

การเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนด้วยรีเวอร์สซิเบิลเซนทรานสเฟอร์แคตตาลิสต์
พอลิเมอไรเซชันในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

PREPARATION OF POLYSTYRENE PARTICLES BY REVERSIBLE
CHAIN TRANSFER CATALYZED POLYMERIZATION IN
EMULSION POLYMERIZATION

รัชชัย บุญวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การเตรียมอนุภาคพอลิไทรินด้วยรีเวอร์สซิมิลิเซนทรานสเฟอร์แคตตาลิส
พอลิเมอไรเซชันในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

ธวัชชัย บุญชูวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนด้วยรีเวอร์สซิเบิลเชนทรานสเฟอร์ แคตตาลิซิสพอลิเมอไรเซชันในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน Preparation of polystyrene particles by reversible chain transfer catalyzed polymerization in emulsion polymerization
ชื่อ – นามสกุล	นายธวัชชัย บุญชูวงศ์
สาขาวิชา	เคมีนิวตกรรม
อาจารย์ที่ปรึกษา	อาจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.
ปีการศึกษา	2555

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(อาจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.)

..... กรรมการ
(อาจารย์ศิริวรรณ ด้งู, ปร.ด.)

..... กรรมการ
(อาจารย์วราวุธ สะโคมแสง, ปร.ด.)

..... กรรมการ
(อาจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติ
วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิริแข พงษ์สวัสดิ์, วท.ด.)

วันที่ 19 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2556

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมอนุภาคพอลิ-สไตรีนด้วยรีเวอร์สซีเบิลเซนทรานสเฟอรั แคตตาลิสพอลิเมอไรเซชันในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน
ชื่อ – นามสกุล	นายรัชชัย บุญชูวงศ์
สาขาวิชา	เคมีนิวเคลียร์
อาจารย์ที่ปรึกษา	อาจารย์อมร ไชยศักดิ์, Ph.D.
ปีการศึกษา	2555

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บลิ๊อค-สไตรีน) ในระดับนาโนเมตร ด้วยกลไกรีเวอร์สซีเบิลเซนทรานสเฟอรั แคตตาลิสในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (emulsion RTCP) ที่ไม่ใช่สารลดแรงตึงผิว โดยทำการเตรียมสารโพลิเมอร์สายโซ่พอลิเมอร์ของพอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอไดด์ ด้วยการสังเคราะห์แบบสารละลาย จากนั้นนำไปใช้เตรียมอนุภาคพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บลิ๊อค-สไตรีน) โดยอาศัยการประกอบตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีพอลิเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอไดด์ ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักรวมและป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์

ในขั้นตอนแรก จะสังเคราะห์พอลิเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอไดด์ ในกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายที่มีไอโอโดฟอร์มเป็นตัวควบคุมสายโซ่ โดยได้ศึกษาผลของชนิดของตัวเริ่มปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการสังเคราะห์ พบว่าเมื่อใช้ 2, 2'-เอโซบิส(4-เมทอกซี-2,4-ไดเมทิลวาเลโรไนไทรล์) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จะได้สายโซ่พอลิเมอร์ที่มีความมีชีวิตสูง เมื่อทำการปรับอัตราส่วนโดยโมลของเมทาคริลิกแอซิดกับไอโอโดฟอร์ม จะได้พอลิเมอร์ที่มีความยาวของสายโซ่ที่แตกต่างกัน (PMAA₁₈-I PMAA₃₉-I PMAA₅₀-I และ PMAA₇₇-I หน่วยของ MAA) เพื่อนำไปใช้เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักรวมในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันในขั้นต่อไป ในขั้นตอนที่สอง ทำการเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บลิ๊อค-สไตรีน) โดย emulsion RTCP ที่มีเจอร์มานเนียมไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยได้ศึกษาผลของพีเอช และความยาวสายโซ่ของพอลิเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอไดด์ ต่ออัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันและการควบคุมการกระจายตัวของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ พบว่าที่พีเอชสูง (pH ~ 9) จะมีอัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันเร็วกว่าพีเอชต่ำ (pH ~ 4) เนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลของเมทาคริลิกแอซิดในพอลิเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอไดด์แตกตัวได้

สมบูรณ์ทำให้มีจำนวนอนุภาคในระหว่างการสังเคราะห์มากกว่า ในขณะที่ความเสถียรทางคอลลอยด์ และประสิทธิภาพในการควบคุมการกระจายตัวของสายโซ่พอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นตามการลดลงของความยาวสายโซ่พอลิเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอไดด์ เนื่องจากในกรณีสายโซ่สั้นการเกิดอนุภาคเริ่มต้น จะใช้เวลาน้อยกว่าการใช้สายโซ่ยาว ดังนั้น สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บลิ๊อค-สไตรีน) คือ พีเอช 9 และใช้ PMAA₁₈-I เป็นสาร โยกย้ายสายโซ่มหภาค อนุภาคที่ได้ เป็นทรงกลม ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและโดยน้ำหนักมีค่า 275 และ 356 นาโนเมตร ตามลำดับ และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์ที่แคบ ใต้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักต่อเฉลี่ยโดยจำนวนที่ 1.27

จากการทดลองสามารถสรุปได้ว่า ประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาคพอลิ (เมทาคริลิกแอซิด-บลิ๊อค-สไตรีน) ในระดับนาโนเมตรโดยกระบวนการ emulsion RTCP เป็นครั้งแรก โดยใช้พอลิเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอไดด์ ที่มีเมทาคริลิกแอซิด 18 หน่วย ที่สภาวะที่เป็นเบสเป็นสาร โยกย้ายสายโซ่มหภาค อนุภาคที่เตรียมได้มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงไม่จับกันตลอดการสังเคราะห์

คำสำคัญ: รีเวอร์สซิเบิลเซนทรานสเฟอ์แคตตาลิซิสพอลิเมอไรเซชัน คอนโทรล/ลิฟวิ่งเรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน อิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน

Thesis Title	Preparation of Polystyrene Particles by Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization in Emulsion Polymerization
Name – Surname	Mr. Tawatchai Bunchuwong
Program	Innovative Chemistry
Thesis Advisor	Mr. Amorn Chaiyasat, Ph.D.
Academic Year	2012

ABSTRACT

In this research, the preparation of poly(methacrylic acid-*b*-styrene) (P(MAA-*b*-S)) nanoparticle by emulsifier free reversible chain transfer catalyzed emulsion polymerization (emulsion RTCP) was studied. Polymethacrylic acid-iodide (PMAA-I) as macro chain transfer agent was firstly prepared by solution polymerization. Consequently, P(MAA-*b*-S) particle was prepared via the self-assemble of polymer chain containing PMAA-I acting as both molecular weight distribution (MWD) control and polymer particle stabilization agent during the polymerization.

In the first step, PMAA-I was synthesized by solution polymerization using iodoform as a macro chain transfer agent. The type of initiator and polymerization temperature were studied. It was found that when using 2, 2'-azobis(4-methoxy-2, 4-dimethylvaleronitrile) as initiator at 40 °C, high livingness polymer was obtained. The various chain lengths (PMAA₁₈-I, PMAA₃₅-I, PMAA₅₀-I and PMAA₇₀-I) of PMAA-I were prepared by the adjustment of MAA and iodoform mole ratio. They were used as MWD control agent in further emulsion polymerization. In the second step, emulsion RTCP of P(MAA-*b*-S) particle was carried out using germanium iodide as a catalyst. The influence of pH and PMAA-I chain length on the polymerization rate and the control of MWD of the prepared polymer were studied. It was found that at high pH (pH ~ 9) the polymerization rate was faster than that at the lower pH (~ 4). At high pH, the carboxyl group of MAA in the PMAA-I was completely ionized forming large amount of particles during the polymerization. In addition, the induction period of particle formation for the shorter chain length of PMAA-I was shorter than

that of the longer chain length. The colloidal stability and the control efficiency of polymer MWD were then increased with the decrease of PMAA-I chain length. Therefore, the optimum condition for the preparation of P(MAA-b-S) particle was pH 9 using PMAA₁₈-I as macro chain transfer agent. The prepared particles were spherical with weight-and number-average diameters of 286 and 386 nm, respectively, having narrow MWD as M_w/M_n of 1.27.

From the results, it can be concluded that P(MAA-b-S) nanoparticle was successfully prepared by emulsion RTCP for the first time using PMAA₁₈-I at the alkaline condition as macro chain transfer agent. The obtained particle represented high colloidal stability without particle coagulation throughout the polymerization.

Keywords: reversible chain transfer catalyzed polymerization, controlled/living radical polymerization, emulsion polymerization



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ดร. อมร ไชยสัตย์ ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ ดร. ปรีชาภรณ์ ไชยสัตย์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร. ศิริวรรณ ตีฏู และ ดร. วราวุธ สะโงมแสง กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำแนะนำและคำปรึกษาตลอดจนให้ความช่วยเหลือ แก่ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ดร. ปรีชาภรณ์ ไชยสัตย์ ดร. อมร ไชยสัตย์ และ Prof.Dr. Masayoshi Okubo ที่ให้ คำปรึกษาตลอดระยะเวลาในการศึกษา และขอขอบพระคุณห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์คอลลอยด์ ภาควิชา เคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ ช่วยเหลือเรื่องสารเคมี อุปกรณ์ต่าง ๆ รวมทั้งการวิเคราะห์ตัวอย่าง และอำนวยความสะดวกในการทำ การทดลอง ทำให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชา บ่มเพาะจนผู้วิจัยสามารถนำเอา หลักการมาประยุกต์ใช้ในการวิจัยครั้งนี้และชี้แนวทางในการทำวิจัย

คุณค่าอันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบเพื่อบูชาพระคุณบิดา มารดา ครู อาจารย์และผู้มี พระคุณทุกท่าน

ธวัชชัย บุญชูวงศ์

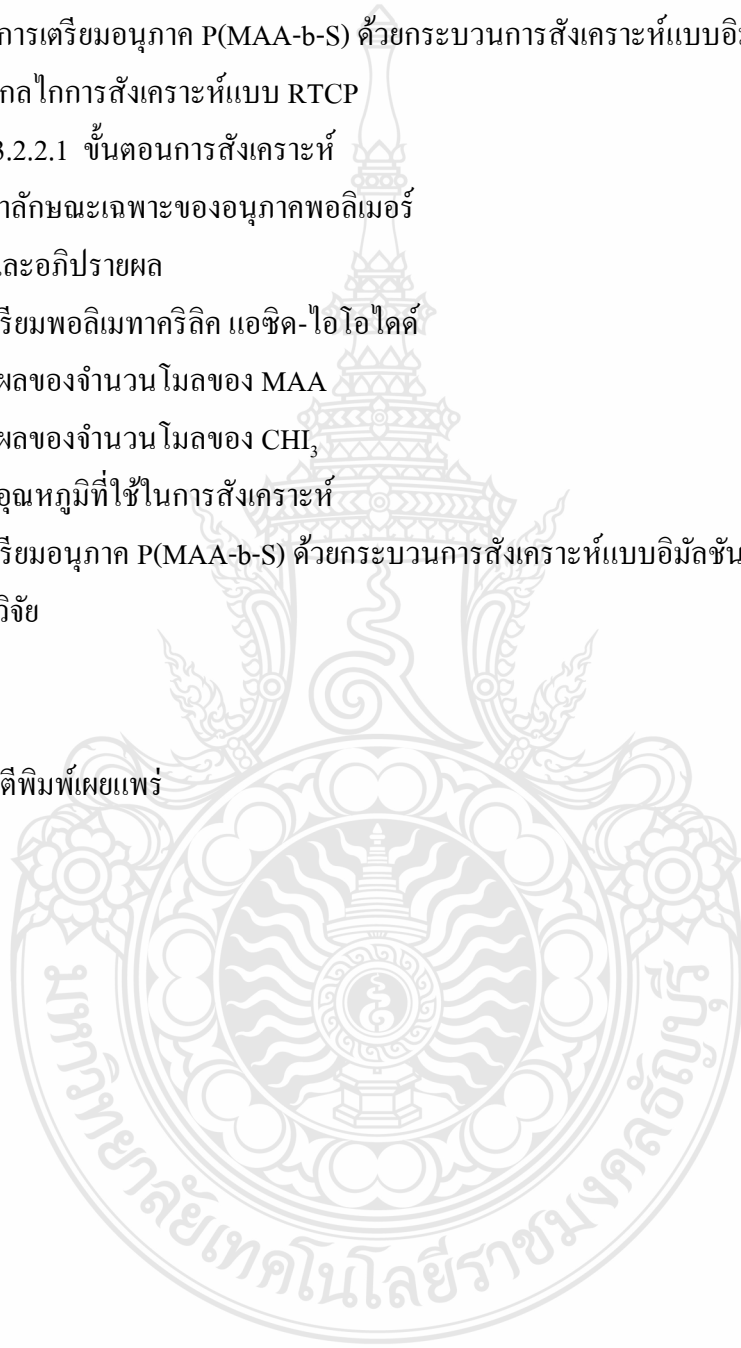
สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ช
สารบัญ	ฅ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญภาพ	ฐ
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	3
1.4 กรอบแนวความคิดในการวิจัย	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	6
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
2.1 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์	7
2.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งเรดิคัล	10
2.3 เทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์	14
2.4 กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน	16
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	20
3. วิธีดำเนินงานวิจัย	23
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์	23
3.1.1 สารเคมี	23
3.1.2 อุปกรณ์	25
3.2 การทดลอง	25
3.2.1 การเตรียมพอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอไดด์	25
3.2.1.1 ขั้นตอนการทดลอง	25

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่		
3.2.2	การเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบ RTCP	30
3.2.2.1	ขั้นตอนการสังเคราะห์	30
3.3	การหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์	32
4.	ผลการวิจัยและอภิปรายผล	34
4.1	การเตรียมพอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอไดด์	34
4.1.1	ผลของจำนวนโมลของ MAA	36
4.1.2	ผลของจำนวนโมลของ CHI_3	38
4.1.3	อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์	40
4.2	การเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน RTCP	41
5.	สรุปผลการวิจัย	64
บรรณานุกรม		
ภาคผนวก		
	ผลงานตีพิมพ์เผยแพร่	
ประวัติผู้เขียน		



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 อัตราส่วนในการเตรียม PMAA-I ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและใช้ไอโอดิฟอร์มเป็นสารโยกย้ายสายโซ่	26
3.2 อัตราส่วนในการเตรียม PMAA-I ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและไอโอดิฟอร์มเป็นสารโยกย้ายสายโซ่	28
3.3 อัตราส่วนในการเตรียม PMAA-I ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและไอโอดิฟอร์มเป็นสารโยกย้ายสายโซ่	28
3.4 อัตราส่วนในการเตรียม PMAA-I ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้ V-70 เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและใช้ไอโอดิฟอร์มเป็นสารโยกย้ายสายโซ่	29
3.5 อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ด้วยกลไก RTCP ใช้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	31
3.6 อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาค โคพอลิเมอร์ของพอลสไตรีน-เมทาคริลิก แอซิด ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส	31
4.1 การเตรียม PMAA-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP โดยใช้ ไอโอดิฟอร์มเป็นตัวควบคุมสายโซ่ที่เวลาต่างกัน	36
4.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA-I ที่ 60 % conversion	36
4.3 % conversion ของ PMAA-I ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP โดยใช้ ไอโอดิฟอร์ม เป็นตัวควบคุมสายโซ่โดยใช้จำนวนโมลของ MAA แตกต่างกัน ที่ 95 องศาเซลเซียส เวลา 7 ชั่วโมง	37
4.4 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA-I	37
4.5 % conversion ของ PMAA-I ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP โดยใช้ ไอโอดิฟอร์ม เป็นตัวควบคุมสายโซ่ โดยใช้จำนวน โมลของ CHI_3 แตกต่างกัน ที่ 95 องศาเซลเซียส เวลา 7 ชั่วโมง	39
4.6 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA-I	39
4.7 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA-I ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยใช้ 0.35 และ 0.0087 โมล ของ MAA และ CHI_3 ตามลำดับ	40

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า	
4.8	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA-I ที่เตรียมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยใช้ 0.175 และ 0.0087 โมล ของ MAA และ CHI_3 ตามลำดับ	41
4.9	ขนาดอนุภาคไมเซลล์เฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA ₁₈ -I ก่อนและหลังปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	43
4.10	การกระจายตัวของมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₁₈ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ที่พีเอช 4.58	45
4.11	ขนาดอนุภาคไมเซลล์เฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA ₁₈ -I ก่อนและหลังปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	46
4.12	การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₁₈ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล	48
4.13	การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₁₈ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล	50
4.14	ขนาดอนุภาคไมเซลล์เฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA ₃₉ -I ก่อนและหลังปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	51
4.15	% conversion ของอนุภาค P(MAA ₃₉ -b-S) ที่เวลาต่าง ๆ ที่เตรียมในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₃₉ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล	51
4.16	การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่เตรียมโดยใช้ PMAA ₃₉ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล	52
4.17	การกระจายตัวของมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่เตรียมโดยใช้ PMAA ₃₉ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล	54
4.18	ขนาดอนุภาคไมเซลล์เฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA ₅₀ -I ก่อนและหลังปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	55
4.19	% conversion ของอนุภาค P(MAA ₅₀ -b-S) ที่เวลาต่าง ๆ ที่เตรียมได้ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₅₀ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล	55

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.20 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เตรียมในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₅₀ -I เป็นตัวควบคุม น้ำหนักโมเลกุล	56
4.21 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เตรียมในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₅₀ -I เป็นตัวควบคุม น้ำหนักโมเลกุล	58
4.22 % conversion ของอนุภาค P(MAA ₇₇ -b-S) ที่เวลาต่าง ๆ ที่เตรียมในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₇₇ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล	59
4.23 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₇₇ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล	59
4.24 การกระจายตัวของมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₇₇ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล	62



สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกลไก ITP (a) และ RTCP (b)	5
1.2 ขั้นตอนในการเกิดเป็นอนุภาคของพอลิสไตรีนในขั้นตอน Self-Assembly	6
2.1 แสดงการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์	17
2.2 แสดงกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์	18
2.3 แสดงการเกิดอนุภาคในแบบไมเซลล์ทั้ง 3 ช่วงในปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน	19
2.4 กลไกการเกิดอนุภาคของการเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ของสไตรีน โคมทาคริลิก แอซิด ในกระบวนการสังเคราะห์ emulsion TERP	22
3.1 การสังเคราะห์ PMAA-I โดยวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย	26
3.2 การเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน	30
4.1 โครงสร้างของ PMAA-I	34
4.2 กลไกการสังเคราะห์ PMAA-I ด้วยกลไก ITP ในกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย	35
4.3 GPC โครมาโทแกรม ของ PMAA-I ที่ 0.35 (a) 0.175 (b) และ 0.0875 (c) โมลของ MAA ตามลำดับ	38
4.4 GPC โครมาโทแกรม ของ PMAA-I ที่ 0.012 โมล ของ CHI_3 ตามลำดับ	40
4.5 % conversion ของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เวลาต่าง ๆ ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₁₈ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลที่พีเอช 4.58	42
4.6 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w (a, b, c, d)) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค P(MAA ₁₈ -b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ 10 % (a, a') 17 % (b, b') 26 % (c, c') และ 38 % (d, d') และ 57 % (e, e') conversion ที่พีเอช 4.58	44

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
4.7 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (a) และ M_n (วงกลมขาว) และ M_w / M_n (วงกลมดำ) (b) ของ P(MAA ₁₈ -b-S) ที่ % conversion ต่างๆ	45
4.8 แสดง % conversion ของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เวลาต่าง ๆ ที่เตรียมในระบบ อิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₁₈ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ที่พีเอช 9	47
4.9 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w (a, b, c, d)) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d')) ของอนุภาค P(MAA ₁₈ -b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ 35 % (a, a') 53 % (b, b') 64 % (c, c') และ 78 % (d, d') conversion	48
4.10 SEM micrograph ของอนุภาค P(MAA ₁₈ -b-S) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน RTCP	49
4.11 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (a) และ M_n (วงกลมขาว) และ M_w / M_n (วงกลมดำ) (b) ของ P(MAA ₁₈ -b-S) ที่ % conversion ต่างๆ	50
4.12 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w (a, b, c, d, e)) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n (a', b', c', d', e')) ของอนุภาค P(MAA ₃₉ -b-S)) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ 13 % (a, a') 26 % (b, b') 30 % (c, c') 42% (d, d') และ 54 % (e, e') conversion	52
4.13 SEM micrograph ของอนุภาค P(MAA ₃₉ -b-S) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน RTCP	54
4.14 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w (a, b, c, d, e)) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n (a', b', c', d', e')) ของอนุภาค P(MAA ₅₀ -b-S)) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ 20 % (a, a') 22 % (b, b') 30 % (c, c') 32 % (d, d') 58 % (e, e') conversion	56
4.15 SEM micrograph ของอนุภาค P(MAA ₅₀ -b-S) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน RTCP	58

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
4.16 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w (a, b, c, d, e)) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d', e')) ของอนุภาค P(MAA ₇₇ -b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ 39 % (a, a') 40 % (b, b') 41 % (c, c') 39 % (d, d') 40 % (e, e') Conversion	60
4.17 SEM micrograph ของอนุภาค P(MAA ₇₇ -b-S) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน RTCP	61



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

สารประกอบเคมีโดยทั่วไปจะมีน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) ค่าเดียวและเท่ากันทุกโมเลกุล ทำให้การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight distribution) เป็นการกระจายแบบเดี่ยว (monodisperse) ซึ่งจะแตกต่างกับพอลิเมอร์ ทั้งพอลิเมอร์จากธรรมชาติและสังเคราะห์ที่โมเลกุลประกอบด้วยหน่วยซ้ำ ๆ กัน (repeating unit) เชื่อมต่อกันเป็นสายโซ่ยาวด้วยพันธะโคเวเลนต์ จึงทำให้เป็นไปได้อย่างที่ในแต่ละสายโซ่จะมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากัน ส่งผลให้การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง (broad molecular weight distribution) หรือไม่สม่ำเสมอ โดยการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับกลไกและกระบวนการที่ใช้ในการสังเคราะห์ ซึ่งการสังเคราะห์พอลิเมอร์มีกลไกทางเคมีที่สำคัญอยู่ 2 ประเภท คือ พอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้น (step polymerization) หรือปฏิกิริยาแบบควบแน่น (condensation) ที่อาศัยมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อกันและพอลิเมอร์ไรเซชันแบบลูกโซ่ (chain polymerization) ที่มอนอเมอร์จะเกิดการรวมตัวกัน (addition) ไปเรื่อย ๆ ซึ่งสามารถแบ่งได้ตามชนิดของจุดว่องไว (active site) ดังนี้ พอลิเมอร์ไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (free radical polymerization) พอลิเมอร์ไรเซชันแบบไอออนลบ (anionic polymerization) และพอลิเมอร์ไรเซชันแบบไอออนบวก (cationic polymerization) กลไกที่ได้รับความนิยมมากที่สุดและใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในงานวิจัยและอุตสาหกรรม คือ พอลิเมอร์ไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ อย่างไรก็ตาม กลไกดังกล่าวมีข้อเสียอยู่หลายประการ คือ พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้างไม่สม่ำเสมอไม่สามารถเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ (block copolymer) และโครงสร้างอื่นๆ ที่ซับซ้อนได้ ส่งผลให้ได้พอลิเมอร์ที่นำไปประยุกต์ใช้งานมีประสิทธิภาพไม่สม่ำเสมอ เพื่อแก้ไขข้อด้อยดังกล่าวในระยะเวลาไม่นานมานี้ได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบใหม่ขึ้นมา คือ การสังเคราะห์ พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งเรดิคัล (controlled/living radical polymerization; CLRP) ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ดี ส่งผลให้ได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบ นอกจากนี้ยังสามารถออกแบบโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้

เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์และสตาร์พอลิเมอร์ (star polymer) เทคนิค CLRP สามารถแบ่งออกเป็นสองกลุ่มใหญ่ ๆ ตามกลไกการควบคุมมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ คือ การใช้สารควบคุมมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์โดยไม่ใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiator) เช่น Nitroxide mediated living radical polymerization (NMP) และ Atom transfer living radical polymerization (ATRP) และที่ใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยา เช่น Organotellurium-mediated living radical polymerization (TERP) Iodine transfer living radical polymerization (ITP) และ Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกลไก ITP ไม่ค่อยประสบความสำเร็จมากนัก เนื่องจากมีค่าคงที่ในการแลกเปลี่ยนของไอโอไดด์กับสายโซ่พอลิเมอร์ต่ำ ทำให้ควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ไม่ดี ดังนั้น จึงมีการพัฒนากลไกดังกล่าว โดยการเติมสารประกอบไอโอไดด์ (iodide) ของธาตุอโลหะและกึ่งอโลหะลงไปในระบบ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกกลไกนี้ว่า Reversible chain transfer catalyzed polymerization (RTCP) ทำให้สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดีขึ้นซึ่งสามารถใช้ได้ดีกับการเตรียมพอลิเมอร์ในแบบต่าง ๆ

การเตรียมพอลิเมอร์ในกรณีการสังเคราะห์ในระบบเอกพันธ์ (homogeneous system) เช่น การสังเคราะห์แบบบัลค์ (bulk polymerization) และแบบสารละลาย (solution polymerization) สามารถนำเทคนิค CLRP ไปใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ในระบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous system) ยังมีข้อจำกัดอยู่หลายประการและยังคงต้องมีการศึกษากันไป และเนื่องจากระบบวิวิธพันธ์เป็นระบบที่ได้รับความนิยมสูงในการผลิตอนุภาคพอลิเมอร์ในระดับอุตสาหกรรม โดยเฉพาะกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) จึงมีนักวิจัยเป็นจำนวนมากทำการศึกษาการประยุกต์ใช้ CLRP ในระบบดังกล่าว โดยได้ประสบความสำเร็จในการนำเทคนิค NMP RAFT และ ATRP มาใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันโดยอาศัยกลไกการประกอบตัวเอง (self-assembly) คือ ใช้ตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลเป็นโพลิโกเมอร์ชนิดที่มีขั้วที่สามารถละลายน้ำได้ (water-soluble control agent) จากนั้นมอนอเมอร์ซึ่งมีขั้วต่ำเข้ามาต่อสายโซ่กับสายโซ่ของตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ทำให้ความไม่มีขั้วเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงจุดที่สายโซ่ของโคพอลิเมอร์ไม่สามารถละลายน้ำได้จะทำการประกอบตัวเอง โดยหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าภายในและส่วนที่มีขั้วออกด้านนอกเกิดเป็นอนุภาคขึ้น แล้วมอนอเมอร์จะซึมเข้าไปอยู่ในอนุภาคดังกล่าวและเกิดการพอลิเมอไรเซชันจนกว่ามอนอเมอร์ในระบบ (ในอนุภาคและหยดมอนอเมอร์) หมด อย่างไรก็ตามเทคนิคเหล่านี้มีข้อเสียบางประการ เช่น ใช้อุณหภูมิสูงในการสังเคราะห์ สำหรับกลไก NMP ใช้สารที่มีสีสำหรับ RAFT ซึ่งไม่เหมาะสมกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสีและใช้โลหะในการสังเคราะห์

สำหรับกลไก ATRP ดังนั้น เทคนิค RTCP จึงเป็นเทคนิคที่น่าสนใจ เนื่องจากยังไม่มีรายงานถึงการนำไปใช้ในการสังเคราะห์แบบอิมัลชันและที่สำคัญเทคนิคนี้ไม่ใช่โลหะและไม่ใช้อุณหภูมิสูง

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ใช้เทคนิค RTCP โดยจะทำการเตรียมสารประกอบไอโอไดด์ ที่จะใช้เป็นตัวควบคุมมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์และสารป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ จากนั้น นำมาเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บิสฟีนอล-เอ) โดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันด้วยกลไก RTCP และใช้เจอร์มาเนียมไอโอไดด์ (germanium iodide: GeI_4) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นครั้งแรก ซึ่งคาดว่าจะสามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของพอลิเมอร์ได้ดีและได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพในการนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมสารประกอบพอลิเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอไดด์ (polymethacrylic acid - iodide; PMAA-I) ที่มีความยาวของสายโซ่ที่แตกต่างกัน ซึ่งใช้เป็นตัวควบคุมกลไกของปฏิกิริยาและสารป้องกันการรวมตัวกันของพอลิเมอร์ โดยใช้เทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย

1.2.2 เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีน โดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้กลไก RTCP ในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล

1.2.3 เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

1.3.1 เตรียมพอลิเมทาคริลิกแอซิด -ไอโอไดด์ ที่ความยาวสายโซ่แตกต่างกัน โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย

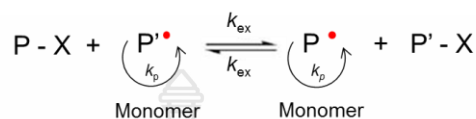
1.3.2 หาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีน โดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้ PMAA- I ที่เตรียมได้เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและสารป้องกันการรวมตัว โดยใช้กลไกในการควบคุมแบบ RTCP

1.3.3 ศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิสไตรีนที่เตรียมได้

1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

CLRP เป็นกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบใหม่ที่พัฒนามาจากกลไกแบบอนุโมลอิสระ ซึ่งเป็นกลไกแบบดั้งเดิมที่ใช้ในอุตสาหกรรมมากที่สุด แต่เนื่องจากไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลและเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ได้ยาก จึงทำให้คุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่นำไปใช้งานมีประสิทธิภาพต่ำ โดย CLRP มาจากคำว่า Livingness คือ จำนวนสัดส่วนของสายโซ่พอลิเมอร์ที่สามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์ไปได้เรื่อย ๆ เมื่อมีมอนอเมอร์อยู่ในระบบ และ Control ซึ่งหมายถึง โมเลกุลของพอลิเมอร์ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงเมื่อเทียบกับเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ จึงทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดจากกลไก CLRP เกิดการสิ้นสุดต่ำ ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงซึ่งจะแตกต่างกับกลไกแบบดั้งเดิมที่น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแล้วคงที่จึงทำให้ควบคุมน้ำหนักโมเลกุลได้ยาก ปัจจุบันมีการนำเทคนิคนี้มาใช้มากขึ้นในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบกระจายในน้ำ (polymerization in aqueous dispersed system) โดยใช้ตัวควบคุมกลไกที่แตกต่างกัน ซึ่งพบว่าประสบความสำเร็จเป็นอย่างดี เช่น กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน มินิอิมัลชันและไมโครซัสเพนชัน (microsuspension polymerization) ที่อนุภาคกระจายตัวในวัฏภาคของน้ำ แต่พบว่ากลไก ITP ยังไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดีนัก เนื่องจากมีค่าคงที่ในการแลกเปลี่ยนของไอโอไดด์กับสายโซ่พอลิเมอร์ (macro chain transfer constants: K_{act} , K_{deact}) ต่ำ ส่งผลให้การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลได้น้อย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาโดยการเติมสารประกอบไอโอไดด์ของธาตุรีเฟรนเททีฟ เช่น เจอร์มาเนียม (germanium) ดีบุก (tin) และไนโตรเจน (nitrogen) เป็นต้น ลงไปในระบบของ ITP โดยสารประกอบไอโอไดด์จะทำหน้าที่เป็นตัวกลาง (iodide-mediated polymerization) ส่งผลให้ความสามารถในการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลได้ดีขึ้นซึ่งเรียกกลไกนี้ว่า RTCP ดังภาพที่ 1

(a) Degenerative Chain Transfer (DT)



(b) Reversible Chain Transfer (RT)



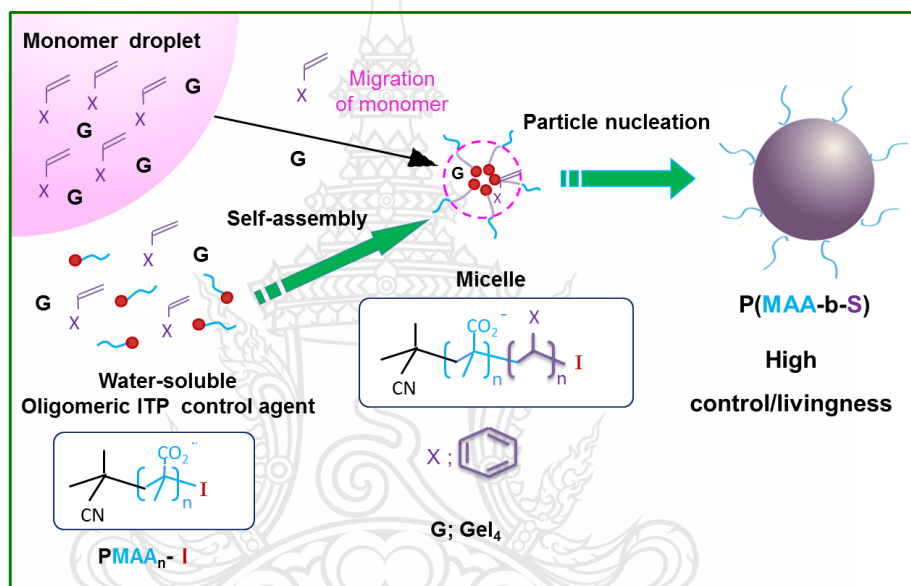
(A = typical element compound)

(X = I and A - X = Gel₄, PI₃, NIS etc.)

ภาพที่ 1.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกลไก ITP (a) และ RTCP (b)

จากการสืบค้นงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า สามารถใช้กลไก RTCP สามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบได้ดีในกระบวนการสังเคราะห์แบบเอกพันธ์ เช่น การสังเคราะห์แบบบัลล์และการสังเคราะห์แบบสารละลาย และเริ่มมีการนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แบบกระจายตัวในน้ำ เช่น กระบวนการแบบไมโครซัสเพนชันและมินิมัลชัน แต่ยังไม่มีการนำไปใช้ในการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซึ่งเป็นกระบวนการหลักในการผลิตอนุภาคพอลิเมอร์ในอุตสาหกรรม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีการนำ RTCP มาทดลองใช้ในการเตรียมอนุภาคพอลิस्टาไทรินด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน โดยอาศัยการเกิดอนุภาคแบบประกอบตัวเอง (self-assembly nucleation) ที่เคยประสบความสำเร็จมาแล้วในการใช้กลไก TERP โดยจะเตรียมสารประกอบ PMAA-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย เพื่อใช้เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและยังเป็นสารป้องกันการรวมตัวด้วยเมื่อนำตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลมาใช้ในการสังเคราะห์แบบอิมัลชันของสไตรีน สไตรีนมอนอเมอร์ซึ่งมีความไม่มีขั้วสูงจะค่อย ๆ ต่อสายโซ่ลงไปในสายโซ่ของ PMAA-I (มีขั้วสูง) ทำให้ความไม่มีขั้วเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงจุดที่สายโซ่โคพอลิเมอร์ไม่สามารถละลายในน้ำได้ จะทำการประกอบตัวเองโดยหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าภายในและส่วนที่มีขั้วออกด้านนอกเกิดเป็นอนุภาคขึ้น ซึ่งมอนอเมอร์จะซึมเข้าไปอยู่ในอนุภาคดังกล่าวแล้วเกิดการพอลิเมอไรเซชันในอนุภาคจนกว่ามอนอเมอร์ในระบบ (ในอนุภาคและหยดมอนอเมอร์) หหมดลง กลไกการประกอบตัวเองของ RTCP ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในกระบวนการสังเคราะห์

แบบอิมัลชันแสดงดังภาพที่ 2 หากประสบความสำเร็จในการนำ RTCP มาใช้ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันน่าจะมีประโยชน์อย่างมากทั้งในงานวิจัยและในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นกระบวนการที่นิยมแพร่หลายในวงการอุตสาหกรรมและเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ RTCP ยังมีข้อดีกว่าเทคนิคคอนโทรล/ลิฟวิ่งเรดิคัลชนิดอื่น ๆ คือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะหรือกึ่งโลหะซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม



ภาพที่ 1.2 ขั้นตอนในการเกิดเป็นอนุภาคของพอลิस्टาไทรินในขั้นตอนการประกอบตัวเอง

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้พอลิเมทิลเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอโคด์ ซึ่งนำไปใช้เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ในการสังเคราะห์อนุภาคพอลิस्टาไทริน

1.5.2 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคพอลิस्टาไทรินได้โดยใช้กลไก RTCP ในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว

1.5.3 ได้อนุภาคพอลิस्टาไทรินที่มีการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่ดี

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

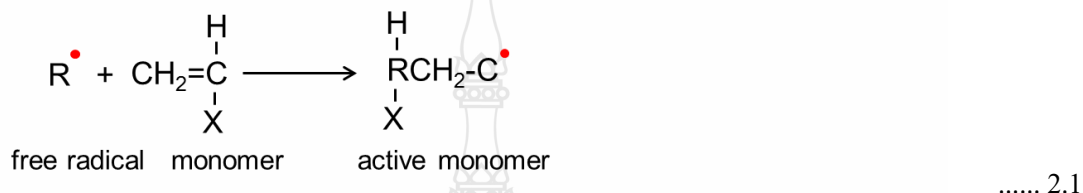
2.1 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์

การสังเคราะห์พอลิเมอร์ เป็นการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาทางเคมี ซึ่งจะมีกลไกการต่อสายโซ่อยู่สองแบบใหญ่ ๆ แบบแรก คือ พอลิเมอไรเซชันแบบขั้น (step growth) ซึ่งเป็นกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยการนำมอนอเมอร์มาเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ผ่านหมู่ฟังก์ชัน เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะมีการกำจัดโมเลกุลเล็ก ๆ ออกมา เช่น น้ำ แบบที่สอง คือ พอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ (chain growth) โดยมอนอเมอร์จะเกิดการรวมตัวกันไปเรื่อย ๆ โดยเชื่อมต่อกันผ่านจุดวงโคจรซึ่งสามารถแบ่งเป็นสามกลไกย่อย ๆ ได้ดังนี้

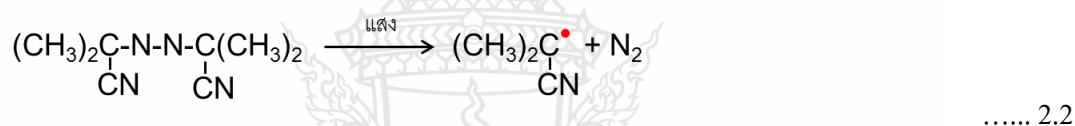
- แรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน
- แอนไอออนิกพอลิเมอไรเซชัน
- แคทไอออนิกพอลิเมอไรเซชัน

จากกลไกข้างต้นพบว่า แรดิคัลพอลิเมอไรเซชันเป็นกลไกแบบดั้งเดิมที่นำไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ทั้งในด้านงานวิจัยและในระดับอุตสาหกรรมมากกว่า 50 % [1] เนื่องจากเป็นกลไกที่มีความเสถียรต่อความปนเปื้อนต่าง ๆ จึงทำให้สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ได้แม้มีน้ำปนเปื้อนอยู่หรือมีน้ำเป็นองค์ประกอบในระบบ นอกจากนี้ ยังสะดวกในการเตรียมพอลิเมอร์ที่มีหน้าที่เฉพาะ (functional polymer) หลักการพื้นฐานของกลไกนี้ คือ ตัวเริ่มปฏิกิริยาจะให้อนุมูลอิสระโดยอาศัยความร้อนหรือแสงหรือปฏิกิริยาทางเคมี จากนั้นอนุมูลอิสระจะเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่ของมอนอเมอร์ ทำให้เกิดการรวมตัวของมอนอเมอร์ไปเรื่อย ๆ ทีละโมเลกุล โดยจะทำการต่อสายโซ่ผ่านพันธะคู่จนได้พอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวและมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งมอนอเมอร์ที่จะเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระได้จะต้องเป็นกลุ่มไวนิลมอนอเมอร์ (vinyl polymer) ซึ่งโมเลกุลประกอบด้วยพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอน เช่น สไตรีน เอทิลีน และไวนิลคลอไรด์ เป็นต้น โดยกลไกแรดิคัลพอลิเมอไรเซชันจะประกอบด้วย 3 ขั้นตอน [2] คือ

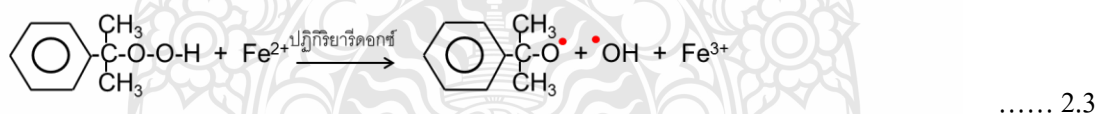
2.1.1 การเริ่มต้น (Initiation) ตัวเริ่มปฏิกิริยาจะแตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ จากนั้นอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ผ่านพันธะคู่ ทำให้เกิดมอนอเมอร์ที่มีจุดว่องไว (active monomer formation) ดังสมการที่ 2.1



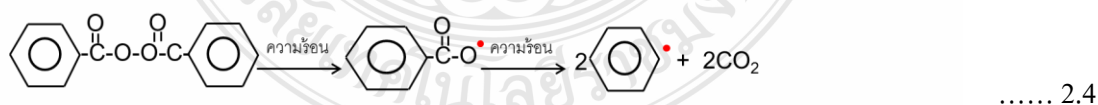
โดยทั่วไปตัวเริ่มปฏิกิริยามีอยู่หลายชนิดด้วยกัน เช่น ที่แตกตัวได้ด้วยแสง เช่น เอโซ-บิส-ไอโซบิวไทโรไนไตรล์ (azo-bis-isobutyronitrile) ดังแสดงในสมการที่ 2.2



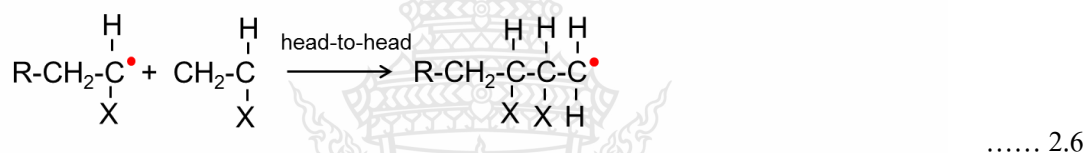
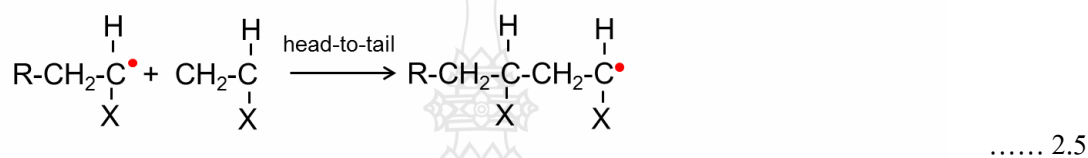
ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวได้จากปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) เช่น ปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่าง คัมมิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (cumyl hydroperoxide) กับเฟอร์รัสไอออน (ferrous ion) จะได้อนุมูลคัมมิลลอกซี ดังแสดงในสมการ 2.3



ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่นิยมใช้มากตัวหนึ่ง คือ พวกรเปอร์ออกไซด์ เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide) ซึ่งสามารถแตกตัวด้วยความร้อนเป็นอนุมูลเบนโซอิลลอกซี (benzoyloxy radicals) และสามารถแตกตัวได้อีกด้วยความร้อนเป็นอนุมูลฟีนิล (phenyl radicals) [2] ดังแสดงในสมการ 2.4

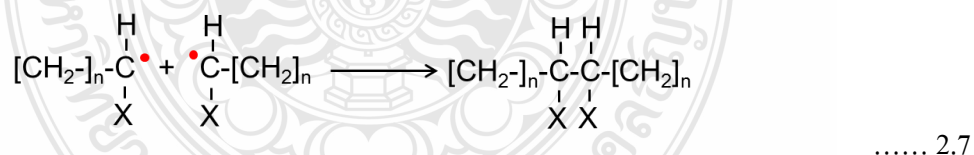


2.1.2 การแผ่ขยาย (Propagation) ในขั้นตอนนี้เป็นการแผ่ขยายหรือเติบโตของโมเลกุลของพอลิเมอร์โดยการเกิดพันธะโคเวเลนต์กับมอนอเมอร์ที่มีจุดว่องไว โดยจะแตกพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอนไปเรื่อย ๆ ทีละมอนอเมอร์ ซึ่งในการต่อสายโซ่ของมอนอเมอร์อาจเกิดได้ 2 แบบ คือ แบบหัวต่อหาง (head-to-tail) แสดงดังสมการที่ 2.5 และแบบหัวต่อหัว (head-to-head) แสดงดังสมการที่ 2.6 โดยอะตอมที่มีหมู่แทนที่ X ต่ออยู่เป็นส่วนหัวและอะตอมที่ไม่มีหมู่แทนที่ X เป็นส่วนหาง [2] เช่น

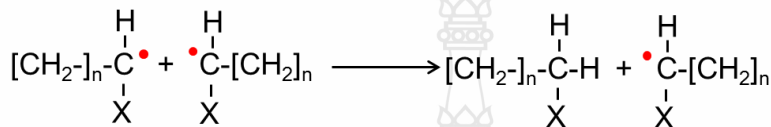


2.1.3 การสิ้นสุด (Termination) เป็นขั้นตอนสุดท้าย ซึ่งจะเป็นการทำลายจุดว่องไวของโมเลกุลที่กำลังขยาย ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีอนุมูลอิสระ โดยกลไกในการสิ้นสุดจะมี 2 แบบที่สำคัญ [2] คือ

2.1.3.1 กลไกการรวมตัว (combination mechanism) มอนอเมอร์ที่มีจุดว่องไวจะมาเชื่อมต่อกันกลายเป็นพอลิเมอร์ จึงทำให้ได้โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ไม่มีจุดว่องไวเหลืออยู่และมีมวลโมเลกุลเพิ่มขึ้นเป็นสองเท่าจากเดิม ยกตัวอย่างดังสมการที่ 2.7 เช่น



2.1.3.2 กลไกการแยกส่วน (disproportional mechanism) กลไกการสิ้นสุดแบบนี้จะทำให้ได้พอลิเมอร์เป็นสองโมเลกุล เนื่องจากมอนอเมอร์ที่มีจุดว่องไวที่กำลังแผ่ขยายจะให้โปรตอน (H) แก่โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่กำลังแผ่ขยายอีกโมเลกุลหนึ่ง และเกิดเป็นพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอน ที่ยังสามารถทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระอื่น ๆ อีกได้ [2] ดังสมการที่ 2.8



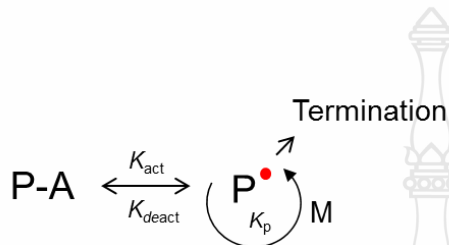
..... 2.8

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

2.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งเรดิคัล

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งเรดิคัลเป็นเทคนิคใหม่ที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อปรับปรุงข้อด้อยต่าง ๆ ของกลไกการสังเคราะห์แบบเรดิคัลพอลิเมอไรเซชันแบบดั้งเดิม ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งเทคนิค CLRP สามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแน่นอนตามต้องการ ทำนายน้ำหนักโมเลกุลได้ และสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ให้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบได้ นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างที่หลากหลายและซับซ้อนได้ [1, 3, 4] เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์ กราฟพอลิเมอร์และสตาร์พอลิเมอร์ เป็นต้น จึงทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีคุณสมบัติที่สม่ำเสมอและมีความหลากหลายในการนำไปประยุกต์ใช้งาน หลักการพื้นฐานของ CLRP คือ ในกลไกจะมีเรดิคัลที่มีความไวและความพร้อมที่จะเกิดการต่อสายโซ่ เรียกว่า active stage และสามารถทำให้อยู่ในรูปที่ไม่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเรียกว่า dormant stage ซึ่งทั้งสองสถานะนี้จะเกิดสลับไปมาเป็นวัฏจักรในสภาวะ

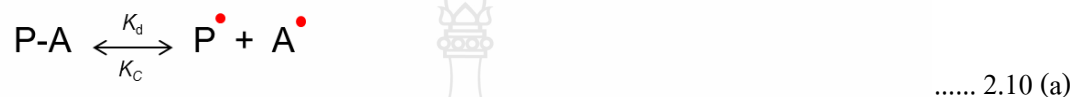
สมดุลที่มีค่าคงที่เป็น K_{act} และ K_{deact} ในการไปกลับของสายโซ่ การเกิดพอลิเมอร์เชชันจะเกิดไปเรื่อย ๆ จนกว่ามอนอเมอร์ในระบบจะหมด ดังสมการที่ 2.9



..... 2.9

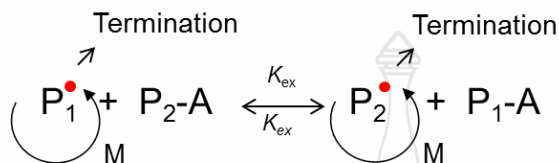
CLRP จะประกอบด้วยสองส่วนที่สำคัญ คือ control และ livingness โดย control หมายถึง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (number average molecular weight; M_n) ของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงเมื่อเทียบกับเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (percent conversion) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลในแต่ละสายโซ่ของพอลิเมอร์ (M_w/M_n) จะลดลง ส่วน livingness หมายถึง สัดส่วนของสายโซ่พอลิเมอร์ที่สามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้อีกเรื่อย ๆ หากในระบบมีมอนอเมอร์ต่อสารทั้งหมดในสัดส่วนที่สูง แสดงว่าเกิดการตายของสายโซ่น้อยมาก จึงทำให้กลไกการสังเคราะห์แบบ CLRP มีจำนวนสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่มีชีวิต (active) มากกว่าแบบดั้งเดิม [1, 5] ส่งผลให้อัตราในการตายหรือการสิ้นสุดของสายโซ่พอลิเมอร์มีน้อยกว่า โดยสามารถพิจารณาได้จากอายุการเกิดสายโซ่ของพอลิเมอร์ของกลไก CLRP เทียบกับแบบดั้งเดิม เนื่องจากกลไกในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบดั้งเดิมแต่ละสายโซ่จะมีชีวิตประมาณ 1 วินาที แสดงว่าภายในเวลา 1 วินาที สายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดการสิ้นสุด 100 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้น ในการสังเคราะห์ด้วยกลไก CLRP หากลดเวลาในการต่อสายโซ่ หรือลดเวลาในการเกิด 1 วัฏจักรของ CLRP ให้เหลือเพียง 0.0001-0.01 วินาที นั้นแสดงว่าจะเกิดการสิ้นสุดของสายโซ่พอลิเมอร์น้อยมากหรือไม่เกิดเลย จึงทำให้ทุกสายโซ่ของพอลิเมอร์มีชีวิต [6] ซึ่งความเร็วของวัฏจักรจะมีผลต่อการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (M_w/M_n) เนื่องจากการที่จะทำได้ M_w/M_n เข้าใกล้ 1 วัฏจักรของ CLRP จะต้องมีค่า K_{act} น้อยกว่า ค่า K_{deact} มาก ๆ หรือความเร็วในการไปกลับของสายโซ่ต้องสูง จึงจะได้การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกันทุกสายโซ่ [6] โดย CLRP มีกลไกสองแบบ คือ

2.2.1 Persistent radical effect (PRE) ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นสองกลไกย่อย คือ การแตกตัวและการรวมตัว (dissociation and combination) เช่น NMP และการโยกย้ายสายโซ่ของอะตอม (atom transfer) เช่น ATRP กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ NMP และ ATRP แสดงดังสมการที่ 2.10 (a) NMP และ (b) ATRP ตามลำดับ



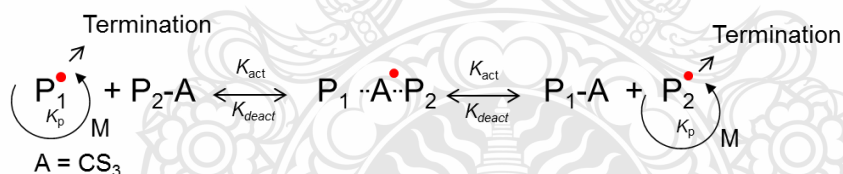
จากกลไกจะเป็นการแตกตัวและรวมตัวหรือ activation-deactivation ช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา P-A จะเกิดการแตกตัวเมื่อได้รับความร้อนหรือเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดเป็น P แรดิคัลที่พร้อมจะต่อสายโซ่พอลิเมอร์ สำหรับ A แรดิคัลและ AB แรดิคัล จะมีความเสถียร (persistent) ซึ่งจะไม่สามารถต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ ไม่เกิดการสิ้นสุดด้วยตัวเองและไม่เกิดการสิ้นสุดกับ P แรดิคัล แต่จะเกิดการรวมตัวกับ P แรดิคัล กลายเป็น P-A เท่านั้น ในขณะที่ P แรดิคัล สามารถเกิดได้กับทั้ง A แรดิคัล กลายเป็น P-A หรือเกิดการต่อสายโซ่กับตัวเองที่มีแรดิคัลและกับมอนอเมอร์ ดังนั้นทำให้เมื่อเวลาผ่านไปจำนวน P แรดิคัลจะน้อยกว่า A แรดิคัลมาก ส่งผลให้โอกาสในการเกิดการสิ้นสุดของ P แรดิคัลกับ P แรดิคัลน้อยมาก แต่จะมีโอกาสเกิดกับ A แรดิคัลมากกว่า จึงทำให้ P แรดิคัลที่เกิดขึ้นมาใหม่ยังมีชีวิตและพร้อมที่จะต่อสายโซ่ได้เรื่อย ๆ จึงสามารถควบคุมการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันได้ดี ส่งผลให้พอลิเมอร์มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบ ในกรณีนี้จะต้องเตรียม P-A ขึ้นมา ก่อนที่จะนำไปสังเคราะห์ในขั้นต่อไป [1, 6]

2.2.2 Degenerative transfer (DT) แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.11

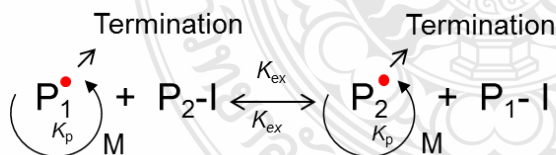


..... 2.11

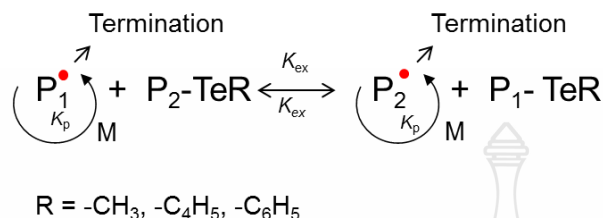
กลไกในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ DT ต้องมีตัวเริ่มปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้เกิดเป็นแรดิคัล โดยอาศัยการแลกเปลี่ยนของ P_1 แรดิคัล หรือ P_2 แรดิคัล กับ $\text{P}_2\text{-A}$ หรือ $\text{P}_1\text{-A}$ ตามลำดับดังสมการ ซึ่งจะเกิดการโยกย้ายสายโซ่ไปมาทั้งสองข้างของสมการ คือ ในขณะที่ P_2 จับกับ A มอนอเมอร์จะต่อสายโซ่กับ P_1 แรดิคัล ในทางตรงกันข้าม ถ้า P_1 จับกับ A เกิดเป็น $\text{P}_2\text{-A}$ มอนอเมอร์จะต่อสายโซ่กับ P_2 แรดิคัลแทน โดยสาร A อาจเป็นอะตอมหรือสารประกอบที่เกิดการโยกย้ายสายโซ่ได้ง่าย และเมื่อกับ P_1 และ P_2 แรดิคัล เกิดเป็นสารตัวกลางในระยะเวลาสั้น ๆ จากนั้นจะสลายตัวกลับมาเป็น $\text{P}_1\text{-A}$ กับ P_2 แรดิคัล หรือ $\text{P}_2\text{-A}$ กับ P_1 แรดิคัล กลไกจะเป็นดังข้างต้นเรื่อย ๆ จนกว่ามอนอเมอร์ในระบบจะหมด [1, 6] กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ RAFT ITP และ TERP แสดงดังสมการที่ 2.12 (a) RAFT (b) ITP และ (c) TERP ตามลำดับ



..... 2.12 (a)



..... 2.12 (b)



.....2.12 (c)

2.3 เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์

การสังเคราะห์พอลิเมอร์สามารถแบ่งตามประเภทของวิฏภาคเริ่มต้นก่อนสังเคราะห์ออกเป็นสองประเภท คือ การสังเคราะห์แบบวิฏภาคเดียวหรือแบบเอกพันธ์ และการสังเคราะห์แบบหลายวิฏภาคหรือแบบวิวิธพันธ์ ในการสังเคราะห์แบบวิฏภาคเดียว สารที่อยู่ในกระบวนการสังเคราะห์ก่อนเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันทั้งหมดต้องสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นสองชนิด คือ การสังเคราะห์แบบบัลค์และการสังเคราะห์แบบสารละลาย กระบวนการสังเคราะห์แบบบัลค์ ในระบบนี้จะมีเพียงมอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยาเท่านั้น กระบวนการสังเคราะห์แบบนี้มีข้อดี คือ เป็นเทคนิคที่ใช้อุปกรณ์ง่าย ๆ ไม่ซับซ้อนและได้เนื้อพอลิเมอร์ที่ค่อนข้างบริสุทธิ์หรือมีสิ่งเจือปนน้อย แต่อย่างไรก็ตามยังมีข้อเสียที่สำคัญ คือ ในระบบนี้มีการกระจายและถ่ายเทความร้อนไม่ดี ทำให้ที่ % conversion สูง มีความหนืดสูง โมเลกุลของพอลิเมอร์จะเคลื่อนไหวได้ยากขึ้นและทำให้โอกาสในการเกิดการสิ้นสุดของสายโซ่พอลิเมอร์ลดลง ในทางตรงกันข้าม มอนอเมอร์ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าสายโซ่พอลิเมอร์มากจะเคลื่อนที่ได้ดีในสถานะความหนืดสูง ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีมวลโมเลกุลสูงมากในช่วง % conversion สูง ๆ และมีความร้อนเกิดขึ้นจำนวนมาก ทำให้ยากในการควบคุมปฏิกิริยา เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ gel effect ” ตัวอย่างพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบบัลค์ เช่น พอลิเอไมด์ พอลิคาร์บอเนต และพอลิสไตรีน เป็นต้น ส่วนกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ในระบบจะประกอบด้วยมอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยาและตัวทำละลายที่เหมาะสม โดยการที่มีตัวทำละลายเพิ่มขึ้นมาในระบบทำให้มีข้อดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ การสังเคราะห์แบบบัลค์ คือ ทำให้มีการกระจายและถ่ายเทความร้อนของระบบได้ดี รวมทั้งความหนืดของระบบไม่สูงมากนักจึงลดโอกาสในการเกิดปรากฏการณ์ gel effect ลง อย่างไรก็ตาม ในกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายต้องใช้สารอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย ซึ่งเป็นสารพิษหากปนเปื้อนในพอลิเมอร์ จึงจำเป็นต้องเพิ่มกระบวนการในการทำให้พอลิเมอร์บริสุทธิ์ขึ้นมาอีกหนึ่งขั้นตอน

พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์นี้ เช่น พอลิไวนิลอะซิเตต พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และ พอลิไอโซพรีน เป็นต้น [2, 6]

ส่วนการสังเคราะห์แบบหลายวัฏภาค ในระบบนี้สารที่อยู่ในกระบวนการสังเคราะห์ก่อนเกิด พอลิเมอร์ไรเซชันไม่สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกัน อาจจะเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาไม่ละลายในมอนอเมอร์ หรือพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นไม่ละลายในตัวทำละลาย ตัวอย่างการสังเคราะห์แบบหลายวัฏภาค เช่น การสังเคราะห์แบบตกตะกอน (precipitation polymerization) การสังเคราะห์แบบกระจาย (dispersion polymerization) การสังเคราะห์แบบแขวนลอย (suspension polymerization) การสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน การสังเคราะห์แบบไมโครอิมัลชัน (microemulsion polymerization) และการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ในกรณีการสังเคราะห์แบบตกตะกอน ในระบบจะมีมอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยา และน้ำหรือตัวทำละลายที่เหมาะสมเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง ทั้งหมดต้องละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน อนุภาคลิขระที่เกิดจากการสลายตัวของตัวเริ่มปฏิกิริยาจะเข้ามาต่อสายโซ่ของมอนอเมอร์เรื่อย ๆ ด้วยพันธะโคเวเลนต์ทำให้สายโซ่ยาวขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงจุด ๆ หนึ่งที่ไม่สามารถละลายในวัฏภาคของน้ำหรือตัวทำละลาย เรียกว่า $J_{critical}$ จะประกอบตัวเองกลายเป็นอนุภาค (0.1-1000 ไมโครเมตร) ตกตะกอนลงมา ในขณะที่กลไกการสังเคราะห์ของกระบวนการสังเคราะห์แบบกระจายจะเหมือนกับการสังเคราะห์แบบตกตะกอน ต่างกันที่การสังเคราะห์ในระบบกระจายจะมีสารลดแรงตึงผิว (emulsifier) เพิ่มเข้ามาในระบบ จึงทำให้ได้ขนาดอนุภาคเล็กกว่า (0.1-10 ไมโครเมตร) และอนุภาคเกาะกันน้อยกว่า ในกรณีของกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ในระบบประกอบด้วยมอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยา และสารลดแรงตึงผิวโดยใช้น้ำเป็นตัวกลาง เริ่มต้นจะมีการเตรียมหยดมอนอเมอร์ (monomer droplet) ด้วยแรงเฉือนสูง (high shear rate) ที่มีตัวเริ่มปฏิกิริยาละลายอยู่ในหยดและกระจายอยู่ในน้ำ โดยสารลดแรงตึงผิวจะมาจับที่ผิวของหยดมอนอเมอร์ทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้หยดมอนอเมอร์รวมตัวกัน การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันจะเกิดขึ้นในหยด (droplet nucleation) ซึ่งขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ที่ได้จะมีขนาดใกล้เคียงกับหยดมอนอเมอร์ (10-1000 ไมโครเมตร) ในขณะที่กระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชันจะมีกลไกการสังเคราะห์เหมือนกับแบบแขวนลอย แต่แบบมินิอิมัลชันจะมีสารชนิดที่มีความไม่มีขั้วสูง เรียกว่า hydrophobe ละลายอยู่ในหยดมอนอเมอร์เพื่อช่วยให้มอนอเมอร์เคลื่อนที่ผ่านน้ำไปรวมกับมอนอเมอร์ส่วนอื่น ๆ ได้ยาก จึงทำให้ได้อนุภาคขนาดเล็กกว่า (1-100 ไมโครเมตร) และตัวเริ่มปฏิกิริยาอาจละลายในน้ำหรือในมอนอเมอร์ขึ้นอยู่กับความเหมาะสม นอกจากนั้นกระบวนการสังเคราะห์แบบไมโครอิมัลชันเป็นระบบหนึ่งที่สำคัญการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันในหยด แต่แตกต่างจากทั้งสองแบบก่อนหน้า คือ การ

เตรียมหยาบมอนอเมอร์ไม่ใช่แรงเฉือนสูง แต่ต้องใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่สูงประมาณ 15-30 % จึงทำให้ได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีขนาดเล็ก (ต่ำกว่า 100 nm) [6, 7] อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึงคุณสมบัติของทั้งสองประเภทแล้วพบว่า การสังเคราะห์แบบหลายวัฏภาคมีข้อดีมากกว่าแบบวัฏภาคเดียว คือ

2.3.1 อัตราในการเกิดพอลิเมอไรเซชัน (rate of polymerization) สูงกว่า เนื่องจากการต่อสายโซ่จะเกิดขึ้นในอนุภาค จึงทำให้มีพื้นที่จำกัดส่งผลให้อัตราการสิ้นสุด (rate of termination) ลดลงและเป็นผลให้ได้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สูงกว่าแบบวัฏภาคเดียว

2.3.2 มีการถ่ายเทความร้อนได้ดีเนื่องจากมีน้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง ทำให้ง่ายและสะดวกในการควบคุมสถานะในการสังเคราะห์

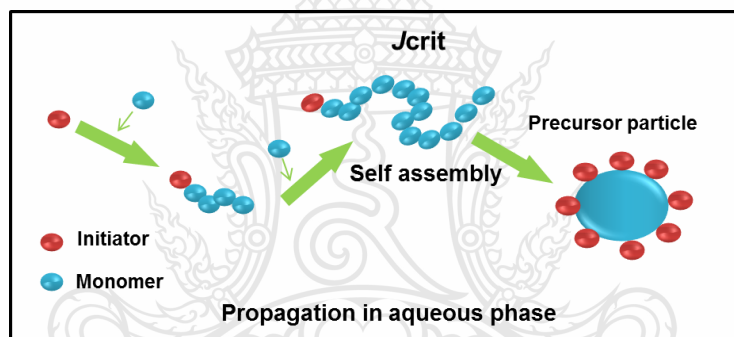
2.3.3 วัฏภาคต่อเนื่อง (continuous phase) ใช้น้ำเป็นองค์ประกอบหลัก จึงทำให้เป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์แบบสารละลาย ซึ่งใช้ตัวทำละลายเป็นสารอินทรีย์ ฉะนั้นจึงทำให้การสังเคราะห์แบบหลายวัฏภาคเป็นที่นิยมทั้งด้านงานวิจัยและในระดับอุตสาหกรรม [7]

กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบหลายวัฏภาคที่ได้รับความนิยมมากที่สุดและใช้กันอย่างแพร่หลายในระดับอุตสาหกรรม คือ การสังเคราะห์แบบอิมัลชัน เนื่องจากเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่สะดวก มีอัตราในการเกิดพอลิเมอไรเซชันสูง ใช้แรงเฉือนต่ำ (ไม่เหมือนกับการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและแบบมินิอิมัลชัน) จึงทำให้ประหยัดพลังงานและสามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ได้ในระดับนาโนเมตร ส่วนการสังเคราะห์แบบกระจาย อาจมีการนำสารอินทรีย์มาเป็นตัวกลางร่วมกับน้ำและอัตราในการเกิดพอลิเมอไรเซชันค่อนข้างช้าเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

2.4 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

การสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบอิมัลชันประกอบด้วยตัวเริ่มปฏิกิริยาชนิดที่มีขั้ว ใช้น้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง มอนอเมอร์ (ที่สามารถละลายในน้ำได้น้อย) และสารลดแรงตึงผิว ซึ่งกลไกในการเกิดอนุภาค (particle nucleation) แบ่งออกเป็นสองวิธี คือ การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ (homogeneous nucleation) และการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ (micellar nucleation)

2.4.1 การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ จะเกิดขึ้นในกรณีที่ไมใช้สารลดแรงตึงผิว เริ่มต้นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายอยู่ในน้ำจะเกิดการแตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ แล้วจะเกิดพันธะโคเวเลนต์กับมอนอเมอร์ที่ละลายในน้ำบางส่วน มอนอเมอร์ที่มีจุดอองไวจะเข้ามาต่อสายโซ่เรื่อย ๆ จนไม่สามารถละลายในน้ำได้ เรียกจุดนี้ว่า J_{crit} จากนั้นจะหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าหากันและหันส่วนที่ชอบน้ำออกด้านนอก โดยส่วนที่ชอบน้ำจะมาจากประจุของตัวเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวป้องกันไม่ให้อนุภาครวมตัวกัน เกิดเป็นอนุภาคเริ่มต้นขึ้น แล้วมอนอเมอร์จะเคลื่อนที่ผ่านน้ำเข้าไปละลายในอนุภาคเริ่มต้นด้วยอัตราเร็วเท่ากับอัตราในการเกิดพอลิเมอร์เชชันทำให้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในอนุภาคคงที่ เมื่อหดยคมอนอเมอร์หมด อัตราการเกิดพอลิเมอร์เชชันจะลดลง เนื่องจากเหลือมอนอเมอร์เฉพาะในอนุภาคก่อนที่จะสิ้นสุดปฏิกิริยาเมื่อไม่เหลือมอนอเมอร์ [7] การเกิดอนุภาคแสดงดังภาพที่ 2.1

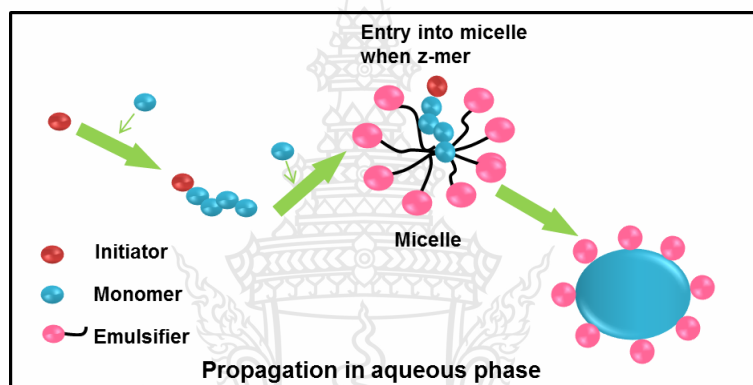


ภาพที่ 2.1 แสดงกลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์แบบเอกพันธ์

แต่กลไกนี้ไม่ค่อยนิยมในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากอัตราในการเกิดพอลิเมอร์เชชันต่ำเมื่อเทียบกับการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ และอนุภาคที่ได้จากกลไกนี้มีความเสถียรต่ำจึงทำให้อนุภาคมีการเกาะกันได้ง่าย [7, 8]

2.4.2 การเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ จะเกิดขึ้นในกรณีที่ใช้ปริมาณของสารลดแรงตึงผิวมากกว่าจุดอิมิตัวที่ละลายอยู่ในน้ำและกระจายตัวอยู่รอบต่อระหว่างหดยคมอนอเมอร์และน้ำ เรียกจุดนี้ว่า ความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์ (critical micelle concentration; CMC) ปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่เกินมาจะรวมตัวกัน โดยหันส่วนที่ชอบน้ำออกด้านนอกและส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าข้างในกลายเป็นไมเซลล์ เมื่อตัวเริ่มปฏิกิริยาซึ่งละลายอยู่ในน้ำแตกตัวด้วยความร้อนหรือทางเคมีกลายเป็นอนุมูลอิสระ แล้วเกิดพันธะ

โคเวเลนต์กับมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในน้ำได้บางส่วน เกิดเป็น โอลิโกเมอร์ที่มีจุดวงไว สายโซ่จะยาวขึ้นเรื่อยๆจนมีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) มากเพียงพอที่จะเคลื่อนเข้าไปในไมเซลล์ (มีความไม่ชอบน้ำ) เรียกจุดนี้ว่า Z-mer จากนั้นจะเกิดพอลิเมอไรเซชันในไมเซลล์ตลอดการสังเคราะห์ ในขณะที่หยดมอนอเมอร์ จะทำหน้าที่เป็นส่วนสนับสนุนมอนอเมอร์ เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ในระบบเอกพันธ์ กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ [7, 8] แสดงดังภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 แสดงกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์

กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์สามารถแบ่งออกเป็นสามช่วง [7] ดังภาพที่ 2.3 ดังนี้

ช่วงที่ 1 (Interval I)

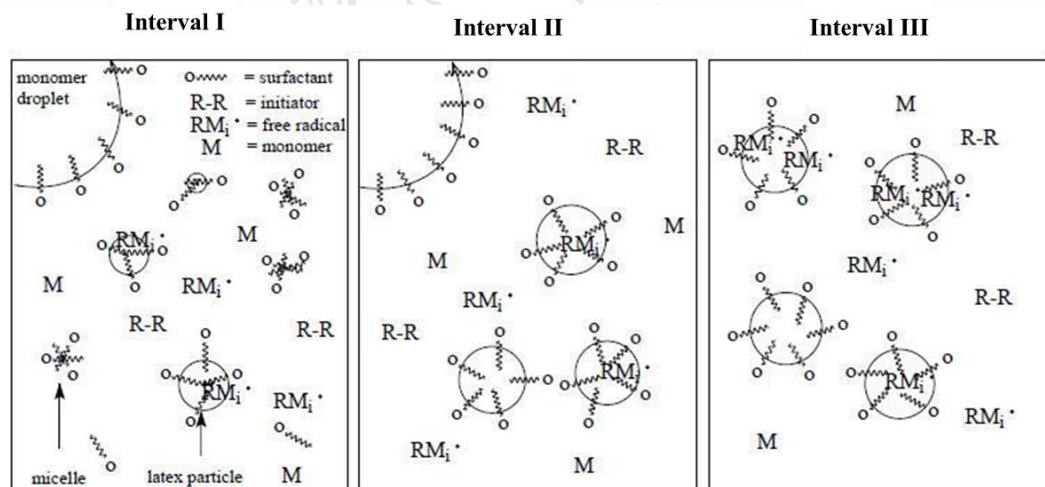
เป็นการเกิดอนุภาคเริ่มต้นจนถึงสิ้นสุดการผลิตอนุภาค จำนวนอนุภาคจะเพิ่มขึ้น คือ ทุกไมเซลล์มีโอลิโกเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระ โดยที่มอนอเมอร์จะทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระ จากตัวเริ่มปฏิกิริยาเป็นโอลิโกเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระ (oligomeric radical) แล้วจึงเข้าไปอยู่ในไมเซลล์กลายเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์จะเกิดขึ้นเรื่อยๆ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

ช่วงที่ 2 (Interval II)

เป็นช่วงที่ไม่มีไมเซลล์ว่าง (free micelle) เหลืออยู่ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่ถูกใช้ในการต่อสายโซ่ในอนุภาคจะคงที่ เนื่องจากอัตราในการใช้มอนอเมอร์ในการสังเคราะห์เท่ากับอัตราของมอนอเมอร์ที่เคลื่อนที่จากหยดเข้ามาแทนที่ในอนุภาคพอลิเมอร์ ทำให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์จะคงที่ตลอดช่วงและจะสิ้นสุดเมื่อหยดมอนอเมอร์ถูกใช้ไปหมด

ช่วงที่ 3 (Interval III)

ในช่วงสุดท้ายนี้จำนวนอนุภาคจะคงที่ โดยที่การพอลิเมอร์ไรเซชันยังคงดำเนินต่อไปในอนุภาคพอลิเมอร์ โดยไม่มีการแพร่ของมอนอเมอร์จากหยดมอนอเมอร์อีกทำให้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในอนุภาคลดลงไป ดังนั้น อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันจึงลดลงตามเวลา การพอลิเมอร์ไรเซชันจะดำเนินต่อไปจนกระทั่งมอนอเมอร์ถูกใช้หมดไป ขนาดอนุภาคที่ได้จะอยู่ในช่วง 50-400 นาโนเมตร



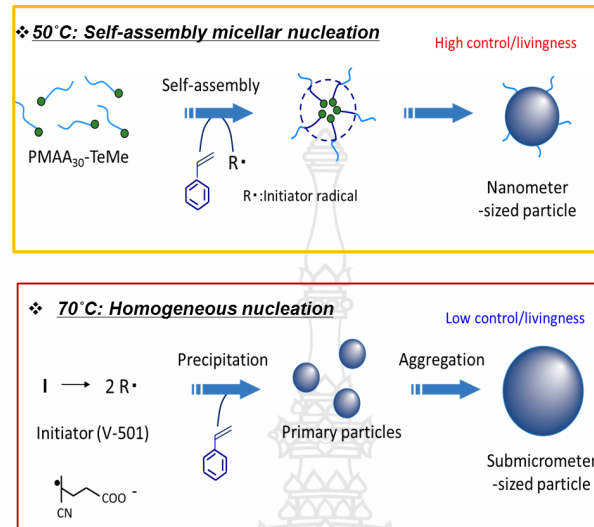
ภาพที่ 2.3 แสดงการเกิดอนุภาคในแบบไมเซลล์ทั้ง 3 ช่วงในปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน [5]

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เทคนิค CLRP [1, 3, 8] มีหลายกลไกโดยจำแนกตามชนิดของตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล เช่น NMP [9] ATRP [10, 11] RAFT [12, 13] และ TERP [14, 15] เป็นต้น ซึ่งแต่ละชนิดจะมีกลไกที่ต่างกักัน โดย CLRP มีการนำไปใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบเอกพันธ์เป็นครั้งแรก คือ กระบวนการสังเคราะห์แบบบัลค์และแบบสารละลาย นอกจากนี้ ยังพบว่า ได้ประสบความสำเร็จในการนำกลไก CLRP มาประยุกต์ใช้กับการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ในระบบกระจายในน้ำ เช่น นำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แบบกระจายตัวในน้ำ [16] แบบแขวนลอย [17] มินิอิมัลชัน [18-20] อิมัลชัน [21-23] และซีดีอิมัลชัน (seed emulsion polymerization) [23, 24]

กลไกการสังเคราะห์แบบ ITP [25-27] เป็นเทคนิคหนึ่งในกลไก CLRP ที่ได้รับความนิยมเนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายและไม่ใช้โลหะหนัก ซึ่งจะใช้อิโอดิฟอร์ม (iodoform) เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล แต่อย่างไรก็ตามพบว่า กลไก ITP ไม่ค่อยประสบความสำเร็จเนื่องจากมีการควบคุมอัตราการต่อสายโซ่ของปฏิกิริยาต่ำ ทำให้ควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ไม่ดี [28] ต่อมา Goto และคณะได้แก้ปัญหานี้โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบของไอโอดีนลงในระบบ ITP เช่น GeI_4 [29] PI_3 และ NIS [27] เรียกกลไกนี้ว่า RTCP ส่งผลให้ความสามารถในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลดีขึ้น นอกจากนี้ RTCP ยังเป็นเทคนิคที่ง่าย ราคาถูก เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและไม่ใช้โลหะหนัก ต่อมาเริ่มมีการนำกลไก RTCP ไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แบบวิวิธพันธ์และประสบความสำเร็จในการประยุกต์กับกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชันและไมโครอิมัลชัน [28, 30] อย่างไรก็ตาม การนำ CLRP ไปใช้กับกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซึ่งเป็นกระบวนการที่นำไปใช้ในอุตสาหกรรมค่อนข้างสูงตั้งที่กล่าวไว้แล้วข้างต้น [6, 31] ยังพบอุปสรรคบางประการ โดยเฉพาะกลไกแบบ ATRP และ RAFT [19, 32] เนื่องจากสารโคกย้ายสายโซ่มหภาค ซึ่งใช้เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเป็นสารที่มีขั้วต่ำ จึงทำให้เข้าไปอยู่เฉพาะในหยดมอนอเมอร์ (มีขั้วต่ำ) โดยจะเคลื่อนที่ผ่านน้ำไปยังไมเซลล์ตามกระบวนการของอิมัลชันได้ยาก ส่งผลให้อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้มีความเสถียรต่ำและการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลไม่ดี เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว Gilbert และคณะได้เสนอกลไกการเกิดอนุภาคแบบใหม่ที่อาศัยการเกิดอนุภาคแบบประกอบตัวเอง โดยเริ่มต้นจะสังเคราะห์สารโคกย้ายสายโซ่มหภาคที่สามารถละลายในน้ำได้ เช่น โอลิโกเมอร์ของอะคริลิกแอซิด (acrylic acid oligomer) จากนั้นมอนอเมอร์ซึ่งมีความไม่มีขั้วสูงจะค่อย ๆ

ต่อสายโซ่ลงไปบนสายโซ่ของสาร โยกย้ายสายโซ่มหภาค (มีขั้วสูง) ทำให้ความไม่มีขั้วเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงจุดที่สายโซ่โคพอลิเมอร์ไม่สามารถละลายในน้ำได้ จะทำการประกอบตัวเองโดยหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าภายในและส่วนที่มีขั้วออกด้านนอกเกิดเป็นอนุภาคขึ้น ซึ่งมอนอเมอร์จะซึมเข้าไปอยู่ในอนุภาคดังกล่าวแล้วเกิดพอลิเมอร์เชนในอนุภาคจนกว่ามอนอเมอร์ในระบบ (ในอนุภาคและหยดมอนอเมอร์) หมด หลังจากนั้นได้มีการนำกลไกดังกล่าวไปใช้ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ ด้วยเทคนิค CLRP เช่น ในระบบ emulsion NMP สามารถประสบความสำเร็จในการเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิ(เมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-บิวทิลอะคริเลต) [poly(acrylic acid-b-butylacrylate); P(AA-b-BA)] และบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิ(เมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-สไตรีน) [poly(acrylic acid-b-styrene); P(AA-b-S)] โดยใช้ PAA-N-tert-butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl) nitroxide (SG1) เป็นตัวควบคุมสายโซ่ในการเกิดอนุภาคแบบประกอบตัวเอง และ PAA จะทำหน้าที่แทนสารลดแรงตึงผิวป้องกันไม่ให้อนุภาครวมตัวกัน [33, 34] นอกจากนี้ สามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลต (Polymethyl methacrylate; PMMA) โดยใช้ SG1-พอลิ(เมทาคริลิก แอซิด-โค-โซเดียม 4-สไตรีนซัลโฟเนต) เป็นสารควบคุมสายโซ่ [35, 36] ส่วนในระบบ emulsion RAFT สามารถเตรียมได้โดยใช้อนุภาคบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิ(อะคริลิก แอซิด-b-บิวทิลอะคริเลต) โดยใช้ PAA-RAFT เป็นตัวควบคุมสายโซ่ในการเกิดอนุภาคแบบประกอบตัวเองเช่นเดียวกับ emulsion NMP [13, 37, 38]นอกจากนั้น ยังประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาคบล็อกโคพอลิเมอร์ของสไตรีนกับเมทาคริลิก แอซิดและบล็อกโคพอลิเมอร์ของบิวทิลอะคริเลตกับเมทาคริลิก แอซิด ใน emulsion TERP โดยอาศัยการเกิดอนุภาคด้วยการประกอบตัวเอง ซึ่งใช้ MAA-methyltellanyl (TeMe) ที่มีความยาวสายโซ่ 30 หน่วยเป็นตัวควบคุมสายโซ่และทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว รวมทั้งมีการศึกษาผลของการปั่นในกระบวนการสังเคราะห์ ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดอนุภาคและศึกษาการเกิดอนุภาคในช่วงแรก ซึ่งพบว่า การใช้สภาวะการปั่นสูงและสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ (50 องศาเซลเซียส) จะช่วยลดการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ให้น้อยลง [15, 39-43]



ภาพที่ 2.4 กลไกการเกิดอนุภาคของการเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ของสไตรีนโคเมทาคริลิก แอซิด ในกระบวนการสังเคราะห์ emulsion TERP [39]

แต่จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ยังไม่มีการนำกลไก RTCP ไปประยุกต์ใช้ในระบบอิมัลชัน ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์โดยนำกลไก RTCP ในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันเป็นครั้งแรก และคาดว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอและได้พอลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

บทที่ 3

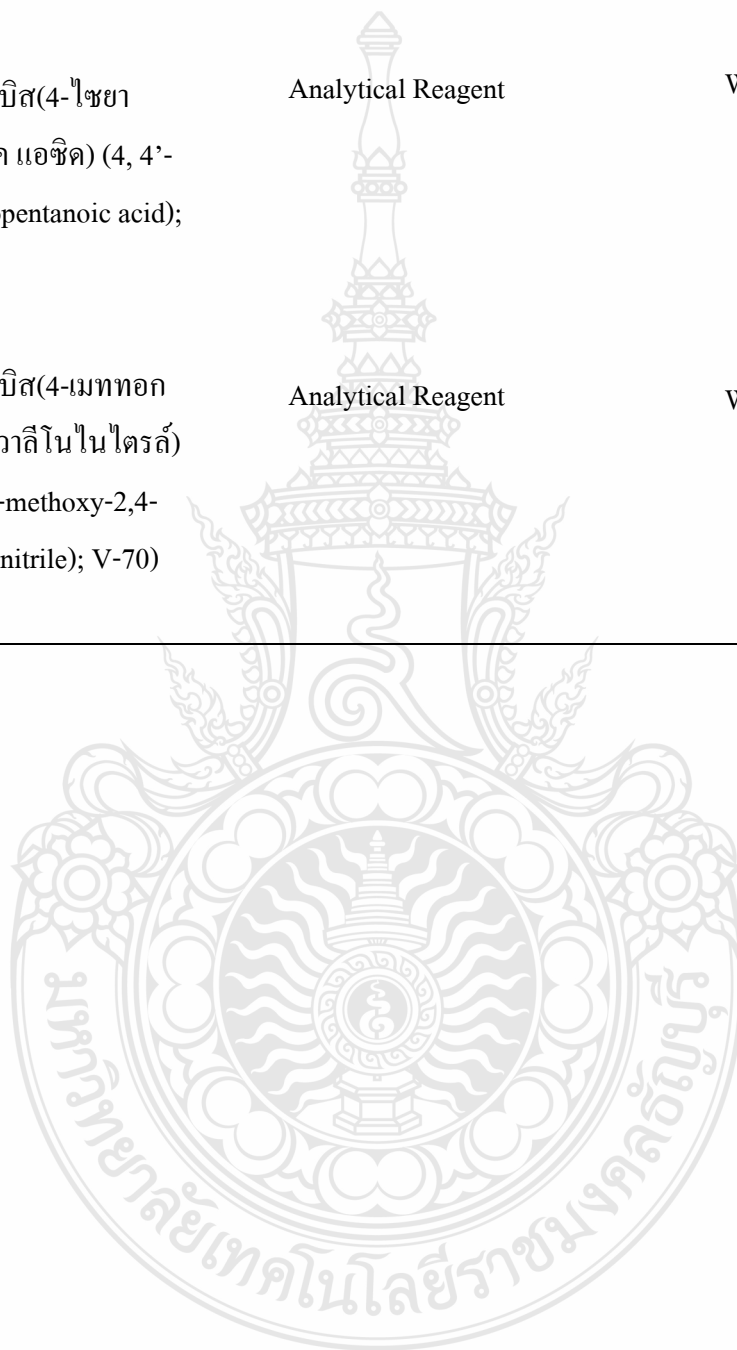
วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. สไตรีน (styrene; S)	Reagent Plus 99 %	Aldrich
2. กรดเมทาคริลิก (methacrylic acid; MAA)	Analytical Reagent	Merck
3. 2, 2-เอโซบิส(ไอโซบิวทีโร ไนไตรล์)(2, 2- azobis(butylronitrile); AIBN)	Porum	Demomedical
4. ไอโอดิฟอร์ม (iodoform; CHI ₃)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
5. เจอร์มาเนียมไอโอไดด์ (germanium (IV) iodide; GeI ₄)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
6. ไดออกเซน (dioxane)	Analytical Reagent	Carlo erba
7. โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (potassium persulfate; KPS)	Analytical Reagent	BDH

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
8. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide; NaOH)	Analytical Reagent	Univar
9. 4, 4'-อะโซบิส(4-ไซยาโนเพนทาโนอิก แอซิด) (4, 4'-azobis(4-cyanopentanoic acid); V-501)	Analytical Reagent	Wako
10. 4,4'-อะโซบิส(4-เมทอกซี-2,4-ไดเมทิลวาเลโรไนไตรล์) (4,4'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile); V-70)	Analytical Reagent	Wako



3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบใช้ความร้อน (hot plate stirrer)	C-MAG HS7	IKA
2. เครื่องวัด pH (pH meter)	4831	Consort
3. เครื่อง Dynamic light scattering (DLS)	Delsa nano C	Beckman
4. เครื่อง Gel permeation chromatograph (GPC)	Water 2414	water
5. เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)	JSM 6510	JEOL

3.2 การทดลอง

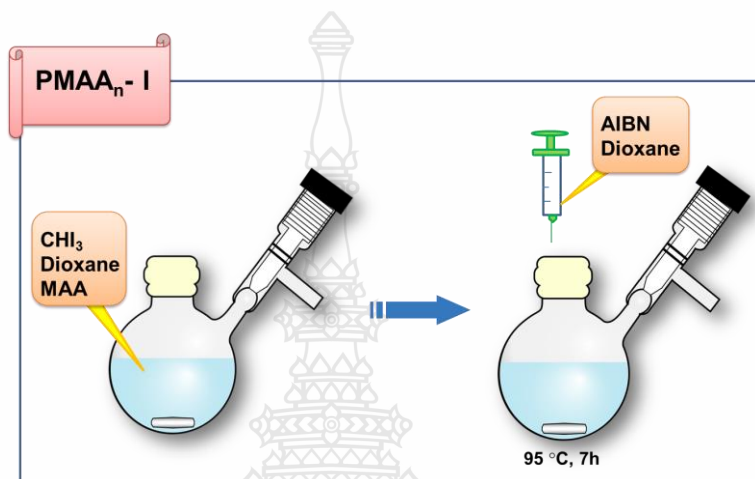
3.2.1 การเตรียมพอลิเมทาคริลิก แอซิด -ไอโอไดด์ (PMAA-I)

ขั้นตอนแรกเตรียม PMAA-I ที่มีความยาวของสายโซ่แตกต่างกันด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ซึ่งจะใช้เป็นสาร โยคย้ายสายโซ่มหภาคในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนัก-โมเลกุลของพอลิเมอร์ และทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ในการเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ใช้ Ge_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนต่อไป

3.2.1.1 ขั้นตอนการทดลอง

ละลาย MAA และไอโอโดฟอร์มให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกันด้วยไดออกเซน จากนั้นใส่สารละลายที่เตรียมได้ลงไปในช่วงก้นกลม ปิดด้วย silicone rubber แล้วทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศ โดยการใช้ปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ (สุดท้ายอยู่ในระบบสุญญากาศ)

จากนั้นฉีดสารละลาย AIBN (ตัวเริ่มปฏิกิริยา) ที่ละลายในไดออกเซน ลงไปในขวดก้นกลม ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ดังภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 การสังเคราะห์ PMAA-I โดยวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนในการเตรียม PMAA-I ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและใช้ไอโอดีนเป็นสารโคคายล์สายโซ่

สารเคมี	ปริมาตร (g(mol))
MAA	30 (0.35)
CHI ₃	3.44 (0.0087)
AIBN	0.14 (0.00087)
Dioxane	30.00

โดยในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ เพื่อให้ได้ PMAA-I ที่มีความยาวของสายโซ่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถคำนวณจำนวนสายโซ่และมวลโมเลกุลตามทฤษฎีตั้งสมการที่ 3.1 และ 3.2

$$\text{Degree of polymerization (DP}_n\text{) of PMAA} = \frac{\text{mole of PMAA}}{\text{mole of CHI}_3} \quad \text{..... 3.1}$$

$$M_{n,th} = \text{DP}_n \times M_n \text{ of MAA} \quad \text{..... 3.2}$$

เมื่อ

DP_n คือ จำนวนสายโซ่ของพอลิเมอร์

mole of MAA คือ จำนวนโมลของ MAA ที่ใช้

mole of CHI₃ คือ จำนวนโมลของ CHI₃ ที่ใช้

conversion คือ การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์

$$(\% \text{ conversion} = \frac{\text{น้ำหนักพอลิเมอร์}}{\text{น้ำหนักมอนอเมอร์}} \times 100)$$

ซึ่งปัจจัยที่ศึกษามีดังนี้

3.2.1.1.1 จำนวนโมลของกรดเมทาคริลิก

ศึกษาจำนวนโมลของ MAA ที่ 0.35 0.175 และ 0.0875 โมล ตามลำดับ โดยใช้ CHI₃ ที่ 0.0087 โมล ดังตารางที่ 3.2 เพื่อให้ได้ PMAA-I ที่มีความยาวของสายโซ่ 40 20 และ 10 หน่วยตาม ทฤษฎี สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.2 อัตราส่วนในการเตรียม PMAA-I ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและไอโอดิฟอร์มเป็นสารโยกย้ายสายโซ่

สารเคมี	ปริมาณ (g(mol))
MAA	30 (0.35)
CHI ₃	3.44 (0.0087)
AIBN	0.14 (0.0087)
Dioxane	30.00

ทำการศึกษาปริมาณ MAA ที่ 0.175 และ 0.0875 โมล

3.2.1.1.2 จำนวนโมลของไอโอดิฟอร์ม

ศึกษาจำนวนโมลของ CHI₃ ที่ 0.034 0.020 0.017 และ 0.012 โมล ตามลำดับ โดยใช้ MAA ที่ 0.35 โมล ใช้ AIBN 0.00087 โมล ดังตารางที่ 3.3 เพื่อเตรียมให้ได้สายโซ่ที่มีความยาวตามทฤษฎี 10 18 21 และ 30 หน่วยตามลำดับ โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.3 อัตราส่วนในการเตรียม PMAA-I ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและไอโอดิฟอร์มเป็นสารโยกย้ายสายโซ่

สารเคมี	ปริมาณ (g(mol))
MAA	30 (0.35)
CHI ₃	3.44 (0.034)
AIBN	0.14 (0.00087)
Dioxane	30.00

ทำการศึกษาปริมาณ CHI₃ ที่ 0.020 0.017 และ 0.012 โมล

3.2.1.1.3 อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์

ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์โดยเปลี่ยนจาก 95 องศาเซลเซียสเป็น 70 และ 50 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งใช้อัตราส่วนโมลของ MAA กับ CHI_3 ดังตารางที่ 3.1

3.2.1.1.4 ชนิดของตัวเริ่มปฏิกิริยา

ศึกษาชนิดของตัวเริ่มปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ ซึ่งเปลี่ยนจาก AIBN มาใช้ V-70 ที่ 40 และทำการทดลองโดยใช้อัตราส่วนตามตารางที่ 3.4 โดยจะทำการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP นอกจากนี้ ยังทำการทดลองโดยการเพิ่มจำนวนโมลของ CHI_3 (0.0061 โมล) เพื่อให้ได้ PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่สั้นลง

ตารางที่ 3.4 อัตราส่วนในการเตรียม PMAA-I ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้ V-70 เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและใช้ไอโอดีนเป็นสารโยกย้ายสายโซ่

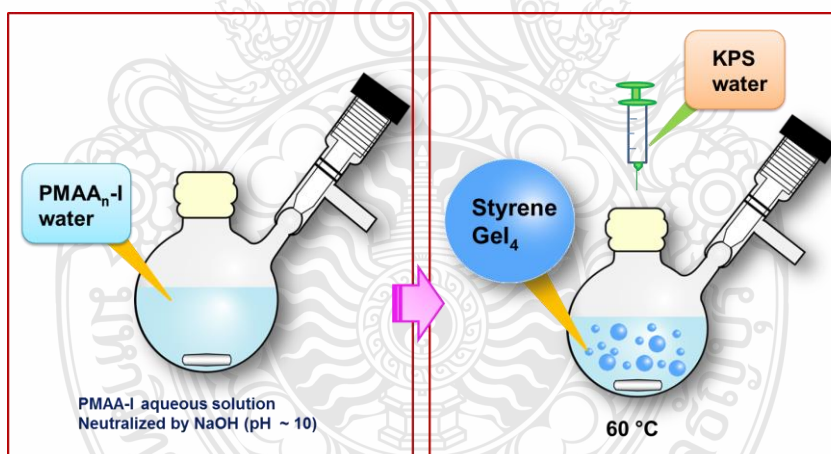
สารเคมี	ปริมาตร (g(mol))
MAA	5.24 (0.06)
CHI_3	0.69 (0.0017)
V-70	0.27 (0.00087)
Dioxane	14.00

3.2.2 เตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบ RTCP

ขั้นตอนที่สองเป็นการสังเคราะห์อนุภาคพอลิस्टาไทรินในระบบอิมัลชันด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบ RTCP ที่ไม่ใช่สารลดแรงตึงผิวขึ้นเป็นครั้งแรก โดยนำตัวควบคุมสายโซ่มหภาคที่เตรียมได้ในขั้นตอนแรกมาใช้เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยใช้เจอร์มาเนียมไอโอดีด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.2.1 ขั้นตอนในการสังเคราะห์

ละลาย PMAA_n-I ลงในน้ำ DI จากนั้นค่อย ๆ ปรับ pH ให้เป็นเบสด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อให้หมู่คาร์บอกซิลของ PMAA แตกตัว แล้ววัดขนาดโมเชลล์ของ PMAA-I หลังจากนั้น ผสมสไตรีนที่ละลายเป็นเนื้อเดียวกับเจอร์มาเนียมไอโอดีด์ลงไป ใส่สารทั้งหมดลงในขวดก้นกลม ปิดด้วย silicone rubber ก่อนทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ (สุดท้ายเป็นสุญญากาศ) แล้วจึงละลาย KPS ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาลงไปในช่วงก้นกลม ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 3.2 การเตรียมอนุภาคพอลิस्टาไทรินด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

โดยในขั้นตอนนี้จะศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์อนุภาค P(MAA-b-S) เช่น เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ปริมาณและจำนวนสายโซ่ของ PMAA-I ที่ใช้ เป็นต้น จากนั้นหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้โดยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC ขนาดอนุภาคและการกระจายตัวด้วยเทคนิค DLS หาเปอร์เซ็นต์การเกิดเป็นพอลิเมอร์ด้วยวิธี Gravimetry

ตารางที่ 3.5 อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ด้วยกลไก RTCP ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

สารเคมีที่ใช้	ปริมาณ (g (mol))
S	10 (0.1)
PMAA _n - I	X (2.5 x 10 ⁻⁴)
KPS	0.68 (2.5 x 10 ⁻⁴)
GeI ₄	0.27 (0.46 x 10 ⁻⁴)
H ₂ O	40.00

นอกจากนั้นได้ทำการสังเคราะห์อนุภาค P(MMA-b-S) โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์อิมัลชันแบบดั้งเดิมที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยใช้สภาวะดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน-เมทาคริลิก แอซิด ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

สารเคมีที่ใช้	ปริมาณ (g)
S	15
MAA	1.44
KPS	0.11
H ₂ O	150

3.3 การหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์

3.3.1 การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิค GPC

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

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

กรณีที่ conversion ต่ำ ต้องทำการเปลี่ยนหมู่คาร์บอกซิลของพอลิเมอร์ให้เป็นหมู่เอสเทอร์ ก่อนทำการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วย GPC โดยนำตัวอย่างมาละลายในเมทานอล บันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นหยดกรดซัลฟิวริก 1-2 หยด ทิ้งข้ามคืน ระบายให้แห้งแล้วละลายในตัวทำละลาย THF สูตรคำนวณน้ำหนักโมเลกุลทางทฤษฎี ดังนี้

$$M_{n,th} = MW_{PMAA-n-I} + \frac{[M]_0 \cdot MW_M \cdot \alpha}{[PMAA-n-I]_0} \quad \dots\dots 3.3$$

โดย α คือ conversion ของพอลิเมอร์ MW_M และ $MW_{PMAA-n-I}$ คือ น้ำหนักโมเลกุลของสไตรีนและ PMAA-I ตามลำดับ และ $[M]_0$ และ $[PMAA-n-I]_0$ คือ จำนวนโมลเริ่มต้นของมอนอเมอร์และ PMAA-I ตามลำดับ

3.3.2 การวัดขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DLS

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

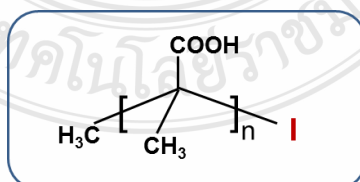


บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

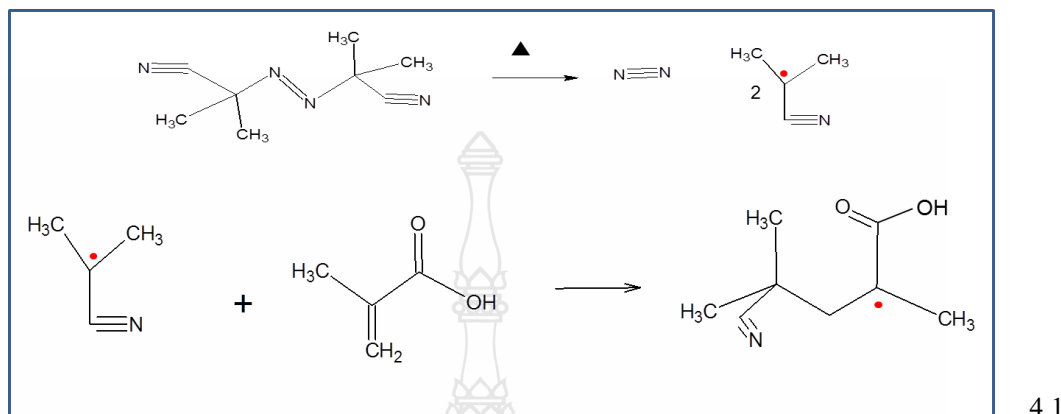
4.1 การเตรียมพอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอไดด์

เนื่องจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยทั่วไปจะมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง เพราะเกิดการสิ้นสุดของสายโซ่ตลอดระยะเวลาการสังเคราะห์ ซึ่งเกิดจากสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยาเคลื่อนที่มาชนกันทำให้ไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ในแต่ละสายโซ่ได้ ดังนั้น การที่จะทำให้การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์แคบลงและสามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลได้จะต้องอาศัยกลไกในการสังเคราะห์แบบ CLRP ดังที่กล่าวไว้ข้างต้น ในงานวิจัยนี้ ชั้นแรกได้เลือกใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายของ ITP ในการเตรียม PMAA-I โดยใช้ไอโอโดฟอร์มเป็นสารควบคุมน้ำหนักโมเลกุล อนุมูลอิสระไอโอไดด์ (I[•]) ของไอโอโดฟอร์มจะเป็นตัวควบคุมการต่อสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยา (มีอนุมูลอิสระ) โดยจะจับกับอนุมูลอิสระเกิดเป็น โมเลกุลที่ไม่สามารถต่อสายโซ่ได้กับ CH₂[•] (จะเกิดปฏิกิริยากับเฉพาะ I[•]) และเมื่อไอโอไดด์หลุดออกมาจากสายโซ่พอลิเมอร์ I[•] จะหลุดมาจับกับ CH₂[•] เกิดเป็น CH₃ สายโซ่พอลิเมอร์จะมีอนุมูลอิสระอีกครั้งที่สามารถต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ตัวใหม่ได้ การเคลื่อนย้ายตำแหน่งของไอโอไดด์ระหว่างโมเลกุลทั้งสองจะเป็นวัฏจักรเกิดการแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยาไปกลับ หากค่าคงที่ในการแลกเปลี่ยน (k_{ex}) เร็ว จะทำให้ MAA มอนอเมอร์ที่จะเข้ามาต่อสายโซ่กับสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยาได้ในปริมาณที่น้อยและลดโอกาสการสิ้นสุดปฏิกิริยา (termination reaction) ในระหว่างการสังเคราะห์ เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยามีเวลาน้อยมากที่จะเคลื่อนที่มาชนกันเองเพราะจะถูกจับด้วยไอโอไดด์ก่อนเสมอ กลไกจะดำเนินอย่างนี้เป็นวัฏจักร ทำให้สายโซ่ของ PMAA_n-I (ดังภาพที่ 4.1) ที่เกิดขึ้นมีการกระจายตัวค่อนข้างแคบเมื่อเทียบกับการไม่ใช้สารควบคุมน้ำหนักโมเลกุลในระหว่างการสังเคราะห์ดังกลไกการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP แสดงดังภาพที่ 4.2

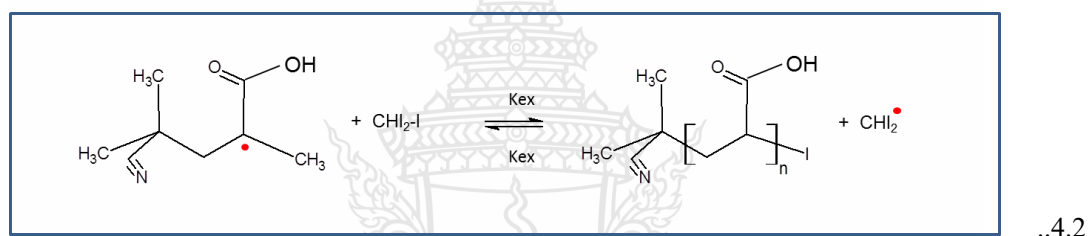


ภาพที่ 4.1 โครงสร้างของ PMAA-I

Initiation ;



Propagation ;



ภาพที่ 4.2 กลไกการสังเคราะห์ PMAA-I ด้วยกลไก ITP ในกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย

ในขั้นตอนการเตรียม PMAA-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP นี้ จะใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและใช้ไอโอโดฟอร์มเป็นตัวควบคุมสายโซ่ โดยมีอัตราส่วนจำนวนโมลตามตารางที่ 3.1 โดยมีเป้าหมายเพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวประมาณ 30 หน่วย ที่ประมาณ 75 % conversion (คำนวณทางทฤษฎีด้วยสมการที่ 3.1) และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบเพื่อนำไปใช้ในการสังเคราะห์อนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ต่อไป จากการทดลองเมื่อใช้อัตราส่วนของ MAA:CHI₃ ที่ 0.35:0.0087 โมล ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส พบว่า % conversion ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นและสูงสุดที่ 60 % conversion ที่เวลา 7 ชั่วโมง ดังตารางที่ 4.1 เมื่อนำไปหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนด้วยเทคนิค GPC ได้ 1,650 กรัม/โมล ซึ่งมีความยาวสายโซ่ของ PMAA ที่ 18 หน่วย นอกจากนี้ หากพิจารณาจากค่า polydispersity index (M_w/M_n) ของ PMAA₁₈-I (ที่ 60 % conversion) แล้วจะมีค่าเข้าใกล้ 1 (1.03) แสดงดังตารางที่ 4.2 แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับความยาวสายโซ่ที่คำนวณทางทฤษฎี (24 หน่วยของ MAA) ที่ตั้งเป้าหมายไว้ ยังคงแตกต่างกัน แสดงว่าพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มี control ที่ดีแต่ยังมีความเป็น livingness น้อย โดย M_n

ที่ได้จากการทดลองน้อยกว่า M_n ที่คำนวณได้ ซึ่งโดยทั่วไปจะมีค่ามากกว่า แสดงว่าในกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP ของ PMAA อาจมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้น อย่างไรก็ตาม จุดประสงค์ของงานวิจัยครั้งนี้ต้องการเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) โดยใช้ PMAA_n-I ที่มีค่า n ต่าง ๆ ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

ตารางที่ 4.1 การเตรียม PMAA-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP โดยใช้ไอโอโดฟอร์มเป็นตัวควบคุมสายโซ่ที่เวลาต่างกัน

Time (h)	Conversion (%)
1	38
3	46
7	60

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA-I ที่ 60 % conversion

Conversion (%)	M_w	M_n	M_w/M_n	$M_{n,th}$	$PD_{n,th}$	PD_n
60	1,700	1,650	1.03	2,064	24	18

ดังนั้น ในเบื้องต้นจึงสนใจเฉพาะการเตรียมและนำ PMAA_n-I ไปใช้ในอิมัลชัน RTCP อย่างไรก็ตาม การที่จะให้ได้ PMAA-I ที่มีความยาวของสายโซ่แตกต่างกัน จำเป็นต้องทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ เช่น จำนวนโมลของ MAA จำนวนโมลของ CHI₃ และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ เป็นต้น

4.1.1 ผลของจำนวนโมลของ MAA

เนื่องจากการเตรียม PMAA-I ที่ผ่านมาข้างต้นได้ความยาวสายโซ่ที่ 18 หน่วย ฉะนั้นจึงทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วน โมลของ MAA ต่อ CHI₃ ที่จำนวนโมลต่าง ๆ ของ MAA โดยใช้จำนวนโมลของ CHI₃ คงที่ โดยมีเป้าหมายเพื่อให้ได้ PMAA-I ที่มีความยาวแตกต่างกันโดยใช้สภาวะตาม

ตารางที่ 3.2 ซึ่งใช้จำนวนโมลของ MAA ดังนี้ 0.35 0.175 และ 0.0875 โมล พบว่า ได้ % conversion 67 100 และ 68 % ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.3

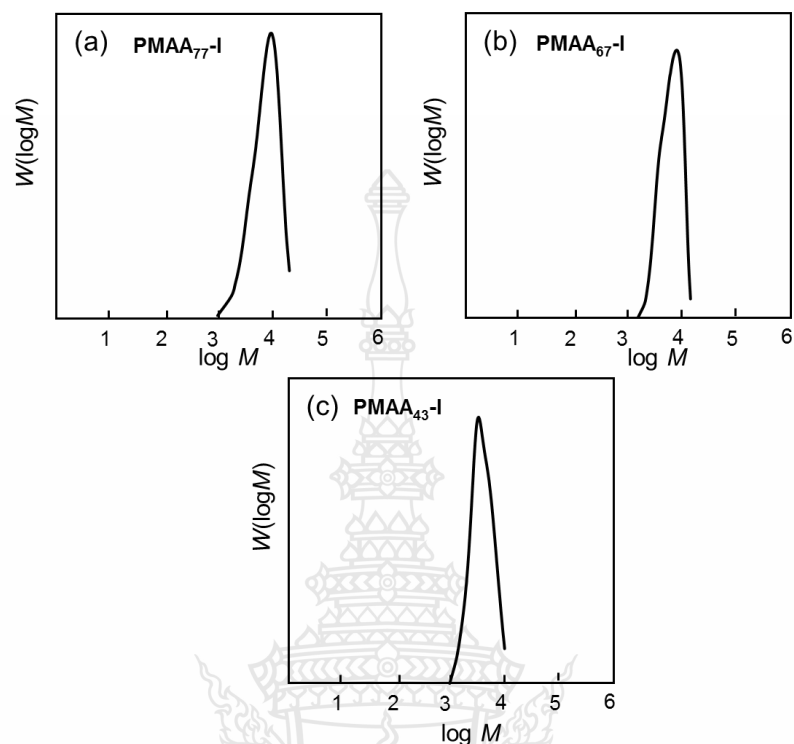
ตารางที่ 4.3 % conversion ของ PMAA-I ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP โดยใช้ไอโอดิฟอร์มเป็นตัวควบคุมสายโซ่ โดยใช้จำนวนโมลของ MAA แตกต่างกัน ที่ 95 องศาเซลเซียส เวลา 7 ชั่วโมง

MAA (mole)	CHI ₃ (mole)	Conversion (%)
0.35	0.0087	67
0.175	0.0087	100
0.0875	0.0087	68

เมื่อทำการหาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC ปรากฏว่า ที่ 0.35 0.175 และ 0.0875 โมล ของ MAA ได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน 6,682 5,780 และ 3,794 กรัม/โมล ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.4 ซึ่งจะเห็นว่าน้ำหนักโมเลกุลที่ได้ของ PMAA-I จากการทดลองค่อนข้างมีความแตกต่างกับที่คำนวณได้จากทฤษฎี อย่างไรก็ตามค่า polydispersity index (M_w/M_n) ที่ได้ทุกสายโซ่มีการกระจายตัวค่อนข้างแคบ ซึ่งสอดคล้องกับกราฟการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จาก GPC (ภาพที่ 4.3) แต่เมื่อพิจารณาถึงจำนวน DP_n ของ PMAA-I ที่ได้ ส่วนมากจะมีความยาวสูง (43-77 หน่วย ของ MAA) ในขณะที่จำนวนหน่วยที่น้อยที่สุดที่เตรียมได้ คือ 18 ดังนั้นจึงทำการศึกษาผลของจำนวนโมลของ CHI₃ โดยมีเป้าหมายเพื่อให้ได้สายโซ่ของ PMAA-I ที่สั้นลง เพื่อนำไปใช้ในการศึกษาผลของความยาวสายโซ่ของ PMAA-I ในชั้นอิมัลชัน RTCP

ตารางที่ 4.4 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA-I

MAA (mole)	CHI ₃ (mole)	Conversion (%)	M_w	M_n	$M_{n,th}$	M_w/M_n	DP _{n,th}	DP _n
0.35	0.0087	67	8,491	6,682	3,440	1.26	27	77
0.175	0.0087	100	7,177	5,780	1,720	1.24	20	67
0.0875	0.0087	68	4,745	3,794	860	1.15	7	43



ภาพที่ 4.3 GPC โครมาโทแกรม ของ PMAA-I ที่ 0.35 (a) 0.175 (b) และ 0.0875 (c) โมล ของ MAA ตามลำดับ

4.1.2 ผลของจำนวนโมลของไอโอดิฟอร์ม

จากการศึกษาผลของ CHI_3 ที่ 0.034 0.020 0.017 และ 0.012 โมล โดยใช้จำนวนโมลของ MAA ที่ 0.35 โมล เพื่อให้ได้จำนวนสายโซ่ที่แตกต่างกันและใกล้เคียงกับที่คำนวณทางทฤษฎีโดยใช้สถานะดังตารางที่ 3.4 พบว่า เมื่อใช้จำนวนโมลของ CHI_3 เพิ่มมากขึ้น การเกิดเป็นพอลิเมอร์ของ MAA น้อยลง โดยที่ 0.034 โมลของ CHI_3 ได้ 0 % conversion ส่วนที่ 0.020 0.017 และ 0.012 โมล ได้ % conversion 5 35 และ 62 % ตามลำดับดังตารางที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่า เมื่อใช้จำนวนโมลของ CHI_3 มากขึ้นการเกิดเป็นพอลิเมอร์ยิ่งน้อยลง เนื่องจากกลไกที่ใช้เป็นระบบ ITP ที่มี CHI_3 เป็นตัวควบคุมสายโซ่ในการแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยา ฉะนั้นหากมีจำนวน CHI_3 ในระบบมาก ทำให้วัฏจักรในการโยกย้ายสายโซ่ของไอโอดิฟอร์มเร็วขึ้น ส่งผลให้ต้องใช้เวลานานมากขึ้น (อัตราการเกิดพอลิเมอร์ช้า) ในการที่ MAA มอนอเมอร์จะมากัดพันธะกับสายโซ่พอลิเมอร์

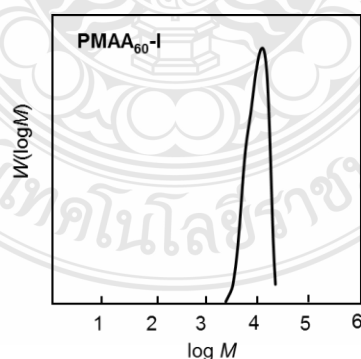
ตารางที่ 4.5 % conversion ของ PMAA-I ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP โดยใช้ไอโอดิฟอร์มเป็นตัวควบคุมสายโซ่ โดยใช้จำนวนโมลของ CHI_3 แตกต่างกัน ที่ 95 องศาเซลเซียส เวลา 7 ชั่วโมง

CHI_3 (mole)	MAA (mole)	Conversion (%)
0.034	0.35	0
0.020	0.35	5
0.017	0.35	35
0.012	0.35	62

เมื่อพิจารณาถึงปริมาณของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ที่ 0.012 โมล ของ CHI_3 มีปริมาณมากพอ (ความเข้มข้นของ PMAA-I สูง) ที่จะนำไปใช้ในการสังเคราะห์อิมัลชัน RTCP ต่อไป ถึงแม้พอลิเมอร์ที่เตรียมได้จะมีการกระจายตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่ดี ($M_w/M_n = 1.27$) ดังภาพที่ 4.4 อย่างไรก็ตาม น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนของ PMAA-I ที่ได้ คือ 5,223 กรัม/โมล ซึ่งยังคงมีความแตกต่างกับ ทฤษฎี (3,199 กรัม/โมล) และมีความยาวของสายโซ่ที่สูงแสดงดังตารางที่ 4.6 ในขณะที่ความยาวสายโซ่สั้น (ตามทฤษฎี) ไม่สามารถเตรียมได้เนื่องจากได้ % conversion ต่ำ

ตารางที่ 4.6 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA-I

CHI_3 (mole)	MAA (mole)	Conversion (%)	M_w	M_n	$M_{n,th}$	M_w/M_n	$DP_{n,th}$	DP_n
0.012	0.35	62	6,653	5,223	3,199	1.27	18	60



ภาพที่ 4.4 GPC โครมาโทแกรมของ PMAA-I ที่ 0.012 โมล ของ CHI_3

เมื่อพิจารณาถึงความยาวสายโซ่ PMAA-I ที่เตรียมได้ที่จำนวนโมลของ MAA และจำนวนโมลของ CHI_3 ต่าง ๆ พบว่าสายโซ่พอลิเมอร์ค่อนข้างแตกต่างจากที่คำนวณตามทฤษฎี คาดว่าเนื่องมาจากอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือ 95 องศาเซลเซียส ค่อนข้างสูงเกินไป ส่งผลให้ในระหว่างการสังเคราะห์เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่างไอโอไดด์ของ PMAA-I กับ MAA ขึ้นได้ง่าย โดยไอโอไดด์จะหลุดออกมาจาก PMAA-I แล้วทำปฏิกิริยากับโปรตอนของ MAA เกิด I_2 และ HI ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพของ ITP ลดลง (จำนวนของไอโอไดด์ลดลง) ทำให้ได้ความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ค่อนข้างแตกต่างจากทฤษฎี ดังนั้นในขั้นตอนต่อไปจะทำการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเตรียม PMAA-I

4.1.3 อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์

ในขั้นตอนนี้จะศึกษาอยู่สองส่วน คือ ส่วนแรกจะลดอุณหภูมิจาก 95 องศาเซลเซียส เป็น 70 และ 50 องศาเซลเซียส โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ส่วนที่สองจะทำการเปลี่ยนชนิดของตัวเริ่มปฏิกิริยา จาก AIBN เป็น V-70 ซึ่งมีค่าครึ่งชีวิต (half-life) ในการสลายตัวค่อนข้างสั้นที่อุณหภูมิต่ำ (30 องศาเซลเซียส) ในกรณีแรกใช้อัตราส่วนจำนวนโมลของ MAA และ CHI_3 ตามตารางที่ 3.1 พบว่าการเตรียม PMAA-I ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ได้ % conversion สูงถึง 95 % ส่วนการสังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิที่ 50 องศาเซลเซียสไม่เกิดปฏิกิริยา ได้ 0 % conversion คาดว่าเนื่องจากที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส AIBN ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวเป็นเรดิคัลได้น้อยเพราะค่าครึ่งชีวิตของ AIBN ที่ 50 องศาเซลเซียส คือ 74 ชั่วโมง ส่งผลให้เกิดพอลิเมอร์โซ่สั้นได้ช้ามาก แต่เมื่อใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์เป็น 70 องศาเซลเซียส เกิดพอลิเมอร์โซ่สั้นได้ดี เนื่องจากมีค่าครึ่งชีวิตเพียงแค่ 4.8 ชั่วโมง [44] จึงทำให้ได้ % conversion ค่อนข้างสูง เมื่อนำน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค GPC พบว่าได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน 4,383 กรัม/โมล ซึ่งใกล้เคียงกับน้ำหนักโมเลกุลที่ได้ทางทฤษฎี (4,085 กรัม/โมล) มากขึ้น และมี $M_w/M_n = 1.18$ ดังตารางที่ 4.7 แสดงว่าที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส พอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีการควบคุมสายโซ่และ livingness ที่ดีกว่าที่ 95 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.7 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA-I ที่เตรียมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยใช้ 0.35 และ 0.0087 โมลของ MAA และ CHI_3 ตามลำดับ

Temperature (°C)	Conversion (%)	M_w	M_n	$M_{n,th}$	M_w/M_n	$DP_{n,th}$	DP_n
70	95	5,181	4,383	4,085	1.18	38	50

ดังนั้นการทดลองในขั้นตอนนี้จึงทำการลดจำนวนโมลของ MAA ลงเป็น 0.175 โมล และใช้โมลของ CHI_3 0.0087 เท่าเดิมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้ความยาวของสายโซ่สั้นลงกว่า 50 หน่วย พบว่าได้ 62 % conversion และได้น้ำหนักโมเลกุล 2,728 กรัม/โมล ดังตารางที่ 4.8

อย่างไรก็ตาม น้ำหนักโมเลกุลที่ได้ยังคงมีความแตกต่างกับทฤษฎี (1,066 กรัม/โมล) ตารางที่ 4.8 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA-I ที่เตรียมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยใช้ 0.175 และ 0.0087 โมล ของ MAA และ CHI_3 ตามลำดับ

Temperature (°C)	Conversion (%)	M_w	M_n	$M_{n,th}$	M_w/M_n	$DP_{n,th}$	DP_n
70	62	5,626	2,728	1,066	2.06	12	31

ในกรณีการใช้ V-70 เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP ตามตารางที่ 3.4 พบว่าได้ 90 % conversion ที่เวลา 7 ชั่วโมง และได้ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 3,394 กรัม/โมล (ความยาวสายโซ่ 39 หน่วย) ซึ่งค่อนข้างใกล้เคียงกับทฤษฎี (3,354 กรัม/โมล) มีค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล 1.65

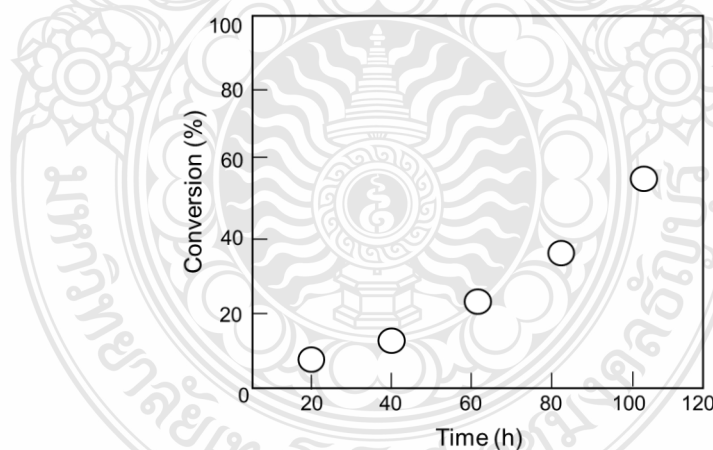
ดังนั้น PMAA_n-I ที่ความยาวของสายโซ่ต่าง ๆ (18, 39, 50 และ 77 หน่วย ของ MAA) ที่เตรียมได้จะถูกนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์อนุภาค P(MAA-b-S) ในระดับนาโนเมตร ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน RTCP ต่อไป

4.2 การเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-สไตรีน) (P(MAA-b-S)) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน RTCP

ในกระบวนการสังเคราะห์อนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่มีเจอร์มาเนียม-ไอโอดีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้ PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่ 18 39 50 และ 77 หน่วย เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและใช้เป็นสารป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์โดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส สภาวะดังตารางที่ 3.2 เริ่มต้นสไตรีนมอนอเมอร์ส่วนใหญ่จะเกิดเป็นหยดมอนอเมอร์ที่มี PMAA-I บางส่วนล้อมรอบที่ผิวเพื่อป้องกันการรวมตัวกันของหยด ในขณะที่บางส่วนของสไตรีนจะละลายในวัฏภาคต่อเนื่อง เมื่อโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเกิดการแตกตัวให้อนุมูลอิสระทำให้มีการต่อสายโซ่ของพอลิเมอร์เกิดขึ้นทั้งกับสไตรีนและ PMAA-I โดยที่ I[•] จะควบคุมการต่อสายโซ่ด้วยการเคลื่อนที่ไปมาระหว่าง PMAA-I (กลายเป็น PMAA') หรืออนุมูลอิสระที่เกิดจากโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตกับ GeI_3

(กลายเป็น GeI_4) เนื่องจากค่าคงที่ในการโยกย้าย I มีค่าสูง ทำให้โอกาสที่สารที่มีอนุโมลอิสระ ($PMAA^*$, S_n^* , $PMAA-b-S^*$) จะเกิดการสิ้นสุดปฏิกิริยามีค่าน้อยมาก โดยในกรณีของสายโซ่ $PMAA-b-S^*$ เมื่อมีจำนวนหน่วยของสไตรีนเพิ่มมากขึ้น (มีความไม่มีขั้วมากขึ้น) จนถึงจุดที่ไม่สามารถละลายในวัฏภาคต่อเนื่องได้ จะประกอบตัวเองโดยหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าภายในและส่วนที่มีขั้วของ $PMAA$ ออกด้านนอกเกิดเป็นไมเซลล์ จากนั้น สไตรีนมอนอเมอร์และอนุโมลอิสระของสไตรีน (S_n^*) จะเคลื่อนที่เข้าไปในไมเซลล์และเกิดพอลิเมอร์เชชันในนั้น โดยที่สไตรีนจากหยดมอนอเมอร์จะทำหน้าที่สนับสนุนด้วยการเคลื่อนที่ผ่านน้ำเข้าไปในไมเซลล์จนกว่ามอนอเมอร์จะหมด แล้วเกิดเป็นอนุภาค $P(MAA-b-S)$ กลไกการเกิดอนุภาคใน emulsion RTCP แสดงดังรูปที่ 1.2

จากการทดลองเมื่อใช้ $PMAA_{18}-I$ เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลโดยไม่ได้ทำการปรับพีเอช (พีเอช 4.58) ก่อนนำไปพอลิเมอร์เชชัน พบว่า conversion เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงตามเวลา ได้สูงสุดที่ 57 % conversion ที่เวลา 100 ชั่วโมง ซึ่งจะเห็นว่าอัตราในการเกิดพอลิเมอร์เชชันค่อนข้างช้า คาดว่า อาจเนื่องมาจาก $PMAA_{18}-I$ ที่พีเอช 4.58 แตกตัวในน้ำได้น้อย ส่วนใหญ่ของ $PMAA_{18}-I$ จะอยู่ที่ผิวของหยดสไตรีนและการเกิดไมเซลล์ก็จำเป็นต้องใช้ $PMAA-I$ เป็นจำนวนมาก ทำให้ขนาดของไมเซลล์มีขนาดใหญ่ (ระดับไมโครเมตร) ส่งผลให้มีจำนวนของสายโซ่ $P(MAA-b-S)$ น้อย ทำให้การประกอบตัวเองกลายเป็นอนุภาคเกิดน้อยลงไปด้วย โดยมีจำนวนอนุภาคต่อมิลลิลิตร (N_p) ในปริมาตรที่ต่ำ (อนุภาค/มิลลิลิตร) เกินไปตลอดการสังเคราะห์ ส่งผลให้อัตราในการเกิดพอลิเมอร์เชชันต่ำ

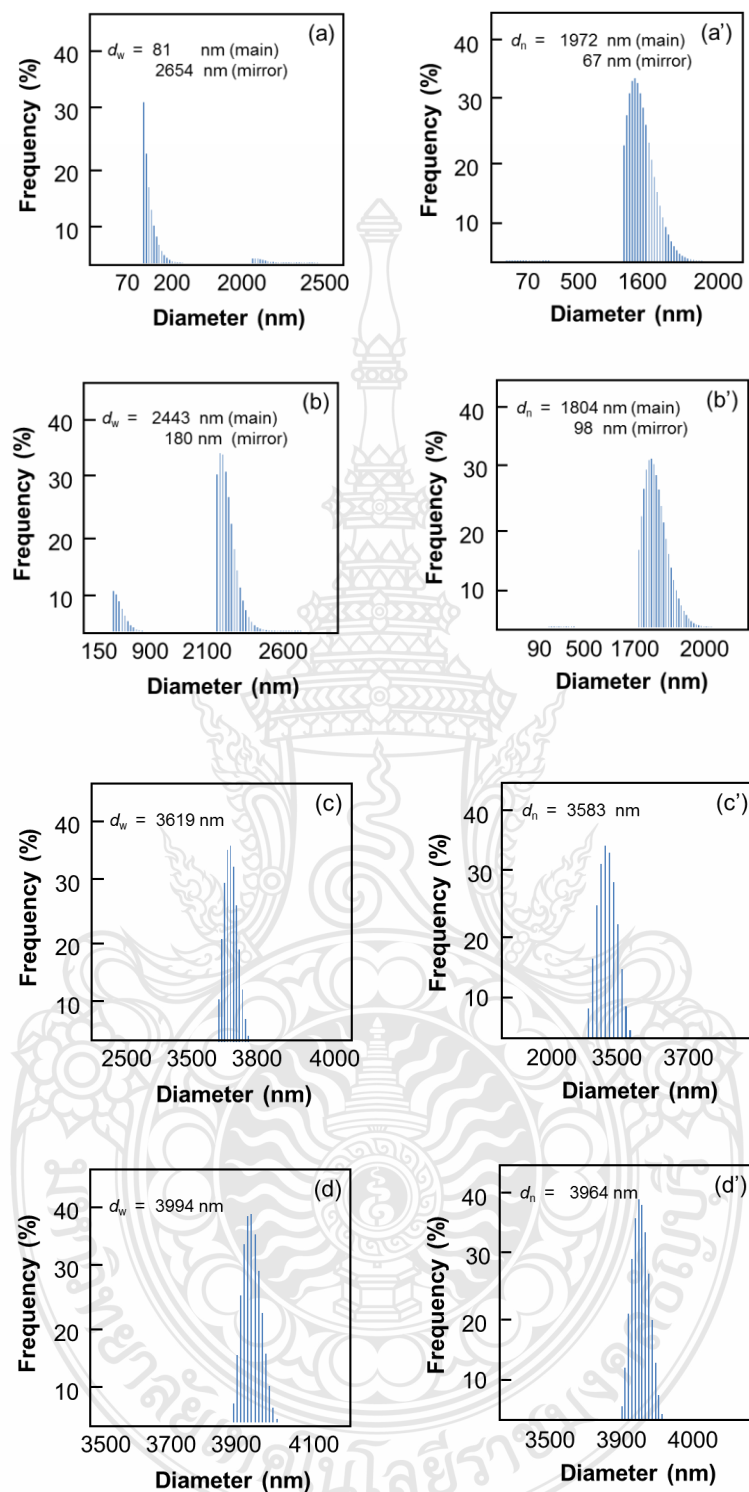


ภาพที่ 4.5 % conversion ของอนุภาค $P(MAA-b-S)$ ที่เวลาต่าง ๆ ในระบบบีมัลชัน RTCP โดยใช้ $PMAA_{18}-I$ เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลที่พีเอช 4.58

เมื่อนำอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้มาวัดขนาดด้วยเทคนิค DLS ปรากฏว่า ที่ % conversion น้อยกว่า 20 % พบอนุภาคเป็นสองกลุ่มที่มีทั้งขนาดนาโนเมตรและไมโครเมตร แต่ที่ % conversion มากกว่า 26 % เจออนุภาคเป็นกลุ่มเดียวที่มีขนาดใหญ่ขึ้นในระดับไมโครเมตร ดังตารางที่ 4.9 และภาพที่ 4.6 เนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลของ PMAA₁₈-I แยกตัวในน้ำได้น้อยที่พีเอช 4.58 จึงส่งผลให้ความสามารถในการป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคน้อยลงและทำให้อนุภาคพอลิเมอร์มีการจับตัวกัน (ที่ conversion มากกว่า 26 %) นอกจากนั้น PMAA-I ที่ไม่แตกตัวจะไปดูดซับอยู่ที่ผิวระหว่างน้ำกับมอนอเมอร์ จึงทำให้การประกอบตัวเองกลายเป็นอนุภาคเกิดขึ้นได้ยาก ในขณะที่เดียวกันโอกาสในการเกิดเป็นอนุภาคแบบอนุพันธ์เพิ่มมากขึ้นด้วยในเวลาเดียวกัน

ตารางที่ 4.9 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA₁₈-I ก่อนและหลังปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

Conversion (%)	d_w (nm)		d_n (nm)		d_w/d_n	
	major	minor	major	minor	major	minor
10	81	2,654	1,972	67	24.0	40.0
17	2,443	108	1,804	89	1.35	1.10
26	3,108	-	3,071	-	1.01	-
38	3,619	-	3,583	-	1.03	-
57	3,994	-	3,964	-	1.00	-

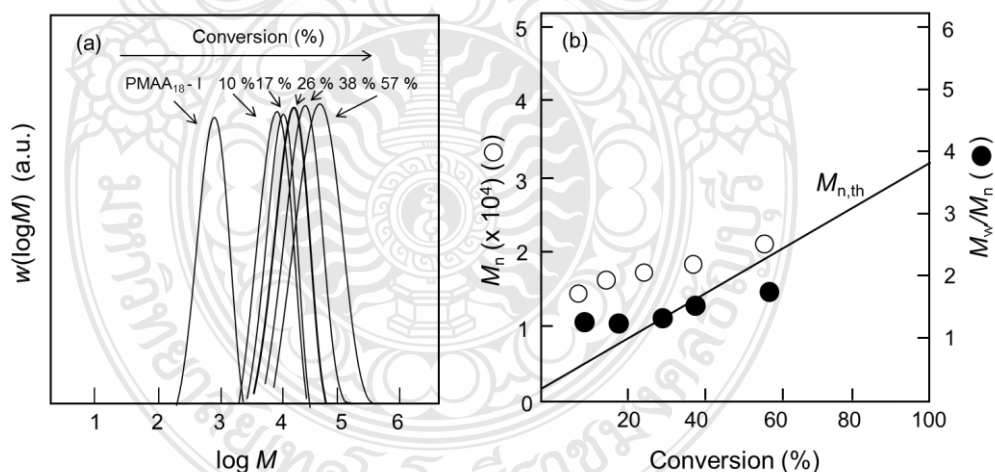


ภาพที่ 4.6 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค P(MAA₁₈-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ 10 % (a, a') 17 % (b, b') 26 % (c, c') และ 57 % (d, d') conversion ที่พีเอช 4.58

เมื่อนำพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มาหาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC ปรากฏว่า น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงกับ conversion แสดงว่าพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีความเป็น livingness สูง ถึงแม้ว่าโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนจะต่างจากที่คำนวณทางทฤษฎีอยู่มากก็ตาม เมื่อพิจารณาค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล พบว่า M_w/M_n มีค่าเข้าใกล้ 1 ตลอดการพอลิเมอไรเซชัน แสดงให้เห็นว่าการควบคุมมีประสิทธิภาพสูงดังตารางที่ 4.10 และภาพที่ 4.7

ตารางที่ 4.10 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₁₈-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ที่พีเอช 4.58

Time (h)	Conversion (%)	M_w	M_n	M_w / M_n	$M_{n,th}$
20	10	17,119	13,987	1.22	4,718
40	17	19,058	15,329	1.24	6,832
60	26	21,244	16,442	1.29	9,548
80	38	24,470	18,096	1.35	13,171
100	57	34,578	20,657	1.60	18,907



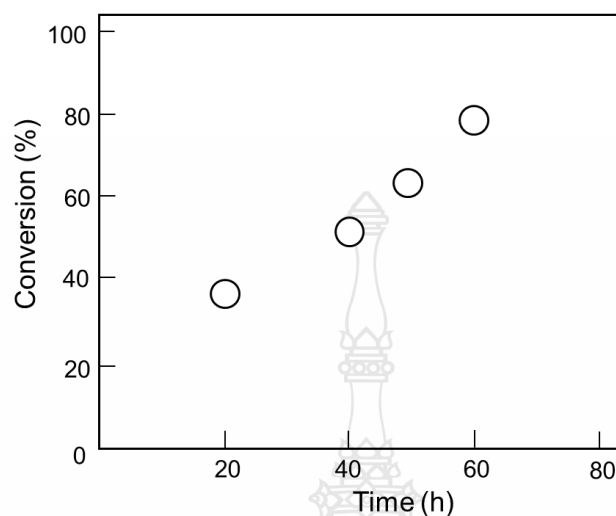
ภาพที่ 4.7 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (a) และ M_n (วงกลมขาว) และ M_w/M_n (วงกลมดำ) (b) ของอนุภาค P(MAA₁₈-b-S) ที่ % conversion ต่างๆ

เพื่อที่จะเพิ่มอัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันให้สูงขึ้นเพื่อลดระยะเวลาในการสังเคราะห์และลดขนาดของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เตรียมได้ให้อยู่ในระดับนาโนเมตร จึงทำการปรับพีเอชของ PMAA-I ให้เป็นเบสก่อนการพอลิเมอร์ไรเซชัน เพื่อให้หมู่คาร์บอกซิลของ PMAA-I แยกตัวได้หมดในน้ำจะทำให้มีจำนวนไมเซลล์เพิ่มขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่อการเพิ่มอัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน เมื่อพิจารณาขนาดของไมเซลล์เฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักก่อนทำการปรับพีเอช (4.55) ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่ามีขนาด 1.5-2 ไมโครเมตร แต่เมื่อปรับพีเอชให้เป็นเบสด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อทำให้หมู่คาร์บอกซิลของ PMAA-I แยกตัวทั้งหมด ปรากฏว่าได้ขนาดอนุภาคไมเซลล์ของ PMAA-I ลดลงตามการเพิ่มพีเอชดังตารางที่ 4.11 แสดงว่า PMAA₁₈-I แยกตัวได้ดีในสภาวะเบส โดยจะเลือกใช้พีเอชที่ 9 ในการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน RTCP ซึ่งใช้สภาวะการทดลองตามตารางที่ 3.2

ตารางที่ 4.11 ขนาดอนุภาคไมเซลล์เฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA₁₈-I ก่อนและหลังปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

pH	d_w (nm)		d_n (nm)		d_w/d_n	
	major	minor	major	minor	major	minor
4.55	2,083	-	1,641	-	1.27	-
9.27	670	76	459	54	1.40	1.16
9.95	160	-	109	-	1.45	-

จากการทดลองในการเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ด้วยระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₁₈-I เป็นตัวควบคุมสายโซ่ที่พีเอช 9 พบว่า อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับพีเอช 4.58 โดยดูได้จากความชันของกราฟเวลากับ conversion ดังภาพที่ 4.8 นอกจากนี้ตลอดการทดลองอนุภาคที่ได้ไม่มีการเกาะกันและ % conversion เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงตามเวลาที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม จะเห็นว่าอัตราในการเกิดปฏิกิริยาของอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP จะค่อนข้างช้าเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม (ที่ 24 ชั่วโมง ได้ 90 % conversion) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของกลไกการสังเคราะห์แบบคอลลอยลิวิ่งเรดิคัล เนื่องจากมีสารควบคุมน้ำหนักโมเลกุลในการจับอนุมูลอิสระ โดยมีการโยกย้ายสายโซ่อยู่ตลอดเวลาส่งผลให้อัตราในการต่อสายโซ่ (propagation rate; K_p) ของพอลิเมอร์ช้าไปด้วย

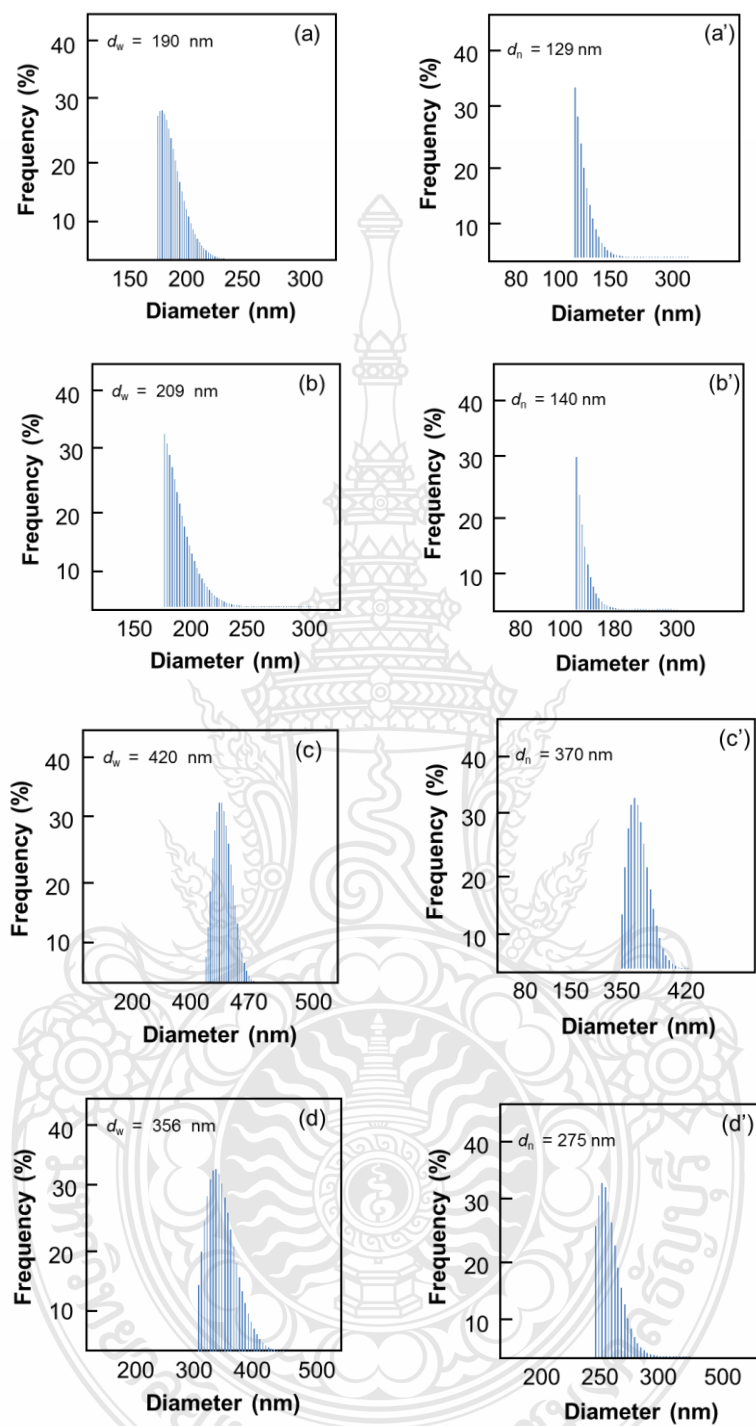


ภาพที่ 4.8 % conversion ของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เวลาต่าง ๆ ที่เตรียมในระบบบีมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₁₈-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ที่พีเอช 9

เมื่อนำอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ในระบบบีมัลชัน RTCP มาวัดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค DLS ปรากฏว่า อนุภาคที่ได้มีการกระจายตัวที่ค่อนข้างแคบและพบอนุภาคเป็นกลุ่มเดี่ยว แสดงว่า อนุภาคมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ไม่เกิดการรวมตัวกันแม้เก็บไว้เป็นเวลานาน โดยมีขนาดเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ที่ 78 % conversion ได้ขนาดอนุภาค d_w 356 นาโนเมตร และ d_n 275 nm ตามลำดับขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาคตลอดการสังเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.12 และ ภาพที่ 4.9

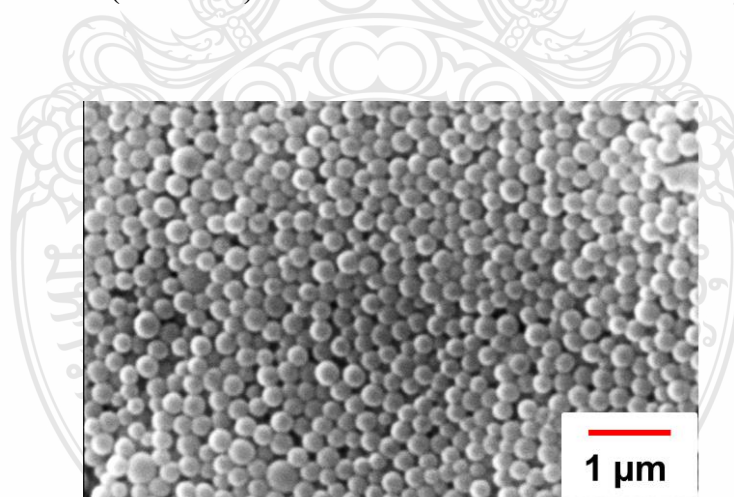
ตารางที่ 4.12 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบบีมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₁₈-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล

Conversion (%)	d_w (nm)	d_n (nm)	d_w/d_n
35	190	129	1.47
53	209	140	1.49
64	420	370	1.14
78	356	275	1.25



ภาพที่ 4.9 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค P(MAA₁₈-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ 35 % (a, a') 53 % (b, b') 64 % (c, c') และ 78 % (d, d') conversion

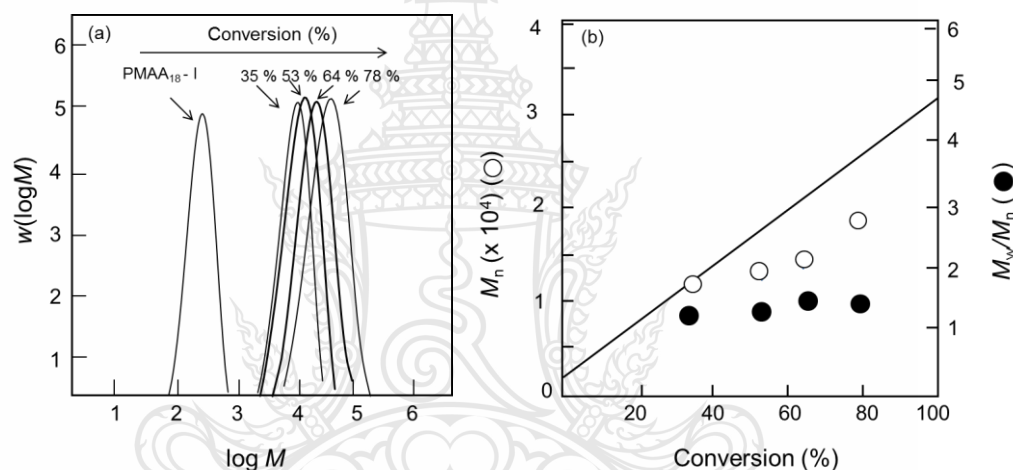
นอกจากนี้เมื่อทดสอบลักษณะอนุภาค P(MAA₁₈-b-S) ที่ได้ ด้วยเทคนิค SEM พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมผิวเรียบและมีการกระจายตัวของอนุภาคใกล้เคียงกันมาก มีขนาดประมาณ 200-300 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับขนาดที่ได้จาก DLS นอกจากนี้ ไม่พบการเกาะกันเป็นก้อนของพอลิเมอร์ แสดงว่าอนุภาคมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ซึ่งบ่งบอกถึงการมีประสิทธิภาพสูงของอิมัลชัน RTCP ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ ดังภาพที่ 4.10 จากนั้น นำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปหา น้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่า น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงตาม % conversion ดังตารางที่ 4.13 และภาพที่ 4.11 a แสดงว่าพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีความเป็น livingness สูง ในขณะที่การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลก็มีประสิทธิภาพสูงดังจะเห็นได้จาก M_w/M_n มีค่าเข้าใกล้ 1 ตลอดการสังเคราะห์ดังตารางที่ 4.13 และภาพที่ 4.11 b ฉะนั้นแสดงให้เห็นว่าการเตรียม P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₁₈-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและใช้เจอร์มาเนียมไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกันและมีความใกล้เคียงกับทฤษฎี นอกจากนี้ PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่ 18 หน่วยยังสามารถป้องกันไม่ให้อนุภาคพอลิเมอร์รวมตัวกันได้ดี จึงทำให้ได้อนุภาคที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง อย่างไรก็ตาม จากสมมติฐานหากใช้ PMAA-I ที่มีความยาวของสายโซ่มากขึ้นคาดว่าจะสามารถป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคได้ดีขึ้นและได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กลง เพราะ PMAA-I ที่มีสายโซ่ยาวจะมีจำนวนหมู่คาร์บอกซิลมากกว่า จึงแตกตัวในน้ำ (สถานะเบส) ได้ดีส่งผลให้การป้องกันการรวมตัวของอนุภาคดีขึ้นด้วย



ภาพที่ 4.10 SEM micrograph ของอนุภาค P(MAA₁₈-b-S) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน RTCP

ตารางที่ 4.13 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เตรียมในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₁₈-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล

Time (h)	Conversion (%)	M_w	M_n	M_w / M_n	$M_{n,th}$
20	35	13,185	11,815	1.11	12,265
40	53	15,247	12,691	1.20	17,699
50	64	18,293	13,973	1.30	21,020
60	78	23,705	18,535	1.27	25,246



ภาพที่ 4.11 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (a) และ M_n (วงกลมขาว) และ M_w / M_n (วงกลมดำ) (b) ของอนุภาค P(MAA₁₈-b-S) ที่ % conversion ต่างๆ

ดังนั้นการทดลองขั้นต่อไปจึงนำ PMAA-I ซึ่งมีความยาวสายโซ่ 39 หน่วยมาใช้ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ใช้เจอร์มาเนียมไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้สภาวะตามตารางที่ 3.2 พบว่า ก่อนปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (pH 5.87) ขนาดไมเซลล์ของ PMAA₃₉-I แบ่งเป็นสามกลุ่ม แต่เมื่อปรับพีเอชให้เป็นเบส (ที่พีเอช 9) ขนาดไมเซลล์จะเหลือเพียงกลุ่มเดียวและมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ดังตารางที่ 4.14

ตารางที่ 4.14 ขนาดอนุภาคไมเซลล์เฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA₃₉-I ก่อนและหลังปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

pH	d_w (nm)		d_n (nm)		d_w/d_n	
	major	minor	major	minor	major	minor
5.87	53	478 11,619	48	408 8,154	1.10	1.17 1.43
6.95	16	160 2,763	13	116 2,378	1.23	1.37 1.16
9.00	40	-	28	-	1.43	-

เมื่อนำไปสังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน RTCP พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มี % conversion สูงสุดที่ 54 % ที่เวลา 60 ชั่วโมง แสดงดังตารางที่ 4.15 ซึ่งพบว่า อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของอนุภาค P(MAA₃₉-b-S) ค่อนข้างช้า อาจเนื่องมาจากเมื่อความยาวของสายโซ่ PMAA-I เพิ่มขึ้นทำให้ต้องใช้เวลานานขึ้นในการประกอบตัวเองเกิดเป็นไมเซลล์

ตารางที่ 4.15 % conversion ของอนุภาค P(MAA₃₉-b-S) ที่เวลาต่าง ๆ ที่เตรียมในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₃₉-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล

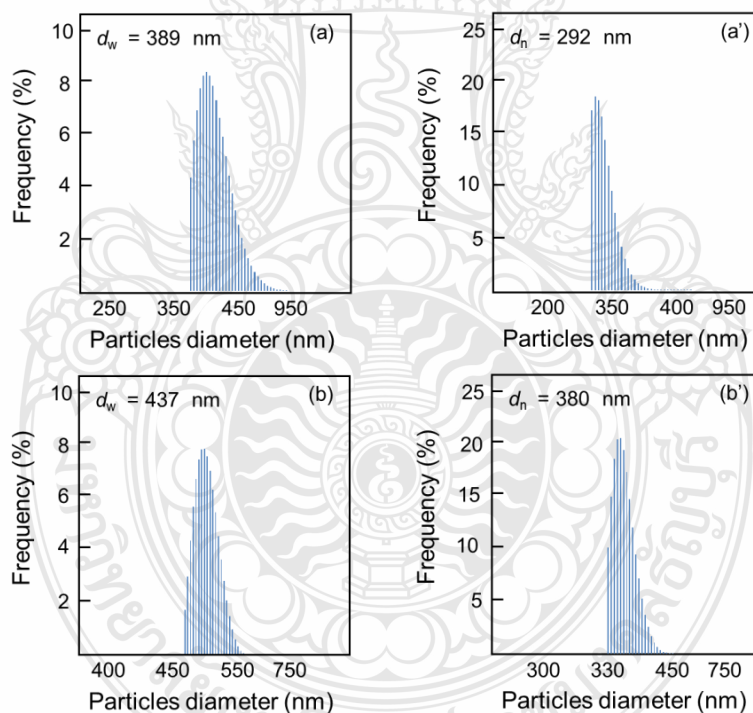
Time (h)	Conversion (%)
20	13
30	26
40	30
50	42
60	54

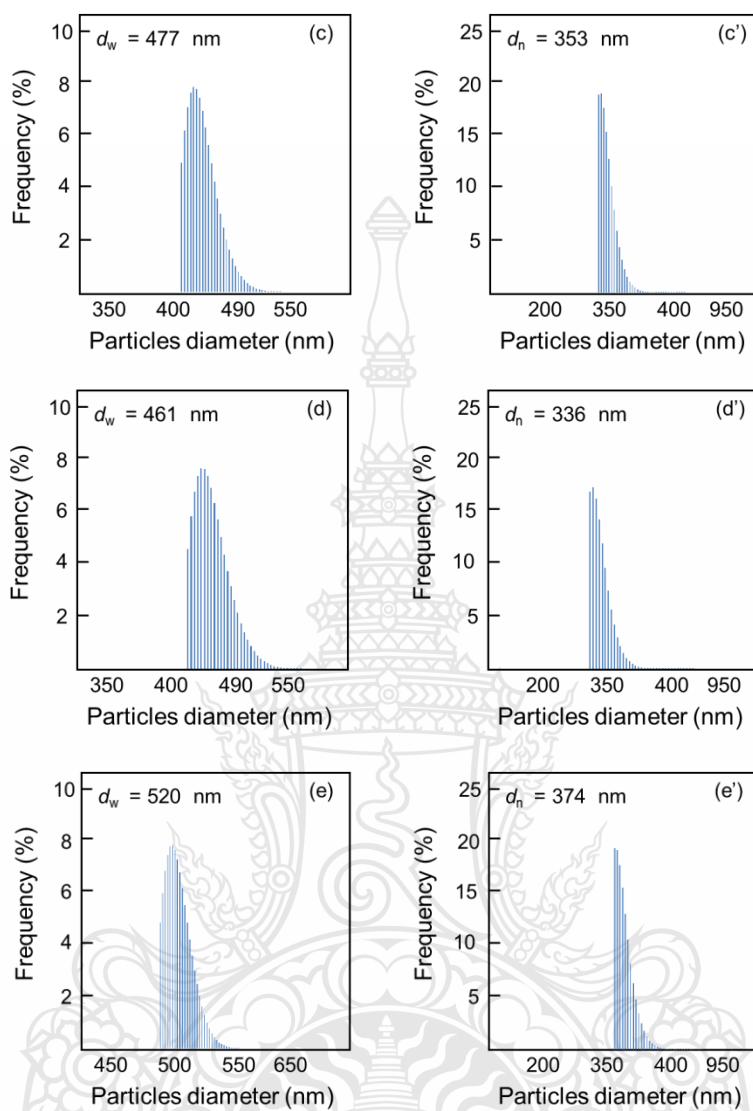
เมื่อทำการวัดขนาดของอนุภาค P(MAA₃₉-b-S) ที่เตรียมได้ ปรากฏว่า ได้ขนาดอนุภาคเป็นกลุ่มเดียว แต่มีขนาดใหญ่กว่าการใช้ PMAA₁₈-I ตลอดการสังเคราะห์ โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n) มีค่าอยู่ในช่วง 389-520 นาโนเมตร และ 292-374 นาโนเมตร ตามลำดับ ในขณะที่การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ได้ค่อนข้างใกล้เคียงกัน คือ มีค่า d_w/d_n อยู่ในช่วง 1.15-1.62 ดังตารางที่ 4.16 และภาพที่ 4.12

นอกจากนี้อนุภาค P(MAA-b-S) ที่เตรียมได้จะมีลักษณะทรงกลมผิวเรียบ มีขนาดใกล้เคียงกันดังตัวอย่างที่ % conversion 54 (ภาพที่ 4.15) ซึ่งสอดคล้องกับค่า d_w/d_n (1.39)

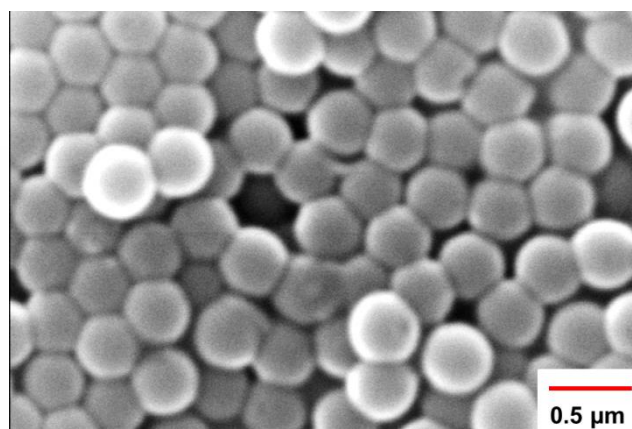
ตารางที่ 4.16 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เตรียมในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₃₉-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล

Conversion (%)	d_w (nm)	d_n (nm)	d_w/d_n
13	389	292	1.33
26	437	380	1.15
30	477	294	1.62
42	461	336	1.32
54	520	374	1.39





ภาพที่ 4.12 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d, e) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d', e') ของอนุภาค P(MAA₃₉-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ 13 % (a, a') 26 % (b, b') 30 % (c, c') 42% (d, d') และ 54 % (e, e') conversion



ภาพที่ 4.13 SEM micrograph ของอนุภาค P(MAA₃₉-b-S) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน RTCP

เมื่อนำพอลิเมอร์ที่ได้มาหาค่าน้ำหนักโมเลกุลด้วย GPC พบว่า น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงตาม conversion ที่เพิ่มขึ้น แสดงว่าพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีความเป็น livingness ถึงแม้ว่าน้ำหนักโมเลกุลที่ได้ จะมีความแตกต่างกับที่คำนวณทางทฤษฎีก็ตาม ส่วนค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ปรากฏว่า M_w/M_n มีค่า 1.87 ที่ 54 % conversion ดังตารางที่ 4.17

ตารางที่ 4.17 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่เตรียมโดยใช้ PMAA₃₉-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล

Time (h)	Conversion (%)	M_w	M_n	M_w / M_n	$M_{n,th}$
20	13	103,745	10,255	10.10	12,265
30	26	319,958	83,280	3.84	17,699
40	30	485,278	229,635	2.11	21,020
50	42	480,604	241,748	1.98	25,246
60	54	533,427	248,960	1.87	25,246

เมื่อทำการเพิ่มความยาวของ PMAA-I จาก 39 เป็น 50 หน่วยโดยใช้สภาวะตามตารางที่ 3.2 โดยทำการปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (pH 4.67) ให้มีพีเอช 9 ซึ่งจะทำให้ขนาดของไมเซลล์เป็นกลุ่มเดี่ยวและมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ดังตารางที่ 4.18 แสดงว่าหมู่คาร์บอกซิลแตกตัวได้ค่อนข้างสมบูรณ์ จากนั้นนำไปใช้ในระบบอิมัลชัน RTCP ต่อไป

ตารางที่ 4.18 ขนาดอนุภาคไมเซลล์เฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA₅₀-I ก่อนและหลังปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

pH	d_w (nm)		d_n (nm)		d_w/d_n	
	major	minor	major	minor	major	minor
4.67	419	6,683	382	6,537	1.09	1.02
6.28	373	-	289	-	1.29	-
9.00	83	-	50	-	1.66	-

เมื่อพิจารณาถึงอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา พบว่า การใช้ PMAA₅₀-I มีความใกล้เคียงกับการใช้ PMAA₃₉-I มาก ซึ่งจะช้ากว่าการใช้ PMAA₁₈-I ใดๆก็ตาม % conversion จะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้น โดยที่ 60 ชั่วโมงได้ % conversion สูงสุดที่ 58 % แสดงดังตารางที่ 4.19

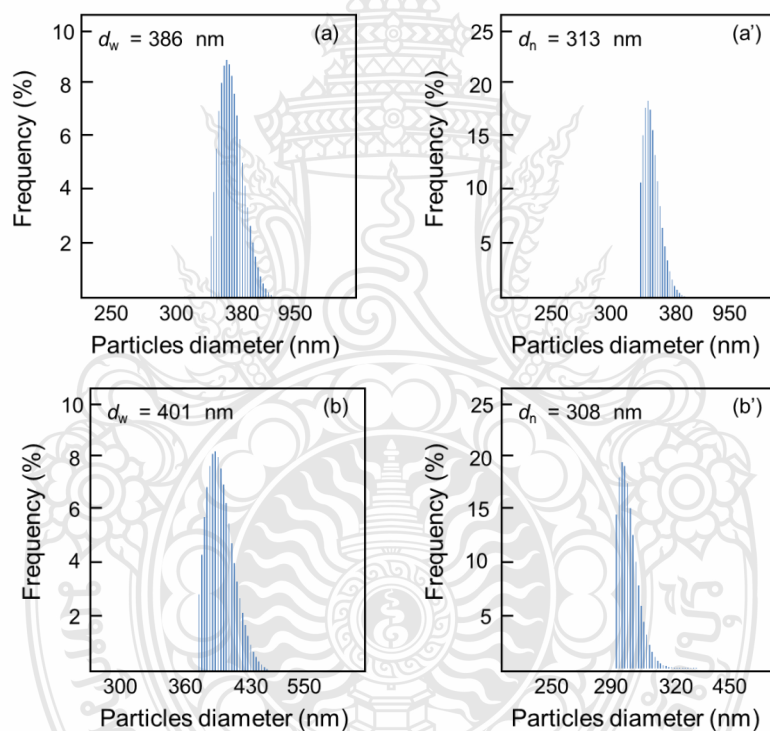
ตารางที่ 4.19 % conversion ของอนุภาค P(MAA₅₀-b-S) ที่เวลาต่าง ๆ ที่เตรียมได้ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₅₀-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล

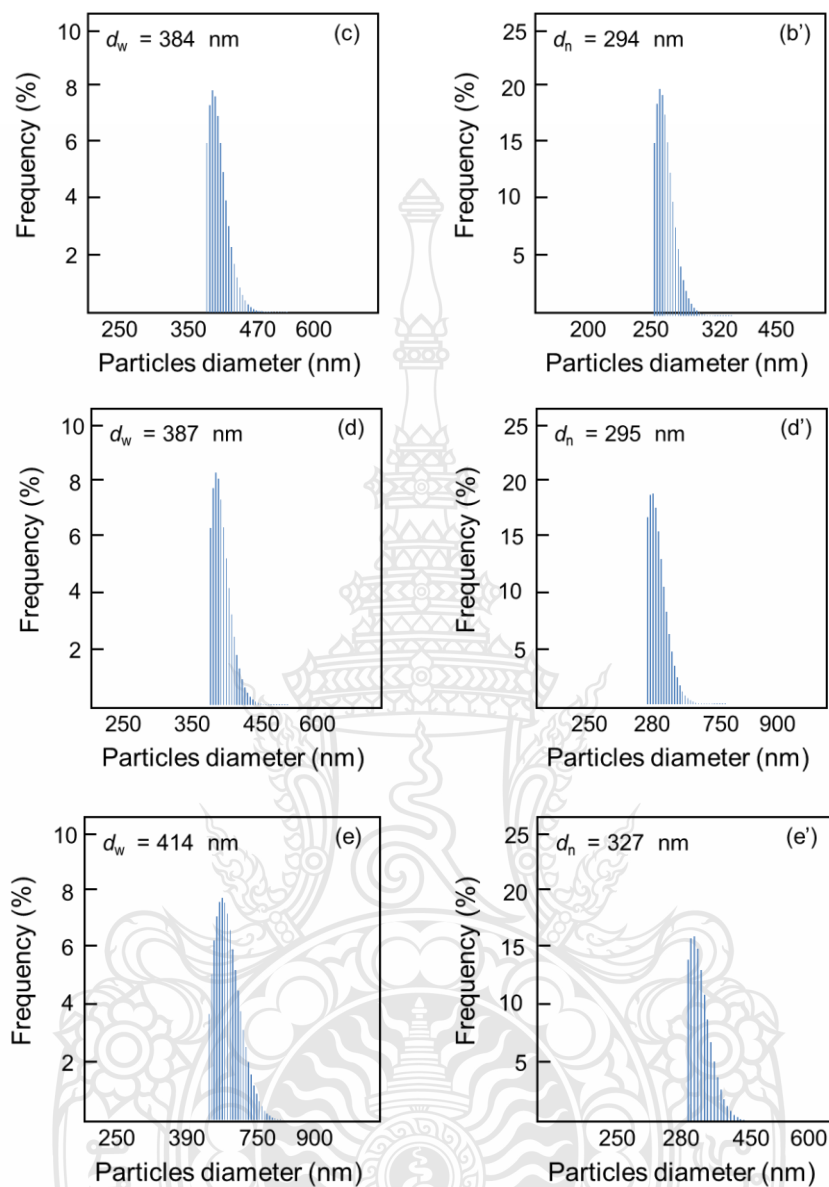
Time (h)	Conversion (%)
20	20
30	22
40	30
50	32
60	58

เมื่อนำอนุภาค P(MAA₅₀-b-S) มาวัดขนาดด้วยเทคนิค DLS ปรากฏว่า พบอนุภาคขนาดประมาณ 300 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวที่แคบ ดังตารางที่ 4.20 และภาพที่ 4.14 นอกจากนี้อนุภาคที่เตรียมได้ มีรูปร่างทรงกลมและผิวเรียบ (ภาพที่ 4.15) และขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ยังมีความใกล้เคียงกันกับการใช้ PMAA₃₉-I อาจเนื่องมาจากจำนวนหน่วยของ MAA ที่ใกล้เคียงกัน ทำให้มีพฤติกรรมในการพอลิเมอร์ไรเซชันไม่แตกต่างกันมากนัก

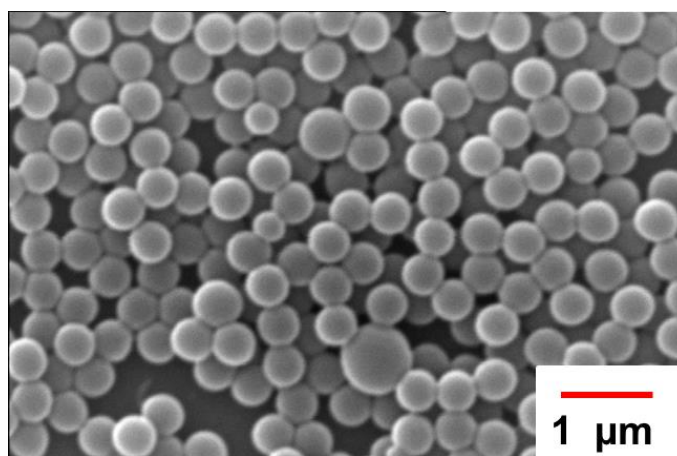
ตารางที่ 4.20 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เตรียมในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₅₀-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล

Conversion (%)	d_w (nm)	d_n (nm)	d_w/d_n
20	386	313	1.22
22	401	308	1.30
30	384	294	1.30
32	387	295	1.31
58	414	327	1.27





ภาพที่ 4.14 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d, e) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d', e') ของอนุภาค P(MAA₅₀-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ 20 % (a, a') 22 % (b, b') 30 % (c, c') 32 % (d, d') 58 % (e, e') conversion



ภาพที่ 4.15 SEM micrograph ของอนุภาค P(MAA₅₀-b-S) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน RTCP

เมื่อนำพอลิเมอร์ที่ได้มาหาค่าน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่า น้ำหนักโมเลกุลที่ได้มีความแตกต่างกับทฤษฎีอย่างมาก โดยที่ 58 % conversion (60 ชั่วโมง) ได้ M_w 176,357 และ M_n 38,483 กรัม/โมล ตามลำดับ ส่วนการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างกว้าง ($M_w/M_n = 1.99-4.58$) ซึ่งใกล้เคียงกับกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม ดังตารางที่ 4.21

ตารางที่ 4.21 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เตรียมในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₅₀-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล

Time (h)	Conversion (%)	M_w	M_n	M_w / M_n	$M_{n,th}$
20	20	82,817	26,219	3.16	8,722
30	22	75,297	37,824	1.99	9,156
40	30	156,226	38,331	4.00	10,892
50	32	348,829	133,120	2.62	11,320
60	58	176,357	38,483	4.58	16,967

ในกรณีของ PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่ 77 หน่วย ในการเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ใช้สภาวะตามตารางที่ 3.2 ปรากฏว่า การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันหยุดที่ 40 % ตั้งแต่ 20 ชั่วโมงแรกจนถึง 60 ชั่วโมงแสดงดังตารางที่ 4.22

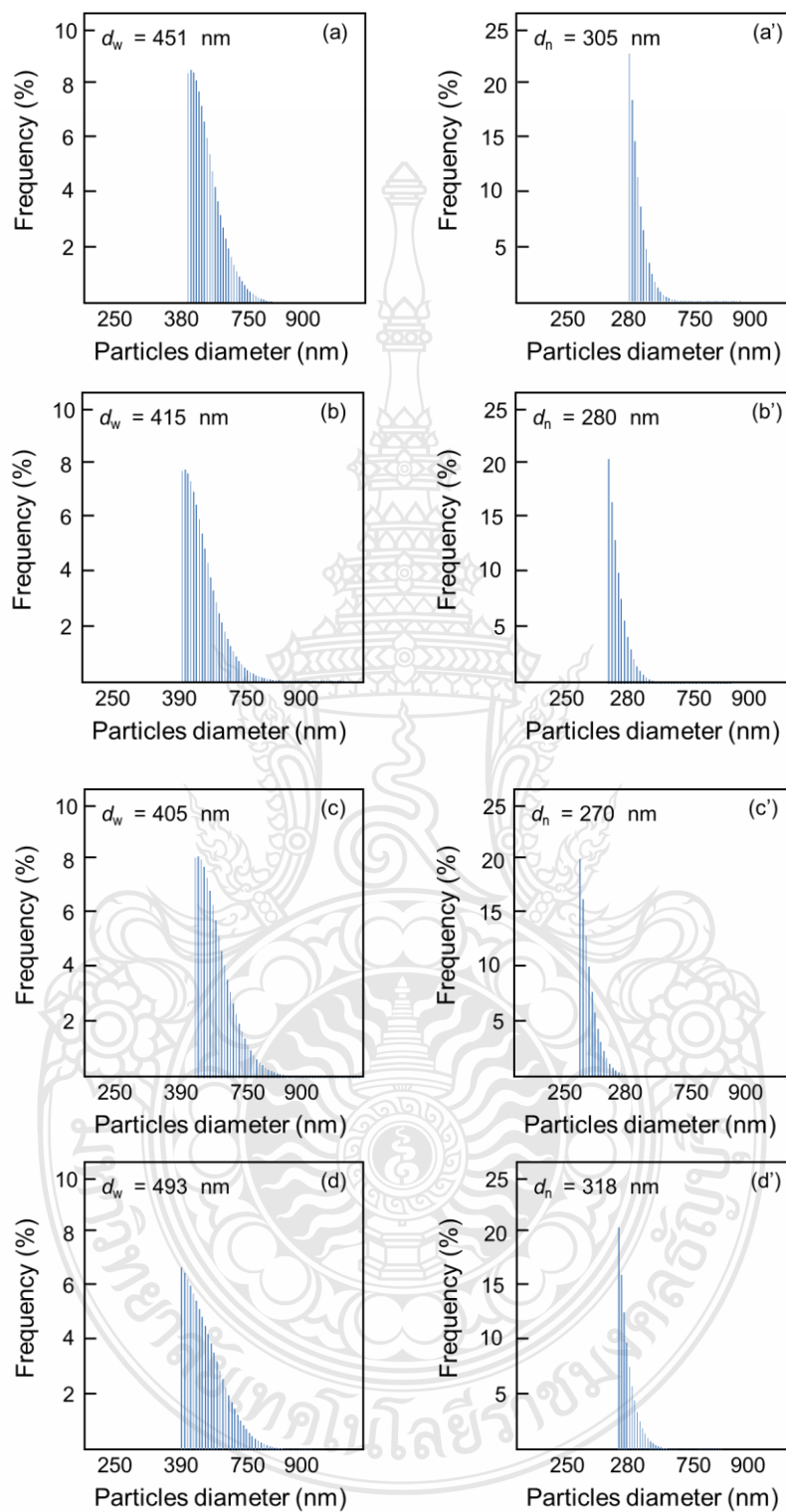
ตารางที่ 4.22 % conversion ของอนุภาค P(MAA₇₇-b-S) ที่เวลาต่าง ๆ ที่เตรียมในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₇₇-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล

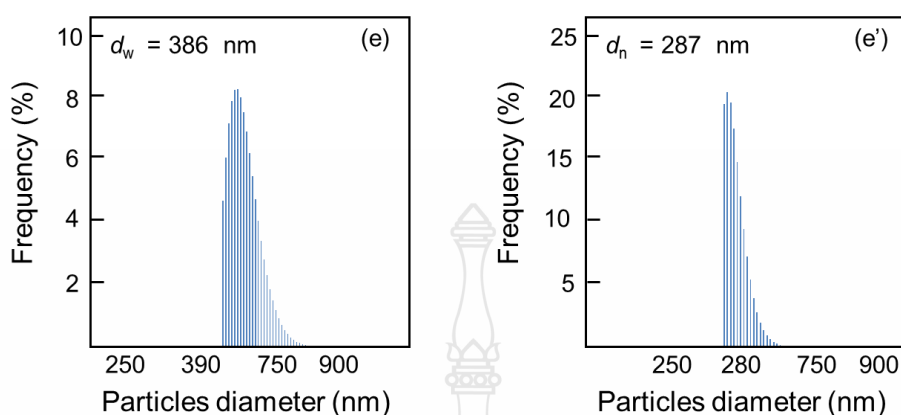
Time (h)	Conversion (%)
20	39
30	40
40	41
50	39
60	40

จากการทดสอบขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DLS พบว่า พบอนุภาคเพียงกลุ่มเดียวและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาค P(MAA₇₇-b-S) ใกล้เคียงกันตลอดการพอลิเมอไรเซชัน คือ อยู่ในช่วง 270-380 นาโนเมตร ดังตารางที่ 4.23 และภาพที่ 4.16 และเมื่อพิจารณาถึงค่า d_w/d_n จะเห็นว่ามีค่าเข้าใกล้ 1 ($d_w/d_n = 1.34$) แสดงว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีขนาดใกล้เคียงกัน

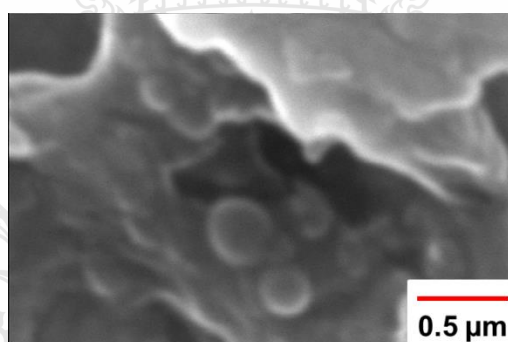
ตารางที่ 4.23 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₇₇-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล

Conversion (%)	d_w (nm)	d_n (nm)	d_w/d_n
39	415	305	1.36
40	415	380	1.48
41	405	270	1.50
39	439	318	1.38
40	386	287	1.34





ภาพที่ 4.16 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d, e) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d', e') ของอนุภาค P(MAA₇₇-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ 39 % (a, a') 40 % (b, b') 41 % (c, c') 39 % (d, d') และ 40 % (e, e') conversion



ภาพที่ 4.17 SEM micrograph ของอนุภาค P(MAA₇₇-b-S) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน RTCP

อย่างไรก็ตามจาก SEM micrograph (ภาพที่ 4.17) ของอนุภาค P(MAA₇₇-b-S) ที่เตรียมโดยระบบอิมัลชัน RTCP กลับพบว่า อนุภาค P(MAA₇₇-b-S) จะพบในปริมาณที่น้อยโดยมีลักษณะฝังตัวในแผ่นฟิล์มของพอลิเมอร์ ซึ่งคาดว่ามาจากการใช้สายโซ่ของ PMAA₇₇-I ซึ่งมีความยาวมากเกินไป ส่งผลให้สไตรีนมอนอเมอร์ที่เข้ามาต่อสายโซ่ต้องใช้เวลาอันมากขึ้น เพื่อให้สายโซ่ไม่มีขั้วมากพอที่จะประกอบตัวเองกลายเป็นไมเซลล์ ดังนั้นจึงทำให้เกิดการแข่งขันในการเกิดอนุภาคแบบอนุพันธ์กับการประกอบตัวเอง คือ สไตรีนมอนอเมอร์จะต่อสายโซ่เรื่อย ๆ จนถึง J_{crit} แล้วเกิดเป็นอนุภาค ซึ่งส่งผลให้สายโซ่ของ PMAA₇₇-S-I เคลื่อนที่เข้าสู่ไมเซลล์ได้ยาก เมื่อเปรียบเทียบกับสายโซ่ PMAA-I ที่สั้นกว่า ฉะนั้นในสายโซ่ที่เกิดอนุภาคแบบอนุพันธ์ปลายสายโซ่จะไม่มีไอโอโดลด์ ส่งผลให้การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง

ดังเหตุผลที่กล่าวมาแล้วข้างต้น แสดงให้เห็นว่าในกรณีการใช้ PMAA₇₇-I มีการเกิดอนุภาคแบบอนุพันธ์แข่งขันกับการประกอบตัวเองของ P(MAA-b-S)

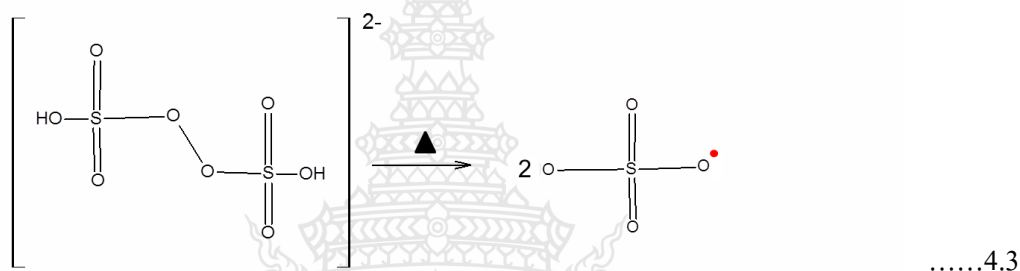
ตารางที่ 4.24 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เตรียมในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₇₇-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล

Time (h)	Conversion (%)	M_w	M_n	M_w / M_n	$M_{n,th}$
20	39	92,700	42,894	2.16	20,736
30	40	95,523	51,352	1.86	21,097
40	41	100,439	50,135	2.00	21,457
50	39	92,962	46,736	1.98	20,736
60	40	92,735	44,986	2.06	21,097

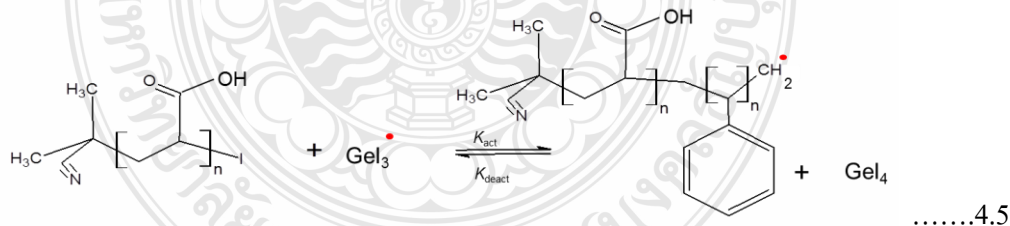
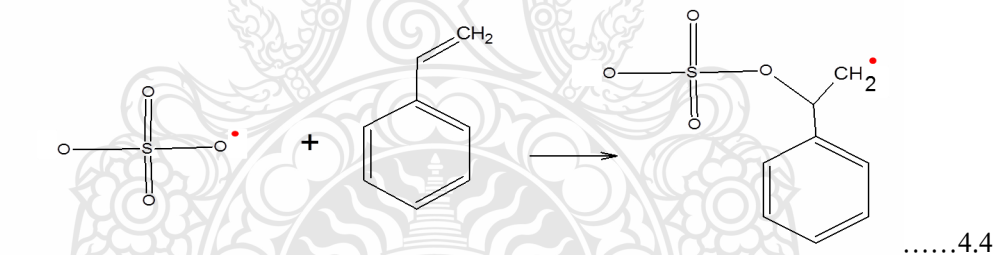
ดังนั้นในการเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยอาศัยการประกอบตัวเองกลายเป็นอนุภาคที่ 60 องศาเซลเซียสและใช้เจอร์มาเนียมไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ PMAA-I ที่มีความยาวของสายโซ่แตกต่างกัน คือ 18 39 50 และ 77 หน่วยตามลำดับ พบว่า เวลาในการประกอบตัวเองของอนุภาคพอลิเมอร์เมื่อใช้ PMAA₁₈-I ใช้เวลาน้อยที่สุด ทำให้มีประสิทธิภาพสูงกว่าการใช้ PMAA-I ที่มีจำนวนหน่วยของ MAA อื่น ๆ เช่น มีอัตราการเกิดพอลิเมอร์เชชันที่เร็วกว่า และสามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ($M_w/M_n = 1.27$) ได้ดีกว่า เหตุผลที่เป็นไปได้ว่าจะเกิดจาก P(MAA₁₈-b-S)-I จะมีการเกิดไมเซลล์ได้เร็ว (ดังสมการที่ 4.5) เนื่องจากใช้จำนวนสไตรีนไม่มาก ในขณะที่เดียวกันโอลิโกเมอร์เรดิคัลของสไตรีนที่เกิดจาก KPS (S_n^{\cdot}) ที่เกิดในระบบ (ดังสมการที่ 4.5) จะเกิดจนถึงแค่ z-mer [7] ก็จะเข้าไปในไมเซลล์ ทำให้ทุกสายโซ่พอลิเมอร์มีการควบคุมได้ดี ในขณะที่กรณีสายโซ่ที่มีความยาวขึ้น (39 50 และ 77 หน่วยของ MAA) โดยเฉพาะ PMAA₇₇-I ซึ่งมีความยาวเกินไปส่งผลให้สไตรีนมอนอเมอร์ที่เข้ามาต่อสายโซ่ต้องใช้เวลาอันยาวนานขึ้น เพื่อให้สายโซ่ที่ไม่มีขั้วมากพอที่จะประกอบตัวเองกลายเป็นไมเซลล์ ดังนั้นในระบบจึงเกิดการแข่งขันในการเกิดอนุภาคสองแบบ คือ แบบอนุพันธ์และแบบการประกอบตัวเองของ P(MAA-b-S)-I โดยในกรณีของแบบอนุพันธ์ สไตรีนมอนอเมอร์จะถูกเริ่มต้นด้วยเรดิคัลจาก KPS แล้วต่อสายโซ่เรื่อย ๆ จนถึง J_{crit} (สมการที่ 4.4) เกิดเป็นอนุภาคได้มากขึ้น ทำให้ในระบบมีอนุภาคที่เกิดจากการประกอบตัวเองของ P(MAA-b-S)-I และการเกิดแบบอนุพันธ์ของ S_n^{\cdot} โดยอนุภาคที่เกิดจากแบบอนุพันธ์ ปลายสายโซ่พอลิเมอร์จะไม่มีไอโอไดด์ ส่งผลให้การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของ

พอลิเมอร์ทั้งหมดต่ำ และได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง นอกจากนี้ทำให้มีโอกาสเกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยาได้ง่าย ส่งผลให้เกิดพอลิเมอร์เชนหุคลงที่ % conversion ต่ำๆ เมื่อเทียบกับการใช้ PMAA₁₈-I นอกจากนี้อนุภาค P(MAA₁₈-b-S) (รวมทั้ง P(MAA₃₉-b-S) และ P(MAA₅₀-b-S) ที่เตรียมได้มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงและได้ขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร แสดงว่า การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ในระบบอิมัลชัน RTCP ความสามารถในการ control ของกลไกเกิดขึ้นได้ดี แต่อย่างไรก็ตามยังมีความเป็น livingness น้อย

Initiation



Propagation



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาค P(MAA-b-S) ด้วยกลไกรีเวอร์สซิมิลิเซชัน เช่น ทรานสเฟอ แคนตาลิสในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยทำการเตรียมสารโยกย้ายสายโซ่มหภาคของ PMAA_n-I ด้วยการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP แล้วนำไปใช้เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักรวมและป้องกันการรวมตัวของอนุภาค P(MAA-b-S) โดยอาศัยการประกอบตัวเองกลายเป็นอนุภาค

ในส่วนแรกจะเป็นการสังเคราะห์ PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่แตกต่างกันด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP ที่มีไอโอดิฟอร์มเป็นตัวควบคุมสายโซ่และใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาโดยจะทำการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเป็น livingness และ control ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส โดยใช้จำนวนโมลของ MAA และ ไอโอดิฟอร์มต่างกัน พบว่าได้ PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่ 18 43 60 67 และ 77 หน่วย ซึ่งได้น้ำหนักรวมที่มีความแตกต่างกับทฤษฎีที่คำนวณ คาดว่าเนื่องมาจากอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ (95 องศาเซลเซียส) สูงเกินไปส่งผลให้ในระหว่างการสังเคราะห์เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่างไอโอดิฟอร์มของ PMAA-I ทำปฏิกิริยากับโปรตอนของ MAA เกิด I₂ และ HI ประสิทธิภาพของ ITP ลดลง แต่อย่างไรก็ตามค่าการกระจายตัวของน้ำหนักรวมของพอลิเมอร์เข้าใกล้ 1 แสดงว่า ระบบมีการ control ดี แต่มีความเป็น livingness น้อย ในขณะที่เมื่อลดอุณหภูมิในการสังเคราะห์มาที่ 70 และ 40 องศาเซลเซียส ปรากฏว่า ความยาวของสายโซ่มีความใกล้เคียงกับทฤษฎีมากขึ้น โดยเฉพาะในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และใช้ V-70 เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา PMAA-I ที่เตรียมได้มีความยาวสายโซ่ที่ 39 หน่วย ซึ่งค่อนข้างใกล้เคียงกับทฤษฎีมากขึ้น (32 หน่วย) และการกระจายตัวของน้ำหนักรวมเข้าใกล้ 1 แสดงว่าการสังเคราะห์ PMAA-I ที่อุณหภูมิต่ำ สามารถลดปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่างไอโอดิฟอร์มของ PMAA-I กับ MAA ลงได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มี control และ livingness สูง

ในขั้นตอนที่สอง ทำการเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ด้วย emulsion RTCP ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยเจอร์มานเนียมไอโอดิฟอร์มเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยทำการศึกษาอยู่สองปัจจัย คือ ผลของพีเอชของระบบกับความยาวสายโซ่ PMAA-I ในกรณีของพีเอชได้เลือก PMAA₁₈-I เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักรวม

โมเลกุล พบว่าที่พีเอชสูง (pH ~ 9) จะมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์เซชันเร็วกว่าพีเอชต่ำ (pH ~ 4) เนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลของ PMAA₁₈-I แยกตัวได้สมบูรณ์ทำให้มีจำนวนอนุภาคในระหว่างการสังเคราะห์มากกว่าและเจออนุภาคเป็นกลุ่มเดี่ยวที่มีขนาดเล็กกว่าที่พีเอชต่ำ ส่วนในกรณีการใช้ PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่แตกต่างกัน (18 39 50 และ 77 หน่วย) พบว่า อัตราการเกิดพอลิเมอร์เซชันลดลง เมื่อความยาวของสายโซ่ PMAA-I เพิ่มขึ้น เนื่องจากเวลาการเกิดเป็นอนุภาคเริ่มต้นจะเพิ่มขึ้นตามความยาวของสายโซ่ นอกจากนี้ ความเสถียรทางคอลลอยด์และประสิทธิภาพในการควบคุมการกระจายตัวของสายโซ่พอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นตามการลดลงของความยาวสายโซ่ แต่อย่างไรก็ตาม หากพิจารณาขนาดอนุภาคที่ได้ ของทั้ง P(MAA₁₈-b-S) P(MAA₃₉-b-S) และ P(MAA₅₀-b-S) อยู่ในระดับนาโนเมตร แสดงให้เห็นถึงการมีประสิทธิภาพสูงของการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่อาศัยกลไกการประกอบตัวเอง ดังนั้น สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาค P(MAA-b-S) คือ พีเอช 9 และใช้ PMAA₁₈-I เป็นสาร โยกย้ายสายโซ่มหภาค อนุภาคที่ได้เป็นทรงกลม ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและโดยน้ำหนักมีค่า 275 และ 356 นาโนเมตร ตามลำดับ และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นตาม % conversion โดยมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์ค่อนข้างแคบ (น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักต่อเฉลี่ยโดยจำนวนที่ 1.27)



บรรณานุกรม

- [1] P. B. zetterlund, Y. Kagawa, and M. Okubo, "Development of controlled/Living radical polymerization," *chemical reviews*, vol. 108, pp. 3747-3794, 2008.
- [2] อ. รัชเวทย์, พอลิเมอร์. กรุงเทพฯ: Duangkamol Publishing, 2552.
- [3] K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization:Features, developments, and perspectives," *Progres in polymer science*, vol. 32, pp. 93-146, 2007.
- [4] H. Gao and K. Matyjaszewski, "Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels," *Progress in Polymer Science*, vol. 34, pp. 317-350, 4// 2009.
- [5] J. Qiu, B. Charleux, and K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous system " *Progress in Polymer Science*, vol. 26, pp. 2083-2134, 2001.
- [6] อ. ไชยสัตย์, "คอนโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคอลลพอลิเมอร์เชนซ์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน," *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี*, vol. 14, pp. 61-73, 2555.
- [7] A. Chaiyasat, "Role of emulsifier in emulsion polymerization," *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยบูรพา*, vol. 18, pp. 240-248, 2013.
- [8] M. F. Cunningham, "Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed system," *Progress in polymer science*, vol. 33, pp. 365-389, 2008.
- [9] M. K.George, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, and G. K. Hamer, "Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization Process," vol. 26, pp. 2987-2988, 1993.
- [10] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, "Polymerization of ethyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 1721-1723, 1995.

- [11] T. Tanaka, M. Okayama, Y. Kitayama, Y. Kagawa, and M. Okubo, "Preparation of "mushroom-like" janus particles by site-selective surface-initiated atom transfer radical polymerization in aqueous dispersed systems," *Langmuir*, vol. 26, pp. 7843-7847, Jun 2010.
- [12] J. Chiefari, Y. K. B. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, *et al.*, "Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process," *Macromolecules*, vol. 31, 1998.
- [13] C. J. Ferguson, R. J. Hughes, B. T. T. Pham, B. S. Hawket, R. G. Gilbert, A. K. Serelis, *et al.*, "Effective ab Initio emulsion polymerization under RAFT control," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 9243-9245, 2002.
- [14] S. Yamago, K. Iida, and J.-i. Yoshida, "Tailored synthesis of structurally defined polymers by organotellurium-mediated living radical polymerization (TERP): synthesis of poly(meth)acrylate derivatives and their di- and triblock copolymers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 13666-13667, 2002.
- [15] Y. Kitayama, H. Moribe, H. Minami, and M. Okubo, "Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization of Styrene: Initial stage of polymerization," *Polymer*, vol. 52, pp. 2729-2734, Jun 2011.
- [16] T. Kuroda, A. Tanaka, T. Taniyama, H. Minami, A. Goto, T. Fukuda, *et al.*, "Iodine transfer dispersion polymerization (dispersion ITP) with CHI_3 and reversible chain transfer catalyzed dispersion polymerization (dispersion RTCP) with GeI_4 of styrene in supercritical carbon dioxide," *Polymer*, vol. 53, pp. 1212-1218, Mar 2012.
- [17] J. D. Biasutti, T. P. Davis, F. P. Lucien, and J. P. A. Heuts, "Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate in suspension," *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, vol. 43, pp. 2001-2012, 2005.
- [18] M. N. Alam, P. B. Zetterlund, and M. Okubo, "Network formation in nitroxide-mediated radical copolymerization of styrene and divinylbenzene in miniemulsion," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 207, pp. 1732-1741, Oct 2006.

- [19] Y. Kagawa, P. B. Zetterlund, H. Minami, and M. Okubo, "Atom transfer radical polymerization in miniemulsion: Partitioning effects of copper(I) and copper(II) on polymerization rate, livingness, and molecular weight distribution," *Macromolecules*, vol. 40, pp. 3062-3069, May 2007.
- [20] T. Nakamura, P. B. Zetterlund, and M. Okubo, "Particle size effects in TEMPO-mediated radical polymerization of styrene in aqueous miniemulsion," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 27, pp. 2014-2018, Dec 2006.
- [21] Y. Kitayama, A. Chaiyasat, H. Minami, and M. Okubo, "Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization of styrene: polymerization loci," *macromolecules*, vol. 43, pp. 7465-7461, 2010.
- [22] G. Bar-Nes, R. Hall, V. Sharma, M. Gaborieau, D. Lucas, P. Castignolles, *et al.*, "Controlled/living radical polymerization of isoprene and butadiene in emulsion," *European Polymer Journal*, vol. 45, pp. 3149-3163, Nov 2009.
- [23] M. Okubo, H. Minami, and J. Zhou, "Preparation of block copolymer by atom transfer radical seeded emulsion polymerization," *Colloid and Polymer Science*, vol. 282, pp. 747-752, 2004.
- [24] H. Kobayashi, T. Suzuki, M. Moritaka, E. Miyanaga, and M. Okubo, "Preparation of multihollow polystyrene particles by seeded emulsion polymerization using seed particles with incorporated nonionic emulsifier: effect of temperature," *Colloid and Polymer Science*, vol. 287, pp. 251-257, Mar 2009.
- [25] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, and J.-S. Wang, "Controlled Radical Polymerizations: The use of alkyl iodides in degenerative transfer," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 2093-2095, 1995.
- [26] T. Kuroda, A. Tanaka, T. Taniyama, H. Minami, A. Goto, T. Fukuda, *et al.*, "Iodine transfer dispersion polymerization (dispersion ITP) with CHI_3 and reversible chain transfer catalyzed dispersion polymerization (dispersion RTCP) with GeI_4 of styrene in supercritical carbon dioxide," *Polymer*, vol. 53, pp. 1212-1218, 2012.
- [27] Y. Kitayama, M. Yorizane, H. Minami, and M. Okubo, "Iodine transfer polymerization (ITP with CHI_3) and reversible chain transfer catalyzed polymerization (RTCP with Nitrogen

- catalyst) of methyl methacrylate in aqueous microsuspension systems: Comparison with Bulk System," *Macromolecules*, vol. 45, pp. 2286-2291, Mar 2012.
- [28] M. Yorizane, T. Nagasuga, Y. Kitayama, A. Tanaka, H. Minami, A. Goto, *et al.*, "Reversible chain transfer catalyzed polymerization (RTCP) of methyl methacrylate with nitrogen catalyst in an aqueous microsuspension system," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 8703-8705, 2010.
- [29] A. Goto, N. Hirai, K. Nagasawa, Y. Tsujii, T. Fukuda, and H. Kaji, "Phenols and carbon compounds as efficient organic catalysts for reversible chain transfer catalyzed living radical polymerization (RTCP)," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 7971-7978, Oct 2010.
- [30] Y. Kitayama, M. Yorizane, H. Minami, and M. Okubo, "Preparation of block copolymer particles by two-step, reversible chain transfer catalyzed polymerization (RTCP) with nitrogen catalyst in miniemulsion systems," *Polymer Chemistry*, vol. 3, pp. 1394-1398, 2012.
- [31] S. C. Thickett and R. G. Gilbert, "Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms," *Polymer*, vol. 48, pp. 6965-6991, 2007.
- [32] I. Uzulina, S. Kanagasabapathy, and J. Claverie, "Reversible addition fragmentation transfer (RAFT) polymerization in emulsion," *Macromolecules Symposia*, vol. 150, pp. 33-38, 2000.
- [33] M. F. Cunningham, "Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems," *Progress in Polymer Science*, vol. 33, pp. 365-398, 4// 2008.
- [34] R. W. Simms, M. D. Hoidas, and M. F. Cunningham, "Nitroxide-mediated styrene surfactant - free emulsion polymerization," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 1076-1079, 2008.
- [35] C. Dire, S. p. Magnet, L. Couvreur, and B. Charleux, "Nitroxide-mediated controlled/living free-radical surfactant-free emulsion polymerization of methyl methacrylate using a poly(methacrylic acid)-based macroalkoxyamine initiator," *Macromolecules*, vol. 42, pp. 95-103, 2009.
- [36] J. nicolas, B. Charleux, O. Guerret, and S. Magnet, "Nitroxide-mediated controlled/living free-radical surfactant-free emulsion polymerization using difunctional water-soluble alkoxyamine initiator," *Macromolecules*, vol. 38, pp. 9963-9973, 2005.

- [37] C. J. Ferguson, R. J. Hughes, D. Nguyen, B. T. T. Pham, R. G. Gilbert, A. K. Serelis, *et al.*, "Ab initio emulsion polymerization by RAFT-controlled self-assembly," *Macromolecules*, vol. 38, pp. 2191-2204, 2005.
- [38] J. Hartmann, C. Urbani, M. R. Whittaker, and M. J. Monteiro, "Effect of degassing on surfactant-free emulsion polymerization of styrene mediated with RAFT," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 904-907, 2006.
- [39] Y. Kitayama, A. Chaiyasat, H. Minami, and M. Okubo, "Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization of styrene: polymerization loci," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 7465-7471, Sep 2010.
- [40] Y. Kitayama, H. Moribe, K. Kishida, and M. Okubo, "Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization (emulsion TERP) of methyl methacrylate with dimethyl ditelluride as the catalyst," *Polymer Chemistry*, vol. 3, pp. 1555-1559, 2012.
- [41] Y. Kitayama, K. Kishida, H. Minami, and M. Okubo, "Preparation of poly(n-butyl acrylate)-b-polystyrene particles by emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization (emulsion TERP)," *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, vol. 50, pp. 1991-1996, May 2012.
- [42] H. Moribe, Y. Kitayama, T. Suzuki, and M. Okubo, "Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization of styrene: effect of stirring rate," *Macromolecules*, vol. 44, pp. 263-268, Jan 2011.
- [43] M. Okubo, Y. Sugihara, Y. Kitayama, Y. Kagawa, and H. Minami, "Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization of butyl acrylate," *Macromolecules*, vol. 42, pp. 1979-1984, Mar 2009.
- [44] E. A. Grulke, "Thermal initiators : decomposition rate and half-life," in *Polymer handbook*, J. Wiley, Ed., ed New York, 1999, pp. 2-69.





ภาคผนวก ก

ผลงานตีพิมพ์เผยแพร่

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล นายรัชชัย บุญชูวงศ์
วัน เดือน ปี 11 มิถุนายน 2531
ที่อยู่ 29/184-187 หมู่ 1 ตำบล คลองหก อำเภอ คลองหลวง จังหวัด ปทุมธานี
12110
การศึกษา สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี
สาขาเคมี

