

อนุภาคนาโนพอลิเมอร์สองหน้าที่สำหรับเป็นสารต้านเชื้อจุลชีพและลดแรงตึง
ผิวชนิดอนุภาคของน้ำมันหล่อเย็น

BIFUNCTIONAL POLYMER NANOPARTICLE FOR ANTIMICROBIAL
AND PARTICULATE EMULSIFIER OF CUTTING OIL

เนตรนภา กำลังมาก



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2562
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

อนุภาคนาโนพอลิเมอร์สองหน้าที่สำหรับเป็นสารต้านเชื้อจุลชีพและลด
แรงตึงผิวชนิดอนุภาคของน้ำมันหล่อเย็น

เนตรนภา กำลังมาก

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี


มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี


ปีการศึกษา 2562


ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี


หัวข้อวิทยานิพนธ์	อนุภาคนาโนพอลิเมอร์สองหน้าที่สำหรับเป็นสารต้านเชื้อจุลชีพและลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคของน้ำมันหล่อเย็น Bifunctional Polymer Nanoparticle for Antimicrobial and Particulate Emulsifier of Cutting Oil
ชื่อ-นามสกุล	นางสาวเนตรนภา กำลิ่งมาก
สาขา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.
ปีการศึกษา	2562

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


 ประธานกรรมการ
(อาจารย์จริยา แก้วเสนาหา, Ph.D.)

 กรรมการ
(อาจารย์กนกอร เวชกรณ์, Ph.D.)

 กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.)

 กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

 คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นิพัทธ์ จงสวัสดิ์, Ph.D.)

วันที่ 3 เดือน เมษายน พ.ศ. 2563

หัวข้อวิทยานิพนธ์	อนุภาคนาโนพอลิเมอร์สองหน้าที่สำหรับเป็นสารต้านเชื้อจุลชีพและลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคของน้ำมันหล่อเย็น
ชื่อ-นามสกุล	นางสาวเนตรนภา กำลิ่งมาก
สาขา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.
ปีการศึกษา	2562

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน ไอโอดีน ทรานสเฟอร์ (อิมัลชัน ไอทีพี) สำหรับต้านเชื้อจุลชีพและเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคในน้ำมันหล่อเย็น

ก่อนทำการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ ในขั้นตอนแรก ทำการเตรียมมอนอเมอร์ควอเตอร์นารีแอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (คิวเอซี₁₂) จากนั้น คิวเอซี₁₂ ถูกใช้ในการเตรียมสารโยกย่ายสายโซ่มหภาค โดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมกับ [2-(เมทาคริลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียมคลอไรด์ (เอ็มทีเอ็มเอ) ด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย ไอโอดีน ทรานสเฟอร์ (โซลูชัน ไอทีพี) สารโยกย่ายสายโซ่มหภาคที่ได้ คือ พี(เอ็มทีเอ็มเอ-คิวเอซี₁₂)-ไอ จะถูกใช้เป็นตัวสารลดแรงตึงผิวและสารโยกย่ายสายโซ่ในอิมัลชัน ไอทีพี ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมของเมทิล เมทาคริเลต (เอ็มเอ็มเอ)-สไตรีน (เอส) อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้คือ พี(เอ็มทีเอ็มเอ-คิวเอซี₁₂)₁₂-พี(เอ็มเอ็มเอ-เอส)₄₆₂ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ 54,000 กรัม/โมล และความยาวสายโซ่ในส่วนของ พี(เอ็มทีเอ็มเอ-คิวเอซี₁₂) และ พี(เอ็มเอ็มเอ-เอส) เท่ากับ 12 และ 462 หน่วยซ้ำ ตามลำดับ โดยที่อัตราส่วนของ เอ็มเอ็มเอ:เอส ที่ใช้เท่ากับ 1:1 คืออนุภาคพอลิเมอร์ที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคของการเตรียมน้ำมันหล่อเย็น โดยที่อนุภาคพอลิเมอร์มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวเรียบ ซึ่งมีประจุเป็นบวก (ค่าความเป็นประจุที่ผิว เท่ากับ +66 เอ็มวี) ที่ผิว มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยปริมาตรเท่ากับ 90 และ 109 นาโนเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้ อนุภาค พี(เอ็มทีเอ็มเอ-คิวเอซี₁₂)₁₂-พี(เอ็มเอ็มเอ-เอส)₄₆₂ ยังสามารถยับยั้งเชื้อ เอส.ออเรียส และ อี.โคไล ได้อย่างน่าพอใจ ในขั้นตอนสุดท้าย อนุภาค พี(เอ็มทีเอ็มเอ-คิวเอซี₁₂)₁₂-พี(เอ็มเอ็มเอ-เอส)₄₆₂ ถูกใช้เป็นตัวสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคในการเตรียมน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบ โดยการผสมกับน้ำมันแร่ ซึ่งพบว่า ที่อัตราส่วน 1:1 ของ น้ำมันแร่:อนุภาค

พี(เอ็มทีเอ็มเอ-คิวเอซี₁₂)₁₂-บี-พี(เอ็มเอ็มเอ-เอส)₄₆₂ เป็นสภาวะที่เหมาะสม โดยอิมัลชันมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงที่สุด

ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า ประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาค พี(เอ็มทีเอ็มเอ-คิวเอซี₁₂)₁₂-บี-พี(เอ็มเอ็มเอ-เอส)₄₆₂ ด้วยอิมัลชัน ไอทีพี ตามที่น้ำมันหล่อเย็นต้นแบบมีความเสถียรสูง เมื่อใช้อนุภาค พี(เอ็มทีเอ็มเอ-คิวเอซี₁₂)₁₂-บี-พี(เอ็มเอ็มเอ-เอส)₄₆₂ ที่มีคุณสมบัติในการต้านเชื้อจุลชีพ นอกจากการนำอนุภาคพอลิเมอร์ไปใช้ในน้ำมันหล่อเย็น ยังมีความเป็นไปได้สำหรับการนำอนุภาคพอลิเมอร์ไปประยุกต์ใช้กับงานอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง

คำสำคัญ: อิมัลชัน ไอโอดีน ทรานสเฟอร์ พอลิเมอร์ไรเซชัน มอนอเมอร์ควอเตอร์นารี แอมโมเนียมน้ำมันหล่อเย็น การต้านเชื้อจุลชีพ



Thesis Title Bifunctional Polymer Nanoparticle for Antimicrobial and Particulate Emulsifier of Cutting Oil
Name – Surname Miss Netnapha Kamlangmak
Program Applied Chemistry
Thesis Advisor Assistant Professor Amorn Chaiyasat, Ph.D.
Thesis Co-Advisor Assistant Professor Preeyaporn Chaiyasat, Ph.D.
Academic Year 2019

ABSTRACT

This research aimed to prepare polymer particles by emulsion iodine transfer polymerization (Emulsion ITP) for antimicrobial and particulate emulsifier in cutting oil.

Before preparing polymer particles, the quaternary ammonium monomer containing alkyl groups in a chain length of C_{12} (QAC₁₂) was firstly prepared. Then, it was used to prepare macro chain transfer agent (Macro-CTA) by copolymerization with [2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethyl-ammonium chloride (MTMA) using solution iodine transfer polymerization (Solution ITP). The obtained Macro-CTA as P(MTMA-QAC₁₂)-I was used as both an emulsifier and a chain transfer agent in Emulsion ITP of methyl methacrylate (MMA)-styrene (S) copolymer. The obtained polymer particles with an average molecular weight of 54,000 g/mole as P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ with a 12 and 462 repeating units of P(MTMA-QAC₁₂) and P(MMA-S) segments, respectively, where the ratio of MMA:S of 1:1 was used, that was an appropriate polymer particle as particulate emulsifier of cutting oil preparation. It was a spherical particle with a smooth surface containing positive charge (zeta potential of +6.6 mV) with the number- and volume-average diameter of 90 and 109 nm, respectively. Furthermore, the obtained P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ particles were satisfyingly able to inhibit of *S.aureus* and *E.coli*. Finally, P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ was used as a particulate emulsifier in the cutting oil model preparation by mixing with mineral oil. It was found that at 1:1 ratio of P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ to mineral oil was the optimal condition where the emulsion provided the highest colloidal stability.

Therefore, it can be concluded that P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-P(MMA-S)₄₆₂ particles were successfully prepared by Emulsion ITP. The cutting oil model provided the high stability when P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-P(MMA-S)₄₆₂ particles with antimicrobial property were used. Besides, the cutting oil preparation, the obtained polymer particles were applied for other related applications.

Keywords: emulsion iodine-transfer polymerization, quaternary ammonium monomer, particulate emulsifier, cutting oil, antibacterial



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร.อมร ไชยสัตย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.ปริยาภรณ์ ไชยสัตย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.จริยา แก้วเสนาหา ประธานกรรมการสอบ และ ดร.กนกอร เวชกรณ์ กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำแนะนำและคำปรึกษาตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัย ขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.อมร ไชยสัตย์ และ ผศ.ดร.ปริยาภรณ์ ไชยสัตย์ ที่ให้ประสบการณ์อัน เป็นความรู้ที่ยิ่งใหญ่ให้คำแนะนำ รวมทั้งคำปรึกษาตลอดระยะเวลาในการศึกษา และขอขอบพระคุณ บุคคลากรและหน่วยงานดังต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์คอลลอยด์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือเรื่องสารเคมี อุปกรณ์ ต่าง ๆ และอำนวยความสะดวกในการทำทดลอง ทำให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณโครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม และบริษัท เคมออล จำกัด ที่สนับสนุนทุนงานวิจัยตลอดระยะเวลา 2 ปี และขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ ประสาทวิชาความรู้ บ่มเพาะจนผู้วิจัยสามารถนำเอาหลักการมาประยุกต์ใช้ในการทำงานวิจัยครั้งนี้และ ชี้แนะแนวทางในการทำงานวิจัย

คุณค่าอันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบเพื่อบูชาพระคุณบิดา มารดา ครู อาจารย์และผู้ มีพระคุณทุกท่าน

เนตรนภา กำลังมาก

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(5)
กิตติกรรมประกาศ.....	(7)
สารบัญ.....	(8)
สารบัญตาราง.....	(11)
สารบัญภาพ.....	(13)
บทที่ 1 บทนำ.....	20
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	20
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	22
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	22
1.4 กรอบแนวความคิดในการวิจัย.....	22
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	25
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
2.1 น้ำมันหล่อเย็น.....	26
2.1.1 ประโยชน์ของน้ำมันหล่อเย็น.....	26
2.1.2 ประเภทของน้ำมันหล่อเย็น.....	27
2.1.3 องค์ประกอบทั่วไปของน้ำมันหล่อเย็น.....	28
2.2 พิกเกอร์ริงอิมัลชัน.....	29
2.3 การสังเคราะห์แบบอิมัลชัน.....	31
2.3.1 กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์.....	31
2.3.2 กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์.....	33
2.4 คอนโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน.....	35
2.5 การต้านเชื้อจุลชีพของอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ควอเตอร์นารี แอโมเนียมที่ผิว.....	39
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	40
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	44
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์.....	44
3.1.1 สารเคมี.....	44

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	46
3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	47
3.3 การทดลอง.....	48
3.3.1 เตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (QAC ₁₂).....	48
3.3.2 เตรียมสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบ สารละลายด้วยกลไก ITP.....	49
3.3.3 เตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ ที่มีหมู่ควอเทอร์นารี แอมโมเนียมที่ผิว โดย กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไก ITP.....	52
3.3.4 เตรียมน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบ โดยใช้อนุภาคพอลิเมอร์ที่ขนาดระดับนา โนเมตรเป็นสารลดแรงตึงผิว พร้อมทดสอบการต้านเชื้อจุลชีพ.....	54
3.3.5 การศึกษาลักษณะเฉพาะและทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ อนุภาค พอลิเมอร์ และน้ำมันหล่อเย็น.....	54
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	59
4.1 การเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (QAC ₁₂).....	59
4.2 การเตรียมสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบ สารละลายด้วยกลไก ITP.....	63
4.3 การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ ที่มีหมู่ควอเทอร์นารี แอมโมเนียมที่ผิว โดย กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไก ITP.....	68
4.4 การเตรียมน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบ โดยใช้อนุภาคพอลิเมอร์ที่ขนาดระดับนาโน เมตรเป็นสารลดแรงตึงผิว พร้อมทดสอบการต้านเชื้อจุลชีพ.....	87
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	93
บรรณานุกรม.....	95
ภาคผนวก.....	103
ภาคผนวก ก ผล ¹ H-NMR สเปกตราของมอนอเมอร์.....	104

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก ข ผลการวัดขนาดอนุภาคพอลิเมอร์.....	108
ภาคผนวก ค ผล Optical micrograph ภาพอิมัลชัน และการเกิดฟองของน้ำมัน หล่อเย็น.....	114
ภาคผนวก ง ผลงานตีพิมพ์เผยแพร่.....	134
ประวัติผู้เขียน.....	154



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมในการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (คิวเอซี ₁₂).....	49
ตารางที่ 3.2 ส่วนผสมในการเตรียม P(MTAM) ₁₂ -I และ P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์โซลูชัน ไอทีพี.....	51
ตารางที่ 3.3 ส่วนผสมในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์อิมัลชัน ไอทีพี และอิมัลชัน ซีอาร์พี.....	54
ตารางที่ 4.1 เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ของสารโพลียายสายโซ่ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์โซลูชัน ไอทีพี ที่เวลาต่าง ๆ.....	63
ตารางที่ 4.2 % Conversion ของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี และอิมัลชัน ไอทีพี.....	69
ตารางที่ 4.3 น้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคพอลิเมอร์ต่าง ๆ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ซีอาร์พี และอิมัลชัน ไอทีพี ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี.....	76
ตารางที่ 4.4 ค่าศักย์ซีต้าของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ซีอาร์พี และอิมัลชัน ไอทีพี ที่เวลาต่าง ๆ ด้วยเครื่อง DLS.....	77
ตารางที่ 4.5 ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี และอิมัลชัน ไอทีพี ที่เวลาต่าง ๆ ด้วยเครื่อง DLS.....	78
ตารางที่ 4.6 จำนวนอนุภาคพอลิเมอร์ (N _p) ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ซีอาร์พี และอิมัลชัน ไอทีพี ที่เวลาต่าง ๆ.....	79
ตารางที่ 4.7 ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี และอิมัลชัน ไอทีพี ที่ pH ต่าง ๆ.....	82

สารบัญตาราง (ต่อ)

		หน้า
ตารางที่ 4.8	จำนวนอนุภาคพอลิเมอร์ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ซีอาร์พี และอิมัลชัน ไอทีพี ที่ pH ต่าง ๆ.....	82
ตารางที่ 4.9	ค่า Zeta potential ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b-P(MMA-S) ₄₆₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ด้วยเครื่อง DLS.....	87
ตารางที่ 4.10	ขนาดของหยดน้ำมันในน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b-(PMMA-S) ₄₆₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ.....	88
ตารางที่ ข.1	ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี และ อิมัลชัน ไอทีพี ที่เวลาต่าง ๆ ถูกกระจายตัวในน้ำ pH~4 ด้วยเครื่อง DLS.....	109
ตารางที่ ข.2	จำนวนอนุภาค (N _p) และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ (d _v /d _n) ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี และ อิมัลชัน ไอทีพี ที่เวลาต่าง ๆ ถูกกระจายตัวในน้ำ pH~4.....	109
ตารางที่ ค.1	ค่า Zeta potential ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b-P(MMA-S) ₄₆₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ด้วยเครื่อง DLS.....	115
ตารางที่ ค.2	ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ.....	130

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1.1 การป้องกันการรวมตัวของหยดน้ำมันโดยใช้สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิมและอนุภาคนาโน.....	24
ภาพที่ 2.1 การใช้น้ำมันหล่อเย็นขณะตัดชิ้นงานโลหะ.....	27
ภาพที่ 2.2 การเปรียบเทียบอิมัลชันที่ใช้สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิมและเทคนิคฟิสิกเกอร์ริงอิมัลชันในระบบน้ำมันในน้ำ.....	30
ภาพที่ 2.3 มุมสัมผัสที่แตกต่างกันบนพื้นผิวของน้ำและน้ำมัน.....	31
ภาพที่ 2.4 กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์.....	32
ภาพที่ 2.5 กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์.....	34
ภาพที่ 2.6 ช่วงที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน: a) การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ในช่วงเวลาต่าง ๆ และ b) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ในช่วงเวลาต่าง ๆ โดยกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์.....	35
ภาพที่ 2.7 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้ Iniferter เมื่อ A-B คือ Iniferter A• และ B• คือ แรดิคอล และ M คือ มอนอเมอร์.....	36
ภาพที่ 2.8 กลไกทั่วไปของ CLRP.....	37
ภาพที่ 2.9 กลไกของ CLRP ในปัจจุบัน: a) Dissociationcombination b) Atom transfer และ c) Degenerative transfer.....	38
ภาพที่ 2.10 กลไกการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของพอลิเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม.....	40
ภาพที่ 3.1 กลไกการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (ควเอซี ₁₂).....	48
ภาพที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (ควเอซี ₁₂).....	49
ภาพที่ 3.3 โครงสร้าง P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -I ที่เตรียมได้จากการสังเคราะห์ด้วยกลไกไอทีพี	50
ภาพที่ 3.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์ P(MTMA) ₁₂ -I และ P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์โซลูชัน ไอทีพี.....	51
ภาพที่ 3.5 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ ที่มีหมู่ควอเทอร์นารี แอมโมเนียมที่ผิว โดยการสังเคราะห์อิมัลชัน ไอทีพี.....	53

สารบัญภาพ (ต่อ)

		หน้า
ภาพที่ 4.1	สารละลายมอนอเมอร์คิวเอซี ₁₂	60
ภาพที่ 4.2	มอนอเมอร์คิวเอซี ₁₂ ที่ได้หลังจากการตกตะกอนในสารละลายไดเอทิล อีเทอร์..	60
ภาพที่ 4.3	FTIR สเปกตราของ (a) มอนอเมอร์คิวเอซี ₁₂ (b) 1-โบรโมโดเดเคน และ (c) 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิล เมทาคริเลต.....	61
ภาพที่ 4.4	¹ H-NMR ของมอนอเมอร์คิวเอซี ₁₂	62
ภาพที่ 4.5	สารโพลิอัยยาสายโซ่มหภาคที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์โซลูชัน ไอทีพี (a) ก่อนอบ และ (b) หลังอบ.....	64
ภาพที่ 4.6	FTIR สเปกตราของ (a) QAC ₁₂ (b) MTMA สารโพลิอัยยาสายโซ่มหภาค (c) P(MTMA) ₁₂ -I และ (d) P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -I ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์โซลูชัน ไอทีพี.....	65
ภาพที่ 4.7	¹ H-NMR ของสารโพลิอัยยาสายโซ่ P(MTMA) ₁₂ -I ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบโซลูชัน ไอทีพี.....	66
ภาพที่ 4.8	¹ H-NMR ของสารโพลิอัยยาสายโซ่ P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -I ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบโซลูชัน ไอทีพี.....	67
ภาพที่ 4.9	อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี.....	69
ภาพที่ 4.10	กราฟระหว่างเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์และเวลาของอนุภาค P(MMA-MTMA) ₇₂₄ (▲) PMTMA ₁₂ -b-PMMA ₄₇₀ (△) P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b-PMMA ₄₁₇ (●) และ P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b-P(MMA-S) ₄₆₂ (○) ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี (▲) และอิมัลชัน ไอทีพี (△, ●, ○).....	70
ภาพที่ 4.11	FTIR สเปกตราของอนุภาคพอลิเมอร์ (a) P(MMA-MTMA) ₇₂₄ (b) PMTMA ₁₀ -b-PMMA ₄₇₀ (c) P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b-PMMA ₄₁₇ และ (d) P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b-P(MMA-S) ₄₆₂ , ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ซีอาร์พี (a) และอิมัลชัน ไอทีพี (b-d) เปรียบเทียบกับสเปกตราของ (e) MMA และ (f) Styrene....	71
ภาพที่ 4.12	¹ H-NMR ของอนุภาคพอลิเมอร์ P(MMA-MTMA) ₇₂₄ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี.....	72

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 4.13 $^1\text{H-NMR}$ ของอนุภาคพอลิเมอร์ $\text{PMTMA}_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{470}$ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี.....	73
ภาพที่ 4.14 $^1\text{H-NMR}$ ของอนุภาคพอลิเมอร์ $\text{P}(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{417}$ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี.....	74
ภาพที่ 4.15 $^1\text{H-NMR}$ ของอนุภาคพอลิเมอร์ $\text{P}(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA-S})_{462}$ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี.....	75
ภาพที่ 4.16 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ที และอิมัลชัน ไอทีพี ที่เวลา 4 ชั่วโมง.....	80
ภาพที่ 4.17 กราฟระหว่าง Zeta potential กับ pH ของอนุภาค $\text{P}(\text{MMA-MTMA})_{724}$ (▲) $\text{PMTMA}_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{470}$ (Δ) $\text{P}(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{417}$ (●) และ $\text{P}(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA-S})_{462}$ (○) ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ที (▲) และอิมัลชัน ไอทีพี (Δ, ●, ○).....	81
ภาพที่ 4.18 SEM photographs ของอนุภาค (a) $\text{P}(\text{MMA-MTMA})_{724}$ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ที และอนุภาค (b) $\text{PMTMA}_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{470}$ (c) $\text{P}(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{417}$ และ (d) $\text{P}(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA-S})_{494}$ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี.....	83
ภาพที่ 4.19 มุมสัมผัสน้ำของอนุภาค $\text{P}(\text{MMA-MTMA})_{724}$ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ที และอนุภาค $\text{PMTMA}_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{470}$, $\text{P}(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{417}$ และ $\text{P}(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA-S})_{462}$ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี.....	84
ภาพที่ 4.20 การทดสอบการต้านเชื้อ <i>S.aureus</i> ด้วยวิธี Minimum bactericidal concentration (MBC) ของ (a) $\text{P}(\text{MMA-MTMA})_{724}$, (b) $\text{PMTMA}_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{470}$, (c) $\text{P}(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{417}$, (d) $\text{P}(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA-S})_{462}$ และ (e) ตัวควบคุม.....	85

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 4.21 การทดสอบการต้านเชื้อ <i>E.coli</i> ด้วยวิธี Minimum bactericidal concentration (MBC) ของ (a) P(MMA-MTMA) ₇₂₄ , (b) PMTMA ₁₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₇₀ , (c) P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₁₇ , (d) P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -P(MMA-S) ₄₆₂ และ (e) ตัวควบคุม.....	85
ภาพที่ 4.22 การทดสอบการต้านเชื้อ <i>S.aureus</i> ด้วยวิธี Minimum inhibitory concentration (MIC) ของ (a) P(MMA-MTMA) ₇₂₄ , (b) PMTMA ₁₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₇₀ , (c) P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₁₇ , (d) P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -P(MMA-S) ₄₆₂ และ (e) ควบคุม.....	86
ภาพที่ 4.23 ขนาดของหยดน้ำมันที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาค P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -P(MMA-S) ₄₆₂ ที่วัดด้วยเครื่อง Particle shape analyzer ที่อัตราส่วน (a) 1:0.1 (b) 1:0.2 (c) 1:0.5 (d) 1:1 (e) 1:2 (f) 1:5 และ (g) 1:10.....	89
ภาพที่ 4.24 Optical micrograph (a-e) และ ภาพอิ้มัลชัน (a'-e') ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาค P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -P(MMA-S) ₄₆₂ ที่อัตราส่วน 1:1 หลังจากเตรียมเป็นเวลาต่าง ๆ : 1 (a-a'), 3 (b-b'), 7 (c-c'), 45 (d-d') และ 90 (e-e') วัน.....	90
ภาพที่ 4.25 Optical micrograph ของ Mineral oil ที่ผสมกับสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ (a) อิมัลเจนท์ 109 พี และ (b) ไมริสทิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม โบรมิเด.....	91
ภาพที่ 4.26 เปรียบเทียบการเกิดฟองของน้ำมันหล่อเย็นที่เตรียมได้จากการทดลอง (Experimental) และ น้ำมันหล่อเย็นที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรม (Commercial).....	92
ภาพที่ ก.1 ¹ H-NMR ของมอนอเมอร์ MTMA.....	105
ภาพที่ ก.2 ¹ H-NMR ของมอนอเมอร์ MMA.....	106
ภาพที่ ก.3 ¹ H-NMR ของมอนอเมอร์ Styrene.....	107

สารบัญญภาพ (ต่อ)

		หน้า
ภาพที่ ข.1	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบ อิมัลชัน ซีอาร์ที และ อิมัลชัน ไอทีพี ถูกกระจายตัวในน้ำ pH~4 ด้วยเครื่อง DLS ที่ 4 ชั่วโมง.....	110
ภาพที่ ข.2	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ที และ อิมัลชัน ไอทีพี ถูกกระจายตัวใน NaCl ด้วยเครื่อง DLS ที่ pH Sample.....	110
ภาพที่ ข.3	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ที และ อิมัลชัน ไอทีพี ถูกกระจายตัวใน NaCl ด้วยเครื่อง DLS ที่ pH 3.....	111
ภาพที่ ข.4	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ที และ อิมัลชัน ไอทีพี ถูกกระจายตัวใน NaCl ด้วยเครื่อง DLS ที่ pH 5.....	111
ภาพที่ ข.5	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ที และ อิมัลชัน ไอทีพี ถูกกระจายตัวใน NaCl ด้วยเครื่อง DLS ที่ pH 7.....	112
ภาพที่ ข.6	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ที และ อิมัลชัน ไอทีพี ถูกกระจายตัวใน NaCl ด้วยเครื่อง DLS ที่ pH 9.....	112
ภาพที่ ข.7	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ที และ อิมัลชัน ไอทีพี ถูกกระจายตัวใน NaCl ด้วยเครื่อง DLS ที่ pH 11.....	113
ภาพที่ ค.1	Optical micrograph ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.1 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน.....	116

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ ค.2	น้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.1 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน..... 117
ภาพที่ ค.3	Optical micrograph ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาค พอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.2 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน..... 118
ภาพที่ ค.4	น้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.2 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน..... 119
ภาพที่ ค.5	Optical micrograph ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาค พอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.5 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน..... 120
ภาพที่ ค.6	น้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.5 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน..... 121
ภาพที่ ค.7	Optical micrograph ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาค พอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:1 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน..... 122
ภาพที่ ค.8	น้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:1 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน..... 123
ภาพที่ ค.9	Optical micrograph ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาค พอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:2 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน..... 124
ภาพที่ ค.10	น้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:2 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน..... 125

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ ค.11 Optical micrograph ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:5 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน.....	126
ภาพที่ ค.12 น้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:5 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน.....	127
ภาพที่ ค.13 Optical micrograph ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:10 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน.....	128
ภาพที่ ค.14 น้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:10 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน.....	129
ภาพที่ ค.15 ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.1.....	130
ภาพที่ ค.16 ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.2.....	131
ภาพที่ ค.17 ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.5.....	131
ภาพที่ ค.18 ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:1.....	132
ภาพที่ ค.19 ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:2.....	132
ภาพที่ ค.20 ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:5.....	133
ภาพที่ ค.21 ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:10.....	133

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

น้ำมันหล่อเย็น หรือ Metal working fluids (MWFs) เป็นชื่อเรียกกลุ่มของเหลวคอลลอยด์ที่มีหยดน้ำมันกระจายตัวอยู่ในน้ำคล้ายน้ำนม [1] ใช้ในโรงงานผลิตชิ้นส่วนโลหะที่มีการตัดกลึง เจาะโลหะ และเชื่อมเนื้อโลหะด้วยใบมีด (Tool) เพื่อให้ได้ชิ้นงาน (Work piece) ตามต้องการ [2-4] โดยในระหว่างการตัดกลึงโลหะจะมีการเสียดสีระหว่างใบมีดกับชิ้นงาน ทำให้เกิดความร้อนสะสมขึ้น อาจทำให้เกิดควันและความร้อนที่มากเกินไปจนอาจเกิดไฟไหม้ หรือเกิดประกายไฟได้ นอกจากนี้ จะทำให้ความแข็งแรงของใบมีดลดลงและเกิดการสึกหรอ (Wear) รวมทั้งผิวของชิ้นงานที่ได้จะไม่เรียบ ขาดความสม่ำเสมอ ดังนั้น จึงจำเป็นต้องมีการระบายความร้อนออกโดยเร็วด้วยการใช้น้ำมันหล่อเย็น ทำให้เกิดการหล่อลื่น ลดการเสียดสี และลดความร้อน รวมทั้งยังช่วยให้ขอบหน้าของโลหะที่ตัดมีความเรียบเนียน และยังช่วยชะเศษผงโลหะ (Chip) ที่เกิดขึ้นระหว่างการตัดออกจากชิ้นงานได้ง่าย

โดยทั่วไป ในน้ำมันหล่อเย็นนอกจากมีน้ำมันและน้ำเป็นองค์ประกอบแล้วจะมีการเติมสารเติมแต่ง (Additive) เพื่อเพิ่มคุณสมบัติต่าง ๆ ให้เหมาะสมกับการใช้งาน เช่น สารป้องกันการกัดกร่อน สารช่วยให้ทนความดันสูง สารลดการเกิดละออง สารลดแรงตึงผิว ยาฆ่าเชื้อ และสารลดการเกิดฟอง (Defoamers) เป็นต้น ปัญหาสำคัญที่พบในการใช้น้ำมันหล่อเย็น คือ เมื่อเก็บน้ำมันหล่อเย็นไว้นาน ๆ หรือหลังจากการใช้งานก่อนการปลดปล่อยลงไปบ่อพักน้ำเสีย จะมีการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์หรือจุลินทรีย์ เช่น แบคทีเรีย (Bacteria) และเชื้อรา (Fungi) ขึ้น เนื่องจากน้ำมันและสารปนเปื้อนอื่น ๆ เป็นอาหารอย่างดีของแบคทีเรียและเชื้อรา [1] ทำให้ส่งกลิ่นเหม็นเมื่อใช้ปั๊มดูดมาใช้งานอีกครั้งอาจมีการปนเปื้อนได้ง่ายของเชื้อเหล่านี้ในชิ้นงานและ เมื่อปลดปล่อยสู่แหล่งน้ำจะมีกลิ่นเหม็น ไม่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ส่งผลกระทบต่อชุมชนใกล้เคียงกับโรงงาน นอกจากนี้ เชื้อโรคเหล่านี้ยังเป็นสาเหตุของโรคทางเดินหายใจต่าง ๆ วิธีแก้ปัญหาดังกล่าวผู้ผลิตนิยมเติมสารต้านเชื้อเหล่านี้ลงในผลิตภัณฑ์ แต่พบว่าประสิทธิภาพที่ได้ยังไม่ดีเท่าที่ควร น้ำมันหล่อเย็นที่ใช้แล้วยังมีการเน่าเสียส่งกลิ่นเหม็นหลังจากการใช้ไประยะเวลาไม่นาน ซึ่งอาจเนื่องมาจากสารต้านเชื้อเหล่านี้เป็นสารไม่มีขั้วจะละลายอยู่ในหยดน้ำมัน ซึ่งในช่วงแรก ๆ ที่หยดน้ำมันมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง หยดยังมีขนาดเล็กจะมีผิวสัมผัสกับน้ำที่สูง

สารต้านจุลชีพจึงสามารถต้านเชื้อที่เกิดในน้ำได้ แต่เมื่อน้ำมันเกิดการเกาะและรวมตัวกัน (สารลดแรงตึงผิวมีประสิทธิภาพลดลงอาจเนื่องจากการปนเปื้อนของสารต่าง ๆ และสภาวะแวดล้อมมีความเป็นกรดหรือเบสที่สูง) เป็นหยดขนาดใหญ่และอาจแยกชั้นกับน้ำลอยขึ้นมาอยู่ด้านบน ผิวสัมผัสของน้ำกับน้ำมันจึงลดลงอย่างมาก ส่งผลให้ประสิทธิภาพของสารต้านเชื้อจุลชีพลดลง ดังนั้น หากสามารถปรับปรุงประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลชีพของน้ำมันหล่อเย็น ไม่เพียงแต่ทำให้เพิ่มโอกาสในการแข่งขันในตลาดการผลิตน้ำมันหล่อเย็น แต่ยังรวมถึงการลดปัญหาและผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมด้วย

แนวทางหนึ่งที่เป็นไปได้ คือ การใช้อนุภาคพอลิเมอร์ขนาดระดับนาโนเมตรที่มีสารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียมอยู่ที่ผิวซึ่งมีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลชีพได้เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค (Particulate surfactant) โดยมีแนวคิดที่จะนำอนุภาคนาโนพอลิเมอร์เหล่านี้มาผสมกับน้ำมันหล่อเย็น โดยอนุภาคพอลิเมอร์จะไปอยู่ที่รอยต่อระหว่างผิวของน้ำมันและน้ำ เรียกการเกิดหยดน้ำมันที่มีอนุภาคพอลิเมอร์ขนาดระดับนาโนเมตร ทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวกันว่า “Pickering emulsion” เนื่องจากที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์เป็นประจุบวกชนิดควอเทอร์นารี แอมโมเนียม จึงทนต่อทุกช่วงของพีเอช จึงสามารถทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของหยดน้ำมันได้อย่างมีประสิทธิภาพ เพิ่มความเสถียรให้กับอิมัลชันของน้ำมันหล่อเย็น และที่สำคัญเนื่องจากอนุภาคพอลิเมอร์อยู่ที่รอยต่อระหว่างผิวของน้ำกับน้ำมัน ซึ่งสามารถสัมผัสน้ำอยู่ตลอดเวลา จึงน่าจะมีประสิทธิภาพสูงกว่าสารต้านเชื้อโดยทั่วไป (ที่ละลายอยู่ในน้ำมัน) ในการต้านเชื้อจุลชีพ รวมทั้งยังสามารถกีดขวางการเรียงตัวกันของสารลดแรงตึงผิวที่รอยต่อระหว่างอากาศกับน้ำทำให้การเกิดฟองของน้ำมันหล่อเย็นลดลง

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียมอยู่ที่ผิว เพื่อใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคและสารต้านเชื้อในน้ำมันหล่อเย็น โดยจะทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization) และศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเกิดอนุภาคและประสิทธิภาพในการเป็นสารลดแรงตึงผิวและการต้านเชื้อในน้ำมันหล่อเย็น

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ ที่มีสารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียมที่ผิว ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

1.2.2 เพื่อศึกษาการเตรียมน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบโดยใช้อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคและสารต้านเชื้อจุลชีพพร้อมกัน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ ที่มีหมู่ควอเทอร์นารี แอมโมเนียมที่ผิว ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

1.3.2 ศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ เช่น ขนาดอนุภาค ความเป็นประจุ โครงสร้างทางเคมี และมุมสัมผัส เป็นต้น

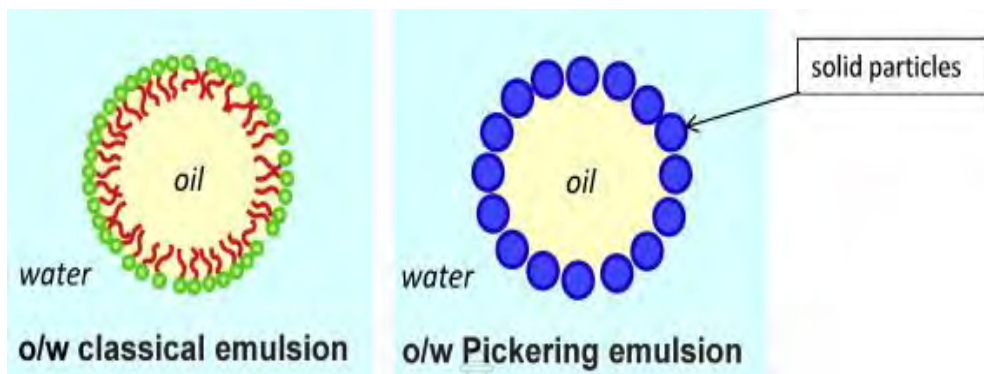
1.3.3 เตรียมน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบที่ผสมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคและสารต้านเชื้อจุลชีพ และทดสอบสมบัติที่เกี่ยวข้อง เช่น ความเสถียรของน้ำมันหล่อเย็น ปริมาณการเกิดฟอง

1.4 กรอบแนวความคิดในการวิจัย

ในการเตรียมอิมัลชันในระบบน้ำมันในน้ำ (Oil in water emulsion; O/W) โดยทั่วไปจะใช้สารลดแรงตึงผิวช่วยป้องกันการรวมตัวกันของหยดน้ำมันหลังจากใช้แรงเฉือนสูงในการปั่นเตรียมหยด อย่างไรก็ตาม หากอิมัลชันไม่มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ เมื่อปล่อยทิ้งไว้สักระยะ หยดน้ำมันจะรวมตัวกันเพื่อลดแรงตึงระหว่างผิวรวม (Total interfacial tension) ให้น้อยที่สุด ดังนั้น ในบางครั้ง อาจจะต้องใช้สารลดแรงตึงผิวสองชนิดทำงานร่วมกันเพื่อลดพื้นที่ว่างบนผิวของหยดน้ำมัน ทำให้หยดน้ำมันมีความเสถียรทางคอลลอยด์เพิ่มขึ้น น้ำมันหล่อเย็นถือว่าเป็นอิมัลชันชนิดหนึ่งโดยทั่วไปจะมีปริมาณน้ำมันประมาณ 2-10 v/v% และมีขนาดหยดประมาณ 10-50 ไมโครเมตร [5] หลังจากการใช้งานแล้วองค์ประกอบและสัณฐานวิทยา (Morphology) ของน้ำมันหล่อเย็นอาจจะเปลี่ยนไปตามเวลา ความเสถียรทางคอลลอยด์จะลดลงเมื่อสภาพกรดหรือเบสของแหล่งน้ำมันมีค่าสูง ความเป็นประจุของสารลดแรงตึงผิวจะลดลงส่งผลให้ประสิทธิภาพในการป้องกันการรวมตัวของหยดน้ำมันลดลง ดังนั้น หยด

น้ำมันจะค่อย ๆ รวมตัวกันมีขนาดใหญ่ขึ้นและลอยขึ้นด้านบนของน้ำ [6] ในขณะเดียวกัน เชื้อจุลินทรีย์ต่าง ๆ จะเจริญเติบโตขึ้น เนื่องจากมีน้ำมันและสารอื่น ๆ เป็นอาหาร ทำให้อายุการใช้งานของน้ำมันหล่อเย็นสั้นลงและเมื่อปลดปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม แหล่งน้ำที่มีน้ำมันหล่อเย็นที่ใช้แล้ว ส่งกลิ่นเหม็นสร้างมลพิษให้กับสิ่งแวดล้อม [7-11] ถึงแม้ว่าจะมีการใช้สารต้านจุลินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ผสมลงในน้ำมันหล่อเย็น [8,10] แต่ประสิทธิภาพยังไม่ดีเท่าที่ควร อาจเนื่องมาจากสารเหล่านั้นเป็นสารอินทรีย์ละลายได้ดีในหยดน้ำมัน ในขณะที่จุลินทรีย์ส่วนใหญ่เกิดในน้ำ การสัมผัสสารจุลินทรีย์ของสารต้านจุลินทรีย์จึงมีน้อย ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการต้านจุลินทรีย์ต่ำ

ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะปรับปรุงและพัฒนา น้ำมันหล่อเย็นให้มีประสิทธิภาพสูงในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยจะใช้สารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียม [12-15] ที่มีประสิทธิภาพสูงในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ ถึงแม้ว่ากลไกการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของสารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ยังไม่ชัดเจน แต่ก็มีกลไกเสนอสมมติฐานอยู่หลายรูปแบบ โดยกลไกที่เป็นที่ยอมรับและใช้อธิบายกันในปัจจุบัน คือ สารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียม จะใช้ประจุบวกในการจับประจุลบของเชื้อจุลินทรีย์ [12,16,17] ทำให้จุลินทรีย์อ่อนแอลง ในขณะที่หมู่อัลคิลของสารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียมจะสอดแทรกเข้าไปในผนังเมมเบรนของจุลินทรีย์ [15,18] และรบกวนการเจริญเติบโต ความยาวของสายโซ่อัลคิลของสารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียมมีผลต่อประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์และพบว่าที่คาร์บอน 12 หน่วยจะมีประสิทธิภาพดีที่สุด [19,20] โดยในงานนี้จะใช้สารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ในรูปแบบของอนุภาคพอลิเมอร์ ในช่วงขนาดนาโนเมตร ซึ่งจะเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสน้ำของสารต้านเชื้อจุลินทรีย์ได้มากขึ้น นอกจากนี้ อนุภาคพอลิเมอร์ยังสามารถทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวในรูปแบบของฟิกเกอร์ริง อิมัลชัน [21] โดยการป้องกันการรวมตัวของหยดน้ำมันของอนุภาคพอลิเมอร์ ในช่วงขนาดนาโนเมตร เปรียบเทียบกับสารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิมแสดงดังภาพที่ 1.1 โดยอาศัยประจุบวกชนิดควอเทอร์นารี แอมโมเนียม (ที่ทนพีเอชได้ทุกช่วง) ที่ผิวอนุภาคในการป้องกันการรวมตัวกันของหยดน้ำมัน ซึ่งน่าจะทำให้อิมัลชันมีความเสถียรมากขึ้น จากการสืบค้นข้อมูลพบที่ยังไม่มีการรายงานการใช้อนุภาคพอลิเมอร์ ในช่วงขนาดนาโนเมตร ที่มีหมู่ควอเทอร์นารี แอมโมเนียมอยู่ที่ผิวของอนุภาคผสมลงในน้ำมันหล่อเย็น เพื่อทำหน้าที่ทั้งต้านเชื้อจุลินทรีย์และป้องกันการรวมตัวกันของหยดน้ำมันพร้อมกันมาก่อน



ภาพที่ 1.1 การป้องกันการรวมตัวของหยดน้ำมันโดยใช้สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิมและอนุภาคนาโน [22]

ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ ในช่วงขนาดนาโนเมตร ที่มีควอเตอร์นารี แอมโมเนียมที่ผิว จะเตรียมโดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอโอดีน ทรานสเฟอ พอลิเมโรเซชัน (Emulsion iodine transfer polymerization; Emulsion ITP) โดยการเกิดอนุภาคจะเกิดผ่านการประกอบตัวเอง (Self-assembly) [23] ของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีประจุ (ประจุจากสารกลุ่มควอเตอร์นารี แอมโมเนียม) ในงานวิจัยก่อนหน้านี้สามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-พอลิสไตรีน (polymethacrylic acid-*b*-polystyrene; PMAA-*b*-PS) ที่มีขนาดอนุภาคในช่วงนาโนเมตร และมีการกระจายตัวของขนาดที่แคบได้ โดยการนำเทคนิค ITP มาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (Emulsion ITP) [24] อนุภาคที่ได้มีความเสถียรสูง ซึ่งในงานวิจัยนี้จะนำเทคนิคดังกล่าวมาใช้ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตร ที่มีหมู่ควอเตอร์นารี แอมโมเนียมที่ผิว โดยคาดว่าจะสามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรสูงได้เช่นเดียวกับงานวิจัยก่อนหน้านี้และ เมื่อทำการผสมอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้กับองค์ประกอบอื่น ๆ ของน้ำมันหล่อเย็น น่าจะทำให้อิมัลชันที่ได้มีความเสถียรสูงและสามารถต้านเชื้อจุลชีพได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้นกว่าปัจจุบัน

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีหมู่ควอเตอร์นารีแอมโมเนียมที่ผิว ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

1.5.2 ได้น้ำมันหล่อเย็นต้นแบบที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์และสามารถต้านเชื้อจุลชีพได้



บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 น้ำมันหล่อเย็น

น้ำมันหล่อเย็นหรือกลุ่มของเหลวคอลลอยด์จะมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น คล้ายน้ำมัน [1] เป็นผลิตภัณฑ์ที่ใช้สำหรับระบายความร้อน และลดแรงเสียดทานขณะการตัดเฉือนโลหะ ซึ่งพบมากในภาคอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับชิ้นส่วนโลหะ โดยการใช้เครื่องมือกลสำหรับตัดชิ้นงานโลหะ ซึ่งจะทำให้เกิดความร้อนจากการตัด ความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกถ่ายเทไปยังส่วนต่าง ๆ ได้แก่ เศษโลหะ ไบเลื่อย เครื่องตัด และชิ้นงาน หากมีสารที่ช่วยลดความร้อนและแรงเสียดทานของการตัดก็จะทำให้เพิ่มประสิทธิภาพการตัดมากยิ่งขึ้น [25]

2.1.1 ประโยชน์ของน้ำมันหล่อเย็น

ประโยชน์ของน้ำมันหล่อเย็นต่ออุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับโลหะ [25] ประกอบด้วย

2.1.1.1 ลดความร้อนของอุปกรณ์ต่าง ๆ ขณะตัดโลหะ

2.1.1.2 ป้องกันรอยที่อาจเกิดขึ้นกับรอยตัดชิ้นงาน

2.1.1.3 ลดค่าใช้จ่ายด้านเครื่องมือกล จากการเสื่อมสภาพ สึกกร่อน และชำรุดของ

อุปกรณ์

2.1.1.4 เพิ่มความเร็วในการตัดโลหะ ทำให้ประหยัดเวลาในการทำงาน

2.1.1.5 ลดค่าใช้จ่ายในการทำงาน หากใช้วิธีการตัดแบบอื่น



ภาพที่ 2.1 การใช้น้ำมันหล่อเย็นขณะตัดชิ้นงานโลหะ [26]

2.1.2 ประเภทของน้ำมันหล่อเย็น

โดยทั่วไปน้ำมันหล่อเย็น ถูกแบ่งออกเป็น 4 ประเภท [25, 27] ได้แก่

2.1.2.1 สารเคมีสังเคราะห์ผสมน้ำ เป็นน้ำมันหล่อเย็นที่มีส่วนประกอบหลัก 2 ชนิด ได้แก่ น้ำและสารเคมีที่มีคุณสมบัติในการลดแรงเสียดทาน และช่วยในการระบายความร้อน เช่น 3, 3-เมทิลีนบิส(5-เมทิลออกซาซอล อิดีน) (3, 3-Methylenebis(5-Methyloxazol Idyne)) เป็นต้น

2.1.2.2 น้ำมันผสมน้ำ เป็นน้ำมันหล่อเย็นที่มีส่วนประกอบหลัก คือ น้ำมัน และน้ำ โดยมีอัตราส่วนน้ำมันมากกว่าน้ำ มีการเติมสารลดแรงตึงผิว (Emulsifier) เข้าไปเพื่อให้น้ำมันกระจายตัวได้ดีกับน้ำ

2.1.2.3 น้ำมัน 100% เป็นน้ำมันหล่อเย็นที่มีเพียงน้ำมัน 100% ส่วนใหญ่มีการผลิตมาจากน้ำมันแร่ (Mineral oil) ซึ่งน้ำมันประเภทนี้มีคุณสมบัติในการช่วยลดความร้อน และช่วยในการลดแรงเสียดทานที่เกิดจากการตัดเฉือนโลหะ

2.1.2.4 น้ำมันสังเคราะห์ 100% เป็นน้ำมันหล่อเย็นที่ไม่มีองค์ประกอบของน้ำมันแร่ และน้ำ แต่มีเพียงน้ำมันสังเคราะห์ 100% ซึ่งมีคุณสมบัติในการลดแรงเสียดทาน และช่วยระบายความร้อน จากการตัดโลหะได้

2.1.3 องค์ประกอบทั่วไปของน้ำมันหล่อเย็น

องค์ประกอบส่วนใหญ่ของน้ำมันหล่อเย็น ประกอบด้วย น้ำมันแร่ น้ำ และสารเติมแต่ง ชนิดต่าง ๆ เช่น สารป้องกันการเกิดฟองอากาศ สารเพิ่มความเสถียร สารป้องกันการกัดกร่อน สารลดความกระด้าง สารลดแรงตึงผิว สารลดแรงเสียดทาน สารรับแรงกดสูง สารป้องกันการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย และสารต้านทานการเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-เบส เป็นต้น [27]

2.1.3.1 น้ำมันแร่ สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่ น้ำมันแร่แนฟทานิก (Naphthenic oil) และน้ำมันแรeparaffinิก (Paraffinic oil) แต่ในปัจจุบัน น้ำมันแรeparaffinิกจะมีการใช้งานที่มากกว่า เนื่องจากมีสารก่อมะเร็งน้อยกว่าน้ำมันแร่แนฟทานิก โดยคุณสมบัติของน้ำมันแร่ คือ ช่วยในการระบายความร้อนและช่วยในการหล่อลื่น

2.1.3.2 น้ำ จะมีอัตราส่วนมากกว่าน้ำมันแร่และส่วนผสมอื่น ๆ เนื่องจากมีคุณสมบัติในการช่วยระบายความร้อนได้ดี

2.1.3.3 สารเติมแต่งชนิดต่าง ๆ เช่น

1) สารป้องกันการเกิดฟองอากาศ มีหน้าที่ในการช่วยลดการเกิดฟองในขณะที่มีการใช้งาน เนื่องจากในส่วนผสมที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่สูง จะเป็นสาเหตุของการเกิดฟอง

2) สารเพิ่มความเสถียร ทำหน้าที่ในการช่วยสร้างความเสถียรให้แก่ น้ำมันหล่อเย็น ช่วยในการแยกตัวของหยดน้ำมัน

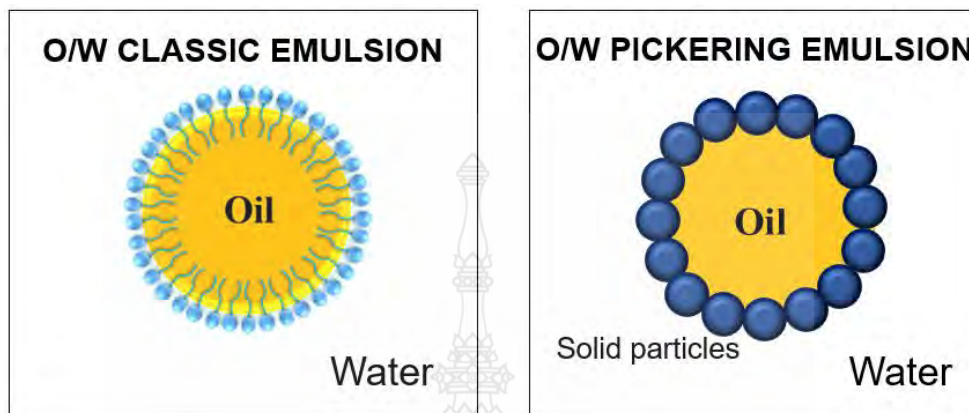
3) สารป้องกันการกัดกร่อน มีหน้าที่ในการช่วยป้องกันการกัดกร่อนบนผิวโลหะจากปฏิกิริยาเคมีของกรด และสารเปอร์ออกไซด์

- 4) สารลดความกระด้าง ทำหน้าที่ในการช่วยลดความกระด้างที่เกิดมาจากสารประกอบในกลุ่มของเกลือแมกนีเซียมและเกลือแคลเซียม
- 5) สารลดแรงตึงผิว ทำหน้าที่ในการช่วยผสมน้ำกับน้ำมันให้เกิดการรวมตัวกัน และช่วยลดแรงตึงผิวทำให้น้ำมันหล่อเย็นแทรกซึมเข้าสู่ผิวโลหะได้ดีขึ้น
- 6) สารลดแรงเสียดทาน มีหน้าที่ในการช่วยลดแรงเสียดทานบนผิวโลหะ
- 7) สารรับแรงกดสูง ทำหน้าที่ในการช่วยหล่อลื่นผิวโลหะ ส่งผลทำให้รับแรงกดได้มากขึ้น
- 8) สารป้องกันการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย ทำหน้าที่ในการช่วยป้องกันหรือฆ่าเชื้อแบคทีเรีย เพื่อไม่ให้น้ำมันหล่อเย็นเกิดการเน่าเสียได้ง่าย
- 9) สารต้านทานการเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-เบส มีหน้าที่เป็นตัวบัฟเฟอร์ (Buffer) เพื่อช่วยในการรักษาสภาพความเป็นกรด-เบสของน้ำมันหล่อเย็นให้คงที่ โดยทั่วไป ช่วงของค่า pH ของน้ำมันหล่อเย็นอยู่ในช่วง 8.5-9.0

2.2 พิกเกอร์ริงอิมัลชัน (Pickering Emulsion)

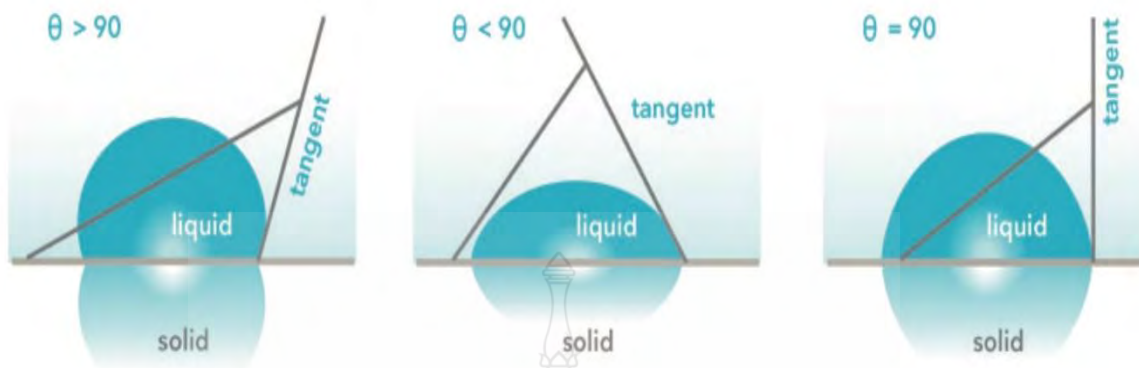
พิกเกอร์ริงอิมัลชัน คือ อิมัลชันชนิดหนึ่งที่ถูกทำให้เกิดความเสถียรโดยใช้อนุภาคของแข็งทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว ขนาดอนุภาคของแข็งอยู่ในระดับนาโนเมตรถึงระดับไมโครเมตร เมื่ออนุภาคของแข็งถูกเติมลงไปของผสม อนุภาคของแข็งจะเชื่อมกับพื้นผิวระหว่างเฟสของเหลวสองเฟส ทำให้ได้หยดน้ำมันที่มีขนาดเล็กและกระจายอยู่ในน้ำ ซึ่งอนุภาคของแข็งเข้าไปช่วยในการป้องกันการรวมตัวกันของหยดน้ำมัน ส่งผลทำให้เกิดอิมัลชันที่มีความเสถียรมากขึ้น โดยอนุภาคของแข็งจะมีทั้งอนุภาคที่สังเคราะห์มาจากสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ เป็นต้น [28] เทคนิคพิกเกอร์ริงอิมัลชันถูกค้นพบเมื่อหนึ่งศตวรรษก่อนโดยนักวิทยาศาสตร์สองท่าน ได้แก่ แรมส์เดน (Ramsden) และพิกเกอร์ริง (Pickering) และมีการศึกษาอย่างกว้างขวางในทศวรรษที่ผ่านมา การใช้อนุภาคของแข็งแทนสารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิม ทำให้หยดน้ำมันมีความเสถียรภาพมาก โดยเทคนิคพิกเกอร์ริงอิมัลชันสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในหลากหลายสาขา เช่น ด้านชีวการแพทย์ ด้านอาหาร ด้านการสังเคราะห์ทางเคมี ด้านเครื่องสำอาง และด้านอื่น ๆ [29] โดยในภาพที่ 2.2

จะแสดงการเปรียบเทียบอิมัลชันที่ใช้สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิมและเทคนิคพิกเกอร์อิมัลชันในระบบน้ำมันในน้ำ



ภาพที่ 2.2 การเปรียบเทียบอิมัลชันที่ใช้สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิมและเทคนิคพิกเกอร์อิมัลชันในระบบน้ำมันในน้ำ [30]

โดยทั่วไปการดูพฤติกรรมของอนุภาคของแข็งในการดูดซับอยู่ที่รอยต่อระหว่างผิวอิมัลชัน จะพิจารณาจากมุมสัมผัส (Contact angle; θ) ของหยดน้ำบนฟิล์มของอนุภาคที่ใช้เป็นสารลดแรงตึงผิว แสดงดังภาพที่ 2.3 ซึ่งในการเตรียมพิกเกอร์อิมัลชันสามารถเตรียมได้ทั้งแบบน้ำมันในน้ำ และน้ำในน้ำมัน ถ้ามุมสัมผัสมีค่าอยู่ในช่วง $0-90^\circ$ หมายความว่า พื้นผิวของอนุภาคของแข็งมีภาวะการเปียกน้ำที่ดีมาก โดยอนุภาคของแข็งจะอยู่ในส่วนของน้ำมากกว่าน้ำมัน แสดงว่าเหมาะสำหรับการเตรียมอิมัลชันแบบน้ำมันในน้ำ ถ้ามุมสัมผัสมีค่าประมาณ 90° หมายความว่า พื้นผิวของอนุภาคของแข็งมีภาวะการเปียกน้ำอยู่ในระดับกลาง โดยอนุภาคของแข็งจะอยู่ในส่วนของน้ำเท่ากับน้ำมัน ดังนั้นจึงเหมาะทั้งการเตรียมอิมัลชันแบบน้ำมันในน้ำและแบบน้ำในน้ำมัน แต่ถ้ามุมสัมผัสมีค่าอยู่ในช่วง $90-180^\circ$ หมายความว่า พื้นผิวของอนุภาคของแข็งมีภาวะการเปียกน้ำที่ไม่ดี อนุภาคของแข็งจะอยู่ในส่วนของน้ำมันมากกว่าน้ำ แสดงว่าเหมาะสำหรับการเตรียมอิมัลชันแบบน้ำในน้ำมัน



ภาพที่ 2.3 มุมสัมผัสที่ต่างกันบนพื้นผิวของน้ำและน้ำมัน [31]

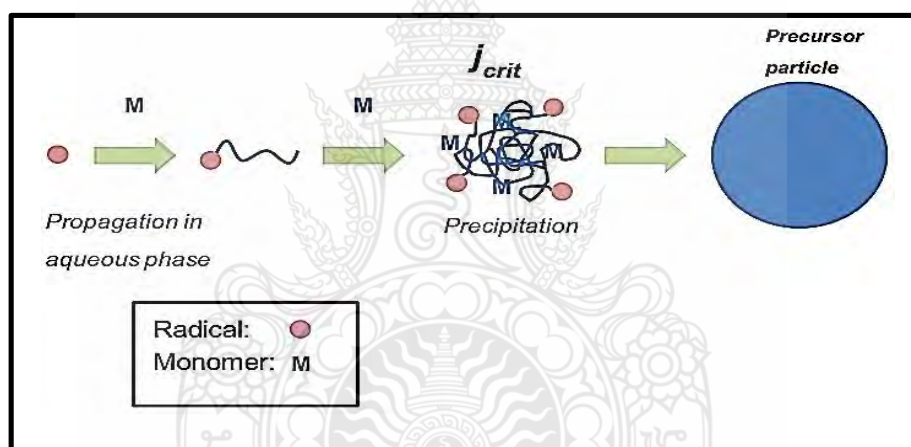
2.3 การสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

ในระบบการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน ประกอบด้วยมอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) ตัวกลางที่เป็นน้ำ และสารลดแรงตึงผิว กลไกการเกิดอนุภาค (Particle nucleation) ของการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน แบ่งออกเป็น 2 วิธี คือ กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) และกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ (Micellar nucleation)

2.3.1 กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์

กลไกนี้จะเกิดขึ้นในกรณีที่ไม่มีการใช้สารลดแรงตึงผิวหรือใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่น้อยกว่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ (Critical micell concentration; CMC) โดยมีการป้อนในสถานะที่เหมาะสม ซึ่งอนุภาคจะเกิดขึ้นได้โดยเกิดจากการแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยา กลายเป็นอนุมูลอิสระ (Free radical) และเกิดพันธะโควาเลนต์กับมอนอเมอร์ เมื่อสายโซ่ของพอลิเมอร์มีความยาวมากจนไม่สามารถละลายน้ำได้ เรียกว่า $J_{critical}$ (J_{crit}) สายโซ่พอลิเมอร์จะรวมตัวและหันส่วนที่ชอบน้ำออกข้างนอกเพื่อสัมผัสกับน้ำและหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าหากัน กลายเป็นอนุภาคเริ่มต้น (Preparticle) ประจุที่ผิวของอนุภาคที่ได้จะทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้อนุภาคเกิดการรวมกัน จากนั้นการพอลิเมอร์ไรเซชันจะเกิดต่อไปใน

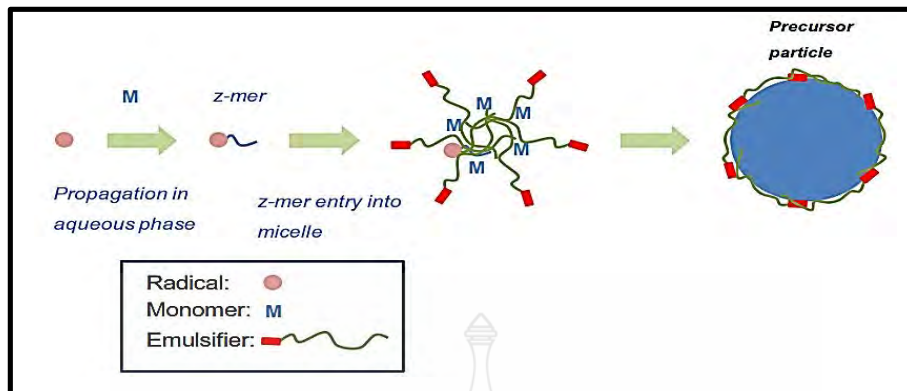
อนุภาค โดยมีการเคลื่อนที่ของมอนอเมอร์ผ่านน้ำเข้าไปละลายในอนุภาคเริ่มต้นด้วยอัตราเร็วที่คงที่ ซึ่งมอนอเมอร์จะมีความเข้มข้นที่ละลายน้ำและความเข้มข้นในอนุภาคพอลิเมอร์คงที่จนกว่ามอนอเมอร์หมด ส่งผลให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์ลดลง และเมื่อมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์หมด จึงเป็นการสิ้นสุดกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ภาพที่ 2.4 แสดงกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ ซึ่งจากการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกลไกนี้ จะทำให้ได้อนุภาคที่มีการกระจายตัวของขนาดที่แคบ อยู่ที่ประมาณ 300-500 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบกับกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ กลไกนี้ไม่ค่อยนิยมใช้ในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากอัตราการเกิดพอลิเมอร์เชิชนค่อนข้างต่ำ นอกจากนี้ยังมีความเสถียรทางคอลลอยด์ต่ำ [32]



ภาพที่ 2.4 กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ [32]

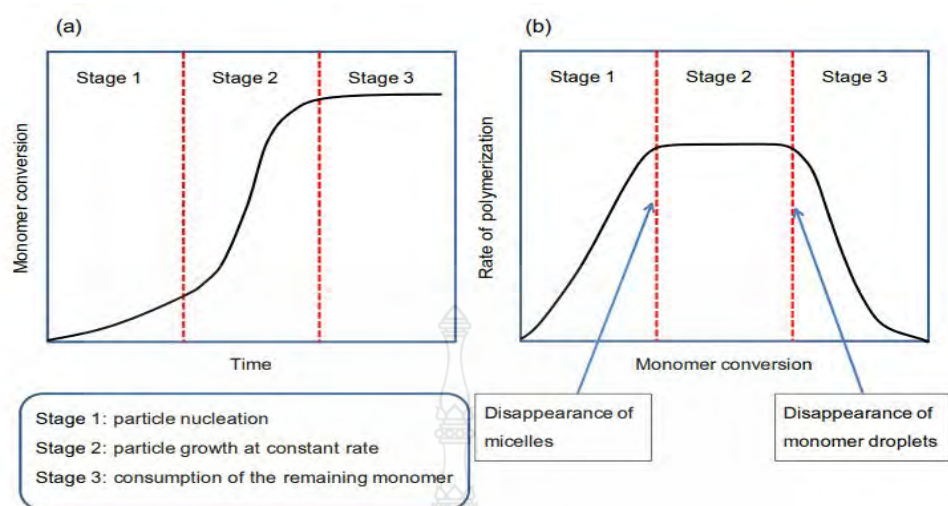
2.3.2 กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์

กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ มีการใช้สภาวะการปั่นที่ความเร็วรอบต่ำ สารลดแรงตึงผิวจะล้อมรอบมอนอเมอร์ทำให้เกิดหยดมอนอเมอร์และป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์โดยอาศัยกลไกต่าง ๆ เช่น การผลักกันด้วยความเกะกะ (Steric repulsion) โดยใช้ชนิดของสารลดแรงตึงผิวเป็นชนิดไม่มีประจุ (Nonionic emulsifier) การผลักกันด้วยประจุไฟฟ้า (Electrostatic repulsion) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุ (Ionic emulsifier) หรือ ด้วยความเกะกะร่วมกับประจุไฟฟ้า โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุต่อสายโซ่กับส่วนที่ไม่ชอบน้ำ ที่กราฟท์ลงบนสายโซ่ยาวที่ไม่ชอบน้ำ เมื่อสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในการสังเคราะห์มีปริมาณที่มากกว่า สารลดแรงตึงผิวที่ละลายอยู่ในน้ำจนถึงจุดอิ่มตัวและกระจายตัวอยู่ที่รอยต่อระหว่างหยดมอนอเมอร์และน้ำเติมพื้นที่ จะเรียกว่า ความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์ โดยปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่เกินมาจะเกิดการรวมตัวกันโดยหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าข้างในและหันส่วนที่ชอบน้ำออกข้างนอก เพื่อรวมตัวกันกลายเป็นไมเซลล์ เมื่อเกิดการแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยา กลายเป็นอนุมูลอิสระ และเกิดพันธะโควาเลนต์กับมอนอเมอร์กลายเป็นโพลิโกลิเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระ เมื่อสายโซ่ของพอลิเมอร์มีความยาวของสายโซ่จนถึงจุดที่มีความไม่ชอบน้ำมากกว่าความชอบน้ำ เรียกว่า Surface active หรือ Z-mer จะเคลื่อนที่เข้าไปในไมเซลล์ ซึ่งการเกิดพอลิเมอร์เชชันจะเกิดขึ้นในไมเซลล์ตลอดการสังเคราะห์ เนื่องจากจำนวนไมเซลล์มีปริมาณมากกว่าจำนวนหยดมอนอเมอร์มาก หยดมอนอเมอร์จะทำหน้าที่เป็นส่วนสนับสนุนมอนอเมอร์ (Monomer supply) ตลอดการสังเคราะห์ ในภาพที่ 2.5 จะแสดงกลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์แบบไมเซลล์ [32]



ภาพที่ 2.5 กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ [32]

การเกิดอนุภาคโดยกลไกแบบไมเซลล์ สามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ตลอดการสังเคราะห์ แสดงดังภาพที่ 2.6 โดยช่วงที่ 1 จะพิจารณาตั้งแต่การเกิดอนุภาคเริ่มต้นจนถึงการสิ้นสุดในการผลิตอนุภาคเริ่มต้น ซึ่งในช่วงที่ 1 จำนวนอนุภาคเริ่มต้นจะเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ช่วงที่ 2 จะพิจารณาจากอัตราการเกิดพอลิเมอร์ (Rate of polymerization; R_p) ที่คงที่ตลอดช่วง เนื่องจากจำนวนอนุภาคพอลิเมอร์คงที่ ซึ่งช่วงที่ 2 นี้สิ้นสุด เมื่อหยดมอนอเมอร์ถูกใช้ไปจนหมด ในขณะที่ช่วงสุดท้าย มอนอเมอร์จะอยู่เฉพาะในอนุภาค ดังนั้น ปริมาณของมอนอเมอร์จะค่อย ๆ ลดลง เมื่อถูกใช้ในการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้ในตลอดช่วงที่ 3 มีอัตราการเกิดพอลิเมอร์ลดลง เนื่องจากอัตราการเกิดพอลิเมอร์จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ เมื่อเปรียบเทียบกับกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ กลไกนี้ จะมีการกระจายตัวที่กว้างกว่า และมีขนาดอนุภาคพอลิเมอร์อยู่ในช่วง 50-400 นาโนเมตร อย่างไรก็ตาม ในระดับอุตสาหกรรมจะมีการใช้กลไกนี้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์ที่เร็ว ทำให้ใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยลง ประหยัดเวลา พลังงานและค่าใช้จ่าย [32]

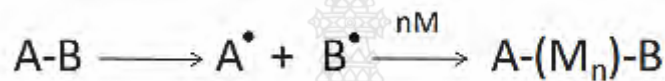


ภาพที่ 2.6 ช่วงที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน: a) การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ในช่วงเวลาต่าง ๆ และ b) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ในช่วงเวลาต่าง ๆ โดยกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ [32]

2.4 คอนโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคอลลิวินเจอร์ (Controlled/living radical polymerization; CLRP)

เทคนิคคอนโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคอลลิวินเจอร์ (Controlled/living radical polymerization; CLRP) ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ของเทคนิคแรดิคอลลิวินเจอร์แบบดั้งเดิม (Conventional radical polymerization; CRP) Otsu และคณะ ได้มีการเผยแพร่ผลงานในปี ค.ศ. 1982 เกี่ยวกับการพัฒนางานวิจัยด้านเทคนิค CLRP โดยในงานวิจัยได้มีการใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นทั้งตัวริเริ่มปฏิกิริยา สารโยกย้ายสายโซ่ (Chain transfer agent) และสารสิ้นสุดแรดิคอลลิวินเจอร์ (Primary radical termination) หรือมีการเรียกสั้น ๆ ได้ว่า Iniferter โดยจะมาจากคำว่า Initiator transfer-termination ซึ่งสามารถเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ให้มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบและโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่ซับซ้อนได้ Iniferter มีกลไกการทำงานแสดงดังภาพที่ 2.7 โดยตัวริเริ่มปฏิกิริยา A-B เกิดการแตกตัวกลายเป็นแรดิคอลลิวินเจอร์ A[•] และ B[•] ซึ่งแรดิคอลลิวินเจอร์ A[•] จะมีความว่องไวต่อการ

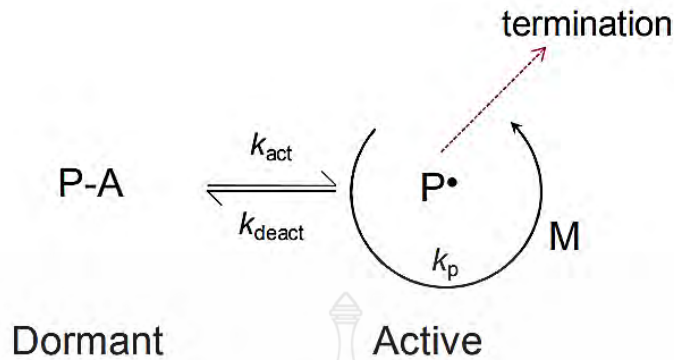
เกิดปฏิกิริยา ทำให้สามารถต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ M ในขณะที่แรดิคอล B[•] ไม่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา จึงทำให้กลับมากับกับแรดิคอล A[•] หรือสายโซ่พอลิเมอร์ของ A จึงเกิดเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีหมู่ A และ B ปิดอยู่ที่ปลายสายโซ่ทั้งสองข้าง โดยสายโซ่นี้จะสามารถเกิดการแตกตัวได้อีกครั้ง ทำให้มีการต่อสายโซ่เพิ่มขึ้น ในขณะเดียวกันก็ถูกจับด้วย B อีก เป็นวัฏจักรจนมอนอเมอร์ถูกใช้หมดจึงจะสิ้นสุดการเกิดปฏิกิริยา โดยตัวอย่างของสาร Iniferter เช่น เบนซิล เอ็น, เอ็น-ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (Benzyl N, N diethyldithiocarbamate) และ 2-ฟีนิล เอ็น, เอ็น-ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (2-Phenyl N, N-diethyldithiocarbamate) เป็นต้น [33]



ภาพที่ 2.7 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้ Iniferter เมื่อ A-B คือ Iniferter A[•] และ B[•] คือ แรดิคอล และ M คือ มอนอเมอร์ [33]

เทคนิค CLRP ที่นิยมใช้ในปัจจุบันมีอยู่ 3 เทคนิค [33] คือ รีเวอร์สซิเบิล แอดดิชัน-แฟรกเมนเทชัน เชน ทรานสเฟอร์ (Reversible addition-fragmentation chain transfer; RAFT) ไนโตรอกไซด์มีเดียต แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (Nitroxide-mediated radical polymerization; NMP) และอะตอมทรานสเฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (Atom transfer radical polymerization; ATRP) นอกจากนี้ ยังมีเทคนิคอื่น ๆ อีก เช่น ออแกโนเทลลูเรียม-มีเดียต พอลิเมอไรเซชัน (Organotellurium-mediated polymerization; TERP) และไอโอดีนทรานสเฟอร์ พอลิเมอไรเซชัน (Iodine-transfer polymerization; ITP) เป็นต้น โดยเทคนิค CLRP จะมีหลักการพื้นฐาน คือ ในกลไกจะมีแรดิคอลที่มีความว่องไวและพร้อมที่จะเกิดการต่อสายโซ่ ซึ่งเรียกว่า “Active state” และเมื่อถูกทำให้อยู่ในรูปที่ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา จะเรียกว่า “Dormant state” โดยทั้งสองสถานะนี้จะเกิดเป็นวัฏจักรอยู่ในสภาวะสมดุลที่มีค่าคงที่สมดุลคือ k_{act} และ k_{deact} ซึ่งค่า k_p เป็นค่าคงที่สมดุลของการเกิดพอลิเมอไรเซชันและจะเกิดไปจนกว่ามอนอเมอร์หมด

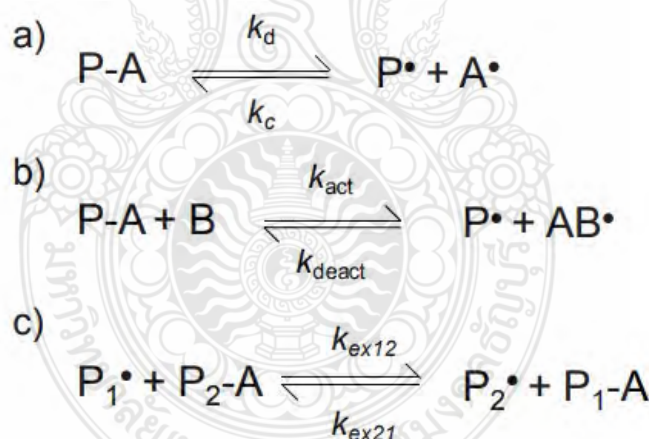
ภาพที่ 2.8 แสดงกลไกทั่วไปของ CLRP



ภาพที่ 2.8 กลไกทั่วไปของ CLRP [33]

เทคนิค CLRP ประกอบด้วย 2 ส่วนที่สำคัญ ได้แก่ Control ซึ่งหมายถึง มวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Number average molecular weight; M_n) ของพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงและมีการลดลงของการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (M_w/M_n) ตามการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (Percent conversion) ส่วนที่ 2 คือ Livingness ซึ่งหมายถึง สัดส่วนของสายโซ่พอลิเมอร์ที่สามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์เพิ่มได้อีก ถ้าหากในระบบมีมอนอเมอร์ต่อสารทั้งหมดในสัดส่วนที่สูง แสดงว่าพอลิเมอร์ที่ไดยังมีชีวิตพร้อมที่จะต่อสายโซ่ได้อีก เมื่อ Control และ Livingness ของเทคนิค CLRP ดีกว่าการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม หากพิจารณาในภาพที่ 2.8 จะเห็นว่าเทคนิค CLRP ทำให้ความเข้มข้นหรือปริมาณของ $P\bullet$ ลดลง แต่ในความเป็นจริงปัจจัยดังกล่าวนี้มีผลน้อยมาก เนื่องจากมีงานวิจัยบางเรื่องได้ศึกษาอัตราการเกิดพอลิเมอร์เชชันของเทคนิค CLRP เทียบกับการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม พบว่ามีค่าไม่แตกต่างกัน ดังนั้น ปริมาณของ $P\bullet$ ของทั้งสองระบบจึงไม่แตกต่างกัน เนื่องจาก R_p แปรผันตรงตาม $P\bullet$ ($R_p = k_p[P\bullet][M]$) ซึ่งจะมีปัจจัยที่สำคัญกว่า นั่นคือ เทคนิค CLRP มีจำนวนสายโซ่พอลิเมอร์ที่ Active มากกว่าแบบดั้งเดิมมาก ส่งผลให้อัตราส่วนระหว่างอัตราการสิ้นสุดต่อสายโซ่พอลิเมอร์มีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับแบบดั้งเดิม ดังนั้น การที่มีจำนวนสายโซ่มากจะพิจารณาจากอายุการเกิดสายโซ่พอลิเมอร์ในระบบ CLRP เพราะชีวิตของแต่ละสายโซ่ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบดั้งเดิมจะมีประมาณ 1 วินาที หมายถึง สายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดการสิ้นสุดร้อยเปอร์เซ็นต์ภายในเวลา 1 วินาที หากลดเวลาลงเหลือ 0.1 วินาทีในการเกิด

หนึ่งวัฏจักรของ CLRP หมายความว่ามีการเกิดการสิ้นสุดเพียงแค่ 10 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น จากหลักการนี้ การเกิดการสิ้นสุดของสายโซ่พอลิเมอร์ถือว่าเกิดน้อยมากหรือไม่เกิดเลย ถ้าหากเทคนิค CLRP มีวัฏจักรอยู่ที่ 0.0001-0.01 วินาที แสดงว่าทุกสายโซ่พอลิเมอร์ยังมีชีวิตอยู่ โดยทั่วไป ความเร็วของวัฏจักรจะมีผลต่อ Livingness น้อยกว่า Control (M_w/M_n) การทำให้ได้ค่า M_w/M_n ที่ต่ำ วัฏจักรของ CLRP จะต้องมีความเร็วเพียงพอ (ค่า $k_{act} \ll k_{deact}$ มาก) ในทางกลับกัน หากวัฏจักรมีความเร็วที่ต่ำ ส่งผลให้การกระจายตัวของมวลโมเลกุลไม่ดี ($M_w/M_n > 1.5$) ในขณะที่ Livingness ยังมีค่าที่สูง ซึ่งเทคนิค CLRP ในปัจจุบันนี้จะมีกลไกอยู่ด้วยกัน 2 แบบ คือ Persistent radical effect (PRE) และ Degenerative transfer (DT) โดยในแบบ Persistent radical effect สามารถแบ่งย่อยออกเป็น 2 แบบ คือ การแตกตัวรวมตัว (Dissociation-combination) เช่น NMP และการโยกย้ายอะตอม (Atom transfer) เช่น ATRP ส่วนกลไกแบบ Degenerative transfer เช่น เทคนิค RAFT ITP และ TERP โดยในภาพที่ 2.9 แสดงถึงกลไกของ CLRP ที่เป็นไปได้ทั้งหมด [33]

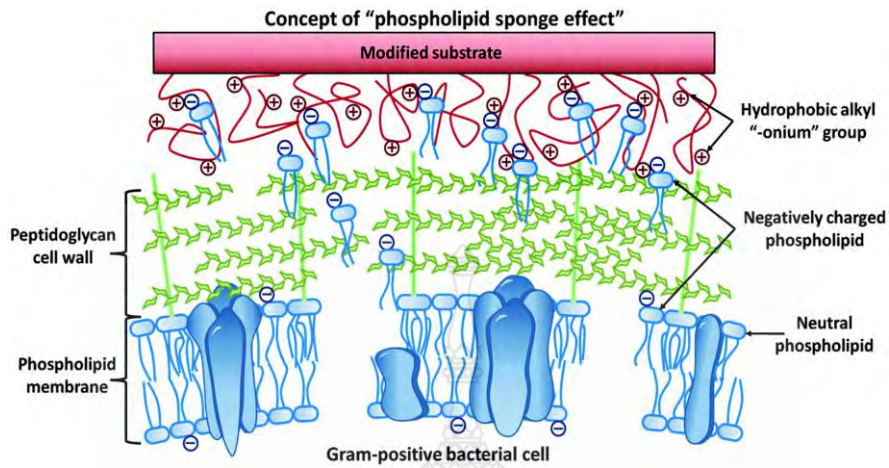


ภาพที่ 2.9 กลไกของ CLRP ในปัจจุบัน: a) Dissociation-combination b) Atom transfer และ c) Degenerative transfer [33]

2.5 การต้านเชื้อจุลชีพของอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ควอเทอร์นารี แอมโมเนียมที่ผิว

สารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียม (Quaternary ammonium; QA) จัดอยู่ในประเภทสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก (Cationic surfactant) [34, 35] เป็นเกลือเอมีนชนิดหนึ่ง ซึ่งสามารถฆ่าเชื้อจุลชีพได้ โดยถือว่าเป็นสาร Surface active agent เนื่องจากมีโครงสร้างทางเคมีที่ประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก ได้แก่ ปลายข้างหนึ่งเป็นส่วนที่จับกับน้ำ (Hydrophilic) ส่วนปลายอีกข้างเป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) [34, 36] โดยสารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียม มีกลไกการออกฤทธิ์ที่เยื่อหุ้มเซลล์แสดงดังภาพที่ 2.10 โดยประจุบวกเข้าไปรวมตัวกับหมู่ฟอสเฟตของเยื่อหุ้มเซลล์ (Membrane phospholipids) ซึ่งส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะแทรกเข้าไปยังชั้นในของเยื่อหุ้มเซลล์ ส่งผลให้เยื่อหุ้มเซลล์สูญเสียคุณสมบัติการเป็นเยื่อเลือกผ่าน (Permeability) ทำให้หน้าที่การควบคุมเข้า-ออกสูญเสียไป ในปี 1964 Armstrong และ Froelich [37] พบว่าสารฆ่าเชื้อในกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียมที่ระดับความเข้มข้น 0.025 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร สามารถทำลายเชื้อไวรัสอินฟลูเอนซาได้ และในปี 1999 Davison และคณะ [37] พบว่าสารฆ่าเชื้อในกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียมที่ระดับความเข้มข้น 0.39 % สามารถทำลายเชื้อไวรัสอินฟลูเอนซาสายพันธุ์ H7N2 ได้

ในอดีตที่ผ่านมา สารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ถูกแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ ซีไตรไมด์ (Cetrimide) และเบนซาโคเนียม คลอไรด์ (Benzakonium chloride) ที่มีประสิทธิภาพค่อนข้างต่ำและไม่ค่อยมีผลต่อเชื้อราและไวรัส โดยเบนซาโคเนียม คลอไรด์ เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า แอลคิลไดเมทิลเบนซิลแอมโมเนียม คลอไรด์ (Alkyldimethylbenzylammonium chloride; ADBAC) มีการออกฤทธิ์โดยจะเข้าไปรบกวนการทำงานของเยื่อหุ้มเซลล์ ทำให้เกิดการไหลออกของสารภายในเยื่อหุ้มเซลล์ของเชื้อจุลชีพ สารนี้ให้ผลที่ดีต่อแบคทีเรียแกรมบวกมากกว่าแกรมลบ ต่อมาสารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียม รุ่นใหม่ ๆ จะมีประสิทธิภาพการทำลายเชื้อที่กว้างกว่า โดยสามารถทำลายได้ทั้งแบคทีเรียแกรมลบ แกรมบวก เชื้อไวรัสที่มี Non-enveloped และ Enveloped อีกทั้งยังสามารถต้านเชื้อราได้ นอกจากนี้ สารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียม มีการออกฤทธิ์โดยไม่ค่อยขึ้นกับค่า pH มีอำนาจในการแทรกซึมสู่ชั้นลึกได้สูง มีความเป็นพิษต่ำและมีความกัดกร่อนน้อย [34-36]



ภาพที่ 2.10 กลไกการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของพอลิเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม [14]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สารหล่อเย็นเป็นส่วนสำคัญที่มีบทบาทต่อการทำงานของด้านเครื่องจักรที่เกี่ยวข้องกับงานโลหะ เพื่อลดแรงเสียดสี และระบายความร้อนที่เกิดขึ้นจากการตัดเจาะชิ้นงาน [38-40] เนื่องจากจะมีความร้อนสูงถึง 375-750 °C และมีความดันสูงถึง 1300 MPa [41] ซึ่งสารหล่อเย็นที่นิยมใช้ในวงการอุตสาหกรรมมีมากมายหลายชนิดแตกต่างกันออกไป และแต่ละชนิดจะขึ้นอยู่กับความต้องการ และเหมาะสมกับงานเฉพาะกลุ่มหนึ่งๆ ที่ได้รับความนิยม คือ น้ำมันหล่อเย็นแบบน้ำมันในน้ำ ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในการถ่ายเทความร้อน และลดการสึกกร่อนของชิ้นงาน โดยจะมีน้ำมันในปริมาณน้อย ๆ กระจายตัวอยู่ในน้ำในรูปของหยดขนาดระดับนาโนเมตรจนถึงไมโครเมตร รวมทั้งยังมีองค์ประกอบอื่น ๆ อีก เช่น สารลดแรงตึงผิว สารต้านการกัดกร่อน สารต้านจุลชีพ และสารลดการเกิดฟอง เป็นต้น [1] จากงานวิจัยของ Thomas Grosse และคณะ [42] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับน้ำมันหล่อเย็น โดยผู้วิจัยได้ทำการทดสอบการใช้ น้ำมันหล่อเย็นที่ผสมกับพอลิเมอร์ และน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมกับแร่ พบว่าน้ำมันหล่อเย็นที่มีการผสมกับพอลิเมอร์จะช่วยให้การตัดเจาะโลหะได้ดีขึ้น และช่วยในการชะล้างเศษของโลหะที่ผิวของชิ้นงาน เพื่อไม่ให้เกิดความเสียหายที่ชิ้นงาน

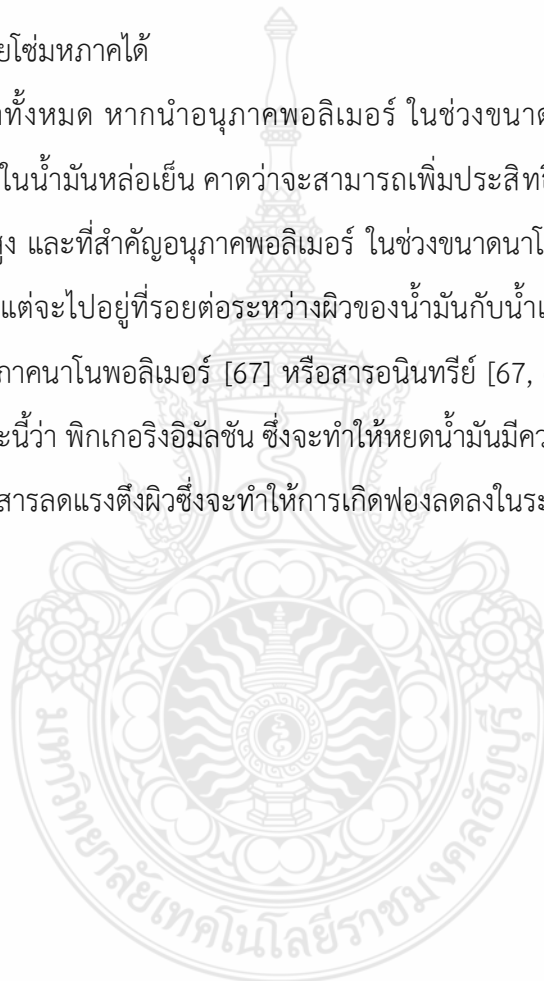
อย่างไรก็ตาม หลังจากการใช้งานแล้ว องค์ประกอบของน้ำมันหล่อเย็นอาจเปลี่ยนไป รวมทั้งในสถานะที่มีความเป็นกรดและเบสสูง ๆ สารลดแรงตึงผิวจะมีประสิทธิภาพต่ำลง หยदन้ำมันจึงมีความเสถียรลดลง เกิดการรวมตัวกัน และสุดท้ายจะแยกชั้นกับน้ำ ซึ่งในระหว่างนี้สารจูลซีฟจะเกิดขึ้นในน้ำเนื่องจากองค์ประกอบของน้ำมันหล่อเย็นเป็นอาหารที่ดีของสารกลุ่มจูลซีฟ [43-45] ทำให้แหล่งน้ำที่มีการปนเปื้อนของน้ำมันหล่อเย็นมีการเน่าเหม็น สร้างมลพิษทางน้ำเป็นอย่างมาก แม้ว่าจะมีการเติมสารต้านเชื้อจูลซีฟลงในน้ำมันหล่อเย็น แต่พบว่ายังมีประสิทธิภาพไม่ดีเท่าที่ควร อาจเนื่องมาจากสารเหล่านั้นไม่มีชีวิตจึงออกมาสัมผัสเชื้อจูลซีฟในน้ำได้น้อย

กลุ่มพอลิ-ออนเนียม (Poly “-onium”) แคทไอออน คือ แอมโมเนียม (Ammonium) และไพริดีเนียม (Pyridinium) เป็นหนึ่งในกลุ่มสารที่ต้านเชื้อจูลซีฟได้อย่างมีประสิทธิภาพ และยังใช้กันอย่างแพร่หลายโดยเฉพาะการเคลือบลงบนผิวของภาชนะหรือวัสดุต่าง ๆ [14, 46-48] โดยมีรายงานถึงประสิทธิภาพของพอลิเมอร์กลุ่มนี้ในการยับยั้งเชื้อจูลซีฟต่าง ๆ เช่น แบคทีเรียแกรมบวก แกรมลบ เชื้อรา และไวรัสบางชนิด [19, 49, 50] ซึ่งจะออกฤทธิ์เมื่อสัมผัสกับเชื้อจูลซีฟทันที [51] โดยใช้ประจุบวกเข้าไปจับกับประจุลบของจูลซีฟ โดยการแทนที่แคทไอออน เช่น Mg^{2+} หรือ Ca^{2+} [16] และไม่ต้องปลดปล่อยสารออกมาเพื่อยับยั้งเชื้อดัดการใช้สารไตรโคเซน (Tricosan) [52] คลอรีน [53] และ ซิลเวอร์ไอออน [54] ซึ่งกำลังเป็นปัญหาการตกค้างในสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ พอลิเมอร์กลุ่มนี้สามารถโคพอลิเมอร์กับสารอื่น ๆ เพื่อให้มีประสิทธิภาพที่เหมาะสม เช่น ด้านการต้านเชื้อ โดยพบว่าสายโซ่อัลคิล 12 หน่วย ที่ต่อกับสายโซ่ของพอลิเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม มีประสิทธิภาพต่อการยับยั้งเชื้อจูลซีฟดีที่สุด [19, 20] จากการศึกษาของ Ravikumar และคณะ [55] เกี่ยวกับการต้านเชื้อจูลซีฟ โดยมีความต้องการที่จะทำการต้านเชื้อที่ผิวของวัสดุแทนการชะล้างลงสู่สิ่งแวดล้อม วัสดุดังกล่าวควรสังเคราะห์ได้ง่าย นำไปใช้กับพื้นผิวได้ง่ายและแสดงระดับที่เหมาะสมของการต้านจูลซีฟ ในการเตรียมสารประกอบพอลิควอเทอร์นารี แอมโมเนียมสามารถสังเคราะห์ผ่านกลไกแบบ atom transfer radical polymerization (ATRP) ซึ่งพบว่าพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อ *Aspergillus niger* ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ในการเพิ่มประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของน้ำมันหล่อเย็น อาจสามารถทำได้โดยใช้อนุภาคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรที่มีพื้นที่ผิวสูงเข้ามาช่วย โดยการใช้อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ของสารกลุ่มควอเตอร์นารี แอมโมเนียมมาผสมลงในน้ำมันหล่อเย็น ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน [56] ผ่านกลไกอนุมูลิสรแบบดั้งเดิม อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกลไกอนุมูลิสรแบบดั้งเดิมยังมีข้อเสีย คือ ไม่สามารถเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ (Block copolymer) ได้ และพอลิเมอร์ที่ได้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight distribution) ที่กว้างทำให้การควบคุมปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์เป็นไปได้ยาก [57, 58] และอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จะมีสมบัติที่ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งอาจส่งผลต่อประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลินทรีย์ได้ ดังนั้น กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคอลลิวิเมโรเซชัน (Controlled/living radical polymerizations; CLRPs) [57, 59] จึงเป็นเทคนิคที่เหมาะสมเพื่อแก้ไขข้อด้อยดังกล่าว การสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกลไก CLRPs สามารถเตรียมพอลิเมอร์ให้มีโครงสร้างที่แน่นอน (Well-defined structure) และหลากหลายตามความต้องการ นอกจากนี้ ยังสามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ให้แคบได้ซึ่งทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีสมบัติที่สม่ำเสมอ [60, 61] ในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมา เทคนิค CLRP [62, 63] มีความสำคัญอย่างมากในงานวิจัย โดยมีนักวิจัยจำนวนมากนำไปประยุกต์ใช้กับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยวิธีต่าง ๆ เช่น การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบซีดีอิมัลชันแบบแขวนลอย แบบมินิอิมัลชัน และแบบอิมัลชัน ซึ่งกลไกในการสังเคราะห์จะมีหลายกลไกด้วยกัน เช่น ITP RAFT TERP ATRP และ NMP เป็นต้น โดยกลไกที่ได้รับความนิยมคือ ITP เนื่องจากเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และสามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ [64] เทคนิคไอโอดีน ทรานสเฟอร์พอลิเมโรเซชัน (Iodine transfer polymerization; ITP) [65] เป็นหนึ่งในเทคนิค CLRPs ที่น่าสนใจ เนื่องจากไม่ใช้อุณหภูมิสูง และไม่ใช้โลหะหนักเป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล แต่จะใช้สารประกอบพวกไอโอดัด เช่น ไอโอดิฟอร์ม (Iodoform) แทนโลหะหนัก ซึ่งสารเหล่านี้เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และมีราคาถูก โดยในงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ของพอลิ(เมทาคริลิก แอซิด)-บล็อก-พอลิสไตรีน [24] โดยอาศัยการประกอบตัวเอง [23] โดยเริ่มต้นจะสังเคราะห์สารโยกย้ายสายโซ่หรือสารตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลที่สามารถละลายในน้ำได้ คือ พอลิ(เมทาคริลิก แอซิด)-ไอโอดัด เมื่อ

นำไปอยู่ในระบบอิมัลชัน และมอนอเมอร์ซึ่งมีความไม่มีขั้วสูงจะค่อย ๆ ต่อสายโซ่ลงไปในสายโซ่ของสาร โยกร้ายสายโซ่มหภาค (Macro chain transfer agent) จนสุดท้ายสายโซ่โคพอลิเมอร์ไม่สามารถละลายใน น้ำได้ จะทำการประกอบตัวเองโดยหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าภายในและส่วนที่มีขั้วออกด้านนอกเกิดเป็นอนุภาคนาโนขึ้น จากข้อมูลดังกล่าวน่าจะสามารถนำมาเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ ในช่วงขนาดนาโนเมตร ของควอเทอร์นารี แอมโมเนียมได้ เนื่องจากพอลิเมอร์ของควอเทอร์นารี แอมโมเนียม มีประจุบวกสามารถที่จะเตรียมเป็นสารโยกร้ายสายโซ่มหภาคได้

จากที่กล่าวมาทั้งหมด หากนำอนุภาคพอลิเมอร์ ในช่วงขนาดนาโนเมตร ที่มีควอเทอร์นารี แอมโมเนียมที่ผิว มาผสมในน้ำมันหล่อเย็น คาดว่าจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลชีพได้ดีขึ้น เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง และที่สำคัญอนุภาคพอลิเมอร์ ในช่วงขนาดนาโนเมตร เหล่านี้จะไม่ละลายหรือกระจายตัวในหยदन้ำมัน แต่จะไปอยู่ที่รอยต่อระหว่างผิวของน้ำมันกับน้ำเพื่อทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของหยदन้ำมัน การใช้อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ [67] หรือสารอนินทรีย์ [67, 68] ป้องกันการรวมตัวของหยदन้ำมันเรียกอิมัลชันลักษณะนี้ว่า พิกเกอร์อิมัลชัน ซึ่งจะทำให้หยदन้ำมันมีความเสถียรมากขึ้น นอกจากนี้ ยังสามารถลดปริมาณการใช้สารลดแรงตึงผิวซึ่งจะทำให้การเกิดฟองลดลงในระหว่างการใช้งานด้วย



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิล เมทาคริเลต (2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate; DMAEMA)	Analytical Reagent	Sigma-Aldrich
2. 1-โบรโมโดเดเคน (1-bromododecane; BDC)	Analytical Reagent	Sigma-Aldrich
3. [2-(เมทาคริLOYLOXY)เอทิล]ไตรเมทิล- แอมโมเนียม คลอไรด์ ([2-(Methacryloyloxy) ethyl] trimethyl - ammonium chloride; MTMA)	Analytical Reagent	Sigma-Aldrich
4. เมทิล เมทาคริเลต (Methyl Methacrylate; MMA)	Analytical Reagent	Sigma-Aldrich
5. อะซิโตไนไตรล์ (Acetonitrile; C ₂ H ₃ N)	Analytical Reagent	RCI Labscan
6. คลอโรฟอร์ม (Chloroform; CHCl ₃)	Analytical Reagent	RCI Labscan
7. ไดเอทิล อีเทอร์ (Diethyl ether; (C ₂ H ₅) ₂ O)	Analytical Reagent	RCI Labscan
8. ไอโอดอฟอร์ม (Iodoform; CHI ₃)	Analytical Reagent	Sigma-Aldrich
9. เอทานอล (Ethanol; CH ₃ CH ₂ OH)	Analytical Reagent	RCI Labscan
10. เบนโซอิล เปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO)	Analytical Reagent	Merck

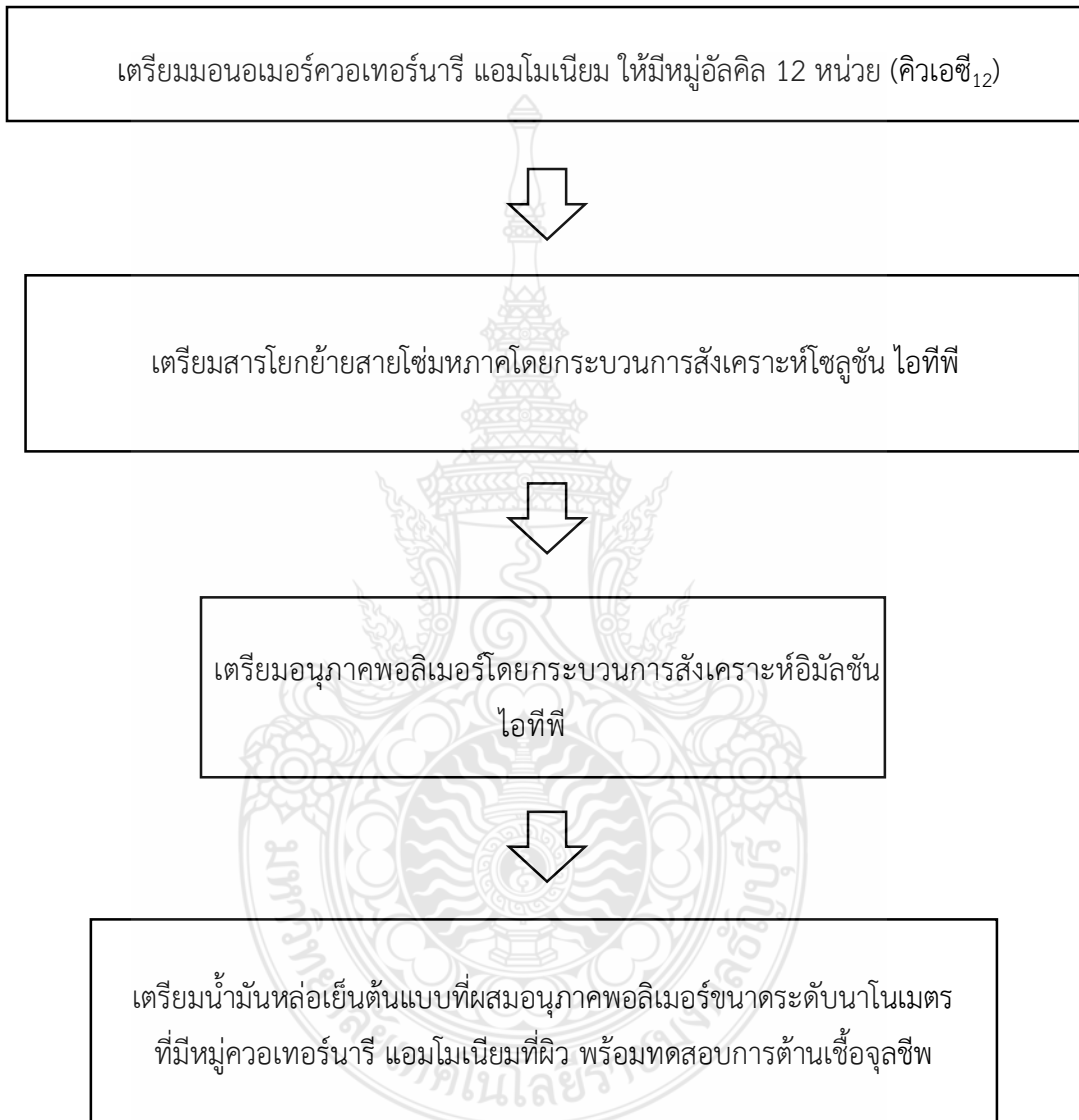
สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
11. 2, 2'-อะโซบิส (ไอโซบิวทิว อะมิดีน] ไดไฮโดร คลอไรด์ (2,2'-azobis(isobutyl amidine) dihydrochloride; AIBA)	Analytical Reagent	Wako
12. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl)	Analytical Reagent	RCI Labscan
13. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide; NaOH)	Analytical Reagent	UNIVAR
14. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium Chloride; NaCl)	Analytical Reagent	UNIVAR
15. ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone)	Purity 99%	Sigma-Aldrich
16. สไตรีน (Styrene; S)	Purity 99%	Sigma-Aldrich
17. เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran; THF)	Analytical Reagent	RCI Labscan
18. ไอโอดิโนไตรเตตระโซเลียม คลอไรด์ (Iodonitrotetrazolium chloride; INT)	Analytical Reagent	Aldrich Chemistry
19. เมทานอล (Methanol; CH ₃ OH)	Analytical Reagent	Loba Chemie
20. ดิวเทอเรียม ออกไซด์ (Deuterium oxide: D ₂ O)	Purity 99.9%	Cambridge Isotope Laboratories
21. ดิวเทอเรียม คลอโรฟอร์ม (Deuterated Chloroform; CDCl ₃)	Purity 99.8%	Cambridge Isotope Laboratories

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบใช้ความร้อน (Hot plate stirrer)	C-MAG HS7	IKA
2. กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical Microscope; OM)	SK-100EB & SK-100ET	Seek
3. เครื่องฟูเรียร์ ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FTIR)	NEXUS 470	Nexas
4. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; NMR)	JNM-ECZR	JEOL
5. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance)	SI-234	DENVER INSTRUMENT
6. โฮโมจีไนเซอร์ (Homogenizer)	T 25 digital ULTRA-TURR	IKA
7. เครื่องวัดการกระเจิงแสง (Dynamic light scattering; DLS)	DelsaTM Nano C	Beckman Coulter
8. เครื่องผสมสาร (Vortex mixer)	VORTEX GENIE 2	Scientific Industries
9. ตู้อบสุญญากาศ (Vacuum oven)	DZF-6051	DZF
10. เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)	Spinette centrifuge	IEC
11. เครื่องวัด pH (pH meter)	4831	Consorr
12. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)	JEM1200	JEOL
13. ตู้อบลมร้อน (Hot air oven)	UNB 400	Memmert
14. ตู้บ่มเชื้อ (Incubator)	Memmert IF30	Memmert

3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ มีขั้นตอนในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนพอลิเมอร์และขั้นตอนในการเตรียมน้ำมันหล่อเย็นทั้งหมด 4 ขั้นตอน ดังนี้

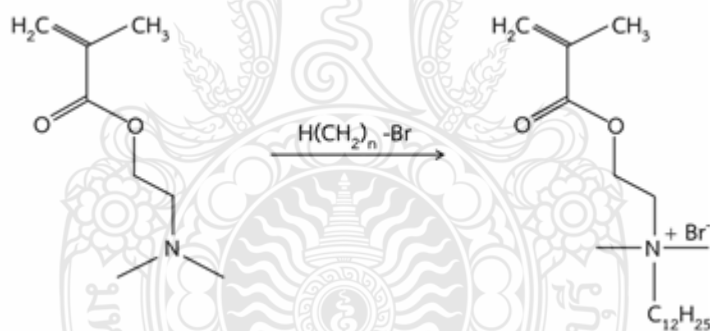


3.3 การทดลอง

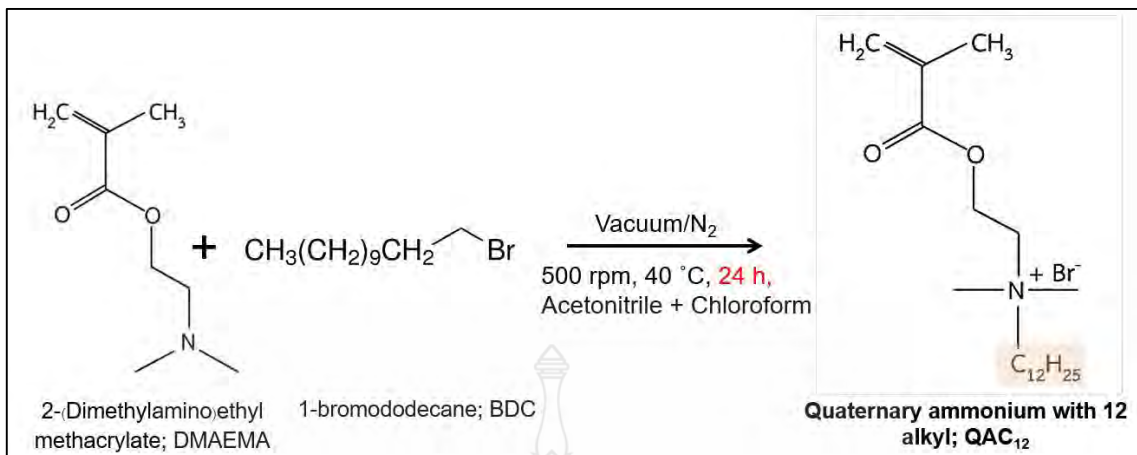
3.3.1 เตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (ควิวเอซี₁₂)

ทำการปรับแต่งมอนอเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียมให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย โดยใช้ 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิล เมทาคริเลต (2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate; DMAEMA) เป็นมอนอเมอร์เริ่มต้น

ผสม 1-โบรมโอดเดเคน (1-bromododecane; BDC) กับ DMAEMA ในอัตราส่วน โมล 1:1 ใส่ลงในขวดกั่นกลม แล้วเติมอะซิโตนไนไตรล์/คลอโรฟอร์ม (2:1 โดยปริมาตร) โดยความเข้มข้นของมอนอเมอร์ประมาณ 25 w/v% (ส่วนผสมแสดงดังตารางที่ 3.1) ปิดด้วยจุกยางซิลิโคน แล้วทำให้เป็นสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลักกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ (รอบสุดท้ายภายใต้ไนโตรเจน) จากนั้นแช่ขวด ลงในอ่างน้ำมันซิลิโคน ทำการสังเคราะห์ที่ 40 องศาเซลเซียส อัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยการตกตะกอนในไดเอทิลอีเทอร์ สุดท้าย จะได้ตะกอนของควิวเอซี₁₂ ก่อนนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR และ NMR โดยกลไกและขั้นตอนการเตรียมควิวเอซี₁₂ แสดงดังภาพที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ



ภาพที่ 3.1 กลไกการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (ควิวเอซี₁₂)



ภาพที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (คิวเอซี₁₂)

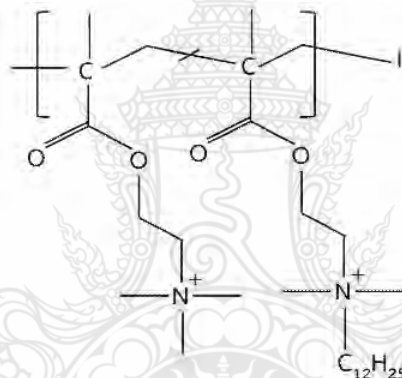
ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมในการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (คิวเอซี₁₂)

สารเคมี	ปริมาณ (กรัม (มิลลิโมล))
BDC	4.99 (20.00)
DMAEMA	3.14 (20.00)
Acetonitrile (ml)	16.20
Chloroform (ml)	8.20

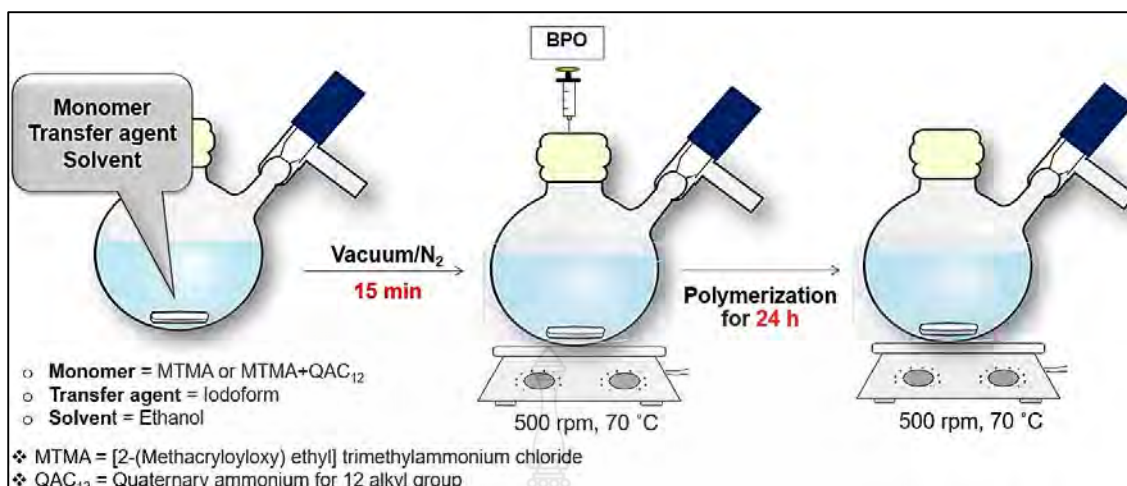
3.3.2 เตรียมสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค โดยกระบวนการสังเคราะห์โซลูชัน ไอโอดี ทรานสเฟอร์ (โซลูชัน ไอทีพี)

ละลาย [2-(เมทาคริลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์ ([2-(Methacryloyloxy) ethyl] trimethyl-ammonium chloride; MTMA) มอนอเมอร์คิวเอซี₁₂ และไอโอดีฟอร์ม ให้เป็นเนื้อเดียวกันในเอทานอล เทใส่ในขวดก้นกลมพร้อมกับปิดด้วยจุกยางซิลิโคน และทำให้เป็นสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลักกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ จากนั้น แช่ขวดลงในอ่างน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิที่เหมาะสมด้วยอัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที ทำการฉีดสารละลายเบนโซอิล เปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO) (ละลายด้วยเอทานอล) ซึ่งเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาลงไป ทำการสังเคราะห์ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (ส่วนผสมแสดง

ดังตารางที่ 3.2) ในระหว่างการสังเคราะห์จะทำการชักสารตัวอย่างมาตรวจวิเคราะห์ % Conversion ที่เวลา 4 8 และ 24 ชั่วโมง สารโพลิเมอร์สายโซ่มหภาคที่ได้คือ พอลิ([2-(เมทาคริลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์-ควอเทอร์นารี แอมโมเนียมที่มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย)-ไอโอดด์ (poly([2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethyl-ammonium chloride-quaternary ammonium with 12 alkyl)-iodide; P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I) (โครงสร้างแสดงดังภาพที่ 3.3) และพอลิ([2-(เมทาคริลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์)-ไอโอดด์ (poly([2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethyl-ammonium chloride)-iodide; P(MTMA)₁₂-I) จากนั้นทำสารให้บริสุทธิ์โดยการตกตะกอนในเมทานอล ซึ่งขั้นตอนจะทำการเตรียม P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I และ P(MTMA)₁₂-I แสดงดังภาพที่ 3.4 ซึ่ง P(MTMA)₁₂-I จะทำเหมือนกับขั้นตอนของ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I แต่ไม่มีการเติมมอนอเมอร์คิวเอซี₁₂



ภาพที่ 3.3 โครงสร้าง P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I ที่เตรียมได้จากการสังเคราะห์ด้วยกลไกไอทีพี



ภาพที่ 3.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์ P(MTMA)₁₂-I และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์โซลูชัน ไอทีพี

ตารางที่ 3.2 ส่วนผสมในการเตรียม P(MTMA)₁₂-I และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์โซลูชัน ไอทีพี

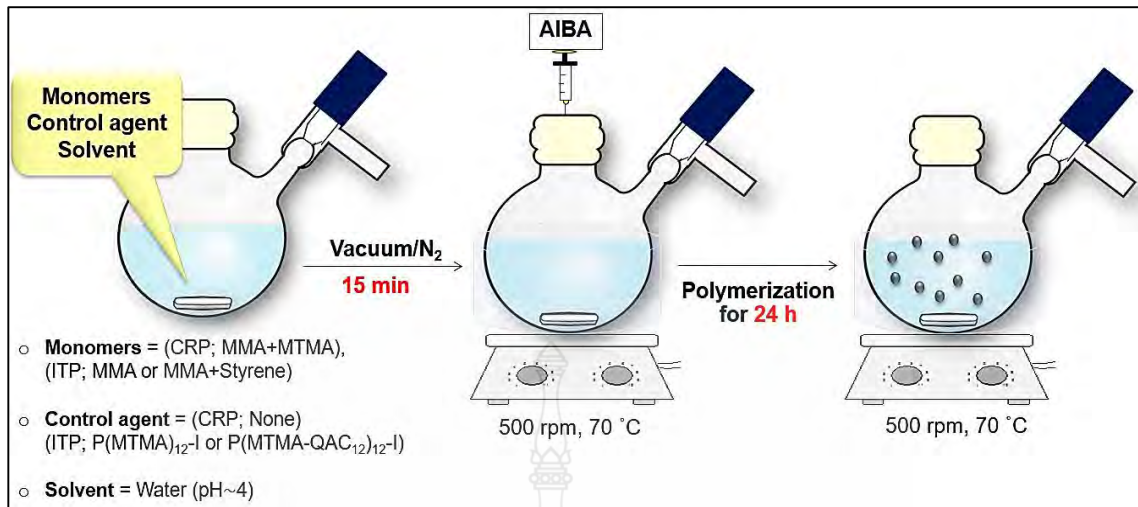
สารเคมี	ปริมาณ (กรัม (มิลลิโมล))	
	P(MTMA) ₁₂ -I	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -I
MTMA	4.54 (17.50)	2.27 (8.75)
QAC ₁₂	-	2.85 (8.75)
CHI ₃	0.70 (1.75)	0.70 (1.75)
BPO	0.03 (0.13)	0.03 (0.13)
Ethanol	40.17	36.84

3.3.3 เตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ ที่มีหมู่ควอเตอร์นารี แอมโมเนียมที่ผิว โดยกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ไอทีพี

ในขั้นตอนนี้ จะทำการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่ขนาดระดับนาโนเมตร โดยใช้ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I และหรือ P(MTMA)₁₂-I ที่เตรียมได้ในขั้น 3.3.2 เป็นสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.3.3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์

เติมน้ำปราศจากไอออนที่มีพีเอช 4 (ปรับด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก) ลงในขวดก้นกลมพร้อมปิดด้วยจุกยางซิลิโคน ก่อนทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ จากนั้น ฉีดสารละลาย P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I ลงไปในขวดก้นกลมที่มีน้ำอยู่พร้อมก้นฉีดยาเมทิลเมทาคริเลต (Methyl Methacrylate; MMA) และหรือสไตรีน (Styrene; S) ลงไป เขย่าเพื่อให้สารผสมทั้งหมดเข้ากัน แช่ลงในอ่างน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที จะเริ่มสังเคราะห์โดยทำการฉีดสารละลาย 2, 2'-อะโซบิส (ไอโซบิวทิว อะมิดีน] ไดไฮโดร คลอไรด์ (2, 2'-azobis(isobutyl amidine) dihydrochloride; AIBA) (ละลายด้วยน้ำ pH 4) ซึ่งเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อไป ขั้นตอนการสังเคราะห์ดังภาพที่ 3.5 และส่วนผสมแสดงดังตารางที่ 3.3 ซึ่งจะทำการซังสารตัวอย่างที่เวลาต่าง ๆ เพื่อตรวจวัด % Conversion นำอนุภาคพอลิเมอร์ไปทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยการนำไปเหวี่ยงด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำไปหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค NMR วัดขนาดของอนุภาคและการกระจายตัว และวัดค่าความเป็นประจุที่ผิว (Zeta potential) โดยใช้เทคนิค DLS ดูรูปร่างของอนุภาคด้วยเทคนิค กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)



ภาพที่ 3.5 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ ที่มีหมู่ควอเตอร์นารี แอมโมเนียมที่ผิว โดยการสังเคราะห์อิมัลชัน ไอทีพี

นอกจากนี้ จะทำการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน คอนเวนชันนอล แรดิคอล (อิมัลชัน ซีอาร์ที) เพื่อเปรียบเทียบสมบัติกับอนุภาคที่ได้จากอิมัลชัน ไอทีพี โดยมีขั้นตอนการทดลองเช่นเดียวกัน แต่แตกต่างกันโดยจะทำการเติม MTMA ลงไปแทนสารโยกย้ายสายโซ่

ตารางที่ 3.3 ส่วนผสมในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ไอทีพี และอิมัลชัน ซีอาร์พี

สารเคมี	ปริมาณ (กรัม (มิลลิโมล))			
	P(MMA-MTMA) ₇₂₄ ^a	P(MTMA) ₁₂ -b-PMMA ₄₇₀ ^b	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b-PMMA ₄₁₇ ^b	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b-P(MMA-S) ₄₆₂ ^b
MMA	5.01 (50.00)	10.01 (100.00)	10.01 (100.00)	5.01 (50.00)
MTMA	1.44 (5.55)	-	-	-
Styrene	-	-	-	5.21 (50.00)
P(MTMA) ₁₂ -I	-	0.44 (0.25)	-	-
P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -I	-	-	1.23 (0.25)	1.04 (0.25)
AIBA	0.03 (0.13)	0.07 (0.25)	0.07 (0.25)	0.07 (0.25)
น้ำ pH 4	55.39	85.85	76.70	78.51

^a อิมัลชัน ซีอาร์พี

^b อิมัลชัน ไอทีพี

3.3.4 เตรียมน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบ โดยใช้อนุภาคพอลิเมอร์ที่ขนาดระดับนาโนเมตรเป็นสารลดแรงตึงผิว พร้อมทดสอบการต้านเชื้อจุลินทรีย์

นำอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 3.3.3 มาผสมกับน้ำมันหล่อเย็นที่อัตราส่วนต่าง ๆ ประกอบด้วย 1:0.1 1:0.2 1:0.5 1:1 1:2 1:5 และ 1:10 จากนั้นทำให้เป็นอิมัลชันด้วยเครื่องไฮโมจีโนเซอร์ที่ 5,000 rpm เป็นเวลา 5 นาที เปรียบเทียบกับน้ำมันหล่อเย็นเกรดทางการค้า ในกรณีของน้ำมันหล่อเย็นเกรดทางการค้าจะผสมกับน้ำที่อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อน้ำมัน เป็น 9:1

3.3.5 การศึกษาลักษณะเฉพาะและทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ อนุภาคพอลิเมอร์ และน้ำมันหล่อเย็น

3.3.5.1 การหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ (% Conversion)

ในการหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ของการสังเคราะห์สารโพลิเมอร์สายโซ่ยาวและอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ได้โดยทำการชั่งสารละลายและอิมัลชันของพอลิเมอร์ลงในถ้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ นำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เพื่อระเหยน้ำหรือ

ตัวทำละลาย จนน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่เหลืออยู่คงที่ บันทึกน้ำหนักพอลิเมอร์ที่เหลืออยู่หลังการอบ แล้วนำมาคำนวณโดยใช้สมการ 3.1

$$\% \text{ Conversion} = \frac{W_p \times 100}{W_S \text{ or } W_E \times [M]} \quad \dots 3.1$$

เมื่อ W_p คือ น้ำหนัก (g) ของพอลิเมอร์หลังจากการอบ
 W_S คือ น้ำหนัก (g) (ของสารละลายหลังจากการสังเคราะห์) ที่ชั่งก่อนอบ
 W_E คือ น้ำหนัก (g) (ของอิมัลชันหลังจากการสังเคราะห์) ที่ชั่งก่อนอบ
 $[M]$ คือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ (%wt) ก่อนการสังเคราะห์

3.3.5.2 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีและน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์

1) เทคนิคฟลูเรียร์ ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR)

นำสารตัวอย่างมาอบให้เป็นผงแห้ง แล้วนำไปอัดเป็นชั้นทดสอบ จากนั้นนำมาหาแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ในช่วงความยาวคลื่น $400\text{-}4,000 \text{ cm}^{-1}$

2) เทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโคปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; NMR)

นำตัวอย่างมาละลายในดีวเทอเรียม ออกไซด์ หรือดีวเทอเรียม คลอโรฟอร์ม ให้ตัวอย่างมีความเข้มข้นประมาณ 0.1 โมลาร์ นำไปบรรจุในหลอดแก้วขนาด 17.5 ซม. X 5 มม. ที่มีจุกพลาสติกปิดไว้อย่างหนาแน่น โดยที่ระดับความสูงของตัวอย่างในหลอดประมาณ 4 ซม. และใช้เตตระเมทิลไซเลน เป็นสารมาตรฐานภายใน

นอกจากนี้ จะทำการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล จากกราฟสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ (ที่เวลาต่าง ๆ) ของอนุภาคพอลิเมอร์ โดยจะคำนวณหาค่าองศาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (Degree of polymerization; DP) จากความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้พีคและจำนวนโปรตอนของส่วนที่ทราบ DP และไม่ทราบ DP การคำนวณแสดงดังสมการที่ 3.2 และ 3.3

$$DP_x = \frac{I_x \times DP_y \times N_{H,y}}{I_y \times N_{H,x}} \quad \dots 3.2$$

$$M_n = (DP_x \times M_0) + M_c \quad \dots 3.3$$

$$M_{n,th} = MW_{macro-CTA} + \left(\frac{[M]_0 \cdot MW_M \cdot \alpha}{[macro-CTA]_0 \cdot 100} \right) \quad \dots 3.4$$

โดยที่ I_x และ $N_{H,x}$ คือ พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโปรตอน ตามลำดับ ของ x (ไม่ทราบ DP); I_y และ $N_{H,y}$ คือ พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโปรตอน ตามลำดับ ของ y (ทราบ DP) DP_x และ DP_y คือ ความยาวสายโซ่ของ x และ y ตามลำดับ M_0 คือ น้ำหนักโมเลกุลของ 1 สายโซ่ และ M_c คือ น้ำหนักโมเลกุลรวมของสารที่ทราบ DP

3.3.5.3 การวัดขนาดอนุภาคและค่าความเป็นประจุที่ผิว

วัดขนาดของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและขนาดของอนุภาคเฉลี่ยโดยปริมาตร (Number- (d_n) and volume- (d_v) average diameter) โดยการนำเอาอิมัลชันของอนุภาคพอลิเมอร์ 2-3 หยด กระจายตัวในโซเดียมคลอไรด์และน้ำ (pH ~ 4) ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ใส่ลงในเซลล์วัดตัวอย่าง $\frac{3}{4}$ ส่วน แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง (Dynamic light scattering; DLS) โดยทำการวัดที่มุม 165° และวัดที่อุณหภูมิห้อง ส่วนค่าความเป็นประจุที่ผิวถูกวัดด้วยเทคนิค Zeta potential

3.3.5.4 การศึกษาสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์

ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ถูกศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM) โดยนำอิมัลชันของอนุภาคพอลิเมอร์หยดลงบนแผ่นกระจกใสขนาด 1 เซนติเมตร x 1 เซนติเมตร ชั้ด้วยกระดาษกรองเพื่อไม่ให้อิมัลชันหนาเกินไป แล้วนำไปอบในตู้อบสุญญากาศ นำแผ่นกระจกใสวางบนแผ่นคาร์บอนเทปที่ติดอยู่บนแท่นวางตัวอย่าง (Stub) จากนั้นเคลือบด้วยทองคำ ก่อนนำไปตรวจสอบด้วยกำลังขยายที่เหมาะสม

สัณฐานวิทยาภายในของอนุภาคพอลิเมอร์จะตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM) โดยการนำตัวอย่างอิมัลชันมาเจือจางประมาณ 50 ppm จากนั้นหยดลงบนกริดทองแดงที่เคลือบด้วยคาร์บอน ทำให้แห้งด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิห้อง ก่อนนำไปวิเคราะห์

3.3.5.5 การศึกษาการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์

เชื้อที่ใช้ในการทดสอบการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของอนุภาคพอลิเมอร์ มี 2 ชนิด ได้แก่ *สแตปฟีโลคอคคัส ออเรียส* (*Staphylococcus aureus*; *S.aureus*) และ *เอสเชอริเชีย โคลิ* (*Escherichia coli*; *E.coli*) โดยเริ่มจากวิธีการทดสอบหาความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อได้ (Minimum bactericidal concentration; MBC) หนึ่งตัวอย่างสารจะแบ่งออกเป็น 5 ความเข้มข้น นั่นคือ 5 หลุม โดยจะทำความเข้มข้นละ 3 ซ้ำ ทั้งหมด 3 หลุม และทำหลุมควบคุม (Control) 3 ซ้ำ เริ่มจากใส่สารอิมัลชันที่ความเข้มข้น 4 0.4 0.04 0.004 และ 0.0004 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หลุมละ 100 ไมโครลิตร ปิดเตาอาหารพร้อมเชื้อที่เขย่าไว้หลุมละ 100 ไมโครลิตร บ่มไว้ 16 ชั่วโมง ที่ตู้บ่ม 37 องศาเซลเซียส จากนั้นเติม สารไอโอดิโนโตรเตตระโซลียม คลอไรด์ (Iodonitrotetrazolium chloride; INT) ที่ความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร หลุมละ 40 ไมโครลิตร ใส่ที่หลุมที่เติมสารอิมัลชันไป โดยหลุม control จะทำการเติมน้ำกับเชื้อและสาร INT เอาไปบ่ม 30 นาที หลังจากนั้นทำการอ่านผลการทดลอง ถ้าหลุมไหนเป็นสีแดง แสดงว่าไม่สามารถยับยั้งเชื้อได้ ซึ่งหลุมดังกล่าวไม่ต้องนำไปทำการทดสอบการปนเปื้อนของเชื้อ (Swab) แต่ถ้าหลุมไหนไม่เกิดสีแดง แสดงว่าสามารถยับยั้งเชื้อได้ โดยต้องทำการวิเคราะห์หลุมดังกล่าวอีกครั้ง ด้วยวิธีการหาความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อ (Minimum inhibitory concentration; MIC) เริ่มจากเทอาหารเลี้ยงเชื้อแข็งผสมกับอาหารเหลวลงในจานเพาะเชื้อปิดฝา ตั้งทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วพลิกกลับด้าน นำสำลีที่ผ่านการฆ่าเชื้อมาแล้ว จุ่มในหลุมที่ไม่เป็นสีแดง นำมา swab บ่มจานเลี้ยงเชื้อ โดยตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการอ่านผล ถ้ามีโคโลนี (Colony) เกิดขึ้นในจานเลี้ยงเชื้อ แสดงว่าไม่สามารถยับยั้งเชื้อได้ แต่ถ้าไม่มีโคโลนีเกิดขึ้น แสดงว่าสามารถยับยั้งเชื้อได้

3.3.5.6 การวัดมุมสัมผัสของน้ำ

มุมสัมผัสของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ถูกวัด โดยการเตรียมฟิล์มของพอลิเมอร์ลงบนกระจกสไลด์ นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จนแห้งแล้วนำไปวัดมุมสัมผัส โดยวางแผ่นกระจกสไลด์ที่เตรียมมา บนแท่นของเครื่องให้ตรงกับเข็ม จากนั้นทำการหมุนเข็มให้มีหยดน้ำค้างอยู่ที่ปลายเข็มประมาณ 0.2 ไมโครลิตร จากนั้นเลื่อนแท่นที่วางตัวอย่างขึ้นจนสัมผัสหยดน้ำ ถ่ายรูปหยดน้ำบนแผ่นกระจกสไลด์ แล้วทำการวิเคราะห์มุมสัมผัสของของเหลวกับระนาบตัวอย่าง

3.3.5.7 การวัดขนาดหยดน้ำมันและค่าความเป็นประจุที่ผิวในน้ำมันหล่อเย็น

วัดขนาดของหยดน้ำมันเฉลี่ยโดยจำนวนและโดยปริมาตร (Number (d_n) and volume (d_v) average diameter) ด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง โดยการนำเอาน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่างน้ำมันแร่ (Mineral oil) : อนุภาคพอลิเมอร์ ใส่ลงในเซลล์วัดตัวอย่าง $\frac{3}{4}$ ส่วน แล้วนำไปวิเคราะห์ที่มุม 165° ที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ยังสามารถวัดได้ด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดและ

รูปร่างของอนุภาค (Particle shape analyzer) เพื่อวัดขนาดของหยดน้ำมันเฉลี่ยโดยจำนวนและขนาดของหยดน้ำมันเฉลี่ยโดยปริมาตร โดยนำอิมัลชันหยดลงในปิเกตอร์ที่มีน้ำอยู่ให้ได้จำนวนอนุภาคที่เหมาะสม ก่อนทำการวิเคราะห์

3.3.5.8 การศึกษารูปร่างของหยดน้ำมันในน้ำมันหล่อเย็น

รูปร่างของหยดน้ำมันที่อัตราส่วนต่าง ๆ ถูกศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical Microscope; OM) หลังจากการเขย่าผ่านไป 1, 3, 7, 45 วัน และ 3 เดือน โดยการนำอิมัลชันของอนุภาคพอลิเมอร์หยดลงบนกระจกใส นำไปตรวจสอบด้วยกำลังขยายที่เหมาะสม

3.3.5.9 การศึกษาการเกิดฟองในน้ำมันหล่อเย็น

วัดการเกิดฟองของน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบที่อัตราส่วนต่าง ๆ และน้ำมันหล่อเย็นเกรดทางการค้า เริ่มจากการเตรียมน้ำมันหล่อเย็นโดยการผสมน้ำมันกับน้ำในอัตราส่วน 1:0.1 1:0.2 1:0.5 1:1 1:2 1:5 และ 1:10 จากนั้นใช้เครื่องผสมสาร (Vortex mixer) เขย่าที่ความเร็ว 6,000 rpm เป็นเวลา 1 นาที จะได้อิมัลชัน จากนั้นเทใส่กระบอกตวง และหลังจากเขย่าผ่านไป 3 นาที ทำการวัดระดับฟองของน้ำมันหล่อเย็นและบันทึกค่า



บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

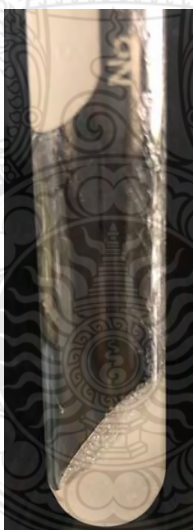
ในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ ที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการเตรียมน้ำมันหล่อเย็น เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค สารต้านเชื้อจุลชีพ และสารลดการเกิดฟอง โดยการสังเคราะห์จะถูกแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ประกอบด้วย ขั้นแรกทำการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์คิเวซี₁₂ ขั้นตอนที่สอง คือการเตรียมสารโพลิเมอร์สายโซ่ยาวผ่านกระบวนการสังเคราะห์โซลูชัน ไอทีพี และขั้นตอนที่สาม คือการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ ที่มีหมู่ควอเตอร์นารี แอมโมเนียมที่ผิว ผ่านกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ไอทีพี ในขั้นตอนสุดท้ายทำการศึกษาศักยภาพการเตรียมน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบ โดยการผสมระหว่างน้ำมันแร่กับอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ประกอบด้วย 1:0.1 1:0.2 1:0.5 1:1 1:2 1:5 และ 1:10 จากนั้นทำการศึกษาศักยภาพในการทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว สารต้านเชื้อจุลชีพ และสารลดการเกิดฟองของอนุภาคพอลิเมอร์ในน้ำมันหล่อเย็น อีกทั้งยังทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการลดการเกิดฟองกับน้ำมันหล่อเย็นที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรม ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ควอเตอร์นารี แอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (คิเวซี₁₂)

จากการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์คิเวซี₁₂ โดยเริ่มจากใช้ 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิล เมทาคริเลต ผสมกับ 1-โบรโมโอดีเดคเคน ในอัตราส่วนโมลที่เท่ากัน (1:1) โดยใช้อะซิโตนไตริลและคลอโรฟอร์ม เป็นตัวทำละลายที่อัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร ทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยใช้ปั๊มดูดและสลับกับการป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในระบบ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้อัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที พบว่า สารละลายอนุภาคพอลิเมอร์คิเวซี₁₂ จะมีลักษณะเป็นสีขาวใส แสดงดังภาพที่ 4.1 และหลังจากทำให้บริสุทธิ์โดยการตกตะกอนในสารละลายไดเอทิล อีเทอร์ พบว่า คิเวซี₁₂ มีลักษณะหนืดเป็นสีขาว ชุ่น แสดงดังภาพที่ 4.2 โดยการเตรียมด้วยวิธีนี้จะได้ผลผลิตร้อยละของคิเวซี₁₂ เท่ากับ 91.6

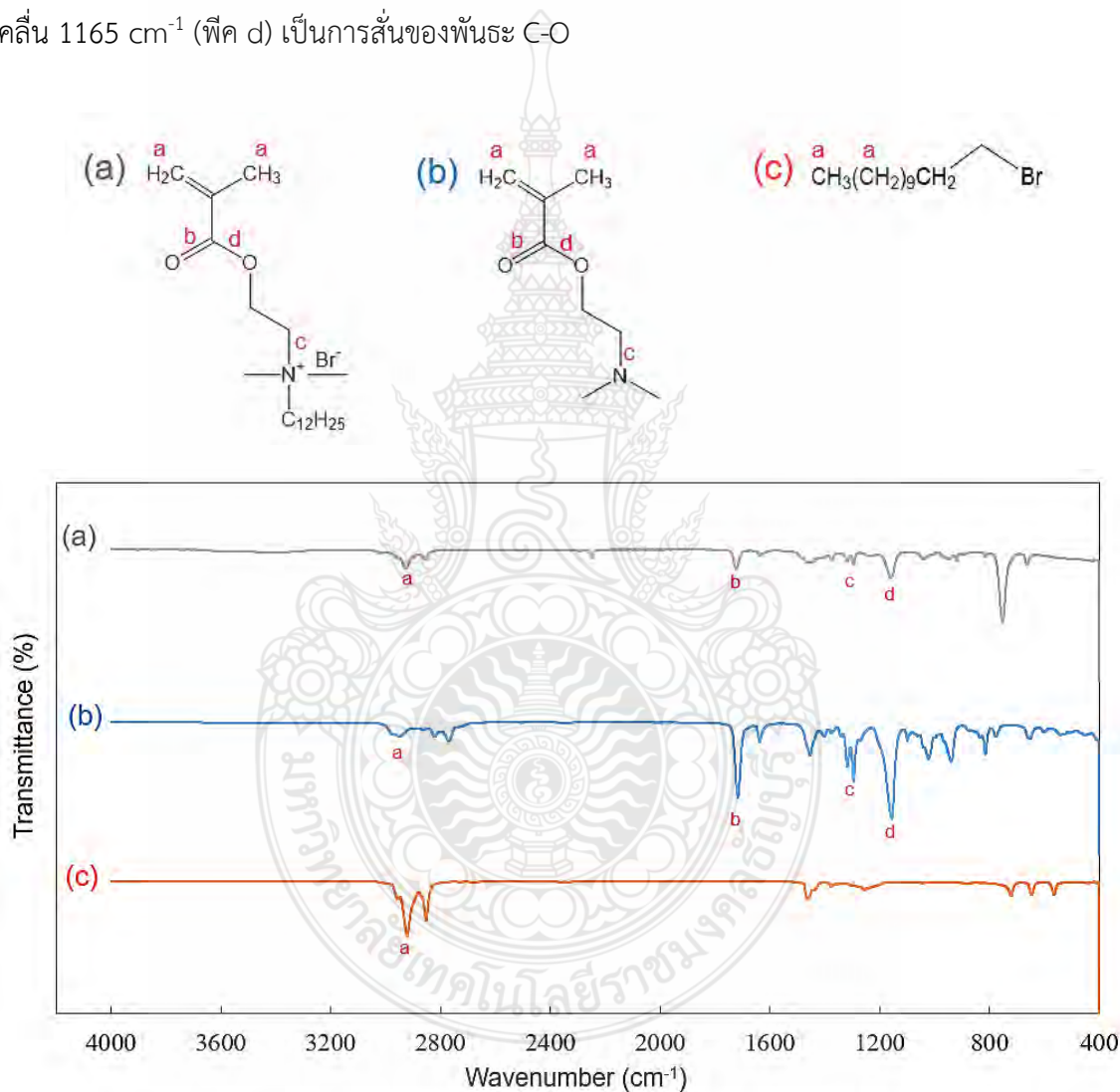


ภาพที่ 4.1 สารละลายมอนอเมอร์คิวเอซี₁₂



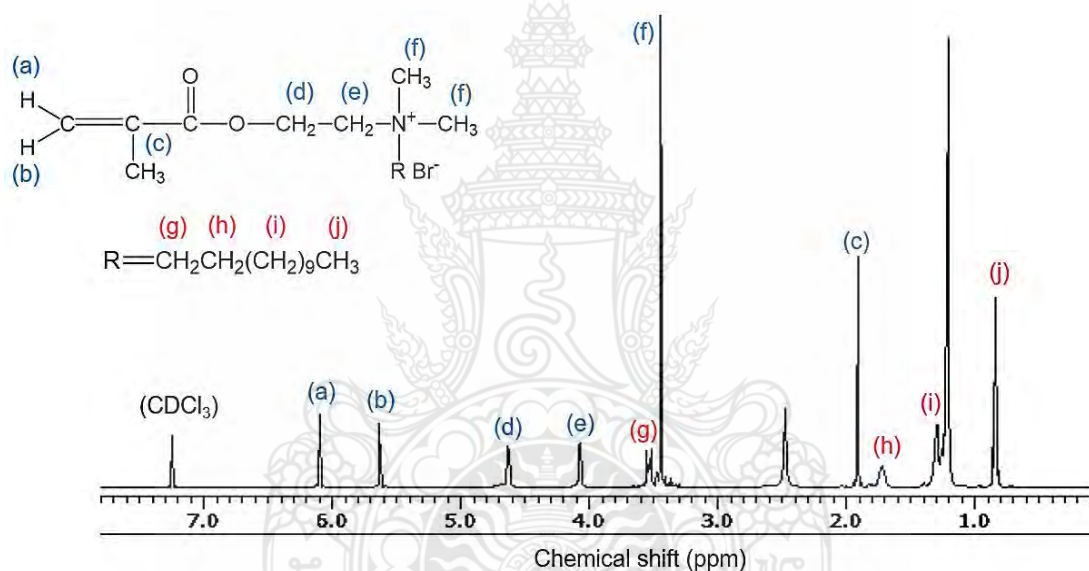
ภาพที่ 4.2 มอนอเมอร์คิวเอซี₁₂ ที่ได้หลังจากการตกตะกอนในสารละลายไดเอทิล อีเทอร์

เมื่อทำการทดสอบโครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์คิวเอซี₁₂ ด้วยเทคนิคฟลูเรียร์ ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด ในช่วงความยาวคลื่น 400-4,000 cm⁻¹ แสดงดังภาพที่ 4.3 พบว่า มีหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญต่าง ๆ ในมอนอเมอร์คิวเอซี₁₂ (ภาพที่ 4.3a) สอดคล้องกับในสารตั้งต้น คือ 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิล เมทาคริเลต (ภาพที่ 4.3b) และ 1-โบรโมโดเดเคน (ภาพที่ 4.3c) ได้แก่ ที่ความยาวคลื่น 2,854-2,923 cm⁻¹ (พีค a) เป็นการสั่นของพันธะ CH₃ และ CH₂ ที่ความยาวคลื่น 1,720 cm⁻¹ (พีค b) เป็นการสั่นของพันธะ C=O ที่ความยาวคลื่น 1300 cm⁻¹ (พีค c) เป็นการสั่นของพันธะ C-N และที่ความยาวคลื่น 1165 cm⁻¹ (พีค d) เป็นการสั่นของพันธะ C-O



ภาพที่ 4.3 FTIR สเปกตร้าของ (a) มอนอเมอร์คิวเอซี₁₂ (b) 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิล เมทาคริเลต และ (c) 1-โบรโมโดเดเคน

และเมื่อทำการทดสอบโครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์คิวเอซี₁₂ ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี แสดงดังภาพที่ 4.4 โดยสัญญาณโปรตอนทั้งหมดที่อยู่ในโครงสร้างของคิวเอซี₁₂ มีดังต่อไปนี้ 6.14 (1H, a), 5.68 (1H, b), 1.96 (3H, c), 4.67 (2H, d), 4.12 (2H, e), 3.49 (6H, f), 3.55 (2H, g), 1.76 (3H, h), 1.26–1.34 (18H, i), 0.89 (3H, j) พบว่ามีพีคโปรตอนของคาร์บอน 12 ขึ้นอยู่ใน NMR สเปกตรัม โดยเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 3.55 (g), 1.76 (h), 1.26–1.34 (i) และ 0.89 (j) ซึ่งมีความสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [69] ดังนั้น จากผลการทดสอบโครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์คิวเอซี₁₂ ด้วยเทคนิคทั้ง FTIR และ ¹H-NMR สามารถยืนยันได้ว่าประสบความสำเร็จในการเตรียมมอนอเมอร์คิวเอซี₁₂



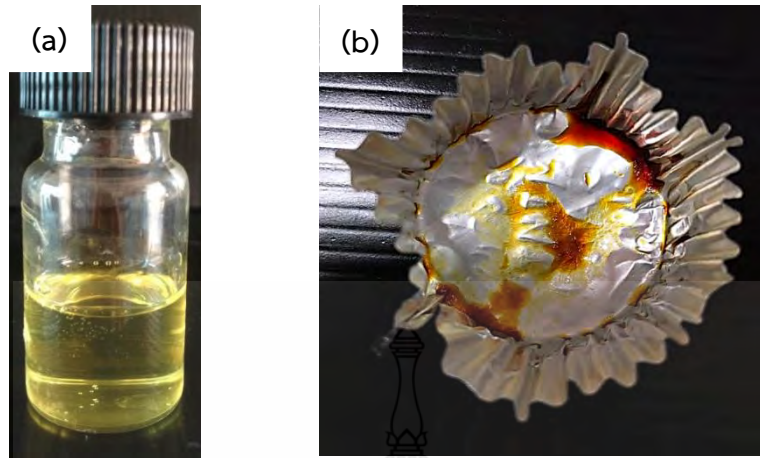
ภาพที่ 4.4 ¹H-NMR ของมอนอเมอร์คิวเอซี₁₂

4.2 การเตรียมสารโพลิเมอร์สายโซ่มหภาค โดยกระบวนการสังเคราะห์โซลูชัน ไอทีพี

จากการเตรียมสารโพลิเมอร์สายโซ่มหภาค P(MTMA)_{12-I} และ P(MTMA-QAC₁₂)_{12-I} ผ่านกระบวนการสังเคราะห์โซลูชัน ไอทีพี โดยเริ่มจากผสม เอ็มทีเอ็มเอ มอนอเมอร์คิวเอซี₁₂ และไอโอดิฟอร์มในตัวทำละลายเอทานอล พบว่า สารโพลิเมอร์สายโซ่มหภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นสารละลายสีเหลืองใส แสดงดังภาพที่ 4.5 และหลังจากการเก็บตัวอย่างเพื่อทำการศึกษาหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ (% Conversion) ที่เวลาต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 4.1 โดยเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นตามเวลาในการสังเคราะห์ของสารโพลิเมอร์สายโซ่มหภาคทั้งสองชนิด และพบว่าสารโพลิเมอร์สายโซ่ P(MTMA)_{12-I} และ P(MTMA-QAC₁₂)_{12-I} มีเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์เท่ากับ 84 และ 90 % ตามลำดับ

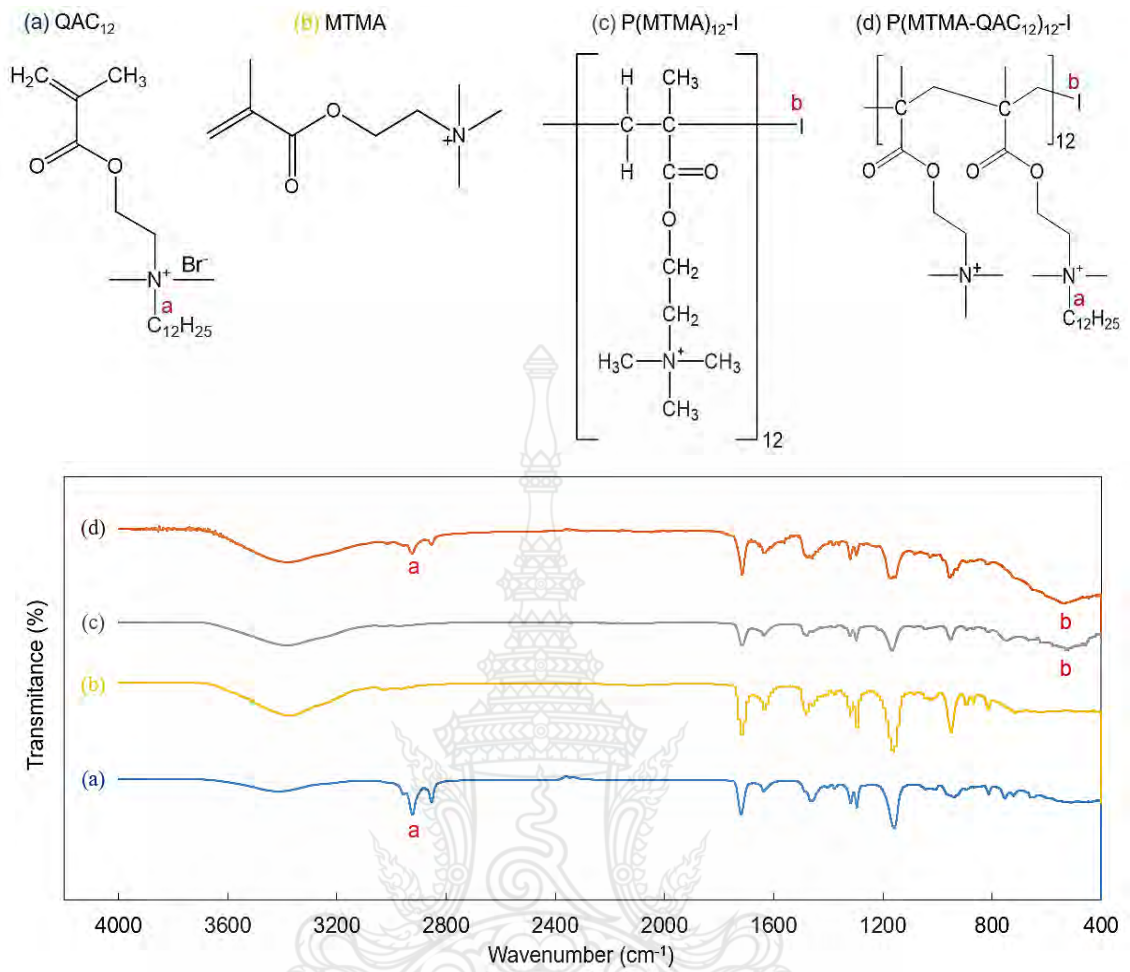
ตารางที่ 4.1 เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ของสารโพลิเมอร์สายโซ่ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์โซลูชัน ไอทีพี ที่เวลาต่าง ๆ

Time (h)	% Conversion (\pm SD)	
	P(MTMA) _{12-I}	P(MTMA-QAC ₁₂) _{12-I}
4	78 (\pm 0.25)	75 (\pm 0.15)
8	85 (\pm 1.12)	78 (\pm 0.74)
24	84 (\pm 1.19)	90 (\pm 1.65)

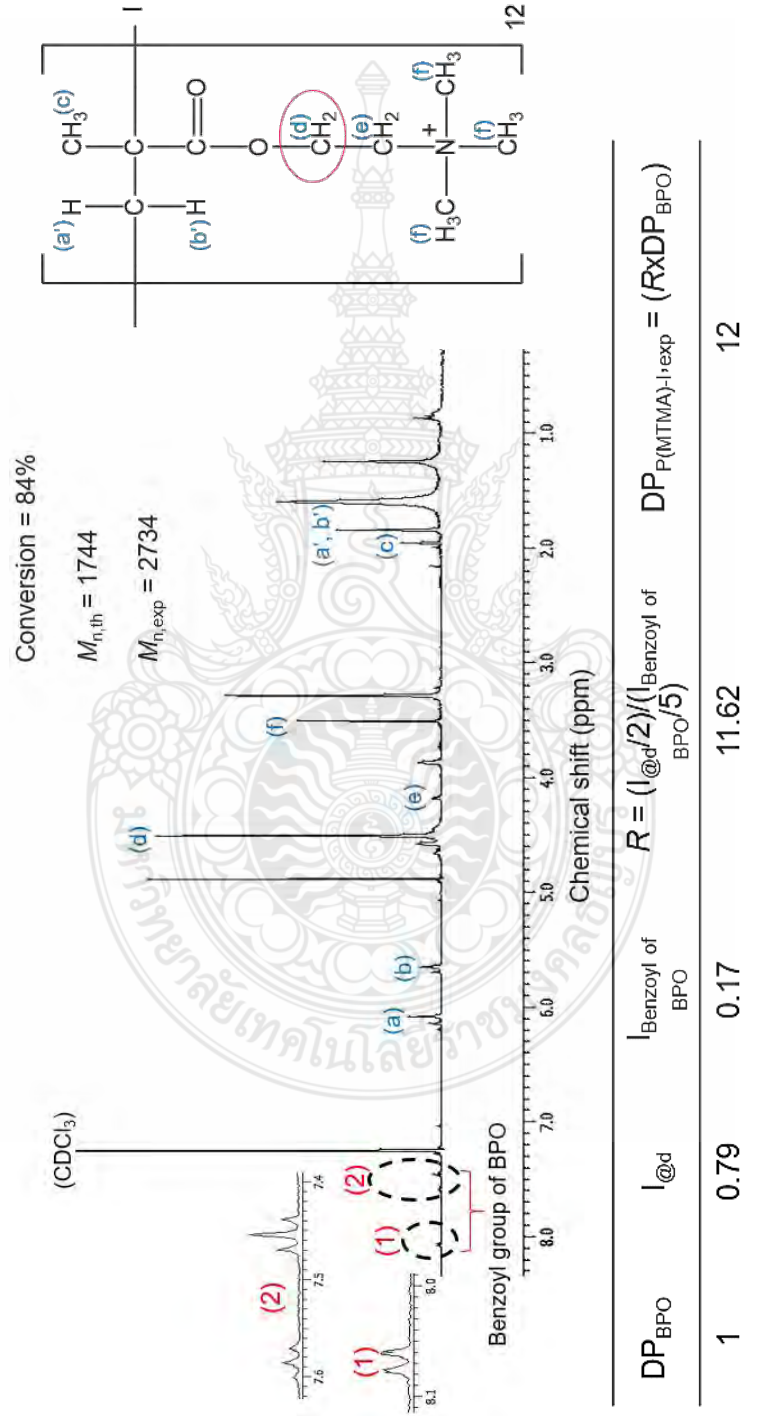


ภาพที่ 4.5 สารโพลิเมอร์สายโซ่ยาวที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์โซลูชัน ไอทีพี (a) ก่อนอบ และ (b) หลังอบ

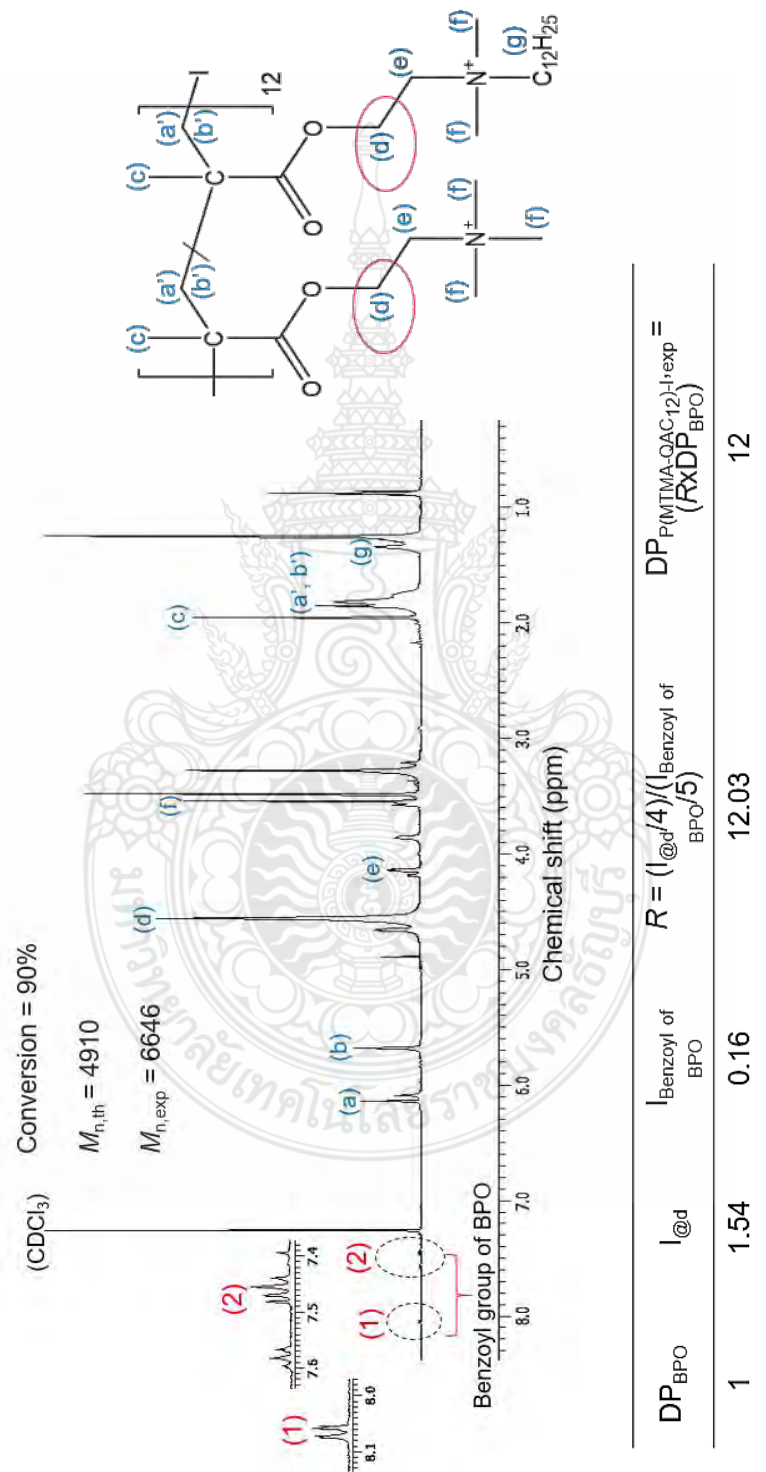
เมื่อทำการทดสอบโครงสร้างทางเคมีของสารโพลิเมอร์สายโซ่ยาว $P(MTMA)_{12-I}$ (ภาพที่ 4.6c) และ $P(MTMA-QAC_{12})_{12-I}$ (ภาพที่ 4.6d) ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิคฟลูออรีเยอร์ ทรานสฟอร์มม อินฟราเรด ในช่วงความยาวคลื่น $400-4,000\text{ cm}^{-1}$ เปรียบเทียบกับสารตั้งต้นคือ คิวเอซี₁₂ (ภาพที่ 4.6a) และเอ็มทีเอ็มเอ (ภาพที่ 4.6b) พบว่า ใน FTIR สเปกตรัมของทั้ง $P(MTMA)_{12-I}$ และ $P(MTMA-QAC_{12})_{12-I}$ มีหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญต่าง ๆ ได้แก่ ที่ความยาวคลื่น $2,850-2,960\text{ cm}^{-1}$ (พีค a) เป็นการสั่นของพันธะ CH และที่ความยาวคลื่น $400-600\text{ cm}^{-1}$ (พีค b) เป็นการสั่นของพันธะ C-I ซึ่งจะพบเฉพาะโครงสร้างของ $P(MTMA)_{12-I}$ และ $P(MTMA-QAC_{12})_{12-I}$ เท่านั้น



ภาพที่ 4.6 FTIR สเปกตรัมของ (a) QAC_{12} (b) $MTMA$ สารโพลิเมอร์สายโซ่ยาว (c) $P(MTMA)_{12}$ -I และ (d) $P(MTMA-QAC_{12})_{12}$ -I ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์โซลูชัน ไอทีพี



ภาพที่ 4.7 ¹H-NMR ของสารโพลีเมอไรซ์ P(MTMA)₁₂-I ที่เตรียมจากการควบคุมการสังเคราะห์แบบโซลูชัน ไอทีพี



ภาพที่ 4.8 ¹H-NMR ของสารโพลียายสไยไซ์ P(MTMA-OAC)₁₂-I ที่เตรียมจากการควบคุมการสังเคราะห์แบบโซลูชัน เอทีพี

และเมื่อทดสอบโครงสร้างทางเคมีของสารโพลิเมอร์สายโซ่มหภาค P(MTMA)₁₂-I (ภาพที่ 4.7) และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I (ภาพที่ 4.8) ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี พบว่า P(MTMA)₁₂-I มีพีคโปรตอนเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง H NMR (CDCl₃, δ): 6.08 (1H, a) 5.65 (1H, b) 1.95 (3H, c) 4.51 (2H, d) 4.18 (2H, e) 3.51 (9H, f) และในขณะที่ NMR สเปกตรัมของ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I มีพีคโปรตอนเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง H NMR (CDCl₃, δ): 6.17 (1H, a) 5.72 (1H, b) 1.98 (6H, c) 4.59 (4H, d) 4.17 (4H, e) 3.57 (12H, f) 1.25 (25H, g) โดยที่ตำแหน่งพีค a และ b ของทั้ง P(MTMA)₁₂-I และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I คือโปรตอนของพันธะคู่ แสดงให้เห็นว่า ยังเหลือมอนอเมอร์อยู่ในสายโซ่มหภาค ซึ่งสอดคล้องกับเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ของทั้งสองสายโซ่มหภาคที่มีค่า 84 % และ 90 % สำหรับ P(MTMA)₁₂-I และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I ตามลำดับ เมื่อทำการหาจำนวนหน่วยซ้ำของสายโซ่มหภาคทั้งสองตามสมการ 3.2 โดยใช้พื้นที่ใต้พีคของโปรตอนในวงเบนซิน (5 โปรตอน) ของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (ตัวริเริ่มปฏิกิริยา) เปรียบเทียบกับพื้นที่ใต้พีค (d) (2 และ 4 โปรตอน สำหรับ P(MTMA)₁₂-I และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I ตามลำดับ) ของสายโซ่มหภาค พบว่า ทั้งสองสายโซ่มีจำนวนหน่วยซ้ำ 12 หน่วย และเมื่อคำนวณมวลโมเลกุลตามสมการ 3.3 พบว่า P(MTMA)₁₂-I และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I มีค่าเท่ากับ 2,734 และ 6,646 กรัม/โมล ตามลำดับ

4.3 การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ ที่มีหมู่ควอเทอร์นารี แอมโมเนียมที่ผิว โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี

จากการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ควอเทอร์นารี แอมโมเนียมที่ผิว ผ่านกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ไอทีพี และอิมัลชัน ซีอาร์ที ที่ใช้สารโพลิเมอร์สายโซ่ P(MTMA)₁₂-I และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I ที่เตรียมได้จากการทดลองก่อนหน้านี้ และใช้เมทิล เมทาคริเลต และหรือสไตรีนเป็นมอนอเมอร์ พบว่า สารละลายที่ได้มีลักษณะสีขาวขุ่น (แสดงดังภาพที่ 4.9) โดยอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ซีอาร์ที คือ พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-[2-(เมทาคริโลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์) (poly(methyl methacrylate-[2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethyl-ammonium chloride; P(MMA-MTMA)₇₂₄) และอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ไอทีพี ประกอบด้วย พอลิ([2-(เมทาคริโลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์)-บล็อก-พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) (poly([2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethyl-ammonium chloride)-block-poly(methyl methacrylate); P(MTMA)₁₂-b-PMMA₄₇₀) พอลิ([2-(เมทาคริโลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์-ควอเทอร์นารี แอมโมเนียมที่มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย)-บล็อก-พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) (poly([2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethyl-ammonium chloride-quaternary ammonium with 12 alkyl)-block-poly(methyl

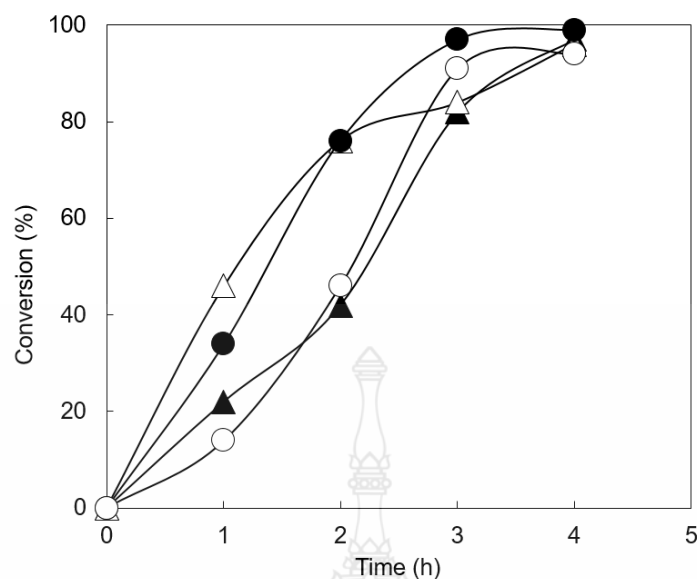
methacrylate); P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-PMMA₄₁₇) และพอลิ([2-(เมทาคริลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์-ควอเทอร์นารี แอมโมเนียมที่มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย)-บล็อก-พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-สไตรีน) (poly([2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethyl-ammonium chloride-quaternary ammonium with 12 alkyl)-block-poly(methyl methacrylate-styrene); P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-P(MMA-S)₄₆₂)



ภาพที่ 4.9 อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี

ตารางที่ 4.2 % Conversion ของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี และอิมัลชัน ไอทีพี

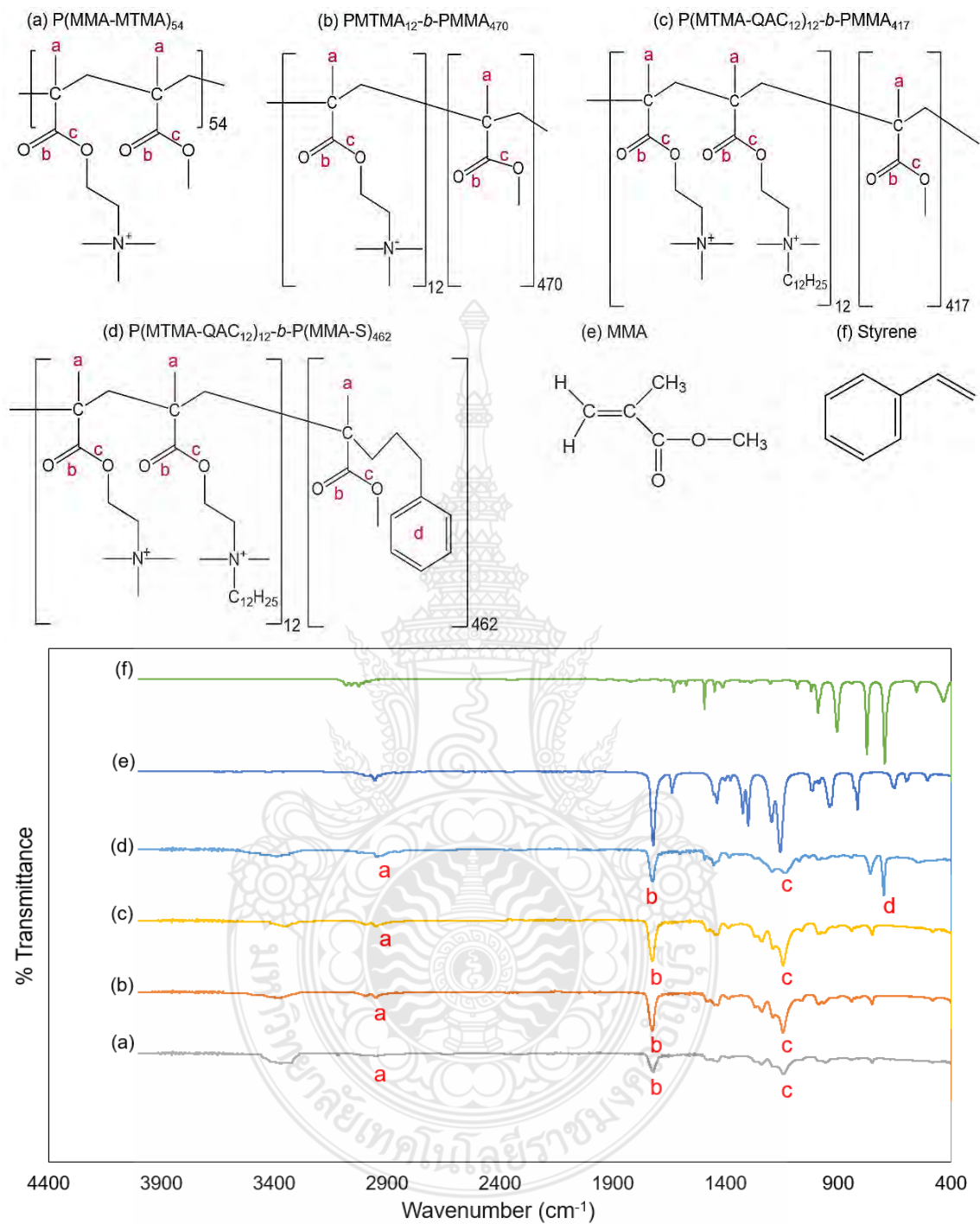
Time (h)	% Conversion (\pm SD)			
	Emulsion CRP		Emulsion ITP	
	P(MMA- MTMA) ₇₂₄	PMTMA ₁₂ - <i>b</i> - PMMA ₄₇₀	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> - PMMA ₄₁₇	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -P(MMA-S) ₄₆₂
1	22 (\pm 0.45)	46 (\pm 0.08)	34 (\pm 1.69)	14 (\pm 0.12)
2	42 (\pm 1.08)	76 (\pm 0.63)	76 (\pm 0.74)	46 (\pm 0.30)
3	82 (\pm 1.22)	84 (\pm 0.18)	97 (\pm 2.62)	91 (\pm 0.16)
4	97 (\pm 1.96)	96 (\pm 0.20)	99 (\pm 0.30)	94 (\pm 1.11)
14	97 (\pm 2.04)	98 (\pm 0.35)	100 (\pm 0.13)	97 (\pm 0.15)
24	93 (\pm 3.20)	99 (\pm 0.39)	100 (\pm 0.08)	100 (\pm 0.42)



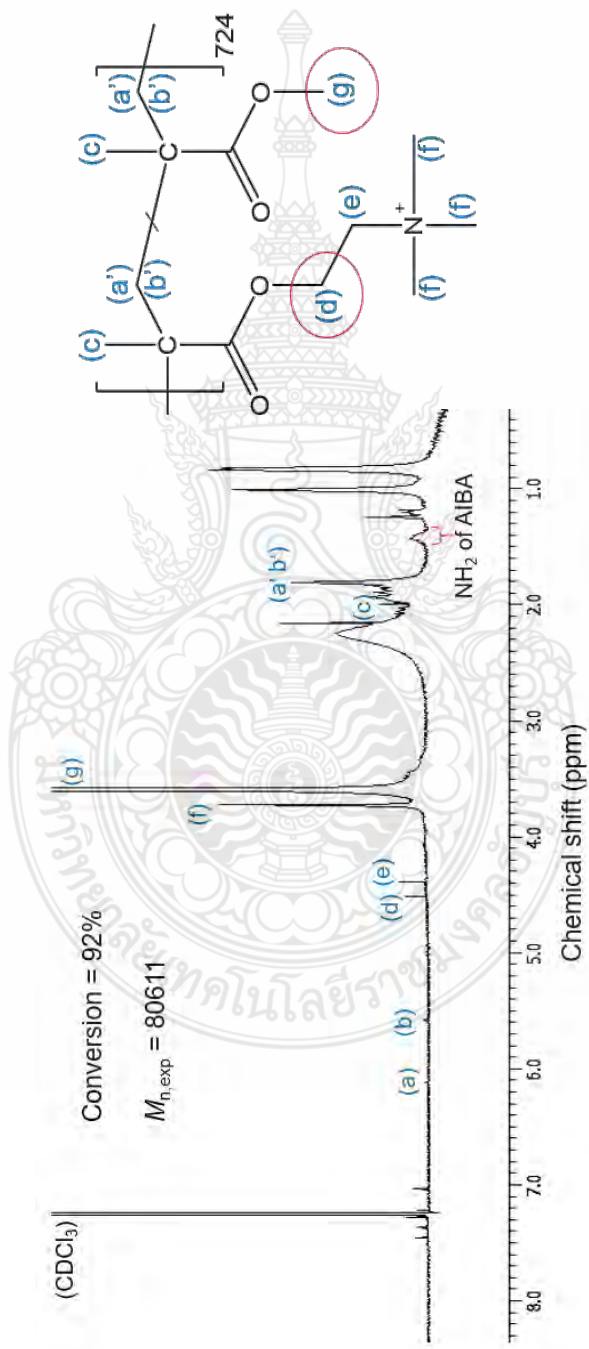
ภาพที่ 4.10 กราฟระหว่างเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์และเวลาของของอนุภาค
 $P(\text{MMA-MTMA})_{724}$ (▲) $\text{PMTMA}_{12}\text{-b-PMMA}_{470}$ (△) $P(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-b-PMMA}_{417}$
 (●) และ $P(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-b-P(MMA-S)}_{462}$ (○) ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์
 แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี (▲) และอิมัลชัน ไอทีพี (△, ●, ○)

เมื่อพิจารณาถึงเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ พบว่า อนุภาคพอลิเมอร์ทั้ง 4 ชนิด คือ $P(\text{MMA-MTMA})_{724}$, $\text{PMTMA}_{12}\text{-b-PMMA}_{470}$, $P(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-b-PMMA}_{417}$ และ $P(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-b-P(MMA-S)}_{462}$ มีค่าเข้าใกล้ 100 % ภายในเวลา 4 ชั่วโมง ดังตารางที่ 4.2 และจากภาพที่ 4.10 เมื่อพิจารณาความชันของกราฟระหว่าง % Conversion และเวลา ระหว่างอิมัลชัน ซีอาร์พี และอิมัลชัน ไอทีพี พบว่าเทคนิคทั้งสองมีค่าไม่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าอิมัลชัน ไอทีพี มีอัตราการเกิดพอลิเมอร์เร็วขึ้นที่สูง ซึ่งน่าจะสามารถนำไปใช้กับภาคอุตสาหกรรมได้

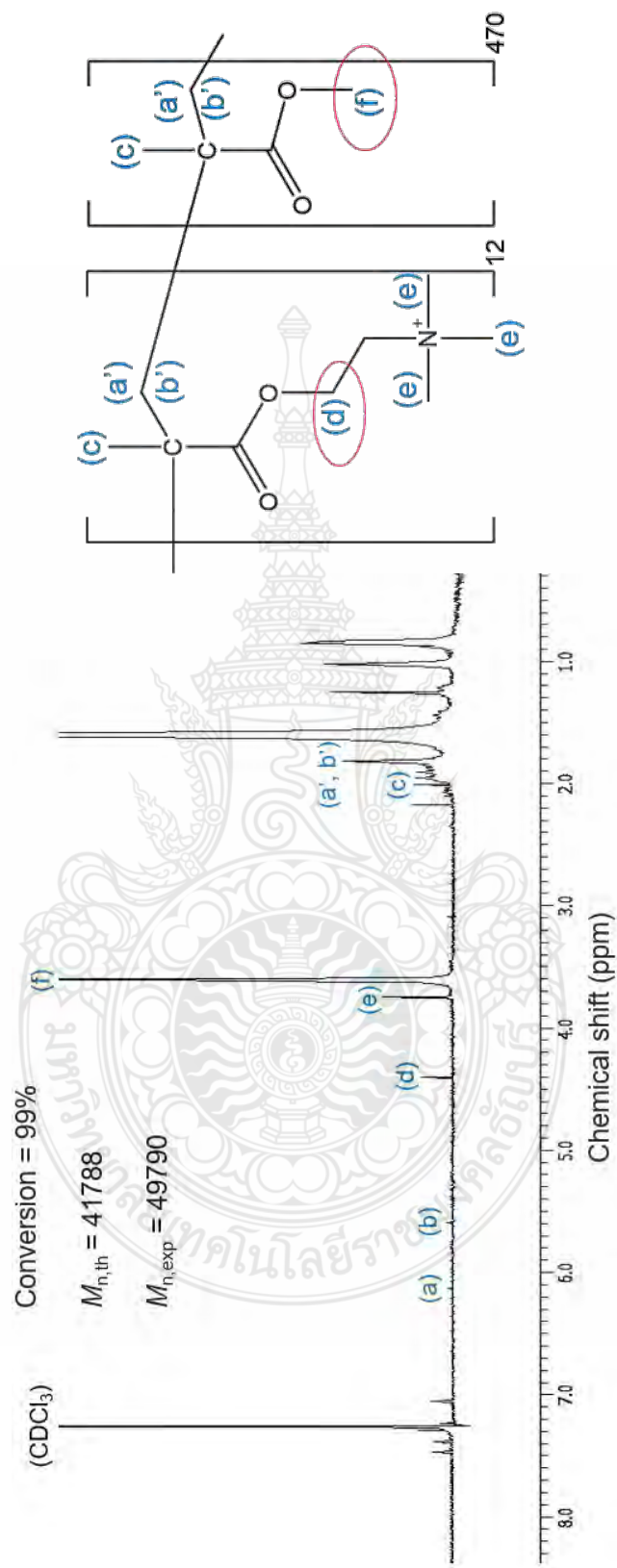
เมื่อหาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างเคมีของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิคฟลูออริสเซนซ์อินฟราเรด ในช่วงความยาวคลื่น 400-4,000 cm^{-1} แสดงดังภาพที่ 4.11 พบว่า ใน FTIR สเปกตรามีหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญต่าง ๆ ของอนุภาคพอลิเมอร์เกิดขึ้น ได้แก่ ที่ความยาวคลื่น 2,850-2,960 cm^{-1} (พีค a) เป็นการสั่นของพันธะ CH ที่ความยาวคลื่น 1,735 cm^{-1} (พีค b) เป็นการสั่นของพันธะ C=O ที่ความยาวคลื่น 1,000-1,300 cm^{-1} (พีค c) เป็นการสั่นของพันธะ C-O ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของอะคริลิกพอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบในอนุภาคพอลิเมอร์ทั้ง 4 ชนิด นอกจากนี้อนุภาคพอลิเมอร์ที่ใช้สไตรีนเป็นมอนอเมอร์ (ภาพที่ 4.11d) จะมีการสั่นของหมู่เบนซีนที่มีความยาวคลื่น 400-600 cm^{-1} (พีค d) สอดคล้องกับสเปกตรัมของสไตรีนมอนอเมอร์ (ภาพที่ 4.11f)



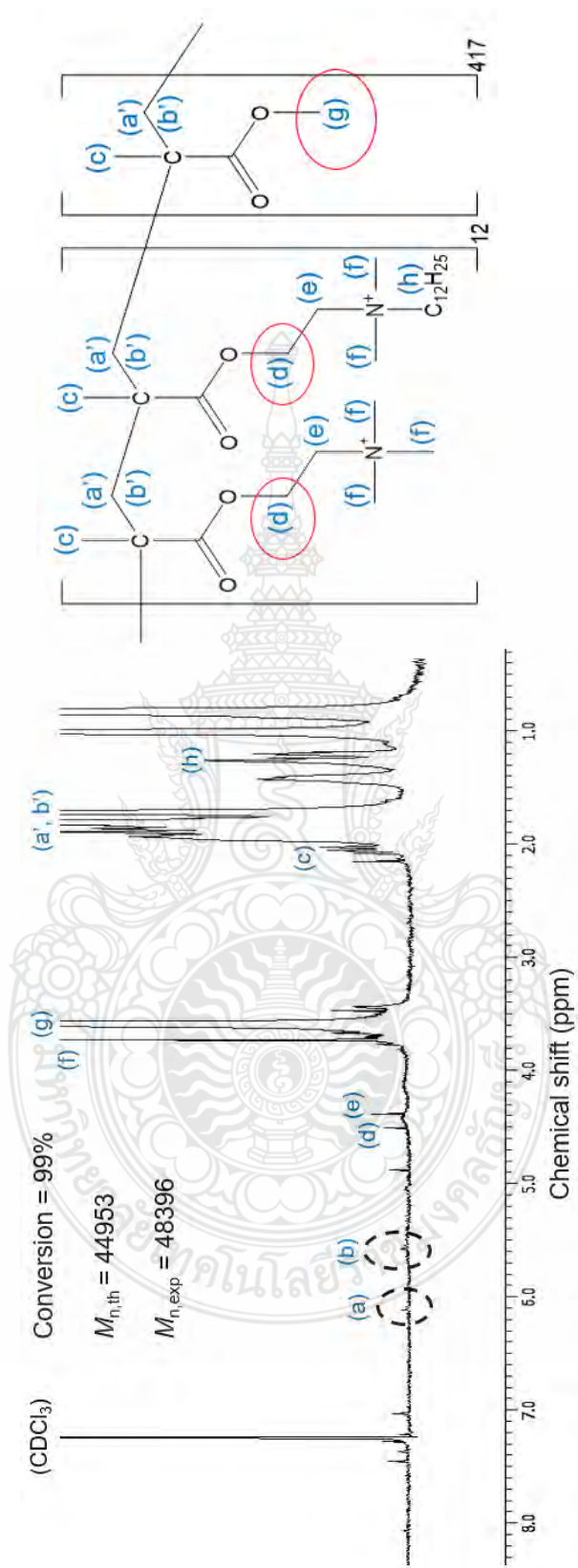
ภาพที่ 4.11 FTIR สเปกตร้าของอนุภาคพอลิเมอร์ (a) P(MMA-MTMA)₇₂₄ (b) PMTMA₁₀-b-PMMA₄₇₀ (c) P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-PMMA₄₁₇ และ (d) P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂, ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ซีอาร์ที (a) และอิมัลชัน ไอทีพี (b-d) เปรียบเทียบกับสเปกตร้าของ (e) MMA และ (f) Styrene



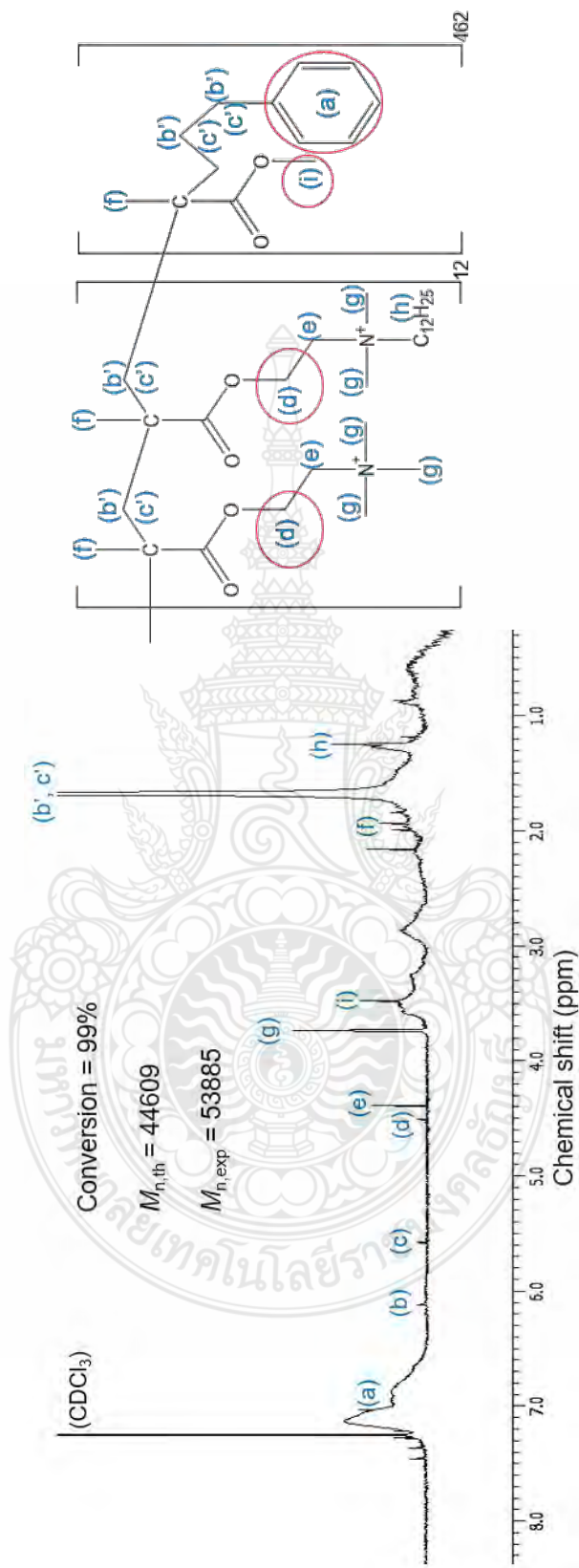
ภาพที่ 4.12 ¹H-NMR ของอนุภาคพอลิเมอร์ P(MMA-MTMA)₇₂₄ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี



ภาพที่ 4.13 ¹H-NMR ของอนุภาคพอลิเมอร์ PMTMA_{1,2}-b-PMMA₄₇₀ ที่เตรียมมาจากการระดมการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี



ภาพที่ 4.14 ¹H-NMR ของอนุภาคพอลิเมอร์ P(MTMA-QAC)₁₂-b-PMMA₄₁₇ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี



ภาพที่ 4.15 ¹H-NMR ของอนุภาคพอลิเมอร์ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี

ตารางที่ 4.3 น้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคพอลิเมอร์ต่าง ๆ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ซีอาร์พี และอิมัลชัน ไอทีพี ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี

ชนิดพอลิเมอร์	DP _y	I _y	N _{H,y}	I _x	N _{H,x}	DP _x	M _{n,th}	M _{n,exp}
P(MMA-MTMA) ₇₂₄	1	0.003	2	0.22 ^a	3	651	-	80611
	1	0.003	2	2.93 ^b	2	73		
PMTMA ₁₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₇₀	12	0.025	2	1.47	3	470	41788	49790
P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₁₇	12	0.068	4	1.77	3	417	44953	48396
P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -P(MMA-S) ₄₆₂	12	0.022	4	0.30 ^c	3	218	44609	53885
	12	0.022	4	0.56 ^d	5	244		

^a เทียบกับเอ็มเอ็มเอ ^b เทียบกับเอ็มทีเอ็มเอ ^c เทียบกับเอ็มเอ็มเอ และ ^d เทียบกับสไตรีน

เมื่อทำการหาลักษณะเฉพาะของโครงสร้างทางเคมีของอนุภาคพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี ในกรณีของ P(MMA-MTMA)₇₂₄ ที่สังเคราะห์ด้วยอิมัลชัน ซีอาร์พี (ภาพที่ 4.12) พบว่า ใน NMR สเปกตรัม มีพีคโปรตอนที่สำคัญต่าง ๆ ของทั้ง MMA และ MTMA เกิดขึ้นที่ ตำแหน่ง H NMR (CDCl₃, δ): 6.16 (1H, a) 5.65 (1H, b) 1.95 (6H, c) 4.54 (2H, d) 4.24 (2H, e) 3.48 (6H, f) 3.32 (3H, g) และเมื่อทำการคำนวณหาจำนวนหน่วยซ้ำของ MMA และ MTMA ตามสมการ 3.2 โดยเปรียบเทียบพื้นที่ใต้พีค d (2 โปรตอน) และ g (3 โปรตอน) ของส่วน MMA และ MTMA ตามลำดับ กับพื้นที่ใต้พีคของหมู่อะมิโนของ AIBA (2 โปรตอน) พบว่ามีจำนวนหน่วยซ้ำของ MMA และ MTMA เท่ากับ 651 และ 73 หน่วย ตามลำดับ ซึ่งอัตราส่วนจำนวนหน่วยซ้ำเท่ากับ 9:1 ซึ่งสอดคล้องกับอัตราส่วนโมลของ MMA:MTMA (9:1) ที่ใช้ในการสังเคราะห์ (ตารางที่ 3.3) แสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาของทั้ง MMA และ MTMA ไม่แตกต่างกัน ในขณะที่ PMTMA₁₂-*b*-PMMA₄₇₀ (Fig. 4.13) มีพีคโปรตอนเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง H NMR (CDCl₃, δ): 6.13 (1H, a) 5.59 (1H, b) 1.95 (6H, c) 4.40 (2H, d) 3.75 (6H, e) 3.61 (3H, f) P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-PMMA₄₁₇ (Fig. 4.21) มีพีคโปรตอนเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง H NMR (CDCl₃, δ): 6.16 (1H, a) 5.67 (1H, b) 1.93 (9H, c) 4.54 (4H, d) 4.21 (4H, e) 3.58 (12H, f) 3.34 (3H, g) 1.23 (25H, h) และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-P(MMA-S)₄₆₂ (Fig. 4.24) มีพีคโปรตอนเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง H NMR (CDCl₃, δ): 7.35 (5H, a), 6.17 (4H, b), 5.67 (4H, c), 4.56 (4H,

d), 4.23 (4H, e), 1.92 (9H, f), 3.57 (12H, g), 1.24 (25H, h) โดยเมื่อทำการหาหน่วยซ้ำของอนุภาคพอลิเมอร์ตามสมการที่ 3.2 โดยใช้พื้นที่ใต้พีคของโปรตอน (2 และ 4 โปรตอน สำหรับ P(MTMA)₁₂-I และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I ตามลำดับ) ที่เป็นตัวแทนของสารโพลียายสายโซ่มหภาค (12 หน่วย ของทั้ง P(MTMA)₁₂-I และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I ตามลำดับ) เทียบกับพื้นที่ใต้พีคของโปรตอน MMA (3 โปรตอน) และ สไตรีน (5 โปรตอน) ซึ่งจำนวนหน่วยซ้ำของอนุภาคพอลิเมอร์ที่สภาวะต่าง ๆ แสดงดังตาราง 4.3 และเมื่อคำนวณหาโมลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนด้วยสมการ 3.3 โมลโมเลกุลของอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้ทุกสภาวะ มีค่าใกล้เคียงกับโมลโมเลกุลทางทฤษฎี (คำนวณตามสมการ 3.1) แสดงดังตาราง 4.3 แสดงให้เห็นว่า การสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ด้วยอิมัลชัน ไอทีพี มีลักษณะของเทคนิคคอนโทรล/สปีฟวิ่งเรดิคอลลพอลิเมอไรเซชัน โดยพอลิเมอร์ที่เตรียมได้น่าจะมีการกระจายตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 4.4 ค่าศักย์ซีต้าของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ซีอาร์พี และอิมัลชัน ไอทีพี ที่เวลาต่าง ๆ ด้วยเครื่อง DLS

Time (h)	Zeta potential (mV)			
	Emulsion CRP		Emulsion ITP	
	P(MMA-MTMA) ₇₂₄	P(MTMA) ₁₂ -b-PMMA ₄₇₀	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b-PMMA ₄₁₇	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b-P(MMA-S) ₄₆₂
1	+42.58(±0.65)	+54.18(±1.00)	+44.59(±0.81)	+65.34(±2.16)
2	+43.42(±0.52)	+63.31(±0.65)	+53.37(±0.08)	+72.36(±2.14)
3	+40.96(±0.27)	+63.81(±0.34)	+51.39(±1.25)	+63.59(±1.09)
4	+41.09(±0.28)	+68.64(±0.80)	+53.66(±0.10)	+61.80(±1.20)
14	+41.66(±0.38)	+66.01(±0.54)	+54.63(±0.22)	+56.28(±2.08)
24	+39.65(±0.63)	+59.86(±0.39)	+50.69(±0.27)	+66.18(±0.86)

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าศักย์ซีต้าหรือค่าความเป็นประจุที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ซึ่งเตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ซีอาร์พี และอิมัลชัน ไอทีพี ที่เวลาต่าง ๆ โดยอนุภาคพอลิเมอร์ทั้งหมดมีค่าศักย์ซีต้าเป็นบวก และมีค่ามากกว่า ± 30 mV แสดงให้เห็นว่าอนุภาคพอลิเมอร์ทุกสภาวะการทดลองมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง โดยที่อนุภาค P(MMA-MTMA)₇₂₄, PMTMA₁₂-b-PMMA₄₇₀, P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-PMMA₄₁₇ และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ มีค่าศักย์ซีต้าอยู่ในช่วง 39.65-43.42 54.18-68.64 44.59-54.63 และ 56.28-72.36 mV นอกจากนี้ จะเห็นได้ว่า อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ไอทีพี จะมีค่าศักย์ซีต้าที่มากกว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ซีอาร์พี เนื่องจากอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ไอทีพี สายโซ่พอลิเมอร์จัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบมากกว่าและสารโพลิเมอร์ที่ย้ายสายโซ่มหภาคจะฝังตัวอยู่ที่ผิวด้านนอกอนุภาค

ตารางที่ 4.5 ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี และอิมัลชัน ไอทีพี ที่เวลาต่าง ๆ ด้วยเครื่อง DLS

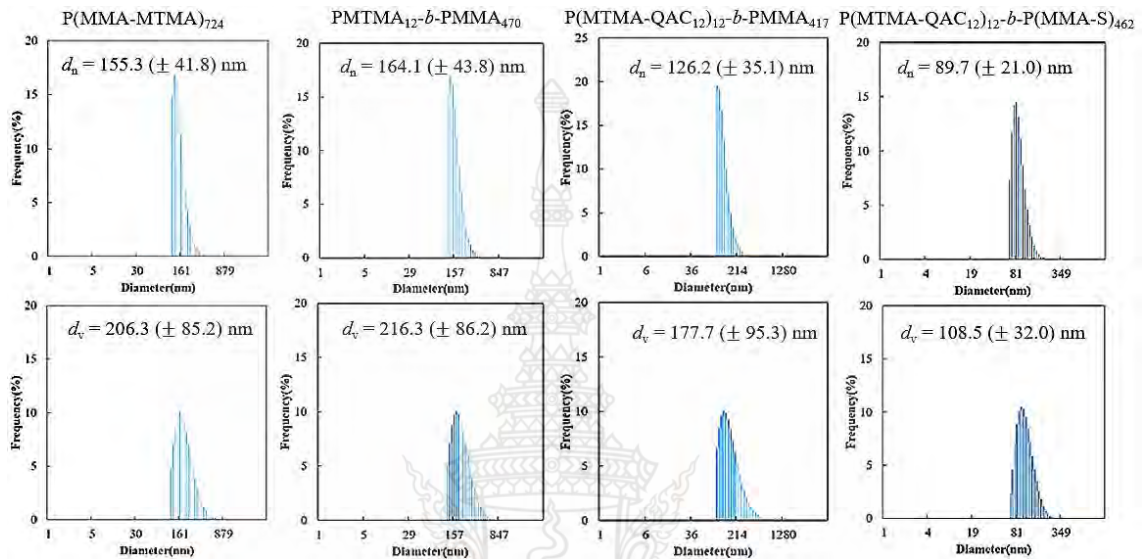
Time (h)	Particle size (nm)											
	Emulsion CRP						Emulsion ITP					
	P(MMA-MTMA) ₇₂₄			PMTMA ₁₂ -b-PMMA ₄₇₀			P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b-PMMA ₄₁₇			P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b-P(MMA-S) ₄₆₂		
	d_n	d_v	d_w/d_n	d_n	d_v	d_w/d_n	d_n	d_v	d_w/d_n	d_n	d_v	d_w/d_n
1	195.7	202.1	1.03	192.6	198.8	1.03	130.4	184.5	1.42	81.2	102.1	1.26
2	259.4	269.1	1.04	226.8	250.6	1.11	125.3	179.1	1.43	84.2	102.9	1.22
3	253.4	263.2	1.04	228.3	253.5	1.11	139.7	192.4	1.38	86.8	104.8	1.21
4	155.3	206.3	1.33	164.1	216.3	1.32	126.2	177.7	1.41	89.7	108.5	1.21

ตารางที่ 4.6 จำนวนอนุภาคพอลิเมอร์ (N_p) ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ซีอาร์ที และอิมัลชัน ไอทีที ที่เวลาต่าง ๆ

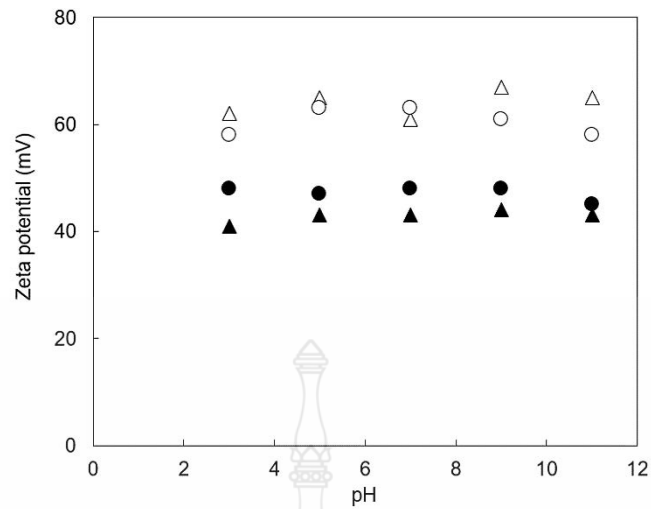
Time (h)	Emulsion CRP		Emulsion ITP	
	P(MMA-MTMA) ₇₂₄	PMTMA ₁₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₇₀	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₁₇	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -P(MMA-S) ₄₆₂
	$N_p \times 10^{-16}$	$N_p \times 10^{-16}$	$N_p \times 10^{-16}$	$N_p \times 10^{-16}$
1	0.07	0.29	0.91	1.97
2	0.03	0.18	1.02	1.77
3	0.03	0.17	0.74	1.62
4	0.15	0.46	1.00	1.46

ตารางที่ 4.5 แสดงขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์ทั้งแบบอิมัลชัน ซีอาร์ที และอิมัลชัน ไอทีที ที่เวลาต่าง ๆ พบว่า ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นตามเวลาในการสังเคราะห์ในช่วง 3 ชั่วโมงแรกสำหรับ P(MMA-MTMA)₇₂₄ PMTMA₁₂-*b*-PMMA₄₇₀ และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-PMMA₄₁₇ เนื่องจากเมื่อเวลาผ่านไป มอนอเมอร์ที่อยู่ในหยดจะเคลื่อนที่ผ่านวัฏภาคต่อเนื่องไปทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในอนุภาคเริ่มต้น จนกว่ามอนอเมอร์ในระบบจะหมด ทำให้เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้นตามเวลาในการสังเคราะห์ แสดงให้เห็นว่าเมื่อขนาดของอนุภาคโตขึ้น ความเสถียรทางคอลลอยด์จะค่อย ๆ ลดลง ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ทั่วไปสำหรับการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่สารลดแรงตึงผิวทำหน้าที่ได้ไม่เต็มที่ตามที่ควร อย่างไรก็ตาม ในกรณีของ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-P(MMA-S)₄₆₂ อนุภาคมีความเสถียรตลอดการสังเคราะห์ โดยขนาดอนุภาคจะเพิ่มขึ้นตามเวลา นอกจากนี้ ขนาดของอนุภาคยังมีขนาดเล็กที่สุดเมื่อเทียบกับอีก 3 สภาวะทดลอง อาจเนื่องมาจากการมีสไตรีนมอนอเมอร์ที่สภาพขั้วต่ำกว่า MMA ทำให้ความยาวสายโซ่พอลิเมอร์สั้นกว่าสภาวะอื่น ๆ ในการประกอบตัวเองเกิดเป็นอนุภาคเริ่มต้น เมื่อพิจารณาถึงจำนวนอนุภาค (N_p) ตามตารางที่ 4.6 พบว่า จำนวนอนุภาคพอลิเมอร์ของอนุภาคที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีที มีค่ามากกว่า จำนวนอนุภาคที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ที โดยจำนวนอนุภาคที่ 4 ชั่วโมง ของ PMTMA₁₂-*b*-PMMA₄₇₀, P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-PMMA₄₁₇ และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-P(MMA-S)₄₆₂ จะเป็น 3 6 และ 10 เท่าตามลำดับของ P(MMA-MTMA) ทั้งนี้

จำนวนอนุภาคจะเพิ่มขึ้นตามสภาพความไม่มีชีวิตของอนุภาค อาจเนื่องมาจากความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่จะประกอบตัวเองสั้นลง ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ทั้ง 4 สภาวะการทดลอง ที่เวลาการสังเคราะห์ 4 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 4.16



ภาพที่ 4.16 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี และอิมัลชัน ไอทีพี ที่เวลา 4 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.17 กราฟระหว่าง Zeta potential กับ pH ของอนุภาค P(MMA-MTMA)₇₂₄ (▲) PMTMA₁₂-b-PMMA₄₇₀ (△) P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-PMMA₄₁₇ (●) และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ (○) ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี (▲) และอิมัลชัน ไอทีพี (△,●,○)

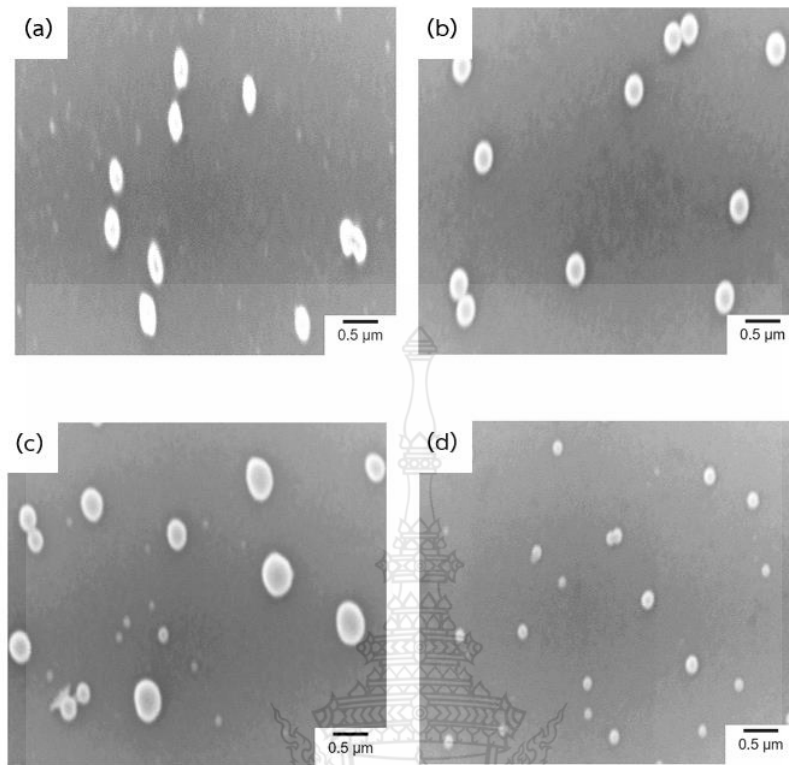
เมื่อนำอนุภาคพอลิเมอร์ทั้ง 4 สภาวะ กระจายตัวในสารละลาย pH ต่าง ๆ โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริก ในการปรับ pH พบว่า ทุกสภาวะของ pH อนุภาคทั้งหมดมีค่าเป็นบวกและมีค่าสูงกว่า +40 mV โดยเฉพาะในกรณีของการมีคิวเอซี₁₂ เป็นองค์ประกอบ อนุภาคพอลิเมอร์มีค่า Zeta potential เท่ากับหรือมากกว่า 60 mV จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ทนต่อสภาวะทุกช่วงของ pH มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ดังจะเห็นได้จากขนาดของอนุภาคและจำนวนอนุภาคมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาดั่งตารางที่ 4.7 และ 4.8 ตามลำดับ ซึ่งสามารถที่จะนำไปใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคในการทำน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบได้

ตารางที่ 4.7 ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ที และ อิมัลชัน ไอทีพี ที่ pH ต่าง ๆ

pH	Particle size (nm)											
	Emulsion CRP						Emulsion ITP					
	P(MMA-MTMA) ₇₂₄			PMTMA ₁₂ -b- PMMA ₄₇₀			P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b- PMMA ₄₁₇			P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b- P(MMA-S) ₄₆₂		
	d_n	d_v	d_v/d_n	d_n	d_v	d_v/d_n	d_n	d_v	d_v/d_n	d_n	d_v	d_v/d_n
Sample	272.0	303.9	1.12	241.6	263.4	1.11	139.6	192.4	1.41	114.6	126.3	1.15
3	222.7	289.8	1.30	222.0	248.1	1.12	119.0	166.4	1.40	101.6	117.5	1.16
5	212.1	273.9	1.29	226.0	250.3	1.11	120.6	176.2	1.46	99.8	115.6	1.16
7	236.5	292.8	1.24	243.6	258.5	1.06	124.1	177.9	1.43	94.9	112.5	1.19
9	270.1	272.2	1.01	245.6	269.5	1.10	145.8	187.3	1.28	116.1	129.0	1.11
11	279.3	326.5	1.17	253.2	271.5	1.07	149.6	171.1	1.14	119.4	126.7	1.06

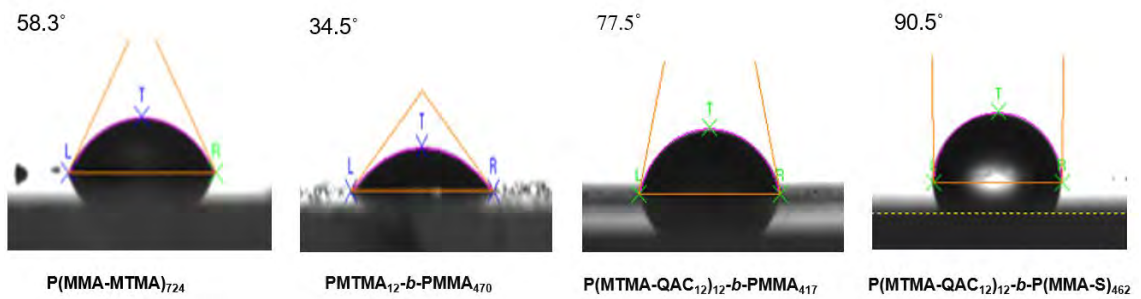
ตารางที่ 4.8 จำนวนอนุภาคพอลิเมอร์ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ซีอาร์ที และ อิมัลชัน ไอทีพี ที่ pH ต่าง ๆ

Time (h)	Emulsion CRP		Emulsion ITP	
	P(MMA- MTMA) ₇₂₄	PMTMA ₁₂ -b- PMMA ₄₇₀	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - b-PMMA ₄₁₇	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - b-P(MMA-S) ₄₆₂
	$N_p \times 10^{-16}$	$N_p \times 10^{-16}$	$N_p \times 10^{-16}$	$N_p \times 10^{-16}$
Sample	0.03	0.57	0.36	0.19
3	0.03	0.14	0.84	0.48
5	0.05	0.15	1.02	1.81
7	0.05	0.17	1.00	1.77
9	0.03	0.15	0.98	1.06
11	0.03	0.15	0.77	0.70



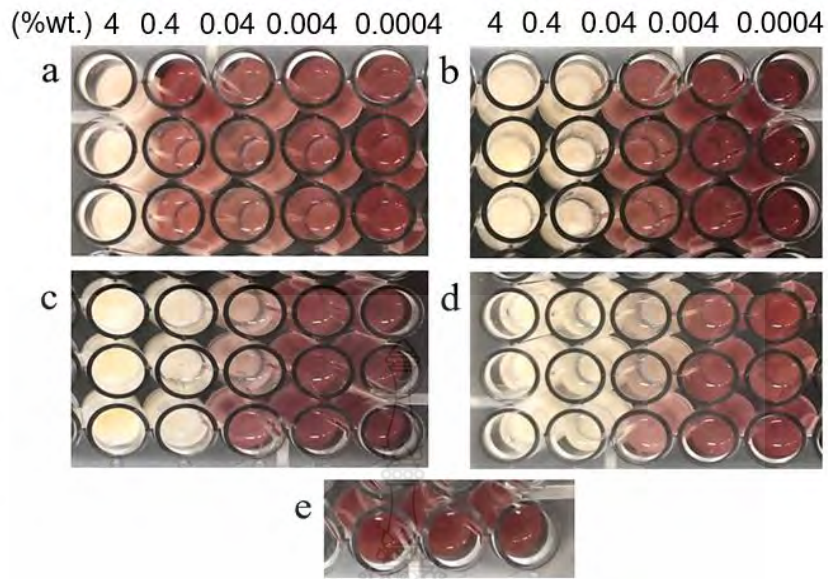
ภาพที่ 4.18 SEM photographs ของอนุภาค (a) $P(\text{MMA-MTMA})_{724}$ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี และอนุภาค (b) $\text{PMTMA}_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{470}$ (c) $P(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{417}$ และ (d) $P(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-}b\text{-P(MMA-S)}_{494}$ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี

อนุภาคพอลิเมอร์ทั้ง 4 สภาวะ มีลักษณะทรงกลม และผิวเรียบ (ภาพที่ 4.18) โดยมีขนาดประมาณ 150 150 200 และ 100 นาโนเมตร สำหรับอนุภาคพอลิเมอร์ $P(\text{MMA-MTMA})_{724}$ $\text{PMTMA}_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{470}$ $P(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{417}$ และ $P(\text{MTMA-QAC}_{12})_{12}\text{-}b\text{-P(MMA-S)}_{462}$ ตามลำดับ สอดคล้องกับขนาดที่วัดจากเครื่อง DLS การที่อนุภาคพอลิเมอร์เหล่านี้มีรูปร่างเป็นทรงกลม น่าจะเหมาะในการนำไปประยุกต์ใช้ในการเตรียมน้ำมันหล่อเย็นต่อไป

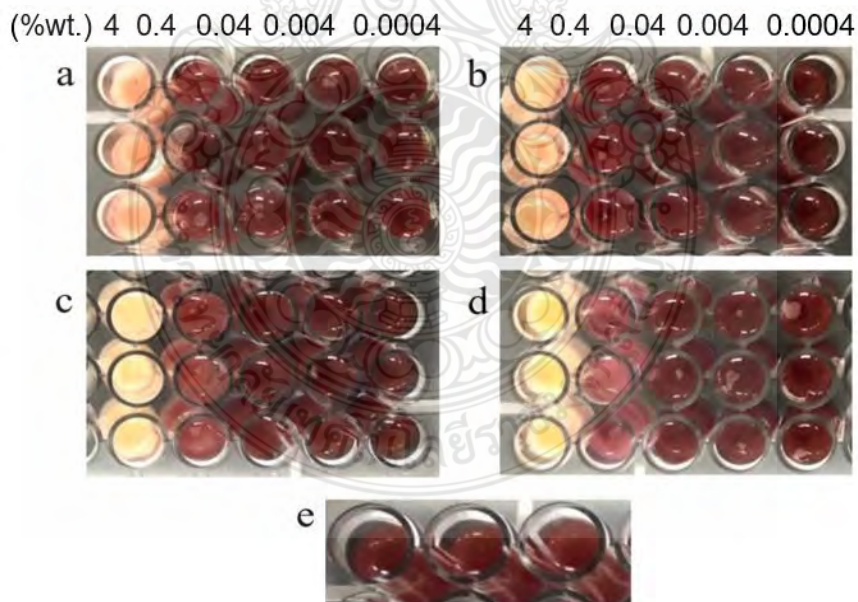


ภาพที่ 4.19 มุมสัมผัสผิวน้ำของอนุภาค P(MMA-MTMA)₇₂₄ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี และอนุภาค PMTMA₁₂-b-PMMA₄₇₀, P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-PMMA₄₁₇ และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี

ในการที่จะนำอนุภาคพอลิเมอร์ไปใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค ปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญ คือ ค่ามุมสัมผัสผิวน้ำ เพราะหากต้องการให้อิมัลชันมีความเสถียร แผ่นฟิล์มของอนุภาคพอลิเมอร์ต้องมีมุมสัมผัสผิวน้ำเข้าใกล้ 90 องศา และเมื่อนำอนุภาคพอลิเมอร์ทั้ง 4 สภาวะ มาทำการวัดมุมสัมผัสผิวน้ำ แสดงดังภาพ 4.19 พบว่า มุมสัมผัสผิวน้ำของฟิล์มของอนุภาคพอลิเมอร์จะเพิ่มตามความไม่มีขั้วของพอลิเมอร์ โดยที่มุมสัมผัสผิวน้ำของ P(MMA-MTMA)₇₂₄, PMTMA₁₂-b-PMMA₄₇₀, P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-PMMA₄₁₇ และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ มีค่าเท่ากับ 58.3 34.5 77.5 และ 90.5 องศา ตามลำดับ โดยอนุภาค P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ จะมีมุมสัมผัสที่ดีที่สุด จึงน่าจะเหมาะในการทำเป็นสารลดแรงตึงผิวในน้ำมันหล่อเย็น อย่างไรก็ตาม จะพิจารณาร่วมกับสมบัติการต้านเชื้ออีกครั้ง

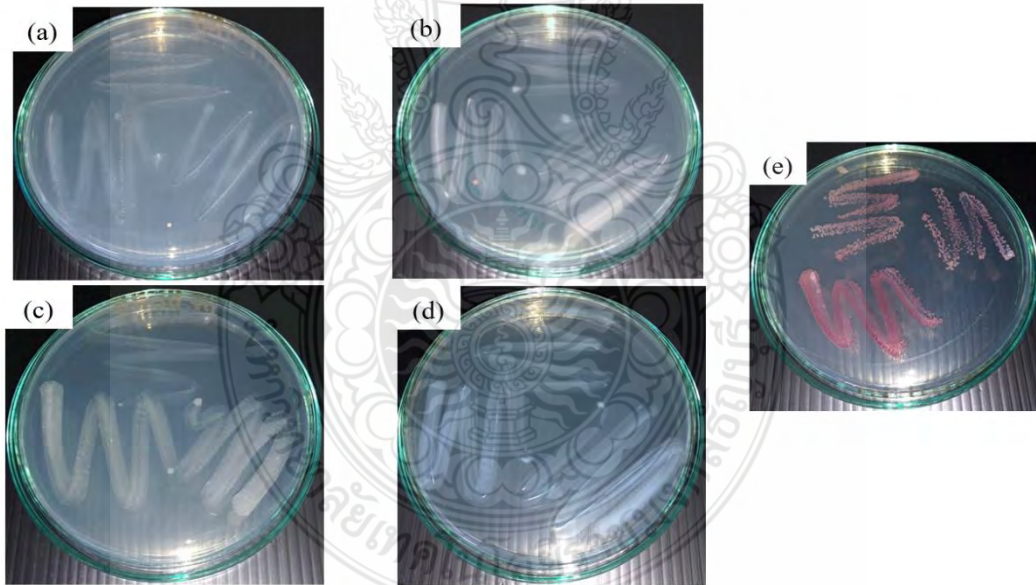


ภาพที่ 4.20 การทดสอบการต้านเชื้อ *S.aureus* ด้วยวิธี Minimum bactericidal concentration (MBC) ของ (a) P(MMA-MTMA)₇₂₄, (b) PMTMA₁₂-b-PMMA₄₇₀, (c) P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-PMMA₄₁₇, (d) P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ และ (e) ตัวควบคุม



ภาพที่ 4.21 การทดสอบการต้านเชื้อ *E.coli* ด้วยวิธี Minimum bactericidal concentration (MBC) ของ (a) P(MMA-MTMA)₇₂₄, (b) PMTMA₁₂-b-PMMA₄₇₀, (c) P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-PMMA₄₁₇, (d) P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ และ (e) ตัวควบคุม

จากการนำอนุภาคพอลิเมอร์ P(MMA-MTMA)₇₂₄, PMTMA₁₂-b-PMMA₄₇₀, P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-PMMA₄₁₇ และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ ที่ความเข้มข้น 4 0.4 0.04 0.004 และ 0.0004 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ไปทำการทดสอบการต้านเชื้อ *S.aureus* และ *E.coli* ด้วยวิธี Minimum bactericidal concentration แสดงดังภาพที่ 4.20 และ 4.21 ซึ่งหากหลอดทดลองมีสีแดง แสดงว่าต้านเชื้อไม่ได้ แต่หากหลอดทดลองไม่มีสีแดง แสดงว่าสามารถต้านเชื้อได้ พบว่า อนุภาคพอลิเมอร์ทั้ง 4 สภาวะ ที่ความเข้มข้นสูง สามารถต้านเชื้อ *S.aureus* ได้ เนื่องจากไม่มีสีแดงเกิดขึ้นในหลอดทดลอง แต่ในการต้านเชื้อ *E.coli* มีเพียงอนุภาค P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ ความเข้มข้น 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่สามารถต้านเชื้อ *E.coli* ได้ จากการทดลองนี้ จะเห็นได้ว่าอนุภาคพอลิเมอร์สามารถต้านเชื้อแบคทีเรียแกรมบวก (*S.aureus*) ได้ ดีกว่าแกรมลบ (*E.coli*) อาจเนื่องมาจาก ในแบคทีเรียแกรมลบมีลิโปพอลิแซ็กคาไรด์ ที่ประกอบด้วย โอลิโกแซ็กคาไรด์ ฟอสโฟลิพิด และมี chain hydrocarbon ยื่นออกมา ซึ่งอาจทำให้สายโซ่อัลคิลของอนุภาคพอลิเมอร์เกิดการผลักรกกับ chain hydrocarbon ของแบคทีเรียแกรมลบ ส่งผลทำให้อนุภาคพอลิเมอร์สามารถต้านเชื้อได้ไม่ดีเท่ากับแบคทีเรียแกรมบวก



ภาพที่ 4.22 การทดสอบการต้านเชื้อ *S.aureus* ด้วยวิธี Minimum inhibitory concentration (MIC) ของ (a) P(MMA-MTMA)₇₂₄, (b) PMTMA₁₂-b-PMMA₄₇₀, (c) P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-PMMA₄₁₇, (d) P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ และ (e) ควบคุม

ดังนั้น ในขั้นตอนต่อไปจึงนำหลุมที่ไม่มีสีแดงเกิดขึ้น ไปทำการทดสอบการต้านเชื้อ *S.aureus* ด้วยวิธี Minimum inhibitory concentration แสดงดังภาพที่ 4.22 พบว่า อนุภาคพอลิเมอร์ P(MMA-MTMA)₇₂₄ และ PMTMA₁₂-*b*-PMMA₄₇₀ จะมีโคโลนีเกิดขึ้น แสดงว่า อนุภาคพอลิเมอร์ทั้งสองไม่สามารถต้านเชื้อจุลชีพได้ แต่อนุภาคพอลิเมอร์ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-PMMA₄₁₇ และ (MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-P(MMA-S)₄₆₂ สามารถต้านเชื้อ *S.aureus* ได้ เนื่องจากไม่มีโคโลนีเกิดขึ้นในงานเพาะเชื้อ จากการทดลองทั้งหมดเกี่ยวกับการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ และทดสอบสมบัติต่าง ๆ พบว่า อนุภาค P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-P(MMA-S)₄₆₂ มีคุณสมบัติที่ดีที่สุด ทั้งความเสถียรทางคอลลอยด์ ขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุด มีมุมสัมผัสน้ำที่เข้าใกล้ 90 องศา และมีคุณสมบัติในการต้านเชื้อจุลชีพที่ดีที่สุด จึงเลือกใช้อนุภาคดังกล่าวในการเตรียมน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบต่อไป

4.4 การเตรียมน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบ โดยใช้อนุภาคพอลิเมอร์ที่ขนาดระดับนาโนเมตร เป็นสารลดแรงตึงผิว

จากการเตรียมน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบ โดยใช้ไขมันแร่ผสมกับอนุภาค P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-P(MMA-S)₄₆₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ประกอบด้วย 1:0.1 1:0.2 1:0.5 1:1 1:2 1:5 และ 1:10 เมื่อนำน้ำมันหล่อเย็นที่อัตราส่วนต่าง ๆ ไปทำการทดสอบค่าศักย์ซีต้า แสดงดังตารางที่ 4.9 พบว่า น้ำมันหล่อเย็นที่ทุกอัตราส่วน จะมีค่าศักย์ซีต้าเป็นบวก และมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง โดยไม่พบการจับตัวกันเป็นก้อนหรือแยกชั้นของน้ำมันต้นแบบ

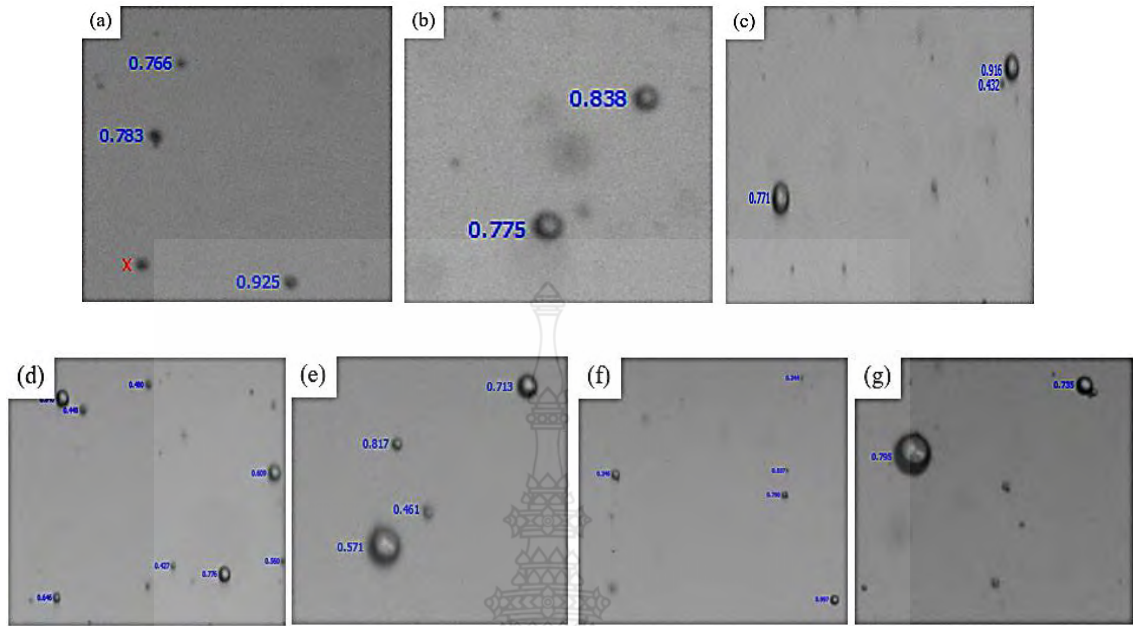
ตารางที่ 4.9 ค่า Zeta potential ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-P(MMA-S)₄₆₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ด้วยเครื่อง DLS

Mineral oil	Zeta Potential (mV)
: Polymer particles	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -P(MMA-S) ₄₆₂
1:0.1	+68.83(±1.23)
1:0.2	+73.25(±1.08)
1:0.5	+77.01(±2.15)
1:1	+71.40(±1.07)
1:2	+75.93(±0.55)
1:5	+72.80(±0.51)
1:10	+72.56(±0.65)

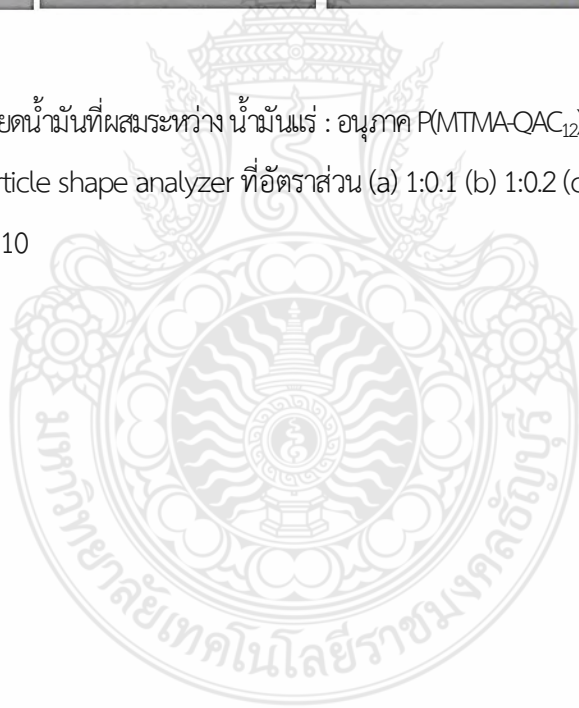
และเมื่อนำน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบที่อัตราส่วนต่าง ๆ ไปทำการวัดขนาดของหยดน้ำมันด้วยเครื่อง Particle shape analyzer แสดงดังตารางที่ 4.10 พบว่า ขนาดของหยดน้ำมันจะค่อย ๆ เล็กลงเมื่อเพิ่มปริมาณอนุภาคพอลิเมอร์ จากอัตราส่วน 1:0.1 จนถึง 1:1 อาจเนื่องมาจากจำนวนอนุภาคพอลิเมอร์มีปริมาณเพียงพอที่จะไปดูดซับที่ผิวของหยดน้ำมัน แต่เมื่อมีปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์สูงขึ้น มากกว่าอัตราส่วน 1:1 อนุภาคของหยดที่วัดได้จะมีขนาดเพิ่มขึ้นอีกครั้ง อาจเนื่องมาจากมีจำนวนอนุภาคพอลิเมอร์มากเกินไปทำให้รวมตัวเกิดเป็นก้อนใหญ่ นอกจากนี้ จากภาพที่ 4.23 แสดงให้เห็นชัดเจนว่าอนุภาคพอลิเมอร์ดูดซับอยู่ที่ผิวของอนุภาคของหยดน้ำมัน จากผลการทดลอง จึงเลือกอัตราส่วนระหว่างน้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ ที่ 1:1 เพื่อใช้ในการศึกษาขั้นต่อไป

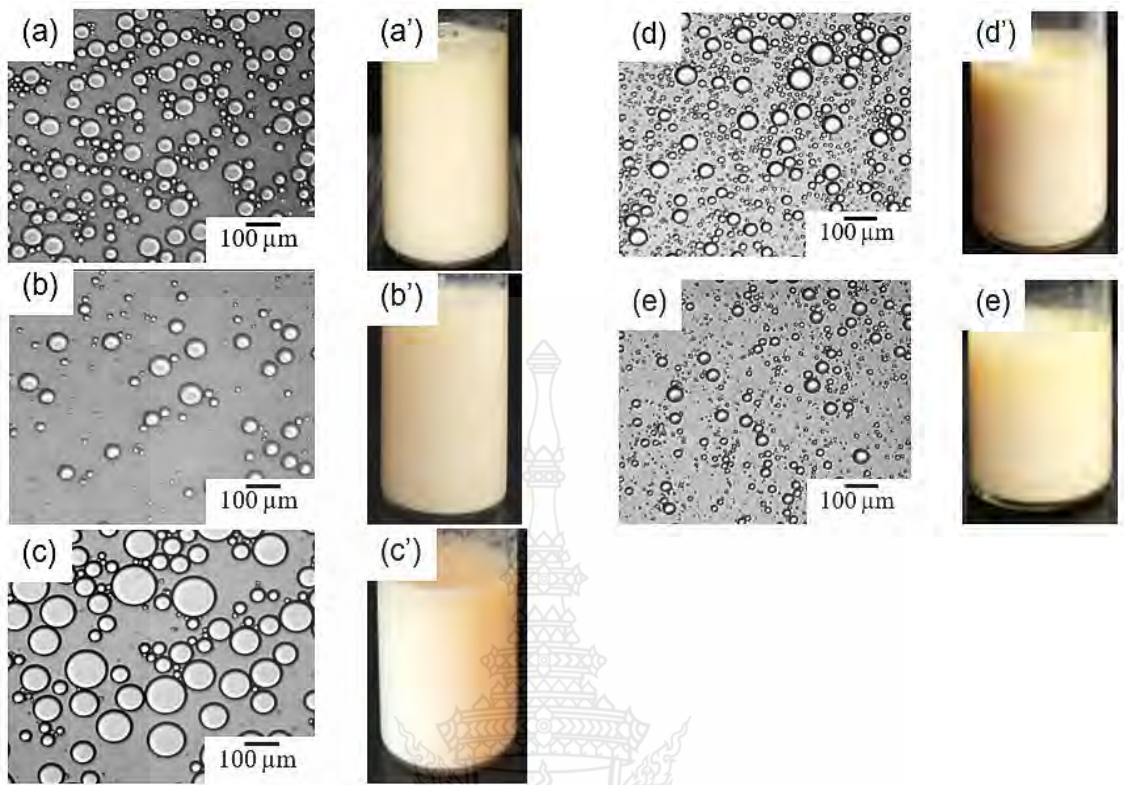
ตารางที่ 4.10 ขนาดของหยดน้ำมันในน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ

Mineral oil : Polymer particles	Particle size (μm)	
	d_n	d_v
1:0.1	34.7	163.7
1:0.2	18.4	149.0
1:0.5	22.8	61.6
1:1	13.2	48.6
1:2	25.4	50.5
1:5	24.7	79.0
1:10	35.2	52.5



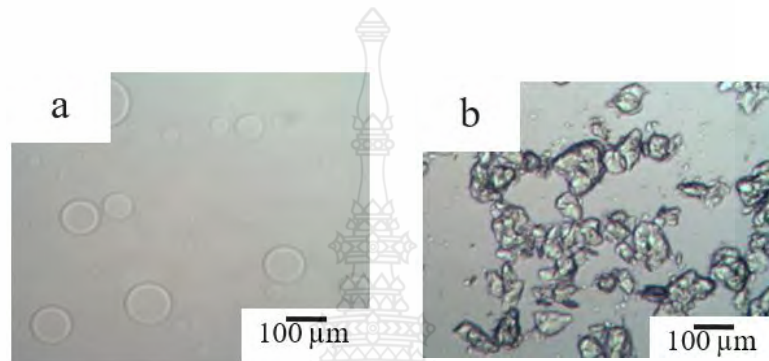
ภาพที่ 4.23 ขนาดของหยดน้ำมันที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาค $P(\text{MTMA-QAC})_{12}-b-P(\text{MMA-S})_{462}$ ที่วัดด้วย
เครื่อง Particle shape analyzer ที่อัตราส่วน (a) 1:0.1 (b) 1:0.2 (c) 1:0.5 (d) 1:1 (e) 1:2 (f) 1:5
และ (g) 1:10





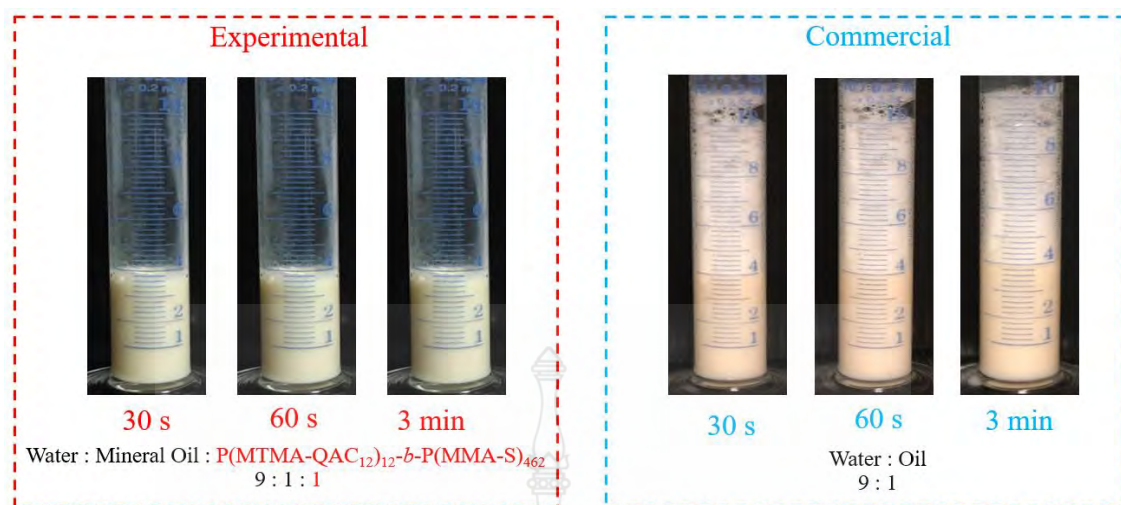
ภาพที่ 4.24 Optical micrograph (a-e) และ ภาพอิมัลชัน (a'-e') ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาค $P(MTMA-QAC_{12})_{12}-b-P(MMA-S)_{462}$ ที่อัตราส่วน 1:1 หลังจากเตรียม เป็นเวลาต่าง ๆ : 1 (a-a'), 3 (b-b'), 7 (c-c'), 45 (d-d') และ 90 (e-e') วัน

เมื่อนำน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาค P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ ที่อัตราส่วน 1:1 ไปทำการทดสอบความเสถียรของอิมัลชันที่เวลา 1 3 7 45 และ 90 วัน พบว่า น้ำมันหล่อเย็นต้นแบบ หยดน้ำมันมีลักษณะเป็นทรงกลม ในขณะที่อิมัลชันที่เตรียมได้มีความเสถียรสูง ไม่มีการแยกชั้นระหว่าง น้ำมันแร่กับอนุภาคพอลิเมอร์แม้เก็บไว้ 90 วัน (ภาพที่ 4.24) สามารถทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว เพื่อป้องกันการรวมตัวของหยดน้ำมันได้ดี



ภาพที่ 4.25 Optical micrograph ของ Mineral oil ที่ผสมกับสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ (a) อิมัลชันเจนท์ 109 พี และ (b) ไมริสทิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม โบรไมด์

นอกจากนี้ได้ทำการทดลองเตรียมน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบ โดยเปลี่ยนจากอนุภาคพอลิเมอร์เป็นสารลดแรงตึงผิวทั่วไป คือ อิมัลชันเจนท์ 109พี และ ไมริสทิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม โบรไมด์ โดยใช้ อัตราส่วนเดียวกัน พบว่า หยดน้ำมันที่เกิดขึ้นในภาพ Optical micrograph จะมีจำนวนน้อยและมีรูปร่างไม่เป็นทรงกลม ซึ่งอาจเกิดจากหยดน้ำมันไม่เป็นทรงกลมและไม่มีความเสถียร เกิดการรวมตัวกัน และในที่สุดน้ำมันเกิดการแยกชั้นกับชั้นน้ำ แสดงให้เห็นว่าอนุภาคพอลิเมอร์มีประสิทธิภาพสูงกว่าในการทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว



ภาพที่ 4.26 เปรียบเทียบการเกิดฟองของน้ำมันหล่อเย็นที่เตรียมได้จากการทดลอง (Experimental) และน้ำมันหล่อเย็นที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรม (Commercial)

นอกจากนี้ได้ทำการเปรียบเทียบการเกิดฟองของน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบที่ใช้อนุภาค $P(MTMA-QAC_{12})_{12}-b-P(MMA-S)_{462}$ เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค และน้ำมันหล่อเย็นที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมโดยใช้ความเข้มข้นเท่ากัน พบว่า น้ำมันหล่อเย็นที่ได้จากการทดลองนี้มีปริมาณของฟอง (2.5 %) ที่น้อยกว่าน้ำมันหล่อเย็นที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรม (150 %) เนื่องจากอนุภาคพอลิเมอร์ซึ่งมีน้ำหนักมากจะไม่สามารถดูดซับที่ผิวของอากาศได้ ในขณะที่สารลดแรงตึงผิวทั่วไปที่มีสายโซ่สั้น ๆ และมีมวลโมเลกุลต่ำ จะดูดซับได้ดีที่ผิวของอากาศ ทำให้ฟองอากาศมีความเสถียรสูง ดังนั้น อนุภาคพอลิเมอร์ $P(MTMA-QAC_{12})_{12}-b-P(MMA-S)_{462}$ ที่เตรียมได้จากระบบการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี จึงมีประสิทธิภาพสูงและเป็นทางเลือกใหม่ในการใช้เตรียมน้ำมันหล่อเย็น เนื่องจากมีคุณสมบัติด้านเชื้อจุลชีพและลดการเกิดฟองได้อย่างมีประสิทธิภาพ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีประจุบวกที่ผิวเพื่อนำไปใช้ในการเตรียมน้ำมันหล่อเย็น โดยได้ทำการเตรียมผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี เปรียบเทียบกับอิมัลชัน ซีอาร์พี

การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ มีทั้งหมดสามขั้นตอน ประกอบด้วย ขั้นตอนแรกทำการเตรียมคิควเอซี₁₂ โดยการทำให้ปฏิกิริยาระหว่าง 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิล เมทาคริเลต กับ 1-โบรโมโอดิเดคเคน โดยสามารถยืนยันผลการเกิดคิควเอซี₁₂ ด้วยเทคนิค FTIR และ ¹H-NMR ในขั้นที่สอง นำคิควเอซี₁₂ ที่ได้ มาใช้ในการสังเคราะห์สารโพลิเมอร์สายโซ่ยาวผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบโซลูชัน ไอทีพี โดยโคพอลิเมอร์กับ MTMA (P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I) นอกจากนี้ยังทำการเตรียมสารโพลิเมอร์สายโซ่ยาวของ P(MTMA)₁₂-I เพื่อใช้เป็นตัวเปรียบเทียบ พบว่า สารโพลิเมอร์สายโซ่ทั้งสองชนิดที่ได้มีลักษณะเป็นสีเหลืองใส มี %Conversion เท่ากับ 84 และ 90 % ตามลำดับ สำหรับ P(MTMA)₁₂-I และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I จากการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของสารโพลิเมอร์สายโซ่ทั้งสองชนิดด้วยเทคนิค FTIR และ เทคนิค ¹H-NMR แสดงให้เห็นว่าประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์สารโพลิเมอร์สายโซ่ P(MTMA)₁₂-I และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-I ซึ่งมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 2,734 และ 6,646 กรัม/โมล ตามลำดับ ส่วนในขั้นตอนที่สาม ได้ใช้สารโพลิเมอร์สายโซ่ยาวทั้งสองในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี เปรียบเทียบกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบซีอาร์พีของ P(MTMA-MMA)₇₂₄ พบว่าทุกสภาวะการทดลองอิมัลชันที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นสีขาว คล้ายน้ำนม มี % Conversion ของทุกอนุภาคพอลิเมอร์ คือ P(MMA-MTMA)₇₂₄, P(MTMA)₁₂-b-PMMA₄₇₀, P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-PMMA₄₁₇ และ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ เข้าใกล้ 100 % ภายในเวลา 4 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่า กระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ไอทีพี ในงานวิจัยนี้มีอัตราการสังเคราะห์พอลิเมอร์ใกล้เคียงกับกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ซีอาร์พี ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม นอกจากนี้เมื่อทำการหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์ทั้ง 4 ชนิด ทั้งปริมาณประจุที่ผิว ขนาดอนุภาค ความเสถียรทางคอลลอยด์ที่สภาวะพีเอชต่าง ๆ และมุมสัมผัสน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ พบว่าอนุภาค P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ มีคุณสมบัติเหมาะสมที่สุดที่จะใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค ในการเตรียมน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบ โดยมีค่าศักย์ซีต้า +66.18 mV มีขนาดเท่ากับ 89.7 nm มีความเสถียรทนต่อทุกช่วงพีเอชและมีมุมสัมผัสน้ำเท่ากับ 90 องศา นอกจากนี้เมื่อทดสอบการต้านเชื้อจุลินทรีย์ พบว่าอนุภาค P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ มีสมบัติในการต้านเชื้อทั้งแกรมบวกและลบได้ดีกว่าอนุภาคพอลิเมอร์อื่น ๆ เมื่อนำอนุภาค P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂ ไปผสมกับน้ำมันแร่ที่อัตราส่วนต่าง

ๆ สำหรับผลิตเป็นน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบ พบว่า ที่อัตราส่วน 1:1 ของอนุภาคพอลิเมอร์ต่อน้ำมันแร่เป็นสภาวะที่ดีที่สุด ที่อิมัลชันมีความเสถียรไม่เกิดการแยกชั้น แม้เก็บไว้เป็นระยะเวลานานเกิน 3 เดือน นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบการเกิดฟองของน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบที่เตรียมในงานวิจัยนี้กับน้ำมันหล่อเย็นทางการค้า พบว่า มีการเกิดฟองน้อยกว่ามาก (2.5 %) ในขณะที่น้ำมันหล่อเย็นทางการค้ามีการเกิดฟอง 150 %

จากผลการทดลองทั้งหมดที่กล่าวมาแสดงให้เห็นว่า ในงานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการเตรียมน้ำมันหล่อเย็นต้นแบบ ที่ใช้อนุภาคพอลิเมอร์เป็นสารลดแรงตึงผิวแบบอนุภาค ที่มีคุณสมบัติทั้งต้านเชื้อจุลชีพ และลดการเกิดฟองได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งมีแนวโน้มและโอกาสในการพัฒนาสำหรับผลิตน้ำมันหล่อเย็นเชิงพาณิชย์ได้ต่อไป



บรรณานุกรม

- [1] E. Brinksmeier, M. Garbrecht, C. Heinzel, T. Koch, J. Eckebracht, Current Approaches in Design and Supply of Metalworking Fluids, *Tribology Transactions*, 52 (2009) 591-601.
- [2] N. Bay, A. Azushima, P. Groche, I. Ishibashi, M. Merklein, M. Morishita, T. Nakamura, S. Schmid, M. Yoshida, Environmentally benign tribo-systems for metal forming, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 59 (2010) 760-780.
- [3] K. Weinert, I. Inasaki, J.W. Sutherland, T. Wakabayashi, Dry Machining and Minimum Quantity Lubrication, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 53 (2004) 511-537.
- [4] E. Brinksmeier, C. Heinzel, M. Wittmann, Friction, Cooling and Lubrication in Grinding, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 48 (1999) 581-598.
- [5] S.P. Dubey, G.K. Sharma, K.S. Shishodia, G.S. Sekhon, Study on the Performance of Oil-in-Water Emulsions during Cold Rolling of Steel Strip, *Tribology Transactions*, 48 (2005) 499-504.
- [6] T. Koch, F. Passman, A. Rabenstein, Comparative study of microbiological monitoring of water-miscible metalworking fluids, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 98 (2015) 19-25.
- [7] S. Bakalova, A. Doycheva, I. Ivanova, V. Groudeva, R. Dimkov, Bacterial microflora of contaminated metalworking fluids, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 21 (2007) 437-441.
- [8] E.G. Lucchesi, S.Y. Eguchi, A.M. Moraes, Influence of a triazine derivative-based biocide on microbial biofilms of cutting fluids in contact with different substrates, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 39 (2012) 743-748.
- [9] G. Marchand, J. Lavoie, L. Racine, N. Lacombe, Y. Cloutier, E. Belanger, C. Lemelin, J. Desroches, Evaluation of Bacterial Contamination and Control Methods in Soluble Metalworking Fluids, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 7 (2010) 358-366.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [10] F.J. Passman, MICROBIAL PROBLEMS in metalworking fluids, *Tribology & Lubrication Technology*, 65 (2009) 26-31.
- [11] E.A. Trafny, MICROORGANISMS IN METALWORKING FLUIDS: CURRENT ISSUES IN RESEARCH AND MANAGEMENT, *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, 26 (2013) 4-15.
- [12] V.P. Dhende, S. Samanta, D.M. Jones, I.R. Hardin, J. Locklin, One-Step Photochemical Synthesis of Permanent, Nonleaching, Ultrathin Antimicrobial Coatings for Textiles and Plastics, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3 (2011) 2830-2837.
- [13] J. Huang, R.R. Koepsel, H. Murata, W. Wu, S.B. Lee, T. Kowalewski, A.J. Russell, K. Matyjaszewski, Nonleaching Antibacterial Glass Surfaces via "Grafting Onto": The Effect of the Number of Quaternary Ammonium Groups on Biocidal Activity, *Langmuir*, 24 (2008) 6785-6795.
- [14] J. Yatvin, J. Gao, J. Locklin, Durable defense: robust and varied attachment of non-leaching poly"-onium" bactericidal coatings to reactive and inert surfaces, *Chemical Communications*, 50 (2014) 9433-9442.
- [15] J. Gao, N.E. Huddleston, E.M. White, J. Pant, H. Handa, J. Locklin, Surface Grafted Antimicrobial Polymer Networks with High Abrasion Resistance, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2 (2016) 1169-1179.
- [16] R. Kügler, O. Bouloussa, F. Rondelez, Evidence of a charge-density threshold for optimum efficiency of biocidal cationic surfaces, *Microbiology*, 151 (2005) 1341-1348.
- [17] O. Rzhapishevska, S. Hakobyan, R. Ruhel, J. Gautrot, D. Barbero, M. Ramstedt, The surface charge of anti-bacterial coatings alters motility and biofilm architecture, *Biomaterials Science*, 1 (2013) 589-602.
- [18] J.C. Tiller, Antimicrobial Surfaces, in: H.G. Börner, J.-F. Lutz (Eds.) *Bioactive Surfaces*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, *Heidelberg*, 2011, pp. 193-217.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [19] T. Ravikumar, H. Murata, R.R. Koepsel, A.J. Russell, Surface-Active Antifungal Polyquaternary Amine, *Biomacromolecules*, 7 (2006) 2762-2769.
- [20] H. Han, J. Wu, C.W. Avery, M. Mizutani, X. Jiang, M. Kamigaito, Z. Chen, C. Xi, K. Kuroda, Immobilization of Amphiphilic Polycations by Catechol Functionality for Antimicrobial Coatings, *Langmuir*, 27 (2011) 4010-4019.
- [21] Huan Ma, Mingxiang Luo †, Sriya Sanyal †, Kaushal Rege and Lenore L. Dai, The One-Step Pickering Emulsion Polymerization Route for Synthesizing Organic-Inorganic Nanocomposite Particles, *Materials*, 3 (2010) 1186-1202.
- [22] Y. Chevalier, M.-A. Bolzinger, Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439 (2013) 23-34.
- [23] C.J. Ferguson, R.J. Hughes, B.T.T. Pham, B.S. Hawckett, R.G. Gilbert, A.K. Serelis, C.H. Such, Effective ab Initio emulsion polymerization under RAFT control, *Macromolecules*, 35 (2002) 9243-9245.
- [24] S. Sue-eng, T. Boonchuwong, P. Chaiyasat, M. Okubo, A. Chaiyasat, Preparation of stable poly(methacrylic acid)-b-polystyrene emulsion by emulsifier-free emulsion iodine transfer polymerization (emulsion ITP) with self-assembly nucleation, *Polymer (United Kingdom)*, 110 (2017) 124-130.
- [25] R.K. Springborn, Cutting and Grinding Fluids: Selection and Application, *American Society of Tool and Manufacturing Engineering*, Dearborn, MI, 1967.
- [26] Neil Canter, METALWORKING FLUIDS: THE QUEST FOR BIORESISTANCE, 2019.
- [27] Rios, G., C. Pazos, and J. Coca. “Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138.2-3 (1998): 383-389.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [28] Yves Chevalier, Marie-Alexandrine Bolzinger, Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 439 (2013) 23– 34.
- [29] Yunqi Yang, Zhiwei Fang, Xuan Chen, Weiwang Zhang, Yangmei Xie, Yinghui Chen, Zhenguo Liu, and Weien YuanAn, “Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications,” *Front Pharmacol*, vol. 8, 2017.
- [30] L. Leclercq, V. Nardello-Rataj, Pickering emulsions based on cyclodextrins : A smart solution for antifungal azole derivatives topical delivery. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 82 (2016) 126-137.
- [31] A. Marmur, “Thermodynamic aspects of contact angle hysteresis”, *Advances in Colloid and Interface Science* 50 (1994) 121.
- [32] อมร ไชยสัตย์, “บทบาทของสารลดแรงตึงผิวในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน,” *Burapha Sci. J.* 18 (2013) 1 : 240-248.
- [33] อมร ไชยสัตย์, “คอนโทรล/ลีฟวิ่งแรติคอลพอลิเมอร์เซชันในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน,” ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี, ม.ป.ป.
- [34] McDonnell G, Russell AD. Antiseptics and disinfectants: activity, action and resistance. *Clin Microbiol Rev* 1999; 12(1):147–179.
- [35] Chosewood LC, Wilson DE, editors. Biosafety in microbiological and biomedical laboratories. 5th ed. U.S. department of health and human services; 2009.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [36] Prince, H. N., Prince D. L., and Prince R. N. Principles of viral control and transmission. 1991, 411- 444 pp. In: S. S. Block (ed.), Disinfection, sterilization, and preservation, 4th ed. Lea & Febiger, Philadelphia, Pa., USA.
- [37] Armstrong JA, Froelich EJ., "Inactivation of viruses by benzalkonium chloride," *Appl Microbiol*, 1964; 12(2): 132-137.
- [38] E. Brinksmeier, D.A. Lucca, A. Walter, Chemical Aspects of Machining Processes, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 53 (2004) 685-699.
- [39] D.A. Lucca, E. Brinksmeier, G. Goch, Progress in Assessing Surface and Subsurface Integrity, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 47 (1998) 669-693.
- [40] I.S. Jawahir, E. Brinksmeier, R. M'Saoubi, D.K. Aspinwall, J.C. Outeiro, D. Meyer, D. Umbrello, A.D. Jayal, Surface integrity in material removal processes: Recent advances, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 60 (2011) 603-626.
- [41] M. Osama, A. Singh, R. Walvekar, M. Khalid, T.C.S.M. Gupta, W.W. Yin, Recent developments and performance review of metal working fluids, *Tribology International*, 114 (2017) 389-401.
- [42] Thomas Grosse , Marius Winter, Sarah Baron, Hans-Werner Hoffmeister, Christoph Herrmann, Klaus Droöder, "Honing with polymer based cutting fluids," *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, vol. 11. pp. 89-98, (2015).
- [43] R.M.B. Aley, Biological examination and assay of metalworking fluids, *Industrial Lubrication and Tribology*, 50 (1998) 153-156.
- [44] C. Kajdas, Additives for metalworking lubricants - a review, *Lubrication Science*, 1 (1989) 385-409.
- [45] W. Schwingel, Antimicrobial Additives for Metalworking Lubricants, in: Lubricant Additives, *CRC Press*, 2009, pp. 383-397.
- [46] L. Ferreira, A. Zumbuehl, Non-leaching surfaces capable of killing microorganisms on contact, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 7796-7806.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [47] I. Yudovin-Farber, N. Beyth, A. Nyska, E.I. Weiss, J. Golenser, A.J. Domb, Surface Characterization and Biocompatibility of Restorative Resin Containing Nanoparticles, *Biomacromolecules*, 9 (2008) 3044-3050.
- [48] S.A. Koplín, S. Lin, T. Domanski, Evaluation of the antimicrobial activity of cationic polyethylenimines on dry surfaces, *Biotechnology Progress*, 24 (2008) 1160-1165.
- [49] J. Haldar, D. An, L. Álvarez de Cienfuegos, J. Chen, A.M. Klibanov, Polymeric coatings that inactivate both influenza virus and pathogenic bacteria, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (2006) 17667-17671.
- [50] D. Botequim, J. Maia, M.M.F. Lino, L.M.F. Lopes, P.N. Simões, L.M. Ilharco, L. Ferreira, Nanoparticles and Surfaces Presenting Antifungal, Antibacterial and Antiviral Properties, *Langmuir*, 28 (2012) 7646-7656.
- [51] N.M. Milović, J. Wang, K. Lewis, A.M. Klibanov, Immobilized N-alkylated polyethylenimine avidly kills bacteria by rupturing cell membranes with no resistance developed, *Biotechnology and Bioengineering*, 90 (2005) 715-722.
- [52] M.C. McBride, R. Karl Malcolm, A. David Woolfson, S.P. Gorman, Persistence of antimicrobial activity through sustained release of triclosan from pegylated silicone elastomers, *Biomaterials*, 30 (2009) 6739-6747.
- [53] F. Hui, C. Debiemme-Chouvy, Antimicrobial N-Halamine Polymers and Coatings: A Review of Their Synthesis, Characterization, and Applications, *Biomacromolecules*, 14 (2013) 585-601.
- [54] D. Roe, B. Karandikar, N. Bonn-Savage, B. Gibbins, J.-B. Roullet, Antimicrobial surface functionalization of plastic catheters by silver nanoparticles, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 61 (2008) 869-876.
- [55] Thangappan Ravikumar, Hironobu Murata, Richard R. Koepsel, and Alan J. Russell, "Surface-Active Antifungal Polyquaternary Amine," *Biomacromolecules*, vol. 7, pp. 2762-2769, 2006.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [56] S. Promdsorn, S. Moommungmee, P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, Preparation and characterization of natural rubber/poly [styrene-co-2-(methacryloyloxy) ethyl trimethylammonium chloride] nanocomposites by heterocoagulation, *Energy Procedia*, 34 (2013) 647-655.
- [57] K. Matyjaszewski, Advances in Controlled/Living Radical Polymerization, *American Chemical Society*, Washington, DC., 2003.
- [58] K. Matyjaszewski, T.P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, *Wiley-Interscience*, New York 2002.
- [59] K. Matyjaszewski, Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP and RAFT., *American Chemical Society*, Washiton,DC, 2000.
- [60] J.S. Wang, K. Matyjaszewski, Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *J Am Chem Soc.*, 117 (1995) 5614-5615.
- [61] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, J.S. Wang, Controlled radical polymerizations: the use of alkyl iodides in degenerative transfer, *Macromolecules*, 28 (1995) 2093-2095.
- [62] K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization: Features, development, and perspectives," *Prog Polym Sci*, vol. 32, pp. 93-146, 2007.
- [63] G. Barnes, R. Hall, V. Sharma, M. Gaborieau, D. Lucas, P. Castignolles, "Controlled/living radical polymerization of isoprene and butadiene in emulsion," *Eur Polym J*, vol. 45, pp. 3149-3163, 2009.
- [64] T. Kuroda, A. Tanaka, T. Taniyama, H. Minami, A. Goto, T. Fukuda, "Iodine transfer dispersion polymerization (dispersion) ITP with CHI_3 and reversible chain transfer catalyzed dispersion polymerization (dispersion RTCP) with Gel_4 of styrene in supercritical carbon dioxide," *Polymer*, vol. 53, pp. 121-1218, 2012.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [65] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, J.-S. Wang, Controlled Radical Polymerizations: The Use of Alkyl Iodides in Degenerative Transfer, *Macromolecules*, 28 (1995) 2093-2095.
- [66] Y. Zhu, J. Sun, C. Yi, W. Wei, X. Liu, One-step formation of multiple Pickering emulsions stabilized by self-assembled poly(dodecyl acrylate-co-acrylic acid) nanoparticles, *Soft Matter*, 12 (2016) 7577-7584.
- [67] K. Larson-Smith, D.C. Pozzo, Pickering Emulsions Stabilized by Nanoparticle Surfactants, *Langmuir*, 28 (2012) 11725-11732.
- [68] T. Sharma, G.S. Kumar, B.H. Chon, J.S. Sangwai, Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22 (2015) 324-334.
- [69] Xue Lv, et al, "Construction of a quaternary ammonium salt platform with different alkyl groups for antibacterial and biosensor applications," *The Royal Society of Chemistry Adv.*, vol. 8, pp. 2941-2949, 2018.

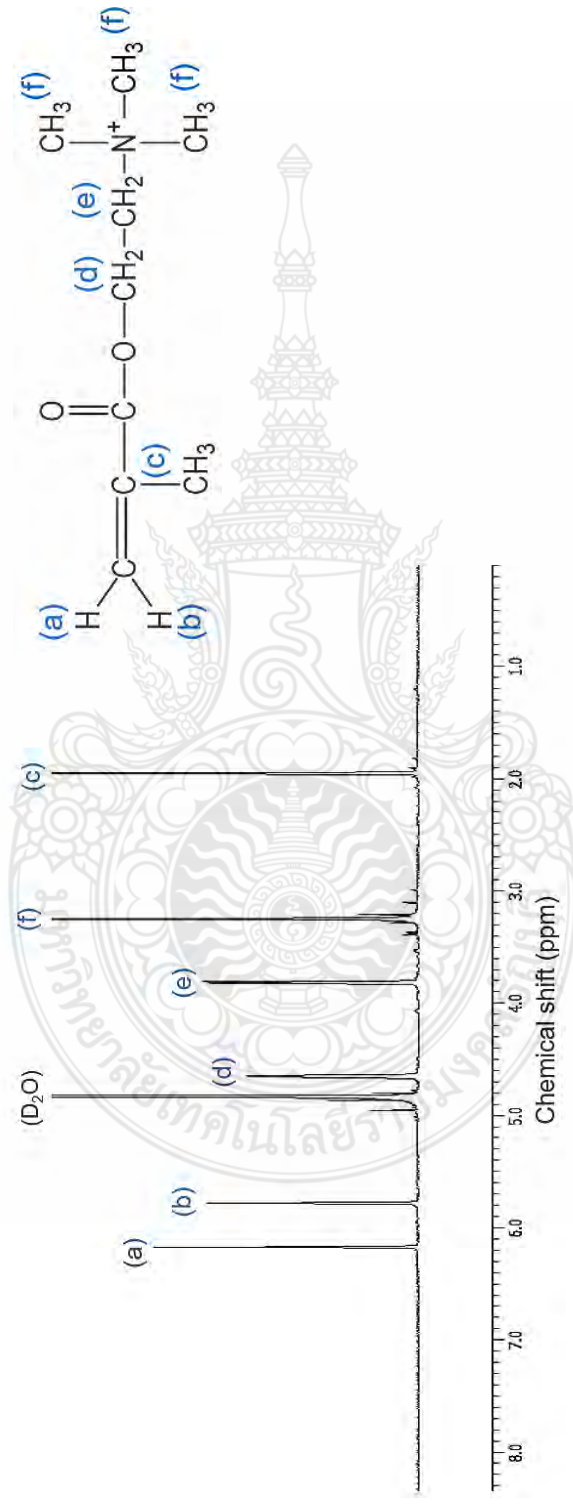


ภาคผนวก

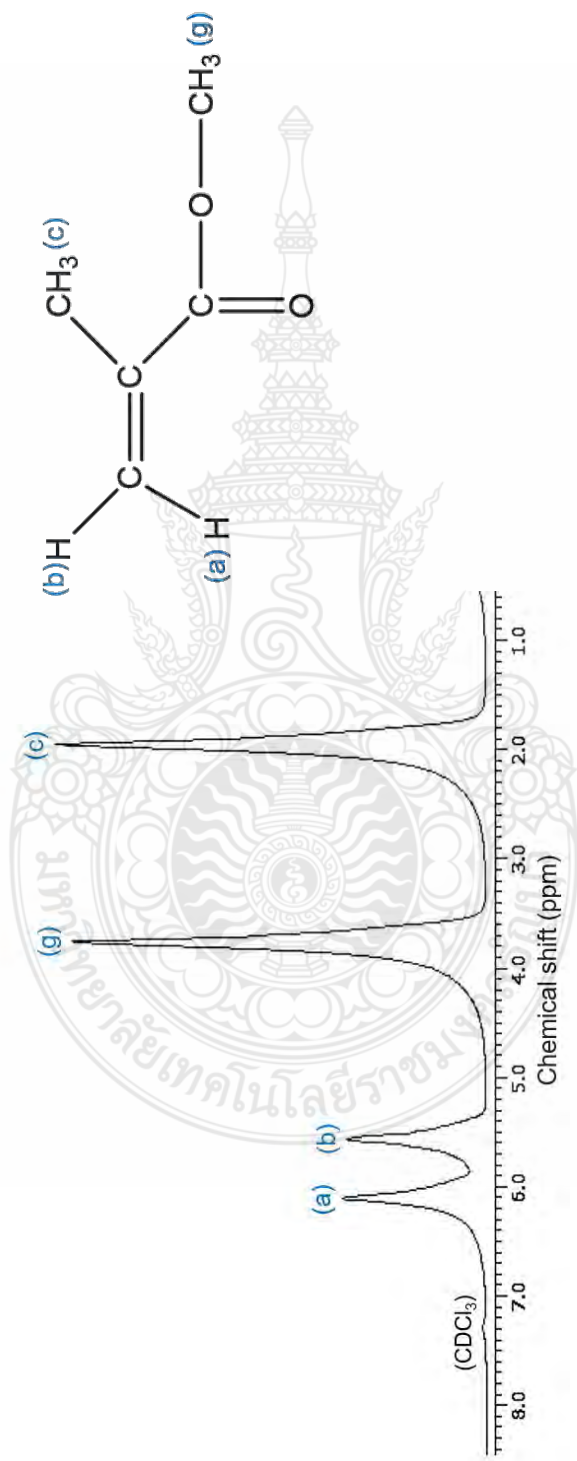


ภาคผนวก ก
ผล $^1\text{H-NMR}$ สเปกตราของมอนอเมอร์

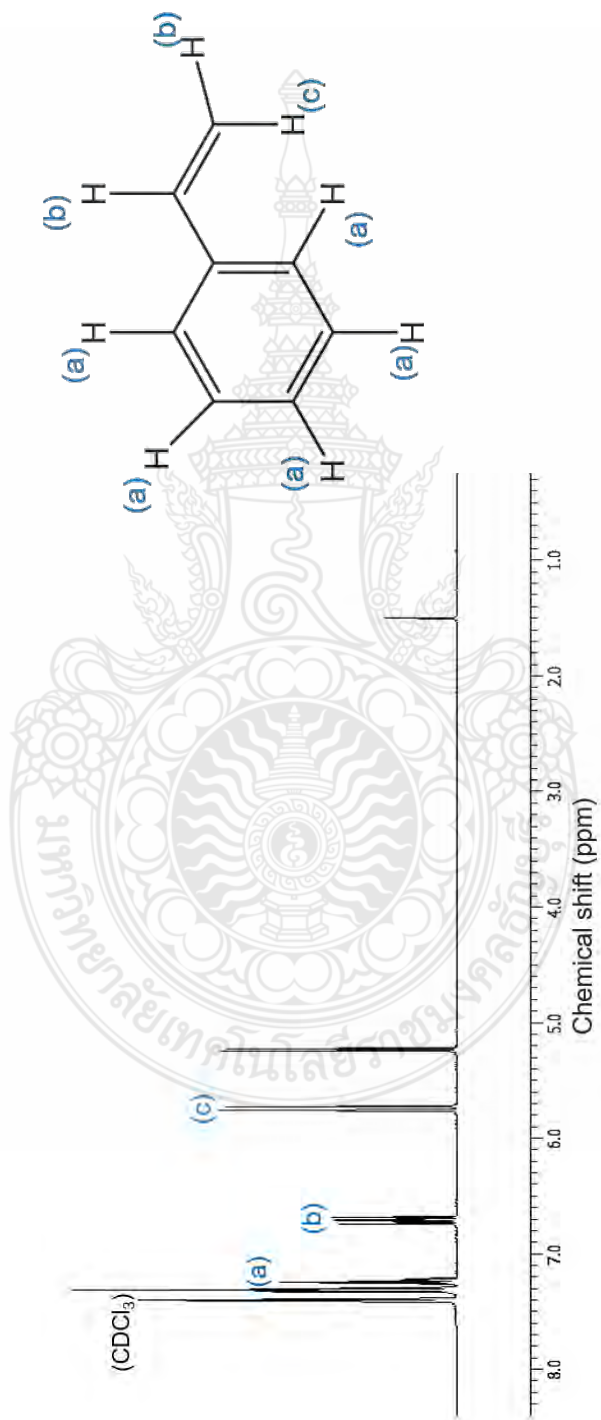




ภาพที่ ก.1 ¹H-NMR ของมอนอเมอร์ MTMA



ภาพที่ ก.2 $^1\text{H-NMR}$ ของมอนอเมอร์ MMA



ภาพที่ ก.3 $^1\text{H-NMR}$ ของมอนอเมอร์ Styrene



ภาคผนวก ข

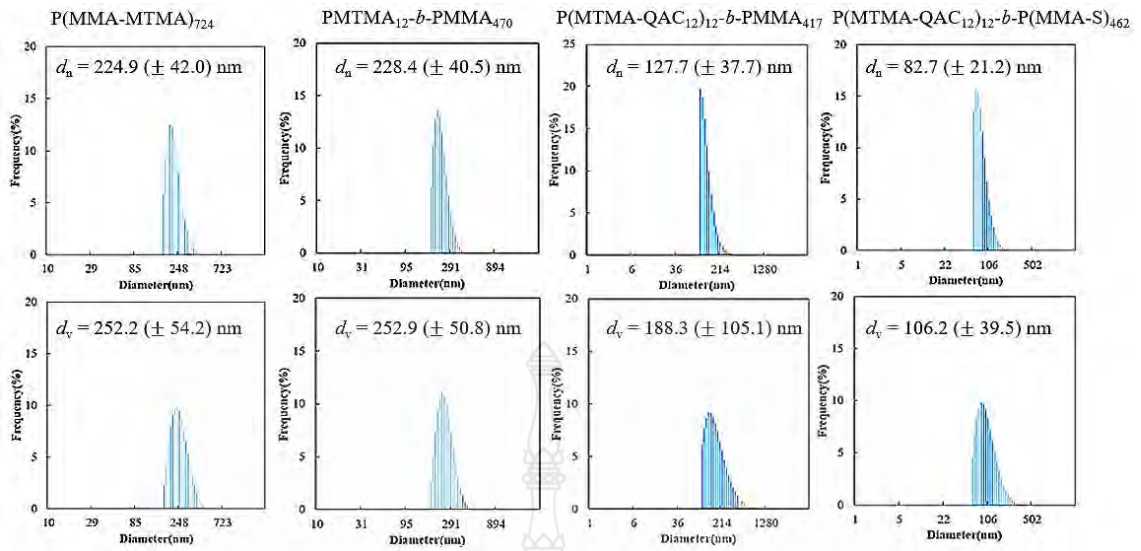
ผลการวัดขนาดอนุภาคพอลิเมอร์

ตารางที่ ข.1 ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ทพี และ อิมัลชัน ไอทีพี ที่เวลาต่าง ๆ ถูกกระจายตัวในน้ำ pH~4 ด้วยเครื่อง DLS

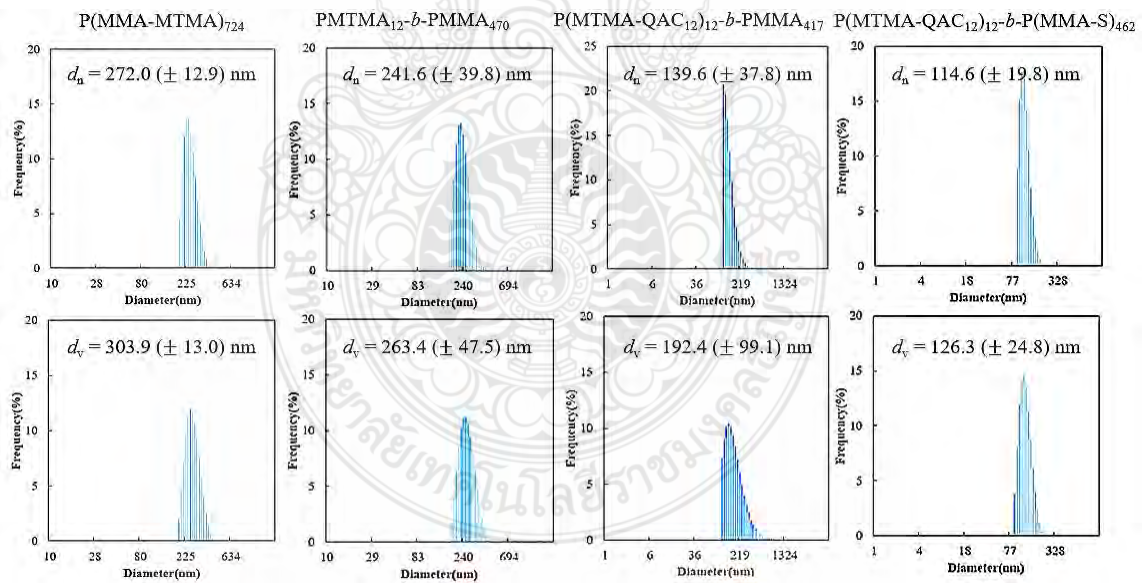
Time (h)	Particle size (nm)											
	Emulsion CRP						Emulsion ITP					
	P(MMA-MTMA) ₇₂₄			PMTMA ₁₂ - <i>b</i> - PMMA ₄₇₀			P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₁₇			P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -P(MMA-S) ₄₆₂		
	d_n	d_v	d_v/d_n	d_n	d_v	d_v/d_n	d_n	d_v	d_v/d_n	d_n	d_v	d_v/d_n
1	218.6	253.3	1.16	118.5	130.9	1.10	125.9	178.6	1.42	92.6	112.4	1.21
2	208.8	241.6	1.16	226.1	253.9	1.12	124.0	187.3	1.51	100.9	107.1	1.06
3	211.0	244.5	1.16	228.1	254.9	1.12	116.3	172.4	1.48	81.3	101.8	1.25
4	224.9	252.2	1.12	228.4	252.9	1.11	127.7	188.3	1.47	82.7	106.2	1.28

ตารางที่ ข.2 จำนวนอนุภาค (N_p) และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ (d_v/d_n) ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ทพี และ อิมัลชัน ไอทีพี ที่เวลาต่าง ๆ ถูกกระจายตัวในน้ำ pH~4

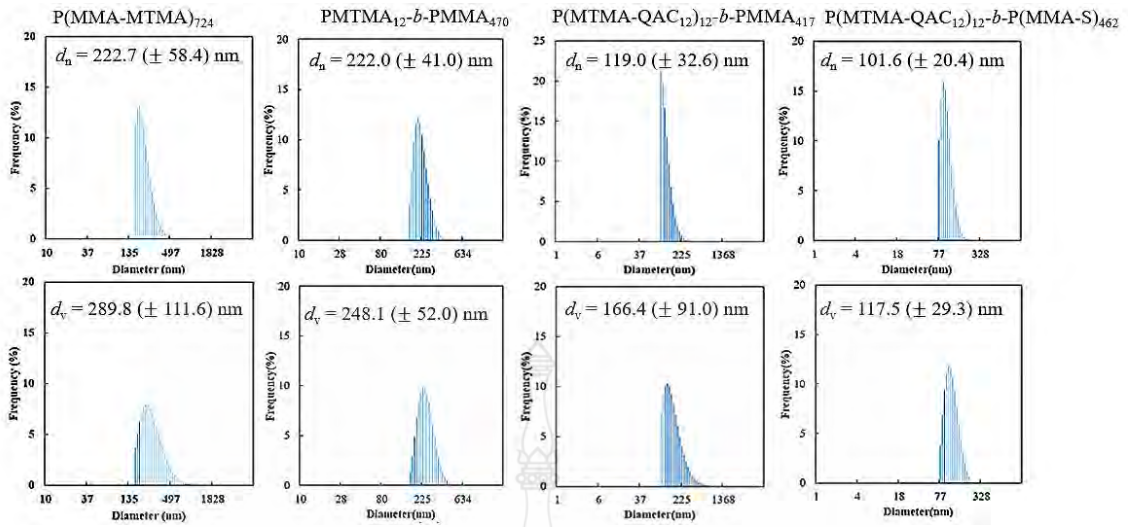
Time (h)	$N_p \times 10^{-16}$			
	Emulsion CRP		Emulsion ITP	
	P(MMA-MTMA) ₇₂₄	PMTMA ₁₂ - <i>b</i> - PMMA ₄₇₀	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₁₇	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -P(MMA-S) ₄₆₂
1	0.01	0.57	0.36	0.19
2	0.03	0.14	0.84	0.48
3	0.05	0.15	1.02	1.81
4	0.05	0.17	1.00	1.77



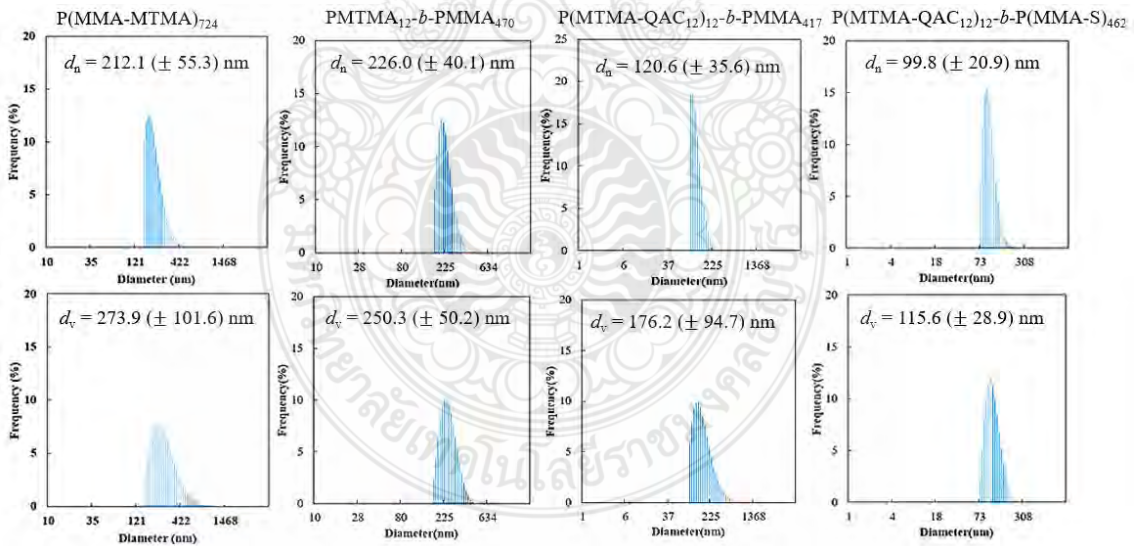
ภาพที่ ข.1 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี และ อิมัลชัน ไอทีพี ถูกกระจายตัวในน้ำ pH~4 ด้วยเครื่อง DLS ที่ 4 ชั่วโมง



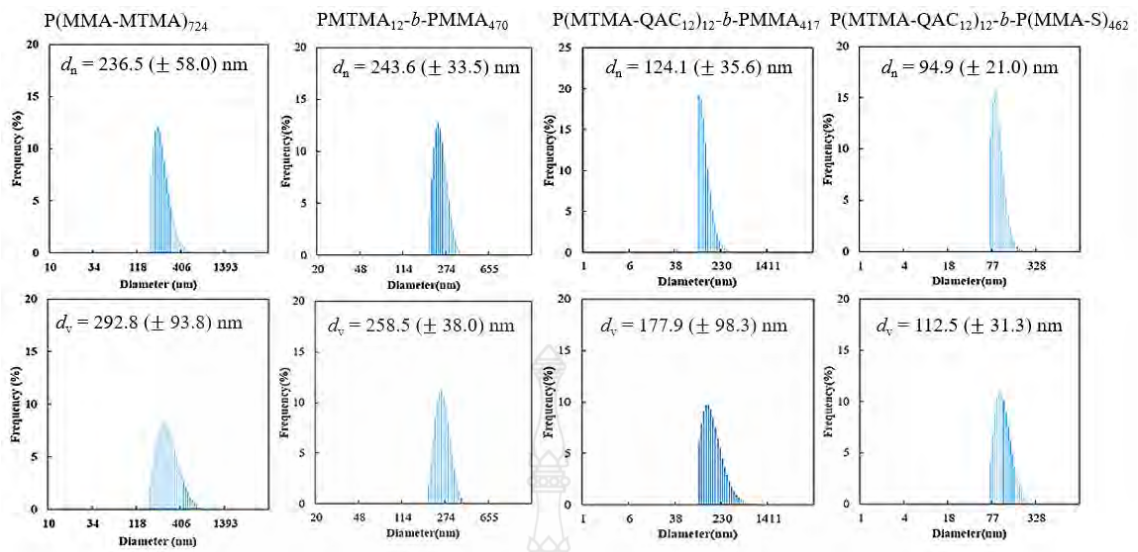
ภาพที่ ข.2 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี และ อิมัลชัน ไอทีพี ถูกกระจายตัวใน NaCl ด้วยเครื่อง DLS ที่ pH Sample



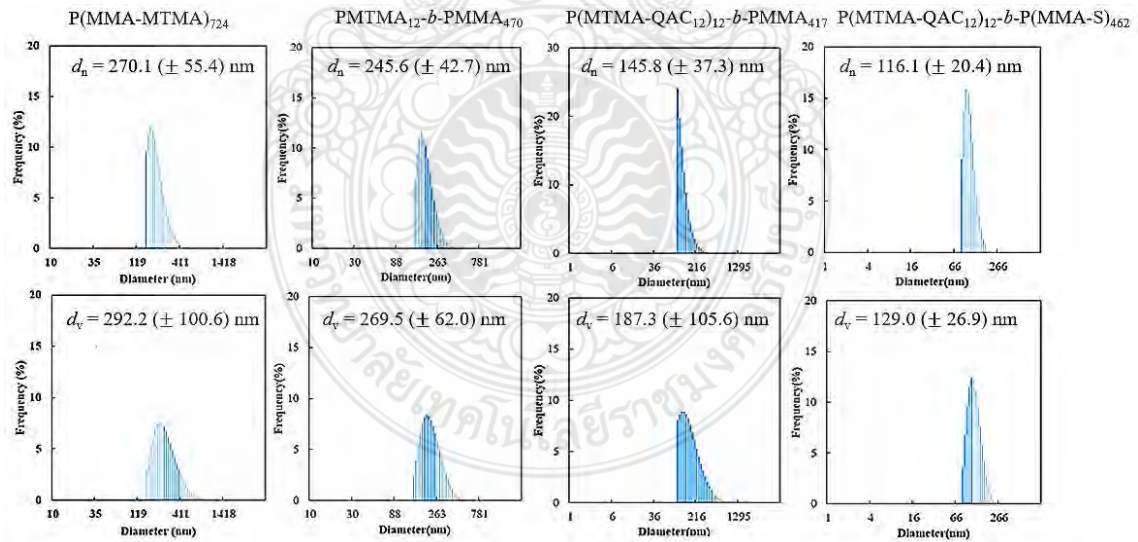
ภาพที่ ข.3 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ทพี และ อิมัลชัน ไอทีพี กระจายตัวใน NaCl ด้วยเครื่อง DLS ที่ pH 3



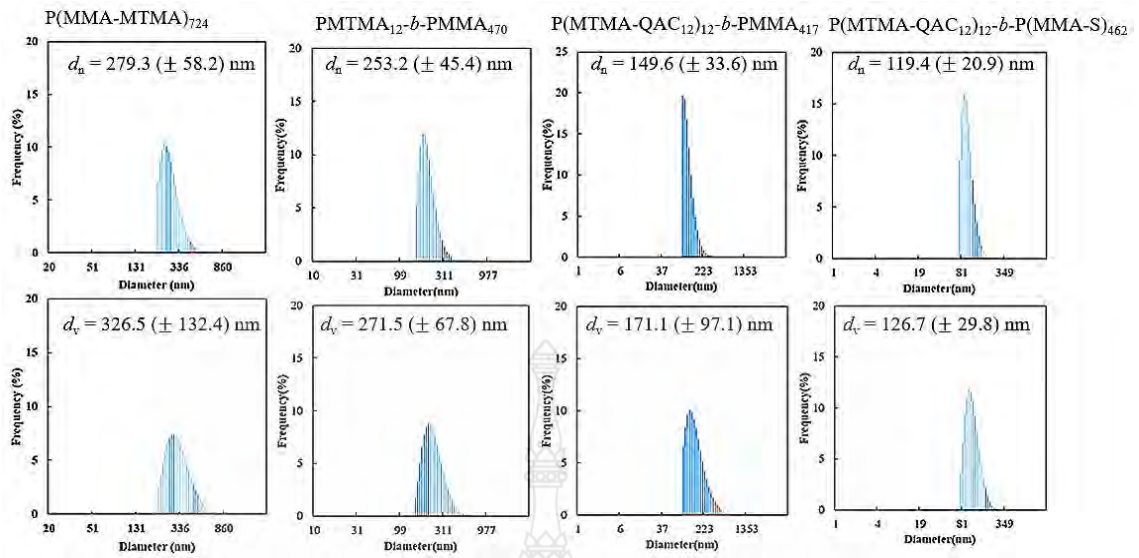
ภาพที่ ข.4 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ทพี และ อิมัลชัน ไอทีพี กระจายตัวใน NaCl ด้วยเครื่อง DLS ที่ pH 5



ภาพที่ ข.5 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบ
อิมัลชัน ซีอาร์พี และ อิมัลชัน ไอทีพี ถูกกระจายตัวใน NaCl ด้วยเครื่อง DLS ที่ pH 7



ภาพที่ ข.6 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบ
อิมัลชัน ซีอาร์พี และ อิมัลชัน ไอทีพี ถูกกระจายตัวใน NaCl ด้วยเครื่อง DLS ที่ pH 9



ภาพที่ ข.7 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและปริมาตรที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี และ อิมัลชัน ไอทีพี ถูกกระจายตัวใน NaCl ด้วยเครื่อง DLS ที่ pH 11

ภาคผนวก ค

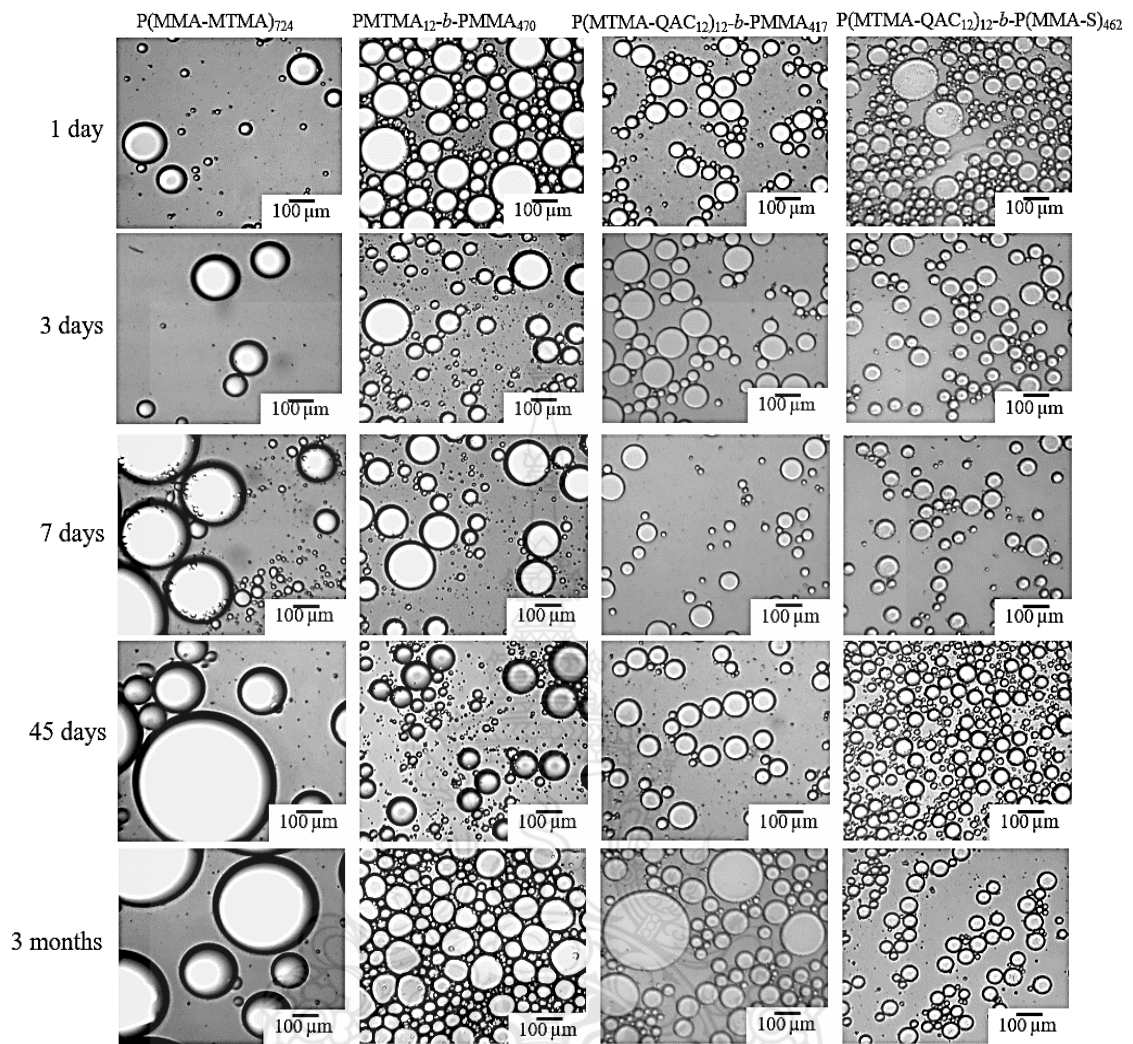
ผล Optical micrograph ภาพอิ้มลชัน และการเกิดฟองของน้ำมันหล่อเย็น



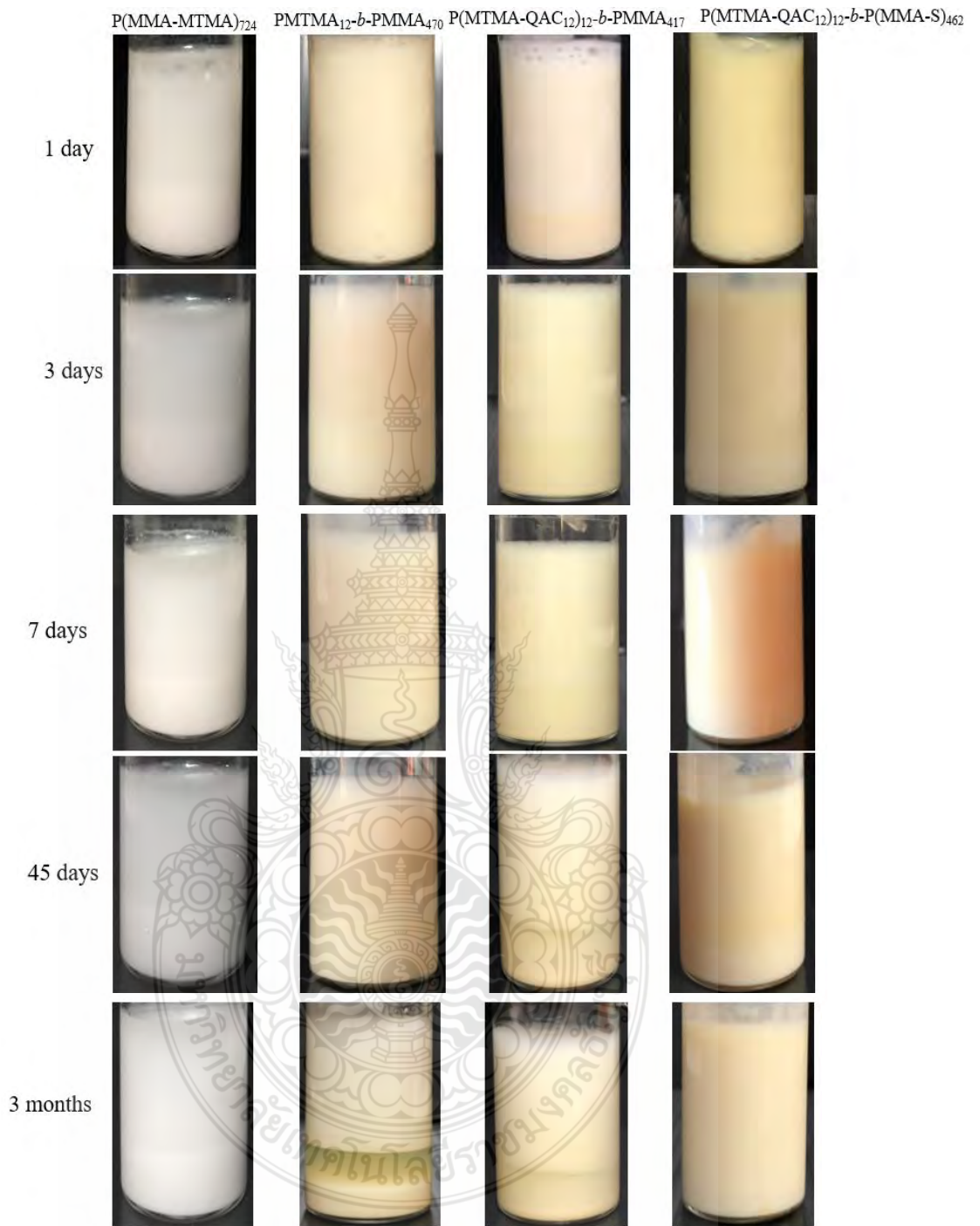
ตารางที่ ค.1 ค่า Zeta potential ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-P(MMA-S)₄₆₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ด้วยเครื่อง DLS

Mineral oil : Polymer particles	Zeta Potential (mV)		
	Emulsion CRP	Emulsion ITP	
	P(MMA- MTMA) ₇₂₄	PMTMA ₁₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₇₀	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₁₇
1:0.1	+43.19	+60.97	+61.53
1:0.2	+42.10	+66.72	+54.38
1:0.5	+41.05	+62.80	+58.87
1:1	+41.73	+59.37	+56.26
1:2	+43.29	+62.38	+54.38
1:5	+40.70	+57.83	+59.85
1:10	+44.12	+53.95	+52.44

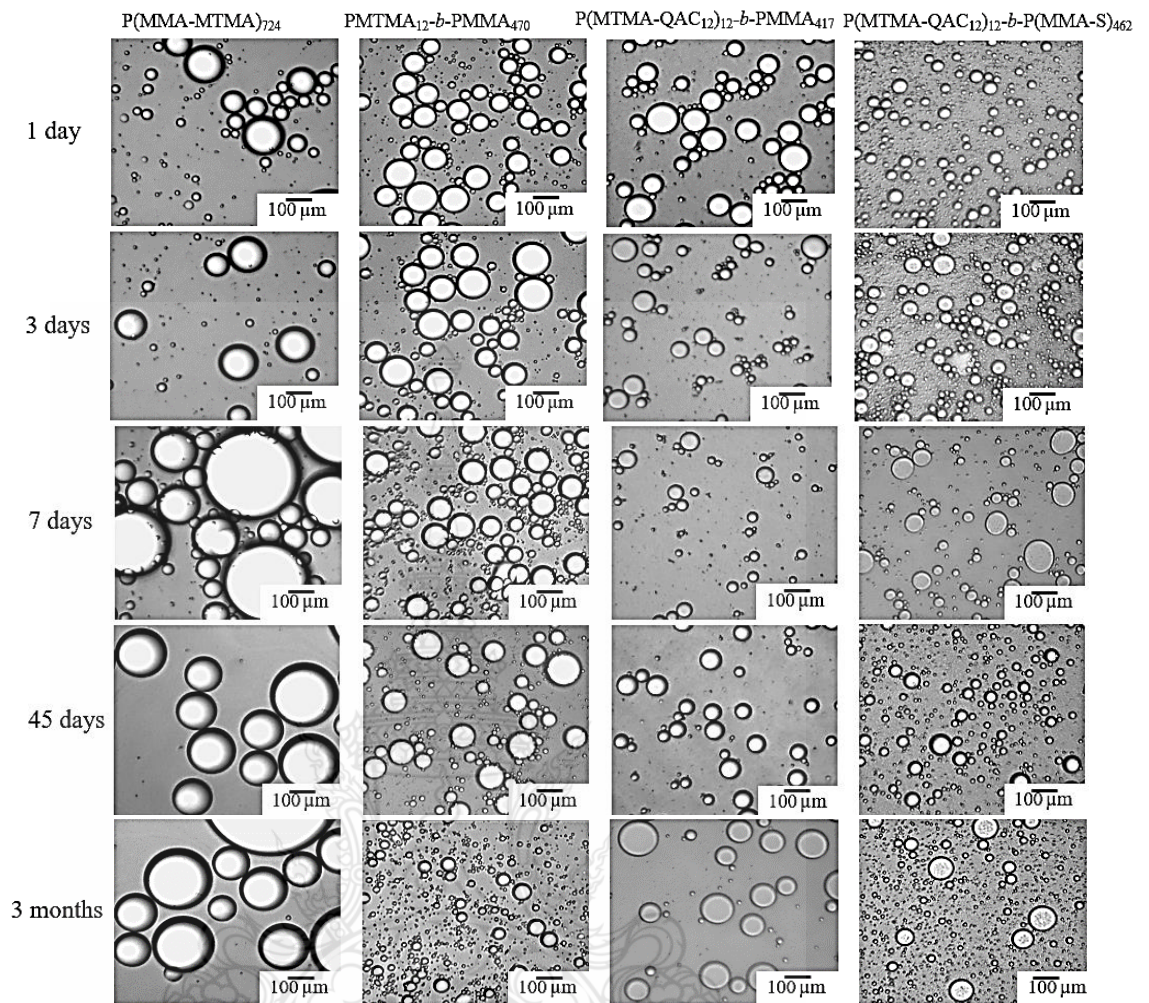




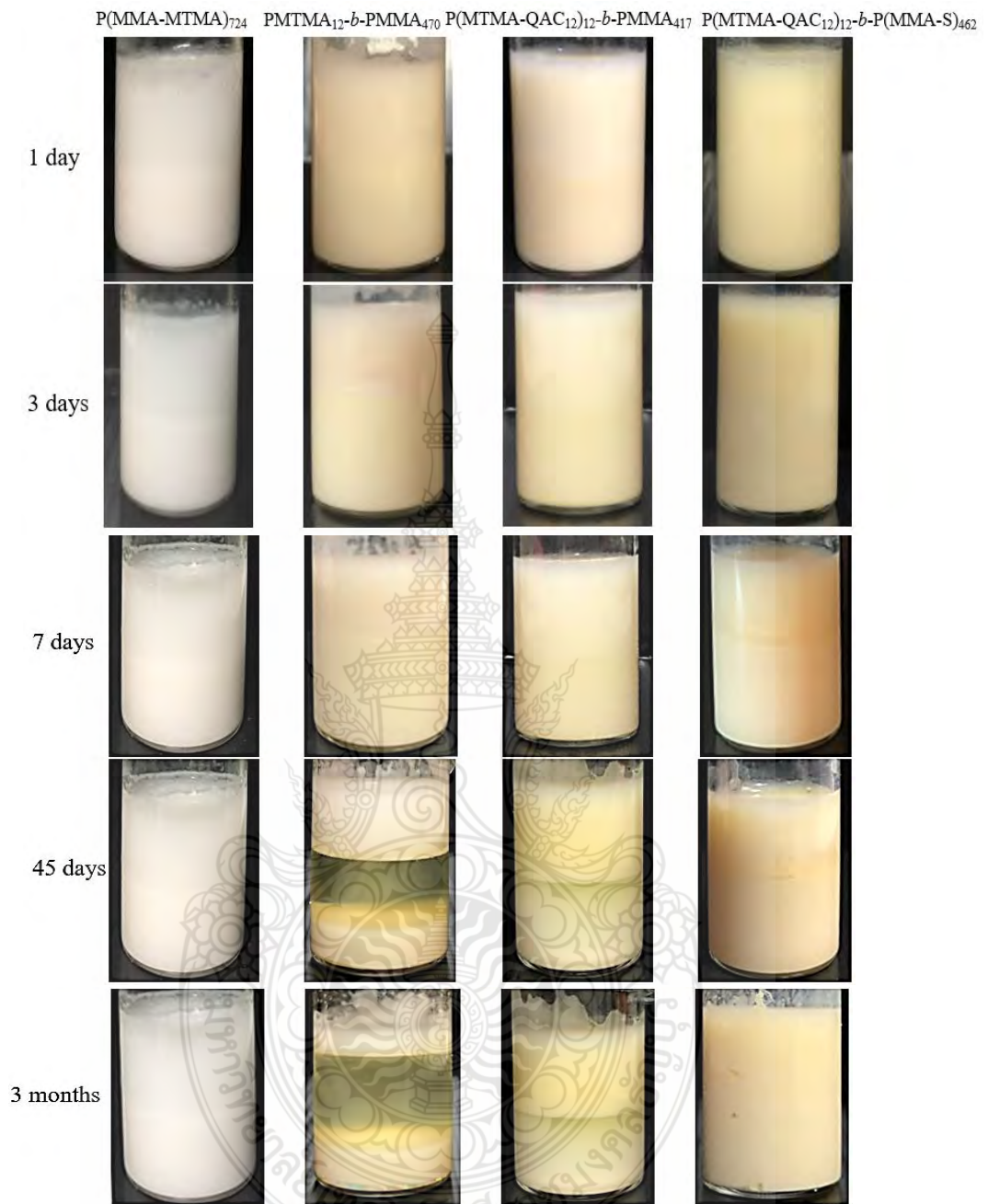
ภาพที่ ค.1 Optical micrograph ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.1 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน



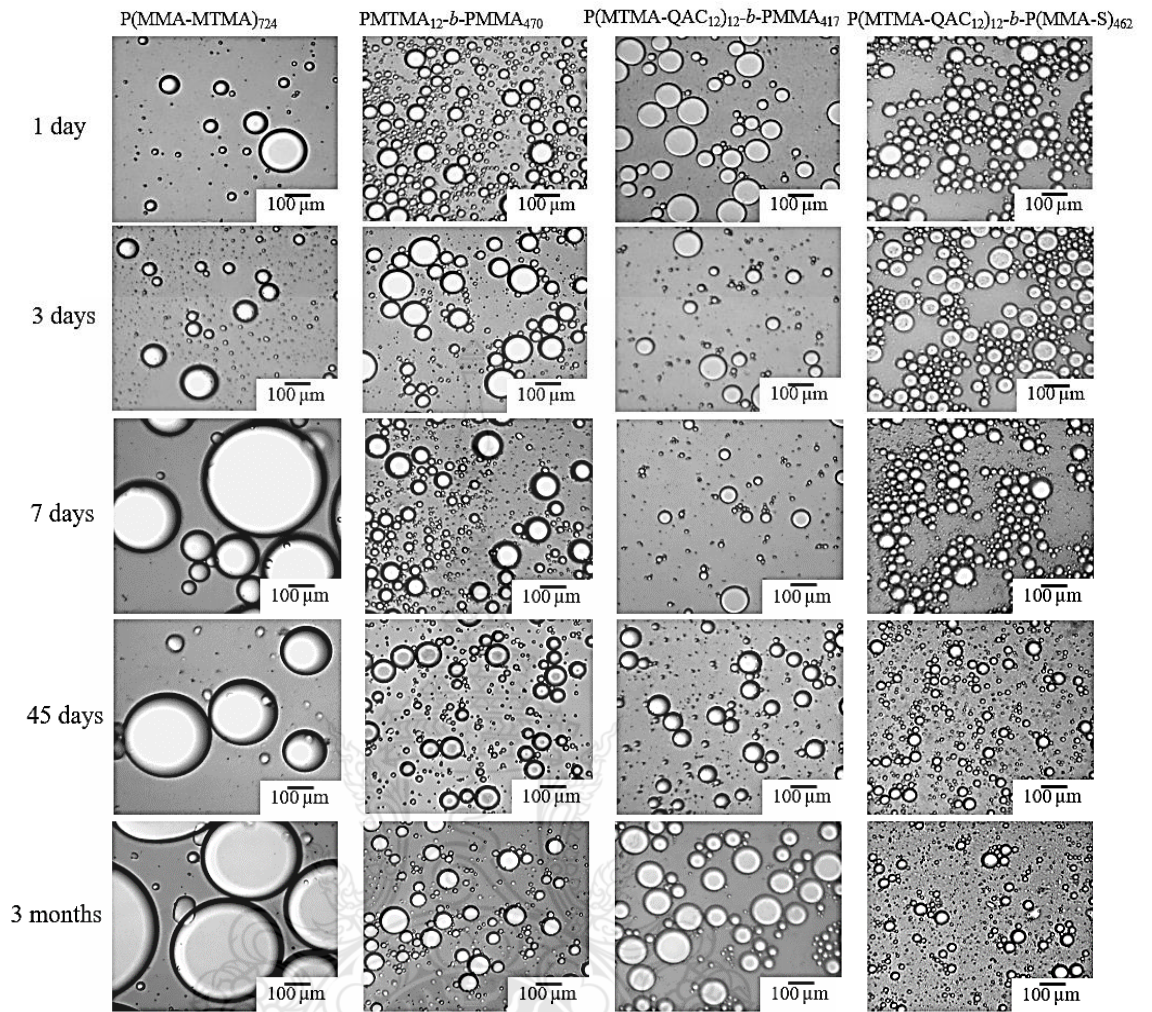
ภาพที่ ค.2 น้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.1 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน



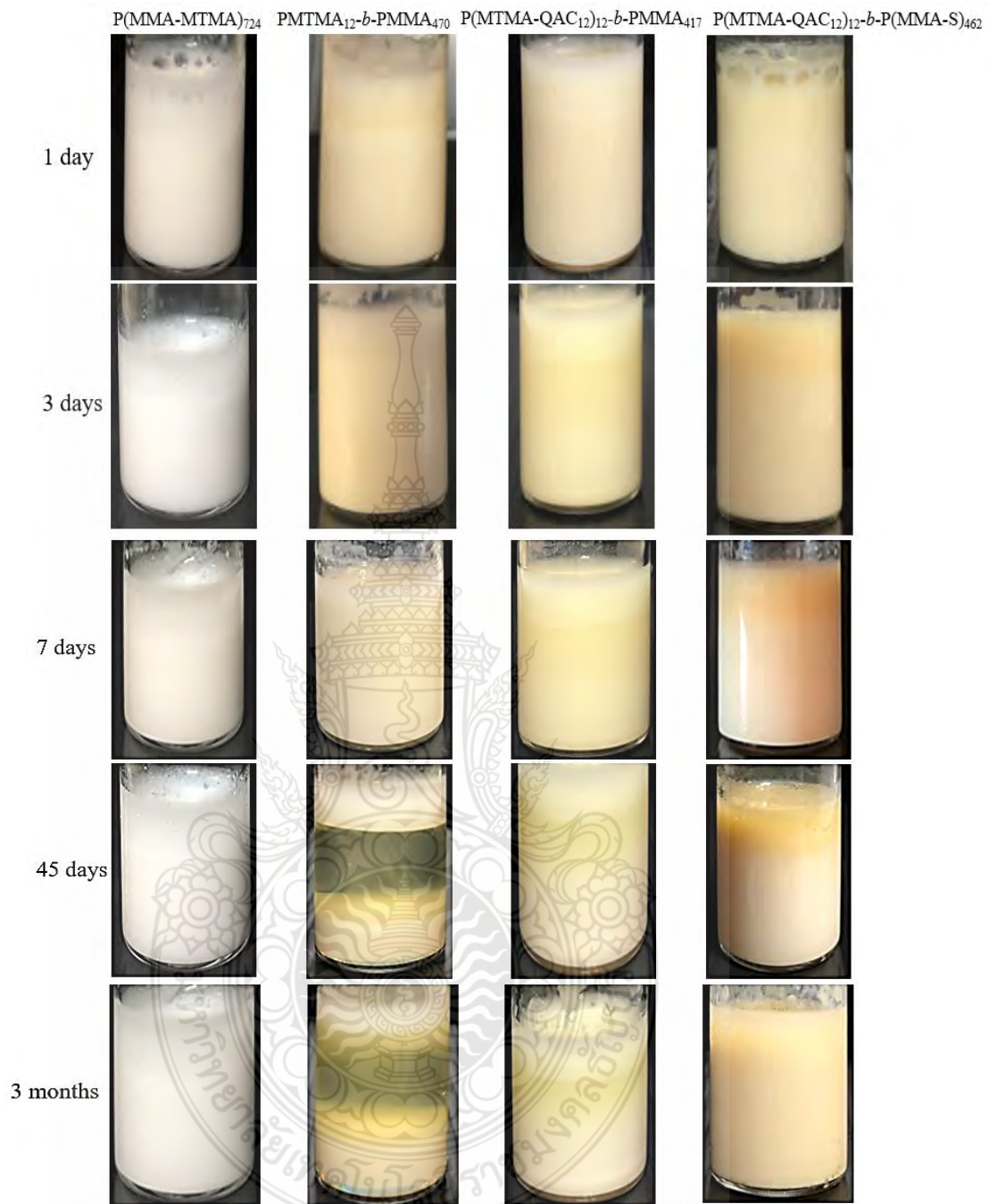
ภาพที่ ค.3 Optical micrograph ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.2 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน



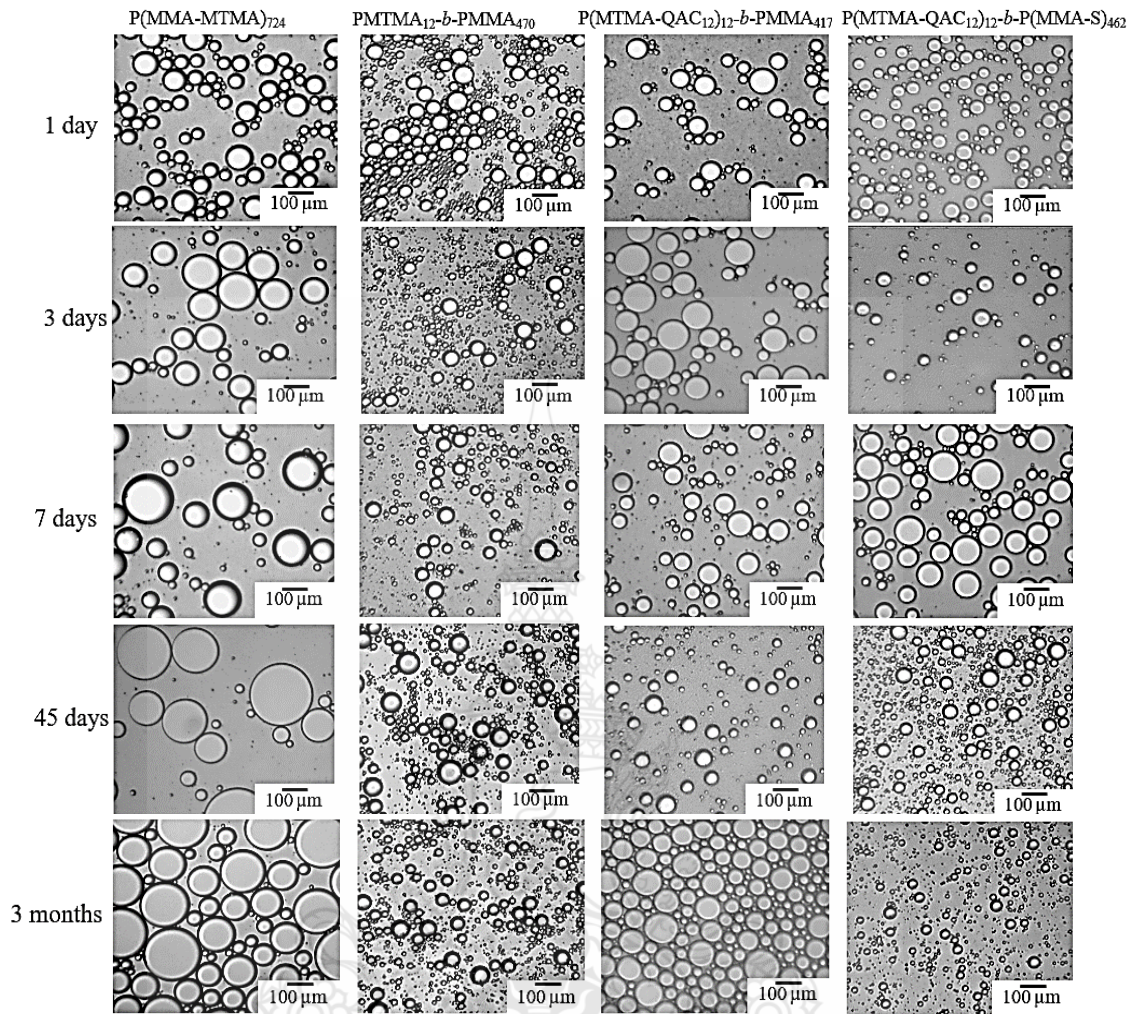
ภาพที่ ค.4 น้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.2 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน



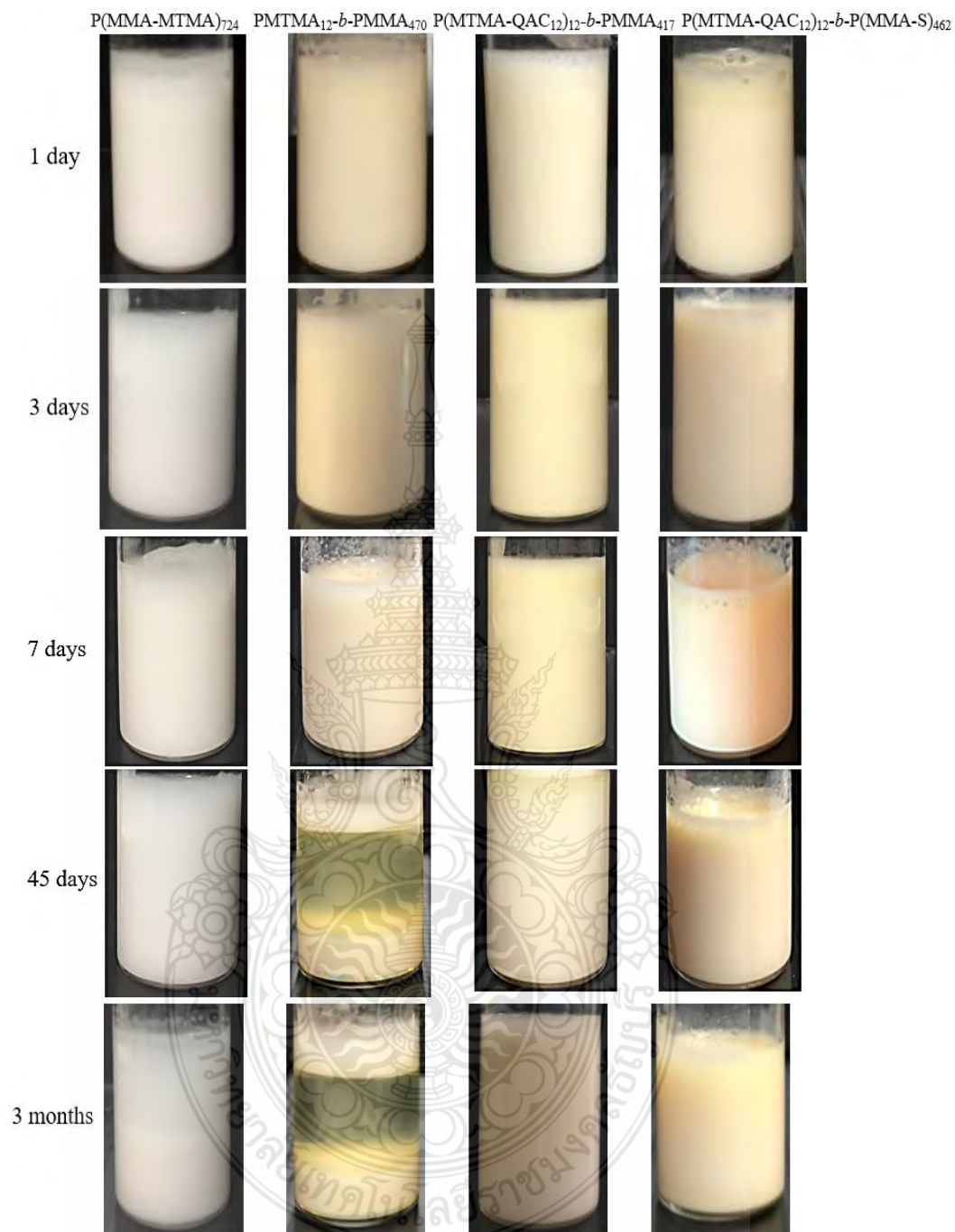
ภาพที่ ค.5 Optical micrograph ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่ อัตราส่วน 1:0.5 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน



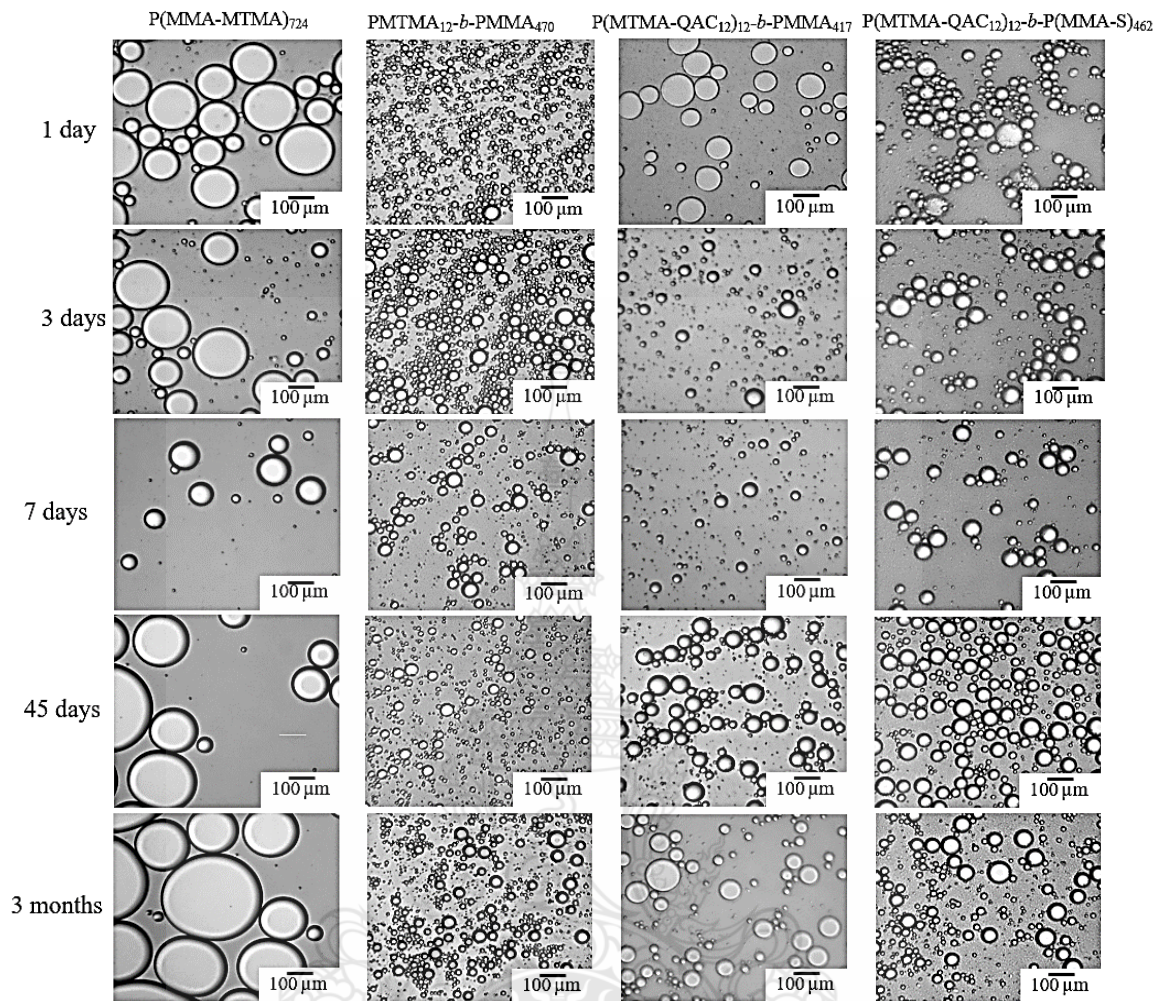
ภาพที่ ค.6 น้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.5 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน



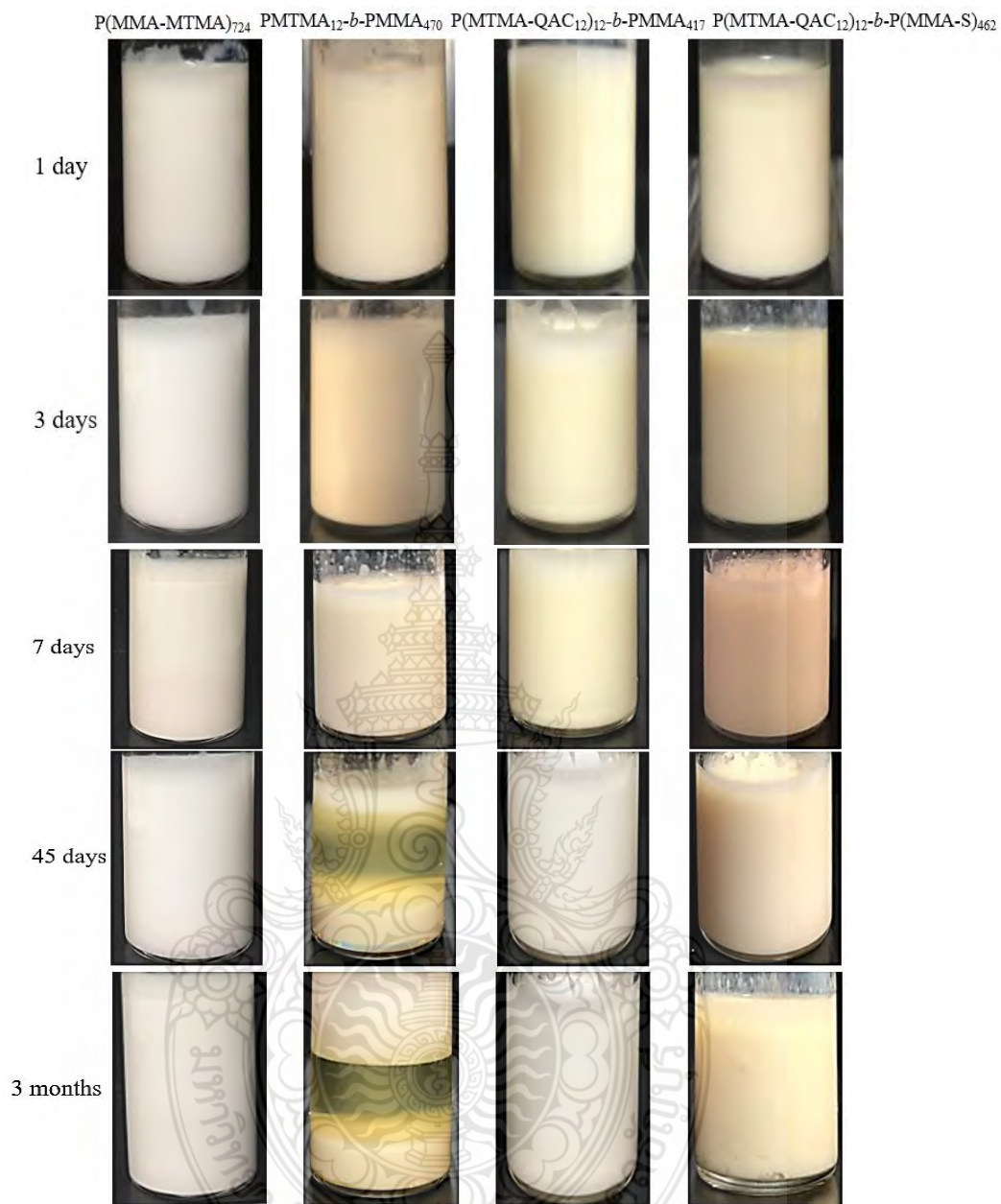
ภาพที่ ค.7 Optical micrograph ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:1 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน



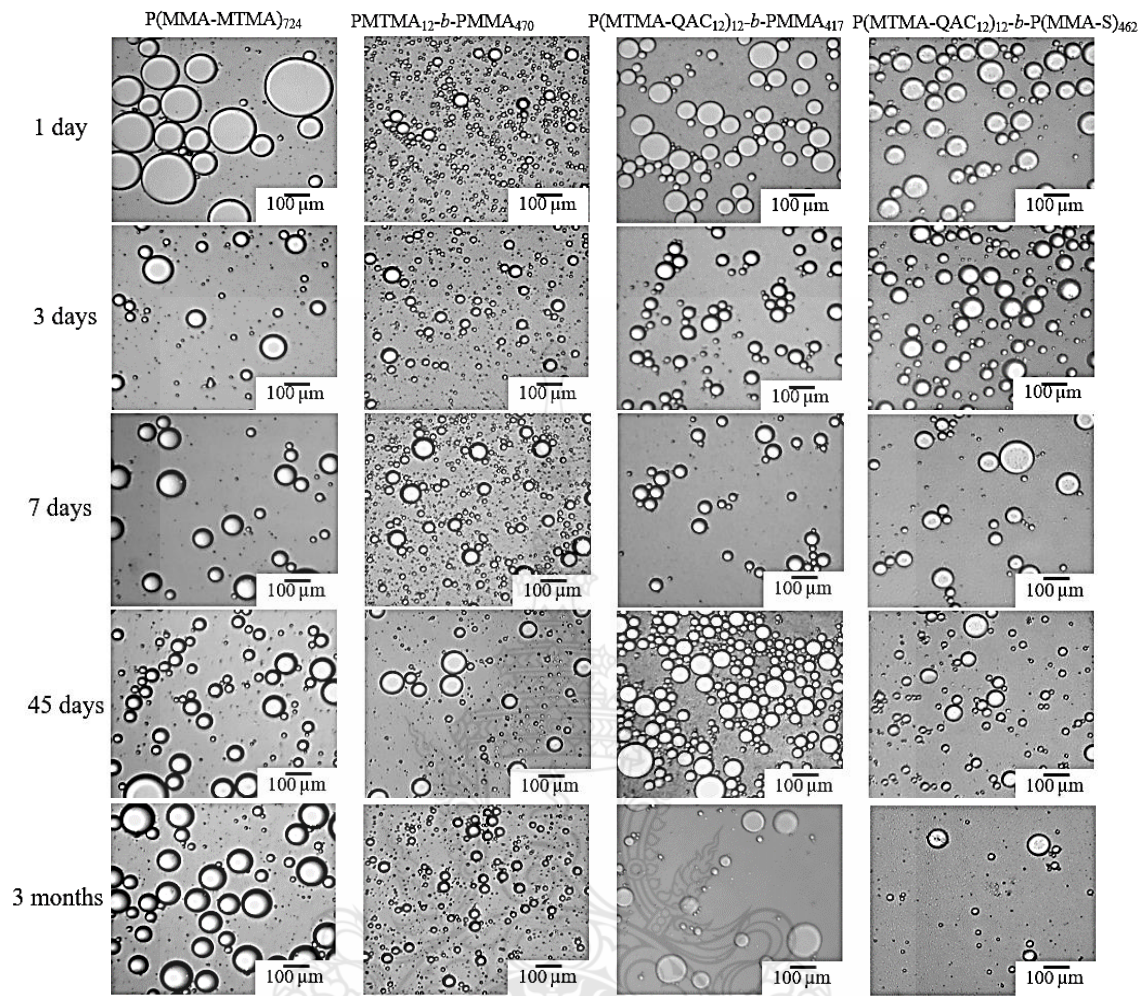
ภาพที่ ค.8 น้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:1 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน



ภาพที่ ค.9 Optical micrograph ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:2 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน



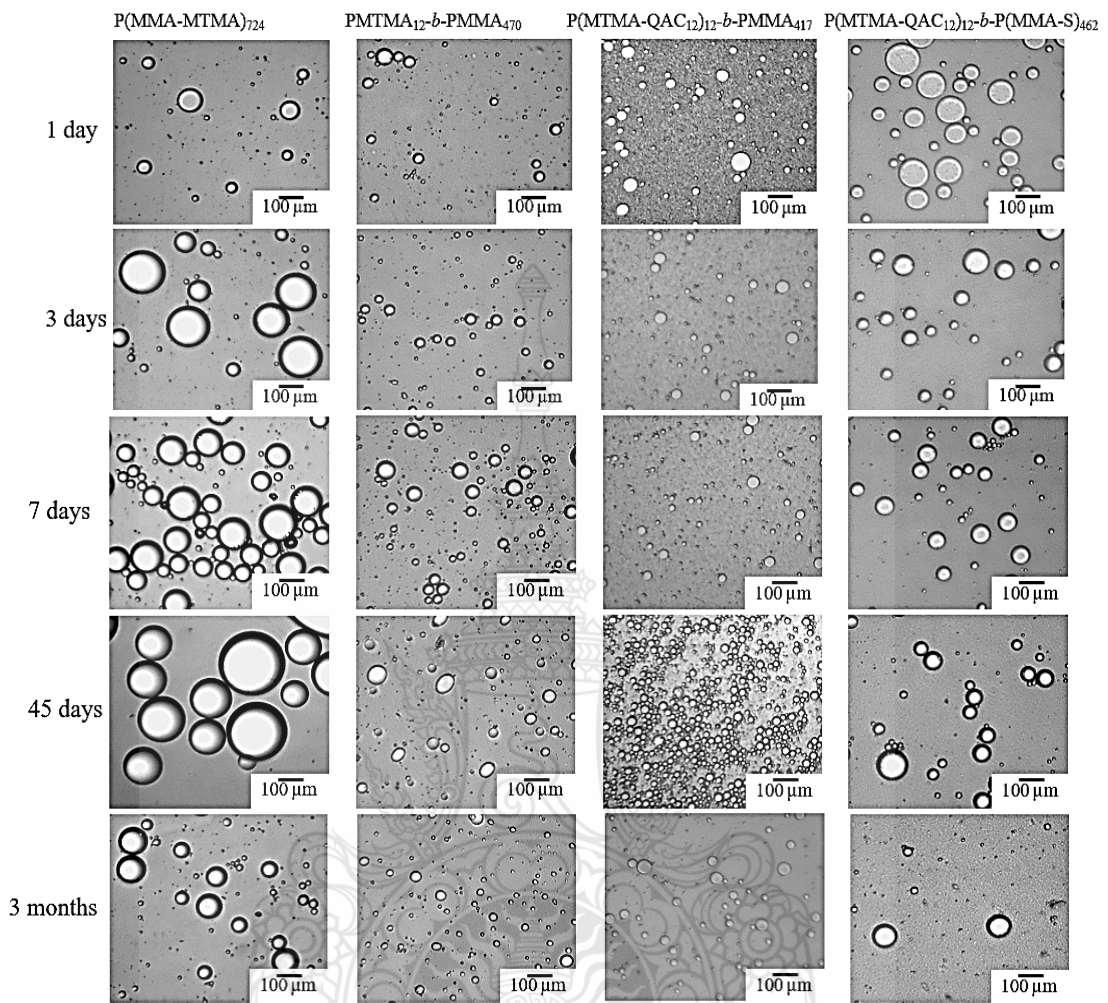
ภาพที่ ค.10 น้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:2 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน



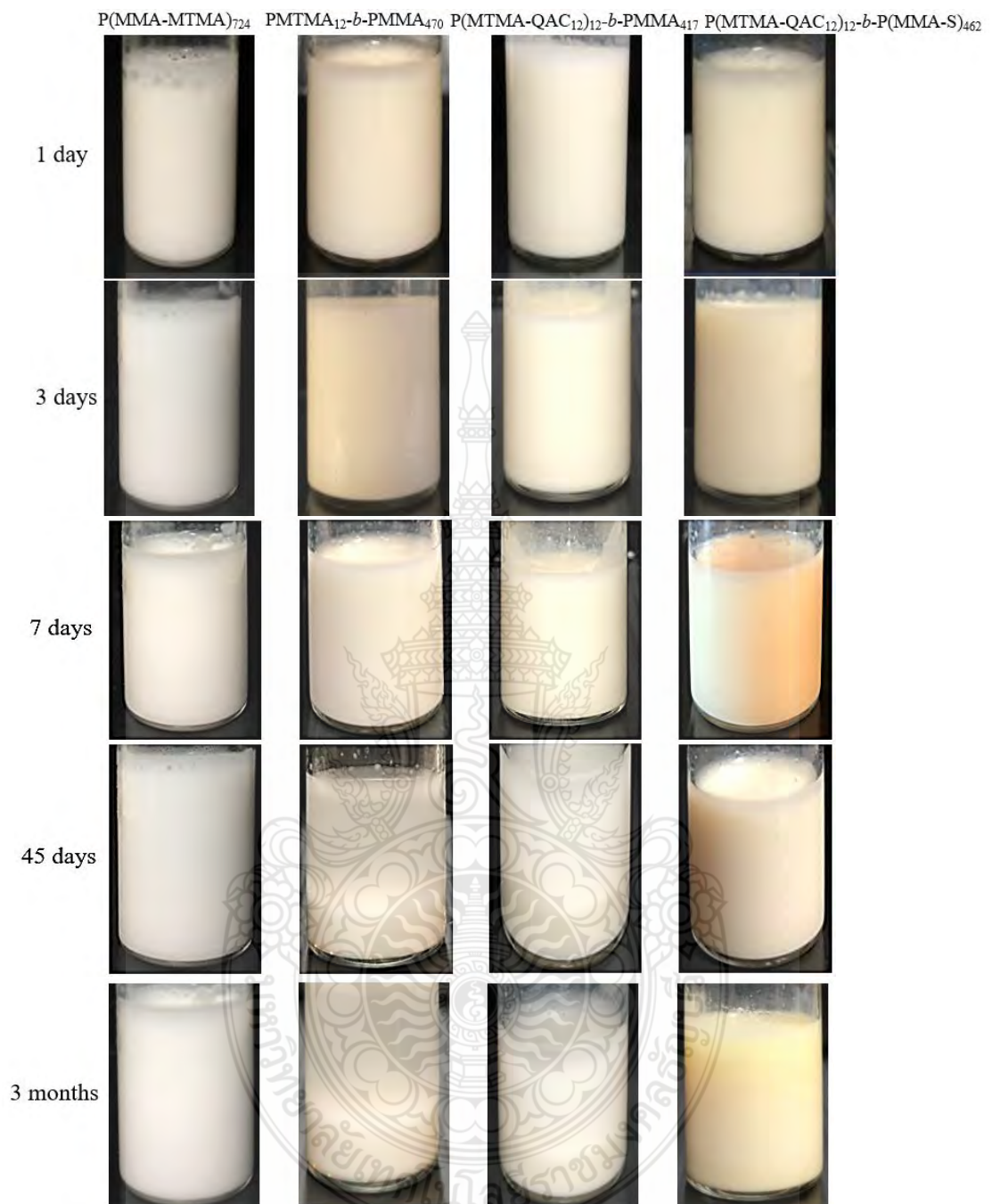
ภาพที่ ค.11 Optical micrograph ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:5 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน



ภาพที่ ค.12 น้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:5 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน



ภาพที่ ค.13 Optical micrograph ของน้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:10 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน



ภาพที่ ค.14 น้ำมันหล่อเย็นที่ผสมระหว่าง น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:10 หลังจากเตรียมเป็นเวลา 1, 3, 7, 45 และ 90 เดือน

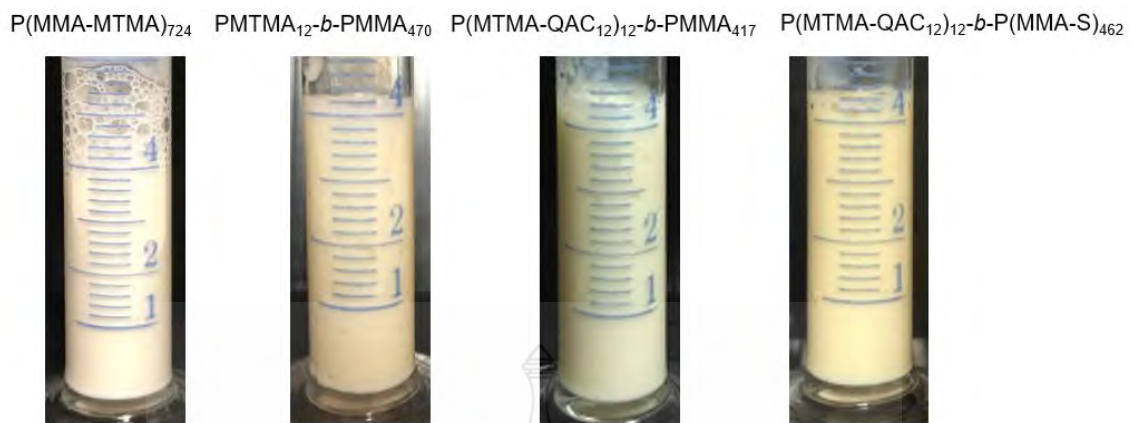
ตารางที่ ค.2 ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ

Ratio of Mineral oil : Polymer	Initial volume (ml)	Foam volume (ml)				Commercial
		P(MMA-MTMA) ₇₂₄	PMTMA ₁₂ -b-PMMA ₄₇₀	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b-PMMA ₄₁₇	P(MTMA-QAC ₁₂) ₁₂ -b-P(MMA-S) ₄₆₂	
1 : 0.1	4	4	0.1	0.8	0.9	-
1 : 0.2	4	3	0.1	1.8	0.7	-
1 : 0.5	4	3	0.0	1.4	0.6	-
1 : 1	4	0.8	0.1	0.6	0.1	6
1 : 2	4	1.2	0.0	1.4	0.8	-
1 : 5	4	1.4	0.1	0.8	0.8	-
1 : 10	4	1.8	0.0	0.8	0.6	-

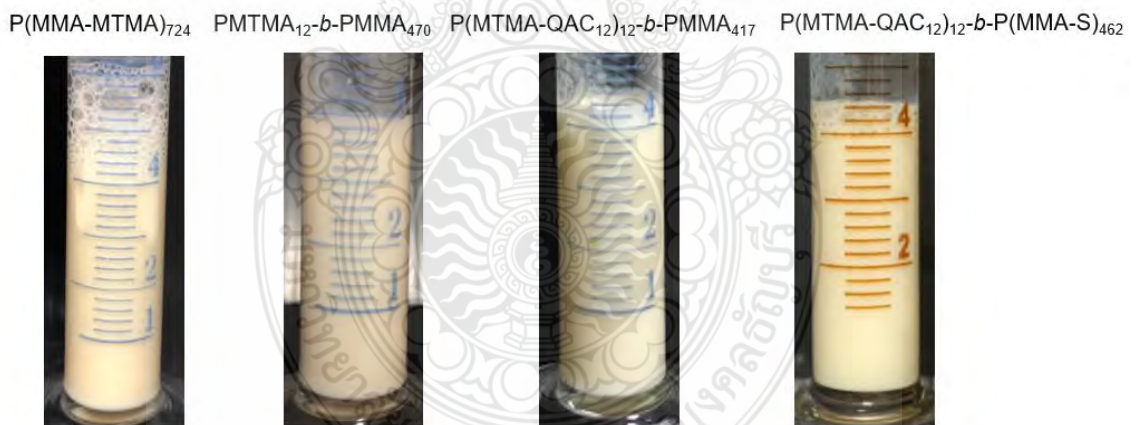
P(MMA-MTMA)₇₂₄ PMTMA₁₂-b-PMMA₄₇₀ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-PMMA₄₁₇ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-b-P(MMA-S)₄₆₂



ภาพที่ ค.15 ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.1

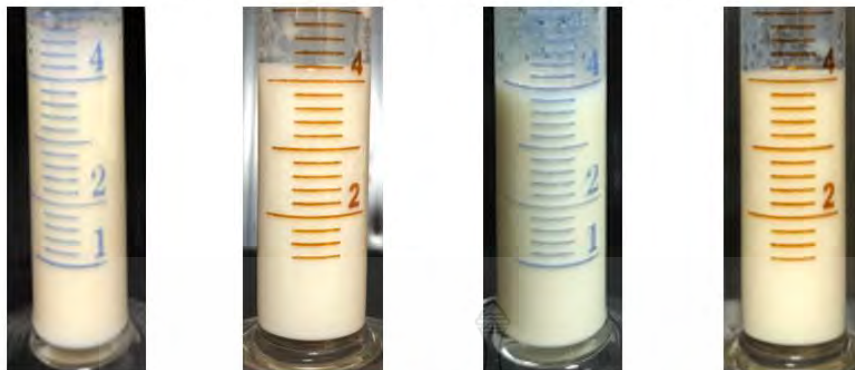


ภาพที่ ค.16 ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.2



ภาพที่ ค.17 ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:0.5

P(MMA-MTMA)₇₂₄ PMTMA₁₂-*b*-PMMA₄₇₀ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-PMMA₄₁₇ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-P(MMA-S)₄₆₂

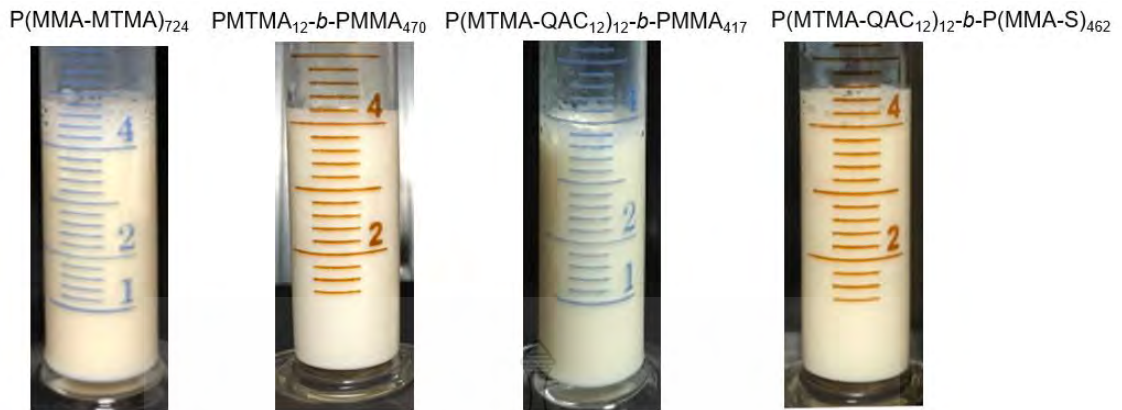


ภาพที่ ค.18 ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:1

P(MMA-MTMA)₇₂₄ PMTMA₁₂-*b*-PMMA₄₇₀ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-PMMA₄₁₇ P(MTMA-QAC₁₂)₁₂-*b*-P(MMA-S)₄₆₂



ภาพที่ ค.19 ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:2



ภาพที่ ค.20 ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:5



ภาพที่ ค.21 ปริมาตรฟองของ น้ำมันแร่ : อนุภาคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 1:10



ภาคผนวก ง
ผลงานตีพิมพ์เผยแพร่

Publications

Research Journal

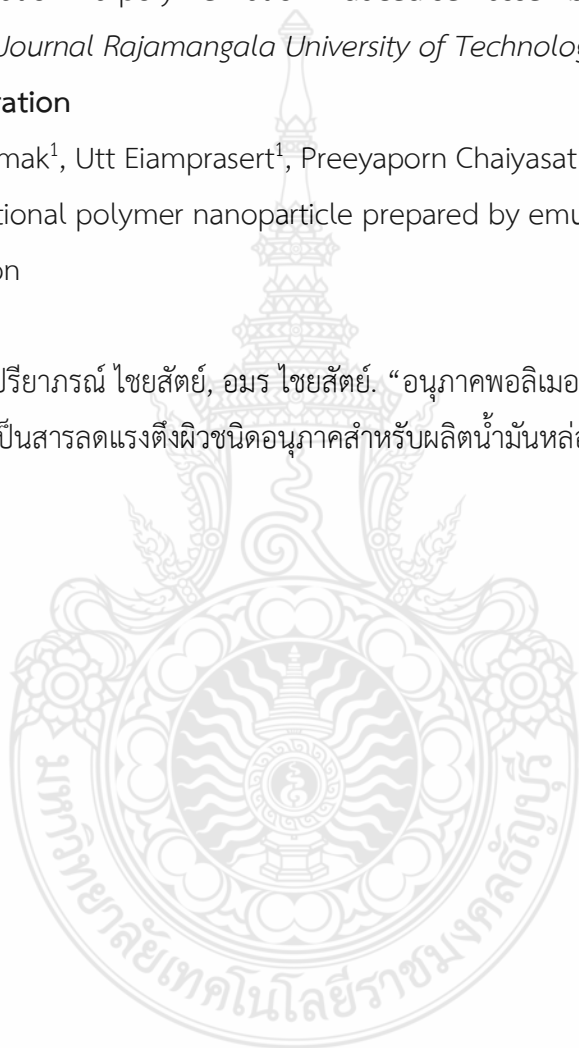
Netnapha Kamlangmak¹, Utt Eiamprasert¹, Preeyaporn Chaiyasat^{1,2} and Amorn Chaiyasat^{1,2}. “High-performance preparation of polymer particle by emulsion polymerization via polymerization induced self-assembly mechanism, *Research Journal Rajamangala University of Technology Thanyaburi*, in press.

Manuscript preparation

Netnapha Kamlangmak¹, Utt Eiamprasert¹, Preeyaporn Chaiyasat^{1,2}, Amorn Chaiyasat. Multifunctional polymer nanoparticle prepared by emulsion ITP for cutting oil preparation

Patent

เนตรนภา กำลังมาก, ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, อมร ไชยสัตย์. “อนุภาคพอลิเมอร์สองหน้าที่สำหรับต้านเชื้อจุลชีพและเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคสำหรับผลิตน้ำมันหล่อเย็น”



The International Conference of Science and Technology 2019 (TICST 2019)
November 22-24 2019, Pingtung, Taiwan

Acceptance Letter

Dear Prof. Amorn Chaiyasat,

The International Conference of Science and Technology 2019 (TICST 2019) will be held in Pingtung, Taiwan on 22nd to 24th, November, 2019. The International Conference TICST 2019 is sponsored by IEEE and National Pingtung University.

Based on the peer-review results, your paper

Paper ID: S17

Title: Polymer nanoparticles used as an antimicrobial agent and a particulate emulsifier of cutting oil

Author Name: Netnapha Kamlangmak, Preeyaporn Chaiyasat, and Amorn Chaiyasat has been accepted by TICST 2019.

Congratulation for your excellent work! On behalf of the conference organizing committee, we are writing this letter to invite your kind participation and presentation in the conference, which, we are sure, will certainly enhance the conference's importance and success.

Thank you very much for your contribution for the conference. We are looking forward to meeting you in Taiwan.

Yours sincerely,



Chairperson of TICST 2019,
President of National Pingtung University.



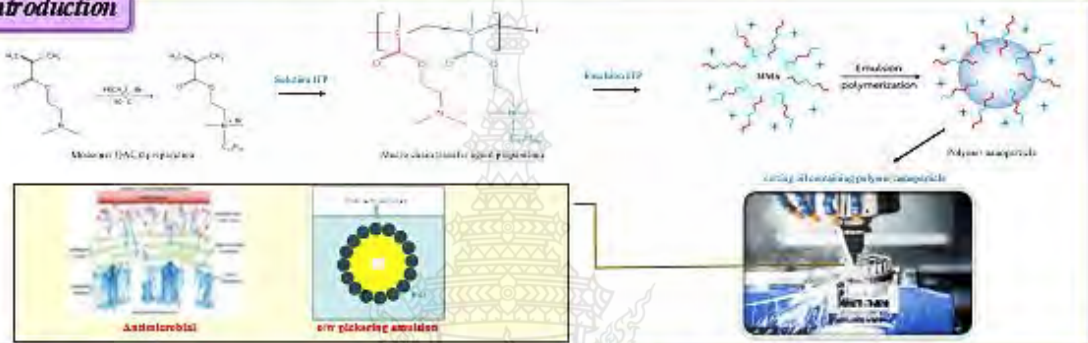
Innovative multifunctional polymer nanoparticles for an antimicrobial and a particulate emulsifier of cutting oil

Netnapha Kamlanonmak¹, Preeyapom Chaiyasat^{1,2} and Amorn Chaiyasat^{1,2*}

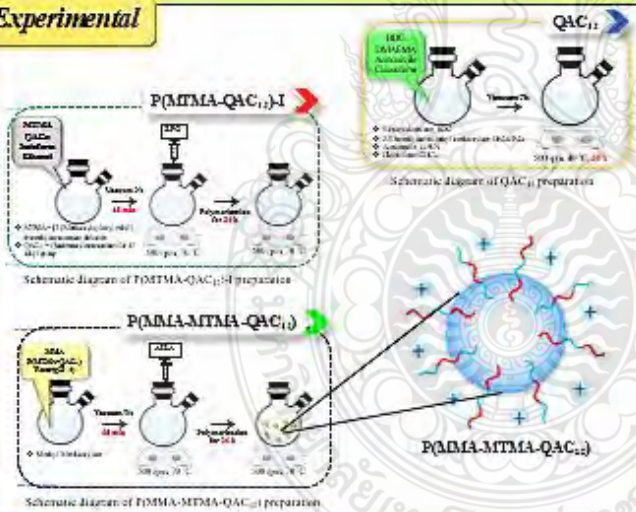
¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

²Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand
Phone +66 2549 3536, Fax +66 2549 3526, *E-Mail: a.chaiyasat@rajmut.ac.th

Introduction



Experimental



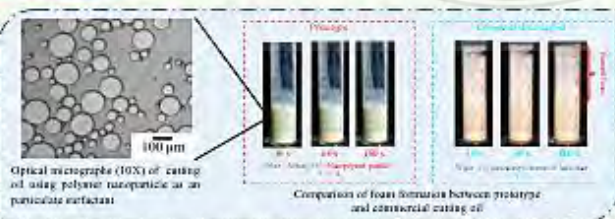
Product feature



Innovation

- ♦ Polymer nanoparticle (both dried and emulsion states) containing QAC₁₂ on their surfaces can simply be used as particulate surfactant for cutting oil preparation
- ♦ Polymer nanoparticle representing high performance for antimicrobial, maintaining colloidal stability and reducing foam formation of prototype cutting oil

Application



Clear zone



Antimicrobial test of polymer nanoparticle prepared by emulsion ITP (a) *Staphylococcus aureus* and (b) *Zoonosis coli*



The 2nd International Conference on Applied Science,
Engineering and Interdisciplinary Studies 2019 and
The 4th Prachachuen Research Network National and International Conference
(2nd ASEIS & 4th PRN-CON 2019)

Present to

Netnapha Kamlangmak, Preeyaporn Chaiyasat, Amorn Chaiyasat

For the paper entitled,

Innovative Multifunctional Polymer Nanoparticles For An Antimicrobial and

A Particulate Emulsifier of Cutting Oil

(Mr. Virach Hotravisaya)

Acting President of Rajamangala University of Technology Thanyaburi

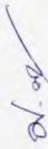
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ขอมอบเกียรติบัตรฉบับนี้เพื่อแสดงว่า

นางสาวเนตรนภา กำลิ่งมาก

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
ซึ่งเป็นผู้ที่มีผลงานการประกวดสิ่งประดิษฐ์ระดับอุดมศึกษา (The 8th RMUTT Young Talent Inventor Awards)
จากผลงานเรื่อง นวัตกรรมรอมอนูภาคนาโนพอลิเมอร์หลายหน้าที่สำหรับต้านเชื้อจุลชีพ
และเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคของน้ำมันหอมระเหย
สมควรได้รับการยกย่องให้เป็นตัวอย่างนักศึกษา

ขอให้รักษาเกียรติประวัติและคุณความดีนี้ไว้ตลอดไป

ให้ไว้ ณ วันที่ ๒๗ มิถุนายน พ.ศ. ๒๕๖๒



ว.ร.ส.ว. จ.ร.ส.ว.

(ดร.มรกต พุทธิกาล)

รองคณบดีฝ่ายพัฒนานักศึกษา



(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิพัทธ์ จงสวัสดิ์)
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

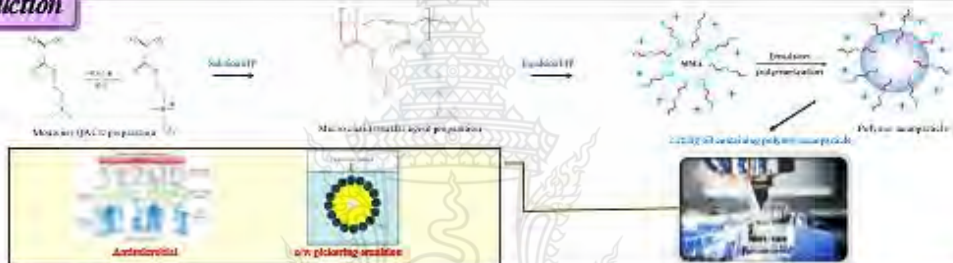
Nemaha Kamboonrak¹, Prayaporn Chaiyasa^{2,3} and Anon Chaiyasa^{1,2*}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand
²Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand
 Phone :+66 2549 3536, Fax :+66 2549 3526, *E-Mail : chaiyasa@rajmutt.ac.th

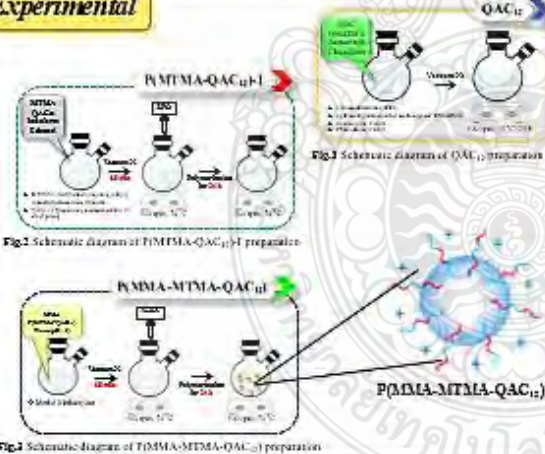
Abstract

In this research, poly(methyl methacrylate-2-methacryloyloxy ethyl trimethyl ammonium chloride-(dimethylamino)ethyl methacrylate (2-allyl) cleavable length) [P(MMA-MTMA-DMAEMA-C₁₂)] presenting quaternary ammonium on the surface was prepared by emulsion oil-in-water transfer polymerization (Emulsion ITP). The obtained P(MMA-MTMA-DMAEMA-C₁₂) was characterized by dynamic light scattering (DLS), scanning electron microscope (SEM) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). Number and volume-average diameter of P(MMA-MTMA-DMAEMA-C₁₂) were 112 nm and 163 nm, respectively. To prepare cutting oil, P(MMA-MTMA-DMAEMA-C₁₂) was mixed with mineral oil at various ratios. It was found that at 1:1 ratio of mineral oil : P(MMA-MTMA-DMAEMA-C₁₂) was the optimum condition where the emulsion stability was maintained over a month. In addition, the foam formation of the prepared cutting oil was significantly lower than the commercial cutting oil. Based on quaternary ammonium group existed on P(MMA-MTMA-DMAEMA-C₁₂) surface, the prepared cutting oil also represented antimicrobial property.

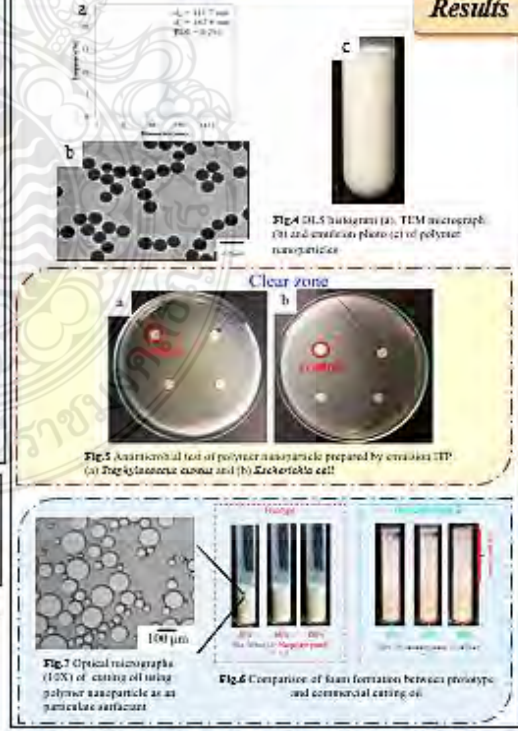
Introduction



Experimental



Results



Conclusions

Polymer nanoparticle of P(MMA-MTMA-QAC₁₂) (both dried and emulsion states) can simply be used as particulate surfactant for cutting oil preparation. Polymer nanoparticle representing high performance for antimicrobial, maintaining colloidal stability and reducing foam formation of prototype cutting oil.

References

- [1] S. Ince-erog, T. Borekcioglu, P. Chaiyasa, M. Okubo, A. Chaiyasa, Preparation of stable poly(methacrylic acid)-*b*-poly(styrene) emulsion by emulsion-free oil-in-water transfer polymerization (emulsion ITP) with self-assembly mechanism. *Polymer (United Kingdom)*, 116 (2017) 124-130.
- [2] S. Prud'homme, S. Manonvongkarn, P. Chaiyasa, A. Chaiyasa, Preparation and characterization of natural rubber poly(2-vinyl-oxo-2-oxalidyl)ethylene-*b*-poly(methylmethacrylate) copolymer by heterocoagulation. *Energy Procedia*, 34 (2013) 647-655.

Innovative multifunctional polymer nanoparticles for an antimicrobial and a particulate emulsifier of cutting oil

Netnapha Kamlangmak¹, Preeyaporn Chaiyasat^{1,2}, and Amorn Chaiyasat^{1,2*}

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

²Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

*E-Mail: a_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th (Phone +66 2549 3536, Fax +66 2549 3526)

Abstract

In this research, poly(methyl methacrylate-2-methacryloyloxy ethyl trimethyl ammonium chloride-(dimethylamino)ethyl methacrylate 12 alkyl chain length)[P(MMA-MTMA-DMAEMA-C₁₂)] presenting quaternary ammonium on the surface was prepared by emulsion iodine transfer polymerization (Emulsion ITP). The obtained P(MMA-MTMA-DMAEMA-C₁₂) was characterized by dynamic light scattering (DLS), scanning electron microscope (SEM) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). Number and volume-average diameter of P(MMA-MTMA-DMAEMA-C₁₂) were 112 nm and 163 nm, respectively. To prepare cutting oil, P(MMA-MTMA-DMAEMA-C₁₂) was mixed with mineral oil at various ratios. It was found that at 1:1 ratio of mineral oil : P(MMA-MTMA-DMAEMA-C₁₂) was the optimum condition where the emulsion stability was maintained over a month. In addition, the foam formation of the prepared cutting oil was significantly lower than the commercial cutting oil. Based on quaternary ammonium group existed on P(MMA-MTMA-DMAEMA-C₁₂) surface, the prepared cutting oil also represented antimicrobial property.

Keyword: P(MMA-MTMA-DMAEMA-C₁₂), emulsion iodine transfer polymerization, particulate emulsifier, antimicrobial



การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันผ่านกลไกการเหนี่ยวนำให้ประกอบตัวเองด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์

High-Performance Preparation of Polymer Particle by Emulsion Polymerization via Polymerization Induced Self-Assembly Mechanism

เนตนาภา กำลังมาก¹ อรรถจณ์ เอี่ยมประเสริฐ¹ ปริยาภรณ์ ไชยสัตย์^{1,2} สติศย์ ไพพรฤกษ์³ และ อมร ไชยสัตย์^{1,2*}
Netnapha Kamlangmak¹, Utt Eiamprasert¹, Preeyaporn Chaiyasat^{1,2} Satit Praipruke³
and Amom Chaiyasat^{1,2*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

²หน่วยวิจัยออกแบบและพัฒนาวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

³บริษัท เคมออล จำกัด ต.บางรักน้อย อ.เมือง จ.นนทบุรี 11000

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thanyaburi, Pathumthani 12110, THAILAND

²Advanced Material Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110, THAILAND

³Chemall CO., Ltd., Bangruknai, Nonthaburi 11000, THAILAND

*Corresponding Author Email: a_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article history:

Received: 5 March, 2020

Revised: 16 March, 2020

Accepted: 19 March, 2020

Available Online: 6 April, 2020

DOI: 10.14456/rjrmutt.2020.3

Keywords:

particle nucleation, macro-chain transfer agent,

This research aims to compare the particle nucleation mechanism in an emulsion polymerization for polymer particle preparation. The recent particle formation as polymerization induced self-assembly (PISA) was used to produce the polymer particles containing positive charge on their surface compared with the well-known mechanism as homogeneous nucleation in emulsion conventional polymerization (emulsion CRP) without an emulsifier. It is well-known that the PISA can be used in various controlled/living polymerization techniques. In this work, the polymer particle was

polymerization induced self-assembly, emulsion ITP	<p>polymerized via emulsion iodine transfer polymerization (emulsion ITP). The positive charge polymer chain of 12 repeating units of poly([2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethyl-ammonium chloride)12-iodide (PMTMA₁₂-I) was firstly polymerized before being used as macro-chain transfer agent and emulsifier in the emulsion ITP of poly(methyl methacrylate) (PMMA) to obtain block copolymer of PMTMA₁₂-b-PMMA₅₀₀. The particle size and particle size distribution, the positive charge on their surface and polymerization rate were investigated for both mechanisms. It was found that using emulsion ITP, the polymerization rate was not different from emulsion CRP. In addition, the particle size (227 nm) and particle size distribution (PDI = 1.11) were smaller and narrower for emulsion ITP than those of emulsion CRP (232 nm and PDI = 1.22, respectively). It may be due to a higher positive charge (+59.86 mV) of emulsion ITP than it's (+39.65 mV) of emulsion CRP. For all results indicated that emulsion ITP represents high performance for PMTMA₁₂-b-PMMA₅₀₀ particle preparation.</p>
--	---

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ มีวัตถุประสงค์ในการเปรียบเทียบกลไกการเกิดอนุภาคในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันสำหรับเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ โดยเปรียบเทียบกลไกการเหนี่ยวนำให้ประกอบตัวเองด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์กับกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันทั่วไป (อิมัลชัน ซีอาร์ที) ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีประจุบวกที่ผิว โดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว เป็นที่ทราบกันดีว่าการเหนี่ยวนำให้ประกอบตัวเองด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์ สามารถใช้กับเทคนิคคอลโทรล/ลิฟวิ่ง พอลิเมอร์ไรเซชันต่าง ๆ ในงานนี้อนุภาคพอลิเมอร์จะถูกสังเคราะห์ผ่านอิมัลชัน ไอโอดีน ทรานส์เฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชัน (อิมัลชัน ไอทีพี) โดยสายโซ่พอลิเมอร์ประจุบวกยาว 12 หน่วยซ้ำของพอลิ ([2-(เมทาคริลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์)-ไอโอดีน (พีเอ็มทีเอ็มเอ₁₂-ไอ) จะถูกสังเคราะห์ก่อนที่จะถูกนำมาใช้เป็นสารโยกย้ายสายโซ่พอลิเมอร์และสารลดแรงตึงผิว ในอิมัลชัน ไอทีพี ของ

พอลิ(เมทิล เมทาคริเลต) (พีเอ็มเอ็มเอ) ในการเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ของ พีเอ็มทีเอ็มเอ₁₂-บี-พีเอ็มเอ็มเอ₅₀₀ ที่สภาวะ pH~4 และเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง โดยจะศึกษาขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาค ประจุบวกบนผิวอนุภาคและอัตราการสังเคราะห์พอลิเมอร์ของกลไกทั้งสอง ซึ่งพบว่าอัตราการสังเคราะห์พอลิเมอร์ของอิมัลชัน ไอทีพี ไม่ได้แตกต่างจากอิมัลชัน ซีอาร์ที นอกจากนี้พบว่าขนาดอนุภาค (227 นาโนเมตร) และการกระจายตัวของขนาด (พีดีไอ - 1.11) ของอิมัลชัน ไอทีพี จะเล็กกว่าและแคบกว่าของอิมัลชัน ซีอาร์ที (232 นาโนเมตร และ พีดีไอ - 1.22 ตามลำดับ) อาจเนื่องมาจากในกรณีของอิมัลชัน ไอทีพี อนุภาคมีประจุบวก (+59.86 เอ็มวี) มากกว่าของอิมัลชัน ซีอาร์ที (+39.65 เอ็มวี) จากผลการทดลองทั้งหมดชี้ให้เห็นว่าอิมัลชัน ไอทีพี มีประสิทธิภาพสูงกว่าอิมัลชัน ซีอาร์ที ในการเตรียมอนุภาคพีเอ็มทีเอ็มเอ₁₂-บี-พีเอ็มเอ็มเอ₅₀₀ ซึ่งอิมัลชันที่มีประจุสูงจะมีประโยชน์กับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความเสถียรทางคอลลอยด์สูง เช่น น้ำนมที่หล่อเย็น

โดยสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับการตัด เจาะเนื้อโลหะ

คำสำคัญ: กลไกการเกิดอนุภาค สารโพลิเมอร์ไฮดรอกซีเมทาคริลิก การเหนี่ยวนำให้ประกอบตัวเองด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์ อิมัลชัน ไอทีพี

บทนำ

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (Emulsion Polymerization) เป็นกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมอย่างมากในอุตสาหกรรมในปัจจุบัน เนื่องจากสามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ได้ในระดับนาโนเมตร มีมวลโมเลกุลสูง และสามารถนำผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ไปใช้ได้โดยตรงโดยไม่ต้องทำปฏิกิริยาก่อนใช้งาน โดยทั่วไปในกระบวนการสังเคราะห์จะประกอบด้วยมอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) น้ำ (วัฏภาคต่อเนื่อง) และสารลดแรงตึงผิว (1-3) กลไกการเกิดอนุภาค (Particle Nucleation) ของการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Nucleation) และกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ (Micellar Nucleation) (4) โดยกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ เป็นกลไกที่ได้รับความนิยมใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากอนุภาคพอลิเมอร์จะเกิดในไมเซลล์ โดยที่ไอโคโนเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระ (Oligomeric Radical) ที่เกิดการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ในน้ำระหว่างอนุมูลอิสระกับมอนอเมอร์ เมื่อมีความยาวของสายโซ่จนถึงจุดที่มีความไม่ชอบน้ำมากกว่าความชอบน้ำ (5-8) เรียกว่า Surface Active หรือ Z-mer จะเคลื่อนที่เข้าไปในไมเซลล์และสังเคราะห์พอลิเมอร์ภายใน ทำให้อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้มีความเสถียรสูง เนื่องจากมีสารลดแรงตึงผิวเคลือบอยู่ที่ผิวทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของอนุภาค โดยอาศัยกลไกต่าง ๆ (9, 10) เช่น การผลักกันด้วยความ

(Electrostatic Repulsion) ของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (Nonionic Emulsifier) และที่มีประจุ (Ionic Emulsifier) ตามลำดับ อย่างไรก็ตามการที่มีสารลดแรงตึงผิวเคลือบอยู่ที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ อาจเป็นข้อด้อยในอุตสาหกรรมบางอย่าง ที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง ในกรณีของกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จะมีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวในกระบวนการสังเคราะห์ หรือใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่น้อยกว่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ (Critical Micell Concentration; CMC) ซึ่งในระบบจะไม่มีไมเซลล์ ซึ่งอนุภาคจะเกิดขึ้นผ่านการประกอบตัวเอง (Self-Assembly) ของสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นในวัฏภาคต่อเนื่อง เมื่อสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ในน้ำมีความยาวมากจนไม่สามารถละลายน้ำได้ เรียกว่า $J_{critical}$ (J_{cmc}) สายโซ่พอลิเมอร์จะรวมตัวและหันส่วนที่ชอบน้ำออกข้างนอกเพื่อสัมผัสกับน้ำและหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าหากัน กลายเป็นอนุภาคเริ่มต้น (Preparticle) และสังเคราะห์ต่อไปจนได้ผลิตภัณฑ์อนุภาคพอลิเมอร์ แต่เนื่องจากไม่มีการใช้สารลดแรงตึงผิว อนุภาคพอลิเมอร์จะมีความเสถียรค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ การใช้งานในอุตสาหกรรมจึงไม่ค่อยนิยมเท่าที่ควร (5, 9, 11)

เมื่อไม่นานมานี้การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ใช้กลไกคอนโทรล/ลิฟวิ่ง (Emulsion Controlled/Living Radical Polymerizations; Emulsion CLRP) กำลังได้รับความนิยม ไม่เพียงแต่สามารถควบคุมมวลโมเลกุลให้มีการกระจายตัวที่แคบเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ได้ แต่ยังสามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง เนื่องจาก การเกิดอนุภาคจะเกิดผ่านกลไกการเหนี่ยวนำให้ประกอบตัวเองด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (Polymerization Induced Self-assembly; PISA) (10, 11) โดยที่อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จะเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ ที่ซึ่งบล็อกของส่วนไม่มีขั้วจะอยู่ภายใน

อนุภาคพอลิเมอร์ ในขณะที่บล็อกของส่วนหัวจะฝังอยู่ที่ผิวและไม่หลุดออกมาบนเปลือกในผลิตภัณฑ์เมื่อนำไปใช้งาน โดยที่การเกิดอนุภาคผ่านกลไกการเหนี่ยวนำให้ประกอบตัวเองด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์จะนิยมเตรียมด้วยเทคนิครีเวอร์สซีเบิล แอดดิชัน-แฟรกเมนเทชัน เช่น ทรานสเฟอ์ (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer; RAFT) (12-14) เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงในการควบคุมการกระจายตัวของมวลโมเลกุล อย่างไรก็ตาม การที่จะนำเอาเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ใช้กลไกคอลโทรล/ลิฟวิ่ง ไปใช้ในอุตสาหกรรม ยังมีข้อจำกัดเนื่องจากใช้เวลาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ค่อนข้างนาน เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันทั่วไป ในวิจัยก่อนหน้านี้ (15) พบว่า การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ใช้กลไก ไอโอดีน ทรานสเฟอ์พอลิเมอร์ไรเซชัน (อิมัลชัน ไอทีที) (Emulsion Iodine Transfer Polymerization; Emulsion ITP) อนุภาคพอลิเมอร์ของพอลิ(เมทาคริลิก แอซิเต)-บี-พอลิสไตรีน (Poly(methacrylic acid)-b-polystyrene; PMAA-b-PS) ที่มีประจุลบอยู่ที่ผิว มีความเสถียรสูงและมีขนาดโมเลกุลนาโนเมตร และที่สำคัญอัตราในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ค่อนข้างสูง ถึงแม้ว่าการกระจายตัวของมวลโมเลกุลค่อนข้างกว้างก็ตาม ซึ่งน่าจะมีศักยภาพในการเตรียมในระดับอุตสาหกรรมได้

เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของอิมัลชัน ไอทีที ที่สามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ได้หลากหลาย ในงานวิจัยนี้ จึงสนใจศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีประจุบวกที่ผิวคือ พีเอ็มทีเอ็มเอ₁₂-บี-พีเอ็มเอ็มเอ₅₀₀ (P(MTMA)₁₂-b-PMMA₅₀₀) โดยใช้พอลิ([2-(เมทาคริลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์)-ไอโอดิไรต์ (พีเอ็มทีเอ็มเอ₁₂-ไอ) (P(MTMA)₁₂-I) ที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายเป็นสารโพลิเมอร์สายโซ่หมักและสารลดแรงตึงผิว โดยจะเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ กับอิมัลชัน ซีอาร์ที

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมี

[2-(เมทาคริลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์ ([2-(Methacryloyloxy) ethyl] trimethyl-ammonium chloride; MTMA, Sigma-Aldrich) ไอโอดิฟอร์ม (Iodoform; CHI₃, Sigma-Aldrich) คลอโรฟอร์ม (Chloroform; CHCl₃, RC Labscan) 2, 2'-อะโซบิส (ไอโซบิวทิล อะมิดีน) ไดไฮโดรคลอไรด์ (2,2'-azobis(isobutyl amidine)dihydrochloride; AIBA, Wako) และเอทานอล (Ethanol; CH₃CH₂OH, RC Labscan) จะใช้โดยไม่ต้องทำบริสุทธิ์ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl Peroxide; BPO, Merck) จะทำการสกัดก่อนในเมทานอลก่อนใช้งาน เมทิล เมทาคริเลต (Methyl Methacrylate; MMA, Sigma-Aldrich) จะทำบริสุทธิ์ด้วยการผ่านคอลัมน์ที่มีอนุกรม ออกไซด์ชนิดเบส เป็นวัฏภาคคงที่ ก่อนนำมาใช้ในการสังเคราะห์

วิธีการทดลอง

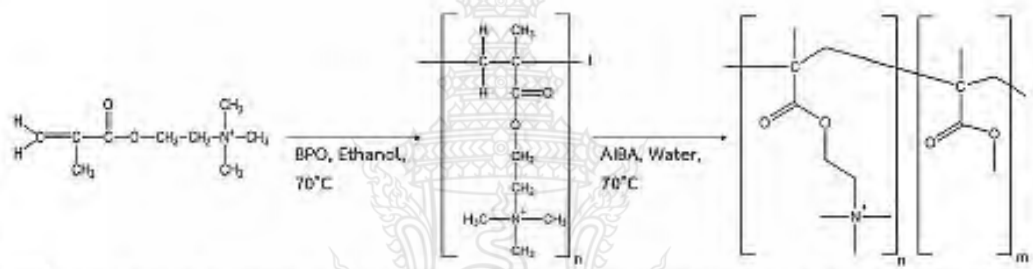
1. การเตรียมสารโพลิเมอร์สายโซ่หมัก โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีที

ละลาย [2-(เมทาคริลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์ และไอโอดิฟอร์ม ที่อัตราส่วนโมล 1:10 ให้เป็นเนื้อเดียวกันในตัวทำละลายเอทานอล เติใส่ในขวดก้นกลมพร้อมกับปิดด้วยจุกยางซิลิโคน และทำให้เป็นสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มสุญญากาศกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ จากนั้นนำขวดก้นกลมไปแช่ในอ่างน้ำมีนซิลิโคนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการบิน 500 รอบต่อนาที เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที ทำการฉีดตัวริเริ่มปฏิกิริยาเมทิล เอร์ออกไซด์ (ละลายด้วยตัวทำละลายเอทานอล) แล้วทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สารโพลิเมอร์สายโซ่หมักที่ได้คือ พอลิ([2-(เมทาคริลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์)-12-ไอโอดิไรต์ (P(MTMA)₁₂-I)

2. การเตรียมอนุภาคพีเอ็มทีเอ็มเอ₁₂-พีเอ็มเอ็มเอ₂₀₀ โดยอิมัลชันไอทีที และซีอาร์ที

เติมน้ำปราศจากไอออนที่มีพีเอช 4 ลงในขวดก้นกลมพร้อมปิดด้วยจุกยางซิลิโคน ก่อนทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ จากนั้นทำการฉีดสารโพลิเมอร์สายโซ่หมาก P(MTMA)₁₂-I ลงไปในขวดก้นกลม และจากนั้นฉีดมอนอเมอร์เมทิลเมทาคริเลตลงไป เซย่าเพื่อให้อาหารผสมทั้งหมดเข้ากัน นำขวดก้นกลมไปแช่ในอ่างน้ำมีซิลิโคนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา

การปั่น 500 รอบต่อนาที เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที ทำการฉีดตัวเริ่มปฏิกิริยา 2, 2-อะโซบิส (ไอโซบิวทิล อะมิดีน) ไดไฮโดรคลอไรด์ (ละลายด้วยน้ำ pH~4) เพื่อเริ่มการสังเคราะห์ โดยจะทำการสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ กลไกการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 1 ในกรณีของอิมัลชันซีอาร์ที จะมีขั้นตอนการทดลองเช่นเดียวกันกับอิมัลชัน ไอทีที เพียงแต่จะทำการเติม MTMA ลงไปแทนสารโพลิเมอร์สายโซ่หมาก P(MTMA)₁₂-I โดยทำการศึกษานาฬิกาของอนุภาคและวัดค่าศักย์ซีต้า (Zeta Potential) โดยใช้เทคนิค DLS และศึกษาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค NMR



รูปที่ 1 การสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ PMTMA₁₂-b-PMMA₂₀₀ ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีที

3. การศึกษาลักษณะเฉพาะและทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของสารโพลิเมอร์สายโซ่และอนุภาคพอลิเมอร์

3.1 การหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ (96 Conversion)

สำหรับการหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ของสารสังเคราะห์สารโพลิเมอร์สายโซ่หมากและอนุภาคพอลิเมอร์ได้โดยทำการตั้งสารละลายและอิมัลชันของพอลิเมอร์ลงในถ้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ นำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เพื่อระเหยน้ำหรือตัวทำละลาย จนน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่เหลืออยู่คงที่ บันทึกน้ำหนักพอลิเมอร์ที่เหลืออยู่หลังการอบ แล้วนำมาคำนวณโดยใช้สมการ 1

$$\% \text{ Conversion} = \frac{W_p \times 100}{W_s \text{ or } W_E \times [M]} \quad (1)$$

เมื่อ W_p คือ น้ำหนัก (g) ของพอลิเมอร์หลังจากการอบ

W_s คือ น้ำหนัก (g) ของสารละลายหลังจากการสังเคราะห์ ที่ซึ่งก่อนอบ

W_E คือ น้ำหนัก (g) ของอิมัลชันหลังจากการสังเคราะห์ ที่ซึ่งก่อนอบ

[M] คือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ (96wt) ก่อนการสังเคราะห์

3.2 ศึกษาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; NMR, JNM-ECZR500, JEOL Ltd., Japan)

ทำการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี โดยนำตัวอย่างสารละลายอิมัลชันมาละลายในตัวเทอริแอม คลอโรฟอร์ม ให้ตัวอย่างมีความ

เข้มข้นประมาณ 0.1 โมลาร์ นำไปบรรจุในหลอดแก้วขนาด 17.5 ซม. X 5 มม. ที่มีจุกพลาสติกปิดไว้อย่างหนาแน่น และที่สำคัญ ระดับของตัวอย่างในหลอดต้องมีความสูงประมาณ 4 ซม. แล้วนำไปวัดในระบบโดยเทียบสัญญาณกับสารมาตรฐาน คือ เตตระเมทิลไซเลน จากนั้นทำการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล จากกราฟสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ที่เวลาต่าง ๆ ของอนุภาคพอลิเมอร์ $\text{PMTMA}_{1,2}\text{-}b\text{-PMMA}_{500}$ โดยการหาค่า Degree of Polymerization จากความสัมพันธ์ระหว่างพีคโปรตอนของ CH_2 ในสารโพลิเมอร์สายโซ่ กับพีคโปรตอนของ CH_3 ในพอลิเมอร์ แสดงดังสมการที่ 2 และ 3

$$DP_x = \frac{I_x \times DP_y \times N_{H,y}}{I_y \times N_{H,x}} \quad (2)$$

$$M_n = (DP_x \times M_0) + M_c \quad (3)$$

โดยที่

I_x และ $N_{H,x}$ คือ พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโปรตอนตามลำดับ ของ x (ไม่ว่า DP)

I_y และ $N_{H,y}$ คือ พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโปรตอนตามลำดับ ของ y (ทราบ DP)

DP_x และ DP_y คือ ความยาวสายโซ่ของ x และ y ตามลำดับ

M_0 คือ น้ำหนักโมเลกุลของมอนอเมอร์

M_c คือ น้ำหนักโมเลกุลรวมของสารที่ทราบ DP

โดยน้ำหนักโมเลกุลทางทฤษฎีสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4 ดังต่อไปนี้

$$M_{n,th} = MW_{\text{macro-CTA}} \left(\frac{[M]_0 \cdot MW \cdot \alpha}{[\text{macro-CTA}]_0 \cdot 100} \right) \quad (4)$$

โดย α คือ conversion ของพอลิเมอร์

MW_n และ $MW_{\text{macro-CTA}}$ คือ น้ำหนักโมเลกุลของเมทิลเมทาคริเลต และ $\text{PMTMA}_{1,2}$ ตามลำดับ

$[M]_0$ และ $[\text{macro-CTA}]_0$ คือ จำนวนโมลเริ่มต้นของเมทิล เมทาคริเลต และ $\text{PMTMA}_{1,2}$ ตามลำดับ

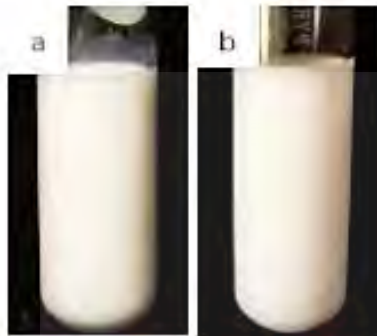
3.3 การวัดขนาดอนุภาคและค่าความเป็นประจุที่ผิว

วัดขนาดของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและขนาดของอนุภาคเฉลี่ยโดยปริมาตรด้วยเครื่องวัดการกระเจิงแสง โดยการนำเอาอิมัลชันของอนุภาคพอลิเมอร์ 2-3 หยด กระจายตัวในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ใส่ลงในเซลล์วัดตัวอย่าง ¼ ส่วน แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DLS ที่อุณหภูมิห้อง ส่วนค่าความเป็นประจุที่ผิวถูกวัดด้วยเทคนิค Zeta Potential

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

จากการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ P(MMA-co-MTMA) ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ที และอนุภาค $\text{PMTMA}_{1,2}\text{-}b\text{-PMMA}_{500}$ ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบ อิมัลชัน ไอทีพี โดยใช้ $\text{P(MTMA)}_{1,2}$ เป็นสารโพลิเมอร์สายโซ่หลัก จากผลการทดลอง พบว่า สารละลายอิมัลชันทั้งสองชนิดที่ได้มีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นนํ้านม (รูปที่ 2) เมื่อทำการวัดขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองเทคนิค (แสดงดังรูปที่ 3) พบว่า อนุภาคพอลิเมอร์ $\text{PMTMA}_{1,2}\text{-}b\text{-PMMA}_{500}$ ที่เตรียมผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี จะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยปริมาตร เท่ากับ 227 และ 250 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งเล็กกว่าขนาดของอนุภาค P(MMA-co-MTMA) ที่เตรียมผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ที ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยปริมาตร เท่ากับ 232 และ 282 นาโนเมตร ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาที่ค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Particle distribution; d_w/d_n) โดยที่หากค่าดังกล่าวนี้มีค่าเท่ากับ 1 แสดงว่าทุกอนุภาคมีขนาดเท่ากัน ซึ่งพบว่าอนุภาคพอลิเมอร์ $\text{PMTMA}_{1,2}\text{-}b\text{-PMMA}_{500}$ ที่เตรียมโดยอิมัลชัน ไอทีพี มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ($d_w/d_n = 1.11$) ที่แคบ

กว่า (เข้าใกล้ 1 มากกว่า) ของอนุภาคพอลิเมอร์ P(MMA-co-MTMA) ($d_w/d_n = 1.22$) ที่เตรียมโดยอิมัลชัน ซีอาร์ท



รูปที่ 2 ภาพอิมัลชันของ (a) P(MMA-co-MTMA) ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ซีอาร์ท และ (b) PMTMA₁₂-b-PMMA₉₆ ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ไอทีพี

ผลการทดลองเหล่านี้ อาจเนื่องมาจากอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ไอทีพี ซึ่งเป็นหนึ่งในเทคนิคการควบคุมมวลโมเลกุล อาจทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีความยาวใกล้เคียงกันมากกว่าในกรณีของอิมัลชัน ซีอาร์ท ดังนั้นในระหว่างการประกอบตัวเองเป็นอนุภาคพอลิเมอร์จึงมีการประกอบกันอย่างเป็นระเบียบส่งผลให้ขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ใกล้เคียงกันมากกว่า นอกจากนี้การที่ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ไอทีพีมีขนาดเล็กกว่าการเตรียมด้วยอิมัลชัน ซีอาร์ท อาจเนื่องมาจากอนุภาคพอลิเมอร์มีการสังเคราะห์แบบบล็อกโคพอลิเมอร์ ที่ซึ่งมีการแบ่งแยกบล็อกของส่วนที่ขี้ผึ้ง (PMTMA) และส่วนไม่มีขี้ผึ้ง (PMMA) อย่างชัดเจน ทำให้ประจุบวกของบล็อก PMTMA สามารถทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของอนุภาคได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่า ในขณะที่ในกรณีของอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วย อิมัลชัน ซีอาร์ท พอลิเมอร์มีการเชื่อมต่อกันแบบสุ่มทำให้ส่วนที่ขี้ผึ้งบางส่วนอยู่ภายในอนุภาค ความเสถียรของอนุภาคจึงต่ำกว่าแบบอิมัลชัน ไอทีพี ดังนั้นในระหว่างการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์จึงรวมตัวกันให้มีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อลดพื้นที่ผิวสัมผัสกับน้ำ เพื่อให้อนุภาคมีความเสถียรมากขึ้น

สมมุติฐานดังกล่าวสอดคล้องกับผลการวัดประจุที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากทั้งสองเทคนิคดังตารางที่ 1 ซึ่งพบว่าค่าศักย์ซีต้าของอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากทั้งสองเทคนิคมีค่าเป็นบวกและมากกว่า +30 mV แสดงให้เห็นว่าอนุภาคพอลิเมอร์จากทั้งสองเทคนิคมีความเสถียรทางคอลลอยด์ ไม่มีการเกาะตัวกันดังรูปที่ 2 อย่างไรก็ตามพบว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ไอทีพี มีค่าศักย์ซีต้ามากกว่า +54 mV ตลอดการสังเคราะห์ และมีค่าสูงกว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากอิมัลชัน ซีอาร์ท (39-43 mV)

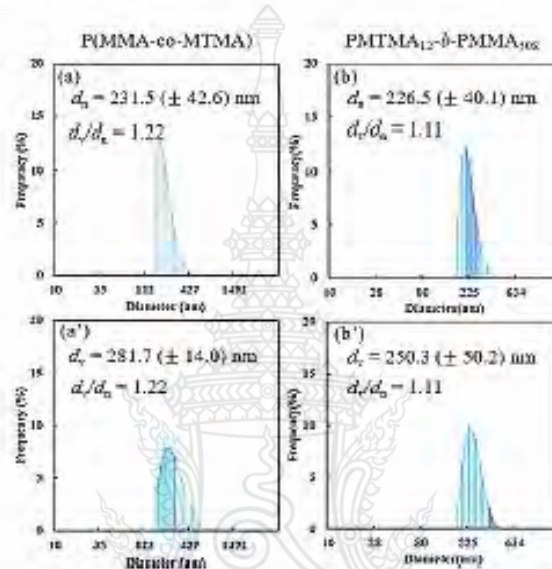
ตารางที่ 1 ค่าศักย์ซีต้าของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบ อิมัลชัน ซีอาร์ท และอิมัลชัน ไอทีพี กระจายตัวในสารละลายโพแตสเซียมคลอไรด์ที่เวลาต่าง ๆ

เวลา (ชม.)	ค่าศักย์ซีต้า (มิลลิโวลต์)	
	อิมัลชัน ซีอาร์ท	อิมัลชัน ไอทีพี
	P(MMA-co-MTMA)	PMTMA ₁₂ -b-PMMA ₉₆
1	+42.58	+54.18
2	+43.42	+63.31
3	+40.96	+63.81
4	+41.09	+68.64
14	+41.66	+66.01
24	+39.65	+59.86

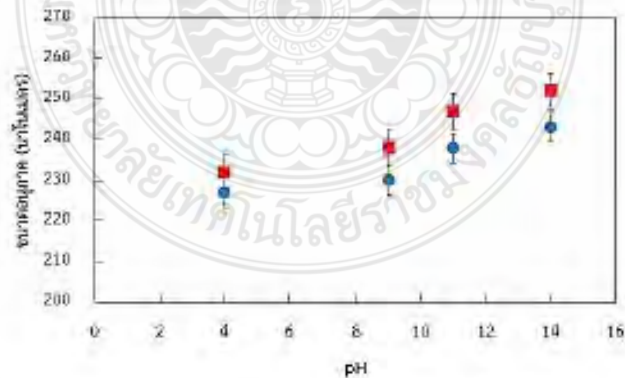
เนื่องจากอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ อาจมีการนำไปใช้ประกอบประกอบในบางผลิตภัณฑ์ที่มีสภาพเกลือและมีสภาพความแรงไอออน (Ionic Strength) สูง ดังนั้นจึงได้มีการทดสอบความเสถียรทางคอลลอยด์ในเทอมของขนาดอนุภาคที่สภาวะดังกล่าว และเปรียบเทียบสมมุติฐานดังกล่าวของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากทั้งสองเทคนิค โดยในกรณีการปรับเปลี่ยน pH พบว่าขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นตามสภาพเกลือสูงขึ้นทั้งสองสภาวะการสังเคราะห์ (แสดงดังรูปที่ 4) เนื่องจากที่สภาพเบสที่เพิ่มสูงขึ้น อนุภาคพอลิเมอร์จะมีความเสถียรทางคอลลอยด์ลดลง ทำให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกัน อนุภาคพอลิเมอร์จึงมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น และเมื่อ

เทียบขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่สภาวะ pH 14 กับขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ก่อนปรับค่า pH ขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีโอาร์ที จะเพิ่มขึ้น (เพิ่มขึ้น 8.62 %) มากกว่าขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ (เพิ่มขึ้น 7.05 %) ที่เตรียมด้วย

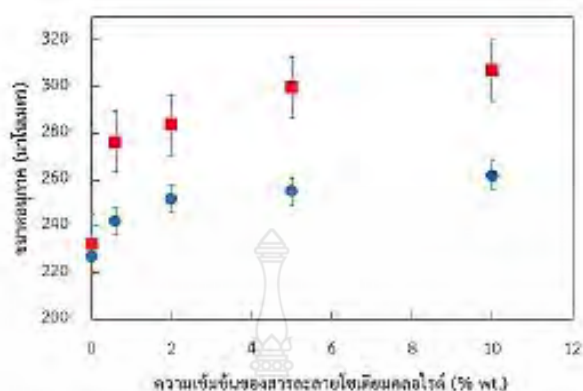
อิมัลชัน ไอทีที แสดงให้เห็นว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ไอทีที มีความเสถียรทางคอลลอยด์และทนต่อสภาพเบสได้ดีกว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยอิมัลชัน ซีโอาร์ที



รูปที่ 3 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n) (a และ b) และเฉลี่ยโดยปริมาตร (d_w) (a' และ b') ของอนุภาค P(MMA-co-MTMA) (a และ a') ที่เตรียมผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีโอาร์ที และอนุภาคพอลิเมอร์ PMTMA₁₂-b-PMMA₁₀₂ (b และ b') ที่เตรียมผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีที ที่เวลา 24 ชั่วโมง กระจายตัวในน้ำ (pH~4) ด้วยเครื่อง DLS



รูปที่ 4 กราฟขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีโอาร์ที (สีเหลี่ยม) และ ไอทีที (วงกลม) ที่ค่า pH ต่าง ๆ และเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง



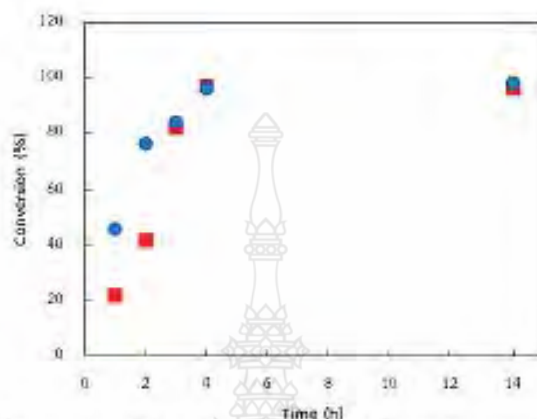
รูปที่ 5 กราฟขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์ที (สี่เหลี่ยม) และ ไอทีที (วงกลม) ที่ความเข้มข้นของสารละลายไคโตซานร้อยละต่าง ๆ ที่ pH~4 และเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง

ในขณะที่เมื่อทำการปรับสภาพของความแรงไอออนต่าง ๆ โดยการใส่สารละลายไคโตซานที่ความเข้มข้น 0.6 2.5 และ 10 %wt. พบว่า เมื่อความเข้มข้นของสารละลายไคโตซานเพิ่มขึ้น ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์จะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น (แสดงดังรูปที่ 5) โดยที่ความเข้มข้นของสารละลายไคโตซานเท่ากับ 10 %wt. ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากทั้งสองเทคนิคจะเพิ่มขึ้นอย่างมาก เมื่อคิดหาเปอร์เซ็นต์ของขนาดอนุภาคที่เพิ่มขึ้นเทียบกับการไม่มีสารละลายไคโตซาน พบว่าขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ซีอาร์ที และไอทีทีมีค่าเท่ากับ 32.61 และ 15.58 % ตามลำดับ โดยอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ซีอาร์ทีจะมีขนาดที่เพิ่มขึ้นมากกว่าแบบอิมัลชัน ไอทีที เช่นเดียวกับผลของสภาพเบส แสดงให้เห็นว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากเทคนิคอิมัลชัน ไอทีที มีความเสถียรสูงกว่าแบบอิมัลชัน ซีอาร์ที ทั้งในสภาพที่เป็นเบสและความแรงไอออนสูง

ในการที่จะนำเทคนิคการสังเคราะห์ไปใช้ได้จริงในอุตสาหกรรม อัตราการสังเคราะห์พอลิเมอร์หรือเวลาในการสังเคราะห์เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่เป็นอุปสรรคในการนำเทคนิคการสังเคราะห์แบบคอลลอยด์ไปใช้งาน เนื่องจากเทคนิคดังกล่าวนี้ใช้เวลาในการสังเคราะห์ค่อนข้างนานมากเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์โดยกลไก

อนุโมลอิสระทั่วไป อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ (15) พบว่าอิมัลชัน ไอทีที ใช้เวลาในการสังเคราะห์ค่อนข้างสั้นเมื่อเทียบกับเทคนิคการสังเคราะห์แบบคอลลอยด์/ลิฟวิ่งอื่น ๆ อาจเนื่องมาจากความเร็วของวัฏจักรสารโกลบอลไคโตซาน (ควบคุมการกระจายตัวของมวลโมเลกุลได้ไม่เท่ากับเทคนิคอื่น ๆ) ทำให้มีอัตราในการเกิดพอลิเมอร์เร็วขึ้นที่ค่อนข้างเร็ว ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่จะมีอัตราการสังเคราะห์ใกล้เคียงกับการสังเคราะห์แบบอิมัลชันทั่วไป ดังนั้นจึงได้ทำการเปรียบเทียบกราฟการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (% Conversion) ที่เวลาต่าง ๆ ของอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยอิมัลชัน ไอทีทีและอิมัลชัน ซีอาร์ที (นิยมในอุตสาหกรรม) แสดงดังรูปที่ 6 จากรูปจะเห็นว่าทั้งสองเทคนิคมีอัตราการสังเคราะห์ที่ใกล้เคียงกัน (มีความชันของกราฟใกล้เคียงกัน) และเข้าใกล้ 100 % การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ ภายในเวลาที่น้อยกว่า 4 ชั่วโมง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคอิมัลชัน ไอทีที สามารถที่จะประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมได้ ใช้เวลาไม่แตกต่างจากเทคนิคการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม นอกจากนี้ตามที่ได้อธิบายผลไปแล้ว อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากอิมัลชัน ไอทีที ไม่เพียงแต่มีขนาดที่เล็กกว่าและมีความเสถียรมากกว่าแล้ว ยังอาจรวมไปถึงการกระจายตัวของ

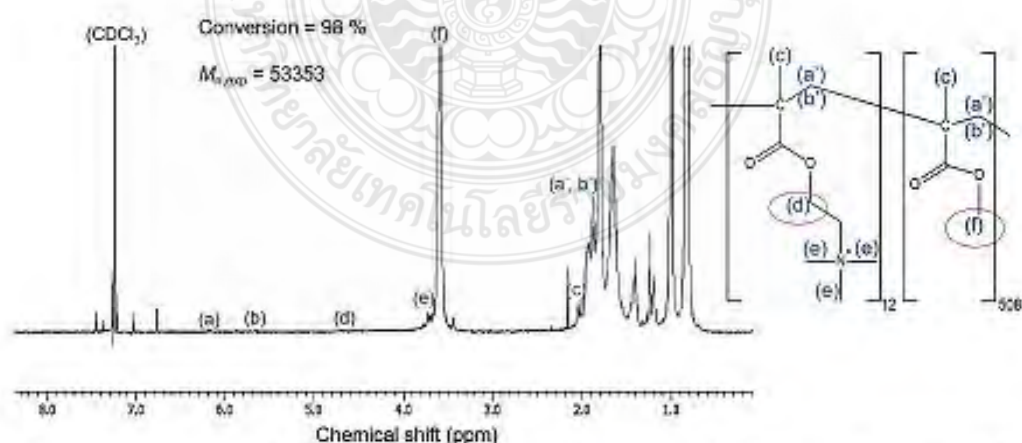
มวลโมเลกุลที่สม่ำเสมอเนื่องจากเตรียมด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง



รูปที่ 6 กราฟ % การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ที่เวลาต่าง ๆ ในการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ซีอาร์ท (สีเหลี่ยม) และอิมัลชัน ไอทีที (วงกลม) ที่ $\text{pH} \sim 4$ และเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง

ข้อมูลหนึ่งที่จะบ่งบอกถึงลักษณะเฉพาะของกลไกการสังเคราะห์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง คือ มวลโมเลกุลของพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นตาม % การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์และมวลโมเลกุลจะใกล้เคียงกับมวลโมเลกุลทางทฤษฎี โดยในงานวิจัยนี้จะหามวลโมเลกุลด้วยเทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี ซึ่งจะทำการเปรียบเทียบที่ได้พีคของโปรตอนของ $-\text{CH}_2-$ (พีค d) ในหน่วยซ้ำของ PMTMA

กับพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนของ $-\text{CH}_2$ (พีค f) ในหน่วยซ้ำของ PMMA ดังรูปที่ 7 และคำนวณตามสมการที่ 2 และ 3 ตามลำดับ ข้อมูลมวลโมเลกุลที่คำนวณได้แสดงดังตารางที่ 2 ซึ่งพบว่ามวลโมเลกุลที่ได้เพิ่มขึ้นตาม % การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์และใกล้เคียงกับมวลโมเลกุลทางทฤษฎี แสดงให้เห็นว่าเทคนิคอิมัลชัน ไอทีที มีประสิทธิภาพสูงในการควบคุมการกระจายตัวของมวลโมเลกุล



รูปที่ 7 $^1\text{H-NMR}$ ของอนุภาคพอลิเมอร์ $\text{PMTMA}_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{200}$ ที่เตรียมจากอิมัลชัน ไอทีที ที่เวลาการสังเคราะห์ 14 ชั่วโมง

ตารางที่ 2 น้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคพอลิเมอร์ PMTMA₁₂-b-PMMA₃₀₀ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีที ที่ % การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ต่าง ๆ

อนุภาค	เวลา (ชั่วโมง)	Conversion (%)	M _{n,th} (g/mol)	M _n (g/mol)
PMTMA ₁₂ -b-PMMA ₃₀₀ (อิมัลชัน ไอทีที)	2	76	32,485	47,246
	4	96	40,575	52,552
	14	98	41,384	53,353

สรุปผล

จากผลการทดลองในงานวิจัยนี้ พบว่า อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีที มีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า และมีค่า Zeta Potential ที่มากกว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบ อิมัลชัน ซีอาร์ที เมื่อนำอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากทั้งสองเทคนิคไปศึกษาความเสถียรที่สภาวะที่มีสภาพเบสสูงและสภาพความแรงของไอออนสูง พบว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากอิมัลชัน ไอทีที มีความเสถียรมากกว่าแบบอิมัลชัน ซีอาร์ที นอกจากนี้เทคนิคอิมัลชัน ไอทีที มีอัตราในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ค่อนข้างเร็วและไม่แตกต่างจากอิมัลชัน ซีอาร์ที ในขณะที่ยังมีประสิทธิภาพสูงในการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคพอลิเมอร์ ดังเห็นจากข้อมูลทั้งหมดชี้ให้เห็นว่าอิมัลชัน ไอทีที มีประสิทธิภาพในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์สูงกว่าอิมัลชัน ซีอาร์ที และสามารถพัฒนาต่อยอดนำไปประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้ต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนโดยโครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) (TRF; No. MSD60110086) และบริษัท เคมีออยล์ จำกัด และขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

1. Bourgeat-Lami E, Tissot I, Lefebvre F. Synthesis and Characterization of SiOH-Functionalized Polymer Latexes Using Methacryloxy Propyl Trimethoxysilane in Emulsion Polymerization. *Macromolecules*. 2002;35(16):6185-91.
2. Litt MH, Hsieh BR, Krieger IM, Chen TT, Lu HL. Low surface energy polymers and surface-active block polymers: II. Rigid microporous foams by emulsion polymerization. *J Colloid Interface Sci*. 1987;115(2):312-29.
3. Mock EB, De Bruyn H, Hawket BS, Gilbert RG, Zukoski CF. Synthesis of Anisotropic Nanoparticles by Seeded Emulsion Polymerization. *Langmuir*. 2006;22(9):4037-43.
4. Chern C-S. Principles and Applications of Emulsion Polymerization. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2008.

5. Peter A. Lovell, Mohamed S. El-Aasser. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. West Sussex John Wiley & Sons, Ltd; 1997.
6. อมร โขยลัดดี. บทบาทของสารลดแรงดึงผิวในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน. Burapha Sci J. 2013;18(1):240-8.
7. Thickett S. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. Polymer. 2007;48:6965-91.
8. Reynolds WB. Emulsion polymerization. J Chem Educ. 1949;26(3):135.
9. Gilbert RG. Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach. London: Academic press; 1995.
10. Ferguson CJ, Hughes RJ, Pham BTT, Hawket BS, Gilbert RG, Serelis AK, et al. Effective *ab* Initio Emulsion Polymerization under RAFT Control. Macromolecules. 2002;35(25):9243-5.
11. Ferguson CJ, Hughes RJ, Nguyen D, Pham BTT, Gilbert RG, Serelis AK, et al. *Ab* Initio Emulsion Polymerization by RAFT-Controlled Self-Assembly. Macromolecules. 2005;38(6):2191-204.
12. Chiefari J, Chong YK, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, et al. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. Macromolecules. 1998;31(16):5559-62.
13. Karagoz B, Esser L, Duong HT, Basuki JS, Boyer C, Davis TP. Polymerization-Induced Self-Assembly (PISA) – control over the morphology of nanoparticles for drug delivery applications. Polym Chem. 2014;5(2):350-5.
14. Warren NJ, Armes SP. Polymerization-Induced Self-Assembly of Block Copolymer Nano-objects via RAFT Aqueous Dispersion Polymerization. J Am Chem Soc. 2014;136(29):10174-85.
15. Sue-eng S, Boonchuwong T, Chaiyasat P, Okubo M, Chaiyasat A. Preparation of stable poly(methacrylic acid)-*b*-polystyrene emulsion by emulsifier-free emulsion iodine transfer polymerization (emulsion ITP) with self-assembly nucleation. Polymer. 2017;110:124-30.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล นางสาวเนตรนภา กำลังมาก
วัน เดือน ปีเกิด 9 ตุลาคม 2538
ที่อยู่ 48/8 หมู่ 11 ตำบลรุงชิง อำเภอนบพิตำ จังหวัดนครศรีธรรมราช 80160
การศึกษา ปริญญาตรี สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์ 093-617-4373
อีเมล netnapha_k@mail.rmutt.ac.th

