



การสังเคราะห์อนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก

Synthesis of Magnetic Polymer Composite Particles

ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์¹

บทคัดย่อ

อนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็กได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากสามารถประยุกต์ใช้ในหลายสาขา เช่น เวชชีวะศาสตร์ วิศวกรรมชีวภาพและสิ่งแวดล้อม โดยในบทความนี้จะกล่าวถึงภาพรวมของเทคนิคต่างๆที่ใช้ในการเตรียมอนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็กที่มีการศึกษาในปัจจุบัน รวมถึงการจำแนกรูปร่างของวัสดุดังกล่าวที่เป็นไปได้ โดยจะเน้นที่เทคนิคการเตรียมที่ได้รับความนิยม คือ วิธีการเคลือบ การสะสมที่ผิวของอนุภาค และการสังเคราะห์ด้วยมอนอเมอร์ ซึ่งจะมุ่งเน้นถึงกลไกการเตรียมและรูปแบบกระบวนการผลิตอนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก ที่เกี่ยวกับรูปร่าง ขนาดและสมบัติการฟุ้งชนอล นอกจากนี้ก็จะกล่าวถึงการประยุกต์ใช้งานอนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็กในภาพรวมด้วย

ABSTRACT

Magnetic polymer composite particle has received considerable attention due to their extensive applications in the fields of biomedicine, bioengineering and environment. This article summarizes recent works on various techniques used to prepare magnetic polymer composite particles. Possible shape of such materials particle is also briefly classified. The discussion focuses on three famous techniques which are coating method, interface deposition and monomer polymerization. Special notice is paid to fabrication mechanism and process of magnetic polymer composite particle with controlled shape, size and functional properties. The potential applications of magnetic polymer composite particles are briefly discussed as well.

คำสำคัญ: อนุภาคคอมโพสิต พอลิเมอร์ สารแม่เหล็ก

Keywords: Composite particle, Polymer, Magnetic substance

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

E-mail: p_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

บทนำ

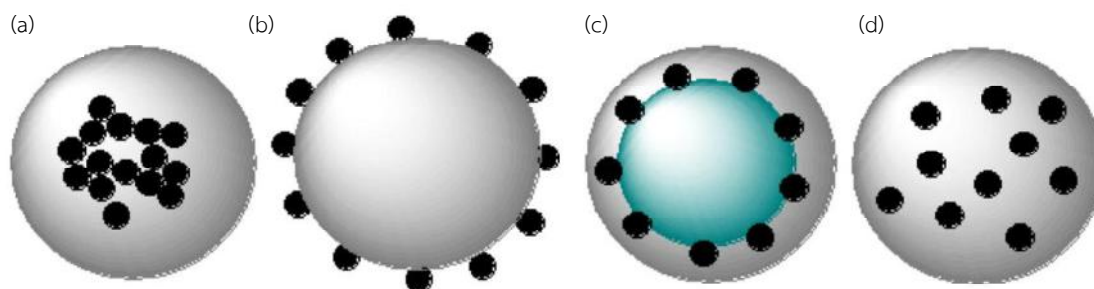
ปัจจุบันมีการศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่ผสมสารต่าง ๆ ที่เรียกว่า พอลิเมอร์คอมโพสิท (polymer composite) หรือ ไฮบริดพอลิเมอร์ (hybrid polymer) และมีการนำมาใช้งานในอุตสาหกรรมต่าง ๆ อย่างแพร่หลาย เช่น สิ่งทอ สี การเคลือบ การแพทย์ เป็นต้น สารหรือวัสดุที่นำมาผสมด้วยพอลิเมอร์มีอยู่หลายชนิดขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ในการใช้งาน เช่น สารแม่เหล็กซึ่งเป็นสารที่สำคัญในเทคโนโลยีการแยก ลักษณะการทำงานของสารแม่เหล็ก คือ เมื่อมีการปรับปรุงผิวของอนุภาคให้เหมาะสมแล้ว สามารถนำไปทำปฏิกิริยากับสารเป้าหมายต่าง ๆ ได้ จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กดูดออกมาจากตัวอย่างซึ่งจะเป็นวิธีที่สะดวกและง่าย สารแม่เหล็กนี้มีการประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายในด้านเวชชีวศาสตร์ (biomedicine) และวิศวกรรมชีวภาพ (bio-engineering) เช่น การแยกเซลล์ (cell isolation) การทำโปรตีนบริสุทธิ์ (protein purification) การตรึงเอนไซม์ (enzyme immobilization) และการนำส่งยา (drug delivery) เป็นต้น สารแม่เหล็กที่นิยมนำมาใช้งานมีอยู่หลายชนิด เช่น โลหะ (Fe, Co, Ni หรือ alloy) เฟอไรต์ (ferrite: CoFe_2O_4 , $\text{(Mn-Zn)Fe}_2\text{O}_4$ เป็นต้น) โครเมียมไดออกไซด์ (CrO_2) เหล็กไนไตรต์ (Fe_4N) และเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3 และ Fe_3O_4) แต่โดยทั่วไปในงานทางด้านการแพทย์จะนิยมใช้อนุภาคของเหล็กออกไซด์ เนื่องจากเป็นสารที่ทนต่อการถูกออกซิไดซ์และมีความเป็นพิษต่ำ (Bo et al., 2007) อย่างไรก็ตาม สารเหล่านี้ถ้านำไปใช้งานโดยตรง

อาจไม่เหมาะสม เนื่องจากมีความเสถียรต่ำและจะเกาะตัวกันเป็นผลึก มีการกระจายตัวต่ำ

ดังนั้นการเตรียมเป็นอนุภาคคอมโพสิทกับสารอนินทรีย์หรือสารอินทรีย์ เช่น พอลิเมอร์ ก่อนนำไปใช้งาน จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง นอกจากจะเพิ่มพื้นที่ผิวและเพิ่มความเสถียรแล้ว ยังสามารถปรับปรุงเปลือก (shell) ของสารหรือวัสดุนั้นให้มีสมบัติที่เหมาะสมตามการประยุกต์ใช้งาน เช่น ทำให้ผิวของเปลือกพอลิเมอร์มีหมู่ที่สามารถจับกับเซลล์ต่าง ๆ เอนไซม์ และโปรตีนได้ง่าย

เทคนิคในการเตรียมอนุภาคคอมโพสิทของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก

โดยทั่วไปในการเตรียมอนุภาคคอมโพสิทของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก จะให้รูปร่างของอนุภาคแบ่งเป็นสี่กลุ่มใหญ่ ๆ คือ (1) สารแม่เหล็กจะเป็นแกน (core) ที่ถูกหุ้มด้วยเปลือกพอลิเมอร์ (2) สารแม่เหล็กกระจายตัวอยู่ที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ หรือที่เรียกว่า กลับนแกน-เปลือก (reverse core-shell) (3) สารแม่เหล็กกระจายตัวอยู่ระหว่างชั้นเปลือกของพอลิเมอร์ และแกนที่เป็นสารอนินทรีย์ และ (4) สารแม่เหล็กกระจายตัวแบบสุ่มอยู่ในอนุภาคของพอลิเมอร์ ดังรูปที่ 1 ซึ่งรูปร่างและการจัดเรียงตัวที่แตกต่างกันรวมถึงขนาดของอนุภาคทั้งหมดนี้จะขึ้นอยู่กับเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยผู้เขียนจะขอกล่าวเฉพาะเทคนิคสำคัญๆที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลาย เช่น การเคลือบ (coating method) การสะสมที่ผิวของอนุภาคแม่เหล็ก (interface deposition) และการสังเคราะห์ด้วยมอนอเมอร์ (monomer polymerization)



รูปที่ 1 รูปร่างอนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก 4 แบบ (a) แกน-เปลือก (core-shell) (b) กลับแกน-เปลือก (reverse core-shell) (c) อยู่ระหว่างชั้นเปลือก-แกน (interlayered) และ (d) กระจายตัวแบบสุ่ม (random dispersion) (Zhang et al., 2009)

วิธีการเคลือบ (Coating method)

สำหรับวิธีการเคลือบนั้นจะทำการเตรียมอนุภาคแม่เหล็กและพอลิเมอร์แยกกันแต่ส่วนก่อนที่จะนำอนุภาคแม่เหล็กมากระจายอยู่ในสารละลายที่มีสายโซ่พอลิเมอร์หรืออนุภาคพอลิเมอร์ (ที่มีรูพรุน) โดยพอลิเมอร์จะสามารถเกาะรอบผิวของอนุภาคแม่เหล็ก หรือ อนุภาคแม่เหล็กเข้าไปอยู่ในอนุภาคของพอลิเมอร์ โดยอาศัยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) และ/หรือ พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ซึ่งการจัดเรียงตัว (morphology) ของพอลิเมอร์คอมโพสิตที่เป็นไปได้มีอยู่สองแบบ คือ อนุภาคแม่เหล็กจะเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์ (ที่มีรูพรุนหรือมีช่องว่าง) ทำให้ได้วัสดุที่มีรูปร่างทรงกลม หรือ สายโซ่พอลิเมอร์ล้อมรอบอนุภาคแม่เหล็ก ซึ่งรูปร่างของวัสดุจะไม่เป็นทรงกลม ดังรูปที่ 2 เช่นการเตรียมอนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็กด้วยไคโตซาน (Denkbas et al., 2002) โดยการนำไคโตซานละลายในสารละลายกรดอะซิติกที่มีอนุภาคแม่เหล็กกระจายอยู่ จากนั้นนำไปผสมกับสารละลายของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (nonionic emulsifier: Tween 80) ที่มีตัวทำละลายเป็นปิโตรเลียมเหลว (liquid petroleum) และปิโตรเลียมอีเธอร์ (petroleum ether) ในการทำให้

เปลือกของอนุภาคคอมโพสิต (ไคโตซาน) มีความแข็งแรงไม่หลุดออกจากอนุภาคแม่เหล็ก จะเติมสารเชื่อมขวาง (crosslinking agent: glutaraldehyde) ลงในสารละลาย อนุภาคคอมโพสิตที่ได้จะมีขนาดในระดับไมโครเมตร (100-250 ไมโครเมตร) ซึ่งผลของขนาดและการจัดเรียงตัวของอนุภาคจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของสารแม่เหล็กกับไคโตซาน และความเร็วในการปั่น

นอกจากนี้ ยังมีการเตรียมอนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก โดยใช้พอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ อีก เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol; PVA) (ได้อนุภาคขนาด 1-10 ไมโครเมตร) (Xue et al., 2001) พอลิเมทิลเมทาคริเลต (poly methyl methacrylate; PMMA) (ขนาดของอนุภาค 300 ไมโครเมตร) (Denizle et al., 2000) และพอลิอิเล็กโทรไลต์ (polyelectrolyte) (Shchukin et al., 2003) อย่างไรก็ตาม การเตรียมด้วยวิธีนี้ ถึงแม้ว่าจะสะดวกและง่ายแต่ก็ยังมีความซับซ้อนอยู่หลายประการ เช่น รูปร่างของอนุภาคไม่สม่ำเสมอ มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาค และปริมาณของสารแม่เหล็กที่อยู่ในแกนของอนุภาคมีความไม่สม่ำเสมอ

การสะสมที่ผิวของอนุภาค (Interface deposition)

การเตรียมด้วยเทคนิคการสะสมที่ผิวของอนุภาคแม่เหล็กนั้น เริ่มต้นจะทำการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์กับแม่เหล็กแยกกันแต่ละส่วน โดยทำให้อนุภาคทั้งสองชนิดมีประจุบนผิวอนุภาคตรงข้ามกัน ซึ่งอาจจะทำได้โดยการปรับพีเอช (กรณีที่มีผิวของอนุภาคมีหมู่ฟังก์ชันเป็นกรดหรือเบสอ่อน) หรือเติมสารที่มีประจุที่ผิวของอนุภาค จากนั้นเมื่อนำมาผสมกัน อนุภาคทั้งสองจะเกาะกันด้วยแรงไฟฟ้าสถิต เช่น การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์คอมโพสิตระดับนาโนเมตรของพอลิสไตรีน-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ (polystyrene-cobalt ferrite; PS-CoFe₂O₄) (Li et al., 2009) จะใช้การผสมที่เรียกว่า heterocoagulation โดยอนุภาคที่จะผสมทั้งสองจะต้องมีขนาดแตกต่างกันและมีประจุตรงข้ามกัน ในขั้นตอนการผสม พีเอชจะมีความสำคัญมาก ซึ่งขั้นแรกจะต้องผสมที่สภาวะที่ทำให้อนุภาคทั้งสองชนิดมีประจุเหมือนกันเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเกาะกันที่ไม่เป็นระเบียบซึ่งจะส่งผลให้อนุภาคขนาดใหญ่ได้ง่าย จากนั้นค่อย ๆ ปรับพีเอชของระบบไปที่สภาวะที่ทำให้อนุภาคทั้งสองชนิดมีประจุต่างกัน อนุภาคคอมโพสิตระดับนาโนเมตรจะค่อย ๆ เกิดขึ้นโดยอนุภาคขนาดเล็กกว่าจะค่อย ๆ ไปเกาะที่ผิวของอนุภาคที่ใหญ่กว่า ถ้าการควบคุมทำได้ดีจะทำให้ได้อนุภาคคอมโพสิตแบบกลับแกน-เปลือก ดังรูปที่ 3 (b) แต่ถ้าควบคุมระบบในการผสมไม่ดีจะได้อนุภาคคอมโพสิตดังรูปที่ 3 (a) ตัวอย่างอนุภาคคอมโพสิตของ PS-CoFe₂O₄ ที่เตรียมด้วยเทคนิคนี้แสดงดังรูปที่ 4

นอกจากเตรียมอนุภาคคอมโพสิตแบบกลับแกน-เปลือกแล้ว การเตรียมให้อนุภาคมีช่องว่างก็สามารถทำได้โดยเทคนิคการสะสมที่ผิว ดังเช่นการเตรียมอนุภาคพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มีช่องว่างที่แกน (Nakamura et al., 2010) โดยอาศัยการสะสมแบบ

สลับชั้น (layer-by-layer) ที่มีอนุภาคของเมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์ (melamine-formaldehyde: MF) เป็นแกนซึ่งมีประจุบวกที่ผิว และใช้พอลิเมอร์ที่มีประจุลบ คือ พอลิโซเดียม พารา-สไตรีนซัลโฟเนต (poly(sodium-p-styrene sulfonate); PSS) มาเคลือบที่ผิวสลับกับพอลิเมอร์ที่มีประจุบวก คือ พอลิอัลลิลเอมีน ไฮโดรคลอไรด์ (poly(allylamine hydrochloride); PAH) ก่อนที่จะนำอนุภาคที่มีประจุลบของแพลเลเดียม (Pd) บนผิว ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามาเคลือบ สุดท้ายจะนำสารแม่เหล็กที่มีประจุบวกมาเคลือบเป็นเปลือกของอนุภาคโดยใช้แรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต การที่จะทำให้ได้อนุภาคคอมโพสิตที่มีช่องว่างที่แกน ทำได้โดยละลาย MF ด้วยกรดไฮโดรคลอริก กลไกการเตรียมแสดงดังรูปที่ 5 และภาพอนุภาคคอมโพสิตที่เตรียมได้แสดงดังรูปที่ 6 การเตรียมโดยเทคนิคนี้จะมีการกระจายตัวของอนุภาคที่แคบ นั่นคือได้อนุภาคที่มีขนาดใกล้เคียงกัน และสามารถควบคุมขนาดช่องว่างภายในอนุภาคได้โดยการปรับเปลี่ยนจำนวนชั้นของการเคลือบ นอกจากนี้ยังมีการเตรียมอนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก โดยใช้วัสดุอื่น ๆ อีก เช่น อนุภาคทรงกลมระดับไมโครเมตรของ PS/Fe₃O₄/Au (Bizdoaca and Spasova, 2003) [Fe₃O₄/PAH]/PS (Caruso et al., 1999) และ magnetite-coated PS (Spasova et al., 2005) อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้ค่อนข้างยุ่งยากและซับซ้อน มีค่าใช้จ่ายสูงไม่เหมาะนำไปประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรม

การสังเคราะห์ด้วยมอนอเมอร์ (Monomer polymerization)

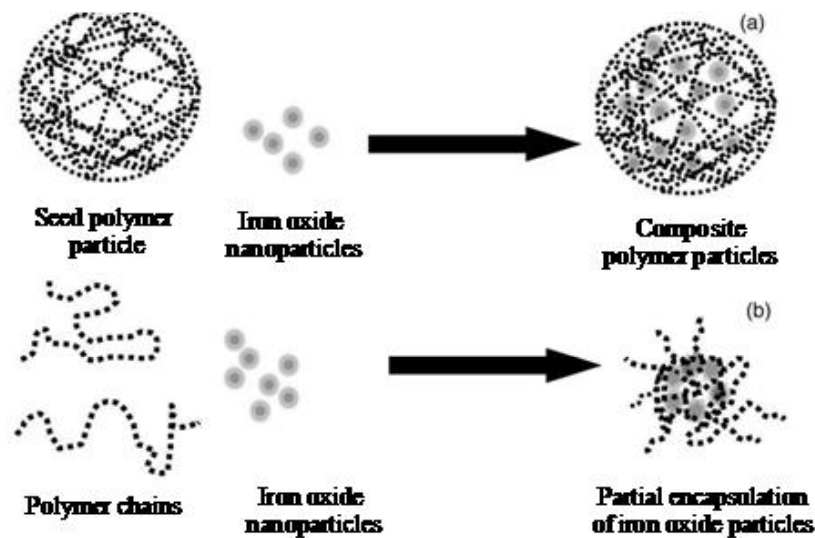
การเตรียมอนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก โดยการสังเคราะห์ด้วยมอนอเมอร์ในระบบกระจายเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างยิ่ง เนื่องจากไม่ซับซ้อน และได้ขนาดอนุภาคเล็กจนถึง

ระดับนาโนเมตร โดยส่วนมากจะทำการสังเคราะห์เป็น โคลิเมอร์ซึ่งมอนอเมอร์เป็นชนิดที่มีขั้วและไม่มีขั้ว เทคนิคการสังเคราะห์มีอยู่หลายเทคนิคด้วยกัน ดังนี้

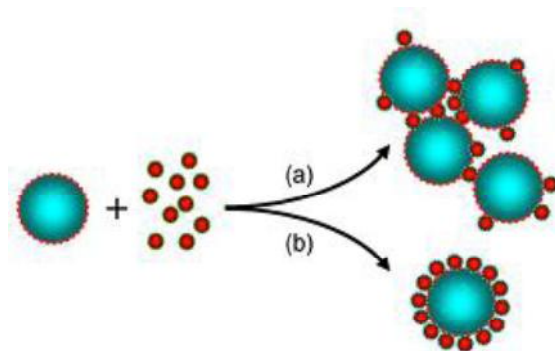
1. แบบแขวนลอย (suspension polymerization) มีหลักการคร่าว ๆ คือ จะผสมสารแม่เหล็ก มอนอเมอร์ และตัวเริ่มปฏิกิริยาก่อน แล้วนำไป กระจ่ายในสารละลายของสารลดแรงตึงผิว (emulsifier) โดยใช้การปั่นความเร็วสูงทำให้ได้หยด สารอินทรีย์ที่ถูกล้อมรอบด้วยสารลดแรงตึงผิว เพื่อ ป้องกันการรวมตัวของหยดสารอินทรีย์ โพลิเมอร์จะ ถูกสังเคราะห์ขึ้นในหยดของสารอินทรีย์ สุดท้ายทำให้ ได้อนุภาคโพลิเมอร์ที่มีสารแม่เหล็กปนอยู่ข้างใน (เป็น รูปร่างแบบการกระจายตัวแบบสุ่ม) ตัวอย่างการเตรียม

อนุภาคคอมโพสิตของโพลิเมอร์กับสารแม่เหล็กโดย การสังเคราะห์แบบแขวนลอย เช่น การเตรียมโพลิ- เมอร์กลุ่มอีพ็อกซี (epoxy) (Liu et al., 2003) และ โพลิเมทิลเมทาคริเลต (Chen et al., 2008) ที่หุ้มสาร แม่เหล็ก ภาพอนุภาคโพลิเมทิลเมทาคริเลตที่หุ้มสาร แม่เหล็กแสดงดังรูปที่ 7

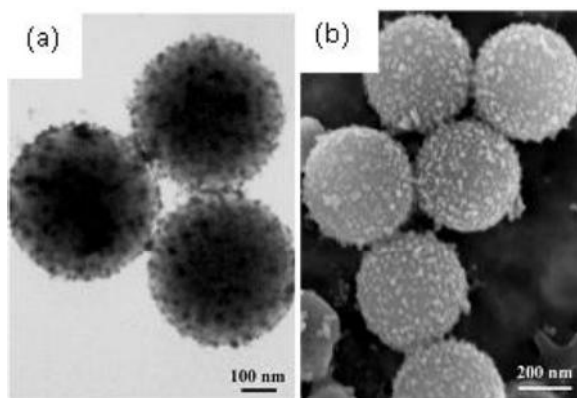
อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ได้ อนุภาคที่มีการกระจายตัวมากและมีขนาดระดับ ไมโครเมตร นอกจากนี้อาจจะต้องปรับปรุงผิวของ อนุภาคแม่เหล็กซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ให้สามารถ กระจ่ายตัวในหยดของมอนอเมอร์หรือสารอินทรีย์ได้ เพื่อป้องกันไม่ให้อนุภาคแม่เหล็กหลุดออกมาจาก อนุภาคโพลิเมอร์ระหว่างการสังเคราะห์



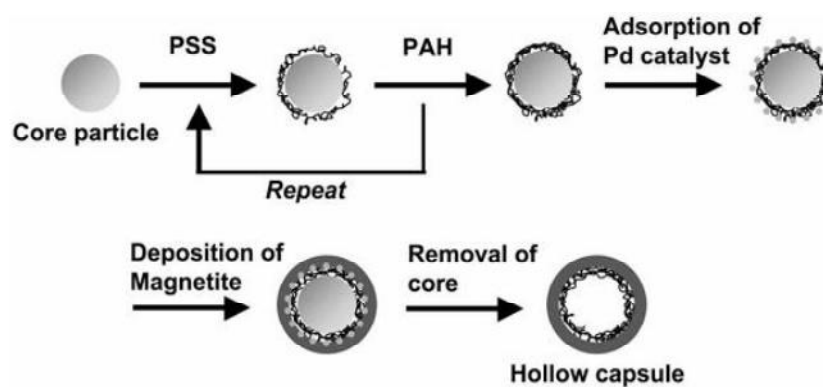
รูปที่ 2 อนุภาคคอมโพสิตของโพลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก โดยที่อนุภาคแม่เหล็กจะเข้าไปอยู่ในอนุภาคโพลิเมอร์ (a) และสายโซ่โพลิเมอร์ล้อมรอบอนุภาคแม่เหล็ก (b) (Elaissari et al., 2003)



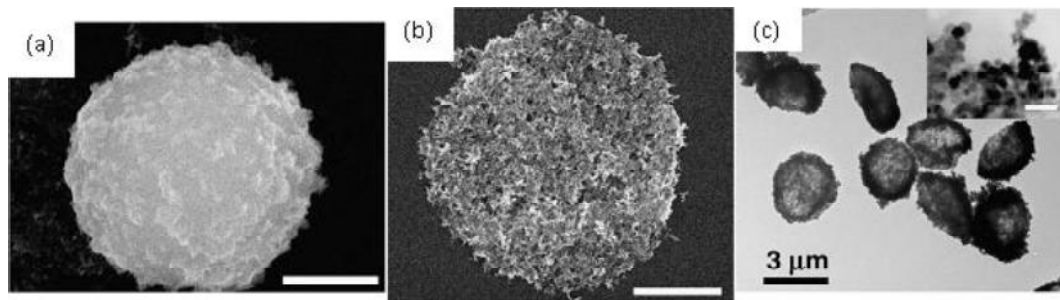
รูปที่ 3 การผสมกันของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่และเล็กในระบบกระจายโดยวิธี heterocoagulation (a) ควบคุมไม่ได้ และ (b) ควบคุมได้ (Li et al., 2009)



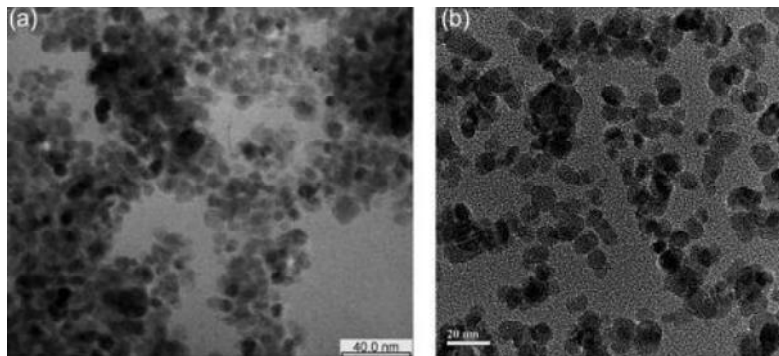
รูปที่ 4 อนุภาคคอมโพสิตระดับนาโนเมตรของ PS-CoFe₂O₄ ที่เตรียมโดยเทคนิค heterocoagulation ถ่ายภาพด้วย (a) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และ (b) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Li et al., 2009)



รูปที่ 5 การเตรียมไฮบริดพอลิเมอร์โดยการสะสมแบบสลับชั้น (Nakamura et al., 2010)



รูปที่ 6 ภาพอนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็กที่เตรียมด้วยเทคนิคสะสมแบบสลัชั้นก่อน (a) และหลังการสลายแกน MF (b) ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scale bar 1 μm) และ (c) ภาพหลังการสลายแกน MF ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Nakamura et al., 2010)



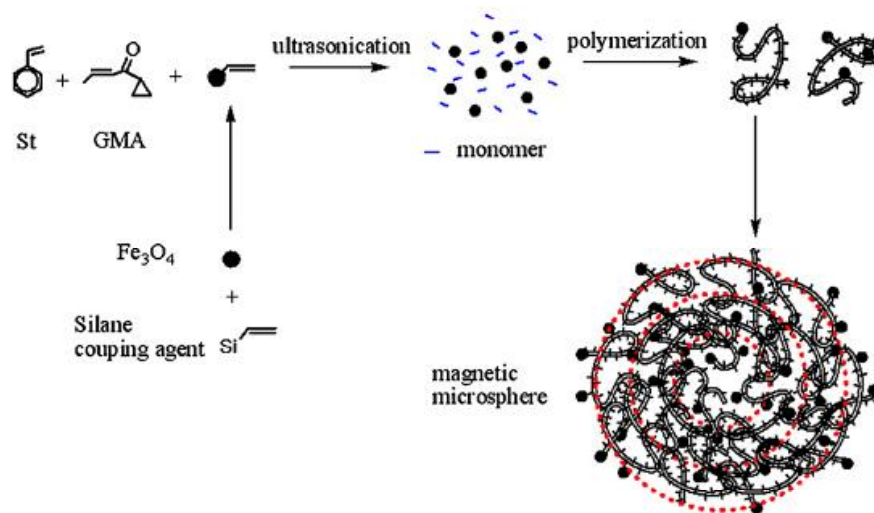
รูปที่ 7 ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของอนุภาคคอมโพสิต (a) และภาพตัดขวาง (b) ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตกับสารแม่เหล็ก (Chen et al., 2008)

2. แบบดิสเพอซัน (dispersion polymerization) โดยทั่วไปการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ ทั้งมอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยาจะละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับเฟสต่อเนื่อง (continuous phase) หรือเฟสของตัวทำละลาย เมื่อเกิดการพอลิเมอไรเซชัน มอนอเมอร์จะเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ (ความยาวของสายโซ่ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจนถึงจุดที่ไม่สามารถละลายได้อีก) ซึ่งไม่สามารถละลายกับเฟสต่อเนื่องได้ สายโซ่พอลิเมอร์จะรวมตัวกันหั่นส่วนที่เข้ากับเฟสต่อเนื่องได้ไว้ข้างนอก เกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ ส่วนในกรณีของการสังเคราะห์อนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก จะมีสารแม่เหล็กเพิ่มเข้ามาด้วย ดังนั้นจะต้อง

ทำการปรับปรุงผิวของอนุภาคหรือสารแม่เหล็กให้สามารถสังเคราะห์เป็นสายโซ่พอลิเมอร์ตามหลักการของดิสเพอซันได้ ดังเช่นการเตรียมอนุภาคคอมโพสิตทรงกลมระดับไมโครเมตรของพอลิ(สไตรีน-กลูซิโดล-เมทาคริเลต)/เหล็กออกไซด์ (poly(styrene-glucidylmethacrylate)/ Fe_3O_4 composite microspheres) (Zhang et al., 2009) โดยจะต้องเพิ่มพันธะคู่เข้าไปที่ผิวของอนุภาคแม่เหล็กโดยใช้ไวนิลไตรเอทอกซีไซเลน (vinyltri-ethoxysilane) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารคู่ควบไซเลน (silane coupling agent) เคลือบที่ผิวและใช้กรดโอเลอิก (oleic acid) เป็นตัวประสานระหว่างเหล็กออกไซด์กับหมูไซเลน แล้วนำไป

กระจายในเฟสต่อเนื่องที่เป็นเอทานอล/น้ำ และมีสไตรีนและกลูซิติดิลเมทาคริเลต มอนอเมอร์รวมทั้งตัวเริ่มปฏิกิริยาละลายอยู่ เมื่อให้ความร้อน การพอลิเมอไรเซชันจะเกิดขึ้น สุดท้ายจะทำให้ได้อนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก ระดับไมโครเมตร กลไกการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 8 นอกจากนี้ ยังมีการเตรียมอนุภาคด้วยวิธีนี้โดยใช้พอลิเมอร์ชนิดอื่น เช่น

โคพอลิเมอร์ของมาเลอิก แอนไฮไดรด์กับกรดเมทาคริลิก (polymaleic anhydride-co-methacrylic acid) (Fan et al., 2009) และพอลิเมอร์กลุ่มอีพ็อกซี (Ma et al., 2005) อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ด้วยวิธีนี้ จะมีขนาดในระดับไมโครเมตรและให้การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบ เหมาะสำหรับการใช้งานในระดับไมโครเมตร



รูปที่ 8 กลไกการสังเคราะห์อนุภาคคอมโพสิตพอลิ(สไตรีน-กลูซิติดิลเมทาคริเลต)/เหล็กออกไซด์ โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบดิสเพอซัน (Zhang et al., 2009)

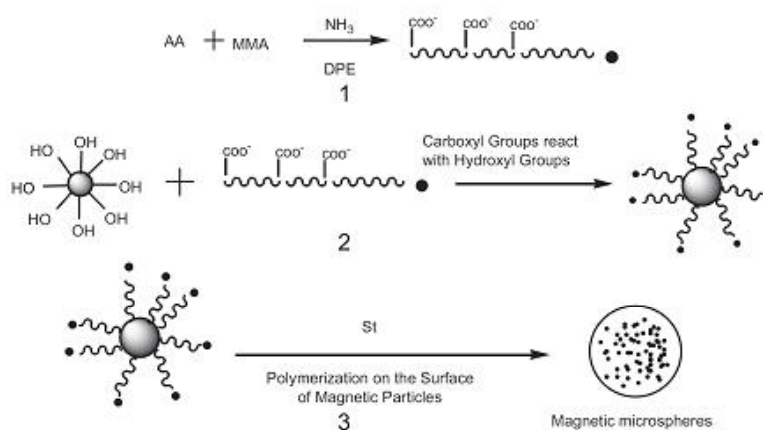
3. แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) โดยทั่วไป การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้มีกลไกอยู่สองรูปแบบ คือ การเกิดนิวเคลียสแบบไมเซลล์าร์ (micellar nucleation) และแบบโฮโมจีเนียส (homogeneous nucleation) (อมร, 2554) ในกรณีแรก จะละลายสารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นสูงกว่าความเข้มข้นวิกฤตที่จะเกิดไมเซลล์ได้ (critical micelle concentration; CMC) ลงในวัฏภาคต่อเนื่องที่มีตัวเริ่มปฏิกิริยาละลายอยู่ ทำให้ในระบบมีไมเซลล์เกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก เมื่อเริ่มการสังเคราะห์ สายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดขึ้นในวัฏภาคต่อเนื่อง โดยมีการเพิ่มจำนวนมอนอเมอร์ขึ้นเรื่อย ๆ ในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำ

ให้เพิ่มความไม่ชอบน้ำมากขึ้น สายโซ่พอลิเมอร์จึงจะเคลื่อนที่เข้าไปอยู่ในไมเซลล์ เกิดพอลิเมอร์เชนต่อไปจนได้อนุภาคพอลิเมอร์ กรณีที่สอง ไม่มีการใช้สารลดแรงตึงผิว หรือน้อยกว่าความเข้มข้นวิกฤตที่จะเกิดไมเซลล์ สายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดในวัฏภาคต่อเนื่อง เมื่อมีความยาวจนถึงจุดวิกฤต (critical chain length; J_{crit}) จะรวมตัวกันโดยใช้ส่วนที่ไม่มีขั้ว (พอลิเมอร์) อยู่ภายในอนุภาค ส่วนที่มีขั้ว (ส่วนมากมาจากตัวเริ่มปฏิกิริยา) จะอยู่ภายนอก ทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของอนุภาค และเกิดพอลิเมอร์เชนในวัฏภาคได้อนุภาคพอลิเมอร์ ในกรณีการเตรียมอนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก ด้วยวิธีนี้ โดยทั่วไปจะมี

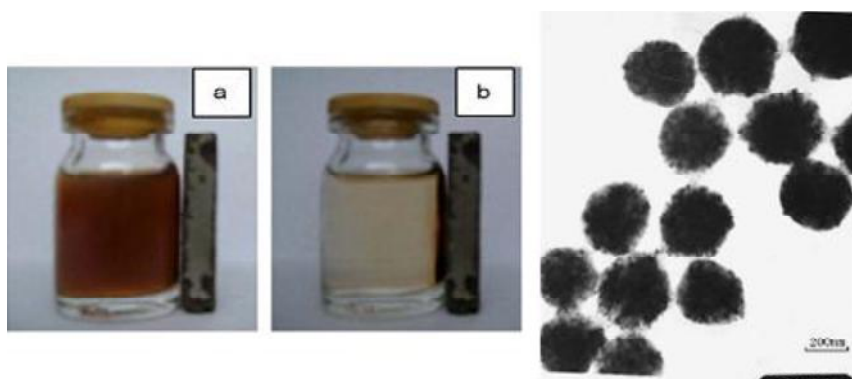
กลไกเป็นแบบหลัง เช่น การเตรียมอนุภาคคอมโพสิตของสารแม่เหล็กที่หุ้มด้วยสไตรีน (Zhang et al., 2009) ซึ่งการพอลิเมอไรเซชันจะเกิดที่ผิวของอนุภาคแม่เหล็ก โดยอาศัยโคพอลิเมอร์ระหว่างกรดอะคริลิกกับเมทิลเมทาคริเลต (ที่มีตัวควบคุมการสังเคราะห์ที่ปลายสายโซ่ที่มาจาก 1, 1-ไดฟีนิลอีธีน (1,1-diphenylethene; DPE) และใช้โฟแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา) ทำหน้าที่เป็นทั้งสารลดแรงตึงผิว (ป้องกันการรวมตัวของอนุภาคแม่เหล็ก) และจับกับอนุภาคแม่เหล็กโดยใช้หมู่คาร์บอกซิล (จากกรดอะคริลิก) จับกับหมู่ไฮดรอกซิลของอนุภาคแม่เหล็กเมื่อเติมสไตรีน จะเกิดการสังเคราะห์ที่ปลายสายโซ่ของโคพอลิเมอร์ที่ควบคุมด้วย DPE กลไกการสังเคราะห์อนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็กแสดงดังรูปที่ 9 และตัวอย่างอนุภาคคอมโพสิตในสถานะอิมัลชันและอนุภาคที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงในรูปที่ 10 นอกจากนี้

ยังมีการศึกษาการเตรียมด้วยวิธีนี้โดยใช้สารอื่น ๆ เช่น อนุภาคแม่เหล็กที่หุ้มด้วยไดไวนิลเบนซีน (divinyl benzene; DVB) (Boguslavsky and Margel, 2008) เอ็น-ไอโซโพรพิลอะคริลาไมด์ (N-isopropyl acrylamide; NIPAM) (Deng et al., 2003) โคพอลิเมอร์ของสไตรีน-กรดเมทาคริลิก (Menshikova et al., 2007) และอนุภาคทรงกลมที่มีช่องว่างระดับนาโนเมตรของสารแม่เหล็กที่หุ้มด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต (Wang et al.) นอกจากนี้รูปร่างของอนุภาคคอมโพสิตสามารถควบคุมได้ด้วยการปรับเปลี่ยนชนิดของมอนอเมอร์และลำดับการใช้มอนอเมอร์ในการสังเคราะห์ (Xi et al., 2007)

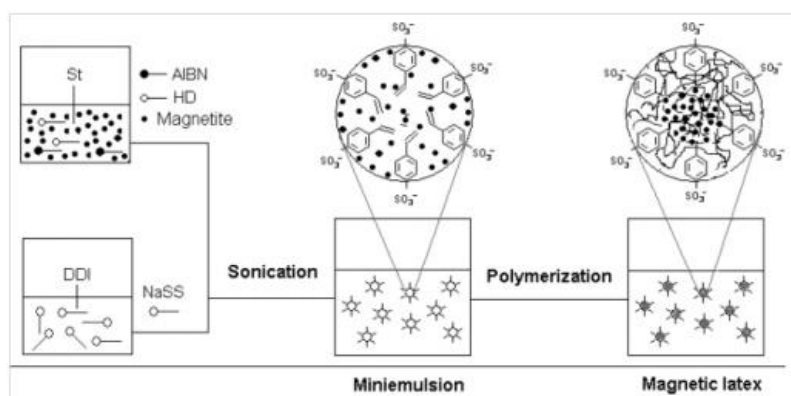
อนุภาคที่เตรียมได้จะมีขนาดในระดับนาโนเมตรและการกระจายตัวของอนุภาคแคบ (ขึ้นอยู่กับสภาวะการทดลอง) แต่กลไกการเกิดค่อนข้างยุ่งยากและมักจะได้เปอร์เซ็นต์ของอนุภาคคอมโพสิตน้อย



รูปที่ 9 กลไกการสังเคราะห์อนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก ที่เตรียมโดยกระบวนการอิมัลชัน ใช้กลไกการสังเคราะห์แบบ controlled/living radical polymerization โดยมีไดฟีนิลอีธีน (DPE) เป็นสารควบคุมการสังเคราะห์ (Zhang et al., 2009)



รูปที่ 10 อนุภาคคอมโพสิตของสารแม่เหล็กในสถานะอิมัลชัน ก่อน (a) และหลัง (b) การใช้แม่เหล็กดูดอนุภาค และ (c) ภาพของอนุภาคคอมโพสิตของสารแม่เหล็กที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Zhang et al., 2009)



รูปที่ 11 กลไกการเตรียมอนุภาคคอมโพสิตของสารแม่เหล็กและพอลิสไตรีนที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชันโดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว (emulsifier-free miniemulsion polymerization) (Lu et al., 2007)

4. แบบมินิอิมัลชัน (miniemulsion polymerization) การสังเคราะห์โดยกระบวนการนี้จะมี ความคล้ายคลึงกับแบบแขวนลอย คือ พอลิเมอร์จะเกิดในหยดของมอนอเมอร์ หรือสารอินทรีย์ เพียงแต่ในกระบวนการนี้เตรียมอนุภาคได้ในระดับนาโนเมตรและมีการกระจายตัวของอนุภาคที่แคบกว่าแบบแขวนลอย เนื่องจากจะใช้สารที่มีความไม่มีขั้วสูง (hydrophobe) ผสมลงในหยดมอนอเมอร์ เพื่อป้องกันการรวมตัวกันของหยดมอนอเมอร์ที่มีขนาดเล็กควบคู่กับการใช้สารลดแรงตึงผิว ในกรณีที่เตรียมอนุภาค

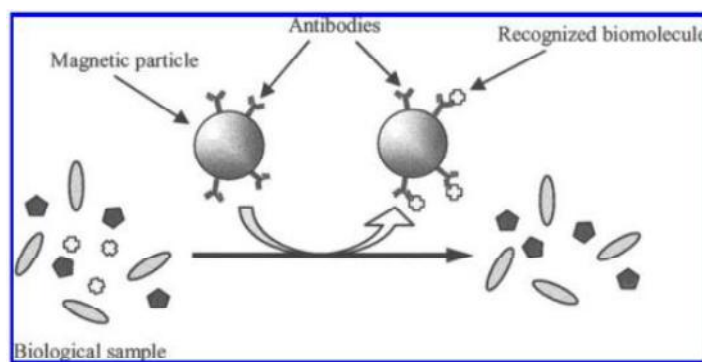
คอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็กด้วยกระบวนการนี้ สารแม่เหล็กจะผสมกับมอนอเมอร์และสารที่มีความไม่มีขั้วสูง ก่อนที่จะนำไปผสมกับเฟสต่อเนื่องแล้วทำให้เป็นหยดมอนอเมอร์ด้วยคลื่นความถี่สูง (ultrasonication) เช่น การเตรียมอนุภาคคอมโพสิตของสารแม่เหล็กและพอลิสไตรีน (Lu et al., 2007) กลไกดังรูปที่ 11 และการเตรียมอนุภาคผสมของพอลิเมทิลเมทาคริเลต และพอลิไวนิลเบนซีนกับสารแม่เหล็ก (Liu et al., 2004) นอกจากนี้การเตรียมอนุภาคคอมโพสิตให้มีเปอร์เซ็นต์ของสารแม่เหล็กสูง

(40%) (Ramirez and Landfester, 2003) ก็สามารถทำได้ด้วยกระบวนการนี้ อนุภาคที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการนี้จะให้ขนาดที่เล็กถึงระดับนาโนเมตรและมีการกระจายตัวของอนุภาคที่แคบ เหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านการแพทย์ แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้มีข้อจำกัดในการนำไปใช้ในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากจำเป็นต้องใช้คลื่นความถี่สูงในการผลิตหยดมอนอเมอร์

การประยุกต์ใช้งานของอนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก

อนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก จะประกอบไปด้วยวัสดุอินทรีย์และอนินทรีย์ซึ่งสมบัติจะขึ้นอยู่กับชนิดและอัตราส่วนของวัสดุทั้งสองชนิด ในอุตสาหกรรมด้านการแพทย์ในปัจจุบันสารแม่เหล็กได้รับความนิยมอย่างมาก โดยจะเห็นได้จากการเผยแพร่บทความวิจัยต่าง ๆ เป็นจำนวนมากส่วนมากจะนำสารแม่เหล็กไปใช้ทางด้านการแยกสารชีวเคมี เช่น เซลล์ ดีเอ็นเอ (DNA) และอาร์เอ็นเอ (RNA) การตรึงเอนไซม์ การทำโปรตีนให้บริสุทธิ์ และการนำส่งยา เป็นต้น (Bo et al., 2007, Elaissari et

al., 2004) ตัวอย่างกลไกการใช้อนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็กในการแยกโมเลกุลชีวภาพ (biomolecules) (Elaissari et al., 2004) แสดงดังรูปที่ 12 โดยทำการตรึงแอนติบอดีไว้บนอนุภาคคอมโพสิตของสารแม่เหล็ก จากนั้นแอนติบอดีจะเกิดพันธะกับโมเลกุลชีวภาพที่มีความจำเพาะกัน ทำให้สามารถแยกโมเลกุลชีวภาพนั้นออกจากโมเลกุลอื่นในตัวอย่างทางชีวภาพ (biological sample) ได้นอกจากนี้ อนุภาคคอมโพสิตของสารแม่เหล็กยังสามารถนำไปใช้งานในด้านการวิเคราะห์และสิ่งแวดล้อม เช่น ใช้เป็นตัวดูดซับ (sorbent) ในระบบโครมาโทกราฟีเพื่อใช้ในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย (Denizle et al., 2000) และใช้ปรับแต่งขั้วไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดปริมาณสาร (Fang et al., 2005) การประยุกต์ใช้อนุภาคคอมโพสิตของสารแม่เหล็กกับงานเหล่านี้มีข้อดีหลายอย่าง เช่น มีความสะดวกในการควบคุมทิศทาง หรือแยกเอาวัสดุออกมาจากตัวอย่างหลังใช้งาน โดยใช้แม่เหล็กทำการดูดออกมา นอกจากนี้ในบางกรณียังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ซึ่งจะช่วยลดต้นทุนได้อีกทางหนึ่ง



รูปที่ 12 การใช้อนุภาคคอมโพสิตของสารแม่เหล็กในการแยกโมเลกุลชีวภาพ (Elaissari et al., 2004)

สรุป

จากการรวบรวมงานวิจัยที่กล่าวมา ถึงแม้ว่าจะมีการศึกษาและทำการเตรียมอนุภาคคอมโพสิตของสารแม่เหล็กอย่างแพร่หลาย แต่อย่างไรก็ตามส่วนมากจะเป็นการศึกษาในระดับห้องปฏิบัติการ ยังไม่ค่อยมีการนำไปใช้ในระดับอุตสาหกรรม ดังนั้น การเตรียมวัสดุดังกล่าวนี้ยังคงเป็นสิ่งที่น่าสนใจศึกษาของนักวิจัยในการพัฒนาอนุภาคคอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็ก โดยเฉพาะในปัจจุบัน สารแม่เหล็กได้รับความนิยมนอย่างมากทางด้านการแพทย์ คอมโพสิตของพอลิเมอร์กับสารแม่เหล็กที่ใช้ทางด้านนี้จำเป็นต้องมีขนาดเล็ก (นาโนเมตร) มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบ มีเปอร์เซ็นต์ของสารแม่เหล็กในอนุภาคคอมโพสิตที่สูง ไม่หลุดออกมาจากอนุภาคคอมโพสิต และที่ผิวของอนุภาค จะต้องมีความสามารถในการเกิดพันธะโควาเลนต์กับโมเลกุลชีวภาพได้ ดังนั้นการพัฒนาวธีการเตรียมที่เหมาะสมและสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมได้จึงยังเป็นโจทย์ให้นักวิจัยค้นหาคำตอบต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- อมร ไชยสัตย์. (2554). พอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนแฝง. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหาสารคาม. 30(2): ระหว่างตีพิมพ์
- Bizdoaca E.L. and Spasova M.F. (2003). Self-assembly and magnetism in core-shell microspheres. *J Vac Sci Technol.* 21(4): 1515-1518.
- Bo Z., Jianmin X. and Huizhou L. (2007). Preparation and application of magnetic microsphere carriers. *Front Chem Eng China.* 1(1): 96-101.
- Boguslavsky Y. and Margel S. (2008). Synthesis and characterization of poly(divinylbenzene)-coated magnetic iron oxide nanoparticles as precursor for the formation of air-stable carbon-coated iron crystalline nanoparticles. *J Colloid Interf Sci.* 317: 101-114.
- Caruso F., Susha A.S., Giersig M. and Möhwald H. (1999). Magnetic core-shell particles: preparation of magnetite multilayers on polymer latex microspheres. *Adv Mater.* 11(11): 950-953.
- Chen Y.-H., Liu Y.-Y., Lin R.-H. and Yen F.-S. (2008). Characterization of magnetic poly(methyl methacrylate) microspheres prepared by the modified suspension polymerization. *J Appl Polym Sci.* 108: 583-590.
- Deng Y., Yang W., Wang C. and Fu S. (2003). A novel approach for preparation of thermoresponsive polymer magnetic microspheres with core-shell structure. *Adv Mater.* 15(20): 1729-1732.
- Denizle A., Ozkan G. and Arica M.Y. (2000). Preparation and characterization of magnetic polymethylmethacrylate microbeads carrying ethylene diamine for removal of Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Hg(II) from aqueous solutions. *J Appl Polym Sci.* 78: 81-89.
- Denkbaz E.B., Kilicay E., Birlıkseven C. and Ozturk E. (2002). Magnetic chitosan microspheres: preparation and charac

- terization. *React Funct Polym.* 50: 225-232.
- Elaissari A., Sauzedde F., Montagne F. and Pichot C. (2003) Preparation of magnetic latices. In: Elaissari A, editor. *Colloidal polymers synthesis and characterization*. New York: Marcel Dekker
- Elaissari A., Veyret R., Mandrand B. and Chatterjee J. (2004). Biomedical application for magnetic latexes. In: Elaissari A, editor. *Colloidal biomolecules, biomaterials, and biomedical applications*. New York: Marcel Dekker.
- Fang B., Wang G.F. and Zhang W.Z. (2005). Fabrication of Fe_3O_4 nanoparticles modified electrode and its application for voltammetric sensing of dopamine. *Electroanal.* 17(9): 744-748.
- Li Y., Yin D., Wang Z., Li B. and Xue G. (2009). Controlling the heterocoagulation process for fabricating PS-CoFe₂O₄ nanocomposite particles. *Colloid Surface A.* 339: 100-105.
- Liu X.Q., Guan Y.P., Xing J.M., Ma Z.Y. and Liu H.Z. (2003). Synthesis and properties of micron-size magnetic polymer spheres with epoxy groups. *Chinese J Chem Eng.* 11(6):731-735.
- Liu X.Q., Guan Y.P., Ma Z.Y. and Liu H.Z. (2004). Surface modification and characterization of magnetic polymer nanospheres prepared by miniemulsion polymerization. *Langmuir.* 20(23): 10278-10282.
- Lu S., Ramos J. and Forcada J. (2007). Self-stabilized magnetic polymeric composite nanoparticles by emulsifier-free miniemulsion polymerization. *Langmuir.* 23: 12893-12900.
- Menshikova A.Y., Shabsel's B.M., Skurkis Y.O., Inkin K.S., Chekina N.A. and Ivanchev S.S. (2007). Magnetic polymer particles: synthesis and properties. *Russ J Gen Chem.* 77(3): 354-362.
- Nakamura M., Katagiri K. and Koumoto K. (2010). Preparation of hybrid hollow capsules formed with Fe_3O_4 and polyelectrolytes via the layer-by-layer assembly and the aqueous solution process. *J Colloid Interf Sci.* 341: 64-68.
- Shchukin D.G., Radtchenko I.L. and Sukhorukov G.B. (2003). Micron-scale hollow polyelectrolyte capsules with nanosized magnetic Fe_3O_4 inside. *Mater Lett.* 57: 1743- 1747.
- Spasova M., Salgueirino-Maceira V.n., Schlachter A., Hilgendorff M., Michael Giersig, Liz-Marzan L.M., et al. (2005). Magnetic and optical tunable microspheres with a magnetite/gold nanoparticle shell. *J Mater Chem.* 15:2095-2098.

- Wang C., Yan J., Cui X., Cong D. and Wang H. Preparation and characterization of magnetic hollow PMMA nanospheres via in situ emulsion polymerization. Colloid Surface A. in press.
- Xi A., Hu J., Wang C. and Jiang D. (2007). Synthesis of magnetic microspheres with controllable structure via polymerization-triggered self-positioning of nanocrystals. Small. 3(10): 1811-1817.
- Xue B., Tong X.D. and Sun Y. (2001). Characterization of PVA-based magnetic affinity supported for protein adsorption. Sep Sci Technol. 36: 2449-2461.
- Zhang H., Zhang Q., Zhang B. and Guo F. (2009). Preparation of magnetic composite microspheres by surfactant free controlled radical polymerization: Preparation and characteristics. J Magn Mater. 321: 3921-3925.
- Zhang J., Yu D., Chen W., Xie Y., Wan W., Liang H., et al. (2009). Preparation of poly(styrene-glucidylmethacrylate)/Fe₃O₄ composite microspheres with high magnetite contents. J Magn Mater. 321: 572-577.

