2564-7001-5

6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

นางสาวสุดา เกียรติคำจรวงศ์ และ นายณัฐพล ลิ้มประยูร

อยู่ที่ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

นางนิสสา สีตะปันย์

อยู่ที่ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ 111 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

รายละเอียดการประดิษฐ์

ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์

เจลอิมีลชันวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากและเจลอิมีลชันพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่มีสมบัติหน่วงการติดไฟ

5 สาขาวิทยาการที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์

สาขาพอลิเมอร์ในส่วนที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาเจลอิมีลชันจากวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากและเจลอิมีลชันจากพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากสำหรับการนำไปใช้งานเพื่อหน่วงการติดไฟที่มีอุณหภูมิสูง เช่น ไฟป่า

ภูมิหลังของศิลปะหรือวิทยาการที่เกี่ยวข้อง

- 10 พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก (superabsorbent polymers, SAPs) คือ พอลิเมอร์เชื่อมขวางที่สามารถดูดซึมและกักเก็บน้ำ สารละลายเกลือ หรือของเหลวในร่างกายได้ในปริมาณมากอาจถึงพันเท่าของน้ำหนักพอลิเมอร์แห้ง และสามารถปลดปล่อยน้ำที่เก็บไว้ออกมาภายใต้อิทธิพลของสิ่งกระตุ้น เนื่องจากโครงสร้างประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ พอลิเมอร์ประเภทนี้จะไม่ละลายในตัวทำละลาย เนื่องจากมีโครงสร้างเชื่อมขวางอยู่ภายใน การที่พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากมีหมู่ฟังก์ชัน
- 15 เป็นหมู่ที่มีไอออนที่สามารถแตกตัวได้ในน้ำ (ionic groups) เป็นองค์ประกอบ ช่วยให้ความสามารถในการดูดซึมน้ำมากขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่แตกตัวได้ เนื่องจาก
- การผลักกันระหว่างประจุของหมู่ฟังก์ชันที่แตกตัวได้ส่งผลให้โครงสร้างร่างแหขยายตัวมากขึ้น
- มอนอเมอร์ประเภทไวนิลที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกตัวได้ ได้แก่ อะคริลิกแอซิด อีทาโคนิกแอซิด เกลือของ 2-อะคริลามิโด-2-เมทิลโพรเพนซัลโฟนิคแอซิด ได้นำมาใช้เพื่อสังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก
- 20 มักนิยมสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ร่วมกับพอลิเมอร์ที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่แตกตัวได้ เช่น อะคริลาไมด์ จากลักษณะดังกล่าวทำให้มีการนำพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากไปใช้งานกันอย่างกว้างขวาง เช่น ในอุตสาหกรรมผ้าอ้อม ผ้าอนามัย อุตสาหกรรมเกษตร เครื่องสำอาง แผ่นดูดซึม และสำหรับการนำไปใช้งานเพื่อหน่วงการลุกลามของไฟ โดยเฉพาะไฟป่า ซึ่งมักมีอุณหภูมิสูง เกิดในบริเวณกว้าง ทำให้การควบคุมเป็นไปด้วยความยากลำบาก

- 25 ปกติ การดับไฟที่ลุกลามนั้น นิยมใช้น้ำฉีดไปที่วัตถุที่ติดไฟเพื่อลดอุณหภูมิให้ต่ำกว่าอุณหภูมิที่สามารถติดไฟได้ แต่ข้อเสีย คือ ปริมาณน้ำส่วนมากจะระเหยกลายเป็นไอน้ำไปสัมผัสกับวัตถุที่กำลังลุกไหม้ นอกจากนี้ น้ำส่วนหนึ่งก็มักจะไหลตกลงมาอยู่ที่พื้นโดยไม่ได้ถูกดูดซึมไว้ในโครงสร้างของวัตถุที่กำลังติดไฟ ทำให้เป็นการสูญเสียน้ำในปริมาณมากที่ไม่ได้ใช้ประโยชน์ ยังพบว่า
- 30 น้ำปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 10 ถูกดูดซึมไว้ในวัตถุที่กำลังลุกไหม้และมีประสิทธิภาพในการดับไฟ และข้อเสียอีกอย่างคือ น้ำปริมาณที่ถูกดูดซึมไว้ในวัตถุที่กำลังลุกไหม้นั้นมีประสิทธิภาพในการดับไฟ

อย่างจำกัด กล่าวคือ โครงสร้างของวัตถุที่ติดไฟส่วนใหญ่ นั้นสามารถดูดซับน้ำในปริมาณจำกัด ส่งผลให้น้ำที่ถูกดูดซับน้ำระเหยไปอย่างรวดเร็วเมื่อได้รับความร้อนสูงเนื่องจากความร้อนจากไฟไหม้ ดังนั้น วิธีการดับไฟด้วยน้ำจึงต้องใช้ใช้น้ำในปริมาณมากฉีดไปที่วัตถุที่กำลังลุกไหม้อย่างต่อเนื่อง เพื่อป้องกันการลุกลามของไฟ และเพื่อดับไฟให้ได้ในที่สุด

5 ดังนั้น วัสดุที่สามารถช่วยควบคุมหรือหน่วงการลุกลามของไฟโดยเฉพาะโฟม
จึงได้รับความสนใจมาก วัสดุชนิดนี้ต้องมีการดูดซึมความชื้นไว้ภายในตัววัสดุในตอนที่ยังไม่ได้เกิด
โฟม หนความร้อนได้สูง สามารถปลดปล่อยความชื้นได้ในขณะที่รับความร้อน และวัสดุนี้ไม่ถูก
ไหม้ติดไฟได้ง่าย จากสมบัติที่ต้องการนี้ จึงมีการนำพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก (SAP) มาประยุกต์
สำหรับการนำไปใช้ดังกล่าว กลไกการหน่วงการลุกลามของไฟ คือ การทำให้พื้นผิวของวัตถุที่ติดไฟ
เย็นลง และลดปริมาณของแก๊สออกซิเจนที่ผิวของวัตถุที่ติดไฟ ส่งผลให้ไฟดับเอง อนุภาค SAP
10 ที่บวมตัวในน้ำสามารถเกาะติดกับพื้นผิววัตถุได้ดีเมื่อเทียบกับการใช้น้ำ ดังตัวอย่างสิทธิบัตร US
5190110 ใช้ SAP ที่เตรียมจากพอลิเมอร์ร่วมของกรดอะคริลิกกระจายตัวในน้ำ และสิทธิบัตร US
5849210 ใช้ SAP ที่เตรียมจากพอลิเมอร์ร่วมของกรดอะคริลิกและเกลือโซเดียมอะคริเลตมาบวมตัว
ในน้ำ ความสามารถในการบวมตัวในน้ำของ SAP ที่ใช้อย่างน้อย 50 เท่าของน้ำหนักแห้ง ทำให้สาร
15 แฉนวนลอยที่ได้มีความหนืดสูงเพียงพอที่จะเกาะติดกับพื้นผิวของวัตถุในแนวตั้ง หรือวัตถุที่มีความชัน

สิทธิบัตร US 7670513 B2 กล่าวถึงการใช้สารแขวนลอยของอนุภาค SAP สารให้สี (colorant) และสารทึบ (opacifying agent) ในน้ำสำหรับใช้ป้องกัน และ/หรือหน่วงการลุกลามของ ไฟป่า สีที่นำมาใช้เพื่อให้สามารถทราบได้ว่า พื้นที่ใดได้รับการฉีด หรือ aerial dropping สารแขวนลอยของน้ำดังกล่าวแล้ว และสารทึบที่ใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการมองเห็นของสารให้สี สารทึบที่นิยมใช้ได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต อิมัลชัน หรือลาเท็กซ์ของพอลิเมอร์เอกพันธ์ หรือ พอลิเมอร์ร่วมสังเคราะห์ เช่น พอลิเมอร์ร่วมของสไตรีน-บิวทาไดอีน-สไตรีน แป้ง พอลิสไตรีน พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ นอกจากนี้ อาจมีการเติมสารเพิ่มความหนืด สารเพิ่มการกระจายตัว เพื่อเพิ่มความเสถียรของอนุภาค SAP ที่แขวนลอยในน้ำ

เอกสารประกาศโฆษณาการค้าขอรับสิทธิบัตร US 2009/0151963 A1 เตรียมอิมัลชันของ

25 อนุภาค SAP ในน้ำมันพืช อิมัลชันที่เตรียมได้จะมีสมบัติเป็นเจลที่มีความหนืดสูงเพียงพอที่จะเกาะติดกับพื้นผิวทั้งในแนวตั้ง และแนวนอน อนุภาค SAP ที่ใช้เป็นอนุภาคพอลิเมอร์ชอบน้ำ เช่น กेलือของกรดอะคริลิก และเทอร์พอลิเมอร์ของเกลื่ออะครีเลต อะครีลาไมด์ และเกลือของ 2-อะคริลาไมโด-2-เมทิลโพรเพนซัลโฟนิคแอซิด สารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในการเตรียมอิมัลชันมีค่า hydrophilic/lipophilic balance (HLB) สูงกว่า 9.5 และมีการเติมสารช่วยแขวนลอย (suspending agent) เช่น fume silica

30 ลงไปด้วยเพื่อช่วยเพิ่มความเสถียรให้เจลอิมัลชัน

อย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่ได้กล่าวข้างไว้ในสิทธิบัตรและเอกสารประกาศ
โฆษณาคำขอรับสิทธิบัตรที่กล่าวแล้วข้างต้นไม่ได้มีการผสมสารหน่วงไฟลงไปด้วย จึงไม่สามารถ

ทนความร้อนได้ดีในช่วงอุณหภูมิที่เกิดไฟฟ้า อีกทั้งเป็นสารอินทรีย์ จึงสามารถสลายตัวและปลดปล่อยน้ำที่ดูดซึมไว้อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่เกิดไฟฟ้า ดังนั้น จึงมีสมบัติไม่เหมาะสมกับการนำไปใช้ควบคุมการลุกลามของไฟฟ้า

ลักษณะและความมุ่งหมายของการประดิษฐ์

- 5 เพื่อแก้ไขปัญหาที่ได้กล่าวไว้ในภูมิหลังของศิลปะหรือวิทยาการที่เกี่ยวข้อง การประดิษฐ์นี้จึงได้สังเคราะห์และพัฒนาเจลอีพอกซีจากพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่มีความสามารถในการดูดซึมน้ำในปริมาณมาก ทนความร้อน และหน่วงการติดไฟ เพื่อให้มีสมบัติเหมาะสมกับการนำไปใช้ในการควบคุมการลุกลามของไฟฟ้า โดยการประดิษฐ์นี้สังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากจากมอนอเมอร์รวมคือ อะคริลาไมด์ และ 2-อะคริลาไมโด-2-เมทิลโพรเพนโซเดียมซัลโฟเนต ซึ่งจะช่วยเพิ่มการดูดซึมน้ำของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากให้มากขึ้น เนื่องจากการนำไปใช้งานจริง จำเป็นต้องใช้น้ำที่มีอยู่ในบริเวณพื้นที่ที่เกิดไฟฟ้า ซึ่งอาจเป็นน้ำกระด้างที่มีเกลือประจุบวกในปริมาณมาก นอกจากนี้ ยังเพิ่มความสามารถในการทนความร้อนและหน่วงการติดไฟโดยเติมไมกา ซึ่งเป็นเคลย์ชนิดหนึ่งเพื่อเพิ่มความเสถียรเชิงความร้อน เติมซิงก์บอเรตซึ่งเป็นสารหน่วงการติดไฟชนิดไร้สารฮาโลเจนซึ่งเป็นสารพิษ เติมเมลามีนลงไปในปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก ทำให้ได้วัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากขนาดนาโนเมตร นำมาเตรียมเป็นเจลอีพอกซีที่มีสัดส่วนของอนุภาคแห้งของวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากขนาดนาโนเมตร ต่อน้ำมันพืช ต่อสารลดแรงตึงผิว และต่อน้ำ ในสัดส่วนร้อยละ 2 : 2.5 : 0.5 : 95 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ
- 10

- วัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากขนาดนาโนเมตรที่เตรียมจากการผสมซิงก์บอเรตและเมลามีนในสัดส่วนร้อยละ 20 : 10 โดยน้ำหนัก เมื่อเทียบกับปริมาณมอนอเมอร์ที่ใช้สามารถหน่วงการจุดติดไฟได้นานถึง 278 วินาที ก่อนที่ชิ้นไม้ที่เคลือบด้วยอีพอกซีของวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากขนาดนาโนเมตรที่ความหนา 3 มิลลิเมตรจะติดไฟ เมื่อเทียบกับชิ้นไม้ที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่ความหนา 3 มิลลิเมตร จะจุดติดไฟเมื่อเวลาผ่านไป 125 วินาที และชิ้นไม้ที่ไม่ได้เคลือบซึ่งจะติดไฟที่เวลา 13 วินาที หลังจากสัมผัสกับเปลวไฟที่อุณหภูมิ 885 องศาเซลเซียส
- 20

การเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

- 25 เจลอีพอกซีวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากขนาดนาโนเมตรที่มีสมบัติหน่วงไฟตามการประดิษฐ์นี้เกี่ยวข้องกับพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่มีสมบัติในการควบคุม และหน่วงการลุกลามของไฟที่มีอุณหภูมิสูง เช่น ไฟป่า พอลิเมอร์สามารถดูดซึมน้ำไว้ภายในในปริมาณมาก ทนความร้อนได้สูง สามารถปลดปล่อยความชื้นได้ในขณะได้รับความร้อน และไม่จุดติดไฟ วัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากขนาดนาโนเมตรนี้มีองค์ประกอบสำคัญ คือ

- 30
- พอลิ(อะคริลาไมด์-โค-2-อะคริลาไมโด-2-เมทิลโพรเพนโซเดียมซัลโฟเนต) ที่สัดส่วนร้อยละ โดยโมล 98 : 2 ถึง 15 : 85 ตามลำดับ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง 20 : 80 ถึง 15 : 85

- สารหน่วงไฟ ได้แก่ ไมกา ซิงก์บอเรต และเมลามีน ในปริมาณร้อยละ 5-30 โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับน้ำหนักมอนอเมอร์

พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากของพอลิ(อะคริลาไมด์-โค-2-อะคริลามิโด-2-เมทิลโพรเพนโซเดียมซัลโฟเนต) สังเคราะห์จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบเชื่อมขวางด้วยอนุมูลอิสระ โดยใช้ 5 แอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต, เอ็น เอ็น เอ็น' เอ็น'- เทตระเมทิลเอทิลีนไดแอมีน และเอ็น เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม และสารเชื่อมขวาง ตามลำดับ โดยปริมาณของมอนอเมอร์อะคริลาไมด์ ต่อ มอนอเมอร์ 2-อะคริลามิโด-2-เมทิลโพรเพนโซเดียมซัลโฟเนตร้อยละโดยโมล 98 : 2 ถึง 15 : 85 ตามลำดับ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง 20 : 80 ถึง 15 : 85 ปริมาณ 10 สารริเริ่มปฏิกิริยาแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต ร้อยละ 0.6-1.8 โดยโมลของมอนอเมอร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งร้อยละ 0.6 ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมเอ็น เอ็น เอ็น' เอ็น'- เทตระเมทิลเอทิลีนไดแอมีนร้อยละ 0.6-1.8 โดยโมลของมอนอเมอร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งร้อยละ 0.6 ปริมาณสารเชื่อมขวางเอ็น เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ร้อยละ 0.05-0.2 โดยโมลของมอนอเมอร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งร้อยละ 0.05 ปริมาณน้ำที่ใช้ในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์อยู่ในช่วง 10-40 มิลลิลิตร

วัสดุเชิงประกอบพอลิ(อะคริลาไมด์-โค-2-อะคริลามิโด-2-เมทิลโพรเพนโซเดียมซัลโฟเนต) ขนาดนาโนเมตร สังเคราะห์ได้จากกระบวนการเดียวกันกับการเตรียมพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก 15 ดังกล่าว โดยมีการเติมไมกา ซิงก์บอเรต และ/หรือเมลามีน ในปริมาณระหว่างร้อยละ 5-30 โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับน้ำหนักมอนอเมอร์ ลงไปในสารละลายของมอนอเมอร์ ก่อนปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ โดยสารหน่วงไฟที่ใช้ดังกล่าวสามารถเติมเพียงชนิดเดียว หรือใช้ในรูปของผสม โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ของผสมระหว่างซิงก์บอเรตร้อยละ 20 กับเมลามีนร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก และวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากขนาดนาโนเมตร 20 นำมาเตรียมเป็นอิมัลชันโดยการผสมอนุภาคพอลิเมอร์เข้ากับน้ำมันพืช เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และสารลดแรงตึงผิวแบบไม่มีไอออน (nonionic surfactant) ซึ่งอาจใช้ในรูปของผสมของสารลดแรงตึงผิว เช่น ของผสมระหว่างพอลิซอร์เบต 80 (polysorbate 80) กับ ซอร์บิแทนโมโนโอเลต (sorbitan monooleate) ในปริมาณร้อยละ 54 ต่อ 46 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และค่า HLB สุทธิ 25 มีค่ามากกว่า 9.5 เพื่อให้เหมาะสมกับการนำไปใช้ในรูปของอิมัลชันของน้ำมันในน้ำ สัดส่วนโดยน้ำหนักของอนุภาคพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก ต่อ น้ำมันพืช ต่อ สารลดแรงตึงผิว มีค่า 40 ต่อ 50 ต่อ 10 เมื่อนำสารแขวนลอยของอนุภาคพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากในน้ำมันไปผสมในน้ำประปาที่ปริมาณสาร โดยปริมาตรในช่วงร้อยละ 1.25-5 จะมีค่าความหนืดอยู่ที่ 25-100 ถึง 0.1-1 พาสคัล วินาที ที่ค่าอัตราเฉือนต่ำและสูง ตามลำดับ

เจลอิมีลชันวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากตามการประดิษฐ์นี้ มีสัดส่วนร้อยละ โดยน้ำหนักของอนุภาคแห้งวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากขนาดนาโนเมตร ต่อ น้ำมันพืช ต่อ สารลดแรงตึงผิวที่เป็นของผสมในน้ำประปา เท่ากับ 2 ต่อ 2.5 ต่อ 0.5 ต่อ 95

5 ในส่วนของเจลอิมีลชันพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากตามการประดิษฐ์นี้ มีสัดส่วนร้อยละ โดย น้ำหนักของอนุภาคแห้งพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก ต่อ น้ำมันพืช ต่อ สารลดแรงตึงผิวที่เป็นของผสม ในน้ำประปา เท่ากับ 2 ต่อ 2.5 ต่อ 0.5 ต่อ 95

นำแผ่นไม้ที่เคลือบด้วยเจลอิมีลชันพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก และแผ่นไม้เคลือบเจลอิมีลชัน วัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากขนาดนาโนเมตร มาทดสอบความสามารถในการติดไฟ เมื่อสัมผัสเปลวไฟที่อุณหภูมิ 885 องศาเซลเซียส จากเครื่อง cone calorimeter ในสภาวะบรรยากาศ 10 (air atmosphere) โดยใช้แผ่นไม้ที่ไม่เคลือบเจลอิมีลชันเป็นตัวควบคุม

ตัวอย่างต่อไปนี้จะแสดงให้เห็นเพิ่มเติมถึงการประดิษฐ์ โดยมีได้มีวัตถุประสงค์ที่จะจำกัด ขอบเขตของการประดิษฐ์นี้แต่อย่างใด

ตัวอย่างที่ 1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากของพอลิ(อะคริลาไมด์-โค-2-อะคริลามิโด-2-เมทิล โพรเพนโซเดียมซัลโฟเนต)

15 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากของพอลิ(อะคริลาไมด์-โค-2-อะคริลามิโด-2-เมทิล โพรเพนโซเดียมซัลโฟเนต) นั้น ทำโดยการละลายอะคริลาไมด์ในน้ำปริมาตร 10 มิลลิลิตร ในขวด ก้นกลม ที่ต่อด้วยแท่งกวนเชิงกล คอนเดนเซอร์ และท่อระบายไอน้ำในโตรเจน เติม 2-อะคริลามิโด-2- เมทิลโพรเพนโซเดียมซัลโฟเนตลงไปในของผสม โดยสัดส่วนของอะคริลาไมด์ต่อ 2-อะคริลามิโด-2- เมทิลโพรเพนโซเดียมซัลโฟเนตเท่ากับร้อยละ 15 ต่อ 85 โดยโมล กวนมอนอเมอร์ผสมให้เข้ากันที่ 20 250 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง นาน 5 นาที เพิ่มอุณหภูมิเป็น 60 องศาเซลเซียส นำของผสมระหว่าง สารริเริ่มปฏิกิริยาแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต กับสารเชื่อมขวาง เอ็น เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ ที่ปริมาณร้อยละ 0.6 และ 0.05 โดยโมล เทียบกับมอนอเมอร์ตามลำดับ เติมลงไปในปฏิกิริยาและกวน นาน 5 นาที จากนั้นเติมปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม เอ็น เอ็น' เอ็น' เอ็น'- เทตระเมทิลเอทิลีนไดแอ มีนที่ปริมาณร้อยละ 0.6 โดยโมลเทียบกับมอนอเมอร์ ลงไปในปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยาดอนาน 30 25 นาที เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ นำผลผลิตที่ได้มากำจัดน้ำออกโดยล้างพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยอะซิโตน จะได้อนุภาคพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก นำไปทำให้แห้งด้วยการอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 50 องศา เซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง นำพอลิเมอร์ที่ได้ไปผ่านกระบวนการสกัดใน soxhlet เพื่อกำจัดมอนอเมอร์ ที่ไม่ทำปฏิกิริยาออก และอบให้แห้งเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำพอลิเมอร์ที่ได้มาบด และคัดขนาดอนุภาค

ด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช พอลิเมอร์ที่ได้มีความสามารถในการดูดซึมน้ำปราศจากไอออนได้สูงถึง 1212 ± 54 กรัมต่อกรัมของน้ำหนักแห้ง

ตัวอย่างที่ 2 การสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากขนาดนาโนเมตรของพอลิ(อะคริลาไมด์-โค-2-อะคริลาไมด์-2-เมทิลโพรเพนโซเดียมซัลโฟเนต) ซิงก์บอเรต และเมลามีน

- 5 สังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบเหมือนตัวอย่างที่ 1 แต่ให้เติมสารหน่วงไฟที่เป็นของผสมระหว่างซิงก์บอเรตในปริมาณร้อยละ 20 กับ เมลามีนในปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เมื่อเทียบกับน้ำหนักมอนอเมอร์ ลงไปในสารละลายผสมของมอนอเมอร์ทั้งสอง กวนให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้องนาน 2 ชั่วโมง จึงเติมสารริเริ่มปฏิกิริยา สารเชื่อมขวาง และสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม ตามลำดับ วัสดุเชิงประกอบที่สังเคราะห์ได้มีความสามารถในการดูดซึมน้ำปราศจากไอออนได้สูงถึง 668 ± 8 กรัม
- 10 ต่อกรัมของน้ำหนักแห้ง

การเตรียมเจลอิมัลชันของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก และวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากขนาดนาโนเมตร

- ผสมอนุภาคแห้งของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก หรือวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากขนาดนาโนเมตร น้ำมันพืช เช่น น้ำมันปาล์ม สารลดแรงตึงผิวที่เป็นของผสมมีสัดส่วนของพอลิซอร์เบต 80 (polysorbate 80) ต่อ ซอร์บิแทนโมโนโอเลอเตต (sorbitan monooleate) ร้อยละ 54 ต่อ 46 โดย
- 15 น้ำหนัก ตามลำดับ และน้ำประปา ในสัดส่วนร้อยละ 2 ต่อ 2.5 ต่อ 0.5 ต่อ 95 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ กวนให้เข้ากัน แล้วนำเจลอิมัลชันที่เตรียมไปเคลือบบนแผ่นไม้ (Apocynaceae, *Wrightia religiosa Benth.*) ที่มีความกว้าง x ความยาว x ความหนา เท่ากับ $100 \times 100 \times 3$ ลูกบาศก์เซนติเมตร โดยเจลอิมัลชันที่ใช้เคลือบมีความหนา 3 มิลลิเมตร

- 20 **การทดสอบความสามารถในการติดไฟของแผ่นไม้เคลือบเจลอิมัลชันพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก และแผ่นไม้เคลือบเจลอิมัลชันวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากขนาดนาโนเมตร**

- จากการวิเคราะห์การลุกติดไฟด้วยเครื่อง cone calorimeter ที่อุณหภูมิ 885 องศาเซลเซียส พบว่า แผ่นไม้ที่เคลือบด้วยเจลอิมัลชันพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากหรือเจลอิมัลชันวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากขนาดนาโนเมตรชนิดต่าง ๆ มีความสามารถในการหน่วงไฟที่แตกต่างกัน
- 25 ดังแสดงในตารางที่ 1 ใช้แผ่นไม้ที่ไม่ได้เคลือบเจลอิมัลชันเป็นตัวควบคุม

ตารางที่ 1 ผลการทดลองใช้งาน

ตัวอย่างแผ่นไม้	เวลาลูกติดไฟ (วินาที)	เวลาที่ใช้ในการเผา ชั้นเคลือบ (วินาที)
ไม้เคลือบ (ควบคุม)	13 ± 2	-
เคลือบเจล SAP	125 ± 2	4 ± 2
เคลือบเจล SAP + ไมกา (ร้อยละ 30)	186 ± 3	84 ± 6
เคลือบเจล SAP + ซิงก์บอเรต (ร้อยละ 20)	118 ± 3	96 ± 1
เคลือบเจล SAP + เมลามีน (ร้อยละ 30)	117 ± 2	119 ± 2
เคลือบเจล SAP + ซิงก์บอเรต (ร้อยละ 20) + เมลามีน (ร้อยละ 10)	278 ± 5	60 ± 2

แผ่นไม้ควบคุมที่ไม่ได้เคลือบลูกติดไฟภายในเวลา 13 วินาที หลังจากสัมผัสกับเปลวไฟ แผ่นไม้ที่เคลือบด้วยเจลอีพ็อกซีสามารถหน่วงการลูกติดไฟได้ดีมาก ตัวอย่างไม้ที่เคลือบด้วยเจลอีพ็อกซี SAP, SAP + ซิงก์บอเรต ร้อยละ 20 และ SAP + เมลามีน ร้อยละ 30 ลูกติดไฟที่เวลาประมาณ 125, 118 และ 117 วินาที ตามลำดับ แผ่นไม้ที่เคลือบด้วยเจลอีพ็อกซี SAP + ไมกา ร้อยละ 30 และ SAP + ซิงก์บอเรต (ร้อยละ 20) + เมลามีน (ร้อยละ 10) หน่วงการติดไฟได้นาน 186 และ 278 วินาทีตามลำดับ

เมื่อเปรียบเทียบระยะเวลาที่เปลวไฟเผาไหม้ชั้นเคลือบพบว่า การเคลือบด้วยเจลอีพ็อกซีของวัสดุเชิงประกอบ SAP ขนาดนาโนเมตรชนิดต่าง ๆ หน่วงการติดไฟได้นานกว่าเจลอีพ็อกซี SAP จนกว่าจะเผาไหม้หมด ประมาณ 60-120 วินาที เมื่อเปรียบเทียบกับเจลอีพ็อกซี SAP ซึ่งหน่วงการติดไฟได้แค่ 4 วินาที ในการเผาไหม้จนหมด เนื่องจากมีไมกา ซิงก์บอเรต และเมลามีนอยู่ในวัสดุเชิงประกอบ SAP สามารถหน่วงการแพร่ผ่านของความร้อน และทำให้การเผาไหม้ช้าลง ถ้าของสารหน่วงไฟปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของแผ่นไม้ช่วยลดปริมาณของแก๊สออกซิเจนที่พื้นผิว ทำให้หน่วงเวลาการติดไฟของแผ่นไม้ได้มากขึ้น

15 **วิธีการในการประดิษฐ์ที่ดีที่สุด**

เหมือนกับที่ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อการเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

ข้อถ้อยสิทธิ

1. เจลอิมีลชันวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก ที่เตรียมจากการผสมสารแขวนลอยของวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากในน้ำมันและสารลดแรงตึงผิว กับน้ำประปา ซึ่งวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากประกอบด้วย
- 5 ก. พอลิเมอร์ร่วมของพอลิอะคริลาไมด์กับพอลิ (2-อะคริลามิโด-2-เมทิลโพรเพนโซเดียมซัลโฟเนต)
ข. สารหน่วงไฟ ซึ่งเลือกจาก ไมกา ซิงก์บอเรต และ เมลามีน สารใดสารหนึ่งหรือใช้เป็นของผสม
2. เจลอิมีลชันพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก ที่เตรียมจากการผสมสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากในน้ำมันและสารลดแรงตึงผิว กับน้ำประปา ซึ่งพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากประกอบด้วย
- 10 ก. พอลิเมอร์ร่วมของพอลิอะคริลาไมด์กับพอลิ (2-อะคริลามิโด-2-เมทิลโพรเพนโซเดียมซัลโฟเนต)
3. เจลอิมีลชันตามข้อถ้อยสิทธิ 1 หรือ 2 ที่ซึ่งพอลิเมอร์ร่วมของพอลิอะคริลาไมด์กับพอลิ (2-อะคริลามิโด-2-เมทิลโพรเพนโซเดียมซัลโฟเนต) ได้จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเชื่อมขวางด้วยอนุมูลอิสระ โดย
- 15 ก. สัดส่วนของอะคริลาไมด์ ต่อ 2-อะคริลามิโด-2-เมทิลโพรเพนโซเดียมซัลโฟเนต อยู่ในช่วง 98 ต่อ 2 ถึง 15 ต่อ 85 โดยโมล ตามลำดับ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง 20 ต่อ 80 ถึง 15 ต่อ 85
ข. ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตอยู่ในช่วงร้อยละ 0.6-1.8 โดยโมลของมอนอเมอร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งร้อยละ 0.6
- 20 ค. ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมเอ็น เอ็น เอ็น' เอ็น'- เทตระเมทิลเอทิลีนไดเอมีนอยู่ในช่วงร้อยละ 0.6-1.8 โดยโมลของมอนอเมอร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งร้อยละ 0.6
ง. ปริมาณสารเชื่อมขวางเอ็น เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์อยู่ในช่วงร้อยละ 0.05-0.2 โดยโมลของมอนอเมอร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งร้อยละ 0.05
จ. ปริมาณน้ำที่ใช้ในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์อยู่ในช่วง 10-40 มิลลิลิตร
- 25 4. เจลอิมีลชันตามข้อถ้อยสิทธิ 1 ที่ซึ่งปริมาณของสารหน่วงไฟอยู่ในช่วงร้อยละ 5 – 30 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักมอนอเมอร์
5. เจลอิมีลชันตามข้อถ้อยสิทธิ 1 หรือ 4 ที่ซึ่งสารหน่วงไฟ ประกอบด้วย ของผสมระหว่างซิงก์บอเรตร้อยละ 20 กับเมลามีนร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

6. เจลอิมีลชันตามข้อถ้อยสิทธิ 1 หรือ 2 ที่ซึ่งน้ำมันที่ใช้ คือ น้ำมันพืช ได้แก่ น้ำมันปาล์ม และน้ำมันถั่วเหลือง
7. เจลอิมีลชันตามข้อถ้อยสิทธิ 1 หรือ 2 ที่ซึ่งสารลดแรงตึงผิวที่ใช้เป็นแบบไม่มีไอออน
8. เจลอิมีลชันตามข้อถ้อยสิทธิ 7 ที่ซึ่งสารลดแรงตึงผิวแบบไม่มีไอออน สามารถใช้ในรูปแบบของผสมของสารลดแรงตึงผิว ได้แก่ ของผสมระหว่างพอลิซอร์เบต 80 (polysorbate 80) กับ ซอร์บิแทนโมโนโอเลอเตต (sorbitan monooleate) ในปริมาณร้อยละ 54 ต่อ 46 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ
9. เจลอิมีลชันตามข้อถ้อยสิทธิ 1 ที่ซึ่งสัดส่วนของอนุภาคแห้งวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากขนาดนาโนเมตร ต่อ น้ำมันพืช ต่อ สารลดแรงตึงผิวที่เป็นของผสมในน้ำประปา มีสัดส่วนร้อยละ 2 ต่อ 2.5 ต่อ 0.5 ต่อ 95 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ
10. 10. เจลอิมีลชันตามข้อถ้อยสิทธิ 2 ที่ซึ่งสัดส่วนของอนุภาคแห้งพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก ต่อ น้ำมันพืช ต่อ สารลดแรงตึงผิวที่เป็นของผสมในน้ำประปา มีสัดส่วนร้อยละ 2 ต่อ 2.5 ต่อ 0.5 ต่อ 95 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

บทสรุปการประดิษฐ์

การประดิษฐ์นี้เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์เจลอิมีลชันวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากที่มีสมบัติหน่วงการติดไฟ โดยมีองค์ประกอบคือ พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากซึ่งประกอบด้วยพอลิเมอร์ร่วมของพอลิอะคริลาไมด์กับพอลิ (2-อะคริลาไมโด-2-เมทิล โพรเพน โซเดียมซัลโฟเนต) สารหน่วงไฟที่เลือกคือ ไมกา ซิงก์บอเรต และ/หรือเมลามีน ในปริมาณร้อยละ 5-30 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ เมื่อเคลือบเจลอิมีลชันของพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากตามการประดิษฐ์นี้บนแผ่นไม้ พบว่า ชั้นเคลือบจะลุกติดไฟในเวลาประมาณ 125 วินาที ขณะที่การใช้เจลอิมีลชันของวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากตามการประดิษฐ์นี้เคลือบแผ่นไม้ พบว่าชั้นเคลือบจะลุกติดไฟที่เวลา 117-278 วินาที เมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นไม้ที่ไม่ได้เคลือบ พบว่า แผ่นไม้ติดไฟภายในเวลา 13 นาทีหลังจากสัมผัสกับเปลวไฟที่อุณหภูมิ 885 องศาเซลเซียส

แบบฟอร์มเปิดเผยการประดิษฐ์และแสดงความจำนงขอให้จดทะเบียนสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

(Invention Disclosure Form)

NO.:

Receive date:

1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์ (ไทยและอังกฤษ).....

สารปรับสภาพผิวผ้าจากไคโทซานดัดแปรสำหรับผ้าพิมพ์ด้วยหมึกพิมพ์อิงค์เจ็ท

Surface pretreatment from modified chitosan for textile printed by inkjet ink

ลักษณะโดยย่อของการประดิษฐ์ (แบบเอกสารประกอบได้).....

สารปรับสภาพผิวผ้าไคโทซานดัดแปร เอ็น-2-ไฮดรอกซี-3-ไทรเมทิลแอมโมเนียมโพรพิลไคโทซานคลอไรด์ (N-[(2-hydroxyl-3-trimethylammonium) propyl] chitosan chloride, HTACC) ซึ่งประกอบด้วย

- (1) ไคโทซานดัดแปร HTACC ในสัดส่วนร้อยละ 0.04-10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้าจากเส้นใยธรรมชาติหรือเส้นใยธรรมชาติผสมเส้นใยสังเคราะห์
- (2) น้ำในสัดส่วนร้อยละ 90-99.96 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้าจากเส้นใยธรรมชาติหรือเส้นใยธรรมชาติผสมเส้นใยสังเคราะห์

2. ชื่อผู้ประดิษฐ์ / ผู้ประดิษฐ์ร่วม	สัดส่วนการประดิษฐ์/ การแบ่งปัน ผลประโยชน์ (%)	สังกัด / ที่อยู่	โทรศัพท์ / โทรสาร / อีเมล
นางสาวสุดา เกียรติกำจรวงศ์	35	คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	02 2185587 / ksuda@chula.ac.th
นางสาวสุภาภรณ์ นพคุณดิษฐ์	35	คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	02 2185569 Supaporn.n@chula.ac.th
นางสาวปัญญธร บุรณะกุล	30	10 ซอยนครลู่ 13 แขวงบางไผ่ เขตบางแค กทม 10160	089 6858457 puntune@hotmail.com

3. การประดิษฐ์นี้ได้รับการสนับสนุนทางการเงินจากแหล่งเงินทุนหรือร่วมวิจัยกับ องค์กร บริษัท หรือหน่วยงานใดหรือไม่



ได้รับ โปรดระบุชื่อหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง.. สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย



ไม่ได้รับ

4. ผลงานนี้เคยมีการตีพิมพ์ หรือเผยแพร่ผลงานมาก่อนหรือไม่



มี โปรดระบุลักษณะการเผยแพร่.....เมื่อ.....



ไม่มี

5. ศักยภาพของเทคโนโลยีในเชิงพาณิชย์ (โปรดอธิบาย แนวเอกสารประกอบได้)

ผลิตภัณฑ์หรือเทคโนโลยีที่ใกล้เคียงที่มีอยู่แล้วในตลาด... ไม่มี

.....

.....

ลักษณะการใช้ประโยชน์จากผลงาน (Application).....

สารละลายปรับผิวผ้าละลายในน้ำได้ ง่ายต่อการใช้งานในเวลาจุ่มรีด ผ้าที่ได้มีสีสดใสใสมาก ขอบเขตสีที่พิมพ์ได้กว้าง ..

มากขึ้น มีความเข้มของสีมากขึ้น และผ้าพิมพ์ที่ได้ไม่แข็งกระด้าง มีความนุ่มมือมากขึ้น

จุดเด่นของผลิตภัณฑ์หรือเทคโนโลยีเมื่อเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์หรือเทคโนโลยีปัจจุบัน.....

สารปรับผิวนี้อาจละลายน้ำได้ ไม่ต้องใช้กรดแก่ในการละลายเหมือนผลิตภัณฑ์ที่ขายทั่วไป ผ้าที่พิมพ์ได้ไม่มีกลิ่นเปรี้ยว

ผลิตภัณฑ์สีสดใส ขอบเขตสีกว้างและเข้มมากขึ้น

โปรดระบุชื่อบริษัทที่ท่านคิดว่าน่าจะมีความสนใจในเทคโนโลยีหรือสิ่งประดิษฐ์ของท่าน

บริษัท.....โทรศัพท์ (ถ้ามี).....

บริษัท.....โทรศัพท์ (ถ้ามี).....

6. การสืบค้นข้อมูลสิทธิบัตร

6.1 Keyword ที่ใช้ในการสืบค้น...HTACC; Modified chitosan; Surface pretreatment; Inkjet ink.....

6.2 ผลการสืบค้นพบว่า ☐ เหมือนหรือคล้ายกับงานที่ปรากฏอยู่แล้ว ☒ ไม่เหมือนหรือคล้ายกับงานที่ปรากฏอยู่แล้ว

6.3 Website ที่ใช้ในการสืบค้น ☒ ประเทศไทย: www.ipthailand.org ☐ สหรัฐอเมริกา : www.uspto.gov

☐ ญี่ปุ่น : www.jpo.go.jp ☒ ยุโรป : <http://ep.espacenet.com> ☐ อื่นๆ ระบุ.....

(ในกรณีที่พบว่าเหมือนหรือคล้ายกับงานที่ปรากฏอยู่แล้ว กรุณาแนบเอกสารที่สืบค้นได้มาให้สถาบันฯ ด้วย)

7. ข้าพเจ้ายืนยันว่าข้อมูลดังกล่าวข้างต้นครบถ้วนและถูกต้อง

ลงนาม.....หัวหน้าโครงการ

นางสาวสุตา เกียรติกิจจรวงศ์

(.....)

...23.../...พ.ศ....2554.

กรุณาส่งแบบฟอร์มนี้กลับมายัง

สถาบันทรัพย์สินทางปัญญาแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชั้น 9 อาคารเทพทวาราวดี คณะนิติศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โทรศัพท์: 02-2182895-96 โทรสาร: 02-2182871



คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

- ☒ การประดิษฐ์
☐ การออกแบบผลิตภัณฑ์
☐ อนุสิทธิบัตร

ข้าพเจ้าผู้ลงลายมือชื่อในคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้
 ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ตามพระราชบัญญัติสิทธิบัตร พ.ศ 2522
 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 2) พ.ศ 2535
 และ พระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 3) พ.ศ 2542

สำหรับเจ้าหน้าที่

วันรับคำขอ 23 พฤษภาคม 2554

เลขที่คำขอ

วันยื่นคำขอ

สัญลักษณ์จำแนกการประดิษฐ์ระหว่างประเทศ

ใช้กับแบบผลิตภัณฑ์

ประเภทผลิตภัณฑ์

วันประกาศโฆษณา

เลขที่ประกาศโฆษณา

วันออกสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

เลขที่สิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

ลายมือชื่อเจ้าหน้าที่

1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์/การออกแบบผลิตภัณฑ์

สารปรับสภาพผิวผ้าจากไคโตซานคัดแปรสำหรับผ้าพิมพ์ด้วยหมึกพิมพ์อิงค์เจ็ท

2. คำขอรับสิทธิบัตรการออกแบบผลิตภัณฑ์นี้เป็นคำขอสำหรับแบบผลิตภัณฑ์อย่างเดียวกันและเป็นคำขอลำดับที่

ในจำนวน คำขอ ที่ยื่นในคราวเดียวกัน

3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 254 ถนนพญาไท แขวงวังใหม่
 เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330
 (มีต่อหน้า 3)

3.1 สัญชาติ ไทย

3.2 โทรศัพท์ 02-218-3590; 02-564-7000 ต่อ 1314-1350

3.3 โทรสาร 02-218-3589; 02-564 7008

3.4 อีเมล CU.prop@chula.ac.th; tlo@tmc.nstda.or.th

4. สิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

☐ ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบ ☒ ผู้รับโอน ☐ ผู้ขอรับสิทธิโดยเหตุอื่น

5. ตัวแทน (ถ้ามี)/ที่อยู่ (เลขที่ ถนน จังหวัด รหัสไปรษณีย์)

สำนักงานจัดการทรัพย์สิน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
 254 ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กทม 10330

5.1 ตัวแทนเลขที่

5.2 โทรศัพท์ 02-218-3590

5.3 โทรสาร 02-218-3589

5.4 อีเมล CU.prop@chula.ac.th

6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

1. นางสาวสุดา เกียรติกำจรวงศ์ และคณะ (มีต่อหน้า 3)

7. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิม

ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้ถือว่าได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ในวันเดียวกับคำขอรับสิทธิบัตร
 เลขที่ วันยื่น เพราะคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิมเพราะ
 คำขอเดิมมีการประดิษฐ์หลายอย่าง ถูกคัดค้านเนื่องจากผู้ขอไม่มีสิทธิ ขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ

หมายเหตุ ในกรณีที่ไม้อาจระบุรายละเอียดได้ครบถ้วน ให้จัดทำเป็นเอกสารแนบท้ายแบบพิมพ์นี้โดยระบุหมายเลขกำกับข้อและหัวข้อที่แสดงรายละเอียด
 เพิ่มเติมดังกล่าวด้วย

8.การยื่นคำขออนุญาตราชอาณาจักร				
วันยื่นคำขอ	เลขที่คำขอ	ประเทศ	สัญลักษณ์จำแนกการ ประดิษฐ์ระหว่างประเทศ	สถานะคำขอ
8.1				
8.2				
8.3				
8.4 ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอสิทธิให้ถือว่าได้ยื่นคำขอนี้ในวันที่ได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรในต่างประเทศเป็นครั้งแรกโดย ได้ยื่นเอกสารหลักฐานพร้อมคำขอนี้ ขอยื่นเอกสารหลักฐานหลังจากวันยื่นคำขอนี้				
9.การแสดงผลการประดิษฐ์ หรือการออกแบบผลิตภัณฑ์ ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรได้แสดงผลการประดิษฐ์ที่หน่วยงานของรัฐเป็นผู้จัด วันแสดง วันเปิดงานแสดง ผู้จัด				
10.การประดิษฐ์เกี่ยวกับจุลชีพ				
10.1 เลขทะเบียนฝากเก็บ		10.2 วันที่ฝากเก็บ		10.3 สถาบันฝากเก็บ/ประเทศ
11.ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอยื่นเอกสารภาษาต่างประเทศก่อนในวันยื่นคำขอนี้ และจะจัดยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ที่จัดทำ เป็นภาษาไทยภายใน 90 วัน นับจากวันยื่นคำขอนี้ โดยขอยื่นเป็นภาษา ☐ อังกฤษ ☐ ฝรั่งเศส ☐ เยอรมัน ☐ ญี่ปุ่น ☐ อื่นๆ				
12.ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้อธิบดีประกาศโฆษณาคำขอรับสิทธิบัตร หรือรับจดทะเบียน และประกาศโฆษณาอนุสิทธิบัตรนี้ หลังจากวันที่ เดือน พ.ศ. ☐ ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอให้ใช้รูปเขียนหมายเลข ในการประกาศโฆษณา				
13.คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ประกอบด้วย			14.เอกสารประกอบคำขอ	
ก. แบบพิมพ์คำขอ 3 หน้า			☐ เอกสารแสดงสิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร	
ข. รายละเอียดการประดิษฐ์ หรือคำพรรณนาแบบผลิตภัณฑ์ 6 หน้า			☐ หนังสือรับรองการแสดงผลการประดิษฐ์/การออกแบบ ผลิตภัณฑ์	
ค. ข้อถ้อยสิทธิ 1 หน้า			☐ หนังสือมอบอำนาจ	
ง. รูปเขียน รูป หน้า			☐ เอกสารรายละเอียดเกี่ยวกับจุลชีพ	
จ. ภาพแสดงแบบผลิตภัณฑ์			☐ เอกสารการขอรับวันยื่นคำขอในต่างประเทศเป็นวันยื่น คำขอในประเทศไทย	
☐ รูปเขียน รูป หน้า			☐ เอกสารขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ	
☐ ภาพถ่าย รูป หน้า			☐ เอกสารอื่น ๆ	
ฉ. บทสรุปการประดิษฐ์ 1 หน้า				
15. ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ☒ การประดิษฐ์นี้ไม่เคยยื่นขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรมาก่อน ☐ การประดิษฐ์นี้ได้พัฒนาปรับปรุงมาจาก.....				
16.ลายมือชื่อ (☐ ผู้ขอรับสิทธิบัตร / อนุสิทธิบัตร; ☐ ตัวแทน)				

หมายเหตุ บุคคลใดยื่นขอรับสิทธิบัตรการประดิษฐ์หรือการออกแบบผลิตภัณฑ์ หรืออนุสิทธิบัตร โดยการแสดงข้อความอันเป็นเท็จแก่พนักงานเจ้าหน้าที่ เพื่อให้
ได้ไปซึ่งสิทธิบัตรหรืออนุสิทธิบัตร ต้องระวางโทษจำคุกไม่เกินหกเดือน หรือปรับไม่เกินห้าพันบาท หรือทั้งจำทั้งปรับ

3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 254 ถนนพญาไท วังใหม่ ปทุมวัน กทม. 10330

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ถนนพหลโยธิน กรุงเทพฯ

6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

นางสาวสุดา เกียรติกำจรวงศ์

นางสาวสุภาภรณ์ นพคุณดิลกรัตน์

นางสาวปัญญ์ธร บุรณะกุล

ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทางภาพถ่ายและเทคโนโลยีทางการพิมพ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ถนนพญาไท

วังใหม่ ปทุมวัน กทม. 10330

รายละเอียดการประดิษฐ์

ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์

สารปรับสภาพผิวผ้าจากไคโทซานดัดแปรสำหรับผ้าพิมพ์ด้วยหมึกพิมพ์อิงค์เจ็ท

5 ลักษณะและความมุ่งหมายของการประดิษฐ์

การประดิษฐ์นี้เกี่ยวข้องกับสารปรับสภาพผิวผ้าจากไคโทซานดัดแปรสำหรับพิมพ์ผ้าด้วยระบบการพิมพ์อิงค์เจ็ท

- ความมุ่งหมายของการประดิษฐ์นี้ คือ การเพิ่มมูลค่าผ้าจากเส้นใยธรรมชาติหรือเส้นใยธรรมชาติผสมเส้นใยสังเคราะห์ เช่น ผ้าไหม ผ้าฝ้าย ผ้าฝ้ายผสมพอลิเอสเตอร์ พิมพ์ด้วยระบบหมึกพิมพ์อิงค์เจ็ท การพิมพ์ผ้าโดยไม่ใช้สารปรับสภาพผิวผ้า ทำให้งานพิมพ์ผ้าด้วยหมึกพิมพ์อิงค์เจ็ทที่ได้ไม่คมชัด สีเลอะ และสีสั่นไม่สดใส สารปรับสภาพผิวผ้าช่วยให้พื้นผิวผ้าเรียบขึ้น และเกิดการยึดติดกับสารสีในหมึกพิมพ์ดีขึ้น ส่งผลให้คุณภาพของผ้าพิมพ์ที่ได้มีความคมชัด สีสดใส สามารถนำไปใช้เป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ได้ เช่น เป็นภาพถ่ายที่ระลึก หรือภาพใส่กรอบประดับห้องทำงาน ออกแบบผ้าพิมพ์เป็นของชำร่วย หรือของขวัญต่าง ๆ ได้ นอกจากนี้ ไคโทซานดัดแปรที่ละลายน้ำได้สังเคราะห์จากไคโทซานที่เป็นสารจากธรรมชาติ จึงปลอดภัยต่อผู้ใช้และสิ่งแวดล้อม และพบว่า ยังมีฤทธิ์ยับยั้งแบคทีเรียที่มากกว่าไคโทซานที่ไม่ดัดแปรอีกด้วย โดยสรุป จึงดีกว่าใช้สารปรับสภาพผิวผ้าที่เป็นสารพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่สลายตัวยาก ดังนั้น การประดิษฐ์นี้จึงเป็นทางเลือกหนึ่งสำหรับเพิ่มมูลค่าของผ้าพิมพ์ด้วยระบบอิงค์เจ็ท และลดผลกระทบกับสิ่งแวดล้อม ในเชิงพาณิชย์ สารปรับสภาพผิวนี้นี้ใช้ปริมาณน้อยมาก แต่เพิ่มคุณภาพผ้าพิมพ์ได้มากอย่างชัดเจน การออกแบบลายพิมพ์ด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์สามารถต่ออินไลน์กับเครื่องพิมพ์อิงค์เจ็ทได้ทันที พิมพ์เสร็จได้ในเวลาสั้นมาก นอกจากนี้ ยังออกแบบได้หลากหลายตามความต้องการของลูกค้า และพิมพ์ด้วยเครื่องพิมพ์อิงค์เจ็ททั้งขนาดเล็กที่ใช้ในสำนักงาน และตามบ้านเรือนทั่วไป หรือเครื่องพิมพ์ขนาดใหญ่แบบอุตสาหกรรม จึงเป็นแนวทางหนึ่งในการเสริมสร้างอาชีพให้กับผู้มีงบลงทุนไม่มากนักและอุตสาหกรรมขนาดเล็กได้

25 สาขาวิทยาการที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์

เทคโนโลยีการเคลือบและการพิมพ์

ภูมิหลังของศิลปะหรือวิทยาการที่เกี่ยวข้อง

- ระบบการพิมพ์ผ้าที่ใช้ในปัจจุบัน คือ ระบบการพิมพ์สกรีน การเตรียมแม่พิมพ์มีความยุ่งยากและใช้เวลา จึงมีการพัฒนาหาวิธีการพิมพ์แบบใหม่เพื่อให้ง่ายและสะดวกยิ่งขึ้น ระบบการพิมพ์ที่กำลังพัฒนาอย่างต่อเนื่องและน่าสนใจในการพิมพ์ผ้า คือ การพิมพ์ด้วยระบบอิงก์เจ็ต แต่ยังคงพบปัญหาสำคัญ
- 5 ในการพิมพ์ผ้าด้วยระบบอิงก์เจ็ต นั่นคือ การยึดติดระหว่างสารให้สีกับเส้นใยของผ้าที่ไม่คงทน ให้ขอบเขตสีที่แคบ และการพิมพ์ที่ไม่คมชัด เนื่องจากผ้ามีรูพรุนและผิวผ้าไม่เรียบสม่ำเสมอ สารปรับสภาพผิวผ้าช่วยให้ผ้าเรียบมากขึ้น เพิ่มพื้นที่ดูดซึมหมึกพิมพ์และตรึงหมึกพิมพ์ในขอบเขตที่กำหนดได้มากขึ้น สารเคมีที่ใช้ปรับสภาพผิวผ้าทางการค้าทั่วไปเป็นสารสังเคราะห์ เช่น ซิลก์สตาร์ (silk star) หรือซันฟิกซ์ (sunfix) ซึ่งสลายตัวยากในธรรมชาติ และให้คุณภาพผ้าพิมพ์ดีไม่มากนัก ผู้ประดิษฐ์ได้เคย
- 10 เตรียมสารปรับสภาพผิวผ้าจากธรรมชาติ คือ ไคโทซานและไกลซีนในกรดแอซิดิก เพื่อใช้ปรับสภาพผิวผ้าแทนสารสังเคราะห์ที่ใช้ในปัจจุบัน ซึ่งให้ผ้าพิมพ์ที่มีสีสดใสและคมชัด การประดิษฐ์นี้เป็นการเตรียมสารปรับสภาพผิวผ้าจากไคโทซานดัดแปรที่ละลายน้ำได้ทำให้สารสีในหมึกพิมพ์ยึดติดกับเส้นใยผ้าดีขึ้น อีกทั้งยังทำให้ขอบเขตสีในการพิมพ์อิงก์เจ็ตบนผิวผ้ากว้างขึ้น ผ้าพิมพ์มีสีสดใสและคมชัดมากขึ้นกว่าใช้ไคโทซานและไกลซีนในกรดแอซิดิก สามารถนำการประดิษฐ์นี้ไปใช้กับผ้าและพิมพ์ด้วย
- 15 เครื่องพิมพ์อิงก์เจ็ตที่ใช้ตามสำนักงานหรือบ้านเรือนทั่วไป หรือเครื่องพิมพ์ขนาดใหญ่ในอุตสาหกรรม

การเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

สารปรับสภาพผิวผ้าตามการประดิษฐ์นี้ คือ

- 20 สารปรับสภาพผิวผ้าไคโทซานดัดแปร เอ็น-2-ไฮดรอกซี-3-ไทรเมทิลแอมโมเนียมพโรพิลไคโทซานคลอไรด์ (*N*-[(2-hydroxyl-3-trimethylammonium) propyl] chitosan chloride, HTACC) ซึ่งประกอบด้วย

1. ไคโทซานดัดแปร HTACC ในสัดส่วนร้อยละ 0.04 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า
 2. น้ำในสัดส่วนร้อยละ 90 ถึง 99.96 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพ
- 25 ผิวผ้า

ไคโทซาน (chitosan) ที่ใช้ในการประดิษฐ์นี้มีลักษณะเป็นผงสีเหลืองอ่อน น้ำหนักโมเลกุล 100,000 กรัมต่อโมล (gm per mol) มีค่าระดับขึ้นการกำจัดหมู่แอซิดร้อยละ 95

การประดิดฐนี้เลือกใช้ไคโทซานดัดแปร HTACC เนื่องจากไคโทซานดัดแปร HTACC เป็นสารที่ละลายน้ำได้และมีประจุบวก จึงสามารถจับกับสารที่มีประจุลบได้ เช่น โปรตีน ลีซอมผ้า โลหะหนัก พอลิเมอร์

- 5 สารปรับสภาพผิวผ้าตามการประดิดฐนี้ เหมาะสำหรับใช้กับผ้าที่เส้นใยมีหมูแอมิโน ($-NH_2$ group) และ/หรือ หมูไฮดรอกซิล ($-OH$ group) เป็นองค์ประกอบ เช่น ผ้าไหม ผ้าฝ้าย

การปรับสภาพผิวผ้า หมายถึง การทำให้ปริมาณของสารปรับสภาพพื้นผิวดัดบนผ้าร้อยละ 100 โดยการจุ่มรีด (padding)

$$\text{ร้อยละของการจุ่มรีด} = \frac{(\text{น้ำหนักผ้าหลังการจุ่มรีด} - \text{น้ำหนักผ้าก่อนการจุ่มรีด}) \times 100}{\text{น้ำหนักผ้าก่อนการจุ่มรีด}}$$

- 10 นำผ้าที่จุ่มรีดไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที และอบผืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 นาที นำผ้าที่ได้ไปพิมพ์ด้วยเครื่องพิมพ์อิงค์เจ็ทที่ใช้หมึกพิมพ์อิงค์เจ็ทฐานน้ำชนิดสารสี พิมพ์ที่ความละเอียด 300 จุดต่อนิ้ว แล้วนำไปเข้าเครื่องอบไอน้ำเป็นเวลา 5 นาที

- 15 วัดคุณภาพงานพิมพ์ วัดสีด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ความคมชัดของงานพิมพ์ การผลิตน้ำหนักสีต่อเนื่อง และการซึมเข้าหากันของหมึกพิมพ์ และคำนวณหาค่าขอบเขตสี

ตัวอย่างต่อไปนี้แสดงให้เห็นเพิ่มเติมถึงการประดิดฐ แต่มิได้มีวัตถุประสงค์ที่จะจำกัดขอบเขตของการประดิดฐนี้แต่อย่างใด

ตัวอย่าง

ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมไคโทซานดัดแปร HTACC

- 20 1.1 ละลายไคโทซานน้ำหนักโมเลกุล 100,000 กรัมต่อโมล ค่าระดับการกำจัดหมู่เอซิทิลร้อยละ 95 ปริมาณ 0.5 กรัม ด้วยสารละลายกรดแอซิดิกความเข้มข้นร้อยละ 2 ปริมาตร 25 มิลลิลิตร กวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) ที่ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
- 25 1.2 เติมสารละลายไกลซิดิลไทรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (glycidyltrimethylammonium chloride, GTMAC) 1.8 g กวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กที่ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

- 1.3 ตั้งสารละลายให้อุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส เทสารละลายลงในถุงเซลลูโลสไดอะไลซิส (dialysis tubing cellulose membrane) แกว่งในน้ำกลั่นเป็นเวลา 5 วัน เปลี่ยนน้ำทุกวัน นำสารละลายที่อยู่ในถุงเซลลูโลสไดอะไลซิสไปทำให้แห้งด้วย freeze dry

5 ขั้นตอนที่ 2 การเตรียมสารปรับสภาพผิวผ้าไคโทซานดัดแปร HTACC

1. ชั่งไคโทซานดัดแปร HTACC 0.5 กรัม ลงในน้ำ กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่ความเร็ว 150 รอบต่อนาที จนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
2. เทสารละลายทั้งหมดลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

10

วิธีการจุ่มรีด ชั่งน้ำหนักผ้าที่ตัดไว้ขนาด A4 ซุปผ้าด้วยสารปรับสภาพผิวให้เปียกทั่วทั้งผืน แล้วนำไปผ่านเครื่องจุ่มรีด ตั้งระยะห่างระหว่างโมของเครื่องให้พอดี เพื่อให้ปริมาณของสารละลายติดบนผ้าร้อยละ 100 โดยคำนวณตามสมการ อบผ้าให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที และอบผืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 นาที

15

นำผ้าที่อบผืนแล้วไปพิมพ์ด้วยเครื่องพิมพ์อิงค์เจ็ทที่ใช้หมึกพิมพ์ฐานน้ำชนิดสารสี 7 สี พิมพ์แผ่นทดสอบบนผ้าที่ความละเอียด 300 จุดต่อนิ้ว ที่มีช่องสี 294 ช่อง เพื่อวัดขอบเขตสีตามมาตรฐานของ GretagMacbeth ด้วยโปรแกรม Profile Maker 5.0 และแบบทดสอบส่วนเส้นด้วยโปรแกรม Photoshop และ Illustrator ที่ไม่มีการจัดการสี นำผ้าที่พิมพ์เสร็จไปใส่ในเครื่องอบไอน้ำเป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดสีส่วนเกินออก

20

วัดคุณภาพงานพิมพ์ โดยวัดขอบเขตของสีด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ GretagMacbeth Spectrolino บนช่องผลิตสีสำหรับวัดขอบเขตสีตามมาตรฐานของ GretagMacbeth จำนวน 294 ช่อง พบว่า ผ้าที่ปรับสภาพผิวให้ขอบเขตสีที่กว้างกว่าผ้าที่ไม่ปรับสภาพผิวในทุกช่องสี งานพิมพ์มีความคมชัดมากขึ้น ผ้าที่ปรับสภาพผิวให้ค่าความดำของหมึกพิมพ์มากขึ้น และมีลำดับชั้นน้ำหนักสีที่เด่นชัดกว่าผ้าที่ไม่ปรับสภาพผิว การซึมเข้าหากันของหมึกพิมพ์ (inter-color bleeding) วัดจากเส้นสีเหลืองที่ขยายหรือหดจากขนาด 1 มิลลิเมตร บนพื้นที่บัสสีดำ พบว่า เส้นสีเหลืองบนผ้าที่ปรับสภาพผิวซึมเข้าหากันน้อยกว่าผ้าที่ไม่ปรับสภาพผิว

25

วิธีการในการประดิษฐ์ที่ดีที่สุด

เหมือนกับที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อการเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

ข้อถ้อยสิทธิ

1. สารปรับสภาพผิวผ้าไคโทซานดัดแปร เอ็น-2-ไฮดรอกซี-3-ไทรเมทิลแอมโมเนียมพรอปิลไคโทซานคลอไรด์ (*N*-[(2-hydroxyl-3-trimethylammonium) propyl] chitosan chloride, HTACC) ซึ่งประกอบด้วย

- 5 (1). ไคโทซานดัดแปร HTACC ในสัดส่วนร้อยละ 0.04 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้าจากเส้นใยธรรมชาติหรือเส้นใยธรรมชาติผสมเส้นใยสังเคราะห์
- (2). น้ำในสัดส่วนร้อยละ 90 ถึง 99.96 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้าจากเส้นใยธรรมชาติหรือเส้นใยธรรมชาติผสมเส้นใยสังเคราะห์

10

15

20

25

บทสรุปการประดิษฐ์

- การประดิษฐ์นี้เกี่ยวข้องกับสารปรับสภาพผิวผ้าสำหรับการพิมพ์ผ้าจากเส้นใยธรรมชาติหรือเส้นใยธรรมชาติผสมเส้นใยสังเคราะห์ด้วยระบบหมึกพิมพ์อิงค์เจ็ท ซึ่งประกอบด้วยไคโทซานดัดแปร เอ็น-2-ไฮดรอกซี-3-ไทรเมทิลแอมโมเนียมพروพิลไคโทซานคลอไรด์ (*N*-[(2-hydroxyl-3-trimethylammonium) propyl] chitosan chloride, HTACC) และน้ำ ไคโทซานดัดแปร HTACC ทำหน้าที่ปรับสภาพผิวผ้า และเป็นสารยึดยึดสีในหมึกพิมพ์ให้ติดกับผ้า และน้ำเป็นตัวทำละลาย

แบบฟอร์มเปิดเผยการประดิษฐ์และแสดงความจำนงขอให้จดทะเบียนสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

(Invention Disclosure Form)

NO.:

Receive date:

1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์ (ไทยและอังกฤษ).....
 สารปรับสภาพผิวผ้าจากไคโทซานดัดแปรละลายน้ำได้สำหรับการพิมพ์อิงค์เจ็ท

Water soluble modified chitosan solution for textile surface pretreatment in inkjet printing

ลักษณะโดยย่อของการประดิษฐ์ (แบบเอกสารประกอบได้).....

1. สารปรับสภาพผิวผ้าไคโทซานในกรดมะนาว ซึ่งประกอบด้วย

(1). กรดมะนาว (citric acid monohydrate) ในสัดส่วนร้อยละ 0.5 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า (2). ไคโทซานในสัดส่วนร้อยละ 0.05 ถึง 7 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า (3). โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate anhydrous) ในสัดส่วนร้อยละ 0.1 ถึง 5 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า (4). น้ำในสัดส่วนร้อยละ 78-99.4 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า

2. สารปรับสภาพผิวผ้าไคโทซานดัดแปร เอ็น-2-ไฮดรอกซี-3-ไทรเมทิลแอมโมเนียมไคโทซานคลอไรด์ (N-[(2-hydroxyl-3-trimethylammonium) propyl] chitosan chloride, HTACC) ซึ่งประกอบด้วย

(1). ไคโทซานดัดแปร HTACC ในสัดส่วนร้อยละ 0.04 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า (2). กรดมะนาวในสัดส่วนร้อยละ 0.01 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า (3). น้ำในสัดส่วนร้อยละ 79 ถึง 99.95 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า

3. สารปรับสภาพผิวผ้าไคโทซานดัดแปร HTACC ในกรดมะนาว ซึ่งประกอบด้วย

(1). กรดมะนาวในสัดส่วนร้อยละ 0.5 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า (2). ไคโทซานดัดแปร HTACC ในสัดส่วนร้อยละ 0.04 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า (3). โซเดียมคาร์บอเนตในสัดส่วนร้อยละ 0.1 ถึง 5 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า (4). น้ำในสัดส่วนร้อยละ 74 ถึง 99.1 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า

2. ชื่อผู้ประดิษฐ์ / ผู้ประดิษฐ์ร่วม	สัดส่วนการประดิษฐ์/ การแบ่งปัน ผลประโยชน์ (%)	สังกัด / ที่อยู่	โทรศัพท์ / โทรสาร / อีเมล
นางสาวสุดา เกียรติกำจรวงศ์	35	คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	02 2185587 / ksuda@chula.ac.th
นางสาวสุภาภรณ์ นพคุณดิษฐ์	35	คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	02 2185569 Supaporn.n@chula.ac.th
นางสาวสวเนตร์ วงศ์แป้น	15	คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	
นางสาวจิตสา วงศ์ศิริทรัพย์	15	คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	

3. การประดิษฐ์นี้ได้รับการสนับสนุนทางการเงินจากแหล่งเงินทุนหรือร่วมวิจัยกับ องค์กร บริษัท หรือหน่วยงานใดหรือไม่



ได้รับ โปรดระบุชื่อหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง.. สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย



ไม่ได้รับ

4. ผลงานนี้เคยมีการตีพิมพ์ หรือเผยแพร่ผลงานมาก่อนหรือไม่



มี โปรดระบุลักษณะการเผยแพร่.. เมื่อ..



ไม่มี

5. ศักยภาพของเทคโนโลยีในเชิงพาณิชย์ (โปรดอธิบาย แนวเอกสารประกอบได้)

ผลิตภัณฑ์หรือเทคโนโลยีที่ใกล้เคียงที่มีอยู่แล้วในตลาด... ไม่มี

.....

.....

ลักษณะการใช้ประโยชน์จากผลงาน (Application).....

สารละลายปรับผิวผ้าละลายในน้ำได้ ง่ายต่อการใช้งานในเวลาจุ่มรีด ผ้าที่ได้มีสีสดใสดีมาก ขอบเขตสีที่พิมพ์ได้กว้าง ..

มากขึ้น มีความเข้มของสีมากขึ้น และผ้าพิมพ์ที่ได้ไม่แข็งกระด้าง มีความนุ่มมือมากขึ้น

จุดเด่นของผลิตภัณฑ์หรือเทคโนโลยีเมื่อเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์หรือเทคโนโลยีปัจจุบัน.....

สารปรับผ้านี้ละลายน้ำได้ ไม่ต้องใช้กรดแก่ในการละลายเหมือนผลิตภัณฑ์ที่ขายทั่วไป ผ้าที่พิมพ์ได้ไม่มีกลิ่นเปรี้ยว

ผลิตภัณฑ์สีสดใส ขอบเขตสีกว้างและเข้มมากขึ้น

โปรดระบุชื่อบริษัทที่ท่านคิดว่าน่าจะมีความสนใจในเทคโนโลยีหรือสิ่งประดิษฐ์ของท่าน

บริษัท.....โทรศัพท์ (ถ้ามี).....

บริษัท.....โทรศัพท์ (ถ้ามี).....

6. การสืบค้นข้อมูลสิทธิบัตร

6.1 Keyword ที่ใช้ในการสืบค้น...superabsorbent; photocatalysis; titanium dioxide; composite.....

6.2 ผลการสืบค้นพบว่า ☐ เหมือนหรือคล้ายกับงานที่ปรากฏอยู่แล้ว ☒ ไม่เหมือนหรือคล้ายกับงานที่ปรากฏอยู่แล้ว

6.3 Website ที่ใช้ในการสืบค้น ☒ ประเทศไทย: www.ipthailand.org ☐ สหรัฐอเมริกา : www.uspto.gov

☐ ญี่ปุ่น : www.jpo.go.jp ☒ ยุโรป : <http://ep.espacenet.com> ☐ อื่นๆ ระบุ.....

(ในกรณีที่พบว่าเหมือนหรือคล้ายกับงานที่ปรากฏอยู่แล้ว กรุณาแนบเอกสารที่สืบค้นได้มาให้สถาบันฯ ด้วย)

7. ข้าพเจ้ายืนยันว่าข้อมูลดังกล่าวข้างต้นครบถ้วนและถูกต้อง

ลงนาม.....หัวหน้าโครงการ

(นางสาวสุตา เกียรติกิจจรวงศ์)

...23.../...พ.ค.../... 2554

กรุณาส่งแบบฟอร์มนี้กลับมายัง

สถาบันทรัพย์สินทางปัญญาแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชั้น 9 อาคารเทพทวารวดี คณะนิติศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โทรศัพท์: 02-2182895-96 โทรสาร: 02-2182871



คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

- ☒ การประดิษฐ์
☐ การออกแบบผลิตภัณฑ์
☐ อนุสิทธิบัตร

ข้าพเจ้าผู้ลงลายมือชื่อในคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้
 ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ตามพระราชบัญญัติสิทธิบัตร พ.ศ 2522
 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 2) พ.ศ 2535
 และ พระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 3) พ.ศ 2542

สำหรับเจ้าหน้าที่

วันรับคำขอ 23 พฤษภาคม 2554

เลขที่คำขอ

วันยื่นคำขอ

สัญลักษณ์จำแนกการประดิษฐ์ระหว่างประเทศ

ใช้กับแบบผลิตภัณฑ์

ประเภทผลิตภัณฑ์

วันประกาศโฆษณา

เลขที่ประกาศโฆษณา

วันออกสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

เลขที่สิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

ลายมือชื่อเจ้าหน้าที่

1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์/การออกแบบผลิตภัณฑ์

สารปรับสภาพผิวผ้าจากไคโตซานคัดแปรละลายน้ำได้สำหรับการพิมพ์ระบบอิงค์เจ็ท

2. คำขอรับสิทธิบัตรการออกแบบผลิตภัณฑ์นี้เป็นคำขอสำหรับแบบผลิตภัณฑ์อย่างเดียวกันและเป็นคำขอลำดับที่

ในจำนวน คำขอ ที่ยื่นในคราวเดียวกัน

3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 254 ถนนพญาไท แขวงวังใหม่
 เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330
 (มีต่อหน้า 3)

3.1 สัญชาติ ไทย

3.2 โทรศัพท์ 02-218-3590; 02-564-7000 ต่อ 1314-1350

3.3 โทรสาร 02-218-3589; 02-564 7008

3.4 อีเมล CU.prop@chula.ac.th; tlo@tmc.nstda.or.th

4. สิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

☐ ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบ ☒ ผู้รับโอน ☐ ผู้ขอรับสิทธิโดยเหตุอื่น

5. ตัวแทน (ถ้ามี)/ที่อยู่ (เลขที่ ถนน จังหวัด รหัสไปรษณีย์)

สำนักงานจัดการทรัพย์สิน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
 254 ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กทม 10330
 สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย กรุงเทพฯ ฯ

5.1 ตัวแทนเลขที่

5.2 โทรศัพท์ 02-218-3590

5.3 โทรสาร 02-218-3589

5.4 อีเมล CU.prop@chula.ac.th

6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

1. นางสาวสุดา เกียรติกำจรวงศ์ และคณะ (มีต่อหน้า 3)

7. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิม

ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้ถือว่าได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ในวันเดียวกับคำขอรับสิทธิบัตร
 เลขที่ วันยื่น เพราะคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิมเพราะ
 คำขอเดิมมีการประดิษฐ์หลายอย่าง ถูกคัดค้านเนื่องจากผู้ขอไม่มีสิทธิ ขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ

หมายเหตุ ในกรณีที่ไม้อาจระบุรายละเอียดได้ครบถ้วน ให้จัดทำเป็นเอกสารแนบท้ายแบบพิมพ์นี้โดยระบุหมายเลขกำกับข้อและหัวข้อที่แสดงรายละเอียด
 เพิ่มเติมดังกล่าวด้วย

8.การยื่นคำขออนุญาตราชอาณาจักร				
วันยื่นคำขอ	เลขที่คำขอ	ประเทศ	สัญลักษณ์จำแนกการ ประดิษฐ์ระหว่างประเทศ	สถานะคำขอ
8.1				
8.2				
8.3				
8.4 ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอสิทธิให้ถือว่าได้ยื่นคำขอนี้ในวันที่ได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรในต่างประเทศเป็นครั้งแรกโดย ได้ยื่นเอกสารหลักฐานพร้อมคำขอนี้ ขอยื่นเอกสารหลักฐานหลังจากวันยื่นคำขอนี้				
9.การแสดงผลการประดิษฐ์ หรือการออกแบบผลิตภัณฑ์ ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรได้แสดงผลการประดิษฐ์ที่หน่วยงานของรัฐเป็นผู้จัด วันแสดง วันเปิดงานแสดง ผู้จัด				
10.การประดิษฐ์เกี่ยวกับจุลชีพ				
10.1 เลขทะเบียนฝากเก็บ		10.2 วันที่ฝากเก็บ		10.3 สถาบันฝากเก็บ/ประเทศ
11.ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอยื่นเอกสารภาษาต่างประเทศก่อนในวันยื่นคำขอนี้ และจะจัดยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ที่จัดทำ เป็นภาษาไทยภายใน 90 วัน นับจากวันยื่นคำขอนี้ โดยขอยื่นเป็นภาษา ☐ อังกฤษ ☐ ฝรั่งเศส ☐ เยอรมัน ☐ ญี่ปุ่น ☐ อื่นๆ				
12.ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้อธิบดีประกาศโฆษณาคำขอรับสิทธิบัตร หรือรับจดทะเบียน และประกาศโฆษณาอนุสิทธิบัตรนี้ หลังจากวันที่ เดือน พ.ศ. ☐ ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอให้ใช้รูปเขียนหมายเลข ในการประกาศโฆษณา				
13.คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ประกอบด้วย			14.เอกสารประกอบคำขอ	
ก. แบบพิมพ์คำขอ 3 หน้า			☐ เอกสารแสดงสิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร	
ข. รายละเอียดการประดิษฐ์ หรือคำพรรณนาแบบผลิตภัณฑ์ 7 หน้า			☐ หนังสือรับรองการแสดงผลการประดิษฐ์/การออกแบบ ผลิตภัณฑ์	
ค. ข้อถ้อยสิทธิ 3 หน้า			☐ หนังสือมอบอำนาจ	
ง. รูปเขียน รูป หน้า			☐ เอกสารรายละเอียดเกี่ยวกับจุลชีพ	
จ. ภาพแสดงแบบผลิตภัณฑ์			☐ เอกสารการขอนับวันยื่นคำขอในต่างประเทศเป็นวันยื่น คำขอในประเทศไทย	
☐ รูปเขียน รูป หน้า			☐ เอกสารขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ	
☐ ภาพถ่าย รูป หน้า			☐ เอกสารอื่น ๆ	
ฉ. บทสรุปการประดิษฐ์ 1 หน้า				
15. ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ☒ การประดิษฐ์นี้ไม่เคยยื่นขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรมาก่อน ☐ การประดิษฐ์นี้ได้พัฒนาปรับปรุงมาจาก.....				
16.ลายมือชื่อ (☐ ผู้ขอรับสิทธิบัตร / อนุสิทธิบัตร; ☐ ตัวแทน)				

หมายเหตุ บุคคลใดยื่นขอรับสิทธิบัตรการประดิษฐ์หรือการออกแบบผลิตภัณฑ์ หรืออนุสิทธิบัตร โดยการแสดงข้อความอันเป็นเท็จแก่พนักงานเจ้าหน้าที่ เพื่อให้
ได้ไปซึ่งสิทธิบัตรหรืออนุสิทธิบัตร ต้องระวางโทษจำคุกไม่เกินหกเดือน หรือปรับไม่เกินห้าพันบาท หรือทั้งจำทั้งปรับ

3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 254 ถนนพญาไท วังใหม่ ปทุมวัน กทม. 10330

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ถนนพหลโยธิน กรุงเทพฯ ฯ

6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

นางสาวสุดา เกียรติกำจรวงศ์

นางสาวสุภาภรณ์ นพคุณดิลรัตน์

นางสาวสวเนตร วงศ์แป้น

นางสาวลิตสา วงศ์ศิริทรัพย์

ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทางภาพถ่ายและเทคโนโลยีทางการพิมพ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ถนนพญาไท
วังใหม่ ปทุมวัน กทม. 10330

รายละเอียดการประดิษฐ์

ข้อที่แสดงถึงการประดิษฐ์

สารปรับสภาพผิวผ้าจากไคโทซานดัดแปรละลายน้ำได้สำหรับการพิมพ์ระบบอิงค์เจ็ท

ลักษณะและความมุ่งหมายของการประดิษฐ์

- 5 การประดิษฐ์นี้เกี่ยวข้องกับสารปรับสภาพผิวผ้าจากไคโทซานดัดแปรที่ละลายน้ำได้สำหรับ
การพิมพ์ผ้าด้วยระบบอิงค์เจ็ต

ความมุ่งหมายของการประดิษฐ์นี้ คือ การเพิ่มมูลค่าผ้าพิมพ์ระบบอิงก์เจ็ต การพิมพ์ผ้าโดยไม่ใช้สารปรับสภาพผิวผ้า ทำให้งานพิมพ์ผ้าด้วยอิงก์เจ็ตที่ได้ไม่คมชัด สีเลอะ และ สีสั่นไม่สดใส สารปรับสภาพผิวผ้าช่วยทำให้พื้นผิวผ้าเรียบขึ้น และเกิดการยึดติดกับสารสีในหมึกพิมพ์ดีขึ้น ส่งผลให้คุณภาพของผ้าพิมพ์ที่ได้มีความคมชัด สีสดใส สามารถนำไปใช้เป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ได้มากขึ้น เช่น เป็นภาพถ่ายที่ระลึก หรือภาพใส่กรอบประดับห้องทำงาน และออกแบบผ้าพิมพ์เป็นของชำร่วย หรือของขวัญต่าง ๆ ได้ นอกจากนี้ ไคโทซานคัดแปรที่ละลายน้ำได้สังเคราะห์จากไคโทซานที่เป็นสารจากธรรมชาติ จึงปลอดภัยต่อผู้ใช้และสิ่งแวดล้อม และพบว่า ยังมีฤทธิ์ยับยั้งแบคทีเรียที่สูงกว่าไคโทซานดั้งเดิมอีกด้วย โดยสรุป จึงดีกว่าใช้สารปรับสภาพผิวผ้าที่เป็นสารพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่สลายตัวยาก ดังนั้น การประดิษฐ์นี้จึงเป็นทางเลือกหนึ่งสำหรับเพิ่มมูลค่าของผ้าพิมพ์ด้วยระบบอิงก์เจ็ต และลดผลกระทบกับสิ่งแวดล้อม ในเชิงพาณิชย์ สารปรับสภาพผิวนี้นี้ใช้ปริมาณน้อยมากแต่เพิ่มคุณภาพผ้าพิมพ์ได้อย่างชัดเจน การออกแบบลายพิมพ์ด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์สำหรับพิมพ์อิงก์เจ็ตสามารถทำได้ในเวลารวดเร็ว นอกจากนี้ ยังออกแบบได้หลากหลายตามความต้องการของลูกค้า และพิมพ์ด้วยเครื่องพิมพ์อิงก์เจ็ตที่ใช้ในสำนักงานและตามบ้านเรือนทั่วไป จึงเป็นแนวทางหนึ่งในการเสริมสร้างอาชีพให้กับผู้มีงบประมาณลงทุนไม่มากนักได้

สาขาวิทยาการที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์

เทคโนโลยีทางการพิมพ์

ภูมิหลังของศิลปะหรือวิทยาการที่เกี่ยวข้อง

- ระบบการพิมพ์ผ้าที่ใช้ในปัจจุบัน คือ ระบบการพิมพ์สกรีน การเตรียมแม่พิมพ์มีความยุ่งยาก
25 และใช้เวลา จึงมีการพัฒนาหาวิธีการพิมพ์แบบใหม่เพื่อให้ง่ายและสะดวกยิ่งขึ้น ระบบการพิมพ์ที่กำลัง
พัฒนาอย่างต่อเนื่องและน่าสนใจในการพิมพ์ผ้า คือ การพิมพ์ด้วยระบบอิงก์เจ็ต แต่ยังคงพบปัญหาสำคัญ
ในการพิมพ์ผ้าด้วยระบบอิงก์เจ็ต นั่นคือ การยึดติดระหว่างสารให้สีกับเส้นใยของผ้าที่ไม่คงทน ให้

- ขอบเขตสีที่แคบ และการพิมพ์ที่ไม่คมชัด เนื่องจากผ้ามีรูพรุนและไม่เรียบสม่ำเสมอ สารปรับสภาพผิว
ผ้าช่วยให้ผ้าเรียบมากขึ้น เพิ่มพื้นที่ดูดซึมหมึกพิมพ์และตรึงหมึกพิมพ์ในขอบเขตที่กำหนดได้มากขึ้น
สารเคมีที่ใช้ปรับสภาพผิวผ้าทางการค้าทั่วไปเป็นสารสังเคราะห์ เช่น ซิลค์สตาร์ (silk star) หรือซันฟิกซ์
(sunfix) ซึ่งสลายตัวยากในธรรมชาติ และให้คุณภาพผ้าพิมพ์ดีขึ้นไม่มากนัก ผู้ประดิษฐ์ได้เคยเตรียม
5 สารปรับสภาพผิวผ้าจากธรรมชาติ คือ ไคโทซานและไกลซินในกรดแอสติค เพื่อใช้ปรับสภาพผิวผ้าแทน
สารสังเคราะห์ที่ใช้ในปัจจุบัน ซึ่งให้ผ้าพิมพ์ที่มีสีสดใสและคมชัด การประดิษฐ์นี้เป็นการเตรียมสาร
ปรับสภาพผิวผ้าจากไคโทซานในกรดมะนาว และไคโทซานดัดแปรที่ละลายน้ำได้ทำให้สารสีในหมึก
พิมพ์ยึดติดกับเส้นใยผ้าดีขึ้น อีกทั้งยังทำให้ขอบเขตสีในการพิมพ์อิงก์เจ็ทบนผิวผ้ากว้างขึ้น ผ้าพิมพ์มี
สีสดใสและคมชัดมากขึ้นกว่าใช้ไคโทซานและไกลซินในกรดแอสติค สามารถนำการประดิษฐ์นี้ไป
10 ใช้กับผ้าและพิมพ์ด้วยเครื่องพิมพ์อิงก์เจ็ทที่ใช้ตามสำนักงานหรือบ้านเรือนทั่วไป

การเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

สารปรับสภาพผิวผ้าตามการประดิษฐ์นี้มี 3 สูตร คือ

สูตรที่ 1 สารปรับสภาพผิวผ้าไคโทซานในกรดมะนาว ซึ่งประกอบด้วย

- 15 1. กรดมะนาว (citric acid monohydrate) ในสัดส่วนร้อยละ 0.5-10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบ
ทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า
2. ไคโทซานในสัดส่วนร้อยละ 0.05-7 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับ
สภาพผิวผ้า
3. โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate anhydrous) ในสัดส่วนร้อยละ 0.1-5 โดยน้ำหนักของ
20 องค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า
4. น้ำในสัดส่วนร้อยละ 78-99.4 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิว
ผ้า

สูตรที่ 2 สารปรับสภาพผิวผ้าไคโทซานดัดแปร เอ็น-2-ไฮดรอกซี-3-ไทรเมทิลแอมโมเนียมพรอปิลไคโท
ซานคลอไรด์ (N-[(2-hydroxyl-3-trimethylammonium) propyl] chitosan chloride, HTACC) ซึ่ง
25 ประกอบด้วย

1. ไคโทซานดัดแปร HTACC ในสัดส่วนร้อยละ 0.04 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมด
ภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า
2. กรดมะนาวในสัดส่วนร้อยละ 0.01 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสาร
ปรับสภาพผิวผ้า

3. น้ำในสัดส่วนร้อยละ 79 ถึง 99.95 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพ
ผิวผ้า

สูตรที่ 3 สารปรับสภาพผิวผ้าไคโทซานดัดแปร HTACC ในกรดมะนาว ซึ่งประกอบด้วย

1. กรดมะนาวในสัดส่วนร้อยละ 0.5 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสาร
ปรับสภาพผิวผ้า
2. ไคโทซานดัดแปร HTACC ในสัดส่วนร้อยละ 0.04 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมด
ภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า
3. โซเดียมคาร์บอเนตในสัดส่วนร้อยละ 0.1 ถึง 5 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตร
สารปรับสภาพผิวผ้า
4. น้ำในสัดส่วนร้อยละ 74 ถึง 99.1 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพ
ผิว ผ้า

ไคโทซาน (chitosan) ที่ใช้ในการประดิษฐ์นี้มีลักษณะเป็นผงสีเหลืองอ่อน น้ำหนักโมเลกุล
100,000 กรัมต่อโมล (gm per mol) มีค่าระดับขั้นการกำจัดหมู่เอซิทิลร้อยละ 95

- 15 การประดิษฐ์นี้เลือกใช้ไคโทซานและไคโทซานดัดแปร HTACC เนื่องจากไคโทซานในกรด
สามารถเกิดประจุบวกได้ โดยหมู่เอมิโนจำนวนมากจับโปรตอนจากกรด ไคโทซานดัดแปร HTACC
เป็นสารที่ละลายน้ำได้และมีประจุบวก จึงสามารถจับกับสารที่มีประจุลบได้ เช่น โปรตีน สีย้อมผ้า โลหะ
หนัก และพอลิเมอร์อื่น ๆ

- 20 สารปรับสภาพผิวผ้าตามการประดิษฐ์นี้ เหมาะสำหรับใช้กับผ้าที่เส้นใยมีหมู่เอมิโน ($-NH_2$
group) และ/หรือ หมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$ group) เป็นองค์ประกอบ

การปรับสภาพผิวผ้า หมายถึง การทำให้ปริมาณของสารปรับสภาพพื้นผิวดิบบนผ้าร้อยละ
100 โดยการจุ่มรีด (padding)

$$\text{ร้อยละของการจุ่มรีด} = \frac{(\text{น้ำหนักผ้าหลังการจุ่มรีด} - \text{น้ำหนักผ้าก่อนการจุ่มรีด})}{\text{น้ำหนักผ้าก่อนการจุ่มรีด}} \times 100$$

- 25 นำผ้าที่จุ่มรีดไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที และอบผืนที่
อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 นาที นำผ้าที่ได้ไปพิมพ์ด้วยเครื่องพิมพ์อิงค์เจ็ทที่ใช้หมึกพิมพ์
อิงค์เจ็ทฐานน้ำชนิดสารสี พิมพ์ที่ความละเอียด 300 จุดต่อนิ้ว แล้วนำไปเข้าเครื่องอบไอน้ำเป็นเวลา 5
นาที

วัตถุดิบงานพิมพ์ โดยวัตถุดิบของสีด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ยี่ห้อ Gretag Macbeth Spectrolino ความคมชัดของงานพิมพ์ การผลิตน้ำหมึกสีต่อเนื่อง และการซึมเข้าหากันของหมึกพิมพ์

- ตัวอย่างต่อไปนี้แสดงให้เห็นเพิ่มเติมถึงการประดิษฐ์ แต่ไม่ได้มีวัตถุประสงค์ที่จะจำกัดขอบเขตของการประดิษฐ์นี้แต่อย่างใด

ตัวอย่าง

ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมไคโทซานดัดแปร HTACC

- 1.1 ละลายไคโทซานน้ำหนักโมเลกุล 100,000 กรัมต่อโมล ค่าระดับการกำจัดหมู่เอซีทิลร้อยละ 95 ปริมาณ 0.5 กรัม ด้วยสารละลายกรดเอซีติกความเข้มข้นร้อยละ 2 ปริมาตร 25 มิลลิลิตร กวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) ที่ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
- 1.2 เติมสารละลายไกลซิซิลไทรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (glycidyltrimethylammonium chloride, GTMAC) 1.8 g ในสารละลายจากข้อ 1.1 กวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กที่ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 1.3 ตั้งสารละลายให้อุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส เทสารละลายลงในถุงเซลลูโลสไดอะไลซิส (dialysis tubing cellulose membrane) แกว่งในน้ำกลั่นเป็นเวลา 5 วัน เปลี่ยนน้ำทุกวัน นำสารละลายที่อยู่ในถุงเซลลูโลสไดอะไลซิสไปทำให้แห้งด้วยวิธี freeze dry

ขั้นตอนที่ 2 การเตรียมสารปรับสภาพผิวสูตรที่ 3 ไคโทซานดัดแปร HTACC ในกรดมะนาว

1. ชั่งกรดมะนาว 35 กรัม ละลายลงในน้ำกลั่น 100 กรัม
2. เติมไคโทซานดัดแปร HTACC 0.5 กรัม ลงในสารละลายกรดมะนาว กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่ความเร็ว 150 รอบต่อนาที จนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
3. เติมโซเดียมคาร์บอเนต 5.3 กรัม กวนด้วยแท่งแม่เหล็กให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
4. เทสารละลายทั้งหมดลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

วิธีการจุ่มรีด ชั่งน้ำหนักผ้าที่ตัดไว้ขนาด A4 ซุปผ้าด้วยสารปรับสภาพผิวให้เปียกทั่วทั้งผืน แล้วนำไปผ่านเครื่องจุ่มรีด ตั้งระยะห่างระหว่างโมของเครื่องให้พอดี เพื่อให้ปริมาณของสารละลายติดบนผ้าร้อยละ 100 โดยคำนวณตามสมการข้างบน อบผ้าให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที และอบผืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 นาที

5 นำผ้าที่อบผืนแล้วไปพิมพ์ด้วยเครื่องพิมพ์อิงค์เจ็ทที่ใช้หมึกพิมพ์ฐานน้ำชนิดสารสี 7 สี พิมพ์แผ่นทดสอบบนผ้าที่ความละเอียด 300 จุดต่อนิ้ว ที่มีช่องสี 294 ช่อง สำหรับวัดขอบเขตสีตามมาตรฐานของ GretagMacbeth ด้วยโปรแกรม Profile Maker 5.0 และแบบทดสอบส่วนเส้นด้วยโปรแกรม Photoshop และ Illustrator ที่ไม่มีการจัดการสี นำผ้าที่พิมพ์เสร็จไปใส่ในเครื่องอบไอน้ำเป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดสีส่วนเกินออก

10 วัดคุณภาพงานพิมพ์ โดยวัดขอบเขตของสีด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ GretagMacbeth Spectrolino บนช่องผลิตสีสำหรับวัดขอบเขตสีตามมาตรฐานของ Gretag Macbeth จำนวน 294 ช่อง พบว่า ผ้าไหมที่ปรับสภาพผิวให้ขอบเขตสีที่กว้างกว่าผ้าที่ไม่ปรับสภาพผิวในทุกช่วงสี งานพิมพ์มีความคมชัดมากขึ้น ผ้าที่ปรับสภาพผิวให้ค่าความดำของหมึกพิมพ์มากขึ้น และมีลำดับชั้นน้ำหนักสีที่เด่นชัดกว่าผ้าที่ไม่ปรับสภาพผิว การซึมเข้าหากันของเส้นสี 2 เส้นของหมึกพิมพ์ (inter-color bleeding) วัดจาก

15 เส้นสีเหลืองที่ขยายหรือหดจากขนาด 1 มิลลิเมตร บนพื้นทึบสีดำ พบว่า เส้นสีเหลืองบนผ้าที่ปรับสภาพผิวซึมเข้าหากันน้อยกว่าผ้าที่ไม่ปรับสภาพผิว

วิธีการในการประดิษฐ์ที่ดีที่สุด

เหมือนกับที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อการเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

ข้อถือสิทธิ

1. สารปรับสภาพผิวผ้าไคโทซานในกรดมะนาว ซึ่งประกอบด้วย
 - (1). กรดมะนาว (citric acid monohydrate) ในสัดส่วนร้อยละ 0.5 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า
 - 5 (2). ไคโทซานในสัดส่วนร้อยละ 0.05 ถึง 7 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า
 - (3). โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate anhydrous) ในสัดส่วนร้อยละ 0.1 ถึง 5 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า
 - (4). น้ำในสัดส่วนร้อยละ 78-99.4 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิว
 - 10 ผ้า
2. สารปรับสภาพผิวผ้าไคโทซานดัดแปร เอ็น-2-ไฮดรอกซี-3-ไทรเมทิลแอมโมเนียมพโรพิลไคโทซานคลอไรด์ (*N*-[(2-hydroxyl-3-trimethylammonium) propyl] chitosan chloride, HTACC) ซึ่งประกอบด้วย
 - (1). ไคโทซานดัดแปร HTACC ในสัดส่วนร้อยละ 0.04 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า
 - 15 (2). กรดมะนาวในสัดส่วนร้อยละ 0.01 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า
 - (3). น้ำในสัดส่วนร้อยละ 79 ถึง 99.95 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า
- 20 3. สารปรับสภาพผิวผ้าไคโทซานดัดแปร HTACC ในกรดมะนาว ซึ่งประกอบด้วย
 - (1). กรดมะนาวในสัดส่วนร้อยละ 0.5 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า
 - (2). ไคโทซานดัดแปร HTACC ในสัดส่วนร้อยละ 0.04 ถึง 10 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า
 - 25 (3). โซเดียมคาร์บอเนตในสัดส่วนร้อยละ 0.1 ถึง 5 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า
 - (4). น้ำในสัดส่วนร้อยละ 74 ถึง 99.1 โดยน้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดภายในสูตรสารปรับสภาพผิวผ้า

บทสรุปการประดิษฐ์

- การประดิษฐ์นี้เกี่ยวข้องกับสารปรับสภาพผิวผ้าสำหรับการพิมพ์ระบบอิงก์เจ็ต 3 สูตร โดยสูตรที่ 1 ประกอบด้วยกรดมะนาว ไคโทซาน โซเดียมคาร์บอเนต และน้ำ สูตรที่ 2 ประกอบด้วย ไคโทซานดัดแปรเอ็น-2-ไฮดรอกซี-3-ไทรเมทิลแอมโมเนียมพรอปิลไคโทซานคลอไรด์ (*N*-[(2-hydroxyl-3-trimethylammonium) propyl] chitosan chloride, HTACC) และน้ำ และสูตรที่ 3 ประกอบด้วย กรดมะนาว ไคโทซานดัดแปร HTACC โซเดียมคาร์บอเนต และน้ำ ไคโทซาน หรือไคโทซานดัดแปร HTACC ทำหน้าที่ปรับสภาพผิวผ้า และเป็นสารยึดสารสีในหมึกพิมพ์ให้ติดกับผ้า กรดมะนาวนอกจากละลายไคโทซาน ยังทำให้ไคโทซานมีประจุบวกเพื่อเพิ่มการยึดกับสารสี โซเดียมคาร์บอเนตเป็นสารเร่งปฏิกิริยา และน้ำเป็นตัวทำละลาย

แบบฟอร์มเปิดเผยการประดิษฐ์และแสดงความจำนงขอให้จดทะเบียนสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร
(Invention Disclosure Form)

NO.:.....
Receive date:.....

1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์ (ไทยและอังกฤษ).....

ปุ๋ยละลายช้าและกรรมวิธีการผลิตปุ๋ยละลายช้าดังกล่าว

Slow release fertilizers and methods to prepare the mentioned slow release fertilizers

ลักษณะโดยย่อของการประดิษฐ์ (แบบเอกสารประกอบได้).....

การประดิษฐ์นี้ จึงมุ่งเน้นที่จะผลิตปุ๋ยละลายช้าจากเม็ดปุ๋ยละลายเร็วที่นำมาเคลือบพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และไคโทซานเชื่อมขวาง ร่วมกับการสังเคราะห์ไฮโดรเจลเป็นชั้นเคลือบนอกสุดของเม็ดปุ๋ยที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และไคโทซานเชื่อมขวางแล้ว ได้เม็ดปุ๋ยที่มีการปลดปล่อยธาตุอาหารพืชแบบควบคุมได้ ทำให้เม็ดปุ๋ยสามารถปลดปล่อยธาตุอาหารพืชอย่างช้า ๆ ซึ่งเป็นการชะลอการละลายน้ำของเม็ดปุ๋ย และลดการสูญเสียปุ๋ยไปโดยเปล่าประโยชน์

นำเม็ดปุ๋ยละลายเร็วมาเคลือบด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และเคลือบเม็ดปุ๋ยที่ผิวเคลือบแห้งแล้วอีกครั้งด้วยไคโทซานและเชื่อมขวางชั้นเคลือบไคโทซานด้วยกลูทารัลดีไฮด์ นำเม็ดปุ๋ยที่เคลือบและเชื่อมขวางชั้นเคลือบแล้ว มาสังเคราะห์ไฮโดรเจลเป็นชั้นเคลือบชั้นนอกสุด ด้วยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแขนงลอย ได้เม็ดปุ๋ยที่มีการปลดปล่อยธาตุอาหารพืชแบบควบคุมได้ สามารถปลดปล่อยธาตุอาหารพืชอย่างน้อยภายในเวลา 30 วัน ณ อุณหภูมิห้อง ด้วยปริมาณที่พอเหมาะ ซึ่งเป็นแนวทางหนึ่งในการช่วยลดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม และมีประโยชน์ทั้งในด้านการเกษตร เศรษฐกิจ สังคม และสิ่งแวดล้อม อีกทั้งสามารถตอบสนองความต้องการของผู้บริโภคและพืชอีกด้วย

2. ชื่อผู้ประดิษฐ์ / ผู้ประดิษฐ์ร่วม	สัดส่วนการประดิษฐ์/ การแบ่งปัน ผลประโยชน์ (%)	สังกัด / ที่อยู่	โทรศัพท์ / โทรสาร / อีเมล
นางสาวสุตา เกียรติกำจรวงศ์	35	คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	02 2185587 / ksuda@chula.ac.th
นางสาวสุภาภรณ์ นพคุณดิษฐ์รัตน์	35	คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	02 218 8869/ Supaporn.n@chula.ac.th
นางสาวณัฏฐธยาน์ เพชรรัตน์	30	9 ซอย 5 ถ. ราชดำเนิน 1 ต. ในเมือง อ. เมือง จ. กำแพงเพชร 62000	087 474 7334/ myomy_secret@hotmail.com

3. การประดิษฐ์นี้ได้รับการสนับสนุนทางการเงินจากแหล่งเงินทุนหรือร่วมวิจัยกับ องค์กร บริษัท หรือหน่วยงานใดหรือไม่



ได้รับ โปรดระบุชื่อหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง.....สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย



ไม่ได้รับ

4. ผลงานนี้เคยมีการตีพิมพ์ หรือเผยแพร่ผลงานมาก่อนหรือไม่

จะเผยแพร่ในวารสารวิชาการในอนาคต กว้างเขียนบทความวิชาการ



มี โปรดระบุลักษณะการเผยแพร่

เมื่อ.....



ไม่มี

5. ศักยภาพของเทคโนโลยีในเชิงพาณิชย์ (โปรดอธิบาย แนวเอกสารประกอบได้)

ผลิตภัณฑ์หรือเทคโนโลยีที่ใกล้เคียงที่มีอยู่แล้วในตลาด.....

เมล็ดปุ๋ยละลายช้าที่วางขายในตลาด เป็นการเคลือบชั้นกาวบาง ๆ ด้วยสารอีพอกซี ไม่พบมีการเคลือบด้วยสารเคมีที่การประคิมฐนี้ใช้เคลือบและไม่มีชั้นไฮโดรเจลที่ช่วยควบคุมการดูดซึม การปลดปล่อยสารอาหารของปุ๋ย และการย่อยสลาย

ลักษณะการใช้ประโยชน์จากผลงาน (Application).....

เมล็ดปุ๋ยที่มีชั้นเคลือบและชั้นไฮโดรเจล ช่วยควบคุมการซึมผ่านของน้ำจากสิ่งแวดล้อมเข้าไปในเมล็ดปุ๋ย ทำให้เมล็ดปุ๋ยละลายช้า ๆ ภายในเมล็ด และซึมผ่านชั้นเคลือบอย่างช้า ๆ และสม่ำเสมอ ทำให้กรณีที่เป็นปุ๋ย เอ็น พี เค สารอาหารค่อย ๆ ออกมาด้วยอัตราที่แตกต่างกัน ทำให้พืชนำสารอาหารไปใช้ได้มีประสิทธิภาพ

จุดเด่นของผลิตภัณฑ์หรือเทคโนโลยีเมื่อเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์หรือเทคโนโลยีปัจจุบัน.....

จุดเด่นคือ การนำเคลือบเมล็ดปุ๋ยด้วยสารเคลือบชีวภาพที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และการนำไฮโดรเจลที่สามารถแตกสลายได้ง่ายโดยธรรมชาติมาเคลือบเป็นชั้นนอกสุดที่ควบคุมการเข้าออกของน้ำ หรือสารละลายจากสิ่งแวดล้อม และยังควบคุมการปลดปล่อยสารอาหารจากปุ๋ย

โปรดระบุชื่อบริษัทซึ่งท่านคิดว่าน่าจะมีความสนใจในเทคโนโลยีหรือสิ่งประดิษฐ์ของท่าน

บริษัท.. บริษัท เจริญได้ จำกัด

โทรศัพท์ (ถ้ามี).....

บริษัท.....โทรศัพท์ (ถ้ามี).....

6. การสืบค้นข้อมูลสิทธิบัตร

6.1 Keyword ที่ใช้ในการสืบค้น..... Fertilizer, fertilizer hydrogel, control release

6.2 ผลการสืบค้นพบว่า ☐ เหมือนหรือคล้ายกับงานที่ปรากฏอยู่แล้ว ☒ ไม่เหมือนหรือคล้ายกับงานที่ปรากฏอยู่แล้ว

6.3 Website ที่ใช้ในการสืบค้น ☒ ประเทศไทย: www.ipthailand.org ☐ สหรัฐอเมริกา : www.uspto.gov

☐ ญี่ปุ่น : www.jpo.go.jp ☒ ยุโรป : <http://ep.espacenet.com> ☐ อื่นๆ ระบุ.....

(ในกรณีที่พบว่าเหมือนหรือคล้ายกับงานที่ปรากฏอยู่แล้ว กรุณาแนบเอกสารที่สืบค้นได้มาให้สถาบันฯ ด้วย)

7. ข้าพเจ้ายืนยันว่าข้อมูลดังกล่าวข้างต้นครบถ้วนและถูกต้อง

ลงนาม.....หัวหน้าโครงการ

(.....นางสาวสุดา เกียรติกิจจรวงศ์.....)

...2.../ มิ.ย..../ 2554...

กรุณาส่งแบบฟอร์มนี้กลับมายัง

สถาบันทรัพย์สินทางปัญญาแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชั้น 9 อาคารเทพทวาราวดี คณะนิติศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โทรศัพท์: 02-2182895-96 โทรสาร: 02-2182871



คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

- ☒ การประดิษฐ์
☐ การออกแบบผลิตภัณฑ์
☐ อนุสิทธิบัตร

ข้าพเจ้าผู้ลงลายมือชื่อในคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้
 ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ตามพระราชบัญญัติสิทธิบัตร พ.ศ 2522
 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 2) พ.ศ 2535
 และ พระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 3) พ.ศ 2542

สำหรับเจ้าหน้าที่

วันรับคำขอ 1 มิถุนายน. 2554

เลขที่คำขอ

วันยื่นคำขอ

สัญลักษณ์จำแนกการประดิษฐ์ระหว่างประเทศ

ใช้กับแบบผลิตภัณฑ์

ประเภทผลิตภัณฑ์

วันประกาศโฆษณา

เลขที่ประกาศโฆษณา

วันออกสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

เลขที่สิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

ลายมือชื่อเจ้าหน้าที่

1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์/การออกแบบผลิตภัณฑ์

ปุ๋ยละลายช้าและกรรมวิธีการผลิตปุ๋ยละลายช้าดังกล่าว

2. คำขอรับสิทธิบัตรการออกแบบผลิตภัณฑ์นี้เป็นคำขอสำหรับแบบผลิตภัณฑ์อย่างเดียวกันและเป็นคำขอลำดับที่

ในจำนวน คำขอ ที่ยื่นในคราวเดียวกัน

3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 254 ถนนพญาไท แขวงวังใหม่
 เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330
 (มีต่อหน้า 3)

3.1 สัญชาติ ไทย

3.2 โทรศัพท์ 02-218-3590; 02-564-7000 ต่อ 1314-1350

3.3 โทรสาร 02-218-3589; 02-564 7008

3.4 อีเมลล์ CU.prop@chula.ac.th; tlo@tmc.nstda.or.th

4. สิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

☐ ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบ ☒ ผู้รับโอน ☐ ผู้ขอรับสิทธิโดยเหตุอื่น

5. ตัวแทน (ถ้ามี)/ที่อยู่ (เลขที่ ถนน จังหวัด รหัสไปรษณีย์)

สำนักงานจัดการทรัพย์สิน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
 254 ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กทม 10330

5.1 ตัวแทนเลขที่

5.2 โทรศัพท์ 02-218-3590

5.3 โทรสาร 02-218-3589

5.4 อีเมลล์ CU.prop@chula.ac.th

6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

1. นางสาวสุดา เกียรติกำจรวงศ์ 2. นางสาวสุภาภรณ์ นพคุณติลภรณ์ และ 3. นางสาวณัฏฐ์ธยาน์ เพชรรัตน์ ที่อยู่
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 254 ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กทม. 10330

7. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิม

ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้ถือว่าได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ในวันเดียวกับคำขอรับสิทธิบัตร
 เลขที่ วันยื่น เพราะคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิมเพราะ
 คำขอเดิมมีการประดิษฐ์หลายอย่าง ถูกคัดค้านเนื่องจากผู้ขอไม่มีสิทธิ ขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ

หมายเหตุ ในกรณีที่ไม่วางรายละเอียดได้ครบถ้วน ให้จัดทำเป็นเอกสารแนบท้ายแบบพิมพ์นี้โดยระบุหมายเลขกำกับข้อและหัวข้อที่แสดงรายละเอียด
 เพิ่มเติมดังกล่าวด้วย

8.การยื่นคำขออนุญาตราชอาณาจักร				
วันยื่นคำขอ	เลขที่คำขอ	ประเทศ	สัญลักษณ์จำแนกการ ประดิษฐ์ระหว่างประเทศ	สถานะคำขอ
8.1				
8.2				
8.3				
8.4 ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอสิทธิให้ถือว่าได้ยื่นคำขอนี้ในวันที่ได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรในต่างประเทศเป็นครั้งแรกโดย ได้ยื่นเอกสารหลักฐานพร้อมคำขอนี้ ขอยื่นเอกสารหลักฐานหลังจากวันยื่นคำขอนี้				
9.การแสดงผลการประดิษฐ์ หรือการออกแบบผลิตภัณฑ์ ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรได้แสดงผลการประดิษฐ์ที่หน่วยงานของรัฐเป็นผู้จัด วันแสดง วันเปิดงานแสดง ผู้จัด				
10.การประดิษฐ์เกี่ยวกับจุลชีพ				
10.1 เลขทะเบียนฝากเก็บ		10.2 วันที่ฝากเก็บ		10.3 สถาบันฝากเก็บ/ประเทศ
11.ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอยื่นเอกสารภาษาต่างประเทศก่อนในวันยื่นคำขอนี้ และจะจัดยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ที่จัดทำ เป็นภาษาไทยภายใน 90 วัน นับจากวันยื่นคำขอนี้ โดยขอยื่นเป็นภาษา ☐ อังกฤษ ☐ ฝรั่งเศส ☐ เยอรมัน ☐ ญี่ปุ่น ☐ อื่นๆ				
12.ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้อธิบดีประกาศโฆษณาคำขอรับสิทธิบัตร หรือรับจดทะเบียน และประกาศโฆษณาอนุสิทธิบัตรนี้ หลังจากวันที่ เดือน พ.ศ. ☐ ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอให้ใช้รูปเขียนหมายเลข ในการประกาศโฆษณา				
13.คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ประกอบด้วย			14.เอกสารประกอบคำขอ	
ก. แบบพิมพ์คำขอ 3 หน้า ข. รายละเอียดการประดิษฐ์ หรือคำพรรณนาแบบผลิตภัณฑ์ 11 หน้า ค. ข้อถ้อยสิทธิ 2 หน้า ง. รูปเขียน รูป หน้า จ. ภาพแสดงแบบผลิตภัณฑ์ ☐ รูปเขียน รูป หน้า ☐ ภาพถ่าย รูป หน้า ฉ. บทสรุปการประดิษฐ์ 1 หน้า			☐ เอกสารแสดงสิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ☐ หนังสือรับรองการแสดงผลการประดิษฐ์/การออกแบบ ผลิตภัณฑ์ ☐ หนังสือมอบอำนาจ ☐ เอกสารรายละเอียดเกี่ยวกับจุลชีพ ☐ เอกสารการขอนับวันยื่นคำขอในต่างประเทศเป็นวันยื่น คำขอในประเทศไทย ☐ เอกสารขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ ☐ เอกสารอื่น ๆ	
15. ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ☒ การประดิษฐ์นี้ไม่เคยยื่นขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรมาก่อน ☐ การประดิษฐ์นี้ได้พัฒนาปรับปรุงมาจาก.....				
16.ลายมือชื่อ (☐ ผู้ขอรับสิทธิบัตร / อนุสิทธิบัตร; ☐ ตัวแทน)				

หมายเหตุ บุคคลใดยื่นขอรับสิทธิบัตรการประดิษฐ์หรือการออกแบบผลิตภัณฑ์ หรืออนุสิทธิบัตร โดยการแสดงข้อความอันเป็นเท็จแก่พนักงานเจ้าหน้าที่ เพื่อให้
ได้ไปซึ่งสิทธิบัตรหรืออนุสิทธิบัตร ต้องระวางโทษจำคุกไม่เกินหกเดือน หรือปรับไม่เกินห้าพันบาท หรือทั้งจำทั้งปรับ

3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ชั้น 14 เอส เอ็ม ทาวเวอร์ เลขที่ 979/17-21 ถ.พหลโยธิน แขวงสามเสนใน
เขตพญาไท กรุงเทพฯ 10400

6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

รายละเอียดการประดิษฐ์

ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์

ปุ๋ยละลายช้าและกรรมวิธีการผลิตปุ๋ยละลายช้าดังกล่าว

สาขาวิทยาการที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์

- 5 การประดิษฐ์นี้อยู่ในสาขาวิทยาศาสตร์ ในส่วนที่เกี่ยวข้องกับการผลิตปุ๋ยละลายช้าที่มีพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากเป็นสารพืชนอก

ภูมิหลังของศิลปะหรือวิทยาการที่เกี่ยวข้อง

- ปุ๋ย คือ หนึ่งในผลิตภัณฑ์ที่สำคัญของอุตสาหกรรมทางการเกษตร ปุ๋ยในดินสามารถปล่อยธาตุอาหารที่จำเป็นให้แก่พืชเพื่อใช้เจริญเติบโต ธาตุอาหารหลักที่สำคัญ ได้แก่ ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และโพแทสเซียม แต่อย่างไรก็ตาม การใช้ปุ๋ยละลายเร็ว ที่ประกอบด้วยธาตุอาหารที่มีสมบัติละลายในน้ำได้ดีในปริมาณมาก ปุ๋ยส่วนใหญ่จะละลายน้ำหมดไปในเวลาอันรวดเร็วโดยรากพืชสามารถดูดไปใช้ได้เพียงบางส่วนเท่านั้น ซึ่งเป็นการสิ้นเปลืองและอาจเกิดผลเสียกับดินในบริเวณที่มีธาตุอาหารพืชตกค้าง จึงมีการกำหนดขอบเขตการใช้ปุ๋ย เพื่อป้องกันผลกระทบที่อาจเกิดกับสิ่งแวดล้อม โดยทั่วไป ปุ๋ยธรรมชาติมีปริมาณธาตุอาหารไนโตรเจนร้อยละ 40-70 ธาตุอาหารฟอสฟอรัสร้อยละ 80-90 และธาตุอาหารโพแทสเซียมร้อยละ 50-70 นั้น จะสูญหายไปกับสิ่งแวดล้อมได้ง่าย และพืชไม่สามารถดูดธาตุอาหารเหล่านั้นได้ จึงมีการใช้ปุ๋ยละลายช้าเพื่อลดการสูญเสียธาตุอาหารดังกล่าว และเพื่อลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมให้เกิดขึ้นน้อยที่สุด

- ปุ๋ยละลายช้า หมายถึง ปุ๋ยเคมีบางชนิดที่มีสมบัติไม่ละลายน้ำหรือละลายน้ำได้น้อยตามธรรมชาติ แต่เมื่อใส่ปุ๋ยนี้ลงในดิน ธาตุอาหารพืชในส่วนที่ไม่ละลายน้ำเกิดการเปลี่ยนแปลงและค่อย ๆ ปล่อยธาตุอาหารออกมาในรูปที่พืชสามารถดูดใช้ได้ ขึ้นอยู่กับชนิดของปุ๋ย ขนาดและความละเอียดของเม็ดปุ๋ย ความชื้นในดิน สามารถแบ่งประเภทของปุ๋ยละลายช้าได้เป็น 2 ประเภท คือ ปุ๋ยละลายช้าตามสมบัติของปุ๋ย และปุ๋ยที่ผลิตโดยกรรมวิธีควบคุมการปล่อยธาตุอาหารพืช เช่น ปุ๋ยไฮโดรเจล (fertilizer hydrogel) ซึ่งสังเคราะห์โดยนำพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก (superabsorbent polymers, SAPs) มาเคลือบบนพื้นผิวของเม็ดปุ๋ย

- 25 ปัจจุบันพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากและไฮโดรเจลเป็นที่สนใจในอุตสาหกรรมหลาย ๆ ด้าน เนื่องจากพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากมีสมบัติบวมน้ำ และสามารถกักเก็บน้ำไว้ในโครงสร้างได้มากกว่า 10 เท่าของน้ำหนักพอลิเมอร์แห้งและไม่ละลายน้ำ

- พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ในหลาย ๆ ด้าน เช่น ทางเกษตรกรรม การทำสวนประดับ พอลิเมอร์ช่วยปรับปรุงคุณภาพดิน โดยเพิ่มการกักเก็บน้ำของดิน ทำให้ดินปล่อยน้ำสู่รากของพืชได้นานขึ้น เป็นการรักษาสมดุลของความชื้นในดิน และยังช่วยกักเก็บ

สารอาหารของพืชซึ่งละลายในเจลพอลิเมอร์ มีพอลิเมอร์หลายชนิดที่ได้นำมาใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก เช่น พอลิอะคริลาไมด์ (polyacrylamide) พอลิอะคริลิกแอซิด (polyacrylic acid) และพอลิอะคริลาไมด์-โค-อะคริลิกแอซิด (poly(acrylamide-co-acrylic acid))

มีเอกสารงานวิจัยจำนวนหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมและใช้พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากในการเตรียมปุ๋ยละลายช้าและควบคุมการปลดปล่อยธาตุอาหารพืช ดังนี้

Du และคณะ รายงานในงานวิจัยเรื่อง “Release characteristic of nutrients from polymer-coated compound controlled release fertilizers” ศึกษาการปลดปล่อยธาตุอาหารพืชจากพอลิเมอร์ที่เคลือบเม็ดปุ๋ยคอมพาวนด์ เปรียบเทียบอุณหภูมิและความหนาของชั้นเคลือบเม็ดปุ๋ยที่อุณหภูมิ 20, 30 และ 40 องศาเซลเซียสในดิน พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำและความหนาของชั้นเคลือบที่มากขึ้นทำให้เม็ดปุ๋ยปลดปล่อยธาตุอาหารพืชช้าลง ในแต่ละวันปุ๋ยในทรงมีอัตราการปลดปล่อยที่เร็วที่สุด ตามด้วยปุ๋ยแอมโมเนียม โพแทสเซียม และฟอสเฟต โดยปลดปล่อยธาตุอาหารพืชดังกล่าวร้อยละ 1.05, 0.85, 0.67 และ 0.39 ต่อวัน ตามลำดับ ที่ความหนาของชั้นเคลือบเม็ดปุ๋ย 0.0065 เซนติเมตร (Du, C., Zhou, J., และ Shaviv, A. *Journal of Polymer Environment*. 2006, **14**, 223-230.)

Liu และคณะ รายงานในงานวิจัยเรื่อง “Synthesis of a slow-release and superabsorbent nitrogen fertilizer and its properties” สังเคราะห์ปุ๋ยไนโตรเจนซูเปอร์แอบซอร์เบนต์ ผ่านปฏิกิริยาการเกิดโคพอลิเมอร์แบบสารละลาย สารตั้งต้นที่ใช้ คือ อะคริลิกแอซิด และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ สารเชื่อมขวางเป็น เอ็น,เอ็น'- เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ มีแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตและโซเดียมซัลไฟด์เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ในภาวะที่มียูเรีย ผลการทดลองพบว่า ปริมาณที่เหมาะสมของสารเชื่อมขวาง สารริเริ่มปฏิกิริยา และมาเลอิกแอนไฮไดรด์เป็นร้อยละ 0.093, 0.17 และ 30 ตามลำดับ ระดับการทำให้เป็นกลางร้อยละ 63 เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และ น้ำหนักยูเรียต่อน้ำหนักของอะคริลิกแอซิดเป็น 1.33 กรัม ซึ่งให้ค่าการดูดซึมน้ำมากที่สุด มีปริมาณไนโตรเจนร้อยละ 28.5 ปริมาณการดูดซึมน้ำในน้ำกลั่นและในน้ำประปาเป็น 900 และ 180 กรัมต่อน้ำหนักกรัมแห้ง ตามลำดับ (Liu, M., Liung, R., Zhan, F., Liu, Z., และ Niu, A. *Polymers for Advanced Technologies*. 2006, **17**, 430-438.)

Liu และคณะ รายงานในงานวิจัยเรื่อง “Preparation of superabsorbent slow release nitrogen fertilizer by inverse suspension polymerization” สังเคราะห์ปุ๋ยไนโตรเจนซูเปอร์แอบซอร์เบนต์ด้วยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแขวนลอย มอนอเมอร์ที่ใช้ คือ อะคริลิกแอซิด สารเชื่อมขวางเป็น เอ็น,เอ็น'- เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ สารริเริ่มปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์เป็นแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต โซเดียมออกเตดซิลเฟต โซเดียมออกทเดซิลฟอสเฟต (sodium octadecyl phosphate) เป็นสารช่วยแขวนลอย ในภาวะที่มียูเรีย และศึกษาผลของปริมาณสารเชื่อมขวาง สารริเริ่มปฏิกิริยา ยูเรีย เวลา อุณหภูมิ และระดับการทำให้เป็นกลาง พบว่า

ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ คือ ปริมาณของสารเชื่อมขวางและสารริเริ่มปฏิกิริยาร้อยละ 1.04 และ 0.08 และใช้สัดส่วนยูเรียต่ออะคริลิกแอซิดโดยน้ำหนักเป็น 1.0 เวลาเกิดปฏิกิริยา 1.5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ระดับการทำให้เป็นกลาง(neutralization degree) ร้อยละ 60 ได้ค่าการดูดซึมน้ำมากที่สุด และยังพบอีกว่า ปุ๋ยที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณไนโตรเจนร้อยละ 22.7

5 ค่าการดูดซึมน้ำ 965 กรัมต่อน้ำหนักกรัมแห้งในน้ำกลั่น และ 185 กรัมต่อน้ำหนักกรัมแห้งในน้ำประปา การปล่อยธาตุไนโตรเจนในปุ๋ยไม่เกินร้อยละ 80 ในเวลา 28 วัน (Liu, M., Liang, R., Zhan, F., Liu, Z., และ Niu, A. *Polymer international*. 2007, **56**, 729-737.)

Wu และ Liu รายงานในเอกสารวิจัยเรื่อง “Preparation and properties of cellulose acetate-coated compound fertilizer with controlled-release and water-retention” ซึ่งเกี่ยวข้องกับการ

10 เตรียมและศึกษาสมบัติของไคโทซานที่เคลือบอยู่บนปุ๋ยคอมพาวนด์เอ็นพีเค เพื่อควบคุมการปลดปล่อยธาตุอาหารพืช มอนอเมอร์ที่ใช้ คือ อะคริลิกแอซิด และ อะคริลาไมด์ สารเชื่อมขวางเป็น เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ และสารริเริ่มปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์เป็นแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นปุ๋ยคอมพาวนด์เอ็นพีเคที่มีไคโทซานเป็นสารเคลือบปุ๋ยชั้นใน และพอลิ(อะคริลาไมด์-โค-อะคริลิกแอซิด) เป็นสารเคลือบชั้นนอก พบว่า ปุ๋ยคอมพาวนด์เอ็นพีเคซูเปอร์

15 แอบซอร์เบนต์มีปริมาณไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และโพแทสเซียม ร้อยละ 8.06, 8.14 และ 7. 98 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ที่ทำให้เกิดสภาพการบวมตัวของซูเปอร์แอบซอร์เบนต์และการปลดปล่อยธาตุอาหารพืชดีที่สุดคือ ที่ระดับการทำให้เป็นกลาง ร้อยละ 70 ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยา สารเชื่อมขวาง และอะคริลาไมด์มอนอเมอร์เป็นร้อยละ 0.91, 0.28 และ 20 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ปุ๋ยคอมพาวนด์เอ็นพีเคซูเปอร์แอบซอร์เบนต์

20 สามารถปลดปล่อยธาตุอาหารพืชในเวลา 30 วัน และปลดปล่อยไม่เกินร้อยละ 75 ของธาตุอาหารพืชเริ่มต้น งานวิจัยทำในปีเดียวกันได้เปลี่ยนสารเคลือบชั้นในจากไคโทซานเป็น เซลลูโลสแอซิเตด (Wu, L. and Liu, M. *Polymers for Advanced Technologies*. 2008, **19**, 785-792.)

Wu และคณะ ได้รายงานในเอกสารวิจัยเรื่อง “Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention” สังเคราะห์และศึกษา

25 ลักษณะของเซลลูโลสแอซิเตด ที่นำมาเคลือบบนปุ๋ยคอมพาวนด์เอ็นพีเค มอนอเมอร์ที่ใช้ คือ อะคริลิกแอซิด และ อะคริลาไมด์ สารเชื่อมขวางเป็น เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ และสารริเริ่มปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์เป็นแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ได้ซูเปอร์แอบซอร์เบนต์พอลิเมอร์ที่มีเซลลูโลสแอซิเตดเป็นสารเคลือบปุ๋ยชั้นใน และมีพอลิอะคริลาไมด์-โค-อะคริลิกแอซิดเป็นสารเคลือบชั้นนอก พบว่า ปุ๋ยคอมพาวนด์เอ็นพีเคซูเปอร์แอบซอร์เบนต์ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณ

30 ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส โพแทสเซียม แคลเซียม และแมกนีเซียม ร้อยละ 11, 6, 9, 1 และ 0.4 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ที่ทำให้เกิดสภาพการบวมตัวของเจลและการปลดปล่อยของธาตุอาหารพืชดีที่สุดคือ ที่ระดับการทำให้เป็นกลางของอะคริลิกแอซิดเป็น

ร้อยละ 70 ปริมาณสารเริ่มปฏิกิริยา สารเชื่อมขวาง และอะคริลาไมด์เป็นร้อยละ 0.8, 0.12 และ 20 โดยน้ำหนัก เวลาการเกิดปฏิกิริยา 90 นาที ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส สามารถปลดปล่อยธาตุอาหารพืชในเวลา 30 วัน ไม่เกินร้อยละ 75 การสังเคราะห์ปุ๋ยไฮโดรเจล นอกจากลดการสูญเสียแร่ธาตุดังที่กล่าวมาแล้ว ยังเป็นการประหยัดเวลาและต้นทุนการผลิตอีกด้วย (Wu, L., และ Liu, M. *Carbohydrate Polymer*. 2008, **72**, 240-247.)

งานวิจัยข้างต้นเป็นงานที่ใช้สารเคลือบและพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากมาเตรียมปุ๋ยละลายช้า แต่ยังไม่มียานวิจัยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และไคโทซานเชื่อมขวางเคลือบเม็ดปุ๋ย รวมกับการสังเคราะห์ไฮโดรเจลเป็นชั้นเคลือบนอกสุดของเม็ดปุ๋ยที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และไคโทซานเชื่อมขวาง

การประดิษฐ์นี้ จึงมุ่งเน้นที่จะผลิตปุ๋ยละลายช้าจากเม็ดปุ๋ยละลายเร็วที่นำมาเคลือบพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และไคโทซานเชื่อมขวาง รวมกับการสังเคราะห์ไฮโดรเจลเป็นชั้นเคลือบนอกสุดของเม็ดปุ๋ยที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และไคโทซานเชื่อมขวางแล้ว ได้เม็ดปุ๋ยที่มีการปลดปล่อยธาตุอาหารพืชแบบควบคุมได้ ทำให้เม็ดปุ๋ยสามารถปลดปล่อยธาตุอาหารพืชอย่างช้า ๆ ซึ่งเป็นการชะลอการละลายน้ำของเม็ดปุ๋ย และลดการสูญเสียปุ๋ยไปโดยเปล่าประโยชน์ รวมทั้งลดค่าใช้จ่ายที่สิ้นเปลืองจากการใช้ปุ๋ยละลายเร็ว และลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมจากการใช้ปุ๋ยดังกล่าวอีกด้วย

ลักษณะและความมุ่งหมายของการประดิษฐ์

การประดิษฐ์นี้เกี่ยวข้องกับการผลิตปุ๋ยละลายช้าโดยการใช้พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากมาเตรียมชั้นสารเคลือบเม็ดปุ๋ยละลายเร็วที่มีราคาถูกและหาได้ทั่วไป ให้เกิดเป็นปุ๋ยที่มีสมบัติดีขึ้นในด้านการละลายน้ำ เพื่อลดจำนวนครั้งในการใส่ปุ๋ยในดิน และให้ปุ๋ยค่อย ๆ ปลดปล่อยธาตุอาหารที่จำเป็นให้แก่พืชเพื่อใช้ในการเจริญเติบโต

วัตถุประสงค์ของการประดิษฐ์นี้มุ่งเน้นที่จะผลิตปุ๋ยละลายช้า โดยนำเม็ดปุ๋ยละลายเร็วมาเคลือบด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และเคลือบเม็ดปุ๋ยที่ผิวเคลือบแห้งแล้วอีกครั้งด้วยไคโทซาน และเชื่อมขวางชั้นเคลือบไคโทซานด้วยกลูทารัลดีไฮด์ นำเม็ดปุ๋ยที่เคลือบและเชื่อมขวางชั้นเคลือบแล้ว มาสังเคราะห์ไฮโดรเจลเป็นชั้นเคลือบชั้นนอกสุด ด้วยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแขนงลอย ได้เม็ดปุ๋ยที่มีการปลดปล่อยธาตุอาหารพืชแบบควบคุมได้ สามารถปลดปล่อยธาตุอาหารพืชอย่างน้อยภายในเวลา 30 วัน ซึ่งเป็นแนวทางหนึ่งในการช่วยลดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม และมีประโยชน์ทั้งในด้านการเกษตร เศรษฐกิจ สังคม และสิ่งแวดล้อม อีกทั้งสามารถตอบสนองความต้องการของผู้บริโภคอีกด้วย

การเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

ปุ๋ยละลายช้าตามการประดิษฐ์นี้ ประกอบด้วย

1. ชั้นเคลือบพอลิไวนิลแอลกอฮอล์
2. ชั้นเคลือบไคโทซานเชื่อมขวาง
3. ชั้นเคลือบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก

การเตรียมปุ๋ยละลายช้ามี 3 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การเคลือบเม็ดปุ๋ยด้วยสารเคลือบพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

1. การเตรียมสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

- (1). พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ร้อยละ 6-8 โดยน้ำหนักของสารเคลือบทั้งหมด
- (2). น้ำร้อยละ 92-94 โดยน้ำหนักของสารเคลือบทั้งหมด

2. การเคลือบพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

เคลือบเม็ดปุ๋ย ด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยวิธีการจุ่ม หรือสเปรย์ ฟ่น ตาม
 แห่งที่อุณหภูมิห้องในภาชนะบรรจุที่มีลักษณะเป็นบล็อกลูมกลี

ขั้นตอนที่ 2 การเคลือบเม็ดปุ๋ยที่เคลือบด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์แล้วด้วยสารเคลือบไคโทซาน

เชื่อมขวาง

1. การเตรียมสารละลายไคโทซาน

- (1). ไคโทซานร้อยละ 1-3 โดยน้ำหนักของสารเคลือบทั้งหมด
- (2). กรดแอซิดิกร้อยละ 1-3 โดยน้ำหนักของสารเคลือบทั้งหมด
- (3). น้ำร้อยละ 94-98 โดยน้ำหนักของสารเคลือบทั้งหมด

2. การเตรียมสารละลายเชื่อมขวาง

- (1). กลูทารัลดีไฮด์ร้อยละ 50 โดยปริมาตรของสารละลายทั้งหมด
- (2). น้ำร้อยละ 50 โดยปริมาตรของสารละลายทั้งหมด

3. การเคลือบชั้นไคโทซานเชื่อมขวาง

(1). เคลือบเม็ดปุ๋ยที่เคลือบด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ตากแห้งแล้ว ด้วยสารละลายไคโท
 ซานด้วยวิธีการจุ่ม หรือสเปรย์ ฟ่น ตามแห่งที่อุณหภูมิห้อง

(2). นำสารละลายกลูทารัลดีไฮด์ใส่ในจานเพาะเชื้อขนาดเล็ก และนำไปใส่ในภาชนะ
 แก้วปิด นำเม็ดปุ๋ยที่ผ่านการเคลือบในข้อ (1). ที่แห้งแล้ว มาวางบนตะแกรงอะลูมิเนียมที่วางอยู่ใน
 ภาชนะแก้วปิดเหนือสารละลายกลูทารัลดีไฮด์ เป็นเวลา 2-5 วัน นำมาอบให้แห้งในตู้อบที่
 อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

ขั้นตอนที่ 3 การเตรียมเม็ดปุ๋ยละลายช้าที่มีพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากเคลือบผิวชั้นนอก ซึ่งชั้นเคลือบ
พอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากสังเคราะห์โดยใช้สารต่าง ๆ ดังนี้

(1). มอนอมอเมอร์ อะคริลิกแอซิด และ อะคริลาไมด์ ที่อัตราส่วนร้อยละ 97 ต่อ 3 โดยโมลของมอนอมเมอร์

(2). แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (ammonium persulphate) ซึ่งเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาร้อยละ 0.03 – 0.24 โดยน้ำหนักของมอนอมเมอร์

5 (3). เอ็น,เอ็น,เอ็น',เอ็น'-เททระเมทิลเอทิลีนไดแอมีน (*N,N,N',N'*-tetramethylethylene-diamine) ซึ่งเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยารวมร้อยละ 0.03 – 4.16 โดยน้ำหนักของมอนอมเมอร์

(4). เอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (*N,N*-methylenebisacrylamide) ซึ่งเป็นสารเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์ ร้อยละ 0.005 – 0.04 โดยน้ำหนักของมอนอมเมอร์

กรรมวิธีการเตรียมเม็ดปุ๋ยละลายช้าที่มีพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากเคลือบผิวชั้นนอก

10 (1). นำ Span 80 และไฮโคลเฮกเซนอย่างละ 5-25 มิลลิลิตรใส่ลงในขวด 4 คอ กวนด้วยความเร็วรอบ 100-300 รอบต่อนาที จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

(2). นำเม็ดปุ๋ยที่เคลือบชั้นในด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และไคโทซาน 2 ชั้นที่ผ่านการเชื่อมขวางด้วยไอของสารละลายกลูทาร์ดีไฮด์ มาใส่ในบีกเกอร์ที่มีสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต 2-5 นาที่ แล้วเทลงไปในสารละลายของ Span 80 และไฮโคลเฮกเซน กวนด้วยความเร็วรอบ 15 100-300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5-15 นาที

(3). เติมน้ำลงในบีกเกอร์ที่มีอะคริลิกแอซิด อะคริลาไมด์ เอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ คนให้เข้ากัน นำไปเทลงในขวด 4 คอ ที่มีสารละลายของ Span 80 และไฮโคลเฮกเซน ซึ่งมีเม็ดปุ๋ยที่เคลือบชั้นในด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และไคโทซานเชื่อมขวางอยู่ (ในข้อ (2).) ปรับอุณหภูมิเป็น 50-80 องศาเซลเซียส และให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 20-60 นาที นำไปกรองเอาสารละลายออก ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเม็ดปุ๋ยละลายช้าที่มีไฮโดรเจลเคลือบบนพื้นผิวชั้นนอก 20

(4). การแยกมอนอมเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาและการดึงน้ำออกจากชั้นเคลือบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก ด้วยการเทเม็ดปุ๋ยละลายช้าที่สังเคราะห์ได้ลงในตัวทำละลายอินทรีย์ประเภทนอนโซลเวนต์ (non-solvent) เช่น เอทานอล หรือ แอซีโตน และกวนต่ออีกเป็นเวลา 10 – 20 นาที นำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 50 – 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือจนแห้งสนิท

25 ตัวอย่างต่อไปนี้แสดงให้เห็นเพิ่มเติมถึงการประดิษฐ์ แต่ไม่ได้มีวัตถุประสงค์ที่จะจำกัดขอบเขตของการประดิษฐ์นี้แต่อย่างใด

ตัวอย่าง

ขั้นตอนที่ 1 การเคลือบเม็ดปุ๋ยด้วยสารเคลือบพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

ซึ่งพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 7 กรัม (น้ำหนักโมเลกุล 100,000 กรัม/โมล เกรดพาณิชย์ ที่มีระดับไฮโดรไลซิสร้อยละ 86-89 โดยโมล ระดับพอลิเมอร์ไรเซชัน 2,400) ละลายในน้ำอุ่นที่มีอุณหภูมิ 30

50-70 องศาเซลเซียส ได้สารละลายปริมาตร 170 มิลลิลิตร นำสารละลายที่เตรียมได้ไปเคลือบเมล็ด
ปุยด้วยวิธีการจุ่ม ตากในบล็อกลหุุมให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

ขั้นตอนที่ 2 การเคลือบเมล็ดปุยที่เคลือบด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์แล้วด้วยสารละลายเคลือบไคโท
ซานเชื่อมขวาง

5 ละลายไคโทซานน้ำหนักโมเลกุล 200,000 กรัม/โมล ที่มีร้อยละการกำจัดหมู่แอซิด 95
จำนวน 1 กรัม ในสารละลายกรดแอซิดิก ความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยปริมาตร ในขวดวัดปริมาตร
ขนาด 100 มิลลิลิตร นำสารละลายที่เตรียมได้ไปเคลือบเมล็ดปุยที่เคลือบด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์
ที่ตากแห้งแล้ว ด้วยวิธีการจุ่ม ตากในบล็อกลหุุมให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

นำสารละลายกลูทารัลดีไฮด์ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยปริมาตร จำนวน 2 มิลลิลิตรใส่ใน
10 จานเพาะเชื้อขนาดเล็ก และนำไปใส่ในภาชนะแก้วปิดขนาด 29 ลิตร นำเมล็ดปุยที่ผ่านการ
เคลือบด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่แห้งแล้วมาเคลือบด้วยไคโทซานที่แห้งแล้ว มาวางบน
ตะแกรงอะลูมิเนียมที่วางอยู่เหนือสารละลายกลูทารัลดีไฮด์เป็นเวลา 4 วัน นำมาอบให้แห้งใน
ตู้อบ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

หรือ นำสารละลายกลูทารัลดีไฮด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยปริมาตร ใส่ในบีกเกอร์ นำ
15 เมล็ดปุยที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่แห้งแล้วมาเคลือบด้วยไคโทซานที่แห้งแล้ว
มาจุ่มลงในสารละลายกลูทารัลดีไฮด์เป็นเวลา 15-40 นาที นำมาอบให้แห้งในตู้อบ อุณหภูมิ 50
องศาเซลเซียส

ขั้นตอนที่ 3 การเตรียมเมล็ดปุยละลายน้ำที่มีพอลิเมอร์ดูซิมจำนวนมากเคลือบผิวชั้นนอก

20 (1). นำ Span 80 และไฮโคลเฮกเซนอย่างละ 15 มิลลิลิตรใส่ลงในขวด 4 คอ กวนด้วย
ความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

(2). นำเมล็ดปุยที่เคลือบชั้นในด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และไคโทซาน 2 ชั้นที่ผ่านการเชื่อม
ขวางด้วยไอของสารละลายกลูทารัลดีไฮด์ มาใส่ในบีกเกอร์ที่มีแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต 0.08 กรัม
คน 2-5 นาที แล้วเทลงไปในสารละลายของ Span 80 และไฮโคลเฮกเซน กวนด้วยความเร็วรอบ
25 250 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที

(3). เติมน้ำลงในบีกเกอร์ที่มีอะคริลิกแอซิด 18.5 กรัม อะคริลาไมด์ 0.6 กรัม เอ็น,เอ็น-เมทิลิน
บิสอะคริลาไมด์ 0.004 กรัม คนให้เข้ากัน นำไปเทลงในขวด 4 คอ ที่มีสารละลายของ Span 80 และ
ไฮโคลเฮกเซน ซึ่งมีเมล็ดปุยที่เคลือบชั้นในด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และไคโทซานเชื่อมขวางอยู่
(ในข้อ (2).) ปรับอุณหภูมิเป็น 70 องศาเซลเซียส และให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 60
30 นาที นำไปกรองเอาสารละลายออก ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมล็ดปุยละลายน้ำที่มีไฮโดรเจลเคลือบบน
พื้นผิวชั้นนอก

(4). เทม็ดปุ๋ยละลายช้าที่สังเคราะห์ได้ลงในแอซีโตน และกวนต่ออีกเป็นเวลา 10 – 20 นาที นำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือจนแห้งสนิท

ปุ๋ยละลายช้าที่ผลิตได้ปลดปล่อยธาตุอาหารไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และโพแทสเซียมร้อยละ 21.1 ± 12 , 18.3 ± 3 และ 7.4 ± 3.5 ในวันที่ 1 และ 83.9 ± 18 , 62.3 ± 12 และ 36.2 ± 15 ในวันที่ 30 ของการ
5 แฉ่น้ำ ตามลำดับ

วิธีการในการประดิษฐ์ที่ดีที่สุด

เหมือนกับที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อการเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

ข้อถ้อยสิทธิ

1. ปួយละลายซึ่งประกอบด้วย
 - (1). ชั้นเคลือบพอลิไวนิลแอลกอฮอล์
 - (2). ชั้นเคลือบไคโทซานเชื่อมขวาง
 - (3). ชั้นเคลือบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก
2. ชั้นเคลือบพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ตามข้อถ้อยสิทธิที่ 1 ซึ่งสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ใช้ประกอบด้วย
 - (1). พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ร้อยละ 6-8 โดยน้ำหนักของสารเคลือบทั้งหมด
 - (2). น้ำร้อยละ 92-94 โดยน้ำหนักของสารเคลือบทั้งหมด
3. ชั้นเคลือบพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ตามข้อถ้อยสิทธิที่ 1 ซึ่งมีวิธีการเคลือบดังนี้

เคลือบเม็ดยู ด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ตามข้อถ้อยสิทธิที่ 2 ด้วยวิธีการจุ่มหรือสเปรย์พ่น ตากแห้งที่อุณหภูมิห้อง ในภาชนะบรรจุที่มีลักษณะเป็นบล็อกลมลูก
4. ชั้นเคลือบไคโทซานเชื่อมขวางตามข้อถ้อยสิทธิที่ 1 ซึ่งสารละลายไคโทซานที่ใช้ประกอบด้วย
 - (1). ไคโทซานร้อยละ 1-3 โดยน้ำหนักของสารเคลือบทั้งหมด
 - (2). กรดแอซิดิกร้อยละ 1-3 โดยน้ำหนักของสารเคลือบทั้งหมด
 - (3). น้ำร้อยละ 94-98 โดยน้ำหนักของสารเคลือบทั้งหมด
5. ชั้นเคลือบไคโทซานเชื่อมขวางตามข้อถ้อยสิทธิที่ 1 ซึ่งสารละลายเชื่อมขวางที่ใช้ประกอบด้วย
 - (1). กลูทารัลดีไฮด์ร้อยละ 50 โดยปริมาตรของสารละลายทั้งหมด
 - (2). น้ำร้อยละ 50 โดยปริมาตรของสารละลายทั้งหมด
6. ชั้นเคลือบไคโทซานเชื่อมขวางตามข้อถ้อยสิทธิที่ 1 ซึ่งมีวิธีการเคลือบดังนี้

เคลือบเม็ดยูที่เคลือบด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ตากแห้งแล้ว ด้วยสารละลายไคโทซานตามข้อถ้อยสิทธิที่ 4 ด้วยวิธีการจุ่มหรือสเปรย์พ่น ตากแห้งที่อุณหภูมิห้อง
7. ชั้นเคลือบไคโทซานเชื่อมขวางตามข้อถ้อยสิทธิที่ 1 ซึ่งมีวิธีการเชื่อมขวางดังนี้
 - (1). นำสารละลายกลูทารัลดีไฮด์ตามข้อถ้อยสิทธิที่ 5 ใส่ในจานเพาะเชื้อขนาดเล็ก และนำไปใส่ในภาชนะแก้วปิดขนาด นำเม็ดยูที่ผ่านการเคลือบตามข้อถ้อยสิทธิที่ 6 ที่แห้งแล้ว มาวางบนตระแกรงอะลูมิเนียมที่วางอยู่ในภาชนะแก้วปิดเหนือสารละลายกลูทารัลดีไฮด์ เป็นเวลา 2-5 วัน นำมาอบให้แห้งในตู้อบ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส
 - หรือ (2). นำสารละลายกลูทารัลดีไฮด์ตามข้อถ้อยสิทธิที่ 5 ใส่ในบีกเกอร์ นำเม็ดยูที่ผ่านการเคลือบตามข้อถ้อยสิทธิที่ 6 ที่แห้งแล้ว มาจุ่มลงในสารละลายกลูทารัลดีไฮด์ เป็นเวลา 15-40 นาที นำมาอบให้แห้งในตู้อบ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส
8. ชั้นเคลือบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากตามข้อถ้อยสิทธิที่ 1 ซึ่งประกอบด้วย

(1). มอนอมอเมอร์ อะคริลิกแอซิด และ อะคริลาไมด์ ที่อัตราส่วนร้อยละ 97 ต่อ 3 โดยโมลของมอนอเมอร์

(2). สารริเริ่มปฏิกิริยาร้อยละ 0.03 – 0.24 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์

(3). สารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมร้อยละ 0.03 – 4.16 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์

5 (4). สารเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์ ร้อยละ 0.005 – 0.04 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์

9. ชั้นเคลือบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากตามข้อถ้อยสิทธิที่ 1 และ 8 ซึ่งสารริเริ่มปฏิกิริยาดังกล่าว คือ แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (ammonium persulfate)

10. ชั้นเคลือบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากตามข้อถ้อยสิทธิที่ 1 และ 8 ซึ่งสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วมดังกล่าว คือ เอ็น,เอ็น,เอ็น',เอ็น'-เทตระเมทิลเอทิลีนไดเอมีน (*N,N,N',N'*-tetramethylethylene- diamine)

11. ชั้นเคลือบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมากตามข้อถ้อยสิทธิที่ 1 และ 8 ซึ่งสารเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์ดังกล่าว คือ เอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (*N,N*-methylenebisacrylamide)

12. กรรมวิธีการผลิตปุ๋ยละลายช้าตามข้อถ้อยสิทธิที่ 1 ถึง 11 ข้อใดข้อหนึ่ง ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนดังนี้ คือ

(1). นำ Span 80 และไซโคลเฮกเซนอย่างละ 5-25 มิลลิลิตรใส่ลงในขวด 4 คอ กวนด้วยความเร็วรอบ 100-300 รอบต่อนาที จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

(2). นำเม็ดปุ๋ยที่เคลือบชั้นในด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และโคโชนาน 2 ชั้นที่ผ่านการเชื่อมขวางด้วยไอของสารละลายกลูทาร์ดีไฮด์ตามข้อถ้อยสิทธิที่ 7 มาใส่ในบีกเกอร์ที่มีสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต คน 2-5 นาที แล้วเทลงไปในสารละลายของ Span 80 และไซโคลเฮกเซน กวนด้วยความเร็วรอบ 100-300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5-15 นาที

(3). เติมน้ำลงในบีกเกอร์ที่มีอะคริลิกแอซิด อะคริลาไมด์ เอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ คนให้เข้ากัน นำไปเทลงในขวด 4 คอ ที่มีสารละลายของ Span 80 และไซโคลเฮกเซน ซึ่งมีเม็ดปุ๋ยที่เคลือบชั้นในด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และโคโชนานเชื่อมขวางอยู่ (ในข้อ (2).) ปรับอุณหภูมิเป็น 50-80 องศาเซลเซียส และให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 20-60 นาที นำไปกรองเอาสารละลายออก ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเม็ดปุ๋ยละลายช้าที่มีไฮโดรเจลเคลือบบนพื้นผิวชั้นนอก

(4). การแยกมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาและการดึงน้ำออกจากชั้นเคลือบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก ด้วยการเทเม็ดปุ๋ยละลายช้าที่สังเคราะห์ได้ลงในตัวทำละลายอินทรีย์ประเภทนอนโซลเวนต์ (non-solvent) เช่น เอทานอล หรือ แอซีโตน และกวนต่ออีกเป็นเวลา 10 – 20 นาที นำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 50 – 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือจนแห้งสนิท

บทสรุปการประดิษฐ์

การประดิษฐ์นี้เกี่ยวข้องกับการผลิตปุ๋ยละลายช้า ซึ่งประกอบด้วย (1). ชั้นเคลือบพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (2). ชั้นเคลือบไคโทซานเชื่อมขวาง และ (3). ชั้นเคลือบพอลิเมอร์ดูดซึมน้ำมาก ซึ่งใช้อะคริลิกแอซิด และ อะคริลาไมด์เป็นมอนอเมอร์ แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา

5 เอ็น,เอ็น,เอ็น',เอ็น'-เทตระเมทิลเอทิลีนไดอะมินเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม และเอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์เป็นสารเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์ น้ำเป็นตัวทำละลาย

Synthesis of acrylamide-co-(itaconic acid) superabsorbent polymers and associated silica superabsorbent polymer composites.

Abstract:

Superabsorbent polymers (SAPs) were synthesized from acrylamide (AM) and itaconic acid (IA) via a cross-linking polymerization. SAP composites (SAPCs) were formed by the incorporation of silica with three particle sizes into the polymerization to increase the gel strength of SAPs. Effects of AM: IA molar ratios, silica types and concentrations on water absorbency, absorbency rate and absorbency under loadings (AUL) of the composites were investigated. The highest water absorbency of the SAP is 233 [+ or -] 8 g [g.sup.-1] at an AM: IA molar ratio of 97:3 with absorbency of 149 [+ or -] 2 g [g.sup.-1] within 15 min. The highest AUL of the SAPC with 0.5%-2.0% w [w.sub.-1] silica is 13 g [g.sup.-1] by 1.93 x [10.sup.3] Pa load. A pseudo-second-order kinetics for water absorbency was found in both SAPs and in situ SAPCs. In situ SAPCs and the mechanically mixed SAPCs in vertical and horizontal direction yielded similar water absorbency values. POLYM. ENG. SCP., 51:764-775, 2011.

[C] 2011 Society of Plastics Engineers

Article Type:

Report

Subject:

Silica (Usage)
 Polymeric composites (Production processes)
 Polymeric composites (Composition)
 Polymeric composites (Chemical properties)
 Chemical synthesis (Methods)

Authors:

Seetapan, Nispa
 Srisithipantakul, Natsiri
 Kiatkamjornwong, Suda

Pub Date:

04/01/2011

Publication:

Name: Polymer Engineering and Science **Publisher:** Society of Plastics Engineers, Inc. **Audience:** Academic **Format:** Magazine/Journal
Subject: Engineering and manufacturing industries; Science and technology **Copyright:** COPYRIGHT 2011 Society of Plastics Engineers, Inc.
ISSN: [0032-3888](#)

Issue:

Date: April, 2011 **Source Volume:** 51 **Source Issue:** 4

Topic:

Event Code: 320 Manufacturing processes

Product:

Product Code: 1443000 Silica & Silica Sand; 2819532 Silicon Dioxide **NAICS Code:** 212322 Industrial Sand Mining; 325188 All Other Basic Inorganic Chemical Manufacturing **SIC Code:** 1446 Industrial sand

Geographic:

Geographic Scope: Thailand **Geographic Code:** 9THAI Thailand

Accession Number:

253927194

Full Text:

INTRODUCTION

Superabsorbent polymers (SAPs) and their associated SAP composites (SAPCs) have drawn much interest since the early 1970s. During that period, Fanta et al. investigated graft copolymerization of vinyl acrylate or acrylonitrile onto starch and other polysaccharides, which yielded products that could absorb from several hundred to several thousand times their own weight in water and also had a high water holding capacity under pressure, also known as absorbency under load (AUL) [1], and thus the name "superabsorbent polymer" was adopted. Research and development into SAPs have focused on their extraordinarily high-water absorbency and applications. Indeed, over 80% of SAPs have found extensive commercial applications as sorbents in personal care products, such as infant diapers [2], feminine hygiene products, and incontinence products [3]. Not only that, but also many new applications have already been investigated through such active research and development, leading to the successful application of SAPs in new fields, such as matrices for enzyme immobilization [4, 5], bio-sorbents in preparative chromatography [6], materials for agricultural mulches and fertilizers [7, 8], matrices for controlled release devices [9], drug delivery [10], bioactive scaffolds for bone engineering [11], bio-separation [12], moisture retention in soil [13, 14], SAPCs as a sealing material [15], debris flow control, artificial snow [16, 17], a gel actuator [18], and fire fighting [19]. The desired features of superabsorbents are a high swelling capacity, high swelling rate, and a greater strength of the swollen gel. The majority of the reported superabsorbents comprise of only the first mentioned feature, i.e., a high absorbency, but there are few studies concerning improvements of the absorbency rate and gel strength. Absorbent particles are conventionally strengthened through surface crosslinking [20]. Traditionally, an inorganic component is used as a filling material for the purpose of improving the material properties and reducing the product cost. The addition of inorganic powder (usually <5% w [w.sub.-1]) to a SAP provides a method for increasing the gel strength [21-23]. The utility of the inorganic nanoparticles as additives to enhance the polymer performance has been increased. Such inorganic materials for the preparation of SAPCs can be laponite [21], kaolin [24], montmorillonite [22, 25], attapulgite [26-28], mica [23, 29], bentonite [30], sercite [31], or rectorite [32] to form the layered silicate structures.

A novel SAPC based upon starch-g-AM/mineral powder, with a water absorbency of about 4000 times its own weight, was synthesized by a graft-copolymerization reaction of AM, potato starch, and mineral ultrafine powder, followed by hydrolysis with sodium hydroxide [33]. The SAPCs doped with kaolinite powder possessed a higher water absorbency than those doped with bentonite or sercite powder, since the kaolinite powder can moderately disperse in the water and crosslink with the AM and starch. Moreover, the collaborative absorbent effect of -CO[NH.sub.2], -COONa, and -COOH groups has been found to be superior to that of a single -CO[NH.sub.2], -COONa, or -COOH group. The ultrafine mineral powder as a crosslinking point plays an important role in the formation of a network structure in SAPCs. Incorporation of kaolin into hydrogel SAPCs caused a reduced equilibrium swelling and swelling rate to as low as 17-31% and 19-29% (w [w.sub.-1]), respectively, but resulted in an enhanced gel strength by as much as 21-35% above that of the corresponding SAP as a control [34]. Grafted sodium carboxymethylcellulose (CMC) - silica gel SAPC with a water absorbency capacity as high as 4000 g [g.sup.-1] in distilled water has been reported [35]. Super porous hydrogel composites with the inclusion of modified cellulose gum or an internally cross-linked form of CMC typically gave a significant improvement in the properties of super porous hydrogels, such as a high mechanical strength and a high swelling ratio. Indeed, the inclusion of a suitable composite material typically increases the physical crosslinking density and so provides a high strength and prevents the polymer chains from collapsing during air drying [36]. The in situ sol-gel method used to prepare bioactive hydrogels [11, 37, 38] is considered to be quite expensive for industrial use. Therefore, the use of amorphous silica powder to form the non-layered silica SAPCs is a cheaper way for industries to manufacture personal care products. On the other hand, the mechanical mixing of

layered silica SAPCs is a cheaper way for industries to manufacture personal care products. On the other hand, the mechanical mixing of SAP with silicate powder can be another economical way to prepare SAPCs.

In this research, poly[acrylamide-co-(itaconic acid)]/silica composites as potential SAPCs were made by in situ solution polymerization with three different sizes of silica. The SAPCs with a high water absorbency rate and capacities were compared with the SAPCs prepared by mechanical mixing between the P(AM-IA) SAP and silica powder of the same composition.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Materials and Methods

Acrylamide (AM, Siam Chemicals, Bangkok, Thailand), itaconic acid (IA, Merck, Hohenbrunn, Germany), N, N'-methylenebisacrylamide (N-MBA, Fluka, Buchs, Switzerland), ammonium persulfate (APS, Merck, Hohenbrunn, Germany), N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED, Fluka, Buchs, Switzerland), and silica (Si[O.sub.2], J.J-Degussa-Huts, Thailand) were used. The three types of silica used in this research, and their properties, are shown in Table 1 and their IR spectra are given in Fig. 1.

[FIGURE 1 OMITTED]

Polymerization

A 100-[cm.sup.3] mixture of AM: IA of 100:0, 99:1, 98:2, and 97:3 (by % molar ratios) was supplemented with 0.5% w [w.sup.-1] N-MBA crosslinker, the initiator couple of APS (1.0% w [w.sup.-1]) and TEMED (0.20 [cm.sup.3]), and then poured into a 500-[cm.sup.3] four-necked round-bottomed flask equipped with a mechanical stirrer (Ika-Ruhrwerke RW20, Staufen, Germany), a spiral condenser and a thermometer. The polymerization reaction was allowed to proceed at 45[degrees]C in a water bath (WBU 45 Memmert, Schwabach, West Germany) under a nitrogen gas atmosphere for 30 min with stirring at 250 rpm. The resulting polymer was dehydrated with methanol, cut into small pieces of half a centimeter in diameter, dried in a vacuum oven (Hotpack, USA) for 24 h to a constant weight, and then milled. The obtained copolymer powders were then investigated for their water absorbency capacity. The monomer AM: IA molar ratio from which the synthesized P(AM-IA) copolymer possessed the highest water absorbency was then selected to prepare the P(AM-IA)/silica SAPC.

To prepare the SAPCs, three types of silica, namely Aerosil 90, Aerosil 200, and Aerosil 300, each at four different concentrations of 0.1, 0.2, 0.5, and 2% w [w.sup.-1], were added in situ with the other ingredients in the polymerization process as shown in Table 2.

Characterization of the Copolymers

Identification of the Functional Groups of the Synthesized Copolymers. The functional groups of the copolymers were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR model Nicolet Impact 410) using a KBr pellet method with 32 scans and 4 [cm.sup.-1] resolution. The interface software (Nicolet Omnic) was connected to the Nicolet FTIR in a data acquisition system.

Surface Morphology of the Synthesized Copolymers. The surface morphology of the copolymers was investigated using scanning electron microscopy (SEM, model JSM-6400, Japan) without cross-sectioning. The thickness of gold coated on the copolymer was 25 nm, and SEM was operated with a 15 kV accelerating voltage. The elemental analyses of the SEM micrographs were investigated by energy dispersive X-ray spectrometry (EDXS).

Equilibrium Water Absorbency

In deionized Water. Deionized water (150 g) was added to 0.1 g of the dry copolymer (A) in a 250 [cm.sup.3] glass beaker covered with a lid and it was allowed to swell for 30 min. The completely swollen copolymer gel was filtered through 100-mesh aluminum sieve screen for 3 h and the remaining swollen copolymer gel was weighed (B). The water absorbency (g [g.sup.-1] of the dry copolymer) was calculated by Eq. 1 shown below:

$$\text{Water absorbency of copolymer (g[g.sup.-1])} = (B - A)/A \quad (1)$$

Absorbency Under Load (AUL). Deionized water (25 [cm.sup.3]) was placed in a Petri dish. A 0.16 g (A) aliquot of the dry copolymer was carefully scattered onto the filter screen of the test device (a flexiglass cylinder of 26 mm diameter, 35 mm height, and a 100 mesh stainless steel cloth in the bottom). A piston assembly, including an additional weight to achieve a load of 0.28 psi (1.93 X [10.sup.3] Pa) was placed on the top of the dry copolymer. After weighing the assembly device (B), it was placed on the Petri dish, and absorbency was allowed to proceed for 1 h after which time the entire device was reweighed (C). Similar experiments were carried out for a load of 0.70 psi (4.83 X [10.sup.3] Pa). The AUL (g [g.sub.-1]) was calculated by Eq. 2:

$$\text{AUL(g[g.sup.-1])} = (C - B)/A \quad (2)$$

Swelling Kinetics of the SAPs and SAPCs. Deionized water of 1000 [cm.sup.3] was placed in a 2-[dm.sup.3] beaker. The dry copolymer of 0.1 g was sealed in a teabag and placed in a beaker where it was allowed to swell for 15 min. The soaked teabag was removed from the beaker and the swollen copolymer was weighed after excess water on the bag was blotted out on filter paper. Similar experiments were carried out but for gel swelling times of 15, 45, 105, 225, 1125, and 1605 min. Schott's equation [39], as shown in Eq. 3, is used to describe a well-known pseudo second-order absorbency kinetics equation and was used in these studies to test for pseudo second-order absorbency kinetics of water absorbency by the SAPs and SAPCs. Since:

$$t/[Q.\text{sub}.t] = t/[Q.\text{sub}.[\text{infinity}]] + 1/k[Q.\text{sub}.[\text{infinity}]].\text{sup}.2, \quad (3)$$

where [Q.sub.t] and [Q.sub.(varies)] are the absorbencies at time t and infinite time for full swelling and k is the absorbency coefficient which describes the rate constant of swelling, then by plotting t/[Q.sub.t] vs. t, [Q.sub.(varies)] and k can be calculated.

The Level of Retained Silica in the P(AM-IA) Gel. A 1.00 g (A) aliquot of the dry copolymer was placed in a 100 [cm.sup.3] porcelain crucible on a hot plate and heated at 100[degrees]C for 45 min before being placed in a muffle furnace (Vulcan 3-550 PD) at 600[degrees]C for 90 min until all the powder became white. The crucible was removed from the furnace and cool. The white powder was weighed (B), and the amount of retained silica in the gel was calculated by Eq. 4:

$$\text{Silica retained in the gel} = (B - A)/A \quad (4)$$

SAPCs by Mechanical Mixing. A 0.2 g aliquot of the dried P(AM-IA) copolymer powder having a mesh size of not larger than 100 and the specified amount of silica were mixed in the bottle by a home-made mixing rotator with a controllable speed at 600 rpm for 30 min for horizontal mixing (HM). For the vertical mixing (VM), the mixture was shaken with a speed of 100 rpm in a rolling type mixer (MS1 Mini shaker, IKA-Work, Inc, Wilmington). After mixing (either HM or VM), the sample was transferred for the water absorbency experiment. The types of silica and copolymer used for the mixing are shown in Table 2.

RESULTS AND DISCUSSION

The assignments of the FTIR spectra of the three silicas are shown in Fig. 1. All three types of silica (Aerosil 90, Aerosil 200, and Aerosil 300) gave the similar IR peaks with a medium OH stretching peak at 3444-3441 [cm.sup.-1], a weak C=O stretching peak at 1630 [cm.sup.-1], a strong peak at 1112 - 1103 [cm.sup.-1] for Si-O-Si bending, a medium peak at 811-810 [cm.sup.-1] for Si-OH and a sharp peak at 474 - 170 [cm.sup.-1] for Si-O-Si bending. Table 1 shows that their BET surface areas and average primary particle sizes are significantly different.

The peaks of P(AM) (Fig. 2a), P(AM)/Aerosil 90 silica SAPC (Fig. 2b, P(AM-IA) (Fig. 3a) and P(AM-IA)/Aerosil 90 silica SAPC (Fig. 3b) indicated that silica was attached onto both the AM and IA moieties via covalent bonding. All copolymers showed the strong peak at 3450 - 3440 cm^{-1} for the N-H stretching overlapping with the OH-stretching, the medium peak at 2939 - 2936 cm^{-1} for the C-H stretching, the medium peak at about 1650 cm^{-1} of the C=O stretching for amide I, the peak at 1415 - 1452 cm^{-1} for the C-H bending of amide, and the medium peak at 1112-1120 cm^{-1} for the N-H (amide II) bending. Besides the aforementioned peaks, the Si-O-Si sharp peak of Aerosil 90 silica at 470 cm^{-1} was shifted to 448 cm^{-1} in the P(AM)/Aerosil 90 silica (Fig. 2b) and to 447 cm^{-1} in the P(AM-TA)/Aerosil 90 silica SAPCs (Fig. 3b). Other SAPCs with either Aerosil 200 or Aerosil 300 silica addition demonstrated the similar spectra (not shown here) as the Aerosil 90 silica-co-polymer composites.

[FIGURE 2 OMITTED]

[FIGURE 3 OMITTED]

The existence of silica particles in the SAPCs was confirmed by SEM micrographs (see Fig. 4). PAM and P(AM-IA) copolymers have a rough morphology (Fig. 4a and b), while the micrograph of P(AM-IA)/Aerosil 90 silica composite shows a similar morphology but with large agglomerates of white particles of silica trapped on the rough surface of polymer matrix (Fig. 4c). EDXS analysis of P(AM-IA) and P(AM-IA)/Aerosil 90 silica composite (Fig. 4d and e) indicates that besides common elements such as carbon and oxygen found in both copolymers, the presence of silicon element was also detected in the prepared copolymer composite at the energy peak at 1.75 keV. Therefore, data from SEM-EDXS confirmed that the silica particles were retained within the SAPCs.

[FIGURE 4 OMITTED]

Effect of I laconic Acid Concentration

The Water Absorbency of the Synthesized Copolymer. The water absorbency of the copolymers synthesized in situ by solution polymerization with three concentrations (0, 1, 2, and 3% molar ratio) of IA is shown in Table 3. Because the reactivity ratios $[r_{\text{sub.1}}]$ and $[r_{\text{sub.2}}]$ values for AMN-MBA are 0.64 and 1.77, respectively, the PAM was thus rigid due to more effective crosslinking density to cause the low water absorbency [40]. The effective crosslinking density is defined as the number of moles of elastically effective crosslinks per unit volume of polymer. Therefore, an increase of hydrophilic monomer (IA) in the SAPs enhances the swelling capability and, hence, decreases the effective crosslinking density. This statement has been investigated by several researches. Our previous investigation, for example, found that SAPs with high water absorbency were accompanied by low gel strength and the calculated low value of effective cross-linking density [41]. The water absorbency increases with increasing concentrations of the hydrophilic and ionic functional groups of IA, in good agreement with the previous findings by Uyanik and Erbil [42] and Pulat and Eksi [43], who reported that increasing IA concentrations in copolymer structures decreases the effective crosslinking densities of the polymer networks. As IA cannot form superabsorbent polymers by itself, an excessive amount of IA in the monomer mixture made it more difficult to form a copolymer gel. Thus, here we could show the results of IA concentrations up to only 3% (molar ratio). The degree of swelling of the synthesized P(AM-IA) copolymers mainly depends on the repulsive forces between the hydrophilic pendants (amide and carboxylic groups) in their structures. For AM/IA copolymer, IA was reported to be more reactive than AM ($[r_{\text{sub.1}}] > [r_{\text{sub.2}}]$) [42]. Therefore, IA molecules are used up via a crosslinking reaction with N-MBA before AM monomer, even if AM feed concentrations are higher. In the present case, the structure of the copolymer should contain more units of the uncrosslinked PAM moiety than crosslinked IA units owing to a higher AM concentration and higher reactivity of N-MBA. The synthesized copolymer must have an optimum ratio of AM-to-IA to balance hydrophilic or ionic functional groups and chain flexibility to produce the copolymer with the highest water absorbency capacity. The copolymer synthesized by an AM: IA molar ratio of 97:3 can absorb deionized water to as high as 233 [+ or -] 8 g [g.sup.-1] (Table 3). However, the AUL values were nearly constant at 11 - 12 g [g.sup.-1] and 12 - 14 g [g.sup.-1] for a load of 0.28 psi (1.93 X 10 (3) Pa) and 0.70 psi (4.83 X 10 (3) Pa), respectively, regardless of the IA concentration. Thus, the AUL was essentially constant regardless of the loads and the concentration of the hydrophilic or ionic functional groups and chain flexibility.

The AUL is a measure of the ability of an SAP to absorb a liquid while the SAP is under an application of load or restraining force. The value of AUL is altered proportionally to the strength of the swollen gel, thus, AUL is often reported in the technical data sheets and patent articles in order to quantify the gel strength suitable for a particular application such as diapers for baby and adult [44, 45].

In free swelling (without an application of external load), the presence of ionic charges along polymer chains significantly increases the swelling of SAPs due to an increase in electrostatic repulsive forces between charged sites on the carboxylate anions (in case of IA) upon their complete dissociation and thus leads to a more extended configuration, as seen in Table 3 that the copolymer system of 3% mole of IA yielded the water absorbency of around 233 g [g.sup.-1], while the water absorbency of the P(AM) SAP was about 51 g [g.sup.-1].

However, under an application of load, the swelling ability of SAP is decreased with respect to the load-free absorbency (see Table 3) as a result of the restricted mobility of polymer chain. Therefore, the diffusion of a liquid into the SAP particle is counterbalanced by the external pressure applied on the SAP particles. As a result, our data imply that the extended conformations of the main chain, especially in SAP containing ionic charges, are prohibited under an application of load. Therefore, the observed AUL value was insignificantly altered irrespective of the applied loads and the concentration of ionic groups within the SAP.

The Swelling Kinetics of the Synthesized Copolymers. In practical applications, not only is a higher absorbency capacity required for the absorbent, but also a high swelling rate. The swelling kinetics of hydrogels have been characterized as occurring in two stages; an initial first order (Fickian diffusion model) stage followed by a later second order (Schott model) stage. In the initial stage, the swelling of hydrogel in water is governed by a first order diffusion process which involves migration of water to fill the spaces between polymer chains. The Fick model is thus valid for the initial swell stage where the fractional swelling value ($[Q_{\text{sub.1}}]/[Q_{\text{sub.1}} + Q_{\text{sub.2}}]$) is less than or equal to 0.6 [46]. The Schott model is used for longer swelling times when the density of the hydrogel has increased. At this second order swelling, the swelling kinetic is not controlled by diffusion, but by the relaxation of the polymer chains [39, 47]. The evaluated swelling kinetics of the P(AM-IA) copolymer, synthesized by in situ solution polymerization of various concentrations (0, 1, 2, and 3% molar ratios) of IA revealed that the higher the IA concentration, the larger the water absorbency became (Fig. 5a). In other words, the P(AM) SAP gave the lowest water absorbency and the 97:3 (molar ratio) P(AM-IA) SAP gave the highest water absorbency (233 [+ or -] 8 g [g.sup.-1]) due to the hydrophilic nature of the carboxylic acid of the IA monomer. The 97:3 (molar ratio) P(AM-IA) SAP could absorb deionized water up to 149 [+ or -] 2 g [g.sup.-1] of the dry copolymer within 15 min and reached the highest absorbency within 200 min. A plot of $t/[Q_{\text{sub.1}}]$ vs. t reveals that all the absorbency data almost perfectly fit in a linear line with small positive intercepts and high $[r_{\text{sub.2}}]$ values, in support of pseudo-second order kinetics (Fig. 5b). The fitting equation and the $[r_{\text{sub.2}}]$ value are reported in Table 4. Indeed, the experimentally determined water absorbency values fit the theoretically determined values from the Schott model (Eq. 3) supporting pseudo-second order kinetics for the swelling behavior of the P(AM-IA) SAPs (Table 4). In comparison to the P(AM) SAP, the presence of IA in the hydrogel lowered the swelling rate constant (k), although the k value at a 3% molar ratio of IA was higher than that for 1 and 2% IA but still less than that seen in the P(AM) SAP (Table 4). Likewise, the first order kinetics model also tested (not shown here) does not give a good straight line but gives low regression values.

[FIGURE 5 OMITTED]

Effect of Silica

Type and Concentration of Silica on the Water Absorbency of SAPCs. The incorporation of each type of silica (Aerosil 90, 200, and 300) into the 97:3 (molar ratio) P(AM-IA) copolymer to form P(AM-IA)/silica composites reduced the water absorbency of the SAPC in a dose dependent manner, reaching a level of some 15-20% lower at 2% w [w.sup.-1] silica than that seen without silica, 0% (see Fig. 6). In addition, there was a dependency upon the type of silica, with the larger silica particles yielding a SAPC with lower water absorbency at the same nominal silica concentration. For example, compared to that at 0% silica, the water absorbency was decreased from 233 [+ or -] 8 g [g.sup.-1] to 199 [+ or -] 4, 193 [+ or -] 6, and 188 [+ or -] 1 g [g.sup.-1], a reduction of 15, 17, and 20%, with the incorporation of Aerosil 90, Aerosil 200, and Aerosil 300 at 2%: w [w.sup.-1], respectively. This is to be expected since water absorbency is related to the higher hydrophilic properties of the hydrophilic chain and the silica particle size, as shown in Table 1, the BET surface areas of the three silicas differ significantly. As to the dose-dependent effect, the silica particles present in SAPs act as crosslinking points [5], and so more crosslinking points are available with the increased

addition of Si[O.sub.2] in addition to the W-MBA crosslinking agent. Although more hydrogen bonding takes place between the hydrophilic silanol group on the silica, water absorbency through this bonding may increase the rigidity of the chain. Since the surface physical-chemical properties are the same, and so do not differentially affect the water absorbency of the SAPCs, their surface areas and average primary particle size are, therefore, the important attributes controlling the extent of water absorbency.

[FIGURE 6 OMITTED]

Type of Silica and Silica Content on the Swelling Kinetics. The swelling kinetics of the SAPCs, synthesized from a 97:3 molar ratio of AM:IA with in situ incorporation of 2.0% w [w.sup.-1] of silica were essentially the same for all three types of silica (Fig. 7a) and showed pseudo second-order absorbency kinetics regardless of the presence of silica and its concentration (Fig. 7b). The high quality of linear curve fitting is represented by the value of [r.sup.2] equal to 1 (Table 5). Again the experimental water absorbency values were very close to those derived theoretically from the Schott model of pseudo second-order kinetics (Table 5). In the presence of 2.0% w [w.sup.-1] silica, the resulting 97:3 molar ratio P(AM-IA)/silica SAPC could absorb water at the very similar values of 121 [+ or -] 8, 119 [+ or -] 8, and 118 [+ or -] 8 g [g.sup.-1] of the dry polymer within 15 min for Aerosil 90, Aerosil 200, and Aerosil 300, respectively. The dependence of swelling time on the equilibrium swelling rate arises because the mass of liquid absorbed during the swelling, so that the rate increases until constant at the absorbency time longer than 300 min. The water swelling rate depends on the equilibrium swelling capacity of the polymer. The swelling absorbency values of the 97:3 P(AM-IA)/silica SAPCs with Aerosil 90, Aerosil 200, and Aerosil 300 are not much different to each other but decreased with increasing concentrations of silica (Table 6). As mentioned before, the line silica particles act as additional crosslinking junctions and so the crosslink density increased with increasing silica levels, leading to a decreased swelling.

[FIGURE 7 OMITTED]

The swelling kinetics of the P(AM-IA)/silica SAPCs, synthesized from a 97:3 molar ratio of AM: IA with four contents of Aerosil 90, are shown in Fig. 8a, and replotted as t/[Q.sub.t] vs. t in Fig. 8b. As mentioned earlier, all the t/[Q.sub.t] vs. t plots are linear and fit well with the calculated values using the Schott's pseudo second-order absorbency kinetics model (Table 7). The incorporation of silica causes a dose-dependent decrease in the water absorbency, but the rate constant of swelling (k) was accelerated by increasing silica contents, due to the increasing level of crosslinking density within the SAPCs.

[FIGURE 8 OMITTED]

In view of the second-order absorbency kinetics observed in a later time course (Figs. 5, 7, and 8), one can describe the absorbency behavior as follows. When the P(AM-IA) SAP or P(AM-IA)/silica SAPC contacts with the excess amount of water, diffusion takes place which is governed by a first-order process on a short time scale (Fick model), and then subsequently the rate of swelling at long swelling times is not governed by the diffusion, but rather is mainly controlled by stress relaxation of the amorphous regions of the polymer network which follows a pseudo second-order kinetics control (Scott model).

The Effect of the Type of Silica and its Content on the Water AUL of the Synthesized Copolymers. The water AUL (1.93 X [10.sup.3] Pa and 4.83 x [10.sup.3] Pa) of the P(AM-IA)/silica SAPCs, synthesized from a 97:3 molar ratio of AM: IA in the presence of the three silica types (Aerosol 90, 200, and 300) and four contents (0.1, 0.2, 0.5, and 2% w [w.sup.-1]) of silica is shown in Table 6. The AULs at 1.93 X [10.sup.3] Pa and 4.83 x [10.sup.3] Pa for the 97:3 P(AM-IA) SAP were very similar at 12 g [g.sup.-1] 11 g [g.sup.-1] and, respectively (Table 3), and were not significantly changed by the addition of silica, type or concentration, with all tested P(AM-IA)/silica SAPCs having an AUL of 11-13 g [g.sup.-1] at both evaluated loads.

In general, silica has been used to help improve the gel strength so as to provide a higher AUL to swollen gels with an otherwise reduced water absorbency. The swelling in the present work was observed to decrease slightly with increasing contents of silica in the P(AM-IA)/silica composite. The additional amounts of silica probably act as nonreactive filler dispersed in the network. It may be attributed to the fact that fine silica particles act as additional junctions. Therefore, silica imposes effects on gel strength or AUL improvement, in that the higher the silica concentration, the higher the gel strength becomes.

Besides the crosslinking reaction, these characteristics may be attributed to the fact that the fine silica particles act as additional junctions for grafting reaction on their surface to increase the SAPC density. Increasing silica contents led to increased gel strength, although the water absorbency value of the SAPCs with different silica types (particle sizes) is not different at all. Increasing the water absorbency was achieved by a lower crosslinking reaction, AUL decreased because the swollen particles easily deformed and clumped together under load, liquid supplying voids or spaces were closed. If this is the case, then to increase the AUL, a second polymerization on the surface with a small amount of additional crosslinking density may be needed.

The Retained Silica in the Gel

The actual amount of silica that is incorporated into the 97:3 P(AM-IA)/silica SAPC was evaluated by the difference in silica contents between those in the initial pre-polymerization and the final products after the polymerization (Table 8). The amounts of silica retained in the SAPCs are lower than the added amounts of silica added, i.e., the whole amount of silica is not incorporated into the polymer network, but rather only some 86-95% is retained. This is not linearly dependent upon the silica content in the polymerization reaction and, although their average primary particle sizes are significantly different, the interaction between SAPCs and the three different silica types cannot be differentiated. The retention of silica within the SAPCs is in agreement with the IR spectra (see Fig. 3) and the SEM-EDXS data (see Fig. 4).

Effect of Mechanical Mixing on Water Absorbency of SAPCs'

Since it is possible to mix or blend the SAP with the silica particles as an organic and inorganic composite, it is of interest if the resulting composite will perform similarly to the in situ polymerized SAPCs. That is, the performance of the silica-filled SAPC can match that the in situ silica SAPC arises because the silica can leak out from the composite. Then, its strength might be somewhat lower compared to the in situ polymerized SAPCs.

Effect of the Mixing Method

The VM motion uses an eccentric motion in the vertical direction with a constant speed of 100 rpm while the HM method uses a constant rotation speed of 600 rpm in the horizontal direction. To this are added the SAP particles with silica powder, and dispersion of the components in the cylindrical bottle is accomplished by rotating the bottle and its contents about the horizontal axis of the cylindrical bottle at a rate sufficient to lift the silica particles to one side and then cause them to roll, slide and tumble or cascade to the lower side. At this speed, the rotation movement is the cascade manner. When the HM rotation of SAP and silica particles in the cylindrical bottle takes place, some parts of the particles contact with the cylindrical wall in the diameter direction of the roller movement, contact sites of the SAPs for silica particles decrease when the movement of the cylindrical bottle is continued. In the VM motion, both the SAPs and silica particles move up and down along the length of the cylindrical bottle. Therefore, the contact sites of the SAPs and silica particles in the VM direction are higher than the HM motion leading to the larger probability of silica particles in adhering to the SAP surface. The adsorption of silica is strengthened by hydrogen bonding between hydroxyl groups on silica surface and carboxylic and amine groups on P(AM-IA) SAP. Based on the mixing mechanism and speed, the Aerosil 300 having larger surface area (BET surface area of 300 [+ or -] 30 [m.sup.2] [g.sup.-1] and 7 nm particle size) adsorbed on SAP particles more than the Aerosil 90 silica did (BET surface area of 90 [+ or -] 15 [m.sup.2] [g.sup.-1] and 20 nm particle size). As a result Aerosil 300-SAPC should provide the lower water absorbency since the adsorbed silica might interrupt the diffusion or the binding of water into the SAP particle. However, the results in Table 9 indicated that both the mixing direction and types of the investigated silica particles did not significantly alter the water absorbency of the SAPC comparative to the in situ SAPC polymerization.

When the mixture of SAPs and silica particles is mixed by an eccentric rotation (VM), they move up and down along the length of the cylindrical bottle. Therefore, the mixing force is controlled by a centrifugal acceleration, [alpha], as shown in Eq. 5 [48, 49]:

$$[\alpha] = ([r_{\text{sub.b}}] + [r_{\text{sub.c}}])[\omega]^{2/3} \quad (5)$$

where $[r_{\text{sub.b}}]$ is the radius of the glass bottle, $[r_{\text{sub.e}}]$ is the eccentric radius, and $[\omega]$ is the rotation angular velocity. According to the theory of the elasticity contact between spheres [48], the contact area S increases as indicated in Eq. 6:

$$S[\alpha]F^{2/3} \quad (6)$$

where F is the force worked on the spheres. The Aerosil 300 silica has a stronger force to hold silica particles on the surface of the SAP due to its larger surface area and smaller size. Thus, the SAPs and Aerosil 300 can physically interact, aggregate, or agglomerate together more strongly than those of Aerosil 90.

It is necessary to mention that SAPs at various AM:IA ratios without silica were also mixed horizontally or vertically as for a control purpose at the same condition for the SAPCs. The mixing force given to SAPs actually helps only disperse the particle agglomeration and imposes a slight effect on water absorbency as shown in Table 9. Regardless of the dependence of the mixing time on the SAPs-silica contact, the HM rotation rate is higher than the VM rotation and, therefore, the force between the SAP and silica particles by HM rotation increases rapidly. The mixing force between the SAP and silica particles can be divided into three regions: elastic, plastic and destructive. In the low mixing force region, the contact between SAPs and silica particles is supposed to be elastic, in good approximation, and after the mixing, the shapes of SAPs and silica do not change. Over the elastic force range, some plastic region can be observed, and if the force becomes greater than plastic region, SAP destruction may arise.

The results in Table 9 indicate that all the SAPs having various silica types and contents mixed under VM or HM motions are linear and it can be concluded that their mixing forces are elastic because the water absorbency values are in a linear trend. The extent of water absorbency of the in situ SAPCs containing a 97:3 molar AM: IA ratio with various silica contents used in comparison with the mechanical mixing SAPCs at the same monomer ratio are similar with only a small deviation in most cases.

The Role of Silica in SAPCs

The preparation of SAPs needs to have a crosslinking agent to control the gel properties. However, when a crosslinking agent, such as N-MBA, is used, the water absorbency decreased. To control the desirable level of water absorbency through the chemical crosslinking reaction, a well-designed recipe and reaction condition must be strictly controlled. Inorganic particulate filler with a hydrophilic surface, such as silica, is normally recommended for incorporation during the polymerization of SAPs as another crosslinking site or grafting site for the in situ prepared SAPCs or mechanical mixing of SAPs and silica to give SAPCs. As shown above, the silica particles can be embedded in the polymer to give a better overall strength. Moreover, the presence of silica in the SAPCs reduces the load-free water absorbency very slightly. Data from the water AUL, however, were not significantly different between the SAP and SAPCs due to the aforementioned discussion. When the SAPCs are assembled as a baby diaper or famine napkins, the absorbed fluid is still held within the superabsorbent network and silica also helps the polymer to flow easily from the sack and can improve fluid permeability of the hydrated SAPs. In this work, we tuned the combination between the chemical crosslinking reaction by N-MBA and the minimum silica incorporation to obtain the desirable water absorbency behavior.

CONCLUSIONS

The P(AM-IA) SAPs prepared by in situ solution polymerization produced a high level of water absorbency and a much lower AUL water absorbency. Increasing the IA concentration in the SAPs significantly increased the water absorbency. In situ polymerized SAPCs containing various molar ratios of AM: IA and incorporating three types of silica particles at various contents were synthesized. The water absorbency of SAPCs was lower than those of SAPs, the extent of which depended on the amount of silica incorporated. However, the AUL of SAPs and SAPCs at a 97:3 molar ratio of AM: IA was almost unchanged regardless of the type and amount of silica added. The amounts of silica retained in the SAPCs of the three silica types and contents were in the range of 88-95% by weight. Water absorbency kinetics of the P(AM-IA) SAPs or the P(AM-IA)/silica SAPCs obeys Langmuir absorbency isotherm with a pseudo second-order absorbency phenomenon. Horizontal or vertical mixed SAPs with two types of silica at 0.1, 0.5, and 2% by weight did not give significant differences in water absorbency. In addition, the levels of water absorbency of the mechanically mixed SAPCs did not significantly vary from the levels obtained from the in situ SAPCs. Therefore, the obtained results indicated that in order to prepare SAP with improved mechanical properties via the addition of silica particles, one could avoid the complicated in situ polymerization reaction in the presence of the silica particles by mechanical mixing the neat SAP with silica particles to obtain the associated SAPC.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Publication Counseling Unit (PCU) for the language check and some useful suggestion.

REFERENCES

- (1.) F.L. Buchholz, "Preparation and Structure of Polyacrylate," in *Absorbent Polymer Technology*, L. Brannon-Peppas and R.S. Harland, Eds., Amsterdam, Elsevier Science, 23 (1990).
- (2.) K. Kosemund, H. Schlatter, J.L. Ochsenhirt, E.L. Krause, D.S. Marsman, and G.N. Erasala, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 53(2), 81 (2008).
- (3.) F. Masuda, "Trends in the Development of Superabsorbent Polymers for Diaper," in *Superabsorbent Polymers: Science and Technology*; ACS Symposium Series # 573, F.L. Buchholz and N.A. Peppas, Eds., The American Chemical Society, Washington, DC, 88 (1994).
- (4.) R. Chandra and R. Rustgi, *Prog. Polym. Sci.*, 23, 1273 (1998).
- (5.) M.J. Ham and Y.H. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, 48, 2439 (2008).
- (6.) S. Dalal, S. Raghava, and M.N. Gupta, *Biochem. Eng. J.*, 42, 301 (2008).
- (7.) R. Liang, M. Liu, and L. Wu, *React. Funct. Polym.*, 67, 769 (2007).
- (8.) R.E. Sojka, D.L. Bjorneberg, J.A. Entry, R.D. Lentz, and W.J. Orts, *Adv. Agronomy*, 92, 75 (2007).
- (9.) A. P. Nikolaos and R.K. Atul, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 11, 1 (1993).
- (10.) M.H.A. Azadi and P. Rafiei, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 60, 1638 (2008).
- (11.) A. Costantini, G. Luciani, B. Silvestri, F. Tescione, and F. Branda, *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, 86B(1), 98 (2007).
- (12.) M. Kiremitci and H. Cukurova, *Polymer*, 33, 3257 (1992).
- (13.) E. Karadag, D. Saraydin, Y. Caldiran, and O. Guven, *Polym. Adv. Tech.*, 11, 59 (2000).
- (14.) T. Masuda, "Absorptivity of Water (Moisture Absorptivity and Retention of Water)," in *Gels Handbook*, Y. Osada, K. Kajiwara, T. Fushimi, O. Irasa, Y. Hirokawa, T. Matsunaga, T. Shimomura, L. Wang, and H. Ishida, Eds., Academic Press, New York, 17 (2001).
- (15.) T. Toyoda, "Water-Swelling Rubbers," in *Gels Handbook*, Y. Osada, K. Kajiwara, T. Fushimi, O. Irasa, Y. Hirokawa, T. Matsunaga, T. Shimomura, L. Wang, and H. Ishida, Eds., Academic Press, New York, 305 (2001).

Shimomura, L. Wang, and H. Ishida, Eds., Academic Press, New York, 295 (2001).

(16.) Y. Osada, K. Kajiwara, T. Fushimi, O. Irasa, Y. Hirokawa, T. Matsunaga, T. Shimomura, L. Wang, and H. Ishida, "Artificial Snow," in Gels Handbook, Y. Osada, K. Kajiwara, T. Fushimi, O. Irasa, Y. Hirokawa, T. Matsunaga, T. Shimomura, L. Wang, and H. Ishida, Eds., Academic Press, New York, 491 (2001).

(17.) H.-W. Jacobi, T. Annor, and E. Quansah, *J. Photochem. Photobiol. A*, 179, 330 (2006).

(18.) T. Shimura and T. Namba, "Preparation and Application of High-Performance Superabsorbent Polymers," in Superabsorbent polymers: Science and Technology; ACS Symposium Series # 573, F.L. Buchholz and N.A. Peppas, Eds., The American Chemical Society, Washington, DC112 (1994).

(19.) J.C.M. Bordado and J.F.P. Gomes, *Int. J. Environ. Stud.*, 64(2), 243 (2007).

(20.) T.L. Staples, D.E. Henton, and F.L. Buchholz, "Chemistry of Superabsorbent Polyacrylates," in Modern Superabsorbent Polymer Technology, F.L. Buchholz and A.T. Graham, Eds., Wiley-VCH, New York, 55 (1998).

(21.) P. Li, N.H. Kim, D. Hui, K.Y. Rhee, and J.H. Lee, *Appl. Clay Sci.*, 46, 414 (2009).

(22.) K. Haraguchi, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 11, 47 (2007).

(23.) D. Founfung, S. Phattanasarudee, N. Seetapan, and S. Kiatkamjornwong, *Polym. Adv. Tech.* (2009), DOI: 10.1002/pat.1559.

(24.) M. Taniguchi, K. Kato, A. Shimauchi, X. Ping, K. Fujita, T. Tanaka, Y. Tarui, and E. Hirasawa, *J. Biosci. Bioeng.*, 99(2), 130 (2005).

(25.) D. Depan, A.P. Kumar, and R.P. Singh, *Acta Biomater.*, 5, 93 (2009).

(26.) A. Li and A. Wang, *Eur. Polym. J.*, 41, 1630 (2005).

(27.) J. Zhang, H. Chen, and A. Wang, *Eur. Polym. J.*, 42, 101 (2006).

(28.) J. Zhang, Q. Wang, and A. Wang, *Carbohydr. Polym.*, 68, 367 (2007).

(29.) S. Sharma and S. Komarneni, *Appl. Clay Sci.*, 42, 553 (2009).

(30.) X. Huang, S. Xu, M. Zhong, J. Wang, S. Feng, and R. Shi, *Appl. Clay Sci.*, 42, 455 (2009).

(31.) J. Wu, J. Lin, M. Zhou, and C. Wei, *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 1032 (2000).

(32.) W. Wang and A. Wang, *Carbohydr. Polym.*, 77(4), 891 (2009).

(33.) U.Y. Kim, "Recent Developments in High Water Absorbing Polymers and Applications", in The Proceedings of the International Conference on Recent Developments in Petrochemical and Polymer Technologies, 6-1, December 12-16, 1989, Chulalongkorn University Press, Bangkok, Thailand.

(34.) H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, and G. Mengel, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Wiley, New York, Vol. 7, 783 (1989).

(35.) A. Pourjavadi, F. Seidi, and R. Soleyman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 108(5), 3281 (2008).

(36.) F.L. Buchholz, *J. Chem. Ed.*, 73, 512 (1996).

(37.) B. Silvestri, G. Luciani, A. Costantini, F. Tescione, F. Branda, and A. Pezzella, *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, 89, 369 (2009).

(38.) X. Shi, S. Xu, J. Lin, S. Feng, and J. Wang, *Mater. Lett.*, 63(2), 527 (2009).

(39.) H. Schott, *J. Macromol. Sci. Phys.*, 31(1), 1 (1992).

(40.) J. Baselga, M.A. Llorente, J.L. Nieto, and I.F.P. Hernandez-Fuentes, *Eur. Polym. J.*, 24, 161 (1988).

(41.) N. Seetapan, J. Wongsawaeng, and S. Kiatkamjornwong, *Polym. Adv. Tech.* (2010), DOI: 10.1002/pat.1658.

(42.) N. Uyanik and C. Erbil, *Eur. Polym. J.*, 36, 2651 (2000).

(43.) M. Pulat and H. Eksi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 5994 (2006).

(44.) M.J. Ramazani-Harandi, M.J. Zohuriaan-Mehr, A.A. Yousefi, A. Ershad-Langroudi, and K. Kabiri, *Polym. Test.*, 25, 470 (2006).

(45.) J. Qin, *U.S. Pat.* 6,998,367 B2 (2006).

(46.) D. Saraydin and Y. Caldiran, *Polym. Bull.*, 46(1), 91 (2001).

(47.) N. Martinez-Vazquez, R. del, C. Antonio-Cruz, A. Alvarez-Castillo, A.M. Mendoza-Martinez, and A.B. Morales-Cepeda, *Rev. Mex. Ingenieria Quim.*, 6(3), 337 (2007).

(48.) W. Saelow, S. Kiatkamjornwong, T. Watanabe, and Y. Hoshino, *J. Imaging Soc. Jpn.*, 38(4), 310 (1999).

(49.) C. Poomtien, S. Kiatkamjornwong, and Y. Hoshino, *Part. Sci. Technol.*, 16(4), 295 (1999).

Nispa Seetapan, (1) Natsiri Srisithipantakul, (2) Suda Kiatkamjornwong (3)

(1) National Metal and Materials Technology Center, National Science and Technology Development Agency, Pathumthani 12120, Thailand

(2) Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

(3) Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

Correspondence to: Suda Kiatkamjornwong; e-mail: ksuda@chula.ac.th

Contract grant sponsor: Thailand Research Fund; contract grant number: RTA5080004; contract grant sponsor: Imaging Polymer Laboratory of the Faculty of Science's Department of Imaging and Printing Technology, Chulalongkorn University.

TABLE 1. Silica types and their physical properties.

Physical properties	Aerosil 90	Aerosil 200	Aerosil 300
BET surface area, ([m.sup.2] [g.sup.-1])	90 [+ or -] 15	200 [+ or -] 25	300 [+ or -] 30
Average primary particle size, (nm)	20	12	7
pH	3.7-4.7	3.7-4.7	3.7-4.7
Si[O.sub.2] (% w [w.sup.-1])	>99.8	>99.8	>99.8
[Al.sub.2][O.sub.3] (% w [w.sup.-1])	<0.05	<0.05	<0.05
[Fe.sub.2][O.sub.3] (% w [w.sup.-1])	<0.003	<0.003	<0.003
HCl (% w [w.sup.-1])	<0.025	<0.025	<0.025

TABLE 2. Basic formulation for the preparation of P(AM-IA) SAPs and P(AM-IA)/silica SAPCs.

Ingredient	In situ polymerization method	Mechanical mixing method
AM/IA (mole/mole)	100/0, 99/1, 98/2, 97/3	100/0, 99/1, 98/2, 97/3
Aerosil 90 silica (w [w.sup.-1])	0.1, 0.2, 0.5, 2.0	0.1, 0.5, 2.0
Aerosil 200 silica (w [w.sup.-1])	0.1, 0.2, 0.5, 2.0	--
Aerosil 300 silica (w [w.sup.-1])	0.1, 0.2, 0.5, 2.0	0.1, 0.5, 2.0
N-MBA (w [w.sup.-1])	0.5	0.5
APS (w [w.sup.-1])	1.0	1.0
TEMED ([cm.sup.3])	0.2	0.2
Horizontal mixing (rpm)	600	600
Vertical mixing (rpm)	100	100

TABLE 3. Effect of itaconic acid concentration (molar ratio) on the water absorbency of the P(AM-IA) SAP.

Water absorbency under load (AUL [Pa]) of			
Itaconic acid concentration (% molar ratio)	0	1.93 x [10.sup.3]	4.83 x [10.sup.3]
0	51 [+ or -] 2	14	12
1	157 [+ or -] 9	14	12
2	191 [+ or -] 6	13	11
3	233 [+ or -] 8	12	11

APS, 1.0% w [w.sup.-1]; N-MBA, 0.5% w [w.sup.-1] at 45[degrees]C, 250 rpm, 30 min.

TABLE 4. Equilibrium water absorbency ([Q.sub.infinity]) and rate

constant of swelling of P(AM-IA) SAPs prepared from various IA contents.

IA content (% molar)	[Q.sub.[infinity]] (Schott model)	K ([min.sup.-1])	[Q.sub.[infinity]] (experimental)
0	62	6.14e-3	51 [+ or -] 2
1	156	2.53e-4	157 [+ or -] 9
2	182	2.27e-4	191 [+ or -] 6
3	238	5.44e-4	233 [+ or -] 8

IA content (% molar)	Fitting second order kinetic equation [r.sup.2]
0	y = 0.0161x + 0.0422 0.9894
1	y = 0.0064x + 0.162 0.9996
2	y = 0.0055x + 0.1333 0.9997
3	y = 0.0042x + 0.0324 1

TABLE 5. Equilibrium water absorbency ([Q.sub.[infinity]] and rate constant of swelling (k): of SAPCs prepared from P(AM-IA)/2% w w [w.sup.1] silica (97:3 molar ratio of AM: IA), with the indicated different types of silica particles.

System	[Q.sub.[infinity]] (Schott model)	k ([min.sup.-1])	[Q.sub.[infinity]] (experimental)
No silica	238	5.44e-4	233 [+ or -] 8
Aerosil 90	189	9.03e-4	188 [+ or -] 6
Aerosil 200	185	3.14e-4	184 [+ or -] 2
Aerosil 300	182	6.53e-4	183 [+ or -] 4

System	Fitting second order kinetic equation [r.sup.2]
No silica	y = 0.0042x + 0.0324 1
Aerosil 90	y = 0.0053x + 0.0311 1
Aerosil 200	y = 0.0054x + 0.0928 0.9994
Aerosil 300	y = 0.0055x + 0.0463 1

TABLE 7. Equilibrium water absorbency ([Q.sub.[infinity]]) and rate constant of swelling (k): of SAPCs prepared from P(AM-IA)/Aerosil 90 silica (97:3 molar ratio of AM: IA) with the incorporation of the indicated final Aerosil 90 concentration.

Aerosil 90 (w [w.sup.-1])	[Q.sub.[infinity]] (Schott model)	k ([min.sup.-1])	[Q.sub.[infinity]] (experimental)
0	238	5.44e-4	233 [++or--] 8
0.1	238	5.78e-4	235 [++or--] 6
0.2	227	7.53e-4	227 [++or--] 1
0.5	213	8.09e-4	214 [++or--] 6
2	189	9.39e-4	188 [++or--] 6

Aerosil 90 (w [w.sup.-1])	Fitting second order kinetic equation [R.sup.2]
0	y = 0.0042x + 0.0324 1
0.1	y = 0.0042x + 0.0305 1
0.2	y = 0.0044x + 0.0257 1
0.5	y = 0.0047x + 0.0273 1
2	y = 0.0053x + 0.0299 1

TABLE 6. Effect of silica types and concentrations on the water absorbency of SAPCs (97:3 molar ratio of AM:IA).

Water absorbency (g [g.sup.-1]) under loads (Pa) of			
0			
Concentration or silica (% w [w.sup.-1])	Aerosil 90	Aerosil 200	Aerosil 300
0.1	228 [+ or -] 1	228 [+ or -] 7	225 [+ or -] 2
0.2	220 [+ or -] 1	218 [+ or -] 2	216 [+ or -] 3
0.5	218 [+ or -] 1	210 [+ or -] 5	208 [+ or -] 5
2.0	199 [+ or -] 4	193 [+ or -] 6	188 [+ or -] 1

Water absorbency (g [g.sup.-1]) under loads (Pa) of

	1.93 x [10.sup.3]			4.83 X [10.sup.3]		
Concentration or silica (% w [w.sup.-1])	Aerosil 90	Aerosil 200	Aerosil 300	Aerosil 90	Aerosil 200	Aerosil 300
0.1	12	12	12	11	11	11
0.2	12	12	13	11	11	12
0.5	13	13	13	12	12	12
2.0	13	13	13	12	12	12

TABLE 8. The silica retained in the gel at various silica concentrations.

Type of Aerosil	Silica concentration added in polymerization (% w [w.sup.-1])	Silica concentration after sintering (% w [w.sup.-1])	Silica concentration retained in the gel (% w [w.sup.-1])
Aerosil 90	0.1	0.09	90
	0.2	0.19	95
	0.5	0.44	88
	2.0	1.79	90
Aerosil 200	2.0	1.85	93
Aerosil 300	2.0	1.71	86

TABLE 9. Mechanical mixing of the superabsorbent copolymer with silica by horizontal mixing or vertical mixing.
Water absorbency (g [g.sup.-1]) of SAPCs from AM/IA (mol %)

100/0					
Silica surface area ([m.sup.2] [g.sup.-1])	Silica content (% w)	In situ	VM	HM	
90	0	51 [+ or -] 2	35 [+ or -] 1	35 [+ or -] 1	1
	0.1	--	36 [+ or -] 2	19 [+ or -] 2	2
	0.5	--	37 [+ or -] 5	20 [+ or -] 3	3
	2.0	--	34 [+ or -] 0	21 [+ or -] 3	3
300	0	51 [+ or -] 2	35 [+ or -] 1	35 [+ or -] 1	1
	0.1	--	41 [+ or -] 2	37 [+ or -] 1	1
	0.5	--	40 [+ or -] 1	40 [+ or -] 1	1
	2.0	--	40 [+ or -] 2	42 [+ or -] 2	2
99/1					
Silica surface area ([m.sup.2] [g.sup.-1])	Silica content (% w)	In situ	VM	HM	
90	0	157 [+ or -] 9	144 [+ or -] 8	144 [+ or -] 8	8
	0.1	--	177 [+ or -] 7	182 [+ or -] 41	41
	0.5	--	165 [+ or -] 2	183 [+ or -] 24	24
	2.0	--	189 [+ or -] 35	136 [+ or -] 19	19
300	0	157 [+ or -] 9	144 [+ or -] 8	144 [+ or -] 8	8
	0.1	--	147 [+ or -] 19	151 [+ or -] 6	6
	0.5	--	143 [+ or -] 8	132 [+ or -] 12	12
	2.0	--	141 [+ or -] 19	135 [+ or -] 3	3
98/2					
Silica surface area ([m.sup.2] [g.sup.-1])	Silica content (% w)	In situ	VM	HM	
90	0	191 [+ or -] 6	201 [+ or -] 5	201 [+ or -] 5	5
	0.1	--	178 [+ or -] 9	174 [+ or -] 9	9
	0.5	--	155 [+ or -] 7	176 [+ or -] 11	11
	2.0	--	165 [+ or -] 19	164 [+ or -] 6	6
300	0	191 [+ or -] 6	201 [+ or -] 5	201 [+ or -] 5	5
	0.1	--	191 [+ or -] 6	213 [+ or -] 51	51
	0.5	--	198 [+ or -] 14	208 [+ or -] 5	5
	2.0	--	193 [+ or -] 6	205 [+ or -] 2	2
97/3					
Silica	Silica	In situ	VM	HM	

surface area ([m.sup.2] [g.sup.-1])	content (% w)						
90	0	233	[+ or -] 8	225	[+ or -] 4	225	[+ or -] 4
	0.1	228	[+ or -] 1	239	[+ or -] 29	228	[+ or -] 17
	0.5	218	[+ or -] 1	250	[+ or -] 13	340	[+ or -] 63
	2.0	199	[+ or -] 4	225	[+ or -] 22	228	[+ or -] 8
300	0	233	[+ or -] 8	225	[+ or -] 4	225	[+ or -] 4
	0.1	225	[+ or -] 2	166	[+ or -] 5	220	[+ or -] 48
	0.5	208	[+ or -] 2	209	[+ or -] 23	195	[+ or -] 23
	2.0	188	[+ or -] 1	201	[+ or -] 3	212	[+ or -] 5

0.2 g sample, mixing time = 30 min, vertical mixing (VM) at 100 rpm
and horizontal mixing (HM) at 600 rpm, "---" for do not measure.

Gale Copyright:

Copyright 2011 Gale, Cengage Learning. All rights reserved.

Previous Article: [Drawing and ultimate tensile properties of modified polyamide 6 fibers.](#)

Next Article: [Synthesis of Y-shaped Poly\(N,N-dimethylamino-2-ethyl methacrylate\) and Poly\(trimethylene carbonate\) ...](#)

**SYNTHESES, CHARACTERIZATION AND ANTIBACTERIAL
ACTIVITY OF CHITOSAN GRAFTED HYDROGELS AND
ASSOCIATED MICA-CONTAINING NANOCOMPOSITE
HYDROGELS**

Journal:	<i>Journal of Applied Polymer Science</i>
Manuscript ID:	Draft
Wiley - Manuscript type:	Research Article
Keywords:	swelling, hydrogels, nanocomposites, organoclay, biocompatibility

SCHOLARONE™
Manuscripts

Review

**SYNTHESES, CHARACTERIZATION AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY
OF CHITOSAN GRAFTED HYDROGELS AND ASSOCIATED MICA-
CONTAINING NANOCOMPOSITE HYDROGELS**

Supaporn Noppakundilokrat¹, Kittichai Sonjaipanich², Nuttha Thongchul³ and
Suda Kiatkamjornwong^{1*}

¹Department of Printing and Imaging Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn
University, Bangkok, 10330, Thailand. ¹E-mail: *supaporn.n@chula.ac.th*;

^{*1}corresponding author; ^{1*}e-mail: *ksuda@chula.ac.th*; Tel.: +66-2218-5587.

²Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn
University, Bangkok, 10330, Thailand. ²E-mail: *kittichai_sonjai@hotmail.com*.

³Institute of Biotechnology and Genetic Engineering, Chulalongkorn University,
Bangkok, 10330, Thailand. ³E-mail: *Nuttha.T@chula.ac.th*.

SYNTHESES, CHARACTERIZATION AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF CHITOSAN GRAFTED HYDROGELS AND ASSOCIATED MICA- CONTAINING NANOCOMPOSITE HYDROGELS

Abstract

Chitosan (CS) grafted poly[(acrylic acid)-*co*-(2-hydroxyethyl methacrylate)] (CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)) at different molar ratios of AA and HEMA, and the associated nanocomposite hydrogels of CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica were synthesized by radical copolymerization. The grafting positions at the amino or hydroxyl groups in the CS were identified by Fourier transform infrared spectroscopy. CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) hydrogels were intercalated in the mica and the amount of hydrogel insertion did not affect the spacing of the silicate layers in mica. The higher mica loadings produced a rougher surface of the nanocomposite hydrogel. The water absorbency of the CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels decreased with increasing levels of mica loading to a lower level than those of the CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) hydrogels. Both CS-*g*-poly(AA) and CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels exhibited a higher antiproliferative activity against *Staphylococcus aureus* than did the neat CS hydrogel with CS-*g*-poly(AA) revealing a very pronounced minimum inhibition concentration (MIC) of 1.56 mg mL⁻¹. The extent of mica loading in the CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) nanocomposite hydrogels did not affect the MIC (12.5 mg mL⁻¹).

Keywords: Chitosan; Acrylic acid; 2-hydroxyethyl methacrylate; Mica; Nanocomposite hydrogel; Antibacterial property

1. Introduction

Hydrogels are slightly crosslinked hydrophilic polymers that can swell and absorb at least 15 times of their dry weight. The relative density of hydrophilic groups and the degree of crosslinking of the hydrogel are the two main factors that affect the water absorbency of a hydrogel.¹ Chitosan (CS) has found wide applications in the biomedical field, as well as other fields, because of its interesting biological properties, such as biocompatibility, biodegradability, hemostatic activity and bacteriostatic effects. Recently, CS-based hydrogels have been extensively researched and used in a wide field of applications because of their biocompatibility, biodegradability, non-toxicity and antibacterial activity,² as well as that CS is a plentiful, renewable and relatively cheap material. The hydrogels derived from CS grafted with hydrophilic vinyl monomers, such as acrylic acid (AA) or itaconic acid (IA), showed an increased water absorbency compared to CS alone.³⁻⁵ The 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) monomer has long been used in biomedical applications because it improves the graft copolymer biocompatibility.⁶ HEMA monomer is harmful in the dental application if it does not completely polymerize, because it induces DNA damage, apoptosis and cell-cycle delay by the production of reactive oxygen species. However, it was found that the presence of antioxidant and/or CS can decrease the genotoxicity of HEMA monomer.^{7,8} CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) was reported to exhibit good cytocompatibility and hemocompatibility and thus possesses a high potential as an application for wound dressing.³ Suitable wound dressings normally possess an antibacterial activity for protecting the wound from infection, and have a water absorbency of around 25 - 32 times their dry weight so as to be able to remove secretion or pus from the wound.⁹ Bacterial infection is one of the main factors for the development of chronic wounds. Infected wounds may cause trauma and higher

treatment costs. Pathogens frequently associated with wound infections include *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Enterococcus* sp., *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterobacter* sp., *Proteus mirabilis*, *Klebsiella pneumonia*, *Streptococcus* sp., and *Candida albicans*. *S. aureus* is the most commonly found human pathogens which cause wound infections, boils, pustules and other human skin infections.¹⁰ Infection by *S. aureus* is accounted for about 20% frequency of occurrence in burns, wounds, and surgical sites. Due to the above mentioned, any developed wound dressing materials should therefore possess an inhibitory effect on the most frequently found *S. aureus* in wounds.

Generally, the gel strength of a bio-absorbent is naturally rather weak and this unfortunately limits its useful applications. To improve the gel strength, thermal and inherently antibacterial properties of CS and/or grafted CS, clay minerals, such as montmorillonite,¹¹ rectorite^{12,13} and sepiolite,¹⁴ have been used as a filler incorporated into the CS to produce CS/nanocomposite hydrogels. Wang et al.¹⁵ found that the antibacterial activity against *S. aureus* of CS/rectorite nanocomposite film was better than that of the neat CS film. This result agreed with the research reporting that clay minerals alone did not destroy bacteria, but they could adsorb and kill bacteria when the antimicrobial materials were intercalated into silicate layers.¹⁶

Mica is a clay mineral known as a 2: 1 phyllosilicate and its general formula is $AM_{2-3}T_4O_{10}X_2$, where A is usually Na, K or Ca. The M can be Fe, Al and Mg; T is Si and/or Al and X is (OH), O, Cl and F.¹⁷ It is composed of two-dimensional layers of an edge-shared octahedral sheet that is fused to form two tetrahedrals by the shared oxygen ions of one octahedral sheet and two tetrahedral sheets.¹⁸ Mica showed the antimicrobial activity, but it has a tendency of cytotoxicity with a larger platelet size than that of montmorillonite.¹⁹ Nanosilicate platelet of montmorillonite has a low

cytotoxicity with antibacterial activity.^{19,20} However, only a few research reports on CS/mica nanocomposite hydrogels are available, leaving its potential suitability for many applications, including as a wound dressing material, unknown. Therefore, the synthesis and characterization of grafted CS/mica nanocomposite hydrogels was the main aim of this research. The effects of the reaction parameters on the morphology, water absorption and antibacterial activities of the resultant hydrogels were investigated.

2. Experimental

2.1 Materials

CS with a viscosity average molecular weight of $57,000 \text{ g mol}^{-1}$ and an 85% deacetylation degree was purchased from Seafresh Industry Public Co., Ltd. (Bangkok, Thailand). Industrial grade AA and HEMA monomers were kindly supplied by Thai Mitsui Specialty Chemicals Co., Ltd. (Bangkok, Thailand). *N*, *N*'-Methylenebisacrylamide (*N*-MBA) crosslinker and *N*, *N*, *N*', *N*'-tetramethylethylenediamine (TEMED) co-initiator were purchased from Fluka (Buchs, Switzerland). Ammonium persulphate (APS), purchased from Ajax (Australia), was used as the initiator. Swelling mica was purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan). Deionized water, used as the reaction medium, was obtained from an Elga Deionizer (Model LA611, Marlow international, Bucks, U.K.). Sodium ampicillin (drug grade) was purchased from T.P. Drug Laboratories (Bangkok, Thailand). *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) isolate from textile wastewater was provided by the National Center for Genetic Engineering and Biotechnology (NSTDA, Pathum thani, Thailand). Mueller-Hinton Broth (MHB) and Mueller-Hinton Agar (MHA), used for the growth of *S. aureus* were from Difco, New Jersey, USA.

2.2 Syntheses

2.2.1 Synthesis of grafted CS hydrogels

CS (1 g) was added into 30 ml of 2% w v⁻¹ acetic acid solution in a 500-ml four-necked round-bottom flask with a mechanical stirrer (Ika RW 28, IKA[®] Werke GmbH & Co. KG, Staufen Germany), assembled with a half-moon shaped Teflon blade paddle and a condenser. The mixture was stirred for 30 min at room temperature and then heated at 60 ± 2°C under nitrogen gas which was fed constantly through the gas inlet at 10 ml min⁻¹ for 30 min. APS (0.01-0.15 g) was then added and stirred for 10 min, followed by the sequential addition of either AA or HEMA or both and *N*-MBA (0.01 - 0.15 g) to the desired final concentration and stirred for 5 min. Finally, TEMED was added (0.01 - 0.4 g) to the mixture and stirred at 250 rpm for another 60 min. The reaction was then cooled down to room temperature and adjusted to pH 8 by 1 M sodium hydroxide solution. The product was dewatered with acetone, cut into pieces of approximately 1 x 1 cm square and dried in an oven at 50°C for 24 h. The dried product was extracted with an excess amount of methanol in a Soxhlet apparatus for 24 h to remove the unreacted components and obtain the CS grafted polymer (e.g. CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)). The extracted product was dried in the oven at 50°C for 24 h, milled and sieved through a 100 mesh sieve to obtain the hydrogel particles in the range of 50 - 100 mesh (200 - 400 micrometers).

2.2.2 Synthesis of CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels

The desired amount of mica was dispersed in the mixture of AA and HEMA monomers for 60 min by stirring at 250 rpm with a magnetic stirrer. CS (1 g) was dissolved in 30 ml of 2% v v⁻¹ solution of acetic acid, and then added into a 500-ml four-necked round-bottomed reaction flask equipped with the mechanical stirrer and a

condenser. The reactor was then immersed in a temperature controlled water bath, stirred at 250 rpm under a constant nitrogen gas fed through the gas inlet tube for 30 min before APS (0.1 g) was added and stirred for 10 min. The well-dispersed mica suspension was added into the solution of CS and APS, stirred at 250 rpm and heated to $60 \pm 2^\circ\text{C}$ under the nitrogen gas circulation for 30 min before *N*-MBA (0.1 g) was then added and stirred for 5 min. Finally, TEMED (0.4 g) was added and stirred for another 60 min. The polymerization product was cooled down and the product was obtained by the same procedure as described above for the grafted CS hydrogels.

2.3 Grafting ratio and efficiency of the grafted CS hydrogels by acid hydrolysis

The grafted CS hydrogel (0.5 g) was dissolved in 50 ml of 1 M HCl in a 125-ml Erlenmeyer flask which was assembled with a condenser and refluxed at 120°C for 2 h. After the acid hydrolysis, the remaining solid (grafted copolymer) was filtered, dried and weighed. The filtrate was neutralized to pH 7 by 1 M sodium hydroxide solution and then precipitated by ethanol. The precipitate was filtered and dried at room temperature for 24 h to obtain its dry weight. Finally, the filtrate from the precipitation step was evaporated to remove the residual solvent. The white solid was dried at room temperature and weighed. The remaining solid and precipitate after acid hydrolysis were investigated for functional groups by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR; model Tensor 27, Billerica, USA) using KBr pellets. The grafting ratio, grafting efficiency and homopolymer content were calculated from Equations (1) - (3):²¹⁻²³

$$\% \text{ grafting efficiency} = \frac{\text{Weight of remaining solid after acid hydrolysis} \times 100}{\text{Weight of homopolymer} + \text{Weight of grafted copolymer}} \quad (1)$$

$$\% \text{ grafting ratio} = \frac{\text{Weight of remaining solid after acid hydrolysis} \times 100}{\text{Weight of precipitate from ethanol}} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ homopolymer} &= \frac{\text{Weight of grafted CS hydrogel before Soxhlet} \\ &\quad \text{extraction} - \text{weight of grafted CS hydrogel after Soxhlet} \\ &\quad \text{extraction}}{\text{Weight of grafted CS hydrogel before Soxhlet} \\ &\quad \text{extraction}} \end{aligned} \quad (3)$$

2.4 Identification of functional groups of grafted CS hydrogels and CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels

The functional groups of mica, the grafted CS hydrogels and grafted CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels were characterized by FT-IR.

2.5 Characterization of the grafted CS hydrogels and CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels

The surface morphologies of the mica, and the grafted CS and grafted CS/mica nanocomposite hydrogels were photographed on a scanning electron microscope (SEM, model JSM-5410LV, Tokyo, Japan) without prior cross sectioning. Each sample was fixed on an aluminum stub and coated with gold. X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were recorded using Bruker AXS (model D8 Discover, Bruker AXS Munich, Germany) with Cu radiation, voltage of 40 kV, a current of 40 mA and scanned from 1 - 35° with a scanning rate of 0.02° min⁻¹. The transmission electron micrographs (TEM) were taken on JOEL (JEM-2100, Jeol Ltd., Tokyo, Japan).

2.6 The effect of the reagent contents on water absorbency of grafted CS hydrogels and CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels

The water absorbencies of the grafted CS hydrogel and the grafted CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels were carried out with distilled water at room temperature in a closed system to minimize water evaporation. Distilled water (200 ml) was added to 0.1 g of the dry grafted hydrogels or the nanocomposite hydrogels. The hydrogel was swollen to equilibrium for 24 h and the swollen gel was then filtered through a 100-mesh aluminum screen sieve for 2 h. The water absorbency was determined for at least three replications for each synthesized product by Equation (4):

$$\text{Water absorbency } (Q) = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \quad (4)$$

where W_s is the weight of swollen hydrogels or nanocomposite hydrogels (g) and W_d is the weight of the dry hydrogels or nanocomposite hydrogels (g).

2.7 Antibacterial activity

2.7.1 Turbidity method

The CS, CS-*g*-poly(AA), CS-*g*-poly(HEMA) and CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) hydrogels, and the CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels, each weighing 250 mg, and distilled water were sterilized by UV radiation for 1 h prior to the test.

The diluted stock culture of *S. aureus* was adjusted to 0.5 units by sterile deionized water. The *S. aureus* suspension (2.5 ml) was inoculated into 47.5 ml of sterile Mueller-Hinton Broth (MHB) in a 250 ml sterile Erlenmeyer flask. For each hydrogel type, the sterile sample (250 mg) was then added to the *S. aureus* suspension in MHB media and incubated at 37°C while being shaken at 250 rpm. At every two hours a 50 ml aliquot was harvested and the swollen gel removed by filtration through

filter paper no. 1 (Schleicher & Schuell, Whatman, Kent, U.K.) prior to measuring the OD_{610 nm} of the filtrate as a measure of the growth of *S. aureus* using a spectrophotometer (Spectronic 21, Bausch & Lomb Inc., Rochester, New York, U.S.A). The OD results of the growth with or without the hydrogel were plotted versus time to obtain the bacterial growth profiles. The culture time at which the antibacterial activity of the grafted CS hydrogel was found to be maximal by the optical density measurement was used to evaluate the total replication competent (viable) bacterial number using the total plate count method (see section 2.7.2. below) so as to calculate the mean colony-forming units per milliliter (CFU ml⁻¹), and from this the relative degree of inhibition of bacterial proliferation can be obtained.

2.7.2 Total plate count method

The six and eight hour old *S. aureus* cultures in MHB were diluted with sterile deionized water to 10⁸ - 10⁹ CFU ml⁻¹ and then 100 µl aliquots of each diluted *S. aureus* suspension were spread on each MHB plate. The plates were incubated for 24 h at 37°C where upon the number of viable bacteria was counted. Mean CFU ml⁻¹ and the relative inhibition were calculated by Equations (5) and (6), respectively. The negative control was the sterilized *S. aureus* cultured in MHB.

$$CFU / ml = \left(\frac{\text{mean numbers of counted colonies}}{\text{amount of dilute } S.aureus \text{ for spread plate (ml)}} \right) \times \text{dilution factor} \quad (5)$$

$$\text{Relative inhibition} = 100 - \left(\frac{CFU / ml \text{ of the sample}}{CFU / ml \text{ of negative control}} \right) \times 100 \quad (6)$$

2.7.3 Minimum inhibition concentration (MIC)

The antibacterial activity was determined in terms of the minimum inhibition concentration (MIC). The diluted stock culture of *S. aureus* was adjusted to 0.5 A₆₁₀ units by sterile deionized water and 100 µl was inoculated into 4.9 ml of sterile MHB in a 10 ml test tube. The hydrogels, each evaluated at the five concentrations of 0, 3.12, 6.25, 12.5 and 25 mg ml⁻¹, were added to the 0.01 A₆₁₀ unit suspensions of *S. aureus* (see above) in sterile MHB. The cultures were then incubated at 37°C with shaking at 120 rpm for 24 h. The mean CFU ml⁻¹ of each sample tested were measured by the total plate count method as above and the experiment was performed in triplicate. The MIC was thus determined from the derived CFU ml⁻¹ and statistical significance (ANOVA) was accepted at the 99% significant level or $\alpha = 0.01$.

3. Results and discussion

3.1 Characterization of the grafted hydrogels

3.1.1 Grafted CS hydrogels

The spectrum of the CS hydrogel (Figure 1(a)) shows the characteristic amino group peaks at 3428 cm⁻¹ for N-H stretching, 1640 cm⁻¹ for the C=O stretching of amide I,²⁴ 1594 cm⁻¹ for the N-H bending of amide II, 1381 cm⁻¹ for the -NHCO stretching of amide II²⁵ and 1253 cm⁻¹ for C-N stretching.²⁶ The characteristic peaks of the saccharide structure in CS exhibit at 1152 cm⁻¹ for the bridge O stretching,^{23,27} and 1085 cm⁻¹ and 1031 cm⁻¹ for the C₃-OH and C₆-OH stretching, respectively.²⁵ In addition, the absorption peak at 1420 cm⁻¹ is the O-H and C-H vibration which indicates the presence of a hydroxyl group.²⁴ The peak of C-H stretching appears at 2921 and 2864 cm⁻¹.²⁷

The CS-*g*-poly(AA) hydrogel spectrum (Figure 1(b)) shows a new absorption peak at 1724 cm^{-1} assigned to C=O stretching of the carboxyl group from the grafted poly(AA) part,²⁷ which was shifted from the peak at 1713 cm^{-1} of the carboxyl group of poly(AA). In addition, the new absorption peaks at 1563 cm^{-1} and 1402 cm^{-1} are ascribed to asymmetric and symmetric stretching of the carboxylate anion of poly(AA) in the CS-*g*-poly(AA) hydrogel.³ The absorption peak at 1594 cm^{-1} , assigned to N-H bending of CS, disappeared in the CS-*g*-poly(AA) hydrogel. Thus, the NH_2 group is grafted in the CS backbone.²⁸ Moreover, the characteristic peaks of the saccharide structure of CS in the CS-*g*-poly(AA) hydrogel was shifted to 1065 cm^{-1} and 1019 cm^{-1} ($\text{C}_3\text{-OH}$ and $\text{C}_6\text{-OH}$ stretching) and the peak of O-H bending at 1420 cm^{-1} disappeared (Figure 1(b)). From these results, the poly(AA) chains were confirmed to be grafted at both the NH_2 and OH sites on the CS backbone.

The CS-*g*-poly(HEMA) spectrum (Figure 1(c)) shows an absorption peak at 1730 cm^{-1} , assigned to C=O asymmetric stretching, which indicates the presence of the ester carbonyl group of poly(HEMA),³ and a new absorption peak at 746 cm^{-1} that is attributed to the CH_2 rocking of the poly(HEMA) moiety.²⁹ The absorption peak of N-H stretching of CS also disappeared. Thus, the NH_2 group of CS had been reacted in the graft polymerization.²⁸ The characteristic peaks of the saccharide structure of CS in the CS-*g*-poly(HEMA) hydrogel were shifted to 1069 cm^{-1} and 1021 cm^{-1} ($\text{C}_3\text{-OH}$ and $\text{C}_6\text{-OH}$ stretching) and the CS O-H bending peak at 1420 cm^{-1} disappeared. Thus, the poly(HEMA) was grafted at both NH_2 and OH sites on the CS backbone as well.

The CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) hydrogel spectrum (Figure 1(d)) shows the absorption peak at 1722 cm^{-1} that is assigned to the C=O asymmetric stretching and so indicates the presence of the ester carbonyl group of the poly(HEMA) moiety,³ and

a new absorption peak at 753 cm^{-1} that is attributed to the CH_2 rocking of the poly(HEMA) moiety.²⁹ In addition, it also shows peaks at 1585 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ asymmetric stretching) and 1402 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ symmetric stretching) of the carboxylate anion in the poly(AA) moiety.³ Moreover, the characteristic peaks of the saccharide structure of CS in the CS-g-poly(AA-co-HEMA) hydrogel (Figure 1(d)) shifted to 1074 and 1021 cm^{-1} ($\text{C}_3\text{-OH}$ and $\text{C}_6\text{-OH}$ stretching) and the peak of O-H bending at 1420 cm^{-1} (Figure 1(a)) disappeared (Figure 1(d)). Thus, poly(AA-co-HEMA) was also grafted at both the NH_2 and OH sites on the CS backbone.

3.1.2 CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels

The FT-IR spectrum of mica is shown in Figure 1(e). It shows a peak of O-H stretching at $3600 - 3400\text{ cm}^{-1}$ that indicates the presence of the hydroxyl group. The absorption peaks at 2924 and 2852 cm^{-1} are attributed to the C-H stretching of the organic part and indicate that the mica used is synthetic mica. It also shows the absorption peaks of H-O-H bending of water at 1637 and 1620 cm^{-1} ,³⁰ and Si-O and Al-O stretching peaks at 1016 and 473 cm^{-1} .³¹

The FT-IR spectra of CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels, containing mica at 7, 10 or 15% w w⁻¹ of the monomer, are shown in Figure 1(f-h), respectively. In comparison with the spectra of mica (Figure 1(e)), the characteristic peaks of CS are shifted to 1636 and 1389 cm^{-1} , whilst the characteristic peaks of poly(AA-co-HEMA) are also shifted to 1724 , 1572 , 1404 and 754 cm^{-1} . In addition, new absorption peaks appear at 473 , 469 and 467 cm^{-1} (Figure 1(f-h), respectively), all of which are attributed to the Al-O stretching of mica. The intensity of the absorption peak at 1016 cm^{-1} (Si-O stretching) increased with increasing mica loadings in the CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels, which

indicates the existence of mica in the CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) nanocomposite hydrogel. Based on these FT-IR data, the AA or HEMA group is grafted at the OH group of the C-6 position and/or the amino group of CS. The FT-IR peaks in the spectra further confirmed that CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels with various loadings of mica were successfully synthesized.

3.2 The grafting performance of grafted CS hydrogels

Analysis of the acid hydrolysis suggests the grafting ratio of the CS-*g*-poly(AA) hydrogel (87%) is lower than that of the CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) (269%) and CS-*g*-poly(HEMA) hydrogels (343%). However, the grafting ratios of CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) and CS-*g*-poly(HEMA) hydrogels were calculated from the weight differences because a poly(HEMA) C=O peak at 1710 and 1722 cm⁻¹ is still observed. Thus, at least some poly(HEMA) is still incorporated in the precipitate after acid hydrolysis, it means that the acid hydrolysis of the CS-*g*-poly(HEMA) was not completed. In comparison with the amount of CS, a greater amount of HEMA was used and so HEMA can generate an interpenetrate polymer network (IPN) hydrogel³² on the CS backbone. This result reflects the high grafting ratio as expected. The grafting efficiency of CS-*g*-poly(AA), CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) and CS-*g*-poly(HEMA) hydrogels is 93, 94 and 96%, respectively. The amount of homopolymer normally generated during graft polymerization and the homopolymer chains could form the IPN chains. Therefore, the amount of homopolymer cannot be derived directly just from the Soxhlet extraction and acid hydrolysis. Therefore, the amounts of free poly(AA), poly(AA-*co*-HEMA) and poly(HEMA) found are only 3, 5 and 3%, respectively, which are considered to be quite small, and would probably have been incorporated as the IPN in the polymeric hydrogels.

3.3 Surface morphology

The surface morphologies of the CS, mica, CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) hydrogel and CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels with 5 to 15% (w w⁻¹ of the monomer) mica loadings are shown as the representative SEM micrographs in Figure 2. The relatively smooth surface of the CS hydrogel and the flat sheets of mica at approximately 1 - 3 micrometers along with their aggregated state is clearly visible (Figure 2(a,b)). The surface of the CS-*g*-poly(AA) hydrogel (see Figure 2(c)) exhibits the larger porous structure in many areas than those of CS-*g*-poly(HEMA) (see Figure 2(d)) and CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) hydrogel (see Figure 2(e,f)). The surface morphology of the CS-*g*-poly(HEMA) hydrogel shows a gel network surrounded by a wide spread of uniformly distributed micro-pores and this is especially regular on the surface of the CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) hydrogel (Figure 2(d)). The CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) hydrogel surface exhibits further a nano-porous structure (Figure 2(e,f)).

The internal morphologies of the CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica nanocomposites containing 5 - 15% w w⁻¹ mica of the monomer (Figure 2(g-j)) are slightly different from those of the mica-free CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA). It is seen that the higher the mica loading, the more the surface roughness increased and that the mica flakes are imbibed in the inner areas of the gel. When the mica loadings were high, they were agglomerated, aggregated, resided, deposited and covered the whole polymer surface. Based on these results, CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels are confirmed to have been successfully synthesized. One must state that no residual HEMA was retained in the resulting hydrogels because no indication of the double bonds peaks was found in the IR spectra because many extractions of the unused materials were made in solvent.

3.4 XRD and TEM analyses

The XRD pattern of the CS hydrogel (Figure 3(a)) shows the 2-theta of CS at 10.53° and 19.93° , which corresponds to the hydrated crystals of low crystallinity of the form I and crystallinity of the form II, respectively.^{33,34} The XRD pattern of CS-g-poly(AA), CS-g-poly(HEMA) and CS-g-poly(AA-co-HEMA) exhibit the broader and weaker peaks at 20.19° , 18.49° and 20.31° , respectively, whereas the 2-theta at 10.53° of all these three CS grafted hydrogels disappeared. These indicated that the crystallinity of the grafted CS was dramatically decreased. Changes in the intensity of the peaks at approximately 20° relate to different packing of the chains and/or different hydrogen bonding networks in the grafted CS.³⁵ Thus, the introduction of AA and/or HEMA chains onto the surface of the CS causes the breakdown of its crystallinity. These results confirmed that the grafting of polymer onto the CS chain occurred.^{33,34,36} The XRD patterns of mica revealed 2-theta values of 7.13° and 9.22° that correspond to a basal spacing of 13.58 and 9.58 Å, respectively. The XRD patterns of the CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogel reveal that the 2-theta value of mica in the nanocomposite hydrogels were shifted towards a lower angle (6.27°) and that the interlayer spacing of mica increased by 1.7 Å compared with that of the swelling mica. This confirms that intercalation had taken place and that the CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels are intercalated composites with more spacing in the silicate layers.³⁷ In addition, it also shows that increasing the mica loadings from 5 to 15% (w w⁻¹ based on the weight of monomer) does not affect the intercalated structure of the CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels but rather they exhibit the same basal spacing. These results agree well with the previous report of Wang and coworkers.¹²

Representative TEM micrographs of the CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels with mica loadings of 5, 7, 10 and 15% w w⁻¹ of the monomer are shown in Figure 4. The dark lines in Figure 4 belong to the mica structure and the bright area is the grafted chitosan matrix. All the TEM micrographs of nanocomposite hydrogels revealed that the distance between the two adjacent dark lines, the spacing of the two silicate layers, results in an intercalated structure. Indeed, parts of the silicate layer can be seen in Figure 4(a-d). The results of the TEM analysis are consistent with the XRD data (Figure 3), and support that CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels have an intercalated structure and no significant if any level of an exfoliated structure.

3.5 Equilibrium water absorbency

3.5.1 Effect of monomer type (AA or HEMA) on the properties of the grafted CS hydrogels

The equilibrium water absorbency of CS alone was rather low but was significantly affected by the copolymerization with AA, but not with HEMA (Table 1). CS-*g*-poly(AA) had ten-fold higher water absorbency, whereas the water absorbency of the CS-*g*-poly(HEMA) was not significantly different to that for CS alone (Table 1). The water absorbency of the CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) decreased ~1.2- and 3.2-fold as the AA: HEMA ratios decreased from 3:1 to 1:1 and 1:3, respectively (Table 1). That the water absorbency of CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) increased as the content of AA increased is due to the increase in the density of hydrophilic groups from the carboxylic acid contents,³⁸ which then provides a greater repulsion of the anionic portion allowing for the expansion of the polymer chains. This also then explains the increased water absorbency of the CS-*g*-poly(AA)

hydrogels over that of the CS hydrogels. On the other hand, CS-*g*-poly(HEMA) had very low water absorbency because HEMA is not as polar as AA but rather has a rather rigid chain due to the methacrylate substituent group. The longer chain of the poly(HEMA) hydrogel thus is likely to have resulted in more molecular entanglements that limited the chain expansion³⁹ and caused the water absorbency of the CS-*g*-poly(HEMA) hydrogel to decrease. Thus, although CS-*g*-poly(HEMA) would be unlikely to be beneficial to intercalate with mica, the HEMA moiety is more compatible with human cells than the other types of monomer moieties.

3.5.2 Effect of mica loading

The equilibrium water absorbency of the CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) hydrogel at a 1:1 AA: HEMA molar ratio was ~5.4- and 5-fold higher than that of CS or CS-*g*-poly(HEMA), respectively, but almost half that of the CS-*g*-poly(AA) hydrogel (Table 1). The addition of mica at 5, 7 or 10% (w w⁻¹ of monomer) caused a 1.2-fold drop in the equilibrium water absorbency from that seen with the mica-free CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA) hydrogel, but did not vary significantly between the three different mica loading levels (Table 1). In contrast, when the mica loading was increased to 15% w w⁻¹ of monomer, the water absorbency was significantly decreased a further 1.3-fold compared to that seen with the 5 – 10% w w⁻¹ mica loaded CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA), or 1.54-fold less than that for the mica-free CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA). This is because the polymer chains were inserted into the spacing between the silicate layers of mica and so the polymer chains were restricted in these limited spaces and so less able to expand. Another reason could be the degree of rigidity of the nanocomposite hydrogel that is induced by the mica. This also supports the notion that the structure of this nanocomposite hydrogel was intercalated.

3.6 Antibacterial activity

Particle sizes of the CS, CS-g-poly(AA-co-HEMA) hydrogels and CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogel were in the range of 200 - 400 μm by the sieve size 50-100 mesh which is anticipated to have an important effect on the bacterial growth inhibition.⁴⁰ This was therefore evaluated using a co-culture of *S. aureus* with each hydrogel type and evaluating the bacterial growth relative to the control culture by measuring the culture turbidity by absorbance (after removal of the hydrogel by filtration), and by total plate counts of replication competent ("viable") cells, over a 24 h time period.

3.6.1 Turbidity method

This well used method assumes that the turbidity of a medium solution increases solely due to the increase in the number of bacterial cells. Although this method is easy to perform the bacteria sample must be in a liquid suspension state, and typically it can only be used to detect bacteria in the range of 10^6 to 10^7 bacteria mL^{-1} . Moreover, the measurement of bacterial growth in the lag phase is less accurate and is an indirect measurement that needs a calibration curve, where a direct measurement of bacterial counts must be performed.

The preliminary results of the antibacterial activity testing of the CS-g-poly(AA-co-HEMA) hydrogel, evaluated by measuring the optical density at 610 nm every 2 h and compared with the negative control (containing only the medium and the gram-positive *S. aureus*), revealed three phases in the growth cycle (Figure 5). The lag phases of *S. aureus* growth in the negative control and in the presence of CS-g-poly(AA-co-HEMA) hydrogel were similar, lasting for 4 h. Then, during the exponential phase, the growth rate of *S. aureus* grown in MHB containing the CS-g-

poly(AA-co-HEMA) hydrogel was lower than that of the negative control during the first 2 h of growth (4 - 6 h of total culture time), but then this growth rate decreased in the control culture from after 6 h up to reaching the start of the stationary phase (12 h), whereas the growth rate did not slow down in the cultures with CS-g-poly(AA-co-HEMA) until 10 - 12 h of total culture time, by which time the total bacterial number (as culture optical density) was slightly higher (1.5-fold) than in the control culture. From 12 – 24 h of total culture time, *S. aureus* in both conditions remained in stationary phase. Thus, the presence of the CS-g-poly(AA-co-HEMA) hydrogel appeared to render a slower early exponential growth rate of *S. aureus* (or to delay it) but did not reduce the final bacterial density reached after 12 – 24 h in the stationary phase. Since we did not count the viable bacteria that are attached to the gel, or wash them out from the gel, then the CS-grafted hydrogels may not be inhibitory at all but rather the bacteria grow attached to the gel surface and so are not in suspension first and only in suspension subsequently after the gel surface is full swollen and thus has the apparent delayed kinetics appearance.

3.6.2 The total Plate count method

The antibacterial activities of sterile sodium ampicillin (positive control), CS and grafted CS hydrogels against *S. aureus* were determined by the total plate count method. The mean CFU ml⁻¹ and the relative inhibition of CS and grafted CS hydrogels are summarized in Table 2. The relative inhibition observed with the CS hydrogel was 2.9-fold greater at 6 h of culture time (early log phase) than that after 8 h of culture (the late log phase). When the CS was grafted with poly(AA), the antibacterial activity was significantly improved 1.53- and 4.23-fold after both 6 and 8 h of culture at 93 and 89% relative inhibition, respectively, because of the

hydrophilicity of poly(AA),⁴¹ and the biological activity of the free amino groups at the C-2 position of the native CS.⁴² The higher antibacterial activities of the CS-g-poly(AA) hydrogel can be caused by the interaction between the negative charges on the bacteria surface with the positive surface of the CS-g-poly(AA). The more positively charged hydrogels could promote bacterial adhesion onto the hydrogel surface and reduce the remaining amount in the free suspension, resulting in a decrease in the bacteria colonies in the liquid medium. It is relevant to note here that the amount (molar ratio) of the AA or HEMA monomers that were grafted onto the CS is almost the same for the three different grafted CS derivatives studied here.

It was anticipated that the pores on the CS-g-poly(AA) hydrogel surface would improve the ability to capture bacteria. Although, the relative inhibition of the CS-g-poly(AA-co-HEMA) hydrogel would be higher than that of CS, because of the hydrophilicity resulting from the carboxyl group of poly(AA), the surface of the CS-g-poly(AA-co-HEMA) hydrogel is much rougher than the ungrafted CS hydrogel surface, which may increase bacterial adhesion sites and result in a higher antibacterial activity in the CS-g-poly(AA-co-HEMA) hydrogel than that of the CS. However, the relative inhibition of the CS-g-poly(AA-co-HEMA) hydrogel was found to actually be 1.35- and 3.3-fold lower than that of the CH-g-poly(AA) hydrogel in the early (6 h) and late (8 h) log phases, respectively. This is likely to be due to the decreased hydrophilicity of the HEMA moiety.⁴¹ Thus, graft copolymerization of CS with a 1:1 molar ratio of AA: HEMA can delay (or inhibit) the growth of *S. aureus* in the early exponential phase.

The antibacterial activity of the CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels are summarized in Table 2. The relative inhibition of CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels having mica loadings at 7 and

10% w w⁻¹ of the monomer was slightly higher (1.3- and 1.11-fold) at a culture time of 6 h than that of the CS and CS-g-poly(AA-co-HEMA) hydrogel, respectively. This finding is in agreement with those reported by Wang et al.¹⁵ However, CS-g-poly(AA-co-HEMA) exhibited higher relative inhibition against *S. aureus* growth by 1.2- and 1.1-fold comparing with 10 and 7% w w⁻¹ mica loading, respectively, at 8 h of culture. Increasing the mica loading to 15% w w⁻¹ of the monomer significantly decreased the apparent antibacterial activity 2.03- and 2.13-fold of that seen with no mica addition, and 2.25- and 1.9-fold of that seen with a 7% w w⁻¹ mica loading after 6 and 8 h of culture, respectively. This result agreed quite well with Meng et al.,¹⁶ finding that CS intercalated mica hydrogels could kill more bacteria than the neat CS or the clay minerals.

Nanocomposite hydrogels can generate a larger surface area to absorb more bacterial colonies and so give a greater chance to increase the antibacterial activity through interactions between the positive charges of the CS hydrogel and the negative charges on the cytoplasmic cell membrane of the bacteria.^{15,42} In addition, *S. aureus* does not have an outer membrane to prevent the influx of foreign molecules⁴² and so it can be inhibited more easily. However, the higher mica loading at 15% w w⁻¹ of the monomer revealed a significantly decreased level of relative inhibition of *S. aureus* growth. This might be because the higher mica content screens and prevents the polymer chains from adhering with the bacteria to trigger the antibacterial activity.

3.6.3 Minimum inhibition concentration (MIC)

The MIC obtained for the CS-g-poly(AA) at 1.56 mg ml⁻¹ against the 0.01 A₆₁₀ Units of *S. aureus* cultured in MHB for 24 h (i.e. to the late stationary phase) at room temperature was 16- and >16-fold better than that of CS and CS-g-poly(HEMA),

respectively (Table 3). These MICs agree with that of viable counts and relative inhibition of *S. aureus* in the log phase of growth (Table 1). The extent of the water absorbency and acidity of the hydrogels plays influencing roles as described in the total plate count method for the MIC result. The more the hydrogel expanded, the higher the number of colonies of *S. aureus* that could be trapped and inhibited through the diffusion effect by water in the hydrogel. The higher acidic moiety of the CS-g-poly(AA) hydrogels, which carry a higher positive charge, may enhance the inhibitory effect with CS. It is worth noting that the presence of the COO^- group in the poly(AA) containing hydrogels (CS-g-poly(AA) and CS-g-poly(AA-co-HEMA)) becomes a major driving force for bacterial adhesion in the positively charged CS. AA in the feed is a key factor governing the antibacterial property in the resulting hydrogel and nanocomposites hydrogels. The high MIC value for the CS-g-poly(HEMA) was potentially caused by the proposed semi-IPN structure and the rigid conformation of poly(HEMA) chains grafted onto the CS backbones.

Surprisingly, the CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels with mica loadings of 5, 7, 10 and 15% w w⁻¹ of the monomer had the same MIC values as each other and as that for the CS-g-poly(AA-co-HEMA) hydrogel (Table 3). This correlates with the almost constant water absorbency observed for the CS-g-poly(AA-co-HEMA) and the CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels regardless of the mica loadings but relatively lower water absorbency at 15% w/w. Likewise, a much higher concentration of CS (25 mg ml⁻¹) or CS-g-poly(HEMA) (>25 mg ml⁻¹) or CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels (12.5 mg ml⁻¹) is required for inhibiting *S. aureus* after 24 h of incubation.

Typical SEM micrographs of *S. aureus* cells cultured for 24 h in the MHB media alone (negative control), and in the various grafted CS copolymer and CS-g-

poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels are shown in Figure 6. Since the positive control in the total plate count did not produce any viable cells, then the positive control in MIC was not performed. The normal roundish-shapes of *S. aureus* cells were evident when cultured in the MHB media alone and also as adhered on the surface of mica (Figure 6(a,b), respectively). However, the cell walls of some of the *S. aureus* in or on the CS-g-poly(HEMA) and CS-g-poly(AA-co-HEMA) hydrogels after culture for 24 h were destroyed to give open cells (Figure 6(c) as shown in Figure 6(d)). Moreover, of the *S. aureus* cells that were adsorbed and immobilized on the surface and in the pores of the CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels, some had distorted shapes and were destroyed to give fractured cell walls and these were randomly distributed in the hydrogel matrix (Figure 6(e-h)).

Although the water absorbency of the nanocomposite hydrogels was relatively lower than that of the grafted CS hydrogel, the hydrogels had larger surface area to absorb more bacterial colonies.¹⁵ With this compensation, the MIC values of nanocomposite hydrogels are not different from that of the grafted CS hydrogel. Thus, CS-g-poly(AA-co-HEMA) hydrogel or CS-g-poly(AA-co-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels were at an equilibrium condition and gave similar MIC values.

The MIC values and SEM micrographs support that the mica content in the grafted CS hydrogel did not influence the antibacterial activity. On the other hand, the different results from the plate count method are caused by the absorbance assays undertaken in the mid- and late-log phases of growth at 6 and 8 h, respectively, whilst the MIC was evaluated at a late stationary phase (24 h). The different culture times could have resulted in different cell numbers due to different chances of cell adsorption by the nanocomposite hydrogels, as well as growth and death rates

4. Conclusion

CS was used to graft with AA and/or HEMA to give the grafted-CS hydrogels. CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels were synthesized at different mica loadings and all hydrogels were characterized by FT-IR spectroscopy, SEM, XRD, TEM and equilibrium water absorbency. FT-IR spectroscopy indicated that the CS was grafted at the NH₂ and OH sites on the CS backbone. The water absorbency of the CS-*g*-poly(AA) hydrogel was the highest whilst those of CS and CS-*g*-poly(HEMA) were the lowest. The CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels had an intercalated structure, as revealed by XRD and TEM analyses.

At the fixed 1:1 molar ratio of AA: HEMA, the extent of water absorbency of the nanocomposite hydrogels was constant at 5, 7 and 10% (w w⁻¹ of the monomer) mica loading but slightly decreased at 15% w w⁻¹ mica loading. The CS-*g*-poly(AA) hydrogel can inhibit the early-to-mid-log phase growth of *S. aureus* up to 93% with a MIC value as low as 1.56 mg ml⁻¹. For the CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels, the relative inhibition was very similar (at ~81%) with mica loadings of 5, 7 and 10% w w⁻¹ of the monomer, but abruptly decreased at a 15% w w⁻¹ mica loading. Regardless of the mica loading levels in the CS-*g*-poly(AA-*co*-HEMA)/mica nanocomposite hydrogels, the MIC value at the late stationary phase was constant at 12.5 mg ml⁻¹. The CS-*g*-poly(HEMA) had a greater MIC (>25 mg ml⁻¹) than CS (25 mg ml⁻¹). Several possible explanations for the different inhibitory activities against *S. aureus* are discussed, but await further research for clarification.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from the Thailand Research Fund under the Research Team Aided Program Contract no. RTA5080004. Partial financial support from the Graduate School, Chulalongkorn University is acknowledged. The provision of research facilities by the Imaging Polymer Laboratory of Chulalongkorn University's Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science is highly appreciated. English edition by the Publication Counselor Unit of the Research Division, Faculty of Science, Chulalongkorn University, and fruitful suggestion provided by Dr. Robert Butcher are highly appreciated.

References

1. Devine, D. M.; Higginbotham, C. L. *Eur Polym J* 2005, 41, 1272.
2. Rinaudo, M. *Prog Polym Sci* 2006, 31, 603.
3. Dos Santos, K. S. C. R.; Coelho, J. F. J.; Ferreira, P.; Pinto, I.; Lorenzetti, S.G., Ferreira, E. I.; Higa, O. Z.; Gil, M. H. *Int J Pharm* 2006, 310, 37.
4. Mahdavinia, G. R.; Pourjavadi, A.; Hosseinzadeh, H.; Zohuriaan, M. J. *Eur Polym J* 2004, 40, 1399.
5. Jalal Zohuriaan-Mehr, M. *Iran Polym J* 2005, 14, 235.
6. Carenza, M. *Int J Radiat Appl Instrum C Radiat Phys Chem* 1992, 39, 485.
7. Schweikl, H.; Hartmann, A.; Hiller, K-A.; Spagnuolo, G.; Bolay, C.; Brockhoff, G.; Schmalz, G. *Dent Mater* 2007, 23, 688.
8. Pawlowska, E.; Poplawski, T.; Ksiazek, D.; Szczepanska, J., Blasiak, J. *Mutation Res* 2010, 696, 122.