การพัฒนาพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนโดยใช้พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

DEVELOPMENT OF MICROCAPSULES ENCAPSULATED HEAT STORAGE MATERIALS USING BIODEGRADABLE POLYMER

ปริมประภา แสงจันทร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเคมีประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การพัฒนาพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนโดยใช้พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

ปริมประภา แสงจันทร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนโดยใช้พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ
	Development of Polymer Microcapsules Encapsulated Heat Storage Materials Using Biodegradable Polymer
ชื่อ – นามสกุล	นางสาวปริมประภา แสงจันทร์
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.
ปีการศึกษา	2562

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์รังรอง ยกส้าน, Ph.D.)

.... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิงห์โต สกุลเขมฤทัย, Ph.D.)

.... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.)

.... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ นิพัทธ์ จงสวัสดิ์, ปร.ด.)

วันที่ 5 เดือน กันยายน พ.ศ. 2562

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนโดยใช้พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ
ชื่อ – นามสกุล	นางสาวปริมประภา แสงจันทร์
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.
ปีการศึกษา	2562

บทคัดย่อ

งานวิจัยมีวัตถุประสงค์ในการเตรียมไมโครแคปซูลกักเก็บแว็กซ์ทางการค้า รูบิเทอร์ม 27 (อาร์ที 27) โดยใช้เปลือกไมโครแคปซูลฐานพอลิ(แอล-แลคติก แอซิด) (พีแอลแอลเอ) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบไมโครซัสเพนชัน

ก่อนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ทำการแตกพอลิเมอร์ของพีแอลแอลเอทางการค้าให้มีสายโซ่โมเลกุลสั้นลงอยู่ในรูปพีแอลแอลเอไกลโคเสต (จีพีแอลแอลเอ) ด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซีส ทำการศึกษาอิทธิพลของเปลือกพอลิเมอร์ต่อสัณฐานวิทยาของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปีและเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซสเปกโทรสโคปี ตรวจวัดสมบัติทางความร้อนและปริมาณที่ถูกกักเก็บของอาร์ที 27 ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิทรี และ เทอร์โมกราวิเมทริคอะนาไลซิส หลังจากการเกิดหยดมอนอเมอร์พบว่ามีการแยกวัฏภาคภายในอย่างชัดเจนเมื่อใช้เมทิล เมทาคริเลท เอทิลีนไกลคอล ไดเมทาคริเลท และ พอลิเอทิลีนไกลคอล ไดอะคริเลท เป็นโคมอนอเมอร์ ซึ่งหลังจากการสังเคราะห์จะเกิดการแตกของอนุภาคไมโครแคปซูล ในทางตรงข้ามเมื่อทำการโคพอลิเมอร์ระหว่างจีพีแอลแอลเอกับไกลซิดิลเมทาคริเลท (จีเอ็มเอ) จะได้ไมโครแคปซูลทรงกลมและผิวเรียบ นอกจากนี้ยังมีประสิทธิภาพในการกักเก็บสูง (ร้อยละ 96) มีค่าความร้อนแฝงของอาร์ที 27 ที่ถูกกักเก็บในเทอมของจูลต่อกรัม-อาร์ที 27 ที่ 202 และ 200 สำหรับค่าความร้อนในการหลอมเหลวและการเกิดผลึกตามลำดับ ซึ่งค่าเหล่านี้ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากอาร์ที 27 บริสุทธิ์ นอกจากนี้สมบัติทางความร้อนของอาร์ที 27 ที่ถูกกักเก็บมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากหลังจากการทดสอบทางความร้อน 50 รอบ

ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า ได้ประสบความสำเร็จเป็นครั้งแรกในการเตรียมไมโครแคปซูล จีพีแอลแอลเอ-โค-พีจีเอ็มเอฐานย่อยสลายได้ทางชีวภาพกักเก็บอาร์ที 27 ไมโครแคปซูล จีพีแอลแอลเอ-โค-พีจีเอ็มเอ/อาร์ที 27 ที่มีประสิทธิภาพสูงพร้อมทั้งมีความคงตัวทางความร้อนและมีค่าความร้อนแฝงที่สูงน่าจะเหมาะกับการประยุกต์ใช้ในงานด้านการกักเก็บความร้อนต่างๆ

คำสำคัญ: พอลิแอลแลคติกแอซิด ไมโครแคปซูล วัสดุเปลี่ยนวัฏภาค กระบวนการสังเคราะห์แบบไมโครซัสเพนชัน

Thesis Title	Development of Polymer Microcapsules Encapsulated Heat Storage Materials Using Biodegradable Polymer
Name – Surname	Miss Primpapa Sangjun
Program	Applied Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Amorn Chaiyasat, Ph.D.
Thesis Co-Advisor	Assistant Professor Preeyaporn Chaiyasat, Ph.D.
Academic Year	2019

ABSTRACT

The research aims to prepare microcapsules containing the commercial wax Rubitherm 27 (RT27) using poly(l-lactic acid) (PLLA)-based microcapsule shell as a biodegradable polymer by microsuspension polymerization.

Before polymerization, a commercial PLLA was depolymerized via glycolysis to produce a shorter molecular chain as in PLLA glycosates (GPLLA). The influence of the polymer shell on particle morphology was studied by optical microscope and scanning electron microscope. The chemical structures of the obtained polymer microcapsules were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. The thermal properties and content of encapsulated RT27 were measured by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. Phase separation was clearly observed after monomer droplet generation with methyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, and polyethylene glycol diacrylate as comonomers. After polymerization, broken microcapsule particles were obtained. In contrast, a spherical microcapsule with a smooth surface was obtained with copolymerization between GPLLA and glycidyl methacrylate (GMA). In addition, high encapsulation efficiency (96%) was obtained. The latent heats of encapsulated RT27 in the term of J/g-RT27 were 202 and 200 for the heat of melting and crystallization, respectively, which were close to those of the pristine RT27. In addition, a small change of thermal properties of encapsulated RT27 after 50^{th} thermal cycling test was obtained.

Therefore, it can be concluded that biodegradable-based GPLLA-*co*-PGMA microcapsules encapsulated in RT27 were successfully prepared by microsuspension polymerization for the first time. High-performance PLLA-g-PGMA/RT27 microcapsules with thermal stability and having high latent heats would be appropriate for various heat storage applications.

Keywords: Poly(l-lactic acid), Microcapsule, Phase change material, Microsuspension polymerization

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร. อมร ไชยสัตย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร. ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รศ.ดร. รังรอง ยกส้าน ประธานกรรมการสอบ และ ผศ.ดร. สิงโต สกุลเขมฤทัย กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและแนะนำตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัย ขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. อมร ไชยสัตย์ ผศ.ดร. ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์ ที่ให้ประสบการณ์อันเป็นความรู้ที่ยิ่งใหญ่ให้คำแนะนำ รวมทั้งคำปรึกษาตลอดระยะเวลาในการศึกษา และขอขอบพระคุณบุคคลากรและหน่วยงานดังต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณห้องปฏิบัติการณ์พอลิเมอร์คอลลอยด์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือเรื่องสารเคมี อุปกรณ์ต่างๆ และอำนวยความสะดวกในการทำการทดลอง ทำให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) ทุนพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ) และบริษัท เอสทีพี เคม โซลูชันส์ ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธ์ประสาทวิชา บ่มเพาะจนผู้วิจัยสามารถนำเอาหลักการมาประยุกต์ใช้ในการทำวิจัยครั้งนี้และชี้แนวทางในการทำวิจัย

คุณค่าอันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบเพื่อบูชาพระคุณบิดา มารดา ครู อาจารย์และผู้มีพระคุณทุกท่าน

ปริมประภา แสงจันทร์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.......... (3)

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.......... (5)

กิตติกรรมประกาศ.......... (7)

สารบัญ.......... (8)

สารบัญตาราง.......... (11)

สารบัญภาพ.......... (13)

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.......... (17)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.......... (19)

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์.......... (19)

1.4 กรอบแนวคิดของวิทยานิพนธ์.......... (20)

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.......... (23)

บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุเก็บความร้อนหรือเปลี่ยนแปลงวัฏภาค.......... (24)

2.1.1 กลุ่มสารอนินทรีย์.......... (25)

2.1.2 กลุ่มสารอินทรีย์.......... (27)

2.1.3 การเย็นตัวยิ่งยวดของวัสดุเก็บความร้อน.......... (30)

2.2 พอลิแอลแลกติก แอซิด.......... (31)

2.2.1 โครงสร้างของพอลิแอลแลกติก แอซิด.......... (32)

2.2.2 สมบัติของพอลิแอลแลกติก แอซิด.......... (32)

2.3 เทคนิคการเอนแคปซูเลชัน (Encapsulation technique).......... (35)

2.3.1 เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกระบวนทางกายภาพ.......... (36)

2.3.2 เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกระบวนทางเคมี.......... (38)

สารบัญ (ต่อ)

หน้า
2.4 การนำพอลิเมอร์แคปซูลไปประยุกต์.. (42)
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.. (43)
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์... (45)
3.1.1 สารเคมี.. (45)
3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ... (47)
3.2 แผนผังงานวิจัย.. (48)
3.3 การทดลอง.. (48)
3.3.1 ศึกษาการลดมวลโมเลกุลของพอลิแอลแลกติก แอซิด (เกรดทางการค้า).. (48)
3.3.2 ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคนและรูบิเทอร์ม 27.. (49)
3.3.3 การเคลือบผ้าด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน............ (54)
3.3.4 การทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน..... (56)
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล..
4.1 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยเทคนิคระเหยตัวทำละลาย.................... (60)
4.1.1 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคนและรูบิเทอร์ม 27 (60)
4.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคนและรูบิเทอร์ม 27............ (62)
4.2.1 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคนและรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการระเหยตัละลาย.. (62)
4.2.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย.. (74)
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ... (90)

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บรรณานุกรม.. (92)

ภาคผนวก.. (105)

ภาคผนวก ก การเผยแพร่ผลงาน.. (106)

ประวัติผู้เขียน... (120)

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 อุณหภูมิในการหลอมเหลวและความร้อนแฝงของเกลือไฮเดรต........................ 26

ตารางที่ 2.2 อุณหภูมิในการหลอมเหลวและค่าความร้อนแฝงของโลหะ.............................. 26

ตารางที่ 2.3 อุณหภูมิในการหลอมเหลวและค่าความร้อนแฝงของสารกุล่มพาราฟิน............ 28

ตารางที่ 2.4 อุณหภูมิในการหลอมเหลวและความร้อนแฝงของสารกลุ่มที่ไม่ใช่พาราฟิน....... 29

ตารางที่ 3.1 สารเคมี.. 45

ตารางที่ 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ... 47

ตารางที่ 3.3 สภาวะในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน โดยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย โดยใช้พอลิแอลแลกติก แอซิดที่มวลโมเลกุลต่างๆ......... 50

ตารางที่ 3.4 สภาวะในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย.. 54

ตารางที่ 3.5 อัตราส่วนของพอลิเมอร์แคปซูลต่อสารตัวเชื่อมอิมัลชัน AVAcrylic.................. 55

ตารางที่ 4.1 มวลโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิแอลแลกติกแอซิด เกรดทางการค้า และพอลิแอลแลกติกแอซิด ที่ผ่านไกลโคไลซิสโดยใช้อุณหภูมิที่ 175 องศาเซลเซียส ที่เวลา 30 และ 60 นาที.. 62

ตารางที่ 4.2 เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพในการกักเก็บออกตะเดคเคนในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้พอลิแอลแลกติก แอซิดมวลโมเลกุลต่างๆ............................ 66

ตารางที่ 4.3 ปริมาณองค์ประกอบของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ในแต่ละชั้นหลังทำการปั่นเหวี่ยงที่ 3000 รอบต่อนาที ใช้อัตราส่วนต่างๆระหว่างไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ต่อ ออกตะเดคเคนที่ต่างกัน... 68

ตารางที่ 4.4 เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพในการกักเก็บออกตะเดคเคนในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้อัตราส่วนต่างๆของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ต่อ ออกตะเดคเคน.. 69

สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

ตารางที่ 4.5 ปริมาณของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ในแต่ละชั้นหลังทำการปั่นเหวี่ยงที่ 3000 รอบต่อนาทีโดยใช้อัตราส่วนระหว่างไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50:50 71

ตารางที่ 4.6 เปอร์เซ็นต์การบรรจุ และประสิทธิภาพในการกักเก็บรูบิเทอร์ม 27 ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้อัตราส่วนของ ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ต่อรูบิเทอร์ม27 ที่ 50:50 72

ตารางที่ 4.7 เปอร์เซ็นต์มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซ็นต์การบรรจุ และประสิทธิภาพในการกักเก็บรูบิเทอร์ม27 ที่ถูกหุ้มไว้ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ที่มีการโคมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิคกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย... 78

ตารางที่ 4.8 ร้อยละการบรรจุ ประสิทธิภาพในการหุ้มของรูบิเทอร์ม27 ที่ถูกหุ้มไว้ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ที่ใช้อัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ต่อ ไกลซิดิลเมทาคริเลทที่ 4:1, 3:2 และ 1:1 85

ตารางที่ 4.9 ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลว (ΔH_m) และค่าการเกิดผลึก (ΔH_c) และอุณหภูมิในการหลอมเหลว (T_m) และเกิดผลึก (T_c) ของรูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์และรูบิเทอร์มที่ถูกกักเก็บภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ต่อ ไกลซิดิล เมทาคริเลท ที่ 1:1........ 86

ตารางที่ 4.10 ค่าความร้อนแฝงและอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกกักเก็บไว้ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ผ่านการให้อุณหภูมิที่ช่วง 0 – 40 องศาเซลเซียสที่จำนวนรอบต่างๆ เปรียบเทียบค่าเหล่านั้นของรูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์........ 88

ตารางที่ 4.11 ร้อยละการเคลือบติดของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลบนผ้าฝ้าย........ 89

ตารางที่ 4.12 เปอร์เซ็นต์ความคงทนต่อการซักของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เคลือบอยู่บนผ้าปรับสภาพความร้อน........ 89

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 1.1 กระบวนการไฮโดรไลซิสของพอลิแอลแลกติก แอซิด.. 19

ภาพที่ 1.2 กลไกของการเกิดพอลิแอลแลกติก แอซิดที่ผ่านกระบวนการไกลโคไลซิส โดย (a) คือ พอลิแอลแลกติก แอซิด (b) คือ เอทิลิน ไกลคอล และ (c) คือ สายโซ่ของพอลิแอลแลกติก แอซิดที่ผ่านกระบวนการไกลโคไลซิส...................................... 21

ภาพที่ 1.3 ไดอะแกรมสำหรับการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน ด้วยเทคนิคการระเหยอย่างง่าย.. 21

ภาพที่ 1.4 ไดอะแกรมสำหรับการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย... 22

ภาพที่ 2.1 วัฏจักรการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของวัสดุเก็บความร้อน...................................... 25

ภาพที่ 2.2 ลักษณะแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน.. 27

ภาพที่ 2.3 วงจรของกรดแลคติก และ พอลิแลกติก แอซิด... 31

ภาพที่ 2.4 โครงสร้างของกรดดีแลคติกและแอลแลคติก.. 32

ภาพที่ 2.5 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิแอลแลคติกแอซิดที่มีสัดส่วนของแอลไอโซเมอร์และน้ำหนักโมเลกุลต่างๆ... 34

ภาพที่ 2.6 เทคนิคการทำแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดส์เบด.............................. 36

ภาพที่ 2.7 การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดแคปซูลด้วยวิธีการระเหยตัวทำละลาย........... 37

ภาพที่ 2.8 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยการเตรียมหยดสารอินทรีย์แบบกลับวัฏภาคควบคู่กับเทคนิคการระเหยตัวทำละลาย.. 38

ภาพที่ 2.9 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยเทคนิคโคอะเซอเวชัน...................................... 39

ภาพที่ 2.10 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายใน.. 40

ภาพที่ 2.11 การเตรียมแคปซูลโดยใช้กลไกการพอลิเมอไรเซชันระหว่างรอยต่อที่ผิวโดยการสังเคราะห์แบบอินซิทู.. 41

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 3.1 กลไกการลดมวลโมเลกุลของพอลิแอลแลกติก แอซิด ด้วยกระบวนการไกลโคไลซิส........ 49

ภาพที่ 3.2 กลไกการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็ความร้อน โดยใช้กระบวนการระเหยตัว ทำละลาย........ 50

ภาพที่ 3.3 กลไกลการเกิดพันธะคู่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิดที่ทำปฏิกิริยากับเมทาคริลิคแอนไฮไดร์ด........ 51

ภาพที่ 3.4 แผนภาพการเตรียมไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ให้มีพันธะคู่ที่ปลายสายโซ่ โดยทำปฏิกิริยากับเมทาคริลิคแอนไฮไดรด์........ 52

ภาพที่ 3.5 โครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์ที่ใช้ในการกราฟต์ลงบนสายโซ่ของไกลโคไลซ์-พอลิแอลแลกติก แอซิด: เมทิลเมทาคริเลท (a) ไกลซิดิลเมทา ครีเลท (b) เอทิลีนไกลคอล ไดเมทาคริเลท (c) และ โพลีเอทิลีน ไกลคอล ไดอะคริเลท........ 53

ภาพที่ 3.6 แผนภาพการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 (GPLLA-g-monomer/RT27) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย........ 53

ภาพที่ 4.1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแอลแลกติก แอซิด ที่ผ่านกระบวนการไกลโคไลซิส.. 61

ภาพที่ 4.2 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแอลแลกติก แอซิด (เกรดทางการค้า) ที่มวลโมเลกุล 145,000 (a) และ 77,000 (b) กรัม/โมล เปรียบเทียบกับ ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ที่ผ่านการไกลโคไลซิสโดยให้อุณหภูมิที่ 175 องศาเซียสเป็นเวลา 30 (c) และ 60 นาที (d)........ 61

ภาพที่ 4.3 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคน (GPLLA/OD) ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย โดยใช้พอลิแอลแลกติก แอซิดที่มวลโมเลกุลต่างๆ 63

ภาพที่ 4.4 ภาพอิมัลชันของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคน (GPLLA/OD) ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย หลังทำการปั่นเหวี่ยงที่ 3000 รอบต่อนาที โดยใช้พอลิแอลแลกติก แอซิด ที่มวลโมเลกุลต่างๆ........64

ภาพที่ 4.5 TGA เทอร์โมแกรมของ ออกตะเดคเคน (a) และ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม ออกตะเดคเคน ที่ใช้พอลิแอลแลกติก แ อซิดมวลโมเลกุลต่างๆ 12,000 (b), 28,000 (c) , 77,000 (d) และ 145,000 (e) กรัม/โมล........ 65

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.6 Optical micrographs พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคน (GPLLA/OD) ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย โดยใช้อัตราส่วนต่างๆของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ต่อ ออกตะเดกเคน : (a) 40:60 (b) 50:50 และ (c) 60:40.. 67

ภาพที่ 4.7 ภาพอิมัลชันของ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคน (GPLLA/OD) ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย หลังทำการปั่นเหวี่ยงที่ 3000 รอบต่อนาทีโดยใช้ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ต่อ ออกตะเดคเคนที่อัตราส่วนต่างๆ............ 68

ภาพที่ 4.8 TGA เทอร์โมแกรมของ ออกตะเดคเคน (a) และ ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลก แอซิด (b) และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม ออกตะเดคเคน ที่ใช้อัตราส่วนต่างๆของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิดต่อ ออกตะเดคเคน 69

ภาพที่ 4.9 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม27 (GPLLA/RT27) ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย โดยใช้อัตราส่วนของพอลิแอลแลกติก แอซิด ต่อรูบิเทอร์ม27 ที่ 50:50 ก่อน (a) และหลัง (b) กระบวนการระเหยตัวทำละลาย.. 70

ภาพที่ 4.10 อิมัลชันของ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 (GPLLA/RT27) ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย ก่อน (a) และหลัง (b) ทำการปั่นเหวี่ยง............. 71

ภาพที่ 4.11 TGA เทอร์โมแกรมแสดงการสลายตัวของ รูบิเทอร์ม 27 (RT27) (a) และ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่อยู่ในชั้นบนหลังทำการล้างรูบิเทอร์ม 27 (b)............................. 72

ภาพที่ 4.12 Optical (a-c) และ SEM (d) micrographs พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ก่อน (a) และ หลัง (b) ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย และอนุภาคหลังทำให้แห้ง และมากระจายตัวในน้ำ(c).. 73

ภาพที่ 4.13 กลไกลการเพิ่มพันธะคู่ที่ปลายสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติค แอซิด โดยการทำปฏิกิริยากับเมทาคริลิค แอนไฮไดรด์... 74

ภาพที่ 4.14 AIR-FTIR spectra ของ GPLLA (a), MAAH (b), GPLLA:MAAH 1: 4 (c)......... 75

ภาพที่ 4.15 กลไกการเกิดอนุมูลิสระที่สายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลคติก แอซิดโดยการจับอะตอมไฮโดรเจนของอนุมูลอิสระที่มีขั้ว.. 76

ภาพที่ 4.16 optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a - d) และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล (a’ – d’) ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้โคมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ : 77

สารบัญภาพ (ต่อ)

		หน้า
ภาพที่ 4.17	SEM micrograph ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 หลังทำการล้างด้วย 2- โพพานอล โดยใช้โคมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ	77
ภาพที่ 4.18	TGA เทอร์โมแกรมของ รูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์ (a) และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 หลังจากทำการล้างด้วย เมทานอล ที่มีโคมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ ...	79
ภาพที่ 4.19	กลไกการเกิดอนุมูลอิสระที่สายโซ่ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลคติก แอซิด โดยใช้อนุมูลอิสระที่มีขั้ว และกลไกที่เป็นไปได้เมื่อสังเคราะห์พอลิเมอร์เมื่อมี ไกลซิดิลเมทาคริเลท..	80
ภาพที่ 4.20	FT-IR spectra ของ GPLLA (a), pure GMA (b) และ GPLLA-g-GMA (c).......	81
ภาพที่ 4.21	^{1}H NMR สเปกตรัม ของ GPLLA (a), pure GMA (b) และ GPLLA-g-GMA (c)	82
ภาพที่ 4.22	optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a - c) และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a' – c') ที่อัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ต่อ ไกลซิดิลเมทาคริเลทต่างๆ.	83
ภาพที่ 4.23	SEM micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้อัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ต่อ ไกลซิดิลเมทาคริเลทต่างๆ 1:1 (a) 3:2 (b) และ 4:1 (c)	84
ภาพที่ 4.24	TGA เทอร์โมแกรมการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 (a) และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 (หลังจากทำการล้างด้วย 2- โพพานอล) โดยใช้อัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ต่อ ไกลซิดิลเมทาคริเลทที่ 1:1 (b), 3:2 (c) และ 4:1 (d)..	84
ภาพที่ 4.25	DSC เทอร์โมแกรมของรูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์ (a และ a') และ รูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกกักเก็บ(b และ b')ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนที่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ต่อไกลซิดิล เมทาคริเลท ที่ 1:1	86
ภาพที่ 4.26	DSC เทอร์โมแกรมของรูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์ (a) และ รูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกกักเก็บ (b) ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ผ่านการให้อุณหภูมิที่ช่วง 0 – 40 องศาเซลเซียสที่จำนวนรอบต่างๆ..	87
ภาพที่ 4.27	Optical micrograph ผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จากข้อ 4.2	89

บทที่ 1

บทนำ

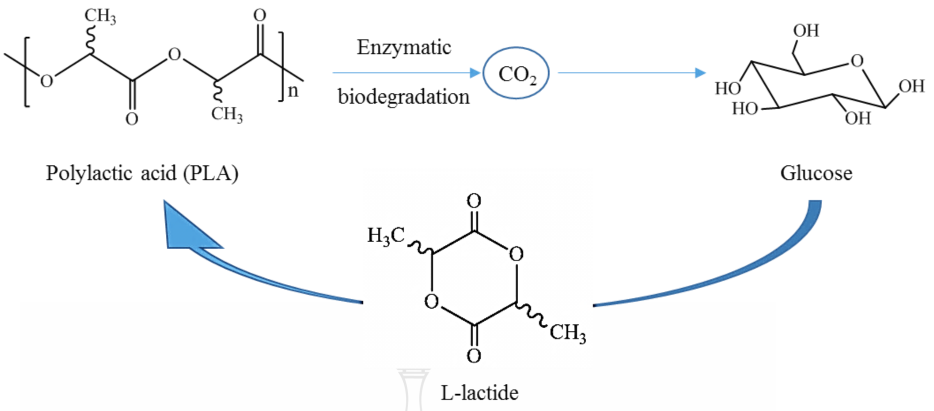
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พอลิเมอร์เป็นวัสดุที่นิยมนำมาใช้ในผลิตภัณฑ์ต่างๆมากมายเนื่องจากมีคุณสมบัติเด่น เช่น มีน้ำหนักเบา ทนทานสูง ทนต่อการกัดกร่อน [1] ทำให้มีปริมาณการใช้พอลิเมอร์ทั่วโลกเพิ่มมากขึ้นตลอดระยะเวลาหลายสิบปีที่ผ่านมา [1-5] พลาสติกที่ใช้โดยทั่วไป เช่น พอลิเอทิลีน (Polyethylene; PE) พอลิโพรพิลีน (Polypropylene; PP) และพอลิสไตรีน (Polystyrene; PS) ซึ่งถูกผลิตมาจากสารตั้งต้นที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งมีความคงทนและไม่สามารถย่อยสลายได้ บางชนิดใช้ระยะเวลาในการย่อยสลายนานถึงร้อยปี ดังนั้น การที่ใช้พลาสติกเหล่านี้เป็นจำนวนมากในปัจจุบันจึงมีการตกค้างของพลาสติกในสิ่งแวดล้อมจำนวนมาก โดยเฉพาะพลาสติกที่มีขนาดเล็ก ที่เรียกว่า ไมโครพลาสติก (Microplastic) หรือ ไมโครบีด (Microbead) ซึ่งในช่วงไม่นานมานี้ นักวิทยาศาสตร์ได้ให้ความสนใจและเฝ้าระวังผลเสียที่เกิดจากการใช้ไมโครบีด ที่กำลังก่อให้เกิดผลเกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมาก โดยเฉพาะการตกค้างในแหล่งน้ำต่างๆทั่วโลก เนื่องจากไมโครบีดมีขนาดเล็กในระดับไมโครเมตร จึงถ่ายเทลงสู่แหล่งน้ำและเกิดการตกค้างดังที่พบรายงานจากทั่วโลก [6-17] โดยการตกค้างของไมโครบีดเหล่านี้กำลังเป็นปัญหาสำคัญเนื่องจากสามารถแทรกซึมและผ่านเข้าสู่พืชและสัตว์ทะเล แล้วสามารถกลับมาสู่ร่างกายมนุษย์เมื่อมีการบริโภคตามห่วงโซ่อาหาร ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าพลาสติกในกลุ่มสารอินทรีย์มีความเป็นพิษสูง นอกจากนี้ ยังสามารถดูดซับสารพิษอื่นๆจากแหล่งน้ำได้ [17] โดยทั่วไปไมโครบีดใช้เป็นส่วนผสมในผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น ผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง [8, 18] ผลิตภัณฑ์สเปรย์ปรับอากาศ และ ผลิตภัณฑ์สิ่งทอ [13, 19] เป็นต้น จากปัญหาต่างๆที่กล่าวมาข้างต้น ในปัจจุบันจึงเริ่มมีการจำกัดไมโครบีดในผลิตภัณฑ์ต่างๆในหลายๆประเทศ [20]

ถึงแม้ในผลิตภัณฑ์สิ่งทอยังไม่มีการจำกัดการใช้ไมโครบีดจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอย่างเป็นทางการ แต่จากปัญหาที่พบในสิ่งแวดล้อม ในอนาคตอันใกล้นี้ผลิตภัณฑ์เหล่านี้จะต้องได้รับการพิจารณา เนื่องจากปัจจุบันมีการพัฒนานวัตกรรมทางด้านการผลิตสิ่งทออย่างแพร่หลายโดยมี

จุดมุ่งหมายเพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับสินค้าโดยเน้นด้านความปลอดภัย ทันสมัยและความสะดวกสบายเป็นต้น โดยมีการนำไมโครแคปซูลที่มีการหุ้มวัสดุสำคัญต่างๆเคลือบลงบนผลิตภัณฑ์สิ่งทอเป็นจำนวนมาก โดยมีวัตถุประสงค์ต่างกันไป เช่น ป้องกันแมลง [21] เพิ่มความหอม [22-24] ผลิตภัณฑ์สิ่งทอต้านเชื้อ [25-29] และควบคุมอุณหภูมิ [30-33] โดยทั่วไปการเคลือบแคปซูลลงบนผ้า จะทำโดยนำผ้าไปจุ่มในสารแขวนลอยของแคปซูลที่มีตัวเชื่อมหรือสารที่ช่วยกระจายผสมอยู่โดยกระบวนการต่างๆ เช่น Padding spraying impregnation และ screen printing [33-35] ไมโครแคปซูลจะสามารถเคลือบอยู่บนผ้าได้ประมาณ 20 ซัก จากนั้น จะค่อยๆหลุดและเกิดการตกค้างในธรรมชาติ ถึงแม้ในประเทศไทยจะยังไม่มีการควบคุมในการใช้ไมโครบีดดังกล่าว แต่การหาวัสดุอื่นมาทดแทนก็เป็นสิ่งที่จำเป็นและควรศึกษา เนื่องจากทั่วโลกให้ความสนใจ ประกอบกับประเทศไทยมีอุตสาหกรรมที่จำเป็นต้องใช้ไมโครบีดและไมโครโครแคปซูลเป็นจำนวนมาก ซึ่งหากไม่มีการวิจัยเกี่ยวกับไมโครบีดและไมโครแคปซูลนอกจากจะไม่ลดปัญหาการตกค้างในสิ่งแวดล้อมแต่อาจรวมไปถึงลดศักยภาพการแข่งขันทางการค้าของอุตสาหกรรมในผลิตภัณฑ์เหล่านี้ของประเทศด้วย

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน (Heat storage material) หรือ วัสดุเปลี่ยนวัฏภาค (Phase change material) [36-42] พบว่าจะใช้เปลือกของแคปซูลเป็นพอลิเมอร์จากปิโตรเคมีที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยพบว่ายังมีการศึกษากันน้อยในการใช้พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายและเข้ากันได้ทางชีวภาพมาผลิตแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน ดังนั้นจึงได้สนใจในการพัฒนาไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตผ้าควบคุมอุณหภูมิ (Thermoregulating fabrics) หรือผ้าปรับสภาพความร้อน (Thermal adaptable cloths) โดยใช้เปลือกพอลิเมอร์แคปซูลจากพอลิเมอร์ชีวภาพที่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติและเข้ากันได้ทางชีวภาพ เพื่อมาแทนไมโครแคปซูลที่เตรียมจากพลาสติกดั้งเดิมทำให้เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยเลือกใช้ พอลิแอลแลกติกแอซิด (Poly - L- lactic acid) เป็นเปลือกของไมโครแคปซูลเนื่องจากเป็นพอลิเมอ์ที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ โดยการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) หรือการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ (Enzymatic degradation) ดังรูปที่ 1.1 นอกจากนั้นยังเป็นพอลิเมอร์ที่มีราคาไม่สูงมากนัก จึงเหมาะกับการนำมาเป็นวัตถุดิบทดแทนไมโครแคปซูลที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ในปัจจุบัน



รูปที่ 1.1 กระบวนการไฮโดรไลซิสของพอลิแอลแลกติกแอซิด

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการพัฒนาการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน โดยใช้เปลือกแคปซูลเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ในธรรมชาติหรือเข้ากันได้ทางชีวภาพ

1.2.2 เพื่อศึกษาการนำพอลิเมอร์หุ้มแคปซูลที่ได้ไปเคลือบผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบ

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

1.3.1 เตรียมพอลิแอลแลกติกแอซิด ที่มวลโมเลกุลต่างๆจากเกรดทางการค้า โดยวิธีไกลโคไลซิส (Glycolysis)

1.3.2 หาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิแอลแลกติกแอซิด ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ 27 (PLLA/RT27) โดยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย (Solvent evaporation)

1.3.3 หาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์27 ที่ใช้พอลิแอลแลกติกแอซิด เป็นองค์ประกอบหลักโคพอลิเมอร์กับพอลิเมอร์ที่เข้ากันได้ทางชีวภาพโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

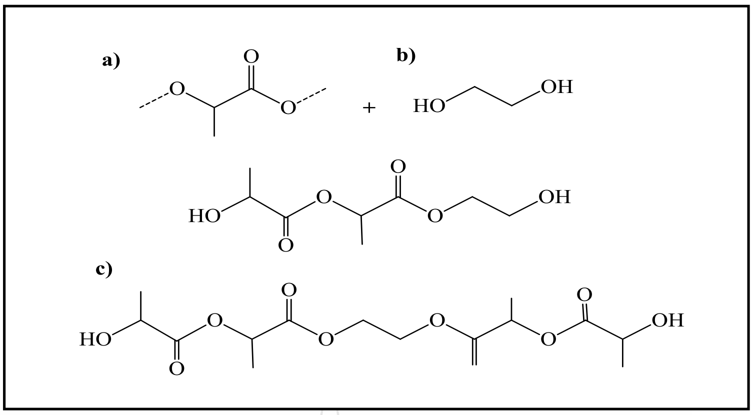
1.3.4 ศึกษาการนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมไว้มาเคลือบผ้า และทดสอบสมบัติที่เกี่ยวข้อง

1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนเป็นหนึ่งในแคปซูลที่มีการศึกษาและนำมาใช้ประโยชน์ด้านอุตสาหกรรมต่างๆอย่างแพร่หลาย เช่น ด้านพลังงาน [36-44] ก่อสร้าง [45-50] และสิ่งทอ [24, 27, 29-35, 51-53] เนื่องจากการหุ้มวัสดุเก็บความร้อนมีข้อดี คือ เพิ่มพื้นที่ในการถ่ายเทความร้อนได้จำนวนมาก ควบคุมปริมาณการเปลี่ยนแปลงของวัสดุเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค และป้องกันอิทธิพลจากสิ่งแวดล้อมภายนอกต่อวัสดุ การเลือกใช้วัสดุความร้อนนั้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการใช้งานและปริมาณการจุความร้อน [40, 49, 54] จึงทำให้วัสดุเก็บความร้อนได้รับความสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนส่วนมากนิยมเตรียมโดยใช้กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบกระจายที่มีน้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง โดยเฉพาะกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยเป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับความนิยม โดยมีการศึกษากันอย่างกว้างขวางโดยใช้เปลือกพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ เช่น พอลิสไตรีนและพอลิสไตรีนโคกับพอลิเมอร์อื่นๆ [55-59] กลุ่มอะคริเลตพอลิเมอร์และการโคพอลิเมอร์กับพอลิเมอร์อื่นๆ [58, 60-66] แต่จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่านักวิจัยโดยส่วนใหญ่ไม่ได้ให้ความสนใจผลของเปลือกพอลิเมอร์ต่อค่าความร้อนแฝงของวัสดุเก็บความร้อนที่อยู่ในแคปซูล เมื่อไม่นานมานี้มีรายงานว่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะทั้งการหลอมเหลวและการเกิดผลึกของวัสดุเก็บความร้อนที่อยู่ในแคปซูลต่ำลงเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเก็บความร้อนที่ไม่ได้ถูกหุ้ม [67-73] ซึ่งอาจจะเนื่องมาจากการที่มีสายโซ่พอลิเมอร์ที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำส่วนหนึ่งรวมตัวกับวัสดุเก็บความร้อนที่เป็นแกนทำให้เกิดการแยกวัฏภาคไม่สมบรูณ์

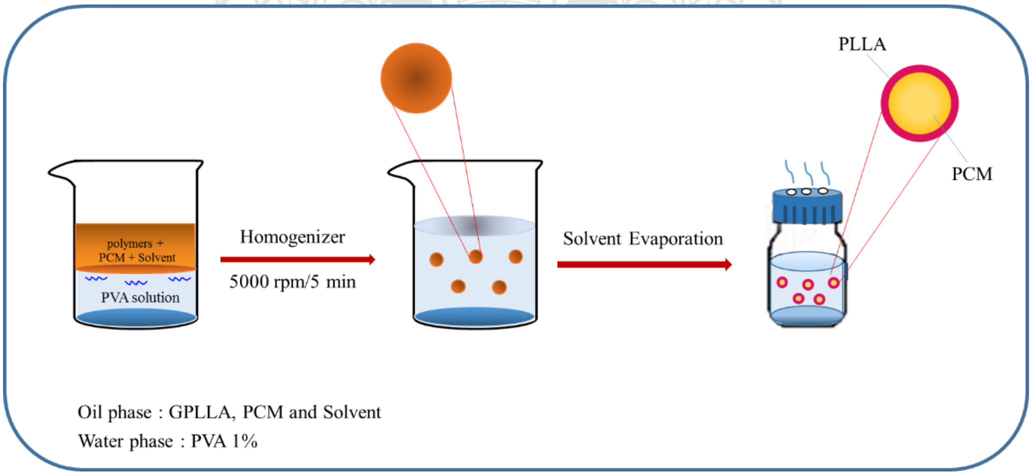
จากปัญหาที่กล่าวมาข้างต้น รวมทั้งปัญหาจากการสลายตัวยากของพอลิเมอร์ที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะพัฒนาพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้เปลือกเป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพคือพอลิแอลแลกติกแอซิด และใช้ รูบิเทอร์ม 27 เป็นต้นแบบของวัสดุเก็บความร้อน

อย่างไรก็ตามในการกักเก็บวัสดุเก็บความร้อนที่ใช้พอลิเมอร์เป็นเปลือกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการกักเก็บรวมทั้งการเตรียมแคปซูลคือมวลโมเลกุลของเปลือกพอลิเมอร์ซึ่งพอลิแอลแลกติกแอซิด เกรดทางการค้าจะมีมวลโมเลกุลค่อนข้างสูง ดังนั้นในขั้นแรกจึงศึกษาการลดมวลโมเลกุลของพอลิแอลแลกติกแอซิด ด้วยวิธีการไกลโคไลซิส โดยการนำพอลิแอลแลกติกแอซิด ทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไกลคอล ที่อัตราส่วนและเวลาที่เหมาะสม สายโซ่พอลิแอลแลกติกแอซิด จะเกิดการแตกและสั้นลงดังกลไกการเกิดปฏิกิริยาในรูปที่ 1.2



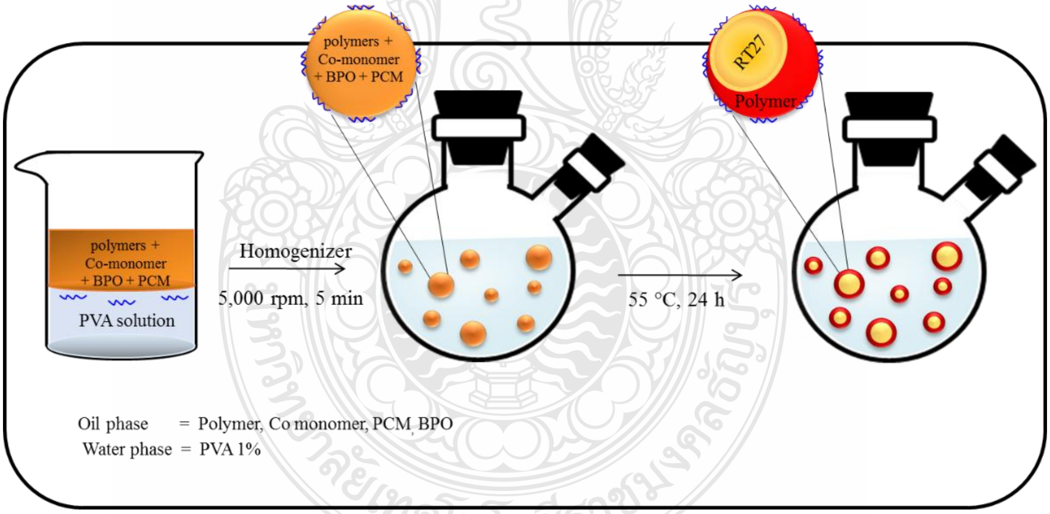
รูปที่ 1.2 กลไกของการเกิดพอลิแอลแลกติกแอซิด ที่ผ่านกระบวนการไกลโคไลซิส โดย (a) คือพอลิแอลแลกติกแอซิด (b) คือเอทิลีนไกลคอล และ (c) คือสายโซ่ของพอลิแอลแลกติกแอซิดที่ผ่านกระบวนการไกลโคไลซิส [74]

ในการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลายอย่างง่าย โดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์แบบระบบน้ำมันในน้ำ (Oil in water (o/w) emulsion) โดยนำพอลิเมอร์มาผสมกับวัสดุเก็บความร้อนแล้วกระจายตัวในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิวเกิดเป็นหยดของสารละลายอินทรีย์โดยอาศัยแรงเฉือนสูง เนื่องจากพอลิแอลแลกติกแอซิด มีความมีขั้วสูงกว่าวัสดุเก็บความร้อน ดังนั้นในระหว่างการระเหยตัวทำละลายอินทรีย์คาดว่าพอลิแอลแลกติกแอซิด จะเคลื่อนที่ออกมาด้านนอกสุดท้ายจะได้พอลิเมอร์แคปซูลที่มีพอลิแอลแลกติกแอซิด เป็นเปลือกและวัสดุเก็บความร้อนเป็นแกนกลไกการเตรียมแคปซูลดังรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 ไดอะแกรมสำหรับการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน ด้วยเทคนิคการระเหยอย่างง่าย

การใช้พอลิแอลกแลกติก แอซิดเป็นเปลือกเพียงชนิดเดียวอาจจะทำให้ความแข็งแรงของแคปซูลต่ำและในระหว่างกระบวนการ pad dry cure ต้องใช้อุณหภูมิสูงอาจจะทำให้เปลือกของแคปซูลเกิดการเสียรูปหรือแตกได้ง่าย ดังนั้นในการประยุกต์ใช้งานทางด้านสิ่งทออาจจำเป็นต้องทำการเชื่อมโคมอนอเมอร์ระหว่างสายโซ่พอลิแอลแลกติกแอซิด ซึ่งการเชื่อมโคมอนอเมอร์ดังกล่าวนี้สามารถทำได้โดยผ่านกลไกอนุมูลอิสระ โดยจะต้องทำการปรับปรุงปลายสายโซ่ของพอลิแอลแลกติกแอซิดให้มีพันธะคู่ที่ปลายสายโซ่ หรือเชื่อมโคมอนอเมอร์ลงบนสายโซ่ของพอลิแอลแลกติกแอซิดโดยเกิดพันธะโควาเลนต์กับคาร์บอนอะตอมในสายโซ่โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาชนิดมีขั้วในการจับไฮโดรเจน (Hydrogen abstraction) เพื่อให้เกิดอนุมูลอิสระที่คาร์บอนอะตอมก่อนเกิดการกราฟต์ของโคมอนอเมอร์ผ่านกลไกลอนุมูลอิสระ (เกิดในหยดมอนอเมอร์ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย) หลังจากนั้นนำไปละลายในตัวทำละลายเพื่อใช้เป็นวัฏภาคน้ำมัน (Oil phase) ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและเติมวัฏภาคน้ำ (Water phase) ที่มีสารลดแรงตึงผิวละลายอยู่ภายในหลังจากนั้นเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยการปั่นที่ใช้แรงเฉือนสูงนำไปให้ความร้อน โดยกลไกการเตรียมไมโครแคปซูลแสดงดังรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 ไดอะแกรมสำหรับการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน ด้วยกระบวนการการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมไมโครแคปซูล จะนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลไปทดลองเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบ โดยนำไมโครแคปซูลหุ้ม วัสดุเก็บความร้อนที่เตรียมได้มาใช้เคลือบผ้าฝ้ายเพื่อเป็นต้นแบบในการเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อนในระดับอุตสาหกรรมด้วยกระบวนการ Pad-Dry-Cure และตรวจสอบลักษณะของผ้าหลังการเคลือบ เช่น ปริมาณการเคลือบติดและสมบัติทางความร้อนของผ้า

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิแอลแลกติกแอซิด ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนโดยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย

1.5.2 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิแอลแลกติกแอซิด ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

1.5.3 ได้ไมโครแคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนให้มีสมบัติและความคุมอุณหภูมิได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยใช้พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ในทางชีวภาพเป็นเปลือก ลดปัญหาการตกค้างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลได้ในธรรมชาติ

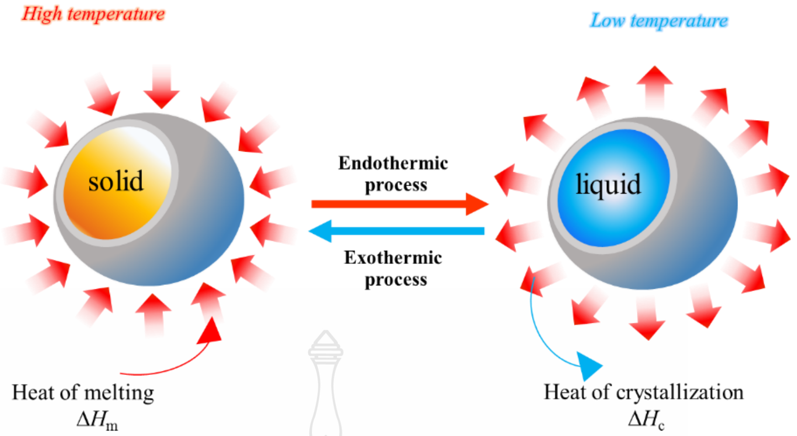
1.5.4 สามารถนำไปเคลือบผ้าเพื่อใช้เป็นผ้าควบคุมอุณหภูมิได้อย่างมีประสิทธิภาพ

บทที่2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุเก็บความร้อนหรือเปลี่ยนแปลงวัฏภาค

วัสดุเปลี่ยนแปลงวัฏภาค หรือวัสดุเก็บความร้อน เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติในการดูดและคายความร้อนในระหว่างการเปลี่ยนวัฏภาคและสามารถกักเก็บพลังงานความร้อนได้ โดยวัสดุเก็บความร้อนแบ่งออกเป็นสองกลุ่มใหญ่ๆคือ สารประกอบอินทรีย์ และสารประกอบอนินทรีย์ ซึ่งสารประกอบอินทรีย์จะแบ่งออกเป็น 2 ชนิดย่อยคือ ไม่ใช่พาราฟิน เช่น กรดไขมัน เอสเทอร์ แอลกอฮอลล์ และ พาราฟิน เช่น ออกตะเดดคเคน เฮกซะเดคเคน และ รูบิเทอร์ม27 ซึ่งพาราฟินเป็นกลุ่มที่นิยมใช้มากที่สุดกลุ่มหนึ่ง เนื่องจากมีค่าความจุความร้อนสูง ไม่เป็นพิษ ไม่เกิดการกัดกร่อน มีความเสถียรในระยะเวลานานและมีราคาถูก แต่มีข้อด้อยคือมีค่าการนำความร้อนที่ต่ำ[75] หลักการทำงานของวัสดุเก็บความร้อน คือวัสดุจะดูดพลังงานความร้อน เมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมสูงกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะเรียกว่ากระบวนการดูดพลังงาน (Endothermic process) และวัสดุเก็บความร้อนเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลว ในทางกลับกันวัสดุเก็บความร้อนจะคายพลังงานความร้อนออกมาเมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมต่ำกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะเรียกว่ากระบวนการคายพลังงานความร้อน (Exothermic process) และเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็ง [76, 77] แสดงดังภาพที่ 2.1 การเลือกวัสดุเก็บความร้อนจะพิจารณาจากช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะให้ใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการใช้งาน และมีค่าความจุความร้อนสูง โดยวัสดุเก็บความร้อนจะต้องมีการถ่ายเทพลังงานความร้อนที่ดี มีค่าการนำความร้อนที่สูง มีความเสถียรต่อสารเคมี ไม่เป็นพิษ และเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดต่ำ



ภาพที่ 2.1 วัฏจักรการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของวัสดุเก็บความร้อน

วัสดุเก็บความร้อนสามารถแบ่งได้เป็นสองประเภทใหญ่ คือ กลุ่มสารอนินทรีย์ และ สารอินทรีย์

2.1.1 กลุ่มสารอนินทรีย์

วัสดุเก็บความร้อนกลุ่มนี้ส่วนใหญ่ที่นิยมใช้ คือ เกลือโซเดียมซัลเฟตและ วัสดุโลหะ

2.1.1.1 เกลือไฮเดรต (Salt hydrates)

เกลือไฮเดรตคือเกลือที่เป็นสารอนินทรีย์มีน้ำอยู่ในโครงสร้าง สูตรทางเคมี คือ $AB.nH_2O$ เช่น $K_2HPO_4.6H_2O$ $Mn(NO_3)_2.6H_2O$ $FeBr_3.$ $6H_2O$ และ $CaCl_2.12H_2O$ มีอุณหภูมิในการหลอมเหลวและมีค่าความร้อนแฝงแสดงดังตารางที่ 2.1 [78] ข้อดีของเกลือไฮเดรต คือ มีค่าความร้อนแฝงการหลอมเหลวสูง และมีค่าการนำความร้อนสูง ไม่มีฤทธิ์ในการกัดกร่อน เข้ากันได้ดีกับพลาสติกและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม แต่อย่างไรก็ตามยังมีข้อด้อย คือ เกิดการเย็นตัวยิ่งยวดที่สูง ทำให้มีประสิทธิภาพในการใช้งานที่ลดลง

ตารางที่ 2.1 อุณหภูมิในการหลอมเหลวและความร้อนแฝงของเกลือไฮเดรต [78]

ชื่อ	สูตรเคมี	อุณหภูมิในการหลอมเหลว (°C)	ค่าความร้อนแฝง (KJ/Kg)
ไดโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต เฮกซะไฮเดรต	$K_2HPO_4.6H_2O$	18.5	231.0
ไอรอนโบรไมด์ เฮกซะไฮเดรต	$FeBr_3.6H_2O$	21.0	105.0
แมงกานีสไนเตรท เฮกซะไฮเดรต	$Mn(NO_3)_2.6H_2O$	25.5	125.9-148.0
แคลเซียมคลอไรด์ โดเดคะไฮเดรต	$CaCl_2.12H_2O$	29.8	174.0
ลิเทียมไนเตรท ไดไฮเดรต	$LiNO_3.2H_2O$	30.0	189.0-296.0
ลิเทียมไนเตรท ไตรไฮเดรต	$LiNO_3.3H_2O$	30.0	296.0
โซเดียมคาร์บอเนต เดคะไฮเดรต	$Na_2CO_3.10H_2O$	32.0	267.0
โซเดียมซัลเฟต เดคะไฮเดรต	$Na_2SO_4.10H_2O$	32.0	251.0-254.0
ไอรอนโพแทสเซียม อลัม	$KFe(SO_4)_2.12H_2O$	33.0	173.0
แคลเซียมโบรไมด์ เฮกซะไฮเดรต	$CaBr_2.6H_2O$	34.0	115.0-138.0
ลิเทียมโบรไมด์ ไดไฮเดรต	$LiBr_2.2H_2O$	34.0	124.0
ซิงก์ไนเตรท เฮกซะไฮเดรต	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	36.0	134.0-147.0
ไอรอนคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต	$FeCl_3.6H_2O$	37.0	223.0

2.2.2.2 โลหะ (Metallics)

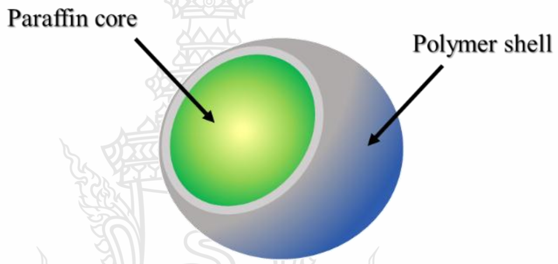
วัสดุเก็บความร้อนที่อยู่ในกลุ่มนี้รวมไปถึงโลหะยูเทคติก (Metal eutectics) และโลหะที่มีค่าหลอมเหลวต่ำ (Low melting metals) ซึ่งเป็นกลุ่มที่ไม่นิยมศึกษาในวัสดุเก็บความร้อนมากนัก เนื่องจากมีค่าความร้อนแฝงต่ำแต่มีสมบัติที่ดีคือ มีการนำความร้อนที่สูงมาก มีความร้อนจำเพาะ (Specific heat) และมีค่าความดันไอที่ต่ำ วัสดุเก็บความร้อนในกลุ่มโลหะนี้แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 อุณหภูมิในการหลอมเหลวและค่าความร้อนแฝงของโลหะ [78]

ชื่อ	อุณหภูมิในการหลอมเหลว (°C)	ค่าความร้อนแฝง (KJ/Kg)
เคอโรเบน ยูเทคติก (Cerrobend eutectic)	70	32.6
บิสมัส-ตะกั่ว-อินเดียม ยูเทคติก (Bi-Pb-In eutectic)	70	29
บิสมัส-อินเดียมยูเทคติก (Bi-In eutectic)	72	25

2.1.2 กลุ่มสารอินทรีย์

วัสดุเก็บความร้อนกลุ่มนี้สามารถแบ่งออกได้เป็นสองประเภท คือ กลุ่มที่ไม่ใช่พาราฟิน เช่น พอลิเอทิลีนไกลคอล และกลุ่มพาราฟิน เช่น ออกตะเดคเคน และเฮกซะเดคเคน วัสดุเก็บความร้อนชนิดนี้เป็นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เนื่องจาก มีราคาถูก มีค่าความจุความร้อนสูง มีช่วงอุณหภูมิในการใช้งานที่กว้าง และมีความเสถียรทางความร้อนสูง อย่างไรก็ตามยังพบข้อเสียของพาราฟินคือ มีการถ่ายเทความร้อนต่ำ ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการถ่ายเทความร้อน โดยการเตรียมให้เป็นแคปซูลที่ เรียกว่าการเอนแคปซูเลชัน (Encapsulation) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการถ่ายเทความร้อน



ภาพที่ 2.2 ลักษณะแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน

2.1.2.1 กลุ่มพาราฟิน (Paraffin)

พาราฟิน (Paraffin waxes) เป็นสารประกอบของหมู่อะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนและอัลเคน เช่น ออกตะเดกเคน (Octadecane; $C_{18}H_{38}$) และเฮกซะเดกเคน (Hexadecane; $C_{16}H_{34}$) โครงสร้างทางเคมีโดยทั่วไปคือ C_nH_{2n+2} มีจุดหลอมเหลวและค่าความร้อนแฝงจะเพิ่มขึ้นตามความยาวของสายโซ่คาร์บอน พาราฟินจึงได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในการใช้งานเนื่องจากช่วงอุณหภูมิในการหลอมเหลวและอุณหภูมิในการเกิดผลึกที่ค่อนข้างกว้าง และมีอุณหภูมิในการหลอมเหลวที่สูง (High heat of fusion) มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ไม่เกิดการกัดกร่อน ราคาถูก และเกิดปฏิกิริยาต่อสิ่งเร้าช้า แต่อย่างไรก็ตาม พาราฟินจะมีค่าการนำความร้อนต่ำเมื่อนำมาใช้งาและมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของสารเมื่อเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคสูง [79] ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 อุณหภูมิในการหลอมเหลวและค่าความร้อนแฝงของสารกลุ่มพาราฟิน [50, 80]

ชื่อ	สูตรเคมี	อุณหภูมิในการหลอมเหลว (°C)	ค่าความร้อนแฝง (KJ/Kg)
โดเดกเคน	$C_{12}H_{26}$	-12.0	216.0
ไตรเดกเคน	$C_{13}H_{28}$	-6.0	n.a.
เททระเดกเคน	$C_{14}H_{30}$	5.5	231.0
เพนตะเดกเคน	$C_{15}H_{32}$	10.0	207.0
เฮกซะเดกเคน	$C_{16}H_{34}$	18.2	238.0
เฮปทะเดกเคน	$C_{17}H_{36}$	22.0	215.0
ออกตะเดกเคน	$C_{18}H_{38}$	28.2	245.0
โนนาเดกเคน	$C_{19}H_{40}$	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
เททระโคเซน	$C_{24}H_{50}$	51.0	255.0
เพนตะโคเซน	$C_{25}H_{52}$	54.0	238.0
เฮกซะโคเซน	$C_{26}H_{54}$	56.0	257.0
เฮปทะโคเซน	$C_{27}H_{56}$	59.0	236.0
ออกตะโคเซน	$C_{28}H_{58}$	61.0	255.0
โนนาโคเซน	$C_{29}H_{60}$	64.0	240.0
ไตรอะคอนเซน	$C_{30}H_{62}$	65.0	252.0
เฮนตะคอนเซน	$C_{31}H_{64}$	68.0	242.0
โดไตรคอนเทน	$C_{32}H_{66}$	70.0	170.0
ไตรไตรคอนเซน	$C_{33}H_{68}$	71.0	189.0
เททระไตรคอนเซน	$C_{34}H_{70}$	75.9	269.0

2.1.2.2 สารที่ไม่ใช่พาราฟิน (Non-paraffin)

สารในกลุ่มนี้ได้แก่ กรดไขมัน แอลกอฮอล์ ไกลคอล และเอสเทอร์ เป็นสารที่สามารถย่อยสลายได้เองในธรรมชาติ ซึ่งวัสดุเก็บความร้อนในกลุ่มนี้จะมีสมบัติต่างๆเฉพาะตัว ซึ่งต่างจากวัสดุที่เป็นพาราฟินที่ สมบัติที่สำคัญของกลุ่มนี้ คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมเหลวสูง แต่มีค่าการนำความร้อนที่ต่ำ มีจุดวาบไฟต่ำทำให้สามารถติดไฟได้ง่าย มีฤทธิ์ในการกัดกร่อน มีความเป็นพิษสูง จึงไม่นิยมนำไปใช้งาน ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 อุณหภูมิในการหลอมเหลวและความร้อนแฝงของสารกลุ่มที่ไม่ใช่พาราฟิน [40]

ชื่อ	สูตรเคมี	อุณหภูมิในการหลอมเหลว (°C)	ค่าความร้อนแฝง (KJ/Kg)
ไตรเอทิลีนไกลคอล	$C_6H_{14}O_4$	-7.0	247.0
กรดฟอร์มิก	CH_2O_2	7.8	247
กรดคาไพรลิก	$C_8H_{16}O_2$	16.3	149
ไดเมทิลซัลฟอกไซด์	C_2H_6OS	16.5	85.7
กลีเซอรีน	$C_3H_8O_3$	17.9	198.7
บิวทิลสเตียเรต	$C_{22}H_{44}O_2$	19.0	140.0
ไวนิลสเตียเรต	$C_{20}H_{38}O_2$	27.0-29.0	122.0
ไนโตรแนฟทาลีน	$C_{10}H_7NO_2$	56.7	103
แอลฟา-คลอโรอะซิติก แอซิด	$C_2H_3O_2Cl$	61.2	130
กรดไกลโคลิก	$C_2H_4O_3$	63	109
พารา-โบรโมฟีนอล	C_6H_5BrO	63.5	86
กรดคาพิก	$C_{10}H_{20}O_2$	32.0	152.7
ฟีนอล	C_6H_6O	41	120
เฮบตะเดกคาโนน	$C_{17}H_{30}O$	41	201
ไซยาไมด์	CN_2	44	209
เมทิลอีโคซาเนต	$C_{21}H_{42}O_2$	45	230
พารา-โจลุย์ดีน	C_7H_9N	43.3	167
กรดไฮโดรซินามิก	$C_9H_{10}O_2$	48	118
เซทิลแอลกอฮอล์	$C_{16}H_{34}O$	49.3	141

ตารางที่ 2.4 (ต่อ)

ชื่อ	สูตรเคมี	อุณหภูมิในการหลอมเหลว (^{o}C)	ค่าความร้อนแฝง (KJ/Kg)
แอลฟา-เนปทิลลามีน	$C_{10}H_9N$	50	93
แคมพีน	$C_{10}H_{16}$	50	238
ออโธ-ไนโตรอะนิลีน	$C_6H_6N_2O_2$	50	93
ไทมอล	$C_{10}H_{14}O$	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
ออโธ-ไซลีนไดคลอไรด์	$C_8H_8Cl_2$	55	121
กรดคลอโรอะซิติก	$C_2H_3ClO_2$	56	130

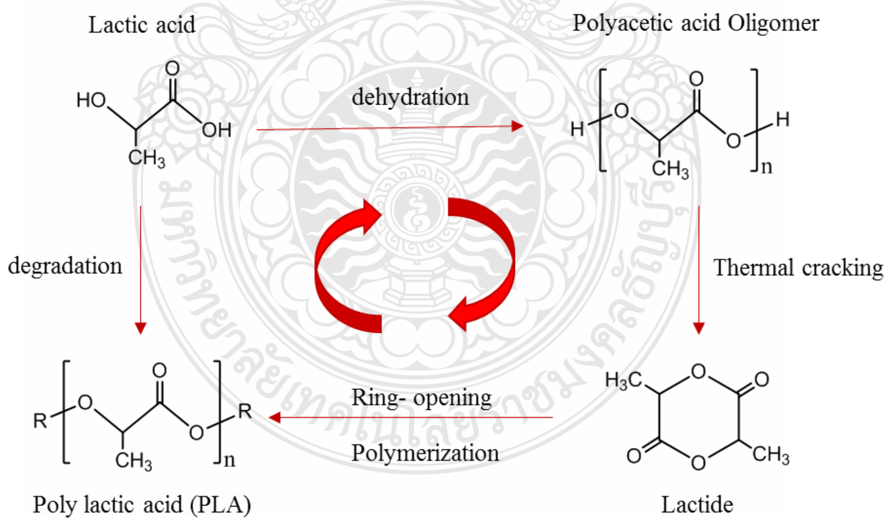
เนื่องจากวัสดุเก็บความร้อนสามารถดูดและคายความร้อนได้จึงเป็นที่นิยมนำไปใช้งานในอุตสาหกรรม ต่างๆเช่น อุตสาหกรรมก่อสร้าง [81, 82] อุตสาหกรรมสิ่งทอ[83, 84] โดยการเคลือบพอลิเมอร์แคปซูลลงบนผ้า ซึ่งจะทำให้ผู้สวมใส่รู้สึกเย็นในตอนกลางวัน และอบอุ่นในตอนกลางคืน เป็นต้น

2.1.3 การเย็นตัวยิ่งยวดของวัสดุเก็บความร้อน

การเย็นตัวยิ่งยวด คือการที่สารไม่สามารถจะเกิดผลึกได้ที่อุณหภูมิปกติแต่จะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิปกติ ซึ่งสามารถพบปรากฏการณ์ได้ในเมื่อสารเกิดเป็นหยดเล็กๆและกระจายอยู่ในน้ำ โดยปกติการเกิดผลึกจะเกิดผ่านนิวเคลียสหรือสารที่เกิดการปนเปื้อนภายในทำหน้าที่เริ่มต้นการเกิดผลึก (Nuclei) แล้วผลึกจะแผ่ขยายออกจากจุดเริ่มต้น [54, 85, 86] ส่วนสารที่เป็นหยดเล็กๆ หรือถูกหุ้มอยู่ภายในแคปซูล สารจะถูกจำกัดขอบเขตให้แคบลง ทำให้ปริมาณสารที่ปนเปื้อนอยู่ภายในแต่ละอนุภาคแตกต่างกัน โดยบางอนุภาคจะมีสารปนเปื้อนช่วยเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกได้ ส่วนอนุภาคที่ไม่มีการปนเปื้อนของสารจะเกิดการสร้างนิวไคล์ขึ้น เรียกว่า เกิดผลึกแบบเอกพันธ์ ซึ่งไม่มีความเสถียร เนื่องจากนิวไคล์ของสารมีขนาดที่เล็กมากและมีค่าพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) สูง ส่งผลให้การเกิดผลึกต่ำกว่าอุณหภูมิการเกิดผลึกปกติ

2.2 พอลิแอลแลกติก แอซิด

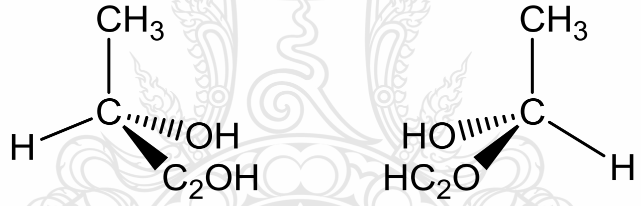
พอลิเมอร์เทอโมพลาสติกมีคุณสมบัติเด่นในการบรรจุสารหรือผลิตภัณฑ์ ซึ่งพลาสติกส่วนใหญ่ได้มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี พลาสติกบางชนิดสามารถนำมาหมุนเวียนใช้ซ้ำได้และบางชนิดไม่สามารถใช้ซ้ำได้เนื่องจากไม่สลายตัวจึงก่อปัญหาทางสิ่งแวดล้อม ในปัจจุบันพอลิแอลแลกติก แอซิดเป็นพอลิเมอร์ทางชีวภาพที่ได้มาจากการทำปฏิกิริยา พอลิเมอร์ไรเซชันของกรดแลคติค (ซึ่งเป็นสารที่ได้จากการหมักพืชที่มีแป้งและน้ำตาลเป็นองค์ประกอบ เช่น แป้งข้าวโพดและแป้งมันสำปะหลัง) ซึ่งทรัพยากรเหล่านี้สามารถสร้างขึ้นมาทดแทนได้ พอลิแอลแลคติค แอซิดเป็นเทอร์โมพลาสติกชนิดหนึ่งที่สามารถขึ้นรูปได้โดยกระบวนการต่างๆ เช่นการฉีดขึ้นรูป (Injection-molding) การอัดรีด (Extrusion) การขึ้นรูปทางความร้อน (Thermoforming) และการเป่าขึ้นรูป (Blow molding) เป็นต้น นอกจากนี้พอลิแอลแลกติก แอซิดเมื่อนำไปฝังกลบจะใช้เวลาในการย่อยสลายที่สั้นกว่าพอลิเมอร์ทั่วไป พอลิเมอร์ชนิดนี้จะช่วยลดการเกิดขยะได้มาก ไม่เป็นพิษ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมจึงนิยมนำมาใช้เป็นบรรจุภัณฑ์เพื่อทดแทนพอลิเมอร์พลาสติกทางปิโตรเคมี [87] วงจรของพอลิแอลแลกติก แอซิด เริ่มตั้งแต่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์และการสลายตัวกลับเป็นมอนอเมอร์อีกครั้งแสดงดังรูปที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 วงจรของกรดแลคติก และ พอลิแลกติก แอซิด

2.2.1 โครงสร้างของพอลิแอลแลกติก แอซิด

พอลิแอลแลคติกแอซิดสามารถสังเคราะห์ขึ้นจากธรรมชาติที่สามารถหมุนเวียนทดแทนได้ โดยได้จากกรดอัลฟาไฮดรอกซี (α-Hydroxy acids) ซึ่งมีหน่วยย่อยของพอลิแอลแลคติกแอซิด คือ กรดแลคติก มีชื่อทางเคมี คือ 2-ไฮดรอกซี โพรพิโอนิคแอซิด (2-Hydroxy propionic acid) กรดแลกติกแบ่งเป็น2ชนิดที่เป็นไอโซเมอร์กัน คือ แบบดี (D) และแอล (L) แสดงดังภาพที่ 2.4 ซึ่งเป็นอิแนนชิโอเมอร์ (Enantiomer) ที่ต่างกัน คือ มีสูตรเคมีเหมือนกันแต่มีการจัดเรียงตัวไม่เหมือนกัน มีความว่องไวต่อแสง (Optical active) ไม่เท่ากันและบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ (Polarized- light) ในทิศทางต่างกัน ในธรรมชาติส่วนใหญ่พบแบบแอล (L) อิแนนชิเมอร์มากกว่า และพบสารประกอบประเภท มีโซ (Meso compound) หรือของผสมระหว่างแอลและดีไอโซเมอร์ เรียกว่าของผสมรามิก (เขียนแทนด้วย DL) ซึ่งไม่มีสมบัติบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ (Optically inactive) ในปัจจุบันการผลิตกรดแลกติกอาศัยกระบวนการหมักเป็นหลัก และการสังเคราะห์ผ่านการเกิดแลคไทด์ (Lactide) เป็นต้น[88]



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างของกรดดีแลคติกและแอลแลคติก

2.2.2 สมบัติของพอลิแอลแลคติกแอซิด

พอลิแอลแลคติกแอซิด มีความแข็งเปราะ มีลักษณะใส ส่งผลอย่างมากต่อสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และ สมบัติการต้านการซึมผ่านของแก๊สและของเหลว (Barrier properties) [89] พอลิแอลแลคติกแอซิดที่มีสัดส่วนพอลิเมอร์ที่มีแอลไอโซเมอร์เพิ่มขึ้นร้อยละ10 จะมีแนวโน้มเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semi crystalline polymer) ในขณะที่พอลิเมอร์ที่มีดีไอโซเมอร์ในองค์ประกอบเพิ่มขึ้น มีแนวโน้มเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน (Amorphous polymer) นอกจากนี้ อุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting temperature; T_m) อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature; T_g) และระดับความเป็นผลึกมีแนวโน้มลดลงตามสัดส่วนของแอลไอโซเมอร์ที่ลดลงด้วย สัดส่วนของไอโซเมอร์ที่แตกต่างกันในสายโซ่พอลิเมอร์แต่ละสายโซ่จะส่งผลทำให้พอลิแอลแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ขึ้นมามีสมบัติหลากหลาย จึงสามารถปรับปรุงได้ตามความต้องการ นอกจากนั้นปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแอลแลคติตแอซิด ยังขึ้นอยู่กับ

อัตราการเย็นตัว โดยพอลิเมอร์หลอม ที่ผ่านการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Quenching) จะมีความเป็นผลึกต่ำในขณะที่พอลิแลกติก แอซิด หลอมที่ผ่านการเย็น ตัวอย่างช้าๆ จะมีปริมาณความเป็นผลึกสูงกว่า

2.2.2.1 สมบัติทางกายภาพและทางกล [90]

พอลิแอลแลคติกแอซิดมีความคงรูป (Stiffness) มีความแข็ง แต่เปราะมาก และ มีความแข็งแรง (Strength) สูง เมื่อนำไปผ่านการดึงยืด (Oriented) จะมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต แต่ดีกว่าพอลิสไตรีนที่ผ่านการดึงยืดหรือมอดูลัสเชิงเส้น และแรงดัด (Tensile- and flexural moduli) ของพอลิแอลแลคติก แอซิดมีค่าสูงกว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (High density PE; HDPE) แต่มีความทนต่อแรงกระแทก (Impact- strength) และการยืดที่จุดแตกหัก (Elongation at break) ต่ำกว่าพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ [91]

2.2.2.2 สมบัติการละลาย

การละลายของพอลิแลกติกแอซิดขึ้นอยู่ กับสัดส่วนขององค์ประกอบในสายโซ่พอลิเมอร์ และความเป็นผลึก (Degree of crystallinity) พอลิแลกติกแอซิดจะไม่ละลายน้ำ แอลกอฮอล์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีหมู่แทนที่ เช่น เฮกเซน (Hexane) หรือ เฮปเทน (Heptane) ตัวทำละลายที่นิยมใช้ส่วนใหญ่ ได้แก่ ตัวทำละลายอินทรีย์กลุ่ม คลอริเนตเตทและฟลูออริเนตเตท (Chlorinated or fluorinated organic solvents) ไดออกเซน (Dioxane) และฟูเรน (Furane) เป็นต้น[92]

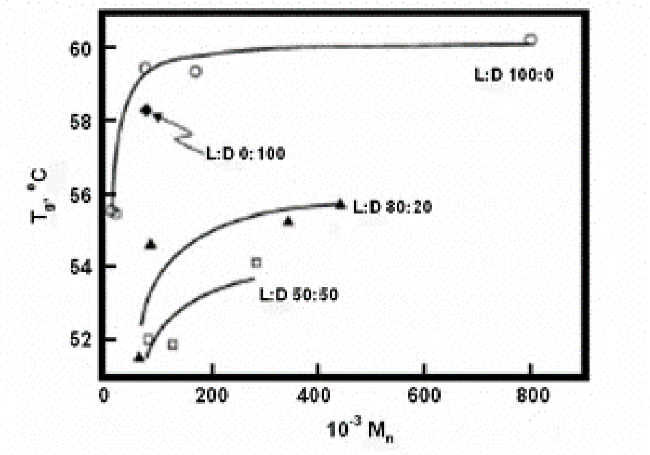
2.2.2.3 สมบัติการต้านการซึมผ่านของก๊าซและของเหลว[89]

การต้านการซึมผ่านของก๊าซและของเหลวของพอลิแลกติกแอซิดมีค่ายอมให้น้ำซึมผ่านใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ทั่วไป เช่น พอลิสไตรีน พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต เป็นต้นและมีค่าการซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจนที่ต่ำกว่า นอกจากนี้พอลิแอลแลกติก แอซิดยังมีค่าในการแพร่ผ่านของกลิ่นได้น้อยและการซึมผ่านของของเหลวต่ำ

2.2.2.4 สมบัติทางความร้อน

พอลิแลกติกแอซิดมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และอุณหภูมิในการหลอมเหลว (Tm) ค่อนข้างสูงกว่าเทอร์โมพลาสติกที่พบทั่วไป อุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วมีค่าขึ้นอยู่กับ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์และอัตราส่วนระหว่างดี-แอลอิแนนซิโอเมอร์โดยพบว่าอุณหภูมิ ในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ การผสมแอลอิแนนซิโอเมอร์เข้ากับดีอิแนนซิโอเมอร์ทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วมีค่าลดต่ำลง เมื่ออัตราส่วนระหว่างแอลอิแนนซิโอเมอร์ และดีอิแนนซิโอเมอร์ใกล้เคียงกัน

มากขึ้น เช่น อัตราส่วน ระหว่างแอลต่อดีเป็น 50:50 อุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วมีแนวโน้มต่ำลงมากที่สุด[93]



ภาพที่ 2.5 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิแอลแลคติกแอซิดที่มีสัดส่วนของแอลไอโซเมอร์และน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ [93]

2.2.2.5 การย่อยสลายของพอลิแอลแลคติก แอซิด

พอลิแลคติกแอซิดสามารถย่อยสลายได้ทางงชีวภาพในสภาวะคอมโพสท์โดยใช้อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส แต่จะไม่ย่อยสลายเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ต่ำกว่า 60 องศาเซลเซียส การย่อยสลายโดยเกิดผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส ที่พันธะเอสเทอร์ของพอลิเมอร์ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ถูกตัดให้สั้นลงและจะถูกย่อยสลายต่อ โดยเอนไซมข์องจุลินทรีย เกิดเป็นน้ำ มวลชีวภาพ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [94]

2.2.2.6 การนำไปใช้ประโยชน์ของพอลิแอลแลคติก แอซิด [95, 96]

พอลิแอลแลกติก แอซิดเป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีสมบัติทางความร้อนและทางกลสูง คงรูปได้ดี มีความทนทานต่อแสงยูวี นอกจากนั้น พอลิแอลแลกติก แอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติหลากหลาย สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในงานต่างๆ อย่างกว้างขวาง ได้แก่

(1.) ด้านการแพทย์ พอลิแอลแลคติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถถูกดูดซึมได้โดยระบบในร่างกายและยังสามารถเข้ากับเนื้อเยื่อในร่างกายมนุษย์ ทำให้พอลิแอลแลคติกแอซิดถูกนิยมนำมาใช้เป็นเครื่องมือทางการแพทย์ เช่น ไหมเย็บแผล วัสดุปิดแผล อุปกรณ์ฝังในร่างกาย วัสดุสำหรับนำพาหรือควบคุมการปลดปล่อยตัวยาในแคปซูลยา ในระยะเวลาที่กำหนดได้อย่างมีประสิทธิภาพ

(2.) ด้านเกษตรกรรม โดยส่วนใหญ่ใช้เป็นวัสดุสำหรับห่อหุ้มสารต่างๆและช่วยปลดปล่อยสารเช่น ยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช หรือปุ๋ยตามช่วงระยะเวลาการใช้งาน

(3.) ด้านบรรจุภัณฑ์ โดยส่วนใหญ่ใช้สำหรับบรรจุภัณฑ์บรรจุวัสดุอื่น อาหาร น้ำ เป็นต้น หรือเป็นบรรจุภัณฑ์ประเภทพลาสติกทั่วไป

(4.) ด้านแผ่นผ้าแบบไม่ทอและเส้นใย (Non-woven) เช่น ผลิตภัณฑ์อนามัยหรือ ผ้าอ้อมสำเร็จรูป เสื้อผ้าเครื่องนุ่งห่ม และเส้นใยที่บรรจุภายในเครื่องนอน

(5.) ด้านอุตสาหกรรมยานยนต์ เช่น อุปกรณ์ที่ช่วยลดแรงกระแทก แผ่นสำหรับรองพื้น และอุปกรณ์ที่ตกแต่งภายในยานยนต์

(6.) ด้านอิเล็กทรอนิกส์ เช่น เป็นชิ้นส่วนประกอบของคอมพิวเตอร์ แผ่นซีดีและชิ้นส่วนประกอบโทรศัพท์

2.3 เทคนิคการเอนแคปซูเลชัน (Encapsulation technique)

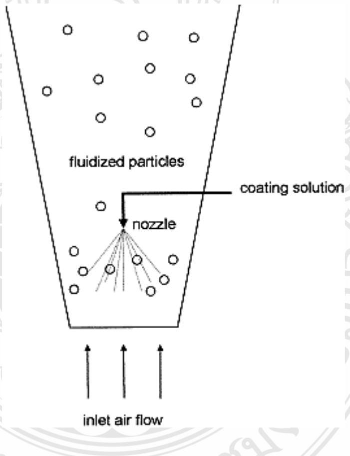
เทคนิดการเอนแคปซูเลชั่นเป็นการห่อหุ้มวัสดุเพื่อป้องกันการสัมผัสจากสิ่งแวดล้อมภายนอกของแกนเพื่อลดการสลายตัวและการเสียสภาพ รวมทั้งควบคุมปริมาณการปลดปล่อยสาร วัสดุที่ใช้หุ้มส่วนใหญ่เป็นวัสดุจำพวกพอลิเมอร์ธรรมชาติหรือพอลิเมอร์สังเคราะห์ขึ้นอยู่กับลักษณะทางเคมีและจุดประสงค์ในการนำไปใช้งาน ซึ่งเรียกว่าเปลือก (Shell) และมีสารแกนกลางที่ถูกหุ้ม (Core) ทั้งสองส่วนรวมกันเรียกว่า แคปซูล (capsule) ปกติทั่วไปจะมีขนาดตั้งแต่ไมโครเมตร (Micrometer) ถึง นาโนเมตร (Nanometer) ที่ผ่านมาอุตสาหกรรมยาส่วนใหญ่ได้ใช้ ไมโครเอนแคปซุเลชั่น (Microencapsulation) ในการหุ้มสารที่เป็นสารออกฤทธิ์เพื่อควบคุมการปลดปล่อยสารในระยะเวลาที่กำหนดและมีประสิทธิภาพดี แม้ว่าเวลาจะผ่านมานาน เทคโนโลยีใหม่ ๆได้เกิดขึ้นและมีการนำการเอนแคปซุเลชันมาใช้ในด้านต่างๆอย่างกว้างขวาง เช่น การเกษตร อาหาร เครื่องสำอางและ สิ่งทอ โดยไมโครแคปซูลจะกักเก็บสารของแข็งหรือของเหลวไว้ภายในเพื่อป้องกันอิทธิพลจากสิ่งแวดล้อม [97] โดยส่วนใหญ่เปลือกของแคปซูลต้องมีความแข็งแรงและไม่ทำปฏิกิริยากับสารที่ถูกหุ้ม ลักษณะของแคปซูลขึ้นอยู่กับสมบัติของเปลือกและแกน ลักษณะแคปซูลจะสามารถแบ่งออกได้ 3 แบบใหญ่ๆ คือ มีแกนเดียว (Core - shell) หลายแกน (Multicore) และกระจายอยู่ในเปลือก (Matrix type) ซึ่งแคปซูลแบบแกนเดียวจะมีประสิทธิภาพการควบคุมสารที่อยู่ภายในได้ดีที่สุด [98] ลักษณะของแคปซูลจะต้องคำนึงถึงขนาดของอนุภาค และความสามารถในการซึมผ่านเปลือกของแกน ความแข็งแรงเชิงกลและทนต่อแรงกระทำภายนอก ความทนของเปลือกต่อความชื้นอุณหภูมิภายนอก

และทนต่อตัวทำละลาย ควบคุมการเปลี่ยนสถานะภายในแคปซูลได้ตลอดเวลา การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลสามารถแบ่งออกได้เป็น2ประเภทใหญ่ๆคือ ทางกายภาพและทางเคมี

2.3.1 เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกระบวนทางกายภาพ

2.3.1.1 เทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอย

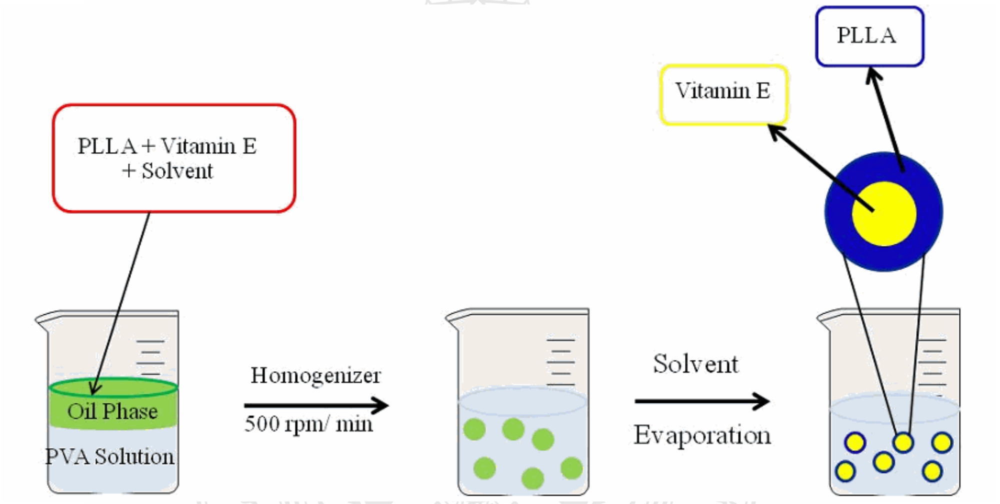
เป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในอุตสาหกรรมการพ่น สามารถเตรียมได้โดยผสมสารที่ต้องการจะหุ้มกับสารเคลือบให้เป็นเนื้อเดียวกันโดยใช้ตัวทำละลายให้เหมาะสม จากนั้นใช้เครื่องทำแห้งแบบพ่นฝอย (Spray drying) ฉีดสารผ่านทางหัวพ่น (Atomizer) หลังจากนั้นระเหยตัวทำละลายโดยใช้ลมที่ร้อนอุณหภูมิประมาณ 100-160 องศาเซลเซียส [99-101] สารที่ต้องการหุ้มจะอยู่ภายในเปลือกที่เป็นสารเคลือบโดยการอบแห้งเทคนิคนี้ใช้กันอย่างแพร่หลายในการผลิตส่วนผสมที่ทำด้วยไมโครแคปซูล ลักษณะการอบแห้งที่ปรากฏส่วนใหญ่คือการอบแห้งจะดำเนินการเพียงบางส่วนในเครื่องพ่นละออง ดังนั้นผลิตภัณฑ์จึงแห้งไปเป็นของแข็ง 10-20% อนุภาคนี้จะถูกทำให้แห้งเพื่อให้เสร็จสิ้นในเครื่องอบแห้งแบบ fluid-bed ดังแสดงในภาพที่ 2.6 ซึ่งใช้อุณหภูมิต่ำกว่าสำหรับการอบแห้ง[102]



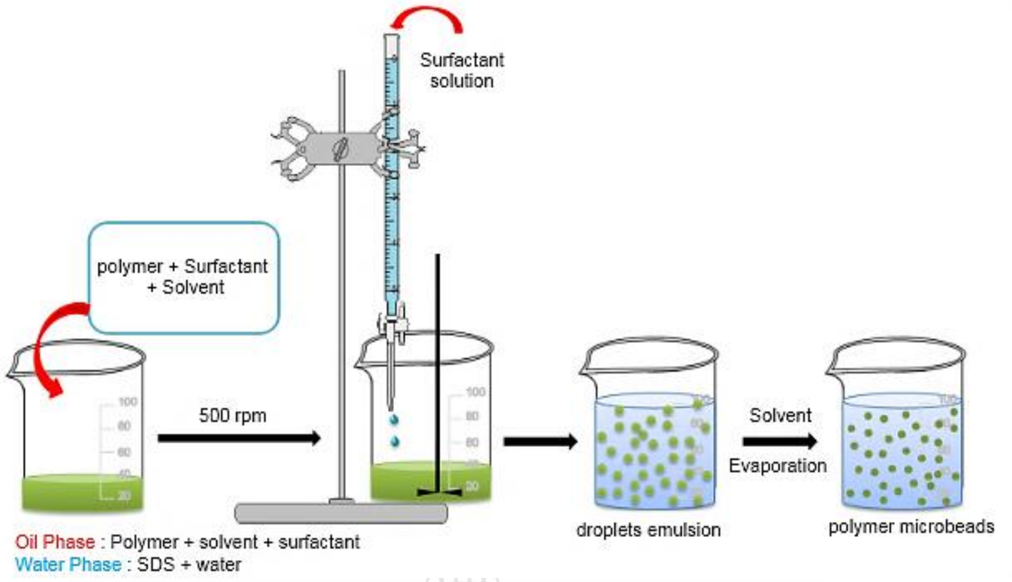
ภาพที่ 2.6 เทคนิคการทำแห้งแบบพ่นฝอยโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดส์เบด [103]

2.3.1.2 เทคนิคการระเหยตัวทำละลาย (solvent evaporation)

เป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในอุตสาหกรรมเนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถทำได้ง่ายและมีต้นทุนในการผลิตต่ำ สามารถเตรียมได้โดยนำสารที่ต้องการหุ้มมาละลายในตัวทำละลายและผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันกับพอลิเมอร์โดยใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำไปกระจายตัวในชั้นน้ำที่มีการผสมสารลดแรงตึงผิว หลังจากนั้นนำไปปั่นเตรียมหยดและทำการระเหยตัวทำละลายออก พอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำมากกว่าจะเคลื่อนที่ออกมาเป็นเปลือกและหุ้มสารที่ต้องการไว้ภายใน[100] เช่น การเตรียมแคปซูลพอลิแอลแลคติกแอซิดหุ้มวิตามินอี [104] ดังภาพที่ 2.7 และถ้าต้องการให้พอลิเมอร์แคปซูลมีขนาดใกล้เคียงกัน มีการกระจายตัวที่แคบ และมีขนาดที่เล็กลง สามารถทำได้โดยการเตรียมหยดสารอินทรีย์แบบกลับวัฏภาคควบคู่กับเทคนิคการระเหยตัวทำละลาย ดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.7 การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดแคปซูลด้วยวิธีการระเหยตัวทำละลาย [104]



ภาพที่ 2.8 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยการเตรียมหยดสารอินทรีย์แบบกลับวัฏภาคควบคู่กับเทคนิคการระเหยตัวทำละลาย

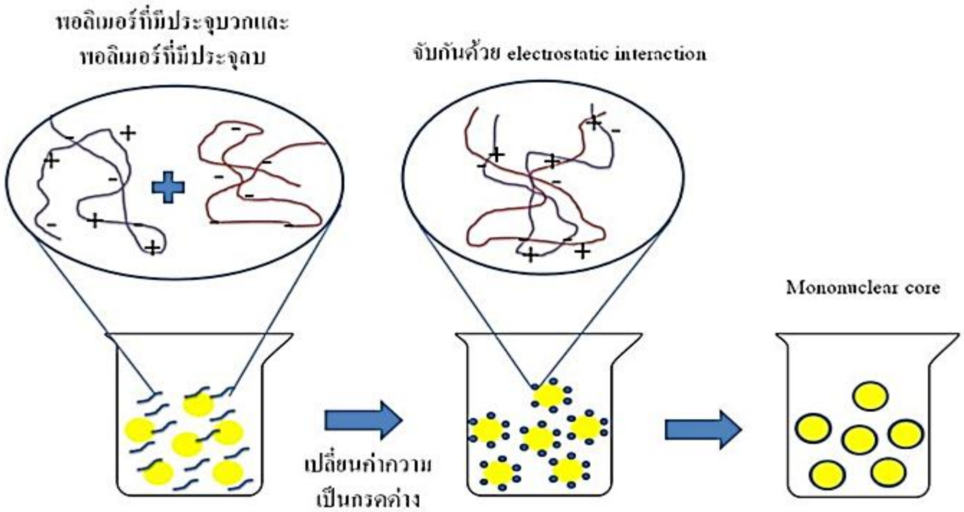
2.3.2 เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกระบวนทางเคมี

2.3.2.1 เทคนิคเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยการตกตะกอนด้วยสารเคมี

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมแคปซูลโดยที่พอลิเมอร์และส่วนที่เป็นสารถูกหุ้มต้องมีความเข้ากันได้ดี และไม่สามารถละลายในวัฏภาคต่อเนื่อง ซึ่งสามารถเตรียมแคปซูลด้วยเทคนิคนี้มี 2 วิธีคือ การตกตะกอนอย่างง่ายด้วยสารเคมีและการตกตะกอนเชิงซ้อน การเกิดพอลิเมอร์แคปซูลมี 3 ขั้นตอนคือ เกิดหยดสารอินทรีย์ แล้วเกิดเปลือก หลังจากนั้นเกิดการแยกแคปซูลออกจากสารละลาย ทั้งสองวิธีนี้แตกต่างกันคือถ้าตกตะกอนแบบง่ายด้วยสารเคมีจะเกิดพอลิเมอร์แคปซูลเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของระบบ แต่ถ้าเป็นการตกตะกอนเชิงซ้อนจะเกิดพอลิเมอร์แคปซูลเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงของประจุเมื่อปรับค่าความเป็นกรดและด่าง[105]

2.3.2.2 เทคนิคเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโคอะเซอเวชัน

เป็นเทคนิคที่เกิดจากการแตกตัวของประจุพอลิเมอร์ที่มีความแตกต่างกัน คือประจุบวกและประจุลบหลังจากนั้นจะเกิดการรวมตัวกันโดยแรงทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic interaction) ดังภาพแสดงที่ 2.9 โดยการนำเอาสารที่ต้องการหุ้มไว้ภายในมาละลายให้เป็นเนื้อเดียวกับพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นเปลือก แล้วทำการปรับค่าความเป็นกรดเป็นด่างของสารละลาย อาศัยการเติมเกลือ หรือทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ เพื่อทำให้พอลิเมอร์ไม่เกิดการละลาย หลังจากนั้นพอลิเมอร์เกิดการรวมตัวกันแล้วเคลื่อนที่เพื่อจะมาเกาะที่บริเวณพื้นผิวของสารที่ถูกหุ้มและกลายเป็นเปลือกของแคปซูล แคปซูลที่ได้ส่วนใหญ่จะมีขนาดของอนุภาคตั้งแต่ 30 ถึง 800 ไมโครเมตร [99, 106-109]

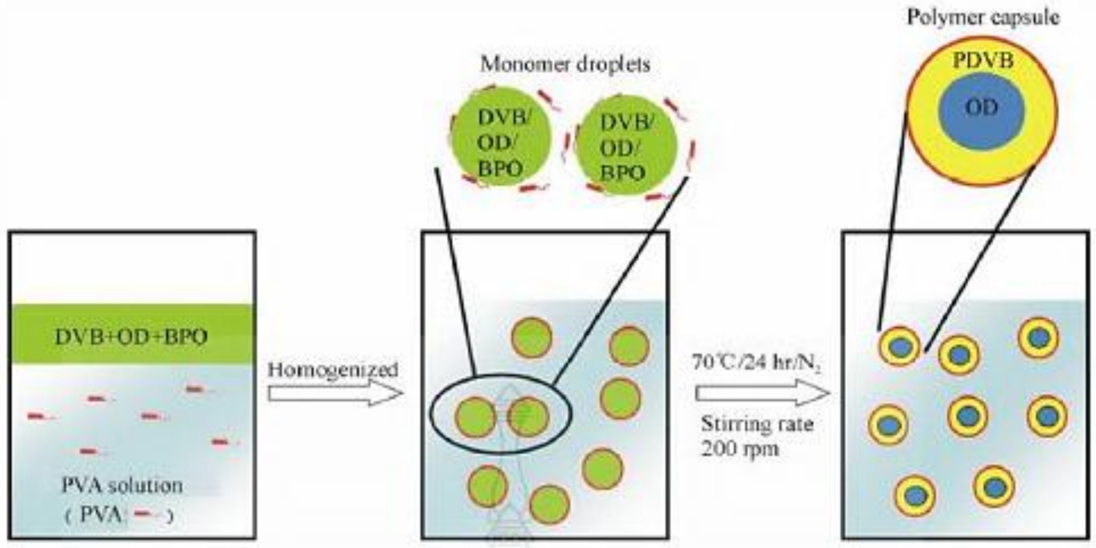


ภาพที่ 2.9 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยเทคนิคโคอะเซอเวชัน [110]

2.3.2.3 เทคนิคเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน

เป็นการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่ไม่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ ในการสังเคราะห์นี้มีองค์ประกอบแบ่งเป็น 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคอินทรีย์ จะประกอบด้วยมอนอเมอร์ สารที่ต้องการหุ้มและ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน นำไปกระจายตัวในวัฏภาคต่อเนื่องซึ่งมีการผสมสารลดแรงตึงผิวอยู่ ทำการปั่นด้วยอัตราเร็วที่เหมาะสม ทำให้ได้หยดมอนอเมอร์ที่กระจายตัวอยู่ในชั้นน้ำโดยสารลดแรงตึงผิวจะทำหน้าที่ล้อมรอบหยดมอนอเมอร์ไม่ให้รวมตัวกัน หลังจากนั้นทำการสังเคราะห์โดยให้อุณหภูมิ (กรณีที่ตัวริเริ่มปฏิกิกริยาเป็นชนิดที่ให้ความร้อน) เมื่อมอนอเมอร์

ต่อสายโซ่และเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ สารที่ถูกหุ้มกับพอลิเมอร์จะมีความเข้ากันที่ลดลง ทำให้พอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนที่ออกมาภายนอกเป็นเปลือกของแคปซูล โดยพอลิเมอร์จะหันด้านที่มีขั้วเข้าหาน้ำและหันเอาด้านที่มีขั้วน้อยกว่าเข้าหาสารที่ถูกหุ้ม ดังภาพที่ 2.10 การเตรียมด้วยเทคนิคนี้ต้องคำนึงถึงแรงตึงผิวระหว่างพอลิเมอร์กับน้ำโดยที่ค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์กับน้ำควรมีค่าน้อยกว่าค่าแรงตึงผิวของสารที่ถูกหุ้มกับน้ำ กระบวนการสังเคราะห์ส่วนใหญ่ที่นิยมใช้ คือ กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

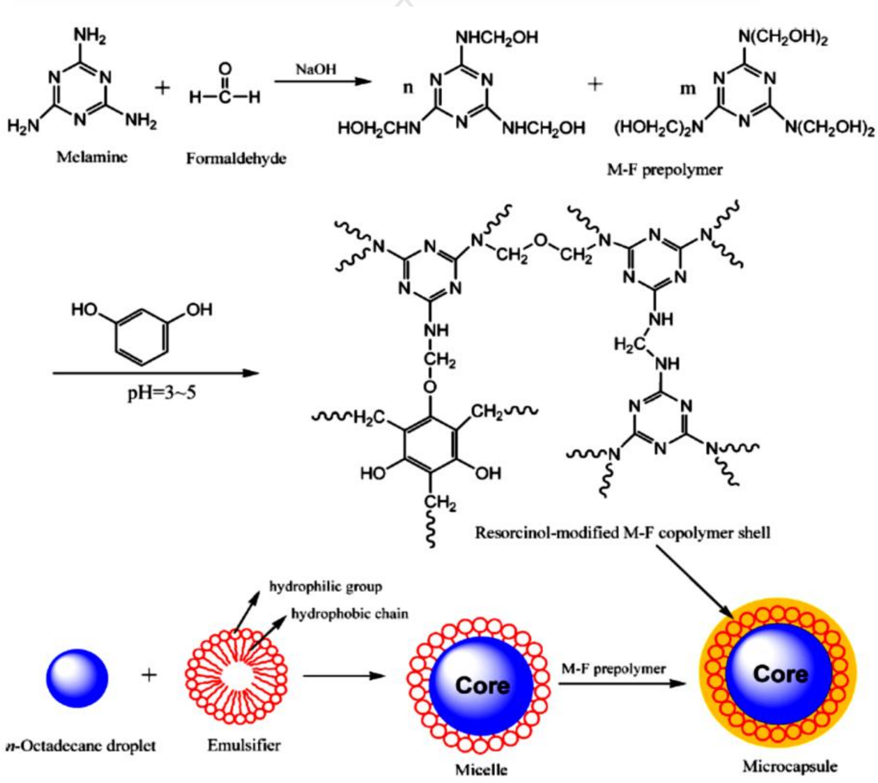


ภาพที่ 2.10 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายใน [70]

2.3.2.4 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกระบวนการสังเคราะห์ที่รอยต่อระหว่างผิว

ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิคนี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ การสังเคราะห์แบบควบแน่น (Condensation polymerization) สังเคราะห์ด้วยการใช้มอนอเมอร์สองชนิดโดยชนิดแรกเป็นมอนอเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำจะละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารที่ถูกหุ้มและกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง และเติมมอนอเมอร์ที่ชอบน้ำพร้อมกับตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป หลังจากนั้นเกิดการพอลิเมอไรเซชันที่รอยต่อระหว่างมอนอเมอร์ทั้งสองตัว [111, 112] เกิดเป็นเปลือกของพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มสารที่ถูกหุ้มไว้ภายใน ส่วนการสังเคราะห์แบบที่สองคือ การสังเคราะห์แบบอินซิทู (In situ polymerization) ซึ่งการสังเคราะห์นี้สามารถแบ่งออกเป็นสองส่วน ในขั้นตอนแรกทำการ

สังเคราะห์สารที่เป็นสารตั้งต้นพอลิเมอร์ (Prepolymer) ที่จะนำมาใช้เป็นเปลือก และขั้นต่อมาคือเตรียมสารที่ต้องการหุ้มไว้ภายในให้เป็นหยดและกระจายตัวอยู่ในน้ำที่ผสมสารลดแรงตึงผิว แล้วนำทั้งสองส่วนมาผสมกันรวมกัน สารตั้งต้นพอลิเมอร์ที่มีประจุบวกจะเคลื่อนที่มาเกาะที่พื้นผิวของสารที่ถูกหุ้ม ดังภาพที่ 2.11 [113]



ภาพที่ 2.11 การเตรียมแคปซูลโดยใช้กลไกการพอลิเมอไรเซชันระหว่างรอยต่อที่ผิวโดยการสังเคราะห์แบบอินซิทู[113]

2.4 การนำพอลิเมอร์แคปซูลไปประยุกต์

พอลิเมอร์แคปซูลส่วนใหญ่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมยา อุตสาหกรรมสิ่งทอ หรืออุตสาหกรรมการเกษตรเป็นต้น เนื่องจากสามารถควบคุมปริมาณและการปลดปล่อยของสารแกนกลางได้อย่างมีประสิทธิภาพและปกป้องอิทธิพลจากสิ่งแวดล้อมได้ ทำให้คุณสมบัติต่างๆของสารไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

2.4.1 อุตสาหกรรมยา [114]

เป็นการช่วยในการควบคุมการปลดปล่อยให้ฤทธิ์ของยาออกตามระยะเวลาที่กำหนด และยาวนานยิ่งขึ้นและสามารถทำปฏิกิริยาตรงตามจุดของอวัยวะ

2.4.2 อุตสาหกรรมสิ่งทอ [83, 84]

เป็นการนำพอลิเมอร์แคปซูลมากักเก็บสารต่างๆเช่นหุ้มวัสดุเก็บความร้อนและนำไปเคลือบลงบนผ้า เพื่อให้ผ้าสามารถดูดและคายความร้อนเพื่อให้ผู้สวมใส่สบายมากขึ้น หรือใช้หุ้มสารต้านเชื้อแบคทีเรีย[115]และนำไปเคลือบบนผ้า

2.4.3 อุตสาหกรรมการเกษตร[116, 117]

เป็นการนำพอลิเมอร์แคปซูลมากักเก็บปุ๋ยหรือยาฆ่าแลง โดยแคปซูลจะทำหน้าที่กักเก็บสารที่ถูกหุ้มและปลดปล่อยออกมาอย่างช้าๆ ตามระยะเวลาที่กำหนด เพื่อยืดอายุการใช้งาน ช่วยลดต้นทุนการซื้อปุ๋ยและยาฆ่าแมลง เช่น การนำพอลิเมอร์มาหุ้มปุ๋ยยูเรีย

2.4.4 อุตสาหกรรมอาหาร[118]

เป็นการนำพอลิเมอร์แคปซูลมากักเก็บวิตมาอี ซึ่งเมื่อสัมผัสความร้อน อากาศและแสง สารจะเกิดการสลายตัวได้ง่าย โดยส่วนใหญ่จะนำพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ผสมลงไปในเครื่องดื่ม พอลิเมอร์ที่ใช้เป็นเปลือกจะสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ

2.4.5 อุตสาหกรรมสิ่งก่อสร้าง[119]

เป็นการนำพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บสารเช่น วัสดุเก็บความร้อนหรือวัสดุเปลี่ยนแปลงวัฏภาคได้ ผสมในสีทาบนกำแพงบ้านเพื่อให้กำแพงสามารถดูดและคายความร้อนออกมาเมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมเปลี่ยนแปลงกล่าวคือ แคปซูลจะคายความร้อนในตอนกลางคืนเพื่อให้รู้สึกอบอุ่นและจะดูดความร้อนในตอนกลางวันเพื่อในบ้านเย็น

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันได้มีการศึกษาวิจัยเพื่อพัฒนาด้านอุตสาหกรรมผลิตสิ่งทออย่างแพร่หลายเพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับสินค้า เน้นด้านความปลอดภัย ทันสมัยและสะดวกสบาย จึงได้มีการศึกษาการปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์สิ่งทอด้วยการเคลือบสารสำคัญเพื่อให้เหมาะกับการใช้งานต่างๆ อย่างไรก็ตามสารที่นำมาใช้ในผลิตภัณฑ์สิ่งทอส่วนมากจะไม่สามารถนำมาผสมโดยตรงเนื่องจากอาจจะสลายตัวหรือสูญเสียสมบัติสำคัญในระหว่างการผสมก็เป็นได้ การหุ้มสารสำคัญก่อนนำมาใช้งานจึงมีความจำเป็นอย่างมากการใช้เปลือกของพอลิเมอร์แคปซูลนับว่าเป็นที่นิยมอย่างมาก งานวิจัยที่มีการเติมแคปซูลหุ้มสารต่างๆลงในผลิตภัณฑ์มีจุดประสงค์ที่แตกต่างกันไป เช่น ป้องกันแมลง [120] เพิ่มความหอม[121] ผลิตภัณฑ์สิ่งทอต้านเชื้อ[115] โดยนำแคปซูลไปเคลือบลงบนผ้า โดยนำผ้าไปจุ่มลงในสารแขวนลอยของแคปซูลที่มีสารเชื่อมหรือสารที่ช่วยกระจายผสมอยู่ด้วยกระบวนการต่างๆเช่น Padding Spraying Impregnation หรือ Screen printing[83, 122]

พอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนนับว่าเป็นที่นิยมและได้รับความสนใจอย่างมากในการนำมาใช้ประโยชน์ทางด้านอุตสาหกรรมต่างๆอย่างแพร่หลาย เช่น ด้านพลังงาน[123] ก่อสร้าง[119] และสิ่งทอ[83, 115, 124] เนื่องจากวัสดุเก็บความร้อนสามารถดูดและคายพลังงานความร้อนได้เมื่ออุณหภูมิภายนอกสูงหรือต่ำกว่าอุณหภูมิภายใน และมีการนำมาประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมสิ่งทอเนื่องจากสามรถยืดอายุการใช้งานของสารและเพิ่มประสิทธิภาพในการในการถ่ายเทความร้อนช่วยเพิ่มพื้นที่ผิว[125, 126] โดยเทคนิคที่ใช้ที่ได้รับความนิยมมากในการเตรียมแคปซูลกักเก็บความร้อนคือกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยเนื่องจากมีประสิทธิภาพในการหุ้มวัสดุเก็บความร้อนได้ปริมาณสูง[83, 127] จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเลือกใช้เปลือกพอลิเมอร์ชนิดที่ชอบน้ำ (Hydrophilic- polymer) จะช่วยให้ค่าความร้อนแฝงของวัสดุเก็บความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับเปลือกพอลิเมอร์ที่มีความไม่ชอบน้ำ[128-130] ซึ่งเปลือกพอลิเมอร์แคปซูลที่มีความมีขั้วจะทำการแยกวัฏภาคจากวัสดุเก็บความร้อน (สารที่ไม่ชอบน้ำ) เกิดดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตามยังพบปัญหาที่สำคัญคือการเกิดการเย็นตัวยิ่งยวดโดยวัสดุจะเกิดผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิในการเกิดผลึกปกติทำให้เกิดการดูดและคายความร้อนที่ไม่สมบูรณ์ ปัจจุบันแนวทางในการแก้ไขปัญหาคือ การเติมสารเหนี่ยวนำการเกิดผลึกเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกของสารได้เร็วยิ่งขึ้นและใกล้เคียงอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะปกติ [131, 132]

ในงานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาการเตรียมไมโครแคปซูลที่มีเปลือกเป็นพอลิแอลแลกติกแอซิด และเลือกใช้รูบิเทอมร์27 เป็นต้นแบบของวัสดุเก็บความร้อนซึ่งมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะอยู่ที่ประมาณ 27-30 องศาเซลเซียส ในการพัฒนาการเตรียมไมโครแคปซูลนี้จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพและเป็นการพัฒนาไมโครแคปซูลที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ยังสามารถปรับปรุงค่าความร้อนแฝงของวัสดุเก็บความร้อนได้ ซึ่งจะทำให้ได้ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่มีศักยภาพสูงเมื่อนำไปใช้งานจริงซึ่งจะเป็นวัตกรรมที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งในอุตสาหกรรมด้านต่างๆ

บทที่3

วิธีการดำเนินงาน

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

ตารางที่ 3.1 สารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. พอลิแอล-แลคติกแอซิด (Poly(l-lactic) acid; PLLA)	Analytical Reagent	B.C. Polymer marketing
2. รูบิเทอร์ม 27 (Rubitherm 27; RT27)	Commoncial grade	Rubitherm phase change material
3. ออกตะเดกเคน (Octadecane; OD)	Purity 99%	Sigma Aldrich
4. คลอโรฟอร์ม (Chloroform; CHCl3)	Purity 99.9%	RCL Labscan
5. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol)	Analytical Reagent	Sigma aldrich
6. 2-โพพานอล (2-Popanol)	Analytical Reagent	RCL Labscan
7. เอทิลีน ไกลคอล (Ethylene glycol; EG)	Purity 99.5%	Loba chemie Pvt
8. เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO)	Analytical reagent	Sigma aldrich
9. เมทาคริลิค แอนไฮไดรด์ (methacrylic anhydride; MAA)	Purity 94%	Sigma aldrich

ตารางที่ 3.1 (ต่อ)

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
10. โซเดียมโดเดคซิล ซัลเฟต (Sodium dodecyl sulfate; SDS)	Ultrapure	USB corporation Cleveland
11. เมทานอล (methanol)	Analytical reagent	Fisher scientific UK
12. เอทิลีน ไกลคอล ไดเมทาครีเลท (Ethylene glycol dimethyl acrylate; EGDMA)	Purity 98%	Merck
14. มาเลอิก แอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride; MAH)	Purity 98%	Merck
15. รูบิเทอร์ม 58 (Rubitherm 58; RT58)	Commercial grade	Rubitherm phase Change material
16. เมทิลเมทาคริเลท (Methyl methacrylic acid; MMA)	Purity 99%	Sigma aldrich
17. ไกลซิดิลเมทาคริลิค แอซิด (Glycidyl methacrylic acid; GMA)	Purity 97%	Sigma aldrich
18. โพลีเอทิลีน ไกลคอล ไดอครีเลท (Poly (Ethylene glycol diacrylate; PEGDA))	Purity 99%	Sigma aldrich
19. อะคริลิค (AV Acrylic)	Tester	UAC Advance Polymer & Chemical
20. คลอโรฟอร์ม Chloroform-d	Purity 99.9%	Sigma aldrich

3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

ตารางที่ 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

อุปกรณ์และเครื่องมือ	รุ่น	ยี่ห้อ
1. กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscopy; OM)	SK-100EB	Seek
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)	JSM 6510	JEOL
3. ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimetry; DSC)	DSC 4000	Perkin Elmer
4. เทอร์โมกราวิเมทริกอะนาไลเซอร์ (Thermogravimetric analysis; TGA)	TGA 4000	Perkin Elmer
5. ตู้อบสูญญากาศ (Vacumm Oven)	DZF-6051	DZF
6. เจลเพอมิเอชั่นโครมาโทกราฟ (Gel permeation chomatograph; GPC)	Water 2414	Water
7. ฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟาเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FTIR)	NEXUS 470	Nexas
8. นิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer; NMR)	JNM-ECZR	JEOL

3.2 แผนผังงานวิจัย

ศึกษาการลดมวลโมเลกุลของพอลิแอลแลกติก แอซิด (เกรดทางการค้า)

↓

ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคน และ รูบิเทอร์ม 27

- กระบวนการระเหยตัวทำละลาย (Solvent evaporation)
- กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (Suspension polymerization)

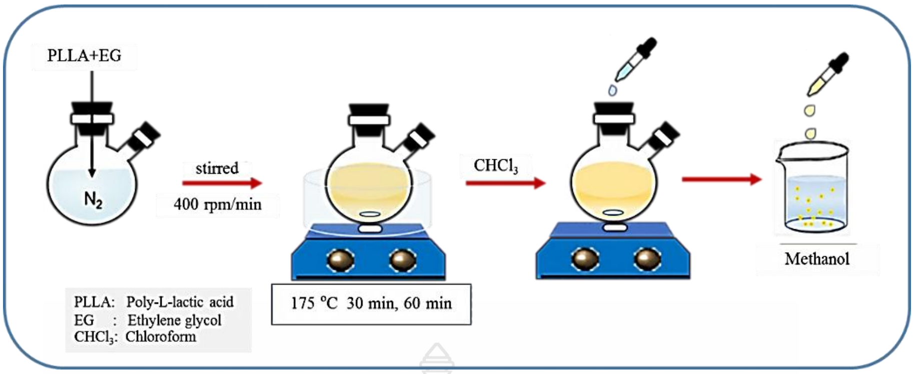
↓

ศึกษาการเคลือบผ้าด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน

3.3 การทดลอง

3.3.1 ศึกษาการลดมวลโมเลกุลของพอลิแอลแลกติก แอซิด (เกรดทางการค้า)

ในขั้นตอนนี้จะศึกษาการลดมวลโมเลกุลของพอลิแอลแลกติก แอซิด (เกรดทางการค้า มวลโมเลกุลเริ่มต้น 145,000) ด้วยกระบวนการไกลโคไลซิส [74] โดยใช้เวลาในการให้ความร้อนแตกต่างกันที่ 30 นาทีและ 60 นาที โดยใช้อัตราส่วนระหว่างพอลิแอลแลกติก แอซิด ต่อ เอทิลีนไกลคอลที่ 1:1 โดยเริ่มต้นละลายพอลิแอลแลกติก แอซิดกับเอทิลีนไกคอลแล้วทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการเป่าแก๊สไนโตรเจนสลับกันดูดปั๊มเป็นจำนวน 5 รอบและนำไปให้ความร้อนที่ 175 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 60 นาทีเมื่อสารละลายเข้ากันแล้วให้จับเวลาต่อที่ 30 นาทีและ 60 นาที ในขั้นตอนนี้จะได้มวลโมเลกุลของพอลิแอลแลกติก แอซิดที่แตกต่างกัน เรียกไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด จากนั้นนำพอลิเมอร์ที่ได้มาละลายด้วยคลอโรฟอร์มเป็นเวลา 24 ชั่วโมงพร้อมปั่นกวนที่ 400 รอบต่อนาทีตลอดเวลา และนำมาตกตะกอนด้วยเมทานอลแล้วทำให้แห้งด้วยตู้อบสุญญากาศกลไกของกระบวนการไกลโคไลซิส แสดงดังภาพที่ 3.1

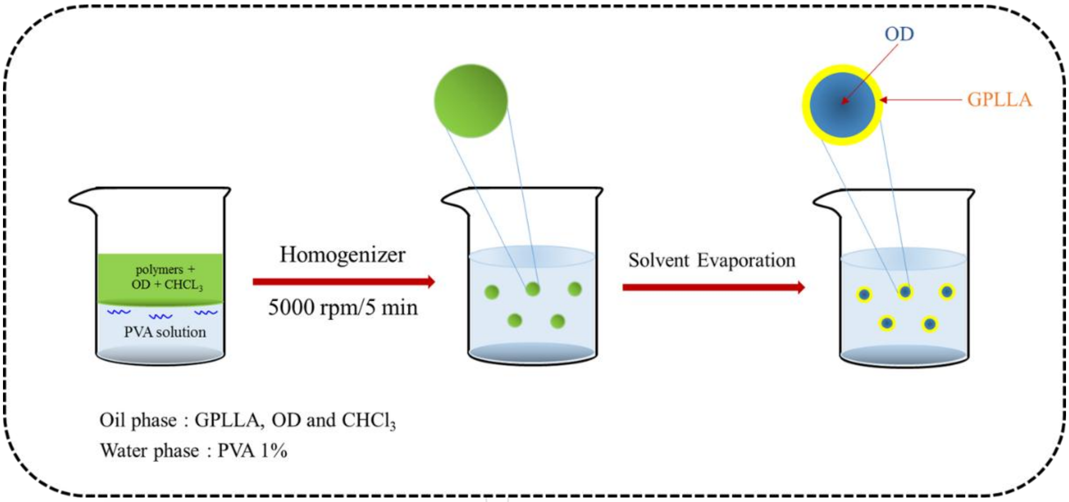


ภาพที่ 3.1 กลไกการลดมวลโมเลกุลของพอลิแอลแลกติก แอซิด ด้วยกระบวนการไกลโคไลซิส

3.3.2 ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคนและรูบิเทอร์ม 27

3.3.2.1 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย

ในขั้นตอนนี้จะใช้พาราฟินที่มีความบริสุทธิ์สูง คือออกตะเดคเคน (OD) ในการเตรียมแคปซูลเพื่อลดปัญหาและผลข้างเคียงในระหว่างการหาสภาวะที่เหมาะสม โดยในขั้นตอนนี้จะทำการเตรียมด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย โดยใช้พอลิแอลแลกติก แอซิด และไกลโคไลซ์พอลิแอล-แลกติก แอซิดที่มวลโมเลกุลต่างๆ มาละลายในคลอโรฟอร์มและผสมกับออกตะเดคเคน ในอัตราส่วน 50:50 เป็นวัฏภาคกระจาย และ นำพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มาละลายในน้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง (พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้น 1%wt) จากนั้นนำทั้งสองส่วนมาผสมกัน แล้วนำไปปั่นเตรียมหยดที่ 5000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นนำมาปั่นที่ 400 รอบต่อนาที เพื่อระเหยตัวทำละลายออกเป็นเวลา 24 ชั่วโมงและนำไปกรองทำให้แห้งด้วยการอบในตู้อบสุญญากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคน กลไกและสภาวะในการเตรียมแสดงดังภาพที่ 3.2 และตารางที่ 3.3 ตามลำดับ เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมมวลโมเลกุลของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิดจะนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย แต่จะใช้พาราฟินเกรดทางการค้าคือ รูบิเทอร์ 27 แทนเพื่อสามารถนำไปใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้ต่อไป



ภาพที่ 3.2 กลไกการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน โดยใช้กระบวนการระเหยตัวทำละลาย

ตารางที่ 3.3 สภาวะในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน โดยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย โดยใช้พอลิแอลแลกติก แอซิดที่มวลโมเลกุลต่างๆ

Phase	Ingredients (g)	Polymer: Wax (w/w %)		
		40:60[a]	50:50[a,b]	60:40[a]
Oil	PLLA	2.00	2.50	3.00
	Wax[c]	3.00	2.50	2.00
	$CHCl_3$	20.00	20.00	20.00
Aqueous	PVA solution (1 wt %)	45.00	45.00	45.00

หมายเหตุ: [a] ใช้ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิดที่มวลโมเลกุล 12,000 กรัม/โมล

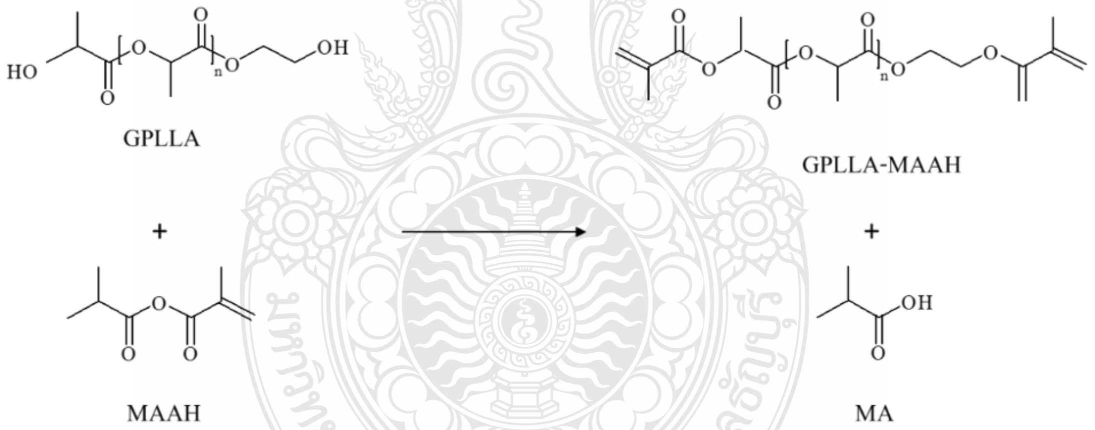
[b] ใช้ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิดที่มวลโมเลกุล 12,000 และ 28,000 กรัม/โมล และใช้พอลิแอลแลกติก แอซิด เกรดทางการค้าที่มวลโมเลกุล 77,000 และ 145,000 กรัม/โมล

[c] ออกตะเดคเคนสำหรับ 40:60, 50:50 และ 60:40 ในขณะที่ รูบิเทอร์ม 27 สำหรับ 50:50

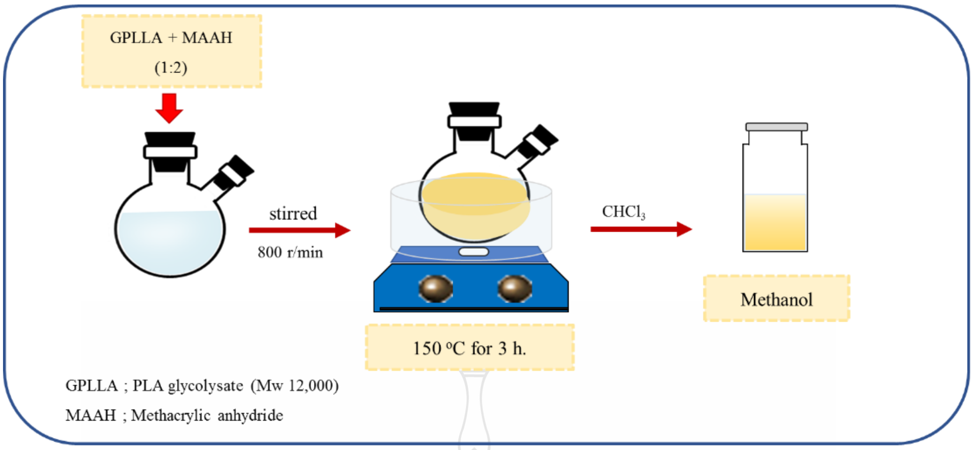
3.3.2.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

(1.) การเตรียมไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิดให้มีพันธะคู่ที่ปลายสายโซ่

เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับเปลือกพอลิเมอร์จำเป็นต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์เชื่อมร่างแหลงบนสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิดผ่านกลไกอนุมูลอิสระ ดังนั้นในขั้นแรกจะทำการปรับเปลี่ยนหมู่ปลายสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิดให้มีพันธะคู่ก่อน โดยทำปฏิกิริยากับเมทาคริลิค แอนไฮไดรด์ (Methacrylic anhydride; MAAH) โดยนำไกลโคไลซ์-พอลิแอลแลกติก แอซิด มาละลายกับเมทาคริลิค แอนไฮไดรด์ ให้อุณหภูมิที่ 150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และตกตะกอนด้วยเมทานอล สุดท้ายจะได้สายโซ่ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิดที่มีพันธะคู่ที่ปลายสายโซ่ กลไกการเกิดปฏิกิริยาและขั้นตอนการเตรียมแสดงดังภาพที่ 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ



ภาพที่ 3.3 กลไกลการเกิดพันธะคู่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิดที่ทำปฏิกิริยากับเมทาคริลิค แอนไฮไดรด์ [74]

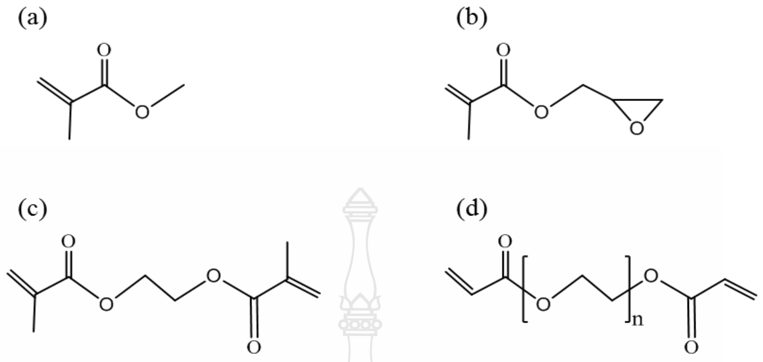


ภาพที่ 3.4 แผนภาพการเตรียมไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ให้มีพันธะคู่ที่ปลายสายโซ่โดยทำปฏิกิริยากับเมทาคริลิคแอนไฮไดรด์

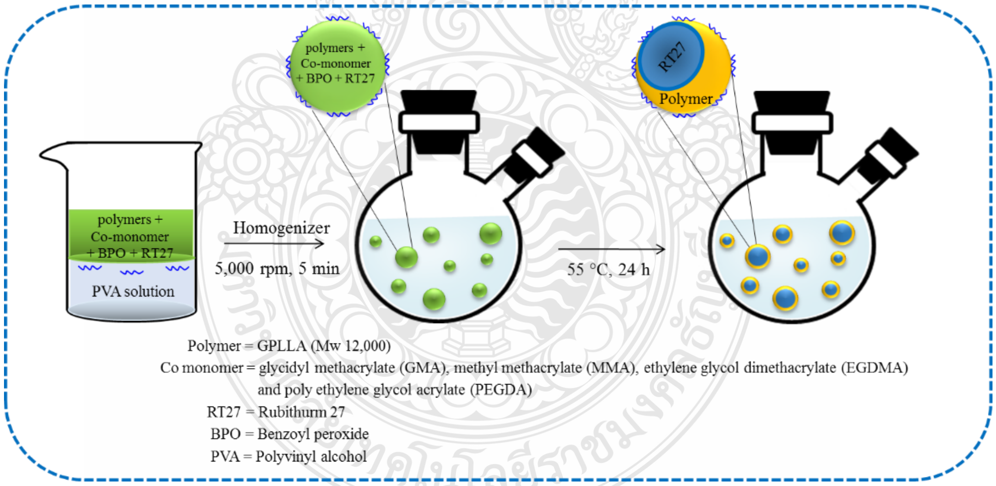
(2.) การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

ในขั้นตอนนี้ทำการเพิ่มความแข็งแรงให้กับเปลือกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยการกราฟต์มอนอเมอร์ลงไป ณ ตำแหน่ง แอลฟา คาร์บอน (α-carbon) โดยอาศัยอนุมูลอิสระ (แรดิคอล) ชนิดมีขั้วที่แตกตัวจากเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ ผ่านกลไกอนุมูลอิสระ ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยมอนอเมอร์ที่ใช้มีอยู่ 4 ชนิด คือ เมทิลเมทาคริเลท (MMA), ไกลซิดิลเมทาครีเลท (GMA),เอทิลีนไกลคอล ไดเมทาคริเลท (EGDMA) และ โพลีเอทิลีน ไกลคอล-ไดอะคริเลท (PEGDA) โครงสร้างแสดงดังภาพที่ 3.5 เริ่มต้นนำไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด มอนอเมอร์ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (ตัวริเริ่มปฏิกิริยา) และ รูบิเทอร์ม 27 ผสมสารให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยคลอโรฟอร์ม เป็นวัฏภาคกระจายและนำไปเติมลงในวัฏภาคต่อเนื่องซึ่งมี (สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์อยู่ 1%) จากนั้นทำการปั่นเตรียมหยดด้วยแรงเฉือนสูง 5000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 5 นาที จะได้หยดของมอนอเมอร์กระจายตัวในวัฏภาคต่อเนื่อง และนำอิมัลชันที่เตรียมได้ไปเติมลงในขวดก้นกลมด้วยปิดจุกยางซิลิโคน แล้วทำการเป่าแก๊สไนโตรเจนสลับกับดูดอากาศด้วยปั๊มประมาณ 5 รอบ สุดท้ายให้ระบบภายในอยู่ในระบบสุญญากาศ ทำการสังเคราะห์โดยการให้ความร้อนด้วยอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 55 องศาเซลเซียสเป็นเวลา24 ชั่วโมง จะได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน

ขั้นตอนการเตรียมและสภาวะที่ใช้ในการทดลอง แสดงดังตารางที่ 3.4 และแสดงดังภาพที่ 3.6 ตามลำดับ



ภาพที่ 3.5 โครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์ที่ใช้ในการกราฟต์ลงบนสายโซ่ของไกลโคไลซ์-พอลิแอลแลกติก แอซิด: เมทิลเมทาคริเลท (a) ไกลซิดิลเมทา ครีเลท (b) เอทิลีนไกลคอล ไดเมทาคริเลท (c) และ โพลีเอทิลีน ไกลคอล ไดอะคริเลท



ภาพที่ 3.6 แผนภาพการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 (GPLLA-g-monomer/RT27) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

ตารางที่ 3.4 สภาวะในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย[a]

Phase	Chemicals	GMA: Comonomer			
			1:1	3:2	4:1
Oil	GPLLA (g)	1.25	1.25	1.50	2.00
	Comonomer (g)	1.25[c]	1.25[b]	1.00[c]	0.50[c]
	RT27 (g)	-	2.50	2.50	2.50
	BPO	0.25	0.25	0.25	0.25
	$CHCl_3$ (g)	10.00	10.00	10.00	10.00
Aqueous	PVA solution (1 wt%) (g)	45.00	45.00	45.00	45.00

[a] อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์กับรูบิเทอร์ม 27 เป็น 1:1

[b] โคมอนอเมอร์ที่ใช้ คือ เมทิล เมทาคริเลท ไกลซิดิล เมทาครีเลท เอทิลีนไกลคอล ไดเมทาคริเลท และโพลีเอทิลีน ไกลคอล ไดอะคริเลท

[c] มอนอเมอร์ที่ใช้คือ ไกลซิดิลเมทาครีเลท

3.3.3 การเคลือบผ้าด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน

ในขั้นตอนนี้จะศึกษาการเคลือบผ้าฝ้าย (Cotton) ด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมได้โดยใช้กระบวนการ Pad- Dry โดยทำการผสมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้กับสารตัวเชื่อม (binder) อะคริลิค ที่อัตราส่วน 2.5:2 ดังตารางที่ 3.5 จากนั้น นำผ้าขนาด กว้าง 20 เซนติเมตร ยาว 20 เซนติเมตร จุ่มลงในอิมัลชันผสมของแคปซูลและสารตัวเชื่อมทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที นำผ้าขึ้นมารีด (Pad) และทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง (Dry) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งเป็นการยึดแคปซูลให้ติดกับผ้า จะได้ผ้าที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์แคปซูล นำไปทดสอบสมบัติทางความร้อนและตรวจดูลักษณะของผ้าที่เคลือบด้วยแคปซูล

ตารางที่ 3.5 อัตราส่วนของพอลิเมอร์แคปซูลต่อสารตัวเชื่อมอิมัลชัน AVAcrylic

Ingredients	Capsules: AVAcrylic
	2.5:2
Capsules (g)	2.50
AVAcrylic (g)	2.00
Total solution (g)	100

จากนั้น ทำการศึกษาสมบัติของผ้าที่ทำการเคลือบด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล โดยคำนวณร้อยละการเคลือบติด (% Add on) ด้วยการสุ่มผ้าตัวอย่าง ทั้งหมด 5 ชิ้น ตัดให้มีขนาด 5 เซนติเมตร × 5 เซนติเมตร ทำการชั่งน้ำหนักผ้าตัวอย่าง จากนั้นทำการสกัดแคปซูลออกจากผ้าโดยการแช่ผ้าในน้ำ และใช้คลื่นความถี่สูงในการเขย่า (Sonication) ประมาณ 30 นาที และกรองแคปซูลด้วยกระดาษกรองที่มีขนาดรูพรุนเท่ากับ 0.45 ไมโครเมตร ทำให้แห้งในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิห้อง นำแคปซูลที่สกัดได้ไปหาปริมาณแคปซูลที่หลุดออก นำมาคำนวณหาน้ำหนักพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เคลือบบนผ้าและร้อยละการเคลือบติดดังสมการ 3.4 และ 3.5 ตามลำดับ

$$W_{capsule,\,c\,(g)} = \left(\left(\frac{[W_{capsule}]_a - [W_{capsule}]_b}{100} \right) \right) x V_S \qquad (3.4)$$

$$\text{ร้อยละการเคลือบติด} = (W_{capsule,\,C} / W_{capsule,ini}) \times 100 \qquad (3.5)$$

เมื่อ $[W_{capsule}]_a$ คือ ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้ในการเคลือบผ้า (wt%)

$[W_{capsule}]_b$ คือ ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เหลือหลังจากการเคลือบผ้า (wt%)

V_S คือ ปริมาตรของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้ในการเคลือบ (ml)

$W_{capsule,\,C}$ คือ น้ำหนักพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เคลือบบนผ้า (g)

$W_{capsule,ini}$ คือ น้ำหนักพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหลังเคลือบผ้า (g)

จากนั้นนำผ้าที่เตรียมได้ทดสอบความคงทนต่อการซักล้างด้วยวิธี AATCC 135-2004 โดยมีขั้นตอนคือ นำผ้าที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลแล้วมาทำการซักล้างด้วยเครื่องซักผ้า (โดยทำการเพิ่มผ้าขาวลงไปให้มีน้ำหนักรวมประมาณ 2 กิโลกรัม) และผงซักฟอกประมาณ 66 กรัม โดยทำการเลือกหมวดการซักแบบปกติ ทำการทดลองซักทั้งหมด 10 ซ้ำ และคำนวณหาเปอร์เซ็นต์คงเหลือแคปซูลบนผ้าดังสมการ

$$\text{เปอร์เซ็นต์คงเหลือ} = [(c-d)/c] \times 100$$

เมื่อ c คือ น้ำหนักของแคปซูลที่เคลือบติดบนผ้าก่อนซัก (g)

d คือ น้ำหนักของแคปซูลที่เคลือบติดบนผ้าหลังซัก (g)

3.3.4 การทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน

3.3.4.1 การหาร้อยละมอนอเมอร์ที่เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ (%Conv.)

การศึกษาร้อยละการที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ทำได้โดยการนำถ้วยอะลูมิเนียมมาชั่งแล้วบันทึกน้ำหนักเริ่มต้นหลังจากนั้นนำสารแขวนลอยที่เตรียมได้ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สังเคราะห์ประมาณ 2 กรัม ใส่ลงในถ้วย แล้วบันทึกน้ำหนักที่แน่นอน นำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำออกมาชั่ง แล้วนำกลับไปอบต่อ ทำซ้ำจนได้น้ำหนักของสารคงที่ แล้วนำน้ำหนักที่ได้มาคำนวณดังสมการ

$$\%\text{Conv.} = \left[\left(\frac{\left(\frac{W_{after}}{W_{before}}\times W_{total,recipe}\right)-(GPLLA+RT\ 27+BPO+PVA)_{recipe}}{W_{m,recipe}}\right)\right]\times 100$$

เมื่อ W_{after} คือ น้ำหนักอิมัลชันที่เหลือหลังจากอบ

W_{before} คือ น้ำหนักอิมัลชันก่อนอบ

$W_{total,\ recipe}$ คือ น้ำหนักรวมขององค์ประกอบทั้งหมดก่อนการสังเคราะห์

$W_{m,\ recipe}$ คือ น้ำหนักมอนอเมอร์ก่อนการสังเคราะห์

องค์ประกอบอื่น GPLLA, RT27, BPO และ PVA คือน้ำหนักที่ใช้ก่อนการสังเคราะห์

3.3.4.2 การหาร้อยละการบรรจุ (%Loading) และร้อยละการหุ้ม (%Encapsulation) ของวัสดุเก็บความร้อนในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

นำสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ ปั่นเหวี่ยงที่อัตรา 3000 รอบต่อนาทีจะเกิดการแยกชั้นของสาร หาน้ำหนักของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในแต่ละชั้นด้วยเทคนิคการชั่งน้ำหนักก่อนนำไปทำให้แห้งด้วยตู้อบสุญกาศ และนำไปหาปริมาณองค์ประกอบในแคปซูลด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริกอะนาไลซีส โดยใช้สภาวะอุณหภูมิในการทดสอบที่ 30-600 องศาเซลเซียส ใช้อัตราเร็วในการสแกน 10 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน จากเทอร์โมกราวิเมทริกอะนาไลซีสเทอร์โมแกรม สามารถหาร้อยละร้อยละการบรรจุจากการทดลอง ($\%L_E$) ของวัสดุเก็บความร้อนในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้โดยเปรียบเทียบช่วงอุณหภูมิการสลายตัวกับวัสดุเก็บความร้อนที่ไม่ได้ถูกหุ้ม ในขณะที่ร้อยละการบรรจุจากทฤษฎี ($\%L_{th}$) หาได้จากสมการ 3.1 ก่อนนำค่าที่ได้ทั้งสองมาใช้ในการคำนวณหาประสิทธิภาพการหุ้มหรือร้อยละการหุ้มดังสมการ 3.2

$$\%L_{th} = \left(\frac{W_{RT27}}{\mathrm{W_{RT27}}+\mathrm{W_{GPLLA}}+\left(W_M\times\frac{\%Conv}{100}\right)}\right)\times 100 \qquad (3.1)$$

$$\%EE = \left(\frac{\%L_{\mathrm{E}}}{\%L_{th}}\right)\times 100 \qquad (3.2)$$

เมื่อ W_{RT27} คือ น้ำหนักรูบิเทอร์มก่อนสังเคราะห์

W_{GPLLA} คือ น้ำหนักไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิดก่อนสังเคราะห์

W_M คือ น้ำหนักมอนอเมอร์ก่อนสังเคราะห์

3.3.4.3 การศึกษาปริมาณความร้อนและอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของพาราฟิน

ในการเปลี่ยนสถานะของวัสดุเก็บร้อนสามารถทำการวิเคราะห์ปริมาณความร้อนแฝงในการหลอมเหลว (ΔH_m) และการเกิดผลึก (ΔH_c) และอุณหภูมิในการหลอมเหลว (Melting temperature, T_m) และการเกิดผลึก (T_c) ของพาราฟินที่ถูกกักเก็บในแคปซูลจะตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรีโดยใช้สภาวะอุณหภูมิในการทดสอบ 0-40 องศาเซลเซียสอัตราเร็วในการสแกน 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

จากนั้น คำนวณหาค่าความร้อนแฝงต่อน้ำหนักพาราฟินในการหลอมเหลวและการเกิดผลึกของวัสดุเก็บความร้อนที่ถูกหุ้มดังสมการ 3.3

$$A = (B/C) \times 100 \tag{3.3}$$

เมื่อ A คือ ค่า ΔH_m หรือ ΔH_c ของพาราฟินในหน่วยจูลต่อ 1 กรัม ของวัสดุเก็บความร้อนในแคปซูล (J/g-paraffin)

C คือ ร้อยละของพาราฟิน

B คือ ค่า ΔH_m หรือ ΔH_c ของพาราฟิน ในหน่วยจูลต่อ 1 กรัม ของแคปซูลตัวอย่าง (J/g- sample)

3.3.4.4 ขนาดและรูปร่างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ศึกษาขนาดและรูปร่างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscopy) ซึ่งเป็นการดูลักษณะรูปร่างและพื้นผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยลำแสงอิเล็กตรอนจะส่องกราดลงบนผิวของตัวอย่างและศึกษาการสะท้อนกลับของอิเล็กตรอนเข้าสู่ส่วนประมวลผลออกมาเป็นรูปภาพแบบสามมิติ โดยนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มากระจายบนแท่นวางตัวอย่าง (Stub) จากนั้น เคลือบด้วยทองคำเพื่อเพิ่มสมบัติการถ่ายเทของอิเล็กตรอนบนผิวของตัวอย่าง ทำการวิเคราะห์โดยใช้กำลังขยายที่เหมาะสม สำหรับการใช้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical Microscopy) ทำได้โดยการหยดสารแขวนลอยตัวอย่างลงบนแผ่นสไลด์ประมาณ 1 หยด เจือจางด้วยน้ำกลั่นแล้วปิดด้วยแผ่นปิดสไลด์ซึ่งจะทำการตรวจสอบโดยใช้กำลังขยายที่เหมาะสมเพื่อศึกษาลักษณะรูปร่าง และลักษณะภายในของหยดมอนอเมอร์และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

3.3.4.5 มวลโมเลกุลของพอลิแอลแลกติก แอซิด จะศึกษาจากการวัดด้วยเทคนิคเจลเปอร์มิเอชัน โครมาโทรกราฟฟี

การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักและโดยจำนวนของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ด้วยการวัดค่าปริมาตรการคงอยู่ (Retention volume,V_R) ของตัวอย่างเทียบกับสารมาตรฐานที่น้ำหนักโมเลกุล 2,500 5,000, 50,000 และ 600,000 กรัม/โมล โดยทั้งสารมาตรฐานและตัวอย่างจะเตรียมให้มีความเข้มข้น (ในเตตระไฮโดรฟูแรน ที่ 1% โดยน้ำหนัก) ก่อนฉีดเข้าระบบของเจลเปอร์-มิเอชัน โครมาโทรกราฟฟี โดยจะใช้คอลัมน์แยกสาร (Phonogel) สองคอลัมน์ต่ออนุกรมใช้สภาวะดังนี้ ปริมาตรตัวอย่าง 20 ไมโครลิตร เวลาในการวิเคราะห์ 30 นาที อัตราไหลของวัฏภาคเคลื่อนที่ 1 มิลลิลิตรต่อนาที ใช้เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ ควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ที่ 40 องศาเซลเซียส และใช้ตัวตรวจวัดเป็นชนิดการหักเหของแสง (Refractive index)

3.3.4.6 ศึกษาโครงสร้างทางเคมีและองค์ประกอบของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลจากเทคนิคฟลูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปคโทรสโคปี และเทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี

ในกรณีของเทคนิคฟลูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโทรสโคปีสามารถวัดตัวอย่างได้โดยตรงใช้ตัวอย่างเป็นผงแห้ง ในขณะที่เทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี จะนำตัวอย่างมาละลายในดิวทีเรียมคลอโรฟอร์มโดยมีความเข้มข้นประมาณ 0.1 โมลาร์บรรจุในหลอดแก้วขนาด 17.5 ซม. X 5 มม. ที่มีจุกพลาสติกปิดไว้อย่างแน่นหนา ระดับของสารตัวอย่างในหลอดแก้วควรสูงประมา 3-4 ซม. ก่อนนำเข้าวัดในระบบโดยเทียบสัญญาณกับสารมาตรฐาน คือเตตระเมทิลไซเลน

3.3.4.7 ศึกษาสมบัติทางความร้อนและความคงทนของวัสดุเก็บความร้อนที่อยู่ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

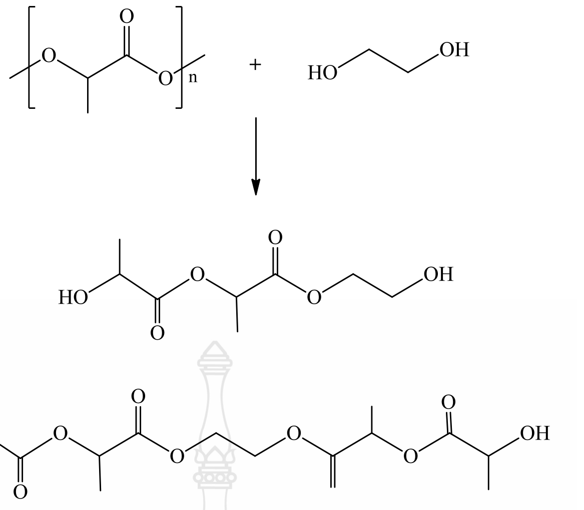
การศึกษาสมบัติทางความร้อนและความคงทนของวัสดุเก็บความร้อนภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรีโดยการให้อุณหภูมิที่สูงกว่า และต่ำกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนวัฏภาคของสาร โดยจะทำการวัดซ้ำทั้งหมด 50 รอบ (อุณหภูมิในการทดสอบ 0-40 องศาเซลเซียสอัตราเร็วในการสแกน 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน) จากนั้นทำการวิเคราะห์ปริมาณความร้อนแฝงในการหลอมเหลว (ΔH_m) การเกิดผลึก (ΔH_c) อุณหภูมิในการหลอมเหลว (Melting temperature, T_m) และอุณหภูมิในการเกิดผลึก (T_c) ตั้งแต่รอบแรกจนถึงรอบที่ 50 เพื่อเปรียบเทียบความคงทนของวัสดุเก็บความร้อนภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

บทที่4
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยเทคนิคระเหยตัวทำละลาย

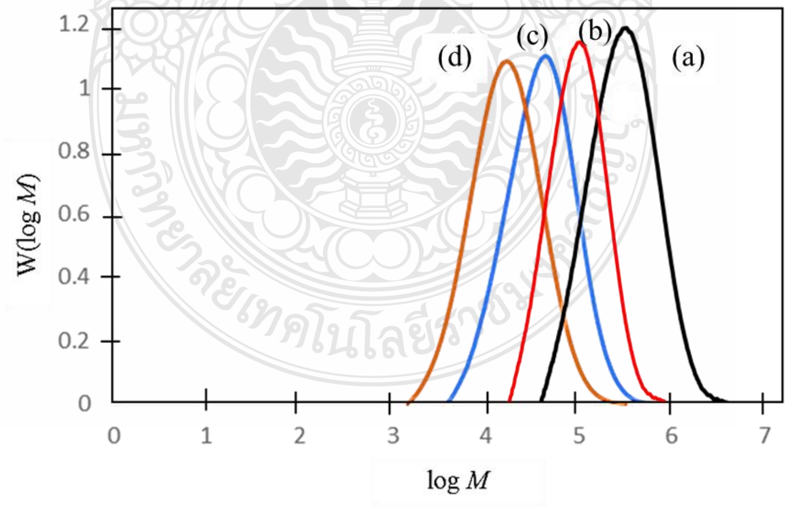
4.1.1 ผลของมวลโมเลกุลพอลิแอลแลกติกแอซิด

พอลิแอลแลกติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ในทางชีวภาพ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งนิยมนำมาใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ ดังนั้นจึงเลือกพอลิแอลแลกติกแอซิดเป็นเปลือกหุ้มวัสดุเก็บความร้อน โดยได้ทดลองเตรียมด้วยเทคนิคระเหยตัวทำละลาย โดยการเกิดพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกลไกการแยกวัฏภาคภายในหนึ่งในพารามิเตอร์สำคัญในการเกิดเป็นแคปซูลคือความหนืดภายในหยดของสารละลาย หากสายโซ่ของพอลิเมอร์เคลื่อนที่ได้ดีและสามารถไปที่รอยต่อระหว่างผิวของหยดกับน้ำได้เป็นจำนวนมาก (พอลิเมอร์มีความมีขั้วมากกว่าพาราฟิน) จะทำให้กักเก็บพาราฟินได้เป็นจำนวนมากหรือเกิดเป็นพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลได้ดี โดยการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์จะขึ้นอยู่กับความหนืดภายใน หากพอลิเมอร์มีความยาวของสายโซ่ที่แตกต่างกันจะทำให้ความหนืดภายในต่างกัน ซึ่งจะมีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการกักเก็บพาราฟินไว้ภายใน ดังนั้นในงานนี้จะศึกษาผลของมวลโมเลกุลพอลิแอลแลกติกแอซิด โดยจะใช้ที่มวลโมเลกุลต่างๆ ในกรณีของมวลโมเลกุลต่ำๆได้จากการลดมวลโมเลกุลของพอลิแอลแลกติกแอซิด โดยใช้ปฏิกิริยาไกลโคไลซิสที่เวลา 30 และ 60 นาทีตามลำดับ กลไกการเกิดปฏิกิริยาไกลโคไลซิสแสดงดังภาพที่ 4.1 ซึ่งปฏิกิริยาไกลโคไลซิสเป็นการตัดทอนความยาวของสายโซ่ของพอลิเมอร์ โดยการใช้ความร้อนสูง ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชั่นระหว่างหมู่เอสเตอร์ของพอลิแอลแลกติกแอซิดและไดออลของเอทิลีนไกลคอล ในกระบวนการนี้หมู่เอสเตอร์จะถูกทำให้แตกออก และจะเข้าแทนที่ด้วยเอทิลีนไกลคอลซึ่งมีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิล (-OH) สุดท้ายจะได้ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด



ภาพที่ 4.1 กระบวนการไกลโคไลซิสของพอลิแอลแลกติกแอซิด [74]

เมื่อทำการทดสอบมวลโมเลกุลของพอลิแอลแลกติกแอซิด ทั้งก่อน (เกรดทางการค้า 2 มวลโมเลกุล) และหลังปฏิกิริยาไกลโคไลซิส (ที่เวลาการทำปฏิกิริยา 30 และ 60 นาที) พบว่ามีมวลโมเลกุล 12,000 28,000 77,000 และ 145,000 กรัม/โมล ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.1 และกระจายตัวของมวลโมเลกุลที่ไม่กว้างและมีพีคเดียว (ภาพที่ 4.2) โดยกรณีของพอลิแอลแลกติกแอซิดที่ผ่านการไกลโคไลซิสและมีการกระจายตัวของโมเลกุลไม่แตกต่างจากพอลิเมอร์เริ่มต้นแสดงให้เห็นว่าการไกลโคไลซิสมีประสิทธิภาพสูง



ภาพที่ 4.2 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแอลแลกติกแอซิด (เกรดทางการค้า) ที่มวลโมเลกุล 145,000 (a) และ 77,000 (b) กรัม/โมล เปรียบเทียบกับ ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดที่ผ่านการไกลโคไลซิสโดยให้อุณหภูมิที่ 175 องศาเซียสเป็นเวลา 30 (c) และ 60 นาที (d)

4.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคนและรูบิเทอร์ม 27

4.2.1 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคนและรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย

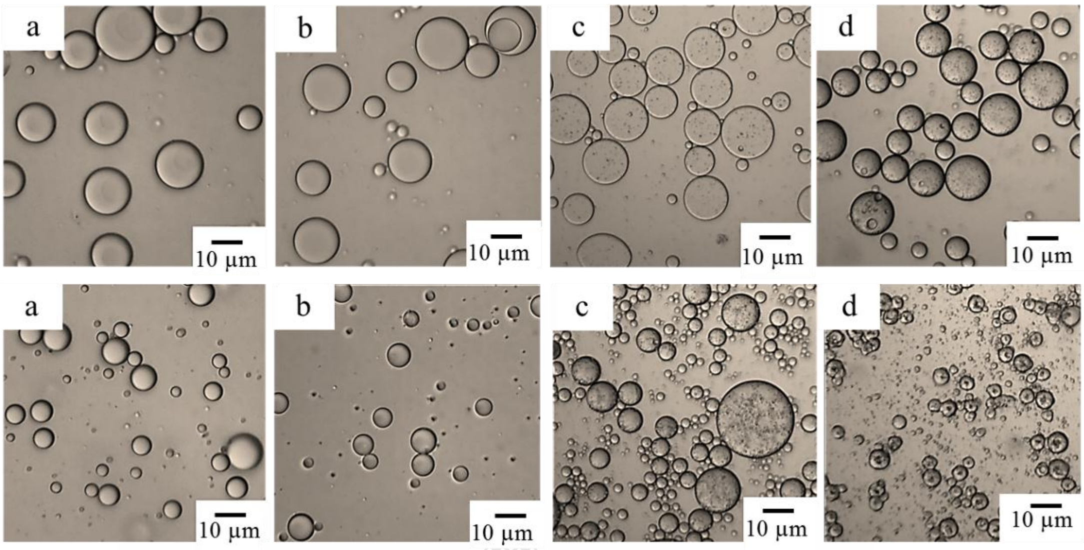
เมื่อนำพอลิแอลแลกติกแอซิดที่มวลโมเลกุลต่างๆมาใช้ในการเตรียมแคปซูลด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลาย โดยทำการเตรียมหยดของสารละลายพอลิเมอร์ (ทีมี่ออกตะเดคเคน) ที่ใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลายซึ่งใช้แรงเฉือนสูงที่ 5000 รอบต่อนาที จะได้หยดของสารละลายพอลิเมอร์กระจายในวัฎภาคต่อเนื่อง (PVA 1%) ดังภาพที่ 4.3 พบว่าสายโซ่ของพอลิแอลแลกติกแอซิดที่มีมวลโมเลกุลสูงๆ (77,000 และ 145,000 กรัม/โมล) จะเข้ากันได้ยากกับคลอโรฟอร์มที่มีออกตะเดคเคน ซึ่งหยดของพอลิแอลแลกติกแอซิด หุ้มออกตะเดคเคนจะพบจุดดำจำนวนมากภายในหยด หลังจากทำการระเหยคลอโรฟอร์มสายโซ่ของพอลิแอลแลกติกแอซิดจะเกิดการแยกออกจากออกตะเดคเคนได้ง่าย (ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวก่อนระเหย) เนื่องจากความหนืดภายในหยดสูง การเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิแอลแลกติกแอซิดมาที่รอยต่อระหว่างผิวของหยดและวัฏภาคต่อเนื่องจึงทำได้ยาก ซึ่งจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกักเก็บออกตะเดคเคน ในทางตรงกันข้ามเมื่อใช้พอลิแอลแลกติกแอซิดที่มวลโมเลกุลต่ำๆ (12,000 และ 28,000 กรัม/โมล) ทั้งหยดและพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดหุ้มออกตะเดคเคนจะมีลักษณะทรงกลมและใส ไม่พบจุดดำภายใน (ภาพที่ 4.3 a,a' และ b,b' สำหรับไกลโคไลซ์พอลิแอล-แลกติก แอซิด ที่มีมวลโมเลกุล 12,000 และ 28,000 กรัม/โมล) แสดงให้เห็นว่าไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดละลายได้ดีกับออกตะเดคเคน

ตารางที่ 4.1 มวลโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิแอลแลกติกแอซิด เกรดทางการค้า และ พอลิแอลแลกติกแอซิดที่ผ่านไกลโคไลซิสโดยใช้อุณหภูมิที่ 175 องศาเซลเซียส ที่เวลา 30 และ 60 นาที

	M_w	M_n	M_w/M_n
PLA_1[a]	226200	145000	1.56
PLA_2[a]	141680	77000	1.84
$GPLA_{30}$[b]	54000	28000	1.93
$GPLA_{60}$[b]	24875	12500	1.99

หมายเหตุ: a พอลิแอลแลกติกแอซิด เกรดทางการค้า 1 และ 2

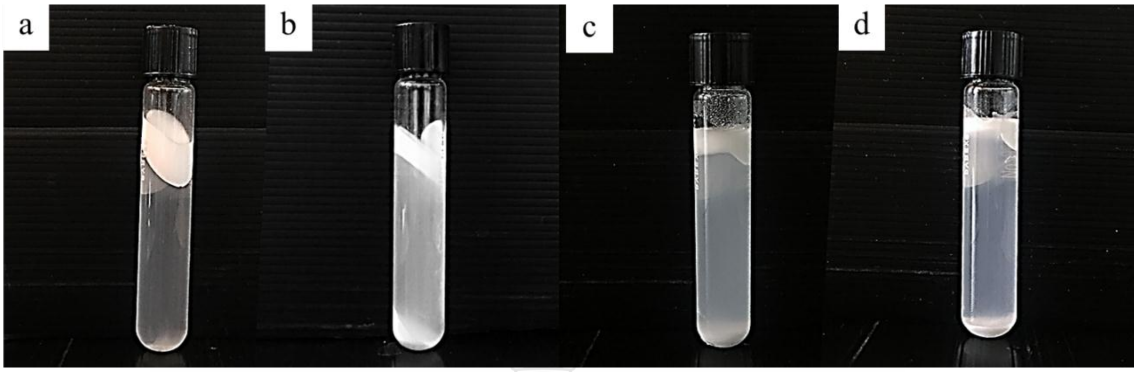
b พอลิแอลแลกติกแอซิดเกรดทางการค้า 1 ที่ผ่านการไกลโคไลซิส 30 และ 60 นาที



ภาพที่ 4.3 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคน (PLLA/OD) ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย โดยใช้พอลิแอลแลกติกแอซิดที่มวลโมเลกุลต่างๆ คือ (a) 12,000 (b) 28,000 (c) 77,000 และ (d) 145,000 ก่อน (a b c และ d) และหลัง (a' b' c' และd') ระเหยตัวทำละลาย

เมื่อพิจารณาที่ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล (กรณีใช้พอลิแอลแลกติกแอซิดต่อ ออกตะเดคเคนที่ 1:1) ซึ่งมีค่าประมาณ 1 กรัม/มิลลิลิตร จากความหนาแน่นของพอลิแอลแลกติกแอซิด และออกตะเดคเคนที่มีค่าประมาณ 1.22 และ 0.78 กรัม/มิลลิลิตร ตามลำดับ [133, 134] แคปซูลหลังจากระเหยคลอโรฟอร์มแล้วควรจะลอยหรือกระจายตัวในวัฏภาคต่อเนื่อง ภาพถ่ายสารแขวนลอยของพอลิแอลแลกติกแอซิดหุ้มออกตะเดคเคนไมโครแคปซูลที่มีมวลโมเลกุลต่างๆ ของพอลิแอลแลกติกแอซิด หลังจากระเหยตัวทำละลายอินทรีย์ แสดงดังภาพที่ 4.4 ในกรณีของการใช้พอลิแอลแลกติกแอซิดที่มีมวลโมเลกุลสูง (145,000 77,000 และ 28,000 กรัม/โมล) อิมัลชันจะเกิดการแยกเป็นสามส่วนชัดเจน คือส่วนที่ลอยอยู่ด้านบน ส่วนที่กระจายอยู่ในน้ำ และส่วนที่ตกตะกอน โดยพบส่วนบน (มีปริมาตรออกตะเดคเคนสูง) ในปริมาณที่น้อย ในขณะที่มีส่วนที่ตกตะกอนและกระจายตัวในวัฏภาคต่อเนื่องปริมาณมาก แสดงเห็นว่าทั้งสามมวลโมเลกุลของพอลิแอลแลกติกแอซิด มีประสิทธิภาพในการกักเก็บออกตะเดคเคนต่ำ ทำให้ความหนาแน่นรวมของอนุภาคสูงกว่าหรือใกล้เคียงกับน้ำทำให้ตกตะกอนหรือกระจายตัวในวัฏภาคต่อเนื่อง โดยออกตะเดคเคนที่ไม่ถูกหุ้มจะลอยขึ้นไปอยู่ส่วนบนเช่นดียวกับแคปซูล (ส่วนน้อย) ในทางตรงข้ามกรณีใช้พอลิแอลแลกติกแอซิดมวลโมเลกุลต่ำที่ 12,000 กรัม/โมล เกือบทั้งหมดของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลลอยอยู่ด้านบน (4.4 a) แสดงให้เห็นว่ามวลโมเลกุลดังกล่าวนี้มีประสิทธิภาพที่จะกักเก็บออกตะเดคเคนไว้ภายใน เมื่อนำส่วนบน

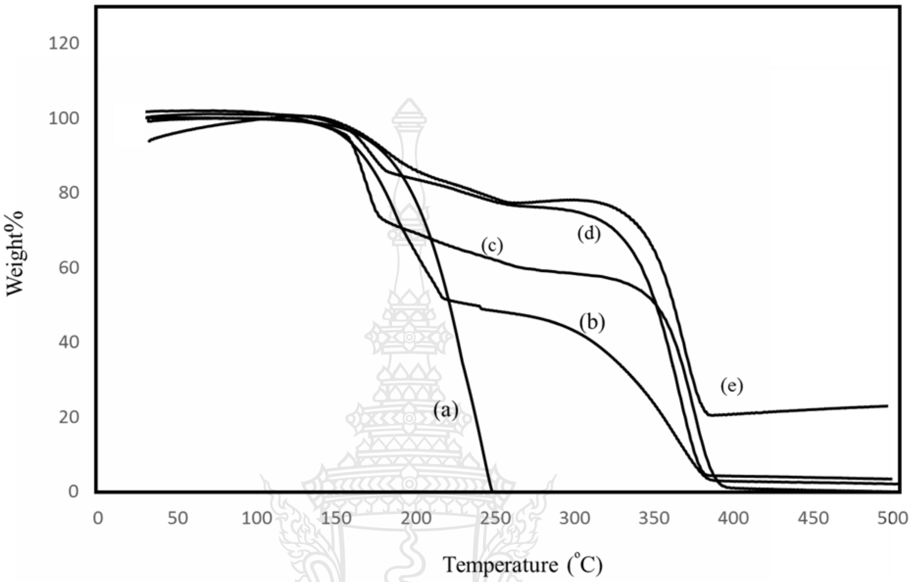
ของทั้ง 4 สภาวะมาล้างด้วยน้ำร้อนเพื่อชะออกตะเดคเคนที่ไม่ถูกหุ้มออกพบว่า จำนวนพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลลดลงเมื่อมวลโมเลกุลของพอลิแอลแลกติกแอซิด เพิ่มขึ้น โดยพบว่ามีพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลร้อยละ 11 36 44 และ 86 สำหรับพอลิแอลแลกติกแอซิดที่มีมวลโมเลกุล 145,000 77,000 28,000 และ 12,000 กรัม/โมล ตามลำดับ



ภาพที่ 4.4 ภาพอิมัลชันของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคน (GPLLA/OD) ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย หลังทำการปั่นเหวี่ยงที่ 3000 รอบต่อนาที โดยใช้พอลิแอลแลกติก-แอซิด ที่มวลโมเลกุลต่างๆ (a) 12,000 (b) 28,000 (c) 77,000 และ (d) 145,000

เมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลแห้งที่เตรียมได้หลังจากล้างออกตะเดคเคนออกมาศึกษาสมบัติทางความร้อน เพื่อเปรียบเทียบกับออกตะเดคเคนบริสุทธิ (ภาพที่ 4.5a) จาก TGA เทอร์โมแกรมการสลายตัวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคนที่ทุกอัตราส่วน (ภาพที่ 4.5 b - e) มีการสลายสองช่วงโดยช่วงแรกเป็นการสลายตัวของออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้มภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ 150-270 องศาเซลเซียส ในขณะที่ช่วงที่สองคือ อุณหภูมิในการสลายตัวของเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ 350-450 องศาเซลเซียส ร้อยละการสลายตัวของออกตะเดคเคนที่ถูกหุ้มในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลคือ ร้อยละการบรรจุของออกตะเดคเคนภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล (% L_E) พบว่าร้อยละการบรรจุจะลดลงตามมวลโมเลกุลของพอลิแอลแลกติกแอซิด (ตารางที่ 4.2) โดยที่มวลโมเลกุลของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดที่ 12,000 กรัม/โมล มีร้อยละการบรรจุออกตะเดคเคนสูงที่สุด (ร้อยละ 49) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับทฤษฎี (ร้อยละ 50) เมื่อทำการคำนวณหาประสิทธิภาพการกักเก็บของออกตะเดคเคนตามสมการที่ 3.2 ของทั้ง 4 สภาวะ ค่าที่ได้จะเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 46 ของพอลิแอลแลกติกแอซิด ที่มีมวลโมเลกุล (145,000 กรัม/โมล) จนถึงร้อยละ 98 ที่มวลโมเลกุลน้อยที่สุด (12,000 กรัม/โมล) การที่มีร้อยละการบรรจุและการกักเก็บต่ำ ในกรณีของพอลิแอลแลกติกแอซิดที่มวลโมเลกุลสูง แคปซูลที่ได้ควรจะตกตะกอน แต่เนื่องจากมีออกตะเดคเคนที่ไม่

ถูกหุ้มจำนวนมากจึงทำให้แคปซูลเหล่านี้กระจายตัวอยู่ภายในชั้นของออกตะเดคเคนและลอยอยู่ชั้นบนของอิมัลชัน และเมื่อทำการล้างออกตะเดคเคนออกจะเหลือแคปซูลในปริมาณน้อย (ร้อยละ 11 – 44) และมีปริมาณออกตะเดคเคนที่ถูกกักเก็บไว้ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลปริมาณน้อย



ภาพที่ 4.5 TGA เทอร์โมแกรมของ ออกตะเดคเคน (a) และ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม ออกตะเดคเคนที่ใช้พอลิแอลแลกติกแอซิดมวลโมเลกุลต่างๆ 12,000 (b), 28,000 (c) , 77,000 (d) และ 145,000 (e) กรัม/โมล

ตารางที่ 4.2 ร้อยละการบรรจุและประสิทธิภาพในการกักเก็บออกตะเดคเคนในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้พอลิแอลแลกติกแอซิดมวลโมเลกุลต่างๆ

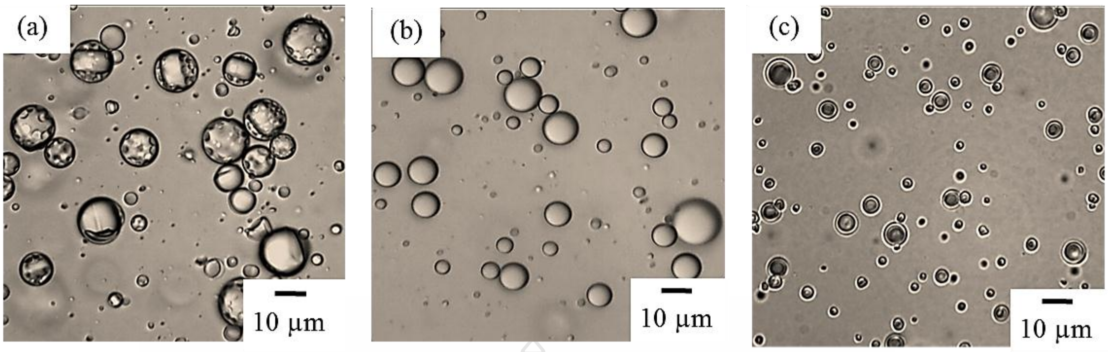
	Loading (% wt)		Encapsulation
	theoretical	Experiment (±SD)[b]	(% wt)
Pure OD	-	-	-
PLLA (12,000)/OD	50	49 ±0.58	98
PLLA (28,000)/OD	50	38 ±1.15	76
PLLA (77,000)/OD	50	26 ±1.15	50
PLLA (145,000)/OD	50	23 ±1.00	46

[b] n= 3

จากร้อยละการบรรจุและกักเก็บออกตะเดคเคนที่สูงของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดที่ 12,000 กรัม/โมล จึงเลือกที่มวลโมเลกุลดังกล่าวศึกษาอัตราส่วนระหว่างไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ วัสดุเก็บความร้อนต่อไป

4.2.1.1 ผลของปริมาณไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ออกตะเดคเคน

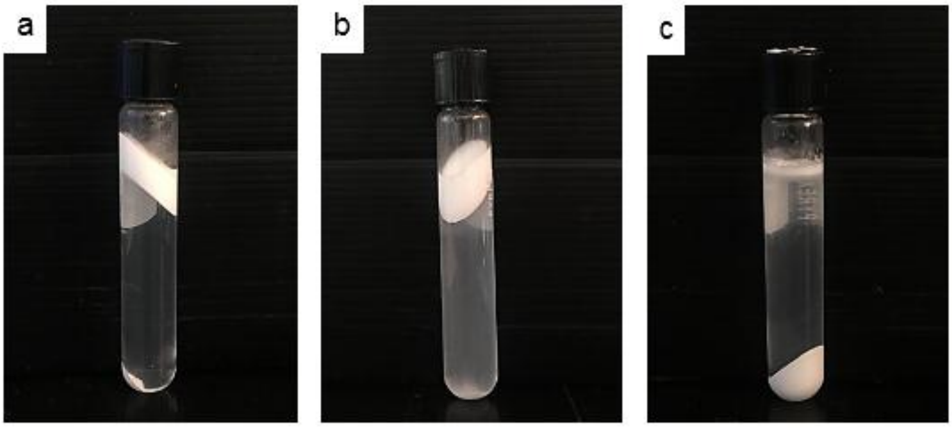
ทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่าง ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด (12,000 กรัม/โมล) ต่อ ออกตะเดคเคน ที่ 40:60 50:50 และ 60:40 ร้อยละโดยน้ำหนัก พบว่า หลังจากการระเหยตัวทำละลายพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ที่ 40:60 พอลิเมอร์ต่อออกตะเดคเคน พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีลักษณะไม่เป็นทรงกลม เกิดการยุบของเปลือกบางส่วนและพบชิ้นส่วนเล็กๆกระจายอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง ซึ่งอาจเกิดการหุ้มที่ไม่สมบูรณ์ดังแสดงในภาพที่ 4.6 (a) ในขณะที่อัตราส่วน 50:50 และ 40:60 พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวเรียบดังแสดงในภาพที่ 4.6 (b และ c)



ภาพที่ 4.6 Optical micrographs พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคน (GPLLA/OD) ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย โดยใช้อัตราส่วนต่างๆของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ออกตะเดกเคน : (a) 40:60 (b) 50:50 และ (c) 60:40

จากภาพ optical microscope จะสอดคล้องกับลักษณะอิมัลชันของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ โดยหลังการระเหยตัวทำลายอิมัลชันที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น และเมื่อนำอิมัลชันไปปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที อิมัลชันที่เตรียมได้เกิดการแยกชั้นเป็นสามชั้นแสดงดังภาพที่ 4.7 โดยอัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ออกตะเดคเคน ที่ 40:60 และ 50:50 จะมีสีขาวขุ่นลอยอยู่ชั้นบนเป็นจำนวนมากในขณะที่ชั้นกลางจะค่อนข้างใส ส่วนชั้นล่างจะมีพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหรือเปลือกของแคปซูลที่แตกอยู่เล็กน้อยเนื่องจากความหนาแน่นรวมของพอลิเมอร์และออกตะเดคเคนมีค่าต่ำกว่าความหนาแน่นของน้ำจึงเป็นผลทำให้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลลอยอยู่ชั้นบน ส่วนที่อัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ออกตะเดคเคน ที่ 60:40 พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลส่วนใหญ่จะตกอยู่ชั้นล่างเนื่องจากในพอลิแมอร์ไมโครแคปซูลจะมีปริมาณของพอลิแอลแลกติกแอซิดที่มากกว่าออกตะเดคเคนจึงทำให้ความหนาแน่นรวมของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลสูงกว่าน้ำจึงตกลงมาชั้นล่าง เมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ตรียมได้มาหาร้อยละผลผลิต จะเห็นได้ว่าที่ปริมาณไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ออกตะเดคเคนที่ 50:50 จะมีปริมาณของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ลอยอยู่ชั้นบนมากที่สุด (ร้อยละ 86) แสดงดังตารางที่ 4.3 ส่วนชั้นบนของอัตราส่วน 40:60 และ 60:40 ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ออกตะเดคเคน จะมีปริมาณที่ ร้อยละ 59 และ 11 ตามลำดับ ในกรณีที่ใช้ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิดในปริมาณที่น้อยกว่าออกตะเดคเคน เปลือกพอลิเมอร์จะหุ้มได้ไม่สมบูรณ์ จึงมีเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลบางส่วนแตกและตกตะกอนอยู่ด้านล่าง (ร้อยละ 30) ในขณะที่ด้านบน (ร้อยละ 59) น่าจะมีทั้งออกตะเดคเคนและพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลผสมกัน ในกรณีของการใช้ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด มากกว่าออกตะเดคเคนพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ได้จะมีความหนาแน่นมากกว่า

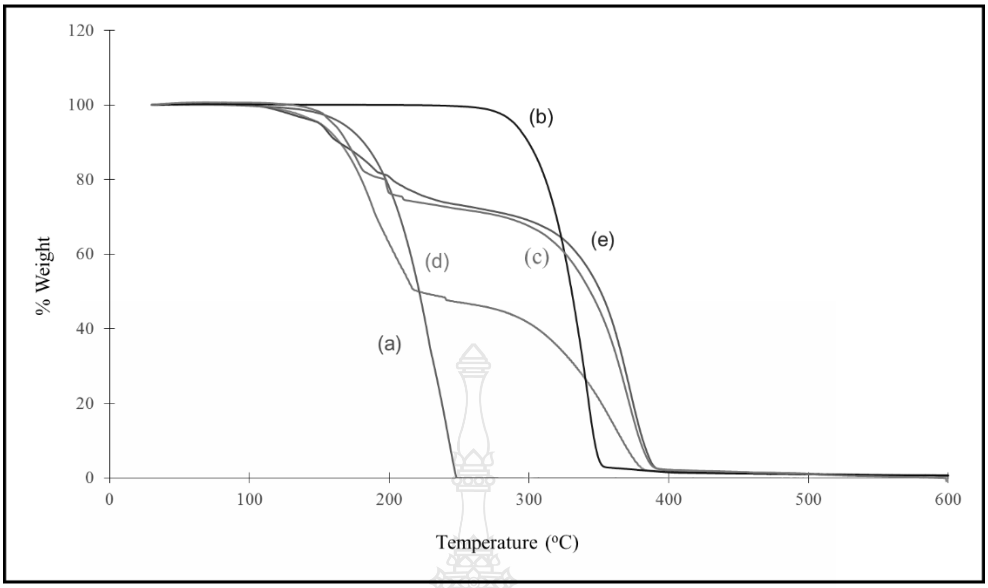
น้ำจึงตกตะกอนอยู่ด้านล่าง (ร้อยละ 82) เมื่อนำส่วนบนของอัตราส่วน 40:60 และ 50:50 และส่วนล่างของอัตราส่วนที่ 60:40 มาทำการล้างเพื่อชะออกตะเดคเคนที่ไม่ถูกหุ้มออก ก่อนนำไปหาปริมาณออกตะเดคเคนด้วยเทคนิค เทอร์โมกราวิเมทรี สเปโทรสโคปี แสดงดังภาพที่ 4.8 ทำให้ได้ร้อยละการบรรจุและประสิทธิภาพการกักเก็บดังตารางที่ 4.4



ภาพที่ 4.7 ภาพอิมัลชันของ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคน (GPLLA/OD) ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย หลังทำการปั่นเหวี่ยงที่ 3000 รอบต่อนาทีโดยใช้ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ออกตะเดคเคนที่อัตราส่วนต่างๆ: (a) 40:60 (b) 50:50 และ (c) 60:40

ตารางที่ 4.3 ปริมาณองค์ประกอบของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ในแต่ละชั้นหลังทำการปั่นเหวี่ยงที่ 3000 รอบต่อนาที ใช้อัตราส่วนต่างๆระหว่างไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ออกตะเดคเคนที่ต่างกัน

	ร้อยละประมาณพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยน้ำหนัก (%wt) ที่อัตราส่วนต่างๆ		
	40:60	50:50	60:40
PLLA/OD (ชั้นบน)	58.92	86.30	10.52
PLLA/OD (ชั้นกลาง)	10.94	1.25	7.87
PLLA/OD (ชั้นล่าง)	30.14	12.45	81.61



ภาพที่ 4.8 TGA เทอร์โมแกรมของ ออกตะเดคเคน (a) และ ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลก แอซิด (b) และ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้ม ออกตะเดคเคน ที่ใช้อัตราส่วนต่างๆของไกลโคไลซ์พอลิ-แอลแลกติก แอซิดต่อ ออกตะเดคเคน: 40:60 (c) 50:50 (d) และ 60:40 (e)

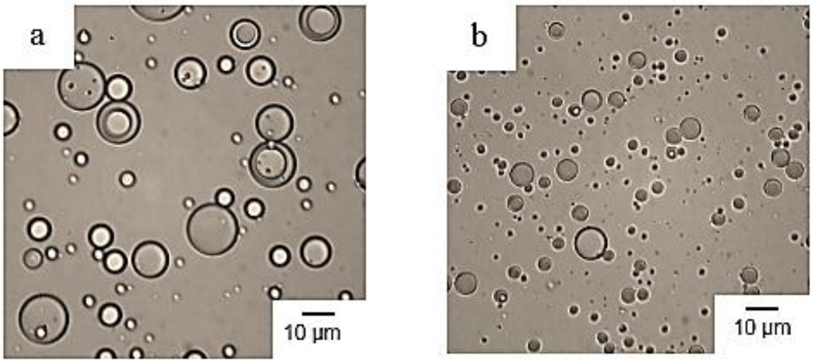
ตารางที่ 4.4 ร้อยละการบรรจุและประสิทธิภาพในการกักเก็บออกตะเดคเคนในพอลิเมอร์ไมโคร-แคปซูลที่ใช้อัตราส่วนต่างๆของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ออกตะเดคเคน

	Loading (% wt)		Encapsulation
	theoretical	Experiment (±SD) [b]	(% wt)
PLLA /OD (40:60)	60	25 ±0.87	42
PLLA /OD (50:50)	50	49 ±0.58	98
PLLA /OD (60:40)	40	27 ±0.00	68

[b] n= 3

จากการศึกษาพบว่าการใช้อัตราส่วนที่ 50:50 จะให้ร้อยละการบรรจุและประสิทธิภาพการกักเก็บสูงสุด ในส่วนของ 40:60 เนื่องจากการหุ้มออกตะเดคเคนได้ไม่สมบูรณ์ทำให้มีการกักเก็บน้อยที่สุด ดังนั้นจึงเลือกอัตราส่วนที่ 50:50 ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ออกตะเดคเคนเพื่อใช้ในการศึกษาขั้นต่อไป

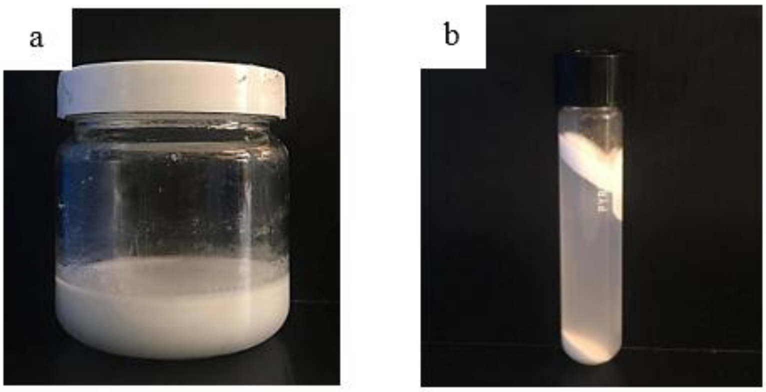
ในการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการใช้พาราฟินบริสุทธิ เช่นออกตะเดคเคน จะทำให้ต้นทุนการผลิตสูงดังนั้นจึงสนใจเปลี่ยนเป็นพาราฟินเกรดทางการค้าคือ รูบิเทอร์ม 27 เนื่องจากต้นทุนต่ำกว่า ในขณะที่มีอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะใกล้เคียงกัน ซึ่งเหมาะแก่การนำไปใช้ในอุตสาหกรรม ดังนั้นในขั้นตอนนี้จึงเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 โดยใช้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมจากขั้นตอนที่ผ่านมา พบว่าก่อนระเหยตัวทำละลายอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลม ขนาดใหญ่บางอนุภาคมีการแยกเฟส ดังแสดในภาพที่ 4.9 (a) และหลังจากการระเหยตัวทำละลายพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ มีลักษณะไม่เป็นทรงกลม เกิดการแยกวัฏภาคชัดเจน โดยด้านที่มีพาราฟินจะมีพอลิเมอร์ในปริมาณน้อยเคลือบอยู่ ดังแสดงในภาพที่ 4.9 (b)



ภาพที่ 4.9 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม27 (GPLLA/RT27) ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย โดยใช้อัตราส่วนของพอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ รูบิเทอร์ม27 ที่ 50:50 ก่อน (a) และหลัง (b) กระบวนการระเหยตัวทำละลาย

จากการศึกษาลักษณะอิมัลชันของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ หลังการระเหยตัวทำลายอิมัลชันที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นเช่นเดียวกันกับการกักเก็บออกตะเดคเคน ดังแสดงในภาพที่ 4.10 (a) และเมื่อนำอิมัลชันไปปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที อิมัลชันที่เตรียมได้เกิดการแยกชั้นเป็นสามชั้นเช่นเดียวกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.10 (b) ตารางที่ 4.5 โดยชั้นบนมีปริมาณประมาณร้อยละ 67 และเมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ล้างรูบิเทอร์ม 27 ออกแล้วมา

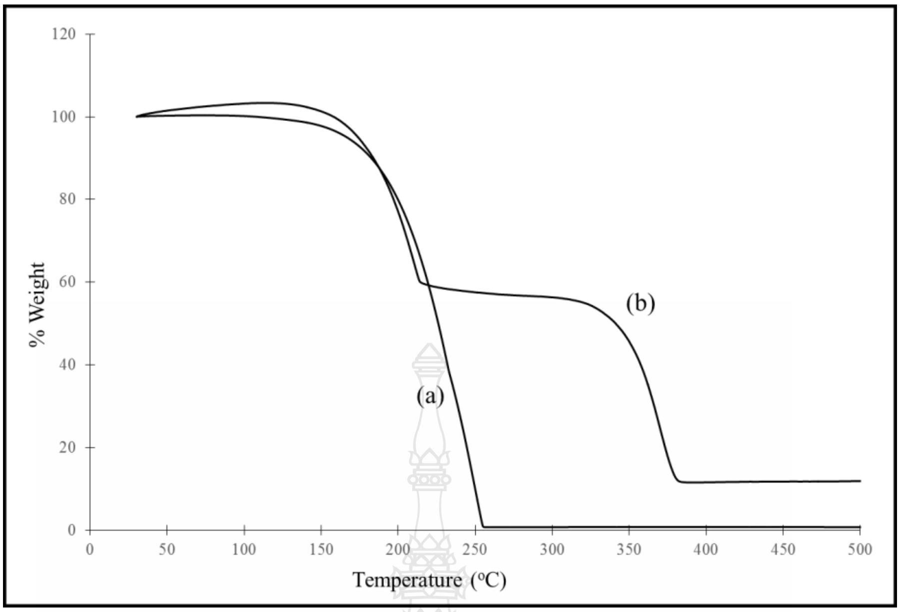
ศึกษาสมบัติทางความร้อนดังแสดงในภาพที่ 4.11 พบปริมาณของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกกักเก็บอยู่ภายใน ร้อยละ 46 มีประสิทธิภาพในการหุ้มที่ ที่ร้อยละ 92 ดังแสดงในภาพที่ 4.11 และ ตารางที่ 4.6



ภาพที่ 4.10 อิมัลชันของ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 (GPLLA/RT27) ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย ก่อน (a) และหลัง (b) ทำการปั่นเหวี่ยงที่ 3000 รอบต่อนาที

ตารางที่ 4.5 ปริมาณของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ในแต่ละชั้นหลังทำการปั่นเหวี่ยงที่ 3000 รอบต่อนาทีโดยใช้อัตราส่วนระหว่างไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50:50

	ร้อยละประมาณพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยน้ำหนัก (%wt)
	50:50
PLLA/RT27 (ชั้นบน)	67
PLLA/RT27 (ชั้นกลาง)	10
PLLA/RT27 (ชั้นล่าง)	23



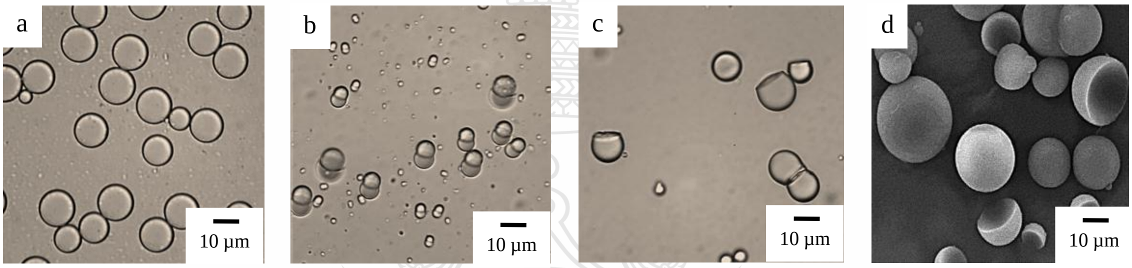
ภาพที่ 4.11 TGA เทอร์โมแกรมแสดงการสลายตัวของ รูบิเทอร์ม 27 (RT27) (a) และ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่อยู่ในชั้นบนหลังทำการล้างรูบิเทอร์ม 27 (b)

ตารางที่ 4.6 ร้อยละการบรรจุ และประสิทธิภาพในการกักเก็บรูบิเทอร์ม 27 ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้อัตราส่วนของ ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ รูบิเทอร์ม27 ที่ 50:50

	Loading (wt %)		%encapsulation (%wt)
	theoretical	Experiment[b] (±SD)[b]	
Pure RT27	-	-	-
PLLA /RT27	50	46 ±0.58	92

[b] n= 3

แม้ว่าจะประสบผลสำเร็จในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีประสิทธิภาพในการกักเก็บพาราฟิน (ทั้งออกตะเดคเคน และรูบิเทอร์ม27 ค่อนข้างสูง) อย่างไรก็ตาม พบว่าเปลือกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลไม่แข็งแรง และมีการแยกวัฏภาคระหว่างพอลิเมอร์กับรูบิเทอร์ม 27 ชัดเจน โดยจะเห็นได้จากหลังจากการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลได้ 1 สัปดาห์แล้วทำให้แห้ง หลังจากนั้นเมื่อนำพอลิเมอร์มากระจายตัวในน้ำอีกครั้ง พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้านที่มีรูบิเทอร์ม 27 จำนวนมากได้หายไปอาจเนื่องมาจากเปลือกแตก และรูบิเทอร์ม 27 หลุดออกไป แสดงดังภาพที่ 4.12 สาเหตุสำคัญน่าจะมาจากการแยกวัฏภาคระหว่าง รูบิเทอร์ม 27 กับ ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ทำให้ด้านที่มีรูบิเทอร์ม 27 จำนวนมาก (มีพอลิเมอร์น้อย) ไม่แข็งแรง ดังนั้น ในขั้นต่อไปจะทำการโคพอลิเมอร์กับมอนอเมอร์เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์กับรูบิเทอร์ม 27 และเพิ่มความแข็งแรงให้กับเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

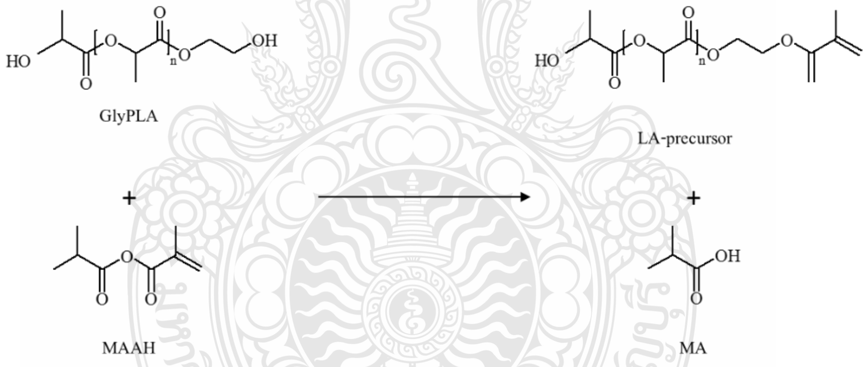


ภาพที่ 4.12 Optical (a-c) และ SEM (d) micrographs พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ก่อน (a) และ หลัง (b) ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย และอนุภาคหลังทำให้แห้งและมากระจายตัวในน้ำ(c)

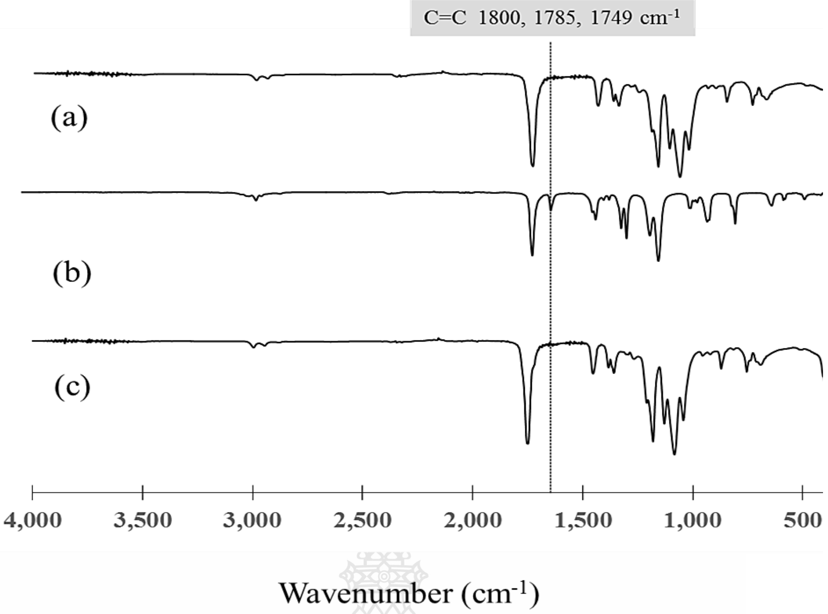
4.2.2 เตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

4.2.2.1 การปรับเปลี่ยนหมู่ปลายสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดให้มีพันธะคู่ที่ปลายสายโซ่

ในการที่จะนำพอลิแอลแลกติกแอซิดมาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยผ่านกลไกการสังเคราะห์แบบอนุมูลอิสระ ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด (12,000 กรัม/โมล) จะถูกทำให้มีพันธะคู่ โดยทำปฏิกิริยากับเมทาคริลิค แอนไฮไดร์ด กลไกการเกิดปฏิกิริยา แสดงดังภาพที่ 4.13 อย่างไรก็ตามเมื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชั่นต่างๆของพอลิเมอร์หลังการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับเมทาคริลิค แอนไฮไดร์ด และ ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดด้วยเทคนิค ฟูเรียร์ ทรานฟอร์ม อินฟา-เรดสเปคโตรสโคปี แสดงดังภาพที่ 4.14 พบว่ามีพีคสำคัญต่างๆของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด (ภาพที่ 4.14 a) ในพอลิเมอร์หลังการทำปฏิกิริยา (ภาพที่ 4.14 c) แต่ไม่พบพีคของพันธะคู่ที่มีเลขความยาวคลื่นประมาณ 1,750 cm^{-1} ดังเช่น สเปกตรัมของเมทาคริลิค แอนไฮไดร์ด (ภาพที่ 4.14 b)



ภาพที่4.13 กลไกลการเพิ่มพันธะคู่ที่ปลายสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติค แอซิด โดยการทำปฏิกิริยากับเมทาคริลิค แอนไฮไดรด์



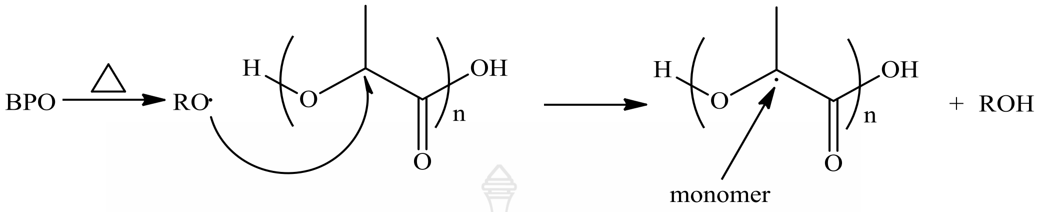
ภาพที่ 4.14 AIR-FTIR spectra ของ GPLLA (a), MAAH (b), GPLLA:MAAH 1: 4 (c)

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าไม่สามารถเพิ่มพันธะคู่ (หรือมีจำนวนน้อย) ลงบนสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด โดยการทำปฏิกิริยากับเมทาคริลิค แอนไฮไดร์ด เนื่องจากสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด มีหมู่ไฮดรอกซี (-OH) เพียงสองตำแหน่งที่ปลายสายโซ่ซึ่งอาจทำให้สัญญาณของเทคนิค ฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟาเรดสเปกตรัมต่ำจนไม่สามารถตรวจวัดได้ นอกจากนี้ หากสามารถเติมพันธะคู่ลงบนปลายสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดได้ จำนวนพันธะคู่ที่มีน่าจะไม่เพียงพอต่อการเชื่อมต่อกับโคมอนอเมอร์ได้ ดังนั้นจึงได้ทำการปรับเปลี่ยนวิธีการเตรียมเปลือกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลใหม่ในขั้นตอนต่อไป

4.2.2.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการโคพอลิเมอร์ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดกับมอนอเมอร์

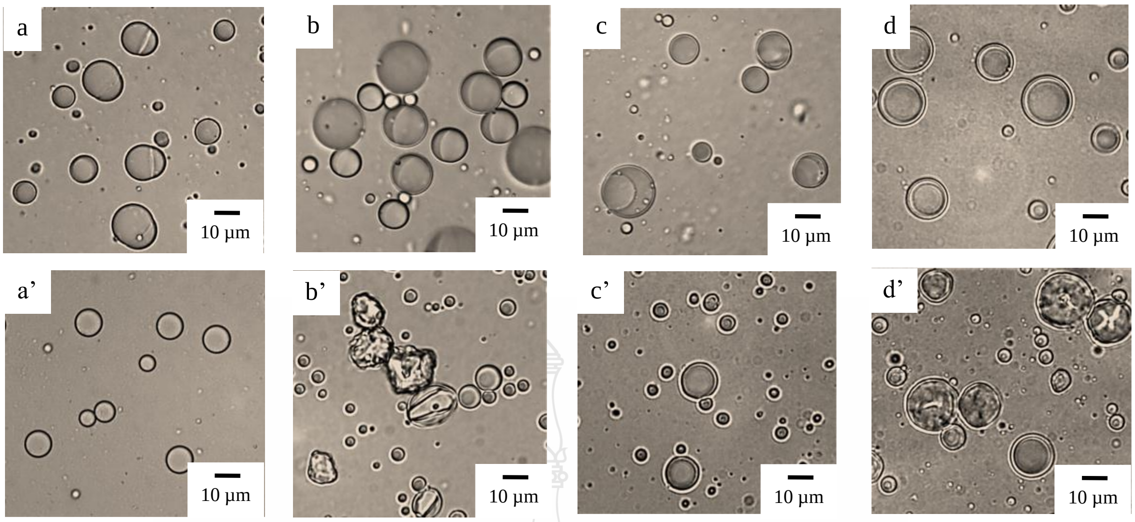
จากการทดลองที่ผ่านมาพบว่าไม่สามารถปรับเปลี่ยนหมู่ปลายสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดได้ ดังนั้นจึงได้ทำการเปลี่ยนวิธีการกราฟต์มอนอเมอร์ลงบนสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยทำการกราฟต์ลงไปตรงกลางสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติค แอซิดโดยตรง ซึ่งไม่จำเป็นต้องปรับเปลี่ยนหมู่ปลายสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด แต่จะอาศัยอนุมูลอิสระ (RO•) ที่มีขั้วสูงที่ได้จากการแตกตัวของ เบนโซอิล เปอร์ออกไซด์ สามารถจับกับไฮโดรเจนตำแหน่งตรงกลางของสายโซ่

ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลคติก แอซิด ทำให้ไฮโดรเจนหลุดออกและตำแหน่งนั้นจะเกิดเป็นอนุมูลอิสระ ซึ่งจะสามารถเกิดการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ผ่านกลไกอนุมูลอิสระได้เมื่อมีมอนอเมอร์ตัวอื่นเข้ามาทำปฏิกิริยา กลไกดังแสดงในภาพที่ 4.15

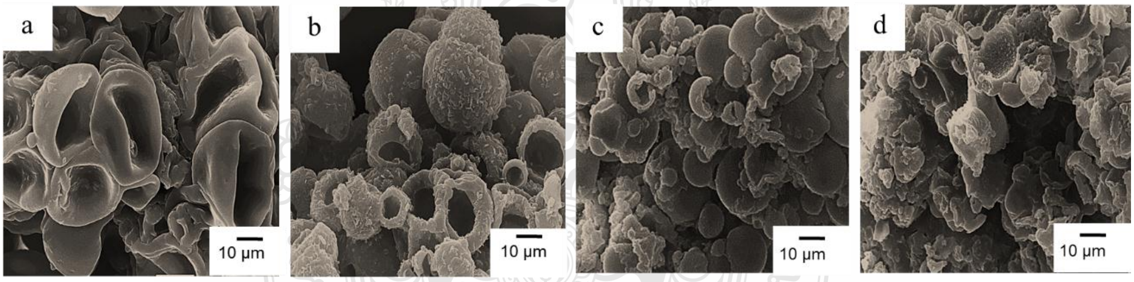


ภาพที่ 4.15 กลไกการเกิดอนุมูลิสระที่สายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลคติก แอซิดโดยการจับอะตอมไฮโดรเจนของอนุมูลอิสระที่มีขั้ว

ดังนั้นมอนอเมอร์ที่เข้ากันได้ทางชีวภาพชนิดต่างๆจึงถูกใช้นำมากราฟต์ลงบนสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด เช่นคือ เมทิล เมทาคริเลท ไกลซิดิล เมทาครีเลท เอทิลีนไกลคอล ไดเมทาคริเลท และ โพลีเอทิลีน ไกลคอล ไดอะคริเลท ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย หลังจากการเตรียมหยด พบว่ามีการแยกวัฏภาคภายในหยดเกิดขึ้นอย่างชัดเจนในกรณีของเมทิล เมทาคริเลท เอทิลีนไกลคอล ไดเมทาคริเลท และ โพลีเอทิลีน ไกลคอล ไดอะคริเลท และเมื่อหลังทำการสังเคราะห์ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จากทั้งสามโคมอนอเมอร์เกิดเป็นพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลไม่ชัดเจน ดังแสดงในภาพที่ 4.16 b’- d’ โดยส่วนใหญ่อนุภาคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลจะเกิดการแตก ซึ่งผลดังกล่าวนี้สอดคล้องกับการตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ดังแสดงในภาพที่ 4.17 b – d ในทางตรงกันข้าม เมื่อใช้ไกลซิดิล เมทาคริเลท เป็นโคมอนอเมอร์ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะทรงกลม แสดงดังภาพที่ 4.16 a’ และ 4.17 a แม้ว่าก่อนสังเคราะห์หยดมอนอเมอร์จะมีการแยกวัฏภาคภายใน (ภาพที่ 4.16 a) และเมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหลังทำการล้าง และทำให้แห้งไปศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด พบว่า โคพอลิเมอร์ที่กราฟต์ด้วยไกลซิดิลเมทาคริเลทเกิดการยุบตัวของเปลือกซึ่งอาจเกิดจากรูบิเทอร์ม 27 มีปริมาตรที่ลดลงที่อุณหภูมิห้อง (สถานะของแข็ง) ทำให้ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีช่องว่างเมื่อแรงดันภายนอกสูงกว่าแรงดันภายใน จึงทำให้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลยุบตัวได้



ภาพที่4.16 optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a - d) และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล (a' – d') ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้โคมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ : ไกลซิดิล เมทาครีเลท (a, และ a') เมทิล เมทาคริเลท (b และ b') เอทิลีนไกลคอล-ไดเมทาคริเลท (c และ c') และ โพลีเอทิลีน ไกลคอล ไดอะคริเลท (d และ d')



ภาพที่4.17 SEM micrograph ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 หลังทำการล้างด้วย 2- โพพานอล โดยใช้โคมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ: ไกลซิดิล เมทาครีเลท (a) เมทิล เมทาคริเลท (b) เอทิลีนไกลคอล ไดเมทาคริเลท (c) และ โพลีเอทิลีน ไกลคอล ไดอะคริเลท (d)

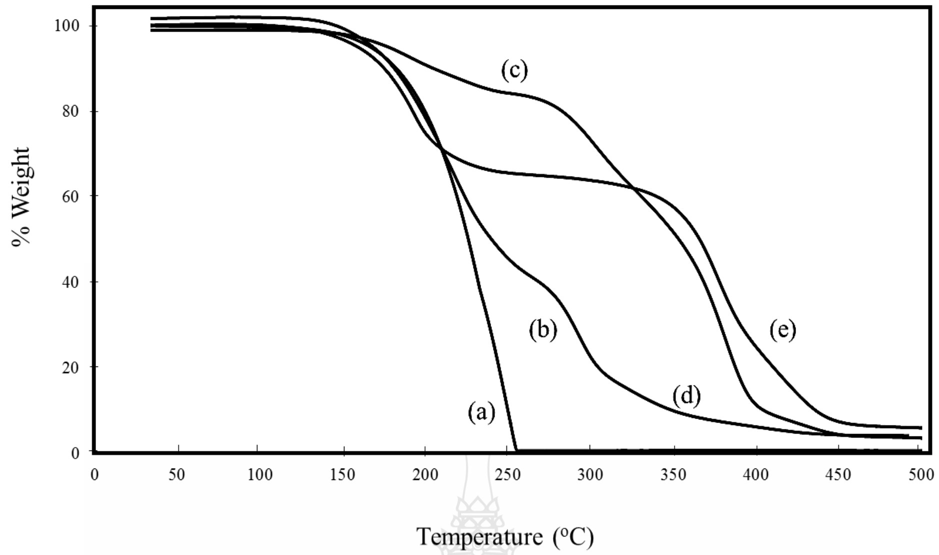
จากผลการทดลองอาจเป็นไปได้ว่า ไกลซิดิล เมทาคริเลท ไม่เพียงแต่กราฟลงบนสายโซ่ได้ดีแต่ยังสามารถเชื่อมต่อที่ปลายสายโซ่ของพอลิแอลแลกติกแอซิด (ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล) ผ่านการเปิดวงของอิพอกไซด์ของไกลซิดิล เมทาคริเลท การเข้ากันของพอลิเมอร์ทั้งสองจึงเกิดได้ดีกว่าโคมอนอเมอร์ชนิดอื่นๆ เมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมาศึกษาร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่กราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ทั้ง 4 ชนิดมีร้อยละเปลี่ยน

มอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ที่สูง (ร้อยละ 80 – 100) ดังตารางที่ 4.7 ในขณะที่ร้อยละการบรรจุของรูบิเทอร์ม 27 ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล (หลังจากล้างด้วยเมทานอล) ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริ สเปคโตรสโคปี เมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 (130 – 260 องศาเซลเซียส) ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้โคพอลิเมอร์ต่างๆ กับ รูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ (140 – 260 องศาเซลเซียส) แสดงดังภาพที่ 4.18 สามารถยืนยันได้ว่า รูบิเทอร์ม 27 ถูกหุ้มอยู่ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล โดยร้อยละการบรรจุของรูบิเทอร์ม 27 สามารถหาได้จากร้อยละของน้ำหนักที่สลายตัวไป (% weight loss) ตามที่มีพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลแตก สำหรับการโคพอลิเมอร์กับเมทิล เมทาคริเลท (ภาพที่ 4.18 c) เอทิลีนไกลคอล ไดเมทาคริเลท (ภาพที่ 4.18 d) และ โพลีเอทิลีน ไกลคอล ไดอะคริเลท (ภาพที่ 4.18 e) ร้อยละการบรรจุที่ได้จึงน้อยกว่า 42 ดังตารางที่ 4.7 ในขณะที่การโคพอลิเมอร์ด้วยไกลซิดิล เมทาคริเลท เปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีความสมบูรณ์ ดังนั้นร้อยละการบรรจุที่ได้จึงสูง (ร้อยละ 48) ซึ่งเข้าใกล้กับค่าที่ได้จากการคำนวณ (ร้อยละ 50) ตามสมการที่ 3.1 นอกจากนี้ เมื่อคำนวณร้อยละการกักเก็บตามสมการที่ 3.2 จะได้ค่าที่ค่อนข้างสูง (ร้อยละ 96) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการใช้เปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยการโคพอลิเมอร์ระหว่างไกลโคไลซ์พอลิแอล แลกติกแอซิดกับไกลซิดิล เมทาคริเลท จะให้ประสิทธิภาพในการกักเก็บรูบิเทอร์ม 27 สูงที่สุด ดังนั้นจึงเลือกใช้โคมอนอเมอร์ดังกล่าวในขั้นตอนต่อไป

ตารางที่ 4.7 ร้อยละมอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุ และประสิทธิภาพในการกักเก็บรูบิเทอร์ม27 ที่ถูกหุ้มไว้ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ที่มีการโคมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิคกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

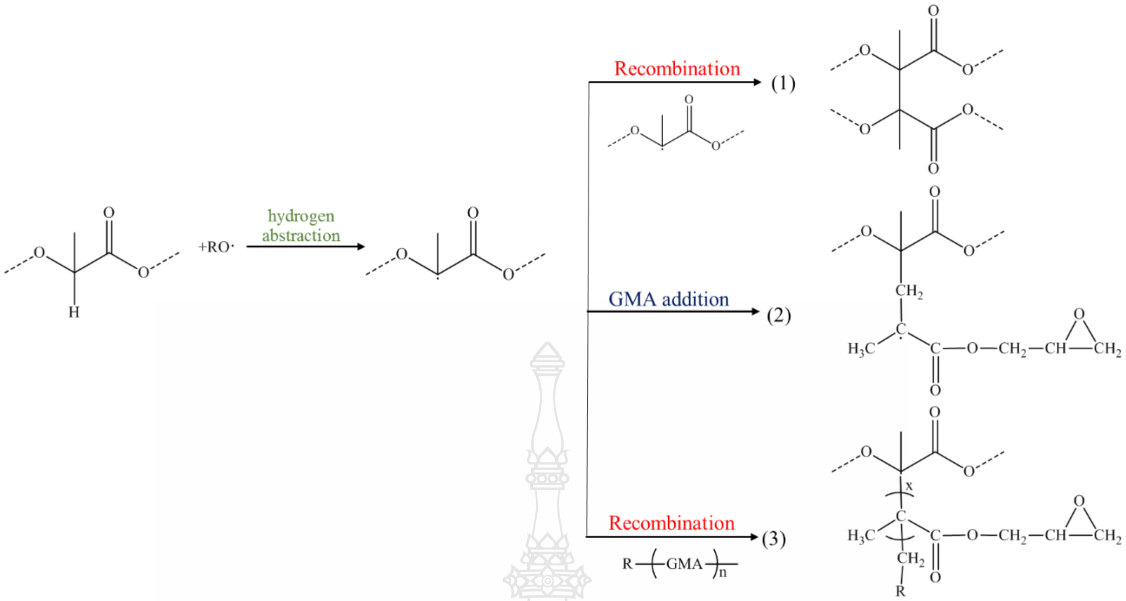
	%conversion	Loading (wt %)		%Encapsulation
		theoretical	Experiment[b]	
GPLLA-g-GMA /RT27	100	50	48 ±0.18	96
GPLLA-g-MMA /RT27	100	50	15 ±0.52	30
GPLLA-g-EGDMA /RT27	96	53	42 ±0.24	79
GPLLA-g-PEGDA /RT27	81	55	36 ±0.32	66

[b] n=3



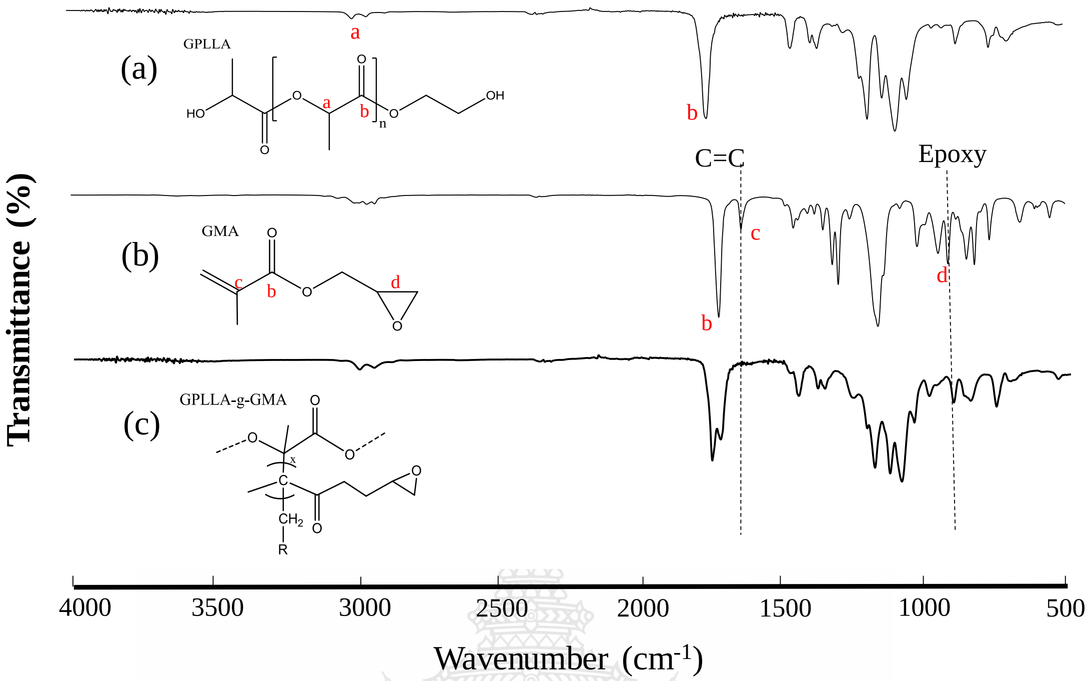
ภาพที่ 4.18 TGA เทอร์โมแกรมของ รูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์ (a) และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 หลังจากทำการล้างด้วย เมทานอล ที่มีโคมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ : (b) ไกลซิดิลเมทาครีเลท (c) เมทิล เมทาคริเลท (d) เอทิลีนไกลคอล ไดเมทาคริเลท และ (e) โพลีเอทิลีน ไกลคอลไดอะคริเลท

เป็นที่ทราบกันดีว่าอนุมูลอิสระ (RO·) ที่แตกตัวมาจากเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ เป็นอนุมูลอิสระชนิดที่มีขั้วและมีประสิทธิภาพสูงในการจับไฮโดรเจนอะตอมที่ตำแหน่ง α- คาร์บอน ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด [135] ดังนั้นจะทำให้สายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิดเกิดเป็นสายโซ่ที่พร้อมจะเกิดการเชื่อมต่อพันธะผ่านกลไกอนุมูลอิสระโดยมีโอกาสที่จะเกิด ปฏิกิริยา 3 รูปแบบ (1) เกิดการรวมตัวของสายโซ่ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดที่มีอนุมูลอิสระ (2) เกิดการกราฟต์ของไกลซิดิล เมทาคริเลทลงบนสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด และ (3) เกิดการรวมตัวกันระหว่างสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด และ พอลิ (ไกลซิดิล เมทา-คริเลท) แสดงดังภาพที่ 4.19 ในการที่จะยืนยันการเกิดกราฟต์ของไกลซิดิล เมทาคริเลทลงบนสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ตามภาพที่ 4.19 (2) ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยไม่ได้เติมรูบิเทอร์ม 27 และทำพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ให้บริสุทธิ์ โดยตกตะกอนในเมทานอล [136] พบว่าพอลิเมอร์ที่ได้ประมาณ 80% ซึ่งน่าจะเป็นไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกกราฟต์ด้วยพอลิ (ไกลซิดิล เมทาคริเลท) เนื่องจากพอลิ (ไกลซิดิล เมทาคริเลท) จะถูกกำจัดออก



ภาพที่ 4.19 กลไกการเกิดอนุมูลอิสระที่สายโซ่ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลคติก แอซิด โดยใช้อนุมูลอิสระที่มีขั้ว และกลไกที่เป็นไปได้เมื่อสังเคราะห์พอลิเมอร์เมื่อมีไกลซิดิล เมทาคริเลท [137]

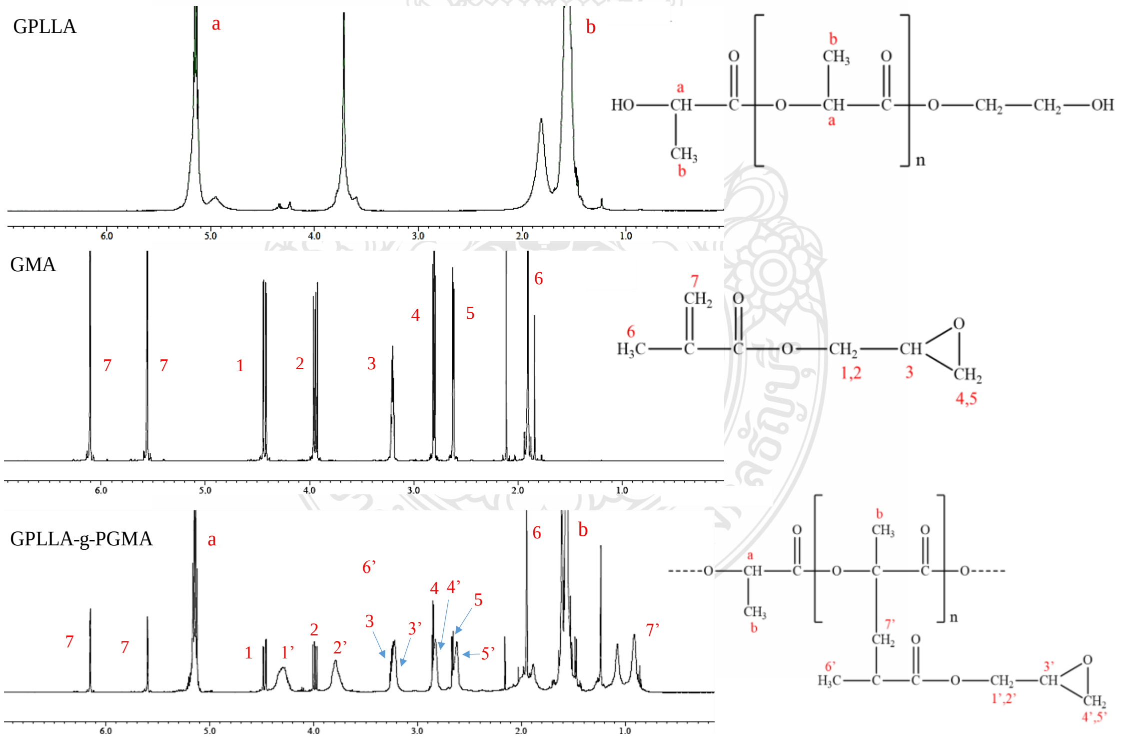
อย่างไรก็ตาม ได้ทำการหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคฟลูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟาเรดสเปคโตรสโคปี โดยจะทำการเปรียบเทียบสเปคตรัมที่ได้ (ภาพที่ 4.20 c) กับสเปกตรัมของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด (ภาพที่ 4.20 a) และของไกลซิดิล เมทาคริเลท (ภาพที่ 4.20 b) พบว่าในกรณีของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดพบพีคที่สำคัญคือ ที่ 3000 – 2940 cm^{-1} และ 1190 - 1090 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะ C-H และ O-C=O ตามลำดับ ในขณะที่พีคสำคัญของไกลซิดิล เมทาคริเลท คือ 910 และ 1650 cm^{-1} คือการสั่นของหมู่อีพอกซีและ C=C ตามลำดับ ซึ่งเมื่อพิจารณาสเปกตรัมของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้หลังจากการทำให้บริสุทธิ์แล้ว จะยังพบพีกที่สำคัญของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด และ ไกลซิดิล เมทาคริเลท นอกจากนี้หลักฐานสำคัญคือ พบพีกการดูดกลืนของ C=C ที่1650 cm^{-1} ได้หายไป (หรือเหลือน้อย) ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีการเชื่อมต่อสายโซ่ของพอลิไกลซิดิล เมทาคริเลท กราฟต์ลงบนสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด



ภาพที่ 4.20 FT-IR spectra ของ GPLLA (a), pure GMA (b) และ GPLLA-g-GMA (c)

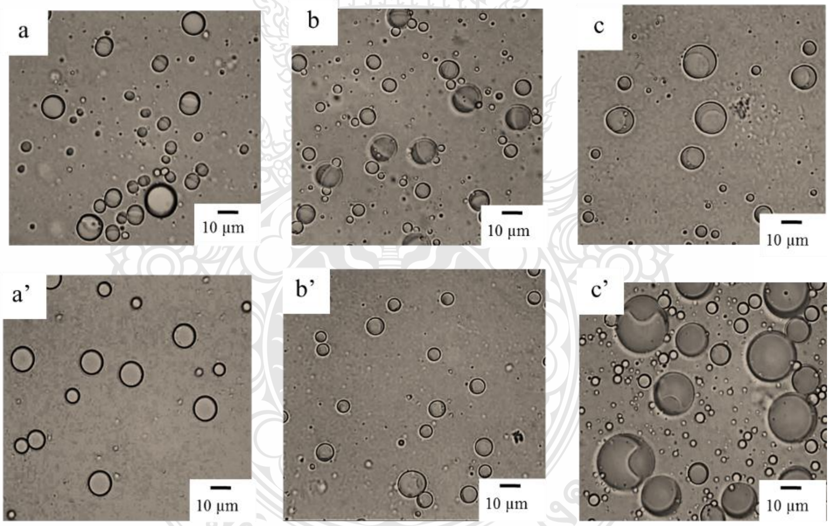
นอกจากนี้ยังได้ทำการตรวจสอบการกราฟต์ของไกลซิดิล เมทาคริเลทลงบนสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด โดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรเมทรี ซึ่งได้ทำการเปรียบเทียบสเปกตรัมของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดกราฟต์ด้วยไกลซิดิล เมทาคริเลท กับไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดและไกลซิดิล เมทาคริเลท แสดงดังภาพที่ 4.21 ซึ่งพบว่าโปรตอนของหมู่มีไทน์ (methine) และหมู่เมทิล (methyl) ของสายโซ่ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ในสเปกตรัมของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด (ภาพที่ 4.21 a) และของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดกราฟต์ด้วยไกลซิดิล เมทาคริเลท (ภาพที่ 4.21 c) เกิดที่ตำแหน่ง 5.2 และ 1.6 ตามลำดับ ส่วนโปรตอนองค์ประกอบสำคัญในไกลซิดิล เมทาคริเลท เช่น CH CH_2 และ CH_3 (จะกำหนดเป็นเลข 1-7 ในโครงสร้างไกลซิดิล เมทาคริเลท) จะพบอยู่ในช่วง 1.9 – 6.2 ppm โดยจะพบทั้งในสเปกตรัมของไกลซิดิล เมทาคริเลท (ภาพที่ 4.21 b) และ ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดกราฟต์ด้วยไกลซิดิล เมทาคริเลท (ภาพที่ 4.21 c) โดยในกรณีของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดกราฟต์ด้วยไกลซิดิล เมทาคริเลท ขนาดของพีกเหล่านี้จะลดลงเมื่อเทียบกับในไกลซิดิล เมทาคริเลท

นอกจากนี้จะพบพีกใหม่เกิดขึ้นในสเปกตรัมของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดกราฟต์ด้วยไกลซิดิล เมทาคริเลท ซึ่งเป็นโปรตรอนของ CH CH_2 และ CH_3 ของสายโซ่พอลิเมอร์พอลิ(ไกลซิดิล เมทาคริเลท) (กำหนดตัวเลข 1' - 7' ในโครงสร้าง) จะพบที่ช่วง 0.9 – 4.5 ppm การเคลื่อนตำแหน่งของพีกโปรตรอนเหล่านี้ เนื่องจากมีการกราฟต์พอลิ (ไกลซิดิล เมทาคริเลท) ลงบนสายโซ่ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด [138, 139] นอกจากนี้ยังคงพบพีกของโปรตรอนของมีไทน์ (7) และเมทิล (6) ของไกลซิดิล เมทาคริเลท มอนอเมอร์ในสายโซ่ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดกราฟต์ด้วยไกลซิดิล เมทาคริเลท อาจเนื่องมาจากที่ปลายสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด บางส่วนในกราฟต์โคพอลิเมอร์จะถูกปิดด้วยไกลซิดิล เมทาคริเลท มอนอเมอร์ของอิพอกไซด์ ผลดังกล่าวนี้สอดคล้องกับผลของเทคนิคฟลูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟาเรดสเปคโตรสโคปี ที่ชี้ให้เห็นว่าพอลิ (ไกลซิดิล เมทาคริเลท) กราฟต์ลงบนสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ซึ่งเป็นเหตุผลสำคัญที่สนับสนุนผลการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้เปลือกเป็นไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดกราฟต์ด้วยไกลซิดิล เมทาคริเลทที่อนุภาคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีเปลือกที่แข็งแรงกว่าโคพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ

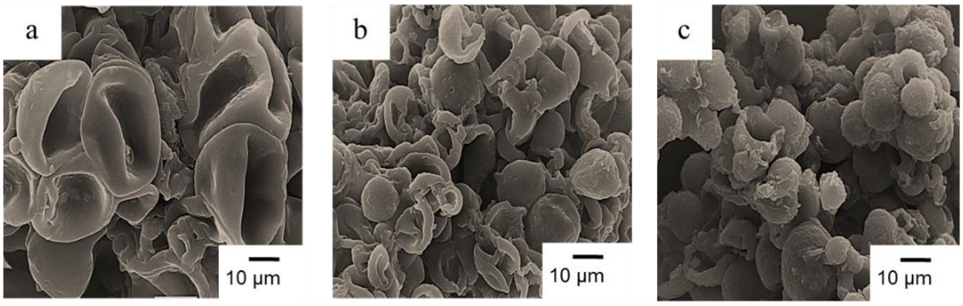


ภาพที่ 4.21 ^{1}H NMR สเปกตรัม ของ GPLLA (a), pure GMA (b) และ GPLLA-g-GMA (c)

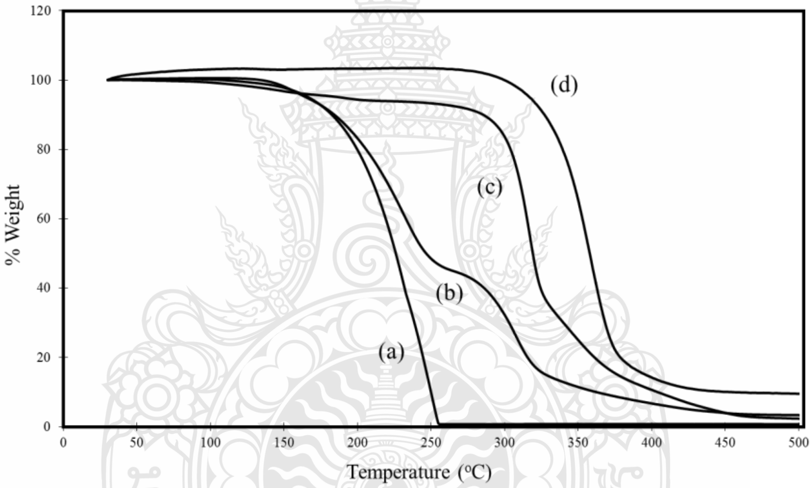
ในการที่จะทำให้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ปริมาณของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดจะปรับเพิ่มมากขึ้นในอัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ไกลซิดิลเมทาคริเลทจาก 1:1 เป็น 3:2 และ 4:1 ในขณะที่ยังคงปริมาณของรูบิเทอร์ม 27 ไว้ที่ร้อยละ 50 เท่าเดิม จากภาพกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของหยดมอนอเมอร์ (ก่อนสังเคราะห์) และอนุภาคไมโครแคปซูลของทั้งสามสภาวะการทดลอง แสดงดังภาพที่ 4.22 การแยกวัฏภาคภายในหยดมอนอเมอร์จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด แสดงดังภาพที่ 4.22 b และ c แม้ว่าในสภาวะแขวนลอยจะดูเสถียรไม่เกาะกันเป็นก้อน แต่หลังจากทำให้แห้งและล้างแคปซูลจะเกิดการแตกของแคปซูลจำนวนมาก (ภาพที่ 4.23 b และ c) จาก TGA เทอร์โมแกรมการสลายตัวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเทียบกับรูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์ แสดงดังภาพที่ 4.24 จะสามารถหาปริมาณของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกกักเก็บในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลได้ ซึ่งร้อยละการบรรจุของรูบิเทอร์ม 27 ประมาณร้อยละ 15 และ 2 สำหรับอัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ไกลซิดิลเมทาคริเลทที่ 3:2 และ 4:1 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.8



ภาพที่ 4.22 optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a - c) และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a' – c') ที่อัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ไกลซิดิลเมทาคริเลทต่างๆ 1:1 (a, a'), 3:2 (b, b') และ 4:1 (c, c')



ภาพที่ 4.23 SEM micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้อัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ไกลซิดิลเมทาคริเลทต่างๆ 1:1 (a) 3:2 (b) และ 4:1 (c)



ภาพที่ 4.24 TGA เทอร์โมแกรมการสลายตัวของ รูบิเทอร์ม 27 (a) และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 (หลังจากทำการล้างด้วย 2- โพพานอล) โดยใช้อัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ไกลซิดิลเมทาคริเลทที่ 1:1 (b), 3:2 (c) และ 4:1 (d)

ตารางที่ 4.8 ร้อยละการบรรจุ ประสิทธิภาพในการหุ้มของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มไว้ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ที่ใช้อัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ไกลซิดิลเมทาคริเลทที่ 4:1, 3:2 และ 1:1

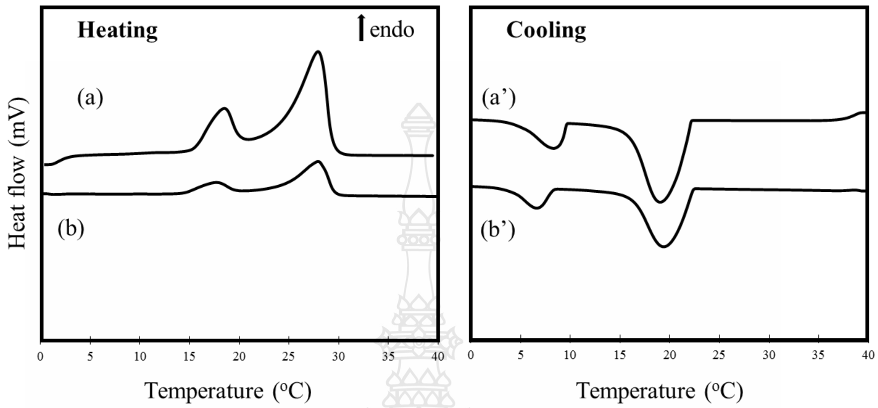
	%conversion	Loading (wt%)		% encapsulation
		theoretical	Experiment[b]	
PLLA-g-GMA /RT27(4:1)	77	65	2 ±0.08	3
PLLA-g-GMA /RT27(3:2)	84	57	15 ±0.14	26
PLLA-g-GMA /RT27(1:1)	100	50	48 ±0.52	96

[b] n=3

จากข้อมูลดังกล่าวสอดคล้องกับภาพกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีการแตกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล นอกจากนี้เมื่อคำนวณร้อยละการหุ้ม (%*EE*) ตามสมการที่ 3.2 พบว่าที่อัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ไกลซิดิลเมาทาคริเลท 3:2 และ 4:1 มีค่าร้อยละ 26 และ 3 ตามลำดับ ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลจะสามารถใช้ปริมาณของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดได้สูงสุดที่ร้อยละ 50 โดยน้ำหนักของเปลือกพอลิเมอร์โดยที่ยังคงประสิทธิภาพสูง การกักเก็บรูบิเทอร์ม 27 (ประมาณร้อยละ 96)

เมื่อพิจารณาถึงค่าความร้อนแฝงของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกกักเก็บไว้ภายในของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้อัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อ ไกลซิดิลเมทาคริเลทที่ 1:1 ตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรี แสดงดังภาพที่ 4.25 ซึ่งมีหน่วยเป็น จูล/กรัมของแคปซูล จะสามารถคำนวณหาค่าความร้อนแฝงในหน่วยจูลต่อกรัมของรูบิเทอร์ม 27 ได้ตามสมการ 3.3 เพื่อให้มีความสัมพัทธ์ โดยตรงกับปริมาณรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกกักเก็บในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล โดยข้อมูลค่าความร้อนแฝงและอุณหภูมิที่การหลอมเหลวและเกิดผลึกแสดงในตารางที่ 4.9 โดยพบว่ารูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกกักเก็บในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีค่าความร้อนแฝง (202 และ 200 จูลต่อกรัมรูบิเทอร์ม27 สำหรับ ΔH_m* และ ΔH_c* ตามลำดับ) ใกล้เคียงกับค่าเหล่านั้น (214 และ 210 จูลต่อกรัมสำหรับ ΔH_m และ ΔH_c ตามลำดับ) ของรูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์ ผลดังกล่าวนี้มีลักษณะเดียวกันกับการใช้ พอลิเมทิล เมทาคริเลทเป็นเปลือกในการหุ้มรูบิเทอร์ม 27 [140, 141] ซึ่งบ่งบอกว่าการใช้

ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดกราฟต์ด้วยไกลซิดิลเมทาคริเลทเป็นเปลือกสามารถทำให้มีการแยกวัฏภาคภายใน (ระหว่างรูบิเทอร์ม 27 กับเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล) ได้อย่างสมบูรณ์ เช่น เดียวกับการใช้พอลิเมทิล เมทาคริเลท เป็นเปลือก



ภาพที่ 4.25 DSC เทอร์โมแกรมของรูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์ (a และ a') และ รูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกกักเก็บ (b และ b')ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนที่ของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิดต่อไกลซิดิล เมทาคริเลท ที่ 1:1

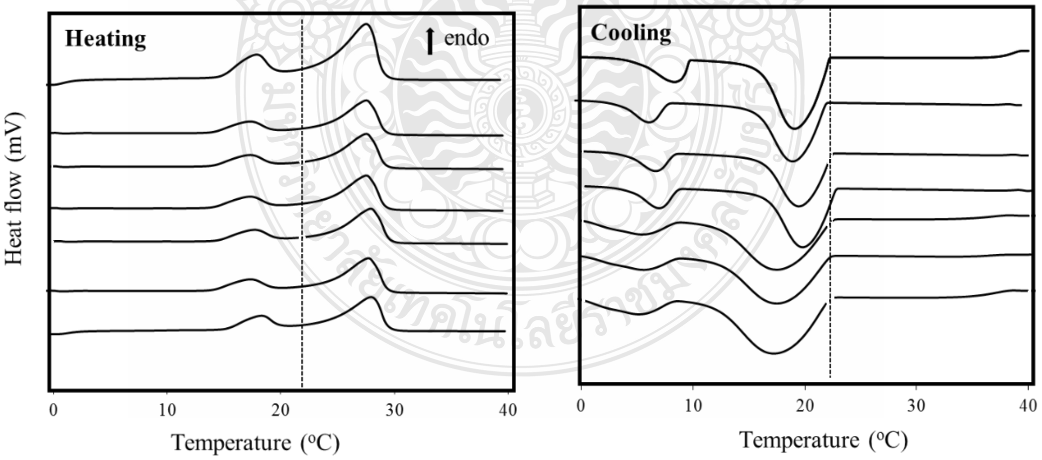
ตารางที่ 4.9 ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลว (ΔH_m) และค่าการเกิดผลึก (ΔH_c) และอุณหภูมิในการหลอมเหลว (T_m) และเกิดผลึก (T_c) ของรูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์และรูบิเทอร์มที่ถูกกักเก็บภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนของไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติกแอซิด ต่อไกลซิดิล เมทาคริเลท ที่ 1:1

	Thermal properties					
	ΔH_m* (J/g-RT27) (±SD)	ΔH_c* (J/g-RT27) (±SD)	T_m (°C)		T_c (°C)	
Pure RT27	214 ±3.66	210 ±6.20	28	18	19	6
Encapsulated RT27	202 ±2.00	200 ±0.58	27	18	18	9

จากการศึกษาผลของสมบัติทางความร้อนและความคงทนของวัสดุเก็บความร้อนที่อยู่ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรี โดยการให้อุณหภูมิในช่วงที่สูงกว่าและต่ำกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของรูบิเทอร์ม 27 จำนวนทั้งหมด 50 รอบ พบว่า

ความคงทนของวัสดุเก็บความร้อนที่อยู่ภายในพลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ผ่านการให้อุณหภูมิ ทั้งหมดประมาณ 30 รอบ จะมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนวัฏภาค (ทั้ง *T*m และ *T*c) ของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกกักเก็บไว้ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเมื่อเปรียบเทียบกับรูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์ มีค่าต่างกันเพียง 1.0 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ 4.10 ในขณะที่ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลว (ΔH_m*) อยู่ในช่วง 187 – 195 จูลต่อกรัมรูบิเทอร์ม27 และค่าความร้อนแฝงในการเกิดผลึก (ΔH_c*) อยู่ในช่วง 183 – 189 จูลต่อกรัมรูบิเทอร์ม27 ซึ่งลดลงจากค่าความร้อนแฝงของรูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์เพียงร้อยละ 3 – 7 และ 6 – 9 ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนเพียงเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีความเสถียรทางความร้อนสูง

โดยทั่วไปการเกิดปรากฏการณ์เย็นตัวอย่างยิ่งยวด (Supercooling) จะพบได้กับวัสดุเก็บความร้อนที่ถูกกักเก็บภายในพื้นที่แคบ ๆ หรือจำกัด เช่น แคปซูล ปรากฏการณ์ดังกล่าวคือการที่วัสดุเก็บความร้อนเกิดผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่าปกติ เนื่องจากการเกิดผลึกเริ่มต้นจะเกิดจากสารปนเปื้อน แต่เมื่อถูกจำกัดให้อยู่ในอนุภาคแคปซูลทำให้ปริมาณของสารปนเปื้อนนี้อยู่ในแต่ละแคปซูลมีไม่เท่ากัน ส่งผลให้อุณหภูมิการเกิดผลึกลดลงจากวัสดุเก็บความร้อนบริสุทธิ์ อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ไม่พบปรากฏการณ์ดังกล่าวอาจเนื่องมาจากพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีขนาดค่อนข้างใหญ่ ทำให้มีสารปนเปื้อนกระจายอยู่ในเกือบทุกแคปซูล ซึ่งการเกิดผลึกของรูบิเทอร์ม 27 ในแคปซูลจึงไม่แตกต่างจากรูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์



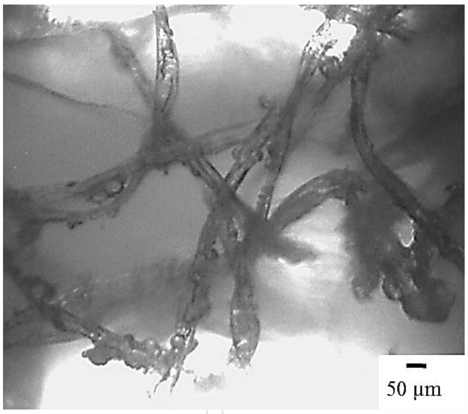
ภาพที่ 4.26 DSC เทอร์โมแกรมของรูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์ (a) และ รูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกกักเก็บ (b) ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ผ่านการให้อุณหภูมิที่ช่วง 0 – 40 องศาเซลเซียสที่จำนวนรอบต่างๆ

ตารางที่ 4.10 ค่าความร้อนแฝงและอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกกักเก็บไว้ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ผ่านการให้อุณหภูมิที่ช่วง 0 – 40 องศาเซลเซียสที่จำนวนรอบต่างๆ เปรียบเทียบค่าเหล่านั้นของรูบิเทอร์ม 27 บริสุทธิ์

Cycling (time)	Thermal properties			
	ΔH_m* (J/g-RT27)	ΔH_c* (J/g-RT27)	T_m (^{o}C)	T_c (^{o}C)
Pristine RT27	214	210	24	22
0	202	200	24	22
10th	190	187	24	22
20th	195	183	24	22
30th	192	189	24	22
40th	187	188	24	22
50th	192	189	24	22

4.3 ผลของการศึกษาการเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบโดยการเคลือบผ้าฝ้ายด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27

จากการศึกษาการเคลือบพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลลงบนผ้าฝ้าย โดยใช้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จากข้อ 4.2 โดยวิธีจุ่ม และทำให้แห้ง ซึ่งมีสารตัวเชื่อม คือ อะคริลิค เมื่อทำการตรวจสอบลักษณะการเกาะติดของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เคลือบติดบนผ้าฝ้ายโดยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่า พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เคลือบลงบนผ้า มีการกระจายตัวแทรกอยู่กับเส้นใยผ้า ดังแสดงในภาพที่ 4.26 และเมื่อทำการศึกษาร้อยละการเคลือบติดพบว่า การเคลือบติดของพอลิเมอร์เมอร์ไมโครแคปซูลมีร้อยละการเคลือบติดประมาณร้อยละ 16 ดังตารางที่ 4.11



ภาพที่ 4.27 Optical micrograph ผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จากข้อ 4.2 โดยใช้สารตัวเชื่อมคือ อะคริลิค

ตารางที่ 4.11 ร้อยละการเคลือบติดของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลบนผ้าฝ้าย

GPLLA-g-GMA/RT27 (wt %)	% Add on
2.5	15

แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อนำผ้าที่เตรียมได้หลังจากการเคลือบพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลไปทำการทดสอบความคงทนต่อการซักล้าง พบว่ายังพบการหลุดออกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เคลือบอยู่บนผ้า โดยจะแคปซูลเพียง 10% เมื่อทำการซัก 5 ครั้ง ดังตารางที่ 4.12 การหลุดออกจากผ้าของแคปซูลน่าจะมาจากสารตัวเชื่อมอาจมีสมบัติไม่เหมาะสมหรือมีปริมาณไม่เพียงพอ ในขณะที่สมบัติทางความร้อนของรูบิเทอร์ม 27 ไม่มีเปลี่ยนแปลง โดยสภาวะในการเคลือบจำเป็นต้องศึกษาต่อไปเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทนซัก

ตารางที่ 4.12 เปอร์เซ็นต์ความคงทนต่อการซักของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เคลือบอยู่บนผ้าปรับสภาพความร้อน

capsules	%Add on	% washing durability			
		No wash	1^{st} wash	3^{th} wash	5^{th} wash
2.5	12.54	100	46	36	10

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 โดยใช้เปลือกพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ คือ พอลิแอลแลกติก แอซิด – ไกลซิดิล เมทาคริเลท เพื่อเป็นแนวทางใหม่ในการทำผ้าปรับสภาพความร้อนต้นแบบที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

ในขั้นตอนแรกเป็นการเตรียมพอลิแอลแลกติก แอซิด ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดคเคนโดยวิธีการระเหยตัวทำละลาย ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษามวลโมเลกุลของพอลิแอลแลกติก แอซิดต่อประสิทธิภาพในการหุ้มของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล พบว่าเมื่อทำการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยใช้มวลโมเลกุลสูง (145,000 และ 77,000 กรัม/โมล) จะได้ขนาดของอนุภาคประมาณ 5-50 ไมโครเมตร มีลักษณะเป็นทรงกลม บางส่วนไม่สามารถห่อหุ้มวัสดุเก็บความร้อนไว้ได้ทั้งหมด เนื่องจากความหนืดภายในสูงจึงทำการลดมวลโมเลกุลด้วยวิธีการ ไกลโคไลซิส ด้วยเอทิลีน ไกลคอล ทำให้มวลโมเลกุลลดลง (28,000 และ 12,000 กรัม/โมล) และเตรียมเป็นพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลพบว่าสามารถเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลได้ถึงร้อยละ 86 มีประสิทธิภาพในการบรรจุวัสดุเก็บความร้อน สูงประมาณร้อยละ 100 นอกจากนี้ความร้อนแฝงของวัสดุเก็บความร้อนที่ถูกห่อหุ้ม (200 กรัม/จูล-ออกตะเดคเคน) มีค่าใกล้เคียงกับออกตะเดคเคนเริ่มต้น (230 กรัม/จูล-ออกตะเดคเคน) แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเปลี่ยนจากออกตะเดคเคนเป็นรูบิเทอร์ม 27 (วัสดุเก็บความร้อนเกรดทางการค้า) พบว่าเปลือกไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ไม่สามารถหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ได้สมบูรณ์ ดังนั้นเพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับเปลือกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ในขั้นตอนที่สองจึงได้ทำการเพิ่มมอนอเมอร์ลงบนสายโซ่ของพอลิแอลแลกติก แอซิด โดยผ่านกลไกลอนุมูลอิสระ โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา และเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยซึ่งมอนอเมอร์ที่ศึกษาคือ คือ เมทิลเมทาคริเลท ไกลซิดิลเมทาครีเลท เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลท และ โพลีเอทิลีน ไกลคอล ไดอะคริเลท โดยศึกษาอัตราส่วนระหว่าง ไกลโคไลซ์พอลิแอลแลกติก แอซิด ต่อ มอนอเมอร์ ที่ 1:1 พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่กราฟต์ด้วยไกลซิดิลเมทาคริเลท มีประสิทธิภาพสูงในการกักเก็บรูบิเทอร์ม 27 โดยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีลักษณะผิวเรียบยุบตัวน้อย มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง มีประสิทธิภาพในการหุ้มสูง (ร้อยละ 96) เกิดการแยกวัฏภาคอย่างสมบูรณ์ และยังมีคุณสมบัติทางความร้อนที่ดี ไม่เกิดปรากฏการณ์เย็นตัวยิ่งยวด

เมื่อทดลองนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ไปเคลือบลงบนผ้าฝ้ายเพื่อเตรียมเป็นผ้าปรับสภาพความร้อน โดยใช้สารตัวเชื่อม คือ อะคริลิค ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลสามารถเคลือบติดบนผ้าองย่างมีประสิทธิภาพซึ่งเป็นทางเลือกใหม่สำหรับผ้าปรับสภาพความร้อนที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

บรรณานุกรม

[1] M. Cole, P. Lindeque, C. Halsband, and T. S. Galloway, "Microplastics as contaminants in the marine environment: A review," *Marine Pollution Bulletin,* vol. 62, pp. 2588-2597, 2011.

[2] D. K. A. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, and M. Barlaz, "Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments," *Phil. Trans. R. Soc. B,* vol. 364, pp. 1985-1998, 2009.

[3] A. L. Andrady, "Microplastics in the marine environment," *Marine Pollution Bulletin,* vol. 62, pp. 1596-1605, 2011.

[4] R. C. Thompson, S. H. Swan, C. J. Moore, and F. S. v. Saal, "Our plastic age," *Phil. Trans. R. Soc. B,* vol. 364, pp. 1973-1976, 2009.

[5] J. A. Ivar do Sul and M. F. Costa, "The present and future of microplastic pollution in the marine environment," *Environmental Pollution,* vol. 185, pp. 352-364, 2014.

[6] Y. K. Song, S. H. Hong, M. Jang, G. M. Han, M. Rani, J. Lee, *et al.*, "A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples," *Marine pollution bulletin,* vol. 93, pp. 202-209, 2015.

[7] H. K. Imhof, N. P. Ivleva, J. Schmid, R. Niessner, and C. Laforsch, "Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles," *Current Biology,* vol. 23, pp. R867-R868, 2013.

[8] L. S. Fendall and M. A. Sewell, "Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers," *Marine Pollution Bulletin,* vol. 58, pp. 1225-1228, 2009.

[9] D. Mazurais, B. Ernande, P. Quazuguel, A. Severe, C. Huelvan, L. Madec, *et al.*, "Evaluation of the impact of polyethylene microbeads ingestion in European sea bass (Dicentrarchus labrax) larvae," *Marine Environmental Research,* vol. 112, Part A, pp. 78-85, 2015.

[10] P. L. Corcoran, T. Norris, T. Ceccanese, M. J. Walzak, P. A. Helm, and C. H. Marvin, "Hidden plastics of Lake Ontario, Canada and their potential preservation in the sediment record," *Environmental Pollution,* vol. 204, pp. 17-25, 2015.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[11] C. M. Free, O. P. Jensen, S. A. Mason, M. Eriksen, N. J. Williamson, and B. Boldgiv, "High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake," *Marine Pollution Bulletin,* vol. 85, pp. 156-163, 2014.

[12] L. Fok and P. K. Cheung, "Hong Kong at the Pearl River Estuary: A hotspot of microplastic pollution," *Marine Pollution Bulletin,* vol. 99, pp. 112-118, 2015.

[13] A. L. Lusher, G. Hernandez-Milian, J. O'Brien, S. Berrow, I. O'Connor, and R. Officer, "Microplastic and macroplastic ingestion by a deep diving, oceanic cetacean: The True's beaked whale Mesoplodon mirus," *Environmental Pollution,* vol. 199, pp. 185-191, 2015.

[14] S. Zhao, L. Zhu, and D. Li, "Microplastic in three urban estuaries, China," *Environmental Pollution,* vol. 206, pp. 597-604, 2015.

[15] L. Van Cauwenberghe, A. Vanreusel, J. Mees, and C. R. Janssen, "Microplastic pollution in deep-sea sediments," *Environmental Pollution,* vol. 182, pp. 495-499, 2013.

[16] M. Eriksen, S. Mason, S. Wilson, C. Box, A. Zellers, W. Edwards*, et al.*, "Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes," *Mar Pollut Bull,* vol. 77, pp. 177-182, 2013.

[17] S. A. Carr, J. Liu, and A. G. Tesoro, "Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants," *Water Research,* vol. 91, pp. 174-182, 2016.

[18] J. G. B. Derraik, "The pollution of the marine environment by plastic debris: a review," *Marine Pollution Bulletin,* vol. 44, pp. 842-852, 2002.

[19] M. A. Browne, P. Crump, S. J. Niven, E. Teuten, A. Tonkin, T. Galloway*, et al.*, "Accumulation of Microplastic on Shorelines Woldwide: Sources and Sinks," *Environmental Science & Technology,* vol. 45, pp. 9175-9179, 2011/11/01 2011.

[20] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Do encapsulated heat storage materials really retain their original thermal properties?," *Phys. Chem. Chem. Phys.,* vol. 17, pp. 1053-1059, 2015.

[21] K. Hirech, S. Payan, G. Carnelle, L. Brujes, and J. Legrand, "Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerisation," *Powder Technol.,* vol. 130, pp. 324-330, 2003.

[22] A. E. Asbahani, K. Miladi, W. Badri, M. Sala, E. H. A. Addi, H. Casabianca*, et al.*, "Essential oils: From extraction to encapsulation," *Int J Pharm,* vol. 483, pp. 220-243, 2015.

[23] B. Hosseinkhani, C. Callewaert, N. Vanbeveren, and N. Boon, "Novel biocompatible nanocapsules for slow release of fragrances on the human skin," *New Biotech*, vol. 32, pp. 40-46, 2015.

[24] S. N. Rodrigues, I. M. Martins, I. P. Fernandes, P. B. Gomes, V. G. Mata, M. F. Barreiro, *et al.*, "Scentfashion®: Microencapsulated perfumes for textile application," *Chem Eng J*, vol. 149, pp. 463-472, 2009.

[25] X. Cheng, K. Ma, R. Li, X. Ren, and T. S. Huang, "Antimicrobial coating of modified chitosan onto cotton fabrics," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 309, pp. 138-143, 2014.

[26] W. Ye, J. H. Xin, P. Li, K.-L. D. Lee, and T.-L. Kwong, "Durable antibacterial finish on cotton fabric by using chitosan-based polymeric core-shell particles," *J Appl Polym Sci*, vol. 102, pp. 1787–1793, 2006.

[27] W. Ye, M. F. Leung, J. Xin, T. L. Kwong, D. K. L. Lee, and P. Li, "Novel core-shell particles with poly(n-butyl acrylate) cores and chitosan shells as an antibacterial coating for textiles," *Polymer*, vol. 46, pp. 10538-10543, 2005.

[28] T. Öktem, "Surface treatment of cotton fabrics with chitosan," *Color Technol*, vol. 119, pp. 241-246, 2003.

[29] Y. H. Kim, H.-M. Choi, and J. H. Yoon, "Synthesis of a quaternary ammonium derivative of chitosan and its application to a cotton antimicrobial finish," *Textile Res J*, vol. 68, pp. 428-434, 1998.

[30] L. Sánchez-Silva, J. F. Rodríguez, A. Romero, and P. Sánchez, "Preparation of coated thermo-regulating textiles using Rubitherm-RT31 microcapsules," *J Appl Polym Sci*, vol. 124, pp. 4809-4818, 2012.

[31] N. Azizi, N. Ladhari, and M. Majdoub, "Elaboration and Characterization of Polyurethane-based Microcapsules: Application in Textile," *Asian J. Text* vol. 1, pp. 130-137, 2011.

[32] P. Sánchez, M. V. Sánchez-Fernandez, A. Romero, J. F. Rodríguez, and L. Sánchez-Silva, "Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules," *Thermochim. Acta* vol. 498, pp. 16-21, 2010.

[33] G. Nelson, "Application of microencapsulation in textiles," *Int J Pharm*, vol. 242, pp. 55-62, 2002.

[34] B. Boh and E. Knez, "Microencapsulation of essential oils and phase change materials for applications in textile products," *Indian J Fibre Text*, vol. 31, pp. 72-82, 2006.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[35] N. Azizia, Y. Chevalier, and M. Majdoub, "Isosorbide-based microcapsules for cosmeto-textiles," *Ind Crop Prod,* vol. 52, pp. 150- 157, 2014.

[36] M. Kenisarin and K. Mahkamov, "Solar energy storage using phase change materials," *Renew Sust Energy Rev,* vol. 11, pp. 1913-1965., 2007.

[37] F. Agyenim, N. Hewitt, P. Eames, and M. Smyth, "A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS)," *Renew Sust Energy Rev,* vol. 14, pp. 615-628, 2010.

[38] H. Zhang and X. Wang, "Synthesis and properties of microencapsulated n-octadecane with polyurea shells containing different soft segments for heat energy storage and thermal regulation," *Sol Energ Mat Sol C,* vol. 93, pp. 1366-1376, 2009.

[39] 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, 2009.

[40] 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.

[41] A. Sarı, C. Alkan, A. Karaipekli, and O. Uzun, "Microencapsulated n-octacosane as phase change material for thermal energy storage," *Sol Energy,* vol. 83, pp. 1757-1763, 2009.

[42] G. Fang, H. Li, F. Yang, X. Liu, and S. Wu, "Preparation and characterization of nano-encapsulated n-tetradecane as phase change material for thermal energy storage," *Chem Eng J,* vol. 153, pp. 217-221, 2009.

[43] S. Peng, A. Fuchs, and R. A. Wirtz, "Polymeric phase change composites for thermal energy storage," *J Appl Polym Sci,* vol. 93, pp. 1240-1251, 2004.

[44] M. N. A. Hawlader, M. S. Uddin, and M. M. Khin, "Microencapsulated PCM thermal-energy storage system," *Appl Energy,* vol. 74, pp. 195-202, 2003.

[45] N. Zhu, Z. Ma, and S. Wang, "Dynamic characteristics and energy performance of buildings using phase change materials: A review," *Energy Convers Manage,* vol. 50, pp. 3169-3181, 2009.

[46] V. T. Tyagi and D. Buddhi, "PCM thermal storage in buildings: A state of art," *Renew Sust Energy Rev,* vol. 11, pp. 1146-1166, 2007

บรรณานุกรม (ต่อ)

[47] S. H. Lee, S. J. Yoon, Y. G. Kim, Y. C. Choi, J. H. Kim, and J. G. Lee, "Development of building materials by using micro-encapsulated phase change material," *Korean J Chem Eng,* vol. 24, pp. 332-335, 2007.

[48] J. F. Su, L. X. Wang, and L. Ren, "Preparation and characterization of double-MF shell microPCMs used in building materials," *J. Appl. Polym. Sci.,* vol. 97, pp. 1755-1762, 2005.

[49] 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.

[50] D. W. Hawes, D. Feldman, and D. Banu, "Latent heat storage in building materials," *Energ Buildings,* vol. 20, pp. 77-86, 1993.

[51] S. Mondal, "Phase change materials for smart textiles-an overview," *Appl. Therm. Eng.* , vol. 28, pp. 1536-1550 2008.

[52] 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, 2005.

[53] S. Lee, J.-S. Cho, and G. Cho, "Antimicrobial and blood repellent finishes for cotton and nonwoven fabrics based on chitosan and fluoropolymers," *Textile Res J,* vol. 69, pp. 104-112, 1999.

[54] 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, pp. 1597–1615, 2004.

[55] Y. Fang, H. Yu, W. Wan, X. Gao, and Z. Zhang, "Preparation and thermal performance of polystyrene/n-tetradecane composite nanoencapsulated cold energy storage phase change materials," *Energ Convers Manage,* vol. 76, pp. 430–436, 2013.

[56] M. J. Mochane and A. S. Luyt, "Preparation and properties of polystyrene encapsulated paraffin wax as possible phase change material in a polypropylene matrix," *Thermochim. Acta,* vol. 544, pp. 63- 70, 2012.

[57] M. You, X. Wang, X. Zhang, L. Zhang, and J. Wang, "Microencapsulated n-Octadecane with styrene-divinybenzene co-polymer shells," *J Polym Res,* vol. 18, pp. 49-58, 2011.

[58] 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, 2010.

[59] 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.

[60] P. Teeka, A. Chaiyasat, and P. Chaiyasat, "Preparation of Poly (methyl methacrylate) microcapsule with encapsulated Jasmine oil," *Energy Procedia,* vol. 56, pp. 181 - 186, 2014.

[61] X. Tang, W. Li, H. Shi, J. Wang, N. Han, and X. Zhang, "Fabrication, characterization and suppression of supercooling in microencapsulated n-octadecane with methyl methacrylate-octadecyl methacrylate copolymer as shell," *Sci Adv Mater,* vol. 6, pp. 120-127, 2014.

[62] Y. Ma, S. Sun, J. Li, and G. Tang, "Preparation and thermal reliabilities of microencapsulated phase change materials with binary cores and acrylate-based polymer shells," *Thermochim Acta*, vol. 588, pp. 38-46, 2014.

[63] 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.

[64] X. Qiu, W. Li, G. Song, X. Chu, and G. Tang, "Fabrication and characterization of microencapsulated n-octadecane with different crosslinked methylmethacrylate-based polymer shells," *Sol Energ Mat Sol C,* vol. 98, pp. 283-293, 2012.

[65] 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.

[66] S. Noppalit, M. Okubo, A. Chaiyasat, and P. Chaiyasat, "Innovative Synthesis of high performance poly(methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by microsuspension iodine transfer polymerization (microsuspension ITP) " *Langmuir,* p. submitted.

[67] 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, 2013.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[68] D. Supatimusro, S. Promdsorn, S. Thipsit, W. Boontung, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane for use as a heat storage material: influences of microcapsule size and monomer/octadecane ratio," *Polym Plast Technol Eng,* vol. 51, pp. 1167-1172, 2012.

[69] 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.

[70] 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, 2011.

[71] 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.

[72] 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.

[73] P. Chaiyasat, Y. Ogino, T. Suzuki, H. Minami, and M. Okubo, "Preparation of divinylbenzene copolymer particles with encapsulated hexadecane for heat storage application," *Colloid Polym. Sci.,* vol. 286, pp. 217-223, 2008.

[74] J. Tounthai, A. Petchsuk, P. Opaprakasit, and M. Opaprakasit, "Curable polyester precursors from polylactic acid glycolyzed products," *Polymer bulletin,* vol. 70, pp. 2223-2238, 2013.

[75] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, and S. Al-Hallaj, "A review on phase change energy storage: materials and applications," *Energy Conversion and Management,* vol. 45, pp. 1597-1615, 2004/06/01/ 2004.

[76] F. Agyenim, N. Hewitt, P. Eames, and M. Smyth, "A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS)," *Renewable and sustainable energy reviews,* vol. 14, pp. 615-628, 2010.

[77] P. Zhang, Z. Ma, and R. Wang, "An overview of phase change material slurries: MPCS and CHS," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 14, pp. 598-614, 2010.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[78] B. Zalba, J. M. Marín, 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, 2003.

[79] B. IM, "Enhancing the thermal response of latent heat storage systems," *Int. J Energy Res.,* vol. 21, pp. 759-766, 1997.

[80] 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.

[81] D. Hawes, D. Feldman, and D. Banu, "Latent heat storage in building materials," *Energy and buildings,* vol. 20, pp. 77-86, 1993.

[82] V. Tyagi, S. Kaushik, S. Tyagi, and T. Akiyama, "Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 15, pp. 1373-1391, 2011.

[83] G. Nelson, "Application of microencapsulation in textiles," *International journal of pharmaceutics,* vol. 242, pp. 55-62, 2002.

[84] P. Sánchez, M. V. Sánchez-Fernandez, A. Romero, J. F. Rodríguez, and L. Sánchez-Silva, "Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules," *Thermochimica Acta,* vol. 498, pp. 16-21, 2010.

[85] 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.

[86] อ. ไชยสัตย์, "พอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนแฝง," *ว. วิทย. เทคโน. มมส.,* vol. 30, pp. 215-229, 2554.

[87] L. T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, "Processing technologies for poly(lactic acid)," *Progress in Polymer Science,* vol. 33, pp. 820-852, 2008/08/01/ 2008.

[88] H. J. Lehermeier and J. R. Dorgan, "Melt rheology of poly (lactic acid): Consequences of blending chain architectures," *Polymer Engineering & Science,* vol. 41, pp. 2172-2184, 2001.

[89] Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, and S. Aiba, "Biodegradability of plastics," *International journal of molecular sciences,* vol. 10, pp. 3722-3742, 2009.

[90] W.-x. Zhang and Y.-z. Wang, "Synthesis and properties of high molecular weight poly (lactic acid) and its resultant fibers," *Chinese Journal of Polymer Science,* vol. 26, pp. 425-432, 2008.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[91] H. J. Lehermeier, J. R. Dorgan, and J. D. Way, "Gas permeation properties of poly (lactic acid)," *Journal of membrane science,* vol. 190, pp. 243-251, 2001.

[92] A. Södergård and M. Stolt, "Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition," *Progress in polymer science,* vol. 27, pp. 1123-1163, 2002.

[93] J. R. Dorgan, H. Lehermeier, and M. Mang, "Thermal and rheological properties of commercial-grade poly (lactic acid) s," *Journal of Polymers and the Environment,* vol. 8, pp. 1-9, 2000.

[94] K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John, "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research," *Bioresource technology,* vol. 101, pp. 8493-8501, 2010.

[95] O. Ishida, D.-Y. Kim, S. Kuga, Y. Nishiyama, and R. M. Brown, "Microfibrillar carbon from native cellulose," *Cellulose,* vol. 11, pp. 475-480, 2004.

[96] H. B. Öztürk, S. Okubayashi, and T. Bechtold, "Splitting tendency of cellulosic fibers. Part 2: Effects of fiber swelling in alkali solutions," *Cellulose,* vol. 13, pp. 403-409, 2006.

[97] S. K. Ghosh, "1 Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective," 2006.

[98] S. Gschwander, P. Schossig, and H.-M. Henning, "Micro-encapsulated paraffin in phase-change slurries," *Solar Energy Materials and Solar Cells,* vol. 89, pp. 307-315, 2005.

[99] 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.

[100] R. Dubey, T. C. Shami, and K. U. B. Rao, "Microencapsulation Technology and Applications," *Defence Sci J,* vol. 59, pp. 82-95, 2009.

[101] M. I. Re, "Microencapsulation by spray drying," *Drying technol,* vol. 16, pp. 1195-1236, 1998.

[102] C. P. Champagne and P. Fustier, "19 - Microencapsulation for delivery of probiotics and other ingredients in functional dairy products A2 - Saarela, Maria," in *Functional Dairy Products,* ed: Woodhead Publishing, 2007, pp. 404-426.

[103] K. Dewettinck and A. Huyghebaert, "Fluidized bed coating in food technology," *Trends Food Sci. Tech,* vol. 10, pp. 163–168, 1999.

[104] 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, 2013/01/01/ 2013.

[105] A. Madene, M. Jacquot, J. Scher, and S. Desobry, "Flavour encapsulation and controlled release–a review," *International journal of food science & technology*, vol. 41, pp. 1-21, 2006.

[106] A. Matalanis, O. G. Jones, and D. J. McClements, "Structured biopolymer-based delivery systems for encapsulation, protection, and release of lipophilic compounds," *Food Hydrocolloids*, vol. 25, pp. 1865-1880, 2011.

[107] Y. Cui, H. Liu, P. Li, Y. Zhou, Y. Chen, Y. Tang, *et al.*, "Polyphosphonate induced coacervation of chitosan: encapsulation of proteins/enzymes and their biosensing," *Anal Chim Acta*, vol. 776, pp. 24-30, 2013.

[108] 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, 2009.

[109] 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, 2013.

[110] A. Matalanis, O. G. Jones, and D. J. McClements, "Structured biopolymer-based delivery systems for encapsulation, protection, and release of lipophilic compounds," *Food Hydrocolloids*, vol. 25, pp. 1865-1880, 2011.

[111] 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, 2001.

[112] J. Ji, R. F. Childs, and M. Mehta, "Mathematical model for encapsulation by interfacial polymerization," *J. Membrane Sci.*, vol. 192, pp. 55–70, 2001.

[113] 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, 2009.

[114] M. T. Cook, G. Tzortzis, D. Charalampopoulos, and V. V. Khutoryanskiy, "Microencapsulation of a synbiotic into PLGA/alginate multiparticulate gels," *International journal of pharmaceutics*, vol. 466, pp. 400-408, 2014.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[115] X. Cheng, K. Ma, R. Li, X. Ren, and T. Huang, "Antimicrobial coating of modified chitosan onto cotton fabrics," *Applied Surface Science,* vol. 309, pp. 138-143, 2014.

[116] M. Devassine, F. Henry, P. Guerin, and X. Briand, "Coating of fertilizers by degradable polymers," *International Journal of Pharmaceutics,* vol. 242, pp. 399-404, 2002/08/21/ 2002.

[117] M. Tomaszewska and A. Jarosiewicz, "Encapsulation of mineral fertilizer by polysulfone using a spraying method," *Desalination,* vol. 198, pp. 346-352, 2006.

[118] F. Tatar, M. T. Tunç, M. Dervisoglu, D. Cekmecelioglu, and T. Kahyaoglu, "Evaluation of hemicellulose as a coating material with gum arabic for food microencapsulation," *Food Research International,* vol. 57, pp. 168-175, 2014/03/01/ 2014.

[119] N. Zhu, Z. Ma, and S. Wang, "Dynamic characteristics and energy performance of buildings using phase change materials: a review," *Energy Conversion and Management,* vol. 50, pp. 3169-3181, 2009.

[120] K. Hirech, S. Payan, G. Carnelle, L. Brujes, and J. Legrand, "Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerisation," *Powder Technology,* vol. 130, pp. 324-330, 2003.

[121] A. El Asbahani, K. Miladi, W. Badri, M. Sala, E. A. Addi, H. Casabianca, *et al.*, "Essential oils: from extraction to encapsulation," *International journal of pharmaceutics,* vol. 483, pp. 220-243, 2015.

[122] N. Azizi, Y. Chevalier, and M. Majdoub, "Isosorbide-based microcapsules for cosmeto-textiles," *Industrial Crops and Products,* vol. 52, pp. 150-157, 2014.

[123] M. Hawlader, M. Uddin, and M. M. Khin, "Microencapsulated PCM thermal-energy storage system," *Applied energy,* vol. 74, pp. 195-202, 2003.

[124] S. Mondal, "Phase change materials for smart textiles–An overview," *Applied Thermal Engineering,* vol. 28, pp. 1536-1550, 2008.

[125] L. Sánchez-Silva, J. F. Rodríguez, A. Romero, and P. Sánchez, "Preparation of coated thermo-regulating textiles using Rubitherm-RT31 microcapsules," *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 124, pp. 4809-4818, 2012.

[126] 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," *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 96, 2005.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[127] A. Chaiyasat, C. Waree, K. Songkhamrod, P. Sirithip, V. Voranuch, and P. Chaiyasat, "Preparation of polydivinylbenzene/natural rubber capsule encapsulating octadecane: Influence of natural rubber molecular weight and content," *Express Polymer Letters*, vol. 6, 2012.

[128] 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)," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 157, pp. 996-1003, 2016.

[129] S. Namwong, M. Z. Islam, S. Noppalit, P. Tangboriboonrat, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Encapsulation of octadecane in poly (divinylbenzene-co-methyl methacrylate) using phase inversion emulsification for droplet generation," *Journal of Macromolecular Science, Part A*, vol. 53, pp. 11-17, 2016.

[130] S. Namwong, S. Noppalit, M. Okubo, S. Moonmungmee, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Latent heat enhancement of paraffin wax in poly (divinylbenzene-co-methyl methacrylate) microcapsule," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 54, pp. 779-785, 2015.

[131] 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, 2015.

[132] X.-x. Zhang, Y.-f. Fan, X.-m. Tao, and K.-l. Yick, "Crystallization and prevention of supercooling of microencapsulated n-alkanes," *Journal of colloid and interface science*, vol. 281, pp. 299-306, 2005.

[133] เ. ว. น. กำแหง, "การ ศึกษา พอ ลิ เม อ ร์ ผสม พอ ลิ แล ค ติก แอ ซิ ด และ เช ล แล ค," มหาวิทยาลัย เทคโนโลยี ราช มงคล ธัญบุรี. คณะ วิศวกรรมศาสตร์. สาขา วิชา วิ กรรม วัสดุ.

[134] Y. Zhang and R. M. Miller, "Enhanced octadecane dispersion and biodegradation by a Pseudomonas rhamnolipid surfactant (biosurfactant)," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 58, pp. 3276-3282, 1992.

[135] M. Tamizifar and G. Sun, "Control of surface radical graft polymerization on polyester fibers by using Hansen solubility parameters as a measurement of the affinity of chemicals to materials," *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 13299-13303, 2017.

[136] J. Tounthai, A. Petchsuk, P. Opaprakasit, and M. Opaprakasit, "Curable polyester precursors from polylactic acid glycolyzed products," *Polym. Bull.*, vol. 70, pp. 2223-2238, August 01 2013.

[137] J. Liu, H. Jiang, and L. Chen, "Grafting of glycidyl methacrylate onto poly (lactide) and properties of PLA/starch blends compatibilized by the grafted copolymer," *Journal of Polymers and the Environment,* vol. 20, pp. 810-816, 2012.

[138] D. J. Cornwell and D. K. Smith, "Expanding the scope of gels–combining polymers with low-molecular-weight gelators to yield modified self-assembling smart materials with high-tech applications," *Materials Horizons,* vol. 2, pp. 279-293, 2015.

[139] O. Torpanyacharn, P. Sukpuang, A. Petchsuk, P. Opaprakasit, and M. Opaprakasit, "Curable precursors derived from chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) and polylactic acid and physical properties of their thermosetting (co)polyesters," *Polym. Bull.,* vol. 75, pp. 395-414, January 01 2018.

[140] R. Al-Shannaq, M. Farid, S. Al-Muhtaseb, and J. Kurdi, "Emulsion stability and cross-linking of PMMA microcapsules containing phase change materials," *Sol. Energ. Mat. Sol. C.,* vol. 132, pp. 311-318, 2015/01/01/ 2015.

[141] C. Ding, A. Han, M. Ye, Y. Zhang, L. Yao, and J. Yang, *Synthesis and characterization of a series of new green solar heat-reflective pigments: Cr-doped BiPO*4 *and its effect on the aging resistance of PMMA (Poly(methyl methacrylate))* vol. 191, 2019.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การเผยแพร่ผลงาน

The International Polymer Conference of Thailand (PCT-7)

-[PCT-7]-n

June 1st - 2nd, 2017

Amari Watergate Hotel, Bangkok, Thailand

May 3rd, 2017

Dear Primprapa Sangjun,

We are pleased to inform you that your paper entitled "Encapsulation of Octadecane with Polylactic Acid Using a Simple Emulsion Solvent Evaporation" has been accepted for poster presentation in the "Bioplastics and Polymers for Sustainability" Session at the "The International Polymer Conference of Thailand (PCT-7). This decision is made based on a peer review process.

Authors of accepted papers are invited to register, make payment, attend, and present their research papers in one of the conference sessions. Presented papers are eligible for publication in the conference proceedings. The conference will be held at Amari Watergate Hotel, Bangkok, Thailand, during June 1st – 2nd, 2017.

Since the presentation schedule is now being under arrangement, please visit our website at a later date.

We are looking forward to welcoming you in Bangkok soon.

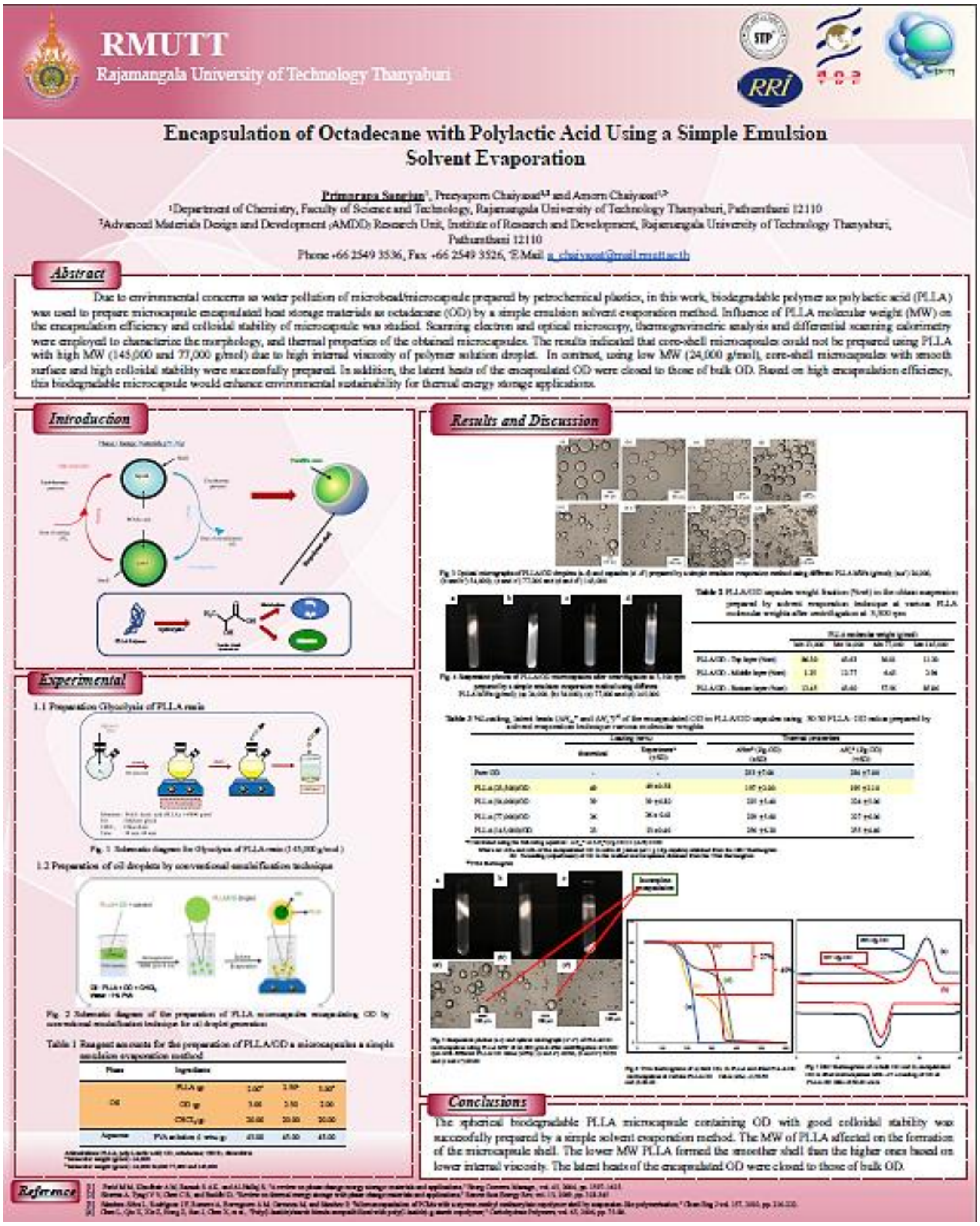
Sincerely yours,

Pranee Phinyocheep

Pranee PHINYOCHEEP, Ph.D.
Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University
President of the Polymer Society of Thailand and PCT-7 Chair

PCT-7 website: http://www.thaipolymersociety.org/pct-7/index.html (Tel (66)8 8618 5390)

PCT-7 Secretariat Office
73/1 NSTDA building, Ministry of Science and Technology, Rama VI Road, Thungpayathai, Rajatewi, Bangkok, Thailand
E-mail: pct7@thaipolymersociety.org


RMUTT
Rajamangala University of Technology Thanyaburi
Encapsulation of Octadecane with Polylactic Acid Using a Simple Emulsion Solvent Evaporation
Primprapa Sangian[1], Preeyaporn Chaiyasat[1,2] and Amorn Chaiyasat[1,2*]
[1]Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110
[2]Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110
Phone +66 2549 3536, Fax +66 2549 3526, *E-Mail a_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th
Abstract
Due to environmental concerns as water pollution of microbead/microcapsule prepared by petrochemical plastics, in this work, biodegradable polymer as polylactic acid (PLLA) was used to prepare microcapsule encapsulated heat storage materials as octadecane (OD) by a simple emulsion solvent evaporation method. Influence of PLLA molecular weight (MW) on the encapsulation efficiency and colloidal stability of microcapsule was studied. Scanning electron and optical microscopy, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry were employed to characterize the morphology, and thermal properties of the obtained microcapsules. The results indicated that core-shell microcapsules could not be prepared using PLLA with high MW (145,000 and 77,000 g/mol) due to high internal viscosity of polymer solution droplet. In contrast, using low MW (24,000 g/mol), core-shell microcapsules with smooth surface and high colloidal stability were successfully prepared. In addition, the latent heats of the encapsulated OD were closed to those of bulk OD. Based on high encapsulation efficiency, this biodegradable microcapsule would enhance environmental sustainability for thermal energy storage applications.
Introduction
Results and Discussion
Experimental
1.1 Preparation Glycolysis of PLLA resin
1.2 Preparation of oil droplets by conventional emulsification technique
Conclusions
The spherical biodegradable PLLA microcapsule containing OD with good colloidal stability was successfully prepared by a simple solvent evaporation method. The MW of PLLA affected on the formation of the microcapsule shell. The lower MW PLLA formed the smoother shell than the higher ones based on lower internal viscosity. The latent heats of the encapsulated OD were closed to those of bulk OD.
Reference

CERTIFICATE OF ATTENDANCE [PCT-7]

This is to certify that

Primprapa Sangjun

has presented the paper (poster) titled

Encapsulation of Octadecane with Polylactic Acid Using a Simple Emulsion Solvent Evaporation

at the

The International Polymer Conference of Thailand (PCT-7)

June 1st - 2nd, 2017

Amari Watergate Hotel, Bangkok, Thailand

Pranee Phinyocheep

Associate Professor Pranee Phinyocheep
Chairperson

T. Amornsakchai

Associate Professor Taweechai Amornsakchai
Scientific Committee Chair

International Journal of GEOMATE
A Scientific International Journal on Geotechnique, Construction Materials and Environment

PUBLISHING AGREEMENT

Dear Sir,

I am required to obtain copyright of papers from authors for the term of copyright and I would be grateful if you would confirm your acceptance by signing and returning the agreement below. I will not withhold permission for any reasonable request from you to publish any part of this paper in connection with any other work by you, provided the usual acknowledgements are given regarding copyright notice and reference to the original publication.

If it is appropriate, the author's employer may sign this agreement and, in any event, the employer may reserve the right to use the paper internally or for promotional purposes only by indicating to this agreement.

The author warrants that the manuscript is the author's original work and has not been published before (if excerpts from copyrighted works are included, the author will obtain written permission from the copyright owners and show credit to the sources in the manuscript). The author also warrants that the article contains no libellous or unlawful statements and does not infringe on the rights of others.

If the work was prepared jointly the author agrees to inform co-authors of the terms of the agreement and to sign on their behalf.

Editors-in-Chief

Name of the Journal:

International Journal of GEOMATE
A Scientific International Journal on Geotechnique, Construction Materials and Environment

I hereby assign the copyright to my paper entitled,

BIODEGRADEBLE POLY(L-LACTIC ACID) MICROCAPSULE CONTAINING HEAT STORAGE MATERIAL: INFLUENCE OF POLYMER MOLECULAR WEIGHT ON ENCAPSULATION EFFICIENCY

+note -
if the paper is rejected, this assignment is null and void

Name of author: Primprapa Sangjun and Amorn Chaiyasat

Signature: ______________________

Date: ____June 10, 2017_______

Please send this form duly filled and signed together with your manuscript to:

Dr. Zakaria Hossain, Editor-in-Chief
Professor, Division of Environmental Science and Technology
Graduate School of Bioresources, Mie University
1577 Kurima Machiya-cho
Tsu-city, Mie 514-8507, Japan
E-mail: zakaria@bio.mie-u.ac.jp
Tel: +81-59-231-9578
Fax: +81-59-231-9578

BIODEGRADEBLE POLY-(L)-LACTIC ACID MICROCAPSULE CONTAINING HEAT STORAGE MATERIAL: INFLUENCE OF POLYMER MOLECULAR WEIGHT ON ENCAPSULATION EFFICIENCY

Primprapa Sangjun[1] and Amorn Chaiyasat[1,2*]

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

[2]Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani, Thailand 12110

Phone +66 2549 3536, Fax +66 2549 3526, *E-Mail: a_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

ABSTRACT

Microcapsule containing heat storage or phase change materials (PCMs) is useful in various applications. It provides a larger heat transfer area and controls the volume change of PCMs during phase transition. Most polymer shells used in microcapsule are petrochemical-based polymers which is a growing concern about their impact on the environment. Therefore, in this work, biodegradable polymer as a poly-(L)-lactic acid (PLLA) was implemented as the polymer shell to encapsulated octadecane (OD), a kind of PCM, by a simple emulsion evaporation method. Influence of PLLA molecular weight (MW) on the encapsulation efficiency and colloidal stability of microcapsule was studied. The spherical microcapsules with a size range ca. 5-50 µm were obtained in all MWs of PLLA. However, at higher MWs (54,000, 77,000 and 145,000 g/mol), some octadecane escaped from the droplets during solvent evaporation due to higher internal viscosity therein where polymer chains hardly diffuse to precipitate on the droplet interface. In contrast, using the lowest MW (24,000 g/mol), approximately 86 wt% microcapsule yields with about 100 %encapsulation and high colloidal stability were obtained which were much higher than those (44, 36 and 11% for 54,000, 77,000 and 146,000 g/mol, respectively) of higher MWs. In addition, latent heats of the encapsulated OD (200 J/g-OD) were closed to those (230 J/g-OD) of bulk OD. Based on high encapsulation efficiency, this biodegradable microcapsule would enhance environmental sustainability for thermal energy storage applications.

Keywords: Polylactic acid; Heat storage materials; Microcapsule; Simple emulsion evaporation method

INTRODUCTION

Paraffin wax is one of the most attractive phase change materials (PCMs). It melts and crystallizes which can absorb and release energy, respectively, at a wide range of temperature. PCMs are used in many industrial applications such as solar heat storage, air conditioning of building and thermal adaptable fibers[1]. Because of their moderate thermal energy storage and low thermal conductivity, [2]. Numerous polymer shells are used to fabricate PCMs microcapsules such as polystyrene (PS)[3, 4], poly(styrene-*co*-methyl methacrylate) [5], polydivinylbenzene (PDVB)[6, 7], poly(styrene-*co*-divinylbenzene) [8], poly(methyl methacrylate) (PMMA) [9] and poly(methyl methacrylate-*co*-methyl acrylate-*co*-methacrylic acid) [10] However, most of them are petrochemical-based PLLAstics which are a growing concern about their impact on the environment [11, 12]. Biodegradable polymer as poly (l-lactic acid) (PLLA) is then the good candidate to be used as the polymer shell of PCMs microcapsules. Because of its non-toxic and environmental friendly, it is applied for a various applications such as biomedical, pharmaceutical, food packaging and agricultural industries [13, 14]. To To the best of our knowledge, there are a few researches using PLLA as PCMs microcapsule shell. From our previous work [15], we have successfully prepared microcapsule containing urea using PLLA as a polymer shell by a simple emulsion evaporation method. Because urea can soluble in water, water$_1$ (containing urea) in oil (containing polymer) in water$_2$ ($W_1/O/W_2$) system was prepared in order to increase the encapsulation efficiency. In addition, PLLA was successfully used to encapsulate more hydrophobic material as vitamin E [16] using oil in water (O/W) emulsion system with a simple emulsion evaporation method. Therefore, it would be possible to prepare PCMs microcapsule using PLLA as a polymer shell where PCMs and PLLA are dissolved in good solvent as an oil phase before being dispersed in the continuous (water) phase having surfactant. PCMs microcapsule would be obtained based on an internal phase separation mechanism [17]. Because PLLA is more hydrophilic than that of PCMs, it should diffuse from the polymer solution droplet to the droplet interface during the solvent evaporation to form polymer shell.

In this research, PCM microcapsule with PLLA and octadecane (OD) as a polymer shell and PCM core, respectively, prepared by O/W emulsion with a simple emulsion evaporation method will be studied. In addition, influence of PLLA molecular weight and PLLA and OD ratio on encapsulation efficiency and colloidal stability of microcapsule will be investigated.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

PLLA molecular weights (MW) of 77,000 and 145,000 g/mol were used as received from B.C. Polymers Marketing Co., Ltd. OD (Sigma-aldrich, St. louis, USA; purity, 99%) Poly(vinyl alcohol) (PVA) (Aldrich, Milwaukee, Wisconsin, USA; degree of saponification, 87-90%) and chloroform ($CHCl_3$) (RCI Labscan, Bangkok, Thailand; purity, 99.8%) were used as received. Ethylene glycol (EG) (Loba chemie Pvt. Ltd., India; purity, 99.5%) was also used as received.

2.2 Preparation of low molecular weight PLLA

Glycolysis of commercial PLLA with MW of 145,000 g/mol employing EG was carried out to break PLLA chains[18]. PLLA and EG at 1:1 weight ratio were previously mixed and dissolved in chloroform (finally, 20 wt% of PLLA) before transfer to a round bottom flask and sealed with silicone rubber septum. The solution was purged with five vacuum/N_2 cycles finally in a N_2 atmosphere. The reaction was started at 175 °C with a stirring rate of 200 rpm and kept at 30 and 60 min. After a completion of reaction, PLLA short chains were purified by precipitation in methanol before dried overnight in a vacuum oven.

2.3 Microcapsule preparation

PLLA microcapsules encapsulated OD using various MWs (24,000, 54,000, 77,000 and 145,000 g/mol) were prepared in O/W system. Firstly, 2.50 g of PLLA was dissolved in 20 g of chloroform containing 2.50 g of OD as an oil

phase. It was added to 45 ml PVA aqueous solution (1%wt) and then homogenized at 5,000 rpm for 5 min to prepare polymer droplets in O/W emulsion as shown in Fig 1. Thereafter, the obtained polymer droplets emulsion were stirred overnight to evaporate chloroform resulting in the formation of polymer microcapsules.

Table 1 Reagent amounts for the preparation of PLLA/ OD microcapsules a simple emulsion evaporation method

Phase	Ingredients			
Oil	PLLA) g(	2.00 [a]	2.50 [b]	3.00 [a]
	OD)g(	3.00	2.50	2.00
	$CHCI_3$)g(	20.00	20.00	20.00
Aqueous	PVA solution)1 wt) (%g(	45.00	45.00	45.00

Abbreviations: PLLA, polylactic acid; OD, octadecane; $CHCI_3$, chloroform
[a] Molecular weight (g/mol): 24,000
[b] Molecular weight (g/mol): 24,000 54,000 77,000 and 145,000

2.4 Characterization of PLLA microcapsules

The microcapsules encapsulated OD were observed with an optical microscope (OM) (SK-100EB&SK-100ET, Seek, Seek Inter Co. Ltd., Thailand) and scanning electron microscope (SEM) (JSM-6510, JEOL, JEOL Ltd., Japan) to study the morphology of the particle surface and shape. For SEM observation, a few of dried microcapsules were placed on a nickel SEM stub and dried before Au-coated. Weight and number-average molecular weights (M_w and M_n, respectively) and M_w/M_n of PLLA were measured by gel permeation chromatography (GPC) (Waters 2414, Waters, USA) with two poly(S/divinylbenzene) gel columns (Phenogel 5 x 10^3 and 5 x 10^5 Å (pores), 7.8 mm (i.d) x 30 cm (length), Phenomenex, USA) connected in series and using THF as eluent. The flow rate of eluent was maintained at 1.0 mL/min with column temperature of 40 °C and elution was monitored with refractive index detector (RI 2414/Waters). The columns were calibrated with six standard PS samples (2.5 x 10^3- 6.0 x 10^5, M_w/M_n = 1.05-1.15). For the measurement of thermal properties, the microcapsules were washed with 2-propanol before dried in vacuum oven. The OD content in the dried washed microcapsules was direction 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 N_2 flow in a scanning temperature range of -20-40 °C and at a heating/cooling rate of 5 °C/min and shown as average values of three measurement

ΔH_{m^*} and ΔH_{c^*} (J/g-OD) were, respectively, obtained using the following equation (1) from the ΔH_m and ΔH_s (J/g-capsule) and the OD content in each washed microcapsule (% loading) obtained from the TGA analysis, which did not contain unencapsulated OD.

A = [B / C] x 100 ………………(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)

% Loading (theory) = [W_{wax}/(W_{wax} + W_{PLLA})] x 100 …(2)

Where W_{wax} and W_{PLLA} are weights of OD and PLLA, respectively, in the preparation recipes shown in Table 1.

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

Encapsulation efficiency (%) = [% loading (experiment) / % loading (theory)] x 100 …(3)

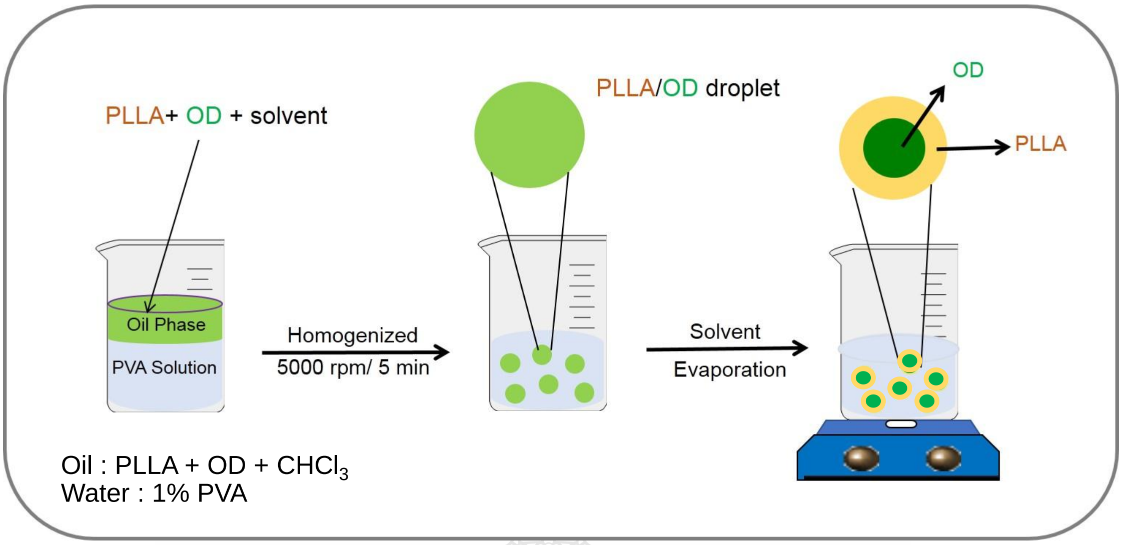


Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of PLLA microcapsules containing OD prepared by a simple emulsion evaporation method

3. RESULTS AND DISCUSSION

One of the main driving forces for microcapsule preparation based on internal phase separation machanism is viscosity inside polymer solution droplet. To the best of our knowledge, when the polymer chains smoothly diffuse to the droplet-water interface, the microcapsule with high encapsulation would be obtained. The amount of polymer chain reached to the droplet-water interface decrease with internal viscosity. In this work, various MWs of PLLA were used to encapsulated OD in which using higher MWs was expected to obtain high polymer shell strength. However, this parameter was optimized based on encapsulation efficiency and shell strength. The low MWs of PLLA were obtained by glycolysis of high MW of PLLA)145,000 g/mol (with various times at 30 and 60 min. It was found that PLLA MW significantly decreased to 54,000 and 24,000 g/mol for the reaction time of 30 and 60 min, respectively as shown in Fig. 1. It is due to the depolymerized of PLLA by EG to form shorter chain of hydroxyl (OH)-terminated PLLA where PLLA MW decreased with the reaction time [18, 19].

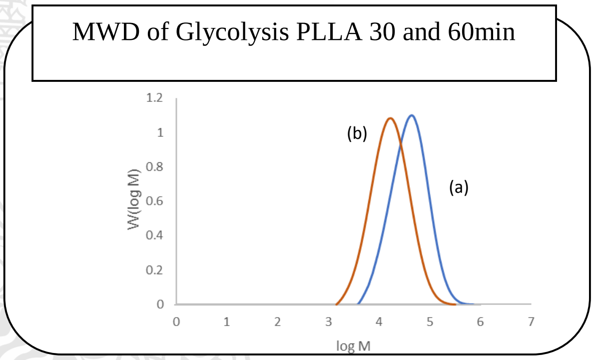


Fig. 2 MWD of PLLA (Mw145,000) after glycolysis at various times, (min): (a) 30 min and (b) 1 h

The PLLA/OD solution droplets dispersed in PVA aqueous solution)1 wt (% were obtained with the homogenization. As seen in Fig. 3, the PLLA chains with higher MWs seemed incomplete miscible in $CHCl_3$ containing OD especially for 77,000) Fig. 3c(and 145,000) Fig. 3d(g/mol where the PLLA/OD solution droplets contained dark domains. After $CHCl_3$ removal, PLLA chains homogeneously distributed throughout the microcapsule due to high internal viscosity. This then resulted in low microcapsule yield where numerous microparticle without OD were obtained. In contrast, for lower MWs of PLLA, both PLLA/OD solution droplet,)Fig. 3a and b (and microcapsule) Fig. 3a' and b'(were

clearly transparent was obtained. Based on the theoretical total density of microcapsule (~1; densities of OD and PLLA are 0.78 and 1.22 g/mol, respectively) at the ratio of PLLA: OD of 1:1, the microcapsule should be floated on the top layer of the suspension. The suspension photos of PLLA/OD microcapsules with various PLLA MWs were shown in Fig. 4. For the three higher MWs (Fig. 4b-d), three parts i.e. top, middle and bottom layers of the suspensions were clearly observed where small amounts of microcapsules floating on the top layer were obtained. The PLLA dispersed and precipitated in the medium and the bottom would be the broken particle and the PLLA particle without OD, respectively.

In contrast, most of PLLA/OD microcapsules floated on the top layer for the lowest MW (24,000 g/mol) of PLLA (Fig. 4a). The amounts of PLLA/OD microcapsules at the top layer separating from each suspension were measured by gravimetry It was found that the amounts of PLLA/OD microcapsules prepared by various PLLA MWs were 11, 36, 44 and 86 wt% (based on the original of PLLA and OD) for 145,000, 77,000, 54,000 and 24,000 g/mol, respectively. This indicates that the obtained microcapsules increased with the decrease of PLLA MW. From these results, PLLA MW of 24,000 g/mol was selected to be used as the polymer shell for further study. The PLLA: OD ratio will be investigated in order to obtain large amount of PLLA/OD microcapsules.

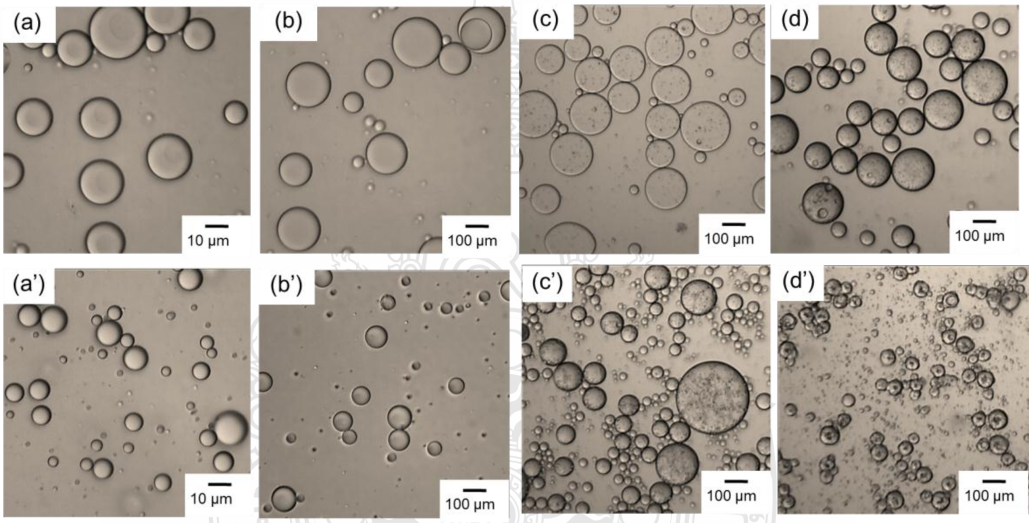


Fig. 3 Optical micrographs of PLLA/OD droplets (a-d) and microcapsules (a'-d') prepared by a simple emulsion evaporation method using different PLLA MWs (g/mol); (a,a') 24,000, (b and b') 54,000), (c and c') 77,000 and (d and d') 145,000

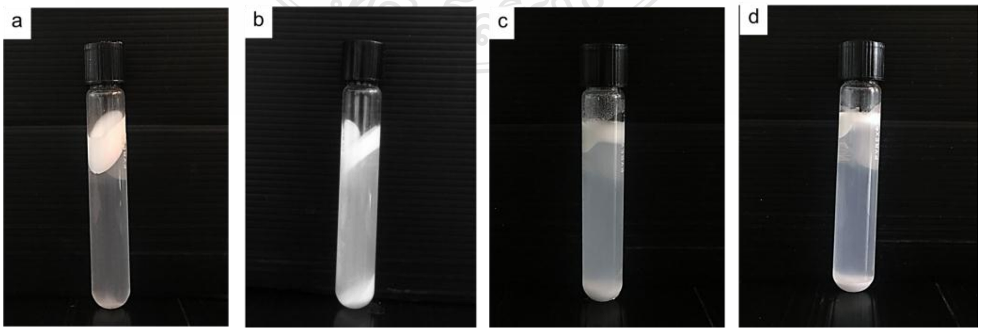


Fig. 4 Suspension photos of PLLA/OD microcapsules after centrifugation at 3,000 rpm method using different PLLA MWs (g/mol); (a) 24,000, (b) 54,000), (c) 77,000 and (d) 145,000

The suspensions of three conditions were shown in Fig. 5a-c. The densities of PLLA/OD microcapsule increased with PLLA content in which most (82 % related to original of PLLA and OD) of PLLA/OD microcapsules precipitated onto the bottom layer in the case of 60:40 wt%. However, this phenomenon was also observed for 40:60 wt% of PLLA: OD (30 % related to original of PLLA and OD). The precipitated polymer is due to the polymer part of the broken microcapsule in which low content of PLLA was not enough to encapsulate OD the microcapsule size and surface of PLLA: OD of all condition were then observed by SEM as show in Fig5a'-c'. It was found that most of PLLA: OD microcapsules (Fig. 5a') were broken in the case of 40:60 wt% of PLLA: OD according to the suspension photo. In addition, PLLA shell seems unable to encapsulate OD in the case of 50:50 wt% in which half-moon liked particle (Fig. 5c') without broken particle were observed. This seems that the PLLA shell can completely envelope the OD core.

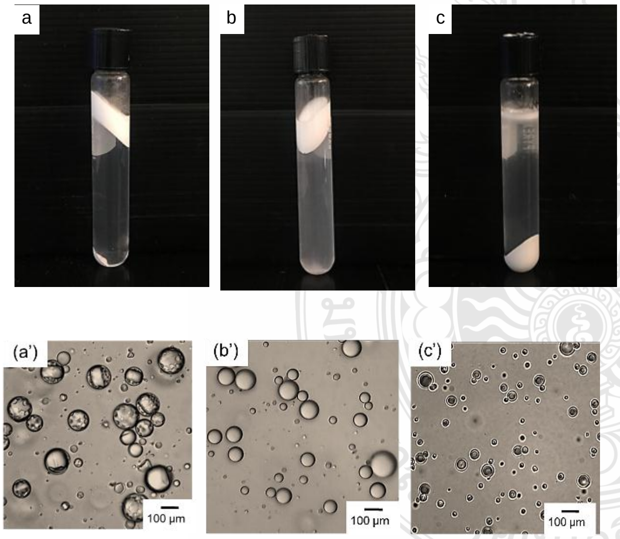


Fig. 5 Suspension photos (a-c) and SEM photographs (a'-c') of PLLA/OD microcapsules using PLLA MW of 24,000 g/mol after centrifugation at 3,000 rpm with different PLLA: OD ratios (wt%); (a,a') 40:60, (b,b') 50:50 and (c,c') 60:40

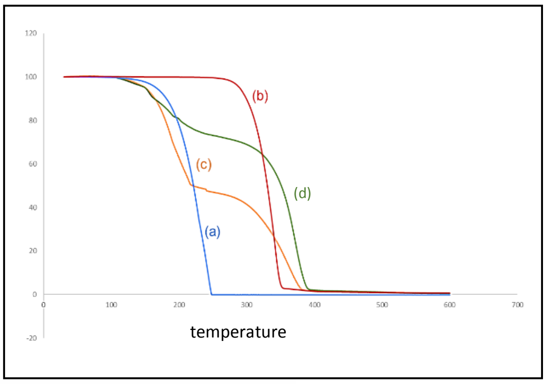


Fig. 6 TGA thermograms of (a) bulk OD, (b) PLLA and dried PLLA/OD microcapsules at PLLA:OD ratio (wt%) of: (c) 50:50 and (d) 60:40.

The degradation temperatures of bulk OD, PLLA and OD encapsulated in the PLLA microcapsules using PLLA: OD ratio of 50:50 and 60:40 were observed by TGA and the thermograms are shown in Fig 6. In the case of dried PLLA/OD microcapsules (Fig 6c), the decomposition temperature of OD (130-260°C) and PLLA (280-420°C) were shown in two respective steps. The degradation temperature of bulk OD (Fig. 6a) of 140-300°C was closed to that of the encapsulated OD. The TGA thermograms confirmed that OD existed in the prepared microcapsules. In addition, the experimental percent loading (27%) was closed to the theoretical ones (40%) giving 65% encapsulation. This indicates that PLLA represented high efficiency to encapsulate OD.

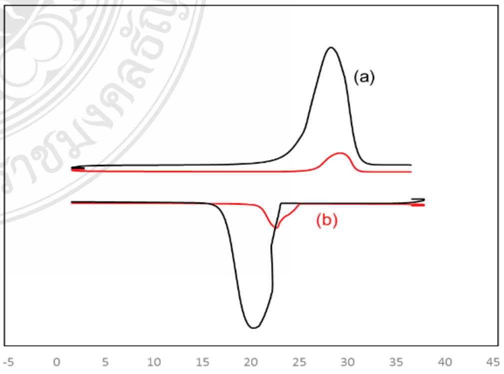


Fig. 7 DSC thermograms of (a) bulk OD and (b) the encapsulated OD in dried microcapsules with ~50 % loading of OD at PLLA: OD ratio of 60:40 %w/w

The latent heats (J/g-OD and J/g-sample for bulk and encapsulated OD, respectively) of bulk OD (Fig. 7a) and the encapsulated OD (Fig. 7b) were obtained from the heating/cooling peak areas of DSC thermograms at T_m and T_c, respectively. The latent heats (ΔH_m* = 197 and ΔH_c* = 196 J/g-OD) of the encapsulated OD were quite closed to those of bulk OD (ΔH_m* = 233 and ΔH_c* = 234 J/g-OD). It may be due to the hydrophilicity of PLLA increasing the phase separation between polymer shell and OD core where the encapsulated OD behaved similar to bulk OD.

4. CONCLUSION

The spherical biodegradable PLLA microcapsule containing OD with good colloidal stability was successfully prepared by a simple solvent evaporation method. The MW of PLLA affected on the formation of the microcapsule shell. The lower MW PLLA formed the smoother shell than the higher ones based on lower internal viscosity. The latent heats of the encapsulated OD were closed to those of bulk OD. Therefore, the prepared PLLA/OD microcapsules were able to use in heat storage applications in place of petrochemical-based microcapsule.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the project of Research and Researchers for Industries (RRI), Thailand Research Fund (TRF) and STP Chem Solutions Co., Ltd. (MSD60I0017)

5. REFERENCES

[1] Farid M M, Khudhair A M, Razack S A K, and Al-Hallaj S, "A review on phase change energy storage: materials and applications," Energ Convers. Manage., vol. 45, 2004, pp. 1597–1615.

[2] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, and Buddhi D, "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications," Renew Sust Energy Rev, vol. 13, 2009, pp. 318-345.

[3] Sánchez-Silva L, Rodríguez J F, Romero A, and Sánchez P, "Preparation of coated thermo-regulating textiles using Rubitherm-RT31 microcapsules," J Appl Polym Sci, vol. 124, 2012, pp. 4809-4818.

[4] Sánchez P, Sánchez-Fernandez M V, Romero A, Rodríguez J F, and Sánchez-Silva L, "Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules," Thermochim. Acta vol. 498, 2010, pp. 16-21.

[5] Sánchez-Silva L, Rodríguez J F, Romero A, Borreguero A M, Carmona M, and Sánchez P, "Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerisation," Chem Eng J vol. 157, 2010, pp. 216-222.

[6] Supatimusro D, Promdsorn S, Thipsit S, Boontung W, Chaiyasat P, and Chaiyasat A, "Poly(divinylbenzene) Microencapsulated Octadecane for Use as a Heat Storage Material: Influences of Microcapsule Size and Monomer/Octadecane Ratio," Polymer - PLLAstics Technology and Engineering, vol. 51, 2012, pp. 1167-1172.

[7] Chaiyasat A, Waree C, Songkhamrod K, Sirithip P, Voranuch V, and Chaiyasat P, "Preparation of polydivinylbenzene/natural rubber capsule encapsulating octadecane: Influence of natural rubber molecular weight and content," Express Polymer Letters, vol. 6, 2012, pp. 70-77.

[8] You M, Wang X, Zhang X, Zhang L, and Wang J, "Microencapsulated n-Octadecane with styrene-divinybenzene co-polymer shells," J Polym Res, vol. 18, 2011, pp. 49-58.

[9] Chaiyasat P, Noppalit S, Okubo M, and Chaiyasat A, "Innovative 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. 157, 2016, pp. 996-1003.

[10] Sanchez-Silva L, Tsavalas J, Sundberg D, Sanchez P, and Rodriguez J F, "Synthesis and characterization of paraffin wax microcapsules with acrylic-based polymer shells," Ind Eng Chem Res, vol. 49, 2010, pp. 12204-12211.

[11] Free C M, Jensen O P, Mason S A, Eriksen M, Williamson N J, and Boldgiv B, "High-levels of microPLLAstic pollution in a large, remote, mountain lake," Marine Pollution Bulletin, vol. 85, 2014, pp. 156-163.

[12] Carr S A, Liu J, and Tesoro A G, "Transport and fate of microPLLAstic particles in wastewater treatment PLLAnts," Water Research, vol. 91, 2016, pp. 174-182.

[13] Chen L, Qiu X, Xie Z, Hong Z, Sun J, Chen X, *et al.*, "Poly(l-lactide)/starch blends compatibilized with poly(l-lactide)-g-starch copolymer," Carbohydrate Polymers, vol. 65, 2006, pp. 75-80.

[14] Han X, Wang D, Chen X, Lin H, and Qu F, "One-pot synthesis of macro-mesoporous bioactive glasses/poly-(L)-lactic acid for bone tissue engineering," Materials Science and Engineering: C, vol. 43, 2014, pp. 367-374.

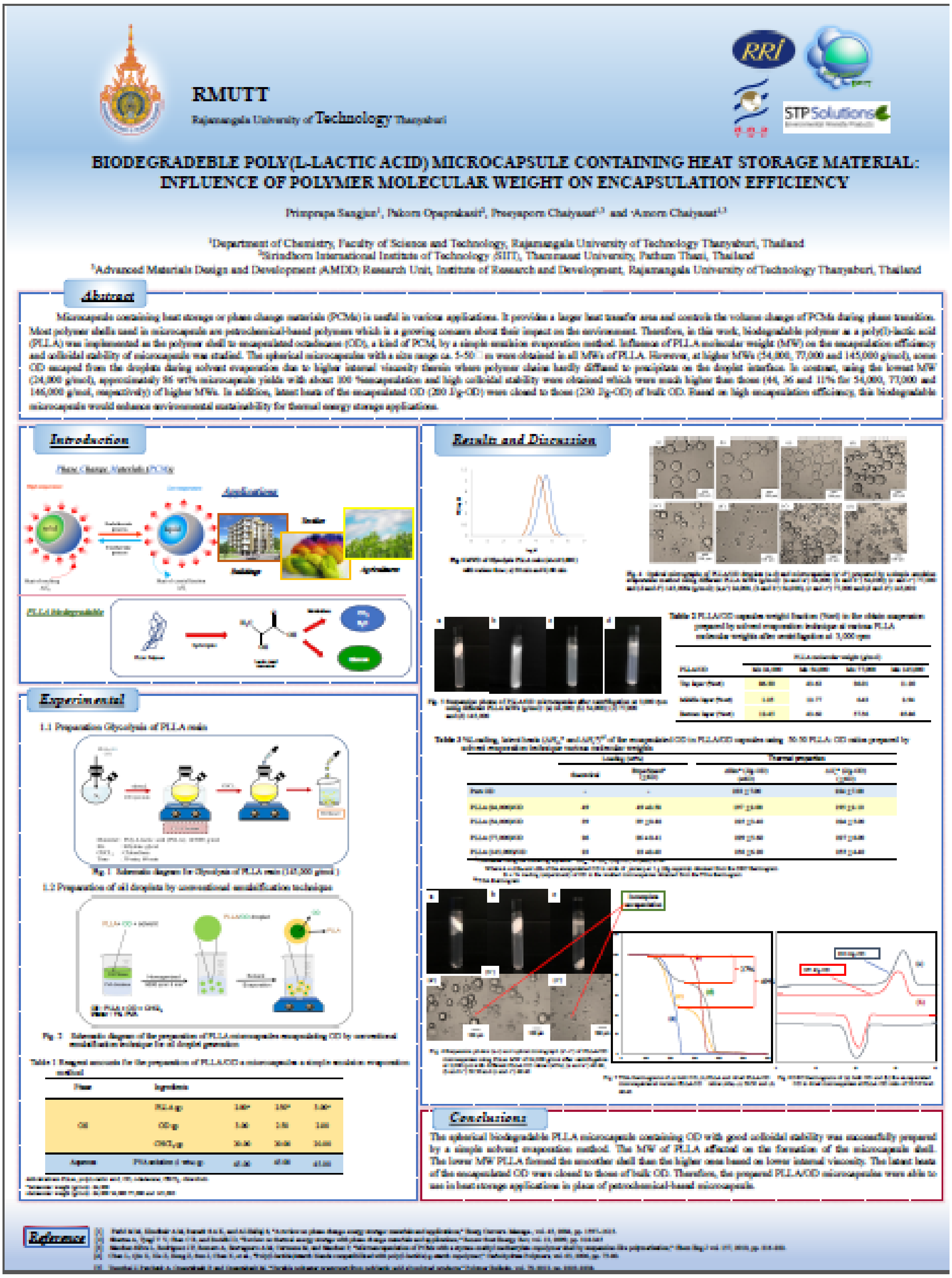
[15] Boontung W, Chaiyasat A, and Chaiyasat P, "Preparation of poly(l-lactic acid) capsule encapsulating fertilizer," Adv. Mat. Res., vol. 506, 2012, pp. 303-306.

[16] Chaiyasat P, Chaiyasat A, Teeka P, Noppalit S, and Srinorachun U, "Preparation of Poly(l-lactic acid) Microencapsulated Vitamin e," Energy Procedia, vol. 34, 2013, pp. 656-663.

[17] Okubo M, Konishi Y, and Minami H, "Production of hollow polymer particles by suspension polymerization," Colloid Polym. Sci., vol. 276, 1998, pp. 638-642.

[18] Tounthai J, Petchsuk A, Opaprakasit P, and Opaprakasit M, "Curable polyester precursors from poly-(L)-lactic acid glycolyzed products," Polymer Bulletin, vol. 70, 2013, pp. 2223-2238.

[19] Sukpuang P, Opaprakasit M, Petchsuk A, Tangboriboonrat P, Sojikul P, and Opaprakasit P, "Poly-(L)-lactic acid glycolysate as a cross-linker for epoxidized natural rubber," Journal of Elastomers & PLLAstics, vol. 48, 2016, pp. 105-121.


RMUTT
Rajamangala University of Technology Thanyaburi
BIODEGRADEBLE POLY(L-LACTIC ACID) MICROCAPSULE CONTAINING HEAT STORAGE MATERIAL:
INFLUENCE OF POLYMER MOLECULAR WEIGHT ON ENCAPSULATION EFFICIENCY
Primprapa Sangjan[1], Pakorn Opaprakasit[2], Preeyaporn Chaiyasat[1,3] and Amorn Chaiyasat[1,3]
[1]Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thailand
[2]Sirindhorn International Institute of Technology (SIIT), Thammasat University, Pathum Thani, Thailand
[3]Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thailand
Abstract
Microcapsule containing heat storage or phase change materials (PCMs) is useful in various applications. It provides a larger heat transfer area and controls the volume change of PCMs during phase transition. Most polymer shells used in microcapsule are petrochemical-based polymers which is a growing concern about their impact on the environment. Therefore, in this work, biodegradable polymer as a poly(l)-lactic acid (PLLA) was implemented as the polymer shell to encapsulated octadecane (OD), a kind of PCM, by a simple emulsion evaporation method. Influence of PLLA molecular weight (MW) on the encapsulation efficiency and colloidal stability of microcapsule was studied. The spherical microcapsules with a size range ca. 5-50 µm were obtained in all MWs of PLLA. However, at higher MWs (54,000, 77,000 and 145,000 g/mol), some OD escaped from the droplets during solvent evaporation due to higher internal viscosity therein where polymer chains hardly diffused to precipitate on the droplet interface. In contrast, using the lowest MW (24,000 g/mol), approximately 86 wt% microcapsule yields with about 100 %encapsulation and high colloidal stability were obtained which were much higher than those (44, 36 and 11% for 54,000, 77,000 and 146,000 g/mol, respectively) of higher MWs. In addition, latent heats of the encapsulated OD (200 J/g-OD) were closed to those (230 J/g-OD) of bulk OD. Based on high encapsulation efficiency, this biodegradable microcapsule would enhance environmental sustainability for thermal energy storage applications.
Introduction
Results and Discussion
Experimental
Conclusions
The spherical biodegradable PLLA microcapsule containing OD with good colloidal stability was successfully prepared by a simple solvent evaporation method. The MW of PLLA affected on the formation of the microcapsule shell. The lower MW PLLA formed the smoother shell than the higher ones based on lower internal viscosity. The latent heats of the encapsulated OD were closed to those of bulk OD. Therefore, the prepared PLLA/OD microcapsules were able to use in heat storage applications in place of petrochemical-based microcapsule.
Reference

ประวัติผู้เขียน

ประวัติผู้เขียน นางสาวปริมประภา แสงจันทร์

วัน เดือน ปีเกิด 25 สิงหาคม 2536

ที่อยู่ 558 บ้านประชานิมิต หมู่ที่ 11 ตำบลวังชัย อำเภอน้ำพอง จังหวัดขอนแก่น 40140

ประวัติการศึกษา จบมัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนขามแก่นนคร

จบปริญญาตรี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน วิทยาเขตขอนแก่น

เบอร์โทรศัพท์ 0624415642

อีเมล์ primpapra@gmail.com