

วัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา

นางสาวณัฐนิชา ปิยะวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2552
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

HYBRID MATERIALS OF EVA/NANOSIZED POLYSTYRENE/NANOSILICA

Miss Nutnicha Piyawong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Applied Polymer Science and Textile Technology
Department of Materials Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2009
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์ วัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนระดับนาโน/นาโนซิลิกา
โดย นางสาวณัฐธิดา ปิยะวงศ์
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริพันธ์ แจ่มศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(อาจารย์ ดร.พรทิพย์ แซ่เป้)

ณัฐธิดา ปิยะวงค์: วัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา
(HYBRID MATERIALS OF EVA/NANOSIZED POLYSTYRENE/NANOSILICA)

อ.ที่ปรึกษาหลักวิทยานิพนธ์: รศ.เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์, 88 หน้า

วัสดุไฮบริดระหว่างสารอินทรีย์-อนินทรีย์ของเอทิลีนไวนิลแอสซีเทตโคพอลิเมอร์ (อีวีเอ)/พอลิสไตรีนอนุภาคขนาดนาโนเมตร/นาโนซิลิกาถูกเตรียมโดยการผสมในสภาพของเลเท็กซ์ ซึ่งนาโนเลเท็กซ์ของพอลิสไตรีนถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต และเอซิปีสไอโซบิวทิลโรโนไตรัลเป็นสารลดแรงตึงผิวและสารเริ่มปฏิกิริยา ตามลำดับ โดยพอลิสไตรีนอนุภาคขนาดนาโนเมตรที่เตรียมได้ถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และเครื่องวัดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงแบบพลวัต พบว่า อนุภาคทรงกลมของพอลิสไตรีนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 15 นาโนเมตร ซึ่งพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีนอัตราส่วน 90/10 80/20 70/30 และ 60/40 โดยน้ำหนักแห้ง ถูกผสมกับนาโนซิลิกาปริมาณ 0.1 และ 0.5 ส่วนต่อเรซินร้อยละ ด้วยเครื่องปั่นผสมเชิงกลที่ความเร็ว 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เลเท็กซ์ผสมถูกนำไปหล่อให้เป็นแผ่นในแม่แบบที่ทำจากกระจก ก่อนทำให้แห้งในอากาศ 1 วัน แล้วอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นชิ้นงานถูกนำไปตรวจสอบสมบัติด้านความทนแรงดึง สมบัติเชิงกลพลวัต พฤติกรรมทางความร้อน และสัณฐานวิทยาด้วยเครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต เครื่องเทอร์โมแกรวิเมตริกแอนาไลเซอร์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดตามลำดับ ซึ่งการใส่พอลิสไตรีนอนุภาคขนาดนาโนเมตรและนาโนซิลิกาในปริมาณที่เหมาะสมได้แสดงการปรับปรุงความทนแรงดึง ยังสัมมอดูลัส สมบัติเชิงกลพลวัต และเสถียรภาพทางความร้อนของอีวีเอ ขณะที่เปอร์เซ็นต์การยึดตัว ณ จุดขาดมีค่าลดลง

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์.....ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ.....ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา 2552.....

#5172283623: MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
 KEYWORDS: DIFFERENTIAL MICROEMULSION POLYMERIZATION/ POLYSTYRENE /
 NANOLATEX / EVA

NUTNICHА PIYAWONG : HYBRID MATERIALS OF EVA/NANOSIZED
 POLYSTYRENE/NANOSILICA. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. SAOWAROJ
 CHUAYJULJIT, 88 pp.

Organic-inorganic hybrid materials of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA)/nanosized-polystyrene (PS)/nanosilica were prepared by latex compounding. The nanolatex of PS was synthesized via differential microemulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate and azobisisobutyronitrile as surfactant and initiator, respectively. The resulting PS nanoparticles were observed under transmission electron microscope and dynamic light scattering analyzer. It is found that the spherical-shaped PS particles with average diameter of 15 nm have been achieved. Polyblends of EVA and PS at EVA/PS dry weight ratios of 90/10, 80/20, 70/30 and 60/40 were mixed with nanosilica at the amount of 0.1 and 0.5 part per hundred resin using a mechanical stirrer at 100 rpm for 2 h. The blended latices were cast into sheets on a glass mold, air dried for 1 day and then in an oven at 70°C for 6 h. After that, the samples were examined for their tensile properties, thermodynamic mechanical properties, thermal behavior and morphology using a universal testing machine, dynamic mechanical analyzer, thermal gravimetric analyzer and scanning electron microscope, respectively. The incorporation of the appropriate amount of nanosized-PS and nanosilica apparently improved the tensile strength, Young's modulus, dynamic mechanical properties and thermal stability of the EVA, whereas the elongation at break deteriorated.

Department : Materials Science..... Student's Signature.....

Field of study : Applied Polymer Science and Textile technology.... Advisor's Signature.....

Academic year : 2009.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ เพราะได้รับความเอื้อเฟื้อด้านเครื่องมือ วัสดุดิบและสถานที่ทำวิทยานิพนธ์ รวมทั้งความช่วยเหลือและคำแนะนำทางวิชาการอย่างดียิ่งจากผู้ทรงคุณวุฒิหลายท่าน ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบคุณบุคคลและหน่วยงานที่เกี่ยวข้องดังรายนาม ต่อไปนี้

1. รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์ การแก้ไขปัญหา การสนับสนุนทุนในการวิจัย รวมทั้งการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
2. ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูงที่ได้ให้ทุนสนับสนุนด้านการศึกษาและงานวิจัย
3. ดร.ชัยวัฒน์ นรگانต์กร ที่ให้คำแนะนำและการแก้ปัญหาอย่างดียิ่งโดยเสมอมา
4. คุณอัญญาพร บุญมหิทธิสุทธิ์ ที่ให้คำแนะนำและการแก้ปัญหาอย่างดียิ่งโดยเสมอมา
5. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
6. ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
7. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ
8. บริษัท คอกนิส (ประเทศไทย) จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมี
9. บริษัท สยามเคมีคอล อินดัสตรี จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมี
10. บริษัท อิเทอร์นอล เรซิน จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมี

ท้ายสุดนี้ขอกราบขอบพระคุณมารดา คุณปู่ และคุณยาย รวมทั้งเพื่อนๆ พี่ๆ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ทุกท่าน ที่ให้การสนับสนุนในด้านกำลังใจและด้านทุนทรัพย์ในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 เอทิลีนไวไวนิลแอสีเทตโคพอลิเมอร์.....	4
2.1.1 สมบัติทั่วไปของเอทิลีนไวไวนิลแอสีเทต.....	5
2.2 พอลิสไตรีน.....	6
2.2.1 สมบัติทั่วไปของพอลิสไตรีน.....	7
2.2.2 การใช้งานของพอลิสไตรีน.....	7
2.2.3 การสังเคราะห์พอลิสไตรีน.....	7
2.2.3.1 พอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ (Bulk polymerization).....	7
2.2.3.2 พอลิเมอไรเซชันแบบละลาย (Solution polymerization).....	8
2.2.3.3 พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (Suspension polymerization).....	8
2.2.3.4 พอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization).....	9
2.3 การสังเคราะห์พอลิสไตรีนนาโนเลทเทจ.....	9
2.3.1 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization).....	9
2.3.2 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน (Microemulsion polymerization).....	15
2.3.3 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน (Differential microemulsion polymerization).....	16

บทที่	หน้า
2.4 สารตัวเติม (Filler).....	19
2.5 ซิลิกา (Silica).....	20
2.5.1 ซิลิกาธรรมชาติหรือซิลิกาชนิดบด (Ground silica).....	21
2.5.2 ซิลิกาชนิดสังเคราะห์ (Synthetic silica).....	21
3. วิธีดำเนินงานวิจัย.....	24
3.1 สารเคมีที่ใช้.....	24
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	25
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ.....	25
3.4 วิธีการทดลอง.....	26
3.4.1 การสังเคราะห์พอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์.....	26
3.4.2 การแยกพอลิสไตรีนออกจากนาโนเลทเท็กซ์.....	27
3.4.3 การวิเคราะห์นาโนเลทเท็กซ์.....	28
3.4.3.1 เปอร์เซ็นต์ผลได้ (% yield) ของพอลิสไตรีนในนาโนเลทเท็กซ์.....	28
3.4.3.2 ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาค.....	28
3.4.3.3 สัณฐานวิทยาของพอลิสไตรีนที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตร.....	29
3.4.4 การเตรียมวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา.....	30
3.4.5 การวิเคราะห์และทดสอบวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา.....	32
3.4.5.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง (Tensile properties).....	32
3.4.5.2 สัณฐานวิทยา (Morphology).....	32
3.4.5.3 วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability).....	33
3.3.5.4 วิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical analysis).....	34
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	35
4.1 ลักษณะของพอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์.....	35
4.2 ร้อยละผลได้ (% yield) และขนาดอนุภาคในนาโนเลทเท็กซ์.....	35
4.3 สัณฐานวิทยาของพอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์.....	36
4.4 สมบัติเชิงกลของวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา.....	37

บทที่

4.4.1 ค่าความทนแรงดึง.....	37
4.4.2 ร้อยละของการยืดตัว.....	38
4.4.3 ค่ายังสัมมอดูลัส.....	39
4.5 สัณฐานวิทยา (Morphology).....	40
4.6 เสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุไฮบริด.....	42
4.7 สมบัติเชิงกลพลวัตของวัสดุไฮบริด.....	43
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	53
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	53
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	54
รายการอ้างอิง.....	55
ภาคผนวก.....	58
ภาคผนวก ก.....	59
ภาคผนวก ข.....	61
ภาคผนวก ค.....	64
ภาคผนวก ง.....	70
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	88

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1	สมบัติของเอทิลีนไวไวนิลแอสีเทตโคพอลิเมอร์อิมัลชัน.....	25
ตารางที่ 3.2	ปริมาณสารที่ใช้เตรียมวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซีลิกา 30	
ตารางที่ 4.1	คุณหมุมิการสลายตัวของอีวีเอบริสุทธ์ พอลิเมอร์ผสม และวัสดุไฮบริด.....	42
ตารางที่ 4.2	คุณหมุมิการสทรานซิชันของอีวีเอบริสุทธ์ พอลิเมอร์ผสม และวัสดุไฮบริด.....	43

สารบัญญภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเอทิลีนไวโนลแอสีเทตโคพอลิเมอร์.....	4
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของพอลิสไตรีน.....	6
รูปที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของสารละลายเอควียสที่เปลี่ยนไปตามปริมาณ สารลดแรงตึงผิว	10
รูปที่ 2.4 การเกิดไมเซลล์ในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน.....	11
รูปที่ 2.5 องค์ประกอบของระบบอิมัลชัน.....	12
รูปที่ 2.6 แผนภาพเฟสของไอโซโทรปิกไมโครอิมัลชัน.....	14
รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน.....	15
รูปที่ 2.8 กลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการเกิดแบบดิฟเฟอเรนเชียล ไมโครอิมัลชัน.....	17
รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารลดแรงตึงผิวกับขนาดอนุภาค PMMA.....	18
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมสไตรีนนาโนเลเท็กซ์.....	26
รูปที่ 3.2 การติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์สไตรีนนาโนเลเท็กซ์.....	27
รูปที่ 3.3 การแยกพอลิสไตรีนออกจากนาโนเลเท็กซ์.....	27
รูปที่ 3.4 เครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS) Analyzer รุ่น Nano-series ZX.....	29
รูปที่ 3.5 เครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) รุ่น JEOL JEM-1230.....	29
รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา.....	30
รูปที่ 3.7 แม่พิมพ์กระจกขนาด 20 × 20 × 0.15 เซนติเมตร.....	31
รูปที่ 3.8 เครื่อง Universal Testing Machine รุ่น LLOYD LR 100K.....	32
รูปที่ 3.9 เครื่อง Scanning Electron Microscope รุ่น JEOL JSM-5410LV.....	33
รูปที่ 3.10 เครื่อง Thermogravimetric Analyzer รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851.....	33
รูปที่ 3.11 เครื่อง Dynamic Mechanical Analysis รุ่น METTLER TOLEDO DMA/SDTA 861.....	34

รูปที่ 4.1	นาโนเลเท็ทซ์ของพอลิสไตรีน.....	35
รูปที่ 4.2	สัณฐานวิทยาของพอลิสไตรีนนาโนเลเท็ทซ์ที่กำลังขยาย 3000 เท่า.....	36
รูปที่ 4.3	ความทนแรงดึงของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน) และวัสดุไฮบริด (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา).....	37
รูปที่ 4.4	เปอร์เซ็นต์การยึดตัว ณ จุดขาด ของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน) และวัสดุไฮบริด (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา).....	38
รูปที่ 4.5	ยังส์มอดุลัสของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน) และวัสดุไฮบริด (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา).....	39
รูปที่ 4.6	สัณฐานวิทยาของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน) และวัสดุไฮบริด (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา).....	41
รูปที่ 4.7	Loss tangent ของอีวีเอและพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีนเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ.....	44
รูปที่ 4.8	มอดุลัสสะสมของอีวีเอและพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีนเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ.....	45
รูปที่ 4.9	Loss tangent ของอีวีเอและอีวีเอที่ใส่นาโนซิลิกา.....	46
รูปที่ 4.10	มอดุลัสสะสมของอีวีเอและอีวีเอที่ใส่นาโนซิลิกา.....	46
รูปที่ 4.11	Loss tangent ของพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (90/10) และวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (90/10/x).....	47
รูปที่ 4.12	มอดุลัสสะสมของพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (90/10) และวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (90/10/x).....	47
รูปที่ 4.13	Loss tangent ของพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (80/20) และวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (80/20/x).....	48
รูปที่ 4.14	มอดุลัสสะสมของพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (80/20) และวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (80/20/x).....	49
รูปที่ 4.15	Loss tangent ของพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (70/30) และวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (70/30/x).....	50
รูปที่ 4.16	มอดุลัสสะสมของพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (70/30) และวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (70/30/x).....	50

รูปที่ 4.17 Loss tangent ของพอลิเมอรั่มผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (60/40) และวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (60/40/x).....	51
รูปที่ 4.18 มอดุลัสสะสม ของพอลิเมอรั่มผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (60/40) และวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (60/40/x).....	52

บทที่ 1

บทนำ

การเตรียมพอลิเมอร์ผสมเป็นเทคนิคที่มีความสำคัญในการปรับปรุงสมบัติของวัสดุ เพราะเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย สะดวก และลงทุนไม่มากเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ เพื่อให้มีสมบัติตามต้องการ อีกทั้งการทำพอลิเมอร์ผสมยังเป็นการปรับปรุงสมบัติบางประการของพอลิเมอร์ที่มีอยู่แล้วให้ดียิ่งขึ้น โดยอาศัยสมบัติเด่นของพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่นำมาผสมกัน ทั้งนี้จะขึ้นกับองค์ประกอบและวิธีการผสม ซึ่งการนำเอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์โคพอลิเมอร์ (อีวีเอ) ผสมกับพอลิสไตรีนจะเป็นการรวมสมบัติเด่นของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดเข้าด้วยกัน โดยอีวีเอเป็นพอลิเมอร์ที่เหนียว มีความยืดหยุ่นสูง มีความต้านทานการหักงอได้ดี และมีการใช้งานได้หลากหลาย เช่น หนังเทียม ฟิล์มรองเท้า ฉนวนหุ้มสายเคเบิล ท่อ และกาว เป็นต้น ทั้งนี้ขึ้นกับปริมาณไวนิลแอลกอฮอล์ในโคพอลิเมอร์ ซึ่งได้ถูกผลิตออกจำหน่ายอยู่ในช่วง 2-40% นอกจากนี้ ยังเป็นเทอร์โมพลาสติกปราศจากฮาโลเจนที่สามารถใช้เป็นฉนวนหุ้มสายเคเบิลแทนการใช้พอลิไวนิลคลอไรด์ได้อีกด้วย อย่างไรก็ตาม อีวีเอยังมีข้อเสียเนื่องจากมีความคงรูปต่ำ และเปลี่ยนแปลงรูปร่างง่าย ดังนั้นการปรับปรุงสมบัติของอีวีเออาจทำได้ด้วยการผสมกับพอลิสไตรีนซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีความแข็งตึงและขึ้นรูปได้ง่าย ในการผสมพอลิเมอร์ส่วนใหญ่จะไม่มีส่วนผสมทางเทอร์โมไดนามิก เนื่องจากไม่มีอัตรากิริยาทั้งทางกายภาพและทางเคมีระหว่างวัฏภาคที่แตกต่างกัน จึงอาจมีผลทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีสมบัติเชิงกลต่ำลงเช่นเดียวกับการผสมอีวีเอกับพอลิสไตรีน อย่างไรก็ตามการผสมอีวีเอกับพอลิสไตรีนที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรในสภาพอิมัลชันหรือเลเท็กซ์แทนการผสมแบบหลอมเหลวอาจช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสอง นอกจากนี้ ยังสามารถใช้พอลิสไตรีนในปริมาณน้อยกว่าพอลิเมอร์ผสมทั่วไป ปัจจุบันการสังเคราะห์พอลิสไตรีนที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน (differential microemulsion polymerization) กำลังได้รับความสนใจมากกว่ากระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) และไมโครอิมัลชัน (microemulsion polymerization) เพราะนอกจากจะได้พอลิสไตรีนที่มีอนุภาคขนาดต่ำกว่า 50 นาโนเมตร ยังเป็นกระบวนการที่ใช้สารลดแรงตึงผิวปริมาณน้อยมาก และได้เปอร์เซ็นต์ของแข็งสูงกว่ากระบวนการเกิดพอลิเมอร์ที่ใช้กันทั่วไป ทั้งนี้เพราะสารลดแรงตึงผิวมีราคาแพงและต้องสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายใน

การกำจัดสารลดแรงตึงผิวออกจากระบบภายหลังเสร็จสิ้นปฏิกิริยา จึงมีผลทำให้กระบวนการเหล่านี้ไม่สามารถพัฒนาสู่อุตสาหกรรม

การใช้สารเติมแต่งโดยเฉพาะสารเสริมแรงเพื่อปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ให้เหมาะกับการใช้งานมีความสำคัญในทางอุตสาหกรรม ซึ่งปัจจุบันพบว่าการเติมสารเสริมแรงอนินทรีย์ที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรในปริมาณเล็กน้อยในพอลิเมอร์เมทริกซ์ จะทำให้วัสดุไฮบริด (hybrid materials) ที่ได้มีการใช้งานได้กว้างมากขึ้น โดยพอลิเมอร์ซึ่งเป็นสารอินทรีย์แสดงสมบัติที่มีความยืดหยุ่น เหนียว ขึ้นรูปด้วยแม่แบบได้ หากแต่มีความต้านทานความร้อนต่ำกว่าสารอนินทรีย์ นอกจากนี้ สารอนินทรีย์ยังเป็นวัสดุที่มีมอดูลัส เสถียรภาพทางความร้อน ความต้านทานการกัดกร่อน ความต้านทานสภาพดินฟ้าอากาศ ความต้านทานสารเคมี และสมบัติเชิงกลสูง รวมทั้งมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำ หากแต่มีความเปราะและความสามารถในการขึ้นรูปในแม่แบบต่ำ ดังนั้น วัสดุไฮบริดจึงเป็นอีกแนวทางหนึ่งในการรวมข้อดีของวัสดุทั้งสองเข้าด้วยกันเพื่อเพิ่มระดับความสามารถในการใช้งานให้สูงขึ้น นอกจากนี้ การใช้สารอนินทรีย์ที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรยังมีข้อดี กล่าวคือ สามารถใช้ในปริมาณที่น้อยมาก จึงมีผลทำให้ทั้งความหนาแน่นและน้ำหนักของพอลิเมอร์เมทริกซ์เปลี่ยนไปอย่างไม่มีนัยสำคัญ โดยสารอนินทรีย์ที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตร ได้แก่ ซิลิกา ไททาเนียมไดออกไซด์ และอะลูมิเนียมออกไซด์ เป็นต้น ซึ่งนาโนซิลิกาได้รับความนิยมในการนำไปใช้เตรียมวัสดุไฮบริดมากที่สุด เนื่องจากมีราคาถูกและผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถนำไปใช้งานได้อย่างกว้างขวาง ตั้งแต่สารเคลือบผิว สารนำส่งยา (drug delivery) และวัสดุเชิงประกอบ เป็นต้น และจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การใช้นาโนซิลิกาใส่เข้าไปในพอลิเมอร์เมทริกซ์ต่างๆ จะช่วยให้ผลิตภัณฑ์มีสมรรถนะในการใช้งานสูงขึ้น

งานวิจัยนี้จะเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างอีวีเอ/พอลิสไตรีนที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรที่อัตราส่วนต่างๆ ด้วยการผสมภายใต้ภาวะที่เป็นเลเท็กซ์ โดยใช้อีวีเออิมัลชันผสมกับนาโนเลเท็กซ์ของพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันที่ใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate, SDS) เป็นสารลดแรงตึงผิว และเอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ (azobisisobutyronitrile, AIBN) เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา โดยในระบบของการสังเคราะห์ประกอบด้วยตัวกลาง (น้ำ) สารลดแรงตึงผิว (SDS) และสารเริ่มปฏิกิริยา (AIBN) ผสม

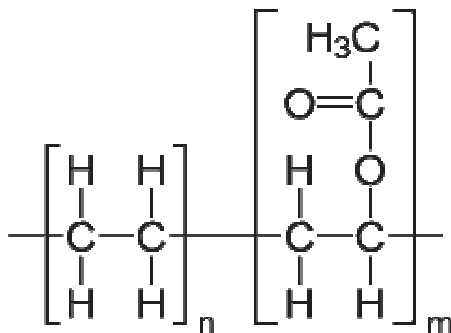
อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งเมื่อให้ความร้อนแก่ระบบจนถึงอุณหภูมิที่สามารถเกิดพอลิเมอร์ได้แล้ว จึงเริ่มหยดสไตรีนมอนอเมอร์ลงไปทีละหยดด้วยระยะเวลาอันสั้น ซึ่งการกระทำเช่นนี้จะสามารถจำกัดการเติบโตของอนุภาคพอลิเมอร์ได้มากกว่ากระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน หลังจากนั้น เลเท็กซ์ของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จะถูกนำไปผสมกับนาโนซิลิกาที่มีอนุภาคขนาด 10-20 นาโนเมตร (พื้นที่ผิว 140-180 เมตร²/กรัม) และขึ้นรูปด้วยการหล่อ (casting) บนแผ่นกระจก โดยแผ่นวัสดุนาโนไฮบริดที่เตรียมได้จะถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติเชิงกล (ความทนแรงดึง ยั่งสัมมอดุลัส และการยืดตัว ณ จุดขาด) สมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic mechanical properties) สมบัติทางความร้อน และสัณฐานวิทยา

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 เอทิลีนไวนิลแอสีเทตโคพอลิเมอร์ (Ethylene vinyl acetate copolymer, EVA) [1-4]

เอทิลีนไวนิลแอสีเทตโคพอลิเมอร์ (ethylene vinyl acetate copolymer) หรืออีวีเอ (EVA) เป็นโคพอลิเมอร์ของเอทิลีนกับไวนิลแอสีเทตที่เตรียมได้จากกระบวนการโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบ บัลก์ต่อเนื่อง (continuous bulk) หรือแบบสารละลาย (solution) โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเอทิลีนไวนิลแอสีเทตโคพอลิเมอร์

อีวีเอจะมีปริมาณไวนิลแอสีเทตประมาณ 5-50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยไวนิลแอสีเทต จะเรียงตัวอย่างไม่สม่ำเสมอในสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ ซึ่งปริมาณไวนิลแอสีเทตจะเป็น ตัวกำหนดสมบัติของผลิตภัณฑ์ กล่าวคือ ถ้ามีปริมาณไวนิลแอสีเทตเพียงเล็กน้อย สมบัติของอีวีเอ จะคล้ายกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ แต่มีความยืดหยุ่นมากกว่า และถ้ามีไวนิลแอสีเทต 10-18 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีสมบัติอยู่ในกลุ่มของพลาสติก แต่ถ้ามีไวนิลแอสีเทตประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีลักษณะของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (thermoplastic elastomers) และถ้ามีปริมาณไวนิลแอสีเทตถึง 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะมีลักษณะจัดอยู่ใน กลุ่มของยาง

ยางอีวีเอจะมีปริมาณไวนิลแอสีเทตประมาณ 40-70 เปอร์เซ็นต์โมล แต่เนื่องจากสายโซ่ โมเลกุลของยางอีวีเอมีความอึดตัวสมบูรณ์ จึงมีความทนต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน โอโซน และสภาพดินฟ้าอากาศได้ดี (สามารถใช้งานอย่างต่อเนื่องได้ที่อุณหภูมิสูงถึง 125 องศาเซลเซียส) ส่วนหมู่แอสีเทตซึ่งเป็นหมู่ที่มีขั้วจะทำให้ยางมีความทนทานต่อน้ำมันและ

ตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วได้ดี แต่จะมีสมบัติการหักงอที่อุณหภูมิต่ำไม่ดี และเนื่องจากเป็นยางที่มีขั้ว จึงมีสมบัติความเป็นฉนวนไฟฟ้าไม่ดี ส่วนใหญ่จะใช้ผลิตปลอกหุ้มสายเคเบิลเฉพาะกรณีที่ต้องการสมบัติพิเศษด้านความทนทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากโอโซน สภาพอากาศ ความร้อน และน้ำมันเท่านั้น และเนื่องจากสายโซ่หลักของอีวีเอเป็นพันธะเดี่ยวทั้งหมด จึงไม่สามารถทำให้คงรูปได้ด้วยกำมะถัน แต่สามารถคงรูปด้วยสารเปอร์ออกไซด์ นอกจากนี้ การเลือกใช้สารตัวเติมสารทำให้ยางนิ่ม และสารช่วยในกระบวนการผลิต ควรทำด้วยความระมัดระวัง เนื่องจากสารตัวเติมที่มีฤทธิ์เป็นกรด หรือสารประกอบที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุลสามารถรบกวนการคงรูปด้วยเปอร์ออกไซด์ การที่ยางอีวีเอมีความทนทานต่อสภาพอากาศสูงจึงไม่จำเป็นต้องเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลงไป แต่กรณีที่ต้องการนำยางคงรูปไปใช้ที่อุณหภูมิสูงมากๆ อาจเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลงไปได้ ส่วนสารทำให้ยางนิ่มที่นิยมใช้ ได้แก่ น้ำมันพาราฟินิกที่ระเหยได้ต่ำ หรือน้ำมันในกลุ่มเอสเทอร์ นอกจากการคงรูปด้วยระบบเปอร์ออกไซด์แล้ว ยังสามารถทำให้คงรูปได้ด้วยการฉายรังสีที่มีพลังงานสูง

นอกจากนี้ สมบัติของยางยังขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลอีกด้วย โดยอีวีเอที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะมีความเหนียวต่ำ จึงง่ายต่อการผลิตหรือขึ้นรูป ส่วนอีวีเอที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะเหมาะกับการยืดติดที่ต้องการความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูง และยืดหยุ่นได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ การขึ้นรูปอีวีเอทำได้หลายวิธี เช่น การอัดแบบ (compression molding) การฉีดแบบ (injection molding) และการอัดรีด (extrusion) ให้เป็นแผ่นแล้วใช้บล็อกมีดตัดให้มีรูปร่างตามต้องการ

อีวีเอเป็นผลงานการวิจัยของบริษัทดูปองต์ (DuPont) ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งได้รับการจดสิทธิบัตรตั้งแต่ปี ค.ศ. 1956 และถูกผลิตออกสู่ตลาดได้เป็นผลสำเร็จในปี ค.ศ. 1960 ภายใต้ชื่อทางการค้าว่า 'เอลเว็กซ์'(Elvax) ปัจจุบันถูกนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ กาว และพื้นรองเท้า เป็นต้น

2.1.1 สมบัติทั่วไปของเอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์

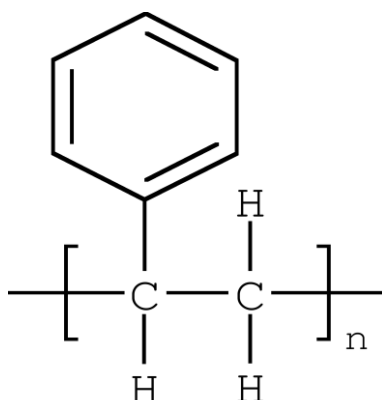
ปัจจุบันมีการนำอีวีเอมาใช้งานหลากหลายมากขึ้น เนื่องจากมีสมบัติที่ดี ดังนี้

- ขึ้นงานของอีวีเอมีลักษณะใส หรือสีขาวงายต่อการให้สี
- มีความยืดหยุ่นและทนต่อการโค้งงอได้ดี

- สามารถละลายได้มากขึ้นเมื่อมีปริมาณไวนิลเอซีเตตเพิ่มขึ้น
- สามารถต้านการซึมผ่านของน้ำและเกลือได้ดี ซึ่งความสามารถในการซึมผ่านจะน้อยลงถ้ามีปริมาณไวนิลเอซีเตตเพิ่มขึ้น
- มีความต้านทานสภาวะแวดล้อมได้ดี
- มีความทนแรงกระแทก (impact strength) สูง
- มีราคาถูก
- สามารถต้านทานการเกิดรอยแตกได้ดี
- สามารถต้านทานแสง UV และโอโซนได้ดี
- ไม่มีกลิ่น ใช้ทำบรรจุภัณฑ์ เพราะสามารถปิดผนึกได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ และสามารถสัมผัสอาหารได้ตามกฎของ FDA
- สามารถทำการเชื่อมโยงข้าม (crosslinking) ได้ ทำให้มีสมบัติเชิงกลที่ดี
- อีวีเอมีความเป็นขั้วสูงจากหมู่เอซีเตต ทำให้ทนน้ำมัน (oil resistance) และสามารถยึดเกาะกับวัสดุอื่น และมีความแข็งแรงยึดเกาะที่ดี

2.2 พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) [5-6]

พอลิสไตรีนเป็นพลาสติกที่ผลิตมาจากสไตรีนมอนอเมอร์ด้วยวิธีแบบรวมตัว (addition polymerization) และถูกผลิตออกจำหน่ายครั้งแรกในช่วงปี ค.ศ. 1930 - 1939 โดยช่วงแรกถูกนำไปใช้ในสงครามโลกครั้งที่ 2 โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของพอลิสไตรีน

2.2.1 สมบัติทั่วไปของพอลิสไตรีน

- มีความแข็งแรงเปราะ แตกранง่าย น้ำหนักเบา ราคาถูก
- ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีความใส ผิวเรียบ ใสสีเติมแต่งได้ง่าย และคงความโปร่งใส เช่นเดิม
- ทนทานต่อสารเคมีทั่วไป แต่ไม่ทนต่อสารไฮโดรคาร์บอนและตัวทำละลายอินทรีย์
- เป็นฉนวนไฟฟ้า
- ไม่ดูดความชื้น เกิดไฟฟ้าสถิตได้ง่าย ทำให้ดูดฝุ่นละอองได้ดี
- การหดตัวสูงเมื่อเย็นตัว ทำให้ถอดจากแม่พิมพ์ได้ง่าย แต่อาจเสียรูปและขนาดไปบ้าง
- ไม่ทนต่อสภาพสิ่งแวดล้อมภายนอก ผิวเสื่อมสภาพเร็ว ไม่ทนต่อการถูกขีดข่วน

2.2.2 การใช้งานของพอลิสไตรีน

พอลิสไตรีนเรซินมีลักษณะเป็นเม็ด เป็นผง และเป็นขของเหลว เหมาะสำหรับการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ด้วยวิธีต่างๆ ผลิตภัณฑ์ทั่วไป ได้แก่ ถ้วยจาน แก้วน้ำ ช้อนส้อม ที่ใช้แล้วทิ้ง กล่องบรรจุอาหาร และผลไม้ ไม้บรรทัด อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ของเล่น ด้ามลูกอมขนมเด็ก ขวดหรือกระปุกใส่ยา เฟอร์นิเจอร์บางอย่าง ชิ้นส่วนในตู้เย็น โฟมกันแตกสำหรับบรรจุภัณฑ์ และฉนวนความร้อน

2.2.3 การสังเคราะห์พอลิสไตรีน [7]

พอลิสไตรีนสามารถสังเคราะห์ได้ทั้งแบบบัลก์ แบบสารละลาย แบบแขวนลอย และแบบอิมัลชัน

2.2.3.1 พอลิเมอไรเซชันแบบบัลก์ (Bulk polymerization)

เป็นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันที่ประกอบด้วยสไตรีนมอนอเมอร์ สารเริ่มต้นปฏิกิริยาประเภทเปอร์ออกไซด์ และอาจเติมตัวทำละลายลงไปเล็กน้อย ในระหว่างการเตรียมอาจเกิดจุดร้อน (hot spot) ในเครื่องปฏิกรณ์ เป็นผลทำให้พอลิเมอไรที่ได้น้ำหนักโมเลกุลไม่สม่ำเสมอ ซึ่งอาจแก้ปัญหาได้โดยแบ่งขั้นตอนการสังเคราะห์เป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นแรก เรียกว่า พรีพอลิเมอไรเซชัน (prepolymerization) ซึ่งมีแต่สไตรีนมอนอเมอร์เท่านั้นที่เกิดปฏิกิริยาด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 วัน โดยปฏิกิริยาจะดำเนินไป 33-35% และในเครื่องปฏิกรณ์จะ

ประกอบด้วยสายโซ่พอลิเมอร์สั้นๆ และมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา ในชั้นที่สอง ของผสมที่ได้จากชั้นแรกจะถูกถ่ายไปยังหอปฏิกิริยาซึ่งสูงประมาณ 25 ฟุต ในหอปฏิกิริยาดังกล่าวของเหลวจะไหลจากด้านบนลงด้านล่าง ซึ่งแต่ละตอนของหอจากบนสู่ล่างนั้นมีช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 110-180 องศาเซลเซียส ส่วนตรงกลางหอมีอุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียส และส่วนด้านล่างสุดของหอมีอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ และอีกเหตุผลหนึ่ง คือ เพื่อให้มอนอเมอร์ที่เหลือติดมากับพอลิเมอร์ออก ส่วนพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ให้ได้จะเข้าสู่เครื่องอัดรีดเพื่อทำเป็นเม็ดพอลิสไตรีนต่อไป

2.2.3.2 พอลิเมอไรเซชันแบบละลาย (Solution polymerization)

เป็นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันที่แก้ปัญหาค่าการเตรียมพอลิสไตรีนแบบบัลก์ที่มีปัญหาเรื่องการถ่ายเทความร้อนขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไป และความหนืดที่สูงขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น จึงทำให้ควบคุมการผลิตได้ยาก อีกทั้งน้ำหนักโมเลกุลของพอลิสไตรีนที่ได้ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งการเตรียมพอลิสไตรีนแบบสารละลายประกอบด้วยสไตรีนมอนอเมอร์ สารเริ่มต้นปฏิกิริยา ตัวทำละลาย และสารถ่ายโอนสายโซ่ (chain transfer agent) ตัวทำละลายส่วนใหญ่เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีจุดเดือดปานกลาง เช่น โทลูอีน และไซโคลเฮกเซน เป็นต้น

การเตรียมพอลิสไตรีนแบบสารละลายจะได้พอลิสไตรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสม่ำเสมอ แต่ค่าใช้จ่ายในการผลิตสูง เนื่องจากราคาของตัวทำละลายและค่าใช้จ่ายในการนำตัวทำละลายกลับมาใช้ใหม่ค่อนข้างสูง ดังนั้น กระบวนการนี้จึงไม่นิยมใช้ในเชิงพาณิชย์ แต่จะใช้ในห้องปฏิบัติการมากกว่า

2.2.3.3 พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (Suspension polymerization)

การสังเคราะห์พอลิสไตรีนด้วยกระบวนการแบบสารละลาย มีข้อจำกัดเรื่องค่าใช้จ่ายของตัวทำละลาย ซึ่งตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิดมีค่าการถ่ายเทความร้อนต่ำ เพราะมีค่าความจุความร้อนต่ำ ส่วน “น้ำ” เป็นตัวทำละลายที่มีจุดเดือดและค่าความจุความร้อนสูง และที่สำคัญคือไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้น จึงเหมาะที่จะใช้เป็นตัวทำละลายในการเตรียมพอลิสไตรีนแต่น้ำเป็นตัวทำละลายที่มีขั้วสูง ไม่สามารถละลายสไตรีนมอนอเมอร์และพอลิสไตรีนได้ ดังนั้น จึงมีการผสมผสานระหว่างการพอลิเมอไรเซชันแบบบัลก์และแบบสารละลายเข้าด้วยกัน ซึ่งเรียกว่า

'กระบวนการแบบแขวนลอย' โดยสไตรีนมอนอเมอร์และสารเปอร็อกไซด์จะกระจายเป็นเม็ดเล็กๆแขวนลอยอยู่ในน้ำ ด้วยการใช้ใบพัดตี และสารช่วยการกระจายหรือสารเพิ่มเสถียรภาพ โดยสารทั้งสองจะหุ้มเม็ดสไตรีนเพื่อป้องกันการรวมตัว ซึ่งภายในเม็ดสไตรีนมอนอเมอร์ที่แขวนลอยจะเสมือนเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก และจะมีการถ่ายโอนความร้อนดีกว่ากระบวนการแบบสารละลาย ซึ่งลักษณะและขนาดของเม็ดพอลิสไตรีนที่เตรียมได้จะถูกควบคุมด้วยความเร็วของการกวน และอัตราส่วนโดยปริมาตรของสไตรีนมอนอเมอร์และน้ำที่เติมเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์

ข้อเสียของการเตรียมพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการแบบแขวนลอย คือ ปริมาณเม็ดพอลิสไตรีนที่เตรียมได้ต่อครั้งค่อนข้างน้อย เนื่องจากปริมาตรส่วนใหญ่ในเครื่องปฏิกรณ์เป็นน้ำ (70%) และเม็ดพอลิสไตรีนที่ได้มีความชื้นสูง จึงต้องนำไปอบก่อนใช้งาน บางครั้งการอบด้วยความร้อนสูงอาจทำให้เม็ดพอลิสไตรีนเปลี่ยนสีได้ ซึ่งปกตินิยมใช้เตรียมโฟมพอลิสไตรีน เพราะสามารถเติมสารฟู (blowing agent) เข้าไปในระหว่างการผลิตได้

2.2.3.4 พอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization)

การเตรียมพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการแบบอิมัลชันมีวิธีและหลักการคล้ายกระบวนการแบบแขวนลอย ต่างกันตรงที่สารเริ่มต้นปฏิกิริยาจะละลายอยู่ในน้ำซึ่งเป็นตัวกลางสำหรับการกระจาย สารเริ่มต้นปฏิกิริยาที่นิยมใช้ คือ $K_2S_2O_8$ (potassium persulfate) โดยเม็ดสไตรีนจะแขวนลอยอยู่ในน้ำในลักษณะของคอลลอยด์ และมีสารประเภทสบู่ทำหน้าที่เป็นอิมัลซิฟายเออร์ (emulsifier) ป้องกันไม่ให้เม็ดสไตรีนกลับมารวมตัวกัน

2.3 การสังเคราะห์พอลิสไตรีนนาโนเลเท็กซ์

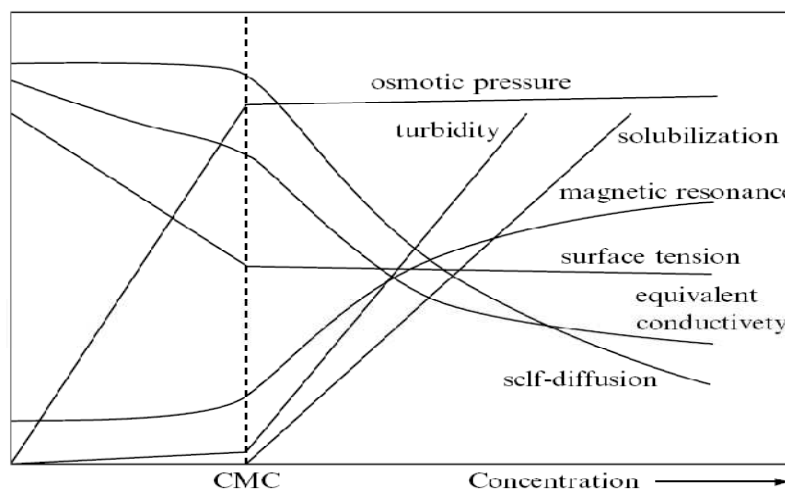
2.3.1 กระบวนการเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization) [8]

กระบวนการเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชันเป็นกระบวนการเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบฟรีเรดิคัล (free radical polymerization) แบบหนึ่งที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอไรท์ที่สำคัญหลายชนิด ได้แก่ พอลิไวนิลคลอไรด์ [poly (vinyl chloride)] พอลิไวนิลแอซีเตต [poly (vinyl acetate)] และพอลิคลอโรพรีน (polychloroprene) เป็นต้น โดยอิมัลชันหรือเลเท็กซ์ (latex) ที่เตรียมได้สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง เช่น สี กาว สารเคลือบผิว และน้ำยาขัดพื้น เป็นต้น

ส่วนประกอบในระบบของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน คือ

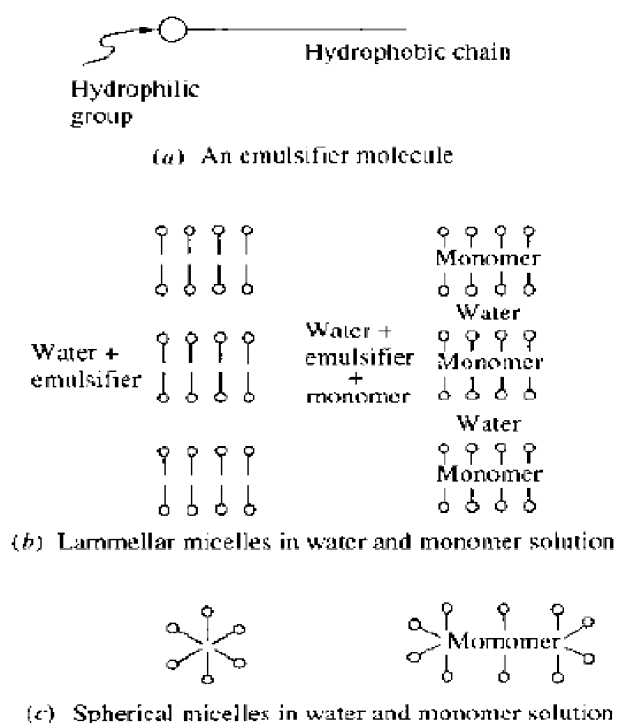
1. มอนอเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำ (water-insoluble monomer) หรือละลายได้น้อยมาก เช่น บิวตะไดอีน สไตรีน อะคริโลไนไตรล์ ไวนิลแอซีเตต และไวนิลคลอไรด์ เป็นต้น
2. ตัวกลางสำหรับการกระจาย โดยส่วนมากใช้น้ำเป็นตัวกลาง
3. สารลดแรงตึงผิว
4. สารริเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในน้ำ (water soluble initiator) เช่น โซเดียมเปอร์ซัลเฟต หรือสารริเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในน้ำมัน (oil-soluble initiator) เช่น AIBN

สารลดแรงตึงผิวมีบทบาทสำคัญมากในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนหัวที่ชอบน้ำ (hydrophilic head) และส่วนหางซึ่งเป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic tail) สารลดแรงตึงผิวที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นชนิดแอนไอออนิก (anionic surfactants) เช่น โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต โดยเมื่อละลายสารลดแรงตึงผิวในน้ำ สมบัติทางกายภาพของสารละลายที่ได้ เช่น ความดันออสโมติก สภาพการนำ ความหนืดสัมพัทธ์ และแรงตึงผิว จะเปลี่ยนแปลงไปจากสมบัติเดิมของน้ำ โดยรูปที่ 2.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นเชิงโมลาร์ของสารลดแรงตึงผิวที่ละลายอยู่ในน้ำ พบว่า ที่ระดับความเข้มข้นหนึ่งจะมีการเปลี่ยนแปลงความชันของสมบัติต่างๆ อย่างทันทีทันใด ซึ่งความเข้มข้นนี้เรียกว่า ความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤต (critical micelle concentration, CMC)



รูปที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่ละลายอยู่ในน้ำ [9]

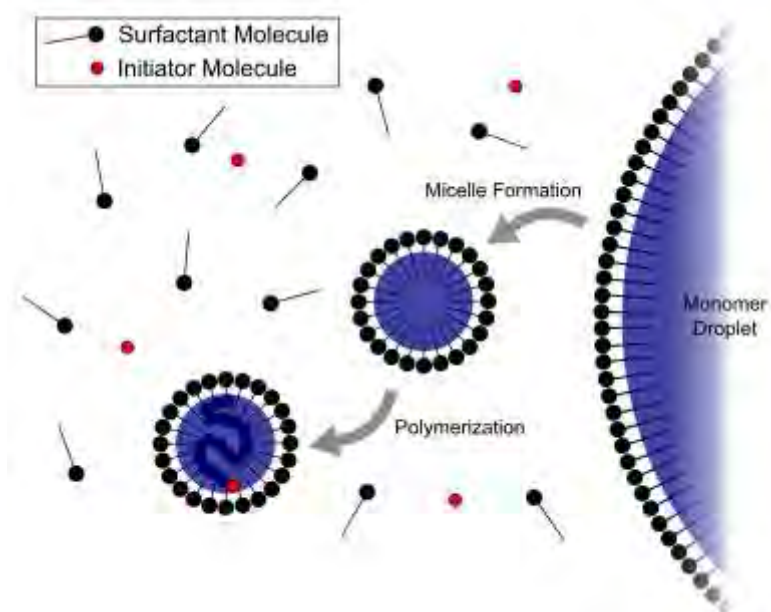
เมื่อใส่สารลดแรงตึงผิวเล็กน้อยในน้ำ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะกระจายไปทั่วอย่างอิสระ และเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นสูงกว่าค่า CMC (CMC หมายถึง ความเข้มข้นต่ำสุดของสารลดแรงตึงผิวซึ่งอยู่ในรูปไมเซลล์) โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะรวมตัวกันในลักษณะเป็นกลุ่มคอลลอยด์เล็กๆ เรียกว่า ไมเซลล์ โดยค่า CMC ของสารลดแรงตึงผิวส่วนใหญ่อยู่ระหว่าง 0.001-0.1 โมลต่อลิตร ไมเซลล์ทั่วไปมีขนาด 2-10 นาโนเมตร ซึ่งประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิว 50-150 โมเลกุล โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่จัดตัวในรูปไมเซลล์จะหันปลายไม่ชอบน้ำเข้าด้านในของไมเซลล์และหันปลายไอออนิกออกทางตัวกลางที่เป็นน้ำ และรูปแบบของไมเซลล์แสดงไว้ในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การเกิดไมเซลล์ในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน [10]

เมื่อเติมมอนอเมอร์ที่มีความสามารถในการละลายน้ำต่ำ (0.01-1%) เข้าสู่ระบบที่มีการกวนตลอดเวลา มอนอเมอร์บางส่วนจะละลายในไมเซลล์ ทำให้ขนาดของไมเซลล์ใหญ่ขึ้น มอนอเมอร์ที่เหลือ (ยกเว้นส่วนที่ละลายน้ำซึ่งมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น) จะอยู่กันเป็นหยดเล็กๆ ที่มีรัศมี 2-3 ไมโครเมตร กระจายไปทั่วระบบ หยดมอนอเมอร์เหล่านี้ค่อนข้างเสถียร (ไม่รวมตัวเป็นหยดใหญ่) ดังนั้น ระบบจึงประกอบด้วย 3 วัฏภาค คือ

1. ภูมิภาคของน้ำที่มีมอนอเมอร์และสารลดแรงตึงผิวละลายอยู่เล็กน้อย
2. หยดมอนอเมอร์ที่ค่อนข้างเสถียร
3. ไมเซลล์ที่อิมัลต์ด้วยมอนอเมอร์ ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าหยดมอนอเมอร์มาก แต่มีจำนวนมากกว่ามาก องค์ประกอบของระบบแสดงไว้ในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 องค์ประกอบของระบบอิมัลชัน [11]

เมื่อเติมสารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายน้ำได้เข้าสู่ระบบ ฟรีแรดคัลที่เกิดจากการแตกตัวของสารเริ่มปฏิกิริยาจะสามารถทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในระบบได้ทั้ง 3 ภูมิภาค ภายในระบบ คือ

1. มอนอเมอร์ที่ละลายในน้ำ
2. หยดมอนอเมอร์ (โดยการแพร่)
3. ไมเซลล์ที่อิมัลต์ด้วยมอนอเมอร์ (โดยการแพร่)

เนื่องจากในสารละลายส่วนที่เป็นน้ำจะมีความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่ำมาก จึงอาจกล่าวได้ว่าไม่มีปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ในน้ำ ดังนั้น จึงเหลือเพียง 2 ภูมิภาค เท่านั้นที่จะเกิดปฏิกิริยา คือ ในไมเซลล์ และในหยดมอนอเมอร์ จากการคำนวณพบว่าจำนวนไมเซลล์มีประมาณ 10^{18} ไมเซลล์ต่อตารางเซนติเมตร หรือมีพื้นผิว 50-100 ตารางเมตร หรือประมาณ 10-1000 เท่าของพื้นผิวทั้งหมดของหยดมอนอเมอร์ จากอัตราการแพร่ของฟรีแรดคัลซึ่งแปรผันโดยตรงกับพื้นที่ผิว

ฟรีแรดิคัลทั้งหมดที่เกิดขึ้นจึงแพร่เข้าสู่ ไมเซลล์ ทำให้ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ทั้งหมดเกิดขึ้นภายในไมเซลล์ นอกจากนี้ จากการคำนวณพบว่าไม่มีการเกิดพอลิเมอร์ในหยดมอนอเมอร์เลย

เมื่อฟรีแรดิคัลแพร่เข้าไปในไมเซลล์กระบวนการเริ่มปฏิกิริยาและการขยายขนาดจะเกิดขึ้นทันที ซึ่งในขณะเดียวกันจะมีการบ่อนมอนอเมอร์จากแหล่งอื่นๆ คือ จากหยดมอนอเมอร์ และมอนอเมอร์ที่ละลายในน้ำเข้าสู่ไมเซลล์นี้ ขนาดของไมเซลล์จะขยายใหญ่ขึ้นควบคู่ไปกับการขยายขนาดของพอลิเมอร์ (ซึ่งขณะนี้เรียกว่าอนุภาคมอนอเมอร์-พอลิเมอร์) จึงจำเป็นต้องมีโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มเข้ามาเพื่อคงความเสถียรของไมเซลล์ ซึ่งทำโดยดึงจากไมเซลล์อื่นๆ ที่ไม่ได้มีปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ การขยายขนาดจะดำเนินต่อไปเรื่อยๆ ในอนุภาคมอนอเมอร์-พอลิเมอร์จนกว่าฟรีแรดิคัลอื่นจะแพร่เข้าไปยังอนุภาคนั้นเพื่อดำเนินขั้นตอนสิ้นสุดปฏิกิริยาแบบรวมตัว หรือฟรีแรดิคัลของพอลิเมอร์ที่กำลังขยายขนาดเกิดการสิ้นสุดปฏิกิริยาแบบถ่ายทอดสู่มอนอเมอร์อื่นและแพร่ออกจากอนุภาคนั้น

ข้อดีของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน คือ

1. ความหนืดต่ำตลอดปฏิกิริยา
2. การควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาทำได้ง่าย
3. พอลิเมอร์ที่ได้อยู่ในรูปของอิมัลชันหรือเลเท็กซ์ สามารถนำไปใช้ได้ทันทีโดยไม่ต้องนำไปผ่านกระบวนการตกตะกอน

ต้องนำไปผ่านกระบวนการตกตะกอน

4. ได้ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงเป็นพอลิเมอร์ (%conversion) สูง
5. อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วมาก โดยพอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และมี

การกระจายขนาดอนุภาคที่แคบ

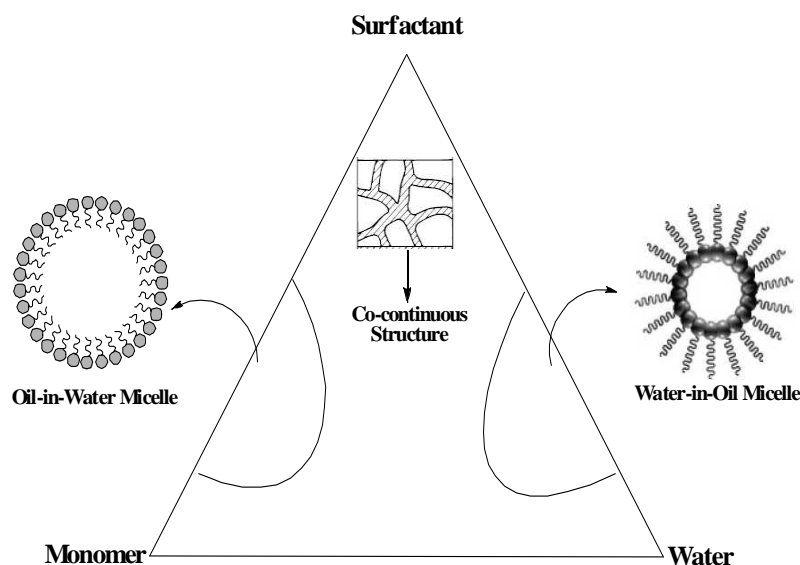
ข้อเสียของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน คือ

1. การกำจัดสารลดแรงตึงผิวออกจากพอลิเมอร์อิมัลชันทำได้ยาก
2. ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์มีขนาดใหญ่ (มากกว่า 100 นาโนเมตร)

2.3.2 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน (Microemulsion polymerization) [12]

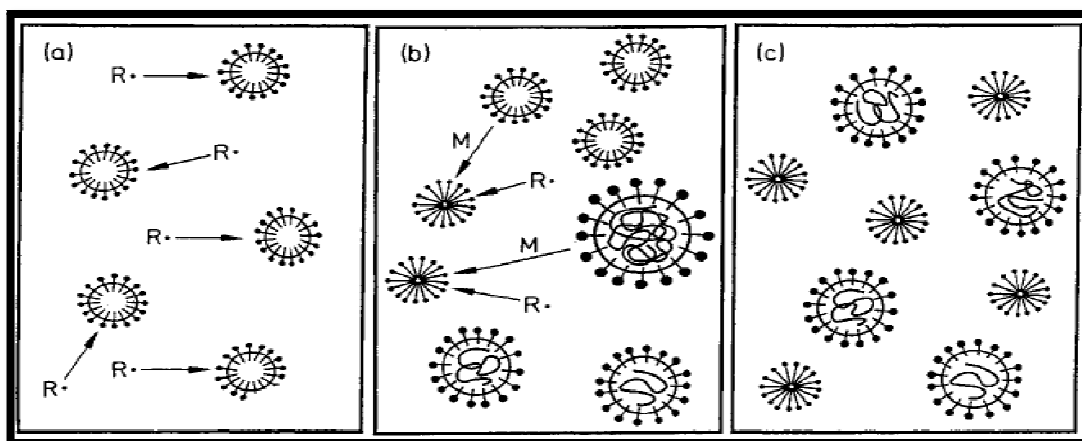
ไมโครอิมัลชัน คือ ระบบที่ของเหลวสองชนิดไม่สามารถผสมผสานกันได้ โดยมีเสถียรภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์ ีความเป็นไอโซโทรปิก และมีความใส ซึ่งประกอบด้วยน้ำ น้ำมัน และสาร

ลดแรงตึงผิว ในระบบไมโครอิมัลชันที่มีปริมาณน้ำมากกว่าน้ำมันจะเกิดไมเซลล์แบบ oil-in-water (o/w) ซึ่งระบบนี้จะมีหยดน้ำเล็กๆกระจายอยู่ในน้ำมัน และในระบบที่มีปริมาณน้ำมันมากกว่าน้ำ จะเกิดไมเซลล์แบบ water-in-oil (w/o) ซึ่งระบบนี้จะมีหยดน้ำมันเล็กๆ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่ำกว่า 10 นาโนเมตร ถูกล้อมรอบด้วยสารลดแรงตึงผิว 1 ชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แผนภาพเฟสของไอโซโทรปิกไมโครอิมัลชัน

กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันได้ถูกพัฒนาขึ้นเป็นครั้งแรกโดย Stoffer และคณะ [13] โดยใช้เมทิลอะคริเลต (methyl acrylate) มอนอเมอร์ในการศึกษาระบบอิมัลชันดังกล่าวเป็นระบบแบบน้ำในน้ำมัน (w/o) โดยมีเฟสกระจาย (dispers phase) เป็นน้ำที่ถูกล้อมรอบด้วยน้ำมันซึ่งเป็นเฟสต่อเนื่อง (continuous phase) ปัจจุบันกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโคร-อิมัลชันได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากสามารถใช้เตรียมพอลิเมอร์เลทเท็กซ์ที่มีอนุภาคขนาดระดับนาโนเมตรได้ และพอลิเมอร์ที่ได้ยังมีน้ำหนักโมเลกุลสูง จึงถูกนำไปประยุกต์ใช้ในงานหลายๆ ด้าน เช่น พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (conducting polymer) และอนุภาคคอลลอยด์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหลากหลายสำหรับใช้งานในด้านวัสดุพอลิเมอร์ทางการแพทย์ อย่างไรก็ตาม กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันเป็นวิธีที่ต้องใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณมาก และบางครั้งมากกว่าปริมาณมอนอเมอร์ กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันแสดงไว้ในรูปที่ 2.7 ซึ่งในระบบประกอบด้วยน้ำ มอนอเมอร์ สารเริ่มปฏิกิริยาและสารลดแรงตึงผิว



รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน [14]

กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. รูปที่ 2.7(a) แสดงขั้นเริ่มปฏิกิริยา (initiation) โดยระบบประกอบด้วยตัวกลาง (น้ำ) มอนอเมอร์ไมเซลล์ (monomer micelles) และฟรีเรดิคัลของสารเริ่มปฏิกิริยา (R) โดยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์เริ่มเมื่อฟรีเรดิคัลเคลื่อนเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่อยู่ในไมเซลล์
2. รูปที่ 2.7(b) แสดงขั้นขยายขนาด (propagation) ของพอลิเมอร์ภายในไมเซลล์ และเปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ไมเซลล์ (polymer micelle) นอกจากนี้ มอนอเมอร์ในไมเซลล์และที่เหลืออยู่ในพอลิเมอร์ไมเซลล์อาจแพร่เข้าสู่ไมเซลล์ว่าง (empty micelle) และทำปฏิกิริยากับฟรีเรดิคัลของสารเริ่มปฏิกิริยาที่ถูกจับโดยไมเซลล์ว่างเกิดเป็นพอลิเมอร์ไมเซลล์ได้เช่นกัน
3. รูปที่ 2.7(c) แสดงขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยา (termination) โดยฟรีเรดิคัลในระบบถูกทำให้หมดไปด้วยกระบวนการสิ้นสุดการขยายขนาดของสายโซ่พอลิเมอร์

Leong และ Candau [15] ได้รายงานการเกิดพอลิเมอร์ของอะคริลามิด (acrylamide) ในโทลูอีนด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชัน ซึ่งทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กและน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก แต่ต้องใช้อัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวที่สูงกว่าระบบอิมัลชันทั่วไป เนื่องจากในระบบมีไมเซลล์เป็นจำนวนมากจึงจำเป็นต้องใช้สารลดแรงตึงผิวปริมาณมากกว่า สารลดแรงตึงผิวเหล่านี้นอกจากมีราคาแพงแล้ว ยังมีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ อีกทั้งการกำจัดสารลดแรงตึงผิวออกจากระบบภายหลังการเกิดพอลิเมอร์สิ้นสุดลงทำได้ยาก และต้องใช้ค่าใช้จ่ายสูงอีกด้วย นอกจากนี้ ร้อยละของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ยังมีปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

โดยทั่วไปแล้ว การเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันต่างจากการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน เพราะระบบประกอบด้วยหยดไมโครอิมัลชันขนาดระดับนาโนเมตรที่มีเสถียรภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์ และหยดเล็กๆ เหล่านี้มีอนุภาคของพอลิเมอร์ (เส้นผ่านศูนย์กลาง 10-50 นาโนเมตร) บรรจุอยู่ โดยแต่ละอนุภาคของพอลิเมอร์ประกอบด้วยสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์เพียง 2-3 โมเลกุลเท่านั้น นอกจากนี้ พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ยังมีน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก (10^6 - 10^7) อีกด้วย

ข้อดีของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน คือ

1. ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์มีขนาดเล็ก (น้อยกว่า 50 นาโนเมตร)
2. ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

ข้อเสียของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน คือ

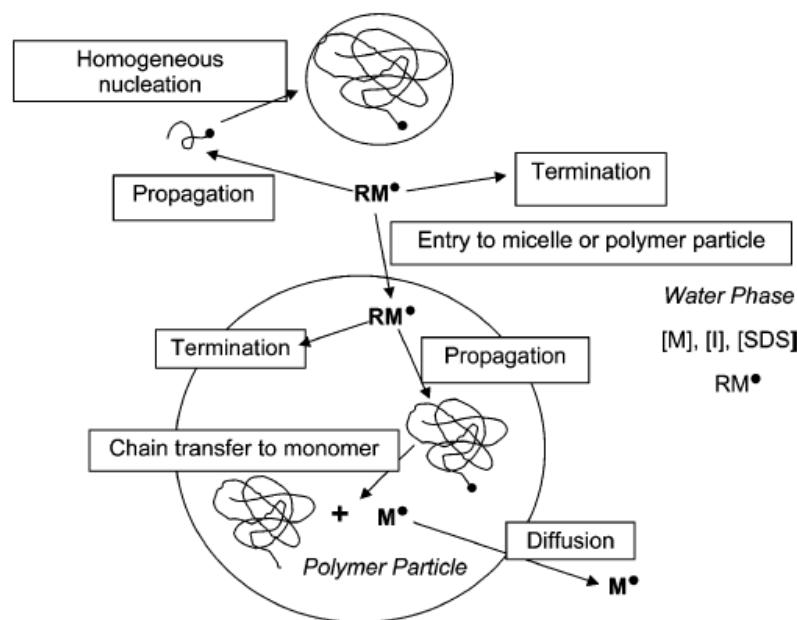
1. อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อสารลดแรงตึงผิวต่ำ (น้อยกว่า 1)
2. ปริมาณการเกิดพอลิเมอร์ต่ำ (น้อยกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก)

2.3.3 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน

(Differential microemulsion polymerization) [16-19]

การเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันเป็นการปรับปรุงกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ให้ใช้สารลดแรงตึงผิวลดลง โดยยังสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรและควบคุมขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ได้อีกด้วย อีกทั้งร้อยละผลได้ของพอลิเมอร์มากกว่าร้อยละผลได้ของพอลิเมอร์จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน ซึ่งหลักการของเทคนิคนี้คล้ายการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน กล่าวคือ ในระบบแรกเริ่มประกอบด้วยน้ำ สารลดแรงตึงผิว และสารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายน้ำ (เช่น แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต) ผสมอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อให้ความร้อนแก่ระบบจนถึงอุณหภูมิที่กำหนด จึงเริ่มหยดมอนอเมอร์ลงในระบบที่ละหยด ไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิวจะแย่งกันดึงมอนอเมอร์เข้าไปอยู่ในไมเซลล์ได้ง่ายกว่าเทคนิคการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน จึงทำให้เทคนิคนี้สามารถลดปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่จำเป็นต้องใช้ให้มีค่าต่ำกว่าค่าความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤติได้ นอกจากนี้ ยังสามารถควบคุมขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ได้อีกด้วย

รูปที่ 2.8 แสดงกลไกการเกิดพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันที่นำเสนอโดย He และคณะ [18] ซึ่งภายในระบบก่อนเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วยสารเริ่มปฏิกิริยา สารลดแรงตึงผิว และสารลดแรงตึงผิวร่วม (co-surfactant)



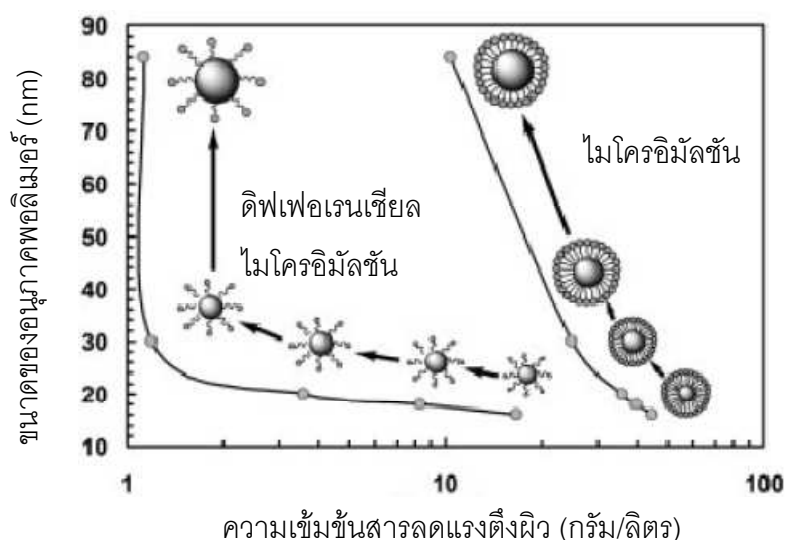
รูปที่ 2.8 กลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการเกิดแบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน

สารเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวในเฟสน้ำกลายเป็นเรดิคัลปฐมภูมิ ซึ่งแบ่งส่วนเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่ถูกป้อนเข้าสู่ระบบด้วยการหยดอย่างต่อเนื่องเกิดเป็นมอนอเมอร์เรดิคัล (RM^\bullet) และขยายเป็นพอลิเมอร์เรดิคัล ซึ่งพอลิเมอร์เรดิคัลเหล่านี้จะขยายขนาดในเฟสน้ำจนได้ความยาวสายโซ่วิกฤติ (critical chain length) และเคลื่อนเข้าไปอยู่ในไมเซลล์เกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ กลไกนี้ เรียกว่า การเกิดอนุภาคแบบ homogeneous nucleation นอกจากนี้ RM^\bullet ยังเคลื่อนเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในไมเซลล์ที่บวมตัวด้วยมอนอเมอร์เกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ กลไกนี้ เรียกว่า การเกิดอนุภาคแบบ heterogeneous nucleation ซึ่งอนุภาคพอลิเมอร์ฟรีเรดิคัลเหล่านี้จะขยายขนาดต่อไป และสิ้นสุดการขยายขนาดภายหลังการเกิด chain transfer ไปยังมอนอเมอร์ และมอนอเมอร์เรดิคัลที่เกิดจาก chain transfer (M^\bullet) สามารถเริ่มต้นเกิดพอลิเมอร์ต่อไปได้ หรือแพร่ออกสู่เฟสน้ำ เนื่องจากมีขนาดเล็กมาก

He และ Pan [17] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิสไตรีนที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็น

สารเริ่มปฏิกิริยา และโซเดียมไดเตลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว จากผลการทดลอง พบว่าการสังเคราะห์พอลิสไตรีนด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน นอกจากได้พอลิสไตรีนที่มีขนาดอนุภาคต่ำกว่า 50 นาโนเมตร (ประมาณ 20 นาโนเมตร) ยังใช้สารลดแรงตึงผิวปริมาณน้อยกว่าวิธีการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันมาก

Norakankorn และคณะ [20] ได้สังเคราะห์พอลิเมทิลเมทาคริเลตผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยใช้ AIBN เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในน้ำมัน (oil-soluble initiator) และใช้โซเดียมไดเตลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงประมาณ 1-3 ล้าน และมีขนาดอนุภาคประมาณ 20-30 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังได้เลเทกซ์ของพอลิเมทิล-เมทาคริเลต ที่มีปริมาณของแข็งสูงถึงร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มปริมาณสารลดแรงตึงผิวจะทำให้การเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ (%conversion) สูงขึ้น ในขณะที่อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อน้ำไม่มีนัยสำคัญใดๆ ต่อ %conversion ในงานวิจัยนี้สามารถลดปริมาณการใช้สารลดแรงตึงผิวให้ต่ำลงได้ถึง 1/130 ของปริมาณมอนอเมอร์ต่อน้ำหนัก และอัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวต่อน้ำก็ลดลงอยู่ที่ 1/600 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของ PMMA และปริมาณสารลดแรงตึงผิวได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.9 นอกจากนี้ยังแสดงการเปรียบเทียบขนาดอนุภาคที่ได้จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน และไมโครอิมัลชันอีกด้วย



รูป 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารลดแรงตึงผิวกับขนาดอนุภาค PMMA

จากกราฟแสดงให้เห็นว่า ที่ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์เท่ากัน กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟฟูชันจะเร็วกว่าแบบไมโครอิมัลชันใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวน้อยกว่าแบบไมโครอิมัลชันมาก

2.4 สารตัวเติม (Filler) [21-22]

สารตัวเติม หมายถึง สารที่ถูกเติมลงในเรซินเพื่อลดต้นทุน หรือปรับปรุงสมบัติของวัสดุให้ดีขึ้น โดยปกติสารเหล่านี้จะเข้าไปอยู่ในเนื้อของพลาสติกโดยทางกายภาพ และจะไม่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างสำคัญๆ ของพอลิเมอร์

สารตัวเติมสามารถแบ่งได้เป็น 4 ชนิด ดังนี้

1. สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเม็ด (particulated fillers)

- สารเสริมแรง (reinforce fillers) เป็นสารตัวเติมที่ช่วยให้พลาสติกมีสมบัติทางกายภาพดีขึ้น คือ มีความทนแรงดึง ความต้านทานต่อการสึกหรอ และความทนการฉีกขาดสูง เป็นต้น สารตัวเติมประเภทนี้ส่วนใหญ่มีอนุภาคขนาดเล็กประมาณ $180-600 \text{ \AA}$ เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเขม่า เช่น เขม่าดำ และซิลิกา เป็นต้น

- สารกึ่งเสริมความแข็งแรง (semireinforcing fillers) เป็นสารตัวเติมที่ช่วยเสริมความแข็งแรงของพลาสติกได้บ้าง สารตัวเติมเหล่านี้มีขนาดอนุภาคปานกลาง เช่น อะลูมิเนียมซิลิเกต แคลเซียมซิลิเกต และคาโอลิน เป็นต้น

- สารช่วยลดต้นทุนการผลิต (diluent fillers) สารตัวเติมประเภทนี้ไม่เสริมประสิทธิภาพความแข็งแรงให้กับพลาสติก มีราคาถูก มีอนุภาคขนาดใหญ่ตั้งแต่ 100 \AA ขึ้นไป เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต แป้งทัลคัม และแบเรียมซัลเฟต เป็นต้น สารตัวเติมประเภทนี้จะทำให้สมบัติทางกายภาพบางอย่างลดลง เช่น ความทนแรงดึง ความทนการฉีกขาด และความต้านทานการสึกหรอ แต่ปรับปรุงสมบัติบางอย่างให้ดีขึ้น เช่น ทำให้ความแข็งแรง และมอดุลัสดีขึ้น ทำให้กระบวนการแปรรูปง่าย และช่วยลดต้นทุนการผลิตเพราะมีราคาถูก

นอกจากนี้ สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเม็ด ยังแบ่งเป็นชนิดที่มีสีดำและชนิดที่ไม่ใช่สีดำ ซึ่งเขม่าดำเป็นสารตัวเติมชนิดที่มีสีดำที่นิยมใช้กันมาก ส่วนสารตัวเติมชนิดที่ไม่ใช่สีดำที่นิยมใช้กันมากที่สุด คือ ซิลิกา

2. สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเส้นใย (fibrous fillers)

- แอสเบสทอส (asbestos) เป็นเส้นใยที่ได้จากธรรมชาติ ช่วยเพิ่มสมบัติในด้านความทนทานต่อเปลวไฟ หรือความร้อน

- ผงเยื่อไม้ (wood flour) ได้จากการบดไม้ให้มีขนาดเล็ก

3. สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเรซิน (resinous fillers)

เรซินที่ใส่เข้าไปในพอลิเมอร์จะทำให้พอลิเมอร์มีความแข็งเพิ่มขึ้น ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการทำให้พลาสติกแข็งขึ้น มักใช้สารตัวเติมที่เป็นผง เช่น เขม่าดำ และซิลิกา แต่สารเคมีที่เป็นผงนี้สามารถผสมเข้าไปในพลาสติกได้ในปริมาณจำกัด ถ้ามากเกินไปจะทำให้ผสมได้ยาก สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเรซิน ได้แก่ สไตรีนเรซิน และฟีนอลิกเรซิน เป็นต้น

4. สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นยาง (Rubbery filler)

สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นยางถูกใส่ในพอลิเมอร์เพื่อเพิ่มความยืดหยุ่น เช่น การใส่ยางเอสบีอาร์ (SBR) หรือยางบิวทาไดเอิน (butadiene rubber) ในพอลิสไตรีน และการใส่ยางอีพีอาร์ (ethylene-propylene rubber) ในพอลิโพรพิลีน เป็นต้น

2.5 ซิลิกา (Silica) [23-24]

ซิลิกาเป็นสารตัวเติมที่สามารถเสริมแรงได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับสารตัวเติมสีไม่ดำ (non-black) อื่นๆ โดยเฉพาะซิลิกาที่มีขนาดเล็ก ซิลิกาเป็นสารตัวเติมที่ได้จากแหล่งธรรมชาติและ การสังเคราะห์ สมบัติของซิลิกาจะขึ้นกับหลายปัจจัย ได้แก่

- ขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิว
- ปริมาณน้ำในโครงสร้าง (extent of hydration)
- สมบัติทางกายภาพ เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) องค์ประกอบทางเคมี การดูดซับน้ำมัน (oil absorption) เป็นต้น

ซิลิกามีชื่อทางเคมีว่า ซิลิกอนไดออกไซด์ (silicon dioxide, SiO_2) ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอน (Si) และออกซิเจน (O) ซิลิกาสามารถแบ่งได้ 2 ประเภทดังนี้

2.5.1 ซิลิกาธรรมชาติหรือซิลิกาชนิดบด (Ground silica)

เป็นซิลิกาที่ได้จากธรรมชาติ โดยการขุดจากเหมืองแล้วทำการบดให้มีขนาดเล็ก เป็นผลึก โดยธรรมชาติ ซิลิกาชนิดบดนิยมใช้ลดต้นทุน เนื่องจากราคาถูกและช่วยเพิ่มสมบัติการทนความร้อน (heat resistance) สามารถแบ่งย่อยได้ 3 ชนิดคือ

- ซิลิกาผลึก (crystalline silica) คือ ซิลิกอนออกไซด์ในรูปผลึกควอร์ไซต์ (quartzite) ซึ่งเป็นสินแร่ที่พบมากที่สุดอันดับสอง ได้จากการขุดเหมืองแล้วนำมาล้าง บด และแยกขนาด (ด้วยตะแกรงร่อนหรือลมเป่า) ซิลิกาชนิดนี้มีสิ่งเจือปนสูง มีพื้นผิวที่เกิดจากการแตกหัก ขรุขระ และมีอนุภาคแหลมคม ทำให้มีสมบัติความเสียดทานสูง

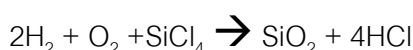
- ซิลิกาผลึกเล็ก (microcrystalline silica) บางครั้งอาจเรียกว่าคริปโทคริสทอลล์ควอร์ซ (cryptocrystalline quartz) หรือซิลิกาอสัญฐาน (amorphous silica) สามารถผลิตได้ด้วยวิธีการบดเช่นเดียวกับซิลิกาผลึก แต่จะได้อนุภาคที่มีผิวเรียบ มีขอบอนุภาคมนกลม ซิลิกาชนิดนี้บดง่าย สามารถผลิตเป็นซิลิกาขนาดเล็กมาก (ultrafine silica)

- ซิลิกาไดอะตอมเมเชียส (diatomaceous silica) จะผลิตได้จากไดอะตอมไมต์ (diatomite) ซึ่งเป็นหินอ่อนคล้ายชอล์กที่เกิดจากซากกระดูกฟอสซิล เรียกว่า ไดอะตอม (diatoms) ผลิตได้จากการบดหินและแยกขนาดด้วยลมหมุน (cyclone)

2.5.2. ซิลิกาชนิดสังเคราะห์ (Synthetic silica)

ซิลิกาชนิดสังเคราะห์มีลักษณะเป็นผงสีขาวขนาดเล็ก แบ่งย่อยได้เป็น 3 ชนิด คือ

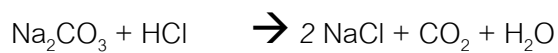
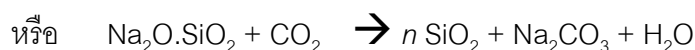
- ซิลิกาชนิดไอ (fumed silica) หรือไพโรเจนิคซิลิกา (pyrogenic silica) เตรียมได้จากปฏิกิริยาเคมีในภาวะเป็นไอที่อุณหภูมิสูง เกิดจากซิลิกอนเตตระคลอไรด์ (silicon tetrachloride, SiCl_4) เกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิส (pyrolysis) ในตะเกียงเผาไฮโดรเจนและออกซิเจนคว้นหรือไอของผลิตภัณฑ์จะควบแน่นเป็นก้อนซิลิกาขนาดเล็กมาก (ประมาณ 20 nm) ติดที่ผิวลูกกลิ้งหมุน สรุปเป็นสมการเคมีได้ดังนี้



อนุภาคซิลิกาชนิดนี้จะเกิดการหลอมรวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดเล็ก เรียกว่า 'aggregates' และอาจเกิดการรวมกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ เรียกว่า 'agglomerates' ขนาดอนุภาคของซิลิกาชนิดนี้

สามารถควบคุมได้จากอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา จากนั้นเป็นขั้นตอนการแยกด้วยลมหมุน (cyclone) หรือตะแกรงร่อน กรดไฮโดรคลอริกที่ตกค้างจากปฏิกิริยาอาจดูดซับติดที่ผิวของอนุภาค ซึ่งสามารถกำจัดได้ด้วยการผ่านอากาศร้อนขึ้น ซิลิกาชนิดนี้มีความบริสุทธิ์หรือปริมาณซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO₂) สูง (> 99%) มีปริมาณความชื้นต่ำ (ประมาณ 1-2%) และมีขนาดอนุภาคเล็กมาก จึงมีประสิทธิภาพการเสริมแรงสูง

- ซิลิกาชนิดตะกอน (precipitated silica) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาในภาวะของเหลวซึ่งมีต้นทุนการผลิตต่ำกว่าในภาวะที่เป็นไอ ซิลิกาชนิดนี้ได้จากการตกตะกอนสารละลายโซเดียมซิลิเกต (sodium silicate) ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) หรือของผสมของกรดแอมโมเนียมคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ดังสมการ



สมบัติของซิลิกาชนิดนี้สามารถควบคุมได้จากหลายปัจจัย เช่น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อัตราการใส่สารตั้งต้น อุณหภูมิ ความเป็นกรด-ด่าง ฯลฯ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกกรอง ล้างให้สะอาด ทำให้แห้ง และบดให้มีขนาดตามต้องการ ซิลิกาชนิดนี้จะมีปริมาณ SiO₂ น้อยกว่า (ประมาณ 94%) และมีปริมาณความชื้นสูง (3-9%)

- ซิลิกาชนิดเจล (gel silica) การตกตะกอนซิลิกาในภาวะกรดเป็นเวลานานๆ จะได้สารไฮโดรเจล (hydrogel) หรือเจลซิลิกา (silica gel) ที่เป็นโครงสร้างของอนุภาคคอลลอยด์ของ ซิลิกาต่อกันคล้ายร่างแหสามมิติ (3-dimensional network) จากนั้นจะทำการล้าง ทำให้แห้ง และบดให้มีขนาดเล็ก ขั้นตอนการทำให้แห้งมีความสำคัญ ถ้าทำให้แห้งอย่างรวดเร็วโดยไม่เกิดการยุบตัวของโครงสร้างจะได้ 'แอโรเจล' (aerogel) แต่ถ้าทำให้โมเลกุลของน้ำหลุดออกช้าๆ ทำให้เกิดการยุบตัวของโครงสร้างจะเรียกว่า 'ซีโรเจล' (xerogel)

จากการเปรียบเทียบสมบัติของซีลิกาจากธรรมชาติและซีลิกาจากการสังเคราะห์จะเห็นว่าซีลิกาจากการสังเคราะห์มีพื้นที่ผิวมากกว่า จึงมีประสิทธิภาพการเสริมแรงดีกว่า แต่จะดูความชื้นจากบรรยากาศมากกว่า

จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า การใช้นาโนซีลิกาใส่เข้าไปในพอลิเมอร์เมทริกซ์ต่างๆ จะช่วยให้ผลิตภัณฑ์มีสมรรถนะในการใช้งานสูงขึ้น โดย Zhang และคณะ [25] ได้เตรียมวัสดุไฮบริดของพอลิไทริน/นาโนซีลิกา พบว่า การใส่นาโนซีลิกาต่ำกว่า 10% โดยน้ำหนัก สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน ขณะที่ปริมาณมากกว่านี้จะทำให้สมบัติเชิงกลลดลงอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคนาโนซีลิกาเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้

1. สไตรีนมอนอเมอร์ [มีส่วนผสมของสารยับยั้ง (inhibitor) 10-15 ส่วนในล้านส่วน (part per million, ppm)] ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท สยามเคมีคอลอินดัสตรี จำกัด
2. โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate, SDS) ชนิดเกล็ด ที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทคอกนิส (ประเทศไทย)
3. 2,2'-อะโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ (2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท สยามเคมีคอลอินดัสตรี จำกัด
4. ซิลิกา ที่มีขนาดอนุภาค 10-20 นาโนเมตร ของบริษัท ซิกมา-อัลดริช จำกัด
5. น้ำกลั่น
6. เมทานอล เกรดทั่วไป
7. เอทิลีนไวนิลแอสีเทตโคพอลิเมอร์อิมัลชัน (ethylene vinyl acetate copolymer, EVA) (EVA DA-101) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท อีเทอนอลเรซิน จำกัด สมบัติแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สมบัติของเอทิลีนไวนิลแอสีเทตโคพอลิเมอร์อิมัลชัน

สมบัติ	ผลการทดสอบ
Appearance	milky white homogeneous viscous liquid
Viscosity (cps, 25°C)	2,100
Non-volatile content (%) 160°C, 40 minutes	55.3
pH	4.5

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องปฏิกรณ์แก้วไพเรกซ์ (Pyrex glass reactor) ขนาด 500 ml แบบมีฝาปิด-เปิด
2. อุปกรณ์ควบแน่นแบบสองชั้น (double jacket condenser)
3. เครื่องให้ความร้อนและกวนสารแบบควบคุมด้วยระบบดิจิทัล (stirring/temperature controlled digital hot plate)
4. กววยหยดสารแบบปิด (closed dropping funnel)
5. แท่งแม่เหล็ก (magnetic bar)
6. เครื่องกวนแบบเชิงกล (mechanical stirrer) ที่สามารถปรับความเร็วรอบได้
7. แม่พิมพ์ที่ทำจากแผ่นกระจกขนาด 20×20×0.15 เซนติเมตร
8. ตู้อบ

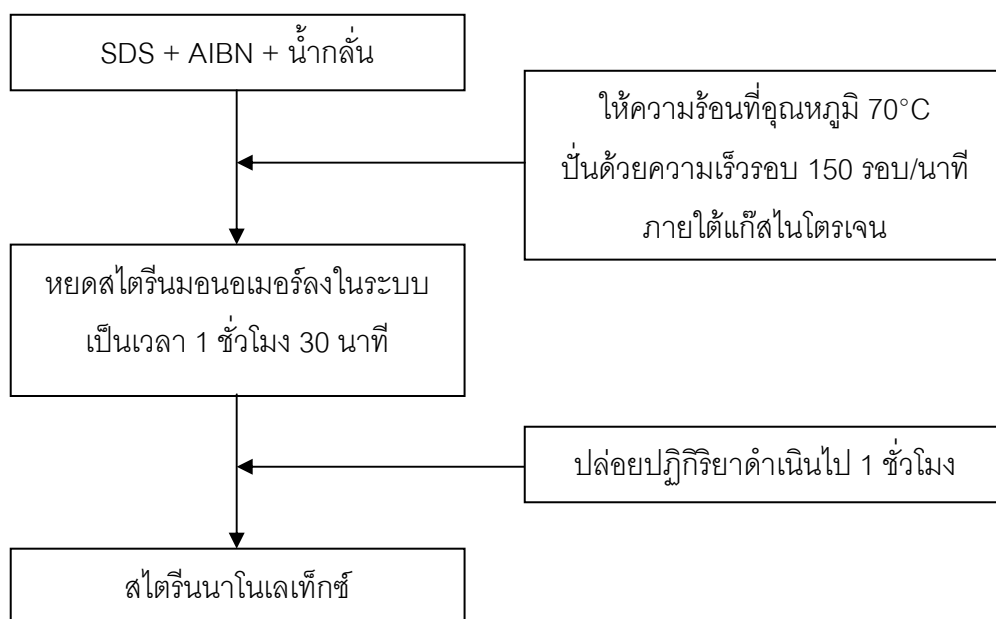
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ

1. เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงแบบพลวัต (Dynamic Light Scattering Analyzer, DLS) รุ่น Nano-series ZX (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) รุ่น JEOL JEM-1230 (ภาควิชาพยาธิวิทยา คณะแพทยศาสตร์ ศิริราชพยาบาล)
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น JEOL JSM-5410LV (คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
4. เครื่องทดสอบความทนแรงดึง (Tensile Testing Machine) รุ่น LR 100K (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
5. เครื่องเทอร์โมแกรวิเมตริกแอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer, TGA) รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851° (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
6. เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic Mechanical Analyzer, DMA) รุ่น METTLER TOLEDO 861° (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

3.4 วิธีการทดลอง

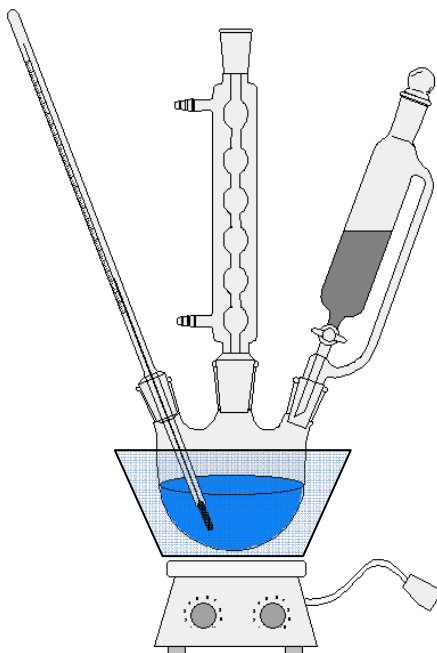
3.4.1 การสังเคราะห์พอลิสไตรีนนาโนเลเท็กซ์

ขั้นตอนการสังเคราะห์สไตรีนนาโนเลเท็กซ์ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันแสดงไว้ในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมสไตรีนนาโนเลเท็กซ์

การเตรียมนาโนเลเท็กซ์ของพอลิสไตรีนเริ่มจากนำสารลดแรงตึงผิว (SDS) 8 กรัม สารเริ่มปฏิกิริยา (AIBN) 0.12 กรัม และน้ำกลั่น 60 มิลลิลิตร [26] ใส่ลงใน glass reactor ที่มีการต่อ double jacket condenser และควบคุมอุณหภูมิด้วย hot plate (ดังแสดงในรูปที่ 3.2) และให้ความร้อนภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่องและสม่ำเสมอที่อัตราเร็วในการหมุนของแท่งแม่เหล็ก 150 รอบ/นาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนโดยทำการจ่ายแก๊สไนโตรเจนผ่านหลอดนำแก๊สเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่ระดับกึ่งกลางความสูงของสารละลายทั้งหมดในเครื่อง เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 70 องศาเซลเซียส จึงเริ่มหยดสไตรีนมอนอเมอร์ทีละหยดเล็กๆ อย่างสม่ำเสมอโดยใช้ dropping funnel เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที จนหมด (22.5 มิลลิลิตร) จากนั้นให้คงปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส พร้อมการกวนต่ออีก 1 ชั่วโมง เพื่อให้สไตรีนมอนอเมอร์เกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิสไตรีน อย่างสมบูรณ์ แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็นลงมาที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 3.2 การติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์โพลีเอทรีนนาโนเลเท็กซ์

3.4.2 การแยกโพลีเอทรีนออกจากนาโนเลเท็กซ์

นำโพลีเอทรีนนาโนเลเท็กซ์ที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 3.2.1 ซึ่งบรรจุอยู่ใน glass reactor ไปทำให้ตกตะกอนโดยใช้เมทานอลปริมาณมากเกินพอ ตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอนประมาณ 5-10 นาที แล้วกรองด้วยเครื่องกรองระบบสุญญากาศ และล้างสารลดแรงตึงผิวและโพลิเมอร์ด้วยน้ำกลั่นและเมทานอล นำตะกอนของโพลีเอทรีนที่แยกได้ ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วเก็บไว้เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 3.3 การแยกโพลีเอทรีนออกจากนาโนเลเท็กซ์

3.4.3 การวิเคราะห์นาโนเลเท็กซ์

3.4.3.1 ร้อยละผลได้ (% yield) ของพอลิสไตรีนในนาโนเลเท็กซ์

ร้อยละผลได้ของพอลิสไตรีนในนาโนเลเท็กซ์ที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 3.3.1 คำนวณได้จากสมการที่ 3.1

$$\text{ร้อยละผลได้ (\% yield)} = \frac{\text{ร้อยละของของแข็ง}}{\text{เปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์}} \times 100 \quad (3.1)$$

โดยเปอร์เซ็นต์ของแข็งหาได้จากสมการที่ 3.2

$$\text{ร้อยละของของแข็ง (\% solid)} = \frac{\text{น้ำหนักของพอลิสไตรีนในนาโนเลเท็กซ์}}{\text{น้ำหนักของนาโนเลเท็กซ์ (g)}} \times 100 \quad (3.2)$$

และเปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์หาได้จากสมการที่ 3.3

$$\text{ร้อยละของมอนอเมอร์} = \frac{\text{น้ำหนักของมอนอเมอร์ (g)}}{\text{น้ำหนักของของผสม (g)}} \times 100 \quad (3.3)$$

หมายเหตุ :

1. น้ำหนักของพอลิสไตรีนในนาโนเลเท็กซ์ หาได้จากการตกตะกอนนาโนเลเท็กซ์ในข้อ 3.2.2
2. น้ำหนักของมอนอเมอร์หาได้จากความหนาแน่นของสไตรีน (0.904) × ปริมาตรของสไตรีน
3. น้ำหนักของของผสมได้จากน้ำหนักของสไตรีนมอนอเมอร์ + SDS + AIBN + น้ำกลั่น

3.4.3.2 ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาค

นาโนเลเท็กซ์ที่เตรียมได้จากข้อ 3.2.1 ไปวิเคราะห์หา number-average diameter (D_n) และ intensity-average diameter (D_z) ด้วยเครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS) Analyzer รุ่น Nano-series ZX (รูปที่ 3.4) ซึ่งวิเคราะห์ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคระดับนาโนได้ในช่วง 0.6-6000 นาโนเมตร



รูปที่ 3.4 เครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS) Analyzer รุ่น Nano-series ZX

3.4.3.3 สัณฐานวิทยาของพอลิस्टาไรีนที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตร

วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของพอลิस्टาไรีนที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope (TEM) รุ่น JEOL JEM-1230) (รูปที่ 3.5) ซึ่งดำเนินการที่ 80 kV โดยทำการเจือจางนาโนเลเท็กซ์ด้วยน้ำกลั่นจนมีความเข้มข้นประมาณ 0.1-0.5 wt% ก่อนวางตัวอย่างลงบนคอปเปอร์กริด แล้วจึงเติมด้วยยูรานิลแอซีเตต (uranyl acetate) ทับลงไป เพื่อให้พอลิเมอร์สามารถเกิดปฏิกิริยากับแสงอิเล็กตรอนได้

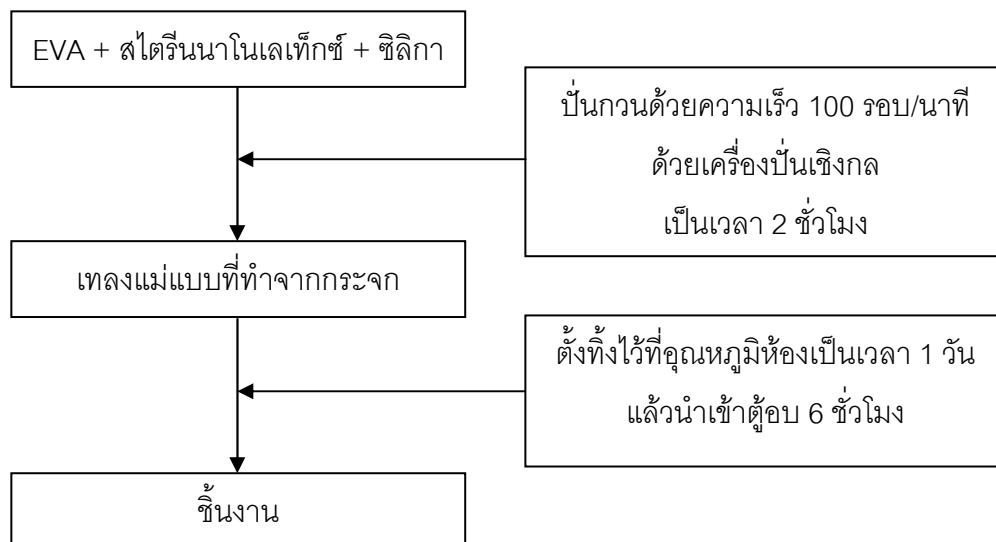


รูปที่ 3.5 เครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) รุ่น JEOL JEM-1230

3.4.4 การเตรียมวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา

ขั้นตอนการเตรียมวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกาแสดงไว้ในรูปที่

3.6 โดยปริมาณของสารที่ใช้แสดงไว้ในตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารที่ใช้เตรียมวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา

สูตร	ปริมาณอีวีเอ เลเท็กซ์(กรัม)	ปริมาณ พอลิสไตรีน นาโนเลเท็กซ์(กรัม)	ปริมาณนาโนซิลิกา (กรัม)
EVA100	100	-	-
EVA100/0.1silica	100	-	0.1
EVA100/0.5silica	100	-	0.5
90EVA/10PS	78	22	-
90EVA/10PS/0.1silica	78	22	0.1
90EVA/10PS/0.5silica	78	22	0.5
80EVA/20PS	62	38	-
80EVA/20PS/0.1silica	62	38	0.1
80EVA/20PS/0.5silica	62	38	0.5

ตารางที่ 3.2(ต่อ)

สูตร	ปริมาณอีวีเอ เลเท็กซ์(กรัม)	ปริมาณ พอลิสไตรีน นาโนเลเท็กซ์(กรัม)	ปริมาณนาโนซิลิกา (กรัม)
70EVA/30PS	48	52	-
70EVA/30PS/0.1silica	48	52	0.1
70EVA/30PS/0.5silica	48	52	0.5
60EVA/40PS	37.5	62.5	-
60EVA/40PS/0.1silica	37.5	62.5	0.1
60EVA/40PS/0.5silica	37.5	62.5	0.5

การเตรียมชิ้นงานของวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา ทำโดยนำนาโนเลเท็กซ์ของสไตรีนมาผสมกับอิมัลชันของอีวีเอ (solid content 55 wt%) ตามอัตราส่วนในตารางที่ 3.2 โดยกวนให้เข้ากันด้วยเครื่องปั่นเชิงกลที่ความเร็ว 100 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเทลงในแม่แบบขนาด $20 \times 20 \times 0.15$ เซนติเมตร ดังรูปที่ 3.7 ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทำการอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ชิ้นงานเพื่อทดสอบต่อไป

รูปที่ 3.7 แม่พิมพ์กระจกขนาด $20 \times 20 \times 0.15$ เซนติเมตร

3.4.5 การวิเคราะห์และทดสอบวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิस्टาไทรนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา

3.4.5.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง (Tensile properties)

ทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึงของวัสดุไฮบริดตามมาตรฐาน ASTM D 638 ด้วยเครื่อง Universal Testing Machine รุ่น LLOYD LR 100K ดังแสดงในรูปที่ 3.8 โดยใช้ระยะดึง (gauge length) 65 มิลลิเมตร Load cell 100 N และความเร็วในการดึงเท่ากับ 50 มิลลิเมตร/นาที



รูปที่ 3.8 เครื่อง Universal Testing Machine รุ่น LLOYD LR 100K

3.4.5.2 สัณฐานวิทยา (Morphology)

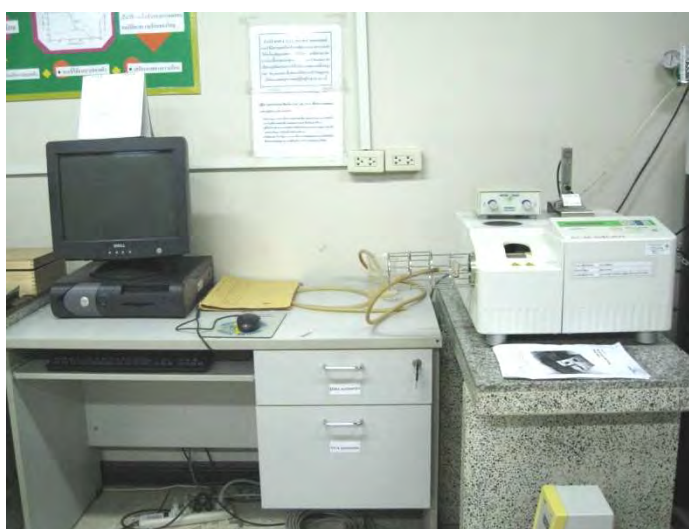
ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของวัสดุไฮบริดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Scanning Electron Microscope (SEM) รุ่น JEOL JSM-5410LV) (รูปที่ 3.9) ซึ่งดำเนินการที่ 80 kV โดยเตรียมชิ้นงานให้มีขนาด 1×2 เซนติเมตร จุ่มในไนโตรเจนเหลว หลังจากนั้นหักครึ่งชิ้นงาน แล้วทำการเคลือบชิ้นงานด้วยทองคำก่อนทำการตรวจสอบ



รูปที่ 3.9 เครื่อง Scanning Electron Microscope รุ่น JEOL JSM-5410LV

3.4.5.3 วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability)

วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุไฮบริดด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851° (รูปที่ 3.10) โดยนำชิ้นงานที่มีน้ำหนักประมาณ 8 มิลลิกรัม ใส่ถาดอะลูมินา โดยใช้ภาวะทดสอบเริ่มจากอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ถึง 1000 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มความร้อน 20 องศาเซลเซียส/นาที ทำการทดสอบภายใต้ภาวะของแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 3.10 เครื่อง Thermogravimetric Analyzer รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851°

3.3.5.4 วิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical analysis)

วิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตของวัสดุไฮบริดด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Analysis (DMA) รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851^o (รูปที่ 3.11) โดยใช้ compress mode เตรียมชิ้นงานขนาด 1 × 1 เซนติเมตร ใช้ภาวะทดสอบเริ่มจากอุณหภูมิ -60 องศาเซลเซียส ถึง 140 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มความร้อน 3 องศาเซลเซียส/นาที ที่ความถี่ 1 Hz



รูปที่ 3.11 เครื่อง Dynamic Mechanical Analysis รุ่น METTLER TOLEDO DMA/SDTA 861^o

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ลักษณะของพอลิสไตรีนนาโนเลเท็กซ์

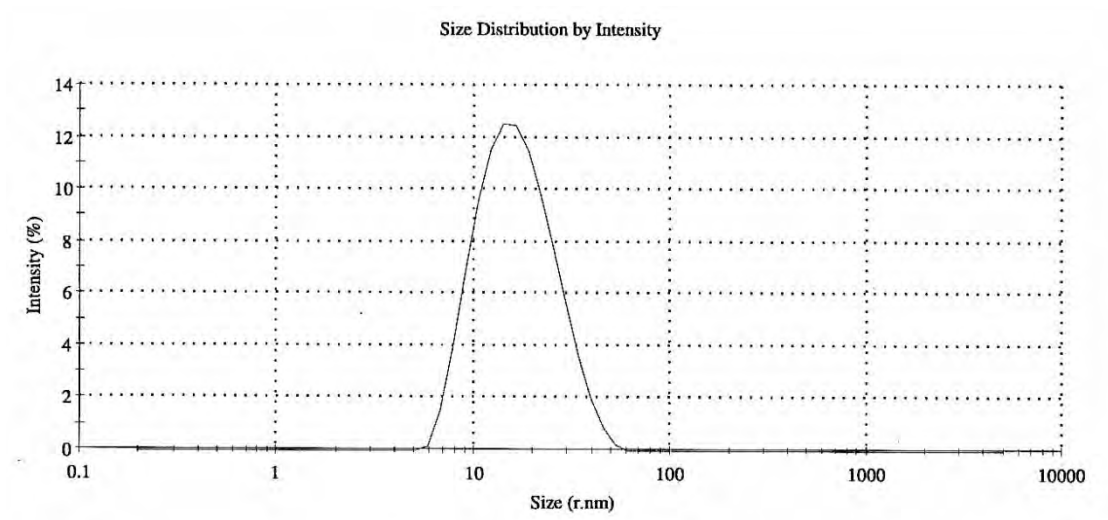
พอลิสไตรีนนาโนเลเท็กซ์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่น ดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 นาโนเลเท็กซ์ของพอลิสไตรีน

4.2 ร้อยละผลได้ (% yield) ร้อยละของแข็ง (%solid) และขนาดอนุภาคของพอลิสไตรีน

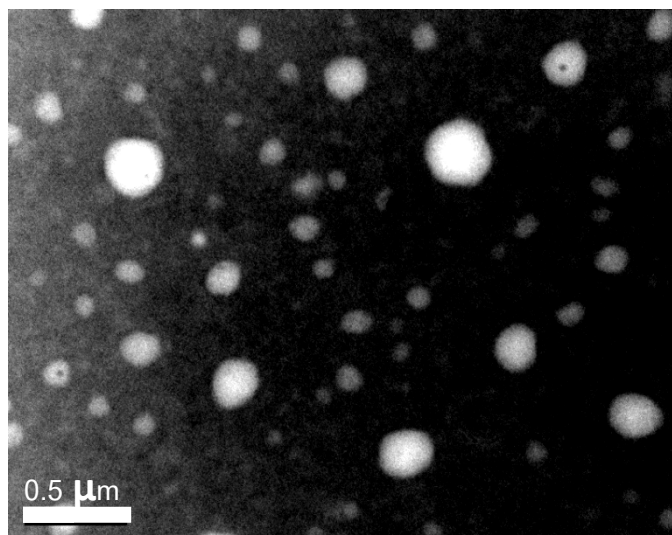
ร้อยละผลได้ และร้อยละของแข็งของพอลิสไตรีนในนาโนเลเท็กซ์ที่เตรียมได้จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันที่ใช้ SDS 8 กรัม AIBN 0.12 กรัม และสไตรีนมอนอเมอร์ 22.5 มิลลิลิตร มีค่าเท่ากับ 95.6 และ 22 ตามลำดับ โดยพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 15.06 นาโนเมตร และการกระจายขนาดอนุภาคที่วิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การกระเจิงแสงแบบพลวัต (Dynamic Light Scattering Analyzer, DLS) รุ่น Nano-series ZX แสดงไว้ในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 การกระจายขนาดของพอลิสไตรีนที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรที่สังเคราะห์จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน

4.3 สันฐานวิทยาของพอลิสไตรีนที่มีขนาดอนุภาคขนาดนาโนเมตร

สันฐานวิทยาของพอลิสไตรีนที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรจากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงไว้ในรูปที่ 4.2 พบว่า พอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลม

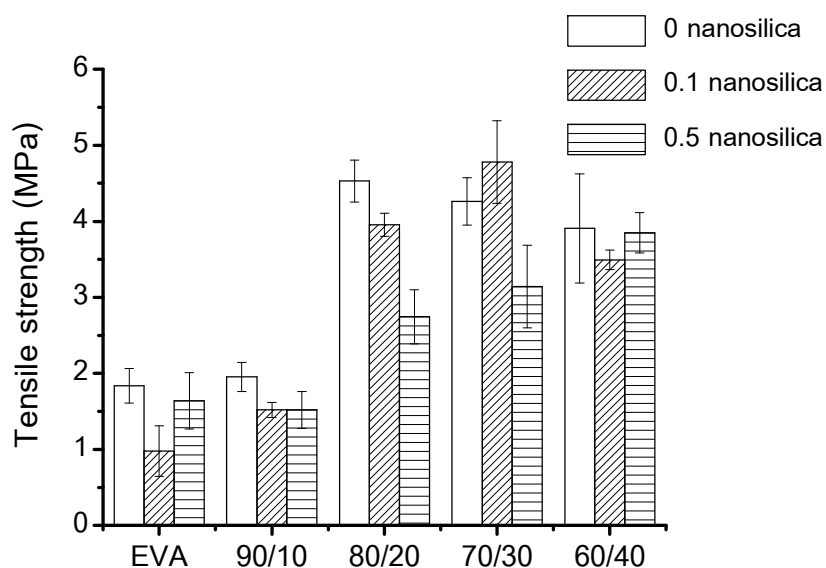


รูปที่ 4.2 สันฐานวิทยาของพอลิสไตรีนที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรที่กำลังขยาย 3000 เท่า

4.4 สมบัติเชิงกลของวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา

4.4.1 ความทนแรงดึง (Tensile strength)

ค่าความทนแรงดึงของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน) และ วัสดุไฮบริด (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา) ที่ขึ้นรูปโดยวิธีการหล่อเป็นแผ่นในแม่แบบ ที่ทำจากกระจก แล้วนำมาตัดเป็นชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.3



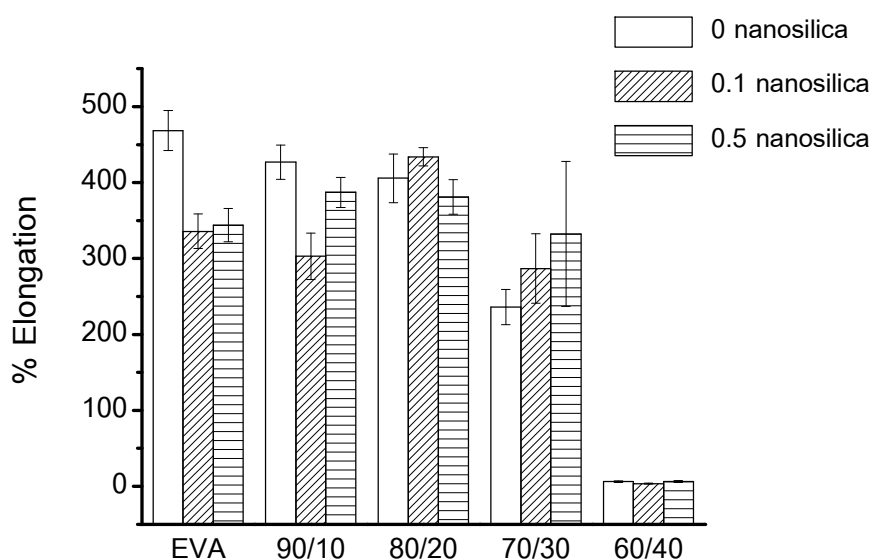
รูปที่ 4.3 ความทนแรงดึงของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน) และ วัสดุไฮบริด (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา)

จากรูปจะเห็นได้ว่าเมื่อผสมพอลิสไตรีนที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรกับอีวีเอ ค่าความทนแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมสูงกว่าของอีวีเอบริสุทธิ์ และมีแนวโน้มสูงขึ้นตามปริมาณของพอลิสไตรีนที่เพิ่มขึ้น จนกระทั่งมีค่าสูงสุดที่อัตราส่วนของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน เท่ากับ 80/20 การที่ขึ้นงานมีความทนแรงดึงเพิ่มขึ้น แสดงว่าพอลิสไตรีนที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรได้เสริมแรงให้กับอีวีเอและสามารถกระจายตัวได้ดีในเมทริกซ์ของอีวีเอ แต่เมื่อใส่พอลิสไตรีนอนุภาคขนาดนาโนเพิ่มขึ้น (70EVA/30PS และ 60EVA/40PS) พบว่า ความทนแรงดึงมีค่าค่อยๆ ลดลง อาจเนื่องจากการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน (aggregation) ของพอลิสไตรีนที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตร นอกจากนี้ยังพบว่าการใส่นาโนซิลิกาในอีวีเอบริสุทธิ์ และในพอลิเมอร์ผสมปริมาณ 0.1 และ 0.5 phr ไม่ได้มี

ผลในการเสริมแรงให้กับอีวีเอและพอลิเมอร์ผสมแต่ละอัตราส่วน และยังทำให้ความทนแรงดึงลดลง อีกด้วย การที่ความทนแรงดึงลดลงอาจเนื่องจากอนุภาคนาโนซิลิกากระจายตัวได้ไม่ดีในพอลิเมอร์เมทริกซ์ เพราะพื้นผิวของนาโนซิลิกามีหมู่ซิลานอล (Si-OH) เป็นจำนวนมาก และอนุภาคมีพื้นที่ผิวสูงมาก จึงทำให้จับตัวเป็นกลุ่มก้อนได้ง่าย และยังใส่จำนวนมากยังมีแนวโน้มที่จะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น ส่งผลให้สมบัติความทนแรงดึงลดลง อย่างไรก็ตาม ความทนแรงดึงอาจได้รับการปรับปรุงบ้างเล็กน้อยจากการใส่อนุภาคนาโนซิลิกาในพอลิเมอร์ผสม 70EVA/30PS ปริมาณ 0.1phr ซึ่งถ้าใส่ปริมาณมากก็ให้ผลเช่นเดียวกัน คือ ความทนแรงดึงกลับลดลง

4.4.2 เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (% Elongation at break)

ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด ของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน) และวัสดุไฮบริด (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา) แสดงไว้ในรูปที่ 4.4



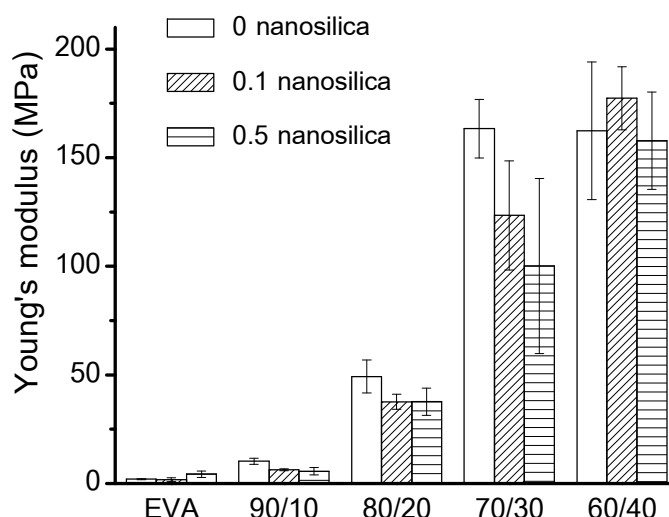
รูปที่ 4.4 เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด ของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน) และวัสดุไฮบริด (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา)

จากรูปที่ 4.4 พบว่า การเติมพอลิสไตรีนอนุภาคนาโนเมตรลงในอีวีเอ มีผลทำให้ชิ้นงานที่เตรียมได้มีเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด ค่อยๆ ลดลงตามปริมาณของพอลิสไตรีนที่เพิ่มขึ้น และลดลงอย่างเห็นได้ชัดในพอลิเมอร์ผสม 70EVA/30PS และ 60EVA/40PS ทั้งนี้เนื่อง

จากอนุภาคของพอลิสไตรีนขัดขวางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของอีวีเอ และยังใส่ในปริมาณมากจะเพิ่มการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนของพอลิสไตรีน ก็ยังมีผลขัดขวางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของอีวีเอ นอกจากนี้ ยังเป็นผลมาจากการที่พอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ที่มีความเปราะและสามารถยึดตัวได้น้อยมาก นอกจากนี้ การใส่นาโนซิลิกาในอีวีเอบริสุทธิ์ และในพอลิเมอร์ผสมปริมาณ 0.1 และ 0.5 phr ไม่ได้มีผลทำให้เปอร์เซ็นต์การยึดตัว ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น ยกเว้นในสูตรของพอลิเมอร์ผสม 80EVA/20PS และ 70EVA/30PS ที่อาจมีการปรับปรุงเปอร์เซ็นต์การยึดตัว ณ จุดขาด ได้บ้าง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะมีช่องว่างระหว่างกลุ่มก้อนของพอลิสไตรีนและนาโนซิลิกาที่ไม่มีอันตรกิริยาซึ่งกันและกัน จึงทำให้มีปริมาตรเสรี (free volume) ในพอลิเมอร์เมทริกซ์เพิ่มขึ้น มีผลทำให้โมเลกุลของอีวีเอสามารถเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น เปอร์เซ็นต์การยึดตัว ณ จุดขาดของชิ้นงานจึงเพิ่มขึ้น

4.4.3 ยั่งส์มอดุลัส (Young's modulus)

ค่ายั่งส์มอดุลัสของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน) และวัสดุไฮบริด (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา) แสดงไว้ในรูปที่ 4.5



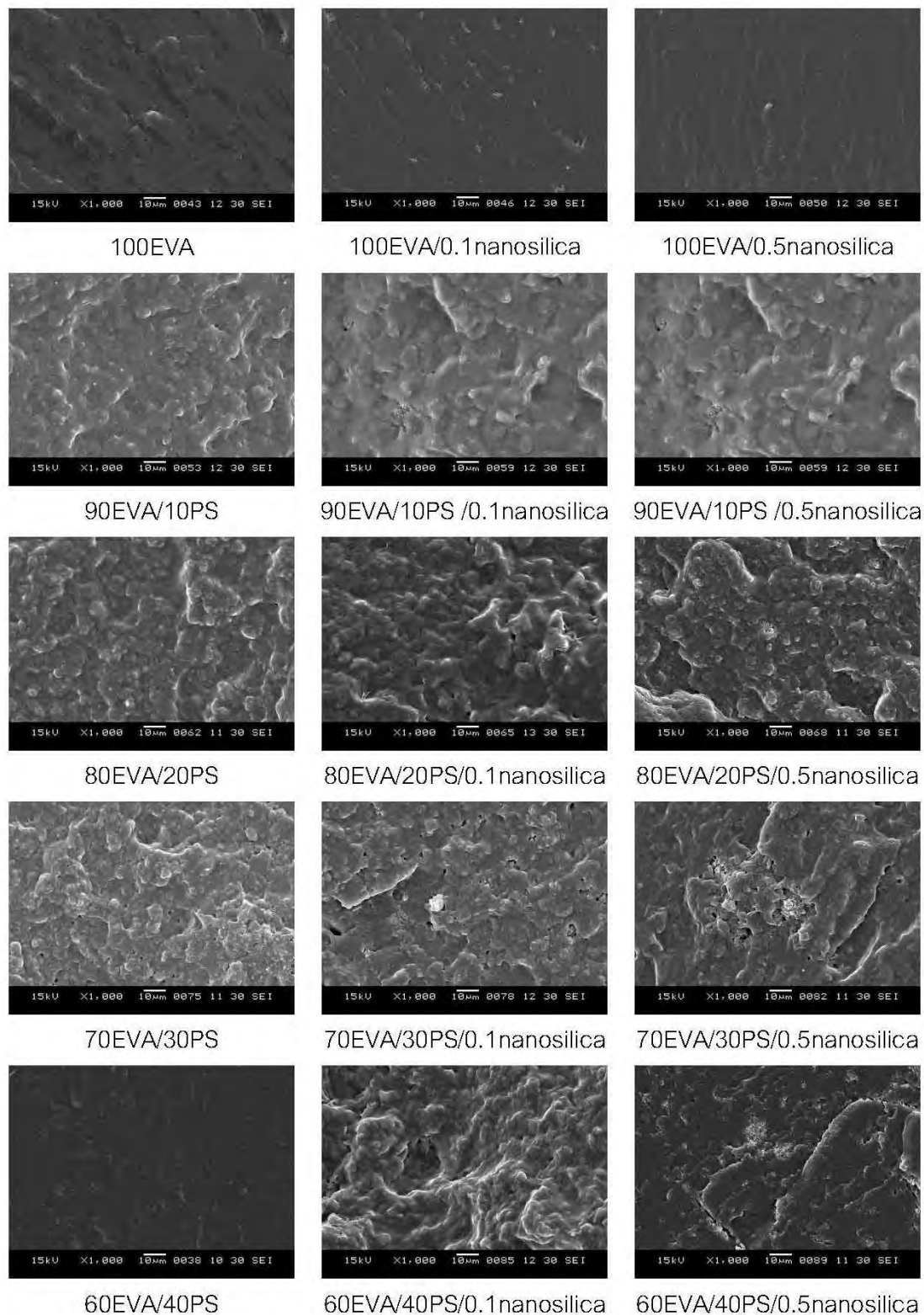
รูปที่ 4.5 ยั่งส์มอดุลัสของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน) และวัสดุไฮบริด (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา)

จากรูปที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่าการเติมพอลิสไตรีนอนุภาคขนาดนาโนเมตรลงในอีวีเอมีผลทำให้ชิ้นงานมีค่ายังงสัมมอดุลล์สูงขึ้นตามปริมาณพอลิสไตรีนที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคของพอลิสไตรีนมีความแข็งตึง (stiffness) มากกว่าอีวีเอ จึงขัดขวางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของอีวีเอ ดังนั้น การใส่พอลิสไตรีนอนุภาคขนาดนาโนเมตรสามารถปรับปรุงค่ายังงสัมมอดุลล์ของชิ้นงานให้สูงขึ้น และมีความคงรูปมากขึ้น อย่างไรก็ตาม การใส่นาโนซิลิกาในพอลิเมอร์ผสมกลับมีผลทำให้ยังงสัมมอดุลล์มีค่าลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องจากการมีปริมาตรเสรีเพิ่มขึ้น ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ที่ทำให้โมเลกุลของอีวีเอเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น

4.5 สัณฐานวิทยา (Morphology)

สัณฐานวิทยาของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน) และวัสดุไฮบริด (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา) ที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงไว้ในรูปที่ 4.6

จากรูปแสดงให้เห็นว่าอีวีเอบริสุทธิ์ และอีวีเอที่เติมนาโนซิลิกาแสดงสัณฐานวิทยาของรอยแตกหักของวัสดุที่มีความเหนียว กล่าวคือ มีสันเตี้ยๆ คล้ายคลื่น ส่วนสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม พบว่า เมื่อใส่พอลิสไตรีนอนุภาคขนาดนาโนเมตรในอีวีเอทำให้เห็นความหยาบของรอยแตกหัก และโดเมน (domain) ที่ใหญ่ขึ้น รวมทั้งมีรูพรุนเล็กกระจายอยู่ทั่วไปเกิดจากการหลุดออกของพอลิสไตรีนเมื่อทำการหักชิ้นงานภายใต้ในโตรเจนเหลว และเมื่อปริมาณพอลิสไตรีนเพิ่มเป็น 40 ส่วน ในพอลิเมอร์ผสม 60EVA/40PS พบว่า สัณฐานวิทยาของรอยแตกค่อนข้างเรียบซึ่งแสดงถึงการมีรอยแตกของวัสดุที่มีความเปราะ และภายหลังจากเติมนาโนซิลิกาเข้าไปในพอลิเมอร์ผสม พบว่า มีการเกาะกลุ่มของนาโนซิลิกาและการแยกเฟส แต่ยังมีรอยแตกหักของวัสดุที่มีความเหนียว ยกเว้นวัสดุไฮบริด 60EVA/40PS/0.5nanosilica ที่มีพื้นผิวที่เรียบและมีรอยแตก (crack) ให้เห็นได้ชัด ซึ่งแสดงรอยแตกหักของวัสดุที่มีความเปราะ



รูปที่ 4.6 สัณฐานวิทยาของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน) และวัสดุไฮบริด (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา)

4.6 เสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุไฮบริด

เสถียรภาพทางความร้อนของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน) และวัสดุไฮบริด (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา) ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค TGA แสดงไว้ในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติการสลายตัวของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม และวัสดุไฮบริด

Blend system	Onset degradation temperature(°C)		50% Decomposition temperature (°C)
	Onset 1	Onset 2	
EVA	318	444	374
EVA/0.1nanosilica	314	437	372
EVA/0.5nanosilica	312	437	370
90EVA/10PS	316	435	385
90EVA/10PS/0.1nanosilica	316	432	394
90EVA/10PS/0.5nanosilica	317	434	400
80EVA/20PS	318	436	395
80EVA/20PS/0.1nanosilica	314	433	400
80EVA/20PS/0.5nanosilica	314	432	404
70EVA/30PS	319	432	434
70EVA/30PS/0.1nanosilica	316	430	440
70EVA/30PS/0.5nanosilica	318	430	441
60EVA/40PS	318	432	445
60EVA/40PS/0.1nanosilica	327	431	447
60EVA/40PS/0.5nanosilica	331	431	448
PS	413		432

จากตารางที่ 4.1 เมื่อพิจารณาคุณสมบัติของการสลายตัวของอีวีเอ พบว่ามีคุณสมบัติการสลายตัวเป็น 2 ช่วง ช่วงแรกเป็นการสลายตัวของหมู่แอซีเทตที่อุณหภูมิประมาณ 318 °C ช่วงที่สองเป็นการสลายตัวของสายโซ่เอทิลีนที่อุณหภูมิประมาณ 444 °C และมีคุณสมบัติการสลายตัว

ที่ 50 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 374 °C พบว่าเมื่อเติมนานาซิลิกาเข้าไปในอีวีเอ มีผลทำให้อุณหภูมิการสลายตัวของอีวีเอต่ำลง เนื่องจากนาโนซิลิกาที่เติมลงไปมีการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนจึงทำให้กระจายตัวในอีวีเอเมทริกซ์ได้ไม่ดี เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสม อุณหภูมิการสลายตัวทั้งสองช่วงมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก แต่อุณหภูมิการสลายตัวที่ 50 เปอร์เซ็นต์สูงขึ้น แสดงว่าการเติมพอลิสไตรีนขนาดนาโนเป็นการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับพอลิเมอร์ผสม และเมื่อเติมนานาซิลิกา พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวที่ 50 เปอร์เซ็นต์ของวัสดุไฮบริดมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากพอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิการสลายตัวที่สูงกว่าอีวีเอ รวมทั้งนาโนซิลิกาเป็นสารอินทรีย์ที่มีค่าการสลายตัวสูง จึงอาจกล่าวได้ว่าทั้งพอลิสไตรีนอนุภาคนาโนและนาโนซิลิกาสามารถเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับอีวีเอได้

4.7 สมบัติเชิงกลพลวัต

สมบัติเชิงกลพลวัตของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน) และวัสดุไฮบริด (อีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโน/นาโนซิลิกา) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค DMA ซึ่งนำเสนอค่าการสทรานซ์ขึ้นดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.2

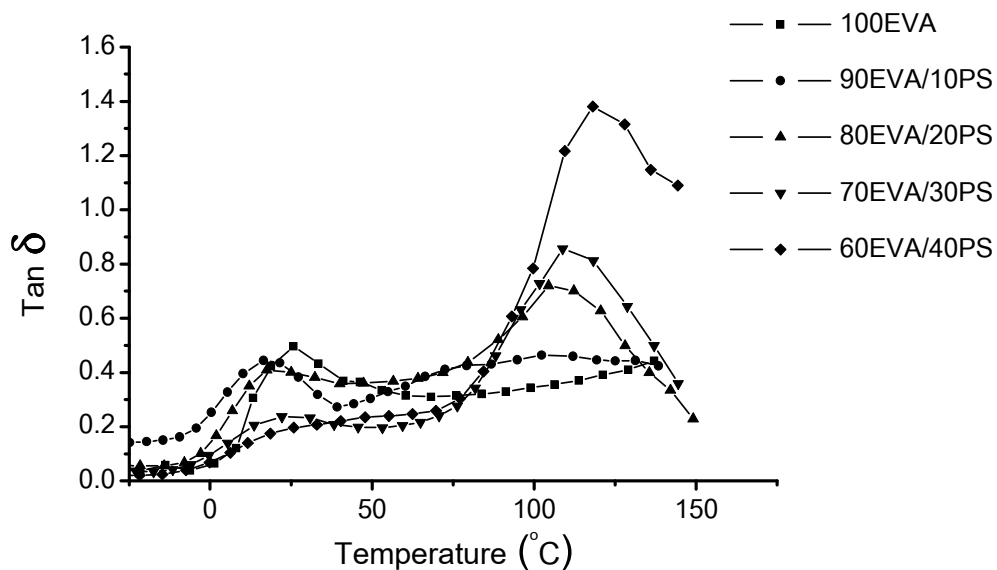
ตารางที่ 4.2 อุณหภูมิการสทรานซ์ขึ้นของอีวีเอบริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม และวัสดุไฮบริด

Blend system	Glass Transition Temperature (°C) of EVA	Glass Transition Temperature (°C) of PS
EVA	25	-
EVA/0.1nanosilica	31	-
EVA/0.5nanosilica	40	-
90EVA/10PS	16	103
90EVA/10PS/0.1nanosilica	17	110
90EVA/10PS/0.5nanosilica	19	98
80EVA/20PS	17	105
80EVA/20PS/0.1nanosilica	18	110
80EVA/20PS/0.5nanosilica	19	100

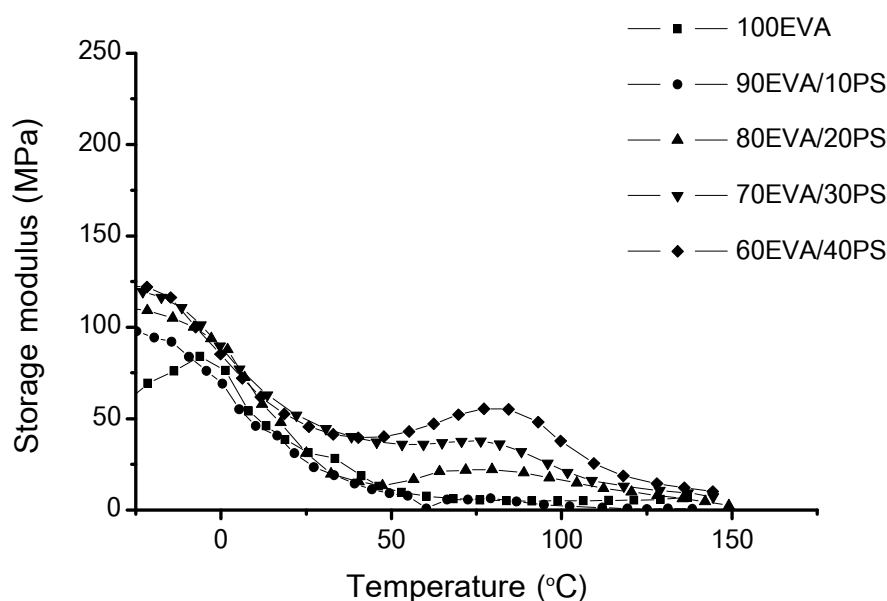
ตาราง 4.2(ต่อ)

Blend system	Glass Transition Temperature ($^{\circ}\text{C}$) of EVA	Glass Transition Temperature ($^{\circ}\text{C}$) of PS
70EVA/30PS	27	109
70EVA/30PS/0.1nanosilica	28	112
70EVA/30PS/0.5nanosilica	28	114
60EVA/40PS	38	119
60EVA/40PS/0.1nanosilica	25	110
60EVA/40PS/0.5nanosilica	25	115

เทอร์โมแกรมของค่ามอดุลัสสะสม (storage modulus, E') และ loss tangent ($\tan\delta$) เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิได้นำเสนอไว้ในรูปที่ 4.7-4.18

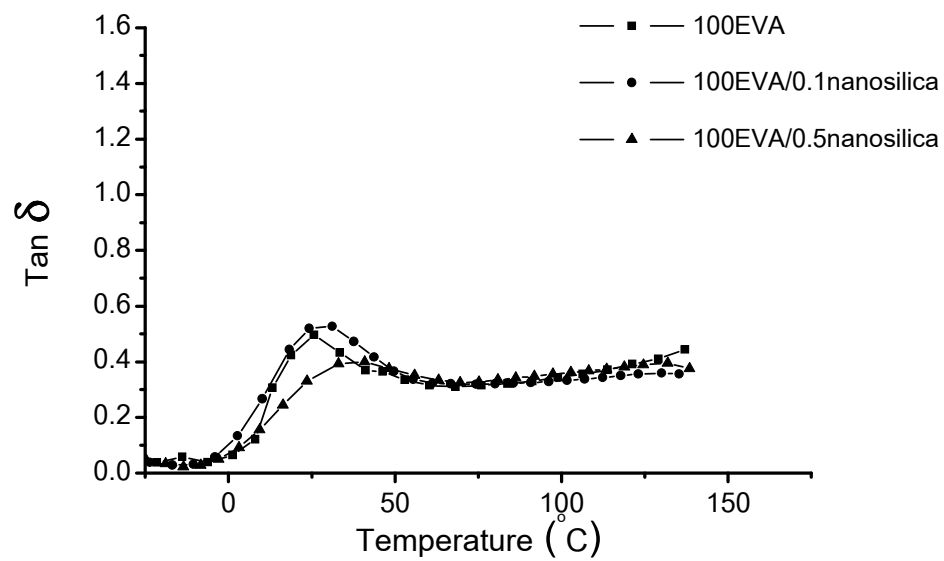


รูปที่ 4.7 Loss tangent ของอีวีเอและพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีนเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

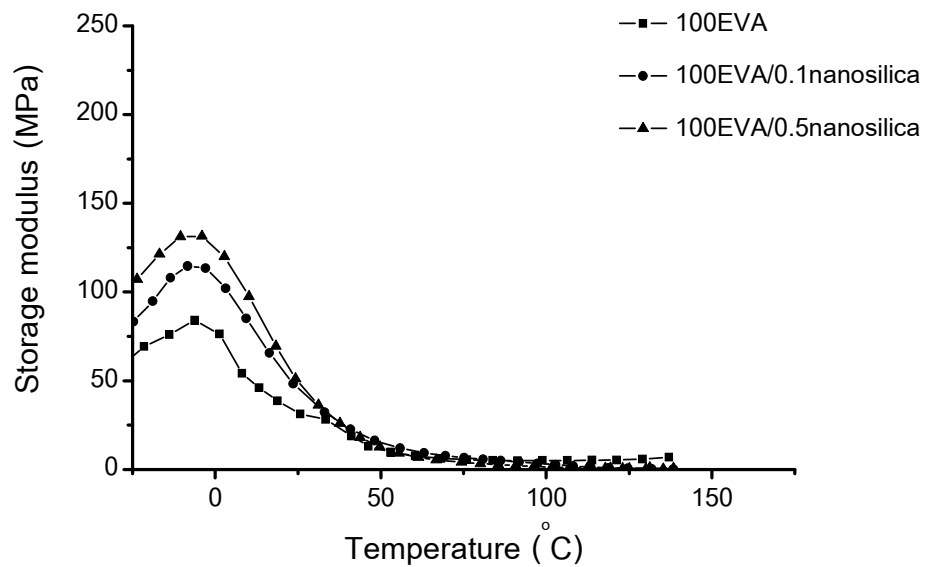


รูปที่ 4.8 มอดุลัสสะสมของอีวีเอและพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีนเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

จากรูปที่ 4.7 แสดงให้เห็นว่าอีวีเอบริสุทธิ์มีอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน (T_g) ประมาณ 25°C และเมื่อใส่พอลิสไตรีนที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรเข้าไปในอีวีเอ พบว่า การใส่พอลิสไตรีนปริมาณ 10 และ 20% โดยน้ำหนัก มีผลทำให้ T_g ของอีวีเอลดลง เนื่องจากการกระจายตัวของพอลิสไตรีนในเมทริกซ์ของอีวีเอได้ขัดขวางการจัดเรียงตัวของอีวีเอและทำให้มีปริมาตรเสรี (free volume) เพิ่มขึ้น จึงทำให้โมเลกุลของอีวีเอเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น และเมื่อใส่พอลิสไตรีนปริมาณเพิ่มขึ้นเป็น 30 และ 40% มีผลทำให้ความเข้ากันได้และการกระจายตัวของพอลิสไตรีนในอีวีเอลดลง เนื่องจากอนุภาคของพอลิสไตรีนเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน (aggregate) ซึ่งขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของอีวีเอ จึงทำให้ T_g ของอีวีเอกลับเพิ่มขึ้นเล็กน้อย นอกจากนี้ ยังพบว่า T_g ของพอลิสไตรีนในพอลิเมอร์ผสมมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณของพอลิสไตรีนที่เพิ่มขึ้น และความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมลดลงตามปริมาณพอลิสไตรีนที่เพิ่มขึ้น และรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่ามอดุลัสสะสมของชิ้นงานมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของพอลิสไตรีนที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากอนุภาคของพอลิสไตรีนมีความแข็งตึงมากกว่าอีวีเอนั่นเอง

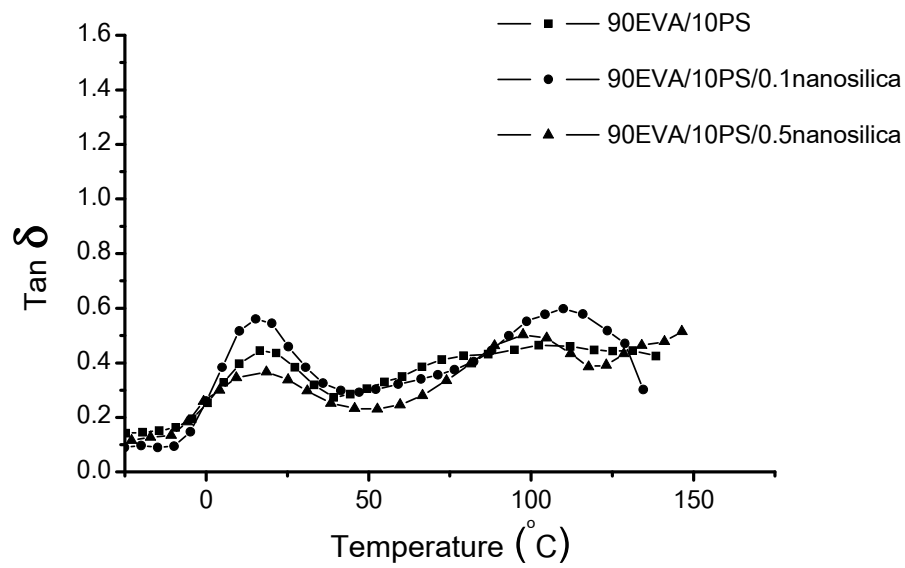


รูปที่ 4.9 Losstangent ของอีวีเอและอีวีเอที่ใส่นาโนซิลิกา

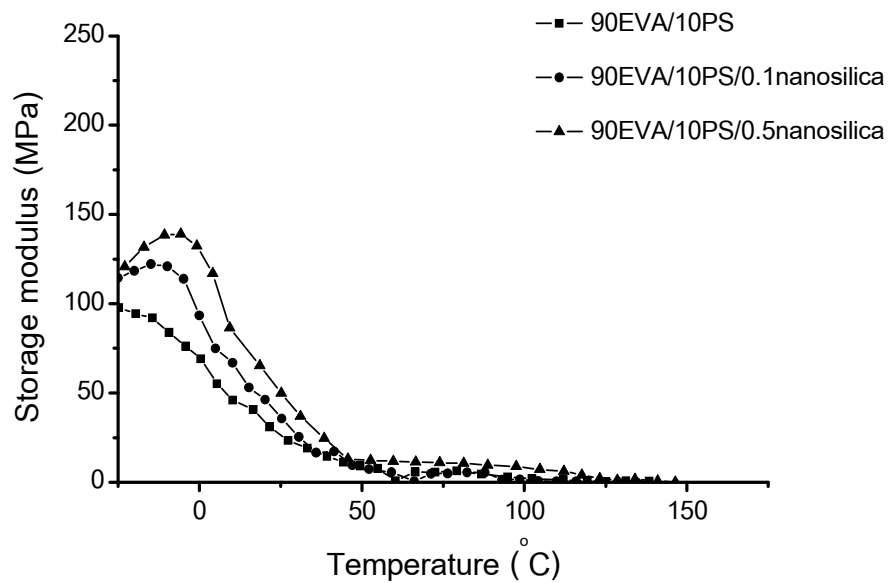


รูปที่ 4.10 มอดุลัสสะสมของของอีวีเอและอีวีเอที่ใส่นาโนซิลิกา

รูปที่ 4.9 และ 4.10 แสดงผลของการใส่อนุภาคนาโนซิลิกาปริมาณ 0.1 และ 0.5 phr ในอีวีเอบริสุทธิ์ พบว่าทั้ง T_g และมอดุลัสสะสมของอีวีเอในวัสดุไฮบริดที่ใส่นาโนซิลิกามีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ตามปริมาณนาโนซิลิกาที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เพราะอนุภาคซิลิกามีความแข็งตึงจึงขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของอีวีเอ

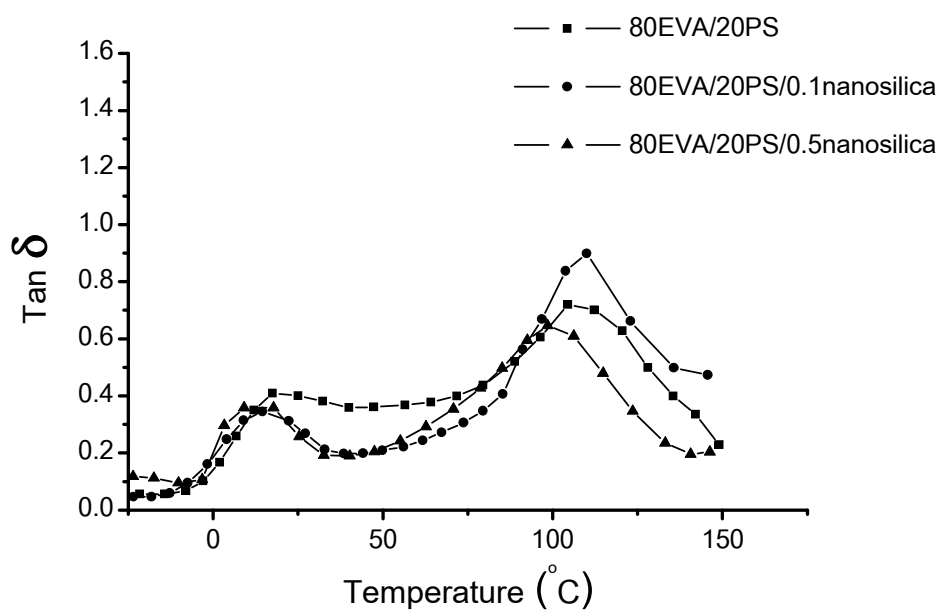


รูปที่ 4.11 Losstangent ของพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (90/10) และวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (90/10/x)

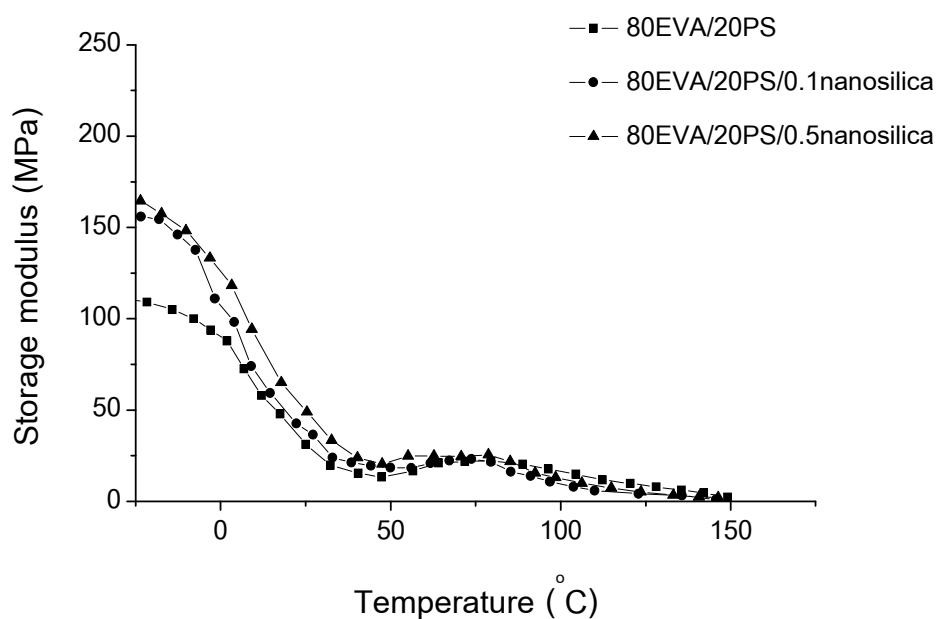


รูปที่ 4.12 มอดุลัสสะสมของพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (90/10) และวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (90/10/x)

รูปที่ 4.11 และ 4.12 แสดงผลของการใส่อนุภาคนาโนซิลิกาปริมาณ 0.1 และ 0.5 phr ในพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีนที่มีอัตราส่วน 90/10 พบว่า T_g ของอีวีเอทั้งในพอลิเมอร์ผสมและวัสดุไฮบริดมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ T_g ของพอลิสไตรีนในวัสดุไฮบริดสูงกว่าในพอลิเมอร์ผสมเล็กน้อย นอกจากนี้ โมดูลัสสะสมของอีวีเอในวัสดุไฮบริดมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่โมดูลัสสะสมของพอลิสไตรีนแทบไม่สามารถตรวจพบได้เพราะมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณของอีวีเอ

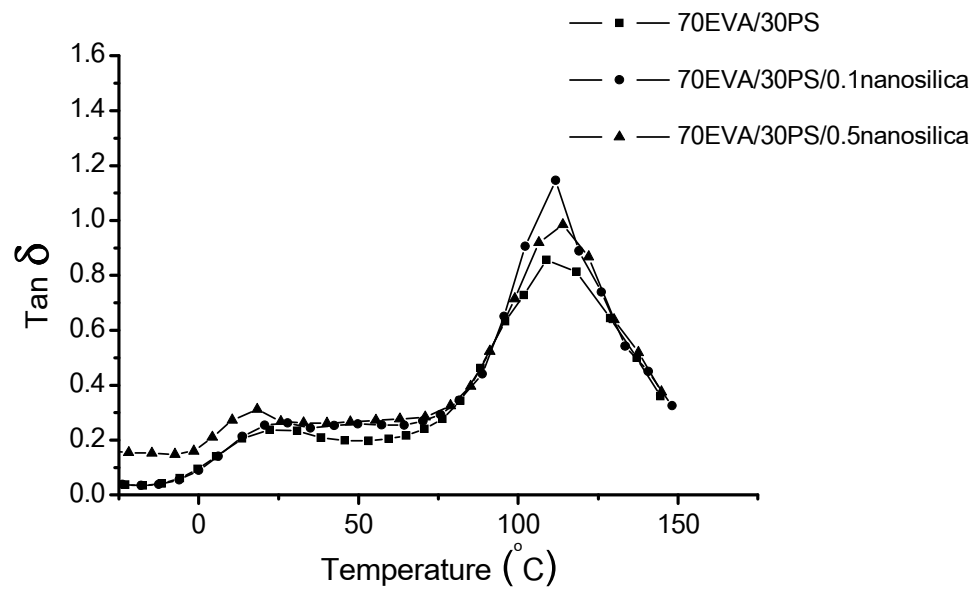


รูปที่ 4.13 Losstangent ของพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (80/20) และวัสดุไฮบริดอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (80/20/x)

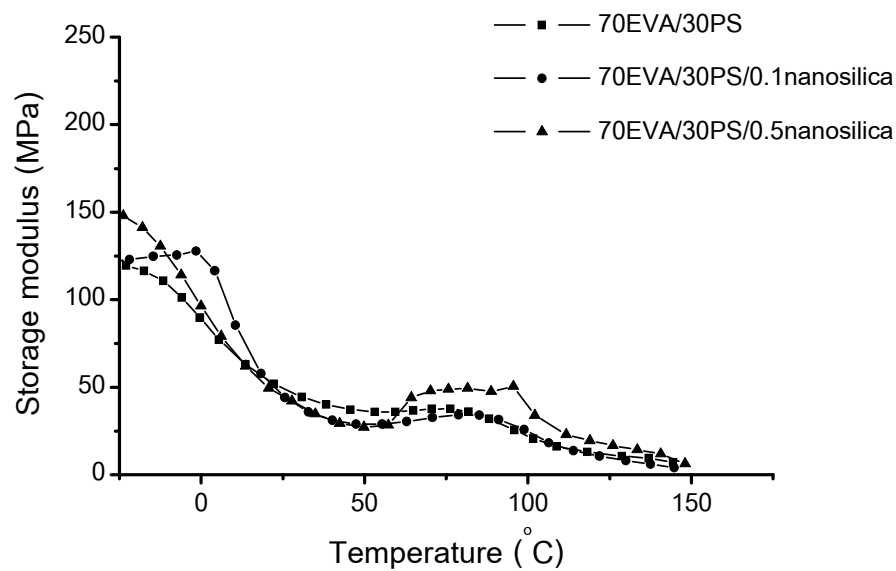


รูปที่ 4.14 มอดุลัสสะสมของพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (80/20) และวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (80/20/x)

รูปที่ 4.13 และ 4.14 แสดงผลของการใส่อนุภาคนาโนซิลิกาปริมาณ 0.1 และ 0.5 phr ในพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีนที่มีอัตราส่วน 80/20 พบว่า T_g ของอีวีเอทั้งในพอลิเมอร์ผสมและวัสดุไฮบริดมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ T_g ของพอลิสไตรีนในวัสดุไฮบริดสูงกว่าในพอลิเมอร์ผสมเล็กน้อย นอกจากนี้ มอดุลัสสะสมของอีวีเอในวัสดุไฮบริดมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณนาโนซิลิกาที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณพอลิสไตรีนในพอลิเมอร์ผสมและวัสดุไฮบริดเพิ่มขึ้น ค่ามอดุลัสสะสมของพอลิสไตรีนจะสามารถตรวจพบได้ แต่มีค่าไม่ต่างกันมากนัก

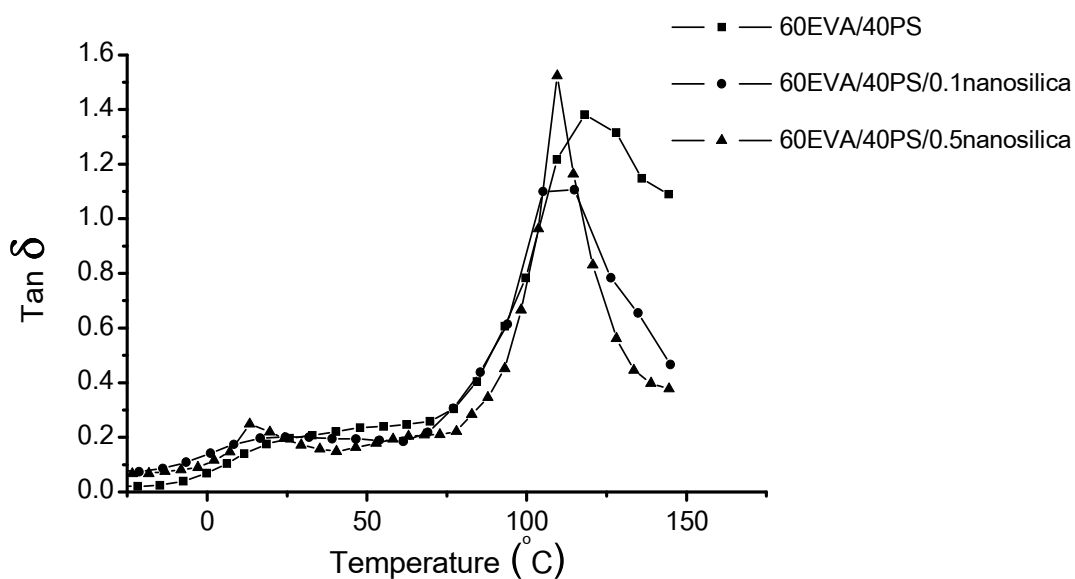


รูปที่ 4.15 Loss tangent ของพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (70/30) และวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (70/30/x)

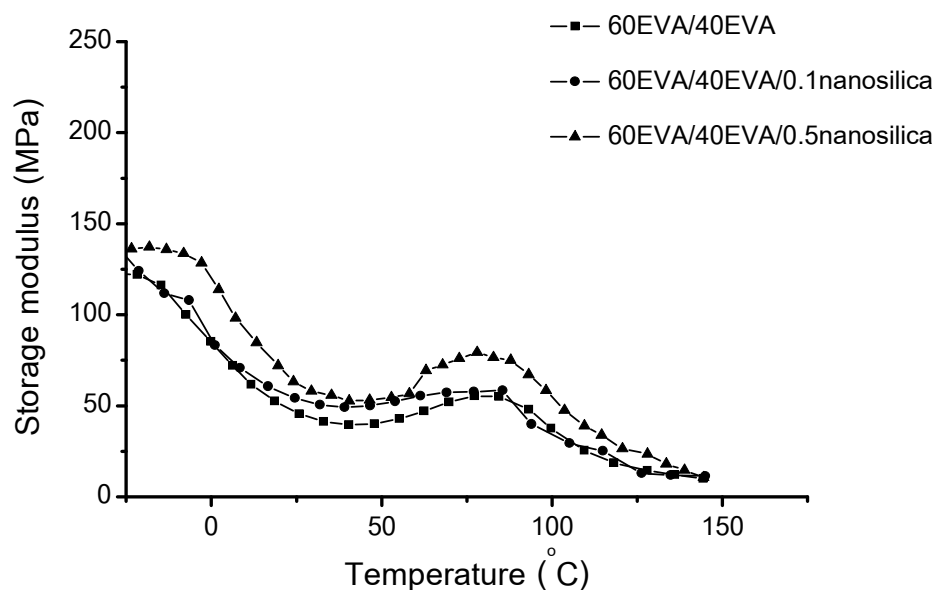


รูปที่ 4.16 มอดุลัสสะสม ของพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (70/30) และวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (70/30/x)

รูปที่ 4.15 และ 4.16 แสดงผลของการใส่อนุภาคนาโนซิลิกาปริมาณ 0.1 และ 0.5 phr ในพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีนที่มีอัตราส่วน 70/30 พบว่า T_g ของทั้งอีวีเอและพอลิสไตรีนที่ปรากฏในพอลิเมอร์ผสมและวัสดุไฮบริดมีค่าใกล้เคียงกันมาก แสดงว่านาโนซิลิกาที่ใส่เข้าไปไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลง T_g ของแต่ละพอลิเมอร์มากนัก หากแต่มีผลต่อมอดุลัสที่เพิ่มขึ้นเมื่อใส่นาโนซิลิกาปริมาณมากกว่า



รูปที่ 4.17 Losstangent ของพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (60/40) และวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (60/40/x)



รูปที่ 4.18 มอดุลัสสะสม ของพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีน (60/40) และวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีน/นาโนซิลิกา (60/40/x)

รูปที่ 4.17 และ 4.18 แสดงผลของการใส่อนุภาคนาโนซิลิกาปริมาณ 0.1 และ 0.5 phr ในพอลิเมอร์ผสมอีวีเอ/พอลิสไตรีนที่มีอัตราส่วน 60/40 พบว่า T_g ของอีวีเอที่ปรากฏในพอลิเมอร์ผสมและวัสดุไฮบริดมีค่าใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ นาโนซิลิกาที่ใส่เข้าไปไม่มีผลไปเพิ่ม T_g ของพอลิสไตรีน เนื่องจากพอลิสไตรีนมีปริมาณค่อนข้างมากเมื่อเทียบกับปริมาณนาโนซิลิกา ซึ่งนอกจากไม่เพิ่มแล้วยังอาจทำให้ T_g ของพอลิสไตรีนลดลงเล็กน้อย เพราะความสามารถในการเข้ากันได้และการกระจายตัวลดลง เนื่องจากการเกาะกลุ่มของนาโนซิลิกาในเฟสของพอลิสไตรีน

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 สามารถสังเคราะห์นาโนเลทเท็กซ์ของพอลิสไตรีนด้วยวิธีการดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน โดยมีร้อยละผลได้ และร้อยละของแข็งเท่ากับ 95.6 และ 22 ตามลำดับ และพอลิสไตรีนมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 15.06 นาโนเมตร

5.1.2 จากการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาของพอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่า พอลิสไตรีนมีลักษณะพื้นฐานวิทยาเป็นอนุภาคทรงกลม

5.1.3 เมื่อเติมพอลิสไตรีนอนุภาคขนาดนาโนเมตรลงในอีวีเอ พบว่า พอลิเมอร์ผสมมีความทนแรงดึงและยังสัมพันธ์สูงกว่าอีวีเอบริสุทธิ์ แต่การใส่نانโนซิลิกาเข้าไปในพอลิเมอร์ผสมมีผลทำให้ความทนแรงดึงและยังสัมพันธ์ของพอลิเมอร์ผสมลดลง ยกเว้นใส่نانโนซิลิกาปริมาณ 0.1 phr ในยางผสม 70EVA/30PS ที่มีผลทำให้ความทนแรงดึงได้รับการปรับปรุงให้เพิ่มขึ้น และการใส่نانโนซิลิกาปริมาณ 0.1 phr ในยางผสม 60EVA/40PS ที่มีผลทำให้มอดูลัสเพิ่มขึ้น ส่วนการใส่พอลิสไตรีนอนุภาคขนาดนาโนเมตรและنانโนซิลิกามีผลทำให้เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดมีค่าต่ำกว่าอีวีเอบริสุทธิ์

5.1.4 จากการตรวจสอบสมบัติเชิงกลพลวัตและเสถียรภาพทางความร้อน พบว่า การเติมพอลิสไตรีนขนาดนาโนและنانโนซิลิกาสามารถปรับปรุงทั้งสมบัติเชิงกลพลวัตและเสถียรภาพทางความร้อนของอีวีเอ

5.1.5 ผลการตรวจสอบลักษณะพื้นฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม EVA/PS และวัสดุไฮบริด EVA/PS/nanosilica ไม่พบว่ามี การแยกเฟสในเมทริกซ์ของพอลิเมอร์ หากแต่พบลักษณะรอยแตกของวัสดุที่มีความเปราะเมื่อมีพอลิสไตรีนอนุภาคขนาดนาโนเมตรในพอลิเมอร์ผสมและวัสดุไฮบริดปริมาณมาก

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ปรับปรุงวิธีที่จะทำให้ซิลิกาสามารถกระจายตัวในเมทริกซ์ให้ดีขึ้น อาจทำได้โดยใช้เครื่องปั่นเชิงกลความเร็วสูงในการผสม

5.2.2 ปรับปรุงกระบวนการผสมเป็นแบบของแข็งเพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการผสมทั้งแบบอิมัลชันและกระบวนการหลอมเหลว

เอกสารอ้างอิง

- [1] Pramanik, M. 2001, Preparation and properties of ethylene vinyl acetate-clay Hybrids. Materials Science Letters 20: 1377-1380.
- [2] MTEC. Ethylene vinyl acetate [ออนไลน์].แหล่งที่มา: <http://www.mtec.or.th>
Pathumthani National Metal and Materials Technology Center, 2008
[19/03/2553]
- [3] SpecialChem. Ethylene copolymer [ออนไลน์].2009. แหล่งที่มา:
<http://www.specialchem4adhesives.com/tc/ethylene-copolymers/>
[20/03/2553]
- [4] ธเนศ อินทรลักษณ์. 2545 การพัฒนาท่อโพลีเอทีลีน/เอทีลีนไวนิลอะซิเตตหัดตัวได้ด้วย
ความร้อนโดยการฉายรังสีแกมมาจากโคบอลต์-60, วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต
,สาขาวิชา นิเวศลิยร์เทคโนโลยี ภาควิชานิเวศลิยร์เทคโนโลยี คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [5] Chemstrack.org. Chemtrack [ออนไลน์].แหล่งที่มา:[http://www.chemtrack.org/News-
Detail.asp?TID=4&ID=11](http://www.chemtrack.org/News-Detail.asp?TID=4&ID=11)[30/03/2553]
- [6] Sanook.com .Guru [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://guru.sanook.com> [30/03/2553]
- [7] Chuayjuljit, S., Moolsin, S., and Potiyaraj, P. 2005. Use of Natural Rubber-g-
Polystyrene as a Compatibilizer in Casting Natural Rubber/Polystyrene
Blend Films. Journal of Applied Polymer Science 95: 826-831.
- [8] ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์. 2527. เคมีพอลิเมอร์พื้นฐาน. สงขลา: ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- [9] Preston, W. 1948. Some Correlating Principles of Detergent Action. Journal of
Physical Colloid Chemistry. 52: 84-97.
- [10] Capek, I. 1999. Radical Polymerization of Polar Unsaturated Monomers in Direct
Microemulsion Systems. Advances in Colloid and Interface Science 80: 85-149.
- [11] Wikipedia Encyclopedia[ออนไลน์]. แหล่งที่มา : [http://wikipedia.org/wiki/emulsion_
Polymerization](http://wikipedia.org/wiki/emulsion_Polymerization). [31/03/2553]
- [12] Elaissari, A. 2003. Colloidal Polymers, New York: Marcel Dekker.

- [13] Stoffer, J.O. and Bone, T., 1980. Polymerization in Water-in-Oil Microemulsion Systems. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 18: 2641-2648
- [14] Antonietti, M. 1995. Polymerization in Microemulsions-a New Approach to Ultrafine, Highly Functionalized Polymer Dispersions. Macromolecular Chemistry and Physics 196: 441-466.
- [15] Jayakrishnan, A. and Shah, D.O. 1984. Polymerization of Oil-in-Water Microemulsion: Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition 22: 31-38.
- [16] He, G., Pan, Q. and Rempel, G. L. 2003. Synthesis of Poly(methyl methacrylate) Nanosize Particles by Differential Microemulsion Polymerization. Macromolecular Rapid Communications 24: 585-588.
- [17] He, G., and Pan, Q. 2004. Synthesis of Polystyrene and Polystyrene/Poly(methyl methacrylate) Nanoparticles. Macromolecular Rapid Communications 25: 1545-1548
- [18] He, G., Pan, Q. and Rempel, G.L. 2007. Modeling of Differential Microemulsion Polymerization for Synthesizing Nanosized Poly(methyl methacrylate) Particles. Industrial Engineering and Chemistry Research 46: 1682-1689.
- [19] He, G., Pan, Q. and Rempel, G.L. 2007. Differential Microemulsion Polymerization of Styrene: A Mathematical Kinetic Model. Journal of Applied Polymer Science 105: 2129-2137.
- [20] Norakankorn, C., Pan, Q., Rempel, G.L. and Kiatkamjornwong, S. 2007. Synthesis of Poly(methyl methacrylate) Initiated by 2,2' Azobisisobutyronitrile via Differential Microemulsion Polymerization. Macromolecular Rapid Communications 28: 1029-1033.
- [21] Pioneer Chula [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://pioneer.netserv.chula.ac.th/~sanongn1/additives.pdf> [28/03/2553]
- [22] Gerard, K. 1965, Reinforcement of Elastomer : Interscience.
- [23] อธิพนธ์ แจ่มชัด.2547, วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอย่าง. กรุงเทพมหานคร: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [24] Ralph, K. 1997, The Chemistry of Silica : John Wiley&Sons

- [25] Wang-zhang, Y., Mao, P., Qiu-ming, Y., Ben-zhong, T. and Qiang, Z. 2006.
Synthesis and Characterization of Polystyrene/Nanosilica Organic-Inorganic Hybrid. Chemical Research Chinese University 22: 797-802.
- [26] อัญญพร บุญมหิทธิสุทธิ. 2550, การเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติผสมนาโนเลทเท็กซ์ของพอลิ-ลิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิ-ลิสไตรีน, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตาราง ก-1 ขนาดอนุภาคของพอลิสไตรีนนาโนเลเท็กซ์

ตัวอย่าง	จำนวนครั้งในการวิเคราะห์	Z-Average diameter
	1	15.07
	2	15.05
Polystyrene nanolatex	3	15.06
ค่าเฉลี่ย		15.06
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน		0.01

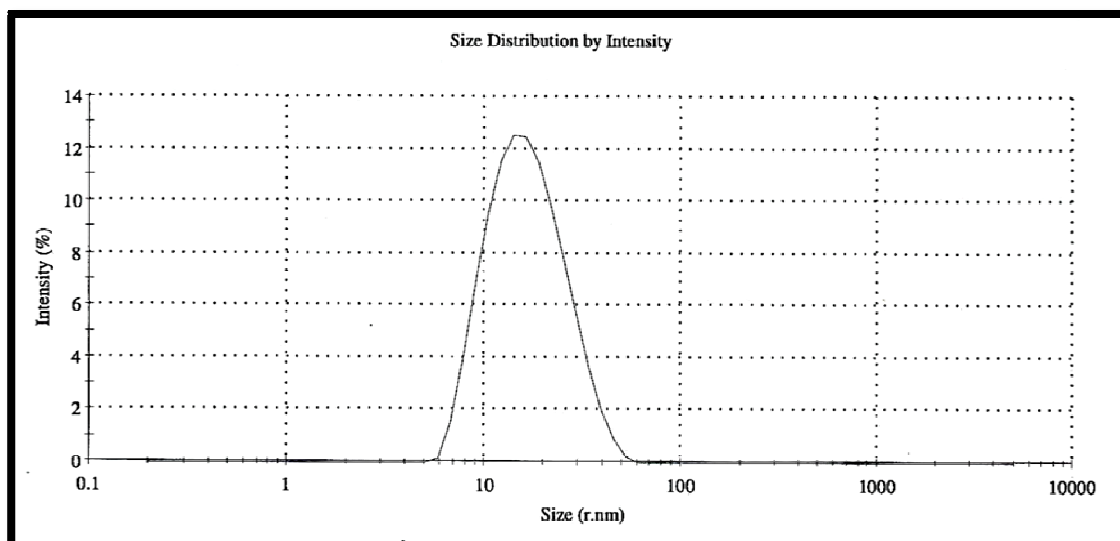
ตาราง ก-2 ปริมาณและขนาดอนุภาคของพอลิสไตรีนนาโนเลเท็กซ์ในการทดสอบ จำนวน 3 ครั้ง

1)	Size r.nm	Intensity %	Size r.nm	Intensity %	Size r.nm	Intensity %	Size r.nm	Intensity %	Size r.nm	Intensity %
	0.2000	0.0	1.561	0.0	12.18	10.2	95.07	0.0	741.9	0.0
	0.2316	0.0	1.808	0.0	14.11	11.5	110.1	0.0	859.2	0.0
	0.2682	0.0	2.093	0.0	16.34	12.1	127.5	0.0	995.1	0.0
	0.3106	0.0	2.424	0.0	18.92	11.8	147.7	0.0	1152	0.0
	0.3597	0.0	2.807	0.0	21.91	10.6	171.0	0.0	1335	0.0
	0.4166	0.0	3.251	0.0	25.37	8.8	198.0	0.0	1545	0.0
	0.4825	0.0	3.765	0.0	29.39	6.6	229.3	0.0	1790	0.0
	0.5587	0.0	4.360	0.0	34.03	4.3	265.6	0.0	2073	0.0
	0.6470	0.0	5.050	0.1	39.41	2.3	307.6	0.0	2400	0.0
	0.7493	0.0	5.848	0.7	45.64	0.9	356.2	0.0	2780	0.0
	0.8678	0.0	6.772	2.0	52.85	0.2	412.5	0.0	3219	0.0
	1.005	0.0	7.843	3.8	61.21	0.0	477.7	0.0	3728	0.0
	1.164	0.0	9.083	5.9	70.89	0.0	553.2	0.0	4317	0.0
	1.348	0.0	10.52	8.2	82.09	0.0	640.7	0.0	5000	0.0

2)	Size r.nm	Intensity %	Size r.nm	Intensity %	Size r.nm	Intensity %	Size r.nm	Intensity %	Size r.nm	Intensity %
	0.2000	0.0	1.561	0.0	12.18	11.1	95.07	0.0	741.9	0.0
	0.2316	0.0	1.808	0.0	14.11	12.0	110.1	0.0	859.2	0.0
	0.2682	0.0	2.093	0.0	16.34	12.1	127.5	0.0	995.1	0.0
	0.3106	0.0	2.424	0.0	18.92	11.3	147.7	0.0	1152	0.0
	0.3597	0.0	2.807	0.0	21.91	9.8	171.0	0.0	1335	0.0
	0.4166	0.0	3.251	0.0	25.37	7.9	198.0	0.0	1545	0.0
	0.4825	0.0	3.765	0.0	29.39	5.9	229.3	0.0	1790	0.0
	0.5587	0.0	4.360	0.0	34.03	3.9	265.6	0.0	2073	0.0
	0.6470	0.0	5.050	0.0	39.41	2.3	307.6	0.0	2400	0.0
	0.7493	0.0	5.848	0.4	45.64	1.1	356.2	0.0	2780	0.0
	0.8678	0.0	6.772	1.8	52.85	0.3	412.5	0.0	3219	0.0
	1.005	0.0	7.843	4.1	61.21	0.0	477.7	0.0	3728	0.0
	1.164	0.0	9.083	6.8	70.89	0.0	553.2	0.0	4317	0.0
	1.348	0.0	10.52	9.2	82.09	0.0	640.7	0.0	5000	0.0

3)

Size r.nm	Intensity %	Size r.nm	Intensity %	Size r.nm	Intensity %	Size r.nm	Intensity %	Size r.nm	Intensity %
0.2000	0.0	1.561	0.0	12.18	11.5	95.07	0.0	741.9	0.0
0.2316	0.0	1.808	0.0	14.11	12.5	110.1	0.0	859.2	0.0
0.2682	0.0	2.093	0.0	16.34	12.4	127.5	0.0	995.1	0.0
0.3106	0.0	2.424	0.0	18.92	11.5	147.7	0.0	1152	0.0
0.3597	0.0	2.807	0.0	21.91	9.8	171.0	0.0	1335	0.0
0.4166	0.0	3.251	0.0	25.37 ^c	7.8	198.0	0.0	1545	0.0
0.4825	0.0	3.765	0.0	29.39	5.6	229.3	0.0	1790	0.0
0.5587	0.0	4.360	0.0	34.03	3.6	265.6	0.0	2073	0.0
0.6470	0.0	5.050	0.0	39.41	2.0	307.6	0.0	2400	0.0
0.7493	0.0	5.848	0.2	45.64	0.9	356.2	0.0	2780	0.0
0.8678	0.0	6.772	1.5	52.85	0.2	412.5	0.0	3219	0.0
1.005	0.0	7.843	4.0	61.21	0.0	477.7	0.0	3728	0.0
1.164	0.0	9.083	6.9	70.89	0.0	553.2	0.0	4317	0.0
1.348	0.0	10.52	9.6	82.09	0.0	640.7	0.0	5000	0.0



รูป ก. กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคพอลิสไตรีนนาโนเลเท็กซ์

ภาคผนวก ข

ตาราง ข-1 ค่าความทนแรงดึงของวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโนและนาโนซิลิกา

ตัวอย่าง	ค่าความทนแรงดึง		ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
	maximum	minimum		
100EVA	2.04	1.45	1.84	0.23
100EVA/0.1Silica	1.52	0.5	0.98	0.33
100EVA/0.5Silica	2.15	1.11	1.64	0.37
90EVA/10PS	2.15	1.63	1.95	0.19
90EVA/10PS/0.1Silica	1.64	1.36	1.52	0.1
90EVA/10PS/0.5Silica	1.97	1.2	1.52	0.24
80EVA/20PS	5.11	4.31	4.53	0.28
80EVA/20PS/0.1Silica	3.19	2.77	3.05	0.15
80EVA/20PS/0.5Silica	3.35	2.32	2.74	0.35
70EVA/30PS	4.78	3.85	4.26	0.31
70EVA/30PS/0.1Silica	5.28	3.76	4.78	0.54
70EVA/30PS/0.5Silica	3.95	2.38	3.14	0.54
60EVA/40PS	4.92	3	3.91	0.72
60EVA/40PS/0.1Silica	3.64	3.33	3.49	0.13
60EVA/40PS/0.5Silica	4.28	3.52	3.85	0.26

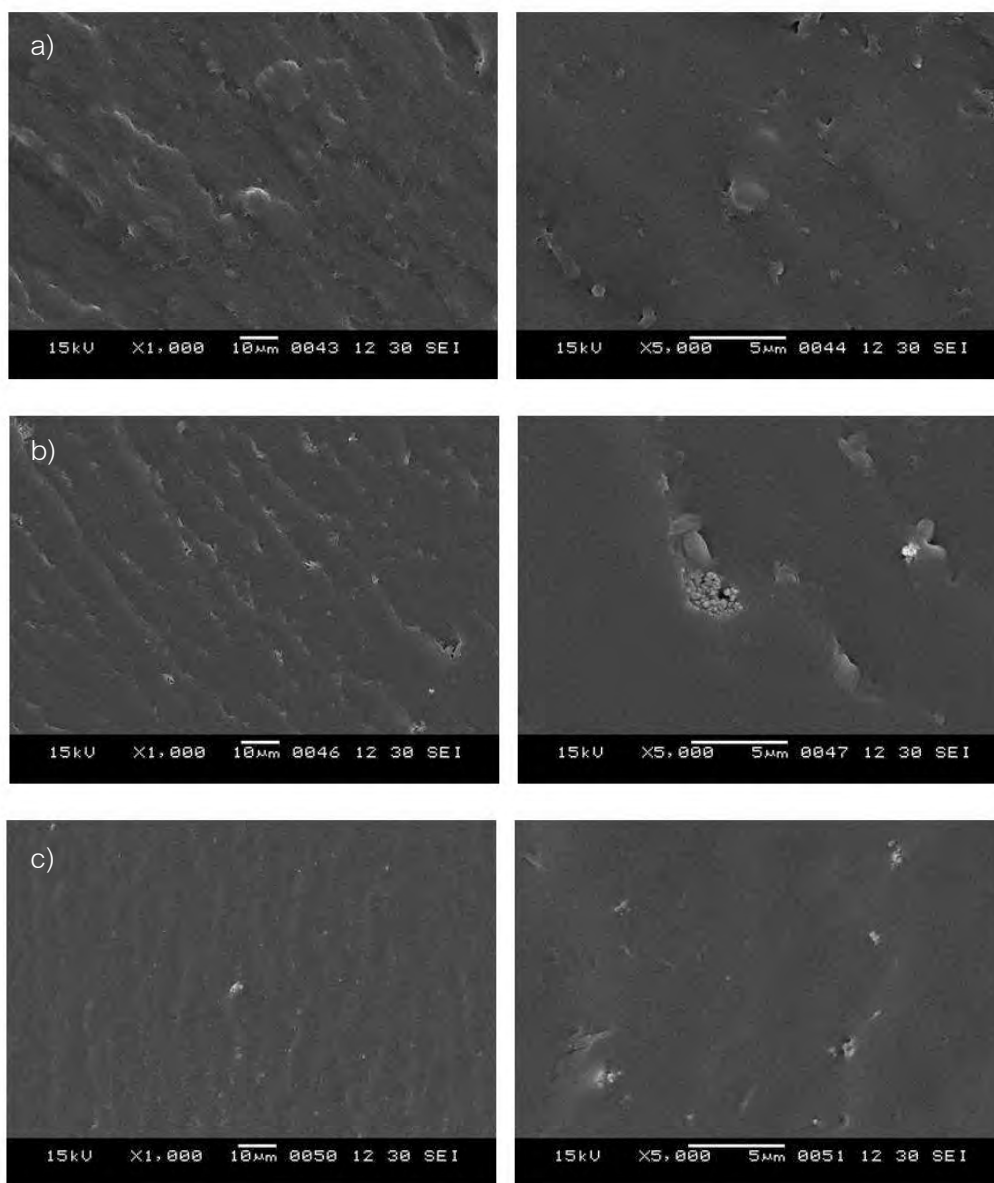
ตาราง ข-2 ค่ามอดุลัสของยั้งค์ของวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโนและนาโนซิลิกา

ตัวอย่าง	Young's modulus(MPa)		ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
	maximum	minimum		
100EVA	2.3	1.75	2.04	0.23
100EVA/0.1Silica	3.03	0.619	1.8	0.85
100EVA/0.5Silica	6.15	2.46	4.31	1.48
90EVA/10PS	12.22	8.49	10.21	1.42
90EVA/10PS/0.1Silica	7.37	5.91	6.4	0.48
90EVA/10PS/0.5Silica	8.69	3.38	5.68	1.69
80EVA/20PS	59.33	41.32	49.26	7.57
80EVA/20PS/0.1Silica	41.22	32.34	37.65	3.51
80EVA/20PS/0.5Silica	48.16	30.71	37.67	6.32
70EVA/30PS	181.07	137.97	163.37	13.54
70EVA/30PS/0.1Silica	164.5	91.31	123.41	25.21
70EVA/30PS/0.5Silica	169.89	44.087	100.18	40.23
60EVA/40PS	193.15	109.25	162.38	31.74
60EVA/40PS/0.1Silica	197.05	162.67	177.36	14.48
60EVA/40PS/0.5Silica	189.9	123.64	157.76	22.35

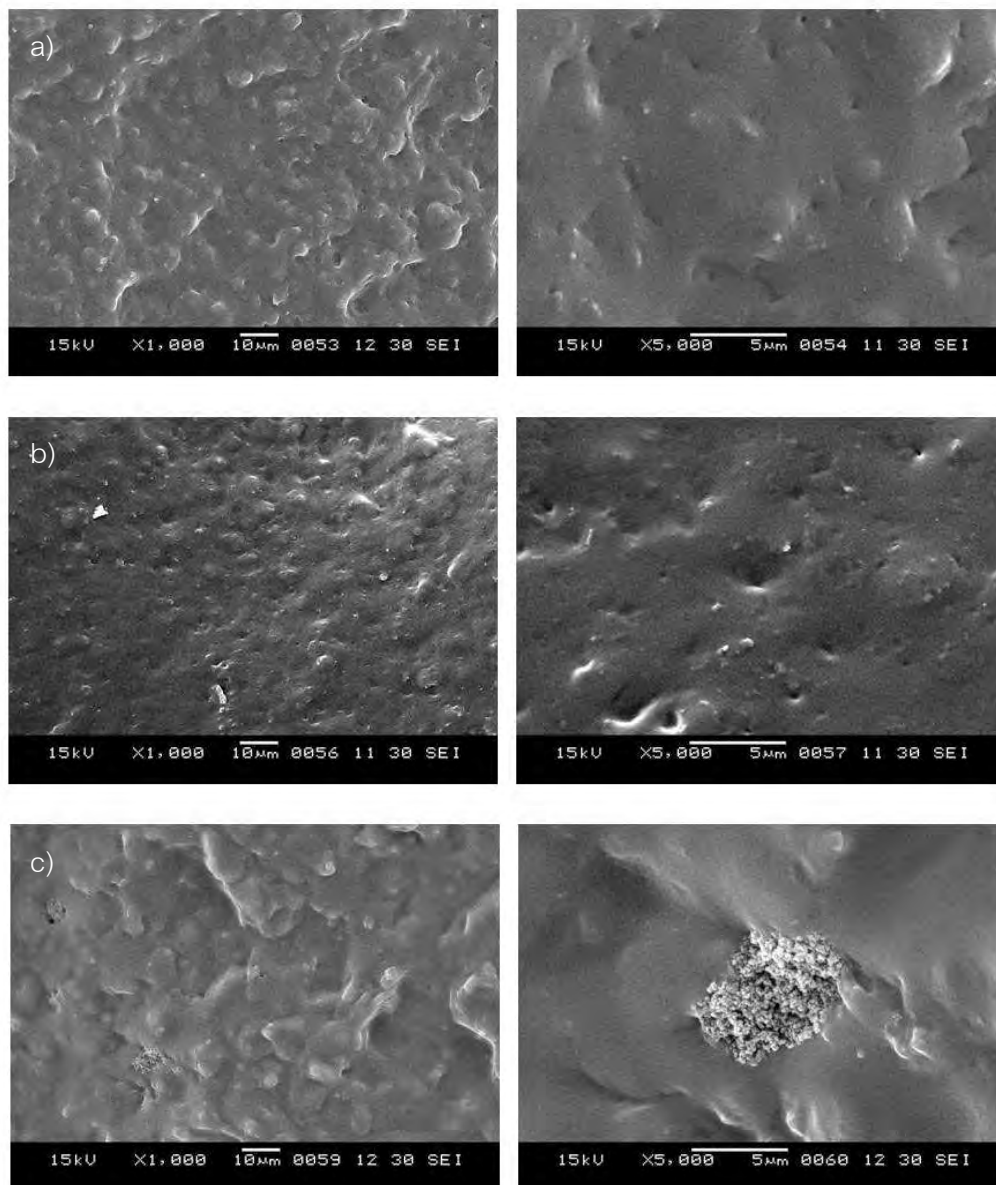
ตาราง ข-3 ค่าระยะยั้งค์ของวัสดุไฮบริดของอีวีเอ/พอลิสไตรีนขนาดนาโนและนาโนซิลิกา

ตัวอย่าง	%strain		ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
	maximum	minimum		
100EVA	512.34	442.66	468.56	26.21
100EVA/0.1Silica	365.96	294.32	335.86	22.82
100EVA/0.5Silica	371.46	314.95	343.87	22.08
90EVA/10PS	464.78	399.56	427.02	22.675
90EVA/10PS/0.1Silica	359.4	271.79	302.99	30.46
90EVA/10PS/0.5Silica	425.09	351.19	387.17	19.698
80EVA/20PS	450.48	346.47	405.7	32.16
80EVA/20PS/0.1Silica	450.07	415.88	433.83	11.98
80EVA/20PS/0.5Silica	422	360	381.1	22.85
70EVA/30PS	264.55	98.65	179.81	67.72
70EVA/30PS/0.1Silica	336.31	201.57	286.81	45.88
70EVA/30PS/0.5Silica	461.59	8.97	273.68	148.91
60EVA/40PS	7.93	4.85	6.2	1.12
60EVA/40PS/0.1Silica	4.54	2.87	3.66	0.68
60EVA/40PS/0.5Silica	8.42	3.82	6.3	1.36

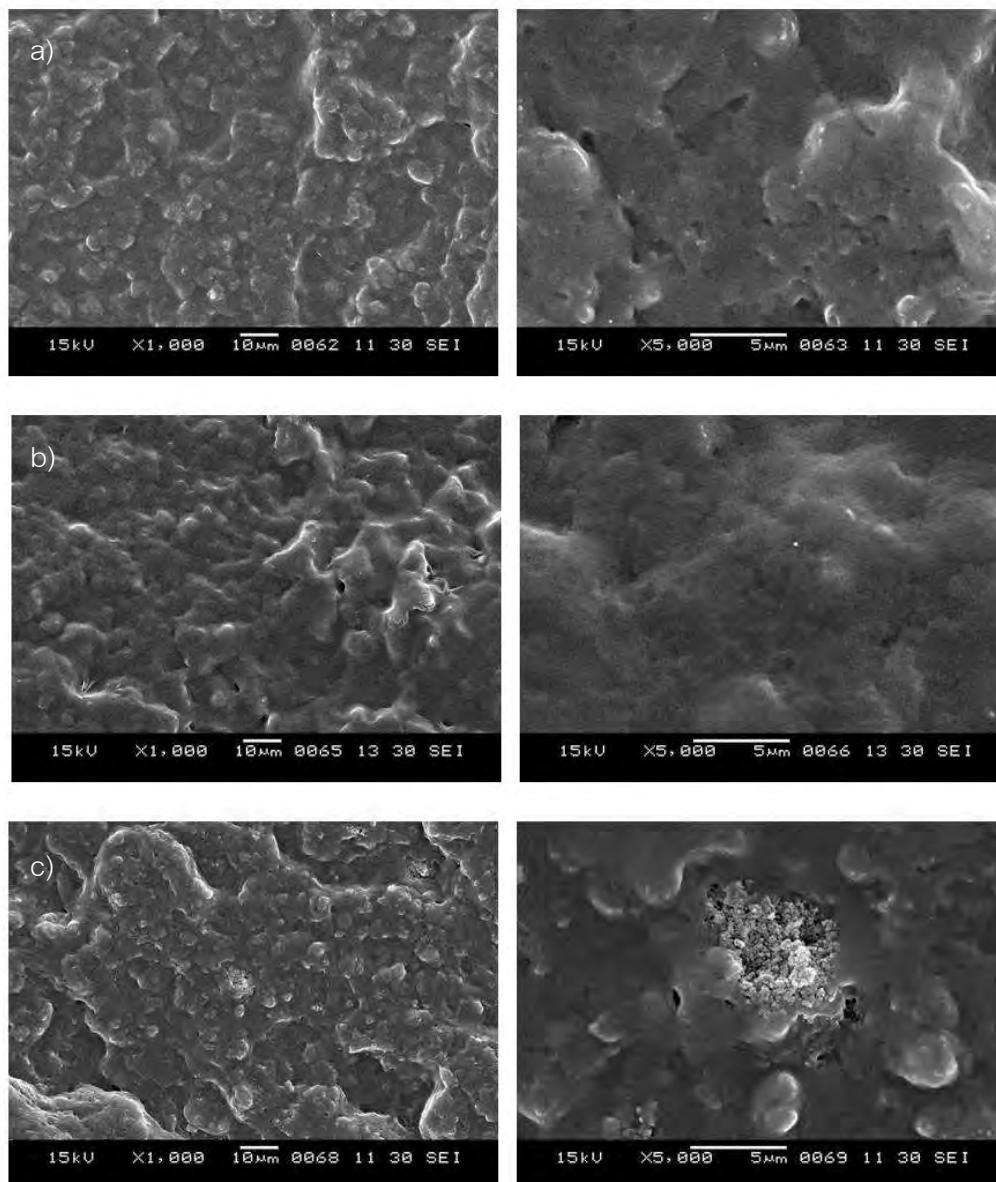
ภาคผนวก ค



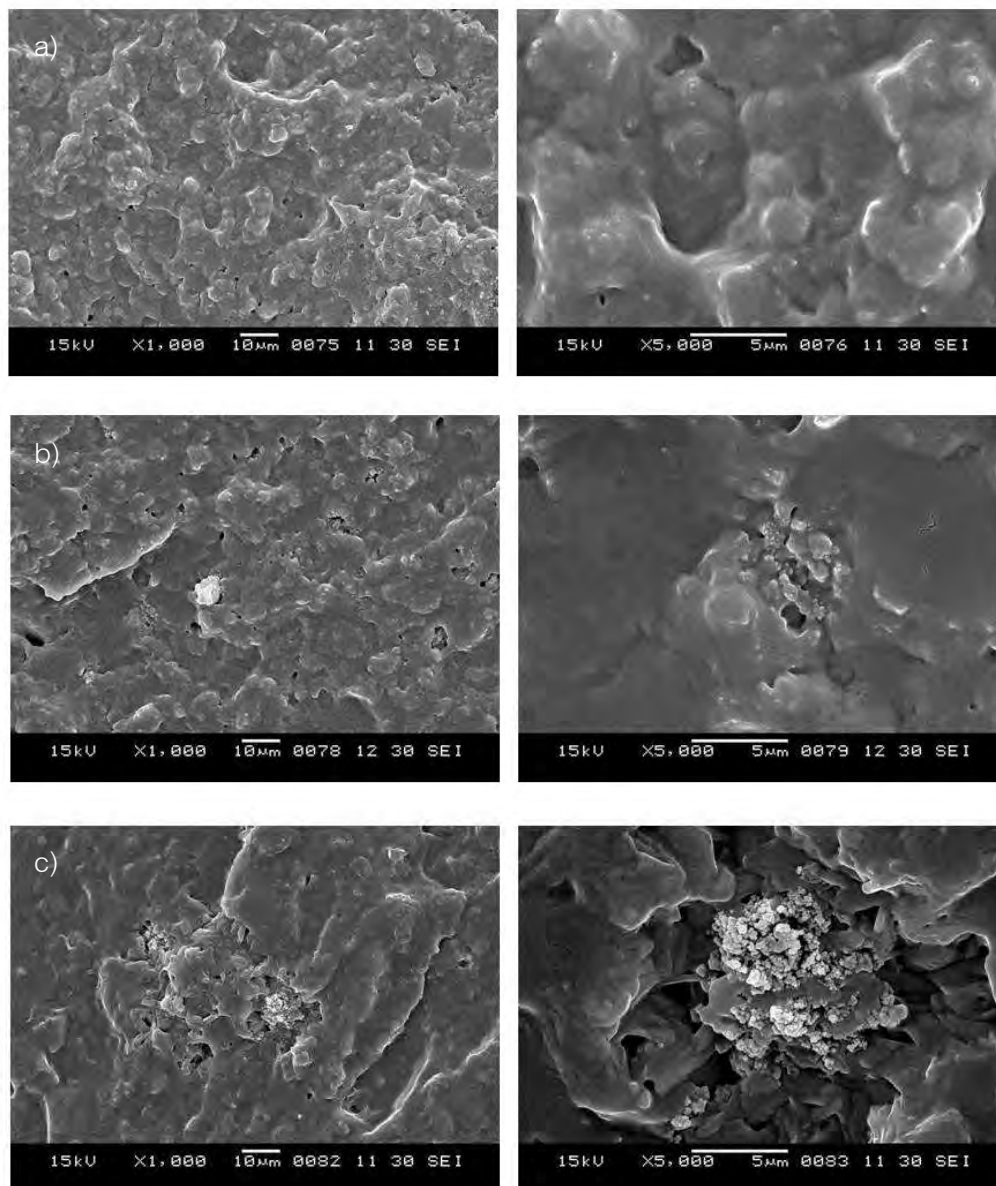
รูป ค-1 สัณฐานวิทยาของ a)100EVA b)100EVA/0.1nanosilica และ c)100EVA/0.5nanosilica ที่กำลังขยาย 1000X และ 5000X ตามลำดับ



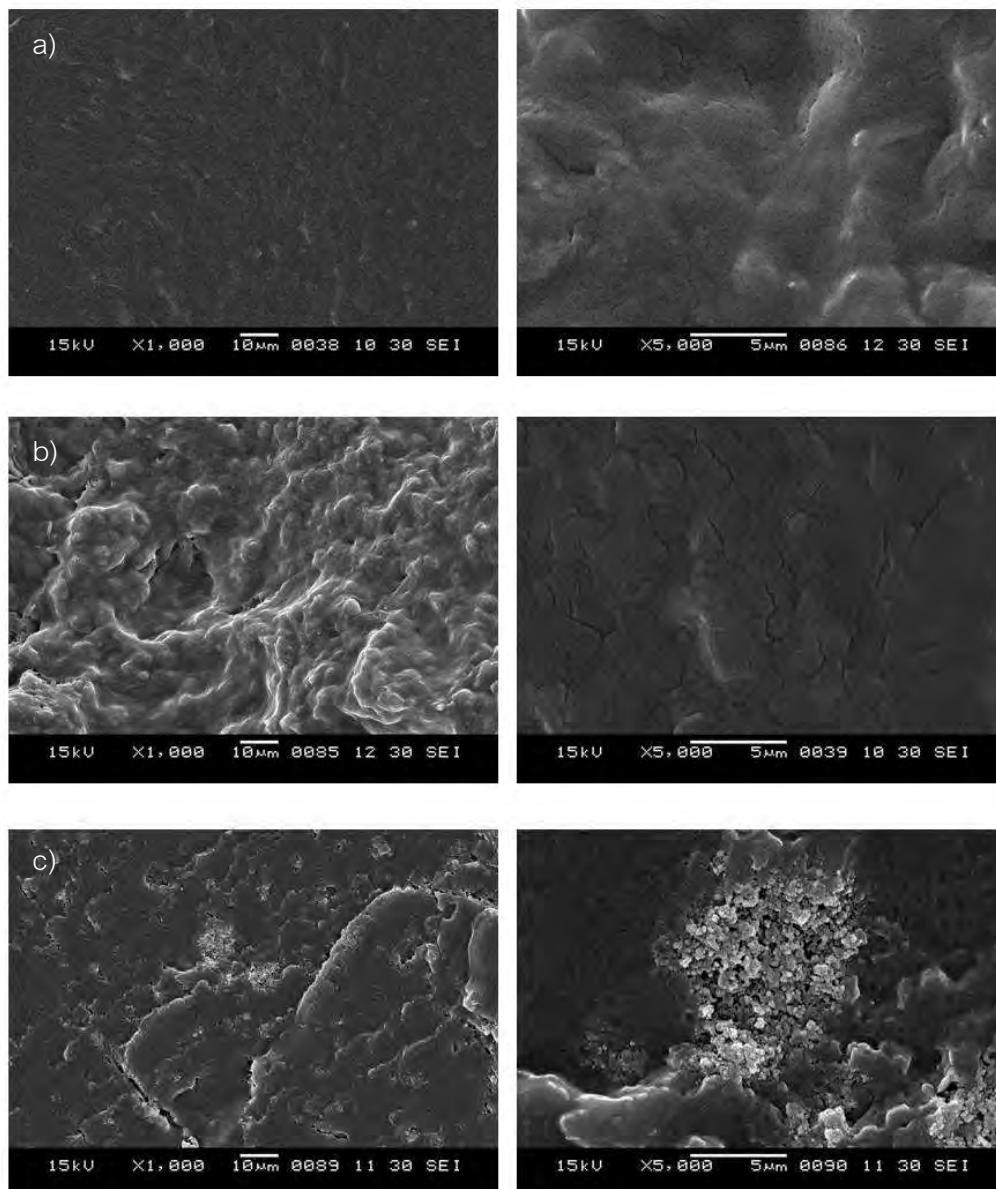
รูป ค-2 สัณฐานวิทยาของ a) 90EVA/10PS b) 90EVA/10PS/ 0.1nanosilica และ c) 90EVA/10PS/ 0.5nanosilica ที่กำลังขยาย 1000Xและ 5000X ตามลำดับ



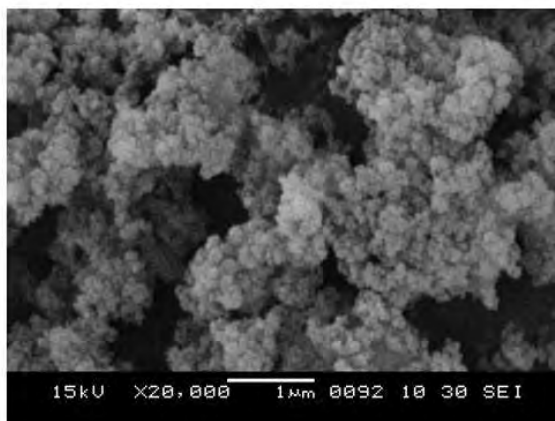
รูป ค-3 สัณฐานวิทยาของ a) 80EVA/20PS b) 80EVA/20PS/ 0.1nanosilica และ c) 80EVA/20PS/ 0.5nanosilica ที่กำลังขยาย 1000X และ 5000X ตามลำดับ



รูป ค-4 สัณฐานวิทยาของ a) 70EVA/30PS b) 70EVA/30PS/ 0.1nanosilica และ c) 70EVA/30PS/ 0.5nanosilica ที่กำลังขยาย 1000X และ 5000X ตามลำดับ

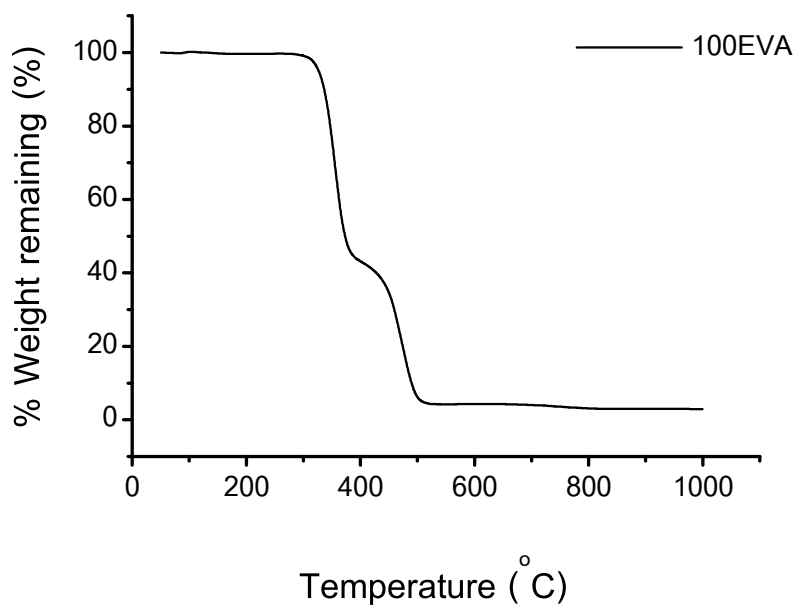


รูป ค-5 สัณฐานวิทยาของ a) 60EVA/40PS b) 60EVA/40PS/ 0.1nanosilica และ c) 60EVA/40PS/ 0.5nanosilica ที่กำลังขยาย 1000X และ 5000X ตามลำดับ

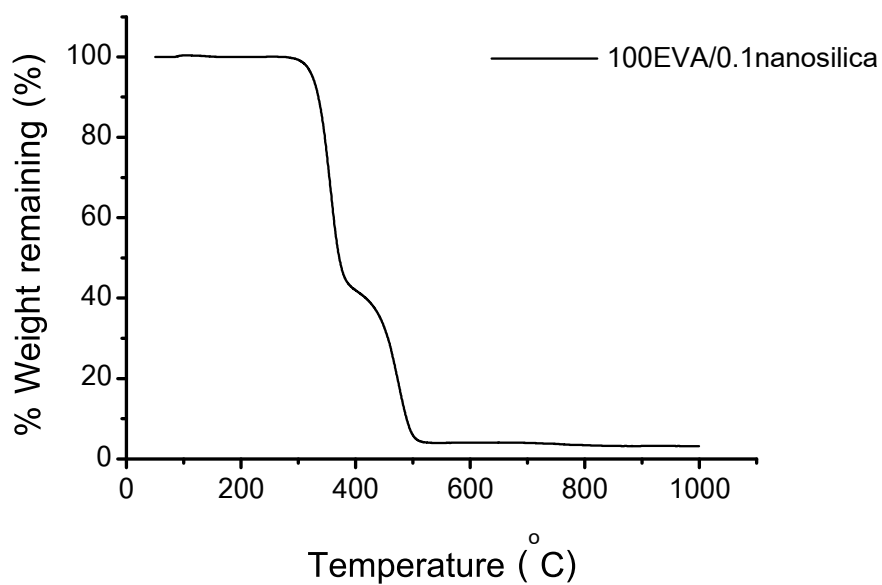


รูป ค-6 สัณฐานวิทยาของนาโนซิลิกาที่กำลังขยาย 20,000X

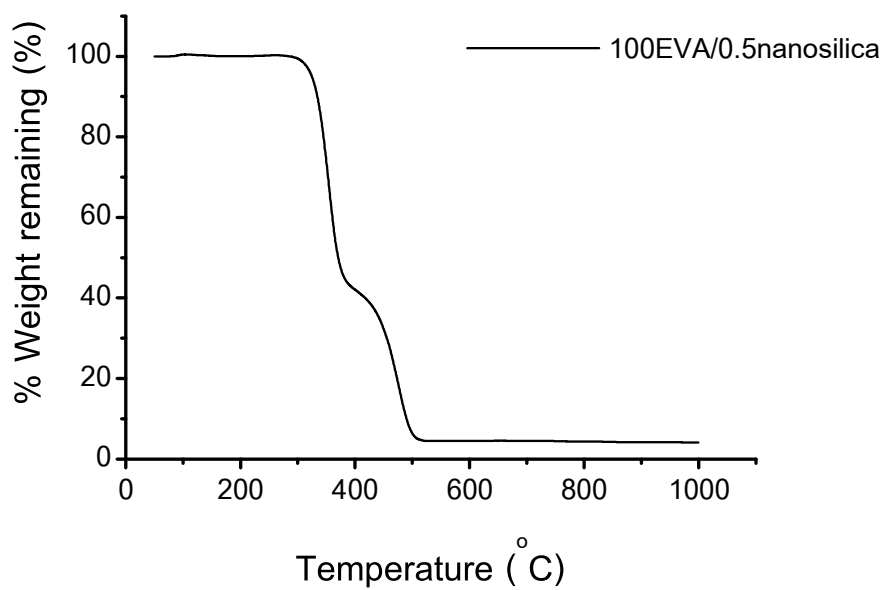
ภาคผนวก ง



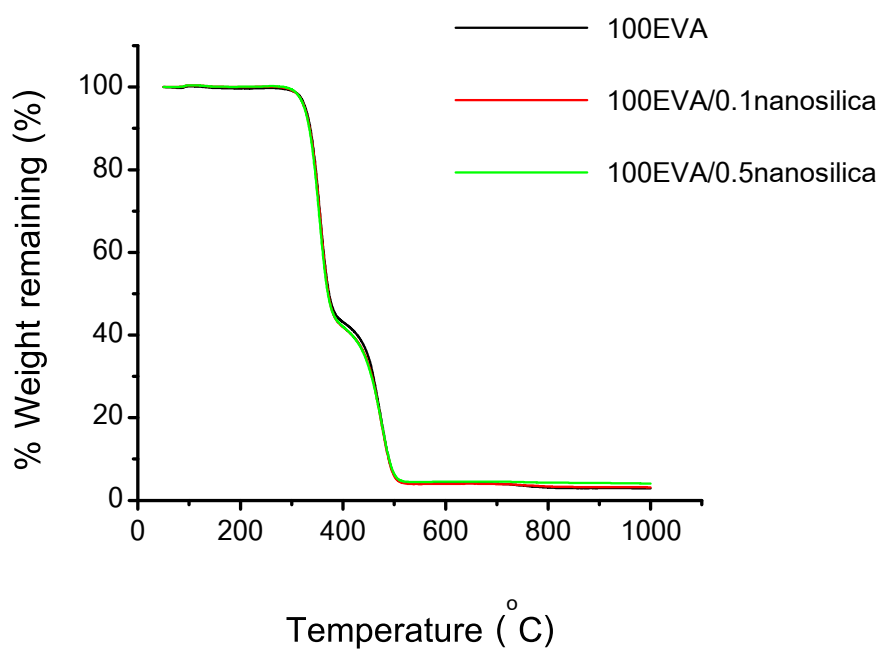
รูป ง-1 TGA เทอร์โมแกรมของ 100EVA



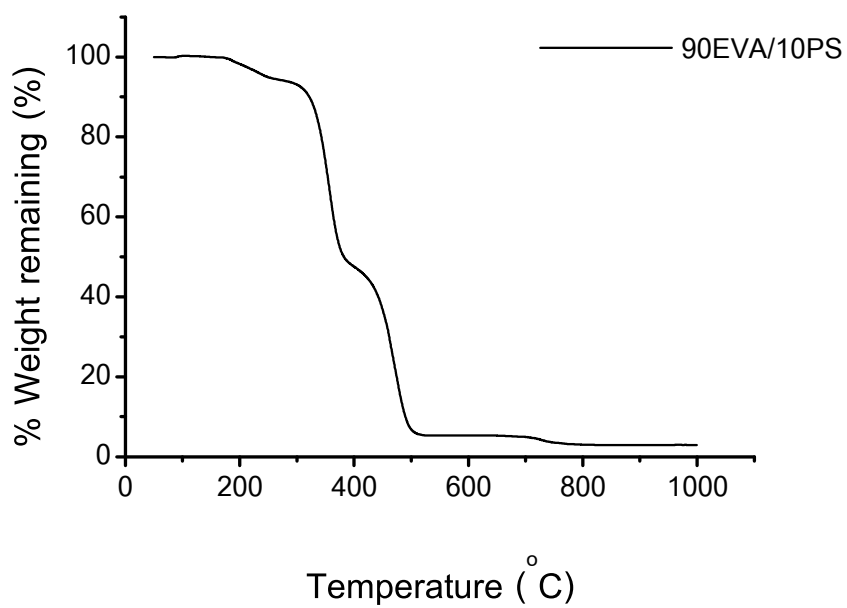
รูป ง-2 TGA เทอร์โมแกรมของ 100EVA/0.1nanosilica



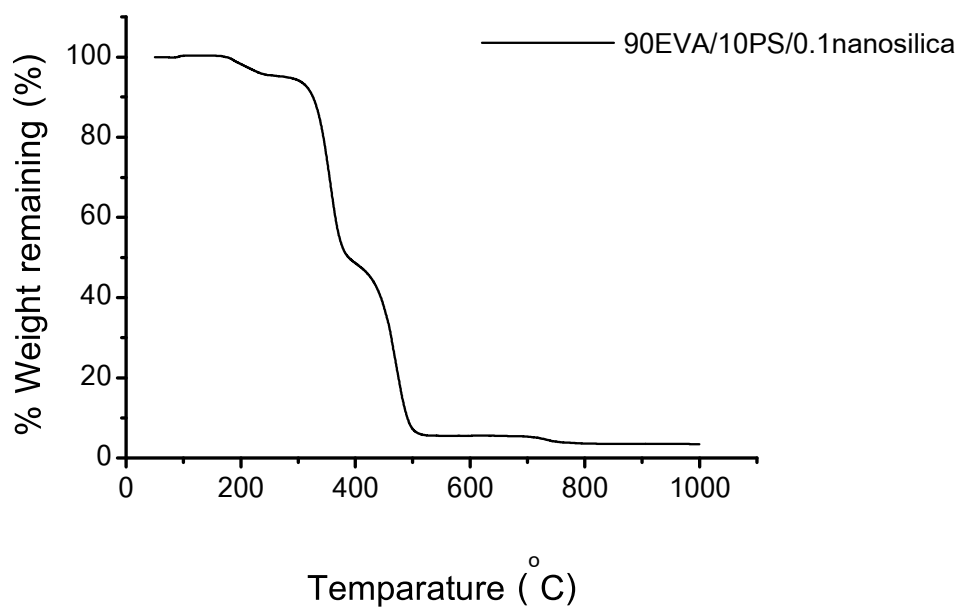
รูป ง-3 TGA เทอร์โมแกรมของ 100EVA/0.1nanosilica



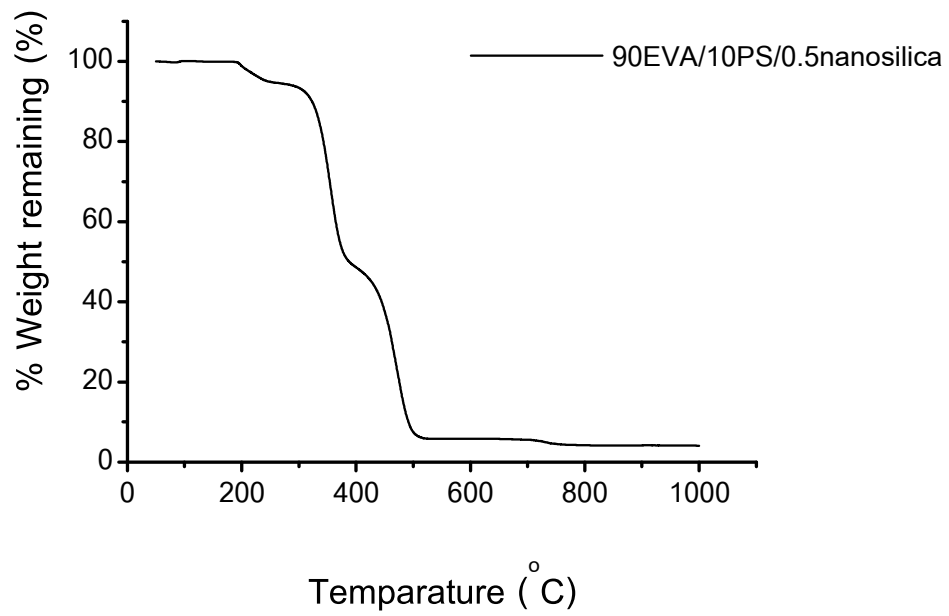
รูป ง-4 TGA เทอร์โมแกรมของ 100EVA และ EVA ที่เติมนาโนซิลิกาที่ปริมาณ 0.1 และ 0.5 phr



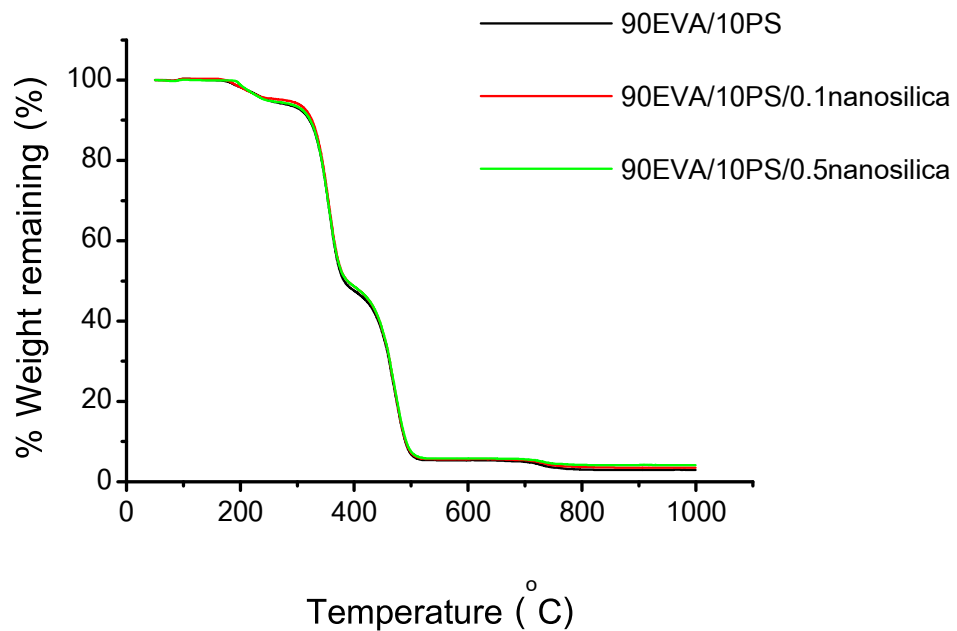
รูป ง-5 TGA เทอร์โมแกรมของ 90EVA/10PS



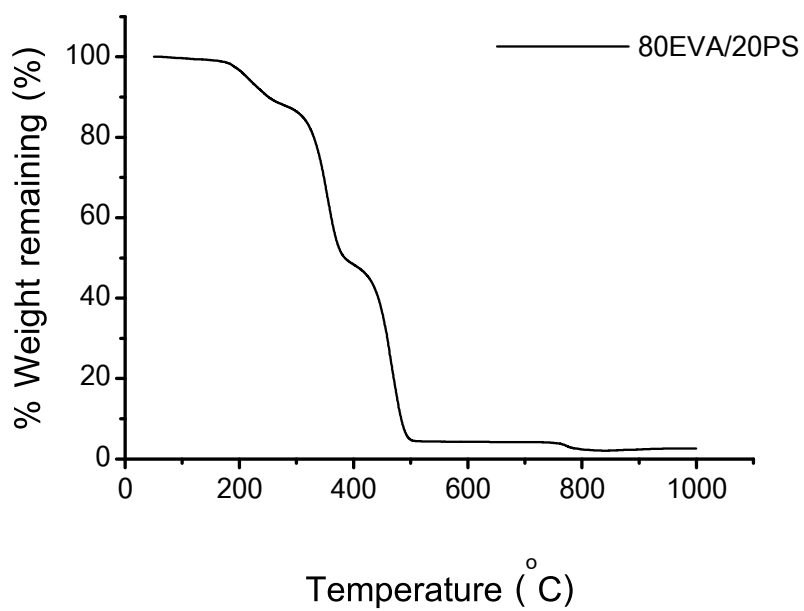
รูป ง-6 TGA เทอร์โมแกรมของ 90EVA/10PS/0.1nanosilica



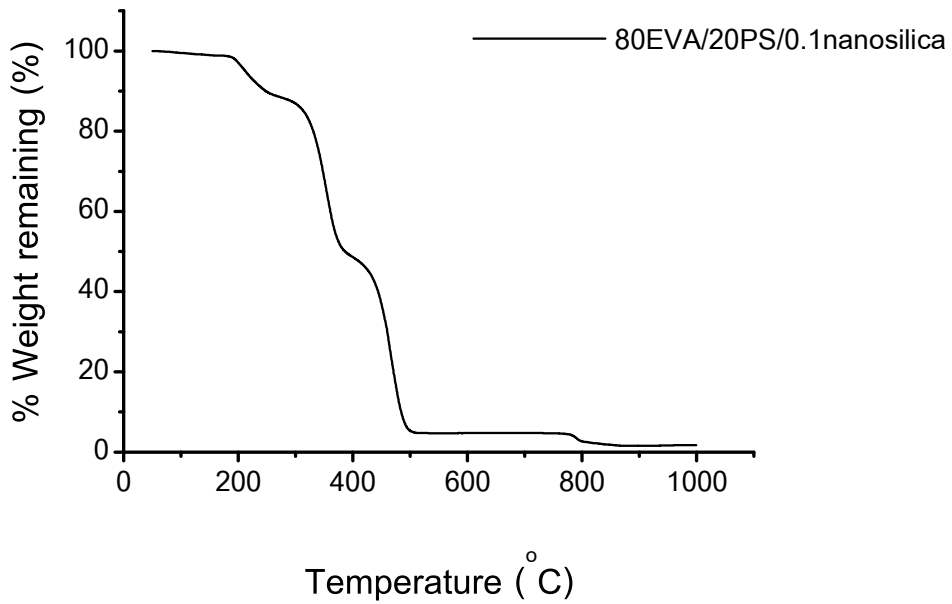
รูป ง-7 TGA เทอร์โมแกรมของ 90EVA/10PS/0.5nanosilica



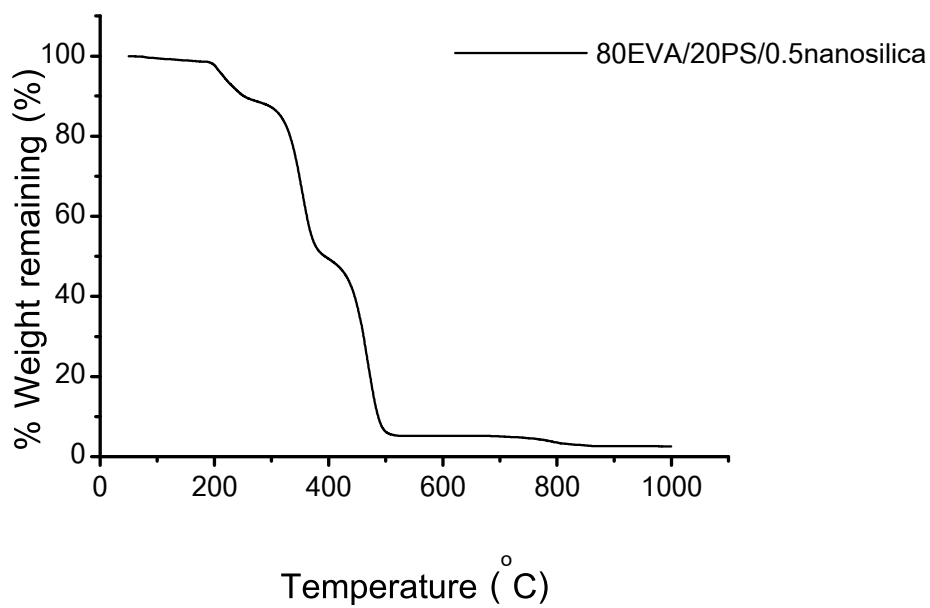
รูป ง-8 TGA เทอร์โมแกรมของ 90EVA/10PS และ 90EVA/10PS ที่เติมนาโนซิลิกา
ที่ปริมาณ 0.1 และ 0.5 phr



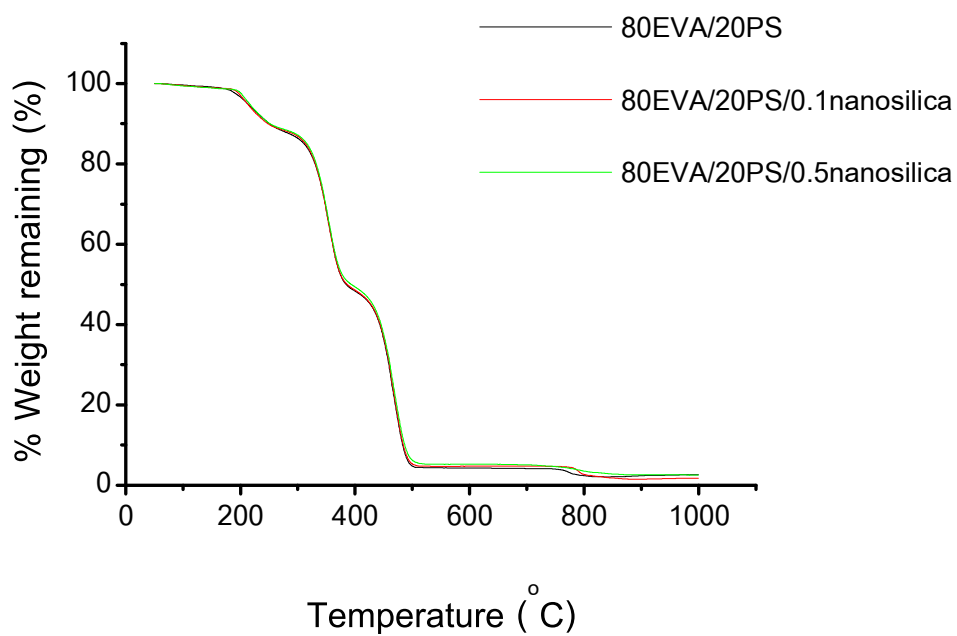
รูป ง-9 TGA เทอร์โมแกรมของ 80EVA/20PS



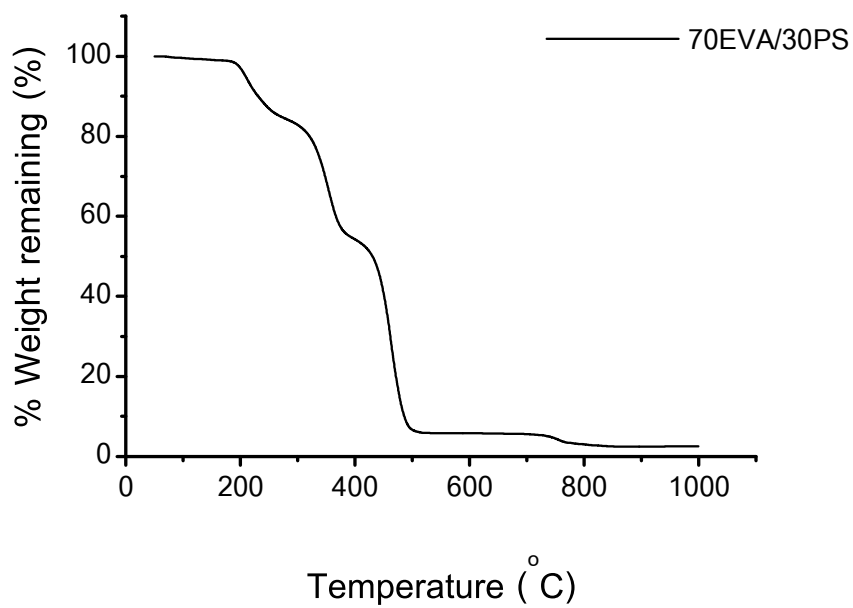
รูป ง-10 TGA เทอร์โมแกรมของ 80EVA/20PS/0.1nanosilica



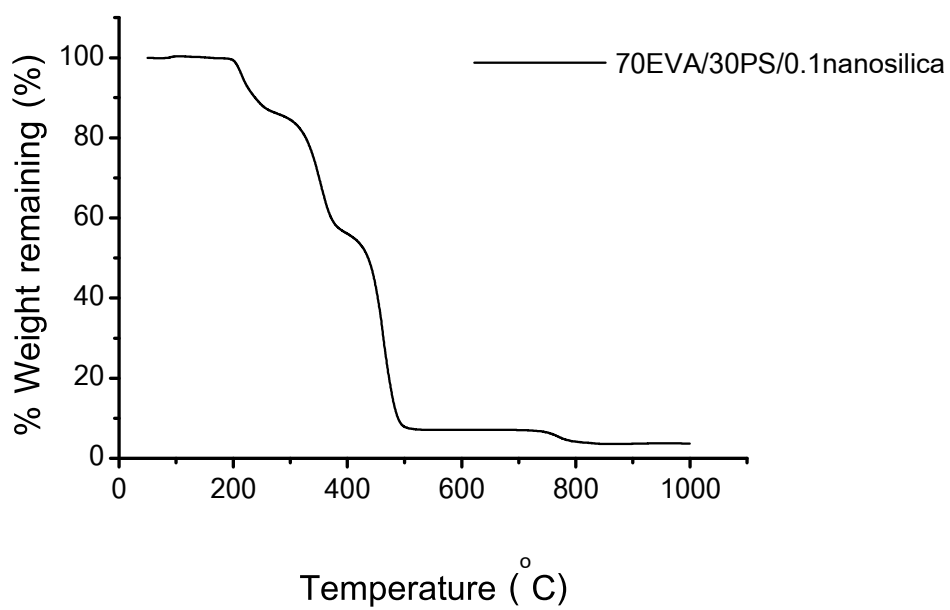
รูป ง-11 TGA เทอร์โมแกรมของ 80EVA/20PS/0.5nanosilica



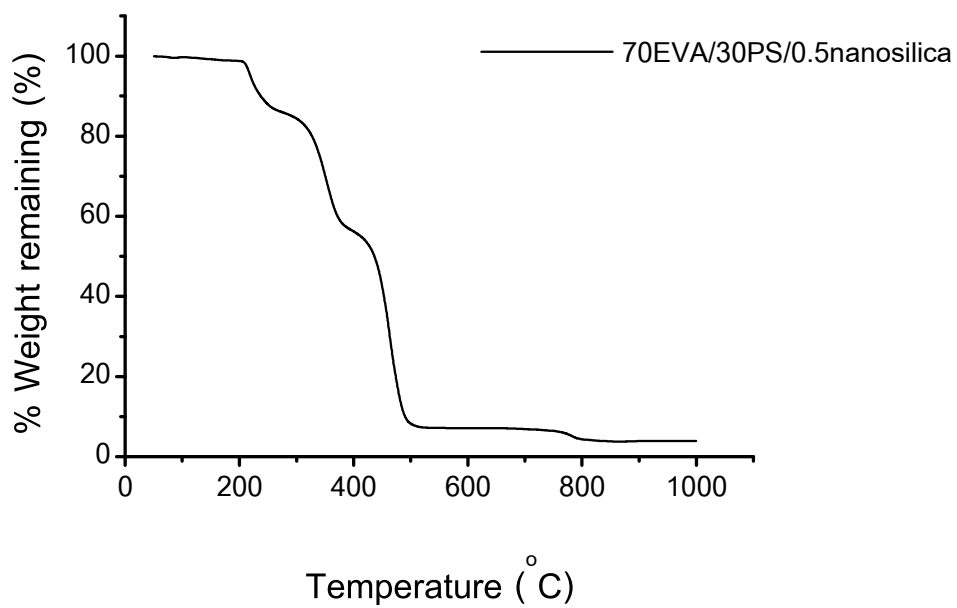
รูป ง-12 TGA เทอร์โมแกรมของ 80EVA/20PS และ 80EVA/20PS ที่เติมนาโนซิลิกา
ที่ปริมาณ 0.1 และ 0.5 phr



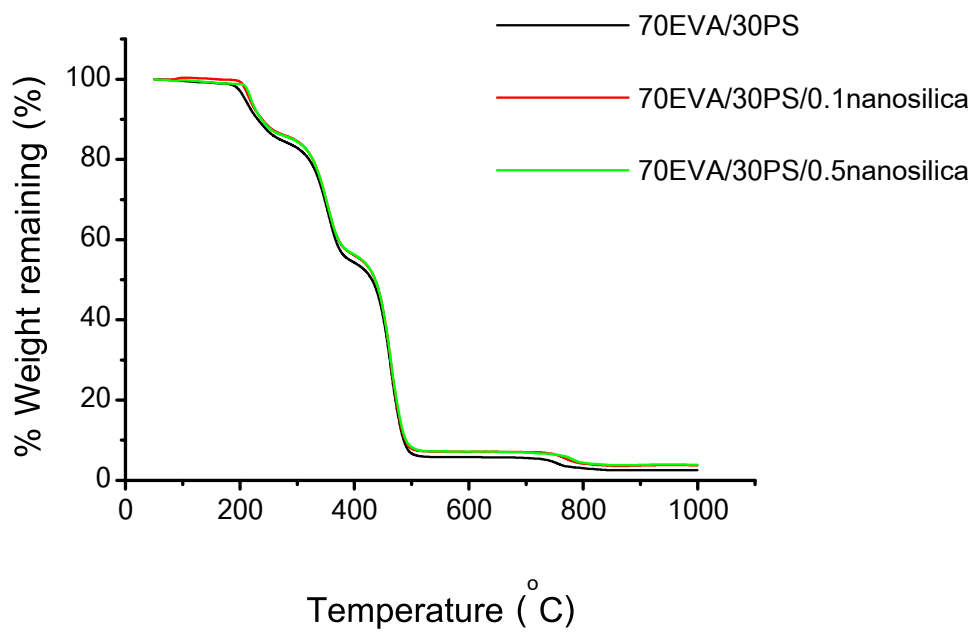
รูป ง-13 TGA เทอร์โมแกรมของ 70EVA/30PS



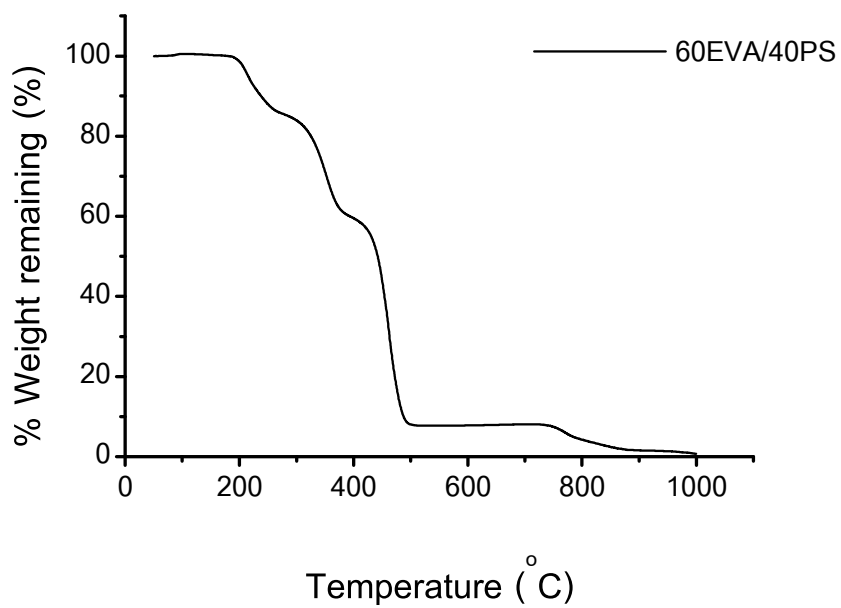
รูป ง-14 TGA เทอร์โมแกรมของ 70EVA/30PS/0.1nanosilica



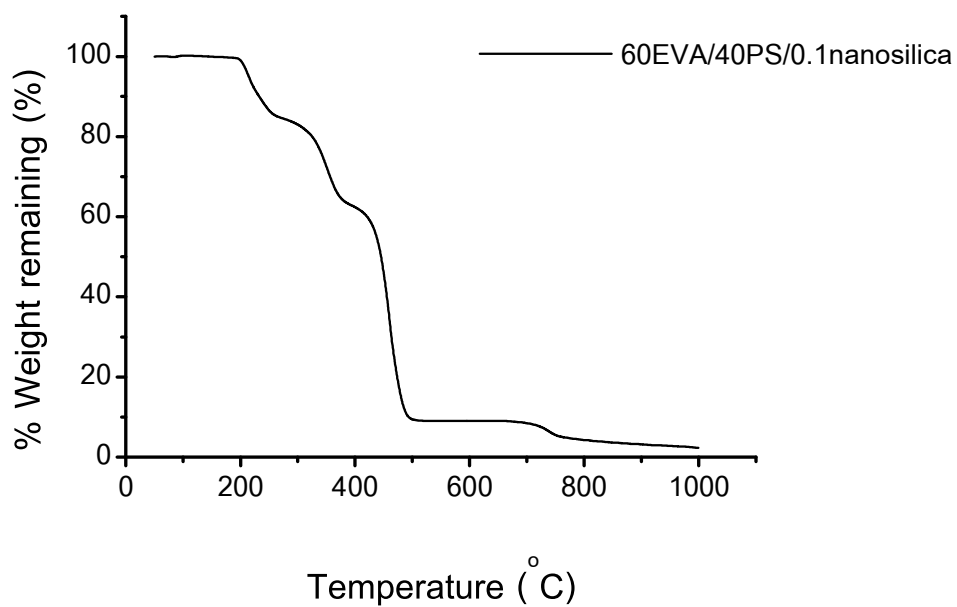
รูป ง-15 TGA เทอร์โมแกรมของ 70EVA/30PS/0.5nanosilica



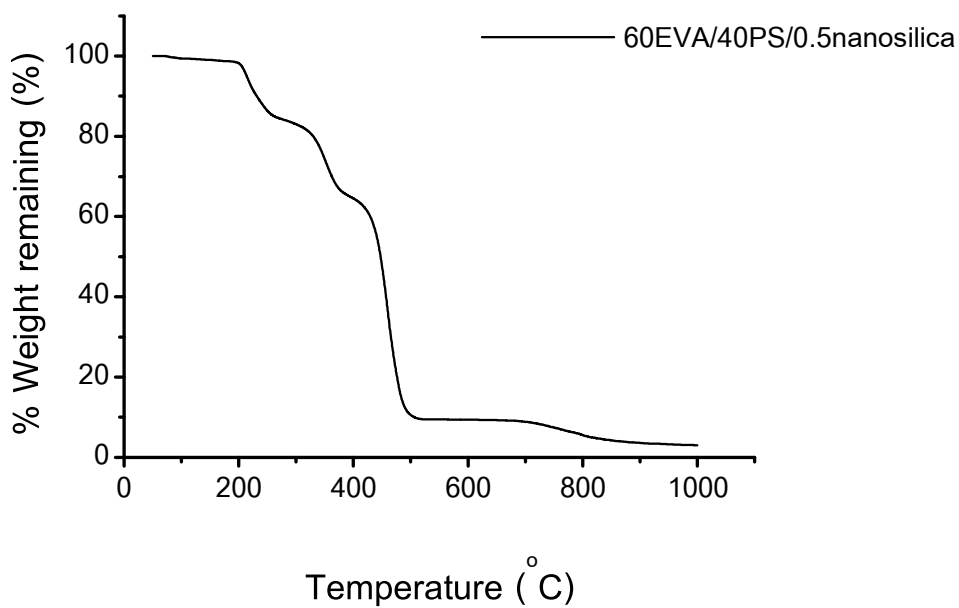
รูป ง-16 TGA เทอร์โมแกรมของ 70EVA/30PS และ 70EVA/30PS ที่เติมนาโนซิลิกา
ที่ปริมาณ 0.1 และ 0.5 phr



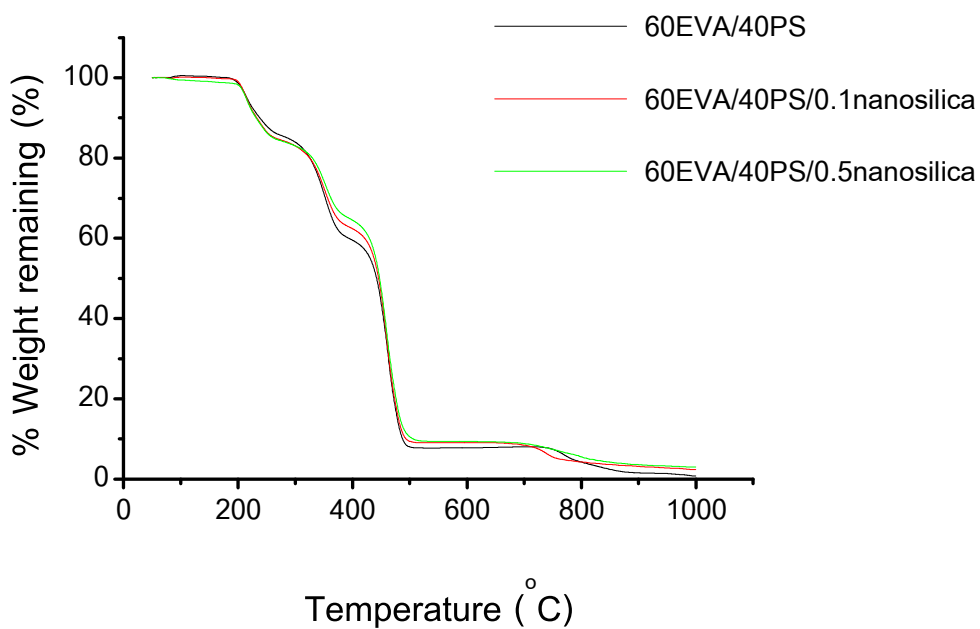
รูป ง-17 TGA เทอร์โมแกรมของ 60EVA/40PS



รูป ง-18 TGA เทอร์โมแกรมของ 60EVA/40PS/0.1nanosilica

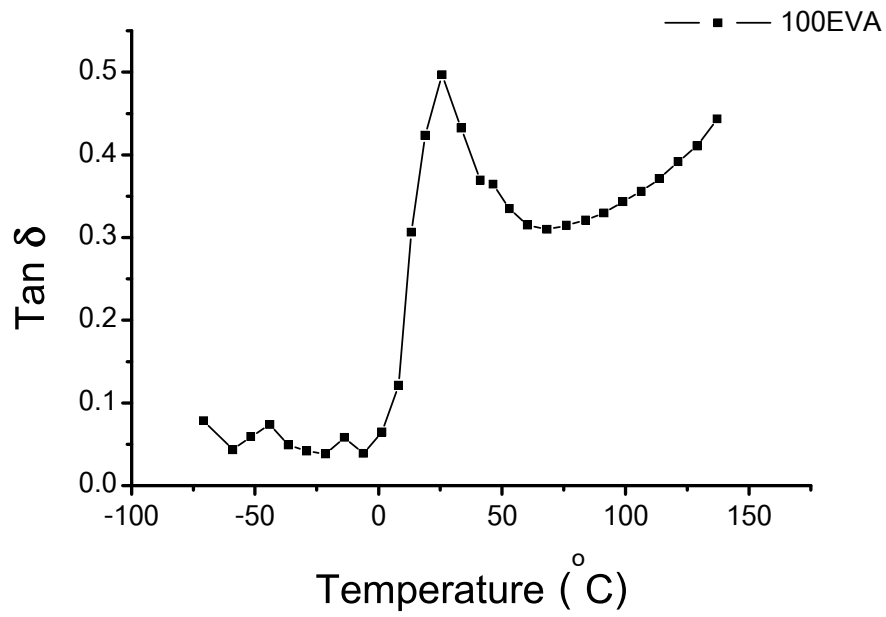


รูป ง-19 TGA เทอร์โมแกรมของ 60EVA/40PS/0.5nanosilica

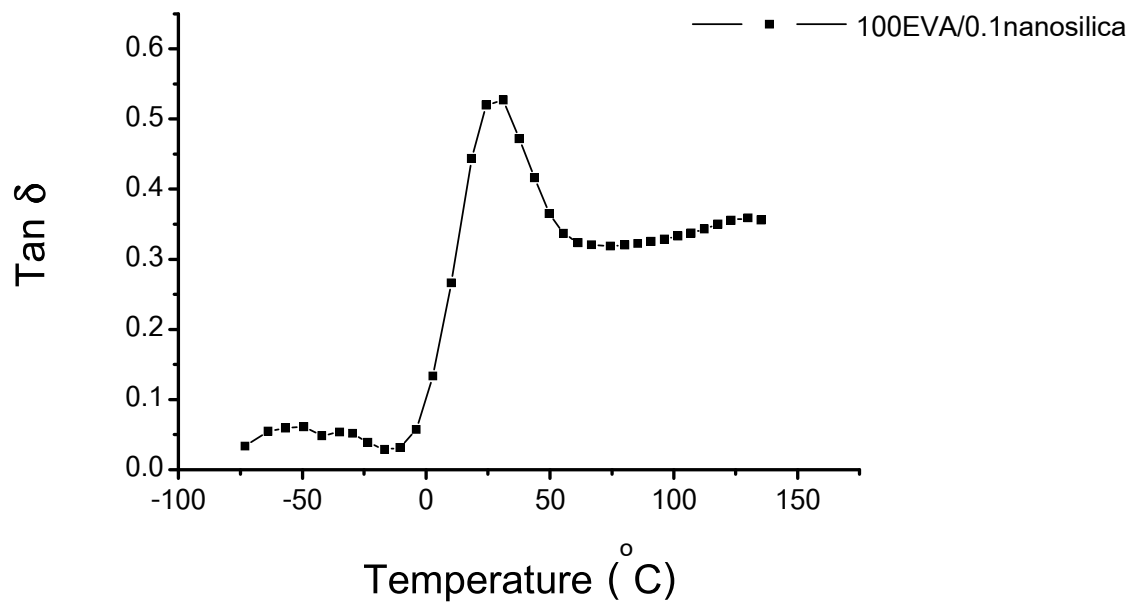


รูป ง-16 TGA เทอร์โมแกรมของ 60EVA/40PS และ 60EVA/40PS ที่เติมนานาซิลิกา
ที่ปริมาณ 0.1 และ 0.5 phr

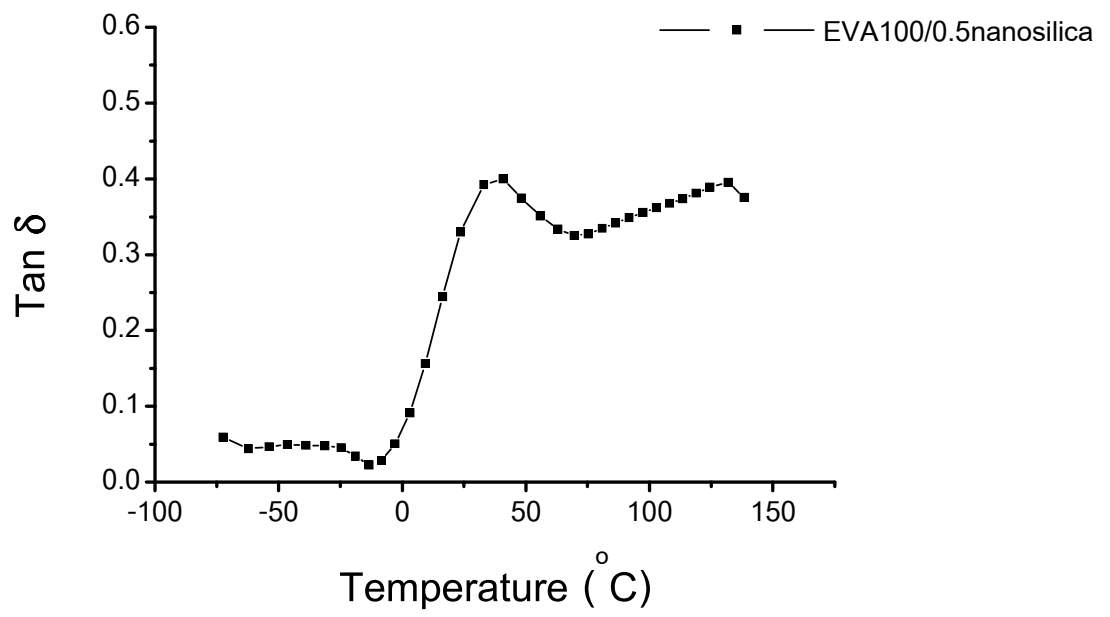
ภาคผนวก จ



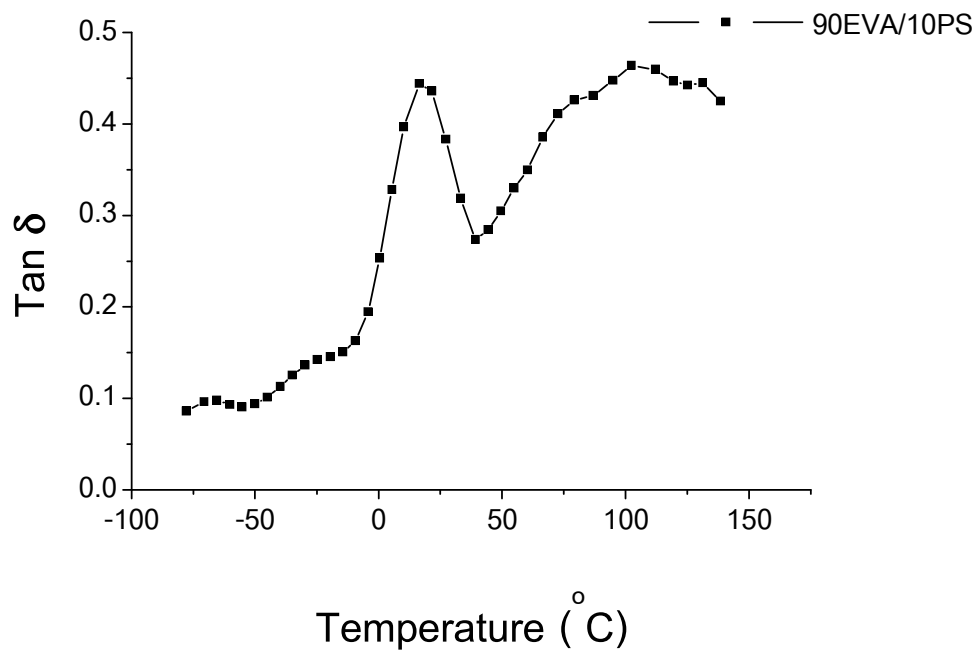
รูป จ-1 DMA เทอร์โมแกรมของ 100EVA



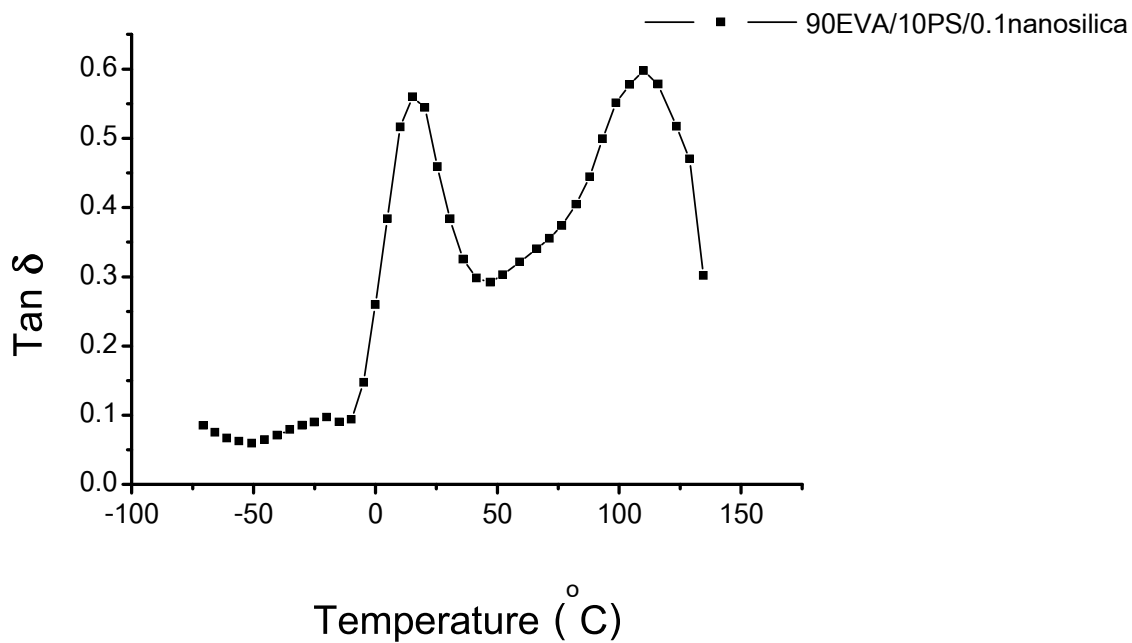
รูป จ-2 DMA เทอร์โมแกรมของ 100EVA/0.1nanosilica



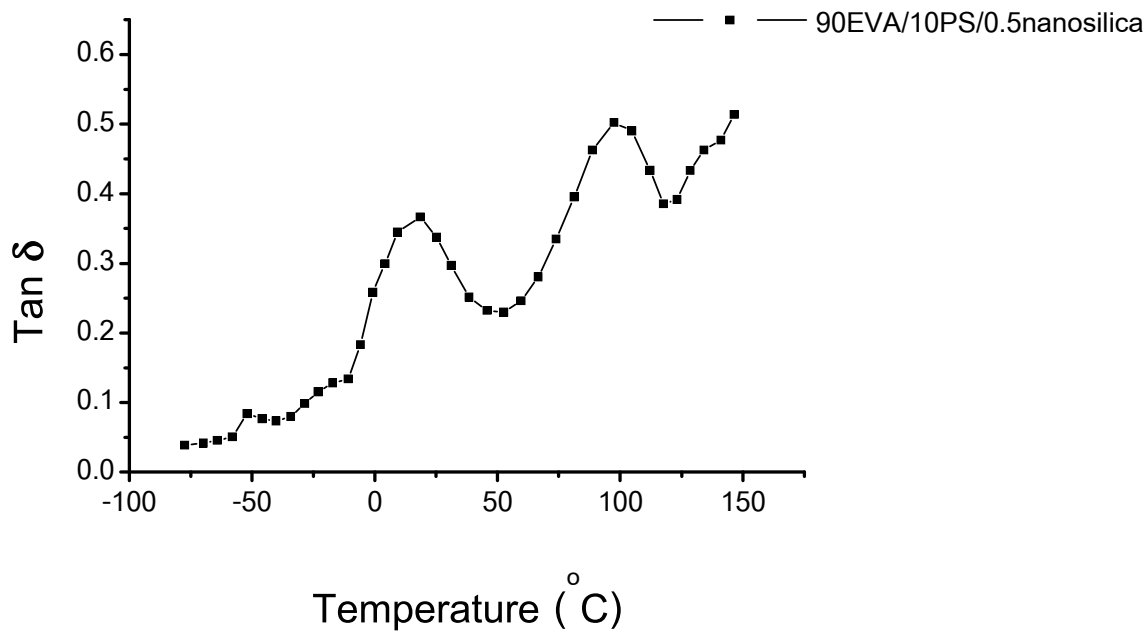
รูป จ-3 DMA เทอร์โมแกรมของ 100EVA/0.1nanosilica



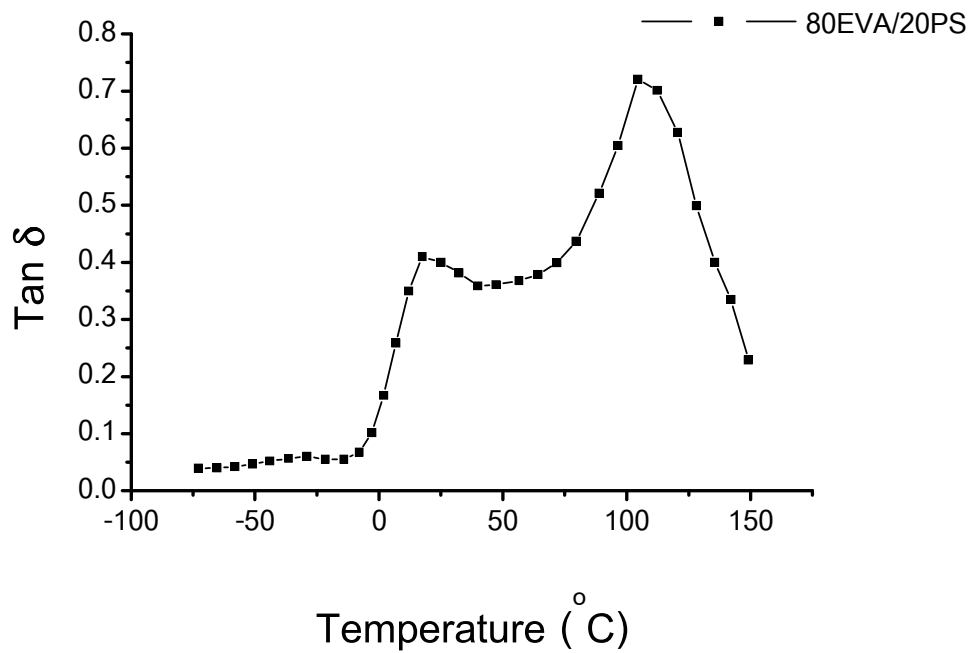
รูป จ-4 DMA เทอร์โมแกรมของ 90EVA/10PS



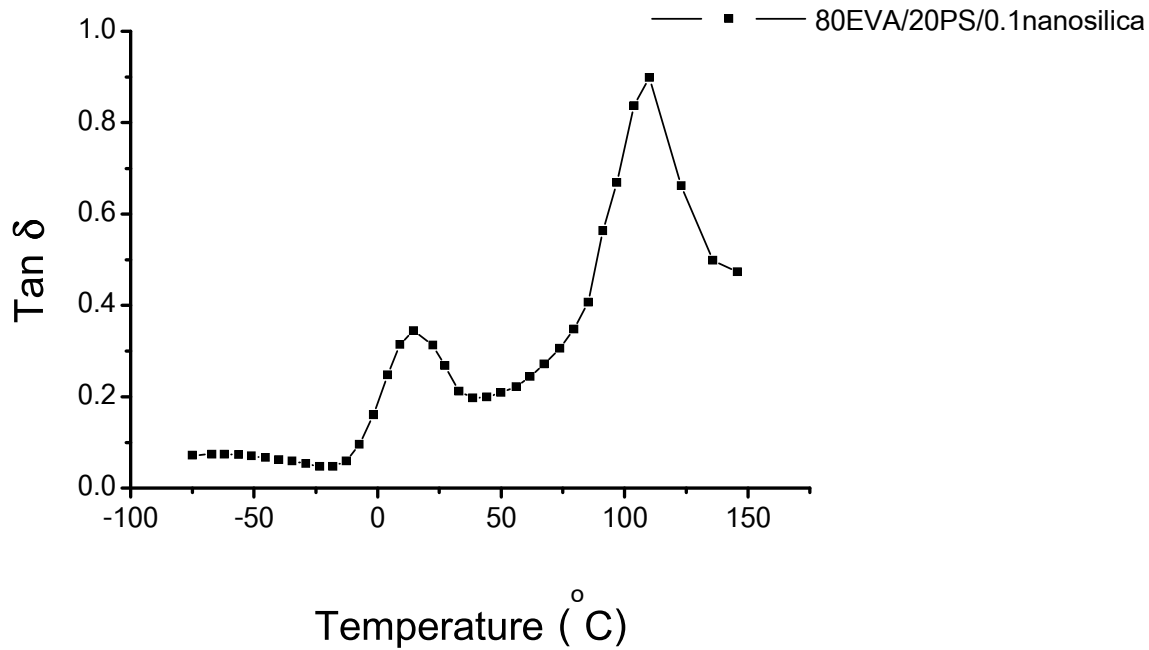
รูป ๑-5 DMA เทอร์โมแกรมของ 90EVA/10PS/0.1nanosilica



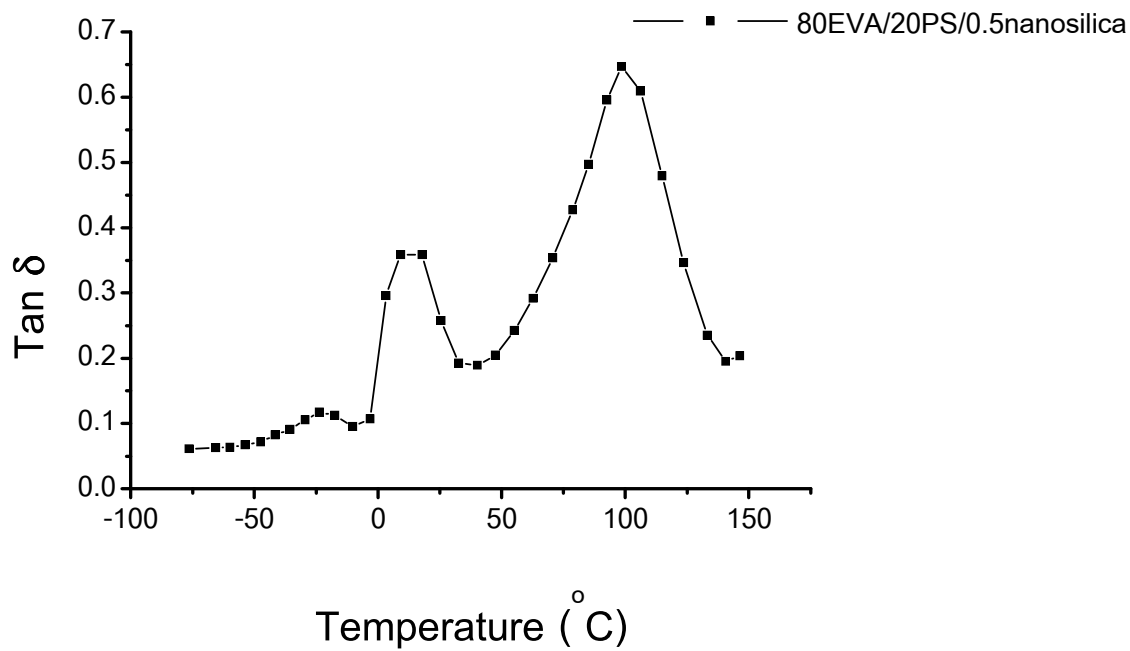
รูป ๑-6 DMA เทอร์โมแกรมของ 90EVA/10PS/0.5nanosilica



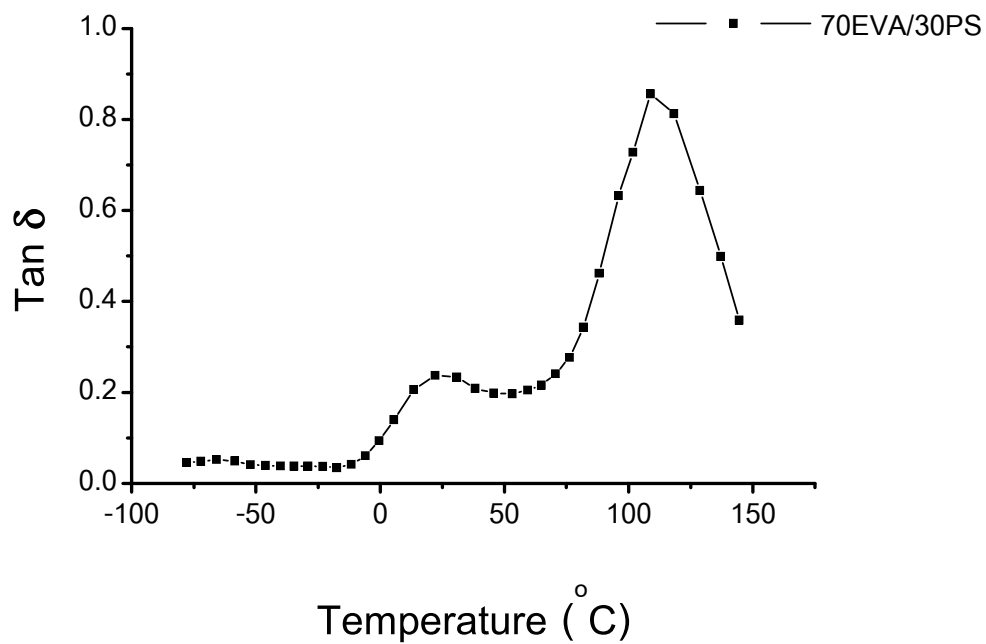
รูป ๗-7 DMA เทอร์โมแกรมของ 80EVA/20PS



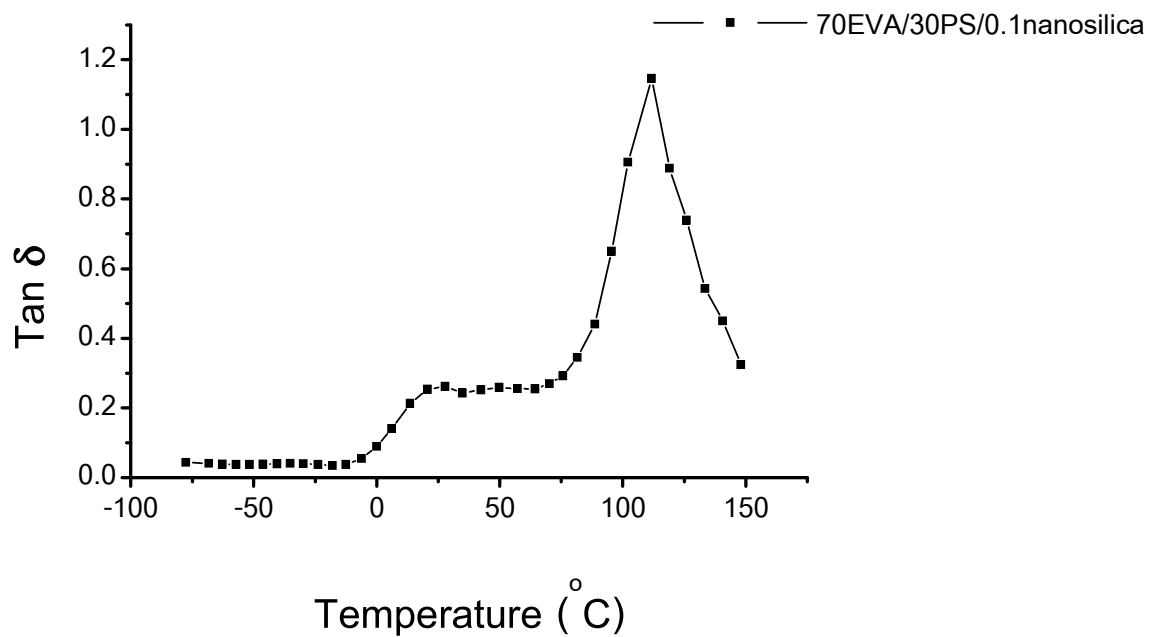
รูป ๗-8 DMA เทอร์โมแกรมของ 80EVA/20PS/0.1nanosilica



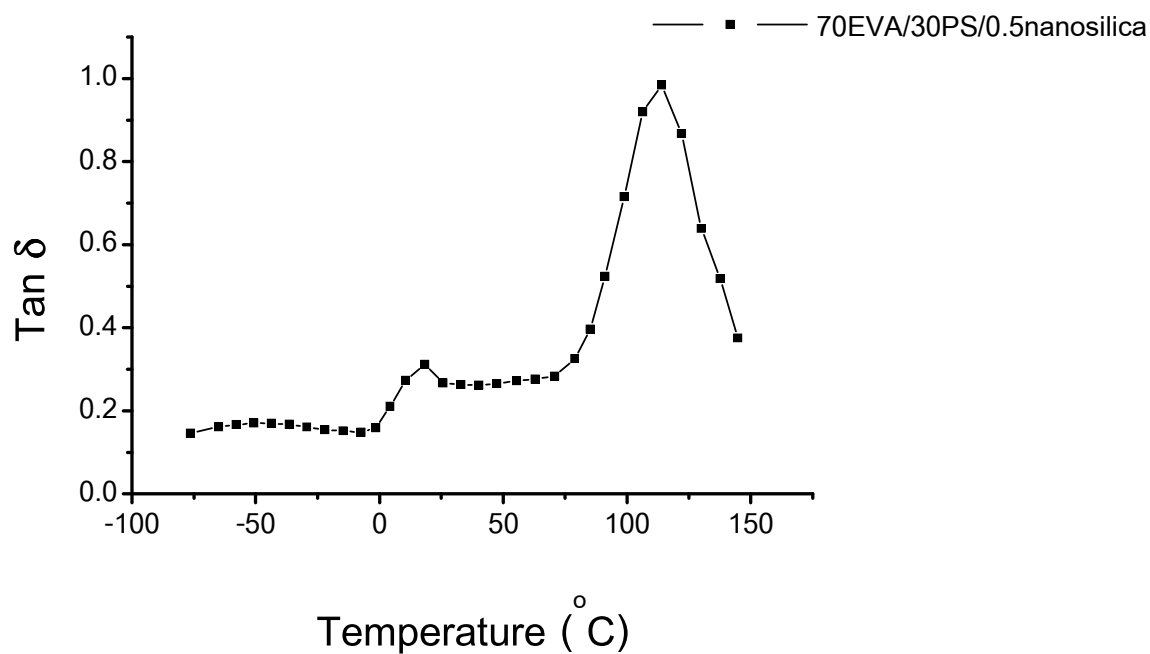
รูป จ-9 DMA เทอร์โมแกรมของ 80EVA/20PS/0.5nanosilica



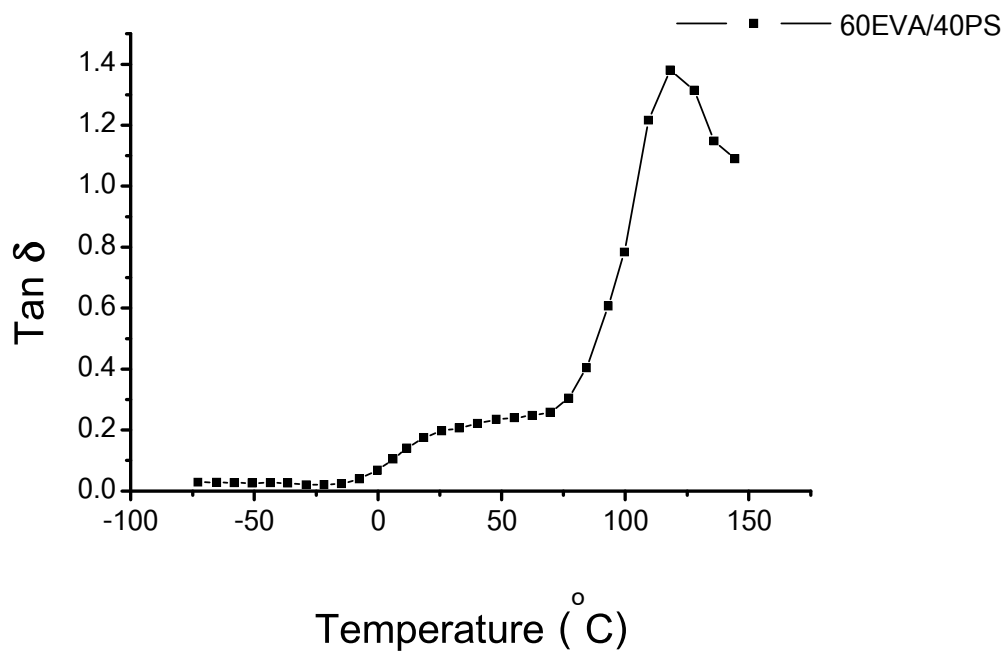
รูป จ-10 DMA เทอร์โมแกรมของ 70EVA/30PS



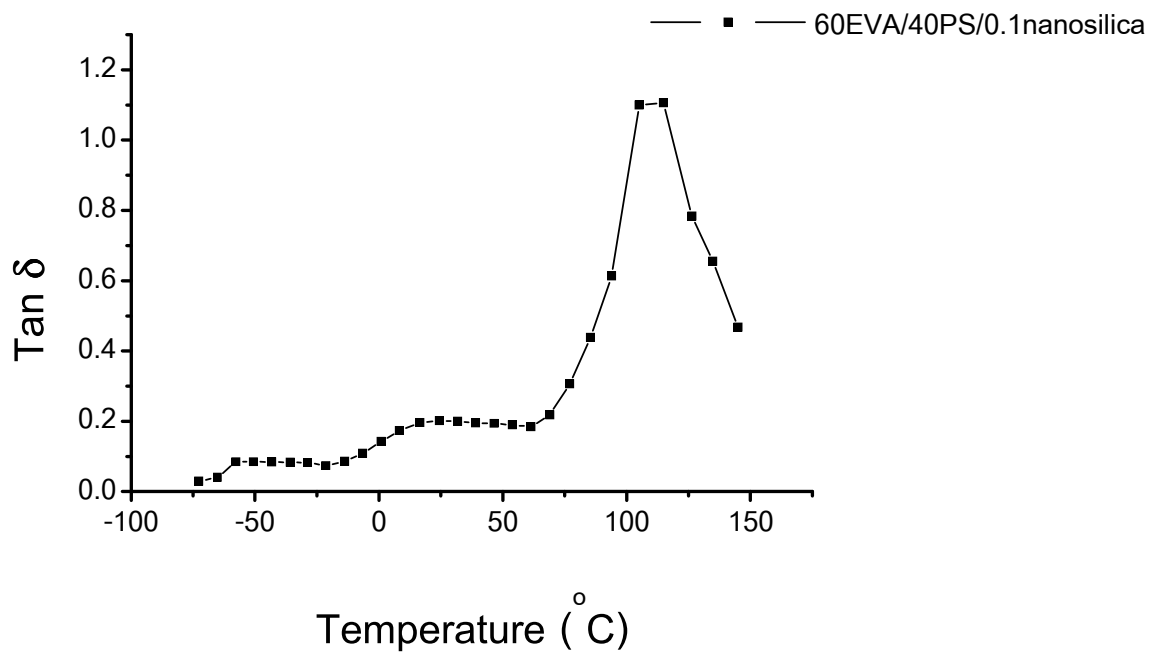
รูป จ-11 DMA เทอร์โมแกรมของ 70EVA/30PS/0.1nanosilica



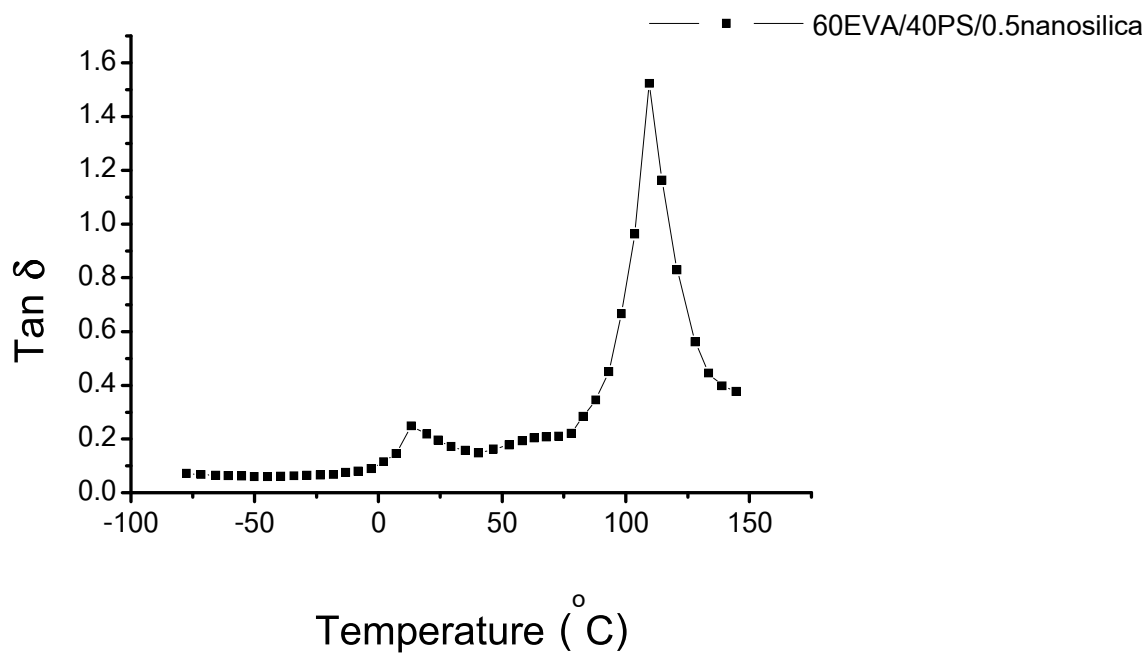
รูป จ-12 DMA เทอร์โมแกรมของ 70EVA/30PS/0.5nanosilica



รูป จ-13 DMA เทอร์โมแกรมของ 60EVA/40PS



รูป จ-14 DMA เทอร์โมแกรมของ 60EVA/40PS/0.1nanosilica



รูป ๑-15 DMA เทอร์โมแกรมของ 60EVA/40PS/0.5nanosilica

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวณัฐนิชา ปิยะวงศ์ เกิดเมื่อวันที่ 9 พฤษภาคม พ.ศ. 2529 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาพอลิเมอร์และสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2550 หลังจากนั้นจึงเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2551 และสำเร็จการศึกษาในภาคปลายปีการศึกษา 2552