

การพัฒนาไมโครบีดส์ไฮโดรเจลกักเก็บสารออกฤทธิ์ด้วยพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์ผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยผกผัน

นางสาวณัฐกฤตา ภิลัยวรรณ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
ปีการศึกษา 2568

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

การพัฒนาไมโครบีดส์ไฮโดรเจลกักเก็บสารออกฤทธิ์ด้วยพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์ผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยผกผัน

นางสาวณัฐกฤตา ภิลัยวรรณ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตร
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
ปีการศึกษา 2568
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ



ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

เรื่อง การพัฒนาไมโครบีดส์ไฮโดรเจลกักเก็บสารออกฤทธิ์ด้วยพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์ผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยผกผัน

โดย นางสาวณัฐกฤตา ภิลัยวรรณ

ได้รับอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

---------- คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ จันทร์วิพัฒน์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

---------- ประธาน

(รองศาสตราจารย์ ดร.พันธ์ญา สุนินทบูรณ์)

---------- อาจารย์ที่ปรึกษา

(รองศาสตราจารย์ ดร.สมิทธิชัย สียางนอก)

---------- กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.สุกัญญา เทพวาที)

---------- กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิศาลักษณ์ ตรงศิริวัฒน์)

ชื่อ : นางสาวณัฐกฤตา ภิลัยวรรณ
ชื่อวิทยานิพนธ์ : การพัฒนาไมโครบีดส์ไฮโดรเจลกักเก็บสารออกฤทธิ์ด้วยพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์ผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยผกผัน
สาขาวิชา : เคมีอุตสาหกรรม
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รองศาสตราจารย์ ดร.สมิทธิชัย สียางนอก
ปีการศึกษา : 2568

บทคัดย่อ

ผลิตภัณฑ์ดูแลส่วนบุคคลและเครื่องสำอางจำนวนมากมีส่วนผสมของไมโครพลาสติกในรูปของไมโครบีดส์ ซึ่งเป็นอนุภาคขนาดเล็กที่สามารถหลุดรอดจากระบบบำบัดน้ำเสียและสะสมในสิ่งแวดล้อม ส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศในระยะยาว แม้ในปัจจุบันจะมีการตระหนักถึงปัญหาดังกล่าวและมีมาตรการจำกัดการใช้ไมโครพลาสติกในหลายประเทศ แต่ยังคงมีความจำเป็นในการพัฒนาวัสดุทดแทนที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์ไมโครบีดส์ชนิดไฮโดรเจลจากพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์–กรดอะคริลิก โดยใช้กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยผกผัน และศึกษาผลของปัจจัยการสังเคราะห์ที่มีต่อสมบัติของไมโครบีดส์ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว ปริมาณสารเชื่อมขวาง และอัตราส่วนของมอนอเมอร์ โดยพิจารณาผลต่อขนาดอนุภาคและพฤติกรรมการบวมตัว ผลการทดลองพบว่า ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน เมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด Span 80 ที่ความเข้มข้นร้อยละ 6 และปริมาณสารเชื่อมขวาง 3.90 มิลลิโมล อัตราส่วนโมโนเมอร์อะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิกที่ 8:2 ไมโครบีดส์ที่ได้มีสมบัติที่เหมาะสมและคาดว่าสามารถพัฒนาเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุขัดผิวหน้า รวมถึงมีศักยภาพในการกักเก็บสารออกฤทธิ์ และช่วยลดการสะสมของไมโครพลาสติกในสิ่งแวดล้อม

(วิทยานิพนธ์มีจำนวนทั้งสิ้น 74 หน้า)

คำสำคัญ : การบวมตัวของไฮโดรเจล พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยผกผัน ไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

_____ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Name : Miss Nutthakritta Philaiwan

Thesis Title : Development of Hydrogel Microbeads for Active Ingredient Encapsulation Using Acrylamide Copolymer-Based via Inverse Suspension Polymerization

Major Field : Industrial Chemistry
King Mongkut's University of Technology North Bangkok

Thesis Advisor : Associate Professor Dr. Samitthichai Seeyangkok

Academic Year : 2025

ABSTRACT

Many personal care products contain microplastics in the form of microbeads, which can escape wastewater treatment systems and accumulate in the environment, causing long-term ecological impacts. Although regulations restricting microplastic use have been implemented in several countries, environmentally friendly alternatives are still needed. This study aimed to synthesize hydrogel microbeads from an acrylamide–acrylic acid copolymer using inverse suspension polymerization and to evaluate the effects of synthesis parameters on microbead properties. The influences of surfactant concentration, crosslinker content, and monomer ratio on particle size and swelling behavior were investigated. The results indicated that under a nitrogen atmosphere, using 6 wt% Span 80, 3.90 mmol crosslinker, and an acrylamide-to-acrylic acid ratio of 8:2 produced microbeads with suitable properties. These hydrogel microbeads show potential for use as facial exfoliating materials with reduced environmental accumulation.

(Total 74 Pages)

Keywords: Swelling behavior, Inverse suspension polymerization, Hydrogel microbeads

_____ Advisor

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เรื่อง “การพัฒนาไมโครบีดส์ไฮโดรเจลกักเก็บสารออกฤทธิ์ด้วยพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์ผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยผกผัน” ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้ด้วยความอนุเคราะห์ คำแนะนำ และกำลังใจจากหลายภาคส่วน ผู้จัดทำขอขอบพระคุณ รศ.ดร.สมิทธิชัย สียางนอก อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ให้คำปรึกษาอย่างใกล้ชิดทั้งในด้านแนวคิดทางวิชาการ การออกแบบการทดลอง การวิเคราะห์ผล และการแก้ไขต้นฉบับอย่างละเอียดรอบคอบ ซึ่งช่วยให้ผู้จัดทำสามารถพัฒนางานวิจัยนี้จนสำเร็จ นอกจากนี้ผู้จัดทำขอขอบคุณคณาจารย์และบุคลากรภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ที่ให้การสนับสนุนด้านคำแนะนำ เครื่องมือ ห้องปฏิบัติการ และสภาพแวดล้อมที่เอื้อต่อการทำงานวิจัย ตลอดจนขอขอบคุณเพื่อนร่วมรุ่นและผู้ร่วมปฏิบัติการทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือ แลกเปลี่ยนความคิดเห็น และร่วมกันแก้ไขปัญหาระหว่างการทดลองอย่างเต็มใจ ท้ายที่สุด ขอแสดงความขอบคุณต่อครอบครัวที่เป็นกำลังใจสำคัญ ให้การสนับสนุนทั้งด้านจิตใจและการศึกษาอย่างต่อเนื่อง ทำให้ผู้จัดทำสามารถดำเนินงานวิจัยฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ได้

ณัฐกฤตา ภิลัยวรรณ

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... จ
กิตติกรรมประกาศ ..... ฉ
สารบัญ 1
สารบัญตาราง 3
สารบัญรูปภาพ 4
บทที่ 1 บทนำ 6
1.1ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย 6
1.2 วัตถุประสงค์ 7
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย 7
1.4 วิธีการวิจัย 7
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 8
1.6 ระยะเวลาในการดำเนินงาน 9
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง 10
2.1 ไฮโดรเจล 10
2.2 อิมัลชัน 13
2.3 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ 20
2.4 ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระ 26
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 30
บทที่ 3 การทดลอง 34
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ 34
3.2 สารเคมี 34
3.3 วิธีการทดลอง 35
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์การทดลอง 37
4.1 ความคงตัวของอิมัลชันในการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจล 37
4.2 อิทธิพลของสภาวะบรรยากาศต่อการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจล 39
4.3 การสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์-กรดอะคริลิค 41
4.4 อิทธิพลของร้อยละความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวต่อสมบัติของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล 42

4.5 อิทธิพลของปริมาณสารเชื่อมขวางต่อสมบัติของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล 47
4.6 อิทธิพลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อสมบัติของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล 51
4.7 วิเคราะห์องค์ประกอบและหมู่ฟังก์ชันของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล 57
4.8 ความสามารถในการบวมตัวในสารละลายบัฟเฟอร์.....61
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 63
5.1 สรุปผลการทดลอง 63
5.2 ข้อเสนอแนะ 64
บรรณานุกรม 65
ประวัติผู้เขียน 68

พระจอมเกล้าพระนครเหนือ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2- 1 หมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ (Hydrophilic Functional Groups) สมบัติ และตัวอย่างพอลิเมอร์.....10
ตารางที่ 2- 2 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติ hydrophilic–hydrophobic สารลดแรงตึงผิวและค่า HLB.....17
ตารางที่ 4- 1 แสดงร้อยละความเข้มข้นของ Span 80 ต่อขนาดอนุภาคไมโครบีดส์ไฮโดรเจล.....44
ตารางที่ 4- 2 แสดงผลร้อยละความเข้มข้นของ Span 80 ต่อร้อยละอัตราการการบวมตัวเฉลี่ยของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล.....45
ตารางที่ 4- 3 ปริมาณของ MBA ต่อขนาดอนุภาคไมโครบีดส์ไฮโดรเจล.....47
ตารางที่ 4- 4 แสดงผลปริมาณของ MBA ต่อร้อยละอัตราการการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล.....49
ตารางที่ 4- 5 อัตราส่วน AM:AA ต่อขนาดอนุภาคไมโครบีดส์ไฮโดรเจล.....55
ตารางที่ 4- 6 แสดงผลอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อร้อยละอัตราการการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล.....56
ตารางที่ 4- 7 แสดงผลอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อร้อยละอัตราการการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลในสารละลายบัฟเฟอร์.....61

พระจอมเกล้าพระนครเหนือ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี

สารบัญรูปภาพ

หน้า

ภาพที่ 2- 1 การบวมตัว (Swelling) ของพอลิเมอร์เมื่อดูดซับน้ำ 11
ภาพที่ 2- 2 ระบบอิมัลชันน้ำมันในน้ำ และ น้ำในน้ำมัน 14
ภาพที่ 2- 3 สารลดแรงตึงผิวแบบมีประจุ (ionic surfactants) 15
ภาพที่ 2- 4 สารลดแรงตึงผิวแบบไม่มีประจุ (nonionic surfactants) 16
ภาพที่ 2- 5 สารลดแรงตึงผิวแบบแอมโฟเทอริก (amphoteric / zwitterionic surfactants) 16
ภาพที่ 2- 6 อิมัลชันที่ไม่เสถียร 19
ภาพที่ 2- 7 แผนภาพจำลองระบบของการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย 23
ภาพที่ 2- 8 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาและแรงตึงผิวกับการแปลงผันของโมโนเมอร์ 25
ภาพที่ 2- 9 การแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยา 26
ภาพที่ 2- 10 กลไกการพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ของไวนิลมอนอเมอร์ 26
ภาพที่ 2- 11 การเกิดอนุมูลอิสระของ Benzoyl peroxide (BPO) และ Azobisisobutyronitrile (AIBN) 27
ภาพที่ 2- 12 การเกิดหมู่เริ่มโซ่ของ vinyl monomers 28
ภาพที่ 2- 13 ปฏิกิริยาการแพร่โซ่การเติมแบบหัวต่อหาง (head to tail addition) และ การเติมแบบหัวต่อหัว (head to head addition) 28
ภาพที่ 2- 14 ปฏิกิริยาการถ่ายโอนสาย 29
ภาพที่ 2- 15 กลไกการสิ้นสุดแบบรวมตัว 29
ภาพที่ 2- 16 กลไกการการสิ้นสุดแบบแบ่งส่วน 30
ภาพที่ 3- 1 เตรียมการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจล 35
ภาพที่ 4-1 ภาพถ่ายของอิมัลชันโดยอัตราส่วนน้ำต่อไซโครเฮกเซน 1:1 และความเข้มข้นร้อยละปริมาตรของ Span 80 ที่ 2 4 6 8 และ 10 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ตามลำดับ หลังการเก็บที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา ก. 30 นาที ข. 1 ชั่วโมง ค. 2 ชั่วโมง ง. 4 ชั่วโมง และ จ. 24ชั่วโมง 37
ภาพที่ 4- 2 การกลไกเกิด oxygen scavenging ต่อกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ 39
ภาพที่ 4- 3 ผลิตภัณฑ์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลหลังจากการเกิดพอลิเมอร์ไรซ์เซชัน ก.ภายใต้สังเคราะห์ และ ข.การสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน 39
ภาพที่ 4- 4 กลไกการเกิดพอลิเมอร์ไลเซชั่นของพอลิเมอร์ร่วมร่วมอะคริลาไมด์-กรดอะคริลิค 41
ภาพที่ 4- 5 ผลิตภัณฑ์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลหลังจากการสังเคราะห์ ก.ก่อนอบ และ ข.หลังอบ 42
ภาพที่ 4- 6 ภาพถ่าย SEM ของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลภายใต้ความเข้มข้นของ Span 80 ที่แตกต่างกันและกราฟการกระจายตัวของอนุภาค (ก-ข). ความเข้มข้นร้อยละ 2 (ค-ง). ความเข้มข้นร้อยละ 4 (จ-ฉ). ความเข้มข้นร้อยละ 6 (ช-ซ). ความเข้มข้นร้อยละ 8 และ (ฌ-ญ). ความเข้มข้นร้อยละ 10 ปริมาตรต่อปริมาตร 43
ภาพที่ 4- 7 ผลของร้อยละความเข้มข้นของ Span 80 ที่แตกต่างกันต่อพฤติกรรมการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ก.ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย และ ข.ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวกับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย 46
ภาพที่ 4- 8 ภาพถ่าย SEM ของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลภายใต้ปริมาณ MBA แตกต่างกันและกราฟการกระจาย

ตัวของอนุภาค (ก-ข). ปริมาณ 0.65 (ค-ง). ปริมาณ 1.30 (จ-ฉ). ปริมาณ 2.60 (ฉ-ช). ปริมาณ 3.90 และ (ซ-ฌ). ปริมาณ 5.20 มิลลิโมล ตามลำดับ.....48
ภาพที่ 4- 9 ผลของปริมาณ MBA ที่แตกต่างกันต่อพฤติกรรมการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ก. ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย และ ข.ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวกับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย.....50
ภาพที่ 4- 10 อิทธิพลของปริมาณสารเชื่อมขวางต่อขนาดอนุภาคและความสามารถในการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล.....51
ภาพที่ 4- 11 ผลิตภัณฑ์หลังจากการสังเคราะห์มอนอเมอร์ ก.อะคริลาไมด์ และ ข.กรดอะคริลิค.....52
ภาพที่ 4- 12 ผลิตภัณฑ์ของพอลิเมอร์ร่วมร่วมอะคริลาไมด์-กรดอะคริลิคที่อัตราส่วนต่างๆ ก. 9:1 ข. 8:2 ค. 7:3 ง. 6:4 จ. 5:5 และ ฉ. 4:6 ตามลำดับ.....53
ภาพที่ 4- 13 ภาพถ่าย SEM ของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลภายใต้อัตราส่วน AM:AA แตกต่างกันและกราฟการกระจายตัวของอนุภาค (ก-ข). 9:1 (ค-ง). 8:2 (จ-ฉ). 7:3 และ (ช-ซ). 6:4 ตามลำดับ.....54
ภาพที่ 4- 14 ภาพถ่าย SEM ของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลภายใต้อัตราส่วน AM:AA ก.5:5 และ ข.4:6.....55
ภาพที่ 4- 15 ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ AM:AA ที่แตกต่างกันต่อพฤติกรรมการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ก. ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย และ ข. ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนมอนอเมอร์ AM:AA กับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย.....57
ภาพที่ 4- 16 สเปกตรัม FTIR ของมอนอเมอร์อะคริลาไมด์ (AM) และมอนอเมอร์กรออะคริลิค (AA).....57
ภาพที่ 4- 17 สเปกตรัม FTIR มอนอเมอร์และไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ก. ภายใต้อิทธิพลของสารลดแรงตึงผิว Span 80 ที่ร้อยละ 2 4 6 8 และ 10 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ตามลำดับ 58
ภาพที่ 4- 18 สเปกตรัม FTIR ของมอนอเมอร์และไมโครบีดส์ไฮโดรเจลภาที่สารลดแรงตึงผิว Span 80 ที่ร้อยละ 6 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ภายใต้อิทธิพลของสารเชื่อมขวาง MBA ที่ 0.65 1.30 2.60 3.90 และ 5.20 มิลลิโมล ตามลำดับ.....59
ภาพที่ 4- 19 สเปกตรัม FTIR ของมอนอเมอร์และไมโครบีดส์ไฮโดรเจลที่ร้อยละความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว Span 80 ร้อยละ 6 ปริมาณสารเชื่อมขวาง MBA 2.60 มิลลิโมล ภายใต้อิทธิพลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ AM:AA ที่ 9:1 8:2 7:3 และ 6:4 ตามลำดับ.....60
ภาพที่ 4- 20 พฤติกรรมการบวมตัวในสารละลายบัฟเฟอร์ PBS ของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ก. ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย และ ข. ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนมอนอเมอร์ AM:AA กับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย.....61

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ไมโครบีดส์มักพบในผลิตภัณฑ์ดูแลส่วนบุคคลและเครื่องสำอาง (personal care and cosmetic products) มีขนาดเล็ก โดยความแตกต่างของขนาดอนุภาคส่งผลต่อความเหมาะสมในการใช้งานที่หลากหลาย โดยทั่วไปมักเป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ [1] มีรายงานว่าพอลิเมอร์สังเคราะห์เหล่านี้สามารถสะสมในสิ่งมีชีวิต ซึ่งอาจก่อให้เกิดผลลัพธ์เชิงลบต่อสิ่งแวดล้อมในระยะยาว การเลือกใช้วัสดุพอลิเมอร์ที่เหมาะสมจึงเป็นปัจจัยสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพของไมโครบีดส์ ดังนั้น การพัฒนาวัสดุทางเลือก เช่น พอลิเมอร์ที่มาจากมอนอเมอร์อะคริลาไมด์ ซึ่งมีสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์ อีกทั้งยังไม่ก่อให้เกิดการระคายเคืองต่อเซลล์หรือเนื้อเยื่อในร่างกาย [2] อย่างไรก็ตาม จำกัดบางประการที่จำเป็นต้องได้รับการแก้ไข เช่น ความเปราะบางทางกล ซึ่งอาจทำให้โครงสร้างเสื่อมสภาพก่อนการใช้งาน และการควบคุมการกักเก็บและปลดปล่อยสารออกฤทธิ์ที่ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งอาจส่งผลต่อความเสถียรของสูตรและประสิทธิภาพโดยรวมของผลิตภัณฑ์ เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยผกผันมีข้อดีในด้านการควบคุมขนาดอนุภาค และการปรับใช้กับวัสดุหลากหลายประเภท นอกจากนี้ยังสามารถปรับแต่งองค์ประกอบของระบบเพื่อควบคุมสมบัติของพอลิเมอร์ เช่น ความสามารถในการดูดซับน้ำ ความทนทานทางกล และการปลดปล่อยสารออกฤทธิ์แบบควบคุมได้ [3] จากการศึกษาของ Sarva Mangala Praveena, Siti Norashikin และ Akizuki (2018) [4] พบว่ากลุ่มประชากรนักศึกษาและวัยทำงาน มีพฤติกรรมการใช้ผลิตภัณฑ์ดูแลส่วนบุคคลโดยเฉลี่ยวันละ 3 ครั้ง โดยในแต่ละครั้งของการใช้งานสามารถปล่อยอนุภาคไมโครบีดส์ลงสู่น้ำเสีย [5] แม้ว่าจะมีการบำบัดไมโครบีดส์บางส่วนในโรงบำบัดน้ำเสีย (WWTPs) แต่ก็ยังมีจำนวนมากที่เล็ดลอดออกสู่สิ่งแวดล้อมโดยตรง ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ PCCPs กลายเป็นแหล่งสำคัญของมลพิษไมโครพลาสติกในแหล่งน้ำธรรมชาติ ในปัจจุบันวิธีการที่มีประสิทธิภาพและยั่งยืนในการกำจัดไมโครพลาสติกได้ในระยะยาวที่มีอย่างจำกัด ด้วยเหตุผลข้างต้น งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาและสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลไฮโดรเจลจากพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์ โดยใช้เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยผกผัน เพื่อเพิ่มสมบัติของไมโครบีดส์ให้เหมาะสมต่อการใช้งานในผลิตภัณฑ์ดูแลส่วนบุคคลสำหรับขัดผิว โดยศึกษาขนาดอนุภาคและพฤติกรรมการบวมตัวภายใต้อิทธิพลของความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว สารเชื่อมขวาง และ อัตราส่วนของมอนอเมอร์ที่แตกต่างกัน โดยมุ่งหวังให้ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลสามารถรักษาสมดุลระหว่างประสิทธิภาพในผลิตภัณฑ์สำหรับขัดผิว และผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมให้น้อยที่สุด

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลพอลิอะคริลาไมด์ผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยผกผัน (inverse suspension polymerization)

1.2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว สารเชื่อมขวาง และอัตราส่วนของมอนอเมอร์ที่แตกต่างต่อสมบัติไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

1.2.3 เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ เคมี และศึกษาความสามารถในการบวมตัวเพื่อเป็นแนวทางพัฒนาไมโครบีดส์ไฮโดรเจลเหมาะสมสำหรับผลิตภัณฑ์ขัดผิว

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมและสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลด้วยอะคริลาไมด์ (acrylamide) และ กรดอะคริลิค (acrylic acid) ผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยผกผัน

1.3.2 ศึกษาสมบัติทางกายภาพ เคมีและประสิทธิภาพในการกักเก็บสารออกฤทธิ์ของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล วิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วย Scanning Electron Microscope (SEM) วิเคราะห์ลักษณะหมู่ฟังค์ชันโครงสร้างภายในด้วยเทคนิค Furrier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ทดสอบประสิทธิภาพความสามารถในการบวมตัว (swelling)

1.4 วิธีการวิจัย

1.4.1 ค้นคว้ารวบรวมข้อมูลและจัดหาอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยเพื่อวางแผนการทดลองในการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์และกรดอะคริลิคผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยผกผัน พิสูจน์เอกลักษณ์สมบัติทางกายภาพ เคมี และความสามารถในการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

1.4.2 ศึกษาอิทธิพลและหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการขึ้นรูปไมโครบีดส์ไฮโดรเจลโดยศึกษาอิทธิพลของของสารลดแรงตึงผิว สารเชื่อมขวาง อัตราส่วนมอนอเมอร์สำหรับกระบวนการสังเคราะห์ พิสูจน์เอกลักษณ์สมบัติทางกายภาพ และเคมี

1.4.2.1 ทดลองสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลที่สภาวะที่แตกต่างกันโดยผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยผกผัน ทดลองการเปลี่ยนแปลงของสารลดแรงตึงผิว สารเชื่อมขวาง และอัตราส่วนมอนอเมอร์

1.4.2.2 ศึกษาลักษณะสัณฐานภายนอกและขนาดอนุภาคโดยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM)

1.4.2.3 ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

1.4.2.4 ทดสอบความสามารถในการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล (swelling test)

1.4.3 รวบรวมข้อมูล สรุปผลการทดลองและจัดทำรูปเล่มวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้ผลิตภัณฑ์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลที่รักษาสมดุลระหว่างประสิทธิภาพในผลิตภัณฑ์สำหรับผิวหน้าและลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมให้มากที่สุด

1.5.2 สามารถพัฒนาต่อยอดเป็นส่วนผสมในผลิตภัณฑ์ขัดผิวสำหรับผิวหน้าและสามารถขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถใช้ได้จริงในตลาด

พระจอมเกล้าพระนครเหนือ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี

1.6 ระยะเวลาในการดำเนินงาน

รายละเอียดในการดำเนินงาน	ระยะเวลาในการดำเนินงาน		
	ปีการศึกษา 67	ปีการศึกษา 68	
		ภาคเรียนที่ 1	ภาคเรียนที่ 2
	เม.ย-ธ.ค	ม.ค-มิ.ย	ก.ค-ธ.ค
1. ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง			
2. วางแผนการทดลอง จัดหาอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย			
3. ทดลองหาสภาวะที่เหมาะต่อการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจล			
4. ทดลองสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลภายใต้อิทธิพลที่กำหนด			
5. พิสูจน์เอกลักษณ์ทางกายภาพและเคมีด้วยเทคนิค SEM FTIR และ ความสามารถในการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล			
6. รวบรวมข้อมูล สรุปผลการทดลองและจัดทำรูปเล่มวิทยานิพนธ์			

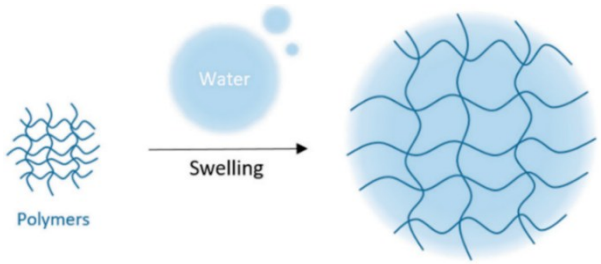
บทที่ 2
ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไฮโดรเจล

โครงสร้างพอลิเมอร์สามมิติ (3D network) ที่สามารถดูดซับน้ำได้ในปริมาณมากและเกิดการบวมตัวเมื่ออยู่ในน้ำ อันเป็นผลมาจากการมีหมู่ฟังก์ชันที่มีสมบัติชอบน้ำ (hydrophilic groups) ดังตารางที่ 2- 1 เช่น หมู่อะมิโน หมู่คาร์บอกซิลหมู่ไฮดรอกซิล หมู่เอไมด์ และหมู่ซัลโฟนิค โดยโครงข่าย (network) ของไฮโดรเจลมักถูกสร้างขึ้นจากสายพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่ (crosslinking) ซึ่งอาจเกิดได้จากการเชื่อมโยงระดับโมเลกุลหรือจากการรวมตัวกันของอนุภาคคอลลอยด์ (crosslinked colloidal clusters) ไฮโดรเจลมีลักษณะ อ่อนนุ่มและยืดหยุ่น เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับน้ำได้สูง [1]

ตารางที่ 2- 1 หมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ (Hydrophilic Functional Groups) สมบัติ และตัวอย่างพอลิเมอร์

หมู่ฟังก์ชัน	ชื่อหมู่	สมบัติ	ตัวอย่างพอลิเมอร์
$-NH_2$	หมู่อะมิโน	ชอบน้ำ สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้	Polyacrylamide (PAM)
–COOH	หมู่คาร์บอกซิล	กรดอ่อน ชอบน้ำ สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจน	Polyacrylic acid (PAA)
–OH	หมู่ไฮดรอกซิล	ชอบน้ำสูง สร้างพันธะไฮโดรเจน	Polyvinyl alcohol (PVA)
$-CONH_2$	หมู่อะไมด์	สร้างพันธะไฮโดรเจนได้ดี เพิ่มความสามารถดูดซับน้ำ	Polyacrylamide (PAM)
–CONH	หมู่อะไมด์บางชนิด / linkage ในพอลิเมอร์	สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจน	Polyimide หรือโครงสร้างพอลิเมอร์ที่มี linkage อะไมด์
$-SO_3H$	หมู่ซัลโฟนิค	กรดแก่ ชอบน้ำมาก เพิ่มการละลายและบวมตัว	Polystyrene sulfonate, sulfonated polymers



ภาพที่ 2- 1 การบวมตัว (Swelling) ของพอลิเมอร์เมื่อดูดซับน้ำ

โครงข่ายพอลิเมอร์สามารถกักเก็บน้ำไว้ภายในโครงสร้าง ทำให้ปริมาตรของวัสดุเพิ่มขึ้น เกิดเป็นลักษณะของไฮโดรเจล [2] การเชื่อมโยงโครงข่ายพอลิเมอร์สามารถทำได้ทั้งแบบเคมี (chemical crosslinking) และ กายภาพ (physical crosslinking) โดยใช้พอลิเมอร์ที่มีทั้งจากธรรมชาติและสังเคราะห์ ด้วยคุณสมบัติที่มีปริมาณน้ำสูง โครงสร้างที่นิ่ม และมีความพรุน (porosity) ไฮโดรเจลจึงมีลักษณะใกล้เคียงกับเนื้อเยื่อสิ่งมีชีวิต การจำแนกประเภทของไฮโดรเจลสามารถทำได้ตามหลายปัจจัย เช่น แหล่งที่มา (source) ส่วนประกอบ (composition) การตอบสนองต่อสิ่งแวดล้อม (environmental stimuli) วิธีการเชื่อมโยงข้ามสาย (crosslinking) สมบัติทางกายภาพ (property) รูปแบบโครงสร้าง (configuration) และประจุไอออน (ionic charge) ไฮโดรเจลเกิดจากการเชื่อมโยงข้ามสายพอลิเมอร์ (crosslinking of polymer chains) โดยสามารถแบ่งตาม แหล่งที่มาของพอลิเมอร์เป็น 3 กลุ่มหลัก ได้แก่

2.1.1 ไฮโดรเจลจากพอลิเมอร์ธรรมชาติ

ได้แก่ พอลิแซคคาไรด์ (polysaccharides) พอลินิวคลีโอไทล์ (polynucleotides) และ polypeptides ซึ่งสามารถหาได้จากแหล่งธรรมชาติหลากหลายรูปแบบ และยังสามารถจัดแบ่งตามลักษณะประจุไฟฟ้าเป็น พอลิเมอร์ที่มีประจุเป็นกลาง (neutral) พอลิเมอร์ที่มีประจุบวก (cationic) พอลิเมอร์ที่มีประจุลบ (anionic) คุณสมบัติเด่นของพอลิเมอร์ธรรมชาติ ได้แก่ เข้าถึงได้ง่ายและมีอยู่มากในธรรมชาติ ไม่เป็นพิษ (non-toxic) สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable) มีสมบัติทางชีวภาพที่น่าสนใจ เช่น ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (biocompatibility) ในช่วงหลายทศวรรษที่ผ่านมา มีความสนใจอย่างมากต่อ ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของพอลิเมอร์ชีวภาพธรรมชาติ โดยความก้าวหน้าในเชิงโครงสร้างและสมบัติการทำงาน ได้ช่วยผลักดันให้เกิดการพัฒนาวัสดุใหม่ ๆ สำหรับใช้ใน เทคโนโลยีทางการแพทย์และชีวการแพทย์

2.1.2 ไฮโดรเจลสังเคราะห์

พอลิเมอร์สังเคราะห์ได้รับความสนใจอย่างมากในการสังเคราะห์ไฮโดรเจล เนื่องจากสามารถ ควบคุมสมบัติทางกายภาพและเคมีได้ดีกว่าพอลิเมอร์ธรรมชาติ พอลิเมอร์เหล่านี้สามารถผลิตให้มีโครงสร้างสายยาวและมีน้ำหนักโมเลกุลสูง จึงทำให้ได้วัสดุที่มีความเสถียรและความแข็งแรงเชิงกลที่ดีอย่างไรก็ตาม ไฮโดรเจลจากพอลิเมอร์สังเคราะห์มีสมบัติทางชีวภาพต่ำ

กว่าไฮโดรเจลจากธรรมชาติ เช่น ความเข้ากันได้ทางชีวภาพหรือความสามารถในการกระตุ้นการทำงานของเซลล์ การสังเคราะห์ไฮโดรเจลจากพอลิเมอร์สังเคราะห์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การใช้ โมโนเมอร์ที่มีพันธะไวนิล (polymerizable vinyl monomers) เพื่อทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน การเชื่อมโยงข้ามสาย (chemical crosslinking) ของพอลิเมอร์ที่มีอยู่แล้ว ตัวอย่างพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่ใช้ในการสร้างไฮโดรเจล ได้แก่ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (poly(vinyl alcohol)) (PVA) พอลิเอททีลีนไกคอล (poly(ethylene glycol)) (PEG) พอลิเอททีลีน ออกไซต์poly(ethylene oxide) (PEO) พอลิไฮดอกซีเอทิลเมททาคลีเลท (poly(2-hydroxyethyl methacrylate)) (PHEMA) พอลิอะคริลิค (poly(acrylic acid)) (PAA) พอลิอะคริลาไมด์ (poly(acrylamide)) (PAAm) พอลิเมอร์เหล่านี้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อสร้างไฮโดรเจลที่มีคุณสมบัติพิเศษ เช่น ความแข็งแรงสูง ความโปร่งใส หรือความสามารถในการปรับแต่งสมบัติตามความต้องการสำหรับงานด้านการแพทย์ วิศวกรรมเนื้อเยื่อ และการปลดปล่อยตัวยาแบบควบคุม

2.1.3 ไฮโดรเจลกึ่งสังเคราะห์

วัสดุที่เกิดจากการผสมผสานหรือดัดแปลงพอลิเมอร์ธรรมชาติร่วมกับพอลิเมอร์สังเคราะห์ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อแก้ไขข้อจำกัดของพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีความเปราะและสลายตัวง่าย ขณะเดียวกันยังคงรักษาความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (biocompatibility) ไว้ การผสมดังกล่าวช่วยเพิ่มความแข็งแรงทางกล ความยืดหยุ่น รวมทั้งสามารถปรับอัตราการบวมและสมบัติการซึมผ่านได้ตามความต้องการ ไฮโดรเจลกึ่งสังเคราะห์จึงเป็นวัสดุที่มีศักยภาพสูงในการนำไปใช้ทั้งด้านการแพทย์ เช่น วัสดุปิดแผลและตัวนำส่งยา รวมถึงการประยุกต์ใช้ในผลิตภัณฑ์ดูแลส่วนบุคคล

2.1.4 ไมโครบีดส์

เป็นอนุภาคขนาดเล็กที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10-1000 ไมโครเมตร และโดยทั่วไปจะมีลักษณะเกือบเป็นทรงกลมสมบูรณ์ คุณสมบัติที่สำคัญของไมโครบีดส์คือสามารถใช้บรรจุหรือกักเก็บสารออกฤทธิ์ (active agents) ได้หลากหลายชนิด โดยสามารถออกแบบรูปแบบการปลดปล่อย (release profile) ได้หลายแบบ เช่น การปลดปล่อยต่อเนื่อง (sustained release) ซึ่งช่วยลดผลข้างเคียงของยาได้ เนื่องจากไมโครบีดส์ทำหน้าที่เป็นอนุภาคแข็งที่มีความคงตัวและสามารถไหลตัวได้ดี (solid and free-flowing particulate carriers) ภายในบรรจุอนุภาคของตัวยาในรูปแบบผลึก (crystalline form) หรือสารละลาย (solution form) ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางและผลิตภัณฑ์เพื่อสุขอนามัยส่วนบุคคล เช่น ยาสีฟัน สครับขัดผิวกาย และโฟมล้างหน้า มักมีการใช้ไมโครบีดส์ซึ่งเป็นอนุภาคพลาสติกทรงกลมขนาดเล็กมาก (plastic microspheres) ทำหน้าที่เป็นสารช่วยผลัดเซลล์ผิว (exfoliating agents)

2.2 อิมัลชัน

อิมัลชันประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก 3 ส่วน ได้แก่ เฟสกระจาย (dispersed phase) เฟสต่อเนื่อง (continuous phase) และสารลดแรงตึงผิวหรือสารอิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) ซึ่งทำหน้าที่ลดแรงตึงผิวระหว่างของเหลวทั้งสองเฟส ทำให้หยดของเฟสกระจายมีขนาดเล็กลงและช่วยเพิ่มความเสถียรของระบบ อิมัลชันสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทหลัก คือ อิมัลชันน้ำในน้ำมัน (water-in-oil; W/O) ซึ่งน้ำเป็นเฟสกระจายและน้ำมันเป็นเฟสต่อเนื่อง และอิมัลชันน้ำมันในน้ำ (oil-in-water; O/W) ซึ่งน้ำมันเป็นเฟสกระจายและน้ำเป็นเฟสต่อเนื่อง ระบบอิมัลชันถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมอาหาร เครื่องสำอาง ยา และกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ เช่น การเตรียมไมโครบีดส์หรือไฮโดรเจลผ่านเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน

2.2.1 หลักการของอิมัลชัน

ส่วนผสมของของเหลวสองชนิดหรือมากกว่าที่ปกติแล้วไม่สามารถผสมเข้ากันได้ แต่เมื่อผ่านกระบวนการเฉพาะบางอย่าง ทำให้ได้ลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันในระดับมหภาค (macroscopic homogeneous) และเป็นเนื้อไม่สม่ำเสมอในระดับจุลภาค (microscopic heterogeneous) ภายในอิมัลชัน ของเหลวหนึ่งจะถูกกระจายตัวอยู่ในอีกของเหลวหนึ่ง อิมัลชันเป็นอนุพวก (sub-class) ของคอลลอยด์ (colloids) ซึ่งจัดเป็นระบบสองเฟส (two-phase system) ของสสาร แม้ว่าบางครั้งคำว่า คอลลอยด์ และ อิมัลชัน จะถูกใช้แทนกัน แต่ในความหมายที่ถูกต้อง อิมัลชัน จะใช้เฉพาะกรณีที่ทั้งเฟสกระจาย (dispersed phase) และเฟสต่อเนื่อง (continuous phase) เป็นของเหลวเท่านั้น ในขณะที่ คอลลอยด์ หมายถึงส่วนผสมที่มีสารในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซ กระจายตัวในของเหลว ความแตกต่างสำคัญคือคอลลอยด์สามารถเกิดขึ้นได้จากการรวมกันของสสารทุกสถานะ (ของแข็ง ก๊าซ หรือของเหลว) กับของเหลว แต่สำหรับอิมัลชันจะต้องเป็นการรวมกันของของเหลวสองชนิดที่ไม่สามารถละลายเข้ากันได้ในตอนแรก

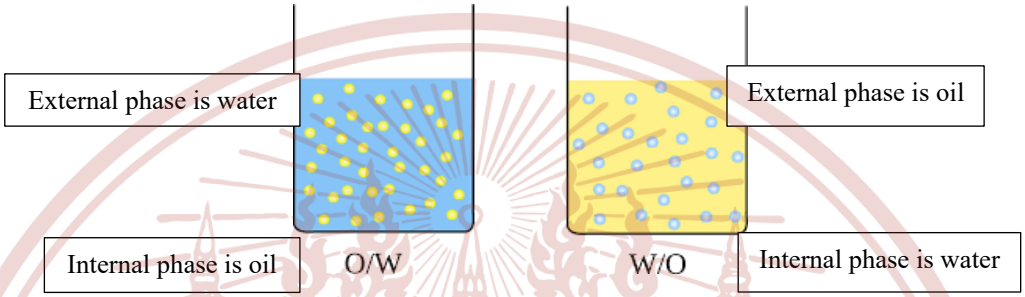
2.2.2 องค์ประกอบของอิมัลชัน

อิมัลชันเป็นระบบที่ประกอบด้วยของเหลวอย่างน้อยสองชนิดที่ไม่สามารถละลายเข้ากันได้ โดยองค์ประกอบหลักของอิมัลชันประกอบด้วย 3 ส่วนสำคัญ ได้แก่ เฟสกระจาย เฟสต่อเนื่อง และสารอิมัลซิไฟเออร์หรือสารลดแรงตึงผิว ซึ่งแต่ละส่วนมีบทบาทสำคัญต่อการเกิดและความเสถียรของระบบอิมัลชัน ดังภาพที่ 2- 2

2.2.2.1 เฟสกระจาย

ของเหลวที่ถูกแบ่งออกเป็นหยดขนาดเล็กและกระจายตัวอยู่ภายในอีกเฟสหนึ่ง โดยมักเรียกว่าเฟสภายใน (internal phase) ขนาดและการกระจายตัวของหยดเฟสนี้มีผลโดยตรงต่อสมบัติของอิมัลชัน เช่น ความเสถียรและความหนืด ตัวอย่างเช่น ในน้ำมันในน้ำ (O/W) น้ำมันทำหน้าที่เป็นเฟสกระจาย ส่วนในน้ำในน้ำมัน (W/O) น้ำเป็นเฟสกระจาย

2.2.2.2 เฟสต่อเนื่อง (continuous phase) คือของเหลวที่ทำหน้าที่เป็นตัวกลางล้อมรอบเฟสกระจาย หรือเรียกว่าเฟสภายนอก (external phase) เฟสต่อเนื่องมีผลต่อพฤติกรรมโดยรวมของอิมัลชัน เช่น การไหล ความหนืด และการแยกชั้นของระบบ ตัวอย่างเช่น ในอิมัลชัน O/W น้ำจะเป็นเฟสต่อเนื่อง ในขณะที่อิมัลชัน W/O น้ำมันจะเป็นเฟสต่อเนื่อง



ภาพที่ 2- 2 ระบบอิมัลชันน้ำมันในน้ำ และ น้ำในน้ำมัน

2.2.2.3 สารอิมัลซิไฟเออร์หรือสารลดแรงตึงผิว (emulsifier / surfactant) เป็นสารที่ช่วยทำให้อิมัลชันเกิดขึ้นและมีความเสถียร โดยทำหน้าที่ลดแรงตึงผิวระหว่างเฟสกระจายและเฟสต่อเนื่อง โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวมักประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำและส่วนที่ชอบน้ำมันในโมเลกุลเดียวกัน ทำให้สามารถเข้าไปจัดเรียงตัวที่ผิวระหว่างสองเฟส และช่วยป้องกันการรวมตัวของหยดเฟสกระจาย ส่งผลให้อิมัลชันมีความคงตัวมากขึ้น

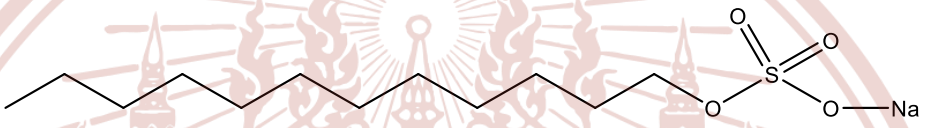
2.2.3 ประเภทของอิมัลชัน

อิมัลชันมีหลายชนิด ได้แก่ อิมัลชันชนิดน้ำมันในน้ำ (oil in water, O/W) เกิดจากเฟสน้ำมันถูกกระจายอยู่ในเฟสน้ำ ซึ่งเรียกว่า direct emulsion การทำให้ O/W มีความเสถียรมักใช้อนุภาคที่มีทั้งส่วนชอบน้ำและชอบน้ำมัน (hydrophilic hydrophobic particles) โดยปลายที่ชอบน้ำ (hydrophilic end) ของโมเลกุลอีมัลซิไฟเออร์จะมีแรงดึงดูดกับน้ำ ในขณะที่ปลายที่ชอบน้ำมัน (hydrophobic end) จะถูกดึงดูดเข้าหาน้ำมัน/ไขมัน การกวนผสมอีมัลซิไฟเออร์กับน้ำและน้ำมันอย่างแรงจะก่อให้เกิดอิมัลชันที่เสถียร อิมัลชันชนิดน้ำในน้ำมัน (water in oil, W/O) เกิดจากเฟสน้ำถูกกระจายอยู่ในเฟสน้ำมัน อิมัลชันชนิดนี้จะมีความมันสูงกว่าอิมัลชันตรงแบบ (direct emulsion) อิมัลชันชนิดซับซ้อน (multiple emulsions) เช่น น้ำมันในน้ำในน้ำมัน (O/W/O) หรือ น้ำในน้ำมันในน้ำ (W/O/W) ก็สามารถเกิดขึ้นได้เช่นกัน

2.2.4 สารลดแรงตึงผิวและค่า HLB

อิมัลชันซึ่งอยู่ในสถานะของเหลวไม่มีโครงสร้างภายในที่คงที่ และถือว่าเป็นระบบที่ไม่เสถียรในเชิงอุณหพลศาสตร์ (thermodynamically unstable) เนื่องจากเฟสกระจายและเฟสต่อเนื่องสามารถแยกตัวกลับเป็นเฟสน้ำมันและน้ำได้ ผ่านการรวมตัวหรือการเชื่อมประสาน (fusion หรือ coalescence) ของหยดเฟสกระจาย ดังนั้นในอุตสาหกรรมจึงมีการใช้ สารทำให้

อิมัลชันคงตัว (emulsifying agents) เช่น สารลดแรงตึงผิว (surfactants) เพื่อช่วยรักษาโครงสร้างให้คงตัว ช่วยลดแรงตึงผิวระหว่างสองเฟส เช่น น้ำกับน้ำมัน ทำให้อิมัลชันมีความเสถียร โดยแบ่งออกตามลักษณะของส่วนที่ชอบน้ำ/ชอบน้ำมัน ได้แก่ สารลดแรงตึงผิวแบบมีประจุ (ionic surfactants) เช่น Sodium dodecyl sulfate (SDS) Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) Sodium stearate Sodium lauryl ether sulfate (SLES) Benzalkonium chloride (BAC) เป็นต้น สารลดแรงตึงผิวแบบไม่มีประจุ (nonionic surfactants) เช่น Tween 20 Tween 80 Span 20 Span 80 เป็นต้น และสารลดแรงตึงผิวแบบแอมโฟเทอริก (amphoteric /zwitterionic surfactants) มีทั้งประจุบวกและลบ เช่น Cocamidopropyl betaine [3] เป็นต้น

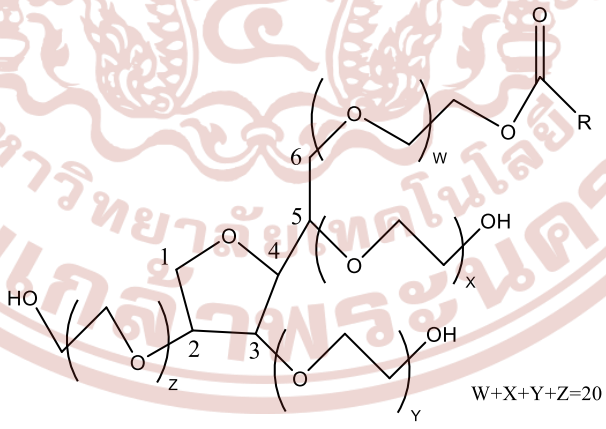


Sodium dodecyl sulfate (SDS)



Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)

ภาพที่ 2- 3 สารลดแรงตึงผิวแบบมีประจุ (ionic surfactants)



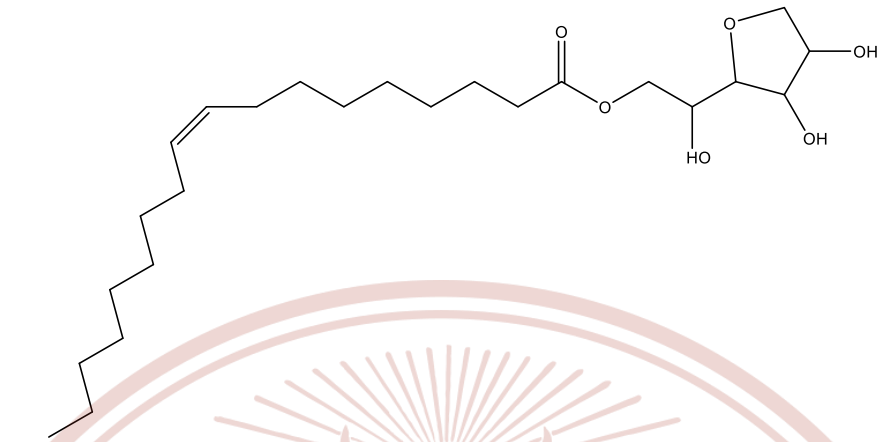
Polyoxyethylene sorbtian laurate (Tween20) : $R=C_{11}H_{23}$

Polyoxyethylene sorbitan laurate (Tween 40) : $R=C_{15}H_{31}$

Polyoxyethylene sorbtian stearate (Tween60) : $R=C_{17}H_{35}$

Polyoxyethylene sorbtian oleate (Tween80) :

$R=C_7H_{14}CH=CHC_8H_{17}$

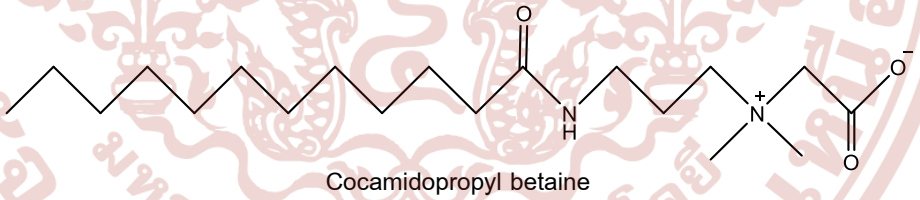


Sorbtian oleate (Span 80)

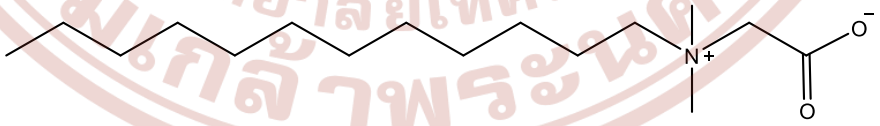


Sorbtian laurate (Span20)

ภาพที่ 2- 4 สารลดแรงตึงผิวแบบไม่มีประจุ (nonionic surfactants)



Cocamidopropyl betaine



Lauroyl sarcosinate

ภาพที่ 2- 5 สารลดแรงตึงผิวแบบแอมโฟเทอริก (amphoteric / zwitterionic surfactants)

โดยทั่วไปเฟสที่สารลดแรงตึงผิวมีการละลายได้ดีที่สุดจะเป็นเฟสต่อเนื่อง (continuous phase) ดังนั้น สารลดแรงตึงผิวที่มีสมบัติชอบน้ำ (hydrophilic surfactants) ที่มีค่า HLB สูง จะทำให้อิมัลชันมีลักษณะน้ำมันในน้ำ (O/W) ขณะที่ สารลดแรงตึงผิวที่มีสมบัติชอบน้ำมัน (lipophilic surfactants) ซึ่งมี ค่า HLB ต่ำ จะทำให้อิมัลชันเป็นชนิดน้ำในน้ำมัน (W/O)

ค่า HLB (Hydrophilic–Lipophilic Balance) จึงเป็นตัวบ่งชี้สำคัญ ในการเลือกใช้สารลดแรงตึงผิว เนื่องจาก ค่า HLB สามารถบ่งบอกสมดุลระหว่างความชอบน้ำ (hydrophilic) และความชอบน้ำมัน (lipophilic) ของสารลดแรงตึงผิว ซึ่งส่งผลต่อชนิดของอิมัลชันที่เกิดขึ้น ดังตารางที่ 2- 2 [3]

ตารางที่ 2- 2 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติ hydrophilic–hydrophobic สารลดแรงตึงผิวและค่า HLB

	สารลดแรงตึงผิว	ค่า HLB
Hydrophobic (oil soluble)	Sorbtian trioleate (Span85)	1.8
	Sorbtian oleate (Span 80)	4.3
	Sorbtian stearate (Span 60)	4.7
Water dispersible	Sorbtian palmitate (Span 40)	6.7
	Sorbtian laurate (Span 20)	8.6
Hydropholic (water soluble)	Brij 30	9.5
	Polyoxyethylene sorbtian trioleate (Tween85)	11.0
	Polyoxyethylene sorbtian stearate (Tween60)	14.9
	Polyoxyethylene sorbtian oleate (Tween80)	15.0
	Polyoxyethylene sorbtian palmitate (Tween40)	15.6
	Polyoxyethylene sorbtian laurate (Tween20)	16.7
	Brij 35	16.9
	Sodium oleate	18.0
	Potassium oleate	20.0

ที่มา: Wagle, et al. [4], Yan, et al. [3]

2.2.5 ความเสถียรของอิมัลชัน

ความเสถียรของอิมัลชันเป็นสมบัติที่สำคัญ เนื่องจากส่งผลโดยตรงต่อคุณภาพและประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์ อิมัลชันที่ไม่เสถียรมักแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพหลายลักษณะ ซึ่งสามารถจำแนกได้เป็น 4 กลไกหลัก ดังนี้ การแตกตัวของอิมัลชัน (breaking) การรวมตัวกันของหยด (coalescence) การจับตัวเป็นก้อน (flocculation) และ การแยกชั้นของอิมัลชัน (creaming/sedimentation)

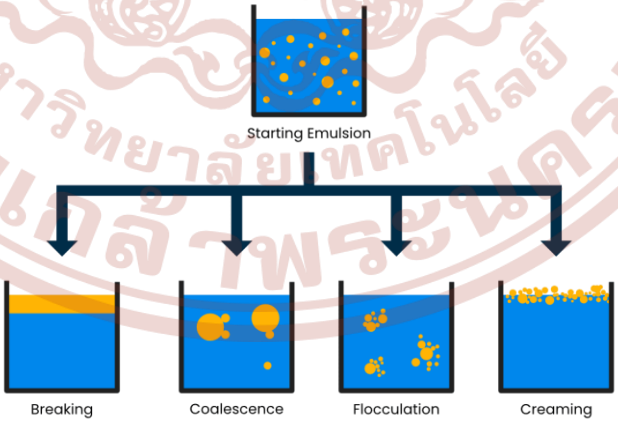
2.2.5.1 การแตกตัวของอิมัลชัน (breaking) เป็นภาวะที่ระบบอิมัลชันสูญเสียความเสถียรอย่างสมบูรณ์ ส่งผลให้เฟสกระจายและเฟสต่อเนื่องแยกออกจากกันอย่างถาวร ไม่สามารถกลับคืนสู่สภาพอิมัลชันเดิมได้ด้วยการกวนหรือเขย่า การเกิด breaking ถือเป็นความล้มเหลวขั้นสุดท้ายของระบบอิมัลชัน โดยทั่วไป การแตกตัวของอิมัลชันมักเกิดขึ้นหลังจากกระบวนการไม่เสถียรอื่น ๆ เช่น การแยกชั้น การจับตัวเป็นก้อน และการรวมตัวของหยด เมื่อหยดเฟสกระจายรวมตัวกันจนมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างต่อเนื่อง ฟิล์มของสารอิมัลซิไฟเออร์ที่ผิวระหว่างเฟสจะไม่สามารถคงสภาพได้ ทำให้เกิดการแยกเฟสของน้ำและน้ำมันอย่างชัดเจน ปัจจัยที่ส่งผลให้เกิดการแตกตัวของอิมัลชัน ได้แก่ การเลือกชนิดหรือปริมาณของสารอิมัลซิไฟเออร์ที่ไม่เหมาะสม ความแตกต่างของความหนาแน่นระหว่างสองเฟส การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ค่า pH หรือแรงกวนที่ไม่เหมาะสม ดังนั้น การควบคุมองค์ประกอบและสภาวะของระบบจึงมีความสำคัญอย่างยิ่งในการป้องกันการเกิด breaking และรักษาความเสถียรของอิมัลชัน

2.2.5.2 การรวมตัวกันของหยด (coalescence) เป็นกระบวนการที่หยดของเฟสกระจายในระบบอิมัลชันชนและรวมเข้าด้วยกันจนกลายเป็นหยดที่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยเกิดจากการแตกหรือการสูญเสียความแข็งแรงของฟิล์มบางที่กั้นอยู่ระหว่างหยดอิมัลชัน เมื่อฟิล์มดังกล่าวไม่สามารถคงสภาพได้ หยดที่อยู่ใกล้กันจะหลอมรวมเป็นหยดเดียว ส่งผลให้ขนาดเฉลี่ยของหยดเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง การเกิด coalescence เป็นกลไกความไม่เสถียรที่สำคัญและรุนแรงกว่าการจับตัวเป็นก้อน เนื่องจากเป็นการรวมตัวแบบถาวรและไม่สามารถย้อนกลับได้ง่าย เมื่อหยดมีขนาดใหญ่ขึ้น โอกาสในการเกิดการแยกชั้นและการแตกตัวของอิมัลชันจะเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิด coalescence ได้แก่ ชนิดและปริมาณของสารอิมัลซิไฟเออร์ ความแข็งแรงของฟิล์มที่ผิวระหว่างเฟส ความหนืดของเฟสต่อเนื่อง อุณหภูมิ และแรงกวน หากสารอิมัลซิไฟเออร์ไม่สามารถสร้างชั้นฟิล์มที่แข็งแรงพอ การรวมตัวกันของหยดจะเกิดขึ้นได้ง่าย ส่งผลให้อิมัลชันสูญเสียความเสถียรในที่สุด

2.2.5.3 การจับตัวเป็นก้อน (flocculation) กระบวนการที่หยดของเฟสกระจายในระบบอิมัลชันเคลื่อนเข้าใกล้กันและรวมตัวเป็นกลุ่มหรือก้อนหลวม ๆ โดยที่หยดอิมัลชันแต่ละหยดยังคงแยกจากกันอยู่ และยังมีชั้นของเฟสต่อเนื่องหรือสารอิมัลซิไฟเออร์คั่นกลางอยู่ กระบวนการนี้ไม่ทำให้หยดหลอมรวมเป็นหยดเดียว จึงแตกต่างจากการรวมตัวกันของหยด แม้การเกิด flocculation จะไม่ทำให้โครงสร้างของอิมัลชันเปลี่ยนแปลงอย่างถาวร แต่จะส่งผลให้

ขนาดกลุ่มของหยดเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้อิมัลชันมีแนวโน้มเกิดการแยกชั้น เช่น creaming หรือ sedimentation ได้ง่ายขึ้น การจับตัวเป็นก้อนจึงถือเป็นสัญญาณเริ่มต้นของความไม่เสถียรของระบบอิมัลชัน ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิด flocculation ได้แก่ แรงดึงดูดระหว่างหยดอิมัลชัน ปริมาณและชนิดของสารอิมัลซิไฟเออร์ ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ ค่า pH และความหนืดของเฟสต่อเนื่อง หากแรงผลักระหว่างหยดไม่เพียงพอ ระบบจะเกิดการจับตัวเป็นก้อนได้ง่าย อย่างไรก็ตาม ในบางกรณี flocculation สามารถย้อนกลับได้ด้วยการกวนหรือเขย่าอิมัลชัน

2.2.5.4 แยกชั้นของอิมัลชัน (creaming/sedimentation) การแยกชั้นของอิมัลชันเป็นปรากฏการณ์ความไม่เสถียรที่เกิดจากความแตกต่างของความหนาแน่นระหว่างเฟสกระจายและเฟสต่อเนื่อง โดยหยดของเฟสกระจายจะเคลื่อนที่ขึ้นหรือลงภายใต้อิทธิพลของแรงโน้มถ่วง ส่งผลให้เกิดการสะสมตัวของหยดอิมัลชันในบางบริเวณของระบบ Creaming เกิดขึ้นเมื่อเฟสกระจายมีความหนาแน่นต่ำกว่าเฟสต่อเนื่อง ทำให้หยดอิมัลชันลอยขึ้นและสะสมอยู่บริเวณด้านบนของระบบ ตัวอย่างที่พบได้บ่อยคืออิมัลชันชนิดน้ำมันในน้ำ (O/W) ซึ่งน้ำมันมีความหนาแน่นต่ำกว่าน้ำ การเกิด creaming ไม่ทำให้หยดอิมัลชันรวมตัวกันโดยตรง และในหลายกรณีสามารถกระจายกลับได้ด้วยการกวน ในทางตรงกันข้าม Sedimentation เกิดขึ้นเมื่อเฟสกระจายมีความหนาแน่นสูงกว่าเฟสต่อเนื่อง ส่งผลให้หยดอิมัลชันเคลื่อนที่ลงและสะสมอยู่บริเวณด้านล่างของระบบ กลไกนี้มักพบในอิมัลชันที่มีขนาดหยดใหญ่ หรือมีความหนืดของเฟสต่อเนื่องต่ำ แม้การแยกชั้นทั้งสองรูปแบบจะไม่ถือเป็นการแตกตัวของอิมัลชันโดยตรง แต่เป็นสัญญาณเริ่มต้นของความไม่เสถียร ซึ่งอาจนำไปสู่การจับตัวเป็นก้อน (flocculation) หรือการรวมตัวกันของหยด (coalescence) หากไม่มีการควบคุมหรือปรับสูตรอย่างเหมาะสม



ภาพที่ 2- 6 อิมัลชันที่ไม่เสถียร

2.3 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบลูกโซ่ผ่านอนุมูลอิสระ (Free Radical Chain Polymerization) ในระดับอุตสาหกรรมและห้องปฏิบัติการ สามารถจำแนกตามสภาวะของระบบและลักษณะทางกายภาพได้เป็น 4 วิธีหลัก

1. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์
2. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย
3. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย
4. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization)

ระบบเนื้อเดียว (homogeneous systems) ในระบบนี้ สารตั้งต้นทั้งหมด (มอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยา) จะละลายรวมเป็นเฟสเดียวกันซึ่งเป็นเฟสสารอินทรีย์ทั้งหมด ได้แก่ การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์ และการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย ระบบเนื้อผสม (heterogeneous systems) ระบบนี้จะใช้ น้ำ เป็นตัวกลางหลัก (continuous phase) ซึ่งช่วยแก้ปัญหาเรื่องความร้อนได้ดีเยี่ยม เพราะน้ำมีความจุความร้อนสูงและนำความร้อนได้ดี ได้แก่ การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย (suspension polymerization) และการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization)

2.3.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์ (bulk polymerization) [5]

การพอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์ในระบบการทำปฏิกิริยาจะประกอบด้วยสารเพียง 2 ส่วนหลัก คือ มอนอเมอร์ (monomer) ที่อยู่ในสถานะของเหลว และ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ที่ละลายได้ในมอนอเมอร์ โดยไม่มีการเติมตัวทำละลายหรือตัวกลางอื่น ๆ ลงไปในระบบ เป็นวิธีที่ง่ายและสะดวกที่สุดในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีตำแหน่งจดจำโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymers: MIPs) ขั้นตอนทั่วไปของการพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์พิมพ์จำเพาะต่อไอออน (Ion-Imprinted Polymers: IIPs) เริ่มจากการละลายไอออนต้นแบบ (template ions) และมอนอเมอร์เชิงหน้าที่ในตัวทำละลาย เพื่อให้เกิดการสัมผัสและเกิดปฏิสัมพันธ์กันอย่างสมบูรณ์ในช่วงระยะเวลาหนึ่ง จากนั้นจึงเติมสารเชื่อมขวางและตัวเริ่มปฏิกิริยาในปริมาณที่เหมาะสม ส่วนผสมดังกล่าวจะถูกเป่าด้วยก๊าซไนโตรเจนเพื่อกำจัดออกซิเจน ก่อนนำไปทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงหรือความร้อน จนได้พอลิเมอร์ IIP ในรูปของก้อนแข็ง หลังจากนั้นพอลิเมอร์ที่ได้จะถูกบดและร่อนให้มีขนาดที่เหมาะสม และชะล้างด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสมเพื่อกำจัดไอออนต้นแบบออก อนุภาคที่ได้จะมีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลและขนาดที่กว้าง การพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์มีข้อดี ได้แก่ กระบวนการทำงานที่ไม่ซับซ้อน ให้สมบัติการดูดซับที่ชัดเจน และมีความจำเพาะต่อไอออนเป้าหมายที่ดี อย่างไรก็ตาม วิธีนี้ยังมีข้อจำกัดหลายประการ ได้แก่

1. พอลิเมอร์ที่ได้จำเป็นต้องผ่านกระบวนการบด โม่ และร่อน ซึ่งมีขั้นตอนซับซ้อน ใช้เวลานาน และให้ผลผลิตต่ำกว่า 50%

2. ขนาดอนุภาคของ MIPs ที่ได้มีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอและมีรูปร่างไม่แน่นอน ซึ่งไม่เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้ในงานโครมาโทกราฟีและการแยกสาร

3.การบดพอลิเมอร์อาจทำให้ตำแหน่งการยึดจับบางส่วนถูกทำลาย ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับลดลงอย่างมาก

4. ตำแหน่งการดูดซับส่วนใหญ่อยู่ลึกภายในโครงสร้างพอลิเมอร์ ทำให้ความสามารถในการจับกับไอออนเป้าหมายมีประสิทธิภาพต่ำ

การพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์เป็นกระบวนการที่ดำเนินปฏิกิริยาในระบบที่ไม่มีตัวทำละลายหรือมีตัวทำละลายในปริมาณน้อยมาก ส่งผลให้ความเข้มข้นของโมโนเมอร์ในระบบสูง ซึ่งเอื้อต่อการเกิดพอลิเมอไรเซชันและให้พอลิเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากไม่มีสารอื่นมาปนเปื้อนในโครงสร้างพอลิเมอร์ อย่างไรก็ตาม เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปความหนืดของระบบจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้การถ่ายเทความร้อนและการแพร่ของโมเลกุลทำได้ยาก ปรากฏการณ์นี้อาจนำไปสู่ auto-acceleration หรือ gel effect ซึ่งทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างควบคุมได้ยาก และเพิ่มความเสี่ยงด้านความปลอดภัยของกระบวนการ ในกรณีของการสังเคราะห์ MIPs หรือ IIPs ด้วยวิธีบัลค์ การกระจายตัวของตำแหน่งจดจำ (binding sites) มักไม่สม่ำเสมอ และส่วนใหญ่จะอยู่ภายในเนื้อพอลิเมอร์ ส่งผลให้การแพร่ของสารเป้าหมายเข้าสู่ตำแหน่งดูดซับทำได้ช้า และลดประสิทธิภาพการดูดซับเมื่อใช้งานจริง โดยเฉพาะในระบบของเหลว นอกจากนี้ รูปร่างและขนาดของพอลิเมอร์ที่ได้จากการพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ไม่สามารถควบคุมได้โดยตรง จำเป็นต้องอาศัยกระบวนการบดและร่อนหลังการสังเคราะห์ ซึ่งไม่เพียงแต่ทำให้เสียเวลาและพลังงาน แต่ยังอาจทำให้โครงสร้างพอลิเมอร์และตำแหน่งจดจำบางส่วนถูกทำลาย ด้วยข้อจำกัดดังกล่าว งานวิจัยในปัจจุบันจึงให้ความสนใจกับการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ทางเลือก เช่น การพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน แบบแขวนลอย หรือแบบอินเวิร์สอิมัลชัน ซึ่งสามารถควบคุมขนาด รูปร่าง และการกระจายตัวของอนุภาคได้ดีกว่า และเหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้ในงานแยกสาร งานดูดซับ และวัสดุเชิงหน้าที่มากขึ้น

2.3.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย (solution polymerization)

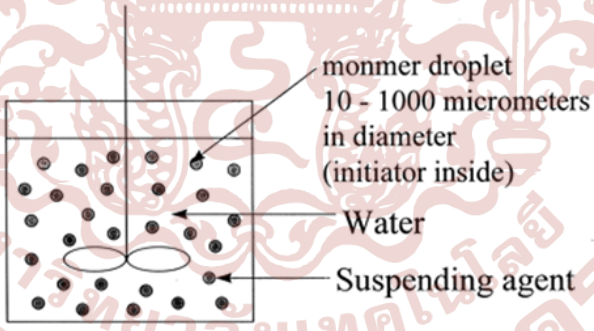
การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายเป็นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันที่ดำเนินปฏิกิริยาในตัวทำละลาย ซึ่งโมโนเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยา และพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นสามารถละลายหรือกระจายตัวอยู่ในตัวทำละลายเดียวกัน วิธีนี้ช่วยลดปัญหาการคายความร้อนที่รุนแรงเมื่อเทียบกับการพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ เนื่องจากตัวทำละลายทำหน้าที่ช่วยดูดซับและถ่ายเทความร้อนออกจากระบบปฏิกิริยาในกระบวนการนี้ โมโนเมอร์จะถูกละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม จากนั้นเติมตัวเริ่มปฏิกิริยาและทำการพอลิเมอไรเซชันภายใต้อุณหภูมิหรือสภาวะที่กำหนด ตัวทำละลายมีบทบาทสำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

และลักษณะโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่ได้ เนื่องจากมีผลต่อการแพร่ของอนุมูลอิสระและการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ ข้อดีของการพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย ได้แก่ การควบคุมอุณหภูมิและความหนืดของระบบได้ง่าย ทำให้ปฏิกิริยามีความสม่ำเสมอและปลอดภัยมากขึ้น นอกจากนี้ พอลิเมอร์ที่ได้สามารถนำไปใช้งานหรือแปรรูปต่อได้สะดวก เนื่องจากอยู่ในรูปสารละลาย อย่างไรก็ตาม วิธีนี้มีข้อจำกัดคือ ตัวทำละลายอาจทำหน้าที่เป็นตัวถ่ายโอนสายโซ่ (chain transfer agent) ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลง อีกทั้งยังต้องมีขั้นตอนการแยกและกำจัดตัวทำละลายหลังการสังเคราะห์ ซึ่งเพิ่มต้นทุนและอาจมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายแตกต่างจากการสังเคราะห์แบบบัลค์ โดยมีการเติมตัวทำละลายอินทรีย์ลงในระบบปฏิกิริยา เพื่อช่วยในการระบายความร้อนและลดความหนืดของสารละลายในภาชนะปฏิกิริยา ส่งผลให้การควบคุมอุณหภูมิและการดำเนินปฏิกิริยาเป็นไปได้ง่ายขึ้น วิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายมีข้อจำกัดที่สำคัญ คือ ตัวทำละลายอินทรีย์ที่นิยมใช้ส่วนใหญ่มักมีความเป็นพิษและไวไฟ เช่น โทลูอีน เบนซีน และไซโคลเฮกเซน ซึ่งอาจก่อให้เกิดความเสี่ยงด้านความปลอดภัยและผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ ในทางปฏิบัติยังจำเป็นต้องมีขั้นตอนเพิ่มเติมในการแยกพอลิเมอร์ที่ได้ออกจากตัวทำละลายและโมโนเมอร์ที่ยังหลงเหลืออยู่หลังปฏิกิริยา ส่งผลให้กระบวนการมีความซับซ้อนมากขึ้นและเพิ่มต้นทุนในการผลิตในระดับอุตสาหกรรม อีกประเด็นหนึ่งคือ ตัวทำละลายอินทรีย์อาจทำหน้าที่เป็นตัวถ่ายโอนสายโซ่ (chain transfer agent) โดยเกิดปฏิกิริยากับสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเติบโต ซึ่งอาจส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลงและส่งผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้ สำหรับการประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์เชิงหน้าที่ เช่น ไฮโดรเจลหรือพอลิเมอร์สำหรับการดูดซับ การพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลายช่วยให้การกระจายตัวของมอนอเมอร์และสารเชื่อมขวางเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ อย่างไรก็ตาม วิธีนี้ยังไม่เหมาะต่อการควบคุมรูปร่างและขนาดของอนุภาคโดยตรง จึงมักถูกพัฒนาไปสู่กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชันหรือแบบอินเวิร์สอิมัลชันในงานที่ต้องการอนุภาคขนาดเล็กและมีรูปร่างชัดเจน

2.3.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย (suspension polymerization) [6]

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยเป็นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันที่โมโนเมอร์ซึ่งไม่ละลายในน้ำหรือมีความสามารถในการละลายน้ำต่ำ ถูกกระจายตัวในรูปของหยดของเหลวขนาดเล็กภายในตัวกลางน้ำ ซึ่งทำหน้าที่เป็นเฟสต่อเนื่อง (continuous phase) การกระจายตัวของโมโนเมอร์อาศัยการกวนอย่างต่อเนื่องร่วมกับการเติมสารช่วยแขวนลอยหรือสารช่วยคงสภาพเชิงสเตอริก (steric stabilizer) เพื่อป้องกันไม่ให้หยดโมโนเมอร์รวมตัวกัน ระหว่างการทำปฏิกิริยา ตัวเริ่มปฏิกิริยาจะละลายอยู่ในเฟสของโมโนเมอร์ และการพอลิเมอไรเซชันจะเกิดขึ้นภายในหยดโมโนเมอร์แต่ละหยด ส่งผลให้เกิดพอลิเมอร์ในรูปของอนุภาคของแข็งที่กระจายตัวอยู่ในระบบ จากงานทบทวนที่เกี่ยวข้องพบว่า การพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยของโมโนเมอร์ไดไวนิลเบนซีนและสไตรีนภายใต้สภาวะที่มีการควบคุมอย่างเหมาะสม สามารถให้อนุภาค

ทรงกลมแบบกลวงที่มีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตรได้ นอกจากนี้ การพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต (MMA) ในตัวทำละลายโทลูอีน โดยใช้เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (EGDEA) เป็นสารเชื่อมขวาง และเบนซิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ยังสามารถผลิตอนุภาคไมโครสเฟียร์แบบกลวงของพอลิสไตรีน (PS) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) (PMMA) ได้ อีกทั้งอนุภาค PS แบบกลวงยังสามารถเตรียมได้โดยการผสมผสานเทคนิคการทำอิมัลชันผ่านเมมเบรนแก้วร่วมกับกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย กลไกการเกิดอนุภาคไมโครสเฟียร์พอลิเมอร์แบบกลวงจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยสามารถอธิบายได้ว่า ในช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยาจะเกิดหยดคอลลอยด์ของโมโนเมอร์ขึ้น จากนั้นสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะมีแนวโน้มสะสมตัวบริเวณผิวระหว่างเฟสของหยดโมโนเมอร์ ส่งผลให้เกิดการแยกเฟสระหว่างพอลิเมอร์และตัวทำละลาย และนำไปสู่การเกิดอนุภาคที่มีโครงสร้างแบบแกน–เปลือก (core–shell) โดยมีเปลือกเป็นพอลิเมอร์และแกนกลางเป็นตัวทำละลาย เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาที่เกิดจากการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ จึงมีการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้น้ำเป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยา โดยทั่วไปจะใช้น้ำในปริมาณประมาณ 2–4 เท่าของปริมาตรโมโนเมอร์ ระหว่างการทำปฏิกิริยาจะมีการกวนของผสมระหว่างโมโนเมอร์และน้ำอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้โมโนเมอร์แตกตัวออกเป็นหยดขนาดเล็ก ซึ่งช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของโมโนเมอร์และเอื้อต่อการระบายความร้อนจากปฏิกิริยา



ภาพที่ 2- 7 แผนภาพจำลองระบบของการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย

โดยทั่วไป หยดโมโนเมอร์ที่เกิดขึ้นจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วงประมาณ 10–1000 ไมโครเมตร (μm) ซึ่งขึ้นอยู่กับความเร็วในการกวนเป็นสำคัญ ดังภาพที่**Error! Reference source not found.** ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ในระบบการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยจะเป็นสารที่สามารถละลายได้ในเฟสของโมโนเมอร์ เช่น สารประกอบประเภทเปอร์ออกไซด์ และอะโซบิซไอโซบิวทิโรไนไทรล์ (AIBN) นอกจากนี้ ระหว่างการทำปฏิกิริยายังมีการเติมสารช่วยแขวนลอย เช่น พอลิเมอร์ร่วมของพอลิไวนิลอะซิเตตและพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เพื่อป้องกันการรวมตัวเป็นก้อน (agglomeration) ของอนุภาคพอลิเมอร์ โดยพอลิเมอร์ร่วมดังกล่าวจะจัดเรียงตัวให้หมู่ที่มีขั้วสูง เช่น หมู่ไฮดรอกซี หันเข้าหาเฟสน้ำ ขณะที่หมู่ที่มีขั้วน้อยกว่า เช่น หมู่อะซิเตต จะหันเข้า

หาอนุภาคพอลิเมอร์ ส่งผลให้อนุภาคมีความเสถียร เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา พอลิเมอร์ที่ได้จะอยู่ในรูปของเม็ดพอลิเมอร์ขนาดเล็ก (granular beads) ซึ่งสามารถแยกออกจากระบบได้โดยวิธีการกรอง ทำให้กระบวนการนี้เหมาะสมต่อการผลิตพอลิเมอร์ในระดับอุตสาหกรรม

2.3.4 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) [6]

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันเป็นหนึ่งในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ใช้น้ำเป็นตัวกลางของปฏิกิริยา โดยมีลักษณะคล้ายกับการสังเคราะห์แบบแขวนลอย เนื่องจากเป็นระบบสองเฟสระหว่างน้ำและโมโนเมอร์ อย่างไรก็ตาม กระบวนการแบบอิมัลชันมีความแตกต่างจากกระบวนการแบบแขวนลอยอย่างชัดเจนในหลายประเด็น ได้แก่ ประเภทของตัวเริ่มปฏิกิริยา ขนาดเริ่มต้นของหยดโมโนเมอร์ ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้ และจลน์ศาสตร์ของปฏิกิริยา

1. องค์ประกอบของระบบอิมัลชัน

ระบบการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก ได้แก่ โมโนเมอร์ ซึ่งไม่ละลายน้ำหรือมีการละลายน้ำต่ำ น้ำ ทำหน้าที่เป็นตัวกลางของปฏิกิริยา สารลดแรงตึงผิว (surfactant หรือ emulsifier) ช่วยลดแรงตึงผิวและทำให้โมโนเมอร์กระจายตัวเป็นหยดขนาดเล็ก ตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ซึ่งมักเป็นสารที่ละลายในน้ำ เช่น potassium persulfate หรือระบบรีดอกซ์ สารช่วยควบคุมปฏิกิริยา เช่น buffer และสารโยกย้ายสายโซ่ สารลดแรงตึงผิวจะทำให้เกิดการรวมตัวเป็นไมเซลล์เมื่อความเข้มข้นสูงกว่าค่าความเข้มข้นวิกฤต (critical micelle concentration; CMC) ซึ่งไมเซลล์เหล่านี้มีบทบาทสำคัญในฐานะตำแหน่งหลักของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

2. ขนาดหยดโมโนเมอร์และตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยา

หยดโมโนเมอร์ในระบบอิมัลชันมีขนาดเล็กกว่าระบบแขวนลอยอย่างมาก โดยทั่วไปอยู่ในช่วงประมาณ 1–10 ไมโครเมตร ขณะที่ไมเซลล์มีขนาดเพียงระดับนาโนเมตร (ประมาณ 2–10 นาโนเมตร) ส่งผลให้พื้นที่ผิวรวมของไมเซลล์มีค่าสูงมากเมื่อเทียบกับหยดโมโนเมอร์ แม้ว่าปฏิกิริยาจะสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งในหยดโมโนเมอร์ เฟสน้ำ และไมเซลล์ แต่ในทางปฏิบัติพบว่าการเกิดปฏิกิริยาในไมเซลล์มีความน่าจะเป็นสูงที่สุด เนื่องจาก

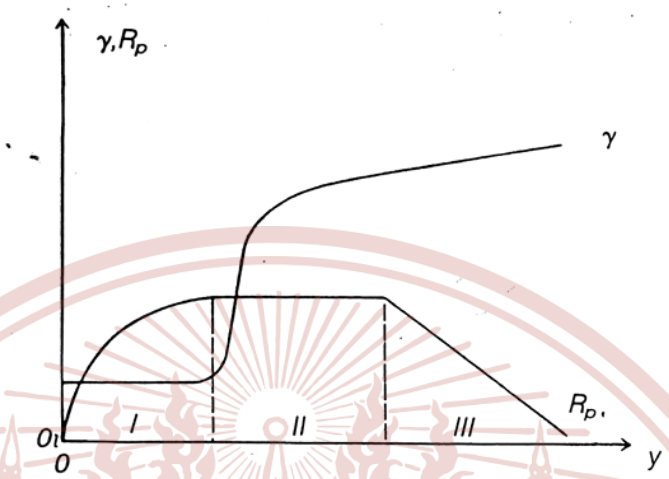
จำนวนไมเซลล์มีมากกว่าหยดโมโนเมอร์หลายลำดับขั้น

ตัวเริ่มปฏิกิริยาละลายในน้ำและสามารถแพร่เข้าสู่ไมเซลล์ได้ง่าย

ความเข้มข้นของโมโนเมอร์ในเฟสน้ำมีค่อนข้างต่ำ

ดังนั้น ไมเซลล์จึงเปรียบเสมือน “จุดนัดพบ” ระหว่างโมโนเมอร์และอนุมูลอิสระของตัวเริ่มปฏิกิริยา

3. ขั้นตอนของปฏิกิริยาอิมัลชัน กลไกของการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันสามารถแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลัก ดังภาพที่ 2- 8



ภาพที่ 2- 8 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาและแรงตึงผิวกับการแปลงผันของโมโนเมอร์

Stage 1: การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ (particle nucleation) เป็นช่วงเริ่มต้นที่อนุมูลอิสระจากตัวเริ่มปฏิกิริยาแพร่เข้าสู่ไมเซลล์และทำปฏิกิริยากับโมโนเมอร์ เกิดเป็นสายโซ่พอลิเมอร์และอนุภาคพอลิเมอร์เริ่มต้น (latex particles) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามค่าการแปลงผันของโมโนเมอร์

Stage 2: การเจริญเติบโตของอนุภาค (particle growth) ในช่วงนี้จะไม่มีการเกิดอนุภาคใหม่ เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวถูกใช้หมดแล้ว แต่อนุภาคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นแล้วจะยังคงเติบโตต่อไปจากการแพร่ของโมโนเมอร์จากหยดโมโนเมอร์เข้าสู่อนุภาคพอลิเมอร์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างคงที่

Stage 3: การสิ้นสุดปฏิกิริยา (monomer depletion) เมื่อโมโนเมอร์ถูกใช้ไปเกือบหมด อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงตามเวลา ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปจนกระทั่งโมโนเมอร์ถูกใช้หมดทั้งหมด

4. ลักษณะของผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุล การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันมีแนวโน้มให้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เนื่องจากความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาขั้นยุติแบบ bimolecular termination ภายในอนุภาคเดียวกันมีค่อนข้างต่ำ ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์สามารถเจริญเติบโตได้ยาว

อย่างไรก็ตามเพื่อควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและลดความหนืดของระบบ มักมีการเติมสารโยกย้ายสายโซ่ (chain transfer agent) เช่น สารประกอบกลุ่มเมอร์แคปตัน ซึ่งช่วยให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติเหมาะสมต่อการแปรรูปและการใช้งาน

2.4 ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระ

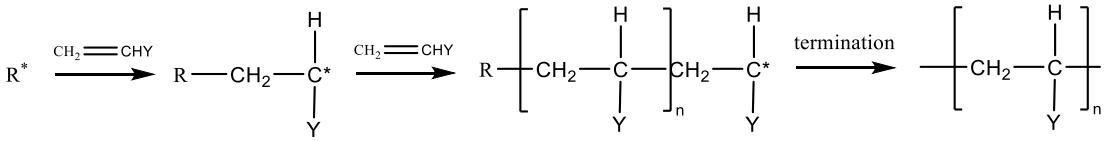
อนุมูลอิสระ (free radical) คือ อะตอม โมเลกุล หรือไอออนที่มีอิเล็กตรอนไม่เป็นคู่ (unpaired electron) อยู่ในวงอิเล็กตรอนชั้นนอกสุด (valence orbital) ทำให้มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีสูงปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่ดำเนินไปตาม กลไกลูกโซ่ (chain mechanism) และเริ่มต้นจากชนิดของสารที่สามารถสร้างอนุมูลอิสระได้ เรียกว่า พอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระ (free radical chain polymerization) ซึ่งเป็นการพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ที่เริ่มต้นด้วยหมู่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (reactive species) เขียนแทนด้วย R^* หมู่ว่องไวต่อปฏิกิริยานี้เกิดจากสารที่เรียกว่า ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator, I) ซึ่งเมื่อได้รับพลังงาน เช่น ความร้อน หรือแสง จะสลายตัวให้อนุมูลอิสระแสดงในสมการ ดังภาพที่ 2- 9



ภาพที่ 2- 9 การแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

หมู่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (active species) อาจอยู่ในรูปของอนุมูลอิสระ (free radical) ไอออนบวก (cationic) หรือไอออนลบ (anionic) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ โดยหมู่ว่องไวต่อปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลมอนอเมอร์ ทำให้พันธะพาย (π-bond) ของมอนอเมอร์ถูกเปิดออก และเกิดศูนย์ว่องไวต่อปฏิกิริยา (reactive center) ใหม่ เช่น อนุมูลอิสระ ไอออนบวก หรือไอออนลบ ศูนย์ดังกล่าวสามารถทำปฏิกิริยาต่อเนื่องกับมอนอเมอร์อื่น ๆ ส่งผลให้สายพอลิเมอร์เจริญเติบโตไปเรื่อย ๆ ดังภาพที่ 2- 10 มอนอเมอร์ที่สามารถเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ ได้แก่ ไวนิลมอนอเมอร์ (vinyl monomers) ซึ่งมีพันธะคู่คาร์บอนกับคาร์บอน (C=C) และกลุ่มที่มีพันธะคู่คาร์บอนกับออกซิเจน (C=O) เช่น อัลดีไฮด์และคีโตน โดยทั่วไปโครงสร้างของไวนิลมอนอเมอร์สามารถเขียนได้เป็น CH_2=CXY ซึ่ง X และ Y เป็นหมู่แทนที่ (substituent groups) ที่มีผลสำคัญต่อสมบัติของปฏิกิริยา [12]

สำหรับไวนิลมอนอเมอร์ที่มี X เป็นอะตอมไฮโดรเจน โครงสร้างทั่วไปจะเป็น CH_2=CHY การเติบโตของสายพอลิเมอร์ผ่านกลไกการพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ของไวนิลมอนอเมอร์สามารถอธิบายได้ดัง และสิ้นสุดลงเมื่อศูนย์ว่องไวต่อปฏิกิริยามีความเสถียร



ภาพที่ 2- 10 กลไกการพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ของไวนิลมอนอเมอร์

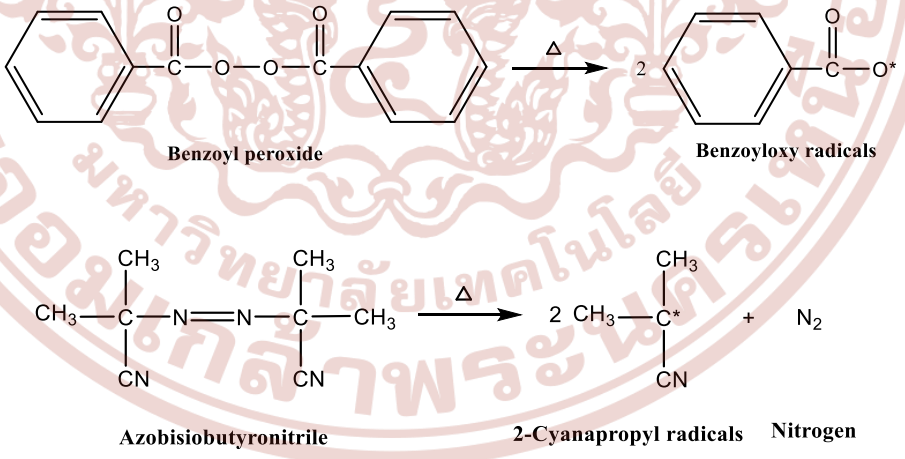
การพอลิเมอร์ไรซ์แบบอนุมูลอิสระเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นตามกลไกแบบสายโซ่ (chain mechanism) โดยทั่วไปประกอบด้วยปฏิกิริยาสำคัญ 4 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นเริ่มต้นปฏิกิริยา ขั้นเจริญเติบโตของสายโซ่ ขั้นถ่ายโอนสายและการสิ้นสุดโดยการไม่สมส่วน และขั้นการสิ้นสุดโดยการรวมตัว [13]

2.4.1 ขั้นเริ่มต้นปฏิกิริยา

การริเริ่มโซ่ในกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (free radical polymerization) ประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อย 2 ขั้นตอนหลัก ได้แก่

2.5.1.1 การเกิดอนุมูลอิสระ (radical generation)

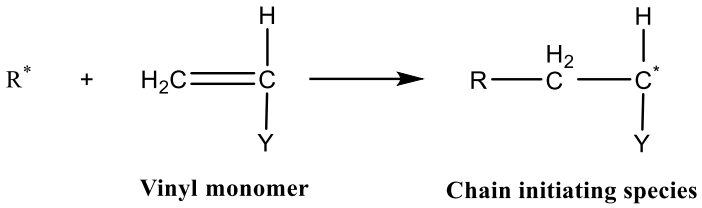
เกิดจากการแตกตัวของสารริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) เช่น เบนซอยล์เปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO) หรืออะโซบิสไอโซบิวทีโรไนไตรล์ (Azobisisobutyronitrile; AIBN) ซึ่งเมื่อได้รับความร้อนหรือรังสี จะสลายพันธะที่อ่อนแอและให้อนุมูลอิสระ อนุมูลอิสระสามารถเกิดขึ้นได้ใน 2 ลักษณะหลัก ได้แก่ การแตกพันธะโดยโฮโมลิซิส (homolysis หรือ homolytic scission) เกิดจากการแยกสลายของพันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมภายในโมเลกุล ทำให้อะตอมแต่ละตัวได้รับอิเล็กตรอนเพียงหนึ่งตัว ส่งผลให้เกิดอนุมูลอิสระขึ้น การเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) เกิดขึ้นเมื่อมีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวจากโมเลกุลหรือไอออนหนึ่งไปยังอีกโมเลกุลหรือไอออนหนึ่ง ทำให้เกิดอนุมูลอิสระใหม่ ดังภาพที่ 2- 11



ภาพที่ 2- 11 การเกิดอนุมูลอิสระของ Benzoyl peroxide (BPO) และ Azobisisobutyronitrile (AIBN)

2.5.1.2 การเกิดหมู่เริ่มโซ่กับโมเลกุลมอนอเมอร์

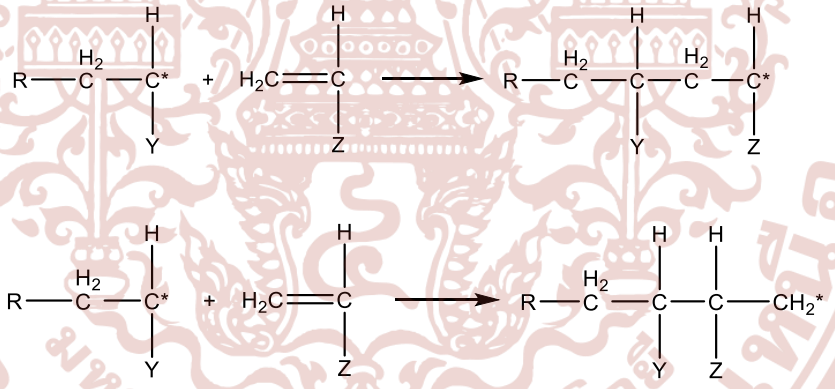
อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ (π-bond) ของมอนอเมอร์ เช่น ไวนิลมอนอเมอร์ (vinyl monomers) ส่งผลให้พันธะคู่ถูกเปิดออกและสร้างศูนย์ว่องไวต่อปฏิกิริยาใหม่ ซึ่งเรียกว่า หมู่เริ่มโซ่ (chain initiating species) ศูนย์ดังกล่าวเป็นจุดเริ่มต้นของการเจริญเติบโตของสายพอลิเมอร์ในขั้นตอนการ propagation ต่อไป ดังภาพที่ 2- 12



ภาพที่ 2- 12 การเกิดหมู่เริ่มโซ่ของ vinyl monomers

2.4.2 ขั้นเจริญเติบโตของสายโซ่

สายพอลิเมอร์จะเติบโตขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างศูนย์อนุมูลอิสระของหมู่เริ่มโซ่กับโมเลกุลมอนอเมอร์ ปฏิกิริยาในแต่ละครั้งจะทำให้เกิดโซ่อนุมูลอิสระใหม่ (chain radical) ซึ่งมีสมบัติเหมือนกับโซ่อนุมูลอิสระเดิมทุกประการ ยกเว้นจำนวนหน่วยมอนอเมอร์ในสายโซ่ที่เพิ่มขึ้นครั้งละหนึ่งโมเลกุล ปฏิกิริยาการแพร่โซ่สามารถเกิดขึ้นได้ในสองลักษณะ ดังภาพที่ 2- 13 อนุมูลอิสระที่ปลายสายพอลิเมอร์ทำการเติมตัวเข้ากับพันธะคู่ของมอนอเมอร์ ส่งผลให้สายพอลิเมอร์เจริญเติบโตไปเรื่อยๆ



ภาพที่ 2- 13 ปฏิกิริยาการแพร่โซ่การเติมแบบหัวต่อหาง (head to tail addition) และ การเติมแบบหัวต่อหัว (head to head addition)

โดยทั่วไปการเติมแบบหัวต่อหางสามารถเกิดขึ้นได้มากกว่า เนื่องจากด้านของมอนอเมอร์ที่ไม่มีหมู่แทนที่มีความเกะกะเชิงสเตอริก (steric hindrance) น้อยกว่า จึงเอื้อต่อการเกิดปฏิกิริยากับศูนย์อนุมูลอิสระได้ดีกว่า นอกจากนี้ ศูนย์อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นบริเวณคาร์บอนซึ่งมีหมู่แทนที่ (substituted carbon) มักมีความเสถียรมากกว่าการเกิดที่เมทิลีนคาร์บอน (methylene carbon) ดังนั้น โครงสร้างของสายพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่จึงมักมีการจัดเรียงตัวของหน่วยมอนอเมอร์ในลักษณะ หัวต่อหาง (head-to-tail structure)

2.4.3 ขั้นถ่ายโอนสายและการสิ้นสุดโดยการไม่สมส่วน

ในกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ เมื่อโซ่พอลิเมอร์เติบโตขึ้นถึงระยะหนึ่ง อาจเกิดการถ่ายโอนสาย (chain transfer) ซึ่งเป็นกระบวนการที่อนุมูลอิสระจากปลายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเติบโตถูกถ่ายโอนไปยังโมเลกุลอื่น เช่น โมโนเมอร์ ตัวทำละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือแม้แต่โซ่พอลิเมอร์อีกเส้นหนึ่ง การถ่ายโอนสายนี้ส่งผลให้โซ่เดิมหยุดทันที เพราะศูนย์อนุมูลอิสระของมันได้ถูกย้ายออกไปแล้ว ขณะเดียวกัน โมเลกุลที่รับอนุมูลอิสระสมารถกลายเป็นจุดเริ่มต้นของโซ่พอลิเมอร์ใหม่แทน ปฏิกิริยาการถ่ายโอนสายสามารถแสดงได้ดังสมการภาพที่ 2- 14



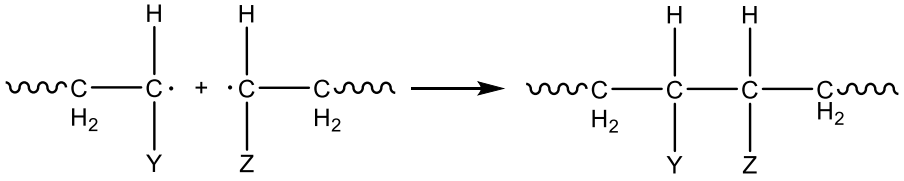
ภาพที่ 2- 14 ปฏิกิริยาการถ่ายโอนสาย

โดยที่ P_n• คือโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเติบโต และ X–H คือโมเลกุลที่รับการถ่ายโอนอนุมูลอิสระ ซึ่งอาจเป็นตัวทำละลาย โมโนเมอร์ หรือสารเติมแต่งเฉพาะทางที่ออกแบบมาเพื่อควบคุมปฏิกิริยา (chain transfer agent)

กระบวนการนี้มีผลสำคัญต่อ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ (average molecular weight) เนื่องจากเมื่อเกิดการถ่ายโอนสายบ่อยครั้ง จำนวนโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะมากขึ้น แต่ความยาวเฉลี่ยของแต่ละโซ่จะสั้นลง ส่งผลให้พอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง นอกจากนี้ การเลือกชนิดของตัวถ่ายโอน (chain transfer agent) ยังเป็นวิธีที่ใช้ควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

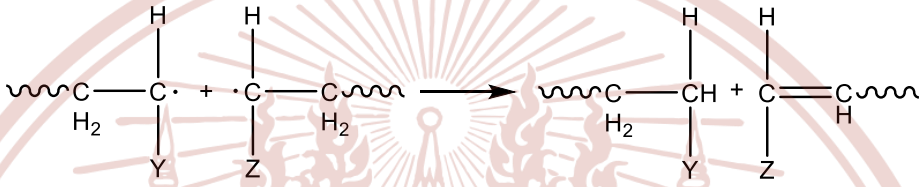
2.4.4 ขั้นการสิ้นสุด

เมื่อกระบวนการแพร่โซ่ดำเนินไปถึงระยะหนึ่ง ของสายพอลิเมอร์หยุดลง เนื่องจากศูนย์อนุมูลอิสระที่ปลายสายถูกทำลาย ซึ่งโดยทั่วไปเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างโซ่อนุมูลอิสระสองโมเลกุล (bimolecular reaction) การสิ้นสุดโซ่อาจเกิดขึ้นได้หลายลักษณะ โดยหนึ่งในกลไกหลักคือ การรวมตัว (combination) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่โซ่อนุมูลอิสระสองโมเลกุลทำการรวมตัวกันเกิดเป็นสายพอลิเมอร์เพียงหนึ่งโมเลกุล ดังภาพที่ 2- 15



ภาพที่ 2- 15 กลไกการสิ้นสุดแบบรวมตัว

การสิ้นสุดโซ่อาจเกิดขึ้นได้อีกลักษณะหนึ่งคือ การสิ้นสุดแบบแบ่งส่วน (disproportionation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ไฮโดรเจนอนุมูลอิสระ (H•) จากโซ่อนุมูลอิสระสายหนึ่งถูกถ่ายโอนไปยังโซ่อนุมูลอิสระอีกสายหนึ่ง ส่งผลให้ได้สายพอลิเมอร์สองโมเลกุล โดยหนึ่งโมเลกุลเป็นสายที่มีหมู่ปลายอิ่มตัว (พันธะเดี่ยวระหว่างคาร์บอนและคาร์บอน; C–C) และอีกหนึ่งโมเลกุลเป็นสายที่มีหมู่ปลายไม่อิ่มตัว (พันธะคู่ระหว่างคาร์บอนและคาร์บอน; C=C) ดังภาพที่ 2- 16



ภาพที่ 2- 16 กลไกการการสิ้นสุดแบบแบ่งส่วน

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

รายงานของ Cao และคณะ (2021) [7] ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวกับเสถียรภาพของอิมัลชันน้ำในน้ำมัน (water in oil) โดยทำการทดลองสร้างระบบอิมัลชันด้วยสารลดแรงตึงผิว 13 ชนิด ร่วมกับน้ำมันดิบ 1 ชนิด และประเมินเสถียรภาพของอิมัลชันจากการวัดความหนืด แรงตึงผิวระหว่างน้ำกับน้ำมัน และการแยกชั้นของอิมัลชัน ผลการศึกษาพบว่า ความยาวของสายอัลคิลในส่วนไฮโดรโฟบิก (hydrophobic) ของสารลดแรงตึงผิวมีผลโดยตรงต่อเสถียรภาพของอิมัลชัน โดยสารที่มีสายอัลคิลยาวขึ้น เช่น Span 60 ให้เสถียรภาพและความหนืดของอิมัลชันสูงกว่า ในขณะที่การมีพันธะคู่ในสายอัลคิล เช่น Span 80 ส่งผลให้ความสามารถในการลดแรงตึงผิวและเสถียรภาพของอิมัลชันลดลง นอกจากนี้ สารลดแรงตึงผิวที่มีโครงสร้างสายไฮโดรโฟบิกแบบแตกกิ่งจำนวนมากยังให้เสถียรภาพของอิมัลชันต่ำกว่าสารที่มีสายตรง โดยสรุป โครงสร้างของส่วนไฮโดรโฟบิก ทั้งความยาวสาย ระดับความอิ่มตัว และการแตกกิ่ง เป็นปัจจัยสำคัญที่กำหนดประสิทธิภาพของสารลดแรงตึงผิวและเสถียรภาพของอิมัลชันน้ำในน้ำมัน งานวิจัยของ Ninciuleanu และคณะ (2021) [8] ศึกษาและเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ (ร้อยละ 10–30 โดยน้ำหนักของไฮโดรเจลทั้งหมด) สารเชื่อมโยงขวาง (ร้อยละ 1-3 เทียบกับมอนอเมอร์) และสารเสริมแรง (มอนต์มอริลโลไนต์; MMT ร้อยละ 1-3 โดยน้ำหนักของไฮโดรเจลทั้งหมด) ต่อสมบัติการพองตัวและสมบัติวิสโคอิลาสติกของไฮโดรเจลที่เชื่อมโยงขวาง ซึ่งสังเคราะห์จากกรดเมทาคริลิค (MAA) และ N,N”-methylenebisacrylamide (BIS) โดยใช้พอแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต ($K_2S_2O_8$) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาในสารละลายน้ำ พบว่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์มีผลต่อสมบัติดังกล่าวมากที่สุด โดยการเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์เป็น 3 เท่า ทำให้ค่า storage modulus เพิ่มขึ้น

ประมาณ 30 เท่า ในขณะที่การเพิ่มสารเชื่อมโยงขวางและ MMT ในสัดส่วนเดียวกัน ส่งผลให้ค่า storage modulus เพิ่มขึ้นเพียงประมาณ 5 เท่า และ 1.5 เท่า ตามลำดับ การศึกษาการพองตัวของไฮโดรเจลที่ค่า pH ต่างกัน พบว่าการดูดซับน้ำลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของทั้งมอนอเมอร์และสารเชื่อมโยงขวาง โดยผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นมีลักษณะใกล้เคียงกันที่ pH 5.4 และ 7.4 แต่แตกต่างอย่างชัดเจนที่ pH 1.2 นอกจากนี้ การเพิ่มค่า pH ส่งผลต่อระดับการพองตัวแตกต่างกันระหว่างชุดไฮโดรเจลที่ปรับความเข้มข้นของมอนอเมอร์และสารเชื่อมโยงขวางในทางตรงกันข้าม การเพิ่มปริมาณ MMT ในไฮโดรเจลทำให้ระดับการพองตัวเพิ่มขึ้นที่ pH 5.4 และ 7.4 ขณะที่ pH 1.2 พบว่าการดูดซับน้ำลดลงเล็กน้อย การคำนวณความหนาแน่นของการเชื่อมโยงขวางแสดงให้เห็นว่าพารามิเตอร์นี้ได้รับผลกระทบมากที่สุดจากการเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ผลการศึกษายืนยันว่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์มีอิทธิพลสูงสุดต่อไฮโดรเจล รองลงมาคือสารเชื่อมโยงขวาง และสารเสริมแรง MMT ตามลำดับ ไฮโดรเจลแสดงสมบัติไวต่อค่า pH อย่างชัดเจน โดยระดับการพองตัวเพิ่มขึ้นเมื่อค่า pH ของตัวกลางเพิ่มขึ้น การเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์และ BIS ส่งผลให้การดูดซับน้ำลดลง เนื่องจากความหนาแน่นของการเชื่อมโยงขวางที่สูงขึ้น ขณะที่การเพิ่ม MMT ช่วยเพิ่มการพองตัวในสภาวะ pH กลางถึงด่าง งานวิจัยนี้มีความสำคัญต่อการประยุกต์ใช้ไฮโดรเจลไวต่อ pH ในด้านระบบนำส่งยาแบบควบคุมการปลดปล่อย รวมถึงการบำบัดน้ำเสียและการพัฒนาที่ยั่งยืนด้านสิ่งแวดล้อม งานวิจัยของ Chong และคณะ (2018) [9] เตรียมไมโครสเฟียร์พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบมีรูพรุน (microporous) รูพรุนขนาดใหญ่ (macroporous) และแบบกลวง (hollow) โดยใช้เทคนิค seed emulsion polymerization ซึ่งแตกต่างจากวิธีดั้งเดิมคือมีการเติมสารลดแรงตึงผิว sorbitan monooleate (Span 80) ลงในกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน เมล็ดพอลิสไตรีน (PS) ที่มีขนาดสม่ำเสมอถูกทำให้พองตัวด้วย dibutyl phthalate (DBP), glycidyl methacrylate (GMA), divinylbenzene (DVB) และ Span 80 ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าปริมาณของ Span 80 มีผลอย่างชัดเจนต่อสัณฐานวิทยาของไมโครสเฟียร์ โดยการปรับปริมาณ Span 80 สามารถควบคุมให้เกิดโครงสร้างแบบมีรูพรุน รูพรุนขนาดใหญ่ และแบบกลวง รวมถึงสามารถเตรียมอนุภาคกลวงที่มีขนาดรูพรุนสม่ำเสมอและแตกต่างกันได้ พบว่าปริมาณ Span 80 มีผลอย่างชัดเจนต่อสัณฐานวิทยาของไมโครสเฟียร์ โดยที่ปริมาณต่ำ (<0.6 mL) ให้โครงสร้างพรุน และขนาดรูพรุนเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Span 80 ขณะที่พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง เมื่อเพิ่ม Span 80 เป็น 0.9 mL โครงสร้างพรุนหายไปและอนุภาคมีลักษณะคล้ายเปลือกแตก ส่วนที่ปริมาณ 1.2 mL พบโครงสร้างแบบกลวงซึ่งยืนยันจากภาพ TEM และเมื่อเพิ่ม Span 80 เป็น 1.5 mL โครงสร้างพรุนกลับมาอีกครั้งในลักษณะรูพรุนขนาดใหญ่ ขณะที่การใช้ Span 80 สูงถึง 1.8 mL ส่งผลให้ขนาดอนุภาคลดลงอย่างชัดเจน กลไกการเกิดโครงสร้างดังกล่าวเกี่ยวข้องกับบทบาทของ Span 80 ในการช่วยให้อนุภาคที่กำลังพองตัวสามารถดูดซับน้ำจากเฟสน้ำผ่านหยดอิมัลชันของเฟสมอนอเมอร์ ซึ่งกักเก็บหยดน้ำไว้ภายใน ส่งผลให้เกิดโครงสร้างภายในลักษณะคล้ายอิมัลชันสอง

ชั้น (W/O/W) ปริมาณ Span 80 ที่แตกต่างกันจึงควบคุมการกระจายตัวของหยดน้ำภายในอนุภาค และกำหนดสัณฐานวิทยาของไมโครสเฟียร์หลังการพอลิเมอไรเซชัน แสดงให้เห็นว่า Span 80 เป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมโครงสร้างภายในและขนาดรูพรุนของไมโครสเฟียร์ PGMA-DVB ซึ่งมีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุสำหรับบรรจุหรือดัดแปรด้วยสารหน้าที่ต่าง ๆ เช่น นาโนอนุภาค ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือชีวโมเลกุลในงานขั้นสูงต่อไป งานวิจัยของ Politova (2017) [10] ศึกษาผลของขนาดหยด ความเข้มข้นและความยาวสายคาร์บอนของสารลดแรงตึงผิว Span 80 และ Span 80 รวมถึงความหนืดของเฟสน้ำมันต่อเสถียรภาพของหยดน้ำในระบบน้ำในน้ำมัน (water in oil) โดยประเมินเสถียรภาพของหยดน้ำจากการคงอยู่ของหยดน้ำภายใต้แรงโน้มถ่วง เมื่อหยดน้ำเคลื่อนเข้าใกล้รอยต่อระหว่างเฟสน้ำและเฟสน้ำมันและเปรียบเทียบกับเสถียรภาพของอิมัลชันแบบกลุ่ม พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวอยู่ในช่วงต่ำกว่าหรือใกล้ค่า CMC เสถียรภาพของหยดน้ำถูกกำหนดโดยการก่อตัวและการบางตัวของฟิล์มน้ำมันระหว่างหยดน้ำกับรอยต่อระหว่างน้ำและน้ำมัน โดยเมื่อขนาดหยดน้ำเพิ่มขึ้น เสถียรภาพของหยดจะลดลงจนถึงค่าต่ำสุดก่อนจะเพิ่มขึ้นอีกครั้ง ซึ่งสอดคล้องกับแบบ จำลองเชิงทฤษฎีที่อธิบายพฤติกรรมของหยดน้ำขนาดเล็ก อย่างไรก็ตามหยดน้ำขนาดใหญ่มีอายุการคงตัวสั้นกว่าที่ทฤษฎีคาดการณ์ เนื่องจากฟิล์มน้ำมันมีความหนาไม่สม่ำเสมอและผิวฟิล์มมีการเคลื่อนที่บางส่วน โดยการเพิ่มความหนืดของเฟสน้ำมันช่วยเพิ่มเสถียรภาพของหยดน้ำและไม่พบความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญระหว่าง Span 20 และ Span 80 ในช่วงความเข้มข้นต่ำ เมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นใกล้ค่า CMC พบว่าเสถียรภาพของหยดน้ำขนาดเล็ก (ต่ำกว่าประมาณ 20 ไมโครเมตร) เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ขณะที่หยดขนาดใหญ่ยังคงไม่เสถียร ที่ความเข้มข้นสูงกว่า CMC เสถียรภาพของหยดน้ำแสดงพฤติกรรมซับซ้อน โดยหยดขนาดเล็กและขนาดใหญ่มีเสถียรภาพสูง แต่หยดขนาดกลางมีเสถียรภาพต่ำ โดยเฉพาะเมื่อใช้ Span 80 เป็นสารลดแรงตึงผิว ในขณะที่ระบบที่ใช้ Span 20 พบว่าหยดขนาดใหญ่ยังคงไม่เสถียรแม้ที่ความเข้มข้นสูง ซึ่งอธิบายได้จากการจัดเรียงตัวของโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวที่หลวมกว่าในชั้นดูดซับบนผิวรอยต่อนอกจากนี้ ยังพบว่าเสถียรภาพของหยดน้ำเดี่ยวมีความสอดคล้องอย่างดีกับเสถียรภาพของอิมัลชันแบบกลุ่ม โดยอิมัลชันที่ใช้ Span 20 มีการแยกชั้นเร็วกว่าอิมัลชันที่ใช้ Span 80 ผลการศึกษานี้ช่วยอธิบายบทบาทของปัจจัยสำคัญในการเกิดอิมัลซิฟิเคชัน งานวิจัยของ Yang และคณะ (2015) [11] รายงานการพัฒนาไมโครสเฟียร์ที่มีโครงสร้างโครงข่ายสามมิติ ซึ่งแสดงสมบัติการพองตัวที่ขึ้นกับทั้งสภาวะการเตรียมและปัจจัยแวดล้อมภายนอก โดยไมโครสเฟียร์ที่สังเคราะห์จาก AM และ AA ด้วยเทคนิค suspension polymerization ซึ่งภายในมีโครงสร้างรูพรุนระดับไมโครเมตรที่เอื้อต่อการแพร่ของน้ำภายใต้แรงดันออสโมติก ส่งผลให้เกิดการพองตัวของอนุภาค ผลการศึกษาพบว่าความเข้มข้นของโคโมโนเมอร์และอุณหภูมิการพอลิเมอไรเซชันที่เพิ่มขึ้นทำให้อัตราการพองตัวลดลง เนื่องจากจำนวนจุดเชื่อมขวางในโครงข่ายเพิ่มขึ้นและความยาวสายพอลิเมอร์ลดลง ในขณะที่การเพิ่มอัตราส่วน

มวล AA ต่อ AM ส่งผลให้อัตราการพองตัวเพิ่มขึ้นจากแรงผลักทางไฟฟ้าสถิตของหมู่ประจุบนสายพอลิเมอร์ นอกจากนี้ขนาดอนุภาคเริ่มต้นสามารถควบคุมได้ด้วยความเข้มข้นของสารตั้งต้น ตัวริเริ่ม สารช่วยกระจายตัว และความเร็วรอบการกวน โดยสมบัติการพองตัวยังได้รับอิทธิพลจากอุณหภูมิ ค่า pH และความเข้มข้นของไอออนในสภาพแวดล้อม งานวิจัยเหล่านี้แสดงให้เห็นศักยภาพของไมโครสเฟียร์ในการประยุกต์ใช้ด้านการควบคุมโปรไฟล์ งานวิจัยของ Chavda และ Patel (2011) [12] รายงานความเข้มข้นของสารเชื่อมขวางมีผลสำคัญต่อโครงสร้างและสมบัติของ superporous hydrogel (SPH) ที่เตรียมด้วยวิธี solution polymerization โดยใช้ methylene-bis-acrylamide (BIS) เป็น crosslinker ในการวิเคราะห์ความหนาแน่น ความพรุน การพองตัว ความแข็งแรงเชิงกล และสัณฐานวิทยาด้วย SEM พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ BIS ตั้งแต่ร้อยละ 7.37 ถึง 14.36 ความพรุนของ SPH ลดลงอย่างชัดเจน ในขณะที่ความหนาแน่นและความแข็งแรงเชิงกลเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับรายงานก่อนหน้าที่ระบุว่าโครงข่ายที่มีความหนาแน่นสูงจะมีช่องว่างภายในลดลงทำให้ควววามสามารถในการบวมตัวของไฮโดรเจลลดลงแม้จะให้ความแข็งแรงเชิงกลมากกว่า (อ้างอิงงานที่ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง crosslink density และ swelling characteristics) นอกจากนี้ SEM ยังแสดงให้เห็นโครงสร้างของช่องรูพรุนและช่องทางแบบแคปิลลารีที่เชื่อมถึงกัน ซึ่งเป็นคุณลักษณะจำเป็นสำหรับการดูดซับน้ำและการปลดปล่อยตัวยา งานวิจัยยังสรุปว่าการเพิ่มปริมาณ BIS แม้ว่าจะช่วยเพิ่มเสถียรภาพเชิงกล แต่การลดลงของความพรุนอาจทำให้การปลดปล่อยยาโดยการแพร่ผ่านช่องแคปิลลารีช้าลง งานทดลองกับสูตรที่มีความเข้มข้นต่ำ เช่น batches B1 และ B2 พบว่าสามารถให้โครงสร้างที่พรุนได้ดี การพองตัวสูง และความแข็งแรงเชิงกลที่เหมาะสม จึงเหมาะสำหรับการพัฒนาเป็นระบบนำส่งยาแบบ SPH ซึ่งสอดคล้องกับแนวทางการออกแบบวัสดุอิมัลชันและโครงสร้างพอลิเมอร์

บทที่ 3
การทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

3.1.1 ขวดปฏิกิริยา (reaction flask)

3.1.2 ถ้วยตกผลึก (crystallizing dish)

3.1.3 เครื่องกวนสารละลายแม่เหล็ก (magnetic stirrer)

3.1.4 แท่นให้ความร้อน (hot plate)

3.1.5 เครื่องหมุนเหวี่ยงตกตะกอน (centrifuge)

3.1.6 ตู้อบสุญญากาศ (vacuum oven)

3.1.7 เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) รุ่น Spectrum 100, PerkinElmer

3.1.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) รุ่น Thermofisher Quanta 450

3.2 สารเคมี

3.2.1 น้ำปราศจากไอออน (deionized water)

3.2.2 ซอร์บิแทน โมโนโอลีเอท (sorbitan monooleate; span 80)

3.2.3 ไซโคลเฮกเซน (cyclohexane)

3.2.4 กรดอะคริลิคมอนอเมอร์ (acrylic acid, $C_3H_4O_2$ $\geq$99% Aldrich-AR Grade, AA)

3.2.5 อะคริลาไมด์มอนอเมอร์ (acylaminde, $C_3H_5NO_2$ $\geq$99% Aldrich-AR Grade, AM)

3.2.6 เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (N, N' -Methylene-bis-acrylamide, MBA)

3.2.7 แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (ammonium persulfate, APS)

3.2.8 เตตระเมทิลเอทิลีนไดอะมีน (N, N', N'', N'''-tetramethylethylenediamine, TEMED)

3.2.9 สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (phosphate-buffered saline; PBS)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมสารละลาย (preparation of solution)

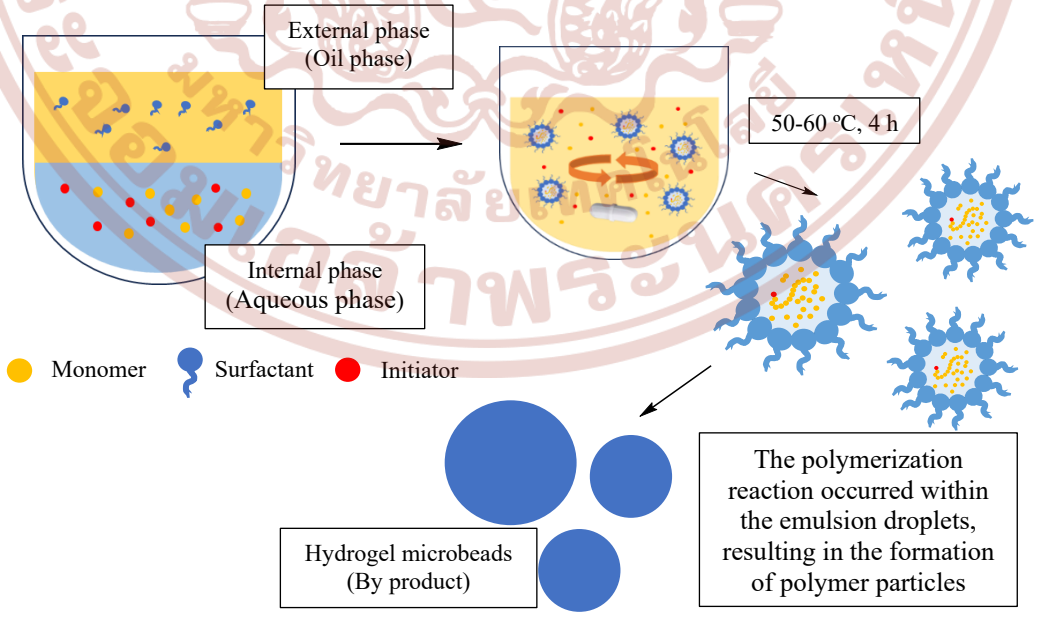
เตรียมสารละลายวัฏภาคน้ำ (internal phase) โดยแปรอัตราส่วนมอนอเมอร์และสารเชื่อมขวาง (crosslinker) ในน้ำปราศจากไอออน 30 มิลลิลิตร จากนั้นเตรียมสารละลายวัฏภาคน้ำมัน (external phase) โดยละลายสารลดแรงตึงผิว ในไซโคลเฮกเซน 30 มิลลิตร ปั่นกวนทั้ง 2 วัฏภาคเป็นเวลา 10 นาทีหรือจนกว่าสารละลายเป็นเนื้อเดียวกันเทวัฏภาคน้ำในวัฏภาคน้ำมันผสมจนเป็นเนื้อเดียวกันเกิดเป็นอิมัลชันโดยใช้เครื่องกวนสารละลายแม่เหล็ก

3.3.2 การทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization reaction)

นำอิมัลชันเตรียมจากข้อ 3.3.1 ทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเติมตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ให้ความร้อนจากแท่นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50-60 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมงเมื่อครบเวลาที่กำหนด หยุดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องจนกว่าอิมัลชันจะเย็นลง

3.3.3 การเก็บตัวอย่างไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

นำอิมัลชันที่ได้จากข้อ 3.3.2 ทำให้เกิดการแยกชั้นด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 4500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 10 นาที เก็บตัวอย่างของแข็งสีขาวล้างด้วยสารละลายไซโคเฮกเซนเพื่อกำจัดสารลดแรงตึงผิว จากนั้นทำให้แห้งด้วยเตาอบสุญญากาศเป็นเวลา 12 ชั่วโมง รียกของแข็งสีขาวว่า ไมโครบีดส์ไฮโดรเจล โดยศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีต่อไป ดังภาพที่ 3- 1



ภาพที่ 3- 1 เตรียมการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

3.3.4 ศึกษาสมบัติทางเคมี และกายภาพของไมไคบีดส์ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยผกผัน

วิเคราะห์ขนาดอนุภาค ทดสอบความสามารถในการบวมตัว (swelling test) และวิเคราะห์ลักษณะการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเคมีเบื้องต้นเมื่อเปรียบเทียบกับมอนอเมอร์

3.3.4.1 การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของไมโครบีดส์

วิเคราะห์ขนาดอนุภาคของไมโครบีดส์โดยเตรียมตัวอย่างที่อบแห้งแล้วบดด้วยดกร่งบดสาร (mortar) ประมาณ 0.01 กรัม กระจายลงบนแถบกาวคาร์บอน (carbon tape) ที่แท่นรอง (stub) จากนั้นบันทึกภาพและวิเคราะห์ขนาดเบื้องต้นด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น Thermofisher Quanta 450 โหมด low vacuum วัดขนาดอนุภาคตัวอย่างจากภาพโดยใช้โปรแกรม ImageJ

3.3.4.2 การทดสอบความสามารถในการบวมตัว (swelling test)

ทดสอบความสามารถในการบวมตัวของไมโครบีสด์ โดยชั่งตัวอย่างประมาณ 1.00 กรัม ในถุงไนลอนไฟเบอร์จากนั้นแช่ในน้ำปราศจากไอออน ที่เวลา 2 4 8 16 30 60 120 และ 180 นาที ที่อุณหภูมิห้องจากนั้นชั่งน้ำหนักและบันทึกน้ำหนัก ณ เวลาต่างๆคำนวณอัตราการบวมตัว (% swelling ratio) ใช้สูตรคำนวณดังสมาการ

$$\%\mathrm{SR} = \frac{w_t - w_0}{w_0} x100$$

%SR = อัตราการบวมตัวไมโครบีดส์

W_t = น้ำหนักการบวมตัวของไมโครบีดส์ในเวลาที่ t (หลังจากการดูดซับ)

W_0= น้ำหนักแห้งเริ่มต้น (ก่อนการดูดซับ)

3.3.4.3 การวิเคราะห์ลักษณะการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเคมี

วิเคราะห์ลักษณะการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเคมีเบื้องต้นของไมโครบีสด์ โดยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer โดยบดผสมตัวอย่างกับ anhydrous KBr ในอัตราส่วน 1 : 100 แล้วนำไปอัดเป็นแผ่นเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 เซนติเมตร ด้วยเครื่อง hydraulic press (ใช้แรงอัดที่ 1 ตัน เป็นเวลา 30 วินาที) จากนั้นนำแผ่นตัวอย่างไปวิเคราะห์ โดยตั้งช่วงความยาวคลื่นอยู่ที่ 4000-400 cm^{-1} จำนวนครั้งที่ใช้ในการสแกน 8 รอบ ซึ่งก่อนการวิเคราะห์ตัวอย่างต้องสแกน background เพื่อหักลบสิ่งรบกวนภายนอกระหว่างวิเคราะห์ จากนั้นนำสเปกตรัมที่ได้จากตัวอย่างทุกเงื่อนไขเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงกับมอนอเมอร์

บทที่ 4
ผลและวิจารณ์การทดลอง

4.1 ความคงตัวของอิมัลชันในการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

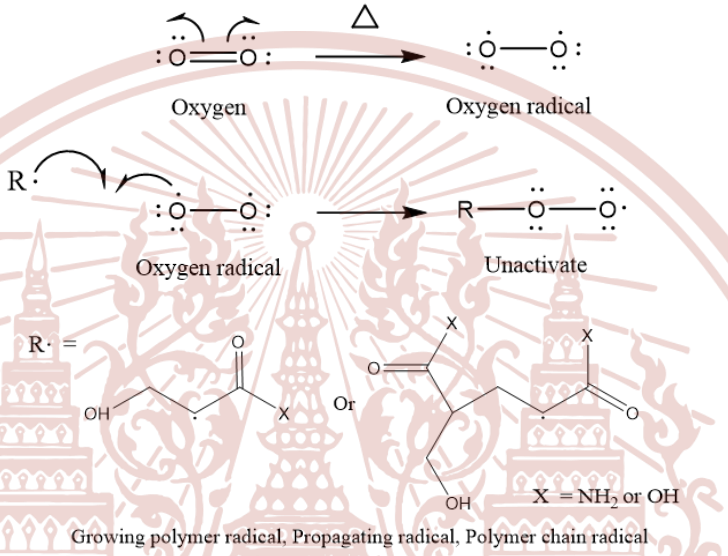


ภาพที่ 4- 1 ภาพถ่ายของอิมัลชันโดยอัตราส่วนน้ำต่อไซโครเฮกเซน 1:1 และความเข้มข้นร้อยละปริมาตรของ Span 80 ที่ 2 4 6 8 และ 10 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ตามลำดับ หลังการเก็บที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา ก. 30 นาที ข. 1 ชั่วโมง ค. 2 ชั่วโมง ง. 4 ชั่วโมง และ จ. 24 ชั่วโมง

เตรียมอัตราส่วนน้ำต่อไซโคลเฮกเซนอัตราส่วน 1:1 ใช้ Span 80 ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวมีค่าสมดุลระหว่างความชอบน้ำกับความชอบน้ำมัน (HLB value) ที่ 4.3 ส่งผลให้ระบบอิมัลชันในการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลเป็นระบบน้ำมันในน้ำ (o/w) ปรับความเข้มข้นของ Span80 ที่ร้อยละความเข้มข้นโดยปริมาตรและเวลาในการเก็บที่อุณหภูมิห้องที่ 30 นาที 1 2 4 และ 24 ชั่วโมง จากนั้นสังเกตลักษณะการแยกชั้นและความขุ่นของระบบในช่วงเวลาต่างๆ ดังภาพที่ 4- 1 พบว่าที่ความเข้มข้นร้อยละ 2 และ 4 ปริมาตรต่อปริมาตร มีการแยกชั้นอย่างเห็นได้ชัดหลังจาก 1 ชั่วโมง ในขณะที่อิมัลชันที่ใช้ Span 80 ร้อยละความเข้มข้น 6 8 และ 10 ปริมาตรต่อปริมาตรยังคงมีลักษณะขุ่นและไม่พบการแยกชั้นแม้เก็บไว้นานถึง 4 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวมีผลโดยตรงต่อความคงตัวของอิมัลชัน เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวความคงตัวของอิมัลชันจะเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับความเข้มข้นที่ต่ำกว่า เนื่องจากโมเลกุลของ Span 80 ที่มีจำนวนมากเพียงพอสามารถดูดซับและปกคลุมพื้นผิวของหยดน้ำได้อย่างทั่วถึง ส่งผลให้แรงตึงระหว่างเฟสลดลงและช่วยป้องกันการรวมตัวของหยดน้ำ อย่างไรก็ตาม ที่ความเข้มข้นร้อยละ 8 และ 10 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวอาจสูงเกินความเหมาะสม ทำให้โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวบางส่วนไม่สามารถจัดเรียงตัวได้อย่างมีเสถียรภาพบนพื้นผิวเฟส ส่งผลให้เกิดการรวมตัวของหยดน้ำและการตกตะกอน อีกทั้งหยดอิมัลชันที่มีขนาดเล็กมากเกินไปอาจมีแนวโน้มที่จะรวมตัวได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้ความคงตัวของอิมัลชันลดลงในที่สุด จากรายงาของ Lin และคณะ (2023) [13] พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวขนาดเฉลี่ยของหยดน้ำลดลง และค่าความหนืดของอิมัลชันเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับแนวคิดที่ว่า ความคงตัวและความหนืดแปรผกผันกับขนาดของหยดอิมัลชัน อีกทั้งรายงานของ Shafiei และคณะ (2023) [14] รายงานว่า ถึงแม้จะเพิ่มสารลดแรงตึงผิวนั้นสามารถลดแรงตึงของเฟสที่ต่างกันได้ แต่ถ้าเกินระดับที่เหมาะสม อาจก่อให้เกิดการรวมตัวของหยด (coalescence) หรือการตกตะกอน (sedimentation)

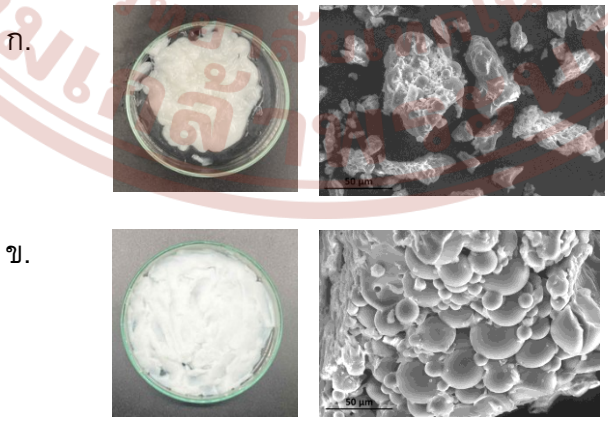
4.2 อิทธิพลของสภาวะบรรยากาศต่อการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

การเกิดพอลิเมอไรซ์แบบอนุมูลอิสระมีความไวต่อออกซิเจนในอากาศ เนื่องจากออกซิเจนสามารถทำหน้าที่เป็นตัวดักจับอนุมูลอิสระ (radical scavenger) ซึ่งจะยับยั้งการเกิดพอลิเมอร์ ส่งผลให้พอลิเมอไรเซชันเกิดไม่สมบูรณ์ ดังภาพที่ 4- 2



ภาพที่ 4- 2 การกลไกเกิด oxygen scavenging ต่อกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์

ซึ่งส่งผลให้รูปร่างไม่สม่ำเสมอหรือเกิดการจับตัวกันไม่เกิดเป็นอนุภาคทรงกลม เพื่อศึกษาผลของสภาวะบรรยากาศต่อการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ได้ทำการสังเคราะห์และเกิดการพอลิเมอไรซ์ภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจน ผลการสังเกตลักษณะที่เห็นด้วยตาเปล่าและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังภาพที่ 4- 3

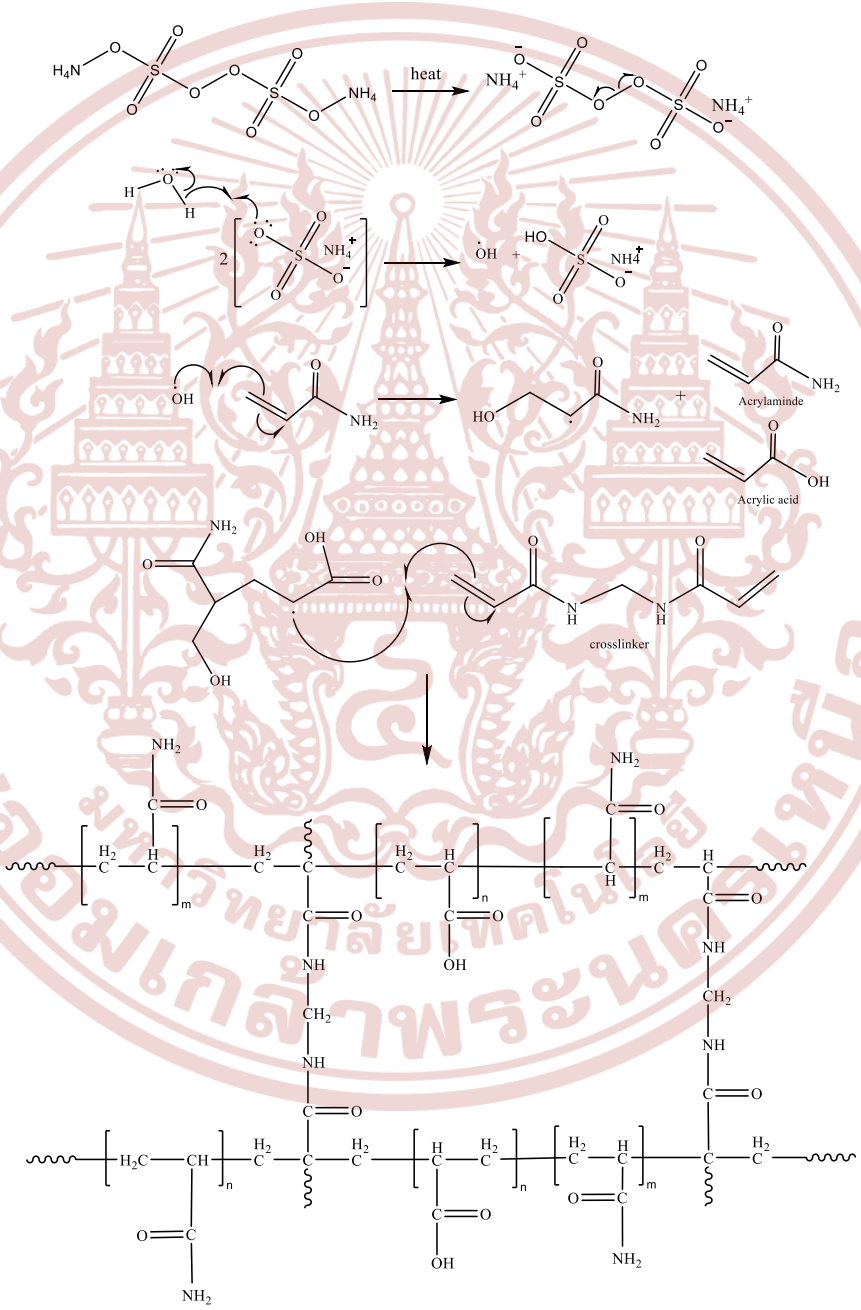


ภาพที่ 4- 3 ผลิตภัณฑ์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลหลังจากการเกิดพอลิเมอร์ไรซ์เซชัน ก.ภายใต้สังเคราะห์บรรยากาศปกติ และ ข.การสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

พบว่าการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศปกติหลังการอบแห้งเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เกิดการสร้างอนุภาคทรงกลมเล็กน้อย มีลักษณะเป็นแผ่นและเกิดการเกาะรวมกันของมวลพอลิเมอร์ ซึ่งแสดงถึงการเกิดพอลิเมอไรเซชันที่ไม่สมบูรณ์ เนื่องจากในสภาวะที่มีออกซิเจน ออกซิเจนสามารถทำหน้าที่เป็น ตัวดักจับอนุมูลอิสระ โดยออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจากสารเริ่มต้น เกิดเป็นอนุมูลเปอร์ออกซิล (peroxy radical) ที่มีความไวต่อการเกิดพอลิเมอไรเซชันต่ำกว่า ทำให้กระบวนการเติบโตของโซ่พอลิเมอร์ (propagation) ถูกยับยั้ง ส่งผลให้ไม่สามารถสร้างโครงสร้างสามมิติได้สมบูรณ์ และเกิดการรวมตัวของพอลิเมอร์ในรูปของแผ่นแทนที่การเกิดเป็นอนุภาคไมโครบีดส์ ในทางกลับกันการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนส่งผลให้เกิดอนุภาคขนาดเล็กที่มีลักษณะกลมเรียบ ซึ่งบ่งชี้ว่าปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องโดยไม่ถูกยับยั้งจากออกซิเจน ส่งผลให้การสร้างโครงสร้างพอลิเมอร์เป็นไปอย่างสมบูรณ์ ผลลัพธ์ดังกล่าวสอดคล้องกับรายงานของ Mandal และคณะ (2021) [15] ซึ่งระบุว่าการกำจัดออกซิเจนออกจากระบบสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดพอลิเมอร์ไรซ์เซชั่นที่ไม่สมบูรณ์ลงผลต่อการขึ้นรูปของไฮโดรเจล ดังนั้น การควบคุมบรรยากาศในระหว่างการเกิดพอลิเมอไรเซชันจึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง โดยเฉพาะการกำจัดออกซิเจนออกจากระบบ

4.3 การสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์-กรดอะคริลิค

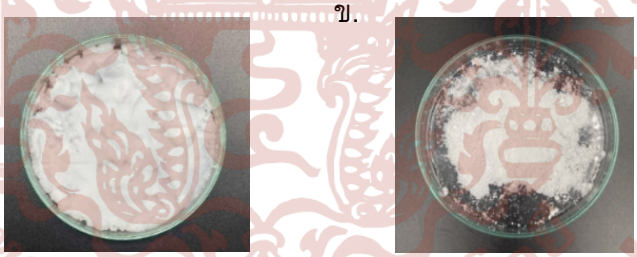
การสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์-กรดอะคริลิคโดยใช้เทคนิคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอยผกผันซึ่งเป็นกลไกลการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (free radical polymerization) สามารถแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลัก ได้แก่ การเริ่มต้นปฏิกิริยา (initiation) โซ่พอลิเมอร์ (propagation) และการสิ้นสุดปฏิกิริยา (termination)



ภาพที่ 4- 4 กลไกการเกิดพอลิเมอร์ไลเซชั่นของพอลิเมอร์ร่วมร่วมอะคริลาไมด์-กรดอะคริลิค

การเริ่มต้นปฏิกิริยา (Initiation) โดยตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) สลายตัวให้อนุมูลอิสระเมื่อได้รับความร้อน จากนั้นอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์อะคริลาไมด์และกรดอะคริลิค ทำให้เกิดอนุมูลอิสระที่ปลายโซ่พอลิเมอร์ จากนั้นของโซ่พอลิเมอร์ (propagation) อนุมูลอิสระที่ปลายโซ่พอลิเมอร์จะทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์เพิ่มเติมอย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้โซ่พอลิเมอร์ยาวขึ้นและเกิดเป็นพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์-กรดอะคริลิคภายในไมโครดรอปเล็ตอิมัลชัน และสุดท้ายการสิ้นสุดปฏิกิริยา (termination) ปฏิกิริยาสิ้นสุดลงเมื่ออนุมูลอิสระที่ปลายโซ่พอลิเมอร์รวมตัวกันหรือถ่ายโอนอิเล็กตรอน ทำให้ไม่สามารถเกิดของโซ่พอลิเมอร์ต่อไปได้ ส่งผลให้ได้ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลที่มีโครงสร้างคงตัว ซึ่งอาศัยการกระจายตัวของสารตั้งต้นในเฟสของเหลวที่ไม่เข้ากันในระบบของน้ำในน้ำมันโดยอาศัย Span 80 ช่วยสร้างและคงสภาพอิมัลชัน จากนั้นจึงเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยตัวเริ่มปฏิกิริยาดังภาพที่ 4- 4 เพื่อสร้างโครงข่ายพอลิเมอร์ร่วม (copolymer network) ของอะคริลาไมด์และกรดอะคริลิค พร้อมทั้งใช้สารเชื่อมขวาง เพื่อกำหนดความหนาแน่นของโครงสร้างภายในอนุภาค การปรับเปลี่ยนพารามิเตอร์สำคัญ เช่น ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว ปริมาณสารเชื่อมขวาง และอัตราส่วนโมโนเมอร์ เป็นต้น มีผลโดยตรงต่อขนาดอนุภาค การกระจายตัว และสมบัติการบวมตัวของไฮโดรเจลไมโครบีดส์ หลังจากการสังเคราะห์พบว่าขนาดอนุภาคเจลพอลิเมอร์มีเล็กขนาดระดับไมโครละเอียดสีขาวได้ผลผลิตเป็นร้อยละ 95 โดยน้ำหนัก ดังภาพที่ 4- 5

ก. ข.

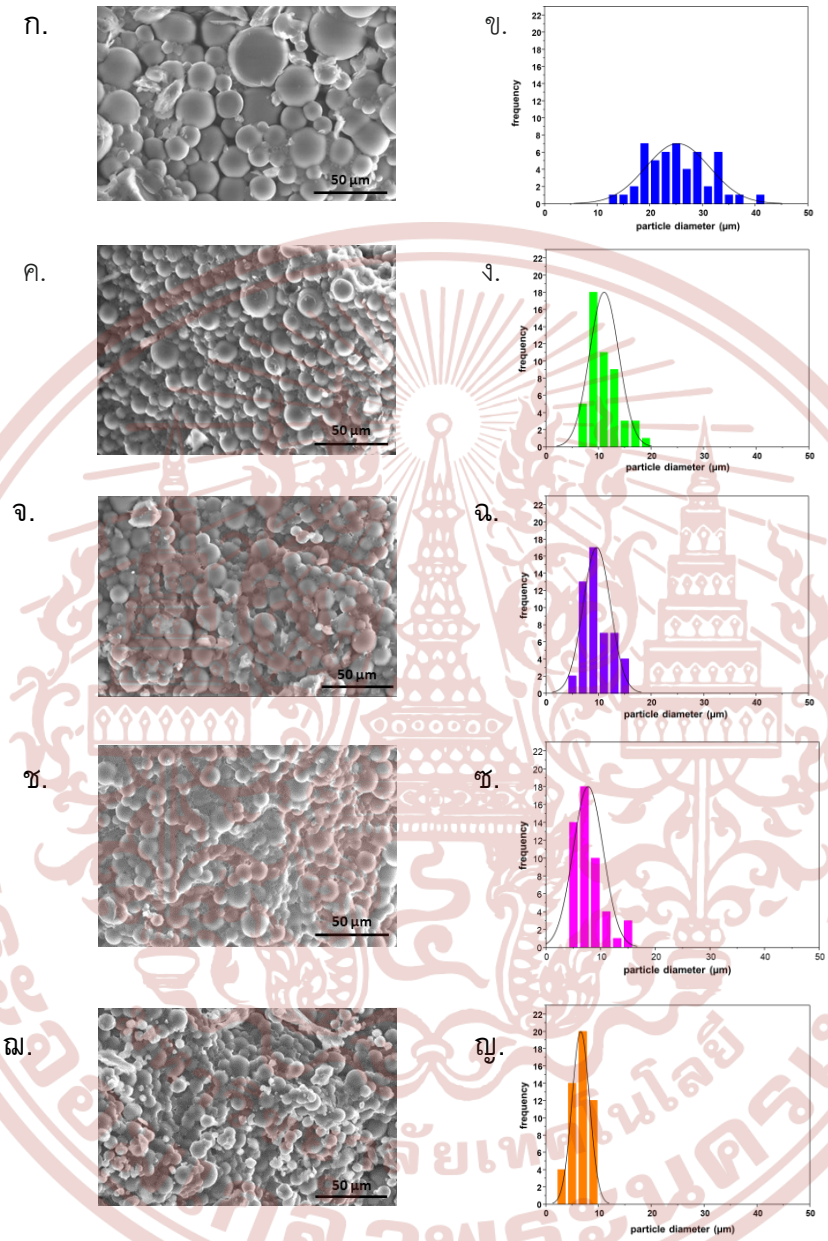


ภาพที่ 4- 5 ผลิตภัณฑ์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลหลังจากการสังเคราะห์ ก.ก่อนอบ และ ข.หลังอบ

4.4 อิทธิพลของร้อยละความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวต่อสมบัติของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

สารลดแรงตึงผิว Span 80 มีบทบาทสำคัญในกระบวนการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลแบบแขวนลอยผกผันพอลิเมอไรเซชัน เนื่องจากทำหน้าที่ลดแรงตึงผิวระหว่างเฟสน้ำและเฟสน้ำมัน ช่วยให้การกระจายตัวของหยดสารตั้งต้นมีความสม่ำเสมอ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวจึงเป็นปัจจัยสำคัญที่กำหนดขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของไมโครบีดส์ รวมถึงมีผลต่อพื้นที่ผิวและโครงสร้างตาข่ายภายใน ซึ่งอาจส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับน้ำและการบวมตัว

4.4.1 วิเคราห์ลักษณะทางกายภาพของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล



ภาพที่ 4- 6 ภาพถ่าย SEM ของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลภายใต้ความเข้มข้นของ Span 80 ที่แตกต่างกันและกราฟการกระจายตัวของอนุภาค (ก-ข). ความเข้มข้นร้อยละ 2 (ค-ง). ความเข้มข้นร้อยละ 4 (จ-ฉ).ความเข้มข้นร้อยละ 6 (ช-ซ). ความเข้มข้นร้อยละ 8 และ (ฌ-ญ). ความเข้มข้นร้อยละ 10 ปริมาตรต่อปริมาตร

ตารางที่ 4- 1 แสดงร้อยละความเข้มข้นของ Span 80 ต่อขนาดอนุภาคไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

ร้อยละความเข้มข้นของ Span 80 (ปริมาตรต่อปริมาตร)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ไมโครเมตร)
2	25.30 ± 6.10
4	11.10 ± 2.80
6	9.70 ± 2.60
8	7.70 ± 2.80
10	6.70 ± 1.20

พบว่าลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลมผิวเรียบ ซึ่งขนาดอนุภาคแปรผกผันกับอัตราร้อยละความเข้มข้นของ Span 80 ที่เพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 4- 1 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 25.30 ± 6.10 11.10 ± 2.80 9.70 ± 2.60 7.70 ± 2.80 และ 6.70 ± 1.20 ตามลำดับ เนื่องจากความเข้มข้นของ Span 80 เพิ่มขึ้น ทำให้โอกาสในการสัมผัสระหว่าง วัฏภาคน้ำ (internal phase) และ วัฏภาคน้ำมัน (external phase) มีมากขึ้น ส่งผลให้โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวสามารถจัดเรียงตัวที่บริเวณรอยต่อระหว่างสองวัฏภาคได้มากขึ้น และเกิดการ ฟอร์มตัวของอนุภาคไมเซล (micelle formation) เพิ่มขึ้น ซึ่งช่วยลดแรงตึงผิวระหว่างวัฏภาค ขนาดอนุภาคจึงมีขนาดลดลงและมีความสม่ำเสมอ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ ISHAK, W.M.W. และ M.H. ZULFAKAR (2022) [16] ซึ่งระบุว่า ในกรณีที่ใช้ Span 80 ความเข้มข้นต่ำ สารลดแรงตึงผิวไม่สามารถเคลือบผิวหยดของเหลวที่ก่อตัวขึ้นใหม่ ทำให้เกิดการรวมตัวของหยดและส่งผลให้ขนาดหยดมีขนาดใหญ่ขึ้น และรายงานของ Hasani และคณะ (2015) [17] ได้ทำการเตรียมนาโนอีมัลชันบรรจุเบต้าแคโรทีนด้วยวิธีการเกิดอีมัลชันแบบฉับพลัน จากนั้นทำการศึกษาผลของชนิดของสารลดแรงตึงผิวต่าง ๆ (Tween 21, Tween 80, Tween 85 และสัดส่วนผสม 1:1 ของ Tween 21:85) น้ำมันพาหะ (corn oil, octyloctanoate, Miglyol 812) รวมถึงความเข้มข้นที่ต่างกันของสารลดแรงตึงผิวและน้ำมัน (คิดเป็น %SER) ต่อขนาดอนุภาคและความคงตัวของระบบพบว่าการใช้ความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิวในระดับเหมาะสมเพื่อทำให้หยดของเหลวมีความเสถียร ดังนั้นการเพิ่มความเข้มข้นของ Span 80 ช่วยเพิ่มจำนวนโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่สามารถลดแรงตึงผิวระหว่างเฟสและเคลือบผิวหยด เห็นได้จากจากกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ดังภาพที่ 4- 6 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Span 80 ขนาดอนุภาคมีแนวโน้ม ลดลงอย่างสม่ำเสมอ พร้อมกับการกระจายขนาดอนุภาคที่แคบลงและกราฟเลื่อนไปทางซ้าย ซึ่งบ่งชี้ถึงการเกิดอนุภาคที่มีขนาดเล็กและสม่ำเสมอมากขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น โมเลกุลของ Span 80 สามารถจัดเรียงตัวบริเวณรอยต่อระหว่างวัฏภาคน้ำและวัฏภาคน้ำมันได้มากขึ้น ทำให้แรงตึงผิวลดลงและเกิดการฟอร์มตัวของไมเซลจำนวนมาก

ส่งผลให้อิมัลชันมีความเสถียรสูงขึ้นและขนาดของไมโครบีดส์ลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อความเข้มข้นของ Span 80 สูงเกินไป อาจทำให้ขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กจนกระทั่งไมเซลเกิดการรวมตัว (micelle aggregation) ส่งผลให้อิมัลชันสูญเสียความเสถียรและเกิดการรวมตัวของหยดบางส่วน

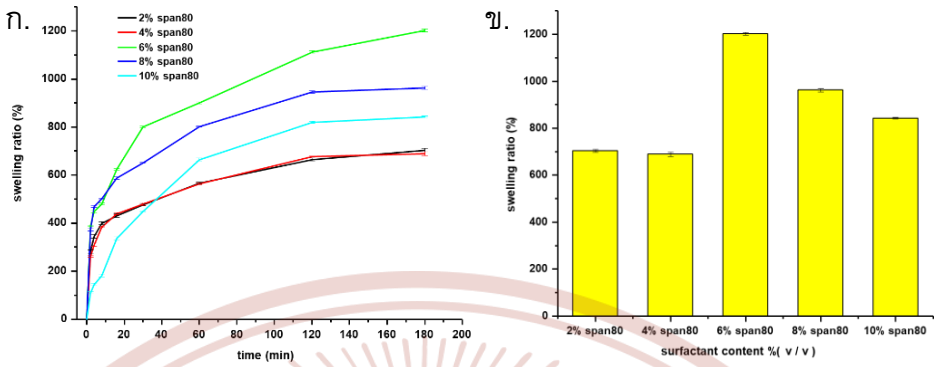
4.4.2 ความสามารถในการบวมตัว

ความสามารถในการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลถูกประเมินโดยวิธีการเปรียบเทียบน้ำหนักของตัวอย่างในสภาวะแห้งและหลังการแช่ในน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิห้องในระยะเวลาที่กำหนด โดยใช้ถุงใย (fiber bag) เพื่อป้องกันการสูญเสียตัวอย่างระหว่างการทดสอบ จากนั้นคำนวณอัตราการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลเป็นร้อยละ (%Swelling Ratio, %SR) จากตารางที่ 4- 2 แสดงผลอัตราการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล เตรียมด้วยความเข้มข้นของ Span 80 ที่ 2 4 6 8 และ 10 ปริมาตรต่อปริมาตร

ตารางที่ 4- 2 แสดงผลร้อยละความเข้มข้นของ Span 80 ต่อร้อยละอัตราการการบวมตัวเฉลี่ยของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

ร้อยละความเข้มข้นของ Span 80 (ปริมาตรต่อปริมาตร)	ร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย
2	703.30 ± 6.65
4	688.72 ± 7.93
6	1201.97 ± 6.54
8	962.20 ± 6.16
10	842.63 ± 5.50

พบว่าพฤติกรรมและแนวโน้มการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลที่เตรียมจากร้อยละความเข้มข้นของ Span 80 ที่แตกต่างกัน อัตราการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลเพิ่มขึ้นหลังจากการแช่น้ำปราศจากไอออน 0 ถึง 2 นาที อัตราการบวมตัวค่อยๆเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 0–180 นาที และเริ่มเข้าสู่สมดุลหลังจากเวลานี้ แสดงให้เห็นว่าการดูดซับน้ำของโครงข่ายพอลิเมอร์เกิดขึ้นจนเต็มความสามารถภายในช่วงเวลา 180 นาที แสดงดังภาพที่ 4- 7



ภาพที่ 4- 7 ผลของร้อยละความเข้มข้นของ Span 80 ที่แตกต่างกันต่อพฤติกรรมการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ก.ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย และ ข.ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวกับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย

ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว Span 80 มีผลต่อโครงสร้างภายในและร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ยของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลซึ่งผลการทดลองพบว่าที่ร้อยละความเข้มข้นของ Span 80 ที่ 2 และ 4 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ยของไมโครบีดส์มีค่าคงที่และไม่แตกต่างกัน ในขณะที่เพิ่มร้อยละความเข้มข้นของ Span 80 เป็น 6 โดยปริมาตรต่อปริมาตร อัตราการบวมตัวเฉลี่ยเพิ่มสูงขึ้นที่ร้อยละ 1201.97±6.54 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของไมโครบีดส์ที่เกิดขึ้นภายใต้ความเข้มข้นนี้มีช่วงว่างระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์มากขึ้น ส่งผลให้สามารถดูดซับน้ำได้ในปริมาณสูงสุดเมื่อเทียบกับความเข้มข้นอื่น ๆ อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มร้อยละความเข้มข้นของ Span 80 ที่ 8 และ 10 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ยของไมโครบีดส์กลับลดลง ที่ร้อยละ 962.20±6.16 และ 842.63±5.50 ตามลำดับ ซึ่งคาดว่าการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวทำให้อนุภาคอิมัลชันมีขนาดเล็กลงและมีความคงตัวสูง ส่งผลให้ในระหว่างกระบวนการพอลิเมอไรซ์เกิดการจัดเรียงตัวแน่นของสายโซ่พอลิเมอร์ภายในอนุภาคมากขึ้น ทำให้ช่องว่างภายในโครงสร้างที่สามารถกักเก็บน้ำลดลงและอัตราการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลลดลงตามลำดับ รายงานของ Lee และ Bae (2016) [18] รายงานว่าความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวมีผลต่อสมบัติการบวมตัวของไฮโดรเจล โดยค่าการบวมตัวจะเพิ่มขึ้นในช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสม และลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวสูงเกินไป เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในเจลและแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโซ่พอลิเมอร์ นอกจากนี้มีรายงานของ Jusoh และ Othman (2016) [19] พบว่าการเกิดอนุภาคเพิ่มขึ้นเมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวในความเข้มข้นสูง ส่งผลต่อพฤติกรรมการบวมตัวของไฮโดรเจล ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ขนาดและลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคในหัวข้อ 4.3.1 ความเข้มข้นของสารลดส่งผลต่อขนาดอนุภาคและกระบวนการเกิดพอลิเมอไรเซชันภายในอนุภาค ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบเสถียรภาพของอิมัลชันในหัวข้อ 4.1 ซึ่งคาดว่ามีผลต่อความแข็งแรงเชิงกลและความสามารถดูดซับน้ำ

4.5 อิทธิพลของปริมาณสารเชื่อมขวางต่อสมบัติของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

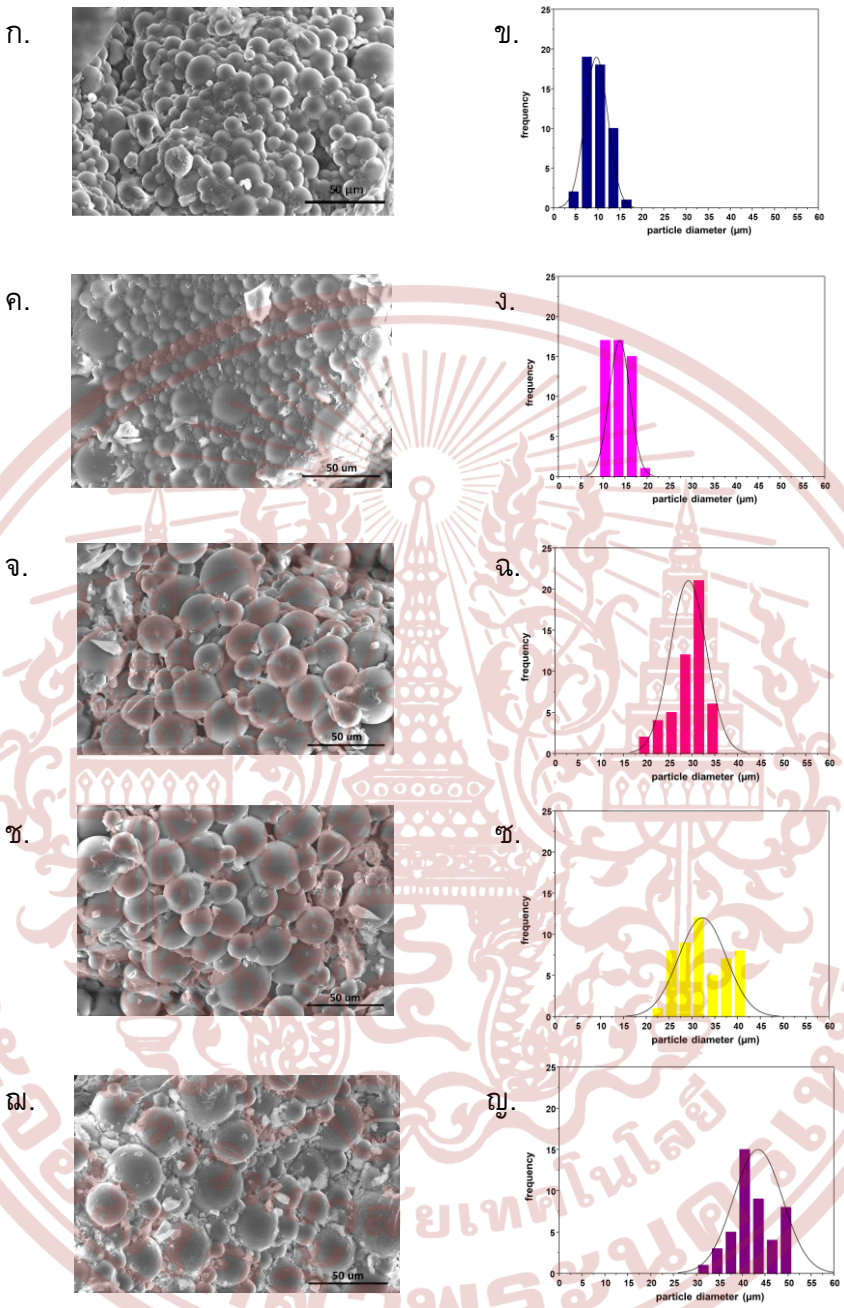
สารเชื่อมขวางเป็นองค์ประกอบสำคัญในการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจล เนื่องจากมีบทบาทในการสร้างโครงสร้างตาข่ายสามมิติภายในวัสดุ ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางกายภาพและเคมีของไมโครบีดส์ ในการทดลองนี้ใช้ร้อยละความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว Span 80 ที่ร้อยละ 6 ปริมาตรต่อปริมาตรเพื่อคงสภาวะอิมัลชัน ขณะเดียวกันได้ปรับปริมาณของ MBA เพื่อศึกษาผลของความหนาแน่นของโครงข่ายพอลิเมอร์ต่อขนาดอนุภาคและสมบัติการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

4.5.1 วิเคราห์ลักษณะทางกายภาพของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

ตารางที่ 4- 3 ปริมาณของ MBA ต่อขนาดอนุภาคไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

ปริมาณของ MBA (มิลลิโมล)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ไมโครเมตร)
0.65	9.67 ± 2.58
1.30	13.78 ± 2.32
2.60	29.22 ± 3.90
3.90	32.30 ± 5.14
5.20	43.41 ± 5.30

จากการวิเคราะห์ขนาดและลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคไมโครบีดส์ไฮโดรเจลด้วยกล้อง Scanning Electron Microscope (SEM) ปริมาณของสารเชื่อมขวาง MBA ที่ใช้ในการสังเคราะห์มีอิทธิพลต่อขนาดและการกระจายตัวของอนุภาค ดังภาพที่ 4- 8 ซึ่งเป็นภาพถ่ายของไมโครบีดส์ที่เตรียมจากปริมาณ MBA ที่แตกต่าง แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณสารเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นอนุภาคมีแนวโน้มเกิดการรวมตัวมากขึ้นส่งผลให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นโดยเฉลี่ย ดังตารางที่ 4- 3 เนื่องจากการเพิ่มปริมาณสารเชื่อมขวางที่มากขึ้นทำให้โครงข่ายพอลิเมอร์เกิดการเชื่อมโยงอย่างหนาแน่นตั้งแต่ระยะแรกของการเกิดพอลิเมอไรซ์เซชัน ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์เติบโตและขดรวมตัวอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ขนาดอนุภาคแปรผันตรงกับปริมาณของ MBA ตามลำดับ



ภาพที่ 4- 8 ภาพถ่าย SEM ของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลภายใต้ปริมาณ MBA แตกต่างกันและกราฟการกระจายตัวของอนุภาค (ก-ข). ปริมาณ 0.65 มิลลิโมล (ค-ง). ปริมาณ 1.30 มิลลิโมล (จ-ฉ). ปริมาณ 2.60 มิลลิโมล (ฉ-ช). ปริมาณ 3.90 มิลลิโมล และ (ซ-ฌ). ปริมาณ 5.20 มิลลิโมล ตามลำดับ

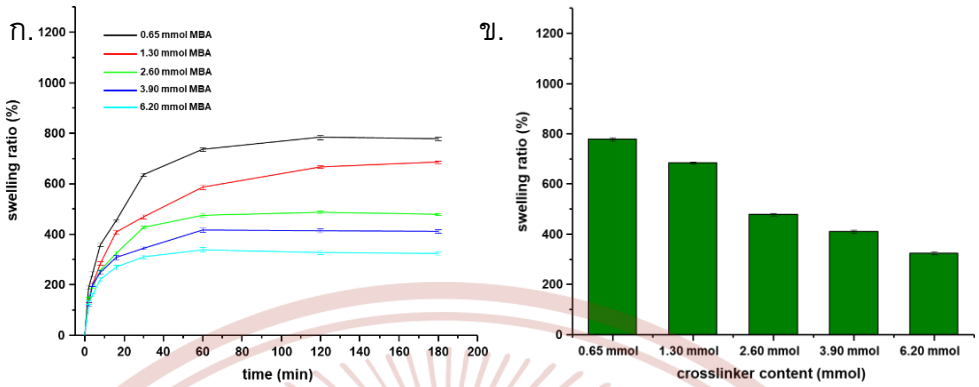
4.5.2 ความสามารถในการบวมตัว

ความสามารถในการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลถูกประเมินโดยการเปรียบเทียบน้ำหนักของตัวอย่างในสภาวะแห้งและหลังจากแช่ในน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิห้องในระยะเวลาที่กำหนด โดยบรรจุตัวอย่างไว้ในถุงใย (fiber bag) เพื่อป้องกันการสูญเสียไมโครบีดส์ระหว่างการทดสอบ จากนั้นคำนวณร้อยละการบวมตัว (%Swelling Ratio, %SR) จากการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักตัวอย่างก่อนและหลังการดูดซับน้ำ แสดงดังตารางที่ 4- 4 พบว่าร้อยละการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยปริมาณสารเชื่อมขวาง MBA มีค่าร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ยลดลง

ตารางที่ 4- 4 แสดงผลปริมาณของ MBA ต่อร้อยละอัตราการการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

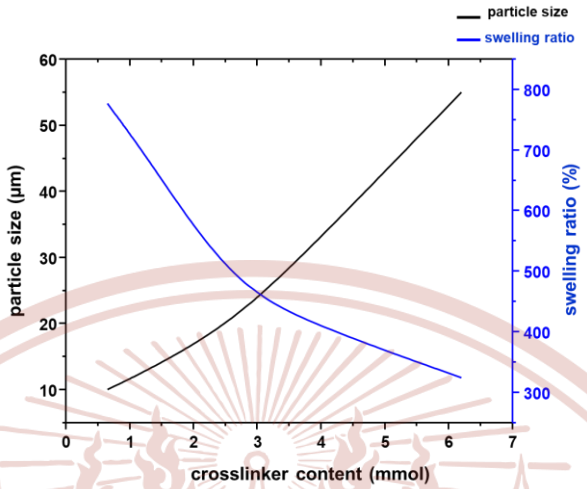
ปริมาณของ MBA (มิลลิโมล)	ร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย
0.65	776.80 ± 6.90
1.30	684.35 ± 4.12
2.60	478.21 ± 4.88
3.90	410.55 ± 6.56
6.20	323.72 ± 6.26

ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับรายงานของ Rajapaksha และคณะ (2021) [20] พบว่าการเพิ่มปริมาณสารเชื่อมขวางแคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$) ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนอัลจิเนตทำให้ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นและค่า Zeta potential ลดลง ส่งผลให้อนุภาครวมตัวได้ง่ายขึ้นและเสถียรภาพลดลง การเพิ่มปริมาณ MBA ในการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลจึงมีแนวโน้มให้ผลในทิศทางเดียวกัน กล่าวคือโครงข่ายพอลิเมอร์ที่มีความหนาแน่นจุดเชื่อมขวางสูงขึ้น ส่งผลให้รูพรุนภายในมีขนาดเล็กลง ลดแรงผลักทางไฟฟ้าระหว่างอนุภาค ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้น ขณะเดียวกันก็ลดความสามารถในการดูดซึมและกักเก็บน้ำ



ภาพที่ 4- 9 ผลของปริมาณ MBA ที่แตกต่างกันต่อพฤติกรรมการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ก. ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย และ ข.ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวกับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย

การทดลองแสดงถึงร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ยของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลทุกเงื่อนไขลดลงอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับผลการทดลองก่อนหน้าแสดงให้เห็นว่าปริมาณของสารเชื่อมขวางมีอิทธิพลอย่างมากต่อคุณสมบัติของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ดังภาพที่ 4- 9 แปรผกผันกับอัตราร้อยละการบวมตัวเฉลี่ยและความหนาแน่นภายในโครงสร้างตาข่าย ซึ่งจากการของศึกษาของ Chaudhary และ Sharma (2019) [21] ได้สังเคราะห์ไมโครบีดส์ด้วยเทคนิคการพอลิเมอไรซ์แบบแขวนลอย (suspension polymerization) พบว่าปริมาณของสารเริ่มต้น สารเชื่อมขวางและความเร็วในการกวน มีผลโดยตรงต่อขนาดเฉลี่ยของอนุภาค การกระจายตัวของอนุภาคและลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง มีอิทธิพลสำคัญต่อพฤติกรรมการบวมของพอลิเมอร์ โดยเมื่อปริมาณสารเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น โครงข่ายพอลิเมอร์จะมีความหนาแน่นสูงทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการพันกันและหดตัว ในขณะที่ความสามารถในการบวมลดลง ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างภายในมีช่องว่างระหว่างสายโซ่ลดลง ส่งผลให้การซึมผ่านของน้ำเข้าภายในอนุภาคเป็นไปได้ยากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง ดังภาพที่ 4- 10



ภาพที่ 4- 10 อิทธิพลของปริมาณสารเชื่อมขวางต่อขนาดอนุภาคและความสามารถในการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

แสดงให้เห็นการเพิ่มปริมาณของสารเชื่อมขวาง MBA ส่งผลให้ร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ยของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลลดลงอย่างต่อเนื่อง ในทางกลับกัน ขนาดอนุภาคมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอโดยผลนี้มีแนวโน้มสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงทางลักษณะกายภาพที่ได้วิเคราะห์ไว้ก่อนหน้า ทั้งนี้เนื่องจากในระหว่างกระบวนการเกิดพอลิเมอไรเซชัน การเชื่อมโยงระหว่างมอนอเมอร์เกิดขึ้นในระดับที่หนาแน่น ส่งผลให้โครงสร้างพอลิเมอร์มีการขดตัว (polymer chain entanglement) และรวมตัวกันเป็นก้อนภายในปริมาตรที่มากขึ้น ส่งผลให้ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้น ขณะเดียวกันช่องว่างระหว่างโครงข่ายพอลิเมอร์ มีขนาดเล็กลง จึงจำกัดการซึมผ่านและการกักเก็บน้ำภายในโครงสร้าง ส่งผลให้ความสามารถในการบวมตัวลดลง

4.6 อิทธิพลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อสมบัติของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

4.6.1 การเปรียบเทียบอะคริลาไมด์และกรดอะคริลิคมอนอเมอร์ที่มีผลต่อลักษณะกายภาพของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

ในการศึกษานี้ ได้ทำการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลจากมอนอเมอร์อะคริลาไมด์ และกรดอะคริลิคโดยใช้อัตราส่วนมอนอเมอร์ที่ 10:0 และ 0:10 ตามลำดับ เพื่อคาดการณ์ลักษณะทางกายภาพของผลิตภัณฑ์หลังการเกิดพอลิเมอไรเซชัน ผลลัพธ์ที่ได้ถูกนำมาพิจารณาความเป็นไปได้ของอัตราส่วนมอนอเมอร์ร่วม (AM:AA) สำหรับการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลภายใต้เงื่อนไขการเกิดพอลิเมอไรเซชันเดียวกัน โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาลักษณะและพฤติกรรมของผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนการทดลองถัดไป ดังภาพที่ 4- 11

ก.  ข. 

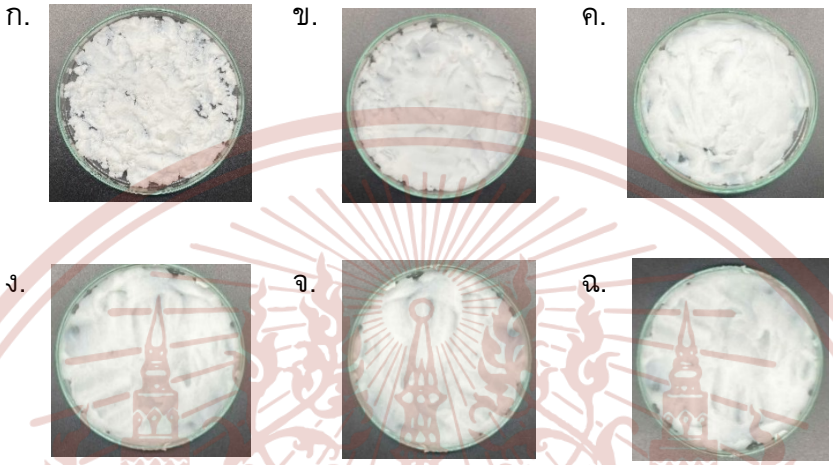
ภาพที่ 4- 11 ผลิตภัณฑ์หลังจากการสังเคราะห์มอนอเมอร์ ก.อะคริลาไมด์ และ ข.กรดอะคริลิค

พบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากมอนอเมอร์อะคริลาไมด์มีลักษณะเป็นก้อนเจลสีขาวคล้ายเนื้อครีมโดยโมเลกุลรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนใหญ่และไม่สามารถสังเกตเห็นการเกิดเป็นอนุภาคทรงกลมอย่างชัดเจนเนื่องจากอะคริลาไมด์เป็นมอนอเมอร์ที่ไม่มีประจุ หลังจากพอลิเมอไรเซชันเกิดสายโซ่พอลิเมอร์แบบ neutral polymer network ซึ่งไม่มีแรงผลักทางประจุ (electrostatic repulsion) ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์สามารถรวมตัวกันได้เป็นกลุ่มก้อนพอลิเมอร์ ในทางตรงกันข้ามผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากมอนอเมอร์กรดอะคริลิคพบว่าเกิดเป็นเจลเหลวใส ซึ่งในกรณีนี้หลังการเกิดพอลิเมอไรเซชันหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) อยู่บนสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่ออยู่ในสภาวะหนึ่งหมู่ -COOH ถูกดิสโซซิเอท (dissociate) เป็น $-COO^-$ เกิดแรงผลักทางประจุระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้โซ่พอลิเมอร์ไม่รวมตัวกันแน่นส่งผลให้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเกิดเป็นเจลสีใส ผลลัพธ์ดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าการใช้ AM หรือ AA เพียงอย่างเดียวไม่สามารถก่อตัวเป็นไฮโดรไมโครบีดส์ทรงกลมที่มีความคงรูปสมบูรณ์ได้จึงได้เลือกใช้ข้อมูลนี้เป็นพื้นฐานในการปรับอัตราส่วนมอนอเมอร์ร่วม ในการทดลองถัดไปเพื่อให้ได้โครงสร้างไมโครบีดส์ที่มีเสถียรภาพและสม่ำเสมอยิ่งขึ้น

4.6.2 การเปรียบเทียบอิทธิพลของอัตราส่วนที่เปลี่ยนแปลงต่อสมบัติของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

อัตราส่วนของมอนอเมอร์เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลโดยตรงต่อกระบวนการเกิดพอลิเมอไรเซชันและโครงสร้างของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล เนื่องจากมอนอเมอร์แต่ละชนิดมีหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกัน ซึ่งมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา การสร้างโครงข่าย และสมบัติของพอลิเมอร์ ในการศึกษานี้ได้ปรับอัตราส่วนของมอนอเมอร์อะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิคภายใต้สภาวะที่เหมาะสมจากการทดลองก่อนหน้า โดยภายในระบบความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว Span 80 ที่ร้อยละความเข้มข้น 6 และปริมาณสารเชื่อมขวาง MBA ที่ 3.90 mmol เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อขนาดอนุภาคและสมบัติการบวมตัว จากการเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพของไฮโดรเจลไมโครบีสด์ โดยกำหนดอัตราส่วนของมอนอเมอร์อะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิค ที่ 9:1 8:2 7:3 6:4 5:5 และ 4:6 โดยโมล เพื่อเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน AM ต่อ AA คาดว่ามีผลต่อความหนาแน่นของโครงข่ายพอลิเมอร์ การ

เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ฟังก์ชัน และการก่อตัวเป็นอนุภาค ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่กำหนดสมบัติทางกายภาพโดยรวมของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ดังภาพที่ 4- 12

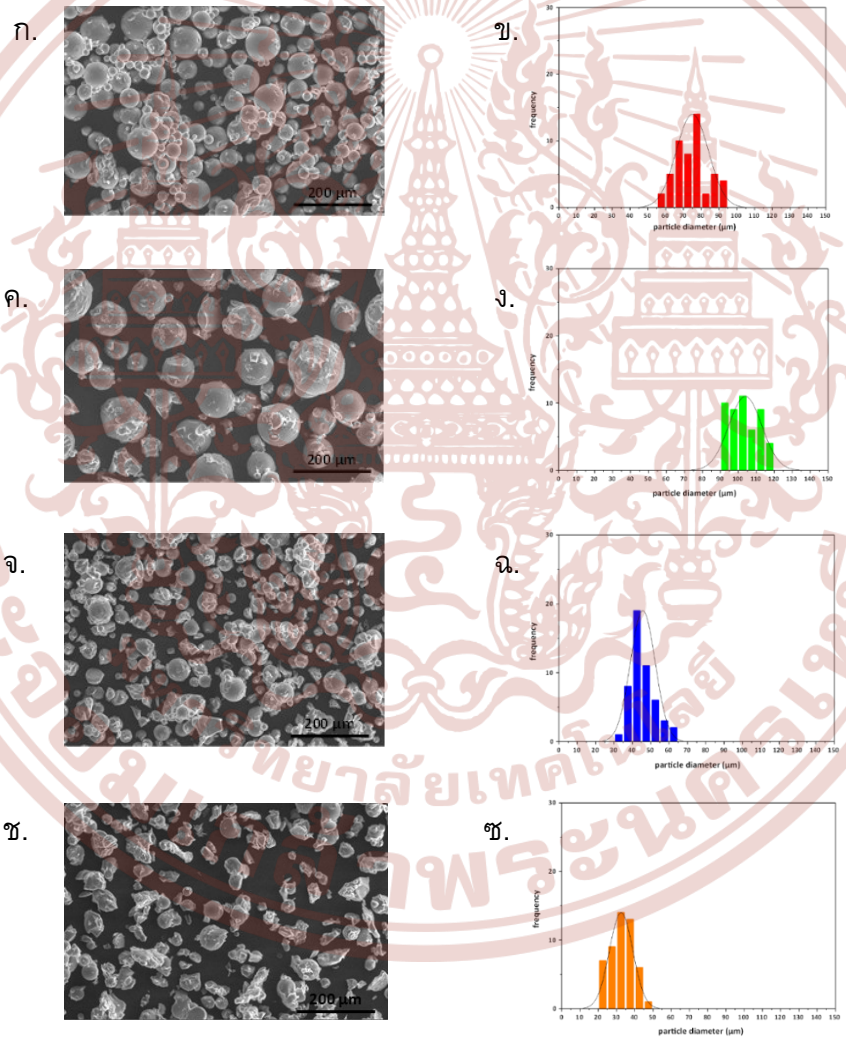


ภาพที่ 4- 12 ผลิตภัณฑ์ของพอลิเมอร์ร่วมร่วมอะคริลาไมด์-กรดอะคริลิคที่อัตราส่วนต่างๆ ก. 9:1 ข. 8:2 ค. 7:3 ง. 6:4 จ. 5:5 และ ฉ. 4:6 ตามลำดับ

พบว่าอัตราส่วนอะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิคที่ 9:1 8:2 และ 7:3 ให้ผลิตภัณฑ์เป็นไมโครบีดส์ลักษณะของแข็งขนาดเล็ก สีขาวละเอียด และมีการกระจายตัว ในทางตรงกันข้ามอัตราส่วนของอะคริลาไมด์ลดลงต่อกรดอะคริลิคเพิ่มขึ้น ที่ 6:4 5:5 และ 4:6 ให้ผลิตภัณฑ์มีลักษณะของแข็งขนาดเล็กขณะเดียวกันเนื้อสัมผัสมีความเหลวเล็กน้อย ซึ่งบ่งชี้ว่าการเพิ่มสัดส่วนของกรดอะคริลิคในระบบส่งผลให้การก่อตัวของอนุภาคไมโครบีดส์ลดลงและโครงสร้างพอลิเมอร์มีการเชื่อมขวางน้อยลง เนื่องจากอิทธิพลของหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) ของกรดอะคริลิคสามารถเกิดการแตกตัวอยู่ในรูปของอะคริเลทไอออน ($-COO^-$) ภายในโครงสร้าง การสะสมของประจุลบบนสายโซ่พอลิเมอร์ก่อให้เกิด แรงผลักทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic repulsion) ที่รุนแรงระหว่างสายโซ่ ส่งผลขัดขวางการเข้าใกล้กันของโครงร่างตาข่ายและลดประสิทธิภาพของสารเชื่อมขวางในการสร้างพันธะเชื่อมโยง นอกจากนี้ การเพิ่มปริมาณกรดอะคริลิคยังส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่ม ความชอบน้ำของพอลิเมอร์ (hydrophilicity) ทำให้โครงข่ายดูดซับน้ำและขยายตัวมหาศาลระหว่างกระบวนการเกิดพอลิเมอไรเซชัน ส่งผลให้โครงสร้างตาข่ายมีความหนาแน่นต่ำไม่คงรูป และมีลักษณะเหลวมากกว่าการก่อตัวเป็นไมโครบีดส์ที่มีโครงสร้างแข็งแรง งานวิจัยของ Puanglamjeak และคณะ (2020) [22] รายงานว่า สัดส่วนของกรดอะคริลิคที่สูงเกินไปทำให้เกิดโครงสร้างพอลิเมอร์ที่ไม่สม่ำเสมอและมีเสถียรภาพต่ำ จากรายงานของ Rafique และคณะ (2023) [23] พบว่าการเกิดแรงผลักระหว่างประจุในสายโซ่พอลิเมอร์สามารถลดความหนาแน่นของโครงข่ายและทำให้ความสามารถในการบวมตัวเพิ่มขึ้น

4.6.3 วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

จากการวิเคราะห์ขนาดและลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคไมโครบีดส์ไฮโดรเจลด้วยกล้อง Scanning Electron Microscope (SEM) พบว่าอัตราส่วนของมอนอเมอร์อะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิคใช้ในการสังเคราะห์มีอิทธิพลต่อขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคดังภาพที่ 4-13**Error! Reference source not found.** ซึ่งเป็นภาพถ่ายของผลิตภัฑณ์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลที่เตรียมจากอัตราส่วนมอนอเมอร์ AM:AA ที่แตกต่างกัน ที่ 9:1 8:2 7:3 6:4 5:5 และ 6:4 โดยโมล ภายใต้สภาวะการเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบเดียวกัน

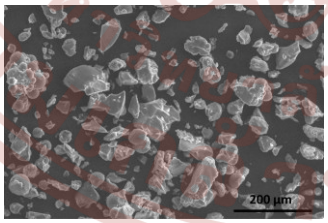
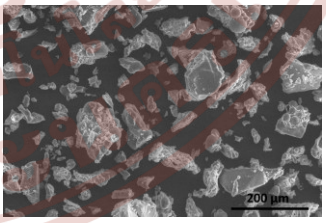


ภาพที่ 4- 13 ภาพถ่าย SEM ของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลภายใต้อัตราส่วน AM:AA แตกต่างกันและกราฟการกระจายตัวของอนุภาค (ก-ข). 9:1 (ค-ง). 8:2 (จ-ฉ). 7:3 และ (ช-ซ). 6:4 ตามลำดับ

ตารางที่ 4- 5 อัตราส่วน AM:AA ต่อขนาดอนุภาคไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

อัตราส่วน AM:AA (โดยโมล)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ไมโครเมตร)
9:1	74.98 ± 9.03
8:2	103.85 ± 9.22
7:3	45.66 ± 6.76
6:4	32.52 ± 6.37
5:5	ไม่สามารถวัดขนาดอนุภาคได้
4:6	ไม่สามารถวัดขนาดอนุภาคได้

พบว่าอัตราส่วนของมอนอเมอร์อะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิคมีอิทธิพลอย่างชัดเจนต่อขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ดังตารางที่ 4- 5 โดยที่อัตราส่วน 9:1 ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 74.98 ± 9.03 ไมโครเมตร ซึ่งมีลักษณะทรงกลมและรูปร่างคงที่มากที่สุด อย่างไรก็ตาม พบว่าการกระจายตัวของอนุภาคยังไม่สม่ำเสมอ ซึ่งอาจเกิดจากการรวมตัวของอนุภาคขณะเกิดพอลิเมอไรเซชัน ในขณะที่เมื่อเพิ่มสัดส่วนของกรดอะคริลิคมากขึ้นเป็น 8:2 7:3 และ 6:4 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยลดลงต่อเนื่องที่ 103.85 ± 9.22 45.66 ± 6.76 และ 32.52 ± 6.37 ไมโครเมตร ตามลำดับ พร้อมกับพบว่าการกระจายตัวของอนุภาคมีความสม่ำเสมอมากขึ้น อย่างไรก็ตามที่อัตราส่วน 5:5 และ 4:6 ดังภาพที่ 4- 14 ไม่สามารถวัดขนาดอนุภาคได้ เนื่องจากไม่เกิดการก่อตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลที่สมบูรณ์ ผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มรวมตัวเป็นก้อนหรือเกิดการก่ออนุภาคในปริมาณน้อย การเพิ่มสัดส่วนของกรดอะคริลิคอาจลดประสิทธิภาพการเกิดพันธะเชื่อมขวางของโครงข่ายพอลิเมอร์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในหัวข้อ 4.6.1

ก.  ข. 

ภาพที่ 4- 14 ภาพถ่าย SEM ของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลภายใต้อัตราส่วน AM:AA ก.5:5 และ ข.4:6

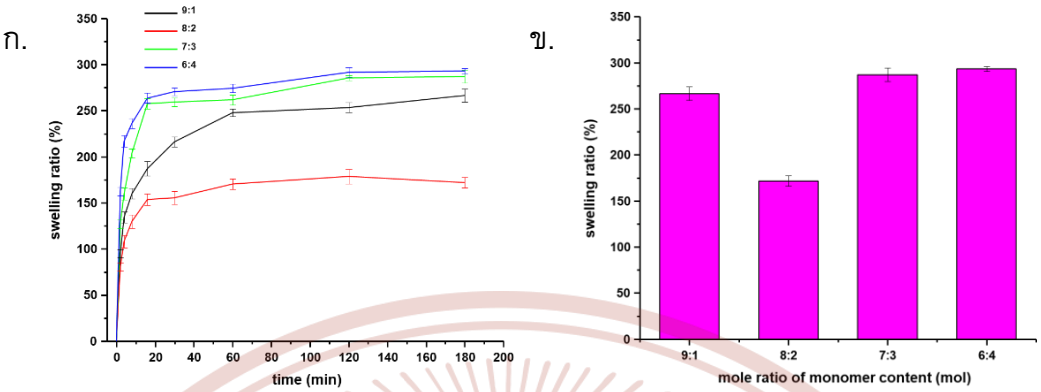
4.6.4 ความสามารถในการบวมตัว

ความสามารถในการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลถูกประเมินโดยการเปรียบเทียบน้ำหนักของตัวอย่างในสภาวะแห้งและหลังจากแช่ในน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิห้อง ตามระยะเวลาที่กำหนด ตัวอย่างถูกบรรจุในถุงใย (fiber bag) เพื่อป้องกันการสูญเสียไมโครบีดส์ระหว่างการทดสอบ ร้อยละการบวมตัวเฉลี่ย (%Swelling Ratio, %SR) คำนวณจากการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักตัวอย่างก่อนและหลังการดูดซับน้ำ

ตารางที่ 4- 6 แสดงผลอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อร้อยละอัตราการการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

อัตราส่วนโดยโมลของมอนอเมอร์ (AM:AA)	ร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย
9:1	266.54 ± 7.16
8:2	171.84 ± 5.73
7:3	286.95 ± 7.18
6:4	293.05 ± 2.60

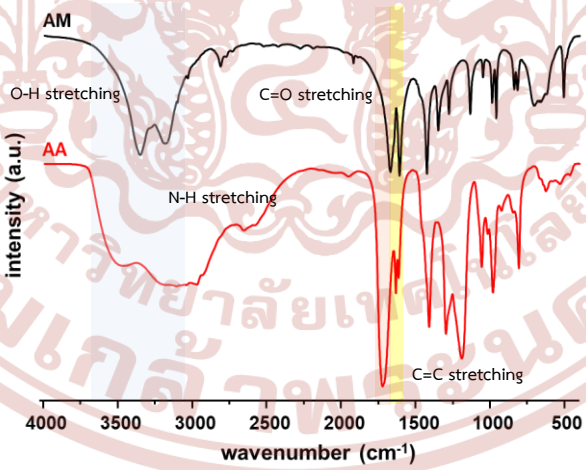
พบว่าร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ยลดลงของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลทุกเงื่อนไขลดลงเมื่อเทียบกับผลการทดลองก่อนหน้าแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของมอนอเมอร์ส่งผลต่อคุณสมบัติของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ดังตารางที่ 4- 6 พบว่าที่อัตราส่วน 9:1 ร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ยมีค่าการบวมตัวที่ค่อนข้างสูงเมื่ออัตราส่วนของกรดอะคริลิคเพิ่มขึ้น เนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลิคของ AA สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายพอลิเมอร์และพันธะไฮโดรเจนดังกล่าวมีความเสถียรน้อยกว่าพันธะไฮโดรเจนที่เกิดจากหมู่เอไมด์ของ AM เนื่องจากปริมาณไม่มากพอ ส่งผลให้โครงสร้างภายในของพอลิเมอร์มีความหลวม ความสามารถในการกักเก็บน้ำของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลสูงขึ้น ในขณะเดียวกัน ที่อัตราส่วน 8:2 ร้อยละการบวมตัวลดลงมากที่สุดเมื่อเทียบกับสัดส่วนอื่น ดังภาพที่ 4- 15 คาดว่าเกิดจากปริมาณของหมู่เอไมด์จาก AM และหมู่คาร์บอกซิลิคจาก AA อยู่ในสัดส่วนที่เหมาะสมต่อการเกิดพันธะไฮโดรเจนและปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุล ทำให้โครงข่ายพอลิเมอร์มีความหนาแน่นสูงและมีความเสถียรมากขึ้น ส่งผลให้ช่องว่างภายในโครงสร้างลดลงและจำกัดการซึมผ่านของน้ำ จึงทำให้สมบัติการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลลดลงอย่างชัดเจน



ภาพที่ 4- 15 ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ AM:AA ที่แตกต่างกันต่อพฤติกรรมการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ก. ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย และ ข. ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนมอนอเมอร์ AM:AA กับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย

4.7 วิเคราะห์องค์ประกอบและหมู่ฟังก์ชันของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล

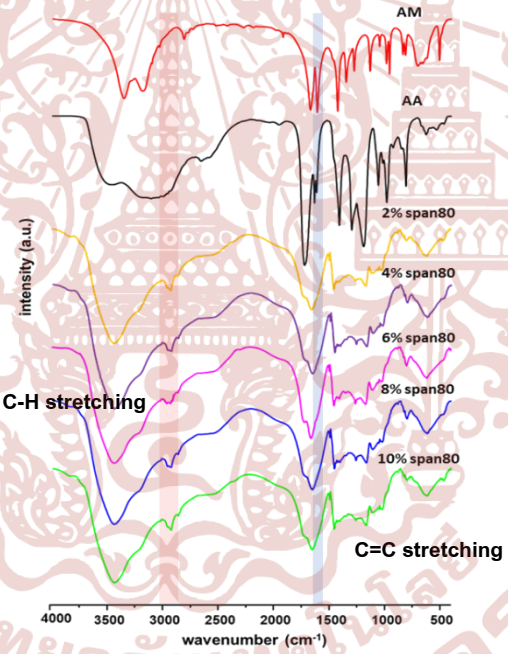
วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลหลังจากการสังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ในช่วงความยาวคลื่น 4000–400 cm^{-1} เพื่อระบุหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญในโครงสร้างพอลิเมอร์และยืนยันการเกิดพอลิเมอไรเซชันระหว่างอะคริลาไมด์และกรดอะคริลิค รวมถึงการเชื่อมโยงของสายพอลิเมอร์ด้วยสารเชื่อมขวาง



ภาพที่ 4- 16 สเปกตรัม FTIR ของมอนอเมอร์อะคริลาไมด์ (AM) และมอนอเมอร์กรออะคริลิค (AA)

สเปกตรัมของมอนอเมอร์ที่ตำแหน่งเพื่อคาดการณ์และยืนยันการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง AM และ AA ได้มีการวิเคราะห์ตำแหน่งสัญญาณสำคัญของสเปกตรัม FTIR ของทั้งสองโมโนเมอร์เป็นข้อมูลอ้างอิงก่อนประเมินสเปกตรัมของพอลิเมอร์ร่วมของผลิตภัณฑ์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ดังภาพที่ 4- 16 โดยโมโนเมอร์ AM แสดงสัญญาณเด่นของหมู่เอไมด์ ที่ช่วงความยาวคลื่น 3600–3200 cm^{-1} ปรากฏพีคการสั่น N–H stretching

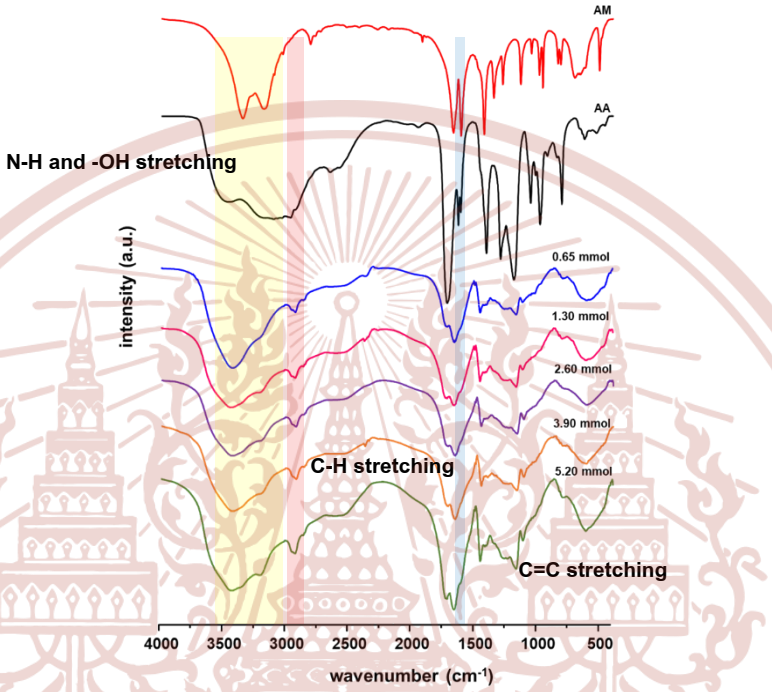
ที่ช่วงความยาวคลื่น 1750-1650 cm^{-1} ปรากฏพีคการสั่น C=O stretching ของหมู่คาร์บอนิล ขณะที่โมโนเมอร์ AA แสดงสัญญาณเด่นของกรดคาร์บอกซิลิค ที่ช่วงความยาวคลื่น 3650-3200 cm^{-1} ปรากฏพีคการสั่นของ O–H stretching ที่ช่วงความยาวคลื่น 1750-1650 cm^{-1} ปรากฏพีคการสั่น C=O stretching ของหมู่คาร์บอนิล อย่างไรก็ตามที่ช่วงความยาวคลื่น 1650-1600 cm^{-1} ปรากฏพีคการสั่นของพันธะคู่ C=C stretching ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดก่อนการเกิดพอลิเมอไรเซชัน การระบุสัญญาณดังกล่าวจึงมีความสำคัญสำหรับใช้เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของพอลิเมอร์ร่วม เพื่อคาดการณ์การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น เช่น การหายไปของหมู่ vinyl (C=C) ซึ่งเป็นตัวชี้วัดว่าปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง AM และ AA ดำเนินไปอย่างสมบูรณ์ จากการทดลองการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลภายใต้อิทธิพลของสารลดแรงตึงผิว Span 80 พบการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัม ดังภาพที่ 4- 17



ภาพที่ 4- 17 สเปกตรัม FTIR ของมอนอเมอร์และไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ก. ภายใต้อิทธิพลของสารลดแรงตึงผิว Span 80 ที่ร้อยละ 2 4 6 8 และ 10 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ตามลำดับ

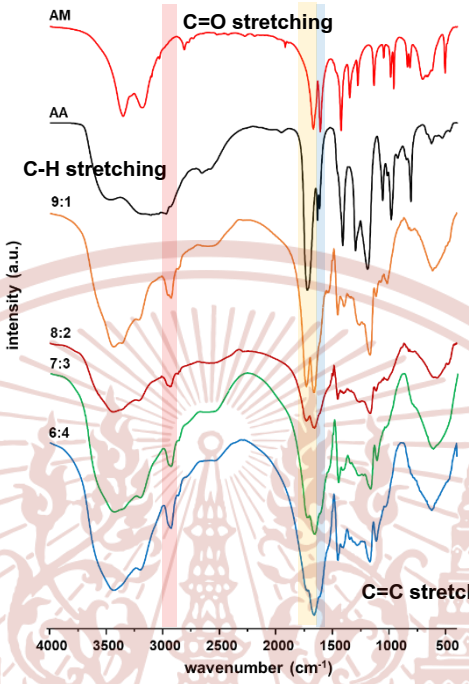
แสดงให้เห็นว่าทุกร้อยละความเข้มข้นการพอลิเมอร์ไรเซชัน AM และ AA เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ สังเกตได้จากที่ความยาวคลื่น 3600-3200 cm^{-1} ปรากฏพีคการสั่น N–H และ O-H stretching บ่งชี้การมีอยู่ของหมู่เอไมด์และไฮดรอกซิลและพันธะไฮโดรเจนในโครงข่ายพอลิเมอร์ โดยความกว้างแถบสะท้อนถึงการจัดเรียงหมู่ฟังก์ชัน ที่ความยาวคลื่น 2950-2800 cm^{-1} ปรากฏพีคการสั่น C–H stretching ของ CH_3 และ CH_2 ซึ่งสะท้อนถึงโครงสร้างพอลิเมอร์หลักของไฮโดรเจล โดยตัวอย่างที่ความเข้มข้นร้อยละ 6 แสดงความเข้มของพีคที่ลดลง ซึ่งอาจสัมพันธ์กับการบวมตัวที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการดูดซับน้ำที่มากขึ้นทำให้ความหนาแน่นของโซ่พอลิเมอร์ลดลง

สอดคล้องกับผลการทดสอบการบวมตัวในหัวข้อ 4.4.2 แม้ว่า Span 80 ไม่มีผลต่อปฏิกิริยาเคมีกับพอลิเมอร์โดยตรง แต่สารลดแรงตึงผิวนี้มีบทบาทสำคัญในการส่งเสริมการจัดเรียงตัวภายในส่งผลต่อขนาดของอนาคอนุภาค ซึ่งสามารถสังเกตได้จากการวิเคราะห์ SEM



ภาพที่ 4- 18 สเปกตรัม FTIR ของมอนอเมอร์และไมโครบีดส์ไฮโดรเจลภาที่สารลดแรงตึงผิว Span 80 ที่ร้อย 6 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ภายใต้อิทธิพลของสารเชื่อมขวาง MBA ที่ 0.65 1.30 2.60 3.90 และ 5.20 มิลลิโมล ตามลำดับ

ในทำนองเดียวกันการทดลองการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ที่ร้อยละความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว Span 80 ร้อยละ 6 ภายใต้อิทธิพลของสารเชื่อมขวางทุกปริมาณ ดังภาพที่ 4- 18 พบว่าเมื่อปริมาณ MBA เพิ่มขึ้น ที่ความยาวคลื่นที่ 2950-2800 cm^{-1} ปรากฏพีคการสั่น C–H stretching ของ CH_3 และ CH_2 ซึ่งปรากฏเป็นพีคที่คมชัด สะท้อนถึงโครงสร้างพอลิเมอร์หลักและการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ภายในเครือข่ายที่มีความสัมพันธ์กับสัดส่วนของปริมาณสารเชื่อมขวาง MBA ที่ใช้ในการสังเคราะห์ นอกจากนี้ที่ความยาวคลื่นที่ 3600-3200 cm^{-1} N-H และ O-H stretching ซึ่งบ่งชี้ถึงการมีอยู่ของหมู่เอไมด์และหมู่ไฮดรอกซิล รวมถึงการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโครงข่ายพอลิเมอร์ ทั้งนี้การเปลี่ยนแปลงของความเข้มและความกว้างของแถบสเปกตรัมสะท้อนถึงปฏิสัมพันธ์ของหมู่ฟังก์ชันที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้โครงสร้างเครือข่ายมีความหนาแน่นมากขึ้น และสอดคล้องกับผลการทดสอบการบวมตัวที่ลดลงเมื่อปริมาณ MBA เพิ่มขึ้นตามที่รายงานในหัวข้อ 4.5.2



ภาพที่ 4- 19 สเปกตรัม FTIR ของมอนอเมอร์และไมโครบีดส์ไฮโดรเจลที่ร้อยละความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว Span 80 ร้อยละ 6 ปริมาณสารเชื่อมขวาง MBA 2.60 มิลลิโมล ภายใต้อิทธิพลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ AM:AA ที่ 9:1 8:2 7:3 และ 6:4 ตามลำดับ

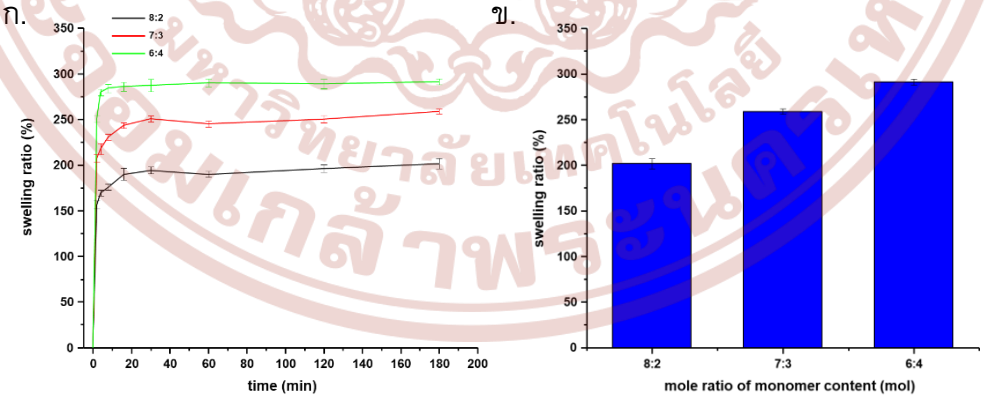
เช่นเดียวกันกับการทดลองการสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลที่ร้อยละความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว Span 80 ร้อยละ 6 ปริมาณสารเชื่อมขวาง MBA 2.60 มิลลิโมล ภายใต้อิทธิพลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ ดังภาพที่ 4- 19 ที่อัตราส่วน 9:1 8:2 7:3 และ 6:4 พบว่าเมื่อสัดส่วนของกรดอะคริลิกเพิ่มขึ้น ที่ช่วงความยาวคลื่น 2950-2800 cm^{-1} ปรากฏพีคการสั่น C–H stretching ของ CH_3 และ CH_2 ซึ่งปรากฏเป็นพีคที่คมชัดซึ่งสะท้อนถึงลักษณะการจัดเรียงของสายโซ่พอลิเมอร์ภายในโครงสร้างไฮโดรเจลที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับน้ำซึ่งสอดคล้องกับพฤติกรรมการบวมตัวที่รายงานในหัวข้อ 4.6.4 ที่ช่วงความยาวคลื่นที่ 1750-1650 cm^{-1} ปรากฏพีคการสั่น C=O stretching โดยเฉพาะพีคของ AA ที่ตำแหน่งประมาณ 1750 cm^{-1} ซึ่งมีลักษณะกว้างและไม่คมชัด อันเนื่องมาจากปริมาณพันธะไฮโดรเจนภายในโครงสร้างพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้นเมื่อมีหมู่ที่มีขั้วมากขึ้น การเกิดพันธะไฮโดรเจนจำนวนมากทำให้สภาพแวดล้อมหมู่คาร์บอนิลมีความหลากหลาย ส่งผลให้โหมดการสั่นถูกดึงและรบกวนในหลายทิศทาง นอกจากนี้ที่ช่วงความยาวคลื่น 1650-1600 cm^{-1} ของทุกอิทธิพลไม่ปรากฏพีคการสั่นของพันธะ C=C stretching บ่งชี้ว่าหมู่ฟังก์ชันของโมโนเมอร์ได้ถูกใช้ไปในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันอย่างสมบูรณ์ ส่งผลให้ไม่พบโมโนเมอร์ตกค้างภายในโครงสร้างไมโครบีดส์

4.8 ความสามารถในการบวมตัวในสารละลายบัฟเฟอร์

การศึกษาความสามารถในการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลดำเนินการในสารละลายบัฟเฟอร์ PBS ที่ค่า pH 7.4 เพื่อจำลองสภาวะของผลิตภัณฑ์สครับขัดผิวขณะใช้งาน ในการทดลองนี้เลือกใช้ไมโครบีดส์ไฮโดรเจลที่เตรียมจากอัตราส่วนมอนอเมอร์อะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิค ที่ 8:2 7:3 และ 6:4 ตัวอย่างในสภาวะแห้งถูกชั่งน้ำหนักก่อนการทดสอบ จากนั้นนำไปแช่ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่อุณหภูมิห้องที่เวลา 2 4 8 16 30 60 120 และ 180 นาที เพื่อจำลองระยะเวลาการสัมผัสของสครับขัดผิวขณะใช้งานจริง หลังจากครบระยะเวลาในแต่ละช่วงตัวอย่างถูกนำออกจากสารละลาย ทำการซับน้ำส่วนเกิน และชั่งน้ำหนักอีกครั้ง เพื่อคำนวณร้อยละการบวมตัว จากการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักก่อนและหลังการดูดซับน้ำ ทั้งนี้ผลการบวมตัวที่ได้ใช้เพื่อประเมินอิทธิพลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อสมบัติการบวมของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลภายใต้สภาวะที่ใกล้เคียงกับการใช้งานจริงในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง ดังตารางที่ 4- 7

ตารางที่ 4- 7 แสดงผลอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อร้อยละอัตราการการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลในสารละลายบัฟเฟอร์

อัตราส่วนโดยโมลของมอนอเมอร์ (AM:AA)	ร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย
8:2	201.47 ± 5.80
7:3	258.64 ± 2.90
6:4	291.06 ± 3.24



ภาพที่ 4- 20 พฤติกรรมการบวมตัวในสารละลายบัฟเฟอร์ PBS ของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ก. ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย และ ข. ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนมอนอเมอร์ AM:AA กับร้อยละอัตราการบวมตัวเฉลี่ย

จากผลการทดลองภาพที่ 4- 20 แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของกรดอะคริลิคแปรผันตรงกับอัตราการบวมตัวเฉลี่ยทุกอัตราส่วนมีพฤติกรรมการบวมเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วภายในช่วงเวลา 0-8 นาทีแรก และเข้าสู่ภาวะสมดุลเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 60 นาที แสดงให้เห็นว่าโครงข่ายพอลิเมอร์สามารถดูดซับน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพในช่วงเวลาสั้น ซึ่งเหมาะสมต่อการใช้งานในผลิตภัณฑ์สครับขัดผิวที่ไม่ต้องการการสัมผัสผิวเป็นเวลานาน เมื่อเปรียบเทียบร้อยละการบวมตัวของไมโครบีดส์หลังจากเข้าสู่สภาวะสมดุล พบว่าอัตราส่วน AM:AA ที่ 6:4 มีค่าการบวมสูงที่สุด รองลงมาคือ 7:3 และ 8:2 ตามลำดับ แนวโน้มดังกล่าวอาจเกิดจากการเพิ่มปริมาณของกรดอะคริลิคทำให้จำนวนหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) ในโครงสร้างพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ซึ่งมีความสามารถในการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำได้ดี ส่งผลให้โครงข่ายพอลิเมอร์สามารถดูดซับน้ำได้มากขึ้นจากกลไกการบวมของพอลิเมอร์ที่มีหมู่คาร์บอกซิล พบว่าปริมาณกรดอะคริลิคภายในโครงสร้างพอลิเมอร์มีผลโดยตรงต่อความไวต่อค่า pH ของสภาวะแวดล้อม งานวิจัยที่ผ่านมา [12] รายงานว่า เมื่อค่า pH ของสารละลายลดลง หมู่โซเดียมคาร์บอกซิเลต (–COONa) ในโครงสร้างพอลิเมอร์จะเกิดการโปรตอนเนชัน (protonation) กลายเป็นหมู่คาร์บอกซิลิค (–COOH) ส่งผลให้แรงผลักระหว่างประจุลดลง โครงข่ายพอลิเมอร์จึงหดตัวและมีความสามารถในการบวมลดลงอย่างชัดเจน ในทางกลับกันเมื่ออยู่ในสภาวะที่มีค่า pH สูง หมู่คาร์บอกซิเลต ($–COO^-$) จะอยู่ในรูปแตกตัวมากขึ้น แต่ความเข้มข้นของไอออนในสารละลายจะก่อให้เกิด screening effect หรือการบดบังประจุ ทำให้แรงผลักระหว่างหมู่ประจุลบลดลง จึงส่งผลให้ค่าการบวมลดลงเช่นกัน

อย่างไรก็ตามการทดสอบการบวมตัวของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลในน้ำปราศจากไอออนใช้เพื่อประเมินความสามารถในการดูดซับน้ำของพอลิเมอร์ในสภาวะพื้นฐาน ขณะที่การทดสอบในสารละลายบัฟเฟอร์ PBS ที่ pH 7.4 ใช้เพื่อจำลองสภาวะการใช้งานจริงของตัวอย่างต่อพฤติกรรมการบวมตัว พบว่าอัตราการบวมตัวในน้ำปราศจากและสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.4 ให้ค่าที่ใกล้เคียงกัน บ่งชี้ว่าโครงสร้างพอลิเมอร์ค่อนข้างเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงของสภาวะแวดล้อมดังกล่าว ผลลัพธ์นี้สะท้อนถึงผลดีต่อการนำไปประยุกต์ใช้ของคุณสมบัติของสครับบีดส์ในผลิตภัณฑ์สำหรับขัดผิว เนื่องจากสามารถคงสมบัติทางกายภาพและประสิทธิภาพในการใช้งานได้อย่างสม่ำเสมอภายใต้สภาวะการใช้งานจริง

บทที่ 5
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองสังเคราะห์ไมโครบีดส์ไฮโดรเจล โดยศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิว (Span 80) สารเชื่อมขวาง (N,N'-methylene-bis-acrylamide) และอัตราส่วนมอนอเมอร์อะคริลาไมด์ต่อกรดอะคริลิค (AM:AA) ด้วยเทคนิคพอลิเมอร์ไรซ์เซชันแบบแขวนลอยผกผันในระบบน้ำในน้ำมัน (w/o) ที่ความเข้มข้นของ Span 80 ร้อยละ 6 ปริมาณสารเชื่อมขวาง 3.90 มิลลิโมล และที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ 8:2 7:3 และ 6:4 พบว่าไมโครบีดส์ไฮโดรเจลที่ได้มีลักษณะเป็นเม็ดกลมละเอียดสีขาว ขนาด 103.85 ± 9.22 45.66 ± 6.76 และ 32.52 ± 6.73 ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (SEM) พบว่าไมโครบีดส์มีรูปทรงค่อนข้างกลม ผิวภายนอกเรียบ และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบ สะท้อนว่าสภาวะอิมัลชันและเงื่อนไขการเกิดพอลิเมอร์ไรซ์มีความเหมาะสม อิทธิพลของตัวแปรข้างต้น สามารถสรุปได้ดังนี้ สารลดแรงตึงผิวสามารถสร้างไมโครดรอปเล็ตที่มีเสถียรภาพดี ส่งผลให้ไมโครบีดส์มีขนาดสม่ำเสมอ กระจายตัวแคบ ผิวเรียบ และไม่เกิดการจับตัวเป็นก้อน แสดงให้เห็นว่าสารลดแรงตึงผิวมีบทบาทสำคัญต่อความเสถียรของอนุภาคไมโครดรอปเล็ตระหว่างการเกิดพอลิเมอร์ไรซ์เซชัน สำหรับปริมาณสารเชื่อมขวาง พบว่าโครงข่ายพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมีความหนาแน่น ช่วยให้ไมโครบีดส์คงรูปกลมอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งสอดคล้องกับพฤติกรรมทั่วไปของไฮโดรเจลที่มีระดับการเชื่อมขวางสูง ส่วนอัตราส่วนมอนอเมอร์พบว่า ในช่วงปริมาณ AA ที่เหมาะสม ไมโครบีดส์มีผิวเรียบ กลม และมีขนาดสม่ำเสมอ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ AA มากขึ้น พบว่าลักษณะของไมโครบีดส์เริ่มเปลี่ยนไปอนุภาคไม่สามารถก่อตัวเป็นไมโครบีดส์ได้สมบูรณ์ ในการวิเคราะห์ความสามารถในการบวมตัวพบว่า สารลดแรงตึงผิวมีบทบาทในการทำให้ไมโครดรอปเล็ตมีความเสถียร ส่งผลให้ไมโครบีดส์มีบวมตัวตามความเข้มข้นและควารเสถียรของไมโครดรอปเล็ต ขณะที่การเพิ่มปริมาณสารเชื่อมขวางทำให้โครงข่ายพอลิเมอร์มีความหนาแน่นสูงขึ้นและลดการบวมตัว และสำหรับอัตราส่วนมอนอเมอร์พบว่า การเพิ่มปริมาณกรดอะคริลิคช่วยเพิ่มการบวมตัวจากสมบัติชอบน้ำของหมู่คาร์บอกซิลิค แต่หากมี AA ในปริมาณสูงเกินไปจะทำให้โครงสร้างภายในหลวมและการบวมตัวในสภาวะการใช้งานจริงของสารละลายบัฟเฟอร์ PBS ที่ pH เท่ากับ 7.4 พบว่าการบวมตัวในน้ำปราศจากไอออนและสารละลายบัฟเฟอร์ PBS ซึ่งอยู่ในระดับใกล้เคียงกัน บ่งชี้ว่าโครงสร้างพอลิเมอร์มีความเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงของสภาวะแวดล้อมดังกล่าว ผลลัพธ์นี้สะท้อนผลดีต่อการนำไปประยุกต์ใช้ของสครับบีดส์ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง เนื่องจากสามารถคงสมบัติทางกายภาพและประสิทธิภาพในการใช้งานได้อย่างสม่ำเสมอภายใต้สภาวะการใช้งานจริง ผลการวิเคราะห์สเปกตรัม FTIR

แสดงให้เห็นหมู่ฟังก์ชันหลักของไมโครบีดส์ไฮโดรเจล ปรากฏชัดเจนตามหมู่ฟังก์ชันของมอนอเมอร์ AM และ AA โดยพีคที่ช่วงความยาวคลื่น 3600–3200 cm^{-1} เป็นการสั่นของหมู่ –OH/–NH ซึ่งบ่งบอกถึงการมีอยู่พันธะไฮโดรเจนในโครงข่ายพอลิเมอร์ ช่วง 2950–2800 cm^{-1} เกิดพีคของ C–H stretching จากหมู่ CH_3 และ CH_2 ซึ่งสะท้อนโครงสร้างพอลิเมอร์หลักหลังจากการพอลิเมอร์ไรเซชัน นอกจากนี้ พีคที่ช่วง 1650–1600 cm^{-1} ของทุกอิทธิพลไม่พบสัญญาณของพันธะคู่ C=C stretching แสดงว่ามอนอเมอร์ได้ทำปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ ไม่พบมอนอเมอร์ตกค้างภายในโครงสร้างไมโครบีดส์

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการศึกษาผลของชนิดน้ำมันและสารช่วยอิมัลชันอื่น ๆ โดยทดลองเปลี่ยนชนิดของน้ำมันหรือเติม co-surfactant เพื่อเพิ่มความเสถียรของอิมัลชัน ทั้งนี้เพื่อประเมินความแตกต่างของการเกิดไมโครดรอปเลต ซึ่งอาจช่วยให้ได้ไมโครบีดส์ที่มีรูปทรงกลมและมีขนาดสม่ำเสมอมากขึ้นในกระบวนการสังเคราะห์ต่อไป

2. ปรับสัดส่วนของมอนอเมอร์เพิ่มเติม โดยศึกษาสัดส่วน AM:AA ในช่วงที่ละเอียดมากขึ้น เช่น 8.75:1.25, 8.5:1.5 และ 8.25:1.75 เพื่อระบุช่วงที่โครงสร้างไมโครบีดส์เริ่มสูญเสียความเสถียรจากปริมาณกรดอะคริลิคที่เพิ่มขึ้น พร้อมทั้งช่วยให้สามารถวิเคราะห์และอธิบายการเปลี่ยนแปลงของลักษณะสัณฐานและสมบัติเชิงกลได้อย่างชัดเจนมากยิ่งขึ้น

3. ควรมีการวิเคราะห์โครงสร้างของไมโครบีดส์ไฮโดรเจลในระดับปฏิกิริยาและพันธะเคมีโดยใช้เทคนิคขั้นสูง เช่น TGA/DSC เพื่อประเมินความเสถียรทางความร้อน รวมถึงเทคนิคอื่นที่ช่วยยืนยันโครงสร้างภายในและปฏิสัมพันธ์ของพอลิเมอร์ได้อย่างละเอียดมากยิ่งขึ้น

บรรณานุกรม

1. Ho, T.-C., et al., *Hydrogels: properties and applications in biomedicine.* Molecules, 2022. 27(9): p. 2902.
2. Van Gheluwe, L., et al., *Polymer-based smart drug delivery systems for skin application and demonstration of stimuli-responsiveness.* Polymers, 2021. 13(8): p. 1285.
3. Yan, G., et al., *Effect of emulsifier HLB on aerated emulsions: Stability, interfacial behavior, and aeration properties.* Journal of Food Engineering, 2023. 351: p. 111505.
4. Wagle, V., *Emulsifiers Used in Designing Emulsion Based Drilling Fluids.*
5. Deng, F., et al., *Application of nanomaterials and nanotechnology in the reutilization of metal ion from wastewater, in Nanomaterials for the removal of pollutants and resource reutilization*. 2019, Elsevier. p. 149-178.
6. Fu, G.-D., et al., *Hollow polymeric nanostructures—Synthesis, morphology and function.* Progress in Polymer Science, 2011. 36(1): p. 127-167.
7. Cao, G., et al., *Effects of surfactant molecular structure on the stability of water in oil emulsion. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021.* 196: p. 107695.
8. Ninciuleanu, C.M., et al., *The effects of monomer, crosslinking agent, and filler concentrations on the viscoelastic and swelling properties of poly (methacrylic acid) hydrogels: A comparison.* Materials, 2021. 14(9): p. 2305.
9. Cong, H., et al., *Preparation of morphology-controllable PGMA-DVB microspheres by introducing Span 80 into seed emulsion polymerization.* RSC advances, 2018. 8(5): p. 2593-2598.
10. Politova, N.I., et al., *Coalescence stability of water-in-oil drops: Effects of drop size and surfactant concentration. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017.* 531: p. 32-39.
11. Yang, H., et al., *Mechanism and influencing factors on the initial particle size and swelling capability of viscoelastic microspheres. Journal of Dispersion Science and Technology, 2015.* 36(11): p. 1673-1684.
12. Chavda, H. and C. Patel, *Effect of crosslinker concentration on characteristics of superporous hydrogel.* International journal of pharmaceutical investigation, 2011. 1(1): p. 17.

13. Lin, C.-Y., K.-H. Lin, and H. Yang, *Effects of surfactant characteristics on fuel properties of emulsions of alternative engine fuel through the phase inversion method.* Processes, 2023. 11(7): p. 1864.

14. Shafiei, M., et al., *Effect of chemicals on the phase and viscosity behavior of water in oil emulsions.* Scientific reports, 2023. 13(1): p. 4100.

15. Mandal, J., K. Zhang, and N.D. Spencer, *Oxygen inhibition of free-radical polymerization is the dominant mechanism behind the "mold effect" on hydrogels.* Soft Matter, 2021. 17(26): p. 6394-6403.

16. ISHAK, W.M.W. and M.H. ZULFAKAR, OPTIMIZATION, *DEVELOPMENT, AND SAFETY EVALUATION OF OLIVE OIL NANOEMULSION FOR TOPICAL APPLICATION: A RESPONSE SURFACE METHODOLOGY.* OPTIMIZATION, 2022. 15(9).

17. Hasani, F., A. Pezeshki, and H. Hamishehkar, *Effect of surfactant and oil type on size droplets of betacarotene-bearing nanoemulsions.* Int J Curr Microbiol App Sci, 2015. 4(9): p. 146-155.

18. Lee, C. and Y. Bae, *Effect of surfactants on the swelling behaviors of thermosensitive hydrogels: applicability of the generalized Langmuir isotherm.* RSC Advances, 2016. 6(105): p. 103811-103821.

19. Jusoh, N. and N. Othman, *Stability of water-in-oil emulsion in liquid membrane prospect. Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences, 2016.* 12(3): p. 114-116.

20. Rajapaksha, W., et al., *Novel alginate nanoparticles for the simultaneous delivery of iron and folate: a potential nano-drug delivery system for anaemic patients.* RSC Pharmaceutics, 2024. 1(2): p. 259-271.

21. Chaudhary, V. and S. Sharma, *Effect of various synthesis parameters on styrene–divinylbenzene copolymer properties.* Journal of Porous Materials, 2019. 26(6): p. 1559-1571.

22. Puanglamjeak, M., S. Pranee, and S. Seeyangnok. *Preparation of Crude Turmeric Extract Loaded Poly (Acrylamide-co-Acrylic Acid) Microspheres for Drug Release System.* in Materials Science Forum. 2020. Trans Tech Publ.

23. Rafique, M., *Molecular Investigation of Polyelectrolyte Hydrogel Under Mechanical Deformation.* 2023, Bilkent Universitesi (Turkey).

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าพระนครเหนือ

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นางสาวณัฐกฤตา ภิลัยวรรณ
ชื่อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาไมโครบีดส์ไฮโดรเจลกักเก็บสารออกฤทธิ์ด้วยพอลิเมอร์ร่วมอะคริลาไมด์ผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยผกผัน
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม
ประวัติ	มัธยมศึกษา : โรงเรียนสตรีราชินูทิศ ปริญญาบัณฑิต : สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระเจ้าเกล้าพระนครเหนือ มหาบัณฑิต : แขนงสุขภาพและความงาม สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระเจ้าเกล้าพระนครเหนือ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ