



บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ข้อมูลเบื้องต้น

อนุภาคนาโนคอมพอสิต (nanocomposite particles) ระหว่างสารอินทรีย์และสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างแบบ core-shell ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง เนื่องจากอนุภาคเหล่านี้แสดงสมบัติที่ดีเยี่ยมหรือสมบัติใหม่ๆ ทั้งสมบัติเชิงกล สมบัติทางเคมี สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสง เป็นต้น หากทำการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบ ขนาดอนุภาค และโครงสร้างของส่วน core และ shell จะทำให้สามารถนำอนุภาคเชิงประกอบเหล่านี้ไปใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น เช่น งานด้านตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ตัวนำพายา (drug carrier) งานอุปกรณ์ไฟฟ้าหรืออุปกรณ์ทางแสง งานสารเคลือบผิวที่ต้องการความต้านทานการขีดถูสูง และการเสริมแรงวัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต (polymer nanocomposite materials) เป็นต้น ซึ่งอนุภาคเหล่านี้ได้รวมสมบัติด้านความแข็งแรงและเสถียรภาพทางความร้อนของสารอินทรีย์ และความสามารถในการขึ้นรูปและความยืดหยุ่นของวัสดุพอลิเมอร์เข้าไว้ด้วยกัน

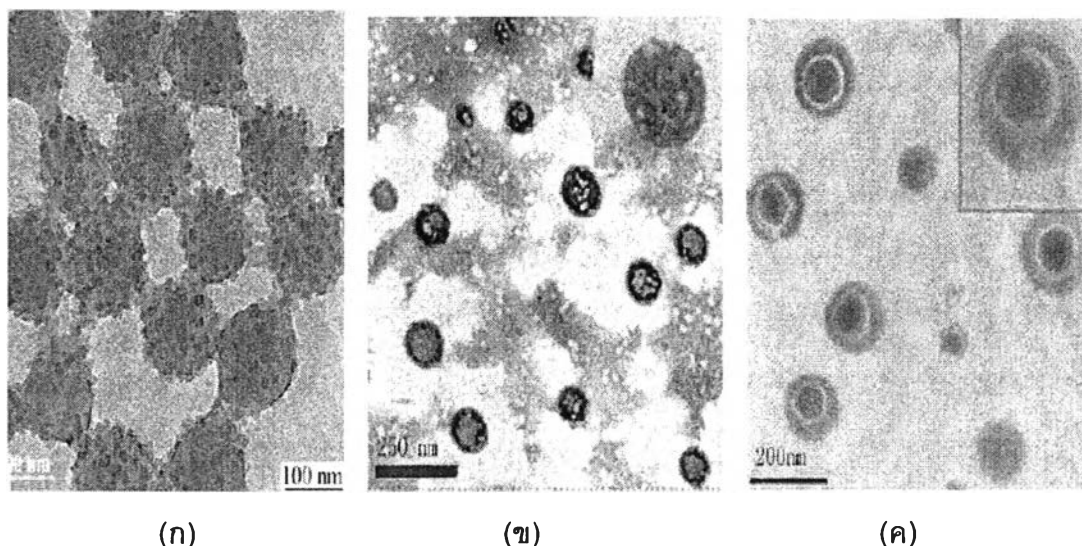
งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะเตรียมอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/PMMA คอมพอสิต ให้มีขนาดเล็กกว่า 50 นาโนเมตร เนื่องจากพอลิเมทิลเมทาคริเลตเป็นพอลิเมอร์ที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลาย มีสมบัติเชิงกลที่ดี และมีความสามารถเข้ากันได้ทางชีวภาพซึ่งอาจจะนำไปใช้ งานทางการแพทย์ได้อีกด้วย ปัจจุบันการสังเคราะห์พอลิเมทิลเมทาคริเลตให้มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเป็นสิ่งที่กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่งในการพัฒนาด้านพอลิเมอร์นาโนเทคโนโลยี ซึ่งการห่อหุ้มหรือเคลือบอนุภาคนาโนซิลิกาด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันไม่สามารถเตรียมอนุภาคคอมพอสิตให้มีขนาดต่ำกว่า 50 นาโนเมตร และอนุภาคที่เตรียมได้มีขนาดต่างจากอนุภาคนาโนซิลิกา ก่อนการห่อหุ้มค่อนข้างมาก ถึงแม้จะเพิ่มปริมาณสารลดแรงตึงผิวในระบบ ขนาดของอนุภาคคอมพอสิตก็ไม่สามารถลดลงให้ใกล้กับอนุภาคนาโนซิลิกาที่เป็นวัตถุดิบตั้งต้นได้ ซึ่งความหนาของชั้นพอลิเมอร์บนพื้นผิวของซิลิกาเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการ เนื่องจากอนุภาคเชิงประกอบที่มีขนาดใหญ่จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) น้อย [1]

เทคนิคที่ใช้เตรียมอนุภาคนาโนคอมพอสิตได้มีการพัฒนาและปรับปรุงเพื่อให้ได้อนุภาคที่มีสมบัติเหมาะสมกับการใช้งาน โดยเทคนิคที่ใช้แต่เดิม คือ การเคลือบอนุภาคซิลิกาด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตผ่านการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันและไมโครอิมัลชัน ซึ่งอนุภาคคอมพอสิตที่เตรียมได้จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันมีขนาดใหญ่กว่า 100 นาโนเมตร ในขณะที่

การเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันสามารถเตรียมอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร แต่เทคนิคนี้ยังมีข้อเสียที่สำคัญ คือ ต้องใช้สารลดแรงตึงผิวปริมาณมาก ซึ่งการใช้สารลดแรงตึงผิวปริมาณมากไม่เป็นที่นิยมในทางอุตสาหกรรม เพราะมีราคาแพง และมีผลกระทบต่อสมบัติของพอลิเมอร์ รวมทั้งการกำจัดสารลดแรงตึงผิวออกจากระบบเมื่อการเกิดพอลิเมอร์สิ้นสุดลงนั้นทำได้ยาก ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้ทดลองนำเทคนิคการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันมาใช้เพื่อลดปริมาณการใช้สารลดแรงตึงผิว อย่างไรก็ตาม พื้นผิวของอนุภาคซิลิกามีความชอบน้ำ (hydrophilic) ขณะที่พอลิเมอร์มีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ดังนั้น จึงมีความจำเป็นต้องดัดแปรหรือเตรียมผิวของซิลิกาด้วยสารคู่ควบ (coupling agent) เพื่อเพิ่มความสามารถในการยึดเกาะระหว่างพอลิเมอร์และซิลิกาสำหรับการเตรียมวัสดุคอมพอสิต [2]

2.2 สันฐานวิทยาของอนุภาคนาโนคอมพอสิต

การเตรียมอนุภาคนาโนคอมพอสิตระหว่างสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์นั้นมีรูปแบบที่หลากหลาย ไม่ว่าจะเป็นโครงสร้างแบบ raspberry-like [รูปที่ 2.1(ก)] แบบ cellular structure [รูปที่ 2.1(ข)] หรือโครงสร้างแบบ core-shell [รูปที่ 2.1(ค)]



รูปที่ 2.1 สันฐานวิทยาของอนุภาคนาโนคอมพอสิต : (ก) raspberry
(ข) cellular และ (ค) core-shell

Min และคณะ [2] ได้เตรียมอนุภาคนาโนคอมพอสิตของพอลิเมทิลเมทาคริเลต/ซิลิกา ที่มีสันฐานวิทยาแบบ raspberry ผ่านการเกิดโคพอลิเมอร์แบบฟรีแรดิคัลของเมทิลเมทาคริเลตกับ 1-

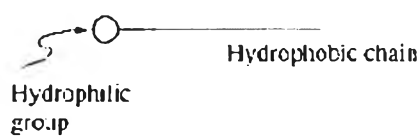
ไวโนลิมีดาไซล (1-vinylimidazole) ที่มีเอควียสไซลของซิลิกา (aqueous silica sols) ในปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยากรด-เบสระหว่างหมู่ไฮดรอกซี (ในภาวะที่เป็นกรด) บนพื้นผิวซิลิกาหรือหมู่อะมิโน (ใน ภาวะที่เป็นเบส) ของ 1-ไวโนลิมีดาไซลช่วยเสริมให้อนุภาคคอมพอสิตของพอลิเมทิลเมทาคริลेट/ ซิลิกามีเสถียรภาพโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้ 1-ไวโนลิมีดาไซล ปริมาณ 10 โมล% หรือมากกว่าเป็น โคมอนอเมอร์ อนุภาคเชิงประกอบที่ได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 120-330 นาโนเมตร และเติมซิลิกาได้ 15-20% จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค TEM พบว่า อนุภาคเชิงประกอบมีพื้นฐานวิถาคคล้ายผล raspberry โดยมีอนุภาคซิลิกาเคลือบบนผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.1(ก)

Xu และคณะ [3] ได้เตรียมอนุภาคระดับนาโนของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริลेटคอมพอสิต ผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันทั้งในภาวะที่เป็นกรดและเบส โดยการใช้อนุภาค ของนาโนซิลิกาที่ดัดแปรด้วยสารคู่ควชิเลน 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (MSMA) ก่อนนำไปห่อหุ้มด้วยพอลิเมอร์ สารเริ่มปฏิกิริยาแบบแคตไอออนิก (โปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟต, KPS) และ สารลดแรงตึงผิวโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ผลปรากฏว่าภายใต้ภาวะที่เป็นกรดจะทำให้ พื้นผิวของอนุภาคซิลิกามีความเป็นประจุเล็กน้อย ซึ่งมีผลทำให้อนุภาคเชิงประกอบที่เตรียมได้มี อนุภาคซิลิกาเพียงอนุภาคเดียวเป็นแกน (core) ดังแสดงในรูป 2.1(ค) ขณะที่ ภายใต้ภาวะที่เป็น เบสทำให้ความเป็นประจุบนพื้นผิวอนุภาคซิลิกาเพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลให้เกิด autocondensation จน นำไปสู่การเกิดโครงสร้างแบบเชลลูลารีในอนุภาคคอมพอสิต ดังแสดงในรูปที่ 2.1(ข)

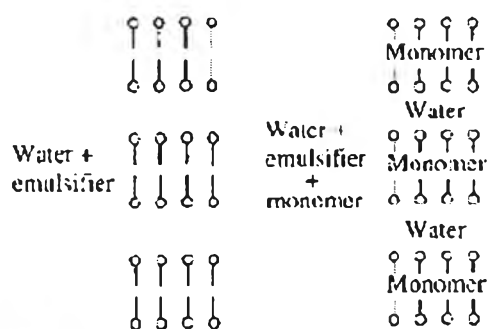
2.3 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันเป็นกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบฟรีเรดิคัล (free radical polymerization) แบบหนึ่งที่นิยมใช้สังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สำคัญหลายชนิด เช่น พอลิไวนิล- คลอไรด์ [poly(vinyl chloride)], PVC] พอลิไวนิลแอะซีเตต [poly(vinyl acetate), PVA] และพอลิ- คลอโรพรีน (polychloroprene) เป็นต้น พอลิเมอร์อิมัลชันหรือลาเท็กซ์ (latex) ที่เตรียมได้สามารถ นำไปใช้งานได้เลย เช่น สี กาว สารเคลือบผิว และน้ำยาขัดพื้น เป็นต้น สารเคมีที่จำเป็นต้องใช้ในการ เตรียมพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน ได้แก่ สารลดแรงตึงผิว (surfactant) มอนอเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำ (water-insoluble monomer) หรือละลายน้ำได้น้อยมาก (เช่น บิวตะไดอีน สไตรีน ไวนิลแอะซีเตต และไวนิลคลอไรด์) สารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายน้ำ (water-soluble initiator) (เช่น โซเดียมเปอร์ ซัลเฟต, NaPS) หรือสารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในน้ำมัน (oil-soluble initiator) (เช่น 2,2'-อะโซบิโซ- โซบิวทิโรไนไตรล์, AIBN) และตัวกลาง (น้ำ) ซึ่งสารลดแรงตึงผิวมีบทบาทสำคัญในกระบวนการเกิด พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน โดยโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนหัวที่ชอบน้ำ

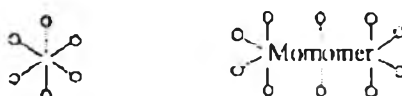
(hydrophilic head) และส่วนหางซึ่งเป็นสายไฮโดรคาร์บอนยาวที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic tail) สารลดแรงตึงผิวที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นชนิดแอนไอออนิก (anionic surfactants) เช่น โซเดียมโดเดซิล ซัลเฟต โดยเมื่อละลายสารลดแรงตึงผิวในน้ำ สมบัติทางกายภาพของสารละลายที่ได้ เช่น ความดันออสโมติก (osmotic pressure) การนำไฟฟ้า (conductivity) ความหนืดสัมพัทธ์ (relative viscosity) และค่าแรงตึงผิว (surface tension) จะเปลี่ยนไปจากสมบัติเดิมของน้ำ และเมื่อใส่สารลดแรงตึงผิวเล็กน้อยในน้ำ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะกระจายไปทั่วอย่างอิสระ และเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มสูงขึ้นกว่า critical micelle concentration (CMC) (CMC หมายถึง ความเข้มข้นต่ำสุดของสารลดแรงตึงผิวซึ่งอยู่ในรูปไมเซลล์) โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวรวมตัวกันเป็นกลุ่มคอลลอยด์เล็กๆ เรียกว่า ไมเซลล์ (micelles) โดยค่า CMC ของสารลดแรงตึงผิวส่วนใหญ่ อยู่ระหว่าง 0.001-0.1 โมล/ลิตร และรูปแบบของไมเซลล์แสดงไว้ในรูปที่ 2.2 โดยมีมอนอเมอร์เกิดเป็นพอลิเมอร์ภายในไมเซลล์อย่างรวดเร็ว และมีขนาดอนุภาคประมาณ 100 นาโนเมตร พอลิเมอร์ที่ได้ออกมามีลักษณะเป็นลาเท็กซ์ (latex)



(a) An emulsifier molecule



(b) Lamellar micelles in water and monomer solution

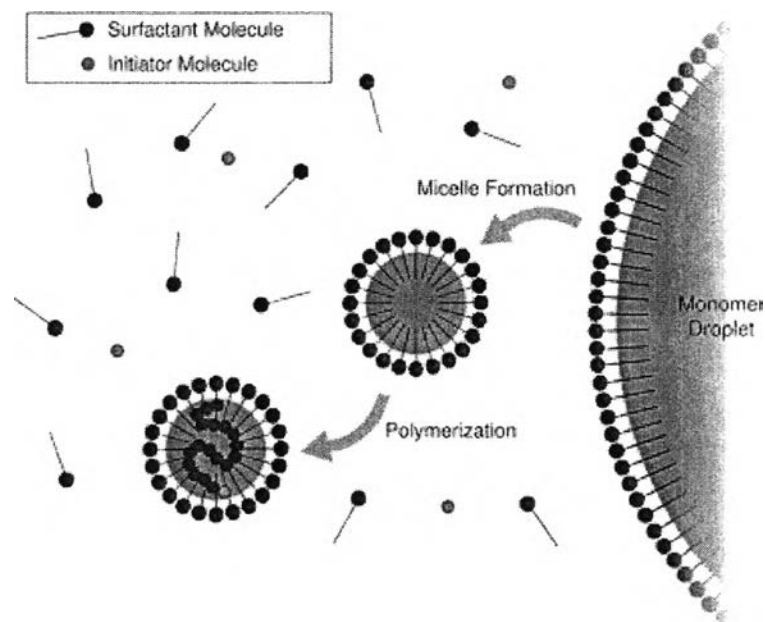


(c) Spherical micelles in water and monomer solution

รูปที่ 2.2 การเกิดไมเซลล์ในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน [4]

โดยทั่วไปไมเซลล์มีขนาด 2-10 นาโนเมตร ประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิว 50-150 โมเลกุล ซึ่งโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่จัดตัวในรูปไมเซลล์อยู่ในลักษณะที่หันปลายไม่ชอบน้ำเข้าด้านในของไมเซลล์และหันปลายไฮออนิกออกทางตัวกลางที่เป็นน้ำ เมื่อเติมมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้น้อย (0.01-1%) เข้าสู่ระบบที่มีการกวนตลอดเวลา มอนอเมอร์บางส่วนจะละลายในไมเซลล์ ทำให้ขนาดของไมเซลล์ใหญ่ขึ้น มอนอเมอร์อื่นๆ (ยกเว้นที่ละลายไป ซึ่งมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น) จะอยู่เป็นหยดเล็กๆ ที่มีรัศมี 2-3 ไมโครเมตรกระจายไปทั่วระบบ หยดมอนอเมอร์เหล่านี้ค่อนข้างเสถียร (ไม่รวมตัวเป็นหยดใหญ่) ดังนั้น ระบบจึงประกอบด้วย 3 วัฏภาคหลัก (องค์ประกอบของระบบแสดงไว้ในรูปที่ 2.3) คือ

1. วัฏภาคของน้ำที่มีมอนอเมอร์บางส่วนละลายอยู่
2. หยดมอนอเมอร์
3. ไมเซลล์ที่อิมิตัวด้วยมอนอเมอร์



รูปที่ 2.3 องค์ประกอบของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน [4]

เมื่อเติมสารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายน้ำได้เข้าสู่ระบบ ฟรีแรดดิคัลที่เกิดจากการแตกตัวของสารเริ่มปฏิกิริยาจะสามารถเริ่มปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ได้ทั้ง 3 วัฏภาคหลักภายในระบบ คือ

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

เนื่องจากในสารละลายส่วนที่เป็นน้ำจะมีความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่ำมาก จึงอาจกล่าวได้ว่าไม่มีปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ในน้ำ ดังนั้นจึงเหลือเพียงอีก 2 แหล่งที่จะเกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ คือ ในไมเซลล์ และในหยดมอนอเมอร์ จากการคำนวณพบว่าจำนวนไมเซลล์มีประมาณ 10^{18} ไมเซลล์/ตารางเซนติเมตร หรือมีพื้นที่ผิว 50-100 ตารางเมตร หรือประมาณ 10-1000 เท่าของพื้นที่ผิวทั้งหมดของหยดมอนอเมอร์ ซึ่งอัตราการแพร่ของฟรีเรดิคัลแปรผันโดยตรงกับพื้นที่ผิว โดยฟรีเรดิคัลทั้งหมดที่เกิดขึ้นแพร่เข้าไปในไมเซลล์และปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ทั้งหมดเกิดภายในไมเซลล์ นอกจากนี้ จากการคำนวณพบว่าไม่มีการเกิดพอลิเมอร์ในหยดมอนอเมอร์เลย

เมื่อฟรีเรดิคัลแพร่เข้าไปในไมเซลล์กระบวนการเริ่มปฏิกิริยาและการขยายขนาดจะเกิดขึ้นทันที ซึ่งขณะเดียวกันจะมีการป้อนมอนอเมอร์จากแหล่งอื่นๆ คือ จากหยดมอนอเมอร์และมอนอเมอร์ที่ละลายในน้ำเข้าสู่ไมเซลล์นี้ ขนาดของไมเซลล์จะขยายใหญ่ขึ้นควบคู่ไปกับการขยายขนาดของพอลิเมอร์ (ซึ่งขณะนี้เรียกว่าอนุภาคมอนอเมอร์-พอลิเมอร์) จึงต้องมีโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มเข้ามาเพื่อคงเสถียรภาพของไมเซลล์ ซึ่งอาจทำโดยดึงจากไมเซลล์อื่นที่ไม่มีปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ การขยายขนาดจะดำเนินต่อไปในอนุภาคมอนอเมอร์-พอลิเมอร์จนกว่าฟรีเรดิคัลอื่นจะแพร่เข้าไปยังอนุภาคนั้นเพื่อดำเนินขั้นตอนสิ้นสุดปฏิกิริยาแบบรวมตัว หรือฟรีเรดิคัลของพอลิเมอร์ที่กำลังขยายขนาดเกิดการสิ้นสุดปฏิกิริยาแบบ chain transfer สู่มอนอเมอร์อื่น และแพร่ออกจากอนุภาคนั้น

ข้อดีของการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน คือ

1. ความหนืดต่ำตลอดปฏิกิริยา
2. การควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาทำได้ง่าย
3. พอลิเมอร์ที่ได้อยู่ในรูปของอิมัลชันหรือลาเท็กซ์ (latex) สามารถถูกนำไปใช้ทันที

โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการตกตะกอนก็ได้

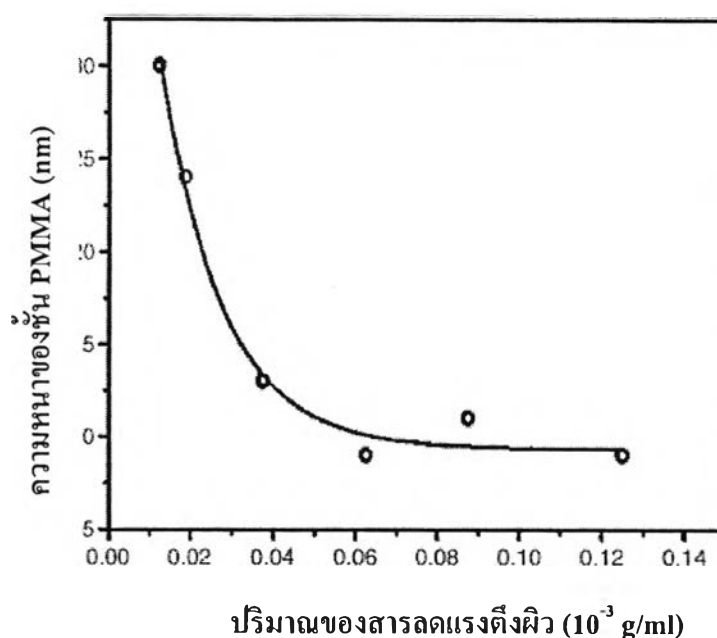
4. ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงเป็นพอลิเมอร์ (% conversion) สูง
5. อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วมาก โดยมอนอเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีการกระจายอนุภาคที่แคบ

ข้อเสียของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

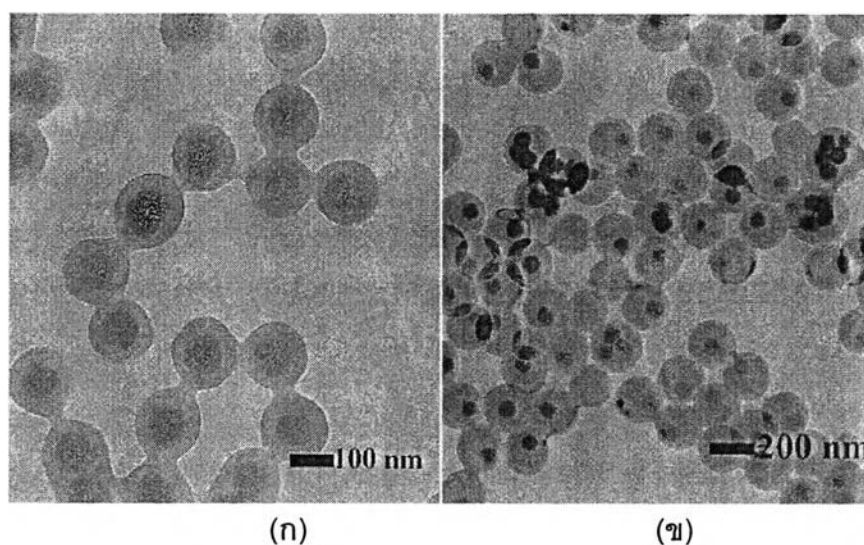
1. การกำจัดสารลดแรงตึงผิวออกจากพอลิเมอร์อิมัลชันทำได้ยาก
2. ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์มีขนาดใหญ่ (มากกว่า 100 นาโนเมตร)

เทคนิคการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันได้ถูกนำไปใช้งานอย่างกว้างขวางในการสังเคราะห์พอลิเมอร์หลายชนิด ทั้งที่เป็นยางสังเคราะห์ และสารเคลือบผิว ซึ่งส่วนใหญ่ใช้กับมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้น้อย เช่น สไตรีน โดยฟรีเรดิคัลที่เกิดจากการแตกตัวของสารเริ่มปฏิกิริยาเคลื่อนเข้าสู่มอนอเมอร์ไมเซลล์ที่บวมตัวอยู่ในตัวกลางที่เป็นน้ำ และเริ่มการเกิดพอลิเมอร์ในไมเซลล์ ซึ่งการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ (nucleation) จะไม่ได้เกิดในเฟสน้ำ กล่าวคือ เป็น heterogeneous nucleation อย่างไรก็ตาม สำหรับมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้เล็กน้อย เช่น เมทิลเมทาคริเลต พบว่าการเกิดพอลิเมอร์สามารถเกิดได้แม้ปราศจากไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว กล่าวคือ ไม่จำเป็นต้องมีมอนอเมอร์ไมเซลล์ที่บวมตัวสำหรับการเกิดพอลิเมอร์ ดังนั้น แนวคิดของ homogeneous nucleation สำหรับการเกิดพอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลตจึงได้ถูกนำเสนอ โดยฟรีเรดิคัลที่เกิดอยู่ในเฟสน้ำจะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำ ได้เป็นโอลิโกเมอร์เรดิคัล (oligomer radicals) ซึ่งเมื่อ โอลิโกเมอร์เรดิคัลขยายใหญ่ขึ้นไปถึงความยาวระดับหนึ่งจะทำให้มีความไม่ชอบน้ำมากขึ้น และตกตะกอนแยกจากเฟสน้ำเกิดเป็นอนุภาคแรกเริ่มขึ้นมาโดยการเกิดพอลิเมอร์จะเกิดต่อภายในอนุภาคแรกเริ่มที่เกิดขึ้นมาก่อนแล้วนี้ [5]

Zhang และคณะ [6] ได้ทดลองเตรียมอนุภาคนาโนคอมพอสิตเมตริกของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลตผ่านการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน โดยทำการดัดแปรผิวซิลิกาด้วย 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate, MPS) ได้ซิลิกาที่ดัดแปรผิวที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 51-195 นาโนเมตร และสามารถเตรียมอนุภาคคอมพอสิตที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 131-225 นาโนเมตร ซึ่งความหนาของชั้นพอลิเมอร์ที่เคลือบบนซิลิกานั้นขึ้นกับปริมาณของมอนอเมอร์ ขนาดอนุภาค ซิลิกา และปริมาณสารลดแรงตึงผิว (รูปที่ 2.4) และสัณฐานวิทยาขึ้นกับชนิดของมอนอเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งเปรียบเทียบอนุภาคคอมพอสิตของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลต และซิลิกา/พอลิสไตรีน



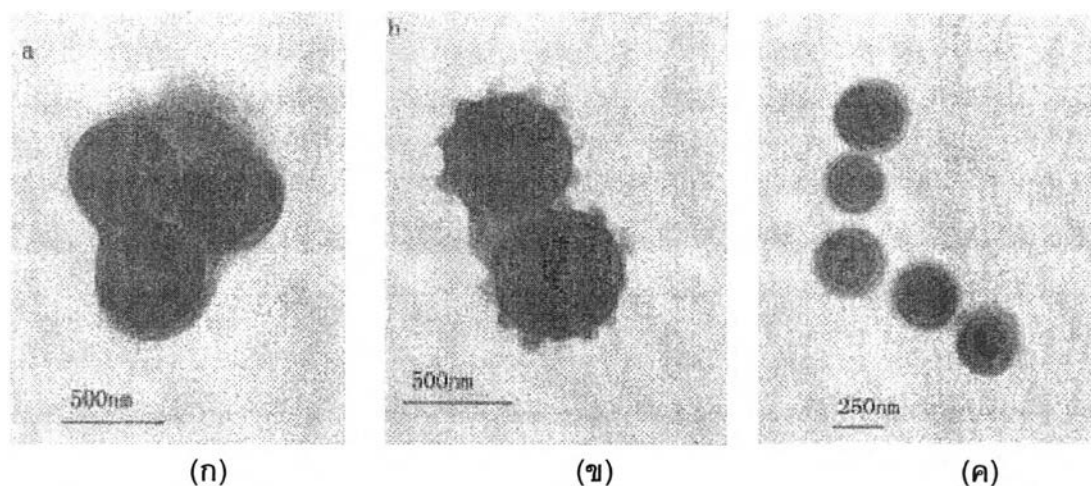
รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารลดแรงตึงผิวและความหนาของ PMMA



รูปที่ 2.5 สัณฐานวิทยาของอนุภาคคอมพอสิตของ (ก) ซิลิกา/PMMA และ (ข) ซิลิกา/PS

Cheng และคณะ [7] ได้เตรียมอนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลต ผ่านการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันผ่านการเกิดอันตรกิริยาของกรด-เบสระหว่างหมู่ซิลานอลบนอนุภาคซิลิกาที่ไม่ผ่านการดัดแปรกับหมู่อะมิโนของ 4-ไวนิลไพริดีน (4-vinylpyridine) หรือ 1-ไวนิลลิเมดาโซลที่ใช้เป็นโคมอนอเมอร์ ซึ่งสัณฐานวิทยาของอนุภาคเชิงประกอบมีได้หลายรูปแบบ คือ core-shell ที่มีซิลิกาหลายอนุภาค (multicore-shell) [รูปที่ 2.6(ก)] แบบ raspberry [รูปที่ 2.6(ข)]

และแบบ core-shell ที่มีซิลิกาอนุภาคเดียวเป็นแกน [รูปที่ 2.6(ค)] ทั้งนี้ขึ้นกับชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิว อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์/ซิลิกา ความเป็นกรดต่าง ขนาดอนุภาคของซิลิกาและวิธีการใส่มอนอเมอร์เข้าไปในระบบ



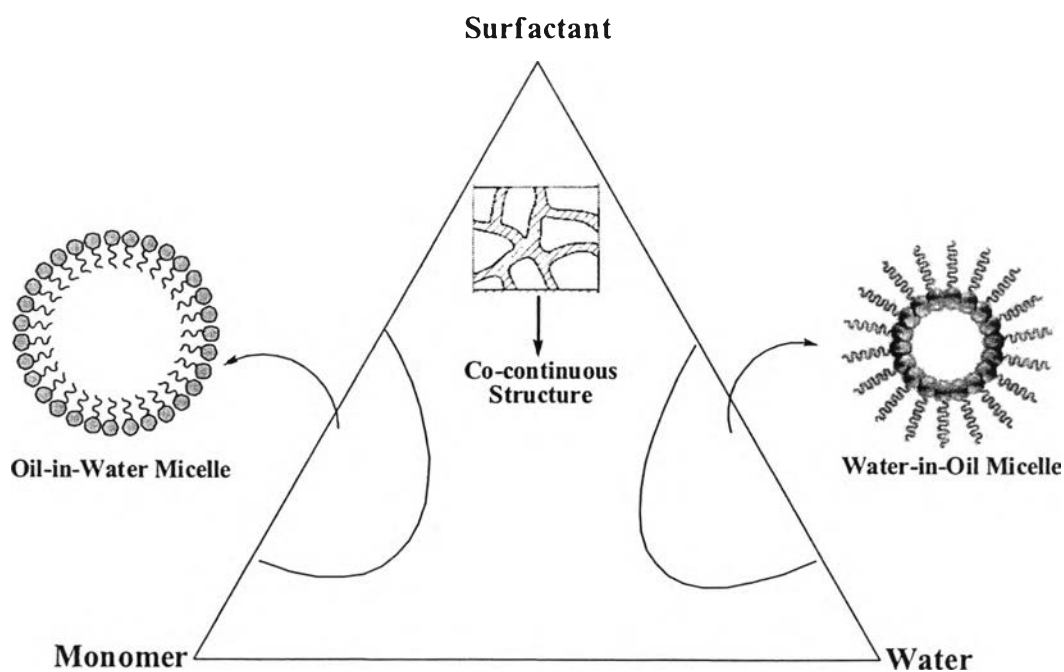
รูปที่ 2.6 สัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA แบบ (ก) multicore-shell, (ข) raspberry และ (ค) conventional core-shell

2.4 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน (Microemulsion polymerization) [8]

กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันได้ถูกพัฒนาขึ้นเป็นครั้งแรกโดย Stoffer และคณะ [8] โดยใช้เมทิลอะครีเลต (methyl acrylate) มอนอเมอร์ ในการศึกษาระบบไมโครอิมัลชันดังกล่าวเป็นระบบแบบน้ำในน้ำมัน (water/oil system, W/O) กล่าวคือ มีเฟสกระจาย (disperse phase) ได้แก่ เฟสน้ำที่ถูกล้อมรอบด้วยน้ำมันซึ่งเป็นเฟสต่อเนื่อง (continuous phase) ซึ่งปัจจุบันงานวิจัยส่วนใหญ่นิยมใช้เทคนิคของการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันกับไวนิลมอนอเมอร์ โดยสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรได้ อย่างไรก็ตาม วิธีการดังกล่าวเป็นวิธีที่ยังต้องใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณมาก และบางครั้งมากกว่าปริมาณมอนอเมอร์

กระบวนการเกิดพอลิเมอร์โดยทั่วไปไม่สามารถเตรียมพอลิเมอร์ให้มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 100 นาโนเมตร แต่กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันได้ถูกพัฒนาจากเทคนิคการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันเพื่อให้สามารถเตรียมพอลิเมอร์ให้มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 100 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบ ซึ่งการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันแตกต่างจากแบบอิมัลชันตรงที่ลักษณะของลาเท็กซ์จะไม่ทึบแสงเหมือนแบบอิมัลชัน แต่จะโปร่งแสงและไม่มีการแยกเฟสให้เห็นอย่างชัดเจนเมื่อเก็บไว้เป็นเวลานาน เนื่องจากมีเสถียรภาพทางเทอร์โม

ไดนามิกส์มากกว่า จึงเสียสภาพได้ยากกว่าระบบอิมัลชันและไม่จำเป็นต้องใช้อุปกรณ์พิเศษและความดันสูงๆ เพื่อช่วยให้เฟสน้ำมันกระจายตัวเหมือนเทคนิคการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันชนิดอื่น กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันประกอบด้วยของผสมอย่างน้อยสามชนิด (ternary mixture) เกิดเป็นของเหลว 2 เฟส ที่ไม่เข้ากัน และถูกทำให้เสถียรโดยสารลดแรงตึงผิว ดังนั้น ในระบบจึงประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก คือ น้ำ น้ำมัน และสารลดแรงตึงผิว สำหรับระบบที่มีน้ำมากกว่าน้ำมันจะทำให้สารละลายของสารลดแรงตึงผิวเกิดไมเซลล์แบบ water-in-oil (w/o) ซึ่งระบบทั้งสองมีหยดพอลิเมอร์เล็กๆ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่ำกว่า 10 นาโนเมตร ถูกล้อมรอบด้วยสารลดแรงตึงผิว 1 ชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ไมเซลล์เล็กๆ ที่เกิดขึ้นนี้จะถูกนำไปใช้สภาพแวดล้อมสำคัญในการเตรียมไมโครอิมัลชัน

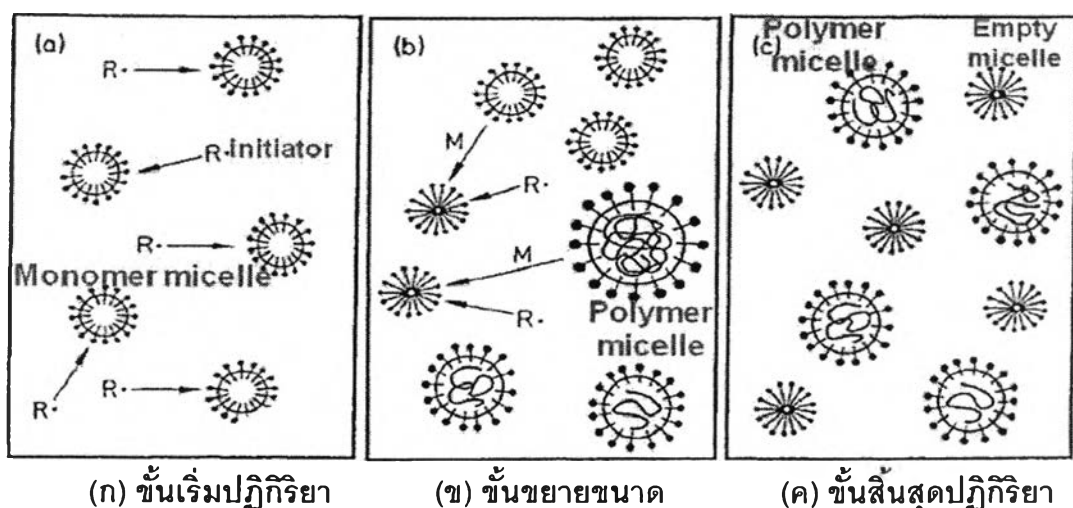


รูปที่ 2.7 แผนภาพเฟสของ isotropic microemulsion [9]

การเกิดพอลิเมอร์ของไวนิลมอนอเมอร์ในไมโครอิมัลชันจะเกิดเป็นเฟสต่อเนื่องเหมือนระบบการเกิดพอลิเมอร์แบบสารละลาย (solution polymerization) [10] โดย Leong และ Candau [10] ได้รายงานผลการเกิดพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชันของอะคริลาไมด์ (acrylamide) ในโทลูอีน ซึ่งทำให้ได้อนุภาคลาเท็กซ์ที่มีขนาดเล็กและมีน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก แต่ต้องใช้อัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวที่สูงกว่าระบบอิมัลชันแบบปกติ เนื่องจากในระบบมีไมเซลล์เป็นจำนวนมาก จึงจำเป็น

ต้องใช้สารลดแรงตึงผิวปริมาณมากกว่า สารลดแรงตึงผิวเหล่านี้นอกจากมีราคาแพง ยังจะมีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ อีกทั้งการกำจัดสารลดแรงตึงผิวออกจากระบบภายหลังการเกิดพอลิเมอร์สิ้นสุดลงทำได้ยาก และต้องใช้ค่าใช้จ่ายสูงอีกด้วย นอกจากนี้ ร้อยละของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ยังมีปริมาณน้อย โดยมากจะน้อยกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

รูปที่ 2.8 แสดง Candaul-Leong-Fitch model (CLF model) ซึ่งสามารถอธิบายกลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันได้ ดังนี้ ขั้นตอนที่ 1 (ก) แสดงขั้นเริ่มปฏิกิริยา (initiation) โดยในระบบประกอบด้วยตัวกลางที่เป็นน้ำ มอนอเมอร์ไมเซลล์ (monomer micelles) และฟรีเรดิคัลของสารเริ่มปฏิกิริยา ($R\cdot$) ซึ่งการเกิดพอลิเมอร์เริ่มภายในไมเซลล์โดยฟรีเรดิคัลเคลื่อนที่เข้าไปทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ไมเซลล์ ขั้นที่ 2 (ข) แสดงขั้นขยายขนาด (propagation) ของมอนอเมอร์ที่เกิดภายในไมเซลล์ และเกิดเป็นพอลิเมอร์ไมเซลล์ (polymer micelle) โดยมอนอเมอร์ (M) ในมอนอเมอร์ไมเซลล์และที่เหลืออยู่ในพอลิเมอร์ไมเซลล์อาจแพร่เข้าสู่ไมเซลล์ว่าง (empty micelle) และทำปฏิกิริยากับเรดิคัลที่อยู่ภายในเกิดเป็นพอลิเมอร์ได้ ขั้นสุดท้าย (ค) แสดงขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยา (termination) โดยฟรีเรดิคัลที่มีอยู่หมดไป ด้วยกระบวนการสิ้นสุดการขยายขนาดของสายโซ่พอลิเมอร์ (chain termination process) เหลือแต่พอลิเมอร์ไมเซลล์และไมเซลล์ว่าง



รูปที่ 2.8 Candaul-Leong-Fitch model [11]

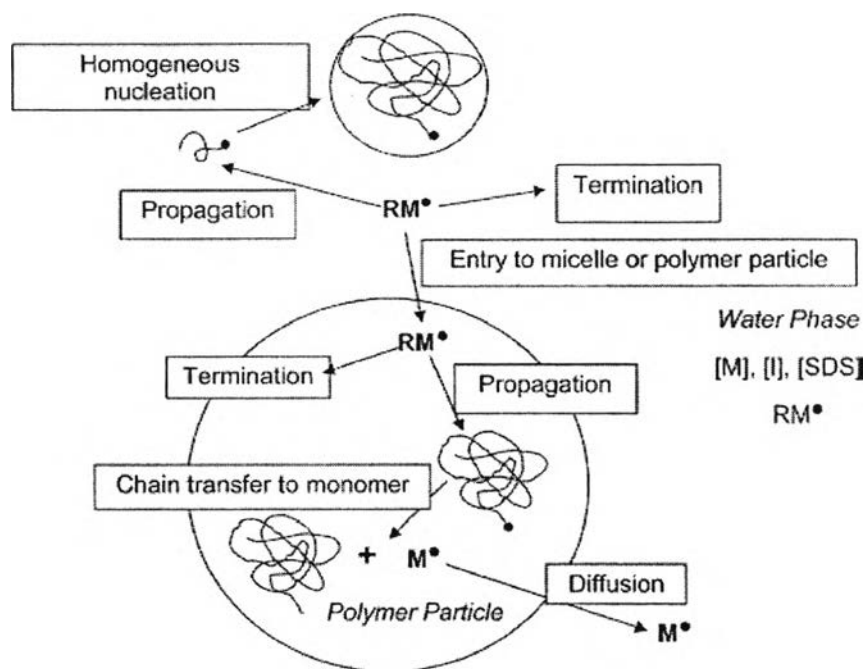
พบว่า การใช้สารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในน้ำมัน (oil-soluble initiator) ช่วยให้อนุมอเมอร์ฟรีเรดิคัลเกิดเป็นพอลิเมอร์ดีกว่าอนุมอเมอร์ฟรีเรดิคัลที่ถูกกระตุ้นโดยสารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในน้ำ (water-soluble initiator) จึงทำให้พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าด้วย

การเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันต่างจากการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน เพราะระบบประกอบด้วยหยดไมโครอิมัลชันขนาดนาโนเมตรที่มีเสถียรภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์ และหยดเล็กๆ เหล่านี้มีอนุภาคของพอลิเมอร์ (เส้นผ่านศูนย์กลาง 10-50 นาโนเมตร) บรรจุอยู่ โดยแต่ละอนุภาคประกอบด้วยสายโซ่โมเลกุลเพียง 2-3 โมเลกุล เท่านั้น ซึ่งพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง [$M_w = (2.5-6.5) \times 10^6$] แสดงว่าอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตน่าจะประกอบด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต 1-2 โมเลกุล เท่านั้น อีกทั้งขนาดของอนุภาคยังเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้นเมื่ออัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารลดแรงตึงผิวต่ออนุมอเมอร์มากกว่าหรือเท่ากับ 1 นอกจากนี้ พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่เกิดจากการใช้ STAC เป็นสารลดแรงตึงผิวและที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 35 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และพอลิเมทิลเมทาคริเลตส่วนใหญ่มีโครงสร้างเป็นแบบซินดิโอแทกติก (syndiotactic) และมี $T_g = 125-126$ องศาเซลเซียส

2.5 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน (Differential microemulsion polymerization)

เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันเป็นเทคนิคที่ถูกพัฒนามาจากวิธีการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน ไมโครอิมัลชัน โดยเป็นวิธีที่สามารถลดปริมาณการใช้สารลดแรงตึงผิวในการเกิดพอลิเมอร์ได้ อีกทั้งสามารถควบคุมขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ได้อีกด้วย ซึ่งหลักการของเทคนิคนี้คล้ายการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน กล่าวคือ ในระบบแรกเริ่มประกอบด้วยน้ำ สารลดแรงตึงผิว และสารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายน้ำ (เช่น แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต, APS) ผสมอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อให้ความร้อนแก่ระบบจนถึงที่อุณหภูมิที่กำหนด จึงเริ่มหยดอนุมอเมอร์ลงไปในระบบที่ละหยด ไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิวจะแย่งกันดึงอนุมอเมอร์เข้าไปอยู่ในไมเซลล์ได้ง่ายกว่าเทคนิคการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน จึงทำให้เทคนิคนี้สามารถลดปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่จำเป็นต้องใช้ให้มีค่าต่ำกว่าค่าความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤติได้ นอกจากนี้ ยังสามารถควบคุมขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ได้อีกด้วย

รูปที่ 2.9 แสดงกลไกการเกิดพอลิเมอร์ผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันที่นำเสนอโดย He และคณะ [20] ซึ่งภายในระบบก่อนเริ่มเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วยสารเริ่มปฏิกิริยา สารลดแรงตึงผิว และสารลดแรงตึงผิวร่วม (co-surfactant)

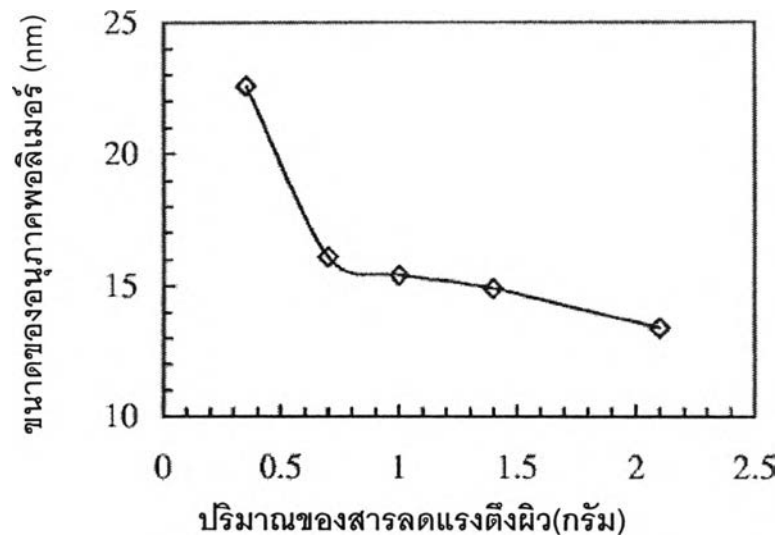


รูปที่ 2.9 กลไกการเกิดพอลิเมทิลเมทาคริเลตแบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน

สารเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวในเฟสน้ำกลายเป็นเรดิคัลปฐมภูมิ ซึ่งแบ่งส่วนเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่ถูกป้อนเข้าสู่ระบบด้วยการหยดอย่างต่อเนื่อง เกิดเป็นมอนอเมอร์เรดิคัล (RM) และขยายเป็นพอลิเมอร์เรดิคัล ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งพอลิเมอร์เรดิคัลเหล่านี้จะขยายขนาดในเฟสน้ำจนได้ความยาวสายโซ่วิกฤติ (critical chain length) และตกตะกอนโดยการเคลื่อนเข้าไปอยู่ในไมเซลล์เกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ กลไกนี้ เรียกว่า การเกิดอนุภาคแบบ homogeneous nucleation นอกจากนี้ RM^\bullet ยังเคลื่อนเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในไมเซลล์ที่ววมตัวด้วยมอนอเมอร์เกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ กลไกนี้ เรียกว่า การเกิดอนุภาคแบบ heterogeneous nucleation ซึ่งอนุภาคพอลิเมอร์ที่เรดิคัลเหล่านี้จะขยายขนาดต่อไป และสิ้นสุดการขยายขนาดภายหลังการเกิด chain transfer ไปยังมอนอเมอร์ และมอนอเมอร์เรดิคัลที่เกิดจาก chain transfer (M^\bullet) สามารถเริ่มต้นเกิดพอลิเมอร์ต่อไปได้ หรือแพร่ออกสู่เฟสน้ำ เนื่องจากมีขนาดเล็กมาก [5]

He และคณะ [5] ได้สังเคราะห์พอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลตที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโน ผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา และเพนทานอลเป็นสารลดแรงตึงผิวร่วม ภาวะการเกิดปฏิกิริยาต่อขนาดอนุภาค พบว่า พอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลตที่เตรียมได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กประมาณ 15 นาโนเมตร เมื่อใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารลดแรง

ตั้งผิวต่อมอนอเมอร์เท่ากับ 1:18 และปริมาณสารลดแรงตึงผิวต่อน้ำเท่ากับ 1:120 ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีใหม่ที่ใช้เตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีขนาดนาโนเมตรได้โดยความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับปริมาณสารลดแรงตึงผิวแสดงไว้ในรูปที่ 2.19

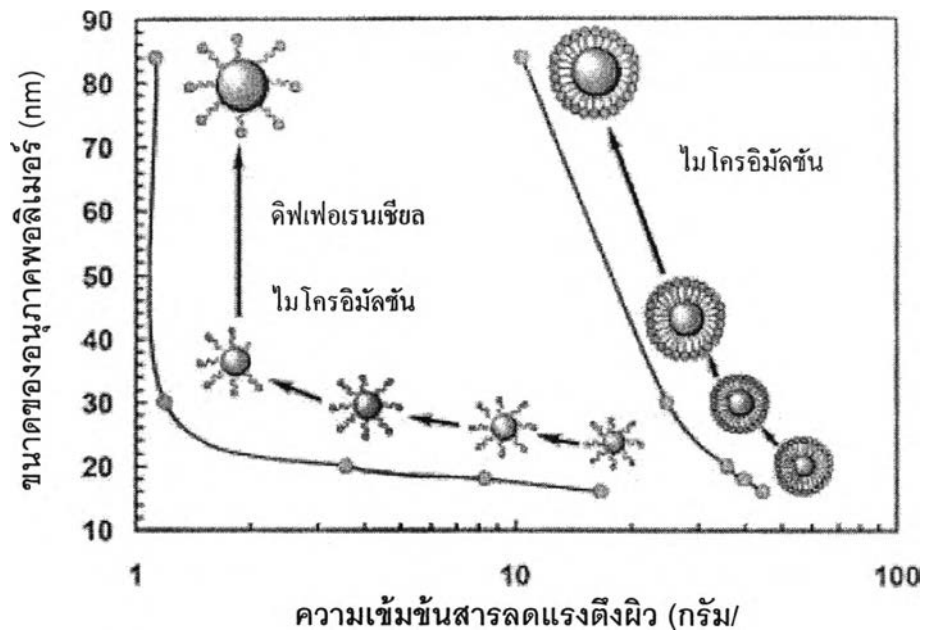


รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารลดแรงตึงผิวกับขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์

จากรูปที่ 2.10 พบว่า เมื่อปริมาณสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์มีขนาดลดลง อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณสารลดแรงตึงผิวเพิ่มถึงปริมาณหนึ่ง ปริมาณสารลดแรงตึงผิวไม่มีผลต่อขนาดอนุภาคอย่างมีนัยสำคัญ โดยปริมาณสารลดแรงตึงผิวมากทำให้เกิดไมเซลล์ได้มาก ซึ่งไมเซลล์ถือเป็นปัจจัยสำคัญของการเกิดพอลิเมอร์จึงทำให้อนุภาคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กลง แต่เมื่อปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่ใช้มีค่ามากกว่าค่าไมเซลล์วิกฤติจะมีไมเซลล์ที่มากเกินไป จึงทำให้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวมีผลต่อขนาดอนุภาคน้อยลงจนเกือบไม่มีผลเลย

Norakankorn และคณะ [21] ได้สังเคราะห์พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโน ผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันโดยใช้ AIBN เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา (ชนิดละลายในน้ำมัน) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคประมาณ 20 นาโนเมตร และมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง $1 \times 10^6 - 3 \times 10^6$ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารลดแรงตึงผิว/มอนอเมอร์ และสารลดแรงตึงผิว/น้ำที่ต่ำมาก คือ 1/130 และ 1/600 ตามลำดับ ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลต

และปริมาณสารลดแรงตึงผิวแสดงไว้ในรูปที่ 2.11 นอกจากนี้ ยังเปรียบเทียบขนาดอนุภาคที่ได้จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน และไมโครอิมัลชันอีกด้วย



รูปที่ 2.11 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารลดแรงตึงผิวกับขนาดอนุภาคของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ได้จากการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันและแบบไมโครอิมัลชัน

จากกราฟแสดงให้เห็นว่า ที่ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์เท่ากัน กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวน้อยกว่าแบบไมโครอิมัลชันมาก

จากรูปที่ 2.11 แสดงให้เห็นว่าที่ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์เท่ากัน กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวน้อยกว่ากระบวนการเกิดพอลิเมอร์ไมโครอิมัลชัน

2.6 การเพิ่มการยึดติดระหว่างอนุภาคอินทรีย์/พอลิเมอร์ [22]

ปัญหาสำคัญของการห่อหุ้มอนุภาคซิลิกาขนาดนาโนเมตรด้วยพอลิเมอร์ คือ การแยกเฟสระหว่างอนุภาคซิลิกาและพอลิเมอร์ ซึ่งวิธีเพิ่มการยึดเกาะระหว่างอนุภาคอินทรีย์และพอลิเมอร์อาจทำได้ 5 วิธี คือ (1) การใช้พอลิเมอร์ที่มีอันตรกิริยา (พันธะแวนเดอร์วาลส์ พันธะไดโพล และพันธะไฮโดรเจน) กับอนุภาคอินทรีย์ (2) การยึดติดด้วยพันธะโควาเลนต์ของชั้นอินทรีย์บนผิวของ

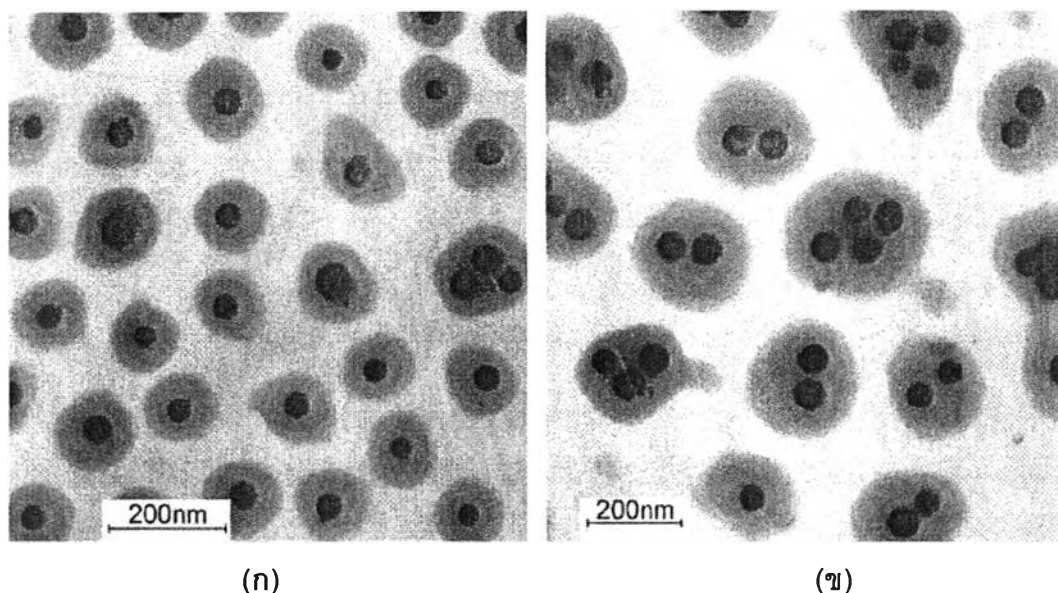
อนุภาคคอปินทรีย์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารช่วยผสม (compatibilizer) ของพื้นผิวอนุภาค/พอลิเมอร์ (3) ทำการห่อหุ้มอนุภาคด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบพิเศษ เช่น กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (4) การยึดติดของหมู่ฟังก์ชันบนอนุภาคที่สามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับพอลิเมอร์ หรือ (5) การยึดติดของหมู่เริ่มปฏิกิริยาบนอนุภาคสำหรับการกราฟต์สายโซ่พอลิเมอร์

Ding และคณะ [23] ได้ทดลองห่อหุ้มซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนด้วยพอลิสไตรีน โดยทำการดัดแปรพื้นผิวของอนุภาคซิลิกาด้วยกรดโอเลอิก (oleic acid) ซึ่งกรดโอเลอิกสามารถสร้างพันธะกับหมู่ออกซิเจน (silanol groups) บนผิวของอนุภาคซิลิกาด้วยพันธะไฮโดรเจน ส่วนพันธะ C=C ของกรดโอเลอิกสามารถเกิดพอลิเมอร์ร่วมกับสไตรีนมอนอเมอร์ ซึ่งการมีกรดโอเลอิกบนผิวของซิลิกาที่ถูกดัดแปรสามารถศึกษาได้ด้วยเทคนิค FT-IR เมื่อนำซิลิกาที่ถูกดัดแปรไปทำให้กระจายตัวในสารละลายที่มีสไตรีนมอนอเมอร์ สารลดแรงตึงผิว และสารเริ่มปฏิกิริยาผสมอยู่ภายใต้ภาวะที่ใช้ในการศึกษา สไตรีนมอนอเมอร์จะเกิดพอลิเมอร์ร่วมกับกรดโอเลอิก และเกิดเป็นพอลิสไตรีนเคลือบติดอยู่บนผิวของอนุภาคซิลิกาที่ถูกดัดแปรแล้ว ด้วยการสังเคราะห์แบบ *in situ* emulsion polymerization รูปที่ 2.4 แสดงกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิต จากการศึกษาฐานฐานวิทยา พบว่าอนุภาคซิลิกาที่ถูกห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนมีโครงสร้างแบบ core-shell

Zeng และคณะ [24] ได้เพิ่มการยึดเกาะระหว่างอนุภาคซิลิกาและพอลิสไตรีนด้วยการเตรียมผิวซิลิกาที่มีขนาดอนุภาค 10 ± 5 นาโนเมตร ด้วย 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS) ซึ่งเป็นสารคู่ควบประเภทซิลอนที่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างเคมีสำหรับเกิดเป็นพอลิเมอร์ร่วมกับไวนิลมอนอเมอร์และมีหมู่ฟังก์ชันสำหรับเชื่อมเกิดพันธะโควาเลนต์

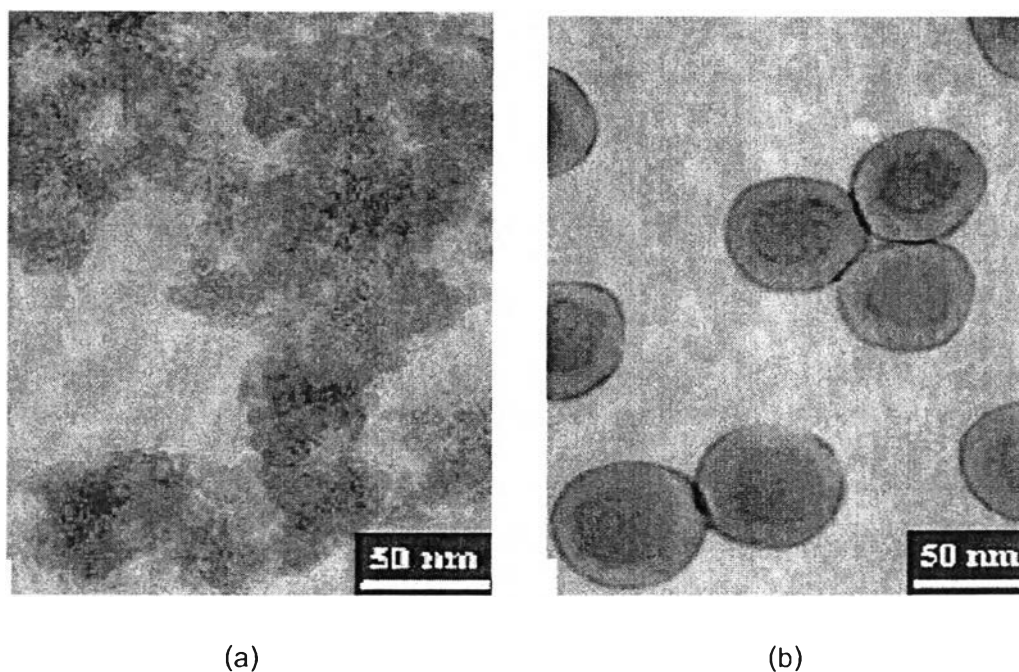
2.7 การศึกษาขนาดและฐานฐานวิทยาของคอมพอสิตด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscope (TEM)

Ding และคณะ [23] ได้ทำการศึกษาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและฐานฐานวิทยาของอนุภาคคอมพอสิต ของซิลิกา/พอลิสไตรีนด้วยเทคนิค TEM ซึ่งภาพ TEM แสดงไว้ในรูปที่ 2.12(ก) พบว่าอนุภาคคอมพอสิตมีฐานฐานวิทยาแบบ core-shell โดยมีซิลิกาเป็นแกนที่ถูกห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน และ อนุภาคเชิงประกอบที่ได้มีขนาดอยู่ในช่วง 150-180 นาโนเมตร โดยอนุภาคซิลิกามีขนาดประมาณ 50 นาโนเมตร ดังนั้น ชั้นพอลิสไตรีนจึงมีความหนาประมาณ 60 นาโนเมตร นอกจากนี้ อนุภาคคอมพอสิตที่เตรียมได้มีซิลิกาเพียง 1 อนุภาค แต่ในระบบที่มีปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น (จากภาพ TEM ในรูปที่ 2.12(ข) พบว่า อนุภาคคอมพอสิตที่เตรียมได้มีอนุภาคซิลิกามากกว่า 1 อนุภาค และมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 200-250 นาโนเมตร



รูปที่ 2.12 ภาพ TEM ของอนุภาคคอมพอสิตของซิลิกา/พอลิสไตรีน

รูปที่ 2.13 แสดงอนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/พอลิสไตรีน/พอลิเมทิลเมทาคริเลต จากงานวิจัยของ Zeng และคณะ [24] ซึ่งมีสัณฐานวิทยาแบบ core-shell หลายชั้น (รูปที่ 2.13 (ข)) ซึ่งต่างจากซิลิกาปฐมภูมิ (รูปที่ 2.13(ก)) โดยแก่นกลางประกอบด้วยกลุ่มซิลิกาปฐมภูมิ (สีเข้ม) ล้อมรอบด้วยพอลิสไตรีน (สีอ่อน) และชั้นนอกสุด (สีเข้ม) คือ พอลิเมทิลเมทาคริเลต

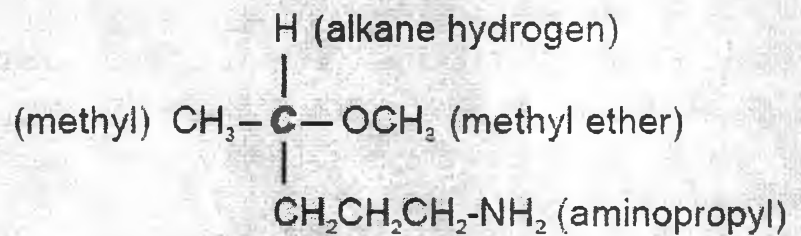


รูปที่ 2.13 ภาพ TEM ของ (ก) อนุภาคซิลิกาปฐมภูมิ (ข) อนุภาคเชิงประกอบของซิลิกา/PS/PMMA

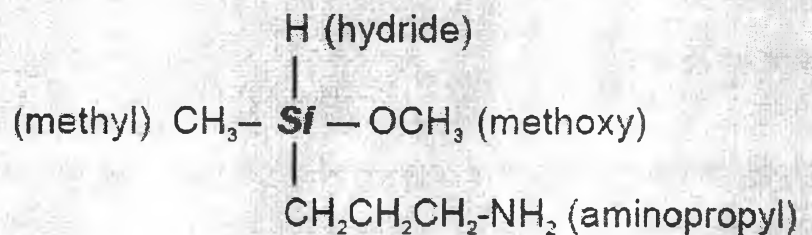
2.8 สารคู่ควมซิลเลน (Silane coupling agents) [25]

มอนอเมอร์ซิลเลน (monomeric silane) เป็นที่รู้จักดีในชื่อซิลเลน (silanes) โครงสร้างทางเคมีของซิลเลนและโครงสร้างที่คล้ายคลึงของสารอินทรีย์ที่เป็นคาร์บอนแสดงไว้ในรูปที่ 2.14

Organic (Carbon-Based) Chemical



Silane (Silicon-Based) Chemical



รูปที่ 2.14 โครงสร้างเคมีพื้นฐานของซิลเลน

หมู่แทนที่ทั้งสี่แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างและความคล้ายคลึงของสมบัติทางกายภาพและเคมีระหว่างซิลิกอนและคาร์บอน ซิลเลนที่ประกอบไปด้วยพันธะกับคาร์บอนอย่างน้อย 1 พันธะ ($\text{CH}_3\text{-Si-}$) เป็นที่รู้จักในชื่อ organosilane พันธะระหว่างคาร์บอนกับซิลิกอนนั้นมีเสถียรภาพสูงมาก ไม่มีขั้วและมีพลังงานพื้นผิวต่ำ อย่างไรก็ตาม โครงสร้างซิลิกอนไฮไดรด์ ($-\text{Si-H}$) มีความว่องไวสูงมาก โดยสามารถเกิดปฏิกิริยากับน้ำแล้วกลายเป็นซิลานอล [silanol ($-\text{Si-OH}$)] นอกจากนี้ยังสามารถเข้าไปแตกพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนแล้วเปลี่ยนเป็นวัสดุคาร์บอน-ซิลิกอน (carbon-silicon-based materials) หมู่เมทอกซี (methoxy group) บนสารประกอบคาร์บอนทำให้เมทิลอีเทอร์ (methyl ether) มีความเสถียร ในขณะที่เมื่อมาเกาะกับซิลิกอนจะมีความว่องไวสูงมาก และมีความสามารถในการถูกไฮโดรไลซ์เป็น methoxysilyl พวก organofunctional และ aminopropyl substituent จะมีสมบัติทางเคมีเหมือนกับ organosilicon compound ระยะเวลา

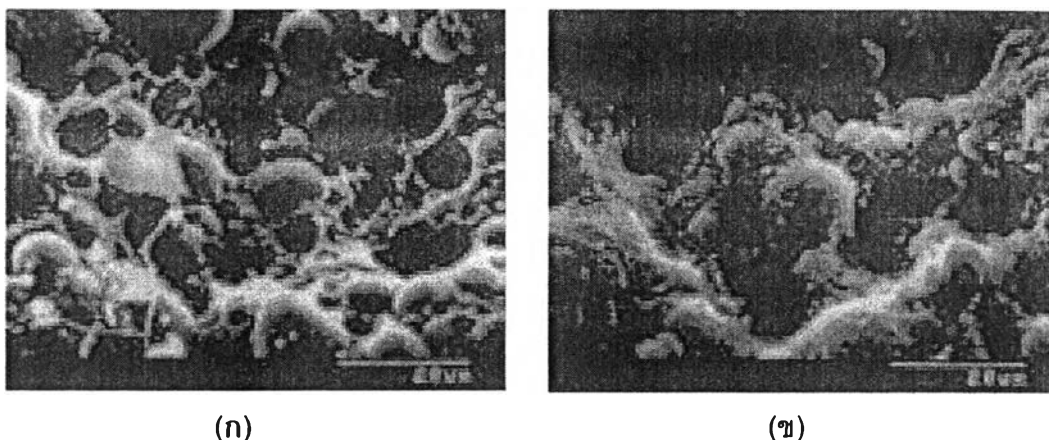
ของหมู่เอมีน (amine group) หรือหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ (organofunctional group) ต่างๆ ถ้า organic spacer เป็น propylene linkage (-CH₂CH₂CH₂-) ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของสารอินทรีย์เหล่านี้ที่เกาะบนซิลิกาจะคล้ายคลึงกับที่เกาะบนคาร์บอน โดยหมู่ฟังก์ชันที่ต้องมีในซิลีนที่ต้องการความว่องไวสูงโดยมากจะมีพวกไวนิล (vinyl silanes : -Si-CH=CH₂) และซิลิกอนไฮไดรด์ (silicon hydrides : -Si-H) ส่วนพวก chlorosilanes (ซิลีนที่ต่อกับคลอรีน), silyl-amines หรือ silazanes (ซิลีนที่ต่อกับไนโตรเจน), alkoxy-silanes (ซิลีนที่ต่อกับ ethoxy) และ acyloxy-silanes (ซิลีนที่ต่อกับ acetoxy) จะทำให้มีความว่องไวสูง อย่างเมื่อโมเลกุลทำปฏิกิริยากับน้ำหรือดูดซับความชื้นบนพื้นผิววัสดุแล้วเกิดเป็นซิลานอล (silanols) ซึ่งซิลานอลที่เกิดขึ้นนี้สามารถที่จะทำปฏิกิริยากับซิลานอลตัวอื่นๆแล้วเกิดเป็นพันธะซิลอกเซน (-Si-O-Si-) ซึ่งเมื่อไปเกาะกับพวกโครงสร้างที่มีความเสถียรมากหรือพวกที่อยู่ในรูป metal hydroxyl groups บนผิวแก้ว, แร่หรือโลหะ ซิลานอลจะเกิดเป็นพันธะ -Si-O-Metal ที่เสถียรมากบนพื้นผิววัสดุซึ่งเป็นหลักการสำคัญในการปรับปรุงพื้นผิววัสดุด้วยซิลีน Chloro-, alkoxy-, acetoxy-silanes และ silazanes (-Si-NH-Si) จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนของสารอินทรีย์ต่างๆ เช่น alcohol, carboxylic acid, amine, phenol หรือ thiol ผ่านกระบวนการที่เรียกว่า silylation



โดยที่ silylated organofunctional group สามารถเปลี่ยนกลับมาเป็นหมู่ฟังก์ชันเดิมเมื่อหลังปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว โดยปฏิกิริยา silylation มีความสำคัญมากในอุตสาหกรรมผลิตยา

2.8.1 เหตุผลในการใช้สารคู่ควบซิลีน

การนำวัสดุสองชนิดมาเตรียมเป็นคอมพอสิตนั้นต้องพิจารณาถึงปัจจัยที่ส่งผลทั้งทางเคมีและกายภาพของรอยต่อระหว่างพื้นผิวของวัสดุทั้งสองชนิด (interfaces or interphase region) โดยปัจจัยดังกล่าว หมายถึง แรงยึดติด (adhesion) physical strength, coefficient of expansion, concentration of gradients และ retention properties ของวัสดุ จึงได้มีการนำสารคู่ควบมาใช้ปรับปรุงความสามารถในการยึดเกาะระหว่างผิวรอยต่อของวัสดุ อีกทั้งสารคู่ควบยังสามารถสร้างพันธะที่แข็งแรงที่กันน้ำ และเสริมความแข็งแรงและเพิ่มความเสถียรของพันธะที่ผิวรอยต่อของวัสดุคอมพอสิตที่แรงยึดติดที่ต่ำให้ทนต่อการเสื่อมสลายจากการรับแรงต่างๆ



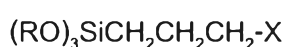
รูปที่ 2.15 ภาพ SEM ของอีพอกซีเรซินที่เติมซิลิกา (ก) ซิลิกาไม่ได้ปรับปรุงผิว
(ข) ซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยซิลเลน

จากรูปที่ 2.15 แสดงให้เห็นความแตกต่างของคอมพอสิตสองระบบระหว่างอีพอกซีเรซินที่เติมซิลิกาที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวด้วยซิลเลนกับระบบที่ปรับปรุงพื้นผิวซิลิกาด้วยซิลเลน พบว่า ระบบที่ปรับปรุงผิวซิลิกาด้วยซิลเลน อนุภาคของซิลิกามีร่องรอยการยึดเกาะของอีพอกซีเรซินเมื่อได้รับแรงแตกต่างกับระบบที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวซิลิกา พบว่า ที่ผิวของซิลิกาจะเรียบสะอาดไม่มีรอยการยึดเกาะของอีพอกซีเรซินเมื่อได้รับแรง วัสดุคอมพอสิตที่ใช้สารคู่ควบซิลเลนที่เหมาะสมจะสามารถเพิ่ม flexural strength ได้โดยสารคู่ควบซิลเลนจะไปช่วยเพิ่มความแข็งแรงของพันธะที่รอยต่อระหว่างผิวของวัสดุคอมพอสิตอีกทั้งยังทนทานต่อความชื้นและการเสื่อมสลายจากสภาพแวดล้อมต่างๆ ข้อดีในเรื่องอื่นๆ ของสารคู่ควบซิลเลนยังมีอีกดังนี้

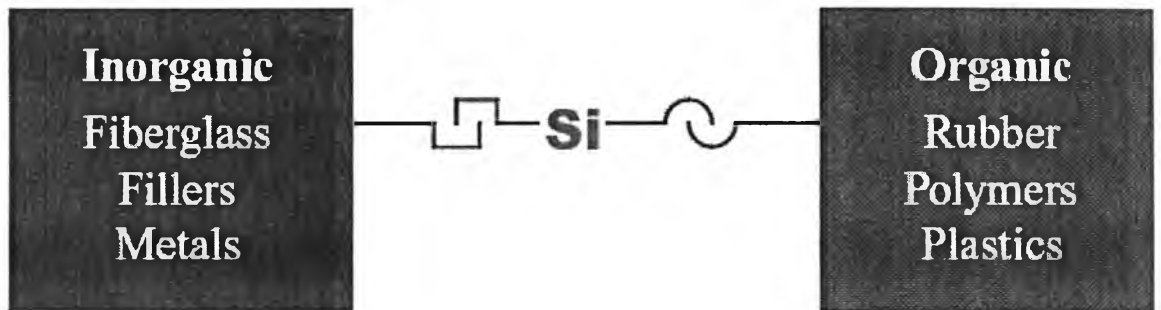
1. เพิ่มความสามารถในการเปียกผิวของวัสดุอินทรีย์
2. ความหนืดระหว่างการเตรียมคอมพอสิตต่ำลง
3. ผิวของคอมพอสิตมีความเรียบ

2.8.2 หลักการเชื่อมต่อด้วย Organofunctional Silanes

สารคู่ควบซิลเลน (silane coupling agent) มีซิลิกาเป็นสารพื้นฐานที่ประกอบด้วยสองส่วนที่มีความว่องไว คือ สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยมีสูตรโครงสร้างพื้นฐาน คือ



โดย RO เป็นหมู่ที่สามารถถูกไฮโดรไลซ์ได้ (hydrolyzable group) เช่น methoxy, ethoxy หรือ acetoxyl ส่วน X เป็นหมู่ของสารอินทรีย์ (organofunctional group) เช่น amino, ethacryloxy, epoxy เป็นต้น สารคู่ควบซิเลนจะเกิดพันธะหรือเชื่อมต่อกันที่รอยต่อ (interface) ระหว่างสารอินทรีย์ (เช่น แก้ว โลหะ แร่) กับสารอินทรีย์ (พอลิเมอร์ สารเคลือบผิวหรือกาว) ดังแสดงในรูปที่ 2.16

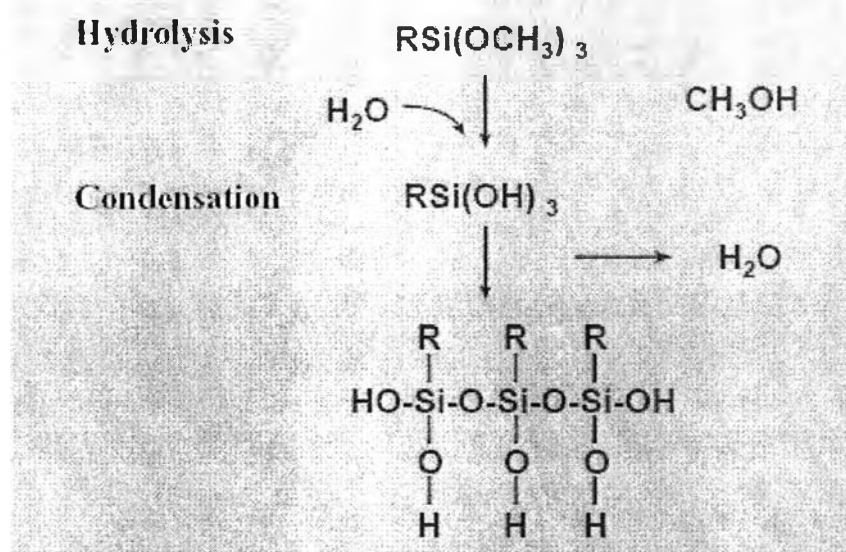


รูปที่ 2.16 กลไกการทำงานของสารคู่ควบซิเลน

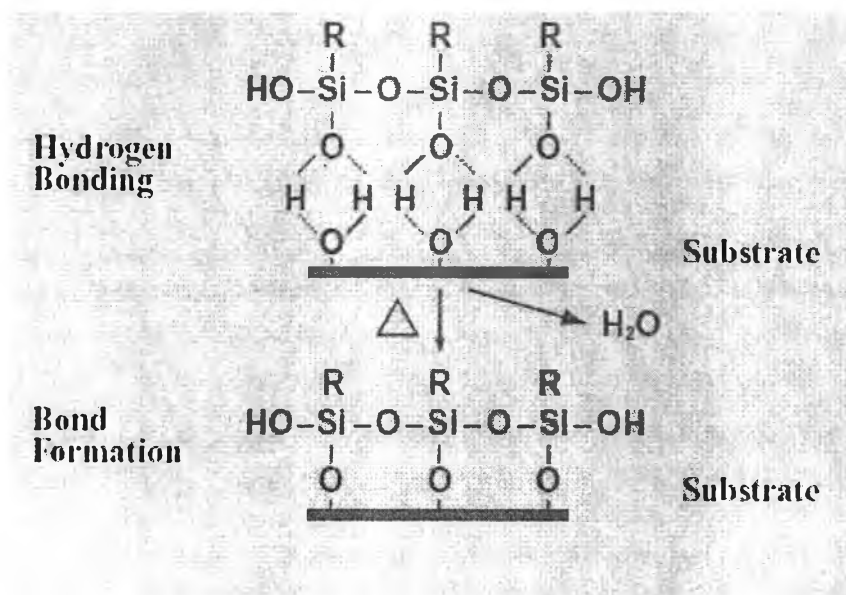
2.8.3 การเชื่อมต่อของซิเลนกับสารอินทรีย์

ปฏิกิริยาของซิเลนมีทั้งหมด 4 ขั้นตอนตามรูปที่ 1 และ 2 ดังนี้

1. หมู่ alkoxy (X) เกิดการไฮโดรไลซ์ (hydrolysis)
2. หลังจากที่หมู่ alkoxy ถูกไฮโดรไลซ์แล้วเกิดปฏิกิริยาควบแน่น (condensation) กลายเป็นโอลิโกเมอร์ (oligomer)
3. หมู่ methoxy ได้จากการไฮโดรไลซ์เกิดการจัดเรียงตัวและเกิดพันธะไฮโดรเจน หรือ oxane bond กับหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) บนพื้นผิววัสดุ
4. silanol เกิดพันธะโควาเลนต์ (covalent bond) กับ metal hydroxyl group บนพื้นผิววัสดุเกิดเป็น oxane bond และเกิดการกำจัดน้ำออกมา ซิเลนแต่ละโมเลกุลเกิดพันธะกันเอง กลายเป็นโครงสร้างโมเลกุลใหญ่ (multimolecular structure) บนพื้นผิวของวัสดุมากกว่า 1 ชั้น



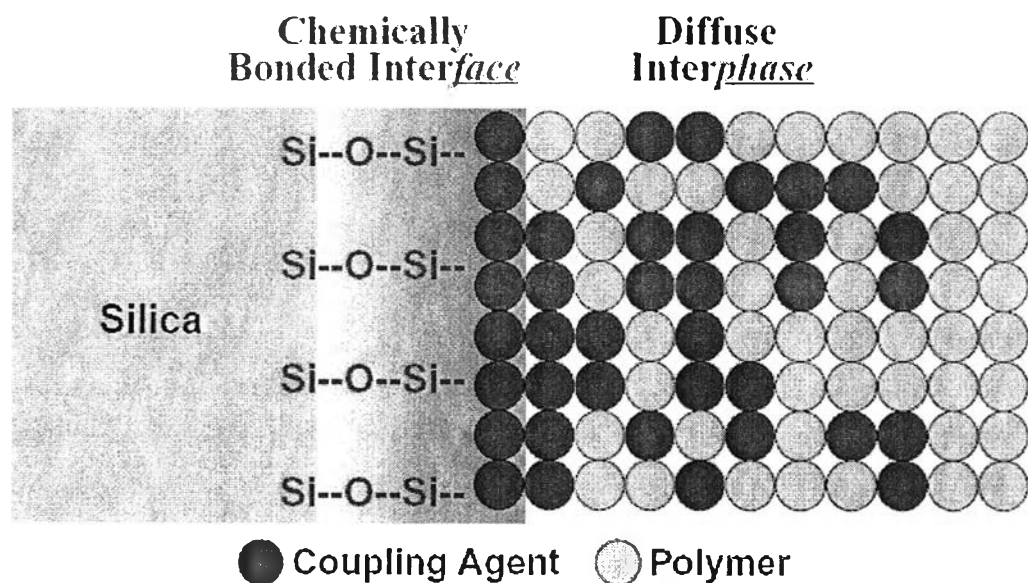
รูปที่ 2.17 แสดงปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของ alkoxy silanes



รูปที่ 2.18 แสดงการเกิดพันธะของซิลิโคนบนผิวของสารอินทรีย์

2.8.4 การเชื่อมต่อซีเลนกับพอลิเมอร์

พันธะที่เชื่อมต่อซีเลนกับพอลิเมอร์อินทรีย์นั้นเป็นพันธะเชิงซ้อน โดยพอลิเมอร์เทอร์โมเซตจะต้องมีความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาของซีเลน เช่น อีพอกซีซีเลนหรืออะมิโนซีเลนจะทำพันธะกับอีพอกซีเรซิน อะมิโนซีเลนจะทำพันธะกับฟีนอลิกเรซินและเมทาคริเลตซีเลนจะทำพันธะผ่าน styrene crosslinking กับพอลิเอสเทอร์เรซินที่ไม่อิมตัว ส่วนการเกิดพันธะของเทอร์โมพลาสติกพอลิเมอร์กับซีเลนนั้นจะอธิบายด้วยการเกิด inter-diffusion และ inter-penetrating (IPN) ในส่วนรอยต่อระหว่างสารอินทรีย์และสารอินทรีย์ (interphase region) ดังแสดงในรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 แสดงกลไกการเกิด inter-penetrating network

ความสามารถในการเข้ากันระหว่างซีเลนกับเทอร์โมพลาสติกขึ้นกับการเกิด inter-penetrating (IPN) ที่เหมาะสม อีกวิธีการหนึ่ง คือ การเลือกลักษณะทางเคมีของสารสองตัวให้เหมาะสมกัน ซึ่งจะช่วยปรับปรุงความสามารถในการยึดติดทำให้สมบัติของคอมพอสิตดีขึ้น