



ผลกระทบของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นต่อจลนศาสตร์และกลไกการบวมตัวของคอมโพสิตไฮโดรเจล

ภัสสิริรา แก้วพิจิตร, อัมพวัน ประเสริฐ และทองใส จำนงการ*

Effects of Multiwall Carbon Nanotubes on the Kinetics and Mechanisms of Swelling behavior of Composite Hydrogel

Pusthira Kaewpijit, Ampawan Prasert and Tongchai Jamnongkan*

ภาควิชาวิทยาศาสตร์พื้นฐานและพลศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ ศรีราชา มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ จ.ชลบุรี 20230

Department of Fundamental Science and Physical Education, Faculty of Science at Sriracha, Kasetsart University, Chonburi, 20230

*Corresponding author E-mail : sfscitsj@src.ku.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาพฤติกรรมการบวมตัวและความสามารถในการอุ้มน้ำของคอมโพสิตไฮโดรเจลเพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับโลหะหนักในน้ำเสีย โดยคอมโพสิตไฮโดรเจลที่ใช้เตรียมได้จาก พอลิไวนิลแอลกอฮอล์คอมโพสิตกับคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์คอมโพสิตกับคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นที่ผ่านการตัดแปลงผิวหน้า โดยใช้สารละลายกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง จากการทดลองพบว่าสามารถเตรียมฟิล์มคอมโพสิตไฮโดรเจลได้สำเร็จ และพบว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นมีผลต่อความสามารถในการอุ้มน้ำของคอมโพสิตไฮโดรเจล คอมโพสิตไฮโดรเจลที่เติมคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นที่ผ่านการตัดแปลงผิวหน้าจะมีอัตราการบวมตัวและอัตราการอุ้มน้ำได้สูงสุดถึงร้อยละ 426 และร้อยละ 80 ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากโมเลกุลมีสมบัติชอบน้ำเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังทำการศึกษาจลนศาสตร์และกลไกของพฤติกรรมการบวมตัวของคอมโพสิตไฮโดรเจล และพบว่าคอมโพสิตไฮโดรเจลทุกชนิด มีจลนศาสตร์การบวมตัวตามแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสอง และกลไกการบวมตัวเป็นการแพร่แบบ quasi-Fickian ตามลำดับ

คำสำคัญ: ไฮโดรเจล พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น การบวมตัว จลนศาสตร์และกลไก

Abstract

In this paper, the swelling behavior of composite hydrogel for used as an adsorbents for remove heavy metal in wastewater was studied. The hydrogels were prepraed from poly(vinyl) alcohol (PVA), PVA composited with multiwall carbon nanotube (MWCNT) and PVA composited with the modified multiwall carbon nanotube (MWCNT(mod.)) by using glutaraldehyde as a crosslinking agent. It was found that the MWCNT has effecting to the swelling behaviour of hydrogel. We found that the PVA/MWCNT(mod.) highly exhibited the equilibrium swelling ratio and equilibrium water content due to its hydrophilicity property. The swelling ratio (%SR) and equilibrium water content (%EWC) of PVA/MWCNT(mod.) hydrogel shows up to 426 and 80, respectively. In addition, the kinetic and mechanism of swelling also were investigated, It was found that the all of composite hydrogel followed the pseudo-second order model and quasi-fickian diffusion, respectively.

Keywords: Hydrogel, Poly(vinyl) alcohol, Multiwall carbon nanotube, Swelling, Kinetics and mechanisms



บทนำ

พอลิเมอร์ไฮโดรเจล คือ พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างที่เชื่อมกันเป็นโครงร่างตาข่ายสามมิติสามารถเกิดผ่านปฏิกิริยาทางเคมีหรือแรงกระทำเชิงกล (Omidian et al., 2008; Hennink et al., 2012) ไฮโดรเจลสามารถดูดซับและกักเก็บสารละลายภายในโครงสร้างได้สูง ทำให้ไฮโดรเจลเกิดการบวมตัวและมีความยืดหยุ่นได้ (Ahmed, 2015) นอกจากนี้พบว่าเมื่อมีการสูญเสียน้ำหรือสารละลายไฮโดรเจลก็สามารถหดตัวและกลับสู่สภาพเดิมได้ อีกทั้งยังสามารถนำกลับมาประยุกต์ใช้งานได้อีกครั้ง (Wang et al., 2011) ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ไฮโดรเจลได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำไปประยุกต์ใช้ในการงานในด้านต่าง ๆ เช่น การนำไฮโดรเจลมาใช้เป็นวัสดุในการนำส่งยาไปยังอวัยวะเป้าหมาย (Hamidi et al., 2008) ผลิตเป็นเนื้อเยื่อวิศวกรรมเพื่อทดแทนเนื้อเยื่อ (Stamatialis et al., 2008) นอกจากนี้ ไฮโดรเจลยังสามารถประยุกต์ใช้งานทางด้านการเกษตรและสิ่งแวดล้อม เช่น ใช้เป็นวัสดุที่สามารถอุ้มน้ำเพื่อช่วยรักษาความชุ่มชื้นในดินได้ (Abedi-Koupai et al., 2008) และใช้เป็นตัวดูดซับโลหะหนักในน้ำเสีย (Nghah et al., 2011) เป็นต้น

เป็นที่ทราบกันดีว่าปัจจุบันไฮโดรเจลสามารถเตรียมได้จากสารหลายชนิด เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly(vinyl) alcohol, PVA) (Ruiz et al., 2001) ไคโตซาน (Chitosan) (Berger et al., 2004) และพอลิอะคริเลต (Polyacrylate) (Hua et al., 2001) เป็นต้น จากการศึกษาพบว่า การเตรียมไฮโดรเจลจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ได้รับความนิยมน้อยมาก เนื่องจากเป็นสารที่สามารถละลายในน้ำได้ (Ruiz et al., 2001) และไม่เป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังสามารถย่อยสลายได้โดยวิธีชีวภาพ (Salehi et al., 2011) จึงทำให้หันมาวิจัยส่วนใหญ่ใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์มาใช้ทำเป็นไฮโดรเจลเพื่อประยุกต์ใช้งานต่าง ๆ (Sakai et al., 2013) อย่างไรก็ตามพบว่าไฮโดรเจลที่เตรียมจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีความแข็งแรงเชิงกลค่อนข้างต่ำ (Varshney, 2007) จึงนิยมไปผสมกับพอลิเมอร์หรือสารชนิดอื่น ๆ เช่น poly(vinyl) pyrrolidone (Razzak et al., 1999) Clay (Yeh et al., 2003) ZnO nanoparticle (Mallakpour et al., 2016) และเส้นใยเซลลูโลส (Peresin et al., 2010) เป็นต้น

นอกจากสารที่กล่าวมาแล้วนั้น พบว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น (Multi-walled carbon nanotubes, MWCNT) เป็นอีกหนึ่งวัสดุที่น่าสนใจในการนำมาคอมโพสิตกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เนื่องจากสามารถเพิ่มสมบัติเชิงกลของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ไฮโดรเจลได้ อีกทั้งลักษณะโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นสามารถทำนายสมบัติต่าง ๆ ได้ เช่น ความสามารถในการบวมตัว และความสามารถในการดูดซับ เป็นต้น

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการเตรียมไฮโดรเจลจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์คอมโพสิตกับคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น โดยใช้สารละลายกลูตาไรลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง และศึกษาอิทธิพลของการเติมคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นที่มีต่อความสามารถในการบวมตัวและการอุ้มน้ำของไฮโดรเจล เพื่อใช้ทำนายความสามารถในการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาจลนศาสตร์และกลไกการบวมตัวของคอมโพสิตไฮโดรเจลต่อสมบัติดังกล่าวอีกด้วย

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

2.1 สารเคมี

พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly vinyl alcohol, PVA) น้ำหนักโมเลกุล 85000-124000 จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมนี คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น (Multiwall carbon nanotube, MWCNT) เส้นผ่านศูนย์กลาง 10-25 นาโนเมตร จากบริษัท Ijin nanotech ประเทศเกาหลีใต้ สารละลายกลูตาไรลดีไฮด์เข้มข้นร้อยละ 1.2 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมนี กรดอะซิติกและกรดซัลฟูริก จากบริษัท QR&C ประเทศนิวซีแลนด์ เมทานอลเข้มข้นร้อยละ 98 และกรดไนตริกเข้มข้นร้อยละ 69 จากบริษัท Carlo Erba ประเทศอิตาลี

2.2 การตัดแปลงผิวหน้าของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น

การตัดแปลงผิวหน้าของ MWCNT ทำได้โดยการนำ MWCNT 0.1 กรัม มารีฟลักซ์ (Reflux) กับสารผสมของกรดซัลฟูริกเข้มข้นร้อยละ 10 และกรดไนตริกเข้มข้นร้อยละ 10 ที่อัตราส่วน 3:1 (กรดซัลฟูริก:กรดไนตริก) เป็นเวลา 7.5 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำสารละลายไปปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) ด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงเพื่อให้สารตกตะกอนเป็นเวลา 1



ชั่วโมง ทำการล้างตะกอนให้เป็นกลางโดยใช้น้ำปราศจากไอออน โดยการปั่นเหวี่ยงอีกครั้ง ทำซ้ำจนกระทั่งตะกอนมีสมบัติเป็นกลาง จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปอบด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จะได้คาร์บอนนาโนทิวป์แบบผนังหลายชั้นที่ผ่านการดัดแปลงผิวหน้า (Multiwall carbon nanotube modified, MWCNT(mod.))

2.3 การเตรียมสารละลายคอมโพสิตของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับคาร์บอนนาโนทิวป์แบบผนังหลายชั้น

เติม MWCNT จำนวน 0.01 กรัม ลงในสารละลาย PVA เข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้นทำการกวน (Stir) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นนำสารละลายผสมดังกล่าวไปให้คลื่นความถี่สูง (Sonicate) โดยเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic) ชนิดอ่าง ด้วยความถี่ 40 กิโลเฮิร์ตซ์ เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้สารผสมเข้ากันได้ดี ทำการกวนต่อที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลาอีก 1 ชั่วโมงจะได้สารละลายผสมของ PVA กับ MWCNT

ในกรณีสารละลายผสมของ PVA กับ MWCNT(mod.) จะทำการเตรียมเช่นเดียวกันกับการเตรียมสารละลายผสมของ PVA กับ MWCNT

2.4 การเตรียมคอมโพสิตไฮโดรเจล

การศึกษานี้จะทำการเตรียมไฮโดรเจล 3 ชนิด คือ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ไฮโดรเจล (PVA hydrogel) พอลิไวนิลแอลกอฮอล์คอมโพสิตกับคาร์บอนนาโนทิวป์แบบผนังหลายชั้นไฮโดรเจล (PVA/MWCNT hydrogel) และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์คอมโพสิตกับคาร์บอนนาโนทิวป์แบบผนังหลายชั้นที่ผ่านการดัดแปลงผิวหน้าไฮโดรเจล (PVA/MWCNT(mod.) hydrogel) ซึ่งสามารถเตรียมได้โดยนำสารละลาย PVA หรือสารละลายผสม PVA/MWCNT หรือสารละลายผสม PVA/MWCNT(mod.) ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ผสมเข้ากับสารละลายเชื่อมขวาง (Crosslinking solution) ปริมาตร 16.80 มิลลิลิตร (สารละลายเชื่อมขวางประกอบด้วย เมทานอล (50 %w/v) : กรดแอซิติค (10 %w/v) : กลูตารัลดีไฮด์ (1.2 %w/v) : กรดซัลฟิวริก (10 %w/v) ในอัตราส่วน 3 : 2 : 1 : 1) โดยใช้เครื่องกวนแบบใช้แม่เหล็ก เมื่อผสมเข้ากันดีแล้ว เทสารผสมลงบนจานเพาะเชื้อ (Petri dish) ทิ้งไว้ 30 นาที ที่อุณหภูมิห้องจะได้คอมโพสิตไฮโดรเจล จากนั้นนำคอมโพสิตไฮโดรเจลที่ได้ไปอบด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จะได้ไฮโดรเจลในสภาวะแห้งพร้อมนำไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ ต่อไป

2.5 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีของคาร์บอนนาโนทิวป์แบบผนังหลายชั้นและคอมโพสิตไฮโดรเจล

โครงสร้างทางเคมีของคาร์บอนนาโนทิวป์แบบผนังหลายชั้น และคอมโพสิตไฮโดรเจลสามารถตรวจสอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR spectroscopy) (รุ่น FTIR-4100, Jasco, Japan) โดยการเตรียมตัวอย่างสำหรับ MWCNT และคอมโพสิตไฮโดรเจลจะใช้วิธี KBr pellet และเทคนิคฟิล์มบาง (Film casting) ตามลำดับ ทำการตรวจวัดในช่วงเลขคลื่น (Wavenumber) ระหว่าง 4000-400 cm^{-1}

2.6 ความสามารถในการบวมตัวของคอมโพสิตไฮโดรเจล

ความสามารถในการบวมตัวถือเป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของไฮโดรเจล คือ สามารถนำไปวิเคราะห์เพื่อนำไปใช้งานด้านต่าง ๆ เช่น การควบคุมการปลดปล่อยปุ๋ย (Han et al., 2009) และการใช้เป็นตัวดูดซับโลหะหนักในน้ำเสีย (Salehi et al., 2012) เป็นต้น จึงได้ทำการทดสอบสมบัติดังกล่าว โดยมีการศึกษาผลของชนิดของสารไฮโดรเจล ต่อความสามารถในการบวมตัวที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส โดยชนิดที่นำมาทดสอบ คือ PVA hydrogel PVA/MWCNT hydrogel และ PVA/MWCNT(mod.) hydrogel โดยในขั้นแรกของการทดสอบจะทำการตัดแผ่นฟิล์มที่อยู่ในสภาวะแห้งให้อยู่ในขนาดประมาณ 1 x 1 ตารางเซนติเมตร จากนั้นนำมาชั่งน้ำหนัก บันทึกน้ำหนักเป็นน้ำหนักของไฮโดรเจลขณะแห้ง (ระบุเป็น W_0) หลังจากนั้นนำคอมโพสิตไฮโดรเจลดังกล่าวไปแช่ในน้ำปราศจากไอออนที่ช่วงเวลาต่าง ๆ เมื่อถึงเวลาตามที่กำหนดนำไฮโดรเจลออกมาจากน้ำ จากนั้นทำการชั่งน้ำหนักส่วนเกินบริเวณพื้นผิวด้วยกระดาษกรอง หลังจากนั้นนำมาชั่งแล้วบันทึกน้ำหนักเป็นน้ำหนักของไฮโดรเจลที่ช่วงระยะเวลาต่าง ๆ ระบุเป็น W_t ทำการคำนวณร้อยละอัตราการบวมตัว (Swelling ratio, %SR) ของคอมโพสิตไฮโดรเจล ดังสมการที่ (1) (Stamatialis et al., 2008)



$$\%SR = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ W_s คือ น้ำหนักของไฮโดรเจลในสภาวะบวมตัวที่เวลาใด ๆ หน่วย กรัม

W_d คือ น้ำหนักของไฮโดรเจลในสภาวะแห้ง หน่วย กรัม

ทำการทดลองซ้ำ 3

นอกจากนี้ยังทำการศึกษาความสามารถในการอุ้มน้ำ (Equilibrium water content, %EWC) ของคอมโพสิตไฮโดรเจล ซึ่งเป็นการศึกษาความสามารถในการกักเก็บน้ำไว้ในโครงสร้างของคอมโพสิตไฮโดรเจลตั้งสมการ (2) โดยทำการศึกษาได้ในลักษณะเดียวกันกับการทดสอบความสามารถในการบวมตัวของคอมโพสิตไฮโดรเจล

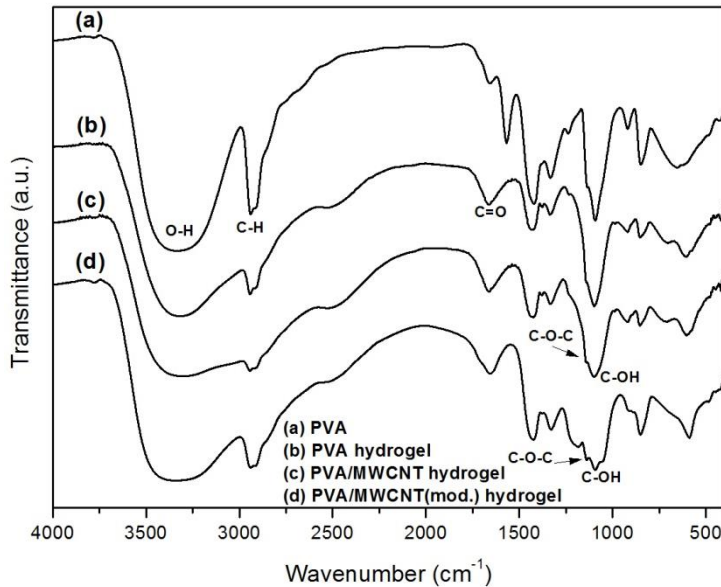
$$\%EWC = \frac{W_s - W_d}{W_s} \times 100 \quad (2)$$

ทำการทดลอง 3 ซ้ำ เช่นเดียวกันกับความสามารถในการบวมตัวของไฮโดรเจล

ผลและอภิปรายการทดลอง

3.1 โครงสร้างทางเคมีของคาร์บอนนาโนทิวป์แบบผนังหลายชั้นและคอมโพสิตไฮโดรเจล

การศึกษาโครงสร้างทางเคมีของคาร์บอนนาโนทิวป์แบบผนังหลายชั้นและคอมโพสิตไฮโดรเจลเป็นการศึกษาเพื่อยืนยันโครงสร้างและปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างของไฮโดรเจลชนิดต่าง ๆ

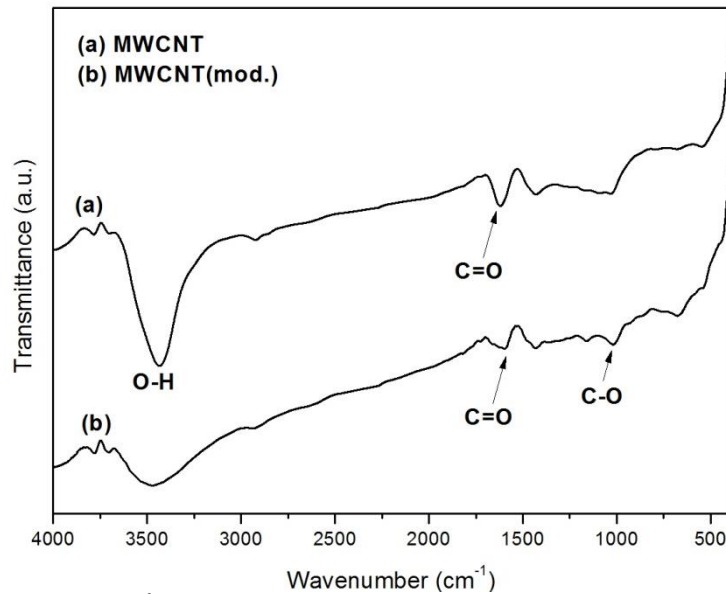


รูปที่ 1 FT-IR spectra ของ (a) PVA (b) PVA hydrogel (c) PVA/MWCNT hydrogel (d) PVA/MWCNT(mod.) hydrogel

จากการศึกษาโครงสร้างทางเคมีพบว่าไฮโดรเจลทุกชนิดปรากฏพีคขนาดกว้าง (Broad band) เกิดขึ้นที่บริเวณประมาณ 3337 cm^{-1} และ 2936 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ -OH stretching และหมู่ C-H stretching ภายในโครงสร้างของ PVA (Farida et al., 2016) ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 1 และพบพีคที่บริเวณ 1655 cm^{-1} และ 1088 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ C=O stretching ที่เกิดจากหมู่ acetate และหมู่ -C-OH ในโมเลกุลของ PVA (Farida et al., 2016) นอกจากนี้ยังพบพีคที่ประมาณ 1145 cm^{-1} ของไฮโดรเจลทั้ง 3 ชนิด (รูป 1b, 1c, 1d) ซึ่งแสดงถึงหมู่ C-O-C stretching ที่เกิดจากปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง (Crosslinked) ผ่าน acetal bridges ภายในโครงสร้างของคอมโพสิตไฮโดรเจล (Mansur et al., 2008) นอกจากนี้ในโครงสร้างของ PVA/MWCNT hydrogel และ PVA/MWCNT(mod.) hydrogel จะมีพีคเกิดขึ้นบริเวณ 3337 cm^{-1} และบริเวณ 1655 cm^{-1} มีความกว้างมากขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอกซิลิก



ในโครงสร้าง MWCNT และ MWCNT(mod.) (Salehi et al., 2012) ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบโครงสร้างเคมีของ MWCNT และ MWCNT (mod.) ดังรูปที่ 2



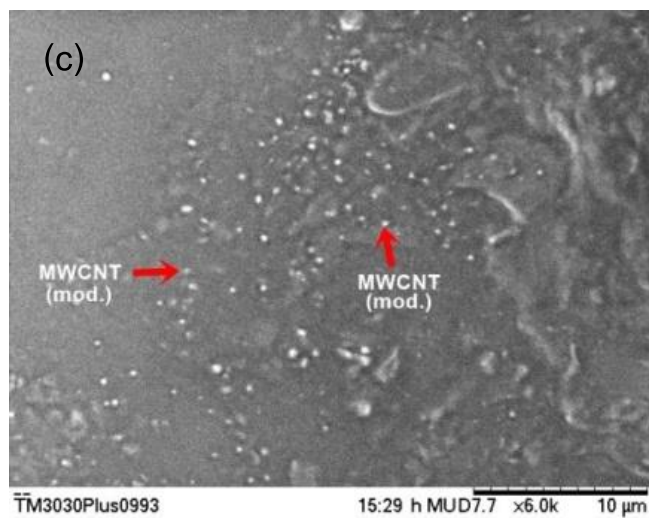
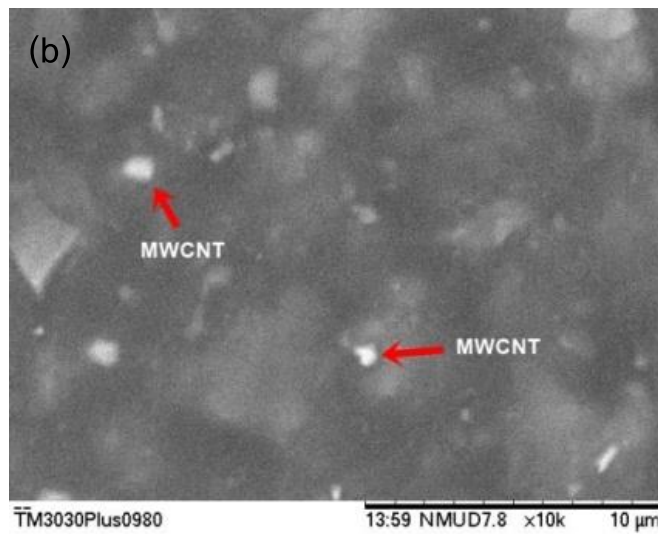
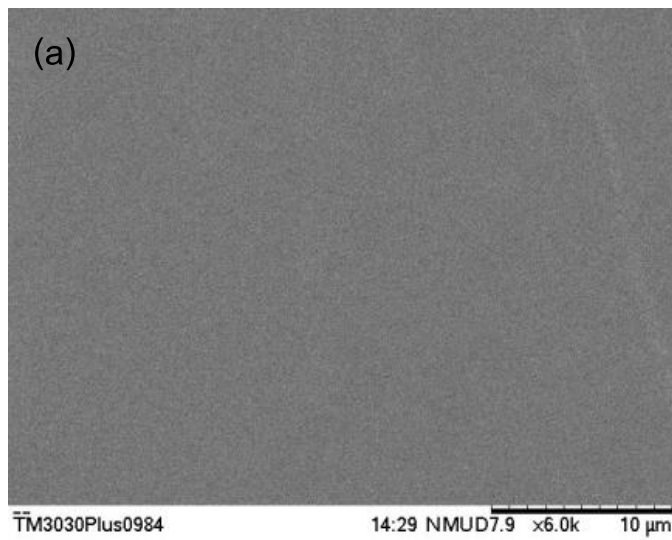
รูปที่ 2 FT-IR spectra (a) MWCNT (b) MWCNT(mod.)

จากการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ MWCNT และ MWCNT(mod.) พบว่าจะมีพีคที่มีลักษณะคล้ายกันที่บริเวณ 1614 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ C=O stretching ที่เกิดจากวงอะโรมาติกของ MWCNT (Salehi et al., 2012) พีคที่บริเวณ 3440 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ -OH stretching ที่อยู่บริเวณผิวหน้าของ MWCNT และพบว่าพีคที่บริเวณดังกล่าวของ MWCNT(mod.) จะมีลักษณะขนาดกว้าง (Broad) ขึ้นซึ่งอาจเกิดจากการตัดแปลงผิวหน้าของ MWCNT เนื่องจากปริมาณของหมู่ OH ที่เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบพีคที่บริเวณ 1725 cm^{-1} และ 1026 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ C=O stretching และหมู่ C-O stretching ของหมู่คาร์บอกซิลิกภายในโครงสร้างของ MWCNT(mod.) (Salehi et al., 2012) อีกด้วย

3.2 ลักษณะพื้นผิวของคอมโพสิตไฮโดรเจล

เป็นที่ทราบกันดีว่าการกระจายตัวของ MWCNT ใน PVA มีความสำคัญต่อสมบัติของคอมโพสิตไฮโดรเจล หากกระจายตัวไม่ดีหรือเกิดการรวมกลุ่ม (Aggregate) จะมีผลทำให้บริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (Active site) ลดน้อยลง (Swain et al., 2010) ดังนั้นผู้วิจัยจึงทำการตรวจสอบการกระจายตัวของ MWCNT และ MWCNT(mod.) ใน PVA โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) โดยตัวอย่างคอมโพสิตไฮโดรเจลจะต้องทำการเคลือบ (Coat) ท้องก่อนทำการวิเคราะห์ลักษณะทางพื้นผิว

จากการศึกษาพบว่าพื้นผิวของ PVA จะมีลักษณะเรียบ (รูป 3a) ซึ่งมีความแตกต่างไปจาก PVA/MWCNT hydrogel และ PVA/MWCNT(mod.) hydrogel (รูป 3b และ 3c) และพบว่าบริเวณพื้นผิวของ PVA/MWCNT hydrogel และ PVA/MWCNT(mod.) hydrogel จะมีอนุภาคของ MWCNT (จุดสีขาว) กระจายอยู่ทั่วพื้นผิวของคอมโพสิตไฮโดรเจล อย่างไรก็ตามพบว่า MWCNT(mod.) จะมีขนาดเล็กและกระจายตัวได้ดีกว่า MWCNT ทั้งนี้อาจเนื่องจากโครงสร้างของ MWCNT(mod.) จะมีหมู่ COOH และหมู่ OH ที่มีสมบัติชอบน้ำ จึงทำให้สามารถกระจายตัวใน PVA ได้ดี



รูปที่ 3 ลักษณะพื้นผิวของ (a) PVA hydrogel (b) PVA/MWCNT hydrogel (c) PVA/MWCNT(mod.) hydrogel



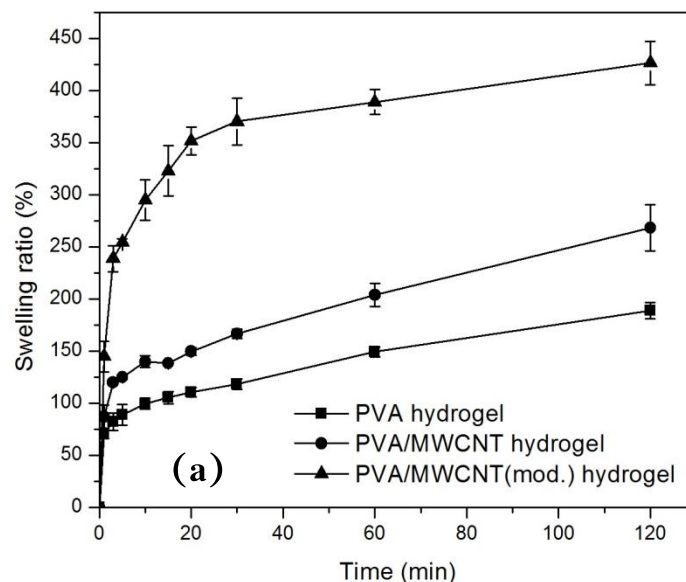
3.3 ความสามารถในการบวมตัวของคอมโพสิตไฮโดรเจล

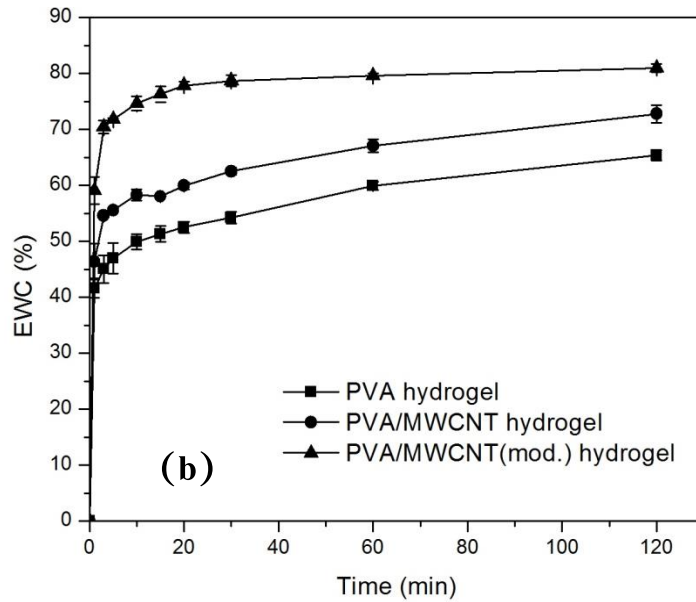
จากการศึกษาความสามารถในการบวมตัวของไฮโดรเจลชนิดต่าง ๆ พบว่าการเติม MWCNT มีผลต่อความสามารถในการบวมตัว ดังแสดงในรูปที่ 4(a) พบว่าไฮโดรเจลชนิดต่าง ๆ จะมีอัตราการบวมตัวเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรก จากนั้นเริ่มเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ และคงที่ เมื่อเวลาผ่านไป 30 นาที นอกจากนี้ยังพบว่า PVA/MWCNT(mod.) hydrogel จะมีอัตราการบวมตัวสูงมากกว่า PVA/MWCNT hydrogel และ PVA hydrogel ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจาก MWCNT ที่ผ่านการดัดแปลงผิวหน้ามาแล้วนั้น มีผลทำให้ผิวหน้าของ MWCNT มีหมู่ฟังก์ชันที่มีสมบัติความชอบน้ำ (Hydrophilic) มากยิ่งขึ้น ทำให้มีความสามารถในการบวมตัวสูงขึ้น ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับผลของการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของคอมโพสิตไฮโดรเจล ขณะเดียวกัน PVA ก็มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในโครงสร้าง (Shirazi et al., 2011) จึงส่งผลให้ PVA/MWCNT(mod.) hydrogel มีความสามารถในการบวมตัวได้มากกว่าไฮโดรเจลทั้ง 2 ชนิดนั่นเอง

3.4 ความสามารถในการอุ้มน้ำของคอมโพสิตไฮโดรเจล

ความสามารถในการอุ้มน้ำของไฮโดรเจลชนิดต่าง ๆ จะมีแนวโน้มที่มีความคล้ายกับพฤติกรรมการบวมตัว กล่าวคือ ในช่วงแรกไฮโดรเจลจะมีความสามารถในการอุ้มน้ำได้อย่างรวดเร็ว จากนั้นจะคงที่และค่อย ๆ เข้าสู่สมดุลเมื่อระยะเวลาผ่านไปประมาณ 30 นาที ดังรูปที่ 4(b)

จากรูปที่ 4(b) พบว่าไฮโดรเจลที่มีร้อยละความสามารถในการอุ้มน้ำสูงสุด คือ PVA/MWCNT(mod.) hydrogel สูงถึงร้อยละ 79 ในขณะที่ PVA มีร้อยละความสามารถในการอุ้มน้ำต่ำที่สุดประมาณร้อยละ 54 จากผลการทดลองดังกล่าวสามารถชี้ให้เห็นได้ว่าโครงสร้างทางเคมีของไฮโดรเจลมีผลต่อความสามารถในการอุ้มน้ำเช่นเดียวกับความสามารถในการบวมตัว





รูปที่ 4 ร้อยละการบวมตัว (a) และความสามารถในการอุ้มน้ำ (b) ของไฮโดรเจลที่ชนิดต่าง ๆ

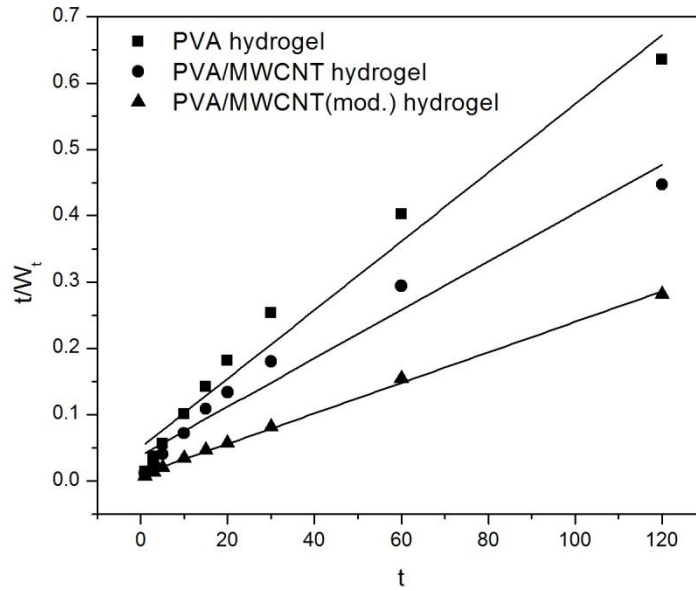
3.5 จลนศาสตร์การบวมตัวของคอมโพสิตไฮโดรเจล

ความเร็วในการบวมตัวหรือจลนศาสตร์การบวมตัวของคอมโพสิตไฮโดรเจล ถือว่าเป็นปัจจัยสำคัญในการศึกษาพฤติกรรมการบวมตัวของคอมโพสิตไฮโดรเจล โดยทั่วไปแล้วจลนศาสตร์การบวมตัวสามารถตรวจสอบได้จาก Pseudo-first order model และ Pseudo-second order model ดังสมการที่ (3) และ (4) ตามลำดับ (Abdeen et al., 2015)

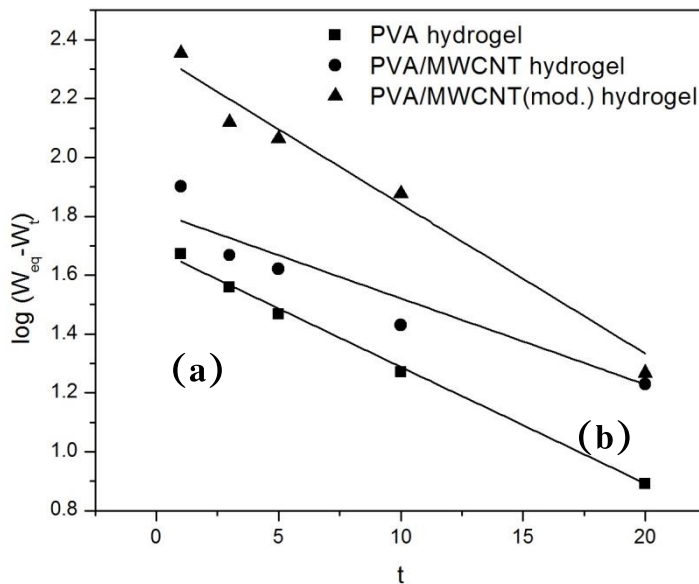
$$\log(W_{eq} - W_t) = \log(W_{eq}) - \frac{K_1}{2.303}(t) \quad (3)$$

$$\frac{t}{W_t} = \frac{1}{K_2 W_{eq}^2} + \frac{1}{W_{eq}}(t) \quad (4)$$

- เมื่อ W_t คือ น้ำหนักของไฮโดรเจลที่เวลาใด ๆ หน่วย กรัม
 W_{eq} คือ น้ำหนักของไฮโดรเจลที่สภาวะสมดุล หน่วย กรัม
 K_1 คือ first order reaction rate constant หน่วย นาที⁻¹
 K_2 คือ second order reaction rate constant หน่วย กรัม⁻¹·นาที⁻¹
 t คือ เวลา หน่วย นาที



พฤติกรรมการบวมตัวของ Pseudo-first order model และ Pseudo-second order model สามารถทำการศึกษาโดยการพล็อตกราฟระหว่าง $\log(W_{eq}-W_t)$ กับ t และ t/W_t กับ t แล้วพิจารณาค่าความเป็นเส้นตรง (Correlation coefficient, R^2) จากการทดลองพบว่า คอมโพสิตไฮโดรเจลชนิดต่าง ๆ จะมีลักษณะจลนศาสตร์การบวมตัวดังรูปที่ 5(a) และ 5(b) ตามลำดับ



รูปที่ 5 Pseudo-first order model (a) และ Pseudo-second order model (b) ของไฮโดรเจลชนิดต่าง ๆ

กลุ่มวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

จากการศึกษา (รูปที่ 5a และ 5b) สามารถนำมาคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ได้ดังตารางที่ 1 พบว่าพิจารณาค่า R^2 ของไฮโดรเจลทั้ง 3 ชนิด ค่า R^2 ของกราฟ Pseudo-first order model ของ PVA มีค่าเข้าใกล้ 1 มากกว่า Pseudo-second order model แสดงถึงว่า PVA มีจลนศาสตร์การบวมตัวแบบ Pseudo-first order model ในขณะที่ PVA/MWCNT hydrogel และ PVA/MWCNT(mod.) hydrogel ปรากฏว่ากราฟของ Pseudo-second order model มีความเป็นเส้นตรงมากกว่า Pseudo-first order model (พิจารณาจากค่า R^2) จึงสรุปได้ว่า PVA/MWCNT hydrogel และ



PVA/MWCNT(mod.) hydrogel มีจลนศาสตร์การบวมตัวแบบ Pseudo-second order model ดังนั้นจากการตรวจสอบพบว่า MWCNT จะมีผลต่อความสามารถในการบวมตัวของ PVA hydrogel

ตารางที่ 1 พารามิเตอร์ที่ได้จากการศึกษาจลนศาสตร์การบวมตัวของคอมโพสิตไฮโดรเจลชนิดต่าง ๆ

Composite hydrogel	Pseudo-first order model		Pseudo-second order model	
	K_1 (min^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
PVA hydrogel	3.8826	0.9965	5.38×10^{-4}	0.9722
PVA/MWCNT hydrogel	4.1860	0.9029	3.55×10^{-4}	0.9651
PVA/MWCNT(mod.) hydrogel	5.4205	0.9817	5.57×10^{-4}	0.9981

3.6 กลไกพฤติกรรมการบวมตัว

การศึกษากลไกพฤติกรรมการบวมตัวของไฮโดรเจลเป็นการศึกษาเพื่อนำมาอธิบายพฤติกรรมการแพร่กระจายของโมเลกุลน้ำเข้าสู่ภายในโครงสร้างไฮโดรเจล โดยสามารถอธิบายได้จาก Fick's law ดังสมการที่ 5 โดยสามารถทำนายกลไกพฤติกรรมการแพร่กระจายของน้ำได้จากการพิจารณาจากค่าเอ็กโพเนนซ์การแพร่กระจาย (Exponential of diffusion, n) (Bajpai, 2006)

$$\frac{W_t}{W_{eq}} = kt^n \quad (5)$$

จากสมการที่ 5 สามารถจัดสมการให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรง ได้ดังสมการที่ (6)

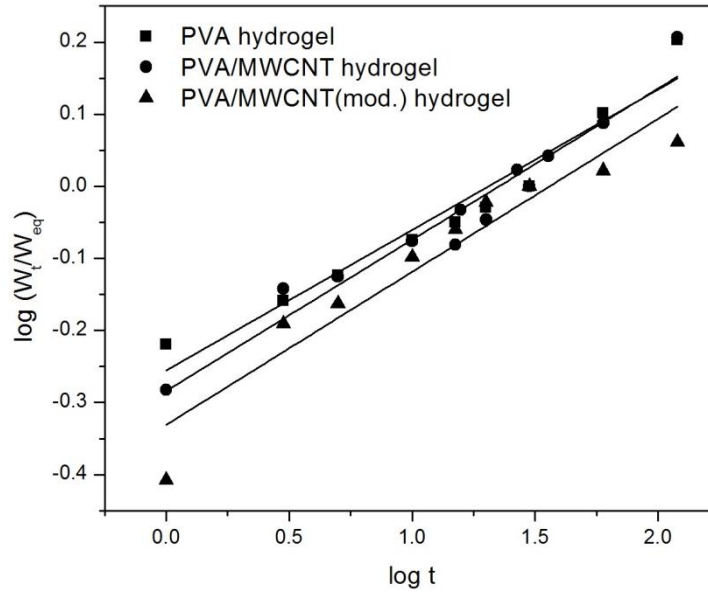
$$\log\left(\frac{W_t}{W_{eq}}\right) = \log k + n \log t \quad (6)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่การแพร่กระจาย (Diffusion constants)

n คือ ค่าเอ็กโพเนนซ์การแพร่กระจาย (Exponential of diffusion)

เป็นที่ทราบกันดีว่าหากค่า n ที่ได้ มีค่าน้อยกว่า 0.5 จะเป็นการแพร่แบบ quasi-Fickian ถ้าค่า n มีค่าเท่ากับ 0.5 จะเป็นการแพร่แบบ Fickian แต่เมื่อ n อยู่ระหว่าง 0.5 ถึง 1.0 จะเป็นการแพร่แบบ non-Fickian หรือ anomalous และถ้าค่า n มีค่าเท่ากับ 1 จะเป็นการแพร่แบบ Case II transport (Singh, 2007)

ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ สามารถคำนวณได้จากการพล็อตกราฟระหว่าง $\log W_t/W_{eq}$ และ $\log t$ (ดังรูปที่ 6) พบว่าค่า n และ k ของคอมโพสิตไฮโดรเจลชนิดต่าง ๆ สามารถหาได้จากความชัน (Slope) และจุดตัดแกน y (y-intercept) ของกราฟ ตามลำดับ ซึ่งค่าของ n , k และ R^2 ของกลไกพฤติกรรมการบวมตัวของคอมโพสิตไฮโดรเจลแสดงในตารางที่ 2



รูปที่ 6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log W_t/W_{eq}$ และ $\log t$ ของไฮโดรเจลชนิดต่าง ๆ

ตารางที่ 2 พารามิเตอร์ที่ได้จากการศึกษากลไกการบวมตัวของคอมโพสิตไฮโดรเจลชนิดต่าง ๆ

Composite hydrogels	n	k	R ²
PVA hydrogel	0.1024	0.7413	0.9154
PVA/MWCNT hydrogel	0.1256	0.6826	0.9181
PVA/MWCNT(mod.) hydrogel	0.1532	0.5771	0.9435

จากตารางที่ 2 พบว่าค่า n ของคอมโพสิตไฮโดรเจลทั้ง 3 ชนิดมีค่าน้อยกว่า 0.5 สรุปได้ว่า ไฮโดรเจลมีพฤติกรรมการแพร่ของโมเลกุลของน้ำเข้าสู่โครงสร้างเป็นแบบ quasi-Fickian diffusion แสดงให้เห็นว่าการแพร่ของโมเลกุลน้ำขึ้นอยู่กับอัตราการบวมตัว (Swelling ratio) และลักษณะของการแพร่จะสามารถเกิดขึ้นได้เฉพาะบริเวณบางส่วน (Partially diffusion) ของคอมโพสิตไฮโดรเจลเท่านั้น (Jamnongkan et al., 2010)

สรุปผลการศึกษา

จากผลการศึกษาพบว่าสามารถเตรียมคอมโพสิตไฮโดรเจลได้จาก PVA และ MWCNT โดยใช้สารละลายของกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางได้สำเร็จ พบว่า MWCNT มีผลต่ออัตราการบวมตัวและอัตราการอุ้มน้ำของคอมโพสิตไฮโดรเจล โดยพบว่า PVA/MWCNT(mod.) hydrogel จะมีความสามารถในการบวมตัวและอุ้มน้ำได้มากกว่า PVA/MWCNT hydrogel และ PVA hydrogel ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องจากปริมาณของหมู่ที่ชอบน้ำหรือสมบัติความชอบน้ำของคอมโพสิตไฮโดรเจลเพิ่มสูงขึ้น จากการศึกษาจลนศาสตร์ของคอมโพสิตไฮโดรเจลพบว่า PVA/MWCNT hydrogel และ PVA/MWCNT(mod.) hydrogel มีจลนศาสตร์การบวมตัวแบบ Pseudo-second order model ส่วน PVA hydrogel มีจลนศาสตร์การบวมตัวแบบ Pseudo-first order model สรุปได้ว่า MWCNT ที่เติมลงไปมีส่งผลต่อจลนศาสตร์การบวมตัวของ PVA hydrogel อย่างไรก็ตามพบว่ากลไกการบวมตัวของไฮโดรเจลทั้ง 3 ชนิดเป็นแบบ quasi-Fickian diffusion

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนอุดหนุนวิจัยมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ จากสถาบันวิจัยและพัฒนา แห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ รหัสโครงการวิจัย ว-ท (ด) 143.59 และได้รับทุนสนับสนุนวิจัยบางส่วนจากคณะ



วิทยาศาสตร์ ศรีราชา มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตศรีราชา คณะผู้วิจัยขอขอบคุณบริษัท Coax group corporation จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์ลักษณะทางพื้นผิวของคอมโพสิตไฮโดรเจล

เอกสารอ้างอิง

- Abdeen, Z., Mohammad, S.G. & Mahmoud, M.S. (2015). Adsorption of Mn (II) ion on polyvinyl alcohol/chitosan dry blending from aqueous solution. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 3, 1–9.
- Abedi-Koupai, J., Sohrab, F. & Swarbrick, G. (2008). Evaluation of hydrogel application on soil water retention characteristics. *Journal of Plant Nutrition*, 31, 317–331.
- Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6, 105–121.
- Bajpai, A.K. & Sharma, M. (2006). Preparation and characterization of novel pH-sensitive binary grafted polymeric blends of gelatin and poly(vinyl alcohol): water sorption and blood compatibility study. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 599–617.
- Berger, J., Reist, M., Mayer, J. M., Felt, O., Peppas, N. A. & Gurny, R. (2004). Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57, 19–34.
- Farida, O., Mansour F., Habib M., Robinson J. & Tarleton S. (2016). Investigating the sorption influence of poly(vinyl alcohol) (PVA) at different crosslinking content. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 293–298.
- Hamidi, M., Azadi, A. & Rafiei, P. (2008). Hydrogel nanoparticles in drug delivery. *Advanced drug delivery reviews*, 60, 1638–1649.
- Han, X., Chen, S., & Hu, X. (2009). Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating. *Desalination*, 240, 21–26.
- Hennink, W. E. & Van Nostrum, C. (2012). Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced drug delivery reviews*, 64, 223–236.
- Hua, F. & Qian, M. (2001). Synthesis of self-crosslinking sodium polyacrylate hydrogel and water-absorbing mechanism. *Journal of materials science*, 36, 731–738.
- Jamnongkan, T. & Kaewpirom, S. (2010). Controlled-release fertilizer based on chitosan hydrogel: phosphorus release kinetics. *Science Journal of Ubon Ratchathani University*, 1, 43–50.
- Mallakpour, S., & Khadem, E. (2016). Chapter 16 Recent Achievements in the Synthesis of Biosafe Poly (Vinyl Alcohol) Nanocomposite. In *Green Polymer Composites Technology: Properties and Applications*, 261–278.
- Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A. N., & Mansur, A. A. (2008). FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering: C*, 28, 539–548.
- Ngah, W. W., Teong, L. C., & Hanafiah, M. A. K. M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83, 1446–1456.
- Omidian, H. & Park, K. (2008). Swelling agents and devices in oral drug delivery. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 18, 83–93.



- Peresin, M. S., Habibi, Y., Zoppe, J. O., Pawlak, J. J., & Rojas, O. J. (2010). Nanofiber composites of poly vinyl alcohol and cellulose nanocrystals: manufacture and characterization. *Biomacromolecules*, 11, 674–681.
- Razzak, M. T., Dewi, S. P., Lely, H., & Taty, E. (1999). The characterization of dressing component materials and radiation formation of PVA–PVP hydrogel. *Radiation Physics and Chemistry*, 55, 153–165.
- Ruiz, J., Mantecon, A. & Cadiz, V. (2001). Synthesis and properties of hydrogels from poly (vinyl alcohol) and ethylenediaminetetraacetic dianhydride. *Polymer*, 42, 6347–6354.
- Stamatialis, D. F., Papenburg, B. J., Gironés, M., Saiful, S., Bettahalli, S. N., Schmitmeier, S. & Wessling, M. (2008). Medical applications of membranes: drug delivery, artificial organs and tissue engineering. *Journal of Membrane Science*, 308, 1–34.
- Sakai, S., Tsumura, M., Inoue, M., Koga, Y., Fukano, K. & Taya, M. (2013). Polyvinyl alcohol-based hydrogel dressing gellable on-wound via a co-enzymatic reaction triggered by glucose in the wound exudate. *Journal of Materials Chemistry B*, 1, 5067–5075.
- Salehi, E., Madaeni, S. S., Rajabi, L., Vatanpour, V., Derakhshan, A. A., Zinadini, S. & Monfared, H. A. (2012). Novel chitosan/poly (vinyl) alcohol thin adsorptive membranes modified with amino functionalized multi-walled carbon nanotubes for Cu (II) removal from water: preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics. *Separation and purification technology*, 89, 309–319.
- Shirazi, Y., Tofighy, M. A. & Mohammadi, T. (2011). Synthesis and characterization of carbon nanotubes/poly vinyl alcohol nanocomposite membranes for dehydration of isopropanol. *Journal of membrane science*, 378, 551–561.
- Singh, B. (2007). Psyllium as therapeutic and drug delivery agent. *International journal of pharmaceutics*, 334, 1–14.
- Swain, S. K., & Jena, I. (2010). Polymer/carbon nanotube nanocomposites: a novel material. *Asian Journal of Chemistry*, 22, 1–15.
- Varshney, L. (2007). Role of natural polysaccharides in radiation formation of PVA–hydrogel wound dressing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 255, 343–349.
- Wang, J., Liu, F. & Wei, J. (2011). Enhanced adsorption properties of interpenetrating polymer network hydrogels for heavy metal ion removal. *Polymer bulletin*, 67, 1709.
- Yeh, J. M., Yu, M. Y., & Liou, S. J. (2003). Dehydration of water–alcohol mixtures by vapor permeation through PVA/clay nanocomposite membrane. *Journal of applied polymer science*, 89, 3632–3638.