

การพัฒนาผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบด้วยพอลิเมอร์แคปซูล
หุ้มวัสดุเก็บความร้อน

**DEVELOPMENT OF THERMAL ADAPTABLE CLOTH
PROTOTYPE WITH POLYMER CAPSULE ENCAPSULATED HEAT
STORAGE MATERIALS**

สร้อยญา จันทร์แดง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2560
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การพัฒนาผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบด้วยพอลิเมอร์แคปซูล

หุ้มวัสดุเก็บความร้อน

สร้อยัญญา จันทร์แดง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การพัฒนาผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบด้วยพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บ
ความร้อน
Development of Thermal Adaptable Cloth Prototype with Polymer
Capsule Encapsulated Heat Storage Materials

ชื่อ – นามสกุล นางสาวสรัญญา จันทร์แดง

สาขาวิชา เคมีนิวตตรกรรม

อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.

ปีการศึกษา 2560

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สุปราณี แก้วภิรมย์, Ph.D.)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิงห์โต สกุลเหมฤทัย, Ph.D.)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติ
วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

.....รักษาราชการแทน คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

(อาจารย์นงลักษณ์ พรหมทอง, ปร.ด.)

วันที่ 6 เดือน ตุลาคม พ.ศ. 2560

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบด้วยพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน
ชื่อ – นามสกุล	นางสาวสรัญญา จันทร์แดง
สาขาวิชา	เคมีนวัตกรรม
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.
ปีการศึกษา	2560

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนที่มีประสิทธิภาพสูง ปราศจากการเย็นตัวยิ่งยวด เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบ

ขั้นแรกเป็นการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูล โดยการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกโยกย้ายไอโอดีน ทำการศึกษาผลของปริมาณเมทิลอะคริเลตและไดไวนิลเบนซีนต่อสัดส่วนวิทยา สมบัติทางความร้อนและความเสถียรของแคปซูล เมื่อใช้เมทิลอะคริเลตและไดไวนิลเบนซีนที่ 30 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จะได้ไมโครแคปซูลทรงกลมที่มีการขุบตัวที่ผิว ค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (224 จูลต่อกรัม ออกตะเดกเคน) และเกิดผลึก (246 จูลต่อกรัมออกตะเดกเคน) ของออกตะเดกเคนที่ถูกหุ้มใกล้เคียงกับของออกตะเดกเคนตั้งต้น (245 และ 251 จูลต่อกรัม ตามลำดับ) จากนั้นทำการไฮโดรไลซิสเพื่อเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูล ที่มีค่าความเป็นประจุที่ผิวประมาณ -33 มิลลิโวลต์ ซึ่งแสดงถึงการเกิดหมู่คาร์บอกซิลที่ผิวของไมโครแคปซูล อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิการเกิดผลึกของออกตะเดกเคนที่ถูกหุ้มลดลงอย่างมากจาก 25 เป็น 17 องศาเซลเซียส ซึ่งเรียกว่า การเย็นตัวยิ่งยวด ดังนั้น จึงได้ศึกษาการลดการเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดโดยการเติมสารก่อผลึก (1-ออกตะเดกานอล รูบิเทอร์ม 58 และกรดคลอโรอะซิติก) ที่ปริมาณต่างๆ จากทั้งสามชนิด พบว่าการใช้ 1-ออกตะเดกานอลให้ผลที่ดีที่สุด จากการทดลองอุณหภูมิการเกิดผลึกของออกตะเดกเคนที่

ถูกหุ้มเมื่อใช้ 1-ออกตะเตคานอลที่ 5 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของออกตะเตคเคน เพิ่มขึ้นไปถึง 24 องศาเซลเซียส ซึ่งใกล้เคียงกับของออกตะเตคเคนบริสุทธิ์ ในขณะที่ค่าความร้อนแฝงคงที่ จากนั้นนำไมโครแคปซูลที่ได้ไปเคลือบลงบนผ้าฝ้ายด้วยเทคนิคการจุ่ม อัด อบแห้ง เพื่อเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อน พบว่า พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลมีประสิทธิภาพในการเคลือบลงบนผ้าได้ดีกว่าพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูล เนื่องจากอันตรกิริยาของหมู่คาร์บอกซิลบนผิวของไมโครแคปซูลกับหมู่ฟังก์ชันของผ้า

ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า สามารถเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเตคเคนที่มีสมบัติทางความร้อนที่ดีได้ด้วยการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกโยกย้ายไอโอดีนตามด้วยการไฮโดรไลซิสไมโครแคปซูลที่ได้มีประสิทธิภาพในการเคลือบลงบนผ้าโดยปราศจากการใช้สารตัวเชื่อมภายนอก เนื่องจากอันตรกิริยาของหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของไมโครแคปซูลกับผ้า

คำสำคัญ: ไมโครแคปซูล วัสดุเก็บความร้อน การสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกโยกย้ายไอโอดีน ผ้าปรับสภาพความร้อน การเย็บตัวยั้งขาด

Thesis Title	Development of Thermal Adaptable Cloth Prototype with Polymer Capsule Encapsulated Heat Storage Materials
Name – Surname	Miss Saranya Jantang
Program	Innovative Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Preeyaporn Chaiyasat, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Assistant Professor Amorn Chaiyasat, Ph.D.
Academic Year	2017

ABSTRACT

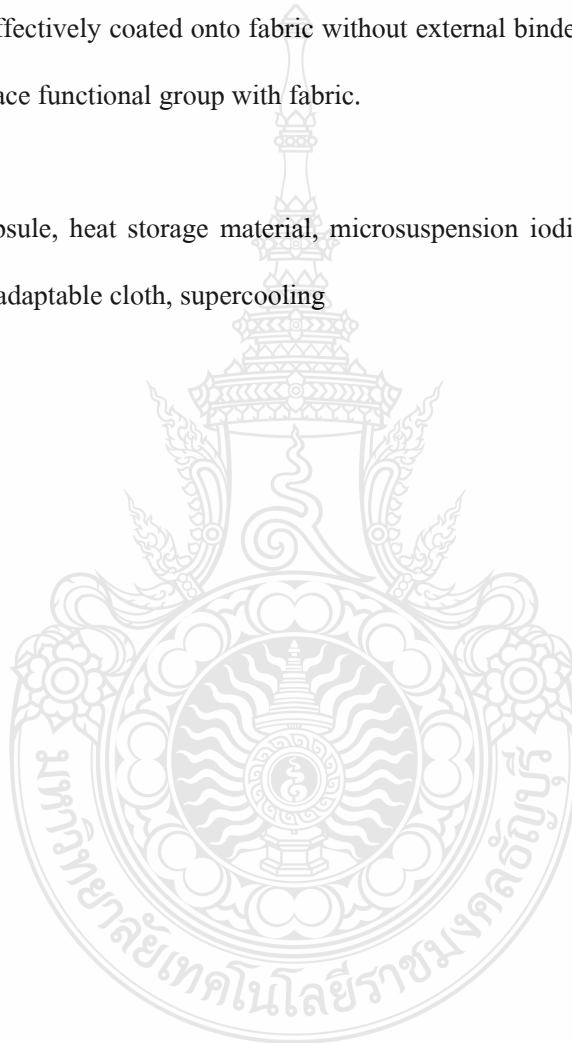
The research aimed to study the preparation of high performance poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene) (P(MMA-AA-DVB)) microcapsules encapsulating highly effective octadecane (OD) without supercooling for the preparation of thermal adaptable cloth prototype.

Firstly, the P(MMA-methyl acrylate (MA)-DVB) microcapsules were prepared by microsuspension iodine transfer polymerization (*ms* ITP). The influences of MA and DVB contents on the morphology, thermal properties and stability of microcapsule were investigated. The prepared microcapsules were spherical in shape with a dent at their surface by using 30 % of MA and 20% of DVB wt. The latent heats of melting (224 J/g-OD) and crystallization (246 J/g-OD) of the encapsulated OD were close to those of the original OD (245 and 251 J/g-OD, respectively). After that, the hydrolysis was carried out to prepare P(MMA-AA-DVB) microcapsules having -33 mV zeta potential value representing carboxyl groups formation at microcapsule surface. However, the crystallization temperature (T_c) of the encapsulated OD was significantly decreased from 25°C to 17°C which was called supercooling. Therefore, the addition of nucleating agents (1-octadecanol, Rubitherm 58 and chloroacetic acid) at various contents was investigated to study the reduction of supercooling. It was found that 1-octadecanol provided the best result. From the experiments, T_c of the encapsulated OD using 5 % wt of 1-octadecanol increased up to 24°C which was close to that of bulk OD while the latent heats were constant. After that, the obtained microcapsules were subsequently coated on the cotton fabric by pad-dry-cure method to prepare thermal adaptable cloth.

It was found that P(MMA-AA-DVB) microcapsules were coated more effectively on fabric than P(MMA-MA-DVB) microcapsules. This was due to the interaction of carboxyl group on the microcapsules surface with functional group of fabric.

Consequently, it can be concluded that the P(MMA-AA-DVB) encapsulated OD with excellent thermal properties could be prepared by *ms* ITP followed by hydrolysis. The obtained microcapsules were effectively coated onto fabric without external binder because of the interaction of microcapsules surface functional group with fabric.

Keywords: microcapsule, heat storage material, microsuspension iodine transfer polymerization, thermal adaptable cloth, supercooling



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร. ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร. อมร ไชยสัตย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร. สุปราณี แก้วภิรมย์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ผศ.ดร. สิงห์โต สกุลเขมฤทัย กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและแนะนำตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์ และ ผศ.ดร. อมร ไชยสัตย์ ที่ให้คำปรึกษาและแนะนำข้อคิดเห็นต่างๆตลอดระยะเวลาในการศึกษาอันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิทยานิพนธ์ และขอขอบพระคุณห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์คอลลอยด์ ภาควิชาเคมีและคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ และโครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม ที่สนับสนุนทุนการศึกษาตลอดระยะเวลา 2 ปี ทำให้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัวที่ให้อำลัใจเสมอมา ขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกๆท่าน ที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ให้คำปรึกษาชี้แนะแนวทางในการทำวิจัยจนกระทั่งมีวันนี้ และขอบคุณเพื่อนๆ กลุ่มพอลิเมอร์คอลลอยด์ทุกคนที่ช่วยเป็นกำลังใจจนประสบผลสำเร็จตามที่ได้คาดหวังไว้

สรัญญา จันทร์แดง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(5)
กิตติกรรมประกาศ.....	(7)
สารบัญ.....	(8)
สารบัญตาราง.....	(11)
สารบัญภาพ.....	(14)
บทที่ 1 บทนำ.....	20
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	20
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	22
1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์.....	22
1.4 กรอบแนวคิดของวิทยานิพนธ์.....	23
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	26
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	27
2.1 วัสดุเก็บความร้อน.....	27
2.1.1 สารประกอบอินทรีย์.....	27
2.1.2 สารประกอบอนินทรีย์.....	31
2.1.3 ยูเทคติก.....	32
2.2 เทคนิคการเอนแคปซูเลชัน.....	33
2.2.1 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกระบวนการทางกายภาพ.....	33
2.2.2 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกระบวนการทางเคมี.....	36
2.3 การเย็นตัวยิ่งยวด.....	39
2.4 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์.....	40
2.4.1 การสังเคราะห์แบบเอกพันธ์หรือระบบเนื้อเดียว.....	40

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.2 การสังเคราะห์แบบวิวิธพันธ์หรือระบบเนื้อผสม	41
2.5 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระ	43
2.5.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม	43
2.5.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบคอนโทรล/ตีฟวิ่ง	44
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	48
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน	51
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์	51
3.1.1 สารเคมี	51
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	52
3.2 แผนผังของงานวิจัย	53
3.3 การทดลอง	54
3.3.1 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูล หุ้มออกตะเดกเคน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย	54
3.3.2 การศึกษาการลดการยื่นตัวยิ่งยวดของออกตะเดกเคนในแคปซูล	59
3.3.3 การทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน	60
3.3.4 การเคลือบผ้าด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน	63
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	65
4.1 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้ม ออกตะเดกเคน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย	65
4.1.1 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโคร แคปซูล	65
4.1.2 การไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนพอลิเมทิลอะคริเลตเป็นพอลิอะคริลิก แอซิด	78
4.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนที่ไม่มีการยื่นตัวยิ่งยวด	81

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2.1 ผลของกรดคลอโรอะซิติกต่ออุณหภูมิการเกิดผลึกของออกตะเดเคน	82
4.2.2 ผลของรูบิเทอร์ม 58 ต่ออุณหภูมิการเกิดผลึกของออกตะเดเคน	87
4.2.3 ผลของ 1-ออกตะเดคานอลต่ออุณหภูมิการเกิดผลึกของออกตะเดเคน	93
4.3 การเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบด้วยการเคลือบผ้าฝ้ายด้วยพอลิเมอร์แคปซูลหุ้ม หุ้มวัสดุเก็บความร้อน	99
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	106
บรรณานุกรม	108
ภาคผนวก.....	114
ภาคผนวก ก การเผยแพร่ผลงาน	115
ประวัติผู้เขียน.....	127



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1	อุณหภูมิการหลอมเหลวและความร้อนแฝงของพาราฟิน	28
ตารางที่ 2.2	อุณหภูมิการหลอมเหลวและค่าความร้อนแฝงของวัสดุเก็บความร้อนที่ไม่ใช่พาราฟิน .	29
ตารางที่ 2.3	จุดหลอมเหลวและความร้อนแฝงของเกลือไฮเดรต.....	31
ตารางที่ 2.4	อุณหภูมิการหลอมเหลวและความร้อนแฝงของโลหะ.....	32
ตารางที่ 3.1	สถานะในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)แคปซูลหุ้ม ออกตะเดกเคน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกอนุโมลติสระบบ โยกย้ายไอโอดีน โดยใช้ไดไวนิลเบนซีน 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนต่างๆ ของเมทิลอะคริเลต	56
ตารางที่ 3.2	สถานะในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)แคปซูลหุ้ม ออกตะเดกเคน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกอนุโมลติสระบบ โยกย้ายไอโอดีน โดยใช้ไดไวนิลเบนซีน 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนต่างๆ ของเมทิลอะคริเลต	57
ตารางที่ 3.3	สถานะในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)แคปซูลหุ้ม ออกตะเดกเคน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกอนุโมลติสระบบ โยกย้ายไอโอดีน โดยใช้ไดไวนิลเบนซีน 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนต่างๆ ของเมทิลอะคริเลต	57
ตารางที่ 3.4	สถานะในการไฮโดรไลซิสพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไม โครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน	58
ตารางที่ 3.5	สถานะในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน ที่ไม่มีการเย็นตัวยิ่งยวด ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้ชนิดและปริมาณของสารก่อผลึก ต่างๆ.....	59
ตารางที่ 3.6	สถานะในการเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบด้วยพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บ ความร้อน โดยใช้นาโนพอลิยูรีเทนเป็นสารตัวเชื่อมอิมัลชัน	63

สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

ตารางที่ 3.7	สภาวะในการเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบด้วยพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน โดยใช้ปริมาณแคปซูลต่างๆกัน.....	63
ตารางที่ 4.1	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ และเปอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นวฏภาคต่อเนื่องของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ที่อัตราส่วนต่างๆ	69
ตารางที่ 4.2	เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพในการหุ้มออกตะเดกเคนภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน..	74
ตารางที่ 4.3	ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลว (ΔH_m) และการเกิดผลึก (ΔH_c) และอุณหภูมิในการหลอมเหลว (T_m) และการเกิดผลึก (T_c) ของออกตะเดกเคนในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	75
ตารางที่ 4.4	Zeta-potential ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน)หุ้มออกตะเดกเคน.....	78
ตารางที่ 4.5	เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพในการหุ้มออกตะเดกเคนภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เมื่อเติมกรดคลอโรอะซิติกที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	84
ตารางที่ 4.6	ค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะ อุณหภูมิในการหลอมเหลว และการเกิดผลึกและ Zeta- potential ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลที่มีการเติมกรดคลอโรอะซิติกที่มีความเข้มข้นต่างๆ	85
ตารางที่ 4.7	เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพในการหุ้มออกตะเดกเคนภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เมื่อเติมรูบิเทอร์ม 58 ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	89

สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

ตารางที่ 4.8	ค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะ อุณหภูมิในการหลอมเหลว และการเกิดผลึก และ Zeta- potential ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลที่มีการเติมรูบิเทอร์ม 58 ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	89
ตารางที่ 4.9	เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพในการหุ้มออกตะเดกเคนภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เมื่อเติมรูบิเทอร์ม 58 ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	94
ตารางที่ 4.10	ค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะ อุณหภูมิในการหลอมเหลว และการเกิดผลึกและ Zeta- potential ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลที่มีการเติม 1-ออกตะเดกานอลที่ความเข้มข้นต่างๆ ...	95
ตารางที่ 4.11	เปอร์เซ็นต์การเคลือบติดและเปอร์เซ็นต์ความคงทนต่อการซักล้างของพอลิเมอร์แคปซูล ที่ผ่านการไฮโดรไลซิสและไม่ไฮโดรไลซิสที่เคลือบอยู่บนผ้าฝ้าย ในสภาวะที่ใช้และไม่ใช้สารตัวเชื่อม.....	98
ตารางที่ 4.12	เปอร์เซ็นต์การเคลือบติดและความคงทนต่อการซักของแคปซูลที่ผ่านการไฮโดรไลซิสที่เคลือบอยู่บนผ้าฝ้าย ในสภาวะที่ไม่ใช้สารตัวเชื่อม	100

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 1.1	การเตรียมพอลิไดไวนิลเบนซีน/ออกตะเดกเคนไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการ สังเคราะห์แบบแขวนลอย	24
ภาพที่ 1.2	การเกิดการยื่นตัวยิ่งยวดของแคปซูลของพอลิไดไวนิลเบนซีนที่หุ้มเฮกซะเดกเคน	25
ภาพที่ 2.1	กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย	34
ภาพที่ 2.2	กระบวนการเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดส์เบด	35
ภาพที่ 2.3	การเตรียมพอลิแอลเลคติกแอซิดแคปซูลหุ้มวิตามินอีด้วยวิธีการระเหยตัวทำละลาย	36
ภาพที่ 2.4	การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิคโคอะเซอเวชัน	37
ภาพที่ 2.5	การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายในด้วยกระบวนการ สังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย	38
ภาพที่ 2.6	การเตรียมแคปซูลโดยใช้กลไกการพอลิเมอไรเซชันระหว่างรอยต่อที่ผิวโดยการ สังเคราะห์แบบอินซิitu	39
ภาพที่ 2.7	ลักษณะการเกิดผลึกแบบวิวิธพันธ์และแบบเอกพันธ์	40
ภาพที่ 2.8	กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์าร์	42
ภาพที่ 2.9	กลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์แบบเอกพันธ์	43
ภาพที่ 2.10	กลไกการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่ไม่เกิดอนุภาคอิสระในวัฏภาค ต่อเนื่องโดยใช้กลไกไอโอดีนทรานเฟอร์	47
ภาพที่ 3.1	โครงสร้างทางเคมีของ (a) เมทิลเมทาคริเลต (b) เมทิลอะคริเลต และ (c) ไดไวนิล เบนซีน	55
ภาพที่ 3.2	แผนภาพของการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน ด้วยกระบวนการ สังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยกลไกอนุภาคลิอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน	56
ภาพที่ 3.3	แผนภาพของการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) โดย กระบวนการไฮโครไลซิส	58

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 3.4 โครงสร้างทางเคมีของ (a) 1-ออกตะเดคานอล (b) กรดกลอโรอะซีติก และ (c) รูบิเทอร์ม 58..... 59
- ภาพที่ 4.1 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคนก่อนปั่นเหวี่ยงที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 85:10:5 (a) 75:20:5 (b) 65:30:5 (c) 80:10:10 (d) 70:20:10 (e) 60:30:10 (f) 70:10:20 (g) 60:20:20 (h) และ 50:30:20 (i)..... 67
- ภาพที่ 4.2 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคนหลังปั่นเหวี่ยงที่อัตราส่วนต่างๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 85:10:5 (a) 75:20:5 (b) 65:30:5 (c) 80:10:10 (d) 70:20:10 (e) 60:30:10 (f) 70:10:20 (g) 60:20:20 (h) และ 50:30:20 (i)..... 68
- ภาพที่ 4.3 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 85:10:5 (a) 75:20:5 (b) 65:30:5 (c) 80:10:10 (d) 70:20:10 (e) 60:30:10 (f) 70:10:20 (g) 60:20:20 (h) และ 50:30:20 (i)..... 70
- ภาพที่ 4.4 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคนที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 85:10:5 (a) 75:20:5 (b) 65:30:5 (c) 80:10:10 (d) 70:20:10 (e) 60:30:10 (f) 70:10:20 (g) 60:20:20 (h) และ 50:30:20 (i)..... 71

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.5 SEM micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน(เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 85:10:5 (a) 75:20:5 (b) 65:30:5 (c) 80:10:10 (d) 70:20:10 (e) 60:30:10 (f) 70:10:20 (g) 60:20:20 (h) และ 50:30:20 (i) 72
- ภาพที่ 4.6 TGA เทอร์โมแกรมของออกตะเดกเคนตั้งต้น (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน ที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 85:10:5 (—) 75: 20: 5 (—) 65: 30: 5 (—) 80: 10: 10 (—) 70: 20: 10 (—) 60: 30: 10 (—) 70:10:20 (—) 60:20:20 (—) และ 50:30:20 (—) 73
- ภาพที่ 4.7 DSC เทอร์โมแกรมของออกตะเดกเคนตั้งต้น (—) และออกตะเดกเคนที่อยู่ภายในพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูล ที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 85:10:5 (—) 75: 20: 5 (—) 65: 30: 5 (—) 80: 10: 10 (—) 70: 20: 10 (—) 60: 30: 10 (—) 70:10:20 (—) 60:20:20 (—) และ 50:30:20 (—) 76
- ภาพที่ 4.8 ปฏิกริยาการไฮโดรไลซิสหมู่เมทอกซีด้วยกรด (a) และเบส (b) 78
- ภาพที่ 4.9 FT-IR spectra ของออกตะเดกเคนตั้งต้น (a) พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนก่อน (b) และหลัง (c) ไฮโดรไลซิส 79

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.10 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไคไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้ม ออกตะเดกเคนก่อน (a-d) และ หลัง (a'-d') การปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที โดยใช้ปริมาณของกรดคลอโรอะซิติก (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0 (a และ a') 5 (b และ b') 10 (c และ c') และ 15 (d และ d')..... 81
- ภาพที่ 4.11 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a-d) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไคไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน ที่ปริมาณของกรดคลอโรอะซิติก (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0 (a และ a') 5 (b และ b') 10 (c และ c') และ 15 (d และ d')..... 82
- ภาพที่ 4.12 TGA เทอร์โมแกรมของออกตะเดกเคนตั้งต้น (—) กรดคลอโรอะซิติก (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไคไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน ที่ปริมาณกรดคลอโรอะซิติก 5 (—) 10 (—) และ 15 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก 83
- ภาพที่ 4.13 DSC thermograms ของออกตะเดกเคนตั้งต้น (—) กรดคลอโรอะซิติก (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไคไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน (—) ที่ปริมาณกรดคลอโรอะซิติก 5 (—) 10 (—) และ 15 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก 84
- ภาพที่ 4.14 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไคไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้ม ออกตะเดกเคนก่อน (a-d) และหลัง (a'-d') ปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที โดยใช้ปริมาณของรูบิเทอร์ม 58 (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0 (a และ a') 5 (b และ b') 10 (c และ c') และ 15 (d และ d') 87
- ภาพที่ 4.15 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a-d) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไคไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน ที่ปริมาณของรูบิเทอร์ม 58 (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0 (a และ a') 5 (b และ b') 10 (c และ c') และ 15 (d และ d').... 87

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.16 TGA เทอร์โมแกรมของออกตะเดเคนตั้งต้น (—) รูบิเทอร์ม 58 (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน ที่ปริมาณรูบิเทอร์ม 58 ที่ 5 (—) 10 (—) และ 15 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก 88
- ภาพที่ 4.17 DSC thermograms ของออกตะเดเคนตั้งต้น (—) รูบิเทอร์ม 58 (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน (—) ที่ปริมาณรูบิเทอร์ม 58 ที่ 5 (—) 10 (—) และ 15 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก 90
- ภาพที่ 4.18 สารแขวนลอยของ พอลิ (เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน ก่อน (a-d) และ หลัง (a'-d') ปั่นเหวี่ยงความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที โดยใช้ปริมาณของ 1-ออกตะเดคานอล (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0 (a และ a') 5 (b และ b') 10 (c และ c') และ 15 (d และ d').... 92
- ภาพที่ 4.19 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a-b) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน (a และ a') ที่ปริมาณของ 1-ออกตะเดคานอล (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0 (a และ a') 5 (b และ b') 10 (c และ c') และ 15 (d และ d') 92
- ภาพที่ 4.20 SEM micrographs ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน ที่ปริมาณของ 1-ออกตะเดคานอล (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0 (a) 5 (b) 10 (c) และ 15 (d)..... 93
- ภาพที่ 4.21 TGA เทอร์โมแกรมของออกตะเดเคนตั้งต้น (—) 1-ออกตะเดคานอล (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคนที่ปริมาณ 1-ออกตะเดคานอลที่ 5 (—) 10 (—) และ 15 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก 93

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.22 DSC thermograms ของออกตะเดเคนตั้งต้น (—) 1-ออกตะเดคานอล (—) และพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน ที่ ปริมาณ 1-ออกตะเดคานอลที่ 0 (—) 5 (—) 10 (—) และ 15 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	95
ภาพที่ 4.23 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลบนผ้าฝ้ายโดยใช้แคปซูลที่ไฮโดรไล ซิส (a, b) และไมไฮโดลไลซิส (c, d) ในสภาวะที่ไม่ใช้ (a, c) และใช้สารตัวเชื่อม (b, d)	97
ภาพที่ 4.24 SEM micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลบนผ้าฝ้ายโดยใช้แคปซูลที่ไฮโดรไลซิส (a, b) และไมไฮโดลไลซิส (c, d) ในสภาวะที่ไม่ใช้สารตัวเชื่อม (a, c) และใช้สารตัวเชื่อม (b, d)	98
ภาพที่ 4.25 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เคลือบบนผ้าฝ้ายโดยใช้แคปซูลที่ ไฮโดรไลซิสในสภาวะที่ไม่ใช้สารตัวเชื่อมที่ปริมาณแคปซูล 2.5 (a) 5 (b) และ 10 (c) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	99
ภาพที่ 4.26 SEM micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เคลือบบนผ้าฝ้ายโดยใช้แคปซูลที่ ไฮโดรไลซิสในสภาวะที่ไม่ใช้สารตัวเชื่อม ที่ปริมาณแคปซูล 2.5 (a) 5 (b) และ 10 (c) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	99

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เนื่องจากอุตสาหกรรมสิ่งทอของไทยมีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาเศรษฐกิจของประเทศเป็นอย่างมาก และมีปริมาณการส่งออกที่สูง สามารถนำเงินตราเข้าประเทศได้อย่างต่อเนื่อง รายได้จาก การส่งออกไม่ต่ำกว่าปีละ 120,000 ล้านบาท อย่างไรก็ตาม การแข่งขันในอุตสาหกรรมนี้มีค่อนข้างสูง การเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์เพื่อเพิ่มโอกาสทางการแข่งขันจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง การเคลือบอนุภาคนาโน (Nanoparticles) หรือแคปซูล (Capsules) ลงไปบนเส้นใยสังเคราะห์เป็นรูปแบบหนึ่งที่น่าสนใจมากเพื่อสร้างจุดเด่นให้ผลิตภัณฑ์สิ่งทอ โดยในอนุภาคหรือแคปซูลนี้จะมีสารที่สำคัญบรรจุอยู่ภายใน ซึ่งขึ้นกับวัตถุประสงค์ที่ต้องการและการใช้งาน เนื่องจากภูมิภาคอาเซียนเป็นภูมิภาคที่มีอากาศร้อนทั้งปีและอุณหภูมิเฉลี่ยทั้งปีสูงกว่า 30 องศาเซลเซียส ดังนั้น ผ้าปรับสภาพความร้อน (Thermal adaptable cloths) ซึ่งเคลือบด้วยพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน (Heat Storage Materials) หรือวัสดุเปลี่ยนวัฏภาค (Phase change materials) เพื่อให้ผู้สวมใส่เสื้อผ้ารู้สึกเย็นสบาย [1-3] จึงเป็นแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจในการพัฒนาอุตสาหกรรมสิ่งทอเพื่อรองรับการแข่งขันเสรีการค้า ในประชาคมเศรษฐกิจอาเซียน วัสดุเก็บความร้อนมีหลักการทำงาน คือ วัสดุจะดูดความร้อนเข้าไปเมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมมีค่าสูงกว่าอุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting temperature; T_m) ของวัสดุ และวัสดุจะค่อยๆ เปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลว และจะคายพลังงานความร้อนออกมา เมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมมีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystallization temperature; T_c) ของวัสดุ และวัสดุจะค่อยๆ เปลี่ยนสถานะกลับมาเป็นของแข็งอีกครั้งและจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นวัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆ วัสดุดังกล่าวนี้นิยมนำมาใช้งานในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น ใช้ในการปรับสภาพอากาศภายในอาคาร (Air conditioning) โดยการผสมกับวัสดุในการก่อสร้างอาคาร เช่น อิฐ กระจกติดผนัง หรือสีทาอาคาร [4] ใช้ในการกักเก็บพลังงาน (Solar heat storage) [5] และใช้เคลือบผ้าเป็นผ้าปรับสภาพความร้อน [6] เป็นต้น แต่เนื่องจากการใช้งานวัสดุดังกล่าวโดยตรงอาจมีการปนเปื้อนจากสารอื่นๆ เกิดการสลายตัวหรือสูญเสียสมบัติเฉพาะในระหว่างการใช้งานได้ และส่วนใหญ่มีค่าการนำ

ความร้อน (Thermal conductivity) ที่ค่อนข้างต่ำ ดังนั้น การเตรียมเป็นแคปซูลหุ้มวัสดุดังกล่าวจึงเป็นวิธีที่ได้รับความสนใจ ซึ่งนอกจากจะป้องกันการปนเปื้อนและการสลายตัวในระหว่างการใช้งานแล้วยังเพิ่มพื้นที่ผิวของวัสดุเก็บความร้อน ซึ่งจะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการถ่ายเทความร้อนและลดข้อด้อยเกี่ยวกับค่าการนำความร้อนของวัสดุเก็บความร้อนได้อีกทางหนึ่ง การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่นิยม คือ การสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกระบวนการแบบแขวนลอย (Suspension polymerization) เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการหุ้มวัสดุเก็บความร้อนได้ในปริมาณที่สูง [7-9] อย่างไรก็ตาม แคปซูลของวัสดุเก็บความร้อนโดยทั่วไปมีข้อด้อยใหญ่ๆอยู่สองข้อ คือ (1) เปลือกของพอลิเมอร์ส่วนมากจะทำให้ค่าความร้อนแฝงของวัสดุเก็บความร้อนที่อยู่ในแคปซูลต่ำกว่าของวัสดุตั้งต้นที่ไม่ได้ถูกหุ้มค่อนข้างมาก และ (2) เกิดการเย็นตัวยิ่งยวด (Supercooling) ของวัสดุเก็บความร้อนในแคปซูล โดยอุณหภูมิการเกิดผลึกจะลดลงต่ำกว่าของวัสดุเก็บความร้อนที่ไม่ถูกหุ้ม ทำให้เกิดการคายความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าปกติ ข้อด้อยทั้งสองข้อนี้เป็นอุปสรรคสำคัญในการนำแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนไปประยุกต์ใช้งานจริง ในระยะเวลาประมาณมากกว่า 10 ปีที่ผ่านมา ได้มีการศึกษาและพัฒนาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลดังกล่าวให้มีประสิทธิภาพ [7-15] โดยพบว่าชนิดของพอลิเมอร์ที่นำมาใช้เป็นเปลือกมีผลต่อค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะ หรือค่าปริมาณความร้อนที่ถูกดูดหรือคายออกมาของวัสดุเก็บความร้อน โดยการใช้พอลิเมอร์ชนิดมีขั้วเป็นเปลือกจะไม่ทำให้ค่าความร้อนแฝงลดลง อย่างไรก็ตาม ในการประยุกต์ใช้พอลิเมอร์แคปซูลดังกล่าวในผลิตภัณฑ์ต่างๆ ปัญหาการเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดของวัสดุเก็บความร้อนในแคปซูล ยังจำเป็นต้องได้รับการปรับปรุง เนื่องจากหากอุณหภูมิในการเกิดผลึกลดลงมากเกินไป จะเกิดการดูดความร้อนเพียงอย่างเดียว วัสดุเก็บความร้อนจะไม่สามารถทำงานได้ครบวัฏจักร จึงจำเป็นต้องศึกษาการลดการเกิดการเย็นตัวยิ่งยวด ซึ่งหากสามารถปรับปรุงได้ จะทำให้พอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพสูงสุด สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานทั้งด้านสิ่งทอและอื่นๆได้จริงอย่างมีประสิทธิภาพ โดยจากการค้นคว้าข้อมูลและการทำวิจัยเบื้องต้นพบว่าแนวทางหนึ่งที่สามารถลดการเกิดการเย็นตัวยิ่งยวด คือ การเติมสารก่อผลึก (Nucleating agent) ลงในแคปซูล ซึ่งวัสดุดังกล่าวจะมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะที่สูงกว่าวัสดุเก็บความร้อน เมื่อใช้สารก่อผลึกในปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยเหนี่ยวนำและเร่งการเกิดผลึกของวัสดุเก็บความร้อนในพอลิเมอร์แคปซูลทำให้สามารถเกิดผลึกได้ที่อุณหภูมิต่ำ

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จะนำเทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน (Iodine transfer polymerization; ITP) โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยมาใช้ โดยจะทำการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มออกตะเดเคน (Octadecane) เป็นวัสดุเก็บความร้อน ซึ่งมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะอยู่ที่ประมาณ 27-30 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่า การใช้พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ซึ่งมีความชอบน้ำเป็นเปลือกจะไม่ทำให้ค่าความร้อนแฝงของออกตะเดเคนลดลง และได้แคปซูลที่มีความแข็งแรงเนื่องจากมีโครงสร้างแบบร่างแห (Crosslinked polymer) จากนั้นจะศึกษาการผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ เพื่อลดการเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดของวัสดุเก็บความร้อน และนำแคปซูลดังกล่าวไปใช้ในการเคลือบผ้าเพื่อเป็นต้นแบบในการเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อน ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาผลิตภัณฑ์สิ่งทอและสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในผลิตภัณฑ์อื่นๆ ได้ต่อไปในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มออกตะเดเคน
- 1.2.2 เพื่อศึกษาชนิดและปริมาณของสารก่อผลึกที่เหมาะสมสำหรับลดการเย็นตัวยิ่งยวดของออกตะเดเคน
- 1.2.3 เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำพอลิเมอร์แคปซูลที่ได้ไปเคลือบผ้าเพื่อเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบ

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

- 1.3.1 สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน)แคปซูลหุ้มออกตะเดเคน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกการสังเคราะห์อนุโมลติสระแบบโยกย้ายไอโอดีน และทดสอบลักษณะเฉพาะของไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ เช่น สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก อะนาไลซิส (Thermogravimetric

analysis; TGA) และดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential scanning calorimetry; DSC) ค่าความเป็นประจุของแคปซูลด้วยการวัดค่าศักย์ซีต้า (Zeta potential) ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ (Free polymer particle) ในวิภูภาคต่อเนื่องด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง (Dynamic light scattering; DLS) และลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope; OM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

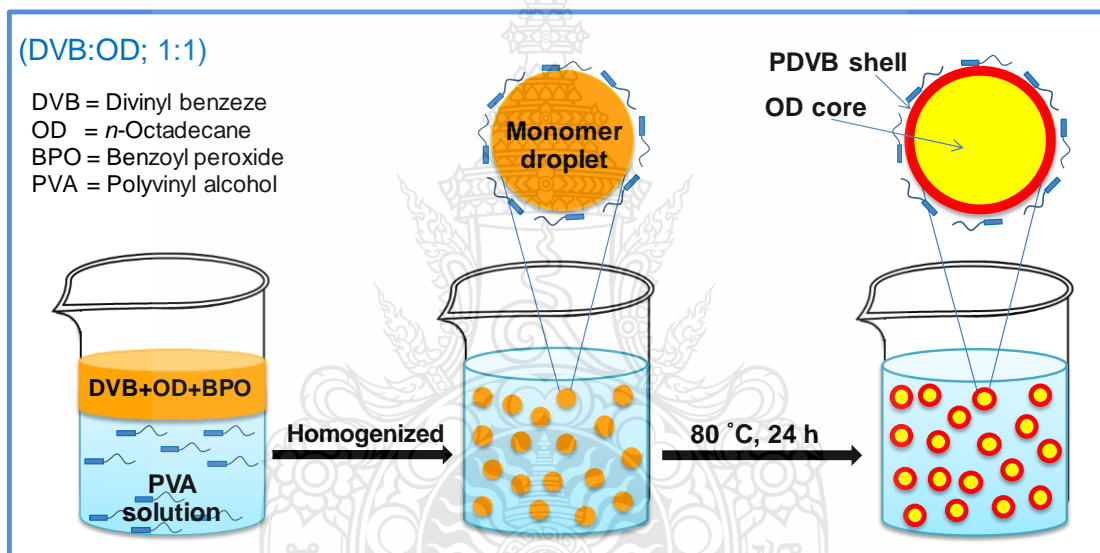
1.3.2 หาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิไดไวไนลเบนซีน)แคปซูลหุ้มออกตะเดเคนที่ไม่เกิดการเย็นตัวยิ่งยวดโดยการเติมสารก่อผลึก โดยศึกษาชนิดและปริมาณของสารก่อผลึก และทำการทดสอบสมบัติทางความร้อน

1.3.3 ศึกษาการเคลือบผ้าด้วยพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้และทดสอบสมบัติที่เกี่ยวข้อง เช่น การกระจายตัวของแคปซูลบนผ้า ปริมาณแคปซูลบนผ้า ความคงทนต่อการซักล้าง เป็นต้น

1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

ในการเตรียมเป็นพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน เทคนิคหนึ่งที่มีความนิยม คือ การสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยอาศัยกลไกการแยกวิภูภาคภายใน (Internal phase separation) ระหว่างวัสดุเก็บความร้อนและสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นในหยดหรือในพอลิเมอร์แคปซูล (ภาพที่ 1.1) โดยในการสังเคราะห์แบบแขวนลอย การพอลิเมอไรเซชันจะเกิดในหยดของมอนอเมอร์ที่กระจายตัวในน้ำ เนื่องจากวัสดุเก็บความร้อนกลุ่มพาราฟินเป็นสารที่ไม่มีขั้วจึงละลายได้ดีในหยดมอนอเมอร์ และจะอยู่ในแคปซูลเมื่อมอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ ไม่ละลายออกมาในวิภูภาคต่อเนื่อง ทำให้มีประสิทธิภาพในการกักเก็บวัสดุ (Encapsulation efficiency) สูงมากและได้ผลผลิตของแคปซูลที่สูงกว่าเทคนิคอื่นๆ [7, 9] เมื่อใช้พอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำสูงเป็นเปลือกจะทำให้ค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะของวัสดุเก็บความร้อนมีค่าสูงใกล้เคียงกับวัสดุเก็บความร้อนตั้งต้น แต่มีโอกาสเกิดอนุภาคครั้งที่สอง (Secondary nucleation) หรืออนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวิภูภาคต่อเนื่องค่อนข้างมาก ซึ่งจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ [16] สามารถลดการเกิดอนุภาคครั้งที่สองหรืออนุภาคพอลิเมอร์อิสระได้โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีน ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย เนื่องจากการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่ใช้เทคนิคดังกล่าว สารโยกย้ายสาย

โซ่ คือ ไอโอไดคตินแรดิคอลซึ่งมีความไม่มีขั้วจะละลายอยู่ในหยดของมอนอเมอร์ แรดิคอลและโพลิโกลเมอร์แรดิคอลที่เกิดขึ้นในหยดมอนอเมอร์ (Monomer droplet) จะมีโอกาสน้อยมากที่จะหลุดออกมาจากหยดมอนอเมอร์เพื่อมาเกิดพอลิเมอร์เชนในน้ำ เพราะแรดิคอลจะมีเวลาน้อยมากที่จะอยู่ในรูปอิสระ โดยจะถูกสารโกลยย้ายสายโซ่จับไว้ประกอบกับความไม่มีขั้ว ทำให้การเกิดอนุภาคใหม่ในวัฏภาคต่อเนื่องลดลงอย่างมาก ในขณะที่ความแข็งแรงของเปลือกพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นเนื่องจากทุกสายโซ่พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จะมีความยาวใกล้เคียงกัน การจัดเรียงตัวของสายโซ่จึงมีความเป็นระเบียบสูง ซึ่งแตกต่างจากการสังเคราะห์โดยทั่วไปที่ความยาวสายโซ่แตกต่างกันเมื่อเรียงตัวเกิดเป็นเปลือกพอลิเมอร์จะมีช่องว่างไม่สม่ำเสมออยู่ภายในทำให้มีความแข็งแรงน้อยกว่า

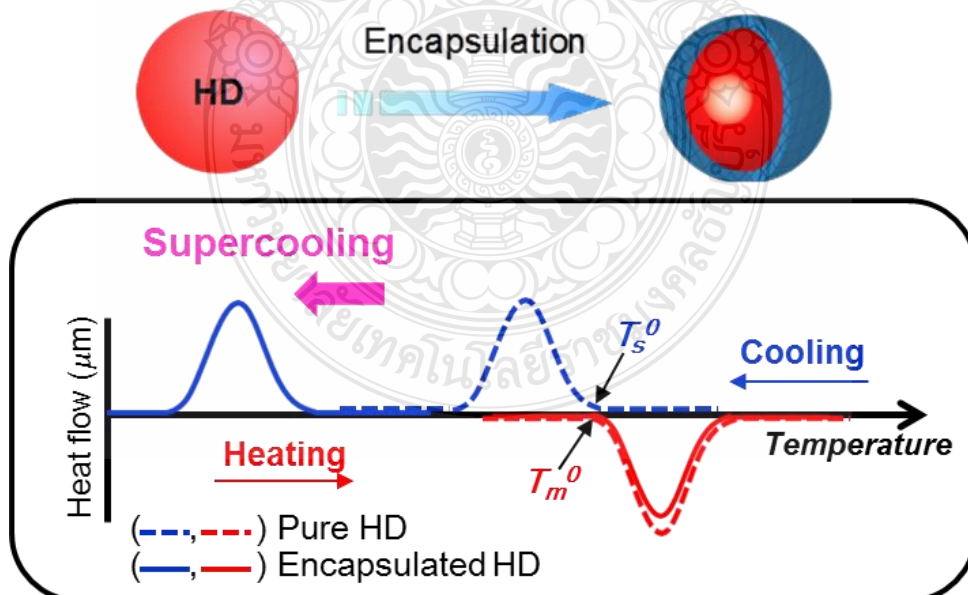


ภาพที่ 1.1 การเตรียมพอลิไดวินิลเบนซีน/ออกตะเดเคนไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [10]

อย่างไรก็ตาม เมื่อนำวัสดุเก็บความร้อนมาหุ้มในแคปซูล จะเกิดปรากฏการณ์การเย็นตัวยิ่งยวดขึ้นอย่างชัดเจน [7, 8, 10-15, 17-20] เนื่องจากพฤติกรรมการเกิดผลึกของวัสดุเก็บความร้อนเปลี่ยนแปลงไปจากสภาวะปกติ โดยทั่วไปการเกิดผลึกของสารต่างๆจะเกิดผ่านนิวเคลียสที่อยู่ภายในวัสดุ โดยเริ่มต้นจะเกิดนิวเคลียสขนาดเล็กขึ้นก่อนและทำหน้าที่เป็นจุดเริ่มต้นของการเกิดผลึก และผลึกจะเกิดการแผ่ขยายออกไปจากจุดเริ่มต้นอย่างรวดเร็ว [21] ในกรณีของสารที่อยู่เป็นเนื้อเดียวกัน (Bulk) จะมีสารปนเปื้อน (Impurity) จำนวนหนึ่งกระจายอยู่ในเนื้อสาร ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นนิวเคลียส

เริ่มต้นของการเกิดผลึก ทำให้เกิดผลึกได้ง่าย เรียกว่า การเกิดผลึกแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous nucleation) แต่ในกรณีของสารที่ถูกทำให้เป็นหยดเล็กๆหรือเมื่อสารเหล่านั้นถูกหุ้มอยู่ภายในแคปซูล ทำให้มีปริมาณสารปนเปื้อนที่จะเป็นนิวเคลียสแตกต่างกันในแต่ละอนุภาคและมีพื้นที่ที่จำกัด ต่างจากสารที่ไม่ถูกหุ้มที่เป็นวัสดุภาคเดียวกัน เมื่อไม่มีจุดเริ่มต้นของการเกิดผลึกทำให้ต้องเกิดนิวเคลียสเล็กๆขึ้นเอง เรียกว่า การเกิดผลึกแบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) ซึ่งจะไม่เสถียร จึงต้องเกิดผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่าปกติเพื่อให้ความเสถียรของนิวเคลียสเริ่มต้นมากขึ้น ก่อนที่จะเกิดการแผ่ขยายไปภายใน ดังจะเห็นได้จากเอกซะเดกเคนที่ถูกหุ้มในแคปซูลเมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิการเกิดผลึกกับเอกซะเดกเคนบริสุทธิ์ที่ไม่มีการห่อหุ้มด้วยพอลิเมอร์หรือวัสดุอื่นๆ พบว่าในกรณีแรกจะมีการเลื่อนตำแหน่งของอุณหภูมิการเกิดผลึกที่อุณหภูมิต่ำลง (ภาพที่ 1.2) [13-15] ทำให้วัสดุเก็บความร้อนที่ถูกหุ้มอยู่ในแคปซูลมีประสิทธิภาพลดลง

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงต้องทำการลดการเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดของพาราฟินที่ถูกหุ้มในแคปซูลโดยจะใช้สารก่อผลึกเพื่อทำหน้าที่เป็นนิวเคลียสเริ่มต้นของการเกิดผลึก ซึ่งคาดว่าจะลดการเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนได้ ซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการนำแคปซูลที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมได้อย่างมีประสิทธิภาพ



ภาพที่ 1.2 การเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดของแคปซูลของพอลิไดไวนิลเบนซีนที่หุ้มเอกซะเดกเคน

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิได-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลโดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคนิวเคลียสแบบโยกย้ายไอโอดีน ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่มีค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะใกล้เคียงกับ ออกตะเดเคนตั้งต้นและไม่เกิดการเย็นตัวยิ่งยวด

1.5.2 ได้ผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุ เก็บความร้อน



บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุเก็บความร้อน

วัสดุเปลี่ยนวัฏภาค หรือวัสดุเก็บความร้อน เป็นวัสดุที่มีความสามารถในการกักเก็บพลังงาน ในรูปของความร้อนแฝงเหนืออุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาคของวัสดุ ที่อุณหภูมิต่ำวัสดุเก็บความร้อนจะมีสถานะเป็นของแข็ง เมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมสูงขึ้นวัสดุเก็บความร้อนจะดูดพลังงานความร้อน และเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลว ในทางกลับกันเมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมลดลงวัสดุเก็บความร้อนจะคายพลังงานความร้อนและเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็งเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นวัฏจักรเช่นนี้ การใช้วัสดุเก็บความร้อนจึงเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดวิธีหนึ่ง ในการจัดเก็บและถ่ายโอนพลังงานความร้อน เกณฑ์ในการเลือกวัสดุเก็บความร้อนที่ดีต้องคำนึงถึงสมบัติดังต่อไปนี้ [22] สมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic properties) คือ มีจุดหลอมเหลว ในช่วงอุณหภูมิที่ต้องการใช้งาน ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลวต่อหน่วยปริมาตรสูง ค่าการนำความร้อนสูง มีความร้อนจำเพาะและความหนาแน่นสูง การเปลี่ยนแปลงปริมาตร เนื่องจากการเปลี่ยนสถานะต่ำ สมบัติทางจลนศาสตร์ (Kinetics properties) คือ มีอัตราการเกิดนิวเคลียสสูงเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดการเย็นตัวยิ่งยวด อัตราการเกิดผลึกเมื่ออุณหภูมิลดลงหลังการหลอมเหลวสูง สมบัติทางเคมี (Chemical properties) คือ มีวัฏจักรการแข็งตัวและหลอมเหลวที่สมบูรณ์ มีความเสถียรทางเคมีสูง ไม่สลายตัวในวัฏจักรการแข็งตัวและหลอมเหลว ไม่กัดกร่อน ไม่เป็นพิษ ไม่ไวไฟและไม่เป็นวัตถุระเบิด และสมบัติทางด้านเศรษฐกิจ (Economic properties) คือ มีต้นทุนต่ำและหาซื้อได้ง่าย ปัจจัยหลักในการเลือกใช้ให้เหมาะสมกับการนำไปใช้งานควรคำนึงถึงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะที่เหมาะสมกับใช้งาน ปริมาณความจุความร้อน และถ่ายโอนความร้อนที่ดีเป็นหลัก [22, 23] การจำแนกประเภทของวัสดุเก็บความร้อนแบ่งออกเป็น 3 ประเภท [24] ดังนี้

2.1.1 สารประกอบอินทรีย์ (Organic compounds)

วัสดุเก็บความร้อนประเภทสารประกอบอินทรีย์แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

2.1.1.1 พาราฟิน (Paraffin)

พาราฟินหรือไขพาราฟิน (Paraffin waxes) เป็นสารประกอบอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนและอัลเคน เช่น เฮกซะเดเคน (Hexadecane) และออกตะเดเคน โครงสร้างทางเคมีทั่วไปคือ C_nH_{2n+2} จุดหลอมเหลวและความร้อนแฝงจะเพิ่มขึ้นตามความยาวโซ่คาร์บอน พาราฟินได้รับความนิยมในการใช้งานมากเนื่องจากมีช่วงอุณหภูมิการหลอมเหลวและเกิดผลึกที่กว้าง มีความร้อนในการหลอมเหลวสูง (High heat of fusion) เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ไม่กัดกร่อน ไม่ไวไฟต่อการเกิดปฏิกิริยาและราคาถูก อย่างไรก็ตาม พาราฟินมีค่าการนำความร้อนค่อนข้างต่ำเมื่อนำมาใช้งานโดยตรง และมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเนื่องจากการเปลี่ยนวัฏภาคค่อนข้างสูง [25] ตารางที่ 2.1 แสดงอุณหภูมิการหลอมเหลวและความร้อนแฝงการหลอมเหลวของพาราฟิน

ตารางที่ 2.1 อุณหภูมิการหลอมเหลวและความร้อนแฝงของพาราฟิน [26, 27]

ชื่อ	สูตรเคมี	อุณหภูมิการหลอมเหลว (°C)	ค่าความร้อนแฝง (KJ/Kg)
โดเดเคน	$C_{12}H_{26}$	-12.0	216.0
ไตรเดเคน	$C_{13}H_{28}$	-6.0	n.a.
เทตระเดเคน	$C_{14}H_{30}$	5.5	231.0
เพนตะเดเคน	$C_{15}H_{32}$	10.0	207.0
เฮกซะเดเคน	$C_{16}H_{34}$	18.2	238.0
เฮปตะเดเคน	$C_{17}H_{36}$	22.0	215.0
ออกตะเดเคน	$C_{18}H_{38}$	28.2	245.0
โนนาเดเคน	$C_{19}H_{40}$	31.9	222.0
อีโคเซน	$C_{20}H_{42}$	37.0	247.0
เฮนไนโคเซน	$C_{21}H_{44}$	41.0	215.0
โดโคเซน	$C_{22}H_{46}$	44.0	249.0
ไตรโคเซน	$C_{23}H_{48}$	47.0	234.0
เทตระโคเซน	$C_{24}H_{50}$	51.0	255.0
เพนตะโคเซน	$C_{25}H_{52}$	54.0	238.0
เฮกซะโคเซน	$C_{26}H_{54}$	56.0	257.0

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

ชื่อ	สูตรเคมี	อุณหภูมิการหลอมเหลว (°C)	ค่าความร้อนแฝง (KJ/Kg)
เฮปตะโคเซน	C ₂₇ H ₅₆	59.0	236.0
ออกตะโคเซน	C ₂₈ H ₅₈	61.0	255.0
โนนาโคเซน	C ₂₉ H ₆₀	64.0	240.0
ไดอะคอนเซน	C ₃₀ H ₆₂	65.0	252.0
เฮนตะคอนเซน	C ₃₁ H ₆₄	68.0	242.0
โดไดคอนเทน	C ₃₂ H ₆₆	70.0	170.0
ไตรไตรคอนเซน	C ₃₃ H ₆₈	71.0	189.0
เตตระไตรคอนเซน	C ₃₄ H ₇₀	75.9	269.0

2.1.1.2 สารที่ไม่ใช่พาราฟิน (Non-paraffin)

วัสดุเก็บความร้อนกลุ่มที่ไม่ใช่พาราฟิน ได้แก่ กรดไขมัน เอสเทอร์ แอลกอฮอล์ และไกลคอล แสดงดังตารางที่ 2.2 ซึ่งมีข้อดีคือ สามารถย่อยสลายได้เองในธรรมชาติ ซึ่งวัสดุเก็บความร้อนแต่ละตัวในกลุ่มนี้จะมีสมบัติเฉพาะตัว ต่างจากพาราฟินที่มีสมบัติใกล้เคียงกัน สมบัติที่สำคัญของวัสดุเก็บความร้อนกลุ่มนี้ คือ ความร้อนในการหลอมเหลวสูง แต่ค่าการนำความร้อนต่ำ ติดไฟง่าย มีจุดวาบไฟต่ำ มีฤทธิ์กัดกร่อน มีความเป็นพิษ ไม่เสถียรที่อุณหภูมิสูงและมีราคาสูง ซึ่งถือเป็นข้อจำกัดในการนำไปใช้งานจึงไม่ได้รับความนิยมมากนัก

ตารางที่ 2.2 อุณหภูมิการหลอมเหลวและค่าความร้อนแฝงของวัสดุเก็บความร้อนที่ไม่ใช่พาราฟิน

[28]

ชื่อ	สูตรเคมี	อุณหภูมิการหลอมเหลว (°C)	ค่าความร้อนแฝง(KJ/Kg)
ไตรเอทิลีน ไกลคอล	C ₆ H ₁₄ O ₄	-7.0	247.0
กรดฟอร์มิก	CH ₂ O ₂	7.8	247
กรดคาไพโรลิก	C ₈ H ₁₆ O ₂	16.3	149
ไดเมทิลซัลฟอกไซด์	C ₂ H ₆ OS	16.5	85.7
กลีเซอริน	C ₃ H ₈ O ₃	17.9	198.7

ตารางที่ 2.2 (ต่อ)

ชื่อ	สูตรเคมี	อุณหภูมิการหลอมเหลว (°C)	ค่าความร้อนแฝง(KJ/Kg)
บิวทิลสเตียเรต	$C_{22}H_{44}O_2$	19.0	140.0
ไวนิลสเตียเรต	$C_{20}H_{38}O_2$	27.0-29.0	122.0
กรดคาพิก	$C_{10}H_{20}O_2$	32.0	152.7
ฟีนอล	C_6H_6O	41	120
เฮบตะเดคคาโนน	$C_{17}H_{30}O$	41	201
พารา-โจลูย์ดีน	C_7H_9N	43.3	167
ไซยาไมด์	CN_2	44	209
เมทิลอีโคซานต	$C_{21}H_{42}O_2$	45	230
กรดไฮโดรซันามิก	$C_9H_{10}O_2$	48	118
เซทิลแอลกอฮอล์	$C_{16}H_{34}O$	49.3	141
แอลฟา-เนปทิลลามีน	$C_{10}H_9N$	50	93
แคมฟิน	$C_{10}H_{16}$	50	238
ออโร-ไนโตรอะนิลีน	$C_6H_6N_2O_2$	50	93
โทมอล	$C_{10}H_{14}O$	51.5	115
เมทิลเบนเนท	$C_{23}H_{46}O_2$	52	234
ไดฟีนิลลามีน	$C_{12}H_{11}N$	52.9	107
พารา-ไดคลอโรเบนซีน	$C_6H_4Cl_2$	53.1	121
ออโร-ไซลีนไดคลอไรด์	$C_8H_8Cl_2$	55	121
กรดคลอโรอะซีติก	$C_2H_3ClO_2$	56	130
ไนโตรเนฟทาลีน	$C_{10}H_7NO_2$	56.7	103
แอลฟา-คลอโรอะซีติก	$C_2H_3O_2Cl$	61.2	130
แอซิด			
กรดไกลโคลิก	$C_2H_4O_3$	63	109
พารา-โบรมอฟีนอล	C_6H_5BrO	63.5	86

2.1.2 สารประกอบอนินทรีย์ (Inorganic compounds)

วัสดุเก็บความร้อนประเภทสารประกอบอนินทรีย์ แบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือ เกลือไฮเดรตและโลหะ ซึ่งมีข้อดีหลายประการ เช่น ความร้อนในการหลอมเหลว และค่าการนำความร้อนสูง การเปลี่ยนแปลงปริมาตรน้อยและมีราคาถูก

2.1.2.1 เกลือไฮเดรต (Salt hydrates)

เกลือไฮเดรตเป็นเกลืออนินทรีย์ที่มีน้ำอยู่ในโครงสร้างผลึก สูตรทั่วไปคือ $AB \cdot nH_2O$ เช่น $K_2HPO_4 \cdot 6H_2O$ $FeBr_3 \cdot 6H_2O$ $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ และ $CaCl_2 \cdot 12H_2O$ อุณหภูมิการหลอมเหลวและค่าความร้อนแฝงของเกลือไฮเดรตชนิดต่างๆแสดงดังตารางที่ 2.3 [29] การเปลี่ยนสถานะของเกลือไฮเดรตเป็นการสูญเสียน้ำภายในโครงสร้าง ในกระบวนการหลอมเหลวผลึกของน้ำจะถูกทำลาย จนกลายเป็นเกลือไม่มีน้ำ และน้ำ สมบัติที่น่าสนใจของเกลือไฮเดรต คือ มีความร้อนแฝงในการหลอมเหลวต่อหน่วยปริมาตรสูง การนำความร้อนค่อนข้างสูงกว่าพาราฟินมาก มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรในการละลายเล็กน้อย ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน เข้ากันได้กับพลาสติกและไม่เป็นพิษ แต่มีข้อด้อย คือ เกิดการเย็นตัวยิ่งยวดสูง ทำให้เก็บพลังงานได้ลดลงทำให้ประสิทธิภาพในการใช้งานต่ำลง และเสื่อมสภาพระหว่างใช้งานได้ง่าย

ตารางที่ 2.3 จุดหลอมเหลวและความร้อนแฝงของเกลือไฮเดรต [29]

ชื่อ	สูตรเคมี	อุณหภูมิการหลอมเหลว (°C)	ค่าความร้อนแฝง (KJ/Kg)
ไดโพรแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต	$K_2HPO_4 \cdot 6H_2O$	18.5	231.0
เฮกซะไฮเดรต			
ไอรอนโบรไมด์ เฮกซะไฮเดรต	$FeBr_3 \cdot 6H_2O$	21.0	105.0
แมงกานีสไนเตรท เฮกซะไฮเดรต	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	25.5	125.9-148.0
แคลเซียมคลอไรด์ ไดเดคะไฮเดรต	$CaCl_2 \cdot 12H_2O$	29.8	174.0
ลิเทียมไนเตรท ไดไฮเดรต	$LiNO_3 \cdot 2H_2O$	30.0	189.0-296.0
ลิเทียมไนเตรท ไตรไฮเดรต	$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	30.0	296.0
โซเดียมคาร์บอเนต เดคะไฮเดรต	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	32.0	267.0
โซเดียมซัลเฟต เดคะไฮเดรต	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	32.0	251.0-254.0
ไอรอนโพแทสเซียม อลัม	$KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	33.0	173.0
แคลเซียมโบรไมด์ เฮกซะไฮเดรต	$CaBr_2 \cdot 6H_2O$	34.0	115.0-138.0

ตารางที่ 2.3 (ต่อ)

ชื่อ	สูตรเคมี	อุณหภูมิการ หลอมเหลว (°C)	ค่าความร้อนแฝง (KJ/Kg)
ลิเทียมโบรไมด์ไดไฮเดรต	$\text{LiBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34.0	124.0
ซิงก์ไนเตรท เฮกซะไฮเดรต	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	36.0	134.0-147.0
ไอออนคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	37.0	223.0

2.1.2.2 โลหะ (Metallics)

วัสดุเก็บความร้อนในกลุ่มนี้จะรวมถึงโลหะหลอมเหลวต่ำ (Low melting metals) และโลหะยูเทคติก (Metal eutectics) ซึ่งเป็นกลุ่มที่ยังไม่ได้รับการศึกษาสำหรับเทคโนโลยีวัสดุเก็บความร้อนมากนัก สมบัติที่สำคัญของวัสดุเก็บความร้อนกลุ่มนี้ คือ มีค่าการนำความร้อนสูงกว่าวัสดุเก็บความร้อนประเภทอื่น ความร้อนจำเพาะ (Specific heat) และความดันไอต่ำ ตัวอย่างวัสดุเก็บความร้อนกลุ่มโลหะแสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 อุณหภูมิการหลอมเหลวและความร้อนแฝงของโลหะ [29]

ชื่อ	อุณหภูมิการ หลอมเหลว (°C)	ค่าความร้อนแฝง (KJ/Kg)
กัลเลียม (Gallium)	30.0	80.3
เคอโรโลว์ ยูเทคติก (Cerrolow eutectic)	58	90.9
บิสมัท-แคดเมียม-อินเดียม ยูเทคติก (Bi-Cd-In eutectic)	61	25
เคอโรเบน ยูเทคติก (Cerrobend eutectic)	70	32.6
บิสมัท-ตะกั่ว-อินเดียม ยูเทคติก (Bi-Pb-In eutectic)	70	29
บิสมัท-อินเดียม ยูเทคติก (Bi-In eutectic)	72	25

2.1.3 ยูเทคติก (Eutectics)

ยูเทคติก คือ สารที่มีส่วนประกอบสองส่วน (Composition) ที่มีการละลายต่ำทุกการหลอมเหลวและการแข็งตัว องค์ประกอบของผลึกจะผสมกันอย่างลงตัวในระหว่างการตกผลึก [30] ยูเทคติกจะละลายและแข็งตัวโดยไม่แยกออกจากกัน อยู่ในรูปสารประกอบอินทรีย์ เช่น แวกส์ น้ำมันพืช น้ำตาล กรดไขมันและแอลกอฮอล์ ในรูปของสารละลายเกลือ (Salt-based solutions) เช่น

เกลือ กลูบ์เบอร์ (Glauber's salt) เกลืออินทรีย์ ได้แก่ อะซิเตรท ฟอรัมเมต เกลืออินทรีย์ ได้แก่ คลอไรด์ ไนเตรท และเกลือหลอมเหลว (Molten salts)

2.2 เทคนิคการเอนแคปซูลชัน (Encapsulation technique)

การเอนแคปซูลชันเป็นกระบวนการกักเก็บสารที่เป็นของแข็ง ของเหลวหรือแก๊สไว้ภายใน วัสดุห่อหุ้ม เช่น พอลิเมอร์หรือโคพอลิเมอร์ซึ่งทำหน้าที่เป็นเปลือก เรียกสารแกนกลาง (Core) ที่ถูก หุ้มและวัสดุห่อหุ้มที่เป็นเปลือก (Shell) ว่า แคปซูล แคปซูลส่วนใหญ่จะถูกเตรียมให้มีขนาดในระดับ ไมโครเมตร ประมาณ 1-1000 ไมโครเมตร เพื่อต่อการนำไปใช้งานและยังคงคุณสมบัติให้เหมือน สารที่ไม่ถูกหุ้ม วัสดุที่ใช้เป็นเปลือกแคปซูลมีหลากหลายชนิดอาจเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติหรือ พอลิเมอร์สังเคราะห์ก็ได้ขึ้นอยู่กับลักษณะทางเคมีและจุดประสงค์ในการนำสารแกนกลางไปใช้งาน [31] เปลือกแคปซูลจะต้องมีความแข็งแรงและไม่ทำปฏิกิริยากับสารที่หุ้ม ลักษณะของแคปซูลจะ ขึ้นอยู่กับสมบัติของเปลือกและแกน ลักษณะของแคปซูลสามารถแบ่งได้ 3 แบบ คือ แบบมีแกนเดี่ยว (Mononuclear type) แบบหลายแกน (Polynuclear type) และแบบกระจายอยู่ในเปลือก (Matrix type) ซึ่งแบบแกนเดี่ยวจะมีประสิทธิภาพในการควบคุมสารภายในได้ดีที่สุด [32] ข้อดีของการ เอนแคปซูลชันคือ ป้องกันสารจากสิ่งแวดล้อม เพิ่มระยะเวลาในการเก็บรักษาหรือการใช้งาน โดย เปลือกแคปซูลจะทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้สารภายในเกิดปฏิกิริยากับสิ่งแวดล้อม ป้องกันการย่อยสลาย หรือการระเหยระหว่างการใช้งาน ลักษณะของแคปซูลที่ดีจะต้องคำนึงถึงขนาดอนุภาค ความหนาและ ความสามารถในการซึมผ่านของสารผ่านเปลือกแคปซูล ความแข็งแรงเชิงกลที่จะทนต่อแรงกระทำ จากภายนอก ความคงทนของเปลือกต่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อม ความชื้นและตัวทำละลาย สามารถ ควบคุมการเปลี่ยนแปลงสถานะที่เกิดขึ้นภายในได้ตลอดเวลา มีค่าการนำความร้อนสูงและมีพื้นที่ในการ ถ่ายเทความร้อนได้ดี และราคาถูก [33, 34]

เทคนิคการเอนแคปซูลชันได้รับการพัฒนามานาน ซึ่งสามารถแบ่งการเตรียมได้ 2 ประเภท คือ กระบวนการทางกายภาพและกระบวนการทางเคมี

2.2.1 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกระบวนการทางกายภาพ

การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยวิธีทางกายภาพ นิยมใช้เตรียมในระดับอุตสาหกรรม เช่น เทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอย (Spray drying) การเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิด ไคส์เบด (Fluidized bed coating) และเทคนิคการระเหยตัวทำละลาย (Solvent evaporation)

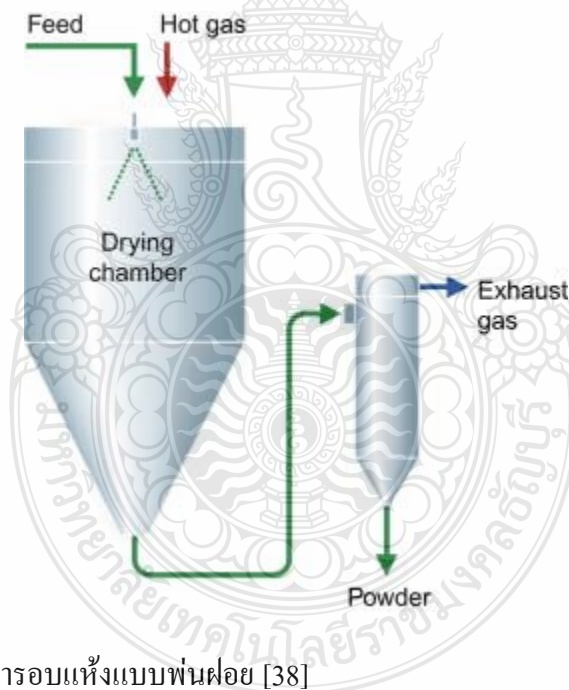
2.2.1.1 กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย

เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมเนื่องจากมีต้นทุนในการผลิตต่ำ และเครื่องมือ ที่ใช้หาได้ง่าย สามารถเตรียมได้โดยการผสมสารที่ต้องการหุ้มกับสารที่ใช้เคลือบให้เป็นเนื้อเดียวกัน

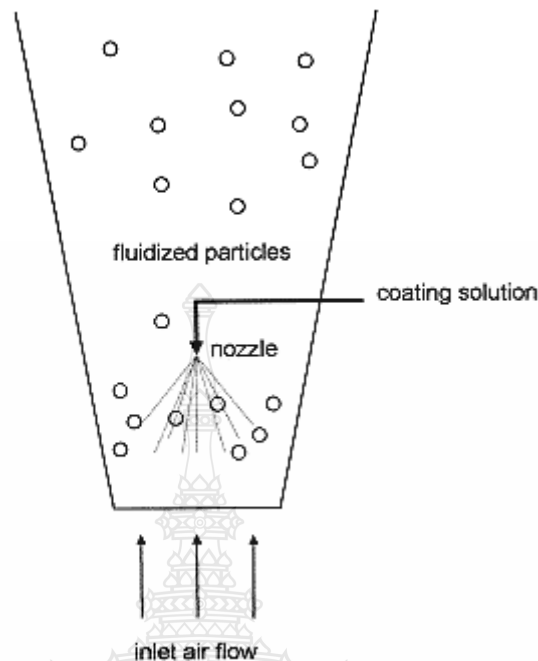
ในตัวอย่างที่ละลายที่เหมาะสม จากนั้นใช้เครื่องพ่นฝอย (Spray drying) ฉีดสารผ่านหัวพ่น (Atomizer) ระเหยตัวอย่างโดยใช้ลมร้อนที่อุณหภูมิ 100-160 องศาเซลเซียส [35-38] สารที่ต้องการหุ้มจะถูกหุ้มอยู่ในเปลือกที่ใช้เป็นสารเคลือบ แคปซูลที่ได้มีลักษณะเป็นผงขนาดประมาณ 10-150 ไมโครเมตร ดังภาพที่ 2.1

2.2.1.2 กระบวนการเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดส์เบด

เป็นกระบวนการเคลือบผิวอนุภาคที่แกนซึ่งอาจเป็นของแข็งหรือของเหลว สารเคลือบจะถูกดูดซับบนผิวของแกน โดยจะทำการพ่นสารเคลือบลงบนผิวของอนุภาคที่จะเป็นแกน สารเคลือบถูกทำให้ระเหยกลายเป็นเปลือก โดยให้หมุนเวียนอยู่ในระบบอบแห้ง เทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่สามารถควบคุมความหนาของเปลือกได้โดยกำหนดระยะเวลาในขั้นตอนการเคลือบสารลงบนอนุภาค แคปซูลที่เตรียมได้จากเทคนิคนี้มีขนาดประมาณ 50-500 ไมโครเมตร [35, 36, 39] ดังภาพที่ 2.2



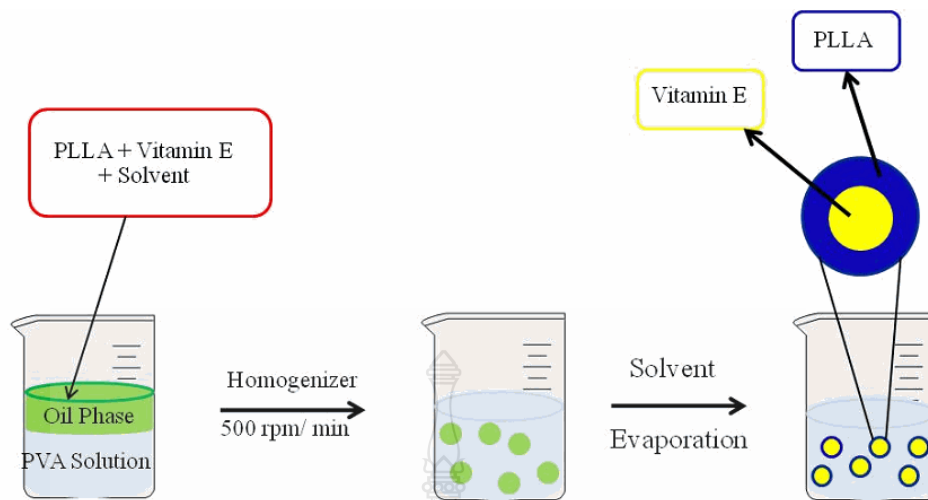
ภาพที่ 2.1 กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย [38]



ภาพที่ 2.2 กระบวนการเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดส์เบด [39]

2.2.1.3 เทคนิคการระเหยตัวทำละลาย

การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิคนี้เหมาะสำหรับการนำไปใช้ในอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายและมีต้นทุนการผลิตต่ำ ไม่ต้องเสียเวลาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ สารที่ต้องการหุ้มไม่ต้องเจอกับความร้อนในการสังเคราะห์ซึ่งอาจสลายตัวในระหว่างการสังเคราะห์ได้ ทำได้โดยนำสารที่ต้องการหุ้มละลายให้เป็นเนื้อเดียวกับพอลิเมอร์ด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม จากนั้น นำไปกระจายตัวในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิวปั่นเตรียมหยดแล้วระเหยตัวทำละลายออก ทำให้พอลิเมอร์กับสารที่ต้องการหุ้มมีความเข้ากันได้ลดลง พอลิเมอร์จึงเคลื่อนที่ออกมาเป็นเปลือกและหุ้มสารที่ไม่ชอบน้ำไว้ภายใน [36] เช่น การเตรียมแคปซูลพอลิแอลแลคติก แอซิดหุ้มบูยยูเรีย [40] และการเตรียมแคปซูลพอลิแอลแลคติกแอซิดหุ้มวิตามินอี [41] ดังภาพที่ 2.3



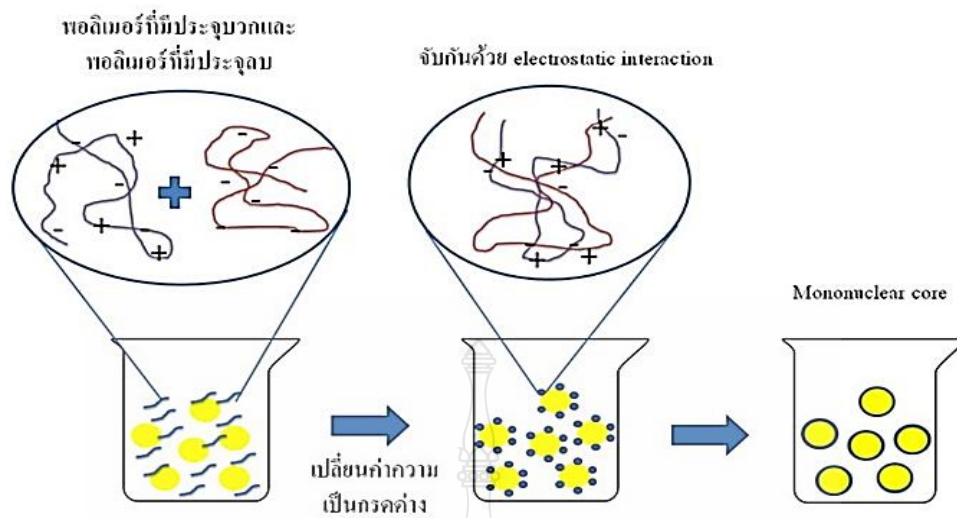
ภาพที่ 2.3 การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดแคปซูลหุ้มวิตามินอีด้วยวิธีการระเหยตัวทำละลาย [41]

2.2.2 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกระบวนการทางเคมี

วิธีการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยกระบวนการทางเคมีมีอยู่ด้วยกันหลายวิธีขึ้นอยู่กับชนิดของสารแกนกลางและสารที่ใช้เป็นเปลือก เช่น เทคนิคโคอะเซอร์เวชัน (Coacervation) การสังเคราะห์จากมอนอเมอร์โดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายใน และการสังเคราะห์ที่รอยต่อระหว่างผิว (Interfacial polymerization)

2.2.2.1 เทคนิคโคอะเซอร์เวชัน

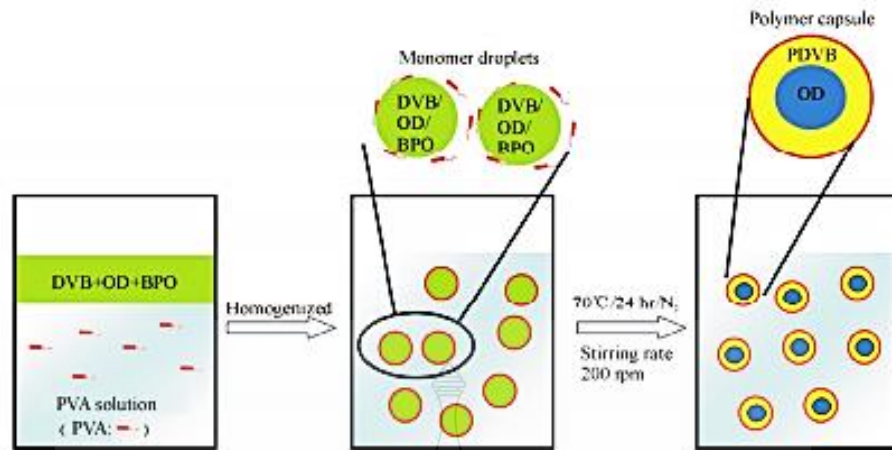
เป็นเทคนิคที่อาศัยความสามารถในการแตกตัวของประจุของพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันแล้วเกิดการรวมตัวกันด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic interaction) เมื่อเกิดการเปลี่ยนค่าความเป็นกรดต่าง ดังภาพที่ 2.4 โดยการนำสารที่ต้องการหุ้มมาละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับพอลิเมอร์ที่ต้องการให้เป็นเปลือก จากนั้น ทำให้พอลิเมอร์ไม่ละลายในสารละลายด้วยการปรับค่าความเป็นกรดต่าง การเติมตัวทำละลายที่พอลิเมอร์ไม่สามารถละลายได้หรือการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะทำให้พอลิเมอร์รวมตัวกันแล้วเคลื่อนที่มาเกาะบริเวณผิวของสารที่ต้องการหุ้มกลายเป็นเปลือกแคปซูล แคปซูลที่ได้จะมีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 30-800 ไมโครเมตร [35, 42-45] ดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิค โคอะเซเวชัน [35]

2.2.2.2 การสังเคราะห์จากมอนอเมอร์โดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายใน

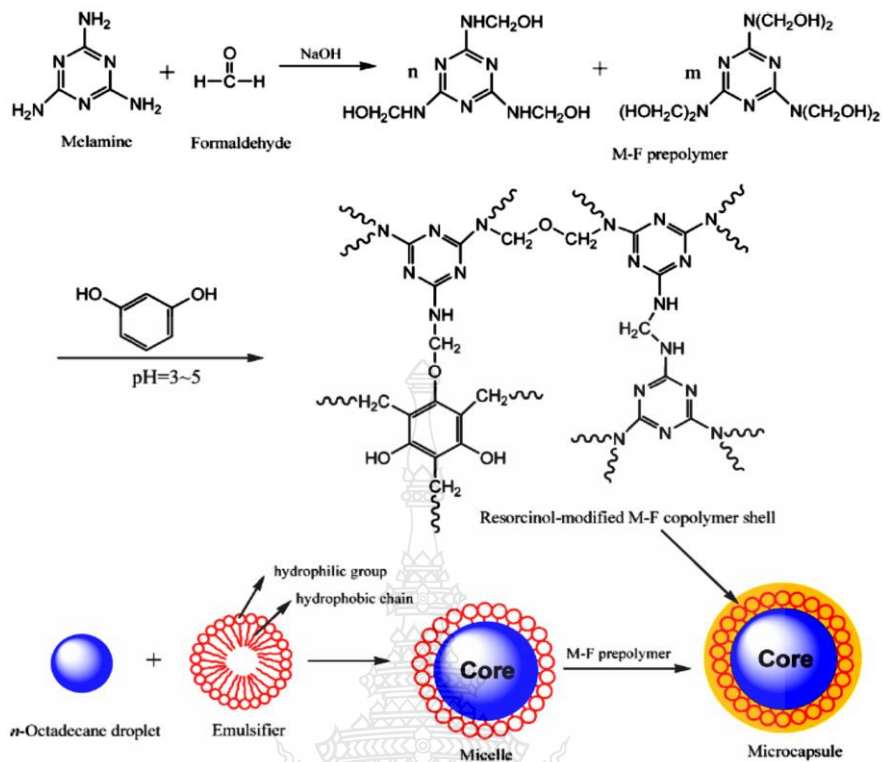
เป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์แคปซูลที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไม่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ องค์ประกอบในการสังเคราะห์จะแบ่งออกเป็น 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคอินทรีย์ ซึ่งประกอบด้วยมอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา และสารที่ต้องการหุ้มละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปกระจายตัวในวัฏภาคที่สอง คือ วัฏภาคต่อเนื่องที่เป็นน้ำ ซึ่งมีสารลดแรงตึงผิวละลายอยู่ จากนั้นทำการปั่นด้วยอัตราเร็วที่เหมาะสม จะได้หยดของมอนอเมอร์กระจายตัวอยู่ในน้ำซึ่งมีสารลดแรงตึงผิวล้อมรอบหุ้มมอนอเมอร์เพื่อไม่ให้เกิดการรวมตัวกัน แล้วทำการสังเคราะห์ เมื่อมอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ ความเข้ากันได้ของสารที่ต้องการหุ้มกับพอลิเมอร์จะลดลง ทำให้พอลิเมอร์ (ต้องใช้พอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำมากกว่า) เคลื่อนที่ออกมาด้านนอกกลายเป็นเปลือก ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิคนี้จะต้องคำนึงถึงค่าแรงตึงระหว่างผิว (Interfacial tension) ของพอลิเมอร์กับน้ำ ซึ่งแรงตึงระหว่างผิวของพอลิเมอร์กับน้ำควรมีค่าน้อยกว่าของสารที่ต้องการหุ้มกับน้ำ กระบวนการสังเคราะห์ที่นิยมใช้ ได้แก่ กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยดังภาพที่ 2.5 [12] และแบบมินิมัลชัน [46, 47]



ภาพที่ 2.5 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายในด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย

2.2.2.3 การสังเคราะห์ที่รอยต่อระหว่างผิว

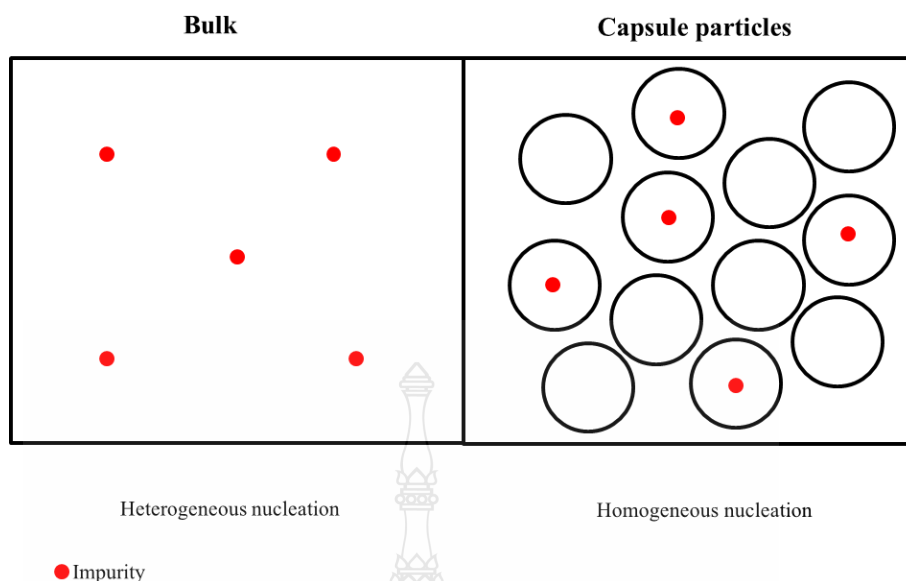
แบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ การสังเคราะห์แบบอินซิทู (In situ polymerization) ซึ่งการสังเคราะห์จะแบ่งออกเป็นสองส่วน โดยในขั้นตอนแรกจะทำการสังเคราะห์สารตั้งต้นพอลิเมอร์ (Prepolymer) ที่ใช้เป็นเปลือก และขั้นที่สองคือ เตรียมสารที่ต้องการจะหุ้มให้เป็นหยดกระจายอยู่ในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิว จากนั้นนำทั้งสองส่วนมาผสมกัน ประจุบวกของสารตั้งต้นพอลิเมอร์จะถูกดึงดูดให้มาเกาะที่ผิวของสารที่ต้องการหุ้ม โดยหมู่คาร์บอกซิลของสารลดแรงตึงผิว จากนั้นปรับสภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้สารตั้งต้นพอลิเมอร์เกิดพันธะไฮโดรเจนกับสารลดแรงตึงผิวแล้วเกิดเป็นเปลือกหุ้มสารที่ต้องการไว้ภายใน ดังภาพที่ 2.6 [48] ส่วนประเภทที่สองเป็นการสังเคราะห์แบบควบแน่น (Condensation polymerization) จะสังเคราะห์โดยใช้มอนอเมอร์สองตัว ขั้นแรกใช้มอนอเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารที่ต้องการหุ้มกระจายอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง จากนั้น เดิมมอนอเมอร์ตัวที่สองที่มีความชอบน้ำลงไปพร้อมกับตัวเร่งปฏิกิริยา จะเกิดการพอลิเมอร์ไรเซชันขึ้นที่รอยต่อระหว่างมอนอเมอร์ทั้งสองตัว [49, 50] เกิดเป็นเปลือกแคปซูลหุ้มสารที่ต้องการหุ้มไว้ภายใน



ภาพที่ 2.6 การเตรียมแคปซูลโดยใช้กลไกการพอลิเมอไรเซชันระหว่างรอยต่อที่ผิวโดยการสังเคราะห์แบบอินซิทู [48]

2.3 การเย็นตัวยิ่งยวด

การเย็นตัวยิ่งยวด เป็นกระบวนการที่สารไม่สามารถเกิดผลึกได้ที่อุณหภูมิปกติแต่จะเกิดผลึกที่อุณหภูมิต่ำลง ซึ่งจะพบปรากฏการณ์นี้ในกรณีที่สารถูกทำให้เป็นหยดเล็กๆกระจายตัวอยู่ในน้ำ โดยทั่วไปการเกิดผลึกของสารจะเกิดผ่านนิวเคลียสหรือสารปนเปื้อนที่อยู่ภายในทำหน้าที่เป็นจุดเริ่มต้นของการเกิดผลึก (Nuclei) จากนั้นผลึกจะแผ่ขยายออกไปจากจุดเริ่มต้นอย่างรวดเร็ว [17, 51, 52] ส่วนในกรณีที่สารถูกทำให้เป็นหยดเล็กๆหรือถูกหุ้มอยู่ในแคปซูล สารจะถูกเพิ่มพื้นที่ผิวและถูกจำกัดขอบเขตให้แคบลง ทำให้ปริมาณสารปนเปื้อนในแต่ละอนุภาคแตกต่างกัน บางอนุภาคอาจมีสารปนเปื้อนทำหน้าที่เหนี่ยวนำให้เกิดผลึกเหมือนในกรณีของสารเนื้อเดียว ส่วนอนุภาคที่ไม่มีสารปนเปื้อนจะต้องสร้างนิวไคล์ขึ้นเอง เรียกว่า เกิดผลึกแบบเอกพันธ์ ดังภาพที่ 2.7 ซึ่งไม่มีความเสถียร เนื่องจากนิวไคล์ขนาดเล็กมาก ๆ นี้จะมีค่าพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) สูง เพื่อให้มีความเสถียรมากขึ้นจึงต้องเกิดผลึกที่อุณหภูมิต่ำลงและการเกิดผลึกจะเกิดขึ้นภายในแต่ละหยดเท่านั้น



ภาพที่ 2.7 ลักษณะการเกิดผลึกแบบวิวิธพันธ์และแบบเอกพันธ์

2.4 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์

กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์มีหลายกระบวนการ ซึ่งการเลือกใช้ขึ้นอยู่กับการนำพอลิเมอร์ที่ได้ไปใช้งาน โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ การสังเคราะห์แบบเอกพันธ์หรือระบบเนื้อเดียว (Homogeneous system) และกระบวนการสังเคราะห์แบบวิวิธพันธ์หรือระบบเนื้อผสม (Heterogeneous system)

2.4.1 การสังเคราะห์แบบเอกพันธ์หรือระบบเนื้อเดียว

การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการนี้ พอลิเมอร์ที่ได้หลังการสังเคราะห์จะเป็นเนื้อเดียวกันเช่นเดียวกับก่อนการสังเคราะห์ สามารถแบ่งออกเป็นสองเทคนิค คือ การสังเคราะห์แบบบัลค์ (Bulk polymerization) และการสังเคราะห์แบบสารละลาย (Solution polymerization) กระบวนการสังเคราะห์แบบบัลค์ ภายในระบบนี้จะมีเพียงมอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งมีข้อดี คือ ได้พอลิเมอร์ที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ มีเปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์ที่เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ (%Conversion) สูง แต่มีข้อเสีย คือ มีการถ่ายเทความร้อนต่ำ เนื่องจากมีความหนืดสูงทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เคลื่อนที่ได้ยาก ทำให้โอกาสในการเกิดการสิ้นสุดของสายโซ่พอลิเมอร์ลดลง พอลิเมอร์ที่ได้จึงมีมวล โมเลกุลสูงมาก ในระบบจึงมีความร้อนสูง เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์เจล (Gel effect)” [53] เพื่อลดข้อด้อยของการสังเคราะห์แบบบัลค์ ในเรื่องของการถ่ายเทความร้อนและความหนืดที่สูงมาก จึงมีการ

พัฒนากระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยในระบบประกอบด้วยมอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา และตัวทำละลายที่เหมาะสม จึงลดโอกาสในการเกิดปรากฏการณ์เจลได้ อย่างไรก็ตาม ในกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายจะใช้สารอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย ซึ่งมีความเป็นพิษจึงต้องผ่านกระบวนการทำให้พอลิเมอร์บริสุทธิ์ก่อนการนำไปใช้งาน

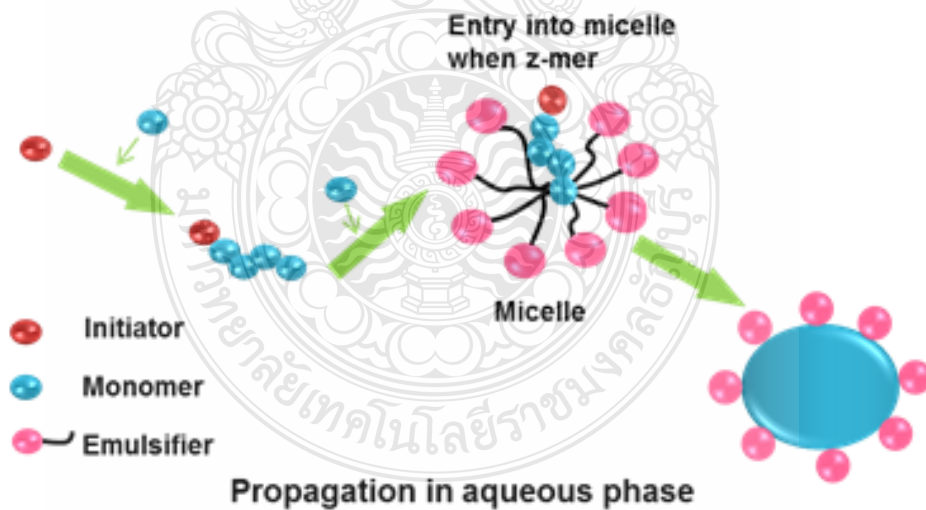
2.4.2 การสังเคราะห์แบบวิวิธพันธ์หรือระบบเนื้อผสม

เป็นระบบที่นิยมใช้เตรียมพอลิเมอร์ในอุตสาหกรรม เนื่องจากมีการถ่ายเทความร้อนที่ดี เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และได้พอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลสูง สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรงโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบเนื้อผสมมีหลายเทคนิค เช่น การสังเคราะห์แบบกระจาย (Dispersion polymerization) การสังเคราะห์แบบตกตะกอน (Precipitation polymerization) การสังเคราะห์แบบแขวนลอย การสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน และการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization) โดยเกิดผ่านกลไกการเกิดอนุภาค (Particle nucleation) สามแบบ คือ การเกิดอนุภาคภายในหยด (Droplet nucleation) แบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) และแบบไมเซลลาร์ (Micellar nucleation) การสังเคราะห์แบบกระจายและแบบตกตะกอน มีการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์จะแตกต่างกันที่มีการใช้สารลดแรงตึงผิวเพื่อป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคในการสังเคราะห์แบบกระจาย ซึ่งในระบบประกอบด้วยมอนอเมอร์ และตัวริเริ่มปฏิกิริยาละลายอยู่ในตัวกลางหรืออิมัลชันต่อเนื่อง โดยเริ่มต้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาเกิดการแตกตัวเป็นเรดิคอลลแล้วมีมอนอเมอร์เข้ามาต่อสายโซ่ต่อไปเรื่อยๆจนไม่สามารถละลายในตัวกลางได้อีกเรียกว่า จุดวิกฤต ($J_{critical}$) จึงรวมตัวกันเกิดเป็นอนุภาคโดยหันส่วนที่ชอบตัวกลางออกด้านนอกและส่วนที่ไม่ชอบตัวกลางเข้าด้านในแล้วตกตะกอนแยกจากน้ำหรือตัวทำละลายที่ใช้เป็นตัวกลาง ซึ่งพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบกระจายจะมีขนาดเล็กกว่าแบบตกตะกอนเนื่องจากมีสารลดแรงตึงผิวช่วยป้องกันการรวมตัวของอนุภาค

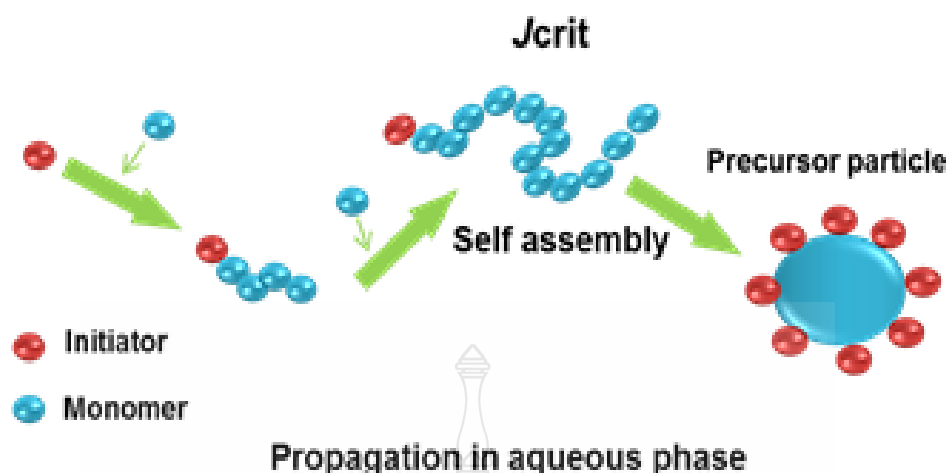
สำหรับการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและแบบมินิอิมัลชัน จะเกิดอนุภาคภายในหยดเหมือนกัน โดยเริ่มต้นทำการเตรียมหยดมอนอเมอร์ ที่มีตัวริเริ่มปฏิกิริยาละลายอยู่ด้วยกันโดยใช้การปั่นด้วยแรงเฉือนสูง (High shear rate) จะได้หยดมอนอเมอร์ที่กระจายอยู่ในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิว การพอลิเมอร์ไรเซชันจะเกิดขึ้นภายในหยด โดยขนาดอนุภาคหลังการสังเคราะห์จะไม่ต่างจากขนาดของหยดที่เตรียมก่อนการสังเคราะห์ แต่ในกรณีของการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชันซึ่งจะเตรียมหยดมอนอเมอร์ให้มีขนาดในระดับนาโนเมตรจะมีการเติมสารป้องกันการรวมตัวร่วม (Costabilizer) เพื่อ

ป้องกันการรวมตัวกันของหยดมอนอเมอร์ขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ในขณะที่การสังเคราะห์แบบแขวนลอยจะได้อนุภาคนาโนในระดับไมโครเมตร

ส่วนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ซึ่งเกิดอนุภาคผ่านกลไกได้สองแบบ คือ แบบไมเซลล์าร์ ดังภาพที่ 2.8 คือ จะเกิดอนุภาคแบบนี้เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นสูงกว่าความเข้มข้นวิกฤต (Critical micellar concentration) ทำให้สารลดแรงตึงผิวไม่สามารถละลายอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่องซึ่งเป็นน้ำได้ จึงหันส่วนที่ชอบน้ำออกด้านนอก และส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าด้านใน เกิดเป็นไมเซลล์ (Micelles) จำนวนมาก โดยทั่วไปมอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยามีค่าการละลายน้ำค่าหนึ่ง จึงสามารถละลายอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่องได้ส่วนหนึ่ง เมื่อให้ความร้อนแก่ระบบตัวริเริ่มปฏิกิริยาเกิดการแตกตัว ก็จะเกิดการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ในน้ำ จนถึงจุดที่มีความไม่มีขั้วเพียงพอ เรียกว่า Z-mer จะเคลื่อนที่เข้าไปในไมเซลล์และเกิดการพอลิเมอไรเซชันต่อภายในไมเซลล์ โดยหยดมอนอเมอร์จะทำหน้าที่เป็นแหล่งจ่ายมอนอเมอร์ (Monomer supply) ในกรณีที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวหรือใช้สารลดแรงตึงผิวต่ำกว่าความเข้มข้นวิกฤตจะเกิดการต่อสายโซ่แบบเอกพันธ์ ดังภาพที่ 2.9 คล้ายกับการเกิดอนุภาคด้วยการสังเคราะห์แบบตกตะกอนและแบบกระจาย



ภาพที่ 2.8 กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์าร์ [54]



ภาพที่ 2.9 กลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์แบบเอกพันธ์ [54]

2.5 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอนุโมลอิสระ

การสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านกลไกแบบอนุโมลอิสระเป็นกลไกที่ได้รับความนิยม เนื่องจากใช้ได้กับมอนอเมอร์จำนวนมาก และเป็นกลไกที่มีความทนทาน โดยแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ กลไกอนุโมลอิสระแบบดั้งเดิม (Conventional radical polymerization; CRP) และแบบคอลโทรล/ลิฟวี่ง (Controlled/living radical polymerization; CLRP)

2.5.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุโมลอิสระแบบดั้งเดิม

เริ่มต้นด้วยการต่อสายโซ่ของมอนอเมอร์กับอนุโมลอิสระที่เกิดจากการแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยา [55] โดยจะต่อที่ละโมเลกุลผ่านพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอนไปเรื่อยๆ จะได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง สามารถแบ่งการเกิดปฏิกิริยาของสายโซ่พอลิเมอร์เป็น 3 ขั้นตอน คือ

2.5.1.1 ขั้นเริ่มต้น (Initiation) ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวเป็นอนุโมลอิสระ (R^{\cdot}) แล้วทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ เกิดเป็นมอนอเมอร์แรดิคอล (RM^{\cdot}) ที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active monomer formation)

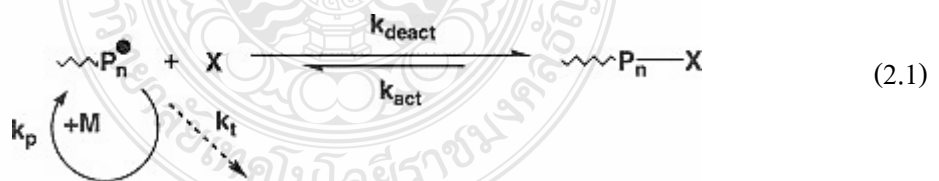
2.5.1.2 ขั้นแผ่ขยาย (Propagation) เป็นขั้นตอนของการต่อสายโซ่เพื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลจากขั้นเริ่มต้น มอนอเมอร์แรดิคอลทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตัวอื่นด้วยพันธะโควาเลนต์ การต่อสายโซ่พอลิเมอร์สามารถเกิดได้ 2 แบบ คือ แบบหัวต่อหัว (Head to head) และหัวต่อหาง (Head to tail) โดยโอกาสในการต่อสายโซ่แบบหัวต่อหางจะเกิดได้ง่ายกว่าแบบหัวต่อหัว

2.5.1.3 ขั้นสิ้นสุด (Termination) เป็นขั้นสุดท้ายในการต่อสายโซ่เมื่อสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีความว่องไวสองสายโซ่เกิดปฏิกิริยากันผ่านกลไกการรวมตัว (Combination mechanism) จะทำให้ปฏิกิริยาสิ้นสุดลงเกิดการรวมกันของอนุมูลอิสระและได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นเป็นสองเท่า หรือเกิดกลไกการแยกส่วน (Disproportional mechanism) โดยสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีความว่องไวได้รับโปรตอนจากสายโซ่ที่อยู่ในขั้นแผ่ขยายทำให้การเกิดปฏิกิริยาของสายโซ่นั้นสิ้นสุดลง จะได้พอลิเมอร์สองสายโซ่

อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมมีข้อเสีย คือสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงทำให้เกิดการสิ้นสุดของสายโซ่ได้ตลอดเวลา ทำให้ไม่สามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลในแต่ละสายโซ่ได้ จึงมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง

2.5.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบคอลโทรล/ลิฟวิ่ง

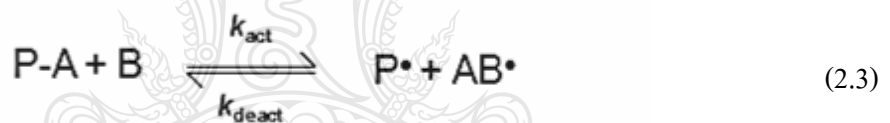
เป็นเทคนิคที่ถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อแก้ไขข้อด้อยต่างๆของการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม ทำให้สามารถเตรียมเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์ที่มีความซับซ้อนได้ และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ [56] กลไกการเกิดปฏิกิริยาในระบบนี้มีอนุมูลอิสระที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active stage (P[•])) และสารประกอบที่อยู่ในสภาวะไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Dormant stage (P-X)) โดยสารสองตัวที่อยู่ในสภาวะนี้จะเกิดปฏิกิริยาสลับไปมาเป็นวัฏจักรจนมอดเมอร์ในระบบหมด ดังสมการที่ 2.1 [57]



เนื่องจากในระบบมีตัวควบคุมทำให้จำนวนของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีชีวิตมาก อัตราในการสิ้นสุดการเกิดปฏิกิริยาลดลง โดยทั่วไปสายโซ่พอลิเมอร์แต่ละสายจะมีอายุของการเกิดปฏิกิริยา 1 วินาที การต่อสายโซ่แบบคอลโทรล/ลิฟวิ่งสามารถลดการสิ้นสุดให้เหลือเพียง 0.0001-0.001 วินาที [58] กลไกการสังเคราะห์แบบคอลโทรล/ลิฟวิ่งที่นิยมใช้มีด้วยกันหลายเทคนิค เช่น ไนโตรออกไซด์-มีเดียเตดเรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน (Nitroxide-mediated radical polymerization;

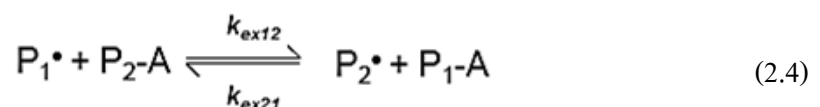
NMP) อะตอม ทรานสเฟอร์เรดิคอลลพอลิเมอไรเซชัน (Atom transfer radical polymerization; ATRP) รีเวอร์สซิบิลแอดดิชันแฟรกเมนเทชันเซนทรานสเฟอร์ (Reversible addition fragmentation chain transfer; RAFT) ออกาโนเทลลูเรียม-มีเดียติฟวิงเรดิคอลลพอลิเมอไรเซชัน (Organotellurium-mediated living radical polymerization; TERP) ไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน และ รีเวอร์สซิบิลเซนทรานสเฟอร์แคตาลีซิสพอลิเมอไรเซชัน (Reversible chain transfer catalyze polymerization; RTCP) โดยสามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆคือ

2.5.2.1 Persistent radical effect (PRE) เทคนิคที่จัดอยู่ในกลุ่มนี้ เช่น ไนโตรอกไซด์-มีเดียตเรดิคอลลพอลิเมอไรเซชัน แสดงในสมการที่ 2.2 และอะตอมทรานสเฟอร์เรดิคอลลพอลิเมอไรเซชัน แสดงในสมการที่ 2.3

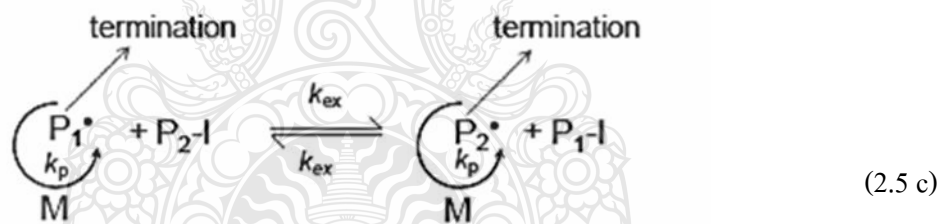
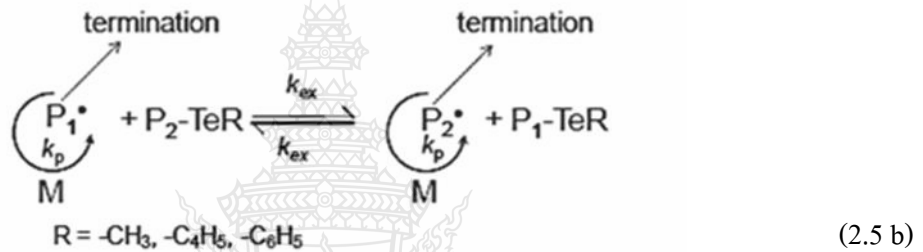
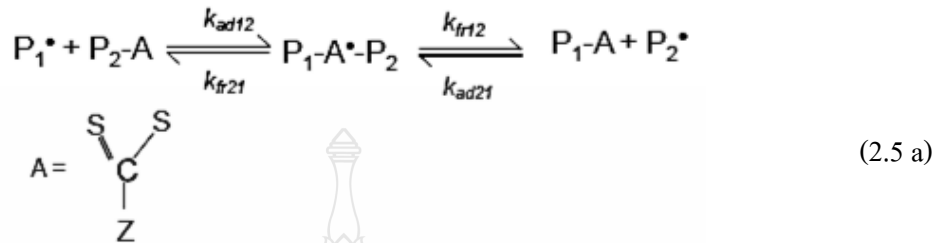


จากกลไกเป็นการแตกตัวและการรวมตัว เมื่อได้รับความร้อน P-A จะแตกตัว กลายเป็น P[•] ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ส่วน A[•] และ AB[•] ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ไม่เกิดการสิ้นสุดด้วยตัวเองและไม่สิ้นสุดกับ P[•] ในขณะที่ P[•] สามารถเกิดการสิ้นสุดกับ P[•] ได้ ทำให้ในระบบมี P[•] น้อยกว่า A[•] และ AB[•] ส่งผลให้เกิดการสิ้นสุดของสายโซ่สั้นลง ทำให้สามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาได้และได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ [58]

2.5.2.2 Degenerative transfer (DT) เป็นกลไกที่ต้องมีตัวริเริ่มปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดเป็นอนุมูลอิสระ โดยอาศัยการแลกเปลี่ยนของ P₁[•] หรือ P₂[•] กับ P₁-A หรือ P₂-A ดังสมการที่ 2.4

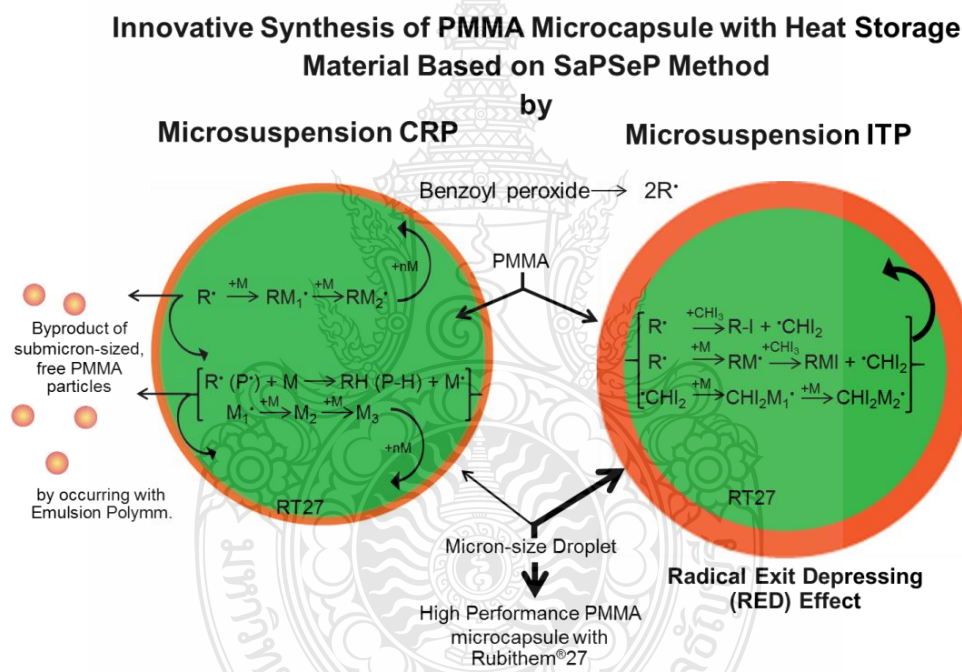


กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ DT ได้แก่รีเวอร์สซิชเบิลแอคดิชันแฟรกเมนเทชัน เซนทรานสเฟอร์ ออกาโนเทลูเรียม-มีเดียติลฟวี่งแรดิคอลลพอลิเมอไรเซชันและไอโอดีนทรานสเฟอร์ พอลิเมอไรเซชันดังสมการที่ 2.5 (a) (b) และ (c) ตามลำดับ



งานวิจัยนี้สนใจใช้กลไกการสังเคราะห์อนุมูลอิสระแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์หรือแบบ โยกย้ายไอโอดีน เนื่องจากใช้สารเคมีในกลุ่มไอโอดีน เช่น ไอโอดิฟอร์ม ซึ่งไม่เป็นพิษ เป็นมิตรต่อ สิ่งแวดล้อมและราคาไม่แพง ซึ่งจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ประสบความสำเร็จในการเตรียม พอลิเมทิลเมทาคริเลตหุ้มรูปเทอร์ม 27 ที่ไม่เกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง [16] เนื่องจากมอนอเมอร์ที่ใช้มีขั้วสูงจึงสามารถละลายอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่องได้บางส่วน เมื่อทำการ สังเคราะห์โดยให้อุณหภูมิ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวเป็นแรดิคอลลแล้วเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ใน ระบบ กลายเป็นโพลิโกเมอร์แรดิคอลลที่มีความชอบน้ำจึงเคลื่อนที่ออกจากหยดมอนอเมอร์แล้วไป เกิดปฏิกิริยาต่อในวัฏภาคต่อเนื่อง เป็นอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ ทำให้เปลือกพอลิเมอร์แคปซูลบางและ ไม่แข็งแรง การใช้กลไกการสังเคราะห์อนุมูลอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีนเพื่อควบคุมการเกิดปฏิกิริยา

สามารถป้องกันการเคลื่อนที่ออกจากหยดมอนอเมอร์ของโพลิโกเมอร์เรดิคัลได้โดยการเติมสารควบคุมสายโซ่ คือ ไอโอดีฟอร์ม โดยมีหลักการทำงาน คือ ไอโอดีฟอร์ม จะแตกตัวเป็นไอโอดีนเรดิคัล ซึ่งมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นสารโยกย้ายสายโซ่โดยเคลื่อนที่ระหว่างสองสายโซ่ที่มีเรดิคัล (โพลิโกเมอร์เรดิคัล) สายโซ่โพลิโกเมอร์จึงมีความไม่ชอบน้ำมากขึ้น ดังภาพที่ 2.10 [16] ทำให้ลดการเกิดอนุภาคอิสระในวัฏภาคของน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ สุดท้ายจะได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่มีเปลือกหนาและมีความแข็งแรง นอกจากนี้วัสดุเก็บความร้อนมีค่าความร้อนแฝงสูง เนื่องจากพอลิเมอร์ที่ใช้มีความชอบน้ำจึงแยกวัฏภาคกับวัสดุเก็บความร้อนได้สมบูรณ์



ภาพที่ 2.10 กลไกการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่ไม่เกิดอนุภาคอิสระในวัฏภาคต่อเนื่องโดยใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

พอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนเป็นแคปซูลชนิดหนึ่งที่ได้มีการศึกษาและนำมาใช้ประโยชน์ทางด้านอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย เช่น อุตสาหกรรมพลังงาน [5] อุตสาหกรรมก่อสร้าง [4] และอุตสาหกรรมสิ่งทอ [6] เนื่องจากการหุ้มวัสดุเก็บความร้อนนั้นมีข้อดี คือ เพิ่มพื้นที่ในการถ่ายเทความร้อนได้จำนวนมาก ควบคุมการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของวัสดุเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงวิภาค และป้องกันอิทธิพลของสิ่งแวดล้อมภายนอกต่อวัสดุ การเลือกใช้วัสดุเก็บความร้อนนั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของการใช้งาน และปริมาณความจุความร้อน [17, 59] จึงทำให้วัสดุเก็บความร้อนได้รับความสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน ส่วนมากนิยมเตรียมในระบบกระจายที่มีน้ำเป็นวิภาคต่อเนื่อง เช่น การเตรียมแคปซูลของพอลิสไตรีนโคเมทิลเมทาคริเลตหุ้มพาราฟิน [59] การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มออกตะเดเคน [11, 12] และการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มเฮกซะเดเคน [13, 14] โดยการสังเคราะห์แบบแขวนลอย แต่จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่ได้นั้นยังมีข้อด้อยที่สำคัญ คือ ค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะทั้งการหลอมเหลวและการเกิดผลึกต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเก็บความร้อนที่ไม่ได้ถูกหุ้ม เนื่องจากการแยกวิภาคไม่สมบูรณ์ระหว่างเปลือกพอลิเมอร์กับวัสดุเก็บความร้อนที่เป็นแกน [15] ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการใช้พอลิเมอร์ที่มีขั้ว เช่น พอลิเมทิลเมทาคริเลตเป็นเปลือก [7] แต่เนื่องจากเมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์ที่มีความมีขั้วค่อนข้างสูง จึงเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวิภาคต่อเนื่องแข่งขันกับการเกิดพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่เกิดในหยด เป็นผลให้เปลือกของแคปซูลที่เตรียมได้บางและไม่แข็งแรง การเตรียมพอลิเมทาคริเลตแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่ลดการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวิภาคต่อเนื่อง สามารถทำได้ด้วยการนำเทคนิคไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชันหรือการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีนมาประยุกต์ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [16] แต่อย่างไรก็ตาม แคปซูลที่ได้ยังคงเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดของวัสดุเก็บความร้อนที่อยู่ภายในแคปซูลซึ่งเป็นอุปสรรคในการนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการลดการเย็นตัวยิ่งยวดของวัสดุเก็บความร้อนในแคปซูลในหลายรูปแบบ เช่น การควบคุมขนาดของแคปซูล [13, 14] การเติมสารก่อผลึกหรือโลหะเติมแต่ง (Metal additives) ลงในวัสดุเก็บความร้อนก่อน

กระบวนการหุ้ม [15, 17, 21] หรือการหาสภาวะที่เหมาะสมขององค์ประกอบและโครงสร้างของเปลือกแคปซูล [18] การเกิดผลึกของวัสดุเก็บความร้อนเมื่ออยู่ในหยดมอนอเมอร์หรือแคปซูลก่อนข้างเข้า [19] เนื่องจากการกระจายตัวของสารก่อผลึกในแต่ละหยดต่างกัน ได้มีการศึกษาผลของขนาดแคปซูล (5-1,000 ไมโครเมตร) ต่ออุณหภูมิการเกิดผลึกของออกตะเดเคนในเปลือกเมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์ พบว่าเมื่อขนาดของแคปซูลลดลง การเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดจะเพิ่มมากขึ้น โดยขนาดของแคปซูลที่จะไม่เกิด (T_m เท่ากับ T_c) และเกิด (T_m ไม่เท่ากับ T_c) ปรากฏการณ์นี้จะอยู่ในช่วง 100-1,000 ไมโครเมตร และ 5-100 ไมโครเมตร ตามลำดับ แม้ว่าการเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดจะสามารถปรับปรุงได้ด้วยการเพิ่มขนาด แต่เนื่องจากขนาดที่ใหญ่เกินไปจะไม่เหมาะสมต่อการนำแคปซูลไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ การเติมสารก่อผลึกจึงเป็นทางเลือกที่ดีที่สุด ได้มีการศึกษาผลการเติมสารก่อผลึกต่ออุณหภูมิการเกิดผลึก ก่อนกระบวนการหุ้มที่มีเปลือกเป็นเมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์ หรือ เจลลาติน/เอ็น-เททระเดเคน (Gelatin/n-tetradecane) พบว่าเมื่อใช้ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ 1-เททระเดคานอล (1-Tetradecanol) เป็นสารก่อผลึกสามารถปรับปรุงการเย็นตัวยิ่งยวดได้อย่างมีประสิทธิภาพ [13] นอกจากนี้ พบว่าการเติมพาราฟิน ($T_m = 62-65$ องศาเซลเซียส) 20 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ลงในออกตะเดเคนสามารถลดการเย็นตัวยิ่งยวดของวัสดุเก็บความร้อนได้ แต่อย่างไรก็ตาม ปริมาณที่ใช้ค่อนข้างมากและทำให้ค่าความร้อนแฝงของวัสดุเก็บความร้อนลดลงจึงต้องทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่อไป นอกจากนี้ ขั้นตอนในการนำแคปซูลที่เตรียมได้ไปเคลือบบนผ้าให้มีประสิทธิภาพก็เป็นสิ่งจำเป็น การยึดติดด้วยพันธะไฮโดรเจน (H-bonding) แรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic interaction) หรือพันธะโควาเลนต์ เป็นประเด็นที่น่าสนใจในการนำแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนมาประยุกต์ใช้สำหรับสิ่งทอ เนื่องจากผ้าบางกลุ่มมีโครงสร้างที่สามารถเกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลได้ เช่น มีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) และหมู่อะมิโน (Amino groups) บนผิวของผ้า เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลต โคอะคริลิกแอซิดหุ้มอีโคซาน (poly(MMA-co-acrylic acid (AA))/n-eicosane) ที่มีหมู่คาร์บอกซิลิกบนเปลือกแคปซูลเพื่อนำไปใช้สำหรับสิ่งทอ [60]

ดังนั้น ในวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะพัฒนาพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนสำหรับเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบ โดยการเคลือบด้วยพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน)แคปซูลหุ้มออกตะเดเคนที่มีสมบัติทางความร้อนที่มีประสิทธิภาพสูง (ความร้อนแฝงสูง) มี

หมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมในการเคลือบติดกับผ้าและไม่เกิดการแข็งตัวยิ่งยวด โดยจะศึกษาการเตรียม
แคลซูลด้วยกลไกโยกย้ายไอโอดีนในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย พร้อมทั้งศึกษานิตและ
ปริมาณของสารก่อผลึกที่เหมาะสม



บทที่ 3

วิธีการดำเนินงาน

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. เมทิลเมทาคริเลต (Methyl methacrylate; MMA)	Reagent Plus	Sigma-aldrich
2. เมทิลอะคริเลต (Methyl acrylate; MA)	Reagent Plus 99%	Aldrich
3. ไดไวนิลเบนซีน (Divinylbenzene; DVB)	Analytical reagent	Aldrich
4. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA)	Analytical reagent	Sigma-aldrich
5. เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO)	Analytical reagent	Aldrich
6. ออกตะเดเคน (Octadecane; OD)	Purity 99%	Aldrich
7. 2-โพรพานอล (2-Propanol)	Analytical reagent	RCI Labscan
8. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH)	Analytical reagent	Univar
9. อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide; Al ₂ O ₃)	Chromatographic reagent	Fluka

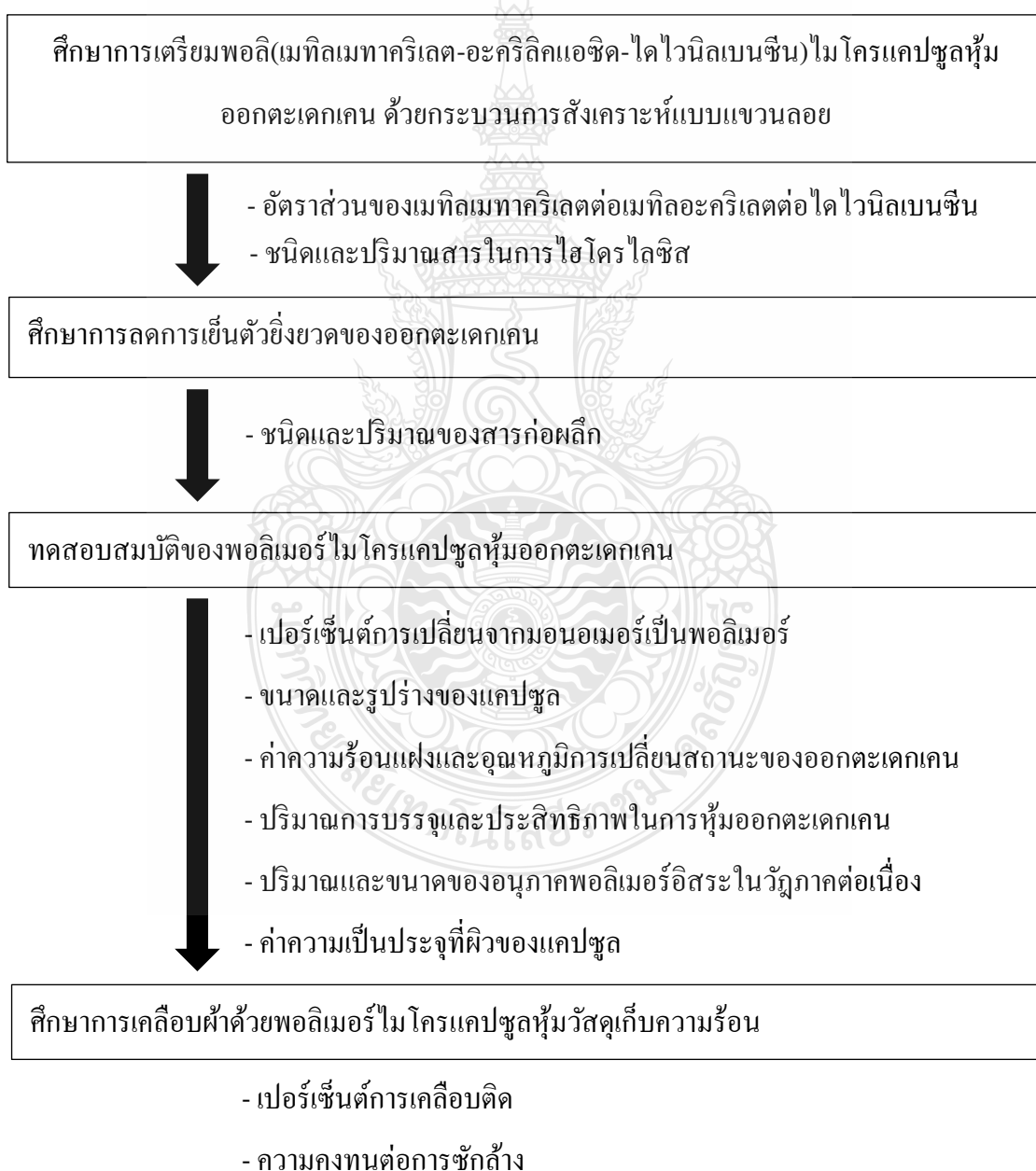
สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
10. คลอโรฟอร์ม (Chloroform; CHCl ₃)	Purity 99.9%	RCI Labscan
13. กรดคลอโรอะซิติก (Chloroacetic acid; C ₂ H ₃ ClO ₂)	Analytical reagent	Sigma-aldrich
14. 1-ออกตะเตคานอล (1-Octadecanol)	Reagent Plus 99%	Sigma-aldrich
15. รูบิเทอร์ม 58 (Rubitherm 58; RT 58)	Commercial grade	Rubitherm phase Change material
16. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas; N ₂)	Purity 99.9%	Praxair

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimetry; DSC)	DSC 4000	Perkin Elmer
2. เทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ (Thermogravimetric analysis; TGA)	TGA 4000	Perkin Elmer
3. กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscopy; OM)	SK-100EB& SK-100ET	Seek
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)	JSM 6510	JEOL
5. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบให้ความร้อน (Hotplate stirrer)	C-MAG HS7	IKA

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
6. ตู้อบสุญญากาศ (Vacuum oven)	DZF-6051	DZF
7. เครื่องวัดขนาดอนุภาค (Dynamic light scattering; DLS)	Delsa nano C	Beckman

3.2 แผนผังของงานวิจัย



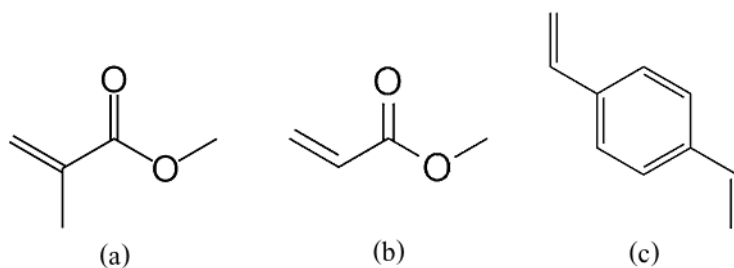
3.3 การทดลอง

3.3.1 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

ในการเตรียม พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลจะแบ่งออกเป็นสองขั้นตอน คือ การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลและการไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนพอลิเมทิลอะคริเลตเป็นพอลิอะคริลิกแอซิด โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.3.1.1 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูล

ในขั้นตอนแรก จะทำการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ด้วยกลไกการสังเคราะห์อนุโมลติสระเบบโยกย้ายไอโอดีนในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้สภาวะตั้งต้นส่วนหนึ่งจากงานวิจัยก่อนหน้า [16] โดยใช้เมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์หลักในการสังเคราะห์และทำการศึกษาอัตราส่วนของโคมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ เมทิลอะคริเลตและไดไวนิลเบนซีน ซึ่งมีโครงสร้างดังภาพที่ 3.1 เมื่อมอนอเมอร์เกิดการสังเคราะห์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ จะทำหน้าที่เป็นเปลือกแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน ซึ่งมีขั้นตอน คือ ผสมออกตะเดกเคน ไอโอดิฟอร์ม เมทิลเมทาคริเลต เมทิลอะคริเลต ไดไวนิลเบนซีน และเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาให้เป็นเนื้อเดียวกัน (วัฏภาคอินทรีย์) จากนั้น เติมน้ำมันสารละลายของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิว (วัฏภาคต่อเนื่อง) และทำการปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยแรงเหวี่ยงในอัตราการปั่น 5,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที เติมน้ำมันแขวนลอยของหยดมอนอเมอร์ที่ได้ลงในขวดก้นกลม แล้วทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการเป่าแก๊สไนโตรเจนสลับกับการดูดด้วยปั๊มประมาณ 5 ครั้ง จากนั้นทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 8 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 1-3 ชั่วโมงแรก และเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียสในช่วง 4-8 ชั่วโมงต่อมา [16] จะได้พอลิเมอร์แคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน แผนภาพการสังเคราะห์แสดงดังภาพที่ 3.2 และสภาวะการเตรียมเทอร์พอลิเมอร์ไมโครแคปซูล แสดงดังตารางที่ 3.1-3.3



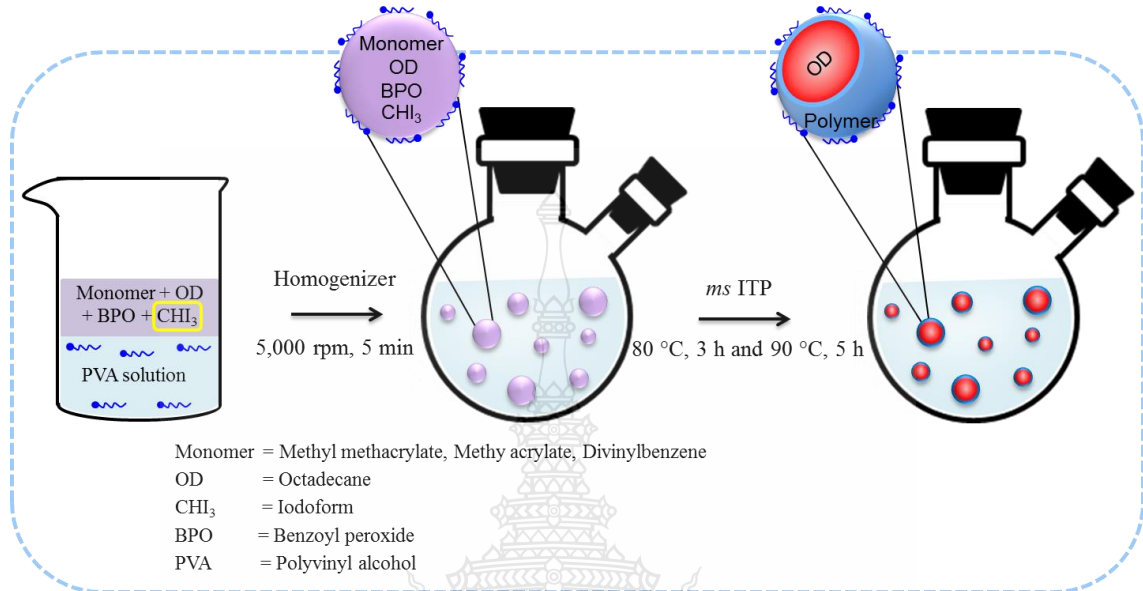
ภาพที่ 3.1 โครงสร้างทางเคมีของ (a) เมทิลเมทิลเมทาคริเลต (b) เมทิลอะคริเลต และ (c) ไดไวนิลเบนซีน

ในการทดสอบสมบัติและศึกษาลักษณะเฉพาะของไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จะศึกษาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (% Conversion) โดยเทคนิคการชั่งน้ำหนัก (Gravimetry) ปริมาณและขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ (Free polymer particles) ที่เกิดขึ้นในวัฏภาคต่อเนื่องด้วยเทคนิคการชั่งน้ำหนักและการวัดขนาดอนุภาค ค่าความร้อนแฝงและอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของออกตะเดเคน ด้วยเครื่องดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ ปริมาณออกตะเดเคนที่ถูกบรรจุในแคปซูลด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ และขนาดและรูปร่างแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.3.1.2 การไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนพอลิเมทิลอะคริเลตเป็นพอลิอะคริลิกแอซิด

จากนั้น ในขั้นตอนที่สองจะนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มาศึกษาการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันด้วยการไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนหมู่เอสเตอร์ของเมทิลอะคริเลตเป็นอะคริลิกแอซิด โดยมีขั้นตอน คือ นำพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ไปกระจายตัวในสารที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส บันด้วยอัตราเร็ว 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ดังภาพที่ 3.3 โดยจะทำการศึกษาสารละลายในการไฮโดรไลซิสสองชนิด คือ สารละลายกรดไฮโดรคลอริกและสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน สภาวะในการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.4 จากนั้น ทดสอบสมบัติความเป็นประจุที่ผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยการวัดค่าศักย์ซีต้า (zeta potential) โดยจะพิจารณาเลือกสภาวะที่เหมาะสมจากลักษณะของแคปซูลที่เปลือกมีความแข็งแรง มีการยุบตัวน้อย เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์สูง เกิด

อนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่องน้อยที่สุดและมีค่าความเป็นประจุที่ผิวสูง จากนั้น จะนำ สภาวะที่เหมาะสมไปใช้ในการศึกษาการลดการเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 3.2 แผนภาพของการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน ด้วยกระบวนการ สักระยะแบบแขวนลอย โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน

ตารางที่ 3.1 สภาวะในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)แคปซูลหุ้ม ออกตะเดเคน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบ โยกย้ายไอโอดีน โดยใช้ไดไวนิลเบนซีน 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนต่างๆ ของเมทิลอะคริเลต

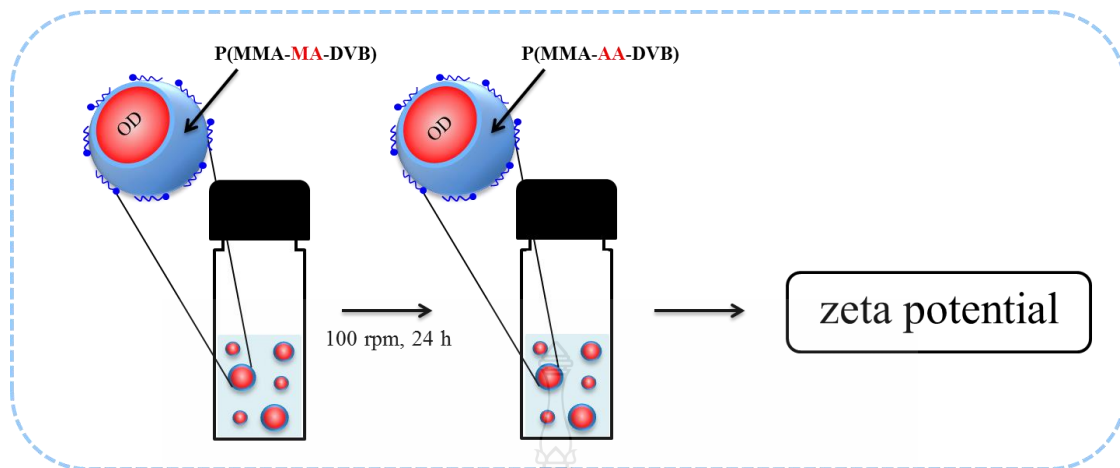
Ingredients	MMA:MA:DVB (wt%)		
	85:10:5	75:20:5	65:30:5
MMA (g)	2.12	1.88	0.62
MA (g)	0.25	0.50	0.75
DVB (g)	0.12	0.12	0.12
OD (g)	2.50	2.50	2.50
BPO (g)	0.12	0.12	0.12
CHI ₃ (g)	0.02	0.02	0.02
PVA aqueous solution (1 wt%) (g)	45.0	45.0	45.0

ตารางที่ 3.2 สภาวะในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)แคปซูลหุ้ม ออกตะเดกเคน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบ โยกย้ายไอโอดีน โดยใช้ไดไวนิลเบนซีน 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนต่างๆ ของเมทิลอะคริเลต

Ingredients	MMA:MA:DVB (wt%)		
	80:10:10	70:20:10	60:30:10
MMA (g)	2.00	1.75	1.50
MA (g)	0.25	0.50	0.75
DVB (g)	0.25	0.25	0.25
OD (g)	2.50	2.50	2.50
BPO (g)	0.12	0.12	0.12
CHI ₃ (g)	0.02	0.02	0.02
PVA aqueous solution (1 wt%) (g)	45.0	45.0	45.0

ตารางที่ 3.3 สภาวะในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)แคปซูลหุ้ม ออกตะเดกเคน โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบ โยกย้ายไอโอดีน โดยใช้ไดไวนิลเบนซีน 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนต่างๆ ของเมทิลอะคริเลต

Ingredients	MMA:MA:DVB (wt%)		
	70:10:20	60:20:20	50:30:20
MMA (g)	1.75	1.50	1.25
MA (g)	0.25	0.50	0.75
DVB (g)	0.50	0.50	0.50
OD (g)	2.50	2.50	2.50
BPO (g)	0.12	0.12	0.12
CHI ₃ (g)	0.02	0.02	0.02
PVA aqueous solution (1 wt%) (g)	45.0	45.0	45.0



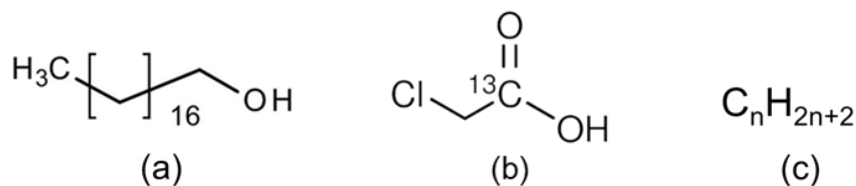
ภาพที่ 3.3 แผนภาพของการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) โดยกระบวนการไฮโดรไลซิส

ตารางที่ 3.4 สภาวะในการไฮโดรไลซิสพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน

Ingredients	Concentrations of hydrolysis solution (M)		
	0.01	0.05	0.1
Capsules (g)	0.02	0.02	0.02
Hydrolysis solution (g)	5.00	5.00	5.00

3.3.2 การศึกษาการลดการยื่นตัวยิ่งยวดของออกตะเดเคนในแคปซูล

ในการศึกษาการลดการยื่นตัวยิ่งยวดของออกตะเดเคนที่ถูกหุ้มอยู่ในแคปซูล จะใช้แคปซูลที่เตรียมโดยสภาวะที่เหมาะสมจากข้อ 3.3.1 โดยจะมีการเติมสารก่อผลึกลงไปผสมกับมอนอเมอร์และออกตะเดเคนในชั้นวักภาคอินทรีย์ แล้วทำการสังเคราะห์เช่นเดียวกับข้อ 3.3.1 ในขั้นตอนนี้จะศึกษาชนิดและปริมาณของสารก่อผลึกที่เหมาะสม 3 ชนิด คือ 1- ออกตะเดคานอล กรดคลอโรอะซิติก และรูบิเทอร์ม 58 (โครงสร้างดังภาพที่ 3.4) ในช่วง 5-15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของออกตะเดเคน ดังตารางที่ 3.5



ภาพที่ 3.4 โครงสร้างทางเคมีของ (a) 1-ออกตะเดคานอล (b) กรดคลอโรอะซิติก และ (c) รูบิเทอร์ม 58

ตารางที่ 3.5 สถานะในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคน ที่ไม่มีการเย็นตัวยิ่งยวด ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้ชนิดและปริมาณของสารก่อผลึกต่างๆ

Ingredients	Nucleating agent (%wt of OD)		
	5	10	15
MMA (g)	1.25	1.25	1.25
MA (g)	0.75	0.75	0.75
DVB (g)	0.50	0.50	0.50
OD (g)	2.37	2.25	2.12
Nucleating agent (g)	0.12	0.25	0.37
BPO (g)	0.12	0.12	0.12
CHI ₃ (g)	0.02	0.02	0.02
PVA aqueous solution (1 wt%) (g)	45.0	45.0	45.0

โดยจะทำการศึกษาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ ค่าความร้อนแฝงและอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะ ปริมาณการหุ้มออกตะเดคเคน และขนาดและรูปร่างของไมโครแคปซูล และเลือกสถานะที่เหมาะสมโดยพิจารณาจากชนิดและปริมาณสารก่อผลึกที่ทำให้ออกตะเดคเคน มีอุณหภูมิการเกิดผลึกใกล้เคียงกับอุณหภูมิการเกิดผลึกตั้งต้น ในขณะที่ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลว (ΔH_m) และการเกิดผลึก (ΔH_c) ยังคงใกล้เคียงกับออกตะเดคเคนตั้งต้น

3.3.3 การทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน

เมื่อเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนได้แล้ว ก่อนนำไปทดสอบสมบัติต่างๆจะต้องทำการล้างเอาสิ่งเจือปนและออกตะเดคเคนที่ไม่ถูกหุ้มที่ผิวออก โดยนำพอลิเมอร์

ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มากรองและอบให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมาล้างด้วย 2-โพรพานอล เป็นเวลา 60 วินาที [16] จากนั้น นำมากรองและอบให้แห้งในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของไมโครแคปซูลที่ได้ ดังนี้

3.3.3.1 การหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์

นำถ้วยอลูมิเนียมไปชั่งแล้วบันทึกน้ำหนักที่ชั่งได้ นำสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สังเคราะห์ได้ใส่ลงในถ้วยอลูมิเนียมประมาณ 2 กรัม บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน นำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จากนั้น นำถ้วยอลูมิเนียมมาชั่ง แล้วนำไปอบต่อทำซ้ำไปเรื่อยๆจนน้ำหนักคงที่ แล้วนำมาคำนวณดังสมการ

เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์

$$= \left(\frac{\text{น้ำหนักที่เหลือจากการอบ} - \text{OD} - \text{BPO} - \text{PVA} - \text{CH}_3}{\text{น้ำหนักของมอนอเมอร์}} \right) \times 100$$

3.3.3.2 ขนาดและรูปร่างของไมโครแคปซูล

ศึกษาขนาดและรูปร่างของไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งเป็นการทดสอบคุณลักษณะรูปร่าง และพื้นผิวของตัวอย่างโดยอาศัยหลักการยิงลำอิเล็กตรอนลงบนผิวของตัวอย่างแล้วศึกษาการสะท้อนกลับของอิเล็กตรอนเข้าสู่ส่วนประมวลผลออกมาเป็นรูปภาพ โดยนำตัวอย่างผงไมโครแคปซูลกระจายลงบนแท่นวางตัวอย่าง (Stub) จากนั้น เคลือบด้วยทองคำเพื่อเพิ่มสมบัติการถ่ายเทของอิเล็กตรอนบนผิวของตัวอย่างและทำการวิเคราะห์โดยใช้กำลังขยายที่เหมาะสม สำหรับการใช้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงทำได้โดยการหยดสารแขวนลอยตัวอย่างลงบนแผ่นสไลด์ 1-2 หยด แล้วปิดด้วยแผ่นปิดสไลด์ ทำการตรวจสอบโดยใช้กำลังขยายที่เหมาะสมเพื่อศึกษาลักษณะรูปร่าง และลักษณะภายในของหดยมอนอเมอร์และพอลิเมอร์แคปซูล

3.3.3.3 การหาปริมาณของออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้มในไมโครแคปซูล

ทำการวิเคราะห์หาปริมาณออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้มในแคปซูลด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส โดยใช้สภาวะดังต่อไปนี้

อุณหภูมิในการทดสอบ 30-600 องศาเซลเซียส

อัตราเร็วในการสแกน 10 องศาเซลเซียส/นาที

ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

จาก TGA เทอร์โมแกรมจะได้ปริมาณออกตะเดเคนในไมโครแคปซูล (%Loading experiment) โดยเปรียบเทียบช่วงอุณหภูมิการสลายตัวกับออกตะเดเคนตั้งต้น สำหรับเปอร์เซ็นต์การหุ้ม หรือ เปอร์เซ็นต์การบรรจุทางทฤษฎี (%Loading theory) ของออกตะเดเคนที่ถูกหุ้มในไมโครแคปซูลสามารถคำนวณได้ ดังสมการ

$$\text{เปอร์เซ็นต์การหุ้มออกตะเดเคน} = \left(\frac{A}{\left[A+B \left(\frac{\% \text{ Conversion} - \% \text{ Free polymer particle}}{100} \right) \right]} \right) \times 100$$

เมื่อ A และ B คือ น้ำหนักของออกตะเดเคนและมอนอเมอร์จากสภาวะการทดลอง ตามลำดับ ส่วนประสิทธิภาพการหุ้ม (Encapsulation efficiency) สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\text{ประสิทธิภาพการหุ้ม} = \left(\frac{\% \text{ Loading experiment}}{\% \text{ Loading theory}} \right) \times 100$$

3.3.3.4 การศึกษาปริมาณความร้อนและอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของออกตะเดเคน

ในการเปลี่ยนสถานะของออกตะเดเคนสามารถทำการวิเคราะห์ปริมาณความร้อนแฝงในการหลอมเหลว (ΔH_m) และการเกิดผลึก (ΔH_c) อุณหภูมิในการหลอมเหลว (T_m) และอุณหภูมิในการเกิดผลึก (T_c) ด้วยเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี โดยใช้สภาวะดังนี้ อุณหภูมิในการทดสอบ -10-40 องศาเซลเซียส อัตราเร็วในการสแกน 5 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน จากนั้น คำนวณหาค่าความร้อนในการหลอมเหลวและการเกิดผลึกของออกตะเดเคนที่ถูกหุ้มดังสมการ

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

เมื่อ A คือ ค่า ΔH_m หรือ ΔH_c ของออกตะเดเคนในหน่วยจูลต่อ 1 กรัม ของออกตะเดเคน ในแคปซูล (J/g-OD)

B คือ ค่า ΔH_m หรือ ΔH_c ของออกตะเดกเคนในหน่วยจูลต่อ 1 กรัม ของแคปซูลตัวอย่างที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (J/g-sample)

และ C คือ เปรอร์เซ็นต์ออกตะเดกเคนในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่วิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

ส่วนการเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดหาได้จากผลต่างของอุณหภูมิการเกิดผลึกของออกตะเดกเคนที่ถูกร่วมกับออกตะเดกเคนตั้งต้น

3.3.3.5 การหาปริมาณและขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวิภูภาคต่อเนื่อง

ในระหว่างการสังเคราะห์พอลิเมอร์แคปซูลแบบแขวนลอยจะเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวิภูภาคต่อเนื่องแข่งขันกับการเกิดพอลิเมอร์แคปซูลซึ่งจะมีผลต่อความแข็งแรงของเปลือกแคปซูล จึงจะทำการวิเคราะห์หาปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวิภูภาคต่อเนื่องโดยการตั้งสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ให้เกิดการแยกชั้น แล้วทำการแยกชั้นวิภูภาคต่อเนื่อง (ชั้นล่าง) ออก นำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งน้ำหนักหลังจากการอบจนน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลง นำมาคำนวณหาปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ โดยใช้สมการดังนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์ของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระที่เกิดขึ้นในวิภูภาคต่อเนื่อง} = \left(\frac{A}{B \times \left(\frac{\% \text{ Conversion}}{100} \right)} \right) \times 100$$

เมื่อ A คือ น้ำหนักพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นในวิภูภาคต่อเนื่องหลังจากการอบ และ B คือ น้ำหนักมอนอเมอร์ที่ใช้ในการทดลอง

นอกจากนี้ จะนำชั้นของวิภูภาคต่อเนื่องมาวัดขนาดอนุภาคที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสงโดยใช้มุมหักเห 165° ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

3.3.4 การเคลือบผ้าด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน

เมื่อได้พอลิเมอร์แคปซูลแล้ว ในขั้นตอนสุดท้ายจะศึกษาการเคลือบผ้าฝ้าย (Cotton) ด้วยพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่เตรียมได้โดยใช้กระบวนการจุ่ม-อัด-อบแห้ง (Pad-Dry-Cure) โดยมีขั้นตอนดังนี้

ทำการผสมพอลิเมอร์แคปซูลกับสารตัวเชื่อมอิมัลชันนาโนพอลิยูรีเทน (nano PU) ที่อัตราส่วนต่างๆ ดังตารางที่ 3.5 และ 3.6 ตามลำดับ จากนั้น นำผ้าขนาด กว้าง 20 เซนติเมตร ยาว 20 เซนติเมตร จุ่มลงในสารผสมของแคปซูลและสารตัวเชื่อมทิ้งไว้ประมาณ 1 นาที นำผ้าขึ้นมารีดอัด

(Pad) และอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส (Dry and Cure) เป็นเวลา 2 นาที เพื่อให้เกิดโครงร่างแห ซึ่งเป็นการยึดแคปซูลให้ติดกับผ้า จะได้ผ้าที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์แคปซูล แล้วนำไปตรวจคุณลักษณะของผ้าหลังการเคลือบด้วยแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยจะเปรียบเทียบการเคลือบผ้าแบบใช้สารตัวเชื่อมและไม่ใช้สารตัวเชื่อม

ตารางที่ 3.6 สภาวะในการเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบด้วยพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุ เก็บความร้อน โดยใช้นาโนพอลิยูรีเทนเป็นสารตัวเชื่อมอิมัลชัน

Ingredients	P(MMA-AA-DVB)/OD		P(MMA-MA-DVB)/OD	
Capsules (g)	2.5	2.5	2.5	2.5
nano PU (g)	-	0.3	-	0.3
Total solution (g)	100	100	100	100

ตารางที่ 3.7 สภาวะในการเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบด้วยพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุ เก็บความร้อน โดยใช้ปริมาณแคปซูลต่างๆกัน

Ingredients	P(MMA-AA-DVB)/OD		
Capsules (g)	2.5	5.0	10.0
nano PU (g)	-	-	-
Total solution (g)	100	100	100

จากนั้น ทำการศึกษาสมบัติของผ้าหลังเคลือบ คือ เปอร์เซ็นต์การเคลือบติด (% Adhesion) ด้วยการชั่งน้ำหนัก ดังสมการ

$$\text{เปอร์เซ็นต์การเคลือบติด} = (A/B) \times 100$$

เมื่อ A คือ น้ำหนักพอลิเมอร์แคปซูลที่เคลือบบนผ้า (g)

B คือ น้ำหนักผ้าหลังเคลือบ (g)

จากนั้น ทดสอบความคงทนต่อการซักล้างด้วยวิธี AATCC 135-2004 [61] โดยมีขั้นตอนคือ นำผ้าที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนแต่ละสภาวะการเคลือบมาทำการซักด้วยเครื่องซักผ้าแบบฝาบน (โดยเพิ่มผ้าขาวลงไปให้มีน้ำหนักรวมทั้งหมดประมาณ 2 กิโลกรัม) และใช้ผงซักฟอกประมาณ 66 กรัม โดยเลือกการซักแบบปกติ (Normal mode)

ทำการซัก 10 ครั้ง โดยแต่ละสภาวะในการเคลือบจะทำการทดลองแยกกัน คำนวณหาเปอร์เซ็นต์
คงเหลือของแคปซูลบนผ้า ดังสมการ

$$\text{เปอร์เซ็นต์คงเหลือ} = [(C-D)/C] \times 100$$

เมื่อ C คือ น้ำหนักแคปซูลที่เคลือบติดบนผ้าก่อนซัก (g)

D คือ น้ำหนักแคปซูลที่เคลือบติดบนผ้าหลังซัก (g)



บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์อนุมูลอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน

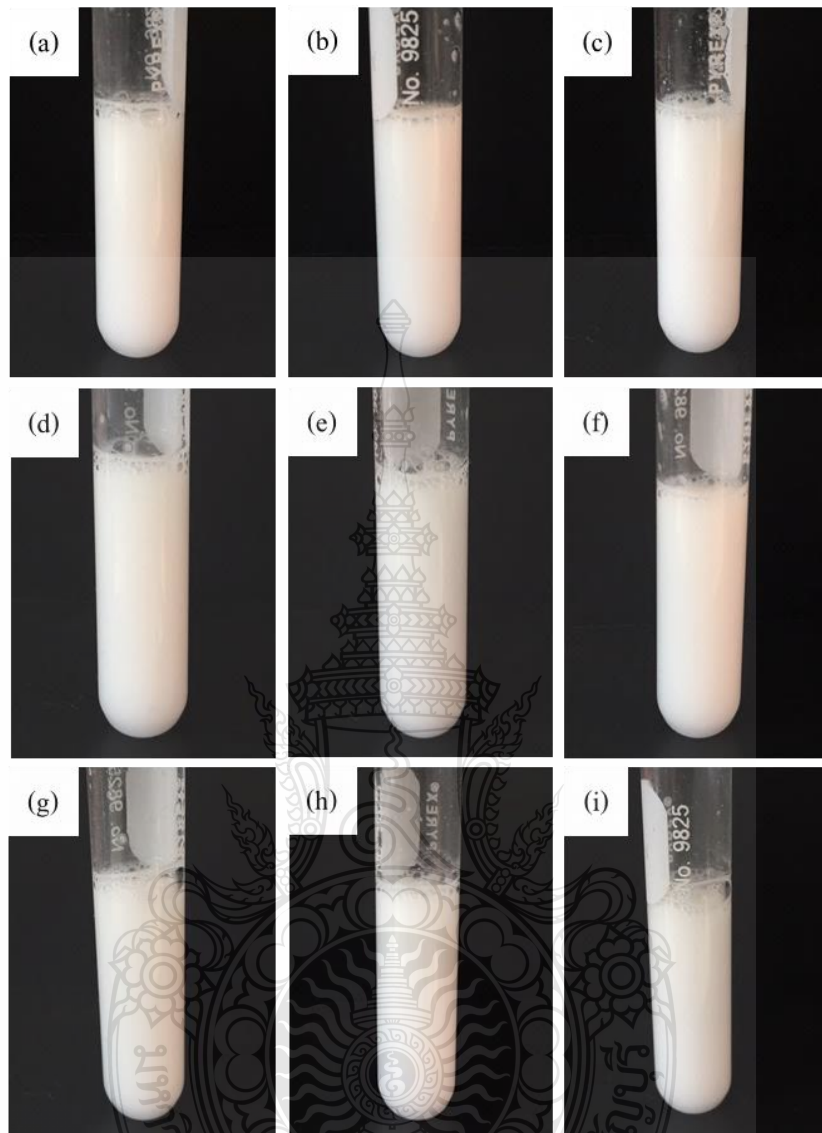
ในการเตรียม พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูล แบ่งออกเป็นสองขั้นตอนใหญ่ๆ คือ

4.1.1 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูล

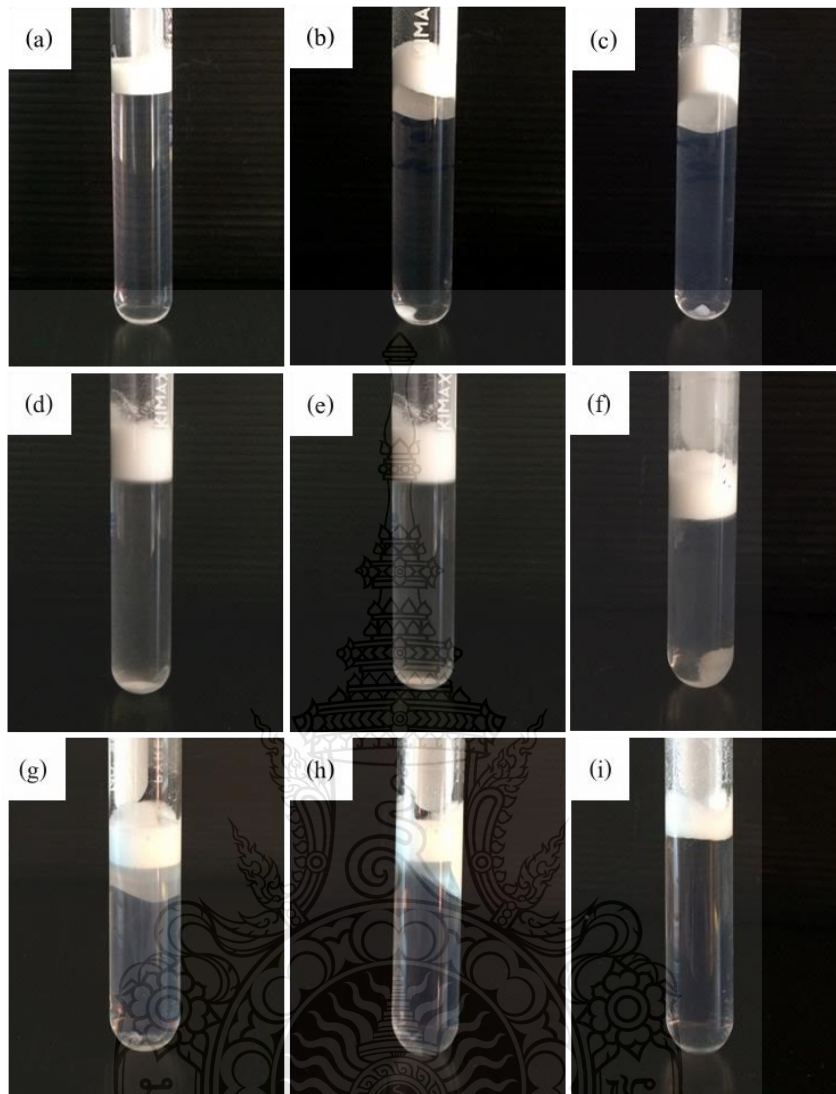
ในขั้นตอนนี้ได้ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนด้วยกลไกการสังเคราะห์อนุมูลอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยทำการศึกษาอัตราส่วนของมอนอเมอร์ 3 ชนิด คือ เมทิลเมทาคริเลต เมทิลอะคริเลตและไดไวนิลเบนซีน โดยใช้เมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์หลักในการสังเคราะห์ เพื่อปรับปรุงสมบัติของเปลือกพอลิเมอร์ให้เหมาะสมในการนำไปเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบโดยที่สมบัติทางความร้อนของออกตะเดกเคนที่ถูกหุ้มยังคงใกล้เคียงกับออกตะเดกเคนตั้งต้นก่อนการหุ้ม โดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อออกตะเดกเคนคือ 50 ต่อ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตัวเริ่มปฏิกิริยา คือ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ และสารลดแรงตึงผิว คือ สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสใน 3 ชั่วโมงแรก จากนั้นปรับอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียสในชั่วโมงที่ 4-8 ซึ่งการเกิดพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลจะเกิดผ่านกลไกการแยกวัฏภาคภายใน (Self assembly of phase separated polymer, SaPAeP) [13, 14, 62] โดยมีหลักการ คือ เริ่มต้นภายในหยดมอนอเมอร์จะประกอบด้วยมอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยาและออกตะเดกเคนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อให้ความร้อนตัวเริ่มปฏิกิริยาจะแตกเป็นเรดิคัล จากนั้น มอนอเมอร์จะเข้าทำปฏิกิริยาและต่อสายโซ่ไปเรื่อยๆจนสายโซ่พอลิเมอร์ไม่สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับวัสดุเก็บความร้อนได้อีก จึงเกิดการแยกวัฏภาค โดยสายโซ่พอลิเมอร์ซึ่งมีค่าแรงตึงระหว่างผิวกับน้ำน้อยกว่าจะเคลื่อนที่

ออกไปจัดเรียงตัวเป็นเปลือกหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่มีค่าแรงดึงระหว่างผิวกับน้ำมากกว่าไว้ภายใน ดังภาพที่ 3.1 โดยในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาอัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อ ไคไวนิลเบนซีนที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

เมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์ที่ค่อนข้างชอบน้ำ จากการศึกษางานวิจัยก่อนหน้านี้ [16] พบว่า เมื่อนำมาเตรียมเป็นเปลือกแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน ทำให้ได้แคปซูลที่มีสมบัติทางความร้อนที่ดี อย่างไรก็ตาม แคปซูลที่ได้ไม่มีความแข็งแรงมากพอ โดยเฉพาะในการนำไปเคลือบผ้า ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมทิลเมทาคริเลต (T_g ของ PMMA ประมาณ 100 องศาเซลเซียส) ดังนั้นจึงจะทำการปรับปรุงสมบัติด้วยการเชื่อมร่างแห ไคไวนิลเบนซีนเป็นมอนอเมอร์เชื่อมร่างแหที่นิยมใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน โดยในหนึ่งโมเลกุลของมอนอเมอร์จะมีพันธะคู่สองตำแหน่ง (ดังภาพที่ 3.1) เมื่อเกิดปฏิกิริยาผ่าน กลไกการสังเคราะห์แบบอนุมูลอิสระจะทำให้เกิดการเชื่อมร่างแหระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อพอลิเมอร์จัดเรียงตัวเป็นเปลือกแคปซูลจะทำให้แคปซูลที่ได้มีความแข็งแรง ในขณะที่เมทิลอะคริเลตเป็นมอนอเมอร์ที่มีความชอบน้ำ (5 กรัมต่อ 100 มิลลิลิตร) ซึ่งมีหมู่เอสเทอร์อยู่ในโครงสร้าง (ดังภาพที่ 3.1) ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแล้วเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์เป็นหมู่คาร์บอกซิลิกได้ ซึ่งจะทำให้ผิวบริเวณเปลือกของพอลิเมอร์แคปซูลมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับผ้าเมื่อให้ความร้อนสูงในระหว่างกระบวนการเคลือบผ้าได้ จากการศึกษาอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไคไวนิลเบนซีนที่ 85:10:5 75:20:5 65:30:5 80:10:10 70:20:10 60:30:10 70:10:20 60:20:20 และ 50:30:20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อออกตะเดเคน ที่ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า สารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นเหมือนน้ำนม ดังภาพที่ 4.1 (a - i) เมื่อนำสารแขวนลอยที่ได้ไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จะเกิดการแยกชั้น โดยที่พอลิเมอร์แคปซูลจะลอยขึ้นด้านบนมีลักษณะเป็นครีมสีขาว เนื่องจากความหนาแน่นรวมของพอลิเมอร์และออกตะเดเคนมีค่าต่ำกว่าน้ำทำให้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลลอยอยู่ด้านบน [12] เมื่อพิจารณาชั้นน้ำด้านล่างพบว่าค่อนข้างใสแสดงว่าเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำน้อย ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยการชั่งน้ำหนัก ปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำมีค่าประมาณ 2-4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังตารางที่ 4.1 สอดคล้องกับลักษณะทางกายภาพของชั้นน้ำที่ใส ดังภาพที่ 4.2 (a - i)



ภาพที่ 4.1 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนก่อนปั่นเหวี่ยงที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 85:10:5 (a) 75:20:5 (b) 65:30:5 (c) 80:10:10 (d) 70:20:10 (e) 60:30:10 (f) 70:10:20 (g) 60:20:20 (h) และ 50:30:20 (i)



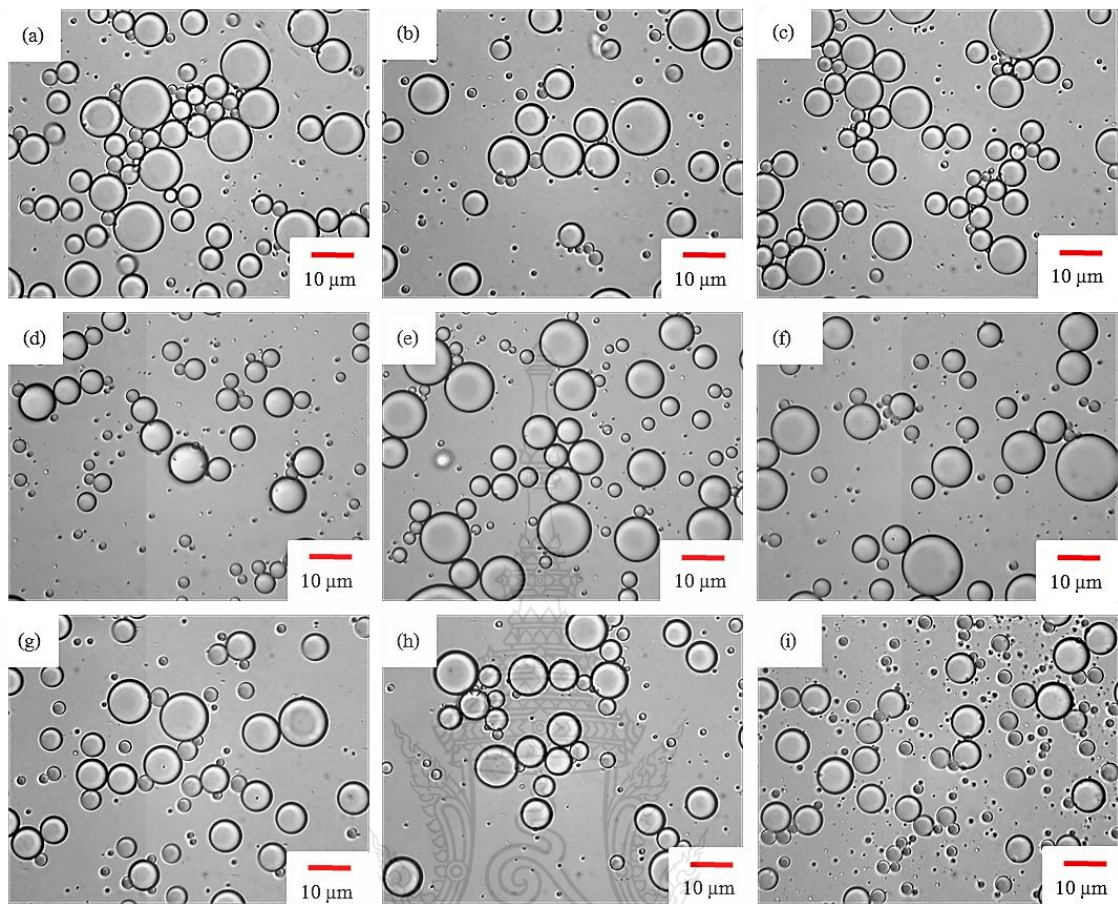
ภาพที่ 4.2 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนหลังปั่นเหวี่ยงที่อัตราส่วนต่างๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 85:10:5 (a) 75:20:5 (b) 65:30:5 (c) 80:10:10 (d) 70:20:10 (e) 60:30:10 (f) 70:10:20 (g) 60:20:20 (h) และ 50:30:20 (i)

เนื่องจากการใช้กลไกการสังเคราะห์อนุภาคนิวเคลียสแบบโยกย้ายไอโอดีนนั้นจะมี ไอโอดิฟอร์มเป็นสารควบคุมสายโซ่ คือ ไอโอดิฟอร์มจะแตกตัวเป็นไอโอดีนเรดิคัล ซึ่งมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจะเคลื่อนที่ระหว่างสายโซ่ที่มีเรดิคัลหรือโอลิโกเมอร์เรดิคัล ทำให้สายโซ่โอลิโกเมอร์มีความไม่ชอบน้ำมากขึ้นจึงลดการเคลื่อนที่ออกมาในชั้นน้ำ (Radical exit) จึงสามารถควบคุมการพอลิเมอไรเซชันให้เกิดภายในหยดได้ดี ซึ่งจะลดโอกาสในการเกิดอนุภาคนิวเคลียสในชั้นน้ำลงได้อย่างมีประสิทธิภาพ [16]

ตารางที่ 4.1 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ และเปอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคนิวเคลียสพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำภาคต่อเนื้อของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ที่อัตราส่วนต่างๆ

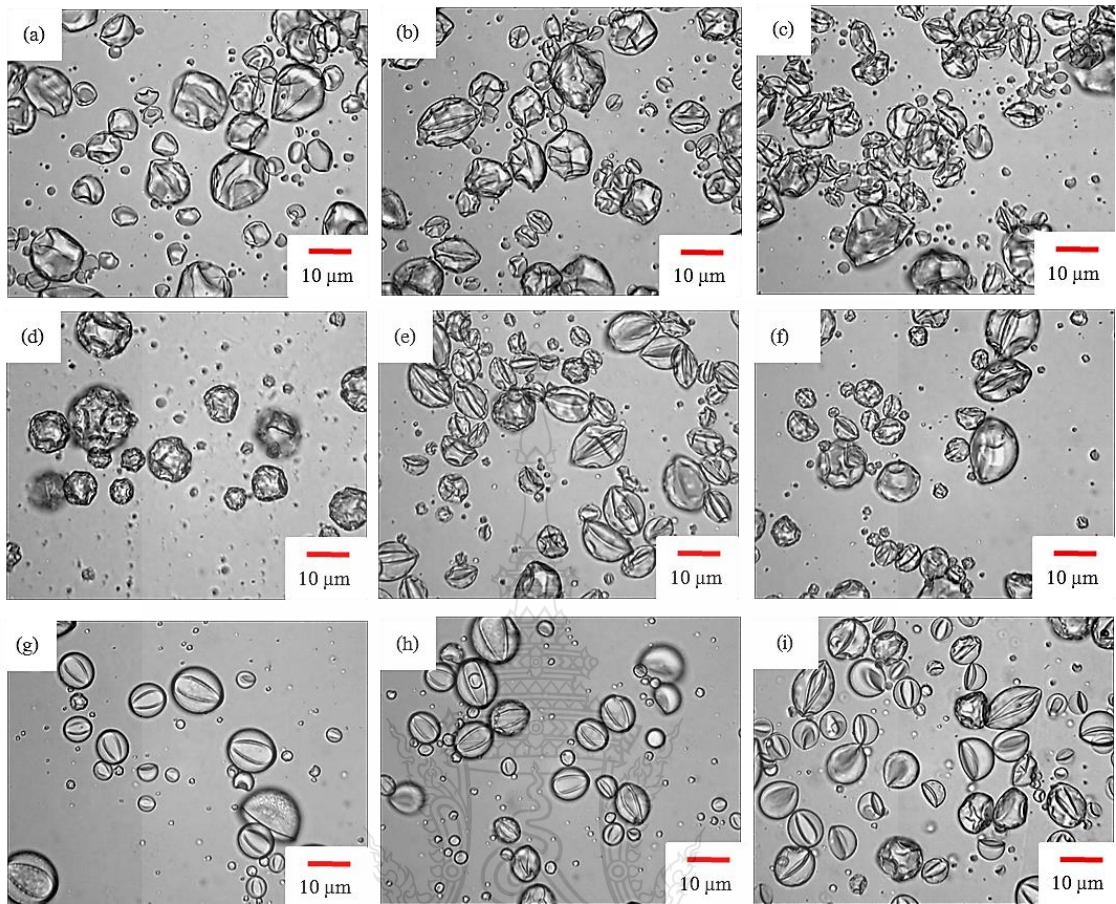
MMA:MA:DVB (wt%)	Conversion (%wt)	Free polymer particles (wt% relative to total polymer)
85:10:5	59	3
75:20:5	81	3
65:30:5	68	4
80:10:10	100	2
70:20:10	98	3
60:30:10	100	3
70:10:20	100	2
60:20:20	100	3
50:30:20	100	2

เมื่อตรวจสอบลักษณะของพอลิเมอร์แคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่า ก่อนการสังเคราะห์หยดของมอนอเมอร์มีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดระดับไมโครเมตรและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคค่อนข้างกว้าง ดังภาพที่ 4.3 (a - i) ซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของการเตรียมหยดมอนอเมอร์โดยการปั่นเหวี่ยงด้วยโฮโมจีไนเซอร์



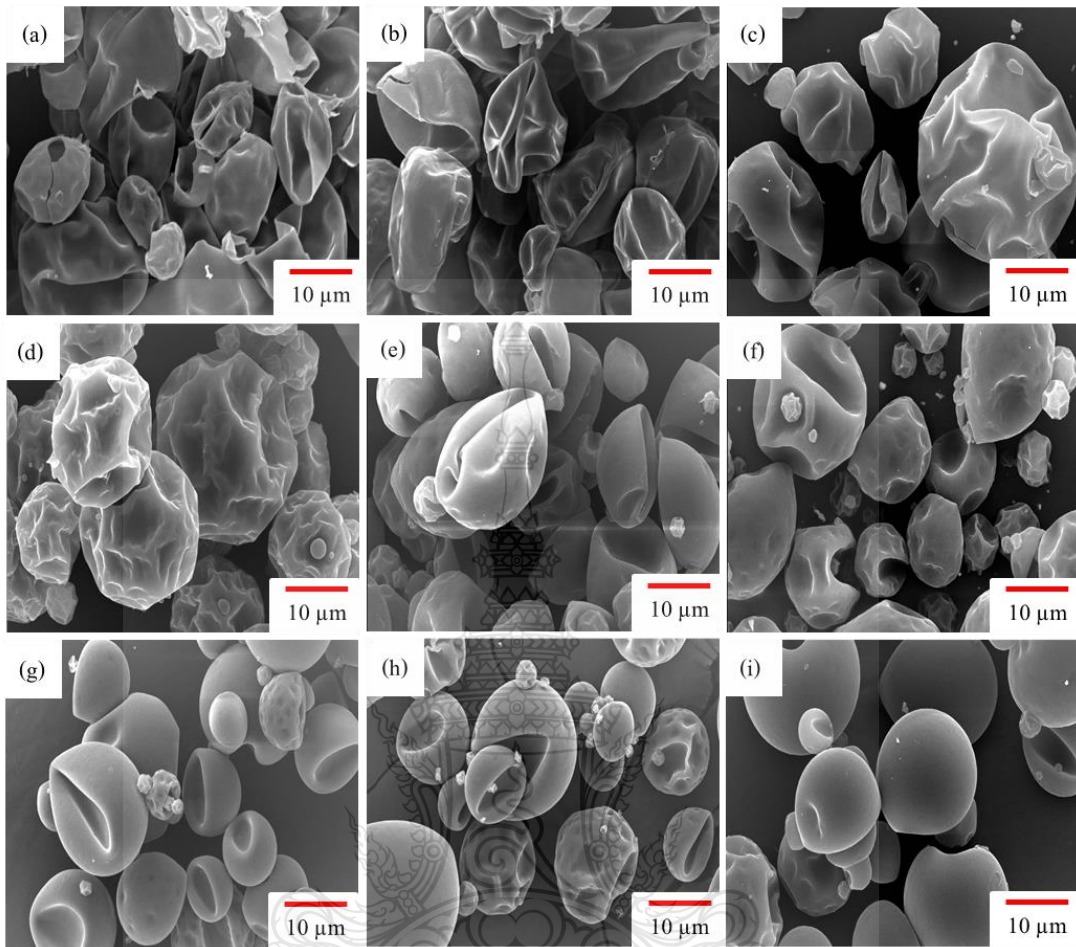
ภาพที่ 4.3 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาครีเลตต่อเมทิลอะครีเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 85:10:5 (a) 75:20:5 (b) 65:30:5 (c) 80:10:10 (d) 70:20:10 (e) 60:30:10 (f) 70:10:20 (g) 60:20:20 (h) และ 50:30:20 (i)

เมื่อผ่านกระบวนการสังเคราะห์ พบว่า พอลิเมอร์แคปซูลเกิดการขุดตัวเป็นอย่างมากในทุกอัตราส่วน เนื่องจากความแตกต่างของความดันภายนอกและความดันภายในของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ซึ่งเป็นผลมาจากอุณหภูมิต่ำลงเมื่อนำพอลิเมอร์แคปซูลหลังการสังเคราะห์มาเก็บที่อุณหภูมิห้อง ทำให้ออกตะกอนที่อยู๋ภายในเกิดการหดตัวและมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดช่องว่างภายในแคปซูล หากเปลือกพอลิเมอร์ไม่แข็งแรงพอจะทำให้เกิดการขุดตัวเนื่องจากความดันภายนอกสูงกว่าความดันภายใน [8, 13, 14]



ภาพที่ 4.4 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 85:10:5 (a) 75:20:5 (b) 65:30:5 (c) 80:10:10 (d) 70:20:10 (e) 60:30:10 (f) 70:10:20 (g) 60:20:20 (h) และ 50:30:20 (i)

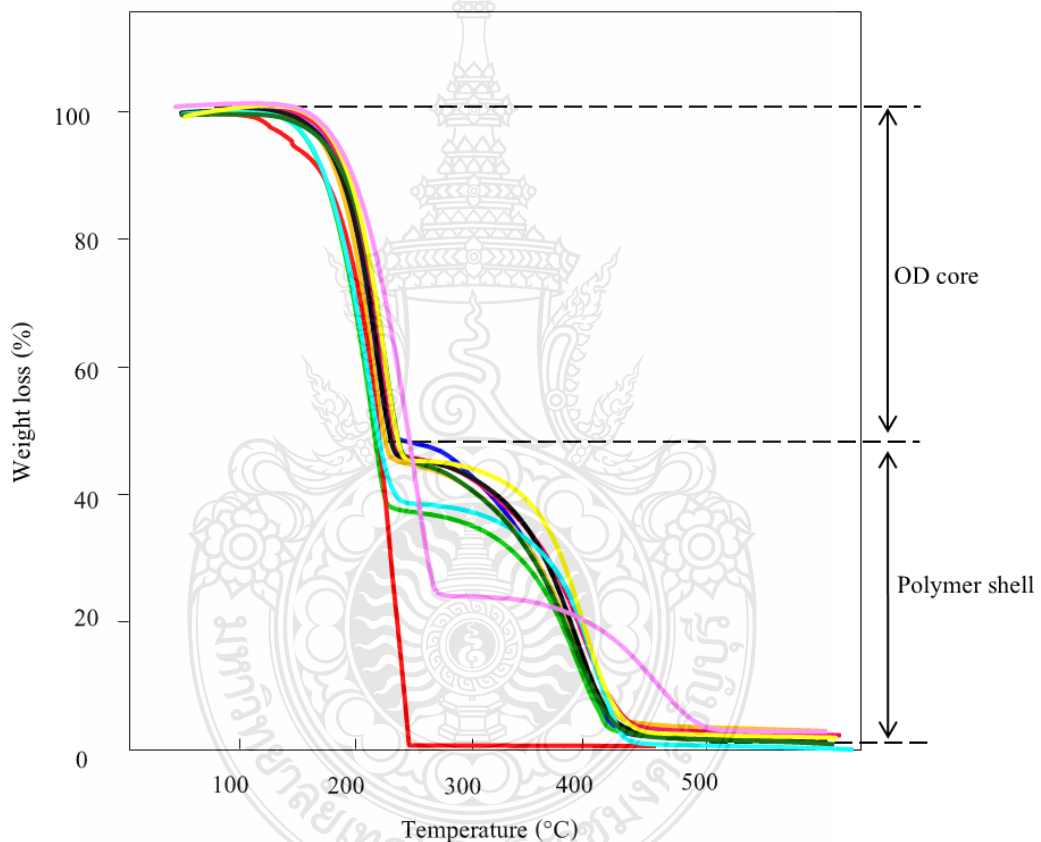
ถึงแม้ว่าจะมีการใช้ไดไวนิลเบนซีนในการเชื่อมร่างแหเพื่อเพิ่มความแข็งแรงของเปลือกแต่เนื่องจากในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนมีเมทิลอะคริเลต ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วต่ำ (ประมาณ 10 องศาเซลเซียส) เป็นองค์ประกอบของเปลือกพอลิเมอร์แคปซูล ซึ่งในกระบวนการสังเคราะห์ใช้อุณหภูมิสูงถึง 90 องศาเซลเซียส ทำให้พอลิเมทิลอะคริเลตที่ทำหน้าที่เป็นเปลือกนุ่มจึงเกิดการยุบตัวที่ผิวได้ง่าย โดยความแข็งแรงของเปลือกจะลดลงเมื่อปริมาณของเมทิลอะคริเลตเพิ่มขึ้น ในขณะที่จะมีความแข็งแรงมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของไดไวนิลเบนซีน ดังภาพที่ 4.4 (a - i)



ภาพที่ 4.5 SEM micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนที่เตรียมด้วย กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาคริเลตต่อ เมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 85:10:5 (a) 75:20:5 (b) 65:30:5 (c) 80:10:10 (d) 70:20:10 (e) 60:30:10 (f) 70:10:20 (g) 60:20:20 (h) และ 50:30:20 (i)

เมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้หลังจากล้างด้วย 2-โพรพานอลซึ่งเป็น ตัวทำละลายที่สามารถละลายออกตะเดกเคนที่ไม่ถูกหุ้มไปศึกษาลักษณะพื้นผิวของเปลือกพอลิเมอร์ ไมโครแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า ทุกอัตราส่วนมีการยุบตัวที่ เปลือก ดังภาพที่ 4.5 (a - i) ซึ่งสอดคล้องกับการตรวจสอบลักษณะแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบ ใช้แสงดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

จากนั้น ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน หลังการล้างด้วย 2-โพรพานอล ด้วยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริกอะนาไลซิส เปรียบเทียบกับการสลายตัวของออกตะเดกเคนตั้งต้น (100-220 องศาเซลเซียส) พบว่า การสลายตัวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนที่ได้ทุกอัตราส่วนมีการสลายตัวสองช่วง โดยในช่วงแรกเป็นการสลายตัวของออกตะเดกเคนที่ถูกหุ้มที่อุณหภูมิประมาณ 110-250 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าสูงกว่าออกตะเดกเคนตั้งต้นเล็กน้อย และช่วงที่สองเป็นการสลายตัวของเปลือกพอลิเมอร์ซึ่งมีการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 260-550 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการยืนยันว่าแคปซูลที่เตรียมได้มีออกตะเดกเคนเป็นองค์ประกอบ ดังภาพที่ 4.6



ภาพที่ 4.6 TGA เทอร์โมแกรมของออกตะเดกเคนตั้งต้น (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)แคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน ที่อัตราส่วนต่างๆของ เมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 85:10:5 (—) 75:20:5 (—) 65:30:5 (—) 80:10:10 (—) 70:20:10 (—) 60:30:10 (—) 70:10:20 (—) 60:20:20 (—) และ 50:30:20 (—)

จากการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนสามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การบรรจุของออกตะเดคเคนภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนได้ พบว่า เปอร์เซ็นต์การบรรจุออกตะเดคเคนจากการทดลอง (51-69) ใกล้เคียงกับทางทฤษฎี (51-64) ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการหุ้มที่สูง (100 %) ดังตารางที่ 4.2 การที่เปอร์เซ็นต์การบรรจุของออกตะเดคเคนสูงกว่าอัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์ (50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ที่ปริมาณไดไวนิลเบนซีน 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เนื่องจากเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ค่อนข้างต่ำ (ตารางที่ 4.1) ทำให้อัตราส่วนของพอลิเมอร์ลดลงอัตราส่วนออกตะเดคเคนที่อยู่ภายในแคปซูลจึงสูงกว่าอัตราส่วนที่ใช้ในการทดลอง

จากนั้นได้ทำการศึกษาค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะการหลอมเหลว (ΔH_m) และการเกิดผลึก (ΔH_c) ของออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้ม พบว่าทุกอัตราส่วนมีค่า ΔH_m และ ΔH_c ของออกตะเดคเคนที่อยู่ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลใกล้เคียงกับออกตะเดคเคนที่ไม่ถูกหุ้ม ดังตารางที่ 4.3 เนื่องจากพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นเปลือก (พอลิเมทิลเมทาคริเลตและเมทิลอะคริเลต) มีความมีขั้วสูงจึงทำให้สามารถแยกวัฏภาคภายในระหว่างเปลือกพอลิเมอร์กับออกตะเดคเคนที่เป็นแกนได้อย่างสมบูรณ์ สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [7, 63, 64]

ตารางที่ 4.2 เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพในการหุ้มออกตะเดคเคนภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน

MMA:MA:DVB (wt%)	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
	Experiment (\pm SD)*	Calculation	
85:10:5	69 \pm 0.31	64	100
75:20:5	61 \pm 0.12	56	100
65:30:5	63 \pm 0.36	60	100
80:10:10	51 \pm 0.33	51	100
70:20:10	53 \pm 0.20	54	100
60:30:10	55 \pm 0.06	51	100
70:10:20	54 \pm 0.25	51	100
60:20:20	55 \pm 0.19	51	100
50:30:20	54 \pm 0.32	51	100

*N = 3

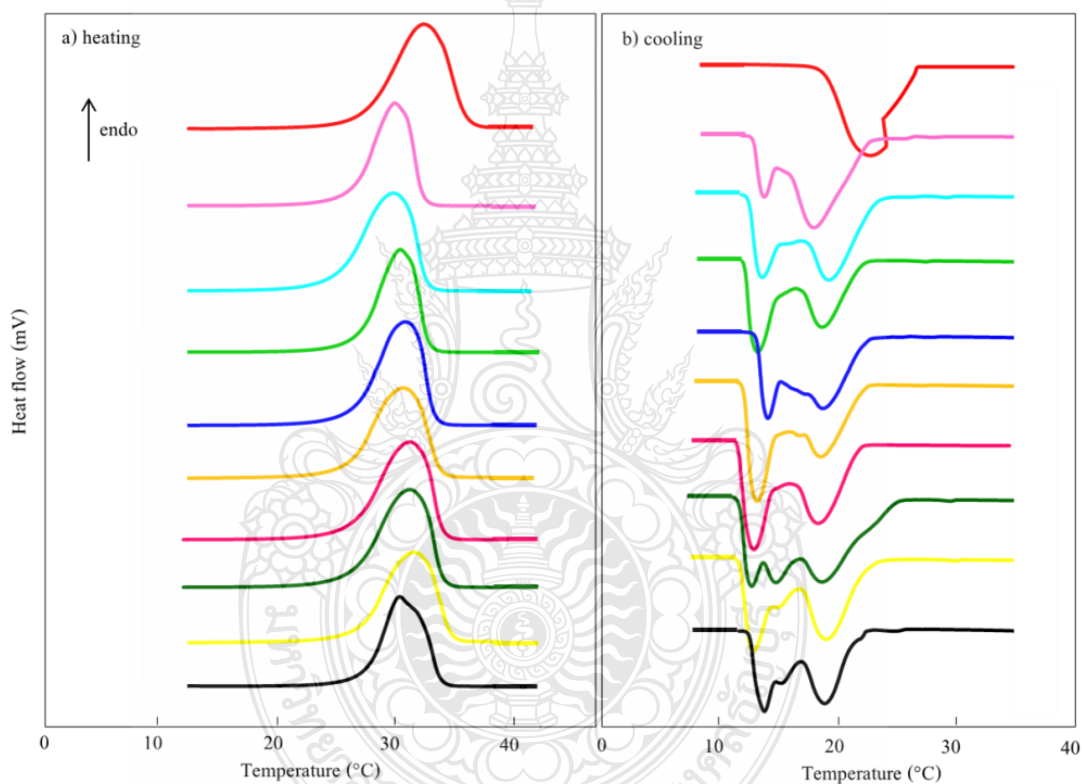
ตารางที่ 4.3 ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลว (ΔH_m) และการเกิดผลึก (ΔH_c) และอุณหภูมิในการหลอมเหลว (T_m) และการเกิดผลึก (T_c) ของออกตะเดคเคนในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

MMA:MA:DVB (%wt)	Thermal properties				
	ΔH_m (J/g-OD) (\pm SD)*	ΔH_c (J/g-OD) (\pm SD)*	T_m (°C)	T_c (°C)	
				T_{c1}	T_{c2}
Pure OD	237 \pm 7.0	246 \pm 7.0	25	25	-
85:10:5	241 \pm 2.1	248 \pm 2.1	24	23	15
75:20:5	225 \pm 5.0	229 \pm 3.6	24	23	15
65:30:5	230 \pm 5.6	227 \pm 5.8	25	23	14
80:10:10	225 \pm 5.5	226 \pm 6.1	25	23	14
70:20:10	232 \pm 5.8	234 \pm 7.1	25	23	14
60:30:10	219 \pm 11.3	217 \pm 10.6	25	22	14
70:10:20	226 \pm 3.5	228 \pm 4.6	25	21	13
60:20:20	222 \pm 4.7	222 \pm 4.6	25	22	13
50:30:20	224 \pm 7.8	226 \pm 7.8	25	22	13

*N = 3

เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้มภายในไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนต่างๆกัน ดังตารางที่ 4.3 พบว่า อุณหภูมิในการหลอมเหลวของออกตะเดคเคนในไมโครแคปซูลมีอุณหภูมิประมาณ 25 องศาเซลเซียส ซึ่งใกล้เคียงกับออกตะเดคเคนที่ไม่ถูกหุ้ม (25 องศาเซลเซียส) แต่เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการเกิดผลึกจะมีช่วงอุณหภูมิที่กว้างโดยมีค่าอยู่ในช่วง 23 ถึง 13 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าต่ำกว่าออกตะเดคเคนที่ไม่ถูกหุ้ม เรียกว่า การเย็นตัวยิ่งยวด นอกจากนี้ ยังมีพิกการเกิดผลึกเกิดขึ้นหลายตำแหน่งเนื่องจากการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแคปซูลที่กว้าง ส่งผลให้ช่วงการเกิดผลึกกว้างขึ้นด้วย โดยทั่วไปการเกิดผลึกของสารจะเกิดผ่านนิวเคลียส ในกรณีของสารแบบเนื้อเดียวจะเกิดผลึกแบบวิวิธพันธ์ โดยมีสารปนเปื้อนทำหน้าที่เป็นนิวเคลียสเริ่มต้นของการเกิดผลึก แล้วผลึกจะเกิดการแผ่ขยายจากจุดเริ่มต้นอย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดผลึกได้ง่ายและเกิดพร้อมกันทั้งระบบ แต่ในกรณีการเกิดผลึกของหยดอิมัลชันหรือแคปซูลขนาดเล็กที่กระจายตัวอยู่ในชั้นน้ำ ซึ่งในแต่ละหยดจะมีขอบเขตที่จำกัดทำให้ปริมาณสารปนเปื้อนในหยดจะแตกต่างกัน บางหยดที่มีสารปนเปื้อนก็จะทำ

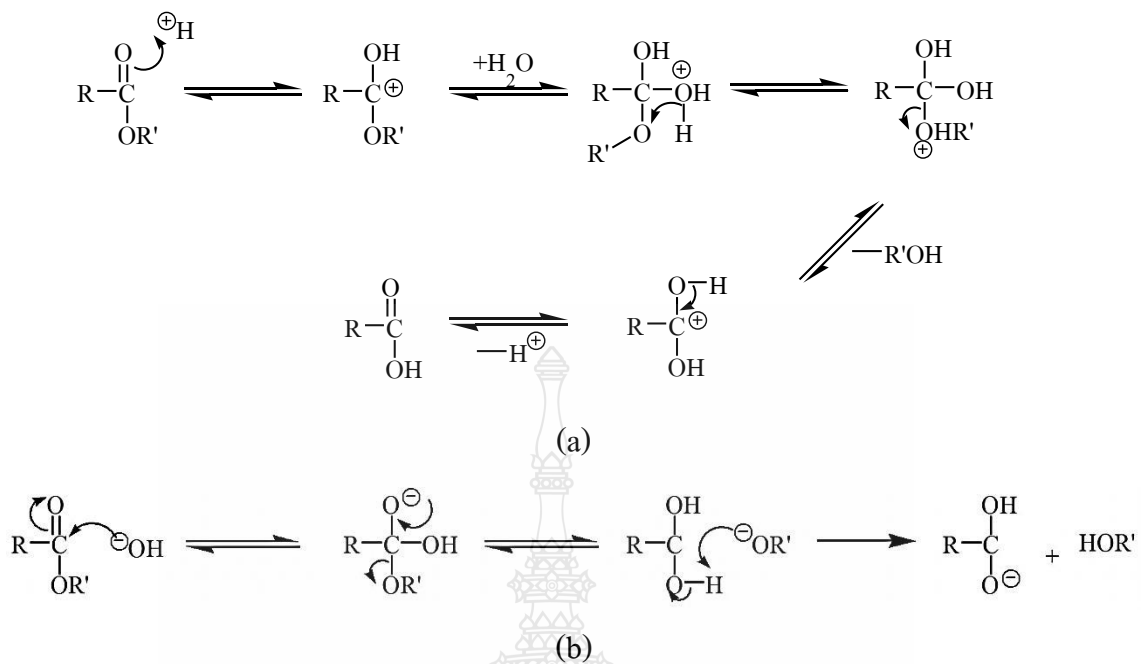
หน้าที่เหนียวทำให้เกิดผลึกแบบวิวิธพันธ์เหมือนในกรณีของสารเนื้อเดียวได้ ส่วนในบางหยดที่ไม่มีสารปนเปื้อนจะเกิดผลึกแบบเอกพันธ์ซึ่งเกิดขึ้นได้ยาก โดยจะสร้างนิวไคล์เล็กๆขึ้นเองซึ่งไม่มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่อุณหภูมิการเกิดผลึกปกติ ดังนั้นเพื่อให้นิวไคล์มีความเสถียรจึงต้องเกิดที่อุณหภูมิต่ำลง จากนั้นนิวไคล์จะค่อยๆแผ่ขยายกลายเป็นผลึกภายในหยดแต่ละหยด ซึ่งการเตรียมแบบอิมัลชันในแต่ละครั้งสามารถเกิดผลึกได้ทั้งสองแบบ ส่งผลให้อุณหภูมิในการเกิดผลึกต่ำลงและมีพิกเกิดขึ้นหลายตำแหน่ง[65] ดังภาพที่ 4.7 ซึ่งจะป็นข้อจำกัดในการนำไปใช้งาน เนื่องจากออกตะเดคเคนจะไม่สามารถคายความร้อนและเกิดการแข็งตัวได้ที่อุณหภูมิปกติ จึงจะทำการปรับปรุงข้อด้อยนี้ในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 4.7 DSC เทอร์โมแกรมของออกตะเดคเคนตั้งต้น (—) และออกตะเดคเคนที่อยู่ภายในพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูล ที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 85:10:5 (—) 75:20:5 (—) 65:30:5 (—) 80:10:10 (—) 70:20:10 (—) 60:30:10 (—) 70:10:20 (—) 60:20:20 (—) และ 50:30:20 (—)

4.1.2 การไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนพอลิเมทิลอะคริเลตเป็นพอลิอะคริลิกแอซิด

เมื่อทำการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลได้แล้ว จะนำมาทำการไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ของเมทิลอะคริเลตเป็นหมู่คาร์บอกซิลของอะคริลิกแอซิด ซึ่งคาดว่าจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการยึดติดกับผ้าได้มากขึ้น จากการศึกษาชนิดและปริมาณสารในการไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ของเมทิลอะคริเลตให้เป็นหมู่คาร์บอกซิลิกโดยใช้สารละลายสองชนิด คือ สารละลายกรดไฮโดรคลอริกและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสหมู่เมทอกซี (Methoxy group; O-CH₃) ด้วยกรดและเบส แสดงดังภาพที่ 4.8 [66] พบว่า พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคนสามารถกระจายตัวในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ได้ดีกว่ากรดไฮโดรคลอริก ทำให้ค่าความเป็นประจุที่ผิวของพอลิเมอร์แคปซูลมีค่าต่ำเมื่อใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกในการไฮโดรไลซิส โดยเมื่อใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร จะทำให้เปลือกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลแตกทุกอัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน ซึ่งอาจจะเนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มากเกินไปส่งผลให้เปลือกแคปซูลถูกย่อยสลายจนไม่สามารถหุ้มออกตะเดคเคนไว้ภายในได้ เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนของไดไวนิลเบนซีนต่างกัน พบว่า เปลือกแคปซูลที่ปริมาณไดไวนิลเบนซีน 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ยังคงแตกอยู่ เนื่องจากปริมาณไดไวนิลเบนซีนไม่เพียงพอต่อการเชื่อมร่างแหของสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้ความแข็งแรงของเปลือกน้อยลงจึงถูกย่อยได้แม้ว่าความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรไลซิสทั้งสองชนิดจะลดลงก็ตาม แต่เมื่อปริมาณของไดไวนิลเบนซีนเพิ่มขึ้นเป็น 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เปลือกพอลิเมอร์แคปซูลไม่แตก เมื่อไฮโดรไลซิสด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.01 และ 0.05 โมลต่อลิตร แต่อย่างไรก็ตาม ค่าความเป็นประจุที่ผิวของพอลิเมอร์แคปซูลมีค่าต่ำ เมื่อใช้สารละลายไฮโดรไลซิสทั้งสองชนิดที่ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร ซึ่งอาจจะไม่เพียงพอต่อการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันให้เป็นกรดคาร์บอกซิลิก โดยเมื่อใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร ค่าความเป็นประจุที่ผิวจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของเมทิลอะคริเลตเพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 4.4 เนื่องจากมีปริมาณหมู่คาร์บอกซิลที่เกิดจากการเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ของเมทิลอะคริเลตเป็นกรดอะคริลิกมากขึ้น



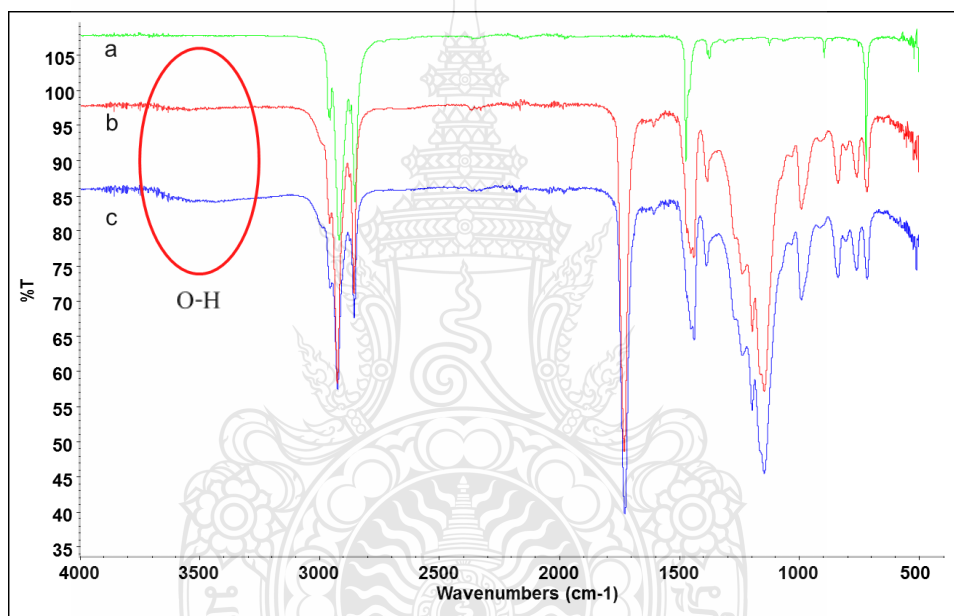
ภาพที่ 4.8 ปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสหมู่เมทอกซีด้วยกรด (a) และเบส (b)

ตารางที่ 4.4 Zeta-potential ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน

MMA:MA:DVB (%wt)	Zeta-potential (mV) (\pm SD)*					
	KOH (mol/L)				HCl (mol/L)	
	0.1	0.05	0.01	0.1	0.05	0.01
85:10:5	-	-	-	-	-	-
75:20:5	-	-	-	-	-	-
65:30:5	-	-	-	-	-	-
80:10:10	-	-19 \pm 2.4	-7 \pm 2.1	-	-10 \pm 1.9	-7 \pm 2.0
70:20:10	-	-29 \pm 3.7	-11 \pm 2.3	-	-10 \pm 1.4	-5 \pm 0.4
60:30:10	-	-37 \pm 3.0	-31 \pm 5.2	-	-8 \pm 1.9	-8 \pm 4.5
70:10:20	-	-21 \pm 4.3	-6 \pm 1.9	-	-15 \pm 6.2	-12 \pm 4.1
60:20:20	-	-31 \pm 3.9	-12 \pm 3.7	-	-28 \pm 1.7	-11 \pm 3.7
50:30:20	-	-33 \pm 1.3	-9 \pm 5.3	-	-7 \pm 4.2	-5 \pm 1.8

*N = 3

เมื่อพิจารณาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคแอดทีนุเอเตดโททอลรีเฟลกแทรน-ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี เพื่อยืนยันการเปลี่ยนหมู่เมทิลเอสเทอร์ของพอลิเมทิลอะคริเลตไปเป็นหมู่คาร์บอกซิล พบว่าสเปกตรัมของแคปซูลหลังไฮโดรไลซิส ดังภาพที่ 4.8 (b) มีลักษณะคล้ายกับก่อนไฮโดรไลซิส ภาพที่ 4.9 (c) ยกเว้นที่ตำแหน่งความยาวคลื่นประมาณ 3500 เซนติเมตร⁻¹ เกิดพีคเล็กน้อยซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่คาร์บอกซิลของพอลิอะคริลิกแอซิดที่เกิดขึ้น การมีประจุที่ผิวของแคปซูลที่ได้จะเป็นประโยชน์ในการนำไปเคลือบผ้า ซึ่งจะทำให้เกิดการยึดติดกับผ้าด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic interaction) หรืออาจเกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่างแคปซูลกับผ้าบางชนิดได้



ภาพที่ 4.9 FT-IR spectra ของออกตะเดกเคนตั้งต้น (a) พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนก่อน (b) และหลัง (c) ไฮโดรไลซิส

จากการศึกษาอัตราส่วนของมอนอเมอร์ ชนิดและปริมาณของสารที่ใช้ไฮโดรไลซิส พบว่าสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนไปใช้ในการเคลือบผ้า เพื่อเตรียมเป็นผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบ คือ ใช้อัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนเป็น 50:30:20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เนื่องจากมีปริมาณไดไวนิลเบนซีนมากทำให้เปลือกแคปซูลมีความแข็งแรงและมีปริมาณเมทิลอะคริเลตมากทำให้สามารถเปลี่ยนเป็นอะคริลิกแอซิด ส่งผลให้มีหมู่คาร์บอกซิลิกที่ผิวของเปลือกมากจึงมีค่าความเป็นประจุที่ผิว

สูง และสารละลายที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส คือ สารละลายและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร เพื่อใช้เป็นสภาวะในการศึกษาชนิดและปริมาณของสารก่อผลึกเพื่อลดการเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดในขั้นตอนต่อไป

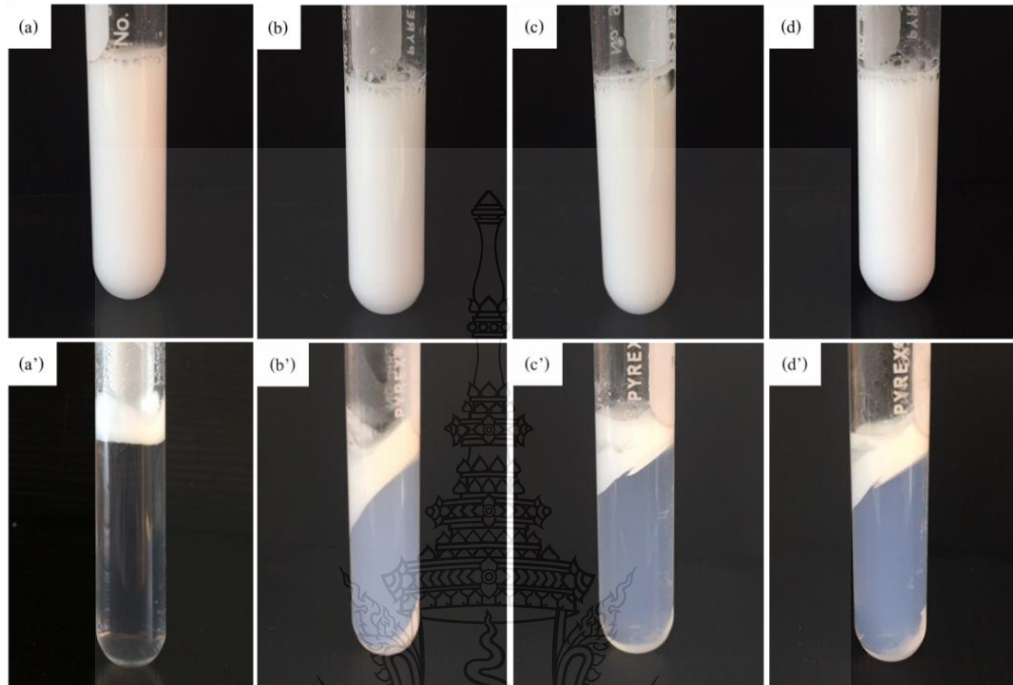
4.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนที่ไม่มีการเย็นตัวยิ่งยวด

จากการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนในหัวข้อ 4.1 พบว่า สภาวะที่เหมาะสม คือ ใช้เมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 50 ต่อ 30 ต่อ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ และใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร ในการไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันที่เปลือกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ซึ่งทำให้ได้พอลิเมอร์แคปซูลที่มีความแข็งแรง มีค่าความร้อนแฝงของออกตะเดกเคนที่ถูกหุ้มสูงใกล้เคียงกับออกตะเดกเคนก่อนการหุ้มและมีค่าความเป็นประจุที่ผิวสูง เพื่อนำมาศึกษาการลดการเย็นตัวยิ่งยวดโดยการเติมสารก่อผลึก ทำการศึกษาผลของสารก่อผลึกสามชนิด คือ กรดคลอโรอะซิติก รูบิเทอร์ม 58 และ 1-ออกตะเดกานอล ซึ่งเป็นสารก่อผลึกที่มีอุณหภูมิในการเกิดผลึกที่สูงกว่า ออกตะเดกเคนจึงน่าจะสามารถเหนี่ยวนำให้ออกตะเดกเคนในแคปซูลเกิดผลึกที่อุณหภูมิปกติได้ โดยมีขั้นตอนในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลเหมือนกับข้อ 4.1 แต่จะมีการเติมสารก่อผลึกเพิ่มในขั้นของวัฏภาคอินทรีย์ ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาผลของชนิดและปริมาณของสารก่อผลึกต่ออุณหภูมิการเกิดผลึกของออกตะเดกเคนที่ถูกหุ้มในพอลิเมอร์แคปซูล ดังนี้

4.2.1 ผลของกรดคลอโรอะซิติกต่ออุณหภูมิการเกิดผลึกของออกตะเดกเคน

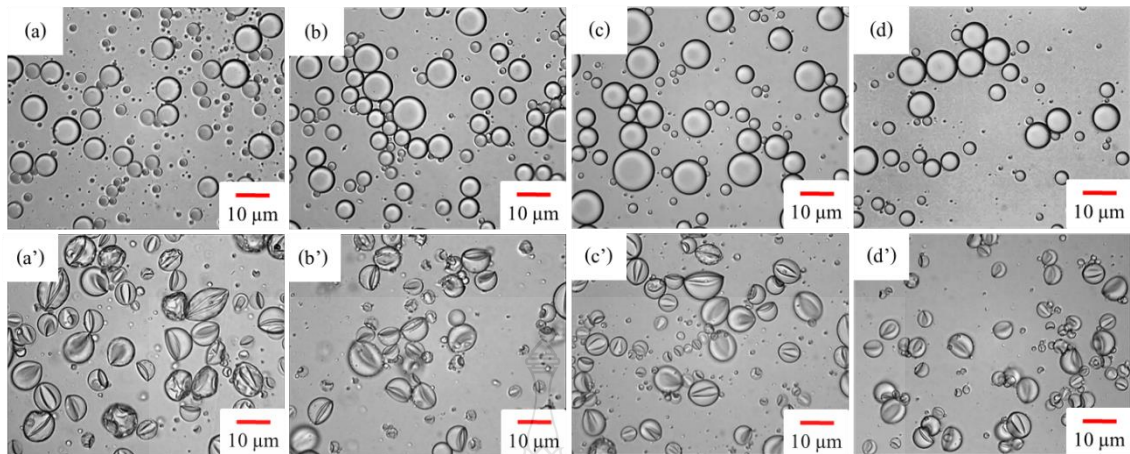
กรดคลอโรอะซิติกเป็นสารที่เกิดผลึกที่อุณหภูมิประมาณ 55 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิการเกิดผลึกของออกตะเดกเคน (ประมาณ 25 องศาเซลเซียส) จึงคาดว่าจะสามารถเหนี่ยวนำให้ออกตะเดกเคนเกิดผลึกที่อุณหภูมิปกติได้ จากการศึกษาผลของกรดคลอโรอะซิติกที่ความเข้มข้น 0.5 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของออกตะเดกเคน พบว่า ลักษณะสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ หลังการสังเคราะห์มีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นคล้ายกับน้ำมัน มีความเสถียรทางคอลลอยด์ที่ดีและไม่จับตัวกันเป็นก้อน ดังภาพที่ 4.10 (b - d) เช่นเดียวกับแคปซูลที่ไม่มีการเติมกรดคลอโรอะซิติก (ภาพที่ 4.10 a) เมื่อนำสารแขวนลอยไปทำการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที พบว่าจะเกิดการแยกชั้น โดยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลจะลอยขึ้นด้านบนมีลักษณะเป็นสีขาวครีม เมื่อพิจารณาวัฏภาคต่อเนื่อง พบว่ามีความขุ่นเล็กน้อยแสดงว่าเกิด

อนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ดังภาพที่ 4.10 (b' - d') มากกว่ากรณีที่ไม่มีการเติมกรดคลอโรอะซิติก (ภาพที่ 4.10 a')



ภาพที่ 4.10 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนก่อน (a-d) และ หลัง (a'-d') การปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที โดยใช้ปริมาณของกรดคลอโรอะซิติก (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0 (a และ a') 5 (b และ b') 10 (c และ c') และ 15 (d และ d')

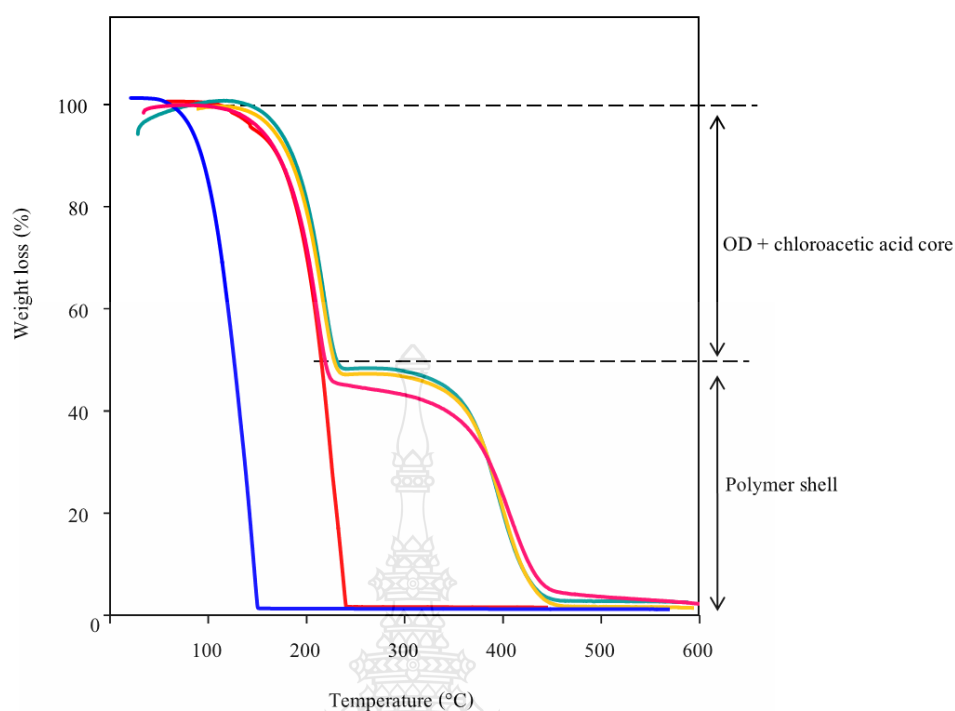
เมื่อนำไปตรวจสอบลักษณะแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่า หขคของมอนอเมอร์มีลักษณะเป็นทรงกลม มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคค่อนข้างกว้างและมีขนาดในระดับไมโครเมตร ดังภาพที่ 4.11 (a - d) เมื่อผ่านกระบวนการสังเคราะห์แล้วพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมและเกิดการยุบตัวเช่นเดียวกับการทดลองที่ผ่านมา โดยการเติมกรดคลอโรอะซิติกไม่ส่งผลให้ลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเปลี่ยนไปจากในกรณีที่ไม่มีการเติมกรดคลอโรอะซิติก ดังภาพที่ 4.11 (a' - d')



ภาพที่ 4.11 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a-d) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน ที่ปริมาณของกรดคลอโรอะซิติก (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0 (a และ a') 5 (b และ b') 10 (c และ c') และ 15 (d และ d')

จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน พบว่า ออกตะเดเคนตั้งต้นมีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 110-250 องศาเซลเซียส และกรดคลอโรอะซิติก มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 100-150 องศาเซลเซียสอยู่ในช่วงที่ซ้อนทับ (Overlap) กัน ในขณะที่พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคนที่เติมกรดคลอโรอะซิติกความเข้มข้น 5 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของออกตะเดเคน พบว่ามีการสลายตัวสองช่วง โดยช่วงแรกเป็นการสลายตัวของออกตะเดเคนและกรดคลอโรอะซิติกที่ถูกหุ้ม คือ 100-250 องศาเซลเซียส และการสลายตัวช่วงที่สองเป็นการสลายตัวของเปลือกพอลิเมอร์แคปซูลซึ่งสลายตัวที่อุณหภูมิ 260-550 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 4.12

เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การบรรจุรวมของออกตะเดเคนและกรดคลอโรอะซิติกในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล พบว่า มีเปอร์เซ็นต์การบรรจุรวมจากการทดลองใกล้เคียงกับทางทฤษฎี ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการหุ้มสูง ดังตารางที่ 4.5



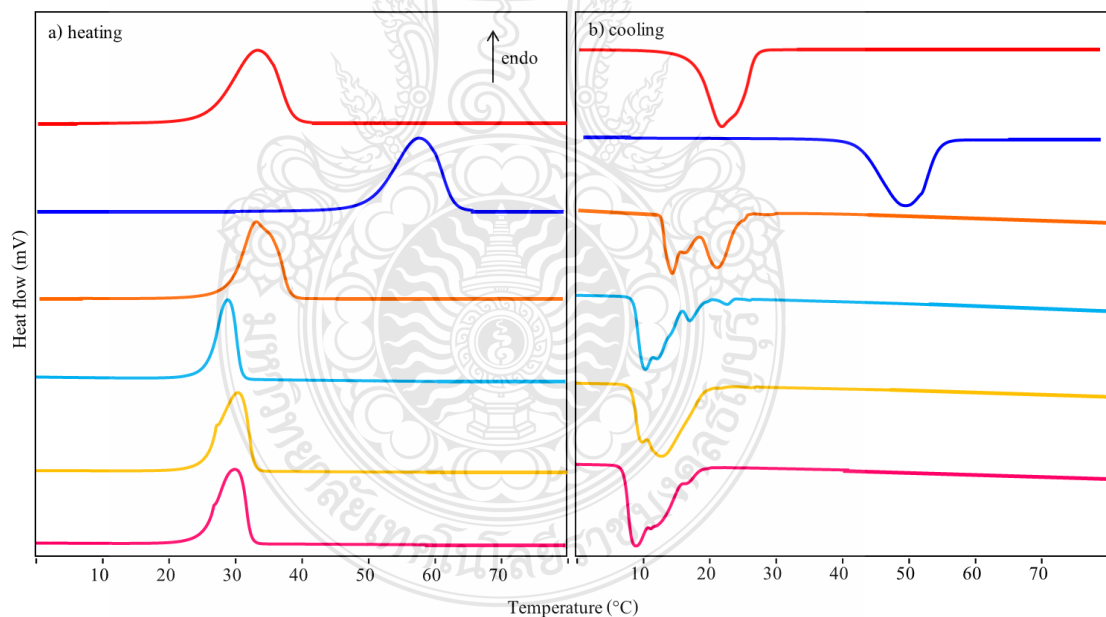
ภาพที่ 4.12 TGA เทอร์โมแกรมของออกตะเดเคนที่ฝังตัว (—) กรดคลอโรอะซิติก (—) และพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน ที่ ปริมาณกรดคลอโรอะซิติก 5 (—) 10 (—) และ 15 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

สำหรับการศึกษาค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะของออกตะเดเคนที่ถูกหุ้ม อยู่ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดคลอโรอะซิติกในแคปซูลจะมี ค่า ΔH_m และ ΔH_c ต่ำลงเล็กน้อย ดังตารางที่ 4.6 เนื่องจากกรดคลอโรอะซิติกที่ถูกหุ้มมีค่าความร้อน แฝงในการเปลี่ยนสถานะต่ำ (ΔH_m ประมาณ 147 และ ΔH_c 151 จูลต่อกรัมของกรดคลอโรอะซิติก) ซึ่งอาจเป็นผลทำให้พฤติกรรมของการเปลี่ยนสถานะของออกตะเดเคนที่ถูกหุ้มแตกต่างจาก ออกตะเดเคนก่อนการหุ้มส่งผลให้ปริมาณความร้อนในการเปลี่ยนสถานะรวมของออกตะเดเคน และกรดคลอโรอะซิติกในแคปซูลลดลง

ตารางที่ 4.5 เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพในการหุ้มออกตะเดกเคนภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เมื่อเติมกรดคลอโรอะซิติกที่ความเข้มข้นต่างๆ

Chloroacetic acid (wt%)	Conversion (%wt)	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
		Experiment (\pm SD)*	Calculation	
0	100	54 \pm 0.32	51	100
5	100	47 \pm 0.58	51	92
10	100	52 \pm 1.00	50	100
15	99	59 \pm 0.57	51	100

*N = 3



ภาพที่ 4.13 DSC thermograms ของออกตะเดกเคนตั้งต้น (—) กรดคลอโรอะซิติก (—) และพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน (—) ที่ปริมาณกรดคลอโรอะซิติก 5 (—) 10 (—) และ 15 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.6 ค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะ อุณหภูมิในการหลอมเหลวและการเกิดผลึกและ Zeta-potential ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลที่มีการเติมกรดคลอโรอะซิติกที่ความเข้มข้นต่างๆ

Chloroacetic acid (%wt)	Thermal properties					Zeta potential (mV) (±SD)*
	ΔH_m (J/g-OD) (±SD)*	ΔH_c (J/g-OD) (±SD)*	T_m (°C)	T_c (°C)		
				T_{c1}	T_{c2}	
Pure OD	245 ±7.00	251 ±7.00	25	25	-	-
Chloroacetic acid 0	147 ±4.72	151 ±6.31	56	57	-	-
5	224 ±7.80	246 ±7.00	25	22	17	-33 ±1.3
10	221 ±0.71	222 ±0.35	25	23	15	-48 ±2.0
15	251 ±9.24	252 ±8.72	25	22	14	-50 ±2.6
15	220 ±8.39	221 ±7.57	25	21	16	-53 ±1.7

*N = 3

ในขณะที่เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้มที่ปริมาณของกรดคลอโรอะซิติกต่างๆ ดังตารางที่ 4.6 พบว่า T_m ของออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้มมีค่าใกล้เคียงกับออกตะเดคเคนก่อนการหุ้ม (25 องศาเซลเซียส) แต่เมื่อพิจารณา T_c ของออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้มพบว่าหลายค่า (23-14 องศาเซลเซียส) ดังภาพที่ 4.13 และมีค่าต่ำกว่าของออกตะเดคเคนก่อนการหุ้ม (25 องศาเซลเซียส) แสดงว่าปริมาณของกรดคลอโรอะซิติกที่ใช้ไม่สามารถเหนี่ยวนำให้ออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้มอยู่ภายในเกิดผลึกที่อุณหภูมิปกติได้ นั่นคือไม่สามารถลดการเย็นตัวยิ่งยวด หากเพิ่มปริมาณของกรดคลอโรอะซิติกขึ้นอาจจะเพิ่มอุณหภูมิการเกิดผลึกของออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้มได้ แต่อย่างไรก็ตาม การเพิ่มความเข้มข้นของกรดคลอโรอะซิติกมากอาจส่งผลต่อค่าความร้อนแฝงของออกตะเดคเคนให้มีค่าต่ำลงได้ นอกจากนี้ค่าความเป็นประจุที่ผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณกรดคลอโรอะซิติกที่เพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 4.6 เนื่องจากความเป็นประจุของกรดคลอโรอะซิติก

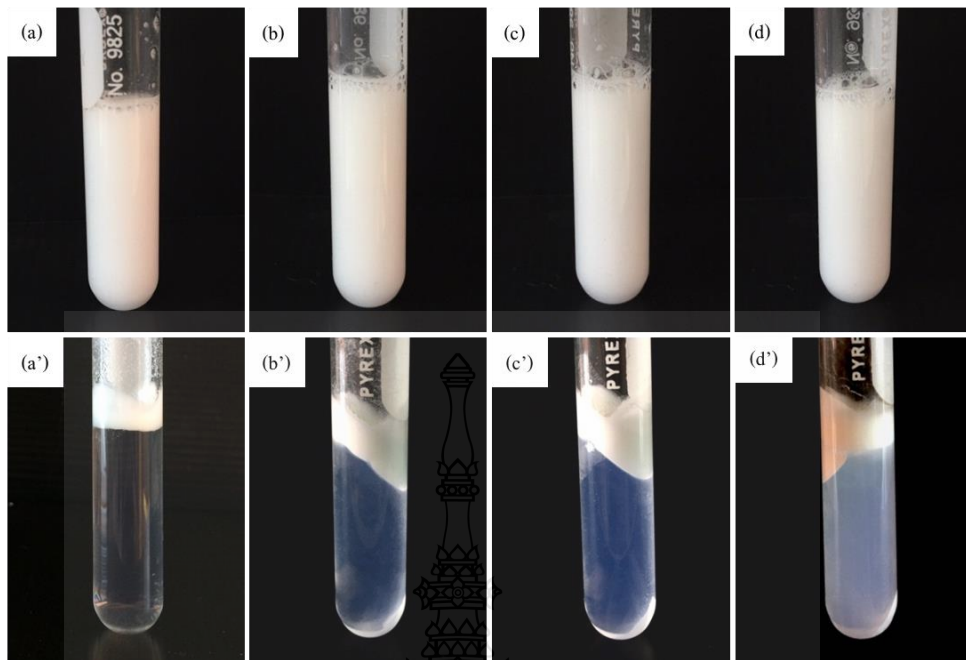
ดังนั้นกรดคลอโรอะซิติกไม่เหมาะสมที่จะใช้เป็นสารก่อผลึกในการลดการเย็นตัวยิ่งยวดของออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้ม

4.2.2 ผลของรูบิเทอร์ม 58 ต่ออุณหภูมิกการเกิดผลึกของออกตะเดเคน

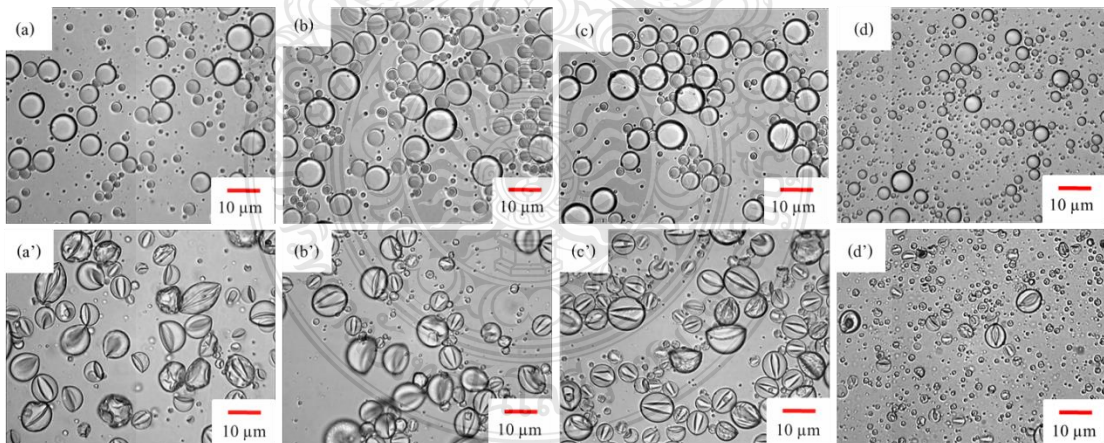
รูบิเทอร์ม 58 เป็นวัสดุเก็บความร้อนชนิดหนึ่งที่มีการใช้งานในอุตสาหกรรม มีอุณหภูมิกการเกิดผลึกประมาณ 55 องศาเซลเซียสซึ่งสูงกว่าออกตะเดเคน จึงคาดว่าจะสามารถเหนี่ยวนำให้ออกตะเดเคนเกิดผลึกที่อุณหภูมิกปกติได้ จากการศึกษาการลดการเย็นตัวของออกตะเดเคนโดยใช้รูบิเทอร์ม 58 เป็นสารก่อผลึกที่ความเข้มข้น 5 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า หลังการสังเคราะห์ได้สารแขวนลอยที่มีลักษณะขาวขุ่นเหมือนน้ำนม และมีความเสถียรทางคอลลอยด์ที่ดี ดังภาพที่ 4.14 (b - d) เช่นเดียวกับกรณีที่ไม่มีการเติมรูบิเทอร์ม 58 (ภาพที่ 4.14 a) เมื่อนำสารแขวนลอยไปทำการปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที พบว่าเกิดการแยกชั้น โดยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลจะลอยขึ้นด้านบนมีลักษณะเป็นสีขาวครีม เมื่อพิจารณาวัฏภาคต่อเนื่อง พบว่าเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำน้อยมาก ดูได้จากชั้นน้ำที่ใส ดังภาพที่ 4.14 (b' - d') เช่นเดียวกับกรณีที่ไม่มีการเติมรูบิเทอร์ม 58 (ภาพที่ 4.14 a')

เมื่อตรวจสอบลักษณะแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่า หยดของมอนอเมอร์มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีการกระจายตัวของขนาดที่กว้าง ดังภาพที่ 4.15 (b-d) เมื่อผ่านกระบวนการสังเคราะห์แล้ว พอลิเมอร์แคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลมและเกิดการยุบตัวบริเวณผิวแคปซูลดังภาพที่ 4.15 (b'-c') เช่นเดียวกับกรณีที่ไม่เติมรูบิเทอร์ม 58 (ภาพที่ 4.14 a และ a') โดยการเติมรูบิเทอร์ม 58 ไม่ส่งผลให้รูปร่างของแคปซูลเปลี่ยนแปลงไป เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาคหลังการสังเคราะห์ พบว่า ขนาดของพอลิเมอร์แคปซูลเล็กลงเมื่อปริมาณของรูบิเทอร์ม 58 เพิ่มขึ้น เนื่องจากรูบิเทอร์ม 58 เป็นสารที่ไม่มีขั้วสูง (Hydrophobic) เมื่อเติมลงไปจะไปทำให้หยดมอนอเมอร์มีความไม่มีขั้วและมีความเสถียรมากขึ้นเช่นเดียวกับการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน ส่งผลให้หยดมอนอเมอร์ที่จะเคลื่อนที่ไปรวมกับหยดอื่นน้อยลง

จากการศึกษาการสลายตัวของความร้อนของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคนเปรียบเทียบกับออกตะเดเคนตั้งต้น พบว่า ออกตะเดเคนตั้งต้นสลายตัวที่อุณหภูมิกประมาณ 100-260 องศาเซลเซียส ซึ่งใกล้เคียงกับรูบิเทอร์ม 58 ในขณะที่พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคนมีการสลายตัวสองช่วง โดยช่วงแรกเป็นการสลายตัวร่วมของออกตะเดเคนและรูบิเทอร์ม 58 ที่อุณหภูมิกประมาณ 100 - 250 องศาเซลเซียส และช่วงที่สองเป็นการสลายตัวของพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิกประมาณ 270 - 550 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงว่าแคปซูลที่เตรียมได้มีออกตะเดเคน เป็นองค์ประกอบ ดังภาพที่ 4.16

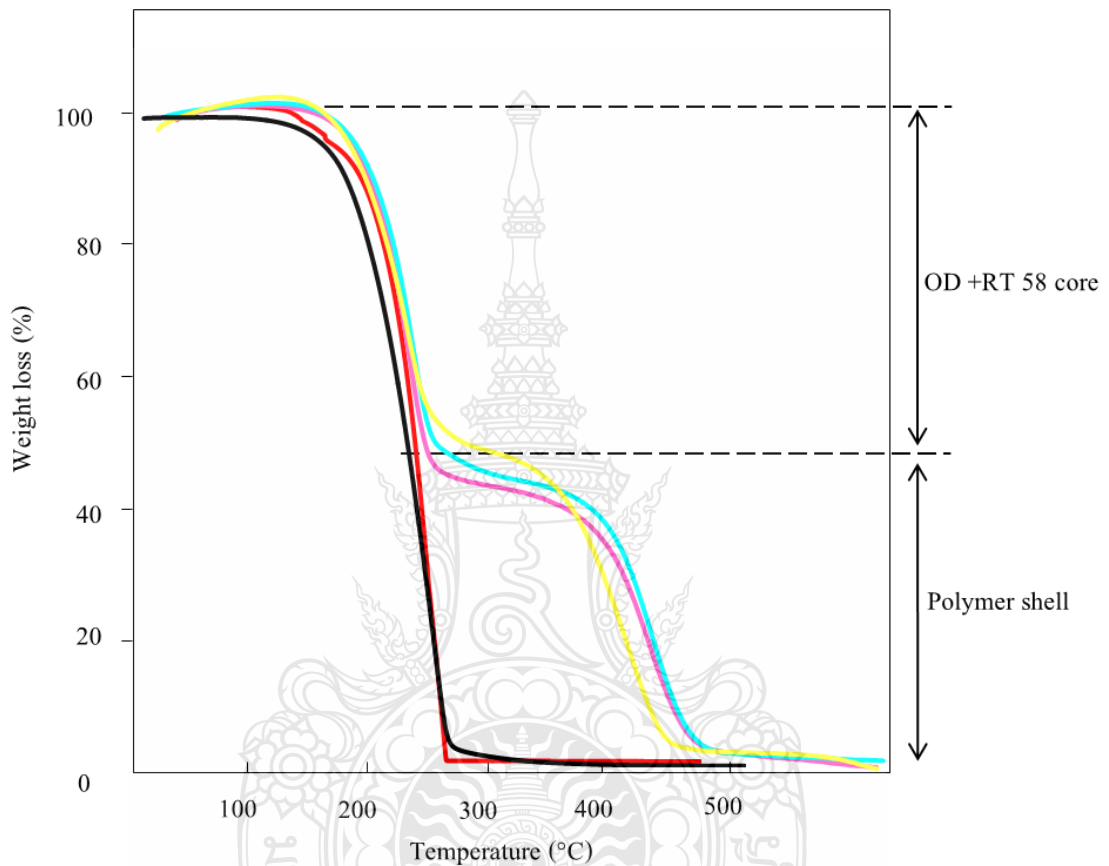


ภาพที่ 4.14 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคนก่อน (a-d) และหลัง (a'-d') ปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที โดยใช้ปริมาณของรูบิเทอร์ม 58 (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0 (a และ a') 5 (b และ b') 10 (c และ c') และ 15 (d และ d')



ภาพที่ 4.15 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a - d) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน ที่ปริมาณของ รูบิเทอร์ม 58 (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0 (a และ a') 5 (b และ b') 10 (c และ c') และ 15 (d และ d')

เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การบรรจุรวมของออกตะเดกเคนและรูบิเทอร์ม 58 ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล พบว่า มีเปอร์เซ็นต์การบรรจุรวมจากการทดลองใกล้เคียงกับทางทฤษฎีส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการหุ้มที่สูง ดังตารางที่ 4.7



ภาพที่ 4.16 TGA เทอร์โมแกรมของออกตะเดกเคนดั้งเดิม (—) รูบิเทอร์ม 58 (—) และพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน ที่ ปริมาตรูบิเทอร์ม 58 ที่ 5 (—) 10 (—) และ 15 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.7 เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพในการหุ้มออกตะเคกเคนภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เมื่อเติมรูบิเทอร์ม 58 ที่ความเข้มข้นต่างๆ

RT 58 (wt%)	Conversion (%wt)	Loading (wt%)		Encapsulation(wt%)
		Experiment (\pm SD)*	Calculation	
0	100	54 \pm 0.32	51	100
5	95	54 \pm 0.52	52	100
10	100	52 \pm 1.53	50	96
15	100	48 \pm 0.58	50	100

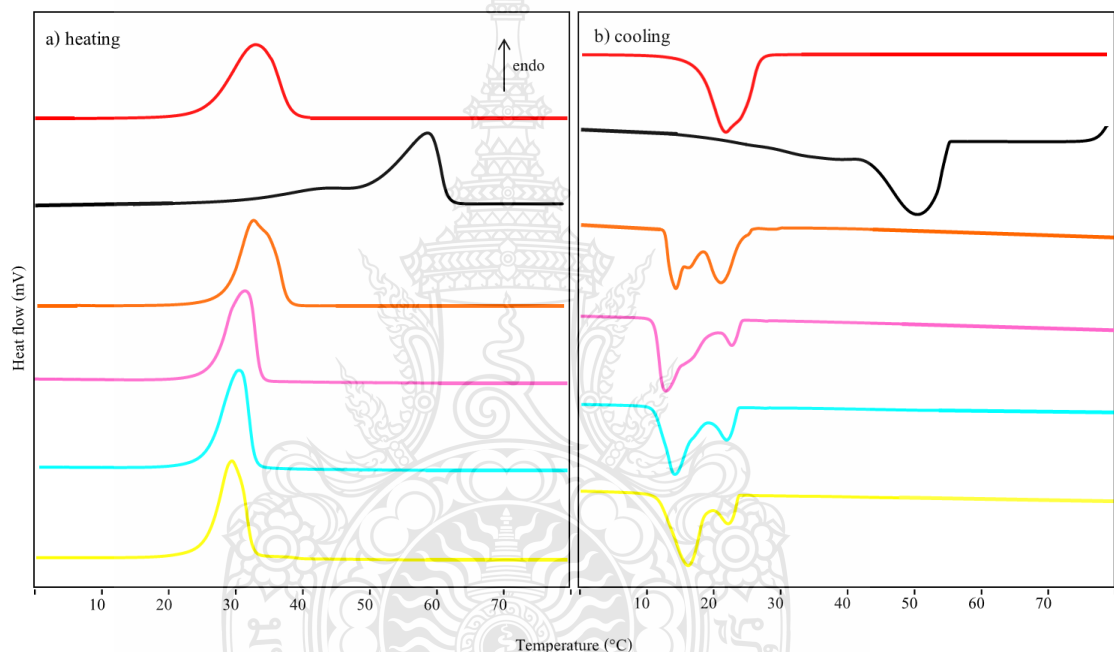
* N = 3

ตารางที่ 4.8 ค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะ อุณหภูมิในการหลอมเหลวและการเกิดผลึกและ Zeta-potential ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลที่มีการเติมรูบิเทอร์ม 58 ที่ความเข้มข้นต่างๆ

RT 58 (%wt)	Thermal properties					Zeta potential (mV) (\pm SD)*
	ΔH_m (J/g-OD) (\pm SD)*	ΔH_c (J/g-OD) (\pm SD)*	T_m ($^{\circ}$ C)	T_c ($^{\circ}$ C)		
				T_{c1}	T_{c2}	
Pure OD	245 \pm 7.00	251 \pm 7.00	25	25	-	-
RT 58	264 \pm 5.60	277 \pm 2.80	49	56	-	-
0	224 \pm 7.80	246 \pm 7.00	25	22	17	-33 \pm 1.3
5	240 \pm 7.40	240 \pm 5.60	25	25	17	-30 \pm 2.2
10	248 \pm 8.30	247 \pm 10.6	25	25	17	-32 \pm 5.8
15	237 \pm 2.90	237 \pm 9.70	25	25	19	-28 \pm 3.3

* N = 3

สำหรับค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะของออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้มอยู่ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล พบว่า เมื่อความเข้มข้นของรูบิเทอร์ม 58 เพิ่มมากขึ้น ค่า ΔH_m และ ΔH_c ของออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้มยังคงมีค่าใกล้เคียงกับออกตะเดคเคนตั้งต้นและแคปซูลในกรณีที่ไม่มีการเติมรูบิเทอร์ม 58 ดังตารางที่ 4.8 ดังนั้น การเพิ่มความเข้มข้นของรูบิเทอร์ม 58 ผสมกับออกตะเดคเคนจึงไม่มีผลต่อค่าความร้อนแฝงของออกตะเดคเคนที่อยู่ในแคปซูล แต่อย่างไรก็ตาม ค่าความร้อนแฝงที่ได้จะเป็นค่าความร้อนแฝงรวมของออกตะเดคเคนและรูบิเทอร์ม 58 ในขณะที่ค่าความเป็นประจุกที่ผิวค่อนข้างคงที่



ภาพที่ 4.17 DSC thermograms ของออกตะเดคเคนตั้งต้น (—) รูบิเทอร์ม 58 (—) และพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคน (—) ที่ปริมาณรูบิเทอร์ม 58 ที่ 5 (—) 10 (—) และ 15 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้มในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ความเข้มข้นของรูบิเทอร์ม 58 ต่างๆกัน ดังตารางที่ 4.8 พบว่า T_m ของออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้มมีค่าประมาณ 25 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับออกตะเดคเคนที่ไม่ถูกหุ้ม (25 องศาเซลเซียส) แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณา T_c พบว่า ในสถานะที่เติมรูบิเทอร์ม 58 มีฟิสิกการเกิดผลึกหลายตำแหน่ง ดังภาพที่ 4.17 และยังคงเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดโดยมี T_c หลายค่า คือ ประมาณ 25 ถึง 17

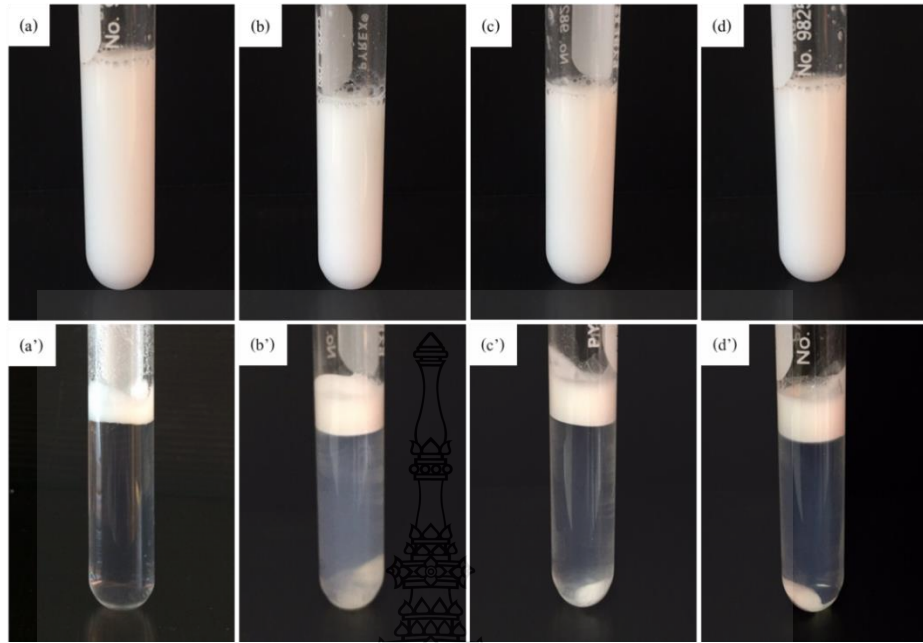
องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับในกรณีที่ไม่เติมรูบิเทอร์ม 58 ซึ่งเป็นผลมาจากขนาดของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคนที่กระจายตัวค่อนข้างกว้าง ทำให้มีพฤติกรรมในการเกิดผลึกแตกต่างกัน [8, 16, 63] และมีค่า T_c ต่ำกว่าออกตะเดเคนตั้งต้น ซึ่งน่าจะเนื่องจากปริมาณของรูบิเทอร์ม 58 ไม่สามารถเหนี่ยวนำหรือไม่เพียงพอที่จะเหนี่ยวนำให้ออกตะเดเคนทั้งหมดเกิดผลึกที่อุณหภูมิปกติได้

ดังนั้นรูบิเทอร์ม 58 ไม่เหมาะสมที่จะใช้เป็นสารก่อผลึกในการลดการเย็นตัวยิ่งยวดของออกตะเดเคนที่ถูกหุ้ม

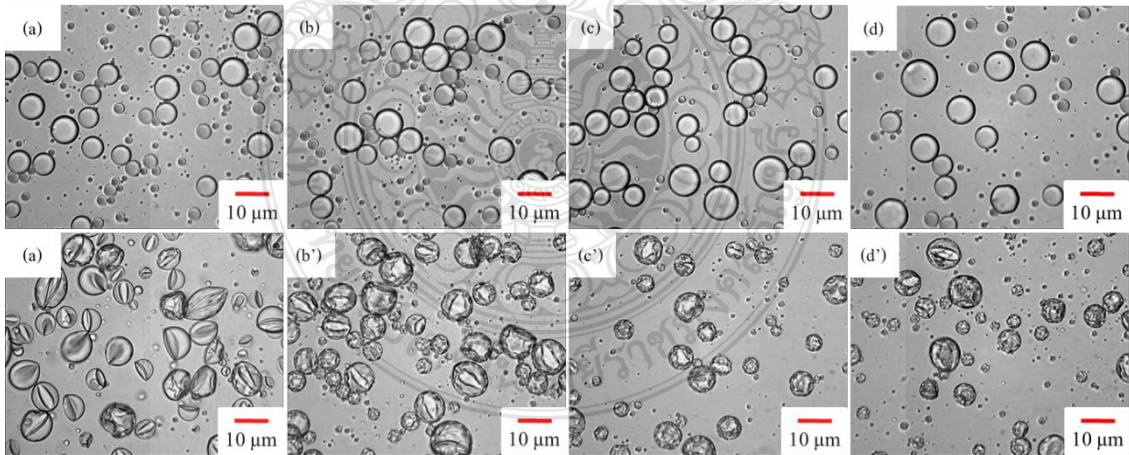
4.2.3 ผลของ 1-ออกตะเดคานอลต่ออุณหภูมิการเกิดผลึกของออกตะเดเคน

1-ออกตะเดคานอลเป็นสารกลุ่มแอลกอฮอล์ที่มีส่วนของสายโซ่ยาวคล้ายกับออกตะเดเคนซึ่งนิยมใช้เป็นสารก่อผลึกเพื่อลดการเย็นตัวยิ่งยวดในงานวิจัยที่ผ่านมา [64, 65, 67] และมีอุณหภูมิการเกิดผลึกประมาณ 56 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าออกตะเดเคนจึงคาดว่าจะสามารถเหนี่ยวนำให้ออกตะเดเคนเกิดผลึกที่อุณหภูมิปกติได้ โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเติม 1-ออกตะเดคานอลที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 5 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของออกตะเดเคน พบว่าลักษณะสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้เป็นสีขาวขุ่นเหมือนกับน้ำมัน มีความเสถียรทางคอลลอยด์ที่ดีและไม่จับตัวเป็นก้อน ดังภาพที่ 4.18 (b - d) หลังการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที พบว่าจะเกิดการแยกชั้น เช่นเดียวกับสภาวะก่อนหน้านี้อันเนื่องมาจากอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำในปริมาณน้อย ดูได้จากชั้นน้ำที่ใส ดังภาพที่ 4.18 (b' - d')

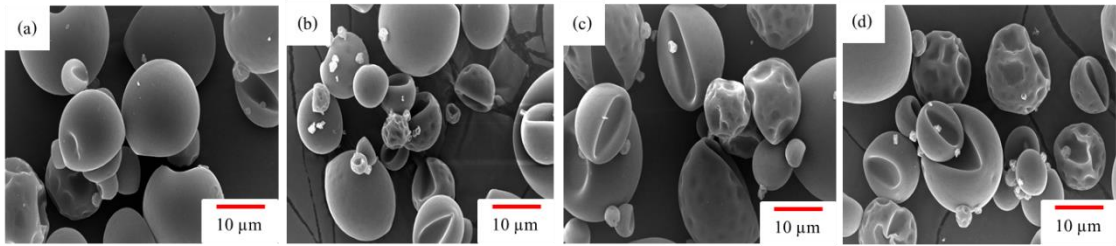
เมื่อตรวจสอบลักษณะแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่า หยดของมอนอเมอร์มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีการกระจายตัวของขนาดที่กว้าง ดังภาพที่ 4.19 (b-c) ในขณะที่พอลิเมอร์แคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลมและเกิดการยุบตัวบริเวณผิวแคปซูลเช่นเดียวกับการทดลองที่ผ่านมา ดังภาพที่ 4.19 (b'-c') โดยมีการยุบตัวมากกว่าแคปซูลที่ไม่มีการเติม 1-ออกตะเดคานอลเล็กน้อย (ภาพที่ 4.19 a') เมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้หลังจากล้างด้วย 2-โพรพานอลไปศึกษาลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยเทคนิค SEM พบว่า แคปซูลที่ได้เกิดการยุบตัวบริเวณผิวหลายตำแหน่งรอบๆแคปซูล ดังภาพที่ 4.20 (a - d) ซึ่งสอดคล้องกับผลจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงในภาพที่ 4.19



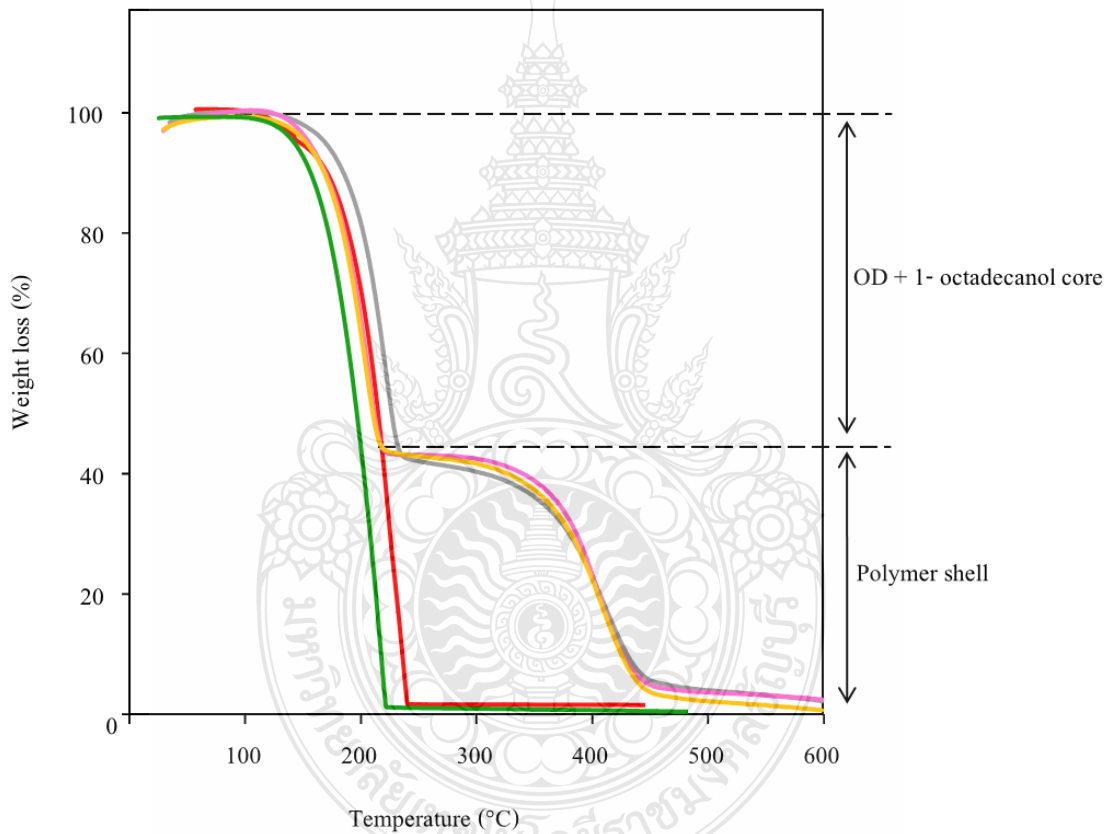
ภาพที่ 4.18 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน ก่อน (a-d) และ หลัง (a'-d') ปั่นเหวี่ยงความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที โดยใช้ปริมาณของ 1-ออกตะเดกานอล (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0 (a และ a') 5 (b และ b') 10 (c และ c') และ 15 (d และ d')



ภาพที่ 4.19 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a-b) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคน ที่ปริมาณของ 1-ออกตะเดกานอล (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0 (a และ a') 5 (b และ b') 10 (c และ c') และ 15 (d และ d')



ภาพที่ 4.20 SEM micrographs ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน ที่ปริมาณของ 1-ออกตะเดคานอล (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0 (a) 5 (b) 10 (c) และ 15 (d)



ภาพที่ 4.21 TGA เทอร์โมแกรมของออกตะเดเคนดั้งเดิม (—) 1-ออกตะเดคานอล (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคนที่ปริมาณ 1-ออกตะเดคานอลที่ 5 (—) 10 (—) และ 15 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

เมื่อศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน หลังล้างด้วย 2-โพรพานอล พบว่า ออกตะเดเคนตั้งต้นมีการสลายตัวใกล้เคียงกันกับ 1-ออกตะเดคานอล ที่มีการสลายตัวที่อุณหภูมิอยู่ในช่วง 100-230 องศาเซลเซียส ในขณะที่พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคนที่เติม 1-ออกตะเดคานอลที่ความเข้มข้น 5 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของออกตะเดเคน มีการสลายตัวสองช่วง โดยในช่วงแรกเป็นการสลายตัวร่วมของออกตะเดเคนและ 1-ออกตะเดคานอล ที่อุณหภูมิประมาณ 100-250 องศาเซลเซียส และช่วงที่สองเป็นการสลายตัวของเปลือกพอลิเมอร์ซึ่งมีอุณหภูมิการสลายตัวประมาณ 260-550 องศาเซลเซียส ซึ่งยืนยันได้ว่าแคปซูลที่เตรียมได้มีออกตะเดเคนเป็นองค์ประกอบ ดังภาพที่ 4.21

เมื่อศึกษาเปอร์เซ็นต์การบรรจุรวมของออกตะเดเคน และ 1-ออกตะเดคานอลในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล พบว่ามีเปอร์เซ็นต์การบรรจุรวมในการทดลองใกล้เคียงกับทฤษฎีทำให้มีประสิทธิภาพในการหุ้มสูงเช่นเดียวกับกรณีที่ไม่มีการเติม 1-ออกตะเดคานอล ดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพในการหุ้มออกตะเดเคนภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เมื่อเติมรูบิเทอร์ม 58 ที่ความเข้มข้นต่างๆ

1-octadecanol (wt%)	Conversion (%wt)	Loading (wt%)		Encapsulation(wt%)
		Experiment (\pm SD)*	Calculation	
0	100	54 \pm 0.32	51	100
5	82	58 \pm 1.50	56	100
10	90	62 \pm 5.30	53	100
15	96	57 \pm 0.70	51	100

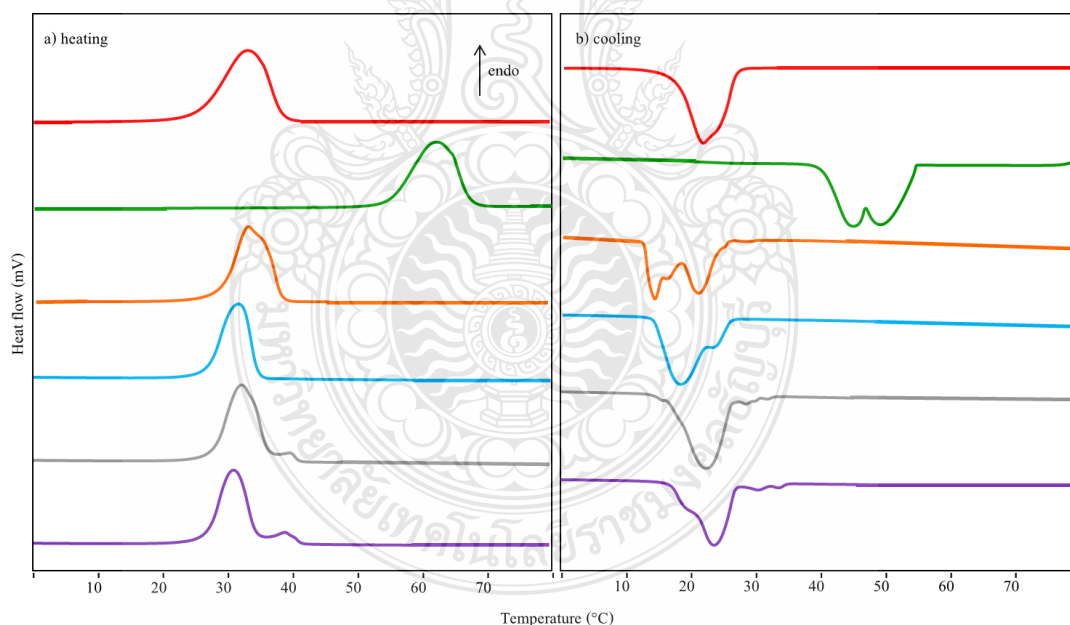
*N = 3

จากนั้นได้ทำการศึกษาค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะทั้ง ΔH_m และ ΔH_c ของออกตะเดเคนที่ถูกหุ้ม พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ 1-ออกตะเดคานอลมากขึ้นค่า ΔH_m และ ΔH_c ของออกตะเดเคนที่ถูกหุ้มยังคงมีค่าใกล้เคียงกับในกรณีที่ไม่เติม 1-ออกตะเดคานอล ดังตารางที่ 4.10 แต่ค่าความร้อนแฝงที่ได้จะเป็นค่าความร้อนแฝงรวมของออกตะเดเคน และ 1-ออกตะเดคานอล ส่วนค่าความเป็นประจุที่ผิวค่อนข้างคงที่ ไม่มีผลกระทบจากการเติม 1-ออกตะเดคานอล

ตารางที่ 4.10 ค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะ อุณหภูมิในการหลอมเหลว และการเกิดผลึก และ Zeta-potential ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลที่มีการเติม 1-ออกตะเดคานอลที่ความเข้มข้นต่างๆ

1-octadecanol (%wt)	Thermal properties					Zeta potential (mV) (±SD)*
	ΔH_m (J/g-OD) (±SD)*	ΔH_c (J/g-OD) (±SD)*	T_m (°C)	T_c (°C)		
				T_{c1}	T_{c2}	
Pure OD	245 ±7.00	251 ±7.00	25	25	-	-
1-octadecanol	244 ±5.60	241 ±5.60	57	56	-	-
0	224 ±7.80	246 ±7.00	25	22	17	-33 ±1.3
5	243 ±2.80	246 ±3.50	26	24	-	-30 ±1.8
10	262 ±5.60	262 ±5.60	26	26	-	-29 ±2.2
15	234 ±11.4	234 ±11.4	26	26	-	-31 ±3.7

*N = 3

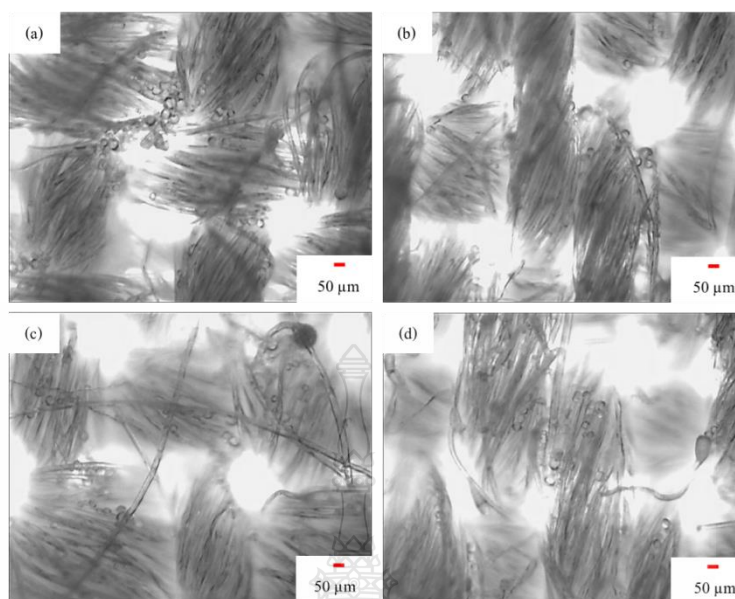


ภาพที่ 4.22 DSC thermograms ของออกตะเดคเคนตั้งต้น (—) 1-ออกตะเดคานอล (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคน ที่ปริมาณ 1-ออกตะเดคานอลที่ 0 (—) 5 (—) 10 (—) และ 15 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

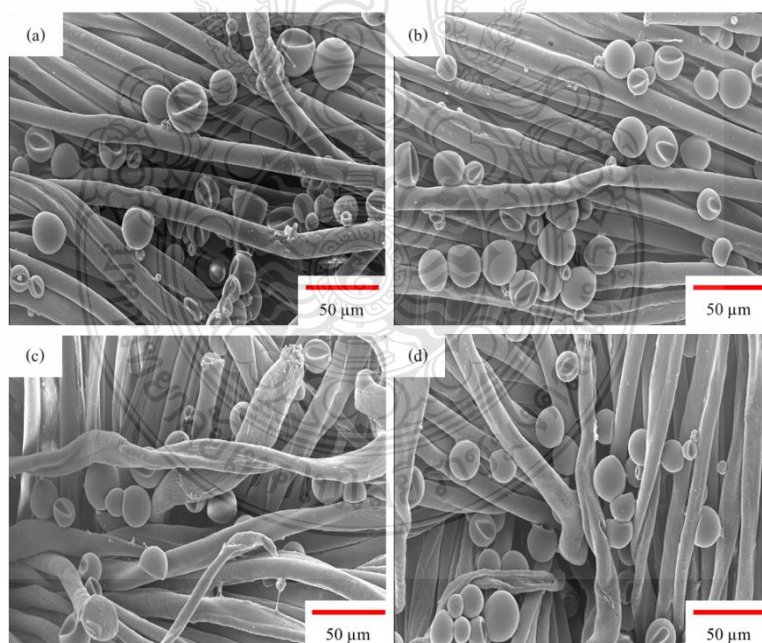
เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของออกตะเดกเคนที่อยู่ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ความเข้มข้นของ 1-ออกตะเดกเคนอลต่างๆ ดังตารางที่ 4.10 พบว่า T_m ของออกตะเดกเคนในไมโครแคปซูลมีค่าใกล้เคียงกับออกตะเดกเคนตั้งต้น แต่ T_c ในสถานะที่ไม่มีการเติม 1-ออกตะเดกเคนอล มีค่าเท่ากับ 22 และ 17 องศาเซลเซียสตามลำดับ เมื่อเติม 1-ออกตะเดกเคนอลที่ 5 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของออกตะเดกเคน พบว่า อุณหภูมิในการเกิดผลึกเพิ่มขึ้นเท่ากับ 24-26 องศาเซลเซียสตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับออกตะเดกเคนที่ไม่ถูกหุ้ม (25 องศาเซลเซียส) เนื่องจาก 1-ออกตะเดกเคนอลที่ผสมเข้าไปภายในแคปซูลจะเกิดผลึกก่อน (56 องศาเซลเซียส) จึงทำให้ผลึกของ 1-ออกตะเดกเคนอลเหนียวนำออกตะเดกเคนให้เกิดผลึกตามไปด้วยส่งผลให้ออกตะเดกเคนเกิดผลึกใกล้เคียงกับออกตะเดกเคนตั้งต้นก่อนการหุ้มและมีพิทของการเกิดผลึกเพียงตำแหน่งเดียว ดังภาพที่ 4.22 จากการพิจารณาผลของความเข้มข้นของ 1-ออกตะเดกเคนอลที่สามารถทำให้อุณหภูมิในการเกิดผลึกสูงขึ้นและมีค่าใกล้เคียงกับออกตะเดกเคนที่ไม่ถูกหุ้มได้ พบว่าใช้ 1-ออกตะเดกเคนอลที่ความเข้มข้นเพียง 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของออกตะเดกเคนก็สามารถลดการเย็นตัวยิ่งยวดได้ นอกจากนี้ยังไม่ทำให้ค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะของออกตะเดกเคนลดต่ำลงอีกด้วย ดังนั้นจึงเลือกสถานะที่มีการเติม 1-ออกตะเดกเคนอลที่ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของออกตะเดกเคนเป็นสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมไมโครแคปซูลสำหรับนำไปเคลือบผ้าในขั้นตอนต่อไป

4.3 การเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบด้วยการเคลือบผ้าฝ้ายด้วยพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มหุ้มวัสดุเก็บความร้อน

จากการศึกษาการเคลือบพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนบนผ้าฝ้ายด้วยกระบวนการจุ่ม อัด อบแห้ง โดยใช้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ผ่านการไฮโดรไลซิสเปรียบเทียบกับไมโครแคปซูลที่ไม่ไฮโดรไลซิสในสถานะที่ใช้และไม่ใช้สารตัวเชื่อม ดังตารางที่ 3.5 โดยตรวจสอบลักษณะการเกาะติดของแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่า มีการกระจายตัวของแคปซูลอยู่บนเส้นใยของผ้าในทุกสถานะการทดลอง ดังภาพที่ 4.23 เมื่อนำผ้าที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลไปศึกษาลักษณะการเกาะติดของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยเทคนิค SEM จะเห็นการกระจายตัวของแคปซูลบนผ้าที่ชัดเจนมากขึ้น ดังภาพที่ 4.24 ซึ่งสอดคล้องกับผลจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงในภาพที่ 4.23



ภาพที่ 4.23 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เคลือบบนผ้าฝ้ายโดยใช้แคปซูลที่ไฮโดรไลซิส (a, b) และไม่ไฮโดรไลซิส (c, d) ในสถานะที่ไม่ใช้ (a, c) และใช้สารตัวเชื่อม (b, d)

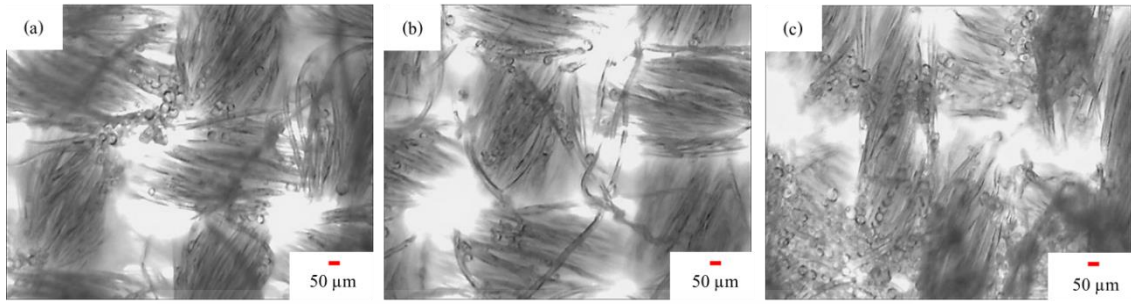


ภาพที่ 4.24 SEM micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เคลือบบนผ้าฝ้ายโดยใช้แคปซูลที่ไฮโดรไลซิส (a, b) และไม่ไฮโดรไลซิส (c, d) ในสถานะที่ไม่ใช้สารตัวเชื่อม (a, c) และใช้สารตัวเชื่อม (b, d)

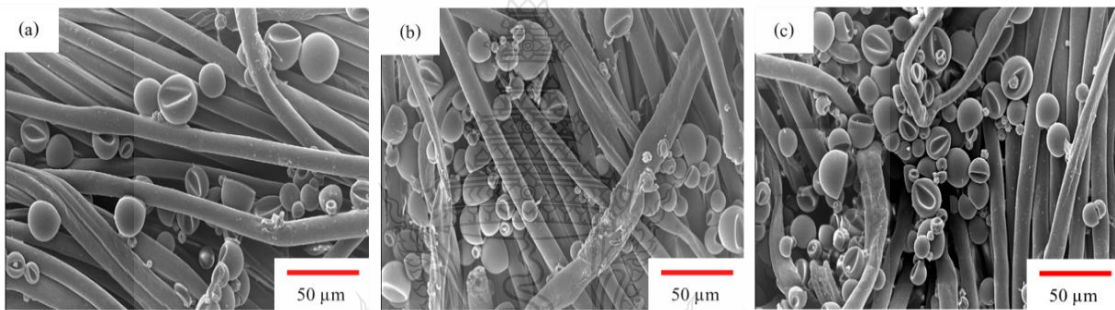
เมื่อศึกษาเปอร์เซ็นต์การเคลือบติด พบว่า แคปซูลที่ผ่านการไฮโดรไลซิสจะเคลือบติดกับผ้าได้ดีกว่าแคปซูลที่ไม่ผ่านการไฮโดรไลซิส ซึ่งน่าจะเนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลที่เปลือกของพอลิเมอร์แคปซูลสามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับหมู่ไฮดรอกซิลของผ้าฝ้ายทำให้แคปซูลยึดติดกับผ้าได้อย่างแข็งแรง เมื่อพิจารณาในกรณีที่ใช้สารตัวเชื่อม พบว่า แคปซูลที่ผ่านการไฮโดรไลซิสเคลือบติดกับผ้าได้ไม่แตกต่างกันกับในกรณีที่ไม่ผ่านการไฮโดรไลซิส ดังตารางที่ 4.11 ซึ่งน่าจะเนื่องจากสารตัวเชื่อมมีหมู่อะมิโนจึงเกิดการบดบังและเกิดปฏิกิริยาแข่งขันกับหมู่คาร์บอกซิลทำให้ไม่สามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับหมู่ไฮดรอกซิลของผ้าได้ เมื่อนำผ้าที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์แคปซูลไปทดสอบความคงทนต่อการซัก พบว่า แคปซูลที่ไม่ผ่านการไฮโดรไลซิสและไม่ใช้สารตัวเชื่อมจะหลุดออกจากฝ้ายทั้งหมด ในขณะที่แคปซูลที่ผ่านการไฮโดรไลซิสมีแนวโน้มลดลงในระหว่างการซัก ซึ่งน่าจะเนื่องจากในกระบวนการอบแห้งใช้เวลาน้อย ทำให้เกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่างผ้ากับเปลือกแคปซูลได้ไม่สมบูรณ์ ส่วนในกรณีที่ใช้สารตัวเชื่อม พบว่า แคปซูลที่ผ่านการไฮโดรไลซิสทนต่อการซักได้ดีกว่าแคปซูลที่ไม่ผ่านการไฮโดรไลซิส ดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 เปอร์เซ็นต์การเคลือบติดและความคงทนต่อการซักของพอลิเมอร์แคปซูลที่ผ่านการไฮโดรไลซิสและไม่ไฮโดรไลซิสที่เคลือบอยู่บนผ้าฝ้าย ในสถานะที่ใช้และไม่ใช้สารตัวเชื่อม

Samples	% Add on	% washing durability				
		No wash	1 st wash	3 th wash	5 th wash	
P(MMA-AA-DVB)/OD	without binder	4.6726	100	50	47	37
	with binder	2.7453	100	98	98	97
P(MMA-MA-DVB)/OD	without binder	2.7794	100	11	2	0.1
	with binder	2.7305	100	90	89	89



ภาพที่ 4.25 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เคลือบบนผ้าฝ้ายโดยใช้แคปซูลที่ไฮโดรไลซิสในสภาวะที่ไม่ใช้สารตัวเชื่อมที่ปริมาณแคปซูล 2.5 (a) 5 (b) และ 10 (c) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



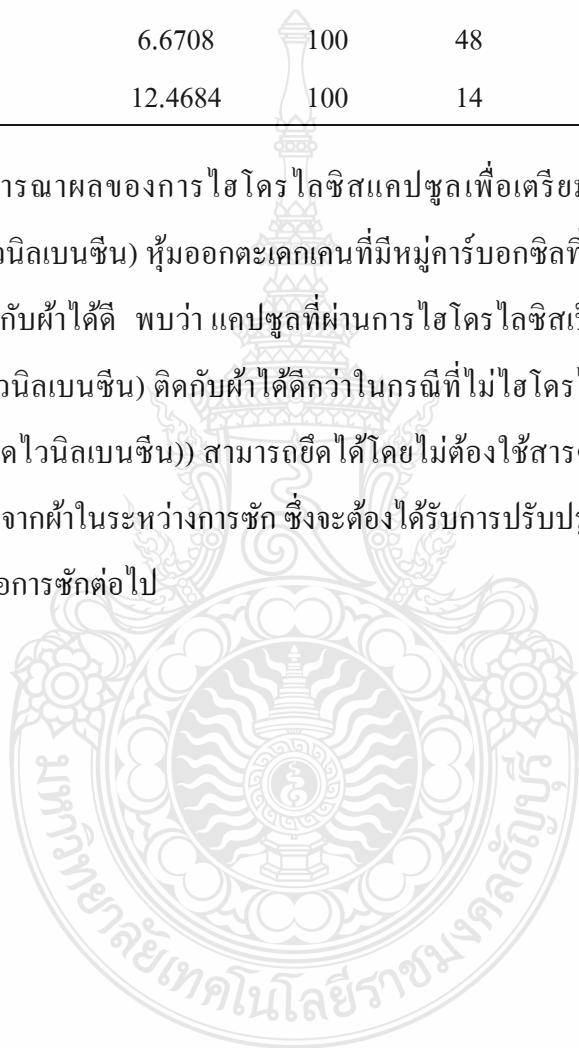
ภาพที่ 4.26 SEM micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เคลือบบนผ้าฝ้ายโดยใช้แคปซูลที่ไฮโดรไลซิสในสภาวะที่ไม่ใช้สารตัวเชื่อม ที่ปริมาณแคปซูล 2.5 (a) 5 (b) และ 10 (c) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

จากนั้นได้ศึกษาปริมาณของแคปซูลที่ผ่านการไฮโดรไลซิสที่ใช้เคลือบผ้าต่างๆกัน คือ 2.5 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในสภาวะที่ไม่ใช้สารตัวเชื่อม พบว่า เมื่อตรวจสอบลักษณะการเกาะติดของแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง แคปซูลมีการกระจายตัวอยู่บนเส้นใยของผ้าในทุกสภาวะการทดลองโดยแคปซูลที่ติดอยู่บนผ้าจะมากขึ้นเมื่อใช้ปริมาณแคปซูลมากขึ้น ดังภาพที่ 4.25 เมื่อนำผ้าที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลไปศึกษาลักษณะการเกาะติดของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยเทคนิค SEM พบว่า แคปซูลที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมและกระจายตัวอยู่บนผ้าดังภาพที่ 4.26 ซึ่งสอดคล้องกับผลจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง จากการวิเคราะห์ปริมาณพบว่า เปอร์เซ็นต์การเคลือบติดจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณของแคปซูลที่ใช้เคลือบผ้าเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อนำไปทดสอบความคงทนต่อการซักแคปซูลยังคงหลุดออก ดังตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 เปอร์เซ็นต์การเคลือบติดและความคงทนต่อการซักของแคปซูลที่ผ่านการไฮโดรไลซิสที่เคลือบอยู่บนผ้าฝ้าย ในสถานะที่ไม่ใช้สารตัวเชื่อม

P(MMA-AA-DVB)/OD (wt%)	% Add on	% washing durability			
		No wash	1 st wash	3 th wash	5 th wash
2.5	4.7626	100	50	47	37
5.0	6.6708	100	48	36	30
10.0	12.4684	100	14	14	13

จากการพิจารณาผลของการไฮโดรไลซิสแคปซูลเพื่อเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริเลต แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) หุ้มออกตะเดกเคนที่มีหมู่คาร์บอกซิลที่จะสามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับผ้าและยึดติดกับผ้าได้ดี พบว่า แคปซูลที่ผ่านการไฮโดรไลซิสเป็นพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริเลต แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ติดกับผ้าได้ดีกว่าในกรณีที่ไม่ไฮโดรไลซิส (พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)) สามารถยึดได้โดยไม่ต้องใช้สารตัวเชื่อม แต่อย่างไรก็ตาม แคปซูลยังคงหลุดออกจากผ้าในระหว่างการซัก ซึ่งจะต้องได้รับการปรับปรุงเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการยึดติดและคงทนต่อการซักต่อไป



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิกแอซิด-ไควนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคนที่มีประสิทธิภาพสูง ปราศจากการเย็นตัวยิ่งยวด เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อนดันแบบ โดยใช้เมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์หลัก

ในขั้นตอนแรกได้ทำการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไควนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกโยกย้ายไอโอดีนโดยศึกษาผลของปริมาณเมทิลอะคริเลตและไควนิลเบนซีน พบว่า เมื่อใช้เมทิลอะคริเลตในปริมาณที่มากขึ้นจะทำให้เปลือกของไมโครแคปซูลไม่แข็งแรง เกิดการยุบตัวบริเวณผิวเป็นอย่างมาก ในขณะที่เมื่อเพิ่มปริมาณของไควนิลเบนซีนจะทำให้เปลือกไมโครแคปซูลมีความแข็งแรงยิ่งขึ้นและมีการยุบตัวที่ผิวลดลง โดยเมื่อใช้เมทิลอะคริเลตและไควนิลเบนซีนที่ 30 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จะได้ไมโครแคปซูลทรงกลมที่มีการยุบตัวที่ผิวน้อยและมีค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (224 จูลต่อกรัมออกตะเดเคน) และเกิดผลึก (246 จูลต่อกรัมออกตะเดเคน) ของออกตะเดเคนที่ถูกหุ้มใกล้เคียงกับของออกตะเดเคนตั้งต้น (245 และ 251 จูลต่อกรัม ตามลำดับ) นอกจากนี้ ยังมีการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำเล็กน้อย (ประมาณ 2-4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในขั้นตอนที่สองได้ทำการศึกษาการไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนพอลิเมทิลอะคริเลตเป็นพอลิอะคริลิกแอซิด พบว่า เมื่อใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในการไฮโดรไลซิสจะสามารถเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ของพอลิเมทิลอะคริเลตเป็นหมู่คาร์บอกซิลของพอลิอะคริลิกแอซิดได้ดีกว่าสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ส่งผลให้มีค่าความเป็นประจุที่ผิวสูงกว่าการใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก เนื่องจากปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสด้วยกรดไฮโดรคลอริก สามารถเกิดย้อนกลับได้ โดยการไฮโดรไลซิสด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร จะทำให้เปลือกของไมโครแคปซูลแตก จึงลดความเข้มข้นเป็น 0.05 และ 0.01 โมลต่อลิตร พบว่า สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร ให้ค่าความมีประจุที่ผิวสูงกว่า คือ ประมาณ -33 มิลลิโวลต์ ดังนั้น จึงเลือกพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไควนิลเบนซีน) ที่อัตราส่วน 50:30:20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และไฮโดรไลซิสด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร เป็นสภาวะที่เหมาะสม เนื่องจากไมโครแคปซูลที่ได้มีความแข็งแรง ยุบตัวที่ผิวน้อย มีค่าความร้อนแฝงและค่า

ความเป็นประจักษ์ที่ผิวสูง แต่เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการเกิดผลึก พบว่า ยังคงมีอุณหภูมิในการเกิดผลึกของออกตะเดกเคนที่อยู่ในแคปซูลต่ำกว่าออกตะเดกเคนก่อนการหุ้ม เพื่อปรับปรุงข้อด้อยนี้ จึงได้ศึกษาการเติมสารก่อผลึกเพื่อเหนี่ยวนำให้ออกตะเดกเคนที่อยู่ในแคปซูลให้เกิดผลึกได้ใกล้เคียงกับออกตะเดกเคนก่อนการหุ้ม โดยทำการศึกษาสารก่อผลึกสามชนิด คือ กรดคลอโรอะซิติก 1-ออกตะเดคานอล และรูบิเทอร์ม 58 ทำการศึกษาความเข้มข้นของสารก่อผลึกที่ 0 5 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของออกตะเดกเคน พบว่า การใช้กรดคลอโรอะซิติกและรูบิเทอร์ม 58 ไม่สามารถลดการเย็นตัวที่ยาวได้ ส่วนในกรณีของ 1-ออกตะเดคานอลสามารถลดการเย็นตัวที่ยาวได้อย่างมีประสิทธิภาพเมื่อใช้ปริมาณ 1-ออกตะเดคานอลตั้งแต่ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของออกตะเดกเคนและไม่ส่งผลต่อค่าความร้อนแฝง ทำให้มีค่าความร้อนแฝงใกล้เคียงกับออกตะเดกเคนตั้งต้น ดังนั้น จึงเลือกสภาวะที่มีการเติม 1-ออกตะเดคานอลที่ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของออกตะเดกเคนเป็นสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมไมโครแคปซูลสำหรับนำไปเคลือบผ้าฝ้ายในขั้นตอนต่อไป โดยในขั้นตอนการเคลือบผ้าด้วยไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการ จุ่ม-อัด-อบแห้ง ได้ทำการเคลือบไมโครแคปซูลในสภาวะที่ใช้และไม่ใช้สารตัวเชื่อม พบว่า แคปซูลที่ผ่านการไฮโดรไลซิสสามารถเคลือบติดกับผ้าได้ดีกว่าแคปซูลที่ไม่ไฮโดรไลซิส ซึ่งน่าจะเนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลของแคปซูลสามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันของผ้าฝ้ายได้ โดยในสภาวะที่ไม่ใช้สารตัวเชื่อมแคปซูลจะติดกับผ้าฝ้ายได้ดีกว่า เนื่องจากไม่มีสารตัวเชื่อมบดบังหมู่ฟังก์ชันที่ผิวแคปซูลกับผ้า จึงเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอต่อไป

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ได้ประสบความสำเร็จในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดกเคนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการโยกย้ายไอโอดีนที่ปราศจากการเย็นตัวที่ยาว โดยมีค่าความร้อนแฝงและอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะใกล้เคียงกับออกตะเดกเคนก่อนการหุ้ม เปลือกพอลิเมอร์มีความแข็งแรง มีค่าความเป็นประจักษ์ที่ผิวสูงและเคลือบติดกับผ้าฝ้ายได้ดี โดยไม่ต้องใช้สารตัวเชื่อม

บรรณานุกรม

- [1] Y. Shin, D.-I. Yoo, and K. Son, "Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated phase change materials (PCM). II. Preparation and application of PCM microcapsules," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 96, pp. 2005-2010, Apr 2005.
- [2] L. Sanchez, P. Sanchez, A. Lucas, M. Carmona, and J. F. Rodriguez, "Microencapsulation of PCMs with a polystyrene shell," *Colloid Polym Sci.*, vol. 285, pp. 1377-1385, Jul 2007.
- [3] J. S. Cho, A. Kwon, and C. G. Cho, "Microencapsulation of octadecane as a phase-change materials by interfacial polymerization in an emulsion system," *Colloid Polym Sci.*, vol. 280, no. 3, pp. 260-266, Mar 2002.
- [4] W. Wang, X. Yang, Y. Fang, J. Ding, and J. Yan, "Preparation and thermal properties of polyethylene glycol/expanded graphite blends for energy storage," *Appl Energy*, vol. 86, pp. 1479-1483, Sep 2009.
- [5] A. M. Borreguero, M. Carmona, M. L. Sánchez, J. L. Valverde, and J. F. Rodríguez, "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 Thermal Eng.*, vol. 30, no. 10, pp. 1164-1169, Jul 2010.
- [6] N. Sarier and E. Onder, "Organic phase change materials and their textile applications: An overview," *Thermochimica Acta*, vol. 540 pp. 7-60, Jul 2012.
- [7] 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.
- [8] P. Chaiyasat, M. Z. Islam, and A. Chaiyasat, "Preparation of poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane by microsuspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification," *RSC Adv*, vol. 3, pp. 10202-10207, Feb 2013.
- [9] S. Namwong, S. Noppalit, M. Okubo, S. Moonmungee, 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.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [10] 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, no. 11, pp. 1167-1172, Jul 2012.
- [11] A. Chaiyasat, C. Waree, K. Songkhamrod, P. Sirithip, V. Voranuch, and P. Chaiyasat, "Preparation of polydivinylbenzene/natural rubber capsule encapsulating octadecane: Influence of natural rubber molecular weight and content," *Express Polym Lett*, vol. 6, no. 1, pp. 70-77, Aug 2012.
- [12] P. Chaiyasat, A. 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, Aug 2011.
- [13] P. Chaiyasat, T. Suzuki, H. Minami, and M. Okubo, "Thermal properties of hexadecane encapsulated in poly(divinylbenzene) particles," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, pp. 3257-3266, Mar 2009.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Innovative synthesis of high performance poly(methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by microsuspension iodine transfer polymerization (ms ITP)," *SOL ENERG MAT SOL C*, vol. 157, pp. 996-1003, Dec 2016.
- [17] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, and S. Al-Hallaj, "A review on phase change energy storage: materials and applications," *Energ Convers. Manage.*, vol. 45, no. 9-10, pp. 1597-1615, Jun 2004.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [18] X. Qiu, G. Song, X. Chu, X. Li, and G. Tang, "Microencapsulated n-alkane with p(n-butyl methacrylate-co-methacrylic acid) shell as phase change materials for thermal energy storage," *Sol Energy*, vol. 91, pp. 212-220, May 2013.
- [19] Y. Ogino, T. Suzuki, and M. Okubo, "Preparation of poly (divinylbenzene) particles with encapsulated hexadecane for heat storage application," *Kobunshi Ronbunshu*, vol. 64, no. 3, pp. 171-176, 2007.
- [20] M. You, X. Wang, X. Zhang, L. Zhang, and J. Wang, "Microencapsulated n-Octadecane with styrene-divinylbenzene co-polymer shells," *J Polym Res*, vol. 18, no. 1, pp. 49-58, Jan 2011.
- [21] M. Farid, A. Khudhair, S. Razack, and S. Al-Hallaj, "A review on phase change energy storage: materials and applications," *Energ Convers Manage*, vol. 45, pp. 1597-1615, Jun 2004.
- [22] A. Abhat, "Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials," *Sol. Energy*, vol. 30, no. 4, pp. 313-332, 1983.
- [23] A. A. Robaidi, "Development of novel polymer phase change material for heat storage application," *Int. J. Mater. Sci. Appl.*, vol. 2, pp. 168-172, Oct 2013.
- [24] D. Zhou, C. Y. Zhao, and Y. Tian, "Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications," *Appl. Energy*, vol. 92, pp. 593-605, Apr 2012.
- [25] B. IM, "Enhancing the thermal response of latent heat storage systems," *Int. J Energy Res.*, vol. 21, pp. 759-766, Jul 1997.
- [26] D. W. Hawes, D. Feldman, and D. Banu, "Latent heat storage in building materials," *Energ Buildings*, vol. 20, no. 1, pp. 77-86, 1993.
- [27] S. Hiran, A. Suwondo, and G. Mansoori, "Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium," *Energ. Source*, vol. 16, pp. 117-128, 1994.
- [28] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications," *Renew Sust Energy Rev*, vol. 13, pp. 318-345, Feb 2009.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [29] B. Zalba, J. M. Marin, L. F. Cabeza, and H. Mehling, "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications," *Applied Thermal Engineering*, vol. 23, pp. 251-283, Feb 2003.
- [30] C. Thies, "Microencapsulation," *In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken*, vol. 16, pp. 438-463, 2006.
- [31] S. K. Ghosh, "Functional coatings and microencapsulation: a general perspective," *in: S.K. Ghosh (Ed.), Functional coatings: By polymer microencapsulation, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, vol. 3, pp. 1-28, 2006.
- [32] S. Gschwander, P. Schossig, and H. M. Henning, "Micro-encapsulated paraffin in phase-change slurries," *Sol. Energ. Mater. Sol. C*, vol. 89, pp. 307-315, Nov 2005.
- [33] M. N. A. Hawlader, M. S. Uddin, and M. M. Khin, "Microencapsulated PCM thermal-energy storage system," *Appl Energy*, vol. 74, pp. 195-202, Feb 2003.
- [34] B. K. Green, "Pressure sensitive record material," *US Patent*, vol. 2, pp. 712-716, 1955.
- [35] B. Promraksa, J. Daduang, T. Khampitak, P. Hongsprabhas, and P. Boonsiri, "Microencapsulation Techniques and its Role in Medicine," *S.Afr.Med.J.*, vol. 29, pp. 90-97, 2014.
- [36] R. Dubey, T. C. Shami, and K. U. B. Rao, "Microencapsulation Technology and Applications," *Defence Sci J*, vol. 59, pp. 82-95, Jan 2009.
- [37] M. I. Re, "Microencapsulation by spray drying," *Drying technol*, vol. 16, pp. 1195-1236, 1998.
- [38] I. C. Jacobs, "Atomization and Spray-Drying Processes," *Microencapsul. Food Ind.*, pp. 47-56, 2014.
- [39] K. Dewettinck and A. Huyghebaert, "Fluidized bed coating in food technology," *Trends Food Sci. Tech*, vol. 10, pp. 163-168, Apr 1999.
- [40] A. Chaiyasat, W. Boontung, P. Chaiyasat, and S. Moonmangmee, "Preparation of Poly(l-lactic acid) Capsule Encapsulating Fertilizer," *Advanced Materials Research*, vol. 506, pp. 303-306, Apr 2012.

บรรณานุกรม (ต่อ)

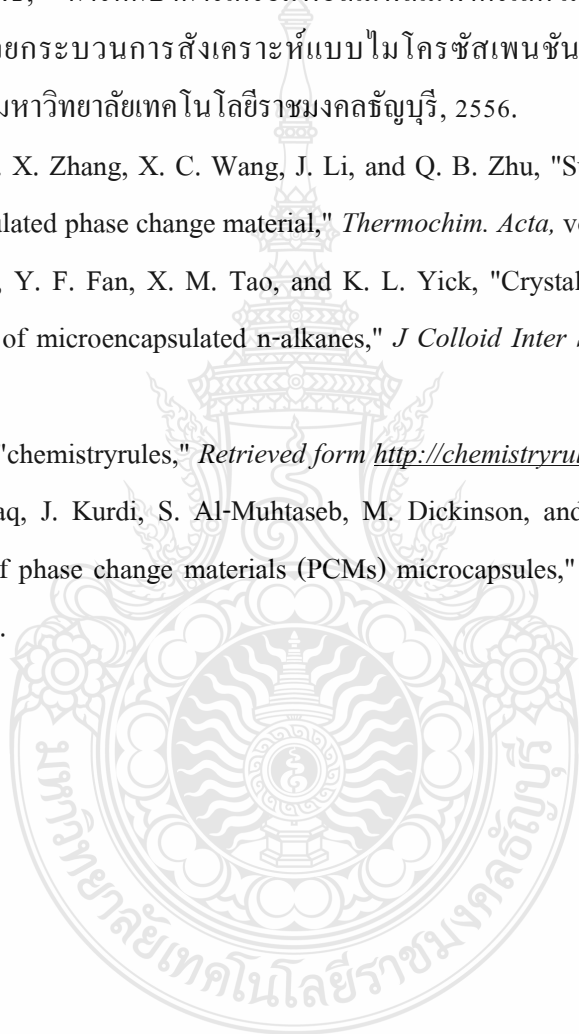
- [41] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, P. Teeka, S. Noppalit, and U. Srinorachun, "Preparation of Poly(L-lactic acid) Microencapsulated Vitamin E," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 656 - 663, 2013.
- [42] A. Matalanis, O. G. Jones, and D. J. McClements, "Structured biopolymer-based delivery systems for encapsulation, protection, and release of lipophilic compounds," *Food Hydrocolloids*, vol. 25, pp. 1865-1880, Dec 2011.
- [43] Y. Cui *et al.*, "Polyphosphonate induced coacervation of chitosan: encapsulation of proteins/enzymes and their biosensing," *Anal Chim Acta*, vol. 776, pp. 24-30, May 2013.
- [44] C. J. Barrow, C. Nolan, and B. J. Holub, "Bioequivalence of encapsulated and microencapsulated fish-oil supplementation," *Journal of Functional Foods*, vol. 1, pp. 38-43, Jan 2009.
- [45] A. Nesterenko, I. Alric, F. Silvestre, and V. Durrieu, "Vegetable proteins in microencapsulation: A review of recent interventions and their effectiveness," *Industrial Crops and Products*, vol. 42, pp. 469-479, Mar 2013.
- [46] C. Chen, Z. Chen, X. Zeng, X. Fang, and Z. Zhang, "Fabrication and characterization of nanocapsules containing n-dodecanol by miniemulsion polymerization using interfacial redox initiation," *Colloid Polym Sci*, vol. 290, pp. 307-314, Feb 2012.
- [47] H. Kwon, I. Cheong, and J. Kim, "Preparation of n-octadecane nanocapsules by using interfacial redox initiation in miniemulsion polymerization," *Macromol Res*, vol. 18, no. 9, pp. 923-926, Sep 2010.
- [48] H. Zhang and X. Wang, "Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and resorcinol-modified melamine-formaldehyde shell," *Colloid Surface A*, vol. 332, pp. 129-138, Jan 2009.
- [49] J. Ji and M. Mehta, "Mathematical model for the formation of thin-film composite hollow fiber and tubular membranes by interfacial polymerization," *J. Membrane Sci.*, vol. 192, pp. 41-54, Oct 2001.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [50] J. Ji, R. F. Childs, and M. Mehta, "Mathematical model for encapsulation by interfacial polymerization," *J. Membrane Sci.*, vol. 192, pp. 55–70, Oct 2001.
- [51] E. Onder and N. Sarier, "Thermal regulation finishes for textiles," *Improving Comfort, Performance and Protection A volume in Woodhead Publishing Series in Textiles*, pp. 17-98, 2015.
- [52] อมร ไชยศักดิ์, "พอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนแฝง," บทความวิชาการ วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, มหาวิทยาลัยมหาสารคาม, vol. 30, pp. 215-230, เม.ย.-มิ.ย. 2011.
- [53] อมร ไชยศักดิ์, "บทบาทของสารลดแรงตึงผิวในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน," *Burapha Sci. J.*, vol. 18, no. 1, pp. 240-248, 2013.
- [54] มณจิรา ลัทธปริษา, "การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีรอยพิมพ์ประทับโมเลกุลสำหรับการแยกวิตามินอี," วิทยานิพนธ์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี, 2556.
- [55] K. Matyjaszewski and J. Spanswick, "Controlled/living radical polymerization," *Materials Today*, vol. 8, pp. 26–33, Mar 2005.
- [56] W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, pp. 93–146, Jan 2007.
- [57] P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, and M. Okubo, "Controlled/living radical polymerization in dispersed systems," *Chem Rev*, vol. 108, no. 9, pp. 3747-3794, Sep 2008.
- [58] อมร ไชยศักดิ์, "คอนโทรล/ลิฟวิ่งเรดิคอลลพอลิเมอร์ไรเซชันในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน," ว. วิทย. เทคโนโลยี. ม. อุบลราชธานี vol. 14, no. 4, pp. 61-73, 2555.
- [59] 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.
- [60] C. Alkan, S. A. Aksoy, and R. A. Anayurt, "Synthesis of poly(methyl methacrylate-co-acrylic acid)/n-eicosane microcapsules for thermal comfort in textiles," *Text. Res. J.*, vol. 85, pp. 2051-2058, Apr 2015.

บรรณานุกรม (ต่อ)

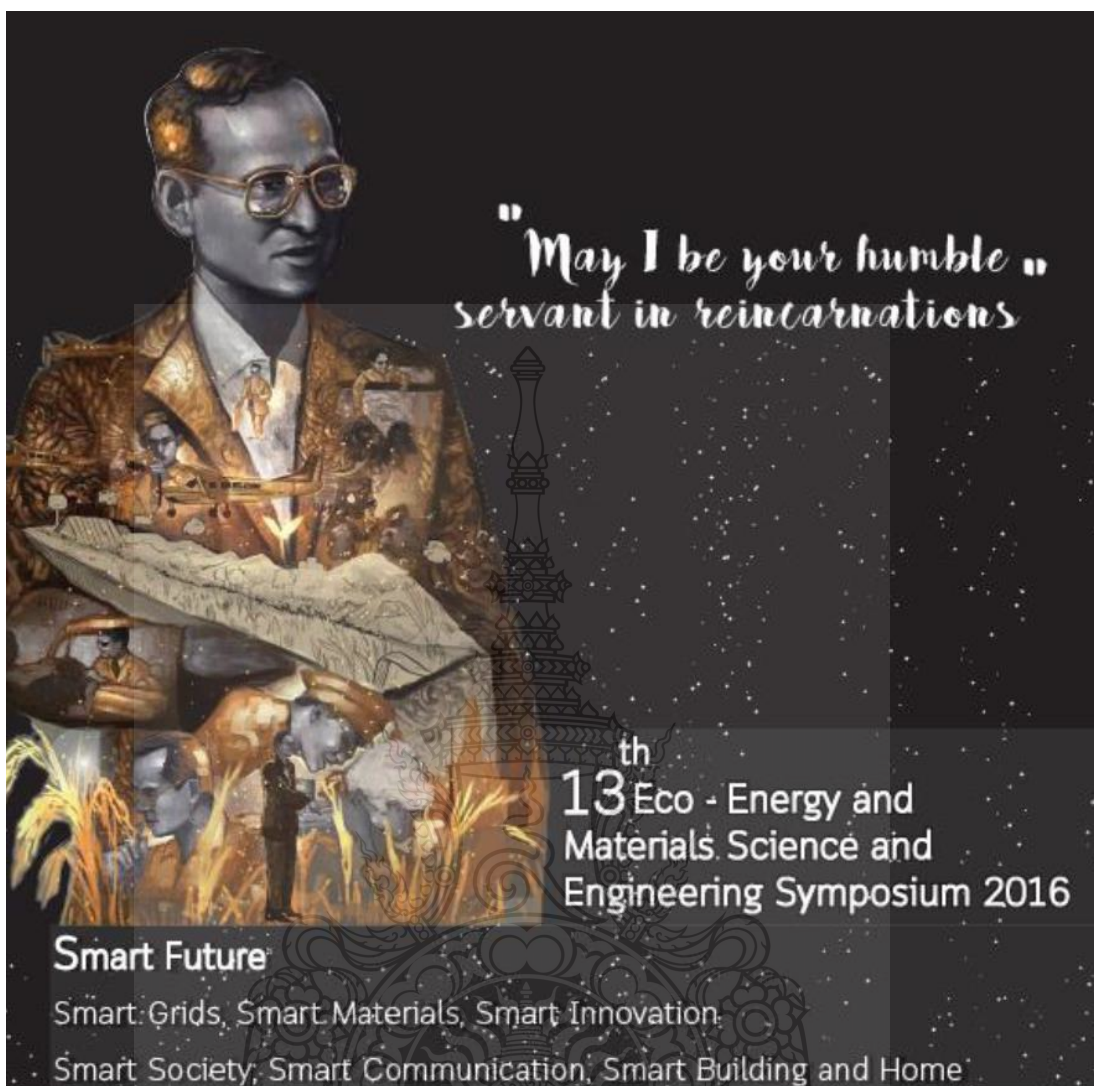
- [61] American Association of Textile Chemists and Colorists, "TM135-TM 135 Dimensional Changes of Fabrics after Home Laundering," 2015.
- [62] M. Okubo, Y. Konishi, and H. Minami, "Production of hollow polymer particles by suspension polymerization," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 276, pp. 638-642, Aug 1998.
- [63] สายรุ่ง นพฤทธิ, "การศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบไมโครซัสเพนชัน," วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี, 2556.
- [64] Y. F. Fan, X. X. Zhang, X. C. Wang, J. Li, and Q. B. Zhu, "Super-cooling prevention of microencapsulated phase change material," *Thermochim. Acta*, vol. 413, pp. 1-6, Apr 2004.
- [65] X. X. Zhang, Y. F. Fan, X. M. Tao, and K. L. Yick, "Crystallization and prevention of supercooling of microencapsulated n-alkanes," *J Colloid Inter Sci* vol. 281, pp. 299-306, Jan 2005.
- [66] R. Clarkson, "chemistryrules," Retrieved from <http://chemistryrules.me.uk>, Mar 2012.
- [67] R. Al-Shannaq, J. Kurdi, S. Al-Muhtaseb, M. Dickinson, and M. Farid, "Supercooling elimination of phase change materials (PCMs) microcapsules," *Energy*, vol. 87, pp. 654-662, Jul 2015.





ภาคผนวก





Proceeding

Organized by



Sponsored by



CONTENT

SI07	Preparation and Characterization of Functional Poly (methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene) Microcapsule Encapsulated Octadecane <i>S. Jantang, A. Chatyasar and P. Chatyasar</i>	341
SI08	Demonstration of coherent radiation generation up to 3 THz from femtosecond electron pulses <i>T. Abe, S. Kashiwagi, F. Hinoke, T. Muro, K. Nanbu, K. Takahashi, I. Nagasawa, K. Kanomata, H. Saito, Y. Saito, and H. Hama</i>	346
SI09	Study of Cherenkov radiation from thin silica aerogel <i>K. Nanbu, S. Kashiwagi, F. Hinoke, T. Muro, I. Nagasawa, K. Takahashi, K. Kanomata, H. Saito, T. Abe, Y. Saito and H. Hama</i>	348
SI10	Present machine operation and future upgrade plans at the Siam Photon Source <i>S. Krainara, A. Kwankasem, N. Suradet, P. Sudnuang, P. Surwong, T. Pulampong, S. Kongtawong and P. Khirubun</i>	350
SI11	Beam Dynamic Study for Injector System of THz-FEL at Chiang Mai University <i>W. Thongrakul and S. Rimjeam</i>	355
SI12	RF System of Linear Accelerator for Natural Rubber Research at Chiang Mai University <i>J. Satsut, S. Rimjeam, E. Kongmon, N. Khongrang, C. Thongbat, M.W. Rhodes and P. Wichatstrimongkol</i>	359
SI13	Present Status of Mid-infrared Free Electron Laser at Kyoto University <i>H. Zen, T. Kit, K. Masuda, and H. Ohgaki</i>	362
SMART COMMUNICATIONS AND HOSPITALITY		
SC01	Impression Evaluation of the Seated Position Bow <i>T. Takeda, N. Kida, T. Ota and T. Hara</i>	364
SC02	Comparison of Thai Greeting (Wai) Behavior with the Differential education <i>P. Srisuwan, T. Takeda, M. Boontonglek, S. Thumorn and H. Hamada</i>	370
SC03	Process analysis and product performance of Kyo-Kanokoshibori <i>R. Furot, K. Kiso, S. Kawakatsu and H. Hamada</i>	371
SC04	Performance Analysis of Hi-Dilution Swine Waste Water Biogas System with Application of Excess Heat Recovery <i>N. Chaitanoa, P. Aggarangsi and N. Tubmurt</i>	372

Preparation and Characterization of Functional Poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene) Microcapsule Encapsulated Octadecane

S. Jangang¹, A. Chaiyasat^{1,2} and P. 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 (AMDD) Research Unit,
Institute of Research and Development,

Rajamangala University of Technology Thanyaburi,
Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

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

Abstract— In this research, functional poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene) (P(MMA-AA-DVB)) microcapsules encapsulated octadecane (OD) used as heat storage material were prepared for textiles application in two steps. Firstly, poly(MMA-methyl acrylate-DVB) (P(MMA-MA-DVB))/OD microcapsules were prepared by microsuspension iodine transfer polymerization. They were secondly hydrolyzed to form P(MMA-AA-DVB)/OD microcapsules. The influences of MA content on the morphology, thermal properties and stabilities of microcapsules were investigated. The spherical microcapsules with multiple dents and high encapsulation efficiency (100%) were obtained. The latent heats of melting and crystallization of encapsulated OD were high closed to those of bulk OD. After hydrolysis, the zeta potential of microcapsules were in the range of -4 to -10 mV due to the presence of carboxylic groups of PAA derived from PMA at microcapsule surface. The presence of carboxylic groups on microcapsule surface was expected to benefit for textiles coating via intermolecular interactions.

Keywords— Microcapsule, Iodine transfer polymerization, Heat storage material, Thermoregulating textiles.

I. INTRODUCTION

Heat storage or phase change materials (PCMs) are materials which able to change their states with temperature [1-5]. PCMs are attractive for many industrial applications such as building, energy storage, textile and fabrics for clothing [6-11]. Paraffin wax is one of the most attractive PCMs because of its outstanding properties such as moderate heat capacity, nontoxic and low cost. However, it has low heat conductivity which limits the applications. To overcome this disadvantage, encapsulation was used to provide large heat transfer area. There are many encapsulation techniques. The encapsulation by monomer polymerization using internal phase separation mechanism is one

the most famous techniques especially microsuspension polymerization [12].

Many kinds of polymer shells have formed for the encapsulation of PCMs by microsuspension conventional radical polymerization (microsuspension CRP). For example, poly(divinyl benzene) (PDVB) was prepared for the encapsulation of octadecane (OD) [13-16]. Methyl methacrylate (MMA) copolymer with divinyl benzene (DVB) [17, 18], and polystyrene (PS) [19-22] were used as microcapsule shells for encapsulation of Rubitherm®27 (RT27) as a commercialized PCM [23]. In those cases, latent heats of encapsulated PCMs were decreased. The latent heats depended on the kind of polymer shell. It was found that latent heats of the encapsulated hexadecane (HD) in PDVB shell decreased from those of bulk HD were improved by copolymerization with hydrophilic monomers such as methyl acrylate (MA), ethyl acrylate and butyl acrylate as functions of their copolymerized contents [24, 25]. Recently, we found that latent heats of encapsulated RT27 using PMMA shell prepared by microsuspension CRP [23] were the same as those of pure RT27. However, a large amount of free PMMA particles were formed resulting in microcapsules with multident because of low shell strength. To solve this problem, microsuspension iodine transfer polymerization (*ms* ITP) was implemented [26]. ITP is one of well-known controlled/living radical polymerization (CLR) techniques [27, 28]. It is environmental friendly method using iodine compounds as control agent. Iodoform (CHI₃) used as control agent effectively reduces radical exited during polymerization. As a result, the formation of PMMA free particles via emulsion polymerization in aqueous medium was greatly depressed. For thermoregulating textiles, PCMs microcapsules can be incorporated into polymer solutions or melts during fiber spinning [29-31] as hollow fibers or applied to fabrics during finishing processes by conventional pad-dry-cure method or coating [32, 33]. The absorption via intermolecular force as H-bonding, electrostatic interaction or covalent bonding via esterification is one of important issues for application of microencapsulated PCMs to some textiles having

special functional group or electric charge such as hydroxyl and amino groups outer surface. It was reported that functional poly(MMA-co-acrylic acid (AA))/n-sicosane microcapsules prepared by an oil-in-water emulsion polymerization, which present carboxylic groups on surface were prepared for thermal comfort textiles [34]. Based on such polymerization technique, however, low encapsulation efficiency was found.

In this research, the preparation of P(MMA-AA-DVB)/OD microcapsules without free particles by utilizing *in situ* ITP were carried out. The influences of MA content on the morphology, thermal properties and stabilities of microcapsules were investigated. The obtained microcapsules were expected to easily adsorb onto textiles via their intermolecular interactions.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Materials

MMA (Aldrich, Wisconsin, USA; purity, 99%) and MA (Aldrich, Wisconsin, USA; purity, 99%) were purified by passing through the column packed with basic aluminum oxide. DVB (Aldrich, Wisconsin, USA; purity, 80%) was washed with 1 M sodium hydroxide (NaOH; BDH Prolabo, Lemvan, Belgium) solution to remove the polymerization inhibitors before use. OD (Merck, Munich, Germany; 99.5%) was used as received. Reagent-grade benzoyl peroxide (BPO; Merck, Munich, Germany) was purified by recrystallization. CHI₃ (Aldrich, Wisconsin, USA; purity, 99%) and poly(vinyl alcohol) (PVA; Aldrich, Wisconsin, USA; degree of saponification 87-90%, molecular weight 3-7x10⁴ g/mol) were used as received.

B. Microcapsules Preparation

The P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules were prepared by *in situ* ITP under the conditions listed in Table 1. Firstly, monomers, OD, BPO and CHI₃ were homogeneously mixed as an oil phase. Secondly, the homogeneous oil phase was transferred to a PVA aqueous solution (1 wt%) and homogenized at 5,000 rpm for 5 min to form an oil in water (o/w) emulsion. Thereafter, the o/w emulsion was poured into a round bottom flask, sealed with silicone rubber septum and purged with five vacuum/N₂ cycles finally in a N₂ atmosphere. It was finally then polymerized at 80 °C for 3 h and followed by 90 °C for 5 h at a stirring rate of 200 rpm.

The obtained P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules were hydrolysed with 1 M potassium hydroxide (KOH) solution for 24 h with stirring to form P(MMA-AA-DVB)/OD microcapsules.

C. Characterization of microcapsules

The inner structure of P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules and the morphology of the surface were observed with an optical microscope (OM, SK-100EB & SK-100 ET, Seok Inter Co. Ltd., Thailand) and a scanning electron microscope (SEM, FSM-6510, JEOL, JEOL Ltd., Japan), respectively. Monomer conversion was measured by gravimetry at 70 °C. For thermal properties

measurement, free polymer particles in an aqueous medium were firstly removed from each dispersion. Then, the microcapsules were washed with 2-propanol before dried in vacuum oven. The OD content in the dried washed microcapsules was determined by thermogravimetric analyzer (TGA, TGA 4000, Perkin-Elmer, USA) at a heating rate of 5 °C/min. The latent heats (ΔH_m and ΔH_c) (J/g-capsule) and the melting (T_m) and crystallization (T_c) temperatures of the encapsulated OD were measured with a differential scanning calorimeter (DSC, DSC 4000, Perkin-Elmer, USA) under a N₂ flow in a scanning temperature range of -10 to -40 °C and at a heating/cooling rate of 5 °C/min for three times. ΔH_m^* and ΔH_c^* (J/g-OD) values were obtained using the following equation (1).

$$A = \left[\frac{B}{C} \right] \times 100 \quad (1)$$

Where

A = ΔH_m^* and ΔH_c^* of the encapsulated OD in unit of joules per 1 g of encapsulated OD (J/g-OD)

B = ΔH_m and ΔH_c of the encapsulated OD in unit of joules per 1 g of microcapsule (J/g-capsule) measured with DSC

C = % loading (experiment) of OD in the washed microcapsules measured with TGA

The theoretical % loading of OD in the washed microcapsules was calculated by equation (2) using % conversion and % free polymer particles.

%Loading (theory)

$$= \left[\frac{W_{OD}}{(W_{OD} - W_{OD}(\% \text{ conversion}) - \% \text{ free polymer}) 100} \right] \times 100 \quad (2)$$

Where, W_{OD} and W_m are weights of OD and monomers, respectively, in the polymerization recipe shown in Table 1.

Encapsulation efficiency (%) of OD was calculated using equation (3).

$$= \left[\frac{\% \text{ loading (experiment)}}{\% \text{ Loading (theory)}} \right] \times 100 \quad (3)$$

Zeta potential of microcapsules was measured with Dynamic light scattering instrument (DLS, Delsa Nano C, Beckman Coulter, USA) by zeta potential mode at room temperature.

TABLE 1
Recipes for the preparation of P(MMA-MA-DVB)/OD by *in situ* ITP^a of monomer/OD depletion (Monomer/OD = 50/50, w/w) with BPO as an initiator

Ingredients	MMA-MA-DVB (wt%)		
	80:10:10	70:20:10	60:30:10
MMA (g)	2.00	1.75	1.50
MA (g)	0.25	0.50	0.75
DVB (g)	0.25	0.25	0.25
OD (g)	2.50	2.50	2.50
BPO (g)	0.12	0.12	0.12
CHI ₃ (g)	0.02	0.02	0.02
PVA aqueous solution (1 wt%) (g)	45.0	45.0	45.0

^a N₂, 80 °C for 1-3 h, following by 90 °C for 4-8 h

^b Prepared by Homogenized at 5,000 rpm for 5 min

III. RESULTS AND DISCUSSION

In fact, secondary nucleation in aqueous medium always occurs during microcapsule polymerization of hydrophilic polymer capsules or particles [17, 18, 23]. The new particles are actually formed by self-assembling of polymer chains in aqueous medium initiated by the oligomeric radical exited from the monomer droplets or polymerizing particles. To depress this phenomenon, in our previous work, the hydrophobic chain transfer agent as iodoform was introduced in the oil phase before monomer droplet generation in *in situ* ITP. Therefore, the radicals exited from the polymerizing particles are significantly decreased which is named "Radical Exit Depressing (RED) effect" [26, 35]. Therefore, in this work, *in situ* ITP was used to prepare the hydrophilic polymer capsule of P(MMA-MA-DVB)/OD. From the experimental results, less than 5 wt% of secondary particles was observed.

In all cases of P(MMA-MA-DVB)/OD preparation, *in situ* ITP smoothly proceeded with high conversion. The microcapsules were spherical in shape with multilayer on the outer surface as OM and SEM photographs shown in Figs. 1 and 2, respectively. The shell strength of P(MMA-MA-DVB) obtained in this work was lower than that of PDVB [13-16] or P(MMA-co-DVB) [17, 18] shell of previous works. In addition, it is clearly seen that the shell strength decreased with increasing of MA content (as increasing of danted size). It is due to the presence of low glass transition temperature (T_g) polymer as PMA in the shell resulting in the reduction of T_g of the terpolymer shell.

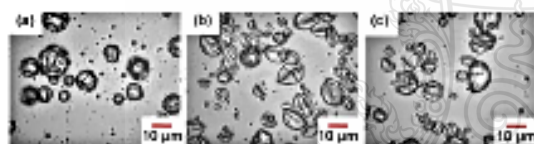


Fig. 1 Optical micrographs of P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules prepared by *in situ* ITP at various ratios of MMA:MA:DVB (wt%): 80:10:10 (a), 70:20:10 (b), and 60:30:10 (c)

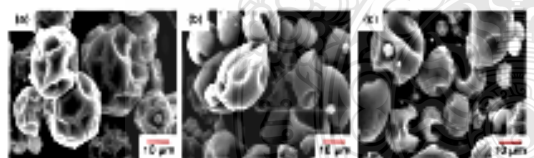


Fig. 2 SEM micrographs of P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules prepared by *in situ* ITP at various ratios of MMA:MA:DVB (wt%): 80:10:10 (a), 70:20:10 (b), and 60:30:10 (c)

Thermal properties and OD content in microcapsule were measured with DSC and TGA, respectively. The TGA thermograms of P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsule at various compositions of MMA:MA:DVB were compared with pure OD as shown in Fig. 3 in which the microcapsules were washed by 2-propanol to remove the unencapsulated OD on their surfaces before measurement. The degradation temperature of pure OD was 100-230 °C, whereas it was 250-450 °C for P(MMA-MA-DVB). The degradation temperatures of the P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsule represented two steps of 100-250 °C

and 290-450 °C which accorded to the encapsulated OD and P(MMA-MA-OD) shell, respectively. These results indicate that OD was encapsulated inside P(MMA-MA-DVB) microcapsule. % Loading of OD in microcapsule at various MA contents were almost the same as approximately 50 wt%. In addition, these values were closed to the theoretical %loading (51-54 wt%) obtained from equation (2) based on 100 % conversion and 2-3 wt% free P(MMA-MA-DVB) particles in the *in situ* ITP system. From these results and based on equation 3, it can be concluded that OD was encapsulated inside P(MMA-MA-DVB) shell with high encapsulation efficiency (100 %).

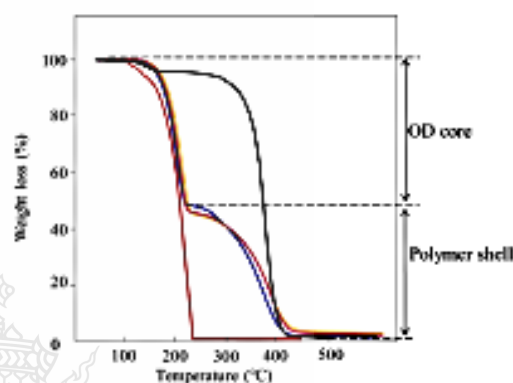


Fig. 3 TGA thermograms of OD (—) and P(MMA-MA-DVB) (—) and P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules prepared by *in situ* ITP at various ratios of MMA:MA:DVB (wt%): 80:10:10 (—), 70:20:10 (—) and 60:30:10 (—)

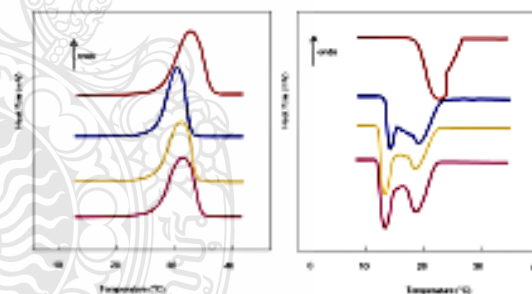


Fig. 4 DSC thermograms of OD (—) and encapsulated OD in P(MMA-MA-DVB) microcapsules prepared by *in situ* ITP at various ratios of MMA:MA:DVB (wt%): 80:10:10 (—), 70:20:10 (—) and 60:30:10 (—)

Figure 4 shows the DSC thermograms of pure OD and encapsulated OD in the P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules at various MA contents. ΔH_m^* (225, 232 and 219 J/g-OD for 10, 20 and 30 wt% of MA, respectively) and ΔH_s^* (226, 234 and 217 J/g-OD for 10, 20 and 30 wt% of MA, respectively) of encapsulated OD obtained from equation 1 were almost the same as those of pure OD (237±7.1 and 246±7.7 (J/g) for ΔH_m and ΔH_s , respectively). These indicate that OD is completely

separated from the P(MMA-MA-DVB) shall according with our works proposed in the previous articles [23, 36]. In the case of crystallization temperature (T_c), they were greatly shifted from the original value to lower temperature (15 °C), it is generally phenomenon of encapsulated wax in the micro- or nanocapsules which is called "supercooling". It is well-known that the crystallization of waxes is nucleated by impurities. In the pure waxes where impurities are homogeneous distributed therein, such phenomenon is not found. In contrast, in the case of the microcapsule contained the different amounts of impurities, the nucleation efficiency of encapsulated waxes would different. This disadvantage will be further improved.

To apply the microcapsule containing OD for thermoregulating textiles, the microcapsule is generally coated onto the textiles by pad-dry-cure technique. The microcapsule having carboxylic group on their surfaces would reinforce the coating due to the electrostatic interaction, H-bonding or covalent bonding via esterification with the functional groups such as hydroxyl and amino of textiles. Therefore, the obtained P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules were then hydrolyzed to form P(MMA-AA-DVB)/OD microcapsules. The negative zeta potential at alkaline condition (pH=13) of the microcapsules after hydrolysis represented the formation of carboxylic groups. This indicated that PMA segments were hydrolyzed to be PAA. In addition, the negative charge increased with MA content (-4 to -10 mV). From these results, the prepared P(MMA-AA-DVB)/OD microcapsule would able to use in the textile applications.

IV. CONCLUSIONS

P(MMA-AA-DVB)/OD microcapsules were successfully prepared by *in situ* ITP following by simple hydrolysis. The microcapsule shell strength decreased with increasing of MA content. The latent heats of encapsulated OD were high closed to those of the original OD. After hydrolysis, the zeta potential values of P(MMA-AA-DVB) microcapsules were increased with increasing of MA content due to the presence of PAA units derived from PMA at microcapsule surface. The existing of carboxylic group of PAA would enhance the coating of microcapsules on textiles via intermolecular interaction.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by Research and researcher for industry (RRI) of Thailand Research Fund (TRF) (No. MSD58J0149) and STP Chem Solution, Co., LTD (given to S. J.).

REFERENCES

- [1] M. Kanisarin and K. Mahkamov, "Solar energy storage using phase change materials," *Renew Sust Energy Rev*, vol. 11, pp. 1913-1965, 2007.
- [2] P. Zhang, Z. W. Ma, and R. Z. Wang, "An overview of phase change material slurries: MPCS and CHS," *Renew Sust Energy Rev*, vol. 14, pp. 598-614, 2010.
- [3] S. Jagadheeswaran and S. D. Pohekar, "Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review," *Renew Sust Energy Rev*, vol. 13, pp. 2225-2244, 2009.
- [4] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications," *Renew Sust Energy Rev*, vol. 13, pp. 318-345, 2009.
- [5] F. Agyunim, N. Hewitt, P. Eames, and M. Smyth, "A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTES)," *Renew Sust Energy Rev*, vol. 14, pp. 615-628, 2010.
- [6] X. Qiu, W. Li, G. Song, X. Chu, and G. Tang, "Microencapsulated n-octadecane with different methylmethacrylate-based copolymer shells as phase change materials for thermal energy storage," *Energy*, vol. 46, pp. 188-199, 2012.
- [7] X. Qiu, G. Song, X. Chu, X. Li, and G. Tang, "Microencapsulated n-alkane with p(n-butyl methacrylate-co-methacrylic acid) shell as phase change materials for thermal energy storage," *Sol Energy*, vol. 91, pp. 212-220, 2013.
- [8] A. Sari, C. Alkan, A. Karaipekli, and O. Uzun, "Microencapsulated n-octadecane as phase change material for thermal energy storage," *Sol Energy*, vol. 83, pp. 1757-1763, 2009.
- [9] A. M. Khudhair and M. M. Farid, "A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials," *Energy Convers. Manage.*, vol. 45, pp. 263-275, 2004.
- [10] P. Sanchez, M. V. Sanchez-Fernandez, A. Romero, J. F. Rodriguez, and L. Sanchez-Silva, "Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules," *Thermochim Acta* vol. 498, pp. 16-21, 2010.
- [11] N. Sarier and E. Onder, "The manufacture of microencapsulated phase change materials suitable for the design of thermally enhanced fabrics," *Thermochim Acta* vol. 452, pp. 149-160, 2007.
- [12] M. Okubo, Y. Konishi, and H. Mimami, "Production of hollow polymer particles by suspension polymerization," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 276, pp. 638-642, 1998.
- [13] P. Chaiyasat, M. Z. Islam, and A. Chaiyasat, "Preparation of poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane by micro-suspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification," *RSC Adv*, vol. 3, pp. 10202-10207, 2013.
- [14] A. Chaiyasat, C. Waree, K. Songkhamrod, P. Sirithip, V. Voranuch, and P. Chaiyasat, "Preparation of polydivinylbenzene/natural rubber capsule encapsulating octadecane: Influence of natural rubber molecular weight and content," *Express Polym Lett*, vol. 6, pp. 70-77, 2012.
- [15] D. Supatimmuro, S. Promsdorn, 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.
- [16] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, W. Boontung, S. Promdorn, and S. Thipsit, "Preparation and characterization of poly(divinylbenzene) microcapsules containing octadecane," *Mater Sci Appl*, vol. 2, pp. 1007-1013, 2011.
- [17] S. Namwong, S. Noppalit, M. Z. Islam, P. Tangboriboonrat, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Encapsulation of octadecane in poly(divinylbenzene-co-methyl methacrylate) using phase inversion emulsification for droplet generation," *J Macromol. Sci. A*, vol. 53, pp. 11-17, 2016.
- [18] S. Namwong, S. Noppalit, M. Okubo, S. Moommangma, 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. 779-783, 2015.
- [19] W. Li, G. Song, G. Tang, X. Chu, S. Ma, and C. Liu, "Morphology, structure and thermal stability of microencapsulated phase change material with copolymer shell," *Energy*, vol. 36, pp. 785-791, 2011.
- [20] A. Sari, C. Alkan, D. K. Dogtug, and A. Bicer, "Micro/nano-encapsulated n-heptadecane with polystyrene shell for latent heat thermal energy storage," *Sol Energy Mat Sol C*, vol. 126, pp. 42-50, 2014.
- [21] L. S. -Silva, J. F. Rodriguez, M. Carmona, A. Romero, and P. Sanchez, "Thermal and morphological stability of polystyrene microcapsules containing phase-change materials," *J Appl Polym Sci*, vol. 120, pp. 291-297, 2011.
- [22] L. Sanchez, P. Sanchez, A. Lucas, M. Carmona, and J. F. Rodriguez, "Microencapsulation of PCMs with a polystyrene shell," *Colloid Polym Sci*, vol. 285, pp. 1377-1385, 2007.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] P. Chaiyasat, T. Suzuki, H. Minami, and M. Okubo, "Thermal properties of hexadecane encapsulated in poly(divinylbenzene) particles," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, pp. 3257-3266, 2009.
- [26] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Innovative synthesis of high performance poly(methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by micro-suspension iodine transfer polymerization (ms ITP)," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 157, pp. 996-1003, 2016.
- [27] G. David, C. Boyer, J. Tomar, B. Ameduri, P. Lacroix-Desmazes, and B. Boutevin, "Use of Iodo-compounds in Radical Polymerization," *Chem. Rev.*, vol. 106, pp. 3936-3962, 2006.
- [28] C. Boyer, D. Valade, L. Sauguet, B. Ameduri, and B. Boutevin, "Iodine Transfer Polymerization (ITP) of Vinylidene Fluoride (VDF). Influence of the Defect of VDF Chaining on the Control of ITP," *Macromolecules*, vol. 38, pp. 10353-10362, 2005.
- [29] M. Jiang, X. Song, G. Ye, and J. Xu, "Preparation of PVA/paraffin thermal regulating fiber by in situ microencapsulation," *Compos Sci and Technol*, vol. 68, pp. 2231-2237, 2008.
- [30] X. Y. Gao, N. Han, X. X. Zhang, and e. al, "Melt-processable acrylonitrile-methyl acrylate copolymers and melt-spun fibers containing MicroPCMs," *J Mater Sci*, vol. 44, pp. 5877-5884, 2009.
- [31] X. X. Zhang, X. C. Wang, X. M. Tao, and e. al, "Structures and properties of wet spun thermo-regulated polyacrylonitrile-vinylidene chloride fibers," *Text Res J*, vol. 76, pp. 351-359, 2006.
- [32] K. Choi, G. Cho, P. Kim, and C. Cho, "Thermal storage/release and mechanical properties of phase change materials on polyester fabrics," *Text Res J*, vol. 74, pp. 292-296, 2004.
- [33] H. J. Chung and G. Cho, "Thermal properties and physiological responses of vapor-permeable water-repellent fabrics treated with microcapsule-containing PCMs," *Text Res J*, vol. 74, pp. 571-575, 2004.
- [34] C. Alkan, S. A. Aksoy, and R. A. Anayurti, "Synthesis of poly(methyl methacrylate-co-acrylic acid)/n-sicosane microcapsules for thermal comfort in textiles," *TEXT RES J*, vol. 85, pp. 2051-2058, 2015.
- [35] P. Chaiyasat, S. Namwong, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Synthesis of micrometer-sized poly(methyl methacrylate) particles by micro-suspension iodine transfer polymerization (ms ITP)," *RSC Adv.*, p. submitted.
- [36] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Innovative synthesis of high performance poly(methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by micro-suspension iodine transfer polymerization (ms ITP)," *Sol. Energy Mat Sol C*, p. accepted: Doi: 10.1016/j.solmat.2016.07.028.



Preparation and Characterization of Functional Poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene) Microcapsule Encapsulated Octadecane

Saranya Jantana¹, Amorn Chaiyasat^{1,2} and Preeyaporn Chaiyasat^{1,2*}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand, ²Advance Materials Design and development (AMDD) Research Unit, Institute of Research and development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, www.sci.rmutt.ac.th/pcl/, *E-Mail: p.chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

Abstract

In this research, functional poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene) (PMMA-AA-DVB) microcapsules encapsulated octadecane (OD) used as a heat storage material were prepared for textiles application in two steps. Firstly, poly(MMA-methyl acrylate-DVB) (PMMA-MA-DVB) OD microcapsules were prepared by microsuspension iodine transfer polymerization. They were secondly hydrolysed to form PMMA-AA-DVB)OD microcapsules. The influences of MA content on the morphology, thermal properties and stability of microcapsules were investigated. The spherical microcapsules with multiple dents and high encapsulation efficiency (100%) were obtained. The latent heats of melting and crystallization of encapsulated OD were high closed to those of bulk OD. After hydrolysis, the zeta potential of microcapsules were in the range of -4 to -10 mV due to the presence of carboxylic groups of PAA derived from PMA at microcapsule surface. The presence of carboxylic groups on microcapsule surface was expected to benefit for textiles coating via intermolecular interactions.

Results and discussion

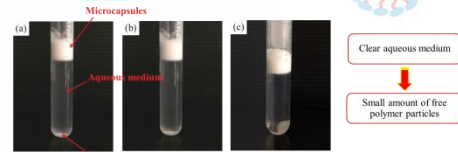


Fig. 3 Photos of aqueous dispersions of PMMA-MA-DVB)OD microcapsules prepared by ms ITP at various ratios of MMA:MA:DVB (wt%): (a) 80:10:10; (b) 70:20:10 and (c) 60:30:10

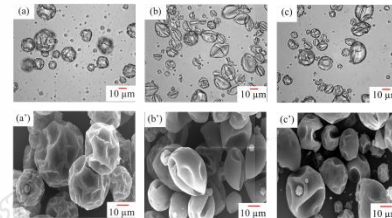


Fig. 4 Optical and SEM micrographs of PMMA-MA-DVB)OD microcapsules prepared by ms ITP at various ratios of MMA:MA:DVB (wt%): (a and a') 80:10:10; (b and b') 70:20:10 and (c and c') 60:30:10

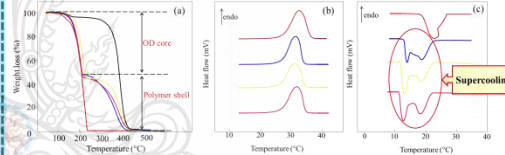
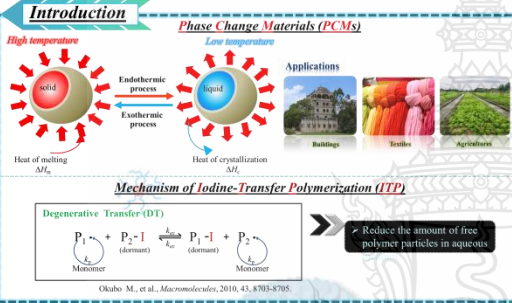


Fig. 5 TGA (a) and DSC (b and c) thermograms of PMMA-MA-DVB)OD (—), OD (—) and encapsulated OD in PMMA-MA-DVB)OD microcapsules prepared by ms ITP at various ratios of MMA:MA:DVB (wt%): 80:10:10 (—), 70:20:10 (—) and 60:30:10 (—)

Table 2 %Loading, latent heats (ΔH_m and ΔH_c) of the encapsulated OD in PMMA-MA-DVB)OD microcapsules (after washing with 2-propanol) and Zeta-potential of PMMA-MA-DVB)OD microcapsules

MMA:MA:DVB (wt%)	Loading (wt%)		Latent heats		Zeta potential (mV)
	Experiment ^a (\pm SD)	Calculator ^b (\pm SD)	ΔH_m^* (J/g-OD) (\pm SD)	ΔH_c^* (J/g-OD) (\pm SD)	
Pure OD	-	-	23747.1	24642.7	-
80:10:10	51 \pm 0.33	51	225 \pm 5.5	226 \pm 6.1	-4
70:20:10	53 \pm 0.20	51	232 \pm 5.8	234 \pm 7.1	-6
60:30:10	52 \pm 0.06	51	219 \pm 11.3	217 \pm 10.6	-10

^a Calculated using the following equation: $\Delta H_m^* = \Delta H_m / (W_{OD} - W_{OD}^{encapsulated}) \times 100$ Where ΔH_m and ΔH_c of the encapsulated OD in units of joules per 1 g (J/g-capsule) obtained from the DSC thermogram [16]. ^b % loading (percentage of OD) in the studied microcapsules obtained from the TGA thermogram. ^c Calculated using the following equation: % loading = $(W_{OD} - W_{OD}^{encapsulated}) / (W_{OD} - W_{OD}^{encapsulated} + W_{polymer}) \times 100$ where W_{OD} and $W_{polymer}$ are the weights of OD and polymer, respectively, in the polymerization recipe shown in Table 1



Experimental

1) Preparation of PMMA-MA-DVB) microcapsules by microsuspension iodine transfer polymerization (ms ITP)

Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of PMMA-MA-DVB)OD microcapsules by ms ITP

Table 1 Recipes for the preparation of PMMA-MA-DVB)OD microcapsules by ms ITP^a of monomer:OD droplets^b (monomer:OD = 50:50, w/w) with BPO as initiator

Ingredients	MMA:MA:DVB (wt%)		
	80:10:10	70:20:10	60:30:10
MMA (g)	2.00	1.75	1.50
MA (g)	0.25	0.50	0.75
DVB (g)	0.25	0.25	0.25
OD (g)	2.50	2.50	2.50
BPO (g)	0.12	0.12	0.12
CH ₂ (g)	0.02	0.02	0.02
PVA aqueous solution (1 wt%) (g)	45.0	45.0	45.0

^a 70 °C for 24 h, following by 90 °C for 4 h. ^b Prepared by homogenization at 5,000 rpm for 5 min.

2) Hydrolysis of PMMA-MA-DVB) to PMMA-AA-DVB) microcapsules

Fig. 2 Schematic diagram for the preparation of PMMA-AA-DVB)OD microcapsules by hydrolysis

Conclusions

PMMA-AA-DVB)OD microcapsules were successfully prepared by ms ITP following by simple hydrolysis. The microcapsule shell strength decreased with increasing of MA content. The latent heats of encapsulated OD were high closed to those of the original OD. After hydrolysis, the zeta potential values of PMMA-AA-DVB) microcapsules were increased with increasing of MA content due to the presence of PAA units derived from PMA at microcapsule surface. The existing of carboxylic group of PAA would enhance the coating of microcapsules on textiles via intermolecular interaction.

References

- [1] P. Chaiyasat, T. Sornthum, H. Mitrani, and M. Okubo, "Thermal properties of hexadecane encapsulated in poly(divinylbenzene) particles," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, pp. 3257-3266, 2009.
- [2] A. Khan, S. A. Akbar, and R. A. Azizy, "Synthesis of poly(methyl methacrylate-co-acrylic acid)-siloxane microcapsules for thermal comfort in textiles," *TEXT RES J.*, vol. 85, pp. 2051-2058, 2015.
- [3] P. Chaiyasat, S. Noprasit, M. Okubo, and P. Chaiyasat, "Efficient synthesis of high performance poly(methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by microsuspension iodine transfer polymerization (ms ITP)," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 137, pp. 996-1003, 2014.

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

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

SMART-P11

Polymeric materials based on silsesquioxanes for supporting palladium nanoparticles in selective alcohol oxidation**Thanawat Chairasert**^{1†}, Preeyanuch Sangtrirutnugul^{1‡} and Vuthichai Ervithayasuporn^{1,2*}¹Department of Chemistry, Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Center for Catalysis, and Center for Inorganic and Materials Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, 272 Rama VI Rd. Ratchathewi, Bangkok, 10400, Thailand.[†]E-Mail: thanawat.chr@student.mahidol.ac.th, [‡]E-Mail: preeyanuch.san@mahidol.ac.th²Material Science and Engineering Program, and Center of Intelligent Materials and Systems, Nanotec Center of Excellence, Faculty of Science, Mahidol University, 272 Rama VI Rd. Ratchathewi, Bangkok, 10400, Thailand.,^{*}E-Mail: vuthichai.erv@mahidol.ac.th**Abstract**

Silsesquioxane-based materials were prepared in high yields using free radical polymerization of methacrylate-functionalized silsesquioxanes. Powder X-rays diffraction (XRD) and Brunauer–Emmett–Teller (BET) analyses of our desired materials reveal an amorphous nature with high surface areas ranging from 600 to 800 m²·g⁻¹, respectively. The resulting materials were used to be a supporting material for immobilization of palladium nanoparticles, generated by a reduction reaction of Pd(OAc)₂. Their transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray (TEM-EDX) analyses show a well-dispersion palladium nanoparticles on synthesized supporting materials, while their microwave plasma-atomic emission spectroscopy (MP-AES) analyses were found to have about 5 wt%. The resulting catalysts were also observed to exhibit the high catalytic activity and selectivity for oxidation reaction of alcohol derivatives to the corresponding aldehydes and can be reused up to 5 times.

Keywords: polyhedral oligomeric silsesquioxane; alcohol oxidation; palladium nanoparticles; catalysis; water

SMART-P12

Preparation of Functional Polymer Microcapsule Encapsulated Heat Storage Material for Thermoregulating Textiles**Saranya Jantang**, Amorn Chaiyasat and Preeyaporn Chaiyasat*

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

^{*}E-Mail: p_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th**Abstract**

The preparation of functional poly(methyl methacrylate-methyl acrylate-divinylbenzene) (P(MMA-MA-DVB)) microcapsule encapsulated octadecane (OD) was studied to be used as a heat storage microcapsule by microsuspension iodine transfer polymerization (microsuspension ITP). The influences of MA content on the morphology, thermal properties and stabilities of microcapsule were investigated. The obtained microcapsules consisting of OD core and P(MMA-MA-DVB) shell were spherical in shape with multident at their surfaces. The latent heats of melting and crystallization of encapsulated OD were almost the same as those of pure OD. After hydrolysis, the zeta potential was 12 mV due to the presence of carboxylic groups on polyacrylic acid derived from PMA at microcapsule surface. The obtained microcapsules were expected to be easily adsorbed onto textiles because of their electrostatic interactions.

Keywords: Microcapsule, Iodine transfer polymerization, Heat storage material, Thermoregulating textiles



Preparation of Functional Polymer Microcapsule Encapsulated Heat Storage Material for Thermoregulating Textiles

Saranya Jantang, Amorn Chaiyasat and Preeyaporn Chaiyasat*

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

www.sci.rmutt.ac.th/pcl/

*E-Mail: p_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th



Abstract

The preparation of functional poly(methyl methacrylate-methyl acrylate-divinylbenzene) (P(MMA-MA-DVB)) microcapsule encapsulated octadecane (OD) was studied to be used as a heat storage microcapsule by microsuspension iodine transfer polymerization (microsuspension ITP). The influences of MA content on the morphology, thermal properties and stabilities of microcapsule were investigated. The obtained microcapsules consisting of OD core and P(MMA-MA-DVB) shell were spherical in shape with multilayered at their surfaces. The latent heats of melting and crystallization of encapsulated OD were almost the same as those of pure OD. After hydrolysis, the zeta potential was -12 mV due to the presence of carboxylic groups on polyacrylic acid derived from PMA at microcapsule surface. The obtained microcapsules were expected to be easily adsorbed onto textiles because of their electrostatic interactions.

Experimental

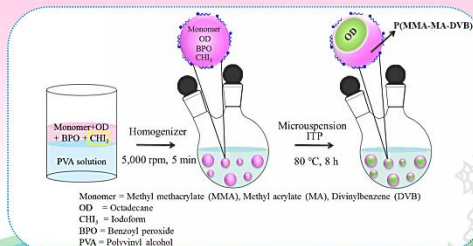


Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules by microsuspension ITP
 Table 1 Reagent amounts for the preparation of P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules by microsuspension ITP^{a)} of monomer/OD droplets^{b)} (monomer/OD = 50/50, w/w) with BPO as an initiator

Ingredients	MMA:MA:DVB (wt%)				
	80:10:10	70:20:10	60:30:10	65:30:5	50:30:20
MMA (g)	2.00	1.75	1.50	1.625	1.25
MA (g)	0.25	0.50	0.75	0.750	0.75
DVB (g)	0.25	0.25	0.25	0.125	0.50
OD (g)	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
BPO (g)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
CHI (g)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
PVA aqueous solution (1 wt%) (g)	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0

^{a)} N₂, 80 °C for 1-3 h, following by 90 °C for 4-8 h

^{b)} Homogenized at 5,000 rpm for 5 min

Results and discussion

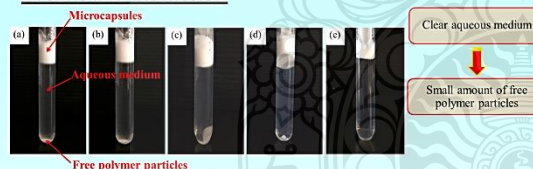


Fig. 2 Photos of aqueous dispersions of P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules prepared by microsuspension ITP at various ratios of MMA:MA:DVB (wt%): 80:10:10 (a), 70:20:10 (b), 60:30:10 (c), 65:30:5 (d) and 50:30:20 (e)

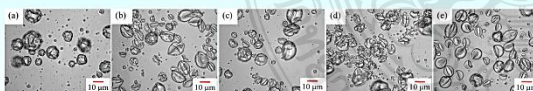


Fig. 3 Optical micrographs of P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules prepared by microsuspension ITP at various ratios of MMA:MA:DVB (wt%): 80:10:10 (a), 70:20:10 (b), 60:30:10 (c), 65:30:5 (d) and 50:30:20 (e)

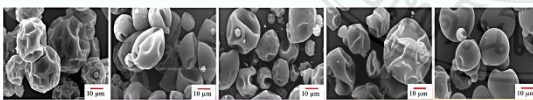


Fig. 4 SEM micrographs of P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules prepared by microsuspension ITP at various ratios of MMA:MA:DVB (wt%): 80:10:10 (a), 70:20:10 (b), 60:30:10 (c), 65:30:5 (d) and 50:30:20 (e)

Table 2 Loading and %encapsulation of OD in P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules (after washed with 2-propanol)

MMA:MA:DVB (wt%)	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
	Experiment ^{a)} (±SD)	Calculation ^{b)}	
80:10:10	51±0.33	51	100
70:20:10	53±0.20	51	100
60:30:10	52±0.06	51	100
65:30:5	63±0.36	61	100
50:30:20	53±0.32	51	100

High encapsulation efficiency

^{a)} TGA thermogram

^{b)} Calculated using the following equation: % loading = $[W_{OD} / (W_{OD} + W_m + W_{OD} \times \text{conversion} - \% \text{ free polymer})] \times 100$ where W_{OD} and W_m are the weights of OD and monomer, respectively, in the polymerization recipe shown in Table 1

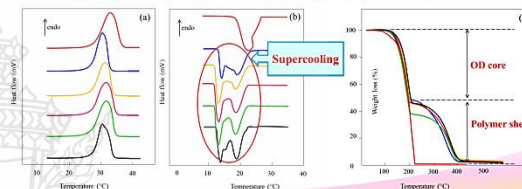


Fig. 5 DSC (a and b) and TGA (c) thermograms of OD (—) and encapsulated OD in P(MMA-MA-DVB) microcapsules prepared by microsuspension ITP at various ratios of MMA:MA:DVB (wt%): 80:10:10 (—), 70:20:10 (—), 60:30:10 (—), 65:30:5 (—) and 50:30:20 (—)

Table 3 The latent heats (ΔH_m^* and ΔH_c^*)^{a)} of the encapsulated OD in P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules (after washing with 2-propanol) prepared by ITP, percent of free polymer particles and Zeta-potential

MMA:MA:DVB (wt%)	Latent heats		Free polymer particles (wt% of monomer)	Zeta potential (mV)
	ΔH_m^* (J/g-OD) (±SD)	ΔH_c^* (J/g-OD) (±SD)		
Pure OD	237±7.1	246±7.7	-	-
80:10:10	225±5.5	226±6.1	2	-4
70:20:10	232±5.8	234±7.1	3	-6
60:30:10	219±11.3	217±10.6	3	-12
65:30:5	230±5.6	227±5.8	4	-23
50:30:20	224±7.8	226±7.8	2	-4

^{a)} Calculated using the following equation: $\Delta H_m^* \text{ or } \Delta H_c^* (\text{J/g-OD}) = (A/B) \times 100$

Where A = ΔH_m^* and ΔH_c^* of the encapsulated OD in units of joules per 1 g (J/g-capsule) obtained from the DSC thermogram

B = % loading (experiment) of OD in the washed microcapsules obtained from the TGA thermogram

Conclusions

P(MMA-MA-DVB)/OD microcapsules with small amount of free polymer particles in an aqueous medium were prepared by microsuspension ITP. The microcapsule shell strength decreased with increasing of MA content. The latent heats of encapsulated OD were high closed to those of the original OD. After hydrolysis, P(MMA-AA-DVB)/OD microcapsules were obtained. The zeta potential values of P(MMA-AA-DVB) microcapsules were increased with increasing of MA content. In contrast, they were decreased with DVB content which may be due to the increased of crosslinking density reduce the hydrolysis of MA to AA units at microcapsule surface. The present of carboxylic group of PAA would enhanced the coating of microcapsules on textiles.

References

- [1] C. Xian, et al. Synthesis of poly(methyl methacrylate-co-acrylic acid)/n-eicosane microcapsules for thermal comfort in textiles. *Text. Res. J.* 2015; 85(19): 2051-2058.
- [2] M. Jiang, et al. Preparation of PVA/paraffin thermal regulating fiber by in situ microencapsulation. *Compos Sci Technol* 2008; 68: 2231-2237.
- [3] X.-Y. Gao, et al. Melt-processable acrylonitrile-methyl acrylate copolymers and melt-spun Ebers containing MicroPCMs. *J Mater Sci* 2009; 44: 5877-5884.
- [4] P. Chaiyasat, et al. Innovative Synthesis of High Performance Poly(methyl methacrylate) Microcapsules with Encapsulated Heat Storage Material by Microsuspension Iodine Transfer Polymerization (ms ITP). *Sol. Energ. Mat. Sol. C*. Submitted.

$-\text{[PCTI-7]}_n-$

The International Polymer Conference of Thailand (PCT-7)

PROGRAM AND ABSTRACT BOOK

June 1st-2nd, 2017

Amari Watergate Hotel,
Bangkok, Thailand



Organized by
Polymer Society of Thailand (PST)

FUNC-P3

High performance Poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene) microcapsule Encapsulated Heat Storage Material for Thermoregulating Textiles

Saranya Jantang¹, Amorn Chaiyasat^{1,2} and Preeyaporn 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 (AMDD) Research Unit, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

*E-Mail: p_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

Abstract

The preparation of functional poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene) (P(MMA-AA-DVB)) microcapsules encapsulated octadecane (OD) was carried out by microsuspension iodine transfer polymerization (*ms* ITP) followed by hydrolysis. The P(MMA-methyl acrylate(MA)-DVB) microcapsules were firstly prepared. The influences of MA and DVB contents on the morphology, thermal properties and stability of microcapsule were investigated. Using MA and DVB at 30 and 20 wt%, respectively, the prepared microcapsules were spherical in shape with a dent at their surfaces. The latent heats of melting and crystallization of the encapsulated OD were almost the same as those of the original OD. After hydrolysis, the zeta potential value of P(MMA-AA-DVB) microcapsules was about -33 mV represented the formation of carboxylic groups at microcapsule surface. However, crystallization temperature (T_c) of the encapsulated OD was greatly decreased from 25 to 14 °C which was called supercooling. Therefore, the reduction of supercooling by the addition of nucleating agents (Rubitherm58, 1-octadecanol, chloroacetic acid) was carried out. Among these three agents, 1-octadecanol provided the best result. From the experiments, T_c of the encapsulated OD using 1-octadecanol at 10 wt% of OD was increased to 25 °C which was close to that of bulk OD while the latent heats were constant. The obtained microcapsules were expected to be easily adsorbed onto textiles because of their electrostatic interactions and expressed high heat storage potentiality.

Keywords: Microcapsule, Microsuspension iodine transfer polymerization, Heat storage material, Thermoregulating textiles, Supercooling

FUNC-P4

High Performance Synthesis of Hybrid Polymer Particle Containing Magnetite Nanoparticle Using Microsuspension Iodine Transfer Polymerization

Jittava Sadchaiyaphum¹, Pongsathon Phapugrangkul², Preeyaporn Chaiyasat^{1,3} and Amorn Chaiyasat^{1,3*}

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

²Thailand Institute of Scientific and Technological Research, Pathumthani 12120, Thailand

³Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand
Phone +66 2549 3536, Fax +66 2549 3526, *E-Mail: a_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

Abstract

Magnetic nanoparticles (MNPs) have been applied to various areas of biosciences such as protein purification, cell isolation and separation. In the absence of any surface coating, MNPs tend to aggregate and form large clusters. To overcome this drawback, they were preferably encapsulated in polymer shell. Microsuspension conventional radical polymerization (*ms* CRP) is one of the most famous techniques to prepare microcapsule containing metal oxide. However, during the polymerization, secondary particle in aqueous medium is often formed resulting in low %yield of microcapsule. In this work, magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles were encapsulated in crosslinked copolymer using microsuspension iodine transfer polymerization (*ms* ITP) in the first time to decrease secondary particle formation. Influence of *ms* ITP in comparison with *ms* CRP on the reduction of secondary particle nucleation was studied. In addition, the kinds and amounts of crosslinked monomer were varied to improve the encapsulation efficiency of magnetite nanoparticles. Optical microscopy, fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis were employed to characterize the obtained microcapsules. The results indicated that using *ms* ITP, secondary particle formation was significantly depressed (<10%-monomer). Using more hydrophilic crosslinked monomer as ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) represented higher %encapsulation (~100%) than that (~30%) of hydrophobic monomer as divinyl benzene. In addition, high %loading (~70%) can be obtained with EGDMA.

Keywords: Hybrid polymer particle, *ms* ITP, Magnetite nanoparticles

High Performance Poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene) Microcapsule Encapsulated Heat Storage Material for Thermoregulating Textiles

Saranya Jantang¹, Amorn Chaiyasat^{1,2} and Preeyaporn Chaiyasat^{1,2*}

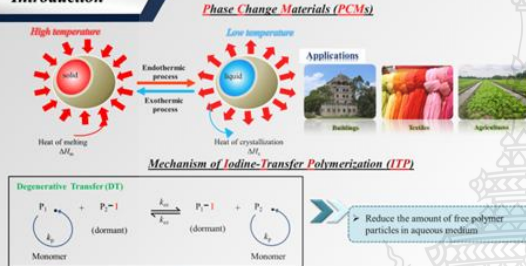
¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

²Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand
*E-Mail: p_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

Abstract

The preparation of functional poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene) (PMMA-AA-DVB) microcapsules encapsulated octadecane (OD) was carried out by microemulsion iodine transfer polymerization (*ms* ITP) followed by hydrolysis. The PMMA-methyl acrylate (MA)-DVB microcapsules were firstly prepared. The influences of MA and DVB contents on the morphology, thermal properties and stability of microcapsule were investigated. Using MA and DVB at 30 and 20 wt%, respectively, the prepared microcapsules were spherical in shape with a dent at their surfaces. The latent heats of melting and crystallization of the encapsulated OD were almost the same as those of the original OD. After hydrolysis, the zeta potential value of PMMA-AA-DVB microcapsules was about -33 mV represented the formation of carboxylic groups at microcapsule surface. However, crystallization temperature (T_c) of the encapsulated OD was greatly decreased from 25 to 14 °C which was called supercooling. Therefore, the reduction of supercooling by the addition of nucleating agents (RubithermS8, 1-octadecanol, chloroacetic acid) was carried out. Among these three agents, 1-octadecanol provided the best result. From the experiments, T_c of the encapsulated OD using 1-octadecanol at 10 wt% of OD was increased to 25 °C which was close to that of bulk OD while the latent heats were constant. The obtained microcapsules were expected to be easily adsorbed onto textiles because of their electrostatic interactions and expressed high heat storage potentiality.

Introduction



Results and discussion

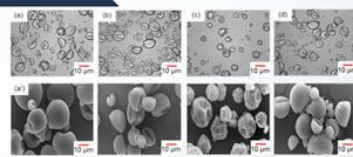


Fig. 3 Optical (a-d) and SEM (a'-d') micrographs of PMMA-AA-DVB/OD (a, a'); PMMA-AA-DVB/OD-10% RT58 (b, b'); PMMA-AA-DVB/OD-10% 1-octadecanol (c, c') and PMMA-AA-DVB/OD-10% chloroacetic acid (d, d') microcapsules prepared by *ms* ITP at MMA:MA:DVB of 50:30:20 wt%

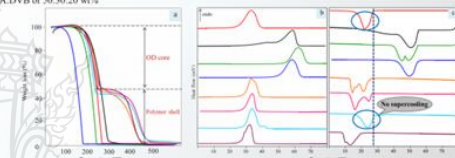


Fig. 4 TGA (a) and DSC (b and c) thermograms of OD (—), RT 58 (—), 1-octadecanol (—), chloroacetic acid (—), PMMA-AA-DVB/OD (—), PMMA-AA-DVB/OD-10% RT58 (—), PMMA-AA-DVB/OD-10% 1-octadecanol (—) and PMMA-AA-DVB/OD-10% chloroacetic acid (—) microcapsules

Table 2 Loading, latent heats (ΔH_f and ΔH_c) of the encapsulated OD in PMMA-AA-DVB/OD microcapsules (after washing with 2-propanol) and zeta-potential of PMMA-AA-DVB/OD microcapsules at various nucleating agents

Sample	Loading (wt%)		Thermal properties		Zeta potential (mV)
	Experiment ^a	Calculator ^b	ΔH_f (J/g-OD) (±SD)	ΔH_c (J/g-OD) (±SD)	
Octadecane	-	-	245 ± 7.80	251 ± 7.90	25
RT 58	-	-	244 ± 5.60	277 ± 2.80	49
1-octadecanol	-	-	244 ± 5.60	241 ± 5.60	57
Chloroacetic acid	-	-	147 ± 4.72	193 ± 6.31	56
PMMA-AA-DVB/OD	54 (±0.32)	51	224 ± 7.80	246 ± 7.90	25
PMMA-AA-DVB/OD-10% RT58	52 (±1.53)	50	248 ± 8.30	247 ± 8.64	25
PMMA-AA-DVB/OD-10% 1-octadecanol	62 ± 5.30	59	262 ± 5.60	262 ± 5.60	26
PMMA-AA-DVB/OD-10% chloroacetic acid	52 ± 1.50	50	251 ± 8.24	252 ± 8.72	25

Conclusions

- PMMA-AA-DVB/OD microcapsules were successfully prepared by *ms* ITP following by simple hydrolysis. The obtained microcapsule were spherical in shape with multident and -33 mV zeta potential.
- The addition of 10 wt% 1-octadecanol as nucleating agent in the core material effectively decreased the supercooling of the encapsulated OD whereas the latent heats of the encapsulated OD were closed to those of the original OD.

References

- Goto, K., Ohno, T., and Fukuda, "Mechanism and Kinetics of Iodine-Mediated Polymerization of Styrene," *Macromolecules*, vol. 31, pp. 2809-2814, 1998.
- Alkan, S. A., Aksay, and R. A. Anayurti, "Synthesis of poly(methyl methacrylate-co-acrylic acid)/n-octadecane microcapsules for thermal comfort in textiles," *TEXT. RES. J.*, vol. 85, pp. 2051-2058, 2015.
- J.P. Chaiyasat, S. Noppalai, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Innovative synthesis of high performance poly(methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by microemulsion iodine transfer polymerization (*ms* ITP)," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 157, pp. 996-1003, 2016.
- R. Al-Shannaq, J. Kurdic, S. Al-Muhtaseb, M. Dickinson and M. Farida "Supercooling elimination of phase change materials (PCMs) microcapsules," *Energy*, vol. 87, pp. 654-662, 2015.

Experimental

1.1 Preparation of PMMA-MA-DVB microcapsules by microemulsion iodine transfer polymerization (*ms* ITP)

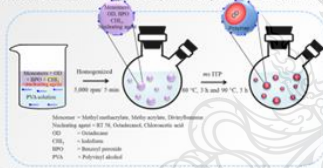


Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of PMMA-MA-DVB/OD microcapsules without supercooling by *ms* ITP

Table 1 Reagent amounts for the preparation of PMMA-MA-DVB/OD microcapsules by *ms* ITP of monomer droplets generated by homogenizer^a

Ingredients	Nucleating agent (Free of OD)	
	0	10%
MMA (g)	1.25	1.25
MA (g)	0.75	0.75
DVB (g)	0.50	0.50
OD (g)	2.37	2.25
Nucleating agent ^b (g)	-	0.25
BPO (g)	0.12	0.12
CH ₂ Cl ₂ (g)	0.02	0.02
PVA aqueous solution (1 wt%) (g)	45.0	45.0

^a N₂, 80 °C for 1-3 h, following by 90 °C for 4-8 h.
^b Prepared by homogenized at 3,000 rpm for 2 min.
^c RT 58, 1-octadecanol and chloroacetic acid.

1.2 Hydrolysis of PMMA-MA-DVB to PMMA-AA-DVB microcapsules

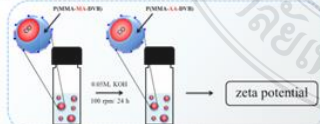


Fig. 2 Schematic diagram for the preparation of PMMA-AA-DVB/OD microcapsules by hydrolysis



RRi

FUELING INNOVATIVE ECONOMY WITH R&D

จุดประกายความคิด
สร้างเศรษฐกิจนวัตกรรม
ด้วยพลังงานวิจัย

ประชุมวิชาการโครงการพัฒนาบัณฑิตวิจัย
และงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม
ครั้งที่ 3



สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย



ขออวยพรเกียรติบัตรฉบับนี้ไว้เพื่อแสดงว่า

นางสาวสรัญญา จันทรเตง

ภายใต้การกำกับดูแลของ ผศ.ดร.ปรียากรณ์ ไชยสัตรู

ได้รับการพิจารณาเข้าร่วมนำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการ

«โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม ครั้งที่ 3»

จุดประกายความคิด สร้างเศรษฐกิจ ด้วยพลังงานวิจัย

ให้ไว้ ณ วันที่ 24 กรกฎาคม 2560

ปริญ อนุ.

รศ.ดร.ประเสริฐ กวสบัณฑิต

ผู้อำนวยการโครงการ

พัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม

ศุภพร ใจนิมิต

ศ.บพ.สุทธิพันธ์ จิตพิณมมาศ

ผู้อำนวยการ

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ – สกุล	นางสาวสรัญญา จันทร์แดง
วัน เดือน ปีเกิด	1 เมษายน 2536
ที่อยู่	49 หมู่ 12 ต.บึงนาราง อ.บางน้ำเปรี้ยว จ.ฉะเชิงเทรา 24170
การศึกษา	ปริญญาตรี สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์	087-322-3174
อีเมล	s.jantang@gmail.com

