

การเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-สไตรีน) ด้วยรีเวอร์สซิเบิล
เซนทรานสเฟอร์แคตตาลิสต์ อิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้พอลิเมทาคริลิก
แอซิด-ไอโอดด์ เป็นสารลดแรงตึงผิวและสารควบคุม

PREPARATION OF POLY(METHACRYLIC ACID-*BLOCK*-
STYRENE) PARTICLE BY USING REVERSIBLE CHAIN
TRANSFER CATALYZED EMULSION POLYMERIZATION
HAVING POLYMETHACRYLIC ACID-IODIDE AS AN
EMULSIFYING AND CONTROLLING AGENT

ศิริวรรณ ท้าวจตุรัส

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทาคริลิก แอซิด-บล็อค-สไตรีน) ด้วยรีเวอร์สซิเบิล
เซนทรานสเฟอ์แคตตาลิส อิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้พอลิเมทาคริลิก
แอซิด-ไอโอไดด์ เป็นสารลดแรงตึงผิวและสารควบคุม

ศิริวรรณ ท้าวจตุรัส

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-สไตรีน) ด้วยรีเวอร์สซิเบิล
เซนทรานสเฟอร์แคตตาลิส อิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้พอลิเมทาคริลิก
แอซิด-ไอโอดด์ เป็นสารลดแรงตึงผิวและสารควบคุม

Preparation of Poly(methacrylic acid-block-styrene) Particle by Using
Reversible Chain Transfer Catalyzed Emulsion Polymerization Having
Polymethacrylic acid-iodide as an Emulsifying and Controlling Agent

ชื่อ - นามสกุล

นางสาวศิริวรรณ ท้าวจตุรัส

สาขาวิชา

เคมีนวัตกรรม

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปริยาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.

ปีการศึกษา

2558

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิงห์โต สกุลเขมฤทัย, Ph.D.)

..... กรรมการ
(อาจารย์บุรพล สิงห์นา, Ph.D.)

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

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

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์
ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

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

วันที่ 12 เดือน กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2559

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-สไตรีน) ด้วยรีเวอร์สซิเบิล เชนทรานสเฟอร์แคตตาลิสต์ อิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้พอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอโดล เป็นสารลดแรงตึงผิวและสารควบคุม
ชื่อ – นามสกุล	นางสาวศิริวรรณ ท้าวจตุรัส
สาขาวิชา	เคมีนิวเคลียร์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.
ปีการศึกษา	2558

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อทำการศึกษากการเตรียมอนุภาคพอลิเมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-พอลิสไตรีน (PMAA-*b*-PS) ด้วยกลไกรีเวอร์สซิเบิล เชนทรานสเฟอร์แคตตาลิสต์ ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (อิมัลชัน RTCP) โดยการใช้พอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอโดล (PMAA-I) ที่เตรียมได้ด้วยการสังเคราะห์แบบสารละลาย เป็นสาร โยคย้ายสายโซ่มหภาคและสารลดแรงตึงผิว

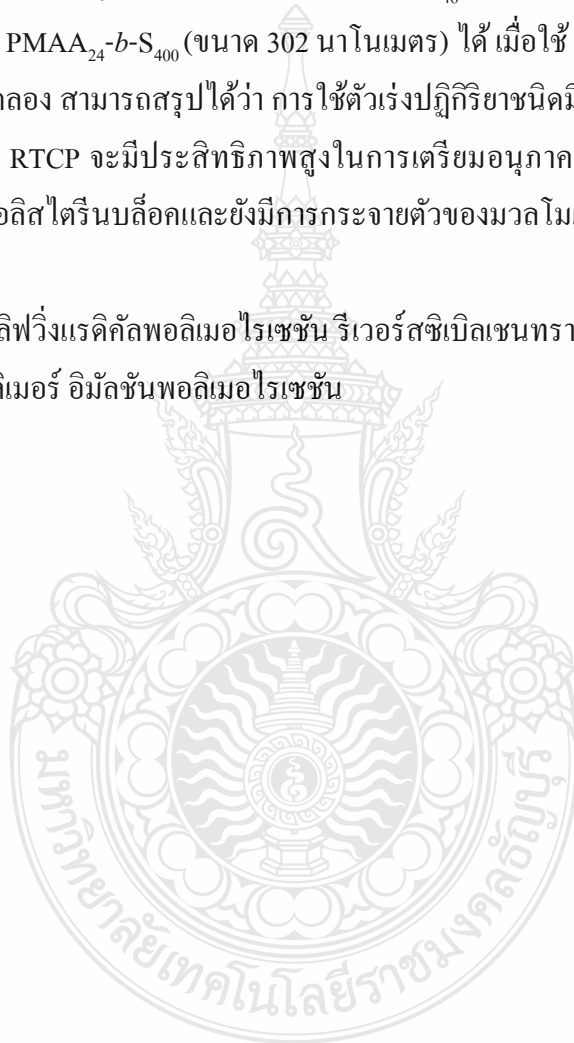
ขั้นตอนแรก ทำการสังเคราะห์ PMAA-I ด้วยกลไกรีเวอร์สซิเบิล เชนทรานสเฟอร์แคตตาลิสต์ ในกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้กรดเมทาคริลิก เป็นมอนอเมอร์ ไอโอโดฟอร์ม เป็นสารควบคุม เจอร์มาเนียมไอโอโดล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และ 4,4'-อะโซบิส (4-เมทอกซี-2,4-ไดเมทิลควาโนนไนโตรล) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ทำการปรับอัตราส่วนโมลของไอโอโดฟอร์มต่อกรดเมทาคริลิก เพื่อให้ได้ความยาวสายโซ่ของ PMAA-I ที่ 24 46 และ 53 หน่วย จากนั้น นำไปใช้เป็นสาร โยคย้ายสายโซ่มหภาคและสารลดแรงตึงผิวในอิมัลชัน RTCP ขั้นตอนที่สอง เป็นการเตรียมอนุภาค PMAA-*b*-PS ด้วยอิมัลชัน RTCP โดยใช้ 4,4'-อะโซบิส (4-ไซยาโนเพนทาโนอิก แอซิด) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยทำการศึกษานิคของตัวเร่งปฏิกิริยา (เจอร์มาเนียมไอโอโดล ไฮโดรควิโนน และวิตามินซี) ความยาวสายโซ่ของ PMAA-I และความยาวสายโซ่เป้าหมายของบล็อกพอลิสไตรีนในการเตรียมอนุภาค PMAA-*b*-PS ที่มีความเสถียรสูง พอลิเมอร์ยังมีชีวิตและมีการกระจายตัวของมวลโมเลกุลที่แคบ

ซึ่งจากผลการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีขั้ว คือ วิตามินซีและไฮโดรควิโนน มีประสิทธิภาพที่สูงกว่าเจอร์มาเนียมไอโอโดลในการเตรียมอนุภาค PMAA-*b*-PS ที่ปราศจากการเกาะ

ตัวกันของอนุภาค นอกจากนี้ อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของวิตามินซีจะสูงกว่าไฮโดรควิโนน การเกิดอนุภาคในช่วงเริ่มต้นของการสังเคราะห์ขึ้นกับความยาวของ PMAA-I โดยในกรณีของบล็อกที่มีหัวของ PMAA-I ที่มีความยาวมาก (46 และ 53 หน่วย) จะต้องใช้เวลาเพิ่มขึ้นในการเกิดอนุภาคเริ่มต้น เนื่องจากจะต้องใช้จำนวนหน่วยของพอลิสไตรีนที่มากขึ้นที่จะทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีความไม่มีหัวเพียงพอในการเกิดการประกอบตัวเองเป็นอนุภาค ดังนั้น จึงไม่สามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีพอลิสไตรีนบล็อกสายโซ่สั้นๆ ที่ 400 หน่วย โดยใช้ PMAA₄₆-I และ PMAA₅₃-I ได้ ในทางตรงข้ามสามารถเตรียมอนุภาค PMAA₂₄-b-S₄₀₀ (ขนาด 302 นาโนเมตร) ได้ เมื่อใช้ PMAA₂₄-I

จากผลการทดลอง สามารถสรุปได้ว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีหัวสูงคือ วิตามินซี และใช้ PMAA₂₄-I ในอิมัลชัน RTCP จะมีประสิทธิภาพสูงในการเตรียมอนุภาค PMAA-b-PS ในช่วงความยาวที่กว้างที่สุดของพอลิสไตรีนบล็อกและยังมีการกระจายตัวของมวลโมเลกุลที่แคบ

คำสำคัญ: คอนโทล/ลิฟวิ่งเรดิคัลพอลิเมอร์ไรเซชัน รีเวอร์สซิเบิลเซนทรานสเฟอร์แคตตาลิสต์พอลิเมอร์ไรเซชัน บล็อกโคพอลิเมอร์ อิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน



Thesis Title	Preparation of Poly(methacrylic acid- <i>block</i> -styrene) Particle by Using Reversible Chain Transfer Catalyzed Emulsion Polymerization with Polymethacrylic acid-iodide as an Emulsifying and Controlling Agent
Name – Surname	Miss Siriwan Thaochatturat
Program	Innovative Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Amorn Chaiyasat, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Assistant Professor Preeyaporn Chaiyasat, Ph.D.
Academic Year	2015

ABSTRACT

The objective of this study was to present the effect of preparation of polymethacrylic acid-*block*-polystyrene (PMAA-*b*-PS) particles by reversible chain transfer catalyzed emulsion polymerization (emulsion RTCP). Moreover, polymethacrylic acid-iodide (PMAA-I) which was prepared by solution polymerization was used as a macro chain transfer agent and emulsifier.

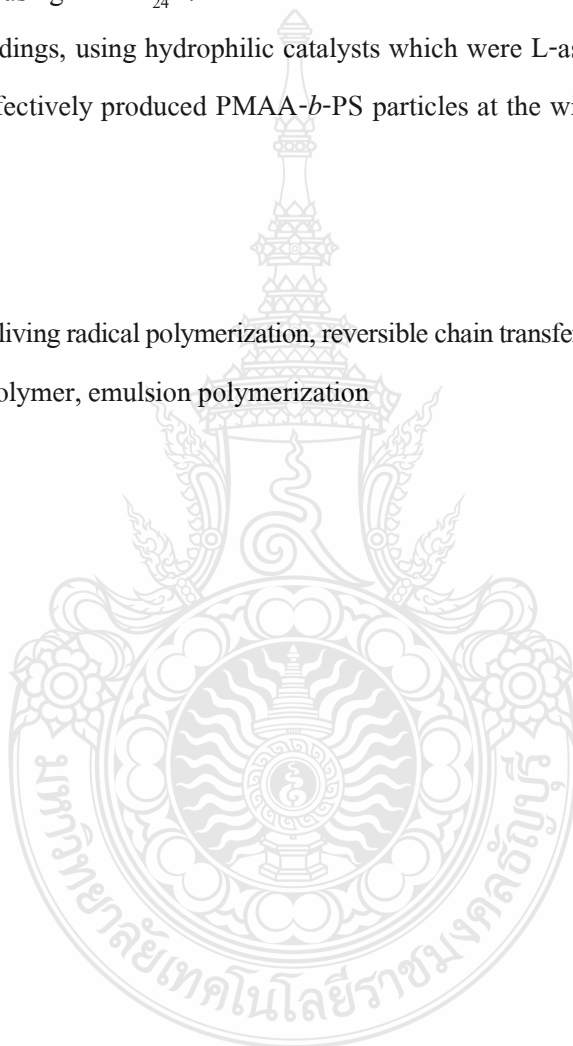
For the first step, PMAA-I was synthesized by the following reversible chain transfer catalyzed solution polymerization using methacrylic acid (MAA) as a monomer, iodoform (CHI₃) as a control agent, germanium iodide as a catalyzed and 4,4'-azobis (4-methoxy-2,4-dimethyl-valero nitrile) as an initiator. The mole ratios of CHI₃ and MAA were varied in order to obtain 24, 46 and 53 units of PMAA-I chain length. After that, they were used as a macro chain transfer agent and emulsifier in the emulsion RTCP. For the second step, PMAA-*b*-PS particles were prepared by emulsion RTCP using 4,4'-azobis (4-cyanopentanoic acid) as an initiator. Apart from this, the types of catalysts (GeI₄, hydroquinone and L-ascorbic acid), the chain length of PMAA-I and the target chain length of polystyrene were also studied in order to obtain good colloidal stability, good livingness and narrow molecular weight distribution (MWD) of PMAA-*b*-PS particles.

The result of this study revealed that hydrophilic catalysts which were L-ascorbic acid and hydroquinone represented higher efficiency than GeI₄ in producing PMAA-*b*-PS particles without coagulation. In addition, L-ascorbic acid presented higher polymerization rate than that of hydroquinone. The reason for this was, during the beginning of polymerization, the particle

formation relied highly on the PMAA-I chain length. Long hydrophilic block of PMAA-I (46 and 53 units) needed more time to nucleate the pre-particle because higher repeating units of PS block were required to produce polymer chain with enough hydrophobicity to form the particle by self-assembly short chain. The effect was that the target PS block of 400 units were not able to be prepared using PMAA₄₆-I and PMAA₅₃-I. In contrast, PMAA₂₄-*b*-PS₄₀₀ particles (302 nm) were successfully prepared using PMAA₂₄-I.

As a final findings, using hydrophilic catalysts which were L-ascorbic acid and PMAA₂₄-I in emulsion RTCP effectively produced PMAA-*b*-PS particles at the widest PS block with narrow MWD.

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



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร. อมร ไชยศักดิ์ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร. ปรียาภรณ์ ไชยศักดิ์ ศ.ดร. มาชาโยชิ โอคุโบะ อาจารย์ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร. สิงห์โต สกุลเขมฤทัย ประธานกรรมการสอบ และอาจารย์ ดร. บุรพล สิงห์นา กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำแนะนำและคำปรึกษาตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไข ข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัย ขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. อมร ไชยศักดิ์ ผศ.ดร. ปรียาภรณ์ ไชยศักดิ์ และ ศ.ดร. มาชาโยชิ โอคุโบะ ที่ให้ประสบการณ์อันเป็นความรู้ที่ยิ่งใหญ่ ให้คำแนะนำ รวมทั้งคำปรึกษาตลอดระยะเวลาในการศึกษา และขอขอบพระคุณบุคลากรและหน่วยงานดังต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์คอลลอยด์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือเรื่องสารเคมี อุปกรณ์ต่าง ๆ และอำนวยความสะดวกในการทำทดลอง ทำให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยโอบะ ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัย เอื้อต่อสถานที่ สารเคมีและอุปกรณ์ต่างๆ รวมทั้งการวิเคราะห์ตัวอย่างในการทำงานวิจัยตลอดระยะเวลา 3 เดือน

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชา บ่มเพาะจนผู้วิจัยสามารถ นำเอาหลักการมาประยุกต์ใช้ในการทำวิจัยครั้งนี้และชี้แนวทางในการทำวิจัย

คุณค่าอันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบเพื่อบูชาพระคุณบิดา มารดา ครู อาจารย์และผู้มีพระคุณทุกท่าน

ศิริวรรณ ท้าวจตุรัส

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(5)
กิตติกรรมประกาศ.....	(7)
สารบัญ.....	(8)
สารบัญตาราง.....	(11)
สารบัญภาพ.....	(15)
บทที่ 1 บทนำ.....	21
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	21
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย.....	23
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	24
1.4 กรอบแนวความคิดงานวิจัย.....	24
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	25
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
2.1 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์.....	27
2.1.1 ขั้นเริ่มปฏิกิริยา.....	27
2.1.2 ขั้นแผ่ขยาย.....	29
2.1.3 ขั้นสิ้นสุด.....	30
2.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์.....	30
2.2.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเอกพันธ์หรือแบบวัฏภาคเดียว....	30
2.2.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบวิวิธพันธ์หรือแบบหลายวัฏภาค..	31
2.3 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน.....	32
2.3.1 การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์.....	32
2.3.2 การเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์.....	33
2.4 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งเรดิคัล.....	34

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.1 Persistent radical effect.....	35
2.4.2 Degenerative transfer.....	36
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	37
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	40
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์.....	40
3.1.1 สารเคมี.....	40
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	42
3.2 การทดลอง.....	42
3.2.1 การเตรียมพอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอไดด์ (PMAA-I) ด้วยกระ บวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้กลไก RTCP.....	42
3.2.2 การเตรียมอนุภาคพอลิเมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-พอลิสไตรีน (PMAA- <i>b</i> -PS) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน.....	45
3.2.2.1 ใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม (CRP).....	45
3.2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันโดยใช้กลไกแบบ ITP และ แบบ RTCP.....	46
3.2.2.3 ศึกษาผลของจำนวนหน่วยของสไตรีนโดยใช้ GeI_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	49
3.2.2.4 เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขั้วระหว่าง ไฮโดรควิ โนนและวิตามินซี.....	49
3.3 การหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์.....	49
3.3.1 การวัดขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DLS.....	50
3.3.2 การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิค GPC.....	50
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	52

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1 การเตรียมพอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอไดด์ (PMAA-I) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้กลไก RTCP.....	52
4.2 การเตรียมอนุภาคพอลิเมทาคริลิก แอซิด-บด็อก-พอลิสไตรีน (PMAA-b-PS) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน.....	56
4.2.1 ใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม (CRP).....	56
4.2.2 ใช้กลไกการสังเคราะห์ แบบ ITP และแบบ RTCP.....	56
4.2.3 ใช้ GeI_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	61
4.2.3.1 ใช้ PMAA-I 46 หน่วย (ค่าจากการทดลอง) เป็นสารควบคุม.....	61
4.2.3.2 ใช้ PMAA-I 53 หน่วย (ค่าจากการทดลอง) เป็นสารควบคุม.....	62
4.2.3.3 ใช้ PMAA-I 24 หน่วย (ค่าจากการทดลอง) เป็นสารควบคุม.....	63
4.2.4 เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีช่วงระหว่างไฮโดรควิโนนและวิตามินซี.....	73
4.2.5.1 ใช้ PMAA-I 24 หน่วย (ค่าจากการทดลอง) เป็นสารควบคุม.....	83
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	90
บรรณานุกรม.....	92
ภาคผนวก.....	98
ภาคผนวก ก การเผยแพร่ผลงาน.....	99
ประวัติผู้เขียน.....	119

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 3.1	ส่วนผสมการเตรียมพอลิเมทาคริลิก แอซิด ไอโอไดด์ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายโดยใช้กลไกแบบ RTCP ที่มีไอโอโดฟอร์มเป็นสารโยกย้ายสายโซ่และใช้ V-70 เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา.....	44
ตารางที่ 3.2	ส่วนผสมในการเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีน-โค-กรดเมทาคริลิก (PS-co-MAA) โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม.....	46
ตารางที่ 3.3	ส่วนผสมการเตรียมอนุภาคพอลิเมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-พอลิสไตรีน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบ ITP และแบบ RTCP.....	48
ตารางที่ 4.1	% conversion ของ PMAA-I ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย RTCP.....	54
ตารางที่ 4.2	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA-I ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย RTCP.....	55
ตารางที่ 4.3	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักและการกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาคพอลิสไตรีน ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม.....	56
ตารางที่ 4.4	% Conversion และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาคพอลิสไตรีน ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบ ITP และแบบ RTCP.....	57
ตารางที่ 4.5	% conversion ของอนุภาค PMAA- <i>b</i> -PS ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..	64
ตารางที่ 4.6	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA ₂₄ - <i>b</i> -PS ₆₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	65

สารบัญตาราง (ต่อ)

		หน้า
ตารางที่ 4.7	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₈₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	65
ตารางที่ 4.8	การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₆₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	67
ตารางที่ 4.9	การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₈₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	68
ตารางที่ 4.10	% conversion ของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา....	70
ตารางที่ 4.11	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค อนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	71
ตารางที่ 4.12	การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	72
ตารางที่ 4.13	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ไฮโดรควิโนนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	73
ตารางที่ 4.14	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	75

สารบัญตาราง (ต่อ)

		หน้า
ตารางที่ 4.15	การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ไฮโดรควิโนนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	77
ตารางที่ 4.16	การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	78
ตารางที่ 4.17	% conversion ของอนุภาค PMAA-b-PS ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	80
ตารางที่ 4.18	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA-b-PS ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	81
ตารางที่ 4.19	การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA-b-PS ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	82
ตารางที่ 4.20	% conversion ของอนุภาค PMAA-b-PS ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	84
ตารางที่ 4.21	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	85
ตารางที่ 4.22	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₈₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	85

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ 4.23 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ อนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	87
ตารางที่ 4.24 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ อนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₈₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	88



สารบัญภาพ

		หน้า
ภาพที่ 2.1	แสดงตัวอย่างมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบขั้น.....	26
ภาพที่ 2.2	แสดงตัวอย่างมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบลูกโซ่.....	26
ภาพที่ 2.3	การเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์.....	33
ภาพที่ 2.4	การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์.....	33
ภาพที่ 2.5	กลไกการเกิดอนุภาคของกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน TERP	39
ภาพที่ 3.1	การสังเคราะห์ PMAA-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย โดยใช้กลไก RTCP.....	43
ภาพที่ 3.2	การเตรียมอนุภาคพอลิเมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-พอลิสไตรีน (PMAA- <i>b</i> -PS) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน.....	47
ภาพที่ 4.1	กลไกการสังเคราะห์ PMAA-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้กลไก ITP.....	53
ภาพที่ 4.2	กลไกการสังเคราะห์ PMAA-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้กลไก RTCP.....	54
ภาพที่ 4.3	GPC โครมาโทแกรมของ PMAA-I ที่ความยาวสายโซ่ 24 (a) 46 (b) และ 53 (c) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย RTCP	55
ภาพที่ 4.4	กลไกการสังเคราะห์ PMAA- <i>b</i> -PS ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ อิมัลชัน ITP.....	57
ภาพที่ 4.5	กลไกการสังเคราะห์ PMAA- <i>b</i> -PS ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ อิมัลชัน RTCP.....	58
ภาพที่ 4.6	กลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน.....	59
ภาพที่ 4.7	TEM micrograph อนุภาค PMAA ₄₆ - <i>b</i> -PS ₈₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการ สังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม แบบ ITP และแบบ RTCP.....	60

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 4.8 อิมัลชันของอนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ (a) PMAA ₄₆ -b-PS ₆₀₀ (b) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	61
ภาพที่ 4.9 อิมัลชันของอนุภาค PMAA ₅₃ -b-PS ₄₀₀ (a) PMAA ₅₃ -b-PS ₆₀₀ (b) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	62
ภาพที่ 4.10 อิมัลชันของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₂₀₀ (a) PMAA ₂₄ -b-PS ₄₀₀ (b) PMAA ₂₄ -b-PS ₆₀₀ (c) PMAA ₂₄ -b-PS ₈₀₀ (d) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	63
ภาพที่ 4.11 % conversion ของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₆₀₀ (a) และ อนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₈₀₀ (b) ที่เวลาต่างๆ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	64
ภาพที่ 4.12 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₆₀₀ (a) และ อนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₈₀₀ (b) ที่เตรียมได้ที่ % Conversion ต่างๆ.....	66
ภาพที่ 4.13 M_n (วงกลมสีขาว) และ M_w/M_n (วงกลมสีดำ) ของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₆₀₀ (a) และ อนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₈₀₀ (b) ที่เตรียมได้ที่ % Conversion ต่างๆ.....	66
ภาพที่ 4.14 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₆₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน RTCP ที่ 34 (a, a') 72 (b, b') 76 % (c, c') และ 78 (d, d') % conversion.....	67
ภาพที่ 4.15 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₈₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน RTCP ที่ 11 (a, a') 90 (b, b') และ 91 (c, c') % conversion.....	68

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 4.16 TEM micrograph ของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₆₀₀ (a) และอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₈₀₀ (b) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	69
ภาพที่ 4.17 อิมัลชันของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	70
ภาพที่ 4.18 % conversion ของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา....	70
ภาพที่ 4.19 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (a) และ M_n (วงกลมสีขาว) และ M_w/M_n (วงกลมสีดำ) (b) ของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ที่ % Conversion ต่างๆ.....	71
ภาพที่ 4.20 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 35 (a, a') 71 (b, b') และ 75 (c, c') % conversion.....	72
ภาพที่ 4.21 อิมัลชันของอนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันคือไฮโดรควิโนน (a) และ วิตามินซี (b).....	74
ภาพที่ 4.22 % conversion ของอนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน.....	74
ภาพที่ 4.23 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันคือ ไฮโดรควิโนน (a) และวิตามินซี (b)	76

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
<p>ภาพที่ 4.24 M_n (วงกลมสีขาว) และ M_w/M_n (วงกลมสีดำ) ของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันคือ ไฮโดรควิโนน (a) และวิตามินซี (b) ที่เตรียมได้ที่ % Conversion ต่างๆ.....</p>	76
<p>ภาพที่ 4.25 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ไฮโดรควิโนนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 12 (a, a') 20 (b, b') 30 (c, c') และ 57 (d, d') % conversion.....</p>	77
<p>ภาพที่ 4.26 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 24 (a, a') 44 (b, b') 54 (c, c') และ 60 (d, d') % conversion.....</p>	78
<p>ภาพที่ 4.27 % conversion ของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ (วงกลม) PMAA₄₆-b-PS₆₀₀ (สามเหลี่ยม) และ PMAA₄₆-b-PS₈₀₀ (สี่เหลี่ยม) ที่เวลาต่างๆ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....</p>	79
<p>ภาพที่ 4.28 อิมัลชันของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₆₀₀ (a) และ PMAA₄₆-b-PS₈₀₀ (b) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP.....</p>	80
<p>ภาพที่ 4.29 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (a) และ M_n (วงกลมสีขาว) และ M_w/M_n (วงกลมสีดำ) (b) ของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₆₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....</p>	81

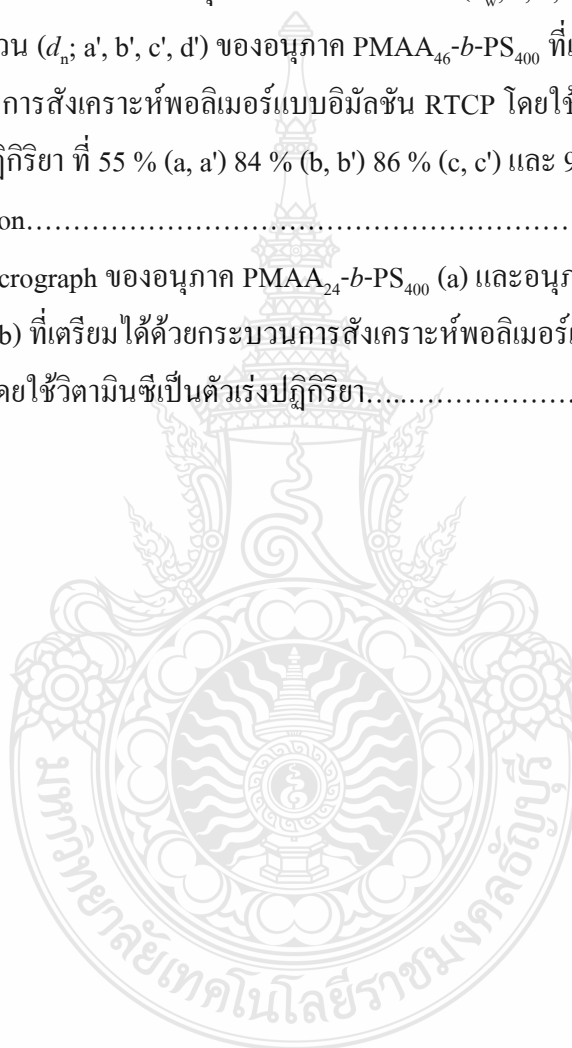
สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 4.30 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₆₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 28 (a, a') 47 (b, b') 61 (c, c') และ 73 (d, d') % conversion	82
ภาพที่ 4.31 อิมัลชันของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₂₀₀ (a) PMAA ₂₄ -b-PS ₄₀₀ (b) และ PMAA ₂₄ -b-PS ₈₀₀ (b) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	83
ภาพที่ 4.32 % conversion ของอนุภาค อนุภาค PMAA-b-PS ที่เวลาต่างๆ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	84
ภาพที่ 4.33 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ (a) และอนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ (b) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	86
ภาพที่ 4.34 M_n (วงกลมสีขาว) และ M_w/M_n (วงกลมสีดำ) ของอนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ (a) และอนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ (b) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP ที่เตรียมได้ที่ % Conversion ต่างๆ.....	86
ภาพที่ 4.35 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 26 (a, a') 43 (b, b') 84 (c, c') และ 91 (d, d') % conversion	87

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.36	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA ₄₆ -b-PS ₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 55 % (a, a') 84 % (b, b') 86 % (c, c') และ 90 % (d, d') conversion.....	88
ภาพที่ 4.37	TEM micrograph ของอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₄₀₀ (a) และอนุภาค PMAA ₂₄ -b-PS ₈₀₀ (b) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	89



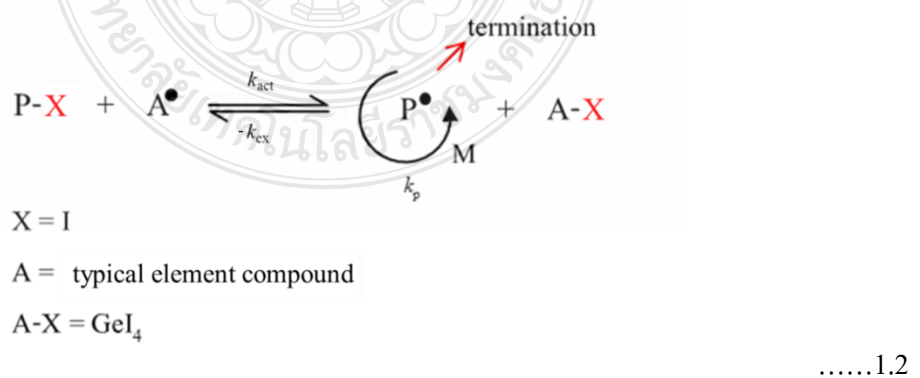
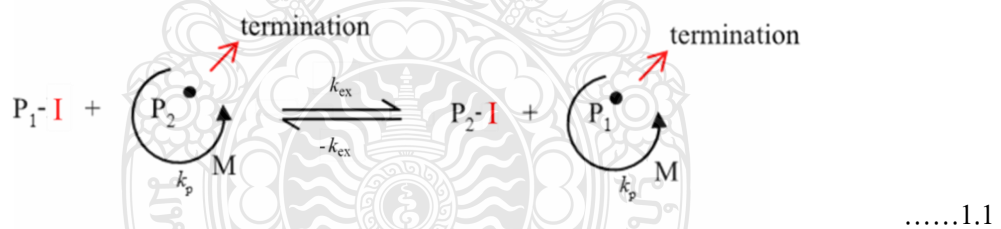
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากพอลิเมอร์มีความสำคัญและถูกนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมรถยนต์ พลาสติก สี ยา รวมทั้งอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง [1,2] ซึ่งล้วนเป็นอุตสาหกรรมที่สร้างรายได้ให้แก่ประเทศจึงได้มีการพัฒนากระบวนการผลิตและศึกษาวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์อย่างต่อเนื่อง โดยทั่วไปพอลิเมอร์เกิดจากหน่วยมอนอเมอร์หลายๆหน่วย เชื่อมต่อกันด้วยพันธะทางเคมี (ส่วนใหญ่คือ พันธะโคเวเลนต์) การสังเคราะห์พอลิเมอร์มีหลายกลไก แต่กลไกที่นิยมมีอยู่สองแบบคือ การต่อสายโซ่แบบขั้นหรือแบบควบแน่น (step polymerization) และการต่อสายโซ่แบบลูกโซ่หรือแบบรวมตัว (chain polymerization) ซึ่งแบบหลังนี้สามารถแบ่งตามชนิดของจุดว่องไวออกเป็นสามกลไกย่อย คือการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแอนไอออนิก (ionic polymerization) การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแคตไอออนิก (cationic polymerization) และการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแรดิคัล (radical polymerization) ซึ่งแบบหลังนี้เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมมากกว่าการสังเคราะห์แบบไอออนทั้งในอุตสาหกรรมและงานวิจัย เนื่องจากสามารถเตรียมเป็นพอลิเมอร์ได้ง่ายและหลากหลายชนิด [3] แต่อย่างไรก็ตาม เทคนิคนี้ยังมีข้อเสียอยู่คือ ไม่สามารถควบคุมการต่อสายโซ่ของมอนอเมอร์ได้ จึงส่งผลให้พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างและไม่สามารถเตรียมเป็นบล็อกพอลิเมอร์หรือ โครงสร้างที่ซับซ้อนได้ จากข้อเสียดังกล่าว จึงได้มีการพัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง แรดิคัล (control/living radical polymerization; CLRP) ขึ้นมา ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถเตรียมพอลิเมอร์ให้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบและสามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อนได้ [4] มีด้วยกันหลายเทคนิค เช่น อะตอมทรานสเฟอร์ แรดิคัล พอลิเมอร์ไรเซชัน (Atom transfer living radical polymerization: ATRP) [5,6] ไนโตรออกไซด์มีเดียต แรดิคัลออพริเมอไรเซชัน (Nitroxide mediated living radical polymerization: NMP) [7] รีเวอร์สซิเบิลแอดดิชัน-แฟร็กเมนเทชัน เซน ทรานสเฟอร์ (Reversible addition fragmentation chain transfer: RAFT) [8] ออแกโนเทลลูเรียม-มีเดียต พอลิเมอร์ไรเซชัน (Organotellurium-mediated living radical

polymerization: TERP) [9,10] และไอโอดีน-ทรานเฟอร์ พอลิเมอไรเซชัน (Iodine transfer living radical polymerization: ITP) เป็นต้น โดยในกรณีของเทคนิค ITP เป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับคามนิยมและน่าสนใจ เนื่องจากมีการใช้สาร โยกย้ายสายโซ่ เป็นสารประกอบไอโอดีน เช่น ไอโอดิฟอร์ม ซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและราคาถูก แต่อย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง [11] เนื่องจากอัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนของหมู่อะตอมหรือการโยกย้ายสายโซ่ของไอโอดีนเรดิคอลล่อนข้างต่ำ (ดังสมการที่ 1.1) ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เรดิคอล (P_2^\bullet หรือ P_1^\bullet) มี เวลาพอที่จะเกิดการชนกันและเกิดการสิ้นสุดปฏิกิริยาได้ง่าย [12,13,14] ดังนั้น เพื่อแก้ปัญหาข้อด้อยดังกล่าว เทคนิครีเวอร์สซิเบิล เช่น ทรานสเฟอ แคนตาลิส พอลิเมอไรเซชัน (Reversible chain transfer catalyzed polymerization; RTCP) จึงถูกพัฒนาขึ้นมา โดยการเติมสารประกอบไอโอดีน เช่น เจอร์มาเนียมไอโอดีน (Germanium iodide; GeI_4) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปในระบบ ITP ทำให้ในระบบมีจำนวนของ I^\bullet เพิ่มมากขึ้น ช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการช่วยจับเรดิคอล (สายโซ่พอลิเมอร์ที่มีเรดิคอล) ของ I^\bullet ได้มากขึ้น (ดังสมการที่ 1.2) โดย I^\bullet จะเคลื่อนที่ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์เรดิคอลกับเจอร์มาเนียมไอโอดีนเรดิคอล ($Ge^\bullet I_3$) ทำให้ I^\bullet มีอัตราเร็วในการเคลื่อนที่จับเรดิคอลได้เพิ่มขึ้น ทำให้โอกาสที่แต่ละสายโซ่จะเกิดการชนกันลดลง ส่งผลให้พอลิเมอร์ที่ได้นั้นมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ [15]



ปัจจุบันมีการนำเทคนิค CLRP ไปประยุกต์ใช้กับการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเอกพันธ์ (homogeneous polymerization) เช่น การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์ (bulk polymerization) และแบบสารละลาย (solution polymerization) โดยในกรณีแรกมีการถ่ายเทความร้อนต่ำทำให้ควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาได้ยาก ในขณะที่กรณีหลังใช้ตัวทำละลายเป็นสารอินทรีย์ถึงแม้จะถ่ายเทความร้อนได้ดีแต่ก็ไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous polymerization) เช่น การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย (precipitation polymerization) แบบตกตะกอน (dispersion polymerization) แบบมินิอิมัลชัน (mini-emulsion polymerization) แบบไมโครอิมัลชัน (microemulsion polymerization) และแบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) ซึ่งในระบบนี้ส่วนใหญ่มีน้ำเป็นตัวกลาง ทำให้ระบบมีการถ่ายเทความร้อนได้ดี เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม จึงได้รับความนิยมทั้งในงานวิจัยและอุตสาหกรรม โดยเฉพาะการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน เนื่องจากพอลิเมอร์ที่เตรียมได้นั้นมีน้ำหนักโมเลกุลสูงเมื่อเทียบกับเทคนิคอื่นๆ เช่น การสังเคราะห์แบบบัลค์ แบบแขวนลอย และแบบตกตะกอน เป็นต้น ใช้อัตราการป้อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน และใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่ไม่สูงมากในการป้องกันการรวมตัวของอนุภาคเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์แบบไมโครอิมัลชัน [17,18] ซึ่งปัจจุบันได้มีการนำเทคนิค CLRP มาประยุกต์ใช้กับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบอิมัลชันเป็นจำนวนมาก [18,19,20] แต่อย่างไรก็ตามยังพบว่ามีข้อด้อยหลายประการ คือ ใช้อุณหภูมิสูงสำหรับกลไกแบบ NMP การใช้โลหะหนัก สำหรับกลไก TERP และ ATRP และการใช้สารที่มีสีและมีกลิ่นเหม็นสำหรับกลไก RAFT จึงไม่เหมาะสมสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการสีและกลิ่นเป็นองค์ประกอบ ในขณะที่การสังเคราะห์แบบ ITP มีอัตราในการเปลี่ยนหมู่อะตอมที่ค่อนข้างต่ำ ดังนั้น กลไก RTCP จึงเป็นอีกหนึ่งเทคนิคที่น่าสนใจเนื่องจากมีอัตราเร็วในการจับเรดิคัลค่อนข้างสูง และไม่ใช้สารที่เป็นโลหะหนักเป็นองค์ประกอบในสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมสารประกอบพอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอไดด์ (polymethacrylic acid-iodide; PMAA-I) โดยใช้กลไกแบบ RTCP ในกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย

1.2.2 เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคพอลิเมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-พอลิสไตรีน (polymethacrylic-block-styrene; PMAA-b-PS) ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้กลไกแบบ RTCP ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

1.2.3 เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

1.3.1 เตรียมสารประกอบ PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่แตกต่างกัน โดยใช้กลไกแบบ RTCP ในกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย

1.3.2 หาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาค PMAA-*b*-PS ด้วยกลไกแบบ RTCP โดยการใช้สังเคราะห์แบบอิมัลชันซึ่งใช้ PMAA-I เป็นสารโยกย้ายสายโซ่ตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและเป็นสารป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์และศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการสังเคราะห์ เช่น ศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ความยาวสายโซ่ของสารควบคุม และความยาวสายโซ่เป้าหมายของบล็อกพอลิस्टาไทริน

1.3.3 ศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้โดยเทคนิคต่างๆ เช่น น้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิคเจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี (Gel permeation chromatography; GPC) ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Number- and weight-average diameters; d_n และ d_w ; DLS) และลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM)

1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในปัจจุบัน ได้ถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพหลากหลายต่อการนำไปใช้งาน ซึ่งเทคนิค CLRP เป็นเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อแก้ไขข้อดีของการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอนุโมลลิสระแบบดั้งเดิม ซึ่งมีหลักการสำคัญสองหลักการคือ มีการควบคุมการเข้าสู่สายโซ่พอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ที่ดี ลดโอกาสการชนกันของสายโซ่ซึ่งเป็นสาเหตุของการสิ้นสุดปฏิกิริยา ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่ใกล้เคียงกันและสายโซ่พอลิเมอร์ในระบบยังมีชีวิตพร้อมจะต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ตัวอื่นเสมอ กลไก ITP ซึ่งเป็นหนึ่งในเทคนิค CLRP ที่ได้รับความนิยม เนื่องจากไม่ใช่โลหะหนักเป็นองค์ประกอบในตัวควบคุม แต่ยังมีข้อเสีย คือ พอลิเมอร์ที่ได้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างกว้าง เนื่องจากกลไกนี้มีค่าคงที่ในการแลกเปลี่ยนระหว่างไอโอดีนเรดิคัลกับสายโซ่พอลิเมอร์ช้า (k_{ex} ต่ำ) ทำให้การต่อกันของมอนอเมอร์กับสายโซ่พอลิเมอร์มีโอกาสเกิดได้นานขึ้นส่งผลให้มีโอกาสเกิดการสิ้นสุดปฏิกิริยา (termination) ได้มากขึ้น เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าวนี้จึงได้ทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป เพื่อเร่งให้สารควบคุมมีค่าคงที่ในการแลกเปลี่ยนที่เร็วขึ้น มีการคอนโทรลที่ดีและสามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่ดีมากขึ้น เรียกกลไกการ

สังเคราะห์นี้ว่า RTCP ซึ่งที่ผ่านมายังไม่มีการรายงานเกี่ยวกับการนำกลไกนี้มาประยุกต์ใช้กับการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันซึ่งถือเป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากมีต้นทุนการผลิตต่ำและพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีน้ำหนักมอดโมเลกุลค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับเทคนิคการสังเคราะห์แบบอื่นๆ การนำ RTCP มาประยุกต์ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจและมีประโยชน์ต่อภาคอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นเทคนิคที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบอิมัลชัน โดยใช้กลไก RTCP แบบไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวแต่จะใช้สารประกอบไอโอไดค์ที่ได้จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายมาเป็นตัวควบคุมและป้องกันการรวมกันของอนุภาคพอลิเมอร์ ซึ่งสามารถละลายในน้ำได้เพราะมีขั้วสูง โดยจะทำการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน โดยเลือกสไตรีนเป็นมอนอเมอร์ต้นแบบ เนื่องจากเป็นมอนอเมอร์ที่นิยมใช้โดยทั่วไป เนื่องจากสไตรีนมีความไม่มีขั้วสูงเมื่อทำปฏิกิริยาต่อสายโซ่กับ PMAA-I ในวัฏภาคต่อเนื่องจากความไม่มีขั้วของสายโซ่ PMAA-*b*-PS จะเพิ่มขึ้นจนไม่สามารถละลายในน้ำได้อีกจะเกิดการประกอบตัวเอง (self-assembly nucleation) โดยหันส่วนที่ไม่มีขั้ว (PS) เข้าด้านในและหันส่วนที่มีขั้วออกด้านนอกเรียกว่า ไมเซลล์ จากนั้น มอนอเมอร์สไตรีนจากหยดมอนอเมอร์จะเคลื่อนที่เข้าไปข้างใน ไมเซลล์เกิดการพอลิเมอไรเซชันภายในไมเซลล์ จนกว่ามอนอเมอร์ในระบบหมด โดยในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาปริมาณสารควบคุม มอดโมเลกุลเป้าหมายของพอลิสไตรีนและการเปรียบเทียบตัวเองปฏิกิริยาระหว่างเจอร์มิเนียมไอโอไดค์ที่มีความไม่มีขั้วสูงกับวิตามินซีและไฮโดรควิโนนที่มีความมีขั้วสูง ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการควบคุมและการมีชีวิตของสายโซ่พอลิเมอร์ เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการเตรียมพอลิเมอร์ให้มีคุณสมบัติตามที่ต้องการและสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้พอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอไดค์ ที่สามารถนำไปใช้เป็นสารควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์

1.5.2 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคพอลิเมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-พอลิสไตรีน โดยใช้กลไก RTCP ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว

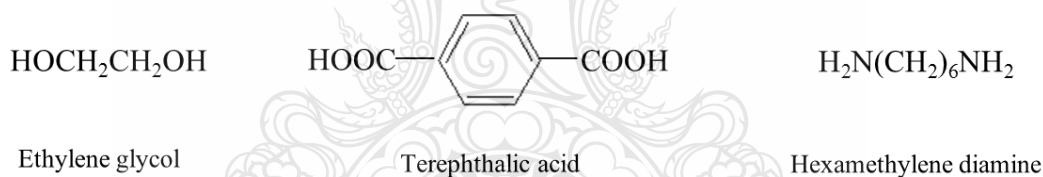
1.5.3 ได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ

บทที่ 2

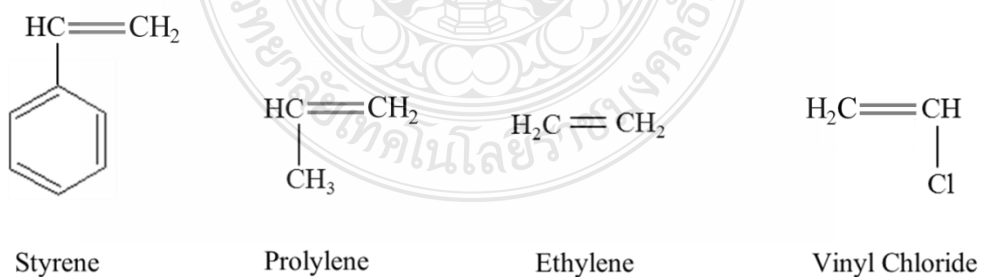
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์

กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่นิยมมี 2 แบบ ขึ้นอยู่กับโครงสร้างที่ชัดเจนของมอนอเมอร์แบบแรกคือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบขั้นหรือแบบควบแน่น (step growth หรือ condensation polymerization) เกิดกับมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป โดยอาศัยการรวมตัวกันของมอนอเมอร์เชื่อมต่อกันผ่านหมู่ฟังก์ชันไปที่ละขั้น โดยเริ่มจากมอนอเมอร์ทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นไดเมอร์และทำปฏิกิริยาต่อสายโซ่อย่างต่อเนื่องจนได้เป็นพอลิเมอร์ ในขณะที่น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จะค่อนข้างต่ำในช่วงเริ่มต้นและช่วงกลางของการสังเคราะห์และจะเพิ่มสูงขึ้นตามที่มีมอนอเมอร์มีปริมาณเหลือน้อย โดยในปฏิกิริยาจะให้สารโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น น้ำ ออกมา



ภาพที่ 2.1 ตัวอย่างมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบขั้น



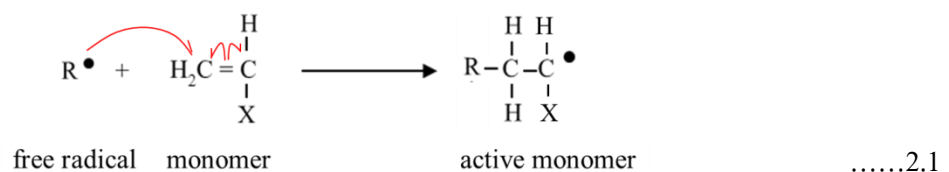
ภาพที่ 2.2 ตัวอย่างมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบลูกโซ่

แบบที่สอง คือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบลูกโซ่หรือแบบเติม (chain growth หรือ addition polymerization) เกิดกับมอนอเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นพันธะคู่คาร์บอน-คาร์บอน เช่น สไตรีน โพรพิลีน เอทิลีน และไวนิลคลอไรด์ เป็นต้น โดยอาศัยตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) เพื่อช่วยแตกพันธะคู่ของมอนอเมอร์ ทำให้มอนอเมอร์มีจุดว่องไวสามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้ ซึ่งมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา 3 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนเริ่มต้น ขั้นแผ่ขยาย และขั้นยุติ โดยในขั้นแผ่ขยายมอนอเมอร์จะทำปฏิกิริยาต่อสายโซ่พอลิเมอร์กันอย่างรวดเร็ว ทำให้ได้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์สูงในเวลารวดเร็ว ซึ่งสามารถแบ่งย่อยตามลักษณะของจุดว่องไวได้ 3 ประเภท ขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์และชนิดตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เติมลงไป ได้แก่

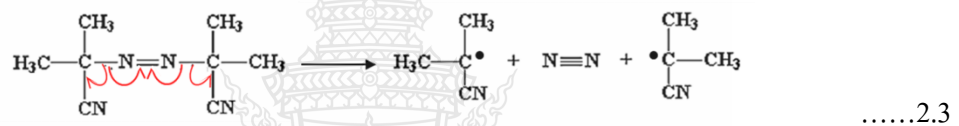
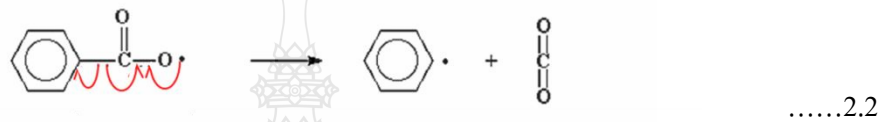
1. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแคตไอออน (cationic polymerization) โมเลกุลของมอนอเมอร์จะต้องมีหมู่แทนที่ที่สามารถให้อิเล็กตรอนเข้าไปยังตำแหน่งที่ว่องไวได้ดี
2. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแอนไอออน (anionic polymerization) โมเลกุลของมอนอเมอร์จะต้องมีหมู่แทนที่ที่สามารถดึงอิเล็กตรอนได้ โดยส่วนมากจะใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นเบสเข้ามาช่วยในการแตกพันธะคู่ของมอนอเมอร์
3. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระ (free radical polymerization) มอนอเมอร์เข้าทำปฏิกิริยากับตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวเป็นแรดิคอลลตรงตำแหน่งพันธะคู่ เกิดการต่อสายโซ่ของมอนอเมอร์ไปเรื่อยๆ ผ่านพันธะคู่จนได้โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ใช้สำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ประเภทไวนิลพอลิเมอร์ (vinyl monomer) [21]

โดยส่วนใหญ่แล้วปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระจะนิยมใช้แพร่หลายในอุตสาหกรรมมากกว่าปฏิกิริยาแบบไอออน เนื่องจากใช้กับมอนอเมอร์ได้หลากหลายชนิดมากกว่ามีขั้นตอนที่ง่ายและมีความเสถียรต่อสารปนเปื้อนอื่นๆ จึงสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ในสภาวะที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบได้ สามารถแบ่งปฏิกิริยาออกเป็น 3 ขั้นตอน คือ

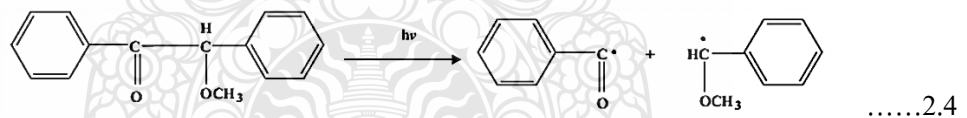
2.1.1 ขั้นริเริ่มปฏิกิริยา (Initiation) โมเลกุลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวเป็นแรดิคอลลและเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตรงตำแหน่งพันธะคู่ ทำให้เกิดมอนอเมอร์ที่มีจุดว่องไว (active monomer formation) สามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์กับมอนอเมอร์ตัวอื่นๆ ได้ ดังแสดงในสมการที่ 2.1



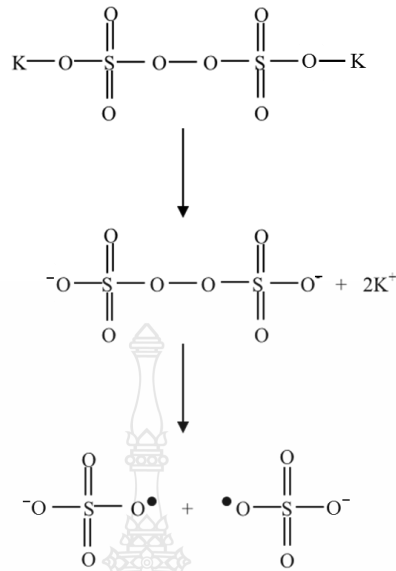
โดยทั่วไปตัวเริ่มปฏิกิริยามีหลายชนิดด้วยกัน เช่น ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยความร้อน ส่วนมากเป็นสารประกอบพวกเปอร์ออกไซด์ เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide) ซึ่งจะแตกตัวที่พันธะออกซิเจนกับออกซิเจน ดังสมการที่ 2.2 และสารประกอบเอโซ เช่น เอโซบิสไอโซบิวทิลไนไตรล์ (azo-bisisobutyronitrile) ซึ่งจะแตกตัวที่พันธะคาร์บอนกับไนโตรเจน ดังแสดงในสมการที่ 2.3



ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวโดยแสง เช่น เบนโซอิลอีเทอร์ (benzoyl ester) จะแตกตัวให้อนุมูลอิสระของคาร์บอน 2 ตัว ดังแสดงในสมการ 2.4



ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ เช่น โพแทสเซียมเปอร์ออกไซด์ไดซัลเฟต (potassium peroxide disulfate) สามารถแตกตัวได้เองที่อุณหภูมิต่ำ โดยไม่ต้องใช้ตัวรีดิวซ์ ดังแสดงในสมการที่ 2.5



.....2.5

2.1.2 **ขั้นแผ่ขยาย (Propagation)** โมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีจุดว่องไวจะทำปฏิกิริยาต่อสายโซ่พอลิเมอร์กับมอนอเมอร์ตัวอื่นๆ ด้วยพันธะโคเวเลนต์ตรงตำแหน่งพันธะคู่คาร์บอน-คาร์บอน ซึ่งรูปแบบการเข้าต่อสายโซ่ของมอนอเมอร์มี 2 แบบ คือ แบบหัวต่อหาง (head-to-tail) แสดงในสมการที่ 2.6 และแบบหัวต่อหัว (head-to-head) แสดงในสมการที่ 2.7



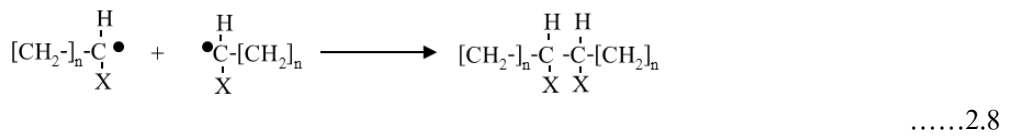
.....2.6



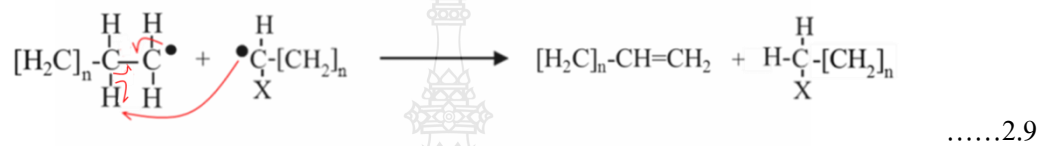
.....2.7

2.1.3 **ขั้นสิ้นสุด (Termination)** โมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีจุดว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาถูกทำลายกลายเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีเรดิคอล ทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อสายโซ่พอลิเมอร์กับมอนอเมอร์ตัวอื่นได้อีก โดยกลไกการสิ้นสุดมี 2 รูปแบบ คือ

2.1.3.1 **กลไกการรวมตัว (combination)** โมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีเรดิคอลตรงปลายสายโซ่ 2 โมเลกุลมาเชื่อมต่อกันเป็น 1 โมเลกุลทำให้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นเป็นสองเท่าจากน้ำหนักโมเลกุลเดิม โดยเกิดการรวมตัวแบบหัวต่อหัว (head-to-head) แสดงดังสมการที่ 2.8



2.1.3.2 กลไกการแตกตัว (disproportionation) โมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์เรดิคอลละจะให้โปรตอน (H) แก่โมเลกุลพอลิเมอร์เรดิคอลลีก โมเลกุลหนึ่ง ทำให้ได้โมเลกุลพอลิเมอร์ 2 โมเลกุลที่มีความยาวสายโซ่เท่าเดิม โดยโมเลกุลที่เสียโปรตอนจะเกิดเป็นพันธะคู่คาร์บอน-คาร์บอน และอีกหนึ่งโมเลกุลจะมีเฉพาะพันธะเดี่ยวในโครงสร้าง แสดงดังสมการที่ 2.9



แต่อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบเรดิคอลลังมีข้อเสียอยู่ เนื่องจากเรดิคอลลมีความว่องไวสูงในการเกิดปฏิกิริยาและสามารถเกิดการสิ้นสุดปฏิกิริยาได้ทุกเมื่อ ถึงแม้ว่าจะสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ได้ในสภาวะที่มีสารปนเปื้อนอื่นเจือปน แต่ก็ไม่สามารถสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์หรือโครงสร้างซับซ้อนและพอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบได้ [22]

2.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์

2.2.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเอกพันธ์หรือแบบวัฏภาคเดียว เป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยที่สารทั้งหมดในระบบสามารถละลายผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้ ได้แก่ การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์ (bulk polymerization) ในระบบมีแค่มอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งมีข้อดีคือได้พอลิเมอร์ที่บริสุทธิ์เนื่องจากมีสิ่งเจือปนน้อย และมีขั้นตอนในการเตรียมที่ง่าย ใช้อุปกรณ์ที่ไม่ยุ่งยาก แต่มีข้อเสียคือ เมื่อเริ่มเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นทำให้ระบบมีความหนืดสูง ส่งผลให้ความร้อนในระบบถ่ายเทได้ไม่ดี ทำให้ยากต่อการควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยา และการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย (solution polymerization) ในระบบมีมอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยาและตัวทำละลายที่เหมาะสม ซึ่งช่วยให้ความร้อนของปฏิกิริยาถูกถ่ายเทได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้จะมีการปนเปื้อนของตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมจำเป็นต้องกำจัดตัวทำละลายออกจากพอลิเมอร์ก่อนนำไปใช้งานจริง

2.2.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบวิวิธพันธ์หรือแบบหลายวัฏภาคหรือเรียกอีกอย่างคือระบบกระจายในน้ำ (polymerization in aqueous dispersed system) เป็นกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ส่วนมากใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ทำให้สารในระบบถ่ายเทความร้อนได้ดี การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันอยู่ในพื้นที่จำกัดทำให้ได้มวลโมเลกุลที่สูง ลดโอกาสที่แต่ละสายโซ่จะเกิดการชนกันและสิ้นสุดปฏิกิริยาและยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีลักษณะคล้ายน้ำนม ซึ่งเป็นกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมทั้งในระดับงานวิจัยและอุตสาหกรรม [4] สามารถแบ่งย่อยตามการนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลายกระบวนการ ได้แก่ การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบตกตะกอน (precipitation polymerization) เริ่มต้นมีมอนอเมอร์ และตัวเริ่มปฏิกิริยาละลายเป็นเนื้อเดียวกันในวัฏภาคต่อเนื่อง เมื่อเริ่มการสังเคราะห์มอนอเมอร์ทำปฏิกิริยากับตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวเป็นแรดิคอลลทำให้มอนอเมอร์มีจุดอวบน้ำสามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์กับมอนอเมอร์ตัวอื่นๆ ได้สายโซ่พอลิเมอร์ที่ยาวขึ้น จนถึงจุดที่ไม่สามารถละลายในน้ำได้ เรียกว่า ความยาวโซ่วิกฤต (critical chain length; $J_{critical}$) สายโซ่พอลิเมอร์จะรวมตัวกันโดยหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าด้านใน และหันส่วนที่มีขั้วซึ่งมาจากตัวเริ่มปฏิกิริยาออกด้านนอก ทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของอนุภาค เกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ขนาด 0.1-1000 ไมโครเมตร ตกตะกอนแยกออกมาจากวัฏภาคต่อเนื่อง ส่วนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบกระจาย (dispersion polymerization) มีกลไกการเกิดพอลิเมอร์คล้ายกับการสังเคราะห์แบบตกตะกอนเพียงแต่จะใช้สารลดแรงตึงผิวเพิ่มเข้ามาเพื่อช่วยป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค ได้พอลิเมอร์ที่มีขนาดเล็กประมาณ 0.1-10 ไมโครเมตร กรณีการสังเคราะห์พอลิเมอร์แขวนลอย (suspension polymerization) [23] ในระบบประกอบด้วยมอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่สามารถละลายในวัฏภาคของมอนอเมอร์ได้ เนื่องจากการพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดขึ้นในหยดมอนอเมอร์ (droplet nucleation) และสารลดแรงตึงผิวโดยใช้น้ำเป็นตัวกลาง เริ่มต้นทำการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยแรงเฉือนสูง ทำให้ได้หยดมอนอเมอร์ที่มีตัวเริ่มปฏิกิริยาละลายอยู่ในหยดและบางส่วนละลายอยู่ในน้ำ ในขณะที่สารลดแรงตึงผิวทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์ ทำให้ได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีขนาดประมาณ 10 -1000 ไมโครเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับขนาดของหยดมอนอเมอร์ และสามารถแยกอนุภาคพอลิเมอร์ออกจากสารละลายได้โดยการกรองหรือการหมุนเหวี่ยง ส่วนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิมัลชัน (mini-emulsion polymerization) [18] จะมีกลไกการสังเคราะห์คล้ายกับแบบแขวนลอยเพียงแต่ใช้อัตราเร็วในการปั่นที่สูงกว่าเพื่อเตรียมหยดมอนอเมอร์ ทำให้ได้หยดมอนอเมอร์ที่มีขนาดเล็กจำนวนมาก รวมทั้งใช้สารที่มีความไม่มีขั้วสูง หรือที่เรียกว่า hydrophobe ซึ่งจะละลายอยู่ในหยดมอนอเมอร์ เพื่อมาช่วยป้องกันการรวมตัวของอนุภาคร่วมกับสารลดแรงตึงผิว ทำให้ได้อนุภาคพอลิเมอร์มีขนาดประมาณ 100-1000 นาโนเมตร แต่เทคนิคนี้ยังไม่เหมาะต่อการเตรียม

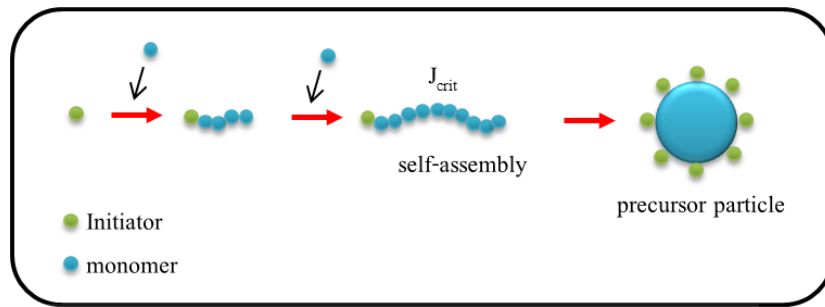
พอลิเมอร์ในอุตสาหกรรม เนื่องจากใช้แรงปั่นสูงมากในการเตรียมหยดมอนอเมอร์ ทำให้เป็นการเพิ่มต้นทุนในกระบวนการผลิต และการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน (microemulsion polymerization) มีการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดขึ้นภายในหยดเช่นกัน แต่ใช้อัตราเร็วในการปั่นไม่สูงมากในการเตรียมหยดมอนอเมอร์ แต่จะใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่สูงมาก (15-30%) เพื่อให้ได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร [4]

นอกจากนี้ยังมีการสังเคราะห์พอลิเมอร์อีกหนึ่งเทคนิคที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากทั้งในระดับห้องปฏิบัติการและระดับภาคอุตสาหกรรม คือกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน เนื่องจากใช้อัตราเร็วในการปั่นค่อนข้างต่ำ ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่ไม่สูงมากในการป้องกันการรวมตัวของอนุภาค ทำให้ลดต้นทุนในกระบวนการผลิตซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในภาคอุตสาหกรรมและยังสามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีขนาดนาโนเมตรได้

2.3 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

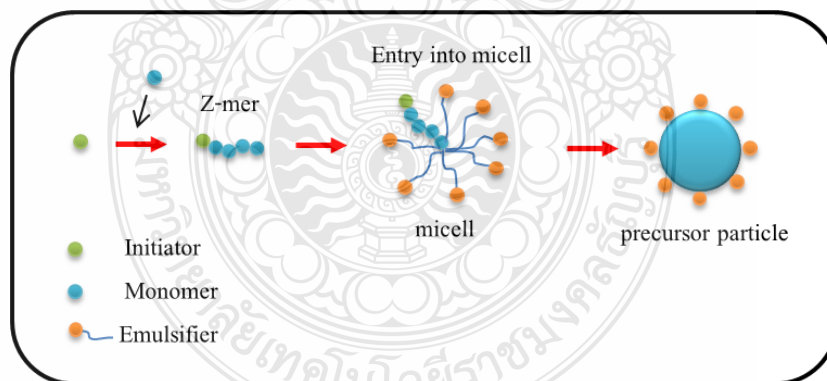
การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน ในระบบประกอบด้วยมอนอเมอร์ที่สามารถละลายในตัวกลางได้น้อย (ส่วนมากใช้น้ำเป็นตัวกลาง) ตัวเริ่มปฏิกิริยาชนิดมีขั้วสามารถละลายในน้ำได้และสารลดแรงตึงผิวซึ่งทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของอนุภาค โดยมีกลไกการเกิดอนุภาคสองแบบคือ

2.3.1 การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ (homogeneous nucleation) เกิดในกรณีที่ไม่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวหรือมีความเข้มข้นน้อยกว่าค่าความเข้มข้นวิกฤติในการเกิดไมเซลล์ (critical micelle concentration; CMC) โดยตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายอยู่ในน้ำจะเกิดการแตกตัวเป็นเรดิคัลด้วยความร้อนหรือทางเคมี ทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่ละลายในน้ำบางส่วนด้วยพันธะโคเวเลนต์ ทำให้มอนอเมอร์มีจุดอวบน้ำสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อสายโซ่พอลิเมอร์กับมอนอเมอร์ตัวอื่นจนความยาวของสายโซ่ถึง $J_{critical}$ สายโซ่พอลิเมอร์ไม่สามารถละลายในน้ำได้อีกจะรวมตัวกันโดยหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าด้านในและหันส่วนที่มีขั้วออกด้านนอกเกิดเป็นอนุภาคเริ่มต้น (prepolymer) โดยมอนอเมอร์ (หยดมอนอเมอร์) ที่เหลือจะเคลื่อนที่ผ่านน้ำเข้ามาละลายในอนุภาคด้วยอัตราเร็วเท่ากับอัตราเร็วที่มอนอเมอร์ถูกใช้ไปในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งจะคงที่ จนกว่าหยดมอนอเมอร์ในระบบหมด อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันจะลดลง เหลือเฉพาะมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในอนุภาค การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันจะสิ้นสุดลงเมื่อมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในอนุภาคหมด ได้อนุภาคพอลิเมอร์ขนาด 300-500 นาโนเมตร แต่กลไกนี้ไม่ค่อยเป็นที่นิยมเนื่องจากอนุภาคมีความเสถียรต่ำ ทำให้จับตัวกันเป็นก้อน และมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันต่ำกว่าการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ [4] แสดงดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ [4]

2.3.2 การเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ (micellar nucleation) เกิดในกรณีที่ในระบบใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นมากกว่า CMC โดยสารลดแรงตึงผิวบางส่วนจะกระจายอยู่ระหว่างรอยต่อของมอนอเมอร์และน้ำในขณะที่ส่วนที่เหลือจะเกิดการรวมตัวกันโดยหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าด้านในและหันส่วนที่มีขั้วออกด้านนอกเกิดเป็นไมเซลล์ในขณะที่ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายอยู่ในน้ำแตกตัวเป็นอนุโมลอิสระด้วยความร้อนหรือทางเคมีทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์บางส่วนที่ละลายอยู่ในน้ำด้วยพันธะโคเวเลนต์เกิดเป็นโอลิโกเมอร์ที่มีจุดอ่องไวสามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์กับมอนอเมอร์ตัวอื่นจนมีความไม่ขั้วมากขึ้น เรียกว่า Z-mer จะเคลื่อนที่เข้าไปในไมเซลล์และเกิดการพอลิเมอไรเซชันในไมเซลล์ โดยมีมอนอเมอร์จากหอยดมอนอเมอร์ทำหน้าที่สนับสนุนมอนอเมอร์ตลอดการสังเคราะห์เช่นเดียวกับการสังเคราะห์แบบเอกพันธ์ กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ [4] แสดงดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 การเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ [4]

กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์สามารถแบ่งออกเป็นสามช่วง [4] ดังนี้

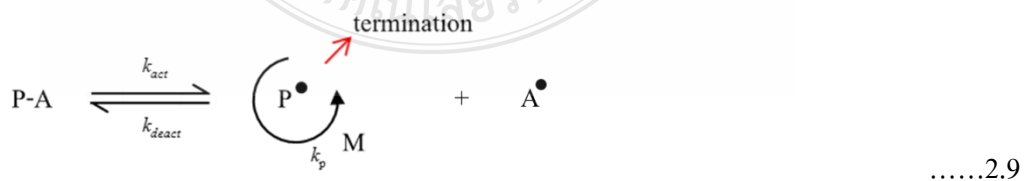
ช่วงที่ 1 เป็นช่วงการเกิดอนุภาคเริ่มต้นจนถึงจุดสิ้นสุดการเกิดอนุภาค โดยมอนอเมอร์ทำปฏิกิริยากับตัวเริ่มปฏิกิริยาเกิดเป็น โอลิโกเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระ (oligomeric radical) แล้วเคลื่อนที่เข้าไปในไมเซลล์เกิดการพอลิเมอร์ไรเซชันกลายเป็นอนุภาคเริ่มต้น โดยจำนวนอนุภาคจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ส่งผลให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเพิ่มขึ้น

ช่วงที่ 2 อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเริ่มคงที่ เนื่องจากไม่มีไมเซลล์ว่าง (free micelle) เหลืออยู่ โดยอัตราที่มอนอเมอร์เคลื่อนที่จากหดยคมอนอเมอร์ผ่านน้ำเข้าไปในอนุภาคเท่ากับอัตราที่มอนอเมอร์ถูกใช้ไปในการต่อสายโซ่พอลิเมอร์และจะสิ้นสุดลงเมื่อวัฏภาคมอนอเมอร์หมด

ช่วงที่ 3 อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันจะลดลง เนื่องจากเหลือมอนอเมอร์เฉพาะในอนุภาคเท่านั้น โดยมอนอเมอร์ในอนุภาคจะถูกใช้ในการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ทั้งหมด ได้อนุภาคพอลิเมอร์ขนาดประมาณ 50-400 นาโนเมตร

2.4 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิวิ่งเรดิคัล

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิวิ่งเรดิคัล ถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อแก้ไขข้อด้อยต่างๆ ของการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเรดิคัลแบบดั้งเดิมที่ไม่สามารถควบคุมการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ได้ ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง และไม่สามารถเตรียมเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อนได้ โดยเทคนิคนี้มีหลักการพื้นฐานโดยทั่วไป คือ ในระบบจะมีเรดิคัลที่มีความว่องไวในการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้สามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับมอนอเมอร์ได้ เรียกว่า active state มีค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยาเป็น k_{act} และสามารถกลับไปเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ที่ไม่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา เรียกว่า dormant state มีค่าคงที่เป็น k_{deact} โดยทั้งสองสถานะนี้จะเกิดเป็นวัฏจักรไปกลับ จนกว่ามอนอเมอร์ในระบบจะหมด [4,24] แสดงดังสมการที่ 2.9



เทคนิค CLRP ประกอบด้วยสองส่วนที่สำคัญ คือ คอนโทรล (control) หมายถึง มวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (number average molecular weight: M_n) ของพอลิเมอร์ค่อยๆ เพิ่มขึ้นและการ

กระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (M_w/M_n) จะลดลงเมื่อเทียบกับเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (percent conversion) และลิววิงเนส (livingness) หมายถึง สัดส่วนของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีจุดวงไวสามารถเกิดการต่อสายโซ่ได้ ต่อสารทั้งหมดในระบบ ซึ่งถ้าหากมีค่ามากแสดงว่าสายโซ่พอลิเมอร์ยังมีชีวิตและสามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์กับมอนอเมอร์ตัวอื่นได้อีก จนกว่ามอนอเมอร์ในระบบจะหมด ซึ่งจะทำให้ได้จำนวนสายโซ่พอลิเมอร์มีจุดวงไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าแบบดั้งเดิม เนื่องจากเทคนิค CLRP มีแรดิคอลที่มีความว่องไวในการแลกเปลี่ยนกับสายโซ่พอลิเมอร์ (เป็นวัฏจักร) ประมาณ 0.0001-0.01 วินาที เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมที่สายโซ่พอลิเมอร์จะมีชีวิตประมาณ 1 วินาที นั่นคือ ภายใน 1 วินาที สายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดการชนกันทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ตัวอื่นได้ ส่งผลให้ได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง ซึ่งความเร็วของวัฏจักรมีผลต่อการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์หากวัฏจักรมีอัตราเร็วของค่า k_{deact} มากกว่า k_{act} จะทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ (เข้าใกล้ 1) ซึ่งเทคนิค CLRP มี 2 กลไกที่สำคัญ ได้แก่

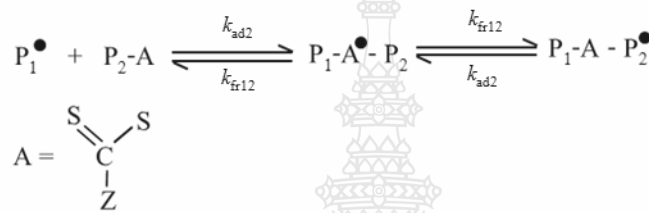
2.4.1 Persistent radical effect (PRE) เป็นกลไกที่ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาเข้ามาช่วยในการเกิดปฏิกิริยา แต่จะอาศัยสองกลไกย่อย คือ การแตกตัว (dissociation) และการรวมตัว (combination) เช่น NMP แสดงดังสมการที่ 2.10 (a) และการโยกย้ายอะตอม (atom transfer) เช่น ATRP แสดงดังสมการที่ 2.10 (b) นอกจากนี้ยังมีเทคนิค TERP ที่สามารถเกิดได้ทั้งสองกลไก



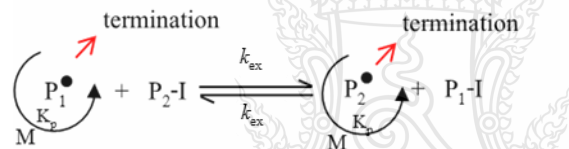
เริ่มต้น (P-A จะถูกเตรียมขึ้นมาก่อนที่จะนำไปใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในขั้นต่อไป) P-A จะแตกตัวด้วยความร้อน (2.10 (a)) หรือด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา B (2.10 (b)) เพื่อให้ P-A แตกตัวเป็น P แรดิคอลสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้ โดยมี A แรดิคอล (2.10 (a)) และ AB แรดิคอล (2.10 (b)) เป็นแรดิคอลที่เสถียรจะไม่เกิดปฏิกิริยาต่อสายโซ่พอลิเมอร์กับมอนอเมอร์อื่นๆ และไม่เกิดการสิ้นสุดกับตัวเองแต่จะเกิดการสิ้นสุดแบบรวมตัวกับ P แรดิคอล เท่านั้น ในขณะที่ P แรดิคอล

สามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับสารทุกตัวในระบบที่มีแรดิคอล ซึ่งเริ่มต้นจะมี P แรดิคอลและ A แรดิคอลเท่ากัน แต่เมื่อเวลาผ่านไป P แรดิคอลจะลดลง ส่งผลให้โอกาสที่ P แรดิคอลจะเกิดการชนกันและสิ้นสุดปฏิกิริยาลดลงซึ่งจะไปเกิดปฏิกิริยาแบบรวมตัวกับ A แรดิคอลมากกว่าทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมาใหม่ยังมีจุดอ่อนไวสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้และมีการควบคุมกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่ดี ส่งผลให้ M_w/M_n เข้าใกล้ 1 [4,24]

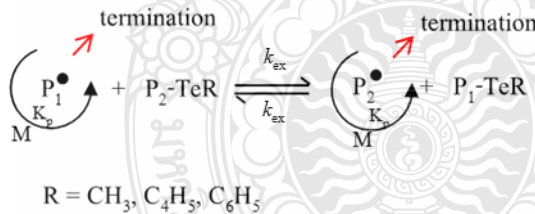
2.4.2 Degenerative transfer (DT) เป็นกลไกที่ต้องอาศัยตัวเริ่มปฏิกิริยาเข้ามาช่วยให้เกิดแรดิคอลในระบบ แสดงดังสมการที่ 2.11



.....2.11 (a)



.....2.11 (b)



.....2.11 (c)

ในกลไกนี้จะอาศัยการโยกย้ายสายโซ่ของหมู่อะตอมระหว่าง P_1 แรดิคอล หรือ P_2 แรดิคอลกับ P_1-A หรือ P_2-A ตามลำดับ เมื่อ A ไปจับกับ P_1 แรดิคอล จะทำให้ P_2 แรดิคอล สามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์กับมอนอเมอร์ตัวอื่นได้ และเมื่อ A ไปจับกับ P_2 แรดิคอล จะทำให้มอนอเมอร์เข้ามาต่อสายโซ่พอลิเมอร์กับ P_1 สารดิคอล โดยที่ A อาจเป็นสารโยกย้ายสายโซ่หรืออะตอม โดยจะเกิดเป็นวัฏจักรแบบนี้ไปเรื่อยๆ จนกว่ามอนอเมอร์ที่เข้ามาต่อสายโซ่ในระบบจะหมด [4,24] แสดงดังสมการที่ 2.11 (a) RAFT (b) ITP (c) TERP ตามลำดับ

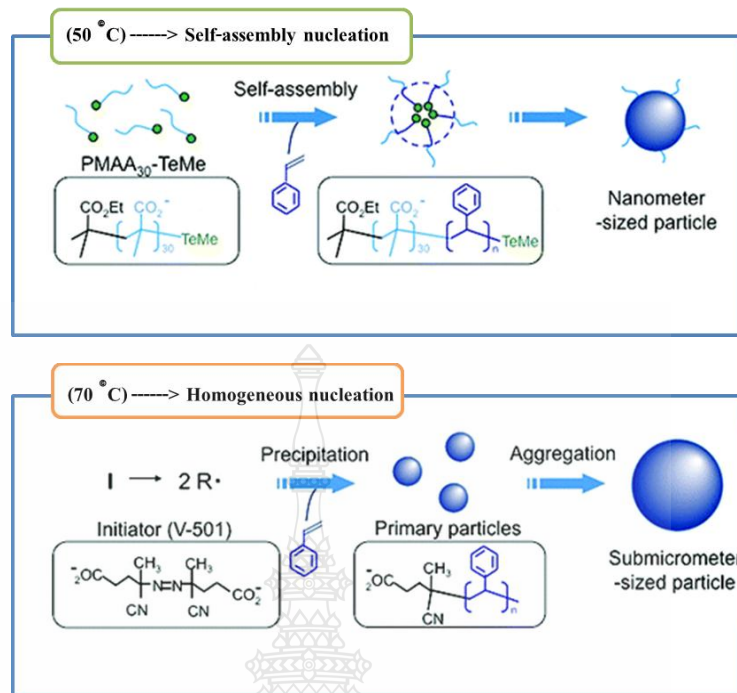
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ที่ผ่านมา มีนักวิจัยจำนวนมากที่ให้ความสนใจนำเทคนิค CLRP [25,26] มาประยุกต์ใช้กับการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบต่างๆ เช่น การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย แบบอิมัลชัน แบบมินิอิมัลชัน และแบบซิดอิมัลชัน ซึ่งมีหลายกลไกด้วยกัน เช่น ATRP NMP RAFT TERP และ ITP เป็นต้น ซึ่งรายละเอียดของแต่ละกลไกอธิบายไว้ก่อนหน้านี้แล้ว โดยกลไก ITP ถือเป็นอีกหนึ่งกลไกที่ได้รับความนิยม เนื่องจากใช้สารประกอบของไอโอโดล มาเป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แต่เทคนิคนี้ยังมีข้อด้อยคือ ไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดีเท่าไรนัก เพราะระบบมีอัตราเร็วการแลกเปลี่ยนของหมู่อะตอมค่อนข้างต่ำ ทำให้มีโอกาสในการสิ้นสุดปฏิกิริยาได้ง่าย ส่งผลให้ได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง [27]

เทคนิค RTCP จึงถูกพัฒนาขึ้นมาซึ่งเป็นผลงานของ Goto และคณะ [15] ได้ทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป เช่น GeI_4 , PI_3 และ Ascorbic acid เพื่อช่วยให้ระบบมีอัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนของหมู่อะตอมในการปิดสายโซ่เร็วขึ้น ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ไม่มีเวลามากพอที่จะเกิดการชนกันของแต่ละสายโซ่พอลิเมอร์ ส่งผลให้ได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบและยังเป็นเทคนิคที่ง่ายมีขั้นตอนไม่ยุ่งยาก ไม่ใช้สารโลหะหนักในการทำปฏิกิริยาทำให้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ต่อมาได้มีการนำเทคนิคนี้ มาประยุกต์ใช้กับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบกระจายในน้ำ [27,28] เช่น การสังเคราะห์แบบแขวนลอยและแบบมินิอิมัลชัน ซึ่งมีกลไกการเกิดอนุภาคเริ่มต้นแบบ Droplet nucleation นอกจากนี้ยังพบว่า การนำเทคนิค CLRP มาประยุกต์ใช้กับกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน [29,30] ที่มีการเกิดอนุภาคเริ่มต้นแบบไมเซลล์และแบบเอกพันธ์ยังมีอุปสรรคอยู่ เช่น ATRP ที่ใช้ลิแกนด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่มีความไม่มีขั้วสูงซึ่งตอนแรกจะละลายในหยดมอนอเมอร์ทำให้เคลื่อนที่ผ่านน้ำไปยังอนุภาคพอลิเมอร์ค่อนข้างยาก ส่งผลให้การควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลไม่ดีและ RAFT ที่ใช้สาร โยคย้ายมภาคที่มีความไม่มีขั้วสูงเช่นกัน ทำให้สาร โยคย้ายมภาคส่วนมากละลายอยู่ในหมดมอนอเมอร์เพราะเคลื่อนที่ผ่านน้ำไปยังอนุภาคพอลิเมอร์ช้า ส่งผลให้อนุภาคพอลิเมอร์มีการควบคุม (control) ไม่ดีและมีความมีชีวิต (livingness) ที่ต่ำ [31]

ต่อมา Gillbert และคณะ [32] ได้ทำการแก้ไขปัญหาดังกล่าว โดยการสังเคราะห์สาร โยคย้ายสายโซ่มหภาคให้มีความมีขั้วมากขึ้น เพื่อให้สามารถละลายในน้ำได้โดยสารดังกล่าวจะเป็นตัวเริ่มต้นในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยมอนอเมอร์จะมาต่อสายโซ่ที่ปลายสายโซ่ของสาร โยคย้ายสายโซ่มหภาค เมื่อสายโซ่พอลิเมอร์ยาวขึ้นจนมีความไม่มีขั้วเพียงพอ (ไม่ละลายในน้ำ) จะเกิดการ

รวมตัวกัน โดยหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าด้านในและหันส่วนที่มีขั้วออกข้างนอกเกิดเป็นอนุภาคเริ่มต้น จากนั้น มอนอเมอร์จากหยดมอนอเมอร์จะเคลื่อนที่เข้าไปในไมเซลล์เรื่อยๆ จนกว่ามอนอเมอร์จากหยดมอนอเมอร์จะหมด เกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีการควบคุมและมีชีวิตที่ดี เรียกการเกิดอนุภาคแบบนี้ว่า การประกอบตัวเอง (self-assemble nucleation) และที่ผ่านมา ได้มีการเตรียมอนุภาคบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิ(อะคริลิก แอซิด-บลิ๊อค-บิวทิลอะคริเลต) [poly(acrylic acid-*b*-butylacrylate)] ด้วยการบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RAFT [33,34] และมีการนำกลไก NMP มาประยุกต์ใช้กับการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันโดยใช้ PAA-*n*-*tert*-butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl) nitroxide (SG1) เป็นตัวควบคุมการเข้าสู่สายโซ่พอลิเมอร์ [16,35] ในการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิ(เมทาคริลิก แอซิด-บลิ๊อคบิวทิลอะคริเลต) [poly(acrylic acid-*b*-butylacrylate); P(AA-*b*-BA)] และบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิ(เมทาคริลิก แอซิด-บลิ๊อค-สไตรีน) [poly(acrylic acid -*b*-styrene); P(AA-*b*-S)] [36,37] ซึ่งทำให้อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ รวมทั้งการเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีน โดยใช้พอลิ(เมทาคริลิก แอซิด)-เมทิลเทลลานิล [poly(methacrylic acid)-methyltellanyl; (PMAA-TeMe)] เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล โดยศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ พบว่า ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส จะได้อนุภาคพอลิสไตรีนที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ มีการควบคุมที่ดีและมีความมีชีวิตที่ดีด้วย [38] ซึ่งถือว่าประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์อนุภาคพอลิสไตรีนด้วยการบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน TERP แสดงดังภาพที่ 2.5 แต่ยังไม่มียางานการวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบอิมัลชันโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบ RTCP ซึ่งถือว่าเป็นเทคนิคที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ไม่ยุ่งยาก ใช้อุณหภูมิไม่สูงมากในการสังเคราะห์ และไม่ใช้สารที่เป็นโลหะหนักซึ่งเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมด้วย [39-43]



ภาพที่ 2.5 กลไกการเกิดอนุภาคของกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน TERP [38]

ดังนั้น ในวิทยานิพนธ์นี้จึงได้สนใจศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบ RTCP ที่ไม่ใช่สารลดแรงตึงผิวแต่จะใช้สารควบคุมในการทำให้การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบลงและเป็นสารป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ด้วย

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. เมทาคริลิก แอซิด (Methacrylic acid; MAA)	Analytical Reagent	Merck
2. สไตรีน (Styrene; S)	Reagent Plus 99%	Aldrich
3. ไอโอดิฟอร์ม (Iodoform; CHI_3)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
4. เจอร์มาเนียมไอโอดด์ (Germanium (IV) iodide; GeI_4)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
5. วิตามินซี (Ascorbic acid)	Analytical Reagent 99 %	UNILANB
6. ไดออกเซน (Dioxane)	Analytical Reagent	Carlo erba

7.	ไดเมทิลฟอร์มามายด์ (Dimethylformamide; DMF)	Analytical Reagent 98.4%	RCI labscan
8.	ไตรเมทิลไซลิลไดอะโซมีเทน (Trimethylsilyldiazomethane; TMSD)	2 M ในเฮกเซน	ACROS
9.	4,4'-อะโซบิส(4-ไซยาโนเพนทา โนอิก แอซิด) (4,4'-Azobis(4-cyanopentanoic acid); V-501)	Analytical Reagent	Wako
10.	4,4'-อะโซบิส(4-เมทอกซี-2,4-ไดเม ทิลวาเลโรไนไตรล์) (4,4'-Azobis(4-methoxy-2,4- dimethylvalero nitrile); V-70)	Analytical Reagent	Univar
11.	โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH)	Analytical Reagent	Univar
12.	กรดอะซิติก (Acetic acid)	Analytical Reagent	RCI labscan
13.	เมทานอล (Methanol)	Analytical Reagent	RCI labscan

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

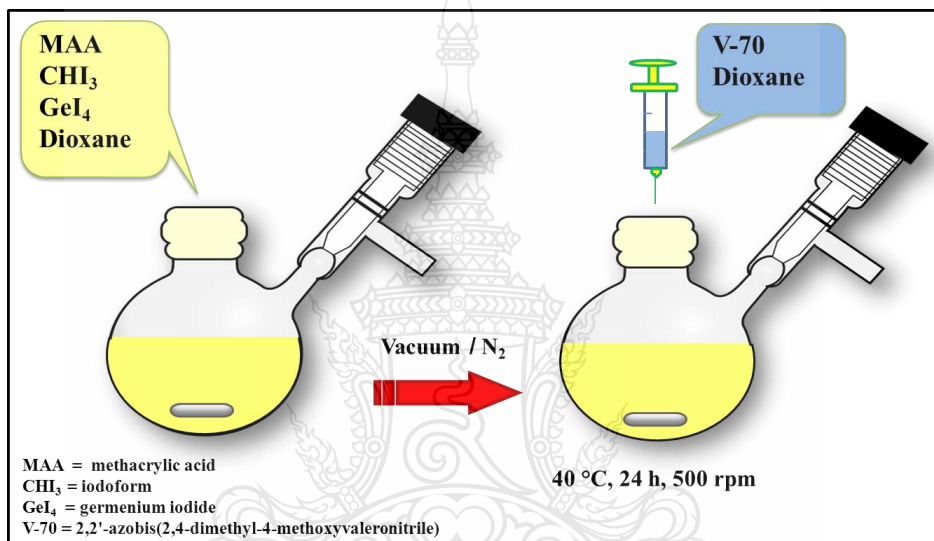
เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบใช้ความร้อน (Hot plate stirrer)	C-MAG HS7	IKA
2. เครื่องวัดขนาดอนุภาค (Dynamic light scattering ; DLS)	Delsa nano C	Beckman
3. เครื่องเจลเพอร์มิเอชัน โครมาโทกราฟี (Gel permeation chromatograph; GPC)	Water 2414	Water
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)	JEM1200	JEOL
5. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM)	JEM-2100/HR	JEOL
6. เครื่องวัดค่า pH (pH meter)	4831	Consorr

3.2 การทดลอง

3.2.1 การเตรียมพอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอไดด์ (PMAA-I) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้กลไก RTCP

ทำการเตรียม PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่แตกต่างกัน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้กลไก RTCP ที่มี GeI_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้เป็นสาร โยกย้ายสายโซ่มหภาคในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลและป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ในการเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีน โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

ละลายเมทาคริลิก แอซิด ไอโอโดฟอร์ม เจอร์มาเนียมไอโอไดด์ และไดออกเซนให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำสารละลายไปใส่ในขวดก้นกลม ปิดด้วยจุกยางซิลิโคน ทำให้ระบบเป็นสุญญากาศสลับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ (ครั้งสุดท้ายภายใต้ไนโตรเจน) ก่อนแช่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ที่อัตราเร็วในการปั่น 500 รอบต่อนาที รอประมาณ 20 นาที เพื่อให้อุณหภูมิของระบบคงที่ จากนั้นฉีดสารละลายของ V-70 (ตัวเริ่มปฏิกิริยา) ในไดออกเซนลงในขวดก้นกลม ทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ไดอะแกรมการเตรียมพอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอโดด์ แสดงดังภาพที่ 3.1 และสถานะในการเตรียม แสดงดังตารางที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 การสังเคราะห์ PMAA-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย โดยใช้กลไก RTCP

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมการเตรียมพอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอไดด์ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายโดยใช้กลไกแบบ RTCP ที่มีไอโอโดฟอร์มเป็นสารโยกย้ายสายโซ่และใช้ V-70 เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา

สารเคมี	ปริมาณ (กรัม (มิลลิโมล))
MAA	6.5 (75)
*CHI ₃	1.96 (5)
GeI ₄	0.022 (0.04)
V-70	1.15 (37)
Dioxane	35

*ทำการศึกษ ปริมาณ CHI₃ ที่ 2.5 และ 1.67 มิลลิโมล

ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอไดด์ที่เตรียมได้ เช่น เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคการชั่งน้ำหนัก ศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค GPC ซึ่งจะทำการเปลี่ยนหมู่คาร์บอกซิลของพอลิเมอร์ให้เป็นหมู่เอสเทอร์ก่อนทำการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล โดยนำสารตัวอย่างไปอบให้แห้ง จากนั้นนำมาละลายในเมทานอลใส่ลงในขวดกั่นกลม แล้วหยดกรดซัลฟิวริกซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป ปิดด้วยจุกยางซิลิโคน แล้วปั่นทิ้งไว้ 2 วัน ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการระเหยเมทานอลออกโดยการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 80 องศาเซลเซียส แล้วนำมาละลายในเตตระไฮโดรฟูแรนก่อนนำไปวิเคราะห์หิวเคราะห์ด้วย GPC ต่อไป ซึ่งสามารถคำนวณจำนวนสายโซ่ดังสมการที่ 3.1 และน้ำหนักโมเลกุลทางทฤษฎีดังสมการที่ 3.2

องศาของพอลิเมอร์ไรเซชัน (Degree of polymerization; DP_n) ของ PMAA-I

$$= \frac{\text{mole of MAA}}{\text{mole of CHI}_3} \times 100 \quad \dots\dots 3.1$$

$$M_{n,th} = DP_n \times M_n \text{ of MAA} \times \% \text{ conversion} \quad \dots\dots 3.2$$

Conversion คือ เปอร์เซนต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์

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

3.2.2 การเตรียมอนุภาคพอลิเมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-พอลิสไตรีน (PMAA-*b*-PS) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

ทำการเตรียมอนุภาค PMAA-*b*-PS ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน โดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว แต่จะใช้ PMAA-I ที่เตรียมได้ในขั้นตอนแรก มาเป็นสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค โดยทำหน้าที่ควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลและป้องกันการรวมตัวของอนุภาค

ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการสังเคราะห์ เช่น ความยาวสายโซ่ของตัวควบคุม จำนวนโมลของตัวควบคุมที่ใช้เพื่อให้ได้ความยาวสายโซ่ของพอลิสไตรีนที่แตกต่างกันและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ได้อนุภาค PMAA-*b*-PS ที่มีคุณสมบัติตามที่ต้องการ เช่น มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ มีการควบคุมที่ดีและคงความมีชีวิตสูง รวมทั้งได้ขนาดของอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร เป็นต้น จากนั้นนำไปหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ เช่น เปรอเซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคซั่งน้ำหนัก ศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค GPC ขนาดอนุภาคและการกระจายตัวด้วยเทคนิค DLS และลักษณะรูปร่างด้วยเทคนิค TEM

3.2.2.1 ใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม (CRP)

ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม โดยใช้จำนวนโมลของสไตรีน 50 มิลลิโมล จำนวนโมลของ MAA 0.001 มิลลิโมล และใช้ V-501 เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

ขั้นตอนแรก นำสไตรีนและกรดเมทาคริลิก ใส่ลงในขวดก้นกลมปิดด้วยจุกยางซิลิโคน ทำเป็นระบบสุญญากาศด้วยการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 ครั้ง (ครั้งสุดท้ายภายใต้ไนโตรเจน) แฉ่งลงในอ่างสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่อัตราเร็วในการปั่น 500 รอบต่อนาที จากนั้นฉีดสารละลาย V-501 (ในน้ำ) ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาลงไปในขวดก้นกลม สภาวะการเตรียมแสดงดังตารางที่ 3.2

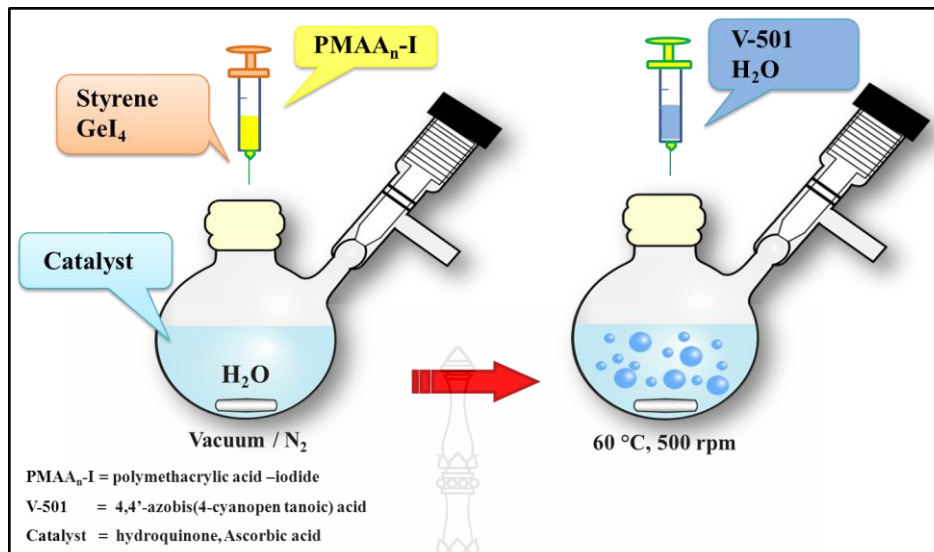
ตารางที่ 3.2 ส่วนผสมในการเตรียมอนุภาคพอลิस्टาไร์-โค-กรดเมทาคริลิก (PS-co-MAA) โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม

สารเคมีที่ใช้	ปริมาณ (กรัม (มิลลิโมล))
Styrene	5 (50)
MAA	0.09 (0.001)
V-501	0.035 (0.125)
H ₂ O	44

3.2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันโดยใช้กลไกแบบ ITP และ แบบ RTCP

ทำการเตรียมอนุภาค PMAA-*b*-PS ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันโดยใช้กลไก ITP และ RTCP โดยใช้ PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่ต่างๆ เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล และใช้ GeI₄ ไฮโดรควิโนนและวิตามินซี เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังต่อไปนี้

ขั้นตอนแรกปรับ pH นำให้เป็นเบสด้วยการเติมสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (0.1 M) ใส่ลงในขวดก้นกลม ปิดด้วยจุกยางซิลิโคน ทำระบบให้เป็นสุญญากาศสลับกับในแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 ครั้ง (ครั้งสุดท้ายระบบอยู่ในแก๊สไนโตรเจน) แล้วฉีดสารละลาย PMAA-I ลงไป ปั่นให้เป็นสารละลาย เนื้อเดียวกันแล้วฉีดโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ลงในระบบ (กรณีใช้กลไกแบบ RTCP ให้ละลาย GeI₄ ในสไตรีน ในขณะที่ไฮโดรควิโนนหรือวิตามินซี ให้ละลายในน้ำ) แล้วนำไปวางลงในอ่างสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่อัตราเร็วในการปั่น 500 รอบต่อนาที จากนั้นฉีด V-501 ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาลงไปในขวดก้นกลม ใต้อะแกรมการเตรียมอนุภาค PMAA-*b*-PS แสดงดังภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 การเตรียมอนุภาคพอลิเมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-พอลิสไตรีน (PMAA-*b*-PS) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน



ตารางที่ 3.3 ส่วนผสมการเตรียมอนุภาคพอลิเมทาคริลิก แอซิด-บด็อก-พอลิสไตรีน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบ ITP และแบบ RTCP

การทดลองที่	Styrene กรัม (มิลลิโมล)	PMAA-I กรัม (มิลลิโมล)	Catalyst			V-501 กรัม (มิลลิโมล)	H ₂ O กรัม
			กรัม (มิลลิโมล)				
			GeI ₄	Hydroqui- none	L-ascorbic acid		
1	5 (50)	0.16 (0.0625)	-	-	-	0.035 (0.125)	44
2	5 (50)	0.16 (0.0625)	0.145 (0.025)	-	-	0.035 (0.125)	44
3	5 (50)	0.24 (0.0833)	0.145 (0.025)	-	-	0.035 (0.125)	44
4	5 (50)	0.33 (0.125)	0.145 (0.025)	-	-	0.035 (0.125)	44
5	5 (50)	0.49 (0.0833)	0.145 (0.025)	-	-	0.035 (0.125)	44
6	5 (50)	0.73 (0.125)	0.145 (0.025)	-	-	0.035 (0.125)	44
7	5 (50)	0.08 (0.0625)	0.145 (0.025)	-	-	0.035 (0.125)	44
8	5 (50)	0.11 (0.0833)	0.145 (0.025)	-	-	0.035 (0.125)	44
9	5 (50)	0.17 (0.125)	0.145 (0.025)	-	-	0.035 (0.125)	44
10	5 (50)	0.35 (0.25)	0.145 (0.025)	-	-	0.035 (0.125)	44
11	5 (50)	0.17 (0.125)	0.073 (0.0125)	-	-	0.035 (0.125)	44
12	5(50)	0.33 (0.125)	-	0.0027 (0.025)	-	0.035 (0.125)	44
13	5 (50)	0.33 (0.125)	-	-	0.0044 (0.025)	0.035 (0.125)	44
14	5 (50)	0.29 (0.0833)	-	-	0.0044 (0.025)	0.035 (0.125)	44
15	5 (50)	0.25 (0.0625)	-	-	0.0044 (0.025)	0.035 (0.125)	44
16	5 (50)	0.13 (0.0625)	-	-	0.0044 (0.025)	0.035 (0.125)	44
17	5 (50)	0.27 (0.125)	-	-	0.0044 (0.025)	0.035 (0.125)	44
18	5 (50)	0.55 (0.25)	-	-	0.0044 (0.025)	0.035 (0.125)	44

*หมายเหตุ

การทดลองที่ 1 = ITP

การทดลองที่ 2-4 = ใช้ PMAA₄₆-I เป็นตัวควบคุม

การทดลองที่ 5-6 = ใช้ PMAA₅₃-I เป็นตัวควบคุม

การทดลองที่ 7-11 = ใช้ PMAA₂₄-I เป็นตัวควบคุม
การทดลองที่ 12 = ใช้ PMAA₄₆-I เป็นตัวควบคุม
การทดลองที่ 13-15 = ใช้ PMAA₄₆-I เป็นตัวควบคุม
การทดลองที่ 16-18 = ใช้ PMAA₂₄-I เป็นตัวควบคุม

3.2.2.3 ศึกษาผลของจำนวนหน่วยของสไตรีน โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และ PMAA-I เป็นสารควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลและป้องกันการรวมตัวของอนุภาค โดยทำการศึกษาผลของความยาวสายโซ่ของพอลิสไตรีนตามทฤษฎี คือ 800 600 และ 400 หน่วย โดยใช้จำนวนโมลของ PMAA-I 0.0625 0.0833 และ 0.125 มิลลิโมล ตามลำดับ ที่ความยาวสายโซ่ของ PMAA-I 46 หน่วย (การทดลองที่ 2-4) และศึกษาผลของความยาวสายโซ่ของพอลิสไตรีนตามทฤษฎี คือ 800 และ 400 หน่วย โดยใช้จำนวนโมลของ PMAA-I 0.0833 และ 0.125 มิลลิโมล ตามลำดับ ที่ความยาวสายโซ่ของ PMAA-I 53 หน่วย (การทดลองที่ 5-6) และความยาวสายโซ่ของพอลิสไตรีนตามทฤษฎีคือ 800 600 400 และ 200 หน่วย โดยใช้จำนวนโมลของ PMAA-I 0.0625 0.0833 0.125 และ 0.25 มิลลิโมล ตามลำดับ ที่ความยาวสายโซ่ของ PMAA-I ที่ 24 หน่วย (การทดลองที่ 7-10)

นอกจากนี้ ยังได้ทำการศึกษาจำนวนโมลของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยลดจำนวนโมลของ GeI₄ ลงครึ่งหนึ่ง (จาก 0.025 เป็น 0.0125 มิลลิโมล) โดยใช้ PMAA-I ที่ความยาวสายโซ่ที่ 24 หน่วย 0.125 มิลลิโมล เพื่อให้ได้ความยาวสายโซ่ของพอลิสไตรีนตามทฤษฎี 400 หน่วย (การทดลองที่ 11) แสดงดังตารางที่ 3.3

3.2.2.4 เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีช่วงระหว่าง ไฮโดรควิโนนและวิตามินซี

ทำการศึกษานิคมของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรควิโนนและวิตามินซี ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติละลายน้ำได้ โดยใช้ PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่ 46 หน่วย เป็นสารควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลและป้องกันการรวมตัวของอนุภาค โดยใช้จำนวนโมลของ PMAA-I 0.125 มิลลิโมลต่อจำนวนโมลของสไตรีน 50 มิลลิโมล เพื่อให้ได้ความยาวสายโซ่ของพอลิสไตรีนทางทฤษฎี 400 หน่วย (การทดลองที่ 12-13) ในกรณีของวิตามินซีจะใช้เตรียมที่ความยาวสายโซ่ของพอลิสไตรีนทางทฤษฎี 600 และ 800 หน่วย (การทดลองที่ 14-15)

กรณีที่ใช้ PMAA-I 24 หน่วย เป็นสารควบคุม จะใช้ศึกษาผลของความยาวสายโซ่ของพอลิไสไตรีนตามทฤษฎี คือ 800 400 และ 200 หน่วย โดยใช้จำนวนโมลของ PMAA-I 0.0625, 0.125 และ 0.25 มิลลิโมล ตามลำดับ (การทดลองที่ 16-18) แสดงดังตารางที่ 3.3

3.3 การหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์

3.3.1 การวัดขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DLS

ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Number- and weight average diameters; d_n , d_w respectively) วัดด้วยเทคนิค DLS โดยใช้มุมหักเห 165° ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยการนำอิมัลชัน 2 หยดละลายในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) 0.1 M ปริมาตร 2 ml ใส่ลงในเซลล์วัดตัวอย่าง $\frac{3}{4}$ ส่วน แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DLS ต่อไป

3.3.2 การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิค GPC

การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักและโดยจำนวนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิค GPC จะวัดค่า retention volume ของตัวอย่างเทียบกับสารมาตรฐานของพอลิไสไตรีน ที่น้ำหนักโมเลกุล 2,500 5,000 30,000 50,000 และ 600,000 กรัม/โมล ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน (ใน THF ที่ 1% wt) โดยใช้คอลัมน์แยกสาร (phenogel) สองคอลัมน์ต่ออนุกรม โดยใช้สภาวะดังนี้

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

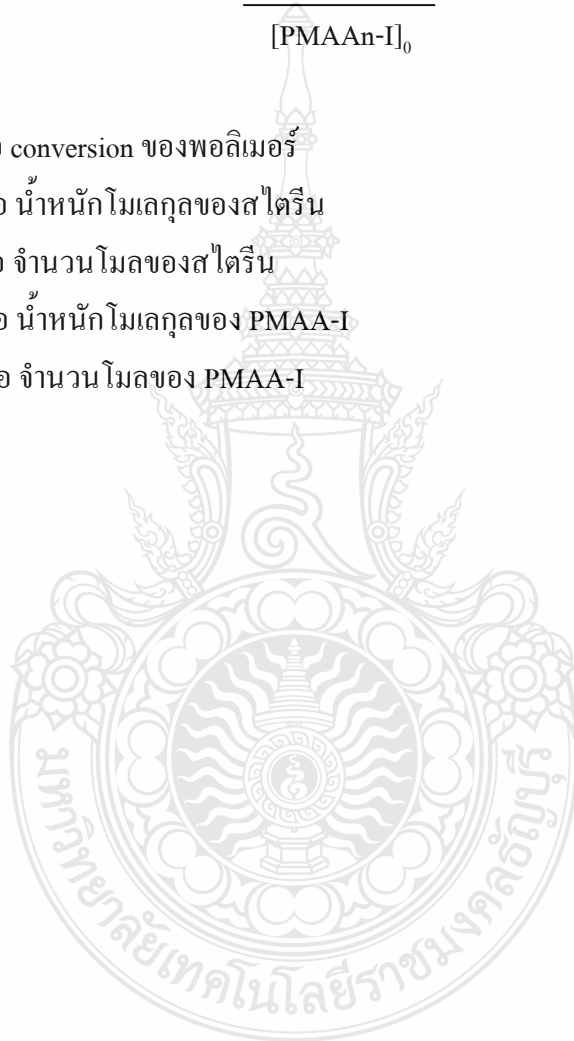
นำอนุภาคพอลิเมทาคริลิก-บิสออก-ไสไตรีน ที่เตรียมได้ไปทำการเปลี่ยนหมู่คาร์บอกซิลของพอลิเมอร์ให้เป็นหมู่เอสเตอร์ ก่อนทำการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC โดยนำตัวอย่างละลายใน DMF จากนั้นหยดสารละลาย TMSD ลงไป เก็บทิ้งไว้ข้ามคืน แล้วหยด

กรดอะซิติกลงไปเพื่อกำจัดสารละลาย TMSD จากนั้นนำไปทำให้บริสุทธิ์โดยนำไปหยดในเมทานอล และกรอง แล้วนำส่วนที่เป็นตะกอนมาอบก่อนนำไปละลายใน THF แล้วนำไปวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC ต่อไป

สูตรคำนวณน้ำหนักโมเลกุลทางทฤษฎี ดังนี้

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

- โดย α คือ conversion ของพอลิเมอร์
- MW_M คือ น้ำหนักโมเลกุลของสไตรีน
- $[M]_0$ คือ จำนวนโมลของสไตรีน
- $MW_{PMAAn-I}$ คือ น้ำหนักโมเลกุลของ PMAA-I
- $[PMAAn-I]_0$ คือ จำนวนโมลของ PMAA-I

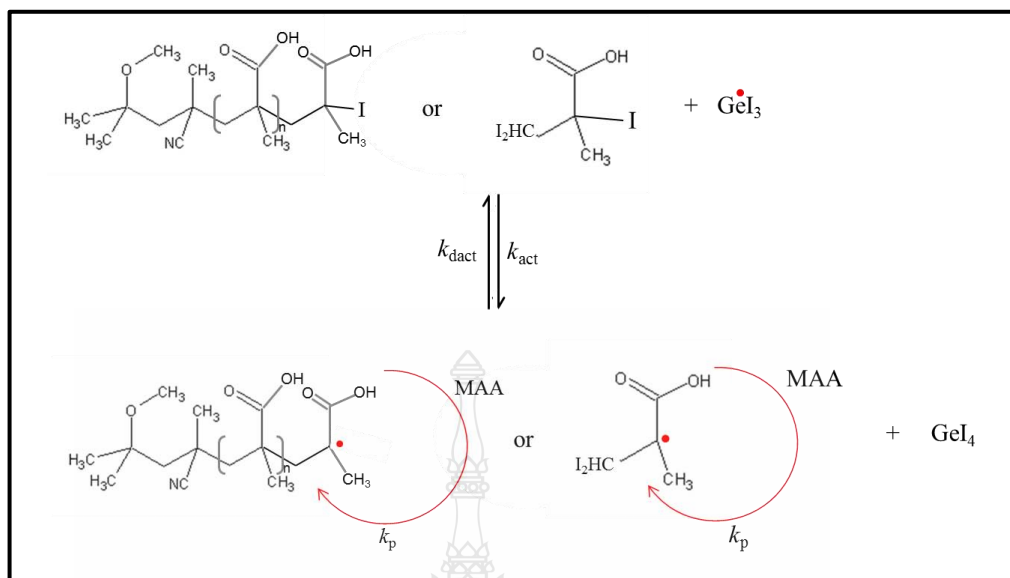


บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

4.1 การเตรียมพอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอไดด์ (PMAA-I) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้กลไก RTCP

พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้กลไกแบบ CLRP จะมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบกว่าการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบดั้งเดิม เนื่องจากในกรณีการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบดั้งเดิมสายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดการสิ้นสุดตลอดการสังเคราะห์ ในกรณีนำเทคนิค CLRP มาประยุกต์ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันจำเป็นต้องแยกเตรียมสาร โยกย้ายสายโซ่มหภาค (macro chain transfer agent) ก่อนนำมาใช้ในการสังเคราะห์ ซึ่งสารดังกล่าวนี้จะทำหน้าที่เป็นสารป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ อีกหน้าที่ โดยขั้นตอนแรกทำการสังเคราะห์พอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอไดด์ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย RTCP โดยเริ่มต้น V-70 ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาจะแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระสามารถทำปฏิกิริยากับ MAA มอนอเมอร์ โดยมีอนุมูลอิสระของไอโอดีน (I^\cdot) จากไอโอโดฟอร์มทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ โดย I^\cdot จะแตกตัวออกจาก CHI_3 ไปจับกับหมู่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยา ($PMAA^\cdot$) กลายเป็น V-70-PMAA-I ที่ไม่สามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้ ในขณะที่ $C^\cdot HI_2$ จะต่อสายโซ่ด้วยพันธะโควาเลนต์กับ MAA เกิดเป็น CHI_2-MAA^\cdot ซึ่งเป็นสายโซ่ที่พร้อมจะต่อพันธะกับมอนอเมอร์ เมื่อ I^\cdot หลุดออกจาก V-70-(MAA) $_n$ -I เกิดเป็น V-70-PMAA $_n^\cdot$ และ I^\cdot มอนอเมอร์จะเคลื่อนที่เข้ามาต่อสายโซ่กับ V-70-PMAA $_n^\cdot$ ในขณะที่ I^\cdot จะเคลื่อนที่ไปจับกับอีกสายโซ่ (CHI_2-MAA^\cdot) โดยจะทำการเคลื่อนที่ไปกลับระหว่างสองสายโซ่เป็นวัฏจักร (ดังภาพที่ 4.1) เมื่อมีการเติม GeI_4 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป GeI_4 จะแตกตัวเป็น I^\cdot และ $Ge^\cdot I_3$ ($Ge^\cdot I_3$ จะไม่ทำปฏิกิริยากับ MAA หรือมอนอเมอร์ แต่จะทำปฏิกิริยาเฉพาะกับ I^\cdot เท่านั้น) โดย I^\cdot จะไปจับกับสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีแรดิคอล (V-70-(MAA) $_n^\cdot$ หรือ CHI_2-MAA^\cdot) ให้อยู่ในรูปที่ไม่ว่องไว ในขณะที่ $Ge^\cdot I_3$ จะทำหน้าที่คอยจับและปล่อย I^\cdot ที่จะหลุดออกมาจากสายโซ่ V-70-(MAA) $_n$ -I หรือ CHI_2 -(MAA) $_n$ -I ทำให้วัฏจักรในการเคลื่อนที่ไปกลับของ I^\cdot สิ้นลง (ดังภาพที่ 4.2) โดยมีค่าคงที่สมดุลระหว่างสถานะกระตุ้น (k_{act}) และสถานะไม่ถูกกระตุ้น (k_{dact}) ต่ำหรือ $k_{act} \ll k_{dact}$ ทำให้ I^\cdot มีวัฏจักรที่เร็วกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (GeI_4) ส่งผลให้ได้สายโซ่



ภาพที่ 4.2 กลไกการสังเคราะห์ PMAA-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้กลไก RTCP

ในขั้นตอนนี้จะทำการเตรียม PMAA-I ให้มีความยาวสายโซ่ตามทฤษฎีที่ 15, 30 และ 45 หน่วย ตามลำดับ โดยใช้จำนวนโมลของ CHI_3 แตกต่างกันคือ 5, 2.5 และ 1.67 มิลลิโมล ในขณะที่ใช้ MAA คงที่คือ 75 มิลลิโมล GeI_4 0.0385 มิลลิโมล และ V-70 37.2 มิลลิโมล จากผลการทดลอง พบว่า ทั้ง 3 สภาวะ มอนอเมอร์สามารถเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ได้หมด ดังจะเห็นได้จากได้ 100 % conversion ที่เวลา 24 ชั่วโมง แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 % conversion ของ PMAA-I ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย RTCP

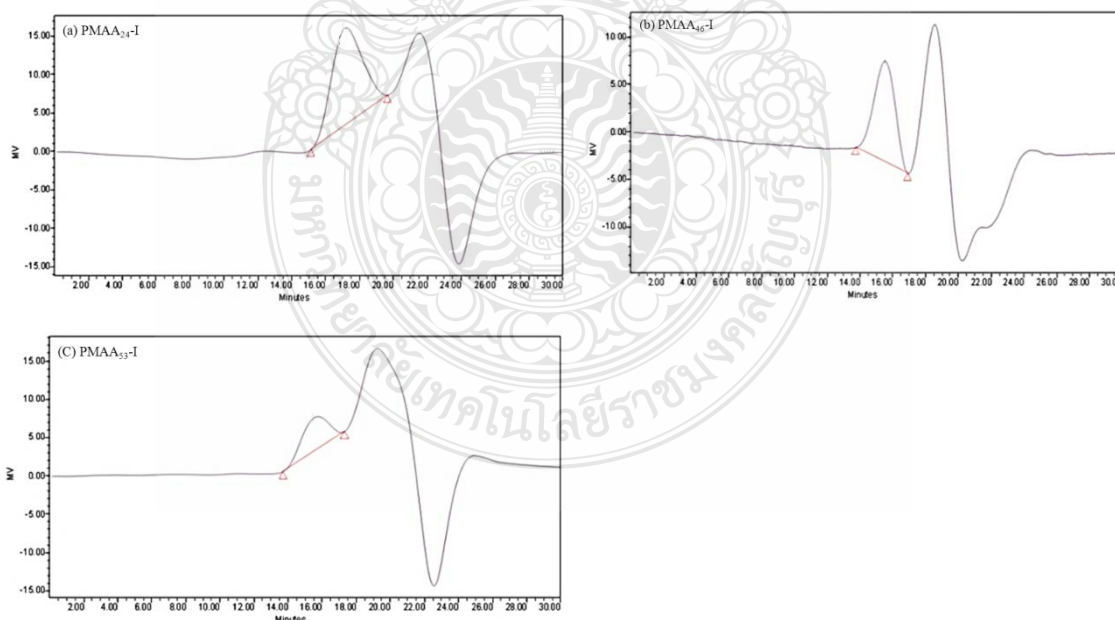
CHI_3 (mmol)	Conversion (%)
5	100
2.5	100
1.67	100

เมื่อทำการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่า ที่ 5, 2.5 และ 1.67 มิลลิโมล ของ CHI_3 ได้ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนเท่ากับ 2203 4084 และ 4749 กรัม/โมล ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.2 และภาพที่ 4.3 ซึ่งจะเห็นว่าน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จากการทดลองมีค่าค่อนข้างสูง

กว่าน้ำหนักโมเลกุลที่คำนวณได้จากทฤษฎี คือ 1418, 2709 และ 4000 กรัม/โมล ตามลำดับ ส่งผลให้
 ได้ความยาวสายโซ่ของ PMAA-I จากการทดลองเท่ากับ 24, 46 และ 53 หน่วย ตามลำดับ ถึงแม้ความ
 ยาวสายโซ่ของ PMAA-I จะมากกว่าค่าทฤษฎีแต่เมื่อพิจารณาถึงค่า polydispersity index (M_w/M_n) ซึ่งมี
 ค่าค่อนข้างแคบ แสดงให้เห็นว่า สายโซ่ PMAA-I ส่วนมากมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่
 ใกล้เคียงกัน และเทคนิค RTCP ในระบบการสังเคราะห์แบบสารละลายมีประสิทธิภาพในการควบคุม
 การต่อสายโซ่ของพอลิเมอร์ จากนั้นจะนำ PMAA-I ที่ความยาวสายโซ่ต่างๆ นี้ไปใช้ในการเตรียม
 PMAA-*b*-PS ในขั้นตอนต่อไป

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA-I ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์
 พอลิเมอร์แบบสารละลาย RTCP

CHI ₃ (mmol)	M_w	M_n	$M_{n,th}$	M_w/M_n	DP _n
5	2983	2203	1418	1.35	24
2.5	4970	4084	2709	1.21	46
1.67	5899	4749	4000	1.24	53



ภาพที่ 4.3 GPC โครมาโทแกรมของ PMAA-I ที่ความยาวสายโซ่ 24 (a) 46 (b) และ 53 (c) ที่เตรียม
 ได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย RTCP

4.2 การเตรียมอนุภาคพอลิเมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-พอลิสไตรีน (PMAA-*b*-PS) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

4.2.1 ใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม (CRP)

ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบดั้งเดิม โดยในระบบมีเพียงมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยา เมื่อตัวเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวเป็นแรดิคคอลในน้ำแล้วทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์เมื่อความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์เพิ่มขึ้นจนความไม่มีขั้วมากกว่าส่วนที่มีขั้ว และทำให้สายโซ่ พอลิเมอร์ไม่สามารถละลายในน้ำได้ จึงเกิดการรวมตัวกันโดยหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (ซึ่งส่วนมากมาจากตัวเริ่มปฏิกิริยา) เข้าด้านในและหันส่วนที่ชอบน้ำออกด้านนอก ซึ่งทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของอนุภาค จากผลการทดลองพบว่า สไตรีนมอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นอนุภาคพอลิสไตรีน ได้ 92 % conversion ในเวลา 24 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วย GPC พบว่าได้ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนเท่ากับ 169,400 กรัม/โมล และได้ค่า $M_w/M_n \sim 3.41$ แสดงดังตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่า การสังเคราะห์อนุภาคพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม ไม่สามารถควบคุมการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้ ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง และเมื่อนำไปวิเคราะห์หาขนาดของอนุภาคด้วยเทคนิค DLS พบว่าได้อนุภาคอยู่ในระดับ 462 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวของขนาดที่แคบ ($d_w/d_n = 1.07$)

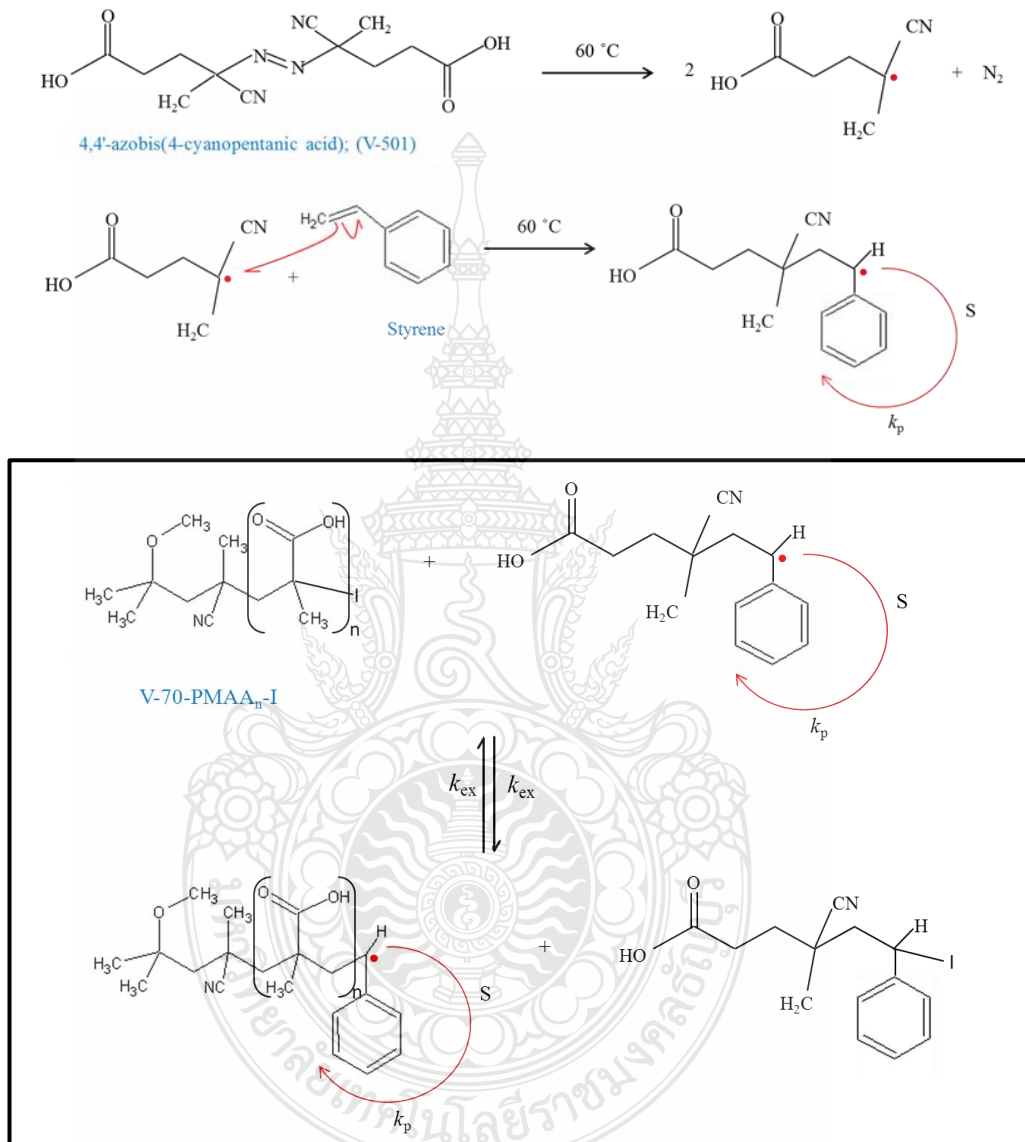
ตารางที่ 4.3 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักและการกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาคพอลิสไตรีน ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม

Time (h)	Conversion (%)	M_w	M_n	M_w/M_n	d_w (nm)	d_n (nm)	d_w/d_n
24	92	577500	169400	3.41	498	462	1.07

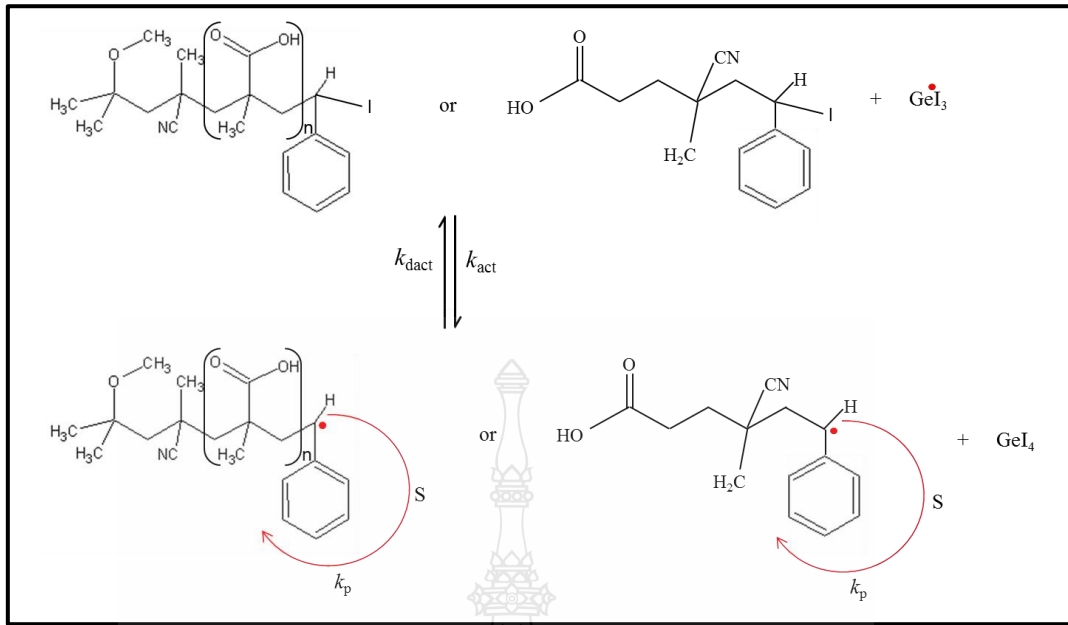
4.2.2 ใช้กลไกการสังเคราะห์ แบบ ITP และแบบ RTCP

จากนั้นได้ทำการศึกษาเตรียมอนุภาค PMAA-*b*-PS ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน โดยใช้กลไกการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันคือ ITP และ RTCP เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการควบคุมการกระจายตัวของพอลิเมอร์ของกลไกทั้งสองโดยใช้ PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่ 46 หน่วย ที่เตรียมได้จากการสังเคราะห์แบบสารละลายในขั้นตอนแรก มาเป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลและป้องกันการรวมตัวของอนุภาค โดยใช้จำนวนโมลของ

PMAA-I 0.0625 มิลลิโมล ต่อจำนวนโมลของสไตรีน 50 มิลลิโมล อัตราส่วนจำนวนโมลที่ใช้แสดง ดังตารางที่ 3.2 เพื่อให้ได้ความยาวสายโซ่ของพอลิสไตรีนตามทฤษฎี 800 หน่วย โดยมี GeI_4 เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา (กรณีใช้กลไกการสังเคราะห์แบบ RTCP)



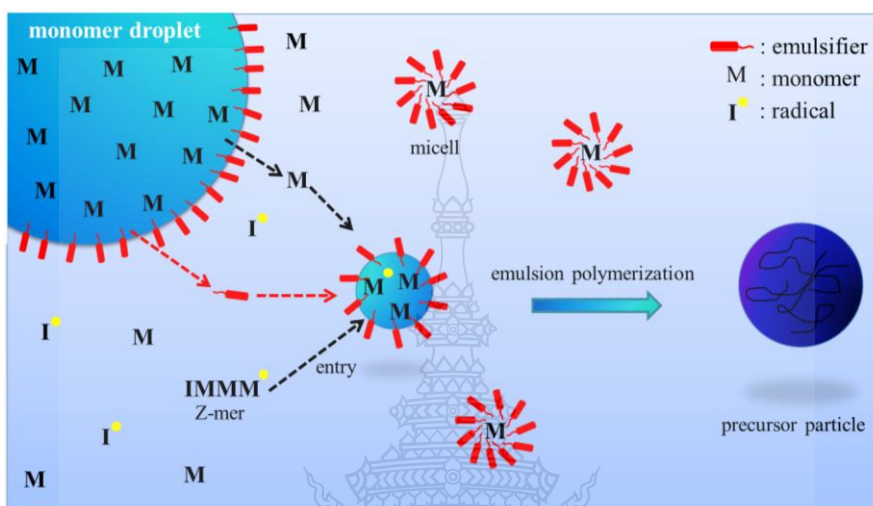
ภาพที่ 4.4 กลไกการสังเคราะห์ PMAA-*b*-PS ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน ITP



ภาพที่ 4.5 กลไกการสังเคราะห์ PMAA-*b*-PS ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP

ในกรณีใช้กลไกแบบ ITP เริ่มต้น PMAA-I ซึ่งมีหมู่ปลายสายโซ่เป็นหมู่คาร์บอกซิลิก (-COOH) จะละลายอยู่ในน้ำที่ถูกปรับพีเอชด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ให้เป็นเบส (pH~12) ในขณะที่สไตรีนมอนอเมอร์ที่มีความไม่ชอบน้ำจะรวมตัวกันเป็นหยดมอนอเมอร์ขนาดใหญ่ถูกล้อมรอบด้วย PMAA-I บางส่วนเพื่อป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์ (หมู่-COOH เมื่ออยู่ในสภาวะที่เป็นเบสจะแตกตัวเป็น -COO^- ทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวโดยอาศัยการผลักกันของประจุลบ) และบางส่วนของสไตรีนมอนอเมอร์ละลายอยู่ในน้ำ (ความสามารถในการละลายน้ำของสไตรีนมอนอเมอร์ (0.1 กรัม/100 มิลลิลิตร) [43] เมื่อ V-501 ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวเป็นแรดิคอลทำปฏิกิริยาต่อสายโซ่กับสไตรีนมอนอเมอร์เกิดเป็น $\text{V-501-PS}_n^\bullet$ ในขณะที่ I^\bullet ทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักรวม เมื่อ I^\bullet เคลื่อนที่ไปจับกับ $\text{V-501-PS}_n^\bullet$ ทำให้ PMAA_{46}^\bullet มีจุด่วงไวสามารถทำปฏิกิริยาต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้ ($\text{PMAA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_n^\bullet$) และเมื่อ I^\bullet เคลื่อนที่ไปจับกับ $\text{PMAA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_n^\bullet$ กลายเป็น $\text{PMAA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_n\text{-I}$ ทำให้ $\text{V-501-PS}_n^\bullet$ มีจุด่วงไวสามารถทำปฏิกิริยาต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้ โดย I^\bullet จะเคลื่อนที่ไปกลับเป็นวัฏจักรแบบนี้ไปเรื่อยๆ (ดังภาพที่ 4.4) เมื่อ $\text{PMAA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_n^\bullet$ และ $\text{V-501-PS}_n^\bullet$ ทำปฏิกิริยาต่อสายโซ่พอลิเมอร์ไปจนมีความยาวถึงจุดที่ไม่สามารถละลายในน้ำได้จะเกิดการรวมตัวกันโดยหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (ส่วนของสไตรีน) เข้าด้านในและหันส่วนที่ชอบน้ำออกด้านนอกเกิดเป็นไมเซลล์ เมื่อมีจำนวนไมเซลล์ที่มากพอ สายโซ่พอลิเมอร์ ($\text{PMAA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_n^\bullet$ หรือ $\text{V-501-PS}_n^\bullet$) ที่เกิดใหม่ในน้ำ จะต่อสายโซ่พอลิเมอร์จนมีความไม่มีขั้วเพียงพอ

เรียกว่า Z-mer จะเคลื่อนที่เข้าไปทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันต่อไปในไมเซลล์ โดยมีมอนอเมอร์จากหยดมอนอเมอร์ทำหน้าที่สนับสนุน โดยการเคลื่อนที่ผ่านน้ำเข้ามาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในไมเซลล์ จนกว่ามอนอเมอร์ในระบบจะหมด กลไกการเกิดอนุภาค PMAA₄₆-b-PS ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ITP และ RTCP แสดงดังภาพที่ 4.6



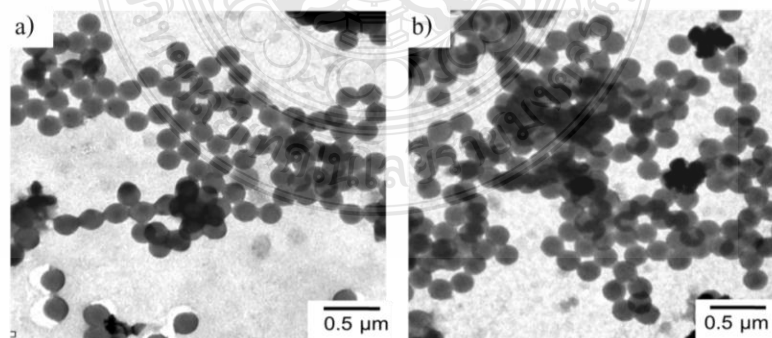
ภาพที่ 4.6 กลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

จากผลการทดลอง (ดังตารางที่ 4.4) พบว่า อนุภาค PMAA₄₆-b-PS ที่เตรียมได้โดยใช้กลไก ITP ได้ 86 % conversion ที่เวลา 15 ชั่วโมง จะเห็นได้ว่าอัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันค่อนข้างเร็ว เนื่องจาก จำนวนโมลของ PMAA₄₆-I ที่ใช้ (0.0625 มิลลิโมล) มีปริมาณน้อยกว่าจำนวนโมลของตัวเริ่มปฏิกิริยา (0.125 มิลลิโมล) ทำให้จำนวน I^\bullet มีปริมาณไม่เพียงพอที่จะควบคุมการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อเทียบกับสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีจุดอว่งไว้ ส่งผลให้มอนอเมอร์เข้าต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้อย่างรวดเร็ว และเกิดการสิ้นสุดได้ง่าย เมื่อนำไปวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วย GPC พบว่าได้ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนเท่ากับ 141,100 กรัม/โมล ซึ่งเป็นสองเท่าของค่าที่คำนวณได้จากทฤษฎี (71,500 กรัม/โมล) ถือว่ายังแตกต่างกันมาก และค่า M_w/M_n ที่ได้ค่อนข้างกว้าง (~ 2.77) แสดงดังตารางที่ 4.4 และเมื่อนำไปวิเคราะห์หาขนาดของอนุภาคด้วยเครื่อง DLS พบว่าได้ขนาดอนุภาคประมาณ 387 นาโนเมตร มีลักษณะเป็นทรงกลมกระจายตัวโดยไม่จับตัวกันเป็นก้อนซึ่งสอดคล้องกับรูป TEM ที่ได้ แสดงดังภาพที่ 4.7 ซึ่งจะเห็นได้ว่า การเตรียมพอลิเมอร์โดยเทคนิคนี้ จะได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างกว้าง ถึงแม้จะมี I^\bullet จาก PMAA-I ที่ทำหน้าที่ควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลก็ตาม แต่เนื่องจาก I^\bullet มีอัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ 2 สาย ค่อนข้างช้า (มีค่า k_{ex} ต่ำ) [4] และมีปริมาณไม่เพียงพอที่จะจับกับสายโซ่พอลิเมอร์ที่มี

จุดอ่อนไว้ จึงทำให้แต่ละสายโซ่มีเวลาเพียงพอที่จะเกิดการชนกันและสิ้นสุดปฏิกิริยาได้ เมื่อเทียบกับการเตรียมโดยใช้กลไก RTCP (ดังภาพที่ 4.5) ที่มีการเติม GeI_4 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปในระบบ ITP ทำให้ในระบบนอกจากจะมีจำนวนของ I^\cdot เพิ่มมากขึ้น วัฏจักรในการเคลื่อนที่ของ I^\cdot จะเปลี่ยนจากการเคลื่อนที่ระหว่างสองสายโซ่พอลิเมอร์เป็นระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์กับ $Ge^\cdot I_3$ ส่งผลให้อัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนของ I^\cdot ระหว่าง $Ge^\cdot I_3$ กับสายโซ่พอลิเมอร์ลดลง ลดการชนกันและสิ้นสุดปฏิกิริยาของสายโซ่พอลิเมอร์และมีความมีชีวิตค่อนข้างสูง ดังจะเห็นได้จากที่ 83 % conversion ที่เวลา 15 ชั่วโมง ได้ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนเท่ากับ 109,800 กรัม/โมล เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากทฤษฎี (69,100 กรัม/โมล) ถึงแม้จะค่อนข้างแตกต่างกัน แต่ก็ใกล้เคียงกันมากขึ้น และได้ค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างแคบ ($M_w/M_n \sim 2.33$) เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์โดยใช้กลไกแบบดั้งเดิมและแบบ ITP แสดงดังตารางที่ 4.4 โดยได้ขนาดอนุภาคประมาณ 300 นาโนเมตร มีลักษณะเป็นทรงกลมกระจายตัวกันอยู่ โดยไม่จับตัวกันเป็นก้อนเช่นเดียวกันกับการใช้กลไก ITP แสดงดังภาพที่ 4.7

ตารางที่ 4.4 % Conversion และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาคพอลิस्टาไดรีน ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบ ITP และแบบ RTCP

	Time (h)	Conversion (%)	M_w	M_n	M_w/M_n	$M_{n,th}$
ITP	15	86	391100	141100	2.77	71500
RTCP	15	83	256800	109800	2.33	69100



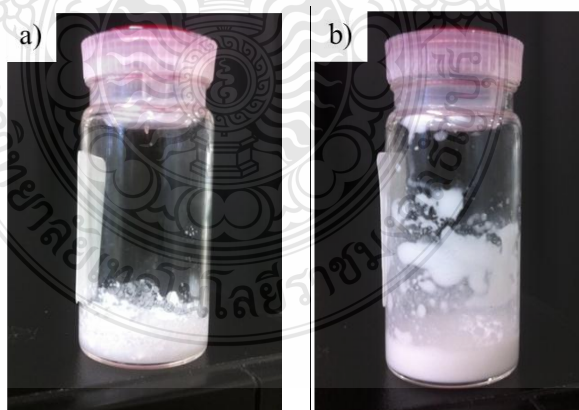
ภาพที่ 4.7 TEM micrograph อนุภาค $PMAA_{46}-b-PS_{800}$ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม แบบ ITP และแบบ RTCP

จากผลการทดลองดังกล่าว แสดงให้เห็นว่า การเตรียมอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₈₀₀ โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบ RTCP สามารถการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบกว่าแบบ ITP และได้อนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวเรียบอยู่ในระดับนาโนเมตร นอกจากนี้ยังมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง โดยไม่จับตัวกันเป็นก้อนแม้ทิ้งไว้เป็นระยะเวลาานอย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ยังมีการกระจายตัวของมวลโมเลกุลค่อนข้างกว้าง ในขั้นต่อไปจะศึกษาผลของปริมาณของ PMAA₄₆-I ต่อการควบคุมมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้

4.2.3 ใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.3.1 ใช้ PMAA-I 46 หน่วย (ค่าจากการทดลอง) เป็นสารควบคุม

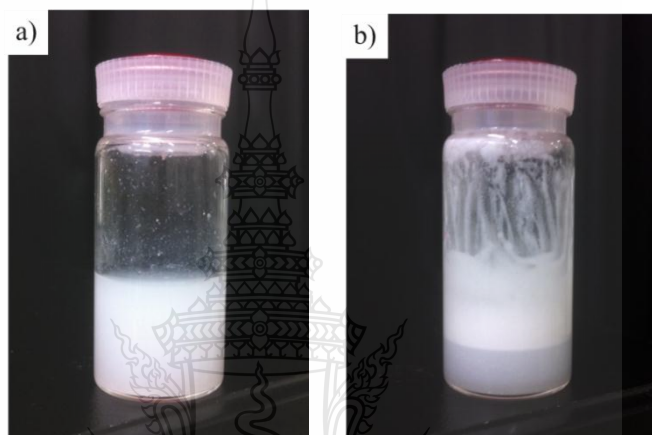
ทำการลดความยาวของสายโซ่พอลิสไตรีนจาก 800 หน่วย เป็น 400 และ 600 หน่วย โดยการเพิ่มจำนวนโมลของ PMAA₄₆-I จาก 0.0625 มิลลิโมล เป็น 0.125 และ 0.0833 มิลลิโมล ตามลำดับ โดยที่คงจำนวนโมลของสไตรีนไว้ที่ 50 มิลลิโมล ดังการทดลองที่ 3-4 แสดงดังตารางที่ 3.3 จากผลการทดลองพบว่า จับตัวกันเป็นก้อนที่ 8 % conversion แสดงดังภาพที่ 4.8 จากการทดลองดังกล่าวที่ความยาวสายโซ่ของ PMAA₄₆-I อาจะยาวเกินไป ส่งผลให้ทั้ง pH ของระบบลดลง และการเกิดอนุภาคเริ่มต้นค่อนข้างยาก (อาจต้องการหน่วยของ S ที่มากกว่า 46 หน่วย) ดังนั้น ในการทดลองต่อไปจะทำการศึกษาผลของความยาวของสายโซ่ PMAA-I ที่มีผลต่อการเกิดอนุภาคเริ่มต้นเพื่อเป็นการยืนยันสมมติฐานข้างต้น



ภาพที่ 4.8 อิมัลชันของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ (a) PMAA₄₆-b-PS₆₀₀ (b) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.3.2 ใช้ PMAA-I 53 หน่วย (ค่าจากการทดลอง) เป็นสารควบคุม

ในกรณีที่ใช้ PMAA₅₃-I ที่มีความยาวมากกว่า 46 หน่วย ที่ความยาวสายโซ่ของพอลิสไตรีนตามทฤษฎี 400 และ 600 หน่วย โดยใช้จำนวนโมลของ PMAA-I 0.125 และ 0.0833 มิลลิโมล ตามลำดับ ต่อจำนวนโมลของสไตรีนคงที่ 50 มิลลิโมล ดังการทดลองที่ 5-6 แสดงดังตารางที่ 3.3 ใช้ V-501 เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและ GeI₄ ทำหน้าที่ช่วยเร่งอัตราการควบคุมการต่อสายโซ่พอลิเมอร์



ภาพที่ 4.9 อิมัลชันของอนุภาค PMAA₅₃-b-PS₄₀₀ (a) PMAA₅₃-b-PS₆₀₀ (b) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการทดลองพบว่าอนุภาค PMAA₅₃-b-PS₄₀₀ และ PMAA₅₃-b-PS₆₀₀ ไม่สามารถเกิดได้อย่างสมบูรณ์ โดยเกิดการจับตัวกันและแยกเป็น 2 ชั้นที่เวลา 4 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 4.9 เนื่องจาก ความยาวสายโซ่ของ PMAA-I ค่อนข้างยาว ทำให้มีจำนวนหมู่ -COOH ซึ่งเป็นหมู่ปลายสายโซ่ของ MAA ค่อนข้างมาก สายโซ่ PMAA-I จึงมีความมีขั้วสูง เมื่อมาทำปฏิกิริยาต่อสายโซ่กับสไตรีนจึงต้องใช้เวลาในการประกอบตัวเองเป็นไมเซลล์ ส่งผลให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์ค่อนข้างช้าเมื่อเทียบกับ PMAA-I ที่ความยาวสายโซ่สั้นๆ

จากผลการทดลองการเตรียมอนุภาค PMAA-b-PS ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นว่า ไม่สามารถเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนที่มีความยาวสายโซ่ตามทฤษฎี 400 หน่วยได้ ไม่ว่าจะใช้ PMAA-I ที่ความยาวสายโซ่ 46 หรือ 53 หน่วย

4.2.3.3 ใช้ PMAA-I 24 หน่วย (ค่าจากการทดลอง) เป็นสารควบคุม

ดังนั้น จึงทำการลดความยาวสายโซ่ของ PMAA-I ลง โดยใช้ PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่ 24 หน่วย เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ใช้จำนวนโมลของสไตรีนคงที่คือ 50 มิลลิโมล และทำการปรับเปลี่ยนจำนวนโมลของ PMAA₂₄-I คือ 0.25, 0.125, 0.0833 และ 0.0625 มิลลิโมล ดังการทดลองที่ 7-10 แสดงดังตารางที่ 3.3 เพื่อศึกษาผลของความยาวสายโซ่ของพอลิสไตรีนทางฤษฎี คือ 200, 400, 600 และ 800 หน่วย ตามลำดับ

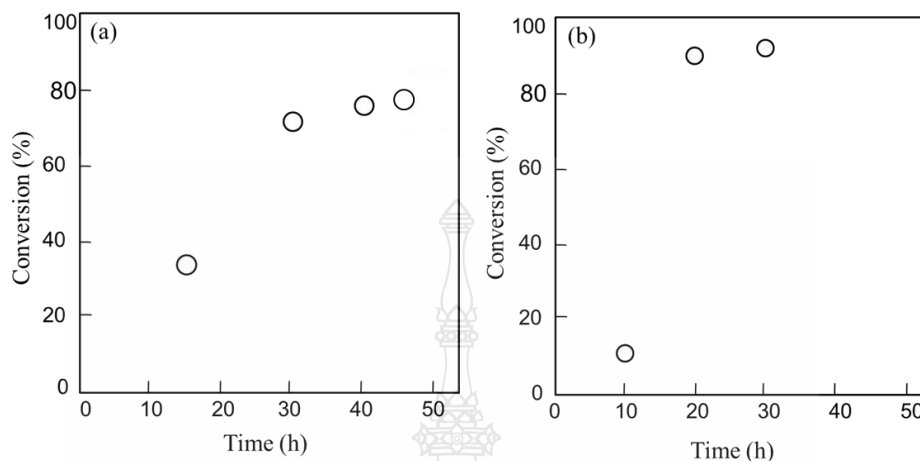
จากผลการทดลองพบว่า อนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₂₀₀ เกิดการจับตัวกันเป็นก้อนที่เวลา 4 ชั่วโมง ส่วนอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₄₀₀ ได้ 23 % conversion ที่เวลา 10 ชั่วโมง และจับตัวกันเป็นก้อนที่เวลา 20 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 4.10 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบจำนวนโมลของ PMAA-I ที่ใช้คือ 0.25 และ 0.125 มิลลิโมล ตามลำดับ กับจำนวนโมลของ V-501 ที่ใช้คือ 0.125 มิลลิโมล จะเห็นว่า ในระบบมีความเข้มข้นของ I[•] จำนวนมากที่ทำหน้าที่ควบคุมการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ ส่งผลให้มอนอเมอร์เข้ามาต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้น้อย



ภาพที่ 4.10 อิมัลชันของอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₂₀₀ (a) PMAA₂₄-*b*-PS₄₀₀ (b) PMAA₂₄-*b*-PS₆₀₀ (c) PMAA₂₄-*b*-PS₈₀₀ (d) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ส่วนการเตรียมอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₆₀₀ และ อนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₈₀₀ ได้อิมัลชันสมบูรณ์โดยไม่เกิดการจับตัวกันของอนุภาค เนื่องจากใช้ความเข้มข้นของ PMAA-I ลดลง (0.0833 และ 0.0625 มิลลิโมล ตามลำดับ) เมื่อนำไปหา % conversion ด้วยวิธี gravimetry พบว่า ได้ 78 % conversion ที่เวลา 45 ชั่วโมง และ 92 % conversion ที่เวลา 30 ชั่วโมง ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.5 และภาพที่ 4.10 จะเห็นว่า อนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₈₀₀ มีอัตราการเกิดพอลิเมอร์เร็วขึ้นก่อนข้างเร็วกว่า เนื่องจากใช้ความเข้มข้นของ PMAA-I ในปริมาณที่น้อยกว่า ทำให้ I[•] ไม่เพียงพอที่จะควบคุมการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีจุดว่องไว มอนอเมอร์ในระบบส่วนใหญ่จึงเข้ามาต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้มากขึ้น ส่งผลให้ได้

conversion เร็วขึ้น ด้วยเหตุนี้อาจส่งผลให้ได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง ด้วย เนื่องจากการเกิดอนุภาคส่วนใหญ่เกิดแบบ homogeneous nucleation



ภาพที่ 4.11 % conversion ของอนุภาค PMAA₂₄-b-PS₆₀₀ (a) และ อนุภาค PMAA₂₄-b-PS₈₀₀ (b) ที่เวลาต่างๆ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.5 % conversion ของอนุภาค PMAA-b-PS ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

PMAA ₂₄ -b-PS ₂₀₀		PMAA ₂₄ -b-PS ₄₀₀		PMAA ₂₄ -b-PS ₆₀₀		PMAA ₂₄ -b-PS ₈₀₀	
Time (h)	Conversion (%)	Time (h)	Conversion (%)	Time (h)	Conversion (%)	Time (h)	Conversion (%)
10	coagulation	10	23	15	34	5	6
		20	coagulation	30	72	10	11
				40	76	20	90
				45	78	30	92

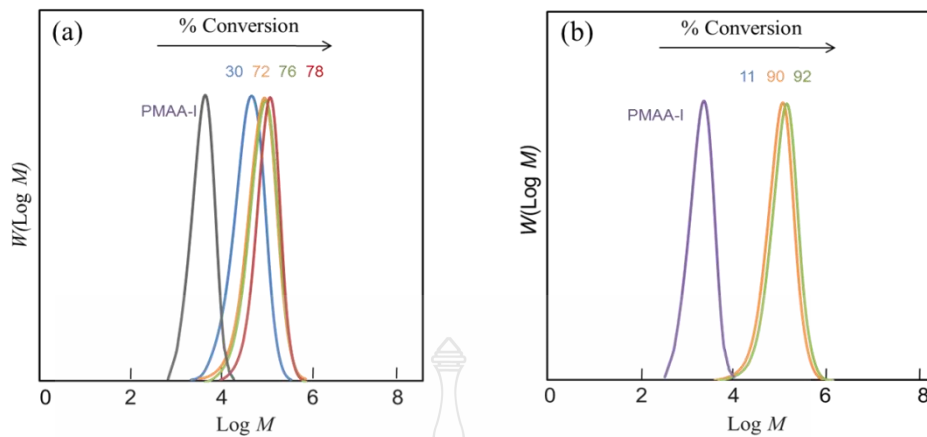
เมื่อนำไปวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่า น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงตาม % conversion ได้ 52,900 และ 77,700 กรัม/โมล ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับน้ำหนักโมเลกุลที่คำนวณได้จากทฤษฎี แสดงว่า สายโซ่พอลิเมอร์ส่วนใหญ่มีความเป็น livingness ค่อนข้างสูง นอกจากนี้ยังได้ค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่ไม่แตกต่างกันมาก ($M_w/M_n \sim 1.7$) แสดงดังตารางที่ 4.6 และ 4.7 และภาพที่ 4.12 และ 4.13

ตารางที่ 4.6 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA₂₄-b-PS₆₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

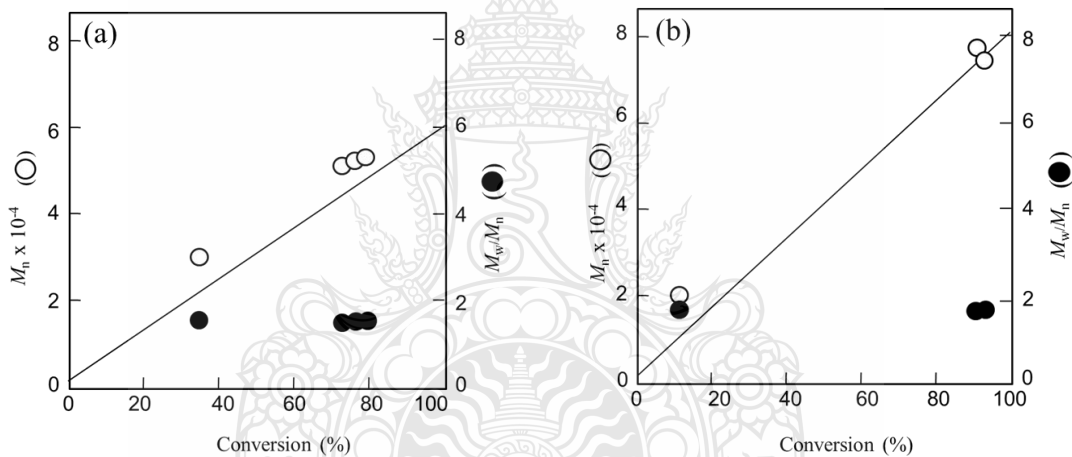
Time (h)	Conversion (%)	M_w	M_n	M_w/M_n	$M_{n,th}$
15	34	54900	30500	1.80	22600
30	72	91200	52700	1.72	45400
40	76	91700	52800	1.73	47800
50	78	91800	52900	1.75	49000

ตารางที่ 4.7 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA₂₄-b-PS₈₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Time (h)	Conversion (%)	M_w	M_n	M_w/M_n	$M_{n,th}$
10	11	36900	20200	1.77	11000
20	90	130100	75800	1.68	74200
30	92	130600	77700	1.73	75800



ภาพที่ 4.12 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาค PMAA₂₄-b-PS₆₀₀ (a) และอนุภาค PMAA₂₄-b-PS₈₀₀ (b) ที่เตรียมได้ที่ % Conversion ต่างๆ

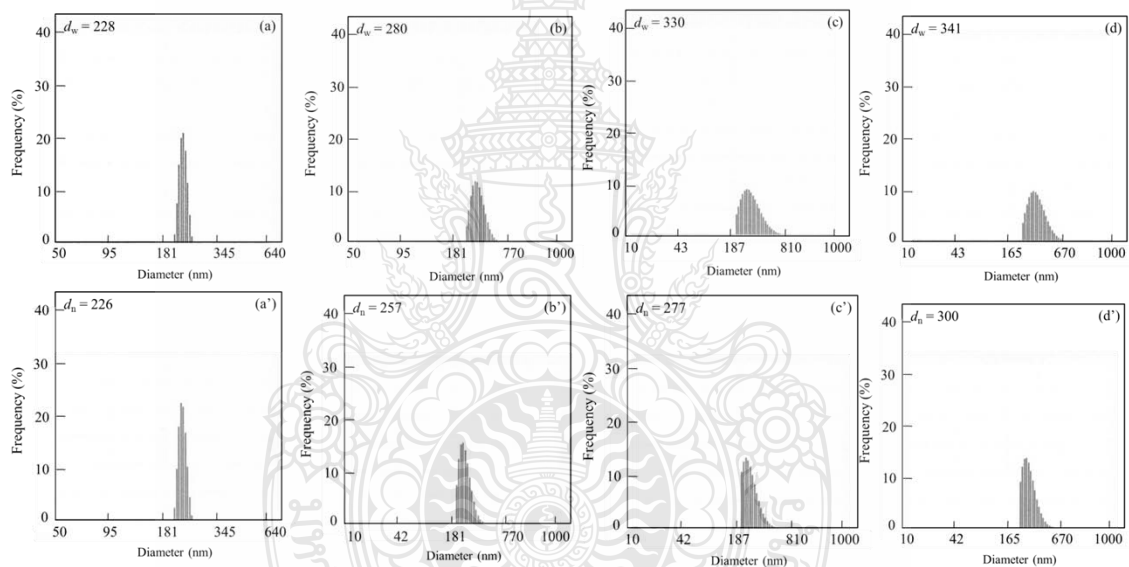


ภาพที่ 4.13 M_n (วงกลมสีขาว) และ M_w/M_n (วงกลมสีดำ) ของอนุภาค PMAA₂₄-b-PS₆₀₀ (a) และอนุภาค PMAA₂₄-b-PS₈₀₀ (b) ที่เตรียมได้ที่ % Conversion ต่างๆ

เมื่อนำไปวิเคราะห์หาขนาดของอนุภาคด้วยเครื่อง DLS พบว่า อนุภาคเพียงกลุ่มเดียวอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยขนาดของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆตาม % conversion โดยได้ 300 นาโนเมตร ที่ 78 % conversion และ 270 นาโนเมตร ที่ 91 % conversion ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.8 และ 4.9 นอกจากนี้ยังได้ค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบ ($d_w/d_n = 1.13$ และ 1.00 ตามลำดับ) แสดงว่าอนุภาคมีขนาดใกล้เคียงกัน ซึ่งสอดคล้องกับรูป TEM ที่ได้ แสดงดังภาพที่ 4.16 ซึ่งจะเห็นว่า อนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลม กระจายตัวกันอยู่โดยไม่จับตัวกันเป็นก้อน

ตารางที่ 4.8 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₆₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

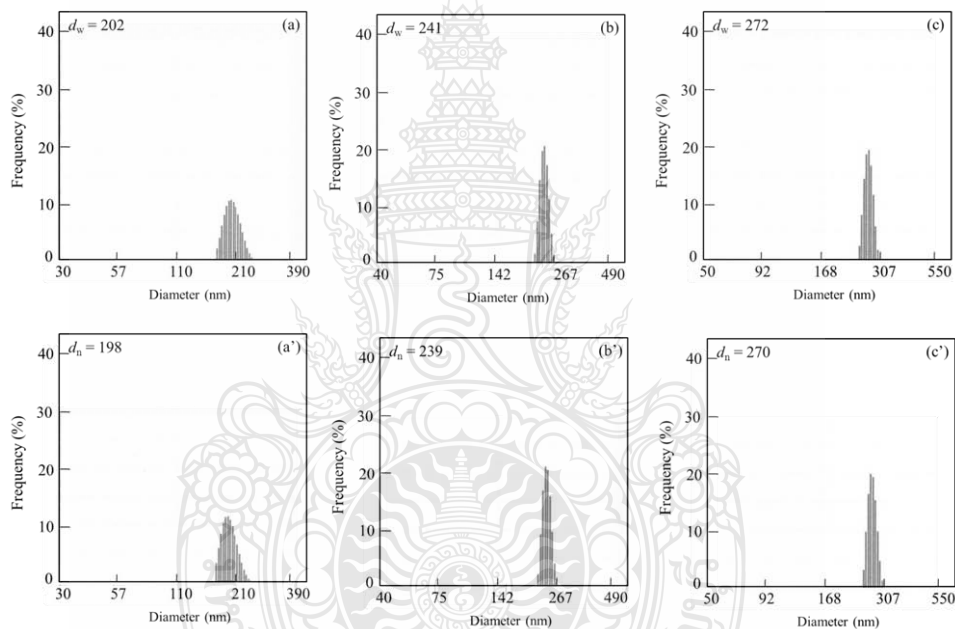
Conversion (%)	d_w (nm)	d_n (nm)	d_w/d_n
34	228	226	1.00
72	280	257	1.08
76	330	277	1.19
78	341	300	1.13



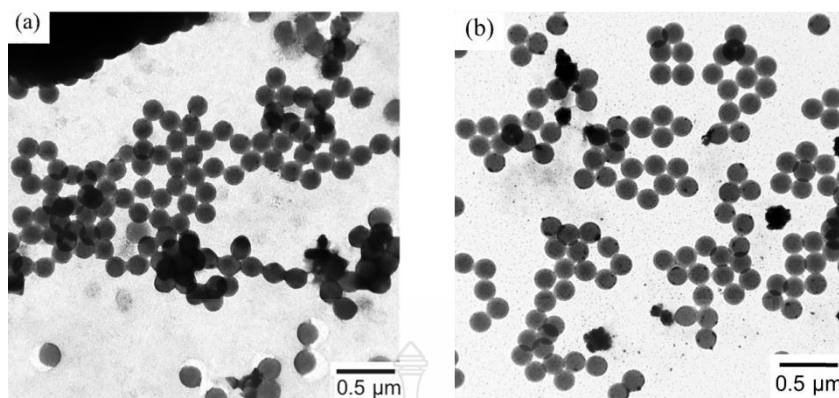
ภาพที่ 4.14 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₆₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน RTCP ที่ 34 (a, a') 72 (b, b') 76 (c, c') และ 78 (d, d') % conversion

ตารางที่ 4.9 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₈₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Conversion (%)	d_w (nm)	d_n (nm)	d_w/d_n
11	202	198	1.02
90	241	239	1.00
91	272	270	1.00



ภาพที่ 4.15 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₈₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน RTCP ที่ 11 (a, a') 90 (b, b') และ 91 (c, c') % conversion



ภาพที่ 4.16 TEM micrograph ของอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₆₀₀ (a) และอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₈₀₀ (b) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูป TEM จะเห็นว่า มีการเกิดอนุภาค 2 กลุ่ม คือ อนุภาคที่มีขนาดเล็ก < 100 นาโนเมตร และอนุภาคที่มีขนาดประมาณ 200-300 นาโนเมตร ซึ่งอาจเกิดจากในระบบมีการแข่งขันการเกิดอนุภาค 2 แบบ คือ อนุภาคที่มีขนาดเล็กเกิดจากการประกอบตัวเอง (self-assembly) แล้วเกิดเป็นไมเซลล์จำนวนมาก ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่ามีขนาดเล็กมากเกินกำลังขยายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านจะส่องถึง (กำลังขยาย 40000 X) และอนุภาคที่มีขนาดประมาณ 200-300 นาโนเมตร เกิดจากอนุภาคที่เกิดแบบเอกพันธ์ ทำให้ความสามารถในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง อาจส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการชนกันและสิ้นสุดปฏิกิริยาได้ง่าย

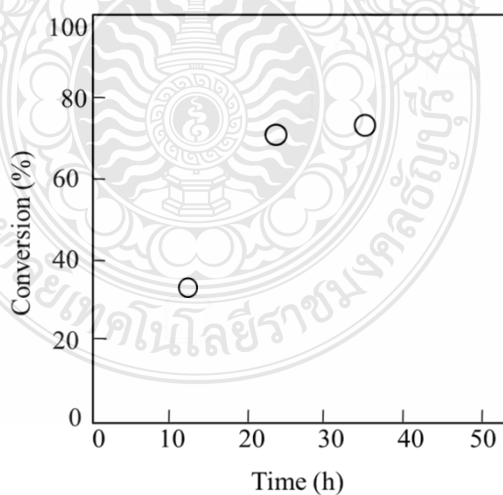
จากปัญหาดังกล่าว จึงทำการเตรียมอนุภาค PMAA-*b*-PS ที่ความยาวสายโซ่พอลิสไตรีนตามทฤษฎี 400 หน่วย ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยลดจำนวนโมลของ GeI₄ ลงจาก 0.025 เหลือ 0.0125 มิลลิโมล ดังการทดลองที่ 11 แสดงดังตารางที่ 3.3 โดยใช้ PMAA-I ที่ความยาวสายโซ่ 24 หน่วย (ค่าจากการทดลอง) เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ใช้ V-501 เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่อัตราการป้อน 500 รอบ/นาที จากผลการทดลอง พบว่า สามารถเกิดเป็นอิมัลชันได้อย่างสมบูรณ์ แสดงดังภาพที่ 4.17 ได้ 75 % conversion ที่เวลา 35 ชั่วโมง แสดงดังตารางที่ 4.10



ภาพที่ 4.17 อิมัลชันของอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.10 % conversion ของอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Time (h)	Conversion (%)
11	35
23	71
35	75

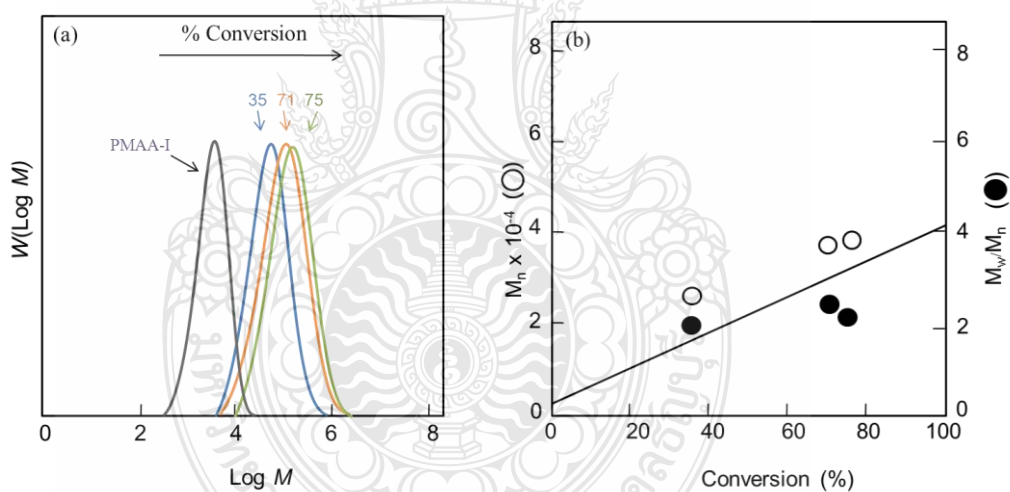


ภาพที่ 4.18 % conversion ของอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อนำไปวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่า น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นตาม % conversion แสดงดังตารางที่ 4.11 และภาพที่ 4.19 ถึงแม้ว่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลจะค่อนข้างกว้าง แต่ค่าน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จากการทดลองค่อนข้างใกล้เคียงกับน้ำหนักโมเลกุลที่คำนวณได้ทางทฤษฎีและเพิ่มขึ้นตาม % conversion แสดงว่าสายโซ่พอลิเมอร์มีความมีชีวิตค่อนข้างสูง

ตารางที่ 4.11 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค อนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยการกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Time (h)	Conversion (%)	M_w	M_n	M_w/M_n	$M_{n,th}$
11	35	53200	26500	2.00	16600
23	71	97000	37600	2.48	30600
35	75	83500	38600	2.16	33000



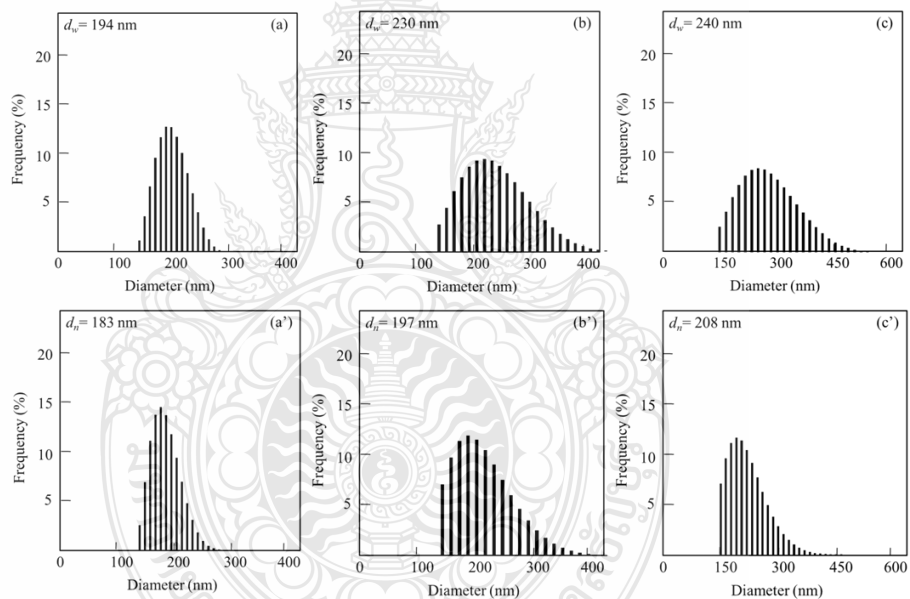
ภาพที่ 4.19 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (a) และ M_n (วงกลมสีขาว) และ M_w/M_n (วงกลมสีดำ) (b) ของอนุภาค PMAA₂₄-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยการกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ที่ % Conversion ต่างๆ

เมื่อนำไปวัดขนาดอนุภาค พบว่า ขนาดของอนุภาคค่อยๆ เพิ่มขึ้นตาม conversion มีการกระจายตัวของขนาดที่แคบและพบเพียงกลุ่มเดียว แสดงดังตารางที่ 4.12 แสดงให้เห็นว่า GeI₄ มีความว่องไวสูงในการจับกับสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อมีจำนวนโมลของ GeI₄ มากเกินไป

ดั่งการทดลองก่อนหน้านี้อาจส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์ในระบบส่วนใหญ่อยู่ในสถานะที่ไม่สามารถต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ได้ ทำให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์เช้นช้า

ตารางที่ 4.12 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA₂₄-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Conversion (%)	d_w (nm)	d_n (nm)	d_w/d_n
35	194	183	1.06
71	230	197	1.16
75	240	208	1.15



ภาพที่ 4.20 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA₂₄-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 35 (a, a') 71 (b, b') และ 75 (c, c') % conversion

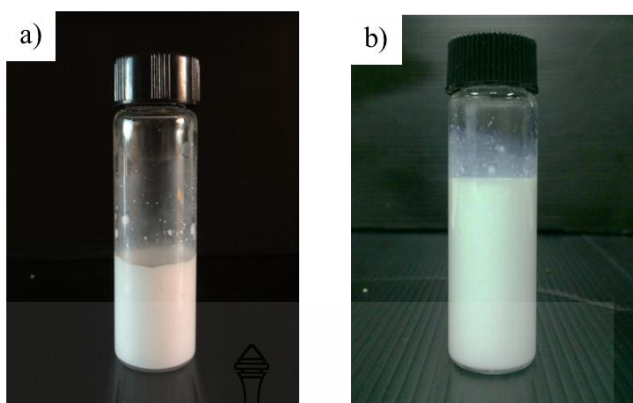
ถึงแม้ว่าจะประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาค PMAA-b-PS ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP ที่ใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม อนุภาคพอลิเมอร์มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างกว้าง ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่า GeI₄ เป็น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นน้อยส่วนมากจะละลายในชั้นของสไตรีน ทำให้ในช่วงเริ่มต้นการสังเคราะห์ การเกิดอนุภาคเริ่มต้น (เกิดในชั้นน้ำ) กลไกการสังเคราะห์จะเกิดผ่าน ITP โดย GeI_4 จะเข้ามามีส่วนร่วมในการสังเคราะห์หลังจากเกิดอนุภาคเริ่มต้นหรือไมเซลล์แล้ว กลไกการสังเคราะห์จึงเปลี่ยนเป็นอิมัลชัน RTCP ปรากฏการณ์ดังกล่าวอาจเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้ไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดีเท่าที่ควร

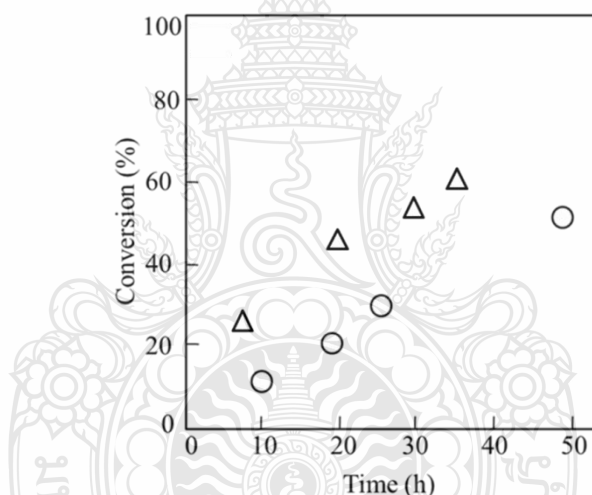
4.2.4 เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีช่วงระหว่างไฮโดรควิโนนและวิตามินซี

ดังนั้น ในขั้นตอนนี้จะทำการเตรียมอนุภาค $\text{PMAA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_{400}$ โดยการปรับเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาจาก GeI_4 (ละลายในน้ำมัน) มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดละลายในน้ำคือ ไฮโดรควิโนนและวิตามินซี โดยใช้ PMAA-I ที่ความยาวสายโซ่ 46 หน่วย (ค่าจากการทดลอง) มาเป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล และ V-501 เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ทำการสังเคราะห์ในสภาวะที่เป็นเบส (น้ำ pH~12) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และอัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที ดังการทดลองที่ 12-13 แสดงดังตารางที่ 3.3 โดยสารทั้งสองจะอาศัยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่แตกตัวออกจากหมู่ไฮดรอกซิล เพื่อทำหน้าที่จับเรดิคัลของสายโซ่พอลิเมอร์

จากผลการทดลองพบว่า อนุภาค $\text{PMAA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_{400}$ ที่ใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ 60 % conversion ที่เวลา 35 ชั่วโมง ส่วนที่ใช้ไฮโดรควิโนนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ 57 % conversion ที่เวลา 50 ชั่วโมง อิมัลชัน แสดงดังภาพที่ 4.22 ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์เช่นกันสูงกว่าการใช้ GeI_4 อาจเนื่องมาจากมีค่าคงที่สมดุล (K_{ac}) ต่ำกว่า ถึงแม้ว่าไฮโดรควิโนนจะเป็นสารที่ใช้ในการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เช่นกัน แต่ในการทดลองนี้ใช้ปริมาณของไฮโดรควิโนนเพียงเล็กน้อย ซึ่งไม่เพียงพอที่จะยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ได้ โดยจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว



ภาพที่ 4.21 อิมัลชันของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันคือ ไฮโดรควิโนน (a) และ วิตามินซี (b)



ภาพที่ 4.22 % conversion ของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันคือ ไฮโดรควิโนน (วงกลม) และวิตามินซี (สามเหลี่ยม)

เมื่อนำพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 สภาวะไปวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่า น้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงตาม % conversion โดยในกรณีของไฮโดรควิโนน พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลจากการทดลองเท่ากับ 17,900 กรัม/โมล ซึ่งถือว่าน้อยกว่าน้ำหนักโมเลกุลที่คำนวณได้จากทฤษฎีมาก ($M_n = 27,800$ กรัม/โมล) ซึ่งปกติจะต้องมากกว่าและได้ค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างกว้าง ($M_w/M_n = 2.51$) แสดงดังตารางที่ 4.13 อาจเนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงในระหว่างการสังเคราะห์ ในขณะที่การเตรียมพอลิเมอร์

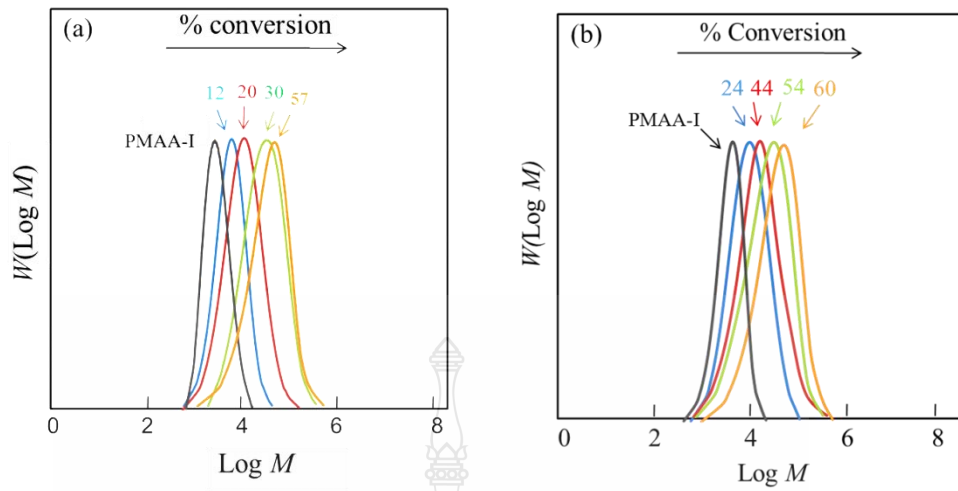
โดยใช้วิตามินซี ได้ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยจากการทดลองใกล้เคียงกับน้ำหนักโมเลกุลที่คำนวณได้ทางทฤษฎี แสดงดังตารางที่ 4.14 แสดงว่าสายโซ่พอลิเมอร์มีความมีชีวิตสูง อาจเนื่องมาจากวิตามินซีมีความสามารถในการละลายน้ำ (330 กรัมต่อลิตร) ได้ดีกว่า ไฮโดรควิโนน (59 กรัมต่อลิตร) ทำให้วิตามินซีเข้าไปมีส่วนร่วมในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ได้มากกว่า และเมื่อนำไปวิเคราะห์หาขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง DLS พบว่า ทั้ง 2 สภาวะ ได้อนุภาคเพียงกลุ่มเดียวอยู่ในระดับนาโนเมตร และมีการกระจายตัวที่แคบ แสดงดังตารางที่ 4.15 และ 4.16 จากการทดลองสามารถสรุปได้ว่าการใช้วิตามินซีมีประสิทธิภาพสูงกว่าการใช้ไฮโดรควิโนน โดยพิจารณาจากทั้งอัตราการเกิดพอลิเมอร์เชชันและความมีชีวิตของสายโซ่พอลิเมอร์

ตารางที่ 4.13 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยการบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ไฮโดรควิโนนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

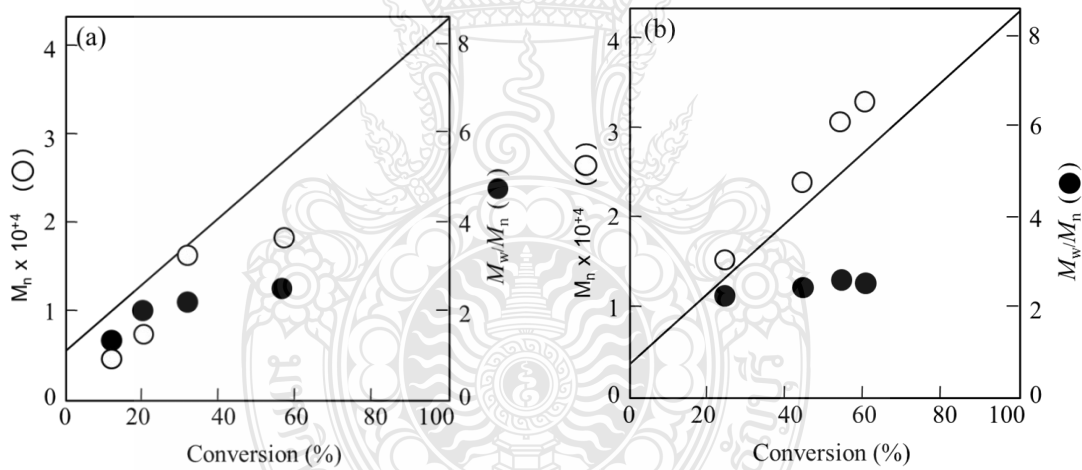
Time (h)	Conversion (%)	M_w	M_n	M_w/M_n	$M_{n,th}$
10	12	6500	4100	1.58	8900
19	20	14700	7100	2.08	12100
25	30	33700	16000	2.10	17000
50	57	37700	17900	2.51	27800

ตารางที่ 4.14 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยการบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Time (h)	Conversion (%)	M_w	M_n	M_w/M_n	$M_{n,th}$
8	24	30300	14500	2.16	12700
20	44	59100	23500	2.52	20700
30	54	84600	31800	2.66	24700
35	60	84900	33300	2.55	27100



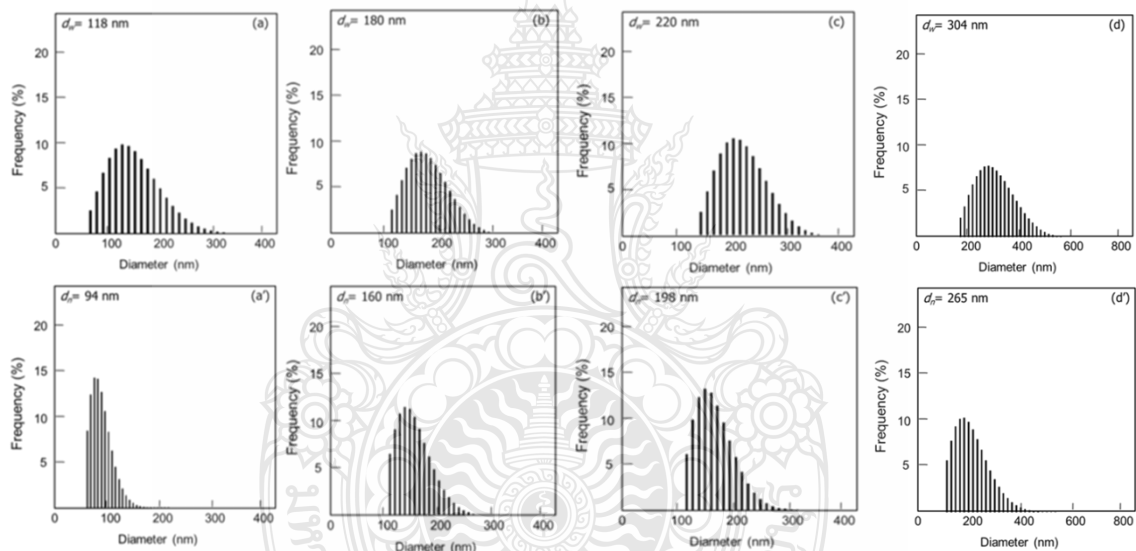
ภาพที่ 4.23 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันคือ ไฮโดรควิโนน (a) และวิตามินซี (b)



ภาพที่ 4.24 M_n (วงกลมสีขาว) และ M_w/M_n (วงกลมสีดำ) ของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันคือ ไฮโดรควิโนน (a) และวิตามินซี (b) ที่เตรียมได้ที่ % Conversion ต่างๆ

ตารางที่ 4.15 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ไฮโดรควิโนนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

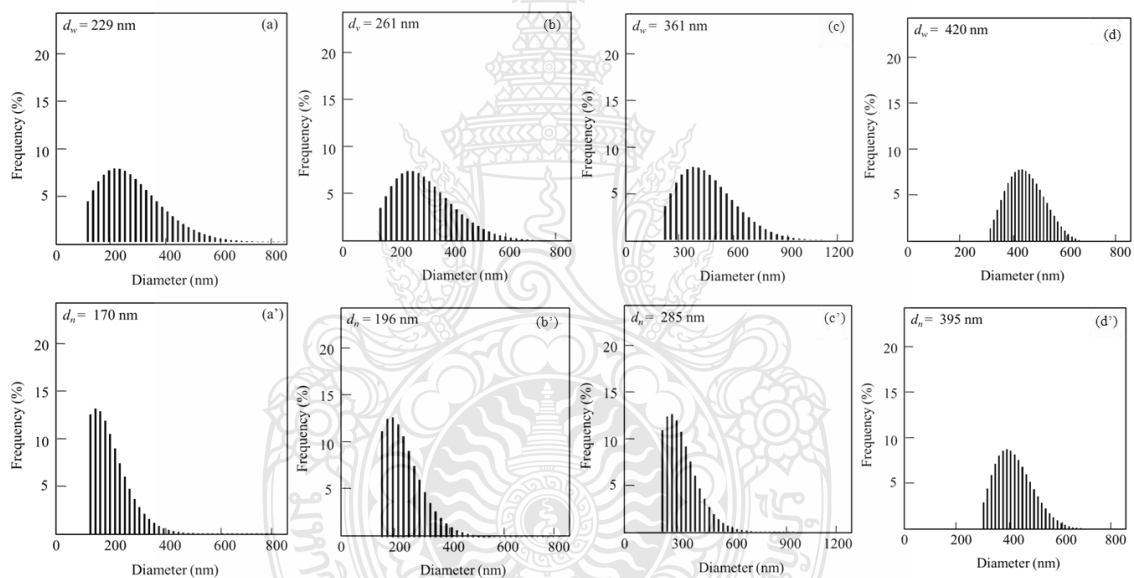
Conversion (%)	d_w (nm)	d_n (nm)	d_w/d_n
12	118	94	1.25
20	180	160	1.12
30	220	198	1.11
57	304	265	1.37



ภาพที่ 4.25 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ไฮโดรควิโนนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 12 (a, a') 20 (b, b') 30 (c, c') และ 57 (d, d') %conversion

ตารางที่ 4.16 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Conversion (%)	d_w (nm)	d_n (nm)	d_w/d_n
24	230	170	1.35
44	261	196	1.33
54	361	285	1.26
60	420	395	1.04

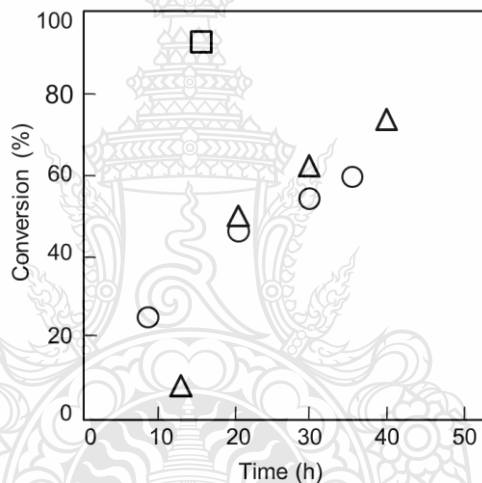


ภาพที่ 4.26 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 24 (a, a') 44 (b, b') 54 (c, c') และ 60 (d, d') % conversion

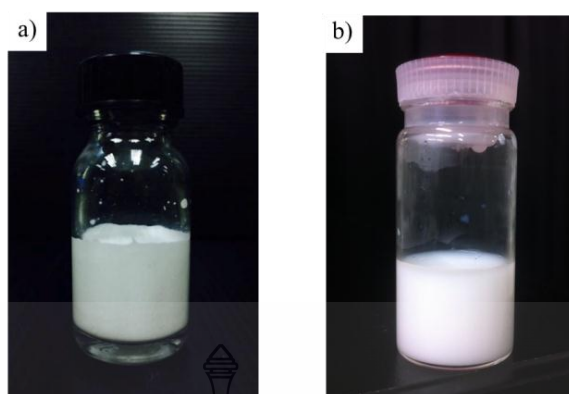
เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับ GeI₄ จึงได้ทำการสังเคราะห์อนุภาค PMAA-b-PS ที่ความยาวสายโซ่ของพอลิสไตรีนต่างๆ โดยเพิ่มความยาวสายโซ่ตามทฤษฎีจาก 400 เป็น 600 และ 800 หน่วย โดยใช้จำนวนโมลของ PMAA-I 0.083 และ 0.0625 มิลลิโมล ตามลำดับ ต่อจำนวนโมลของสไตรีนคงที่ 50 มิลลิโมล ดังการทดลองที่ 14-15 แสดงดังตารางที่ 3.3 โดยใช้ PMAA-I ที่

ความยาวสายโซ่ 46 หน่วย เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล และวิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการทดลอง พบว่าอนุภาค $\text{PMAA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_{600}$ มีอัตราการเกิดพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับ $\text{PMAA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_{400}$ แสดงดังภาพที่ 4.27 โดยได้ 73 % conversion ที่เวลา 40 ชั่วโมง ในขณะที่อนุภาค $\text{PMAA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_{800}$ มีอัตราการเกิดพอลิเมอร์เร็วมาก โดยได้ 95 % conversion ภายในเวลาเวลา 15 ชั่วโมง อาจเนื่องจากใช้จำนวน โมลของ PMAA-I ในปริมาณที่น้อยกว่า ทำให้ I^{\bullet} ที่ทำหน้าที่ควบคุมการต่อสายโซ่พอลิเมอร์มีปริมาณไม่เพียงพอที่จะจับกับสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีจุดว่องไว (วิตามินซีมีปริมาณเท่ากัน) ส่งผลให้ได้การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างกว่า 400 หน่วย ของ PS โดย $M_w/M_n = 2.52$ และ 2.75 ของอนุภาค $\text{PMAA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_{600}$ และ $\text{PMAA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_{800}$ ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.18



ภาพที่ 4.27 % conversion ของอนุภาค $\text{PMAA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_{400}$ (วงกลม) $\text{PMAA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_{600}$ (สามเหลี่ยม) และ $\text{PMAA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_{800}$ (สี่เหลี่ยม) ที่เวลาต่างๆ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.28 อิมัลชันของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₆₀₀ (a) และ PMAA₄₆-b-PS₈₀₀ (b) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP

ตารางที่ 4.17 % conversion ของอนุภาค PMAA-b-PS ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

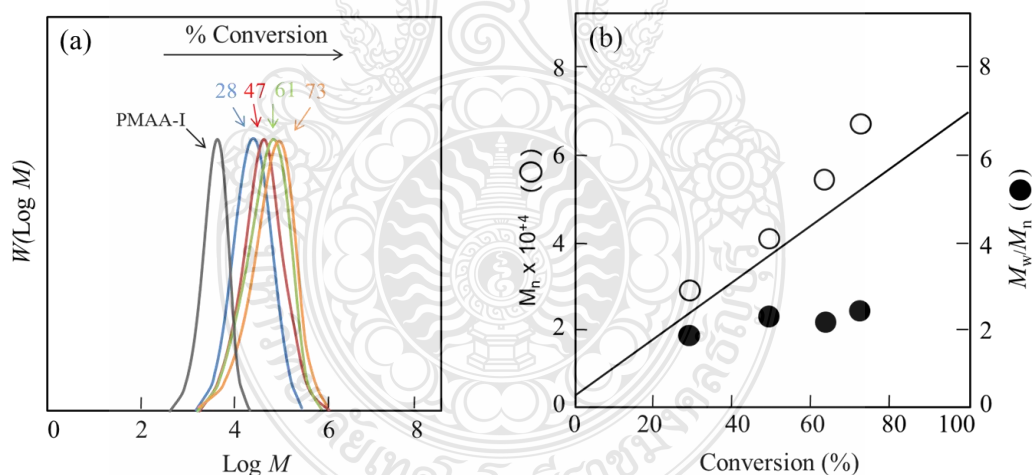
PMAA ₄₆ -b-PS ₆₀₀		PMAA ₄₆ -b-PS ₈₀₀	
Time (h)	Conversion (%)	Time (h)	Conversion (%)
12	28	15	95
20	47		
30	61		
40	73		

เมื่อพิจารณาถึงอัตราการเกิดพอลิเมอร์เชนของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS ที่จำนวนหน่วยของ PS เท่ากัน (800 หน่วย) โดยใช้วิตามินซีเทียบกับ GeI₄ แล้ว พบว่า การใช้วิตามินซีมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์เชนที่เร็วกว่า GeI₄ โดยใช้เวลา 15 ชั่วโมง ได้ 95 และ 83 % conversion ตามลำดับ จากการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิค GPC พบว่า น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงตาม % conversion แต่มีการกระจายตัวของมวลโมเลกุลค่อนข้างกว้างที่ % conversion สูง ในขณะที่อนุภาค PMAA₄₆-b-PS₈₀₀ ที่ 95 % conversion มีน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จากการทดลองแตกต่างจากน้ำหนักโมเลกุลที่คำนวณได้ทางทฤษฎีมาก เนื่องจากมีปริมาณ I[•] น้อยทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีระยะเวลาเพิ่มมากขึ้นที่อาจจะเกิดการชนกันและสิ้นสุดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า เมื่อทำการวัดขนาดอนุภาค

ด้วยเครื่อง DLS พบว่าขนาดของอนุภาคเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ตาม % conversion มีการกระจายตัวที่แคบ และพบอนุภาคเพียงกลุ่มเดียวอยู่ในระดับนาโนเมตร แสดงดังตารางที่ 4.19

ตารางที่ 4.18 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA-*b*-PS ที่เตรียมได้ด้วยการกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

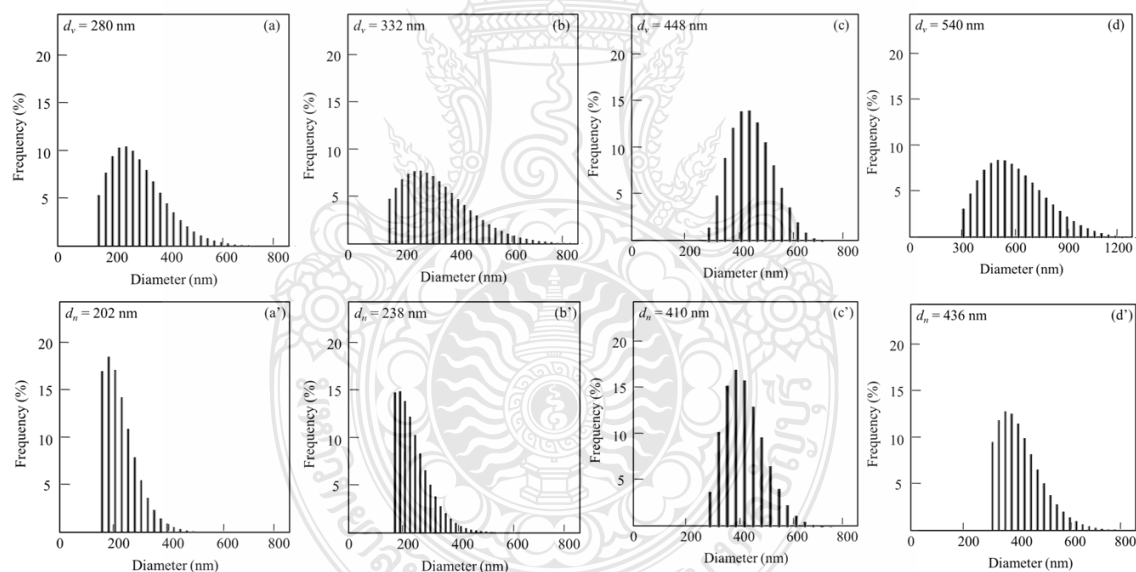
	Time (h)	Conversion (%)	M_w	M_n	M_w/M_n	$M_{n,th}$
PMAA ₄₆ - <i>b</i> -PS ₆₀₀	12	28	48700	24600	1.98	22500
	20	47	102200	41700	2.45	34500
	30	61	133800	57900	2.31	43300
	40	73	160300	63600	2.52	50800
PMAA ₄₆ - <i>b</i> -PS ₈₀₀	15	95	551200	200200	2.75	78700



ภาพที่ 4.29 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (a) และ M_n (วงกลมสีขาว) และ M_w/M_n (วงกลมสีดำ) (b) ของอนุภาค PMAA₄₆-*b*-PS₆₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยการกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.19 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA-*b*-PS ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

	Conversion (%)	d_w (nm)	d_n (nm)	d_w/d_n
PMAA ₄₆ - <i>b</i> -PS ₆₀₀	28	280	202	1.38
	47	332	238	1.39
	61	448	410	1.09
	73	540	436	1.23
PMAA ₄₆ - <i>b</i> -PS ₈₀₀	95	395	379	1.04



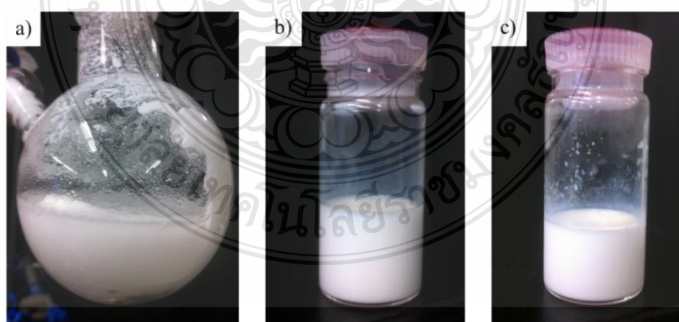
ภาพที่ 4.30 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA₄₆-*b*-PS₆₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 28 (a, a') 47 (b, b') 61 (c, c') และ 73 (d, d') % conversion

จากผลการทดลองดังกล่าว จะเห็นได้ว่าการใช้ PMAA-I ที่ความยาวสายโซ่ 46 หน่วยเป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนัก

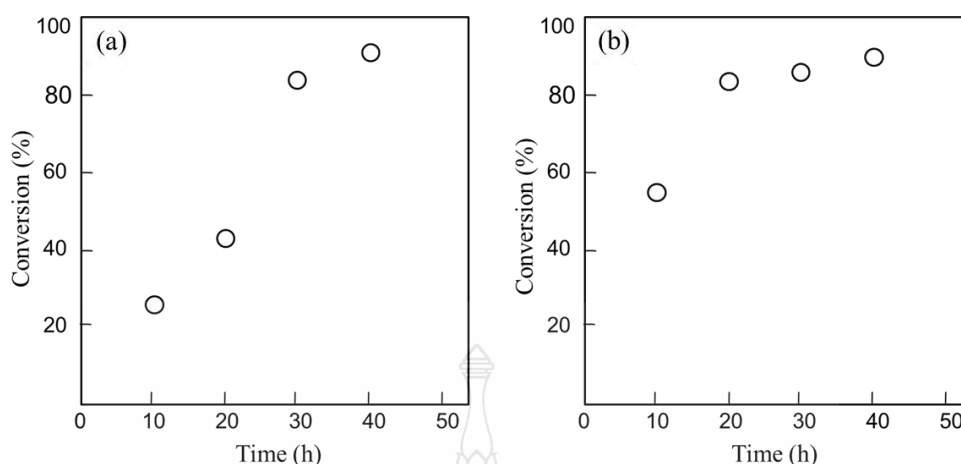
โมเลกุลที่กว้าง แสดงว่ามีการควบคุมที่ไม่ดี จากข้อสรุปความยาวสายโซ่ของ PMAA-I ที่เหมาะสมสำหรับการใช้ GeI_4 คือ 24 หน่วย ดังนั้นในขั้นต่อไปจะทำการเตรียมอนุภาค PMAA₂₄-b-PS ที่ความยาวสายโซ่ของ PS ต่างๆ

4.2.5.1 ใช้ PMAA-I 24 หน่วย (ค่าจากการทดลอง) เป็นสารควบคุม

ทำการศึกษาความยาวสายโซ่ของพอลิสไตรีนตามทฤษฎีคือ 200 400 และ 800 หน่วย โดยใช้จำนวนโมลของ PMAA₂₄-I 0.25, 0.125 และ 0.0625 มิลลิโมล ตามลำดับต่อจำนวนโมลของสไตรีนคงที่ คือ 50 มิลลิโมล ดังการทดลองที่ 16-18 แสดงดังตารางที่ 3.3 จากผลการทดลองพบว่า อนุภาค PMAA₂₄-b-PS₂₀₀ เกิดการจับตัวกันเป็นก้อนภายในเวลา 10 ชั่วโมง อาจเนื่องมาจากเหตุผลดังต่อไปนี้ (1) ใช้จำนวน โมลของ PMAA-I มากเกินไป ทำให้ในระบบมี I^\bullet ซึ่งเป็นตัวควบคุมการต่อสายโซ่พอลิเมอร์จำนวนมาก ส่งผลให้สไตรีนมอนอเมอร์เข้ามาต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้น้อย เนื่องจากถูกปิดสายโซ่ด้วยตัวควบคุมอย่างรวดเร็วและ (2) เมื่อมีจำนวน PMAA-I มาก ส่งผลให้ในช่วงเริ่มต้นอาจเกิดอนุภาคเริ่มต้นจำนวนมาก เมื่อมีขนาดโตขึ้นตาม % conversion มีสารป้องกันการชนกันไม่เพียงพอทำให้เกิดการรวมตัวกัน ส่วนอนุภาค PMAA₂₄-b-PS₄₀₀ และอนุภาค PMAA₂₄-b-PS₈₀₀ มีความเสถียรภาพทางคอลลอยด์สูง ได้ 91 และ 90 % conversion ที่เวลา 40 ชั่วโมง ตามลำดับแสดงดังตารางที่ 4.20 แต่อนุภาค PMAA₂₄-b-PS₈₀₀ มีอัตราการเกิดพอลิเมอร์เร็วขึ้นที่เร็วกว่า ดูได้จากกราฟความชันของ conversion กับเวลาแสดงดังรูปที่ 4.32 จะเห็นว่า conversion เริ่มคงที่ ที่เวลา 20 ชั่วโมง เนื่องจากใช้จำนวนโมลของ PMAA-I ที่น้อยกว่า ทำให้สไตรีนมอนอเมอร์ส่วนใหญ่เข้ามาต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้ในอัตราเร็วที่มากกว่า



ภาพที่ 4.31 อิมัลชันของอนุภาค PMAA₂₄-b-PS₂₀₀ (a) PMAA₂₄-b-PS₄₀₀ (b) และ PMAA₂₄-b-PS₈₀₀ (c) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.32 % conversion ของอนุภาค PMAA₂₄-b-PS₄₀₀ (a) และ PMAA₂₄-b-PS₈₀₀ (b) ที่เวลาต่างๆ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.20 % conversion ของอนุภาค PMAA-b-PS ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

PMAA ₂₄ -b-PS ₂₀₀		PMAA ₂₄ -b-PS ₄₀₀		PMAA ₂₄ -b-PS ₈₀₀	
Time (h)	Conversion (%)	Time (h)	Conversion (%)	Time (h)	Conversion (%)
10	-	10	26	10	55
		20	43	20	84
		30	84	30	86
		40	91	40	90

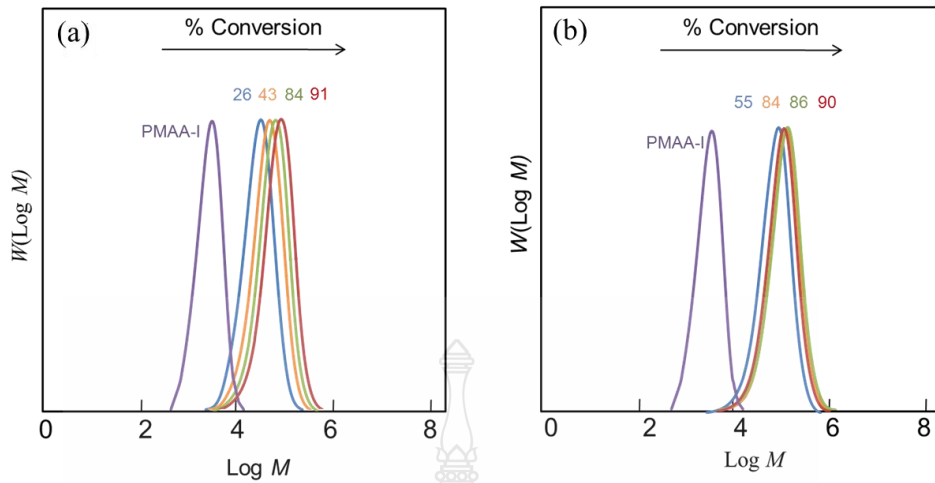
เมื่อนำไปวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิค GPC พบว่า น้ำหนักโมเลกุลของทั้ง 2 สภาวะเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงกับ % conversion และมีค่าใกล้เคียงกับน้ำหนักโมเลกุลที่คำนวณได้ทางทฤษฎี แสดงว่าสายโซ่พอลิเมอร์มีความมีชีวิตค่อนข้างสูง และได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างแคบ เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ใช้ความยาวสายโซ่ของ PMAA-I ที่มากกว่า (46 และ 53) แสดงดังตารางที่ 4.21 และ 4.22 ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบกับ GeI₄ แสดงให้เห็นว่าการใช้วิตามินซีมีประสิทธิภาพสูงกว่าในการเตรียมอนุภาค PMAA₂₄-b-PS ให้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบและมีความมีชีวิตที่สูง

ตารางที่ 4.21 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

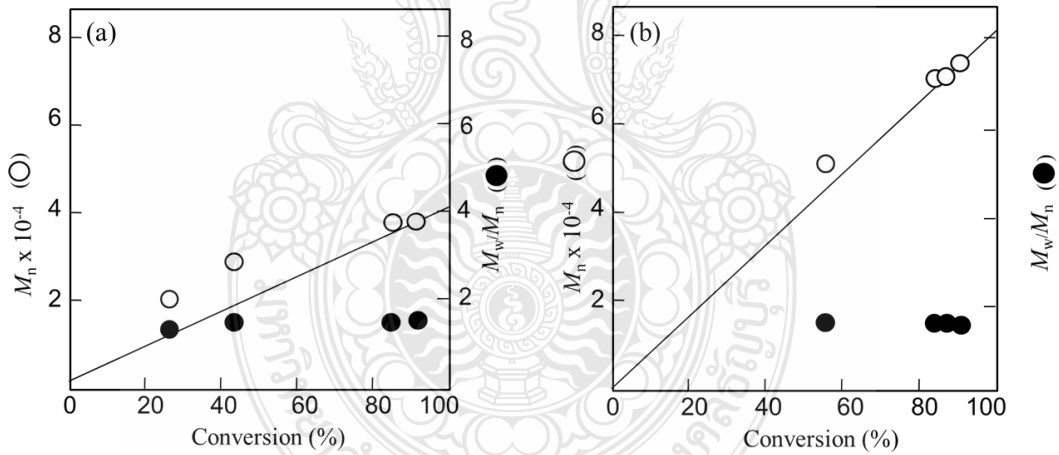
Time (h)	Conversion (%)	M_w	M_n	M_w/M_n	$M_{n,th}$
10	26	32300	20300	1.59	12600
20	43	47100	29200	1.61	19400
30	84	61300	37700	1.61	35800
40	91	61600	39000	1.63	37600

ตารางที่ 4.22 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₈₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Time (h)	Conversion (%)	M_w	M_n	M_w/M_n	$M_{n,th}$
10	55	90100	51300	1.75	46200
20	84	119800	70800	1.69	69400
30	86	120400	72000	1.70	70100
40	90	122200	74200	1.64	74200



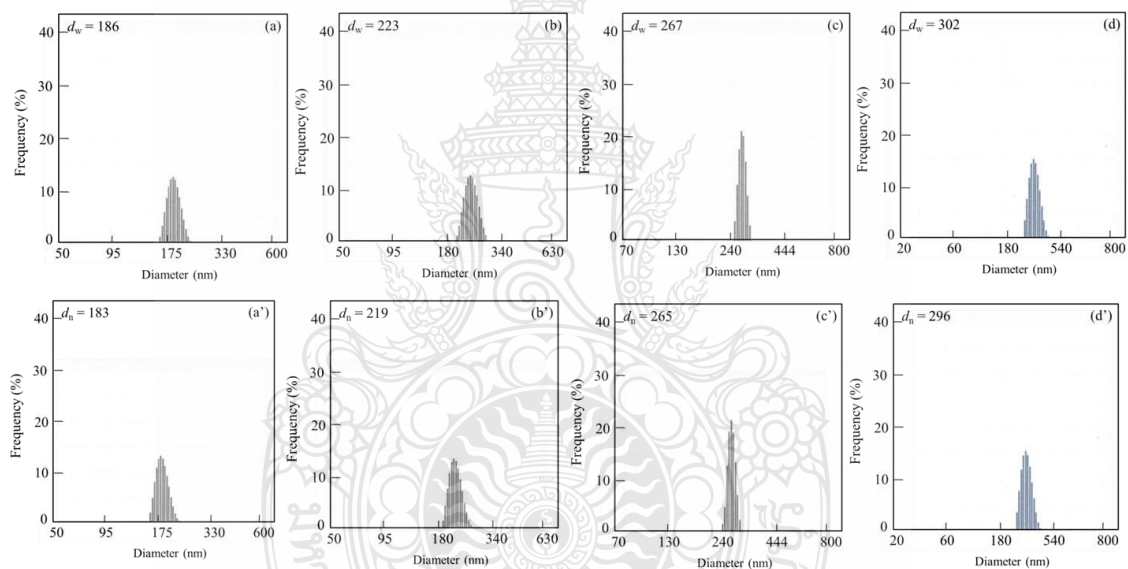
ภาพที่ 4.33 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ (a) และอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₈₀₀ (b) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.34 M_n (วงกลมสีขาว) และ M_w/M_n (วงกลมสีดำ) ของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ (a) และอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₈₀₀ (b) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP ที่เตรียมได้ที่ % Conversion ต่างๆ

ตารางที่ 4.23 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

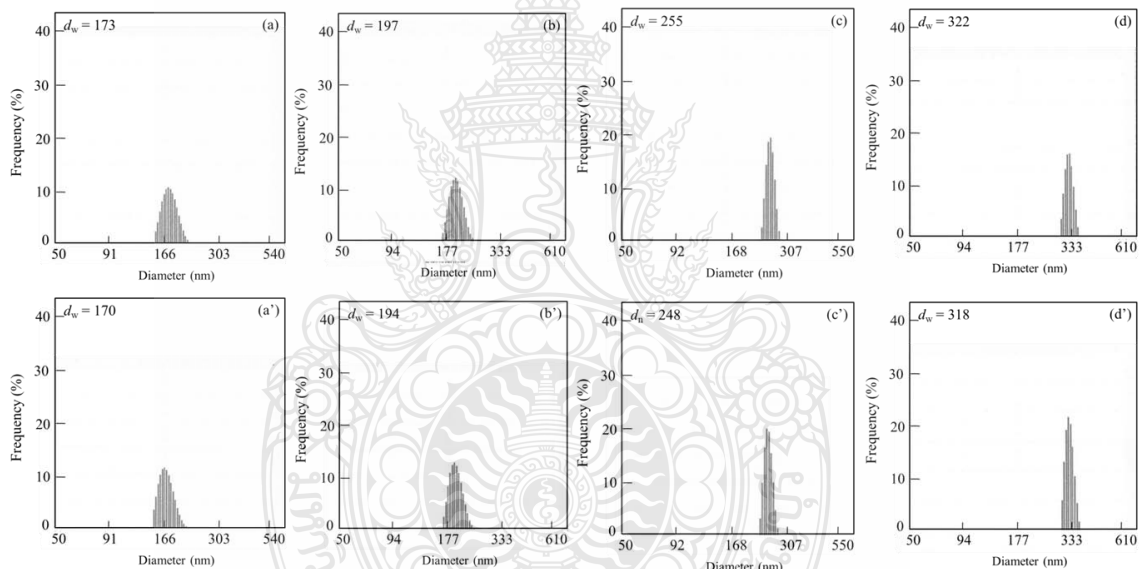
Conversion (%)	d_w (nm)	d_n (nm)	d_w/d_n
26	186	183	1.01
43	223	219	1.01
84	267	265	1.00
91	310	302	1.02



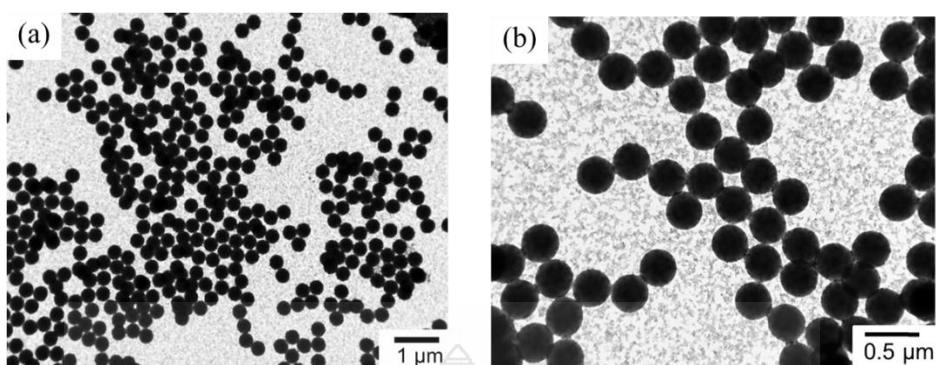
ภาพที่ 4.35 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₄₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 26 (a, a') 43 (b, b') 84 (c, c') และ 91 (d, d') % conversion

ตารางที่ 4.24 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₈₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Conversion (%)	d_w (nm)	d_n (nm)	d_w/d_n
55	173	170	1.02
84	197	194	1.00
86	255	248	1.08
90	322	318	1.01



ภาพที่ 4.36 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค PMAA₄₆-b-PS₈₀₀ ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 55 (a, a') 84 (b, b') 86 (c, c') และ 90 (d, d') % conversion



ภาพที่ 4.37 TEM micrograph ของอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₄₀₀ (a) และอนุภาค PMAA₂₄-*b*-PS₈₀₀ (b) ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อนำไปวัดขนาดของอนุภาคด้วยเครื่อง DLS พบว่า ขนาดของอนุภาคเพิ่มขึ้นเรื่อยๆตาม % conversion และได้ขนาดของอนุภาคประมาณ 302 และ 318 นาโนเมตร ที่ 91 และ 90 % conversion ตามลำดับ มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบ และมีความเสถียรทางคอลด์ลอยสูง แสดงดังตารางที่ 4.23 และ 4.24 ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูป TEM ที่ได้คืออนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลม มีการกระจายตัวดีโดยไม่จับตัวกันเป็นก้อนแสดงดังภาพที่ 4.37

จากผลการทดลองทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่า การใช้ PMAA₂₄-I และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ละลายน้ำได้ (วิตามินซี) มีประสิทธิภาพสูงสุดในการเตรียม PMAA₂₄-*b*-PS โดยจะให้พอลิเมอร์ที่มีการควบคุมและมีชีวิตดีที่สุด โดยประสบผลสำเร็จกับอนุภาคพอลิสไตรีนที่มีความยาวสายโซ่ตั้งแต่ 400 หน่วยขึ้นไป เนื่องจากที่ความยาวสายโซ่ PMAA-I สั้นๆ ทำให้ในระบบมีอนุภาคเริ่มต้นจำนวนมากว่า สามารถป้องกันการรวมตัวของอนุภาคได้ดี ซึ่งอ้างอิงได้จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ ที่มีการเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนที่ใช้ความยาวสายโซ่ของ PMAA-I 18 หน่วย เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล โดยใช้ GeI₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (KPS) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา [44] พบว่า สายโซ่พอลิเมอร์ใช้เวลาในการประกอบตัวเองเป็นอนุภาคพอลิเมอร์น้อยที่สุด เมื่อเทียบกับ PMAA-I ที่ความยาวสายโซ่ที่มากกว่า และได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ เพราะ PMAA-I ที่ความยาวสายโซ่สั้นๆ สามารถต่อสายโซ่กับสไตรีนมอนอเมอร์เพียงไม่กี่ตัวก็เกิดเป็นไมเซลล์ได้ ในขณะที่โพลิโกเมอร์ที่มีจุดว่องไวของสไตรีน (S_n[•]) จะต่อสายโซ่กันจนถึงแก่ Z-mer ก็จะเคลื่อนที่เข้าไปในไมเซลล์ ทำให้ทุกสายโซ่พอลิเมอร์มีการควบคุมที่ดีและมีความมีชีวิตที่สูงอีกด้วย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาการเตรียมอนุภาค PMAA-*b*-PS ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันแบบ RTCP โดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวแต่จะใช้ PMAA-I ที่เตรียมได้จากกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายมาเป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลและป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค

ในขั้นตอนแรกเป็นการสังเคราะห์ PMAA-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย RTCP โดยใช้ GeI_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และ V-70 เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยทำการเตรียมที่ความยาวสายโซ่ของ PMAA-I ที่แตกต่างกันคือ 24 46 และ 53 หน่วย โดยการปรับเปลี่ยนจำนวนโมลของ ไอโอดิฟอร์มต่อจำนวนโมลของ MAA คงที่ พบว่า ทั้ง 3 สภาวะได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยจากการทดลองค่อนข้างแตกต่างจากน้ำหนักโมเลกุลที่คำนวณได้ทางทฤษฎี ซึ่งอาจเกิดจากโปรตอนของ MAA ทำปฏิกิริยากับ ไอโอดิฟอร์มของ PMAA-I ทำให้เกิด IH และ I_2 ส่งผลให้ประสิทธิภาพของ RTCP ลดลง [44] แต่ได้ค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ ($M_w/M_n < 1.5$) แสดงว่า ไอโอดินแรดิคอลลทำหน้าที่ควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดี

ในขั้นตอนที่สอง เป็นการเตรียมอนุภาค PMAA-*b*-PS ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA-I ที่เตรียมได้ในขั้นตอนแรกมาเป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลและป้องกันการรวมตัวของอนุภาคแทนสารลดแรงตึงผิว โดยทำการศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง GeI_4 ไฮโดรควิโนน และวิตามินซี ความยาวสายโซ่ของพอลิสไตรีนตั้งแต่ 200 400 600 และ 800 หน่วย และความยาวสายโซ่ PMAA-I ที่ใช้คือ 24 46 และ 53 หน่วย พบว่า การใช้ GeI_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่สามารถเตรียมอนุภาค PMAA-*b*-PS ที่ความยาวสายโซ่สั้นๆ ได้ (น้อยกว่า 600 หน่วย) แต่สามารถแก้ปัญหาได้โดยการลดจำนวนโมลของ GeI_4 ลงในขณะที่การใช้ไฮโดรควิโนนและวิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเตรียมอนุภาค PMAA-*b*-PS ตั้งแต่ความยาวสายโซ่ 400 หน่วย ขึ้นไป แต่อย่างไรก็ตาม การใช้ไฮโดรควิโนนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลจากการทดลองต่ำกว่าน้ำหนักโมเลกุลที่คำนวณได้ทางทฤษฎีและมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันที่ช้ามากเมื่อเทียบกับการใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการศึกษาความยาวสายโซ่ของพอลิสไตรีน พบว่า ที่ความยาวสายโซ่ 200 หน่วย ไม่สามารถเตรียมได้ เนื่องจากใช้จำนวน

โมลของ PMAA-I มากเกินไป ส่วนที่ความยาวสายโซ่ของพอลิสไตรีน 600 และ 800 หน่วย สามารถเตรียมเป็นอิมัลชันที่สมบูรณ์โดยไม่จับตัวกันเป็นก้อนได้ เนื่องจาก ใช้จำนวนโมลของ PMAA-I น้อยกว่าจำนวนโมลของ V-501 ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ส่วนใหญ่มีจุดอวบน้ำเพียงพอที่จะต่อสายโซ่พอลิเมอร์กับมอนอเมอร์ตัวอื่นๆ ในระบบได้ ส่วนที่ความยาวสายโซ่ 400 หน่วย (จำนวนโมลของ PMAA-I เท่ากับจำนวนโมลของ V-501) ไม่สามารถเตรียมโดยการใส่ Ge_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เนื่องจาก ในระบบมีจำนวนไอโอดีนเรดิคอลล่อนข้างมากเมื่อเทียบเรดิคอลลจากตัวเริ่มปฏิกิริยา ทำให้สายโซ่ พอลิเมอร์ส่วนใหญ่มีจุดอวบน้ำน้อย รวมทั้ง Ge_4 มีคุณสมบัติละลายน้ำได้น้อย ส่วนใหญ่จะละลายอยู่ในชั้นสไตรีน ซึ่งในช่วงแรกของการสังเคราะห์หรือช่วงการเกิดอนุภาคเริ่มต้น Ge_4 จะเข้ามาทำปฏิกิริยาควบคุมการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้น้อย ทำให้การต่อสายโซ่พอลิเมอร์ในช่วงแรกส่วนใหญ่เกิดกลไกอิมัลชัน ITP ในขณะที่การใช้ไฮโดรควิโนนและวิตามินซีสามารถเตรียมที่ความยาวสายโซ่ 400 หน่วย ได้ เนื่องจาก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถละลายในน้ำได้ จึงสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาควบคุมการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ในช่วงแรกได้ ลดโอกาสที่แต่ละสายโซ่จะเกิดการชนกันและสิ้นสุดปฏิกิริยา ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ส่วนใหญ่มีจุดอวบน้ำ สามารถต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ตัวอื่นๆ ในระบบจนถึง conversion สูงๆ ได้ นอกจากนี้ยังพบว่า ความเสถียรภาพทางคอลลอยด์และอัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน รวมทั้งประสิทธิภาพในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักรวมจะลดลงตามความยาวสายโซ่ของ PMAA-I เพิ่มขึ้น จากผลการทดลองจะเห็นว่า การเตรียมอนุภาค PMAA-*b*-PS ที่ความยาวสายโซ่ 400 หน่วย โดยการใช้วิตามินซีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและ PMAA-I ที่ความยาวสายโซ่ 24 หน่วย เป็นตัวควบคุม เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่สามารถเตรียมพอลิเมอร์ให้มีการกระจายตัวของน้ำหนักรวมที่แคบได้เมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ

บรรณานุกรม

- [1] อ. ไชยสัจย์, “บทบาทของสารลดแรงตึงผิวในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน,” วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยบูรพา; 240-248, 2013.
- [2] ก. หวลบุตตา, “การประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ที่ได้จากทรัพยากรทางทะเลในทางเภสัชกรรม,” วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยบูรพา; 263-273, 2013.
- [3] อ. รัชเวทย์, พอลิเมอร์. กรุงเทพฯ: ดวง กมล พับลิช ชิ่ง, 2552.
- [4] อ. ไชยสัจย์, “คอนโทรล/ลิฟวิ่งเรดิคอลลพอลิเมอร์ไรเซชันในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน,” วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี; 61-73, 2555.
- [5] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, “polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris (triphenylphosphine) ruthenium (II) Methylaluminum bis (2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization,” *Macromolecules*, vol. 28, pp. 1721-1723, 1995.
- [6] 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, 2010.
- [7] M. K. George, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, and G. K. Hamer, “Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization progress,” *Macromolecules*, vol. 26, pp. 2987-2988, 1993.
- [8] J. Chiefari, Y. K. B. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, “Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer; the RAFT process,” *Macromolecules*, vol. 31, 1998.
- [9] S. Yamago, K. Iida, and J.I. Yoshida, “Tailored synthesis of structurally define polymers by organotellurium-mediated living radical polymerization (TERP): synthesis of poly(methacrylate derivatives and their di- and triblock copolymers,” *J Am Chem Soc*, vol. 124, pp. 13666-13667, 2002.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [10] Y. Kitayama, A. Chaiyasat, H. Minami, and M. Okubo, "Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization of styrene: polymerization loci," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 7465-7471, 2010.
- [11] 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.
- [12] K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives," *Prog Polym Sci*, vol. 32, pp. 93-146, 2007.
- [13] T. Kuroda, A. Tanaka, T. Taniyama, H. Minami, A. Goto, T. Fukuda, "Iodine transfer dispersion polymerization (dispersion ITP) with CHI_3 and reversible chain transfer catalyzed dispersion polymerization (dispersion RTCP) with GeI_4 of styrene in supercritical carbon dioxide," *Polymer*, vol. 53, pp. 1212-1218, 2012.
- [14] 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, 2012.
- [15] 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, 2010.
- [16] M. F. Cunningham, "Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed system," *Progress in polymer science*, vol. 33, pp. 365-389, 2008.
- [17] J. Qiu, B. Charleux, and K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and system" *Prog Polym Sci*, vol. 26, pp. 2083-2134, 2001.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [18] M. N. Alam, P. B. Zetterlund, and M. Okubo, "Network formation in nitroxide-mediated radical copolymerization of styrene and divinylbenzene in miniemulsion," *Macromol Chem Physic*, vol. 207, pp. 1732-1741, 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, 2007.
- [20] T. Nakamura, P. B. Zetterlund, and M. Okubo, "Particle size effects in TEMPO-mediated radical polymerization of styrene in aqueous miniemulsion," *Macromol Rapid Comm*, vol. 27, pp. 2014-2018, 2006.
- [21] จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี: 1-177.
- [22] H. Gao and K. Matyjaszewski, "Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels," *Prog Polym Sci*, vol. 34, pp. 317-350, 2009.
- [23] 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," *J Polymer Sci Poly Chem*, vol. 43, pp. 2001-2012, 2005.
- [24] P. B. zetterlund, Y. Kagawa, and M. Okubo, "Development of controlled/living radical polymerization," *Chem Rev*, vol. 108, pp. 3747-3794, 2008.
- [25] K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives," *Prog Polym Sci*, vol. 32, pp. 93-146, 2007.
- [26] G. Barnes, R. Hall, V. Sharma, M. Gaborieau, D. Lucas, P. Castignolles, "Controlled/living radical polymerization of isoprene and butadiene in emulsion," *Eur Polym J*, vol. 45, pp. 3149-3163, 2009.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [27] T. Kuroda, A. Tanaka, T. Taniyama, H. Minami, A. Goto, T. Fukuda, "Iodine transfer dispersion polymerization (dispersion ITP) with CHI_3 and reversible chain transfer catalyzed dispersion polymerization (dispersion RTCP) with GeI_4 of styrene in supercritical carbon dioxide," *Polymer*, vol. 53, pp. 1212-1218, 2012.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] S. C. Thickett and R. G. Gilbert, "Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms," *Polymer*, vol. 48, pp. 6965-6991, 2007.
- [31] I. Uzulina, S. Kanagasabapathy, and J. Claverie, "Reversible addition fragmentation transfer (RAFT) polymerization in emulsion," *Macromol Symp*, vol. 150, pp. 33-38, 2000.
- [32] C. J. Ferguson, R. J. Hughes, B. T. T. Pham, B. S. Hawkett, R. G. Gilbert, A. K. Serelis, "Effective ab Initio emulsion polymerization under RAFT control," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 9243-9245, 2002.
- [33] C. J. Ferguson, R. J. Hughes, D. Nguyen, B. T. T. Pham, R. G. Gilbert, A. K. Serelis, "Ab initio emulsion polymerization by RAFT-controlled self-assembly," *Macromolecules*, vol. 38, pp. 2191-2204, 2005.
- [34] 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.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [35] R. W. Simms, M. D. Hoidas, and M. F. Cunningham, "Nitroxide-mediated styrene surfactant -free emulsion polymerization," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 1076-1079, 2008.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] Y. Kitayama, H. Moribe, H. Minami, and M. Okubo, "Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization of styrene: Initial stage of polymerization," *Polymer*, vol. 52, pp. 2729-2734, 2011.
- [39] 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.
- [40] 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)," *J Polymer Sci Poly Chem*, vol. 50, pp. 1991-1996, 2012.
- [41] 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, 2011.
- [42] M. Okubo, Y. Sugihara, Y. Kitayama, Y. Kagawa, and H. Minami, "Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization of butyl acrylate," *Macromolecules*, vol. 42, pp. 1979-1984, 2009.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [43] W. H. Lane, "Determination of solubility of styrene in water and water in styrene," *Ind. Eng Chem Anal Ed*, vol. 18, pp. 295-296, 1946.
- [44] ช. บุญชูวงศ์, "การเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนด้วยรีเวอร์สซีเบิลเซนทรานสเฟอ์ แดตตาลิสพอลิเมอโรเซชันในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน," คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี, 2555.



ภาคผนวก





ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล นางสาวศิริวรรณ ท้าวจตุรัส
วัน เดือน ปีเกิด 17 พฤษภาคม 2534
ที่อยู่ 83/1 หมู่ 4 ตำบลรังงาม อำเภอนินส่าง
จังหวัดชัยภูมิ 36130
การศึกษา ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาวิชาเคมี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์ 098-3627344
อีเมล Siriwan_lexz@hotmail.com

