การสังเคราะห์และศึกษาลักษณะของโพลิเมอร์ขนาดอนุภาคเล็กพิเศษ

นางสาวเสาวลักษณ์ อภิวัฒนานนท์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมี
สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2538

ISBN 974-631-093-3

Synthesis and Characterization of Novel Super-fine Paricle-sized Polymers

Miss Saowaluk Apiwattananon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Multidisciplinary Program of Petrochemistry-Polymer
Graduate School
Chulalongkorn University
1995

ISBN 974-631-093-3

Thesis Title Synthesis and Characterization of Novel Super-fine Particle-sized Polymers

By Miss Saowaluk Apiwattananon

Department Petrochemistry-Polymer

Thesis Advisor Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.

Thesis Co-advisor Professor Naoya Ogata, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fullfillment of the Requirements for the Masters' Degree

Santi Thoongsuwan ..... Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

..... Chairman

(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

Suda Kiatkamjornwong ..... Thesis Advisor

(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph. D.)

Naoya Ogata ..... Thesis Co-advisor

(Professor Naoya Ogata, Ph.D.)

Katsuhiko Nishide ..... Member

(Mr. Katsuhiko Nishide, B. Sc.)

Naoto Fujimura ..... Member

(Mr. Naoto Fujimura, B. Sc.)

เสาวลักษณ์ อภิวัฒนานนท์: การสังเคราะห์และศึกษาลักษณะของโพลิเมอร์ขนาดอนุภาคเล็กพิเศษ (Synthesis and Characterization of Novel Super-fine Particle-sized Polymers) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ. ดร. สุดา เกียรติกำจรวงศ์, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: Prof. Naoya Ogata, 167 หน้า. ISBN 974-631-093-3

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์และศึกษาสมบัติของโพลิเมอร์สหพันธุ์ของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตที่มีขนาดอนุภาคเล็กพิเศษ ด้วยวิธีดิสเปอร์ชันโคโพลิเมอไรเซชัน โดยมีโพลิเมทิลไวนิลอีเทอร์ เป็นโพลิเมอร์เมทริกซ์ซึ่งละลายในสารละลายผสมของเอทานอลและนอร์มัลเฮกเซน ได้ตรวจสอบโพลิเมอร์สหพันธุ์ที่ได้ด้วย NMR และ EA ศึกษาขนาดอนุภาคด้วย SEM น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่าง ๆ ด้วย GPC และได้ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วย DSC, TG/DTA นอกจากนี้ ยังพิสูจน์การตกค้างของโพลิเมอร์เมทริกซ์ในโพลิเมอร์สหพันธุ์ โดยการศึกษาสมบัติพื้นผิว โดยใช้ XPS ในงานวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์โพลิเมอร์สหพันธุ์ด้วยวิธีบัลค์ และโซลูชันโคโพลิเมอไรเซชัน โดยทำการทดลองเช่นเดียวกับดิสเปอร์ชันโคโพลิเมอไรเซชัน แต่ปราศจากโพลิเมอร์เมทริกซ์ เพื่อศึกษาอิทธิพลของโพลิเมอร์เมทริกซ์

โพลิเมอร์สหพันธุ์แบบดิสเปอร์ชันที่ได้มีลักษณะทรงกลม มีขนาดอยู่ในช่วง 1 ถึง 5 ไมโครเมตร พบค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูงในอนุภาคขนาดเล็ก โพลิเมอร์สหพันธุ์ที่สังเคราะห์ได้จากระบบโซลูชันและบัลค์โคโพลิเมอไรเซชันซึ่งไม่มีโพลิเมอร์เมทริกซ์ อนุภาคจับตัวเป็นกลุ่มก้อนหรือเป็นแผ่น ไม่สามารถหาขนาดอนุภาคได้ ขนาดอนุภาคที่ใหญ่ที่สุดและเล็กที่สุดของโพลิเมอร์สหพันธุ์แบบดิสเปอร์ชัน คือ โพลิเมทิลเมทาคริเลต และโพลิสไตรีน ตามลำดับ ขนาดของอนุภาคลดลงและมีการกระจายตัวของอนุภาคแคบลง เมื่อมีการป้อนสไตรีนมากขึ้น นอกจากนี้ขนาดของอนุภาคยังถูกควบคุมโดยการเปลี่ยนอัตราส่วนสารละลายผสม กล่าวคือ เมื่อเพิ่มปริมาณเอทานอลในสารละลายผสม ขนาดของอนุภาคลดลง ค่าการละลายของโพลิเมอร์เมทริกซ์ในตัวทำละลาย อาจเป็นองค์ประกอบสำคัญในการควบคุมการจัดตัวของโพลิเมอร์เมทริกซ์ เป็นผลให้เกิดความแตกต่างของปริมาตรอิสระในระบบโพลิเมอไรเซชัน นำไปสู่ความแตกต่างของอนุภาคที่เกิดขึ้นในที่สุด อย่างไรก็ตามไม่พบอนุภาคขนาดใหญ่ในระบบที่ไม่มีเอทานอลและ 20% เอทานอล แต่พบขนาดอนุภาคเล็กมาก ซึ่งไม่เป็นไปตามแนวโน้มที่กล่าวข้างต้น อุณหภูมิของปฏิกริยาที่สามารถสังเคราะห์โพลิเมอร์สหพันธุ์แบบดิสเปอร์ชัน อยู่ในช่วง 50 ถึง 64°ซ. ที่อุณหภูมิ 40°ซ. ปฏิกริยาไม่สามารถเกิดได้ และที่ 73°ซ. อนุภาคเกาะรวมกันเป็นก้อน เมื่ออุณหภูมิปฏิกริยาโคโพลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นและการกระจายตัวของอนุภาคกว้างขึ้น งานวิจัยนี้ได้อธิบายผลของตัวแปรต่าง ๆ ด้วย

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต Saowaluck Apiwattanamon
สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Suda Kiatkamjo
ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Naoya Ogata

C585101: **MAJOR** PETROCHEMISTRY
KEY WORDS: DISPERSION POLYMERIZATION/ POLY(STYRENE-CO-METHYL METHACRYLATE)MICROSPHERE
SAOWALUK APIWATTANANON: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL SUPER-FINE PARTICLE-SIZE POLYMERS
THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF.SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D.,
THESIS CO-ADVISOR: PROF. NAOYA OGATA, Ph.D., 167 pp
ISBN 974-631-093-3

The objectives of this research work are the synthesis and characterization of the super-fine particles of poly(styrene-co-methyl methacrylate) by a dispersion copolymerization technique. Dispersion copolymerization of styrene and methyl methacrylate was carried out in the mixed solvent of ethanol and n-hexane where poly(methyl vinyl ether) was used as a matrix polymer. The copolymer compositions were identified by NMR and EA, the particle sizes were characterized by SEM, the average-molecular weights by GPC, FT-IR was used to characterize the functional groups, XPS was used for the surface analysis and DSC,TG/DTA were for the thermal analysis. The effects of matrix polymer, feed ratios, solvent mixing ratios and reaction temperatures were also investigated. To study the effect of the matrix polymer, solution and bulk copolymerizations were also carried out under the same set of conditions in the absence of PMVE.

The results indicated that all the dispersion copolymer particles were obtained in a spherical shape with the size range of 1-5 μm. The average-molecular weights became lager in the smaller particles. In contrast, when the systems were polymerized without the PMVE matrix polymer, the copolymers in solution and bulk copolymerizations were aggregated and formed in random shapes. It was found that the biggest and smallest particles were obtained in the homopolymers of PMMA and PS, respectively. When increasing the styrene feed, the particle sizes decreased with a narrower size distribution. The particle sizes of the dispersion copolymers were found to be controlled by changing the solvent mixing ratios. The increase in ethanol content resulted in smaller particle sizes. Solubility of the matrix polymer containing a good solvent is probably the main factor controlling the morphology of the matrix polymer and providing different free volumes of the polymerizing system that leads to different particle sizes. However, the bigger particles were not found in the 0 and 20% ethanol contents; surprisingly, the particle size and size distribution of the copolymers were very small with narrow distributions. The appropriate temperature range for this dispersion copolymerization was 50 to 64°C. The reaction did not occur at 40°C and it gave the agglomerated particles at 73°C. The particle size and size distribution were increased and became broader with increasing the reaction temperatures. The effects of each parameter were discussed.

ภาควิชา สหสาขาวิชา ปิโตรเคมี - โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต Saowaluk Apiwattananon

สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Suda Kiatkamjornwong

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Naoya Ogata

ACKNOWLEDGMENTS

At first, I wish to express my sincere gratitude to my advisor Assoc. Prof. Dr. Suda Kiatkamjornwong for her guidance, advice and kindness throughout the course of this research; to my co-advisor Prof. Naoya Ogata for his helpful discussion and suggestion for the thesis.

Grateful acknowledgements to the Chula-Canon Technical Research Cooperation for the special financial support. I am indebted to Mr. Katsuhiko Nishide, Head of Thai Project of Canon Incorporation (Shin-kawasaki) for his kind assistance and encouragements to me during one year of research performance in Japan.

The Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Sophia University, Japan, is highly acknowledged for access to research facilities. I am highly appreciate Dr. Masashiro Rikukawa's kind and valuable suggestions on the research work as well as his friendship during the long year of hard work.

Finally, I wish to thank the thesis committee for their comments. Thanks also go to everyone who has kindly contributed suggestions and given me moral supports.

CONTENTS

CONTENTS (continued)

PAGE

CONTENTS (continued)

PAGE

CONTENTS (continued)

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

LIST OF FIGURES (Continued)

FIGURE PAGE

LIST OF FIGURES (Continued)

LIST OF FIGURES (Continued)

FIGURE PAGE

LIST OF FIGURES (Continued)

LIST OF FIGURES (Continued)

FIGURE PAGE

LIST OF FIGURES (Continued)

FIGURE PAGE

ABBREVIATIONS

St	styrene
MMA	methyl methacrylate
PS	polystyrene
PMMA	poly(methyl methacrylate)
PMVE	poly(methyl vinyl ether)
AIBN	α,α'-Azobis-iso-butyronitrile
EtOH	ethanol
g	gram
ml	milliliter
μm	micrometre
S.D.	standard deviation
f	feed composition
F	copolymer composition
wt	weight
∂	solubility parameter
M_n	number-average molecular weight
M_w	weight-average molecular weight
cps	count per second
Tg	glass transition temperature
Td	decomposition temperature
kV	kilovolt
mA	milliampere
GPC	gel permeation chromatography
SEM	scanning electron microscopy
EA	elemental analysis
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
DSC	differential scanning calorimeter
TG/DTA	thermal gravimetry/differential thermal analysis
NMR	nuclear magnetic resonance spectroscopy
FT-IR	Fouier-transform infrared spectroscopy