2. ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

1) พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (suspension polymerization)

เป็นเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ทำให้มอนอเมอร์กระจายเป็นหยด (droplet) ในตัวกลาง ของปฏิกิริยาซึ่งไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกับมอนอเมอร์ โดยปกติแล้วจะใช้น้ำ มอนอเมอร์จะถูกทำให้อยู่ในลักษณะเป็นหยดและกระจายอยู่ในน้ำ โดยการปั่นกวนอย่างรวดเร็วด้วยใบพัด (mechanical stirrer) ตลอดเวลา และมีการใช้สารช่วยให้เกิดการแขวนลอย (stabilizer) ของหยดมอนอเมอร์ เพื่อช่วยในการป้องกันไม่ให้มอนอเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันเป็นหยดใหญ่ สารตั้งต้นของปฏิกิริยาประกอบด้วย 2 วัฏภาค (phase) คือ

<u>วัฏภาคน้ำ</u> (aqueous phase) ประกอบด้วย

- น้ำ เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาและทำหน้าที่ถ่ายเทความร้อนที่เกิดขึ้น
- สารช่วยให้เกิดการแขวนลอย (stabilizer) ของหยดมอนอเมอร์

<u>วัฏภาคมอนอเมอร์</u> (monomer phase) ประกอบด้วย

- มอนอเมอร์
- ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ที่สามารถแตกตัวเมื่อได้รับความร้อนและเกิดเป็นแรดิคัลอิสระ (free radical)
- สารทำให้เกิดการเชื่อมโยงแบบร่างแห (cross-linking agent)
- สารสร้างรูพรุน (porogen)

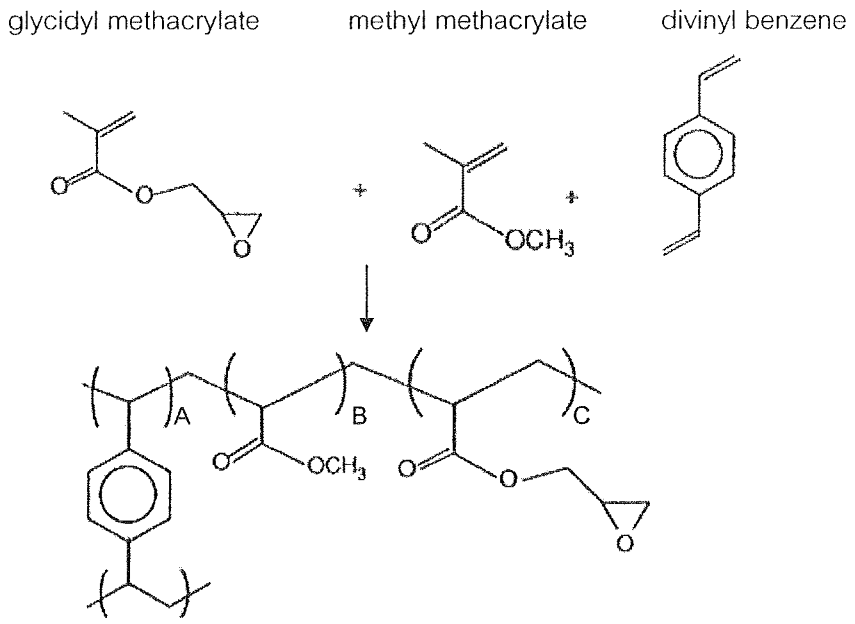
พอลิเมอร์ที่ได้จากเทคนิคนี้มีลักษณะเป็นเม็ดทรงกลม (bead) ขนาดเล็กแขวนลอยอยู่ในน้ำคล้ายไข่มุกบางครั้งจึงเรียกเทคนิคนี้ว่าพอลิเมอไรเซชันแบบไข่มุก (pearl polymerization) เหมาะที่จะนำไปใช้งานหลายด้าน เช่น เรซินสำหรับแลกเปลี่ยนไอออน สารยึดเกาะสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (support for catalyst) เป็นต้น ความเป็นรูพรุน พื้นที่ผิว ลักษณะและขนาดของเม็ดพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยเทคนิคนี้สามารถควบคุมได้ โดยปรับเปลี่ยนสภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา เช่น อัตราเร็วในการปั่นกวน ปริมาณสารที่ทำให้เกิดรูพรุน และสารช่วยให้เกิดการแขวนลอย เป็นต้น [11]

2) การดูดซับโลหะหนัก (heavy metal adsorption) โดยใช้เม็ดพอลิเมอร์

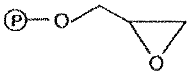
การดูดซับโลหะหนักบนผิวหน้าของเม็ดพอลิเมอร์เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูง เหมาะสำหรับใช้ในการกำจัดโลหะหนักในน้ำ มีข้อดีของกระบวนการนี้เมื่อเปรียบกับวิธีอื่น ๆ (เช่น การ

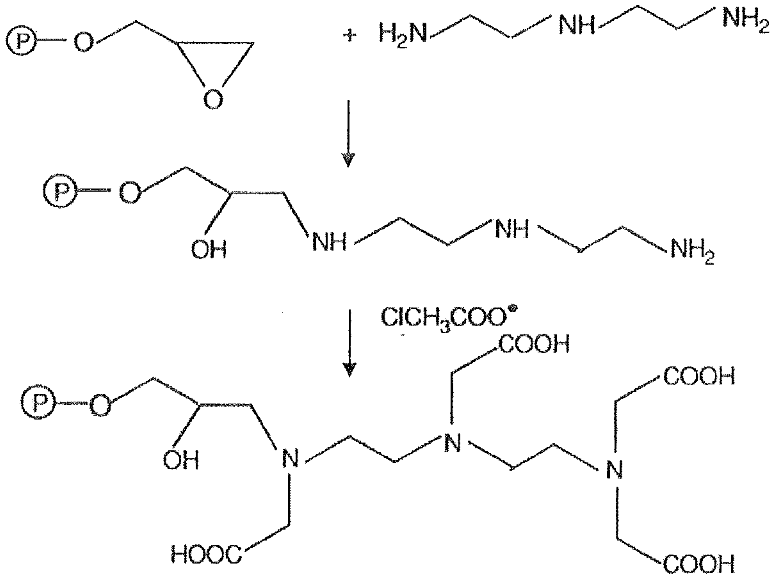
ตกตะกอนด้วยสารเคมี การสกัด การบำบัดด้วยกระบวนการทางชีวภาพ) คือ สามารถใช้งานได้ง่าย โดยแช่เม็ดพอลิเมอร์ในน้ำ ทิ้งไว้ให้เกิดการดูดซับ หรือ ให้น้ำไหลผ่านคอลัมน์ยาวที่บรรจุเม็ดพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นวิธีการที่ไม่ต้องใช้อุปกรณ์ยุ่งยาก ราคาไม่แพง พอลิเมอร์ที่ดูดซับโลหะหนักแล้วสามารถนำมาขจัด (desorption) โลหะออกจากผิวหน้าและนำกลับมาใช้ซ้ำได้อีก [3-7]

กลไกของการดูดซับเกิดขึ้นจากโครงสร้างเคมีของพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันนัล สามารถเกิดแรงยึดเหนี่ยว (interaction) กับไอออนของโลหะหนักได้ ตัวอย่าง เช่น โคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากมอนอเมอร์ 3 ชนิด คือ glycidyl methacrylate, divinyl benzene และ methyl methacrylate ปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์และโครงสร้างเคมีแสดงดังรูปที่ 2.1 พอลิเมอร์นี้เมื่อนำมาดัด แปลงโครงสร้างเคมี (chemical modification) ของหมู่ epoxy ใน glycidyl methacrylate โดยทำปฏิกิริยากับ diethylene triamine (รูปที่ 2.2) จะได้สารดูดซับในการกำจัดโลหะหนักซึ่งมีกลไกการดูดซับ-การขจัด (adsorption-desorption) โลหะเพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำแสดงดังรูปที่ 2.3



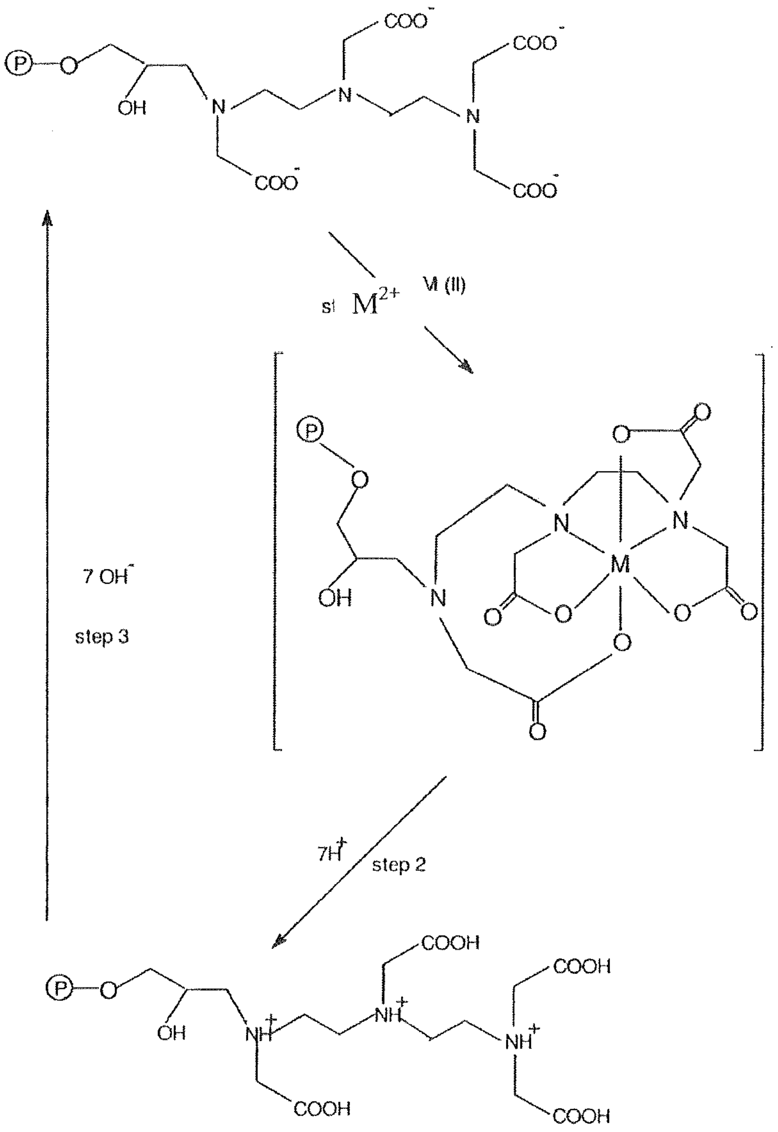
รูปที่ 2.1 Poly(glycidyl methacrylate-*co*-methyl methacrylate-*co*-divinyl benzene) [9,10]

เขียน  แทนด้วยสายโซ่โมเลกุลของโคพอลิเมอร์ในรูปที่ 1 เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับ diethylene triamine และ potassium salt ของ monochloroacetic acid

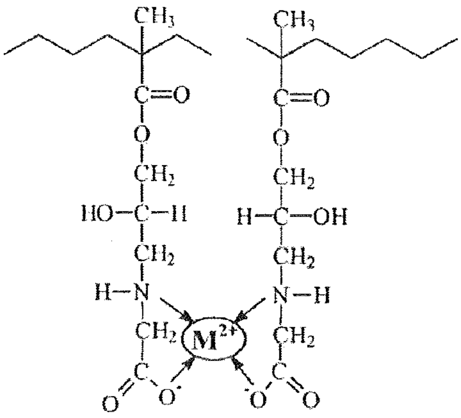


รูปที่ 2.2 การดัดแปลงโครงสร้าง (modification) ของหมู่ epoxy ใน poly(glycidyl methacrylate-*co*-methyl methacrylate-*co*-divinyl benzene) [10]

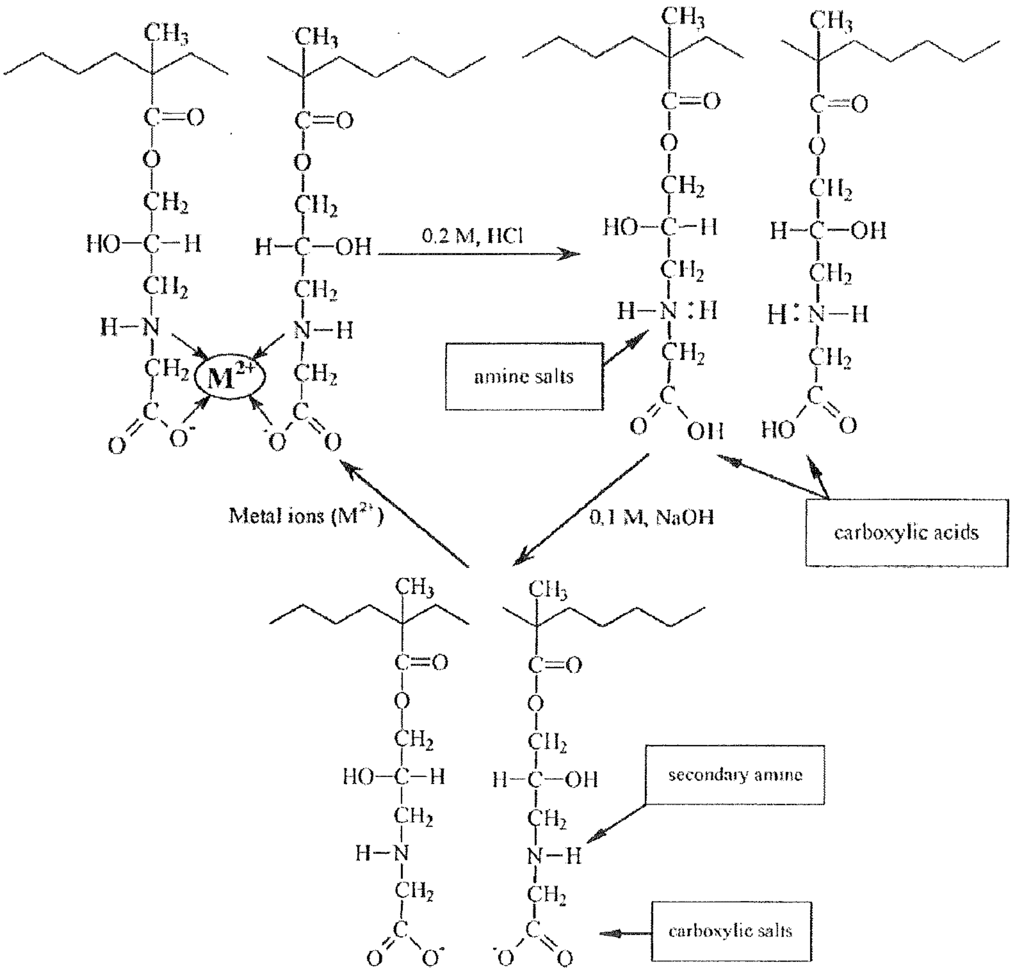
อีกหนึ่งตัวอย่างของคีเลตติงพอลิเมอร์ (chelating polymer) ที่มีหมู่ฟังก์ชันนัลที่สามารถเกิดแรงยึดเหนี่ยว (interaction) กับ ไอออนของโลหะหนักได้คือ poly(glycidyl methacrylate-glycine) (รูปที่ 2.4) ไอออนของโลหะหนักที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าของพอลิเมอร์สามารถขจัดออกและนำกลับมาใช้ดูดซับใหม่โดยกลไกแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.3 กลไกการดูดซับโลหะหนักโดย poly(glycidyl methacrylate-*co*-methyl methacrylate-*co*-divinyl benzene) [10]



รูปที่ 2.4 การดูดซับโลหะหนักโดย poly(glycidyl methacrylate-glycine) [5]



รูปที่ 2.5 การดูดซับ-การขจัด (adsorption-desorption) โลหะหนักของ poly(glycidyl methacrylate-glycine) [5]

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

M.V. Dinu และ E.S. Dragan (2008) [3] ใช้เทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยในการสังเคราะห์ poly (acrylonitrile-*co*-styrene-*co*-divinyl benzene) โดยใช้ benzoyl peroxide และ toluene เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา และ สารสร้างรูพรุนตามลำดับ ปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ 60°C: 2 ชั่วโมง, 70°C: 3 ชั่วโมง และ 85°C: 5 ชั่วโมง ได้เม็ดโคพอลิเมอร์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 0.3-1.0 mm จากนั้นดัดแปลงโครงสร้างเคมีให้มีหมู่ฟังก์ชันของ iminodiacetate เพื่อใช้ในการกำจัดไอออน Cu(II) Co(II) และ Ni(II) และทดสอบการกำจัดไอออนของโลหะหนักด้วย UV-vis spectroscopy พบว่าประสิทธิภาพการกำจัดไอออนขึ้นอยู่กับสภาวะในการทดสอบ เช่น pH เวลาในการดูดซับ อุณหภูมิ ความเข้มข้นของไอออนโลหะ และอัตราส่วนของมอนอเมอร์ที่ใช้ในการเตรียมโคพอลิเมอร์โดยปริมาณการดูดซับสูงสุดเกิดที่ pH 5 และมีลำดับดังนี้ Cu(II) > Ni(II) > Co(II)

C.Y. Chen (2007) และคณะ [5] ได้เตรียม poly(glycidyl methacrylate) ที่มีรูพรุนและมีการเชื่อม โยงระหว่างโมเลกุลด้วย poly(ethylene glycol) diacrylate เพื่อนำพอลิเมอร์มาใช้เป็น chelating resin ในการกำจัดไอออนของโลหะหนักในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย จากการทดสอบพบว่าการดูดซับเข้าสู่สภาวะสมดุลภายในเวลาประมาณ 40 นาที พอลิเมอร์ความสามารถในการดูดซับ (adsorption capacity) ไอออน Cu(II) Ni(II) และ Cd(II) เท่ากับ 1.22, 1.07 และ 0.96 mmol/g ตามลำดับ หลังจากดูดซับโลหะหนักแล้วนำพอลิเมอร์ไปขจัด (desorption) โลหะออก และนำกลับมาใช้ดูดซับซ้ำอีก 15 ครั้ง พบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับอยู่ในช่วง 86-93% เมื่อเปรียบเทียบกับค่าจากการทดสอบการดูดซับครั้งแรก

C. Liu (2006) และคณะ [6] ได้สังเคราะห์เม็ด poly(glycidyl methacrylate), PGMA ที่มี diethylene-triamine (DETA) กราฟต์อยู่บนผิวหน้า เพื่อใช้ทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับไอออนของทองแดง ขั้นตอนการเตรียมเม็ดพอลิเมอร์ประกอบด้วย: (1) สังเคราะห์ PGMA ด้วยเทคนิค พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย โดยใช้ benzoyl peroxide เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา, polyvinyl alcohol เป็นสารช่วยให้เกิดการแขวนลอยของหยดมอนอเมอร์ ภายใต้บรรยากาศ N_2 ใช้ความเร็วรอบในการปั่นกวน 300 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิ 70°C : 10 ชั่วโมง (2) ทำปฏิกิริยา amidation เพื่อกราฟต์ DETA ลงบนผิวหน้าของเม็ดพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 70°C : 8 ชั่วโมง พบว่าพอลิเมอร์ที่เตรียมขึ้นมีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 1.5 mmol/ g ที่ ช่วง pH 3-5 หลังจากดูดซับโลหะแล้วสามารถนำพอลิเมอร์ไปขจัดโลหะหนักออก และนำกลับมาใช้ซ้ำได้อีกหลายครั้งโดยประสิทธิภาพในการดูดซับไม่เปลี่ยนแปลง

G. Bayramoglu และ M.Y. Arica (2005) [7] ได้ศึกษาการกำจัดโครเมตไอออน (CrO_4^{2-}) ออกจากน้ำ โดยใช้ poly(glycidyl methacrylate-*co*-methylmethacrylate) หรือ poly(GMA-*co*-MMA) ที่มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วย ethyleneglycol dimethacrylate โดยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย หมู่ฟังก์ชันนัลอีพอกซี่ของ poly(GMA-*co*-MMA) ถูกกราฟต์ด้วย ethylenediamine ที่อุณหภูมิ 80°C pH 11.0 เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดโครเมตไอออน ผล

จากการวิเคราะห์ด้วย double beam UV-vis spectrophotometer ที่ 540 nm พบว่าสมดุลของการดูดซับเกิดขึ้นภายในเวลาประมาณ 120 นาที ประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดที่ pH 2.0 เท่ากับ 0.441 mmol โครเมตไอออนต่อ 1 กรัมพอลิเมอร์

P.J. Dowding และคณะ (1998) [12] ได้ใช้เทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยในการสังเคราะห์และศึกษาลักษณะความเป็นรูพรุนของ styrene-glycidyl methacrylate โคพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วย divinyl benzene สารสร้างรูพรุน ที่ใช้ในงาน วิจัยคือ 4-methyl-2-pentanol เม็ดโคพอลิเมอร์ที่เตรียมขึ้นมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 300 μm มีขนาดของรูพรุนภายในเม็ดระหว่าง 10-100 nm ลักษณะความเป็นรูพรุนและพื้นที่ผิวขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ชนิดของสารริเริ่มปฏิกิริยา (benzoyl peroxide, azobisisobutyronitrile) และ อัตราส่วนระหว่าง co-monomer พบว่าขนาดของรูพรุนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ styrene ในโคพอลิเมอร์

M.D. Ahmed และคณะ (2009) [13] เตรียม glycidyl methacrylate chelating resins จากโคพอลิเมอร์ระหว่างglycidyl methacrylate (GMA) และ divinylbenzene (DVB) ทั้งในตัวอย่างที่มี / ไม่มีการเติมอนุภาค magnetite เพื่อให้เกิดเป็น GMA / DVB (RI) และ GMA / DVB-magnetite (RI mag) ตามลำดับ โดยเรซิน RI และ RI - mag ผ่านการดัดแปลงโครงสร้างเคมีด้วย tetraethylene pentamine เพื่อให้เกิดเรซิน RIa และ RIa-mag และนำมาศึกษาพฤติกรรมของเรซิน RIa และ RIa-mag ที่มีผลต่อการดูดซับ U(VI) ในน้ำโดยใช้เทคนิคแบบ batch และแบบคอลัมน์ โดยศึกษาที่สภาวะการทดลองแตกต่างกัน ผลของการเติมอนุภาค magnetite ทำให้ความสามารถในการดูดซับและอัตราการดูดซับสูงขึ้น

L. Changkun, และคณะ (2008) [14] ได้ศึกษาการขจัดไอออนของทองแดงและตะกั่วจากการละลายที่มีน้ำเป็นตัวกลางโดยใช้พอลิเมอร์ที่มีฟังก์ชันพิเศษของ diethylenetriamine (DETA) ซึ่งเตรียมจาก glycidyl methacrylate และ triethylopropane trimethacrylate (P-DETA) พบว่า P-DETA เป็นสารดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการขจัดไอออนโลหะหนักในน้ำหรือน้ำเสีย โดยสามารถดูดซับไอออนของทองแดงได้มากกว่าตะกั่ว เนื่องจากไอออนของทองแดงมีค่า electronegativity สูงกว่าไอออนของตะกั่ว

Denizli และคณะ (2004) [15] ได้ศึกษาพอลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงในการดูดซับยูเรเนียมโดยใช้ 2-methacryloylamidoglutamic acid (MAGA) เป็นลิแกนด์เพื่อจับโลหะ ซึ่ง MAGA ถูกเตรียมขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่าง methacryloyl chloride และ glutamic acid เทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยได้ถูกนำมาใช้เตรียมโคพอลิเมอร์ระหว่าง MAGA และ hydroxyethyl methacrylate โดยมีน้ำเป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา เม็ดโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้เป็นทรงกลมมีพื้นที่ผิวประมาณ 56.7 m^2/g สามารถดูดซับยูเรเนียมได้เท่ากับ 204.8 mg/g ที่ pH 6 และสามารถนำโคพอลิเมอร์ไปขจัดยูเรเนียมออกและนำกลับมาใช้ซ้ำได้