

---

## บทบาทของสารลดแรงตึงผิวในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน Role of Emulsifier in Emulsion Polymerization

อมร ไชยสัตย์ \*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

Amorn Chaiyasat\*

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi

---

### บทคัดย่อ

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันเป็นเทคนิคที่มีความสำคัญมากเทคนิคหนึ่งในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบกระจายในน้ำ เนื่องจากมีข้อดีหลายข้อเมื่อเปรียบเทียบกับระบบการสังเคราะห์แบบเอกพันธ์ (การสังเคราะห์แบบบัลค์ และแบบสารละลาย) โดยมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์เร็วและได้มวลโมเลกุลที่สูงกว่าระบบเอกพันธ์ นอกจากนี้ยังเป็นเทคนิคที่มีการถ่ายเทความร้อนได้ดี สุดท้ายยังมีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเนื่องจากใช้น้ำเป็นตัวกลาง ดังนั้น จึงมีการใช้เทคนิคนี้อย่างแพร่หลายในระดับอุตสาหกรรมการผลิตอนุภาคพอลิเมอร์สำหรับการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ ในบทความนี้จะกล่าวถึงภาพรวมของกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน กลไกการเกิดอนุภาค และผลของสารลดแรงตึงผิวโดยเฉพาะผลของการเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์ของสารลดแรงตึงผิวต่อการเกิดอนุภาค

**คำสำคัญ :** การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน, การเกิดอนุภาค, สารลดแรงตึงผิว

### Abstract

Emulsion polymerization is one of the most useful techniques for the polymerization in aqueous dispersed system because it has a lot of advantages compared to homogeneous polymerization (bulk and solution polymerizations). The polymerization rate is much higher than that of the homogeneous polymerization and higher molecular weight polymer is obtained. Moreover, emulsion polymerization has a high rate of heat transfer during the polymerization. Finally, it is an environmentally friendly technique due to the utilization of water as medium. Therefore, it is industrially widely used to produce large amounts of latex for a variety of applications. This article outlines the overview of emulsion polymerization, particle formation mechanism, and influence of emulsifier especially the incorporation of emulsifier inside the polymer particle on the particle formation.

**Keywords :** Emulsion polymerization, Particle nucleation, emulsifier

---

\*E-mail: a\_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

## บทนำ

ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ หากแบ่งตามประเภทของ วิทยาศาสตร์เริ่มต้นก่อนการสังเคราะห์ สามารถแบ่งออกเป็น สองกลุ่มใหญ่ๆ คือ (1) การสังเคราะห์แบบวิทยาศาสตร์เดียวหรือแบบ เอกพันธ์ (homogeneous polymerization) เช่น การสังเคราะห์ แบบบัลค์ (bulk polymerization) และการสังเคราะห์แบบ สารละลาย (solution polymerization) และ (2) การสังเคราะห์ พอลิเมอร์แบบหลายวิทยาศาสตร์หรือแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous polymerization) เช่น การสังเคราะห์แบบแขวนลอย (suspension polymerization) การสังเคราะห์แบบกระจาย (dispersion polymerization) การสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน (miniemulsion polymerization) และการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) เป็นต้น โดยทั่วไป ในกรณีของกระบวนการ สังเคราะห์พอลิเมอร์แบบหลายวิทยาศาสตร์นั้น จะนิยมใช้กับกลไก การสังเคราะห์แบบอนุมูลอิสระ (free radical polymerization) ซึ่งหากเปรียบเทียบกับ การสังเคราะห์แบบวิทยาศาสตร์เดียวแล้ว แบบ หลายวิทยาศาสตร์จะมีข้อดีในการสังเคราะห์พอลิเมอร์มากกว่า เช่น (1) มีอัตราในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน (rate of polymerization) ที่สูงกว่ามาก เนื่องจากการต่อสายโซ่เกิดขึ้นในแต่ละอนุภาคที่มี พื้นที่จำกัด เรียกว่า “compartmentalization” ทำให้อัตราการ ลื่นสุด (rate of termination) ลดลงและเป็นผลทำให้ได้มวลโมเลกุล ที่สูงกว่าการสังเคราะห์แบบวิทยาศาสตร์เดียว (2) มีการถ่ายเทความร้อน ได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ การสังเคราะห์แบบบัลค์ ทำให้ง่ายและ สะดวกในการควบคุมสภาวะในการสังเคราะห์แม้จะทำการสังเคราะห์ พอลิเมอร์เป็นปริมาณมาก และ (3) เป็นการสังเคราะห์ที่เป็นมิตรกับ สิ่งแวดล้อมเมื่อเปรียบเทียบกับ การสังเคราะห์แบบสารละลายซึ่ง ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ เนื่องจากวิทยาศาสตร์ตัวกลาง (medium หรือ continuous phase) มีน้ำเป็นองค์ประกอบหลัก (Gilbert, 1995; Lovell *et al.*, 1997) ดังนั้น จากข้อดีต่างๆ ข้างต้น กระบวนการสังเคราะห์แบบหลายวิทยาศาสตร์จึงเป็นที่นิยมไม่เพียงแต่ ในงานวิจัยสร้างองค์ความรู้แต่ยังรวมถึงการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ ในระดับอุตสาหกรรมด้วย โดยอนุภาคพอลิเมอร์ (polymer particle) ที่เตรียมได้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ มากมาย เช่น อุตสาหกรรมกระดาษ การเคลือบ สี สิ่งทอ รวมทั้ง ทางด้านการแพทย์ เป็นต้น

ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบหลายวิทยาศาสตร์นั้น การสังเคราะห์แบบอิมัลชันได้รับความนิยมมากที่สุดและใช้กัน อย่างแพร่หลายในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นกระบวนการ สังเคราะห์ที่สะดวกและสามารถเตรียมอนุภาคได้ในระดับนาโนเมตร

มีอัตราในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันที่สูงและไม่ใช้การปั่นใบพัดที่ ความเร็วสูงซึ่งเป็นการประหยัดพลังงาน ในกรณีของการสังเคราะห์ แบบแขวนลอยและแบบมินิมัลชัน จำเป็นต้องใช้แรงเฉือนสูงใน การผลิตหยดของมอนอเมอร์ (ที่มีสารเริ่มปฏิกิริยาละลายอยู่) ให้ได้ขนาดในระดับไมโครเมตร และ นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่ง ไม่สะดวกและสิ้นเปลืองพลังงานโดยเฉพาะหากทำการสังเคราะห์ ในระดับอุตสาหกรรม ส่วนในกรณีการสังเคราะห์แบบกระจาย บางครั้งอาจมีการใช้สารอินทรีย์ที่มีขี้ เช่น เมทานอล (methanol) หรืออะซิโตนไนไตรล์ (acetonitrile) มาเป็นตัวกลางร่วมกับน้ำ นอกจากนี้ อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันก็ค่อนข้างช้าเมื่อ เปรียบเทียบกับแบบอิมัลชัน ดังนั้น ในบทความนี้จะกล่าวถึงการ สังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันในแง่มุมต่างๆ เนื่องจากปัจจัย ที่แตกต่างกันมีผลต่อคุณสมบัติและรูปร่างของอนุภาคพอลิเมอร์ โดยเฉพาะผลจากการใช้สารลดแรงตึงผิว (emulsifier) ชนิดต่างๆ ที่มีต่อการเกิดอนุภาค เพื่อให้ผู้อ่านเข้าใจและสามารถเตรียมอนุภาค พอลิเมอร์ให้เหมาะสมตามการประยุกต์ใช้งานได้

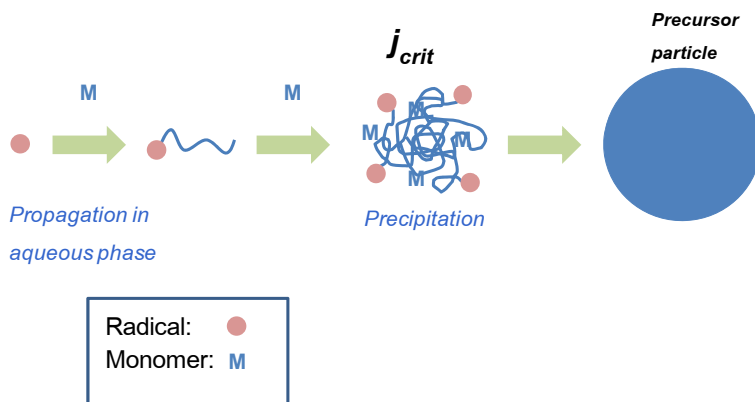
## กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

โดยทั่วไป การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันจะ ประกอบไปด้วยตัวกลางที่เป็นน้ำ มอนอเมอร์ (ที่สามารถละลาย น้ำได้ในปริมาณต่ำ) ตัวเริ่มปฏิกิริยาชนิดมีขี้ และสารลดแรงตึงผิว (ในบางกรณีการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์อาจไม่ใช้สารลดแรง ตึงผิว) สำหรับกลไกการเกิดอนุภาค (particle nucleation) สามารถแบ่งออกเป็นสองวิธี คือ “การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ (homogeneous nucleation)” และ “การเกิดอนุภาคแบบ ไมเซลล์ (micellar nucleation)”

ในกรณีของการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ จะเกิดในกรณีที่ ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว ที่สภาวะการปั่นที่เหมาะสม (200-600 รอบ ต่อนาที) อนุภาคจะเกิดได้โดยตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายอยู่ในน้ำ เกิดการแตกตัวด้วยความร้อนหรือทางเคมี เกิดเป็นอนุมูลอิสระ (free radical) แล้วเกิดพันธะโควาเลนต์กับมอนอเมอร์ที่ละลาย อยู่ในน้ำ เมื่อสายโซ่ยาวจนไม่สามารถละลายน้ำได้ เรียกว่า “J critical หรือ  $J_{crit}$ ” จะหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าหากันและหันส่วนที่ ชอบน้ำ (ประจุจากตัวเริ่มปฏิกิริยา) ออกข้างนอกเพื่อสัมผัสกับน้ำ เกิดเป็นอนุภาคเริ่มต้น โดยประจุที่ผิวอนุภาคจะทำหน้าที่ป้องกัน ไม่ให้อนุภาคที่เกิดขึ้นเกิดการรวมกัน วิทยาศาสตร์ของมอนอเมอร์จะ ค่อยๆ เคลื่อนที่ผ่านน้ำเข้าไปละลายในอนุภาคเริ่มต้นด้วยอัตรา เร็วครั้งที่ (อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันครั้งที่) โดยจะทำให้ความ เข้มข้นของมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำและในอนุภาคพอลิเมอร์

คงที่ตลอดจนกว่า วิกฤตการณ์ของมอนอเมอร์หมด อัตราการเกิดพอลิเมอร์โรเซชันจะลดลงและเมื่อมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์หมด จึงสิ้นสุดกระบวนการสังเคราะห์ (Chern, 2008 ; Gilbert, 1995; Lovell *et al.*, 1997) การเกิดอนุภาคตามกลไกนี้แสดงดังภาพที่ 1 อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกลไกนี้จะมีการกระจายตัวของขนาดที่แคบ และมีขนาดประมาณ

300-500 นาโนเมตร กลไกนี้ไม่ค่อยนิยมใช้ในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากอัตราการเกิดพอลิเมอร์โรเซชันค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ นอกจากนี้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์จะเกิดการเกาะกันและส่วนที่เหลือก็มีความเสถียรทางคอลลอยด์ต่ำ

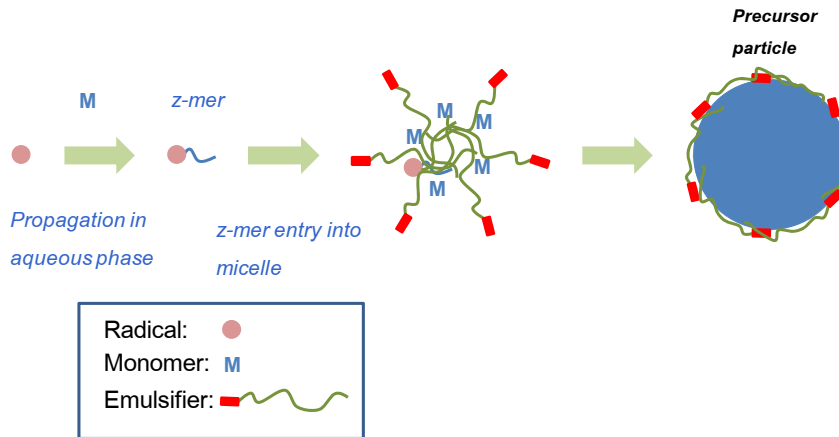


ภาพที่ 1 กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์

ในกรณีของการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ ที่สภาวะการปั่นความเร็วต่ำ (200-500 รอบต่อนาที) สารลดแรงตึงผิวจะล้อมรอบมอนอเมอร์ทำให้เกิดหยดมอนอเมอร์ (0.001-1 มิลลิเมตร) และป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์โดยอาศัยกลไกต่างๆ คือ การผลักกันด้วยความเกะกะ (steric repulsion) โดยใช้ชนิดของสารลดแรงตึงผิวเป็นชนิดไม่มีประจุ (nonionic emulsifier) เช่น พอลิ (เอทิลีนออกไซด์) โนนิล ฟีนิล อีเธอร์ (poly (ethylene oxide) nonyl phenyl ether) การผลักกันด้วยประจุไฟฟ้า (electrostatic repulsion) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุ (ionic emulsifier) เช่น โซเดียม โดเดซิล ซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate) หรือด้วยความเกะกะร่วมกับประจุไฟฟ้า (electrosteric repulsion) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุต่อสายโซ่กับส่วนที่ไม่ชอบน้ำ เช่น พอลิอะคริลิก แอซิด (polyacrylic acid) ที่กราฟท์ลงบนสายโซ่ยาวที่ไม่ชอบน้ำ (long hydrophobic chains) เมื่อปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในการสังเคราะห์มีมากกว่าที่ละลายอยู่ในน้ำจนถึงจุดอิ่มตัวและกระจายตัวอยู่ที่รอยต่อระหว่างหยดมอนอเมอร์และน้ำเต็มพื้นที่ ซึ่งเรียกว่า “ความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์ (critical micelle concentration; CMC)” ปริมาณสารที่เกินมาจะรวมตัวกันโดยหันส่วนที่ชอบน้ำออกข้างนอกและส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าข้างในเพื่อรวมตัวกันเกิดเป็นไมเซลล์ เมื่อตัวเริ่ม

ปฏิกิริยาที่ละลายอยู่ในน้ำเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนหรือทางเคมี เกิดเป็นอนุมูลอิสระ แล้วเกิดพันธะโควาเลนต์กับมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในน้ำเกิดเป็นโอลิโกเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระ (oligomeric radical) เมื่อสายโซ่ยาวจนมีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) มากกว่าความชอบน้ำ (hydrophilicity) ซึ่งเรียกว่า “surface active หรือ Z-mer” (ข้อสังเกต: ในกรณีพอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน Z-mer จะมีสายโซ่ที่สั้นกว่า  $J_{crit}$  เสมอ) จะเคลื่อนที่เข้าไปในไมเซลล์แล้วเกิดพอลิเมอร์โรเซชันในนั้นตลอดการสังเคราะห์ เนื่องจากจำนวนไมเซลล์มีมากกว่าจำนวนหยดมอนอเมอร์มาก ( $10^5-10^9$  เท่า) การเกิดพอลิเมอร์โรเซชันด้วยกลไกนี้จึงเกิดที่ไมเซลล์ ในขณะที่หยดมอนอเมอร์จะทำหน้าที่เป็นส่วนสนับสนุนมอนอเมอร์ตลอดการสังเคราะห์ เช่นเดียวกับกรณีของวิกฤตการณ์ของมอนอเมอร์ในกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ (Chern, 2008 ; Gilbert, 1995; Lovell *et al.*, 1997; Thickett *et al.*, 2007) การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ตามกลไกนี้แสดงดังภาพที่ 2

การเกิดอนุภาคโดยกลไกนี้แบ่งออกเป็นสามช่วงตลอดการสังเคราะห์ (Chern, 2008 ; Gilbert, 1995; Lovell *et al.*, 1997) ดังภาพที่ 3 ช่วงที่ 1 จะพิจารณาจากการเกิดอนุภาคเริ่มต้นจนถึงจุดการเกิดอนุภาคเริ่มต้น (ทุกไมเซลล์มีโอลิโกเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระ) จำนวนอนุภาคเริ่มต้นจะเพิ่มขึ้นมีผลทำให้อัตราการเกิด

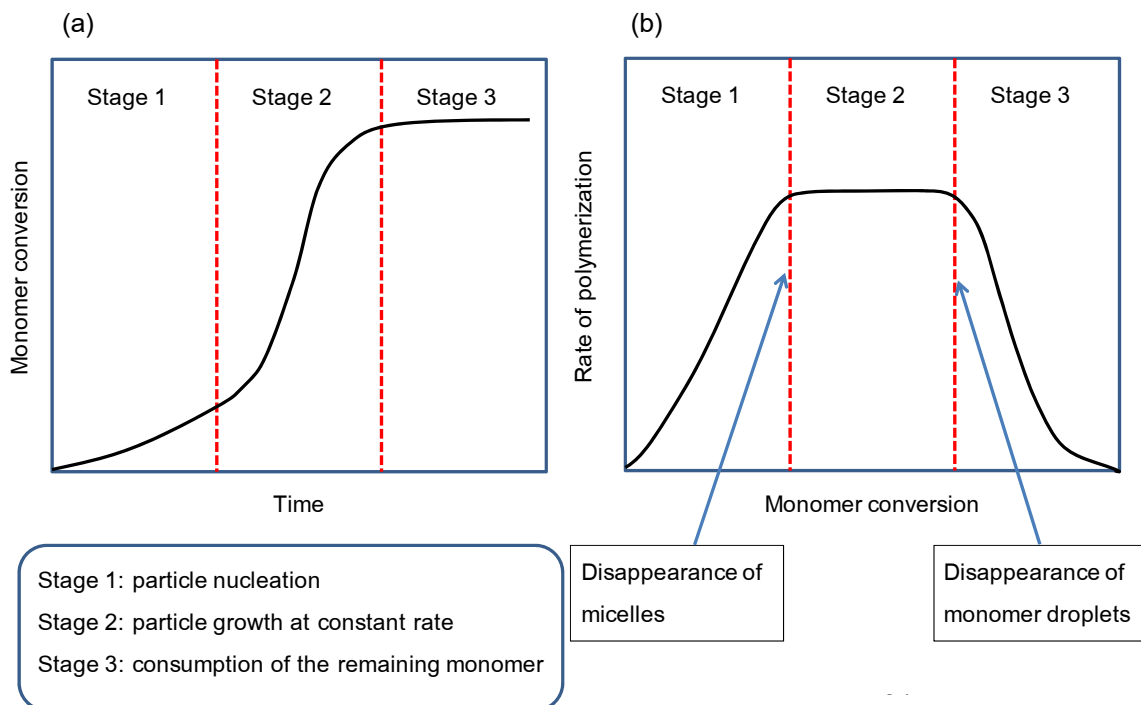


ภาพที่ 2 กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์

พอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้นตลอดช่วงที่หนึ่ง ช่วงที่ 2 จะพิจารณาจากอัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันที่คงที่ตลอดช่วง เนื่องจากจำนวนอนุภาคพอลิเมอร์คงที่ (ไม่มีไมเซลล์ว่างเหลืออยู่) ปริมาณมอนอเมอร์ที่อยู่ในอนุภาค พอลิเมอร์ที่ถูกใช้ในการต่อสายโซ่พอลิเมอร์จะคงที่ เนื่องจากมอนอเมอร์จะถูกแทนที่ในอัตราที่เท่ากับอัตราการสูญเสียไปในการสังเคราะห์ โดยจะเคลื่อนที่จากหยดมอนอเมอร์ผ่านมาที่น้ำก่อนเข้าไปในอนุภาคพอลิเมอร์ ช่วงที่ 2 จะสิ้นสุดเมื่อหยดมอนอเมอร์ถูกใช้จนหมด ในขณะที่ช่วงสุดท้ายจะเหลือ

มอนอเมอร์เฉพาะที่อยู่ในอนุภาค ดังนั้นจำนวนของมอนอเมอร์จะค่อยๆ ลดลงเมื่อถูกใช้ในการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้อัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันลดลงตลอดช่วงที่ 3 เนื่องจากอัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันจะขึ้นกับความเข้มข้นของมอนอเมอร์

ขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากกลไกนี้จะอยู่ในช่วง 50-400 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวที่กว้างกว่าการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ อย่างไรก็ตาม กลไกนี้ใช้กันอย่างแพร่หลายในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจาก อัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันที่เร็ว



ภาพที่ 3 จำแนกช่วงที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน: a) การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ที่เวลาต่างๆ และ b) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ในช่วงเวลาต่างๆ

ทำให้ใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่ไม่นาน ประหยัดพลังงานและค่าใช้จ่าย ปัจจัยที่สำคัญมากอย่างหนึ่ง สำหรับการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์โดยกลไกนี้ คือ สารลดแรงตึงผิว ดังนั้น จะขอกกล่าว ถึงในรายละเอียดที่สำคัญ โดยเฉพาะผลกระทบต่อผลิตภัณฑ์ในแง่ต่างๆ

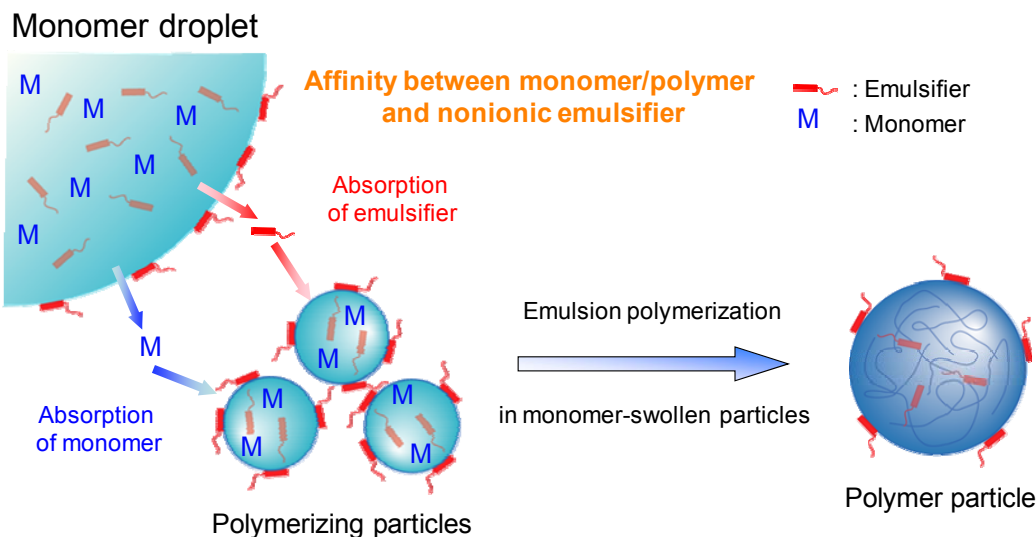
### ผลของสารลดแรงตึงผิวต่อการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์

สารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันทำหน้าที่หลักอยู่สองประการ คือ ทำให้เกิดอนุภาคเริ่มต้นและป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคพอลิเมอร์เมื่อนำไปใช้งาน อุตสาหกรรมหลักที่ใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้คือ สี การเคลือบ และกระดาษ เป็นต้น จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ชนิดของสารลดแรงตึงผิวมีอยู่ด้วยกันสามประเภท โดยที่สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุจะไม่นิยมนำมาใช้ในการผลิตอนุภาคพอลิเมอร์เพื่อใช้ในทางอุตสาหกรรม (ส่วนมากจะนำไปใช้ในงานเฉพาะทาง) ถึงแม้ว่าการสังเคราะห์ที่ใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุจะใช้ในปริมาณที่น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับชนิดไม่มีประจุ (พิจารณาจากค่า CMC) และเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ได้ขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า แต่เนื่องจากประจุมีความไวกับน้ำ หากนำอนุภาคพอลิเมอร์ไปใช้ในอุตสาหกรรมสีหรือการเคลือบจะทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่ทนน้ำ ซึ่งจะให้มีอายุการใช้งานที่สั้น

ดังนั้น งานวิจัยในช่วงหลังๆ จึงมุ่งเน้นที่การใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ อย่างไรก็ตาม ในบางงานวิจัยพบว่าการใช้สาร

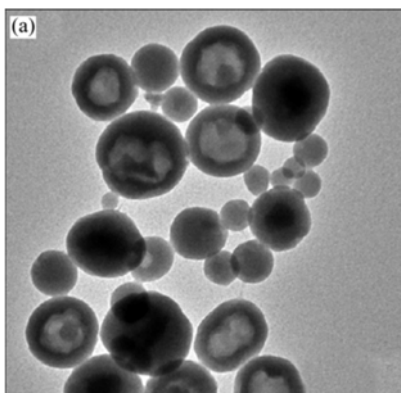
ลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุก็อาจเป็นสาเหตุให้ผลิตภัณฑ์ไม่ทนทานต่อน้ำได้เช่นกัน เนื่องจากมีปริมาณของสารลดแรงตึงผิว (ชนิดมีขั้ว) บางส่วนเข้าไปอยู่ข้างใน (incorporation) อนุภาคพอลิเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ (Chaiyasat *et al.*, 2007; Chaiyasat *et al.*, 2008; Kobayashi *et al.*, 2009a; Okada *et al.*, 2003; Okubo *et al.*, 2003; Okubo *et al.*, 2006) ทำให้อนุภาคพอลิเมอร์หรือผลิตภัณฑ์ที่มีส่วนผสมของอนุภาคพอลิเมอร์สามารถดูดน้ำเข้าไปภายในได้ง่าย สาเหตุที่ทำให้สารลดแรงตึงผิวเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์ เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวสามารถละลาย (partition) เข้าไปในวัฏภาคหรือ/และหยดมอนอเมอร์ตั้งแต่ตอนเริ่มการสังเคราะห์ (Chaiyasat *et al.*, 2007; Chaiyasat *et al.*, 2008; Kobayashi *et al.*, 2009a; Okubo *et al.*, 2006) ดังนั้นจึงสามารถเคลื่อนที่เข้าไปในอนุภาคพอลิเมอร์พร้อมกับมอนอเมอร์กลไก การเข้าไปอยู่ข้างในอนุภาคของสารลดแรงตึงผิว แสดงดังภาพที่ 4

ปัจจัยที่มีผลต่อการเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์ของสารลดแรงตึงผิว คือ การเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอนุภาคพอลิเมอร์กับสารลดแรงตึงผิว เช่น หากใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดเดียวกัน การเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์ของสารลดแรงตึงผิวจะเพิ่มขึ้นตามความมีขั้วของมอนอเมอร์และพอลิเมอร์ ดังกรณีของการใช้พอลิออกซีเอทิลีน ลอริล อีเธอร์ (polyoxyethylene lauryl ether; Emulgen 109P) หรือ พอลิออกซีเอทิลีน โนนิลฟีนิล อีเธอร์ (polyoxyethylene nonylphenyl ether; Emulgen 911) เป็น



ภาพที่ 4 กลไกการเกิด Incorporation ของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุในอนุภาคพอลิเมอร์ระหว่างการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (Okubo *et al.*, 2006)

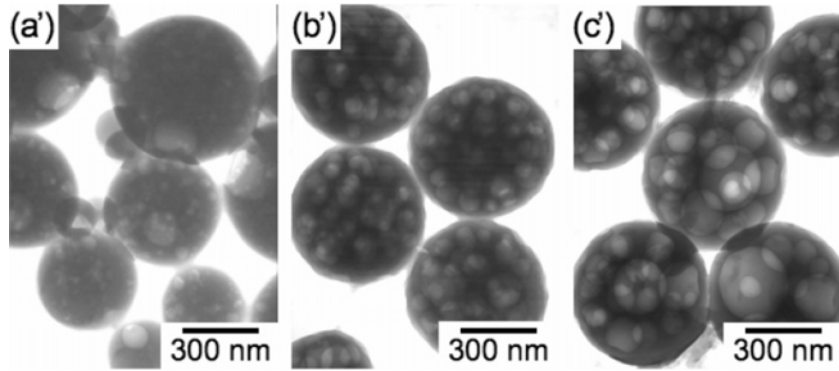
สารลดแรงตึงผิวในการสังเคราะห์พอลิเมทิลเมทาคริเลต (poly-methyl methacrylate; PMMA) พอลิเอทิลเมทาคริเลต (poly-ethyl methacrylate; PEMA) และ พอลิไอโซบิวทิลเมทาคริเลต (poly-iso-butyl methacrylate; P-iBMA) การเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์จะลดลงจาก PMMA>PEMA>P-iBMA (ความมีขั้วลดลง) (Chaiyasat *et al.*, 2007) หรือการเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิสไตรีน (polystyrene) ของ Emulgen 911 จะน้อยกว่าในอนุภาคของ โคพอลิเมอร์ของ สไตรีนกับกรดเมทาคริลิก [poly(styrene-co-methacrylic acid; P(S-MAA)] (ความมีขั้วเพิ่มขึ้น) (Kobayashi *et al.*, 2009a) หากสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดเดียวกันโดยใช้สารลดแรงตึงผิวต่างชนิดกัน การเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์จะลดลงเมื่อความมีขั้วหรือสายโซ่ของหมู่เอทิลีน ออกไซด์ (ethylene oxide) ของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น เช่น การใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุกลุ่มพอลิออกซีเอทิลีน โนนิล ฟีนิล อีเธอร์ (C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>OH) ที่มีจำนวน n เป็น 10.9 (Emulgen 911) 17.2 (Emulgen 920) และ 30.7 (Emulgen 931) ในการสังเคราะห์อนุภาคของโคพอลิเมอร์ของสไตรีนกับกรดเมทาคริลิก การเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์จะลดลงตามจำนวน n (Chaiyasat *et al.*, 2008) อย่างไรก็ตาม การลดปริมาณการเข้าไปอยู่ข้างในอนุภาคพอลิเมอร์ของสารลดแรงตึงผิวอาจสามารถทำได้โดยการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิในการเกิดการแยกเฟสของสารลดแรงตึงผิวกับน้ำ ซึ่งจะทำให้สารลดแรงตึงผิวยังละลายในน้ำได้ดีหรือการสังเคราะห์ที่ค่อยๆ เติมนอนอเมอร์ลงไปในระหว่างการสังเคราะห์เพื่อป้องกันไม่ให้ออนุภาคพอลิเมอร์เข้าไปอยู่ในวัฏภาคหรือ/และหยดนอนอเมอร์ (Okubo *et al.*, 2006)



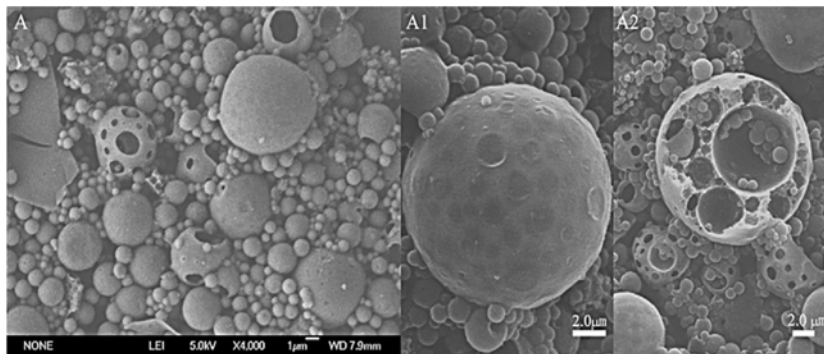
ภาพที่ 5 อนุภาคของ P(S-MAA) ที่มีช่องว่างภายในอนุภาคเตรียมโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันร่วมกับการทำ alkaline/cooling treatment (Hai-pu *et al.*, 2009)

ถึงแม้ว่าการเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์ของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุจะเป็นข้อเสียต่อความคงทนและความเสถียรของอนุภาคพอลิเมอร์ อย่างไรก็ตาม จากคุณสมบัติของสารลดแรงตึงผิวที่สามารถเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์สามารถนำไปใช้ในการเตรียมอนุภาคที่มีช่องว่างภายใน (hollow particle) (Hai-pu *et al.*, 2009; Kobayashi *et al.*, 2007; Kobayashi *et al.*, 2009b; Song *et al.*, 2008) เพื่อเพิ่มการกระเจิงแสงให้กับผลิตภัณฑ์ที่นำอนุภาคชนิดนี้ไปใช้หรือทำให้สีของผลิตภัณฑ์มีความสว่างมากขึ้น โดยอาศัยการเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์ของน้ำ (ที่สามารถเข้าไปพร้อมสารลดแรงตึงผิวที่มีความมีขั้วสูง) ในระหว่างการสังเคราะห์ เช่น การเตรียมอนุภาค P(S-MAA) ที่มีหนึ่งช่องว่างภายในอนุภาคที่อาศัยการเข้าไปอยู่ในอนุภาคของสารลดแรงตึงผิว (Emulgen 911) ร่วมกับการปั่นที่เหมาะสมและเทคนิค alkaline/cooling treatment (Hai-pu *et al.*, 2009) ซึ่งแสดงดังภาพที่ 5 หรือการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ให้มีหลายช่องว่างภายในอนุภาคของพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค seeded emulsion polymerization (Kobayashi *et al.*, 2007; Kobayashi *et al.*, 2009b) แสดงดังภาพที่ 6 และสังเคราะห์ด้วยกระบวนการแบบอิมัลชันที่ใช้อัลคิล พอลิออกซีเอทิลีนอีเธอร์ ซัลโฟซัคซิเนต (alkyl polyoxyethylene ether sulfosuccinates) เป็นสารลดแรงตึงผิว (Song *et al.*, 2008) แสดงดังภาพที่ 7

นอกจากนี้การเข้าไปอยู่ในอนุภาคของสารลดแรงตึงผิวยังมีผลต่อรูปร่างของอนุภาครวมทั้งกลไกการเกิดอนุภาคในระหว่างการสังเคราะห์ เช่น การสังเคราะห์ P(S-MAA) โดยใช้ Emulgen 911 (ความมีขั้วน้อย) และ Emulgen 931 (ความมีขั้วมาก) เป็นสารลดแรงตึงผิว พบว่าอนุภาคของ P(S-MAA) ที่ใช้ Emulgen 911 มีรูปร่างไม่เป็นทรงกลม (nonspherical particle) โดยจะมีผิวขรุขระและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแคบ ในขณะที่รูปร่างของ P(S-MAA) เป็นทรงกลมแต่มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่กว้างเมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวเป็น Emulgen 931 ดังภาพที่ 8 เนื่องจาก Emulgen 911 จะเข้าไปอยู่ในหยดนอนอเมอร์และอนุภาค P(S-MAA) ในช่วงเริ่มต้นของการสังเคราะห์มากกว่า Emulgen 931 เมื่อเวลาผ่านไปปริมาณนอนอเมอร์ลดลง ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นและไม่สามารถละลายในหยดนอนอเมอร์ได้หมด สารลดแรงตึงผิวจะค่อยๆ ออกมาจากหยดนอนอเมอร์และ/หรือออกจากอนุภาคพอลิเมอร์บางส่วน ทำให้เกิดอนุภาคใหม่หรือทุติยภูมิ (secondary nucleation) ขึ้น โดยอนุภาคใหม่นี้ในกรณีการใช้ Emulgen 911 จะมีอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรน้อยกว่าการใช้ Emulgen 931 เนื่องจาก Emulgen 911 ละลายอยู่ในน้ำ



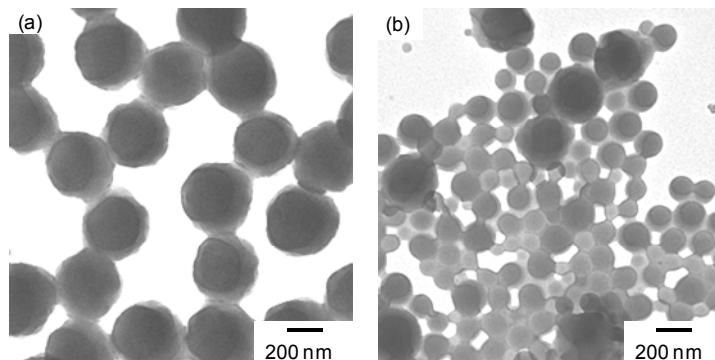
**ภาพที่ 6** อนุภาคพอลิสไตรีนที่มีหลายช่องว่างภายในอนุภาค เตรียมโดย seeded emulsion polymerization ที่ใช้โปแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นต่างๆ (a': 0.53; b': 2.11; c': 8.45 (mM ในน้ำ) ในการเตรียมอนุภาคสไตรีน (Kobayashi *et al.*, 2007)



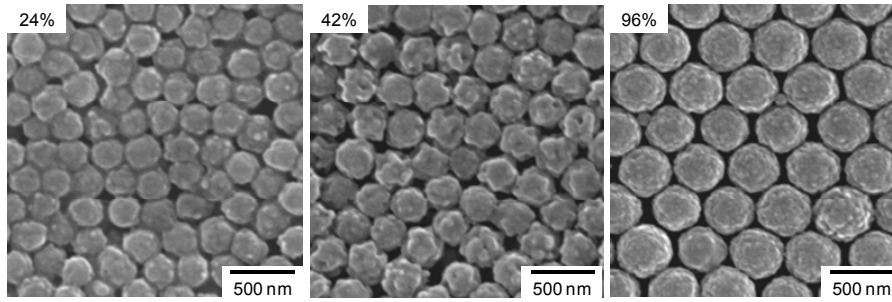
**ภาพที่ 7** ภาพถ่ายอิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพอลิสไตรีนที่มีหลายช่องว่างภายในอนุภาคที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ใช้อัลคิล พอลิออกซีเอทิลีน อีเธอร์ ซัลโฟซัคซินเนตเป็นสารลดแรงตึงผิว (Song *et al.*, 2008)

ในปริมาณที่น้อยกว่า ทำให้อนุภาคเล็กๆ ที่เกิดใหม่ไปจับกับอนุภาคใหญ่ที่เกิดขึ้นก่อนในระหว่างการสังเคราะห์ ทำให้ผิวของอนุภาคขรุขระดังภาพที่ 9 ในขณะที่อนุภาคเล็กๆ ในกรณีของการใช้

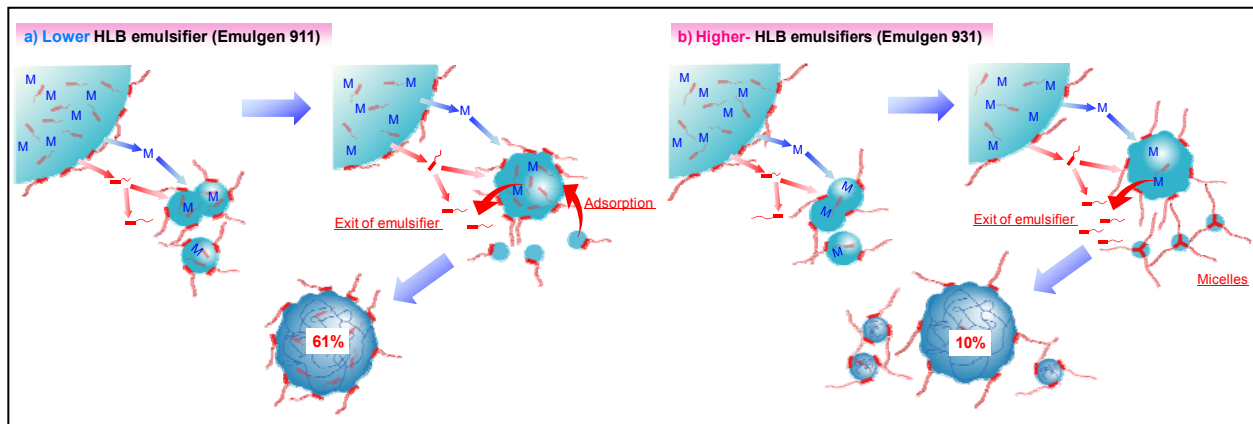
Emulgen 931 มีความเสถียรสูงและไม่ไปจับกับอนุภาคขนาดใหญ่ จึงทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่กว้าง กลไกการเกิดอนุภาคแสดงดังภาพที่ 10



**ภาพที่ 8** อนุภาค P(S-MAA) ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแบบอิมัลชันที่ใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นต่างกัน: a) Emulgen 911 และ b) Emulgen 931 (Chaiyasat, 2008)



ภาพที่ 9 อนุภาค P(S-MAA) ที่เปอร์เซ็นต์ต่างๆของการเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแบบอิมัลชันที่ใช้ Emulgen 911 เป็นสารลดแรงตึงผิว (Chaiyasat, 2008)



ภาพที่ 10 กลไกการเกิดอนุภาค P(S-MAA) ในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการแบบอิมัลชันที่ใช้สารลดแรงตึงผิวที่จำนวนของหมู่เอทิลีนออกไซด์ แตกต่างกัน: a) Emulgen 911 (จำนวนเอทิลีน ออกไซด์ น้อยกว่า:  $n=10.9$ ) และ b) Emulgen 931 (จำนวนเอทิลีนออกไซด์ มากกว่า:  $n=30.7$ ) (Chaiyasat, 2008)

## สรุป

ถึงแม้ว่าการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์โดยกระบวนการแบบอิมัลชันจะมีการศึกษากันมายาวนาน และมีการเตรียมในระดับอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย กระบวนการผลิตก็ยังคงมีการปรับปรุงอยู่ตลอดเวลาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมตามการประยุกต์ใช้งาน บทบาทของสารลดแรงตึงผิวในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันเป็นอีกเรื่องที่ต้องให้ความสำคัญเนื่องจากสารลดแรงตึงผิวไม่เพียงมีผลต่อการเกิดอนุภาคในระหว่างการสังเคราะห์ ขนาดและความเสถียรของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ แต่ยังมีผลต่อการเตรียมอนุภาคที่มีความเฉพาะทางอื่นๆ เช่น การเตรียมให้มีหนึ่งช่องว่าง หลายช่องว่างภายในอนุภาค รวมทั้งการเตรียมอนุภาคให้มีผิวขรุขระ โดยปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดอนุภาคที่มีความเฉพาะทางในรูปแบบต่างๆ เหล่านี้คือการเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์ของสารลดแรงตึงผิว ซึ่งงานวิจัยทางด้านนี้

ยังมีปริมาณน้อย จึงเป็นโจทย์หนึ่งที่น่าสนใจสำหรับนักวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ที่จะต้องศึกษากันต่อไปในหลายๆ แง่มุม ทั้งชนิดและสภาพผิวของสารลดแรงตึงผิว ชนิดและสภาพผิวของมอนอเมอร์ และสถานะในการสังเคราะห์อื่นๆ

## เอกสารอ้างอิง

- Chaiyasat, A., Kobayashi, H. & Okubo, M. (2007). Incorporation of nonionic emulsifier inside methacrylic polymer particles in emulsion polymerization. *Colloid and Polymer Science*, 285, 557-562.
- Chaiyasat, A. (2008) *Various Aspects of Particle Formation in Emulsion Polymerization* Ph.D Thesis, Chemical Science and Engineering, Kobe University.



- Chaiyasat, A., Yamada, M., Kobayashi, H., Suzuki, T. & Okubo, M. (2008). Incorporation of nonionic emulsifiers inside styrene-methacrylic acid copolymer particles during emulsion copolymerization. *Polymer*, 49, 3042-3047.
- Chern, C.-S. (2008). *Principles and Applications of Emulsion Polymerization*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Gilbert, R.G. (1995). *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*. London: Academic press.
- Hai-pu, L., Okubo, M. & Suzuki, T. (2009). Effect of stirring on preparation of hollow copolymer particles by alkali/cooling method. *Journal of Central South University of Technology*, 16, 563-568.
- Kobayashi, H., Miyanaga, E. & Okubo, M. (2007). Preparation of multihollow polymer particles by seeded emulsion polymerization using seed particles with incorporated nonionic emulsifier. *Langmuir*, 23, 8703-8708.
- Kobayashi, H., Chaiyasat, A., Oshima, Y., Suzuki, T. & Okubo, M. (2009a). Incorporation of nonionic emulsifier inside carboxylated polymer particles during emulsion copolymerization: Influence of methacrylic acid content. *Langmuir*, 25, 101-106.
- Kobayashi, H., Suzuki, T., Moritaka, M., Miyanaga, E. & Okubo, M. (2009b). Preparation of multihollow polystyrene particles by seeded emulsion polymerization using seed particles with incorporated nonionic emulsifier: effect of temperature. *Colloid and Polymer Science*, 287, 251-257.
- Lovell, P.A. & El-Aasser, M.S. (1997). *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd.
- Okada, M., Matoba, T. & Okubo, M. (2003). Influence of nonionic emulsifier included inside carboxylated polymer particles on the formation of multihollow structure by the alkali/cooling method. *Colloid and Polymer Science*, 282, 193-197.
- Okubo, M., Furukawa, Y., Shiba, K. & Matoba, T. (2003). Inclusion of nonionic emulsifier inside polymer particles produced by emulsion polymerization. *Colloid and Polymer Science*, 281, 182-186.
- Okubo, M., Kobayashi, H., Matoba, T. & Oshima, Y. (2006). Incorporation of Nonionic Emulsifiers Inside Particles in Emulsion Polymerization: Mechanism and Methods of Suppression. *Langmuir*, 22, 8727-8731.
- Song, L., Cong, Y., Wang, M., Ge, X. & Zhang, Z. (2008). Incorporation of disodium alkyl polyoxyethylene ether sulfosuccinate inside styrene droplets: Mechanism and its application for preparation of multihollow polymer spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322, 231-236.
- Thickett, S.C. & Gilbert, R.G. (2007). Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer*, 48, 6965-6991.