



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย

ไฮโดรเจลแบบร่างแหสองชั้นเพื่อการพัฒนาดินอย่างยั่งยืน

Dual-Crosslink Hydrogel Based on

Poly(*N*-isopropylacrylamide)-*co*-Polyacrylic Acid

for Sustainable Soil Amendment

โดย

ศาสตราจารย์ ดร. สวบุญ จิรชาญชัย และคณะ

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

ปี 2561

Project Title Dual-Crosslink Hydrogel Based on Poly(*N*-isopropylacrylamide)-*co*-Polyacrylic Acid for Sustainable Soil Amendment

Name of Principal Investigator Professor Dr. Suwabun Chirachanchai

Name of Research Assistant Ms. Siraphat Weerathaworn

Abstract

Hydrogels are promising materials for soil amendment and moisture conservation due to their high water holding capacity. In order to release more water from hydrogel structure at the designated temperature, the hydrogel needs to be designed with thermoresponsive function. Here, we propose the concept of thermoresponsive copolymer hydrogel so that the lower critical solution temperature (LCST) leads to polymer chain collapsing to squeeze hydrogel matrices and allows water to be released. The present work demonstrates the molecular design and synthesis of dual-crosslink hydrogel based on poly(*N*-isopropylacrylamide)-*co*-polyacrylic acid (PNIPAM-*co*-PAA). The present work covers the steps of hydrogel synthesis and chemical structure characterization, the LCST investigation, including the thermoresponsive performances in the soil model case study.

ชื่อโครงการวิจัย ไฮโดรเจลแบบร่างแหสองชั้นเพื่อการพัฒนาดินอย่างยั่งยืน
ชื่อผู้วิจัย ศาสตราจารย์ ดร. สุนุญ จิรชาญชัย
นางสาว สิริภัทร วีระถาวร

บทคัดย่อ

ไฮโดรเจล (hydrogel) เป็นวัสดุที่อยู่บนความคาดหวังในการนำมาใช้ในการแก้ปัญหาดินแห้งและการรักษาความชุ่มชื้นในดิน ในการที่จะให้ไฮโดรเจลปลดปล่อยน้ำจากโครงสร้างไฮโดรเจล ณ อุณหภูมิที่กำหนดได้นั้น ไฮโดรเจลจำเป็นต้องผ่านการออกแบบให้มีกลไกตอบสนองต่ออุณหภูมิได้ ในงานวิจัยนี้ คณะวิจัยเสนอแนวคิดของไฮโดรเจลที่เตรียมจากโคพอลิเมอร์ที่ตอบสนองต่ออุณหภูมิเพื่อให้อุณหภูมิต่ำกว่าวิกฤตสารละลาย (LCST) นำไปสู่สายโซ่พอลิเมอร์ที่หดตัวทับกันเพื่อบีบสายโซ่เชื่อมขวางพอลิเมอร์และนำไปสู่การที่น้ำถูกบีบคายออกงานวิจัยนี้จึงเสนอการออกแบบโมเลกุลและการสังเคราะห์ไฮโดรเจลแบบเชื่อมขวางสองร่างแหภายใต้โครงสร้างของพอลิ(เอิน-ไอโซพโรพิลอะคริลาไมด์)-โค-พอลิอคริลิก เอซิด งานวิจัยนี้ครอบคลุมขั้นตอนการสังเคราะห์และเตรียมไฮโดรเจลการพิสูจน์ทราบโครงสร้าง การติดตามค่า LCST รวมถึงการศึกษาสมบัติการตอบรับอุณหภูมิผ่านกรณีศึกษาของดิน

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนวิจัยกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประจำปี

2561

สารบัญเรื่อง (Table of Contents)

	หน้า
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	ก
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญเรื่อง (Table of Contents)	ง
สารบัญตาราง (List of Tables)	ช
สารบัญภาพ (List of Figures)	ซ
สารบัญแผนภาพ (List of Illustrations)	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ไฮโดรเจล (hydrogel)	3
2.1.1 ไฮโดรเจลดูดน้ำยิ่งยวด (superabsorbent hydrogel) และเจลดูดน้ำ (hydrogel)	4
2.2 การตอบสนองต่อสิ่งเร้า (stimuli responsive)	5
2.2.1 การตอบสนองต่ออุณหภูมิ (thermoresponsive หรือ temperature responsive)	7
2.3 เอ็น-ไอโซพโรพิลอะคริลาไมด์ (<i>N</i> -isopropylacrylamide)	9
2.4 กรดอะคริลิก (acrylic acid)	10
2.5 พอลิเอทิลีน ไกลคอล (polyethylene glycol)	10
2.6 พันธะไดซัลไฟด์ (disulfide linkage)	11
2.7 สารเชื่อมขวาง (crosslinker)	12
2.8 แนวคิดและขอบเขตของการวิจัย	12
บทที่ 3 ระเบียบวิธีวิจัย	13
3.1 สารเคมี (chemical)	13
3.2 เครื่องมือวิเคราะห์ (instrument)	13
3.2.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	13
3.2.2 Nuclear Magnetic Resonance (NMR)	13
3.2.3 Thermogravimetric Analysis (TGA)	13

	หน้า
3.2.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	14
3.2.5 Freeze-Dryer	14
3.3 การสังเคราะห์ไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดยพอลิเอทิลีน ไกลคอล	14
3.3.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มระหว่างเอ็น-ไอโซพรอปิลอะคริลาไมด์ และกรดอะคริลิก	14
3.3.2 การเชื่อมขวางด้วยพอลิเอทิลีน ไกลคอล	14
3.3.3 การดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของหมู่คาร์บอกซิลิก และการเกิดพันธะไดซัลไฟด์	15
3.4 การสังเคราะห์ไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดยเอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์	16
3.4.1 การขึ้นรูปไฮโดรเจลพอลิเมอร์ร่วม (copolymeric hydrogel) ด้วยสารเชื่อมขวาง	16
3.4.2 การดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของหมู่คาร์บอกซิลิก และการเกิดพันธะไดซัลไฟด์	17
3.5 การพิสูจน์ทราบทางโครงสร้างของไฮโดรเจล	17
3.6 การหาปริมาณการเชื่อมขวาง (crosslink density) และความสามารถในการอุ้มน้ำของวัสดุ	17
3.6.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)	18
3.6.2 การหาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกภายในโครงสร้างไฮโดรเจล	18
3.6.3 การศึกษาความสามารถในการอุ้มน้ำของไฮโดรเจล	18
3.6.4 การศึกษาจลนศาสตร์ของการอุ้มน้ำของไฮโดรเจล	18
3.7 การศึกษาการย่อยสลายของวัสดุและสมบัติความเสถียรทางความร้อน	19
3.7.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	19
3.7.2 Thermogravimetric Analysis (TGA)	19
3.8 การทดสอบการนำไปใช้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจล ในระดับห้องปฏิบัติการ	19
3.8.1 การตอบสนองของวัสดุต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป	20
3.8.2 การศึกษาความสามารถในการกักเก็บและปลดปล่อยน้ำ	20
บทที่ 4 ผลการวิจัย	21
4.1 การทำให้สารบริสุทธิ์ (chemical purification)	21
4.2 การสังเคราะห์และการพิสูจน์ทราบทางโครงสร้างของไฮโดรเจล	21
4.2.1 การสังเคราะห์และการพิสูจน์ทราบทางโครงสร้างของไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดยพอลิเอทิลีน ไกลคอล	21
4.2.2 การสังเคราะห์และการพิสูจน์ทราบทางโครงสร้างของไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดย เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์	23

	หน้า
4.3 การทดสอบความสามารถในการอุ้มน้ำของไฮโดรเจล	26
4.3.1 การศึกษาความสามารถในการอุ้มน้ำของไฮโดรเจล	26
4.3.2 การศึกษาจลนศาสตร์ของการอุ้มน้ำของไฮโดรเจล	28
4.3.3 การศึกษาการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ	31
4.4 การศึกษาอุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบต่ำสุดของไฮโดรเจล	34
4.5 การทดสอบการนำไปใช้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจลในระดับห้องปฏิบัติการ	36
4.5.1 การศึกษาความสามารถในตอบสนองของวัสดุต่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป	36
4.5.2 การศึกษาความสามารถในการกักเก็บและปลดปล่อยน้ำ	37
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ	40
5.1 สรุปผล	40
5.2 ข้อเสนอแนะ	40
บรรณานุกรม	41

สารบัญตาราง (List of Tables)

ตาราง	หน้า
4.1 ค่าปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิก และหมู่ไทออลของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยา โดยวิธีการไตเตรชันย้อนกลับ	24
4.2 ค่าปริมาณเถ้าของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยา โดยวิธีการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA	25
4.3 ค่าอุณหภูมิวิกฤตของสารละลายแบบต่ำสุด (Lower Critical Solution Temperature; LCST) ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM	36

สารบัญภาพ (List of Illustrations)

ภาพ	หน้า
2.1 โครงข่ายสามมิติของไฮโดรเจล	4
2.2 (a) พอลิกลูตามิกเอซิด (PGA) ที่ดูดซึมน้ำ (b) โครงสร้างร่างแหของไฮโดรเจลของพอลิกลูตามิกเอซิด (PGA)	5
2.3 ไฮโดรเจลเพื่อการปลูกพืช	5
2.4 การตอบสนองต่อสิ่งเร้าและปัจจัยต่อการตอบสนอง	6
2.5 การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของพอลิเมอร์ที่ตอบสนองต่ออุณหภูมิที่อุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบต่ำสุด (Lower critical solution temperature; LCST) และอุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบสูงสุด (Upper critical solution temperature; UCST)	8
2.6 แผนผังวัฏภาค (phase diagram) (a) อุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบต่ำสุด (LCST) และ (b) อุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบสูงสุด (UCST)	8
2.7 การโหมพอลิเมอร์ไรเซชัน (homopolymerization) ของเอ็น-ไอโซพรอปิลอะคริลาไมด์ (N-isopropylacrylamide)	9
2.8 โครงสร้างของกรดอะคริลิก (acrylic acid)	10
2.9 โครงสร้างของพอลิเอทิลีน ไกลคอล (polyethylene glycol)	11
2.10 พันธะไดซัลไฟด์ (disulfide bond)	11
2.11 โครงสร้างสารเชื่อมขวางเอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (N,N'-methylenebisacrylamide (MBA))	12
3.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มระหว่างเอ็น-ไอโซพรอปิลอะคริลาไมด์ และ กรดอะคริลิก	14
3.2 การเชื่อมขวางด้วยพอลิเอทิลีน ไกลคอล (polyethylene glycol)	15
3.3 การตัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของหมู่คาร์บอกซิลิก และการเกิดพันธะไดซัลไฟด์	16
3.4 การขึ้นรูปไฮโดรเจลพอลิเมอร์ร่วมด้วยสารเชื่อมขวาง	17
4.1 สเปกตรัม FTIR ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM	23
4.2 การบวมน้ำของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)	28
4.3 อัตราการบวมน้ำเริ่มต้น (initial swelling rate) ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)	29

	หน้า
4.4 อัตราการบวมน้ำคงที่ (swelling rate constant) ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)	30
4.5 ความสามารถในการบวมน้ำของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM จาก (■) การคำนวณ และ (□) การทดลอง ที่สูตรต่างๆ โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)	30
4.6 อัตราการบวมน้ำของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ ณ อุณหภูมิการทดลอง (●) อุณหภูมิห้อง (▲) อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และ (■) อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)	32
4.7 อัตราการบวมน้ำเริ่มต้น (initial swelling rate) ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ ณ อุณหภูมิการทดลอง (●) อุณหภูมิห้อง (▲) อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และ (■) อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)	33
4.8 อัตราการบวมน้ำคงที่ (swelling rate constant) ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ ณ อุณหภูมิการทดลอง (●) อุณหภูมิห้อง (▲) อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และ (■) อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)	34
4.9 ส่วนต่างร้อยละปริมาณน้ำภายในไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการทดลองจากอุณหภูมิห้องเป็น (●) อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และ (○) อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)	36
4.10 ร้อยละปริมาณน้ำที่คงเหลือภายในไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการทดลอง ณ อุณหภูมิ (●) 25 (○) 30 (▲) 35 (△) 40 และ (■) 45 องศาเซลเซียส	39

สารบัญญภาพ (List of Illustrations)

แผนภาพ	หน้า
4.1 การสังเคราะห์ไฮโดรเจล (ก) ไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดยพอลิเอทิลีน ไกลคอล และ (ข) ไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดยเอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริละไมด์	22

บทที่ 1

บทนำ

ปัจจุบันประเทศไทยประสบปัญหาดินแห้งแล้งและดินขาดความอุดมสมบูรณ์ อันเป็นสาเหตุสำคัญของการลดลงของการทำเกษตรกรรมและผลผลิตที่ด้อยคุณภาพ ทั้งนี้การแก้ปัญหาด้วยการชลประทานและการแก้ไขปัญหาก็หลายเหตุ เช่น การทำฝนเทียม และการปล่อยน้ำจากเขื่อนสู่ผืนดิน เป็นต้น เป็นการทำให้การเพิ่มขึ้นของความชุ่มชื้นในดินระยะสั้นเท่านั้น ทำให้มีแนวคิดในการนำวัสดุพอลิเมอร์มาใช้ในการเพิ่มความสามารถในการกักเก็บน้ำ รวมไปถึงพลาสติกหรือยางเพื่อใช้ในการกักเก็บน้ำ ตัวอย่างของรูปแบบของวัสดุที่ใช้ในการกักเก็บน้ำที่พบเห็นในปัจจุบันนั้น ตัวอย่างเช่น ฟองน้ำ (sponge) และ เจลที่ดูดซับน้ำ (ไฮโดรเจล (hydrogel)) เป็นต้น โดยไฮโดรเจลจัดเป็นหนึ่งในวัสดุทางเลือกสำหรับการเป็นวัสดุปรับปรุงดิน¹ที่ทำหน้าที่หลักในการกักเก็บน้ำในระยะเวลาอันยาวนาน และลดการระเหยของน้ำจากผิวดิน นอกจากนี้ งานวิจัยในอดีตได้ศึกษาและพบว่า หากเติมหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำลงไปในโครงสร้างพอลิเมอร์ เช่น พอลิอะคริลาไมด์ (polyacrylamide) พอลิอะคริลิกแอซิด (polyacrylic acid) พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol) ไฮโดรเจลที่ได้สามารถกักเก็บน้ำได้มากกว่า 100 เท่า หรืออาจถึง 1,000 เท่าของน้ำหนักพอลิเมอร์แห้ง

Hüttermann และทีมวิจัย² (1999) ศึกษาการเติมไฮโดรเจลในดินเพื่อยืดเวลาการอยู่รอดของต้นกล้าสนอเลปโป (Aleppo pine) (ชื่อทางวิทยาศาสตร์: *Pinus halepensis*) ที่อยู่ในสภาวะแห้งแล้ง โดยการใช้ไฮโดรเจลดูดน้ำที่ยาวต (superabsorbent hydrogel) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นพอลิอะคริลาไมด์ (polyacrylamide) ที่มีการเชื่อมขวางสูง และมีการไฮโดรไลซ์ของหมู่เอไมด์ (amide group) เป็นหมู่คาร์บอกซิลิก (carboxylic group) ประมาณร้อยละ 40 ของหมู่ฟังก์ชันอัตราส่วนของไฮโดรเจลที่ใช้ คือ ร้อยละ 0.04 0.08 0.12 0.20 และ 0.40 ของน้ำหนักดิน และดินที่ใช้ในการศึกษานั้นเป็นดินทราย (sandy soil) ที่ได้มาจากหลุมทรายที่ประเทศเยอรมัน ซึ่งนอกจากจะมีปริมาณความชื้นในดินต่ำแล้ว ในดินยังมีธาตุอาหารในระดับต่ำอีกด้วย โดยผลการศึกษาพบว่า ความสามารถในการเก็บรักษาน้ำและปริมาณน้ำในดินมีผลโดยตรงจากอัตราส่วนของไฮโดรเจลที่เพิ่มขึ้น ทำให้ต้นกล้าของสนชนิดดังกล่าวสามารถอยู่รอดได้นานขึ้น ทั้งนี้ได้มีการศึกษาสามารถในการปลดปล่อยน้ำ (water release) ของไฮโดรเจลในห้องปฏิบัติการ ซึ่งพบว่า ไฮโดรเจลที่อิมตัวสามารถปลดปล่อยน้ำโดยการหดตัว (shrink) ของโครงสร้างโมเลกุลได้เพียงร้อยละ 50 ของน้ำภายในโครงสร้างเท่านั้น

จากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับผลของการเติมไฮโดรเจลลงในดินที่อยู่ในสภาวะแห้งแล้ง พบว่า ไฮโดรเจลดังกล่าวสามารถเพิ่มปริมาณน้ำที่กักเก็บไว้ในน้ำได้ดี แต่สามารถปลดปล่อยน้ำได้เพียงร้อยละ 50 ของปริมาณน้ำทั้งหมดในโครงสร้างของไฮโดรเจลอิมตัว ซึ่งทำให้สามารถยืดระยะเวลาของการอยู่รอดของต้นไม้ได้เพียงเล็กน้อย ดังนั้น

¹ Zohuriaan-Mehr, M.J. and Kabiri, K. 2008. Superabsorbent polymer materials: a review. *Iranian Polymer Journal*. 17(6): 451.

² Hüttermann, A., Zommodi, M. and Reise, K. 1999. Addition of hydrogels to soil for prolonging the survival of *Pinus halepensis* seedlings subjected to drought. *Soil & Tillage Research*. 50: 295-304.

การดัดแปลงโครงสร้างเพื่อให้ไฮโดรเจลมีกลไกพิเศษในการบีบตัวเพื่อนำโมเลกุลน้ำออกจากโครงสร้างให้มากขึ้น ทั้งนี้การบีบตัวดังกล่าวยังสามารถควบคุมด้วยอุณหภูมิของสภาวะแวดล้อมนั้นๆ ผ่านกระบวนการการตอบสนองต่ออุณหภูมิของโครงสร้างทางเคมี เพื่อรักษาสมดุลน้ำของดิน นอกจากนี้รากต้นไม้ยังสามารถซ่อนไขเข้าไปในเจลอีกด้วย

ด้วยที่มาของปัญหาและแนวความคิดนี้ งานวิจัยนี้จึงต้องการที่จะพัฒนาไฮโดรเจลจากไปโอพอลิเมอร์ที่สามารถกักเก็บน้ำเพื่อให้เกิดความชุ่มชื้นแก่ดิน โดยทำการศึกษาและสังเคราะห์ไฮโดรเจลจากโครงสร้างร่างแหพอลิเมอร์แบบร่างแหสองชั้น (dual-crosslink hydrogel) ที่มาจากพอลิเมอร์ร่วม (copolymer) ระหว่างเอ็น-ไอโซพโรพิลอะคริลาไมด์ (*N*-Isopropylacrylamide; NIPAM) และกรดอะคริลิก (acrylic acid) ซึ่ง PNIPAM เป็นพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำและมีความสามารถในการกักเก็บน้ำ อีกทั้งมีความสามารถในการตอบสนองต่ออุณหภูมิ (thermoreponsive) พอลิเมอร์ดังกล่าวมีการเชื่อมขวาง (crosslink) ด้วยพันธะทางเคมีสองชั้น ได้แก่ (1) สารเชื่อมขวาง (crosslinker) เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (*N,N'*-methylenebisacrylamide; MBA) และ (2) พันธะไดซัลไฟด์ (disulfide linkage) ที่มาจากการดัดแปลงโครงสร้างเคมี (chemical modification) ของหมู่ฟังก์ชันด้วยเมอแคปโทเอทานอล (mercaptoethanol) งานวิจัยยังครอบคลุมการพิสูจน์ทราบทางโครงสร้าง รวมถึงการทดสอบทั้งในห้องปฏิบัติการและภาคสนามด้วย

บทที่ 2

การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไฮโดรเจล (hydrogel)

ไฮโดรเจล คือ โครงข่ายสามมิติที่เกิดจากการเชื่อมโยงของสายพอลิเมอร์ (รูปที่ 2.1) โครงข่ายดังกล่าว จะกระจายอยู่ในน้ำที่เป็นตัวกลาง และมีน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ภายในโครงข่ายมากถึงร้อยละ 90 โดยน้ำหนัก³ จึงเหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้ในทางชีวภาพ ทั้งนี้ไฮโดรเจลสามารถแบ่งออกตามองค์ประกอบของพอลิเมอร์⁴ ได้ดังนี้

1) ไฮโดรเจลแบบโฮโมพอลิเมอร์ (homopolymeric hydrogels) คือ ร่างแหพอลิเมอร์ที่มีมอนอเมอร์เพียงชนิดเดียว โดยร่างแหดังกล่าวเป็นโครงสร้างอย่างง่ายที่สุดเมื่อเทียบกับร่างแหอื่นๆ โฮโมพอลิเมอร์อาจมีโครงสร้างพอลิเมอร์ (skeletal structure) เป็นตัวเชื่อมขวาง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของมอนอเมอร์ (nature of the monomer) และวิธีการพอลิเมอร์ไรเซชัน (polymerization technique)

2) ไฮโดรเจลแบบโคพอลิเมอร์ (copolymeric hydrogels) คือ ร่างแหพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ที่มีองค์ประกอบที่เป็นไฮโดรฟิลิก (hydrophilic) อย่างน้อย 1 ชนิด โดยการจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์แบบต่างๆ ได้แก่ โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (random copolymer) โคพอลิเมอร์แบบกลุ่ม (block copolymer) และ โคพอลิเมอร์แบบสลับ (alternating copolymer)

3) ไฮโดรเจลร่างแหพอลิเมอร์แบบสอดไขว้ (interpenetrating polymeric hydrogels; IPN) คือ ร่างแหพอลิเมอร์ที่สำคัญ โดยไฮโดรเจลดังกล่าวประกอบด้วยพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวาง 2 ชนิดที่เป็นอิสระต่อกัน อยู่ในรูปของโครงร่างตาข่าย ทั้งที่มีองค์ประกอบเป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ (synthetic polymer) และ/หรือ พอลิเมอร์ตามธรรมชาติ (natural polymer) นอกจากนี้หากมีพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวางเพียง 1 ชนิด จะเรียกไฮโดรเจลนั้นว่า ไฮโดรเจลร่างแหพอลิเมอร์แบบกึ่งสอดไขว้ (semi-interpenetrating polymeric hydrogel)

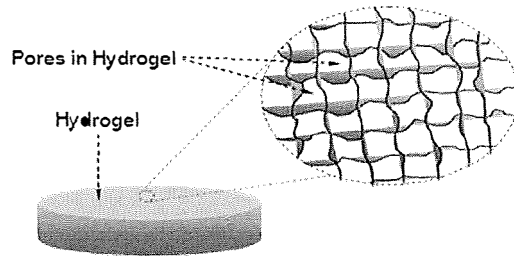
นอกจากนี้ไฮโดรเจลยังสามารถแบ่งตามชนิดของการเชื่อมขวาง (cross-linking) ดังนี้

1) ไฮโดรเจลที่เชื่อมขวางด้วยพันธะกายภาพ (hydrogel crosslinked by physical interaction) คือ ร่างแหที่เกิดจากการเชื่อมโยงของพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการทางกายภาพ เช่น การรวมกันของสารประกอบที่เป็นไฮโดรโฟบิก (hydrophobic association) การเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างไอออนและพอลิเมอร์ (ion-polymer complexation) การเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างพอลิเมอร์และพอลิเมอร์ (polymer-polymer complexation) การเกาะกลุ่มของสายโซ่พอลิเมอร์

³ Ward, M.A. and Georgiou, T.K. 2014. Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications. *Polymers*. 3: 1215-1242.

⁴ Ahmed, E.M. 2015. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*. 6: 105-121.

(chain aggregation) พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) เป็นต้น ทั้งนี้การเชื่อมขวางทางกายภาพนั้น เป็นการเชื่อมขวางที่สามารถย้อนกลับได้ (reversible crosslinking) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงคอนฟอร์เมชัน (conformation)⁵



รูปที่ 2.1 โครงข่ายสามมิติของไฮโดรเจล⁶

2) ไฮโดรเจลที่เชื่อมขวางด้วยพันธะทางเคมี (hydrogel crosslinked by chemical interaction) คือ ร่างแหที่เกิดจากการเชื่อมโยงของพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการทางเคมี ซึ่งเกี่ยวข้องกับพันธะโคเวเลนต์ (covalent bond) ทั้งที่เกิดขึ้นพร้อมกับการพอลิเมอร์ไรเซชัน (simultaneous polymerization and crosslinking) และการเชื่อมขวางหลังการพอลิเมอร์ไรเซชัน (post-polymerization chemical crosslinking) ทั้งนี้การเชื่อมขวางทางเคมีนั้น เป็นการเชื่อมขวางที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ (irreversible crosslinking) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงคอนฟิกูเรชัน (configuration)⁷

2.1.1 ไฮโดรเจลดูดน้ำยิ่งยวด (superabsorbent hydrogel) และเจลดูดน้ำ (hydrogel)

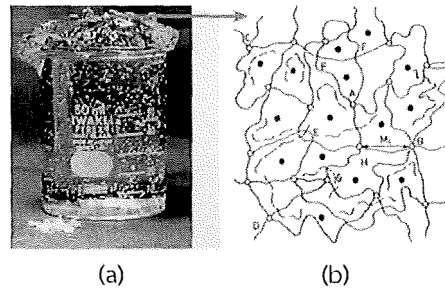
พอลิเมอร์ดูดน้ำ หมายถึง พอลิเมอร์เชื่อมขวางที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ เช่น พอลิอะคริลาไมด์ (polyacrylamide) พอลิอะคริลิกแอซิด (polyacrylic acid) พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol) พอลิกลูตามิกแอซิด (polyglutamic acid; PGA) (รูปที่ 2.2a) สามารถดูดซับน้ำหรือของเหลวเข้าไปในโครงร่างแหได้เป็นจำนวนมากอาจถึง 1,000 เท่าของน้ำหนักพอลิเมอร์แห้ง เช่น พอลิเมอร์ร่วม (copolymer) ระหว่างพอลิอะคริลาไมด์กับพอลิอะคริลิกแอซิด ที่เรียกว่า ไฮโดรเจลดูดน้ำยิ่งยวด⁷ ซึ่งสามารถดูดซับน้ำในรูปแบบ โครงสร้างร่างแห (รูปที่ 2.2b) ตัวอย่างพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันชอบน้ำและมีสมบัติเป็นไฮโดรเจล

⁵ Omidian, H. and Park, K. Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery, Advances in Delivery Science and Technology, Springer: New York, 2012.

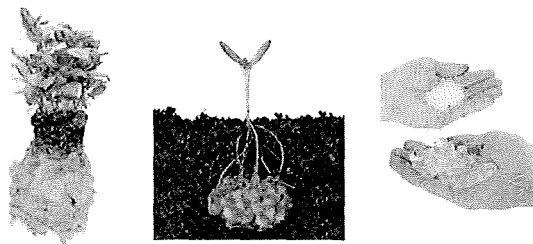
⁶ Roy, N. and Saha, N. PVP-Based Hydrogels: Synthesis Properties and Applications, Hydrogels, Characterization and Applications. 227-252, 2012.

⁷ คณะกรรมการจัดทำพจนานุกรมศัพท์ปิโตรเคมีและพอลิเมอร์. พจนานุกรมศัพท์พอลิเมอร์ ฉบับราชบัณฑิตยสถาน. บริษัท แปลนปริทัศน์ จำกัด: กรุงเทพมหานคร, 2551.

ปัจจุบัน ไฮโดรเจลได้รับการพัฒนาถึงระดับการใช้สำหรับปลูกพืชได้ แต่โดยส่วนใหญ่แล้ว เป็นการใช้เพื่อปลูกพืชเพื่อความสวยงาม เช่น ไม้ดอกไม้ประดับ (รูปที่ 2.3) หรือไม่ได้ปลูกเพื่อการเกษตรกรรมขนาดใหญ่โดยเฉพาะในประเทศไทย เนื่องจากมีการผลิตน้อย และมุ่งเน้นความสวยงามในกลุ่มเป้าหมายเฉพาะที่ไม่ได้พิจารณาเรื่องราคาเป็นหลัก



รูปที่ 2.2 (a) พอลิกลูตามิกเอซิด (PGA) ที่ดูดซึมน้ำ (b) โครงสร้างร่างแหของไฮโดรเจลของพอลิกลูตามิกเอซิด (PGA)
ที่มา: <http://www.bestgreening.com/news01.php?id=53>.



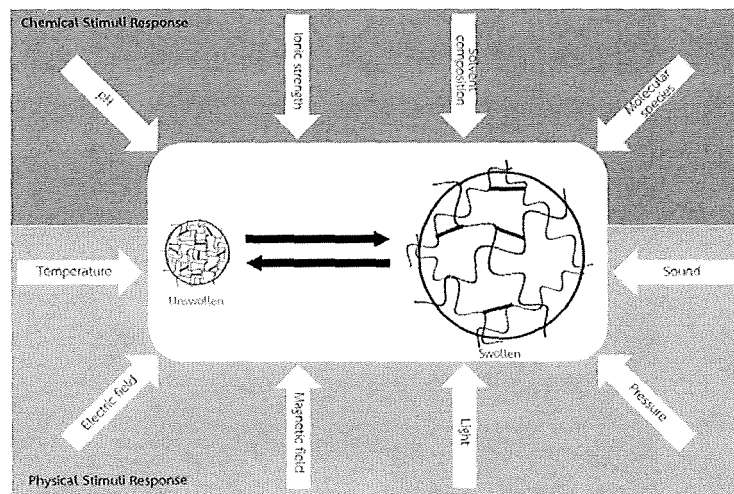
รูปที่ 2.3 ไฮโดรเจลเพื่อการปลูกพืช

ที่มา: <http://hydrogel.info/>, <http://wesoorb.com/en.html>, <http://www.cleanairgardening.com/waterpolymer.html>.

2.2 การตอบสนองต่อสิ่งเร้า (stimuli responsive)

ไฮโดรเจลมีโครงสร้างที่เป็นร่างแหสามมิติของพอลิเมอร์ ซึ่งมีความสามารถในการขยาย (swelling) และหดตัวกลับ (de-swelling) ได้ ทั้งนี้ความสามารถในการขยายและหดตัวดังกล่าวสามารถควบคุมได้ โดยการเปลี่ยนแปลงสภาวะแวดล้อมภายนอก (external environmental conditions) ของพอลิเมอร์ หรือเรียกว่า สิ่งเร้า (stimuli) ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางปริมาตรของวัสดุ การตอบสนองต่อสิ่งเร้า สามารถแบ่งออกเป็น การตอบสนองต่อสิ่งเร้าทางกายภาพ

(physical stimuli response) และการตอบสนองต่อสิ่งเร้าทางเคมี (chemical stimuli response) การตอบสนองต่อสิ่งเร้าทางกายภาพจะเกี่ยวข้องกับอุณหภูมิ (temperature) สนามไฟฟ้า (electrical field) สนามแม่เหล็ก (magnetic field) แสง (light) ความดัน (pressure) เสียง (sound) ในขณะที่การตอบสนองต่อสิ่งเร้าทางเคมีจะเกี่ยวข้องกับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ความแรงของไอออน (ionic strength) องค์ประกอบของตัวทำละลาย (solvent composition) ชนิดของโมเลกุล (molecular species)⁸ (รูปที่ 2.4) โดยวัสดุที่มีความสามารถในการตอบสนองต่อสิ่งเร้าภายนอกดังกล่าว เรียกว่า วัสดุฉลาด (smart material)



รูปที่ 2.4 การตอบสนองต่อสิ่งเร้าและปัจจัยต่อการตอบสนอง¹¹

วัสดุฉลาด (smart materials) คือ วัสดุที่มีความสามารถในเลือกและดำเนินการตามหน้าที่อย่างชาญฉลาด ซึ่งจะมีการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงของสิ่งเร้าภายนอก (environmental stimuli) โดยวัสดุดังกล่าวสามารถรับรู้ถึงสัญญาณการเปลี่ยนแปลงนั้นๆ และตอบสนองทางพลศาสตร์ (dynamic response) ในรูปแบบของการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (shape) ปริมาตร (volume)^{9,10} หรือ คุณสมบัติ (properties) ต่างๆ เช่น มีรูปร่างเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ หรือมีแรงเคลื่อนไฟฟ้าเกิดขึ้นเมื่อมีความเค้น (stress) หรือแม้กระทั่งมีการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับแรงหรือความร้อน ปัจจุบันนี้การ

⁸ Ahmed, E.M. 2015. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*. 6: 105-121.

⁹ Osada, Y. and De Rossi, D. E. 2013. *Polymer sensors and actuators*. Springer Science & Business Media.

¹⁰ Yu, Y. and Ikeda, T. 2005. Photodeformable polymers: A new kind of promising smart material for micro- and nano-applications. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 206: 1705-1708.

พัฒนาวัสดุฉลาดได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์กับของใช้ในชีวิตประจำวัน เพื่อเพิ่มความสะดวกสบาย และเป็นการสร้างนวัตกรรมใหม่ขึ้น

2.2.1 การตอบสนองต่ออุณหภูมิ (thermoreponsive หรือ temperature responsive)

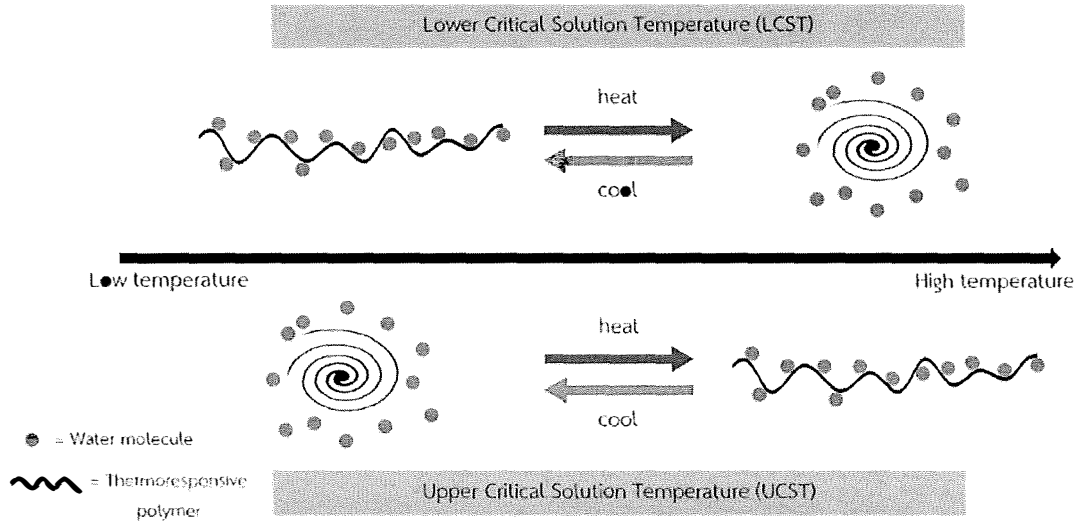
ไฮโดรเจลบางชนิดมีความสามารถในการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงของสภาวะแวดล้อมภายนอกด้านอุณหภูมิ โดยไฮโดรเจลดังกล่าวสามารถรับรู้ถึงสัญญาณการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และตอบสนองทางพลศาสตร์ (dynamic response) ในรูปแบบของการเปลี่ยนแปลงของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์กับน้ำที่ล้อมรอบหรือระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วยกัน¹¹ การเปลี่ยนแปลงของอันตรกิริยานั้น ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง/โครงสร้างของพอลิเมอร์ หรือเกิดการรวมกลุ่มกัน ทั้งนี้เนื่องจากไฮโดรเจลนั้นเป็นโครงสร้างที่เกิดจากการเชื่อมขวางของสายโซ่พอลิเมอร์ จนเป็นโครงร่างตาข่าย (network) ทำให้เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของสายโซ่พอลิเมอร์แต่ละสาย จะส่งผลต่อสมบัติของโครงร่างตาข่ายทั้งโครงสร้าง

การตอบสนองต่ออุณหภูมิ สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ตามพฤติกรรมทางวัฏภาค (phase behavior) ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับอุณหภูมิของพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย ได้แก่ (1) พอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบต่ำสุด (lower critical solution temperature; LCST) และ (2) พอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบสูงสุด (upper critical solution temperature; UCST) พฤติกรรมทางวัฏภาคของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิวิกฤติของสารละลาย (critical solution temperature) ซึ่งหมายถึงอุณหภูมิต่ำที่สุด (ในกรณีของพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบต่ำสุด, LCST) หรืออุณหภูมิสูงที่สุด (ในกรณีของพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบสูงสุด, UCST) ที่พอลิเมอร์ละลายกลายเป็นเนื้อเดียว (miscible) กับสารละลาย (รูปที่ 2.5)

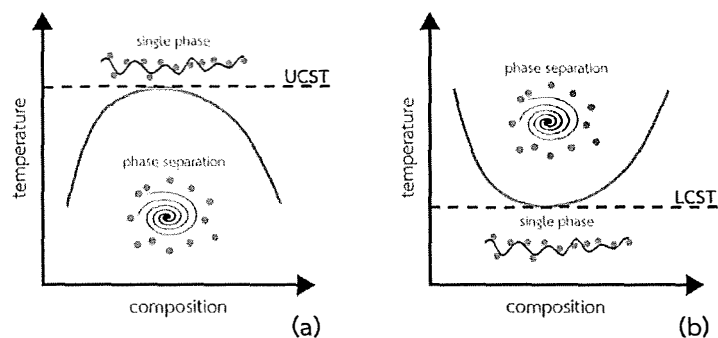
สำหรับพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบต่ำสุด (LCST) เมื่ออุณหภูมิของสารละลายสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤติของสารละลาย พอลิเมอร์ที่ตอบสนองต่อความร้อนสามารถเปลี่ยนแปลงสมบัติการละลายจากที่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (miscible) เป็นไม่สามารถละลายได้และเกิดการแยกวัฏภาค (phase separation) และไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (immiscible) แต่ในทางตรงข้าม สำหรับพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบสูงสุด (UCST) เมื่ออุณหภูมิของสารละลายสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤติของสารละลาย พอลิเมอร์ที่ตอบสนองต่อความร้อนสามารถเปลี่ยนแปลงสมบัติไฮโดรโฟบิก (hydrophobic) เป็นสมบัติไฮโดรฟิลิก (hydrophilic) หรือละลายเป็นเนื้อเดียวกันนั่นเอง ทั้งนี้พอลิเมอร์แต่ละชนิดจะมีแผนผังวัฏภาค (phase diagram) ที่จำเพาะ ซึ่งจะแสดงพฤติกรรมและสมบัติของพอลิเมอร์นั้นๆ โดยเส้นโค้งที่แบ่งระหว่างบริเวณที่ระบบมีความเป็นเนื้อเดียวกัน (single phase) กับบริเวณที่ระบบเกิดการแยกวัฏภาค (phase separation) เรียกว่า เส้นโค้งของความเข้ากันได้ (miscibility curve) และอุณหภูมิ ณ จุดต่ำสุดของเส้นโค้ง (ในกรณีของ

¹¹ Ruel-Gariépy, E. and Leroux, J.C. 2004. In situ-forming hydrogels-review of temperature-sensitive systems. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 58: 409-426.

LCST) หรือ อุณหภูมิ ณ จุดสูงสุดของเส้นโค้ง (ในกรณีของ UCST) จะเรียกอุณหภูมินั้นว่า อุณหภูมิของการเปลี่ยนวัฏภาค (phase transition temperature) (รูปที่ 2.6)



รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของพอลิเมอร์ที่ตอบสนองต่ออุณหภูมิที่อุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบต่ำสุด (Lower critical solution temperature; LCST) และอุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบสูงสุด (Upper critical solution temperature; UCST)¹²

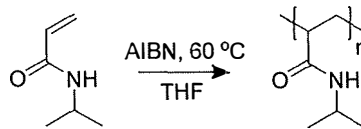


รูปที่ 2.6 แผนผังวัฏภาค (phase diagram) (a) อุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบต่ำสุด (LCST) และ (b) อุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบสูงสุด (UCST)¹⁵

¹² Ruel-Gariépy, E. and Leroux, J.C. 2004. In situ-forming hydrogels-review of temperature-sensitive systems. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 58: 409-426.

2.3 เอ็น-ไอโซพรอพิลอะคริลาไมด์ (*N*-isopropylacrylamide)

เอ็น-ไอโซพรอพิลอะคริลาไมด์ (*N*-isopropylacrylamide; NIPAm) เป็นไวน์ลมอนอเมอร์ (vinyl monomer, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ชนิดหนึ่งที่มีหมู่เอไมด์เป็นหมู่ฟังก์ชัน มีจุดเดือด (boiling point) อยู่ในช่วง 89 – 92 องศาเซลเซียส และจุดหลอมเหลว (melting point) อยู่ในช่วง 60 – 63 องศาเซลเซียส เอ็น-ไอโซพรอพิลอะคริลาไมด์ (NIPAM) ถูกใช้ในการสังเคราะห์พอลิ(เอ็น-ไอโซพรอพิลอะคริลาไมด์) หรือ poly(*N*-isopropylacrylamide) (pNIPA, pNIPAAm, pNIPAA หรือ pNIPAm) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการตอบสนองต่ออุณหภูมิแบบพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบต่ำสุด (Lower Critical Solution Temperature; LCST) ที่อุณหภูมิ 32 องศาเซลเซียส^{13,14,15,16} นอกจากการที่เอ็น-ไอโซพรอพิลอะคริลาไมด์ จะถูกใช้ในการสังเคราะห์โฮโมพอลิเมอร์ (homopolymer) (รูปที่ 2.7) แล้ว ยังสามารถใช้ในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์ร่วม (copolymer) เพื่อให้มีสมบัติการตอบสนองต่อสิ่งเร้าที่หลากหลายในรูปแบบของไฮโดรเจล ซึ่งทำให้วัสดุนี้สามารถตอบสนองต่อสิ่งเร้าได้ทั้งอุณหภูมิ (temperature) และค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) การสังเคราะห์พอลิ(เอ็น-ไอโซพรอพิลอะคริลาไมด์) สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (free radical polymerization) ในสารละลายอินทรีย์ (organic solution) และปฏิกิริยาขั้นเริ่มต้นผ่านการรีดอกซ์ (redox initiation) ในตัวกลางที่เป็นน้ำ (aqueous media)^{17,18}



รูปที่ 2.7 การโฮโมพอลิเมอร์ไรเซชัน (homopolymerization) ของเอ็น-ไอโซพรอพิลอะคริลาไมด์ (*N*-isopropylacrylamide)

¹³ Kawaguchi, H., Fujimoto, K. and Mizuhara, Y. 1992. Hydrogel microspheres III. Temperature-dependent adsorption of proteins on poly-*N*-isopropylacrylamide hydrogel microspheres. *Colloid and Polymer Science*. 270: 53-57.

¹⁴ Tauer, K., Gau, D., Schulze, S., Völkel, A. and Dimova, R. 2009. Thermal property changes of poly(*N*-isopropylacrylamide) microgel particles and block copolymers. *Colloid and Polymer Science*. 287: 299-312.

¹⁵ Ward, M.A. and Georgiou, T.K. 2014. Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications. *Polymers*. 3: 1215-1242.

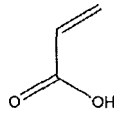
¹⁶ Shieh, Y.T., Lin, P.Y., Chen, T. and Kuo, S.W. 2016. Temperature-, pH- and CO_2 -sensitive poly(*N*-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) copolymers with high glass transition temperatures. *Polymers*. 8: 434.

¹⁷ Schild, H.G. 1992. Poly(*N*-isopropylacrylamide): experiment, theory and application. *Progress in Polymer Science*. 17: 163-249.

¹⁸ Ruel-Gariépy, E. and Leroux, J.C. 2004. In situ-forming hydrogels-review of temperature-sensitive systems. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 58: 409-426.

2.4 กรดอะคริลิก (acrylic acid)

กรดอะคริลิก (acrylic acid) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบด้วยหมู่ไวนิล (vinyl group) มีหมู่คาร์บอกซิลิก ซึ่งกรดอะคริลิกนั้นเป็นโครงสร้างที่ง่ายที่สุดของกรดคาร์บอกซิลิกไม่อิ่มตัว (unsaturated carboxylic acid) สูตรโครงสร้างของกรดอะคริลิก คือ $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ (รูปที่ 2.8) มีจุดเดือด (boiling point) ประมาณ 141 องศาเซลเซียส¹⁹ และจุดหลอมเหลว (melting point) ประมาณ 14 องศาเซลเซียส กรดอะคริลิกจะใช้ในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับพลาสติก, อุตสาหกรรมเกี่ยวกับการเติมสี และอื่นๆ ซึ่งกรดอะคริลิกนั้นมีความสามารถในการดูดซับน้ำไว้ในโครงสร้าง เนื่องจากความเป็นไฮโดรฟิลิก (hydrophilic)^{20,21}



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของกรดอะคริลิก (acrylic acid)

2.5 พอลิเอทิลีน ไกลคอล (polyethylene glycol)

พอลิเอทิลีน ไกลคอล (polyethylene glycol; PEG) (รูปที่ 2.9) เป็นสารเคมีสังเคราะห์ที่มีความสามารถในการกักเก็บน้ำสูง แม้ว่าจะเป็นสารเคมีที่เกิดจากการสังเคราะห์ แต่พอลิเอทิลีน ไกลคอลมีสมบัติการแตกสลายทางชีวภาพ (biodegradability) ได้²²

Osman และคณะ²³ (2005) ทำการศึกษาปริมาณของพอลิเอทิลีน ไกลคอล ผสมกับพอลิอะคริลิก เอซิด ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการเก็บกักน้ำยิ่งยวด (superabsorbent polymer) จากผลการทดลอง พบว่า เมื่อเพิ่ม

¹⁹ Levy, L.B. and Penrod, J.D. 1989. The anatomy of an acrylic acid runaway polymerization. *Plant/Operations Progress*. 8(2): 105-108.

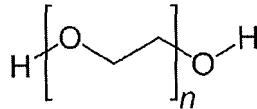
²⁰ Philippova, O.E., Hourdet, D., Audebert, R. and Khokhlov, A. 1997. pH-responsive gels of hydrophobically modified poly(acrylic acid). *Macromolecules*. 30(26): 8278-8285.

²¹ Mori, H. and Müller, A.H.E. 2003. New polymeric architectures with (meth)acrylic acid segments. *Progress in Polymer Science*. 28: 1403-1439.

²² Zustiak, S.P. and Leach, J.B. 2010. Hydrophilicity degradable poly(ethylene glycol) hydrogel scaffolds with tunable degradation and mechanical properties. *Biomacromolecules*. 11(5): 1348-1357.

²³ Osman, I., Seyfullah, K. and Burcu, C. 2005. The effect of PEG on the water absorption capacity and rate of superabsorbent copolymers based on acrylic acid. *International Journal of Polymeric Materials*. 54: 1001-1008.

ปริมาณของพอลิเอทิลีน ไกลคอล ความสามารถในการเก็บกักและปลดปล่อยน้ำจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากความเป็นไฮโดรฟิลิก (hydrophilic) ของพอลิเอทิลีน ไกลคอล

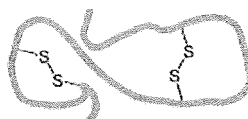


รูปที่ 2.9 โครงสร้างของพอลิเอทิลีน ไกลคอล (polyethylene glycol)

2.6 พันธะไดซัลไฟด์ (disulfide linkage)

พันธะไดซัลไฟด์ (disulfide bond) เป็นพันธะโควาเลนต์ที่เกิดระหว่างหมู่ไทออล (thiol) สองหมู่ หรือ S-S นั้นเอง (รูปที่ 2.10) พันธะไดซัลไฟด์เป็นพันธะที่สามารถพบได้ในสารประกอบทั่วไป ทั้งในธรรมชาติ และการสังเคราะห์ขึ้น พันธะไดซัลไฟด์นี้สามารถใช้ในการเพิ่มความแข็งแรงของโครงสร้าง²⁴

Wattie และคณะ²⁵ (2016) ทำการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของไฮโดรเจลดูดน้ำยิ่งยวด (superabsorbent hydrogel) จากเคราติน (Keratin) และ พอลิอะคริลิก เอซิด โดยพอลิอะคริลิกนั้น เป็นพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการเก็บกักน้ำไว้ในโครงสร้าง และเคราติน จะเพิ่มสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (biocompatibility) และสมบัติการแตกสลายทางชีวภาพ (biodegradability) ทั้งนี้เคราตินมีอะมิโนซิสเทอีน (cysteine) อยู่เป็นปริมาณมาก ส่งผลให้เกิดปริมาณของไดซัลไฟด์ระหว่างซัลเฟอร์ในกรดอะมิโน ผลการทดลอง พบว่า ไฮโดรเจลดังกล่าวมีความสามารถในการกักเก็บน้ำและเพิ่มปริมาณน้ำในดิน โดยไม่มีผลกระทบต่อดินในด้านอื่นๆ



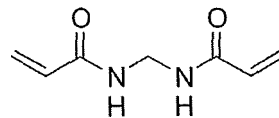
รูปที่ 2.10 พันธะไดซัลไฟด์ (disulfide bond)

²⁴ Grip, S., Johansson, J. and Hedhammar, M. 2009. Engineered disulfides improve mechanical properties of recombinant spider silk. *Protein Science*. 18(5): 1012-1022.

²⁵ Wattie, B., Dumont, M.J. and Lefsrund, M. 2016. Synthesis and properties of feather keratin-based superabsorbent hydrogels. *Waste Biomass Valorization*. 1-10.

2.7 สารเชื่อมขวาง (crosslinker)

สารเชื่อมขวาง (crosslinker) เป็นสารเคมีที่ทำให้เกิดพันธะเคมีเชื่อมระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์หรือสารประกอบเชิงซ้อนอินทรีย์ต่างๆ โดยจุดที่เชื่อมกันนั้นเรียกว่า จุดเชื่อมขวาง (crosslinking point) ทั้งนี้สารเชื่อมขวางนั้นจะทำปฏิกิริยากับสารโซ่พอลิเมอร์หรือสารประกอบเชิงซ้อนต่างๆ ผ่านหมู่ฟังก์ชันที่ไวต่อการทำปฏิกิริยา หรือการพอลิเมอร์ไรเซชันโดยพันธะคู่ของสารเชื่อมขวางและมอนอเมอร์ ซึ่งการเชื่อมขวางนี้อาจทำให้เกิดสารประกอบที่ไม่ละลาย เช่น ไฮโดรเจล ฯลฯ ทั้งนี้สารเชื่อมขวางเอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (*N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA)) โครงสร้างดังรูปที่ 2.11 นั้นได้รับความนิยมสำหรับการขึ้นรูปไฮโดรเจลในงานวิจัยต่างๆ



รูปที่ 2.11 โครงสร้างสารเชื่อมขวางเอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (*N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA))

2.8 แนวคิดและขอบเขตของการวิจัย

จากการทบทวนวรรณกรรม ไฮโดรเจลเป็นวัสดุที่มีความสามารถในการกักเก็บและปลดปล่อยน้ำส่งผลต่อการรักษาสมดุลน้ำในดิน เพื่อการแก้ไขปัญหาดินแล้งและการเกษตรกรรมอย่างยั่งยืน ทั้งนี้การดัดแปลงโครงสร้างให้ไฮโดรเจลมีความสามารถในการตอบสนองต่ออุณหภูมิอันนำไปสู่การบีบตัวให้โมเลกุลน้ำออกจากโครงสร้างของไฮโดรเจลได้มากขึ้น และในสภาวะแวดล้อมที่จำเพาะ ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงออกแบบโครงสร้างแบบแกนกลางพอลิอะคริลิกและเปลือกหุ้มพอลิเอ็น-ไอโซพโรพิลอะคริลาไมด์ เพื่อตอบสนองต่อความต้องการที่กล่าวมาข้างต้น เนื่องจากพอลิอะคริลิก (polyacrylic acid) เป็นพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำและสามารถขึ้นรูปได้ง่าย ส่วนพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการตอบสนองต่ออุณหภูมินั้น พอลิเอ็น-ไอโซพโรพิลอะคริลาไมด์ (poly(*N*-isopropylacrylamide)) นั้นจัดถือว่าเป็นพอลิเมอร์ที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้ เนื่องจากอุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบต่ำสุด (lower critical solution temperature, LCST) ที่ใกล้เคียงกับอุณหภูมิดินในสภาวะร้อน ซึ่งด้วยโครงสร้างที่ออกแบบดังกล่าว ไฮโดรเจลนี้จะสามารถปลดปล่อยน้ำออกจากโครงสร้าง ณ อุณหภูมิสูง ทั้งนี้ไฮโดรเจลแบบร่างแหสองชั้นถูกออกแบบขึ้น เพื่อให้ไฮโดรเจลนี้มีความแข็งแรงขึ้น นอกจากนี้ไฮโดรเจลดังกล่าวเป็นวัสดุที่มีความเป็นพิษต่ำ และมีความสามารถในการเข้ากันได้ทางชีวภาพ เพื่อการแก้ไขปัญหาดินแห้งและการเกษตรกรรมอย่างยั่งยืนและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

บทที่ 3

ระเบียบวิธีวิจัย

3.1 สารเคมี (chemical)

กรดอะคริลิก (acrylic acid) 2-เมอร์แคปโตเอทานอล (2-mercaptoethanol) เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (*N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA)) และ เอ็น,เอ็น',เอ็น',เอ็น'-เตตระเมทิลเอทิลีนไดเอมีน (*N,N,N,N'*-tetramethylethylenediamine (TEMED)) ซื้อมาจากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา เอ็น-ไอโซพโรพิลอะคริลาไมด์ (*N*-isopropylacrylamide (NIPAM)) เอโอบีเอ็น (azobisisobutyronitrile (AIBN)) ซื้อมาจากบริษัท Acros organics ประเทศสหรัฐอเมริกา 2-อะมิโนอีเทนไดออล ไฮดรอกไซด์ (2-aminoethanethiol hydrochloride) พอลิเอทิลีน ไกลคอล (polyethylene glycol) และ 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) ซื้อมาจากบริษัท TCI Lab ประเทศญี่ปุ่น โพแทสเซียม เพอร์ซัลเฟต (Potassium persulfate (KPS)) ซื้อมาจากบริษัท UNILAB ประเทศออสเตรเลีย *N*-Hydroxysuccinimide (NHS) ซื้อมาจากบริษัท Merck Millipore ประเทศเยอรมัน ทั้งนี้กรดอะคริลิก จะผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์โดยการกลั่นภายใต้สุญญากาศ (vacuum distillation) ส่วนเอ็น-ไอโซพโรพิลอะคริลาไมด์ และเอโอบีเอ็นจะผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกซ้ำ (recrystallization) ใน เอ็น-เฮกเซน (n-hexane) และเมทานอล (methanol) ตามลำดับ

3.2 เครื่องมือวิเคราะห์ (instrument)

3.2.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี ดำเนินการด้วยเครื่องยี่ห้อ Bruker ALPHA FTIR Spectrometer แบบ 64 สแกน ที่ความละเอียด 4 เซนติเมตร⁻¹ ระหว่างช่วงความถี่ 4000-400 เซนติเมตร⁻¹ และวิเคราะห์สเปกตรัมด้วยโปรแกรม OPUS

3.2.2 Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

การพิสูจน์ทราบโครงสร้างทางเคมี ดำเนินการโดยใช้เครื่อง Bruker Advance Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (¹H-NMR) 500 MHz และค่า chemical shift จะอยู่ในช่วง 16 ถึง 0 ppm

3.2.3 Thermogravimetric Analysis (TGA)

การวิเคราะห์องค์ประกอบ การศึกษาการย่อยสลายของวัสดุและสมบัติความเสถียรทางความร้อนของสาร ดำเนินการโดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Q50 Thermogravimetric analyzer ภายใต้สภาวะไนโตรเจน ที่อุณหภูมิระหว่าง 30 องศาเซลเซียส ถึง 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.2.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนดำเนินการด้วยเครื่อง differential scanning calorimetry DSC 200 F3 Maia ที่อุณหภูมิระหว่าง 25 องศาเซลเซียส ถึง 100 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 2 องศาเซลเซียสต่อนาที

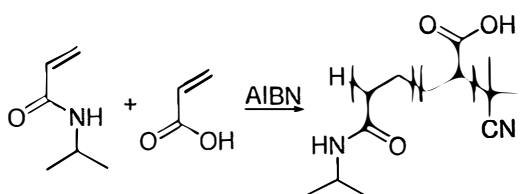
3.2.5 Freeze-Dryer

การเก็บรักษาไฮโดรเจล สามารถทำได้โดยการ freeze-dried เพื่อนำน้ำออกจากโครงสร้างของไฮโดรเจล ด้วยเครื่องยี่ห้อ Heto PowerDry LL3000 ที่อุณหภูมิ -50 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ไฮโดรเจลจะถูกแช่แข็งก่อนทำการขึ้นรูปโดยการ freeze-dried

3.3 การสังเคราะห์ไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดยพอลิเอทิลีน ไกลคอล

3.3.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มระหว่างเอ็น-ไอโซพროพิลอะคริลาไมด์ และกรดอะคริลิก

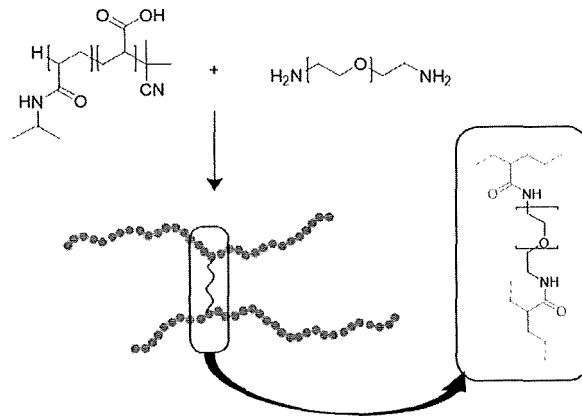
การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มสามารถทำได้โดยการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบสุ่ม (random copolymerization) ระหว่างเอ็น-ไอโซพโรพิลอะคริลาไมด์ (*N*-isopropylacrylamide; NIPAM) (0.01 โมล, 1.1316 กรัม) และกรดอะคริลิก (acrylic acid; AA) (0.01 โมล, 0.69 มิลลิลิตร) รวมถึงเอไอบีเอ็น (azobisisobutyronitrile หรือ 2, 2'- azobisisobutyronitrile; AIBN) (1.25×10^4 โมล, 0.0205 กรัม) ในสารละลายเอทานอล 10 มิลลิลิตร (รูปที่ 3.1)



รูปที่ 3.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มระหว่างเอ็น-ไอโซพโรพิลอะคริลาไมด์ และกรดอะคริลิก

3.3.2 การเชื่อมขวางด้วยพอลิเอทิลีน ไกลคอล

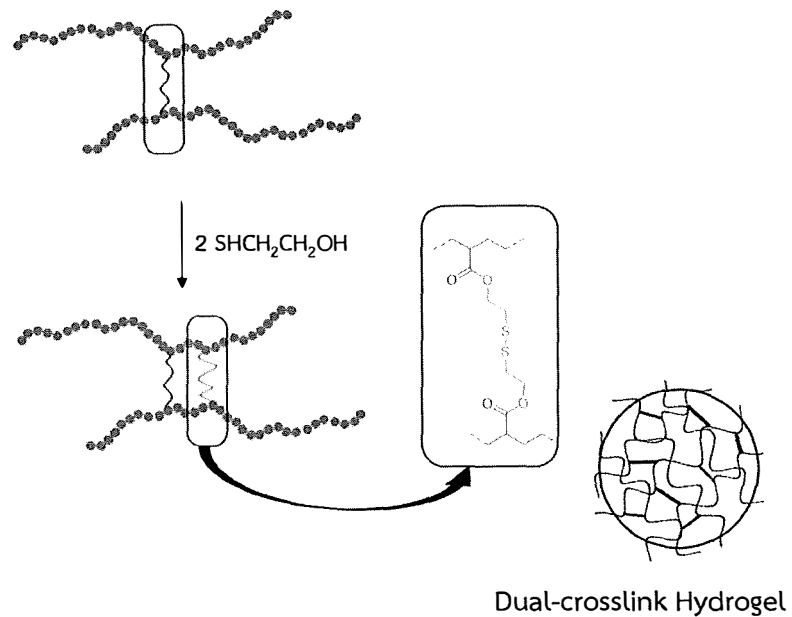
การเชื่อมขวาง (crosslinking) พอลิเมอร์ร่วมสังเคราะห์ (2 กรัม) ด้วยพอลิเอทิลีน ไกลคอล (polyethylene glycol) (2.5×10^{-4} โมล, 0.75 กรัม) ที่มีหมู่อะมิโน (amino group) ($\text{H}_2\text{N-PEG-NH}_2$) เป็นหมู่ปลาย (รูปที่ 3.2) หลังจากนั้นไฮโดรเจลสังเคราะห์จากการล้างด้วยน้ำเป็นเวลา 12 ชั่วโมง (เปลี่ยนน้ำทุก 2 ชั่วโมง)



รูปที่ 3.2 การเชื่อมขวางด้วยพอลิเอทิลีน ไกลคอล (polyethylene glycol)

3.3.3 การดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของหมู่คาร์บอกซิลิก และการเกิดพันธะไดซัลไฟด์

การดัดแปลงโครงสร้างทางเคมี (chemical modification) ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ร่วม (2 กรัม) ที่มีหมู่คาร์บอกซิลิก (carboxylic group) (-COOH) ด้วยปฏิกิริยา conjugation กับ 2-เมอร์แคปโตเอทานอล (2-mercaptoethanol) (2.5×10^{-2} โมล, 1.95 กรัม) โดยการใช้ 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) (2.5×10^{-2} โมล, 3.88 กรัม) ร่วมกับ *N*-hydroxysuccinimide (NHS) (2.5×10^{-2} โมล, 2.88 กรัม) ในการเชื่อมต่อ และให้ความร้อนจนเกิดเป็นพันธะไดซัลไฟด์ (disulfide linkage) ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ 2 สาย (รูปที่ 3.3) หลังจากนั้นไฮโดรเจลสังเคราะห์จากการล้างด้วยน้ำเป็นเวลา 12 ชั่วโมง (เปลี่ยนน้ำทุก 2 ชั่วโมง)

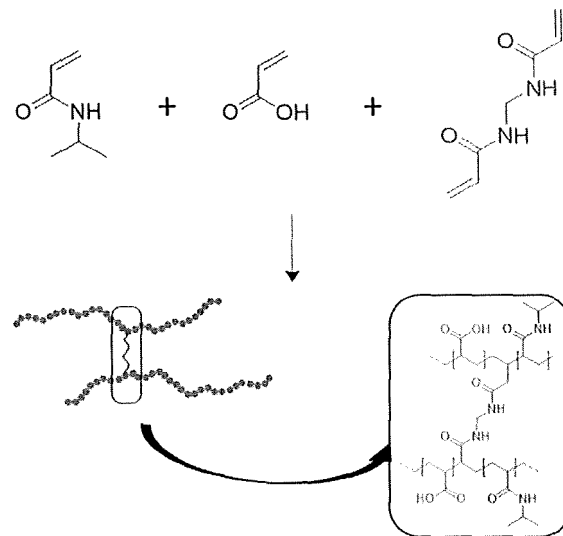


รูปที่ 3.3 การดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของหมู่คาร์บอกซิลิก และการเกิดพันธะไดซัลไฟด์

3.4 การสังเคราะห์ไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดยเอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์

3.4.1 การขึ้นรูปไฮโดรเจลพอลิเมอร์ร่วม (copolymeric hydrogel) ด้วยสารเชื่อมขวาง

การขึ้นรูปไฮโดรเจลพอลิเมอร์ร่วมระหว่างเอ็น-ไอโซพโรพิลอะคริลาไมด์ (0.02 โมล, 2.26 กรัม) และกรดอะคริลิก (0.02 โมล, 1.37 มิลลิลิตร) ผ่านการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ สามารถทำได้โดยใช้เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (*N,N'*-methylenebisacrylamide; MBA) (2×10^{-4} โมล, 0.033 กรัม, 0.5 โมล% ของ AA) ในน้ำ 2 มิลลิลิตร โดยใช้เอ็น,เอ็น',เอ็น',เอ็น'-เตตระเมทิลเอทิลีนไดเอมีน (*N,N,N,N'*-tetramethylethylenediamine; TEMED) (0.1 โมล% ของ AA) และ โพแทสเซียม เพอซัลเฟต (potassium persulfate; KPS) (1 โมล% ของ AA) หลังจากการผสมสารให้เข้ากัน เทของเหลวลงในหลอดพลาสติก จากนั้นจุ่มหลอดพลาสติกลงในน้ำร้อน 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นไฮโดรเจลสังเคราะห์จากการล้างด้วยน้ำเป็นเวลา 12 ชั่วโมง (เปลี่ยนน้ำทุก 2 ชั่วโมง) (รูปที่ 3.4)



รูปที่ 3.4 การขึ้นรูปไฮโดรเจลพอลิเมอร์ร่วมด้วยสารเชื่อมขวาง

3.4.2 การดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของหมู่คาร์บอกซิลิก และการเกิดพันธะไดซัลไฟด์

การดัดแปลงโครงสร้างทางเคมี (chemical modification) ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ร่วม (2 กรัม) ที่หมู่คาร์บอกซิลิก (carboxylic group) (-COOH) เพื่อให้ได้หมู่เมอแคปโต (mercapto group) เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ปลายของแขนงข้าง (side chain) ด้วยปฏิกิริยา conjugation กับ 2-เมอแคปโตเอทานอล (2-mercaptoethanol) (2.5×10^{-2} โมล, 1.95 กรัม) โดยการใช้ 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) (2.5×10^{-2} โมล, 3.88 กรัม) ร่วมกับ *N*-hydroxysuccinimide (NHS) (2.5×10^{-2} โมล, 2.88 กรัม) ในการเชื่อมต่อ และให้ความร้อน

3.5 การพิสูจน์ทราบทางโครงสร้างของไฮโดรเจล

การพิสูจน์ทราบทางโครงสร้างของไฮโดรเจล ดำเนินการโดยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) และ Nuclear Magnetic Resonance (NMR) ทั้งนี้ ความสามารถในการตอบสนองของไฮโดรเจล ต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปนั้น ขึ้นอยู่กับปริมาณของเอ็น-ไอโซพโรพิลอะคริลาไมด์และกรดอะคริลิกที่มีการปรับเปลี่ยนปริมาณในการสังเคราะห์ ดังนั้นจึงต้องมีการหาปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้โดยการไตเตรตย้อนกลับ (back titration) ของกรดไฮโดรคลอริก (HCl) กับ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลิกในโครงสร้างของไฮโดรเจล

3.6 การหาปริมาณการเชื่อมขวาง (crosslink density) และความสามารถในการอุ้มน้ำของวัสดุ

การหาปริมาณการเชื่อมขวางของไฮโดรเจล สามารถทำได้ 2 วิธี ดังนี้

3.6.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)

การวิเคราะห์องค์ประกอบ และปริมาณการเชื่อมขวางของไฮโดรเจล สามารถทำได้โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Q50 Thermogravimetric analyzer ภายใต้สถานะไนโตรเจน ที่อุณหภูมิระหว่าง 30 องศาเซลเซียส ถึง 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ซึ่งก่อนการวิเคราะห์ ไฮโดรเจลจะขึ้นรูปด้วยการ freeze-dried เพื่อให้ตัวอย่างแห้ง

3.6.2 การหาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกภายในโครงสร้างไฮโดรเจล

การเชื่อมขวางของไฮโดรเจล สามารถคำนวณได้จากปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิกก่อนและหลังการเชื่อมขวาง อันเนื่องมาจากปฏิกิริยา conjugation ของหมู่คาร์บอกซิลิก ทำให้ได้หมู่เมอแคปโต (mercapto group) เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ปลายของแขนงข้าง (side chain) และให้ความร้อนจนเกิดเป็นพันธะไดซัลไฟด์ (disulfide linkage) การหาปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก สามารถวิเคราะห์ได้โดยการไตเตรตย้อนกลับ (back titration) ของกรดไฮโดรคลอริก (HCl) กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลิกในโครงสร้างของไฮโดรเจล

3.6.3 การศึกษาความสามารถในการอ้วนน้ำของไฮโดรเจล

ไฮโดรเจลพอลิเมอร์รวม จะขึ้นรูปเป็นทรงกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร และความสูง 10 มิลลิเมตร การศึกษาความสามารถในการอ้วนน้ำของไฮโดรเจล สามารถทำได้โดยการจุ่มไฮโดรเจลลงในน้ำ ทั้งนี้จะมีการบันทึกน้ำหนักแห้ง และน้ำหนักเปียกตามระยะเวลาต่างๆ จนกระทั่งน้ำหนักคงที่ โดยความสามารถในการอ้วนน้ำ (%swelling) สามารถคำนวณได้จากสมการ (1)

$$\text{swelling (\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

3.6.4 การศึกษาจลนศาสตร์ของการอ้วนน้ำของไฮโดรเจล

การศึกษาจลนศาสตร์ของการอ้วนน้ำของไฮโดรเจล สามารถทำได้หลายวิธี ซึ่งสมการอันดับที่สอง (second order equation) เป็นวิธีการศึกษาจลนศาสตร์ที่ง่าย ดังสมการ (2)

$$\frac{ds}{dt} = k_{2,S}(S - S_t)^2 \quad (2)$$

ซึ่งจากสมการ $k_{2,S}$ คือ อัตราคงที่ของการอุ้มน้ำ S คือ ความสามารถในการอุ้มน้ำที่สมดุล โดยความสามารถในการอุ้มน้ำเท่ากับ 0 ($S = 0$) ณ เวลาเริ่มต้น ($t = 0$) และ ณ เวลา $t = t$ นั้น ความสามารถในการอุ้มน้ำจะกำหนดให้เป็น S_t โดยเป็นไปตามสมการที่ (3)

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad (3)$$

ตัวแปรจากสมการข้างต้น A คือ ส่วนกลับของอัตราการอุ้มน้ำเริ่มต้น (r_0) หรือ $1/k_{2,S}S^2$ และ B แทนส่วนกลับของความสามารถในการอุ้มน้ำที่สมดุล

ทั้งนี้เพื่อตรวจสอบว่าสมการอันดับที่สอง (second order equation) นั้น สามารถเข้ากับไฮโดรเจลในงานวิจัยนั้น จึงมีการเขียนกราฟระหว่าง t/S และ t เพื่อคำนวณและเปรียบเทียบค่าทางจลนศาสตร์ของการอุ้มน้ำของไฮโดรเจล

3.7 การศึกษาการย่อยสลายของวัสดุและสมบัติความเสถียรทางความร้อน

การศึกษาการย่อยสลายของวัสดุและสมบัติความเสถียรทางความร้อนของไฮโดรเจล สามารถทำได้โดย

3.7.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

สมบัติทางความร้อนถูกวัดด้วยเครื่อง differential scanning calorimetry ยี่ห้อ DSC 200 F3 Maia ที่อุณหภูมิระหว่าง 25 องศาเซลเซียส ถึง 100 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 2 องศาเซลเซียสต่อนาที ซึ่งไฮโดรเจลที่ทำการวิเคราะห์นั้น จะอุ้มน้ำเต็มที่ (fully-swollen) โดยบรรจุอยู่ใน DSC pan ที่มีการเจาะรู และอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลง thermogram จะระบุให้เป็นอุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบต่ำสุด (Lower critical solution temperature; LCST)

3.7.2 Thermogravimetric Analysis (TGA)

การวิเคราะห์องค์ประกอบ การศึกษาการย่อยสลายของวัสดุและสมบัติความเสถียรทางความร้อนของสาร สามารถทำได้โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Q50 Thermogravimetric analyzer ภายใต้สภาวะไนโตรเจน ที่อุณหภูมิระหว่าง 30 องศาเซลเซียส ถึง 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ซึ่งก่อนการวิเคราะห์ ไฮโดรเจลจะขึ้นรูปด้วยการ freeze-dried เพื่อให้ตัวอย่างแห้ง

3.8 การทดสอบการนำไปใช้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจล ในระดับห้องปฏิบัติการ

การทดสอบการนำไปใช้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจล สามารถทำได้โดย

3.8.1 การตอบสนองของวัสดุต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป

ไฮโดรเจลพอลิเมอร์รวม จะขึ้นรูปเป็นทรงกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร และความสูง 10 มิลลิเมตร การศึกษาการตอบสนองของไฮโดรเจลต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปนั้น สามารถทำได้โดยการจุ่มไฮโดรเจลลงในน้ำ ทั้งนี้จะมีการบันทึกน้ำหนักแห้ง และน้ำหนักเปียกตามระยะเวลาต่างๆ ที่อุณหภูมิต่างๆ จนกระทั่งน้ำหนักคงที่ โดยจะรายงานในรูปของความสามารถในการอ้วนน้ำ (%swelling)

3.8.2 การศึกษาความสามารถในการกักเก็บและปลดปล่อยน้ำ

ไฮโดรเจลพอลิเมอร์รวม จะขึ้นรูปเป็นทรงกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร และความสูง 10 มิลลิเมตร การศึกษาความสามารถในการกักเก็บและปลดปล่อยน้ำนั้น สามารถทำได้โดยการตรวจสอบน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่ออยู่ภายในสภาวะจำลองสิ่งแวดล้อมที่อุณหภูมิต่างๆ โดยจะรายงานในรูปของความสามารถในการอ้วนน้ำ (%swelling) และปริมาณน้ำที่คงเหลือภายในโครงสร้าง เมื่อเทียบกับปริมาณน้ำในขณะที่ยังไม่อ้วนน้ำด้วยน้ำ ดังสมการ (4) และ (5)

$$\text{น้ำหนักของน้ำภายในโครงสร้าง } (W_{\text{water}}) = W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}} \quad (4)$$

$$\text{ปริมาณน้ำ } (\%) = \frac{W_{\text{water},t}}{W_{\text{water},0}} \times 100 \quad (5)$$

บทที่ 4 ผลการวิจัย

4.1 การทำสารบริสุทธิ์ (chemical purification)

เมื่อกรดอะคริลิก (acrylic acid; AA) ได้ถูกผ่านกระบวนการทำบริสุทธิ์โดยการกลั่นภายใต้สุญญากาศ (vacuum distillation) เอ็น-ไอโซพโรพิลอะคริลาไมด์ (*N*-isopropylacrylamide, NIPAM) และเอไอบีเอ็น (azobisisobutyronitrile หรือ 2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN) ได้ผ่านกระบวนการทำบริสุทธิ์โดยการตกผลึกซ้ำ (recrystallization) ในเอ็น-เฮกเซน (n-hexane) และเมทานอล (methanol) ตามลำดับแล้ว ค่า chemical shift จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR (ดังระดับด้านล่าง) ยืนยันว่าเป็นสารที่มีความบริสุทธิ์สำหรับการดำเนินการสังเคราะห์ต่อไป

$^1\text{H-NMR}$ ของ NIPAM (δ , ppm, 500 Hz, $\text{DMSO-}d_6$): 8.12-7.81 (-NH, 1H), 6.25-6.10 (=CH, 1H), 6.11-5.96 (=CH, 1H), 5.63-5.43 (=CH, 1H), 3.97-3.76 (C-CH, 1H), and 1.24-0.92 (-CH, 6H)

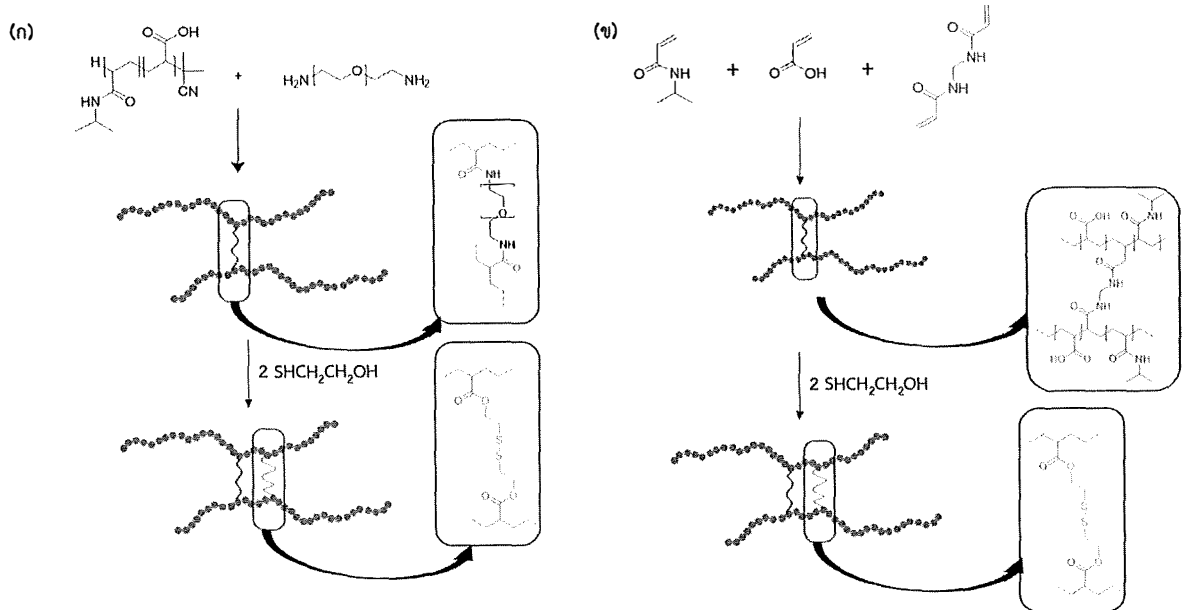
$^1\text{H-NMR}$ ของ AA (δ , ppm, 500 Hz, $\text{DMSO-}d_6$): 12.69-12.25 (COOH, 1H), 6.31-6.19 (=CH, 1H), 6.13-6.01 (=CH, 1H), and 5.91-5.79 (=CH, 1H)

4.2 การสังเคราะห์และการพิสูจน์ทราบโครงสร้างทางเคมีของไฮโดรเจล

เพื่อให้ได้ไฮโดรเจลที่มีสมบัติพิเศษในการตอบสนองต่อการกระตุ้นภายนอกตามที่ต้องการ งานวิจัยจึงได้ออกแบบและสังเคราะห์เพื่อเป็นการเปรียบเทียบและเป็นทางเลือกไว้ 2 แบบ กล่าวคือ ไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดยพอลิเอทิลีน ไกลคอล (แผนภาพที่ 4.1ก) และไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดยเอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (แผนภาพที่ 4.1ข) โดยมีรายละเอียดของการสังเคราะห์ดังนี้

4.2.1 การสังเคราะห์และการพิสูจน์ทราบทางโครงสร้างของไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดยพอลิเอทิลีน ไกลคอล
ไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดยพอลิเอทิลีน ไกลคอล เป็นไฮโดรเจลที่ได้จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ระหว่าง PNIPAM และ PAA แบบสุ่ม (random copolymerization) และเชื่อมขวางด้วยไดอะมิโนพอลิเอทิลีน ไกลคอล (polyethylene glycol) ซึ่งมีหมู่อะมิโน (amino group) ($\text{H}_2\text{N-PEG-NH}_2$) เป็นหมู่ปลาย โดยหมู่อะมิโน (amino group) เมื่อทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลิก (carboxylic group) ของกรดอะคริลิกแล้วจะทำให้ได้ไฮโดรเจลซึ่งสามารถเห็นได้ว่าเป็นเจลก้อน bulk gel จากนั้นเจลได้ถูกปรับหมู่โครงสร้างจากหมู่คาร์บอกซิลิกให้เป็นหมู่ไทออลผ่านปฏิกิริยา conjugation กับ 2-เมอแคปโตเอทา

นอล (2-mercaptoethanol) โดยใช้ EDC และ NHS แล้วจึงให้ความร้อนจนเกิดเป็นพันธะไดซัลไฟด์ ซึ่ง สามารถยืนยันโครงสร้างได้ด้วยสเปกตรัมของ FTIR



แผนภาพที่ 4.1 การสังเคราะห์ไฮโดรเจล (ก) ไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดยพอลิเอทิลีน ไกลคอล และ (ข) ไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดยเอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลอะไมด์

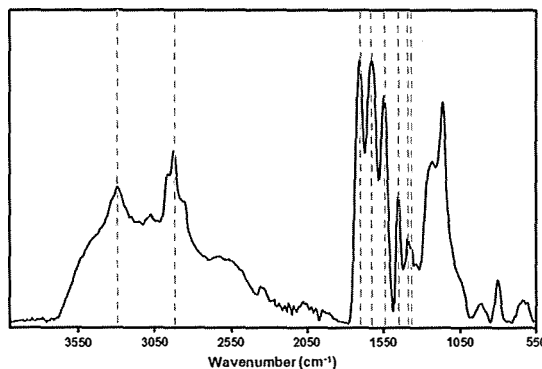
FTIR (cm^{-1}): 2928 (C-H), 1727 (C=O of ester), 1695 (C=O of carboxyl group), 1620 (C=O of amide II), 1553 (N-H of amide II), 1388 (C-H, methyl group of PNIPAM), and 1366 (C-H, methyl group of PNIPAM)

แม้ว่าสเปกตรัม FTIR จะสามารถยืนยันโครงสร้างของไฮโดรเจลที่สังเคราะห์ได้ แต่ไฮโดรเจลนั้นเกิดจากการเชื่อมขวางด้วย PEG ผ่านปฏิกิริยา conjugation ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่อัตราการเกิดน้อยและควบคุมยาก อีกทั้งไฮโดรเจลดังกล่าว ยังมีความสามารถในการกักเก็บน้ำต่ำ แดกหักง่าย และไม่สามารถทำให้อยู่ในรูปร่างที่ต้องการได้ ผู้วิจัยจึงได้ทำการเปลี่ยนวิธีการเชื่อมขวางเพื่อให้เกิดไฮโดรเจลด้วยเอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลอะไมด์ (*N,N'*-methylenebisacrylamide; MBA) ทั้งนี้ยังคงตัดแปลงโครงสร้างเคมีเพื่อให้ได้หมู่ไทออล แล้วจึงให้ความร้อนเพื่อให้เกิดพันธะไดซัลไฟด์ ซึ่งวิธีการสังเคราะห์ดังกล่าว มีความง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยา ลดขั้นตอนของการสังเคราะห์ อีกทั้งยังสามารถควบคุม และศึกษาผลของปริมาณองค์ประกอบแต่ละส่วน ที่มีต่อความแข็งแรง ความสามารถในการกักเก็บและปลดปล่อยน้ำอีกด้วย ดังแสดงในแผนภาพที่ 4.1

4.2.2 การสังเคราะห์และการพิสูจน์ทราบทางโครงสร้างของไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดยเอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์

ไฮโดรเจลเชื่อมขวางโดยเอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (ไฮโดรเจล PAA-PNIPAM) เป็นไฮโดรเจลที่มาจาก การเชื่อมขวางระหว่าง NIPAM และ PAA โดยมี MBA เป็นสารเชื่อมขวาง (crosslinker) TEMED เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา (reaction accelerator) และ KPS เป็น ตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiator) จนเกิดเป็นก้อนไฮโดรเจล (bulk gel) จากนั้นมีการ ดัดแปลงหมู่โครงสร้างจากหมู่คาร์บอกซิลิกให้เป็นหมู่ไทออลผ่านปฏิกิริยา conjugation กับ 2-เมอแคปโทเอทานอล โดยใช้ EDC และ NHS แล้วจึงให้ความร้อนจนเกิดเป็นพันธะไดซัลไฟด์ ซึ่งการพิสูจน์ทราบทางโครงสร้างนั้น สามารถยืนยัน โครงสร้างได้ด้วยสเปกตรัมของ FTIR

FTIR (cm^{-1}): 3299 (N-H), 2931 (C-H), 1709 (C=O of carboxyl group), 1625 (C=O of amide II), 1546 (N-H of amide II), 1454 (COO of carboxyl group), 1390 (C-H, methyl group of PNIPAM), and 1366 (C-H, methyl group of PNIPAM) (รูปที่ 4.1)



รูปที่ 4.1 สเปกตรัม FTIR ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM

ผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์ไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ในสัดส่วนโมล PAA และ PNIPAM ในปริมาณต่างๆ เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการบวมน้ำ ความสามารถในการกักเก็บน้ำ และความสามารถในการตอบสนอง ต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปของไฮโดรเจล โดยปริมาณ PAA ต่อ PNIPAM ในงานวิจัยมีดังนี้ 10:0 9:1 8:2 7:3 6:4 5:5 4:6 3:7 2:8 1:9 และ 0:10 ตามลำดับ ทั้งนี้หลังจากการสังเคราะห์ไฮโดรเจลดังกล่าว พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณสัดส่วนของ PNIPAM ขึ้น ตั้งแต่ สูตร 4:6 จนถึง 0:10 นั้น ไฮโดรเจลไม่สามารถขึ้นรูปได้ ดังนั้นทางคณะผู้วิจัย จึงได้เลือกสูตรไฮโดรเจล ที่มีสัดส่วน PAA ต่อ PNIPAM เป็นจำนวน 5 สูตร ได้แก่ 10:0 9:1 8:2 7:3 6:4 และ 5:5 เพื่อทำการทดลองต่อไป ทั้งนี้เพื่อ พิสูจน์ทราบทางโครงสร้างและปริมาณของหมู่ไทออล จึงได้มีการศึกษาปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิกก่อนปฏิกิริยา conjugation ด้วยวิธีการไตเตรตย้อนกลับ (back titration) (ตารางที่ 4.1) ผลการทดลอง แสดงว่า ในขั้นตอนการขึ้นรูป

ไฮโดรเจลด้วยสารเชื่อมขวาง MBA นั้น ร้อยละของหมู่คาร์บอกซิลิกในโครงสร้างไฮโดรเจลที่คำนวณได้มาจากวิธีการไตเตรตย้อนกลับนั้น มีค่าใกล้เคียงกับสัดส่วนโมล PAA ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

เนื่องจากการพิสูจน์ทราบทางโครงสร้างของหมู่ไทออล (thiol) (S-H) ที่ตั้งอยู่ในช่วง 2590-2560 เซนติเมตร⁻¹ (S-H stretch) และ 700-550 เซนติเมตร⁻¹ (C-S stretch) เป็นสัญญาณของพีคที่อ่อนในสเปกตรัมของ FTIR²⁶ ดังนั้นจึงทำการศึกษาการเชื่อมขวางด้วยพันธะไดซัลไฟด์ทางอ้อม โดยการศึกษาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกก่อนและหลังปฏิกิริยา conjugation ให้เป็นหมู่ไทออลด้วยวิธีการไตเตรตย้อนกลับ เพื่อคำนวณหาปริมาณหมู่ไทออลภายในโครงสร้างของไฮโดรเจลดังในตารางที่ 4.1 ผลการทดลอง แสดงว่า เมื่อนำไฮโดรเจลทั้ง 5 สูตรมาทำปฏิกิริยาควบ (conjugation) กับ 2-เมอแคปโตเอทานอล ปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิกในโครงสร้างไฮโดรเจล PAA-PNIPAM นั้น มีปริมาณลดลง เนื่องมาจากการที่ 2-เมอแคปโตเอทานอล ทำปฏิกิริยา conjugation กับหมู่คาร์บอกซิลิกในโครงสร้างนั้น เกิดขึ้นน้อยลง เมื่อปริมาณสัดส่วนโมล PAA ลดลง สังเกตได้จากปริมาณของหมู่ไทออล (โมล/1 กรัมไฮโดรเจลแห้ง) ที่เกิดจากปฏิกิริยาลดลงตามลำดับ จากผลการทดลองดังกล่าว ทำให้เราสรุปได้ว่า ปฏิกิริยา conjugation ทำให้เกิดหมู่ไทออล (S-H) เป็นหมู่ปลายของโครงสร้างไฮโดรเจล และเมื่อให้ความร้อนที่ 90 องศาเซลเซียส จะเกิดการเชื่อมขวางด้วยพันธะไดซัลไฟด์ในโครงสร้างไฮโดรเจล PAA-PNIPAM

ตารางที่ 4.1 ค่าปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิก และหมู่ไทออลของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาโดยวิธีการไตเตรตย้อนกลับ

ไฮโดรเจล PAA- PNIPAM	สัดส่วนโมลใน ปฏิกิริยา (mol)		ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิก ก่อนปฏิกิริยา conjugation ¹		ปริมาณหมู่คาร์บอก ซิลิก หลังปฏิกิริยา conjugation ¹ (%)	ปริมาณหมู่ ไทออล ¹ (10 ⁻³ mol/g)
	PAA	PNIPAM	(10 ⁻³ mol/g)	(%)		
10 : 0	10	0	4.72 ± 0.39	100.00 ± 0.00	88.56 ± 0.10	0.54 ± 0.08
9 : 1	9	1	4.22 ± 0.32	89.96 ± 1.36	78.60 ± 2.83	0.51 ± 0.09
8 : 2	8	2	3.64 ± 0.49	77.11 ± 1.33	66.94 ± 2.23	0.48 ± 0.14
7 : 3	7	3	2.91 ± 0.55	61.65 ± 1.79	52.76 ± 1.94	0.42 ± 0.10
6 : 4	6	4	2.35 ± 0.24	49.86 ± 3.49	42.54 ± 3.21	0.34 ± 0.11
5 : 5	5	5	1.95 ± 0.45	41.31 ± 4.85	35.40 ± 4.89	0.28 ± 0.04

¹ ค่าเฉลี่ย ± ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่สูตรต่างๆ (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)

²⁶ Artel, V., Cohen, R., Aped, I., Ronen, M., Gerber, D. and Sukenik, C.N. 2013. Controlled Formation of Thiol and Disulfide Interfaces. Langmir. 29: 191-198.

นอกจากนี้ การศึกษาการเชื่อมขวางด้วยพันธะไดซัลไฟด์ทางอ้อม สามารถทำได้โดย การศึกษาเสถียรภาพความร้อน (thermal stability) และปริมาณเถ้า (char yield) ด้วยเทคนิค thermogravimetric analysis (TGA) ตารางที่ 4.2 ชี้ให้เห็นว่า หลังปฏิกิริยา conjugation และให้ความร้อนจนเกิดเป็นพันธะไดซัลไฟด์แล้ว ไฮโดรเจลทั้ง 5 สูตร มีปริมาณเถ้าเพิ่มสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อเทียบกับก่อนปฏิกิริยา กล่าวคือ ปริมาณการเชื่อมขวางได้ส่งผลโดยตรงกับเสถียรภาพความร้อนและปริมาณเถ้าของไฮโดรเจล หากปริมาณการเชื่อมขวางเพิ่มสูงขึ้น ปริมาณเถ้าจะเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน^{27,28,29} ดังนั้นจากผลการทดลองดังกล่าว จึงทำให้เราสรุปได้ว่า ภายในโครงสร้างของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM มีการเชื่อมขวางแบบพันธะไดซัลไฟด์ (disulfide linkage) ทั้งนี้ Bennour และ Louzri³⁰ (2014) ได้ทำการสังเคราะห์ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ร่วมระหว่าง เอ็น,เอ็น-ไดเมทิลอะคริลาไมด์ (N,N-dimethylacrylamide; DMA) และกรดมาลิก (maleic acid) ผ่านกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอนุโมลอิสระ โดยมี MBA เป็นสารเชื่อมขวาง และได้แสดงให้เห็นว่า เมื่อปรับเปลี่ยนปริมาณของสารเชื่อมขวางให้เพิ่มขึ้น ปริมาณเถ้าจะเพิ่มสูงขึ้น เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของเสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability)

ตารางที่ 4.2 ค่าปริมาณเถ้าของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยา โดยวิธีการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

ไฮโดรเจล PAA-PNIPAM	ปริมาณเถ้า ¹ (%)	
	ก่อนปฏิกิริยา conjugation	หลังปฏิกิริยา conjugation และให้ความร้อน
10 : 0	15.34 ± 0.13	20.38 ± 1.45
9 : 1	12.94 ± 0.54	17.59 ± 2.49
8 : 2	11.83 ± 0.47	15.84 ± 1.93
7 : 3	11.32 ± 0.76	14.98 ± 2.76
6 : 4	9.94 ± 0.56	11.49 ± 1.58
5 : 5	9.03 ± 0.64	9.02 ± 1.38

¹ ค่าเฉลี่ย ± ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่สูตรต่างๆ (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)

²⁷ Levchik, G.F., Si, K., Levchik, S.V., Camino, G. and Wilkie, C.A. 1999. The correlation between cross-linking and thermal stability: Cross-linked polystyrenes and polymethacrylates. *Polymer Degradation and Stability*. 65(3): 395-403.

²⁸ Li, A., Liu, R. and Wang, A. 2005. Preparation of starch-graft-poly(acrylamide)/attapulgit superabsorbent composite. *Journal of Applied Polymer Science*. 98(3): 1351-1357.

²⁹ Ebadi, S.V., Fakhrali, A., Ranaei-Siadat, S.O., Gharehaghaji, A.A., Mazinani, S., Dinari, M. and Harati, J. 2015. Immobilization of acetylcholinesterase on electrospun poly(acrylic acid)/multi-walled carbon nanotube nanofibrous membranes. *RSC Advances*. 5: 42572.

³⁰ Bennour, S. and Louzri, F. 2014. Study of Swelling Properties and Thermal Behavior of Poly(N,N-Dimethylacrylamide-co-Maleic Acid) Based Hydrogels. *Advances in Chemistry*. 147398: 10 Pages.

4.3 ความสามารถในการบวมน้ำของไฮโดรเจล

4.3.1 การศึกษาความสามารถในการบวมน้ำของไฮโดรเจล

หมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ (hydrophilic group) เช่น หมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl, -OH) หมู่คาร์บอกซิล (carboxyl, -COOH) หมู่เอไมด์ (amide, -NH₂)³¹ เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ทำให้เกิดแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waal's force) และพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) ระหว่างไฮโดรเจล และโมเลกุลของน้ำ³² ซึ่งจะส่งผลต่อความสามารถในการบวมน้ำและกักเก็บน้ำของไฮโดรเจล³³ ดังนั้นการศึกษาปริมาณสัดส่วนโมลของ PAA และ PNIPAM ในโครงสร้างของไฮโดรเจล อันเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการบวมน้ำ และความสามารถในการกักเก็บน้ำของไฮโดรเจลจึงเป็นประเด็นสำคัญ ในที่นี้ คณะวิจัยได้ทำการทดลองจุ่มไฮโดรเจลแห้ง (dried hydrogel) ในน้ำ และจดค่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของไฮโดรเจลที่เวลาต่างๆ แล้วคำนวณความสามารถในการบวมน้ำของไฮโดรเจล (%swelling) ไฮโดรเจล PAA-PNIPAM นั้น ด้วยสัดส่วนโมลของ PAA เป็นส่วนใหญ่ของโครงสร้างไฮโดรเจล ทั้งนี้ PAA เป็นหนึ่งในพอลิเมอร์ดูดน้ำที่ยืดหยุ่นที่เปราะบางถึงความสามารถในการบวมน้ำที่สูง³⁴ ความเป็นพิษต่ำ และเข้ากันได้กับสิ่งแวดล้อม³⁵ ในปัจจุบัน มีการนำไฮโดรเจลดูดน้ำที่ยืดหยุ่นที่มี PAA เป็นส่วนประกอบ มาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายในหลากหลายด้าน เช่น การเกษตรกรรม

³¹ Ma, Z., Gao, C., Gong, Y., and Shen, J. 2003. Chondrocyte behaviors on poly-L-lactic acid (PLLA) membranes containing hydroxyl, amide or carboxyl groups. *Biomaterials*. 24: 3725-3730.

³² Zhang, M., Cheng, Z., Zhao, T., Liu, M., Hu, M., and Li, J. 2014. Synthesis, Characterization, and Swelling Behaviors of Salt-Sensitive Maize Bran-Poly(acrylic acid) Superabsorbent Hydrogel. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 62: 8867-8874.

³³ Kim, S., Lee, K., and Cha, C. 2016. Refined control of thermoresponsive swelling/deswelling and drug release properties of poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogels using hydrophilic polymer crosslinkers. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. 27(17): 1698-1711.

³⁴ Witono, J. R., Noordergraaf, I., Heeres, H. J. and Janssen, L.P.B.M. 2014. Water absorption, retention and the swelling characteristics of cassava starch grafted with polyacrylic acid. *Carbohydrate polymers*. 103: 325-332.

³⁵ Zhang, M., Cheng, Z., Zhao, T., Liu, M., Hu, M., and Li, J. 2014. Synthesis, Characterization, and Swelling Behaviors of Salt-Sensitive Maize Bran-Poly(acrylic acid) Superabsorbent Hydrogel. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 62: 8867-8874.

(agriculture)^{36,37,38,39} การแพทย์ (biomedical application)^{40,41,42} เซ็นเซอร์ (sensor)^{43,44} เป็นต้น ทั้งนี้มีการศึกษาการดัดแปร (modification) และการเพิ่มเติม (addition) สมบัติการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิเข้าไปในโครงสร้างของไฮโดรเจล เพื่อให้สามารถควบคุมการปลดปล่อยและดูดซับโมเลกุลต่างๆ ของไฮโดรเจลในสภาวะแวดล้อม สภาวะที่ต้องการ

Martinez และคณะ⁴⁵ (2018) ได้ทำการศึกษาความสามารถในการดูดซึมของไฮโดรเจลเชื่อมขวาง PNIPAM ในสารละลายต่างๆ พบว่า ไฮโดรเจลดังกล่าวสามารถดูดซึมได้ตั้งแต่ สารละลายมีขี้วัว (เช่น โพลูอิน ฯลฯ) สารละลายอินทรีย์ และน้ำได้อย่างดี

รูปที่ 4.2 แสดงกราฟระหว่างความสามารถในการบวมน้ำ หรือ อุ่มน้ำของไฮโดรเจล และร้อยละของหมู่คาร์บอกซิลิก ที่แสดงถึงปริมาณของ PAA ในโครงสร้าง ทั้งนี้ความสามารถในการบวมน้ำของไฮโดรเจลเพิ่มขึ้น เมื่อสัดส่วนโมลของ PAA เพิ่มขึ้น เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำที่เพิ่มขึ้นภายในโครงสร้างของไฮโดรเจล นอกจากนี้ PNIPAM เป็นพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการบวมน้ำจากการที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำอยู่ภายในโครงสร้าง⁴⁶ อย่างไรก็ตาม PAA นั้นมีความสามารถในการบวมน้ำมากกว่า PNIPAM

³⁶ Guilherme, M.R., Reis, A.V., Takahashi, S.H., Rubira, A.F., Feitosa, J.P. and Muniz, E.C. 2005. Synthesis of a novel superabsorbent hydrogel by copolymerization of acrylamide and cashew gum modified with glycidyl methacrylate. *Carbohydrate Polymers*. 61(4): 464-471.

³⁷ Liang, R., Yuan, H., Xi, G. and Zhou, Q. 2009. Synthesis of wheat straw-g-poly(acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it. *Carbohydrate Polymers*. 77(2): 181-187.

³⁸ Rashidzadeh, A., Olad, A., Salari, D. and Reyhanitabar, A. 2014. On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on sodium alginate-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide)/clinoptilolite and its application as slow release fertilizer. *Journal of Polymer Research*. 21(2): 344.

³⁹ Teodorescu, M., Lungu, A. and Stanescu, P.O. 2009. Preparation and properties of novel slow-release NPK agrochemical formulations based on poly (acrylic acid) hydrogels and liquid fertilizers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48(14): 6527-6534.

⁴⁰ Amin, M. C. I. M., Ahmad, N., Halib, N. and Ahmad, I. 2012. Synthesis and characterization of thermo-and pH-responsive bacterial cellulose/acrylic acid hydrogels for drug delivery. *Carbohydrate Polymers*. 88(2): 465-473.

⁴¹ Pourjavadi, A., Barzegar, S. and Zeidabadi, F. 2007. Synthesis and properties of biodegradable hydrogels of K-carrageenan grafted acrylic acid-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid as candidates for drug delivery systems. *Reactive and functional Polymers*. 67(7): 644-654.

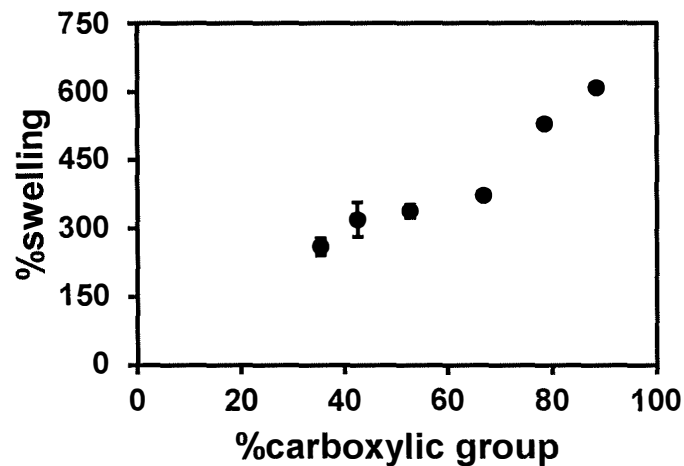
⁴² Qiu, Y. and Park, K. 2001. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 53: 321-339.

⁴³ Gerlach, G., Guenther, M., Sorber, J., Suchanek, G., Arndt, K.F. and Richter, A. 2005. Chemical and pH sensors based on the swelling behavior of hydrogels. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 111: 555-561.

⁴⁴ Yang, M., Liu, C., Li, Z., Gao, G. and Liu, F. 2010. Temperature-responsive properties of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrophobic association hydrogels with high mechanical strength. *Macromolecules*. 43(24): 10645-10651.

⁴⁵ Martinez, M.V., Molina, M. and Barbero, C.A. 2018. Poly(N-isopropylacrylamide) Cross-linked Gels as Intrinsic Amphiphilic Materials: Swelling Properties Used to Build Novel Interphases. *The Journal of Physical Chemistry B*. 122(38): 9038-9048.

⁴⁶ Burmistrova, A., Richter, M., Eisele, M., Üzüüm, C., and Klitzing, R. 2011. The Effect of Co-Monomer Content on the Swelling/Shrinking and Mechanical Behaviour of Individually Adsorbed PNIPAM Microgel Particles. *Polymers*. 3: 1575-1590.



รูปที่ 4.2 การบวมน้ำของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)

4.3.2 การศึกษาจลนศาสตร์ของการบวมน้ำของไฮโดรเจล

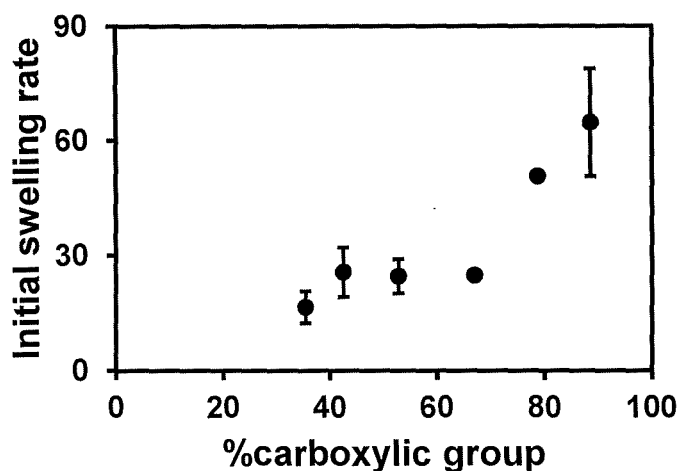
สมการอันดับที่สอง (second order equation) เป็นการศึกษาจลนศาสตร์ของการบวมน้ำของไฮโดรเจลที่ง่าย และสามารถหาพารามิเตอร์ได้หลายพารามิเตอร์ ได้แก่ อัตราการบวมน้ำเริ่มต้น (initial swelling rate) อัตราการบวมน้ำคงที่ (swelling rate constant) และความสามารถในการบวมน้ำที่จุดสมดุล (equilibrium swelling) โดยใช้ความสามารถในการบวมน้ำ (S) ที่เวลา (t) ต่างๆ ในการคำนวณ และเขียนกราฟระหว่าง t/S และ t ซึ่งจะให้กราฟเส้นตรงที่มีจุดตัดแกนตั้ง (y-intercept) มีค่าเท่ากับส่วนกลับของอัตราการบวมน้ำเริ่มต้น (r_0) และความชัน (slope) เท่ากับส่วนกลับของความสามารถในการบวมน้ำที่จุดสมดุล ทั้งนี้ อัตราการบวมน้ำคงที่ ($k_{2,S}$) หาได้จากสมการ $r_0 = 1/k_{2,S}S^2$ นั้นเอง⁴⁷

ทั้งนี้ การพิสูจน์ว่าสมการอันดับที่สองของจลนศาสตร์สามารถใช้ได้กับไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ในงานวิจัยนี้ ทำได้โดยการเปรียบเทียบระหว่างความสามารถในการบวมน้ำที่จุดสมดุลที่ได้จากการคำนวณและการทดลอง

รูปที่ 4.3 และ 4.4 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการบวมน้ำเริ่มต้น (initial swelling rate) และอัตราการบวมน้ำคงที่ (swelling rate constant) ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ตามลำดับ และปริมาณของ PAA ซึ่งแทนด้วยร้อยละหมู่คาร์บอกซิลิกภายในโครงสร้าง ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่า อัตราการบวมน้ำเริ่มต้นและคงที่นั้น จะมี

⁴⁷ Kundakci, S., Üzümlü, Ö.B., and Karadağ, E. 2008. Swelling and dye sorption studies of acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels. *Reactive & Functional Polymers*. 68: 458-473.

ค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ PAA ภายในโครงสร้างไฮโดรเจลเพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำของ PAA นั้นเอง^{48,49}



รูปที่ 4.3 อัตราการบวมน้ำเริ่มต้น (initial swelling rate) ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)

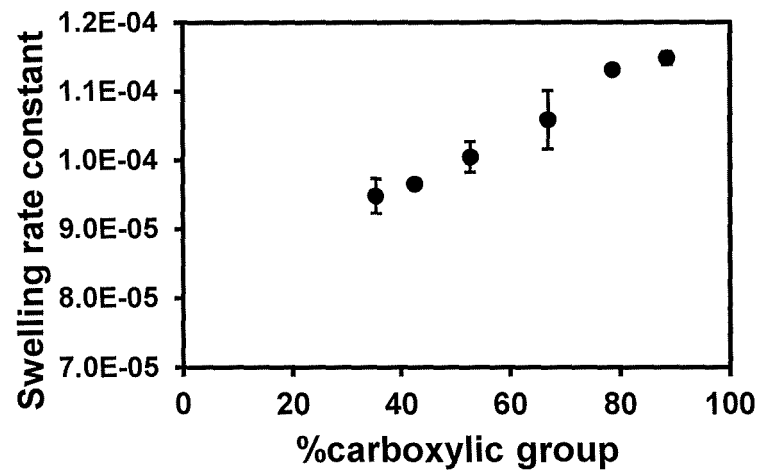
Ghorbanloo และ Heidary⁵⁰ (2016) ได้ทำการสังเคราะห์ และการศึกษาสมบัติของไฮโดรเจล PAA ที่มีความสามารถในการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงความเป็นกรดต่าง และความสามารถในการบวมน้ำสูง เพื่อใช้ในการควบคุมการนำส่งยา พบว่า ไฮโดรเจล PAA นั้นสามารถสังเคราะห์ได้โดยการใช้ MBA เป็นสารเชื่อมขวาง ซึ่งไฮโดรเจลที่สังเคราะห์ได้นั้น มีความสามารถในการบวมน้ำสูง และสามารถนำส่งยา รวมถึงการปลดปล่อยยาในสภาวะที่ต้องการ

เมื่อเปรียบเทียบค่าความสามารถในการบวมน้ำที่จุดสมดุลจากการคำนวณและการทดลอง ดังรูปที่ 4.5 ทำให้เราพบว่า ค่าความสามารถในการบวมน้ำที่จุดสมดุลจากการคำนวณและการทดลองนั้น มีค่าใกล้เคียงกันอย่างมีนัยสำคัญ จึงสามารถสรุปได้ว่า สมการอันดับที่สองสามารถใช้ในการคำนวณพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM

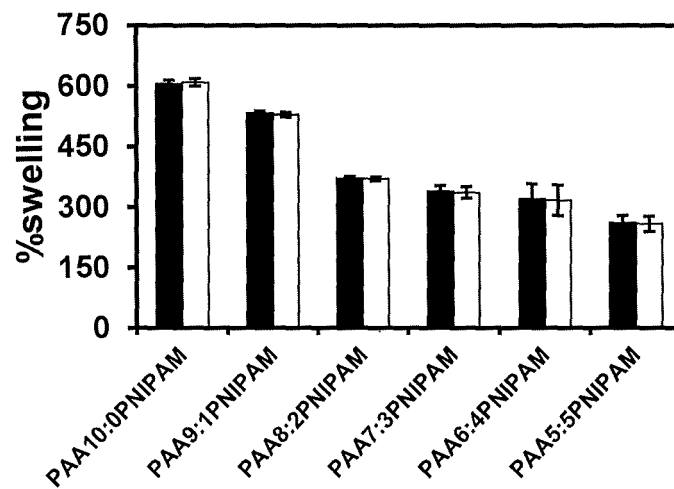
⁴⁸ Ma, Z., Gao, C., Gong, Y., and Shen, J. 2003. Chondrocyte behaviors on poly-L-lactic acid (PLLA) membranes containing hydroxyl, amide or carboxyl groups. *Biomaterials*. 24: 3725-3730.

⁴⁹ Witono, J. R., Noordergraaf, I., Heeres, H. J. and Janssen, L.P.B.M. 2014. Water absorption, retention and the swelling characteristics of cassava starch grafted with polyacrylic acid. *Carbohydrate polymers*. 103: 325-332.

⁵⁰ Ghorbanloo, M. and Heydari, A. 2017. pH Sensitive Hydrogel Based Acrylic Acid for Controlled Drug Release. *Physical Chemistry Research*. 5(1): 185-193.



รูปที่ 4.4 อัตราการบวมน้ำค้างที่ (swelling rate constant) ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)



รูปที่ 4.5 ความสามารถในการบวมน้ำของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM จาก (■) การคำนวณ และ (□) การทดลอง ที่สูตรต่างๆ โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)

4.3.3 การศึกษาการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

PNIPAM เป็นพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ซึ่งอุณหภูมิวิกฤติของสารละลายแบบต่ำสุด (lower critical solution temperature; LCST) ของ PNIPAM นั้น มีค่าประมาณ 32 องศาเซลเซียส^{51,52} อย่างไรก็ตาม ค่า LCST นี้ จะแตกต่างกันไปโดยขึ้นกับโครงสร้างของพอลิเมอร์ เช่น การเป็นโคพอลิเมอร์ (copolymer) การกราฟท์ (graft)

สำหรับงานวิจัยนี้ โครงสร้างของ PNIPAM มีการเชื่อมต่อกับ PAA ดังนั้นจึงจำเป็นต้องศึกษาการตอบสนองการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ซึ่งสามารถทำได้โดยการจุ่มไฮโดรเจลแห้ง (dried hydrogel) ในน้ำที่มีอุณหภูมิต่างๆ (1) อุณหภูมิห้อง 25 องศาเซลเซียส (2) อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส (สูงกว่า LCST) และ (3) อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส (ต่ำกว่า LCST) และจดค่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของไฮโดรเจลที่เวลาต่างๆ แล้วนำมาคำนวณเป็นความสามารถในการบวมน้ำของไฮโดรเจล (%swelling) ไฮโดรเจล PAA-PNIPAM รวมถึงการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ต่างๆ ได้แก่ อัตราการบวมน้ำเริ่มต้น (initial swelling rate) อัตราการบวมน้ำคงที่ (swelling rate constant) และความสามารถในการบวมน้ำที่จุดสมดุล (equilibrium swelling)

ผลการศึกษาได้ถูกนำมาประมวลเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของหมู่คาร์บอกซิลิก ที่แสดงถึงปริมาณของ PAA ในโครงสร้าง (แกน x) โดยมีแกน y เป็นค่าความสามารถในการบวมน้ำที่จุดสมดุล (%swelling) (รูปที่ 4.6) อัตราการบวมน้ำเริ่มต้น (initial swelling rate) (รูปที่ 4.7) และอัตราการบวมน้ำคงที่ (swelling rate constant) (รูปที่ 4.8) ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM

สำหรับไฮโดรเจล PAA (ซึ่งไม่มี PNIPAM อยู่ภายในโครงสร้าง) นั้น ค่าความสามารถในการบวมน้ำ อัตราการบวมน้ำเริ่มต้น และอัตราการบวมน้ำคงที่ เกี่ยวข้องกับอุณหพลศาสตร์ หรือ เทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic)⁵³ โดยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพลังงานภายใน (internal energy) และเอนโทรปี (entropy) ของไฮโดรเจล PAA จะเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของอันดับของการเคลื่อนที่ (degree of movement) และเพิ่มปริมาณโมเลกุลน้ำเข้าไปอยู่ภายในโครงสร้างไฮโดรเจลได้อย่างรวดเร็ว ดังนั้นค่าความสามารถในการบวมน้ำ อัตราการบวมน้ำเริ่มต้น และอัตราการบวมน้ำคงที่ จะมีค่าสูงกว่าสถานะที่อุณหภูมิต่ำ

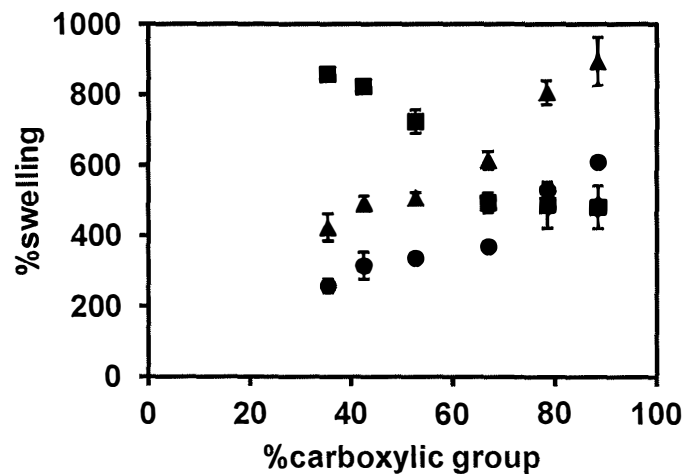
สำหรับไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ณ อุณหภูมิสูงกว่า LSCT (50 องศาเซลเซียส) PNIPAM จะหดตัวเนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic interaction) ระหว่างหมู่ไอโซพโรพิล (isopropyl group)

⁵¹ Shieh, Y.T., Lin, P.Y., Chen, T. and Kuo, S.W. 2016. Temperature-, pH- and CO₂-sensitive poly(*N*-isopropylacryl amide-co-acrylic acid) copolymers with high glass transition temperatures. *Polymers*. 8: 434.

⁵² Ward, M.A. and Georgiou, T.K. 2014. Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications. *Polymers*. 3: 1215-1242.

⁵³ Saeed, A.M. 2013. Temperature effect on swelling properties of commercial polyacrylic acid hydrogel beads. *International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research*. 1(12): 1614-1627.

และโซ่หลักของ PNIPAM หรือ การรวมตัวภายในและระหว่างโมเลกุล (intra- and inter- molecular aggregation)⁵⁴ ซึ่งโมเลกุลของ PNIPAM ที่อุณหภูมิสูง จะเป็นโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำ ดังนั้นเมื่อสัดส่วนโมล PNIPAM เพิ่มขึ้น (สัดส่วนโมลของ PAA ภายในโครงสร้างลดลง) ค่าความสามารถในการบวมน้ำ อัตราการบวมน้ำเริ่มต้น และอัตราการบวมน้ำคงที่ จะมีค่าลดลง



รูปที่ 4.6 อัตราการบวมน้ำของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ ณ อุณหภูมิการทดลอง (●) อุณหภูมิห้อง (▲) อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และ (■) อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)

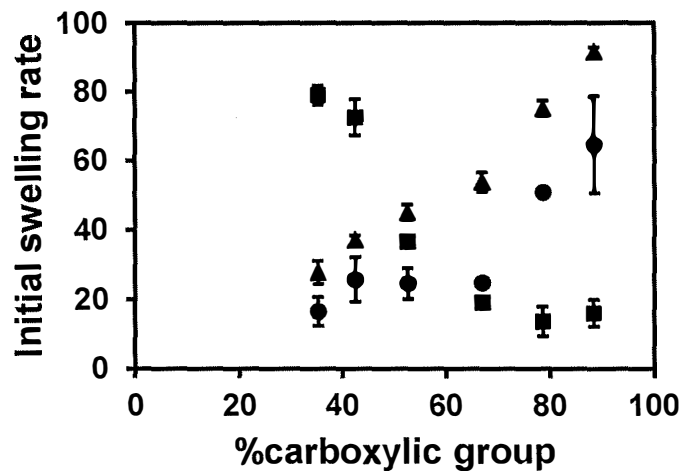
ในทางกลับกัน ไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ณ อุณหภูมิต่ำกว่า LCST (10 องศาเซลเซียส) PNIPAM จะขยายตัวออก เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลน้ำ และหมู่เอไมด์ของ PNIPAM ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ (hydrophilic)⁵⁵ ทำให้โมเลกุลน้ำเข้าไปอยู่ภายในโครงสร้างไฮโดรเจลได้มากขึ้น ดังนั้นเมื่อสัดส่วนโมล PNIPAM เพิ่มขึ้น (สัดส่วนโมลของ PAA ลดลง) ค่าความสามารถในการบวมน้ำ อัตราการบวมน้ำเริ่มต้น และอัตราการบวมน้ำคงที่ จะมีค่าเพิ่มขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบไฮโดรเจล PAA และ PAA-PNIPAM แล้ว ความสามารถในการดูดน้ำ จะมีความแตกต่างกันในเชิงพฤติกรรม เมื่ออยู่ภายใต้อุณหภูมิที่แตกต่างกัน กล่าวคือ ณ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ไฮโดรเจล PAA จะมี

⁵⁴ Jain, K., Vedarajan, R., Watanabe, M., and Matsumi, N. 2015. Tunable LCST behavior of poly(*N*-isopropylacrylamide/ionic liquid) copolymers. *Polymer Chemistry*. 6: 6819-6825.

⁵⁵ Jain, K., Vedarajan, R., Watanabe, M., and Matsumi, N. 2015. Tunable LCST behavior of poly(*N*-isopropylacrylamide/ionic liquid) copolymers. *Polymer Chemistry*. 6: 6819-6825.

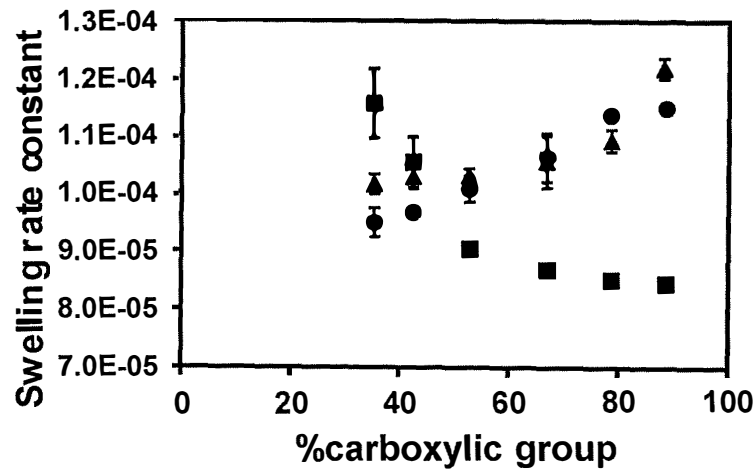
ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของการดูดน้ำ มากกว่า ไฮโดรเจล PAA-PNIPAM และในทางกลับกัน ณ อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส ไฮโดรเจล PAA จะมีค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของการดูดน้ำ น้อยกว่า ไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ทั้งนี้ความแตกต่างในเชิงพฤติกรรมของไฮโดรเจลดังกล่าว เกิดจากพลังงานภายใน (internal energy) เอนโทรปี (entropy)⁵⁶ และแรงดึงดูดหรือพันธะระหว่างโมเลกุลน้ำกับโมเลกุลของ PNIPAM⁵⁷ นั่นเอง



รูปที่ 4.7 อัตราการบวมน้ำเริ่มต้น (initial swelling rate) ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ ณ อุณหภูมิการทดลอง (●) อุณหภูมิห้อง (▲) อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และ (■) อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)

⁵⁶ Saeed, A.M. 2013. Temperature effect on swelling properties of commercial polyacrylic acid hydrogel beads. *International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research*. 1(12): 1614-1627.

⁵⁷ Liu, Y., Tas, S., Zhang, K., de Vos, W.M., Ma, J. and Vancso, G.V. 2018. Thermoresponsive Membranes from Electrospun Mats with Switchable Wettability for Efficient Oil/Water Separations. *Macromolecules*. 51: 8435-8442.



รูปที่ 4.8 อัตราการบวมน้ำคงที่ (swelling rate constant) ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ ณ อุณหภูมิการทดลอง (●) อุณหภูมิห้อง (▲) อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และ (■) อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)

นอกจากนี้ค่าความสามารถในการบวมน้ำ ณ จุดสมดุลที่ได้มาจากการคำนวณสมการอันดับที่สองของจลนศาสตร์ และการทดลอง มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ทั้งที่อุณหภูมิ 10 และ 50 องศาเซลเซียส หรือที่อุณหภูมิต่ำ และสูงกว่า LCST ตามลำดับ จึงสามารถสรุปได้ว่า สมการอันดับที่สองสามารถใช้ในการคำนวณพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ได้ทั้งการทดลอง ณ (1) อุณหภูมิห้อง 25 องศาเซลเซียส (2) อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส (สูงกว่า LCST) และ (3) อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส (ต่ำกว่า LCST)

4.4 การศึกษาอุณหภูมิกวิกฤติของสารละลายแบบต่ำสุดของไฮโดรเจล

PNIPAM เป็นพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิกวิกฤติของสารละลายแบบต่ำสุด (lower critical solution temperature; LCST) มีค่าเท่ากับ 32 องศาเซลเซียส^{58,59} จึงทำให้ PNIPAM มีความสามารถในการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (conformation) และสภาพผสมเข้ากันได้ (miscibility)⁶⁰ ซึ่งส่งผลโดยตรงกับกลไกการกัก

⁵⁸ Shieh, Y.T., Lin, P.Y., Chen, T. and Kuo, S.W. 2016. Temperature-, pH- and CO₂-sensitive poly(*N*-isopropylacryl amide-co-acrylic acid) copolymers with high glass transition temperatures. *Polymers*. 8: 434.

⁵⁹ Ward, M.A. and Georgiou, T.K. 2014. Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications. *Polymers*. 3: 1215-1242.

⁶⁰ Yamauchi, H. and Maeda, Y. 2007. LCST and UCST Behavior of Poly(*N*-isopropylacrylamide) in DMSO/Water Mixed Solvents Studied by IR and Micro-Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*. 111(45): 12964-12968.

เก็บและปลดปล่อยน้ำ⁶¹ ของไฮโดรเจล จึงมีการศึกษา LCST ของวัสดุ ซึ่งสามารถทำได้ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC)^{62,63} โดย DSC จะใช้ในการศึกษาเสถียรภาพความร้อน (thermal stability) และความจุความร้อน (heat capacity) กล่าวคือ หากโมเลกุลมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง จะมีการเปลี่ยนแปลงเสถียรภาพความร้อน (thermal stability)⁶⁴ และการไหลของความร้อน (heat flow) ของเทอร์โมแกรม DSC (DSC thermogram)⁶⁵ ซึ่งจะสามารถระบุอุณหภูมิ LCST ได้ ณ จุดที่การไหลของความร้อนที่เปลี่ยนแปลงกะทันหัน (drop of heat flow)

ปัจจัยที่มีผลต่อ LCST เช่น สเตอริโอเคมี (stereochemistry)⁶⁶ พอลิเมอร์ร่วม (copolymer)⁶⁷ ส่วนประกอบของโครงสร้าง^{68,69} เป็นต้น ตารางที่ 4.3 แสดงค่า LCST ของไฮโดรเจลแต่ละชนิด ซึ่งไฮโดรเจล PAA (หรือ PAA-PNIPAM 10:0) นั้น ไม่ปรากฏค่า LCST เนื่องจาก PAA ไม่มีพฤติกรรมตอบสนองต่ออุณหภูมิ อย่างไรก็ตาม ไฮโดรเจล PAA-PNIPAM นั้น เราสามารถหาค่า LCST ได้ โดยเมื่อสัดส่วนโมลของ PNIPAM เพิ่มขึ้น อุณหภูมิ LCST จะลดลง โดยเป็นผลจากปริมาณของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลน้ำและหมู่เอไมด์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้เอื้อต่อการเกิดพันธะไฮโดรเจน นอกจากนี้ พอลิเมอร์ร่วมระหว่าง PAA และ PNIPAM เช่น พอลิเมอร์ร่วมแบบต่อกิ่ง (grafting copolymer) พอลิเมอร์ร่วมแบบกลุ่ม (block copolymer) ฯลฯ จะมีค่า LCST สูงกว่า PNIPAM^{70,71} (LCST ของ PNIPAM มีค่าเท่ากับ 32 องศาเซลเซียส)

⁶¹ Xu, X. and Bai, B. 2017. A Near-Infrared and Temperature-Responsive Pesticide Release Platform through Core-Shell Polydopamine@PNIPAm. *Nanocomposites*. 9(7): 6424-6432.

⁶² Kawasaki, H., Sasaki, S., and Maeda, H. 1998. Effects of the Gel Size on the Volume Phase Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) Gels: A Calorimetric Study. *Langmuir*. 14(4): 773-776.

⁶³ Mao, H., Li, C., Zhang, Y., Bergbreiter, D.E., and Cremer, P. 2003. Measuring LCSTs by Novel Temperature Gradient Methods: Evidence for Intermolecular Interactions in Mixed Polymer Solutions. *Journal of the American Chemical Society*. 125(10): 2850-2851.

⁶⁴ Ormategui, N., Zhang, S., Loinaz, I., Brydson, R., Nelson, A., and Vakurov, A. 2012. Interaction of poly(N-isopropylacrylamide) (pNIPAM) based nanoparticles and their linear polymer precursor with phospholipid membrane models. *Bioelectrochemistry*. 87: 211-219.

⁶⁵ Zarzyka, I., Di Lorenzo, M.L., and Pyda, M. 2014. Phase Diagrams of Smart Copolymers Poly(N-isopropylacrylamide and Poly(sodium acrylate). *Scientific World Journal*. 2014: 8 pages.

⁶⁶ Oliveira, T. E. d., Mukherji, D., Kremer, K. and Netz, P. A. 2017. Effects of stereochemistry and copolymerization on the LCST of PNIPAm. *The Journal of Chemical Physics*. 146(3): 034904.

⁶⁷ Oliveira, T. E. d., Mukherji, D., Kremer, K. and Netz, P. A. 2017. Effects of stereochemistry and copolymerization on the LCST of PNIPAm. *The Journal of Chemical Physics*. 146(3): 034904.

⁶⁸ DeBord, J.D. and Lyon, L.A. 2003. Synthesis and Characterization of pH-Responsive Copolymer Microgels with Tunable Volume Phase Transition Temperatures. *Langmuir*. 19(18): 7662-7664.

⁶⁹ Wang, L., Wu, Y., Men, Y., Shen, J., and Liu, Z. 2015. Thermal-sensitive Starch-g-PNIPAM prepared by Cu(0) catalyzed SET-LRP at molecular level. *RSC Advances*. 5: 70758.

⁷⁰ DeBord, J.D. and Lyon, L.A. 2003. Synthesis and Characterization of pH-Responsive Copolymer Microgels with Tunable Volume Phase Transition Temperatures. *Langmuir*. 19(18): 7662-7664.

⁷¹ Zhang, J. and Peppas, N.A. 2000. Synthesis and Characterization of pH- and Temperature-Sensitive Poly(methacrylic acid)/Poly(N-isopropylacrylamide) Interpenetrating Polymeric Networks. *Macromolecules*. 33(1): 102-107.

ตารางที่ 4.3 ค่าอุณหภูมิวิกฤตของสารละลายแบบต่ำสุด (Lower Critical Solution Temperature; LCST) ของไฮโดรเจล PAA-PNIPAM

ไฮโดรเจล PAA-PNIPAM	LCST
10 : 0	N/A
9 : 1	56.12
8 : 2	54.37
7 : 3	48.34
6 : 4	42.92
5 : 5	40.24

4.5 การทดสอบการนำไปใช้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจลในระดับห้องปฏิบัติการ

4.5.1 การศึกษาความสามารถในตอบสนองของวัสดุต่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป

PNIPAM เป็นพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการตอบสนองต่อการเปลี่ยนอุณหภูมิ โดยการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและโครงสร้าง⁷² โดยมี LCST เท่ากับ 32 องศาเซลเซียส⁷³ ซึ่งส่งผลโดยตรงกับกลไกการกักเก็บและปลดปล่อยน้ำ⁷⁴ ของไฮโดรเจล จึงทำการศึกษาศักยภาพในการบวมตัวของไฮโดรเจลเมื่ออุณหภูมิมีการเปลี่ยนแปลง โดยเทียบกับค่าความสามารถในการบวมที่จุดสมดุล ณ อุณหภูมิห้อง (25 องศาเซลเซียส) ทั้งนี้มีการจำลองสภาวะการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ 10 และ 50 องศาเซลเซียส (ต่ำและสูงกว่า LCST ตามลำดับ) รวมถึงการคำนวณค่าความสามารถในการบวมและส่วนต่างของค่าความสามารถในการบวม ณ อุณหภูมิการทดลองต่างๆ เทียบกับอุณหภูมิห้อง ดังกราฟในรูปที่ 4.9

ผลการทดลองได้ชี้บ่งว่า ณ อุณหภูมิสูงกว่า LCST PNIPAM ส่วนของ PNIPAM จะหดตัว เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำ ได้แก่ หมู่ไอโซโพรพิล (isopropyl group) และโซ่หลักของ PNIPAM หรือ การรวมตัวภายในและระหว่างโมเลกุล⁷⁵ ซึ่งอาจส่งผลให้ไฮโดรเจลปลดปล่อยน้ำออกจากโครงสร้าง อย่างไรก็ตาม PAA ซึ่งเป็นหมู่ที่ชอบน้ำภายในโครงสร้าง มีพลังงานภายในและเอนโทรปีเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ตามกฎทางอุณหพลศาสตร์ หรือ เทอร์

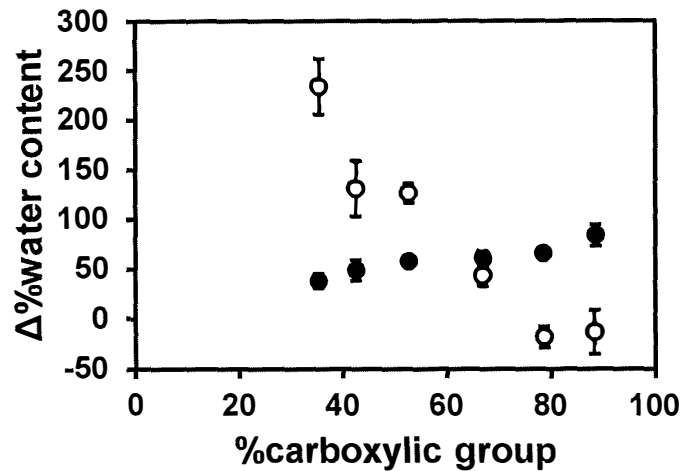
⁷² Yamauchi, H. and Maeda, Y. 2007. LCST and UCST Behavior of Poly(*N*-isopropylacrylamide) in DMSO/Water Mixed Solvents Studied by IR and Micro-Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*. 111(45): 12964-12968.

⁷³ Tsuji, S. and Kawaguchi, H. 2006. Effect of Graft Chain Length and Structure Design on Temperature-Sensitive Hairy Particles. *Macromolecules*. 39: 4338-4344.

⁷⁴ Xu, X. and Bai, B. 2017. A Near-Infrared and Temperature-Responsive Pesticide Release Platform through Core-Shell Polydopamine@PNIPAm. *Nanocomposites*. 9(7): 6424-6432.

⁷⁵ Jain, K., Vedarajan, R., Watanabe, M., and Matsumi, N. 2015 Tunable LCST behavior of poly(*N*-isopropylacrylamide/ionic liquid) copolymers. *Polymer Chemistry*. 6: 6819-6825.

โมโนนามิกส์ ทำให้อัตราการดูดซับน้ำในโครงสร้างเพิ่มขึ้น ดังนั้น ส่วนต่างของค่าร้อยละของปริมาณน้ำในโครงสร้างเพิ่มขึ้น เมื่อสัดส่วนของ PAA ภายในไฮโดรเจลเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.9 ส่วนต่างร้อยละปริมาณน้ำภายในไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการทดลองจากอุณหภูมิห้องเป็น (●) อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และ (○) อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส โดยแถบความคลาดเคลื่อนมีค่าเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ดำเนินการซ้ำ 3 ครั้ง)

ในทางกลับกัน ณ อุณหภูมิต่ำกว่า LCST PNIPAM จะขยายตัว เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลน้ำ และหมู่เอไมด์ของ PNIPAM ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ⁷⁶ ทำให้โมเลกุลน้ำเข้าไปอยู่ภายในโครงสร้างไฮโดรเจลได้มากขึ้น ดังนั้น เมื่อสัดส่วนของ PNIPAM ภายในโครงสร้างเพิ่มขึ้น (สัดส่วนของ PAA ลดลง) ส่วนต่างของค่าร้อยละของปริมาณน้ำในโครงสร้างเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ไฮโดรเจล PAA และไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีสัดส่วนโมล PNIPAM น้อย จะมีค่าส่วนต่างของค่าร้อยละของปริมาณน้ำเป็นค่าติดลบ เนื่องจากการปลดปล่อยน้ำออกจากไฮโดรเจลตามตามกฎทางอุณหพลศาสตร์

4.5.2 การศึกษาความสามารถในการกักเก็บและปลดปล่อยน้ำ

สำหรับการศึกษาความสามารถในการกักเก็บและปลดปล่อยน้ำเพื่อการนำไปใช้ทางการเกษตรกรรมของผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจล ไฮโดรเจลที่เตรียมได้นี้ได้ถูกนำไปใส่ในดิน ณ สภาวะจำลองสิ่งแวดล้อมที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งดินที่ใช้ในการทดลองนี้ จัดอยู่ในดินแบบดินร่วนปนทราย (sandy loam) โดยมีค่า %ทราย, %ดินร่วน และ %ดินเหนียว เท่ากับร้อยละ

⁷⁶ Jain, K., Vedarajan, R., Watanabe, M., and Matsumi, N. 2015 Tunable LCST behavior of poly(*N*-isopropylacrylamide/ionic liquid) copolymers. *Polymer Chemistry*. 6: 6819-6825.

ละ 72.1, 18.5 และ 9.4 ตามลำดับ รวมถึงค่าความเป็นกรดต่างของดิน (soil pH) ค่าการนำไฟฟ้าของดิน (soil electrical conductivity) อินทรีย์วัตถุ (organic matter) ฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ (available phosphorus) โพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ (exchangeable potassium) และความจุในการแลกเปลี่ยนแคตไอออน (cation exchange capacity) เท่ากับ 7.2, 1.42 dS/cm, 11.57%, 563 mg/kg, 5178 mg/kg และ 18.39 cmol/kg ตามลำดับ โดยปัจจัยที่มีผลต่อค่าความชื้นในดิน เช่น อุณหภูมิของดิน อุณหภูมิบรรยากาศ ความชื้นสัมพัทธ์ (relative humidity; RH)^{77,78} รวมไปถึงความเร็วของลม⁷⁹ จึงมีการจำลองสภาวะแวดล้อมตั้งแต่อุณหภูมิ 25 จนถึง 45 องศาเซลเซียส 45-50%RH และมีลมเล็กน้อย

รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละปริมาณน้ำที่คงเหลือภายในไฮโดรเจล PAA-PNIPAM และปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ ณ อุณหภูมิการทดลองจำลองต่างๆ จากผลการทดลอง สามารถแบ่งช่วงของอุณหภูมิออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ อุณหภูมิการทดลองที่ต่ำ และสูงกว่า LCST

สำหรับอุณหภูมิการทดลองที่ต่ำกว่า LCST (25 และ 30 องศาเซลเซียส) เมื่อสัดส่วนของ PNIPAM ภายในโครงสร้างเพิ่มขึ้น (สัดส่วนของ PAA ลดลง) ร้อยละปริมาณน้ำที่คงเหลือในโครงสร้างเพิ่มขึ้น เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลน้ำ และหมู่เอไมด์ของ PNIPAM ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ⁸⁰ ทำให้โมเลกุลน้ำเข้าไปอยู่ภายในโครงสร้างไฮโดรเจลได้มากขึ้น

ในทางกลับกันอุณหภูมิการทดลองที่สูงกว่า LCST (35 40 และ 45 องศาเซลเซียส) เมื่อสัดส่วนของ PNIPAM ภายในโครงสร้างเพิ่มขึ้น (สัดส่วนของ PAA ลดลง) ร้อยละปริมาณน้ำที่คงเหลือในโครงสร้างลดลง ซึ่งเกิดจากการหดตัวของโมเลกุลของ PNIPAM เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ระหว่างหมู่ไอโซพโรพิล และโซ่หลักของ PNIPAM ในสภาวะสูงกว่า LCST ที่เป็นสภาวะที่ไม่ชอบน้ำ ส่งผลให้เกิดการรวมตัวภายในและระหว่างโมเลกุล⁸¹ ทำให้โครงสร้างของไฮโดรเจลบีบรัดตัว และปลดปล่อยน้ำออกจากโครงสร้าง

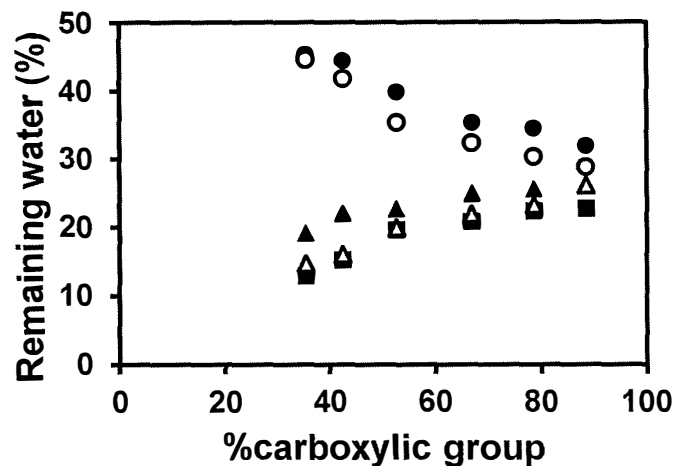
⁷⁷ Krieger, M.S., Pillar, F. and Ostrander, J.A. 2000. Effect of temperature and moisture on the degradation and sorption of florasulam and 5-hydroxyflorasulam in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48(10): 4757-4766.

⁷⁸ Davie-Martin, C. L., Hageman, K. J., Chin, Y.-P., Rougé, V. and Fujita, Y. 2015. Influence of Temperature, Relative Humidity, and Soil Properties on the Soil-Air Partitioning of Semivolatile Pesticides: Laboratory Measurements and Predictive Models. *Environmental Science & Technology*. 49(17): 10431-10439.

⁷⁹ Khandaker Iftekharul, I., Anisuzzaman, K. and Tanaz, I. 2015. Correlation between Atmospheric Temperature and Soil Temperature: A Case Study for Dhaka, Bangladesh. *Atmospheric and Climate Sciences*. 5(3): 200-208.

⁸⁰ Jain, K., Vedarajan, R., Watanabe, M., and Matsumi, N. 2015. Tunable LCST behavior of poly(N-isopropylacrylamide/ionic liquid) copolymers. *Polymer Chemistry*. 6: 6819-6825.

⁸¹ Jain, K., Vedarajan, R., Watanabe, M., and Matsumi, N. 2015 Tunable LCST behavior of poly(N-isopropylacrylamide/ionic liquid) copolymers. *Polymer Chemistry*. 6: 6819-6825.



รูปที่ 4.10 ร้อยละปริมาณน้ำที่คงเหลือภายในไฮโดรเจล PAA-PNIPAM ที่มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (%) ต่างๆ เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการทดลอง ณ อุณหภูมิ (●) 25 (○) 30 (▲) 35 (△) 40 และ (■) 45 องศาเซลเซียส

Ma และคณะ⁸² (2013) และ Xu และ Bai⁸³ (2017) ทำการกราฟ PNIPAM บนพื้นผิวโมเลกุลพอลิโดปามีน (polydopamine) ในมีโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม (core-shell structure) ซึ่งทำให้ที่อุณหภูมิสูง โมเลกุลดังกล่าว สามารถชะลอการปลดปล่อยสารกำจัดศัตรูพืช และสารอาหารของพืชสู่ดิน ในทางตรงข้ามหากเติม PNIPAM แทรกเข้าไปในโครงสร้าง จะส่งผลให้โมเลกุลปลดปล่อยน้ำออกจากโครงสร้างที่อุณหภูมิสูง⁸⁴

⁸² Ma, Z.Y., Jia, X., Zhang, G.-x., Hu, J.-m., Zhang, X.-l., Liu, Z.-y., Wang, H.-y. and Zhou, F. 2013. pH-Responsive Controlled-Release Fertilizer with Water Retention via Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylic Acid on Mussel-Inspired Initiator. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 61(23): 5474-5482.

⁸³ Xu, X. and Bai, B. 2017. A Near-Infrared and Temperature-Responsive Pesticide Release Platform through Core-Shell Polydopamine@PNIPAm. *Nanocomposites*. 9(7): 6424-6432.

⁸⁴ Xiao-Jie, J., Liang-Yin, C., Xiao-Li, Z., Lin, H., Hang, S. and Wen-Mei, C. 2006. Effects of internal microstructures of poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogels on thermo-responsive volume phase-transition and controlled-release characteristics. *Smart Materials and Structures*. 15(6): 1767.

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผล

งานวิจัยนี้ได้เสนอไฮโดรเจลจากไบจากไบโอพอลิเมอร์ที่สามารถกักเก็บน้ำเพื่อให้เกิดความชุ่มชื้นแก่ดิน โดยทำการศึกษาและสังเคราะห์ไฮโดรเจลจากโครงสร้างร่างแหพอลิเมอร์แบบร่างแหสองชั้น (dual-crosslink hydrogel) ที่มาจากพอลิเมอร์ร่วม (copolymer) ระหว่างเอ็น-ไอโซพโรพิลอะคริลาไมด์ (*N*-Isopropylacrylamide; NIPAM) และกรดอะคริลิก (acrylic acid) ซึ่ง PNIPAM เป็นพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำและมีความสามารถในการกักเก็บน้ำ อีกทั้งมีความสามารถในการตอบสนองต่ออุณหภูมิ (thermoreponsive) พอลิเมอร์ดังกล่าวมีการเชื่อมขวาง (crosslink) ด้วยพันธะทางเคมีสองชั้น ได้แก่ (1) สารเชื่อมขวาง (crosslinker) เอ็น,เอ็น'-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (*N,N'*-methylenebisacrylamide; MBA) และ (2) พันธะไดซัลไฟด์ (disulfide linkage) ที่มาจากการดัดแปลงโครงสร้างเคมี (chemical modification) ของหมู่ฟังก์ชันด้วยเมอแคปโทเอทานอล (mercaptoethanol) หลังจากการสังเคราะห์ไฮโดรเจล ทั้งนี้การมี PNIPAM อยู่ภายในโครงสร้างไฮโดรเจลดังกล่าว ส่งผลให้ไฮโดรเจลมีความสามารถในการตอบสนองต่ออุณหภูมิ โดยที่อุณหภูมิสูง PNIPAM จะหดตัว บีบรัดโครงสร้างไฮโดรเจลให้น้ำออกจากโครงสร้าง และที่อุณหภูมิต่ำ PNIPAM จะขยายตัวเพื่อดูดซับน้ำเข้าไปในโครงสร้าง นอกจากนี้ PAA เป็นพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำ จึงมีความสามารถในการกักเก็บน้ำไว้เป็นจำนวนมาก ไฮโดรเจลดังกล่าวจึงมีความสามารถในการกักเก็บน้ำ และตอบสนองต่ออุณหภูมิ รวมถึงสามารถนำไปใช้ในการเกษตรกรรมเพื่อการแก้ไขปัญหาอย่างยั่งยืนและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

5.2 ข้อเสนอแนะ

ผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจลในงานวิจัยนี้ จะเป็นนวัตกรรมการเกษตรกรรมเพื่อการแก้ไขปัญหาภัยแล้ง อย่างยั่งยืน และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในงานวิจัยขั้นต่อไป คณะวิจัยจึงเสนอว่าควรจะมีการศึกษาในภาคสนาม เพื่อการศึกษาปริมาณที่เหมาะสม รวมถึงการนำไปใช้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจลนี้กับพืชที่เป็นต้นแบบของผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรประเภทต่างๆ ต่อไป

บรรณานุกรม

- Agaba, H., Orikiriza, L.J.B., Esegu, J.F.O., Obua, J., Kabasa, J.D. and Hüttermann, A. 2010. Effects of hydrogel amendment to different soils on plant available water and survival of trees under drought conditions. *Clean – Soil, Air, Water*. 38(4): 328-335.
- Ahmed, E.M. 2015. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*. 6: 105-121.
- Akhter, J., Mahmood, K., Malik, K.A., Marden, A., Ahmad, M. and Iqbal, M.M. 2004. Effects of hydrogel amendment on water storage of sandy loam and loam soils and seedling growth of barley, wheat and chickpea. *Plant, Soil and Environment*. 50(10): 463-469.
- Amin, M. C. I. M., Ahmad, N., Halib, N. and Ahmad, I. 2012. Synthesis and characterization of thermo- and pH-responsive bacterial cellulose/acrylic acid hydrogels for drug delivery. *Carbohydrate Polymers*. 88(2): 465-473.
- Artel, V., Cohen, R., Aped, I., Ronen, M., Gerber, D. and Sukenik, C.N. 2013. Controlled Formation of Thiol and Disulfide Interfaces. *Langmir*. 29: 191-198.
- Austin, M.E. and Bondari, K. 1992. Hydrogels as a field medium amendment for Blueberry Plants. *Horticultural Science*. 27(9): 973-974.
- Bennour, S. and Louzri, F. 2014. Study of Swelling Properties and Thermal Behavior of Poly(N,N-Dimethylacrylamide-co-Maleic Acid) Based Hydrogels. *Advances in Chemistry*. 147398: 10 Pages.
- Borca, C.H. and Arango, C.A. 2016. Molecular dynamics of a water-absorbent nanoscales material based on chitosan. *Journal of Physical Chemistry*. 120: 3754-3764.
- Burmistrova, A., Richter, M., Eisele, M., Üzüüm, C., and Klitzing, R. 2011. The Effect of Co-Monomer Content on the Swelling/Shrinking and Mechanical Behaviour of Individually Adsorbed PNIPAM Microgel Particles. *Polymers*. 3: 1575-1590.
- Callaghan, T.V., Lindley, D.K., Ali, O.M., Abd El Nour, H. and Bacon, P.J. 1989. The effect of water-absorbing synthetic polymers on the stomatal conductance, growth and survival of transplanted *Eucalyptus microtheca* seedlings in the Sudan. *Journal of Applied Ecology*. 26: 663-672.
- Davie-Martin, C. L., Hageman, K. J., Chin, Y.-P., Rougé, V. and Fujita, Y. 2015. Influence of Temperature, Relative Humidity, and Soil Properties on the Soil–Air Partitioning of Semivolatile Pesticides:

- Laboratory Measurements and Predictive Models. *Environmental Science & Technology*. 49(17): 10431-10439.
- DeBord, J.D. and Lyon, L.A. 2003. Synthesis and Characterization of pH-Responsive Copolymer Microgels with Tunable Volume Phase Transition Temperatures. *Langmuir*. 19(18): 7662-7664.
- Ebadi, S.V., Fakhrali, A., Ranaei-Siadat, S.O., Gharehaghaji, A.A., Mazinani, S., Dinari, M. and Harati, J. 2015. Immobilization of acetylcholinesterase on electrospun poly(acrylic acid)/multi-walled carbon nanotube nanofibrous membranes. *RSC Advances*. 5: 42572.
- Gandhi, M.V. and Thompson, B.S. *Smart Materials and Structures*. Chapman and Hall: London, 1992.
- Garbisu, A. 2001. Phytoremediation of organic contaminants in soils. *Bioresource technology*. 79: 273-276.
- Gerlach, G., Guenther, M., Sorber, J., Suchaneck, G., Arndt, K.F. and Richter, A. 2005. Chemical and pH sensors based on the swelling behavior of hydrogels. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 111: 555-561.
- Ghorbanloo, M. and Heydari, A. 2017. pH Sensitive Hydrogel Based Acrylic Acid for Controlled Drug Release. *Physical Chemistry Research*. 5(1): 185-193.
- Grip, S., Johansson, J. and Hedhammar, M. 2009. Engineered disulfides improve mechanical properties of recombinant spider silk. *Protein Science*. 18(5): 1012-1022.
- Guilherme, M.R., Reis, A.V., Takahashi, S.H., Rubira, A.F., Feitosa, J.P. and Muniz, E.C. 2005. Synthesis of a novel superabsorbent hydrogel by copolymerization of acrylamide and cashew gum modified with glycidyl methacrylate. *Carbohydrate Polymers*. 61(4): 464-471.
- Hoffman, A. 2012. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery*. 64: 18-23.
- Hüttermann, A., Zomporodi, M. and Reise, K. 1999. Addition of hydrogels to soil for prolonging the survival of *Pinus halepensis* seedlings subjected to drought. *Soil & Tillage Research*. 50: 295-304.
- Jain, K., Vedarajan, R., Watanabe, M., and Matsumi, N. 2015. Tunable LCST behavior of poly(*N*-isopropylacrylamide/ionic liquid) copolymers. *Polymer Chemistry*. 6: 6819-6825.
- Kawaguchi, H., Fujimoto, K. and Mizuhara, Y. 1992. Hydrogel microspheres III. Temperature-dependent adsorption of proteins on poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogel microspheres. *Colloid and Polymer Science*. 270: 53-57.

- Kawasaki, H., Sasaki, S., and Maeda, H. 1998. Effects of the Gel Size on the Volume Phase Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) Gels: A Calorimetric Study. *Langmuir*. 14(4): 773-776.
- Khandaker Iftekharul, I., Anisuzzaman, K. and Tanaz, I. 2015. Correlation between Atmospheric Temperature and Soil Temperature: A Case Study for Dhaka, Bangladesh. *Atmospheric and Climate Sciences*. 5(3): 200-208.
- Kim, S., Lee, K., and Cha, C. 2016. Refined control of thermoresponsive swelling/deswelling and drug release properties of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels using hydrophilic polymer crosslinkers. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. 27(17): 1698-1711.
- Krieger, M.S., Pillar, F. and Ostrander, J.A. 2000. Effect of temperature and moisture on the degradation and sorption of florasulam and 5-hydroxyflorasulam in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48(10): 4757-4766.
- Kundakci, S., Üzümlü, Ö.B., and Karadağ, E. 2008. Swelling and dye sorption studies of acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels. *Reactive & Functional Polymers*. 68: 458-473.
- Kos, B. and Lestan, D. 2003. Influence of a biodegradable ([S,S]-EDDS) and nondegradable (EDTA) chelate and hydrogel modified soil water sorption capacity on Pb phytoextraction and leaching. *Plant and Soil*. 253: 403-411.
- Koupai, J.A., Eslamian S.S. and Kazemi, J.A. 2008. Enhancing the available water content in unsaturated soil zone using hydrogel, to improve plant growth indices. *Ecohydrology & Hydrobiology*. 8(1): 67-75.
- Levchik, G.F., Si, K., Levchik, S.V., Camino, G. and Wilkie, C.A. 1999. The correlation between cross-linking and thermal stability: Cross-linked polystyrenes and polymethacrylates. *Polymer Degradation and Stability*. 65(3): 395-403.
- Levy, L. B. and Penrod, J.D. 1989. The anatomy of an acrylic acid runaway polymerization. *Plant/Operations Progress*. 8(2): 105-108.
- Li, A., Liu, R. and Wang, A. 2005, Preparation of starch-graft-poly(acrylamide)/attapulgit superabsorbent composite. *Journal of Applied Polymer Science*. 98(3): 1351-1357.
- Liang, R., Yuan, H., Xi, G. and Zhou, Q. 2009. Synthesis of wheat straw-g-poly(acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it. *Carbohydrate Polymers*. 77(2): 181-187.

- Liu, L.S., Kost, J., Yan, F. and Spiro, R. 2012. Hydrogels from biopolymer hybrid for biomedical, food, and functional food applications. *Polymers*. 4: 997-1011.
- Liu, Y., Tas, S., Zhang, K., de Vos, W.M., Ma, J. and Vancso, G.V. 2018. Thermoresponsive Membranes from Electrospun Mats with Switchable Wettability for Efficient Oil/Water Separations. *Macromolecules*. 51: 8435-8442.
- Ma, Z.Y., Jia, X., Zhang, G.-x., Hu, J.-m., Zhang, X.-l., Liu, Z.-y., Wang, H.-y. and Zhou, F. 2013. pH-Responsive Controlled-Release Fertilizer with Water Retention via Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylic Acid on Mussel-Inspired Initiator. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 61(23): 5474-5482.
- Ma, Z., Gao, C., Gong, Y., and Shen, J. 2003. Chondrocyte behaviors on poly-L-lactic acid (PLLA) membranes containing hydroxyl, amide or carboxyl groups. *Biomaterials*. 24: 3725-3730.
- Martinez, M.V., Molina, M. and Barbero, C.A. 2018. Poly(*N*-isopropylacrylamide) Cross-linked Gels as Intrinsic Amphiphilic Materials: Swelling Properties Used to Build Novel Interphases. *The Journal of Physical Chemistry B*. 122(38): 9038-9048.
- Mao, H., Li, C., Zhang, Y., Bergbreiter, D.E., and Cremer, P. 2003. Measuring LCSTs by Novel Temperature Gradient Methods: Evidence for Intermolecular Interactions in Mixed Polymer Solutions. *Journal of the American Chemical Society*. 125(10): 2850-2851.
- Merkel, N., Kraft, R.S. and Infante, C. 2005. Phytoremediation in the tropics-influence of heavy crude oil on root morphological characteristics of graminoids. *Environmental Pollution*. 138: 86-91.
- Mori, H. and Müller, A.H.E. 2003. New polymeric architectures with (meth)acrylic acid segments. *Progress in Polymer Science*. 28: 1403-1439.
- Narjary, B., Aggarwal, P., Singh, A., Chakraborty, D. and Singh, R. 2012. Water availability in different soils in relation to hydrogel application. *Geoderma*. 187-188: 94-101.
- Oliveira, T. E. d., Mukherji, D., Kremer, K. and Netz, P. A. 2017. Effects of stereochemistry and copolymerization on the LCST of PNIPAm. *The Journal of Chemical Physics*. 146(3): 034904.
- Omidian, H. and Park, K. *Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery, Advances in Delivery Science and Technology*, Springer: New York, 2012.

- Ormategui, N., Zhang, S., Loinaz, I., Brydson, R., Nelson, A., and Vakurov, A. 2012. Interaction of poly(*N*-isopropylacrylamide) (pNIPAM) based nanoparticles and their linear polymer precursor with phospholipid membrane models. *Bioelectrochemistry*. 87: 211-219.
- Osada, Y. and De Rossi, D. E. 2013. *Polymer sensors and actuators*, Springer Science & Business Media.
- Osman, I., Seyfullah, K. and Burcu, C. 2005. The effect of PEG on the water absorption capacity and rate of superabsorbent copolymers based on acrylic acid. *International Journal of Polymeric Materials*. 54: 1001-1008.
- Peng, S., Zhou, Q., Cai, Z. and Zhang, Z. 2009. Phytoremediation of petroleum contaminated soils by *Mirabilis jalapa* L. in a greenhouse pot experiment. *Journal of Hazardous Materials*. 168: 1490-1496.
- Philippova, O.E., Hourdet, D., Audebert, R. and Khokhlov, A. 1997. pH-responsive gels of hydrophobically modified poly(acrylic acid). *Macromolecules*. 30(26): 8278-8285.
- Polymer Sensors and Actuators**. Osada, Y. and DeRossi, D.E. (Eds.), Springer: Berlin, 2000.
- Pourjavadi, A., Barzegar, S. and Zeidabadi, F. 2007. Synthesis and properties of biodegradable hydrogels of *K*-carrageenan grafted acrylic acid-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid as candidates for drug delivery systems. *Reactive and functional Polymers*. 67(7): 644-654.
- Qiu, Y. and Park, K. 2001. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 53: 321-339.
- Rashidzadeh, A., Olad, A., Salari, D. and Reyhanitabar, A. 2014. On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on sodium alginate-*g*-poly(acrylic acid-co-acrylamide) /clinoptilolite and its application as slow release fertilizer. *Journal of Polymer Research*. 21(2): 344.
- Roy, N. and Saha, N. *PVP-Based Hydrogels: Synthesis Properties and Applications*, Hydrogels, Characterization and Applications. 227-252,2012.
- Ruel-Gariépy, E. and Leroux, J.C. 2004. *In situ*-forming hydrogels-review of temperature-sensitive systems. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 58: 409-426.
- Saeed, A.M. 2013. Temperature effect on swelling properties of commercial polyacrylic acid hydrogel beads. *International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research*. 1(12): 1614-1627.

- Saruchi, Kaith, B.S., Jindal, R. and Kapur, G.S. 2013. Enzyme-based green approach for the synthesis of gum tragacanth and acrylic acid cross-linked hydrogel: its utilization in controlled fertilizer release and enhancement of water-holding capacity of soil. *Iranian Polymer Journal*. 22: 561-570.
- Schild, H.G. 1992. Poly(*N*-isopropylacrylamide): experiment, theory and application. *Progress in Polymer Science*. 17: 163-249.
- Shieh, Y.T., Lin, P.Y., Chen, T. and Kuo, S.W. 2016. Temperature-, pH- and CO₂-sensitive poly(*N*-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) copolymers with high glass transition temperatures. *Polymers*. 8: 434.
- Tauer, K., Gau, D., Schulze, S., Völkel, A. and Dimova, R. 2009. Thermal property changes of poly(*N*-isopropylacrylamide) microgel particles and block copolymers. *Colloid and Polymer Science*. 287: 299-312.
- Teodorescu, M., Lungu, A. and Stanescu, P.O. 2009. Preparation and properties of novel slow-release NPK agrochemical formulations based on poly (acrylic acid) hydrogels and liquid fertilizers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48(14): 6527-6534.
- Tsuji, S. and Kawaguchi, H. 2006. Effect of Graft Chain Length and Structure Design on Temperature-Sensitive Hairy Particles. *Macromolecules*. 39: 4338-4344.
- Yu, Y. and Ikeda, T. 2005. Photodeformable polymers: A new kind of promising smart material for micro- and nano-applications. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 206: 1705-1708.
- Wang, L., Wu, Y., Men, Y., Shen, J., and Liu, Z. 2015. Thermal-sensitive Starch-*g*-PNIPAM prepared by Cu(0) catalyzed SET-LRP at molecular level. *RSC Advances*. 5: 70758.
- Ward, M.A. and Georgiou, T.K. 2014. Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications. *Polymers*. 3: 1215-1242.
- Wattie, B., Dumont, M.J. and Lefsrund, M. 2016. Synthesis and properties of feather keratin-based superabsorbent hydrogels. *Waste Biomass Valorization*. 1-10.
- Witono, J. R., Noordergraaf, I., Heeres, H. J. and Janssen, L.P.B.M. 2014. Water absorption, retention and the swelling characteristics of cassava starch grafted with polyacrylic acid. *Carbohydrate polymers*. 103: 325-332.
- Woodhouse, J. and Johnson, M. S. 1991. Effect of superabsorbent polymers on survival and growth of crop seedlings. *Agricultural Water Management*. 20: 63-70.

- Xiao-Jie, J., Liang-Yin, C., Xiao-Li, Z., Lin, H., Hang, S. and Wen-Mei, C. 2006. Effects of internal microstructures of poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogels on thermo-responsive volume phase-transition and controlled-release characteristics. **Smart Materials and Structures**. 15(6): 1767.
- Xu, X. and Bai, B. 2017. A Near-Infrared and Temperature-Responsive Pesticide Release Platform through Core-Shell Polydopamine@PNIPAm. **Nanocomposites**. 9(7): 6424-6432.
- Yamauchi, H. and Maeda, Y. 2007. LCST and UCST Behavior of Poly(*N*-isopropylacrylamide) in DMSO/Water Mixed Solvents Studied by IR and Micro-Raman Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**. 111(45): 12964-12968.
- Yang, M., Liu, C., Li, Z., Gao, G. and Liu, F. 2010. Temperature-responsive properties of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrophobic association hydrogels with high mechanical strength. **Macromolecules**. 43(24): 10645-10651.
- Zarzyka, I., Di Lorenzo, M.L., and Pyda, M. 2014. Phase Diagrams of Smart Copolymers Poly(*N*-isopropylacrylamide and Poly(sodium acrylate). **Scientific World Journal**. 2014: 8 pages.
- Zhang, J. and Peppas, N.A. 2000. Synthesis and Characterization of pH- and Temperature-Sensitive Poly(methacrylic acid)/Poly(*N*-isopropylacrylamide) Interpenetrating Polymeric Networks. **Macromolecules**. 33(1): 102-107.
- Zhang, M., Cheng, Z., Zhao, T., Liu, M., Hu, M., and Li, J. 2014. Synthesis, Characterization, and Swelling Behaviors of Salt-Sensitive Maize Bran-Poly(acrylic acid) Superabsorbent Hydrogel. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 62: 8867-8874.
- Zohuriaan-Mehr, M.J. and Kabiri, K. 2008. Superabsorbent polymer materials: a review. **Iranian Polymer Journal**. 17(6): 451.
- Zustiak, S.P. and Leach, J.B. 2010. Hydrophilicity degradable poly(ethylene glycol) hydrogel scaffolds with tunable degradation and mechanical properties. **Biomacromolecules**. 11(5): 1348-1357.
- คณะกรรมการจัดทำพจนานุกรมศัพท์ปิโตรเคมีและพอลิเมอร์. พจนานุกรมศัพท์พอลิเมอร์ ฉบับราชบัณฑิตยสถาน. บริษัท แปลนปริทัศน์ จำกัด: กรุงเทพมหานคร, 2551.