



การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันผ่านกลไกการเหนี่ยวนำให้ประกอบตัวเองด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์

High-Performance Preparation of Polymer Particle by Emulsion Polymerization via Polymerization Induced Self-Assembly Mechanism

เนตรนภา กำลังมาก¹ อรรถเจี๋ยมประเสริฐ¹ ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์^{1,2} สติติย์ ไพรรพฤษ³ และ อมร ไชยสัตย์^{1,2*}

Netnapha Kamlangmak¹, Utt Eiamprasert¹, Preeyaporn Chaiyasat^{1,2} Satit Praipruke³ and Amorn Chaiyasat^{1,2*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

²หน่วยวิจัยออกแบบและพัฒนาวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

³บริษัท เคมออล จำกัด ต.บางรักน้อย อ.เมือง จ.นนทบุรี 11000

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thanyaburi, Pathumthani 12110, THAILAND

²Advanced Material Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110, THAILAND

³Chemall CO., Ltd., Bangruknoi, Nonthaburi 11000, THAILAND

*Corresponding author e-mail: a_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article history:

Received: 5 March, 2020

Revised: 16 March, 2020

Accepted: 19 March, 2020

Available online: 6 April, 2020

DOI: 10.14456/rj-rmutt.2020.3

Keywords:

particle nucleation, macro-chain transfer agent,

This research aims to compare the particle nucleation mechanism in an emulsion polymerization for polymer particle preparation. The recent particle formation as polymerization induced self-assembly (PISA) was used to produce the polymer particles containing positive charge on their surface compared with the well-known mechanism as homogeneous nucleation in emulsion conventional polymerization (emulsion CRP) without an emulsifier. It is well-known that the PISA can be used in various controlled/living polymerization techniques. In this work, the polymer particle was

polymerization induced polymerized via emulsion iodine transfer polymerization (emulsion ITP). self-assembly, emulsion ITP The positive charge polymer chain of 12 repeating units of poly([2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethyl-ammonium chloride)₁₂- iodide (PMTMA₁₂-I) was firstly polymerized before being used as macro-chain transfer agent and emulsifier in the emulsion ITP of poly(methyl methacrylate) (PMMA) to obtain block copolymer of PMTMA₁₂-b-PMMA₅₀₈. The particle size and particle size distribution, the positive charge on their surface and polymerization rate were investigated for both mechanisms. It was found that using emulsion ITP, the polymerization rate was not different from emulsion CRP. In addition, the particle size (227 nm) and particle size distribution (PDI = 1.11) were smaller and narrower for emulsion ITP than those of emulsion CRP (232 nm and PDI = 1.22, respectively). It may be due to a higher positive charge (+59.86 mV) of emulsion ITP than it's (+39.65 mV) of emulsion CRP. For all results indicated that emulsion ITP represents high performance for PMTMA₁₂-b-PMMA₅₀₈ particle preparation.

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ มีวัตถุประสงค์ในการเปรียบเทียบกลไกการเกิดอนุภาคในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันสำหรับเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ โดยเปรียบเทียบกลไกการเหนี่ยวนำให้ประกอบตัวเองด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์กับกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันทั่วไป (อิมัลชัน ซีอาร์พี) ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีประจุบวกที่ผิว โดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว เป็นที่ทราบกันดีว่าการเหนี่ยวนำให้ประกอบตัวเองด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์ สามารถใช้กับเทคนิคคอลโทรล/ลิฟวิ่ง พอลิเมอร์ไรเซชันต่าง ๆ ในงานนี้อนุภาคพอลิเมอร์จะถูกสังเคราะห์ผ่านอิมัลชันไอโอดีน ทรานสเฟอพอลิเมอร์ไรเซชัน (อิมัลชัน ไอทีพี) โดยสายโซ่พอลิเมอร์ประจุบวกยาว 12 หน่วยซ้ำของพอลิ ([2-(เมทาคริลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์)-ไอโอดด์ (พีเอ็มทีเอ็มเอ₁₂-ไอ) จะถูกสังเคราะห์ก่อนที่จะถูกนำมาใช้เป็นสารโยกย้ายสายโซ่หมักและสารลดแรงตึงผิว ในอิมัลชัน ไอทีพี ของ

พอลิ(เมทิล เมทาคริเลต) (พีเอ็มเอ็มเอ) ในการเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ของ พีเอ็มทีเอ็มเอ₁₂-บิ-พีเอ็มเอ็มเอ₅₀₈ ที่สภาวะ pH~4 และเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง โดยจะศึกษาขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาค ประจุบวกบนผิวอนุภาคและอัตราการสังเคราะห์พอลิเมอร์ของกลไกทั้งสอง ซึ่งพบว่าอัตราการสังเคราะห์พอลิเมอร์ของอิมัลชัน ไอทีพี ไม่ได้แตกต่างจากอิมัลชัน ซีอาร์พี นอกจากนี้พบว่าขนาดอนุภาค (227 นาโนเมตร) และการกระจายตัวของขนาด (พดีไอ = 1.11) ของอิมัลชัน ไอทีพี จะเล็กกว่าและแคบกว่าของอิมัลชัน ซีอาร์พี (232 นาโนเมตร และ พดีไอ = 1.22 ตามลำดับ) อาจเนื่องมาจากในกรณีของอิมัลชัน ไอทีพี อนุภาคมีประจุบวก (+59.86 เอ็มวี) มากกว่าของอิมัลชัน ซีอาร์พี (+39.65 เอ็มวี) จากผลการทดลองทั้งหมดชี้ให้เห็นว่าอิมัลชัน ไอทีพี มีประสิทธิภาพสูงกว่าอิมัลชัน ซีอาร์พี ในการเตรียมอนุภาคพีเอ็มทีเอ็มเอ₁₂-บิ-พีเอ็มเอ็มเอ₅₀₈ ซึ่งอิมัลชันที่มีประสิทธิสูงจะมีประโยชน์กับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความเสถียรทางคอลลอยด์สูง เช่น น้ำมันหล่อเย็น

โดยสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับการตัด เจาะเนื้อโลหะ

คำสำคัญ: กลไกการเกิดอนุภาค สารโพลิเมอร์สายโซ่มหภาคไอโอไดต์ การเหนี่ยวนำให้ประกอบตัวเองด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์ อิมัลชัน ไอทีพี

บทนำ

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (Emulsion Polymerization) เป็น กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมอย่างมากในอุตสาหกรรมในปัจจุบัน เนื่องจากสามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ได้ในระดับนาโนเมตร มีมวลโมเลกุลสูง และสามารถนำผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ไปใช้ได้โดยตรงโดยไม่จำเป็นต้องทำบริสุทธิ์ก่อนใช้งาน โดยทั่วไปในกระบวนการสังเคราะห์จะประกอบด้วยมอนอเมอร์ตัวเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) น้ำ (วัฏภาคต่อเนื่อง) และสารลดแรงตึงผิว (1-3) กลไกการเกิดอนุภาค (Particle Nucleation) ของการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Nucleation) และกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ (Micellar Nucleation) (4) โดยกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ เป็นกลไกที่ได้รับความนิยมใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากอนุภาคพอลิเมอร์จะเกิดในไมเซลล์ โดยที่โพลิโอมเมอร์ที่ม่อนูมอลิโอม (Oligomeric Radical) ที่เกิดการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ในน้ำระหว่างอนุมอลิโอมกับมอนอเมอร์ เมื่อมีความยาวของสายโซ่จนถึงจุดที่มีความไม่ชอบน้ำมากกว่าความชอบน้ำ (5-8) เรียกว่า Surface Active หรือ Z-mer จะเคลื่อนที่เข้าไปในไมเซลล์และสังเคราะห์พอลิเมอร์ภายใน ทำให้อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้มีความเสถียรสูง เนื่องจากมีสารลดแรงตึงผิวเคลือบอยู่ที่ผิวทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของอนุภาค โดยอาศัยกลไกต่าง ๆ (9, 10) เช่น การผลักกันด้วยความเกะเกะ (Steric Repulsion) และด้วยประจุไฟฟ้า

(Electrostatic Repulsion) ของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (Nonionic Emulsifier) และที่มีประจุ (Ionic Emulsifier) ตามลำดับ อย่างไรก็ตามการที่มีสารลดแรงตึงผิวเคลือบอยู่ที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ อาจเป็นข้อด้อยในอุตสาหกรรมบางอย่าง ที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง ในกรณีของกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จะมีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวในกระบวนการสังเคราะห์ หรือใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่น้อยกว่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ (Critical Micell Concentration; CMC) ซึ่งในระบบจะไม่มีไมเซลล์ ซึ่งอนุภาคจะเกิดขึ้นผ่านการประกอบตัวเอง (Self-Assembly) ของสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นในวัฏภาคต่อเนื่อง เมื่อสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ในน้ำมีความยาวมากจนไม่สามารถละลายน้ำได้ เรียกว่า $J_{critical}$ (J_{crit}) สายโซ่พอลิเมอร์จะรวมตัวและหันส่วนที่ชอบน้ำออกข้างนอกเพื่อสัมผัสกับน้ำและหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าหากัน กลายเป็นอนุภาคเริ่มต้น (Preparticle) และสังเคราะห์ต่อไปจนได้ผลิตภัณฑ์อนุภาคพอลิเมอร์ แต่เนื่องจากไม่มีการใช้สารลดแรงตึงผิว อนุภาคพอลิเมอร์จะมีความเสถียรค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ การใช้งานในอุตสาหกรรมจึงไม่ค่อยนิยมเท่าที่ควร (5, 9, 11)

เมื่อไม่นานมานี้การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ใช้กลไกคอลโทรล/ลิฟวิง (Emulsion Controlled/living Radical Polymerizations; Emulsion CLRP) กำลังได้รับความนิยม ไม่เพียงแต่สามารถควบคุมมวลโมเลกุลให้มีการกระจายตัวที่แคบเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ได้ แต่ยังสามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ให้มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง เนื่องจากการเกิดอนุภาคจะเกิดผ่านกลไกการเหนี่ยวนำให้ประกอบตัวเองด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (Polymerization Induced Self-assembly; PISA) (10, 11) โดยที่อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จะเป็นบล็อกโคหรือ

เทอร์พอลิเมอร์ ที่ซึ่งบล็อกของส่วนไม่มีขั้วจะอยู่ภายในอนุภาคพอลิเมอร์ ในขณะที่บล็อกของส่วนมีขั้วจะฝังอยู่ที่ผิวและไม่หลุดออกมาจนเป็นในผลิตภัณฑ์เมื่อนำไปใช้งาน โดยที่การเกิดอนุภาคผ่านกลไกการเหนี่ยวนำให้ประกอบตัวเองด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์จะนิยมเตรียมด้วยเทคนิครีเวอร์สซีเบิล แอดดิชัน-แฟรกเมนเทชัน เช่น ทรานสเฟอร์ (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer; RAFT) (12 - 14) เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงในการควบคุมการกระจายตัวของมวลโมเลกุล อย่างไรก็ตาม การที่จะนำเอาเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ใช้กลไกคอลโทรล/ลิฟวิ่ง ไปใช้ในอุตสาหกรรม ยังมีข้อจำกัดเนื่องจากใช้เวลาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ค่อนข้างนานเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันทั่วไป ในวิจัยก่อนหน้านี้ (15) พบว่า การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ใช้กลไก ไอโอดีน ทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชัน (อิมัลชัน ไอทีพี) (Emulsion Iodine Transfer Polymerization; Emulsion ITP) อนุภาคพอลิเมอร์ของพอลิ(เมทาคริลิก แอซิด)-บี-พอลิสไตรีน (Poly(methacrylic acid)-b-polystyrene; PMAA-b-PS) ที่มีประจุลบอยู่ที่ผิว มีความเสถียรสูงและมีขนาดในระดับนาโนเมตร และที่สำคัญอัตราการสังเคราะห์พอลิเมอร์ค่อนข้างสูง ถึงแม้ว่าการกระจายตัวของมวลโมเลกุลค่อนข้างกว้างก็ตาม ซึ่งน่าจะมียกยภาพในการเตรียมในระดับอุตสาหกรรมได้

เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของอิมัลชัน ไอทีพี ที่สามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ได้หลากหลาย ในงานวิจัยนี้ จึงสนใจศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีประจุบวกที่ผิวคือ พีเอ็มทีเอ็มเอ₁₂-บี-พีเอ็มเอ็มเอ₅₀₈ (P(MTMA)₁₂-b-PMMA₅₀₈) โดยใช้พอลิ ([2-(เมทาคริลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์)-ไอโอดไรด์ (พีเอ็มทีเอ็มเอ₁₂-ไอ) (P(MTMA)₁₂-I) ที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายเป็นสารโพลิเมอร์สายโซ่พหุภาคและสารลดแรงตึงผิว โดยจะเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ กับอิมัลชัน ซีอาร์พี

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมี

[2-(เมทาคริลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์ ([2-(Methacryloyloxy) ethyl] trimethyl-ammonium chloride; MTMA, Sigma-Aldrich) ไอโอดิฟอร์ม (Iodoform; CHI₃, Sigma-Aldrich) คลอโรฟอร์ม (Chloroform; CHCl₃, RCI Labscan) 2, 2'-อะโซบิส (ไอโซบิวทิว อะมิไดน์) ไดไฮโดรคลอไรด์ (2,2'-azobis(isobutyl amidine)dihydrochloride; AIBA, Wako) และเอทานอล (Ethanol; CH₃CH₂OH, RCI Labscan) จะใช้โดยไม่ต้องทำบริสุทธิ์ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl Peroxide; BPO, Merck) จะทำการตกตะกอนในเมทานอลก่อนใช้งาน เมทิล เมทาคริเลต (Methyl Methacrylate; MMA, Sigma-Aldrich) จะทำบริสุทธิ์ด้วยการผ่านคอลัมน์ที่มีลูมินัม ออกไซด์ชนิดเบสเป็นวัฏภาคคงที่ ก่อนนำไปใช้ในการสังเคราะห์

วิธีการทดลอง

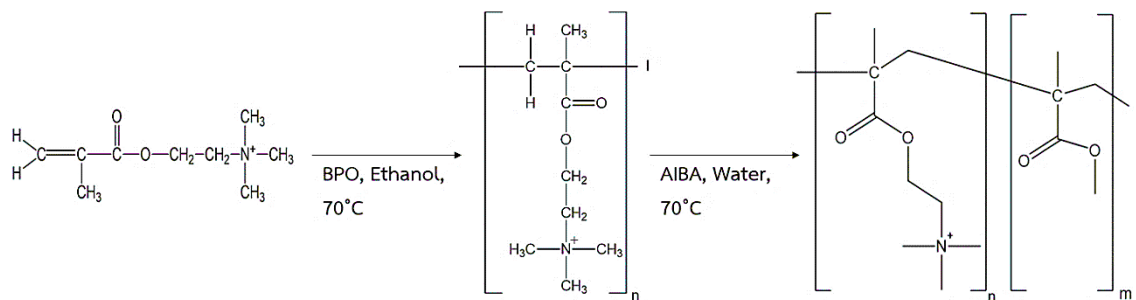
1. การเตรียมสารโพลิเมอร์สายโซ่พหุภาค โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี

ละลาย [2-(เมทาคริลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์ และไอโอดิฟอร์ม ที่อัตราส่วนโมล 1:10 ให้เป็นเนื้อเดียวกันในตัวทำละลายเอทานอล เทใส่ในขวดก้นกลมพร้อมกับปิดด้วยจุกยางซิลิโคน และทำให้เป็นสุญญากาศโดยใช้ปั๊มดูดสลักกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ จากนั้นนำขวดก้นกลมไปแช่ในอ่างน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที ทำการฉีดตัวริเริ่มปฏิกิริยาเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (ละลายด้วยตัวทำละลายเอทานอล) แล้วทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สารโพลิเมอร์สายโซ่พหุภาคที่ได้คือ พอลิ([2-(เมทาคริลอิลออกซี)เอทิล]ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คลอไรด์)-12-ไอโอดไรด์ (P(MTMA)₁₂-I)

2. การเตรียมอนุภาคพีเอ็มทีเอ็มเอ₁₂-บิ-พีเอ็มเอ็มเอ₅₀₈ โดยอิมัลชันไอทีพี และซีอาร์พี

เติมน้ำปราศจากไอออนที่มีพีเอช 4 ลงในขวดก้นกลมพร้อมปิดด้วยจุกยางซิลิโคน ก่อนทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ จากนั้นทำการฉีดสารโยกย้ายสายโซ่หมากาค P(MTMA)₁₂-I ลงไปในขวดก้นกลม และจากนั้นฉีดมอนอเมอร์เมทิลเมทาคริเลตลงไป เขย่าเพื่อให้สารผสมทั้งหมดเข้ากัน นำขวดก้นกลมไปแช่ในอ่างน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา

การปั่น 500 รอบต่อนาที เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที ทำการฉีดตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2, 2'-อะโซบิส (ไอโซบิวทิล อะมิโน) ไดไฮโดรคลอไรด์ (ละลายด้วยน้ำ pH~4) เพื่อเริ่มการสังเคราะห์ โดยจะทำการสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ กลไกการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 1 ในกรณีของอิมัลชันซีอาร์พี จะมีขั้นตอนการทดลองเช่นเดียวกันกับอิมัลชัน ไอทีพี เพียงแต่จะทำการเติม MTMA ลงไปแทนสารโยกย้ายสายโซ่หมากาค P(MTMA)₁₂-I โดยทำการศึกษานาฬิกาของอนุภาคและวัดค่าศักย์ซีต้า (Zeta Potential) โดยใช้เทคนิค DLS และศึกษาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค NMR



รูปที่ 1 การสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ PMTMA₁₂-b-PMMA₅₀₈ ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี

3. การศึกษาลักษณะเฉพาะและทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของสารโยกย้ายสายโซ่และอนุภาคพอลิเมอร์

3.1 การหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ (% Conversion)

สำหรับการหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ของการสังเคราะห์สารโยกย้ายสายโซ่หมากาคและอนุภาคพอลิเมอร์ได้โดยทำการชั่งสารละลายและอิมัลชันของพอลิเมอร์ลงในถ้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ นำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เพื่อระเหยน้ำหรือตัวทำละลาย จนน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่เหลืออยู่คงที่ บันทึกน้ำหนักพอลิเมอร์ที่เหลืออยู่หลังการอบ แล้วนำมาคำนวณโดยใช้สมการ 1

$$\% \text{ Conversion} = \frac{W_p \times 100}{W_{\text{Sor}} W_E \times [M]} \quad (1)$$

เมื่อ W_p คือ น้ำหนัก (g) ของพอลิเมอร์หลังจากการอบ

W_s คือ น้ำหนัก (g) ของสารละลายหลังจากการสังเคราะห์ ที่ชั่งก่อนอบ

W_E คือ น้ำหนัก (g) ของอิมัลชันหลังจากการสังเคราะห์ ที่ชั่งก่อนอบ

$[M]$ คือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ (%wt) ก่อนการสังเคราะห์

3.2 ศึกษาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโคปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; NMR, JNM-ECZR500, JEOL. Ltd., Japan)

ทำการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโคปี โดยนำตัวอย่างสารละลายอิมัลชันมาละลายในตัวเทอริยม คลอโรฟอร์ม ให้ตัวอย่างมีความ

เข้มข้นประมาณ 0.1 โมลาร์ นำไปบรรจุในหลอดแก้วขนาด 17.5 ซม. X 5 มม. ที่มีจุกลพลาสติกปิดไว้อย่างหนาแน่น และที่สำคัญ ระดับของตัวอย่างในหลอดต้องมีความสูงประมาณ 4 ซม. แล้วนำไปวัดในระบบโดยเทียบสัญญาณกับสารมาตรฐาน คือ เตตระเมทิลไซเลน จากนั้นทำการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล จากกราฟสเปกตร้า $^1\text{H-NMR}$ ที่เวลาต่าง ๆ ของอนุภาคพอลิเมอร์ $\text{PMTMA}_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{508}$ โดยการหาค่า Degree of Polymerization จากความสัมพันธ์ระหว่างพีคโปรตอนของ CH_2 ในสารโพลิเมอร์สายโซ่ กับพีคโปรตอนของ CH_3 ในพอลิเมอร์แสดงดังสมการที่ 2 และ 3

$$DP_x = \frac{I_x \times DP_y \times N_{H,y}}{I_y \times N_{H,x}} \quad (2)$$

$$M_n = (DP_x \times M_0) + M_c \quad (3)$$

โดยที่

I_x และ $N_{H,x}$ คือ พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโปรตอนตามลำดับ ของ x (ไม่ทราบ DP)

I_y และ $N_{H,y}$ คือ พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโปรตอนตามลำดับ ของ y (ทราบ DP)

DP_x และ DP_y คือ ความยาวสายโซ่ของ x และ y ตามลำดับ

M_0 คือ น้ำหนักโมเลกุลของมอนอเมอร์

M_c คือ น้ำหนักโมเลกุลรวมของสารที่ทราบ DP

โดยน้ำหนักโมเลกุลทางทฤษฎีสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4 ดังต่อไปนี้

$$M_{n,th} = MW_{\text{macro-CTA}} \left(\frac{[M]_0 \cdot MW_M \cdot \alpha}{[M]_0 - [CTA]_0 \cdot 100} \right) \quad (4)$$

โดย α คือ conversion ของพอลิเมอร์

MW_M และ $MW_{\text{macro-CTA}}$ คือ น้ำหนักโมเลกุลของเมทิลเมทาคริเลต และ $\text{PMTMA}_{12}\text{-I}$ ตามลำดับ

$[M]_0$ และ $[CTA]_0$ คือ จำนวนโมลเริ่มต้นของเมทิล เมทาคริเลต และ $\text{PMTMA}_{12}\text{-I}$ ตามลำดับ

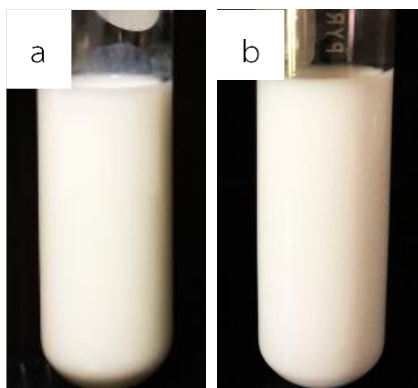
3.3 การวัดขนาดอนุภาคและค่าความเป็นประจุที่ผิว

วัดขนาดของอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและขนาดของอนุภาคเฉลี่ยโดยปริมาตรด้วยเครื่องวัดการกระเจิงแสง โดยการนำเอาอิมัลชันของอนุภาคพอลิเมอร์ 2-3 หยด กระจายตัวในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ใส่ลงในเซลล์วัดตัวอย่าง 3/4 ส่วน แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DLS ที่อุณหภูมิห้อง ส่วนค่าความเป็นประจุที่ผิวถูกวัดด้วยเทคนิค Zeta Potential

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

จากการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ P(MMA-co-MTMA) ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี และอนุภาค $\text{PMTMA}_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{508}$ ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบ อิมัลชัน ไอทีพี โดยใช้ $\text{P(MTMA)}_{12}\text{-I}$ เป็นสารโพลิเมอร์สายโซ่หลัก จากผลการทดลอง พบว่า สารละลายอิมัลชันทั้งสองชนิดที่ได้มีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นนํ้านม (รูปที่ 2) เมื่อทำการวัดขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองเทคนิค (แสดงดังรูปที่ 3) พบว่า อนุภาคพอลิเมอร์ $\text{PMTMA}_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{508}$ ที่เตรียมผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี จะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยปริมาตร เท่ากับ 227 และ 250 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งเล็กกว่าขนาดของอนุภาค P(MMA-co-MTMA) ที่เตรียมผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและเฉลี่ยโดยปริมาตร เท่ากับ 232 และ 282 นาโนเมตร ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาที่ค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Particle distribution; d_w/d_n) โดยที่หากค่าดังกล่าวนี้มีค่าเท่ากับ 1 แสดงว่าทุกอนุภาคมีขนาดเท่ากัน ซึ่งพบว่าอนุภาคพอลิเมอร์ $\text{PMTMA}_{12}\text{-}b\text{-PMMA}_{508}$ ที่เตรียมโดยอิมัลชัน ไอทีพี มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ($d_w/d_n = 1.11$) ที่แคบ

กว่า (เข้าใกล้ 1 มากกว่า) ของอนุภาคพอลิเมอร์ P(MMA-co-MTMA) ($d_v/d_n = 1.22$) ที่เตรียมโดยอิมัลชัน ซีอาร์พี



รูปที่ 2 ภาพอิมัลชันของ (a) P(MMA-co-MTMA) ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ซีอาร์พี และ (b) PMTMA₁₂-b-PMMA₅₀₈ ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ไอทีพี

ผลการทดลองเหล่านี้ อาจเนื่องมาจากอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ไอทีพี ซึ่งเป็นหนึ่งในเทคนิคการควบคุมมวลโมเลกุล อาจทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีความยาวใกล้เคียงกันมากกว่าในกรณีของอิมัลชัน ซีอาร์พี ดังนั้นในระหว่างการประกอบตัวเองเป็นอนุภาคพอลิเมอร์จึงมีการประกอบกันอย่างเป็นระเบียบ ส่งผลให้ขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ใกล้เคียงกันมากกว่า นอกจากนี้การที่ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ไอทีพีมีขนาดเล็กกว่าการเตรียมด้วยอิมัลชัน ซีอาร์พี อาจเนื่องมาจากอนุภาคพอลิเมอร์มีการสังเคราะห์แบบบล็อกโคพอลิเมอร์ ที่ซึ่งมีการแบ่งแยกบล็อกของส่วนที่มีขั้ว (PMTMA) และส่วนไม่มีขั้ว (PMMA) อย่างชัดเจน ทำให้ประจุบวกของบล็อก PMTMA สามารถทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของอนุภาคได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่า ในขณะที่กรณีของอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วย อิมัลชัน ซีอาร์พี พอลิเมอร์มีการเชื่อมต่อสายโซ่แบบสุ่มทำให้ส่วนที่มีขั้วบางส่วนอยู่ภายในอนุภาค ความเสถียรของอนุภาคจึงต่ำกว่าแบบอิมัลชัน ไอทีพี ดังนั้นในระหว่างการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์จึงรวมตัวกันให้มีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อลด

พื้นที่ผิวสัมผัสกับน้ำ เพื่อให้อนุภาคมีความเสถียรมากขึ้น สมมุติฐานดังกล่าวสอดคล้องกับผลการวัดประจุที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากทั้งสองเทคนิคดังตารางที่ 1 ซึ่งพบว่าค่าศักย์ซีต้าของอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากทั้งสองเทคนิคมีค่าเป็นบวกและมากกว่า +30 mV แสดงให้เห็นว่าอนุภาคพอลิเมอร์จากทั้งสองเทคนิคมีความเสถียรทางคอลลอยด์ ไม่มีการเกาะตัวกันดังรูปที่ 2 อย่างไรก็ตามพบว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ไอทีพี มีค่าศักย์ซีต้ามากกว่า +54 mV ตลอดการสังเคราะห์ และมีค่าสูงกว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากอิมัลชัน ซีอาร์พี (39-43 mV)

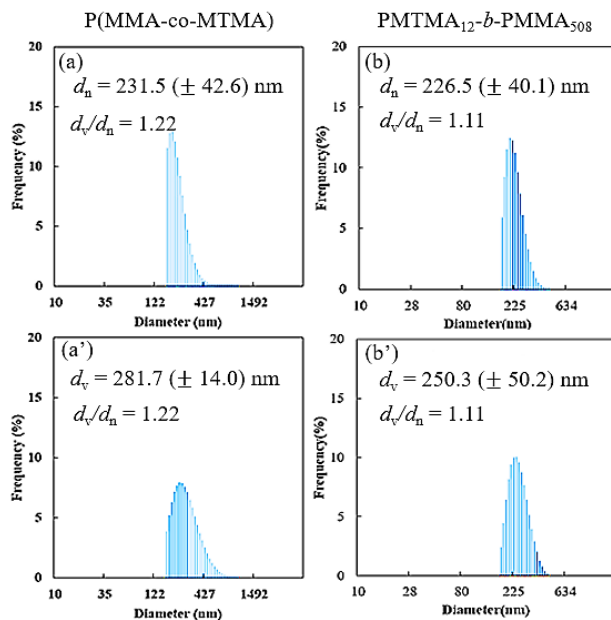
ตารางที่ 1 ค่าศักย์ซีต้าของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบ อิมัลชัน ซีอาร์พี และอิมัลชัน ไอทีพี กระจายตัวในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่เวลาต่าง ๆ

เวลา (ชม.)	ค่าศักย์ซีต้า (มิลลิโวลต์)	
	อิมัลชัน ซีอาร์พี	อิมัลชัน ไอทีพี
	P(MMA-co-MTMA)	PMTMA ₁₂ -b-PMMA ₅₀₈
1	+42.58	+54.18
2	+43.42	+63.31
3	+40.96	+63.81
4	+41.09	+68.64
14	+41.66	+66.01
24	+39.65	+59.86

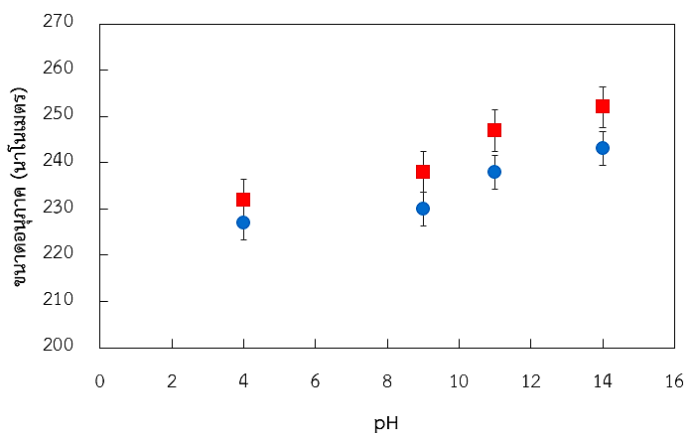
เนื่องจากอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้อาจมีการนำไปใช้เป็นองค์ประกอบในบางผลิตภัณฑ์ที่มีสภาพเบสสูงและมีสภาพความแรงไอออน (Ionic Strength) สูง ดังนั้นจึงได้มีการทดสอบความเสถียรทางคอลลอยด์ในเทอมของขนาดอนุภาคที่สภาวะดังกล่าว และเปรียบเทียบสมบัติดังกล่าวของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากทั้งสองเทคนิค โดยในกรณีการปรับเปลี่ยน pH พบว่าขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นตามสภาพเบสที่สูงขึ้นทั้งสองสภาวะการสังเคราะห์ (แสดงดังรูปที่ 4) เนื่องจากที่สภาพเบสที่เพิ่มสูงขึ้น อนุภาคพอลิเมอร์จะมีความเสถียรทางคอลลอยด์ลดลง ทำให้อนุภาคเกิดการ

รวมตัวกัน อนุภาคพอลิเมอร์จึงมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น และเมื่อเทียบขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่สภาวะ pH 14 กับขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ก่อนปรับค่า pH ขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี จะเพิ่มขึ้น (เพิ่มขึ้น 8.62 %) มากกว่า

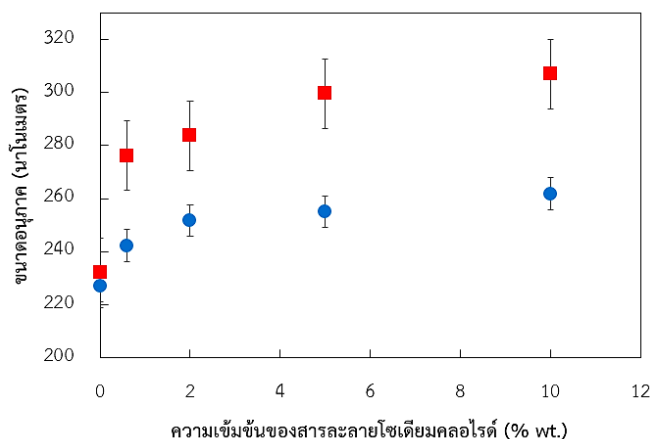
ขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ (เพิ่มขึ้น 7.05 %) ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ไอทีพี แสดงให้เห็นว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ไอทีพี มีความเสถียรทางคอลลอยด์และทนต่อสภาพเบสได้ดีกว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยอิมัลชัน ซีอาร์พี



รูปที่ 3 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n) (a และ b) และเฉลี่ยโดยปริมาตร (d_v) (a' และ b') ของอนุภาค P(MMA-co-MTMA) (a และ a') ที่เตรียมผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี และอนุภาคพอลิเมอร์ PMTMA₁₂-b-PMMA₅₀₈ (b และ b') ที่เตรียมผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี ที่เวลา 24 ชั่วโมง กระจายตัวในน้ำ (pH~4) ด้วยเครื่อง DLS



รูปที่ 4 กราฟขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี (สีเหลี่ยม) และ ไอทีพี (วงกลม) ที่ค่า pH ต่าง ๆ และเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง



รูปที่ 5 กราฟขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซีอาร์พี (สีเหลี่ยม) และ ไอทีพี (วงกลม) ที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ต่าง ๆ ที่ pH~4 และเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง

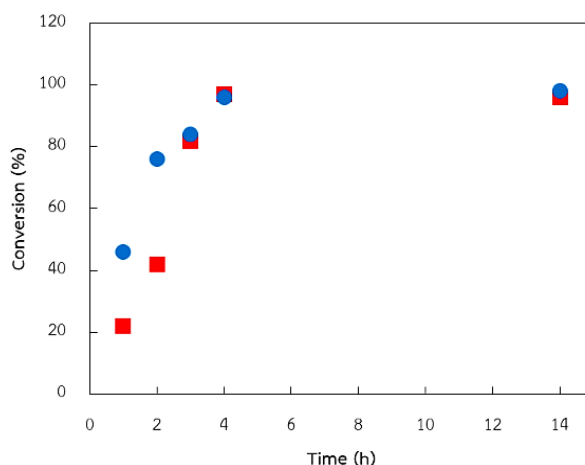
ในขณะที่เมื่อทำการปรับสภาพของความแรงไอออนต่าง ๆ โดยการใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 0.6 2.5 และ 10 %wt. พบว่า เมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์เพิ่มขึ้น ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์จะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น (แสดงดังรูปที่ 5) โดยที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ เท่ากับ 10 %wt. ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากทั้งสองเทคนิคจะเพิ่มขึ้นอย่างมาก เมื่อคิดหาเปอร์เซ็นต์ของขนาดอนุภาคที่เพิ่มขึ้นเทียบกับการไม่มีสารละลายโซเดียมคลอไรด์ พบว่าขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ซีอาร์พี และไอทีพีมีค่า เท่ากับ 32.61 และ 15.58 % ตามลำดับ โดยอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ซีอาร์พีจะมีขนาดที่เพิ่มขึ้นมากกว่าแบบอิมัลชัน ไอทีพี เช่นเดียวกับผลของสภาพเบส แสดงให้เห็นว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากเทคนิคอิมัลชัน ไอทีพี มีความเสถียรสูงกว่าแบบอิมัลชัน ซีอาร์พี ทั้งในสภาพที่เป็นเบสและความแรงไอออนสูง

ในการที่จะนำเทคนิคการสังเคราะห์ไปใช้ได้จริงในอุตสาหกรรม อัตราการสังเคราะห์พอลิเมอร์หรือเวลาในการสังเคราะห์เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่เป็นอุปสรรคในการนำเทคนิคการสังเคราะห์แบบคอลโทรล/ลิฟวิ่งไปใช้งาน เนื่องจากเทคนิคดังกล่าวนี้ใช้เวลาในการสังเคราะห์

ค่อนข้างนานมากเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์โดยกลไกอนุมูลอิสระทั่วไป อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ (15) พบว่าอิมัลชัน ไอทีพี ใช้เวลาในการสังเคราะห์ค่อนข้างสั้นเมื่อเทียบกับเทคนิคการสังเคราะห์แบบคอลโทรล/ลิฟวิ่งอื่น ๆ อาจเนื่องมาจากความเร็วของวัฏจักรสารโยกย้ายสายโซ่ ค่อนข้างต่ำ (ควบคุมการกระจายตัวของมวลโมเลกุลได้ไม่ดีเท่ากับเทคนิคอื่น ๆ) ทำให้มีอัตราในการเกิดพอลิเมอร์เชชันที่ค่อนข้างเร็ว ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่จะมีอัตราการสังเคราะห์ใกล้เคียงกับการสังเคราะห์แบบอิมัลชันทั่วไป ดังนั้นจึงได้ทำการเปรียบเทียบกราฟการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (% Conversion) ที่เวลาต่าง ๆ ของอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยอิมัลชัน ไอทีพีและอิมัลชัน ซีอาร์พี (นิยมในอุตสาหกรรม) แสดงดังรูปที่ 6 จากรูปจะเห็นได้ว่าทั้งสองเทคนิคมีอัตราการสังเคราะห์ที่ใกล้เคียงกัน (มีความชันของกราฟใกล้เคียงกัน) และเข้าใกล้ 100 % การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ ภายในเวลาที่น้อยกว่า 4 ชั่วโมง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคอิมัลชัน ไอทีพี สามารถที่จะประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมได้ ใช้เวลาไม่แตกต่างจากเทคนิคการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม นอกจากนี้ตามที่ได้อภิปรายผลไปแล้ว อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จาก

อิมัลชัน ไอทีพี ไม่เพียงแต่มีขนาดที่เล็กกว่าและมีความเสถียรมากกว่าแล้ว ยังอาจรวมไปถึงการกระจายตัวของ

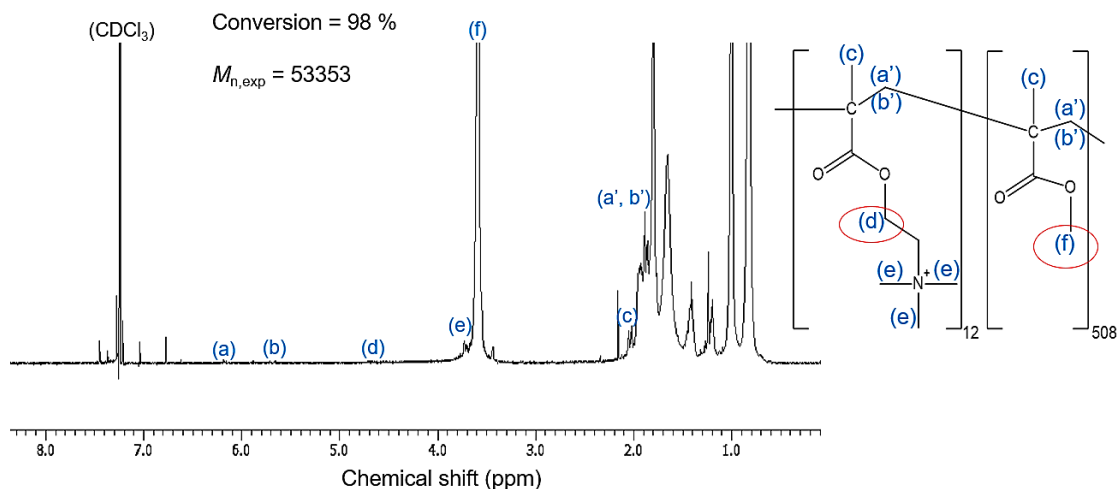
มวลโมเลกุลที่สม่ำเสมอเนื่องจากเตรียมด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง



รูปที่ 6 กราฟ % การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ที่เวลาต่าง ๆ ในการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยอิมัลชัน ซีโอาร์พี (สี่เหลี่ยม) และอิมัลชัน ไอทีพี (วงกลม) ที่ pH~4 และเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง

ข้อมูลหนึ่งที่จะบ่งบอกถึงลักษณะเฉพาะของกลไกการสังเคราะห์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง คือ มวลโมเลกุลของพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นตาม % การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์และมวลโมเลกุลจะใกล้เคียงกับมวลโมเลกุลทางทฤษฎี โดยในงานวิจัยนี้จะหามวลโมเลกุลด้วยเทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี ซึ่งจะทำการเปรียบเทียบพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนของ $-CH_2-$ (พีค d) ในหน่วยซ้ำของ PMTMA

กับพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนของ $-CH_3$ (พีค f) ในหน่วยซ้ำของ PMMA ดังรูปที่ 7 และคำนวณตามสมการที่ 2 และ 3 ตามลำดับ ข้อมูลมวลโมเลกุลที่คำนวณได้แสดงดังตารางที่ 2 ซึ่งพบว่ามวลโมเลกุลที่ได้เพิ่มขึ้นตาม % การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์และใกล้เคียงกับมวลโมเลกุลทางทฤษฎี แสดงให้เห็นว่าเทคนิคอิมัลชัน ไอทีพีมีประสิทธิภาพสูงในการควบคุมการกระจายตัวของมวลโมเลกุล



รูปที่ 7 1H -NMR ของอนุภาคพอลิเมอร์ $PMTMA_{12}$ -b- $PMMA_{508}$ ที่เตรียมจากอิมัลชัน ไอทีพี ที่เวลาการสังเคราะห์ 14 ชั่วโมง

ตารางที่ 2 น้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคพอลิเมอร์ PMTMA₁₂-b-PMMA₅₀₈ ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี ที่ % การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ต่าง ๆ

อนุภาค	เวลา (ชั่วโมง)	Conversion (%)	$M_{n,th}$ (g/mol)	M_n (g/mol)
PMTMA ₁₂ -b-PMMA ₅₀₈ (อิมัลชัน ไอทีพี)	2	76	32,485	47,246
	4	96	40,575	52,552
	14	98	41,384	53,353

สรุปผล

จากผลการทดลองในงานวิจัยนี้ พบว่า อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ไอทีพี มีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า และมีค่า Zeta Potential ที่มากกว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบ อิมัลชัน ซีอาร์พี เมื่อนำอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากทั้งสองเทคนิคไปศึกษาความเสถียรที่สภาวะที่มีสภาพเบสสูงและสภาพความแรงของไอออนสูง พบว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากอิมัลชัน ไอทีพี มีความเสถียรมากกว่าแบบอิมัลชัน ซีอาร์พี นอกจากนี้เทคนิคอิมัลชัน ไอทีพี มีอัตราในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ค่อนข้างเร็วและไม่แตกต่างจากอิมัลชัน อาร์ซีพี ในขณะที่ยังมีประสิทธิภาพสูงในการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคพอลิเมอร์ ดังนั้นจากข้อมูลทั้งหมดชี้ให้เห็นว่าอิมัลชัน ไอทีพี มีประสิทธิภาพในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์สูงกว่าอิมัลชัน ซีอาร์พี และสามารถพัฒนาต่อยอดนำไปประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้ต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนโดยโครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) (TRF; No. MSD60110086) และบริษัท เคมีออยล์ จำกัด และขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่เอื้อเพื่อสถานที่ในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

1. Bourgeat-Lami E, Tissot I, Lefebvre F. Synthesis and Characterization of SiOH-Functionalized Polymer Latexes Using Methacryloxy Propyl Trimethoxysilane in Emulsion Polymerization. *Macromolecules*. 2002;35(16):6185-91.
2. Litt MH, Hsieh BR, Krieger IM, Chen TT, Lu HL. Low surface energy polymers and surface-active block polymers: II. Rigid microporous foams by emulsion polymerization. *J Colloid Interface Sci*. 1987;115(2):312-29.
3. Mock EB, De Bruyn H, Hawket BS, Gilbert RG, Zukoski CF. Synthesis of Anisotropic Nanoparticles by Seeded Emulsion Polymerization. *Langmuir*. 2006;22(9):4037-43.
4. Chern CS. Principles and Applications of Emulsion Polymerization. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2008.

5. Lovell PA, El-Aasser MS. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd; 1997.
6. อมร ไชยสัตย์. บทบาทของสารลดแรงตึงผิวในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน. Burapha Sci J. 2013;18(1):240-8.
7. Thickett S. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. Polymer. 2007;48:6965-91.
8. Reynolds WB. Emulsion polymerization. J Chem Educ. 1949;26(3):135.
9. Gilbert RG. Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach. London: Academic press; 1995.
10. Ferguson CJ, Hughes RJ, Pham BTT, Hawket BS, Gilbert RG, Serelis AK, et al. Effective ab Initio Emulsion Polymerization under RAFT Control. Macromolecules. 2002;35(25):9243-5.
11. Ferguson CJ, Hughes RJ, Nguyen D, Pham BTT, Gilbert RG, Serelis AK, et al. Ab Initio Emulsion Polymerization by RAFT-Controlled Self-Assembly. Macromolecules. 2005;38(6):2191-204.
12. Chiefari J, Chong YK, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, et al. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. Macromolecules. 1998;31(16):5559-62.
13. Karagoz B, Esser L, Duong HT, Basuki JS, Boyer C, Davis TP. Polymerization-Induced Self-Assembly (PISA) – control over the morphology of nanoparticles for drug delivery applications. Polym Chem. 2014;5(2):350-5.
14. Warren NJ, Armes SP. Polymerization-Induced Self-Assembly of Block Copolymer Nano-objects via RAFT Aqueous Dispersion Polymerization. J Am Chem Soc. 2014;136(29):10174-85.
15. Sue-eng S, Boonchuwong T, Chaiyasat P, Okubo M, Chaiyasat A. Preparation of stable poly(methacrylic acid)-b-polystyrene emulsion by emulsifier-free emulsion iodine transfer polymerization (emulsion ITP) with self-assembly nucleation. Polymer. 2017;110:124-30.