

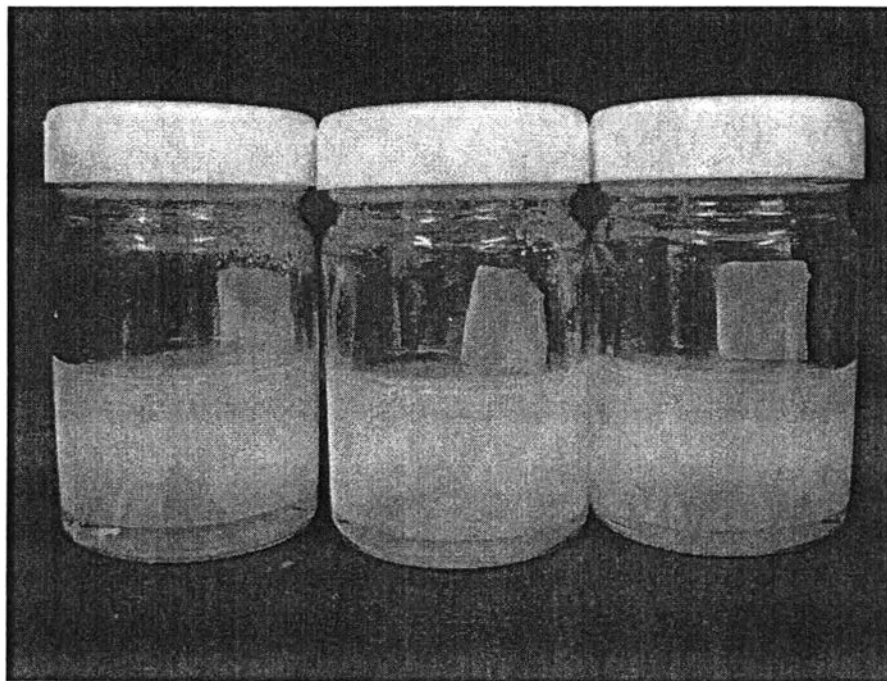
บทที่ 4



ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 PMMA พอลิเมอร์

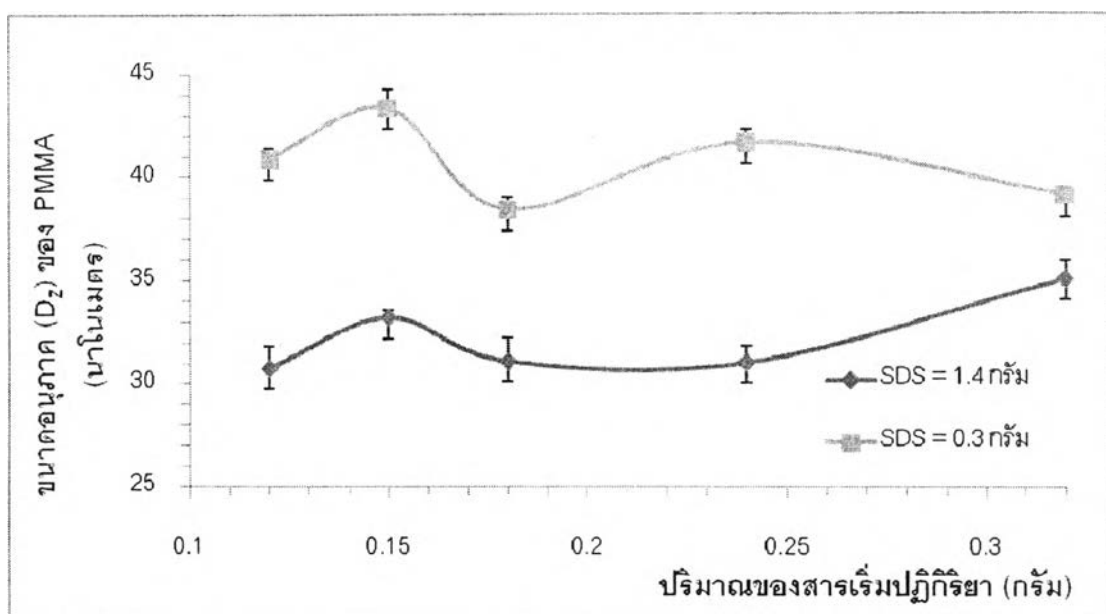
4.1.1 PMMA ลาเท็กซ์



รูปที่ 4.1 PMMA ลาเท็กซ์ที่เตรียมได้จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบ
ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน

รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะของ PMMA ลาเท็กซ์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน ซึ่งพบว่า PMMA ลาเท็กซ์มีลักษณะโปร่งแสง และไม่เกิดการแยกเฟสเมื่อเก็บไว้เป็นเวลานาน จึงทำให้คาดว่าขนาดอนุภาคของ PMMA ลาเท็กซ์ที่เตรียมได้นั้น มีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตร

4.1.2 ขนาดอนุภาค



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับปริมาณสารเริ่มปฏิกิริยา

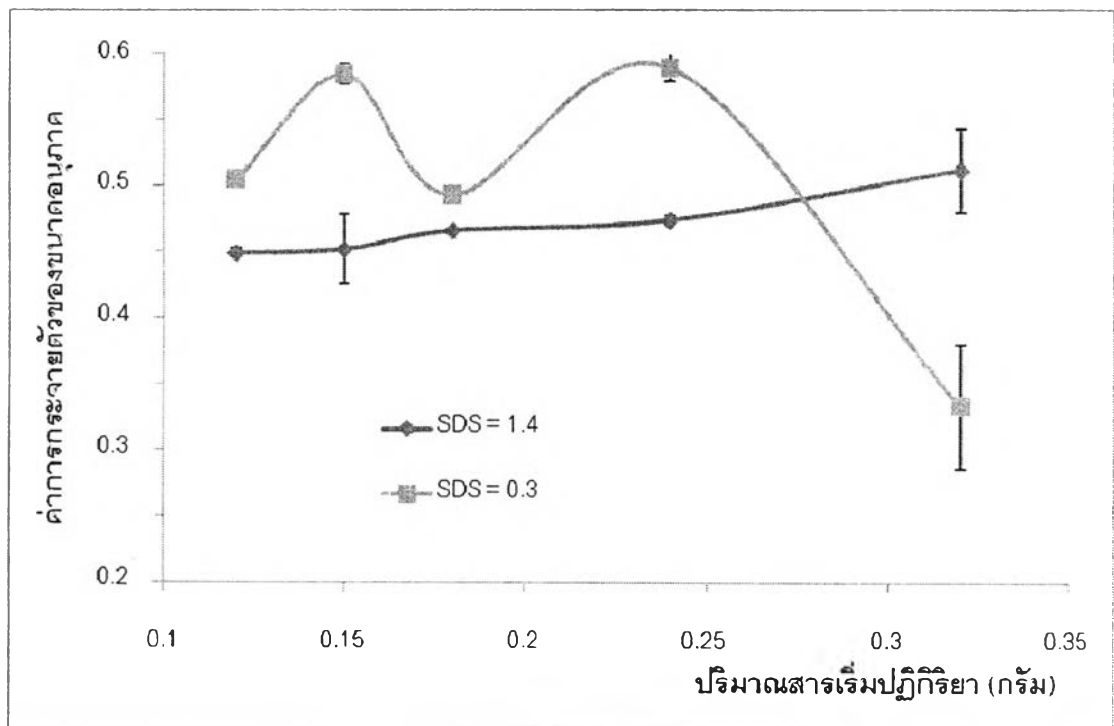
รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของ PMMA และปริมาณสารเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งพบว่า อนุภาคของ PMMA มีขนาดประมาณ 38-40 นาโนเมตร เมื่อใช้ SDS ปริมาณ 0.3 กรัม AIBN 0.12-0.32 กรัม และเมื่อใช้ SDS ปริมาณ 1.4 กรัม AIBN 0.12-0.32 กรัม เช่นกัน ทำให้ได้ อนุภาคของ PMMA ที่มีขนาดประมาณ 30-35 นาโนเมตร (เล็กลง) ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณ SDS ที่ ใช้ในงานวิจัยนี้มีค่าสูงกว่า CMC ทำให้ในระบบมีไมเซลล์อยู่เป็นจำนวนมาก และปริมาณไมเซลล์ แปรผันตามปริมาณ SDS ที่ใช้ การมีไมเซลล์จำนวนมากทำให้ MMA กระจายเข้าไปในไมเซลล์ ดังนั้น อนุภาคของ PMMA จึงเล็กลงเมื่อปริมาณ SDS เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ไมเซลล์ของสารลดแรง ตึงผิว SDS ที่มีฟรีเรดิคัลของ AIBN บรรจุอยู่ยังเป็นนิวเคลียส (nuclei) ที่สำคัญในการเกิดอนุภาค PMMA ระดับนาโนผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยใช้ AIBN ซึ่งเป็น oil-soluble initiator [21] ดังนั้น การเพิ่มปริมาณ SDS และ AIBN จึงเป็นการเพิ่มปริมาณ นิวเคลียสให้มากขึ้น และยังทำให้ปริมาณ MMA ในแต่ละไมเซลล์มีปริมาณลดลง

นอกจากนี้ จากการทดลองยังพบอีกว่าปริมาณ AIBN ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อขนาด อนุภาคของ PMMA ถึงแม้ที่ปริมาณ AIBN เพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณไมเซลล์ (ที่มีฟรีเรดิคัลของ AIBN บรรจุอยู่) เพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้ MMA ในแต่ละไมเซลล์มีปริมาณลดลง และควรทำให้อนุภาคของ PMMA ที่ ได้มีขนาดเล็กลง ซึ่งเป็นผลมาจากอนุภาคปฐมภูมิ (primary particle) ที่มีขนาดเล็กมากเหล่านี้ยัง

ไม่มีเสถียรภาพมากพอ จึงทำให้มีเปอร์เซ็นต์ผลได้ลดลง ส่งผลให้อนุภาคปฐมภูมิเหล่านี้รวมตัวกัน เกิดเป็นอนุภาคทุติยภูมิ (secondary particle) ที่มีเสถียรภาพสูงกว่าและมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งทำให้มีเปอร์เซ็นต์ผลได้เพิ่มขึ้น

4.1.3 การกระจายตัวของขนาดอนุภาค

รูปที่ 4.3 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ปริมาณ SDS และ AIBN ต่างกัน

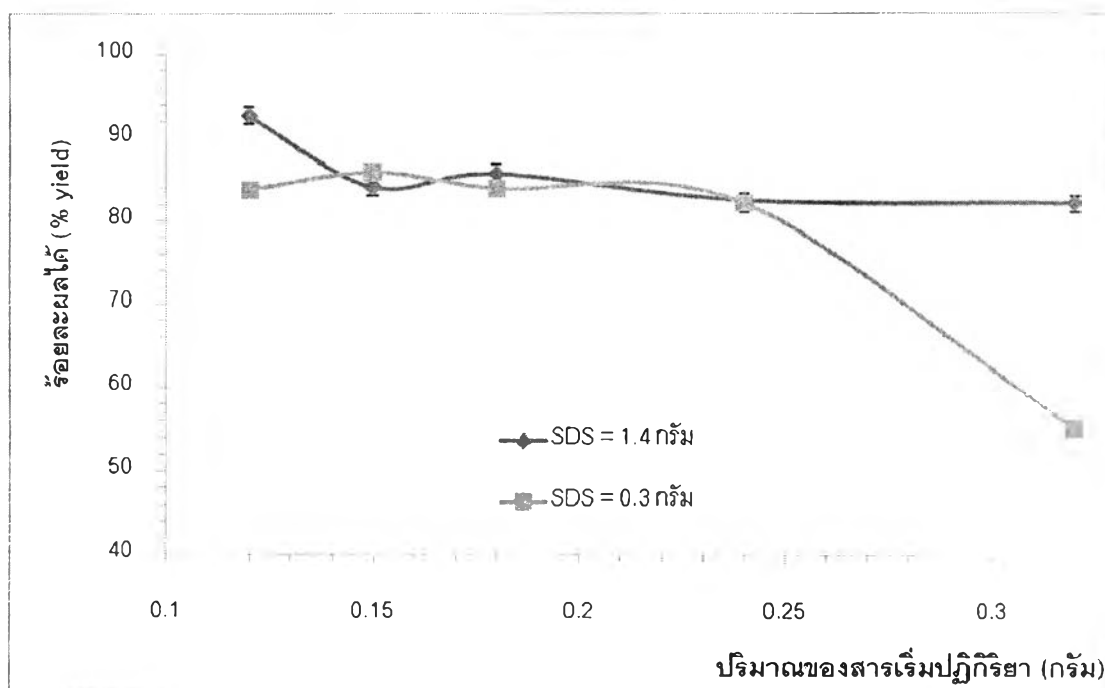


รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวของขนาดอนุภาคกับปริมาณสารเริ่มปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวของขนาดอนุภาคกับปริมาณของสารเริ่มปฏิกิริยา พบว่า การกระจายตัวของขนาดอนุภาคมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ SDS 1.4 กรัม และใช้ AIBN เพิ่มขึ้นจาก 0.08 กรัม ถึง 0.32 กรัม แต่การกระจายตัวของขนาดอนุภาคมีแนวโน้มลดลงเมื่อใช้ SDS 0.3 กรัม และใช้ AIBN 0.32 กรัม ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นผลจากการรวมตัวของอนุภาคปฐมภูมิที่มีขนาดเล็กมากกลายเป็นอนุภาคทุติยภูมิที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งการรวมตัว

ของอนุภาคปฐุมภูมิเหล่านี้ไม่มีรูปแบบที่แน่นอน จึงทำให้การกระจายตัวของขนาดอนุภาคกว้างขึ้น นอกจากนี้ ยังทำให้ได้อนุภาคที่มีเสถียรภาพสูงขึ้นและยังทำให้ร้อยละผลได้มีค่าเพิ่มขึ้นอีกด้วย

4.1.4 ร้อยละผลได้ (% yield)



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้และปริมาณสารเริ่มปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้กับปริมาณของสารเริ่มปฏิกิริยา พบว่า ร้อยละผลได้มีค่า 92.6–82% เมื่อใช้ SDS 1.4 กรัม AIBN 0.12-0.32 กรัม และเมื่อใช้ SDS 0.3 กรัม AIBN 0.12-0.32 กรัม ทำให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลได้มีค่า 83.8–55% โดยเมื่อปริมาณ AIBN สูงขึ้น พบว่า ร้อยละผลได้มีแนวโน้มลดลงและปริมาณ SDS ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญกับค่าร้อยละผลได้ ยกเว้นที่ปริมาณ SDS 0.3 กรัม และ AIBN 0.32 กรัม พบว่า ร้อยละผลได้มีค่าลดลงอย่างชัดเจน เนื่องจากปริมาณการใช้ SDS 0.3 กรัม มีปริมาณไมเซลล์น้อยกว่าเมื่อใช้ SDS 1.4 กรัม ทำให้ได้อนุภาคปฐุมภูมิที่มีขนาดใหญ่ขึ้นและมีเสถียรภาพมากขึ้นด้วย เป็นผลให้เกิดอนุภาคทุติยภูมิลดลง และทำให้ร้อยละผลได้ลดลงด้วย เพราะพอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำที่อยู่ในอนุภาคปฐุมภูมิและมีเสถียรภาพน้อยสามารถละลายน้ำได้บ้าง จึงถูกกำจัดออกไประหว่างการตกตะกอนแยกพอลิเมอร์ออกจากลาเท็กซ์

4.1.5 ร้อยละการจัดเรียงตัว (%Tacticity)

ตารางที่ 4.1 ร้อยละการจัดเรียงตัวของ PMMA (%Tacticity)

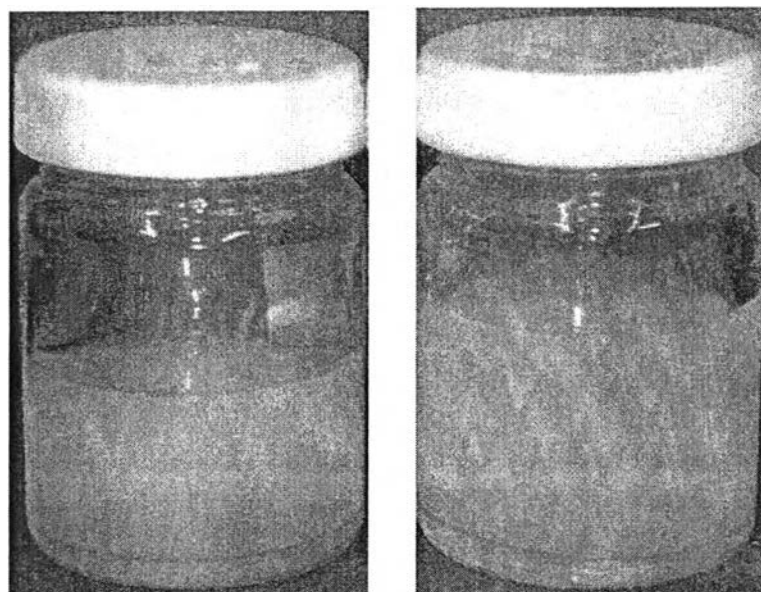
ปริมาณของ SDS (กรัม)	ปริมาณของ AIBN (กรัม)	%Tacticity		
		Syndiotactic (rr)	Heterotactic (mr)	Isotactic (mm)
1.4	0.12	54	38	8
1.4	0.15	53	39	8
1.4	0.18	53	39	8
1.4	0.24	52	40	8
1.4	0.32	54	39	7
0.3	0.12	53	40	7
0.3	0.15	54	38	8
0.3	0.18	53	39	7
0.3	0.24	52	39	9
0.3	0.32	55	39	6

ตารางที่ 4.1 แสดงร้อยละของการจัดเรียงตัวของ PMMA ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และนำมาคำนวณด้วยเทคนิค Triad determination ดังแสดงในสมการที่ 3.4 พบว่า PMMA ที่สังเคราะห์จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน มีความเป็น syndiotactic ประมาณ 52-55% เนื่องจากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ภายในไมเซลล์ที่มีขนาดเล็กมาก จึงทำให้พอลิเมอร์เกิดการจัดเรียงตัวเพื่อให้อาจเข้าไปอยู่ในไมเซลล์ที่มีขนาดเล็กได้ [21]

นอกจากนี้ ยังพบว่าร้อยละการจัดเรียงตัวไม่ขึ้นกับปริมาณ SDS และ AIBN เนื่องจากการจัดเรียงตัวของ PMMA เกิดขึ้นภายในไมเซลล์ที่มีขนาดเล็ก ทำให้การเปลี่ยนแปลงปริมาณ SDS และ AIBN มีผลกับปริมาณไมเซลล์ในระบบเท่านั้น แต่ไม่ได้ทำให้สภาพแวดล้อมภายในไมเซลล์เปลี่ยนแปลงไป จึงทำให้การเกิดพอลิเมอร์ไม่แตกต่างกัน

4.2 อนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต

4.2.1 ลาเท็กซ์ของอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต



(ก)

(ข)

รูปที่ 4.5 ลาเท็กซ์ของ (ก) PMMA และ (ข) อนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต

รูปที่ 4.5 แสดงลักษณะลาเท็กซ์ของ PMMA และอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต พบว่า ลาเท็กซ์ของอนุภาคเชิงประกอบระดับนาโนของซิลิกา/PMMA มีความโปร่งแสงใกล้เคียงกับลาเท็กซ์ของ PMMA จึงอาจกล่าวได้ว่าอนุภาคของซิลิกา/PMMA คอมพอสิตมีขนาดระดับนาโน

4.2.2 ขนาดอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต

ตารางที่ 4.2 ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาค

ตัวอย่าง	ขนาดอนุภาค (nm)	การกระจายตัวขนาดอนุภาค (PDI)
Silica	15	-
PMMA	33	0.45
ซิลิกา/PMMA นาโนคอมพอสิต*	40	0.45

* สังเคราะห์โดยใช้ MMA 22.5 มิลลิลิตร, SDS 1.4 กรัม, AIBN 0.15 กรัม, น้ำกลั่น 60 มิลลิลิตร และนาโนซิลิกาที่ผ่านการเตรียมผิว 0.394 กรัม

ตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนซิลิกาซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 15 นาโนเมตร มีขนาดใหญ่ขึ้นเป็นประมาณ 40 นาโนเมตรนั้น เนื่องมาจากการถูกห่อหุ้มด้วย PMMA ที่เตรียมได้จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยใช้ MPTMS เป็นสารเชื่อมประสาน โดยสามารถเตรียมอนุภาคนาโนคอมพอสิตที่มีขนาดต่ำกว่า 50 นาโนเมตรได้

4.2.3 อุณหภูมิกลาสแทรนซิชันของอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต

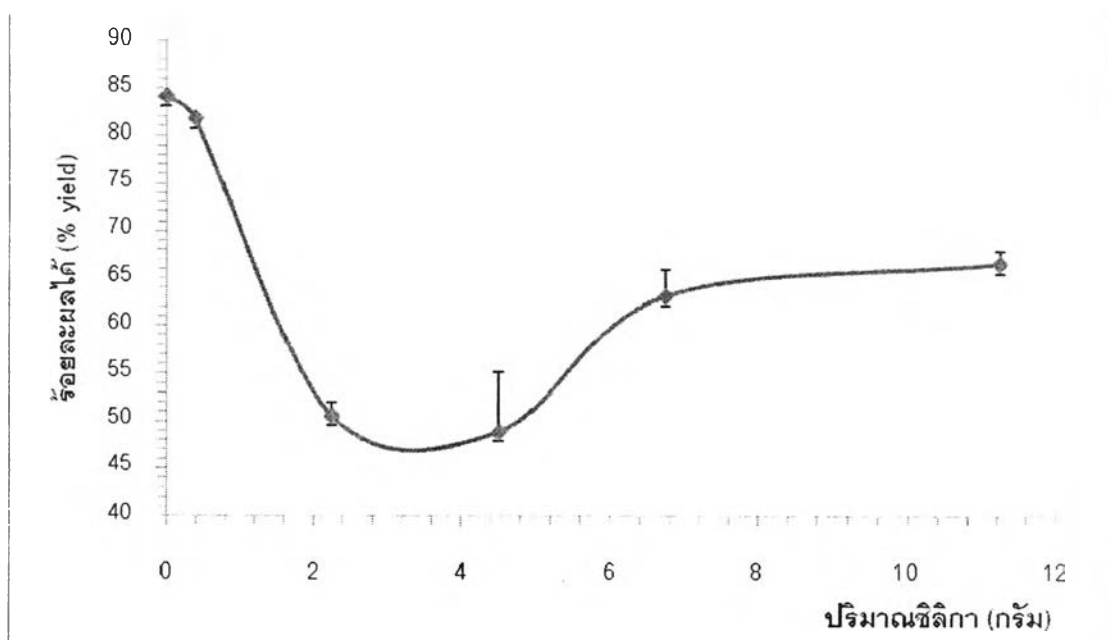
ตารางที่ 4.3 T_g ของ PMMA และอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต

ตัวอย่าง	T_g (°C)
PMMA	131
ซิลิกา/PMMA นาโนคอมพอสิต	131

เมื่อนำ PMMA และอนุภาคเชิงประกอบระดับนาโนของซิลิกา/PMMA ไปตรวจสอบอุณหภูมิกลาสแทรนซิชันด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่า T_g ของอนุภาคเชิงประกอบระดับนาโนของซิลิกา/PMMA มีค่าเท่ากับ PMMA แสดงให้เห็นว่าการใส่ซิลิกาไม่ได้ขัดขวางการเกิดเป็นพอลิเมอร์ของ MMA

4.2.4 ร้อยละผลได้ของอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต

ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ของอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต กับปริมาณซิลิกาแสดงไว้ในรูปที่ 4.6

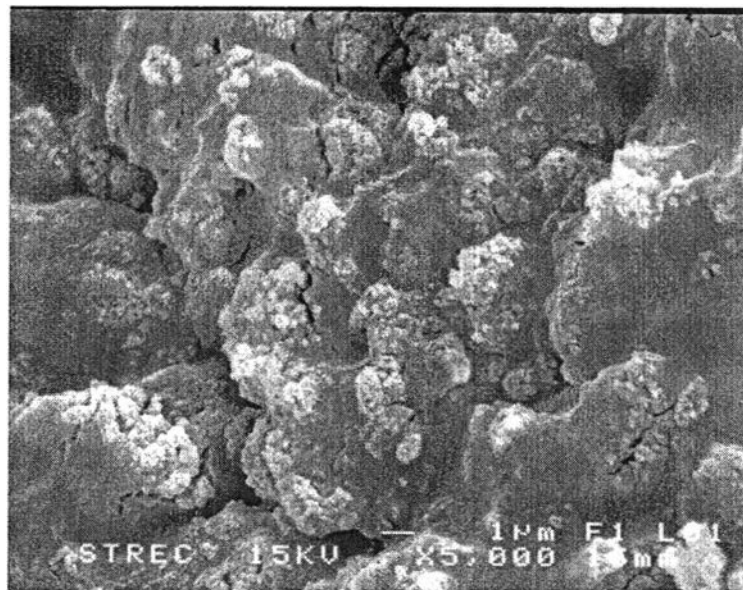


รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้กับปริมาณซิลิกา

จากรูปที่ 4.6 พบว่า ร้อยละผลได้ของวัสดุระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิตมีค่าอยู่ในช่วง 49-66% เมื่อเติมซิลิกาที่ผ่านการเตรียมผิวปริมาณ 0.394-11.25 กรัม โดยร้อยละผลได้ของวัสดุระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิตมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ PMMA ที่ไม่ได้ใส่ซิลิกา เนื่องจากช่องว่างที่เหลืออยู่ระหว่างผิวด้านนอกสุดของซิลิกาที่ถูกปรับปรุงผิวแล้วกับขอบของไมเซลล์มีปริมาตรค่อนข้างน้อยเมื่อเทียบกับที่ไม่ได้ใส่ซิลิกา จึงทำให้เกิดเป็น PMMA ของ MMA บนผิวของซิลิกาที่อยู่ในไมเซลล์เกิดขึ้นได้จำกัด แต่เมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกาจนถึงระดับหนึ่งพบว่า ร้อยละผลได้กลับมีค่าเพิ่มขึ้นอีกครั้ง ซึ่งคาดว่าเกิดจากการมีไมเซลล์ที่มีซิลิกาบรรจุอยู่ภายในมากพอที่ทำหน้าที่เป็นนิวเคลียสที่ช่วยให้ MMA สามารถเกิดเป็น PMMA อยู่รอบอนุภาคของซิลิกา

4.2.5 สัณฐานวิทยาของอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต

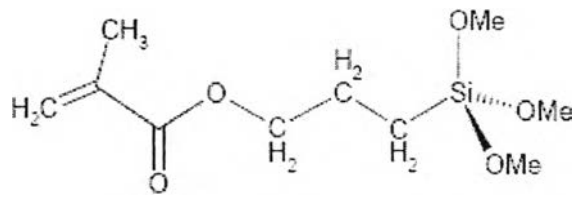
รูปที่ 4.7 แสดงสัณฐานวิทยาของวัสดุระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต สังเคราะห์โดยใช้ MMA 22.5 มิลลิลิตร SDS 1.4 กรัม AIBN 0.15 กรัม น้ำกลั่น 60 มิลลิลิตร และนาโนซิลิกาประมาณ 6.75 กรัม พบว่า อนุภาคซิลิกาเกิดการรวมกลุ่มกัน ซึ่งเป็นผลของการเกิดอนุภาคทุติยภูมิดังที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อ 4.1.1-4.1.3 ดังนั้น ภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมวัสดุระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต คือ การใช้ SDS ปริมาณ 0.3 กรัม และ AIBN ปริมาณ 0.32 กรัม เนื่องจาก อนุภาค PMMA มีการเกิดอนุภาคทุติยภูมิน้อยที่สุด ซึ่งทำให้อนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต กระจายตัวได้ดีและไม่เกาะกลุ่มกัน



รูปที่ 4.7 ภาพ SEM ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนของซิลิกา/PMMA

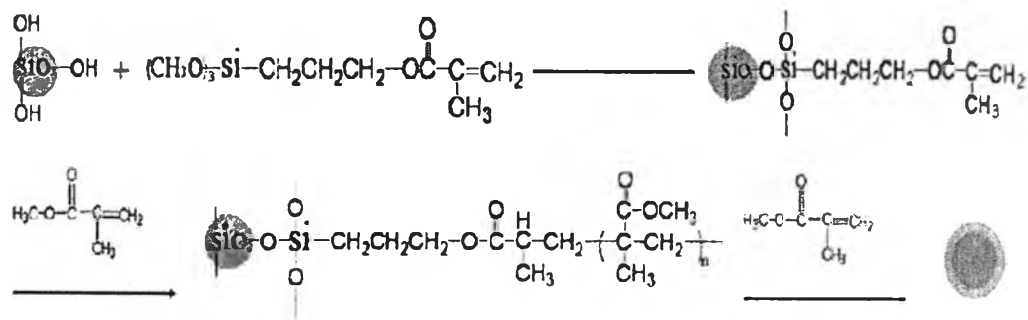
4.2.6 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่แสดงการเกิดพันธะระหว่างอนุภาคซิลิกากับ PMMA ผ่าน MPTMS ในวัสดุระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต โดยสารประกอบซิลีน (MPTMS) มีหมู่ซิลานอล (Si-OH) อยู่ที่ปลายด้านหนึ่งของโมเลกุล และอีกปลายด้านหนึ่งมีพันธะคู่อยู่ที่ปลายสุดของโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 4.8



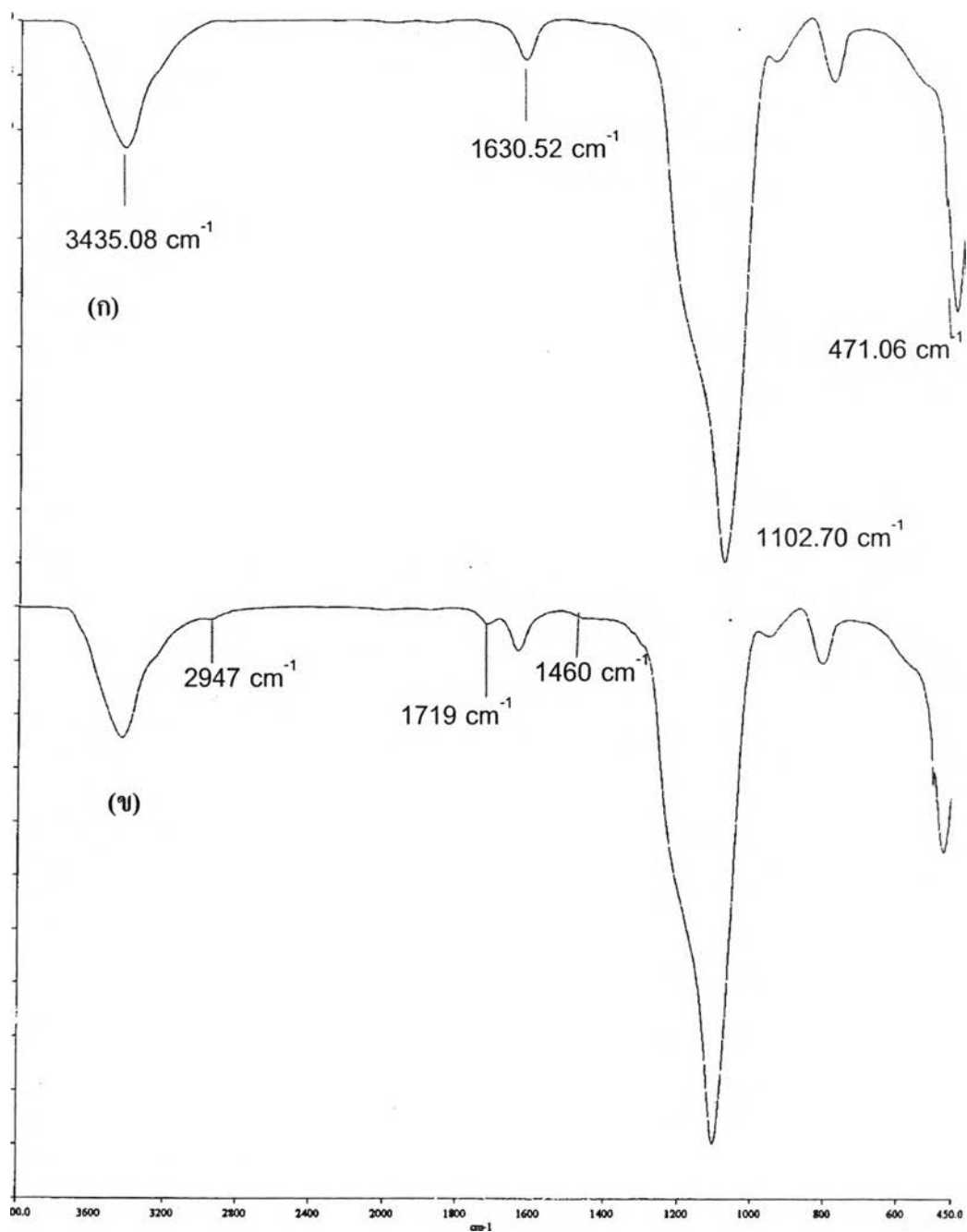
รูปที่ 4.8 โครงสร้างทางเคมีของ γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS) [25]

โดยหมู่ซิลานอลของ MPTMS เข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) บนผิวของซิลิกา เกิดเป็นพันธะโควาเลนต์ และพันธะคู่ (C=C) ใน MPTMS เข้าทำปฏิกิริยากับเมทิลเมทาคริเลต มอนอเมอร์โดยใช้ฟรีเรดิคัลเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาระหว่างซิลิกา MPTMS และ PMMA แสดงไว้ในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ปฏิกิริยาระหว่างซิลิกา, MPTMS และ PMMA [3]

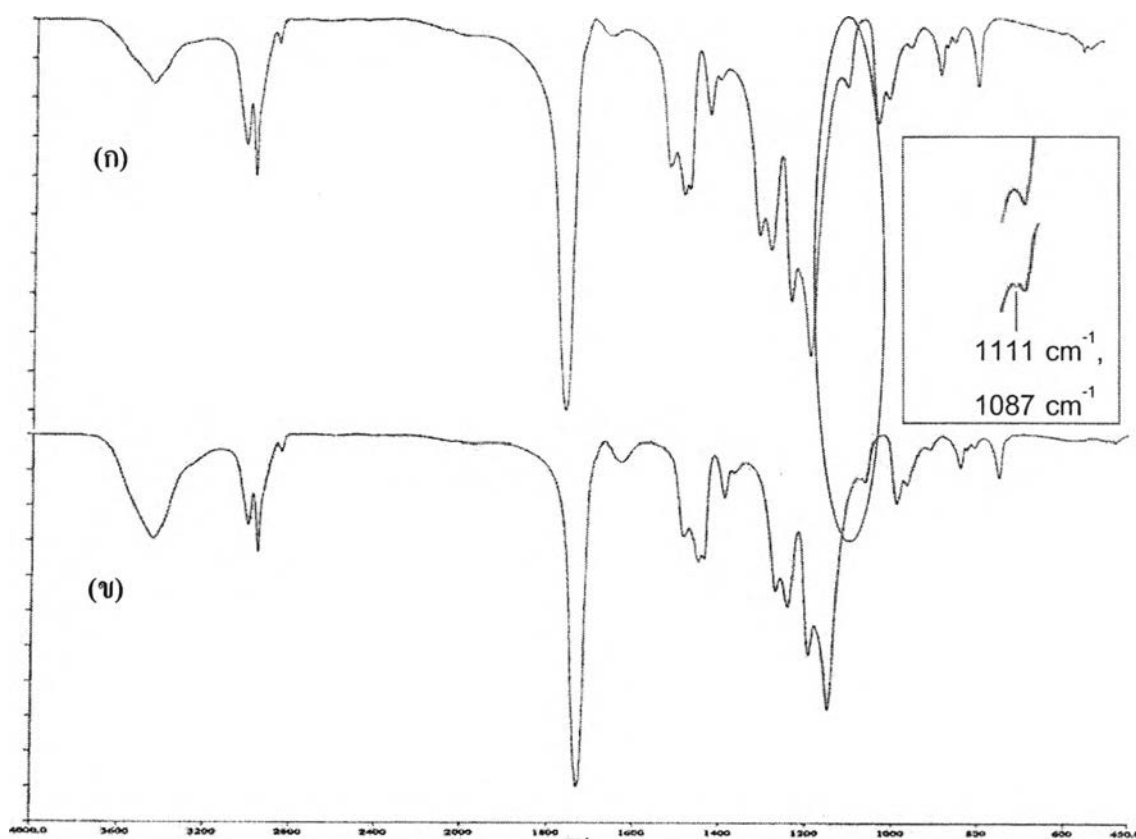
หมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่เกิดขึ้นทั้งหมดสามารถตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR โดยหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นควรประกอบด้วยพีคที่มีเลขคลื่นดังแสดงในตารางที่ 4.4 และสเปกตรัม FTIR ที่วิเคราะห์ได้ แสดงไว้ในรูปที่ 4.10 และ 4.11



รูปที่ 4.10 FT-IR สเปกตรัมของ (ก) ซิลิกา และ (ข) ซิลิกาที่ผ่านการเตรียมผิวด้วย MPTMS

รูปที่ 4.10(ก) แสดง FT-IR สเปกตรัมของซิลิกาซึ่งปรากฏพีคของ Si-O-Si ที่เลขคลื่น 1102.7 และ 471.06 cm^{-1} ; พีคของความถี่ที่เลขคลื่น 1630.52 cm^{-1} [27] และพีคของ -OH group บนผิวซิลิกาที่เลขคลื่น 3435.08 cm^{-1}

รูปที่ 4.10(ข) แสดง FT-IR สเปกตรัมของซิลิกาที่ผ่านการเตรียมผิวด้วย MPTMS ซึ่งปรากฏพีคของ C=C, C=O และ $-CH_3$ ขึ้นใหม่ที่เลขคลื่น 1460, 1719 และ 2947 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งยืนยันการเกาะติดของ MPTMS บนผิวของอนุภาคนาโนซิลิกา



รูปที่ 4.11 FT-IR สเปกตรัมของ (ก) PMMA และ (ข) อนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต

จากรูปที่ 4.11(ข) พบพีคที่เกิดขึ้นใหม่ขึ้นมาเมื่อเทียบกับรูปที่ 4.11(ก) คือ พีคที่เลขคลื่น 1111 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน Si-O-Si และพีคที่ 1087 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน Si-O-C ซึ่งจาก 2 พีคที่เกิดขึ้นมาใหม่นี้ทำให้เชื่อได้ว่าการเกิดการเชื่อมติดของซิลิกากับ PMMA ด้วยพันธะระหว่างซิลิกากับซิลีนที่เป็นสารคู่ควบ

จากรูปที่ 4.10 และ 4.11 แสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงผิวซิลิกาด้วย MPTMS ทำให้เกิดการยึดติดที่ดียิ่งขึ้นระหว่างซิลิกาและ PMMA ด้วยพันธะระหว่างซิลิกากับซิลีนที่เป็นสารคู่ควบ และปลายอีกข้างของ MPTMS ที่เป็นพันธะคู่สามารถเกิดเป็นโคพอลิเมอร์ร่วมกับ MMA

ตารางที่ 4.4 เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของ PMMA, ซิลิกา และ MPTMS

Wavenumbers (cm ⁻¹)	PMMA	ซิลิกา	MPTMS
1050-1300 (2 peak)	C-O-C		
>1700	C=O		
2947, 2879	-CH ₃ , -CH ₂		
3049		-OH	
1088, 467		Si-O-Si	
1724			ν(C=O)
1460			ν C=C
1111			ν Si-O-Si asym
1087			δ Si-O-C asym
821			δ Si-O-C sym