

การเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนด้วย  
กระบวนการสังเคราะห์แบบไมโครซัสเพนชัน

PREPARATION OF POLYMETHYL METHACRYLATE  
MICROCAPSULE CONTAINING HEAT STORAGE  
MATERIAL BY MICROSUSPENSION  
POLYMERIZATION

สายรุ้ง นพฤทธิ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม  
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2556

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนด้วย  
กระบวนการสังเคราะห์แบบไมโครซัสเพนชัน

สายรุ้ง นพฤทธิ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม  
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2556

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบไมโครซัสเพนชัน

Preparation of polymethyl methacrylate microcapsule containing heat storage material by microsuspension polymerization

ชื่อ - นามสกุล

นางสาวสายรุ้ง นพฤทธิ

สาขาวิชา

เคมีนวัตกรรม

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.


อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม


ศาสตราจารย์มาชาโยชิ โอคุโบะ, Dr.Eng.

ปีการศึกษา

2556

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

  
..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.)

  
..... กรรมการ  
(อาจารย์วรายุทธ สะโงมแสง, ปร.ค.)

  
..... กรรมการ  
(ศาสตราจารย์มาชาโยชิ โอคุโบะ, Dr.Eng.)

  
..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

  
..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิริแหว พงษ์สวัสดิ์, วท.ค.)

วันที่ 9 เดือนมีนาคม พ.ศ. 2557

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบไมโครซัสเพนชัน
ชื่อ-นามสกุล	นางสาวสายรุ้ง นพฤทธิ
สาขาวิชา	เคมีนิวตกรรม
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปริยาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ศาสตราจารย์ มาชาโยชิ โอคุโบะ, Dr.Eng.
ปีการศึกษา	2556

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์

ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม ด้วยเปลือกพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ คือ พอลิเมทิลเมทาคริเลต พอลิไควนิลเบนซีนและพอลิสไตรีน พบว่าค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มในไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จากเปลือกพอลิเมทิลเมทาคริเลต มีค่าเท่ากับของรูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์ และมีค่าสูงกว่าที่เตรียมได้โดยใช้เปลือกพอลิไควนิลเบนซีนและพอลิสไตรีน เนื่องจากเกิดการแยกวัฏภาคที่สมบูรณ์ระหว่างรูบิเทอร์ม 27 ที่เป็นแกนและพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่เป็นเปลือก อย่างไรก็ตาม พบว่ามีการเกิดอนุภาคของพอลิเมทิลเมทาคริเลตในชั้นน้ำประมาณ 45 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้เกิดการลดลงของความหนาและความแข็งแรงของเปลือกไมโครแคปซูลส่งผลทำให้เกิดพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลที่ไม่เป็นทรงกลม ดังนั้น เพื่อแก้ปัญหาจึงได้ทำการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 โดยกลไกแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์ จากผลการทดลองพอลิเมทิลเมทาคริเลต /รูบิเทอร์ม 27 ไมโครแคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีรอยยุบขนาดเล็กบริเวณผิว ค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะใกล้เคียงกับรูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์ นอกจากนี้ยังไม่พบอนุภาคของพอลิเมทิลเมทาคริเลตในชั้นน้ำ

ดังนั้น จึงสามารถสรุปได้ว่าสามารถเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่มีศักยภาพสูงด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์ ค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มภายในไมโครแคปซูล

มีค่าสูงใกล้เคียงกับของรูปเทอร์ม 27 บริสุทธิ์ นอกจากนี้ การเกิดอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตในชั้น  
น้ำลดลงอย่างมาก

**Keywords:** วัสดุเก็บความร้อน, ไมโครซัสเพนชัน, ไมโครแคปซูล, ไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไร  
เซชัน



<b>Thesis Title</b>	Preparation of polymethyl methacrylate microcapsule containing heat storage material by microsuspension polymerization
<b>Name– Surname</b>	Miss Sayrung Noppalit
<b>Program</b>	Innovative Chemistry
<b>Thesis Advisor</b>	Assistant Professor Preeyaporn Chaiyasat, Ph.D.
<b>Thesis Co-advisor</b>	Professor Masayoshi Okubo, Dr.Eng.
<b>Academic Year</b>	2013

### ABSTRACT

In this research, the preparation of polymethyl methacrylate microcapsules encapsulated RT 27 (PMMA/RT 27) by iodine transfer microsuspension polymerization (microsuspension ITP) was studied.

The polymer microcapsules encapsulated RT 27 were prepared by the conventional radical microsuspension polymerization with various polymer shells, PMMA, polydivinylbenzene (PDVB) and polystyrene (PS). It was found that the latent heats of the encapsulated RT 27 with PMMA shell were similar to those of pure RT 27 and higher than those of PDVB and PS shells due to the complete phase separation of the encapsulated RT 27 core and PMMA shell. However, approximately 45 wt% of free PMMA particles were formed in aqueous medium resulting in the reduction of shell thickness and strength. As a result, the nonspherical PMMA microcapsules were formed. Therefore, to solve this problem, the preparation of PMMA encapsulated RT 27 by microsuspension ITP was carried out. From the result, the prepared PMMA/RT27 microcapsules have spherical shape with a small dimple at the surface. The latent heats also closed to those of pure RT 27. Moreover, the free PMMA particles in aqueous medium were not observed.

Therefore, it can be concluded that high performance PMMA/RT 27 microcapsules were successfully prepared by microsuspension ITP. The latent heats of the encapsulated RT 27 were high similar to those of pure RT 27. Moreover, the formation of free PMMA particles in aqueous medium was drastically reduced.

**Keywords:** heat storage materials, microsuspension, microcapsule, iodine transfer polymerization



## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร.ปรีชาภรณ์ ไชยศักดิ์ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.อมร ไชยศักดิ์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.วรายุทธ สะโคมแสง กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำแนะนำและคำปรึกษาตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. ปรีชาภรณ์ ไชยศักดิ์ ผศ.ดร. อมร ไชยศักดิ์และ Prof.Dr. Masayoshi Okubo ที่ให้คำปรึกษาตลอดระยะเวลาในการศึกษาและขอขอบพระคุณห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์ คอลลอยด์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือเรื่องสารเคมี อุปกรณ์ต่าง ๆ รวมทั้งการวิเคราะห์ตัวอย่าง และอำนวยความสะดวกในการทำการทดลอง ทำให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้กำลังใจเสมอมา ขอขอบคุณอาจารย์ทุก ๆ ท่าน ที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางในการทำวิจัย จนกระทั่งมีวันนี้และขอบคุณเพื่อน ๆ กลุ่มพอลิเมอร์คอลลอยด์ทุกคนที่ช่วยเป็นกำลังใจจนประสบผลสำเร็จตามที่ได้หวังไว้



สายรุ้ง นพฤทธิ



## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1	สถานะในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม ที่อัตราส่วนของ มอนอเมอร์: RT 27 ที่ 50:50	44
ตารางที่ 3.2	สถานะในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ MMA:RT 27 ที่ 50:50 (%โดยน้ำหนัก) และน้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายทางทฤษฎี 50,000 กรัมต่อโมลที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของ BPO:CHI <sub>3</sub> .....	46
ตารางที่ 3.3	สถานะในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ MMA:RT 27 เป็น 50:50 (% โดยน้ำหนัก) อัตราส่วนโดยโมลของ BPO:CHI <sub>3</sub> ที่ 10:1 ที่น้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายทางทฤษฎีต่าง ๆ .....	47
ตารางที่ 4.1	การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำ ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม ในกระบวนการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ....	55
ตารางที่ 4.2	เปอร์เซ็นต์การบรรจุ RT 27 ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีเปลือกพอลิเมอร์แตกต่างกัน .....	59
ตารางที่ 4.3	ค่าความร้อนในการหลอมเหลว ( $\Delta H_m$ ) และ ค่าความร้อนในการเกิดผลึก ( $\Delta H_c$ ) ของ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีเปลือกแตกต่างกัน.....	60
ตารางที่ 4.4	น้ำหนักโมเลกุลของของพอลิเมทิลเมทาคริเลตของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI <sub>3</sub> 1:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) .....	65
ตารางที่ 4.5	น้ำหนักโมเลกุลของของพอลิเมทิลเมทาคริเลตของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI <sub>3</sub> 3:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) .....	66

## สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

ตารางที่ 4.6	น้ำหนักโมเลกุลของของพอลิเมทิลเมทาคริเลตของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI <sub>3</sub> 10:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์(ชั่วโมง).....	66
ตารางที่ 4.7	น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบ ITP น้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาคริเลต 100,000 กรัมต่อ โมล ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI <sub>3</sub> 10:1.....	69
ตารางที่ 4.8	น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบ ITP น้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาคริเลต 300,000 กรัมต่อ โมล ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI <sub>3</sub> 10:1.....	70
ตารางที่ 4.9	น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบ ITP สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 และอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส ชั่วโมงที่ 4-8 ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI <sub>3</sub> 10:1.....	72
ตารางที่ 4.10	เปอร์เซ็นต์การบรรจุ RT 27 ภายในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27..	74
ตารางที่ 4.11	ค่าความร้อนในการหลอมเหลว ( $\Delta H_m$ ) และ ค่าความร้อนในการเกิดผลึก ( $\Delta H_c$ ) ของ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI <sub>3</sub> 10:1 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส 4-8 ชั่วโมง .....	77

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	(5)
กิตติกรรมประกาศ .....	(7)
สารบัญ.....	(8)
สารบัญตาราง.....	(11)
สารบัญภาพ.....	(13)
บทที่ 1 บทนำ.....	17
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา .....	17
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย .....	18
1.3 ขอบเขตของการวิจัย .....	19
1.4 กรอบแนวความคิดในการวิจัย .....	19
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	20
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
2.1 ชนิดและวัสดุเก็บความร้อน .....	22
2.1.1 กลุ่มสารอินทรีย์.....	23
2.1.2 กลุ่มสารอนินทรีย์ .....	23
2.2 เทคนิคการเอนแคปซูเลชัน .....	24
2.2.1 เทคนิคการเอนแคปซูเลชันทางกายภาพ.....	24
2.2.2 เทคนิคการเอนแคปซูเลชันทางเคมี .....	25
2.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ .....	29
2.3.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ .....	29
2.3.2 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์ .....	31
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	38
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	40
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์.....	40
3.1.1 สารเคมี .....	40

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	41
3.2 การทดลอง.....	43
3.2.1 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ แขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม.....	43
3.2.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ แขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP.....	44
3.2.3 การล้างพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	48
3.2.4 การศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	48
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	51
4.1 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ แขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม.....	51
4.1.1 การเกิดพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	53
4.1.2 การศึกษาการล้างไมโครแคปซูลและปริมาณการบรรจุ RT 27 ในพอลิเมทิลเมทา คริเลต.....	56
4.1.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27.....	57
4.2 การเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์ แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP.....	62
4.2.1 การเกิดพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27.....	62
4.2.2 การศึกษาการล้างไมโครแคปซูลและปริมาณการบรรจุ RT 27 ในพอลิเมทิลเมทา คริเลตไมโครแคปซูล.....	74
4.2.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27.....	75
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	78
บรรณานุกรม.....	80

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก.....	88
ภาคผนวก ก ผลงาน ไปสเตอร์.....	89
ประวัติผู้เขียน.....	95



## สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 1.1	การแยกวัฏภาคภายในของพอลิเมอร์และวัสดุเก็บความร้อน.....	20
ภาพที่ 1.2	กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ ITP.....	21
ภาพที่ 2.1	วัฏจักรการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของวัสดุเก็บความร้อน.....	24
ภาพที่ 2.2	การเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดส์เบด.....	25
ภาพที่ 2.3	เทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอย.....	26
ภาพที่ 2.4	เทคนิคการเอนแคปซูเลชันแบบโคอะเซอเวชัน.....	27
ภาพที่ 2.5	การเอนแคปซูเลชันโดยเทคนิคการพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างผิวที่รอยต่อ.....	28
ภาพที่ 2.7	เทคนิคการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายใน.....	29
ภาพที่ 2.6	การเอนแคปซูเลชันโดยการใช้เทคนิคการระเหยตัวทำละลาย.....	
ภาพที่ 3.1	การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม.....	44
ภาพที่ 3.2	การเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์ แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP.....	45
ภาพที่ 4.1	Optical micrograph ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการ สังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม ที่มีเปลือกพอลิเมอร์แตกต่างกัน: (a) พอลิเมทิลเมทาคริเลต; (b) พอลิไควนิลเบนซีน และ (c) พอลิสไตรีน .....	52
ภาพที่ 4.2	Optical และ SEM micrograph ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วย กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม หลังจากล้างด้วย 2- โพรพานอล ที่มีเปลือกพอลิเมอร์แตกต่างกัน: (a และ a') พอลิเมทิลเมทาคริเลต; (b และ b') พอลิไควนิลเบนซีน และ (c และ c') พอลิสไตรีน.....	54
ภาพที่ 4.3	อิมัลชันของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่มีเปลือกพอลิเมอร์แตกต่างกันที่เตรียมด้วย กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิมที่มีเปลือกพอลิเมอร์ แตกต่างกัน; (a) พอลิเมทิลเมทาคริเลต; (b) พอลิไควนิลเบนซีน และ (c) พอลิสไตรีน.....	55

## สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.4 ปริมาณการบรรจุ RT 27 ในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม ก่อนและหลังล้างด้วย 2- โพรพานอลที่เวลาต่าง ๆ : (□) พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลผสม RT 27 บริสุทธิ์ และ (○) พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูล.....57
- ภาพที่ 4.5 TGA thermogram แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ (a) RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิมที่มีเปลือกพอลิเมอร์แตกต่างกัน : (b) พอลิเมทิลเมทาคริเลต; (c) พอลิไควนิลเบนซีน และ (d) พอลิสไตรีน.....58
- ภาพที่ 4.6 DSC thermogram แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม ( — ) และ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม ที่มีเปลือกแตกต่างกัน พอลิเมทิลเมทาคริเลต ( — ) พอลิไควนิลเบนซีน ( — ) และพอลิสไตรีน ( — ) .....61
- ภาพที่ 4.7 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 1:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) : a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 3; e) 5 และ f) 8.....63
- ภาพที่ 4.8 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 3:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) : a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 3; e) 5 และ f) 8.....63
- ภาพที่ 4.9 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 10:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) : a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 3; e) 5 และ f) 8.....64

## สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.10 อิมัลชันของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> : (a) 1:1; (b) 3:1 และ (c) 10:1 .....67
- ภาพที่ 4.11 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP น้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาคริเลต 100,000 กรัมต่อโมล ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 10:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) : a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 3; e) 5 และ f) 8.....68
- ภาพที่ 4.12 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP น้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาคริเลต 300,000 กรัมต่อโมล ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 10:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) : a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 3; e) 5 และ f) 8.....69
- ภาพที่ 4.13 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 10:1 อุณหภูมิ 80 และ 90 องศาเซลเซียสที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) : a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 3; e) 5 และ f) 8.....71
- ภาพที่ 4.14 SEM micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 10:1 อุณหภูมิ 80 และ 90 องศาเซลเซียสที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) : a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 3; e) 5 และ f) 8.....71
- ภาพที่ 4.15 กราฟ Conversion-time ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 10:1 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 (◇) และ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส ชั่วโมงที่ 4-8 (□).....73



## สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.16 อิมัลชันของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ใน 3 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส ชั่วโมงที่ 4-8 ที่อัตราส่วนของ BPO:CH<sub>3</sub> 10:1.....73
- ภาพที่ 4.17 ปริมาณการบรรจุ RT 27 ในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูล ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส ชั่วโมงที่ 4-8 ก่อนและหลังล้างด้วย 2-โพรพานอลที่เวลาต่าง ๆ : (□) พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลผสม RT 27 บริสุทธิ์ และ (○) พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูล.....75
- ภาพที่ 4.18 TGA thermogram แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ (a) RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม (b) พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CH<sub>3</sub> 10:1 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส 4-8 ชั่วโมง และ (c) พอลิเมทิลเมทาคริเลต .....76
- ภาพที่ 4.19 DSC thermogram แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม ( — ) และ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูล ( — ) ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CH<sub>3</sub> 10:1 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส 4-8 ชั่วโมง.....77

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันได้มีการศึกษาเกี่ยวกับวัสดุเปลี่ยนแปลงวัฏภาคได้ (Phase change materials; PCMs) หรือวัสดุเก็บความร้อน (Heat storage materials) อย่างแพร่หลาย เนื่องจากวัสดุนี้มี ความสามารถในการดูดและคายความร้อนได้ดี โดยมีหลักการทำงาน คือ วัสดุเก็บความร้อนจะดูด พลังงานความร้อน เมื่ออุณหภูมิในสิ่งแวดล้อมมีค่าสูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะ (Transition temperature) ของวัสดุเก็บความร้อน และคายพลังงานความร้อนออกมา เมื่ออุณหภูมิจึงสิ่งแวดล้อม ต่ำกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะของวัสดุเก็บความร้อนนั้น โดยวัสดุเก็บความร้อนที่ดีจะต้องมีค่าการนำ ความร้อนที่สูง หลอมเหลวในช่วงอุณหภูมิการใช้งาน และเกิดการเย็นตัวยิ่งยวด (Supercooling) น้อย วัสดุเก็บความร้อนกลุ่มพาราฟิน เช่น ออกตะเดเคน เฮกซะเดเคน และเททระเดเคน เป็นกลุ่มที่ นิยมใช้ในอุตสาหกรรม เนื่องจากมีค่าความจุความร้อนค่อนข้างสูง ไม่เป็นพิษ ไม่เกิดการกัดกร่อน มี ความเสถียรในระยะเวลาอันยาวนานและราคาถูก แต่มีข้อด้อย คือ มีค่าการนำความร้อน (Thermal conductivity) ต่ำ ดังนั้น จึงได้มีการพัฒนาโดยการหุ้มวัสดุเก็บความร้อนให้เป็นแคปซูล (Capsule) ขนาดเล็ก ๆ ที่เรียกว่า เอนแคปซูลเลชัน (Encapsulation) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวซึ่งจะทำให้มีการถ่ายเทความ ร้อนเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้งานวัสดุเก็บความร้อนโดยตรง เทคนิคหนึ่งที่ได้รับค่านิยมใน การเตรียมแคปซูล คือ การสังเคราะห์จากมอนอเมอร์แบบแขวนลอย (Suspension polymerization) โดยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน (Internal phase separation) แต่การหุ้มวัสดุเก็บความร้อนเป็น แคปซูลขนาดเล็กๆ นี้ยังพบปัญหา คือ วัสดุเก็บความร้อนที่อยู่ภายในแคปซูลนั้นมีค่าความร้อนแฝง ของการเปลี่ยนสถานะ (Latent heat) ทั้งการหลอมเหลว (Heat of melting;  $H_m$ ) และการเกิดผลึก (Heat of crystallization;  $H_c$ ) ต่ำลง และมีการเลื่อนตำแหน่งของอุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystallization temperature;  $T_c$ ) หรือเกิดการเย็นตัวยิ่งยวด เมื่อเทียบกับวัสดุเก็บความร้อนบริสุทธิ์ที่ไม่ได้ถูกหุ้มใน พอลิเมอร์แคปซูล เนื่องจากระหว่างการแยกวัฏภาคของสายโซ่พอลิเมอร์เพื่อเกิดเป็นเปลือก (Shell) แคปซูลจะมีพอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำส่วนหนึ่งปนอยู่ในวัสดุเก็บความร้อน ส่งผลให้การแยกวัฏ ภาคระหว่างเปลือกพอลิเมอร์ และวัสดุเก็บความร้อนที่เป็นแกน (Core) ไม่สมบูรณ์ซึ่งทำให้ ประสิทธิภาพในการใช้งานต่ำลง เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ อนุมูลอิสระ (Free radical polymerization) ซึ่งสามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล

(Molecular weight distribution; MWD) ได้ คือ การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอดโทล/ลิฟวิ่ง แรดิคคอด (Controlled/living radical polymerization; CLRP) ซึ่งสามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของแต่ละสายโซ่ให้มีขนาดใกล้เคียงกัน โดยการใช้สารควบคุมสายโซ่ (Chain transfer agent) เพื่อควบคุมน้ำหนักโมเลกุลในกลไกการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบ (Narrow MWD) การสังเคราะห์แบบ CLRP มีด้วยกันหลายเทคนิค เทคนิคหนึ่งที่ค่อนข้างได้รับความนิยม คือ ไอโอดีน-ทรานสเฟอ พอลิเมอไรเซชัน (Iodine-transfer polymerization; ITP) เนื่องจากเทคนิคนี้สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลให้มีการกระจายตัวที่แคบได้ดี โดยมีการใช้สารควบคุมสายโซ่ (Control agent) หรือสารโยกย้ายสายโซ่ (Chain transfer agent) คือ สารประกอบไอโอดีน เช่น ไอโอดิฟอร์ม ซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีราคาถูก หากนำมาใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนน่าจะทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของเปลือกพอลิเมอร์กับแกนวัสดุเก็บความร้อนได้ดีขึ้น

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ จึงจะทำการศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนกลุ่มพาราฟิน คือ Rubitherm 27 (RT 27) โดยกลไกการสังเคราะห์แบบ ITP ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยเป็นครั้งแรก ซึ่งคาดว่าจะสามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดี ทำให้ได้สายโซ่พอลิเมอร์ที่มีความยาวใกล้เคียงกัน ซึ่งน่าจะทำให้การแยกวัฏภาคระหว่างเปลือกพอลิเมอร์และวัสดุเก็บความร้อนเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ ส่งผลให้วัสดุเก็บความร้อนที่หุ้มภายในพอลิเมอร์แคปซูลมีค่าการนำความร้อนสูงเท่ากับหรือใกล้เคียงกับวัสดุเก็บความร้อนบริสุทธิ์ที่ไม่ได้หุ้ม และสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมได้อย่างมีประสิทธิภาพ

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาชนิดของเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่มีผลต่อสมบัติทางความร้อนของ RT 27 ด้วยการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกแบบดั้งเดิม

1.2.2 เพื่อศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 โดยกลไกการสังเคราะห์แบบ ITP เปรียบเทียบกับแบบดั้งเดิมในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

1.2.3 เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้

### 1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

1.3.1 เตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 โดยใช้พอลิเมอร์สามชนิด คือ พอลิเมทิลเมทาคริเลต พอลิไดไวนิลเบนซีน และ พอลิสไตรีน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม ในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล

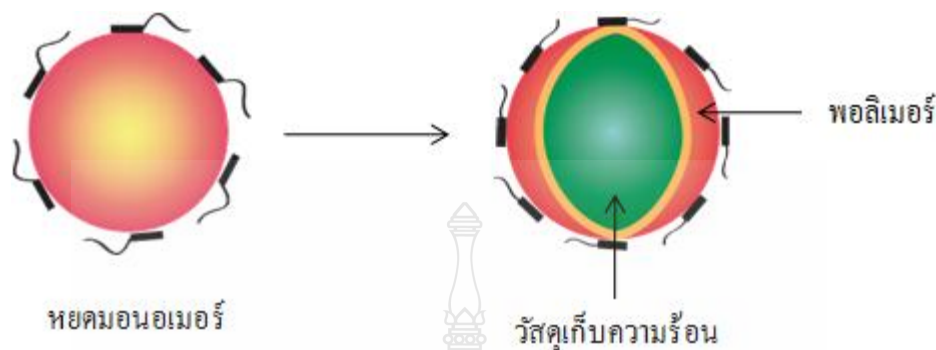
1.3.2 หาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลต ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไก ITP โดยศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการสังเคราะห์ เช่น อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อ RT 27 ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อปริมาณของสารควบคุมสายโซ่ อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์

1.3.3 ศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิคต่างๆ เช่น น้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิคเจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี (Gel permeation chromatography; GPC) ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric analysis; TGA) และดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (Differential scanning calorimetry; DSC) และศึกษาลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) และกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope; OM)

### 1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนโดยมีพอลิเมอร์เป็นเปลือก และวัสดุเก็บความร้อนเป็นแกนมีหลายวิธี ส่วนมากนิยมเตรียมในระบบกระจาย (Dispersed systems) โดยมีน้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง (Continuous phase) ซึ่งเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม กระบวนการหนึ่งที่นิยม คือ กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยอาศัยการแยกวัฏภาคภายในของพอลิเมอร์ ซึ่งเริ่มต้นด้วยการผสมวัสดุเก็บความร้อน มอนอเมอร์ และตัวริเริ่มปฏิกิริยาให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้น ทำให้เป็นหยดมอนอเมอร์ (Monomer droplet) กระจายในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิว ระหว่างการพอลิเมอไรเซชันภายในหยดมอนอเมอร์ มอนอเมอร์จะเปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ ความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้น จึงทำให้ความสามารถในการเข้ากัน (Miscibility) ระหว่างพอลิเมอร์และวัสดุเก็บความร้อนค่อย ๆ ลดลงจนถึงค่าความยาววิกฤต (Critical chain length) พอลิเมอร์จะไม่สามารถละลายเข้ากับวัสดุเก็บความร้อนได้อีก จึงเกิดการแยกวัฏภาคภายในเกิดเป็นแคปซูลขึ้น โดยพอลิเมอร์ซึ่งมีความชอบน้ำ (Hydrophilicity) มากกว่าจะเคลื่อนที่ออกมาด้านนอกของ

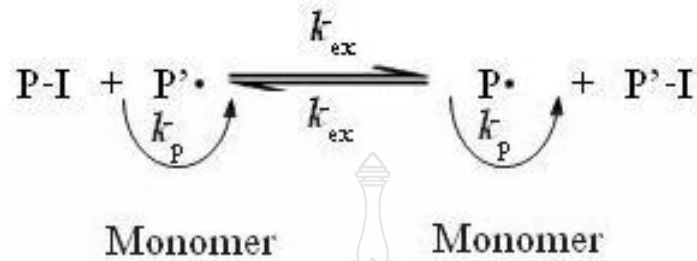
อนุภาคเกิดเป็นเปลือกแคปซูล และวัสดุเก็บความร้อนซึ่งมีความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity) จะอยู่ภายในเป็นแกน แสดงดังภาพที่ 1.1



ภาพที่ 1.1 การแยกวัฏภาคภายในของพอลิเมอร์และวัสดุเก็บความร้อน

แต่พอลิเมอร์แคปซูลที่ได้จากการสังเคราะห์ดังกล่าวนี้ยังมีข้อด้อย คือ ค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะทั้งการหลอมเหลวและการเกิดผลึกต่ำ เนื่องจากมีพอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำส่วนหนึ่งปนอยู่ในวัสดุเก็บความร้อนโดยเฉพาะที่รอยต่อระหว่างเปลือกพอลิเมอร์กับแกนวัสดุเก็บความร้อน ส่งผลให้การแยกวัฏภาคระหว่างพอลิเมอร์และวัสดุเก็บความร้อนไม่สมบูรณ์ เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดี โดยใช้เทคนิค CLRP ซึ่งเทคนิคนี้ประกอบไปด้วย 2 เทอมที่สำคัญ คือ ความมีชีวิต (Livingness) หมายถึงจำนวนสัดส่วนของสายโซ่พอลิเมอร์ที่สามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์ไปได้เรื่อยๆ เมื่อมีมอนอเมอร์เหลืออยู่ในระบบ และการควบคุม (Control) ซึ่งหมายถึง โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงเมื่อเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น จึงทำให้การต่อสายโซ่พอลิเมอร์เกิดการสิ้นสุด (Termination) ลดลง ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลค่อย ๆ เพิ่มขึ้น ซึ่งจะแตกต่างกับกลไกแบบดั้งเดิมที่น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจึงทำให้การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลทำได้ยาก กลไก ITP เป็นเทคนิคหนึ่งใน CLRP ที่ได้รับความนิยมโดยมีสารควบคุมสายโซ่ คือสารประกอบไอโอดีน ซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และสามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบได้ดี ส่งผลให้คุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้มีความสม่ำเสมอ แสดงดังภาพที่ 1.2 ดังนั้น หากมีการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยนำกลไก ITP มาใช้จะทำให้ได้สายโซ่ที่มีความยาวใกล้เคียงกันและสามารถทำนายน้ำหนักโมเลกุลได้ คาดว่าจะส่งผลให้การแยกวัฏภาคระหว่างพอลิเมอร์และวัสดุเก็บความร้อนเกิดได้สมบูรณ์ ทำให้ค่าความร้อนแฝงของการเกิดผลึกและการหลอมเหลวของวัสดุเก็บความร้อนที่ถูกหุ้มเพิ่มขึ้นใกล้เคียงกับวัสดุเก็บความร้อนบริสุทธิ์ที่ไม่ถูกหุ้ม นอกจากนี้ การที่สายโซ่พอลิเมอร์มีความ

ยาวใกล้เคียงกันจะทำให้เปลือกพอลิเมอร์แคปซูลที่เกิดขึ้นมีความสม่ำเสมอ และมีการจัดเรียงตัวที่ดี ซึ่งน่าจะทำให้ความแข็งแรงของเปลือกแคปซูลเพิ่มขึ้นด้วย



ภาพที่ 1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ ITP

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

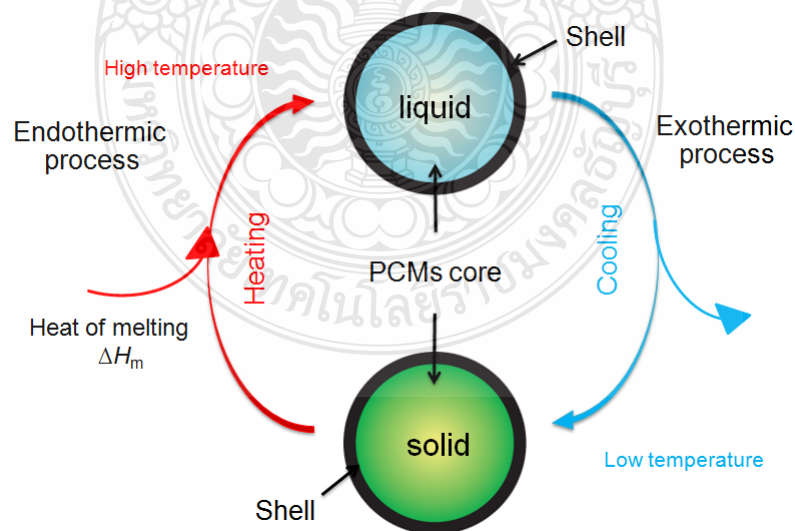
- 1.5.1 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 โดยกลไกการสังเคราะห์แบบ ITP ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย
- 1.5.2 พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ได้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ
- 1.5.3 พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ได้มีค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะทั้งการหลอมเหลวและการเกิดผลึกของ RT 27 ที่ถูกหุ้มใกล้เคียงกับ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ชนิดและวัสดุเก็บความร้อน

วัสดุเก็บความร้อน หรือวัสดุเปลี่ยนแปลงวัฏภาคได้ โดยทั่วไปจะมีหลักการทำงานที่เหมือนกัน คือ จะดูดพลังงานความร้อน เมื่ออุณหภูมิในสิ่งแวดล้อมมีค่าสูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะ (Transition temperature) ของวัสดุเก็บความร้อนทำให้อุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมลดลง เรียกว่า กระบวนการดูดความร้อน (Endothermic process) และมีการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลว และคายพลังงานความร้อนออกมา เมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมนั้นต่ำกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะของวัสดุเก็บความร้อนทำให้อุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมสูงขึ้น เรียกว่า กระบวนการคายความร้อน (Exothermic process) และมีการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็ง [1, 2] ดังภาพที่ 2.1 โดยวัสดุเก็บความร้อนที่ดีจะต้องมีค่าการนำความร้อนที่สูง หลอมเหลวในช่วงอุณหภูมิการใช้งาน และเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดต่ำ มีความเสถียรต่อสารเคมี ไม่เป็นพิษ ราคาต่ำ โดยทั่วไปหลักการในการเลือกใช้วัสดุเก็บความร้อนจะพิจารณาจากช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการใช้งาน และมีค่าความจุความร้อนค่อนข้างสูง ประเภทของวัสดุเก็บความร้อนสามารถแบ่งออกเป็นสองกลุ่มใหญ่ ดังนี้



ภาพที่ 2.1 วัฏจักรการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของวัสดุเก็บความร้อน

### 2.1.1 กลุ่มสารอนินทรีย์

วัสดุเก็บความร้อนในกลุ่มสารอนินทรีย์ที่นิยมใช้ คือ เกลือที่มีน้ำ (Hydrate salts) เช่น เกลือ โซเดียมซัลเฟต และแคลเซียมคลอไรด์ วัสดุเก็บความร้อนประเภทนี้มีประสิทธิภาพการเก็บความร้อนที่ดี แต่มีข้อด้อย คือ จะเกิดการจับกันเป็นผลึกในระหว่างการใช้งาน ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเก็บพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังมีราคาสูง และเกิดการเย็นตัวเร็วอย่างมาก

### 2.1.2 กลุ่มสารอินทรีย์

วัสดุเก็บความร้อนในกลุ่มสารอินทรีย์สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ กลุ่มที่ไม่ใช่พาราฟิน เช่น กรดไขมัน และพอลิเอทิลีน ไกคอล และกลุ่มพาราฟิน ซึ่งเป็นวัสดุเก็บความร้อนพวกอัลเคนที่เป็นโซ่คาร์บอนยึดกันด้วยพันธะเดี่ยว เช่น ออกตะเดเคน เฮกซะเดเคน และเททระเดเคน วัสดุเก็บความร้อนในกลุ่มพาราฟินนั้นนิยมใช้ในอุตสาหกรรมมากกว่ากลุ่มอื่น ๆ เนื่องจากพาราฟินมีค่าความจุความร้อนค่อนข้างสูง มีช่วงอุณหภูมิการใช้งานที่ค่อนข้างกว้าง ราคาถูก ไม่เกิดการกัดกร่อน และมีความเสถียรสูงเมื่อเทียบกับกลุ่มที่ไม่ใช่พาราฟิน

อย่างไรก็ตาม พาราฟินนั้นยังมีข้อด้อย คือ มีค่าการนำความร้อนต่ำ เมื่อมีการใช้งานโดยตรง ดังนั้น จึงมีการพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการนำความร้อน โดยการเตรียมเป็นแคปซูลให้มีขนาดเล็กๆ ที่เรียกว่า การเอนแคปซูลเลชัน เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวทำให้การถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น โดยมีพอลิเมอร์เป็นเปลือก และมีวัสดุเก็บความร้อนเป็นแกน นอกจากนี้การเตรียมแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน สามารถควบคุมปริมาตรของวัสดุเก็บความร้อนเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค และป้องกันอิทธิพลจากสิ่งแวดล้อมได้ทำให้มีอายุการใช้งานที่นานขึ้น

เนื่องจากวัสดุเก็บความร้อนนั้นสามารถดูดและคายความร้อนได้ จึงทำให้ได้รับความนิยมนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ เช่น ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ [3-5] โดยการเคลือบพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนลงไปบนผ้า โดยในเวลากลางวันวัสดุเก็บความร้อนจะเกิดการดูดความร้อน เมื่ออุณหภูมิในสิ่งแวดล้อมสูงกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงสถานะและตอนกลางคืนวัสดุเก็บความร้อนในพอลิเมอร์แคปซูลจะคายความร้อนออกมาเมื่ออุณหภูมิในสิ่งแวดล้อมต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะทำให้ผู้สวมใส่รู้สึกเย็นในตอนกลางวันและรู้สึกอบอุ่นเมื่อสวมใส่ในเวลากลางคืน นอกจากนี้ ยังมีการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านอื่นๆ เช่น ใช้เก็บพลังงานแสงอาทิตย์ [6] และนำไปใช้ในการควบคุมอุณหภูมิในอาคารควบคู่กับเครื่องปรับอากาศ [7-9]



## 2.2 เทคนิคการเอนแคปซูลชั้น

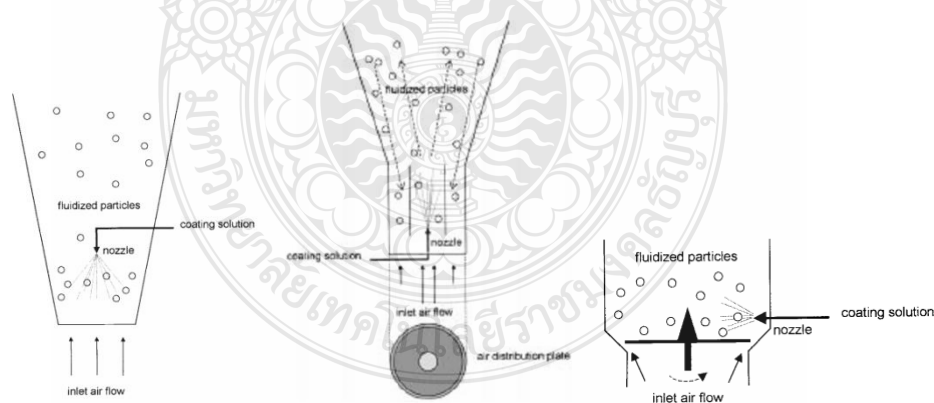
การเอนแคปซูลชั้น หมายถึง การห่อหุ้มสารที่ต้องการเป็นแกนไว้ภายใน โดยมีเปลือกห่อหุ้มอยู่ภายนอก สารที่ต้องการหุ้มอาจจะเป็นของเหลวหรือของแข็ง เทคนิคการเอนแคปซูลชั้นสามารถแบ่งออกเป็นสองประเภท คือ

### 2.2.1 เทคนิคการเอนแคปซูลชั้นทางกายภาพ

เทคนิคที่ได้รับความนิยม ได้แก่ การเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดส์เบด (Fluidized bed coating) และเทคนิคการอบแห้งพ่นฝอย (Spray drying technique)

#### 2.2.1.1 การเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดส์เบด

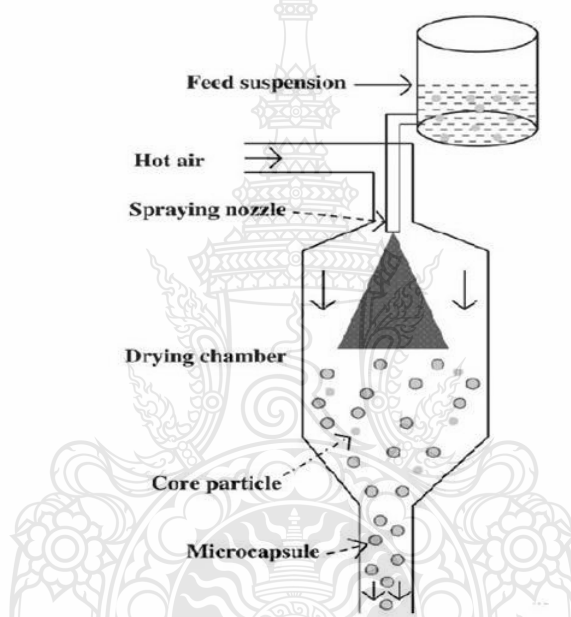
เทคนิคการเคลือบนี้จะอาศัยหลักการเคลือบที่บริเวณผิวของอนุภาคของแข็ง โดยการพ่นด้วยสารเคลือบในห้องอบแห้ง จากนั้น ตัวทำละลายที่อยู่ในสารเคลือบจะถูกทำให้ระเหยออกทำให้สารเคลือบเกาะติดอยู่ที่ผิวของอนุภาคของแข็ง การพ่นสารเคลือบนั้นสามารถพ่นทั้งทางด้านบน ด้านล่าง และแบบแนวสัมผัสเส้นผัด [10-12] แสดงดังภาพที่ 2.2 ซึ่งสามารถควบคุมความหนาของชั้นเคลือบได้โดยการกำหนดระยะเวลาในการเคลือบ แคปซูลที่ได้จากเทคนิคนี้จะมีขนาดใหญ่ประมาณ 500 ไมโครเมตร โดยทั่วไปเทคนิคนี้นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยา



ภาพที่ 2.2 การเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดส์เบด [10]

### 2.2.1.2 เทคนิคการอบแห้งพ่นฝอย

เทคนิคนี้นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมยา และอุตสาหกรรมอาหาร เนื่องจากต้นทุนการผลิตของวิธีนี้ต่ำกว่าวิธีอื่น ๆ และเครื่องมือหาใช้ง่าย เทคนิคนี้มีหลักการที่สำคัญ คือ เริ่มต้นทำการผสมสารที่ต้องการจะหุ้มและสารละลายที่ใช้เคลือบเข้าด้วยกัน จากนั้น นำไปเข้าเครื่อง Spray dryer แล้วทำการพ่นออกมา ทำการระเหยสารละลายออกด้วยลมร้อนที่อุณหภูมิสูง สารละลายที่ใช้เคลือบจะกลายเป็นของแข็งหุ้มสารที่เป็นแกนไว้ภายใน [13-15] ดังภาพที่ 2.3 อนุภาคที่เตรียมได้จากเทคนิคนี้จะมีขนาดประมาณ 10-100 ไมโครเมตร



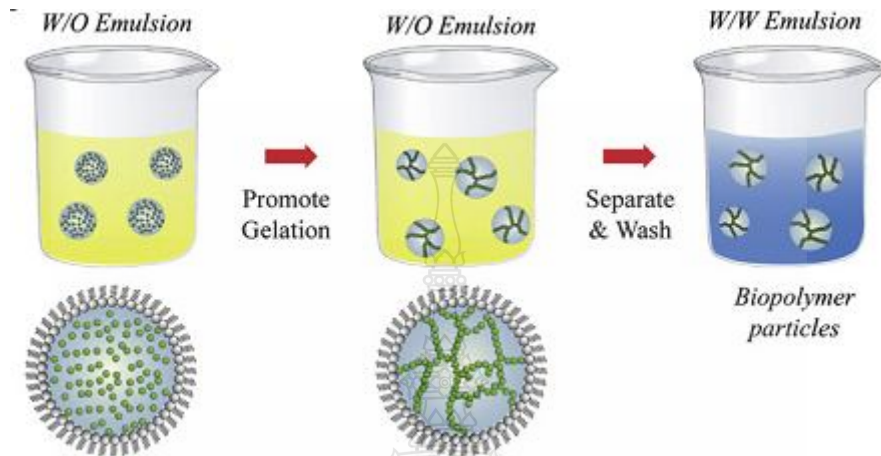
ภาพที่ 2.3 เทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอย [13]

### 2.2.2 เทคนิคการเอนแคปซูเลชันทางเคมี

เทคนิคที่ได้รับความนิยม ได้แก่ เทคนิคโคอะเซอเวชัน (Coacervation) เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันระหว่างผิวที่รอยต่อ (Interfacial polymerization) เทคนิคการระเหยตัวทำละลาย (Solvent evaporation) และเทคนิคการสังเคราะห์จากมอนอเมอร์ (Monomer polymerization) โดยใช้กลไกแยกวัฏภาคภายใน

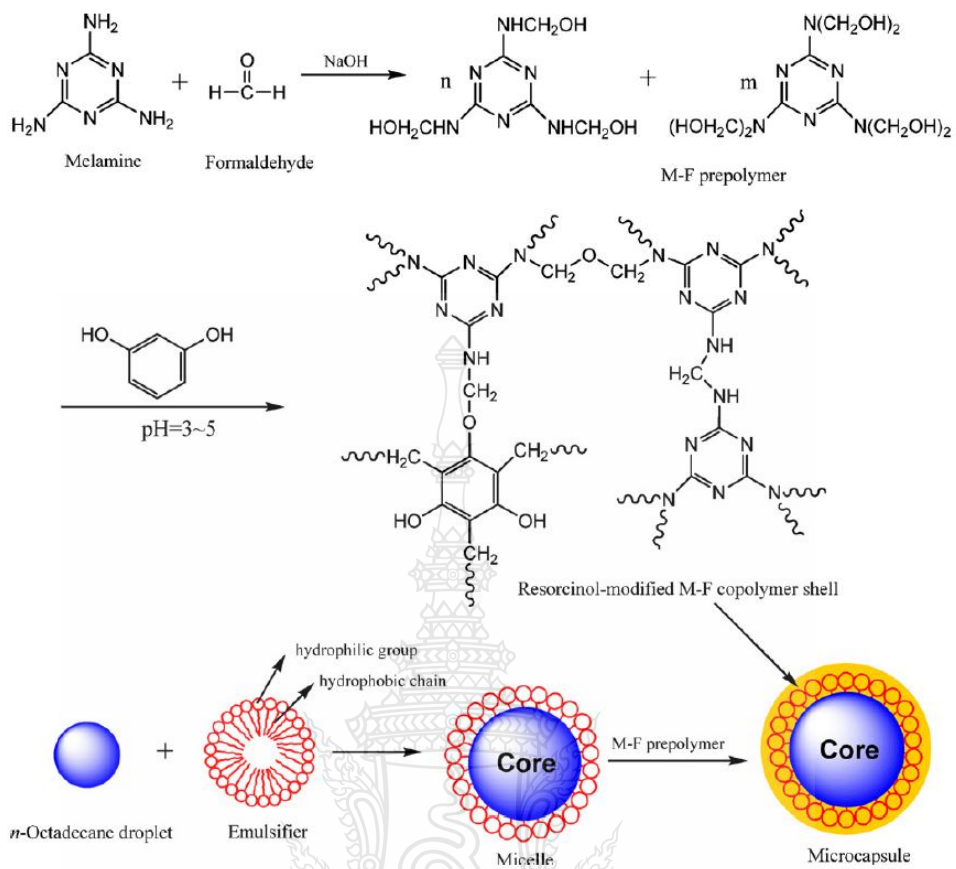
2.2.2.1 เทคนิคโคอะเซอเวชัน เป็นเทคนิคการเอนแคปซูเลชันโดยอาศัยหลักการ คือ เริ่มต้นนำสารที่ต้องการหุ้มมากระจายตัวในสารละลายพอลิเมอร์ที่ต้องการใช้เป็นเปลือก จากนั้นทำ

ให้พอลิเมอร์ไม่ละลายในสารละลายนั้น โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ การเติมเกลือ หรือการเติมตัวทำละลายที่ไม่ละลายเข้ากับพอลิเมอร์ จะทำให้พอลิเมอร์เคลื่อนที่มาจากตรงบริเวณผิวของสารที่ต้องการหุ้มและเกิดเป็นแคปซูล [16-18] ดังภาพที่ 2.4



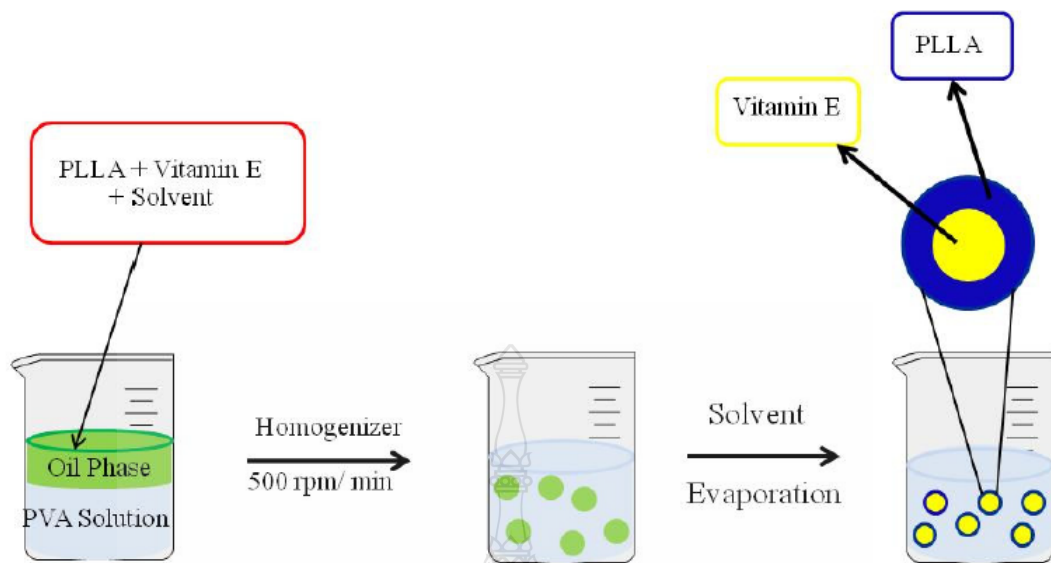
ภาพที่ 2.4 เทคนิคการเอนแคปซูลเช่นแบบ โคอะเซอเวชัน [16]

2.2.2.2 เทคนิคการพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างผิวที่รอยต่อ ดังภาพที่ 2.5 ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบที่สำคัญ คือ การสังเคราะห์แบบอินซิทู (In situ polymerization) และการสังเคราะห์แบบควบแน่น (Condensation polymerization) ซึ่งมีหลักการที่แตกต่างกัน คือ การสังเคราะห์แบบอินซิทู จะทำการเตรียมสารเบื้องต้นแยกออกเป็น 2 ส่วน โดยส่วนแรกเป็นการเตรียมสารที่ต้องการหุ้มให้เป็นหยดอยู่ในระบบกระจาย และอีกส่วนจะเป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์เพื่อนำมาใช้เป็นเปลือก จากนั้นนำมาผสมกันแล้วปรับสถานะให้เหมาะสม การจะเกิดเป็นแคปซูลได้นั้นจะต้องอาศัยความแตกต่างระหว่างประจุของทั้งสองส่วนดังภาพที่ 2.5 [19, 20] ส่วนการเตรียมแคปซูลโดยการสังเคราะห์แบบควบแน่น ประกอบด้วยมอนอเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำละลายอยู่กับสารที่ต้องการหุ้มทำให้เป็นหยดอยู่ในระบบกระจาย จากนั้นเติมมอนอเมอร์ที่ชอบน้ำและตัวเริ่มปฏิกิริยา พอลิเมอร์ไรเซชันจะเกิดขึ้นที่บริเวณผิวรอยต่อของมอนอเมอร์ที่ชอบน้ำและไม่ชอบน้ำ [21]



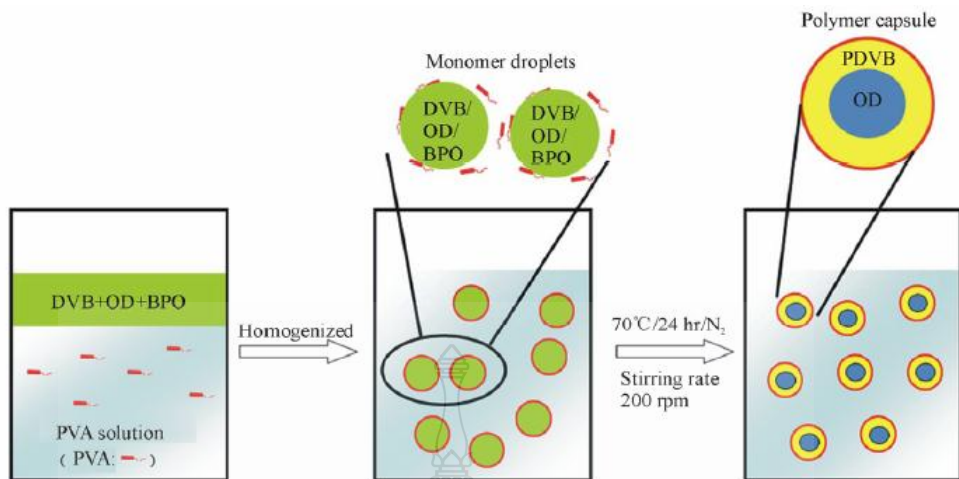
ภาพที่ 2.5 การเอนแคปซูลชัน โดยเทคนิคการพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างผิวที่รอยต่อ [20]

2.2.2.3 เทคนิคการระเหยตัวทำละลาย การเตรียมแคปซูลของเทคนิคนี้มีหลักการคือ จะต้องนำสารที่ต้องการหุ้มผสมกับพอลิเมอร์โดยใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้น นำไปทำให้เป็นหยดในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิวโดยการปั่น และทำการระเหยตัวทำละลายออก ทำให้พอลิเมอร์เคลื่อนที่แยกออกมาเป็นเปลือกหุ้มสารที่ต้องการหุ้มไว้ภายใน โดยพอลิเมอร์ที่เป็นเปลือกจะต้องมีความเป็นขี้หรือความชอบน้ำมากกว่าสารที่จะหุ้มไว้เป็นแกน ตัวอย่างการเตรียมพอลิแอลแลคติก แอซิดหุ้มบูยูเรีย [22] การเตรียมพอลิแลคติกแอซิดหุ้มวิตามินอี [23] ดังภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 การเอนแคปซูลเลชัน โดยการใช้เทคนิคการระเหยตัวทำละลาย [23]

2.2.2.4 เทคนิคการสังเคราะห์จากมอนอเมอร์โดยใช้กลไกแยกวัฏภาคภายใน หลักการที่สำคัญ คือ ในระบบการสังเคราะห์จะแบ่งออกเป็น 2 วัฏภาคที่สำคัญ คือ วัฏภาคอินทรีย์ และวัฏภาคต่อเนื่องซึ่งนิยมใช้น้ำ วัฏภาคอินทรีย์ประกอบด้วย มอนอเมอร์ (Monomer) ผสมกับสารที่ต้องการหุ้ม และตัวเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) ให้เป็นเนื้อเดียวกัน และทำให้เป็นหยดมอนอเมอร์กระจาย ในวัฏภาคต่อเนื่องที่เป็นน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิว จากนั้นทำการพอลิเมอไรเซชัน ความสามารถของสายโซ่พอลิเมอร์ที่จะละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับหยดมอนอเมอร์จะลดลง เมื่อมอนอเมอร์กลายเป็นพอลิเมอร์ โดยที่ความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์จะเพิ่มมากขึ้นเรื่อย ๆ จนทำให้ความสามารถในการเข้ากันของสารที่ต้องการหุ้มและพอลิเมอร์ลดลงจนถึงค่าความยาววิกฤต พอลิเมอร์และสารที่ต้องการหุ้มจะไม่สามารถละลายเข้าด้วยกันอีก ส่งผลให้เกิดการแยกวัฏภาคเกิดขึ้นระหว่างพอลิเมอร์และสารที่ต้องการหุ้ม โดยที่พอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำมากกว่าจะเคลื่อนที่ออกไปด้านนอกทำหน้าที่เป็นเปลือก และสารที่ต้องการหุ้มอยู่ภายในเป็นแกน การเตรียมแคปซูลโดยเทคนิคนี้จะต้องพิจารณาค่าแรงตึงระหว่างผิวของพอลิเมอร์กับน้ำเปรียบเทียบกับสารที่ต้องการหุ้ม โดยค่าแรงตึงระหว่างผิวของพอลิเมอร์กับน้ำจะต้องต่ำกว่าสารที่ต้องการหุ้มกับน้ำ เทคนิคการเอนแคปซูลเลชันนี้สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [24] แสดงดังภาพที่ 2.7 แบบมินิอิมัลชัน (Miniemulsion polymerization) [25, 26] และแบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization) [27, 28]



ภาพที่ 2.7 เทคนิคการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลการแยกวัฏภาคภายใน [24]

## 2.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์

กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์นั้นมีหลายกระบวนการ ซึ่งขึ้นอยู่กับทางเลือกนำไปใช้ประโยชน์ที่แตกต่างกัน กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบเนื้อเดียว (Homogeneous system) และกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบเนื้อผสม (Heterogeneous system) โดยมีรายละเอียดดังนี้

### 2.3.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ [29]

2.3.1.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบเนื้อเดียว ในระบบนี้สารที่อยู่ในกระบวนการสังเคราะห์ทั้งก่อนและหลังการสังเคราะห์จะต้องเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ การสังเคราะห์แบบบัลค์ (Bulk polymerization) ในระบบจะมีเพียงมอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยา พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์นี้มีข้อดี คือ มีความบริสุทธิ์สูง แต่ยังมีข้อด้อยคือ ในระบบการสังเคราะห์จะมีความหนืดสูงจึงมีการถ่ายเทความร้อนต่ำ ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์ที่ยาว ๆ เคลื่อนที่ออกมาทำให้โอกาสการสิ้นสุดของพอลิเมอร์ลดลง แต่พอลิเมอร์ที่มีสายโซ่สั้น ๆ นั้นยังสามารถเคลื่อนที่ออกมาได้ทำให้เข้าไปต่อกับสายโซ่พอลิเมอร์ได้เรื่อย ๆ ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง การหยุดปฏิกิริยาจึงเกิดได้ยาก ส่วนกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย (Solution polymerization) ในระบบจะประกอบด้วยมอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยา และสารละลายที่เหมาะสม การสังเคราะห์ในระบบนี้จะมีการถ่ายเทความร้อนได้ดีกว่ากระบวนการสังเคราะห์แบบ

บัลค์ อย่างไรก็ตาม จะต้องใช้ตัวทำละลายที่ค่อนข้างมากและพอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายจะต้องมีการกำจัดตัวทำละลายออกก่อนใช้งาน

2.3.1.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบเนื้อผสม หรือระบบกระจาย (Dispersed system) การสังเคราะห์ในระบบนี้ได้รับความนิยมมากในอุตสาหกรรม เนื่องจากได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเนื่องจากส่วนใหญ่ใช้น้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง [30] การสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบเนื้อผสมสามารถแบ่งออกเป็น 6 แบบ คือ การสังเคราะห์แบบกระจาย (Dispersion polymerization) แบบตกตะกอน (Precipitation polymerization) แบบแขวนลอย แบบมินิอิมัลชัน แบบไมโครอิมัลชัน (Microemulsion polymerization) และแบบอิมัลชัน ซึ่งแต่ละเทคนิคนั้นมีกลไกการเกิดอนุภาคที่แตกต่างกันออกไป การสังเคราะห์แบบกระจายและแบบตกตะกอน จะมีกลไกการเกิดอนุภาคที่คล้ายคลึงกัน คือ เป็นแบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) แต่แตกต่างกัน คือ การสังเคราะห์แบบตกตะกอนจะไม่มีการใช้สารลดแรงตึงผิว ในขณะที่การสังเคราะห์แบบกระจายจะมีการเติมสารลดแรงตึงผิวลงไปในวัฏภาคต่อเนื่องเพื่อป้องกันการรวมตัวของอนุภาค โดยเริ่มต้น มอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา และวัฏภาคต่อเนื่องจะละลายเป็นเนื้อเดียวกัน และเมื่อทำการพอลิเมอไรเซชัน มอนอเมอร์จะเปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ต่อสายโซ่ไปเรื่อย ๆ จนถึงความยาวสายโซ่วิกฤต พอลิเมอร์จะรวมตัวกัน โดยหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (ไม่มีขั้ว) เข้าด้านใน และส่วนที่ชอบน้ำ (มีขั้ว) ออกด้านนอก เกิดเป็นอนุภาคและตกตะกอนลงมา ซึ่งเรียกว่าการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบกระจายจะมีขนาดเล็กกว่าแบบตกตะกอน เนื่องจากในระบบมีสารลดแรงตึงผิวที่ช่วยป้องกันการรวมตัวระหว่างอนุภาคพอลิเมอร์ การสังเคราะห์แบบแขวนลอย และแบบมินิอิมัลชันมีกลไกการเกิดอนุภาคเหมือนกัน คือ เกิดอนุภาคภายในหยด (Droplet nucleation) โดยเริ่มต้น จะทำการเตรียมหยดมอนอเมอร์ที่มีตัวริเริ่มปฏิกิริยาละลายอยู่ด้วยโดยใช้แรงเฉือนสูง หยดมอนอเมอร์จะกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่องที่มีสารลดแรงตึงผิว แต่ในกรณีของการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชันจะมีการเติมสารไม่มีขั้วสูง (Hydrophobe) เพื่อป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์ที่มีขนาดระดับนาโนเมตร ในขณะที่ขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบแขวนลอยจะได้อนุภาคในระดับไมโครเมตร การสังเคราะห์แบบไมโครอิมัลชัน เป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่มีการเกิดอนุภาคภายในหยดมอนอเมอร์ ซึ่งในขั้นตอนการเตรียมหยดมอนอเมอร์จะไม่ใช้แรงเฉือนสูงแต่จะใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นสูงมาก ส่งผลให้ขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์แบบนี้มีขนาดต่ำกว่า 100 นาโนเมตร ส่วนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน มีกลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์แบบไมเซลล์าร์ (Micellar nucleation) โดยการเติมสารลดแรงตึงผิวปริมาณมากกว่าความเข้มข้นวิกฤตในการเกิดไมเซลล์ (Critical micelle

concentration) และตัวเริ่มปฏิกิริยาจะละลายในวัฏภาคต่อเนื่อง ในขณะที่มอนอเมอร์จะเกิดเป็นหยดเนื่องจากการปั่น จากนั้นมอนอเมอร์บางส่วนที่สามารถละลายน้ำได้จะเริ่มต่อสายโซ่จนถึงจุดที่มีความไม่มีขั้วเพียงพอเรียกว่า Z-mer จะเคลื่อนที่เข้าไปอยู่ในไมเซลล์และเกิดการพอลิเมอไรเซชันภายในไมเซลล์ต่อไป โดยหยดมอนอเมอร์จะทำหน้าที่เป็นแหล่งให้มอนอเมอร์ (Monomer supply) นอกจากนี้ในกรณีที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวหรือใช้ที่ปริมาณต่ำกว่าความเข้มข้นวิกฤตจะมีลักษณะการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์คล้ายกับการสังเคราะห์แบบตกตะกอนและแบบกระจาย

### 2.3.2 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์ [31]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันสามารถจำแนกได้ 2 แบบ คือ การพอลิเมอไรเซชันแบบขั้น (Step growth) ซึ่งเป็นกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มอนอเมอร์นั้นต้องมีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้พันธะโควาเลนต์มาเชื่อมต่อกัน ซึ่งหลังจากการทำปฏิกิริยาระหว่างมอนอเมอร์สิ้นสุดลงจะมีการกำจัดสารที่มีโมเลกุลเล็กออกมา เช่น น้ำ และแอมโมเนีย และการพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ (Chain growth) เป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยอาศัยการต่อกันของมอนอเมอร์โดยผ่านจุดว่องไวปฏิกิริยา ในกลไกการสังเคราะห์นี้สามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภทตามลักษณะของสารที่ว่องไวปฏิกิริยา (Active species) คือ การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกแบบอนุมูลอิสระ (Free radical polymerization) การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกแบบแอนไอออนิก (Anionic polymerization) และการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกแบบแคทไอออนิก (Cationic polymerization) ซึ่งพบว่าการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระนั้นได้รับความนิยมในทางอุตสาหกรรมมากกว่ากลไกอื่น ๆ เนื่องจากสามารถนำไปสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบได้ทนต่อสารปนเปื้อน และสามารถทำปฏิกิริยาได้ดีกว่า ดังนั้นจึงจะขอกล่าวเฉพาะการสังเคราะห์ด้วยกลไกแบบอนุมูลอิสระเท่านั้น ซึ่งจะแบ่งออกเป็นสองแบบ คือ กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม (Conventional free radical polymerization) และแบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง (Controlled/living radical polymerization; CLRP)

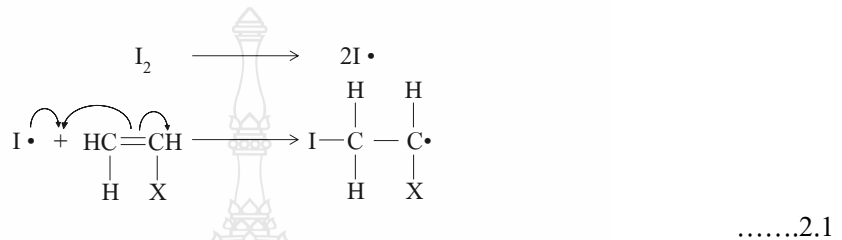
#### 2.3.2.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยผ่านอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม

การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมจะอาศัยหลักการคือ ตัวเริ่มปฏิกิริยาจะเกิดการแตกตัวให้อนุมูลอิสระ และอนุมูลอิสระนี้จะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ หลังจากนั้นมอนอเมอร์จะเข้ามาต่อกันไปเรื่อย ๆ จนทำให้ได้สายโซ่พอลิเมอร์ที่ยาวมากขึ้น ซึ่ง



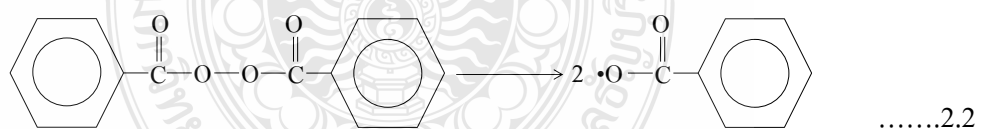
มอนอเมอร์ที่จะเข้ามาทำปฏิกิริยานี้จะต้องมีพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอน การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยผ่านอนุมูลอิสระประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ

1) ขั้นเริ่มต้น (Initiation) ขั้นนี้เป็นการแตกตัวของตัวเริ่มปฏิกิริยาทำให้ได้อนุมูลอิสระ และอนุมูลอิสระนี้จะทำปฏิกิริยาผ่านพันธะคู่ของมอนอเมอร์ทำให้เกิดมอนอเมอร์ที่มีจุดว่องไว (Active monomer formation) แสดงดังสมการที่ 2.1

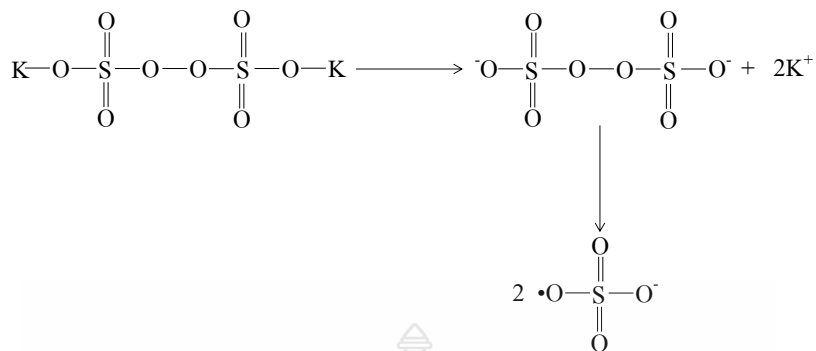


การเกิดอนุมูลอิสระของตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์นั้นมีหลายประเภท เช่น ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยความร้อน (Thermal initiator) ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยแสง (Photo initiator) และตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox initiator)

ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยความร้อนนั้นส่วนมากจะเป็นสารประกอบออกไซด์ เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide) และไดอะเซทิลเปอร์ออกไซด์ (Diacyetyl peroxide) ซึ่งมีกลไกการเกิดอนุมูลอิสระ ดังสมการที่ 2.2

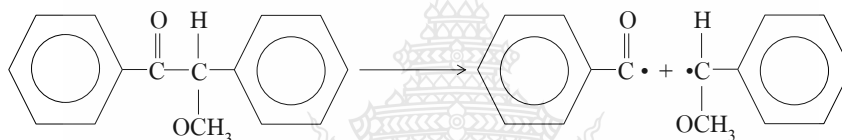


ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์ ได้แก่ สารประเภทสารเปอร์ออกไซด์ไดซัลเฟต เช่น โพแทสเซียม เปอร์ออกไซด์ไดซัลเฟต (Potassium peroxide disulfate) มีกลไกการเกิดอนุมูลอิสระ ดังสมการที่ 2.3



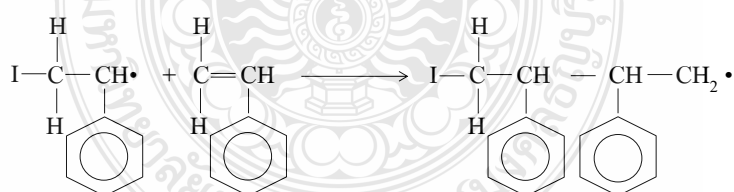
.....2.3

ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวจากแสง ได้แก่ สารประเภทเบนโซอินอีเทอร์ (Benzoyl ether) ดังสมการที่ 2.4

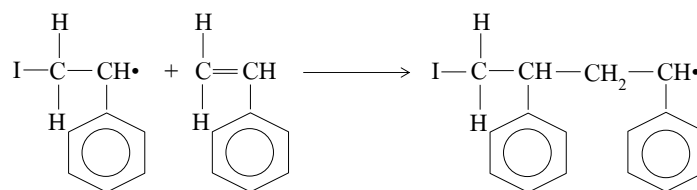


.....2.4

2) ขั้นการแผ่ขยาย (Propagation) เป็นขั้นที่มอนอเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตัวอื่น ๆ โดยการเกิดพันธะโคเวเลนต์อย่างรวดเร็ว ส่งผลให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อย ๆ ซึ่งการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างมอนอเมอร์นั้นจะมี 2 รูปแบบ คือ แบบหัวต่อหัว (Head to head) แสดงดังสมการที่ 2.5 (a) และแบบหัวต่อหาง (Head to tail) แสดงดังสมการที่ 2.5 (b)

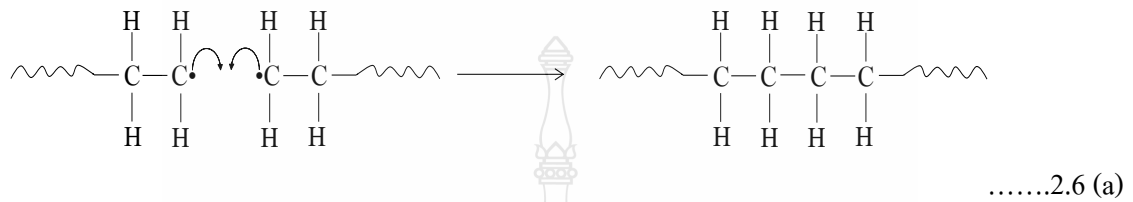


.....2.5 (a)

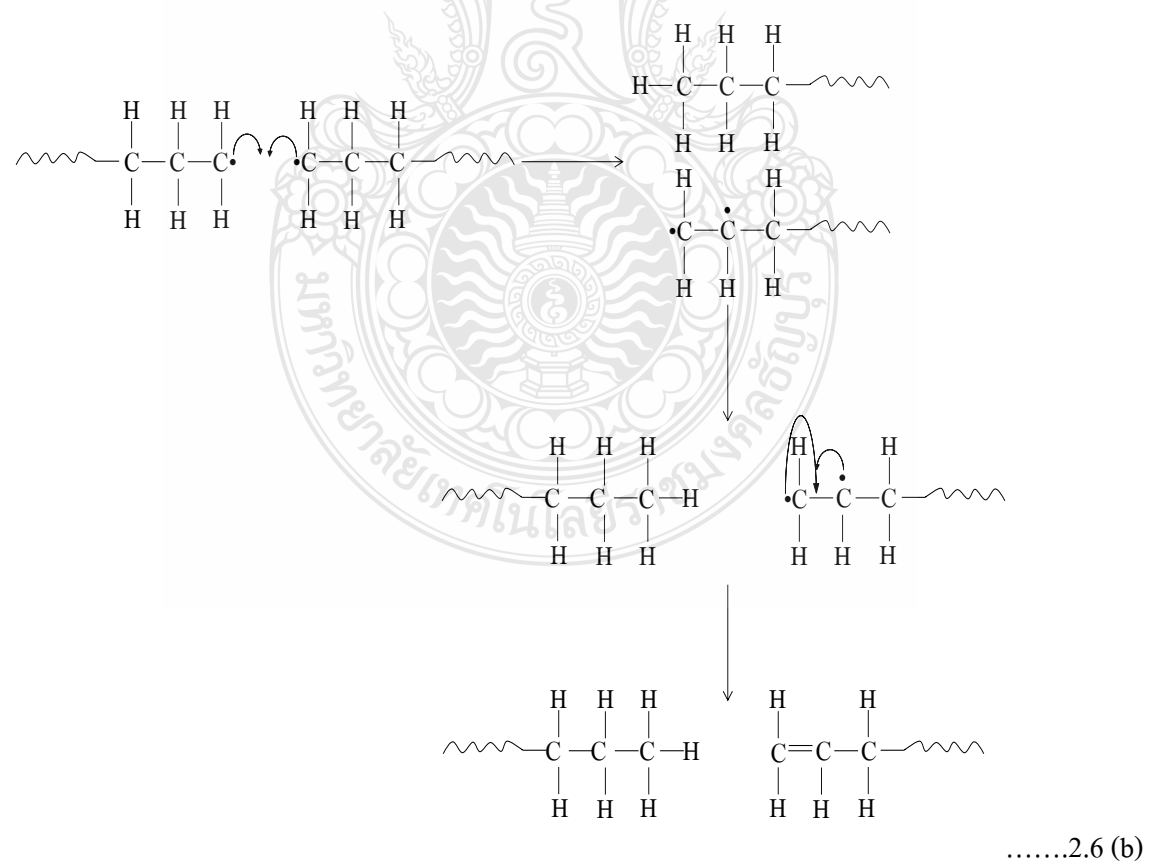


.....2.5 (b)

3) **ขั้นการสิ้นสุด (Termination)** การสิ้นสุดนี้จะเกิดขึ้นเมื่อจุดว่องไวต่อปฏิกิริยาถูกทำลาย โดยในขั้นการสิ้นสุดนี้ประกอบไปด้วยสองรูปแบบ คือ กลไกการรวมตัว (Combination mechanism) การสิ้นสุดแบบการรวมตัวนี้จะพบว่าสายโซ่พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ 1 โมเลกุลจะมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับผลรวมของน้ำหนักของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มาทำปฏิกิริยากัน ดังสมการที่ 2.6 (a) และกลไกการแยกส่วน (Disproportional mechanism)



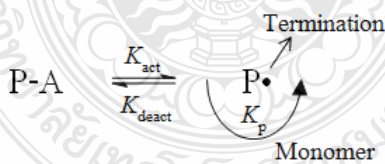
การสิ้นสุดแบบการแยกส่วนนั้นจะแตกต่างจากการรวมตัว เนื่องจากจะได้สายโซ่พอลิเมอร์สองโมเลกุลที่มีน้ำหนักเท่ากับผลรวมของสายโซ่ที่เข้ามาทำปฏิกิริยากัน เนื่องจากมอนอเมอร์ที่มีจุดว่องไวที่กำลังแผ่ขยายจะให้โปรตรอน (H) แก่โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่กำลังแผ่ขยายอีกโมเลกุลหนึ่ง ทำให้เกิดเป็นพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอน ดังสมการที่ 2.6 (b)



อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยผ่านอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมนั้นยังพบปัญหา คือ ไม่สามารถเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ (Block copolymer) ได้และไม่สามารถออกแบบพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อนได้ เนื่องจากอนุมูลอิสระมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงทำให้การต่อสายโซ่พอลิเมอร์มีโอกาสเกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยาได้ตลอดเวลา รวมไปถึงการโยกย้ายสายโซ่ (Chain transfer) ได้ง่าย และไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลในแต่ละสายโซ่ของพอลิเมอร์ให้มีการกระจายตัวที่แคบได้

### 2.3.2.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยผ่านอนุมูลอิสระแบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง

เนื่องจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมยังพบข้อด้อยหลายประการ ดังนั้น จึงได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์พอลิเมอร์เพื่อแก้ข้อด้อยต่าง ๆ นั่นคือการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (CLRP) ซึ่งพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์นี้จะสามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดี สามารถเตรียมพอลิเมอร์ให้มีโครงสร้างที่แน่นอนและซับซ้อนได้ [30, 32] เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์และกราฟพอลิเมอร์ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานต่าง ๆ ได้ CLRP มีกลไกในการเกิด คือ ในระบบการสังเคราะห์จะมีอนุมูลอิสระที่อยู่ในสภาวะไวต่อการเกิดปฏิกิริยาในการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ เรียกว่า active stage ( $P\cdot$ ) และอนุมูลอิสระนี้สามารถทำให้อยู่ในสภาวะที่ไม่ไวต่อปฏิกิริยา เรียกว่า dormant stage ( $P-A$ ) ซึ่งทั้ง 2 สภาวะนี้จะเกิดสลับกันไปมาเป็นวัฏจักรในสภาวะสมดุลที่มีค่าคงที่เป็น  $K_{act}$  และ  $K_{deact}$  ในการไปกลับของสายโซ่เกิดพอลิเมอไรเซชันไปเรื่อย ๆ จนกว่ามอนอเมอร์ในระบบจะหมด แสดงดังสมการที่ 2.7



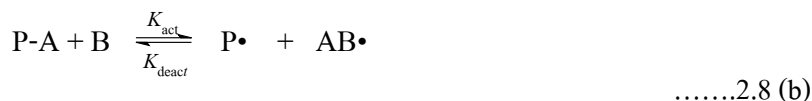
.....2.7

CLRP ประกอบด้วยสองส่วนที่สำคัญ คือ control และ livingness โดย control หมายถึง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Number average molecular weight;  $M_n$ ) ของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงเมื่อเทียบกับเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (Percent conversion) ในขณะที่การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลในแต่ละสายโซ่ของพอลิเมอร์ ( $M_w/M_n$ ) จะลดลง ส่วน livingness หมายถึง สัดส่วนของสายโซ่พอลิเมอร์ที่สามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้อีก

หากในระบบมีมอนอเมอร์ต่อสารทั้งหมดในสัดส่วนที่สูงแสดงว่าเกิดการตายของสายโซ่น้อยมาก จึงทำให้กลไกการสังเคราะห์แบบ CLRP มีจำนวนสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่มีชีวิต (Active) มากกว่าแบบดั้งเดิม [30] ส่งผลให้อัตราในการตายหรือการสิ้นสุดของสายโซ่พอลิเมอร์มีน้อยกว่า โดยอายุของการเกิดสายโซ่พอลิเมอร์แบบดั้งเดิมจะมีชีวิตประมาณ 1 วินาที ซึ่งหมายความว่า การต่อสายโซ่ของพอลิเมอร์จะสิ้นสุดลงภายใน 1 วินาที ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ CLRP หากทำการลดอายุของการเกิดสายโซ่พอลิเมอร์ให้เหลือเพียง 0.0001-0.01 วินาที ทำให้โอกาสการสิ้นสุดของการต่อสายโซ่พอลิเมอร์นั้นน้อยมากหรือไม่เกิดเลย [33] ซึ่งความเร็วของวัฏจักรจะมีผลต่อการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล เนื่องจากการที่จะทำให้ได้  $M_w/M_n$  เข้าใกล้ 1 วัฏจักรของ CLRP จะต้องมีค่า  $K_{act}$  น้อยกว่า ค่า  $K_{deact}$  มาก ๆ หรือความเร็วในการไปกลับของสายโซ่ต้องสูง จึงจะได้การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบสายโซ่พอลิเมอร์มีความยาวใกล้เคียงกันทุกสายโซ่

CLRP นั้นสามารถแบ่งออกเป็นหลายเทคนิค เช่น ออกาโนเทลลูเรียม-มีเดียตพอลิเมอไรเซชัน (Organotellurium-mediated polymerization; TERP) ไนโตรออกไซด์-มีเดียตเรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (Nitroxide mediated radical polymerization; NMP) อะตอมทรานสเฟอเรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (Atom transfer radical polymerization; ATRP) รีเวอสิเบิลแอดดิชัน-แฟร็กเมนเทชัน เซนทรานสเฟอ (Reversible addition-fragmentation chain transfer; RAFT) และไอโอดีนทรานสเฟอไรเซชัน (Iodine transfer polymerization; ITP) โดย CLRP สามารถแบ่งกลไกออกเป็นสองแบบ คือ

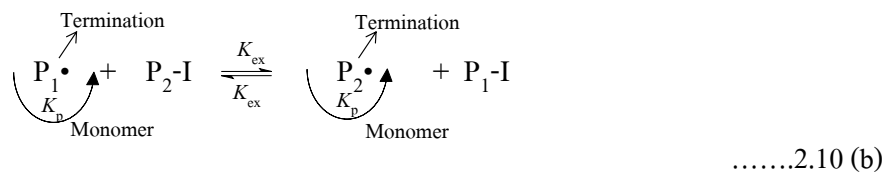
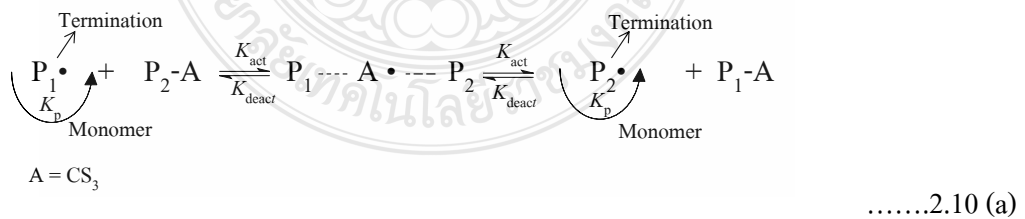
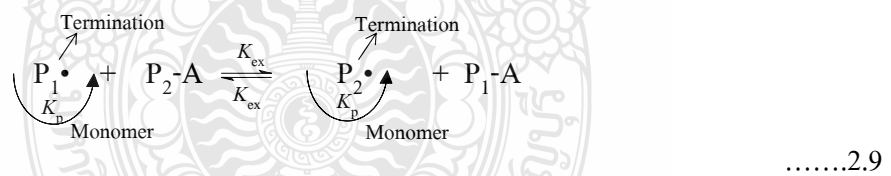
Persistent radical effect (PRE) ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นสองกลไกย่อย คือ การแตกตัวและการรวมตัว เช่น NMP และการโยกย้ายสายโซ่ของอะตอม เช่น ATRP กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ NMP แสดงดังสมการที่ 2.8 (a) และ ATRP แสดงดังสมการที่ 2.8 (b)

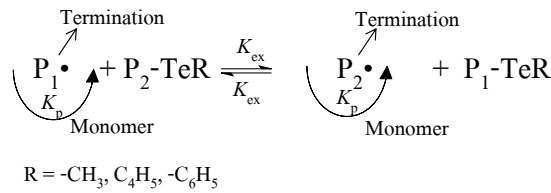


จากกลไกเป็นการแตกตัวและรวมตัว หรือ activation-deactivation ช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา P-A จะเกิดการแตกตัวเมื่อได้รับความร้อนหรือเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิด

เป็น  $P\cdot$  ที่พร้อมจะต่อสายโซ่พอลิเมอร์ สำหรับ  $A\cdot$  สมการที่ 2.8 (a) และ  $AB\cdot$  สมการที่ 2.8 (b) จะมีความเสถียร (Persistent) ซึ่งจะไม่สามารถต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ ไม่เกิดการสิ้นสุดด้วยตัวเอง และไม่เกิดการสิ้นสุดกับ  $P\cdot$  แต่จะเกิดการรวมตัวกับ  $P\cdot$  กลายเป็น  $P-A$  เท่านั้น ในขณะที่  $P\cdot$  สามารถเกิดได้กับทั้ง  $A\cdot$  กลายเป็น  $P-A$  หรือเกิดการต่อสายโซ่กับตัวเองที่มีอนุมูลอิสระ และกับมอนอเมอร์ ดังนั้นทำให้เมื่อเวลาผ่านไปจำนวน  $P\cdot$  จะน้อยกว่า  $A\cdot$  มาก ส่งผลให้โอกาสในการเกิดการสิ้นสุดของ  $P\cdot$  ที่เกิดขึ้นมาใหม่ยังมีชีวิต และพร้อมที่จะต่อสายโซ่ได้เรื่อย ๆ จึงสามารถควบคุมการเกิดพอลิเมอร์ เซชันได้ดี ส่งผลให้พอลิเมอร์มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบ ในกรณีนี้จะต้องเตรียม  $P-A$  ขึ้นมาก่อนที่จะนำไปสังเคราะห์ในขั้นต่อไป [30, 33]

ส่วนอีกกลไก คือ Degenerative transfer (DT) กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ DT ต้องมีตัวเริ่มปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้เกิดเป็นอนุมูลอิสระ โดยอาศัยการแลกเปลี่ยนของ  $P_1\cdot$  หรือ  $P_2\cdot$  กับ  $P_2-A$  หรือ  $P_1-A$  ตามลำดับ ดังสมการที่ 2.9 ซึ่งจะเกิดการโยกย้ายสายโซ่ไปมาทั้งสองข้างของสมการ คือ ในขณะที่  $P_2$  จับกับ  $A$  มอนอเมอร์จะต่อสายโซ่กับ  $P_1\cdot$  ในทางตรงกันข้าม ถ้า  $P_1$  จับกับ  $A$  เกิดเป็น  $P_1-A$  มอนอเมอร์จะต่อสายโซ่กับ  $P_2\cdot$  แทน โดยสาร  $A$  อาจเป็นอะตอมหรือสารประกอบที่เกิดการโยกย้ายสายโซ่ได้ง่าย และจับกับ  $P_1\cdot$  และ  $P_2\cdot$  เกิดเป็นสารตัวกลางในระยะเวลาสั้นๆ จากนั้นจะสลายตัวกลับมาเป็น  $P_1-A$  กับ  $P_2\cdot$  หรือ  $P_2-A$  กับ  $P_1\cdot$  กลไกจะเป็นดังข้างต้นจนกว่ามอนอเมอร์ในระบบจะหมด กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ DT เช่น RAFT ITP และ TERP ดังสมการที่ 2.10





.....2.10 (c)

## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยที่ผ่านมาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลนิยมนิยมเตรียมในระบบกระจายที่มีน้ำเป็น ภูมิภาคต่อเนื่อง เช่น การเตรียมแคปซูลหุ้มพาราฟิน โดยใช้พอลิเมอร์ชีวภาพด้วยเทคนิคโคอะเซอเวทฟ [18] การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มออกตะเดเคน โดยมีเมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นเปลือกในระดับ ไมโครและนาโนเมตร [20] และพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มเทตระเดเคนด้วย ยูเรีย-ฟอร์มัลดีไฮด์ ด้วยการ สังเคราะห์แบบอิน ซิทู [34] การเตรียมแคปซูลหุ้มเฮกตะเดเคนด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตโดย กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน [27] และการเตรียมแคปซูลของพอลิสไตรีนหุ้มออกตะเดเคน และโดเดเคนซอลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน [25, 26] นอกจากนี้กระบวนการ สังเคราะห์แบบแขวนลอยยังได้รับความนิยมในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน เช่น การเตรียมแคปซูลของพอลิสไตรีนและพอลิสไตรีน โคมเมทิลเมทาคริเลตหุ้มพาราฟิน [35, 36] การ เตรียมพอลิเมอร์แคปซูลของพอลิไคไวนิลเบนซีนหุ้มออกตะเดเคนแบบกลับเฟส [37] การเตรียม แคปซูลหุ้มออกตะเดเคนด้วยพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริเลต) [38] และการเตรียมแคปซูลของพอลิ (ไคไวนิลเบนซีน-ยางธรรมชาติ) หุ้มออกตะเดเคน [39] นอกจากนี้ได้มีการศึกษาการเตรียมแคปซูล ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์หุ้มออกตะเดเคนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [24, 40] โดยอาศัยเทคนิคการจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์ที่แยกภูมิภาค (Self-assembling of phase separation polymer; SapSep) [41] ซึ่งพบว่าอนุภาคของพอลิเมอร์แคปซูลที่ได้อยู่ในระดับไมโครเมตร มีการ กระจายตัวของขนาดอนุภาคที่กว้าง และมีค่าการนำความร้อนที่ต่ำ การเตรียมแคปซูลหุ้มเฮกซะเดค เนด้วยพอลิ(ไคไวนิลเบนซีน-อะคริเลต) โดยใช้ ชิระซู พอร์ัส กลาส เมมเบรน (Shirasu porous glass membrane) [42] ด้วยการสังเคราะห์แบบแขวนลอย พบว่าค่าการนำความร้อนของเฮกซะเดเคนที่ถูก หุ้มอยู่ภายในมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณของอะคริเลตมอนอเมอร์เพิ่มมากขึ้นและมีการกระจายตัว ของขนาดอนุภาคที่แคบ

อย่างไรก็ตาม การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนนั้นยังมีข้อด้อย คือ มีค่า การนำความร้อนของการเปลี่ยนสถานะของการหลอมเหลวและการเกิดผลึกต่ำ ซึ่งอาจจะเนื่องมาจาก

การที่มีสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำส่วนหนึ่งปนอยู่ระหว่างเปลือกพอลิเมอร์และวัสดุเก็บความร้อน ทำให้การแยกวัฏภาคระหว่างพอลิเมอร์และวัสดุเก็บความร้อนไม่สมบูรณ์ [43] CLRP เป็นเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแต่ละสายโซ่พอลิเมอร์ให้มีขนาดใกล้เคียงกันได้ ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้นในการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านต่าง ๆ [44] หากนำมาประยุกต์ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน น่าจะส่งผลให้การแยกวัฏภาคระหว่างเปลือกพอลิเมอร์และวัสดุเก็บความร้อนแยกกันได้อย่างสมบูรณ์ และส่งผลให้ค่าการนำความร้อนเพิ่มมากขึ้น โดย CLRP นั้นมีหลายกลไกซึ่งจำแนกตามชนิดของตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล เช่น NMP [45, 46] ATRP [47] RAFT [48, 49] TERP [50] นอกจากนี้ได้มีการนำเทคนิค CLRP มาประยุกต์ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบกระจายที่มีน้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง เช่น การนำกลไก NMP มาเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนในกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน [45] การเตรียมบิล็อคโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีนและบิวทิลเมทาคริเลตในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันโดยใช้กลไก ATRP [51] การนำกลไก TERP มาเตรียมอนุภาคเมทิลเมทาคริเลตในกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว [52] และการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีช่องว่างด้วยกลไก RAFT แต่ยังคงพบว่ากลไก NMP นั้นมีการใช้อุณหภูมิสูง และกลไก ATRP และ TERP มีการใช้โลหะหนักที่มีความเป็นพิษจึงไม่เหมาะในการเตรียมในอุตสาหกรรม และอีกกลไกหนึ่งของ CLRP ที่ได้รับความนิยม คือ ITP [53] ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีการใช้สารประกอบไอโอไดด์ในการควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และราคาถูก

แต่จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ายังไม่มีมีการนำกลไก ITP มาประยุกต์ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจทำการศึกษา การเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน คือ Rubitherm 27 (RT 27) โดยใช้กลไก ITP ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย



### บทที่ 3

## วิธีการดำเนินงานวิจัย

### 3.1 อุปกรณ์ และสารเคมี

#### 3.1.1 สารเคมี

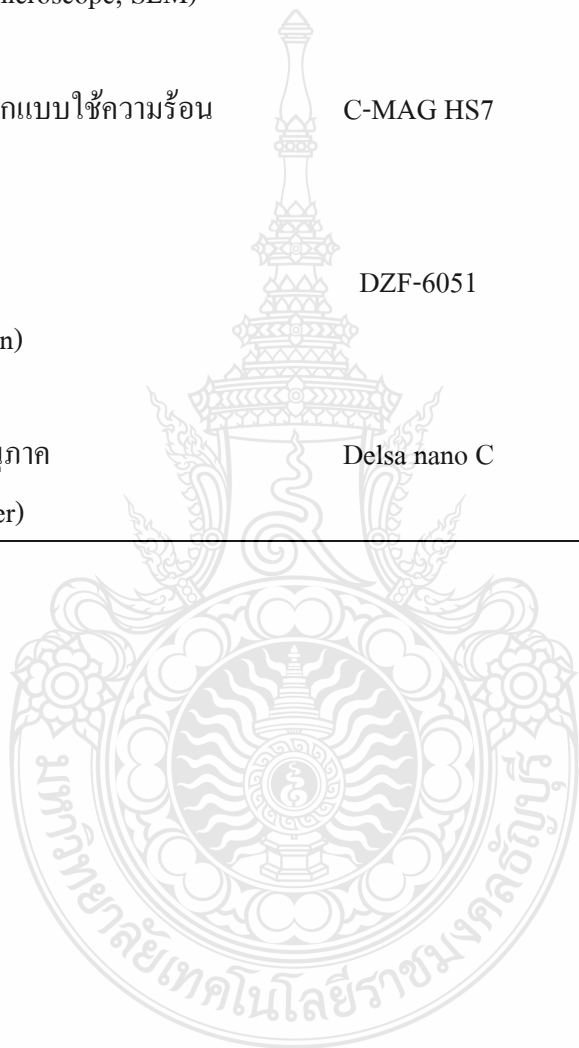
สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. เมทิลเมทาคริเลต (Methyl methacrylate; MMA)	Reagent Plus 99 %	Sigma-aldrich
2. ไดไวนิลเบนซีน (Divinylbenzene; DVB)	Analytical reagent	Aldrich
3. สไตรีน (Styrene; S)	Reagent Plus 99 %	Aldrich
4. รูบิเทอร์ม 27 (Rubitherm 27; RT 27)	Commercial grade	Rubitherm phase material
5. เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO)	Analytical reagent	Aldrich
6. ไอโอดิฟอร์ม (Iodoform; CHI <sub>3</sub> )	Analytical reagent	Sigma-aldrich
7. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA)	Analytical reagent	Sigma-aldrich
8. 2-โพรพานอล (2-propanol)	Analytical reagent	RCI Labscan

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
9. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH)	Analytical Reagent	Univar
10. อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide)	Chromatographic	Fluka
11. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas)	Purity 99.99 %	Praxair
12. คลอโรฟอร์ม (Chloroform; CHCl <sub>3</sub> )	Purity 99.8%	RCI Labscan
13. เททระไฮโดรฟูราน (Tetrahydrofuran; THF)	Laboratory Reagent	UNI LAB

### 3.1.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. เครื่องดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter; DSC)	DSC 4000	Perkin Elmer
2. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ (Thermogravimetric analyzer; TGA)	TGA 4000	Perkin Elmer
3. เครื่องเจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี (Gel permeation chromatograph; GPC)	Water 2414	Water

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
4. กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope; OM)	SK-100EB & SK-100ET	Seek
5. เครื่องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)	JSM 6510	JEOL
6. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบใช้ความร้อน (Hotplate stirrer)	C-MAG HS7	IKA
7. ตู้อบสูญญากาศ (Vacuum drying oven)	DZF-6051	DZF
8. เครื่องวัดขนาดอนุภาค (Particle size analyzer)	Delsa nano C	Beckman

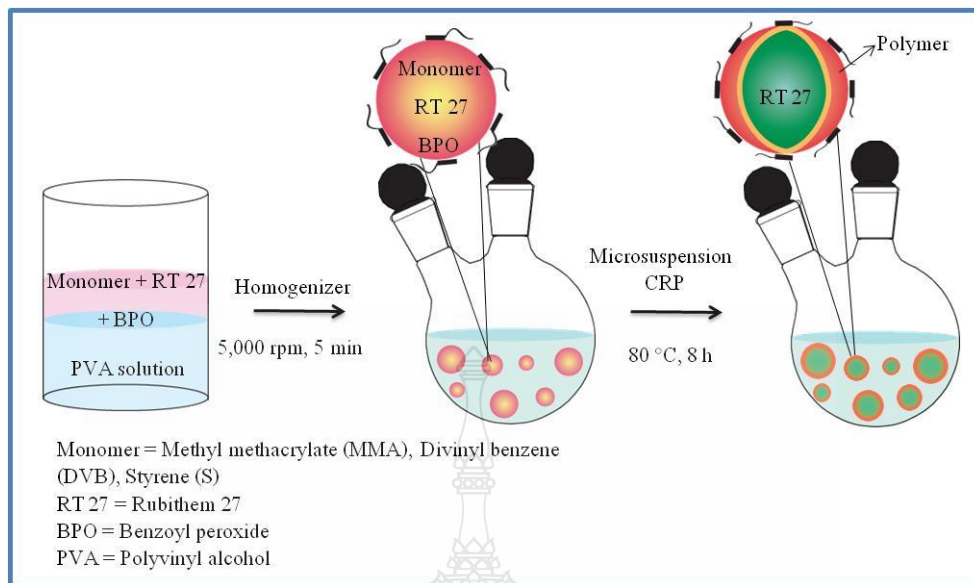


### 3.2 การทดลอง

3.2.1 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกแบบดั้งเดิม

การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม ได้เลือกใช้มอนอเมอร์สามชนิด คือ เมทิลเมทาคริเลต ไดไวนิลเบนซีน และสไตรีน โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมเบื้องต้นจากงานวิจัยที่ผ่านมา [24] คือ ใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และเวลาในการสังเคราะห์ 8 ชั่วโมง เริ่มต้นโดยการผสมมอนอเมอร์ และ RT 27 ในอัตราส่วน มอนอเมอร์:RT 27 เป็น 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งเป็นวัฏภาคอินทรีย์ (Organic phase) จากนั้นเติมลงในสารละลายของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิว เป็นวัฏภาคต่อเนื่อง และทำการปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยแรงเหวี่ยงสูง 5,000 รอบ/นาที เป็นเวลา 5 นาที จะทำให้ได้หยดมอนอเมอร์กระจายอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง เติมอิมัลชันของหยดมอนอเมอร์ลงในขวดก้นกลมแล้วปิดด้วย silicone rubber septum ทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศ โดยการบีบดูดสลับกับเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ เริ่มทำการสังเคราะห์โดยนำขวดก้นกลมใส่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียส และทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จะได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ไดอะแกรมการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 แสดงดังภาพที่ 3.1 และสภาวะในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล แสดงดังตารางที่ 3.1

ในขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลนี้จะทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ เช่น เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค TGA ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และ DSC และลักษณะรูปร่างของไมโครแคปซูลด้วยเทคนิค SEM และ OM



ภาพที่ 3.1 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม

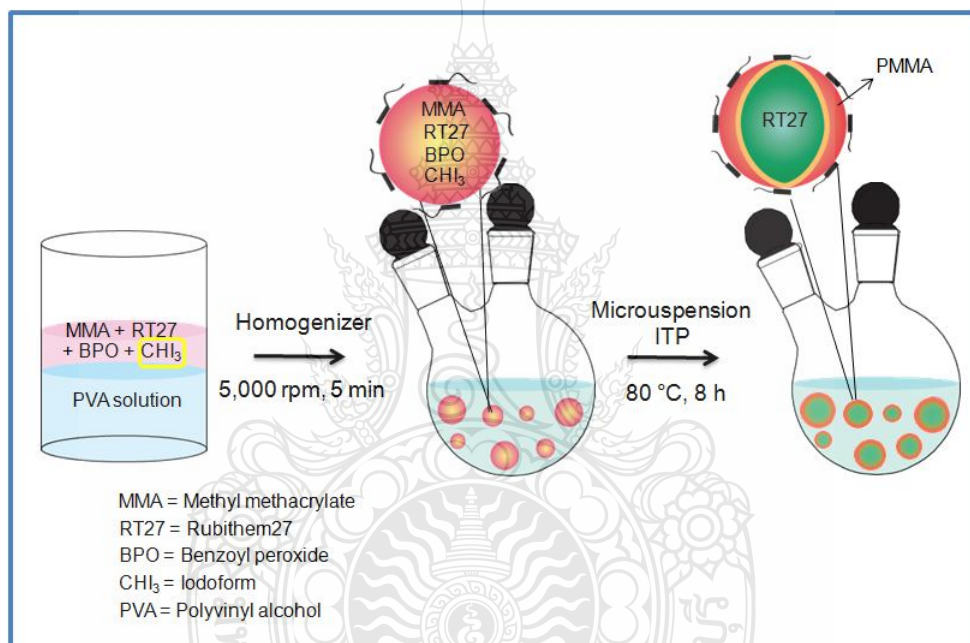
ตารางที่ 3.1 สภาวะในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม ที่อัตราส่วนของ มอนอเมอร์: RT 27 ที่ 50:50

Ingredients	
Monomer (g)	2.50
RT 27 (g)	2.50
BPO (g)	0.20
PVA aqueous solution (1 wt%) (g)	45.00

### 3.2.2 การเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกแบบ ITP

การเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP เริ่มต้นโดยการผสมเมทิลเมทาคริเลต RT 27 เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และ

ไอโอดิฟอร์ม ซึ่งเป็นสารควบคุมสายโซ่ให้เป็นเนื้อเดียวกัน เป็นวัฏภาคอินทรีย์ จากนั้น เติมนลงในสารละลายของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง และทำการปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยแรงเหวี่ยงสูง 5,000 รอบ/นาที เป็นเวลา 5 นาที จะทำให้ได้หยดมอนอเมอร์กระจายอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง เติมอิมัลชันของหยดมอนอเมอร์ลงในขวดก้นกลมแล้วปิดด้วย silicone rubber septum ทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศ โดยการปั๊มดูดสลับกับเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ เริ่มทำการสังเคราะห์โดยนำไปใส่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียส และทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จะได้พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ไดอะแกรมการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 แสดงดังภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 การเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP

ตารางที่ 3.2 สภาวะในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ MMA:RT 27 ที่ 50:50 (%โดยน้ำหนัก) และน้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายทางทฤษฎี 50,000 กรัมต่อโมล ที่อัตราส่วน ต่าง ๆ ของ BPO:CHI<sub>3</sub>

Ingredients	BPO:CHI <sub>3</sub> (mole)		
	1:1	3:1	10:1
MMA (g)	2.50	2.50	2.50
RT 27 (g)	2.50	2.50	2.50
BPO (g)	0.01	0.03	0.12
CHI <sub>3</sub> (g)	0.02	0.02	0.02
PVA aqueous solution (1wt%) (g)	45.00	45.00	45.00

โดยในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาผลของอัตราส่วนของตัวเริ่มปฏิกิริยาต่อสารควบคุมสายโซ่ น้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายทางทฤษฎี ของพอลิเมทิลเมทาคริเลต และอุณหภูมิในการสังเคราะห์ จากนั้น ทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ เช่น เปรอร์เซ็นต์ที่มอดอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค TGA ศึกษา น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค GPC ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และ DSC และลักษณะรูปร่างด้วยเทคนิค SEM และ OM

### 3.2.2.1 การศึกษาผลของอัตราส่วนของตัวเริ่มปฏิกิริยาต่อสารควบคุมสายโซ่

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยาต่อปริมาณของสารควบคุมสายโซ่ที่มีผลต่อการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลต และเปอร์เซ็นต์ที่มอดอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์โดยศึกษาที่อัตราส่วนโดยโมลของ BPO:CHI<sub>3</sub> คือ 1:1 3:1 และ 10:1 โดยกำหนดน้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายทางทฤษฎีของพอลิเมอร์ที่ 50,000 กรัม/โมล เพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมที่มอดอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ได้สูงสุด ในขณะที่

ที่พอลิเมอร์นั้นมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ โดยสภาวะในการทดลอง แสดงดังตารางที่ 3.2

3.2.2.2 การศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายทางทฤษฎีของพอลิเมทิลเมทาคริเลต

นอกจากการศึกษาปริมาณความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยา และสารควบคุมสายโซ่แล้ว น้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาคริเลตในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลยังเป็นตัวแปรที่สำคัญในการเตรียมไมโครแคปซูล โดยในงานนี้ได้ทำการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายที่ 50,000 และ 300,000 กรัมต่อโมล โดยกำหนดอัตราส่วนโดยโมลของ BPO:CHI<sub>3</sub> ที่ 10:1 สภาวะในการทดลอง แสดงดังตารางที่ 3.3

**ตารางที่ 3.3** สภาวะในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ MMA:RT 27 เป็น 50:50 (% โดยน้ำหนัก) อัตราส่วนโดยโมลของ BPO:CHI<sub>3</sub> ที่ 10:1 ที่น้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายทางทฤษฎีต่างๆ

Ingredients	$M_{n,th}$ (g/mol)		
	50,000	100,000	300,000
MMA (g)	2.50	2.50	2.50
RT 27 (g)	2.50	2.50	2.50
BPO (g)	0.12	0.06	0.02
CHI <sub>3</sub> (g)	0.02	0.01	0.003
PVA aqueous solution (1wt%) (g)	45.00	45.00	45.00



### 3.2.2.3 การศึกษาอุณหภูมิในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเพื่อให้ได้เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์สูงสุด โดยได้ศึกษาการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และการสังเคราะห์ที่ 80 องศาเซลเซียส ใน 3 ชั่วโมงแรก และเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอีก 4-8 ชั่วโมง เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ BPO:CHI<sub>3</sub> ที่ 10:1 ดังตารางที่ 3.2

### 3.2.3 การล้างพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

เมื่อทำการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลได้แล้ว ก่อนนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ จะต้องทำการล้างไมโครแคปซูล เพื่อกำจัดสิ่งเจือปน และ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้มออกก่อน โดยในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาการล้างพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ โดยนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จากทั้ง 2 กลไก มารองและอบให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้น นำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลแห้งมาผสมกับ RT 27 บริสุทธิ์ ทำการล้างด้วย 2-โพรพานอล ที่เวลา 30 60 90 และ 120 วินาที ตามลำดับ กรองและอบให้แห้ง ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำไปทดสอบด้วย TGA เพื่อยืนยันว่า 2-โพรพานอล สามารถล้าง RT 27 ออกได้สมบูรณ์ จากนั้นนำไมโครแคปซูลที่แห้งแล้วประมาณ 5 กรัม ล้างด้วย 2-โพรพานอล ประมาณ 1 กรัม ที่เวลาต่าง ๆ คือ 30 60 90 และ 120 วินาที ตามลำดับ กรองและอบให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำไปทดสอบด้วย TGA เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในการล้างพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

### 3.2.4 การศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

#### 3.2.4.1 การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลต

การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Number average molecular weight;  $M_n$ ) และโดยจำนวน (Weight average molecular weight;  $M_w$ ) ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC จะหาได้จาก retention volume ของพอลิเมอร์ตัวอย่างเทียบกับสารมาตรฐานของพอลิสไตรีนที่น้ำหนักโมเลกุล 2,500 5,000 30,000 50,000 และ 600,000 กรัม/โมล โดยใช้คอลัมน์แยกสารสองคอลัมน์ต่ออนุกรมกัน โดยใช้สภาวะดังนี้

Injection volume: 20  $\mu$ l  
Analysis time : 30 นาที  
Column : Phenogelสองคอลัมน์ต่ออนุกรมกัน ขนาด  $5 \times 10^5 \text{Å}^\circ$  และ  $5 \times 10^3 \text{Å}^\circ$   
Detector : Refractive Index  
Flow rate : 1 ml/min  
Mobile phase : Tetrahydrofuran  
Temperature : 40 องศาเซลเซียส

#### 3.2.4.2 การศึกษาลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้โดยทั้ง 2 กลไก นำไปศึกษาลักษณะรูปร่างภายในของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วย OM และศึกษาลักษณะรูปร่างภายนอก และพื้นผิวของพอลิเมอร์แคปซูลหลังจากล้างด้วย 2-โพรพานอล ด้วยเทคนิค SEM

#### 3.2.4.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อน

ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนของ RT 27 ที่ถูกหุ้มด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต ด้วยเทคนิค TGA และ DSC

1) การศึกษาอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะและค่าความร้อนในการเปลี่ยนสถานะ

อุณหภูมิและค่าความร้อนในการเปลี่ยนสถานะสามารถหาได้โดย DSC โดยใช้สภาวะดังต่อไปนี้

ช่วงอุณหภูมิในการทดสอบ -20-40 องศาเซลเซียส

อัตราเร็วในการสแกน 5 องศาเซลเซียส/นาที

ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

การคำนวณหาค่าความร้อนในการหลอมเหลว ( $H_m$ ) และการเกิดผลึก ( $H_c$ ) ของ RT 27 ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลใช้สมการดังนี้

$$A = (B/C) \times 100$$

เมื่อ A คือ ค่า  $H_m$  หรือ  $H_c$  ของ RT 27 ในหน่วยจูลต่อ 1 กรัม ของ RT 27 ในแคปซูล (J/g-RT 27)

B คือ ค่า  $H_m$  หรือ  $H_c$  ของ RT 27 ในหน่วยจูลต่อ 1 กรัม ของแคปโพลิเมอร์ตัวอย่างที่วัดด้วยเทคนิค DSC (J/g-ตัวอย่าง) และ

C คือ เปอร์เซ็นต์ RT 27 ในพอลิเมอร์แคปซูลที่วัดด้วยเทคนิค TGA

## 2) การศึกษาอุณหภูมิในการสลายตัว

ศึกษาอุณหภูมิในการสลายตัวของ RT 27 และองค์ประกอบอื่น ๆ ของพอลิเมอร์แคปซูลโดยเทคนิค TGA โดยใช้สภาวะดังต่อไปนี้

อุณหภูมิในการทดสอบ 20-550 องศาเซลเซียส

อัตราเร็วในการสแกน 5 องศาเซลเซียส/นาที

ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

จากนั้นสามารถคำนวณเปอร์เซ็นต์การบรรจุ (% loading) ของ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยใช้สมการดังนี้

เปอร์เซ็นต์การหุ้ม RT 27 โดยน้ำหนัก =  $[A / \{A + B (\% \text{ conversion} - \% \text{ Free polymer}) / 100\}] \times 100$   
เมื่อ A และ B คือ น้ำหนักของ RT 27 และมอนอเมอร์จากสภาวะการทดลอง ตามลำดับ

### 3.2.4.4 การหาปริมาณและขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ในวัฏภาคต่อเนื่อง

ศึกษาปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์ในวัฏภาคต่อเนื่องโดยการตั้งอิมัลชันของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ให้เกิดการแยกชั้นเป็นสองชั้น แยกชั้นล่างออก และนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นคำนวณหาปริมาณอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นวัฏภาคต่อเนื่อง โดยใช้สมการดังต่อไปนี้

เปอร์เซ็นต์อนุภาคพอลิเมอร์ที่เกิดในวัฏภาคต่อเนื่อง =  $[A / B \times (\% \text{ conversion} / 100)] \times 100$

เมื่อ A คือ น้ำหนักพอลิเมอร์ที่เกิดในวัฏภาคต่อเนื่องหลังจากการอบ และ B คือ น้ำหนักมอนอเมอร์ที่ใช้ในการทดลอง

นอกจากนี้นำวัฏภาคต่อเนื่องมาทำ การวัดขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค Dynamic light scattering; DLS คือ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Number- and weight- average diameters;  $d_n$  และ  $d_w$  ตามลำดับ) โดยใช้มุมหักเห  $165^\circ$  ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

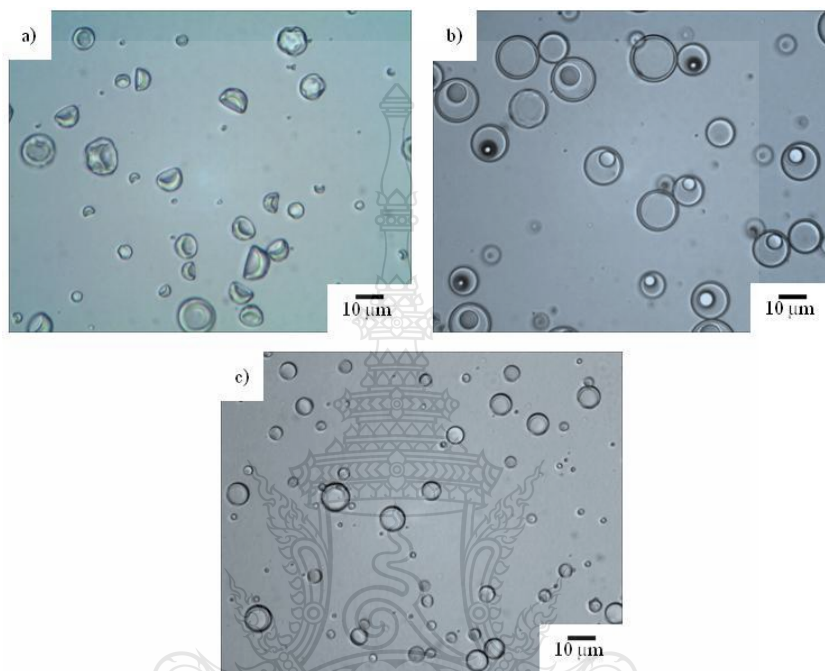
#### 4.1 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยศึกษาชนิดของพอลิเมอร์ที่เป็นเปลือกไมโครแคปซูลสามชนิด คือ พอลิเมทิลเมทาคริเลต พอลิไคไวนิลเบนซีน และพอลิสไตรีน เพื่อปรับปรุงสมบัติทางความร้อนของวัสดุเก็บความร้อนที่ถูกหุ้มอยู่ภายในพอลิเมอร์แคปซูล ซึ่งอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อ RT 27 คือ 50 ต่อ 50 ใช้ความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยา คือ BPO 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์และสารละลายพอลิไคไวนิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็นสารลดแรงตึงผิว ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยการเกิดพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลจะอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายในโดยการจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น (Self-assembling of phase separation polymer; SepSep) [41] ซึ่งมีหลักการ คือ เริ่มต้น มอนอเมอร์ วัสดุเก็บความร้อน และตัวเริ่มปฏิกิริยาจะละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อทำการพอลิเมอไรเซชัน ตัวเริ่มปฏิกิริยาจะแตกตัวด้วยความร้อนเกิดอนุมูลอิสระทำให้มอนอเมอร์เข้ามาทำปฏิกิริยา เกิดเป็นมอนอเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระเกิดขึ้น หลังจากนั้นมอนอเมอร์ก็จะเข้ามาต่อสายโซ่จนเริ่มยาวขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงความยาววิกฤต ซึ่งจะทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ไม่สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับองค์ประกอบอื่นได้อีก พอลิเมอร์จะทำการแยกวัฏภาคออกมาด้านนอกเป็นเปลือก โดยมีวัสดุเก็บความร้อนเป็นแกนอยู่ภายใน เมื่อพิจารณาแรงตึงระหว่างผิวแล้วพบว่า แรงตึงระหว่างผิวของพอลิเมอร์กับน้ำมีค่าน้อยกว่าแรงตึงผิวของวัสดุเก็บความร้อนกับน้ำ ดังนั้น จึงทำให้พอลิเมอร์นั้นเข้ามาใกล้กันได้มากกว่าวัสดุเก็บความร้อน ส่งผลให้พอลิเมอร์แยกวัฏภาคออกมาอยู่ด้านนอก ดังภาพที่ 3.1

##### 4.1.1 การเกิดพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27

เมื่อเปรียบเทียบลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้โดยมีเปลือกพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันพบว่า พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จาก พอลิเมทิลเมทาคริเลตหุ้ม RT 27 จะมีรูปร่างไม่เป็นทรงกลม โดยมีรอยยุบตรงบริเวณเปลือกของไมโครแคปซูลขนาดใหญ่ ดังภาพที่ 4.1 (a) ซึ่งแตกต่างจากพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จากพอลิไคไวนิลเบนซีน ที่มีลักษณะเป็นทรง

กลม ดังภาพที่ 4.1 (b) พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จากพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดนี้เกิดเป็นไมโครแคปซูลที่หุ้ม RT 27 ได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งแตกต่างจากพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้จากพอลิสไตรีนที่มีลักษณะรูปร่างเหมือนทรงกลมแต่บริเวณขอบของไมโครแคปซูลนั้นจะมีลักษณะเหมือนเส้นใยพระจันทร์เกิดขึ้น ดังภาพที่ 4.1 (c)

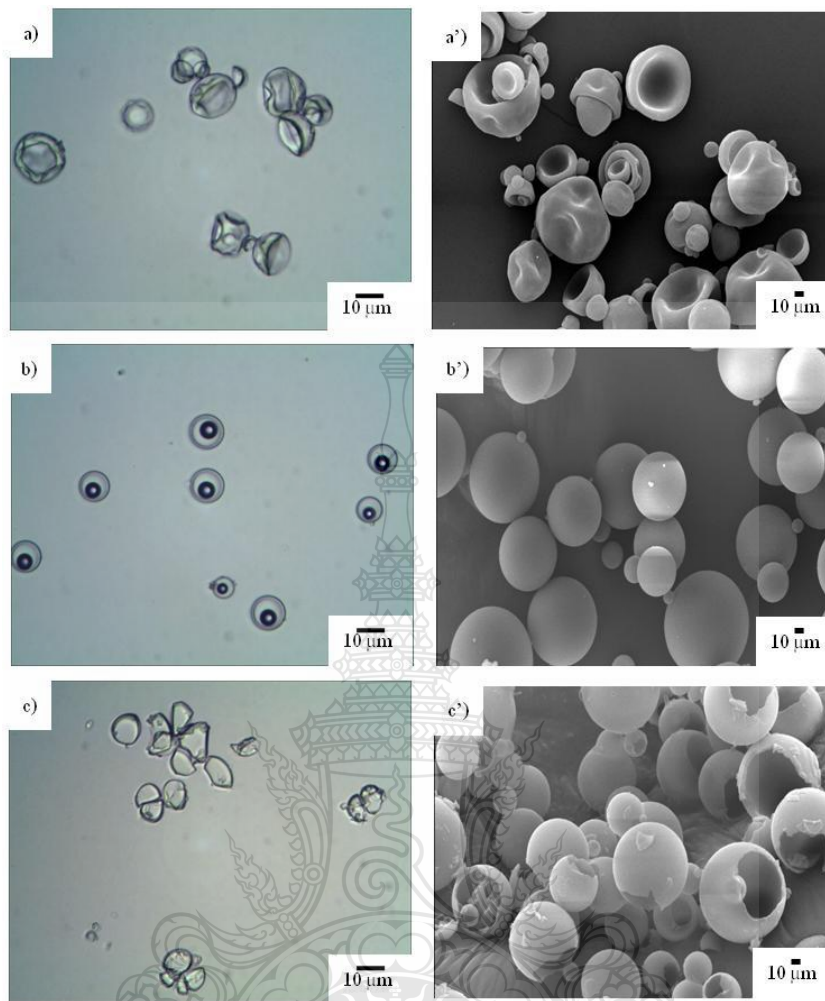


ภาพที่ 4.1 Optical micrograph ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม ที่มีเปลือกพอลิเมอร์แตกต่างกัน: (a) พอลิเมทิลเมทาคริเลต; (b) พอลิไดไวนิลเบนซีน และ (c) พอลิสไตรีน

การยุบตัวของเปลือกไมโครแคปซูลนี้ เกิดเนื่องจากผลต่างระหว่างความดันภายในและความดันภายนอกของไมโครแคปซูล เพราะในการสังเคราะห์ไมโครแคปซูลนั้นทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส เมื่อทำการสังเคราะห์เสร็จแล้วจะทำการเก็บพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้นั้นไว้ที่อุณหภูมิห้องประมาณ 30 องศาเซลเซียส ระหว่างการลดลงของอุณหภูมิ ความหนาแน่นของ RT 27 จะเพิ่มมากขึ้นทำให้ RT 27 เกิดการหดตัวลงจึงเกิดช่องว่างขึ้นภายในแคปซูล ความดันภายนอกจึงสูงกว่าภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล หากเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลไม่แข็งแรงพอจะทำให้เปลือกแคปซูลมีการยุบตัวเกิดขึ้นนั่นเอง [37, 54, 55]

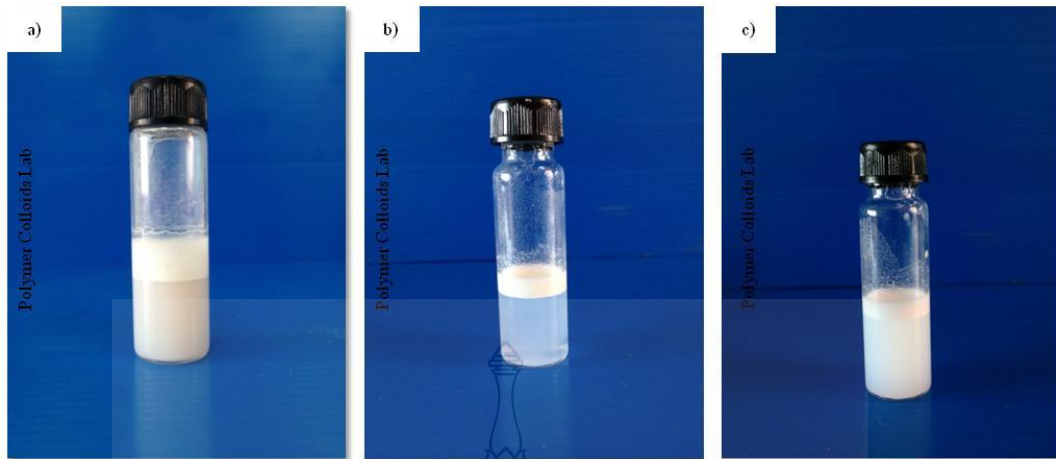
เมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้โดยใช้พอลิเมอร์ทั้งสามชนิด ล้างด้วย 2-โพรพานอล พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จากพอลิเมทิลเมทาคริเลตและพอลิไคโวนิลเบนซีนมีลักษณะเหมือนเดิม ดังภาพที่ 4.2 (a) และ (b) ในขณะที่ พอลิสไตรีนไมโครแคปซูลมีรูปร่างไม่เป็นทรงกลมเหมือนเดิม ซึ่งอาจจะเนื่องมาจากการหุ้ม RT 27 นั้นไม่สมบูรณ์จึงทำให้มีลักษณะที่แตกต่างออกไป ดังภาพที่ 4.2 (c) และเมื่อนำไปทดสอบด้วย SEM พบว่าไมโครแคปซูลนั้นแตกและมีช่องว่าง ดังภาพที่ 4.2 (c') จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าพอลิเมทิลเมทาคริเลตและพอลิไคโวนิลเบนซีนหุ้ม RT 27 ได้อย่างสมบูรณ์มากกว่าพอลิสไตรีน เนื่องจากพอลิเมทิลเมทาคริเลตนั้นมีขั้วมากกว่าพอลิสไตรีน จึงทำให้เกิดการแยกตัวภาคได้สมบูรณ์ ส่วนพอลิไคโวนิลเบนซีนนั้นถึงแม้ว่าจะมีความไม่มีขั้วมากกว่าเช่นเดียวกับพอลิสไตรีน แต่เนื่องจากพอลิไคโวนิลเบนซีนเป็นพอลิเมอร์แบบร่างแห (Crosslinked polymer) จะเกิดการแยกตัวภาคได้เร็วกว่าพอลิสไตรีน จึงเป็นสาเหตุให้เกิดการแยกตัวภาคระหว่างพอลิไคโวนิลเบนซีนและ RT 27 ได้สมบูรณ์มากกว่า

จากการศึกษาลักษณะอิมัลชันของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ โดยใช้เปลือกพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่อตั้งทิ้งไว้ อิมัลชันที่เตรียมได้จะแยกออกเป็นสองชั้น โดยชั้นบนจะเป็นชั้นของพอลิเมอร์แคปซูล เนื่องจากความหนาแน่นรวมของพอลิเมอร์ และ RT 27 มีค่าต่ำกว่าน้ำ จึงทำให้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลลอยขึ้นชั้นบนมีลักษณะเหมือนครีมสีขาว [24] ส่วนชั้นล่างเป็นชั้นน้ำจะมีลักษณะขุ่น เนื่องจากมอนอเมอร์ และตัวเริ่มปฏิกิริยาบางส่วนสามารถละลายน้ำได้ จึงทำให้เกิดพอลิเมอร์ในชั้นน้ำโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน ดังภาพที่ 4.3 ซึ่งอนุภาคที่เกิดขึ้นในชั้นน้ำจะไม่เกิดเป็นพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 เนื่องจาก RT 27 นั้นมีความไม่มีขั้วมาก จึงไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านน้ำมาเกิดเป็นพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในชั้นน้ำได้ เมื่อพิจารณาชั้นน้ำของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จากพอลิเมทิลเมทาคริเลต ดังภาพที่ 4.3 (a) จะมีลักษณะขุ่นมากกว่าชั้นน้ำของพอลิไคโวนิลเบนซีน (ภาพที่ 4.3 (b)) และพอลิสไตรีนหุ้ม RT 27 (ภาพที่ 4.3 (c)) เปรียบเทียบการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำ แสดงดังตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่า การเกิดอนุภาคของพอลิเมทิลเมทาคริเลตในชั้นน้ำนั้นมีเปอร์เซ็นต์มากกว่าพอลิไคโวนิลเบนซีนและพอลิสไตรีน เนื่องจากพอลิเมทิลเมทาคริเลตมีขั้วมากกว่า จึงทำให้มอนอเมอร์บางส่วนเคลื่อนที่ออกมาเกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ในระหว่างการพอลิเมอร์ไรเซชันได้ง่ายกว่าพอลิไคโวนิลเบนซีนและพอลิสไตรีน



ภาพที่ 4.2 Optical และ SEM micrograph ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม หลังจากล้างด้วย 2-โพรพานอล ที่มีเปลือกพอลิเมอร์แตกต่างกัน: (a และ a') พอลิเมทิลเมทาคริเลต; (b และ b') พอลิไดไวนิลเบนซีน และ (c และ c') พอลิสไตรีน

โดยการเกิดอนุภาคของพอลิเมอร์ในชั้นน้ำทั้งสามชนิดนี้เกิดด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน โดยเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ คือ มอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยาบางส่วนที่สามารถละลายน้ำได้จะทำปฏิกิริยากัน มอนอเมอร์จะต่อกันจนถึงค่าความยาววิกฤติ ( $J_{crit}$ ) ซึ่งจะไม่ละลายในน้ำทำให้มีการเกิดเรียงตัวเกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำ และเมื่อนำไปวัดขนาดอนุภาคพบว่า มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร



ภาพที่ 4.3 อิมัลชันของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่มีเปลือกพอลิเมอร์แตกต่างกันที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิมที่มีเปลือกพอลิเมอร์แตกต่างกัน; (a) พอลิเมทิลเมทาคริเลต; (b) พอลิไควนิลเบนซีน และ (c) พอลิสไตรีน

ตารางที่ 4.1 การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำในกระบวนการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม

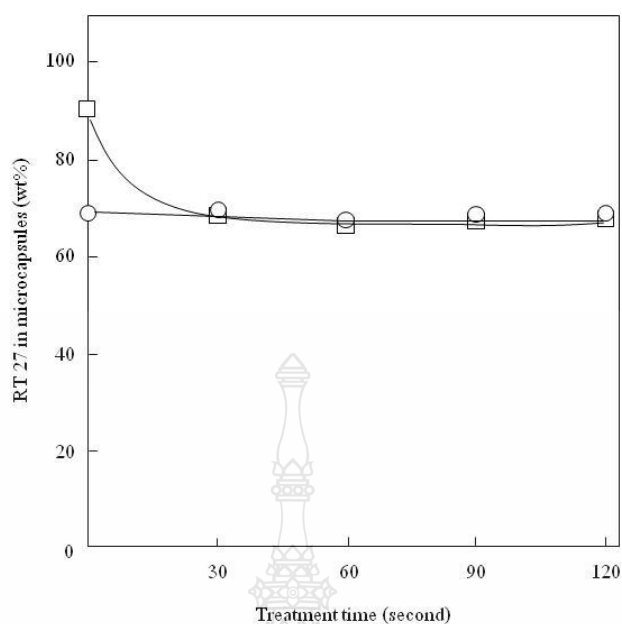
Polymer	Free polymer particles			
	(wt% relative to total polymr)	$d_v$ (nm)	$d_n$ (nm)	$d_v / d_n$
PMMA	45.00	148.00	116.00	1.27
PDVB	27.00	95.00	65.00	1.46
PS	42.00	161.00	126.00	1.27



การเกิดอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตในชั้นน้ำนี้อาจเป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้เปลือกของไมโครแคปซูลที่เตรียมได้นั้นไม่แข็งแรงและเกิดการยุบตัวมาก เพราะมอนอเมอร์ส่วนหนึ่งมาเกิดในชั้นน้ำจึงส่งผลให้ภายในหยดมอนอเมอร์มีมอนอเมอร์เหลืออยู่น้อยจึงทำให้เปลือกพอลิเมอร์มีลักษณะบางและทำให้เปลือกไม่แข็งแรง

#### 4.1.2 การศึกษาการล้างไมโครแคปซูลและปริมาณการบรรจุ RT 27 ในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูล

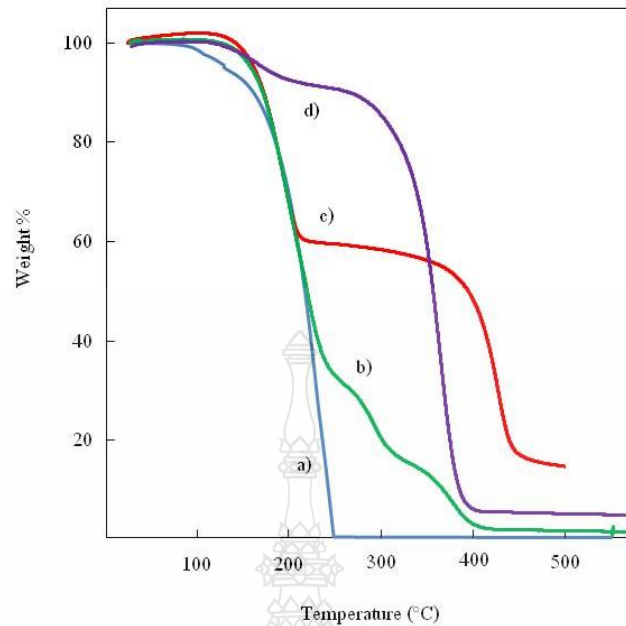
ในการศึกษาประสิทธิภาพการบรรจุ RT 27 ในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูล จะต้องทำการล้างไมโครแคปซูล เพื่อกำจัด RT 27 บางส่วนที่ไม่ได้ถูกหุ้มที่ดูดซับอยู่บริเวณผิวของเปลือกไมโครแคปซูลออกก่อน โดยตัวทำละลายที่เลือกใช้ คือ 2-โพรพานอล เนื่องจากเป็นตัวทำละลายที่ละลายได้ดีกับ RT 27 แต่ไม่ละลายพอลิเมทิลเมทาคริเลต ซึ่งเมื่อนำไมโครแคปซูลที่แห้งแล้วมาผสมกับ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก อะนาไลซิส พบว่า เฟอร์เซ็นต์ของ RT 27 สูงประมาณ 90 เฟอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งมาจากปริมาณของ RT 27 ที่ถูกหุ้มอยู่ในไมโครแคปซูล และ RT 27 ที่ดูดซับบริเวณผิวของไมโครแคปซูล เมื่อทำการล้างด้วย 2-โพรพานอล เป็นเวลา 30 วินาที เฟอร์เซ็นต์ของ RT 27 ลดลงเหลือประมาณ 70 เฟอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และคงที่จนถึง 120 วินาที ของการล้าง ดังภาพที่ 4.4 (□) เนื่องจาก RT 27 ที่ดูดซับตรงบริเวณผิวของไมโครแคปซูลถูกล้างออกเหลือเพียงปริมาณของ RT 27 ที่อยู่ในไมโครแคปซูลเท่านั้น และนอกจากนี้ยังพบว่าเฟอร์เซ็นต์ของ RT 27 ที่ถูกหุ้มนั้นมีค่าใกล้เคียงกับไมโครแคปซูลแห้งที่ไม่ได้ผสมกับ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม และล้างด้วย 2-โพรพานอลที่เวลาต่าง ๆ ดังภาพที่ 4.4 (○) จากการคำนวณเฟอร์เซ็นต์การบรรจุ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในไมโครแคปซูล โดยคิดเทียบกับเฟอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ พบว่ามีค่าเท่ากับ 74 เฟอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังนั้นปริมาณ RT 27 ที่ถูกหุ้มที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎี ซึ่งแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพการบรรจุ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในไมโครแคปซูลนั้นมีค่าสูงมากใกล้เคียง 100 เฟอร์เซ็นต์



ภาพที่ 4.4 ปริมาณการบรรจุ RT 27 ในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม ก่อนและหลังล้างด้วย 2- โพรพานอลที่เวลาต่าง ๆ : (□) พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลผสม RT 27 บริสุทธิ์ และ (○) พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูล

#### 4.1.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27

จากการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของ RT 27 และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมได้จากพอลิเมอร์ทั้งสามชนิด คือ พอลิเมทิลเมทาคริเลต พอลิไควนิลเบนซีนและพอลิสไตรีน พบว่า RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้มมีอุณหภูมิการสลายตัวในช่วง 80-260 องศาเซลเซียส ในขณะที่พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีการใช้เปลือกพอลิเมอร์แตกต่างกันมีอุณหภูมิการสลายตัวสองช่วง โดยการสลายตัวในช่วงแรกนั้นเป็นการสลายตัวของ RT 27 ที่ถูกหุ้มอยู่ภายในไมโครแคปซูล คือ 100-270 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าสูงกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้มเล็กน้อย เนื่องจากผลของการเอนแคปซูลชัน และการสลายตัวในช่วงที่สองเป็นอุณหภูมิการสลายตัวของเปลือกพอลิเมอร์แต่ละชนิด คือ ที่ช่วงอุณหภูมิ 260-450 องศาเซลเซียส สำหรับพอลิเมทิลเมทาคริเลต ช่วงอุณหภูมิ 265-500 องศาเซลเซียส สำหรับพอลิไควนิลเบนซีน และ 260-500 องศาเซลเซียส สำหรับพอลิสไตรีน ดังภาพที่ 4.5



ภาพที่ 4.5 TGA thermogram แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ (a) RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิมที่มีเปลือกพอลิเมอร์แตกต่างกัน : (b) พอลิเมทิลเมทาคริเลต; (c) พอลิไควนิลเบนซีน และ (d) พอลิสไตรีน

เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การบรรจุ RT 27 ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีเปลือกพอลิเมอร์แตกต่างกัน พบว่า RT 27 ที่ถูกหุ้มด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตนั้นมีเปอร์เซ็นต์การบรรจุสูงกว่าไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จากพอลิไควนิลเบนซีน และพอลิสไตรีน ดังตารางที่ 4.2 เนื่องจากในกรณีของพอลิเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์บางส่วนเคลื่อนที่ออกจากหยดมอนอเมอร์ไปเกิดเป็นอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตในชั้นน้ำ จึงทำให้อัตราส่วนของ RT 27 ที่อยู่ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลสูงกว่าอัตราส่วนที่ใช้ในการทดลอง ส่วนเปอร์เซ็นต์การบรรจุของ RT 27 ที่ถูกหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนั้นมีค่าต่ำมาก เนื่องจากไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีการหุ้ม RT 27 ไม่สมบูรณ์ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น เมื่อนำไปล้างด้วย 2-โพรพานอล อนุภาคจะแตก ดังภาพที่ 4.2 ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การบรรจุต่ำกว่าพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้จากพอลิเมทิลเมทาคริเลต และพอลิไควนิลเบนซีน

ตารางที่ 4.2 เปร้เซ็นต์การบรรจุ RT 27 ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีเปลือกพอลิเมอร์แตกต่างกัน

	Loading (wt%)	
	Experiment	Calculation
PMMA/RT27	70.00	74.00
PDVB/RT 27	43.00	61.00
PS/RT 27	10.00	75.00

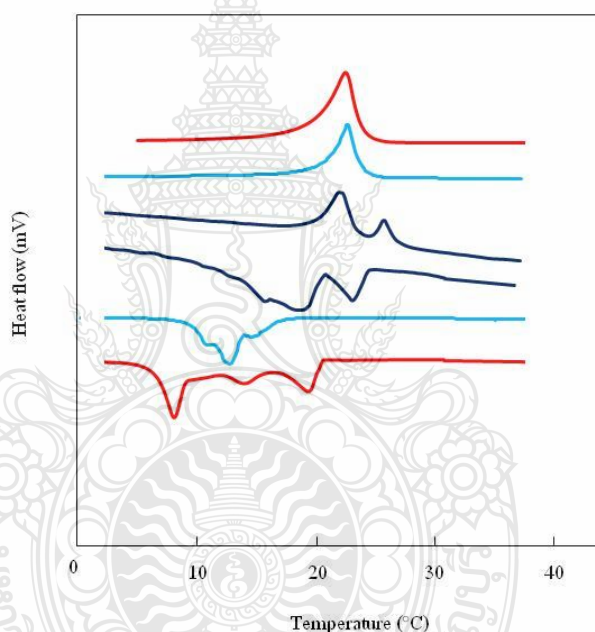
จากนั้นได้ศึกษาค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะ คือ ค่าความร้อนในการหลอมเหลว ( $\Delta H_m$ ) และค่าความร้อนในการเกิดผลึก ( $\Delta H_c$ ) ของ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีเปลือกแตกต่างกัน พบว่า RT 27 ที่ถูกหุ้มด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตมีค่า  $\Delta H_m$  และ  $\Delta H_c$  สูงมากกว่าของพอลิไคโวนิลเบนซีน และพอลิสไตรีน ดังตารางที่ 4.3 เนื่องจากพอลิเมทิลเมทาคริเลตนั้นมีความมีขั้วสูงกว่าพอลิไคโวนิลเบนซีน และพอลิสไตรีน ส่งผลให้การแยกวัฏภาคระหว่าง RT 27 ที่ไม่มีขั้วและเปลือกพอลิเมอร์ที่มีขั้วเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา คือ การเตรียมพอลิ(ไคโวนิลเบนซีน โคอะคริเลต) หุ้มเฮกซะเดคเคน [42] พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของอะคริเลตค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะจะเพิ่มขึ้นเช่นกัน ส่วนในกรณีของพอลิสไตรีนพบว่ามีค่า  $\Delta H_m$  และ  $\Delta H_c$  ต่ำมากเนื่องมาจากหุ้ม RT 27 ไม่สมบูรณ์ และเมื่อนำไปล้างด้วย 2-โพรพานอล เปลือกพอลิเมอร์นั้นแตกทำให้ RT 27 ที่หุ้มไม่สมบูรณ์ถูกล้างออกนั่นเอง

ตารางที่ 4.3 ค่าความร้อนในการหลอมเหลว ( $\Delta H_m$ ) และ ค่าความร้อนในการเกิดผลึก ( $\Delta H_c$ ) ของ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีเปลือกแตกต่างกัน

Experiment	Latent heat	
	$\Delta H_m$ (J/g-RT27)	$\Delta H_c$ (J/g-RT27)
PMMA/RT27	163.77	166.50
PDVB/RT27	147.08	149.27
PS/RT27	20.78	27.34

เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ดังภาพที่ 4.6 พบว่า อุณหภูมิการหลอมเหลวของ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในพอลิเมทิลเมทาคริเลต พอลิไดไวนิลเบนซีน และพอลิสไตรีน มีค่าประมาณ 23 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม (25 องศาเซลเซียส) แต่เมื่อพิจารณาอุณหภูมิการเกิดผลึกพบว่าอุณหภูมิการเกิดผลึกเริ่มต้นมีค่าเท่ากับ 9 12 และ 18 องศาเซลเซียส สำหรับพอลิเมทิลเมทาคริเลต พอลิไดไวนิลเบนซีน และพอลิสไตรีน ตามลำดับ ซึ่งพบว่ามีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิการเกิดผลึกเริ่มต้นของ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม (22 องศาเซลเซียส) ซึ่งเรียกว่า การเย็นตัวรวดเร็ว นอกจากนี้ ยังมีพิกการเกิดผลึกหลายพิกซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการกระจายตัวของขนาดอนุภาคไมโครแคปซูลที่กว้างทำให้ช่วงการเกิดผลึกกว้างโดยทั่วไป ลักษณะการเกิดผลึกของสารที่เป็นอิมัลชันจะแตกต่างจากสารเนื้อเดียวแบบบัลค์ (Bulk) คือสารที่อยู่ในลักษณะบัลค์จะเกิดผลึกแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous nucleation) โดยมีสารปนเปื้อน (Impurity) ปริมาณเล็กน้อยเป็นจุดเริ่มต้นของการเกิดผลึก จากนั้นผลึกจะโตขึ้นอย่างรวดเร็วโดยการขยายออกอย่างไม่มีการขัดขวาง ทำให้เกิดผลึกได้ง่าย แต่สำหรับสารที่ถูกเตรียมให้อยู่ในรูปอิมัลชันเป็นหยดเล็ก ๆ กระจายตัวอยู่ในชั้นน้ำ แต่ละหยดจะมีขอบเขตที่แน่นอนการเกิดผลึกจะเกิดในแต่ละหยดเท่านั้น โดยเมื่อสารที่เป็นบัลค์ถูกแบ่งออกเป็นหยดเล็ก ๆ จำนวนมาก ในบางหยดอาจมีสารปนเปื้อนซึ่งจะทำหน้าที่เหนี่ยวนำให้เกิดผลึกแบบวิวิธพันธ์เหมือนในกรณีบัลค์ แต่ในหยดที่ไม่มีสารปนเปื้อน

จะเกิดผลึกแบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) ซึ่งเกิดได้ยาก เนื่องจากในช่วงเริ่มต้นจะเกิดนิวไคลด์เล็ก ๆ (Small nuclei) ด้วยตัวเอง ซึ่งจะไม่มี ความเสถียรจึงต้องเกิดที่อุณหภูมิ ต่ำลงกว่าปกติ เพื่อให้ นิวไคลด์มีความเสถียรมากขึ้น ซึ่งเรียกว่า การเย็นตัวยิ่งยวด จากนั้นนิวไคลด์จึงค่อย ๆ ขยายและโตขึ้น เป็นผลึกภายในหยดแต่ละหยด ดังนั้นในกรณีอิมัลชันจะมีการเกิดผลึกทั้งสองแบบทำให้พบพิคการเกิดผลึกมากกว่าหนึ่งพิค โดยที่พิคที่อุณหภูมิสูงกว่าจะเป็นการเกิดผลึกแบบวิวิธพันธ์ และพิคที่อุณหภูมิต่ำกว่าจะเป็นการเกิดผลึกแบบเอกพันธ์ นอกจากนี้หากขนาดของหยดอิมัลชันมีการกระจายตัวที่กว้างก็จะทำให้เกิดพิคของการเกิดผลึกหลายพิคเช่นเดียวกัน [56, 57] ดังนั้น พฤติกรรมการเกิดผลึกของ RT 27 ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จึงมีลักษณะเช่นเดียวกับการเกิดผลึกของอิมัลชันทั่วไป



**ภาพที่ 4.6** DSC thermogram แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม ( — ) และ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม ที่มีเปลือกแตกต่างกัน พอลิเมทิลเมทาคริเลต ( — ) พอลิไดไวนิลเบนซีน ( — ) และพอลิสไตรีน ( — )

จากการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม โดยการศึกษาชนิดของเปลือกพอลิเมอร์พบว่าพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมโดยใช้พอลิเมทิลเมทาคริเลตเป็นเปลือก มีค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะและมีประสิทธิภาพการบรรจุ RT 27 ที่สูงที่สุด แต่อย่างไรก็ตาม ยังพบว่าอนุภาคของพอลิ

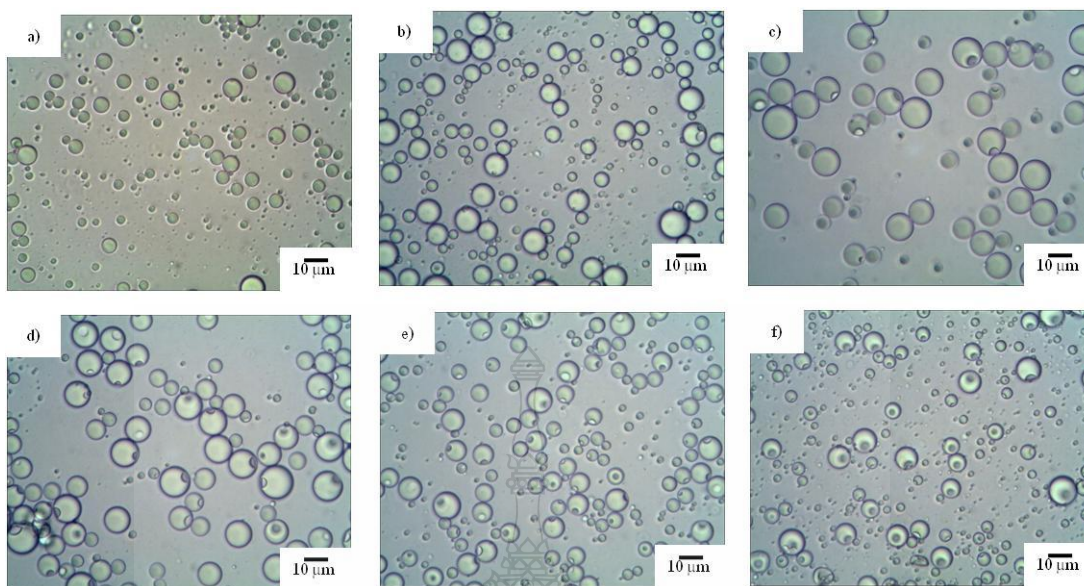
เมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 นั้น มีรูปร่างไม่เป็นทรงกลม มีการยุบตัวขนาดใหญ่ และมีการเกิดอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตในชั้นน้ำในปริมาณที่สูง ดังนั้นในขั้นตอนต่อไปจึงทำการศึกษาค่าเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตหุ้ม RT 27 เพื่อปรับปรุงข้อด้อยเหล่านี้

## 4.2 การเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบ ITP

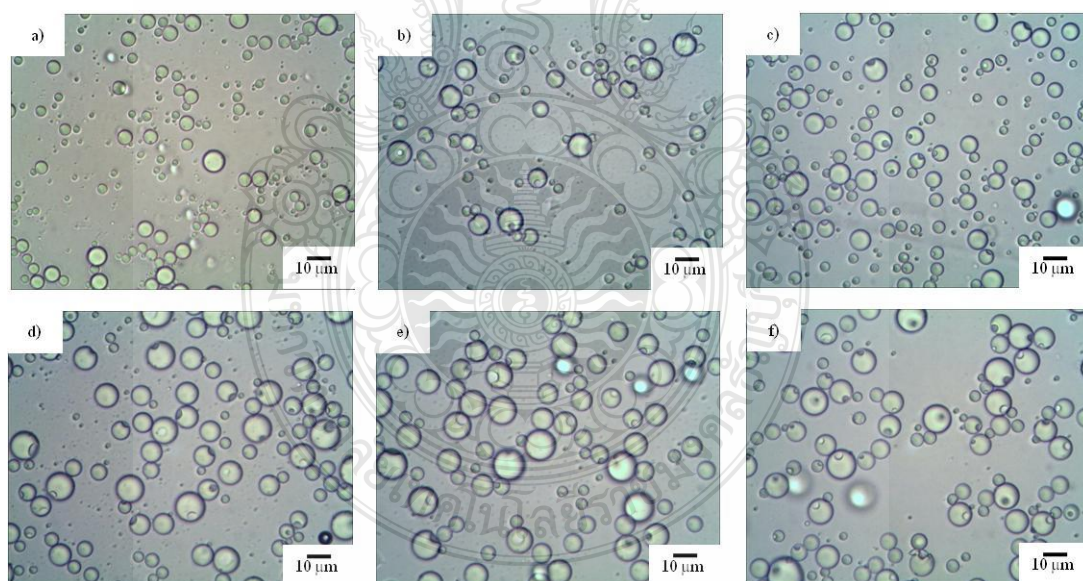
### 4.2.1 การเกิดพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27

การเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP นั้นจะทำการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่น้ำหนักโมเลกุลต่างๆ คือ 50,000 100,000 และ 300,000 กรัมต่อโมล และศึกษาอัตราส่วนระหว่างตัวเริ่มปฏิกิริยา (BPO) และสารควบคุมสายโซ่ ( $\text{CHI}_3$ ) โดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

จากการศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลเป้าหมาย และอัตราส่วนระหว่าง BPO ต่อ  $\text{CHI}_3$  โดยกำหนดน้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ 50,000 กรัมต่อโมล และกำหนดอัตราส่วนของ BPO ต่อ  $\text{CHI}_3$  คือ 1:1 3:1 และ 10:1 (โมล) จากการทดลองพบว่าทั้งสามสภาวะรูปร่างของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เวลาต่าง ๆ มีลักษณะเหมือนกันคืออนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลม และมีรอยยุบขนาดเล็กตรงบริเวณเปลือก ดังภาพที่ 4.7 4.8 และ 4.9 ที่อัตราส่วนของ BPO: $\text{CHI}_3$  1:1 3:1 และ 10:1 ตามลำดับ ซึ่งแสดงว่าพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ด้วยวิธีนี้มีความแข็งแรงมากกว่าไมโครแคปซูลที่เตรียมได้โดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม เช่นเดียวกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ Tanaka และคณะ [58] ที่มีการเตรียมอนุภาคเบนซีนโดยกลไก NMP โดยการสังเคราะห์แบบแขวนลอย พบว่าอนุภาคที่ได้มีความแข็งแรงมากกว่าอนุภาคที่เตรียมโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม

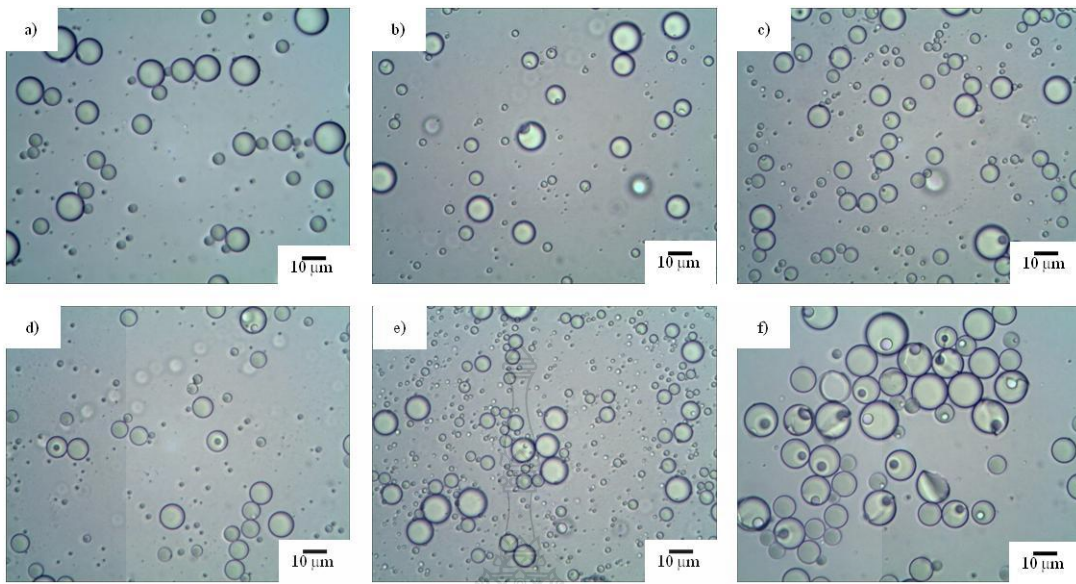


ภาพที่ 4.7 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 1:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) : a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 3; e) 5 และ f) 8



ภาพที่ 4.8 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 3:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) : a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 3; e) 5 และ f) 8





ภาพที่ 4.9 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 10:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) : a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 3; e) 5 และ f) 8

จากการศึกษาผลของเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลตพบว่า ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> ที่ 1:1 และ 3:1 มีลักษณะที่คล้ายกัน คือ ที่เวลาเริ่มต้นเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์จะต่ำ และเมื่อเวลาผ่านไปเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและคงที่ที่ประมาณ 45-50 เปอร์เซ็นต์ ดังตารางที่ 4.4 และ 4.5 ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 1:1 และ 3:1 ตามลำดับ ในขณะที่อัตราส่วน 10:1 ในช่วงเริ่มต้นเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์จะใกล้เคียงกับอัตราส่วน 1:1 และ 3:1 แต่เมื่อเวลาผ่านไปเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นมาก ดังตารางที่ 4.6 โดยที่ชั่วโมงที่ 8 มีเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ค่อนข้างสูงประมาณ 72 เปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับทั้งสองสถานะที่ผ่านมา เนื่องจากปริมาณของ BPO ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นทำให้เกิดอนุมูลอิสระทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ได้มากกว่าในเวลาเท่ากัน เมื่อพิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล พบว่าทั้ง 3 สถานะจะมีลักษณะที่คล้ายกัน คือ ในช่วงระยะเวลาแรกนั้นน้ำหนักโมเลกุลต่ำตามเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์

เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ แต่เมื่อเวลาผ่านไปน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น และคงที่ถึงแม้ว่าเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นก็ตาม (ในกรณีของ 10:1) และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างกว้างเนื่องจากการเตรียมพอลิเมทาคริเลตไมโครแคปซูลโดยใช้กลไก ITP มีค่าคงที่การแลกเปลี่ยน ( $K_{ex}$ ) ที่ค่อนข้างต่ำ [53] ส่งผลทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการสิ้นสุดได้ง่ายนั่นเอง

**ตารางที่ 4.4** น้ำหนักโมเลกุลของของพอลิเมทาคริเลตของพอลิเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 1:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์

Time (h)	Conversion (%)	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_{n,th}$
0.5	27	17,746	11,235	1.57	4,500
1	42	45,117	22,907	1.96	21,000
3	53	45,334	22,095	2.05	26,000
5	55	44,824	22,322	2.00	27,500
8	48	43,979	21,607	2.03	24,000

ตารางที่ 4.5 น้ำหนักโมเลกุลของของพอลิเมทิลเมทาคริเลตของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไม่โครแคปซูล  
หุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่  
อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 3:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์

Time (h)	Conversion (%)	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_{n,th}$
0.5	22	6,522	5,133	1.27	11,000
1	36	30,408	18,647	1.63	18,000
3	49	26,476	16,041	1.65	24,000
5	43	31,918	18,370	1.73	21,500
8	44	30,032	16,337	1.83	22,000

ตารางที่ 4.6 น้ำหนักโมเลกุลของของพอลิเมทิลเมทาคริเลตของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไม่โครแคปซูล  
หุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่  
อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 10:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์

Time (h)	Conversion (%)	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_{n,th}$
0.5	24	4,371	3,984	1.09	12,000
1	47	35,760	20,017	1.78	23,500
3	64	40,917	21,632	1.89	32,500
5	85	39,812	21,158	1.88	42,500
8	72	39,618	20,222	1.95	36,000

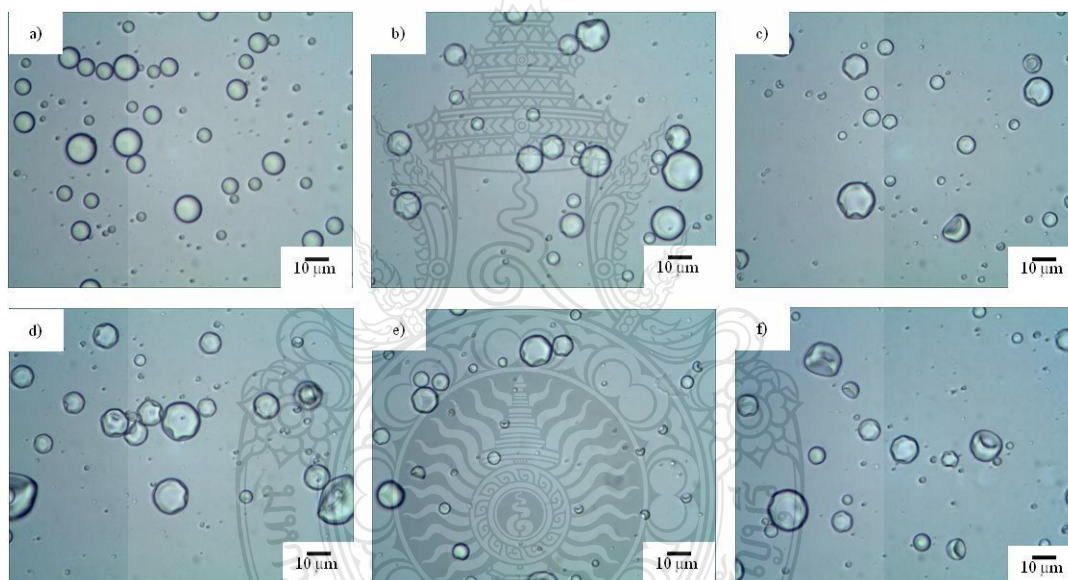
อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่ากลไก ITP จะมีค่าคงที่การแลกเปลี่ยนต่ำ แต่เมื่อพิจารณา ลักษณะของอิมัลชันของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ทั้ง 3 สภาวะ คือ อัตราส่วนของ BPO:CH<sub>2</sub> ที่ 1:1 3:1 และ 10:1 ดังภาพที่ 4.10 พบว่าอิมัลชันนั้นแยกออกเป็นสองชั้นชัดเจน โดย ชั้นบน เป็นชั้นของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ส่วนชั้นที่สองมีลักษณะใสไม่เกิดอนุภาคของพอลิเมทิลเมทาคริเลตในชั้นน้ำมากเหมือนกับการเตรียมโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม อาจเนื่องจากการใช้กลไกแบบ ITP นั้นมีสารควบคุมสายโซ่ คือ ไอโอโดฟอร์ม ซึ่งสามารถควบคุมการเกิดอนุภาคให้เกิดขึ้นหยดได้นั้นคือ แทนที่เมทิลเมทาคริเลตบางส่วนจะมาเกิดในน้ำก็จะถูกควบคุมด้วย I<sup>•</sup> ที่เข้าจับกับสายโซ่พอลิเมทิลเมทาคริเลตได้เร็ว ส่งผลให้เมทิลเมทาคริเลตเคลื่อนที่ออกมาเกิดพอลิเมอร์ในชั้นน้ำได้ยากนั่นเอง



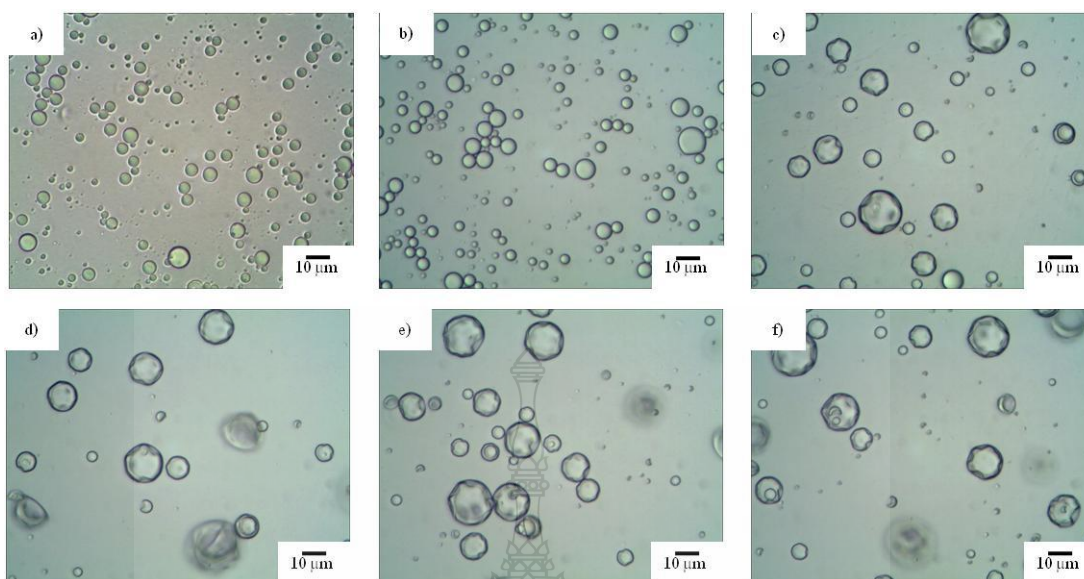
ภาพที่ 4.10 อิมัลชันของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CH<sub>2</sub> : (a) 1:1; (b) 3:1 และ (c) 10:1

จากการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ 50,000 กรัมต่อโมล และอัตราส่วนของ BPO:CH<sub>2</sub> ต่าง ๆ พบว่าที่อัตราส่วน 1:1 3:1 และ 10:1 นั้นมีลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์แคปซูล และลักษณะอิมัลชันที่ได้เหมือนกัน แต่อย่างไรก็ตาม ที่อัตราส่วน 10:1 มีเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์สูงกว่าอีกสองสภาวะ ดังนั้น จึงเลือกที่อัตราส่วน 10:1 ในการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ 100,000 และ 300,000 กรัมต่อโมลต่อไป

การศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาคริเลตในการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่ 100,000 และ 300,000 กรัมต่อโมล พบว่าลักษณะรูปร่างของไมโครแคปซูลไม่เป็นทรงกลม และมีรอยขยุบจำนวนมาก ดังภาพที่ 4.11 และ 4.12 สำหรับน้ำหนักโมเลกุลเป้าหมาย 100,000 และ 300,000 กรัมต่อโมล ตามลำดับ คล้ายกับการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 โดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม นอกจากนี้เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ไม่ค่อยสูงมากนัก และมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงมาก มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างเหมือนกับการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมทั่วไป ดังตารางที่ 4.7 และ 4.8 สำหรับน้ำหนักโมเลกุลเป้าหมาย 100,000 และ 300,000 กรัมต่อโมล ตามลำดับ ซึ่งอาจเนื่องจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะใช้ปริมาณสารควบคุมสายโซ่ต่ำกว่าการสังเคราะห์พอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ทำให้การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์นั้นไม่ดีจึงมีพฤติกรรมเหมือนการใช้กลไกแบบดั้งเดิม



ภาพที่ 4.11 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP น้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาคริเลต 100,000 กรัมต่อโมล ที่อัตราส่วนของ BPO:CH<sub>2</sub> 10:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) : a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 3; e) 5 และ f) 8



ภาพที่ 4.12 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาครีเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP น้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาครีเลต 300,000 กรัมต่อโมล ที่อัตราส่วนของ BPO:CH<sub>3</sub> 10:1 ที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) : a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 3; e) 5 และ f) 8

ตารางที่ 4.7 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาครีเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบ ITP น้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาครีเลต 100,000 กรัมต่อโมล ที่อัตราส่วนของ BPO:CH<sub>3</sub> 10:1

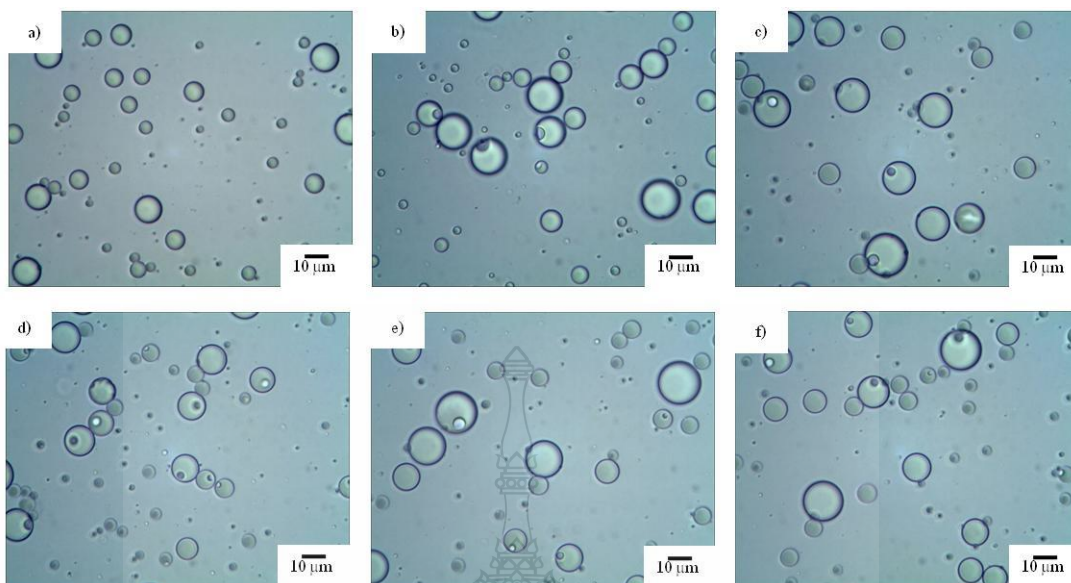
Time (h)	Conversion (%)	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_{n,th}$
0.5	34	184,320	52,659	3.50	34,000
1	53	188,258	55,018	3.42	53,000
3	72	147,530	35,253	4.18	72,000
5	60	155,819	38,220	4.07	60,000
8	64	166,242	44,849	3.70	64,000

ตารางที่ 4.8 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบ ITP น้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาคริเลต 300,000 กรัมต่อโมล ที่อัตราส่วนของ BPO:CH<sub>2</sub> 10:1

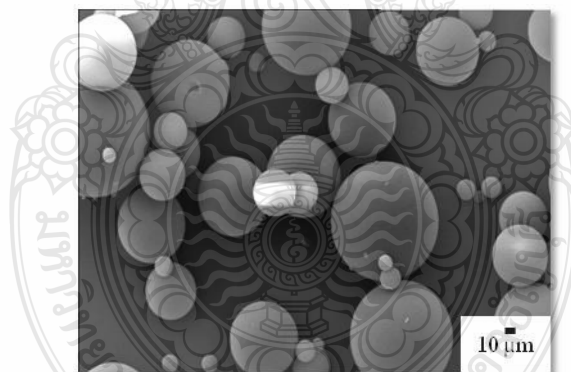
Time (h)	Conversion (%)	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_{n,th}$
1	40	336,716	124,588	2.70	120,000
3	53	313,328	100,953	3.10	159,000
5	60	283,762	85,567	3.31	180,000
8	57	273,350	69,028	3.96	171,000

ดังนั้นจากการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาคริเลต และอัตราส่วนของ BPO:CH<sub>2</sub> พบว่าที่น้ำหนักโมเลกุลเป้าหมาย 50,000 กรัมต่อโมล และที่อัตราส่วน BPO:CH<sub>2</sub> 10:1 เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมไมโครแคปซูลโดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง แต่อย่างไรก็ตามพบว่าเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ยังมีค่าต่ำ เนื่องจากในระบบการสังเคราะห์นั้นมีความหนืดที่ค่อนข้างสูงส่งผลให้มอนอเมอร์เคลื่อนที่เข้ามาต่อสายโซ่กันได้ช้า ดังนั้น ในการทดลองต่อไปได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเตรียมไมโครแคปซูลเพื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์

โดยการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียสในชั่วโมงที่ 4-8 จากการทดลองพบว่าไมโครแคปซูลที่ได้นั้นมีลักษณะเป็นทรงกลม และมีรอยบุบขนาดเล็กเช่นเดียวกับการสังเคราะห์ที่ 80 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 4.13 เมื่อนำไปทดสอบด้วย SEM พบว่าเปลือกของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 มีผิวที่เรียบ มีลักษณะเป็นทรงกลม และมีรอยบุบขนาดเล็ก ดังภาพที่ 4.14



ภาพที่ 4.13 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาครีเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub>, 10:1 อุณหภูมิ 80 และ 90 องศาเซลเซียสที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) : a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 3; e) 5 และ f) 8



ภาพที่ 4.14 SEM micrograph ของพอลิเมทิลเมทาครีเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub>, 10:1 อุณหภูมิ 80 และ 90 องศาเซลเซียสที่เวลาต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ (ชั่วโมง) : a) 0; b) 0.5; c) 1; d) 3; e) 5 และ f) 8



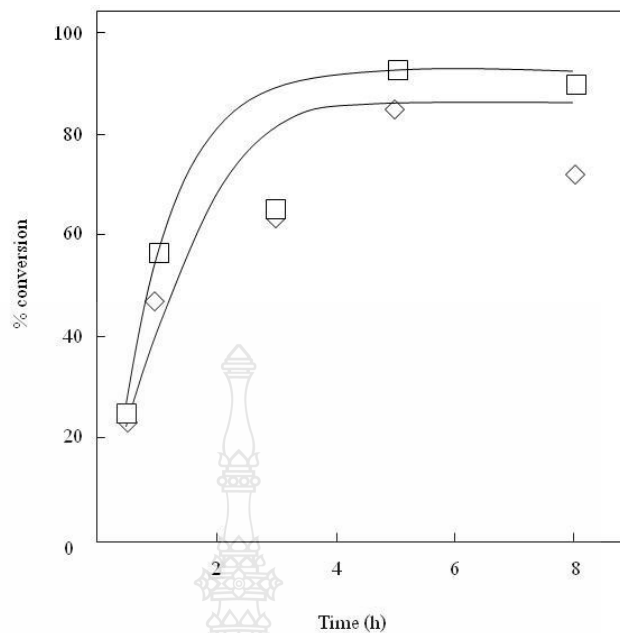
นอกจากนั้นยังพบว่าเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นจาก 72 เปอร์เซ็นต์ เป็น 90 เปอร์เซ็นต์ ดังภาพที่ 4.15 เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นเข้าใกล้อุณหภูมิคล้ายแก้ว (Glass transition temperature; T<sub>g</sub>) ของพอลิเมทิลเมทาคริเลต (T<sub>g</sub> = 100 องศาเซลเซียส) จึงทำให้สมบัติของพอลิเมอร์นั้นมีการยึดหยุ่น และมีปริมาตรช่องว่างเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ความหนืดในระบบลดลงมอนอเมอร์จึงเคลื่อนที่มาต่อสายโซ่ได้เร็วขึ้นนั่นเอง

อย่างไรก็ตามยังพบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไม่ได้เพิ่มขึ้นตามเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่ค่อนข้างกว้าง ดังตารางที่ 4.9

**ตารางที่ 4.9** น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส ชั่วโมงที่ 4-8 ที่อัตราส่วนของ BPO:CHI<sub>3</sub> 10:1

Time (h)	Conversion (%)	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_{n,th}$
0.5	25	17,244	10,996	1.56	12,500
1	56	41,950	21,939	1.91	28,000
3	66	20,920	20,920	2.00	33,000
5	93	22,359	22,359	1.97	46,500
8	90	22,314	22,314	1.98	45,000

ลักษณะของอิมัลชันที่ได้เหมือนกับการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 แบบใช้กลไก ITP ที่ผ่านมา ดังภาพที่ 4.16



ภาพที่ 4.15 กราฟ Conversion-time ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CH<sub>2</sub> 10:1 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 (◇) และ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส ชั่วโมงที่ 4-8 (□)



ภาพที่ 4.16 อิมัลชันของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ใน 3 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส ชั่วโมงที่ 4-8 ที่อัตราส่วนของ BPO:CH<sub>2</sub> 10:1

จากการศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกแบบ ITP นั้นได้สภาวะที่เหมาะสม คือ น้ำหนักโมเลกุลเป้าหมาย 50,000 กรัมต่อโมล อัตราส่วนของ BPO:CH<sub>3</sub> ที่ 10:1 อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก และเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียสในชั่วโมงที่ 4-8 หลังจากนั้น ทำการศึกษาประสิทธิภาพการบรรจุ RT 27 ภายในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ต่อไป

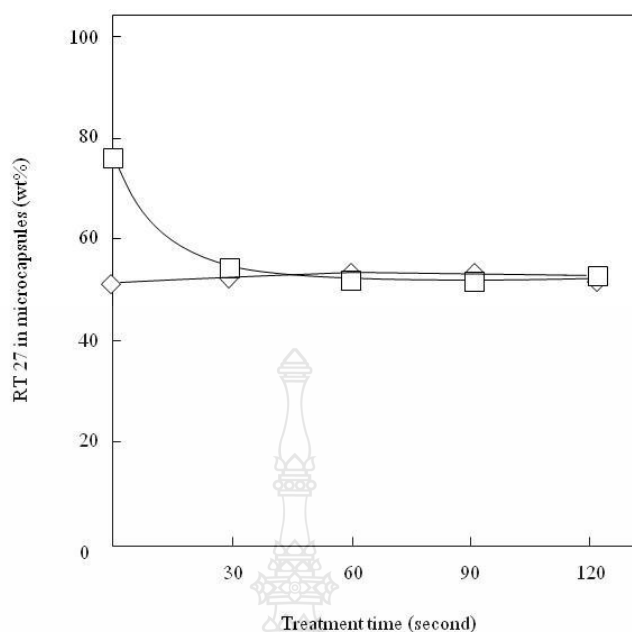
#### 4.2.2 การศึกษาการล้างไมโครแคปซูลและปริมาณการบรรจุ RT 27 ในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูล

ได้ทำการศึกษาการล้างไมโครแคปซูลและหาปริมาณ RT 27 ในแคปซูลเช่นเดียวกับไมโครแคปซูลที่เตรียมโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม โดยการผสม RT 27 กับไมโครแคปซูลแห้งที่เตรียมได้ พบว่ามีเปอร์เซ็นต์ RT 27 สูงประมาณ 77 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักซึ่งมาจากปริมาณของ RT 27 ที่อยู่ในไมโครแคปซูล และ RT 27 ที่ดูดซับอยู่บริเวณเปลือก หลังจากทำการล้างด้วย 2-โพรพานอลพบว่าปริมาณของ RT 27 ลดลงเหลือประมาณ 54 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และคงที่ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับไมโครแคปซูลที่ล้างด้วย 2-โพรพานอลที่เวลาต่าง ๆ ดังภาพที่ 4.17

ปริมาณ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในไมโครแคปซูลนั้น ดังตารางที่ 4.10 พบว่าเปอร์เซ็นต์การบรรจุ RT 27 นั้นมีค่าใกล้เคียงกับอัตราส่วนที่ใช้ในการทดลอง เมื่อเปรียบเทียบกับการสังเคราะห์โดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม เนื่องจากการใช้กลไกแบบ ITP นั้นไม่มีอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตเกิดขึ้นน้ำ ซึ่งเป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้เปลือกของอนุภาคไมโครแคปซูลนั้นแข็งแรงมากกว่าแบบดั้งเดิม

ตารางที่ 4.10 เปอร์เซ็นต์การบรรจุ RT 27 ภายในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27

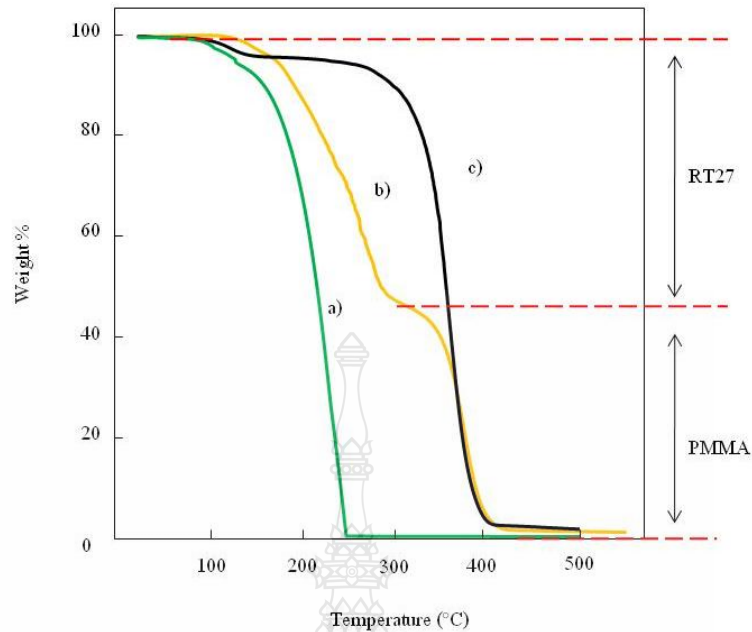
	Loading (wt%)	
	Experiment	Calculation
Encapsulated RT27	54	52



ภาพที่ 4.17 ปริมาณการบรรจุ RT 27 ในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูล ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียสชั่วโมงที่ 4-8 ก่อนและหลังล้างด้วย 2-โพรพานอลที่เวลาต่าง ๆ : (□) พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลผสม RT 27 บริสุทธิ์ และ (◇) พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูล

#### 4.2.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27

เมื่อนำพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่ล้างด้วย 2-โพรพานอลและอบให้แห้งมาทดสอบสมบัติทางความร้อน โดยทำการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของ RT 27 ที่ไม่ถูกหุ้ม พอลิเมทิลเมทาคริเลต และพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ดังภาพที่ 4.18 พบว่า RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้มนั้นมีอุณหภูมิการสลายตัว คือ 80-260 องศาเซลเซียส ในขณะที่พอลิเมทิลเมทาคริเลตมีอุณหภูมิการสลายตัวในช่วง 275-450 องศาเซลเซียส ส่วนไมโครแคปซูลที่เตรียมได้นั้นมีอุณหภูมิการสลายตัวสองช่วง โดยที่ช่วงแรกเป็นการสลายตัวของ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในไมโครแคปซูลที่อุณหภูมิประมาณ 100-280 องศาเซลเซียส และการสลายตัวในช่วงที่สองเป็นการสลายตัวของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่อุณหภูมิ 290-450 องศาเซลเซียส

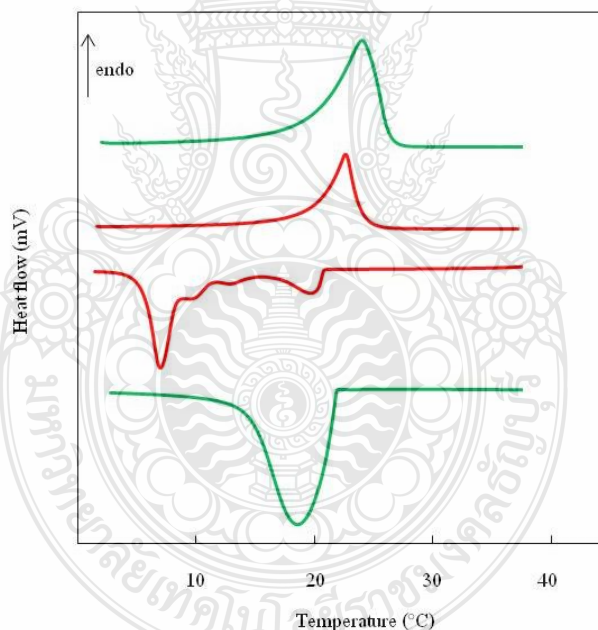


**ภาพที่ 4.18** TGA thermogram แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ (a) RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม (b) พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CHL<sub>3</sub> 10:1 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส 4-8 ชั่วโมง และ (c) พอลิเมทิลเมทาคริเลต

จากการศึกษาค่าความร้อนแฝงของ RT 27 ที่ถูกหุ้มพบว่า  $\Delta H_m = 186$  J/g-RT 27 และ  $\Delta H_c = 189$  J/g-RT 27 ดังตารางที่ 4.11 ซึ่งมีค่าสูงเช่นเดียวกับ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้มและเมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะ พบว่า RT 27 ที่ถูกหุ้มมี  $T_m = 22$  องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม และ  $T_c = 8$  องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าต่ำกว่า RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม ดังภาพที่ 4.19 เช่นเดียวกับ RT 27 ที่ถูกหุ้มในไมโครแคปซูลชนิดต่าง ๆ ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม ดังที่กล่าวมาแล้ว

ตารางที่ 4.11 ค่าความร้อนในการหลอมเหลว ( $\Delta H_m$ ) และ ค่าความร้อนในการเกิดผลึก ( $\Delta H_c$ ) ของ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CH<sub>3</sub> 10:1 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส 4-8 ชั่วโมง

Experiment	Latent heat	
	$\Delta H_m$ (J/g-RT27)	$\Delta H_c$ (J/g-RT27)
Pure RT27	162	168
Encapsulated RT27	186	189



ภาพที่ 4.19 DSC thermogram แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม ( — ) และ RT 27 ที่ถูกหุ้มภายในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูล ( — ) ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบ ITP ที่อัตราส่วนของ BPO:CH<sub>3</sub> 10:1 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส 4-8 ชั่วโมง

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม พบว่าการใช้พอลิเมทิลเมทาคริเลตเป็นเปลือกไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ มีลักษณะไม่เป็นทรงกลม และเปลือกมีการยุบตัว ส่วนไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จากพอลิไควนิลเบนซีนมีลักษณะเป็นทรงกลม ในขณะที่ไมโครแคปซูลที่ได้จากพอลิสไตรีนนั้นบางอนุภาคเกิดเป็นแคปซูลหุ้ม RT 27 ได้ไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้ยังพบเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำ โดยที่เปอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลต > พอลิสไตรีน > พอลิไควนิลเบนซีน เนื่องจากพอลิเมทิลเมทาคริเลตมีขี้มากกว่าพอลิไควนิลเบนซีน และพอลิสไตรีน จึงทำให้เกิดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำมากกว่า ซึ่งทำให้เปลือกพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลบางกว่าอัตราส่วนที่ใช้ทำให้เปลือกพอลิเมทิลเมทาคริเลตนั้นไม่แข็งแรงเกิดการยุบตัว แต่เมื่อพิจารณา ค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะของ RT 27 พบว่าการใช้พอลิเมทิลเมทาคริเลตเป็นเปลือกทำให้มีค่าสูงเข้าใกล้ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้มมากกว่าพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้จากพอลิไควนิลเบนซีน และพอลิสไตรีน เนื่องจากเกิดการแยกวัฏภาคระหว่าง RT 27 และเปลือกพอลิเมอร์ได้สมบูรณ์ อย่างไรก็ตามในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตหุ้ม RT 27 ไมโครแคปซูลแบบดั้งเดิมนั้นยังมีข้อด้อย คือ เปลือกของไมโครแคปซูลไม่แข็งแรง และมีเปอร์เซ็นต์การเกิดพอลิเมทิลเมทาคริเลตในชั้นน้ำค่อนข้างสูง เพื่อปรับปรุงข้อด้อยเหล่านี้ จึงได้ศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตหุ้ม RT 27 ไมโครแคปซูลแบบแขวนลอยโดยใช้กลไก ITP โดยมีสารควบคุมสายโซ่ คือ ไอโอโดฟอร์ม ซึ่งพบว่าน้ำหนักโมเลกุลเป้าหมายของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่เหมาะสม คือ 50,000 กรัมต่อโมล อัตราส่วนของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ต่อไอโอโดฟอร์มที่ 10:1 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก และเพิ่มเป็น 90 องศาเซลเซียสในชั่วโมงที่ 4-8 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคที่ได้นั้นมีลักษณะเป็นทรงกลม และมีรอยยุบขนาดเล็ก เปลือกมีลักษณะแข็งแรงกว่าไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จากการใช้กลไกแบบดั้งเดิม นอกจากนี้ ยังพบว่าอิมัลชันของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้นั้นไม่มีการเกิดอนุภาคของพอลิเมทิลเมทาคริเลตในชั้นน้ำ เมื่อเทียบกับแบบดั้งเดิมที่เกิดขึ้นประมาณ 45 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การบรรจุ RT 27 ภายในไมโครแคปซูลมีค่าสูงทั้งสองแบบ และค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะเข้าใกล้ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม

ดังนั้น งานวิจัยนี้ได้ประสบความสำเร็จในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกแบบ ITP ซึ่งมีค่าความร้อน

ผลของการเปลี่ยนสถานะที่สูงเข้าใกล้ RT 27 ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม นอกจากนั้น ยังสามารถป้องกันการเกิดอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตในชั้นน้ำ ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรมได้อย่างมีประสิทธิภาพต่อไป





## บรรณานุกรม

- [1] P. Zhang, Z. W. Ma, and R. Z. Wang, "An overview of phase change material slurries: MPCs and CHS," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 598-614, 2010.
- [2] F. Agyenim, N. Hewitt, P. Eames, and M. Smyth, "A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS)," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 615-628, 2010.
- [3] G. Nelson, "Application of microencapsulation in textiles," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 242, pp. 55-62, 2002.
- [4] P. Sánchez, M. V. Sánchez-Fernandez, A. Romero, J. F. Rodríguez, and L. Sánchez-Silva, "Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules," *Thermochimica Acta*, vol. 498, pp. 16-21, 2010.
- [5] N. Sarier and E. Onder, "The manufacture of microencapsulated phase change materials suitable for the design of thermally enhanced fabrics," *Thermochimica Acta*, vol. 452, pp. 149-160, 2007.
- [6] P. S. Luz Sanchez, Manuel Carmona& and J. F. R. Antonio de Lucas, "Influence of operation conditions on the microencapsulation of PCMs by means of suspension-like polymerization," *Colloid Polymer Science*, vol. 286, pp. 1019-1027, 2008.
- [7] D. W. Hawes, D. Feldman, and D. Banu, "Latent heat storage in building materials," *Energy and Buildings*, vol. 20, pp. 77-86, 1993.
- [8] V. V. Tyagi, S. C. Kaushik, S. K. Tyagi, and T. Akiyama, "Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 1373-1391, 2011.
- [9] S. H. Lee, S. J. Yoon, Y. G. Kim, Y. C. Choi, J. H. Kim, and J. G. Lee, "Development of building materials by using micro-encapsulated phase change material," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 24, pp. 332-335, 2007.
- [10] K. Dewettinck and A. Huyghebaert, "Fluidized bed coating in food technology," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 10, pp. 163-168, 1999.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [11] K. Dewettinck and A. Huyghebaert, "Top-Spray Fluidized Bed Coating: Effect of Process Variables on Coating Efficiency," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 31, pp. 568-575, 1998.
- [12] H. Ehlers, H. Rääkkönen, O. Antikainen, J. Heinämäki, and J. Yliruusi, "Improving flow properties of ibuprofen by fluidized bed particle thin-coating," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 368, pp. 165-170, 2009.
- [13] S. A. Desobry, F. M. Netto, and T. P. Labuza, "Comparison of Spray-drying, Drum-drying and Freeze-drying for  $\beta$ -Carotene Encapsulation and Preservation," *Journal of Food Science*, vol. 62, pp. 1158-1162, 1997.
- [14] M. Rosenberg, I. J. Kopelman, and Y. Talmon, "Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 38, pp. 1288-1294, 1990.
- [15] A. Gharsallaoui, G. Roudaut, O. Chambin, A. Voilley, and R. Saurel, "Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview," *Food Research International*, vol. 40, pp. 1107-1121, 2007.
- [16] A. Matalanis, O. G. Jones, and D. J. McClements, "Structured biopolymer-based delivery systems for encapsulation, protection, and release of lipophilic compounds," *Food Hydrocolloids*, vol. 25, pp. 1865-1880, 2011.
- [17] H. Liu, Y. Cui, P. Li, Y. Zhou, Y. Chen, Y. Tang, *et al.*, "Polyphosphonate induced coacervation of chitosan: Encapsulation of proteins/enzymes and their biosensing," *Analytica Chimica Acta*, vol. 776, pp. 24-30, 2013.
- [18] E. Onder, N. Sarier, and E. Cimen, "Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics," *Thermochimica Acta*, vol. 467, pp. 63-72, 2008.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [19] A. A. Aydın, "In situ preparation and characterization of encapsulated high-chain fatty acid ester-based phase change material (PCM) in poly(urethane-urea) by using amino alcohol," *Chemical Engineering Journal*, vol. 231, pp. 477-483, 2013.
- [20] H. Zhang and X. Wang, "Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and resorcinol-modified melamine-formaldehyde shell," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 332, pp. 129-138, 2009.
- [21] J. Ji, R. F. Childs, and M. Mehta, "Mathematical model for encapsulation by interfacial polymerization," *Journal of Membrane Science*, vol. 192, pp. 55-70, 2001.
- [22] S. M. W. Boontung, A. Chaiyasat, P. Chaiyasat, "Preparation of Poly(l-lactic acid) Capsule Encapsulating Fertilizer," *Advanced Materials Research*, vol. 506, pp. 303-306, 2012.
- [23] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, P. Teeka, S. Noppalit, and U. Srinorachun, "Preparation of Poly(l-Lactic Acid) Microencapsulated Vitamin E," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 656-663, 2013.
- [24] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, W. Boontung, S. Promdsorn, and S. Thipsit, "Preparation and Characterization of Poly(divinylbenzene) Microcapsules Containing Octadecane," *Materials Sciences and Application*, vol. 2, pp. 1007-1013, 2011.
- [25] H. Kwon, I. Cheong, and J. Kim, "Preparation of n-octadecane nanocapsules by using interfacial redox initiation in miniemulsion polymerization," *Macromolecular Research*, vol. 18, pp. 923-926, 2010.
- [26] Z.-H. Chen, F. Yu, X.-R. Zeng, and Z.-G. Zhang, "Preparation, characterization and thermal properties of nanocapsules containing phase change material n-dodecanol by miniemulsion polymerization with polymerizable emulsifier," *Applied Energy*, vol. 91, pp. 7-12, 2012.
- [27] A. Sarı, C. Alkan, and A. Karaipekli, "Preparation, characterization and thermal properties of PMMA/n-heptadecane microcapsules as novel solid-liquid microPCM for thermal energy storage," *Applied Energy*, vol. 87, pp. 1529-1534, 2010.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [28] A. Sari, C. Alkan, A. Karaipekli, and O. Uzun, "Microencapsulated n-octacosane as phase change material for thermal energy storage," *Solar Energy*, vol. 83, pp. 1757-1763, 2009.
- [29] Krzysztof Matyjaszewski and T. P. Davis, "Frontmatter," in *Handbook of Radical Polymerization*, ed: John Wiley & Sons, Inc., pp. 301-309, 2003.
- [30] P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, and M. Okubo, "Controlled/living radical polymerization in dispersed systems," *Chem Rev*, vol. 108, pp. 3747-94, 2008.
- [31] A. S. Dunn, "Polymer chemistry: An introduction (2nd edition) M. P. Stevens, Oxford University Press, New York, vol. 25, pp. 258-258, 1991.
- [32] W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives," *Progress in Polymer Science*, vol. 32, pp. 93-146, 2007.
- [33] A. Chaiyasat, "Controlled/living radical polymerization in emulsion polymerization (in Thai)," *Science journal*, vol. 14, pp. 61-73, 2012.
- [34] G. Fang, H. Li, F. Yang, X. Liu, and S. Wu, "Preparation and characterization of nano-encapsulated n-tetradecane as phase change material for thermal energy storage," *Chemical Engineering Journal*, vol. 153, pp. 217-221, 2009.
- [35] L. Sánchez, P. Sánchez, A. Lucas, M. Carmona, and J. Rodríguez, "Microencapsulation of PCMs with a polystyrene shell," *Colloid and Polymer Science*, vol. 285, pp. 1377-1385, 2007.
- [36] L. Sánchez-Silva, J. F. Rodríguez, A. Romero, A. M. Borreguero, M. Carmona, and P. Sánchez, "Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerisation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 157, pp. 216-222, 2010.
- [37] P. Chaiyasat, M. Z. Islam, and A. Chaiyasat, "Preparation of poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane by microsuspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification," *RSC Advances*, vol. 3, pp. 10202-10207, 2013.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

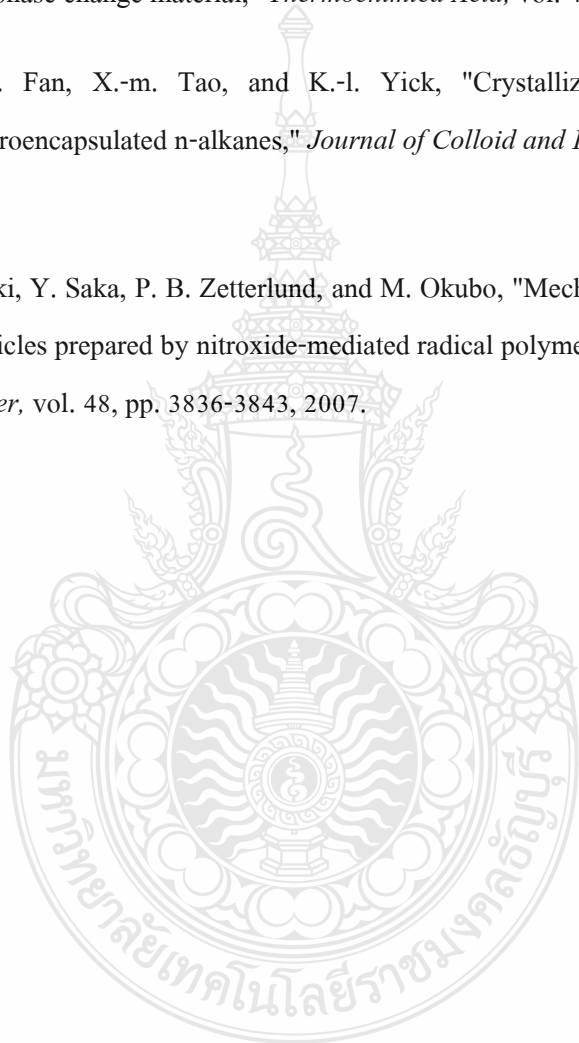
- [38] X. Qiu, W. Li, G. Song, X. Chu, and G. Tang, "Fabrication and characterization of microencapsulated n-octadecane with different crosslinked methylmethacrylate-based polymer shells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 98, pp. 283-293, 2012.
- [39] A. Chaiyasat, C. Waree, K. Songkhamrod, P. Sirithip, V. Voranuch, and P. Chaiyasat, "Preparation of polydivinylbenzene/natural rubber capsule encapsulating octadecane: Influence of natural rubber molecular weight and content," *Express Polymer Letters*, vol. 6, pp. 70-77, 2012.
- [40] D. Supatimusro, S. Promdsorn, S. Thipsit, W. Boontung, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Poly(divinylbenzene) Microencapsulated Octadecane for Use as a Heat Storage Material: Influences of Microcapsule Size and Monomer/Octadecane Ratio," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 51, pp. 1167-1172, 2012.
- [41] M. Okubo, Y. Konishi, and H. Minami, "Production of hollow polymer particles by suspension polymerization," *Colloid and Polymer Science*, vol. 276, pp. 638-642, 1998.
- [42] P. Chaiyasat, Y. Ogino, T. Suzuki, H. Minami, and M. Okubo, "Preparation of divinylbenzene copolymer particles with encapsulated hexadecane for heat storage application," *Colloid and Polymer Science*, vol. 286, pp. 217-223, 2008.
- [43] Ai Yafei, Jin Yong, Sun Jing, and W. Deqing, "Microencapsulation of n-hexadecane as phase change material by suspension polymerization," *e-Polymers*, vol. 7, pp. 1124-1132, 2013.
- [44] T. Otsu, M. Yoshida, and T. Tazaki, "A model for living radical polymerization," *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, vol. 3, pp. 133-140, 1982.
- [45] M. F. Cunningham, "Recent progress in nitroxide-mediated polymerizations in miniemulsion," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 6, pp. 1351-1374, 2003.
- [46] F. Aldabbagh, P. B. Zetterlund, and M. Okubo, "Nitroxide-mediated precipitation polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide: Effects of monomer loading and nitroxide partitioning on control," *European Polymer Journal*, vol. 44, pp. 4037-4046, 2008.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [47] K. Ohno, K. Fujimoto, Y. Tsujii, and T. Fukuda, "Synthesis of a well-defined anthracene-labelled polystyrene by atomtransfer radical polymerization," *Polymer*, vol. 40, pp. 759-763, 1999.
- [48] A. B. Lowe and C. L. McCormick, "Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co)polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media," *Progress in Polymer Science*, vol. 32, pp. 283-351, 2007.
- [49] N. Yeole and D. Hundiwale, "Effect of hydrophilic macro-RAFT agent in surfactant-free emulsion polymerization," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 392, pp. 329-334, 2011.
- [50] Y. Kitayama, H. Moribe, H. Minami, and M. Okubo, "Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization of Styrene: Initial stage of polymerization," *Polymer*, vol. 52, pp. 2729-2734, 2011.
- [51] M. Okubo, H. Minami, and J. Zhou, "Preparation of block copolymer by atom transfer radical seeded emulsion polymerization," *Colloid and Polymer Science*, vol. 282, pp. 747-752, 2004.
- [52] Y. Kitayama, H. Moribe, K. Kishida, and M. Okubo, "Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization (emulsion TERP) of methyl methacrylate with dimethyl ditelluride as the catalyst," *Polymer Chemistry*, vol. 3, pp. 1555-1559, 2012.
- [53] Y. Kitayama, M. Yorizane, H. Minami, and M. Okubo, "Iodine Transfer Polymerization (ITP with CHI<sub>3</sub>) and Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP with Nitrogen Catalyst) of Methyl Methacrylate in Aqueous Microsuspension Systems: Comparison with Bulk System," *Macromolecules*, vol. 45, pp. 2286-2291, 2012.
- [54] P. Chaiyasat, Y. Ogino, T. Suzuki, and M. Okubo, "Influence of water domain formed in hexadecane core inside cross-linked capsule particle on thermal properties for heat storage application," *Colloid and Polymer Science*, vol. 286, pp. 753-759, 2008.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [55] P. Chaiyasat, T. Suzuki, H. Minami, and M. Okubo, "Thermal properties of hexadecane encapsulated in poly(divinylbenzene) particles," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, pp. 3257-3266, 2009.
- [56] Y. F. Fan, X. X. Zhang, X. C. Wang, J. Li, and Q. B. Zhu, "Super-cooling prevention of microencapsulated phase change material," *Thermochimica Acta*, vol. 413, pp. 1-6, 2004.
- [57] X.-x. Zhang, Y.-f. Fan, X.-m. Tao, and K.-l. Yick, "Crystallization and prevention of supercooling of microencapsulated n-alkanes," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 281, pp. 299-306, 2005.
- [58] T. Tanaka, T. Suzuki, Y. Saka, P. B. Zetterlund, and M. Okubo, "Mechanical properties of cross-linked polymer particles prepared by nitroxide-mediated radical polymerization in aqueous micro-suspension," *Polymer*, vol. 48, pp. 3836-3843, 2007.









## Preparation of Polymethylmethacrylate Encapsulated RT 27 by Iodine Transfer Micro-suspension Polymerization

Savrun Noppalit<sup>1</sup>, Masayoshi Okubo<sup>1,2,3</sup>, Amorn Chaiyasat<sup>1</sup> and Preeyaporn Chaiyasat<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

<sup>2</sup>Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University, Kobe 657-8501, Japan

<sup>3</sup> Smart Spheres Workshop Co., Ltd., 2-1-214-122 Koyo-Naka, Higashi-Nada, Kobe 658-0032, Japan

\* Corresponding author: Tel. 02-5493536, Fax. 02-5493521, E-mail: p\_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

### Introduction

Heat storage are able to absorb and release energy during their phase transition. There are many types of them those melt and crystallize at a wide range of temperature making them attractive for various applications such as air conditioning, agriculture, building and textile [1]. Paraffin such as hexadecane (HD), octadecane (OD) and eicosane is one group of them that can be used over a wide range of temperature. However, the direct use of paraffin is limited due to its low thermal conductivity. To overcome this drawback, the encapsulation of these materials is studied to increase their surface areas. Moreover, the encapsulation also control the volume change during phase change occur. Recently, we have reported the encapsulation of OD with polydivinylbenzene (PDVB) and poly(divinylbenzene-methylmethacrylate) by micro-suspension polymerization. The spherical microcapsules having a dent were smoothly formed [2]. The formation of a dimple is due to the capsule shell strength is not enough to withstand the external pressure during the shrinkage of the encapsulated OD from the polymerization temperature to room temperature. It is known that using the Controlled/living radical polymerization (CLRP) the narrow molecular weight distribution (MWD) polymer chains were prepared. Using this technique, the homogeneous capsule shell would be formed leading to the increasing of the shell strength. Iodine transfer radical polymerization (ITRP) is type of CLRP which is simple, low cost and environmentally friendliness [3, 4]. Therefore, in this work, ITRP is firstly applied in the preparation of poly(methylmethacrylate) (PMMA) microcapsule encapsulated the commercial paraffin; RT 27.

### Experimental

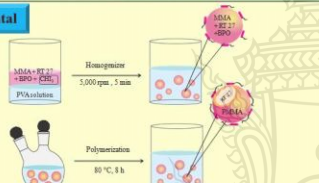


Fig. 1 Schematic of the preparation of PMMA-RT 27 microcapsule by iodine transfer suspension polymerization.

Table 1 Reagent amounts for the preparation of PMMA-RT 27 microcapsule by the conventional and iodine transfer suspension polymerizations<sup>a</sup> of MMA-RT 27 droplets<sup>b</sup>:

Ingredients	BPO:CH <sub>2</sub> (mole:mole)			
	Conventional	10:1	3:1	1:1
MMA (g)	2.5	2.5	2.5	2.5
RT 27 (g)	2.5	2.5	2.5	2.5
BPO (g)	0.2	0.12	0.03	0.01
CH <sub>2</sub> (g)	-	0.0197	0.0197	0.0197
PVA solution (1% wt) (g)	45	45	45	45

a) at 80 °C, 8 h

b) homogenized at 5,000 rpm for 5 min

### Results and Discussion

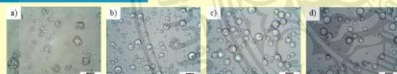


Fig. 2 Optical micrographs of PMMA-RT 27 microcapsule prepared by the conventional (a) and iodine transfer suspension polymerizations at 10 h of MMA-RT 27 droplets using MMA:RT 27 at 50:50 (wt/wt) at various mole ratios of BPO:CH<sub>2</sub>, (b) 1:1; (c) 3:1 and (d) 10:1.

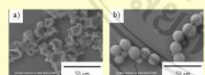


Fig. 3 SEM micrographs of PMMA-RT 27 microcapsule prepared by the conventional (a) and iodine transfer suspension polymerizations at 10 h of MMA-RT 27 droplets using MMA:RT 27 at 50:50 (wt/wt) at BPO:CH<sub>2</sub> of 1:1 (b).

Table 2 Average molecular weight and MWD<sup>a</sup> of PMMA-RT 27 capsule prepared by the conventional and iodine transfer suspension polymerizations at 10 h of MMA-RT 27 droplets using MMA:RT 27 at 50:50 (wt/wt) at various mole ratios of BPO:CH<sub>2</sub>.

Condition	Conversion (%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Conventional	80	337,713	217,735	2.39
10:1	69	41,878	30,396	1.37
3:1	45	47,837	35,379	1.35
1:1	40	46,171	34,442	1.34

<sup>a</sup> Measured with GPC

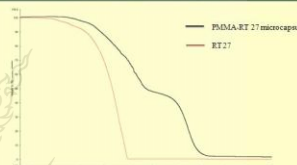


Fig. 4 TGA thermogram of RT 27 and PMMA-RT 27 microcapsule.

Table 3 % Loading of RT 27 in PMMA microcapsule prepared by the conventional and iodine transfer suspension polymerizations.

Condition	% Loading
Conventional	68.60
10:1	53.23
3:1	58.49
1:1	60.00

Table 4 The latent heats of the encapsulated RT 27 in PMMA microcapsule prepared by the conventional and iodine transfer suspension polymerizations

Condition	(ΔH <sub>m</sub> )(J/g-RT 27)	(ΔH <sub>c</sub> )(J/g-RT 27)
Unencapsulated RT 27	161.23	151.38
Conventional	142.09	151.40
10:1	145.37	145.19
3:1	139.33	147.80
1:1	142.49	147.22

### Conclusions

The PMMA-RT 27 microcapsule were successfully prepared by the conventional micro-suspension polymerization and ITRP. The MWD of PMMA determined by GPC was only 1.3 in the case of ITRP which is much lower than that of the conventional polymerization. The non spherical PMMA-RT 27 capsule was formed in the case of the conventional polymerization because of its low capsule shell strength. The improvement of the shell strength was observed in the case of ITRP resulting in the formation of the spherical capsule with a small dimple.

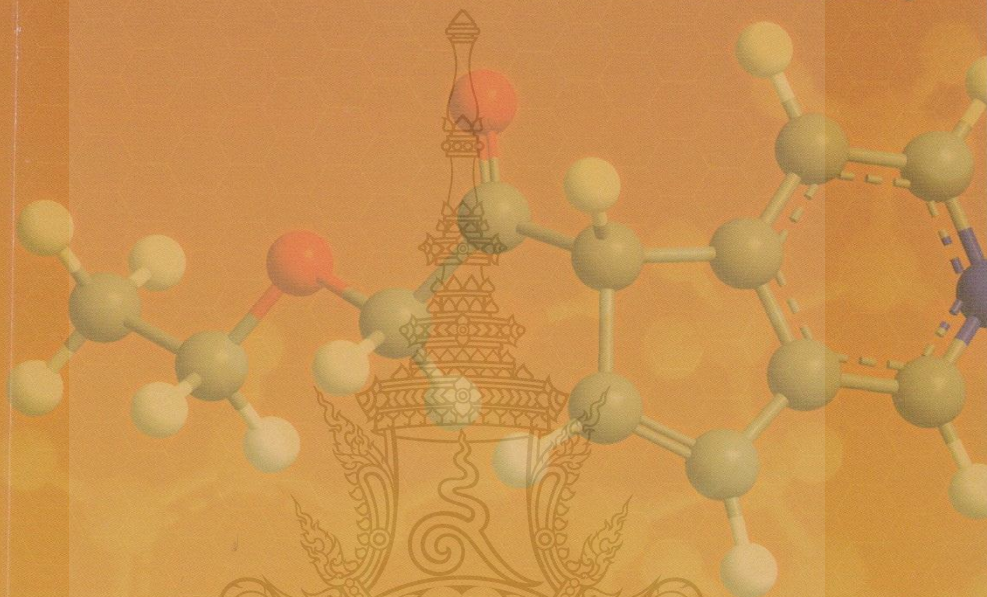
### References

- [1] M. M. Farid, A. M. Khadhair, S. A. K. Razack and S. Al-Hallaj, "A Review on Phase Change Energy Storage: Materials and Applications", Energy Conversion Management, 45, 2004, 1597-1615.
- [2] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, W. Boonng, S. Promdsorn and S. Thipsit "Preparation and Characterization of Poly(divinylbenzene) Microcapsules Containing Octadecane", Materials Sciences and Application, 2, 2001, 1007-1013.
- [3] K. Matyjaszewski, "Advances in Controlled/Living Radical Polymerization", American Chemical Society, Washington, 854, DC (2003).
- [4] C. Boyer, D. Valade, L. Sangnet, B. Ameduri and B. Boutevin, "Iodine Transfer Polymerization (ITP) of Vinylidene Fluoride (VDF)", Macromolecule, 38, 2005, 10353-10362.

# PACCON2014

Pure and Applied Chemistry  
International Conference 2014

*Moving Towards Innovation in Chemistry*



January 8 - 10, 2014

Organized by

Department of Chemistry, Faculty of Science  
Khon Kaen University

Chemical Society of Thailand  
under the Patronage of  
Her Royal Highness Princess Chulabhorn Mahidol

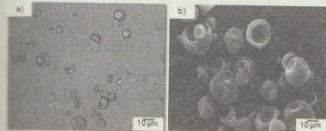
PPC  
P  
017

### PREPARATION OF POLYMETHYL METHACRYLATE MICROCAPSULES CONTAINING HEAT STORAGE MATERIALS BY CONVENTIONAL RADICAL MICROSUSPENSION POLYMERIZATION

Sayrung Noppalit, Masayoshi Okubo, Amorn Chaiyasat, Preeyaporn Chaiyasat\*

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand;

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



Optical (a) and SEM (b) micrographs of PMMA/RT 27 microcapsules prepared by microsuspension CRP

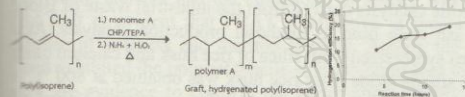
**Keywords:** Microencapsulation; Polymethyl methacrylate; Heat storage materials; Microsuspension polymerization

PPC  
P  
018

### DEVELOPMENT OF ONE-POT MODIFICATION FOR THE PREPARATION OF GRAFT, HYDROGENATED NATURAL RUBBER

Chanathip Kookarinrat, Peerasak Paoprasert\*

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Thammasat University, Pathumthani 12121, Thailand; \*E-mail: peerasak@tu.ac.th



In this work, a one-pot synthesis of graft, hydrogenated natural rubber was developed. The graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber was carried out by emulsion polymerization using cumene hydroperoxide/tetraethylenepentamine (CHP/TEPA) as redox initiators whereas the hydrogenation of the graft copolymer was carried out using diimide reduction technique.

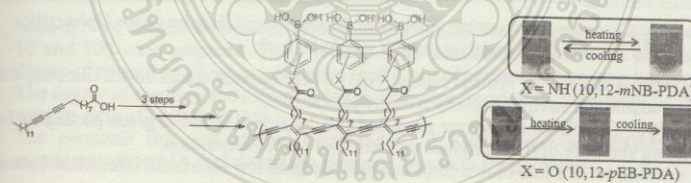
**Keywords:** Natural rubber; One-pot; Hydrogenation; Grafting

PPC  
P  
019

### POLYDIACETYLENE CONTAINING BORONIC ACID FOR THERMOCHROMIC SENSORS

Sataya Suklim, Mongkol Sukwattanasinitt, Sumrit Wacharasindhu\*

Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand; \*E-mail: sumrit.w@chula.ac.th



**Keywords:** PCDA; Thermochromically reversible; Boronic acid; Naked-eye



# Preparation of Polymethyl Methacrylate Microcapsules Containing Heat Storage Materials by Conventional Radical Microsuspension Polymerization



Sayrur Noppalit<sup>1</sup>, Masayoshi Okubo<sup>1,2</sup>, Amorn Chaiyasat<sup>1</sup>, Preeyaporn Chaiyasat<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

<sup>2</sup>Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University, Kobe 657-8501, Japan

\*E-mail: p.chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

## Introduction

Heat storage or phase change materials (PCMs) are able to absorb and release energy during their phase transition. Therefore, they are attractive for many industrial applications such as solar heat storage, textile and air conditioning of building. Paraffin wax such as octadecane (OD), hexadecane (HD) and tetradecane is one group of them that melt and crystallize at a wide range of temperature. However, the direct utilization of paraffin wax is limited due to its low thermal conductivity. To overcome this drawback, the encapsulation of PCMs is carried out. Previously, we have successfully prepared the microcapsules of polydivinyl benzene (PDVB) encapsulated OD by microsuspension polymerization [1]. It was found that the latent heats of the encapsulated OD in the microcapsules were lower than those of pure OD. The copolymerizations of PDVB with acrylate monomer encapsulated HD was carried out to improve the latent heats [2]. The copolymerization of more hydrophilic monomer increased phase separation of copolymer shell and paraffin wax core resulting in the increase of the latent heats of the encapsulated wax. Therefore, in this work, the preparation of polymethyl methacrylate (PMMA) microcapsules encapsulated a kind of paraffin wax, Rubitherm 27 (RT 27) by a conventional microsuspension polymerization (microsuspension CRP) were studied.

## Experimental

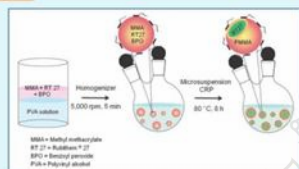


Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of PMMA/RT 27 microcapsules by microsuspension CRP

Table 1 Reagent amount and procedure for the preparation of PMMA/RT 27 microcapsules by microsuspension CRP<sup>a</sup> of MMA/RT 27 droplets<sup>b</sup> (MMA/RT 27 = 50/50, w/w) with BPO as initiator

Ingredients	Conventional
MMA (g)	2.5
RT 27 (g)	2.5
BPO (g)	0.12
PVA solution (1 wt%) (g)	4.5

<sup>a</sup> N<sub>2</sub>, 80 °C for 8 h

<sup>b</sup> Prepared by homogenized at 5,000 rpm for 5 min

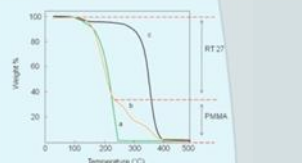


Fig. 4 TGA thermograms of pure RT 27 (a), PMMA/RT 27 microcapsule prepared by microsuspension CRP (b) and PMMA (c)

Table 2 % Loading of RT27 in PMMA/RT27 microcapsules (after washing with 2-propanol) prepared by the microsuspension CRP

	Loading (wt%)	
	Experiment <sup>a</sup>	Calculation <sup>b</sup>
microsuspension CRP	70	74

<sup>a</sup> TGA thermogram

<sup>b</sup> Calculated using the following equation:

$$\text{Loading (wt\%)} = \left[ \frac{A + B}{A + B (\% \text{ conversion} - \% \text{ Free PMMA})} \right] \times 100$$

where A and B are, respectively, weights of RT 27 and monomer in recipe shown in Table 1

Table 3 The latent heats ( $\Delta H_c$ ,  $\Delta H_f$ )<sup>a</sup> of the encapsulated RT 27 in PMMA/RT 27 microcapsules (after washing with 2-propanol) prepared by the microsuspension CRP

	$\Delta H_c$ (J/g-RT 27)	$\Delta H_f$ (J/g-RT 27)
Pure RT 27	162	168
microsuspension CRP	164	167

<sup>a</sup> Calculated using the following equation:

$$\Delta H_c \text{ and } \Delta H_f \text{ (J/g-RT 27)} = \frac{A - B}{A + B} \times 100$$

where A =  $\Delta H_c$  or  $\Delta H_f$  (J/g-RT 27) (after washing with 2-propanol) obtained from DSC thermogram; B = wt% RT 27 in the microcapsules, measured from TGA thermogram

## Results and discussion



Fig. 2 Optical (a) and Scanning electron (a') micrographs of PMMA/RT 27 microcapsules prepared by microsuspension CRP



Fig. 3 Photograph of aqueous dispersion of PMMA/RT 27 microcapsules prepared by microsuspension CRP

## Conclusions

The PMMA/RT 27 microcapsules were successfully prepared by microsuspension CRP with high encapsulation efficiency. The nonspherical microcapsules with dimples on the surface due to their low shell strength were obtained. The latent heats of the encapsulated RT 27 were similar to those of pure RT 27 which is good for heat storage application. However, a large amount of free PMMA particles were formed which will be further improved.

## References

- [1] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, W. Boontang, S. Promdsorn, and S. Thipsit, "Preparation and Characterization of Poly(divinylbenzene) Microcapsules Containing Octadecane," *Materials Sciences and Application*, vol. 2, pp. 1007-1013, 2011.
- [2] P. Chaiyasat, Y. Ogino, T. Suzuki, H. Minami, and M. Okubo, "Preparation of divinylbenzene copolymer particles with encapsulated hexadecane for heat storage application," *Colloid and Polymer Science*, vol. 286, pp. 217-223, 2008.

ภาคผนวก



ภาคผนวก ก  
ผลงานโปสเตอร์



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	สายรุ้ง นพฤทธิ์
วัน เดือน ปี	27 มกราคม 2533
ที่อยู่	158 หมู่ 6 ตำบลหนองหมากฝ้าย อำเภอพัฒนานคร จังหวัดสระแก้ว 27160
การศึกษา	ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์	082-871-9098
อีเมล	mam_rainbow@hotmail.com

