

การเตรียมอนุภาคพอลิ (เมทาคริลิกแอซิด - บล็อก - สไตรีน) ด้วยรีเวอร์สซิเบิล เซนทรานสเฟอร์ แคตตาลิส ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

Preparation of Poly(methacrylic acid -b- styrene) by Reversible Chain Transfer Catalyzed Emulsion Polymerization

ชุตินันท์ สุขสวัสดิ์¹ รัชชัย บุญชูวงศ์¹ มาชาโยชิ โอคุโบะ^{2,3} ปริยาภรณ์ ไชยสัตย์¹ และ อมร ไชยสัตย์^{1*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี 12110

²Graduate School of Engineering, Kobe University, Kobe 657-8501, Japan

³Smart Spheres Workshop Co., Ltd., 2-1-214-122, Koyo-Naka, Higashi-Nada, Kobe 658-0032, Japan

*E-mail: a_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์อนุภาคพอลิ (เมทาคริลิกแอซิด - บล็อก - สไตรีน) (P(MAA-b-S)) ด้วยรีเวอร์สซิเบิล เซนทรานสเฟอร์แคตตาลิสในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (reversible chain transfer catalyzed emulsion polymerization; emulsion RTCP) ที่ไม่ใช่สารลดแรงตึงผิวโดยอาศัยการประกอบตัวเองกลายเป็นอนุภาคเป็นครั้งแรก โดยขั้นตอนแรกจะสังเคราะห์พอลิเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอดัด ในกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายที่มีไอโอดฟอร์มเป็นตัวควบคุมสายโซ่ ซึ่งได้พอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาว 18 หน่วย เพื่อนำไปใช้เป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ขั้นตอนที่สอง เป็นการสังเคราะห์อนุภาคพอลิสไตรีนด้วย emulsion RTCP ที่มีเจอร์มาเนียมไอโอดัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนำพอลิเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอดัดที่เตรียมได้ ละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (pH ~ 11.95) และใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาค P(MAA-b-S) ที่ได้มีความเสถียรทางคอลลอยด์ ไม่จับกันตลอดการสังเคราะห์ นอกจากนี้ ยังมีการกระจายตัวของสายโซ่พอลิเมอร์แคบเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชันแบบดั้งเดิม โดยที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ 78 % ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและโดยน้ำหนักมีค่า 286 และ 386 นาโนเมตร ตามลำดับ และได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักต่อเฉลี่ยโดยจำนวนที่ 1.27

คำสำคัญ: รีเวอร์สซิเบิลเซนทรานสเฟอร์แคตตาลิส พอลิเมอร์ไรเซชัน คอนโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคอลพอลิเมอร์ไรเซชัน อิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

Abstract

In this work, poly(methacrylic acid-b-styrene) [P(MAA-b-S)] particle was successfully prepared by the emulsifier-free, reversible chain transfer catalyzed emulsion polymerization (emulsion RTCP) initially by utilizing the self-assembly technique. Firstly, poly(methacrylic acid)-iodide having a degree of polymerization of 18 (PMAA₁₈-I) used as a chain control agent in emulsion polymerization was synthesized by solution polymerization using iodoform as a chain transfer agent. Secondly, emulsion RTCP of styrene was carried out using germanium iodide as a catalyst. The prepared PMAA₁₈-I solution was then poured into sodium hydroxide aqueous solution (pH~11.95) using potassium persulfate as an initiator at 60°C. It was found that stable P(MAA-b-S) particles were obtained without coagulation throughout the polymerization. Moreover, narrow molecular weight distribution was observed compared with the conventional emulsion polymerization. At 78% conversion, weight- and number-average diameters were 286 and 386 nm respectively and the weight-/number-average molecular weight was 1.27.

Keywords: Reversible chain transfer catalyzed polymerization; Controlled/living radical polymerization; Emulsion polymerization

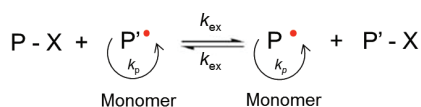
1. บทนำ

กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง แรดิคอลพอลิเมอร์ไรเซชัน (controlled/living radical polymerizations; CLRP) [1, 2] เป็นกลไกที่สามารถเตรียมพอลิเมอร์ให้มีโครงสร้างแน่นอนและหลากหลายตามความต้องการและสามารถทำนายน้ำหนักโมเลกุลได้ เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์ (block copolymer) กราฟโคพอลิเมอร์ (graft copolymer) เป็นต้น นอกจากนี้ พอลิเมอร์ที่ได้จะมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบ (narrow molecular weight distribution; MWDs) [3] ซึ่งกลไก CLRP มีหลายเทคนิค เช่น ไนโตรออกไซด์-มีเดียต แรดิคอลพอลิเมอร์ไรเซชัน (nitroxide-mediated radical polymerization; NMP) [4] อะตอมทรานสเฟอร์แรดิคอลพอลิเมอร์ไรเซชัน (atom transfer radical polymerization; ATRP) [5] รีเวอร์สซิเบิลแอดดิชัน-แฟรกเมนเทชัน เช่น ทรานสเฟอร์ (reversible addition-fragmentation chain transfer; RAFT) [6] และออกาโนเทลลูเรียม-มีเดียต พอลิเมอร์ไรเซชัน (organotellurium-mediated polymerization; TERP) [7] ในช่วงแรกๆ CLRP จะถูกใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ในระบบเอกพันธ์ (homogeneous system) ก่อนจะเริ่มมีการนำกลไกนี้มาประยุกต์ใช้ในระบบกระจายตัวในน้ำ (aqueous dispersed system) เช่น กระบวนการสังเคราะห์แบบกระจาย (dispersion polymerization) [8] แบบแขวนลอย (suspension polymerization) [9] แบบมินิ-อิมัลชัน (mini-emulsion polymerization) [10] แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) [11] และแบบซีดอิมัลชัน (seed emulsion polymerization) [12]

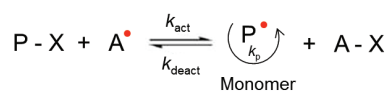
นอกจากนี้ กลไกไอโอดีน-ทรานสเฟอร์ พอลิเมอร์ไรเซชัน (iodine-transfer polymerization; ITP) [13] (รูปที่ 1a) ก็เป็นอีกเทคนิคหนึ่งในกลไก CLRP ที่ได้รับความนิยมเนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่ายและไม่ใช้โลหะหนักเป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล แต่จะใช้สารประกอบพวกไอโอไดด์เช่น โซยานีโอโพรพิล (cyanopropyl) และไอโอโด-ฟอร์ม (iodoform) ซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตาม ITP ยังไม่ค่อยประสบความสำเร็จในการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้เนื่องจากมีค่าคงที่ในการแลกเปลี่ยนตัว (exchange rate constants; K_{ex}) [14] ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการสิ้นสุด (termination) ได้ง่ายในระหว่างการสังเคราะห์ เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว Goto และคณะ [15] ได้ปรับปรุงโดยการเติมสารประกอบไอโอไดด์ของธาตุรี-เร็นเททท์ เช่น เซอร์มาเนียม ทิน พอสฟอรัส และไนโตรเจน ซึ่งเป็นตัวเร่ง

ปฏิกิริยาลงไปในระบบ ITP เรียกกลไกแบบใหม่นี้ว่า รีเวอร์สซิเบิล เช่น ทรานสเฟอร์ แคตตาลิซิสพอลิเมอร์ไรเซชัน (reversible chain transfer catalyzed polymerization; RTCP) ซึ่งประสบความสำเร็จในการเตรียมในระบบเอกพันธ์ โดยมีจุดประสงค์เพิ่มค่าคงที่ในการโยกย้ายสายโซ่ (chain transfer constant : K_{act} ; K_{deact}) (ดังรูปที่ 1b) ให้เร็วขึ้น ซึ่งจะทำให้โอกาสในการเกิดการสิ้นสุดของสายโซ่พอลิเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ลดลง ส่งผลให้การควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลดีขึ้น โดยจะมีค่าอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักต่อเฉลี่ยโดยจำนวน (M_w/M_n) เข้าใกล้หนึ่งมากขึ้น

(a) Degenerative Chain Transfer (DT)



(b) Reversible Chain Transfer (RT)



(A = typical element compound)

(X = I and A-X = Gel₄, PI₃, NIS etc.)

รูปที่ 1 กลไกปฏิกิริยาของ ITP (a) และกลไกปฏิกิริยา RTCP (b)

อย่างไรก็ตาม กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมมากที่สุดในระดับอุตสาหกรรม คือ การสังเคราะห์แบบอิมัลชัน เพราะเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่สะดวก สามารถเตรียมอนุภาคในระดับนาโนเมตร มีอัตราในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันสูง ไม่ใช้แรงเหวี่ยงสูงทำให้ประหยัดพลังงานและใช้ตัวกลางเป็นน้ำซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม [16-17] ดังนั้น จึงได้มีการทดลองนำกลไก CLRP ไปประยุกต์ใช้ในระบบการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน แต่พบว่าหากนำไปใช้โดยตรงจะเตรียมพอลิเมอร์ได้ค่อนข้างยาก โดยเฉพาะในกรณีของ ATRP และ RAFT [18] เนื่องจากตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลมีขั้วน้อย (ลิแกนด์ในกรณีของ ATRP) จึงชอบอยู่ในส่วนของมอนอเมอร์ (hydrophobic monomer) ส่งผลให้เคลื่อนที่ผ่านน้ำไปยังไมเซลล์ (micelle) ได้ยาก ทำให้เกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน

ในหยดมอนอเมอร์ แทนที่จะเกิดในไมเซลล์ อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จึงมีความเสถียรต่ำและมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง ต่อมา Gilbert และคณะ [19] ได้แก้ไขจุดด้อยดังกล่าวด้วยการพัฒนาหลักการเกิดอนุภาคแบบประกอบตัวเอง (self-assemble nucleation) คือ ใช้ตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลเป็นโอลิโกเมอร์ของอะคริลิกที่สามารถละลายน้ำได้ (water-soluble control agent) จากนั้นมอนอเมอร์ซึ่งมีขั้วต่ำเข้ามาต่อสายโซ่กับสายโซ่ของตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ทำให้ความไม่ขั้วเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงจุดที่สายโซ่ของโคพอลิเมอร์ไม่สามารถละลายน้ำได้ จะทำการประกอบตัวเอง โดยหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าภายใน และส่วนที่มีขั้วออกด้านนอกเกิดเป็นอนุภาคขึ้น แล้วมอนอเมอร์จะซึมเข้าไปอยู่ในอนุภาคดังกล่าวและเกิดการพอลิเมอไรเซชันจนกว่ามอนอเมอร์ในระบบ (ในอนุภาคและหยดมอนอเมอร์) หมด หลังจากนั้น เริ่มมีการนำกลไกดังกล่าวไปประยุกต์ใช้กับเทคนิค CLRP's ต่าง ๆ เช่น NMP [20] RAFT [19] และการเตรียมพอลิเมอร์ที่ละลายในน้ำ [21] (polybutylacrylate) และพอลิสไตรีน [9] (polystyrene) ด้วย TERP ที่ใช้พอลิเมทาคริลิกแอซิด-เมทิลเทลลานิว (poly(methacrylic acid)₃₀-methyltellanyl; PMAA₃₀-TERP) เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ในกรณีของกลไก RTCP ได้มีการประยุกต์ใช้ในระบบกระจาย เช่น ไมโครอิมัลชัน และมีนอิมัลชัน [22] แต่ยังไม่มีการใช้กับการสังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงสนใจนำกลไก RTCP มาใช้ในระบบการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน โดยจะเตรียม พอลิเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอดีน (poly (methacrylic acid)-iodine; PMAA-I) ที่ความยาวสายโซ่แตกต่างกันโดยกลไก ITP ในระบบสารละลาย (solution ITP) ซึ่งใช้เป็นตัวควบคุมกลไกของปฏิกิริยาและเป็นตัวป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ จากนั้น นำมาเตรียมอนุภาคพอลิ (เมทาคริลิกแอซิด-บลิค-สไตรีน) P(MAA-b-S) โดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไก RTCP (emulsion RTCP) และใช้เจอร์มาเนียมไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นครั้งแรก ซึ่งคาดว่าจะสามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลให้มีการกระจายตัวแคบและได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

2.1 สารเคมี

สไตรีน (styrene; S, Aldrich; purity, 99%) ทำบริสุทธิ์โดยผ่านคอลัมน์โครมาโทกราฟีที่ใช้อะลูมินัม-

ออกไซด์เป็นวัฏภาคคงที่ กรดเมทาคริลิก (methacrylic acid; MAA, Merck, Munich, Germany; purity, 99%) ทำบริสุทธิ์โดยการตกผลึกในอุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส 2,2-อะโซบิส(ไอโซบิวทิลไนไตรต์) (2,2-azobis isobutyronitrile; AIBN, Demomedical; purity, 99%) ไอโอดิฟอร์ม (iodoform; CHI₃, Aldrich; purity, 99%) เจอร์มาเนียมไอโอไดด์ (germanium(IV) iodide; GeI₄, Aldrich; purity, 99.99%) และไดออกเซน (dioxane; Carlo Erba Reagent; purity, 98 %) ใช้โดยปราศจากการทำให้บริสุทธิ์ โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (potassium persulfate; KPS, Unilab; purity, 97 %) ทำให้บริสุทธิ์โดยการตกตะกอน และน้ำกลั่นบริสุทธิ์ 18 เมกะโอห์ม กลั่นก่อนใช้

2.2 การเตรียมตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (macro chain transfer agent)

เตรียม PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่แตกต่างกัน โดยใช้เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและป้องกันไม่ให้อนุภาคพอลิเมอร์รวมตัวกัน โดยการสังเคราะห์ solution ITP ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้ ละลายกรดเมทาคริลิก (30.0 กรัม, 0.35 โมล) ไอโอดิฟอร์ม (3.44 กรัม, 8.7×10^{-3} โมล) และ 2, 2-อะโซบิส (ไอโซบิวทิลไนไตรต์) (143 มิลลิกรัม, 8.7×10^{-3} โมล) ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกันในสารละลายไดออกเซน (30.0 กรัม) จากนั้นใส่ลงไปในขวดกันกลม ปิดด้วย silicone rubber แล้วทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ในกรณีการสังเคราะห์ PMAA-I ที่มีความยาวของสายโซ่มากขึ้น ทำได้โดยปรับอัตราส่วนโดยโมลของกรดเมทาคริลิกต่อไอโอดิฟอร์มให้มากขึ้น ซึ่งใช้สภาวะการทดลองเดียวกัน

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

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

2.4 การเตรียมอนุภาคพอลิ (พอลิเมทาคริลิคแอซิดบล็อกล-สไตรีน) (P(MAA-b-S)) ในระบบอิมัลชันด้วยกลไก RTCP

การสังเคราะห์อนุภาค P(MAA-b-S) ด้วย emulsion RTCP โดยใช้ตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 2.2 และใช้เจอร์มาเนียมไฮไดรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีขั้นตอนดังนี้ ละลายสไตรีน (10.0 กรัม, 0.1 โมล) ให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกับเจอร์มาเนียมไฮไดรด์ (26.9 มิลลิกรัม, 0.46×10^{-4} โมล) จากนั้น ละลายโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (67.6 มิลลิกรัม, 2.5×10^{-4} โมล) ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (40.0 กรัม) ที่มี PMAA-I (6.5×10^{-4} โมล, 1.824 กรัม ในสารละลายไดออกเซน) ผสมอยู่ (pH 11.95) แล้วใส่สารทั้งหมดลงในขวดก้นกลม ปิดด้วย silicone rubber ก่อนทำให้อยู่ในระบบสูญญากาศโดยการปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ จากนั้น สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 ชั่วโมง

2.5 การศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์

ศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ดังนี้ เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ (%conversion) วิเคราะห์โดยใช้เทคนิค gravimetry หาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (number- and weight- average molecular weights; M_n and M_w) ด้วยเทคนิค gel permeation chromatography (GPC; Water 2414, Water, USA) ใช้คอลัมน์พอลิ(สไตรีน-โค-ไดไวนิลเบนซีน) (Phenogel 5×10^4 and 5×10^5 Å (pores), 7.8 nm (i.d) $\times$ 30 cm (length), Phenomenex, USA) ที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที โดยใช้เทระไฮโดรฟูแรนเป็นสารตัวพา ในกรณีที่ conversion ต่ำ จะต้องทำการเปลี่ยนหมู่คาร์บอกซิลของพอลิเมอร์ให้เป็นหมู่เอสเตอร์ก่อนทำการวิเคราะห์ น้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC โดยนำตัวอย่างมาละลายในเมทานอล บินที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นหยดกรดซัลฟิวริก 1-2 หยด แล้วทิ้งไว้ 1 คืน เมื่อระเหยสารละลายจนแห้งแล้ว ละลายในตัวทำละลายเทระไฮโดรฟูแรนแล้ววิเคราะห์ ในกรณีที่น้ำหนักโมเลกุลทางทฤษฎีสามารถคำนวณได้จากสูตร ดังนี้

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

โดย α คือ conversion ของพอลิเมอร์ MW_M และ $MW_{PMAA-n-I}$ คือ น้ำหนักโมเลกุลของสไตรีนและ PMAA-I ตามลำดับ และ $[M]_0$ และ $[PMAA-n-I]_0$ คือ จำนวนโมลเริ่มต้นของมอนอเมอร์และ PMAA-I ตามลำดับ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (number- and weight- average diameters; d_n and d_w , respectively) วัดด้วยเทคนิค dynamic light scattering (DLS; Delsa Nano C, Beckman Coulter, Germany) โดยใช้มุมหักเห 165° ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

3. ผลการวิจัยและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์อนุภาค P(MAA-b-S) ด้วย emulsion RTCP โดยใช้กลไกการเกิดอนุภาคแบบประกอบตัวเองเป็นครั้งแรก ซึ่งประสบความสำเร็จมาแล้วในการใช้ emulsion TERP โดยใช้ PMAA-TERP เป็นสารควบคุมน้ำหนักโมเลกุล [11, 20] เริ่มต้นทำการเตรียมตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล PMAA-I ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ solution ITP โดยใช้ 2, 2-อะโซบิส (ไอโซบิวทิลไฮไดรด์) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาในสารละลายไดออกเซนที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส โดยได้ทำการเตรียม PMAA-I ที่มีความยาวสายโซ่แตกต่างกันที่ 18 และ 77 หน่วยของกรดเมทาคริลิก ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ (M_w/M_n เข้าใกล้ 1) ดังตารางที่ 1 จากนั้น นำ PMAA-I ที่เตรียมได้ทั้งสองความยาวสายโซ่ไปใช้ในการสังเคราะห์ใน emulsion RTCP ต่อไป

ในกระบวนการสังเคราะห์ emulsion RTCP ที่มีเจอร์มาเนียมไฮไดรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะใช้ PMAA-I ที่เตรียมได้ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและสารป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์โดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว และใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยเริ่มต้น สไตรีนมอนอเมอร์ส่วนใหญ่จะเกิดเป็นพหุมอนอเมอร์ที่มี PMAA-I บางส่วนล้อมรอบที่ผิวเพื่อป้องกันการรวมตัวกันของพหุ ในขณะที่ยังมีส่วนของ สไตรีนจะละลายในวัฏภาคต่อเนื่อง (continuous phase) เมื่อโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเกิดการแตกตัวให้อนุมูลอิสระ (free radical) ทำให้มีการต่อสายโซ่ของพอลิเมอร์เกิดขึ้นทั้งกับสไตรีนและกับ PMAA-I โดยที่ $I^\cdot$ จะควบคุมการต่อสายโซ่ด้วยการเคลื่อนที่ไปมาระหว่าง PMAA-I (กลายเป็น PMAA $^\cdot$) หรืออนุมูลอิสระที่เกิดจากโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตกับ $GeI_3^\cdot$ (กลายเป็น $GeI_4^\cdot$) เนื่องจากค่าคงที่ในการโยกย้าย $I^\cdot$ มีค่าสูง ทำให้โอกาสที่สารที่มีอนุมูลอิสระ (PMAA $^\cdot$, $S_n^\cdot$, PMAA-b-S $^\cdot$)

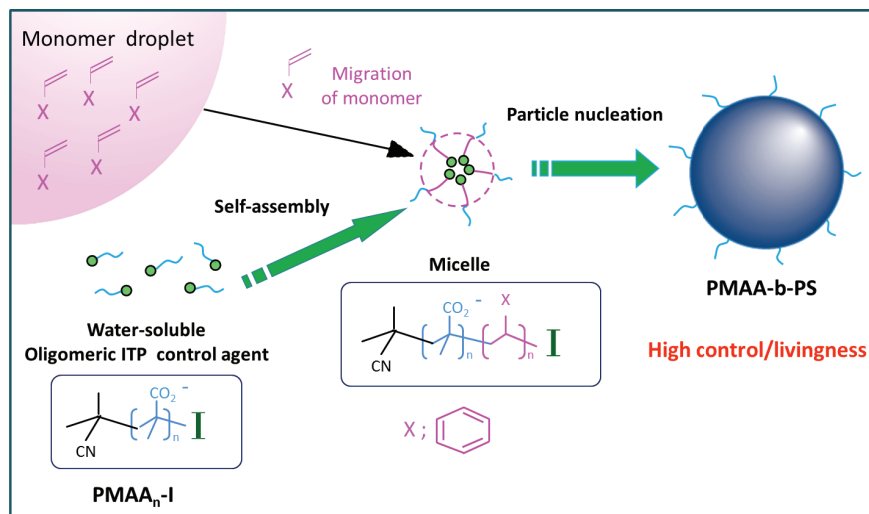
จะเกิดการสิ้นสุดปฏิกิริยามีค่าน้อยมาก โดยในกรณีของสายโซ่ PMAA-b-S⁻ เมื่อมีจำนวนหน่วยของสไตรีนเพิ่มมากขึ้น (มีความไม่มีความเป็นขั้วมากขึ้น) จนถึงจุดที่ไม่สามารถละลายในวัฏภาคต่อเนื่องได้ จะประกอบตัวเองโดยหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าภายในและส่วนที่มีขั้วของ PMAA ออกด้านนอกเกิดเป็นไมเซลล์ จากนั้น สไตรีนมอนอเมอร์และอนุมูล-

อิสระของสไตรีน (S_n⁻) จะเข้าไปละลายในไมเซลล์และเกิดพอลิเมอร์เชนในนั้น โดยที่สไตรีนจากพอลิเมอร์มอนอเมอร์จะทำหน้าที่สนับสนุนด้วยการเคลื่อนที่ผ่านน้ำเข้าไปในไมเซลล์จนกว่ามอนอเมอร์จะหมด แล้วเกิดเป็นอนุภาค P(MAA-b-S) กลไกการเกิดอนุภาคใน emulsion RTCP แสดงดังรูปที่ 2

ตารางที่ 1 สมบัติของตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลทั้งสองชุด

การทดลอง	Conversion (%)	M_n	M_w/M_n	DP*
1	63	1,700	1.03	18
2	67	6,682	1.26	77

*DP = degree of polymerization



รูปที่ 2 กลไกการเกิดอนุภาคพอลิสไตรีนโดยการประกอบตัวเองในระบบ emulsion RTCP

อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของอนุภาค P(MAA-b-S) ในระบบ emulsion RTCP จะค่อนข้างช้าเมื่อเทียบกับระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม โดยจะใช้เวลาในการสังเคราะห์มากกว่าสามเท่าดังตารางที่ 2 ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของกลไกการสังเคราะห์แบบคอลโทรลลิฟวิงแรติคอล เนื่องจากมีสารควบคุมน้ำหนักโมเลกุลในการจับอนุมูลอิสระ โดยมีการโยกย้ายสายโซ่อยู่ตลอดเวลา ส่งผลให้อัตราในการต่อสายโซ่ (propagation rate; K_p) ของพอลิเมอร์ช้าไปด้วย แต่อย่างไรก็ตามน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จะมีการกระจายตัวค่อนข้างแคบ เมื่อเปรียบเทียบกับ PMAA-I ที่ความยาวสายโซ่แตกต่างกัน คือที่ 18 และ 77 หน่วย พบว่า ในกรณี PMAA₇₇-I การเกิดพอลิเมอร์เชนหยุดที่ประมาณ 40 %

conversion ที่เวลา 60 ชั่วโมง ซึ่งคาดว่าเกิดจากตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลที่มีสายโซ่ยาวมากเกินไป ดังนั้น จึงต้องใช้เวลานานขึ้นเพื่อให้สไตรีนมอนอเมอร์เข้ามาต่อสายโซ่แล้วทำให้สายโซ่ไม่มีความเป็นขั้วมากพอที่จะประกอบตัวเองกลายเป็นไมเซลล์ จึงทำให้โอกาสที่สายโซ่โอลิโกเมอร์แรติคอลของสไตรีน (S_n⁻) จะรวมตัวกันเกิดอนุภาคแบบอนุพันธ์ (homogeneous nucleation) แข่งกับการประกอบตัวเองของ P(MAA₇₇-b-S) มีมากขึ้น ทำให้มีโอกาสเกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยาได้ง่าย ซึ่งส่งผลให้พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ($M_w = 92,735$, $M_n = 44,698$) และสูงกว่า M_n ที่คำนวณได้จากทฤษฎี ($M_{n, th} = 23,346$) มาก นอกจากนี้ มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง (ดังรูปที่ 3b)

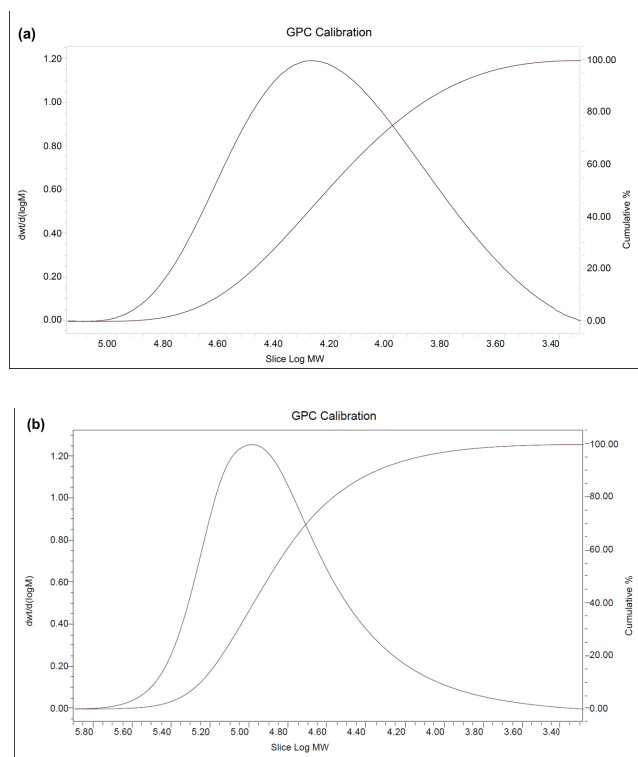
ทำให้มีประสิทธิภาพในการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ต่ำ ($M_w/M_n = 2.06$) ซึ่งใกล้เคียงกับโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากแบบดั้งเดิม (2.02) ดังตารางที่ 2 นอกจากนี้ เนื่องจากใช้ โฟแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตในปริมาณที่น้อย เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม ประกอบกับบางส่วนได้เกิดการสิ้นสุด ทำให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์เชชันช้า (ได้ 40 % conversion ที่ 60 ชั่วโมง) ในขณะที่การใช้

PMAA₁₈-I พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ให้ได้จะมีมวลโมเลกุล ($M_w = 23,705$, $M_n = 18,535$) ใกล้เคียงกับค่าทฤษฎีที่คำนวณได้ ($M_{n,th} = 25,246$) มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (ดังรูปที่ 3a) แคบกว่าและมีการควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ($M_w/M_n = 1.27$) ที่ดีกว่า เนื่องจากใช้เวลาไม่นานในการประกอบตัวเองเกิดเป็นไมเซลล์ ทำให้ได้ % conversion มากกว่า 78 %

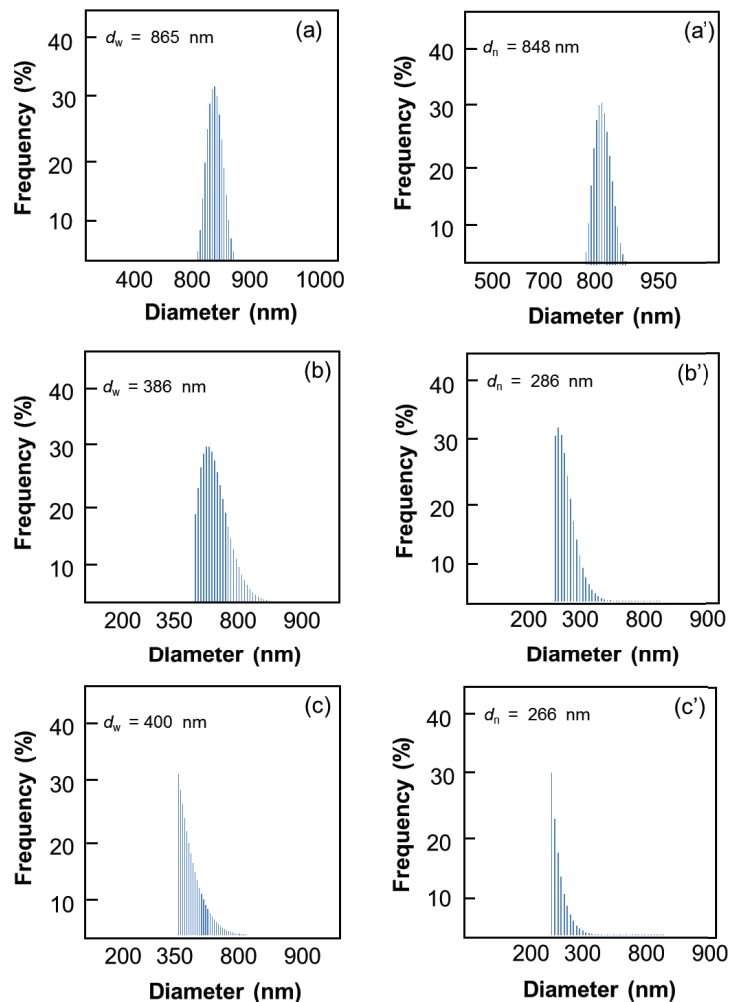
ตารางที่ 2 น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่สังเคราะห์ได้

Emulsion polymerization	h	Conversion (%)	M_w	M_n	PDI
PMAA ₁₈ -I	60	78	23,705	18,535	1.27
PMAA ₇₇ -I	60	40	92,735	44,986	2.06
conventional	24	90	388,270	192,204	2.02

PDI = polydispersity index



รูปที่ 3 Molecular weight distribution ของอนุภาค P(MAA-b-S) ที่ใช้ตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลที่มีสายโซ่ยาวแตกต่างกันในระบบมีลชัน RTCP (a) PMAA₁₈-I และ (b) PMAA₇₇-I ตามลำดับ



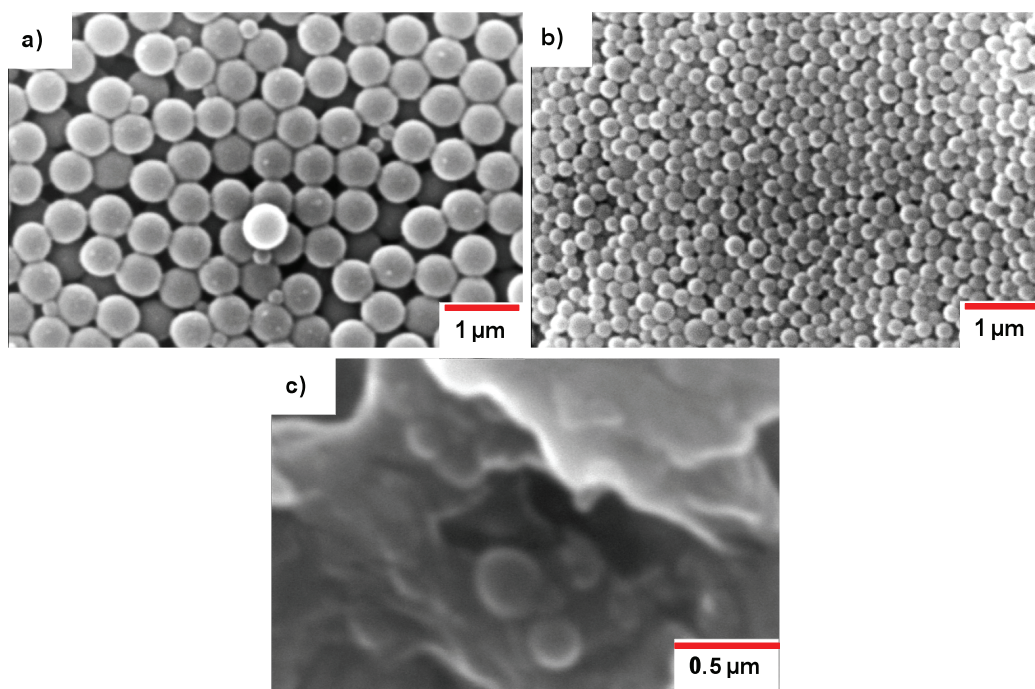
รูปที่ 4 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (d_w) และเฉลี่ยโดยจำนวน (d_n) ของอนุภาค P(S-co-MAA) ในระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม (a, a') และของอนุภาค P(MAA₁₈-b-S) (b, b') และ P(MAA₇₇-b-S) (c, c') ที่สังเคราะห์ในระบบ emulsion RTCP

เมื่อนำอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ในระบบ emulsion RTCP ที่ใช้ PMAA₁₈-I และ PMAA₇₇-I มาวัดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค DLS ปรากฏว่า อนุภาคมีการกระจายตัวที่แคบและมีพีกเดียวเช่นเดียวกับอนุภาค พอลิเมอร์ที่เตรียมโดยอิมัลชันแบบดั้งเดิม ดังรูปที่ 4 แสดงว่าอนุภาคพอลิเมอร์มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ไม่เกิดการรวมตัวกันแม้เก็บไว้เป็นเวลานาน ในกรณีของการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกลไกแบบดั้งเดิม การเกิดอนุภาคจะเกิดแบบอนุพันธ์ซึ่งต้องใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตจำนวนมากเพื่อต้องการให้มีหมู่ซัลเฟตไอออนอยู่ที่ปลาย

สายโซ่พอลิเมอร์ทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคในระหว่างการสังเคราะห์ จะทำให้อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีการกระจายตัวที่แคบ d_w/d_n เข้าใกล้ 1 ($d_w/d_n = 1.50$) และเมื่อพิจารณาถึงค่า d_w/d_n ในกรณี emulsion RTCP จะเห็นว่าค่าเข้าใกล้ 1 ทั้งสองสภาวะการทดลองเช่นกัน ($d_w/d_n = 1.02$ และ 1.34 สำหรับการใช้ PMAA₁₈-I และ PMAA₇₇-I ตามลำดับ) แสดงว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีขนาดใกล้เคียงกันมาก บ่งบอกถึงการมีประสิทธิภาพสูงของ emulsion RTCP ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ การใช้สายโซ่ที่ยาวของสารควบคุมหน้าหลัก

โมเลกุล ($\text{PMAA}_{77}\text{-I}$) จะให้ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ (266 nm) ที่เล็กกว่าการใช้สายโซ่สั้นกว่า ($\text{PMAA}_{18}\text{-I}$) (286 nm) เนื่องจาก $\text{PMAA}_{77}\text{-I}$ มีจำนวนหมู่คาร์บอกซิล มากกว่า จึงใช้จำนวนสายโซ่ที่น้อยกว่าในการประกอบตัวเองต่อหนึ่งอนุภาค ทำให้มีจำนวนอนุภาคมากกว่าและส่งผลให้มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า ส่วนในการสังเคราะห์ระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิมได้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวน 848 นาโนเมตร ซึ่งจะเห็นว่าขนาดอนุภาคที่เตรียมได้จะใหญ่กว่าที่

เตรียมจากระบบ emulsion RTCP เนื่องจากการสังเคราะห์อิมัลชันแบบดั้งเดิมจะอาศัยประจุลบของหมู่ซัลเฟตที่มาจากโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตมาช่วยในการป้องกันไม่ให้อนุภาครวมตัวกัน ซึ่งมีจำนวนหน่วยน้อยกว่าหมู่คาร์บอกซิลของ MAA ที่อยู่ในสายโซ่ P(MAA-b-S) ของ emulsion RTCP มากจึงส่งผลให้ได้ขนาดอนุภาคใหญ่กว่าการสังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน RTCP



รูปที่ 5 SEM micrograph ของอนุภาค P(S-co-MAA) (a) ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม และ (b) อนุภาค $\text{P(MAA}_{18}\text{-b-S)}$ และ (c) $\text{P(MAA}_{77}\text{-b-S)}$ ที่สังเคราะห์ในระบบอิมัลชัน RTCP

จาก SEM micrograph (รูปที่ 5) ของอนุภาค P(S-co-MAA) ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมและอนุภาค $\text{P(MAA}_{18}\text{-b-S)}$ ที่เตรียมโดย emulsion RTCP จะมีลักษณะเป็นทรงกลมผิวเรียบและมีขนาดใกล้เคียงกัน สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ของ DLS นอกจากนี้ไม่พบการเกาะกันเป็นก้อนของพอลิเมอร์แสดงว่าอนุภาคมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ในขณะที่ อนุภาค $\text{P(MAA}_{77}\text{-b-S)}$ จะพบในปริมาณที่น้อยโดยมีลักษณะฝังตัวในแผ่นฟิล์มของพอลิเมอร์ ซึ่งน่าจะมาจากการที่มีสายโซ่ของ PMAA-I

ที่ยาวเกินไปทำให้การประกอบตัวเกิดเป็นอนุภาคได้ยากกว่าสายโซ่ PMAA-I ที่สั้นกว่า

4. สรุปและเสนอแนะ

จากการทดลองสามารถประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาคโคพอลิเมอร์ P(MAA-b-S) ในระบบ emulsion RTCP เป็นครั้งแรก โดยอาศัยกลไกการประกอบตัวเองของ PMAA-I ที่ใช้เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล และใช้เจอร์มาเนียมไอโอไดต์และโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวเร่ง

ปฏิกิริยาและตัวเริ่มปฏิกิริยา ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการประกอบตัวเองของอนุภาคพอลิเมอร์เมื่อใช้ PMAA₁₈-I จะสั้นกว่าการใช้ PMAA₇₇-I ทำให้มีประสิทธิภาพสูงกว่าในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ($M_w/M_n = 1.27$) ในขณะที่การใช้ PMAA₇₇-I ($M_w/M_n = 2.06$) มีค่าใกล้เคียงกับการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม ($M_w/M_n = 2.02$) นอกจากนี้ยังพบว่า การเกิดอนุภาคของ P(MAA₇₇-b-S) ยากกว่า P(MAA₁₈-b-S) ทำให้ได้อนุภาคพอลิเมอร์น้อยกว่า โดยในกรณีอนุภาค P(MAA₁₈-b-S) ที่เตรียมได้มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงและได้ขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร ($d_n = 286$ nm) และมีการกระจายตัวของขนาดที่แคบ ($d_w/d_n = 1.02$) ไม่มีการรวมตัวกันแม้เก็บไว้เป็นเวลานาน

5. บรรณานุกรม

- [1] P. B. zetterlund, Y. Kagawa, and M. Okubo. 2008. "Development of controlled/Living radical polymerization," **chemical reviews**, 108:3747-3794.
- [2] K. Matyjaszewski. 2007. "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives," **Progres in polymer science**. 32:93-146.
- [3] H. Gao and K. Matyjaszewski. 2009. "Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels," **Progress in Polymer Science**. 34:317-350, 4//.
- [4] M. K.George, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, and G. K. Hamer. 1993. "Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process," **Macromolecules**. 26:2987-2988.
- [5] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura. 1995. "Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/ Dichlorotris- (triphenylphosphine)ruthenium(II)/ Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization," **Macromolecules**. 28:1721-1723.
- [6] J. Chiefari, Y. K. B. 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, and a. S. H. Thang, 1998. "Living Free-Radical Polymeriza-tion by Reversible Addition–Frag mentation Chain Transfer: The RAFT Process," **Macromolecules**. 31.
- [7] S. Yamago, K. Iida, and J.-i. Yoshida. 2002. "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," **Journal of the American Chemical Society**. 124:13666-13667.
- [8] T. Kuroda, A. Tanaka, T. Taniyama, H. Minami, A. Goto, T. Fukuda, and M. Okubo. 2012. "Iodine transfer dispersion polymerization (dispersion ITP) with CHI₃ and reversible chain transfer catalyzed dispersion polymerization (dispersion RTCP) with Gel4 of styrene in supercritical carbon dioxide," **Polymer**. 53:1212-1218,
- [9] J. D. Biasutti, T. P. Davis, F. P. Lucien, and J. P. A. Heuts. 2005. "Reversible addition-fragmen tation chain transfer polymerization of methyl methacrylate in suspension," **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**. 43:2001-2012.
- [10] S. Liu, K. D. Hermanson, and E. W. Kaler. 2006. "Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization in Microemulsion," **Macromolecules**. 39:4345-4350.
- [11] Y. Kitayama, A. Chaiyasat, H. Minami, and M. Okubo. 2010. "Emulsifier-Free, Organotellurium-Mediated Living Radical Emulsion Polymerization of Styrene: Polymerization Loci," **macromole- cules**. 43:7465-7461.
- [12] M. Okubo, H. Minami, and J. Zhou. 2004. "Preparation of block copolymer by atom transfer radical seeded emulsion polymerization," **Colloid and Polymer Science**. 282:747-752.

- [13] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, and J.-S. Wang. 1995. "Controlled Radical Polymerizations: The Use of Alkyl Iodides in Degenerative Transfer," **Macromolecules**. 28:2093-2095.
- [14] M. Yorizane, T. Nagasuga, Y. Kitayama, A. Tanaka, H. Minami, A. Goto, T. Fukuda, and M. Okubo. 2010. "Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP) of Methyl Methacrylate with Nitrogen Catalyst in an Aqueous Microsuspension System," **Macromolecules**. 43:8703-8705,
- [15] A. Goto, N. Hirai, K. Nagasawa, Y. Tsujii, T. Fukuda, and H. Kaji. 2010. "Phenols and Carbon Compounds as Efficient Organic Catalysts for Reversible Chain Transfer Catalyzed Living Radical Polymerization (RTCP)," **Macromolecules**. 43:7971-7978.
- [16] S. C. Thickett and R. G. Gilbert. 2007. "Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms," **Polymer**. 48:6965-6991.
- [17] อ.ไชยสัตย์. 2555. "คอนโทรล/ลิฟวิ่งเรดิคอลลพอลิเมอร์เชนในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน," วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี. 14:61-73.
- [18] I. Uzulina, S. Kanagasabapathy, and J. Claverie. 2000. "Reversible addition fragmentation transfer (RAFT) polymerization in emulsion," **Macromolecules Symposia**. 150:33-38.
- [19] C. J. Ferguson, R. J. Hughes, B. T. T. Pham, B. S. Hawket, R. G. Gilbert, A. K. Serelis, and C. H. Such. 2002. "Effective ab Initio Emulsion Polymerization under RAFT Control," **Macromolecules**. 35:9243-9245.
- [20] Y. Kitayama, A. Chaiyasat, and M. Okubo. 2010. "Emulsifier-Free, Organotellurium-Mediated Living Radical Emulsion Polymerization of Styrene," **Macromolecules Symposia**. 288: 25-32,
- [21] M. Okubo, Y. Sugihara, Y. Kitayama, Y. Kagawa, and H. Minami. 2009. "Emulsifier-Free, Organotellurium-Mediated Living Radical Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate," **Macromolecules**. 42:1979-1984.
- [22] Y. Kitayama, M. Yorizane, H. Minami, and M. Okubo. 2012. "Preparation of block copolymer particles by two-step, reversible chain transfer catalyzed polymerization (RTCP) with nitrogen catalyst in miniemulsion systems," **Polymer Chemistry**. 3:1394-1398.