

การเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ของสไตรีนและกรดอิทาโคนิก
ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

PREPARATION OF COPOLYMER PARTICLES OF STYRENE AND
ITACONIC ACID BY EMULSION POLYMERIZATION

ชุตินันท์ สุขสวัสดิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2556

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ของสไตรีนและกรดอิตาโคนิก
ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

ชุตินันท์ สุขสวัสดิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2556

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมอนุภาค โคพอลิเมอร์ของสไตรีนและกรดอิทาโคนิก ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน Preparation of Copolymer Particles of Styrene and Itaconic acid by Emulsion Polymerization
ชื่อ – นามสกุล	นางสาวชุตินันท์ สุขสวัสดิ์
สาขาวิชา	เคมีนวัตกรรม
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัจย์, Ph.D.
ปีการศึกษา	2556

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัจย์, Ph.D.)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ, D.Eng.)

..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์มาชาโยชิ โอคุโบะ, D.Eng.)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัจย์, Ph.D.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทฉบับนี้

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิริแฉ พงษ์สวัสดิ์, วท.ค.)

วันที่ 9 เดือน มีนาคม พ.ศ. 2557

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ของสไตรีนและกรดอิตาโคนิก ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน
ชื่อ - นามสกุล	นางสาวชุตินันท์ สุขสวัสดิ์
สาขาวิชา	เคมีนิวเคลียร์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ศาสตราจารย์มาชาโยชิ โอคุโบะ, D.Eng.
ปีการศึกษา	2556

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอนุภาคอิสระในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว

มอนอเมอร์ที่เตรียมได้จากกระบวนการหมักสารมวลชีวภาพ ซึ่งเป็นทรัพยากรที่ทดแทนได้ โดยจะใช้กรดอิตาโคนิกโคพอลิเมอร์ร่วมกับสไตรีนเปรียบเทียบกับ โคมอนอเมอร์ที่ได้จากปิโตรเคมีคือกรดเมทาคริลิก และใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ทำการสังเคราะห์ภายใต้ระบบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส พบว่าการใช้กรดทั้งสองชนิดอนุภาคโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบ อย่างไรก็ตาม การใช้กรดอิตาโคนิกจะมีอัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์ที่เร็วกว่าและมีปริมาณการเกาะติดกันไม่เป็นอนุภาคน้อยกว่าการใช้กรดเมทาคริลิก นอกจากนี้ยังสามารถเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในระบบได้มากถึง 30 เปอร์เซ็นต์ โดยมีปริมาณการเกาะติดกันไม่เป็นอนุภาคเพียง 13 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้สามารถเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวที่ใช้กรดอิตาโคนิกเป็นโคมอนอเมอร์ทดแทนการใช้โคมอนอเมอร์ที่มาจากปิโตรเคมี ซึ่งอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง และน่าจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้ เนื่องจากสามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นได้ถึง 30 เปอร์เซ็นต์

คำสำคัญ: กรดอิตาโคนิก โคมอนอเมอร์ การสังเคราะห์พอลิเมอร์อิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว

Thesis Title	Preparation of Copolymer Particles of Styrene and Itaconic acid by Emulsion Polymerization
Name - Surname	Miss Chutinan Suksawasdi
Program	Innovative Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Amorn Chaiyasat, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Professor Masayoshi Okubo, D.Eng.
Academic Year	2013

ABSTRACT

In this research, the polymer particles synthesized via free radical polymerization in an emulsifier-free emulsion polymerization was studied.

The monomer as an itaconic acid obtained from renewable resources by fermentation process of biomass was implemented to copolymerize with styrene compared with the petrochemical monomer as a methacrylic acid. The polymerization was carried out at 70 °C under vacuum using potassium persulfate as an initiator. Using both acids, copolymer particles represented spherical particle with narrow particle size distribution. However, the use of itaconic acid performed faster rate of polymerization and smaller amount of coagulant than the use of methacrylic acid. In addition, the monomer concentration is able up to 30 % with only 13 % of coagulant.

Therefore, in this research copolymer particle was successfully prepared by emulsifier-free emulsion polymerization using itaconic acid supplanting petrochemical monomer as comonomer. The obtained particle represented high colloidal stability. Because of high monomer concentration up to 30 %, it could be applied in the industry.

Keywords: itaconic acid, copolymer, emulsifier-free emulsion polymerization

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร.อมร ไชยสัตย์ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก Prof.Dr. Masayoshi Okubo ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร.ปรีชาภรณ์ ไชยสัตย์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ผศ.ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำแนะนำและคำปรึกษาตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.อมร ไชยสัตย์ ผศ.ดร.ปรีชาภรณ์ ไชยสัตย์ และ Prof. Dr. Masayoshi Okubo ที่ให้คำปรึกษาตลอดระยะเวลาในการศึกษา และขอขอบพระคุณห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์ คอลลอยด์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือเรื่องสารเคมี อุปกรณ์ต่าง ๆ รวมทั้งการวิเคราะห์ตัวอย่าง และอำนวยความสะดวกในการทำการทดลอง ทำให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ให้คำปรึกษาชี้แนะแนวทางในการทำวิจัย จนผู้วิจัยสามารถนำเอาหลักการมาประยุกต์ใช้ในการวิจัยครั้งนี้และชี้แนวทางในการทำวิจัย

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้กำลังใจเสมอมา

ชุตินันท์ สุขสวัสดิ์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(4)
กิตติกรรมประกาศ.....	(5)
สารบัญ.....	(6)
สารบัญตาราง.....	(8)
สารบัญภาพ.....	(10)
บทที่ 1 บทนำ.....	13
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	13
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	16
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	16
1.4 กรอบแนวความคิดในการวิจัย.....	17
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	20
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
2.1 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์.....	21
2.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคัล.....	24
2.3 เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์.....	27
2.4 เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แบบมินิมัลชัน.....	30
2.5 เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน.....	32
2.6 กรดอิตาโคนิก.....	35
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	37
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	40
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์.....	40
3.2 การทดลอง.....	42
3.3 การหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์.....	48

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	50
4.1 การสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน.....	50
4.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยไม่ควบคุม pH	54
4.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยควบคุม pH ที่เวลาต่าง ๆ.....	61
4.4 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ IA ที่ปริมาณ โมล%ต่าง ๆ กัน.....	66
4.5 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ปริมาณมอนอเมอร์ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ กัน.....	70
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	71
บรรณานุกรม.....	73
ภาคผนวก.....	78
ภาคผนวก ก ผลงานผลงานตีพิมพ์เผยแพร่ (โปสเตอร์).....	79
ภาคผนวก ข ผลงานผลงานตีพิมพ์เผยแพร่ (วารสาร).....	84
ประวัติผู้เขียน.....	95

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1	อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาคพอลิस्टาไดรีนด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชันโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม กลไก ITP และ RTCP โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส.....	43
ตารางที่ 3.2	อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาค P(S-IA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่ไม่ควบคุม pH.....	44
ตารางที่ 3.3	อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาค P(S-IA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาโดยควบคุม pH ที่ประมาณ 11 ที่เวลาต่าง ๆ.....	45
ตารางที่ 3.4	อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาค P(S-IA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาโดยใช้ IA ที่ปริมาณ โมลเปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ กัน.....	47
ตารางที่ 3.5	อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาค P(S-IA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาณมอนอเมอร์ต่าง ๆ กัน.....	48
ตารางที่ 4.1	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักและจำนวน และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชันด้วยกลไกแบบดั้งเดิมกลไก ITP และ RTCP ที่ % conversion < 20 เปอร์เซ็นต์.....	53
ตารางที่ 4.2	แสดง % conversion ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก d_w และ % coagulant ที่เวลาต่าง ๆ ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวของ S และ โคพอลิเมอร์ของ S-MAA และ S-IA โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาสังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH.....	55
ตารางที่ 4.3	แสดง % Partition ของ MAA หรือ IA ในวัฏภาคของน้ำ หลังจากการปั่นกวนสตาไดรีน/น้ำ 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ 70 องศาเซลเซียส.....	57

สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

ตารางที่ 4.4	ค่า zeta potential ที่ผิวของอนุภาค PS, P(S-MAA), และ P(S-IA) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH.....	60
ตารางที่ 4.5	% โดยน้ำหนักของอนุภาคที่เกาะติดกัน (เทียบกับน้ำหนักทั้งหมดของมอนอเมอร์) ของอนุภาค PS, P(S-MAA), และ P(S-IA) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH	61
ตารางที่ 4.6	แสดง % conversion ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก d_w จำนวนอนุภาค (N_p) และ % coagulant ที่เวลาต่าง ๆ ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวของโคพอลิเมอร์ของ S-IA โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยควบคุม pH เวลาต่าง ๆ.....	64
ตารางที่ 4.7	แสดง % conversion ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก d_w จำนวนอนุภาค (N_p) และ % coagulant ที่เวลาต่าง ๆ ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวของโคพอลิเมอร์ของ S-IA โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส ควบคุม pH ที่ 30 นาที หลังจากเริ่มการสังเคราะห์ที่ใช้ปริมาณ IA ต่าง ๆ กัน.....	69

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 1.1	กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกลไก RTCP	18
ภาพที่ 2.1	แสดงขั้นตอนของการการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชัน.....	30
ภาพที่ 2.2	กราฟแสดงความสัมพันธ์อัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์กับ % conversion ที่สภาวะต่าง ๆ ของการการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชัน.....	31
ภาพที่ 2.3	แสดงกลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์แบบเอกพันธ์.....	32
ภาพที่ 2.4	แสดงกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์.....	33
ภาพที่ 2.5	แสดงการเกิดอนุภาคในแบบไมเซลล์ทั้ง 3 ช่วงในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน	34
ภาพที่ 2.6	แสดงโครงสร้างและคุณสมบัติของกรค็อคิทาโคนิค.....	35
ภาพที่ 2.7	แสดงกระบวนการหมักทางชีวภาพของกรค็อคิทาโคนิค.....	36
ภาพที่ 3.1	การสังเคราะห์อนุภาคพอลิสไตรีนด้วยกลไกแบบดั้งเดิมด้วยกระบวนการ สังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน.....	42
ภาพที่ 3.2	การสังเคราะห์ P(S-IA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว ภายใต้สภาวะที่ไม่ควบคุม pH.....	44
ภาพที่ 3.3	การสังเคราะห์ P(S-IA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยควบคุม pH ที่ประมาณ 11 ที่เวลาต่าง ๆ.....	45
ภาพที่ 3.4	การสังเคราะห์ P(S-IA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ IA ที่ปริมาณโมลเปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ กัน	46
ภาพที่ 4.1	การกระจายตัวของขนาดหยดมอนอเมอร์ (a, b) และอนุภาคพอลิสไตรีน (a', b') (วัดด้วย DLS) ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชันด้วย กลไกแบบดั้งเดิมที่มีปริมาณของ TTAB 450 mg (a) และ 575 mg (b)	51
ภาพที่ 4.2	การกระจายตัวของขนาดหยดมอนอเมอร์ (a, b, c) และอนุภาคพอลิสไตรีน (a', b', c') (วัดด้วย DLS) ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชัน ด้วยกลไก ITP (a, a') และ RTCP ที่ใช้ GeI_4 (b, b') and NIS (c, c') เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.3 กราฟ conversion-เวลา ของการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวของ S (\square) และโคพอลิเมอร์ของ S-MAA (Δ) และ S-IA (\circ) โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาสังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH..... 57
- ภาพที่ 4.4 กลไกการเกิดอนุภาคของการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวของ S (a) และโคพอลิเมอร์ของ S-MAA (b) และ S-IA (c) โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาสังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH..... 58
- ภาพที่ 4.5 TEM micrograph ของอนุภาค PS (a), P(S-MAA) (b), และ P(S-IA) (c) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH..... 59
- ภาพที่ 4.6 กราฟ conversion-เวลา ของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของ S-IA แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH (\circ) และควบคุม pH เวลาต่าง ๆ คือ 0 (\square) and 30 (Δ) นาทีหลังจากเริ่มการสังเคราะห์..... 62
- ภาพที่ 4.7 กลไกการเกิดอนุภาคของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของ S-IA แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH (a) และควบคุม pH เวลาต่าง ๆ คือ 0 (b) และ 30 (c) นาที หลังจากเริ่มการสังเคราะห์.....63
- ภาพที่ 4.8 TEM micrograph ของอนุภาค P(S-IA) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยควบคุม pH ที่เวลาต่าง ๆ คือ 0 (a, a', a'') and 30 (b, b', b'') นาที หลังจากเริ่มการสังเคราะห์ 65

สารบัญญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.9 กราฟ conversion-เวลา ของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน
ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงของ S-IA โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา
สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยใช้ IA ที่ปริมาณ โมล% ต่าง ๆ กัน คือ
0 (○), 4 (□), 8 (△), 12 (◇), and 16 (○) % ที่มีการควบคุม pH ที่ 30 นาที
หลังจากเริ่มการสังเคราะห์..... 67
- ภาพที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ IA และ% โดยน้ำหนัก
ของอนุภาคที่เกาะติดกัน (เทียบกับน้ำหนักทั้งหมดของมอนอเมอร์)
ของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงของ S-IA
โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส
โดยการควบคุม pH ที่ 30 นาที หลังจากเริ่มการสังเคราะห์..... 68
- ภาพที่ 4.11 TEM micrograph ของอนุภาค P(S-IA) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน
ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์
ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยการควบคุม pH ที่ 30 นาที หลังจากเริ่มการ
สังเคราะห์ ที่ 8 mol % IA ที่ % conversion ต่าง ๆ คือ 38 (a), 53 (a')
และ 99 (a'') %..... 69
- ภาพที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของมอนอเมอร์และ
เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคที่เกาะติดกัน (เทียบกับน้ำหนักทั้งหมด
ของมอนอเมอร์) ของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้
สารลดแรงตึงของ S-IA (8 โมลเปอร์เซ็นต์ของ IA) โดยใช้ KPS
เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส ควบคุม pH ที่ 30
นาทีหลังจากเริ่มการสังเคราะห์..... 70
- ภาพที่ 5.1 แสดงกลไกในการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ (a) และแบบในหยด (b)..... 71

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

1.1.1 การสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน

พอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (free radical polymerization) เป็นกลไกแบบดั้งเดิมที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการเตรียมพอลิเมอร์แบบต่าง ๆ ทั้งในระบบเอกพันธ์ (homogeneous systems) เช่น การสังเคราะห์แบบสารละลาย (solution polymerization) และระบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous systems) เช่น การสังเคราะห์แบบแขวนลอย (suspension polymerization) การสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน (mini-emulsion polymerization) และการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) เป็นต้น แต่เนื่องจากในกลไกนี้ยังมีข้อจำกัดในการควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ทำให้พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง (broad molecular weight distribution) และไม่สามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อน เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์ และสตาร์พอลิเมอร์ได้ ทำให้สมบัติของพอลิเมอร์ในการนำไปประยุกต์ใช้งานไม่สม่ำเสมอ เพื่อแก้ไขข้อจำกัดดังกล่าว เมื่อไม่นานมานี้ ได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระที่สามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลได้ดีขึ้น คือ กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง แรดิคัล (controlled/living radical polymerization; CLRP) ส่งผลให้ได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบ (narrow molecular weight distribution) นอกจากนี้ยังสามารถออกแบบโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับกระบวนการเตรียมพอลิเมอร์แบบต่าง ๆ ได้ เช่น การสังเคราะห์แบบสารละลาย การสังเคราะห์แบบแขวนลอย การสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน และการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน เป็นต้น ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างและสมบัติที่สม่ำเสมอมากขึ้น ใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น เทคนิค CLRP จะใช้สารโยกย้ายสายโซ่มหภาค (macro chain transfer agent) เพื่อควบคุมน้ำหนักโมเลกุลในกลไกการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมีหลายชนิดด้วยกัน เช่น Organotellurium-mediated living radical polymerization (TERP), Nitroxide mediated living radical polymerization

(NMP), Atom transfer living radical polymerization (ATRP), Iodide transfer living radical polymerization (ITP) และ Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) เป็นต้น ซึ่งพบว่าที่ผ่านมาสามารถประสบความสำเร็จในการนำกลไก ATRP NMP TERP และ RAFT มาประยุกต์ใช้กับการสังเคราะห์แบบแขวนลอย การสังเคราะห์แบบอิมัลชันและแบบมินิอิมัลชัน อย่างไรก็ตาม เทคนิคเหล่านี้บางชนิดให้สารควบคุมที่มีโลหะหนักเป็นองค์ประกอบหรือบางชนิดสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นการใช้เทคนิคที่มีสารควบคุมที่ไม่มีโลหะหนักและสังเคราะห์ที่อุณหภูมิไม่สูงมากนักจึงเป็นเทคนิคที่น่าสนใจ เช่น เทคนิค ITP แต่เนื่องจากมีค่าคงที่ในการแลกเปลี่ยนที่ต่ำ ทำให้การควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ไม่ดี ดังนั้นจึงมีการพัฒนาโดยการเติมสารประกอบไอโอดีน (iodide) ของธาตุอโลหะและกึ่งอโลหะลงไปในระบบ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกกลไกนี้ว่า Reversible chain transfer catalyzed polymerization (RTCP) ทำให้สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดีขึ้น ซึ่งสามารถใช้ได้ดีกับการเตรียมพอลิเมอร์ในแบบต่าง ๆ อย่างไรก็ตามกลไก RTCP นี้ยังมีการศึกษาค่อนข้างน้อยโดยเฉพาะในการเตรียมพอลิเมอร์ในระบบกระจายในน้ำ (aqueous disperse system) ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีน โดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชันซึ่งเป็นเทคนิคที่มีกลไกในการเกิดอนุภาค (particle nucleation) ที่ง่ายไม่ซับซ้อน ด้วยกลไก RTCP โดยใช้เจอร์มาเนียม (4) ไอโอดีน (germanium (IV) iodide: GeI_4) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นครั้งแรก ซึ่งคาดว่าจะสามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดี และได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพในการนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป

1.1.2 การสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว

กระบวนการการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว (emulsifier-free emulsion polymerization) เป็นเทคนิคที่ได้รับการนิยม ในการเตรียมอนุภาคที่มีหมู่ฟังก์ชัน โดยทั่วไปในการเตรียมจะใช้มอนอเมอร์ชนิดไม่ชอบน้ำ (hydrophobic monomer) เป็นองค์ประกอบหลักร่วมกับมอนอเมอร์ชนิดที่ชอบน้ำ (hydrophilic monomer) ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิคนี้อนุภาคพอลิเมอร์ถูกทำให้เสถียรด้วยประจุที่มาจากตัวเริ่มปฏิกิริยา เช่น โพรแทสเซียม เปอร์ซัลเฟต หรือการเติมโคมอนอเมอร์ที่มีประจุ เช่น มอนอเมอร์ที่มีหมู่คาร์บอกซิล เช่น กรดเมทาคริลิก และ กรดอะคริลิก เป็นต้น นอกจากนี้หมู่คาร์บอกซิลยังสามารถใช้เป็น bounding

agent ในกรณีเคลือบอนุภาคพอลิเมอร์ลงบนผิวกระดาษ เพิ่มสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่เตรียมจากอนุภาคพอลิเมอร์ เพิ่มสมบัติในการเข้ากันได้ดีของอนุภาคพอลิเมอร์กับสีและยังสามารถปรับปรุงผิวของอนุภาคให้เหมาะกับการประยุกต์ใช้งานอื่น ๆ ได้อีก ดังนั้นอนุภาคพอลิเมอร์ชนิดนี้จึงสามารถใช้ในอุตสาหกรรมที่หลากหลาย เช่น อุตสาหกรรมการเคลือบกระดาษ การเคลือบผ้า สี กาว ทางด้านการแพทย์ และ เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic support) เป็นต้น โดยคอมอนอเมอร์เหล่านี้ผลิตมาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งถือว่าเป็นแหล่งวัตถุดิบสิ้นเปลืองไม่สามารถทดแทนได้ ซึ่งในปัจจุบันได้เริ่มมีการนำเอามอนอเมอร์ที่ผลิตจากสารชีวมวล มาใช้ในการผลิตพอลิเมอร์มากขึ้น เนื่องจากเป็นมอนอเมอร์ที่สามารถผลิตขึ้นใหม่ได้ตลอดเวลาและบางครั้งยังสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติด้วย

กรดอิทาโคนิก (Itaconic acid; IA) เป็นสารที่ผลิตได้จากการเกษตร โดยการนำแป้งไปผ่านกระบวนการเทคโนโลยีชีวภาพ เปลี่ยนแป้งเป็นน้ำตาลและเปลี่ยนน้ำตาลเป็นมอนอเมอร์ (กรดอิทาโคนิก) เมื่อพิจารณาถึงโครงสร้างที่มีหมู่คาร์บอกซิลสองโมลในหนึ่งหน่วยโมเลกุลและมีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้าง น่าจะนำมาใช้แทน กรดอะคริลิกหรือกรดเมทาคริลิก ในการเตรียมพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงมีแนวคิดที่จะนำกรดอิทาโคนิกมาใช้แทนกรดเมทาคริลิก ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน โดยโคพอลิเมอร์กับสตริณมอนอเมอร์ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว ซึ่งหากประสบความสำเร็จจะเป็นการสนับสนุนนโยบายของประเทศได้อีกทางหนึ่ง เพราะประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีความอุดมสมบูรณ์ไปด้วยวัตถุดิบมวลชีวภาพหรือผลผลิตจากการเกษตร เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด เป็นต้น โดยผลผลิตทางการเกษตรที่มีส่วนประกอบของแป้ง (คาร์โบไฮเดรต) น้ำตาล (กลูโคส) หรือเส้นใย (เซลลูโลส) เหล่านี้ สามารถนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตมอนอเมอร์ชนิดนี้ได้

1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์

1.2.1 การสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน

1.2.1.1 เพื่อศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิस्टาไทริน โดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชัน โดยใช้กลไก RTCP ในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล

1.2.1.2 เพื่อศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์อนุภาคพอลิस्टาไทริน โดยใช้กลไก RTCP ได้แก่ ปริมาณของสารลดแรงตึงผิว

1.2.1.3 เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้

1.2.2 การสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว

1.2.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ของสไตรีนกับกรดอิตาโคนิก ด้วยเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว

1.2.2.2 เพื่อศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์อนุภาคโดยพอลิเมอร์ของสไตรีนกับกรดอิตาโคนิก

1.2.2.3 เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

1.3.1 การสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน

1.3.1.1 เตรียมอนุภาคพอลิस्टาไทริน โดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชัน โดยใช้ทั้งกลไกแบบดั้งเดิม (conventional radical polymerization; CRP) และกลไก RTCP ในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล โดยใช้ไอโอโดฟอร์ม (CHI_3) เป็นสารโยกย้ายสายโซ่ (chain transfer agent) และใช้เจอร์มาเนียม (4) ไอโอโดด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.1.2 หาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคพอลิस्टาไทริน โดยการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน โดยกลไก RTCP ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์อนุภาคพอลิस्टาไทริน เช่น ปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยาและสารลดแรงตึงผิว อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ เป็นต้น

1.3.1.3 ศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิस्टาไทรินที่เตรียมได้ โดยเทคนิคต่าง ๆ เช่น หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC) ขนาดและการกระจาย-

ตัวของอนุภาคด้วยเทคนิค Dynamic light scattering (DLS) หาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ด้วยวิธี Gravimetry เป็นต้น

1.3.2 การสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว

1.3.2.1 เตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ของสไตรีนกับกรดอิตาโคนิก ด้วยเทคนิคการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว เทียบกับอนุภาคโคพอลิเมอร์ของสไตรีนกับกรดเมทาคริลิก และอนุภาคพอลิสไตรีน

1.3.2.2 หากภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ของสไตรีนกับกรดอิตาโคนิก ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์เช่น ปริมาณของกรดอิตาโคนิก มอนอเมอร์ pH และ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ (solid content)

1.3.2.3 ศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ด้วยวิธีโดยน้ำหนัก (gravimetry) ขนาดด้วยวิธี DLS รูปร่างของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ประจุที่อยู่บนผิวอนุภาคด้วย zeta potential

1.4 กรอบแนวคิดของวิทยานิพนธ์

1.4.1 การสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน

CLRP [1, 2] เป็นกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบใหม่ที่พัฒนามาจากกลไกแบบอนุมูลอิสระ ซึ่งเป็นกลไกที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม โดยกลไกแบบอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมมีข้อเสียบางประการ เช่น ไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลและเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ได้ จึงทำให้สมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้ไม่สม่ำเสมอเมื่อนำไปประยุกต์ใช้งาน เนื่องจากในระหว่างการสังเคราะห์ จะมีการเกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยา แข่งขันกับการต่อสายโซ่พอลิเมอร์อยู่ตลอดเวลาในขณะที่เทคนิค CLRP จะมีสารตัวควบคุมเพื่อช่วยป้องกันการเกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยา ทำให้พอลิเมอร์ทุกสายโซ่ชีวิตซึ่งจะทำให้มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน ปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้ CLRP ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบกระจายในน้ำ (polymerization in aqueous dispersed system) ซึ่งจะใช้ตัวควบคุมกลไกที่แตกต่างกัน พบว่าประสบความสำเร็จเป็นอย่างดี เช่น กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย มินิอิมัลชันและไมโครซัสเพนชัน (microsuspension polymerization) อย่างไรก็ตามเทคนิค CLRP ที่นิยมใช้กันอยู่ในปัจจุบันมีข้อดีอยู่บางประการเช่นมีโลหะหนักเป็น

องค์ประกอบในสารควบคุม (ATRP และ TERP) และใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ (NMP) เทคนิคที่ไม่ใช่โลหะหนักและสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่อุณหภูมิไม่สูงมากนักเช่น ITP ก็มีข้อด้อยเช่นเดียวกันคือไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดีนัก เนื่องจากมีค่าคงที่ในการโยกย้ายสายโซ่ (chain transfer constants : K_{act} , K_{deact}) ต่ำ ส่งผลให้ควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ไม่ดี ดังนั้นจึงได้มีการปรับปรุงกลไกนี้โดยการเติมสารประกอบไอโอไดด์ของธาตุรีเฟรนเททที่ฟ เช่น เจอร์มาเนียม และ ไนโตเจน เป็นต้น ลงไปในระบบของ ITP โดยสารประกอบไอโอไดด์นี้จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการโยกย้ายสายโซ่ให้เร็วมากขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ดีขึ้น เรียกกลไกที่พัฒนาขึ้นมาใหม่นี้ว่า RTCP ดังรูปที่ 1

Reversible Chain Transfer (RT)



(A: Typical element compound)

(X = I and A - X = GeI₄, PI₃, NIS, etc.)

ภาพที่ 1.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกลไก RTCP [3]

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า RTCP สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดีในกระบวนการสังเคราะห์แบบเอกพันธ์ เช่น การสังเคราะห์แบบบัลค์ (bulk polymerization) และการสังเคราะห์ในแบบสารละลาย และเริ่มมีการนำมาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แบบกระจายตัวในน้ำ เช่น กระบวนการแบบแขวนลอยและมินิมัลชัน ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย พอลิเมอร์จะเกิดในหยดมอนอเมอร์ (monomer droplet) หรือในวัฏภาคกระจาย (dispersed phase) โดยที่ตัวเริ่มปฏิกิริยาจะละลายในมอนอเมอร์ก่อนนำมาผสมกับสารละลายของสารลดแรงตึงผิว เมื่อใช้แรงเฉือนจากภายนอกจะทำให้เกิดหยดมอนอเมอร์กระจายตัวอยู่ในน้ำ เมื่อสิ้นสุดการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้มีขนาดใหญ่กว่า 1 ไมโครเมตร ส่วนกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชันมีกลไกการเกิดอนุภาคและการเตรียมหยดมอนอเมอร์เช่นเดียวกับกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย แต่ขนาดของหยดมอนอเมอร์อยู่ในระดับนาโนเมตร โดยทั่วไปการใช้สารลดแรงตึงผิวที่อยู่ในวัฏภาคของน้ำเพียงชนิดเดียวไม่เพียงพอในการป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์ในระดับนาโนเมตร ทำให้ไม่มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนา-

มิก ในกรณีของการสังเคราะห์แบบมินิมัลชันจะใช้สารที่ไม่มีขั้วสูง ๆ (hydrophobe) เช่น n-Hexadecane เป็นต้น เติมน้ำลงในมอนอเมอร์ก่อนการปั่นเป็นหยดมอนอเมอร์ เพื่อทำหน้าที่ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวที่อยู่ในวัฏภาคน้ำป้องกันมอนอเมอร์เคลื่อนที่จากหยดมอนอเมอร์หนึ่ง (ขนาดเล็ก) ผ่านน้ำไปรวมกับหยดอื่น (ขนาดใหญ่) (Ostwald ripening) โดยในกระบวนการสังเคราะห์แบบนี้สามารถใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาได้ทั้งที่ละลายในน้ำหรือมอนอเมอร์ เนื่องจากเทคนิคนี้มีกลไกที่ง่ายไม่ซับซ้อน ดังนั้น จึงมีความสนใจในการทดลองนำ กลไก RTCP มาใช้ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ในกระบวนการสังเคราะห์นี้ นอกจากนี้ RTCP มีข้อดีกว่าเทคนิค CLRP ชนิดอื่น ๆ คือ ใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่เป็นอโลหะหรือกึ่งโลหะซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

1.4.2 การสังเคราะห์แบบมินิมัลชันที่ไม่มีใช้สารลดแรงตึงผิว

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิมัลชัน ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ เป็นการสังเคราะห์ในระบบกระจาย มีตัวกลาง (continuous phase) เป็นน้ำซึ่งมีข้อดีคือตัวกลางเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม มีการระบายความร้อนได้ดีโดยทั่วไปในการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ ส่วนใหญ่อนุภาคที่สังเคราะห์ได้ จะมีการกระจายตัวของขนาดที่ใกล้เคียงกัน (monodisperse) อยู่ในช่วง 0.05-2 ไมโครเมตร โดยมีกลไกในการเกิดอนุภาค 2 แบบ คือ การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ และการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ ในกรณีที่เป็น การเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ ในระบบจะต้องมีการเติมสารลดแรงตึงผิวให้มากกว่าความเข้มข้นวิกฤต (critical micelle concentration; CMC) ทำให้ระบบมีไมเซลล์เกิดขึ้น มอนอเมอร์ที่ใช้สามารถละลายน้ำได้เล็กน้อยประมาณ 0.01 % จะต่อสายโซ่กับตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวเป็นอนุมูลอิสระละลายในน้ำ จนถึงความยาวที่สายโซ่พอลิเมอร์มีความไม่มีขั้วเพียงพอ (Z-mer) ก็จะเคลื่อนตัวเข้าไปอยู่ในไมเซลล์และเกิดปฏิกิริยาการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ในไมเซลล์ และในกรณี ของการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์จะเกิดขึ้นในกรณีที่ระบบไม่มีการเติมสารลดแรงตึงผิว (emulsifier-free emulsion polymerization) หรือใช้ในปริมาณน้อยๆ ไม่เกิน CMC เริ่มต้นตัวเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ ละลายอยู่ในน้ำแล้วต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้เล็กน้อย จนมีความยาวมากพอที่ไม่สามารถละลายน้ำได้แล้ว เรียกจุดนี้ว่า $J_{critical}$ สายโซ่พอลิเมอร์จะประกอบตัวเอง (self-assemble) หันส่วนที่ชอบน้ำออกด้านนอกและหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าด้านใน เกิดเป็นอนุภาค โดยอาศัยประจุที่มาจากตัวเริ่มปฏิกิริยาช่วยไม่ให้แต่ละอนุภาครวมตัวกัน และเกิดการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ต่อไปเรื่อย ๆ ในอนุภาค

พอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในอุตสาหกรรมต่าง ๆ [4] เช่น อุตสาหกรรมสี การเคลือบ และการแกะสลัก ในการสังเคราะห์พอลิสไตรีน ด้วยการสังเคราะห์

พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน ที่ไม่ใช่สารลดแรงตึงผิว มีข้อเสียคือ ความเสถียรทางคอลลอยด์ต่ำ เนื่องจากมีเพียงประจุจากตัวเริ่มปฏิกิริยาเท่านั้นที่ป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค จึงนิยมที่จะเติมโคมอนอเมอร์ที่มีหมู่กรด เช่น หมู่คาร์บอกซิล ลงไปในระบบเพื่อเพิ่มความเสถียรให้กับอนุภาค นอกจากนี้ยังมีข้อดีคือ ช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์ โคมอนอเมอร์ที่นิยมเติมในระบบการสังเคราะห์พอลิสไตรีนโดยไม่ใช่สารลดแรงตึงผิว เช่น กรดเมทาคริลิก และ กรดอะคริลิก แต่เนื่องจากมอนอเมอร์ทั้งสอง เป็นผลิตภัณฑ์ที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งมีแหล่งผลิตที่ใช้แล้วหมดไป ไม่สามารถสร้างมาทดแทนได้ มอนอเมอร์ที่ผลิตจากสารมวลชีวภาพ เช่น กรดอิตาโคนิก จึงได้รับความสนใจในการนำมาเป็นโคมอนอเมอร์เนื่องจากมีพันธะคู่ใน โมเลกุลสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อสายโซ่ผ่านกลไกอนุมูลอิสระได้ นอกจากนี้ ในโมเลกุลของกรดอิตาโคนิกมีหมู่คาร์บอกซิลถึง 2 หมู่ ซึ่งเป็นข้อดีในการช่วยให้อนุภาคมีความเสถียรมากขึ้น ซึ่งน่าจะมีประสิทธิภาพที่ดีกว่าการใช้กรดเมทาคริลิกที่มีหมู่คาร์บอกซิลเพียงหนึ่งหมู่ใน โมเลกุล

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 การสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน

1.5.1.1 ได้ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนโดยใช้กลไก RTCP ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชัน

1.5.1.2 ได้อนุภาคพอลิสไตรีนที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ

1.5.2 การสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช่สารลดแรงตึงผิว

1.5.2.1 ได้ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ของสไตรีนกับกรดอิตาโคนิก

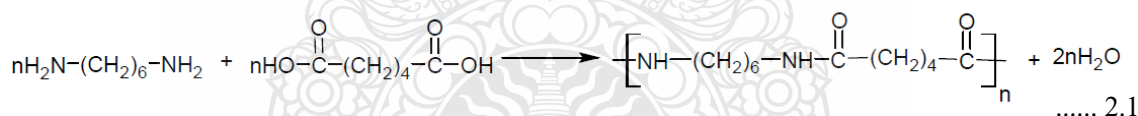
1.5.2.2 ได้ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ของสไตรีนกับกรดอิตาโคนิก ที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ที่ใช้กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช่สารลดแรงตึงผิว

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์

การสังเคราะห์พอลิเมอร์มีกลไกการต่อสายโซ่อยู่สองแบบใหญ่ ๆ แบบแรก คือ พอลิเมอไรเซชันแบบขั้น (step growth) [5] มอนอเมอร์ที่ใช้จะต้องมีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (พันธะโควาเลนต์) มาเชื่อมต่อกันผ่านหมู่เอสเทอร์ เช่นปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างมอนอเมอร์ที่มีกรดคาร์บอกซิลิก (-COOH) กับมอนอเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) มาเกิดพันธะโควาเลนต์เชื่อมต่อกัน โดยจะมีการกำจัดสารโมเลกุลเล็ก ๆ เช่น น้ำ หลุดออกไป มอนอเมอร์จะเข้ามาต่อสายโซ่แบบนี้เรื่อย ๆ จนกลายเป็นพอลิเมอร์ มวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะขึ้นอยู่กับเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือต้องใช้เวลานานกว่าจะได้มวลโมเลกุลที่สูง พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากกลไกนี้ เช่น พอลิเอสเทอร์จากเอทิลีนไกลคอล และ ไดเมทิลทาเรฟทาเลต และเส้นใยไนลอน ซึ่งเป็นพอลิเอไมด์ (กลไกแสดงดังสมการที่ 2.1) เป็นต้น



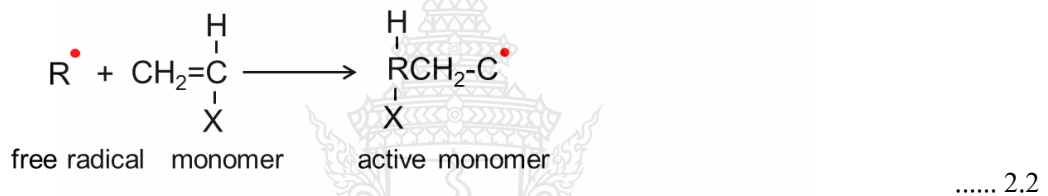
แบบที่สอง คือ พอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ (chain growth) โดยมอนอเมอร์จะเกิดการรวมตัวกันไปเรื่อย ๆ โดยเชื่อมต่อกันที่พันธะคู่ ซึ่งสามารถแบ่งเป็นสามกลไกย่อย ๆ ได้ดังนี้

- (1) แรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน
- (2) แอนไอออนิกพอลิเมอไรเซชัน
- (3) แคทไอออนิกพอลิเมอไรเซชัน

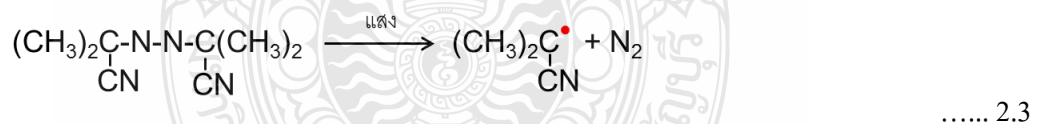
จากสามกลไกที่กล่าวมาข้างต้น แรดิคัลพอลิเมอไรเซชันถือเป็นกลไกแบบดั้งเดิมที่ได้รับความนิยมมากกว่า 50 % ทั้งในด้านของการวิจัยและด้านอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นกลไกที่มีความว่องไวสูงแม้ในระบบมีการปนเปื้อนสูง สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ได้ถึงแม้จะมีน้ำอยู่หรือจะใช้น้ำเป็นองค์ประกอบในระบบ นอกเหนือไปจากนี้ ยังเป็นที่นิยมในการนำไปประยุกต์ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเฉพาะ (functional polymer) โดยกลไกนี้มีหลักการพื้นฐาน ดังนี้ ตัวเริ่ม

ปฏิกิริยาแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระด้วยการใช้ความร้อน แสง หรือปฏิกิริยาทางเคมี จากนั้นอนุมูลอิสระจะไปเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ผ่านพันธะคู่ของมอนอเมอร์ เกิดการเชื่อมต่อดังพันธะโควาเลนต์ โดยมอนอเมอร์ที่ละโมเลกุลเชื่อมต่อกันเรื่อยๆ จนได้พอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวและมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูง มอนอเมอร์ที่นิยมใช้กับกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบนี้คือ ไวนิลมอนอเมอร์ (vinyl monomer) ในโมเลกุลของมอนอเมอร์กลุ่มนี้ประกอบด้วยพันธะคู่ของคาร์บอนกับคาร์บอน เช่น เอทิลีน โพรพิลีน และสไตรีน เป็นต้น กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ แรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน มีอยู่ 3 ขั้นตอน [6] คือ

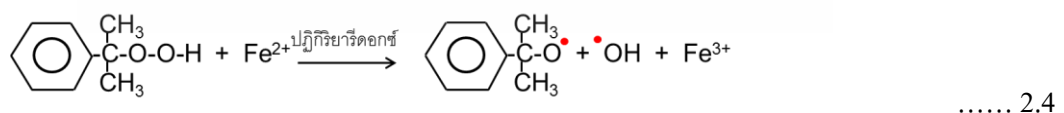
2.1.1 การเริ่มต้น (Initiation) ตัวเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระด้วยการใช้ความร้อน แสง หรือปฏิกิริยาทางเคมี จากนั้นอนุมูลอิสระจะไปเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์บริเวณพันธะคู่ ทำให้เกิดมอนอเมอร์ที่มีจุดว่องไว (active monomer formation) ดังสมการที่ 2.2



ส่วนใหญ่ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่นิยมใช้มีอยู่หลายชนิด เช่น ใช้แสงในการทำให้แตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ เช่น เอโซ-บิส-ไอโซ-ไซบิวไทโรไนไตรล์ (azo-bis-isobutyronitrile; AIBN) ดังแสดงในสมการที่ 2.3



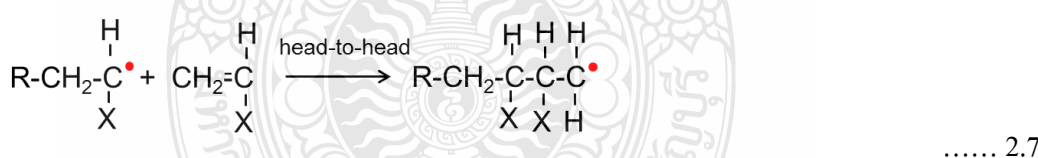
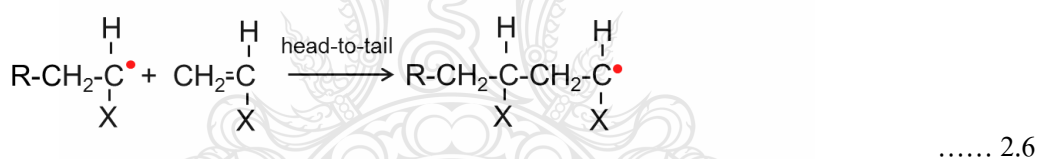
อาศัยปฏิกิริยาทางเคมี เช่น ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) ในการทำให้ตัวเริ่มปฏิกิริยาแตกตัว เช่น ปฏิกิริยารีดอกซ์ ระหว่าง คัมมิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (cumyl hydroperoxide) กับเฟอร์รัสไอออน (ferrous ion) จะได้อนุมูลคัมมิลตอกซิล ดังแสดงในสมการ 2.4



เปอร์ออกไซด์ เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่นิยมใช้มากที่สุดตัวหนึ่ง ซึ่งใช้ความร้อนในการทำให้แตกตัวเป็นอนุมูลเบนโซอิลลอกซี (benzoyloxy radicals) และสามารถแตกตัวได้อีกด้วยความร้อนเป็นอนุมูลฟีนิล (phenyl radicals) ดังแสดงในสมการ 2.5

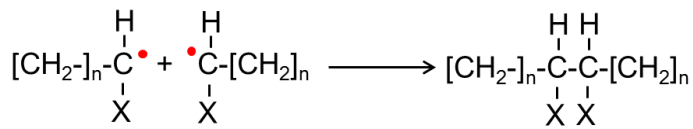


2.1.2 การแผ่ขยาย (Propagation) ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนการเจริญเติบโตของสายโซ่พอลิเมอร์ โดยการเกิดพันธะโควาเลนต์ของมอนอเมอร์ตัวใหม่กับมอนอเมอร์ที่มีจุดว่องไว โดยจะแตกพันธะคู่ของคาร์บอนกับคาร์บอนไปเรื่อยๆ ทีละมอนอเมอร์ ซึ่งในการต่อสายโซ่ของมอนอเมอร์อาจเกิดได้ 2 แบบ คือ แบบหัวต่อหาง (head-to-tail) แสดงดังสมการที่ 2.6 และแบบหัวต่อหัว (head-to-head) แสดงดังสมการที่ 2.7 โดยอะตอมที่มีหมู่แทนที่ X ต่ออยู่เป็นส่วนหัวและอะตอมที่ไม่มีหมู่แทนที่ X เป็นส่วนหาง เช่น



2.1.3 การสิ้นสุด (Termination) เป็นขั้นตอนสุดท้าย ซึ่งจะเป็นการทำลายจุดว่องไวของโมเลกุลที่กำลังขยาย ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีอนุมูลอิสระ โดยกลไกในการสิ้นสุดจะมี 2 แบบที่สำคัญ คือ

2.1.3.1 กลไกการรวมตัว (combination mechanism) มอนอเมอร์ที่มีจุดว่องไวจะมาเชื่อมต่อกันกลายเป็นพอลิเมอร์ จึงทำให้ได้โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ไม่มีจุดว่องไวเหลืออยู่และมีมวลโมเลกุลเพิ่มขึ้นเป็นสองเท่าจากเดิม ยกตัวอย่างดังสมการที่ 2.8 เช่น



..... 2.8

2.1.3.2 กลไกการแยกส่วน (disproportional mechanism) กลไกการสิ้นสุดแบบนี้จะทำให้ได้พอลิเมอร์เป็นสองโมเลกุล เนื่องจากมอนอเมอร์ที่มีจุดควงไวที่กำลั้งแผ่ขยายจะให้โปรตอน (H) แก่โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่กำลั้งแผ่ขยายอีกโมเลกุลหนึ่ง และเกิดเป็นพันธะคู่ของคาร์บอนกับคาร์บอน ที่ยังสามารถทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระอื่น ๆ อีกได้ ดังสมการที่ 2.9



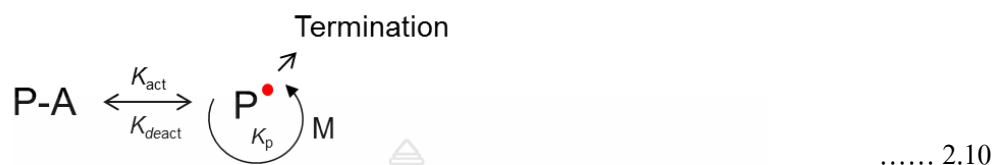
..... 2.9

อย่างไรก็ตาม พบว่า กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเรดิคัลพอลิเมอไรเซชันยังมีข้อจำกัดอยู่หลายประการ เนื่องจากเรดิคัลมีความว่องไวสูงในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้เกิดการต่อสายโซ่พอลิเมอร์มีโอกาสเกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยาและอาจเกิดการโยกย้ายสายโซ่ (chain transfer) อยู่ตลอดเวลา ฉะนั้นจึงทำให้ไม่สามารถเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์หรือออกแบบพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อนได้ นอกจากนี้ไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลในแต่ละสายโซ่ของพอลิเมอร์ให้มีการกระจายตัวแคบได้ ดังนั้นในช่วงหลายปีที่ผ่านมา การเตรียมพอลิเมอร์ด้วยกลไกอนุมูลอิสระให้มีโครงสร้างต่าง ๆ ตามต้องการ จึงเป็นเป้าหมายหลักของนักวิจัย

2.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งเรดิคัล

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งเรดิคัลเป็นเทคนิคใหม่ที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อปรับปรุงข้อด้อยต่าง ๆ ของกลไกการสังเคราะห์แบบเรดิคัลพอลิเมอไรเซชันแบบดั้งเดิม ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งเทคนิค CLRP สามารถเตรียมพอลิเมอร์ให้มีโครงสร้างแน่นอนตามต้องการ ทำานน้ำหนักโมเลกุลได้ และสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ให้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบได้ นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมพอลิเมอร์ให้มีโครงสร้างที่หลากหลายและซับซ้อนได้ เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์ กราฟพอลิเมอร์และสตาร์พอลิเมอร์ เป็นต้น จึงทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีสมบัติที่สม่ำเสมอและมีความหลากหลายในการนำไปประยุกต์ใช้งาน หลักการพื้นฐานของ CLRP คือ ในกลไกจะมีเรดิคัลที่มีความไวและความพร้อมที่จะเกิดการต่อสายโซ่ เรียกว่า active stage และสามารถทำให้อยู่ในรูปที่ไม่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเรียกว่า dormant stage ซึ่งทั้งสองสถานะนี้จะเกิดสลับไปมาเป็น

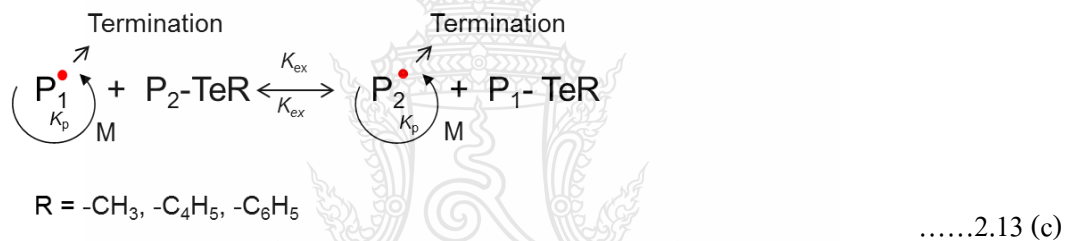
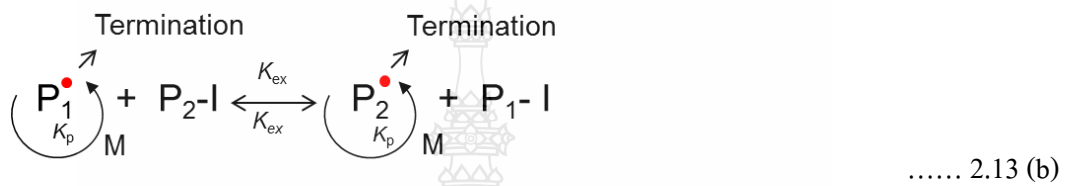
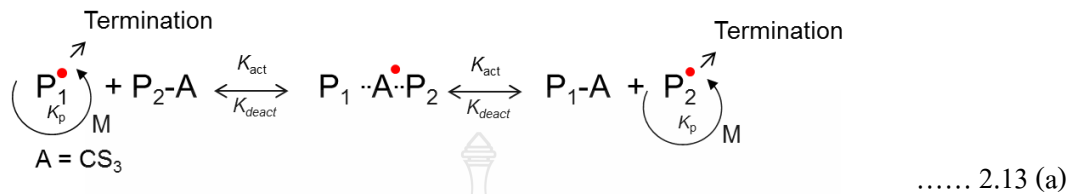
วัฏจักรในภาวะสมดุลที่มีค่าคงที่เป็น K_{act} และ K_{deact} ในการไปกลับของสายโซ่ การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันจะเกิดขึ้นเรื่อยๆ จนกว่ามอนอเมอร์ในระบบจะหมด ดังสมการที่ 2.10



CLRP จะประกอบด้วยสองส่วนที่สำคัญ คือ control และ livingness โดย control หมายถึง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (number average molecular weight; M_n) ของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงเมื่อเทียบกับเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (percent conversion) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลในแต่ละสายโซ่ของพอลิเมอร์ (M_w/M_n) จะลดลง ส่วน livingness หมายถึง สัดส่วนของสายโซ่พอลิเมอร์ที่สามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้อีกเรื่อยๆ หากในระบบมีมอนอเมอร์ต่อสารทั้งหมดในสัดส่วนที่สูง แสดงว่าเกิดการตายของสายโซ่น้อยมาก จึงทำให้กลไกการสังเคราะห์แบบ CLRP มีจำนวนสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่มีชีวิต (active) มากกว่าแบบดั้งเดิม ส่งผลให้อัตราในการตายหรือการสิ้นสุดของสายโซ่พอลิเมอร์มีน้อยกว่า โดยสามารถพิจารณาได้จากอายุการเกิดสายโซ่ของพอลิเมอร์ของกลไก CLRP เทียบกับแบบดั้งเดิม เนื่องจากกลไกในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบดั้งเดิมแต่ละสายโซ่จะมีชีวิตประมาณ 1 วินาที แสดงว่าภายในเวลา 1 วินาที สายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดการสิ้นสุด 100 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้น ในการสังเคราะห์ด้วยกลไก CLRP หากลดเวลาในการเกิด 1 วัฏจักรของ CLRP ให้เหลือเพียง 0.0001-0.01 วินาที นั้นแสดงว่าจะเกิดการสิ้นสุดของสายโซ่พอลิเมอร์น้อยมากหรือไม่เกิดเลย จึงทำให้ทุกสายโซ่ของพอลิเมอร์มีชีวิต ซึ่งความเร็วของวัฏจักรจะมีผลต่อการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (M_w/M_n) เนื่องจากการที่จะทำให้ได้ M_w/M_n เข้าใกล้ 1 วัฏจักรของ CLRP จะต้องมีค่า K_{act} น้อยกว่า ค่า K_{deact} มากๆ หรือความเร็วในการไปกลับของสายโซ่ต้องสูง จึงจะได้การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกันทุกสายโซ่ โดย CLRP มีกลไกสองแบบ คือ

2.2.1 Persistent radical effect (PRE) ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นสองกลไกย่อย คือ การแตกตัวและการรวมตัว (dissociation and combination) เช่น NMP และการโยกย้ายสายโซ่ของอะตอม (atom transfer) เช่น ATRP กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ NMP และ ATRP แสดงดังสมการที่ 2.11 (a) NMP และ (b) ATRP ตามลำดับ

กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ RAFT ITP และ TERP แสดงดังสมการที่ 2.13 (a) RAFT (b) ITP และ (c) TERP ตามลำดับ



2.3 เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์ [7, 8]

เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แบ่งออกเป็น 2 ระบบ ตามการละลายขององค์ประกอบในระบบก่อนและหลังการพอลิเมอไรเซชัน คือ การสังเคราะห์แบบวัฏภาคเดียวหรือแบบเอกพันธ์ และการสังเคราะห์แบบหลายวัฏภาคหรือแบบวิวิธพันธ์ ในการสังเคราะห์แบบวัฏภาคเดียว คือ ทุกองค์ประกอบในระบบละลายเป็นเนื้อเดียวกันทั้งหมด ทั้งก่อนและหลังการพอลิเมอไรเซชัน ได้แก่ การสังเคราะห์แบบบัลค์และการสังเคราะห์แบบสารละลาย กระบวนการสังเคราะห์แบบบัลค์ในระบบประกอบด้วยมอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยาเท่านั้น ข้อดีคือ เป็นเทคนิคที่ใช้อุปกรณ์ง่าย ๆ และพอลิเมอร์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง ข้อเสียคือ ที่ % conversion สูง ๆ จะมีความหนืดสูงและมีการระบายความร้อนได้ไม่ดี ทำให้ควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาได้ยาก นอกจากนี้มีการกำจัดมอนอเมอร์ที่เหลืออยู่ และตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ตกค้างทำได้ยาก ตัวอย่าง พอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบบัลค์ เช่น พอลิเลคติก แอซิด พอลิคาร์บอนेट และพอลิสไตรีน เป็นต้น ส่วนกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ในระบบประกอบด้วย มอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยา และ

ตัวทำละลายที่เหมาะสม ทุกองค์ประกอบต้องละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้เป็นอย่างดี การที่มีการเติมตัวทำละลายอยู่ในระบบ ทำให้มีข้อดีคือ มีการกระจายและถ่ายเทความร้อนของระบบได้ดีกว่ากระบวนการสังเคราะห์แบบบัลค์ ทำให้ความหนืดในระบบลดลง สามารถควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย แต่ก็มีข้อเสียคือ การกำจัดตัวทำละลายออกจากพอลิเมอร์ทำได้ยาก ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้ไม่บริสุทธิ์ พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์นี้ เช่น พอลิไวนิลอะซิเตต พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และพอลิไอโซพรีน เป็นต้น

การสังเคราะห์แบบหลายวัฏภาค คือ ระบบที่องค์ประกอบในระบบเริ่มต้นก่อนการสังเคราะห์ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ได้แก่ การสังเคราะห์แบบตกตะกอน (precipitation polymerization) และการสังเคราะห์แบบกระจาย (dispersion polymerization) หรือไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ได้แก่ การสังเคราะห์แบบแขวนลอย (suspension polymerization) การสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน การสังเคราะห์แบบไมโครอิมัลชัน (microemulsion polymerization) และการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) แต่หลังจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์เสร็จสิ้น พอลิเมอร์ที่ได้อาจตกตะกอนลงมา หรือมีลักษณะเป็นอนุภาคแขวนลอยอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง ในการสังเคราะห์แบบตกตะกอน มอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยาละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับวัฏภาคต่อเนื่อง โดยทั่วไปนิยมใช้เป็นน้ำผสมกับอะซิโตน ไทรล์ (มีความมีขี้) ดังนั้นมอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ ต้องเป็นมอนอเมอร์ที่มีความมีขี้ มอนอเมอร์จะไม่มีการบวม (swell) อยู่ในพอลิเมอร์ เริ่มต้นตัวเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระเกิดปฏิกิริยาและต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ ด้วยพันธะโควาเลนต์จึงมีความยาวจนถึงจุด ๆ หนึ่งที่ไม่สามารถละลายได้วัฏภาคต่อเนื่อง เรียกจุดนี้ว่า $J_{critical}$ สายโซ่พอลิเมอร์รวมตัวเป็นอนุภาคและตกตะกอนแยกออกจากวัฏภาคต่อเนื่อง เรียกการเกิดอนุภาคแบบนี้ว่า การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ (homogeneous nucleation) แต่เนื่องจากเทคนิคนี้มีเพียงประจุจากตัวเริ่มปฏิกิริยาเท่านั้นในการป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค จึงทำให้การรวมตัวกันของอนุภาค (coagulative nucleation) เกิดขึ้นร่วมด้วย ส่วนเทคนิคการสังเคราะห์แบบกระจายจะเหมือนกับการสังเคราะห์แบบตกตะกอน ต่างกันที่การสังเคราะห์ในระบบกระจายจะมีการเติมสารลดแรงตึงผิว (emulsifier) เพิ่มเข้ามาในระบบ จึงทำให้ได้ขนาดอนุภาคเล็กกว่า (0.1-10 ไมโครเมตร) และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบกว่า (monodisperse) เกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์เป็นหลัก เกิดการรวมตัวกันของอนุภาคน้อย เนื่องจากเทคนิคนี้มีสารลดแรงตึงผิวมาช่วยในการรวมตัวกันของอนุภาค เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แบบแขวนลอย ประกอบด้วย 2 วัฏภาคคือ วัฏภาคของมอนอเมอร์ที่มีตัวเริ่มละลายอยู่ และวัฏภาคต่อเนื่องที่ใช้คือน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิวละลายอยู่ มอนอเมอร์จะต้องไม่ละลายน้ำ เริ่มจากการใช้แรงเฉือนสูงให้มอนอเมอร์เกิดเป็นหยด (monomer droplet) กระจายตัวในน้ำ และมีสาร

ลดแรงตึงผิวมาล้อมรอบที่ผิวของหยดไว้เพื่อป้องกันการรวมตัวกันของหยดมอนอเมอร์ เกิดปฏิกิริยาต่อสายโซ่พอลิเมอร์ในหยดมอนอเมอร์ (droplet nucleation) ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคขึ้นอยู่กับแรงเฉือนและวิธีการเตรียมหยด ขนาดของอนุภาคที่ได้อยู่ในช่วง 10-1,000 ไมโครเมตร ข้อดีของเทคนิคนี้คือ กลไกการเกิดอนุภาคง่ายไม่ซับซ้อน แต่ข้อเสียคือ สิ้นเปลืองพลังงานเนื่องจากต้องใช้แรงเฉือนสูงในการเตรียมหยดมอนอเมอร์ รวมทั้งอนุภาคที่เตรียมได้มีการกระจายตัวของขนาดค่อนข้างกว้าง ในกรณีของเทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แบบมินิมัลชัน จะคล้ายกับการเตรียมพอลิเมอร์แบบแขวนลอย แต่ขนาดของหยดมอนอเมอร์จะมีขนาดเล็กกว่ามาก ๆ (ระดับนาโนเมตร) โดยจะมีการเติมสารที่มีความไม่มีขั้วสูง ๆ (hydrophobe) เช่น ออกตะเดคเคน เฮกซะเดคเคน เป็นต้น ลงไปในมอนอเมอร์ก่อนที่จะนำไปเตรียมหยด เนื่องจากหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมได้มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกต่ำ ถึงแม้ว่าจะมีการใช้สารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นในปริมาณมากแล้วก็ไม่สามารถป้องกันการเคลื่อนตัวของมอนอเมอร์ผ่านน้ำ จากหยดหนึ่งไปรวมกับอีกหยดหนึ่งเป็นหยดใหญ่ได้ เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Ostwald ripening การมีสารที่มีความไม่มีขั้วสูงอยู่ในหยดมอนอเมอร์จะช่วยให้มอนอเมอร์ละลายได้ดีขึ้นและลดการละลายในน้ำ (วัฏภาคต่อเนื่อง) ลง จึงช่วยป้องกันการปรากฏการณ์ Ostwald ripening ได้ นอกจากนี้ในกระบวนการมินิมัลชันสามารถใช้ตัวริเริ่มที่ละลายทั้งในน้ำหรือในมอนอเมอร์ได้ แล้วแต่ความเหมาะสม และเทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน ก็เกิดอนุภาคในหยดมอนอเมอร์เช่นกัน มีการใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณมากและมีการใช้สารลดแรงตึงผิวสองชนิด (cosurfactant) การเตรียมหยดไม่ต้องใช้แรงเฉือนสูง แต่ได้หยดมอนอเมอร์ขนาดเล็กอยู่ในช่วง 1-10 นาโนเมตร ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก เพราะในแต่ละหยดมีจำนวนสายโซ่พอลิเมอร์น้อยมาก (compartmentalization) ดังนั้นสามารถกล่าวได้ว่า การสังเคราะห์แบบหลายวัฏภาคมีข้อดีมากกว่าแบบวัฏภาคเดียว คือ

2.3.1 อัตราในการเกิดพอลิเมอร์เชชัน (rate of polymerization) สูงกว่า เนื่องจากการต่อสายโซ่จะเกิดขึ้นในอนุภาค จึงทำให้มีพื้นที่จำกัดส่งผลให้อัตราการสิ้นสุด (rate of termination) ลดลง และเป็นผลให้ได้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สูงกว่าแบบวัฏภาคเดียว

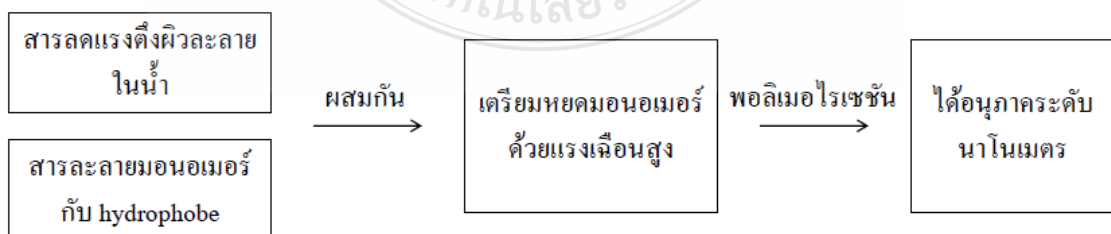
2.3.2 มีการถ่ายเทความร้อนได้ดีเนื่องจากมีน้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง ทำให้ง่ายและสะดวกในการควบคุมภาวะในการสังเคราะห์

2.3.3 วัฏภาคต่อเนื่อง (continuous phase) ใช้น้ำเป็นองค์ประกอบหลัก จึงทำให้เป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์แบบสารละลาย ซึ่งใช้ตัวทำละลายเป็นสารอินทรีย์ ฉะนั้นจึงทำให้การสังเคราะห์แบบหลายวัฏภาคเป็นที่นิยมทั้งด้านงานวิจัยและในระดับอุตสาหกรรม

กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชัน มีกลไกการเกิดอนุภาคที่ง่ายไม่ซับซ้อน สามารถเตรียมอนุภาคได้ในระดับนาโนเมตรจึงเป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมสูงเทคนิคหนึ่ง ในขณะที่การสังเคราะห์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในระดับอุตสาหกรรม คือ การสังเคราะห์แบบอิมัลชัน เนื่องจากเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่สะดวก มีอัตราในการเกิดพอลิเมอร์เซชันสูง ใช้แรงเฉือนต่ำ (ไม่เหมือนกับการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและแบบมินิอิมัลชัน) จึงทำให้ประหยัดพลังงานและสามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ได้ในระดับนาโนเมตร

2.4 เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชัน

เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชัน ประกอบด้วย 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคของมอนอเมอร์ที่มีสารที่มีความไม่มีขั้วสูง (hydrophobe) ละลายอยู่ และวัฏภาคต่อเนื่องที่ใช้คือน้ำที่มีสารลดแรงดึงผิวละลายอยู่ มอนอเมอร์จะต้องไม่ละลายน้ำ เนื่องจากหยดมอนอเมอร์มีขนาดเล็กมาก ๆ ทำให้สามารถใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาได้ทั้งชนิดที่ละลายได้ในน้ำและในมอนอเมอร์ได้ การสังเคราะห์เริ่มจากการใช้แรงเฉือนสูงในการทำให้เกิดหยดมอนอเมอร์ (monomer droplet) กระจายตัวในน้ำ โดยจะมีสารลดแรงดึงผิวมาล้อมรอบที่ผิวของหยดไว้เพื่อป้องกันการรวมตัวกันของหยดมอนอเมอร์ เกิดปฏิกิริยาต่อสายโซ่พอลิเมอร์ในหยดมอนอเมอร์ (droplet nucleation) ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคขึ้นอยู่กับแรงเฉือนและวิธีการเตรียมหยด ขนาดของอนุภาคที่ได้อยู่ในช่วง 1-100 นาโนเมตร เนื่องจากหยดมอนอเมอร์มีขนาดเล็กมากระดับนาโนเมตร ทำให้มีพื้นที่ผิวสูงมาก มอนอเมอร์ละลายน้ำได้มากขึ้นทำให้ง่ายต่อการที่มอนอเมอร์จะเคลื่อนที่ผ่านน้ำจากหยดหนึ่งไปรวมกับอีกหยดหนึ่ง ทำให้มีหยดที่ขนาดใหญ่ขึ้น (Ostwald ripening) ถึงแม้จะมีการใช้สารลดแรงดึงผิวในปริมาณที่มากก็ไม่สามารถป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์ได้ ดังนั้นจำเป็นต้องมีการเติมสารที่มีความไม่มีขั้วสูง ๆ ลงไปในหยดมอนอเมอร์เพื่อไปละลายและดึงมอนอเมอร์ไว้ไม่ให้เคลื่อนที่ผ่านน้ำไปรวมกับหยดอื่น ช่วยเพิ่มความเสถียรให้สูงขึ้น ขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชันแสดงดังภาพที่ 2.1



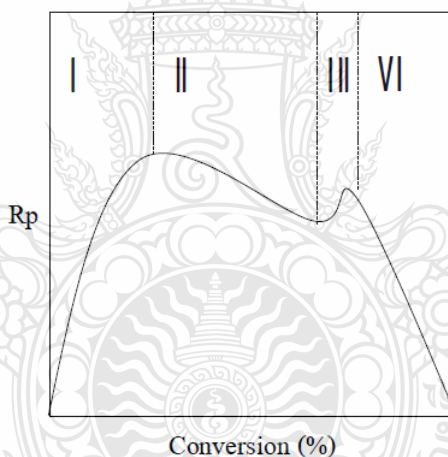
ภาพที่ 2.1 แสดงขั้นตอนของการการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชัน

จาก

$$\text{จำนวนอนุภาค } (N_p) \text{ ขึ้นกับ } [S]^\alpha [I]^\beta$$
$$R_p \text{ ขึ้นกับ } [S]^\gamma [I]^\delta$$

เมื่อ [S] และ [I] คือ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวและตัวเริ่มปฏิกิริยา ตามลำดับ

จำนวนอนุภาคเพิ่มขึ้นเมื่อ [S] และ [I] เพิ่มขึ้น คือ เมื่อมีตัวเริ่มปฏิกิริยามากพอที่จะเข้าไปอยู่ในหยดมอนอเมอร์ได้ทุกหยดก็จะเกิดเป็นอนุภาคได้ทุกหยด คิดเป็น 100 เปอร์เซ็นต์ แต่ถ้าตัวเริ่มปฏิกิริยามีไม่เพียงพอ ทำให้มีตัวเริ่มไม่ครบทุกอนุภาค อนุภาคที่ไม่มีตัวเริ่มก็จะเป็นตัวที่คอยส่งมอนอเมอร์แทน เกิดเป็นอนุภาคได้ไม่ถึง 100 เปอร์เซ็นต์ และ R_p เพิ่มขึ้นเมื่อ [S] เพิ่มขึ้นทำให้ N_p มีจำนวนมาก คือมีหยดขนาดเล็ก มีจำนวนสายโซ่สั้นเกิดการสิ้นสุดของสายโซ่ได้น้อย เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า compartmentalization อัตราเร็วในการพอลิเมอร์ของการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชันแสดงดังภาพที่ 2.2



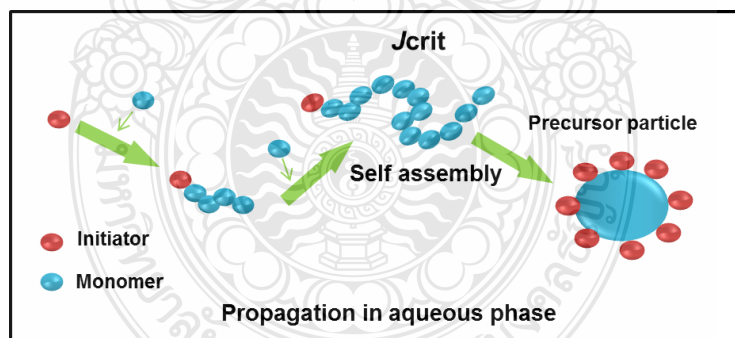
ภาพที่ 2.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์อัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์กับ % conversion ที่ภาวะต่าง ๆ ของการการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชัน [9]

จากภาพพบว่าการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชันมีหลายภาวะด้วยกัน ในภาวะที่ 1 อัตราเร็วในการเกิดเพิ่มขึ้น หลังจากนั้นค่อย ๆ ลดลง แต่อัตราเร็วในการเกิดจะมีการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในภาวะที่ 3 เนื่องจากหยดมอนอเมอร์มีขนาดเล็กมาก การสิ้นสุดของสายโซ่เกิดขึ้นน้อยมาก มีลักษณะคล้ายกับ gel effect เกิดขึ้น แล้วค่อย ๆ ลดลงจนสิ้นสุดการสังเคราะห์

2.5 เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน ประกอบด้วยตัวเริ่มปฏิกิริยาที่สามารถละลายน้ำได้ ใช้น้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง มอนอเมอร์ที่ใช้สามารถละลายในน้ำได้บางส่วน ประมาณ 0.01 % และมีการใช้หรือไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว ซึ่งกลไกในการเกิดอนุภาค (particle nucleation) แบ่งออกเป็นสองวิธี คือ การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ และการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ (micellar nucleation)

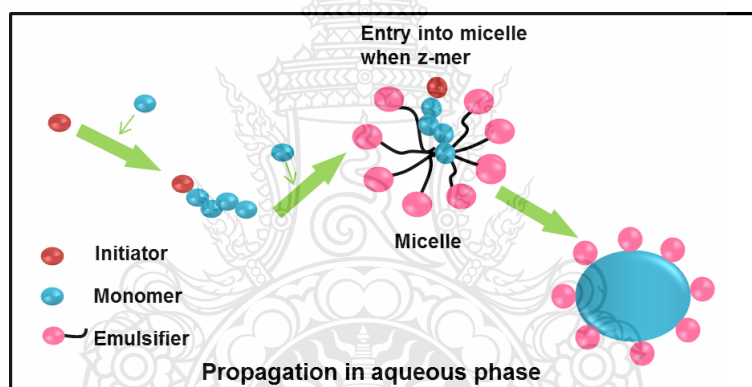
2.5.1 การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ จะเกิดได้ในกรณีที่ไม่มีสารลดแรงตึงผิว เริ่มต้นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายอยู่ในน้ำจะเกิดการแตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ แล้วจะเกิดพันธะโคเวเลนต์กับมอนอเมอร์ที่ละลายในน้ำบางส่วน มอนอเมอร์ที่มีจุดอวบน้ำจะเข้ามาต่อสายโซ่เรื่อย ๆ จนไม่สามารถละลายในน้ำได้ เรียกจุดนี้ว่า $J_{critical}$ จากนั้นจะหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าหากันและหันส่วนที่ชอบน้ำออกด้านนอก โดยส่วนที่ชอบน้ำจะมาจากประจุของตัวเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวป้องกันไม่ให้อนุภาครวมตัวกันเกิดเป็นอนุภาคเริ่มต้นขึ้น แล้วมอนอเมอร์จะเคลื่อนที่ผ่านน้ำเข้าไปละลายในอนุภาคเริ่มต้นด้วยอัตราเร็วเท่ากับอัตราในการเกิดพอลิเมอร์เชนซ์ทำให้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในอนุภาคคงที่ เมื่อหมดมอนอเมอร์หมด อัตราการเกิดพอลิเมอร์เชนซ์จะลดลง เนื่องจากเหลือมอนอเมอร์เฉพาะในอนุภาคก่อนที่จะสิ้นสุดปฏิกิริยาเมื่อไม่เหลือมอนอเมอร์ การเกิดอนุภาคแสดงดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 แสดงกลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์แบบเอกพันธ์

แต่กลไกนี้ไม่ค่อยนิยมในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากอัตราในการเกิดพอลิเมอร์เชนซ์ต่ำ เมื่อเทียบกับการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ และอนุภาคที่ได้จากกลไกนี้มีความเสถียรต่ำจึงทำให้อนุภาคมีการเกาะกันได้ง่าย

2.5.2 การเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ จะเกิดในกรณีที่ใช้ปริมาณของสารลดแรงตึงผิวมากกว่า จุดอิ่มตัวที่ละลายอยู่ในน้ำและกระจายตัวอยู่รอดต่อระหว่างหยดมอนอเมอร์และน้ำ เรียกจุดนี้ว่า ความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์ (critical micelle concentration; CMC) ปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่เกินมาจะรวมตัวกันโดยหันส่วนที่ชอบน้ำออกด้านนอกและส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าข้างในกลายเป็นไมเซลล์ เมื่อตัวเริ่มปฏิกิริยาซึ่งละลายอยู่ในน้ำแตกตัวด้วยความร้อนหรือทางเคมีกลายเป็นอนุมูลอิสระ แล้วเกิดพันธะโคเวเลนต์กับมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในน้ำได้บางส่วน เกิดเป็น โอลิโกเมอร์ที่มีจุดว่องไว สายโซ่จะยาวขึ้นเรื่อยจนมีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) มากเพียงพอที่จะเคลื่อนเข้าไปในไมเซลล์ (มีความไม่ชอบน้ำ) เรียกจุดนี้ว่า Z-mer จากนั้นจะเกิดพอลิเมอร์เชนในไมเซลล์ตลอดการสังเคราะห์ ในขณะที่หยดมอนอเมอร์ จะทำหน้าที่เป็นส่วนสนับสนุนมอนอเมอร์ เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ในระบบเอกพันธ์ กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ แสดงดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 แสดงกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์

กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์สามารถแบ่งออกเป็นสามช่วง ดังภาพที่ 2.5 ดังนี้

ช่วงที่ 1 (Interval I)

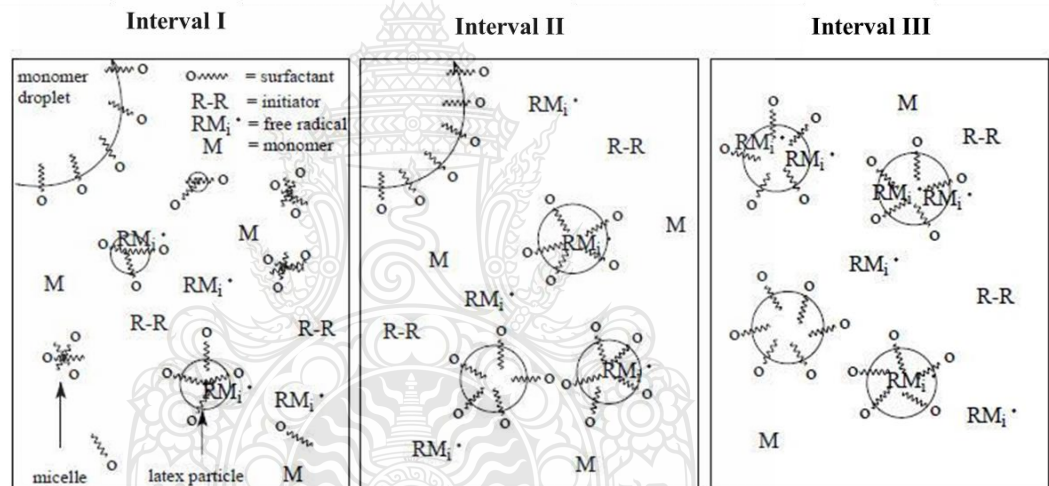
เป็นการเกิดอนุภาคเริ่มต้นจนถึงสิ้นสุดการผลิตอนุภาค จำนวนอนุภาคจะเพิ่มขึ้น คือ ทุกไมเซลล์มีโอลิโกเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระ โดยที่มอนอเมอร์จะทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระ จากตัวเริ่มปฏิกิริยาเป็นโอลิโกเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระ (oligomeric radical) แล้วจึงเข้าไปอยู่ในไมเซลล์กลายเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์จะเกิดขึ้นเรื่อยๆ จนกว่าไมเซลล์จะหมด อัตราการเกิดพอลิเมอร์เชนจะเพิ่มขึ้นตลอดช่วงที่ 1

ช่วงที่ 2 (Interval II)

เป็นช่วงที่ไม่มีไมเซลล์ว่าง (free micelle) เหลืออยู่ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่ถูกใช้ในการต่อสายโซ่ในอนุภาคจะคงที่ เนื่องจากอัตราในการใช้มอนอเมอร์ในการสังเคราะห์เท่ากับอัตราของมอนอเมอร์ที่เคลื่อนที่จากหยดเข้ามาแทนที่ในอนุภาคพอลิเมอร์ ทำให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์จะคงที่ตลอดช่วงและจะสิ้นสุดเมื่อหยดมอนอเมอร์ถูกใช้ไปหมด

ช่วงที่ 3 (Interval III)

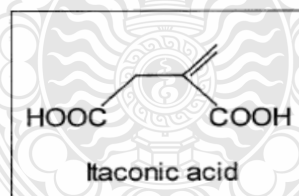
ในช่วงสุดท้ายนี้จำนวนอนุภาคจะคงที่ โดยที่การพอลิเมอร์ไรเซชันยังคงดำเนินต่อไปในอนุภาคพอลิเมอร์ โดยไม่มีการแพร่ของมอนอเมอร์จากหยดมอนอเมอร์อีกทำให้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในอนุภาคลดลงไป ดังนั้น อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันจึงลดลงตามเวลา การพอลิเมอร์ไรเซชันจะดำเนินต่อไปจนกระทั่งมอนอเมอร์ถูกใช้หมดไป ขนาดอนุภาคที่ได้จะอยู่ในช่วง 50-400 นาโนเมตร



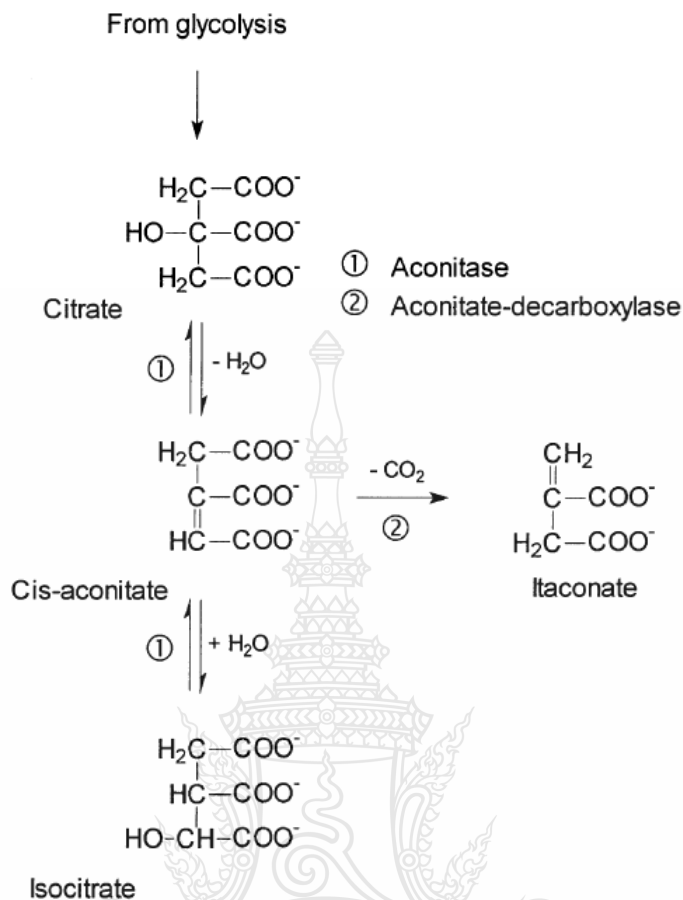
ภาพที่ 2.5 แสดงการเกิดอนุภาคในแบบไมเซลล์ทั้ง 3 ช่วงในปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน [10]

2.6 กรดอิทาโคนิก

กรดอิทาโคนิก เป็นสารที่ผลิตได้จากสารมวลชีวภาพ ซึ่งเป็นสารที่สามารถผลิตหมุนเวียนมาใช้ทดแทนได้ตลอด เป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการทดแทนการใช้สารที่ผลิตมาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งเป็นแหล่งวัตถุดิบที่ใช้แล้วหมดไป กรดอิทาโคนิกมีสูตรทางเคมีคือ $C_5O_4H_4$ มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 130.10 กรัมต่อโมล จุดเดือดและจุดหลอมเหลว เท่ากับ 167-168 และ 268 องศาเซลเซียส ตามลำดับ มีความสามารถในการละลายน้ำได้ 83.103 กรัมต่อลิตร ความหนาแน่น 1.632 กรัมต่อลิตร มี pH เท่ากับ 2 (กรดอิทาโคนิก 80 มิลลิกรัมในน้ำ 1 ลิตร) และมีค่า pK_{a1} และ pK_{a2} คือ 3.84 และ 5.55 ตามลำดับ [11] ซึ่งมีลักษณะเป็นผลึกสีขาว มีโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 2.6 เป็นกรดที่ไม่อิ่มตัวคือ มีพันธะคู่ในโมเลกุล นอกจากนี้ยังมีหมู่คาร์บอกซิลิก 2 หมู่ ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นโคมอนอเมอร์ที่ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการยึดเกาะและความเสถียรทางคอลลอยด์ให้มากขึ้น ในประเทศสหรัฐอเมริกามีการนำกรดอิทาโคนิก มาใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น การป้องกันการเกาะติดที่ผิวของกระจก (artificial glass) สารออกฤทธิ์ทางชีวภาพที่ใช้ในทางการเกษตร และในด้านเภสัชกรรมและยารักษาโรค กรดอิทาโคนิกถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อปี 1837 เกิดเป็นผลิตภัณฑ์จากการใช้ความร้อนในการทำให้กรดซิตริกสลายตัว และมีการสังเคราะห์จากคาร์โบไฮเดรตด้วยวิธีทางชีววิทยาโดยใช้เชื้อรา เมื่อปี 1932 ต่อจากนั้นมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อที่จะใช้ในระดับอุตสาหกรรม วิธีที่เหมาะสมวิธีหนึ่งคือ วิธีการหมักทางชีวภาพ [12] ซึ่งมีขั้นตอนแสดงดังภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.6 แสดงโครงสร้างและสมบัติของกรดอิทาโคนิก



ภาพที่ 2.7 แสดงกระบวนการหมักทางชีวภาพของกรดซิตริก

การประยุกต์ใช้งานของกรดซิตริก ได้แก่ การใช้เป็นโคมอนอเมอร์ในเรซินของยาง ทำให้มีความแข็งแรง มีความยืดหยุ่นที่ดี และเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี การเติมกรดซิตริก 1-5 % ในพอลิสไตรีน- บิวตะไดอิน และในสีอิมัลชันจะช่วยให้การยึดเกาะที่ดีขึ้น ช่วยให้สียอมในอุตสาหกรรมสิ่งทอมีความทนต่อการซักล้าง นอกจากนี้ยังใช้เป็นองค์ประกอบในการเป็นสารออกฤทธิ์ทางชีวภาพ เช่น ด้านการอักเสบและแก้ปวด และช่วยในการเจริญเติบโตของพืช

ในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจศึกษาที่จะนำกรดซิตริกมาใช้เป็นโคมอนอเมอร์ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ต่อไป

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

พอลิเมอร์ไรเซชันแบบอนุโมลอิสระเป็นกลไกแบบดั้งเดิมในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีการนำมาใช้ในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง [13] โดยมีการนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการเตรียมพอลิเมอร์ในระบบกระจายในน้ำ (aqueous dispersed systems) แบบต่าง ๆ เช่น การสังเคราะห์แบบแขวนลอย [14] การสังเคราะห์แบบตกตะกอน [15] การสังเคราะห์แบบอิมัลชัน [16] เป็นต้น แต่เนื่องจากกลไกนี้ยังมีข้อจำกัดในการควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง [17] ไม่สามารถออกแบบโครงสร้างของโมเลกุลได้ เนื่องจากสายโซ่จะตายในทุก 1 วินาที (lifetime of propagating radical) และเกิดใหม่ตลอดเวลา ทำให้พอลิเมอร์มีมวลโมเลกุลที่สูงตั้งแต่ช่วงแรกของกระบวนการสังเคราะห์แล้วค่อย ๆ คงที่ (ที่เปอร์เซ็นต์มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ต่ำ ๆ) ส่งผลให้การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างกว้าง ในปี ค.ศ. 1980 Otsu และคณะ [18, 19] ได้พัฒนาการสังเคราะห์แบบอนุโมลอิสระแบบดั้งเดิมมาเป็นกลไกแบบ CLRP ซึ่งเป็นกลไกที่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของแต่ละสายโซ่พอลิเมอร์ให้ใกล้เคียงกันได้ ทำให้สามารถออกแบบโครงสร้างของโมเลกุลที่ซับซ้อนได้ เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์ [20] และสตาร์พอลิเมอร์ ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติที่ดีขึ้นในการนำไปใช้ประยุกต์ใช้งานต่าง ๆ CLRP มีกลไก 2 แบบ คือ Persistent Radical Effect (PRE) ประกอบด้วย NMP [21-23] และ ATRP [24, 25] และ Degenerative Transfer (DT) ประกอบด้วย RAFT [26, 27], TERP [28, 29] และ ITP [30] เป็นต้น ซึ่งแต่ละเทคนิคก็จะใช้ตัวควบคุมกลไกที่แตกต่างกัน จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า CLRP ควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้ดี ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบเอกพันธ์ [31, 32] และในปัจจุบันเริ่มมีการพัฒนาการนำกลไก CLRP มาประยุกต์ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบกระจายตัวในน้ำ [33] เนื่องจากเป็นระบบที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เช่น มีการนำกลไก ATRP มาเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนโดยใช้เทคนิคการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน [34] และเตรียมพอลิบิวทิล เมทาคิลเลตโดยใช้เทคนิคการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน [35] สามารถนำกลไก TERP มาใช้เตรียมอนุภาคพอลิสไตรีน [36, 37] และพอลิเมทิลอะคริเลต [38] โดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวได้สำเร็จ แต่กลไกทั้งสองมีข้อด้อยคือใช้โลหะหนักที่มีความเป็นพิษและตกค้างในสิ่งแวดล้อมเป็นตัวควบคุมกลไก นอกจากนั้นยังประสบความสำเร็จในการนำกลไก NMP มาใช้เตรียมอนุภาคโคบอลต์และไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน [39] และเตรียมพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน [40] แต่กลไกนี้มีข้อเสียคือ ใช้อุณหภูมิที่สูงในการสังเคราะห์ จึงไม่เหมาะในการเตรียมระดับอุตสาหกรรม CLRP อีกเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจคือ ITP ซึ่งพบว่าสามารถนำมาใช้ในการสังเคราะห์ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ใน

กระบวนการแบบมินิมัลชันได้สำเร็จ [41] แต่พบว่ากลไกแบบ ITP ยากที่จะควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้ เนื่องจากการควบคุมอัตราการโยกย้ายสายโซ่ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ของสารประกอบไอโอไดด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมมีค่าต่ำ [42] ต่อมา Goto และคณะได้แก้ปัญหานี้โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบ ไอโอไดด์ของธาตูละหะหรือกึ่งโลหะ ลงไปในระบบ ITP เช่น GeI_4 , PI_3 และ NIS เป็นต้น [43, 44] ทำให้สามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลได้ดีขึ้น [45] และได้เรียกกลไกนี้ว่า RTCP [43-45] จากนั้นได้เริ่มมีการนำกลไก RTCP ที่ใช้สารประกอบของไอโอไดด์ที่แตกต่างกันมาใช้เตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่กระจายตัวในน้ำ เช่น การเตรียมอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลต ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบไมโครซัสเพนชัน [46] เป็นต้น และประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาคบล็อกโคพอลิเมอร์ของสไตรีนกับเมทาคริลิก แอซิด และบล็อกโคพอลิเมอร์ของบิวทิลอะคริเลตกับเมทาคริลิก แอซิด ใน emulsion TERP โดยอาศัยการเกิดอนุภาคด้วยการประกอบตัวเอง ซึ่งใช้ MAA-methyltellanyl (TeMe) ที่มีความยาวสายโซ่ 30 หน่วยเป็นตัวควบคุม สายโซ่และทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว รวมทั้งมีการศึกษาผลของการปั่นในกระบวนการสังเคราะห์ ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดอนุภาคและศึกษาการเกิดอนุภาคในช่วงแรก ซึ่งพบว่า การใช้ภาวะการปั่นสูงและสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ (50 องศาเซลเซียส) จะช่วยลดการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ให้น้อยลงแต่อย่างไรก็ตามการใช้กลไก RTCP ในการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ในระบบกระจายตัวในน้ำยังมีการศึกษาค้นคว้าน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคอื่น

พอลิสไตรีน เป็นพอลิเมอร์ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมสี การเคลือบ และการเกาะติด ในการสังเคราะห์พอลิสไตรีน ด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิมัลชัน ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว มีข้อเสียคือ ความเสถียรทางคอลลอยด์ต่ำ เนื่องจากมีเพียงประจุจาก ตัวเริ่มปฏิกิริยาเท่านั้นที่ป้องกัน การรวมตัวกันของอนุภาค จึงนิยมที่จะเติมโคมอนอเมอร์ที่มีประจุ เช่น คาร์บอกซิลิกมอนอเมอร์ลงไปในระบบเพื่อเพิ่มความเสถียรให้กับอนุภาคนอกจากนี้ยังมีข้อดีคือ ช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์ โคมอนอเมอร์ที่นิยมเติมในระบบการสังเคราะห์พอลิเมอร์ของสไตรีนโดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว เช่น กรดเมทาคริลิก และ กรดอะคริลิก แต่เนื่องจากมอนอเมอร์ทั้งสอง เป็นผลิตภัณฑ์ที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งเป็นสารที่ใช้แล้วหมดไป ไม่สามารถสร้างมาทดแทนได้ ดังนั้นกรดอิตาโคนิก จึงได้รับความสนใจในการนำมาเติมเป็นโคมอนอเมอร์เนื่องจากมีพันธะคู่ใน โมเลกุลสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อสายโซ่ ใน โมเลกุลของกรดอิตาโคนิกมี คาร์บอกซิลิกถึง 2 หมู่ ซึ่งเป็นข้อดีในการช่วยให้อนุภาคมีความเสถียรมากขึ้น

ดังนั้น ในวิทยานิพนธ์นี้จึงมุ่งเน้นการศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีน โดยกลไก RTCP ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิมัลชัน เพื่อเป็นข้อมูลในการประยุกต์ใช้ กลไก RTCP ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ต่าง ๆ นอกจากนี้ยังสนใจศึกษาการเตรียมอนุภาค โคลพอลิเมอร์ของสไตรีนกับกรดอิตาโคนิกในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรง ตึงผิว และคาดว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอและได้พอลิเมอร์ ที่มีประสิทธิภาพ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในระดับอุตสาหกรรมต่อไป



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. สไตรีน (styrene; S)	Reagent Plus 99 %	Aldrich
2. กรดเมทาคริลิก (methacrylic acid; MAA)	Analytical Reagent	Merck
3. กรดอิทาโคนิก (itaconic acid; IA)	Assay \geq 99 %	Aldrich
4. ไอโอโดฟอร์ม (iodoform; CHI ₃)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
5. เจอร์มาเนียม (4) ไอโอไดด์ (germanium (IV) iodide; GeI ₄)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
6. ไดออกเซน (dioxane)	Analytical Reagent	Carloerba
7. โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (potassium persulfate; KPS)	Analytical Reagent	BDH
8. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide; NaOH)	Analytical Reagent	Univar
9. 2,2'-เอโซบิสไอโซบิวทริโร ไนไตรท์ (2,2'-azobisiso- butyronitrile (AIBN)	Purity, 99.99 %	Aldrich

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
10. 4,4'-อะโซบิส(4-เมททอกซี-2,4-ไดเมทิลวาเลโรไนไตรล์) (4,4'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile); V-70)	Analytical Reagent	Wako
11. n-เตตระเดคะทริเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (n-tetradecyltrimethylammonium bromide; TTAB)	Assay ≥ 99 %	Sigma
12. เฮกซะเดเคน (Hexadecane; HD)	Reagent Plus 99 %	Sigma-aldrich

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบใช้ความร้อน (hot plate stirrer)	C-MAG HS7	IKA
2. เครื่องวัด pH (pH meter)	4831	Consort
3. เครื่อง Dynamic light scattering (DLS)	Delsa nano C	Beckman
4. เครื่อง Gel permeation chromatograph (GPC)	Water 2414	Water
5. เครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM)	H-7500	Hitachi

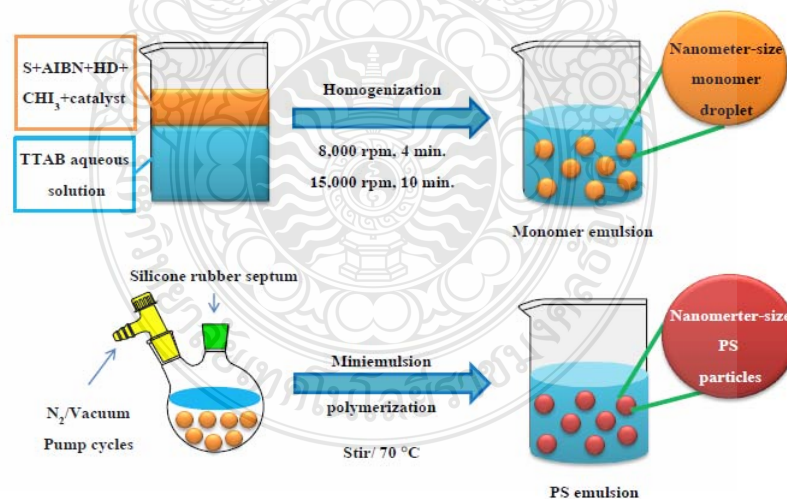
3.2 การทดลอง

3.2.1 การสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน

3.2.1.1 เตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนด้วยกลไกแบบดั้งเดิม กลไก ITP และ RTCP ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชัน

กลไกแบบดั้งเดิมมีขั้นตอนในการทดลองคือ ตั้งชุดสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยให้ความร้อน ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ละลายตัวริเริ่มปฏิกิริยาและสารที่ไม่มีขั้วสูง ๆ (hydrophobe) ในมอนอเมอร์ ในกรณีของ ITP จะเพิ่มไอโอดิฟอร์ม ในขณะที่กรณีของ RTCP จะเติมทั้งไอโอดิฟอร์มและเจอร์มาเนียม (4) ไอโอดิด์ แล้วละลายสารลดแรงตึงผิวในน้ำ นำสองส่วนมาผสมกัน แล้วทำการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยแรงเฉือนสูง (homogenizer) คือ 8,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 5 นาที และ 15,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 10 นาทีจากนั้นใส่ลงในขวดก้นกลม แล้วปิดด้วย silicone rubber ทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศ โดยการใช้ปั๊มดูดสลับกับเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ (สุดท้ายอยู่ในระบบสุญญากาศ) เริ่มทำการสังเคราะห์เมื่อนำไปจุ่มลงใน oil bath แสดงดังภาพที่

3.1



ภาพที่ 3.1 การสังเคราะห์อนุภาคพอลิสไตรีนด้วยกลไกแบบดั้งเดิมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาคพอลิस्टาไทรินด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชันโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม กลไก ITP และ RTCP โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

Ingredients	Miniemulsion polymerization		
	CRP	ITP	RTCP
Styrene (g)	5.0	5.0	5.0
Hexadecane (g)	0.5	0.5	0.5
AIBN (mg)	58.0	58.0	58.0
CHI ₃ (mg)	-	189.0	189.0
Catalyst (mg)	-	-	7.0 ^a
TTAB (mg)	450.0 ^b	225.0	225.0
Mili-Q water (g)	45.0	45.0	45.0

^b: จะใช้ TTAB ที่ 450.0 และ 575.6 mg

^a: GeI₄ และ NIS

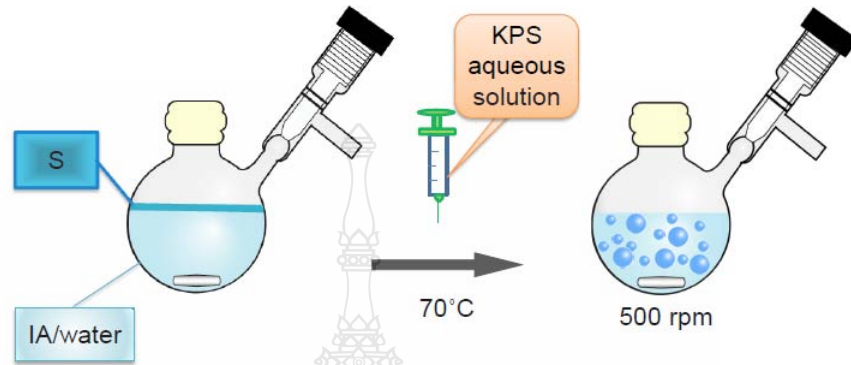
3.2.2 การสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว

3.2.2.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยไม่ควบคุม pH

การเตรียม P(S-IA) ที่ใช้ปริมาณของ IA ที่ 8 โมลเปอร์เซ็นต์ของ S ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว ภายใต้สภาวะที่ไม่ควบคุม pH โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาอัตราเร็วในการเกิดเป็นพอลิเมอร์ ลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์และความเสถียรทางคอลลอยด์ของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ เปรียบเทียบกับ P(S-MAA) และ PS ที่เตรียมโดยใช้สภาวะการทดลองเดียวกัน นอกจากนี้ยังศึกษาผลของปริมาณมอนอเมอร์ต่อความเสถียรทางคอลลอยด์

ขั้นตอนการทดลองคือ ละลาย IA ในน้ำจนสมบูรณ์ จากนั้นผสมสารละลาย IA กับ S แล้วเทลงไปในขวดก้นกลม ปิดด้วย silicone rubber อัตราส่วนผสมดังตารางที่ 3.2 ทำการกำจัดออกซิเจนออกจากระบบด้วยการใช้ปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ (สุดท้ายอยู่ในระบบสุญญากาศ) จากนั้นฉีดสารละลาย KPS ที่เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา (1.3 เปอร์เซ็นต์โดย

น้ำหนักของน้ำหนักทั้งหมดของมอนอเมอร์) ที่ละลายในน้ำลงไปในช่วงก้นกลม ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 การสังเคราะห์ P(S-IA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว ภายใต้สภาวะที่ไม่ควบคุม pH

ตารางที่ 3.2 อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาค P(S-IA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ภายใต้สภาวะที่ไม่ควบคุม pH

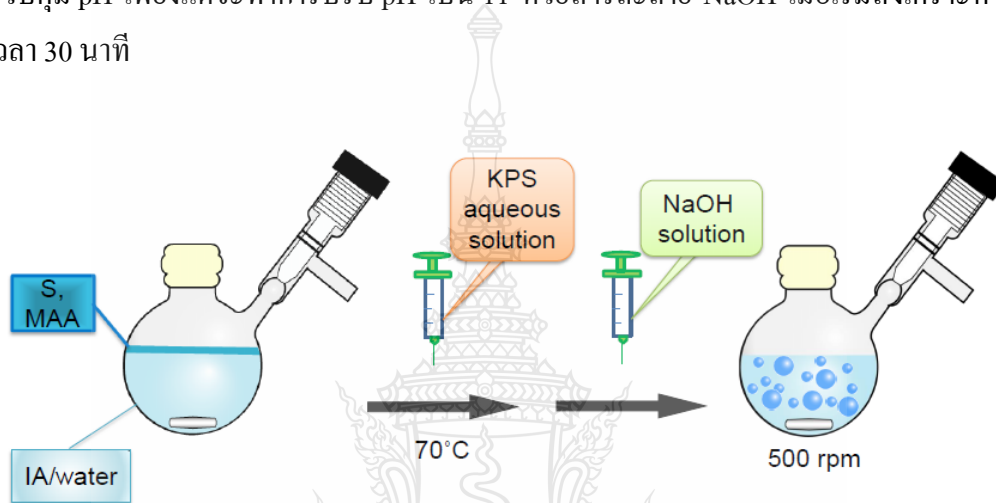
Ingredients		PS	P(S-MAA)	P(S-IA)
S	(0.150 mol) (g)	15.3	15.3	15.3
MAA	(0.012 mol) (g)	-	1.0	-
IA	(0.012 mol) (g)	-	-	1.5
KPS	(mg)	200.0	200.0	200.0
H ₂ O	(g)	150.0	150.0	150.0

3.2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยควบคุม pH ที่เวลาต่าง ๆ

การเตรียม P(S-IA) ที่ใช้ปริมาณของ IA ที่ 12 โมลเปอร์เซ็นต์ของ S ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยควบคุม pH ที่ประมาณ 11 ที่เวลาต่าง ๆ คือ ปรับ pH ก่อนและหลังจากเริ่มการสังเคราะห์ไปแล้ว 30 นาที โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับที่ไม่ได้ควบคุม pH

มีขั้นตอนการทดลองคือ ในกรณีของการปรับ pH ตั้งแต่ก่อนเริ่มการสังเคราะห์จะละลาย IA ในน้ำ นำสารละลายนี้ไปปรับ pH เป็น 11 ด้วยสารละลาย NaOH จากนั้นทำการทดลองเช่นเดียวกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบไม่ควบคุม pH

ในขณะที่ ในกรณีของการปรับ pH หลังจากที่เริ่มการสังเคราะห์ไปแล้ว 30 นาที จะทำการผสมสารตามตารางที่ 3.3 และทำการผสมตามขั้นตอนเดียวกันกับการสังเคราะห์ที่ไม่มีการควบคุม pH เพียงแต่จะทำการปรับ pH เป็น 11 ด้วยสารละลาย NaOH เมื่อเริ่มสังเคราะห์ไปแล้วเป็นเวลา 30 นาที



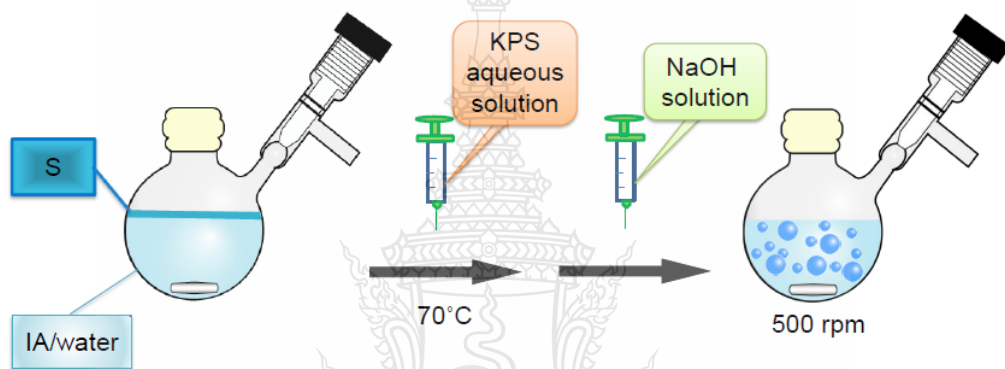
ภาพที่ 3.3 การสังเคราะห์ P(S-IA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยควบคุม pH ที่ประมาณ 11 ที่เวลาต่าง ๆ

ตารางที่ 3.3 อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาค P(S-IA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยควบคุม pH ที่ประมาณ 11 ที่เวลาต่าง ๆ

Ingredients			
S	(g)	15.3	(0.15 mol)
IA	(g)	2.2	(0.02 mol)
KPS	(mg)	200.0	
H ₂ O	(g)	150.0	

3.2.2.3 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ IA ที่ปริมาณ โมลเปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ กัน

ในการเตรียม P(S-IA) ที่ใช้ปริมาณของ IA ที่ปริมาณ โมลเปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ เทียบกับ S คือ 0, 4, 8, 12, และ 16 (ดังตารางที่ 3.4) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยควบคุม pH ที่ประมาณ 11 หลังจากที่เริ่มการสังเคราะห์ไปแล้ว 30 นาที โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกัน จากนั้นเลือกปริมาณของ IA ที่เหมาะสมเพื่อศึกษาผลของปริมาณมอนอเมอร์ต่อความเสถียรทางคอลลอยด์



ภาพที่ 3.4 การสังเคราะห์ P(S-IA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ IA ที่ปริมาณ โมลเปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ กัน

ตารางที่ 3.4 อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาค P(S-IA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยใช้ IA ที่ปริมาณโมลเปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ กัน

Ingredients	IA content (mol %)				
	0	4	8	12	16
S (g)	15.3 (0.150 mol)	15.3 (0.150 mol)	15.3 (0.150 mol)	15.3 (0.150 mol)	15.3 (0.150 mol)
IA (g)	-	0.8 (0.006 mol)	1.5 (0.012 mol)	2.2 (0.020 mol)	3.1 (0.024 mol)
KPS (mg)	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0
H ₂ O (g)	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0

3.2.2.3 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ปริมาณมอนอเมอร์ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ กัน

การเตรียม P(S-IA) ที่ใช้ปริมาณมอนอเมอร์ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ คือ 10 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์ (ดังตารางที่ 3.5) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยควบคุม pH ที่ประมาณ 11 หลังจากเริ่มการสังเคราะห์ไปแล้ว 30 นาที โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกัน

ตารางที่ 3.5 อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาค P(S-IA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยใช้ปริมาณมอนอเมอร์ต่าง ๆ กัน

Ingredients		Monomer content (wt %)		
		10	20	30
S	(g)	15.3	30.6	45.9
IA	(g)	1.5	3.1	4.6
KPS	(mg)	200.0	400.0	600.0
H ₂ O	(g)	150.0	150.0	150.0

3.3 การหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์

3.3.1 การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิค GPC

การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักและโดยจำนวนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC จะวัดได้ค่า retention volume ของตัวอย่างเทียบกับสารมาตรฐานของพอลิสไตรีนที่น้ำหนักโมเลกุล 2,500 5,000 30,000 50,000 และ 600,000 กรัม/โมล โดยใช้คอลัมน์แยกสาร (phenogel) สองคอลัมน์ต่ออนุกรม โดยใช้สภาวะดังนี้

Injection volume	: 20 μ l
Analysis time	: 30 นาที
Column	: Phenogel สองคอลัมน์ต่ออนุกรมกัน ขนาด 5×10^5 A และ ขนาด 5×10^3 A
Detector	: Refractive Index
Flow rate	: 1 ml/min
Mobile phase	: Tetrahydrofuran
Temperature	: 40 องศาเซลเซียส

3.3.2 การวัดขนาด และ Zeta potential อนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DLS

ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Number- and weight- average diameters; d_n , d_w respectively) วัดด้วยเทคนิค DLS โดยใช้มุมหักเห 165° ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

ค่า Zeta potential ของอนุภาคพอลิเมอร์ วัดด้วยเทคนิค electrophoresis ด้วยโปรแกรมการวัดตัวอย่างแบบเจือจาง ทำการเจือจางตัวอย่างโดยหยดตัวอย่าง 1-2 หยด ลงในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 10 mM

3.3.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค TEM

ทำการเจือจางตัวอย่างอิมัลชันประมาณ 50 ppm แล้วหยดลงบนกริดทองแดงที่เคลือบด้วยคาร์บอน ทำให้แห้งในตู้อบสูญญากาศ ที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM



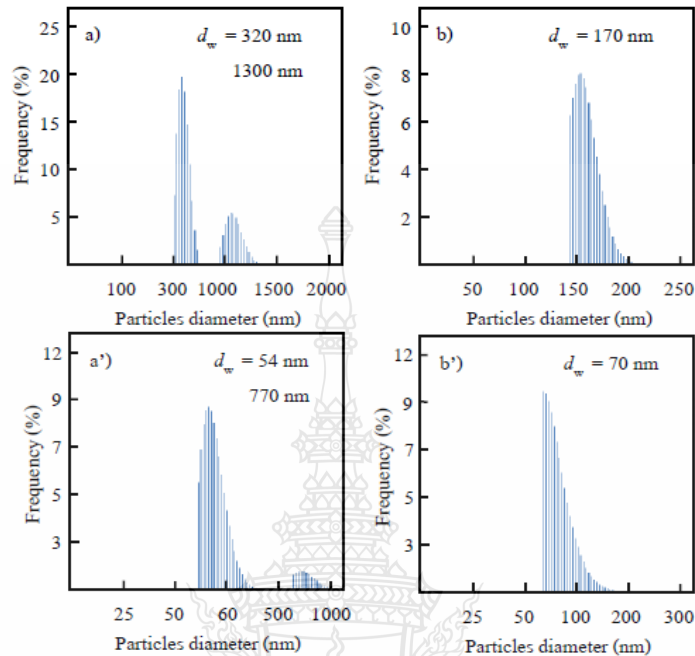
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

4.1 การสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน

การสังเคราะห์พอลิไตรีนด้วยการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน ด้วยกลไกแบบดั้งเดิม เริ่มจากละลาย hydrophobe และตัวเริ่มปฏิกิริยาในมอนอเมอร์ ละลายสารลดแรงตึงผิว (TTAB) ในน้ำ จากนั้นนำสารละลายทั้งสองส่วนมาผสมกันปั่นด้วยแรงเฉือนที่สูง เพื่อเตรียมเป็นหยดมอนอเมอร์ ขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรกระจายตัวในน้ำ เมื่อให้ความร้อนตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายอยู่ในหยดมอนอเมอร์แตกตัวเป็นอนุภาคลิสาระ ต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์อยู่ในหยดแต่ละหยดได้เป็นอนุภาคระดับนาโนเมตร โดยมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของหยดมอนอเมอร์ เนื่องจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชันถึงแม้จะมีการใช้สารลดแรงผิวในปริมาณมากแล้วก็ไม่เพียงพอในการป้องกันการรวมตัวกันของหยดมอนอเมอร์ (ขนาดหยดอยู่ในระดับนาโนเมตร) โดยมอนอเมอร์จะทำการเคลื่อนที่ผ่านน้ำจากหยด (ที่เล็กกว่า) หนึ่งไปรวมกับอีกหยด (ที่ใหญ่กว่า) หนึ่ง เพื่อลดแรงตึงระหว่างผิวให้ต่ำที่สุดเพื่อให้หยดมีความเสถียร เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Ostwald ripening อย่างไรก็ตามสามารถป้องกันได้ด้วยการเติม hydrophobe ซึ่งเป็นสารที่มีความไม่มีขั้วสูง โดยจะช่วยให้มอนอเมอร์ชอบที่จะละลายอยู่ในหยดมอนอเมอร์และยากที่จะเคลื่อนที่ผ่านน้ำไปรวมกับหยดอื่น พารามิเตอร์ที่สำคัญมากค่าหนึ่งที่ต้องให้ความสนใจคือปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่เหลืออยู่ในน้ำ หลังจากการดูดซับที่พื้นผิวของหยดมอนอเมอร์สมบูรณ์แล้ว ซึ่งถ้าปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่เหลืออยู่ในน้ำมีความเข้มข้นมากกว่า CMC จะทำให้ในระบบมีไมเซลล์เกิดขึ้น และเนื่องจากมอนอเมอร์ที่ใช้สามารถละลายน้ำได้เล็กน้อย อีกทั้งหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมได้ยังมีขนาดเล็กมาก ๆ ทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสกับน้ำได้มากก็มีโอกาสที่จะละลายน้ำได้มากขึ้นด้วย ทำให้มีการต่อสายโซ่พอลิเมอร์เกิดขึ้นในน้ำและเคลื่อนที่เข้าไปในไมเซลล์ (secondary nucleation) เกิดขึ้นแข่งขันกับการเกิดอนุภาคในหยดมอนอเมอร์ ซึ่งอนุภาคที่เกิดขึ้นมานี้จะมีขนาดเล็กและเมื่ออนุภาคโตขึ้นจนปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่เหลืออยู่ไม่พอที่จะป้องกันการรวมตัวกันได้ ทำให้อนุภาคนี้ไม่มีความเสถียรและเกิดการเกาะกันเกิดขึ้น ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่เหมาะสม โดยการทำให้มีปริมาณที่ละลายอยู่ในน้ำไม่เกิน CMC ซึ่งสามารถทำการทดลองได้โดยการคำนวณพื้นที่ผิวทั้งหมดของหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมได้ ทำให้สามารถคำนวณได้ว่าต้องใช้จำนวน โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่เพียงพอที่จะดูดซับที่พื้นผิวของหยดมอนอเมอร์ได้สมบูรณ์ และปริมาณที่เหลืออยู่ในน้ำไม่

เกิน CMC เมื่อทราบค่า 1 โมเลกุลต้องการพื้นที่เท่าไรในการดูดซับที่พื้นผิวของหยดมอนอเมอร์ (occupied areas)

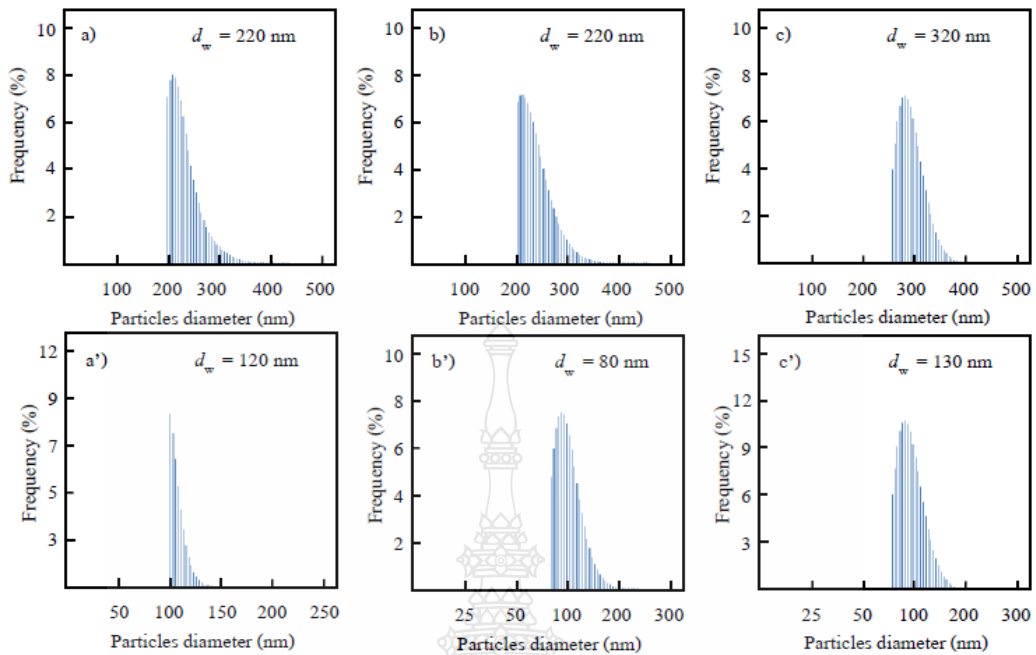


ภาพที่ 4.1 การกระจายตัวของขนาดหยดมอนอเมอร์ (a, b) และอนุภาคพอลิस्टาไทริน (a', b') (วัดด้วย DLS) ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชันด้วยกลไกแบบดั้งเดิมที่มีปริมาณของ TTAB 450 mg (a) และ 575 mg (b)

จากการทดลองภายใต้ภาวะในตารางที่ 3.1 มีการใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณน้อย (450 mg) และมาก (575 mg) ใช้แรงเฉือนสูงในการเตรียมหยดมอนอเมอร์คือ 8,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 4 นาที และ 15,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 10 นาที ในกรณีที่มีการใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณน้อยพบว่ามีการ secondary nucleation เกิดขึ้นแสดงดังภาพที่ 4.1 (a') เริ่มต้นหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมได้มีการกระจายของขนาดของหยดเป็นสองกลุ่มอย่างชัดเจนดังภาพที่ 4.1 (a) อนุภาคส่วนใหญ่มีขนาดอยู่ที่ 320 และบางส่วนมีขนาด 1300 นาโนเมตร แต่เมื่อสิ้นสุดการสังเคราะห์พบว่าอนุภาคที่เตรียมได้ส่วนใหญ่มีขนาด 54 และ 770 นาโนเมตร แสดงว่า secondary nucleation เกิดขึ้นแข่งขันกับการเกิดอนุภาคในหยดมอนอเมอร์ และเมื่อคำนวณ occupied areas จากขนาดของหยดมอนอเมอร์เริ่มต้นแล้วพบว่าปริมาณสารลดแรงตึงผิวเหลืออยู่ในน้ำในปริมาณมากเกิน CMC ดังนั้นต้องแก้ไขโดยการลดขนาดของหยดมอนอเมอร์ลงอีกเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว แต่เนื่องจากอัตราเร็วในการปั่นเตรียมหยดสูงมากอยู่แล้วจึงทำการเพิ่มสารลดแรงตึงผิวเพื่อให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กลง จึงเพิ่มสารลดแรงตึงผิวเป็น 575

มิลลิกรัม และพบว่าขนาดของหยดมอนอเมอร์ที่ได้มีขนาดเล็กเพียง 170 นาโนเมตรจะได้พื้นที่ผิวมากขึ้นและใช้สารลดแรงตึงผิวไปดูดซับที่ผิวของหยดได้หมดและเหลือในน้ำไม่เกิน CMC ทำให้อนุภาคที่ได้หลังการสังเคราะห์มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเป็นกลุ่มเดียว คือ 70 นาโนเมตร ถึงแม้จะมีขนาดเล็กกว่าหยดมอนอเมอร์เริ่มต้น อาจเนื่องมาจากเมื่อเกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์แล้วสายโซ่พอลิเมอร์จะมีการจัดเรียงตัวให้เข้ามาชิดกันมากและจะทำให้มีความหนาแน่นมากขึ้น จึงทำให้หยดมอนอเมอร์มีขนาดเล็กลง ดังนั้นจึงเลือกภาวะนี้ไปทำการทดลองในขั้นต่อไป

เนื่องจากกลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม ไม่สามารถที่จะเตรียมพอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบได้ เพราะมีการสิ้นสุดของสายโซ่มอนอเมอร์อยู่ตลอดเวลาไม่สามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลได้ ซึ่งทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีสมบัติที่ไม่สม่ำเสมอ จึงมีความสนใจที่จะนำกลไก CLRP มาใช้ในการสังเคราะห์พอลิสไตรีนด้วยการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน ด้วยกลไก ITP และ RTCP โดยผลที่ได้พบว่ามีมีการกระจายตัวของขนาดหยดมอนอเมอร์ (ภาพที่ 4.2 a, b, c) และอนุภาคพอลิสไตรีน (ภาพที่ 4.2 a', b', c') มีการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลที่ได้ดีแค่ในช่วงแรก ๆ คือ M_w/M_n เข้าใกล้ 1 (1.48-2.65) ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ในระบบ ITP พบว่า ITP มีค่า M_w/M_n สูงกว่า RTCP เนื่องจากมีค่าการแลกเปลี่ยนต่ำ แต่เมื่อ % conversion เพิ่มสูงขึ้น การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลทำได้ไม่ดี ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ CLRP อาจไม่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน เนื่องจากในการสังเคราะห์ต้องเตรียมหยดมอนอเมอร์ให้มีขนาดเล็กมาก ๆ ทำให้หยดนั้นมีความเสถียรต่ำ อีกทั้งยังมีพื้นที่ผิวมากทำให้มอนอเมอร์ละลายน้ำได้มากและมีโอกาสที่ตัวควบคุมสายโซ่จะเคลื่อนออกมาอยู่ในน้ำ แล้วทำให้ความสามารถในการควบน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงอีกด้วย



ภาพที่ 4.2 การกระจายตัวของขนาดหยดมอนอเมอร์ (a, b, c) และอนุภาคพอลิสไตรีน (a', b', c') (วัดด้วย DLS) ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชันด้วยกลไก ITP (a, a') และ RTCP ที่ใช้ GeI_4 (b, b') and NIS (c, c') เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักและจำนวน และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชันด้วยกลไกแบบดั้งเดิม กลไก ITP และ RTCP ที่ % conversion < 20 %

Condition	M_w	M_n	M_w/M_n
CRP	289,682	71,474	4.05
ITP	6,858	2,592	2.65
RTCP (GeI_4)	1,774	1,196	1.48
RTCP (NIS)	3,908	2,246	1.74

4.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยไม่ควบคุม pH

การสังเคราะห์พอลิสไตรีนด้วยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว เริ่มจากสไตรีนมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้ประมาณ 0.01 % เกิดปฏิกิริยากับตัวริเริ่มปฏิกิริยา ในการทดลองนี้ใช้ KPS ที่ละลายและแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระในน้ำ มอนอเมอร์จะเข้ามาต่อสายโซ่ผ่านอนุมูลอิสระ จนมีความยาวมากพอที่ไม่สามารถละลายได้ในน้ำ สายโซ่พอลิเมอร์จะประกอบตัวเองเป็นอนุภาค โดยหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (ไม่มีขั้ว) เข้าหากันด้านใน และหันส่วนที่ชอบน้ำ (มีขั้ว) ออกด้านนอก จะมีเพียงประจุลบของหมู่ซัลเฟต ($-SO_4^{2-}$) ที่มาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่านั้นที่ทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค ทำให้อนุภาคที่เกิดขึ้นมีความเสถียรทางคอลลอยด์ไม่มากพอ จึงเกิดการรวมตัวกันของอนุภาค (coagulation nucleation) ในระหว่างการสังเคราะห์ กลายเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ ทำให้จำนวนอนุภาค (N_p) ในระบบลดลง ทำให้อัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์ต่ำ เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยทั่วไปสามารถปรับปรุงปัญหาที่เกิดขึ้นนี้ด้วยการเติมโคมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้ดี เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในน้ำ โคมอนอเมอร์ที่นิยมใช้คือ คาร์บอกซิลิกมอนอเมอร์ นอกจากจะช่วยให้ในน้ำมีความเข้มข้นของมอนอเมอร์มากขึ้น ซึ่งจะช่วยให้อัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นแล้ว หมู่คาร์บอกซิล ($-COOH$) ที่มาจากคาร์บอกซิลิกโคมอนอเมอร์จะทำหน้าที่ช่วยป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคพอลิเมอร์ และทำให้อนุภาคที่เกิดขึ้นมีความเสถียรทางคอลลอยด์เพิ่มมากขึ้นด้วย โคมอนอเมอร์ที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิสไตรีนด้วยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวคือ อะคริลิกมอนอเมอร์เช่น MAA แต่เนื่องจากเป็นสารเคมีที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีที่ซึ่งเป็นแหล่งวัสดุที่ใช้แล้วหมดไป ดังนั้น สนใจใช้สารเคมีที่มาจากธรรมชาติจำพวกชีวมวลมาใช้ทดแทน ที่นิยมใช้มากตัวหนึ่งคือ IA นอกจากเป็นสารชีวมวลที่ย่อยสลายตัวได้ตามธรรมชาติแล้ว IA ยังมีหมู่คาร์บอกซิลมากถึง 2 หมู่ในโมเลกุล ซึ่งมีข้อดีในการช่วยป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค ช่วยให้อนุภาคมีความเสถียรมากขึ้น

4.2.1 อัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน

ในการเตรียมอนุภาค P(S-IA) ที่ใช้ปริมาณของ IA ที่ 8 โมล% ของ S ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว ภายใต้ภาวะที่ไม่ควบคุม pH โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนดังตาราง 3.1 เปรียบเทียบกับ P(S-MAA) และ PS พบว่า % ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ (% conversion) ของทุกการทดลองเพิ่มขึ้นจนถึง 100 % ที่ 8 ชั่วโมง ยกเว้น PS (กลไกการเกิดอนุภาคแสดงดังภาพที่ 4.4 a) ที่ได้ % conversion แค่ 68 % (แสดงดังภาพที่ 4.3) เนื่องจากสไตรีนมอนอเมอร์ละลายน้ำได้น้อย

มากเมื่อเทียบกับ MAA และ IA ดังนั้นในขณะที่เริ่มเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน จะมีความเข้มข้นของมอนอเมอร์น้อยกว่า MAA และ IA มาก ทำให้มีอัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันต่ำกว่าอีก 2 มอนอเมอร์ ส่งผลให้ % การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ถึง 100 % ภายใน 8 ชั่วโมง นอกจากนี้อนุภาค PS มีความเสถียรต่ำ เนื่องจากมีเพียงประจุลบที่มาจาก KPS เท่านั้นที่ช่วยป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค ทำให้เกิดการรวมตัวกันของอนุภาค ดังจะเห็นได้จาก % coagulant ในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดง % conversion ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก d_w และ % coagulant ที่เวลาต่าง ๆ ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวของ S และ โคพอลิเมอร์ของ S-MAA และ S-IA โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH

Times (h)	PS			P(S-MAA)			P(S-IA)		
	Conversion (%)	d_w		Conversion (%)	d_w		Conversion (%)	d_w	
		main	minor		main	minor		main	minor
1	6	160	-	9	170	2500	19	215	-
2	14	200	-	22	200	-	47	275	-
3	21	240	-	49	220	55	77	285	70
5	39	260	-	100	270	60	95	320	70
8	68	300	60	100	250	4900	100	345	80
24	100	320	70	100	260	5300	100	360	50
Coagulant (%)		20			0.9			0.5	

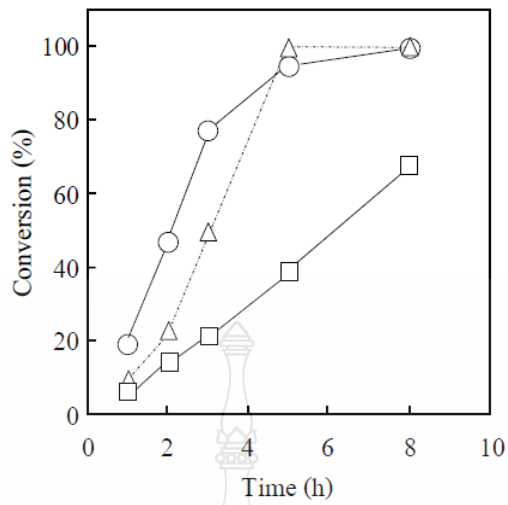
ซึ่งมีการเกาะกันไม่เป็นอนุภาคมากถึง 20 % ทำให้จำนวนอนุภาค (N_p) ลดลง จึงมีผลทำให้อัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์ต่ำ [47] เนื่องจากอัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันขึ้นกับจำนวนอนุภาคดังสมการ 4.1

$$R_p = k_p [M]_p (n N_p / N_A) \quad \dots\dots 4.1[48]$$

- เมื่อ k_p คือ ค่าคงที่ของ propagation rate
- $[M]_p$ คือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่ swell อยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์
- n คือ จำนวนอนุภาคอิสระที่อยู่ใน 1 อนุภาค
- N_p คือ จำนวนอนุภาคต่อปริมาตรของน้ำ

N_A คือ Avogadro's number

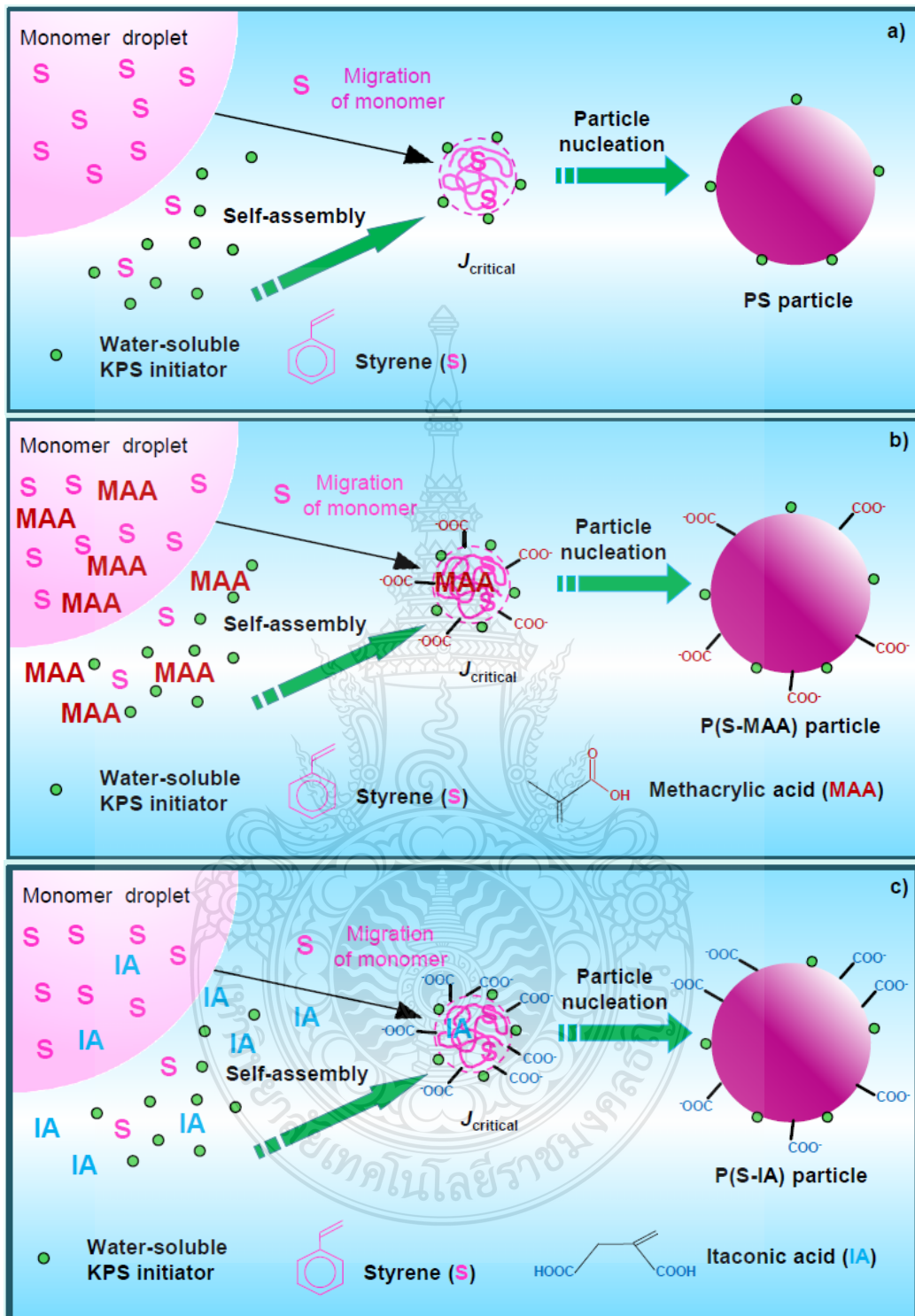
จากสมการแสดงว่า $R_p \propto N_p$ ในกรณีของ P(S-MAA) (กลไกการเกิดอนุภาคแสดงดังภาพที่ 4.4 b) พบว่ามีอัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์สูงกว่า PS โดยมี % conversion เท่ากับ 100 ภายใน 5 ชั่วโมง เนื่องจาก MAA มอนอเมอร์มีค่าการละลายน้ำ (89 g/L) [49] มากกว่าสไตรีน ดังจะเห็นได้จาก % partitioning ในตารางที่ 4.3 โดย % partitioning หาได้จากทำการทดลองและใช้ภาวะเช่นเดียวกับการสังเคราะห์ ปั่น 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำชั้นน้ำไปวิเคราะห์หาปริมาณ MAA และ IA ด้วยวิธีการไตเตรท พบว่ามี % partitioning เท่ากับ 75 และ 98 % ตามลำดับ ทำให้ในน้ำมีความเข้มข้นของมอนอเมอร์สูงกว่าในระบบของการสังเคราะห์ PS นอกจากนี้ MAA ยังมีหมู่คาร์บอกซิลที่ทำหน้าที่ในการช่วยป้องกันการรวมตัวของอนุภาค ทำให้มีจำนวนอนุภาคที่มากกว่า PS ในขณะที่ ในกรณีของ P(S-IA) (กลไกการเกิดอนุภาคแสดงดังภาพที่ 4.4 c) มีอัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์สูงกว่า P(S-MAA) และ PS ในช่วง 3 ชั่วโมงแรกของการสังเคราะห์ โดยมี % conversion สูงถึง 77 % ในขณะที่ PS และ P(S-MAA) มี % conversion ประมาณ 21 และ 49 % ตามลำดับ หลังจากนั้น P(S-MAA) จะมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเข้าใกล้กับ P(S-IA) โดยพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดจะมี % conversion ที่ 100 % ภายใน 8 ชั่วโมง เนื่องจาก IA มีค่าการละลายเกือบ 100 % ในน้ำ (ดังแสดงในตารางที่ 4.3) (ในช่วงแรก) และ PS จึงทำให้มีความเข้มข้นของมอนอเมอร์สูงกว่าในระบบของการสังเคราะห์ P(S-MAA) นอกจากนี้ IA ยังมีหมู่คาร์บอกซิลมากถึง 2 หมู่ในโมเลกุล ที่ทำหน้าที่ในการช่วยป้องกันการรวมตัวของอนุภาค เกิดการเกาะกันของอนุภาคน้อย (0.5 %) ทำให้มีจำนวนอนุภาคในระบบมีมาก ส่งผลให้มีอัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์สูงมาก ดังภาพที่ 4.3



ภาพที่ 4.3 กราฟ conversion-เวลา ของการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวของ S (□) และ โคพอลิเมอร์ของ S-MAA (Δ) และ S-IA (○) โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาสังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH

ตารางที่ 4.3 แสดง % Partition ของ MAA หรือ IA ในวัฏภาคของน้ำ หลังจากการปั่นกวนสไตรีน/500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ 70 องศาเซลเซียส

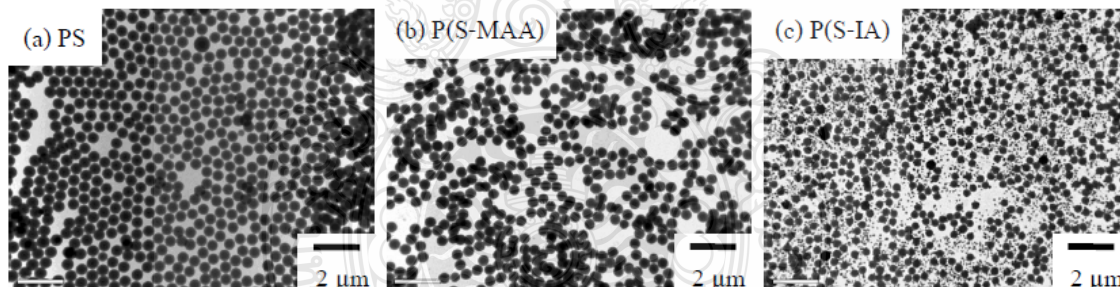
	%
MAA	75
IA	98



ภาพที่ 4.4 กลไกการเกิดอนุภาคของการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงดึงผิวของ S (a) และ โคพอลิเมอร์ของ S-MAA (b) และ S-IA (c) โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาสังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH

4.2.2 ความเสถียรทางคอลลอยด์

การเติม โคมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้ดีจำพวกอะคริลิกมอนอเมอร์ ลงในระบบการสังเคราะห์พอลิस्टาไทริน ด้วยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว นอกจากจะช่วยให้ อัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นแล้ว ยังทำหน้าที่ช่วยป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคพอลิเมอร์ และทำให้อนุภาคที่เกิดขึ้นมีความเสถียรทางคอลลอยด์เพิ่มมากขึ้นด้วย จากการตรวจสอบรูปร่างของอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค TEM พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวเรียบ มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน (แสดงดังภาพที่ 4.5) มีขนาดประมาณ 500, 400, และ 300 นาโนเมตร ของอนุภาค PS P(S-MAA) และ P(S-IA) ตามลำดับ พบว่า P(S-IA) มีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด เมื่อเทียบกับ PS และ P(S-MAA) แสดงว่า IA มีประสิทธิภาพในการเป็นโคมอนอเมอร์ที่ทำหน้าที่ในการช่วยป้องกันการรวมตัวของอนุภาคได้ดีกว่า MAA แต่พบว่ามีอนุภาคขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร (ประมาณ 80 นาโนเมตร) เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ P(S-IA) ในภาพที่ 4.5 (c) อาจเนื่องมาจาก มี IA มอนอเมอร์เหลืออยู่ในระบบมากระหว่างการสังเคราะห์ ทำให้มีโอกาสที่จะเกิดเป็นไฮโปพอลิเมอร์ของ IA หรือเกิดเป็นโคพอลิเมอร์กับสไตรีนมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์ที่กำลังเติบโต (polymerizing particles)



ภาพที่ 4.5 TEM micrograph ของอนุภาค PS (a), P(S-MAA) (b), และ P(S-IA) (c) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH

เมื่อพิจารณาถึงค่า zeta potential ที่ผิวของอนุภาคก็สามารถบอกถึงความเสถียรของอนุภาคได้เช่นเดียวกัน โดยที่อนุภาคใด ๆ ที่มีค่า zeta potential ที่ผิวของอนุภาคมากกว่า บวกหรือลบ 30 มิลลิโวลต์ [50] ถือว่าอนุภาคนั้นมีความเสถียร ในกรณีของอนุภาค PS, P(S-MAA), และ P(S-IA) พบว่ามีความเสถียรสูง โดยมีค่า zeta potential ที่ผิวของอนุภาคประมาณลบ 30 มิลลิโวลต์ (ดังตารางที่ 4.4) การที่ค่าประจุที่วัดได้ของอนุภาคทั้งสามชนิดใกล้เคียงกันทุก pH ทั้ง ๆ ที่ควรจะแตกต่างกัน เนื่องจากมีจำนวนหมู่คาร์บอกซิลต่างกันนั้น อาจเนื่องมาจากความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่อยู่ที่ผิว

อนุภาคมีความยาวต่างกัน ทำให้ผลของค่าประจุที่วัดได้ของแต่ละอนุภาคไม่สามารถเปรียบเทียบกันได้โดยตรง ดังนั้นอาจจะต้องใช้ค่าผลต่างของประจุที่ pH ต่างกันในการเปรียบเทียบ ในกรณีของ PS พบว่าที่ pH ต่าง ๆ ค่า zeta potential มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เนื่องจากอนุภาค PS มีเพียงหมู่ $-SO_4^{2-}$ (หมู่ของกรดแก่) ที่ช่วยป้องกันการรวมตัวของอนุภาค ดังนั้นการเพิ่มหรือลด pH ของระบบจะมีผลต่อการแตกตัวของ $-SO_4^{2-}$ น้อยมาก ต่างกับกรณีของ P(S-MAA) และ P(S-IA) ที่มีค่า zeta potential มีค่าเป็นลบเพิ่มมากขึ้น เมื่อ pH สูงขึ้น เนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลของ MAA และ IA แยกตัวได้มากขึ้นตาม pH ในกรณีของ P(S-MAA) พบว่าจากการเพิ่ม pH 2 ไปเป็น pH 4 ค่า zeta potential ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แสดงว่า MAA ยังไม่มีการแตกตัว เนื่องจากมีค่า pH ที่น้อยกว่าค่า pK_a คือ 4.66 [51] และเมื่อเพิ่มเป็น pH 8 ค่า zeta potential เพิ่มขึ้นถึงลบ 17 มิลลิโวลต์ แต่ในกรณีหมู่คาร์บอกซิลของ P(S-IA) แยกตัวได้ที่ pH ต่ำกว่า เนื่องจากมีค่า pK_a ต่ำกว่าคือ 3.84 [52] จึงทำให้การเพิ่ม pH จาก 2 ไปเป็น 4 ค่า zeta potential เพิ่มขึ้นลบ 9 มิลลิโวลต์ และเพิ่มขึ้นมากอย่างเห็นได้ชัดเจนเมื่อเพิ่ม pH ไปเป็น 8 แสดงว่ามีการแตกตัวของหมู่คาร์บอกซิลมากกว่า P(S-MAA) เนื่องจากมีจำนวนหมู่คาร์บอกซิลมากกว่า

ตารางที่ 4.4 ค่า zeta potential ที่ผิวของอนุภาค PS, P(S-MAA), และ P(S-IA) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH

	ζ (mV)			$\Delta \zeta$ (mV)	
	$\zeta_{pH 2}$	$\zeta_{pH 4}$	$\zeta_{pH 8}$	$\zeta_{pH 4} - \zeta_{pH 2}$	$\zeta_{pH 8} - \zeta_{pH 2}$
PS	-36	-29	-31	7	5
P(S-MAA)	-38	-38	-55	0	-17
P(S-IA)	-28	-37	-58	-9	-30

ในกระบวนการผลิตในระดับอุตสาหกรรมเวลาและต้นทุนเป็นสิ่งจำเป็นที่ต้องมีการคำนึงถึง ดังนั้นในการผลิตให้ได้ปริมาณมากจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง % ของมอนอเมอร์ ในการสังเคราะห์ในระบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว (monomer contents) จึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงเพื่อให้ได้ % ของมอนอเมอร์สูง ๆ ในการทดลองนี้ จึงทำการศึกษาผลของปริมาณมอนอเมอร์โดยการเพิ่ม % ของมอนอเมอร์จาก 10 เป็น 20 % เพื่อศึกษาความเสถียรของอนุภาคที่เตรียมได้ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.5 พบว่าในกรณี 10 % ของมอนอเมอร์ P(S-MAA) และ P(S-IA) ได้ % conversion สูงถึง 100 % และมีปริมาณของอนุภาคที่เกาะติดกันเล็กน้อยไม่แตกต่างกัน (น้อยกว่า 1 %)

ตรงกันข้ามกับ PS ที่มีปริมาณของอนุภาคที่เกาะติดกันมากถึง 20 % ส่งผลให้ได้ % conversion ต่ำเพียง 68 % และเมื่อเพิ่ม % ของมอนอเมอร์ไปเป็น 20 % พบว่า P(S-MAA) มีปริมาณของอนุภาคที่เกาะติดกันมากขึ้นกว่า P(S-IA) ถึง 3 เท่า แต่ก็ยังน้อยกว่าเมื่อเทียบกับ PS และยังได้ % conversion ที่สูงอยู่คือมากกว่า 80 % แสดงให้เห็นว่า IA มีประสิทธิภาพสูงในการป้องกันการรวมตัวของอนุภาค แม้ว่าเพิ่ม % ของมอนอเมอร์จาก 10 เป็น 20 % แล้วก็ตาม ดังนั้นขั้นตอนต่อไปจะได้ทำการศึกษาผลของ IA ต่อการเตรียมอนุภาค P(S-IA)

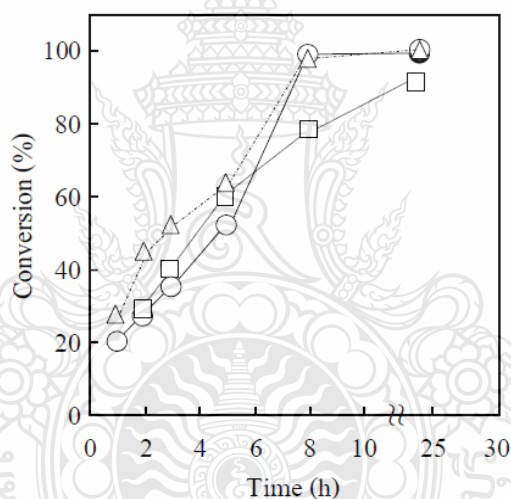
ตารางที่ 4.5 % โดยน้ำหนักของอนุภาคที่เกาะติดกัน (เทียบกับน้ำหนักทั้งหมดของมอนอเมอร์) ของอนุภาค PS, P(S-MAA), และ P(S-IA) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH

	Monomer contents (%)			
	10		20	
	Conversion (%)	Coagulation (%)	Conversion (%)	Coagulation (%)
PS	68	20.0	50	11.2
P(S-MAA)	100	0.9	87	9.6
P(S-IA)	100	0.5	93	2.8

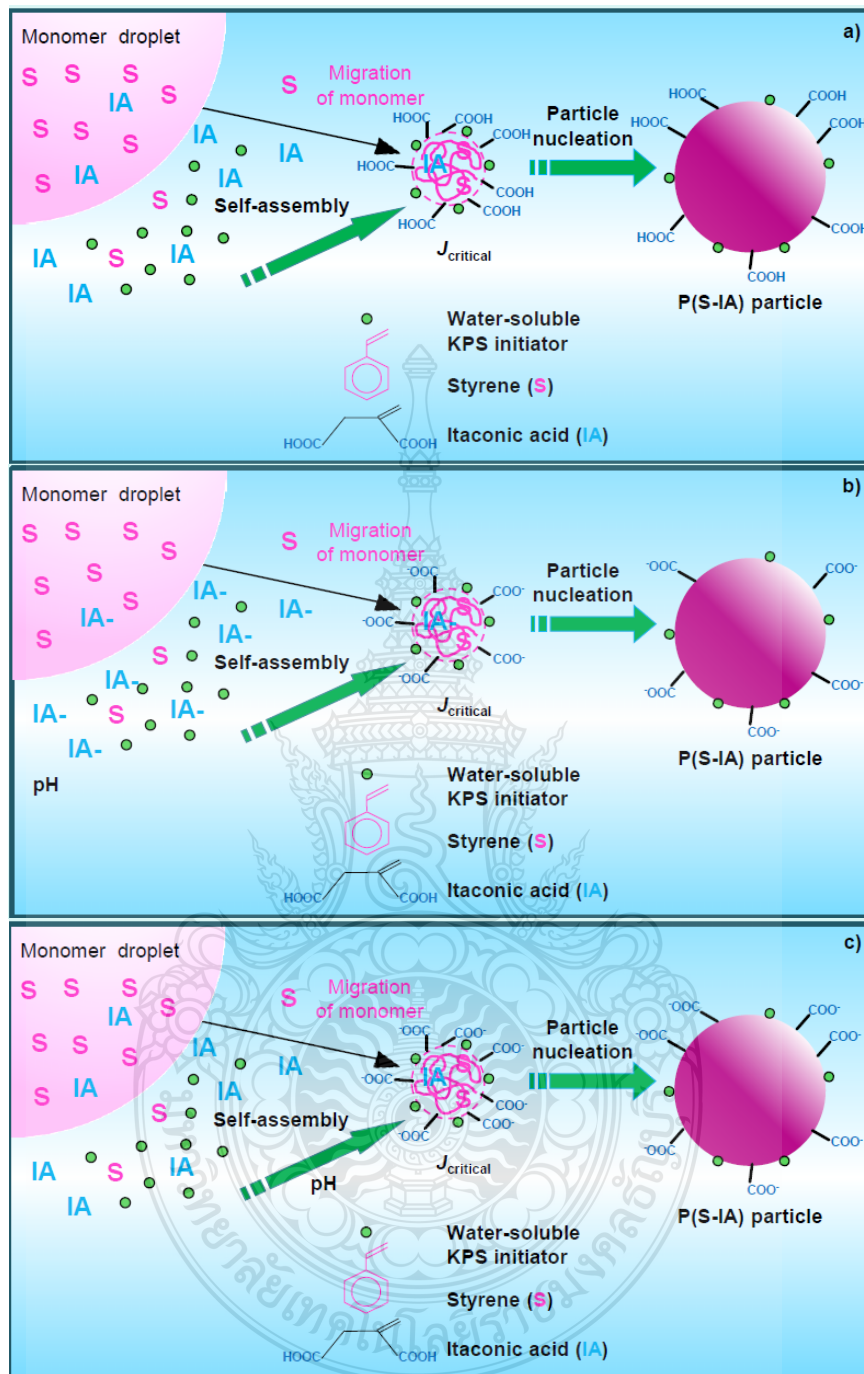
4.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยควบคุม pH ที่เวลาต่าง ๆ

เนื่องจาก IA มีหมู่คาร์บอกซิลในโมเลกุลซึ่งจะไวต่อการปรับเปลี่ยน pH ดังนั้นจึงมีความสนใจที่จะทดลองทำการปรับ pH ที่เวลาต่าง ๆ ในการสังเคราะห์ P(S-IA) ด้วยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว เมื่อพิจารณาที่กราฟ % conversion กับเวลา (ภาพที่ 4.6) ในกรณีที่ไม่มี การควบคุม pH พบว่าในระหว่างการสังเคราะห์ 3 ชั่วโมงแรกมีอัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์ต่ำคือ % conversion ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เนื่องจากอนุภาคเริ่มมีการเกาะติดกันเกิดขึ้นในช่วงนี้ ซึ่งจะพบว่าที่ชั่วโมงที่ 3 การกระจายตัวของขนาดอนุภาค เริ่มมีการกระจายตัวเป็นสองกลุ่ม ดังตารางที่ 4.6

คือพบว่ามีอนุภาคขนาดเล็กเกิดขึ้นซึ่งมีความเสถียรต่ำทำให้มีการเกาะกันเกิดขึ้นมีผลทำให้จำนวนอนุภาคลดลงและมีอัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์ลดลง ดังนั้นการปรับ pH เพื่อให้หมู่คาร์บอกซิลของ IA ที่อยู่ภายในอนุภาคพอลิเมอร์แตกตัวและมาช่วยในการป้องกันการเกาะติดกันของอนุภาคในระหว่างการสังเคราะห์ จึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ ดังนั้นจึงเลือกที่จะปรับ pH หลังจากเริ่มการสังเคราะห์ไปแล้วครึ่งชั่วโมง เทียบกับการปรับ pH ตั้งแต่ก่อนที่จะเริ่มการสังเคราะห์ ซึ่งคาดว่าในกรณีที่ปรับ pH หลังจากเริ่มการสังเคราะห์ไปแล้วครึ่งชั่วโมง ปริมาณของ IA ที่สามารถเคลื่อนที่เข้าไปในอนุภาคพอลิเมอร์ที่กำลังเติบโตจะมากกว่าการปรับ pH ตั้งแต่ก่อนเริ่มการสังเคราะห์ เนื่องจาก IA ยังไม่แตกตัว จึงน่าจะสามารถละลายและเคลื่อนที่เข้าไปเกิดการต่อสายโซ่กับสไตรีนในอนุภาคพอลิเมอร์ที่กำลังเติบโตได้ดี ก่อนที่อนุภาคจะเริ่มมีการเกาะติดกันเกิดขึ้นที่ประมาณชั่วโมงที่ 2



ภาพที่ 4.6 กราฟ conversion-เวลา ของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของ S-IA แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH (○) และควบคุม pH เวลาต่าง ๆ คือ 0 (□) and 30 (△) นาที หลังจากเริ่มการสังเคราะห์



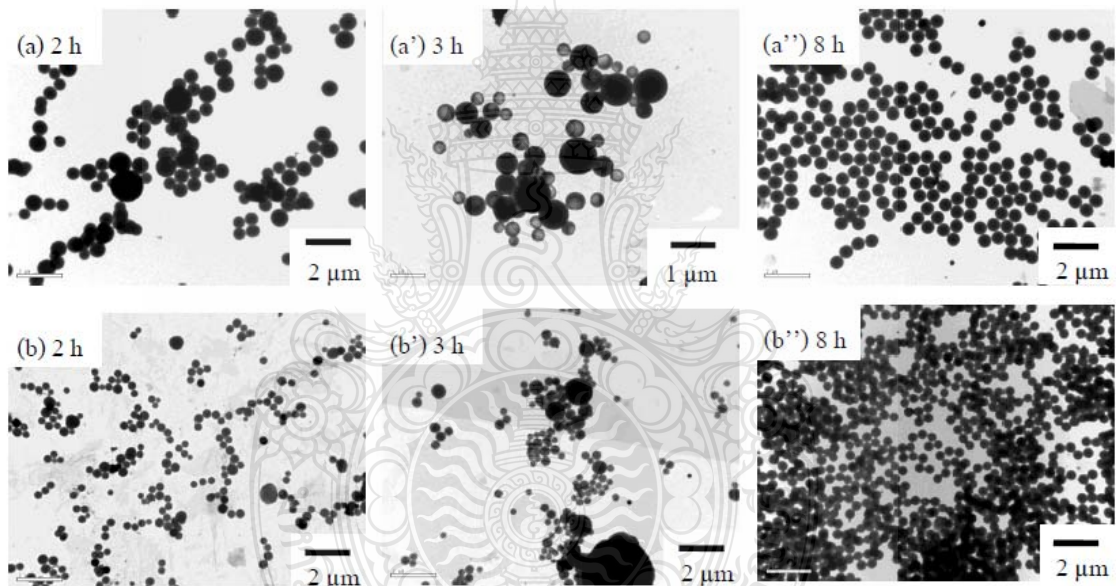
ภาพที่ 4.7 กลไกการเกิดอนุภาคของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของ S-IA แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยไม่ควบคุม pH (a) และควบคุม pH เวลาต่าง ๆ คือ 0 (b) and 30 (c) นาที หลังจากเริ่มการสังเคราะห์

จากภาพที่ 4.6 พบว่าในกรณีที่ไม่ได้มีการควบคุม pH (กลไกการเกิดอนุภาคแสดงดังภาพที่ 4.7 a) มีอัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์ช้าที่สุดในช่วงเริ่มต้นการสังเคราะห์ อาจเนื่องมาจากต้องใช้เวลานานในการเกิดอนุภาค (induction period) เนื่องจากมีเฉพาหมู่ $-SO_4^{2-}$ ที่ช่วยป้องกันการรวมตัวของอนุภาค ทำให้ต้องใช้จำนวนสายโซ่จำนวนมากในการเกิดอนุภาค อย่างไรก็ตาม ภายใน 8 ชั่วโมงการสังเคราะห์พอลิเมอร์สามารถสิ้นสุดได้ (100 % conversion) เช่นเดียวกับที่ปรับ pH หลังจากเริ่มการสังเคราะห์ไปแล้ว 30 นาที (กลไกการเกิดอนุภาคแสดงดังภาพที่ 4.7 c) ที่มีอัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์ได้เร็วที่สุดในช่วง 3 ชั่วโมง แสดงว่ามีปริมาณของ IA ที่เคลื่อนที่เข้าไปเกิดการต่อสายโซ่กับ สไตรีนได้เป็นจำนวนมาก และเกิดอนุภาคพอลิเมอร์เริ่มต้น (prepolymer particle) จำนวนมาก แต่ในกรณีที่มีการปรับ pH ตั้งแต่ก่อนที่จะเริ่มการสังเคราะห์นั้น (กลไกการเกิดอนุภาคแสดงดังภาพที่ 4.7 b) หมู่คาร์บอกซิลของ IA แยกตัวหมดตั้งแต่แรกจึงมีโอกาสน้อยมากที่ IA จะเคลื่อนที่เข้าไปเกิดการต่อสายโซ่กับ สไตรีนได้ เนื่องจากมีความเข้มข้นสูงขึ้นละลายเข้ากับสไตรีนได้น้อยลง

ตารางที่ 4.6 แสดง % conversion ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก d_w จำนวนอนุภาค (N_p) และ % coagulant ที่เวลาต่าง ๆ ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงดึงผิวของโคพอลิเมอร์ของ S-IA โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยควบคุม pH เวลาต่าง ๆ

Times (h)	Adjustment pH before polymerization						Adjustment pH after polymerization 30 min		
	Without adjustment pH			Adjustment pH before polymerization			Adjustment pH after polymerization 30 min		
	Conversion (%)	d_w		Conversion (%)	d_w		Conversion (%)	d_w	
	main	minor		main	minor		main	minor	
1	20	200	-	-	-	-	27	220	-
2	27	250	-	29	300	5000	44	250	-
3	35	250	70	40	480	11500	52	350	6200
5	52	260	45	60	470	3500	63	280	70
8	100	250	50	78	400	90	99	240	5000
24	100	300	70	91	400	100	100	250	60
Coagulant (%)	2			4			2		

จะอยู่ในน้ำเป็นส่วนมากทำให้การสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นจะเป็นสไตรีนเป็นส่วนใหญ่และเมื่อไม่มีหรือมี IA น้อยมากในหยดมอนอ-เมอร์ เมื่อมีการเกิดอนุภาคขึ้นในชั้นน้ำ การสังเคราะห์ต่อไปจะมีเฉพาะสไตรีนเคลื่อนที่เข้าไปภายในอนุภาค การเกิดพอลิเมอร์จึงใกล้เคียงกับที่ไม่มีมีการปรับ pH แต่เมื่อเวลาผ่านไป (หลังจาก 3 ชั่วโมงไปแล้ว) ที่อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นมากกว่าที่ประจุลบที่มาจาก KPS จะสามารถป้องกันการเกาะติดกันของอนุภาคได้หมด ทำให้มีการเกาะติดกันของอนุภาคเกิดขึ้น ดังจะเห็นได้จากอัตราเร็วในการเกิด พอลิเมอร์ช้าลง คือความชันของกราฟลดลง โดยที่ 8 ชั่วโมง ได้ % conversion เพียง 78 และสูงสุดเพียง 91 % จากปริมาณ IA ที่ใช้ทั้งหมด (12 mol % ของ S) จะเห็นได้ว่า IA มีส่วนร่วมเพียง 3 % เท่านั้น ทำให้ทั้ง $-SO_4^{2-}$ และหมู่คาร์บอกซิลมีไม่เพียงพอต่อการป้องกันการรวมตัวกัน ทำให้ในช่วง 3-5 ชั่วโมง จะมีการรวมตัวกันของอนุภาค มีผลทำให้จำนวนอนุภาคลดลงส่งผลให้อัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์ชะงักลง



ภาพที่ 4.8 TEM micrograph ของอนุภาค P(S-IA) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยควบคุม pH ที่เวลาต่าง ๆ คือ 0 (a, a', a'') and 30 (b, b', b'') นาที หลังจากเริ่มการสังเคราะห์ จากภาพที่ 4.8 สามารถอธิบายความแตกต่างของการกระจายตัวของขนาดอนุภาคและความเสถียรทางคอลลอยด์ ภายใต้การควบคุม pH ที่ก่อนและหลังการสังเคราะห์เป็นเวลา 30 นาที พบว่า ในกรณีที่มีการปรับ pH ตั้งแต่ก่อนที่จะเริ่มการสังเคราะห์ (ภาพที่ 4.8 a และ a') อนุภาคที่ได้มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่เป็น 2 กลุ่ม (500 และ 1,500 นาโนเมตร) โดยอนุภาคที่มีขนาดเล็ก มีจำนวนที่มากกว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ โดยที่ 3 ชั่วโมง พบว่ามีการเกาะติดกันของอนุภาคมากขึ้น ที่

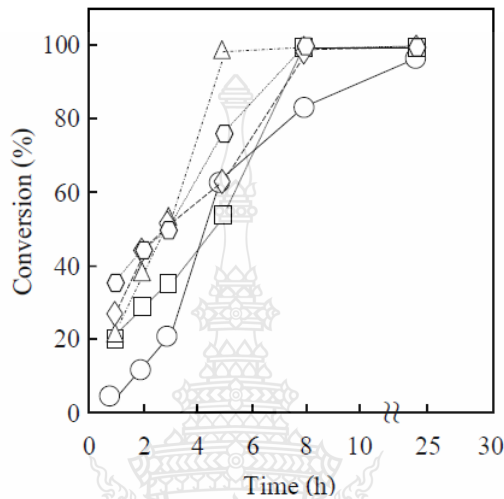
conversion สูง ๆ ที่ 8 ชั่วโมง (ภาพที่ 4.8 a'') อนุภาคมีขนาดเล็กลง อยู่ที่ประมาณ 300 นาโนเมตร มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน และมีขนาดใกล้เคียงกับ PS (ภาพที่ 4.5 a) เป็นการยืนยันว่าการปรับ pH ก่อนการสังเคราะห์ IA จะแตกตัวและละลายในน้ำหมดทำให้มีส่วนร่วมน้อยมากกับการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ ในกรณีที่มีการควบคุม pH ที่ 30 นาที หลังจากเริ่มการสังเคราะห์ ขนาดอนุภาคเริ่มต้นจะเล็กกว่าการปรับ pH ตั้งแต่เริ่มต้น (R_p เร็วกว่า) สอดคล้องกับผลของกราฟ conversion (ภาพที่ 4.6) แต่เนื่องจากมีจำนวนอนุภาคเริ่มต้นมากเกินไป เมื่ออนุภาคใหญ่ขึ้นตาม conversion $-SO_4^{2-}$ และหมู่คาร์บอกซิลมีไม่เพียงพอ จึงมีการเกาะกันหลังจาก 3 ชั่วโมง ดังภาพที่ 4.8 b' อย่างไรก็ตามการที่มีจำนวนอนุภาคมากจึงทำให้ R_p สูงกว่า (ภาพที่ 4.6) และมีขนาดอนุภาคที่สิ้นสุดปฏิกิริยาเล็กกว่าการปรับ pH ตั้งแต่เริ่มต้น ดังนั้นจึงเลือกการควบคุม pH ที่ 30 นาที หลังจากเริ่มการสังเคราะห์ มาใช้เพื่อการศึกษาโมล % ของ IA ต่อ โมลของสไตรีนที่เหมาะสมในการทดลองต่อไป

4.4 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ IA ที่ปริมาณโมล % ต่าง ๆ กัน

ปริมาณของโคมอนอเมอร์ที่เติมในระบบการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวของสไตรีน เป็นปัจจัยหนึ่งที่ต้องมีการศึกษาปริมาณที่เหมาะสม ในแง่ของอุตสาหกรรม ต้นทุนในการผลิตเป็นสิ่งแรก ๆ ที่ต้องคำนึงถึง ดังนั้นปริมาณของโคมอนอเมอร์ที่ใช้ต้องน้อยที่สุดที่ทำให้อัตราเร็วในการเกิดเป็นพอลิเมอร์และความเสถียรของอนุภาคดีที่สุด ถ้ามีการเติมในปริมาณที่มากเกินไป ในกรณีของ MAA ก็จะเป็นการสิ้นเปลืองทรัพยากรทางธรรมชาติเนื่องจาก MAA เป็นสารที่ได้จากปิโตรเคมี ซึ่งเป็นทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดไป หรือแม้แต่ในกรณีของ IA ก็ยังมีข้อจำกัดทางด้าน การเข้ากันได้กับสไตรีน และค่าการละลายในน้ำ (83.103 g/L) ดังนั้นในการทดลองนี้จะทำการหาปริมาณของ IA ที่เปอร์เซ็นต์โมลต่าง ๆ เทียบต่อสไตรีน ดังนี้ 0, 4, 8, 12, และ 16 โมลเปอร์เซ็นต์

จากภาพที่ 4.9 เมื่อเพิ่มปริมาณของ IA ในการสังเคราะห์พบว่าอัตราเร็วในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ดังจะเห็นได้จากในกรณี 4 โมลเปอร์เซ็นต์ อัตราเร็วเพิ่มขึ้นมากอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับที่ไม่มีการเติม IA หรือการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวของสไตรีน แต่ในระหว่างการสังเคราะห์ที่อนุภาคมีการโตขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงจุด ๆ หนึ่งที่อนุภาคมีขนาดใหญ่เกินไปที่ปริมาณ $-SO_4^{2-}$ และหมู่คาร์บอกซิลไม่เพียงพอ ที่ไม่เพียงพอที่จะป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคได้ อนุภาคก็จะเกิดการเกาะติดกันทำให้อัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์ลดลง ดังจะเห็นได้จาก % conversion ที่ต่ำกว่าพอลิสไตรีนที่ชั่วโมงที่ 5 ของการสังเคราะห์ ทั้งที่พอลิสไตรีนมีเพียง $-SO_4^{2-}$ ที่มา

จาก KPS เท่านั้น การเติม IA ควรจะได้ conversion ที่สูงกว่า อาจเนื่องมาจากการมีอนุภาคเริ่มต้นยังไม่มากนัก เนื่องจากใช้ IA ในปริมาณน้อย เมื่อมีการเกาะตัวกัน R_p จึงลดลงและต่ำกว่าการสังเคราะห์ PS และเมื่อทำการเพิ่มปริมาณ IA เป็น 8 12 และ 16 โมลเปอร์เซ็นต์ พบว่า มีอัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์ที่สูงกว่า 4 โมลเปอร์เซ็นต์มาก

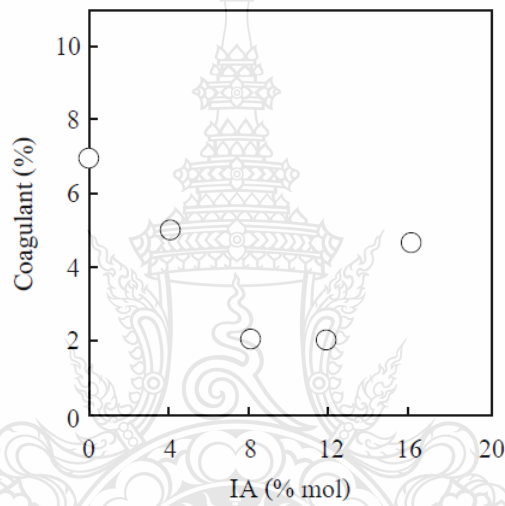


ภาพที่ 4.9 กราฟ conversion-เวลา ของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงของ S-IA โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยใช้ IA ที่ปริมาณโมล%ต่าง ๆ กัน คือ 0 (○), 4 (□), 8 (△), 12 (◇), and 16 (⬡) % ที่มีการควบคุม pH ที่ 30 นาที หลังจากเริ่มการสังเคราะห์

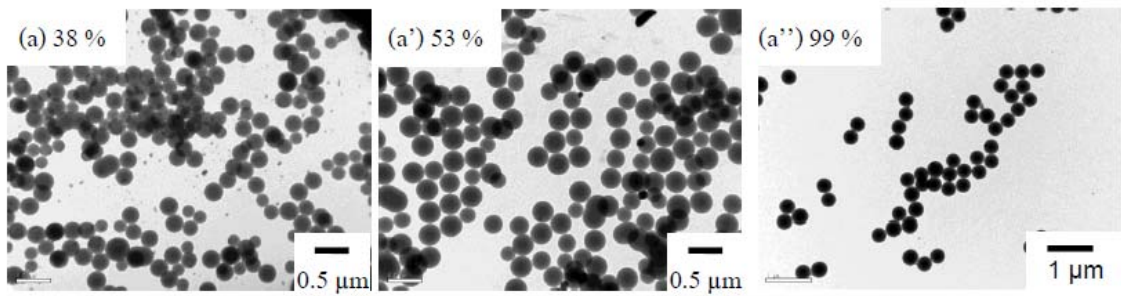
อย่างไรก็ตาม พบว่าในกรณีของ 12 และ 16 โมลเปอร์เซ็นต์ในช่วงแรก ๆ ของการสังเคราะห์จะมี R_p สูงกว่า 8 โมลเปอร์เซ็นต์ (มีจำนวนอนุภาคเริ่มต้นมากกว่า) (แสดงดังตารางที่ 4.7) แต่หลังจากชั่วโมงที่ 3 ไปแล้วความชันของกราฟลดลง แสดงว่าอัตราเร็วของการสังเคราะห์ลดลง อาจเนื่องมาจากการเกาะกันของอนุภาค (N_p ลดลง) เมื่อพิจารณาตารางที่ 4.7 พบว่าที่ชั่วโมงที่ 3 เริ่มมีการเกาะติดกันมากขึ้นเนื่องจากมีอนุภาคขนาดเล็กเกิดขึ้น แต่ในขณะที่ 8 โมลเปอร์เซ็นต์ % conversion เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วถึง 99 % ภายใน 5 ชั่วโมง อาจเนื่องมาจากการเกิดอนุภาคเริ่มต้นไม่มากจนเกินไปเมื่อขนาดอนุภาคโตขึ้นตาม % conversion $-\text{SO}_4^{2-}$ และหมู่คาร์บอกซิลมีเพียงพอที่จะป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค ทำให้ R_p ยังสูงอย่างต่อเนื่อง จากผลดังกล่าวนี้สามารถสรุปได้ว่าจำนวนอนุภาคเริ่มต้นเป็นพารามิเตอร์สำคัญต่อ R_p

นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ IA มีผลทำให้ปริมาณการเกาะติดกันไม่เป็นอนุภาคที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์มีปริมาณลดลง จาก 7 5 และ 2 % โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับน้ำหนักของ

มอนอเมอร์ทั้งหมด ของปริมาณ IA ที่ 0 4 8 และ 12 โมลเปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4.8 แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ IA เป็น 16 โมลเปอร์เซ็นต์กลับพบว่าปริมาณการเกาะติดกันเพิ่มมากขึ้นจาก 2 เป็น 4.7 % ในกรณีที่ 8 โมลเปอร์เซ็นต์ IA เกิดพอลิเมอร์ไรเซชันได้อย่างราบรื่น ดังจะเห็นได้จาก ไม่มีการเกาะตัวกันของอนุภาคตลอดการสังเคราะห์ (ภาพที่ 4.11) และได้ % conversion ถึง 99 % ภายใน 3 ชั่วโมงเท่านั้น เมื่อพิจารณาถึงปริมาณการเกาะติดกันที่มีปริมาณน้อย (2 % โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับน้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งหมด) ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า 8 โมลเปอร์เซ็นต์ IA เป็นปริมาณที่เหมาะสมในการเติมเป็นโคมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวของสไตรีนที่ภาวะที่ปรับ pH หลังจากการสังเคราะห์ 30 นาที



ภาพที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ IA และเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคที่เกาะติดกัน (เทียบกับน้ำหนักทั้งหมดของมอนอเมอร์) ของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์อิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงของ S-IA โดยใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ 70 องศาเซลเซียส โดยการควบคุม pH ที่ 30 นาที หลังจากเริ่มการสังเคราะห์



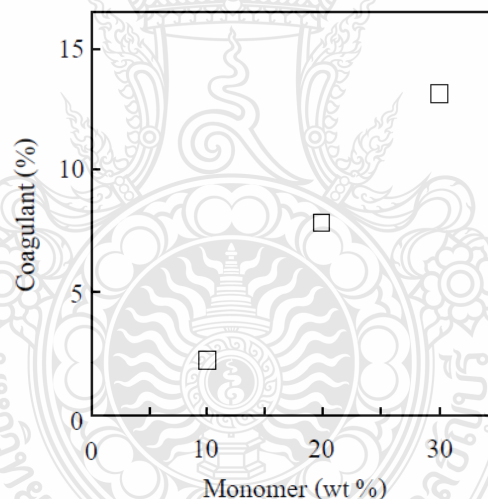
ภาพที่ 4.11 TEM micrograph ของอนุภาค P(S-IA) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยการควบคุม pH ที่ 30 นาที หลังจากเริ่มการสังเคราะห์ ที่ 8 mol % IA ที่ % conversion ต่าง ๆ คือ 38 (a), 53 (a') และ 99 (a'') %

ตารางที่ 4.7 แสดง % conversion ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก d_w จำนวนอนุภาค (N_p) และ % coagulant ที่เวลาต่าง ๆ ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวของโคพอลิเมอร์ของ S-IA โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส ควบคุม pH ที่ 30 นาที หลังจากเริ่มการสังเคราะห์ ที่ใช้ปริมาณ IA ต่าง ๆ กัน

Times	IA content (mol %)														
	0			4			8			12			16		
	Conversion (%)	d_w		Conversion (%)	d_w		Conversion (%)	d_w		Conversion (%)	d_w		Conversion (%)	d_w	
1	20	200	-	-	27	220	-	-	27	220	-	-	27	220	-
2	27	250	-	29	44	250	-	-	44	250	-	-	44	200	-
3	35	250	70	40	52	350	6200	-	52	350	6200	-	50	1400	250
5	52	260	45	60	63	280	70	-	63	280	70	-	76	2000	500
8	100	250	50	78	99	240	5000	-	99	240	5000	-	100	230	60
24	100	300	70	91	100	250	60	-	100	250	60	-	100	240	70
Coagulant (%)	7			5			2			2			4		

4.5 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ ปริมาณมอนอเมอร์ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ กัน

จากข้อดีของการเติม IA เป็น โคมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวของสไตรีนที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ทำให้มีความสนใจที่จะศึกษาการเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในระบบให้มากขึ้น ซึ่งมีความสำคัญเป็นอย่างมากในการประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรม จึงทำการทดลองเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในระบบจาก 10 เป็น 20 และ 30 % โดยใช้ภาวะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์ในขั้นต้นก่อนหน้านี้นี้ ผลการทดลองแสดงในภาพที่ 4.12 พบว่า เมื่อความเข้มข้นของมอนอเมอร์เพิ่มขึ้น % จะมีการเกาะติดกัน อย่างไรก็ตามปริมาณที่เกาะติดกันมีไม่มากนักเมื่อเทียบกับการใช้ MAA ดังนั้นการใช้ IA สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเตรียมอนุภาคฟังก์ชันนอลพอลิเมอร์ทั้ง R_p และ % coagulant



ภาพที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของมอนอเมอร์และเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคที่เกาะติดกัน (เทียบกับน้ำหนักทั้งหมดของมอนอเมอร์) ของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวของ S-IA (8 โมลเปอร์เซ็นต์ของ IA) โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส ควบคุม pH ที่ 30 นาทีหลังจากเริ่มการสังเคราะห์

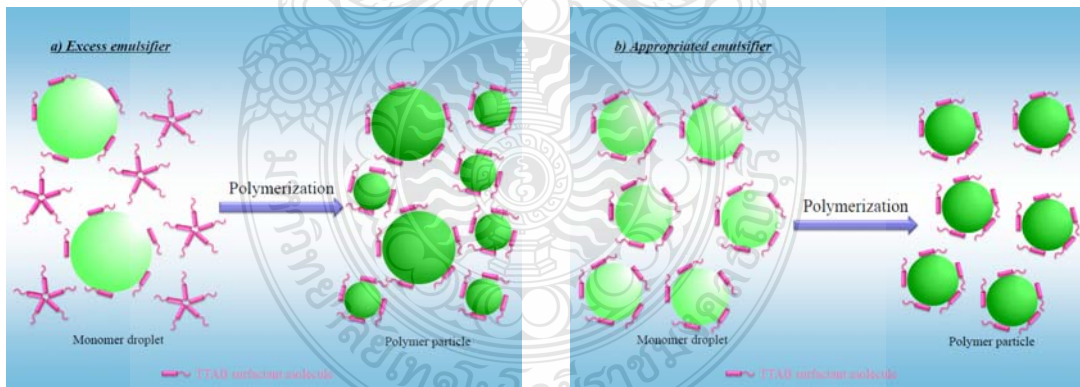
บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1 การสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน

ในงานวิจัยนี้ ศึกษาการสังเคราะห์พอลิไตรีน ด้วยการสังเคราะห์แบบมินิมัลชันทำการเปรียบเทียบสองกลไกคือ กลไกแบบดั้งเดิมและแบบคอลลอยด์/ลิฟวิง โดยใช้ AIBN เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา CHI_3 เป็นตัวควบคุมสายโซ่ และ GeI_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส พบว่ามีกลไกการเกิดอนุภาคได้สองแบบคือ เกิดการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ในหยดของมอนอเมอร์ (monomer droplet nucleation) และเกิดในไมเซลล์ แสดงดังภาพที่ 5.1 โดยหากมีสารลดแรงตึงผิวมากเกินไปจะทำให้อนุภาคพอลิเมอร์สามารถเกิดแบบไมเซลล์ (ภาพที่ 5.1 a) แข่งขันกับแบบในหยด แต่ถ้าลดปริมาณของสารลดแรงตึงผิวลงให้พอดีกับพื้นที่ผิวและละลายอยู่ในน้ำในปริมาณที่ไม่เกิน CMC การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์จะเกิดเฉพาะในหยด (ภาพที่ 5.1 b)



ภาพที่ 5.1 แสดงกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ (a) และแบบในหยด (b)

อย่างไรก็ตามพบว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้โดยใช้ทั้งเทคนิค ITP และ RTCP การกระจายตัวของมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์จะแคบเฉพาะช่วง 20 % conversion แรก แต่หลังจากนั้น การกระจายตัวของมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ค่อนข้างกว้าง อาจเนื่องมาจากทั้ง ITP และ RTCP ยังมีภาวะการทดลองที่ไม่เหมาะสม เช่น ชนิดของทั้งสารควบคุมและตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว

ในงานวิจัยนี้ ศึกษาการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของสไตรีนและคาร์บอกซิลิกมอนอเมอร์ (MAA และ IA) แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ KPS เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาสังเคราะห์ที่ 70 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับพอลิสไตรีน ภายใต้ภาวะต่าง ๆ เพื่อให้ได้ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์

เริ่มจากศึกษาชนิดของมอนอเมอร์และโคมอนอเมอร์ โดยทำการเปรียบเทียบระหว่าง PS P(S-MAA) และ P(S-IA) ภายใต้ภาวะที่ไม่มีการปรับ pH พบว่า ในการสังเคราะห์ P(S-IA) มีอัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์เร็วกว่า P(S-MAA) และ PS ตามลำดับ เนื่องจากมีความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในน้ำมากกว่า ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดพอลิเมอร์เชชัน จึงมีผลทำให้การเคลื่อนที่ของมอนอเมอร์ไปยังไมเซลล์เกิดขึ้นได้เร็ว นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคของ P(S-IA) มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกันและมีขนาดเล็ก (300 นาโนเมตร) ที่สุดเมื่อเทียบกับ P(S-MAA) (400 นาโนเมตร) และ PS (500 นาโนเมตร) และพบว่า P(S-IA) มีการเปลี่ยนแปลงค่า zeta potential มากกว่า P(S-MAA) เมื่อ pH ของระบบเพิ่มสูงขึ้น แสดงว่า IA จะช่วยป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคได้ดีกว่า MAA เนื่องจากสามารถแตกตัวได้ดีกว่าที่ pH เท่ากัน และที่น่าสนใจไปกว่านั้นคือ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในระบบจาก 10 ไปเป็น 20 เปอร์เซ็นต์ พบว่า P(S-IA) ยังมีปริมาณการเกาะติดกันไม่เป็นอนุภาคน้อยที่สุด นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาภาวะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์ P(S-IA) ภายใต้ภาวะที่ควบคุม pH ที่ก่อนและหลังการสังเคราะห์ 30 นาที พบว่าการควบคุม pH ที่เวลา 30 นาทีหลังจากเริ่มการสังเคราะห์ มีอัตราเร็วในการเกิดพอลิเมอร์สูงกว่า และเมื่อทำการปรับเปลี่ยนปริมาณของ IA ที่เปอร์เซ็นต์โมลต่อโมลของสไตรีนต่าง ๆ กัน (0, 4, 8, 12, และ 16) พบว่าที่ 8 โมลเปอร์เซ็นต์ มีอัตราเร็วในการพอลิเมอร์สูงกว่าและมีปริมาณการเกาะติดกันน้อยกว่าภาวะอื่น ๆ และที่ภาวะดังกล่าวนี้สามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นของมอนอเมอร์ถึง 30 เปอร์เซ็นต์ โดยที่มีปริมาณการเกาะติดกันไม่เป็นอนุภาคเพียง 13 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น

บรรณานุกรม

- [1] M. Teodorescu, "Overview of controlled/"living" free radical polymerization," *Rev. Rou. Chim.*, vol. 46, pp. 1073-1089, 2001.
- [2] Y. F. Tu, Z. P. Cheng, Z. B. Zhang, J. A. Zhu, W. Zhang, N. C. Zhou, *et al.*, "Mechanism study and molecular design in controlled/"living" radical polymerization," *Sci. China. Chem.*, vol. 53, pp. 1605-1619, 2010.
- [3] Y. Kitayama, M. Yorizane, H. Minami, and M. Okubo, "Iodine Transfer Polymerization (ITP with CHI₃) and Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP with Nitrogen Catalyst) of Methyl Methacrylate in Aqueous Microsuspension Systems: Comparison with Bulk System," *Macromolecules*, vol. 45, pp. 2286-2291, 2012.
- [4] A. J. Weith, V. H. Turkington, and I. Allen, "Polystyrene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, pp. 1301-1304, 1940.
- [5] R. Grisorio, G. P. Suranna, and P. Mastroilli, "Chain-Growth Versus Step-Growth Mechanisms for the Suzuki–Heck Polymerisation of Fluorenyldibromides with Potassium Vinyl Trifluoroborate," *Chem. Eur. J.*, vol. 16, pp. 8054-8061, 2010.
- [6] B. B. Noble and M. L. Coote, "First principles modelling of free-radical polymerisation kinetics," *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 32, pp. 467-513, 2013.
- [7] G. Bar-Nes, R. Hall, V. Sharma, M. Gaborieau, D. Lucas, P. Castignolles, *et al.*, "Controlled/living radical polymerization of isoprene and butadiene in emulsion," *EUR. POLYM. J.*, vol. 45, pp. 3149-3163, 2009.
- [8] H. Zhang, "Controlled/"living" radical precipitation polymerization: A versatile polymerization technique for advanced functional polymers," *EUR. POLYM. J.*, vol. 49, pp. 579-600, 2013.
- [9] H. Tobita, "Modeling Controlled/Living Radical Polymerization Kinetics: Bulk and Miniemulsion," *Macromol. React. Eng.*, vol. 4, pp. 643-662, 2010.

- [10] X. Wang, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, "Emulsion Polymerization of Styrene Using a Reactive Surfactant and Its Polymeric Counterpart: Kinetic Studies," *Macromolecules*, vol. 34, pp. 7715-7723, 2001.
- [11] Y. Wang, M. A. Hubbe, T. Sezaki, X. W. Wang, O. J. Rojas, and D. S. Argyropoulos, "Aspects of retention and formation - The role of polyampholyte charge density on its interactions with cellulose," *NPPRJ.*, vol. 21, pp. 638-645, 2006.
- [12] T. Willke and K. D. Vorlop, "Biotechnological production of itaconic acid," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 56, pp. 289-295, 2001.
- [13] J. Gooch, "Free-Radical Polymerization," in *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, J. Gooch, Ed., ed: Springer New York, 2011, pp. 326-326.
- [14] M. Okubo, Y. Konishi, and H. Minami, "Production of hollow polymer particles by suspension polymerization," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 276, pp. 638-642, 1998.
- [15] J. Wang, P. A. G. Cormack, D. C. Sherrington, and E. Khoshdel, "Monodisperse, Molecularly Imprinted Polymer Microspheres Prepared by Precipitation Polymerization for Affinity Separation Applications," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, pp. 5336-5338, 2003.
- [16] X. Huang and W. J. Brittain, "Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization," *Macromolecules*, vol. 34, pp. 3255-3260, 2001.
- [17] P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, and M. Okubo, "Controlled/Living Radical Polymerization in Dispersed Systems," *Chem. Rev.*, vol. 108, pp. 3747-3794, 2008.
- [18] T. J. Otsu, *J. Polym Sci., Part A: Polym. Chem.*, vol. 38, p. 2121, 2000.
- [19] T. Otsu and M. Yoshida, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, vol. 3, p. 127, 1982.
- [20] H. Gao and K. Matyjaszewski, "Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, pp. 317-350, 2009.
- [21] P. B. Zetterlund and M. Okubo, *Macromolecules*, vol. 39, p. 8959, 2006.
- [22] C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth, "New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations," *Chem. Rev.*, vol. 101, pp. 3661-3688, 2001.

- [23] M. N. Alam, P. B. Zetterlund, and M. Okubo, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 207, p. 1732, 2006.
- [24] Y. Kagawa, P. B. Zetterlund, H. Minami, and M. Okubo, *Macromol. Theory Simul.*, vol. 15, p. 608, 2006.
- [25] Y. Kitayama, M. Yorizane, Y. Kagawa, H. Minami, P. B. Zetterlund, and M. Okubo, "Preparation of onion-like multilayered particles comprising mainly poly(iso-butyl methacrylate)-block-polystyrene by two-step AGET ATRP," *Polymer*, vol. 50, pp. 3182-3187, 2009.
- [26] G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "Radical addition–fragmentation chemistry in polymer synthesis," *Polymer*, vol. 49, pp. 1079-1131, 2008.
- [27] G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Second Update," *Aust. J. Chem.*, vol. 62, pp. 1402-1472, 2009.
- [28] S. Yamago, K. Iida, and J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, p. 2874, 2002.
- [29] S. J. Yamago, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, vol. 44, p. 1, 2006.
- [30] S. G. Gaynor, J. S. Wang, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, vol. 28, p. 8051, 1995.
- [31] J. Xia and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, vol. 30, p. 7692, 1997.
- [32] Y. Zhao, "Light-Responsive Block Copolymer Micelles," *Macromolecules*, vol. 45, pp. 3647-3657, 2012.
- [33] M. F. Cunningham, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, p. 365, 2008.
- [34] Y. Kagawa, P. B. Zetterlund, H. Minami, and M. Okubo, *Macromolecules*, vol. 40, p. 3062, 2007.
- [35] J. Qiu, S. G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, vol. 32, p. 2872, 1999.
- [36] Y. Kitayama, A. Chaiyasat, H. Minami, and M. Okubo, "Emulsifier-Free, Organotellurium-Mediated Living Radical Emulsion Polymerization of Styrene: Polymerization Loci," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 7465-7471, 2010.
- [37] Y. Kitayama, H. Moribe, H. Minami, and M. Okubo, "Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization of Styrene: Initial stage of polymerization," *Polymer*, vol. 52, pp. 2729-2734, 2011.

- [38] M. Okubo, Y. Sugihara, Y. Kitayama, Y. Kagawa, and H. Minami, "Emulsifier-Free, Organotellurium-Mediated Living Radical Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate†," *Macromolecules*, vol. 42, pp. 1979-1984, 2009.
- [39] J. Nicolas, A. V. Ruzette, C. Farcet, P. Gerard, S. Magnet, and B. Charleux, *Polymer*, vol. 48, p. 7029, 2007.
- [40] M. N. Alam, P. B. Zetterlund, and M. Okubo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, vol. 45, p. 4995, 2007.
- [41] E. Pouget, J. Tonnar, C. Eloy, P. Lacroix-Desmazes, and B. Boutevin, *Macromolecules*, vol. 39, p. 6009, 2006.
- [42] M. Yorizane, T. Nagasuga, Y. Kitayama, A. Tanaka, H. Minami, A. Goto, *et al.*, "Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP) of Methyl Methacrylate with Nitrogen Catalyst in an Aqueous Microsuspension System," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 8703-8705, 2010.
- [43] A. Goto, Y. Tsujii, and T. Fukuda, *Polymer*, vol. 49, p. 5177, 2008.
- [44] A. Goto and T. Fukuda, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, p. 329, 2004.
- [45] A. Goto, T. Wakada, T. Fukuda, and Y. Tsujii, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 211, p. 594, 2010.
- [46] A. Goto, H. Zushi, N. Hirai, T. Wakada, Y. Tsujii, and T. Fukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 13347, 2007.
- [47] W. V. Smith and R. H. Ewart, "Kinetics of Emulsion Polymerization," *J. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 592-599, 1948.
- [48] C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. A. S. Schoonbrood, D. Charmot, and J. M. Asua, "A Decrease in Effective Acrylate Propagation Rate Constants Caused by Intramolecular Chain Transfer," *Macromolecules*, vol. 33, pp. 4-7, 1999.
- [49] V. P. Sant, D. Smith, and J.-C. Leroux, "Enhancement of oral bioavailability of poorly water-soluble drugs by poly(ethylene glycol)-block-poly(alkyl acrylate-co-methacrylic acid) self-assemblies," *J. Control. Release.*, vol. 104, pp. 289-300, 2005.

- [50] J. E. Seebergh and J. C. Berg, "Evidence of a hairy layer at the surface of polystyrene latex particles," *Colloids Surf., A*, vol. 100, pp. 139-153, 1995.
- [51] E. Díez-Peña, I. Quijada-Garrido, and J. M. Barrales-Rienda, "On the water swelling behaviour of poly(N-isopropylacrylamide) [P(N-iPAAm)], poly(methacrylic acid) [P(MAA)], their random copolymers and sequential interpenetrating polymer networks (IPNs)," *Polymer*, vol. 43, pp. 4341-4348, 7, 2002.
- [52] B. Taşdelen, N. Kayaman-Apohan, O. Güven, and B. M. Baysal, "Preparation of poly(N-isopropylacrylamide/itaconic acid) copolymeric hydrogels and their drug release behavior," *Int. J. Pharm.*, vol. 278, pp. 343-351, 2004.



ภาคผนวก





The 15th International Conference of International Academy Physical Sciences



CONIAPS XV

December 9–13, 2012

Rajamangala University of Technology Thanyaburi, THAILAND

An International Conference on Recent Advances in Physical Sciences and Technology

Organized by

Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT), Pathumthani, Thailand

Asian Institute of Technology (AIT), Pathumthani, Thailand

Invertis University, Bareilly, India

International Academy of Physical Sciences

We invite international academicians, professionals and practitioners from universities, research institutions, public and private organizations to exchange and share their experiences, new ideas, and research results about all aspects of Physical Sciences as well as topics related to Physical Sciences, Biosciences, and Technologies.

TOPICS

- I. Physics, Electronics and Applied Physics
- II. Material Sciences
- III. Mathematics and Statistics
- IV. Chemistry and Chemical Technology
- V. Computer Science and Information Technology
- VI. Bioinformatics, Biophysics and Biochemistry
- VII. Earth Sciences
- VIII. Environmental Sciences

Important Date

Deadline for abstract submission	October 19, 2012
Full paper submission for young scientist award	October 19, 2012
Acceptance notification for abstract proceedings	October 30, 2012
Early registration and payment	November 10, 2012
Conference date	December 9-13, 2012

Contact

Rajamangala University of Technology Thanyaburi,
Faculty of Science and Technology,
39 Moo.1 Rungsit-Nakorn Nayok Rd., Klong 6,
Thanyaburi, Pathumthani 12110, THAILAND
Tel : (+662)-549-4150, 549-4152-4, 5494153
Fax : (+662)-549-3596 , 549-4119 Email: coniapsv@gmail.com

Registration Fee

Registration Fee	Before	After
	November 10, 2012	November 10, 2012
Foreigner Participant		
Oral presentation	200 USD	250 USD
Poster presentation	200 USD	250 USD
Student (without any support from any agency)	100 USD	150 USD
Spouse	150 USD	200 USD
Thai Participant		
Oral presentation	3,000 THB	4,000 THB
Poster presentation	3,000 THB	4,000 THB
Student	1,500 THB	2,000 THB
Spouse	2,000 THB	2,500 THB

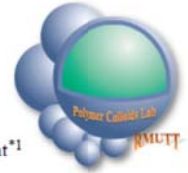


Registration Online <http://www.iaps.in/coniaps>



Preparation of Polystyrene Nanoparticle by Miniemulsion Polymerization

Chutinan Suksawad¹, Preeyapom Chaiyasat¹, Masayoshi Okubo^{1,2,3} and Amorn Chaiyasat^{*1}



¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajanangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani, 12110, THAILAND
²Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University, Kobe 657-8501, Japan
³Smart Spheres Workshop Co., Ltd., 2-1-214-122 Koyo-Naka, Higashi-Nada, Kobe 658-0032, Japan
^{*}Corresponding author: Tel. 02-5493536, Fax 02-5493521E-mail: a_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

Introduction

Conventional radical polymerization (CRP) is widely used in polymer industry. At present, 50 % of all commercial polymers are produced by CRP. CRP is able to polymerize in both homogeneous and heterogeneous systems. However, for industrial applications, polymerization in heterogeneous systems such as emulsion polymerization, microemulsion polymerization, suspension polymerization and miniemulsion polymerization are more useful than in homogeneous systems. They represent more heat release and obtain higher molecular weight of polymer which can be used without purification. Among the polymerization in heterogeneous systems, the miniemulsion polymerization is an interesting technique because the polymerization loci take place in nano-size of monomer droplet as nanoreactor. Moreover, the polymerization kinetic is quite similar to the homogeneous system as bulk polymerization resulting in easily to understand the polymerization mechanism. Therefore, in this work, miniemulsion polymerization of polystyrene (PS) is studied involve the effect of stirring rate and amount of emulsifier on the particle formation and colloidal stability.

Experimental

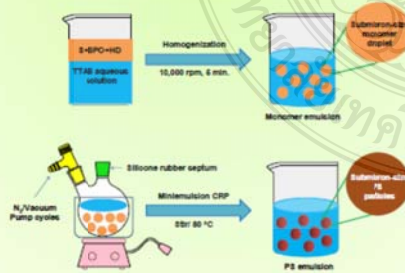
Table 1 Recipe for the preparation of PS particles by miniemulsion polymerization^{a)} with BPO as initiator.

Ingredients	Experiment		
	1%)	2%)	3%)
S (g)	5.0	5.0	5.0
HD (g)	0.5	0.5	0.5
BPO (mg)	58.0 ^{b)}	58.0 ^{b)}	58.0 ^{b)}
TTAB (mg)	225.0	150.0	300.0
Water (g)	45.0	45.0	45.0

^{a)} polymerization temperature 70 °C, 24 h.

^{b)} 500 rpm, ^{c)} 1,000 rpm, ^{d)} BPO, ^{e)} AIBN

Abbreviations: S, styrene; BPO, benzoyl peroxide; AIBN, 2,2'-azobisisobutyronitrile; HD, hexadecane; TTAB, n-tetradecyltrimethylammonium bromide



Results and Discussion

Table 2 particle size of PS particle during miniemulsion polymerization at 70 °C, 100 rpm

Time (h)	Conversion (%)	d_w		d_n	
		media	solvent	media	solvent
0	0	1100	160	86	150
4	20	1400	70	100	54
24	44	40	1000	21	820

^{a)} Measured with DLS

Table 4 particle size of PS particle during miniemulsion polymerization at 70 °C, 1,000 rpm and using TTAB 150 mg

Time (h)	Conversion (%)	d_w		d_n	
		media	solvent	media	solvent
0	0	790	260	770	160
4	81	20	-	13	-
24	88	35	-	26	-

^{a)} Measured with DLS

Table 3 particle size of PS particles during miniemulsion polymerization at 70 °C, 1,000 rpm

Time (h)	Conversion (%)	d_w		d_n	
		media	solvent	media	solvent
0	0	320	1300	240	1100
4	15	45	430	34	300
24	48	54	770	44	820

^{a)} Measured with DLS

Table 5 particle size of PS particles during miniemulsion polymerization at 70 °C, 1,000 rpm and using TTAB 300 mg

Time (h)	Conversion (%)	d_w		d_n	
		media	solvent	media	solvent
0	0	680	200	650	140
4	79	20	-	14	-
24	83	20	-	13	-

^{a)} Measured with DLS

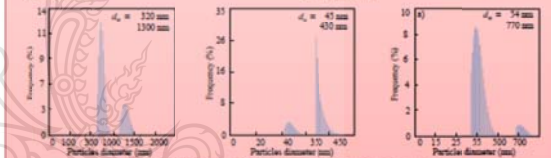


Fig. 1 Particle size distributions (by DLS measurement) of PS particles was prepared by the miniemulsion polymerization at 70 °C, 1,000 rpm and using TTAB 225 mg.

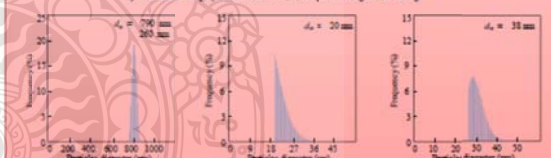


Fig. 2 Particle size distributions (by DLS measurement) of PS particles was prepared by the miniemulsion polymerization at 70 °C, 1,000 rpm and using TTAB 150 mg.

Conclusions



The PS particles formation prepared by miniemulsion polymerization represent with two mechanisms (droplet and micellar nucleations). Because low surface area of the generated droplets, large amount of TTAB remained in the media and then form micelle resulting in secondary nucleation via micellar nucleation. Therefore, bimodal particle size are obtain. To overcome this phenomena, the nanometer size of the generated droplets with large total surface area would be produced to prevent micellar formation.





Reversible Chain Transfer Catalyzed Miniemulsion Polymerization (Miniemulsion RTCP) of Styrene

Chutinan Suksawadi¹, Masayoshi Okubo^{1,2,3}, Preeyaporn Chaiyasat¹ and Amorn Chaiyasat^{1*}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

²Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University, Kobe 657-8501, Japan

³Smart Spheres Workshop Co., Ltd., 2-1-214-122 Koyo-Naka, Higashi-Nada, Kobe 658-0032, Japan

* Corresponding author: Tel. 02-5493536, Fax. 02-5493521, E-mail: a.chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

Conventional radical polymerization (CRP) is widely used in the industry. At present, 50 % of all commercial polymers are produced by CRP. However, CRP has limitations: broad molecular weight distributions (MWDs) and un-predetermined number-average molecular weight (M_n). To overcome these drawbacks, controlled/living radical polymerization (CLRP) has been developed. CLRP is easy to prepare polymers with narrow MWDs and predetermined M_n . Iodine transfer living radical polymerization (ITP) is one of the useful techniques of CLRP. This technique is simple, low cost and environmental friendly. However, polymers prepared by ITP represent comparative broad MWD, which is based on low chain transfer constant (k_{tr}). To improve this problem, reversible chain transfer catalyzed polymerization (RTCP) was developed by Prof. Goto in 2008. This technique is able to control the polymer by adding catalyst such as permanganous iodide to an ITP system. In previous work, it was reported that ITP in a microemulsion polymerization (microemulsion ITP) of methyl methacrylate (MMA) with 2-cyanopropyl iodide was not carried out with a controlled/living manner. On the other hand, microemulsion RTCP with NIS was successfully conducted with a good controlled/living manner for the first time. To prepare the polymer particle with the nanometer-size, miniemulsion polymerization is an interesting technique to be implemented with RTCP. Therefore, in this work, the preparation of polystyrene was carried out by RTCP in miniemulsion polymerization (miniemulsion RTCP) compare with ITP in miniemulsion polymerization (miniemulsion ITP) and conventional miniemulsion polymerization.

Experimental

Table 1 Recipe for the preparation of polystyrene particles by conventional miniemulsion polymerization, miniemulsion ITP and miniemulsion RTCP with CHI_3 as a control agent, GeI_4 and NIS as catalyst and AIBN as initiator

Ingredients	Miniemulsion polymerization					
	Conventional	1	Conventional 2	ITP	RTCP ^a	RTCP (NIS)
Styrene (g)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Hexadecane (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
AIBN (mg)	58.0	58.0	58.0	58.0	58.0	58.0
CHI_3 (mg)	-	-	189.0	189.0	189.0	-
Catalyst (mg)	-	-	-	7.0	7.0	-
TTAB (mg)	450.0	575.6	225.0	225.0	225.0	-
Mili-Q water (g)	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	-

^a at 70 °C

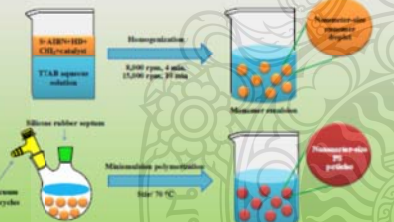


Fig. 1 Schematic of the preparations of polystyrene particles by conventional miniemulsion polymerization, miniemulsion ITP and miniemulsion RTCP

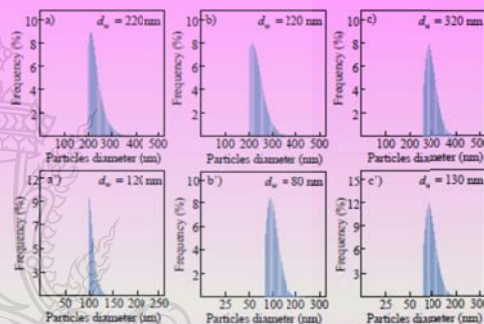


Fig. 3 Monomer droplets (a, b, c) and particles size (a', b', c') distributions (weight distributions) measured by DLS of polystyrene prepared by miniemulsion ITP (a, a') and miniemulsion RTCP at 70 °C with GeI_4 (b, b') and NIS (c and c') as catalyst and AIBN as an initiator

Table 2 Molecular weight of polystyrene prepared by conventional miniemulsion polymerization, miniemulsion ITP and miniemulsion RTCP at 70 °C with CHI_3 as a control agent using GeI_4 and NIS as catalyst and AIBN as an initiator

Condition	M_n	M_w	M_w/M_n
Conventional 2	289,682	71,474	4.05
ITP	6,858	2,592	2.65
RTCP (GeI_4)	1,774	1,196	1.48
RTCP (NIS)	3,908	2,246	1.74

^a Measured with GPC

Results and Discussion

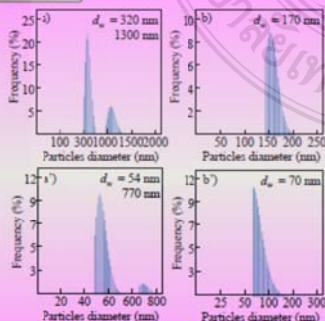


Fig. 2 Monomer droplets (a, b) and particles size (a', b') distributions (weight distributions) measured by DLS of polystyrene prepared by conventional miniemulsion polymerization with lower (a) and larger (b) amount of TTAB

Conclusion

In general, droplet nucleation is predominantly taken place in miniemulsion polymerization. Therefore, the amount of surfactant is the main factor to maintain such nucleation throughout the polymerization. Secondary nucleation as micellar nucleation is easily to form in which larger amount of surfactant over their occupied areas on the monomer droplet surface was used. Polystyrene particle prepared by miniemulsion ITP represent a good control in the early stage of the polymerization similarly to those of miniemulsion RTCP using GeI_4 and NIS as the catalyst. RTCPs seem to be unsuccessful due to the high water solubility of the catalysts resulting in less amount of a catalyst remained in the monomer droplets.

Reference

- [1] Zetterlund, P. B.; Okubo, M.; Kagawa, Y. *Chem. Rev.* 2008, 108, 3747-3794.
- [2] Kagawa, Y.; Zetterlund, P. B.; Minami, H.; Okubo, M. *Macromolecules* 2007, 40, 3062-3069.
- [3] Qu, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1999, 32, 2872-2875.
- [4] Kitayama, Y.; Chaiyasat, A.; Minami, H.; Okubo, M. *Macromolecules* 2010, 43, 7465-7471.
- [5] Kitayama, Y.; Minami, H.; Okubo, M. *Polymer* 2011, 52, 2729-2734.



ภาคผนวก ข

ผลงานผลงานตีพิมพ์เผยแพร่ (วารสาร)

การเตรียมอนุภาคพอลิ (เมทาคริลิกแอซิด - บล็อก - สไตรีน) ด้วยรีเวอร์สซิเบิล เซน
ทรานสเฟอร์ แคตตาลิส ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน
Preparation of Poly(methacrylic acid -b- styrene) by Reversible Chain Transfer
Catalyzed Emulsion Polymerization

ชุตินันท์ สุขสวัสดิ์¹ ธวัชชัย บุญชูวงศ์² มาชาโยชิ โอคุโมะ^{2,3} ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์¹ และ อมร ไชยสัตย์¹
¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี 12110
²Graduate School of Engineering, Kobe University, Kobe 657-8501, Japan
³Smart Spheres Workshop Co., Ltd., 2-1-214-122, Koyo-Naka, Higashi-Nada, Kobe 658-0032, Japan
*E-mail: a_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์อนุภาคพอลิ (เมทาคริลิกแอซิด - บล็อก - สไตรีน) (P(MAA-b-S)) ด้วยรีเวอร์สซิเบิล เซนทรานสเฟอร์แคตตาลิสในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (reversible chain transfer catalyzed emulsion polymerization; emulsion RTCP) ที่ไม่ใช่สารลดแรงตึงผิวโดยอาศัยการประกอบตัวเองกลายเป็นอนุภาคเป็นครั้งแรก โดยขั้นตอนแรกจะสังเคราะห์พอลิเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอดีนในกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายที่มีไอโอดิฟอร์มเป็นตัวควบคุมสายโซ่ ซึ่งได้พอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาว 18 หน่วย เพื่อนำไปใช้เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ขั้นตอนที่สอง เป็นการสังเคราะห์อนุภาคพอลิสไตรีนด้วย emulsion RTCP ที่มีเจอร์มาเนียมไอโอดีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนำพอลิเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอดีนที่เตรียมได้ ละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (pH ~ 11.95) และใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาค P(MAA-b-S) ที่ได้มีความเสถียรทางคอลลอยด์ ไม่จับกันตลอดการสังเคราะห์ นอกจากนี้ ยังมีการกระจายตัวของสายโซ่พอลิเมอร์แคบเมื่อเปรียบเทียบกับ การสังเคราะห์อิมัลชันแบบดั้งเดิม โดยที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ 78 % ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและโดยน้ำหนักมีค่า 286 และ 386 นาโนเมตร ตามลำดับ และได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักต่อเฉลี่ยโดยจำนวนที่ 1.27

คำสำคัญ: รีเวอร์สซิเบิลเซนทรานสเฟอร์แคตตาลิส พอลิเมอร์ไรเซชัน คอนโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคอลลพอลิเมอร์ไรเซชัน อิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

Abstract

In this work, poly(methacrylic acid-b-styrene) [P(MAA-b-S)] particle was successfully prepared by the emulsifier-free, reversible chain transfer catalyzed emulsion polymerization (emulsion RTCP) initially by utilizing the self-assembly technique. Firstly, poly(methacrylic acid)-iodide having a degree of polymerization of 18 (PMAA18-I) used as a chain control agent in emulsion polymerization was synthesized by solution polymerization using iodoform as a chain transfer agent. Secondly, emulsion RTCP of styrene was carried out using germanium iodide as a catalyst. The prepared PMAA18-I solution was then poured into sodium hydroxide aqueous solution (pH~11.95) using potassium persulfate as an initiator at 60°C. It was found that stable P(MAA-b-S) particles were obtained without coagulation throughout the polymerization. Moreover, narrow molecular weight distribution was observed compared with the conventional emulsion polymerization. At 78% conversion, weight- and number-average diameters were 286 and 386 nm respectively and the weight-/number-average molecular weight was 1.27.

Keywords: Reversible chain transfer catalyzed polymerization; Controlled/living radical polymerization; Emulsion polymerization

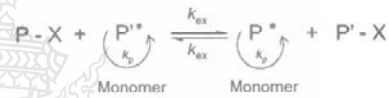
1. บทนำ

กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง แรดิคอลลพอลิเมอร์ไรเซชัน (controlled/living radical polymerizations; CLRPs) [1, 2] เป็นกลไกที่สามารถเตรียมพอลิเมอร์ให้มีโครงสร้างแน่นอนและหลากหลายตามความต้องการและสามารถทำนายน้ำหนักโมเลกุลได้ เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์ (block copolymer) กราฟโคพอลิเมอร์ (graft copolymer) เป็นต้น นอกจากนี้ พอลิเมอร์ที่ได้จะมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบ (narrow molecular weight distribution; MWDs) [3] ซึ่งกลไก CLRPs มีหลายเทคนิค เช่น ไนโตรออกไซด์-มีเดียต แรดิคอลลพอลิเมอร์ไรเซชัน (nitroxide-mediated radical polymerization; NMP) [4] อะตอมทรานสเฟอร์แรดิคอลลพอลิเมอร์ไรเซชัน (atom transfer radical polymerization; ATRP) [5] รีเวอร์ซิเบิลแอดดิชัน-แฟร็กเม้นเทชัน เช่น ทรานสเฟอร์ (reversible addition-fragmentation chain transfer; RAFT) [6] และออกาโนเทลลูเรียม-มีเดียต พอลิเมอร์ไรเซชัน (organotellurium-mediated polymerization; TERP) [7] ในช่วงแรกๆ CLRPs จะถูกใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ในระบบเอกพันธ์ (homogeneous system) ก่อนจะเริ่มมีการนำกลไกนี้มาประยุกต์ใช้ในระบบกระจายตัวในน้ำ (aqueous dispersed system) เช่น กระบวนการสังเคราะห์แบบกระจาย (dispersion polymerization) [8] แบบแขวนลอย (suspension polymerization) [9] แบบมินิ-อิมัลชัน (mini-emulsion polymerization) [10] แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) [11] และแบบซีดอิมัลชัน (seed emulsion polymerization) [12]

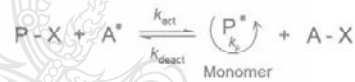
นอกจากนี้ กลไกไอโอดีน-ทรานสเฟอร์ พอลิเมอร์ไรเซชัน (iodine-transfer polymerization; ITP) [13] (รูปที่ 1a) ก็เป็นอีกเทคนิคหนึ่งในกลไก CLRPs ที่ได้รับความนิยมเนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่ายและไม่ใช้โลหะหนักเป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล แต่จะใช้สารประกอบพวกไอโอดีน เช่น ไซยาโนโพรพิล (cyanopropyl) และไอโอดีน-ฟอร์ม (iodoform) ซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตาม ITP ยังไม่ค่อยประสบความสำเร็จในการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ เนื่องจากมีค่าคงที่ในการแลกเปลี่ยนตัว (exchange rate constants; Kex) [14] ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการสิ้นสุด (termination) ได้ง่ายในระหว่างการสังเคราะห์ เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว Goto และคณะ [15] ได้ปรับปรุงโดยการเติมสารประกอบไอโอดีนของธาตุรี-เซนเททีฟ เช่น เจอร์มาเนียม ทิน ฟอสฟอรัส และไนโคเจน ซึ่งเป็นตัวเร่ง

ปฏิกิริยาลงไปในระบบ ITP เรียกกลไกแบบใหม่นี้ว่า รีเวอร์ซิเบิล เช่น ทรานสเฟอร์ แคตตาลิซิสพอลิเมอร์ไรเซชัน (reversible chain transfer catalyzed polymerization; RTCP) ซึ่งประสบความสำเร็จในการเตรียมในระบบเอกพันธ์ โดยมีจุดประสงค์เพิ่มค่าคงที่ในการโยกย้ายสายโซ่ (chain transfer constant : Kact, Kdeact) (ดังรูปที่ 1b) ให้เร็วขึ้น ซึ่งจะช่วยให้โอกาสในการเกิดการสิ้นสุดของสายโซ่พอลิเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ลดลง ส่งผลให้การควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลดีขึ้น โดยจะมีค่าอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักต่อเฉลี่ยโดยจำนวน (Mw/Mn) เข้าใกล้หนึ่งมากขึ้น

(a) Degenerative Chain Transfer (DT)



(b) Reversible Chain Transfer (RT)



(A = typical element compound)

(X = I and A-X = GeI₂, PI₃, NIS etc.)

รูปที่ 1 กลไกปฏิกิริยาของ ITP (a) และกลไกปฏิกิริยา RTCP (b)

อย่างไรก็ตาม กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมมากที่สุดในระดับอุตสาหกรรม คือ การสังเคราะห์แบบอิมัลชัน เพราะเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่สะดวก สามารถเตรียมอนุภาคในระดับนาโนเมตร มีอัตราในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันสูง ไม่ใช้แรงเฉือนสูงทำให้ประหยัดพลังงานและใช้ตัวกลางเป็นน้ำซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม [16-17] ดังนั้น จึงได้มีการทดลองนำกลไก CLRPs ไปประยุกต์ใช้ในระบบการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน แต่พบว่าหากนำไปใช้โดยตรงจะเตรียมพอลิเมอร์ได้ค่อนข้างยาก โดยเฉพาะในกรณีของ ATRP และ RAFT [18] เนื่องจากตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลมีขั้วน้อย (ลิแกนด์ในกรณีของ ATRP) จึงชอบอยู่ในส่วนของมอนอเมอร์ (hydrophobic monomer) ส่งผลให้เคลื่อนที่ผ่านน้ำไปยังไมเซลล์ (micelle) ได้ยาก ทำให้เกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน

โนหอยดมอนอเมอร์ แทนที่จะเกิดในไมเซลล์ อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จึงมีความเสถียรต่ำและมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง ต่อมา Gilbert และคณะ [19] ได้แก้ไขจุดด้อยดังกล่าวด้วยการพัฒนาหลักการเกิดอนุภาคแบบประกอบตัวเอง (self-assemble nucleation) คือ ใช้ตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลเป็นโอลิโกเมอร์ของอะคริลิกที่สามารถละลายน้ำได้ (water-soluble control agent) จากนั้นมอนอเมอร์ซึ่งมีขั้วต่ำเข้ามาต่อสายโซ่กับสายโซ่ของตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ทำให้ความไม่ขั้วเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงจุดที่สายโซ่ของโคพอลิเมอร์ไม่สามารถละลายน้ำได้ จะทำการประกอบตัวเอง โดยหันส่วนที่ไม่ขั้วเข้าภายใน และส่วนที่มีขั้วออกด้านนอกเกิดเป็นอนุภาคขึ้น แล้วมอนอเมอร์จะซึมเข้าไปอยู่ในอนุภาคดังกล่าวและเกิดการพอลิเมอไรเซชันจนกว่ามอนอเมอร์ในระบบ (ในอนุภาคและหอยดมอนอเมอร์) หหมด หลังจากนั้น เริ่มมีการนำกลไกดังกล่าวไปประยุกต์ใช้กับเทคนิค CLRP's ต่าง ๆ เช่น NMP [20] RAFT [19] และการเตรียมพอลิบิวทิลอะครีเลต [21] (polybutylacrylate) และพอลิสไตรีน [9] (polystyrene) ด้วย TERP ที่ใช้พอลิเมทาคริลิกแอซิด-เมทิลเทลลานิว (poly(methacrylic acid) 30-methyltellanyl; PMAA30-TERP) เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ในกรณีของกลไก RTCP ได้มีการประยุกต์ใช้ในระบบกระจาย เช่น ไมโครอิมัลชัน และมีนอิมัลชัน [22] แต่ยังไม่มีการใช้กับการสังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงสนใจนำกลไก RTCP มาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน โดยจะเตรียม พอลิเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอดีน (poly (methacrylic acid)-iodine; PMAA-I) ที่ความยาวสายโซ่แตกต่างกันโดยกลไก ITP ในระบบสารละลาย (solution ITP) ซึ่งใช้เป็นตัวควบคุมกลไกของปฏิกิริยาและเป็นตัวป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ จากนั้น นำมาเตรียมอนุภาคพอลิ (เมทาคริลิกแอซิด-บิล็อก-สไตรีน) P(MAA-b-S) โดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไก RTCP (emulsion RTCP) และใช้เจอร์มาเนียมไอโอดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นครั้งแรก ซึ่งคาดว่าจะสามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลให้มีการกระจายตัวแคบและได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง

2. วัตถุประสงค์และวิธีดำเนินการวิจัย

2.1 สารเคมี

สไตรีน (styrene; S, Aldrich; purity, 99%) ทำปฏิกิริยาโดยผ่านคอลลิมนโครมาโทกราฟีที่ใช้อะลูมินัม-

ออกไซด์เป็นวัฏภาคคงที่ กรดเมทาคริลิก (methacrylic acid; MAA, Merck, Munich, Germany; purity, 99%) ทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกในอุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส 2,2-อะโซบิส(ไอโซบิวทิลไนไตรต์) (2,2-azobis isobutyronitrile; AIBN, Demomedical; purity, 99%) ไอโอดิฟอร์ม (iodoform; CHI₃, Aldrich; purity, 99%) เจอร์มาเนียมไอโอดด์ (germanium(IV) iodide; GeI₄, Aldrich; purity, 99.99%) และไดออกเซน (dioxane; Carlo Erba Reagent; purity, 98 %) ใช้โดยปราศจากการทำให้บริสุทธิ์ โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (potassium persulfate; KPS, Unilab; purity, 97 %) ทำให้บริสุทธิ์โดยการตกตะกอน และน้ำกลั่นบริสุทธิ์ 18 เมกะโอม์ กลั่นก่อนใช้

2.2 การเตรียมตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (macro chain transfer agent)

เตรียม PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่แตกต่างกัน โดยใช้เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและป้องกันไม่ให้อนุภาคพอลิเมอร์รวมตัวกัน โดยการสังเคราะห์ solution ITP ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้ ละลายกรดเมทาคริลิก (30.0 กรัม, 0.35 โมล) ไอโอดิฟอร์ม (3.44 กรัม, 8.7X10⁻³ โมล) และ 2, 2-อะโซบิส (ไอโซบิวทิลไนไตรต์) (143 มิลลิกรัม, 8.7X10⁻³ โมล) ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกันในสารละลายไดออกเซน (30.0 กรัม) จากนั้นใส่ลงไปในขวดกันลม ปิดด้วย silicone rubber แล้วทำให้อยู่ในระบบสูญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลักกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ในกรณีการสังเคราะห์ PMAA-I ที่มีความยาวของสายโซ่มากขึ้น ทำได้โดยปรับอัตราส่วนโดยโมลของกรดเมทาคริลิกต่อไอโอดิฟอร์มให้มากขึ้น ซึ่งใช้สภาวะการทดลองเดียวกัน

2.3 การเตรียมอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-เมทาคริลิก-แอซิด) (P(S-co-MAA)) ในระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม

การเตรียมอนุภาค P(S-co-MAA) ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิมที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว (emulsifier-free) มีขั้นตอนดังนี้ ละลายโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (0.11 กรัม, 4.0 x 10⁻⁴ โมล) และกรดเมทาคริลิก (1.44 กรัม, 1.6 x 10⁻² โมล) ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและมอนอเมอร์ ตามลำดับ ให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกันน้ำ (150 กรัม) จากนั้น เติมนสไตรีนลงไป (15.30 กรัม, 0.15 โมล) แล้วทำให้อยู่ในระบบสูญญากาศโดยการใช้อิมัลชันสลักกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.4 การเตรียมอนุภาคพอลิ (พอลิเมทาคริลิกแอสซิดบิลียก-สไตรีน) (P(MAA-b-S)) ในระบบอิมัลชันด้วยกลไก RTCP

การสังเคราะห์อนุภาค P(MAA-b-S) ด้วย emulsion RTCP โดยใช้ตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 2.2 และใช้เจอร์มาเนียมไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีขั้นตอนดังนี้ ละลายสไตรีน (10.0 กรัม, 0.1 โมล) ให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกับเจอร์มาเนียมไอโอไดด์ (26.9 มิลลิกรัม, 0.46×10^{-4} โมล) จากนั้น ละลายโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (67.6 มิลลิกรัม, 2.5×10^{-4} โมล) ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (40.0 กรัม) ที่มี PMAA-I (6.5×10^{-4} โมล, 1.824 กรัม ในสารละลายไดออกเซน) ผสมอยู่ (pH 11.95) แล้วใส่สารทั้งหมดลงในขวดกันลม ปิดด้วย silicone rubber ก่อนทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการปั๊มดูดสลักกับกวาเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ จากนั้น สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 ชั่วโมง

2.5 การศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์

ศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ดังนี้ เปรอเซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ (%conversion) วิเคราะห์โดยใช้เทคนิค gravimetry หาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (number- and weight- average molecular weights; Mn and Mw) ด้วยเทคนิค gel permeation chromatography (GPC; Water 2414, Water, USA) ใช้คอลัมน์พอลิ(สไตรีน-โค-ไดไวนิลเบนซีน) (Phenogel 5×10^4 and 5×10^5 Å² (pores), 7.8 nm (i.d) \times 30 cm (length), Phenomenex, USA) ที่อัตราไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที โดยใช้เทระไฮโดรฟูแรนเป็นสารตัวพา ในกรณีที่ conversion ต่ำ จะต้องทำการเปลี่ยนหม้อคาร์บอกซิลของพอลิเมอร์ให้เป็นหมู่เอสเทอร์ก่อนทำการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC โดยนำตัวอย่างมาละลายในเมทานอล บันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นหยดกรดซัลฟิวริก 1-2 หยด แล้วทิ้งไว้ 1 คืน เมื่อระเหยสารละลายจนแห้งแล้ว ละลายในตัวทำละลายเทระไฮโดรฟูแรนแล้ววิเคราะห์ ในกรณีที่น้ำหนักโมเลกุลทางทฤษฎีสามารถคำนวณได้จากสูตร ดังนี้

$$M_{n,th} = MW_{PMAA-I} + \frac{[M]_0 \cdot MW_M \cdot \alpha}{[PMAA-I]_0}$$

โดย α คือ conversion ของพอลิเมอร์ MWM และ MW_{PMAA-I} คือ น้ำหนักโมเลกุลของสไตรีนและ PMAA-I ตามลำดับ และ $[M]_0$ และ $[PMAA-I]_0$ คือ จำนวนโมลเริ่มต้นของมอนอเมอร์และ PMAA-I ตามลำดับ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (number- and weight- average diameters; dn and dw, respectively) วัดด้วยเทคนิค dynamic light scattering (DLS; Delsa Nano C, Beckman Coulter, Germany) โดยใช้มุมหักเห 165 ° ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

3. ผลการวิจัยและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์อนุภาค P(MAA-b-S) ด้วย emulsion RTCP โดยใช้กลไกการเกิดอนุภาคแบบประกอบตัวเองเป็นครั้งแรก ซึ่งประสบความสำเร็จมาแล้วในการใช้ emulsion TERP โดยใช้ PMAA-TERP เป็นสารควบคุมน้ำหนักโมเลกุล [11, 20] เริ่มต้นทำการเตรียมตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล PMAA-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ solution ITP โดยใช้ 2, 2-อะโซบิส (ไอโซบิวทิลไฮไดรด์) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาในสารละลายไดออกเซนที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส โดยได้ทำการเตรียม PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่แตกต่างกันที่ 18 และ 77 หน่วยของกรดเมทาคริลิก ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ (M_w/M_n เข้าใกล้ 1) ดังตารางที่ 1 จากนั้นนำ PMAA-I ที่เตรียมได้ทั้งสองความยาวสายโซ่ไปใช้ในการสังเคราะห์ใน emulsion RTCP ต่อไป

ในกระบวนการสังเคราะห์ emulsion RTCP ที่มีเจอร์มาเนียมไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะใช้ PMAA-I ที่เตรียมได้ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและสารป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์โดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว และใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยเริ่มต้น สไตรีนมอนอเมอร์ส่วนใหญ่จะเกิดเป็นหยดมอนอเมอร์ที่มี PMAA-I บางส่วนล้อมรอบที่ผิวเพื่อป้องกันการรวมตัวกันของหยด ในขณะที่บางส่วนของ สไตรีนจะละลายในวัฏภาคต่อเนื่อง (continuous phase) เมื่อโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเกิดการแตกตัวให้อนุมูลอิสระ (free radical) ทำให้มีการต่อสายโซ่ของพอลิเมอร์เกิดขึ้นทั้งกับสไตรีนและกับ PMAA-I โดยที่ I_0 จะควบคุมการต่อสายโซ่ด้วยการเคลื่อนที่ไปมาระหว่าง PMAA-I (กลายเป็น PMAA[•]) หรืออนุมูลอิสระที่เกิดจากโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตกับ Gel3[•] (กลายเป็น Gel4) เนื่องจากค่าคงที่ในการโยกย้าย I_0 มีค่าสูง ทำให้โอกาสที่สารที่มีอนุมูลอิสระ (PMAA[•], Sn[•], PMAA-b-S[•])

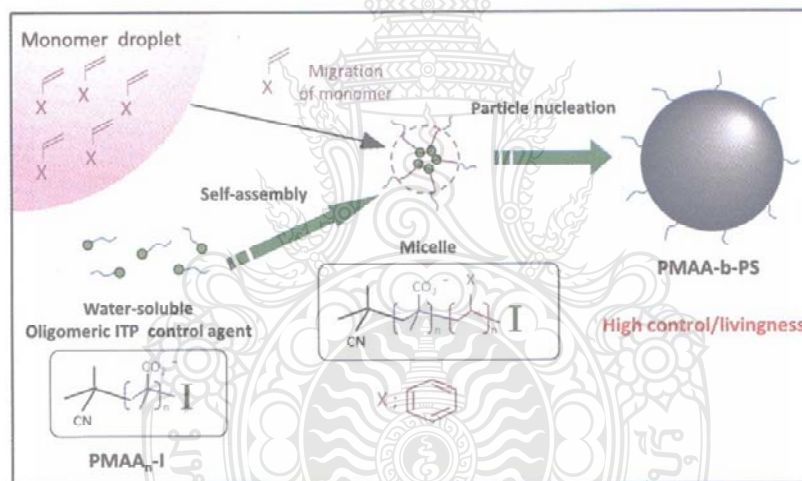
จะเกิดการสิ้นสุดปฏิกิริยามีค่าน้อยมาก โดยในกรณีของสายโซ่ PMAA-b-S* เมื่อมีจำนวนหน่วยของสไตรีนเพิ่มมากขึ้น (มีความไม่ขั้วมากขึ้น) จนถึงจุดที่ไม่สามารถละลายในวัฏภาคต่อเนื่องได้ จะประกอบตัวเองโดยหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าภายในและส่วนที่มีขั้วของ PMAA ออกด้านนอกเกิดเป็นไมเซลล์ จากนั้น สไตรีนมอนอเมอร์และอนุมล-

อิสระของสไตรีน (Sn*) จะเข้าไปละลายในไมเซลล์และเกิดพอลิเมอร์เชนในนั้น โดยที่สไตรีนจากหยดมอนอเมอร์จะทำหน้าที่สนับสนุนด้วยการเคลื่อนที่ผ่านน้ำเข้าไปในไมเซลล์จนกว่ามอนอเมอร์จะหมด แล้วเกิดเป็นอนุภาค P(MAA-b-S) กลไกการเกิดอนุภาคใน emulsion RTCP แสดงดังรูปที่ 2

ตารางที่ 1 สมบัติของตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลทั้งสองชุด

การทดลอง	Conversion (%)	Mn	Mw/Mn	DP*
1	63	1,700	1.03	18
2	67	6,682	1.26	77

*DP = degree of polymerization



รูปที่ 2 กลไกการเกิดอนุภาคพอลิสไตรีนโดยการประกอบตัวเองในระบบ emulsion RTCP

อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบ emulsion RTCP จะค่อนข้างช้าเมื่อเทียบกับระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม โดยจะใช้เวลานานการสังเคราะห์ที่มากกว่าสามเท่าดังตารางที่ 2 ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของกลไกการสังเคราะห์แบบคอลโทรลลิฟวิ่งแรติคอล เนื่องจากมีสารควบคุมน้ำหนักโมเลกุลในการจับอนุมลอิสระ โดยมีการโยกย้ายสายโซ่อยู่ตลอดเวลา ส่งผลให้อัตราในการต่อสายโซ่ (propagation rate; K_p) ของพอลิเมอร์ช้าไปด้วย แต่อย่างไรก็ตามน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จะมีการกระจายตัวค่อนข้างแคบ เมื่อเปรียบเทียบกับ PMAA-I ที่ความยาวสายโซ่แตกต่างกัน คือที่ 18 และ 77 หน่วย พบว่า ในกรณี PMAA77-I การเกิดพอลิเมอร์เชนหยุดที่ประมาณ 40 %

conversion ที่เวลา 60 ชั่วโมง ซึ่งคาดว่าเกิดจากตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลที่มีสายโซ่ยาวมากเกินไป ดังนั้น จึงต้องใช้เวลานานขึ้น เพื่อให้สไตรีนมอนอเมอร์เข้ามาต่อสายโซ่แล้วทำให้สายโซ่ไม่มีความเป็นขั้วมากพอที่จะประกอบตัวเองกลายเป็นไมเซลล์ จึงทำให้โอกาสที่สายโซ่โอลิโกเมอร์แรติคอลของสไตรีน (Sn*) จะรวมตัวกันเกิดอนุภาคแบบอนุพันธ์ (homogeneous nucleation) แข่งกับการประกอบตัวเองของ P(MAA77-b-S) มีมากขึ้น ทำให้มีโอกาสเกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยาได้ง่าย ซึ่งส่งผลให้พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ($M_w = 92,735$, $M_n = 44,698$) และสูงกว่า M_n ที่คำนวณได้จากทฤษฎี ($M_n, th = 23,346$) มาก นอกจากนี้ มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง (ดังรูปที่ 3b)

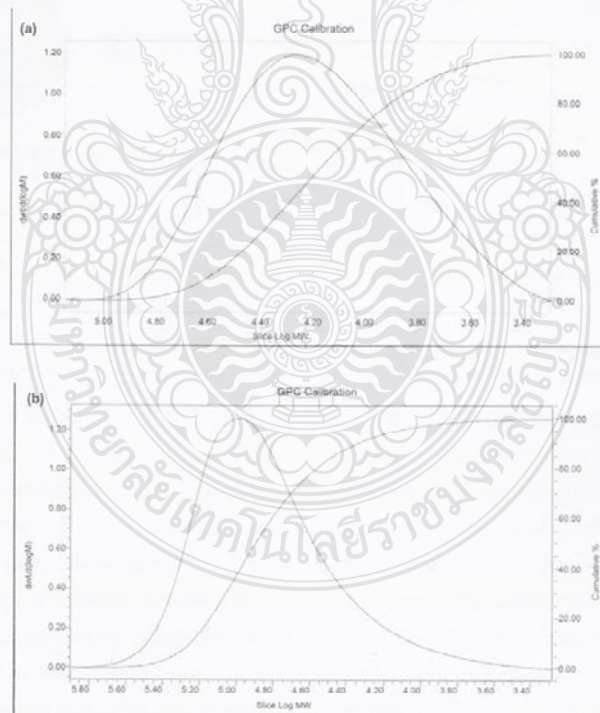
ทำให้มีประสิทธิภาพในการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ต่ำ ($M_w/M_n = 2.06$) ซึ่งใกล้เคียงกับโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากแบบดั้งเดิม (2.02) ดังตารางที่ 2 นอกจากนี้ เนื่องจากใช้ โฟทอสเซียมเปอร์ซัลเฟตในปริมาณที่น้อย เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม ประกอบกับบางส่วนได้เกิดการสิ้นสุด ทำให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันช้า (ได้ 40 % conversion ที่ 60 ชั่วโมง) ในขณะที่การใช้

PMAA18-I พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีมวลโมเลกุล ($M_w = 23,705$, $M_n = 18,535$) ใกล้เคียงกับค่าทฤษฎีที่คำนวณได้ ($M_n, th = 25,246$) มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (ดังรูปที่ 3a) แคบกว่าและมีการควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ($M_w/M_n = 1.27$) ที่ดีกว่า เนื่องจากใช้เวลาไม่นานในการประกอบตัวเองเกิดเป็นไมเซลล์ ทำให้ได้ % conversion มากกว่า 78 %

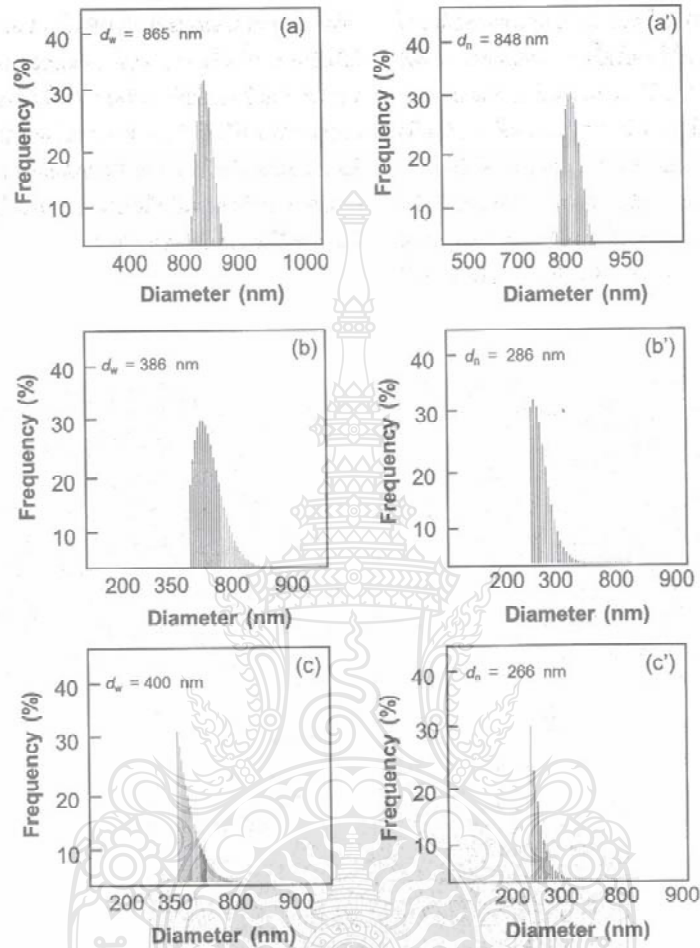
ตารางที่ 2 น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่สังเคราะห์ได้

Emulsion polymerization	h	Conversion (%)	M_w	M_n	PDI
PMAA18-I	60	78	23,705	18,535	1.27
PMAA77-I	60	40	92,735	44,986	2.06
conventional	24	90	388,270	192,204	2.02

PDI = polydispersity index



รูปที่ 3 Molecular weight distribution ของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่ใช้ตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลที่มีสายโซ่ยาวแตกต่างกันในระบบอิมัลชัน RTCP (a) PMAA18-I และ (b) PMAA77-I ตามลำดับ



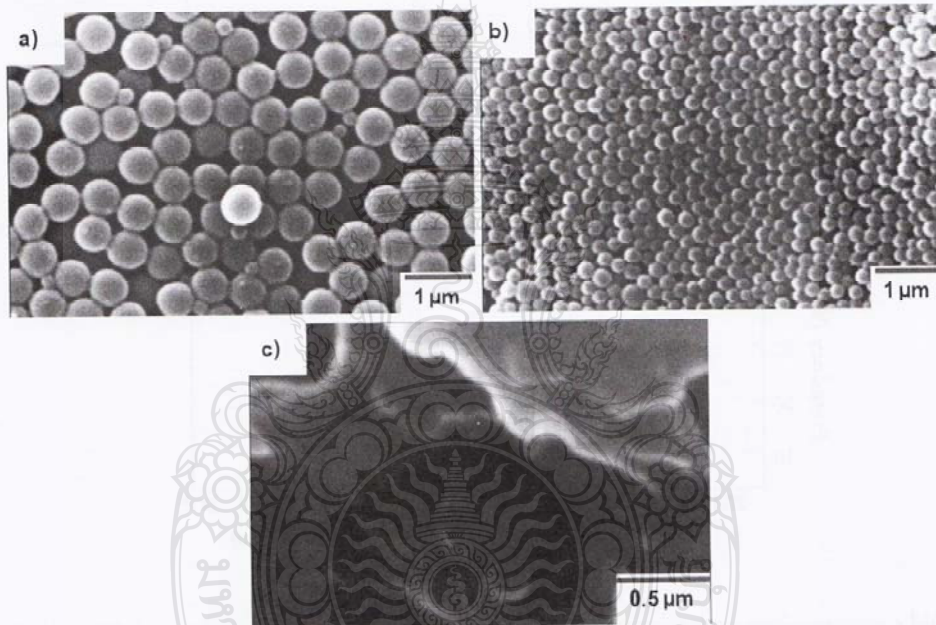
รูปที่ 4 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n) ของอนุภาค P(S-co-MAA) ในระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม (a, a') และของอนุภาค P(MAA18-b-S) (b, b') และ P(MAA77-b-S) (c, c') ที่สังเคราะห์ในระบบ emulsion RTCP

เมื่อนำอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ในระบบ emulsion RTCP ที่ใช้ PMAA18-I และ PMAA77-I มาวัดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค DLS ปรากฏว่า อนุภาคมีการกระจายตัวที่แคบและมีพีกเดียวเช่นเดียวกับอนุภาค พอลิเมอร์ที่เตรียมโดยอิมัลชันแบบดั้งเดิม ดังรูปที่ 4 แสดงว่าอนุภาคพอลิเมอร์มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ไม่เกิดการรวมตัวกันแม้เก็บไว้เป็นเวลานาน ในกรณีของการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกลไกแบบดั้งเดิม การเกิดอนุภาคจะเกิดแบบอนุพันธ์ซึ่งต้องใช้โซลเวนต์ที่เข้มข้นหรือใช้ปริมาณมากเพื่อต้องการให้มีหมู่ซัลเฟตไอออนอยู่ที่ปลาย

สายโซ่พอลิเมอร์ทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคในระหว่างการสังเคราะห์ จะทำให้อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีการกระจายตัวที่แคบ d_w/d_n เข้าใกล้ 1 ($d_w/d_n = 1.50$) และเมื่อพิจารณาถึงค่า d_w/d_n ในกรณี emulsion RTCP จะเห็นว่าค่าเข้าใกล้ 1 ทั้งสองสภาวะการทดลองเช่นกัน ($d_w/d_n = 1.02$ และ 1.34 สำหรับการใช้ PMAA18-I และ PMAA77-I ตามลำดับ) แสดงว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีขนาดใกล้เคียงกันมาก บ่งบอกถึงการมีประสิทธิภาพสูงของ emulsion RTCP ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ การใช้สายโซ่ที่ยาวของสารควบคุมน้ำหนักร

โมเลกุล (PMAA77-I) จะให้ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ (266 nm) ที่เล็กกว่าการใช้สายโซ่สั้นกว่า (PMAA18-I) (286 nm) เนื่องจาก PMAA77-I มีจำนวนหมู่คาร์บอกซิล มากกว่า จึงใช้จำนวนสายโซ่ที่น้อยกว่าในการประกอบตัวเองต่อหนึ่งอนุภาค ทำให้มีจำนวนอนุภาคมากกว่าและส่งผลให้มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า ส่วนในการศึกษาสังเคราะห์ระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิมได้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวน 848 นาโนเมตร ซึ่งจะเห็นว่าขนาดอนุภาคที่เตรียมได้จะใหญ่กว่าที่

เตรียมจากระบบ emulsion RTCP เนื่องจากการสังเคราะห์อิมัลชันแบบดั้งเดิมจะอาศัยประจุลบของหมู่ซัลเฟตที่มาจากโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตมาช่วยในการป้องกันไม่ให้อนุภาครวมตัวกัน ซึ่งมีจำนวนหน่วยน้อยกว่าหมู่คาร์บอกซิลของ MAA ที่อยู่ในสายโซ่ P(MAA-b-S) ของ emulsion RTCP มากจึงส่งผลให้ได้ขนาดอนุภาคใหญ่กว่าการสังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน RTCP



รูปที่ 5 SEM micrograph ของอนุภาค P(S-co-MAA) (a) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม และ (b) อนุภาค P(MAA18-b-S) และ (c) P(MAA77-b-S) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน RTCP

จาก SEM micrograph (รูปที่ 5) ของอนุภาค P(S-co-MAA) ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมและอนุภาค P(MAA18-b-S) ที่เตรียมโดย emulsion RTCP จะมีลักษณะเป็นทรงกลมผิวเรียบและมีขนาดใกล้เคียงกันสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ของ DLS นอกจากนี้ไม่พบการเกาะกันเป็นก้อนของพอลิเมอร์แสดงว่าอนุภาคมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ในขณะที่อนุภาค P(MAA77-b-S) จะพบในปริมาณที่น้อยโดยมีลักษณะฝังตัวในแผ่นฟิล์มของพอลิเมอร์ ซึ่งน่าจะมาจากการที่มีสายโซ่ของ PMAA-I

ที่ยาวเกินไปทำให้การประกอบตัวเกิดเป็นอนุภาคได้ยากกว่าสายโซ่ PMAA-I ที่สั้นกว่า

4. สรุปและเสนอแนะ

จากการทดลองสามารถประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ P(MAA-b-S) ในระบบ emulsion RTCP เป็นครั้งแรก โดยอาศัยกลไกการประกอบตัวเองของ PMAA-I ที่ใช้เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล และใช้เจอร์มาเนียมไอโอดัดและโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวเร่ง

ปฏิกิริยาและตัวเริ่มปฏิกิริยา ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการประกอบตัวเองของอนุภาคพอลิเมอร์เมื่อใช้ PMAA18-I จะสั้นกว่าการใช้ PMAA77-I ทำให้มีประสิทธิภาพสูงกว่าในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ($M_w/M_n = 1.27$) ในขณะที่การใช้ PMAA77-I ($M_w/M_n = 2.06$) มีค่าใกล้เคียงกับการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม ($M_w/M_n = 2.02$) นอกจากนี้ยังพบว่า การเกิดอนุภาคของ P(MAA77-b-S) ยากกว่า P(MAA18-b-S) ทำให้ได้อนุภาคพอลิเมอร์น้อยกว่า โดยในการพอลิเมอร์ P(MAA18-b-S) ที่เตรียมได้มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงและได้ขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร ($dn = 286$ nm) และมีการกระจายตัวของขนาดที่แคบ ($dw/dn = 1.02$) ไม่มีการรวมตัวกันแม้เก็บไว้เป็นเวลานาน

5. บรรณานุกรม

- [1] P. B. zetterlund, Y. Kagawa, and M. Okubo. 2008. "Development of controlled/Living radical polymerization," *chemical reviews*, 108:3747-3794.
- [2] K. Matyjaszewski. 2007. "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives," *Progres in polymer science*. 32:93-146.
- [3] H. Gao and K. Matyjaszewski. 2009. "Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels," *Progress in Polymer Science*. 34:317-350, 4//.
- [4] M. K.George, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, and G. K. Hamer. 1993. "Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process," *Macromolecules*. 26:2987-2988.
- [5] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura. 1995. "Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris- (triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization," *Macromolecules*. 28:1721-1723.
- [6] J. Chiefari, Y. K. B. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, and a. S. H. Thang, 1998. "Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process," *Macromolecules*. 31.
- [7] S. Yamago, K. Iida, and J.-i. Yoshida. 2002. "Tailored Synthesis of Structurally Defined Polymers by Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP): Synthesis of Poly(meth)acrylate Derivatives and Their Di- and Triblock Copolymers," *Journal of the American Chemical Society*. 124:13666-13667.
- [8] T. Kuroda, A. Tanaka, T. Taniyama, H. Minami, A. Goto, T. Fukuda, and M. Okubo. 2012. "Iodine transfer dispersion polymerization (dispersion ITP) with CHI₃ and reversible chain transfer catalyzed dispersion polymerization (dispersion RTCP) with Gel4 of styrene in supercritical carbon dioxide," *Polymer*. 53:1212-1218,
- [9] J. D. Biasutti, T. P. Davis, F. P. Lucien, and J. P. A. Heuts. 2005. "Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate in suspension," *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 43:2001-2012.
- [10] S. Liu, K. D. Hermanson, and E. W. Kaler. 2006. "Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization in Microemulsion," *Macromolecules*. 39:4345-4350.
- [11] Y. Kitayama, A. Chaiyasat, H. Minami, and M. Okubo. 2010. "Emulsifier-Free, Organotellurium-Mediated Living Radical Emulsion Polymerization of Styrene: Polymerization Loci," *macromolecules*. 43:7465-7461.
- [12] M. Okubo, H. Minami, and J. Zhou. 2004. "Preparation of block copolymer by atom transfer radical seeded emulsion polymerization," *Colloid and Polymer Science*. 282:747-752.

- [13] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, and J.-S. Wang. 1995. "Controlled Radical Polymerizations: The Use of Alkyl Iodides in Degenerative Transfer," *Macromolecules*. 28:2093-2095.
- [14] M. Yorizane, T. Nagasuga, Y. Kitayama, A. Tanaka, H. Minami, A. Goto, T. Fukuda, and M. Okubo. 2010. "Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP) of Methyl Methacrylate with Nitrogen Catalyst in an Aqueous Microsuspension System," *Macromolecules*. 43:8703-8705.
- [15] A. Goto, N. Hirai, K. Nagasawa, Y. Tsujii, T. Fukuda, and H. Kaji. 2010. "Phenols and Carbon Compounds as Efficient Organic Catalysts for Reversible Chain Transfer Catalyzed Living Radical Polymerization (RTCP)," *Macromolecules*. 43:7971-7978.
- [16] S. C. Thickett and R. G. Gilbert. 2007. "Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms," *Polymer*. 48:6965-6991.
- [17] อ.ไชยศักดิ์. 2555. "คอนโทรลลิงฟิวรีคอลลพอลิเมอไรเซชันในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน," *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี*. 14:61-73.
- [18] I. Uzulina, S. Kanagasabapathy, and J. Claverie. 2000. "Reversible addition fragmentation transfer (RAFT) polymerization in emulsion," *Macromolecules Symposia*. 150:33-38.
- [19] C. J. Ferguson, R. J. Hughes, B. T. T. Pham, B. S. Hawket, R. G. Gilbert, A. K. Serelis, and C. H. Such. 2002. "Effective ab Initio Emulsion Polymerization under RAFT Control," *Macromolecules*. 35:9243-9245.
- [20] Y. Kitayama, A. Chaiyasat, and M. Okubo. 2010. "Emulsifier-Free, Organotellurium-Mediated Living Radical Emulsion Polymerization of Styrene," *Macromolecules Symposia*. 288: 25-32,
- [21] M. Okubo, Y. Sugihara, Y. Kitayama, Y. Kagawa, and H. Minami. 2009. "Emulsifier-Free, Organotellurium-Mediated Living Radical Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate," *Macromolecules*. 42:1979-1984.
- [22] Y. Kitayama, M. Yorizane, H. Minami, and M. Okubo. 2012. "Preparation of block copolymer particles by two-step, reversible chain transfer catalyzed polymerization (RTCP) with nitrogen catalyst in miniemulsion systems," *Polymer Chemistry*. 3:1394-1398.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล นางสาวชุตินันท์ สุขสวัสดิ์
วัน เดือน ปี 28 สิงหาคม 2530
ที่อยู่ 32/25 หมู่ 1 ตำบล คลองหก อำเภอ คลองหลวง จังหวัด ปทุมธานี
12110
การศึกษา สำเร็จการศึกษาวិทยาสตรบัณฑิต
สาขาเคมี

