การเตรียมอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลตคอมพอสิตผ่านการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน

สำนักงานวิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นางสาว ศรีสุดา ศรีดาว

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4 9 7 2 4 9 5 8 2 3

PREPARATION OF SILICA/POLY(METHYL METHACRYLATE) COMPOSITE NANOPARTICLES VIA DIFFERENTIAL MICROEMULSION POLYMERIZATION

Miss Srisuda Sridao

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

502170

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลต คอมพอสิตผ่านการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน
โดย	นางสาวศรีสุดา ศรีดาว
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รองศาสตราจารย์ อรอุษา สรวารี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์ อรอุษา สรวารี)

.....กรรมการ
(ดร. สรินทร ลิ่มปนาท)

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

นางสาวศรีสุดา ศรีดาว : การเตรียมอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลตคอมพอสิตผ่านการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน. (PREPARATION OF SILICA/POLY(METHYL METHACRYLATE) COMPOSITE NANOPARTICLES VIA DIFFERENTIAL MICROEMULSION POLYMERIZATION) COMPOSITE NANOPARTICLES VIA DIFFERENTIAL MICROEMULSION POLYMERIZATION). อ.ที่ปรึกษา : รศ. เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์, อ. ที่ปรึกษาร่วม : รศ. อรอุษา สรวารี, จำนวนหน้า 77 หน้า.

จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ การเตรียมอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลตคอมพอสิตผ่านการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต และ 2,2' เอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตร์ลเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดแอนไอออนิก และสารเริ่มปฏิกิริยาแบบละลายในน้ำมัน ตามลำดับ ด้วยการป้อนเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ทีละหยดเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้ช่วงระหว่างการหยดสั้นมาก อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารลดแรงตึงผิว/เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์มีค่าต่ำถึง 1/70 ซึ่งอนุภาคของนาโนซิลิกาได้ถูกเตรียมผิวก่อนด้วยสารคู่ควบประเภท 3-เมทาคริลอกซีโพรพิลไตรเมทอกซีซิเลนเพื่อปรับปรุงการยึดเกาะระหว่างผิวของอนุภาคซิลิกาและพอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยอนุภาคของนาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้ถูกนำไปตรวจสอบหาขนาดอนุภาค เปอร์เซ็นต์ผลได้ และสัณฐานวิทยา ผลการทดลอง พบว่า อนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลตคอมพอสิตมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 40 นาโนเมตร โดยมีพอลิเมทิลเมทาคริเลตเคลือบบนผิวของซิลิกามากถึง 49-66 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ขึ้นกับปริมาณนาโนซิลิกาที่ผ่านการเตรียมผิวที่ใส่เข้าไปในระบบของดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ฯ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา 2550 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4972495823: MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
KEY WORD: DIFFERENTIAL MICROEMULSION POLYMERIZATION/ PMMA/ SILICA/ NANOCOMPOSITE

SRISUDA SRIDAO: PREPARATION OF SILICA/POLY(METHYL METHACRYLATE) COMPOSITE NANOPARTICLES VIA DIFFERENTIAL MICROEMULSION POLYMERIZATION. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SAOWAROJ CHUAYJULJIT, THESIS COADVISOR : ASSOC. PROF. ONUSA SARAVARI, 77 pp.

This research aimed to prepare silica (SiO_2)/poly(methyl methacrylate) (PMMA) 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 initiatior, respectively. The methyl methacrylate 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/methyl methacrylate monomer was as low as 1/70. Nano-SiO_2 particles were first treated with 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPTMS) coupling agent to improve the particle-PMMA interfacial adhesion. The obtained composite nanoparticles were investigated for their particle size, %yield and morphology. The results showed that the nanocomposite particles had an average particle size about 40 nm. As much as 49-66% by weight of the PMMA was coated on the silica surface depend on the amount of the pretreated nano-SiO_2 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

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้อย่างสมบูรณ์เป็นเพราะได้รับคำแนะนำทางวิชาการ ความเอื้อเฟื้อด้านเครื่องมือ วัตถุดิบและสถานที่ทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังได้รับความช่วยเหลือและแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์จากผู้ทรงคุณวุฒิด้านต่างๆ เป็นอย่างนี้ ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบคุณบุคคล และหน่วยงานที่เกี่ยวข้องกันดังรายนาม ต่อไปนี้

1. รศ. เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รศ. อรอุษา สรวารี อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ให้คำปรึกษาในการแก้ไขปัญหาและแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์ รวมถึงการกำจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

2. รศ.ดร กาวี ศรีกุลกิจ ดร. สรินทร ลิมปนาท อาจารย์ ดร. พรทิพย์ แซ่เบ๊ ดร. ชัยวัฒน์ นรกานต์กร ที่ให้คำแนะนำและแนวคิดซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

3. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์วิทยาลัย

4. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

5. ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ท้ายสุดนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ให้การสนับสนุนและให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี อีกทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทความรู้ให้แก่ข้าพเจ้าจนสามารถสร้างสรรค์วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จ

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... จ

กิตติกรรมประกาศ ..... ฉ

สารบัญ ..... ช

สารบัญตาราง ..... ญ

สารบัญภาพ ..... ฎ

บทที่

1. บทนำ 1

2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 3

2.1 ข้อมูลเบื้องต้น 3

2.2 สัณฐานวิทยาของอนุภาคเชิงประกอบระดับนาโน 4

2.3 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน 5

2.4 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน (Microemulsion polymerization) 11

2.5 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน (Differential microemulsion polymerization) 14

2.6 การเพิ่มการยึดติดระหว่างอนุภาคอินทรีย์/พอลิเมอร์ 17

2.7 การศึกษาขนาดและสัณฐานวิทยาของคอมพอสิตด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscope (TEM) 18

2.8 สารคู่ควบซิเลน (silanes coupling agent) 20

2.8.1 เหตุผลในการใช้สารคู่ควบซิเลน 21

2.8.2 หลักการเชื่อมต่อด้วย Organofunctional Silanes 22

2.8.3 การเชื่อมต่อซิเลนกับสารอินทรีย์ 23

2.8.4 การเชื่อมต่อซิเลนกับพอลิเมอร์ 25

3. วิธีการทดลอง 26

3.1 สารเคมีที่ใช้ 26

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ 27

บทที่ หน้า

3.3 วิธีการทดลอง 27

3.3.1 การสังเคราะห์ PMMA ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโน 27

3.3.2 การวิเคราะห์ PMMA 31

3.3.2.1 วิเคราะห์ขนาดอนุภาคและการกระจาย ขนาดอนุภาคของ PMMA 32

3.3.2.2 วิเคราะห์ร้อยละผลได้ 33

3.3.2.3 วิเคราะห์การจัดเรียงตัวของ PMMA 33

3.3.2.4 วิเคราะห์หาอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน (T_g) ของ PMMA 35

3.3.3 การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลต คอมพอสิต ผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน 35

3.3.3.1 การปรับปรุงผิวของอนุภาคนาโนซิลิกา ด้วยสารคู่ควบซิเลน 35

3.3.3.2 การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลต คอมพอสิต 36

3.3.4 การวิเคราะห์หาอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลต คอมพอสิต 38

3.3.4.1 วิเคราะห์ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคเชิงประกอบระดับนาโนของซิลิกา/PMMA 40

3.3.4.2 วิเคราะห์ร้อยละผลได้ (% yield) 40

3.3.4.3 วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต 40

3.3.4.4 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนผิวหน้าของอนุภาคนาโนซิลิกา 41

3.3.4.5 วิเคราะห์หาอุณหภูมิแกสแทรนซิชันของอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต 42

4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง 43

4.1 PMMA พอลิเมอร์ 43

บทที่ หน้า

4.1.1 PMMA ลาเท็กซ์ 43
4.1.2 ขนาดอนุภาคของ PMMA พอลิเมอร์ 44
4.1.3 การกระจายตัวของขนาดอนุภาค 45
4.1.4 ร้อยละผลได้ของ PMMA พอลิเมอร์ (%yield) 46
4.1.5 ร้อยละการจัดเรียงตัว (% Tacticity) 47
4.2 ซิลิกา/PMMA คอมพอสิต 48
4.2.1 ซิลิกา/PMMA คอมพอสิต ลาเท็กซ์ 48
4.2.2 ขนาดอนุภาคของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต 49
4.2.3 อุณหภูมิกลาสแทรนซิชันของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต 49
4.2.4 ร้อยละผลได้ของซิลิกา/PMMA คอมพอลิต (% yield) 50
4.2.5 สัณฐานวิทยาของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต 51
4.2.6 การเกิดพันธะระหว่างอนุภาคซิลิกากับ PMMA ผ่านซิเลน MPTMS ในวัสดุเชิงประกอบซิลิกา/PMMA 51
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 56
5.1 สรุปผลการทดลอง 56
5.2 ข้อเสนอแนะ 57
รายการอ้างอิง 58
ภาคผนวก 61
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 77

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมที่ใช้ในการเตรียม PMMA ด้วยวิธีการเกิดพอลิเมอร์
แบบดิฟเฟอเรนเชียล ไมโครอิมัลชัน 30
ตารางที่ 3.2 ส่วนผสมที่ใช้สังเคราะห์อนุภาคเชิงประกอบระดับนาโนของซิลิกา/PMMA 37
ตารางที่ 4.1 ค่าร้อยละการจัดเรียงตัวของ PMMA (% Tacticity) 47
ตารางที่ 4.2 ขนาดอนุภาคและค่าการกระจายขนาดอนุภาคของ PMMA พอลิเมอร์
และซิลิกา/PMMA คอมพอสิต 49
ตารางที่ 4.3 อุณหภูมิกลาสแทรนซิชันของ PMMA และ ซิลิกา/PMMA คอมพอสิต 49
ตารางที่ 4.4 เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมทิลเมทาคริเลต ซิลิกา และMPTM 55

สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 สัณฐานวิทยาของอนุภาคเชิงประกอบระดับนาโน 4

รูปที่ 2.2 การเกิดไมเซลล์ในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน 6

รูปที่ 2.3 องค์ประกอบของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน 7

รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารลดแรงตึงผิวและความหนาของ PMMA 10

รูปที่ 2.5 สัณฐานวิทยาของอนุภาคเชิงประกอบ 10

รูปที่ 2.6 สัณฐานวิทยาของอนุภาคเชิงประกอบระดับนาโนของซิลิกา/PMMA 11

รูปที่ 2.7 แผนภาพเฟสของ isotropic microemulsion 12

รูปที่ 2.8 Candaul-Leong-Fitch model 13

รูปที่ 2.9 กลไกการเกิดพอลิเมทิลเมทาคริเลตแบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน 15

รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารลดแรงตึงผิวกับขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ 16

รูปที่ 2.11 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารลดแรงตึงผิวกับขนาดอนุภาคของพอลิเมทิล เมทาคริเลต เปรียบเทียบระหว่างกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบ ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันและแบบไมโครอิมัลชัน 17

รูปที่ 2.12 ภาพ TEM ของอนุภาคเชิงประกอบของซิลิกา/พอลิสไตรีน 19

รูปที่ 2.13 ภาพ TEM ของอนุภาคซิลิกาปฐมภูมิและอนุภาคเชิงประกอบ ของซิลิกา/PS/PMMA 19

รูปที่ 2.14 แสดงโครงสร้างเคมีพื้นฐานของซิเลน 20

รูปที่ 2.15 ภาพ SEM ของอีพอกซี เรซินที่เติมซิลิกา 22

รูปที่ 2.16 กลไกการทำงานของสารคู่ควบซิเลน 23

รูปที่ 2.17 แสดงปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ alkoxysilanes 24

รูปที่ 2.18 แสดงการเกิดพันธะของซิเลนบนผิวของสารอินทรีย์ 24

รูปที่ 2.19 แสดงกลไกการเกิด inter-penetrating network 25

รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียม PMMA ด้วยวิธีการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียล ไมโครอิมัลชัน 27

รูปที่ 3.2 Glass reactor ที่ใช้สังเคราะห์ PMMA 29

รูปที่ 3.3 การติดตั้ง glass reactor, condenser บน hot plate 29

รูปที่ 3.4 การติดตั้ง dropping funnel เพื่อหยด MMA มอนอเมอร์ 30

รูปที่ 3.5 การล้างและกรองอนุภาคของ PMMA ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ 31

รูปที่ 3.6 PMMA ที่ได้จากการตกตะกอนและกรอง 31

หน้า

รูปที่ 3.7 ขั้นตอนการวิเคราะห์อนุภาคของ PMMA ที่เตรียมได้ 32
รูปที่ 3.8 เครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS) Analyzer 32
รูปที่ 3.9 เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance 33
รูปที่ 3.10 แสดงตัวอย่าง ^{1}H-NMR สเปกตรัมของ PMMA ลาเท็กซ์ 34
รูปที่ 3.11 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter 35
รูปที่ 3.12 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาคระดับนาโน
ของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลต คอมพอสิต 36
รูปที่ 3.13 การติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA 38
รูปที่ 3.14 ขั้นตอนการวิเคราะห์อนุภาคเชิงประกอบระดับนาโนของซิลิกา/PMMA 39
รูปที่ 3.15 เครื่องTransmission Electron Microscope 40
รูปที่ 3.16 เครื่อง Scanning Electron Microscope 41
รูปที่ 3.17 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer 41
รูปที่ 4.1 ตัวอย่างของ PMMA ลาเท็กซ์ที่เตรียมได้จากเทคนิค
การเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียล ไมโครอิมัลชัน 42
รูปที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับปริมาณของสารเริ่มปฏิกิริยา 44
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวของขนาดอนุภาคกับปริมาณ
ของสารเริ่มปฏิกิริยา 45
รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้กับปริมาณของสารเริ่มปฏิกิริยา 46
รูปที่ 4.5 ลักษณะลาเท็กซ์ของ PMMA พอลิเมอร์และซิลิกา/PMMA คอมพอสิต 48
รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ (% yield) กับปริมาณซิลิกา 50
รูปที่ 4.7 แสดงภาพ SEM ของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต 51
รูปที่ 4.8 โครงสร้างทางเคมีของ γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTM) 52
รูปที่ 4.9 ปฏิกิริยาระหว่างซิลิกา MPTMS และPMMA 52
รูปที่ 4.10 สเปกตรัมของซิลิกาก่อนและหลังการปรับปรุงผิว 53
รูปที่ 4.11 สเปกตรัมแสดงหมู่ฟังก์ชันจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR สเปกโตรสโกปี 54