

การห่อหุ้มอนุภาคระดับนาโนของซิลิกาด้วยพอลิสไตรีน  
ผ่านการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน



นางสาวพัชรา แขวงอาราม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2550  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ENCAPSULATION OF SILICA NANOPARTICLES BY POLYSTYRENE  
VIA DIFFERENTIAL MICROEMULSION POLYMERIZATION

Miss Patchara Wangaram

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Material Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2007

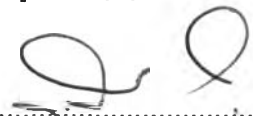
Copyright of Chulalongkorn University

502109

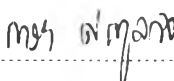
หัวข้อวิทยานิพนธ์      การห่อหุ้มอนุภาคระดับนาโนของซิลิกาด้วยพอลิไลต์รีนผ่านการเกิด  
พอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน  
โดย                              นางสาวพัชรา แขวงอาราม  
สาขาวิชา                      วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ  
อาจารย์ที่ปรึกษา              รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร  
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม      รองศาสตราจารย์ อรุษา สรวารี

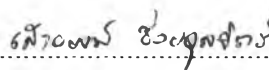
---

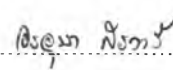
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

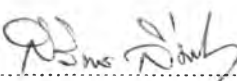
  
..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ นารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

  
..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. กาวี ศรีกุลกิจ)

  
..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร)

  
..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(รองศาสตราจารย์ อรุษา สรวารี)

  
..... กรรมการ  
(ดร. สรินทร ลิ้มปนาท)

  
..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(อาจารย์ ดร. พรทิพย์ แซ่เบ๊)

นางสาวพัชรา แขวงอาราม : การห่อหุ้มอนุภาคระดับนาโนของซิลิกาด้วยพอลิสไตรีนผ่าน  
 การเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน. (ENCAPSULATION OF SILICA  
 NANOPARTICLES BY POLYSTYRENE VIA DIFFERENTIAL MICROEMULSION  
 POLYMERIZATION). อ. ที่ปรึกษา : รศ.เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตร, รศ.อรอุษา สรวารี,  
 จำนวน 81 หน้า.

จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ การเตรียมอนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/พอลิสไตรีน  
 ผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต  
 และ 2,2' เอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดแอนไอออนิก และสารเริ่มปฏิกิริยา  
 แบบละลายในน้ำมัน ตามลำดับ ด้วยการป้อนสไตรีนมอนอเมอร์ที่ละลายเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์  
 โดยใช้ช่วงระหว่างการหยุดสั้นมาก อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารลดแรงตึงผิว/สไตรีน มอนอเมอร์  
 มีค่าต่ำได้ถึง 0.125 ซึ่งอนุภาคของนาโนซิลิกาได้ถูกเตรียมผิวก่อนด้วยสารคู่ควบประเภท  
 3-เมทาคริลอกซีโพรพิลไตรเมทอกซีซิเลน เพื่อปรับปรุงการยึดเกาะระหว่างผิวของอนุภาคซิลิกา  
 และพอลิสไตรีน โดยอนุภาคของนาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้ถูกนำไปตรวจสอบหาขนาดอนุภาค  
 เปอร์เซ็นต์ผลได้ และสัณฐานวิทยา ผลการทดลองแสดงโครงสร้างแบบ core-shell ที่มีขนาด  
 อนุภาคเฉลี่ยประมาณ 43 นาโนเมตร โดยมีพอลิสไตรีนเคลือบบนผิวของซิลิกามากถึง 42-82  
 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ขึ้นกับปริมาณนาโนซิลิกาที่ผ่านการเตรียมผิวที่ใส่เข้าไปในระบบ  
 ของดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ฯ

ปีการศึกษา 2550

ลายมือชื่อผู้ผลิต..... พัชรา แขวงอาราม .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตร .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... อรุณา นีระวรรณ .....

# #4972408223: MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY  
KEY WORD: DIFFERENTIAL MICROEMULSION POLYMERIZATION / COMPOSITE  
NANOPARTICLES / SILICA / POLYSTYRENE

PATCHARA WANGARAM: ENCAPSULATION OF SILICA NANOPARTICLES BY  
POLYSTYRENE VIA DIFFERENTIAL MICROEMULSION POLYMERIZATION.  
THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. SAOWAROJ CHUAYJULJIT, ASSOC. PROF.  
ONUSA SARAVARI, 81 pp.

This research aimed to prepare silica (SiO<sub>2</sub>)/polystyrene (PS) composite nanoparticles via *in situ* differential microemulsion polymerization process. Sodium dodecyl sulfate (SDS) and 2,2' azobis(isobutyronitrile) (AIBN) were used as an anionic surfactant and oil soluble initiator, respectively. The styrene monomer feed into the reactor was provided in very small drops and the time interval between drops was very short. The weight ratio of the surfactant/styrene monomer was as low as 0.125. Nano-SiO<sub>2</sub> particles were first treated with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS) coupling agent to improve the particle-PS interfacial adhesion. The obtained composite nanoparticles were investigated for their particle size, % yield and morphology. The results showed that the core-shell structure of the nanocomposite particles had an average particle size about 43 nm. As much as 44-82% by weight of the PS was coated on the silica surface depend on the amount of the pretreated nano-SiO<sub>2</sub> in the differential microemulsion system.

Department of Materials Science

Field of study Applied Polymer Science and Textile technology

Academic year 2007

Student's signature.....

Advisor's signature.....

Co-advisor's signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ เพราะได้รับความเอื้อเฟื้อด้านเครื่องมือ วัสดุดิบและสถานที่ทำวิทยานิพนธ์ รวมทั้งความช่วยเหลือและคำแนะนำทางวิชาการอย่างดียิ่งจากผู้ทรงคุณวุฒิหลายท่าน ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบคุณบุคคลและหน่วยงานที่เกี่ยวข้องดังรายนาม ต่อไปนี้

1. รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์ การแก้ไขปัญหา การสนับสนุนทุนในการวิจัย รวมทั้งการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
2. รองศาสตราจารย์ อรุษา สรวารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำแนะนำและแนวคิดซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
3. ดร.ชัยวัฒน์ นรกานต์กร ที่ให้คำแนะนำและการแก้ปัญหาอย่างดียิ่งโดยเสมอมา
4. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
5. ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
6. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ
7. บริษัท ดาว คอนนิง จำกัด

ท้ายสุดนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้การสนับสนุนในด้านกำลังใจและด้านทุนทรัพย์ในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 ข้อมูลเบื้องต้น.....	3
2.2 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน.....	4
2.3 การสังเคราะห์อนุภาคคอลลอยด์/พอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต ผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน.....	9
2.4 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน.....	10
2.5 การสังเคราะห์อนุภาคคอลลอยด์/พอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต ผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน.....	13
2.6 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน.....	14
2.7 การเพิ่มการยึดติดระหว่างอนุภาคคอลลอยด์/พอลิเมอร์.....	16
2.8 สารคู่ควบประเภทซีเลน.....	16
2.9 การตรวจสอบขนาดและสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนคอมพอสิต ด้วยเทคนิค TEM.....	22
3. การดำเนินงานวิจัย.....	24
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์การทดลอง.....	24
3.1.1 สารเคมี.....	24
3.1.2 อุปกรณ์การทดลอง.....	24
3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์และวิเคราะห์พอลิไตรีนนาโนลาเท็กซ์.....	25
3.3 การเตรียมพอลิไตรีนนาโนลาเท็กซ์.....	27

บทที่	หน้า
3.4 การแยกตัวอย่างพอลิเมอร์.....	29
3.5 การวิเคราะห์ห้อนุภาคพอลิสไตรีนนาโนลาเท็กซ์.....	30
3.5.1 ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาค.....	30
3.5.2 ร้อยละผลได้.....	30
3.5.3 น้ำหนักโมเลกุล.....	31
3.5.4 การจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์.....	31
3.5.5 อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน.....	32
3.5.6 สัณฐานวิทยา.....	33
3.6 ขั้นตอนการเตรียมและวิเคราะห์ห้อนุภาคซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิต.....	33
3.7 การเตรียมอนุภาคซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิต	
ผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน.....	34
3.7.1 การปรับปรุงผิวของอนุภาคนาโนซิลิกาด้วยสารคู่ควบซิเลน.....	35
3.7.2 การเตรียมอนุภาคซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิต.....	35
3.8 การแยกตัวอย่าง.....	36
3.9 การวิเคราะห์ห้อนุภาคซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิต.....	37
3.9.1 ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาค.....	37
3.9.2 ร้อยละผลได้.....	37
3.9.3 อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน.....	37
3.9.4 หมู่ฟังก์ชันของพอลิไตรีนและสารคู่ควบซิเลนบนพื้นผิว	
ของอนุภาคนาโนคอมพอสิต.....	38
3.9.5 สัณฐานวิทยา.....	38
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	39
4.1 พอลิสไตรีนนาโนลาเท็กซ์.....	39
4.2 ขนาดอนุภาคของพอลิสไตรีนนาโนลาเท็กซ์.....	39
4.3 ร้อยละผลได้ (%Yield) ของพอลิสไตรีนนาโนลาเท็กซ์.....	41
4.4 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิสไตรีน.....	43
4.5 การจัดเรียงตัวของหมู่ฟังก์ชันของพอลิสไตรีน.....	43
4.6 อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน ( $T_g$ ).....	45



บทที่	หน้า
4.7	46
4.8	46
4.9	47
4.10	47
4.11	48
4.12	49
4.13	51
5.	54
5.1	54
5.2	55
รายการอ้างอิง	56
ภาคผนวก	60
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	81

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ความสามารถในการละลายน้ำของมอนอเมอร์.....	7
ตารางที่ 3.1 สูตรที่ใช้เตรียมพอลิสไตรีนนาโนลาเท็กซ์.....	27
ตารางที่ 3.2 สูตรที่ใช้ในการเตรียมอนุภาคซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิต.....	35
ตารางที่ 4.1 การจัดเรียงตัวของหมู่ฟังก์ชัน (tacticity) ของพอลิสไตรีนในแต่ละสูตร.....	45
ตารางที่ 4.2 ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยของนาโนซิลิกาและซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิต.....	47
ตารางที่ 4.3 เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของพอลิสไตรีน และ MPTMS.....	51

## สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1	ค่า CMC และสมบัติทางกายภาพของสารละลายสารลดแรงตึงผิว	5
รูปที่ 2.2	การเกิดไมเซลล์ในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน	6
รูปที่ 2.3	องค์ประกอบของระบบอิมัลชัน	7
รูปที่ 2.4	กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิต	9
รูปที่ 2.5	กลไกการสังเคราะห์อนุภาคซิลิกา/พอลิสไตรีน/พอลิเมทิลเมทาคริเลต นาโนคอมพอสิต	10
รูปที่ 2.6	แผนภาพเฟสของ isotropic microemulsion	11
รูปที่ 2.7	แสดงกลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน	12
รูปที่ 2.8	อนุภาคเชิงซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนคอมพอสิต	14
รูปที่ 2.9	กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน	15
รูปที่ 2.10	ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของอิพอกซีเรซินที่เสริมแรงด้วยซิลิกา โดยที่ (a) ไม่ได้ใช้สารคู่ควบซิลิโคน (b) ใช้สารคู่ควบซิลิโคน	17
รูปที่ 2.11	ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของอัลคอกซีซิลิโคน	18
รูปที่ 2.12	การเกิดพันธะที่พื้นผิวของสารอนินทรีย์	19
รูปที่ 2.13	กลไกการเกิดพันธะแบบ inter-penetrating network (IPN)	20
รูปที่ 2.14	โครงสร้างของสารคู่ควบซิลิโคนในรูปแบบต่างๆ	21
รูปที่ 2.15	การปรับปรุงผิวหน้าของสารตัวเติมด้วยสารคู่ควบซิลิโคน	22
รูปที่ 2.16	ภาพ TEM ของอนุภาคซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิต	23
รูปที่ 2.17	ภาพ TEM ของ (a) อนุภาคซิลิกาปฐมภูมิ และ (b) อนุภาคซิลิกา/PS/PMMA นาโนคอมพอสิต	23
รูปที่ 3.1	ขั้นตอนการสังเคราะห์และวิเคราะห์พอลิสไตรีนนาโนลาเท็กซ์ที่เตรียมจาก กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน	26
รูปที่ 3.2	Reactor ที่ใช้สังเคราะห์พอลิสไตรีนนาโนลาเท็กซ์	27
รูปที่ 3.3	การติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์, condenser และท่อ นำแก๊ส	28
รูปที่ 3.4	การติดตั้ง dropping funnel เพื่อหยดสไตรีนมอนอเมอร์	28
รูปที่ 3.5	การกรองพอลิสไตรีนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ	29

รูปที่ 3.6	สารตัวอย่างที่ได้ก่อนนำไปอบ.....	29
รูปที่ 3.7	Dynamic light scattering (DLS).....	30
รูปที่ 3.8	Gel permeation chromatographer(GPC).....	31
รูปที่ 3.9	Nuclear magnetic resonance spectroscope (NMR).....	32
รูปที่ 3.10	Differential scanning calorimeter (DSC).....	32
รูปที่ 3.11	Transmission electron microscope (TEM).....	33
รูปที่ 3.12	ขั้นตอนการเตรียมและวิเคราะห์อนุภาคซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิต.....	34
รูปที่ 3.13	การติดตั้งอุปกรณ์การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/พอลิสไตรีน.....	36
รูปที่ 3.14	Fourier transform infrared spectrometer (FTIR).....	38
รูปที่ 3.15	Scanning electron microscope (SEM).....	38
รูปที่ 4.1	ตัวอย่างของพอลิสไตรีนนาโนลาเท็กซ์.....	39
รูปที่ 4.2	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ AIBN ต่อขนาดอนุภาคของพอลิสไตรีน เมื่อให้ปริมาณ SDS เท่ากับ 4 และ 8 กรัม.....	40
รูปที่ 4.3	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ AIBN ต่อร้อยละผลได้ของพอลิสไตรีน เมื่อให้ปริมาณ SDS เท่ากับ 4 และ 8 กรัม.....	41
รูปที่ 4.4	สเปกตรัม <sup>1</sup> H-NMR ของพอลิสไตรีน (AIBN 0.08 กรัม, SDS 8 กรัม) และภาพประกอบการอ้างอิง.....	44
รูปที่ 4.5	ภาพ TEM ของพอลิสไตรีนนาโนลาเท็กซ์.....	46
รูปที่ 4.6	ซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิตลาเท็กซ์.....	46
รูปที่ 4.7	ร้อยละผลได้ของซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิตที่ใช้นาโนซิลิกา ปริมาณต่างๆ กัน.....	48
รูปที่ 4.8	FT-IR สเปกตรัม ของ (a) ซิลิกา และ (b) ซิลิกาที่ผ่านการเตรียมผิวด้วย MPTMS.....	49
รูปที่ 4.9	FT-IR สเปกตรัมของ (a) พอลิสไตรีน และ (b) ซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิต.....	50
รูปที่ 4.10	ภาพ SEM ของซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิต (กำลังขยาย 5000 เท่า).....	52

รูปที่ 4.11 ภาพ TEM ของอนุภาคซิลิกา/พอลิไธรีนนาโนคอมพอสิต..... 52