

การพัฒนาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหย
ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

PREPARATION DEVELOPMENT OF POLYMER CAPSULE
ENCAPSULATING ESSENTIAL OIL BY
SUSPENSION POLYMERIZATION

จิณห์จุฑา แป้นสุวรรณ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การพัฒนาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหย
ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

จินห์จุฑา เป็นสุวรรณ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การพัฒนาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหยด้วย
กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

Preparation Development of Polymer Capsule Encapsulating Essential Oil by
Suspension Polymerization

ชื่อ - นามสกุล นางสาวจินห์จุฑา เป็นสุวรรณ

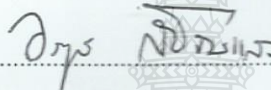
สาขาวิชา เคมีนวัตกรรม

อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยศักดิ์, Ph.D.

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปริยาภรณ์ ไชยศักดิ์, Ph.D.

ปีการศึกษา 2559

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

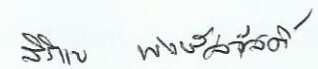
 ประธานกรรมการ
(อาจารย์รายยุทธ สะโอมแสง, Ph.D.)

 กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นัครชัย พลเชี่ยว, D.Eng.)

 กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปริยาภรณ์ ไชยศักดิ์, Ph.D.)

 กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยศักดิ์, Ph.D.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติ
วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

 คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิริแฉ พงษ์สวัสดิ์, วท.ค.)

วันที่ 27 เดือน มีนาคม พ.ศ. 2560

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหย ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย
ชื่อ – นามสกุล	นางสาวจิณห์จุฑา เป็นสุวรรณ
สาขาวิชา	เคมีนวัตกรรม
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.
ปีการศึกษา	2559

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน (เอ็มเอ) ที่ใช้เป็นน้ำมันหอมระเหยต้นแบบ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ที่ใช้โพลิเมอร์ของเมทิลเมทาคริเลต (เอ็ม เอ็ม เอ) เป็นเปลือกพอลิเมอร์ โดยทำการศึกษาผลของพารามิเตอร์ต่างๆ เช่น วิธีการสังเคราะห์ อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อเอ็มเอ ชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่มีค่าสมดุลของความชอบน้ำต่อชอบน้ำมันต่างๆ ต่อประสิทธิภาพในการกักเก็บและการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ

โดยจะใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่ใช้กลไกอนุภาคอิสระทั้งแบบดั้งเดิมและแบบโยกย้ายไอโอไดน ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่กักเก็บเอ็มเอ ซึ่งพบว่า มีอนุภาคพอลิเมอร์อิสระจำนวนมาก (36-48%) เกิดขึ้นในตัวของน้ำเมื่อใช้กลไกการสังเคราะห์อนุภาคอิสระแบบดั้งเดิม แต่การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระจะลดลงอย่างมากเมื่อใช้กลไกสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอไดน และจะไม่พบอนุภาคดังกล่าวเมื่อใช้ไอโอโคพอร์มที่เป็นสารโยกย้ายสายโซ่ที่ความเข้มข้น 0.006 โมล% เทียบกับมอนอเมอร์ เนื่องจากเอ็มเอ มีค่าการละลายน้ำที่สูงทำให้มีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บค่อนข้างต่ำ เพื่อแก้ไขข้อด้อยดังกล่าว สารลดแรงตึงผิวที่มีค่าสมดุลของความชอบน้ำต่อชอบน้ำมันต่างๆ ชนิดต่างๆ (กรดโอเลอิก สแพน 80 และ พีอีจี 30 ไดโพลไฮดรอกซีสเตียเรท (ดี พี เอช เอส)) จึงถูกนำมาใช้ในการเก็บเอ็มเอให้อยู่ในหยดมอนอเมอร์หรืออนุภาคพอลิเมอร์ โดยพบว่า ดีพีเอชเอส ดีที่สุดในการเก็บเอ็มเอไว้ในแคปซูล ซึ่งกักเก็บได้ 58% นอกจากนี้ เอ็มเอที่อยู่ในแคปซูล ยังปลดปล่อยออกมาเพียง 55 เปอร์เซ็นต์ ใน 87 วัน

ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสามารถเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่กักเก็บเอ็มเอ โดยใช้โคพอลิเมอร์ของเอ็มเอ็มเอ เป็นเปลือก ที่มีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บค่อนข้างสูงและไม่มีการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระได้เป็นครั้งแรก เนื่องจากการปลดปล่อยเอ็มเอที่ต่ำ แคปซูลที่เตรียมได้จึงน่าจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆได้

คำสำคัญ : พอลิเมอร์แคปซูล เมทิลแอมมอเนียมคลอไรด์ การสังเคราะห์อนุภาคลิโอสระแบบโยกย้ายสายโซ่ ไอโอดีน การสังเคราะห์แบบแวนดอวาล์ว



Thesis Title Preparation Development of Encapsulating Capsule Polymer for Essential Oil by Suspension Polymerization

Name– Surname Miss Jinjutha Pansuwan

Program Innovative Chemistry

Thesis Advisor Assistant Professor Amorn Chaiyasat, Ph.D.

Thesis Co-advisor Assistant Professor Preeyaporn Chaiyasat, Ph.D.

Academic Year 2016

ABSTRACT

This research attempted to study the preparation of encapsulated capsule polymer for methyl anthranilate (MA) used as essential oil prototype through suspension polymerization using methyl methacrylate (MMA)-based copolymer as polymer shell. This intended to find out the influence of various parameters such as polymerization method, monomer and MA ratio, type and content of low hydrophilic lipophilic balance (HLB) emulsifier on encapsulation efficiency and free polymer particle formation.

The MA encapsulated capsule polymer was prepared by both micro-suspension conventional (*ms* CRP) and micro-suspension iodine transfer (*ms* ITP) polymerizations. It was found that large amount of free polymer particle (36-48 %) occurred in aqueous medium by *ms* CRP while the free polymer formation was significantly decreased using *ms* ITP. However, there was no free polymer formation using Iodoform (CHI₃) as chain transfer agent at 0.006 mol% related to monomer. Due to high water solubility of MA, encapsulation percent was quite low (42%). To overcome this drawback, various emulsifiers (oleic acid, span 80 and PEG 30 dipolyhydroxystearate (DPHS)) with low HLB value were used to retain MA in the monomer droplet or polymerizing particle. Among three emulsifier, DPHS was the best emulsifier to retain MA in microcapsule giving 58% encapsulation. In addition, MA encapsulated inside the capsule was only released 55% in 87 days.

This can be concluded that MA encapsulated capsule polymer using MMA-based copolymer as polymer shell with quite high percent encapsulation and without free polymer particle was successfully prepared. Due to low releasing of MA, the prepared capsule may be able to use in various applications.

Keywords: capsule polymer, methyl anthranilate, iodine transfer radical polymerization, suspension polymerization



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร.อมร ไชยสัตย์ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.วราวุธ สะโงมแสง ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม และ ผศ.ดร.ฉัตรชัย พลเชี่ยว ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา และการแนะนำตลอดจนให้ความช่วยเหลือช่วยเหลือไขข้อข้องใจต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.อมร ไชยสัตย์ และ ผศ.ดร.ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์ ซึ่งได้ให้โอกาสได้รับการศึกษาเล่าเรียน และแนะนำข้อคิดเห็นต่างๆ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังช่วยแก้ปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการดำเนินงานอีกด้วย และขอขอบคุณห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์คอลลอยด์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือเรื่องสารเคมี อุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ และโครงการพัฒนา นักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม ที่สนับสนุนมอบทุนการศึกษาตลอดระยะเวลา 2 ปี ทำให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่ให้กำลังใจตลอดจนส่งเสริมการศึกษาด้วยดีเสมอมา ขอขอบคุณอาจารย์ทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ซึ่งแนะแนวทางในการทำวิจัย และขอขอบคุณ ครอบครัวพอลิเมอร์คอลลอยด์ทุกคน ที่ช่วยเป็นกำลังใจจนประสบผลสำเร็จตามที่คาดหวังไว้ ขอกราบขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ฉันทัญญา เป็นสุวรรณ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(5)
กิตติกรรมประกาศ.....	(7)
สารบัญ.....	(8)
สารบัญตาราง.....	(11)
สารบัญภาพ.....	(14)
บทที่ 1 บทนำ.....	17
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	17
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	20
1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์.....	20
1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์.....	21
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	22
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	23
2.1 น้ำมันหอมระเหย.....	23
2.2 เทคนิคการเอนแคปซูเลชัน (Encapsulation).....	24
2.2.1 เทคนิคการเอนแคปซูเลชันทางกายภาพ.....	25
2.2.2 เทคนิคการเอนแคปซูเลชันทางเคมี.....	25
2.3 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์.....	31
2.3.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม.....	32
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	37
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	40
3.1 อุปกรณ์และสารเคมี.....	40

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	43
3.2.2 ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	43
3.2.3 ศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆ.....	44
3.2.4 ศึกษาการปลดปล่อยเมทิลแอนทรานิลีนในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ในสภาวะ จำลอง.....	44
3.2.2 การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ด้วย กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบ แวนดอย.....	46
3.2.3 การศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆ.....	52
3.2.4 การศึกษาการปลดปล่อยเมทิลแอนทรานิลีนในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	55
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	57
4.1 การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ด้วยกลไกอนุภาค แบบดั้งเดิม โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนดอย.....	57
4.1.1 เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์.....	58
4.1.2 ปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยา.....	61
4.1.3 ศึกษาการล้างพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล และปริมาณการบรรจุเมทิลแอนทรานิลีน ในพอลิเมทิลเมทาคริเลต.....	64
4.2 การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิลีน ด้วยการสังเคราะห์ แบบโยกย้ายไอโอดีน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนดอย.....	66
4.2.2 การเตรียมโพลีเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนด้วยกระบวนการ สังเคราะห์แบบแวนดอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน.....	72

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.3 การศึกษาผลของการเติมสารลดแรงตึงผิว ในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีน ไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลท ด้วยการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย	76
4.3.1 การศึกษาผลของชนิดของเติมสารลดแรงตึงผิว.....	76
4.4 การศึกษาการปลดปล่อย.....	82
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	83
เอกสารอ้างอิง.....	85
ภาคผนวก.....	94
ภาคผนวก ก การเผยแพร่ผลงาน.....	95
ประวัติผู้เขียน	114



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1	สถานะที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกอนุพลีอิสระแบบดั้งเดิม ที่ อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิลีน ที่ 50:50	46
ตารางที่ 3.2	สถานะการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ด้วย กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้าย ไอโอดีน ที่อัตราส่วนของ เมทิลเมทาคริเลต ต่อเมทิลแอนทรานิลีน ที่ 50:50 (% โดย น้ำหนัก).....	47
ตารางที่ 3.3	สถานะการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ด้วย กระบวนการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่อัตราส่วนต่างๆของ เมทิลเมทาคริเลต ต่อเมทิลแอนทรานิลีน.....	48
ตารางที่ 3.4	สถานะการเตรียม โคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลของ เมทิลเมทาคริเลตกับเอทิลีนไกลคอล ไดเมทาคริเลต และ ไดไวนิลเบนซิลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ที่อัตราส่วนต่างๆ ด้วย กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบโยกย้ายไอโอดีน	50
ตารางที่ 3.5	การเตรียม โคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลของ เมทิลเมทาคริเลตกับเอทิลีนไกลคอลไดเม ทาคริเลตกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้ กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่ทำการศึกษานิตและปริมาณต่างๆของสาร ลดแรงตึงผิว.....	52
ตารางที่ 4.1	เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ระหว่างกระบวนการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกแบบ ดั้งเดิม.....	60

สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

ตารางที่ 4.2	เปอร์เซ็นต์มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระที่ในชั้นน้ำระหว่างกระบวนการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ด้วยกลไกแบบดั้งเดิม ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ : เมทิลแอนทรานิเลต	63
ตารางที่ 4.3	การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำระหว่างกระบวนการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต และเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตที่สารควบคุมสายโซ่ปริมาณต่างๆ	68
ตารางที่ 4.4	เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ในไมโครแคปซูลเตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่อัตราส่วนต่างๆของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต	71
ตารางที่ 4.5	เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ในไมโครแคปซูลเตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่อัตราส่วนต่างๆของมอนอเมอร์ต่อมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห	75
ตารางที่ 4.6	เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ในไมโครแคปซูลเตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่อัตราส่วนต่างๆของสารลดแรงตึงผิว	79

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1.1 พอลิเมอร์แคปซูลที่กักเก็บน้ำมันหอมระเหย.....	20
ภาพที่ 1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการโยกย้ายไอโอดีน	22
ภาพที่ 2.1 การเอนแคปซูลเลชันด้วยเทคนิคการพ่นแห้ง [23].....	26
ภาพที่ 2.2 การเอนแคปซูลเลชันด้วยเทคนิคการพ่นเย็น [18].....	26
ภาพที่ 2.3 เทคนิคการเอนแคปซูลเลชัน โดยการตกตะกอนด้วยสารเคมีเชิงซ้อน [23].....	27
ภาพที่ 2.4 เทคนิคการเอนแคปซูลเลชันแบบเทคนิคการระเหยตัวทำละลาย โดยวิธีการเตรียมหอด สารอินทรีย์แบบดั้งเดิม [24].....	29
ภาพที่ 2.5 การเอนแคปซูลเลชันด้วยการสังเคราะห์แบบอินซิทู [25].....	29
ภาพที่ 2.6 การสังเคราะห์ไนลอน 6, 6 ด้วยการสังเคราะห์แบบควบแน่น	30
ภาพที่ 2.7 การเอนแคปซูลเลชันด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [27].....	30
ภาพที่ 3.1 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์ แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกอนุมูลแบบดั้งเดิม.....	44
ภาพที่ 3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ด้วยการสังเคราะห์แบบ โยกย้ายไอโอดีน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย.....	47
ภาพที่ 3.3 โครงสร้างทางเคมีของ (a) เมทิลเมทาคริเลต (b) เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต และ (c) ไดไวนิลเบนซิล.....	48
ภาพที่ 3.4 โครงสร้างทางเคมีของ (a) สแปน 80 (b) กรดโอเลอิก และ (c) พีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซี สเตียเรท.....	50
ภาพที่ 3.5 การศึกษาการปลดปล่อยเมทิลแอนทรานิลีนในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	55

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.1	กลไกการเกิดพอลิเมทิลเมทาคริเลต (a) 4, 4 - อะโซบิส (4-เมทอกซี - 2, 4 - ไดเมทิลวาตี-โร ไนไทรล์) (b) เมทิลเมทาคริเลต และ (c) พอลิเมทิลเมทาคริเลต	58
ภาพที่ 4.2	รูปภาพสารแขวนลอยของพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลท ที่ เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกแบบดั้งเดิมที่เวลา (ชั่วโมง) : (a) 4; (b) 6; (c) 20 และ (d) 24.....	58
ภาพที่ 4.3	รูปภาพสารแขวนลอยของพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทที่ เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกแบบดั้งเดิมที่เวลา (ชั่วโมง) : (a) 4; (b) 6; (c) 20 และ (d) 24.....	58
ภาพที่ 4.4	Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทที่เตรียม ด้วยการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ : เมทิลแอนทรานิเลท 1:1 โดย ใช้ปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์) (a) 1 และ (b) 3.....	62
ภาพที่ 4.5	สารแขวนลอยของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทหลัง การปั่นเหวี่ยงที่ 10,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที (a) และฮิสโทแกรมแสดงขนาด อนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวน (b) ที่เตรียมได้โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วย กลไกแบบดั้งเดิมโดยใช้อัตราส่วน.....	63
ภาพที่ 4.6	โครมาโทแกรมของเมทิลแอนทรานิเลท (a) พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูล กักเก็บ เมทิลแอนทรานิเลท (b) และชั้นน้ำด้านบนที่ได้หลังจากการปั่นเหวี่ยง โดยกระบวนการ สังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกแบบดั้งเดิม	64

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.7 TGA thermogram แสดงการสลายตัวของ (a) สารมาตรฐานเมทิลแอนทรานิเลท (b) พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลท และ (c) พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่เตรียมด้วยเทคนิคการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม ที่ใช้เวลาในการล้างพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล 200 มิลลิลิตร ต่อพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล 1 กรัม..... 65
- ภาพที่ 4.8 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่ปริมาณของสารควบคุมสายโซ่ต่างๆ 68
- ภาพที่ 4.9 SEM micrographs ก่อน (a) และหลังการหุบ (b) ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลท ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่ปริมาณของสารควบคุมสายโซ่ 0.006 เปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์ 69
- ภาพที่ 4.10 โครมาโทแกรมของเมทิลแอนทรานิเลท (a) และพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลท (b) ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่ปริมาณของสารควบคุมสายโซ่ 0.006 เปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์ 69
- ภาพที่ 4.11 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่อัตราส่วนต่างๆของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลท..... 71

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.12 Optical micrograph ของ พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลท (a) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูล ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลต : เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต ต่างๆ : (b) 90:10, (c) 70:30, (d) 50:50 และ (e) 30:70 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน.....72
- ภาพที่ 4.13 SEM micrographs ของไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลทที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีนที่ใช้เปลือกพอลิเมอร์ต่างๆ : (a) พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) และ (b) พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลต : สารเชื่อมร่างแหที่ 50 : 50..72
- ภาพที่ 4.14 TGA thermogram แสดงการสลายตัวของ (a) เมทิลแอนทราโนเลท (b) พอลิเมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ เปรียบเทียบกับ ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลท ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน (c และ d) ที่ใช้เปลือกพอลิเมอร์ต่างๆ (c)พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ที่อัตราส่วน 50 : 50 และ (d) พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ที่อัตราส่วน 50 : 50..... 74
- ภาพที่ 4.15 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลท ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่มีการเติม (a a') กรดโอเลอิก (b b') สแปน 80 และ (c c') พีอีจี 30 ที่โพลีไฮดรอกซีสเตียเรท 20 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักเมทิลแอนทราโนเลท.....76

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.1 Optical micrographs และ SEM micrographs ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทีลีนไกลคอลไคเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีนที่มีการเติมสแตน 80 (a และ a') กรดโอเลอิก (b และ b') และพีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรท (c และ c') ที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเมทิลแอนทรานิลีน.....77
- ภาพที่ 4.2 Optical micrographs และ SEM micrographs ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทีลีนไกลคอลไคเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีนที่มีการเติมพีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรทที่ 10 (a a') 20 (b b') และ 30 (c c') เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเมทิลแอนทรานิลีน.....80
- ภาพที่ 4.3 แสดงการปลดปล่อย เมทิลแอนทรานิลีน ในพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทีลีนไกลคอลไคเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูล โดยใช้สภาวะจำลองที่ 50 องศาเซลเซียส.....81

บทที่ 1

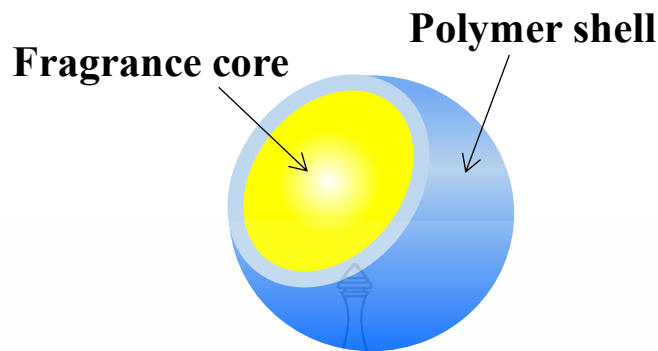
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

โดยทั่วไป น้ำยาปรับผ้านุ่มที่มีจำหน่ายในท้องตลาดจะเติมน้ำหอมลงไปโดยตรงเพื่อให้มีกลิ่นหอมต่างๆตามความต้องการของผู้บริโภค ซึ่งน้ำหอมที่ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นกลุ่มน้ำมันหอมระเหย (Essential oil) ซึ่งมีอัตราการระเหยที่รวดเร็ว ทำให้เสื้อผ้ามีกลิ่นหอมไม่คงทน การที่จะทำให้ความหอมติดทนนานอยู่บนเนื้อผ้า และได้นานมากกว่าการใช้ยาปรับผ้านุ่มสูตรปกติ จำเป็นต้องมีการกักเก็บหรือการหุ้ม (Encapsulation) น้ำมันหอมระเหยให้อยู่ในแคปซูลที่มีเปลือกเป็นวัสดุที่เหมาะสม ซึ่งการกักเก็บสารเหล่านี้ด้วยพอลิเมอร์เป็นวิธีหนึ่งที่น่าสนใจ นอกจากนี้จะช่วยลดการระเหยของน้ำมันหอมระเหยแล้ว การกักเก็บน้ำมันหอมระเหยด้วยพอลิเมอร์ ดังภาพที่ 1.1 ยังป้องกันการเกิดปฏิกิริยากับสภาวะภายนอก เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) เนื่องจากสารบางตัวมีความไวต่อความร้อน แสง อากาศ น้ำ หรือออกซิเจน ซึ่งจะช่วยป้องกันไม่ให้คุณสมบัติของสารเปลี่ยนไป ทั้งนี้ในปัจจุบันยังไม่มีการผลิตพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหยในเชิงพาณิชย์ภายในประเทศ ซึ่งจำเป็นต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะพัฒนาเทคนิคกระบวนการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่กักเก็บน้ำมันหอมระเหย ที่สามารถนำไปผลิตในเชิงพาณิชย์ได้

อย่างไรก็ตามพบว่ามีการกักเก็บสารด้วยเทคนิคต่างๆให้มีเปอร์เซ็นต์สูงที่สุด ยังคงเป็นสิ่งที่น่าสนใจศึกษาของนักวิจัยในการพัฒนาแคปซูลที่กักเก็บน้ำมันหอมระเหย เนื่องจากเปอร์เซ็นต์ในการกักเก็บขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ทั้งปริมาณและชนิดของสารลดแรงตึงผิว ปริมาณน้ำมันหอมระเหย สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันหอมระเหย รวมทั้งสถานะของระบบ นอกจากนี้ บางกระบวนการถึงแม้จะสะดวกและง่าย เช่น การระเหยด้วยตัวทำละลาย (Solvent evaporation) แต่จะสามารถเตรียมได้เฉพาะแคปซูลที่มีเปลือกเป็นพอลิเมอร์สายโซ่ตรง (Linear polymer) หรือพอลิเมอร์แบบกิ่งก้าน (Branched polymer) ซึ่งมีความแข็งแรงน้อย มีความทนทานต่อสารเคมีต่ำ อาจทำให้กักเก็บน้ำมันหอมระเหยได้ในระยะเวลาสั้น ซึ่งอาจจะมีผลต่อการเก็บสินค้า เช่น น้ำยาปรับผ้านุ่ม เปลือก

พอลิเมอร์ที่ใช้กักเก็บน้ำมันหอมระเหยจึงควรจะเป็นชนิดเชื่อมร่างแห (Crosslinker polymer) โดยทั่วไป เทคนิคที่นิยมเตรียมแคปซูลและมีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บน้ำมันหอมระเหย คือ กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (Suspension polymerization) โดยผ่านกลไกอนุมูลอิสระ (Free radical mechanism) ซึ่งการเกิดอนุภาคจะเกิดภายในหยดมอนอเมอร์ โดยเริ่มต้นผสมน้ำมันหอมระเหยกับมอนอเมอร์และโคมอนอเมอร์ (ชนิดเชื่อมร่างแห) เพื่อใช้เป็นวัฏภาคกระจาย (Dispersed phase) หรือวัฏภาคของสารอินทรีย์ (Oil phase) กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง (Continuous phase) เช่น น้ำ เมื่อมอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์จะเกิดการแยกวัฏภาคภายในชั้นระหว่างพอลิเมอร์กับน้ำมันหอมระเหยเกิดเป็นพอลิเมอร์แคปซูล การที่จะทำให้มีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บสูงนั้น พอลิเมอร์ที่นำมากักเก็บน้ำมันหอมระเหยจะต้องมีความมีขั้วสูงเพื่อที่ในระหว่างการสังเคราะห์จะสามารถเคลื่อนที่ออกมาด้านนอกเป็นเปลือก (Shell) และให้น้ำมันหอมระเหยเป็นแกน (Core) อยู่ด้านในได้ อย่างไรก็ตาม การใช้มอนอเมอร์ที่มีขั้วสูง เป็นสาเหตุหลักที่ทำให้มีการเกิดอนุภาคครั้งที่สอง (Secondary particle) หรืออนุภาคพอลิเมอร์อิสระ (Free polymer particle) ขึ้นในชั้นน้ำในระหว่างการสังเคราะห์ เนื่องจากมอนอเมอร์ที่มีขั้วสามารถละลายน้ำได้บางส่วน ซึ่งส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การกักเก็บน้ำมันหอมระเหยลดลง รวมทั้งมีอนุภาคพอลิเมอร์ที่ไม่มีน้ำมันหอมระเหยอยู่ภายในปนอยู่ในผลิตภัณฑ์ ทำให้ยุ่งยากในการนำพอลิเมอร์แคปซูลไปใช้งานจริง ดังนั้น หากสามารถพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ให้สามารถลดการเกิดอนุภาคครั้งที่สองลงได้ จะเป็นการเพิ่มเปอร์เซ็นต์การกักเก็บน้ำมันหอมระเหยได้มากขึ้น นอกจากนี้จะเป็นการเพิ่มปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่กักเก็บน้ำมันหอมระเหย (ลดปริมาณอนุภาคพอลิเมอร์ที่ไม่มีน้ำมันหอมระเหย) แล้วยังช่วยลดขั้นตอนการทำบริสุทธิ์ของแคปซูล (กำจัดอนุภาคที่เกิดครั้งที่สองที่ไม่มีน้ำมันหอมระเหยภายใน) ที่เตรียมได้ ซึ่งวิธีที่พัฒนาขึ้นใหม่นี้จะเป็นประโยชน์ไม่เพียงแต่วงการวิชาการแต่จะรวมถึงอุตสาหกรรมเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเช่นกัน และหากงานวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จและบรรลุตามวัตถุประสงค์ น่าจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตน้ำยาปรับฟ้านุ่มได้



ภาพที่ 1.1 พอลิเมอร์แคปซูลที่กักเก็บน้ำมันหอมระเหย

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหยด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนดอว

1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติต่างๆของแคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหยที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

1.3.1 ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหยด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนดอวโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบ โยคย้ายไอโอดีน (Iodine transfer polymerization; ITP) เปรียบเทียบกับแบบดั้งเดิม (Conventional radical polymerization; CRP)

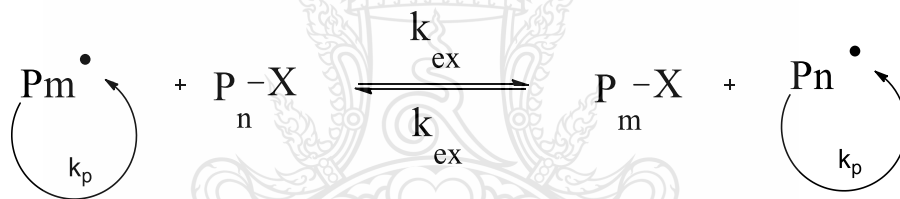
1.3.2 ศึกษาสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหยที่เตรียมได้ เช่น รูปร่างและพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope; OM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ขนาดและการกระจายตัวของพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง (Dynamic light scattering; DLS) ศึกษาเปอร์เซ็นต์การกักเก็บน้ำมันหอมระเหยของพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric analysis; TGA) และศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคเจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี (Gel permeation chromatography; GPC)

1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แคปซูลในกระบวนการทางเคมีเป็นการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลในขั้นตอนเดียว โดยในงานวิจัยนี้สนใจจะนำเทคนิคการสังเคราะห์แบบแขวนลอยมาใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูล ซึ่งข้อดีของเทคนิคนี้คือ ไม่จำกัดชนิดของเปลือกพอลิเมอร์ ได้เปอร์เซ็นต์การบรรจุ (%Loading) ที่ค่อนข้างสูง และหากใช้สภาวะที่เหมาะสมจะมีประสิทธิภาพ (%Encapsulation; %E) สูงในการกักเก็บสาร โดยจะเกิดอนุภาคเริ่มต้นหรือการพอลิเมอร์ไรเซชันภายในหยดของมอนอเมอร์ (Droplet nucleation) ซึ่งพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้จะอยู่ในระดับไมโครเมตร โดยเริ่มจากการนำมอนอเมอร์มาละลายกับน้ำมันหอมระเหยและตัวริเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) ให้เป็นเนื้อเดียวกัน เป็นวัฏภาคกระจาย (Dispersed phase) จากนั้นนำไปกระจายตัวในสารละลายของสารลดแรงตึงผิวซึ่งเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง (Continuous phase) ทำการปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ (หยดของวัฏภาคกระจาย) และนำไปสังเคราะห์ โดยในระหว่างการสังเคราะห์จะเกิดการพอลิเมอร์ไรเซชันภายในหยดมอนอเมอร์ มอนอเมอร์จะเปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ ความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคภายใน (Internal phase separation) เกิดเป็นแคปซูลขึ้น โดยพอลิเมอร์จะเคลื่อนที่ออกมาด้านนอกของอนุภาคเกิดเป็นเปลือก และน้ำมันหอมระเหยจะถูกกักเก็บอยู่ภายในเป็นแกนทำให้ได้พอลิเมอร์แคปซูล พอลิเมอร์ที่นำมาใช้เป็นเปลือกกักเก็บน้ำมันหอมระเหยนั้นจะต้องมีขั้วมากกว่าสารที่ต้องการกักเก็บ เพื่อที่จะทำให้เกิดการแยกวัฏภาคกันอย่างสมบูรณ์ และพอลิเมอร์สามารถเคลื่อนที่ออกมาจัดเรียงตัวเป็นเปลือกที่รอยต่อระหว่างผิวของหยดมอนอเมอร์ได้ อย่างไรก็ตาม เนื่องจากกลไกการสังเคราะห์อนุภาคอิสระแบบดั้งเดิมสำหรับการสังเคราะห์มอนอเมอร์ชนิดที่มีขั้วจะเกิดอนุภาคครั้งที่สองในวัฏภาคของน้ำจำนวนมาก แข่งขันกับการเกิดพอลิเมอร์ในหยดของมอนอเมอร์ ส่งผลให้อนุภาคพอลิเมอร์บางส่วนไม่มีน้ำมันหอมระเหยอยู่ภายใน ในขณะที่พอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ จะมีเปลือกที่บางลง ไม่แข็งแรง เนื่องจากสูญเสียมอนอเมอร์บางส่วนไป ซึ่งน่าจะทำให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของพอลิเมอร์แคปซูลต่ำลง ทั้งนี้มอนอเมอร์ที่ขอบน้ำบางส่วนสามารถละลายในวัฏภาคต่อเนื่อง (น้ำ) ได้ เมื่อมีเรดิคัลออกมาจากหยดมอนอเมอร์ (Radical exit) จะทำให้เกิดพอลิเมอร์ไรเซชันในวัฏภาคต่อเนื่อง ดังนั้นหากสามารถจับเรดิคัลให้อยู่ภายในหยดหรือลดการเคลื่อนที่ของเรดิคัลไม่ให้ออกมาจากหยดมอนอเมอร์ได้ จะสามารถลดการเกิดอนุภาคในชั้นน้ำได้ กลไกการสังเคราะห์แบบการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน เป็นเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากมีไอโอดีน (ไม่ละลายน้ำ) เรดิคัลลอยจับเรดิคัลเพื่อควบคุมการกระจายตัวของมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ หากนำมาเตรียมแคปซูลในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยน่าจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเตรียมพอลิเมอร์

แคปซูลได้ดีขึ้น และลดปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์ที่ไม่มีน้ำมันหอมระเหยอยู่ภายในได้ดีเมื่อเทียบกับการใช้กลไกอนุภาคอิสระแบบดั้งเดิม โดยในระหว่างการสังเคราะห์เมื่อไอโอโดฟอร์มแตกตัวจะได้ไอโอดีนเรดิคัล จะทำหน้าที่ในการจับเรดิคัลในระหว่างการต่อสายโซ่ของมอนอเมอร์ ทำให้ความสามารถในการละลายน้ำของสายโซ่โอลิโกเมอร์เรดิคัล (Oligomeric radical) ลดลงซึ่งจะมีผลทำให้ปริมาณของโอลิโกเมอร์เรดิคัลหลุดออกจากหยดมอนอเมอร์น้อยลง และน่าจะลดการเกิดพอลิเมอร์เชชันในวัฏภาคต่อเนื่องได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยมีกลไกการเกิดพอลิเมอร์ดังภาพที่ 1.2

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหยด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน เพื่อปรับปรุงข้อด้อยของกลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม โดยจะทำการศึกษาปริมาณของตัวเริ่มปฏิกิริยา ปริมาณของสารควบคุมสายโซ่ อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อน้ำมันหอมระเหย และการโคมอนอเมอร์



ภาพที่ 1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการโยกย้ายไอโอดีน

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 ได้สถานะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนด้วยเทคนิคการสังเคราะห์แบบแขวนลอย
- 1.5.2 ได้พอลิเมอร์แคปซูลที่มีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนสูง
- 1.5.3 ได้พอลิเมอร์แคปซูลที่สามารถควบคุมการปลดปล่อยของเมทิลแอนทรานิลีนได้

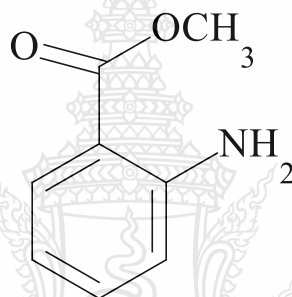
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 น้ำมันหอมระเหย

น้ำมันหอมระเหยเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถพบได้จากส่วนต่างๆของพืช เช่น ผล ดอก ใบ เมล็ด เปลือก และก้าน การที่จะได้น้ำมันหอมระเหยจากพืชนั้น มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี เช่น การกลั่น (Distillation) การสกัดด้วยไขมันเย็น (Enflourage) การสกัดด้วยไขมันร้อน (Maceration) และการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent extraction) ซึ่งน้ำมันหอมระเหยที่ได้มีลักษณะเป็นของเหลวมีกลิ่นหอม น้ำมันหอมระเหยกลิ่นต่างๆมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันไปทั้งนี้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันหอมระเหยที่ได้จากพืชแต่ละชนิด เช่น เทอร์ปีน (Terpine) ในน้ำมันไพลมีสรรพคุณคลายกล้ามเนื้อ ยูจีนอล (Eugenol) ในน้ำมันหอมระเหยที่ได้จากพืชตระกูลกระเพราช่วยในการดีงูแมลง และน้ำมันซิโตรเนลลอล (Citronellal oil) จากใบตะไคร้หอมสามารถใช้ในการไล่แมลง ทั้งนี้ยังพบว่าสารจากน้ำมันหอมระเหยบางชนิดยังมีคุณสมบัติในการยับยั้งการเจริญของเชื้อจุลินทรีย์บางชนิด เช่น ชาวิคอล (Chavicol) จากใบพลู และน้ำมันหอมระเหยยังสามารถใช้ในการรักษาโรค การทำสუნทรบำบัด (Aromatherapy) และช่วยบำบัดรักษาและแก้ไข้ปัญหาต่าง ๆ ทั้งด้านปัญหาสุขภาพและจิตใจ โดยกลิ่นของน้ำมันหอมระเหยจะกระตุ้นสมองส่วนที่มีผลต่ออารมณ์ [1] การสูดดมน้ำมันหอมระเหยจะช่วยให้เข้าถึงการสมดุลของอารมณ์ที่เป็นสุข ซึ่งมีผลในการบำบัดโรคที่เป็นปัญหาทางร่างกาย โดยเฉพาะโรคที่เกี่ยวข้องกับความเครียด ดังนั้น น้ำมันหอมระเหยจึงได้รับความนิยมนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆมากมาย เช่น อุตสาหกรรมอาหาร โดยจะช่วยให้กลิ่นของอาหารน่ารับประทานมากขึ้น เช่น ทำอาหารกระป๋อง อาหารผง อาหารบรรจุหีบห่อ และอาหารสำเร็จรูป เป็นต้น [2-5] ในอุตสาหกรรมยาสามารถนำน้ำมันหอมระเหยบางชนิดไปใช้ในการยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ได้อีกด้วย [6, 7] ในขณะที่อุตสาหกรรมสิ่งทอ จะนิยมนำน้ำมันหอมระเหยไปเคลือบผ้าให้มีกลิ่นหอม และลดกลิ่นอับเพราะความชื้นที่เกิดจากคราบเหงื่อไคล [8, 9] แต่อย่างไรก็ตาม น้ำมันหอมระเหยยังมีข้อจำกัดต่อการนำไปใช้งาน คือ มีอัตราการระเหยที่รวดเร็ว เกิดปฏิกิริยากับสภาวะภายนอกได้ง่าย เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากสารบางตัวมีความไวต่อความร้อน แสง อากาศ น้ำ หรือ

ออกซิเจน จึงไม่เหมาะต่อการนำไปใช้งานโดยตรง จำเป็นต้องมีการกักเก็บหรือการหุ้มน้ำมันหอมระเหยให้อยู่ในแคปซูลที่มีเปลือกเป็นวัสดุที่เหมาะสม [10] ซึ่งการกักเก็บสารเหล่านี้ด้วยพอลิเมอร์เป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับคามนิยม นอกจากจะช่วยลดการระเหยของน้ำมันหอมระเหยแล้ว การกักเก็บน้ำมันหอมระเหยด้วยพอลิเมอร์ ยังสามารถช่วยยืดอายุการใช้งาน และสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลาย โดยในงานวิจัยนี้จะเลือกใช้เมทิลแอนทรานิลเลท (Methyl anthranilate; MA) ซึ่งเป็นสารชนิดหนึ่งในองค์ประกอบหลักของน้ำมันหอมระเหยกลิ่นต่างๆเป็นน้ำมันหอมระเหยต้นแบบในการศึกษา โดยมีโครงสร้างทางเคมีดังนี้ [11, 12]



เมทิลแอนทรานิลเลทมีลักษณะเป็นของเหลว สีเหลืองใส มีสูตรโมเลกุล คือ C₈H₉NO₂ มีน้ำหนักโมเลกุล 151.16 กรัมต่อโมล จุดหลอมเหลว 24 องศาเซลเซียส จุดเดือด 256 องศาเซลเซียส ความหนาแน่น 1.1680 กรัมต่อลิตร

2.2 เทคนิคการเอนแคปซูลชัน (Encapsulation)

การเอนแคปซูลชัน หมายถึง การห่อหุ้มสารที่เป็นแกนไว้ภายใน และมีเปลือกห่อหุ้มอยู่ภายนอก โดยสารที่ถูกห่อหุ้มนั้นอาจจะเป็นของเหลวหรือของแข็ง ในปัจจุบันการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลสามารถเตรียมได้หลายเทคนิค แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ (1) เทคนิคการเอนแคปซูลชันทางกายภาพ (Physical method) และ (2) เทคนิคการเอนแคปซูลชันทางเคมี (Chemical method) ซึ่งการเลือกเทคนิคในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลนั้นจะขึ้นอยู่กับสารแกนกลางพอลิเมอร์ และการนำไปประยุกต์ใช้งาน

2.2.1 เทคนิคการเอนแคปซูลชั้นทางกายภาพ

มีหลายเทคนิค เช่น การพ่นแห้ง (Spray drying) การพ่นเย็น (Spray cooling) เป็นต้น

2.2.1.1 เทคนิคการพ่นแห้ง

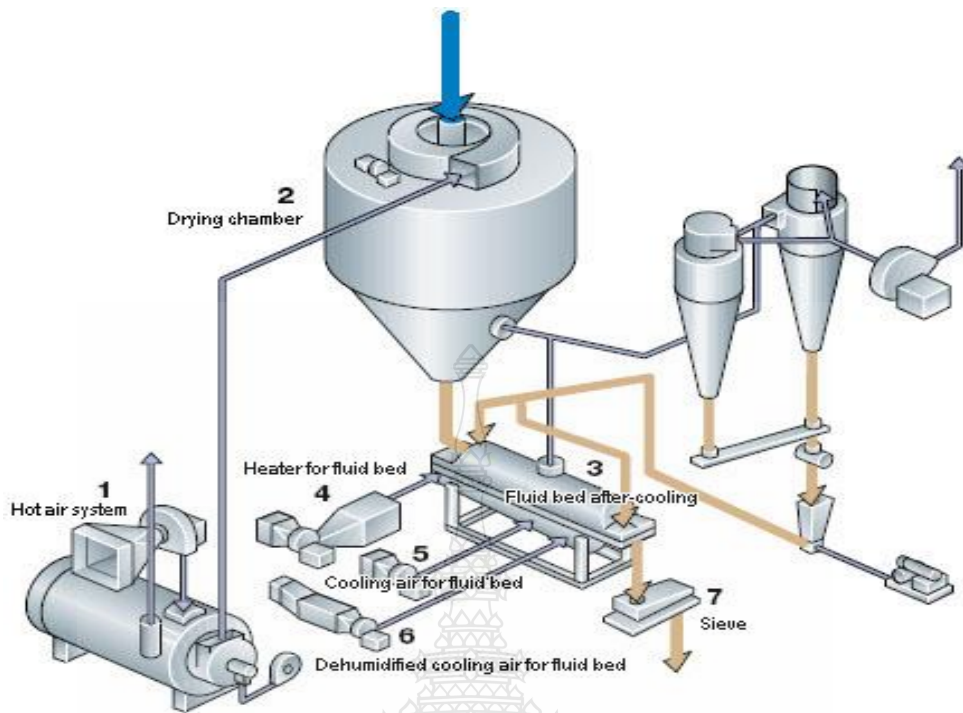
การเตรียมอนุภาคแคปซูลโดยใช้ระบบแบบพ่นแห้งนั้น จะทำโดยนำพอลิเมอร์และสารแกนกลางมาละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปพ่นในระบบที่มีความดันต่ำ โดยอุณหภูมิขาเข้าของเครื่องจะลดลงจาก 200-325 องศาเซลเซียส เป็น 80-90 องศาเซลเซียส จึงทำให้หยดของเหลว กลายเป็นละอองขนาดเล็ก ทำให้การระเหยเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและเวลาสั้น จะได้อนุภาคแคปซูลที่มีลักษณะเป็นผง ดังภาพที่ 2.1 สำหรับตัวอย่างของเหลวที่นำมาทำแห้งนั้นสามารถใช้ได้ทั้ง สารละลาย และสารประเภทอิมัลชัน หรือสารแขวนลอย ซึ่งในเทคนิคนี้จำเป็นต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาสูงและการใช้งานค่อนข้างยุ่งยาก อาจจำเป็นต้องมีการเตรียมตัวอย่างหลายขั้นตอน และหากสารแกนกลางมีจุดเดือดที่ต่ำจะเกิดการสูญเสียสารแกนกลางในระหว่างการพ่นแห้ง ได้ง่าย [13-15]

2.2.1.2 เทคนิคการพ่นเย็น

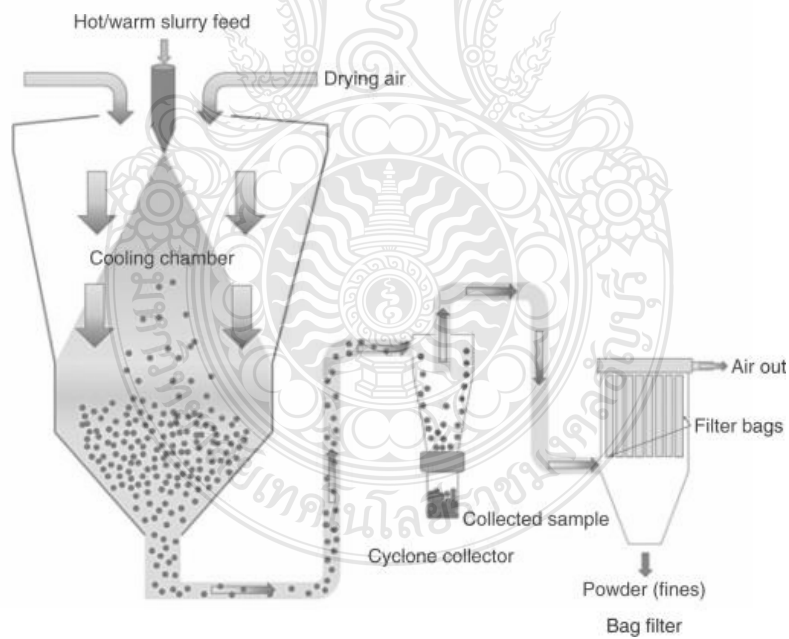
ในเทคนิคการพ่นเย็นนั้นจะคล้ายกับเทคนิคการพ่นแห้ง แต่ในเทคนิคการพ่นเย็นนี้ จะใช้ความเย็นในการทำให้เกิดเปลือก คือ เมื่อเตรียมอิมัลชันได้แล้วจะนำไปพ่นเย็นทำให้พอลิเมอร์เกิดการแข็งตัวทำให้สามารถกักเก็บสารแกนกลางไว้ได้ โดยในเทคนิคนี้จะไม่ทำให้สูญเสียสารแกนกลางในระหว่างการพ่นเย็น ดังภาพที่ 2.2 [16-18]

2.2.2 เทคนิคการเอนแคปซูลชั้นทางเคมี

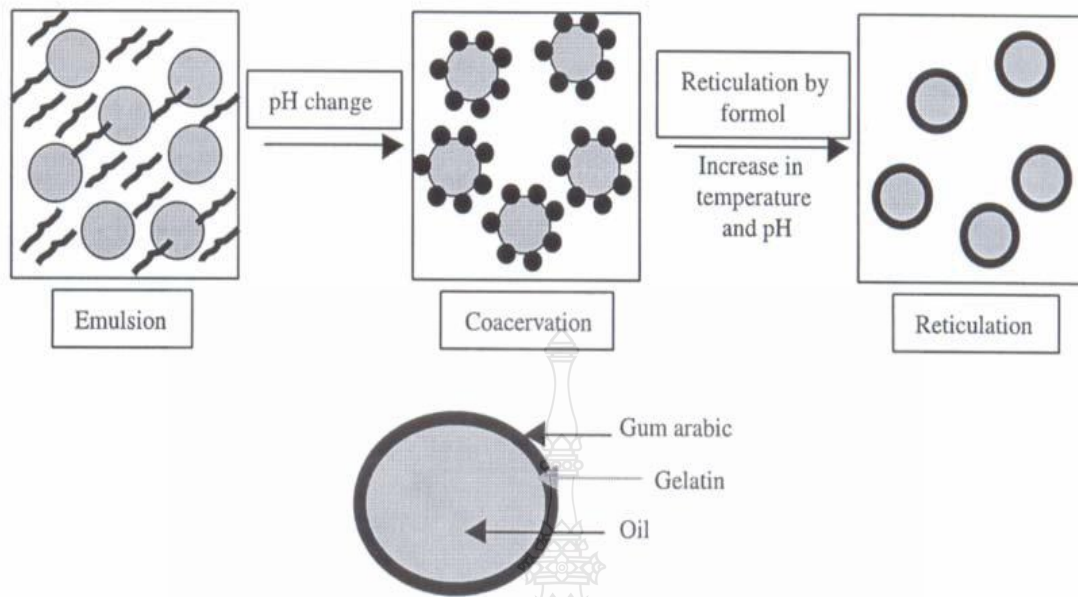
เทคนิคที่นิยมใช้มีอยู่หลายเทคนิค เช่น โคอะเซอร์เวชัน (Coacervation) การระเหยตัวทำละลาย [19] การพอลิเมอไรเซชันระหว่างรอยต่อที่ผิว (Interfacial polymerization) และการสังเคราะห์จากมอนอเมอร์ (Monomer polymerization) โดยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน เพื่อให้เกิดเป็นแคปซูล [20-22]



ภาพที่ 2.1 การอบแห้งของอนุภาคด้วยเทคนิคการพ่นแห้ง [23]



ภาพที่ 2.2 การอบแห้งของอนุภาคด้วยเทคนิคการพ่นเย็น [18]



ภาพที่ 2.3 เทคนิคการเอนแคปซูลชันโดยการตกตะกอนด้วยสารเคมีเชิงซ้อน [23]

2.2.2.1 โคอะเซอเวชัน

ในเทคนิคนี้จะเริ่มต้นการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลจากการนำสารที่ต้องการจะกักเก็บไปกระจายตัวในสารละลายของพอลิเมอร์ที่จะใช้เป็นเปลือก จากนั้นทำให้พอลิเมอร์ไม่สามารถละลายได้ในสารละลายนั้นโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ค่าพีเอช การเติมเกลือ หรือการเติมตัวทำละลายที่ไม่ละลายกับพอลิเมอร์ จะทำให้พอลิเมอร์เคลื่อนที่มาเกาะตรงบริเวณผิวของสารที่ต้องการจะกักเก็บ และเกิดเป็นพอลิเมอร์แคปซูล

กลไกการเกิดแคปซูลแสดงดังภาพที่ 2.3 เป็นการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยการนำเจลาตินมาละลายกับสารแกนกลางให้เป็นเนื้อเดียวกันเรียกว่าซันอินทรีรี่ จากนั้นนำไปกระจายตัวในสารละลายของสารลดแรงตึงผิวแล้วปั่นเตรียมหยด จะได้มีลชัน โดยมีกัมอะราบิกทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว โดยที่พีเอช 6 เจลาตินจะไม่มีประจุจึงละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารแกนกลางได้ แต่เมื่อทำการปรับพีเอชให้ต่ำกว่า 6 เจลาตินจะมีประจุบวกจะไม่สามารถละลายเข้ากับสารแกนกลางได้ แต่จะเคลื่อนที่ออกมาที่ผิวของหยดสารอินทรีรี่เพื่อจับกับกัมอะราบิกที่มีประจุลบ เกิดเป็นเปลือกแคปซูล ซึ่งการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยวิธีนี้เป็นวิธีที่ง่าย แต่จะได้ปริมาณของผลผลิตหรือพอลิเมอร์แคปซูลที่น้อยเนื่องจากว่ากลไกการเกิดพอลิเมอร์แคปซูลค่อนข้างยุ่งยาก

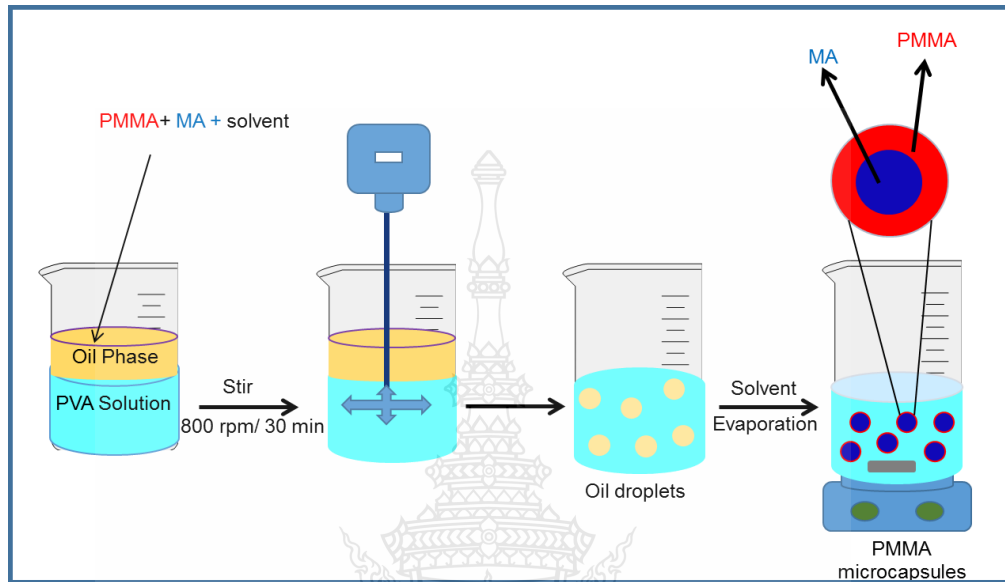
2.2.2.2 เทคนิคการระเหยตัวทำละลาย

เทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ง่ายสะดวกในการเตรียม และมีการใช้เครื่องมือที่ราคาไม่สูงมากนัก เหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมขนาดเล็ก เช่น การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลท ด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลาย โดยใช้เทคนิคการเตรียมหยดสารละลายอินทรีย์แบบดั้งเดิม ดังภาพที่ 2.4 [23] โดยนำพอลิเมทิลเมทาคริเลตและเมทิลแอนทรานิเลทละลายให้เป็นเนื้อเดียวกันในตัวทำละลายที่เหมาะสม (สารละลายอินทรีย์) แล้วนำไปผสมกับสารละลายของสารลดแรงตึงผิวก่อนจะใช้แรงเหวี่ยงสูงในการทำให้เกิดหยด จากนั้น นำไประเหยตัวทำละลายออกจะได้เป็นพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทไว้ เนื่องจากพอลิเมทิลเมทาคริเลตนั้นมีความชอบน้ำมากกว่าเมทิลแอนทรานิเลท ทำให้เคลื่อนตัวออกมาเป็นเปลือก โดยในเทคนิคการระเหยตัวทำละลายนี้จะต้องเลือกพอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำมากกว่าสารแกนกลาง โดยพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้จากเทคนิคนี้จะมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร มีการกระจายตัวที่กว้างและไม่สามารถเตรียมแคปซูลที่มีเปลือกเป็นชนิดร่างแหได้

2.2.2.3 เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันที่รอยต่อระหว่างผิว

เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันที่รอยต่อระหว่างผิวประกอบด้วย 2 เทคนิค คือ การสังเคราะห์แบบอินซิทู (*In situ* polymerization) และการสังเคราะห์แบบควบแน่น (Condensation polymerization) สำหรับการสังเคราะห์แบบอินซิทูจะมีหลักการการเกิดพอลิเมอร์แคปซูล ดังภาพที่ 2.5 [24] โดยในการสังเคราะห์แบบนี้จะแบ่งออกเป็นสองส่วน คือ มอนอเมอร์และสารที่ต้องการกักเก็บ เริ่มต้นนำสารที่ต้องการกักเก็บไปกระจายตัวในสารละลายลดแรงตึงผิวและสารเริ่มปฏิกิริยา เพื่อให้ผิวของสารที่ต้องการกักเก็บมีสารเริ่มปฏิกิริยาแล้วนำมากระจายตัวในสารละลายมอนอเมอร์ จากนั้นทำให้สารเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวที่ผิวของสารที่ต้องการกักเก็บด้วยความร้อนหรือปฏิกิริยาทางเคมี มอนอเมอร์จะเริ่มมาต่อสายโซ่บนผิวของสารที่ต้องการกักเก็บได้พอลิเมอร์แคปซูล แต่เทคนิคนี้ทำให้ได้พอลิเมอร์แคปซูลในจำนวนที่น้อยเนื่องจากเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ (Free polymer particle) ในน้ำแข่งขันกับการเกิดบนผิวของสารที่ต้องการกักเก็บ ส่วนการสังเคราะห์แบบควบแน่น พอลิเมอร์ที่ได้มักจะมีโครงสร้างเป็นแบบตาข่ายหรือแบบร่างแห จึงทำให้มีความแข็งแรงมาก โค้งงอได้เล็กน้อย เปราะและหักง่าย ตัวอย่างของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นโดยวิธีนี้ได้แก่ ไนลอนและพอลิเอสเทอร์ เป็นต้น โดยทั่วไปการสังเคราะห์แบบควบแน่นจะใช้มอนอเมอร์ 2 ชนิด เช่น ปฏิกิริยาระหว่างกรดอะดิปิกกับเฮกซะเมทิลีนไดเอมีน ได้พอลิเมอร์ที่มีชื่อสามัญว่า ไนลอน 6,6 เป็นปฏิกิริยา

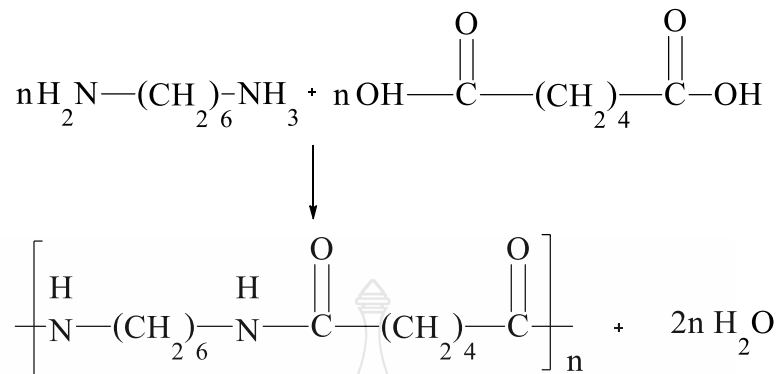
รวมตัวของมอนอเมอร์ที่มีการกำจัดบางส่วนของมอนอเมอร์ออกไป โดยเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอร์ และสารอื่น ๆ ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กเช่น น้ำ แอมโมเนีย แอลกอฮอล์ เป็นต้น



ภาพที่ 2.4 เทคนิคการเอนแคปซูลแบบเทคนิคการระเหยตัวทำละลาย โดยวิธีการเตรียมหดย สารอินทรีย์แบบดั้งเดิม [24]



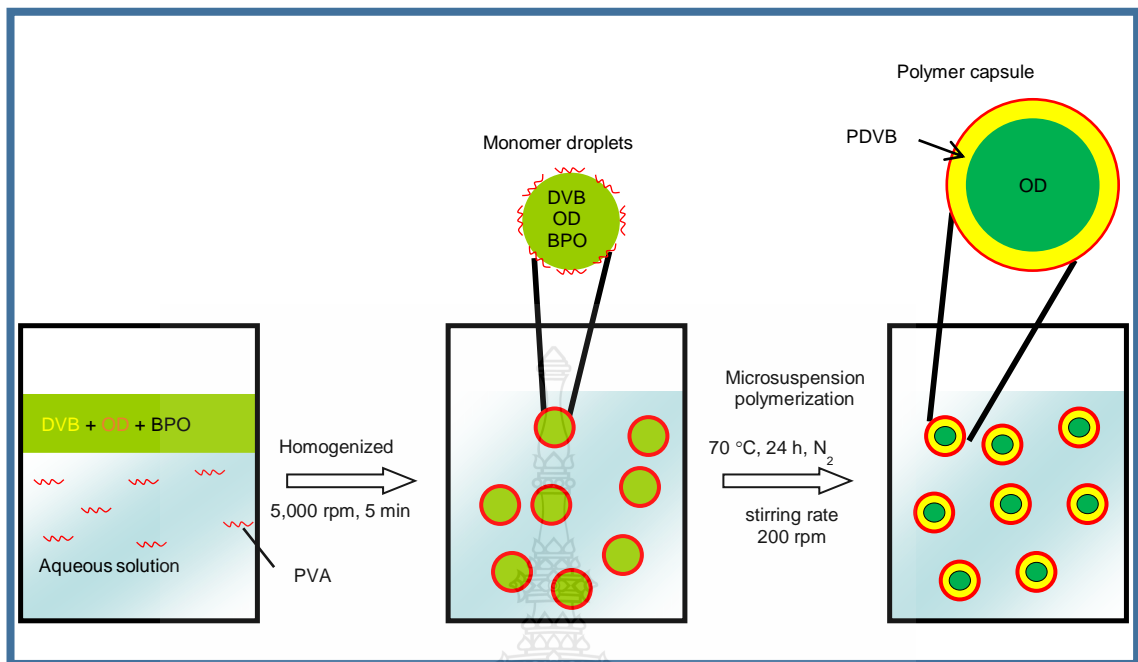
ภาพที่ 2.5 การเอนแคปซูลด้วยการสังเคราะห์แบบอินซิทู [25]



ภาพที่ 2.6 การสังเคราะห์ไนลอน 6, 6 ด้วยการสังเคราะห์แบบควบแน่น

2.2.2.4 เทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบกระจาย (Polymerization in dispersed system) โดยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน

การสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบกระจาย โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคกระจาย และวัฏภาคต่อเนื่อง ที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและนิยมใช้ในอุตสาหกรรม โดยที่วัฏภาคกระจายนั้นจะประกอบไปด้วย มอนอเมอร์ ผสมกับสารแกนกลาง และตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้น นำไปกระจายตัวในวัฏภาคต่อเนื่องที่ประกอบด้วยน้ำและสารลดแรงตึงผิว และทำการปั่นเตรียมหยดสารอินทรีย์ เมื่อมอนอเมอร์ในหยดวัฏภาคกระจายเกิดการพอลิเมอไรเซชัน ความสามารถในการละลายของสายโซ่พอลิเมอร์กับสารแกนกลางจะค่อยๆ ลดลงเมื่อความยาวของสายโซ่เพิ่มขึ้น สุดท้าย พอลิเมอร์กับสารแกนกลางจะไม่สามารถละลายเข้ากันได้อีก ส่งผลให้เกิดการแยกวัฏภาคภายในเกิดขึ้น โดยที่ค่าแรงตึงระหว่างผิวของพอลิเมอร์กับน้ำจะต้องต่ำกว่าสารแกนกลางกับน้ำ จึงจะทำให้พอลิเมอร์เคลื่อนที่ออกไปด้านนอกจัดเรียงตัวเป็นเปลือกในขณะที่สารแกนกลางจะอยู่ภายใน โดยกระบวนการสังเคราะห์ที่ได้รับความนิยมและเหมาะสม คือ มินิอิมัลชัน (Miniemulsion polymerization) [25, 26] และแบบแขวนลอย แสดงดังภาพที่ 2.6 เทคนิคกลุ่มนี้จะทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ซึ่งสามารถเตรียมแคปซูลได้ในขั้นตอนเดียว ไม่ใช่เครื่องมือที่มีราคาแพง หากใช้สภาวะที่เหมาะสมจะมีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บที่ค่อนข้างสูง โดยทั้งสองเทคนิคเป็นเทคนิคที่มีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในหยดมอนอเมอร์จึงมีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บน้ำมันหอมระเหย โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยจะเตรียมแคปซูลได้ในระดับไมโครเมตร ในขณะที่แบบมินิอิมัลชันจะเตรียมแคปซูลได้ในระดับนาโนเมตร



ภาพที่ 2.7 การเอนแคปซูลชันด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [27]

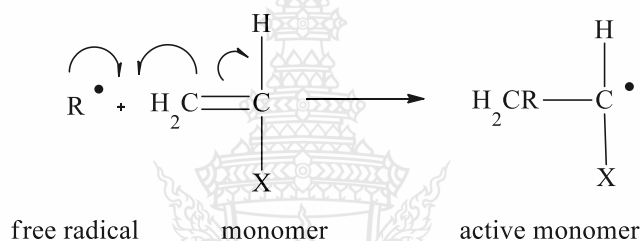
2.3 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์

กลไกการเกิดปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันที่นิยมใช้ทั่วไป คือ การสังเคราะห์แบบขั้น (Step growth) และแบบลูกโซ่ (Chain growth) ในการสังเคราะห์แบบขั้น มอนอเมอร์ที่ใช้จะต้องมีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งเมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดลงจะมีการกำจัดสารที่มีโมเลกุลเล็กออกมา เช่น น้ำ และแอมโมเนีย ส่วนการพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่นั้นสามารถแบ่งกลไกการสังเคราะห์ออกเป็น 3 ประเภท ตามลักษณะของสารที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Active species) คือ การสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านกลไกแบบแคทไอออนิก (Cationic polymerization) การสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านกลไกแบบแอนไอออนิก (Anionic polymerization) และกลไกแบบอนุมูลอิสระ (Free radical polymerization) ซึ่งในทางอุตสาหกรรมนิยมใช้กลไกการสังเคราะห์แบบอนุมูลอิสระมากกว่ากลไกอื่น เนื่องจากสามารถนำไปใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบได้ ทนต่อสารปนเปื้อน และสามารถใช้กับมอนอเมอร์ที่หลากหลาย ดังนั้น ในวิทยานิพนธ์นี้จะขอกว่าถึงการสังเคราะห์ด้วยกลไกอนุมูลอิสระ ซึ่งในกลไกนี้สามารถแบ่งออกได้ 2 แบบ คือ กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม (Conventional free radical polymerization; CRP) และแบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง (Controlled/living radical polymerization; CLRP)

2.3.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม

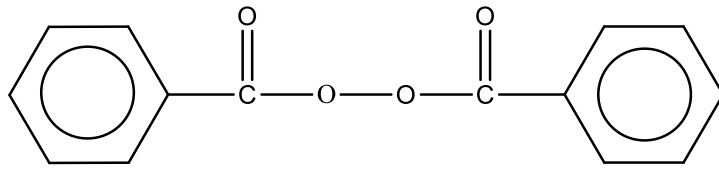
การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยผ่านกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมนั้นจะอาศัยหลักการคือตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะแตกตัวให้อนุมูลอิสระ และอนุมูลอิสระจะทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์และเกิดการต่อสายโซ่จนมีความยาวมากขึ้นก่อนสิ้นสุดปฏิกิริยา โดยมอนอเมอร์ที่จะเข้ามาทำปฏิกิริยานั้นจะต้องมีพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอน การสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านอนุมูลอิสระประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ

1) ขั้นเริ่มต้น (Initiation) เป็นการแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยาทำให้เกิดอนุมูลอิสระ และอนุมูลอิสระจะทำปฏิกิริยาผ่านพันธะคู่ของมอนอเมอร์ ทำให้เกิดมอนอเมอร์ที่มีจุดอ่องไว (Active monomer formation) แสดงดังสมการที่ 2.1



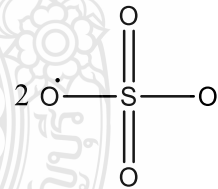
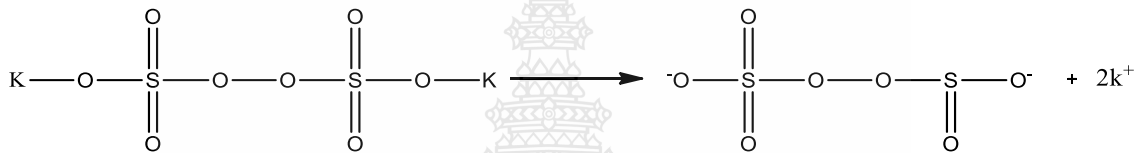
..... 2.1

การเกิดอนุมูลอิสระของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์นั้นมีอยู่หลายประเภท เช่น ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยแสง (Photo initiator) ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox initiator) และตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยความร้อน (Thermal initiator) ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยความร้อนนั้นส่วนมากจะประกอบไปด้วยสารประกอบออกไซด์ เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide) และไดอะซีทิลเปอร์ออกไซด์ (Diacyetyl peroxide) ซึ่งมีกลไกการเกิดอนุมูลอิสระดังสมการที่ 2.2



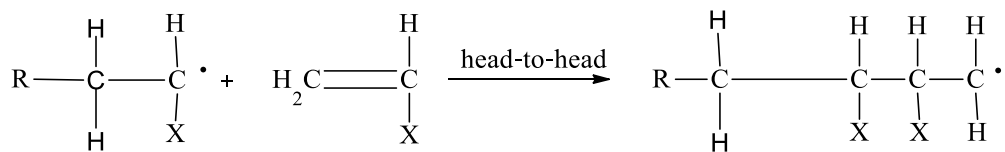
..... 2.2

ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์ ได้แก่ สารประกอบประเภทเปอร์ออกไซด์ซัลเฟต เช่น โพแทสเซียม เปอร์ออกไซด์ซัลเฟต (Potassium peroxide disulfate) กลไกการเกิดอนุมูลอิสระจะเป็น ดังสมการที่ 2.3

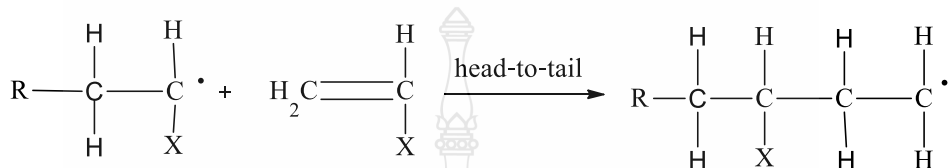


.....2.3

2) ขั้นแพร่ขยาย (Propagation) เป็นขั้นที่มอดอนเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระเข้าทำปฏิกิริยากับมอดอนเมอร์ตัวอื่นๆ โดยการเกิดพันธะโควาเลนต์ ส่งผลให้โมเลกุลนั้นมีขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งการเข้าทำปฏิกิริยานั้นมี 2 รูปแบบ คือ แบบหัวต่อหัว (Head to head) แสดงดังสมการที่ 2.4 และแบบหัวต่อหาง (Head to tail) แสดงดังสมการที่ 2.5

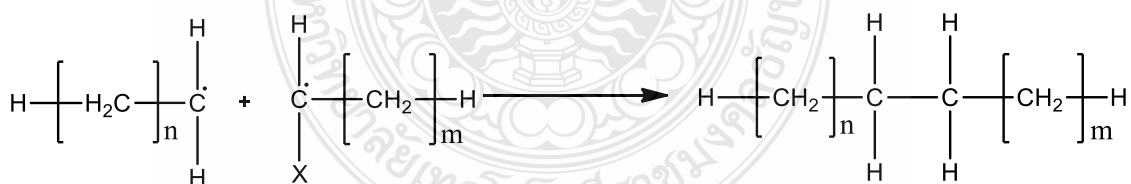


..... 2.4

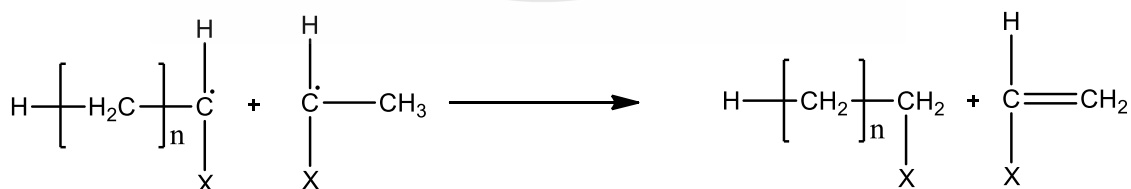


..... 2.5

3) ขั้นการสิ้นสุด (Termination) ปฏิกิริยาในขั้นนี้จะเกิดขึ้นต่อเมื่อจูดวงไวต่อปฏิกิริยาถูกทำลาย โดยในขั้นตอนนี้จะประกอบไปด้วย 2 รูปแบบ คือ กลไกการรวมตัว (Combination mechanism) การสิ้นสุดแบบรวมตัวเกิดจากสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังแผ่ขยายสองสายโซ่มารวมตัวกัน ซึ่งจะทำหน้าที่ให้สายโซ่พอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับผลรวมของน้ำหนักของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มาทำปฏิกิริยากัน ดังสมการที่ 2.6 สำหรับการสิ้นสุดแบบกลไกการแยกส่วน (Disproportional mechanism) จะแตกต่างจากการรวมตัว คือ สายโซ่พอลิเมอร์สองโมเลกุลที่เข้ามาทำปฏิกิริยากันเนื่องจากโดยสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีจูดวงไวที่กำลังแผ่ขยายสายโซ่หนึ่งจะให้โปรตอน (H) แก่สายโซ่ของพอลิเมอร์ที่กำลังแผ่ขยายอีกสายโซ่หนึ่ง ทำให้เกิดเป็นพันธะคู่ ดังสมการที่ 2.7



..... 2.6

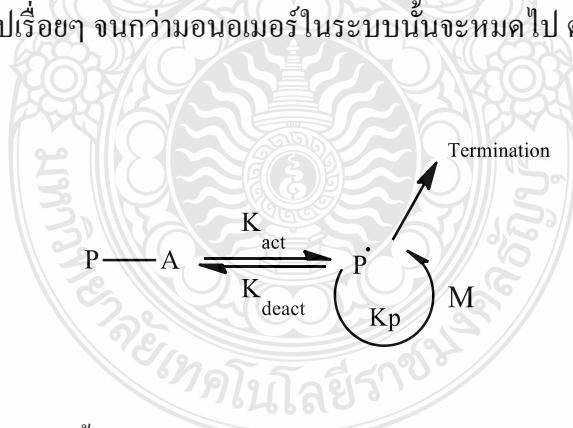


..... 2.7

อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยผ่านกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมนั้นยังพบปัญหา คือ ไม่สามารถออกแบบพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อนได้ เนื่องจากอนุมูลอิสระมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูง ทำให้มีการต่อสายโซ่และมีโอกาสเกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยาได้ตลอดเวลา รวมไปถึงเกิดการโยกย้ายสายโซ่ (Chain transfer) ได้ง่าย และไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลในแต่ละสายโซ่ของพอลิเมอร์ให้มีการกระจายตัวที่แคบได้

2.3.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง

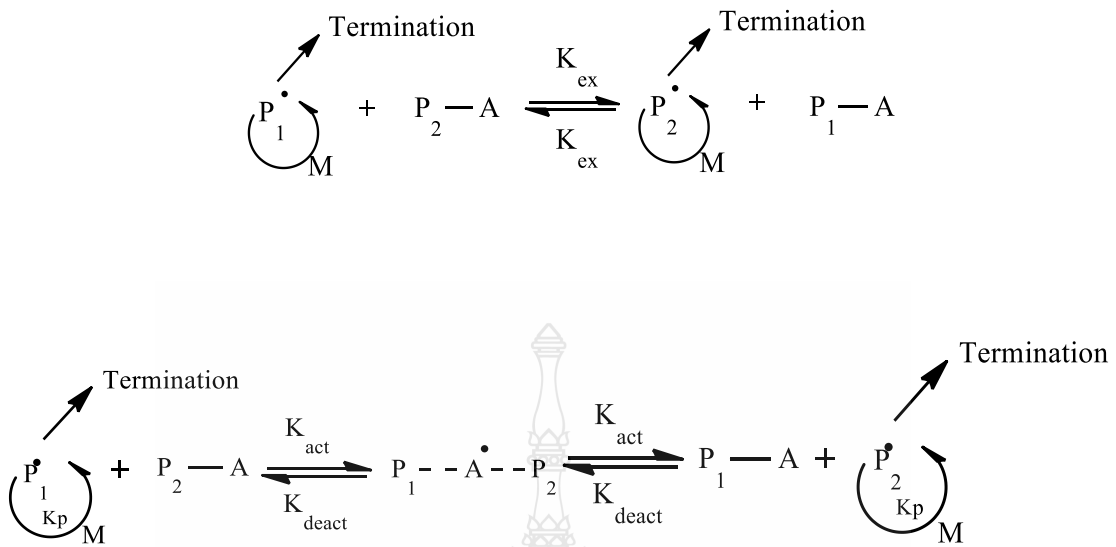
จากปัญหาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม จึงได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระคอนโทรล/ลิฟวิ่ง (CLRP) ขึ้นมาเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว ซึ่งพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์นี้สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดี และสามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างที่ซับซ้อน และโครงสร้างที่แน่นอนได้ เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์และกราฟพอลิเมอร์ ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลาย โดยเทคนิค CLRP มีกลไกการเกิด คือ ในระบบการสังเคราะห์จะมีอนุมูลอิสระที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาในการต่อสายโซ่ของพอลิเมอร์ เรียกว่า Active stage ($P\cdot$) และอนุมูลอิสระนี้สามารถอยู่ในสภาวะที่ไม่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาที่เรียกว่า Dormant stage ($P-A$) ซึ่งทั้ง 2 สภาวะนี้จะเกิดสลับกันไปมาเป็นวัฏจักรในสภาวะที่สมดุลที่มีค่าคงที่เป็น K_{act} และ K_{deact} ในระหว่างการไปกลับของสายโซ่พอลิเมอร์นั้นจะเกิดการพอลิเมอไรเซชันไปเรื่อยๆ จนกว่ามอนอเมอร์ในระบบนั้นจะหมดไป ดังสมการที่ 2.8



CLRP นั้นจะประกอบไปด้วย 2 เทอมด้วยกัน คือ การควบคุม (Control) และ ความมีชีวิต (Livingness) โดยการควบคุม หมายถึง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Number average molecular weight; M_n) ของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงเมื่อเทียบกับเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (Percentage of conversion) ในขณะที่การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลในแต่ละสายโซ่ของพอลิเมอร์ (M_w/M_n) จะต้องลดลง ส่วนความมีชีวิต หมายถึง สัดส่วนของ

สายโซ่พอลิเมอร์ ที่ยังสามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้อีกหากในระบบมีมอนอเมอร์ต่อสารทั้งหมดใน สัดส่วนที่สูง แสดงว่าเกิดการตายของสายโซ่น้อยมาก จึงทำให้กลไกการสังเคราะห์แบบ CLRP นั้นมี จำนวนสายโซ่ที่มีชีวิต (Active) มากกว่าแบบดั้งเดิม โดยอายุของการเกิดสายโซ่พอลิเมอร์แบบดั้งเดิม นั้นจะมีชีวิตเพียง 1 วินาทีเท่านั้น ซึ่งหมายความว่าในการต่อสายโซ่จะสิ้นสุดลงภายใน 1 วินาที โดย ในกรณีของ CLRP หากทำการลดเวลาในการต่อสายโซ่ให้เหลือเพียง 0.0001-0.01 วินาที จะทำให้ โอกาสการสิ้นสุดปฏิกิริยานั้นน้อยลงหรือไม่เกิดเลย ซึ่งความเร็วของวัฏจักรจะมีผลต่อการควบคุมการ กระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล เนื่องจากการที่จะทำให้ M_w/M_n นั้นเข้าใกล้ 1 วัฏจักรของ CLRP นั้น จะต้องมามีค่า K_{act} น้อยกว่าค่า K_{deact} มากๆ หรือความเร็วในการไปกลับของสายโซ่ต้องสูง จึงจะมีการ กระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ และสายโซ่พอลิเมอร์จะมีความยาวของสายโซ่ที่ใกล้เคียงกันทุก สายโซ่

โดยเทคนิค CLRP สามารถแบ่งออกเป็น 2 กลไก คือ การแตกตัว และการ รวมตัว เช่น ไนโตรออกไซด์-มีเดียตเรดิคอลพอลิเมไรเซชัน (Nitroxide-mediated living radical polymerization; NMP) และอะตอมทรานส์เฟอร์เรดิคอลพอลิเมไรเซชัน (Atom transfer radical polymerization; ATRP) ส่วนอีกกลไก คือ Degenerative transfer (DT) กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์ แบบ DT ต้องมีตัวเริ่มปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้เกิดอนุมูลอิสระ โดยอาศัยการเปลี่ยนของ $P_1\cdot$ หรือ $P_2\cdot$ กับ P_2-A หรือ P_1-A ตามลำดับ ดังสมการที่ 2.9 ซึ่งจะเกิดการโยกย้ายสายโซ่ไปมาทั้ง 2 ข้างของสมการ คือ ในขณะที่ P_2 จับกับ A มอนอเมอร์จะต่อสายโซ่กับ $P_1\cdot$ ในทางตรงกันข้าม ถ้า P_1 จับกับ A เกิดเป็น P_1-A มอนอเมอร์จะต่อสายกับ P_2 แทน โดยที่สาร A อาจจะเป็นอะตอมหรือสารประกอบที่เกิดการโยกย้าย สายโซ่ได้ง่าย และจับกับ $P_1\cdot$ และ $P_2\cdot$ เกิดเป็นสารตัวกลางในระยะเวลานั้นๆ จากนั้นจะสลับตัว กลับมาเกิดเป็น P_1-A กับ $P_2\cdot$ หรือ P_2-A กับ $P_1\cdot$ กลไกจะเกิดดังข้างต้นจนกว่ามอนอเมอร์ในระบบจะ หมดดังสมการที่ 2.9 ซึ่งกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ DT จะมีดังนี้ เช่น ออกาโนเทลลูเรียม-มีเดียต พอลิเมอร์ไรเซชัน (Organotellurium-mediated polymerization; TERP) รีเวอสิเบิลแอดดิชัน-แฟร็ก เมนเทชัน เช่นทรานเฟอ (Reversible addition-fragmentation chain transfer; RAFT) และการ สังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน (Iodine-transfer living radical polymerization; ITP)



..... 2.9

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันได้เริ่มมีการศึกษาวิจัยสำหรับการพัฒนานวัตกรรมด้านผลิตภัณฑ์ต่างๆอย่างแพร่หลาย โดยมีจุดมุ่งหมายเพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับสินค้า โดยอาศัยความต้องการของลูกค้าที่เน้นด้านความปลอดภัย ทันสมัย และความสะดวกรวดสบาย เป็นต้น การเตรียมแคปซูลกักเก็บสารต่างๆก็เป็นอีกนวัตกรรมหนึ่งที่มีการศึกษาอย่างแพร่หลาย โดยมีวัตถุประสงค์ที่แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับการประยุกต์ใช้ในแต่ละผลิตภัณฑ์ เช่น ป้องกันแมลง [7] เพิ่มความหอม [27-30] ใช้สำหรับการแพทย์ [26, 31] หรือผลิตภัณฑ์สิ่งทอด้านเชื้อแบคทีเรีย [32, 33] น้ำมันหอมระเหยที่ได้จากการสกัดจากพืชในธรรมชาติมีอยู่ด้วยกันหลายชนิดซึ่งมีสรรพคุณที่แตกต่างกันไป เช่น น้ำมันตะไคร้หอม มีคุณสมบัติในการไล่แมลง หรือน้ำมันตะไคร้ มีคุณสมบัติช่วยในการขับลม แก้จุกเสียด น้ำมันหอมระเหยที่สกัดได้จาก ยูคาลิปตัส กุหลาบ โรสแมรี่ เจอเมเนียม จะช่วยให้สมาธิดีขึ้น แก้อาการเครียด ช่วยลดอาการไมเกรน [27] จากเหตุผลของสรรพคุณเหล่านี้จึงมีการนำมาใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆอย่างแพร่หลายทั้งด้านสิ่งทอ สปา และน้ำยาปรับผ้านุ่ม แต่อย่างไรก็ตาม น้ำมันหอมระเหยมีอัตราการระเหยที่เร็ว จำเป็นต้องทำให้อยู่ในรูปของแคปซูล เนื่องจากหากนำไปใช้โดยตรงจะไม่สามารถเก็บความหอมได้นาน การกักเก็บหรือกักเก็บสารเหล่านี้จึงเป็นสิ่งจำเป็น การเตรียมอนุภาคแคปซูลทำให้น้ำมันหอมระเหย ไม่สัมผัสกับสิ่งแวดล้อมโดยตรง มีเป้าหมายหลักเพื่อป้องกันการสลายตัวของสาร และควบคุมการปลดปล่อยสาร การกักเก็บ อาจจะทำโดยใช้สารหรือวัสดุชนิดเดียว (Homogeneous matrix)

หรือวัสดุหลายชนิด (Heterogeneous matrix) ทำให้ได้อนุภาคแคปซูลที่มีขนาดเล็กเหมาะสมแก่การปลดปล่อยสารเนื่องจากมีพื้นที่ผิวมาก

ตั้งแต่ช่วงปี พ.ศ. 2493 ได้มีการนำระบบพ่นแห้ง มาใช้ในการเตรียมอนุภาคแคปซูลที่กักเก็บสารอาหารสำคัญ โดยเฉพาะการกักเก็บสารกลุ่มน้ำมันแต่งกลิ่น (Flavor oils) เพื่อป้องกันการสลายตัวของสาร [34] ในกรณีการกักเก็บสารกลุ่มสารแต่งกลิ่น และน้ำมันหอมด้วยพอลิเมอร์ พบว่าสารที่ถูกกักเก็บสามารถเก็บได้นานหลายปี เนื่องจากความสามารถในการแพร่ของออกซิเจนผ่านเปลือกของพอลิเมอร์ต่ำมาก [35, 36] ปัจจุบันเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมอนุภาคแคปซูลที่กักเก็บสารมีอยู่หลายเทคนิค เช่น ระบบพ่นแห้ง ระบบทำให้แห้งที่ความเย็น (Freeze drying) และการขึ้นรูป (Extrusion) [34, 37] อนุภาคแคปซูลที่ได้ โดยทั่วไปจะเป็นทรงกลมขนาดเล็ก (ใกล้เคียงกัน) ที่มีเปลือกที่เป็นพอลิเมอร์เนื้อเดียวกัน ส่วนสารที่ถูกกักเก็บอยู่ข้างในจะเรียกว่า แกน บางครั้งเปลือกของแคปซูลอาจมีหลายชั้นขึ้นอยู่กับความเหมาะสม ซึ่งเปลือกจะมีความสำคัญมากกับเปอร์เซ็นต์การกักเก็บ ความเสถียรของอนุภาคแคปซูลและการปลดปล่อยสาร การที่จะเลือกวัสดุมาหุ้มจึงต้องคำนึงถึงหลายปัจจัย เช่น การละลาย มวลโมเลกุล อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature) การเกิดผลึก สมบัติการขึ้นฟิล์ม (Film forming) และราคา [38] การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่สังเคราะห์จากมอนอเมอร์โดยตรงขึ้นตอนเดียวได้มีการศึกษาและรายงานไว้จำนวนมาก โดยเฉพาะการเตรียมแคปซูลให้มีการแยกวัฏภาคภายในหยดพอลิเมอร์ โดยอาศัยกลไกที่ Okubo และคณะ [39-41] ได้นำเสนอในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์แบบร่างแหที่มีช่องว่าง (Hollow crosslinked polymer particles) โดยการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้เทคนิคการประกอบตัวเองของพอลิเมอร์ที่แยกวัฏภาค (Self-assembling of Phase Separated Polymer; SaPSeP) และต่อมาเทคนิคนี้ได้มีการพัฒนาและนำมาใช้ในการเตรียมแคปซูลพอลิเมอร์ที่กักเก็บเฮกซะเดคเคน ซึ่งมีขนาดระดับไมโครเมตร [39] [41-44]นอกจากนั้น Ma และคณะ [45] ได้พัฒนากระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยนี้เพื่อกักเก็บวัสดุเก็บความร้อน เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวก มีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บสารสูง แต่อย่างไรก็ตาม ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แคปซูลด้วยวิธีดังกล่าวข้างต้นนั้นพบว่ายังมีข้อด้อย คือ ในระหว่างการสังเคราะห์ หากใช้มอนอเมอร์ ชนิดที่มีขั้ว มอนอเมอร์บางส่วนจะเคลื่อนที่ออกมาจากหยดของมอนอเมอร์ เมื่ออนุมูลอิสระออกมาจากหยดจะทำให้เกิดการต่อสายโซ่ของพอลิเมอร์ในชั้นของน้ำ เกิดและรวมตัวกันเป็นอนุภาคครั้งที่สองจำนวนมากแข่งขันกับการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันในหยดของมอนอเมอร์ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีทั้งแคปซูลและอนุภาคพอลิเมอร์ที่ไม่มี

การกักเก็บสาร ดังนั้น หากสามารถแก้ปัญหาดังกล่าวได้ จะทำให้ได้วิธีที่มีประสิทธิภาพในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่ใช้เปลือกเป็นพอลิเมอร์ชนิดชอบน้ำ โดยเฉพาะการกักเก็บน้ำมันหอมระเหยซึ่งบางชนิดสามารถละลายในแอลกอฮอล์ได้ (มีขี้) สิ่งที่น่าจะเป็นไปได้ คือ จำเป็นต้องควบคุมให้อนุมูลอิสระอยู่เฉพาะภายในหยดมอนอเมอร์

ในปี คศ. 1980 Otsu และคณะ [46] ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของแต่ละสายโซ่พอลิเมอร์ให้ใกล้เคียงกันได้ และสามารถออกแบบโครงสร้างของโมเลกุลที่ซับซ้อนได้ เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์และสตาร์พอลิเมอร์ ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้นในการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านต่างๆ ซึ่งต่อมาได้เรียกชื่อเป็นเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอลโทรล/ลิฟวิ่ง แรดิคอล เทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอลโทรล/ลิฟวิ่ง แรดิคอล ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบกระจายตัวในน้ำ ซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เช่น การนำกลไก NMP มาเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนในกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน การเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ของสไตรีนและบิวทิลเมทาคริเลตในกระบวนการแบบมินิมัลชันโดยใช้กลไก ATRP [47] และการนำกลไก TERP มาเตรียมอนุภาคเมทิลเมทาคริเลตในกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว [11] แต่เนื่องจากกลไก ATRP และ TERP ใช้โลหะหนักที่มีความเป็นพิษและตกค้างในสิ่งแวดล้อมเป็นตัวควบคุมสายโซ่ จึงเป็นข้อด้อยของกลไกเหล่านี้ ในขณะที่กลไก NMP ต้องใช้อุณหภูมิสูงในการสังเคราะห์ กลไกหนึ่งที่ทำได้ง่ายและเหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรม คือ การสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน โดยใช้สารประกอบไอโอดีน ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและราคาถูก โดยที่ผ่านมาได้มีการเตรียมอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บวัสดุเก็บความร้อนด้วยการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกดังกล่าว [48] เป็นต้น ซึ่งพบว่าสามารถลดการเกิดอนุภาคใหม่ในชั้นของน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งน่าจะมีความเป็นไปได้ในการนำเทคนิคนี้ไปประยุกต์ใช้ในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนโดยนำกลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน มาประยุกต์ เพื่อลดปริมาณอนุภาคลิเธียที่เคลื่อนที่ออกจากหยดมอนอเมอร์ ซึ่งน่าจะลดการเกิดอนุภาคใหม่ในวัฏภาคต่อเนื่องได้เพิ่มประสิทธิภาพในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่กักเก็บน้ำมันหอมระเหยและสามารถขยายผลในการเตรียมในระดับอุตสาหกรรมได้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. เมทิลแอนทรานิเลท (Methyl anthranilate; MA)	Purity 98.0%	Sigma-aldrich
2. เมทิลเมทาคริเลต (Methyl methacrylate; MMA)	Reagent Plus 99%	Sigma-aldrich
3. ไอโอโดฟอร์ม (Iodoform; CHI ₃)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
4. เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (Ethylene glycol dimethacrylate; EGDMA)	Purity 98%	Sigma-aldrich
5. ไดไวนิลเบนซีน (Divinylbenzene; DVB)	Technical, 80%	Sigma-aldrich
6. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
7. 4, 4 - อะโซบิส (4-เมทอกซี - 2, 4 - ไดเมทิลวาเลโรไนไทรล์) (4, 4 - Azobis (4-methoxy - 2, 4 - dimethyl valeronitrile)); V-70)	Analytical Reagent	Wako
8. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas; N ₂)	Purity 99.99%	Praxair
9. อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide)	Chromatographic reagent	Fluka
10. สเปน 80 (Span 80)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
11. กรดโอเลอิก (Oleic acid)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
12. พีโอจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซี สเตียเรท (PEG 30 dipolyhydroxy stearate; DPHS)	Technical grade	Croda

3.2 1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

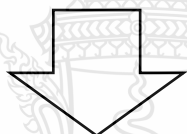
เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบใช้ความร้อน (Hot plate stirrer)	C-MAG HS7	IKA
2. กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical Microscope; OM)	SK-100EB & SK-100ET	Seek
3. เครื่องวัดขนาดอนุภาค (Particle size analyzer)	Delsa nano C	Beckman
4. เครื่องเจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatography; GPC)	Water 2414	Water
5. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)	JSM 6510	JEOL
6. เครื่อง (Vacuum drying oven)	DZF-6051	DZF
7. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ (Thermogravimetric analyzer; TGA)	TGA 4000	Perkin Elmer
8. เครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer; UV)	UV-2401 PC	SHIMADZU

3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยแบ่งเป็น 4 ขั้นตอนดังต่อไปนี้

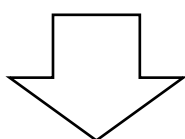
3.2.1 ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนโดยกลไกอนุโมลติสระแบบดั้งเดิม ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยศึกษาปัจจัยต่างๆดังนี้

- 1) เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์
- 2) ปริมาณตัวเริ่มปฏิกิริยา



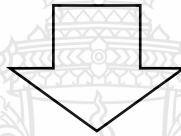
3.2.2 ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนโดยการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยศึกษาปัจจัยต่างๆดังนี้

- 1) อัตราส่วนของตัวเริ่มปฏิกิริยากับการโยกย้ายสายโซ่
- 2) การศึกษาการล้างพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล และปริมาณการบรรจุเมทิลแอนทรานิลีนในพอลิเมทิลเมทาครีเลต
- 3) อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิลีน
- 4) ชนิดของโคมอนอเมอร์
- 5) การศึกษาผลของชนิดของเติมสารลดแรงตึงผิว



3.2.3 ศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆ

- 1) รูปร่างและพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM และแบบใช้แสง OM
- 2) ขนาดและการกระจายตัวของพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาค DLS
- 3) ศึกษาอุณหภูมิช่วงการสลายตัวของ MA และองค์ประกอบอื่นๆของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล
- 4) น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลตด้วยเทคนิค GPC
- 5) การศึกษาพหิขันธ์ (Partitioning) ด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์



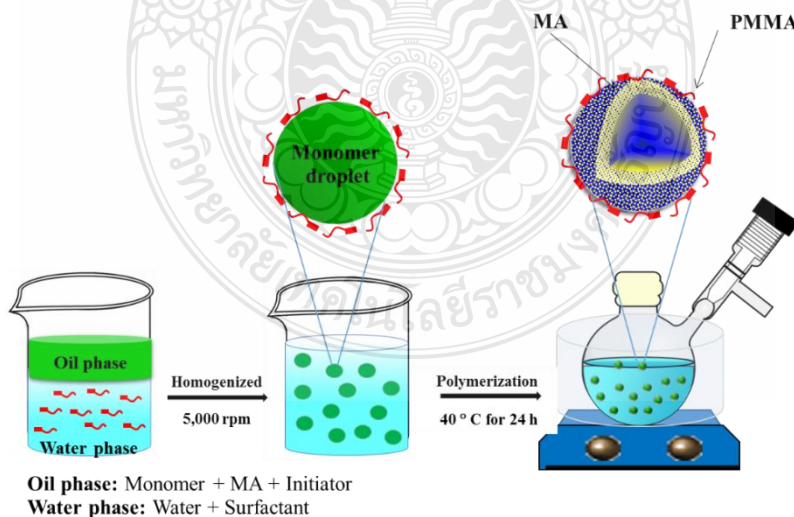
3.2.4 ศึกษาการปลดปล่อยเมทิลแอนทรานิลีนในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ในสภาวะจำลอง

3.3 การทดลอง

3.2.1 การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนด้วยกลไกอนุมูลแบบดั้งเดิม โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

เลือกใช้เมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์หลัก โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมเบื้องต้นจากงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่ง ใช้ V-70 เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ ในขณะที่วัฏภาคต่อเนื่องใช้สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส โดยมีขั้นตอนดังนี้ คือ ผสมตัวริเริ่มปฏิกิริยา มอนอเมอร์ และน้ำมันหอมระเหยเป็นเนื้อเดียวกัน (ชั้นสารอินทรีย์) จากนั้น เติมน้ำในวัฏภาคต่อเนื่อง และทำการปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ที่ 5000 รอบ/นาที เป็นเวลา 5 นาที จะได้สารแขวนลอยของหยดมอนอเมอร์ที่กระจายตัวอยู่ในสารละลายของสารลดแรงดึงผิว จากนั้น นำสารแขวนลอยที่ได้ลงในขวดก้นกลมและปิดด้วยจุกยางซิลิโคน ทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยใช้ปั๊มดูดสลับกับเป่าแก๊สไนโตรเจน ทำซ้ำประมาณ 5 ครั้ง เพื่อให้แน่ใจว่าในขวดก้นกลมนั้น ไม่มีอากาศเหลืออยู่ เริ่มทำการสังเคราะห์โดยนำขวดก้นกลมไปลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 40 องศาเซลเซียส ขั้นตอนการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.1

โดยในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการเตรียมแคปซูลคือ เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ 4 6 10 และ 24 ชั่วโมง ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา 1 และ 3 เปอร์เซ็นต์โมลของมอนอเมอร์ ดังตารางที่ 3.1 และศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆ



ภาพที่ 3.1 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกอนุมูลแบบดั้งเดิม

ตารางที่ 3.1 สภาพที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลท ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกอนุพลอิสระแบบดั้งเดิม ที่อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทราโนเลท ที่ 50:50

Ingredients		
MMA	g (mol)	5.00 (5.00×10^{-2})
MA	g (mol)	5.00 (3.30×10^{-2})
V-70	g (mol) ^a	0.05 (1.62×10^{-4})
PVA aqueous solution (1 wt%) (g)		90.00

^a ปริมาณของ V-70 คือ 0.05 กรัม (1.62×10^{-4} โมล) และ 0.15 กรัม (4.86×10^{-4} โมล)

3.2.2 การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลท ด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

ใช้ V-70 ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ ไอโอดิฟอร์มที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารควบคุมการโยกย้ายสายโซ่ สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่มีความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็นวัสดุภาคต่อเนื่อง อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 40 องศาเซลเซียส โดยมีขั้นตอนการเตรียมสารแขวนลอย(หยดมอนอเมอร์) และการสังเคราะห์เช่นเดียวกับกระบวนการสังเคราะห์ที่ใช้กลไกแบบดั้งเดิม (3.2.1)

โดยในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาผลของสารควบคุมการโยกย้ายสายโซ่ ที่มีต่อการลดการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์พอลิเมอร์อิสระลักษณะของอนุภาค รวมทั้งศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์การบรรจุและเปอร์เซ็นต์การกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลทในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เช่น อัตราส่วนของตัวริเริ่มปฏิกิริยากับการโยกย้ายสายโซ่ อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทราโนเลท ชนิดของโคมอนอเมอร์ และชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวในหยดมอนอเมอร์ เป็นต้น

1) ทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างตัวริเริ่มปฏิกิริยา และสารควบคุมการโยกย้ายสายโซ่

โดยศึกษาอัตราส่วนต่างๆ ดังตารางที่ 3.2 เพื่อพิจารณาผลต่อการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระรวมทั้ง เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์

ตารางที่ 3.2 สภาวะการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลท ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่อัตราส่วนของ เมทิลเมทาคริเลต ต่อเมทิลแอนทรานิเลท ที่ 50:50 (% โดยน้ำหนัก)

Ingredients	
MMA (mol)	5.00 (5.00×10^{-2})
MA g (mol)	5.00 (3.30×10^{-2})
V-70 g (mol)	0.05 (1.62×10^{-4})
CHI ₃ g (mol) ^a	0.04 (1.00×10^{-4})
PVA aqueous solution (1wt%) (g)	90.00

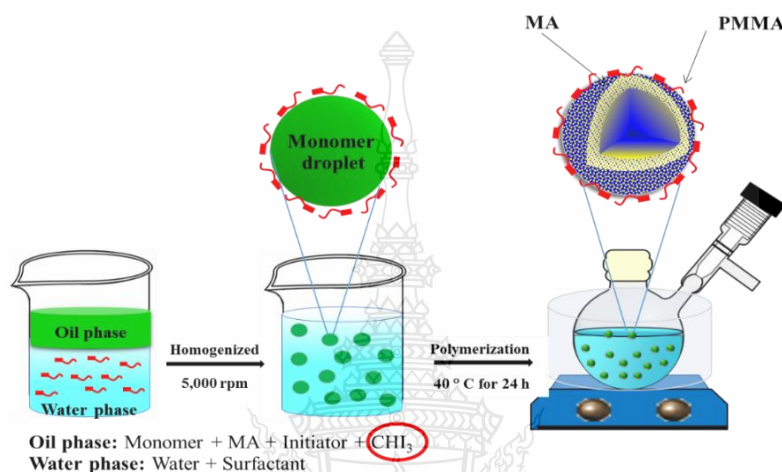
^aปริมาณของ CHI₃ g(mol) คือ $0.04 (1.00 \times 10^{-4})$ $0.02 (0.50 \times 10^{-4})$ และ $0.01 (0.25 \times 10^{-4})$ ตามลำดับ

2) การศึกษาการล้างพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล และปริมาณการบรรจุเมทิลแอนทรานิเลทในพอลิเมทิลเมทาคริเลต

ก่อนนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลไปศึกษาสมบัติต่างๆ จะต้องทำการล้างเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนอื่นๆ รวมถึงเมทิลแอนทรานิเลทที่ไม่ถูกกักเก็บที่อยู่บนผิวของเปลือกแคปซูล ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้น้ำกลั่น ขั้นตอนการล้างพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเริ่มต้นจากนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลจากชั้นล่างที่ได้หลังจากการเหวี่ยง มาทำการศึกษาเวลาในการล้างที่ 5 15 20 และ 30 นาที ที่อัตราการปั่น 250 รอบต่อนาที เมื่อได้เวลาที่เหมาะสมจะทำการศึกษาปริมาณของน้ำกลั่นที่เหมาะสม โดยศึกษาที่อัตราส่วนพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลต่อน้ำกลั่นที่ 1:150 1:200 1:250 1:300 1:400 1:600 1:1000 และ 1:1,300 จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก อะนาไรซิส

3) การศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อน้ำมันหอมระเหย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาของอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อน้ำมันหอมระเหย ที่ 70:30 60:40 และ 50:50 (% โดยน้ำหนัก) โดยพิจารณาผลต่อการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ เปรียบเทียบการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทในพอลิเมอร์แคปซูล สภาวะที่ใช้ในการทดลองแสดงตามตารางที่ 3.3



ภาพที่ 3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลท ด้วยการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

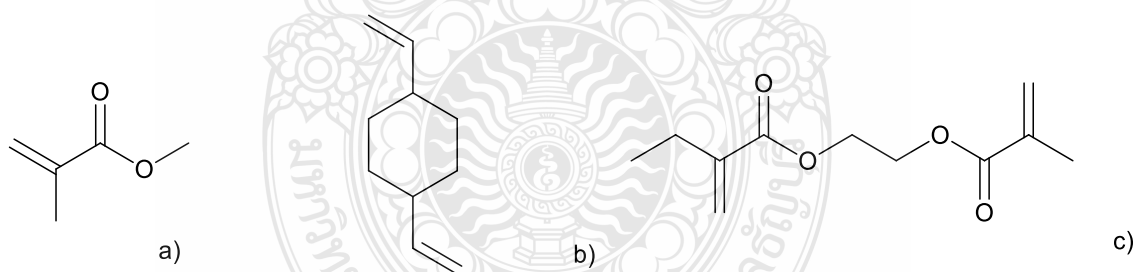
ตารางที่ 3.3 สภาวะการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลท ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่อัตราส่วนต่างๆของ เมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลแอนทรานิเลท

Ingredients	monomer/MA		
	70:30	60:40	50:50
MMA (g (mol))	7.00 (7.00x10 ⁻²)	6.00 (6.00x10 ⁻²)	5.00 (5.00x10 ⁻²)
MA (g (mol))	3.00 (1.90x10 ⁻²)	4.00 (2.60x10 ⁻²)	5.00 (3.30x10 ⁻²)
V-70 (g (mol))	0.05 (1.62x10 ⁻⁴)	0.05 (1.62x10 ⁻⁴)	0.05 (1.62x10 ⁻⁴)
CHI ₃ (g (mol))	0.04 (1.00x10 ⁻⁴)	0.04 (1.00x10 ⁻⁴)	0.04 (1.00x10 ⁻⁴)
PVA aqueous solution (1wt%) (g)	90.00	90.00	90.00

3) การศึกษาผลของปริมาณและชนิดของโคมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห

จะทำการศึกษาโดยอาศัยสภาวะที่เหมาะสมจากขั้นตอนก่อนหน้านี้ (1) และ(2) โดยจะนำมาใช้เตรียมเปลือกแคปซูลเป็น โคลิโพลิเมอร์ ของเมทิลเมทาคริเลตกับเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต และไดไวนิลเบนซิล ซึ่งโครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์แสดงดังภาพที่ 3.3 ในขั้นตอนการเตรียมจะเติมมอนอเมอร์เชื่อมร่างแหไปในชั้นของสารละลายอินทรีย์หรือหยดมอนอเมอร์ โดยจะทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อ โคมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห เพื่อให้ได้เปลือกโพลิเมอร์ที่แข็งแรง และยังคงลดการเกิดโพลิเมอร์อิสระในระหว่างการสังเคราะห์ ได้เช่นเดียวกับการใช้เปลือกไมโครแคปซูลเป็น ไฮโม่โพลิเมอร์ของเมทาคริเลต โดยใช้ V-70 เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมอนอเมอร์ สารละลายโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ 40 องศาเซลเซียส ซึ่งมีขั้นตอนเช่นเดียวกับการเตรียม ไฮโม่โพลิเมอร์

โดยจะทำการศึกษาความแข็งแรงของเปลือกโพลิเมอร์ ลักษณะอนุภาค การลดการเกิดอนุภาคโพลิเมอร์อิสระในระหว่างการสังเคราะห์ และศึกษาเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บการเมทิลแอนทรานิลเลทในโพลิเมอร์ไมโครแคปซูล เป็นต้น โดยจะทำการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อสมบัติของแคปซูลที่ได้ เช่น อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห ขนาดของอนุภาคโพลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ โดยสภาวะที่ใช้ในการทดลองแสดงตามตารางที่ 3.4



ภาพที่ 3.3 โครงสร้างทางเคมีของ (a) เมทิลเมทาคริเลต (b) เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต และ (c) ไดไวนิลเบนซิล

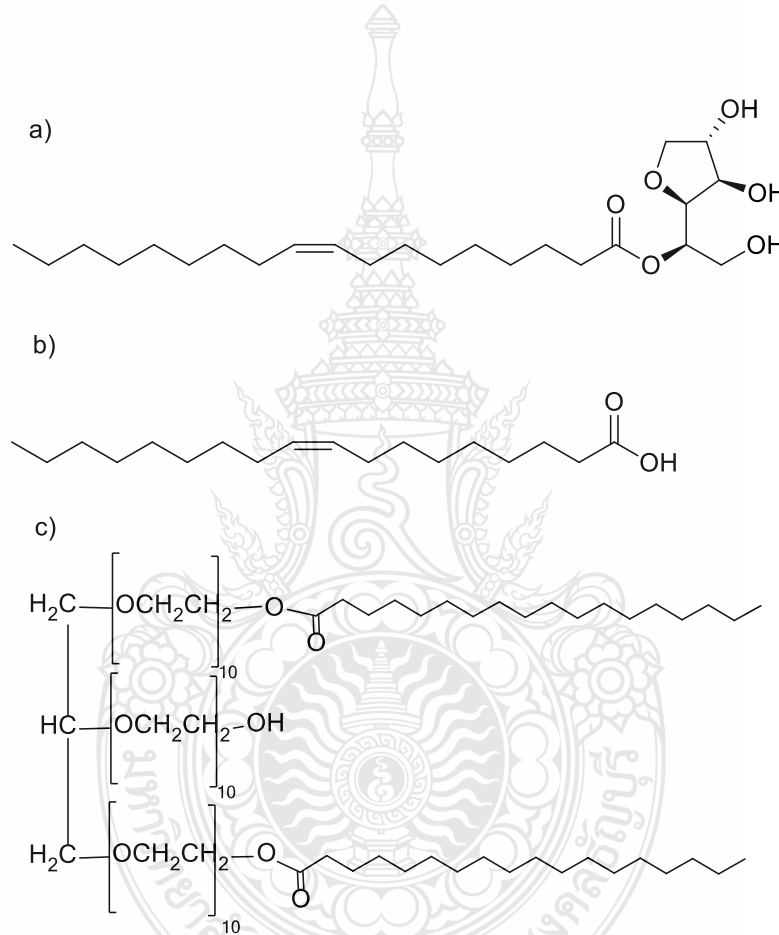
ตารางที่ 3.4 สภาวะการเตรียมโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลของ เมทิลเมทาคริเลตกับเอทิลีนไกลคอล ไดเมทาคริเลต และไดไวนิลเบนซิลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลท ที่อัตราส่วนต่างๆ ด้วย กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบโยกย้ายไอโอดีน

Ingredients	MMA : EDGMA (w/w%)			
	90:10	70:30	50:50	30:70
MMA g (mol)	4.50 (4.50×10^{-2})	3.50 (3.50×10^{-2})	2.50 (2.50×10^{-2})	1.50 (1.50×10^{-2})
Crosslinker g (mol) ^a	0.50 (2.60×10^{-3})	1.50 (7.80×10^{-3})	2.50 (1.26×10^{-2})	3.50 (1.51×10^{-2})
MA g (mol)	5.00 (3.30×10^{-2})	5.00 (3.30×10^{-2})	5.00 (3.30×10^{-2})	5.00 (3.30×10^{-2})
V-70 g (mol)	0.05 (1.62×10^{-4})	0.05 (1.62×10^{-4})	0.05 (1.62×10^{-4})	0.05 (1.62×10^{-4})
CHI ₃ g (mol)	0.04 (1.00×10^{-4})	0.04 (1.00×10^{-4})	0.04 (1.00×10^{-4})	0.04 (1.00×10^{-4})
PVA aqueous solution (1 wt%) (g)	90.00	90.00	90.00	90.00

^a EDGMA ที่อัตราส่วน 90:10 70:30 50:50 30:70 และ DVB ที่อัตราส่วน 50:50 (2.50×10^{-2} : 1.92×10^{-2} โมล)

4) การศึกษาผลของชนิดของเติมสารลดแรงตึงผิว

ในขั้นตอนนี้จะใช้สภาวะที่เหมาะสมจากขั้นตอนก่อนหน้านี้ โดยจะทำการศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวต่อเปอร์เซ็นต์การกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลท โดยใช้สารลดแรงตึงผิว 3 ชนิด คือ สแปน 80 (span 80) กรดโอเลอิก (oleic acid) และ ฟีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรท (DPHS) ซึ่งโครงสร้างทางเคมีเป็นดังภาพที่ 3.4 โดยจะเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่างๆลงไปในชั้นของสารอินทรีย์ โดยมีอัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวต่อชั้นอินทรีย์ดังตารางที่ 3.5



ภาพที่ 3.4 โครงสร้างทางเคมีของ (a) สแปน 80 (b) กรดโอเลอิก และ (c) ฟีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรท

ตารางที่ 3.5 การเตรียมโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลของ เมทิลเมทาคริเลตกับเอททิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตกับเมทิลแอนทรานิเลท ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่ทำการศึกษานิตและปริมาณต่างๆของสารลดแรงตึงผิว

Ingredients		
MMA	(g (mol))	2.50 (2.50×10^{-2})
MA	(g (mol))	5.00 (3.30×10^{-2})
EDGMA	(g (mol))	2.50 (2.50×10^{-2})
^a Emulsifiers	(g)	0.5
CHI ₃	(g (mol))	0.04 (1.01×10^{-4})
V-70	(g (mol))	0.05 (1.62×10^{-4})
PVA aqueous solution (1 wt%)	(g)	90.00

^aEmulsifier คือ span 80 และ oleic acid ใช้ปริมาณ 1 กรัม (20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ MA) และ DPHS ใช้ปริมาณ 0.5 1 และ 1.5 กรัม ซึ่งคิดเป็น 10 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ MA

3.2.3 การศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆ

1) การศึกษาลักษณะรูปร่างและขนาดของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

นำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ไปศึกษาลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง ในกรณีของกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงจะเตรียมตัวอย่างโดยการหยดสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ทั้งก่อนและ

หลังการสังเคราะห์ลงบนกระจกสไลด์ ปิดด้วยกระจกปิดสไลด์ ก่อนการตรวจวัด ในกรณีของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะเตรียมตัวอย่างโดยนำพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ไปทำให้แห้ง ก่อนนำไปโรยลงบนแผ่นคาร์บอนเทปที่ติดอยู่บนแท่นวางตัวอย่าง (stap) และทำการเคลือบแคปซูลด้วยทองคำ จากนั้นตรวจวัดตัวอย่างและทำการวิเคราะห์โดยใช้กำลังขยายที่เหมาะสม

2) การหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์

เมื่อสิ้นสุดการสังเคราะห์ นำสารแขวนลอยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ไปหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ด้วยการชั่งน้ำหนัก โดยเริ่มจากชั่งสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ประมาณ 3 กรัม แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำมาชั่งแล้วบันทึกน้ำหนักแห้งอบ นำค่าที่ได้ไปคำนวณโดยใช้สมการ

$$\% \text{ Conversion} = (W_p - W_{PVA}) / W_m \times 100$$

เมื่อ W_p คือ น้ำหนักที่เหลือหลังจากการอบ

W_{PVA} คือ น้ำหนัก PVA

W_m คือ น้ำหนักมอนอเมอร์

3) การหาเปอร์เซ็นต์การบรรจุ และเปอร์เซ็นต์การกักเก็บเมทิลแอมทราไนเลทในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ทำการวิเคราะห์หาปริมาณของเมทิลแอมทราไนเลทในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล และเปอร์เซ็นต์การบรรจุที่ได้จากการทดลอง (%Loading experiment; $\%L_{\text{expt}}$) ด้วยใช้เครื่องเทอร์โม กราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ โดยวิเคราะห์ที่ช่วงอุณหภูมิห้องถึง 600 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นสามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การบรรจุทางทฤษฎี (%Loading theory; $\%L_{\text{th}}$) ได้จากสมการดังนี้

$$\%L_{\text{th}} = (W_{MA} \times 100) / [(W_{MA} + (W_m \times \% \text{Conversion} / 100))]$$

เมื่อ W_{MA} และ W_m คือ น้ำหนักของเมทิลแอมทราไนเลท และมอนอเมอร์จากสภาวะการทดลองตามลำดับ

ประสิทธิภาพการกักเก็บเมทิลแอมทราไนเลท หรือเปอร์เซ็นต์การกักเก็บ สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\%E = (\%L_{\text{expt}} / \%L_{\text{th}}) \times 100$$

3) การหาปริมาณและขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง นำสารแขวนลอยที่ได้หลังจากการสังเคราะห์ไปทำการเหวี่ยงที่ 10,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที สารแขวนลอยจะเกิดการแยกชั้น นำชั้นบนไปอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 นาที จากนั้นคำนวณหาปริมาณอนุภาคพอลิเมอร์ในวัฏภาคต่อเนื่อง หรือเปอร์เซ็นต์อนุภาคพอลิเมอร์อิสระ (%Free polymer particle; %F_p) โดยใช้สมการดังต่อไปนี้

$$\%F_p = [W_{Fp} / ((W_m \times \%conversion) / 100)] \times 100$$

เมื่อ W_{Fp} คือ น้ำหนักอนุภาคพอลิเมอร์ในวัฏภาคต่อเนื่องหลังจากการอบ

และ W_m คือ น้ำหนักมอนอเมอร์ที่ใช้ในการทดลองนี้

ส่วนขนาดอนุภาคจะวัดด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาค ด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสงเพื่อศึกษาขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวน และขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยปริมาตร (Number and volume-average diameters; *dn* และ *dv* ตามลำดับ) โดยใช้มุมหักเห 165 องศา ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

4) การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลต

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Number average molecular weight; *Mn*) และโดยจำนวน (Weight average molecular weight; *Mw*) ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกตรวจวัดด้วยเทคนิค GPC โดยเปรียบเทียบ Retention volume ของพอลิเมอร์ตัวอย่างกับสารมาตรฐานของพอลิสไตรีน (น้ำหนักโมเลกุล 2,500 5,000 30,000 50,000 และ 600,000 กรัมต่อโมล) โดยใช้สภาวะดังต่อไปนี้

Injection volume	: 20 µl
Analysis time	: 30 นาที
Temperature	: 40 องศาเซลเซียส
Detector	: Refractive Index
Flow rate	: 1ml/min
Column	: Phenogel สองคอลัมน์ต่ออนุกรมกัน ขนาด 5×10 ⁵ A°
Mobile phase	: Tetrahydrofulan

5) การศึกษาพหิชั้นนึ่ง (Partitioning)

ในระหว่างการสังเคราะห์จะมีเมทิลแอนทราโนเลทบางส่วนสามารถแพร่
ออกมาจากหยด/อนุภาคพอลิเมอร์ได้ โดยในงานวิจัยนี้จะทำการวิเคราะห์หาผลของการเติมสารลด
แรงตึงผิวที่มีผลต่อปริมาณเมทิลแอนทราโนเลทที่เคลื่อนที่ออกมาจากหยด/อนุภาคพอลิเมอร์
เปรียบเทียบกับในสภาวะที่ไม่มีการเติมสารลดแรงตึงผิว โดยนำเมทิลแอนทราโนเลท โคมอนอเมอร์
เมทิลแอนทราโนเลท ไอโอโดฟอร์ม (สารลดแรงตึงผิว) ผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันเป็นวัฏภาคอินทรีย์
จากนั้นนำไปกระจายตัวในน้ำกลั่น โดยใช้สภาวะ เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ไมโครแคปซูล แต่ไม่
เติมตัวริเริ่มปฏิกิริยา และ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และควบคุมอุณหภูมิที่ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2
ชั่วโมง จากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เกิดการแยกชั้น แล้วนำชั้นน้ำไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลแอนทราโน
เลทด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ โดยนำชั้นน้ำที่ได้ ชั่งน้ำหนักประมาณ 0.1 มิลลิกรัม
โดยใช้โทลูอิน 10 กรัม เป็นตัวทำละลาย จากนั้นทำการเจือจาง เพื่อให้ความเข้มข้นของสารละลายพอลิ
เมอร์แคปซูลที่เตรียมได้อยู่ในช่วงของกราฟมาตรฐานที่ความเข้มข้น 0.001 0.005 0.010 และ 0.015
มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 335 นาโน
เมตร ซึ่งเป็นความยาวคลื่นที่เมทิลแอนทราโนเลทดูดกลืนแสงได้สูงสุด (λ_{max}) ความเข้มข้นของเมทิล
แอนทราโนเลท ได้จากการเปรียบเทียบกับสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน แล้วทำการคำนวณหา
เปอร์เซ็นต์ของเมทิลแอนทราโนเลทละลายอยู่ในน้ำ

$$W_{MA-H_2O} = (C_{MA}/1000) \times W_{H_2O}$$

$$\%P_{H_2O} = (W_{MA-H_2O}/W_{MA}) \times 100$$

เมื่อ C_{MA} คือ ความเข้มข้นของเมทิลแอนทราโนเลทที่ได้จากเครื่องยูวีวิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์
(มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)

เมื่อ W_{H_2O} คือ น้ำหนักของน้ำ (กรัม)

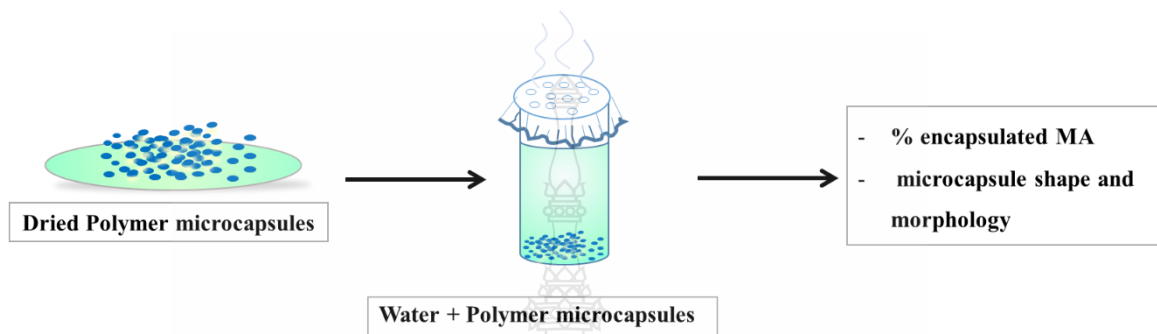
เมื่อ W_{MA-H_2O} คือ น้ำหนักของเมทิลแอนทราโนเลทในชั้นน้ำ (กรัม)

เมื่อ $\%P_{H_2O}$ คือ เปอร์เซ็นต์ของเมทิลแอนทราโนเลทที่ละลายอยู่ในน้ำเทียบต่อ เมทิลแอนทราโนเลทเริ่ม
ต้น

3.2.4 การศึกษาการปลดปล่อยเมทิลแอนทราโนเลทในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ขั้นตอนการศึกษาการปลดปล่อยของเมทิลแอนทราโนเลทจากพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่
เตรียมได้ แสดงดังภาพที่ 3.5 โดยนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ใส่ขวดที่มีน้ำเริ่มต้น 10 มิลลิลิตร

(การศึกษาจะปรับปริมาตรของน้ำให้คงที่ตลอดช่วงเวลา) ขวดละ 0.1 กรัม จากนั้นตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยจะเก็บตัวอย่างมาวิเคราะห์ที่ช่วงเวลาต่างๆเป็นเวลา 70 วัน จากนั้นนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลไปวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลแอนทรานิลีนที่เหลืออยู่ ด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์



ภาพที่ 3.5 การศึกษาการปลดปล่อยเมทิลแอนทรานิลีนในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

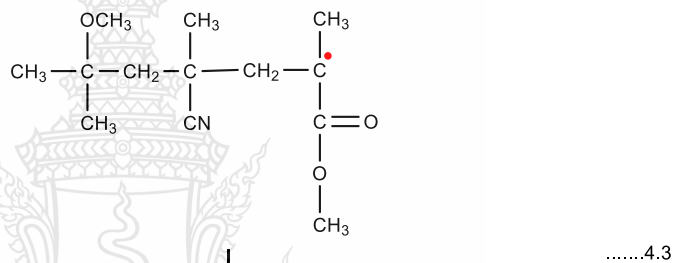
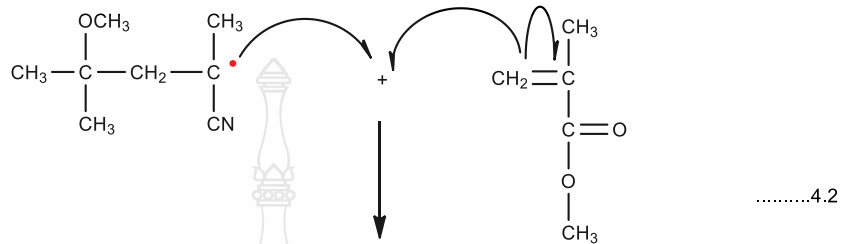
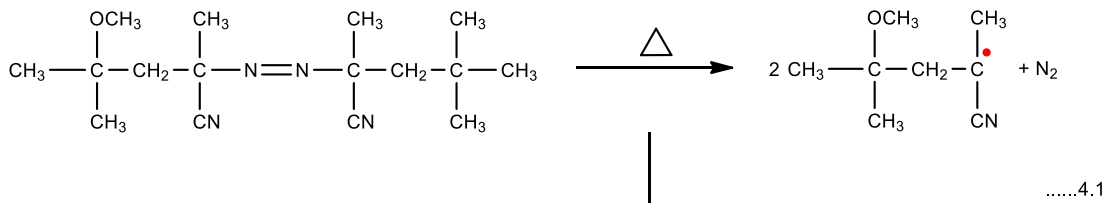


บทที่ 4

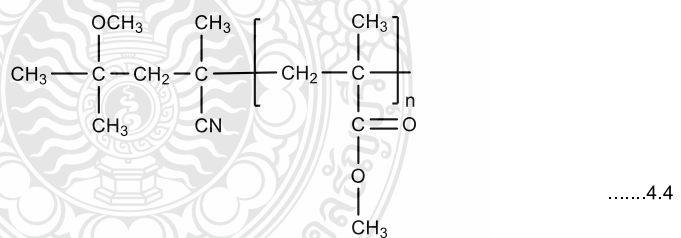
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนด้วยกลไกอนุมูลแบบดั้งเดิม โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

งานวิจัยนี้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านอุตสาหกรรมต่างๆ โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยซึ่งกระบวนการนี้ได้รับความนิยมนำมาใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลชนิดต่างๆอย่างแพร่หลาย [49-55] เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ง่ายและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้อยู่ในระดับไมโครเมตร โดยในขั้นตอนนี้จะเลือกใช้เมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์หลัก ใช้ 4, 4 - อะโซบิส (4-เมทอกซี - 2, 4 - ไดเมทิลวาเลโรไนไทรล์) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา เนื่องจากแตกตัวให้แรดิคอลในอุณหภูมิต่ำ โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ซึ่งน่าจะทำให้การกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนมีประสิทธิภาพ และลดการระเหยออกจากหยดมอนอเมอร์/อนุภาคพอลิเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ เมื่อเริ่มให้ความร้อน โมเลกุลของ 4, 4 - อะโซบิส (4-เมทอกซี - 2, 4 - ไดเมทิลวาเลโรไนไทรล์) จะแตกตัวเกิดเป็นอนุมูลอิสระ และเริ่มต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ กลไกแสดงดังรูป 4.1 โดยสายโซ่ของพอลิเมอร์จะมีความยาวเพิ่มขึ้นจนถึงความยาววิกฤตที่สายโซ่พอลิเมอร์และเมทิลแอนทรานิลีนไม่สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้จึงเกิดการแยกวัฏภาคภายใน (Internal phase separation) หรือเรียกอีกอย่างว่า เทคนิคการประกอบตัวเองของพอลิเมอร์ที่แยกวัฏภาค (Self-assembly of Phase-Separated Polymer; SaPSeP) [19, 44, 56, 57] โดยคาดว่าพอลิเมอร์เมทาคริเลตจะเคลื่อนที่ออกมาเป็นเปลือกและเมทิลแอนทรานิลีนเป็นแกนอยู่ภายใน โดยในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลดังนี้



Monomer (MMA)

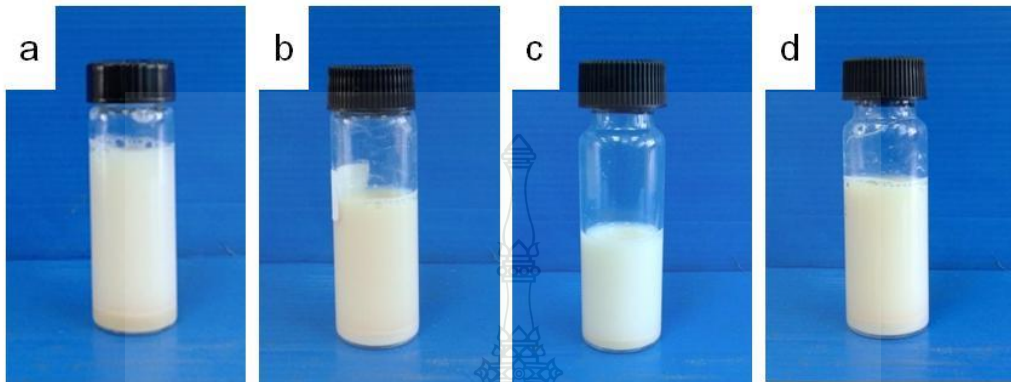


ภาพที่ 4.4 กลไกการเกิดพอลิเมทิลเมทาคริเลต (a) 4, 4 - อะโซบิส (4-เมทอกซี - 2, 4 - ไดเมทิลวาติโรไนไทรล์) (b) เมทิลเมทาคริเลต และ (c) พอลิเมทิลเมทาคริเลต

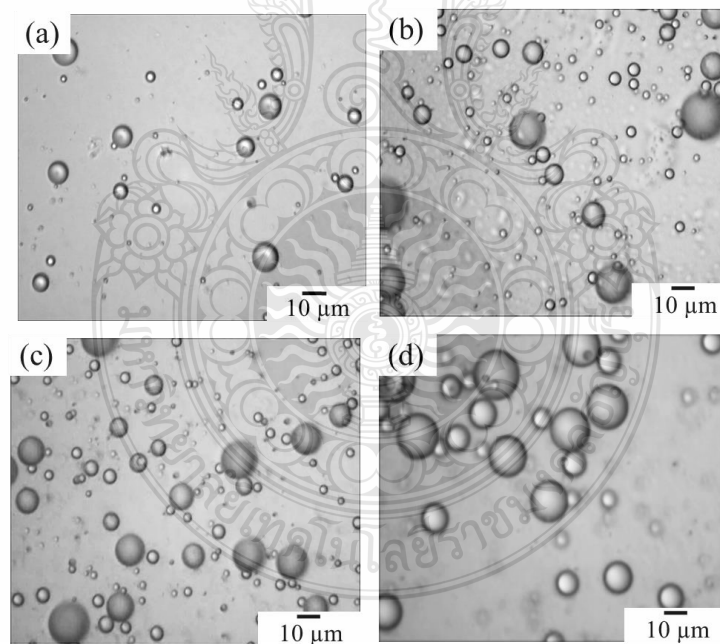
4.1.1 เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์

จากการศึกษาเวลาในการสังเคราะห์ที่ 4 6 20 และ 24 ชั่วโมง พบว่าในทุกสภาวะการทดลองได้สารแขวนลอยสีขาวขุ่นเหมือนน้ำมัน มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง โดยไม่พบการเกาะตัวกัน (ภาพที่ 4.3) ซึ่งมีลักษณะไม่แตกต่างจากหยดมอนเมอร์ที่เตรียมได้ก่อนการสังเคราะห์ เมื่อ

ตรวจสอบลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่าอนุภาคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดระดับไมโครเมตรและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่กว้างซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของการปั่นเตรียมหยดด้วยโฮโมจิไนเซอร์ ดังภาพที่ 4.2



ภาพที่ 4.5 รูปภาพสารแขวนลอยของพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกแบบดั้งเดิมที่เวลา (ชั่วโมง) : (a) 4; (b) 6; (c) 20 และ (d) 24



ภาพที่ 4.3 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกแบบดั้งเดิมที่เวลา (ชั่วโมง) : (a) 4; (b) 6; (c) 20 และ (d) 24

นอกจากนี้ พบว่า เมื่อเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์มีความแตกต่างกันน้อยมาก (ตารางที่ 4.1) ในขณะที่พบการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำทั้งสี่สภาวะการทดลอง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากมีอนุมลอิสระ หรือ โอลิโกเมอร์อนุมลอิสระ (Oligomeric radical) ที่อยู่ภายในหยดมอนอเมอร์/อนุภาคพอลิเมอร์ หลุดออกมาสู่น้ำในช่วงแรกของการสังเคราะห์ เนื่องจากความหนืดภายในอนุภาคยังต่ำ ในขณะที่เดียวกันยังมีเมทิลเมทาคริเลตบางส่วนละลายอยู่ในน้ำ (มีค่าการละลายน้ำ 1.5 กรัมต่อน้ำ 100 มิลลิลิตร) [55] เมื่อมีอนุมลอิสระจึงเกิดการพอลิเมอไรเซชัน ในชั้นน้ำผ่านกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) ของการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization) แข่งขันกับพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลท ปรากฏการณ์ดังกล่าวพบได้ทั่วไปกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดมีขั้ว ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [35, 58] ที่ซึ่งจะมีผลทำให้เปลือกแคปซูลมีความหนาลดลง ไม่แข็งแรง นอกจากนี้เนื่องจากการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ในปริมาณที่ค่อนข้างสูง (36-48 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ซึ่งน่าจะส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยเช่นกัน อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ และการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ ที่ไม่มีความแตกต่างกันทั้งสี่สภาวะการทดลอง ดังนั้นจึงเลือกเวลาในการสังเคราะห์ที่ 4 ชั่วโมงซึ่งเป็นเวลาที่สั้นที่สุด เป็นสภาวะที่เหมาะสมต่อไป

ตารางที่ 4 1 เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ระหว่างกระบวนการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลท โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกแบบดั้งเดิม

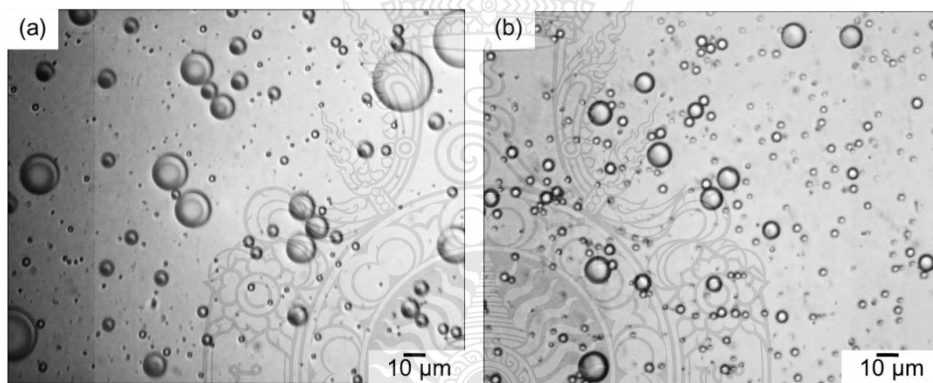
Time (h)	Conversion (wt%)	Free polymer particle (wt %)
4	78	36
6	81	48
20	84	43
24	82	38

4.1.2 ปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

จากการทดลองในข้อ 4.1.1 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์อยู่ในช่วง 78-82 เมื่อใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ โดยการเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์มีผลน้อยมากกับเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ ดังนั้นในการทดลองนี้จะทำการเพิ่มปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยาจาก 1 เป็น 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ ที่อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทราโนเลทที่อัตราส่วน 1:1 และใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่ 4 ชั่วโมง พบว่า พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะทางกายภาพไม่แตกต่างจากสภาวะที่ใช้ V-70 1 เปอร์เซ็นต์ โดยมีลักษณะสีขาวขุ่น มีความเป็นคอลลอยด์สูงและมีลักษณะเป็นทรงกลม ขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร ดังภาพที่ 4.4 เมื่อพิจารณาถึงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์และเปอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ ดังตารางที่ 4.2 พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น จาก 78 เป็น 90 อย่างไรก็ตาม เปอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน จาก 36 เป็น 47 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณ V-70 จะเพิ่มปริมาณของอนุภาคอิสระในระบบ ทำให้เพิ่มอัตราการเกิดพอลิเมอร์อิสระขึ้น นอกจากนี้ก็จะเพิ่มโอกาสในการที่อนุภาคอิสระ/โอลิโกเมอร์อนุภาคอิสระหลุดออกจากหุ้มนมอนอเมอร์/อนุภาคพอลิเมอร์สู่ชั้นของน้ำ เกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระมากขึ้น เมื่อนำสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ไปทำการปั่นเหวี่ยงที่ 10,000 รอบต่อนาที พบว่าเกิดการแยกเป็นสองส่วนคือ มีตะกอนอยู่ชั้นล่าง และในส่วนของน้ำจะมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นจางๆ ดังภาพที่ 4.5 a เนื่องจากมีการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระที่เกิดขึ้นด้วยกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ ซึ่งมีขนาดในระดับนาโนเมตรจึงไม่ตกตะกอนเมื่อหมุนเหวี่ยงที่ 10,000 รอบต่อนาที และเมื่อนำชั้นน้ำไปวัดขนาดอนุภาคพบว่ามีความเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตร (365 นาโนเมตร) ดังภาพที่ 4.5 b

เมื่อนำอนุภาคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ตกตะกอน และชั้นน้ำที่มีอนุภาคพอลิเมอร์อิสระไปทำการระเหยแห้ง แล้วนำไปละลายในเตตระไฮโดรฟูแรน เพื่อตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GPC เปรียบเทียบกับสารมาตรฐานของเมทิลแอนทราโนเลท จะได้โครมาโทแกรมแสดงดังภาพที่ 4.6 จากรูป 4.6 b จะพบสองพีคคือ พอลิเมทิลเมทาคริเลต (10 นาที) และเมทิลแอนทราโนเลท (19 นาที) ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีเมทิลแอนทราโนเลทอยู่ภายใน เนื่องจากเวลาการคงอยู่ของพีคที่สองสอดคล้องกับพีคของเมทิลแอนทราโนเลทมาตรฐาน (ภาพที่ 4.6 a) นอกจากนี้ในกรณีของอนุภาคอิสระจะพบสองพีคเช่นเดียวกับกรณีของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล โดยพีคที่สองเป็นเมทิลแอนทราโนเลทที่อาจจะละลายในน้ำ (สามารถละลายน้ำได้) และเคลือบอยู่บนผิวของอนุภาคอิสระหลังจากการระเหยน้ำ ส่วนพีคแรก คืออนุภาคอิสระของพอลิเมทิลเมทาคริเลต ซึ่งมีเวลาการคง

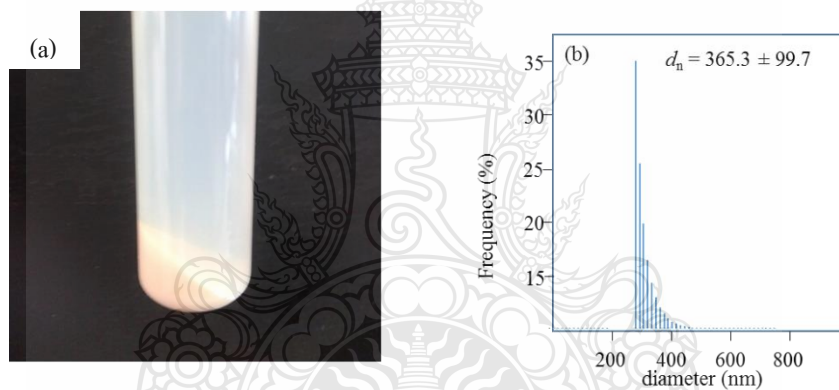
อยู่เร็วกว่าพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่เป็นเปลือกของไมโครแคปซูล และมีมวลโมเลกุล (600,000 กรัม/โมล) มากกว่าพอลิเมทิลเมทาคริเลต (40,000 กรัม/โมล) ที่เป็นเปลือกของไมโครแคปซูล เนื่องจากขนาดของอนุภาคที่เล็กในระดับนาโนเมตร ทำให้การสิ้นสุดของสายโซ่ลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคไมโครเมตร ส่งผลให้มีมวลโมเลกุลที่แตกต่างกัน ซึ่งมีผลการทดลองสอดคล้องกับการตรวจสอบจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และการวัดขนาดของเครื่อง DLS [59-62] จากผลการทดลองดังกล่าวนี้ สามารถสรุปได้สองประเด็น คือ (1) การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยใช้เปลือกเป็นพอลิเมทิลเมทาคริเลตสามารถกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลทได้ แม้ว่าจะมีเมทิลแอนทราโนเลทบางส่วน ไม่ถูกกักเก็บ และละลายออกมาอยู่ในน้ำระหว่างสังเคราะห์ และ (2) การใช้พอลิเมอร์ดังกล่าวเป็นเปลือก จะเกิดอนุภาคอิสระในน้ำ ในระหว่างการสังเคราะห์ ซึ่งในการทดลองต่อไป จำเป็นต้องลดหรือป้องกันไม่ให้เกิด นอกจากนี้ในการหาปริมาณของเมทิลแอนทราโนเลทในแคปซูล เพื่อคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การบรรจุ และเปอร์เซ็นต์การกักเก็บ จำเป็นต้องแยกอนุภาคอิสระ และอาจจำเป็นต้องล้างเมทิลแอนทราโนเลทที่เคลือบอยู่บนเปลือกของแคปซูล



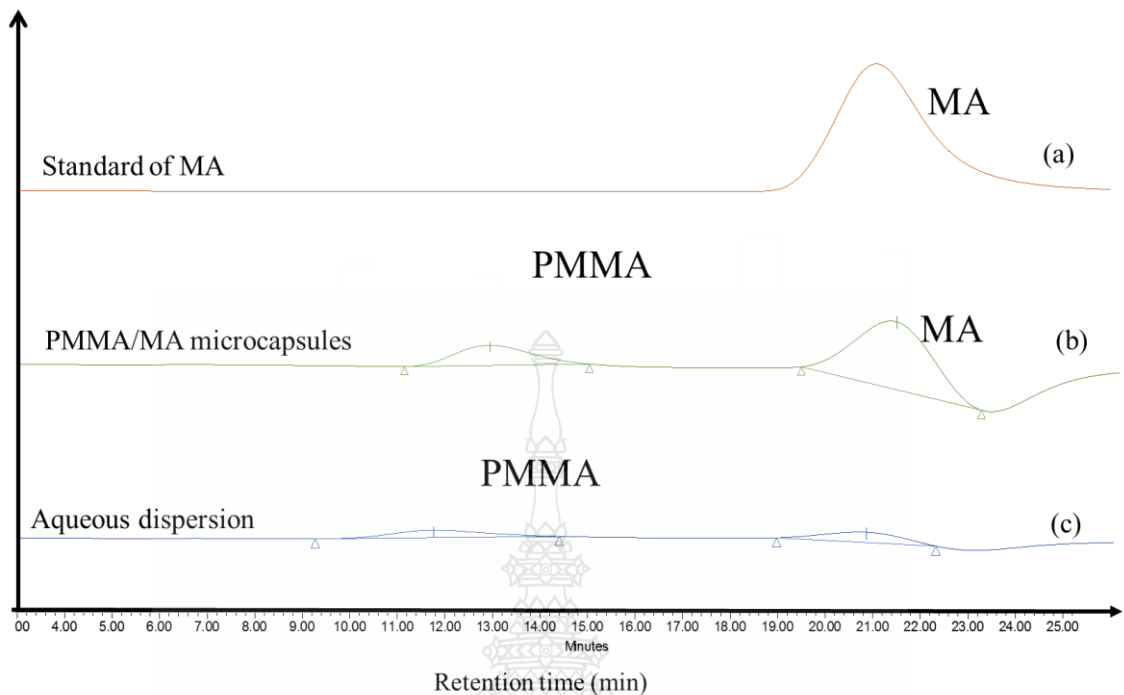
ภาพที่ 4.4 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลทที่เตรียมด้วยการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ : เมทิลแอนทราโนเลท 1:1 โดยใช้ปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์) (a) 1 และ (b) 3

ตารางที่ 4.2 เปรอร์เซ็นต์มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระที่อยู่ในชั้นน้ำ ระหว่างกระบวนการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ด้วยกลไกแบบดั้งเดิม ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ : เมทิลแอนทรานิเลต

	Conversion (wt%)	Free polymer particle (wt%)
1	78	36
3	90	47



ภาพที่ 4.5 สารแขวนลอยของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตหลังการปั่นเหวี่ยงที่ 10,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที (a) และฮิสโทแกรมแสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวน (b) ที่เตรียมได้โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกแบบดั้งเดิมโดยใช้อัตราส่วน



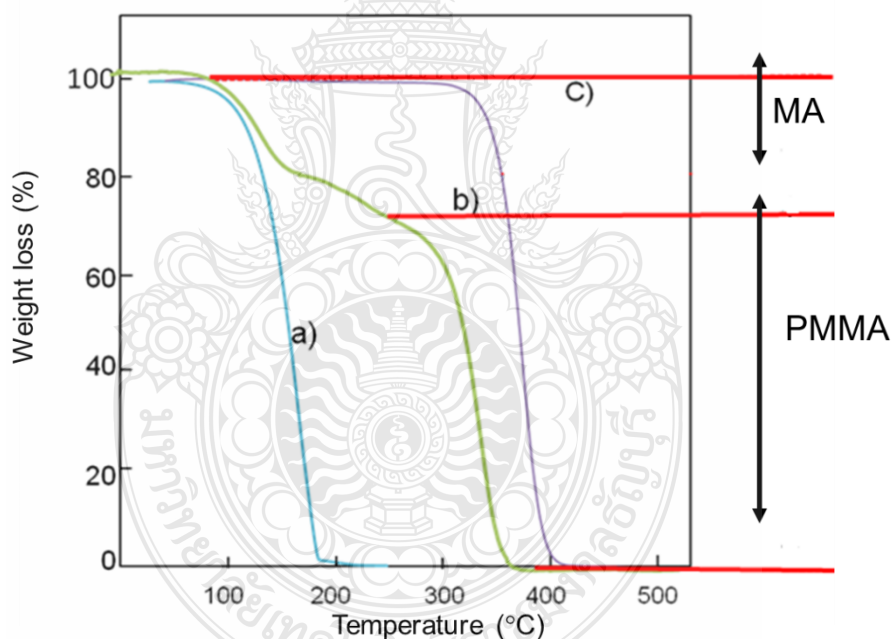
ภาพที่ 4.6 โครมาโทแกรมของเมทิลแอนทรานิเลท (a) พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูล กักเก็บเมทิลแอนทรานิเลท (b) และชั้นน้ำค้ำบนที่ได้หลังจากการปั่นเหวี่ยง โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกแบบดั้งเดิม

4.1.3 ศึกษาการล้างพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล และปริมาณการบรรจุเมทิลแอนทรานิเลทในพอลิเมทิลเมทาคริเลต

ในงานวิจัยจากขั้นตอนก่อนหน้านี้นี้ พบว่ามีเมทิลแอนทรานิเลทอยู่บนเปลือกของแคปซูล อาจเกิดจากมีเมทิลแอนทรานิเลทบางส่วนละลายน้ำมาเคลือบหลังจากระเหยให้แคปซูลแห้ง ดังนั้นในการศึกษาเปอร์เซ็นต์การกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูล จะต้องทำการล้างพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เพื่อกำจัดเมทิลแอนทรานิเลท บางส่วนที่ไม่ถูกกักเก็บที่ถูกดูดซับอยู่บริเวณผิวของเปลือกแคปซูลออกก่อน โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ใช้น้ำกลั่น เนื่องจากสามารถละลายได้ดีกับเมทิลแอนทรานิเลท แต่ไม่สามารถละลายได้ดีกับพอลิเมทิลเมทาคริเลต ที่อัตราส่วนน้ำต่อพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเป็น 1:250 มาทำการศึกษาเวลาในการล้างที่ 5 15 20 และ 30 นาที ที่อัตราการปั่น 250 รอบต่อนาที จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โม กราวิเมตริก อะนาไลซิส พบว่าเปอร์เซ็นต์

ของเมทิลแอนทรานิเลทในพอลิเมทิลเมทาคริเลตไม่ได้แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ จึงเลือกเวลาที่ใช้ในการล้างพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ 5 นาที ซึ่งใช้เวลาน้อยที่สุด

จากนั้นทำการศึกษาปริมาณของน้ำกลั่นที่เหมาะสม โดยศึกษาที่อัตราส่วนพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลต่อน้ำกลั่นที่ 1:150 1:200 1:250 1:300 1:400 1:600 1:1000 และ 1:1,300 จากการศึกษา พบว่าปริมาณของเมทิลแอนทรานิเลท (เปอร์เซ็นต์การบรรจุ) ลดลงจากเริ่มต้น 42 เป็น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อใช้อัตราส่วนพอลิเมอร์ต่อน้ำที่ 1:200 และไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำมากขึ้น โดย TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีการสลายตัวสองช่วงดังภาพที่ 4.8b ซึ่งการสลายตัวในช่วงแรก 80-200 องศาเซลเซียสเป็นการสลายตัวของเมทิลแอนทรานิเลท ซึ่งสอดคล้องกับการสลายตัวของสารมาตรฐานเมทิลแอนทรานิเลท (4.8a) และช่วงที่สองเป็นของพอลิเมทิลเมทาคริเลต (250-450 องศาเซลเซียส) ซึ่งสอดคล้องกับอุณหภูมิการสลายตัวของเมทิลแอนทรานิเลท (4.8c)



ภาพที่ 4.7 TGA thermogram แสดงการสลายตัวของ (a) สารมาตรฐานเมทิลแอนทรานิเลท (b) พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลท และ (c) พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่เตรียมด้วยเทคนิคการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม ที่ใช้เวลาในการล้างพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล 200 มิลลิลิตร ต่อพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล 1 กรัม

จากผลการทดลองที่ผ่านมา พบว่าเวลาที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลท โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนลอยด้วยกลไกแบบดั้งเดิม คือ 4 ชั่วโมง ใช้ปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยา 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ อย่างไรก็ตามในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนลอยด้วยกลไกแบบดั้งเดิมยังพบปัญหาคือ ในระหว่างการสังเคราะห์ มีการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำค่อนข้างสูง ส่งผลให้พอลิเมอร์ที่จะเกิดเป็นเปลือกมีปริมาณน้อยลง และอาจส่งผลให้มีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บที่น้อยลงด้วย โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการนำเทคนิคการสังเคราะห์แบบ โยคย้ายไอโอดีน (ITP) ซึ่งเป็นอีกกลไกหนึ่งของเทคนิค Controlled/Living Radical Polymerization มาใช้ในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตกักเก็บวัสดุเก็บความร้อน หรือ RT27 [63] และอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตพอลิเมอร์ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนลอย [37] พบว่าสามารถลดการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นในขั้นตอนต่อไปจึงทำการศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบ โยคย้ายไอโอดีน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนลอย เปรียบเทียบกับแบบดั้งเดิม เพื่อศึกษาการลดการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ

4.2 การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลท ด้วยการสังเคราะห์แบบโยคย้ายไอโอดีน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนลอย

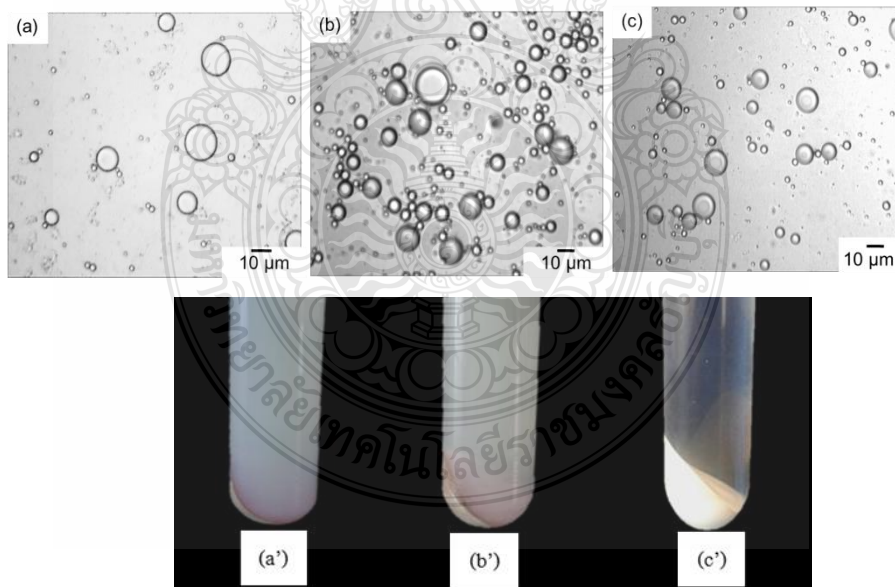
การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบโยคย้ายไอโอดีนนั้นได้ทำการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการลดการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ลักษณะของอนุภาค เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บการเมทิลแอนทรานิเลทในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เป็นต้น โดยขั้นตอนการทดลองจะเหมือนกับกระบวนการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม แต่จะทำการเติมสารควบคุมสายโซ่ลงไปชั้นของสารอินทรีย์ ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

การศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติมสารควบคุมสายโซ่ที่ปริมาณต่างๆพบว่า สารแวนลอยที่ได้หลังจากการสังเคราะห์มีสีขาวขุ่น เหมือนน้ำนม และเมื่อนำไปศึกษาลักษณะอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวเรียบ ไม่เกิดการเป็นแกน-เปลือก ดังภาพที่ 4.8 (a-c) เช่นเดียวกับการสังเคราะห์โดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม และเมื่อสารแวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ไปห้วงที่ 10,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที

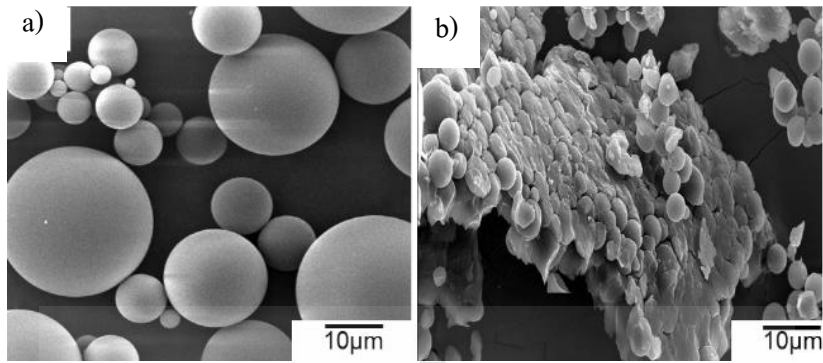
พบว่าเกิดการแยกเป็นสองชั้นระหว่างพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลและชั้นน้ำ ดังภาพที่ 4.8 (a'-c') โดยชั้นด้านล่างเป็นของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เนื่องจากมีขนาดในระดับไมโครเมตรจึงตกตะกอนได้ง่าย เมื่อนำไปศึกษาลักษณะพื้นผิวภายนอกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลม (ภาพที่ 4.9 a) เมื่อนำไปทุบและตรวจดูลักษณะภายในของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลพบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ไม่เกิดการเป็นแบบแกน-เปลือก (ภาพที่ 4.9 b) นอกจากนี้ยังพบว่าน้ำด้านบนมีลักษณะใสกว่าชั้นน้ำจากการเตรียมแบบดั้งเดิม เมื่อทำการตรวจวัดตัวอย่างด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี จากโครมาโทแกรมของเมทิลแอนทรานิเลทดังภาพที่ 4.10 a และเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลท (4.10 b) พบว่าเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทได้จริง ดังปรากฏพบพีคในตำแหน่งที่สอง (19นาทีก) ของไมโครแคปซูล ซึ่งสอดคล้องกับมาตรฐานเมทิลแอนทรานิเลท ในขณะที่พีคแรก (10นาทีก) คือพอลิเมทิลเมทาคริเลต ในขณะที่สารละลายใสด้านบนไม่พบว่ามีอนุภาคแห้ง จากการทดลองนี้จึงสามารถยืนยันได้ว่าในการเตรียมเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีนนั้นไม่มีการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ และพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของสารควบคุมสายโซ่ปริมาณการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำจะลดลงอย่างชัดเจน ดังตารางที่ 4.4 โดยเมื่อเพิ่มปริมาณของไอโอดิฟอร์ม ปริมาณอนุภาคพอลิเมอร์อิสระจะค่อยๆลดลง จาก 4 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้ไอโอดิฟอร์ม 0.00002 เปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์ จนไม่พบอนุภาคอิสระเมื่อใช้ไอโอดิฟอร์มเป็น 0.0001 เปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์ เนื่องจากไอโอดีนแรดิคอลลที่แตกตัวจากไอโอดิฟอร์ม เป็นอะตอมที่ไม่ละลายน้ำ ดังนั้นหลังจากจับกับแรดิคอลลในโอลิโกเมอร์ จะทำให้สายโซ่ดังกล่าวมีความไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ลดปริมาณของสายโซ่/โอลิโกเมอร์ เคลื่อนที่ออกมาจากหยดมอนอเมอร์/อนุภาคพอลิเมอร์ ดังนั้นจึงสามารถลดการเกิดอนุภาคอิสระได้อย่างมีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงปริมาณของสารโยกย้ายสายโซ่ ไม่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์การบรรจุ (10-24 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และเปอร์เซ็นต์การกักเก็บ (33-42 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกปริมาณของสารควบคุมสายโซ่ที่ 0.0001 เปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์เป็นสถานะที่เหมาะสม การเพิ่มประสิทธิภาพการกักเก็บอาจทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์กับเมทิลแอนทรานิเลท

ตารางที่ 4.3 การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำระหว่างกระบวนการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน และเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนที่สารควบคุมสายโซ่ปริมาณต่างๆ

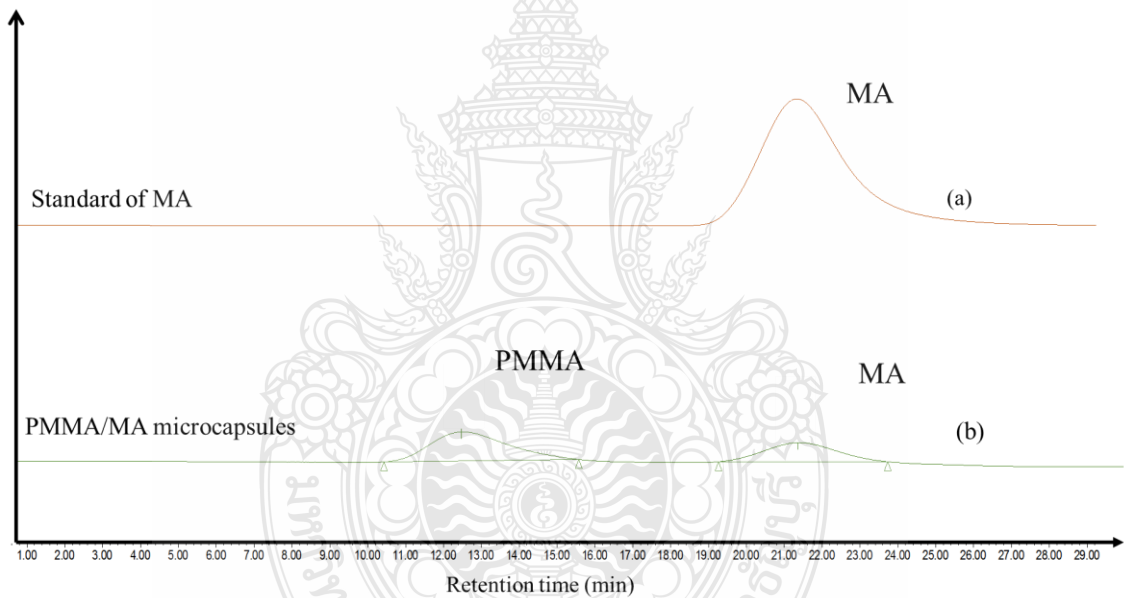
CH13 (% of monome)	Conversion (%) (\pm SD)*	Free PMMA (%) (\pm SD)*	Loading (wt%)			Encapsulation (wt%)	
			Experiment		Calculation (\pm SD)*	Encapsulation (wt%)	
			Before washing (\pm SD)*	After washing (\pm SD)*		Before washing (\pm SD)*	After washing (\pm SD)*
0.00002	54 (\pm 1.50)	~4 (\pm 0.24)	65 (\pm 1.55)	24 (\pm 2.15)	67 (\pm 0.67)	98 (\pm 2.88)	36 (\pm 3.15)
0.00005	60 (\pm 4.42)	~1 (\pm 1.27)	58 (\pm 2.67)	20 (\pm 1.04)	63 (\pm 1.73)	92 (\pm 5.05)	33 (\pm 1.20)
0.0001	74 (\pm 3.68)	0	59 (\pm 0.72)	24 (\pm 0.92)	57 (\pm 1.24)	97 (\pm 2.67)	42 (\pm 2.34)



ภาพที่ 4.8 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่ปริมาณของสารควบคุมสายโซ่ต่างๆ



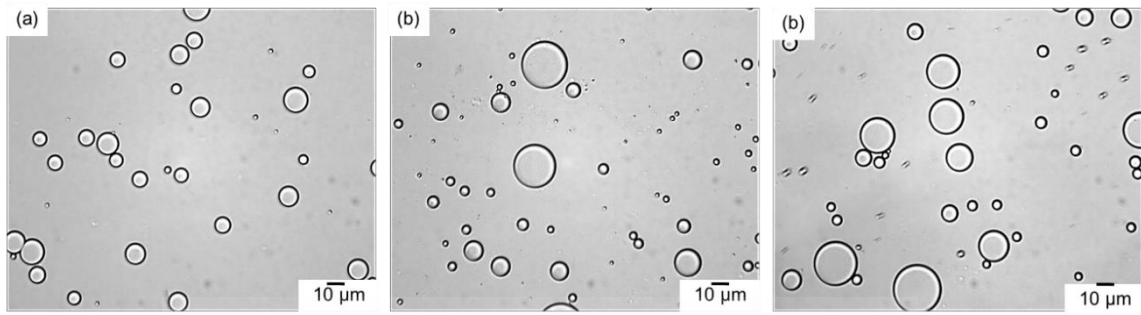
ภาพที่ 4.9 SEM micrographs ก่อน (a) และหลังการทพ (b) ของพอลิเมทิลเมทาครีเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลเลท ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่ปริมาณของสารควบคุมสายโซ่ 0.0001 เปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์



ภาพที่ 4.10 โครมาโทแกรมของเมทิลแอนทรานิลเลท (a) และพอลิเมทิลเมทาครีเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลเลท (b) ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่ปริมาณของสารควบคุมสายโซ่ 0.0001 เปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์

4.2.1 อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลท

เมื่อได้ปริมาณที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีนแล้ว ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาของอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลทที่ 70:30 60:40 และ 50:50 (% โดยน้ำหนัก) โดยพิจารณาเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เมื่อตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ทั้ง 3 สภาวะมีลักษณะเป็นทรงกลม เช่นเดียวกับสภาวะต่างๆ ที่ได้ศึกษามาในขั้นตอนก่อนหน้านี้ ดังภาพที่ 4.11 จากนั้นนำไปศึกษาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ และเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ดังตารางที่ 4.5 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ค่อยๆลดลงตามปริมาณของมอนอเมอร์ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ทั้งสามสภาวะไม่มีการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ โดยเมื่อปริมาณของมอนอเมอร์เพิ่มขึ้น ทำให้มีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บเพิ่มขึ้น (36 42 และ 48 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สำหรับอัตราส่วนของมอนอเมอร์ ต่อเมทิลแอนทรานิเลทที่ 30:70 50:50 และ 70:30 ตามลำดับ) เนื่องจากความหนาของเปลือกที่เพิ่มขึ้นจึงกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในขณะที่หากพิจารณาถึงเปอร์เซ็นต์การบรรจุ การใช้ที่อัตราส่วน 30:70 ของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลท จะมีค่าสูงที่สุด (27 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์การบรรจุไม่ได้สูงกว่าสภาวะที่ 50:50 (24 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) มากนักแต่ใช้ปริมาณของเมทิลแอนทรานิเลทในปริมาณที่มากกว่า โดยเมทิลแอนทรานิเลทส่วนใหญ่ (ของทั้งสามสภาวะ) จะจับอยู่ที่ผิวของไมโครแคปซูล และถูกล้างออกก่อนการหาปริมาณ ในขั้นตอนนี้จึงเลือกอัตราส่วนของพอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลแอนทรานิเลทที่ 50:50 เป็นสภาวะที่เหมาะสมเพื่อใช้ศึกษาในขั้นต่อไป



ภาพที่ 4.6 Optical micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลท ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบ โยกย้ายไอโอดีน ที่อัตราส่วนต่างๆของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลท

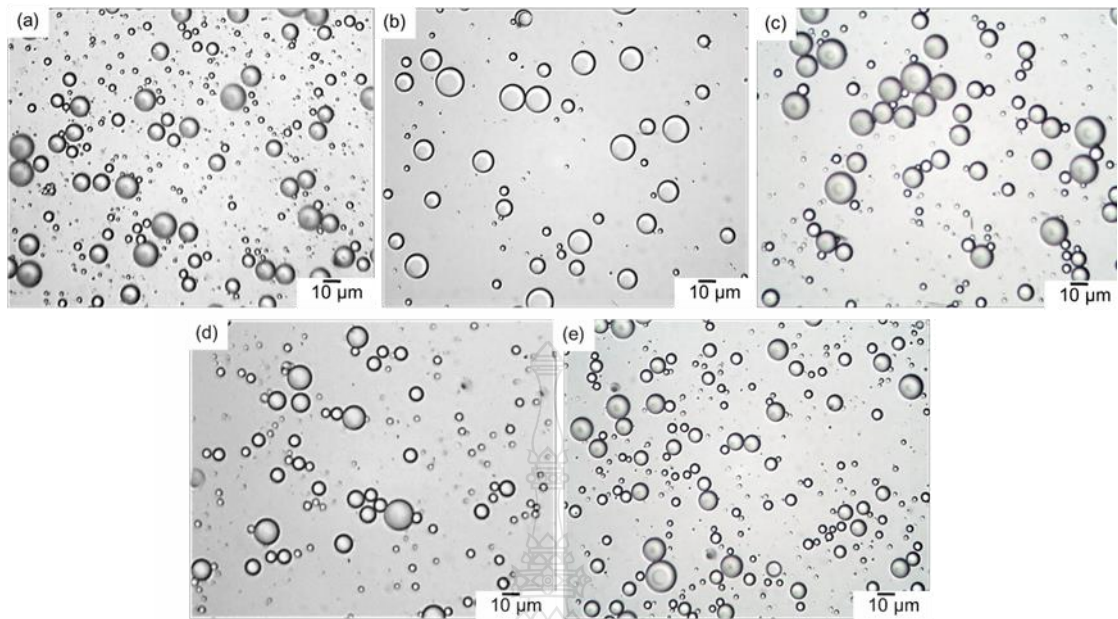
ตารางที่ 4.4 เปอร์เซนต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซนต์การบรรจุและการกักเก็บ เมทิลแอนทรานิเลท ในไมโครแคปซูลเตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่อัตราส่วนต่างๆของมอนอเมอร์ต่อ เมทิลแอนทรานิเลท

CHI ₃ (% of monome)	Conversion (%) (±SD)*	Loading (wt%)			Encapsulation	
		Experiment		Calculation (±SD)*	(wt%)	
		Before washing (±SD)*	After washing (±SD)*		Before washing (±SD)*	After washing (±SD)*
70:30	65 (±3.44)	66 (±1.55)	20 (±0.64)	41 (±1.28)	87 (±4.47)	48 (±0.97)
50:50	74 (±3.68)	59 (±0.72)	24 (±0.92)	57 (±1.24)	97 (±2.67)	42 (±2.34)
30:70	79 (±3.01)	70 (±2.50)	27 (±3.00)	75 (±1.89)	94 (±3.50)	36 (±3.89)

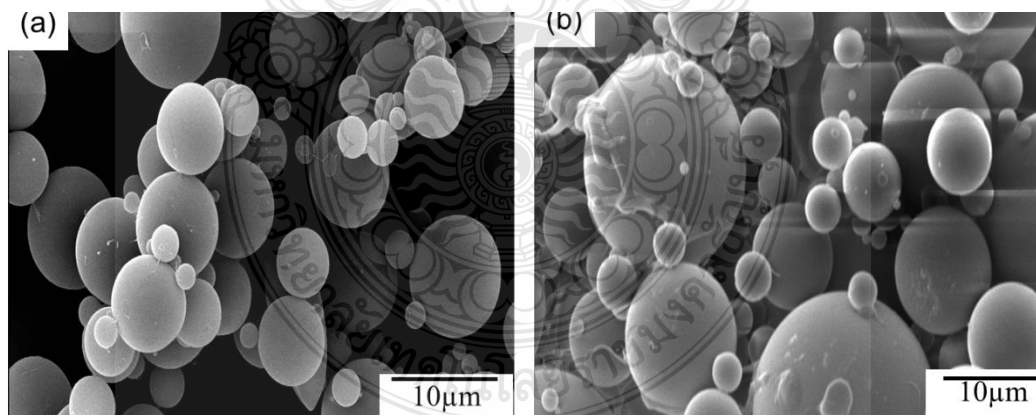
4.2.2 การเตรียมโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน

เนื่องจากการนำแคปซูลไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆจำเป็นที่เปลือกพอลิเมอร์จะต้องมีความแข็งแรงทนต่อตัวทำละลายชนิดต่างๆ ดังนั้นในขั้นตอนนี้จะทำการโคพอลิเมอร์ด้วยมอนอเมอร์เชื่อมร่างแหชนิดต่างๆ โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมจากขั้นตอนที่ผ่านมา รวมทั้งจะพิจารณาเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล จากการศึกษาลักษณะสารแขวนลอยของโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ พบว่าหลังจากการสังเคราะห์มีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น เมื่อทำการปั่นเหวี่ยงที่ 10,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จะเกิดการแยกชั้น ระหว่างชั้นน้ำและโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ชั้นน้ำที่ได้ มีลักษณะใส และไม่พบการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ (≤ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และเมื่อศึกษาลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง(ภาพที่ 4.12) พบว่าโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลม และไม่เกิดการแยกวัฏภาคกันระหว่างโคพอลิเมอร์ กับเมทิลแอนทรานิลีนเช่นเดียวกับสภาวะการทดลองอื่นๆที่ผ่านมา อาจเนื่องจากเมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวโนลเบนซิล และเมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต ยังมีความชอบน้ำที่ใกล้เคียงกับเมทิลแอนทรานิลีน จึงไม่สามารถแยกวัฏภาคกันอย่างสมบูรณ์ได้ นอกจากนี้อนุภาคโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล มีลักษณะเป็นทรงกลมผิวเรียบ ดังภาพที่ 4.13

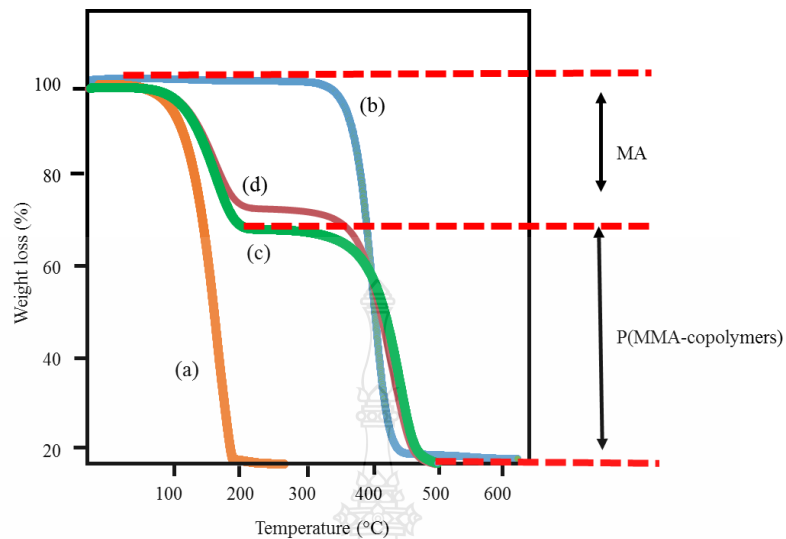




ภาพที่ 4.12 Optical micrograph ของ พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราณีเลท (a) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูล ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลต : เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต ต่างๆ : (b) 90:10, (c) 70:30, (d) 50:50 และ (e) 30:70 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน



ภาพที่ 4.13 SEM micrographs ของไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราณีเลทที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่ใช้เปลือกพอลิเมอร์ต่างๆ : (a) พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) และ (b) พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลต : สารเชื่อมร่างแหที่ 50 : 50



ภาพที่ 4.14 TGA thermogram แสดงการสลายตัวของ (a) เมทิลเมทาครีเลต (b) พอลิเมทิลเมทาครีเลตโคพอลิเมอร์ เปรียบเทียบกับไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลเมทาครีเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน (c และ d) ที่ใช้เปลือกพอลิเมอร์ต่างๆ (c)พอลิ(เมทิลเมทาครีเลต-โค-เอทีลีนไกลคอลไดเมทาครีเลต) ที่อัตราส่วน 50 :50 และ (d) พอลิ(เมทิลเมทาครีเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ที่อัตราส่วน 50 :50

และเมื่อพิจารณาถึงอุณหภูมิการสลายตัวของเปลือกโคพอลิเมอร์ เทียบกับโฮโมพอลิเมอร์ (ดังภาพที่ 4.14) จะเห็นชัดเจนว่าเปลือกพอลิเมอร์ที่เชื่อมร่างเหมือนอุณหภูมิการสลายตัวเพิ่มขึ้น และเมื่อนำพอลิเมอร์ไปทดสอบการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ พบว่าเปลือกแคปซูลไม่ละลาย และยังคงสภาพแคปซูลเป็นทรงกลมเช่นเดิม แสดงให้เห็นว่าแคปซูลที่เตรียมได้มีความทนทาน และน่าจะประยุกต์ใช้ในผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้นอกจากนี้ เมื่อเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การบรรจุ และการกักเก็บเมทิลเมทาครีเลตในโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล (ตารางที่ 4.6) ที่ใช้สารเชื่อมร่างแตกต่างกันพบว่า การใช้เอทีลีนไกลคอลไดเมทาครีเลต (24 และ 42 เปอร์เซ็นต์ สำหรับเปอร์เซ็นต์การบรรจุ และการกักเก็บ ตามลำดับ) จะมีค่าสูงกว่าการใช้ไดไวนิลเบนซีน (21 และ 40 เปอร์เซ็นต์ สำหรับเปอร์เซ็นต์การบรรจุ และการกักเก็บ ตามลำดับ) อาจเนื่องมาจากเอทีลีนไกลคอลไดเมทาครีเลต มีขั้วมากกว่าไดไวนิลเบนซีน ซึ่งมีค่าการละลายน้ำเป็น 0.109 และ 0.0052 กรัมต่อ 100 มิลลิลิตร

ตามลำดับ [64] จึงสามารถกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทได้ดีกว่า อย่างไรก็ตามเมื่อทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วน ระหว่าง เมทิลเมทาคริเลต กับเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต เปอร์เซ็นต์การกักเก็บ และการบรรจุไม่ได้แตกต่างจากเดิม ดังนั้นจะเลือกใช้เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต เป็นสารเชื่อมร่างแห และใช้อัตราส่วนที่ 50:50 กับเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์เป็นสารเชื่อมร่างแหที่เหมาะสมในขั้นต่อไป

ตารางที่ 4.5 เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บ เมทิลแอนทรานิเลท ในไมโครแคปซูลเตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่อัตราส่วนต่างๆของมอนอเมอร์ต่อมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห

MMA : Crosslinker (w/w%)	Conversion (%) (\pm SD)*	Loading (wt%)			Encapsulation (wt%)	
		Experiment		Calculation (\pm SD)*		
		Before washing (\pm SD)*	After washing (\pm SD)*		Before washing (\pm SD)*	After washing (\pm SD)*
50:50 ^a	89 (\pm 3.07)	40 (\pm 1.72)	21 (\pm 2.35)	53 (\pm 0.44)	76 (\pm 1.14)	40 (\pm 1.75)
90:10	71 (\pm 1.86)	66 (\pm 0.87)	24 (\pm 0.34)	63 (\pm 1.39)	100(\pm 2.38)	38 (\pm 0.52)
70:30	73 (\pm 1.96)	54 (\pm 2.07)	23 (\pm 1.74)	57 (\pm 0.64)	93 (\pm 2.75)	40 (\pm 3.25)
50:50	75 (\pm 1.07)	53 (\pm 0.20)	24 (\pm 1.10)	57 (\pm 0.35)	92 (\pm 0.83)	42 (\pm 1.88)
30:70	58 (\pm 2.16)	55 (\pm 1.55)	21 (\pm 2.13)	64 (\pm 0.87)	87 (\pm 1.49)	33 (\pm 3.63)

^a คือ MMA : DVB ที่อัตราส่วน 50:50

^b คือ MMA : EGDMA ที่อัตราส่วน 90:10 70:30 50:50 และ 30:70

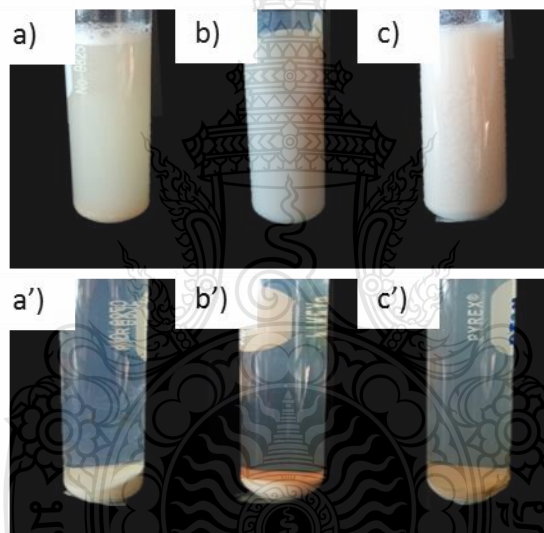
4.3 การศึกษาผลของการเติมสารลดแรงตึงผิว ในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทีลินไกลคอลไดเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ด้วยการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

เนื่องจากสถานะที่ผ่านมาเปอร์เซ็นต์การกักเก็บ (42 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และเปอร์เซ็นต์การบรรจุ (24 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ยังไม่สูงเท่าที่ควร อาจเนื่องมาจากเมทิลแอนทรานิลีนมีความสามารถในการละลายน้ำค่อนข้างสูง (มีค่าการละลายน้ำ 1.5 กรัมต่อน้ำ 100 มิลลิลิตร) [11, 65] ทำให้ในระหว่างการสังเคราะห์มีเมทิลแอนทรานิลีนออกมาจากหยดมอนอเมอร์ หรืออนุภาคพอลิเมอร์ละลายในน้ำ นอกจากนี้เมทิลแอนทรานิลีนมีความมีขั้วสูง จึงเกิดการแข่งขันกับพอลิเมอร์ในการเคลื่อนที่ออกมาอยู่ด้านนอก ทำให้เมื่อสิ้นสุดการสังเคราะห์ ประมาณ 40-50 เปอร์เซ็นต์ของเมทิลแอนทรานิลีน เคลือบอยู่ที่ผิวพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ดังนั้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกักเก็บ และการบรรจุเมทิลแอนทรานิลีน ในการทดลองนี้จะทำการผสมสารลดแรงตึงผิวที่มีค่า Hydrophilic-Lipophilic balance (HLB) ต่ำๆ (น้อยกว่า 6) ลงในชั้นของสารอินทรีย์ โดยใช้สถานะที่เหมาะสมจากขั้นตอนที่ผ่านมา เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวเหล่านี้ละลายน้ำได้น้อย (ไม่ละลายน้ำ) มากและนิยมนำมาเป็นสารลดแรงตึงผิวในระบบ น้ำในน้ำมัน (Oil in water; O/W) อิมัลชัน ซึ่งคาดว่าสารลดแรงตึงผิวที่เติมลงไปจะจับกับเมทิลแอนทรานิลีน หรือเมทิลแอนทรานิลีนที่ถูกกักอยู่ในไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิวเหล่านี้ ทำให้จะเพิ่มประสิทธิภาพในการกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนได้ โดยเลือกใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดต่างๆคือ กรดโอเลอิก สแพน 80 และ ฟิอีจี 30 ไคโพลีไฮดรอกซีสเตียเรทที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเมทิลแอนทรานิลีน

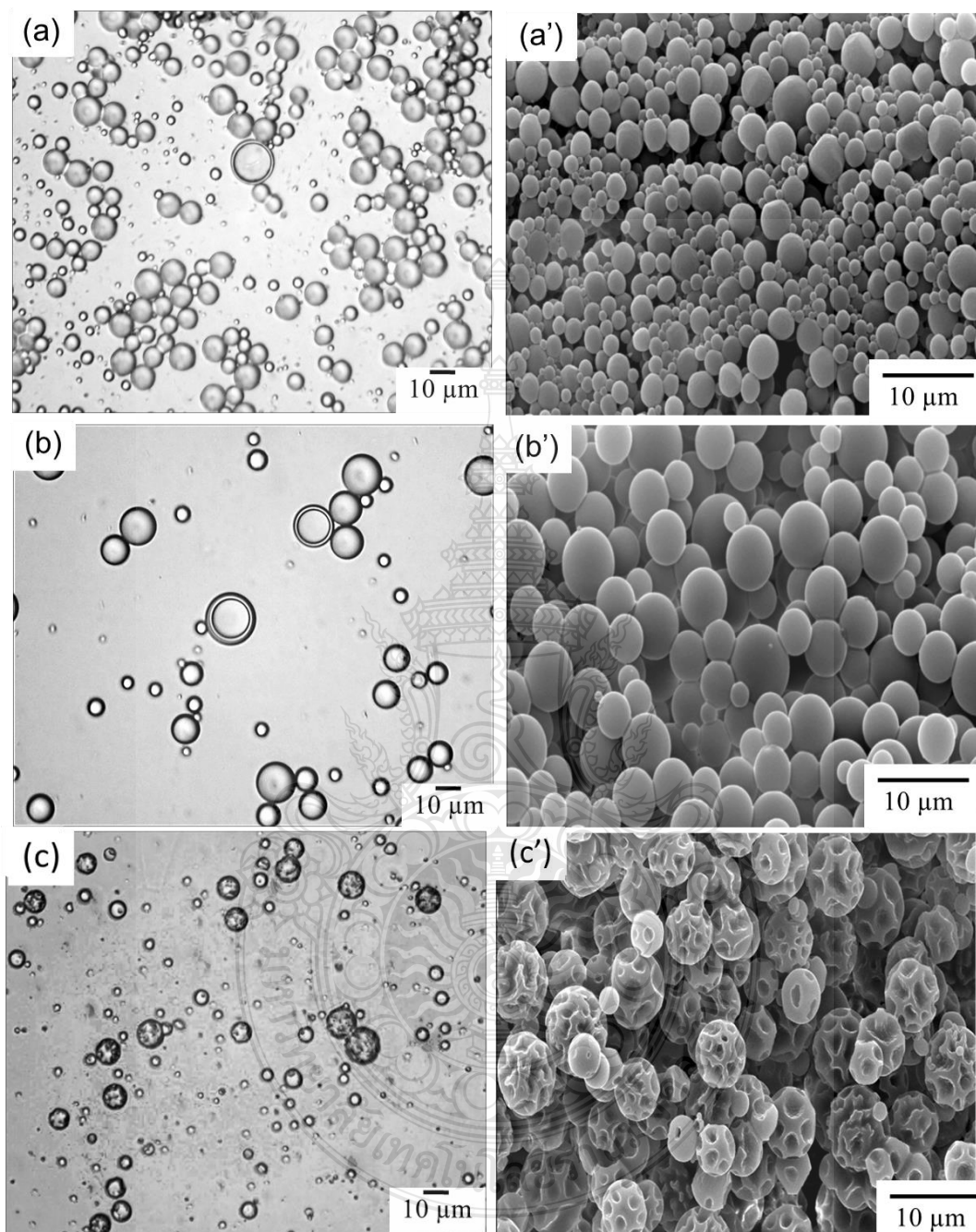
4.3.1 การศึกษาผลของชนิดของเติมสารลดแรงตึงผิว

จากการศึกษาชนิดของสารลดแรงตึงผิวทั้งสามชนิด พบว่า สารแขวนลอยที่ได้หลังจากการสังเคราะห์มีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ดังภาพที่ 4.15 (a-c) และหลังจากการปั่นเหวี่ยงที่ 10,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที ไมโครแคปซูลทั้งหมดตกตะกอน ในขณะที่ชั้นน้ำด้านบนจะใสไม่มีอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ ดังภาพที่ 4.15 (a'-c') เมื่อตรวจสอบดูด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่า อนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทีลินไกลคอลไดเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ที่มีการเติมกรดโอเลอิก และสแพน 80 มีลักษณะเป็นทรงกลม ในขณะที่การเติมฟิอีจี 30 ไคโพลีไฮดรอกซีสเตียเรทผิวของอนุภาคมีลักษณะขรุขระบางส่วน โดยทั้ง

สามสภาวะมีการกระจายตัวที่กว้าง และไม่เกิดการเป็นอนุภาคแกน-เปลือกดังภาพที่ 4.16 (a-c) โดยข้อมูลดังกล่าวสอดคล้องกับการศึกษาลักษณะพื้นผิวภายนอกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งอนุภาคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีผิวเรียบ ในกรณีการใช้ กรดโอเลอิก และสแพน 80 ในขณะที่การใช้ พีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรท เกิดการยุบตัวที่ผิวเป็นจำนวนมาก ดังภาพที่ 4.16 (a'-c') นอกจากนี้ พบว่าการเติมพีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรทลงไปนั้น ทำให้เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนเพิ่มขึ้นถึง 58 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังตารางที่ 4.7 โดยสูงกว่าการใช้กรดโอเลอิก (40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และสแพน 80 (40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ดังนั้นในการทดลองต่อไปจะทำการศึกษาผลของปริมาณการใช้พีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรทต่อประสิทธิภาพในการกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนต่อไป



ภาพที่ 4.15 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่มีการเติม (a a') กรดโอเลอิก (b b') สแพน 80 และ (c c') พีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรท 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเมทิลแอนทรานิลีน



ภาพที่ 4.7 Optical micrographs และ SEM micrographs ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่มีการเติมสเปกน 80 (a และ a') กรดโอเลอิก (b และ b') และพีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรท (c และ c') ที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเมทิลแอนทรานิลีน

ตารางที่ 4.6 เปอร์เซนต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซนต์การบรรจุและการกักเก็บ เมทิลแอนทรานิเลท ในไมโครแคปซูลเตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่อัตราส่วนต่างๆของสารลดแรงตึงผิว

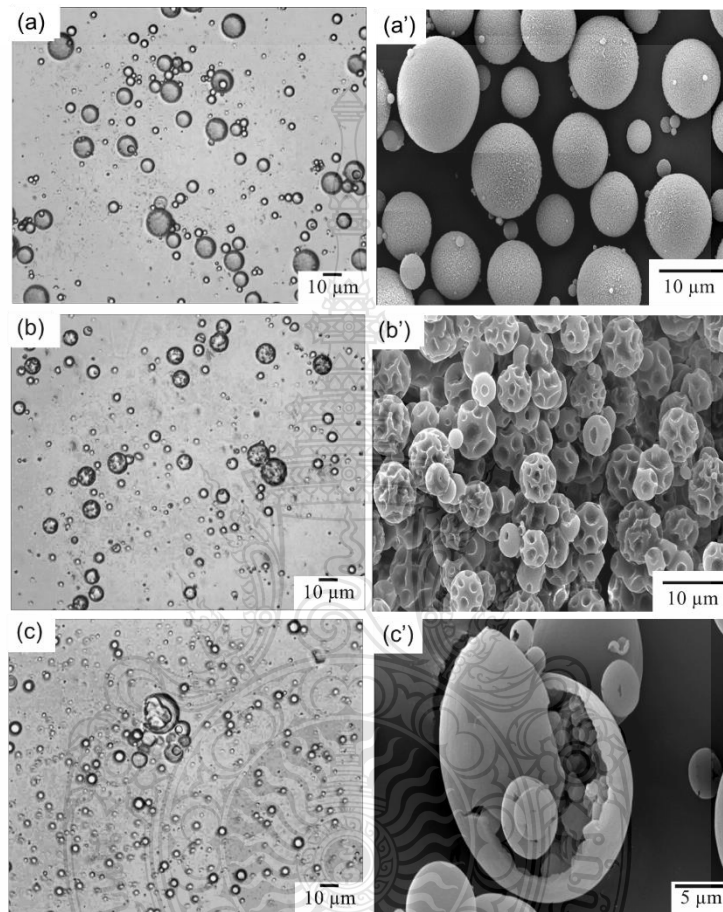
Experiment	Conversion (%) (\pm SD)*	Loading (wt%)			Encapsulation (wt%)	
		Experiment		Calculation (\pm SD)*	Encapsulation	
		Before washing (\pm SD)*	After washing (\pm SD)*		Before washing (\pm SD)*	After washing (\pm SD)*
10% DPSH	100 (\pm 7.56)	65 (\pm 1.52)	18 (\pm 0.43)	44 (\pm 1.46)	100(\pm 4.73)	40 (\pm 1.78)
20% DPSH	100 (\pm 7.60)	73 (\pm 2.28)	26 (\pm 3.13)	44 (\pm 1.46)	100(\pm 2.51)	58 (\pm 8.50)
30% DPSH	93 (\pm 4.74)	67 (\pm 3.80)	15 (\pm 1.37)	45 (\pm 0.97)	100(\pm 6.70)	33 (\pm 2.57)
20% Span80	71 (\pm 8.62)	45 (\pm 3.31)	21 (\pm 1.46)	52 (\pm 2.39)	87 (\pm 2.44)	40 (\pm 0.98)
20% Oleic acid	46 (\pm 3.06)	50 (\pm 2.31)	24 (\pm 5.57)	60 (\pm 1.10)	83 (\pm 2.81)	40 (\pm 10.24)

โดยในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาการใช้ฟิอิจี 30 ไคโพลีไฮดรอกซีสเตียเรท ทั้งหมดสามความเข้มข้นคือ 10 20 และ 30 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของเมทิลแอนทรานิเลท โดยทั้งสามสภาวะสารแขวนลอยมีลักษณะขาวขุ่น เมื่อตรวจสอบรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง ดังภาพที่ 4.17 (a และ c) พบว่าเปลือกของแคปซูลจะค่อยๆยุบตัวตามปริมาณของฟิอิจี 30 ไคโพลีไฮดรอกซีสเตียเรท

(ภาพที่ 4.17 a' และ c') นอกจากนี้ที่สภาวะ 30 เปอร์เซ็นต์ของพีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรทอนุภาคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีรูปร่างไม่เป็นทรงกลม และมีรูพรุน เมื่อตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ปรากฏการณ์ดังกล่าว น่าจะเนื่องมาจากการที่ปริมาณพีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรทเพิ่มขึ้น (เกินค่าการละลายในพอลิเมอร์/มอนอเมอร์) การแยกวัฏภาคระหว่างเปลือกพอลิเมอร์กับสารลดแรงตึงผิวไม่สมบูรณ์ ประกอบกับการมีสายโซ่ที่ยาวของพีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรท ทำให้ปลายสายโซ่ที่มีขั้วเคลื่อนที่มาอยู่ด้านนอกเปลือกแคปซูล ทำให้ไมโครแคปซูลมีการยุบที่ผิวเป็นจำนวนมากในกรณีของ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเมทิลแอนทรานิเลท ซึ่งแตกต่างจากการใช้ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเมทิลแอนทรานิเลท ที่มีรูปร่างค่อนข้างเป็นทรงกลม เมื่อเพิ่มปริมาณเป็น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเมทิลแอนทรานิเลท ปริมาณของพีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรทที่มากเกินไปจะรวมกลุ่มกัน และแยกวัฏภาคออกจากเปลือกพอลิเมอร์ เมื่อทำการล้างสารลดแรงตึงผิวออกจึงทำให้อนุภาคไมโครแคปซูล มีรูปร่างไม่เป็นทรงกลม นอกจากนี้การรวมกลุ่มที่ไม่มากอาจทำให้เกิดรูพรุนที่เปลือกของแคปซูล เนื่องจากมีปริมาณของพีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซี สเตียเรทน้อยเกินไปในกรณี 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเมทิลแอนทรานิเลท ทำให้ไม่สามารถจับเมทิลแอนทรานิเลทได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่วนในกรณีของ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเมทิลแอนทรานิเลท ถึงแม้ว่าจะมีประสิทธิภาพสูงในการจับเมทิลแอนทรานิเลทให้อยู่ในหุคมอนอเมอร์ อย่างไรก็ตามเนื่องจากมีปริมาณมากเกินไป จึงแยกวัฏภาคกับไมโครแคปซูล สุดท้ายจะได้ไมโครแคปซูลที่มีรูปร่างไม่เป็นทรงกลมรวมทั้งมีรูพรุน จึงกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทได้น้อย ในขณะที่การใช้พีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรทที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเมทิลแอนทรานิเลท เปลือกของแคปซูลไม่เกิดรูพรุน และสามารถกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทให้อยู่ภายในแคปซูลได้มากที่สุด สอดคล้องกับผลของการศึกษาพหุขั้นหนึ่ง (Partitioning) ของเมทิลแอนทรานิเลทในชั้นน้ำในสภาวะที่เดิม (0.0126 เปอร์เซ็นต์) และไม่เดิม (0.0252 เปอร์เซ็นต์) พีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรท ที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเมทิลแอนทรานิเลท จะเห็นได้ว่ากรณีเดิมพีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรท การละลายของเมทิลแอนทรานิเลทจะลดลงครั้งหนึ่งของการไม่เดิม

ดังนั้นจากการทดลองทั้งหมดในงานวิจัยนี้สามารถสรุปสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมได้ดังต่อไปนี้ คือใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่ 4 ชั่วโมง ปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ ต่อ เมทิลแอนทรานิเลทเป็น 1:1 ใช้เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตเป็นโคมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห ที่อัตราส่วน 50:50 กับเมทิลเมทาคริเลต และใช้

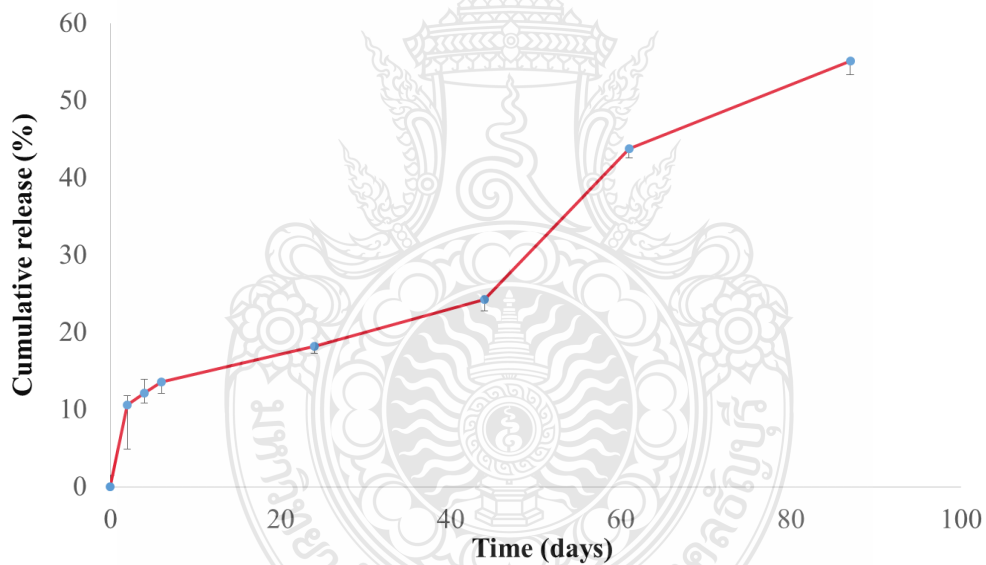
พืฉีฉี 30 โพลีไฮดรอกซีสเตียเรท ที่ 20 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักรองมอโนเมอร์ เพื่อเพิ่มเปรอร์เซ็นต์การบรรรจุและการกั้เก็บเมทิลแอนทรานิลเอท โดยมีเปรอร์เซ็นต์การกั้เก็บเมทิลแอนทรานิลเอทถึง 58 เปรอร์เซ็นต์ จั้งถึ่ว่าอยู่ใ้ในเกณั้ที่สามารยอม่รับได้เมื่อเทียบกับงานวจัยอื่ๆ [66-68] จั้งจะอยู่ประมาณ 15-50 เปรอร์เซ็นต์



ภาพที่ 4.8 Optical micrographs และ SEM micrographs ของพอลิ(เมทิลเมทาครีเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาครีเลต)ไมโครแคปซูลกั้เก็บเมทิลแอนทรานิลเอท ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ที่มีการเติมพืฉีฉี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรทที่ 10 (a a') 20 (b b') และ 30 (c c') เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักรองเมทิลแอนทรานิลเอท

4.4 การศึกษาการปลดปล่อย

ในขั้นตอนสุดท้ายได้ทำการศึกษา การควบคุมการปลดปล่อย (Controlled release) เมทิลแอนทรานิลีน ในพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูล โดยเริ่มทำการศึกษจากการนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล 0.1 กรัม ผสมกับน้ำกลั่นเริ่มต้นที่ 10 มิลลิลิตร จากนั้นนำเข้าสู่อุป ควบคุมอุณหภูมิที่ 50 องศาเซลเซียส และนำมาวิเคราะห์ ด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก อนุาไลซิส ดังแสดงในภาพที่ 4.20 พบว่า ปริมาณของเมทิลแอนทรานิลีน จะค่อยๆปลดปล่อยออกมาโดยออกมาเพียง 55 เปอร์เซ็นต์ ใน 87 วัน แสดงให้เห็นว่าไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ มีประสิทธิภาพในการกักเก็บและควบคุมการปลดปล่อยสารซึ่งน่าจะเหมาะสมในการประยุกต์งาน ในผลิตภัณฑ์ต่างๆตามความต้องการ



ภาพที่ 4.9 แสดงการปลดปล่อย เมทิลแอนทรานิลีน ในพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูล โดยใช้สภาวะจำลองที่ 50 องศาเซลเซียส

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลท ซึ่งเป็นสารหนึ่งในองค์ประกอบหลักของน้ำมันหอมระเหย ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์ทั้งแบบดั้งเดิมและแบบโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน โดยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวเรียบ มีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร มีการกระจายตัวที่กว้าง ไม่เกิดการแยกวัฏภาคภายในสมบรูณ์เป็นแบบแกน-เปลือก นอกจากนี้ยังพบว่าพบว่าหากใช้กลไกอนุผลอิสระ แบบดั้งเดิม จะมีการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำถึง 36-48 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อลดปรากฏการณ์ดังกล่าว กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน จึงถูกนำมาใช้ ซึ่งพบว่าปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระจะลดลงตามปริมาณของสาร โยกย้ายสายโซ่ (ไอโอดิฟอร์ม) และที่ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลของไอโอดิฟอร์ม การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นอกจากนี้พบว่าเปอร์เซ็นต์การกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทจะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารเชื่อมร่างแห (พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซิล)) ที่นำมาโคกกับเมทิลเมทาคริเลต อย่างไรก็ตาม ปริมาณของสารเชื่อมร่างแหมีผลต่อประสิทธิภาพในการกักเก็บน้อยมาก โดยที่พบว่าที่อัตราส่วน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต โคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทที่สูงกว่าอัตราส่วนอื่นๆ (42 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) แต่อย่างไรก็ตาม การโคพอลิเมอร์นั้นยังไม่สามารถเพิ่มเปอร์เซ็นต์การกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในการเพิ่มประสิทธิภาพการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ได้ทำการเติมสารลดแรงตึงผิวที่มีค่าสมดุลของความชอบน้ำต่อชอบน้ำมันต่างๆ (กรดโอเลอิก สแปน 80 และ พีอีจี 30 ไดโพลไฮดรอกซีสเตียเรท (ดี พี เอช เอส)) ลงในชั้นวัฏภาคอินทรีย์ พบว่าโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีการเติม ดีพีเอชเอส จะให้ประสิทธิภาพในการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลทสูงที่สุด และเมื่อมีการปรับเปลี่ยนปริมาณของดีพีเอชเอสในการเติมลงในชั้นของสารอินทรีย์พบว่าที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของชั้นวัฏภาคอินทรีย์ จะให้เปอร์เซ็นต์การกักเก็บสูงที่สุด (58

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) โดยการเติมดีพีเอส มากเกินไปจะทำให้แคปซูลมีรูพรุน ไม่สามารถกักเก็บ เมทิลแอนทรานิลีนได้มีประสิทธิภาพ และเมื่อทำการศึกษการปลดปล่อยเมทิลแอนทรานิลีน ในโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เวลาต่างๆ พบว่า แคปซูลมีประสิทธิภาพในการกักเก็บเมทิลแอนทรานิลีนสูง โดยพบว่าการปลดปล่อยเมทิลแอนทรานิลีนเพียง 55 เปอร์เซ็นต์ ใน 87 วัน

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ได้ประสบความสำเร็จในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีน ไกลคอลไดเมทาคริเลต)กักเก็บเมทิลแอนทรานิลีน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยได้ และสามารถควบคุมการปลดปล่อยเมทิลแอนทรานิลีนได้อย่างมีประสิทธิภาพ



บรรณานุกรม

- [1] น. เรืองรังษี, ศ. วงศ์ใหญ่, จ. พินิจอักษร, and ศ. พงศ์สิน, "ตำราวิชาการ สุขอนามัย," สำนักพิมพ์ กองการแพทย์ทางเลือก กรมพัฒนาการแพทย์แผนไทยและแพทย์ทางเลือก นนทบุรี, pp. 3-152, 2550.
- [2] C. Muzzarelli, V. Stanic, L. Gobbi, G. Tosi, and R.A.A.Muzzarelli, "Spray-drying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterisation of the microspheres," *Carbohydr Poly*, vol. 57, p. 73, Aug 2004.
- [3] S. Vasiliu, M. Popa, and M. Rinaudo, "Polyelectrolyte capsules made of two biocompatible natural polymers," *Eur Polym J*, vol. 41, pp. 923-932, May 2005.
- [4] T. Öktem, "Surface treatment of cotton fabrics with chitosan," *Coloration Technology*, vol. 119, pp. 241-246, Jul 2003.
- [5] P. Teeka, A. Chaiyasat, and P. Chaiyasat, "Preparation of Poly (methyl methacrylate) Microcapsule with Encapsulated Jasmine Oil," *Energy Procedia*, vol. 56, pp. 181-186, Sep 2014.
- [6] A. Gharsallaoui, G. Roudaut, O. Chambin, A. Voilley, and R. Saurel, "Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview," *Food Res Int*, vol. 40, pp. 1107-1121, Nov 2007.
- [7] S. Ogawa, E. A. Decker, and D. J. McClements, "Production and characterization of O/W emulsions containing cationic droplets stabilized by lecithin-chitosan membranes," *J Agric Food Chem* vol. 51, pp. 2806-2812, Mar 2003.
- [8] P. Monllor, M. A. Bonet, and F. Cases, "Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics," *Eur Polym J*, vol. 43, pp. 2481-2490, Jun 2007.
- [9] I. M. Martins, M. F. Barreiro, M. Coelho, and A. E. Rodrigues, "Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications," *Chem Eng J*, vol. 245, pp. 191-200, Jun 2014.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [10] L. A. Shaw, D. J. McClements, and E. A. Decker, "Spray-dried multilayered emulsions as a delivery method for omega 3 fatty acids into food systems," *J Agric Food Chem*, vol. 55, pp. 3112-3119, Mar 2007.
- [11] H. M. Y. Kitayama, K. Kishida, 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, Mar 2012.
- [12] C. Gambetta, J. Natera, W. A. Massad, and N. A. García, "Methyl anthranilate as generator and quencher of reactive oxygen species: A photochemical study," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 269, pp. 27-33, Oct 2013.
- [13] M. C. Fontana, T. L. Durli, A. R. Pohlmann, S. S. Guterres, and R. C. R. Beck, "Polymeric controlled release inhalable powder produced by vibrational spray-drying: One-step preparation and in vitro lung deposition," *Powder Technol*, vol. 258, pp. 49-59, May 2014.
- [14] M. X. Quintanilla-Carvajal, H. Hernández-Sánchez, L. Alamilla-Beltrán, G. Zepeda-Vallejo, M. E. Jaramillo-Flores, M. de Jesús Perea-Flores, *et al.*, "Effects of microfluidisation process on the amounts and distribution of encapsulated and non-encapsulated α -tocopherol microcapsules obtained by spray drying," *Food Res Intl*, vol. 63, Part A, pp. 2-8, Sep 2014.
- [15] J. R. R. de Souza, J. P. A. Feitosa, N. M. P. S. Ricardo, M. T. S. Trevisan, H. C. B. de Paula, C. M. Ulrich, *et al.*, "Spray-drying encapsulation of mangiferin using natural polymers," *Food Hydrocolloids*, vol. 33, pp. 10-18, Aug 2013.
- [16] Y. Hou, X. Liu, J. Liu, M. Li, and L. Pu, "Experimental study on phase change spray cooling," *Exp Therm Fluid Sci*, vol. 46, pp. 84-88, Apr 2013.
- [17] Z.-f. Zhou, B. Chen, R. Wang, F.-l. Bai, and G.-x. Wang, "Coupling effect of hypobaric pressure and spray distance on heat transfer dynamics of R134a pulsed flashing spray cooling," *Exp Therm Fluid Sci*, vol. 70, pp. 96-104, Jan 2016.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [18] J. D. Oxley, "5 - Spray cooling and spray chilling for food ingredient and nutraceutical encapsulation A2 - Garti, Nissim," in *Encapsulation Technologies and Delivery Systems for Food Ingredients and Nutraceuticals*, D. J. McClements, Ed., ed: Woodhead Publishing, 2012, pp. 110-130.
- [19] M. Okubo, Y. Konishi, and H. Minami, "Production of hollow polymer particles by suspension polymerization," *Colloid and Polymer Science*, vol. 276, pp. 638-642, Aug 1998.
- [20] A. Chaiyasat, P. Chaiyasat, W. Boontung, S. Promdsorn, and S. Thipsit, "Preparation and Characterization of Poly(divinylbenzene) Microcapsules Containing Octadecane," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 2, pp. 1007-1013, Apr 2011.
- [21] M. Ochi, J. Ida, T. Matsuyama, and H. Yamamoto, "Preparation of hydrogel capsules with thermoresponsive interpenetrating polymer network using concentric two-fluid nozzles," *Adv Poder Technol*, vol. 25, pp. 604-608, Mar 2014.
- [22] W. Chang-Bo, W. Gang, Y. Xi, L. Yu-Jing, G. Chen-Xi, J. Qi-Hua, *et al.*, "Preparation of mannitol@Silica core-shell capsules via an interfacial polymerization process from water-in-oil emulsion," *Colloid Surface A*, vol. 457, pp. 487-494, Sep 2014.
- [23] O. D. Patrick, B. McGinity, and W. James, "Preparation of microspheres by the solvent evaporation technique," *ADV DRUG DELIVER REV*, vol. 28, pp. 25-42, Oct 1997.
- [24] R. Hashemi-Nasab and S. M. Mirabedini, "Effect of silica nanoparticles surface treatment on in situ polymerization of styrene-butyl acrylate latex," *Prog Org Coat*, vol. 76, pp. 1016-1023, July-Aug 2013.
- [25] J. M. Asua, "Miniemulsion polymerization," *Progress in Polymer Science*, vol. 27, pp. 1283-1346, 2002.
- [26] L. C. D. Djordjevic, J. Alamed, D.J. McClements, E.A. Decker, "Chemical and physical stability of citral and limonene in sodium dodecyl dultat-chitosan and Gum Arabicstabilized oil-in-water emulsions," *J Agric Food Chem* vol. 55, pp. 3585-3591, May 2007.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [27] M. Okubo, Y. Konishi, and H. Minami, "Production of hollow particles by suspension polymerization of divinylbenzene with nonsolvent," *Progr Colloid Polym Sci*, vol. 124, pp. 54-59, Jun 2003.
- [28] M. Sienkiewicz, M. Łysakowska, E. Kowalczyk, G. Szymańska, E. Kochan, J. Krukowska, *et al.*, "The ability of selected plant essential oils to enhance the action of recommended antibiotics against pathogenic wound bacteria," *Burns*, vol. 43, pp. 310-317, Mar 2017.
- [29] S. Namwong, S. Noppalit, M. Okubo, S. Moonmungmee, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Latent Heat Enhancement of Paraffin Wax in Poly(divinylbenzene-co-methyl methacrylate) Microcapsule," *Polym Plast Technol Eng.*, vol. 54, pp. 779-785, Apr 2015.
- [30] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Do encapsulated heat storage materials really retain original thermal properties?," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 17, pp. 1053-1059, Nov 2015.
- [31] L. A. Shaw, D. J. McClements, and E. A. Decker, "Spray-dried multilayered emulsions as a delivery method for omega 3 fatty acids into food systems," *J Agric Food Chem*, vol. 55, pp. 3112-3119, 2007.
- [32] L. Y. Chu, T. Yamaguchi, and S. Nakao, "A Molecular-Recognition Microcapsule for Environmental Stimuli-Responsive Controlled Release," *Advanced Materials*, vol. 14, pp. 386-389, 2002.
- [33] P. Chaiyasat, M. Z. Islama, and A. Chaiyasata, "Preparation of poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane by microsuspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification," *RSC Adv*, vol. 3, pp. 10202-10207, Feb 2013
- [34] S. Namwong, S. Noppalit, M. Okubo, S. Moonmungmee, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Latent Heat Enhancement of Paraffin Wax in Poly(divinylbenzene-co-methyl methacrylate) Microcapsule," *Polym Plast Technol Eng.*, vol. 54, pp. 779-785, 2015.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [35] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Do encapsulated heat storage materials really retain original thermal properties?," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 17, pp. 1053-1059, 2015.
- [36] L.-Y. Chu, T. Yamaguchi, and S. Nakao, "A Molecular-Recognition Microcapsule for Environmental Stimuli-Responsive Controlled Release," *Adv Mater*, vol. 14, 2002.
- [37] M. Z. I. P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, "Preparation of poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane by microsuspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification," *RSC Adv*, vol. 3, pp. 10202-10207, 2013.
- [38] 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," *Polym Plast Technol Eng*, vol. 51, pp. 1167-1172, 2012.
- [39] 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 Polym Sci*, vol. 286, pp. 753-759., Jun 2008.
- [40] P. Chaiyasat, Y. Ogino, T. Suzuki, H. Minami, and M. Okubo, "Preparation of divinylbenzene copolymer particles with encapsulated hexadecane for heat storage application," *Colloid Polym Sci*, vol. 286, pp. 217-223, Feb 2008.
- [41] T. Suzuki, T. Mizowaki, and M. Okubo, "Versatile synthesis of high performance, crosslinked polymer microcapsules with encapsulated n-hexadecane as heat storage materials by utilizing microsuspension controlled/living radical polymerization (ms CLRP) of ethylene glycol dimethacrylate with the SaPSeP method," *Polymer*, vol. 106, pp. 182-188, Dec 2016.
- [42] T. Otsu, M. Yoshida, and T. Tazaki, "A model for living radical polymerization," *Makromol Chem-Raoid*, vol. 3, pp. 133-140, Feb 1982.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [43] J. S. Wang and K. Matyjaszewski, "Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes," *J Am Chem Soc*, vol. 117, pp. 5614-5615, Dec 1995.
- [44] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, and G. K. Hamer, "Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process," *Macromolecules*, vol. 26, pp. 2987-2988, Sep 1993.
- [45] อ. ไชยศักดิ์, "คอนโทรล/ลิฟวี่งเรดิคอลลโพลิเมอไรเซชันในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน," *วิทย เทคโนโลยี ม อุบลราชธานี* vol. 14, pp. 61-73, ต.ค.-ธ.ค 2555.
- [46] P. S. L. Sanchez, A. Lucas, M. Carmona, J.F. Rodriguez, "Microencapsulation of PCMs with a polystyrene shell," *Colloid Polym Sci*, vol. 285, pp. 1377-1385, Sep 2007.
- [47] J. W. Ma, J. A. Smith, K. B. McAuley, M. F. Cunningham, B. Keoshkerian, and M. K. Georges, "Nitroxide-mediated radical polymerization of styrene in miniemulsion," *Chemical Engineering Science*, vol. 53, pp. 1163-1176, May 2003.
- [48] Y. Kitayama, M. Yorizane, H. Minami, and M. Okubo, "Iodine Transfer Polymerization (ITP with CHI₃) 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, Feb 2012.
- [49] A. M. Borreguero, M. Carmona, M. L. Sanchez, J. L. Valverde, and J. F. Rodriguez, "Improvement of the thermal behaviour of gypsum blocks by the incorporation of microcapsules containing PCMS obtained by suspension polymerization with an optimal core/coating mass ratio," *Appl Therm Eng*, vol. 30, pp. 1164-1169, July 2010.
- [50] 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," *Chem Eng J*, vol. 157, pp. 216-222, Feb 2010.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [51] A. Chaiyasat, P. Chaiyasat, W. Boontung, S. Promdsorn, and S. Thipsit, "Preparation and Characterization of Poly(divinylbenzene) Microcapsules Containing Octadecane," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 2, pp. 1007-1013, 2011.
- [52] M. S. Islam, J. H. Yeum, and A. K. Das, "Synthesis of poly(vinyl acetate–methyl methacrylate) copolymer microspheres using suspension polymerization," *Colloid and Interface Science*, vol. 368, pp. 400-405, Feb 2012.
- [53] R. Rodrigo, C. A. Toro, and J. Cuellar, "Morphological characteristics of poly(styrene-co-divinylbenzene) microparticles synthesized by suspension polymerization," *Powder Technol*, vol. 247, pp. 279-288, Oct 2013.
- [54] J. C. O. Villanova, E. Ayres, S. M. Carvalho, P. S. Patrício, F. V. Pereira, and R. L. Oréface, "Pharmaceutical acrylic beads obtained by suspension polymerization containing cellulose nanowhiskers as excipient for drug delivery," *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 42, pp. 406-415, Mar 2011.
- [55] D. Horák, E. Pollert, M. Trchová, and J. Kovářová, "Magnetic poly(glycidyl methacrylate)-based microspheres prepared by suspension polymerization in the presence of modified La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ nanoparticles," *Eur Polym J*, vol. 45, pp. 1009-1016, Apr 2009.
- [56] 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 Polym Sci*, vol. 286, pp. 753-759., 2008.
- [57] P. Chaiyasat, Y. Ogino, T. Suzuki, H. Minami, and M. Okubo, "Preparation of divinylbenzene copolymer particles with encapsulated hexadecane for heat storage application," *Colloid Polym Sci*, vol. 286, pp. 217-223, 2008.
- [58] A. Chaiyasat, "Role of emulsifier in emulsion polymerization (in Thai)," *Burapha science*, vol. 18, pp. 240-248, Jan 2013.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [59] P. B. Zetterlund^a, "Controlled/living radical polymerization in nanoreactors: compartmentalization effects," *Polym. Chem.*, vol. 2, pp. 534-549, Sep 2011.
- [60] C. Costa, S. A. S. Timmermann, J. C. Pinto, P. H. H. Araujo, and C. Sayer, "Compartmentalization effects on miniemulsion polymerization with oil-soluble initiator," *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 7, pp. 221-231, Feb 2013.
- [61] P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, and M. Okubo, "Compartmentalization in Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene in Dispersed Systems: Effects of Target Molecular Weight and Halide End Group," *Macromolecules*, vol. 42 (7), pp. 2488–2496, 2009.
- [62] Cunningham and M. F., "Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems," *Progress in Polymer Science*, vol. 33, pp. 365-398, Apr 2008.
- [63] P. Chaiyasat, S. Noppali, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "innovative synthesis of high performance Poly(methyl methacrylate) Microcapsule with encapsulated heat storage material by microsuspension iodine transfer polymerization (ms ITP)," *Solar Energy Materials and Solar Cells 157*, vol. 157, pp. 996-1003, Dec 2016.
- [64] A. L. Nogueira, M. B. Quadri, P. H. H. Araújo, and R. A. F. Machado, "Influence of Semi-Batch Operations on Morphological Properties of Polystyrene Made in Suspension Polymerization," *Procedia Engineering*, vol. 42, pp. 2012.
- [65] D. Horák, E. Pollert, M. Trchová, and J. Kovářová, "Magnetic poly(glycidyl methacrylate)-based microspheres prepared by suspension polymerization in the presence of modified La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ nanoparticles," *European Polymer Journal*, vol. 45, pp. 1009-1016, 2009.
- [66] 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, Jun 2007.
- [67] "GPS Safety Summary," *Evonik Industries AG*, vol. Version 1, p. 2/5, June 2013.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [68] K. Hong and S. Park, "Melamine resin microcapsules containing fragrant oil: synthesis and characterization," *Mater Chem Phys*, vol. 58, pp. 128-131, Mar 1999.





ภาคผนวก





การกักเก็บเมทิล แอนทรานิเลต ในพอลิเมทิล เมทาคริเลต ไมโครแคปซูล

โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

Encapsulation of methyl anthranilate in polymethyl methacrylate microcapsules
using suspension polymerization

จิณห์จุฑา เป็นสุวรรณย์¹, ปริญญาธิ์ ไชยสัตย์* และ อมร ไชยสัตย์*

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี 12110

*E-mail: p_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th; a_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหย คือ เมทิลแอนทรานิเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีน ทรานสเฟอ แรคคอลล ชัสเพนชัน พอลิเมอไรเซชันเปรียบเทียบกับแบบคั้งเดิม เพื่อลดการเกิดอนุภาคของ พอลิเมทิลเมทาคริเลตอิสระที่มักเกิดในชั้นน้ำเมื่อใช้มอนอเมอร์ชนิดมีขั้ว พบว่าแคปซูลที่ได้จากทั้งสองเทคนิค เป็นทรงกลม พื้นผิวเรียบ เมื่อใช้กลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีน ทรานสเฟอ แรคคอลล พอลิเมอไรเซชัน สามารถลดการเกิดอนุภาคในชั้นน้ำได้ประมาณ 50% ของการเกิดอนุภาคเมื่อใช้กลไกแบบคั้งเดิม ในขณะที่ ประสิทธิภาพในการหุ้มสารยังคงเท่าเดิม

คำสำคัญ: ไอโอดีน ทรานสเฟอ แรคคอลล พอลิเมอไรเซชัน, น้ำมันหอมระเหย, แคปซูล, การสังเคราะห์แบบแขวนลอย

Received: Jun 09, 2015

Revised: Jun 24, 2015

Accepted: Jun 24, 2015

Abstract

In this research, the preparation of polymethyl methacrylate (PMMA) microcapsule encapsulated essential oil as methyl anthranilate (MA) by suspension polymerization was studied. Iodine transfer radical suspension polymerization (suspension ITP) comparing with the conventional suspension polymerization (suspension CRP) was carried out to decrease the free PMMA particles in aqueous medium normally formed with the hydrophilic monomer. It was found that the prepared microcapsules from both techniques were spherical with smooth surface. Using suspension ITP, the particle formation in aqueous medium was decreased approximately 50% of suspension CRP where the encapsulation efficiency was similar to that of the suspension CRP.

Keywords: iodine transfer radical polymerization, essential oil, microcapsule, suspension polymerization

1. บทนำ

การเตรียมแคปซูลกักเก็บสารต่างๆเป็นนวัตกรรมหนึ่งที่มีการศึกษาอย่างแพร่หลาย โดยมีวัตถุประสงค์ที่แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับการประยุกต์ใช้ในแต่ละผลิตภัณฑ์เช่น ป้องกันแมลง[1] เพิ่มความหอม [2] ใช้สำหรับการแพทย์ [3, 4] และผลิตภัณฑ์สิ่งทอด้านเนื้อ [5] การใช้แคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหย (Essential oils) ในอุตสาหกรรมด้านสิ่งทอ สปา และน้ำยาปรับผ้านุ่มก็เป็นที่ยอมรับเช่นกัน เนื่องจากน้ำมันหอมระเหยมีอัตราการระเหยที่เร็วจำเป็นต้องทำให้อยู่ในรูปของแคปซูล เพื่อกักเก็บความหอมให้ได้ยาวนานขึ้น ป้องกันไม่ให้น้ำมันหอมระเหยสัมผัสกับสิ่งแวดล้อมโดยตรง และควบคุมการปลดปล่อยสาร การหุ้มอาจจะหุ้มโดยใช้สารหรือวัสดุชนิดเดียว (Homogeneous matrix) หรือวัสดุหลายชนิด (Heterogeneous matrix) ทำให้ได้อนุภาคแคปซูลที่มีขนาดเล็กเหมาะแก่การปลดปล่อยสารเนื่องจากมีพื้นที่ผิวมาก ในกรณีการหุ้มสารกลุ่มสารแต่งกลิ่น และน้ำมันหอมระเหยด้วยพอลิเมอร์พบว่าสารที่ถูกหุ้มสามารถเก็บได้นานหลายปี เนื่องจากความสามารถในการแพร่ของออกซิเจน

ผ่านเปลือกของพอลิเมอร์ต่ำมาก อนุภาคแคปซูลโดยทั่วไปจะเป็นทรงกลมขนาดเล็กที่มีเปลือก (shell) เป็นพอลิเมอร์ ส่วนสารที่ถูกหุ้มอยู่ข้างในจะเรียกว่าแกน (Core) บางครั้งเปลือกของแคปซูลอาจมีหลายชั้นขึ้นอยู่กับความเหมาะสม ซึ่งเปลือกจะมีความสำคัญมากกับประสิทธิภาพในการกักเก็บความเสถียรของอนุภาคแคปซูลและการปลดปล่อยสาร การที่จะเลือกวัสดุมาหุ้มจึงต้องคำนึงถึงหลายปัจจัย เช่น การละลาย มวลโมเลกุล อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะ คล้ายแก้ว (Glass transition temperature) การเกิดผลึก สมบัติการขึ้นฟิล์ม (Film forming) และราคา [6]

เทคนิคที่ใช้ในการเตรียมแคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหยมีอยู่ด้วยกันหลายวิธี แต่ที่นิยมมีอยู่สามเทคนิคหลักๆ คือ (1) การเตรียมอิมัลชันของหยดสารอินทรีย์ในน้ำ (oil in water emulsion) ควบคู่กับการระเหยตัวทำละลาย (solvent evaporation)[2] (2) การเคลือบหลายชั้นบนหยดของน้ำมันหอมระเหยด้วยสายโซ่พอลิเมอร์โดยอาศัยประจุของสายโซ่พอลิเมอร์ที่ต่างกัน เช่น การเคลือบสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบลงบนผิวของสาร

ก่อนที่จะเคลือบชั้นที่สองด้วยโคโคซาน (มีประจุบวก) [7-9] หรือ (3) การเตรียมแคปซูลให้มีการแยกวัฏภาคภายใน (internal phase separation) หยดพอลิเมอร์ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (suspension polymerization) และแบบมินิมัลชัน (miniemulsion polymerization) โดยอาศัยกลไกการจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์ที่แยกวัฏภาค (Self-assembling of Phase Separated Polymer; SaPSeP) [10, 11] และต่อมาเทคนิคนี้ได้มีการพัฒนาและนำมาใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มพาราฟินแว็กซ์ ซึ่งมีขนาดระดับไมโครเมตร [12-20] โดยเทคนิคการระเหยตัวทำละลาย มีข้อจำกัดในการเตรียมเปลือกพอลิเมอร์ชนิดเชื่อมร่างแห รวมทั้งมีการใช้สารตัวทำละลายอินทรีย์ปริมาณมาก ในขณะที่เทคนิคที่สองถึงแม้จะมีประสิทธิภาพการหุ้มสูง แต่ก็ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตต่ำ ดังนั้น เทคนิคการสังเคราะห์แบบแขวนลอย และแบบมินิมัลชัน จึงมีความน่าสนใจ เพราะเป็นเทคนิคที่ค่อนข้างง่าย เพียงขั้นตอนเดียว มีประสิทธิภาพในการหุ้มสารสูงและที่สำคัญให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตที่สูง แต่อย่างไรก็ตาม ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและแบบมินิมัลชันนั้น พบว่ายังมีข้อด้อยคือ ในระหว่างการสังเคราะห์ หากใช้มอนอเมอร์ชนิดที่มีขี้ว มอนอเมอร์บางส่วนจะเคลื่อนที่ออกมาจากหยดของมอนอเมอร์ เมื่ออนุภาคลิสรระออกมาจากหยดจะทำให้เกิดการต่อสายโซ่ของพอลิเมอร์เกิดขึ้นในชั้นของน้ำเกิดและรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหม่ (new particles) จำนวนมากแข่งขันกับการเกิดพอลิเมอร์เชชันในหยดของมอนอเมอร์ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีทั้งแคปซูลและอนุภาคพอลิเมอร์ที่ไม่มีการหุ้มสาร ดังเช่น การเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่หุ้มพาราฟิน Rubitherm 27 [13] ดังนั้น หากสามารถแก้ปัญหาดังกล่าวได้ จะทำให้ได้วิธีที่มีประสิทธิภาพ

ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่ใช้เปลือกเป็นพอลิเมอร์ชนิดชอบน้ำ โดยเฉพาะการหุ้มน้ำมันหอมระเหยซึ่งโดยส่วนมากสามารถละลายในแอลกอฮอล์ได้ (มีขี้ว) การที่จะลดการเกิดอนุภาคในชั้นน้ำได้ในระหว่างการสังเคราะห์จำเป็นต้องควบคุมให้อนุภาคลิสรระอยู่เฉพาะภายในหยดมอนอเมอร์เท่านั้น

ในปี ค.ศ. 1980 Otsu และคณะ [21] ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของแต่ละสายโซ่พอลิเมอร์ให้ใกล้เคียงกันได้ และสามารถออกแบบโครงสร้างของโมเลกุลที่ซับซ้อนได้ เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์และสตาร์พอลิเมอร์ ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้นในการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านต่างๆ ซึ่งต่อมาได้เรียกชื่อเป็นเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง แรดิคอลล (control/living radical polymerization) โดยจะอาศัยสารควบคุม (control agent) เป็นตัวจับแรดิคอลลในระหว่างการสังเคราะห์ซึ่งมีอยู่ด้วยกันหลายชนิด [21-24] ทำให้การต่อสายโซ่พอลิเมอร์ค่อยๆ เกิด และลดการเกิดการสิ้นสุดของสายโซ่พอลิเมอร์ (termination) จากหลักการดังกล่าวหากมีสารควบคุมชนิดไม่ชอบน้ำอยู่ในหยดของมอนอเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ น่าจะจับแรดิคอลลในระหว่างการสังเคราะห์ได้ดีซึ่งจะลดโอกาสที่ แรดิคอลลในหยดมอนอเมอร์จะเคลื่อนที่ออกมาสู่ชั้นน้ำได้

โดยในงานวิจัยนี้จะเลือกใช้ เทคนิค ไอโอดีน ทรานสเฟอร์ พอลิเมอร์ไรเซชัน (iodine transfer polymerization; ITP) [25] มาประยุกต์ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลต หุ้มน้ำมันหอมระเหย เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ไม่ใช้โลหะหนัก ไม่ใช้อุณหภูมิที่สูงเกินไปในการสังเคราะห์ และมีไอโอดีน แรดิคอลลที่ไม่ชอบน้ำ โดยได้เลือก เมทิลแอน

(ความเข้มข้น 1%wt) แล้วปั่นด้วยแรงเฉือนสูงโดยใช้อัตราเร็วในการปั่นที่ 5,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที จะได้หยดมอนอเมอร์ (monomer droplet) จากนั้นเทอิมัลชันของหยดมอนอเมอร์ลงในขวดกั้นกลม แล้วปิดด้วยจุกยางซิลิโคน (silicone rubber septum) ทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการปั๊มดูดสลับกับเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ แล้วเริ่มทำการสังเคราะห์โดยนำไปใส่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 40 องศาเซลเซียส และทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้พอลิเมอร์แคปซูล ในกรณีกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกแบบไอโอดีน ทรานสเฟอ พอลิเมอร์ไอโอดีน (suspension iodine transfer polymerization; suspension ITP) มีขั้นตอนเช่นเดียวกัน เพียงแต่จะมีกรณีเติมไอโอดีนฟอร์มเป็นสารควบคุมลงไป ในชั้นน้ำมัน กลไกการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 1 และสถานะในการสังเคราะห์แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สถานะในการสังเคราะห์พอลิเมอร์เม็ดไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทราโนเลดด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

ส่วนผสม	Suspension CRP	Suspension ITP
MMA g(mol)	5.00 (5.00x10 ⁻²)	5.00 (5.00x10 ⁻²)
MA g(mol)	5.00 (3.30x10 ⁻²)	5.00 (3.30x10 ⁻²)
CHI ₃ (mol)	-	0.04 (1.01x10 ⁻⁴)
V-70 (mol)	0.05 (1.62x10 ⁻⁴)	0.05 (1.62x10 ⁻⁴)
PVA g(mol)	90.00	90.00

2.2.2 การหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ทำการตรวจลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้โดยการศึกษารูปร่างภายในด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสง (optical microscope; OM, SK-100EB & SK-100 ET, Seek Inter Co. Ltd., Thailand) และลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM, JSM-6510, JEOL, JEOL Ltd., Japan) และขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิคการกระเจิงของแสง (Delsa Nano-C, Beckman Coulter, USA) ที่มุม 165° ที่อุณหภูมิห้อง คำนวณเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (% monomer conversion) โดยใช้การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (gravimetry) และวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลแอนทราโนเลดในไมโครแคปซูลหรือเปอร์เซ็นต์การบรรจุจากการทดลอง (%loading, experiment) ด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ (Thermogravimetric analyzer; TGA) โดยใช้ช่วงอุณหภูมิในการทดสอบ 50-500 องศาเซลเซียส อัตราเร็วในการสแกน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที สำหรับเปอร์เซ็นต์การบรรจุทางทฤษฎี (%loading, theory) คำนวณได้จากสมการที่ 1

$$\% \text{ Loading (theory)} = [W_{MA} / (W_{MA} + W_m (\% \text{ conversion} - \% \text{ free polymer}) / 100)] \times 100 \quad \dots \dots \dots (1)$$

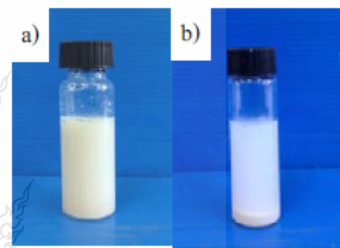
เมื่อ W_{MA} และ W_m คือ น้ำหนักของน้ำมันหอมระเหย MA และ MMA มอนอเมอร์ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 1

$$\text{Encapsulation efficiency (\%)} = \frac{[\% \text{ loading (experiment)} / \% \text{ loading (theory)}] \times 100}{\dots\dots\dots(2)}$$

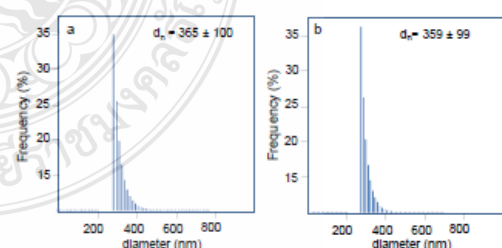
3. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

จากการศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลต ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลต โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยทั้งด้วยกลไกแบบคั้งเคิมและแบบไอโอคิน ทรานสเฟอ พอลิเมอร์เซชัน โดยทำการศึกษเวลาที่เหมาะสม ในการสังเคราะห์ที่ 4 6 10 และ 24 ชั่วโมง พบว่า ในขั้นตอนการเตรียมหอยคมอนเมอร์ได้อิมัลชันมีลักษณะขาวขุ่นเหมือนน้ำนม และมีความเสถียรทางคอลลอยด์ที่ดี เมื่อนำไปทำการสังเคราะห์ที่ เวลาต่างๆพบว่าเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไป เป็นพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเวลา เพิ่มขึ้น ดังนั้น จึงได้เลือกเวลาในการสังเคราะห์ที่ 4 ชั่วโมง ซึ่งได้เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไป เป็นพอลิเมอร์ที่ 78 และ 74 สำหรับ suspension CRP และ suspension ITP ตามลำดับ อิมัลชันมีสีขาวขุ่นเหมือนน้ำนม อนุภาคที่ได้มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ไม่เกิดการจับตัวกันเป็นก้อนทั้งสองเทคนิค เมื่อหมุนเหวี่ยงอิมัลชันของทั้งสอง เทคนิคที่ความเร็วรอบ 8,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที พบว่าอนุภาคไมโครแคปซูลจะคคคะกอน ในขณะที่ยังมีอนุภาคขนาดเล็กลอยอยู่ในชั้นน้ำ โดยในกรณีของ suspension CRP ชั้นน้ำจะมีลักษณะขุ่นกว่าของ suspension ITP ดังรูปที่ 2 เมื่อนำชั้นน้ำของอิมัลชันทั้งสองเทคนิคไปวัดขนาดของอนุภาคด้วยเทคนิคการกระเจิงของแสงพบว่า มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร (365 และ 359 นาโนเมตร สำหรับ suspension CRP และ suspension ITP ตามลำดับ) ดังรูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำคืออนุภาคพอลิเมทิล

เมทาคริเลตอิสระ (free polymethyl methacrylate; free PMMA) ซึ่งเกิดผ่านกลไกการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) แข่งขันกับพอลิเมทิลเมทาคริเลต ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลต ที่มีขนาดในระดับไมโครเมตรดังรูปที่ 4 ที่ตรวจสอบอนุภาคไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จากทั้งสองเทคนิค ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงและแบบส่องกราด โดยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลมผิวเรียบ และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่กว้างซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของการปั่นเตรียมหอยคด้วยไฮโมจิโนเซอร์



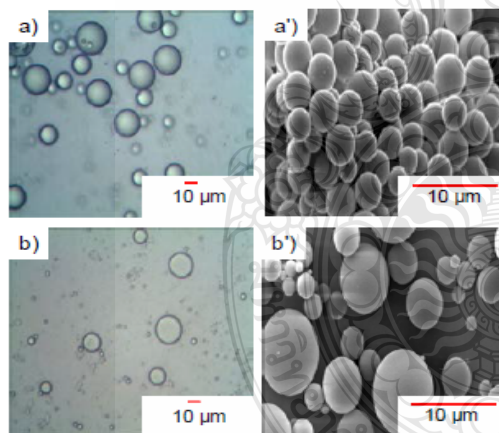
รูปที่ 2 อิมัลชันของพอลิเมทิล เมทาคริเลต ไมโครแคปซูล ที่กักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่ใช้กลไกแบบคั้งเคิม (a) และแบบไอโอคิน ทรานสเฟอ พอลิเมอร์เซชัน (b)



รูปที่ 3 DLS histogram ของชั้นน้ำหลังจากการหมุนเหวี่ยงที่ 8,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 10 นาที ของ (a) suspension CRP และ (b) suspension ITP

เนื่องจากเมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้บางส่วน จึงสามารถเกิดพอลิ

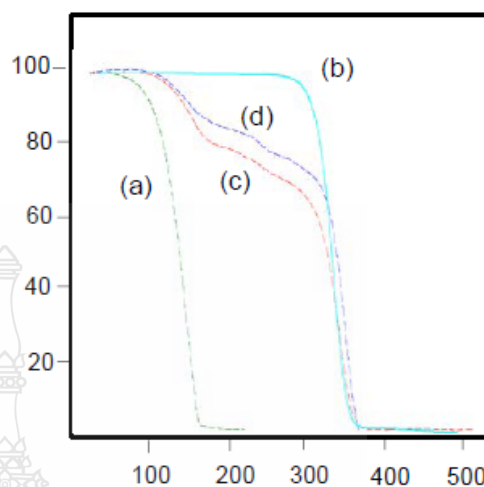
เมอไรเซชันในน้ำได้จากตัวริเริ่มปฏิกิริยาส่วนหนึ่งที่ละลายอยู่ในน้ำหรือแบริคอลลที่ออกมาจากในหยดของน้ำมัน แล้วเกิดเป็นอนุภาคด้วยกลไกแบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) และเมื่อทำการระเหยน้ำในชั้นน้ำของทั้งสองเทคนิคเพื่อคำนวณหาปริมาณของอนุภาคพอลิเมทิล เมทาคริเลตอิสระ พบว่าชั้นน้ำของ suspension CRP จะมีพอลิเมทิล เมทาคริเลตอิสระ (40% เทียบกับมอนอเมอร์เริ่มต้น) มากกว่าของ suspension ITP (24% เทียบกับมอนอเมอร์เริ่มต้น) เนื่องจากในกลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีน ทรานสเฟอ แบริคอลล พอลิเมอไรเซชัน สาร โยกย้ายสายโซ่สามารถจับหรือควบคุมแบริคอลลได้ดีขึ้น ทำให้แบริคอลลส่วนใหญ่เคลื่อนที่อยู่ภายในหยดโดยจะหลุดออกมา (Exit) ในน้ำได้น้อยลง จึงทำให้การเกิดพอลิเมอไรเซชันในชั้นน้ำลดลง



รูปที่ 4 Optical micrographs (a และ b) และ SEM micrographs (a' และ b') ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลดที่เตรียมโดย (a และ a') suspension CRP และ (b และ b') suspension ITP

เพื่อทำการยืนยันการเกิดพอลิเมทิลเมทาคริเลต ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลดและหาปริมาณเมทิลแอน ทรานิเลดที่ถูกหุ้มอยู่ในไมโครแคปซูลจึงได้ทำการวิเคราะห์ไมโครแคปซูลโดยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมทริก อะนาไลซิสเปรียบเทียบกับเมทิลแอนทรานิเลดและพอลิเมทิลเมทาคริเลด พบว่าการสลายตัวทางความร้อนของไมโครแคปซูลที่เตรียม โดยทั้ง suspension CRP และ suspension ITP มีสองช่วง ช่วงแรกเป็นการสลายตัวของเมทิลแอนทรานิเลด ที่อุณหภูมิประมาณ 80-200 องศาเซลเซียส และช่วงที่สองเป็นการสลายตัวของพอลิเมทิล เมทาคริเลด ที่อุณหภูมิประมาณ 300-400 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงว่าไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีเมทิลแอนทรานิเลดเป็นองค์ประกอบ ดังรูปที่ 5 โดยพบว่าไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ด้วยกลไกแบบดั้งเดิมมีเปอร์เซ็นต์การบรรจุ (30%) มากกว่าแบบไอโอดีนทรานสเฟอแบริคอลล พอลิเมอไรเซชันที่มีเปอร์เซ็นต์การบรรจุ 24 % (มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ที่พิจารณาจาก F-test และ t-test ที่ความเชื่อมั่น 95%) ส่วนประสิทธิภาพการหุ้ม (41%) ก็ใกล้เคียงกับแบบไอโอดีน ทรานสเฟอแบริคอลล พอลิเมอไรเซชัน (37%) ดังตารางที่ 2 การที่เปอร์เซ็นต์การบรรจุในกรณีของกลไกแบบดั้งเดิมมีค่าสูงกว่า เนื่องมาจากมีพอลิเมอร์ไปเกิดในชั้นน้ำมากกว่าแบบ ไอโอดีนทรานสเฟอแบริคอลล พอลิเมอไรเซชันถึงสองเท่า ในขณะที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ไม่ค่อยแตกต่างกัน ทำให้มีพอลิเมอร์อยู่ที่เปลือกน้อยกว่า ส่วนในกรณีที่มีประสิทธิภาพในการหุ้มค่อนข้างต่ำของทั้งสองเทคนิค เนื่องจากเมทิลแอนทรานิเลด เป็นสารมีขั้วทำให้มีค่าการละลายน้ำค่อนข้างสูงที่สภาวะเดียวกันกับการสังเคราะห์

(40 °C) โดยจะมีเมทิลแอนทรา-นิเลตละลายในน้ำ ในระหว่างการสังเคราะห์ถึง 36% (1.8 กรัมในน้ำ 90 กรัม) ในขณะที่อีกส่วนหนึ่งน่าจะเกิดการระเหย ในระหว่างการสังเคราะห์ จากผลการทดลอง สามารถเตรียมไมโครแคปซูลที่หุ้มน้ำมันหอมระเหยที่มีความเข้มข้นสูงได้ และสามารถเพิ่มความแข็งแรงของเปลือกไมโครแคปซูลโดยใช้กลไกแบบไอโอดีนทรานสเฟอแรคคัล พอลิเมอร์-เซชัน ที่สามารถลดการเกิดพอลิเมอร์ในชั้นน้ำได้ ครั้งหนึ่งของการสังเคราะห์ด้วยกลไกแบบดั้งเดิม โดยสามารถนำเทคนิคดังกล่าวนี้ไปประยุกต์ใช้ในการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มน้ำมันหอมระเหยหรือสารสำคัญอื่นๆ ได้



รูปที่ 5 TGA เทอร์โมแกรมของ (a) เมทิลแอนทรา-นิเลต (b) PMMA และ PMMA/MA ไมโครแคปซูลที่เตรียมโดย (c) suspension CRP และ (d) suspension ITP

ตารางที่ 2 เปรอ์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ เปรอ์เซ็นต์อนุภาคพอลิเมทิล เมทาคริเลตอิสระของการเตรียมพอลิพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรา-นิเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย รวมทั้งเปอร์เซ็นต์การบรรจุ และประสิทธิภาพในการหุ้มเมทิลแอนทรา-นิเลตในไมโครแคปซูล

	Conversion (%) (±SD)*	Free PMMA (%) (±SD)*	Loading (%)		Encapsulation (%)
			Experiment (±SD)*	Theory (±SD)*	
Suspension CRP	78 (±2.00)	42 (±3.53)	30 (±1.15)	73 (±1.39)	41
Suspension ITP	74 (±3.82)	20 (±3.78)	24 (±2.01)	65 (±0.12)	37

* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)

4. สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการเตรียมพอลิพอลิเมทิล เมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรา-นิเลต ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย พบว่าเมื่อใช้กลไก suspension ITP สามารถลดการเกิดอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยสามารถลดได้ประมาณ 50 % เมื่อเปรียบเทียบกับ

กลไก suspension CRP โดยไมโครแคปซูลที่ได้จะมีเปลือกที่แข็งแรงหรือมีความหนาแน่นกว่า ดังจะเห็นได้จากมีประสิทธิภาพในการหุ้ม 37% ซึ่งใกล้เคียงกับ suspension CRP (41%) แต่มีเปอร์เซ็นต์การบรรจุ (24%) น้อยกว่า suspension CRP (30%) พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ได้จะมีขนาดประมาณ 5 ไมโครเมตร มีการกระจายตัว

ของขนาดที่กว้าง และอิมัลชันที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ไมโครแคปซูลที่ได้มีการหุ้มที่สมบูรณ์ เป็นทรงกลมผิวเรียบ โดยเทคนิคดังกล่าวนี้จะสามารถนำไปเตรียมไมโครแคปซูลในการหุ้มสารชนิดมีขี้และไม่มีขี้ตัวอื่นๆได้

5. กิตติกรรมประกาศ

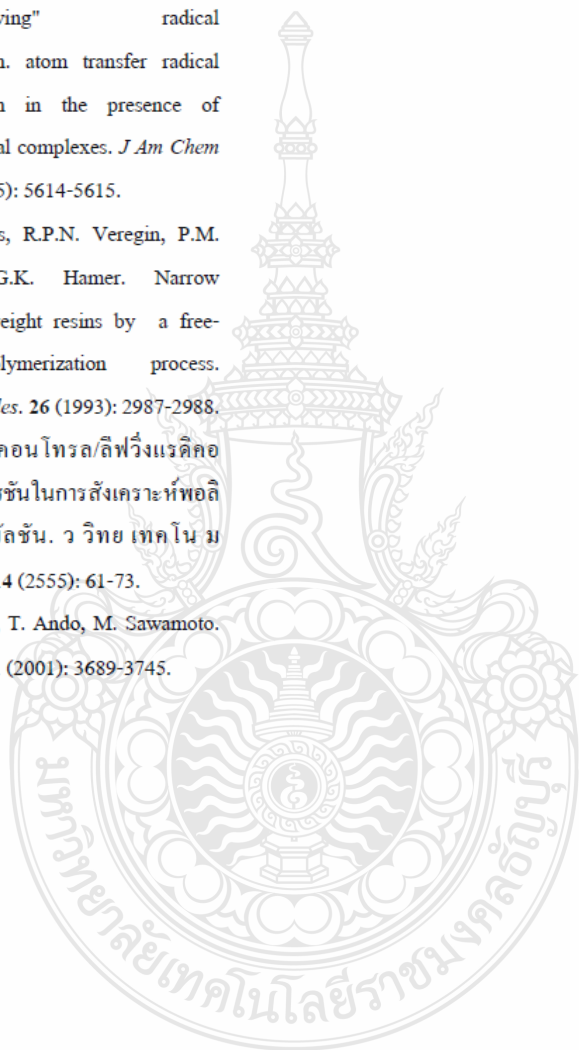
งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจาก “โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ระดับปริญญาโท (MSD 57I0114)” ที่ร่วมสนับสนุนทุนวิจัยจาก สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และบริษัทเอสทีพี เคมิคอลส์ จำกัด

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] K. Hirech, S. Payan, G. Carnelle, L. Brujes, J. Legrand. Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerisation. *Powder Technol* **130** (2003): 324.
- [2] P. Teeka, A. Chaiyasat, P. Chaiyasat. Preparation of Poly (methyl methacrylate) microcapsule with encapsulated Jasmine oil. *Energy Procedia*. **56** (2014): 181-186.
- [3] S. Vasiliu, M. Popa, M. Rinaudo. Polyelectrolyte capsules made of two biocompatible natural polymers. *Eur Polym J* **41** (2005): 923.
- [4] C. Muzzarelli, V. Stanic, L. Gobbi, G. Tosi, R.A.A.Muzzarelli. Spray-drying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterisation of the microspheres. *Carbohydr Polym*. **57** (2004): 73.
- [5] T. Oktem. Surface treatment of cotton fabrics with chitosan. *Color Technol* **119** (2003): 241.
- [6] A. Gharsallaoui, G. Roudaut, O. Chambina, A. Voillea, R. Saurela. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview. *Food Res Int*. **40** (2007): 1107-1121.
- [7] S. Ogawa, E.A. Decker, D.J. McClements. Production and characterization of O/W emulsions containing cationic droplets stabilized by lecithin-chitosan membranes. *J Agric Food Chem* **51** (2003): 2806-2812.
- [8] D. Djordjevic, L. Cercaci, J. Alamed, D.J. McClements, E.A. Decker. Chemical and physical stability of citral and limonene in sodium dodecyl sulfate-chitosan and Gum Arabic stabilized oil-in-water emulsions. *J Agric Food Chem* **55** (2007): 3585-3591.
- [9] L.A. Shaw, D.J. McClements, E.A. Decker. Spray-dried multilayered emulsions as a delivery method for omega 3 fatty acids into food systems. *J Agric Food Chem*. **55** (2007): 3112-3119.
- [10] M. Okubo, Y. Konishi, H. Minami. Production of hollow particles by suspension polymerization of

- divinylbenzene with nonsolvent. *Progr Colloid Polym Sci.* **124** (2003): 54-59.
- [11] M. Okubo, Y. Konishi, H. Minami. Production of hollow polymer particles by suspension polymerization. *Colloid Polym Sci.* **276** (1998): 638-642.
- [12] S. Namwong, S. Noppalit, M. Okubo, S. Moonmungee, P. Chaiyasat, A. Chaiyasat. Latent Heat Enhancement of Paraffin Wax in Poly(divinylbenzene-co-methyl methacrylate) Microcapsule. *Polym Plast Technol Eng.* **54** (2015): 779-785.
- [13] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, A. Chaiyasat. Do encapsulated heat storage materials really retain original thermal properties? *Phys Chem Chem Phys.* **17** (2015): 1053-1059.
- [14] P. Chaiyasat, M.Z. Islam, A. Chaiyasat. Preparation of poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane by microsuspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification. *RSC Adv.* **3** (2013): 10202-10207.
- [15] D. Supatimusro, S. Promdsorn, S. Thipsit, W. Boontung, P. Chaiyasat, A. Chaiyasat. Poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane for use as a heat storage material: influences of microcapsule size and monomer/octadecane ratio. *Polym Plast Technol Eng.* **51** (2012): 1167-1172.
- [16] A. Chaiyasat, C. Waree, K. Songkhamrod, P. Sirithip, V. Voramuch, P. Chaiyasat. Preparation of polydivinylbenzene/natural rubber capsule encapsulating octadecane: Influence of natural rubber molecular weight and content. *Express Polym Lett.* **6** (2012): 70-77.
- [17] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, W. Boontung, S. Promdsorn, S. Thipsit. Preparation and characterization of poly(divinylbenzene) microcapsules containing octadecane *Mater Sci Appl.* **2** (2011): 1007-1013.
- [18] P. Chaiyasat, T. Suzuki, H. Minami, M. Okubo. Thermal Properties of Hexadecane Encapsulated in Poly(divinylbenzene) Particles. *J Appl Polym Sci.* **112** (2009): 3257-3266.
- [19] P. Chaiyasat, Y. Ogino, T. Suzuki, M. Okubo. Influence of water domain formed in hexadecane core inside cross-linked capsule particle on thermal properties for heat storage application. *Colloid Polym Sci.* **286** (2008): 753-759.
- [20] P. Chaiyasat, Y. Ogino, T. Suzuki, H. Minami, M. Okubo. Preparation of divinylbenzene copolymer particles with encapsulated hexadecane for heat storage application. *Colloid Polym Sci.* **286** (2008): 217-223.

- [21] T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki. A model for living radical polymerization. *Macromol Rapid Commun.* **3** (1982): 133-140.
- [22] J.S. Wang, K. Matyjaszewski. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J Am Chem Soc.* **117** (1995): 5614-5615.
- [23] M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process. *Macromolecules.* **26** (1993): 2987-2988.
- [24] อ. ไชยศักดิ์. คอนโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคอลลพอลิเมอร์ในเชิงการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน. ว วิทย เทคโนโลยี ม อุบลราชธานี **14** (2555): 61-73.
- [25] K. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto. *Chem Rev* **101** (2001): 3689-3745.



$-\text{[PCTI-6]}_n-$

ABSTRACT BOOK

International Polymer Conference of Thailand
at Pathumwan Princess Hotel, Bangkok, Thailand
June 30th - July 1st, 2016



Organized by Polymer Society of Thailand (PST)
Annual Meeting for Polymer Science and Technology
for Academic Research and Industrial Development

S103-P1

Preparation and characterization of methyl methacrylate-based copolymer microcapsule encapsulated methyl anthranilate by microsuspension polymerization

Jitlada Pansuwan, Preeyaporn Chaiyasat and Amorn Chaiyasat*

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajabhatganga University of Technology, Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12115, Thailand

*Corresponding author: jchaiyasat@rajabhat.ac.th

Abstract

In this research, the preparation of poly(methyl methacrylate) (PMMA) microcapsule encapsulated methyl anthranilate (MA) as an important ingredient of essential oil by microsuspension polymerization was studied. The obtained microcapsules were spherical with homogeneous distribution of MA in PMMA particles. Using iodine transfer microsuspension polymerization (microsuspension ITP), especially free PMMA particles formed in an aqueous medium were greatly decreased compared with conventional radical microsuspension polymerization (microsuspension CRP). Moreover, percent total encapsulation before washing was about 93% which was higher than that of microsuspension CRP (6%). However, after washing, percent encapsulation were significantly decreased to 37 and 40% for microsuspension ITP and CRP, respectively, due to the removal of MA of coated nearly microcapsule surface. To increase encapsulation efficiency of MA, copolymerization of MMA with ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as crosslinker monomer was evaluated. Although, percent total encapsulation before washing of PMMA/EGDMA/MA microcapsule (92%) almost the same as that of PMMA/MA microcapsule, it was greatly improved after washing (58%).

Keywords: Microcapsule, Microsuspension polymerization, Iodine transfer polymerization, Methyl anthranilate

S103-P2

Preparation and characterization of poly(lactic acid)-based nanoencapsulated organic coffee oil by phase inversion emulsification technique

Benjaporn Saenguee, Supanida Witsichai, Nivattawong Boonwittayarat, Preeyaporn Chaiyasat and Amorn Chaiyasat*

*Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajabhatganga University of Technology, Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12115, Thailand

*Kasetsart Agricultural and Agro-Industry Product Improvement Institute (KAPIL), Kasetsart University, Chatuchak, Bangkok 10900, Thailand

*Thai Traditional Medicine College, Rajabhatganga University of Technology, Thanyaburi, Pathumthani, Thanyaburi, Pathumthani 12115, Thailand

*jchaiyasat@rajabhat.ac.th

Abstract

In this research, poly(lactic acid) (PLA)-based nanoencapsulated organic coffee oil (OCO) was prepared in oil-in-water emulsion system using phase inversion emulsification with solvent evaporation technique. The influence of PLA/PVA/OCO weight ratio, surfactant amount in continuous phase and droplet addition rate to continuous phase on the colloidal stability, particle size and particle size distribution (PSD) of the obtained nanoencapsules were studied. The ratio of PLA/PVA/OCO (w/w) at 3:1:1 and 3:1:2 of 51% aqueous solution with addition rate of 2 volume in continuous phases was an optimum condition. The obtained spherical nanoencapsules were approximately 200-300 nm with narrow PSD (1.29). The percent encapsulation and loading of the encapsulated OCO measured with UV-Visible spectroscopy were 45% and 12%, respectively.

Keywords: Nanoencapsule, Phase inversion emulsification, Organic coffee oil



Preparation and characterization of methyl methacrylate-based copolymer microcapsule encapsulated methyl anthranilate by microsuspension polymerization

Jinjuta Pansuwan, Preeyaporn Chaiyasat and Amorn Chaiyasat*

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand : www.sci.mutt.ac.th/pe/ E-mail: a_chaiyasat@mail.mutt.ac.th



Abstract

In this research, the preparation of polymethyl methacrylate (PMMA) microcapsule encapsulated methyl anthranilate (MA) as an important ingredient of essential oil by microsuspension polymerization was studied. The obtained microcapsules were spherical with homogeneous distribution of MA in PMMA particles. Using iodine transfer microsuspension polymerization (microsuspension ITP), byproduct-free PMMA particles formed in an aqueous medium were greatly decreased compared with conventional radical microsuspension polymerization (microsuspension CRP). Moreover, percent total encapsulation before washing was about 93% which was higher than that of microsuspension CRP (64%). However, after washing, percent encapsulation were significantly decreased to 37 and 40% for microsuspension ITP and CRP, respectively, due to the removal of MA adsorbed nearby microcapsule surface. To increase encapsulation efficiency of MA, copolymerization of MMA with ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as crosslinked monomer was conducted. Although, percent total encapsulation before washing of P(MMA-EGDMA)/MA microcapsule (92%) almost the same as that of PMMA/MA microcapsule, it was greatly improved after washing (58%).

Experimental

Table 1 Recipes for the preparation of P(MMA-EGDMA)/MA microcapsules prepared by microsuspension CRP and ITP

Experiment	MMA (g)	EGDMA (g)	MA (g)	CHI ₃ (g)	V-70 (g)	1%PVA solution(g)
1	5.00	-	5.00	-	0.05	90
2	5.00	-	5.00	0.04	0.05	90
3	2.50	2.50	5.00	0.04	0.05	90

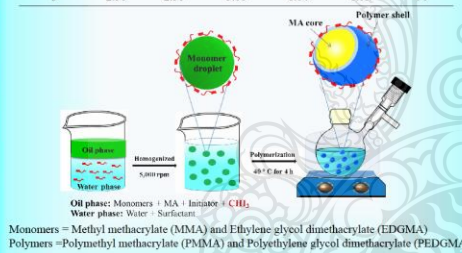


Fig.1 Schematic diagram for the preparation of PMMA/MA microcapsules by microsuspension CRP and ITP

Results

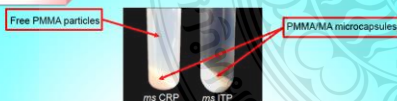


Fig. 2 Photos of aqueous dispersions (after centrifugation) of PMMA/MA microcapsules prepared by microsuspensions CRP (a) and ITP (b)

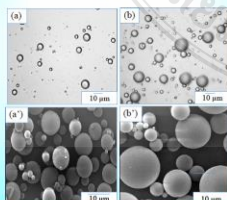


Fig. 3 Optical micrographs and SEM micrographs of PMMA/MA microcapsules prepared by microsuspensions CRP (a, a') and ITP (b, b')

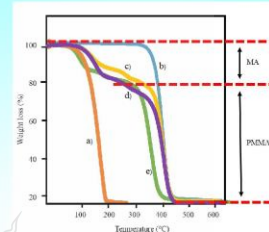


Fig. 4 TGA thermograms of MA (a), PMMA (b), PMMA/MA microcapsules prepared by microsuspension CRP (c), and ITP (d) and P(MMA-EGDMA)/MA microcapsules prepared by microsuspension ITP (e)

Table 2 %Loading and %Encapsulation of P(MMA-crosslink polymer)/MA microcapsule prepared by microsuspension CRP and ITP

Experiment	Conversion (%)	Free PMMA (%)	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)	
			Before washing	After washing	Before washing	After washing
1	78	42	47	30	73	64
2	74	0	61	24	65	93
3	75	0	53	33	57	92

Conclusions

PMMA/MA microcapsule were successfully prepared by microsuspension ITP. The spherical with homogeneously distribute of MA in PMMA particles. Using microsuspension ITP, free PMMA particles formed in as aqueous medium [1] was greatly decreased compared with microsuspension CRP. Copolymerization of MMA with EGDMA has increase encapsulation efficiency of MA.

References

- [1] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "innovative synthesis of high performance Poly(methyl methacrylate) Microcapsule with encapsulated heat storage material by microsuspension iodine transfer polymerization (ms ITP)," submitted.
- [2] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Do encapsulated heat storage materials really retain original thermal properties?" Phys Chem Chem Phys, vol. 17, pp. 1053-1059, 2015.



RRi Congress II

1 สิงหาคม 2559

ศูนย์การประชุมแห่งชาติสิริกิติ์



RRI สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย **ส.อ.ว.**

ขอมอบเกียรติบัตรฉบับนี้เพื่อแสดงว่า

นางสาวจันทิษา เป็นสุวรรณ

นักศึกษาช่วยวิจัยระดับปริญญาโท ทุนพัฒนามักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม
เป็นผู้นำเสนอความก้าวหน้าในผลงานวิจัย “ดีเด่น” ในรูปแบบโปสเตอร์
งานประชุมวิชาการ “โครงการพัฒนามักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม ครั้งที่ ๒”

จึงมอบเกียรติบัตรนี้ไว้เป็นสำคัญ ใ้ไว้ ณ วันที่ ๑ เดือน สิงหาคม พ.ศ. ๒๕๕๙



Dr. Praporn

(รศ.ดร.ประภัสร์ ภาวสินธุ์)
ผู้อำนวยการโครงการ
พัฒนาก้าวหน้าและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม

Dr. Praporn

(ดร.ประภัสร์ ภาวสินธุ์)
ผู้อำนวยการ
สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย



THE 3rd INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED MATERIALS (AM 2016)

November 27-30, 2016
Centara Grand at Central Plaza Ladprao
Bangkok, Thailand



TCEB
THAILAND CONVENTION
& EXHIBITION BUREAU



Preparation and characterization of methyl methacrylate-based copolymer microcapsule encapsulated methyl anthranilate

Jinjuta Pansuwan¹, Preeyaporn Chaiyasat^{1,2} and Amorn Chaiyasat^{1,2*}

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

²Advanced Materials Design and Development (ANDD) Research Unit, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand.

*corresponding author: a_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th



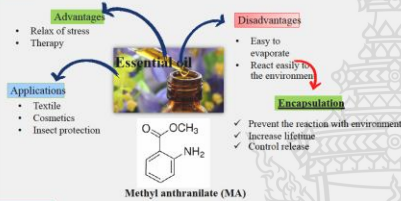
STP Solutions
Environmental Friendly Products

Abstract

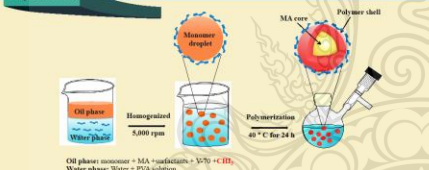
In this research, the preparation of polymethyl methacrylate (PMMA) microcapsule encapsulated methyl anthranilate (MA) as an important ingredient of essential oil by microsuspension iodine transfer polymerization (ms ITP) compared with microsuspension conventional radical polymerization (ms CRP) were studied. The obtained microcapsules synthesized with both techniques were spherical in shape with homogeneous distribution of MA in PMMA particles. Byproduct-free PMMA particles formed in an aqueous medium were greatly reduced in ms ITP (≤ 1 wt%) compared with ms CRP (35 wt%). Moreover, percent total encapsulation before washing was approximately 97% which was higher than that of ms CRP (77%). However, percent encapsulations after washing were not different (~42%). Because the polarity of MA is similar to PMMA resulting in incomplete internal phase separation, some of encapsulated MA near microcapsule outer surface were washed out. To improve the shell strength and MA control release, copolymerization of MMA with ethylene glycol dimethacrylate as crosslinked monomer was also conducted.

Keywords: Microcapsule, Methyl anthranilate, Iodine transfer polymerization

Introduction



Experimental



Monomers = methyl methacrylate (MMA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA)
Polymers = polymethyl methacrylate (PMMA) and poly(methyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) (PMMA-co-EGDMA)

Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of PMMA/MA and PMMA-co-EGDMA/MA microcapsules by microsuspensions CRP and ITP

Table 1 Recipes for the preparation of PMMA/MA and PMMA-EGDMA/MA microcapsules prepared by microsuspension CRP and ITP

Experiment	MMA (g)	EGDMA (g)	MA (g)	CHI ₃ solution (g)	V-70 (g)	1%PVA solution (g)	Oleic acid (g)	Span 80 (g)	DPHS (g)
1	5.00	-	5.00	-	0.05	90	-	-	-
2	5.00	-	5.00	0.01	0.05	90	-	-	-
3	5.00	-	5.00	0.02	0.05	90	-	-	-
4	5.00	-	5.00	0.04	0.05	90	-	-	-
5	2.50	2.50	5.00	0.04	0.05	90	-	-	-
6	2.50	2.50	5.00	0.04	0.05	90	1.0	-	-
7	2.50	2.50	5.00	0.04	0.05	90	-	1.0	-
8	2.50	2.50	5.00	0.04	0.05	90	-	-	1.0

CHI₃ = iodoform, V-70 = 4,4'-Azobis (4-methoxy-2,2-dimethyl valeronitrile), PVA = polyvinyl alcohol, DPHS = PEG 30 dipolyhydroxystearate

Results

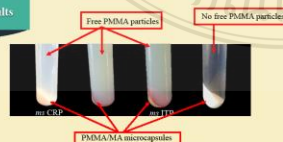


Fig. 2 Photos of aqueous dispersions (after centrifugation) of PMMA/MA microcapsules prepared by microsuspensions CRP (a) and ITP of experiment 2 (b), 3 (c) and 4 (d)

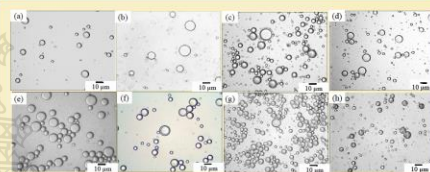


Fig. 3 Optical micrographs of PMMA/MA and PMMA-co-EGDMA/MA microcapsules prepared by microsuspensions CRP (a) and ITP of experiment 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), 6 (f), 7 (g) and 8 (h)

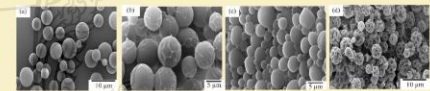


Fig. 4 SEM micrographs of PMMA-co-EGDMA/MA microcapsules prepared by microsuspensions ITP of experiment 5 (a), 6 (b), 7 (c) and 8 (d)

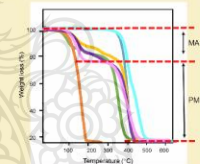


Fig. 5 TGA thermograms of MA, PMMA, and PMMA-co-EGDMA microcapsules prepared by microsuspension CRP (a) and ITP at experiment 4, PMMA-co-EGDMA/MA microcapsules prepared by microsuspension ITP at experiments 5 and 8

Table 2 %Loading and %encapsulation of MA in PMMA-co-EGDMA/MA microcapsule prepared by microsuspensions CRP and ITP

Experiment	Conversion (%)	Free PMMA (%)	Loading (%wt)		Encapsulation (wt%)	
			Experiment ^a Before washing	Calculation ^b After washing	Before washing	After washing
1	78	-42	47	30	73	64
2	54	-4	65	24	67	98
3	60	-1	58	20	63	92
4	74	0	66	24	65	93
5	78	0	53	33	57	92
6	46	0	50	24	60	83
7	71	0	45	21	52	86
8	100	0	73	26	44	100

^aTGA thermogram

^bCalculated using the following equation:

Loading (%) = $\frac{A - (\%conversion / 100 \times \text{free PMMA particles}) \times B}{100}$

where A and B are, respectively, weights of MA from recipe

Conclusions

PMMA/MA microcapsule were successfully prepared by microsuspension ITP. Using microsuspension ITP, free PMMA particles formed in an aqueous medium were greatly decreased compared with microsuspension CRP. Copolymerization of MMA with EGDMA slightly increased encapsulation efficiency of MA with high shell strength spherical microcapsule. The addition of DPHS significantly increased the encapsulation efficiency of MA. However, nonspherical microcapsules multiple dents were obtained.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวจินห์จุฑา แป้นสุวรรณ
วัน เดือน ปีเกิด	15 พฤษภาคม 2534
ที่อยู่	193 หมู่ 5 ตำบลป่าชะ อำเภอบ้านนา จังหวัดนครนายก 26110
การศึกษา	ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์	088-5208566
อีเมล	jinjutha.pansuwan@gmail.co.th

