



พอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีดิสเพอร์ชันพอลิเมอร์ไรเซชัน Conducting Polyaniline Produced from Dispersion Polymerization

ยิ่งพิศ พรพัฒน์กุล¹

บทคัดย่อ

พอลิอะนิลีน (PAn) เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีประโยชน์มากชนิดหนึ่ง เนื่องจากมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี เสถียรต่อสภาวะแวดล้อม สังเคราะห์ได้ง่าย มีสมบัติทั้งรีดอกซ์และพีเอชสวิทชิง และราคาถูก จึงมีการนำ PAn ไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ หลากหลายสาขา อย่างไรก็ตาม PAn มีสมบัติคล้ายกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดอื่นๆ คือไม่สามารถหลอม และไม่ละลายในตัวทำละลายทั่วไป จึงขึ้นรูปได้ยาก นับเป็นข้อจำกัดของการใช้ประโยชน์จาก PAn ในทางการค้า การเตรียมดิสเพอร์ชันของอนุภาคนาโนของพอลิอะนิลีนจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่จะปรับปรุงวิธีการขึ้นรูปของ PAn จากสารละลายในน้ำ ทำให้สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง ดิสเพอร์ชันของพอลิอะนิลีนสามารถเตรียมได้โดยการสังเคราะห์แบบดิสเพอร์ชันและแบบอิมัลชันที่ใช้สารเพิ่มความเสถียรและสารลดแรงตึงผิวที่เหมาะสม สมบัติของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ เช่น ขนาดของอนุภาค สัญฐานวิทยา และเสถียรภาพ ขึ้นกับชนิดของสารเพิ่มความเสถียรและสารลดแรงตึงผิวและสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ นอกจากนี้ สารเพิ่มความเสถียรและสารลดแรงตึงผิวบางชนิดยังทำหน้าที่เป็นสารโด๊ปได้ด้วย

Abstract

Polyaniline (PAn) is one of the most useful conducting polymers due to its good conductivity, environmental stability, facile synthesis, redox and pH switching properties and low cost. Consequently, PAn is widely used for various applications in many fields. However, like most of conducting polymers, PAn is infusible and insoluble in common solvents. The poor processability of PAn has been limited its commercial utilizations. Preparation of nanoparticle dispersions of PAn is an option to improve the processability of PAn from aqueous media. The colloidal dispersions can be directly used for industrial applications. Dispersion of PAn can be prepared by dispersion and emulsion polymerization using an appropriate stabilizer and surfactant, respectively. The properties of polymer products such as particle size, morphology and stability depend on the kind of stabilizer and surfactant and the condition employed. Moreover, some kind of the stabilizer and surfactant can act as dopant as well.

คำสำคัญ: พอลิเมอร์นำไฟฟ้า พอลิอะนิลีน อนุภาคนาโน ดิสเพอร์ชันพอลิเมอร์ไรเซชัน อิมัลชัน พอลิเมอร์ไรเซชัน

Keywords: Conducting Polymer, Polyaniline, Nanoparticle, Dispersion Polymerization, Emulsion Polymerization

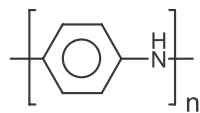
¹ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ โทรศัพท์ 0-2913-2500 ต่อ 4809 E-mail: ypk@kmutnb.ac.th

1. บทนำ

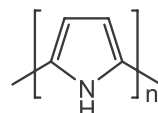
พอลิเมอร์ที่คนทั่วไปรู้จักกันมาเป็นเวลานานหลายทศวรรษแล้ว ได้แก่ ยางและพลาสติกชนิดต่างๆ ซึ่งมีสมบัติเด่น คือมีสมบัติหลากหลาย บางชนิดเป็นอสัณฐาน (Amorphous) มีความยืดหยุ่น เป็นฉนวน ไม่นำความร้อน ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี จึงจัดเป็นวัสดุประเภทพาสซีฟ (Passive Materials) ที่นิยมนำไปใช้เป็นสารเคลือบ วัสดุบรรจุภัณฑ์ และชิ้นส่วนในโครงสร้างต่างๆ แต่เมื่อปี พ.ศ. 2520 มีพอลิเมอร์ชนิดใหม่เกิดขึ้น เรียกว่าพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Intrinsically Conducting Polymer, ICPs) จากการค้นพบของ ศ. ฮิเดกิ ชิรากาวา ชาวญี่ปุ่น ศ. อลัน จี แมคไดอาร์มิด และ ศ. อลัน เจ ฮีเกอร์ ชาวอเมริกัน ที่ร่วมกันศึกษาและค้นพบวิธีสังเคราะห์ ผลึกพอลิอะเซทิลีน (Crystalline Polyacetylene) ที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงเทียบเท่าโลหะ [1] ทำให้นักวิทยาศาสตร์ทั้งสามท่านนี้ได้รับรางวัลโนเบล สาขาเคมีร่วมกัน ในปี พ.ศ. 2543 และทำให้มีการตื่นตัวในกลุ่มของนักวิทยาศาสตร์เป็นจำนวนมาก ในความพยายามที่จะสังเคราะห์พอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดใหม่ๆ ให้มีคุณสมบัติเหมาะสมกับการนำไปใช้งาน

พอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีโครงสร้างทางเคมีแบบไพ-คอนจูเกต (π -conjugated Polymer) ที่สายโซ่ประกอบด้วยพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่ การทำให้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าได้หรือที่เรียกว่า “การโด๊ป” (Doping Process) อาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation - Reduction Reaction) หรือปฏิกิริยาการเติมโปรตอน (Protonation) ขึ้นกับชนิดของพอลิเมอร์ พอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีการศึกษากันมาก ได้แก่ พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PAn) พอลิไพโรล (Polypyrrole, PPy) พอลิไทโอฟิน (Polythiophene, PTh) และพอลิอะเซทิลีน (Polyacetylene, PAc) ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 1

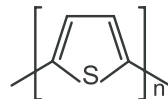
การโด๊ปทำให้พอลิเมอร์เหล่านี้ซึ่งเดิมเป็นฉนวนไฟฟ้าหรือกึ่งตัวนำที่มีค่าการนำไฟฟ้าในช่วง 10^{-10} ถึง 10^{-5} S.cm⁻¹ เปลี่ยนเป็นวัสดุเหมือนโลหะที่มีค่าการนำไฟฟ้าในช่วง $1-10^4$ S.cm⁻¹ ได้ ทั้งนี้ค่าการนำไฟฟ้า



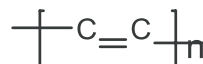
พอลิอะนิลีน (PAn)



พอลิไพโรล (PPy)



พอลิไทโอฟิน (PTh)

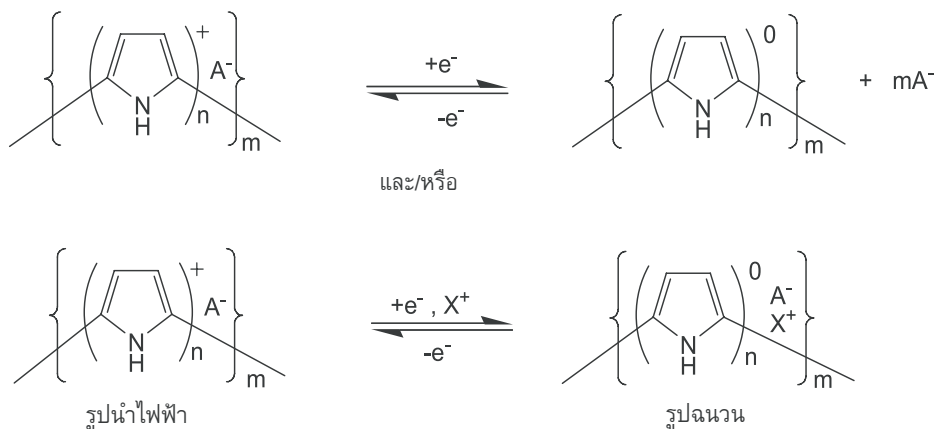


พอลิอะเซทิลีน (PAc)

รูปที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าบางชนิด (ในรูปที่ยังไม่ได้โด๊ป)

ขึ้นกับชนิดของพอลิเมอร์ วิธีการสังเคราะห์ และชนิดของสารโด๊ป [2] (เช่น พอลิอะเซทิลีนจะมีค่าการนำไฟฟ้าเทียบเท่ากับทองแดงได้ คือ $>10^5$ S.cm⁻¹ เมื่อโด๊ปด้วยไอโอดีน (I₂) หรืออะซีนิกโทรฟลูออไรด์ (AsF₃) นอกจากนี้ระดับหรือองศาของการโด๊ป (Degree of Doping) ซึ่งสัมพันธ์กับค่าการนำไฟฟ้ายังสามารถควบคุมได้อีกด้วย และที่สำคัญคือสภาพตัวนำและฉนวนไฟฟ้าของพอลิเมอร์สามารถผันกลับได้ (รูปที่ 2)

กล่าวคือการโด๊ปและการดีโด๊ป (Doping-dedoping) สามารถเกิดซ้ำได้ไม่จำกัด จึงมีสมบัติเป็นสวิตช์ (Switching Property) นอกจากนี้ในกระบวนการโด๊ปและดีโด๊ป ซึ่งมีการเข้าออกของสารโด๊ปในโครงสร้างของพอลิเมอร์ นอกจากจะเกิดสภาพตัวนำและฉนวนแล้ว ยังมักทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติอื่นด้วย เช่น สี และปริมาตร ทำให้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าจัดเป็นวัสดุแอคทีฟ (Active Materials) [3] ด้วยเหตุผลต่างๆ เหล่านี้ ทำให้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจมากทั้งในด้านเคมี ฟิสิกส์ วัสดุศาสตร์ และวิศวกรรมศาสตร์ และมีการนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ อย่างกว้างขวาง อาทิเช่น ด้านการแพทย์ (เช่น การนำพายาเข้าสู่เป้าหมาย (Drug Delivery) และอวัยวะเทียม) ด้านเคมี (เช่น การตรวจวัดสารเคมีหรือเซนเซอร์ การแยกสารอินแนซโอเมอร์ การแยกธาตุ และการวิเคราะห์สาร) ด้านสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 2 การผันกลับได้ของกระบวนการโด๊ปพอลิเมอร์นำไฟฟ้า ตัวอย่างคือพอลิไพโรล (PPy) (A⁻ คือแอนไอออนของสารโด๊ป X⁺ คือแคทไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์) [3]

(เช่น ตรวจวัดสารมลพิษ) ด้านพลังงาน (เช่น แบตเตอรี่ เซลล์เชื้อเพลิง) และด้านอุตสาหกรรม (เช่น การป้องกัน การกัดกร่อน การป้องกันรังสีรบกวน การป้องกัน ไฟฟ้าสถิต) เป็นต้น [3], [4] พอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ถูกนำไปใช้ประโยชน์มากที่สุด ได้แก่ PAn, PPy และ PTh เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วงที่ใช้ประโยชน์ได้ และมีความเสถียร (PAn แม้จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดในบรรดาพอลิเมอร์นำไฟฟ้าทั้งหมด แต่ไม่เสถียรในสภาพบรรยากาศ)

2. พอลิอะนิลีน

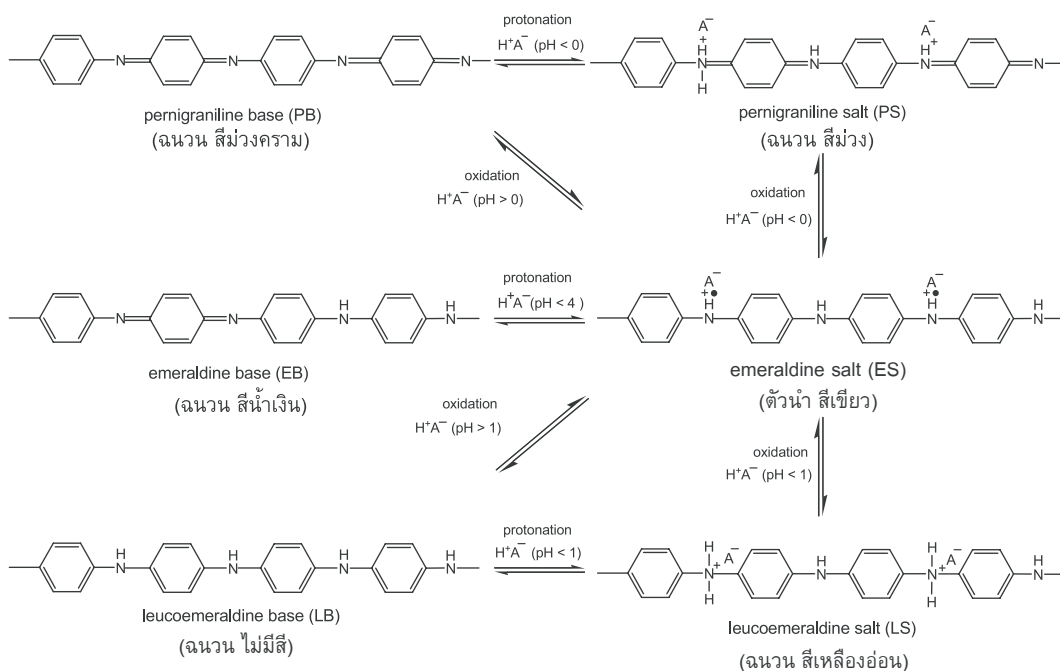
พอลิอะนิลีน (PAn) นับเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีการศึกษาและการนำไปใช้ประโยชน์มากที่สุดชนิดหนึ่ง ทั้งนี้เนื่องจากมีคุณสมบัติเด่นคือสังเคราะห์ได้ง่ายทั้งวิธีทางเคมีและเคมีไฟฟ้า ราคาถูก ทนต่อสภาพแวดล้อมได้ดี และมีลักษณะเฉพาะที่พิเศษคือมีโครงสร้างทางเคมีที่หลากหลายถึง 6 แบบที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ และปฏิกิริยาการด-เบส [3] ดังแสดงในรูปที่ 3 แต่โครงสร้างที่นำไฟฟ้าได้มีเพียงแบบเดียวเท่านั้น คือเกลือ เอ็มเมอร์อัลติน (Emeraldine Salt, ES) ดังนั้นการโด๊ปจึงเกิดได้ทั้งจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของลูโคเอ็มเมอร์อัลติน (Leucoemeraldine) และการเติมโปรตอนให้กับเบส

เอ็มเมอร์อัลติน (Emeraldine Base, EB) ด้วยการทำปฏิกิริยากับกรดประเภทโปรโทนิค (Protonic Acid) จึงกล่าวได้ว่า พอลิอะนิลีนมีสมบัติทั้งรีดอกซ์สวิตชิงและพีเอชสวิตชิง (Redox Switching and pH Switching) นอกจากนี้โครงสร้างที่แตกต่างกันยังส่งผลทำให้เกิดสีที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนอีกด้วย เช่น เกลือเอ็มเมอร์อัลติน (ES) สีเขียว เบสเอ็มเมอร์อัลติน (EB) สีน้ำเงิน ลูโคเอ็มเมอร์อัลตินสีเหลืองอ่อน และเพอร์นิกรานิลีนสีม่วง ทำให้มีการนำพอลิอะนิลีนไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ มากมาย

อุปสรรคสำคัญในการนำพอลิอะนิลีนไปใช้งานจะเหมือนกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้าส่วนใหญ่ คือกระบวนการขึ้นรูปทำได้ยาก (Poor Processability) เพราะไม่สามารถหลอมหรือหล่อขึ้นรูป (Infusible and Unmolding) และไม่ละลายในตัวทำละลายทั่วไป (Insoluble) เนื่องจากโครงสร้างหลักของสายโซ่พอลิเมอร์มีพันธะคู่หรือพันธะไพ (π-bond) อยู่มาก ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่ที่แข็งแรงมาก (π-π Interaction)

3. การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน

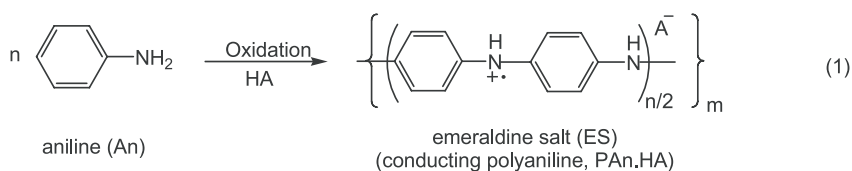
แม้ว่าพอลิอะนิลีนจะสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งจะทำให้ได้แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์เคลือบ



รูปที่ 3 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนแบบต่างๆ สมบัติทางไฟฟ้า สี การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์และปฏิกิริยากรด-เบส [3]

ติดบนผิวอิเล็กทรอนิกส์ และสามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง เช่น ทำเป็นเซนเซอร์ แต่วิธีทางเคมีไฟฟ้านี้มีข้อจำกัดมาก เช่น อิเล็กโทรดต้องเป็นวัสดุนำไฟฟ้าเท่านั้น ขนาดและรูปร่างของอิเล็กโทรดต้องเหมาะสมกับชุดเครื่องมือทางเคมีไฟฟ้าที่มีอยู่ เป็นต้น ดังนั้น การสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีซึ่งสามารถทำได้ง่าย ไม่มีข้อจำกัด และราคาถูกกว่า จึงได้รับความนิยมมากกว่าการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยวิธีทางเคมีนิยมใช้วิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบต่างเฟสหรือเฮเทอโรเฟส (Hetero-phase Polymerization) ที่มีน้ำ

เป็นตัวกลาง ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีคุณภาพดีและไม่มีปัญหาจากตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีระเหยง่ายและมีพิษมาก โดยอะนิลีนมอนอเมอร์ไม่ละลายน้ำแต่ละลายได้ในสารละลายกรด (เช่น HCl, H₂SO₄) เนื่องจากหมู่เอมีน (-NH₂) จะทำปฏิกิริยากับกรดโปรโทนิก (HA) เกิดเป็นเกลือเอมโมเนียม (-NH₄⁺) เมื่อทำปฏิกิริยากับสารออกซิไดซ์หรือตัวริเริ่มปฏิกิริยา เช่น แอมโมเนียมเปอร์ออกไซด์ โซเดียมเปอร์ออกไซด์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันดังสมการที่ (1)



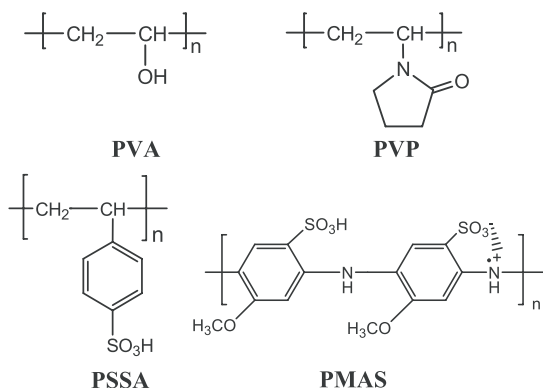
ได้เป็นพอลิอะนิลีนในรูปของเกลือเอ็มเมอร์อัลดีน (ES) สีเขียวเข้ม ซึ่งเป็นรูปที่นำไฟฟ้าได้ เนื่องจากสังเคราะห์ในสารละลายกรด พอลิเมอร์จึงอยู่ในสภาพที่ถูกโด๊ป พอลิอะนิลีนที่เกิดขึ้นไม่ละลายในตัวกลาง จึงแขวนลอยอยู่และรวมกันเป็นตะกอนขนาดใหญ่ที่สามารถกรองแยก พอลิเมอร์ออกจากสารละลายได้โดยง่าย ค่าการนำไฟฟ้าของพอลิอะนิลีนที่เตรียมโดยวิธีนี้จะอยู่ระหว่างปานกลางถึงค่อนข้างสูง (ประมาณ 10^{-2} ถึง 10^2 S.cm^{-1}) ขึ้นกับสภาวะในการสังเคราะห์ เช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์และสารออกซิไดซ์ ชนิดของสารละลาย กรดที่ใช้เป็นตัวกลางในการสังเคราะห์และเป็นสารโด๊ปด้วย [5],[6] สำหรับตะกอนเกลือเอ็มเมอร์อัลดีนที่สังเคราะห์ได้จะไม่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป แต่อาจจะละลายได้บ้าง บางส่วนในตัวทำละลายเฉพาะ (มักเป็นส่วนที่มีมวลโมเลกุลต่ำถึงปานกลาง) จึงมักเปลี่ยนให้อยู่ในรูปเบสเอ็มเมอร์อัลดีน (EB) หรือดีโด๊ปด้วยการทำปฏิกิริยากับเบส เช่น NH_4OH และ NaOH ตะกอน EB มีสีน้ำเงินเข้ม เป็นรูปที่ไม่นำไฟฟ้า แต่จะละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิด เช่น N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), dimethylsulfone (DMSO) และ N,N-dimethylformamide (DMF) ซึ่งมักมีพิษและมีราคาแพง สารละลาย EB สามารถนำไปใช้เคลือบบนวัสดุอื่น ทำเป็นแผ่นฟิล์มหรือฉลเป็นเส้นใยได้ จากนั้นต้องทำการโด๊ปด้วยกรดเพื่อให้กลับมาอยู่ในรูปเกลือเอ็มเมอร์อัลดีนที่นำไฟฟ้าได้ หรืออาจโด๊ปสารละลาย EB ด้วยกรดอินทรีย์ขนาดใหญ่ที่มีความแรงของกรดสูง เช่น camphorsulfonic acid (HCSA), para-toluenesulfonic acid (p-TSA) และ dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) เป็นต้น เพื่อช่วยเพิ่มการละลายของเกลือเอ็มเมอร์อัลดีน การใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีไอระเหยที่มีพิษเหล่านั้นนับเป็นกระบวนการที่เป็นภัยต่อสุขภาพและเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังทำให้ต้นทุนการผลิตสูง ไม่เหมาะกับการผลิตในระดับอุตสาหกรรม การเพิ่มความสามารถในการละลายได้ของพอลิอะนิลีนในตัวทำละลายอินทรีย์อาจใช้วิธีแทนที่อะตอมไฮโดรเจนในโครงสร้างของอะนิลีนด้วยหมู่

อัลคิล [7] หรือแม้แต่ทำให้พอลิอะนิลีนสามารถละลายได้ในน้ำโดยการแทนที่ด้วยหมู่กรดซัลโฟนิค ($-\text{SO}_3\text{H}$) เช่น Sulfonated polyaniline (SPAN) [8] และ poly(2-methoxy aniline-5-sulfonic acid) (PMAS) [9] แต่คุณสมบัติของพอลิอะนิลีนเหล่านี้มีมักค่าการนำไฟฟ้าต่ำลงมาก (ประมาณ 10^{-3} ถึง $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$)

4. การสังเคราะห์ดิสเพอร์ชันหรือคอลลอยด์ของพอลิอะนิลีน

การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนที่ควบคุมให้อนุภาคพอลิเมอร์มีขนาดเล็กและกระจายตัวอยู่ในตัวกลางได้อย่างเสถียร ไม่เกิดการรวมตัวกันเป็นตะกอนขนาดใหญ่ มีแนวทางทำได้สองวิธี คือ

วิธีแรก สังเคราะห์ด้วยวิธีดิสเพอร์ชันพอลิเมอร์ไรเซชัน (Dispersion Polymerization) โดยการเติมสารเพิ่มความเสถียร (Stabilizer) ลงในสารละลายที่ใช้สังเคราะห์พอลิเมอร์ สารเพิ่มความเสถียรนี้มักเป็นพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งที่ละลายได้ในน้ำและเกิดการดูดซับทางฟิสิกส์ (Physical Adsorption) หรือทางเคมี (Chemical Graft) บนพอลิเมอร์ที่เกิดจากการสังเคราะห์และกำลังจะรวมกันเป็นตะกอน แต่เมื่อมีการดูดซับสารเพิ่มความเสถียรจะทำให้เสถียรอยู่ในสารละลายได้โดยเกิดเป็นคอลลอยด์หรือดิสเพอร์ชันที่มีอนุภาคพอลิเมอร์ในระดับไมครอน (10^{-6} เมตร) ซับไมครอน ($< 10^{-6}$ เมตร) หรือนาโนเมตร (10^{-9} เมตร) ขึ้นกับชนิดของสารเพิ่มความเสถียรและสภาวะในการสังเคราะห์ สารเพิ่มความเสถียรที่มีการใช้เพื่อเตรียมคอลลอยด์ของพอลิอะนิลีนมีหลากหลายชนิด เช่น poly(vinyl alcohol) (PVA) [10],[11], poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) [12], poly(vinyl methyl ether) (PVME) [13]-[16], hydroxypropyl-cellulose [17] และกรดนิวคลีอิกหรือดีเอ็นเอ [18] นอกจากนี้ยังมีการใช้คอลลอยด์หรือโซลของซิลิกา [19] เป็นสารเพิ่มความเสถียรแทนสารประกอบพอลิเมอร์ด้วย และมีการใช้ poly(styrene sulfonic acid) (PSSA) [20]-[22] และ poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) (PMAS) [21]-

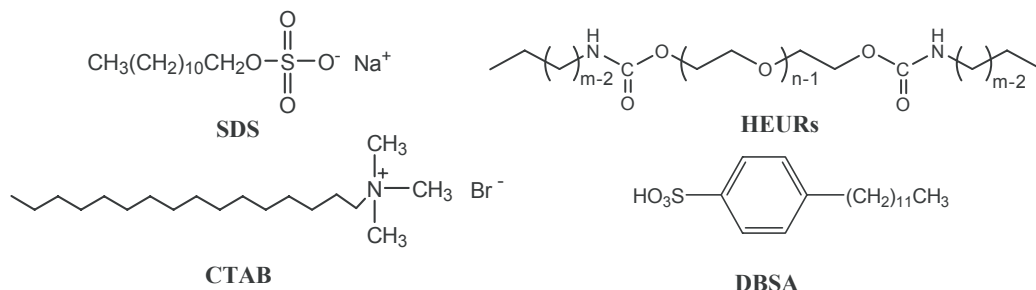


รูปที่ 4 โครงสร้างทางเคมีของสารเพิ่มความเสถียรบางชนิดที่ใช้ในการสังเคราะห์ดีสเปอร์ชันของพอลิอะนิลีน

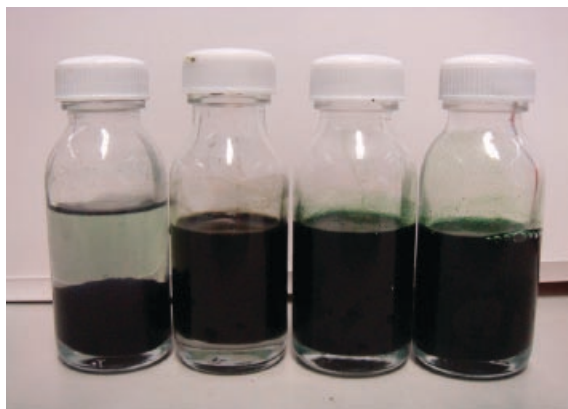
[23] ซึ่งเป็นพอลิเล็กโทรไลต์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิค จึงเป็นทั้งสารเพิ่มความเสถียรและสารโด้ปในขณะเดียวกัน คอลลอยด์หรือดีสเปอร์ชันของพอลิเมอร์เชิงประกอบอาจมีอนุภาคระดับนาโนเมตรจึงจัดเป็นนาโนคอลลอยด์ ซึ่งรูปร่างอนุภาคมีหลากหลาย เช่น เป็นทรงกลม ทรงกระบอก หรือมีกึ่งก้าน ขึ้นกับชนิดของสารเพิ่มความเสถียรและสภาวะในการสังเคราะห์ โครงสร้างของสารเพิ่มความเสถียรชนิดพอลิเมอร์บางชนิดที่กล่าวถึงข้างต้น แสดงดังรูปที่ 4

วิธีที่สอง สังเคราะห์ด้วยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน ซึ่งมีทั้งแบบตรง (Direct Emulsion Polymerization) หรือแบบน้ำมันในน้ำ (Oil in Water, o/w) และแบบกลับ

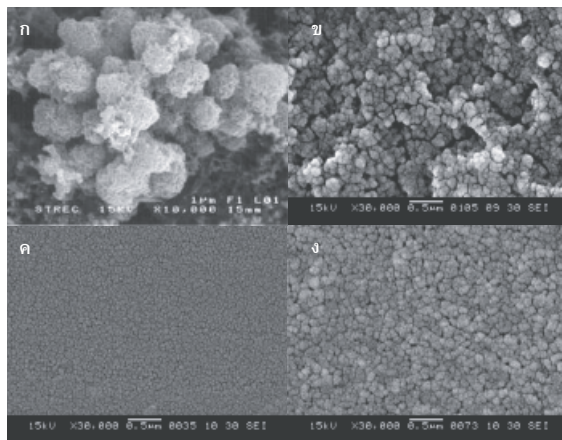
(Inverse หรือ Reverse Emulsion Polymerization) หรือแบบน้ำในน้ำมัน (Water in Oil, w/o) [2] โดยหลักการของวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันนี้มอนอเมอร์อะนิลีนจะกระจายตัวอยู่ในตัวกลางที่ประกอบด้วยกรดและสารออกซิเดนท์ ในสารละลายผสมของน้ำกับตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วหรือมีขั้วน้อย เช่น xylene, chloroform, toluene, isooctane เกิดเป็นอิมัลชันที่เสถียร เพราะเกิดโครงสร้างไมเซลล์ (Micellar Solution) ที่เกิดจากการเติมสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ซึ่งมีใช้กันทั้งชนิดไอออนลบ เช่น sodium dodecylsulfate (SDS) [24],[25] poly(vinylpyridinium methanesulfonate) [26] ชนิดไอออนบวก เช่น cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) [27],[28] และชนิดไม่มีประจุ เช่น hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide)s (HEURs) [29] ในกรณีของอินเวอร์อิมัลชัน [28],[30],[31] จะใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นสารออกซิเดนท์ที่ละลายได้ในน้ำมันเช่น benzoyl peroxide และ ammonium persulfate นอกจากนี้ยังอาจมีการเติมสารช่วยสารลดแรงตึงผิว (co-surfactant) ซึ่งมักเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเช่น hexadecane และ cetyl alcohol ซึ่งละลายได้น้อยในน้ำแต่ละลายได้ดีในมอนอเมอร์ นอกจากนี้ยังมีการใช้ dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) [21],[22],[32]-[34] เป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีความเป็นกรดสูง จึงทำหน้าที่เป็นสารโด้ปไปพร้อมกันด้วย โครงสร้างทางเคมีของสารลดแรงตึงผิวบางชนิดแสดงดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 โครงสร้างทางเคมีของสารเพิ่มความเสถียรบางชนิดที่ใช้ในการสังเคราะห์ดีสเปอร์ชันของพอลิอะนิลีน



รูปที่ 6 ภาพถ่ายผลิตภัณฑ์ของพอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ในสารละลายกรดต่างชนิดกัน [21],[22]
ก. $\text{PAn.H}_2\text{SO}_4$ ข. PAn.PMAS ค. PAn.PSSA
ง. PAn.DBSA

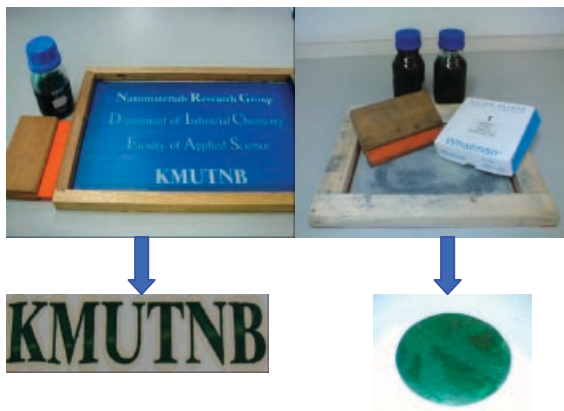


รูปที่ 7 ภาพถ่าย SEM ของพอลิอะนิลีนที่มีสารโด้ปแตกต่างกัน [21],[22] ก. $\text{PAn.H}_2\text{SO}_4$
ข. PAn.PMAS ค. PAn.PSSA ง. PAn.DBSA

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันจะเกิดภายในไมเซลล์ ดังนั้น ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์จึงถูกควบคุมด้วยขนาดของไมเซลล์ในอิมัลชัน ซึ่งขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ชนิดของระบบตัวกลาง ชนิดและความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว จึงอาจมีชื่อเรียกที่เฉพาะ เช่น มินิอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน (Miniemulsion Polymerization) ที่มีขนาดอนุภาคระดับซับไมครอน (50-500 นาโนเมตร) และไมโครอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน (Microemulsion Polymerization) ที่ผลิตอนุภาคพอลิเมอร์ขนาด 5-100 นาโนเมตร

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันอาจนำไปใช้ได้โดยตรงในรูปของอิมัลชัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้ DBSA เป็นทั้งสารลดแรงตึงผิวและเป็นสารโด้ป ถ้าต้องการแยกเฉพาะผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ออกจากระบบจะต้องทำลายเสถียรภาพของไมเซลล์ เช่น ในระบบน้ำมันในน้ำ (o/w) อาจใช้อะซิโตนหรือถ้าระบบน้ำในน้ำมัน (w/o) พอลิอะนิลีนจะถูกละลายอยู่ในส่วนของเฟสตัวทำละลายอินทรีย์ จึงแยกเฟสโดยการล้างด้วยน้ำและกำจัดน้ำออกด้วยสารเคมี (เช่น Anhydrous Sodium Sulfate)

ดังนั้น ถ้าสังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยวิธีดิสเพอร์ชันหรืออิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันเพื่อให้สามารถใช้ผลิตภัณฑ์ในรูปที่พอลิอะนิลีนกระจายตัวได้อย่างเสถียรในน้ำนั้น สัดส่วนความเข้มข้นของสารต่างๆ และสภาวะในการสังเคราะห์จะมีความสำคัญอย่างยิ่งที่จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่พอลิเมอร์มีอนุภาคขนาดเล็กและเสถียร นอกจากนี้ถ้ามีสารเพิ่มความเสถียรหรือสารลดแรงตึงผิวปนอยู่ในผลิตภัณฑ์มากก็จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลงมาก การใช้พอลิอิเล็กโทรไลต์ เช่น PSSA และ PMAS เป็นทั้งสารเพิ่มความเสถียรและเป็นสารโด้ปในการสังเคราะห์แบบดิสเพอร์ชันพอลิเมอร์ไรเซชัน หรือการใช้ DBSA เป็นทั้งสารลดแรงตึงผิวและเป็นสารโด้ปในการสังเคราะห์แบบอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน จึงเป็นแนวทางหนึ่งที่จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพดี [21],[22] กล่าวคือกระจายตัวอยู่ในน้ำได้อย่างเสถียร ในขณะที่การใช้กรดซัลฟิวริกพอลิเมอร์จะตกตะกอน (รูปที่ 6) และอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร และมีขนาดสม่ำเสมอโดย PAn.PMAS , PAn.PSSA และ PAn.DBSA มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 70, 20 และ 50 นาโนเมตร ตามลำดับ ใน



รูปที่ 8 การสกรีนดิสเพอร์ชันของพอลิอะนิลีนลงบนผ้า [35] และกระดาษ [36]

ขณะที่การใช้กรดซัลฟริกจะได้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นเส้นใยและรวมกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ระดับไมโครเมตร (รูปที่ 7)

5. การใช้ประโยชน์จากดิสเพอร์ชันหรือคอลลอยด์ของพอลิอะนิลีน

ดิสเพอร์ชันของพอลิอะนิลีนสามารถนำมาใช้งานได้โดยตรง เช่น ใช้สกรีนลงบนวัสดุรองรับ เช่น ผ้า [35] และกระดาษ [36] (รูปที่ 8) ที่สามารถนำไปพัฒนาเป็นวัสดุป้องกันไฟฟ้าสถิตได้ และใช้ทำเป็น pH Sensor [37] Ammonia Gas Sensor [38] Biosensor [39] และทำหมึกพิมพ์ [40] เป็นต้น

6. กิตติกรรมประกาศ

การค้นคว้าและผลงานบางส่วนนี้เป็นส่วนหนึ่งของงานวิจัยที่ได้รับการสนับสนุนจากเงินทุนอุดหนุนโครงการวิจัยพัฒนาและวิศวกรรมของศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (รหัสโครงการ NN-B-22-FN3-22-50-17)

เอกสารอ้างอิง

[1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, and A.J. Heager, "Synthesis of

conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)," *Chemical Communications*, pp. 578, 1997.

[2] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, and J.H. Lee, "Progress in preparation, processing and applications of polyaniline," *Progress in Polymer Science*, vol.34, pp.783-810, 2009.

[3] G.G. Wallace, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, and P.R. Teasdale, *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*, 3rd edition, CRC Press: Taylor & Francis Group, 2009.

[4] G. Inzelt, *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.

[5] J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavatá, J. Prokeš M. Helmstedt, and P. Holler, "The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline," *Synthetic Metals*, vol. 96, pp. 55-61, 1998.

[6] W.A. Gazotti and M.-A. De Paoli, "High yield preparation of a soluble polyaniline derivative," *Synthetic Metals*, vol. 80, pp. 263-269, 1996.

[7] S. Bhadra, N.K. Singha, and D. Khastgir, "Effect of aromatic substitution in aniline on the properties of polyaniline," *European Polymer Journal*, vol. 44, pp. 1763-1770, 2008.

[8] X.-L. Wei, Y.Z. Wang, C. Bobeczko, and A.J. Epstein, "Synthesis and Physical Properties of Highly Sulfonated Polyaniline," *Journal of American Chemical Society*, vol. 118, pp. 2545-2555, 1996.

[9] W. Lee, G. Du, S.M. Long, A.J. Epstein, S. Shimizu, T. Saitoh, and M. Uzawa, "Charge Transport Properties of Fully-Sulfonated Polyaniline," *Synthetic Metals*, vol. 84, pp. 807-808, 1997.

[10] J. Stejskal, P. Kratochvíl, and N. Radhakrishnan,



- “Polyaniline dispersions 2. UV-vis spectra,” *Synthetic Metals*, vol. 61, pp. 225-231, 1993.
- [11] A. Mirmohseni and G.G. Wallace, “Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline-polyvinyl alcohol composite,” *Polymer*, vol. 44, pp. 3523-3528, 2003.
- [12] P. Dutta, S. Biswas, M. Ghosh, S.K. De, and S. Chatterjee, “The dc and ac conductivity of polyaniline-polyvinyl alcohol blends,” *Synthetic Metals*, vol.122, pp. 455-461, 2001.
- [13] C. Dispenza, C.L. Presti, C. Belfiore, G. Spadaro, and S. Piazza, “Electrically conductive hydrogel composites made of polyaniline nanoparticles and poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone),” *Polymer*, vol. 47, pp. 961-971, 2006.
- [14] P. Banerjee, M.L. Digar, S.N. Bhattacharyya, and B.M. Mandal, “Novel polyaniline dispersions using poly(vinyl methyl ether) stabilizer,” *European Polymer Journal*, vol.30, pp. 499-501, 1994.
- [15] P. Banerjee, S.N. Bhattacharyya, and B.M. Mandal, “Poly(vinyl methyl ether) stabilized colloidal Polyaniline Dispersions,” *Langmuir*, vol. 11, pp.2414-2418, 1995.
- [16] B.M. Mandal, “Conducting polymer nanocomposites with extremely low percolation threshold,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 21, pp. 161-165, 1998.
- [17] J. Stejskal, M. Špírková, A. Riede, M. Helmstedt, P. Mokreva, and J. Prokeš, “Polyaniline dispersions 8. The control of particle morphology,” *Polymer*, vol. 40, pp.2487-2492, 1999.
- [18] L. Sun, H. Liu, R. Clark, and S.C. Yang, “Double-Strand Polyaniline,” *Synthetic Metals*, vol. 84, pp. 67-68, 1997.
- [19] J. Stejskal, P. Kratochvíl, S.P. Armes, S.F. Lascelles, A. Riede, M. Helmstedt, J. Prokeš, and I. Křivka, “Polyaniline dispersions 6. Stabilization by colloidal Silica Particles,” *Macromolecules*, vol. 29, pp. 6814-6819, 1996.
- [20] M.S. Cho, S.Y. Park, J.Y. Hwang, and H.J. Choi, “Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 24, pp. 15-18, 2004.
- [21] Y. Pornputtkul, R. Chatnantalouk, T. Reanthong, K. Maturos, and N. Pussara, “Preparation and characterization of conducting polyaniline nanoparticle dispersions,” in *Proceeding of Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2010)*, 21-23 January, 2010, Sunee Grand Hotel and Convention Center, Ubon Ratchatani, Thailand.
- [22] ยิ่งพิศ พรพัฒน์กุล สัมพันธ์ สร้อยกล่อม และธีระเพชรกำบังภัย, “การสังเคราะห์และสมบัติเฉพาะของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร,” โครงการงานวิจัยพัฒนาและวิศวกรรมของศูนย์นาโน-เทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (รหัสโครงการ NN-B-22-FN3-22-50-17)
- [23] F. Masdarolomoor, P.C. Innis, S. Ashraf, R.B. Kaner, and G.G. Wallace, “Nanocomposites of Polyaniline/Poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid),” *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 27, pp. 1995-2000, 2006.
- [24] B.J. Kim, S.G. Oh, M.G. Han, and S.S. Im, “Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in SDS micellar solutions,” *Synthetic Metals*, vol. 122, pp. 297-304, 2001
- [25] T. Jeevananda, Lee, J.H., Siddaramaiah, “Preparation of polyaniline nanostructures using sodium dodecylsulphate,” *Materials Letters*, vol. 62, pp.3995-3998, 2008.
- [26] M.C. Su and J.L. Hong, “Emulsion polymerization



- of aniline with ionic dispersants containing ionic poly (vinylpyridinium methanesulfonate) segments,” *Synthetic Metals*, vol.123, pp.497-502, 2001.
- [27] H. Guo, H. Zhu, H. Lin, and J. Zhang, “Polyaniline/Fe₃O₄ nanocomposites synthesized under the direction of cationic surfactant,” *Materials Letters*, vol. 62, pp.2196-2199, 2008.
- [28] H. Xia and O. Wang, “Synthesis and characterization of conductive polyaniline nanoparticles through ultrasonic assisted inverse microemulsion polymerization,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 3, pp. 401-411, 2001.
- [29] D. Kim, J. Choi, J.Y. Kim, Y.K. Han, and D. Sohn, “Size Control of Polyaniline Nanoparticle by Polymer Surfactant,” *Macromolecules*, vol. 35, pp. 5314-5316, 2002.
- [30] E. Ruckenstein and Y. Sun, “Polyaniline-containing electrical conductive composite prepared by two inverted emulsion pathways,” *Synthetic Metals*, vol. 74, pp. 107-113, 1995.
- [31] P.S. Rao, S. Subrahmanya, and D.N. Sathyanarayana, “Inverse emulsion polymerization: a new route for the synthesis of conducting polyaniline,” *Synthetic Metals*, vol.128, pp.311-316, 2002.
- [32] M.G. Han, S.K. Cho, S.G. Oh, and S.S. Im, “Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution,” *Synthetic Metals*, vol.126, pp.53-60, 2002.
- [33] D. Han, Y. Chu, L. Yang, Y. Liu, and Z. Lv, “Reverse micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 259, pp.179-187, 2005.
- [34] S.E. Moulton, P.C. Innis, L.A.P. Kane-Magure, O. Ngamna, and G.G. Wallace, “Polymerisation and characterization of conducting polyaniline nanoparticle dispersions,” *Current Applied Physics*, vol.4, pp. 402-406, 2004.
- [35] ยิ่งพิศ พรพัฒน์กุลม “การเตรียมสิ่งทอเคลือบด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิอะนิลีน ที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตร,” ทุนวิจัยกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (F-31-112-21-01) ปีงบประมาณ 2551.
- [36] ยิ่งพิศ พรพัฒน์กุลม และ ประวีตร จันทรานภาพ, “การเตรียมกระดาษเคลือบด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่มีอนุภาคนาโนเมตร,” ทุนวิจัยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีงบประมาณ 2551.
- [37] Y. Pornputtkul, K. Trenoke, and P. Thukhokkruat, “pH Sensitivity of PAn.DBSA and PAn.PSSA Nanoparticles,” in *Proceeding of the 3rd Technology and Innovation for Sustainable Development International Conference (TISD2010)*. 4 – 6 March, 2010, Royal Mekong Nongkhai Hotel, Nong Khai, Thailand.
- [38] K. Crowley, A. Morrin, A. Hernandez, E. O’Malley, P.G. Whitten, G.G. Wallace, M.R. Smyth, and A.J. Killard, “Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjet-print polyaniline nanoparticles,” *Talanta*, vol.77, pp.710-717, 2008.
- [39] A. Morrin, F. Wilbeer, O. Ngamna, S.E. Moulton, A.J. Killard, G.G. Wallace, and M.R. Smyth, “Novel biosensor fabrication methodology based on processable conducting polyaniline nanoparticles,” *Electrochemistry Communications*, vol.7, pp.317-322, 2005.
- [40] O. Ngamna, A. Moorin, A.J. Killard, S.E. Moulton, M.R. Smyth, and G.G. Wallace, “Inkjet Printable Polyaniline Nanoformulations,” *Langmuir*, vol.23, pp. 8569-8574, 2007.