

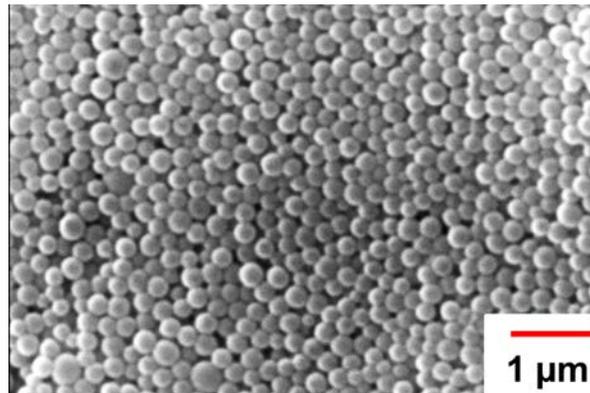


รายงานการวิจัย

เรื่อง

การเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรโดยใช้มอนอเมอร์
ที่มาจากสารมวลชีวภาพ

Preparation of Nano-copolymer Particles
Using Biomass Monomer



โดย

ดร.อมร ไชยสัตย์

ดร. ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ดร.วรายุทธ สะโคมแสง

ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.)

ประจำปีงบประมาณ 2556

กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

โครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยการได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ประจำปีงบประมาณ 2556

ขอขอบคุณ นางสาวชุตินันท์ สุขสวัสดิ์ และนายรัชชัย บุญชูวงศ์ นักศึกษาห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์ คอลลอยด์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความช่วยเหลือในการทำวิจัย

ขอขอบคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรีที่เอื้อเฟื้อสถานที่ วัสดุอุปกรณ์ต่าง ๆ สำหรับการทำงานวิจัย

ท้ายที่สุด ขอขอบคุณ นักศึกษาระดับปริญญาตรีและบัณฑิตศึกษาทุกคนของห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์ คอลลอยด์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความช่วยเหลือในการทำวิจัย

คณะผู้จัดทำ

ก.ย 2556

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้แบ่งออกเป็นสองส่วนด้วยกัน คือการเตรียมอนุภาคพอลิ(สไตรีน-โค-กรดอิตาโคนิก) ระดับนาโนเมตรโดยการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมของอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้สภาวะเริ่มต้นเกี่ยวกับการเตรียมพอลิ(สไตรีน-โค-กรดเมทาคริลิก) โดยจะทำการศึกษาผลของทั้งพีเอชและปริมาณของกรดอิตาโคนิก ซึ่งพบว่าทั้งพีเอชและปริมาณของกรดอิตาโคนิกมีผลอย่างมากต่ออัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันและความเสถียรทางคอลลอยด์ โดยสภาวะที่เหมาะสมคือ การปรับพีเอชประมาณ 8 หลังจากเริ่มสังเคราะห์ 30 นาที และ 8%mol ของกรดอิตาโคนิก เทียบต่อสไตรีน จะทำให้ได้อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันที่สูงและมีพอลิเมอร์เกาะตัวกันน้อย

ในงานที่สอง รีเวอร์สซิเบิล เซน ทรานสเฟอร์ แคตตาลิสในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (emulsion RTCP) จะนำมาทดลองเตรียมอนุภาคพอลิ(สไตรีน-บล็อก-กรดเมทาคริลิก) (P(MAA-b-S)) เริ่มต้นทำการเตรียมสารโพลิเมอร์ไฮดรอกซีเมทาคริลิก-อโอดิด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย จากนั้นนำไปใช้เตรียมอนุภาคพอลิ(กรดเมทาคริลิก-บล็อก-สไตรีน) โดยอาศัยการประกอบตัวเองของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีพอลิกรดเมทาคริลิก-อโอดิ ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักรวมและป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ โดยจะทำการสังเคราะห์พอลิกรดเมทาคริลิก-อโอดิ ในกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายที่มีอโอดิฟอร์มเป็นตัวควบคุมสายโซ่ และใช้ 2, 2'-เอโซบิส(4-เมทอกซี-2,4-ไดเมทิลวาลีโรไนโตรล) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 95°C ซึ่งจะได้ PMAA-I ที่มีกรดเมทาคริลิก 18 หน่วยและเป็นโซ่พอลิเมอร์ที่มีความมีชีวิตสูง เพื่อนำไปใช้เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักรวมในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันในขั้นต่อไป ในขั้นตอนที่สอง ทำการเตรียมอนุภาคพอลิ(กรดเมทาคริลิก-บล็อก-สไตรีน)โดย emulsion RTCP ที่มีเจอร์มาเนียมอโอดิเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยได้ศึกษาผลของพีเอช ต่ออัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันและการควบคุมการกระจายตัวของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ พบว่าที่พีเอชสูง (pH ~ 9) จะมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเร็วกว่าพีเอชต่ำ (pH ~ 4) เนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลของกรดเมทาคริลิกในพอลิกรดเมทาคริลิก-อโอดิแตกตัวได้สมบูรณ์ทำให้มีจำนวนอนุภาคในระหว่างการสังเคราะห์มากกว่า ดังนั้น สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคพอลิ(กรดเมทาคริลิก-บล็อก-สไตรีน) คือ พีเอช 9 และใช้ PMAA₁₈-I เป็นสารโพลิเมอร์ไฮดรอกซีเมทาคริลิก อนุภาคที่ได้เป็นทรงกลม ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและโดยน้ำหนักรวมมีค่า 275 และ 356 นาโนเมตร ตามลำดับ และมีการกระจายตัวของน้ำหนักรวมของพอลิเมอร์ที่แคบ ได้น้ำหนักรวมเฉลี่ยโดยน้ำหนักรวมต่อเฉลี่ยโดยจำนวนที่ 1.27

Abstract

This research was divided to two parts. The first work is that the preparation of poly(styrene-co-itaconic acid) (P(S-co-IA)) nanoparticle by conventional emulsifier free emulsion polymerization based on the preparation condition of poly(styrene-co-methacrylic acid). The influences of pH and itaconic acid (IA) amount were studied. It was found that both pH and IA amount are greatly effect to the polymerization rate and colloidal stability. At the pH of approximately 8 in which was adjusted after starting the polymerization for 30 min is the optimal condition giving less coagulant and high rate of polymerization. Moreover, in the case of IA amount, at 8%mol related to styrene (S) monomer represented both high polymerization rate and less coagulant.

The second work, reversible chain transfer catalyzed emulsion polymerization (emulsion RTCP) was implemented to prepare poly(methacrylic acid-co-styrene) (P(MAA-b-S)). Firstly, polymethacrylic acid-iodide (PMAA-I) as macro chain transfer agent was prepared by solution polymerization. Consequently, P(MAA-b-S) particle was prepared via the self-assemble of polymer chain containing PMAA-I acting as both molecular weight distribution (MWD) control and polymer particle stabilization agent during the polymerization. PMAA-I was synthesized by solution polymerization using iodoform as a macro chain transfer agent and 2, 2'-azobis(4-methoxy-2, 4-dimethylvaleronitrile) as initiator at 95 °C. PMAA-I having 18 repeating unit of MAA (PMAA₁₈-I) with high livingness polymer was obtained. It was then used as MWD control agent in further emulsion polymerization. In the second step, emulsion RTCP of P(MAA-b-S) particle was carried out using germanium iodide as a catalyst. The influence of pH on the polymerization rate and the control of MWD of the prepared polymer were studied. It was found that at high pH (pH ~ 9) the polymerization rate was faster than that at the lower pH (~ 4). At high pH, the carboxyl group of MAA in the PMAA-I was completely ionized forming large amount of particles during the polymerization. Therefore, the optimum condition for the preparation of P(MAA-b-S) particle was pH 9 using PMAA₁₈-I as macro chain transfer agent. The prepared particles were spherical with weight- and number-average diameters of 286 and 386 nm, respectively, having narrow MWD as M_w/M_n of 1.27.

สารบัญเรื่อง (List of Contents)

เรื่อง	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
สารบัญเรื่อง	ง
สารบัญตาราง	จ
สารบัญภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์	1
1.2 มวลชีวภาพพอลิเมอร์	6
1.3 การสังเคราะห์แบบคอนโทรล/ลึฟวิ่ง	7
1.4 สมมติฐานในการทำงานวิจัย	8
1.5 วัตถุประสงค์	9
1.6 ขอบเขตของการวิจัย	9
1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	9
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย	10
2.1 สารเคมีและอุปกรณ์	10
2.2 การเตรียมมอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์	11
2.3 การเตรียมอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-กรดเมทาคริลิก) ในระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม	12
2.4 การเตรียมอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-กรดอิตาโคนิก) ในระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม	12
2.5 การเตรียมพอลิกรดเมทาคริลิก-ไอโอไดด์	13
2.6 การเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน RTCP	14
2.7 การหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์	15
บทที่ 3 ผลการวิจัยและวิจารณ์	17
3.1 การเตรียมอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-กรดเมทาคริลิก) ในระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม	17
3.2 การเตรียมอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-กรดอิตาโคนิก) ในระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม	18
3.3 การเตรียมพอลิกรดเมทาคริลิก-ไอโอไดด์	25
3.4 การเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน RTCP	27
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	36
บรรณานุกรม	38
ภาคผนวก ก แบบเสนอโครงการวิจัย การเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตร โดยใช้มอนอเมอร์ที่มาจากสารมวลชีวภาพ	43

สารบัญตาราง (List of tables)

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 2.1 อัตราส่วนผสมในการเตรียมอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-กรดอิตาโคนิก) (P(S-co-IA)) ด้วยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิมที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว	12
ตารางที่ 2.2 อัตราส่วนในการเตรียม PMAA-I ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและใช้ไอโอดิฟอร์มเป็นสารโยกย้ายสายโซ่	13
ตารางที่ 2.3 อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ด้วยกลไก RTCP ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	15
ตารางที่ 3.1 %Conversions ลักษณะทางคอลลอยด์ ^{a)} และพีเอชของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยใช้สภาวะที่ไม่ปรับพีเอช	19
ตารางที่ 3.2 %Conversions ลักษณะทางคอลลอยด์ ^{a)} และพีเอชของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยปรับพีเอช (ประมาณ 8) ก่อนการสังเคราะห์	20
ตารางที่ 3.3 %Conversions ลักษณะทางคอลลอยด์ ^{a)} และพีเอชของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยปรับพีเอช (ประมาณ 8) หลังการสังเคราะห์ 30 นาที	21
ตารางที่ 3.4 การเตรียม PMAA-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP โดยใช้ไอโอดิ-ฟอร์มเป็นตัวควบคุมสายโซ่ที่เวลาต่างกัน	27
ตารางที่ 3.5 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA-I ที่ 60 % conversion	27
ตารางที่ 3.6 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA ₁₈ -I ก่อนและหลังปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	29
ตารางที่ 3.7 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₁₈ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ที่พีเอช 4.58	31
ตารางที่ 3.8 ขนาดอนุภาคโมเชลล์เฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA ₁₈ -I ก่อนและหลังปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	32
ตารางที่ 3.9 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₁₈ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล	34
ตารางที่ 3.10 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เตรียมในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₁₈ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล	35

สารบัญรูป (List of Illustrations)

รูป	หน้า
รูปที่ 1.1 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน	4
รูปที่ 1.2 กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์	4
รูปที่ 1.3 กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์	5
รูปที่ 1.4 จำแนกช่วงที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน: a) การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ที่เวลาต่างๆ และ b) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ในช่วงเวลาต่างๆ	5
รูปที่ 2.1 การเตรียมสไตรีนให้บริสุทธิ์	11
รูปที่ 2.2 กลไกการเตรียมอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-กรดอิตาโคนิก) (P(S-co-IA)) ด้วยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิมที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว	12
รูปที่ 2.3 การสังเคราะห์ PMAA-I โดยวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย	13
รูปที่ 2.4 การเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน	14
รูปที่ 3.1 อนุภาค P(S-co-MAA) ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิมที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว (emulsifier-free)	17
รูปที่ 3.2 กราฟ conversion-time ของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยใช้สภาวะที่ไม่ปรับพีเอช (O) ปรับพีเอชด้วยการเติม NaOH ที่เวลา (นาที่) ต่างๆ: (□) 0 and (Δ) 30.	18
รูป 3.4 การกระจายตัวของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยใช้สภาวะที่ไม่ปรับพีเอช ที่ %conversion ต่างๆ: (a) 20 (b) 52 และ (c) 100.	19
รูป 3.5 การกระจายตัวของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาโดยใช้สภาวะที่ปรับพีเอช (ประมาณ 8) ก่อนการสังเคราะห์ ที่ %conversion ต่างๆ: (a) 29 (b) 60 และ (c) 91.	20
รูปที่ 3.6 การกระจายตัวของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free Emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาโดยใช้สภาวะที่ปรับพีเอช (ประมาณ 8) หลังการสังเคราะห์ 30 นาที ที่ %conversion ต่างๆ: (a) 27 (b) 52 และ (c) 100.	21
รูปที่ 3.7 ปริมาณการเกาะตัวกันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่สภาวะการปรับพีเอชต่างๆ: (O) ไม่ปรับพีเอช (□) ปรับพีเอชก่อนการสังเคราะห์ และ (Δ) ปรับพีเอชหลังการสังเคราะห์ 30 นาที	22
รูปที่ 3.8 เพอร์เซ็นต์การแตกตัวของ IA ในน้ำที่พีเอชต่างๆเมื่อ pK_{a1} ของ IA คือ 3.58 โดยใช้สูตร $pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{[IA]}{[I^-]}\right)$ ในการคำนวณ	23

สารบัญภาพ (List of Illustrations) (ต่อ)

รูป	หน้า
รูปที่ 3.9 กราฟ conversion-time ของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยใช้สภาวะที่ปรับพีเอชหลังการสังเคราะห์ 30 นาที ที่ปริมาณของ IA (%mol) ต่างๆ: (O) 0; (□) 4; (Δ) 8 and (◇)12.	24
รูปที่ 3.10 ปริมาณการเกาะตัวกันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่สภาวะการปรับพีเอชหลังจากการสังเคราะห์ 30 นาที ที่ปริมาณของ IA (%mol) ต่างๆ: (O) 0; (□) 4; (Δ) 8 and (◇)12.	25
รูปที่ 3.11 โครงสร้างของ PMAA-I	26
รูปที่ 3.12 กลไกการสังเคราะห์ PMAA-I ด้วยกลไก ITP ในกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย	26
รูปที่ 3.13 กลไกการเกิดเป็นอนุภาคของพอลิस्टาโรนในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ใช้การประกอบตัวเอง	28
รูปที่ 3.14 % conversion ของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เวลาต่าง ๆ ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₁₈ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลที่พีเอช 4.58	29
รูปที่ 3.15 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค P(MAA ₁₈ -b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ 10 % (a, a') 17 % (b, b') 26 % (c, c') และ 57 % (d, d') conversion ที่พีเอช 4.58	30
รูปที่ 3.16 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (a) และ M_n (วงกลมขาว) และ M_w / M_n (วงกลมดำ) (b) ของอนุภาค P(MAA ₁₈ -b-S) ที่ % conversion ต่างๆ	31
รูปที่ 3.17 % conversion ของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เวลาต่าง ๆ ที่เตรียมในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA ₁₈ -I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ที่พีเอช 9	32
รูปที่ 3.18 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค P(MAA ₁₈ -b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ 35 % (a, a') 53 % (b, b') 64 % (c, c') และ 78 % (d, d') conversion	33
รูปที่ 3.19 SEM micrograph ของอนุภาค P(MAA ₁₈ -b-S) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน RTCP	34
รูปที่ 3.19 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (a) และ M_n (วงกลมขาว) และ M_w / M_n (วงกลมดำ) (b) ของอนุภาค P(MAA ₁₈ -b-S) ที่ % conversion ต่างๆ	35

บทที่ 1

บทนำ (Introduction)

1.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์

ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ หากแบ่งตามประเภทของวัฏภาคเริ่มต้นก่อนการสังเคราะห์ สามารถแบ่งออกเป็นสองกลุ่มใหญ่ๆ คือ (1) การสังเคราะห์แบบวัฏภาคเดียวหรือแบบเอกพันธ์ (homogeneous polymerization) เช่น การสังเคราะห์แบบบัลค์ (bulk polymerization) และการสังเคราะห์แบบสารละลาย (solution polymerization) และ (2) การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous polymerization) หรือการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่กระจายตัวในน้ำ (polymerization in aqueous dispersed systems) เช่น การสังเคราะห์แบบแขวนลอย (suspension polymerization) การสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน (miniemulsion polymerization) การสังเคราะห์แบบไมโครอิมัลชัน (microemulsion polymerization) การสังเคราะห์แบบตกตะกอน (precipitation polymerization) การสังเคราะห์แบบกระจาย (dispersion polymerization) และการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) เป็นต้น

ในช่วงแรกๆ การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์ได้รับความนิยมสูงเนื่องจากพอลิเมอร์ที่ได้หลังจากการสังเคราะห์จะมีความบริสุทธิ์สูง เพราะการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการนี้จะใช้เพียงมอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยาหรือตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น อย่างไรก็ตามข้อเสียประการสำคัญของเทคนิคนี้คือการถ่ายเทความร้อนต่ำ โดยเฉพาะที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์สูงๆ ซึ่งมีความหนืดสูง การเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์จะช้าลง (การสิ้นสุดปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์ใช้เวลานานขึ้นในการเคลื่อนที่มาชนกัน) ในขณะที่การเคลื่อนที่ของมอนอเมอร์เข้าไปต่อสายโซ่พอลิเมอร์ยังเท่าเดิม ทำให้อัตราการส่วนในการเกิดพอลิเมอร์ต่อการสิ้นสุดเพิ่มขึ้นอย่างมาก (มีพลังงานความร้อนเพิ่มขึ้นมาก) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “Gel effect” ซึ่งอาจเป็นอันตรายได้ง่ายหากสังเคราะห์ในปริมาณมากๆ เพื่อแก้ไขข้อด้อยของกระบวนการสังเคราะห์แบบบัลค์ การสังเคราะห์แบบสารละลายจึงถูกพัฒนาขึ้น โดยการเพิ่มตัวทำละลายอินทรีย์ลงในระบบ ทำให้การถ่ายเทความร้อนได้ดียิ่งขึ้น อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ที่ได้จะมีการปนเปื้อนของสารอินทรีย์สูง ต้องเพิ่มขึ้นตอนในการทำให้พอลิเมอร์บริสุทธิ์ นอกจากนี้ทั้งการสังเคราะห์แบบบัลค์และการสังเคราะห์แบบสารละลาย การเตรียมพอลิเมอร์ให้มีมวลโมเลกุลสูงทำได้ค่อนข้างยากเนื่องจากการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ทั้งหมดอยู่ในระบบเดียวกัน (สารเนื้อเดียว) ทำให้โอกาสที่สายโซ่พอลิเมอร์จะชนกันและเกิดการสิ้นสุดปฏิกิริยาได้ง่าย การที่จะลดโอกาสในการชนกันของสายโซ่พอลิเมอร์อาจทำได้โดยสังเคราะห์พอลิเมอร์ในที่จำกัด ดังนั้นการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบวิวิธพันธ์ จึงถูกพัฒนาขึ้นมา ซึ่งหากเปรียบเทียบกับกระบวนการสังเคราะห์แบบวัฏภาคเดียวแล้ว การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบวิวิธพันธ์ จะมีข้อดีมากกว่า เช่น (1) มีอัตราในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน (rate of polymerization) ที่สูงกว่ามาก เนื่องจากการต่อสายโซ่เกิดขึ้นในแต่ละอนุภาคที่มีพื้นที่จำกัด เรียกว่า “compartmentalization” ทำให้อัตราการสิ้นสุด (rate of termination) ลดลงและเป็นผลทำให้ได้มวลโมเลกุลที่สูงกว่าการสังเคราะห์แบบวัฏภาคเดียว (2) มีการถ่ายเทความร้อนได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการสังเคราะห์แบบบัลค์ ทำให้ง่ายและสะดวกในการควบคุมสภาวะในการสังเคราะห์แม้จะทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์เป็นปริมาณมาก และ (3) เป็นการสังเคราะห์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายซึ่งใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ เนื่องจากวัฏภาคตัวกลาง (medium หรือ continuous phase) มีน้ำเป็นองค์ประกอบหลัก [1, 2] ดังนั้น จากข้อดีต่างๆข้างต้น กระบวนการสังเคราะห์แบบหลายวัฏภาคจึงเป็นที่นิยมไม่เพียงแต่ในงานวิจัยสร้างองค์ความรู้แต่ยังรวมถึงการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ในระดับอุตสาหกรรม

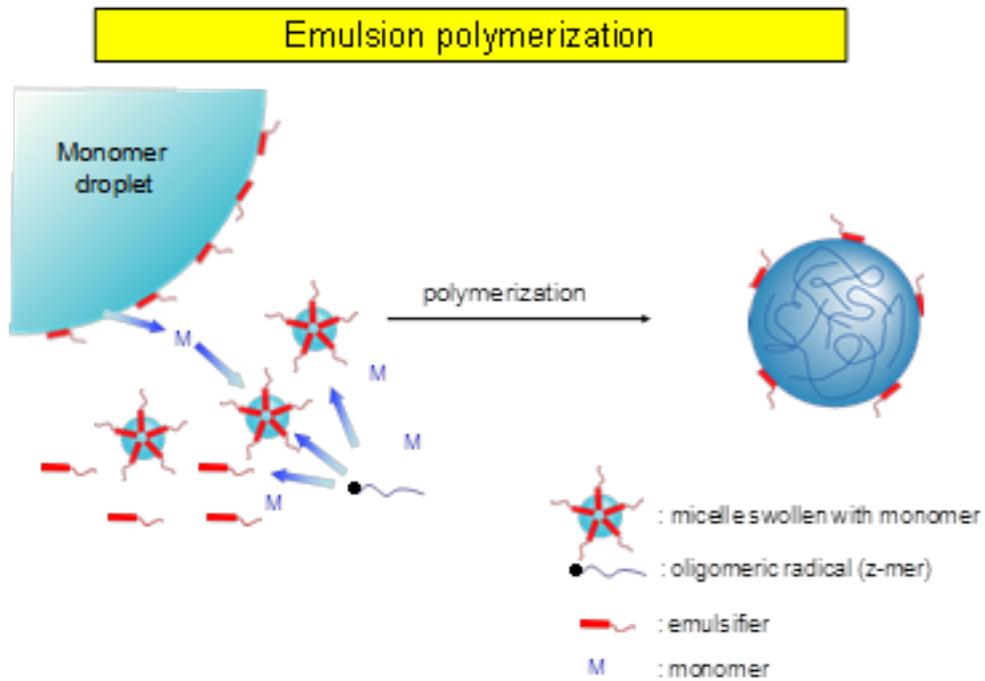
ด้วย โดยอนุภาคพอลิเมอร์ (polymer particle) ที่เตรียมได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆมากมาย เช่น อุตสาหกรรมกระดาษ การเคลือบ สี สิ่งทอ รวมทั้งทางด้านการแพทย์ เป็นต้น

โดยทั่วไป ในกรณีของการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่กระจายตัวในน้ำนั้น จะนิยมใช้กับกลไกการสังเคราะห์แบบอนุมูลอิสระ (free radical polymerization) โดยกลไกที่สำคัญในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกระบวนการเหล่านี้คือกลไกการเกิดอนุภาค (particle formation หรือ particle nucleation) ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นสามแบบคือการเกิดในหยด (droplet nucleation) การเกิดแบบเอกพันธ์ (homogeneous nucleation) และการเกิดในไมเซลล์ (micellar nucleation) โดยการเกิดอนุภาคในหยดจะเกิดในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย แบบมินิมัลชันและแบบไมโครอิมัลชัน การเกิดแบบเอกพันธ์จะเกิดในกระบวนการสังเคราะห์แบบตกตะกอน แบบกระจายและแบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว ส่วนการเกิดแบบไมเซลล์จะเกิดในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน โดยในแต่ละกระบวนการสังเคราะห์สามารถแยกออกเป็นกลุ่มๆดังนี้ ในกรณีการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบกระจายและแบบตกตะกอน จะมีกลไกการสังเคราะห์คล้ายกัน แต่แตกต่างกันที่ แบบกระจายจะมีการเติมสารลดแรงตึงผิวลงไปด้วย โดยเริ่มต้นส่วนผสมทั้งหมด (มอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยา และวัฏภาคต่อเนื่อง รวมทั้งสารลดแรงตึงผิวในกรณีของแบบกระจาย) จะละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อเริ่มการสังเคราะห์ สายโซ่พอลิเมอร์จะค่อยๆยาวขึ้น (ความไม่มีขั้วเพิ่มขึ้น) จนถึงจุดที่ไม่สามารถละลายในวัฏภาคต่อเนื่อง เรียกว่า ความยาวสายโซ่วิกฤต (critical chain length) สายโซ่พอลิเมอร์จะรวมตัวกันโดยหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าด้วยกันและหันส่วนที่มีขั้ว (ปกติมาจากการแตกตัวของตัวเริ่มปฏิกิริยา) ออกข้างนอก (ทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของอนุภาค) เป็นอนุภาคและตกตะกอนแยกออกมาจากวัฏภาคต่อเนื่อง เนื่องจากอนุภาคที่เกิดขึ้นมีความเสถียรต่ำ ดังนั้น ในระหว่างการสังเคราะห์จึงมีการเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคพอลิเมอร์ (coagulative nucleation) ในระหว่างการสังเคราะห์ด้วยขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จะอยู่ในระดับไมโครเมตร โดยขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์แบบกระจายจะมีขนาดเล็กกว่าแบบตกตะกอน เนื่องจากมีสารลดแรงตึงผิวช่วยในการป้องกันการรวมตัวกันระหว่างอนุภาคพอลิเมอร์ด้วย อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์พอลิเมอร์ทั้งสองแบบนี้ไม่ค่อยนิยมใช้ในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน (rate of polymerization) ต่ำ

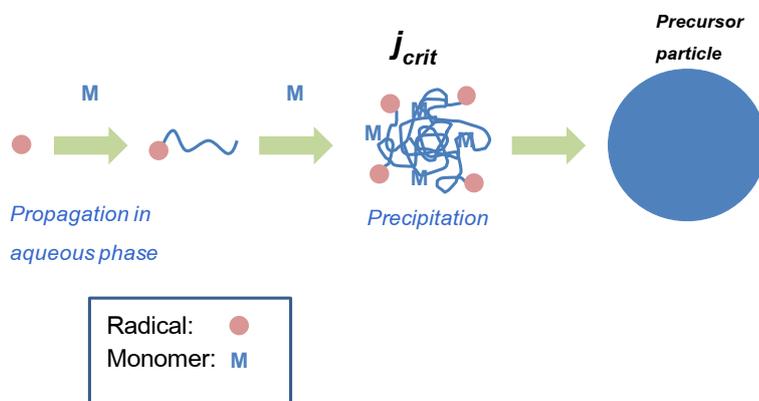
ในกรณีการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและแบบมินิมัลชัน จะมีกลไกการสังเคราะห์เหมือนกัน คือ เริ่มต้นจะมีการเตรียมหยดมอนอเมอร์ (monomer droplet) ที่มีตัวเริ่มปฏิกิริยาละลายอยู่ในนั้น (ในกรณีของแบบมินิมัลชันจะมีสารชนิดไม่มีขั้วสูง เรียกว่า hydrophobe ละลายอยู่ในหยดมอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยาอาจละลายในวัฏภาคต่อเนื่อง) โดยใช้อัตราแรงเฉือนสูง (high shear rate) ได้หยดมอนอเมอร์ที่มีขนาดระดับไมโครเมตรและนาโนเมตร สำหรับแบบแขวนลอยและแบบมินิมัลชันตามลำดับกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่องที่มีสารลดแรงตึงผิวกระจายตัวอยู่ โดยสารลดแรงตึงผิวนี้นี้จะมาจับที่ผิวของหยดมอนอเมอร์ทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์ การสังเคราะห์จะเกิดขึ้นในหยด (droplet nucleation) ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จะใกล้เคียงกับหยดมอนอเมอร์ อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่ากลไกการสังเคราะห์จะง่าย แต่การเตรียมหยดมอนอเมอร์ต้องใช้แรงเฉือนสูง ซึ่งไม่เหมาะในการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเพราะมีต้นทุนสูง นอกจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ทั้งสองแบบแล้ว แบบไมโครอิมัลชันก็เป็นอีกกลไกหนึ่งที่มีการสังเคราะห์พอลิเมอร์จะเกิดในหยด แต่จะแตกต่างที่การเตรียมหยดมอนอเมอร์โดยวิธีนี้จะไม่ใช่แรงเฉือนสูง แต่จะใช้สารลดแรงตึงผิว (บางครั้งอาจใช้สารลดแรงตึงผิวร่วม: cosurfactant) ในปริมาณที่สูง (15-30%) ซึ่งอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จะมีขนาดต่ำกว่า 100 นาโนเมตร อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีการปนเปื้อนจากสารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่สูง

ในกรณีการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (รูปที่ 1.1) ถึงแม้ว่าจะมีกลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ที่ซับซ้อน แต่ก็ยังเป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมสูงในการนำไปใช้ในอุตสาหกรรม เนื่องจากใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวไม่มากและไม่ใช้แรงเฉือนสูงในการเตรียมหยดมอนอเมอร์ การสังเคราะห์แบบอิมัลชันจะมีกลไกแตกต่างจากทั้งแบบแขวนลอยและแบบมินิอิมัลชัน (จะเกิดพอลิเมอร์โรเซชันในหยดมอนอเมอร์) อย่างมาก โดยมีอยู่สองรูปแบบ คือ (เหมือนกับการสังเคราะห์แบบกระจายและแบบตกตะกอน) และการเกิดแบบไมเซลล์ลาร์ (micellar nucleation) ในกรณีของการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ จะเกิดในกรณีที่มิใช่สารลดแรงตึงผิวที่สภาวะการปั่นที่เหมาะสม (200-600 รอบต่อนาที) อนุภาคจะเกิดได้โดยตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายอยู่ในน้ำเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนหรือทางเคมี เกิดเป็นอนุมูลอิสระ (free radical) แล้วเกิดพันธะโควาเลนต์กับมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในน้ำ เมื่อสายโซ่ยาวจนไม่สามารถละลายน้ำได้ เรียกว่า “J critical หรือ J_{crit} ” จะหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าหากันและหันส่วนที่ชอบน้ำ (ประจุจากตัวเริ่มปฏิกิริยา) ออกข้างนอกเพื่อสัมผัสกับน้ำเกิดเป็นอนุภาคเริ่มต้น โดยประจุที่ผิวอนุภาคจะทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้อนุภาคที่เกิดขึ้นเกิดการรวมกัน ภูมิภาคของมอนอเมอร์จะค่อยๆเคลื่อนที่ผ่านน้ำเข้าไปละลายในอนุภาคเริ่มต้นด้วยอัตราเร็วคงที่ (อัตราการเกิดพอลิเมอร์โรเซชันคงที่) โดยจะทำให้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำและในอนุภาคพอลิเมอร์คงที่ตลอดจนกว่าภูมิภาคมอนอเมอร์หมด อัตราการเกิดพอลิเมอร์โรเซชันจะลดลงและเมื่อมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์หมด จึงสิ้นสุดกระบวนการสังเคราะห์ [1-3] การเกิดอนุภาคตามกลไกนี้แสดงดังรูปที่ 1.2 อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกลไกนี้จะมีการกระจายตัวของขนาดที่แคบ และมีขนาดประมาณ 300-500 นาโนเมตร แต่กลไกนี้มีอัตราการเกิดพอลิเมอร์โรเซชันค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ นอกจากนี้ ผลึกภัณฑ์ที่ได้ประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์จะเกิดการเกาะกันและส่วนที่เหลือก็มีความเสถียรทางคอลลอยด์ต่ำ ในกรณีของการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ ที่สภาวะการปั่นความเร็วต่ำ (200-500 รอบต่อนาที) สารลดแรงตึงผิวจะล้อมรอบมอนอเมอร์ทำให้เกิดหยดมอนอเมอร์ (0.001-1 มิลลิเมตร) และป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์โดยอาศัยกลไกต่างๆ คือ การผลักกันด้วยความเกะกะ (steric repulsion) โดยใช้ชนิดของสารลดแรงตึงผิวเป็นชนิดไม่มีประจุ (nonionic emulsifier) เช่น พอลิ(เอทิลีนออกไซด์) โนนิล ฟีนิล อีเธอร์ (poly (ethylene oxide) nonyl phenyl ether) การผลักกันด้วยประจุไฟฟ้า (electrostatic repulsion) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุ (ionic emulsifier) เช่น โซเดียม โดเดซิล ซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate) หรือด้วยความเกะกะร่วมกับประจุไฟฟ้า (electrosteric repulsion) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุต่อสายโซ่กับส่วนที่ไม่ชอบน้ำ เช่น พอลิอะคริลิก แอซิด (polyacrylic acid) ที่กราฟท์ลงบนสายโซ่ยาวที่ไม่ชอบน้ำ (long hydrophobic chains) เมื่อปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในการสังเคราะห์มีมากกว่าที่ละลายอยู่ในน้ำจนถึงจุดอิ่มตัวและกระจายตัวอยู่ที่รอยต่อระหว่างหยดมอนอเมอร์และน้ำเติมพื้นที่ซึ่งเรียกว่า “ความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์ (critical micelle concentration; CMC)” ปริมาณสารที่เกินมา จะรวมตัวกันโดยหันส่วนที่ชอบน้ำออกข้างนอกและส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าข้างในเพื่อรวมตัวกันเกิดเป็นไมเซลล์ เมื่อตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายอยู่ในน้ำเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนหรือทางเคมี เกิดเป็นอนุมูลอิสระ แล้วเกิดพันธะโควาเลนต์กับมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในน้ำเกิดเป็นโอลิโกเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระ (oligomeric radical) เมื่อสายโซ่ยาวจนมีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) มากกว่าความชอบน้ำ (hydrophilicity) ซึ่งเรียกว่า “surface active หรือ Z-mer” (ข้อสังเกต: ในกรณีพอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน Z-mer จะมีสายโซ่ที่สั้นกว่า J_{crit} เสมอ) จะเคลื่อนที่เข้าไปในไมเซลล์แล้วเกิดพอลิเมอร์โรเซชันในนั้นตลอดการสังเคราะห์ เนื่องจากจำนวนไมเซลล์มีมากกว่าจำนวนหยดมอนอเมอร์มาก (10^5-10^9 เท่า) การเกิดพอลิเมอร์โรเซชันด้วยกลไกนี้จึงเกิดที่ไมเซลล์ ในขณะที่หยดมอนอเมอร์จะทำหน้าที่เป็นส่วนสนับสนุนมอนอเมอร์ตลอดการสังเคราะห์ เช่นเดียวกับ

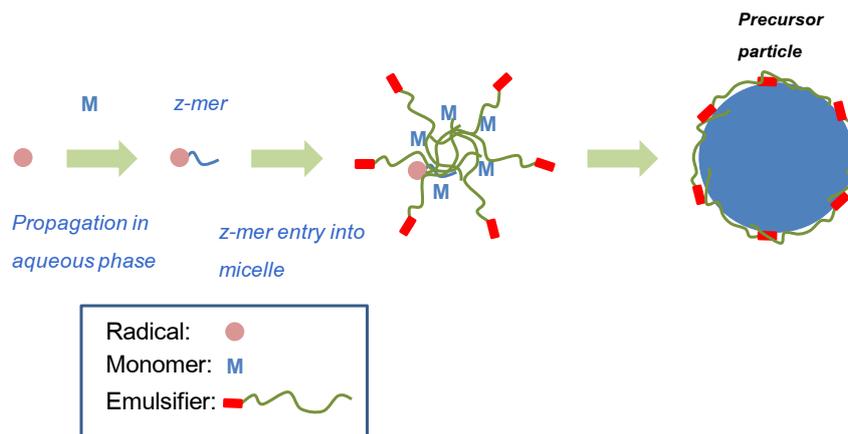
กรณีของวิฏภาคมอนอเมอร์ในกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ [1-4] การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ตามกลไกนี้แสดงดังรูปที่ 1.3



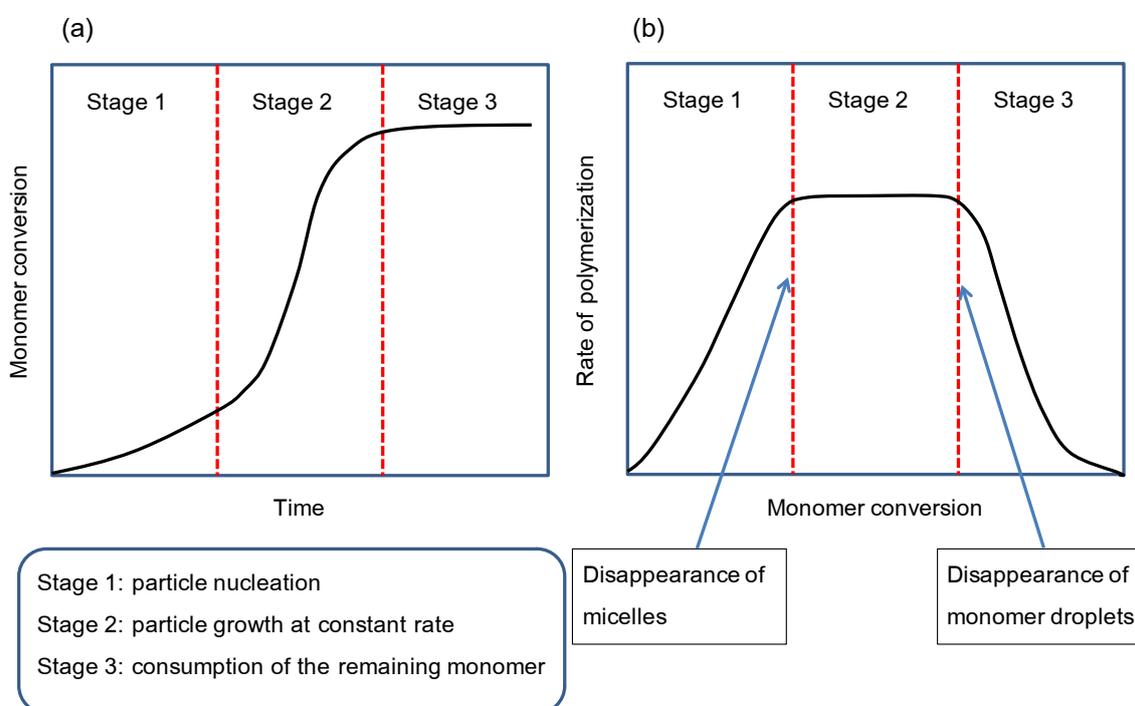
รูปที่ 1.1 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน[5]



รูปที่ 1.2 กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์[6]



รูปที่ 1.3 กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์[6]



รูปที่ 1.4 จำแนกช่วงที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน: a) การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ที่เวลาต่างๆ และ b) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ในช่วงเวลาต่างๆ[6]

การเกิดอนุภาคโดยกลไกนี้แบ่งออกเป็นสามช่วงตลอดการสังเคราะห์ [1-3] ดังรูปที่ 1.4 ช่วงที่ 1 จะพิจารณาจากการเกิดอนุภาคเริ่มต้นจนถึงสิ้นสุดการผลิตอนุภาคเริ่มต้น (ทุกไมเซลล์มีโพลิเมอร์ที่มีอนุโมลอิสระ) จำนวนอนุภาคเริ่มต้นจะเพิ่มขึ้นมีผลทำให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นตลอดช่วงที่หนึ่ง ช่วงที่ 2 จะพิจารณาจากอัตราการเกิดพอลิเมอร์ที่คงที่ตลอดช่วง เนื่องจากจำนวนอนุภาคพอลิเมอร์คงที่ (ไม่มีไมเซลล์ว่างเหลืออยู่) ปริมาณมอนอเมอร์ที่อยู่ในอนุภาค พอลิเมอร์ที่ถูกใช้ในการต่อสายโซ่พอลิเมอร์จะคงที่ เนื่องจากมอนอเมอร์จะถูกแทนที่ในอัตราที่เท่ากับอัตราการสูญเสียไปในการสังเคราะห์ โดยจะเคลื่อนที่จากหยดมอนอเมอร์ผ่านมาที่น้ำก่อนเข้าไปในอนุภาคพอลิเมอร์ ช่วงที่ 2 จะสิ้นสุดเมื่อหยดมอนอเมอร์ถูกใช้จนหมด ในขณะที่ช่วงสุดท้ายจะเหลือมอนอเมอร์เฉพาะที่อยู่ในอนุภาค ดังนั้นจำนวนของมอนอเมอร์จะค่อยๆ

ลดลงเมื่อถูกใช้ในการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันลดลงตลอดช่วงที่ 3 เนื่องจากอัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันจะขึ้นกับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากกลไกนี้จะอยู่ในช่วง 50-400 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวที่กว้างกว่าการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์

การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ (polymer particles) นิยมเตรียมในระบบกระจายในน้ำ (aqueous dispersed system) ซึ่งโดยทั่วไปจะสังเคราะห์โดยกระบวนการแบบอิมัลชันเป็นหลัก ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ เนื่องจากเป็นเทคนิคที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (ใช้น้ำเป็นองค์ประกอบหลักในการสังเคราะห์) ประหยัด ควบคุมอุณหภูมิได้ง่าย ได้พอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลสูง และสามารถนำพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ไปใช้ได้โดยตรงโดยไม่ต้องผ่านการทำให้บริสุทธิ์ อนุภาคฟังก์ชันนอลพอลิเมอร์ (functional polymer particles) เป็นอนุภาคพอลิเมอร์ที่นิยมเตรียมกันมากเพราะสามารถใช้งานได้หลากหลาย โดยทั่วไปในการเตรียมจะใช้มอนอเมอร์ชนิดไม่ชอบน้ำ (hydrophobic monomer) เป็นองค์ประกอบหลักร่วมกับมอนอเมอร์ชนิดที่ชอบน้ำ (hydrophilic monomer) การเลือกใช้นิวคลีโอฟิลของมอนอเมอร์จะขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาที่ใช้งาน สำหรับมอนอเมอร์ที่ชอบน้ำที่นิยมนำมาสังเคราะห์จะเป็นมอนอเมอร์ที่มีหมู่คาร์บอกซิลเป็นองค์ประกอบ ซึ่งสารกลุ่มนี้จะสามารถป้องกันการเกาะตัวกันของอนุภาคพอลิเมอร์ โดยอาศัยการผลักกันของประจุลบในหมู่คาร์บอกซิลที่มีอยู่บนพื้นผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นสารเชื่อม (bonding agent) ในกรณีเคลือบอนุภาคพอลิเมอร์เหล่านี้ลงบนผิวกระดาษ เพิ่มสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่เตรียมจากอนุภาคพอลิเมอร์ เพิ่มคุณสมบัติในการเข้ากันได้ดีของอนุภาคพอลิเมอร์กับสี และยังสามารถปรับปรุงผิวของอนุภาคให้เหมาะกับการประยุกต์ใช้ในงานอื่นๆได้อีก ดังนั้นอนุภาคพอลิเมอร์ชนิดนี้จึงสามารถใช้ในอุตสาหกรรมที่หลากหลาย เช่น อุตสาหกรรมกระดาษเคลือบกระดาษ การเคลือบผ้า สี และกาว เป็นต้น

1.2 มวลชีวภาพพอลิเมอร์

โดยทั่วไป มอนอเมอร์ชนิดที่ชอบน้ำที่นิยมนำมาทำการเตรียมเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ คือ กรดอะคริลิก (acrylic acid; AA) และ กรดเมทาคริลิก (methacrylic acid; MAA) ซึ่งสารเหล่านี้เป็นวัตถุดิบที่ผลิตจากปิโตรเคมีและถือเป็นวัตถุดิบที่ไม่สามารถทดแทนได้ จากนโยบายของประเทศที่ต้องการส่งเสริมงานวิจัยในการสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับประเทศ โดยการใช้วัตถุดิบที่สามารถผลิตได้ในประเทศโดยเฉพาะผลิตภัณฑ์จากเกษตรกรรม ทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะใช้มอนอเมอร์ที่มาจากมวลชีวภาพ (biomass) แทนมอนอเมอร์ที่กล่าวแล้วข้างต้น โดยได้มีนักวิทยาศาสตร์เป็นจำนวนมากได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ใช้สารตั้งต้นจากมวลชีวภาพ เช่น กรดแลคติก (lactic acid) และ 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-butanediol) เป็นต้น โดยสารเหล่านี้ได้จากการผ่านกระบวนการเทคโนโลยีชีวภาพเปลี่ยนแป้งเป็นน้ำตาล ก่อนที่จะเปลี่ยนน้ำตาลเป็นมอนอเมอร์ สารกลุ่มนี้จะรู้จักและเป็นที่ยอมรับอย่างกว้างขวางเพราะเป็นพอลิเมอร์ที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ (biodegradable polymer) นอกจากสารกลุ่มนี้แล้วยังมีสารอีกกลุ่มหนึ่งที่เป็นผลผลิตที่ได้จากการหมักน้ำตาลเช่นกัน ซึ่งทีมผู้วิจัยให้ความสนใจ คือ มอนอเมอร์ที่มีหมู่คาร์บอกซิล[7] โดยเฉพาะกรดอิทาโคนิกและสารอนุพันธ์ (itaconic acid and derivatives) ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่ไม่อิ่มตัว โดยจะมีพันธะคู่เหลื่ออยู่หนึ่งพันธะ ทำให้สามารถนำไปสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์โดยอาศัยกลไกการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (free radical polymerization) ได้ นอกจากนี้ยังมีสมบัติใกล้เคียงกับกรดอะคริลิก และกรดเมทาคริลิก สามารถสังเคราะห์และนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น ไฟเบอร์ เรซิน สี และเรซินแลกเปลี่ยนไอออน เป็นต้น[8] ได้มีการรายงานเกี่ยวกับการผลิตมอนอเมอร์ชนิดนี้ โดยการหมักจากน้ำตาลกลูโคส[9] จากแป้งข้าวโพด[10, 11] และแป้งสาเก[8] เนื่องจากมีโครงสร้างโมเลกุลและสมบัติใกล้เคียงกับอะคริลิกมอนอเมอร์ที่เป็นวัตถุดิบจาก

ปิโตรเคมี และใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในอุตสาหกรรมอย่างมากมาย จึงมีการศึกษาการสังเคราะห์ไฮโมพอลิเมอร์ของกรดอิกทาคอนิกอย่างกว้างขวาง แต่ปัญหาที่พบคือ ใช้เวลาสังเคราะห์นานหลายวันและได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (% conversion) ต่ำ[12-14] นอกจากนี้ยังมีการหลุดออกของหมู่คาร์บอกซิล (decarboxylation) เมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงๆ (> 60°C)[15] อัตราการพอลิเมอไรเซชันจะต่ำเมื่อสังเคราะห์ที่พีเอชสูงขึ้น[16] ได้มีบางงานวิจัยพยายามแก้ไขข้อบกพร่องเหล่านี้ด้วยการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาเป็นชนิดรีดอกซ์ และสังเคราะห์ในสารแอลกอฮอล์อะมิโน (amino alcohols) เช่น N,N-dimethylethanolamine (DMEA) แทนในน้ำ[17] ถึงแม้จะลดการหลุดของหมู่คาร์บอกซิลและอัตราการพอลิเมอไรเซชันสูงขึ้น แต่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ก็ยังไม่เป็นที่น่าพอใจ การเตรียมเป็นโคพอลิเมอร์จึงมีความเป็นไปได้ง่ายกว่า และจากบางรายงานพบว่ากรดอิกทาคอนิกชอบที่จะเกิดเป็นโคพอลิเมอร์มากกว่าไฮโมพอลิเมอร์[16, 18, 19] การสังเคราะห์ที่กล่าวมาทั้งหมดจะเป็นการเตรียมในระบบเอกพันธ์ ส่วนการเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ของกรดอิกทาคอนิกกับไวนิลพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการแบบวิวิธพันธ์โดยเฉพาะกระบวนการแบบอิมัลชัน[20, 21] ยังถือว่ามีข้อมูลอยู่น้อยมาก

เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีความอุดมสมบูรณ์ไปด้วยวัตถุดิบมวลชีวภาพหรือผลผลิตจากการเกษตร เช่น ข้าว อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด เป็นต้น โดยผลผลิตจากการเกษตรที่มีส่วนประกอบของแป้ง (คาร์โบไฮเดรต) น้ำตาล (กลูโคส) หรือ เส้นใย (เซลลูโลส) สามารถนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตมอนอเมอร์ชนิดนี้ได้ โดยการนำแป้งไปผ่านกระบวนการเทคโนโลยีชีวภาพเปลี่ยนแป้งเป็นน้ำตาล และเปลี่ยนน้ำตาลเป็นมอนอเมอร์ ดังนั้นหากสามารถนำมอนอเมอร์ดังกล่าวมาใช้ประโยชน์ได้ เช่น ทำเป็นนาโนโคพอลิเมอร์เพื่อใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ น่าจะเป็นประโยชน์กับประเทศได้อีกทางหนึ่ง

1.3 การสังเคราะห์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง

กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งเป็นกลไกการเตรียมพอลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง แต่ส่วนใหญ่จะสังเคราะห์ในระบบแบบกะ (bulk polymerization) การใช้กลไกนี้ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ในระบบกระจายถือว่ายังน้อยมากและประสบความสำเร็จกับกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน (miniemulsion polymerization)[22, 23] แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ยังนำไปประยุกต์ใช้ในระดัอุตสาหกรรมได้ยากเนื่องจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ต้องใช้คลื่นความถี่สูงในการทำให้เกิดพอลิเมอร์ขนาดเล็ก[24] ซึ่งต่างจากเทคนิคการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลายมาเป็นเวลามากกว่าครึ่งศตวรรษ[25, 26] แต่การนำกลไกแบบคอนโทรลลิฟวิ่ง (ที่นิยมใช้คือ เทคนิค ATRP, Atom Transfer Radical Polymerization) ไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันนั้นถึงแม้จะได้ พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของมวลโมเลกุลที่แคบและแสดงถึงลักษณะเฉพาะของคอนโทรลลิฟวิ่งก็ตาม แต่ก็ไม่ค่อยประสบความสำเร็จมากนัก เนื่องจากประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (activator, คอปเปอร์ (I) ไอออน) ต่ำจากการสลายตัวบางส่วน จะเกิดการพอลิเมอไรเซชันในหดยดมอนอเมอร์ (เหมือนการพอลิเมอไรเซชันแบบแชนวอลอย) แทนที่จะเกิดไมเซลล์ (micelle) เกิดอนุภาคพอลิเมอร์ขึ้นใหม่ในระหว่างการสังเคราะห์ และอนุภาคพอลิเมอร์มีความเสถียรต่ำ[27, 28] ถึงแม้ได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์แบบ Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization (AGET ATRP) เพื่อใช้กับระบบที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบได้ โดยเฉพาะการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซึ่งวิธีนี้จะลดการสลายตัวของสารตัวเร่งที่ถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจน โดยจะเริ่มต้นด้วยการใช้สารตัวเร่งคอปเปอร์ (II) ไอออนซึ่งมีความเสถียรสูงกว่าคอปเปอร์ (I) ไอออน ก่อนที่จะถูกรีดิวซ์ให้เป็นคอปเปอร์ (I) ไอออนเมื่ออยู่ในระบบปิดหรือกำจัดออกซิเจนออกหมดแล้ว ซึ่งจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการควบคุมการกระจายตัวของมวลโมเลกุลได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามการ

ใช้ AGET ATRP ในการสังเคราะห์แบบอิมัลชันให้ประสบความสำเร็จได้ ต้องใช้การเตรียมเป็นสองขั้นตอนการสังเคราะห์ โดยขั้นแรกจะทำให้เกิดการสังเคราะห์แบบไมโครอิมัลชัน (microemulsion polymerization) ซึ่งการสังเคราะห์พอลิเมอร์จะเกิดที่หยดมอนอเมอร์ (ปริมาณน้อยๆ) ที่มีขนาดประมาณ 30 นาโนเมตร ก่อนที่ในขั้นที่สอง มอนอเมอร์ส่วนใหญ่จะถูกเติมลงในระบบ โดยปราศจากอนุภาคใหม่ การสังเคราะห์จะเป็นไปตามกลไกของกระบวนการแบบอิมัลชันจนได้อนุภาคขนาดประมาณ 100 นาโนเมตร[24, 29, 30] นอกจากนี้เนื่องจากเทคนิค ATRP เป็นเทคนิคที่ใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ใช้เทคนิคนี้ในการเตรียมจะมีโลหะปนเปื้อนอยู่ ซึ่งเป็นสิ่งไม่พึงประสงค์ในการนำไปใช้ประโยชน์ กลไกแบบคอนโทรลลิฟวิ่งที่ไม่ใช้โลหะเป็นองค์ประกอบจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจกว่าเช่น ไอโอไดด์ ทรานเฟอร์ แรดิคอล พอลิเมโรไลเซชัน (Iodide transfer radical polymerization ; ITP) แต่จะมีข้อเสียคือพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างกว้างเมื่อเทียบกับเทคนิคอื่น การปรับปรุงเทคนิคนี้ให้มีการกระจายตัวของพอลิเมอร์ดีขึ้นสามารถทำได้โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอินทรีย์ของไอโอดีน เช่น ไนโตรเจน หรือ ฟอสฟอรัส ลงในระบบ เรียกเทคนิคใหม่นี้ว่า RTCP[31-33] ซึ่งเป็นเทคนิคที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากกว่า ATRP

จากความรู้พื้นฐานทางการเตรียมอนุภาคฟุ้งชั้นนอลพอลิเมอร์ในระบบกระจายในน้ำของทีมนักวิจัย (จากงานวิจัยบางส่วน) ทั้งที่เป็นกลไกแบบดั้งเดิมที่เตรียมด้วยกระบวนการต่างๆ[34-47] เช่น การสังเคราะห์แบบแขวนลอย (suspension polymerization) การสังเคราะห์แบบดีสเพอชัน (dispersion polymerization) การสังเคราะห์แบบอิมัลชัน การสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน การสังเคราะห์แบบไมโครอิมัลชัน และกลไกการสังเคราะห์แบบคอนโทรลลิฟวิ่ง เช่น ATRP [48-52] ไนโตรออกไซด์-มีเดียท แรดิคอลลพอลิ-เมโรไลเซชัน (nitroxide-mediated radical polymerization; NMP)[53-59] ออแกโนเทลลูริียม-มีเดียท แรดิคอลลพอลิเมโรไลเซชัน (organotellurium-mediated radical polymerization; TERP)[60-64] และ RTCP[65] น่าจะทำให้งานวิจัยนี้มีโอกาสที่จะสำเร็จได้สูง ซึ่งจะเป็นข้อมูลพื้นฐานที่ดีไม่เพียงต่อการศึกษาวิจัยทางการเตรียมอนุภาคฟุ้งชั้นนอลพอลิเมอร์เท่านั้นแต่ยังมีประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมด้วย ซึ่งจะส่งผลต่อการสร้างมูลค่าเพิ่มของผลผลิตทางด้านเกษตรกรรมของประเทศต่อไป

1.4 สมมติฐานในการทำงานวิจัย

กรดอิทาโคนิก และสารอนุพันธ์ ซึ่งผลิตได้จากกระบวนการเทคโนโลยีชีวภาพเปลี่ยนแปลงเป็นน้ำตาลก่อนที่จะเปลี่ยนน้ำตาลเป็นมอนอเมอร์ ถือเป็นมอนอเมอร์ที่น่าสนใจและสามารถใช้ในการเตรียมฟุ้งชั้นนอลพอลิเมอร์ได้ เพราะมีหมู่คาร์บอกซิลและเป็นมอนอเมอร์ที่ไม่อิมัลตัว โดยจะมีพันธะคู่เหลืออยู่หนึ่งพันธะทำให้สามารถนำไปสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์โดยอาศัยกลไกการพอลิเมโรไลเซชันแบบอนุมูลอิสระได้ ในงานวิจัยนี้จะมุ่งเน้นการใช้กรดอิทาโคนิกและ/หรือสารอนุพันธ์ทดแทนสารกลุ่มกรดอะคริลิก ในการเตรียมอนุภาคฟุ้งชั้นนอลพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตร ด้วยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมโรไลเซชันเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ และเพื่อเป็นการสร้างโอกาสในการใช้สารมอนอเมอร์ที่มาจากมวลชีวภาพทดแทนสารที่มาจากปิโตรเคมี ซึ่งอาจจะเป็นอีกช่องทางหนึ่งในการสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับประเทศได้

นอกจากนี้ในช่วงระยะเวลา 10 กว่าปีที่ผ่านมาได้มีการพยายามนำเอาเทคนิคการสังเคราะห์ที่อาศัยกลไกแบบคอนโทรลลิฟวิ่ง (control living) มาใช้ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ในระบบกระจายในน้ำเนื่องจากกลไกนี้มีข้อดีหลายอย่างเมื่อเทียบกับกลไกแบบดั้งเดิม เช่น สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ได้น้ำหนักโมเลกุลตามการคาดคะเน (predetermined molecular weight) การกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบ (narrow molecular weight distribution) และมีโครงสร้างแน่นอนตามต้องการ (well-defined structure) ซึ่งง่ายและสะดวกในการเตรียมพอลิเมอร์ให้มีความเหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งาน[66, 67] ดังนั้น นักวิจัยจึงมีความ

สนใจนำเทคนิคคอนโทรลลีฟวิ่งโดยเฉพาะเทคนิค เซนทรานเฟอร์แคตตาลิส พอลิเมอไรเซชัน (chain transfer catalyzed polymerization ; RTCP) ซึ่งเป็นเทคนิคที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มาประยุกต์ใช้ในการเตรียมอนุภาคนาโนโคพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ที่มาจากสารชีวมวล ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซึ่งคาดว่าจะได้อนุภาคฟุ้งชั้นนอลที่มีการกระจายตัวของมวลโมเลกุลที่แคบ ทำให้มีสมบัติสม่ำเสมอ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1.5 วัตถุประสงค์

1.6.1 เพื่อเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรของสไตรีนกับกรดอิตาโคนิกและ/หรือสารอนุพันธ์ (มอนอเมอร์ที่มาจากมวลชีวภาพ) โดยกระบวนการสังเคราะห์ระบบกระจายในน้ำ

1.6.2 เพื่อศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรของสไตรีนกับกรดอิตาโคนิกและ/หรือสารอนุพันธ์

1.6 ขอบเขตของการวิจัย

1.7.1 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตร ด้วยกระบวนการสังเคราะห์ระบบกระจายในน้ำ ที่ใช้วัตถุดิบบางส่วนจากมวลชีวภาพโดยใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมและแบบคอนโทรลลีฟวิ่ง

1.7.2 วิเคราะห์หลักคุณเฉพาะของอนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรที่เตรียมได้ โดยเทคนิคต่างๆ

1.7.3 อธิบายปัจจัยและกลไกต่างๆที่มีผลต่อการสังเคราะห์อนุภาคฟุ้งชั้นนอลโคพอลิเมอร์ในระดับนาโนเมตรด้วยกระบวนการสังเคราะห์ระบบกระจายในน้ำโดยใช้กลไกอนุมูลอิสระ

1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถสร้างและพัฒนาความรู้ขั้นพื้นฐานในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มาจากสารชีวมวล ด้วยกระบวนการสังเคราะห์ในระบบกระจายในน้ำ เพื่อเป็นการสนับสนุนอุตสาหกรรมที่สามารถใช้วัตถุดิบที่ผลิตได้เองในประเทศ สร้างความเข้มแข็งให้กับประเทศ และยังมีมุ่งหวังในเชิงวิชาการพร้อมๆ กัน โดย

18.1. สามารถอนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรของสไตรีนกับกรดอิตาโคนิกและ/หรือสารอนุพันธ์ได้

18.2. ทราบปัจจัยพื้นฐานต่างๆที่มีผลต่อกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรของสไตรีนกับกรดอิตาโคนิกและ/หรือสารอนุพันธ์

บทที่ 2

วิธีดำเนินการวิจัย (Materials & Method)

2.1 สารเคมีและอุปกรณ์

2.1.1 สารเคมี

ชื่อสารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
กรดอิทาโคนิก (Itaconic acid)	AR ≥99%	Sigma-aldrich
กรดเมทาคริลิก (methacrylic acid; MAA)	Analytical Reagent	Merck
2, 2-เอโซบิส(ไอโซบิวทีโรไนล์) ไทรล์)(2, 2- azobis(butylironitrile); AIBN)	Porum	Demomedical
ไอโอดีนฟอร์ม (iodoform; CHI ₃)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
เจอร์มาเนียมไอโอดีน (germanium (IV) iodide; GeI ₄)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
ไดออกเซน (dioxane)	Analytical Reagent	Carlo erba
โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (potassium persulfate; KPS)	Analytical Reagent	BDH
Styrene (S)	ReagentPlus > 99%	SIGMA-ALDRICH
Sodium hydroxide (NaOH)	AnalaR 99%	BHD
Calcium chloride (CaCl ₂)	AR 98.0-103.0%	UNIVAR
Aluminum oxide	chromatographic	Fluka
Sodium nitrite	Analytical reagent	UNIVAR
แก๊ส N ₂	99.99 %	Praxair

2.1.2 อุปกรณ์

1. ชุดสังเคราะห์พอลิเมอร์
2. เครื่อง Magnetic stirrer
3. เครื่องทำน้ำหล่อเย็น (Cooling bath)
4. ตู้อบสูญญากาศ (Vacuum Drying oven)
5. โถดูดความชื้น (Desiccators)
6. Differential scanning calorimeter (DSC) ยี่ห้อ PERKIN-ELMER รุ่น 4000
7. Thermogravimetric analyzer (TGA) ยี่ห้อ PERKIN-ELMER รุ่น 4000

- | | | |
|---------------------------------------|------------------------|------------------------------|
| 8. Scanning electron microscope (SEM) | ยี่ห้อ JEOL | รุ่น JSM-5610 |
| 9. Optical microscope | ยี่ห้อ SeeK | รุ่น SK-100 ET |
| 10. เครื่อง Homoginizer | ยี่ห้อ IKA | รุ่น T25 digital ULTRA-TURRA |
| 11. Dynamic light scattering Analyzer | ยี่ห้อ BECKMAN COULTER | รุ่น Delsa™ Nano C Partical |

2.2 การเตรียมมอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์

การเตรียมมอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์นั้น เป็นการกำจัดตัวยับยั้งปฏิกิริยา (Inhibitor) ที่มีการเติมลงในมอนอเมอร์ เพื่อช่วยในการรักษาสภาพของมอนอเมอร์ในระหว่างการขนส่งและการเก็บรักษา ก่อนการนำมอนอเมอร์ไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์จะต้องทำการกำจัดออกก่อน เพื่อที่จะสามารถนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ได้

2.2.1 สไตรีน

เตรียมชุดอุปกรณ์การสกัดสารโดยใช้คอลัมน์แยก โดยทำการแพ็คคอลัมน์โดยการบรรจุสำลีลงในคอลัมน์ประมาณ 1-2 เซนติเมตร จากนั้นบรรจุ Aluminum oxide ลงไปในคอลัมน์ประมาณ 8-10 เซนติเมตร แล้วตวงสาร S ปริมาตร 100 มิลลิตร ใส่ในคอลัมน์แยก ปรับอัตราการไหลของสาร 1 ml / 1 นาที จากนั้นเก็บ S ที่ได้ใส่ขวดเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 0-5 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.1 การเตรียมสไตรีนให้บริสุทธิ์

2.2.2 กรดเมทาคริลิกและกรดอิตาโคนิก

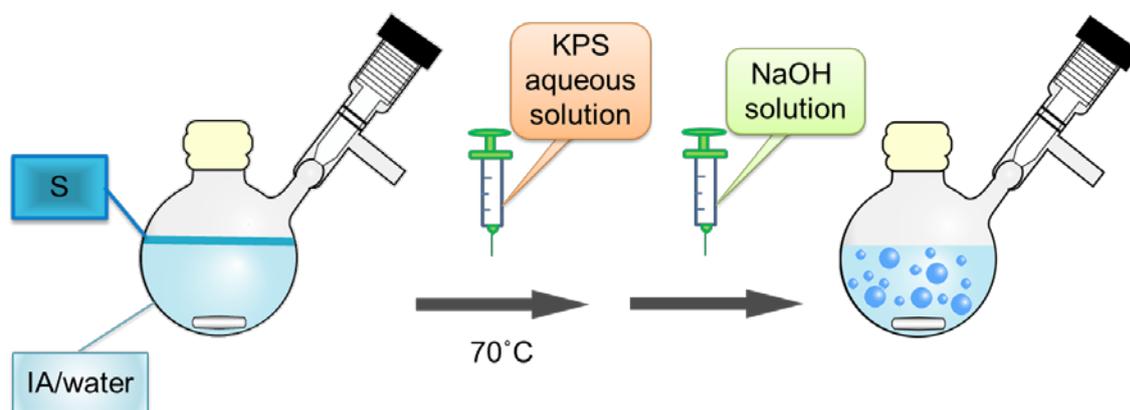
กรดเมทาคริลิกจะทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกสองครั้งในอุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ในขณะที่กรดอิตาโคนิกจะใช้โดยตรงปราศจากการทำบริสุทธิ์

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

การเตรียมอนุภาค P(S-co-MAA) ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิมที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว (emulsifier-free) มีขั้นตอนดังนี้ ละลายโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (0.11 กรัม, 4.0×10^{-4} โมล) และกรดเมทาคริลิก (1.44 กรัม, 1.6×10^{-2} โมล) ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและมอนอเมอร์ ตามลำดับ ให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกับน้ำ (150 กรัม) จากนั้น เติมสไตรีนลงไป (15.30 กรัม, 0.15 โมล) แล้วทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลักกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.4 การเตรียมอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-กรดอิทาโคนิก) (P(S-co-IA)) ในระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม

การเตรียมอนุภาค P(S-co-IA) ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิมที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว (emulsifier-free) มีกระบวนการสังเคราะห์ดังรูปที่ 2.2 และมีปริมาณส่วนผสมดังตารางที่ 2.1 โดยมีขั้นตอนสังเขปดังนี้ ละลายสไตรีน (15.30 กรัม, 0.15 โมล) และกรดอิทาโคนิก (2.2 กรัม, 0.02 โมล) ให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกับน้ำ (130 กรัม) จากนั้น ทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลักกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ ปรับอุณหภูมิการสังเคราะห์เป็น 70 องศาเซลเซียสแล้วเติม สารละลายโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (0.20 กรัมในน้ำ 20 กรัม) ลงในระบบแล้วทำการสังเคราะห์ทั้งหมดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 2.2 กลไกการเตรียมอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-กรดอิทาโคนิก) (P(S-co-IA)) ด้วยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิมที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว

ตารางที่ 2.1 อัตราส่วนผสมในการเตรียมอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-กรดอิทาโคนิก) (P(S-co-IA)) ด้วยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิมที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว

สารเคมี	ปริมาณ (g/mol)
S	15.30 (0.15)
IA	2.20 (0.02)
KPS	0.20 (7.41×10^{-4})
Water	150

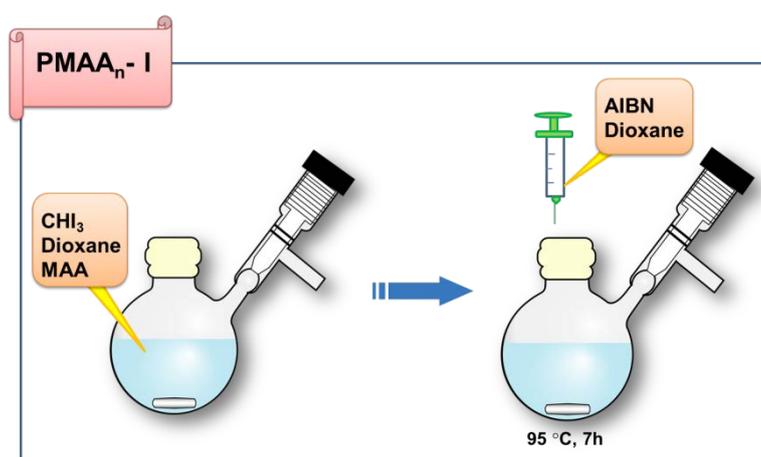
โดยในขั้นตอนนี้จะศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์อนุภาค P(MAA-b-IA) เช่น ปริมาณของกรดอิทาโคลนิก พีเอชของระบบที่ใช้ในการสังเคราะห์ ความเสถียรของอนุภาค รวมทั้งอัตราในการเกิดปฏิกิริยา เป็นต้น จากนั้นหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้โดยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ ขนาดอนุภาคและการกระจายตัวด้วยเทคนิค DLS หาเปอร์เซ็นต์การเกิดเป็นพอลิเมอร์ด้วยวิธี Gravimetry

2.5 การเตรียมพอลิกรดเมทาคริลิก-ไอโอไดด์ (PMAA-I)

ขั้นตอนแรกเตรียม PMAA-I ที่มีความยาวของสายโซ่แตกต่างกันด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ซึ่งจะใช้เป็นสารโยกย้ายสายโซ่หมากในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ และทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ในการเตรียมอนุภาคพอลิस्टรีนในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ใช้ Gel₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนต่อไป

2.5.1 ขั้นตอนการทดลอง

ละลาย MAA และไอโอโดฟอร์มให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกันด้วยไดออกเซน จากนั้นใส่สารละลายที่เตรียมได้ลงในขวดก้นกลม ปิดด้วย silicone rubber แล้วทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ (สุดท้ายอยู่ในระบบสุญญากาศ) จากนั้นฉีดสารละลาย AIBN (ตัวเริ่มปฏิกิริยา) ที่ละลายในไดออกเซน ลงไปในขวดก้นกลม ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การสังเคราะห์ PMAA-I โดยวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย

ตารางที่ 2.2 อัตราส่วนในการเตรียม PMAA-I ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและใช้ไอโอโดฟอร์มเป็นสารโยกย้ายสายโซ่

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

โดยในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ เพื่อให้ได้ PMAA-I ที่มีความยาวของสายโซ่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถคำนวณจำนวนสายโซ่และมวลโมเลกุลตามทฤษฎีดังสมการที่ 2.1 และ 2.2

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

$$M_{n,th} = DP_n \times M_n \text{ of MAA} \quad \dots\dots 2.2$$

เมื่อ

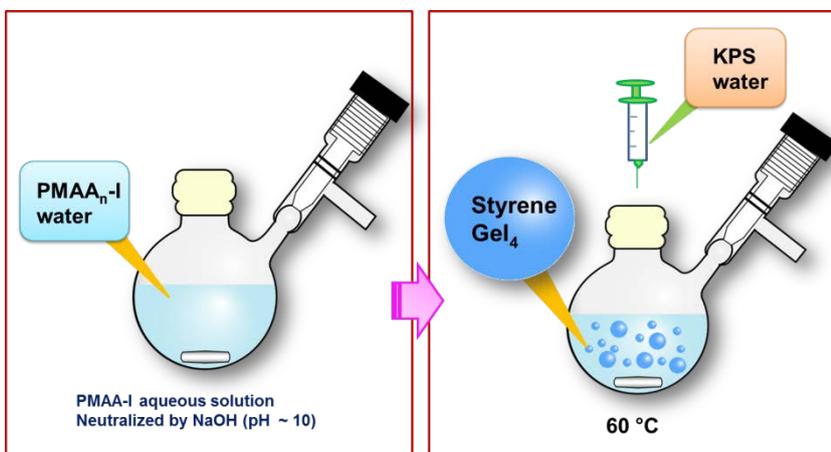
- DP_n คือ จำนวนสายโซ่ของพอลิเมอร์
- mole of MAA คือ จำนวนโมลของ MAA ที่ใช้
- mole of CHI₃ คือ จำนวนโมลของ CHI₃ ที่ใช้
- conversion คือ การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์
- (% conversion = $\frac{\text{น้ำหนักพอลิเมอร์}}{\text{น้ำหนักมอนอเมอร์}} \times 100$)

2.6 เตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน RTCP

ขั้นตอนที่สองเป็นการสังเคราะห์อนุภาคพอลิสไตรีนในระบบอิมัลชันด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบ RTCP ที่ไม่ใช่สารลดแรงตึงผิวขึ้นเป็นครั้งแรก โดยนำตัวควบคุมสายโซ่มหภาคที่เตรียมได้ในขั้นตอนแรกมาใช้เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยใช้เจอร์มาเนียมไอโอดัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.6.1 ขั้นตอนในการสังเคราะห์

ละลายสไตรีน (10.0 กรัม, 0.1 โมล) ให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกับเจอร์มาเนียมไอโอดัด (26.9 มิลลิกรัม, 0.46 × 10⁻⁴ โมล) จากนั้น ละลายโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (67.6 มิลลิกรัม, 2.5 × 10⁻⁴ โมล) ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (40.0 กรัม) ที่มี PMAA-I 2.5 × 10⁻⁴ โมล ในสารละลายไดออกเซน) ผสมอยู่ (pH 9) แล้วใส่สารทั้งหมดลงในขวดก้นกลม ปิดด้วย silicone rubber ก่อนทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลักกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ จากนั้น ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 ชั่วโมง



รูปที่ 2.4 การเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

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

ตารางที่ 2.3 อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ด้วยกลไก RTCP ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

สารเคมีที่ใช้	ปริมาณ (mol)
S	0.1
PMAA _n -I	2.5×10^{-4}
KPS	2.5×10^{-4}
Gel ₄	0.46×10^{-4}
NaOH solution	40.00

2.7 การหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์

2.7.1 การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิค GPC

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

Injection volume	: 20 μ l
Analysis time	: 30 นาที
Column	: Phenogel สองคอลัมน์ต่ออนุกรมกัน ขนาด 7.8 nm (i.d) x 30 cm (length) โดยมีรูพรุนขนาด 5×10^5 A และ ขนาด 5×10^3 A
Detector	: Refractive Index
Flow rate	: 1 ml/min
Mobile phase	: Tetrahydrofuran
Temperature	: 40 องศาเซลเซียส

กรณี conversion ต่ำ ต้องทำการเปลี่ยนหมู่คาร์บอกซิลของพอลิเมอร์ให้เป็นหมู่เอสเทอร์ ก่อนทำการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วย GPC โดยนำตัวอย่างมาละลายในเมทานอล ปั่นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นหยดกรดซัลฟิวริก 1-2 หยด แล้วทิ้งไว้ 1 คืน เมื่อระเหยสารละลายจนแห้งแล้ว ละลายในตัวทำละลายเททระไฮโดรฟูแรนแล้วทำการวิเคราะห์ ในกรณีน้ำหนักโมเลกุลทางทฤษฎีสามารถคำนวณได้จากสูตร ดังนี้

$$M_{n,th} = MW_{PMAA n-I} + \left(\frac{[M]_0 \cdot MW_M \cdot \alpha}{[PMAA n-I]_0} \right) \quad \dots 2.3$$

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

2.7.2 การวัดขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DLS

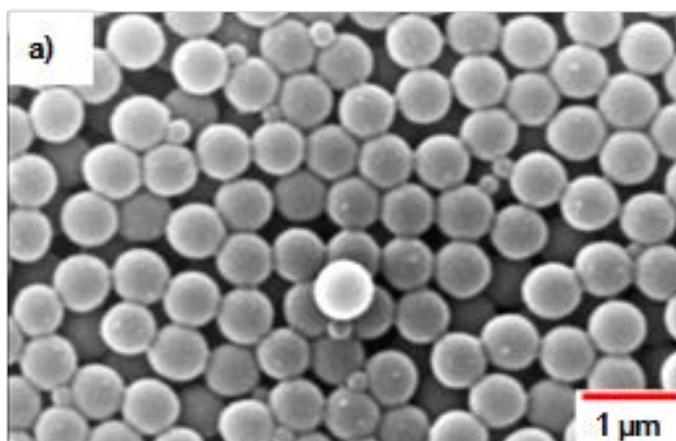
ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและโดยน้ำหนัก (Number- and weight- average diameters; d_n , d_w respectively) วัดด้วยเทคนิค DLS โดยใช้มุมหักเห 165° ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้ mode ความเข้มข้นสูง

บทที่ 3

ผลการวิจัยและวิจารณ์ (Results and Discussion)

3.1 การเตรียมอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-กรดเมทาคริลิก) (P(S-co-MAA)) ในระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม

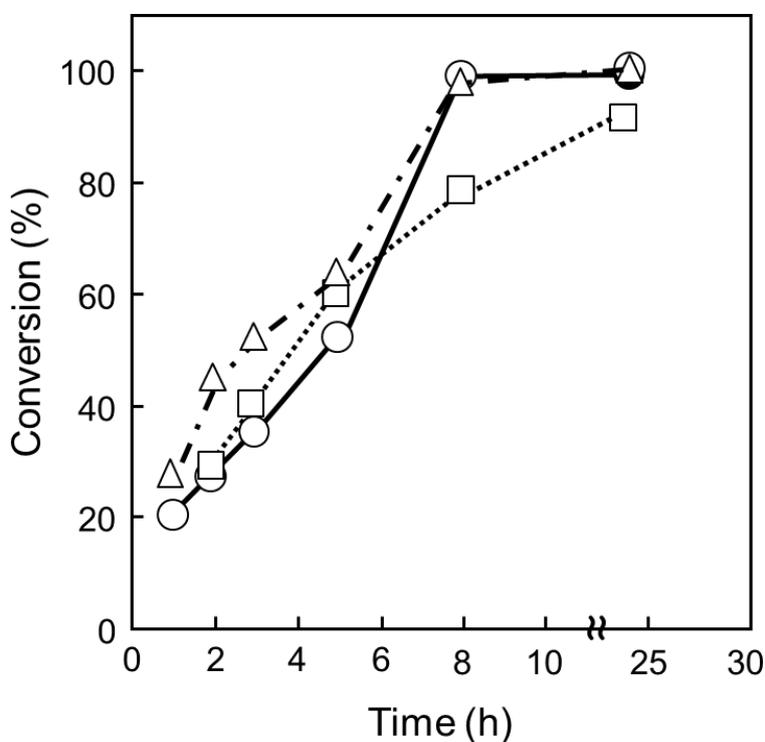
การเตรียมอนุภาค P(S-co-MAA) ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิมที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว (emulsifier-free) มีจุดประสงค์เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบกับกระบวนการสังเคราะห์ P(S-co-IA) และการสังเคราะห์ P(S-co-MAA) ที่สังเคราะห์แบบอิมัลชัน RTCP จากที่ได้อธิบายไว้ในบทที่ 1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว จะมีกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ โดย S และ MAA บางส่วนที่ละลายในน้ำจะเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันที่ถูกเริ่มต้นด้วยอนุมูลอิสระที่แตกตัวออกมาจาก KPS เมื่อสายโซ่ของโคพอลิเมอร์ยาวจนถึง J_{crit} จะเกิดการประกอบตัวเองเกิดเป็นอนุภาคเริ่มต้น (precursor particle) ในขณะที่มอนอเมอร์ที่อยู่ในหยด/ชั้นมอนอเมอร์ จะทำหน้าที่เป็นตัวให้มอนอเมอร์แก่อนุภาคเริ่มต้น โดยการเกิดอนุภาคเริ่มต้นจะอยู่ในช่วงแรก (Interval I) ของการสังเคราะห์ จำนวนอนุภาคจะค่อยๆเพิ่มขึ้น ทำให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันค่อนข้างต่ำ ในขั้นที่สอง (Interval II) จะไม่มีการเกิดอนุภาคเริ่มต้นเกิดอีก (มีจำนวนมากเพียงพอลิเมอร์ไรเซชันใหม่ได้) อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันจะมีค่าสูงที่สุดเนื่องจากมีหยด/ชั้นของมอนอเมอร์เป็นตัวสนับสนุนมอนอเมอร์ให้กับอนุภาค แต่เมื่อไม่มีหยด/ชั้นของมอนอเมอร์ (Interval III) อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเนื่องจากเหลือเฉพาะมอนอเมอร์ที่อยู่ในอนุภาคเท่านั้น โดยขนาดของอนุภาคที่เตรียมได้จะอยู่ที่ประมาณ 500 นาโนเมตรและมีการกระจายตัวของขนาดค่อนข้างแคบ ดังรูปที่ 3.1 และนอกจากนี้ตรวจวัดมวลโมเลกุลพบว่ามวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (M_n) โดยน้ำหนัก (M_w) และค่าการกระจายตัวของมวลโมเลกุล (M_w/M_n) เป็น 192,204 388,270 2.02 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่ามวลโมเลกุลที่ได้มีค่าสูงและมีการกระจายตัวค่อนข้างกว้างซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของการเตรียมพอลิเมอร์ด้วยกลไกนี้



รูปที่ 3.1 อนุภาค P(S-co-MAA) ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิมที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว (emulsifier-free)

3.2 การเตรียมอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-กรดอิตาโคนิก) (P(S-co-IA)) ในระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม

ในขั้นตอนนี้จะทำการสังเคราะห์อนุภาค P(S-co-IA) ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้สภาวะใกล้เคียงกับการเตรียมอนุภาค P(S-co-MAA) ดังตารางที่ 2.1 เนื่องจาก IA มีจำนวนหมู่คาร์บอกซิลเป็นสองเท่าเมื่อเทียบกับ MAA จึงคาดหวังว่าจะช่วยป้องกันการรวมตัวของอนุภาคในระหว่างการสังเคราะห์ได้ดี นอกจากนี้ขนาดของอนุภาคน่าจะเล็กกว่าอนุภาค P(S-co-MAA) ที่สภาวะเดียวกัน และเนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลเป็นกรดอ่อนดังนั้นพีเอชของระบบในการสังเคราะห์จึงมีความสำคัญอย่างยิ่งในการที่จะทำให้หมู่คาร์บอกซิลแตกตัวหรือไม่แตกตัวอันจะส่งผลถึงปริมาณของ IA ที่อยู่ในระบบทั้งวฏภาคต่อเนื่อง รอยต่อระหว่างผิวของทั้งสองวฏภาค รวมทั้งในหยดของมอนอเมอร์ด้วย ดังนั้นในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาผลของพีเอชของระบบต่ออัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันและความเสถียรทางคอลลอยด์ของ P(S-co-IA) ที่เตรียมได้



รูปที่ 3.2 กราฟ conversion-time ของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยใช้สภาวะที่ไม่ปรับพีเอช (O) ปรับพีเอชด้วยการเติม NaOH ที่เวลา (นาที) ต่างๆ: (□) 0 and (Δ) 30.

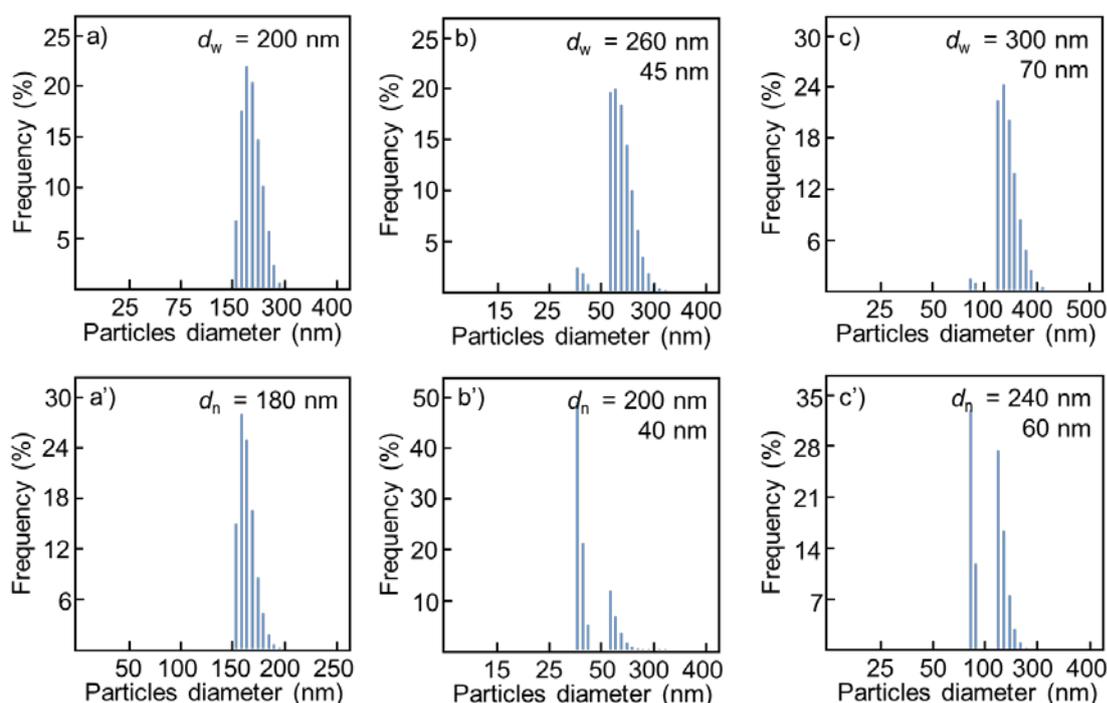
ในกรณีการไม่ปรับพีเอชและการปรับพีเอชหลังจากเวลาผ่านไป 30 นาทีพบว่าอัตราในการเกิดพอลิเมอไรเซชันใกล้เคียงกันโดยใช้เวลาประมาณ 8 ชั่วโมง %conversion เข้าใกล้ 100% ถึงแม้ว่าช่วง 3 ชั่วโมงแรกในกรณีของการปรับพีเอชจะมีอัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันสูงกว่าประมาณ 2 เท่าก็ตาม ส่วนในกรณีของการปรับพีเอชตั้งแต่เริ่มต้นการสังเคราะห์จะให้อัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันค่อนข้างต่ำ และไม่สามารถเข้าถึง 100% conversion แม้ว่าจะใช้เวลา 24 ชั่วโมงก็ตาม

ตารางที่ 3.1 %Conversions ลักษณะทางคอลลอยด์^{a)} และพีเอชของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยใช้สภาวะที่ไม่ปรับพีเอช

Times (h)	Conversion (%)	pH	Zeta (mV)	d_w		d_n		d_w/d_n		N_p
				main	minor	main	minor	main	minor	
1	20	2.2	-38	200	-	180	-	1.11	-	3.3×10^{12}
2	27	2.2	-55	250	-	200	-	1.25	-	1.7×10^{12}
3	35	2.2	-61	250	70	200	70	1.25	1.00	2.2×10^{12}
5	52	2.2	-29	260	45	200	40	1.30	1.13	3.0×10^{12}
8	100	2.2	-61	250	50	180	50	1.39	1.00	6.4×10^{12}
24	100	2.1	-61	300	70	240	60	1.25	1.17	3.7×10^{12}

^{a)} ตรวจวัดด้วย DLS

ปริมาณที่พอลิเมอร์เกาะตัวกัน 0.15 g (2 % ของมอนอเมอร์ทั้งหมด).



รูป 3.4 การกระจายตัวของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาโดยใช้สภาวะที่ไม่ปรับพีเอช ที่ %conversion ต่างๆ: (a) 20 (b) 52 และ (c) 100.

ในกรณีของการไม่ปรับพีเอช ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์จะประมาณ 200-300 นาโนเมตรตลอดการสังเคราะห์และจะมีการเกิดอนุภาคครั้งที่สอง (secondary nucleation) ที่ประมาณสามชั่วโมงเป็นต้นไปโดยมี

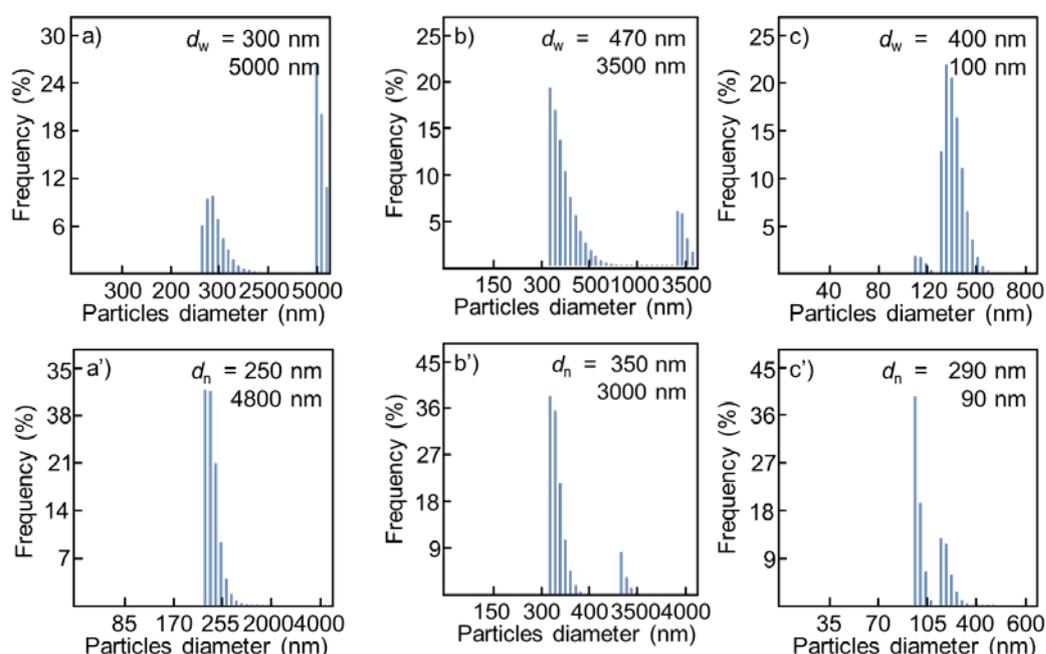
ขนาดที่ ประมาณ 40-70 นาโนเมตร ข้อมูลดังตารางที่ 3.1 และรูปที่ 3.3 และเมื่อพิจารณาถึงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคจะเห็นได้ว่าการกระจายตัวที่แคบ (d_w/d_n) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์

ตารางที่ 3.2 %Conversions ลักษณะทางคอลลอยด์^{a)} และพีเอชของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยปรับพีเอช (ประมาณ 8) ก่อนการสังเคราะห์

Times (h)	Conversion (%)	pH	Zeta (mV)	d_w		d_n		d_w/d_n		N_p
				main	minor	main	minor	main	minor	
2	29	7.1	-66	300	5000	250	4800	1.20	1.04	2.1×10^{12}
3	40	7.3	-	480	11500	380	11000	1.26	1.05	7.2×10^{11}
5	60	7.4	-	470	3500	350	3000	1.34	1.17	1.2×10^{12}
8	78	7.3	-	400	90	300	80	1.13	1.33	2.4×10^{12}
24	91	7.1	-56	400	100	290	90	1.11	1.38	2.8×10^{12}

^{a)} ตรวจสอบด้วย DLS

ปริมาณที่พอลิเมอร์เกาะตัวกัน 0.68 g (4 % ของมอนอเมอร์ทั้งหมด).



รูป 3.5 การกระจายตัวของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาโดยใช้สภาวะที่ปรับพีเอช (ประมาณ 8) ก่อนการสังเคราะห์ ที่ %conversion ต่างๆ: (a) 29 (b) 60 และ (c) 91.

เมื่อทำการปรับพีเอชตั้งแต่ก่อนการสังเคราะห์ขนาดของอนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่ขึ้นประมาณ 300-500 นาโนเมตร (ดังตารางที่ 3.2 และรูปที่ 3.5) นอกจากนี้ยังมีการเกาะตัวกันได้ง่ายของอนุภาคพอลิเมอร์ดัง

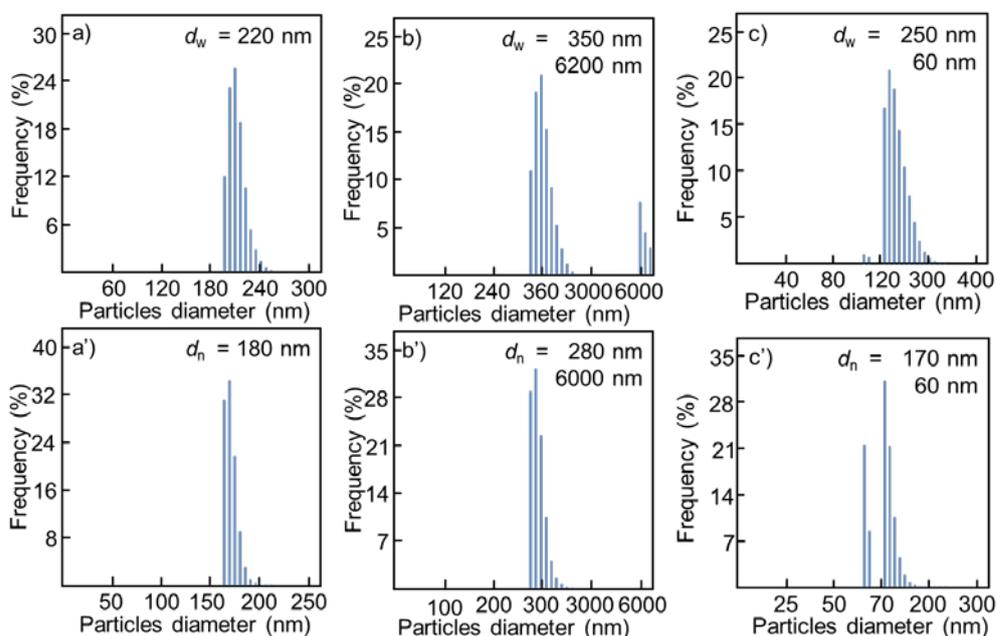
จะเห็นได้จากจะมีขนาดของพอลิเมอร์ขนาดใหญ่ (3.5-11.5 ไมโครเมตร) เกิดขึ้นตั้งแต่ 2 ชั่วโมงแรกจนถึง 5 ชั่วโมง หลังจากนั้นที่ประมาณ 8 ชั่วโมง จะมีการเกิดอนุภาคครั้งที่ 2 ขึ้นโดยจะมีขนาดประมาณ 100 นาโนเมตร

ตารางที่ 3.3 %Conversions ลักษณะทางคอลลอยด์^{a)} และพีเอชของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยปรับพีเอช (ประมาณ 8) หลังการสังเคราะห์ 30 นาที

Times (h)	Conversion (%)	pH	Zeta (mV)	d_w		d_n		d_w/d_n		N_p
				main	minor	main	minor	main	minor	
1	27	11.4	-60	220	-	180	-	1.22	-	6.6×10^{12}
2	44	11.4	-	250	-	190	-	1.32	-	5.6×10^{12}
3	52	11.5	-67	350	6200	280	6000	1.25	1.03	2.4×10^{12}
5	63	11.3	-	280	70	220	65	1.27	1.08	5.7×10^{12}
8	99	10.1	-65	240	5000	180	4700	1.33	1.06	1.4×10^{13}
24	100	9.5	-64	250	60	170	60	1.47	1.00	1.3×10^{13}

^{a)} ตรวจวัดด้วย DLS

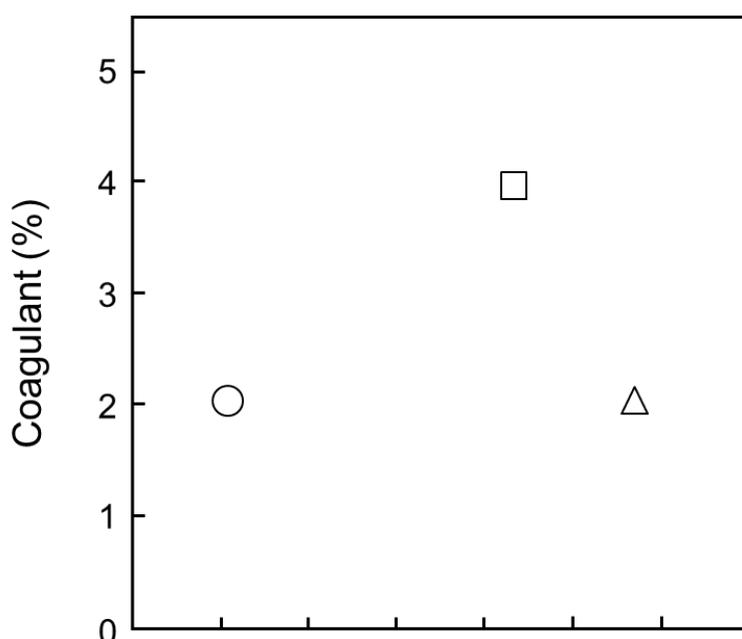
ปริมาณที่พอลิเมอร์เกาะตัวกัน 0.40 g (2 % ของมอนอเมอร์ทั้งหมด).



รูปที่ 3.6 การกระจายตัวของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาโดยใช้สภาวะที่ปรับพีเอช (ประมาณ 8) หลังการสังเคราะห์ 30 นาที ที่ %conversion ต่างๆ: (a) 27 (b) 52 และ (c) 100.

ในขณะที่เมื่อทำการปรับพีเอชของระบบหลังจากการสังเคราะห์ 30 นาทีพบว่าขนาดของอนุภาค P(S-co-IA) ใกล้เคียงกับการไม่ได้ปรับพีเอชคือมีขนาด 220-350 นาโนเมตร (ตารางที่ 3.3 และรูปที่ 3.6) และที่

เวลาประมาณ 3 ชั่วโมงพอลิเมอร์จะเกิดการเกาะตัวกันดังจะเห็นได้จากมีพอลิเมอร์บางส่วนมีขนาด 6.2 ไมโครเมตร นอกจากนี้จะเริ่มมีการเกิดอนุภาคครั้งที่สองที่ประมาณ 5 ชั่วโมงจนถึง 24 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาถึงปริมาณที่พอลิเมอร์เกิดการเกาะตัวกันในระหว่างการสังเคราะห์พบว่า กรณีที่ปรับพีเอชตั้งแต่เริ่มต้นจะมีค่ามากที่สุดคือประมาณ 4% เทียบต่อมอนอเมอร์เริ่มต้นในขณะที่อีกสองสถานะจะมีปริมาณใกล้เคียงกันที่ประมาณ 2% แสดงดังรูปที่ 3.7

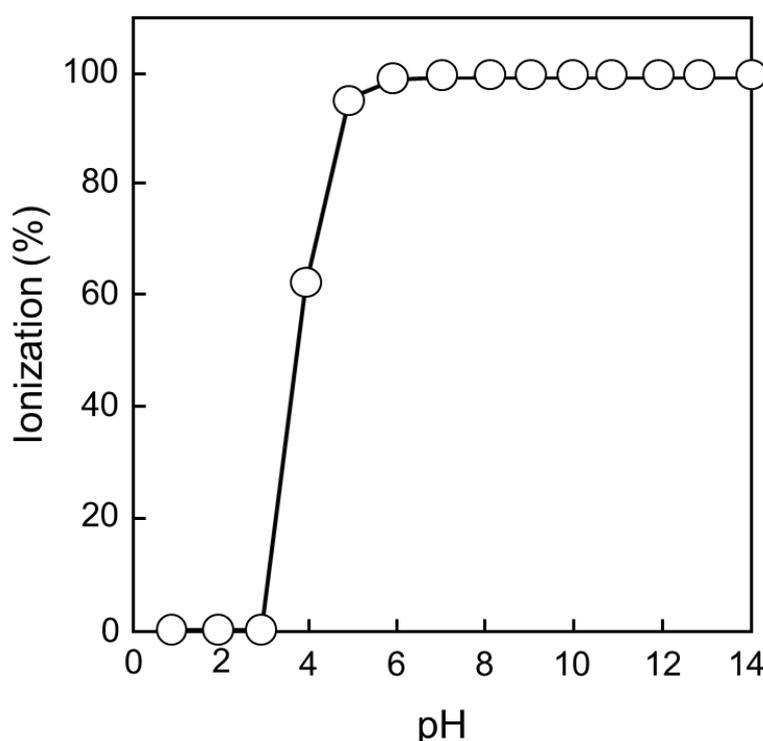


รูปที่ 3.7 ปริมาณการเกาะตัวกันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่สภาวะการปรับพีเอชต่างๆ: (O) ไม่ปรับพีเอช (□) ปรับพีเอชก่อนการสังเคราะห์ และ (Δ) ปรับพีเอชหลังการสังเคราะห์ 30 นาที

ที่สภาวะพีเอชรวมทั้งเวลาในการปรับพีเอชที่แตกต่างกันมีผลอย่างมากต่อทั้งอัตราในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันและความเสถียรทางคอลลอยด์ เมื่อพิจารณาถึงค่าการแตกตัวของ IA ในน้ำดังรูปที่ 3.8 จะเห็นได้ว่า IA แตกตัวตั้งแต่พีเอชประมาณ 3 จนแตกตัวสมบูรณ์ที่พีเอชประมาณ 5.58 ดังนั้นหากพิจารณาในกรณีที่มีการปรับพีเอช (ประมาณ 8) ตั้งแต่ก่อนการพอลิเมอร์ไรเซชัน IA จะแตกตัวได้สมบูรณ์ในน้ำ ซึ่งจะเหลือ IA น้อยมากละลายอยู่ในสไตรีน และอนุภาคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นที่เกิดจากการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ที่มีเฉพาะหมู่ซัลเฟตไอออน (มีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับ IA) ของ KPS เป็นหมู่ป้องกันการรวมตัวของอนุภาค ทำให้อนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่เมื่อเทียบกับสถานะอื่นๆและมีความเสถียรต่ำทำให้เกิดการรวมตัวได้ง่ายตั้งแต่ช่วงเวลาแรกๆ (2 ชั่วโมง) นอกจากนี้เนื่องจาก IA เกือบทั้งหมดละลายอยู่ในน้ำทำให้มีเฉพาะสไตรีนที่เกิดเป็นอนุภาคทำให้แม้จะเพิ่มเวลาเป็น 24 ชั่วโมงก็ไม่สามารถได้ %conversion ถึง 100% เมื่อทำการคำนวณอย่างคร่าวๆจากการใช้ IA เริ่มต้น 0.02 mol คิดเป็นประมาณ 11% ในมอนอเมอร์ทั้งหมด การที่ได้ %conversion 91% แสดงว่ามี IA เข้าไปโคพอลิเมอร์กับสไตรีน 2-3% เท่านั้น ในขณะที่เมื่อไม่ปรับพีเอช อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันและความเสถียรทางคอลลอยด์กลับมีค่าสูงกว่าการปรับพีเอช ซึ่งจากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ดังนี้ พีเอช

ของระบบมีค่าประมาณ 2.2 ซึ่ง IA เกือบทั้งหมดอยู่ในรูปของโมเลกุล ดังนั้นน่าจะอยู่ที่รอยต่อระหว่างผิวหรือภายในของหยดมอนอเมอร์ ทำให้ IA สามารถเข้าไปโคพอลิเมอร์กับสไตรีนได้ง่ายกว่าการปรับพีเอชตั้งแต่เริ่มต้น ดังจะเห็นได้จากมี %conversion 100% และค่า Zeta potential ที่มีค่าลบ (-61 mV) มากกว่าสถานะที่มีการปรับพีเอช (-56 mV) ตั้งแต่เริ่มต้นการสังเคราะห์ อย่างไรก็ตามการเกิดอนุภาคครั้งที่สองเกิดขึ้นที่ประมาณ 3 ชั่วโมงอาจเนื่องมาจากค่า N_p มีค่าน้อย (ประมาณ 10^{12}) เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ในระบบอิมัลชันแบบทั่วไป (10^{15}) ทำให้ในระหว่างการสังเคราะห์ โอลิโกเมอร์ที่เกิดขึ้นในน้ำมีโอกาที่จะประกอบตัวเองเกิดเป็นอนุภาคใหม่ได้ง่ายเนื่องจากพื้นที่ผิวทั้งหมดของอนุภาคที่เกิดขึ้นในช่วงเริ่มต้นมีค่าน้อยกว่าปกติ

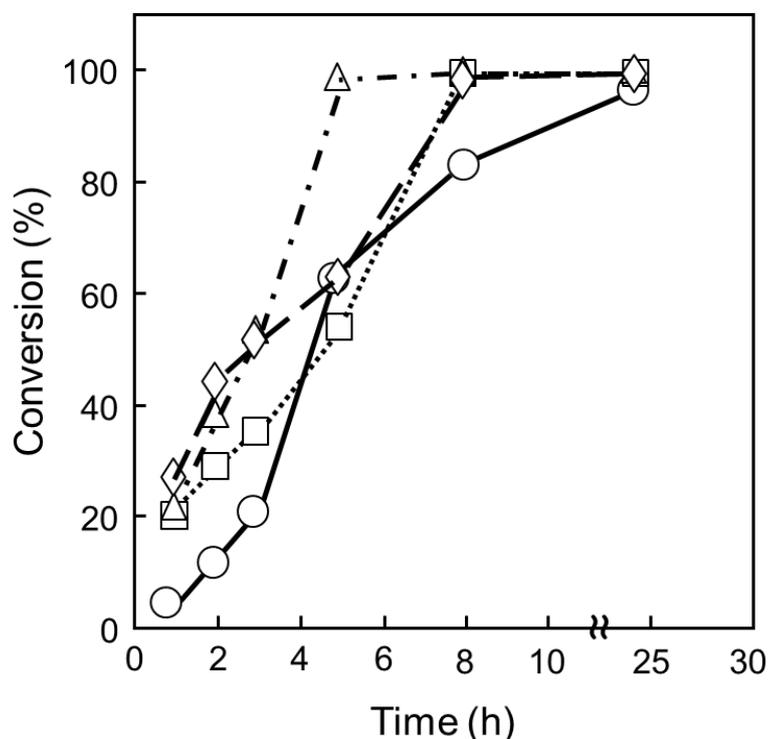
ดังนั้นจึงได้ทำการปรับพีเอชหลังจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ 30 นาที ซึ่งคาดว่าในช่วงเริ่มต้น IA ได้เข้าไปโคพอลิเมอร์กับสไตรีนแล้ว หลังจากนั้นเมื่อมีพีเอชเพิ่มขึ้น IA ที่อยู่ที่รอยต่อระหว่างผิวน่าจะออกมาสู่น้ำมากขึ้นและช่วยป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ได้ดีขึ้น ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับจำนวน N_p (6.6×10^{12}) ในช่วงเริ่มต้น (1 ชั่วโมง) กับสถานะที่ไม่ได้ปรับพีเอช (3.3×10^{12}) จะมีค่ามากกว่าประมาณสองเท่าทำให้มีอัตราในการเกิดพอลิเมอร์เร็วขึ้นที่เร็วกว่า อย่างไรก็ตามที่ประมาณ 3 ชั่วโมงก็เริ่มเกิดการเกาะตัวกันของอนุภาคพอลิเมอร์ ทำให้สุดท้ายแล้วอัตราการเกิดพอลิเมอร์เร็วขึ้นไม่ได้แตกต่างกันอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับการไม่ได้ปรับพีเอช



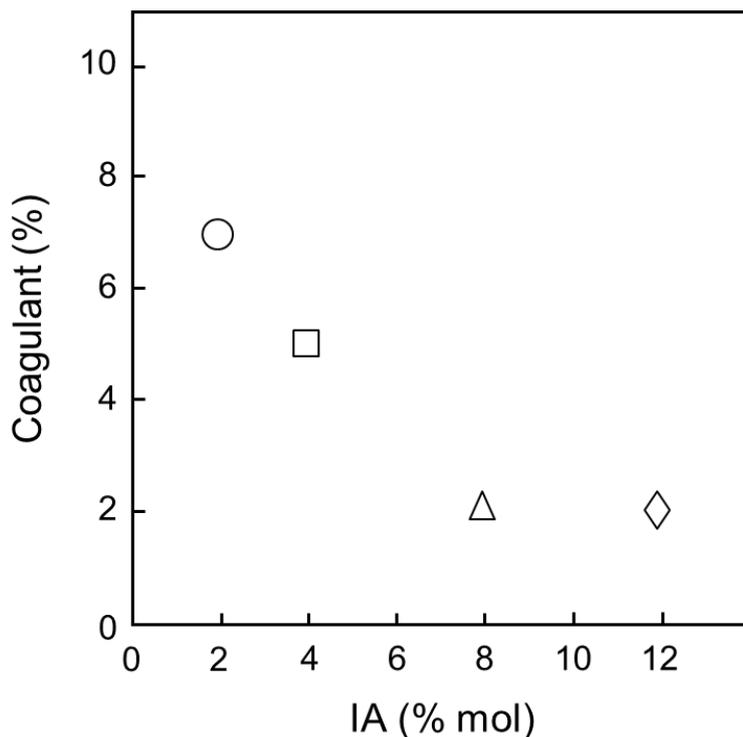
รูปที่ 3.8 เปรี่เซ็นต์การแตกตัวของ IA ในน้ำที่พีเอชต่างๆเมื่อ pK_{a1} ของ IA คือ 3.58 โดยใช้สูตร $pH = pK_{a1} + \log([IA]/[I^-])$ ในการคำนวณ

จากนั้นได้ทำการศึกษาผลของปริมาณ IA ที่มีต่ออัตราการเกิดพอลิเมอร์เร็วขึ้น และความเสถียรทางคอลลอยด์ ที่สภาวะการทดลองที่ปรับพีเอชหลังจากสังเคราะห์ 30 นาที โดยทำการลดปริมาณของ IA ลงจาก

12% mol เป็น 8 4 และ 0 %mol เทียบต่อมอนอเมอร์ทั้งหมด ซึ่งพบว่าที่ 4 และ 12 %mol IA อัตราการเกิดพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นไม่แตกต่างกันมากนัก ในขณะที่ในกรณีนี้ที่ 8%mol อัตราการเกิดพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นจะเร็วที่สุดโดยมี %conversion ถึง 100% ภายใน 4 ชั่วโมง ในขณะที่การสังเคราะห์พอลิสไตรีน (โดยไม่ใช้ IA) จะมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นต่ำที่สุดและใกล้เคียงกับการสังเคราะห์ P(S-co-IA) ในสถานะที่มีการปรับพีเอชก่อนการสังเคราะห์ ซึ่งสอดคล้องกับสมมติฐานที่ว่าในสถานะดังกล่าว IA เข้ามาโคพอลิเมอร์กับสไตรีนน้อยมาก ในขณะที่เมื่อพิจารณาที่ความเสถียรทางคอลลอยด์พบว่าที่ 12 และ 8 %mol ของ IA จะมีค่าสูงที่สุดโดยจะมีเปอร์เซ็นต์การเกาะตัวกันของพอลิเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์น้อยที่สุด (2 %) ในขณะที่เมื่อลดปริมาณ IA ลง ความเสถียรทางคอลลอยด์ก็จะลดลงโดยมีการเกาะตัวกันของพอลิเมอร์เพิ่มมากขึ้นเป็น 5 และ 7% สำหรับ 4 และ 0%mol ของ IA ตามลำดับ



รูปที่ 3.9 กราฟ conversion-time ของอนุภาค P(S-co-IA) ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยใช้สถานะที่ปรับพีเอชหลังการสังเคราะห์ 30 นาที ที่ปริมาณของ IA (%mol) ต่างๆ: (○) 0; (□) 4; (△) 8 and (◇)12.

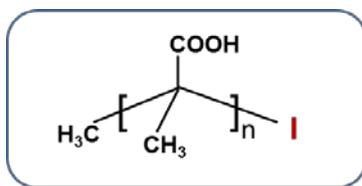


รูปที่ 3.10 ปริมาณการเกาะตัวกันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์โดย emulsifier-free emulsion copolymerization ที่อุณหภูมิ 70 °C และใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่สภาวะการปรับพีเอชหลังจากการสังเคราะห์ 30 นาที ที่ปริมาณของ IA (%mol) ต่างๆ: (O) 0; (□) 4; (Δ) 8 and (◇)12.

3.3 การเตรียมพอลิกรตเมทาคริลิก-ไอโอไดด์ (PMAA-I)

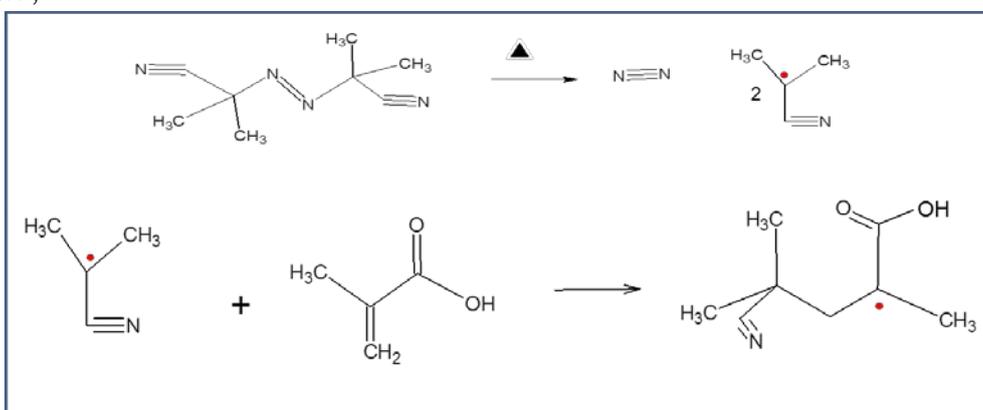
เนื่องจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกลไกอนุมูลอิสระ โดยทั่วไปจะมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างเพราะเกิดการสิ้นสุดของสายโซ่ตลอดระยะเวลาการสังเคราะห์ ซึ่งเกิดจากสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยาเคลื่อนที่มาชนกันทำให้ไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ในแต่ละสายโซ่ได้ ดังนั้นการที่จะทำให้การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์แคบลงและสามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลได้จะต้องอาศัยกลไกในการสังเคราะห์แบบ CLRP ดังที่กล่าวไว้ข้างต้น ในงานวิจัยนี้ ชั้นแรกได้เลือกใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายของ ITP ในการเตรียม PMAA-I โดยใช้ไอโอโดฟอร์มเป็นสารควบคุมน้ำหนักโมเลกุล อนุมูลอิสระไอโอไดด์ ($I\cdot$) ของไอโอโดฟอร์ม (CHI_3) จะเป็นตัวควบคุมการต่อสายโซ่ของ พอลิเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยา (มีอนุมูลอิสระ) โดยจะจับกับอนุมูลอิสระของสายโซ่พอลิเมอร์เกิดเป็นโมเลกุลที่ไม่ว่องไวและไม่สามารถต่อสายโซ่ได้ ในขณะที่ไอโอโดฟอร์มจะเหลือ $CHI_2\cdot$ (จะเกิดปฏิกิริยากับเฉพาะ $I\cdot$) หลังจาก $I\cdot$ แตกตัวไปและเมื่อไอโอไดด์หลุดออกมาจากสายโซ่พอลิเมอร์ $I\cdot$ จะกลับมาจับกับ $CHI_2\cdot$ เกิดเป็น CHI_3 สายโซ่พอลิเมอร์จะมีอนุมูลอิสระอีกครั้งที่สามารถต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ตัวใหม่ได้ การเคลื่อนย้ายตำแหน่งของไอโอไดด์ระหว่างโมเลกุลทั้งสองจะเป็นวัฏจักรเกิดการแลกเปลี่ยนของปฏิกิริยาไปกลับ หากค่าคงที่ในการแลกเปลี่ยน (k_{ex}) เร็ว จะทำให้ MAA มอนอเมอร์ที่จะเข้ามาต่อสายโซ่กับสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยาได้ในปริมาณที่น้อยและลดโอกาสการสิ้นสุดปฏิกิริยา (termination reaction) ในระหว่างการสังเคราะห์ เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยามีเวลาน้อยมากที่จะเคลื่อนที่มาชนกันเองเพราะ

จะถูกจับด้วยไอโอดีต์ก่อนเสมอ กลไกจะดำเนินอย่างนี้เป็นวัฏจักร ทำให้สายโซ่ของ PMAA_n-I (ดังภาพที่ 4.1) ที่เกิดขึ้นมีการกระจายตัวค่อนข้างแคบเมื่อเทียบกับการไม่ใช้สารควบคุมน้ำหนักโมเลกุลในระหว่างการสังเคราะห์ดังกลไกการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP แสดงดังภาพที่ 4.2

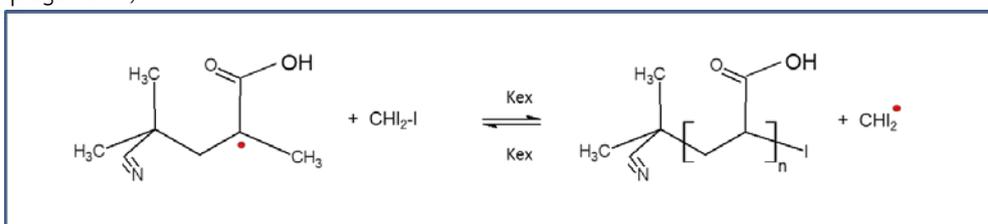


รูปที่ 3.11 โครงสร้างของ PMAA-I

Initiation ;



Propagation ;



รูปที่ 3.12 กลไกการสังเคราะห์ PMAA-I ด้วยกลไก ITP ในกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย

ในขั้นตอนการเตรียม PMAA-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP นี้ จะใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและใช้ไอโอดีฟอร์มเป็นตัวควบคุมสายโซ่ โดยมีอัตราส่วนจำนวนโมลตามตารางที่ 2.2 โดยมีเป้าหมายเพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวประมาณ 30 หน่วย ที่ประมาณ 75 % conversion (คำนวณทางทฤษฎีด้วยสมการที่ 2.1) และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบเพื่อนำไปใช้ในการสังเคราะห์อนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ต่อไป จากการทดลองเมื่อใช้อัตราส่วนของ MAA:CHI₃ ที่ 0.35:0.0087 โมล ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส พบว่า % conversion ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นและสูงสุดที่ 60 % conversion ที่เวลา 7 ชั่วโมง ดังตารางที่ 3.4 เมื่อนำไปหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนด้วยเทคนิค GPC ได้ 1,650 กรัม/โมล ซึ่งมีความยาวสายโซ่ของ PMAA ที่ 18 หน่วย นอกจากนี้ หากพิจารณาจากค่า polydispersity index (M_w/M_n) ของ PMAA₁₈-I (ที่ 60 % conversion) แล้วจะมีค่าเข้าใกล้ 1 (1.03) แสดง

ดังตารางที่ 3.5 แต่อย่างไรก็ตามเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับความยาวสายโซ่ที่คำนวณทางทฤษฎี (24 หน่วยของ MAA) ที่ตั้งเป้าหมายไว้ยังคงแตกต่างกัน แสดงว่าพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มี control ที่ดีแต่ยังมีความเป็น livingness น้อย โดย M_n ที่ได้จากการทดลองน้อยกว่า M_n ที่คำนวณได้ ซึ่งโดยทั่วไปจะมีค่ามากกว่า แสดงว่าในกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP ของ PMAA อาจมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้น อย่างไรก็ตามจุดประสงค์ของงานวิจัยครั้งนี้ต้องการเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) โดยใช้ PMAA_n-I ที่มีค่า n ต่าง ๆ ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ดังนั้น ในเบื้องต้นจึงสนใจเฉพาะการเตรียมและนำ PMAA_n-I ไปใช้ในอิมัลชัน RTCP อย่างไรก็ตาม การที่จะให้ได้ PMAA -I ที่มีความยาวของสายโซ่แตกต่างกัน จำเป็นต้องทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ เช่น จำนวนโมลของ MAA จำนวนโมลของ CHI₃ และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ เป็นต้น

ตารางที่ 3.4 การเตรียม PMAA-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP โดยใช้ไอโอดีน-ฟอร์มเป็นตัวควบคุมสายโซ่ที่เวลาต่างกัน

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

ตารางที่ 3.5 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA-I ที่ 60 % conversion

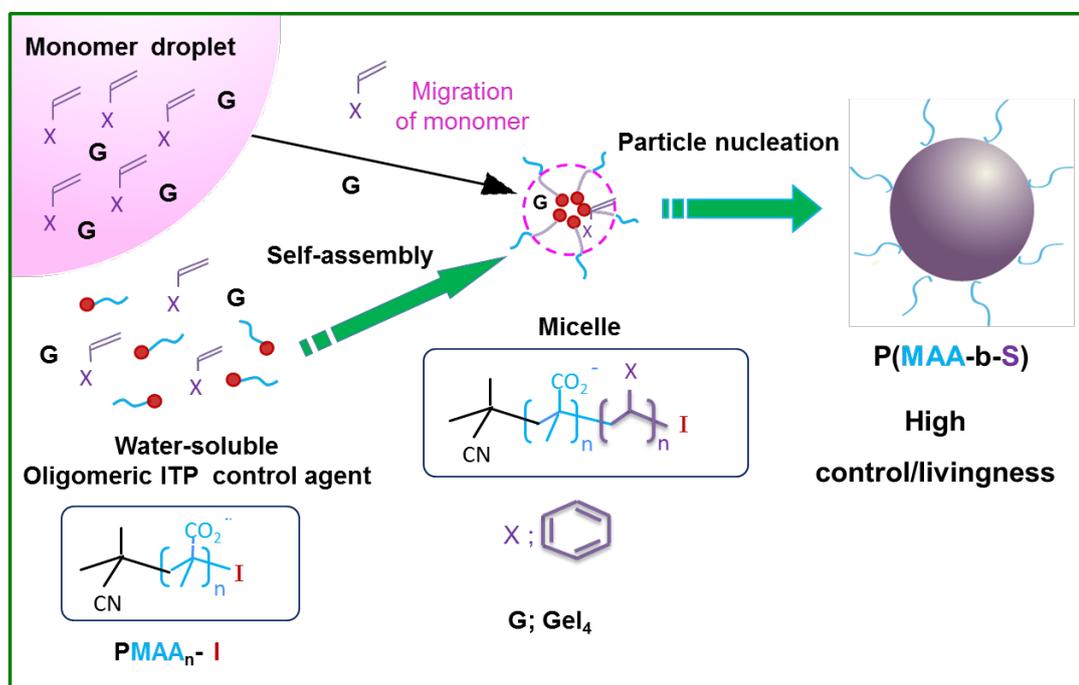
Conversion (%)	M_w	M_n	M_w/M_n	$M_{n,th}$	$PD_{n,th}$	PD_n
60	1,700	1,650	1.03	2,064	24	18

3.4 การเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน RTCP

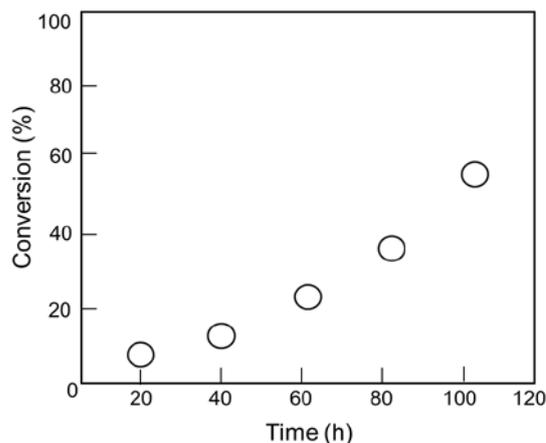
ในกระบวนการสังเคราะห์อนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่มีเจอร์มาเนียมไอโอดีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้ PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่ 18 หน่วย เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและใช้เป็นสารป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์โดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส สภาวะดังตารางที่ 2.3 เริ่มต้นสไตรีนมอนอเมอร์ส่วนใหญ่จะเกิดเป็นหยดมอนอเมอร์ที่มี PMAA-I บางส่วนล้อมรอบที่ผิวเพื่อป้องกันการรวมตัวกันของหยด ในขณะที่บางส่วนของสไตรีนจะละลายในวัฏภาคต่อเนื่อง เมื่อโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเกิดการแตกตัวให้อนุมูลอิสระทำให้มีการต่อสายโซ่ของพอลิเมอร์เกิดขึ้นทั้งกับสไตรีน (S_n) และ PMAA-I โดยที่ i จะควบคุมการต่อสายโซ่ด้วยการ

เคลื่อนที่ไปมาระหว่าง PMAA-I (กลายเป็น PMAA) หรืออนุคลิอิสระที่เกิดจากโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตกับ Gel_3^+ (กลายเป็น Gel_4) เนื่องจากค่าคงที่ในการโยกย้าย i มีค่าสูง ทำให้โอกาสที่สารที่มีอนุคลิอิสระ (PMAA, S_n^+ , PMAA-b-S $^+$) จะเกิดการสิ้นสุดปฏิกิริยามีค่าน้อยมาก โดยในกรณีของสายโซ่ PMAA-b-S $^+$ เมื่อมีจำนวนหน่วยของสไตรีนเพิ่มมากขึ้น (มีความไม่มีขั้วมากขึ้น) จนถึงจุดที่ไม่สามารถละลายในวัฏภาคต่อเนื่องได้ จะประกอบตัวเองโดยหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าไปในและส่วนที่มีขั้วของ PMAA ออกด้านนอกเกิดเป็นไมเซลล์ จากนั้น สไตรีนมอนอเมอร์และอนุคลิอิสระของสไตรีน (S_n^+) จะเคลื่อนที่เข้าไปในไมเซลล์และเกิดพอลิเมอไรเซชันในนั้น โดยที่สไตรีนจากหยดมอนอเมอร์จะทำหน้าที่สนับสนุนด้วยการเคลื่อนที่ผ่านน้ำเข้าไปในไมเซลล์ จนกว่ามอนอเมอร์จะหมด แล้วเกิดเป็นอนุภาค P(MAA-b-S) กลไกการเกิดอนุภาคใน emulsion RTCP แสดงดังรูปที่ 3.13

จากการทดลองเมื่อใช้ PMAA₁₈-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลโดยไม่ได้ทำการปรับพีเอช (พีเอช 4.58) ก่อนนำไปพอลิเมอไรเซชัน พบว่า conversion เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงตามเวลา ได้สูงสุดที่ 57 % ที่เวลา 100 ชั่วโมง ซึ่งจะเห็นว่าอัตราในการเกิดพอลิเมอไรเซชันค่อนข้างช้า คาดว่า อาจเนื่องมาจาก PMAA₁₈-I ที่พีเอช 4.58 แตกตัวในน้ำได้น้อย ส่วนใหญ่ของ PMAA₁₈-I จะอยู่ที่ผิวของหยดสไตรีนและการเกิดไมเซลล์ก็จำเป็นต้องใช้ PMAA-I เป็นจำนวนมาก ทำให้ขนาดของ ไมเซลล์มีขนาดใหญ่ (ระดับไมโครเมตร) ส่งผลให้มีจำนวนของสายโซ่ P(MAA-b-S) น้อย ทำให้การประกอบตัวเองกลายเป็นอนุภาคเกิดน้อยลงไปด้วย โดยมีจำนวนอนุภาคต่อมิลลิลิตร (N_p) ในปริมาตรที่ต่ำ (อนุภาค/มิลลิลิตร) เกินไปตลอดการสังเคราะห์ ส่งผลให้อัตราในการเกิดพอลิเมอไรเซชันต่ำ



รูปที่ 3.13 กลไกการเกิดเป็นอนุภาคของพอลิสไตรีนในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ใช้การประกอบตัวเอง

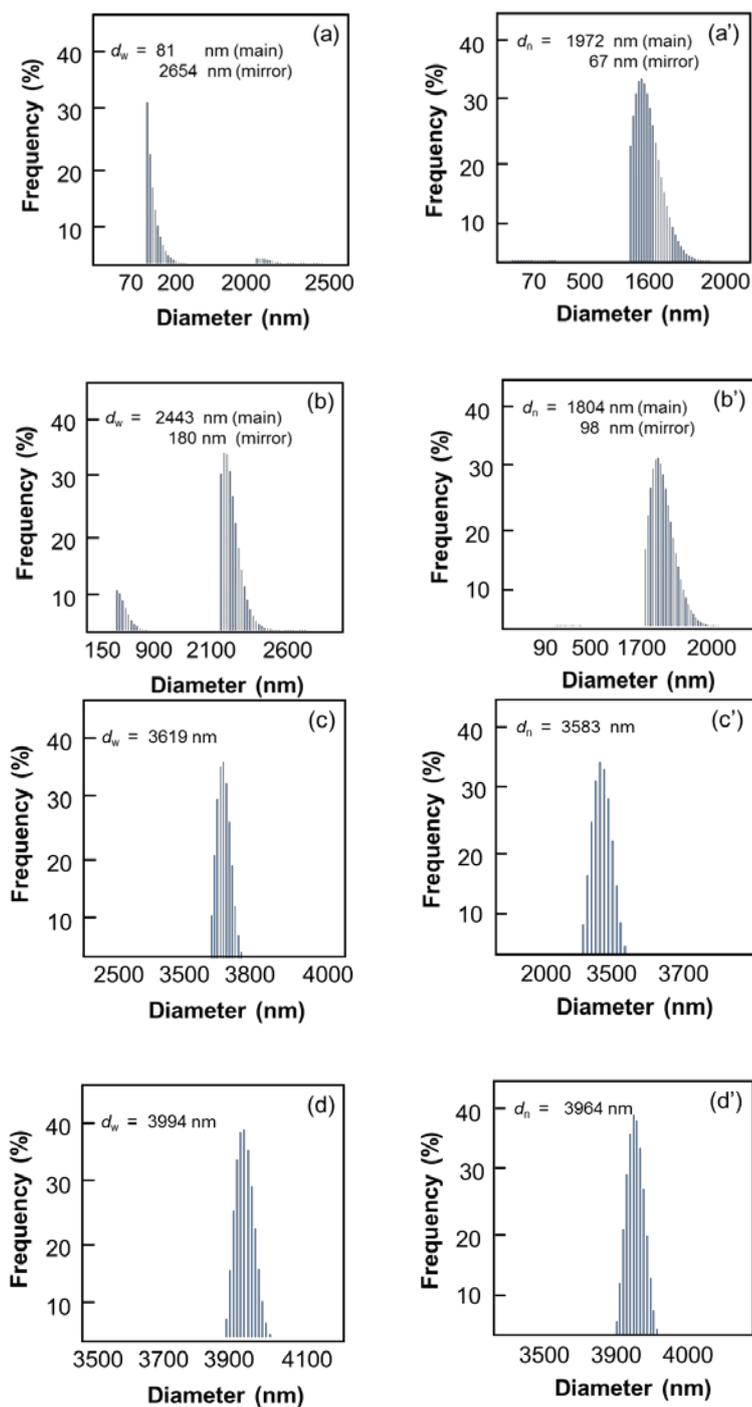


รูปที่ 3.14 % conversion ของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เวลาต่าง ๆ ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₁₈-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลที่พีเอช 4.58

เมื่อนำอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้มาวัดขนาดด้วยเทคนิค DLS ปรากฏว่า ที่ % conversion น้อยกว่า 20 % พบอนุภาคเป็นสองกลุ่มที่มีทั้งขนาดนาโนเมตรและไมโครเมตร แต่ที่ % conversion มากกว่า 26 % เจออนุภาคเป็นกลุ่มเดียวที่มีขนาดใหญ่ขึ้นในระดับไมโครเมตร ดังตารางที่ 3.6 และภาพที่ 3.15 เนื่องมาจากหมู่คาร์บอกซิลของ PMAA₁₈-I แยกตัวในน้ำได้น้อยที่พีเอช 4.58 จึงส่งผลให้ความสามารถในการป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคน้อยลงและทำให้อนุภาคพอลิเมอร์มีการจับตัวกัน (ที่ conversion มากกว่า 26 %) นอกจากนี้ PMAA-I ที่ไม่แตกตัวจะไปดูดซับอยู่ที่ผิวระหว่างน้ำกับมอนอเมอร์ จึงทำให้การประกอบตัวเองกลายเป็นอนุภาคเกิดขึ้นได้ยาก ในขณะเดียวกันโอกาสในการเกิดเป็นอนุภาคแบบอนุพันธ์เพิ่มมากขึ้นด้วยในเวลาเดียวกัน

ตารางที่ 3.6 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA₁₈-I ก่อนและหลังปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

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



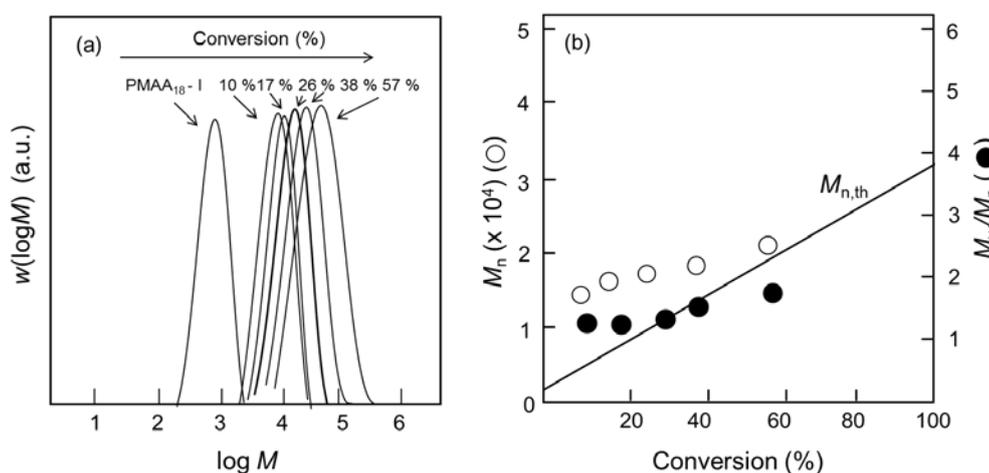
รูปที่ 3.15 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค P(MAA₁₈-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ 10 % (a, a') 17 % (b, b') 26 % (c, c') และ 57 % (d, d') conversion ที่พีเอช 4.58

เมื่อนำพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มาหาค่าน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC ปรากฏว่า น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงกับ conversion แสดงว่าพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีความเป็น livingness สูง ถึงแม้มวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนจะต่างจากที่คำนวณทางทฤษฎีอยู่มากก็ตาม เมื่อพิจารณาค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล

พบว่า M_w/M_n มีค่าเข้าใกล้ 1 ตลอดการพอลิเมอไรเซชัน แสดงให้เห็นว่าการควบคุมมีประสิทธิภาพสูงดังตารางที่ 3.7 และรูปที่ 3.16

ตารางที่ 3.7 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₁₈-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ที่พีเอช 4.58

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



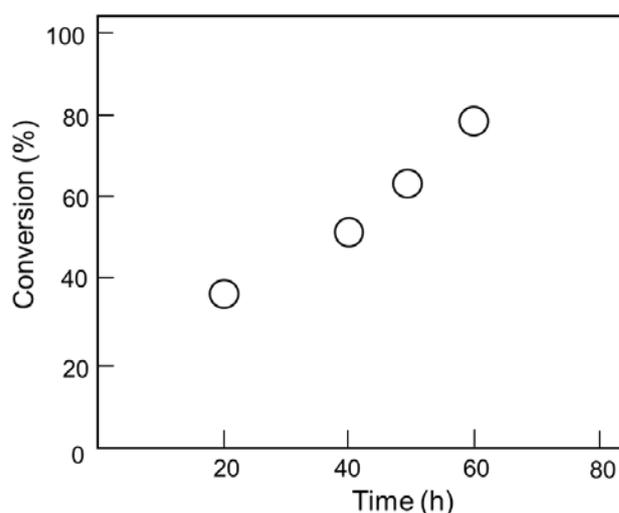
รูปที่ 3.16 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (a) และ M_n (วงกลมขาว) และ M_w / M_n (วงกลมดำ) (b) ของอนุภาค P(MAA₁₈-b-S) ที่ % conversion ต่างๆ

เพื่อที่จะเพิ่มอัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันให้สูงขึ้นเพื่อลดระยะเวลาในการสังเคราะห์และลดขนาดของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เตรียมได้ให้อยู่ในระดับนาโนเมตร จึงทำการปรับพีเอชของ PMAA-I ให้เป็นเบสก่อนการพอลิเมอไรเซชัน เพื่อให้หมู่คาร์บอกซิลของ PMAA-I แยกตัวได้หมดในน้ำจะทำให้มีจำนวนไมเซลล์เพิ่มขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่อการเพิ่มอัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชัน เมื่อพิจารณาขนาดของไมเซลล์เฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักก่อนทำการปรับพีเอช (4.55) ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่ามีขนาด 1.5-2 ไมโครเมตร แต่เมื่อปรับพีเอชให้เป็นเบสด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อทำให้หมู่คาร์บอกซิลของ PMAA-I แยกตัวทั้งหมด ปรากฏว่าได้ขนาดอนุภาคไมเซลล์ของ PMAA-I ลดลงตามการเพิ่มพีเอชดังตารางที่ 3.8 แสดงว่า PMAA₁₈-I แยกตัวได้ดีในสภาวะเบส โดยจะเลือกใช้พีเอชที่ 9 ในการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน RTCP ซึ่งใช้สภาวะการทดลองตามตารางที่ 2.3

ตารางที่ 3.8 ขนาดอนุภาคไมเซลล์เฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ PMAA₁₈-I ก่อนและหลังปรับพีเอชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

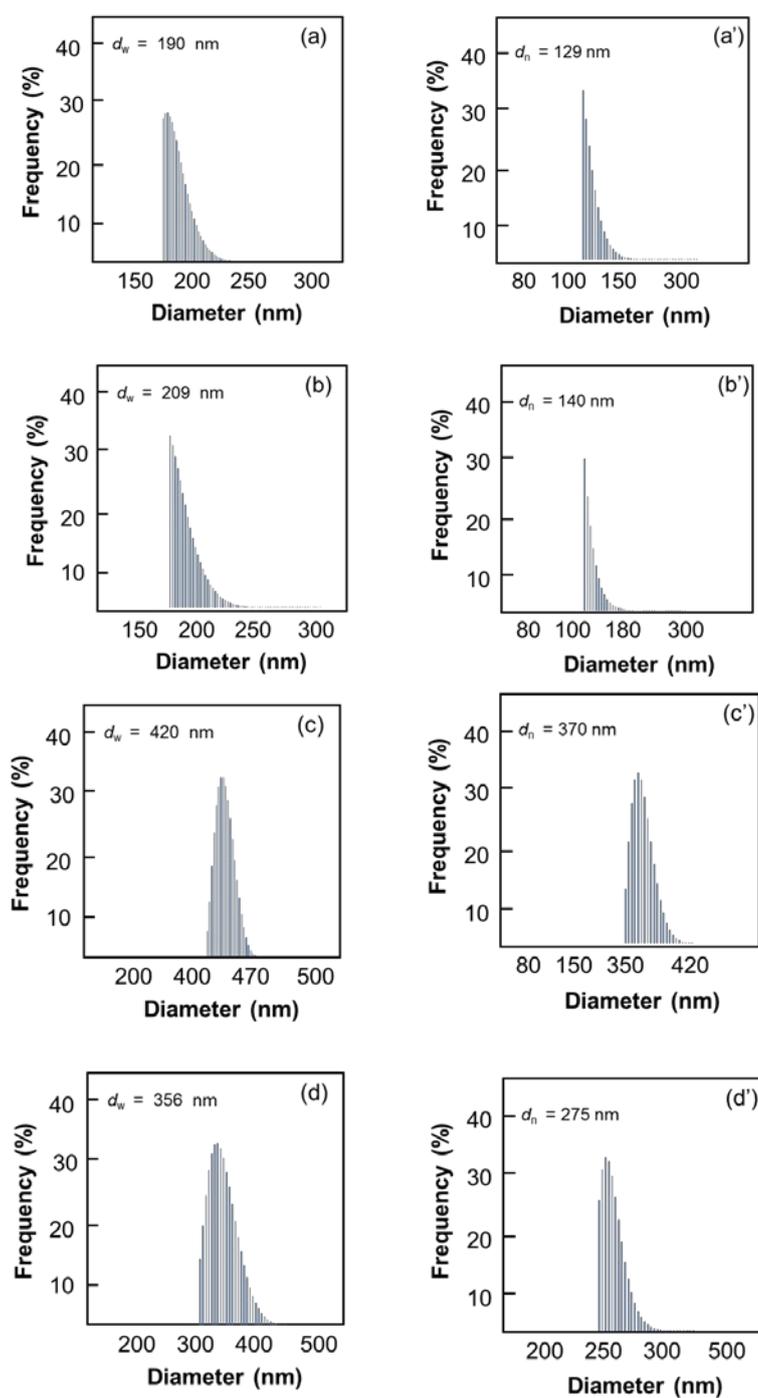
pH	d_w (nm)		d_n (nm)		d_w/d_n	
	major	minor	major	minor	major	minor
4.55	2,083	-	1,641	-	1.27	-
9.27	670	76	459	54	1.40	1.16
9.95	160	-	109	-	1.45	-

จากการทดลองในการเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ด้วยระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₁₈-I เป็นตัวควบคุมสายโซ่ที่พีเอช 9 พบว่า อัตราการเกิดพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ พีเอช 4.58 โดยดูได้จากความชันของกราฟเวลากับ conversion ดังรูปที่ 3.17 นอกจากนี้ตลอดการทดลองอนุภาคที่ได้ไม่มีการเกาะกันและ % conversion เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงตามเวลาที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม จะเห็นว่าอัตราในการเกิดปฏิกิริยาของอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP จะค่อนข้างช้าเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม (ที่ 24 ชั่วโมง ได้ 90 % conversion) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของกลไกการสังเคราะห์แบบคอลโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคัล เนื่องจากมีสารควบคุมน้ำหนักโมเลกุลในการจับอนุมูลอิสระ โดยมีการโยกย้ายสายโซ่อยู่ตลอดเวลาส่งผลให้อัตราในการต่อสายโซ่ (propagation rate; K_p) ของพอลิเมอร์ช้าไปด้วย



รูปที่ 3.17 % conversion ของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เวลาต่าง ๆ ที่เตรียมในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₁₈-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ที่พีเอช 9

เมื่อนำอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ในระบบอิมัลชัน RTCP มาวัดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค DLS ปรากฏว่า อนุภาคที่ได้มีการกระจายตัวที่ค่อนข้างแคบและพบอนุภาคเป็นกลุ่มเดียว แสดงว่าอนุภาคมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ไม่เกิดการรวมตัวกันแม้เก็บไว้เป็นเวลานาน โดยมีขนาดเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ที่ 78 % conversion ได้ขนาดอนุภาค d_w 356 นาโนเมตร และ d_n 275 nm ตามลำดับ ขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาคตลอดการสังเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.9 และ รูปที่ 3.18

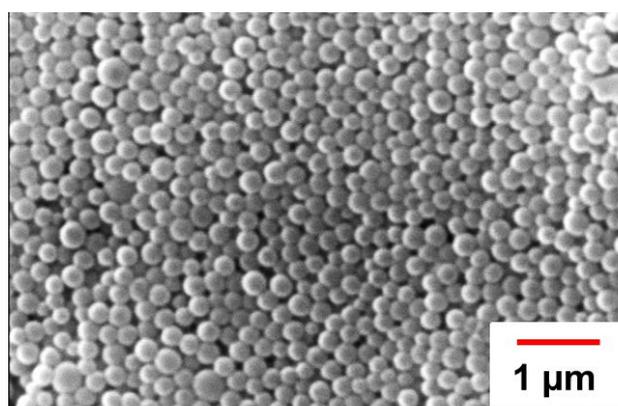


รูปที่ 3.18 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w ; a, b, c, d) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n ; a', b', c', d') ของอนุภาค P(MAA₁₈-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP ที่ 35 % (a, a') 53 % (b, b') 64 % (c, c') และ 78 % (d, d') conversion

ตารางที่ 3.9 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₁₈-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล

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

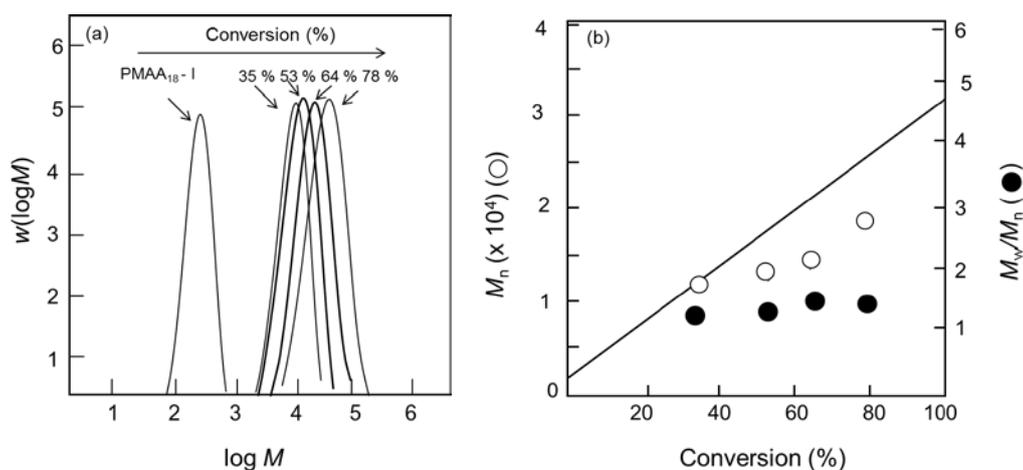
เมื่อทดสอบลักษณะอนุภาค P(MAA₁₈-b-S) ที่ได้ ด้วยเทคนิค SEM พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมผิวเรียบและมีการกระจายตัวของอนุภาคใกล้เคียงกันมาก มีขนาดประมาณ 200-300 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับขนาดที่ได้จาก DLS นอกจากนี้ ไม่พบการเกาะกันเป็นก้อนของพอลิเมอร์แสดงว่าอนุภาคมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ซึ่งบ่งบอกถึงการมีประสิทธิภาพสูงของอิมัลชัน RTCP ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ ดังรูปที่ 3.19 จากนั้น นำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปหาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่า น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงตาม % conversion ดังตารางที่ 3.10 และรูปที่ 3.19a แสดงว่าพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีความเป็น livingness สูง ในขณะที่การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลก็มีประสิทธิภาพสูงดังจะเห็นได้จาก M_w/M_n มีค่าเข้าใกล้ 1 ตลอดการสังเคราะห์ดังตารางที่ 3.10 และรูปที่ 3.19b ฉะนั้นแสดงให้เห็นว่าการเตรียม P(MAA-b-S) ในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₁₈-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและใช้เจอร์มาเนียมไอโอดัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกันและมีความใกล้เคียงกับทฤษฎี นอกจากนี้ PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่ 18 หน่วยยังสามารถป้องกันไม่ให้อนุภาคพอลิเมอร์รวมตัวกันได้ดี จึงทำให้ได้อนุภาคที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง โดยในงานวิจัยขั้นต่อไปจะทดลองนำอิมัลชัน RTCP ไปใช้ในการเตรียมอนุภาค P(S-IA) โดยจะแยกเป็นสองขั้นตอนเช่นเดียวกับการเตรียมอนุภาค P(S-MAA) โดยการเตรียม PIA-I ก่อนแล้วนำไปใช้ในระบบ อิมัลชัน RTCP ต่อไป



รูปที่ 3.19 SEM micrograph ของอนุภาค P(MAA₁₈-b-S) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน RTCP

ตารางที่ 3.10 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยน้ำหนักของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่เตรียมในระบบอิมัลชัน RTCP โดยใช้ PMAA₁₈-I เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล

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



รูปที่ 3.19 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (a) และ M_n (วงกลมขาว) และ M_w / M_n (วงกลมดำ) (b) ของอนุภาค P(MAA₁₈-b-S) ที่ % conversion ต่างๆ

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมอนุภาค P(S-co-IA) โดยวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยเป็นโครงการวิจัยสองปี ซึ่งในปีแรกจะทำการเตรียม P(S-co-IA) ด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบอนุภาคลิขระแบบดั้งเดิม ในขณะที่ปีที่สองจะทำการสังเคราะห์ด้วยกลไกแบบคอลลอยด์พอลิเมอร์ ซึ่งในปีแรกนี้ จะทำการศึกษาการเตรียมอนุภาค P(S-co-MAA) เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบกับอนุภาค P(S-co-IA) และในส่วนสุดท้ายจะทำการศึกษาการเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) โดยใช้เทคนิคคอลลอยด์พอลิเมอร์ คือ อิมัลชัน RTCP เพื่อเป็นข้อมูลก่อนนำเทคนิค อิมัลชัน RTCP ไปใช้ในการเตรียมอนุภาค P(IA-b-S) ในปีที่สองต่อไป โดยโครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อเตรียมอนุภาคฟังกชันนอลพอลิเมอร์ที่ใช่มอนอเมอร์ที่มาจากมวลชีวภาพ เพื่อทดแทนมอนอเมอร์จากปิโตรเคมี และศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อกระบวนการสังเคราะห์

โดยขั้นตอนการดำเนินงาน ได้ทำการหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาค P(S-co-IA) โดยใช้สภาวะเดียวกับที่ใช้ในการเตรียมอนุภาค P(S-co-MAA) เป็นสภาวะเริ่มต้น โดยได้ศึกษาผลของพีเอชและปริมาณของ IA ที่มีต่ออัตราการเกิดพอลิเมอร์และประสิทธิภาพการสังเคราะห์ พบว่าพีเอชมีผลอย่างมากต่อประสิทธิภาพการสังเคราะห์ของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ โดยในกรณีที่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อให้ระบบมีพีเอชเป็นเบส (ประมาณ 8) หลังการสังเคราะห์ 30 นาที เพื่อให้ IA แยกตัวมากขึ้นซึ่งสามารถมาช่วยป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีขนาดค่อยๆเพิ่มขึ้นได้ดีขึ้นทำให้อนุภาคพอลิเมอร์มีความเสถียรทางคอลลอยด์ได้ดีกว่าการปรับพีเอชตั้งแต่เริ่มต้นซึ่งในกรณีหลังนี้ IA มีส่วนร่วมในการเกิดพอลิเมอร์ขึ้นกับสไตรีนน้อยมาก อย่างไรก็ตามในกรณีการปรับพีเอชหลังการสังเคราะห์ 30 นาที ให้ประสิทธิภาพการสังเคราะห์คอลลอยด์ใกล้เคียงกับการไม่เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ แต่อย่างไรก็ตามจะมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์ในขณะเริ่มต้นได้ดีกว่า จึงได้เลือกใช้สภาวะการปรับพีเอชหลังการสังเคราะห์ 30 นาที ในการศึกษาผลของปริมาณ IA ต่อไป โดยในกรณีปริมาณของ IA ที่เหมาะสมทำให้อนุภาคพอลิเมอร์มีความเสถียรทางคอลลอยด์ที่ดีที่สุด และมีอัตราในการเกิดพอลิเมอร์สูงสุดคือ 8%mol เทียบต่อสไตรีน

ในขั้นต่อมาได้ทำการทดลองใช้เทคนิคอิมัลชัน RTCP ในการเตรียมอนุภาค P(S-co-MAA) เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานก่อนนำไปเตรียม P(S-co-IA) ต่อไป โดยทำการเตรียมสารโยกย้ายสายโซ่พหุภาคของ PMAA_n-I ด้วยการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP แล้วนำไปใช้เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักรวมและป้องกันการรวมตัวของอนุภาค P(MAA-b-S) โดยอาศัยการประกอบตัวเองกลายเป็นอนุภาค โดยในส่วนแรกจะเป็นการสังเคราะห์ PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่ประมาณ 18 หน่วยด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ITP ที่มีไอโอดิฟอร์มเป็นตัวควบคุมสายโซ่และใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาโดยจะทำการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเป็น livingness และ control ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส ในขั้นตอนที่สอง ทำการเตรียมอนุภาค P(MAA-b-S) ด้วยอิมัลชัน RTCP ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยเจอร์มานเนียมไอโอดิเดต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ KPS เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยทำการศึกษาผลของพีเอชของระบบต่อกลไกการเกิดพอลิเมอร์ พบว่าที่พีเอชสูง (pH ~ 9) จะมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์เร็วเร็วกว่าพีเอชต่ำ (pH ~ 4) เนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลของ PMAA₁₈-I แยกตัวได้สมบูรณ์ทำให้มีจำนวนอนุภาคในระหว่างการสังเคราะห์มากกว่าและเจออนุภาคเป็นกลุ่มเดี่ยวที่มีขนาดเล็กกว่าที่พีเอชต่ำ นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดอนุภาคที่ได้ ของทั้ง P(MAA₁₈-b-S) อยู่ในระดับนาโนเมตร แสดงให้เห็นถึงการมีประสิทธิภาพสูงของการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่อาศัยกลไกการประกอบตัวเอง ดังนั้น สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาค P(MAA-b-S) คือ พีเอช 9 และใช้ PMAA₁₈-I เป็นสารโยกย้ายสายโซ่พหุภาค อนุภาคที่ได้เป็นทรงกลม ขนาด

อนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและโดยน้ำหนักมีค่า 275 และ 356 นาโนเมตร ตามลำดับ และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นตาม % conversion โดยมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์ค่อนข้างแคบ (น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักต่อเฉลี่ยโดยจำนวนที่ 1.27)

บรรณานุกรม (Bibliography)

- [1] R.G. Gilbert, Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach, Academic press, London, 1995.
- [2] P.A. Lovell, M.S. El-Aasser, Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, 1997.
- [3] C.-S. Chern, Principles and Applications of Emulsion Polymerization, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008
- [4] S.C. Thickett, R.G. Gilbert, Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms, *Polymer*, 48 (2007) 6965-6991.
- [5] อ. ไชยสัจย์, คอนโทรล/ลีฟวิ่งแรติคอลลิมอโรเซชันในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน, *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี* 14 (2555) 61-73.
- [6] อ. ไชยสัจย์, บทบาทของสารลดแรงตึงผิวในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน, *วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา* 18 (2556) 240-248.
- [7] A.S. Kertes, C.J. King, Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids *Biotechnol Bioeng*, 28 (1986) 269-282.
- [8] L. Dwiarti, M. Otsuka, S. Miura, M. Yaguchi, M. Okabe, Itaconic acid production using sago starch hydrolysate by *Aspergillus terreus* TN484-M1, *Bioresour. Technol*, 98 (2007) 3329-3337.
- [9] M.M. Pena, B.G. Gonzales, N. San Cristobal, N.C. Heras, Color elimination from molasses waste water by *Aspergillus terreus*, *Bioresour. Technol.*, 57 (1996) 229-235.
- [10] C.S.K. Reddy, R.P. Singh, Enhanced production of itaconic acid from corn starch and market refuse fruits by genetically manipulated *Aspergillus terreus* SKR10, *Bioresour. Technol.*, 85 (2002) 69-71.
- [11] K. Yahiro, S. Shibata, S.R. Jia, Y.S. Park, M. Okabe, Efficient itaconic acid production from raw corn starch, *J. Ferment. Bioeng.*, 84 (1997) 375-377.
- [12] K. Yokota, H. Tadachi, T. Takashima, *Makromol Chem*, 176 (1975) 1197.
- [13] C.S. Marvell, T.H. Shepperd, *J Am Chem Soc*, 24 (1959) 599.
- [14] J. Velickovic, J. Filipovic, D.P. Djakov, The synthesis and characterization of poly(itaconic) acid, *Polymer Bulletin*, 32 (1994) 169-172.
- [15] D. Braun, I.A.A. El Sayed, *Makromol Chem*, 96 (1966) 100.
- [16] S. Nagai, K. Yoshida, *Chem High Polym Jpn*, 17 (1960) 746.
- [17] S.J. Velickovic, E.S. Dz̃unuzovic, P.C. Griffiths, I. Lacik, J. Filipovic, I.G. Popovic, Polymerization of Itaconic Acid Initiated by a Potassium Persulfate/N,N-Dimethylethanolamine System, *J Appl Polym Sci*, 110 (2008) 3275-3282.
- [18] T. Otsu, H. Watanabe, *Eur Polym J*, 29 (1993) 167.
- [19] H. Watanabe, A. Matsumoto, T. Otsu, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 32 (1993) 2073.

- [20] M. Abdollahi, Effect of Carboxylic Acid Monomer Type on Particle Nucleation and Growth in Emulsifier-free Emulsion Copolymerization of Styrene-Carboxylic Acid Monomer, *Polymer Journal*, 39 (2007) 802-812.
- [21] M.P. Oliveira, D.S. Giordani, A.M. Santos, The role of itaconic and fumaric acid in the emulsion copolymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate, *Eur Polym J*, 42 (2006) 1196-1205.
- [22] J.K. Oh, C. Tang, H. Gao, N.V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 5578-5584.
- [23] R.W. Simms, M.D. Hoidas, M. Cunningham, *Macromolecules*, 41 (2008) 1076-1079.
- [24] K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, Development of an ab Initio Emulsion Atom Transfer Radical Polymerization: From Microemulsion to Emulsion, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 10521-10526.
- [25] R.G. Gilbert, *Emulsion Polymerization*, Academic Press, San Diego, CA, 1995.
- [26] P.A. Lovell, M.S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [27] H. Eslami, S. Zhu, *Polymer* 46 (2005) 5484-5493.
- [28] H. Eslami, S. Zhu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 44 (2006) 1914-1925.
- [29] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 38 (2005) 4139-4146.
- [30] K. Min, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.*, 27 (2006) 594-598.
- [31] A. Goto, N. Hirai, K. Nagasawa, Y. Tsujii, T. Fukuda, H. Kaji, Phenols and Carbon Compounds as Efficient Organic Catalysts for Reversible Chain Transfer Catalyzed Living Radical Polymerization (RTCP), *Macromolecules*, 43 (2010) 7971-7978.
- [32] A. Goto, N. Hirai, T. Wakada, K. Nagasawa, Y. Tsujii, T. Fukuda, Living Radical Polymerization with Nitrogen Catalyst: Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization with N-Iodosuccinimide, *Macromolecules*, 41 (2008) 6261-6264.
- [33] A. Goto, T. Suzuki, H. Ohfujii, M. Tanishima, T. Fukuda, Y. Tsujii, H. Kaji, Reversible Complexation Mediated Living Radical Polymerization (RCMP) Using Organic Catalysts, *Macromolecules*, 44 (2011) 8709-8715.
- [34] H. Kobayashi, T. Suzuki, M. Moritaka, E. Mlyanaga, M. Okubo, Preparation of multihollow polystyrene particles by seeded emulsion polymerization using seed particles with incorporated nonionic emulsifier : effect of temperature *Colloid Polym. Sci.* , 287 (2009) 251-257.
- [35] H. Kobayashi, A. Chaiyasat, Y. Oshima, T. Suzuki, M. Okubo, Incorporation of nonionic emulsifier inside carboxylated polymer particles during emulsion copolymerization: influence of methacrylic acid content, *Langmuir*, 25 (2009) 101-106.
- [36] T. Tanaka, R. Nakatsuru, Y. Kagari, N. Saito, M. Okubo, Effect of molecular weight on the morphology of polystyrene/poly(methyl methacrylate) composite particles prepared by the solvent evaporation method, *Langmuir*, 24 (2008) 12267-12271.

- [37] A. Chaiyasat, M. Yamada, H. Kobayashi, T. Suzuki, M. Okubo, Incorporation of nonionic emulsifier inside styrene-methacrylic acid copolymer particles during emulsion copolymerization, *Polymer*, 49 (2008) 3042-3047.
- [38] N. Saito, R. Takekoh, R. Nakatsuru, M. Okubo, Effect of Stabilizer on Formation of "Onionlike" Multilayered Polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) particles, *Langmuir*, 23 (2007) 5978-5983
- [39] N. Saito, R. Nakatsuru, Y. Kagari, M. Okubo, Formation of "Snowmanlike" Polystyrene/Poly(methyl methacrylate)/ Toluene Droplets in an Aqueous Solution of a Nonionic Surfactant at Thermodynamic Equilibrium, *Langmuir*, 23 (2007) 11506-11512.
- [40] M. Okubo, A. Chaiyasat, M. Yamada, T. Suzuki, H. Kobayashi, Influence of hydrophilic-lipophilic balance of nonionic emulsifiers on emulsion copolymerization of styrene and methacrylic acid, *Colloid Polym. Sci.*, 285 (2007) 1755-1761.
- [41] H. Kobayashi, E. Miyanaga, M. Okubo, Preparation of Multihollow Polymer Particles by Seeded Emulsion Polymerization Using Seed Particles with Incorporated Nonionic Emulsifier, *Langmuir*, 23 (2007) 8703-8708
- [42] A. Chaiyasat, H. Kobayashi, M. Okubo, Incorporation of nonionic emulsifier inside methacrylic polymer particles in emulsion polymerization, *Colloid Polym. Sci.*, 285 (2007) 557-567.
- [43] T. Suzuki, M. Inoue, M. Okubo, Estimation of water absorption state within ionized carboxylated polymer particles with high sensitive differential scanning calorimetry, *Colloid Polym. Sci.*, 284 (2006) 802-806.
- [44] M. Okubo, T. Suzuki, N. Tsuda, Estimation of distribution state of carboxyl groups within submicron-sized, carboxylated polymer particle with isothermal titration calorimeter, *Colloid Polym. Sci.*, 284 (2006) 1319-1323
- [45] M. Okubo, H. Kobayashi, T. Matoba, Y. Oshima, Incorporation of nonionic emulsifiers inside particles in emulsion polymerization: Mechanism and methods of suppression, *Langmuir*, 22 (2006) 8727-8731.
- [46] M. Okubo, A. Tanaka, H. Yonehara, Reconstruction of morphology of micron-sized, monodisperse composite polymer particles by the solvent-absorbing/releasing method, *Colloid Polym. Sci.*, 282 (2004) 646-650.
- [47] M. Okada, M. Okubo, T. Matoba, Influence of nonionic emulsifier included inside carboxylated polymer particles on the formation of multihollow structure by the alkali/cooling method, *Colloid Polym. Sci.*, 282 (2004) 193-197
- [48] P.B. Zetterlund, Y. Kagawa, M. Okubo, Compartmentalization in atom transfer radical polymerization of styrene in dispersed systems: effects of target molecular weight and halide end group, *Macromolecules*, 42 (2009) 2488-2496.

- [49] Y. Kagawa, M. Kawasaki, P.B. Zetterlund, H. Minami, M. Okubo, Atom transfer radical polymerization of iso-butyl methacrylate in microemulsion with cationic and nonionic emulsifiers, *Macromol. Rapid Commun.*, 28 (2007) 2354-2323.
- [50] Y. Kitayama, M. Yorizane, Y. Kagawa, H. Minami, P.B. Zetterlund, M. Okubo, Preparation of onion-like multilayered particles comprising mainly poly(iso-butyl methacrylate)-block-polystyrene by two-step AGET ATRP, *Polymer*, 50 (2009) 3182-3187.
- [51] T. Tanaka, M. Okayama, Y. Kitayama, Y. Kagawa, M. Okubo, Preparation of "mushroom-like" Janus particles by site-selective surface-initiated atom transfer radical polymerization in aqueous dispersed systems, *Langmuir*, 26 (2010) 7843-7847.
- [52] Y. Kitayama, Y. Kagawa, H. Minami, M. Okubo, Preparation of Micrometer-Sized Onionlike Multilayered Block Copolymer Particles by Two-Step AGET ATRP in Aqueous Dispersed Systems: Effect of Second Step Polymerization Temperature, *Langmuir*, 26 (2010) 7209-7034.
- [53] P.B. Zetterlund, Y. Saka, M. Okubo, Gelation and Hollow Particle Formation in Nitroxide-Mediated Radical Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene in Miniemulsion, *Macromol. Chemistry and Physics*, 210 (2009) 140-149.
- [54] P.B. Zetterlund, M. Okubo, Compartmentalization in NMP in Dispersed Systems: Relative Contributions of Confined Space Effect and Segregation Effect Depending on Nitroxide Type *Macromol. Theory and Simul.*, 18 (2009) 277-286.
- [55] M.N. Alam, P.B. Zetterlund, M. Okubo, Network Formation in Nitroxide-Mediated Radical Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene in Miniemulsion: Effect of Macroinitiator Hydrophilicity, *Polymer*, 50 (2009) 1632-1636.
- [56] F. Aldabbagh, P.B. Zetterlund, M. Okubo, Improved control in nitroxide-mediated radical polymerization using supercritical carbon dioxide, *Macromolecules* 41 (2008) 2732-2734.
- [57] F. Aldabbagh, P.B. Zetterlund, M. Okubo, Nitroxide-mediated precipitation polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide: Effects of monomer loading and nitroxide partitioning on control, *Eur. Polym. J.*, 44 (2008) 4037-4046.
- [58] M.N. Alam, P.B. Zetterlund, M. Okubo, TEMPO-Mediated Radical Polymerization of Styrene in Aqueous Miniemulsion: Macroinitiator Concentration Effects on Control/Livingness, *J. Polym. Chem.: Part A: Polym. Chem.*, 48 (2008) 3428-3435.
- [59] M.N. Alam, P.B. Zetterlund, M. Okubo, TEMPO-mediated radical polymerization of styrene in aqueous miniemulsion: Macroinitiator concentration effect, *Polymer*, 49 (2008) 3428-3435.
- [60] H. Moribe, Y. Kitayama, T. Suzuki, M. Okubo, Emulsifier-Free, Organotellurium-Mediated Living Radical Emulsion Polymerization of Styrene: Effect of Stirring Rate, *Macromolecules*, 44 (2011) 263-268.
- [61] Y. Kitayama, H. Moribe, H. Minami, M. Okubo, Emulsifier-Free, Organotellurium-Mediated Living Radical Emulsion Polymerization of Styrene: Initial Stage of Polymerization, *Polymer*, 52 (2011) 2729-2734.

- [62] Y. Kitayama, A. Chaiyasat, M. Okubo, Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization of styrene, *Macromol. Symp.*, 288 (2010) 25-32.
- [63] Y. Kitayama, A. Chaiyasat, H. Minami, M. Okubo, Emulsifier-Free, Organotellurium-Mediated Living Radical Emulsion Polymerization of Styrene: Polymerization Loci, *Macromolecules*, 43 (2010) 7465-7461.
- [64] M. Okubo, Y. Sugihara, Y. Kitayama, Y. Kagawa, H. Minami, Emulsifier-Free, Organotellurium-Mediated Living Radical Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate, *Macromolecules*, 42 (2009) 1979-1984.
- [65] M. Yorizane, T. Nagasuga, Y. Kitayama, A. Tanaka, H. Minami, A. Goto, T. Fukuda, M. Okubo, Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP) of Methyl Methacrylate with Nitrogen Catalyst in an Aqueous Microsuspension System, *Macromolecules*, 43 (2010) 8703-8706.
- [66] K. Matyjaszewski, *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, American Chemical Society, Washington, DC., 2003.
- [67] K. Matyjaszewski, *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP and RAFT.*, American Chemical Society, Washiton,DC, 2000.

ภาคผนวก ก

แบบเสนอโครงการวิจัย

การเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรโดยใช้มอนอเมอร์
ที่มาจากสารมวลชีวภาพ

แบบเสนอโครงการวิจัย (research project)

ประกอบการเสนอของงบประมาณ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557 ตามมติคณะรัฐมนตรี

ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย) การเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรโดยใช้มอนอเมอร์
ที่มาจากสารมวลชีวภาพ

(ภาษาอังกฤษ) Preparation of Nano-copolymer Particles Using Biomass
Monomer

ส่วน ก : ลักษณะโครงการวิจัย

โครงการวิจัยใหม่

โครงการวิจัยต่อเนื่องระยะเวลา..2..ปี ปีนี้เป็นปีที่..2.. รหัสโครงการวิจัย.....

I ระบุความสอดคล้องของโครงการวิจัยกับยุทธศาสตร์การพัฒนาประเทศตาม
แผนพัฒนาเศรษฐกิจและสังคมแห่งชาติ ฉบับที่ 11 (พ.ศ. 2555-2559) (กรณาระบุ
ความสอดคล้องเพียง 1 ยุทธศาสตร์ ที่มีความสอดคล้องมากที่สุด โดยโปรดดู
รายละเอียดในผนวก 2)

ยุทธศาสตร์ที่ 4 การปรับโครงสร้างเศรษฐกิจสู่การเติบโตอย่างมีคุณภาพและยั่งยืน

ข้อ 4.2 การพัฒนาวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี วิจัย และนวัตกรรม

II ระบุความสอดคล้องของโครงการวิจัยกับนโยบายและยุทธศาสตร์การวิจัยของชาติ
ฉบับที่ 8 (พ.ศ. 2555-2559) (กรณาระบุความสอดคล้องเพียง 1 ยุทธศาสตร์ 1
กลยุทธ์ และ 1 แผนงานวิจัย ที่มีความสอดคล้องมากที่สุด โดยโปรดดูรายละเอียด
ในผนวก 3)

- ยุทธศาสตร์การวิจัยที่ 4 การสร้างศักยภาพและความสามารถในการพัฒนา
นวัตกรรมและบุคลากรทางการวิจัย

- กลยุทธ์การวิจัยที่ 1 พัฒนาวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และนวัตกรรมสู่เชิงพาณิชย์
รวมทั้งองค์ความรู้ใหม่ทางวิทยาศาสตร์ สังคมศาสตร์ และการพัฒนาองค์ความรู้
ใหม่ในวิทยาการต่าง ๆ

- แผนงานวิจัยที่ 1.1 การวิจัยและพัฒนาเกี่ยวกับนวัตกรรม สิ่งประดิษฐ์และองค์
ความรู้ใหม่ทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี เช่น เทคโนโลยีชีวภาพ วัสดุศาสตร์
เทคโนโลยีสารสนเทศและการสื่อสาร นาโนเทคโนโลยี วิทยาศาสตร์การแพทย์และ
สาธารณสุข สัตว์ทดลองและวิธีการอื่นเพื่อทดแทนการใช้สัตว์ เทคโนโลยีด้านอาวุธ
ยุทโธปกรณ์ เป็นต้น

III ระบุความสอดคล้องของโครงการวิจัยกับยุทธศาสตร์การวิจัยของชาติรายประเด็น *

-ยุทธศาสตร์การวิจัยที่ 8: ด้านเทคโนโลยีใหม่และเทคโนโลยีที่สำคัญเพื่อ

อุตสาหกรรมของประเทศ พ.ศ. 2555-2559

-กลยุทธ์การวิจัยที่ ๑ พัฒนาศาสตร์ เทคโนโลยี และนวัตกรรมสู่เชิงพาณิชย์

การพัฒนาองค์ความรู้ใหม่ในอุตสาหกรรมที่สำคัญ

-แผนงานวิจัย ๒ การวิจัยนาโนเทคโนโลยีเพื่ออุตสาหกรรม

IV ระบุความสอดคล้องของโครงการวิจัยกับนโยบายรัฐบาล (กรุณาระบุความสอดคล้อง

เพียง 1 หัวข้อที่มีความสอดคล้องมากที่สุด โดยโปรดดูรายละเอียดในผนวก 4)

- นโยบายเร่งด่วนที่จะเริ่มดำเนินการในปีแรก : เรื่อง

- นโยบายระยะการบริหารราชการ 4 ปี ของรัฐบาล : นโยบาย

2.2 นโยบายเศรษฐกิจ

2.2.3 นโยบายปรับโครงสร้างเศรษฐกิจ

2) ภาคอุตสาหกรรม

2.1 ยกระดับความสามารถในการแข่งขันของภาคอุตสาหกรรมในประเทศด้วยการ

เพิ่มประสิทธิภาพการผลิต การใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพ ลดต้นทุนของ

ผู้ประกอบการและยกระดับคุณภาพมาตรฐานสินค้าให้เป็นที่ยอมรับในระดับสากล

รวมทั้งส่งเสริมให้เอกชนลงทุนวิจัยและพัฒนาด้านเทคโนโลยีและนวัตกรรมเชิง

พาณิชย์ทั้งในกระบวนการผลิตและออกแบบผลิตภัณฑ์ตรงตามความต้องการของผู้

ซื้อและสอดคล้องกับความต้องการของตลาด ตลอดจนส่งเสริมให้มีการสร้างตรา

สินค้าไทย

ส่วน ข : องค์ประกอบในการจัดทำโครงการวิจัย

1. ผู้รับผิดชอบ [คณะผู้วิจัย บทบาทของนักวิจัยแต่ละคนในการทำวิจัย และสัดส่วนที่ทำวิจัย (%)] และหน่วยงานประกอบด้วยหน่วยงานหลักและหน่วยงานสนับสนุน

ที่ปรึกษาโครงการ

Prof. Dr. Masayoshi Okubo

(ให้คำปรึกษาทางด้านการสังเคราะห์พอลิเมอร์และสมบัติคอลลอยด์ของพอลิเมอร์)

หัวหน้าโครงการ

ดร. อมร ไชยสัตย์ สัดส่วนที่ทำวิจัย 50%

(เตรียมอนุภาคนาโนโคพอลิเมอร์ และทดสอบสมบัติต่างๆ)

ผู้ร่วมวิจัย

ดร. ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์ สัดส่วนที่ทำวิจัย 35%

(เตรียมอนุภาคนาโนโคพอลิเมอร์ และทดสอบสมบัติต่างๆ)

ดร. วราวุธ สะจิมแสง สัดส่วนที่ทำวิจัย 15%

(ทดสอบสมบัติอนุภาคนาโนโคพอลิเมอร์)

* สามารถดูรายละเอียดได้จากเว็บไซต์ <http://eval.nrct.go.th>

หน่วยงานหลักที่รับผิดชอบงานวิจัย

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ต.คลองหก อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110 โทรศัพท์ 02-549-3404
ศูนย์นาโนเทคโนโลยี สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ 114 ถ.พหลโยธิน กม.42 ต.คลองหนึ่ง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120

2. ประเภทของการวิจัย

การวิจัยประยุกต์ (Applied research)

3. สาขาวิชาการและกลุ่มวิชาที่ทำการวิจัย

สาขาวิชาการของสภาวิจัย สาขาวิทยาศาสตร์เคมีและเภสัช

4. คำสำคัญ (Keywords) ของโครงการวิจัย

อนุภาคพอลิเมอร์ มอนอเมอร์จากสารชีวมวล อิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน คอนโทรลลีฟวี่งแรดิคอลลิวิงไรเซชัน

Polymer particles; Biomass monomer; Emulsion polymerization; Controlled/living radical polymerization

5. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ (polymer particles) นิยมเตรียมในระบบกระจายในน้ำ (aqueous dispersed system) ซึ่งโดยทั่วไปจะสังเคราะห์โดยกระบวนการแบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ เนื่องจากเป็นเทคนิคที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (ใช้น้ำเป็นองค์ประกอบหลักในการสังเคราะห์) ประหยัดควบคุมอุณหภูมิได้ง่าย ได้พอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลสูง และสามารถนำพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ไปใช้ได้โดยตรงโดยไม่ต้องผ่านการทำให้บริสุทธิ์

อนุภาคฟังก์ชันนอลพอลิเมอร์ (functional polymer particles) เป็นอนุภาคพอลิเมอร์ที่นิยมเตรียมกันมากเพราะสามารถใช้งานได้หลากหลาย โดยทั่วไปในการเตรียมจะใช้มอนอเมอร์ชนิดไม่ชอบน้ำ (hydrophobic monomer) เป็นองค์ประกอบหลักร่วมกับมอนอเมอร์ชนิดที่ชอบน้ำ (hydrophilic monomer) การเลือกใช้ชนิดของมอนอเมอร์จะขึ้นอยู่กับนำไปประยุกต์ใช้งาน สำหรับมอนอเมอร์ที่ชอบน้ำที่นิยมนำมาสังเคราะห์จะเป็นมอนอเมอร์ที่มีหมู่คาร์บอกซิลเป็นองค์ประกอบ ซึ่งสารกลุ่มนี้จะสามารถป้องกันการเกาะตัวกันของอนุภาคพอลิเมอร์ โดยอาศัยการผลักรันของประจุลบในหมู่คาร์บอกซิลที่มีอยู่บนพื้นผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นสารเชื่อม (bonding agent) ในกรณีเคลือบอนุภาคพอลิเมอร์เหล่านี้ลงบนผิวกระดาษ เพิ่มสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่เตรียมจากอนุภาคพอลิเมอร์ เพิ่มคุณสมบัติในการเข้ากันได้ดีของอนุภาคพอลิเมอร์กับสี และยังสามารถปรับปรุงผิวของอนุภาคให้เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้ในงานอื่นๆได้อีก ดังนั้นอนุภาคพอลิเมอร์ชนิดนี้จึงสามารถใช้ในอุตสาหกรรมที่หลากหลาย เช่น อุตสาหกรรมกระดาษเคลือบกระดาษ การเคลือบผ้า สี และกาว เป็นต้น

โดยทั่วไป มอนอเมอร์ชนิดที่ชอบน้ำที่นิยมนำมาทำการเตรียมเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ คือ กรดอะคริลิก (acrylic acid; AA) และ กรดเมทาคริลิก (methacrylic acid; MAA) ซึ่งสารเหล่านี้เป็นวัตถุดิบที่ผลิตจากปิโตรเคมีและถือเป็นวัตถุดิบที่ไม่สามารถทดแทนได้ จากนโยบายของประเทศที่ต้องการส่งเสริมงานวิจัยในการสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับประเทศ โดยการใช้วัตถุดิบที่สามารถผลิตได้ในประเทศโดยเฉพาะผลิตภัณฑ์จากเกษตรกรรม ทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะใช้มอนอเมอร์ที่มาจากมวลชีวภาพ (biomass) แทนมอนอเมอร์ที่

กล่าวแล้วข้างต้น กรดอิทาโคนิกและสารอนุพันธ์ (itaconic acid and derivatives) ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่ไม่อิมิตัว โดยจะมีพันธะคู่เหลืออยู่หนึ่งพันธะ ทำให้สามารถนำไปสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์โดยอาศัยกลไกการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (free radical polymerization) ได้ นอกจากนี้ยังมีสมบัติใกล้เคียงกับกรดอะคริลิก และกรดเมทาคริลิก เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีความอุดมสมบูรณ์ไปด้วยวัตถุดิบมวลชีวภาพหรือผลผลิตจากการเกษตร เช่น ข้าว อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด เป็นต้น โดยผลผลิตจากการเกษตรที่มีส่วนประกอบของแป้ง (คาร์โบไฮเดรต) น้ำตาล (กลูโคส) หรือ เส้นใย (เซลลูโลส) สามารถนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตมอนอเมอร์ชนิดนี้ได้ โดยการนำแป้งไปผ่านกระบวนการเทคโนโลยีชีวภาพเปลี่ยนแป้งเป็นน้ำตาล และเปลี่ยนน้ำตาลเป็นมอนอเมอร์ ดังนั้นหากสามารถนำมอนอเมอร์ดังกล่าวมาใช้ประโยชน์ได้ เช่น ทำเป็นนาโนโคพอลิเมอร์เพื่อใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ น่าจะเป็นประโยชน์กับประเทศได้อีกทางหนึ่ง

6. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

6.1 เพื่อเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรของสไตรีนกับกรดอิทาโคนิกและ/หรือสารอนุพันธ์ (มอนอเมอร์ที่มาจากมวลชีวภาพ) โดยกระบวนการสังเคราะห์ระบบกระจายในน้ำ

6.2 เพื่อศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรของสไตรีนกับกรดอิทาโคนิกและ/หรือสารอนุพันธ์

7. ขอบเขตของโครงการวิจัย

7.1 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตร ด้วยกระบวนการสังเคราะห์ระบบกระจายในน้ำ ที่ใช้วัตถุดิบบางส่วนจากมวลชีวภาพโดยใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมและแบบคอนโทรลลิฟวิ่ง

7.2 วิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของอนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรที่เตรียมได้ โดยเทคนิคต่างๆ

7.3 อธิบายปัจจัยและกลไกต่างๆที่มีผลต่อการสังเคราะห์อนุภาคฟังกชันอลโคพอลิเมอร์ในระดับนาโนเมตรด้วยกระบวนการสังเคราะห์ระบบกระจายในน้ำโดยใช้กลไกอนุมูลอิสระ

8. ทฤษฎี สมมุติฐาน (ถ้ามี) และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

กรดอิทาโคนิก และสารอนุพันธ์ ซึ่งผลิตได้จากกระบวนการเทคโนโลยีชีวภาพเปลี่ยนแป้งเป็นน้ำตาล ก่อนที่จะเปลี่ยนน้ำตาลเป็นมอนอเมอร์ ถือเป็นมอนอเมอร์ที่น่าสนใจและสามารถใช้ในการเตรียมฟังกชันอลพอลิเมอร์ได้ เพราะมีหมู่คาร์บอกซิลและเป็นมอนอเมอร์ที่ไม่อิมิตัว โดยจะมีพันธะคู่เหลืออยู่หนึ่งพันธะทำให้สามารถนำไปสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์โดยอาศัยกลไกการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระได้ ในงานวิจัยนี้จะมุ่งเน้นการใช้กรดอิทาโคนิกและ/หรือสารอนุพันธ์ทดแทนสารกลุ่มกรดอะคริลิก ในการเตรียมอนุภาคฟังกชันอลพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตร ด้วยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ และเพื่อเป็นการสร้างโอกาสในการใช้สารมอนอเมอร์ที่มาจากมวลชีวภาพทดแทนสารที่มาจากปิโตรเคมี ซึ่งอาจจะเป็นอีกช่องทางหนึ่งในการสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับประเทศได้

นอกจากนี้ในช่วงระยะเวลา 10 กว่าปีที่ผ่านมาได้มีการพยายามนำเอาเทคนิคการสังเคราะห์ที่อาศัยกลไกแบบคอนโทรลลิฟวิ่ง (control living) มาใช้ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ในระบบกระจายในน้ำ เนื่องจากกลไกนี้มีข้อดีหลายอย่างเมื่อเทียบกับกลไกแบบดั้งเดิม เช่น สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ได้น้ำหนักโมเลกุลตามการคาดคะเน (predetermined molecular weight) การกระจายน้ำหนักโมเลกุล

แคบ (narrow molecular weight distribution) และมีโครงสร้างแน่นอนตามต้องการ (well-defined structure) ซึ่งง่ายและสะดวกในการเตรียมพอลิเมอร์ให้มีความเหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งาน^{1, 2} ดังนั้นนักวิจัยจึงมีความสนใจนำเทคนิคคอนโทรลลีฟวิงโดยเฉพาะเทคนิค เซนทรานเฟอร์แคตาลีซิส พอลิเมอไรเซชัน (chain transfer catalyzed polymerization ; RTCP) ซึ่งเป็นเทคนิคที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมาประยุกต์ใช้ในการเตรียมอนุภาคนาโนโคพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ที่มาจกสารชีวมวล ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซึ่งคาดว่าจะได้อนุภาคฟุ้งชั้นนอลที่มีการกระจายตัวของมวลโมเลกุลที่แคบ ทำให้มีสมบัติสม่ำเสมอ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ยังไม่พบรายงานการใช้เทคนิคดังกล่าวนี้กับกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (จากการสืบค้น ณ ปัจจุบัน มีเพียง 1 บทความเท่านั้นที่ใช้เทคนิคนี้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบกระจายคือ กระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน)

9. การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

โดยทั่วไปการสังเคราะห์พอลิเมอร์จะใช้สารตั้งต้นหรือมอนอเมอร์มาจากปิโตรเคมี แต่เนื่องจากว่าเป็นสารที่ไม่สามารถทดแทนได้ จึงได้มีนักวิทยาศาสตร์เป็นจำนวนมากได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ใช้สารตั้งต้นจากมวลชีวภาพ เช่น กรดแลคติก (lactic acid) และ 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-butanediol) เป็นต้น โดยสารเหล่านี้ได้จากการผ่านกระบวนการเทคโนโลยีชีวภาพเปลี่ยนแปลงเป็นน้ำตาล ก่อนที่จะเปลี่ยนน้ำตาลเป็นมอนอเมอร์ สารกลุ่มนี้จะรู้จักและเป็นที่นิยมอย่างกว้างขวางเพราะเป็นพอลิเมอร์ที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ (biodegradable polymer) นอกจากสารกลุ่มนี้แล้วยังมีสารอีกกลุ่มหนึ่งที่เป็นผลผลิตที่ได้จากการหมักน้ำตาลเช่นกัน ซึ่งที่นักวิจัยให้ความสนใจคือ มอนอเมอร์ที่มีหมู่คาร์บอกซิล³ โดยเฉพาะกรดอิทาโคนิก และสารอนุพันธ์ ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่ไม่อิ่มตัว โดยจะมีพันธะคู่เหลืออยู่หนึ่งพันธะ ทำให้สามารถนำไปสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์โดยอาศัยกลไกการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระได้ ซึ่งเป็นกลไกที่ที่นักวิจัยมีพื้นฐานความรู้และให้ความสนใจ

กรดอิทาโคนิกหรือกรดเมทิลีน ซัคซินิก (methylene succinic acid) สามารถสังเคราะห์และนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น ไฟเบอร์ เรซิน สี และเรซินแลกเปลี่ยนไอออน เป็นต้น⁴ ได้มีการรายงานเกี่ยวกับการผลิตมอนอเมอร์ชนิดนี้ โดยการหมักจากน้ำตาลกลูโคส⁵ จากแป้งข้าวโพด^{6, 7} และแป้งสาธู⁴ เนื่องจากมีโครงสร้างโมเลกุลและสมบัติใกล้เคียงกับอะคริลิกมอนอเมอร์ที่เป็นวัตถุดิบจากปิโตรเคมี และใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในอุตสาหกรรมอย่างมากมาย จึงมีการศึกษาการสังเคราะห์ไฮโมพอลิเมอร์ของกรดอิทาโคนิกอย่างกว้างขวาง แต่ปัญหาที่พบคือ ใช้เวลาสังเคราะห์นานหลายวันและได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (% conversion) ต่ำ⁸⁻¹⁰ นอกจากนี้ยังมีการหลุดออกของหมู่คาร์บอกซิล (decarboxylation) เมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงๆ (> 60°C)¹¹ อัตราการพอลิเมอไรเซชันจะต่ำเมื่อสังเคราะห์ที่พีเอชสูงขึ้น¹² ได้มีบางงานวิจัยพยายามแก้ไขข้อบกพร่องเหล่านี้ด้วยการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาเป็นชนิดรีดอกซ์ และสังเคราะห์ในสารแอลกอฮอล์อะมิโน (amino alcohols) เช่น N,N-dimethylethanolamine (DMEA) แทนในน้ำ¹³ ถึงแม้จะลดการหลุดของหมู่คาร์บอกซิลและอัตราการพอลิเมอไรเซชันสูงขึ้น แต่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ก็ยังไม่เป็นที่น่าพอใจ การเตรียมเป็นโคพอลิเมอร์จึงมีความเป็นไปได้ง่ายกว่า และจากบางรายงานพบว่ากรดอิทาโคนิกชอบที่จะเกิดเป็นโคพอลิเมอร์มากกว่าไฮโมพอลิเมอร์^{12, 14, 15} การสังเคราะห์ที่กล่าวมาทั้งหมดจะเป็นการเตรียมในระบบ

เอกพันธ์ ส่วนการเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ของกรตือทาคอนิกกับไวนิลพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการแบบวิวิธพันธ์โดยเฉพาะกระบวนการแบบอิมัลชัน^{16, 17} ยังถือว่ามียังข้อมูลอยู่น้อยมาก

กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรลลีฟวิงเป็นกลไกการเตรียมพอลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง แต่ส่วนใหญ่จะสังเคราะห์ในระบบแบบกะ (bulk polymerization) การใช้กลไกนี้ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ในระบบกระจายถือว่ายังน้อยมากและประสบความสำเร็จกับกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน (miniemulsion polymerization)^{18, 19} แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ยังนำไปประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้ยากเนื่องจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ต้องใช้คลื่นความถี่สูงในการทำให้เกิดหยดมอนอเมอร์ขนาดเล็ก²⁰ ซึ่งต่างจากเทคนิคการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลายมาเป็นเวลามากกว่าครึ่งศตวรรษ^{21, 22} แต่การนำกลไกแบบคอนโทรลลีฟวิง (ที่นิยมใช้คือ เทคนิค ATRP, Atom Transfer Radical Polymerization) ไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันนั้นถึงแม้จะได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของมวลโมเลกุลที่แคบและแสดงถึงลักษณะเฉพาะของคอนโทรลลีฟวิงก็ตาม แต่ก็ไม่ค่อยประสบความสำเร็จมากนัก เนื่องจากประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (activator, คอปเปอร์ (I) ไอออน) ต่ำ จากการสลายตัวบางส่วน จะเกิดการพอลิเมอไรเซชันในหยดมอนอเมอร์ (เหมือนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย) แทนที่จะเกิดในไมเซลล์ (micelle) เกิดอนุภาคพอลิเมอร์ขึ้นใหม่ในระหว่างการสังเคราะห์ และอนุภาคพอลิเมอร์มีความเสถียรต่ำ^{23, 24} ถึงแม้ได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์แบบ Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization (AGET ATRP) เพื่อใช้กับระบบที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบได้ โดยเฉพาะการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซึ่งวิธีนี้จะลดการสลายตัวของสารตัวเร่งที่ถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจน โดยจะเริ่มต้นด้วยการใช้สารตัวเร่งคอปเปอร์ (II) ไอออนซึ่งมีความเสถียรสูงกว่าคอปเปอร์ (I) ไอออน ก่อนที่จะถูกรีดิวซ์ให้เป็นคอปเปอร์ (I) ไอออนเมื่ออยู่ในระบบปิดหรือกำจัดออกซิเจนออกหมดแล้ว ซึ่งจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการควบคุมการกระจายตัวของมวลโมเลกุลได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามการใช้ AGET ATRP ในการสังเคราะห์แบบอิมัลชันให้ประสบความสำเร็จได้ ต้องใช้การเตรียมเป็นสองขั้นตอนการสังเคราะห์ โดยขั้นแรกจะทำให้เกิดการสังเคราะห์แบบไมโครอิมัลชัน (microemulsion polymerization) ซึ่งการสังเคราะห์พอลิเมอร์จะเกิดที่หยดมอนอเมอร์ (ปริมาณน้อยๆ) ที่มีขนาดประมาณ 30 นาโนเมตร ก่อนที่ในขั้นที่สอง มอนอเมอร์ส่วนใหญ่จะถูกเติมลงในระบบ โดยปราศจากอนุภาคใหม่ การสังเคราะห์จะเป็นไปตามกลไกของกระบวนการแบบอิมัลชันจนได้อนุภาคขนาดประมาณ 100 นาโนเมตร^{20, 25, 26} นอกจากนี้เนื่องจากเทคนิค ATRP เป็นเทคนิคที่ใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ใช้เทคนิคนี้ในการเตรียมจะมีโลหะปนเปื้อนอยู่ ซึ่งเป็นสิ่งไม่พึงประสงค์ในการนำไปใช้ประโยชน์ กลไกแบบคอนโทรลลีฟวิงที่ไม่ใช้โลหะเป็นองค์ประกอบจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจกว่าเช่น ไอโอดีน ทรานเฟอร์ แรดิคอล พอลิเมอไรเซชัน (Iodide transfer radical polymerization ; ITP) แต่จะมีข้อเสียคือพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างกว้างเมื่อเทียบกับเทคนิคอื่น การปรับปรุงเทคนิคนี้ให้มีการกระจายตัวของพอลิเมอร์ดีขึ้นสามารถทำได้โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอินทรีย์ของไอโอดีน เช่น ไนโตรเจน หรือ ฟอสฟอรัส ลงในระบบ เรียกเทคนิคใหม่นี้ว่า RTCP²⁷⁻²⁹ ซึ่งเป็นเทคนิคที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากกว่า ATRP

จากความรู้พื้นฐานทางด้านการเตรียมอนุภาคฟุ้งชั้นนอลพอลิเมอร์ในระบบกระจายในน้ำของทีมีผู้วิจัย (จากงานวิจัยบางส่วน) ทั้งที่เป็นกลไกแบบดั้งเดิมที่เตรียมด้วยกระบวนการต่างๆ³⁰⁻⁴³ เช่น การสังเคราะห์แบบแขวนลอย (suspension polymerization) การสังเคราะห์แบบดิสเพอซชัน (dispersion

polymerization) การสังเคราะห์แบบอิมัลชัน การสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน การสังเคราะห์แบบไมโครอิมัลชัน และกลไกการสังเคราะห์แบบคอนโทรลลิฟวิ่ง เช่น ATRP⁴⁴⁻⁴⁸ ไนโตรออกไซด์-มีเดียท แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (nitroxide-mediated radical polymerization; NMP)⁴⁹⁻⁵⁵ ออกาโนเทลลูเรียม-มีเดียท แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (organotellurium-mediated radical polymerization; TERP)⁵⁶⁻⁶⁰ และ RTCP⁶¹ น่าจะทำให้งานวิจัยนี้มีโอกาสที่จะสำเร็จได้สูง ซึ่งจะเป็นข้อมูลพื้นฐานที่ดีไม่เพียงต่อการศึกษาวิจัยทางด้านการเตรียมอนุภาคฟุ้งชั้นนอลพอลิเมอร์เท่านั้นแต่ยังมีประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมด้วย ซึ่งจะส่งผลต่อการสร้างมูลค่าเพิ่มของผลผลิตทางด้านเกษตรกรรมของประเทศต่อไป

10. เอกสารอ้างอิงของโครงการวิจัย

1. K. Matyjaszewski, *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, American Chemical Society, Washington, DC., 2003.
2. K. Matyjaszewski, *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP and RAFT.*, American Chemical Society, Washiton,DC, 2000.
3. A. S. Kertes and C. J. King, *Biotechnol Bioeng*, 1986, **28**, 269-282.
4. L. Dwiarti, M. Otsuka, S. Miura, M. Yaguchi and M. Okabe, *Bioresour. Technol*, 2007, **98**, 3329-3337.
5. M. M. Pena, B. G. Gonzales, N. San Cristobal and N. C. Heras, *Bioresour. Technol.*, 1996, **57**, 229-235.
6. C. S. K. Reddy and R. P. Singh, *Bioresour. Technol.* , 2002, **85**, 69-71.
7. K. Yahiro, S. Shibata, S. R. Jia, Y. S. Park and M. Okabe, *J. Ferment. Bioeng.* , 1997, **84**, 375-377.
8. K. Yokota, H. Tadamichi and T. Takashima, *Makromol Chem*, 1975, **176**, 1197.
9. C. S. Marvell and T. H. Shepperd, *J Am Chem Soc*, 1959, **24**, 599.
10. J. Velickovic, J. Filipovic and D. P. Djakov, *Polymer Bulletin*, 1994, **32**, 169-172.
11. D. Braun and I. A. A. El Sayed, *Makromol Chem*, 1966, **96**, 100.
12. S. Nagai and K. Yoshida, *Chem High Polym Jpn*, 1960, **17**, 746.
13. S. J. Velickovic, E. S. Dz'unuzovic, P. C. Griffiths, I. Lacik, J. Filipovic and I. G. Popovic, *J Appl Polym Sci*, 2008, **110**, 3275-3282.
14. T. Otsu and H. Watanabe, *Eur Polym J*, 1993, **29**, 167.
15. H. Watanabe, A. Matsumoto and T. Otsu, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1993, **32**, 2073.
16. M. Abdollahi, *Polymer Journal*, 2007, **39**, 802-812.
17. M. P. Oliveira, D. S. Giordani and A. M. Santos, *Eur Polym J*, 2006, **42**, 1196-1205.
18. J. K. Oh, C. Tang, H. Gao, N. V. Tsarevsky and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 5578-5584.
19. R. W. Simms, M. D. Hoidas and M. Cunningham, *Macromolecules*, 2008, **41**, 1076-1079.
20. K. Min, H. Gao and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10521-10526.
21. R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization*, Academic Press, San Diego, CA, 1995.

22. P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
23. H. Eslami and S. Zhu, *Polymer* 2005, **46**, 5484-5493.
24. H. Eslami and S. Zhu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, **44**, 1914-1925.
25. W. Jakubowski and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2005, **38**, 4139-4146.
26. K. Min, W. Jakubowski and K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.*, 2006, **27**, 594-598.
27. A. Goto, N. Hirai, K. Nagasawa, Y. Tsujii, T. Fukuda and H. Kaji, *Macromolecules*, 2010, **43**, 7971-7978.
28. A. Goto, N. Hirai, T. Wakada, K. Nagasawa, Y. Tsujii and T. Fukuda, *Macromolecules*, 2008, **41**, 6261-6264.
29. A. Goto, T. Suzuki, H. Ohfuji, M. Tanishima, T. Fukuda, Y. Tsujii and H. Kaji, *Macromolecules*, 2011, **44**, 8709-8715.
30. H. Kobayashi, T. Suzuki, M. Moritaka, E. Mlyanaga and M. Okubo, *Colloid Polym. Sci.*, 2009, **287**, 251-257.
31. H. Kobayashi, A. Chaiyasat, Y. Oshima, T. Suzuki and M. Okubo, *Langmuir*, 2009, **25**, 101-106.
32. T. Tanaka, R. Nakatsuru, Y. Kagari, N. Saito and M. Okubo, *Langmuir*, 2008, **24**, 12267-12271.
33. A. Chaiyasat, M. Yamada, H. Kobayashi, T. Suzuki and M. Okubo, *Polymer*, 2008, **49**, 3042-3047.
34. N. Saito, R. Takekoh, R. Nakatsuru and M. Okubo, *Langmuir*, 2007, **23**, 5978-5983
35. N. Saito, R. Nakatsuru, Y. Kagari and M. Okubo, *Langmuir*, 2007, **23**, 11506-11512.
36. M. Okubo, A. Chaiyasat, M. Yamada, T. Suzuki and H. Kobayashi, *Colloid Polym. Sci.*, 2007, **285**, 1755-1761.
37. H. Kobayashi, E. Miyanaga and M. Okubo, *Langmuir*, 2007, **23**, 8703-8708
38. A. Chaiyasat, H. Kobayashi and M. Okubo, *Colloid Polym. Sci.*, 2007, **285**, 557-567.
39. T. Suzuki, M. Inoue and M. Okubo, *Colloid Polym. Sci.*, 2006, **284**, 802-806.
40. M. Okubo, T. Suzuki and N. Tsuda, *Colloid Polym. Sci.*, 2006, **284**, 1319-1323
41. M. Okubo, H. Kobayashi, T. Matoba and Y. Oshima, *Langmuir*, 2006, **22**, 8727-8731.
42. M. Okubo, A. Tanaka and H. Yonehara, *Colloid Polym. Sci.*, 2004, **282**, 646-650.
43. M. Okada, M. Okubo and T. Matoba, *Colloid Polym. Sci.*, 2004, **282**, 193-197
44. P. B. Zetterlund, Y. Kagawa and M. Okubo, *Macromolecules*, 2009, **42**, 2488-2496.
45. Y. Kagawa, M. Kawasaki, P. B. Zetterlund, H. Minami and M. Okubo, *Macromol. Rapid Commun.*, 2007, **28**, 2354-2323.
46. Y. Kitayama, M. Yorizane, Y. Kagawa, H. Minami, P. B. Zetterlund and M. Okubo, *Polymer*, 2009, **50**, 3182-3187.
47. T. Tanaka, M. Okayama, Y. Kitayama, Y. Kagawa and M. Okubo, *Langmuir*, 2010, **26**, 7843-7847.

48. Y. Kitayama, Y. Kagawa, H. Minami and M. Okubo, *Langmuir*, 2010, **26**, 7209-7034.
49. P. B. Zetterlund, Y. Saka and M. Okubo, *Macromol. Chemistry and Physics*, 2009, **210**, 140-149.
50. P. B. Zetterlund and M. Okubo, *Macromol. Theory and Simul.*, 2009, **18**, 277-286.
51. M. N. Alam, P. B. Zetterlund and M. Okubo, *Polymer*, 2009, **50**, 1632-1636.
52. F. Aldabbagh, P. B. Zetterlund and M. Okubo, *Macromolecules* 2008, **41**, 2732-2734.
53. F. Aldabbagh, P. B. Zetterlund and M. Okubo, *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**, 4037-4046.
54. M. N. Alam, P. B. Zetterlund and M. Okubo, *J. Polym. Chem.: Part A: Polym. Chem.*, 2008, **48**, 3428-3435.
55. M. N. Alam, P. B. Zetterlund and M. Okubo, *Polymer*, 2008, **49**, 3428-3435.
56. H. Moribe, Y. Kitayama, T. Suzuki and M. Okubo, *Macromolecules*, 2011, **44**, 263-268.
57. Y. Kitayama, H. Moribe, H. Minami and M. Okubo, *Polymer*, 2011, **52**, 2729-2734.
58. Y. Kitayama, A. Chaiyasat and M. Okubo, *Macromol. Symp.*, 2010, **288**, 25-32.
59. Y. Kitayama, A. Chaiyasat, H. Minami and M. Okubo, *Macromolecules*, 2010, **43**, 7465-7461.
60. M. Okubo, Y. Sugihara, Y. Kitayama, Y. Kagawa and H. Minami, *Macromolecules*, 2009, **42**, 1979-1984.
61. M. Yorizane, T. Nagasuga, Y. Kitayama, A. Tanaka, H. Minami, A. Goto, T. Fukuda and M. Okubo, *Macromolecules*, 2010, **43**, 8703-8706.

11. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ เช่น การเผยแพร่ในวารสาร จดสิทธิบัตร ฯลฯ และหน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

จดสิทธิบัตรหรืองานตีพิมพ์ในวารสารระดับชาติหรือนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการระดับชาติหรือนานาชาติที่เป็นที่ยอมรับในทางวิชาการ

หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ต.คลองหก อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี

สถาบันการศึกษาต่าง ๆ

อุตสาหกรรมประเภทต่าง ๆ โดยเฉพาะอุตสาหกรรมด้านวัสดุ พอลิเมอร์ สีและการเคลือบ

12. แผนการถ่ายทอดเทคโนโลยีหรือผลการวิจัยสู่กลุ่มเป้าหมาย

12.1. เผยแพร่ผลงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกหน่วยงาน เช่น สถานศึกษาที่มีการเปิดสอนในสาขา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์และนาโนเทคโนโลยี

ระยะเวลา ภาคเรียนที่ 1 และ 2 ปีการศึกษา 2557 และ 2558

สถานที่ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มทร.ธัญบุรี

ผู้รับผิดชอบ

ดร.อมร ไชยสัตย์ (หัวหน้าโครงการ)

ดร.ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์ (ผู้วิจัยหลัก)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคล
ธัญบุรี

12.2. เผยแพร่ผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี วัสดุศาสตร์ นาโน-เทคโนโลยี

13. วิธีการดำเนินการวิจัย และสถานที่ทำการทดลอง/เก็บข้อมูล

13.1 เตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ที่ใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม ในระบบกระจายในน้ำโดยจะเน้นที่กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

ในขั้นตอนนี้จะใช้ สภาวะการสังเคราะห์อนุภาคโคพอลิเมอร์ของสไตรีนและเมทาคริเลท ที่ทีมผู้วิจัยเคยศึกษาไว้ตอนศึกษาระดับปริญญาเอก เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์สไตรีน-กรดอิตาคอนิก อย่างไรก็ตาม จะทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ เช่น

- ชนิดและปริมาณของตัวเริ่มปฏิกิริยา
- อุณหภูมิการสังเคราะห์
- การใช้หรือไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว
- การหมุนของใบพัดระหว่างการสังเคราะห์
- อัตราส่วนของโคมอนอเมอร์ เป็นต้น

นอกจากนี้ จะทำการตรวจวัดค่าพื้นฐานต่างๆในกระบวนการสังเคราะห์และสมบัติพื้นฐานของอนุภาคพอลิเมอร์ เช่น

- อัตราการพอลิเมอไรเซชัน (rate of polymerization)
- การเกิดอนุภาค (particle formation) ในระหว่างการสังเคราะห์
- เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์
- ขนาดของอนุภาค
- มวลโมเลกุล
- สมบัติทางความร้อน (Tg)

13.2 เตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ที่ใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบคอนโทรลลีฟวิ่ง ในระบบวิวิธพันธ์ที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบโดยจะเน้นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน ด้วย RTCP

ขั้นตอนนี้จะทำการเตรียมอนุภาคฟุ้งซันนอลโคพอลิเมอร์ของสไตรีน-กรดอิตาคอนิกโดยใช้กลไกแบบ RTCP ซึ่งจะมีพารามิเตอร์ที่สำคัญที่จะต้องศึกษาดังนี้

- ปริมาณตัวเริ่มปฏิกิริยา
- ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ปริมาณของตัวรีดิวซ์
- ปริมาณของมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์
- พีเอชของระบบ
- การหมุนของใบพัดระหว่างการสังเคราะห์
- อุณหภูมิการสังเคราะห์
- อัตราส่วนของโคมอนอเมอร์ เป็นต้น

นอกจากนี้ จะศึกษาและตรวจวัดค่าพื้นฐานต่างๆในกระบวนการสังเคราะห์และสมบัติพื้นฐานของอนุภาคพอลิเมอร์ เช่น

- อัตราการพอลิเมอไรเซชัน
- การเกิดอนุภาคในระหว่างการสังเคราะห์
- ปริมาณการใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยา
- เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์
- ขนาดของอนุภาค
- มวลโมเลกุลเทียบกับมวลโมเลกุลทางทฤษฎี
- การกระจายตัวของมวลโมเลกุล
- สมบัติทางความร้อน (Tg)
- สมบัติเชิงกล

13.3 เปรียบเทียบสมบัติของอนุภาคฟุ้งชั้นนอลโคพอลิเมอร์ ที่เตรียมได้จากทั้งสองวิธี โดยจะเปรียบเทียบผลจากค่าพื้นฐานต่างๆเช่น

- ขนาดของอนุภาค
- การเกิดอนุภาคในระหว่างการสังเคราะห์
- ความเสถียรของอนุภาคโคพอลิเมอร์
- การกระจายตัวของมวลโมเลกุล
- ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ (การเกิดโฮโมพอลิเมอไรเซชัน)
- สมบัติทางความร้อน (Tg)
- สมบัติเชิงกล

13.4 วิเคราะห์ข้อมูลและสรุปผลการวิจัย

สถานที่ทำการทดลอง/เก็บข้อมูล

- คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ต.คลองหก อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110 โทรศัพท์ 0 2549 3529
- ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ เลขที่ 130 อาคารศูนย์ประชุมอุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย ถนนพหลโยธิน ต.คลองหนึ่ง อําเภอกลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120 โทรศัพท์ 0 2564 7100 โทรสาร 0 2564 6985

14. ระยะเวลาทำการวิจัย และแผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย (ให้ระบุขั้นตอนอย่างละเอียด)

กิจกรรม	ระยะเวลาการดำเนินงาน (เดือน)																							
	ปีที่ 1												ปีที่ 2											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
11.1 การเตรียมวัสดุ / สารเคมี / อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยและค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้อง																								
11.2 เตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ที่ใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม ในระบบกระจายในน้ำ และหาลักษณะเฉพาะ																								
11.3 เตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ที่ใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบคอนโทรลลีฟวิ่ง ในระบบกระจายในน้ำ และหาลักษณะเฉพาะ																								
11.4 เปรียบเทียบสมบัติของอนุภาคฟุ้งชั้นนอลโคพอลิเมอร์ ที่เตรียมได้จากทั้งสองวิธี โดยดูผลจากลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์																								
11.5 วิเคราะห์ข้อมูลและสรุปผลการวิจัย																								
11.6 รายงานความก้าวหน้า																								
11.7 เสนอผลงานวิชาการทั้งในและต่างประเทศ																								
11.8 สรุปผลและเขียนรายงานผลการวิจัย																								

15. ปัจจัยที่เอื้อต่อการวิจัย (อุปกรณ์การวิจัย, โครงสร้างพื้นฐาน ฯลฯ) ระบุเฉพาะปัจจัยที่ต้องการเพิ่มเติม

- 15.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่มีอยู่แล้ว
 - 15.1.1 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
 - 15.1.2 ตู้อบสุญญากาศ
 - 15.1.3 เครื่อง Thermal Gravimetric Analysis (TGA)
 - 15.1.4 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)
 - 15.1.5 เครื่อง Gel Permeation Chromatography (GPC)
 - 15.1.6 เครื่อง Fourier-transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR)
- 15.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ต้องการเพิ่มเติม
 - 15.2.1 อุปกรณ์เครื่องแก้วต่าง ๆ (บางส่วน)

16. งบประมาณของโครงการวิจัย

16.1 รายละเอียดงบประมาณการวิจัยของข้อเสนอการวิจัย จำแนกตามงบประมาณประเภทต่าง ๆ (ปีงบประมาณที่เสนอขอ)

รายการ	จำนวนเงิน
1. งบบุคลากร	30,000
ค่าตอบแทนนักวิจัย	30,000
2. งบดำเนินงาน	270,000
2.1 ค่าตอบแทน ใช้สอยและวัสดุ	256,500
2.1.1 ค่าตอบแทน เช่น ค่าอาหารทำกรนอกเวลา ค่าตอบแทน ผู้ปฏิบัติงานให้ราชการ ค่าเบี้ยประชุมกรรมการ ฯลฯ	-
2.1.2 ค่าใช้สอย เช่น	90,000
1) ค่าซ่อมแซมครุภัณฑ์	-
2) ค่าจ้างเหมาบริการ เช่น	
- ค่าทดสอบตัวอย่างโดย SEM (20 ตัวอย่าง อัตรา ตัวอย่างละ 1,000 บาท)	20,000
- ค่าทดสอบตัวอย่างโดย TEM (20 ตัวอย่าง อัตรา ตัวอย่างละ 1,000 บาท)	20,000
- ค่าทดสอบตัวอย่างโดย DLS (20 ตัวอย่าง อัตรา ตัวอย่างละ 1,000 บาท)	20,000
3) ค่าใช้จ่ายในการนำเสนอผลงานวิชาการ การจดสิทธิบัตร และการ ตีพิมพ์ในวารสารทั้งในและต่างประเทศ	20,000
4) ค่าใช้สอยอื่น ๆ (ค่าจัดทำรูปเล่มรายงาน ค่าถ่ายเอกสาร)	10,000
2.1.3 ค่าวัสดุ เช่น	166,500
1) วัสดุสำนักงาน	16,500
2) วัสดุ สารเคมี สารมาตรฐานต่าง ๆ เช่น สไตรีน และกรดอิตา คอนิกและ/หรือสารอนุพันธ์ มอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา ตัวเร่ง ปฏิกิริยา สารควบคุมในการสังเคราะห์ ตัวทำละลาย สารมาตรฐานใน การวิเคราะห์หาหนักโมเลกุลพอลิเมอร์ วัสดุใส่ตัวอย่างวิเคราะห์ สมบัติทางความร้อน	80,000
3) อุปกรณ์เครื่องแก้วต่าง ๆ เช่น ชุดสังเคราะห์พอลิเมอร์ ชุดใส่สาร เทอร์โมมิเตอร์ ไม้พันกวนสาร	70,000
2.2 ค่าสาธารณูปโภค (5%) เช่น	13,500
ค่าไฟฟ้า ค่าน้ำประปา ค่าโทรศัพท์ ค่าไปรษณีย์โทรเลข ค่าบริการด้านสื่อสารและโทรคมนาคม	
รวมงบประมาณที่เสนอขอ	300,000

หมายเหตุ

* ค่าใช้จ่ายทั้งหมดขอถัวเฉลี่ยจ่ายทุกรายการ

17. ผลสำเร็จและความคุ้มค่าของการวิจัยที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถสร้างและพัฒนาความรู้ขั้นพื้นฐานในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มาจากสารชีวมวล ด้วยกระบวนการสังเคราะห์ในระบบกระจายในน้ำ เพื่อเป็นการสนับสนุนอุตสาหกรรมที่สามารถใช้วัตถุดิบที่ผลิตได้ในประเทศ สร้างความเข้มแข็งให้กับประเทศ และยังมีมุ่งหวังในเชิงวิชาการพร้อมๆ กัน

ผลผลิต	ผลสำเร็จของงานวิจัย
1. อนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรของสไตรีนกับกรดอิตาโคนิกและ/หรือสารอนุพันธ์	(Preliminary results, P)
2. ทราบปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคโคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรของสไตรีนกับกรดอิตาโคนิกและ/หรือสารอนุพันธ์	(Preliminary results, P)

18. โครงการวิจัยต่อเนื่องปีที่ 2 ขึ้นไป

18.1 คำรับรองจากหัวหน้าโครงการวิจัยว่าโครงการวิจัยได้รับการจัดสรรงบประมาณจริงในปีงบประมาณที่ผ่านมา

.....โครงการวิจัยได้รับการจัดสรรงบประมาณจริงในปีงบประมาณที่ผ่านมา ขณะนี้ อยู่ระหว่างรอเอกสารแจ้งผลการสนับสนุน.....

18.2 ระบุว่าโครงการวิจัยนี้อยู่ระหว่างเสนอขอของบประมาณจากแหล่งเงินทุนอื่น หรือเป็นการวิจัยต่อยอดจากโครงการวิจัยอื่น (ถ้ามี)

18.3 รายงานความก้าวหน้าของโครงการวิจัย (แบบ ต-1ข/ด)

19. คำชี้แจงอื่น ๆ (ถ้ามี)

20. ลงลายมือชื่อ หัวหน้าโครงการวิจัย พร้อมวัน เดือน ปี

ลงชื่อ..... .....หัวหน้าโครงการวิจัย

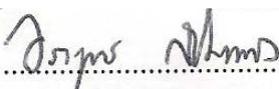
(ดร. อมร ไชยสัตย์)

วันที่ กันยายน พ.ศ. 2555

ลงชื่อ..... .....ผู้ร่วมวิจัย

(ดร. ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์)

วันที่ กันยายน พ.ศ. 2555

ลงชื่อ..... .....ผู้ร่วมวิจัย

(ดร. วรยุทธ สะแจมแสง)

วันที่ กันยายน พ.ศ. 2555

ส่วน ค : ประวัติคณะผู้วิจัย

1. หัวหน้าโครงการวิจัย

1. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นาย อมร ไชยสัตย์
ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mr. Amorn Chaiyasat
2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3 3404 00316 18 0
3. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
4. หน่วยงานที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ม.เทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ต.คลองหก อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี
12110 โทรศัพท์ 02-549-3529 โทรสาร 02-549-3526
E-mail address: a_chaiyasat@yahoo.com; a_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

5. ประวัติการศึกษา

ปีที่จบการศึกษา	วุฒิการศึกษา	สาขาวิชา	สถาบัน	ประเทศ
2551	Ph.D.	Materials Chemistry and Engineering	Kobe University	ญี่ปุ่น
2543	M.Sc	Chemistry	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	ไทย
2539	B.Sc.	Chemistry	ม.มหาสารคาม	ไทย

6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
Radical polymerization in dispersed systems; Controlled/living radical polymerization;
Preparation of polymer particles for analytical chemistry applications
7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพ
ในการทำกรวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อ
เสนอการวิจัย

7.1 ผู้อำนวยการแผนงานวิจัย: ชื่อแผนงานวิจัย

-

7.2 หัวหน้าโครงการวิจัย: ชื่อโครงการวิจัย

- 1) การปนเปื้อนของสารปราบศัตรูพืชในแหล่งน้ำธรรมชาติ
แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ผู้วิจัยหลัก)
- 2) การตรวจสอบสารปนเปื้อนบางตัวที่ตกค้างในเครื่องดื่ม
แหล่งทุน: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี (หัวหน้าโครงการ)
- 3) การเตรียมแคปซูลพอลิเมอร์ระดับนาโนที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อน
แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (หัวหน้าโครงการ)
- 4) การปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนโดยใช้ยางธรรมชาติ

แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ผู้วิจัยหลัก)

5) การสังเคราะห์ เอ-บี บล็อกโคพอลิเมอร์แบบร่างแหเพื่อใช้เป็นเมมเบรนสำหรับเครื่องแยกสารประกอบอินทรีย์ระเหยที่ปนเปื้อนในน้ำใต้ดินแบบซึมผ่าน-ไหลตัดกัน

แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (หัวหน้าโครงการ)

6) การปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติโดยการจับตัวกับอนุภาคนาโนโคพอลิเมอร์

แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ผู้วิจัยหลัก)

7) การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนสำหรับผ้าที่ปรับสภาพความร้อนได้

แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ผู้หลักวิจัย)

7.3 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว : ชื่อผลงานวิจัย ปีที่พิมพ์ การเผยแพร่ และแหล่งทุน (อาจมากกว่า 1 เรื่อง)

1) การปนเปื้อนของสารปราบศัตรูพืชในแหล่งน้ำธรรมชาติ

แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ผู้วิจัยหลัก)

2) การตรวจสอบสารปนเปื้อนบางตัวที่ตกค้างในเครื่องดื่ม

แหล่งทุน: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี (หัวหน้าโครงการ)

3) การเตรียมแคปซูลพอลิเมอร์ระดับนาโนที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อน (หัวหน้าโครงการ)

แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

4) การสังเคราะห์ เอ-บี บล็อกโคพอลิเมอร์แบบร่างแหเพื่อใช้เป็นเมมเบรนสำหรับเครื่องแยกสารประกอบอินทรีย์ระเหยที่ปนเปื้อนในน้ำใต้ดินแบบซึมผ่าน-ไหลตัดกัน (หัวหน้าโครงการ)

แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

5) การปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนโดยใช้ยางธรรมชาติ

แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ผู้วิจัยหลัก)

6) การปรับปรุงสมบัติยางธรรมชาติโดยการจับตัวกับอนุภาคนาโนโคพอลิเมอร์

แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ผู้วิจัยหลัก)

7) การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนสำหรับผ้าที่ปรับสภาพความร้อนได้

แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ผู้วิจัยหลัก) ปีที่ 1

Publications

13) Duangruedee Supatimusro, Supaporn Promdsorn, Sutanya Thipsit, Waraporn Boontung, Preeyaporn Chaiyasat and **Amorn Chaiyasat**, Poly(divinylbenzene) Microencapsulated Octadecane for Use as a Heat Storage Material: Influences of Microcapsule Size and Monomer/Octadecane Ratio, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, in press.

12) W. Boontung, S. Moonmangmee, **A. Chaiyasat**, P. Chaiyasat: Preparation of Poly(L-lactic acid) Capsule Encapsulating Fertilizer, *Advanced Materials Research*, **506** (2012) 303-306.

11) S. Promdsorn, P. Chaiyasat, **A. Chaiyasat**: Heterocoagulation of Natural Rubber Latex and Poly[styrene-co-2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride] nano-particles, *Advanced Materials Research*, **506** (2012) 299-302.

- 10) **A. Chaiyasat**, C. Waree, K. Songkhamrod, P. Sirithip, V. Voranuch, P. Chaiyasat, Preparation and characterization of nanocomposites of natural rubber with polystyrene and styrene-methacrylic acid copolymer nanoparticles, *eXPRESS Polymer Letters*, Vol. 6, No.6, 2012, 511-518.
- 9) P. Chaiyasat, **A. Chaiyasat**, C. Waree, K. Songkhamrod, P. Sirithip and V. Voranuch: Preparation of Polydivinylbenzene/Natural Rubber Capsule Encapsulating Octadecane: Influence of Natural Rubber Molecular Weight and Content, *eXPRESS Polymer Letters*, Vol. 6, No.1, 2012, 70-77.
- 8) P. Chaiyasat, **A. Chaiyasat**, W. Boontung, S.Promdsorn, S. Thipsit: Preparation and Characterization of Poly(divinylbenzene) Microcapsules Containing Octadecane, *Materials Science and Applications*, Vol. 2, No.8, 2011, 1007-1013.
- 7) Y. Kitayama, **A. Chaiyasat**, H. Minami, M. Okubo: Emulsifier-Free, Organotellurium-Mediated Living Radical Emulsion Polymerization of Styrene: Polymerization Loci, *Macromolecules*, 43 (2010) 7465-7461.
- 6) Y. Kitayama, **A. Chaiyasat**, M. Okubo: Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization of styrene, *Macromol. Symp.*, 288 (2010): 25-32.
- 5) H. Kobayashi, **A. Chaiyasat**, Y. Oshima, T. Suzuki, M. Okubo: Incorporation of nonionic emulsifier inside carboxylated polymer particles during emulsion copolymerization: influence of methacrylic acid content, *Langmuir*, 25, 101 (2009).
- 4) **A. Chaiyasat**, M. Yamada, H. Kobayashi, T. Suzuki, M. Okubo: Incorporation of nonionic emulsifiers inside styrene-methacrylic acid copolymer particles prepared by emulsion copolymerization, *Polymer*, 49, 3042 (2008).
- 3) M. Okubo, **A. Chaiyasat**, M. Yamada, T. Suzuki, H. Kobayashi: Influence of hydrophilic-lipophilic balance of nonionic emulsifiers on emulsion copolymerization of styrene and methacrylic acid, *Colloid Polym. Sci.*, 285, 1755 (2007).
- 2) **A. Chaiyasat**, H. Kobayashi, M. Okubo: Incorporation of nonionic emulsifier inside methacrylic polymer particles in emulsion polymerization, *Colloid Polym. Sci.*, 285, 557 (2007).
- 1) P. Siwarasak, W. Wiriwuttikorn, **A. Chaiyasat**: Isoflavones extraction from defatted soybean with ethanol (in Thai), *J. Research and Training: Rajamangala Institute of Technology*, 5, 53 (2001)

7.4 งานวิจัยที่กำลังทำ: ชื่อข้อเสนอการวิจัย แหล่งทุน และสถานภาพในการทำวิจัย

- 1) การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนสำหรับผ้าที่ปรับสภาพความร้อนได้ แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ผู้ร่วมวิจัย)
 ในส่วนของปีที่ 1 ได้ดำเนินการแล้วเสร็จ และอยู่ระหว่างรอดำเนินการในส่วนของปีที่ 2

2. ผู้ร่วมวิจัย

1. ชื่อ – นามสกุล (ภาษาไทย) นางปรียาภรณ์ ไชยสัตย์
ชื่อ – นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mrs. Preeyaporn Chaiyasat
2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3 8205 00059 49 4
3. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
4. หน่วยงานที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ม.เทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ต.คลองหก อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี
12110 โทรศัพท์ 02-549-3529 โทรสาร 02-549-3526
E-mail address p_chaiyasat@yahoo.com; p_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th
5. ประวัติการศึกษา

ปีที่จบการศึกษา	วุฒิการศึกษา	สาขาวิชา	สถาบัน	ประเทศ
2551	Ph.D.	Materials Chemistry and Engineering	Kobe University	ญี่ปุ่น
2544	M.Sc	Chemistry	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	ไทย
2540	B.Sc.	Chemistry	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	ไทย

6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
Preparation of polymer microcapsule and microspheres; Radical polymerization in dispersed systems; Preparation of polymers for biomedical applications
7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพ
ในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละ
ข้อเสนอการวิจัย
 - 7.1 ผู้อำนวยการแผนงานวิจัย: ชื่อแผนงานวิจัย
-
 - 7.2 หัวหน้าโครงการวิจัย: ชื่อโครงการวิจัย
 - 1) การผลิตโคโตซานจากเปลือกกุ้ง
แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (หัวหน้าโครงการวิจัย)
 - 2) การผลิตแว็กซ์เพื่อใช้เป็นแม่แบบในอุตสาหกรรมอัญมณี
แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ผู้ร่วมวิจัย)
 - 3) การตรวจสอบสารปนเปื้อนบางตัวที่ตกค้างในเครื่องดื่มแอลกอฮอล์
แหล่งทุน: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี (ผู้ร่วมวิจัย)
 - 4) การปนเปื้อนของสารปราบศัตรูพืชในแหล่งน้ำธรรมชาติ
แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ผู้ร่วมวิจัย)
 - 5) การเตรียมแคปซูลพอลิเมอร์ระดับนาโนที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อน
แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ผู้ร่วมวิจัย)
 - 6) การปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนโดยใช้ยางธรรมชาติ
แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (หัวหน้าโครงการวิจัย)

- 7) การสังเคราะห์ เอ-บี บล็อกโคพอลิเมอร์แบบร่างแหเพื่อใช้เป็นเมมเบรนสำหรับเครื่องแยกสารประกอบอินทรีย์ระเหยที่ปนเปื้อนในน้ำใต้ดินแบบซึมผ่าน-ไหลตัดกัน
แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ผู้ร่วมวิจัย)
- 8) การปรับปรุงสมบัติยางธรรมชาติโดยการจับตัวกับอนุภาคนาโนโคพอลิเมอร์
แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (หัวหน้าโครงการวิจัย)
- 9) การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนสำหรับผ้าที่ปรับสภาพความร้อนได้
แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (หัวหน้าโครงการวิจัย)

7.3 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว : ชื่อผลงานวิจัย ปีที่พิมพ์ การเผยแพร่ และแหล่งทุน (อาจมากกว่า 1 เรื่อง)

- 1) การเตรียมแคปซูลพอลิเมอร์ระดับนาโนที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อน
แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ผู้ร่วมวิจัย)
- 2) การปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนโดยใช้ยางธรรมชาติ
แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (หัวหน้าโครงการวิจัย)
- 3) การสังเคราะห์ เอ-บี บล็อกโคพอลิเมอร์แบบร่างแหเพื่อใช้เป็นเมมเบรนสำหรับเครื่องแยกสารประกอบอินทรีย์ระเหยที่ปนเปื้อนในน้ำใต้ดินแบบซึมผ่าน-ไหลตัดกัน (ผู้ร่วมวิจัย)
- 4) การปรับปรุงสมบัติยางธรรมชาติโดยการจับตัวกับอนุภาคนาโนโคพอลิเมอร์
แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (หัวหน้าโครงการวิจัย)
- 5) การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนสำหรับผ้าที่ปรับสภาพความร้อนได้
แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (หัวหน้าโครงการวิจัย) ปีที่ 1

Publications

- 1) **P. Chaiyasat**, Y. Ogino, T. Suzuki, H. Minami, M. Okubo, Preparation of divinylbenzene copolymer particles with encapsulated hexadecane for heat storage application, *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 217-223 (2008).
- 2) **P. Chaiyasat**, Y. Ogino, T. Suzuki, M. Okubo, Influence of water domain formed in hexadecane core inside cross-linked capsule particle on thermal properties for heat storage application, *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 753-759 (2008).
- 3) **P. Chaiyasat**, T. Suzuki, H. Minami, M. Okubo, Thermal properties of hexadecane encapsulated in poly(divinylbenzene) particles, *J. Applied Polym. Sci.*, **112**, 3257-3266 (2009).
- 4) **P. Chaiyasat**, A. Chaiyasat, W. Boontung, S. Promdsorn, S. Thipsit, Preparation and Characterization of Poly(divinylbenzene) Microcapsules Containing Octadecane, *Materials Science and Applications*, Vol. 2, No.8, 2011, 1007-1013.
- 5) **P. Chaiyasat**, A. Chaiyasat, C. Waree, K. Songkhamrod, P. Sirithip and V. Voranuch, Preparation of Polydivinylbenzene/Natural Rubber Capsule Encapsulating Octadecane: Influence of Natural Rubber Molecular Weight and Content, *eXPRESS Polymer Letters*, Vol. 6, No.1, 2012, 70-77.

- 6) A. Chaiyasat, C. Waree, K. Songkhamrod, P. Sirithip, V. Voranuch, **P. Chaiyasat**, Preparation and characterization of nanocomposites of natural rubber with polystyrene and styrene-methacrylic acid copolymer nanoparticles, *eXPRESS Polymer Letters*, Vol. 6, No.6, 2012, 511-518.
- 7) W. Boontung, S. Moonmangmee, A. Chaiyasat, **P. Chaiyasat**: Preparation of Poly(l-lactic acid) Capsule Encapsulating Fertilizer, *Advanced Materials Research*, **506** (2012) 303-306.
- 8) S. Promdsorn, **P. Chaiyasat**, A. Chaiyasat: Heterocoagulation of Natural Rubber Latex and Poly[styrene-co-2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride] nano- particles, *Advanced Materials Research*, **506** (2012) 299-302.
- 9) Duangruedee Supatimusro, Supaporn Promdsorn, Sutanya Thipsit, Waraporn Boontung, **Preeyaporn Chaiyasat** and Amorn Chaiyasat, Poly(divinylbenzene) Microencapsulated Octadecane for Use as a Heat Storage Material: Influences of Microcapsule Size and Monomer/Octadecane Ratio, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, in press.

7.4 งานวิจัยที่กำลังทำ: ชื่อข้อเสนอการวิจัย แหล่งทุน และสถานภาพในการทำวิจัย

- 1) การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนสำหรับผ้าที่ปรับสภาพความร้อนได้
แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (หัวหน้าโครงการวิจัย)
ในส่วนของปีที่ 1 ได้ดำเนินการแล้วเสร็จ และอยู่ระหว่างรอดำเนินการในส่วนของปีที่ 2

3. ผู้ร่วมวิจัย

1. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นาย วรยุทธ สะโคมแสง
ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mr. Warayuth Sajomsang
2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3 7401 00700 134
3. ตำแหน่งปัจจุบัน นักวิจัย 1 ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ
4. หน่วยงานที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail
ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ
130 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย ถนน พหลโยธิน ตำบล คลองหนึ่ง อำเภอ คลองหลวง
จังหวัด ปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 02-5647100 ต่อ 6558 โทรศัพท์เคลื่อนที่ 0839730228
โทรสาร 02-5646981 e-mail: warayuth@nanotec.or.th

ประวัติการศึกษา

ปีที่จบการศึกษา	วุฒิกการศึกษา	สาขาวิชา	สถาบัน	ประเทศ
2550	Ph.D.	Organic Chemistry	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	ไทย
2545	M.Sc	Organic Chemistry	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	ไทย
2541	B.Sc.	Chemistry	มหาวิทยาลัยราชภัฏกาญจนบุรี	ไทย

6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิกการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
 - Biomaterials for drug/gene delivery
 - Polymer synthesis and structural studies
 - Polymer drug conjugate (anticancer)
 - Polymer self-assembly and polymeric micelle
 - Preparation of polymeric nanoparticles
7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย
 - 7.1 ผู้อำนวยการแผนงานวิจัย: ชื่อแผนงานวิจัย
-
 - 7.2 หัวหน้าโครงการวิจัย: ชื่อโครงการวิจัย
 - 1) พัฒนาตัวพาระบบนำส่งยีนชนิดใหม่โดยใช้อนุพันธ์ไคโตแซนชนิดละลายน้ำดี
แหล่งทุน: ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (ผู้ร่วมโครงการ)
 - 2) Synthesis of Novel Water-Soluble Chitosan Derivatives as materials for DNA Delivery System
แหล่งทุน: ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (หัวหน้าโครงการ)
 - 3) Development of fluorescent chitosan and its derivatives as nanocarriers for studying the mechanism of gene delivery
แหล่งทุน: ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (หัวหน้าโครงการ)

4) Encapsulation of bioactives using cyclodextrin and modified cyclodextrin for buccal drug delivery

แหล่งทุน: ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (ผู้ร่วมโครงการ)

5) Inhibition effect of chitosan encapsulated anti-HSPG on metastasis and implantation of melanoma cells in animal model

แหล่งทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ผู้ร่วมโครงการ)

7.4 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว : ชื่อผลงานวิจัย ปีที่พิมพ์ การเผยแพร่ และแหล่งทุน (อาจมากกว่า 1 เรื่อง)

1) พัฒนาตัวพาระบบนำส่งยีนชนิดใหม่โดยใช้อนุพันธ์โคโตแซนชนิดละลายน้ำดี

แหล่งทุน: ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (ผู้ร่วมโครงการ)

2) Synthesis of Novel Water-Soluble Chitosan Derivatives as materials for DNA Delivery System

แหล่งทุน: ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (หัวหน้าโครงการ)

National patents

1. ปราณีต โอปณะโสภิต, อรุชา รักษาานนท์ชัย, วรายุทธ สะโจมแสง, มาลีนาฏ เพชรแสงใส ไตรเมทิลเลท เอ็น-(4-เอ็น, เอ็น-ไดเมทิลอะมิโนเบนซิล) โคโตซานและกรรมวิธีการสังเคราะห์สารดังกล่าว สิทธิบัตรประเทศไทย เลขที่คำขอ 0701003090 วันที่ยื่นขอ 22 มิถุนายน 2550
2. อรุชา รักษาานนท์ชัย, อิศรา สระมาลา, ณีภูธร พิมพะ, อภินันท์ สุทธิธารวัช, วรายุทธ สะโจมแสง, สมศักดิ์ แซ่ซู่, อรอนงค์ หนูชูเชื้อ, เสาวลักษณ์ เฉลียวเลิศอำพล การประดิษฐ์อนุพันธ์ควอเทอร์ไนส์ของเบต้า-ไซโคลเด็กทรีนโคโตซานฯ สิทธิบัตรประเทศไทย เลขที่คำขอ 0901002490 วันที่ยื่นขอ 4 มิถุนายน 2552
3. วรายุทธ สะโจมแสง, ภัทรพร โจนิล กรรมวิธีการเตรียมพอลิเมอร์กานาโนพาร์ทิเคิลของอนุพันธ์ 2-เอ็น-3,6-โอ-ไตรซัคซินิล โคโตซาน ด้วยวิธีไดอะไลซิส เลขที่คำขอ 1001001132 วันที่ยื่นขอ 22 มิถุนายน 2553

International papers

1. Gonil P, **Sajomsang W***, Rungsardthong Ruktanonchai U, Pimpha N, Sramala I, Nuchuchua O, Saesoo S, Chaleawler-umpon S, Puttipipatkachorn S, Novel quaternized chitosan containing β -cyclodextrin moiety: Synthesis, characterization and antimicrobial activity, *Carbohydrate Polymers*, 2010, Accepted.
2. Kowapradit J, Opanasopit P*, Ngawhirunpat T, Rojanarata T, **Sajomsang W**. Structure-activity relationships of methylated *N*-aryl chitosan derivatives for enhancing paracellular permeability across Caco-2 cells, *Carbohydrate Polymers*, 2010, In Press.
3. **Sajomsang W***, Rungsardthong Ruktanonchai U, Gonil P, Warin C, Quaternization of *N*-3-pyridylmethyl chitosan derivatives: Effects of the degree of quaternization, molecular weight and ratio of *N*-methylpyridinium and *N,N,N*-trimethyl

- ammonium moieties on bactericidal activity, *Carbohydrate Polymers*, 2010, In Press.
4. Kittitheeranan P, Sanchavanakit N, **Sajomsang W**, Dubas S. T*, Loading of curcumin in polyelectrolyte multilayers, *Langmuir Letter*, 2010, **26 (10)**: 6869–6873.
 5. Kowapradit J, Opanasopit P*, Ngawhirunpat T, Apirakaramwong A, Rojanarata T, Ruktanonchai U, **Sajomsang W**, *In vitro* Permeability Enhancement in Intestinal Epithelial Cells (Caco-2) Monolayer of Water Soluble Quaternary Ammonium Chitosan Derivatives, *American Association of Pharmaceutical Scientists, American Association of Pharmaceutical Scientists (AAPS Pharm Sci Tech)*, 2010, **11(2)**: 497–508.
 6. Kowapradit J, Opanasopit P*, Ngawhirunpat T, Rojanarata T, Ruktanonchai U, **Sajomsang W**, [Methylated N-\(4-N,N-dimethylaminocinnamyl\) chitosan enhances paracellular permeability across Caco-2 cells](#). *Drug Delivery*, 2010, **17(5)**:301–312.
 7. **Sajomsang W***. Synthetic methods and applications of chitosan containing pyridylmethyl moiety and its quaternized derivatives: A review, *Carbohydrate Polymers*, 2010, **80**:631-646.
 8. **Sajomsang W***, Gonil P. Preparation and characterization of α -chitin from cicada sloughs, *Materials Science and Engineering: C*, 2010, **30(3)**:357–363.
 9. Rakkhithawatthana V, Sanitrum P, **Sajomsang W**, Na Ubon P, Tencomnao T, Saengkrit N*. Investigation of gene transferring efficacy through nano-polyplex consisting of methylated N-(4-pyridinylmethyl) chitosan chloride and poly (ethylenimine) in human cell lines, *Carbohydrate Polymers*, 2010, **80(1)**:276-284.
 10. **Sajomsang W**, Tantayanon S*, Tangpasuthadol V, Daly WH. Quaternization of N-aryl chitosan derivatives: Synthesis, characterization and antibacterial activity, *Carbohydrate Research*, 2009, **344(18)**:2502-2511.
 11. **Sajomsang W***, Ruktanonchai U, Gonil P, Nuchuchua O. Mucoadhesive property and biocompatibility of methylated N-aryl chitosan derivatives, *Carbohydrate Polymers*, 2009, **78(4)**:945-952.
 12. **Sajomsang W***, Ruktanonchai U, Gonil P, Mayen V, Opanasopit P. Methylated N-aryl chitosan derivative/DNA complex nanoparticles for gene delivery: Synthesis and structure activity relationships, *Carbohydrate Polymers*, 2009, **78(4)**:743-752.
 13. **Sajomsang W***, Gonil P, Saesoo S. Synthesis and antibacterial activity of methylated N-(4-N,N-dimethylaminocinnamyl) chitosan chloride, *European Polymer Journal*, 2009, **45(8)**:2319-2328.

14. **Sajomsang W***, Gonil P, Tantayanon S. Antibacterial Activity of Quaternary Ammonium Chitosan Containing Mono or Disaccharide Moieties: Preparation and Characterization, *International Journal of Biological Macromolecule*, 2009, **44(5)**: 419-427.
15. Opanasopit P*, Petchsangsa M, Rojanarata T, Ngawhirunpat T, **Sajomsang W**, Ruktanonchai U. Methylated *N*-(4-*N,N*-dimethylaminobenzyl) chitosan as effective gene carrier: Effect of degree of substitution. *Carbohydrate Polymers*, 2009, **75(1)**: 143-149.
16. Kowapradit J, Opanasopit P*, Ngawhirunpat T, Apirakaramwong A, Rojanarata T, Ruktanonchai U, **Sajomsang W**. Methylated *N*-(4-*N,N*-dimethylaminobenzyl) chitosan, a novel chitosan derivative, enhances paracellular permeability across intestinal epithelial cells (Caco-2). *American Association of Pharmaceutical Scientists, American Association of Pharmaceutical Scientists (AAPS Pharm Sci Tech)*, 2008, **9(4)**: 1143-1152.
17. Opanasopit P*, **Sajomsang W**, Ruktanonchai U, Mayen V, Ngawhirunpat T, Rojanarata T. Methylated *N*-(4-pyridinylmethyl) chitosan as a novel effective safe gene carrier. *International Journal of Pharmaceutics*, 2008, **364 (1)**: 127-134.
18. Rojanarata T, Petchsangsa M, Opanasopit P*, Ngawhirunpat T, Apirakaramwong, A, Ruktanonchai U, **Sajomsang W**, Tantayanon S. Methylated *N*-(4-*N,N*-dimethylaminobenzyl) chitosan for a novel effective gene carrier. *European Journal of Pharmaceutical Science*, 2008, **70(1)**: 207-214.
19. **Sajomsang W**, Tantayanon S*, Tangpasuthadol V, Thatte M, Daly WH, Synthesis and Characterization of *N*-Aryl Chitosan Derivatives, *International Journal of Biological Macromolecule*, 2008, **43(2)**: 79-87.
20. **Sajomsang W**, Tantayanon S*, Tangpasuthadol V, Daly WH. Synthesis of Methylated Chitosan Containing Aromatic Moieties: Chemoselectivity and Effect on Molecular Weight, *Carbohydrate Polymers*, 2008, **72(4)**: 740-750.

7.4 งานวิจัยที่กำลังทำ: ชื่อข้อเสนอการวิจัย แหล่งทุน และสถานภาพในการทำวิจัย

- 1) การเพิ่มประสิทธิภาพของเคอร์คูมินในการบำบัดโรคมะเร็งด้วยระบบนำส่งนาโน แหล่งทุน: กำลังจะขอทุนจาก สกว (ผู้วิจัยหลัก)