



การเตรียมนอนุภาคนาโนของพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน ด้วยเทคนิคต่างๆ ในกระบวนการ
สังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

Preparation of Functional Polymer Nanoparticle Using Various Techniques in
Emulsion Polymerization

ศิริวรรณ ท้าวจตุรัส¹ มาชาโยชิ โอคุโบะ^{1,2} อมร ไชยสตัย¹ และ ปรียาภรณ์ ไชยสตัย^{1*}

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

อ. ธัญบุรี จ. ปทุมธานี 12110

² Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University,
Kobe 657-8501, Japan

*E-mail: p_chaiyasat@mail.rmUTT.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาการเตรียมนอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันของพอลิ(เมทาคริลิก แอซิด-โค-สไตรีน) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน โดยใช้เทคนิคอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม และของพอลิ(เมทาคริลิก แอซิด-บิสออก-สไตรีน) ด้วยเทคนิคไอโอดีน-ทรานสเฟอ พอลิเมอร์ไรเซชัน และเทคนิครีเวอร์สซิเบิล เซน ทรานสเฟอ แคตตาลิสพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยใช้หมู่คาร์บอกซิลของเมทาคริลิก แอซิด มอนอเมอร์ (กรณีของ การสังเคราะห์แบบอิมัลชันโดยใช้เทคนิคอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม) และของเมทาคริลิก แอซิด ในสารประกอบไอโอโดด์ของเมทาคริลิก แอซิด (กรณีของการสังเคราะห์แบบอิมัลชันโดยใช้เทคนิคไอโอดีน-ทรานสเฟอ พอลิเมอร์ไรเซชัน และรีเวอร์สซิเบิล เซน ทรานสเฟอ แคตตาลิสพอลิเมอร์ไรเซชัน) ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบสารละลาย

Received: Nov 11, 2014

Revised: Dec 22, 2014

Accepted: Dec 24, 2014

ทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นในระหว่างการสังเคราะห์ โดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว จากการทดลองพบว่าเทคนิคการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกรีเวอร์สซิเบิล เช่น ทรานสเฟอ แคตตาลิซิสพอลิเมโรไลเซชัน เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงสุดในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน โดยอนุภาคพอลิ(เมทา คริลิก แอซิด-บล็อค-สไตรีน) ที่เตรียมได้มีขนาดเฉลี่ยโดยจำนวนในระดับนาโนเมตร (233 ± 29.89 นาโนเมตร) มีการกระจายตัวของขนาดที่แคบที่สุด ($d_w/d_n = 1.05$) มีการกระจายตัวของมวลโมเลกุลที่แคบที่สุด ($M_w/M_n = 1.75$) และมีประจุที่ผิวสูงที่สุด (zeta potential; -48 ± 0.97 mV)

คำสำคัญ: กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน รีเวอร์สซิเบิล เช่น ทรานสเฟอ แคตตาลิซิสพอลิเมโรไลเซชัน อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน

Abstract

In this research, the preparation of functional polymer particle as poly(methacrylic acid-*co*-styrene) (P(MAA-*co*-S)) by emulsion polymerization with the conventional radical polymerization (emulsion CRP) and poly(methacrylic acid-*b*-styrene) (P(MAA-*b*-S)) by iodine-transfer polymerization (emulsion ITP) and reversible chain transfer catalyzed polymerization (RTCP) was studied. The carboxyl groups existed in the methacrylic acid (MAA) monomer in the case of emulsion CRP and in polymethacrylic acid-iodide (PMAA-I) obtained from solution polymerization in the case of emulsion ITP and RTCP were used to protect the particle aggregation during the polymerization without the emulsifier. It was found that emulsion RTCP is the highest efficiency technique to produce the functional polymer particle. The obtained P(MAA-*b*-S) particles represented the number average (d_n) particle size of 233 ± 29.89 nm with the narrowest particle size distribution ($d_w/d_n = 1.05$), the narrowest of molecular weight distribution ($M_w/M_n = 1.75$) and the highest charge on the surface (zeta potential; -48 ± 0.97 mV).

Keywords: emulsion polymerization; reversible chain transfer catalyzed polymerization; functional polymer particle

1. บทนำ

ปัจจุบัน อนุภาคพอลิเมอร์ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ มากมาย เช่น อุตสาหกรรมสี งานเคลือบผิว ระบบการนำส่งยา และวัสดุทางการแพทย์สำหรับเทคนิคการแยก[1-4] ทั้งนี้เพราะอนุภาคพอลิเมอร์ถูกเตรียมได้ง่ายและสะดวกในการควบคุมขนาดและหมู่ฟังก์ชันที่ผิว[5] นอกจากนี้ อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีขนาดในระดับทั้งไมโครเมตรและนาโนเมตรถูกนำไปประยุกต์ใช้ทางการแพทย์ เช่น การแยกโปรตีน การตรึงเอนไซม์และแอนติบอดี[6, 7] และการนำส่งยา[8, 9] โดยอาศัยหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมบนผิวของอนุภาค

พอลิเมอร์ในการจับกับโมเลกุลเป้าหมาย ดังนั้น จึงจำเป็นต้องหลีกเลี่ยงการปนเปื้อนที่อาจจะเกิดขึ้นบนผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์เพื่อให้การจับกันระหว่างสารเป้าหมายและอนุภาคพอลิเมอร์สามารถทำได้อย่างมีประสิทธิภาพ[10] กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ใช้กลไกการสังเคราะห์แบบอนุมูลอิสระ เป็นกระบวนการผลิตอนุภาคพอลิเมอร์ที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (ใช้น้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง (continuous phase)) กระบวนการนี้สามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ให้มีมวลโมเลกุลที่สูงและเตรียมอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรได้ [11] อีกทั้งกระบวนการนี้ยังสามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ได้โดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยใช้กลไกการเกิดอนุภาคเริ่มต้นแบบเอกพันธ์ (homogeneous nucleation) ซึ่งจะทำให้ลดการปนเปื้อนของสารลดแรงตึงผิวบนผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ได้ อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม จะมีการกระจายตัวของมวลโมเลกุลที่กว้างทำให้การควบคุมปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของพอลิเมอร์เป็นไปได้ยาก ดังนั้น การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคัลพอลิเมอร์ไรเซชัน (controlled/living radical polymerizations; CLRP)[12] จึงถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อแก้ไขข้อด้อยดังกล่าว การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคัลพอลิเมอร์ไรเซชันสามารถเตรียมพอลิเมอร์ให้มีโครงสร้างที่แน่นอนและหลากหลายตามความต้องการ รวมทั้งสามารถทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้ นอกจากนี้ พอลิเมอร์ที่ได้จะมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบ (narrow molecular weight distribution; MWDs)[13] ซึ่งการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคัลพอลิเมอร์ไรเซชัน มีหลายเทคนิค เช่น ไนโตรออกไซด์-มีเดียต แรดิคัลพอลิเมอร์ไรเซชัน (nitroxide-mediated radical polymerization; NMP)[14] อะตอมทรานสเฟอร์ แรดิคัลพอลิเมอร์ไรเซชัน (atom transfer radical polymerization; ATRP) [15] รีเวอร์สซิเบิล แอดดิชัน-แฟรกเมนเทชัน เซนทรานสเฟอร์ (reversible addition-fragmentation chain transfer; RAFT)[16] ออแกโนเทลลูเรียม-มีเดียต พอลิเมอร์ไรเซชัน (organotellurium-mediated polymerization; TERP)[17] และไอโอดีน-ทรานสเฟอร์ พอลิเมอร์ไรเซชัน (iodine-transfer polymerization; ITP)[18] ซึ่งเทคนิคไอโอดีน-ทรานสเฟอร์ พอลิเมอร์ไรเซชัน เป็นที่นิยมในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่ายและไม่ใช้โลหะหนักเป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล แต่จะใช้สารประกอบพวกไอโอไดด์ เช่น ไซยาโนโพรพิล (cyanopropyl) และไอโอโดฟอร์ม (iodoform) แทนโลหะหนัก ซึ่งสารเหล่านี้เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตาม เทคนิคไอโอดีน-ทรานสเฟอร์ พอลิเมอร์ไรเซชัน มีค่าคงที่ในการแลกเปลี่ยนตัว (exchange rate constants; K_{ex}) [19] ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการสิ้นสุด (termination) ได้ง่ายในระหว่างการสังเคราะห์ ดังนั้นเพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว เทคนิค รีเวอร์สซิเบิล เซนทรานสเฟอร์ แคตตาลิส พอลิเมอร์ไรเซชัน (reversible chain transfer catalyzed polymerization; RTCP) จึงได้ถูกพัฒนาขึ้น [20] โดยการเติมสารประกอบไอโอไดด์ของธาตุรีเฟนเททิฟ เช่น เจอร์มาเนียม ทิน พอสฟอรัส และไนโตรเจน ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปในเทคนิคไอโอดีน-ทรานสเฟอร์ พอลิเมอร์ไรเซชัน ทำให้ค่าคงที่ในการโยกย้ายสายโซ่ (chain transfer constant : K_{act} ; K_{deact}) เพิ่มขึ้น รวมทั้งทำให้โอกาสในการเกิดการสิ้นสุดของสายโซ่พอลิเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ลดลง ซึ่งจะส่งผลให้การควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลดีขึ้น

กลไกคอนโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคัลพอลิเมอร์ไรเซชัน ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) ซึ่งพบว่าหากนำไปใช้เตรียมพอลิเมอร์โดยตรงจะเตรียมพอลิเมอร์ได้

ก่อนข้างยาก โดยเฉพาะในกรณีของอะตอมทรานสเฟอ แรคติกอล พอลิเมอร์ไรเซชัน และรีเวอร์สซิเบิล แอตดิชัน-แฟรกเมนเทชัน เช่นทรานสเฟอ [21] อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากกลไกนี้มีความเสถียรต่ำและมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง Gilbert และคณะ[22] ได้พัฒนาหลักการเกิดอนุภาคแบบประกอบตัวเอง (self-assemble nucleation) โดยใช้ตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลเป็นโอลิโกเมอร์ของอะคริลิกที่สามารถละลายน้ำได้ (water-soluble control agent) ทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมกลไกของปฏิกิริยาและเป็นตัวป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ โดยจะมีการต่อสายโซ่ผ่านโอลิโกเมอร์ของอะคริลิก เมื่อความยาวของสายโซ่เพิ่มขึ้นจนไม่สามารถละลายในน้ำได้ จะทำการประกอบตัวเองเกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ขึ้น โดยจะมีส่วนของอะคริลิกฝังตัวอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์ ทำให้อนุภาคมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง และไม่มีการปนเปื้อนของสารลดแรงตึงผิวเหมือนเทคนิคการสังเคราะห์แบบอิมัลชันโดยทั่วไป

จากงานวิจัยดังกล่าวข้างต้น ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะนำเทคนิคไอโอดีน-ทรานสเฟอ พอลิเมอร์ไรเซชัน และรีเวอร์สซิเบิล เช่น ทรานสเฟอ แครตตาลิส พอลิเมอร์ไรเซชัน มาประยุกต์ใช้ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน (ในการทดลองนี้ใช้หมู่คาร์บอกซิลเป็นต้นแบบของหมู่ฟังก์ชัน) ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน โดยจะใช้พอลิเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอไดด์ (poly(methacrylic acid)-iodide; PMAA-I) ที่เตรียมในระบบสารละลาย (solution polymerization) เป็นสารตั้งต้นสำหรับการเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บิสต็อก-สไตรีน) (poly(methacrylic acid-*b*-styrene); P(MAA-*b*-S)) ซึ่งผู้วิจัยคาดว่าจะสามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคพอลิเมอร์ให้มีการกระจายตัวแคบ และได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง รวมทั้งมีหมู่ฟังก์ชันที่ผิวอนุภาคจำนวนมาก

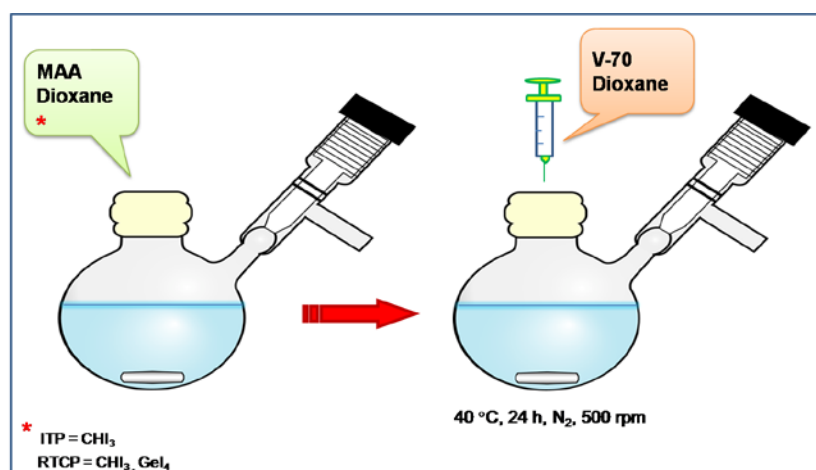
2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

2.1 สารเคมี

สไตรีน (styrene; S, Aldrich; purity, 99%) ทำบริสุทธิ์โดยผ่านคอลัมน์โครมาโทกราฟีที่ใช้อะลูมิเนียมออกไซด์เป็นวัสดุหลักที่ กรดเมทาคริลิก (methacrylic acid; MAA, Merck, purity, 99%) ทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส 2,2-อะโซบิส(4-เมทอกซี-2,4-ไดเมทิลวาเลโรไนไทรล์) ((2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), V70, Wako, purity, 95%) 4,4'-อะโซบิส(4-ไซยาโนวาเลอิก แอซิด) ((4,4'-azobis (4-cyanovaleric Acid), V501, Wako, purity, 98%) ไอโอโดฟอร์ม (iodoform; CHI₃, Aldrich; purity, 99%) เจอร์มาเนียมไอโอไดด์ (germanium (IV) iodide; GeI₄, Aldrich; purity, 99.99%) ไดออกเซน (dioxane; Carlo Erba Reagent; purity, 98 %) เมทานอล (RCI labscan; Analytical Reagent, 99.9 %) ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (dimethylformamide; DMF, RCI Labscan purity, 99.8%) ไตรเมทิลซิลิไดอะโซมีเทน (trimethylsilyldiazomethane; TMSD, ACROS, 2M in hexanes) กรดอะซิติก (RCI Labscan Reagent purity, 99.7%) และเททระไฮโดรฟูแรน (RCI labscan purity, 99.7%) ใช้โดยปราศจากการทำให้บริสุทธิ์ โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (potassium persulfate; KPS, Unilab; purity, 97 %) ทำให้บริสุทธิ์โดยการตกตะกอนและน้ำกลั่นบริสุทธิ์ 18 เมกะโห์ม (กลั่นก่อนใช้)

2.2 การเตรียมตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (macro chain transfer agent)

การเตรียมพอลิเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอไดด์ ให้มีความยาวสายโซ่ 15 หน่วย ($\text{PMAA}_{15}\text{-I}$) เพื่อใช้เป็น ตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและป้องกันไม่ให้อนุภาคพอลิเมอร์รวมตัวกันในกระบวนการสังเคราะห์แบบ อิมัลชัน สามารถเตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายโดยใช้เทคนิคไอโอไดน-ทรานสเฟอ พอลิเมอไรเซชัน และรีเวอร์สซิเบิล เซน ทรานสเฟอ แคตตาลิส พอลิเมอไรเซชัน ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้ สำหรับกรณีของ solution ITP; ละลายกรดเมทาคริลิก (6.5 กรัม, 75 มิลลิโมล) และไอโอโดฟอร์ม (2.0 กรัม, 5.0 มิลลิโมล) ด้วยตัวทำละลายไดออกเซน (35 กรัม) ให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน ส่วนกรณีของ solution RTCP; เติมเจอร์มาเนียมไอโอไดด์ (22.0 มิลลิกรัม, 3.85 มิลลิโมล) ลงในสารละลายไดออกเซน สารละลายผสม (mixed solution) ในขวดปฏิกิริยาจะถูกทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ ก่อนแช่ในน้ำมันซิลิโคน ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสด้วยอัตราเร็วในการปั่น 500 รอบต่อนาที จากนั้นเติมสารละลาย 2,2-อะโซบิส(4-เมทอกซี-2,4-ไดเมทิลวาเลโรไนไทรล์) (115 มิลลิกรัม, 37.2 มิลลิโมล) ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาในไดออกเซน (5 กรัม) ทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 การเตรียมพอลิเมทาคริลิก แอซิด-ไอโอไดด์ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้กลไกแบบรีเวอร์สซิเบิล เซน ทรานสเฟอ แคตตาลิส พอลิเมอไรเซชัน

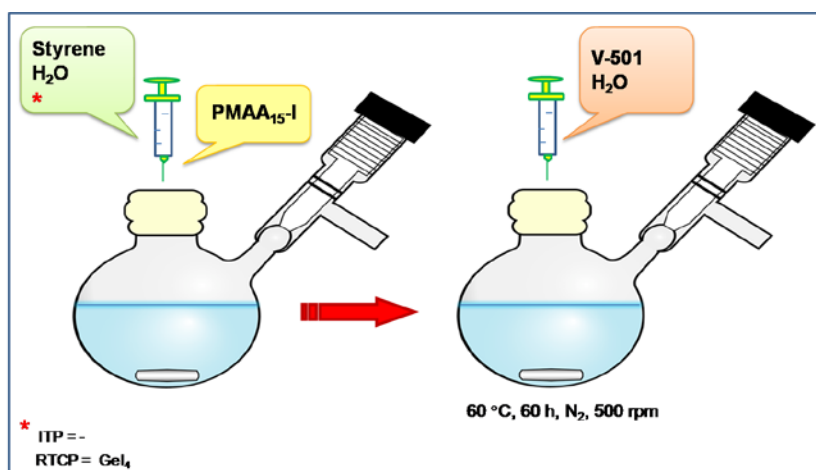
2.3 การเตรียมอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-เมทาคริลิกแอซิด) (P(S-co-MAA)) ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกแบบดั้งเดิม

การเตรียมอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-เมทาคริลิกแอซิด) ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม (emulsion conventional radical polymerization; emulsion CRP) ที่ไม่ใช่สารลดแรงตึงผิว (emulsifier-free) มีขั้นตอนดังนี้ ผสมสไตรีน (15.3 กรัม, 150 มิลลิโมล) และกรดเมทาคริลิก (1.0 กรัม, 12 มิลลิโมล) ในน้ำ (145 กรัม) ในขวดปฏิกิริยาแล้วปิดด้วยยางซิลิโคน กำจัดอากาศในสารแขวนลอยในขวดปฏิกิริยาโดยการปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และปั่นด้วย

อัตราเร็ว 500 รอบต่อนาที สุกท้ายเติมสารละลายโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (0.20 กรัม, xxx มิลลิโมล) ในน้ำ (5.0 กรัม) ลงในขวดปฏิกิริยา ทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.4 การเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-สไตรีน) (P(MAA-*b*-S)) ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอโอติน-ทรานสเฟอ พอลิเมอร์ไรเซชัน และรีเวอร์สซีเบิล เซน ทรานสเฟอ แคตตาลิส พอลิเมอร์ไรเซชัน

การสังเคราะห์อนุภาค P(MAA-*b*-S) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอโอติน-ทรานสเฟอ พอลิเมอร์ไรเซชัน (emulsion ITP) โดยใช้ตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล (PMAA₁₅-I, 0.1 กรัม, 0.008 มิลลิโมล) ที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 2.2 และในกรณีของกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกรีเวอร์สซีเบิล เซน ทรานสเฟอ แคตตาลิส พอลิเมอร์ไรเซชัน (emulsion RTCP) จะใช้เจอร์มานีอิมไอโอไดด์ (15 มิลลิกรัม, 0.025 มิลลิโมล) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีขั้นตอนดังนี้ นำสไตรีน (5.0 กรัม, 50 มิลลิโมล) ผสมกับน้ำ (พีเอชเท่ากับ 10, 40 กรัม) ที่มี PMAA₁₅-I ละลายอยู่ ส่วนกรณี emulsion RTCP จะผสมสไตรีน กับเจอร์มานีอิม-ไอโอไดด์ก่อนผสมกับน้ำที่มี PMAA₁₅-I ละลายอยู่ จากนั้นนำสารแขวนลอยดังกล่าวใส่ลงในขวดก้นกลม ปิดด้วยยางซิลิโคนแล้วทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบก่อนแช่ในน้ำมันซิลิโคน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และอัตราเร็วในการปั่น 500 รอบต่อนาที ละลาย 4,4'-อะโซบิส(4-ไซยาโนวาเลอิก แอซิด) ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา (V-501, 0.035 กรัม, 12.5×10^{-5} โมล) ในน้ำ (4.0 กรัม) ให้เป็นเนื้อเดียวกัน ก่อนฉีดลงในขวดก้นกลม แล้วทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 60 ชั่วโมง ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 การเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-สไตรีน) ด้วย emulsion ITP และ emulsion RTCP

2.5 การศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์

ศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีดังต่อไปนี้ (1) เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ (%conversion) วิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการชั่งน้ำหนัก (gravimetry) (2) การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (number- and weight- average molecular weights; M_n and M_w) จากเทคนิคเจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี (gel permeation chromatography; GPC; Water 2414, Water, USA) โดยใช้คอลัมน์พอลิ(สไตรีน-โค-ไดไวนิลเบนซีน) (Phenogel 5 x 10^4 and 5 x 10^5 Å° pores), 7.8 nm (i.d) x 30 cm (length), Phenomenex, USA) ที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที และใช้ตัวทำละลายเทระไฮโดรฟูแรน เป็นสารตัวพา กรณีนของ PMAA₁₅-I และ P(MAA₁₅-b-S) ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ต่ำจะต้องทำการเปลี่ยนหมู่คาร์บอกซิลของพอลิเมอร์ให้เป็นหมู่เอสเตอร์ก่อนทำการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิคเจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี โดยการละลายตัวอย่างอนุภาคพอลิเมอร์ในไดเมทิลฟอร์มไมด์ แล้วค่อยๆหยดไตรเมทิลซิลิลไดเอโซมีเทน (trimethylsilyldiazomethane; TMSD) 4-5 หยด ลงไป ปลอ่ยให้สารทำปฏิกิริยา 1 คืน แล้วหยดกรดอะซิติกลงไปเพื่อกำจัดสารละลายไตรเมทิลซิลิลไดเอโซมีเทน จากนั้นนำมาหยดลงในสารละลายเมทานอล กรองเอาพอลิเมอร์ที่ได้นำไปอบให้แห้ง จากนั้นนำมาละลายในเทระไฮโดรฟูแรน แล้วทำการวิเคราะห์ ในกรณีน้ำหนักโมเลกุลทางทฤษฎีสามารถคำนวณได้จากสูตร ดังนี้

$$M_{n,th} = MW_{PMAA\ n-I} + \left(\frac{[M]_0 \cdot MW_M \cdot \alpha}{[PMAA\ n-I]_0} \right) \quad \dots\dots(1)$$

โดย α คือ conversion ของพอลิเมอร์ MW_M และ $MW_{PMAA\ n-I}$ คือ น้ำหนักโมเลกุลของสไตรีน และ PMAA-I ตามลำดับ และ $[M]_0$ และ $[PMAA-I]_0$ คือ จำนวนโมลเริ่มต้นของมอนอเมอร์และ PMAA-I ตามลำดับ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (number- and weight- average diameters; d_n and d_w , respectively) และค่าศักย์ซีต้า (zeta potential) วัดด้วยเทคนิคการกระเจิงแสง (dynamic light scattering; DLS; Delsa Nano C, Beckman Coulter, Germany) โดยใช้มุมหักเห 165 ° ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ในกรณีของขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ หยดพอลิเมอร์อิมัลชัน 1-2 หยด ในน้ำกลั่น 1 มิลลิลิตร ส่วนค่าศักย์ซีต้า ทำได้โดยหยดพอลิเมอร์อิมัลชัน 1-2 หยด ใน สารละลายพอสเฟอรัสคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 1 มิลลิลิตร

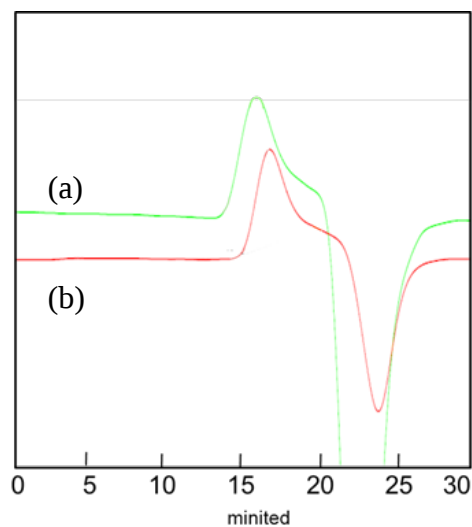
3. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

3.1 การสังเคราะห์ PMMA₁₅-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายโดยใช้กลไกไอโอติน-ทรานสเฟอ พอลิเมอร์ไรเซชัน และรีเวอร์สซิเบิล เซน ทรานสเฟอ แคตตาลิส พอลิเมอร์ไรเซชัน

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนที่มีหมู่ฟังก์ชัน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน โดยจะทำการเปรียบเทียบเทคนิคในการสังเคราะห์สามเทคนิค คือ กลไกแบบดั้งเดิม (emulsion CRP) ไอโอติน-ทรานสเฟอ พอลิเมอร์ไรเซชัน (emulsion ITP) และรีเวอร์สซิเบิล เซน ทรานสเฟอ แคตตาลิส พอลิเมอร์ไรเซชัน (emulsion RTCP) โดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว ในกรณีของ emulsion CRP จะอาศัยหมู่คาร์บอกซิลของ

เมทาคริลิกแอซิดที่นำมาโคพอลิเมอร์กับสไตรีน ในขณะที่สองเทคนิคหลังจะใช้หมู่คาร์บอกซิลของ PMAA-I ในการป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคพอลิเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ โดยจะทำการศึกษาผลของเทคนิค การเตรียมทั้งสามต่อความเสถียรทางคอลลอยด์ การกระจายตัวของมวลโมเลกุล และปริมาณของประจุลบที่ผิวของอนุภาค โดยในขั้นตอนแรกได้ทำการเตรียม PMAA-I ด้วยเทคนิค solution ITP และ RTCP ซึ่งทั้งสองเทคนิคนี้จะควบคุมการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ของ PMAA-I โดยใช้ไอโอไดด์เรดิคัล ($I^\bullet$) ที่มาจากไอโอโดฟอร์ม (โยกย้ายไป-กลับระหว่างสองสายโซ่พอลิเมอร์ โดยการจับเรดิคัลที่ปลายสายโซ่) และที่มาจากไอโอโดฟอร์มกับเจอร์มาเนียมไอโอไดด์ (โดยการโยกย้ายไปจับเรดิคัลที่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์กับ $GeI_3^\bullet$) สำหรับ solution ITP และ RTCP ตามลำดับ จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ [23] การสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค ออกาโนเทลูเรียมมีเดียต พอลิเมอร์ไรเซชัน ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (emulsion TERP) สายโซ่ของเมทาคริลิกแอซิด ที่มีความยาวไม่มาก (ไม่เกิน 30 หน่วย) จะช่วยป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ได้ดี หากสายโซ่พอลิเมอร์สั้นเกินไป (น้อยกว่า 10 หน่วย) เมื่อสายโซ่เกิดการประกอบตัวเองเกิดเป็นอนุภาคแล้ว อนุภาคที่ได้จะมีความเสถียรต่ำเนื่องจากมีส่วนของอะคริลิกในสายโซ่พอลิเมอร์น้อยเกินไป การป้องกันการรวมตัวของอนุภาคจะทำได้ไม่มีประสิทธิภาพ ในขณะที่สายโซ่ที่ยาวเกินไปจะใช้เวลานาน ในการที่จะทำให้ส่วนไม่ชอบน้ำในสายโซ่มีมากพอที่จะทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ไม่สามารถละลายในน้ำต่อไปได้แล้วเกิดการประกอบตัวเองเกิดเป็นอนุภาค ดังนั้น ในการเตรียม PMAA-I ในขั้นตอน solution ITP และ RTCP ในงานนี้จะเตรียมที่ความยาวประมาณ 15 หน่วย ที่ 100 % conversion (การคำนวณ)โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทาคริลิกแอซิดต่อไอโอโดฟอร์ม คือ 15:1 โมล ซึ่ง $I^\bullet$ ที่แตกตัวจากไอโอโดฟอร์ม (รวมทั้งเจอร์มาเนียมไอโอไดด์ ในกรณี RTCP) จะควบคุมการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ ดังนั้นในระหว่างการสังเคราะห์ การสิ้นสุดปฏิกิริยา จะลดลง ทำให้จำนวนสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีชีวิต มีปริมาณมากเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ที่ไม่ใช้ตัวควบคุมปฏิกิริยา

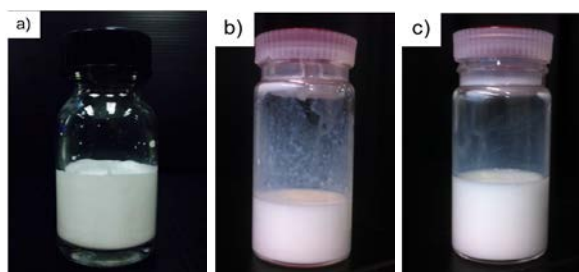
รูปที่ 3 แสดงโครมาโทแกรมของ PMAA-I ที่เตรียมได้จาก solution ITP และ RTCP พบว่าเวลาริเทนชันของ PMAA-I ที่เตรียมจาก solution ITP (16 นาที) จะเร็วกว่าของ solution RTCP (17 นาที) เมื่อพิจารณาถึงมวลโมเลกุล องศาของการพอลิเมอร์ไรเซชัน (degree of polymerization; DP) และการกระจายตัวของมวลโมเลกุล (molecular weight distribution; M_w/M_n) ดังตารางที่ 1 พบว่า มวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (M_n) ที่ 100 % conversion ของ PMAA-I ที่สังเคราะห์ได้จาก solution ITP (2,642 กรัม/โมล) มีค่าสูงกว่าค่าทางทฤษฎี (1,418 กรัม/โมล) มาก และเมื่อคำนวณออกมาในรูปขององศาของการพอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่ามีค่าเท่ากับ 29 ซึ่งค่อนข้างแตกต่างจากค่าทางทฤษฎีที่ต้องการ (15 หน่วย) อาจเนื่องมาจากเทคนิคไอโอไดน์-ทรานสเฟอ พอลิเมอร์ไรเซชัน การเคลื่อนที่ของ $I^\bullet$ ไปมาระหว่างสองสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีเรดิคัลอยู่ที่ปลายสายโซ่ ค่อนข้างช้า [19] ทำให้ลดการสิ้นสุดของสายโซ่พอลิเมอร์ได้ไม่ค่อยดี ซึ่งสอดคล้องกับการกระจายตัวของพอลิเมอร์ที่มีค่าค่อนข้างมากกว่า 1 (M_w/M_n ; 1.45) ส่วนในกรณีของ solution RTCP การเคลื่อนที่ของ $I^\bullet$ ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีเรดิคัลอยู่ที่ปลายสายโซ่กับ $GeI_3^\bullet$ จะเร็วกว่า [20] มวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (2,203 กรัม/โมล) จึงเข้าใกล้ค่าทางทฤษฎีมากกว่า รวมทั้งการกระจายตัวของพอลิเมอร์ (M_w/M_n ; 1.35) ก็แคบกว่า โดยมี องศาของการพอลิเมอร์ไรเซชัน เท่ากับ 24 ซึ่งใกล้เคียงกับทฤษฎีมากขึ้น โดย PMAA₂₉-I และ PMAA₂₄-I ที่เตรียมได้จากขั้นตอนนี้จะนำไปใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคพอลิสไตรีนในกระบวนการอิมัลชันต่อไป



รูปที่ 3 โครมาโทแกรมของ PMAA-I ที่สังเคราะห์โดย solution ITP (a) และ RTCP (b)

ตารางที่ 1 อนุกรมการพอลิเมอไรเซชัน มวลโมเลกุล และการกระจายตัวของ PMAA-I ที่สังเคราะห์โดย solution ITP และ RTCP

การสังเคราะห์	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w / M_n	$M_{n,th}$ (g/mol)	$DP_{n,th}$ (หน่วย)	DP_n (หน่วย)
Solution ITP	3,848	2,642	1.45	1,418	15	29
Solution RTCP	2,983	2,203	1.35	1,418	15	24



รูปที่ 4 อิมัลชันของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์โดย emulsion CRP (a) emulsion ITP (b) และ emulsion RTCP (c)

3.2 การเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ของ เมทาคริลิกแอซิดและสไตรีนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ด้วยกลไกต่างๆ

พอลิเมอร์อิมัลชันที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคทั้งสามชนิดจะมีลักษณะเป็นน้ำนมดังรูปที่ 4 ซึ่งอนุภาคโคพอลิเมอร์จะกระจายตัวอยู่ในน้ำ ในขั้นตอนการเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ของเมทาคริลิกแอซิดและสไตรีน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ emulsion CRP กลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์จะแตกต่างจากอีกสองเทคนิค (emulsion ITP และ RTCP) โดยจะเกิดแบบเอกพันธ์ (homogeneous nucleation) เริ่มต้นเรดิคัลในน้ำที่เกิดจากการแตกตัวของโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต จะต่อสายโซ่พอลิเมอร์กับสไตรีน (ละลายน้ำได้บางส่วน) และเมทาคริลิกแอซิด มอนอเมอร์ เมื่อสายโซ่พอลิเมอร์ยาวขึ้นจนไม่สามารถละลายในน้ำได้จะเกิดการรวมตัวกันเกิดขึ้นโดยหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (สไตรีน เป็นหลัก) เข้าด้านใน และหันส่วนที่ชอบน้ำ (เมทาคริลิกแอซิด เป็นหลัก) ออกด้านนอกเกิดเป็นอนุภาคเริ่มต้น (precursor particle) โดยประจุ (ที่มาจากหมู่คาร์บอกซิลของเมทาคริลิกแอซิด) ที่ผิวอนุภาคจะทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้อนุภาคที่เกิดขึ้นเกิดการรวมกัน วัฏภาคของสไตรีน มอนอเมอร์ (เป็นหยดขนาดใหญ่กระจายตัวอยู่ในระบบ) จะค่อยๆเคลื่อนที่ผ่านน้ำเข้าไปละลายในอนุภาคเริ่มต้นด้วยอัตราเร็วคงที่ (อัตราการเกิดพอลิเมอร์เช่นกันที่) จนกว่า วัฏภาคมอนอเมอร์ และมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์หมด จึงสิ้นสุดกระบวนการสังเคราะห์ อนุภาคโคพอลิเมอร์ที่ได้จะมีขนาดเฉลี่ยโดยจำนวน (763 ± 27.77 นาโนเมตร) ที่ใหญ่กว่าอีกสองเทคนิค (ตารางที่ 2) แต่จะมีการกระจายตัวของอนุภาค (d_w/d_n) ที่แคบ ($d_w/d_n = 1.20$) และเข้าใกล้ 1 ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เกิดจากกลไกแบบเอกพันธ์ อย่างไรก็ตาม เทคนิคนี้จะมีการเกาะกันของพอลิเมอร์ประมาณ 5% และมวลโมเลกุลที่ได้จะมีการกระจายตัวที่กว้าง ($M_w/M_n = 2.02$) ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 2 ขนาดอนุภาคโดยจำนวนและโดยน้ำหนัก และการกระจายตัวของอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-เมทาคริลิกแอซิด) ที่สังเคราะห์โดย emulsion CRP และของพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-สไตรีน) ที่สังเคราะห์โดย emulsion ITP และ RTCP

การสังเคราะห์	d_n (SD) (nm)	d_w (SD) (nm)	d_w/d_n
Emulsion CRP	921 (28.12)	763 (27.77)	1.20
Emulsion ITP	260 (27.32)	197 (27.22)	1.32
Emulsion RTCP	244 (25.07)	233 (29.89)	1.05

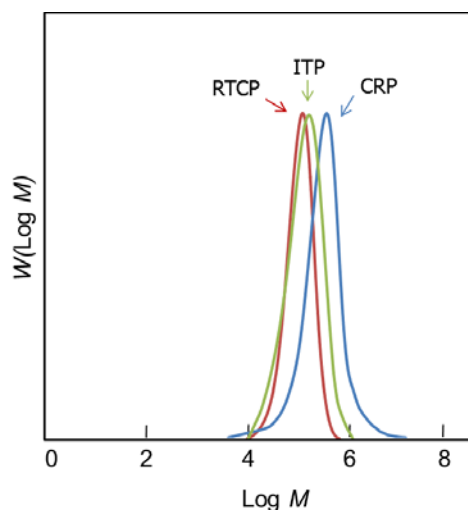
ในกรณีของ emulsion ITP และ RTCP การเกิดอนุภาคเริ่มต้นจะเกิดผ่านการประกอบตัวเองของสายโซ่พอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-สไตรีน) โดยอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จะมีความเสถียรสูงไม่เกิดการรวมตัวของ

อนุภาคเหมือนกับเทคนิค emulsion CRP เนื่องจากส่วนของเมทาคริลิกแอซิด ที่อยู่ในสายโซ่พอลิเมอร์มีจำนวนมาก (29 และ 24 หน่วย สำหรับ ITP และ RTCP ตามลำดับ) การเกิดอนุภาคเริ่มต้นจะเกิดจากสายโซ่ของ PMAA-I ที่ละลายในน้ำต่อสายโซ่พอลิเมอร์กับสไตรีน ผ่านแรดิคอลที่เกิดจากการสลายตัวของตัวเริ่มปฏิกิริยา (V-501) เมื่อความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์เพิ่มขึ้น (จำนวนหน่วยของสไตรีน เพิ่มขึ้น) จนไม่สามารถละลายน้ำได้จะประกอบตัวเองเกิดเป็นอนุภาคเริ่มต้น ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นตามการเคลื่อนที่เข้าไปของสไตรีน จนกว่าสไตรีน จะหมด จากผลการทดลองพบว่าขนาดของอนุภาคพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บิสออก-สไตรีน) เฉลี่ยโดยจำนวนที่ได้จาก emulsion ITP (197 ± 27.22 นาโนเมตร) จะใกล้เคียง emulsion RTCP (233 ± 29.89 นาโนเมตร) แต่จะเล็กกว่าของเทคนิค emulsion CRP เนื่องจากบิสออกของเมทาคริลิกแอซิด ทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคในระหว่างการสังเคราะห์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ และเนื่องจาก $I^\bullet$ ในเทคนิค emulsion ITP มีวัฏจักรการเคลื่อนที่ช้า ทำให้แรดิคอลบางส่วนที่เกิดจากการสลายตัวของตัวเริ่มปฏิกิริยา สามารถต่อสายโซ่ พอลิเมอร์แข่งขันกับการต่อสายโซ่ผ่าน PMAA-I ทำให้มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ($d_w/d_n = 1.32$) ที่ค่อนข้างกว้างกว่า emulsion RTCP ($d_w/d_n = 1.05$) ดังตารางที่ 2 สอดคล้องกับมวลโมเลกุลและการกระจายตัวของมวลโมเลกุลของอนุภาคพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บิสออก-สไตรีน) ที่เตรียมได้จาก emulsion RTCP ดังตารางที่ 3 และรูปที่ 5 โดย M_n (52,910 กรัม/โมล) และการกระจายตัวของมวลโมเลกุล ($M_w/M_n = 1.75$) จะเข้าใกล้ค่าทางทฤษฎีและแคบมากกว่า เทคนิค emulsion ITP (M_n และ $M_w/M_n = 55,766$ และ 1.80 ตามลำดับ) นอกจากนี้ จะเห็นได้ว่า มวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนของพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บิสออก-สไตรีน) ที่เตรียมได้จะมีมวลโมเลกุลที่น้อยกว่าของเทคนิค emulsion CRP ($M_n = 192,204$) อย่างมาก

ตารางที่ 3 มวลโมเลกุลโดยจำนวนและโดยน้ำหนัก และการกระจายตัวมวลโมเลกุลของอนุภาคพอลิ (สไตรีน-โค-เมทาคริลิกแอซิด) ที่สังเคราะห์โดย emulsion CRP และของพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บิสออก-สไตรีน) ที่สังเคราะห์โดย emulsion ITP และ RTCP

การสังเคราะห์	M_w	M_n	M_w / M_n	$M_{n,th}$
	(g/mol)	(g/mol)		(g/mol)
Emulsion CRP	388,270	192,204	2.02	-
Emulsion ITP	100,380	55,766	1.80	49,986
Emulsion RTCP	91,820	52,910	1.75	49,020

เมื่อพิจารณาถึงปริมาณประจุที่ผิวของอนุภาคโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากทั้งสามเทคนิค พบว่า เทคนิค emulsion RTCP (-48 ± 0.97 mV) อนุภาคพอลิเมอร์จะมีประจุที่ผิวมากที่สุด ในขณะที่เทคนิค emulsion ITP จะมีค่า -40 ± 0.94 mV ส่วนในกรณีของ emulsion CRP (-38 ± 1.14 mV) จะมีค่าน้อยที่สุดเนื่องจากเมทาคริกแอซิด จะโคพอลิเมอร์กับสไตรีน แบบสุ่ม ในขณะที่อีกสองเทคนิคพอลิเมทาคริลิกแอซิด จะโคพอลิเมอร์กับสไตรีน แบบบล็อกทำให้ด้านนอกของอนุภาคพอลิเมอร์เป็นส่วนของบล็อกพอลิเมทาคริลิกแอซิด และเนื่องจาก emulsion RTCP มีค่าคงที่ในการจับแรดิคัลของ $I^\bullet$ ที่มากกว่า ค่าคงที่ในการโยกย้าย $I^\bullet$ ระหว่างสองสายโซ่พอลิเมอร์ ของ emulsion ITP จึงควบคุมการต่อสายโซ่ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่า ทำให้มีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิล (ที่มาจากเมทาคริกแอซิด) ที่ผิวของอนุภาคมากที่สุด ดังนั้น สามารถสรุปได้ว่าเทคนิค emulsion RTCP มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในการเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-สไตรีน)



รูปที่ 5 โครมาโทแกรมของพอลิ(สไตรีน-โค-เมทาคริลิกแอซิด) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค emulsion CRP (a) และพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-สไตรีน) ที่สังเคราะห์โดย emulsion ITP (b) และ RTCP (c)

4. สรุปผลการวิจัย

เมื่อเปรียบเทียบเทคนิค emulsion CRP ITP และ RTCP ในการเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-สไตรีน) ที่มีหมู่คาร์บอกซิลบนผิวของอนุภาค พบว่า เทคนิค emulsion RTCP มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในการควบคุมการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ ดังจะเห็นได้จากมีอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ มีการกระจายตัวของมวลโมเลกุล ($M_w/M_n = 1.75$) ที่แคบที่สุด ทำให้การประกอบตัวเองของสายโซ่โคพอลิเมอร์ ในระหว่างการสังเคราะห์มีความสม่ำเสมอที่สุด ส่งผลให้อนุภาคพอลิ(เมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-สไตรีน) ที่เตรียมได้ มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบที่สุด ($d_w/d_n = 1.05$) และเมื่อพิจารณาถึงความมีประจุที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้โดยดูจากค่าศักย์ซีต้า (-48 ± 0.97 mV) แสดงให้เห็นว่า emulsion RTCP สามารถควบคุมให้มีหมู่คาร์บอกซิลที่ผิวอนุภาคได้มากที่สุด จากข้อมูลทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่า emulsion RTCP เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ผิวอนุภาค

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (No. 99632: อมร ไชยสัตย์ และ ปริยากรณ์ ไชยสัตย์)

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] M. Okubo, K. Ichikawa, M. Fujimura. Production of multihollow polymer particles by the stepwise alkali/acid method. *Colloid Polym Sci.* **272** (1994): 933-937.
- [2] H. Li, C. Kan, Y. Du, D. Liu. Morphology of P(BA-St-DAAM) latex particles prepared by seeded emulsion polymerization. *Polym Adv Technol.* **14** (2003): 212-216.
- [3] Q. Liu, Y. Li, Y. Duan, H. Zhou. Research progress on the preparation and application of monodisperse cationic polymer latex particles. *Polym Int.* **61** (2012): 1593-1602.
- [4] S. Samatya, N. Kabay, A. Tuncel. Monodisperse-porous N-methyl-D-glucamine functionalized Poly(vinylbenzyl chloride-codivinylbenzene) beads as boron selective sorbent. *J Appl Polym Sci.* **126** (2012): 1475-1483.
- [5] S. Fujii, S. Matsuzawa, H. Hamasaki, Y. Nakamura. Polypyrrole-Palladium nanocomposite coating of micrometer-sized polymer particles toward a recyclable catalyst. *Langmuir.* **28** (2012): 2436-2447.
- [6] M. Kohri, M. Sato, F. Abo, T. Inada, M. Kasuya, T. Taniguchi, T. Nakahira. Preparation and lectin binding specificity of polystyrene particles grafted with glycopolymers bearing S-linked carbohydrates. *Eur Polym J.* **47** (2011): 2351-2360.
- [7] S. Cao, B. Liu. The preparation and enzyme immobilization of hydrophobic polysiloxane supports. *Macromol Biosci.* **9** (2009): 361-368.
- [8] ว. สะโจมแสง, ภ. โกนิล. การเพิ่มประสิทธิภาพของเคอร์คูมินด้วยระบบนำส่งนาโนในการต้านเซลล์มะเร็งปากมดลูก. ว วิทย เทคโนโลยี มทรธัญบุรี. **4** (2557): 33-47.
- [9] บ. สิงห์นา. อนุภาคนาโนสำหรับการรักษาโรคมะเร็ง. ว วิทย เทคโนโลยี มทรธัญบุรี. **4** (2557): 48-57.
- [10] K. Shibuya, D. Nagao, H. Ishii, M. Konno. Advanced soap-free emulsion polymerization for highly pure, micron-sized, monodisperse polymer particles. *Polymer.* **55** (2014): 535-539.
- [11] อ. ไชยสัตย์. คอนโทรล/ลิฟวิ่งเรดิคอลลพอลิเมอร์ไรเซชันในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน. ว วิทย เทคโนโลยี ม อุบลราชธานี **14** (2555): 61-73.
- [12] P.B. Zetterlund, Y. Kagawa, M. Okubo. Controlled/Living radical polymerization in dispersed systems. *Chem Rev.* **108** (2008): 3747- 3794.

- [13] H. Gao, K. Matyjaszewski. Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels. *Prog Polym Sci.* **34** (2009): 317-350.
- [14] M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process. *Macromolecules.* **26** (1993): 2987-2988.
- [15] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II)/ methylaluminium bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization. *Macromolecules.* **28** (1995): 1721-1723.
- [16] J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P.T. Le, R.T.A. Mayadunne, G.F. Meijs, C.L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules.* **31** (1998): 5559-5562.
- [17] S. Yamago, K. Iida, J. Yoshida. Tailored synthesis of structurally defined polymers by organotellurium-mediated living radical polymerization (TERP): synthesis of poly (meth)acrylate derivatives and their di- and triblock copolymers. *J Am Chem Soc.* **124** (2002): 13666-13667.
- [18] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, J.S. Wang. Controlled radical polymerizations: the use of alkyl iodides in degenerative transfer. *Macromolecules.* **28** (1995): 2093-2095.
- [19] 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 microemulsion system. *Macromolecules.* **43** (2010): 8703-8705.
- [20] A. Goto, H. Zushi, N. Hirai, T. Wakada, Y. Tsujii, T. Fukuda. Living radical polymerizations with germanium, tin, and phosphorus catalysts-reversible chain transfer catalyzed polymerizations (RTCPs). *J Am Chem Soc.* **129** (2007): 13347-13354.
- [21] I. Uzulina, S. Kanagasabapathy, J. Claverie. Reversible addition fragmentation transfer (RAFT) polymerization in emulsion. *Macromol Symp.* **150** (2000): 33-38.
- [22] C.J. Ferguson, R.J. Hughes, B.T.T. Pham, B.S. Hawkett, R.G. Gilbert, A.K. Serelis, C.H. Such. Effective ab Initio emulsion polymerization under RAFT control. *Macromolecules.* **35** (2002): 9243-9245.
- [23] 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.