

การพัฒนาและออกแบบอนุภาคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโน
แม่เหล็กสำหรับการนำเอนไซม์กลับมาใช้ใหม่

DEVELOPMENT AND DESIGN OF POLYMER MICROCAPSULE
ENCAPSULETED-MAGNETIC NANOPARTICLES
FOR ENZYME RECOVERY

จิตญา สาดชัยภูมิ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การพัฒนาและออกแบบอนุภาคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโน
แม่เหล็กสำหรับการนำเอนไซม์กลับมาใช้ใหม่

จิตญา สาดชัยภูมิ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2562
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การพัฒนาและออกแบบอนุภาคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กสำหรับการนำเอนไซม์กลับมาใช้ใหม่
Development and Design of Polymer Microcapsule Encapsulated Magnetic Nanoparticles for Enzyme Recovery

ชื่อ – นามสกุล นางสาวจิตญา สาดชัยภูมิ

สาขาวิชา เคมีประยุกต์


อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์พงศธร ประภักกรางกุล, Ph.D.

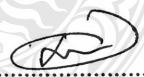
ปีการศึกษา 2562

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ธรรมสิทธิ์ วงศ์เศรษฐสกุล, Ph.D.)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเขียว, D.Eng.)

.....กรรมการ
(อาจารย์พงศธร ประภักกรางกุล, Ph.D.)

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

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นิพัทธ์ จงสวัสดิ์, ปร.ด)

วันที่ 24 เดือน กรกฎาคม พ.ศ. 2562

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาและออกแบบอนุภาคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กสำหรับการนำเอนไซม์กลับมาใช้ใหม่
ชื่อ - นามสกุล	นางสาวจิตญา สาดชัยภูมิ
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์พงษ์ธร ประภักกรางกุล, Ph.D.
ปีการศึกษา	2562

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ (เอ็มเอ็นพี) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกโยกย้ายไอโอดีน (*เอ็มเอส* ไอทีพี) สำหรับนำเอนไซม์กลับมาใช้ใหม่

ขั้นตอนแรก เอ็มเอ็นพีเอสจะถูกเตรียมด้วยการตกตะกอนร่วมของเหล็ก (II) (Fe^{2+}) และ เหล็ก (III) (Fe^{3+}) ไอออน ในสองวัฏภาค ในระหว่างกระบวนการ เอ็มเอ็นพีเอสจะถูกเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (โอเอ) (เอ็มเอ็นพีเอส-โอเอ) เพื่อให้มีความไม่ชอบน้ำ ซึ่งพบว่าที่ความเข้มข้นของโอเอ 0.3 (% น้ำหนัก/ปริมาตร) เอ็มเอ็นพีเอส-โอเอ มีความไม่ชอบน้ำและกระจายตัวในวัฏภาคโทลูอีนได้ดี ในขั้นตอนที่สอง เอ็มเอ็นพีเอส-โอเอ ที่เตรียมได้จะถูกหุ้มด้วยเปลือกพอลิเมทิลเมทาคริเลต (พีเอ็มเอ็มเอ) ที่เตรียมโดย *เอ็มเอส* ไอทีพี ในขณะที่เอ็มเอ็มเอจะสังเคราะห์ร่วมกับมอนอเมอร์เชื่อมร่างแหหลายชนิด ซึ่งพบว่าการใช้ไดไวนิลเบนซีน (ดีวีบี) 70% เป็นสารเชื่อมร่างแห พี(เอ็มเอ็มเอ-ดีวีบี)/เอ็มเอ็นพีเอส-โอเอ ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงโดยไม่เกิดการรวมตัวกัน พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้นั้นมีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวเรียบ และมีประสิทธิภาพในการห่อหุ้มสูง (94%) ในขณะที่เกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำน้อย (<5%) ในการที่จะนำเอนไซม์กลับมาใช้ซ้ำได้ หมูโทชีวะจะถูกเติมลงบนผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยการกระตุ้นหมูไฮดรอกซิล ก่อนที่จะตรึงเอนไซม์ด้วยการกระตุ้นของหมูโทชีวะ ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เอนไซม์เอนโดกลูคาเนส เป็นเอนไซม์ต้นแบบ โดยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ตรึงด้วยเอนไซม์เอนโดกลูคาเนสมีประสิทธิภาพในการย่อยเซลลูโลสเทียบเคียงกับเอนไซม์ที่ไม่ถูกตรึง และเมื่อทดสอบการนำกลับมาใช้ซ้ำด้วยการใช้สนามแม่เหล็ก พบว่าวิธีนี้สามารถนำเอนไซม์กลับมาใช้ซ้ำได้ถึง 10 ครั้งโดยที่มีประสิทธิภาพในการย่อยสูงถึง 73% เมื่อเทียบกับเอนไซม์ที่ไม่ถูกตรึง

สามารถสรุปได้ว่า การห่อหุ้มเอ็มเอ็นพีเอส-โอเอที่มีประสิทธิภาพสูงและมีอนุภาคพอลิเมอร์อิสระต่ำ สามารถทำได้โดย *เอ็มเอส* ไอทีพี เอนไซม์ที่ถูกตรึงบนผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพถึง 10 ครั้ง ซึ่งการค้นพบนี้ไม่เพียงแต่เหมาะสมสำหรับการตรึงเอนไซม์ แต่ยังสามารถเป็นประโยชน์สำหรับจับโมเลกุลอินทรีย์ที่สามารถเกิดพันธะผ่านการกระตุ้นด้วยโทชีวะ

คำสำคัญ: พอลิเมอร์ไมโครแคปซูล อนุภาคนาโนแม่เหล็ก การเกิดพอลิเมอร์เชนแบบไมโคร

Thesis	Development and Design of Polymer Microcapsule Encapsulated Magnetic Nanoparticles for Enzyme Recovery
Name – Surname	Miss Jittaya Sadchaiyaphum
Program	Applied Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Amorn Chaiyasat, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Mr. Pongsathon Prapugrangkul, Ph.D.
Academic Year	2019

ABSTRACT

This research aimed to prepare polymer microcapsule encapsulated-magnetite nanoparticles (MNP) by microsuspension iodine transfer polymerization (*ms* ITP) for enzyme recovery.

Firstly, MNP were synthesized by co-precipitation of iron (II) (Fe^{2+}) and iron (III) (Fe^{3+}) ions in a binary phase. During the process, MNP were coated with oleic acid (OA) (MNP-OA) to present hydrophobicity on their surfaces. At OA concentration of 0.3 wt%, MNP-OA were hydrophobic and well dispersed in the toluene phase. Secondly, the obtained MNP-OA was encapsulated in the polymethyl methacrylate (PMMA) shell prepared by *ms* ITP where PMMA was copolymerized with various kinds of crosslinker. It was found that using 70% of divinylbenzene (DVB) as a crosslinker, P(MMA-DVB)/MNP-OA microcapsules represented high colloidal stability without coagulation. The obtained microcapsules were a spherical and smooth surface with high encapsulation (94%) where a few free particles (< 5%-polymer) were formed in an aqueous medium. To successfully recover the enzyme, tosyl group was introduced on the microcapsule surface via activating hydroxyl groups before enzyme immobilization with the activated tosyl. In this work, the endoglucanase enzyme was used as the enzyme model. The microcapsule immobilized endoglucanase enzyme represented a high performance method for digesting cellulose. The enzyme was reusable for 10 times, with over 73% efficiency of the pristine enzyme was obtained.

It can be concluded that high encapsulation efficiency of MNP-OA with low free particles by *ms* ITP was successfully achieved. The enzyme immobilized onto the microcapsule surface can be effectively reused up to 10 times. This finding is not only appropriate to the enzyme immobilization but may also be useful for the binding organic molecule that can bond via tosyl activation reaction.

Keywords: polymer microcapsule, magnetic nanoparticles

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร.อมร ไชยสัตย์ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.พงศธร ประภักกรางกุล ที่ปรึกษาร่วม รศ.ดร.ธรรมลสิทธิ์ วงศ์เศรษฐสกุล ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ผศ.ดร. ฉัตรชัย พลเชื้อว กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำปรึกษา และการแนะนำตลอดจนให้ความช่วยเหลือช่วยแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.อมร ไชยสัตย์ และ ผศ.ดร.ปริยาภรณ์ ไชยสัตย์ ซึ่งให้ได้โอกาสได้รับการศึกษาเล่าเรียน และแนะนำข้อคิดเห็นต่าง ๆ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังช่วยแก้ปัญหาต่าง ที่เกิดขึ้นระหว่างดำเนินงานอีกด้วย และขอขอบคุณห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์ คอลลอยด์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือเรื่องสารเคมี อุปกรณ์เครื่องมือต่าง ๆ และโครงการการสร้างภาคีในการการผลิตบัณฑิต ระดับปริญญาโท-เอก ระหว่างสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) กับสถาบันการศึกษา ที่สนับสนุนมอบทุนการศึกษา ทำให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้กำลังใจเสมอมา ขอขอบคุณอาจารย์ทุก ๆ ท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางในการทำวิจัย จนกระทั่งมีวันนี้และขอบคุณเพื่อนๆ กลุ่มพอลิเมอร์คอลลอยด์ทุกคนที่ช่วยเป็นกำลังใจจนประสบผลสำเร็จตามที่ได้หวังไว้

จิตญา สาดชัยภูมิ



สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(4)
กิตติกรรมประกาศ.....	(5)
สารบัญ.....	(6)
สารบัญตาราง.....	(10)
สารบัญภาพ.....	(12)
บทที่ 1 บทนำ.....	17
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	17
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	17
1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์.....	18
1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์.....	18
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	22
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	23
2.1 อุตสาหกรรมผลิตไบโอเอทานอล.....	23
2.1.1 การผลิตเอทานอลจากวัตถุดิบประเภทแป้ง.....	24
2.1.1.1 การย่อยครั้งแรกหรือการทำให้เหลว.....	24
2.1.1.2 การย่อยครั้งสุดท้ายหรือการเปลี่ยนเป็นน้ำตาล.....	25
2.1.2 เอนไซม์.....	25
2.2 อนุภาคนาโนแม่เหล็ก (Fe_3O_4).....	26
2.3 เทคนิคการเอนแคปซูลชัน.....	26
2.3.1 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกระบวนการทางกายภาพ.....	27
2.3.1.1 กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย.....	27
2.3.1.2 กระบวนการเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดส์เบด.....	27
2.3.1.3 เทคนิคการระเหยตัวทำละลาย.....	28
2.3.2 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกระบวนการทางเคมี.....	29
2.3.2.1 เทคนิคโคอะเซอเวชัน.....	29
2.3.2.2 การสังเคราะห์ที่รอยต่อระหว่างผิว.....	29
2.3.2.3 การสังเคราะห์จากมอนอเมอร์โดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายใน.....	30
2.3.2.4 การสังเคราะห์แบบแขวนลอย.....	31

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	33
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	35
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์.....	35
3.1.1 สารเคมี.....	35
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	37
3.2 แผนผังของงานวิจัย.....	38
3.3 การทดลอง.....	39
3.3.1 การเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+}	39
3.3.1.1 การหาร้อยละผลผลิตของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ในชั้นโทลูอิน....	40
3.3.1.2 การศึกษาขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์.....	41
3.3.1.3 การศึกษาโครงสร้างผลึก.....	41
3.3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วย กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย.....	42
3.3.2.1 อิทธิพลของกรดโอเลอิกต่อประสิทธิภาพในการกักเก็บอนุภาค นาโนแมกนีไทด์.....	42
3.3.2.2 ผลของกลไกการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแมกนีไทด์แบบโยกย้ายไอโอดีนการ สังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยต่อการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ อิสระ.....	42
3.3.2.3 ผลของเปลือกพอลิเมอร์ต่อสัณฐานวิทยาและความเสถียรทาง คอลลอยด์ของพอลิเมอร์แคปซูล.....	48
3.3.2.4 การทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโน แม่เหล็ก.....	44
3.3.2.4.1 การหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์.	46
3.3.2.4.2 การหาปริมาณและขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ ในวัฏภาคต่อเนื่อง.....	47
3.3.2.4.3 การหาปริมาณของอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ถูกหุ้มในไม โครแคปซูล.....	47
3.3.2.4.4 การศึกษาขนาดและรูปร่างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล หุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก.....	48
3.3.2.4.5 การศึกษาหุ้มฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรส โกปี.....	48

สารบัญ (ต่อ)

		หน้า
	3.3.3 การศึกษาผลของความคงทนต่อตัวทำละลาย.....	49
	3.3.3.1 การหาปริมาณพอลิเมอร์ที่ละลายในตัวทำละลาย.....	49
	3.3.4 ศึกษาการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันบริเวณผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	49
	3.3.5 ศึกษาการติดเอนไซม์บนผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	50
	3.3.5.1 การเลี้ยงเชื้อ <i>E.Coli</i> BL21 (DE3) pIsS เพื่อสกัดเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส และการหาปริมาณโปรตีน.....	50
	3.3.6 ศึกษาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ติดเอนไซม์เอนโดกลูคาเนสและศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่.....	51
	3.3.6.1 การหาปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์.....	52
บทที่ 4	ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	53
	4.1 การเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+}	53
	4.1.1 ร้อยละผลผลิตของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ในชั้นโทลูอีน.....	56
	4.1.2 ศึกษาขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์.....	57
	4.1.3 การศึกษาโครงสร้างผลึก.....	59
	4.2 การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์อนุโมลอิสระแบบดั้งเดิม.....	60
	4.2.1 การศึกษาการเตรียมเมทิลเมทาครีเลตหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์.....	61
	4.2.2 การศึกษาการเตรียมโคพอลิเมทิลเมทาครีเลตหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์...	66
	4.2.3 การศึกษาชนิดของสารลดแรงตึงผิวสำหรับเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์.....	70
	4.2.4 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาครีเลต)ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วย กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุโมลอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน.....	72
	4.2.5 ชนิดของมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห.....	74
	4.3 การศึกษาผลของความคงทนต่อตัวทำละลาย.....	81
	4.4 การศึกษาการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันบริเวณผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	83
	4.5 ศึกษาการติดเอนไซม์ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	84
	4.6 ศึกษาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ติดเอนไซม์เอนโดกลูคาเนสในการย่อยเซลลูโลส.....	86
บทที่ 5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	87

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก ก การเผยแพร่ผลงาน.....	95
ประวัติผู้เขียน.....	106



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1	สภาวะการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+}	39
ตารางที่ 3.2	สภาวะการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยกลไกอนุโมลติสระแบบดั้งเดิมและกลไกการสังเคราะห์อนุโมลติสระแบบโยกย้ายไอโอดีนที่ใช้อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบและไม่เคลือบด้วยกรดโอเลอิก.....	43
ตารางที่ 3.3	สภาวะการเตรียมโคพอลิไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุโมลติสระแบบดั้งเดิม.....	45
ตารางที่ 3.4	สภาวะการเตรียมโคพอลิไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุโมลติสระแบบโยกย้ายไอโอดีน.....	46
ตารางที่ 3.5	สภาวะการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันบริเวณผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	50
ตารางที่ 3.6	สภาวะการนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันที่ผิวมาเกาะติดเอนไซม์.....	50
ตารางที่ 3.7	สภาวะการศึกษาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ติดเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส52	
ตารางที่ 4.1	ร้อยละผลผลิตของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่กระจายอยู่ในวัฏภาคโทลูอิน โดยศึกษาปริมาณของกรดโอเลอิก (% w/v): 0, 0.1, 0.2, 0.3 และ 0.4.....	57
ตารางที่ 4.2	ร้อยละมอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ และอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่องในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม.....	64
ตารางที่ 4.3	ร้อยละการบรรจุอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ภายในแคปซูลพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไม่ผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิกและผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม.....	66

สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

ตารางที่ 4.4	ร้อยละมอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ และอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง ในพอลิเอทธิลีนไกลคอลดีเมทาครีเลทไมโครแคปซูลและพอลิไดไวนิลเบนซีนไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก.....	76
ตารางที่ 4.5	ร้อยละการบรรจุอนุภาคนาโนแม่เหล็กภายในพอลิเอทธิลีนไกลคอลดีเมทาครีเลทไมโครแคปซูลและพอลิไดไวนิลเบนซีนไมโครแคปซูล หุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก.....	77
ตารางที่ 4.6	ร้อยละมอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ และอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง การบรรจุอนุภาคนาโนแม่เหล็กภายในพอลิพอลิ(เมทิลเมทาครีเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาครีเลตต่อไดไวนิลเบนซีน.....	79
ตารางที่ 4.7	ร้อยละที่พอลิเมอร์ละลายในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน ของพอลิ(เมทิลเมทาครีเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาครีเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (ร้อยละโดยน้ำหนัก): 70:30 50:50 และ 30:70.....	81
ตารางที่ 4.8	ปริมาณของโปรตีน ติดกับพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เวลาต่าง ๆ: 0 2 4 6 และ 8 (ชั่วโมง).....	85
ตารางที่ 4.9	แสดงปริมาณของน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้จากการย่อยด้วยเอนไซม์เอนโดกลูคาเนสและพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่จับเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส.....	86

สารบัญภาพ

		หน้า
ภาพที่ 1.1	การเตรียมอนุภาคแม่เหล็กด้วยการตกตะกอนร่วมของ Fe^{3+} และ Fe^{2+} ในน้ำและเคลือบด้วยกรดโอเลอิกในชั้นของโพลีเอทิลีน.....	19
ภาพที่ 1.2	กลไกการจับตัวของแรติคอลของไอโอดีน ในหยดมอนอเมอร์/อนุภาคพอลิเมอร์ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกไอโอดีนทรานเฟอพอลิเมอร์ไรเซชันเปรียบเทียบกับกลไกแบบดั้งเดิม.....	20
ภาพที่ 1.3	กลไกการเกิดพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มอนุภาคแม่เหล็กที่เตรียมได้โดยการสังเคราะห์แบบแขวนลอย.....	21
ภาพที่ 1.4	กลไกการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มอนุภาคแม่เหล็กให้มีหมู่โทซิล.....	21
ภาพที่ 1.5	กลไกการจับเอมไซม์ของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีหมู่โทซิลที่ผิวอนุภาค.....	21
ภาพที่ 2.1	กระบวนการผลิตเอทานอล.....	24
ภาพที่ 2.2	ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของซูโครสที่ถูกเร่งด้วยอินเวอร์เทส.....	25
ภาพที่ 2.3	กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย.....	27
ภาพที่ 2.4	กระบวนการเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดส์เบด.....	28
ภาพที่ 2.5	การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดแคปซูลหุ้มวิตามินอีด้วยวิธีการระเหยตัวทำละลาย.....	28
ภาพที่ 2.6	การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิคโคอะเซอเวชัน.....	29
ภาพที่ 2.7	การเตรียมแคปซูลโดยใช้กลไกการพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างรอยต่อที่ผิวโดยการสังเคราะห์แบบอินซิตู.....	30
ภาพที่ 2.8	การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายในด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย.....	31
ภาพที่ 2.9	กลไกการเกิดอนุภาคแบบแขวนลอย.....	31
ภาพที่ 2.10	กลไกการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่ไม่เกิดอนุภาคอิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง.....	33
ภาพที่ 3.1	แผนภาพการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+}	40
ภาพที่ 3.2	แผนภาพการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน.....	43
ภาพที่ 3.3	โครงสร้างทางเคมีของ (a) เมทิลเมทาคริเลต (b) ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต และ (c) 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต.....	44
ภาพที่ 3.4	โครงสร้างทางเคมีของ (a) เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต และ (b) ไตไวนิลเบนซีน.....	45
ภาพที่ 3.5	แผนภาพการเตรียมการศึกษาความคงทนต่อตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน.....	49

สารบัญญภาพ (ต่อ)

		หน้า
ภาพที่ 4.1	โครงสร้างทางเคมีของกรดโอเลอิก.....	54
ภาพที่ 4.2	กลไกการเคลือบผิวอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกรดโอเลอิก (a) และ กลไกการเคลือบอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกรดโอเลอิก (b).....	54
ภาพที่ 4.3	กลไกการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิก.....	55
ภาพที่ 4.4	อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เตรียมได้ในวัฏภาคโกลูอินโดยมีศึกษาปริมาตรกรดโอเลอิก (%w/v): (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3 และ (e) 0.4.....	55
ภาพที่ 4.5	TGA เทอร์โมแกรมของกรดโอเลอิก (—) และอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ (—).....	56
ภาพที่ 4.6	DLS ฮิสโทแกรม (โดยปริมาตร) ของขนาดอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิกที่กระจายวัฏภาคโกลูอิน ที่สภาวะการเติมกรดโอเลอิกปริมาตร (% w/v): (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4.....	58
ภาพที่ 4.7	TEM micrographs ของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิก 0.3 (% w/v).....	58
ภาพที่ 4.8	XRD patterns (a) อนุภาคนาโนแมกนีไทด์มาตรฐาน (JCPDS หมายเลข 01-088-0315) (b) อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม.....	59
ภาพที่ 4.9	กลไกการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลสำหรับตรึงเอนไซม์ผ่านหมู่โทซิล.....	61
ภาพที่ 4.10	Optical micrographs ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ไม่ผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (a) และผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (b) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม.....	62
ภาพที่ 4.11	SEM micrographs ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ไม่ผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (a) และผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (b) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม.....	62
ภาพที่ 4.12	สารแขวนลอยก่อน (a และ b) และหลังแยกพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก (a' และ b') ที่ไม่ผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (a และ a') และผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (b และ b') ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม.....	64

สารบัญญภาพ (ต่อ)

		หน้า
ภาพที่ 4.13	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคระดับนาโนที่สภาวะการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไม่ผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (a) และผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (b) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม.	65
ภาพที่ 4.14	TGA thermogram แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมทิลเมทาคริเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม.....	65
ภาพที่ 4.15	สารแขวนลอยก่อน (a - d) และหลังแยกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก (a' - b') ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมที่ใช้ (เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) (a, c, a' และ c') และ (เมทิลเมทาคริเลต-โค-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต) (b, b', d และ d') ที่อัตราส่วน 70:30 (a, b, a' และ b') และ 90:10 (c, d, c' และ d').....	67
ภาพที่ 4.16	Optical micrographs พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมที่ใช้ (เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) (a-b) และ (เมทิลเมทาคริเลต-โค-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต) (a'-b') ที่อัตราส่วน 70:30 (a และ a') และ 90:10 (b และ b').....	68
ภาพที่ 4.17	กลไกการกราฟต์ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์บนสายโซ่พอลิเมอร์.....	69
ภาพที่ 4.18	สารแขวนลอยก่อน (a - b) และหลังแยกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก (a' - b') ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมที่ใช้ (เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) (a และ a') และ (เมทิลเมทาคริเลต-โค-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต) (b และ b') โดยใช้สารลดแรงตึงผิวโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (a-b) และเททริลไตรเมทิล-แอมโมเนียมโบรไบด์ (a'-b').....	71
ภาพที่ 4.19	Optical micrographs พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมที่ใช้ ((เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) (a และ a') และ (เมทิลเมทาคริเลต-โค-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต) (b และ b') โดยใช้สารลดแรงตึงผิวโซเดียมโดเดซิล-ซัลเฟต (a-b).....	71
ภาพที่ 4.20	สารแขวนลอยก่อน (a และ b) และหลังแยกพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยสนามแม่เหล็กภายนอกด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคลิอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน.....	73

สารบัญภาพ (ต่อ)

		หน้า
ภาพที่ 4.21	Optical (a) และ SEM micrographs (b) ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตโมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคลิขระแบบโยกย้ายไอโอดีน.....	73
ภาพที่ 4.22	IR spectra ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ใช้ไซเตียมโตเดกซิลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว (a) พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (b) และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (c).....	74
ภาพที่ 4.23	สารแขวนลอยก่อน (a และ b) และหลัง (b และ b') แยกพอลิเอทิลีนไกลคอลไดเมททา-ครีเลทโมโครแคปซูล (a และ a') และพอลิไวนิลเบนซีนโมโครแคปซูล (b และ b') หุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยสนามแม่เหล็กภายนอกด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคลิขระแบบโยกย้ายไอโอดีน.....	75
ภาพที่ 4.24	Optical (a-b) และ SEM micrographs (a'-b') ของโมโครแคปซูลที่ใช้พอลิเอทิลีนไกล-คอลไดเมททาครีเลทและพอลิไวนิลเบนซีน (b และ b') เป็นสารเชื่อมร่างแหในการหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคลิขระแบบโยกย้ายไอโอดีน.....	76
ภาพที่ 4.25	TGA thermogram แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเอทิลีนไกลคอลไดเมททาครีเลท(—) และพอลิไวนิลเบนซีน (—) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคลิขระแบบโยกย้ายไอโอดีน.....	77
ภาพที่ 4.26	สารแขวนลอยก่อน (a, b และ c) และหลัง (a', b' และ c') แยกพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไค-ไวนิลเบนซีน)โมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก ที่อัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อไค-ไวนิลเบนซีน (ร้อยละโดยน้ำหนัก): 70:30 (a และ a') 50:50 (b และ b') 30:70 (c และ c').....	78
ภาพที่ 4.27	Optical (a, b และ c) และ SEM micrographs (a', b' และ c') ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไค-ไวนิลเบนซีน)โมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่อัตราส่วนของเมทิลเม-ทาคริเลตต่อไค-ไวนิลเบนซีนต่างๆ (ร้อยละโดยน้ำหนัก): 70:30 (a และ a') 50:50 (b และ b') 30:70 (c และ c')	80
ภาพที่ 4.28	Optical (a - c) และ SEM (a' - c') micrographs ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไค-ไวนิลเบนซีน) โมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไค-ไวนิลเบนซีน (ร้อยละโดยน้ำหนัก): 70:30 (a และ a') 50:50 (b และ b') และ 30:70 (c และ c') หลังจากแช่ตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน.....	82
ภาพที่ 4.29	IR spectra ของ พารา-โทลูอินซัลโฟนิล คลอไรด์ (a) ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไค-ไวนิลเบนซีน) โมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก ก่อน (b) และหลัง (c) ปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน.....	83

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 4.30 กลไกการเปลี่ยนหมู่ไฮดรอกซิลให้เป็นหมู่โทซิล.....	84
ภาพที่ 4.31 กลไกการเกาะติดเอนไซม์ผ่านหมู่โทซิลของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	85
ภาพที่ 4.32 IR spectra ของเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส (a) พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลก่อน (b) และหลัง (c) จับเอนไซม์.....	85



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันพลังงานเป็นปัจจัยที่สำคัญในการดำรงชีวิตที่ขาดไม่ได้ โดยเฉพาะน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งใช้ในการขนส่งและรวมถึงการผลิตพลังงานในรูปแบบต่างๆ อย่างไรก็ตาม แหล่งน้ำมันเชื้อเพลิงในปัจจุบันมาจากเชื้อเพลิงฟอสซิล ซึ่งใช้แล้วหมดไป พลังงานทางเลือกอื่นๆ จึงเป็นแนวทางที่หน่วยงานต่างๆ ให้ความสนใจ โดยไบโอเอทานอล (Bioethanol) เป็นพลังงานทางเลือกชนิดหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจ เนื่องจากสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในรถยนต์ ในรูปแบบสารเติมแต่งในน้ำมันเบนซินได้ โดยในปัจจุบันการผลิตเชื้อเพลิงเอทานอลเพื่อใช้ในการขนส่งมีปริมาณเพิ่มขึ้นเป็นสามเท่า เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถผลิตได้จากวัสดุทางการเกษตรโดยอาศัยการหมักพืช เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด และมันฝรั่ง ด้วยกรด และเอนไซม์ เพื่อเปลี่ยนแป้งเป็นน้ำตาล แล้วเปลี่ยนน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์ การหมักด้วยเอนไซมนั้นจะนิยมมากกว่าเนื่องจากเป็นวิธีที่สะดวก ประหยัด และไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม เมื่อสิ้นสุดกระบวนการผลิตเอทานอล จำเป็นต้องกำจัดเอนไซม์เพื่อหยุดการทำงานโดยการให้ความร้อนก่อนกระบวนการทำบริสุทธิ์ของเอทานอล โดยปริมาณเอนไซม์ 1 กิโลกรัมจะใช้ในการหมักเพื่อผลิตเอทานอลได้ประมาณ 20 ลิตร หากผลิตเอทานอลที่กำลังผลิต 150,000 ลิตร/วัน จำเป็นต้องใช้เอนไซม์ประมาณ 5-7 ตัน คิดเป็นค่าใช้จ่ายในส่วนนี้ประมาณ 10 ล้านบาท/วัน [1-6] ดังนั้น หากสามารถลดขั้นตอนการกำจัดเอนไซม์และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้จะเป็นการ ลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตเอทานอลได้ทางหนึ่ง ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะพัฒนาวิธีการนำเอนไซม์กลับมาใช้ใหม่ วิธีการหนึ่งที่เหมาะสมและเป็นไปได้คือ การเตรียมอนุภาคหรือเม็ดบีดส์ ให้ที่ผิวมีหมู่ที่มีความจำเพาะเจาะจงในการจับกับเอนไซม์ดังกล่าว ซึ่งจะสามารถจับกับเอนไซม์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ และหากจะนำเอนไซม์กลับมาใช้ใหม่ จำเป็นต้องผสมอนุภาคแม่เหล็กขนาดระดับนาโนเมตรเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์ โดยวัสดุแม่เหล็กที่นิยมใช้ คือแมกนีไทต์ (magnetite: Fe_3O_4) เนื่องจากมีค่าความเป็นแม่เหล็กสูง ทำให้สามารถดึงอนุภาคพอลิเมอร์ที่จับกับเอนไซม์กลับมาใช้ใหม่ได้ด้วยการใช้แม่เหล็กจากภายนอกดูดออกมาจากระบบการผลิตไบโอเอทานอล

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อเตรียมโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มอนุภาคแม่เหล็กด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีนทรานสเฟอพอลิเมอไรเซชัน

1.2.2 เพื่อปรับปรุงผิวของพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มอนุภาคแม่เหล็กให้มีหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมในการจับกับเอนไซม์ต้นแบบในสภาวะการหมักเอทานอลจำลอง

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

1.3.1 เตรียมโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มอนุภาคแม่เหล็กด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบไอโอตินทรานสเฟอพอลิเมอร์โรเซชัน และทดสอบสมบัติ

1.3.2 ปรับปรุงผิวโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มอนุภาคแม่เหล็กให้มีหมู่ที่เหมาะสมในการจับกับเอนไซม์ต้นแบบ ในสภาวะการหมักเอทานอลจำลอง

1.3.3 นำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ได้ไปทดลอง จับเอนไซม์ในสภาวะจำลอง

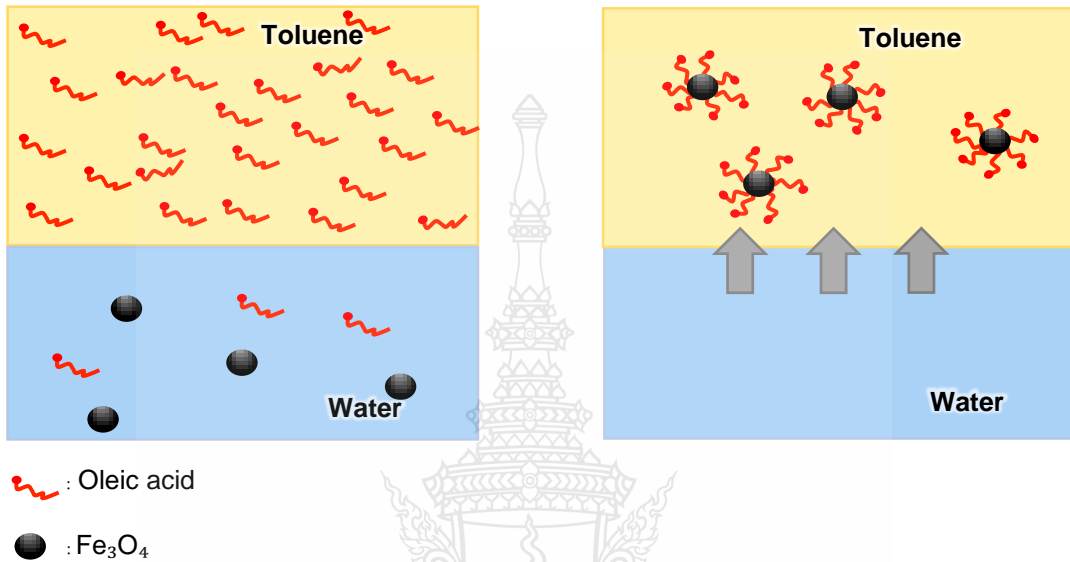
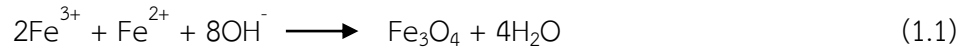
1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาอยู่ 3 ขั้นตอน โดยเริ่มจาก (1) การเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ผิวของอนุภาคเคลือบด้วยสารที่ไม่มีขั้ว (2) ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์รวมทั้งปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของผิวแคปซูลให้มีหมู่ที่มีความจำเพาะต่อการจับเอนไซม์ เช่น หมูโทซิล (Tosyl) และ (3) นำแคปซูลที่เตรียมได้ไปทดลองการจับกับเอนไซม์ในสภาวะจำลอง

เทคนิคที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ คือ การสังเคราะห์แบบแขวนลอย (Suspension polymerization) ซึ่งเป็นเทคนิคที่เริ่มต้นจากการเตรียมหดยดมอนอเมอร์ที่มีตัวเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) (รวมทั้งอนุภาคนาโนแมกนีไทด์กระจายตัวอยู่ใน) กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิว เมื่อทำการสังเคราะห์โดยให้ความร้อน พอลิเมอร์โรเซชันจะเกิดภายในหยดมอนอเมอร์ เมื่อสิ้นสุดการสังเคราะห์จะได้อนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีอนุภาคนาโนแมกนีไทด์อยู่ภายใน อย่างไรก็ตาม การหุ้ม (Encapsulation) อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ให้มีประสิทธิภาพสูงสุด ยังคงเป็นสิ่งที่น่าสนใจศึกษาของนักวิจัยโดยเฉพาะจะต้องใช้พอลิเมอร์ที่เหมาะสมมาเป็นเปลือกของแคปซูล [7, 8] และต้องมีหมู่ฟังก์ชัน (หมูไฮดรอกซิล) ที่เหมาะสมที่สามารถปรับเปลี่ยนหมู่ผ่านปฏิกิริยาทางเคมีเพื่อให้ได้หมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสม (หมูโทซิล) ในการจับเอนไซม์อยู่ที่ผิวอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูล เนื่องจากพอลิเมอร์เป็นสารอินทรีย์ ในขณะที่วัสดุแม่เหล็กเป็นสารอนินทรีย์ ทำให้การหุ้มวัสดุแม่เหล็กด้วยพอลิเมอร์นั้นทำได้ยาก โดยส่วนใหญ่วัสดุแม่เหล็กจะแยกวัฏภาคหลุดออกมาจากอนุภาคพอลิเมอร์ หากพอลิเมอร์ที่ใช้มีความเป็นขั้วต่ำ แต่หากใช้พอลิเมอร์ที่มีขั้วสูง จะเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ (Free polymer particle) ในชั้นน้ำจำนวนมากในระหว่างการสังเคราะห์ ทำให้ได้อนุภาคแคปซูลหุ้มแม่เหล็กในปริมาณที่น้อย นอกจากนี้ อนุภาคแม่เหล็กยังกระจายตัวไม่สมบูรณ์ในอนุภาคแคปซูล ทำให้ประสิทธิภาพในการหุ้มต่ำ เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวในข้างต้นในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาและออกแบบการทดลองให้เหมาะสมต่อไป

ก่อนผสมอนุภาคแม่เหล็กลงในมอนอเมอร์ (ไดไวนิลเบนซีน (Divinylbenzene) และ 2-ไฮดรอกซีเอทิล อะคริเลต (2-hydroxyethyl acrylate)) จำเป็นต้องเคลือบด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีค่า Hydrophilic-lipophilic balance (HLB) ต่ำกว่า 6 เช่น กรดโอเลอิก (Oleic acid: OA) เป็นต้น [9-11] โดยจะทำการเคลือบตั้งแต่ขั้นตอนการเตรียมอนุภาคแม่เหล็ก ซึ่งเตรียมด้วยการตกตะกอนร่วมของ Fe^{+3} และ Fe^{+2} ในอัตราส่วน 2:1 ในชั้นน้ำสถานะเบส [12] ดังสมการที่ (1.1) ร่วมกับการเคลือบผิวของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกรดอินทรีย์ ในชั้นของสารอินทรีย์ โดยอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เกิดขึ้นจะสามารถเคลื่อนย้ายเข้าไปจับกรดโอเลอิกที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งจะสามารถ

แยกอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ออกจากน้ำได้อย่างสมบูรณ์ดังภาพที่ 1 ในขณะที่อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ถูกเคลือบจะสามารถกระจายตัวในมอนอเมอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

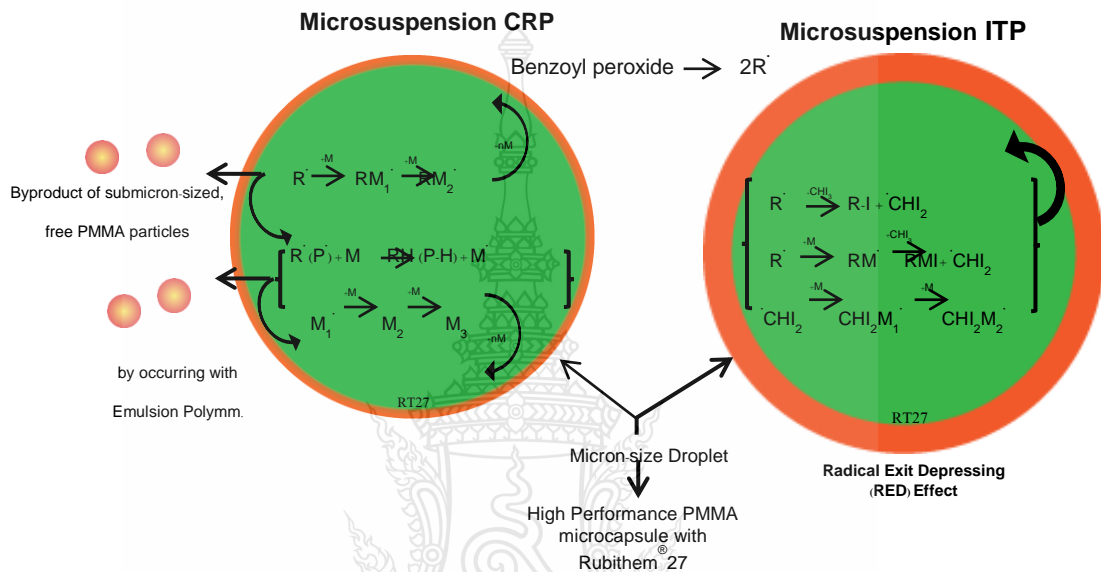


ภาพที่ 1.1 การเตรียมอนุภาคแม่เหล็กด้วยการตกตะกอนร่วมของ Fe^{3+} และ Fe^{2+} ในน้ำและเคลือบด้วยกรดโอเลอิกในชั้นของโทลูอีน

ในขั้นตอนการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ (ไดไวนิลเบนซีน-โค-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต) อนุภาคแม่เหล็กด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยนั้น เนื่องจากโคพอลิเมอร์ที่นำมาใช้เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นสูงหรือชอบน้ำซึ่งจะช่วยในการห่อหุ้มอนุภาคแม่เหล็กได้ดีกว่าพอลิเมอร์ ชนิดไม่มีขั้วโดยการห่อหุ้มจะอาศัยการแยกวัฏภาคภายใน (Internal phase separation) อนุภาคพอลิเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ หากใช้พอลิเมอร์ชนิดไม่มีขั้ว อนุภาคแม่เหล็กจะเคลื่อนที่ออกมาที่ผิว อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์อนุภาคแคปซูลของพอลิเมอร์ชนิดชอบน้ำด้วยกระบวนการแบบแขวนลอยด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม (Conventional free radical polymerization) นั้นยังมีข้อด้อยที่สำคัญคือ มีการเกิดอนุภาคใหม่หรืออนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง (Continuous phase) จำนวนมากระหว่างการสังเคราะห์แข่งขันกับการเกิดแคปซูล [13] ซึ่งจะทำให้เปลือกแคปซูลบางกว่าปกติ ไม่มีความแข็งแรง หรือเกิดการจับตัวกันเป็นก้อนของอนุภาคพอลิเมอร์ ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้มีการพัฒนาและปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์และได้ประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์หรือแคปซูลที่ใช้พอลิเมอร์ชนิดชอบน้ำ (พอลิเมทิลเมทาคริเลต) ที่ปราศจากการเกิดอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำด้วยการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอพอลิเมโรเซชัน (Iodine transfer microsuspension polymerization) [14] ซึ่งไอโอดีนเรดิคัล หรืออนุพันธ์ของไอโอดีนเรดิคัลที่อยู่ภายในหยดมอนอเมอร์ แคปซูลจะช่วยจับโอลิโกเมอริคเรดิคัล (Oligomeric radical) ไว้ไม่ให้เคลื่อนที่

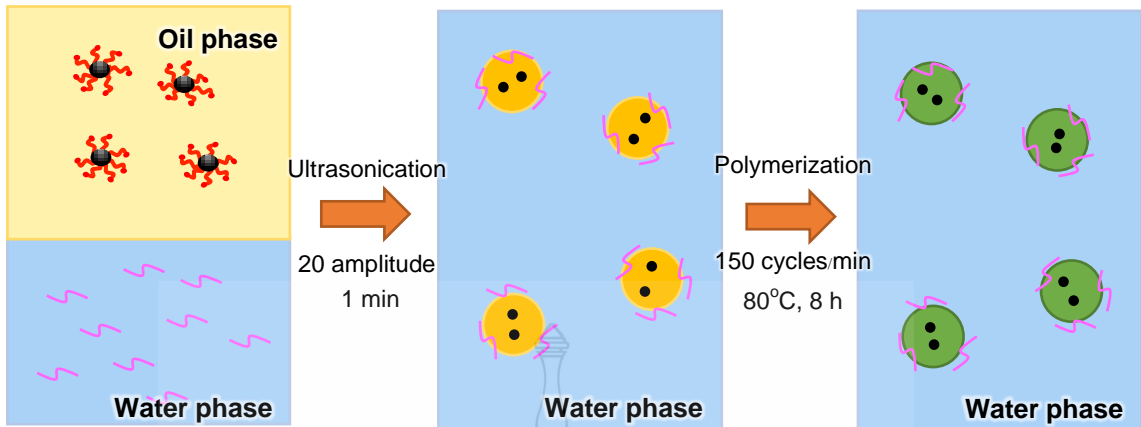
ออกมาเกิดพอลิเมอร์เชนในชั้นน้ำได้ทำให้ไม่เกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ กลไกการจับแตรดิคอลของไอโอดีนแสดงดังภาพที่ 1.2 เมื่อใช้กลไกดังกล่าวจะทำให้สามารถสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์หุ้มอนุภาคแม่เหล็กได้อย่างมีประสิทธิภาพ

Innovative Synthesis of PMMA Microcapsule with Heat Storage Material Based on SaPSeP Method by



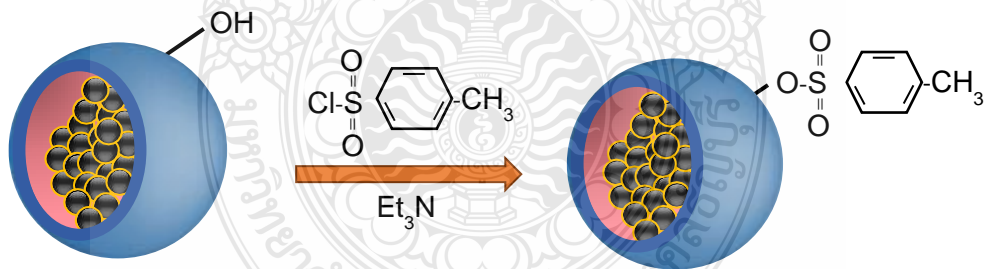
ภาพที่ 1.2 กลไกการจับตัวของแตรดิคอลของไอโอดีน ในหยดมอนอเมอร์/อนุภาคพอลิเมอร์ ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกไอโอดีนทรานเฟอพอลิเมอร์เชนเปรียบเทียบกับกลไกแบบดั้งเดิม [14]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะนำเอาเทคนิคดังกล่าวนี้มาใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูล หุ้มอนุภาคแม่เหล็กซึ่งคาดว่าจะสามารถเตรียมแคปซูลดังกล่าวได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยเริ่มต้นจากการนำอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบด้วยสารลดแรงตึงผิวไปกระจายตัวในมอนอเมอร์ที่มีตัวริเริ่มปฏิกิริยาก่อนนำไปผสมกับสารละลายสารลดแรงตึงผิวอีกหนึ่งชนิด (Water phase) เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol) เมื่อใช้แรงเฉือนสูง จะได้หยดของมอนอเมอร์ที่มีอนุภาคนาโนแมกนีไทด์อยู่ภายในกระจายตัวอยู่ในน้ำเมื่อให้ความร้อนที่เหมาะสม ตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะเกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ (Free radical) แล้วเกิดพอลิเมอร์เชนกับมอนอเมอร์ภายในหยด สุดท้ายจะได้อนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์อยู่ภายใน ดังภาพที่ 1.3

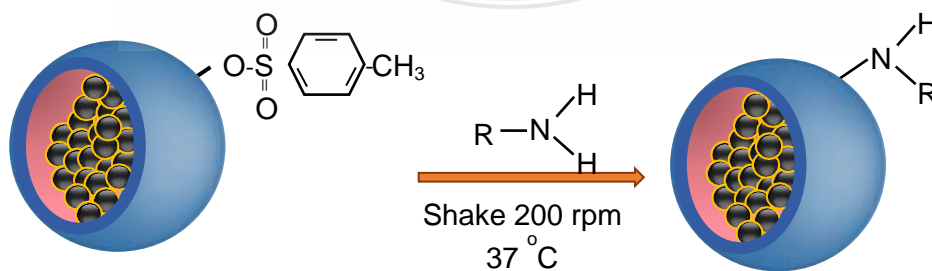


ภาพที่ 1.3 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มอนุภาคแม่เหล็กที่เตรียมได้โดยการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

เนื่องจากหน่วยของ 2-ไฮดรอกซีเอทิล อะคริเลต ในสายโซ่พอลิเมอร์ (ส่วนที่มีขั้ว) มีหมู่ไฮดรอกซิล อยู่ปลายสายโซ่ จะเคลื่อนที่ออกมาอยู่ที่ผิวของอนุภาคแคปซูล หรืออาจรวมถึงหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวโดยหมู่ดังกล่าวนี้จะสามารถเกิดปฏิกิริยากับ พารา-โทลูอิน ซัลโฟนิล คลอไรด์ (*p*-Toluenesulfonyl chloride; tosyl chloride) ในสภาวะที่มีไตรเอทิลเอมีน (Triethylamine) ทำให้เกิดหมู่โทซิลที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มอนุภาคแม่เหล็ก [15-19] ดังภาพที่ 1.4 ซึ่งเหมาะที่จะนำมาจับเอนไซม์



ภาพที่ 1.4 กลไกการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มอนุภาคแม่เหล็กให้มีหมู่โทซิล



ภาพที่ 1.5 กลไกการจับเอนไซม์ของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีหมู่โทซิลที่ผิวอนุภาค

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นพัฒนาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มอนุภาคแม่เหล็กที่มีหมู่จำเพาะต่อการจับเอนไซม์อยู่ที่ผิวของอนุภาคแคปซูล เพื่อจับเอนไซม์ในกระบวนการหมักแอลกอฮอล์และสามารถนำเอนไซม์กลับมาใช้ใหม่ได้

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้วิธีการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มอนุภาคแม่เหล็ก ที่มีประสิทธิภาพสูง

1.5.2 ได้พอลิเมอร์แคปซูลหุ้มอนุภาคแม่เหล็กที่มีหมู่เหมาะสมในการจับเอนไซม์ต้นแบบในสภาวะการหมักเอทานอลจำลองได้อย่างมีประสิทธิภาพ

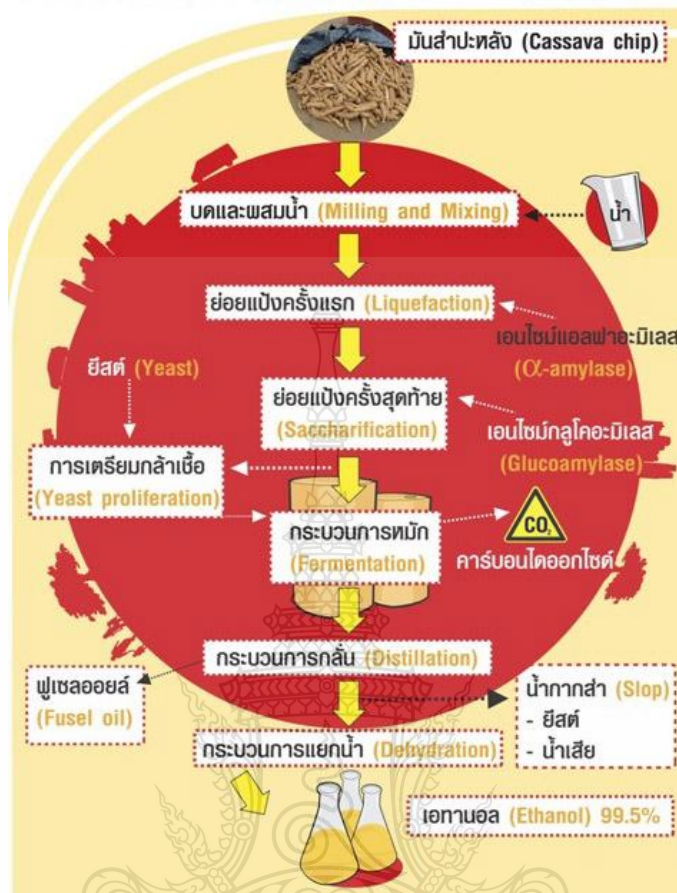


บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 อุตสาหกรรมผลิตไบโอเอทานอล

เชื้อเพลิงเอทานอล (Ethyl alcohol) คือแอลกอฮอล์ที่แปรรูปมาจากพืชจำพวกแป้งและน้ำตาล รวมทั้งเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสโดยผ่านกระบวนการหมัก (Fermentation) วัตถุดิบที่สามารถนำมาใช้ผลิตเอทานอลมีอยู่ด้วยกันหลายชนิด เช่น อ้อย ข้าว ข้าวฟ่าง ข้าวโพด มันสำปะหลัง เป็นต้น [6] น้ำมันแก๊สโซฮอล์ (Gasohol) เป็นพลังงานทดแทนน้ำมันเบนซิน เกิดจากการผสมของน้ำมันเบนซินกับเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 กระบวนการผลิตเอทานอลประกอบด้วย การเตรียมวัตถุดิบสำหรับผลิตเอทานอล กระบวนการหมักเอทานอล กระบวนการแยกผลิตภัณฑ์เอทานอล และการทำให้บริสุทธิ์ ซึ่งในขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบนั้น ถ้าเป็นประเภทแป้งหรือเซลลูโลส เช่น มันสำปะหลัง และธัญพืช จะต้องนำไปผ่านกระบวนการย่อยแป้งหรือเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลก่อน ด้วยการใช้กรดหรือแอลฟาอะมิเลส (α -amylase) จากนั้นจะเปลี่ยนน้ำตาลให้เป็นแอลกอฮอล์โดยใช้เชื้อจุลินทรีย์หรือเอนไซม์กลูโคอะมิเลส (Glucoamylase) นำมาหมักในสถานะที่ไม่มีออกซิเจน จะได้ผลิตภัณฑ์จากการหมักคือ เอทานอลที่มีความเข้มข้นประมาณร้อยละ 8-12 โดยปริมาตร น้ำหมักที่ได้จากกระบวนการหมักจะนำมาแยกเอทานอลออก โดยใช้กระบวนการกลั่นลำดับส่วน ซึ่งสามารถแยกเอทานอลให้ได้ความบริสุทธิ์ประมาณร้อยละ 95 โดยปริมาตร [5] สามารถนำมาใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้ 3 รูปแบบ ได้แก่ (1) ใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงโดยตรงเพื่อทดแทนน้ำมันเบนซิน และน้ำมันดีเซล (2) ใช้ผสมกับน้ำมันเบนซินเรียกว่า แก๊สโซฮอล์หรือผสมกับน้ำมันดีเซล เรียกว่า ดีโซฮอล์ (Diesohol) และ (3) ใช้เป็นสารเพิ่มค่าออกเทนของน้ำมันให้กับเครื่องยนต์ โดยการเปลี่ยนรูปเอทานอลมาเป็นสารเอทิล เทอร์เทียร์ บิวทิล อีเทอร์ (Ethyl Tertiary Butyl Ether; ETBE) [4]



ภาพที่ 2.1 กระบวนการผลิตเอทานอล [6]

2.1.1 การผลิตเอทานอลจากวัตถุดิบประเภทแป้ง (Starch)

แป้งที่ใช้ในการผลิตส่วนใหญ่ได้มาจาก มันสำปะหลัง มันสำปะหลังเส้น ธัญพืช และ มันฝรั่ง เป็นต้น โดยแป้งจะเป็นพอลิเมอร์ของน้ำตาลกลูโคส เมื่อนำมาผ่านกระบวนการย่อยจะได้น้ำตาลกลูโคสที่สามารถเข้าสู่การหมักในกระบวนการผลิตเอทานอลนั้น แป้งในวัตถุดิบจะต้องถูกย่อยให้ได้ น้ำตาลกลูโคสซึ่งเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวก่อน ยีสต์จึงจะสามารถเปลี่ยนน้ำตาลเป็นเอทานอลได้ ซึ่งการย่อยแป้งประกอบด้วย 2 ขั้นตอนคือ

2.1.1.1 การย่อยครั้งแรกหรือการทำให้เหลว (Liquefaction)

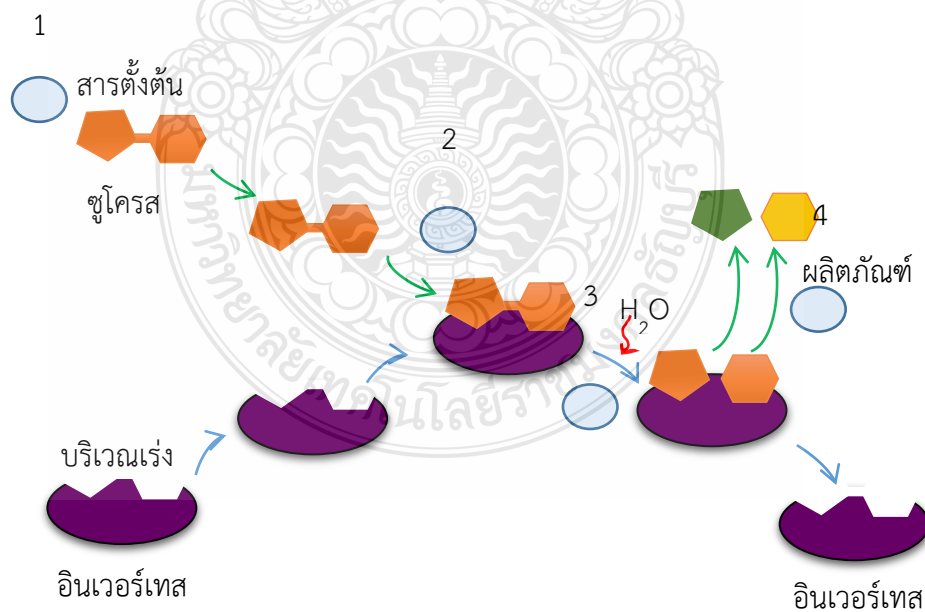
ขั้นตอนนี้จะใช้กรดหรือเอนไซม์กลุ่มแอลฟาอะไมเลส ย่อยแป้งที่อุณหภูมิประมาณ 90-100 องศาเซลเซียส ให้ได้โมเลกุลขนาดเล็กลงและมีความหนืดลดลง ของเหลวที่ได้จะมีค่าสมมูลเดกซ์โทรส (Dextrose equivalent; DE) อยู่ในช่วง 10-15 เปอร์เซ็นต์ เรียกว่า มอลโตเดกซ์ทริน (Maltodextrin)

2.1.1.2 การย่อยครั้งสุดท้ายหรือการเปลี่ยนเป็นน้ำตาล (Saccharification)

โดยใช้ เอนไซม์กลูโคอะมิเลส (Glucoamylase) ย่อยเด็กซ์โทรสให้ได้น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว ที่ยีสต์สามารถนำไปใช้ได้ซึ่งโดยทั่วไปเอนไซม์ในกลุ่มนี้ จะใช้เวลาในการย่อยระหว่าง 60-72 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 เซลเซียส ในสภาพปราศจากอากาศ เมื่อสิ้นสุดการหมักแล้วจะให้ความร้อนเพื่อหยุดกิจกรรมของเอนไซม์ ซึ่งจะมีปริมาณเอทานอลประมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และจะเข้าสู่กระบวนการกลั่นและแยกน้ำออก เพื่อให้ได้เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์สูง และสามารถนำไปใช้ผสมกับน้ำมันเบนซินเพื่อผลิตแก๊สโซฮอล์ต่อไป [3, 5, 6]

2.1.2 เอนไซม์ (Enzyme)

เป็นสารโมเลกุลใหญ่ที่มีโครงสร้างซับซ้อน ประกอบด้วยโปรตีนเป็นองค์ประกอบหลัก เกิดจากกรดอะมิโนต่อกันเป็นสายโซ่ยาวหรือพอลิเพปไทด์ (Polypeptide) ทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยา โดยลดพลังงานกระตุ้นหรือพลังงานก่อกัมมันต์ ทำให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น โดยที่สารตั้งต้น (Substrate) จะเข้าไปจับกับเอนไซม์ที่บริเวณเร่ง (Active site) ซึ่งเป็นบริเวณจำเพาะที่จะเข้าจับกันได้พอดีเหมือนแม่กุญแจกับลูกกุญแจ ตามทฤษฎีการจับกันแบบแม่กุญแจ-ลูกกุญแจ เกิดสารผลิตภัณฑ์ใหม่ เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาเอนไซม์จะหลุดออกไปเป็นอิสระกลับมาอยู่ในสภาพเดิมโดยที่โครงสร้างไม่มีการเปลี่ยนแปลง และเอนไซม์นั้นจะสามารถกลับมาทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาได้ใหม่จนกว่าการทำงานจะลดลง ข้อดีคือ เอนไซม์ที่ใช้ในการย่อยแป้ง เป็นเอนไซม์อิสระไม่ได้อยู่ในรูปของเอนไซม์ตรึงรูป เมื่อใช้ในการย่อยแป้งแล้วจะสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ทำให้ไม่สิ้นเปลืองเอนไซม์และค่าใช้จ่ายจากเอนไซม์ที่ค่อนข้างสูง [20]



ภาพที่ 2.2 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของซูโครสที่ถูกเร่งด้วยอินเวอร์เทส

2.2 อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ (Fe_3O_4)

ปัจจุบันอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ได้รับความสนใจอย่างมากในทางวิทยาศาสตร์ชีวภาพ โดยได้มีการนำอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ เช่น อิมมูโนแอสเสย์ (Immunoassay) ไบโอเซพราชัน (Bioseparation) และการตรึงเอนไซม์ (Immobilization of enzyme) เป็นต้น เนื่องจากสมบัติของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ คือ การเป็นแม่เหล็กยิ่งยวด (Superparamagnetic) ที่มีแรงดึงดูดระหว่างสนามแม่เหล็กมาก มีความเข้ากันได้ดีกับสารชีวภาพ และสังเคราะห์ได้ง่าย [21-24] วิธีในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ทำได้หลายวิธี เช่น การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการแตกสลายโดยใช้อุณหภูมิสูง (High-temperature decomposition) กระบวนการไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) และวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีจะได้อนุภาคนาโนแม่เหล็กที่มีขนาดและปริมาณแตกต่างกันไป แต่การสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด มีราคาถูก ใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อย และได้อนุภาคนาโนแม่เหล็กขนาดเล็กและปริมาณมาก ในการเกิดอนุภาคนาโนแม่เหล็กในวิธีนี้ได้จากการตกตะกอนร่วมกันของสารผสมระหว่างไอร์ออน (II)คลอไรด์ ($FeCl_2$) และไอร์ออน(III)คลอไรด์ ($FeCl_3$) โดยมีอัตราส่วนเป็น 1:2 ในตัวกลางของเหลวที่เป็นสารละลายเบส ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการ (1.1) ร่วมกับการเคลือบผิวของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกรดอินทรีย์ในชั้นของสารอินทรีย์ โดยอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เกิดขึ้นจะสามารถเคลื่อนย้ายเข้าไปจับกับกรดโอเลอิก (Oleic acid; OA) ที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งจะสามารถแยกอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ออกจากน้ำได้อย่างสมบูรณ์ ในขณะที่อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ถูกเคลือบจะสามารถละลายในมอนอเมอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

จากคุณสมบัติในการเข้ากันได้ดีกับสารชีวภาพ และความเป็นแม่เหล็กที่สูง ทำให้มีการนำอนุภาคนาโนแมกนีไทด์มาใช้ในการนำเอนไซม์กลับมาใช้ใหม่ได้ อาจอยู่ในรูปแคปซูลที่มีอนุภาคนาโนแม่เหล็กอยู่ภายใน โดยอาศัยแรงดึงดูดแม่เหล็กกับสนามแม่เหล็กภายนอก

2.3 เทคนิคการเอนแคปซูลชัน (Encapsulation technique)

การเอนแคปซูลชันเป็นกระบวนการกักเก็บสารที่เป็นของแข็ง ของเหลวหรือแก๊สไว้ภายในวัสดุห่อหุ้ม เช่น พอลิเมอร์หรือโคพอลิเมอร์ซึ่งทำหน้าที่เป็นเปลือก เรียกว่าสารแกนกลาง (Core) ที่ถูกห่อหุ้มและวัสดุห่อหุ้มที่เป็นเปลือก (Shell) ว่า แคปซูล แคปซูลส่วนใหญ่จะถูกเตรียมให้มีขนาดในระดับไมโครเมตร ประมาณ 1-1000 ไมโครเมตร เพื่อให้ง่ายต่อการนำไปใช้งานและยังคงคุณสมบัติให้เหมือนสารที่ไม่ถูกห่อหุ้ม วัสดุที่ใช้เป็นเปลือกแคปซูลมีหลากหลายชนิดอาจเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติหรือพอลิเมอร์สังเคราะห์ก็ได้ขึ้นอยู่กับลักษณะทางเคมีและจุดประสงค์ในการนำสารแกนกลางไปใช้งาน [25, 26] เปลือกแคปซูลจะต้องมีความแข็งแรงและไม่ทำปฏิกิริยากับสารที่ห่อหุ้ม ลักษณะของแคปซูลจะขึ้นอยู่กับสมบัติของเปลือกและแกน ลักษณะของแคปซูลสามารถแบ่งได้ 3 แบบ คือ มีแกนเดียว (Mononuclear type) แบบหลายแกน (Polynuclear type) และแบบกระจายอยู่ในเปลือก (Matrix type) ซึ่งแบบแกนเดียวจะมีประสิทธิภาพในการควบคุมสารภายในได้ดีที่สุด ข้อดีของการเอนแคปซูลชันคือ ป้องกันสารจากสิ่งแวดล้อม เพิ่มระยะเวลาในการเก็บรักษาหรือการใช้งาน โดยเปลือกแคปซูลจะทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้สารภายในเกิดปฏิกิริยากับสิ่งแวดล้อม ป้องกันการย่อยสลายหรือการระเหยระหว่างการใช้งาน

ลักษณะของแคปซูลที่ดีจะต้องคำนึงถึงขนาดอนุภาค ความหนาและความสามารถในการซึมผ่านของสารผ่านเปลือกแคปซูล ความแข็งแรงเชิงกลที่จะทนต่อแรงกระทำจากภายนอก ความคงทนของเปลือกต่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อม ความชื้นและตัวทำละลาย สามารถควบคุมการเปลี่ยนสถานะที่เกิดขึ้นภายในได้ตลอดเวลา มีค่าการนำความร้อนสูงและมีพื้นที่ในการถ่ายเทความร้อนได้ดี และราคาถูก [13, 27, 28]

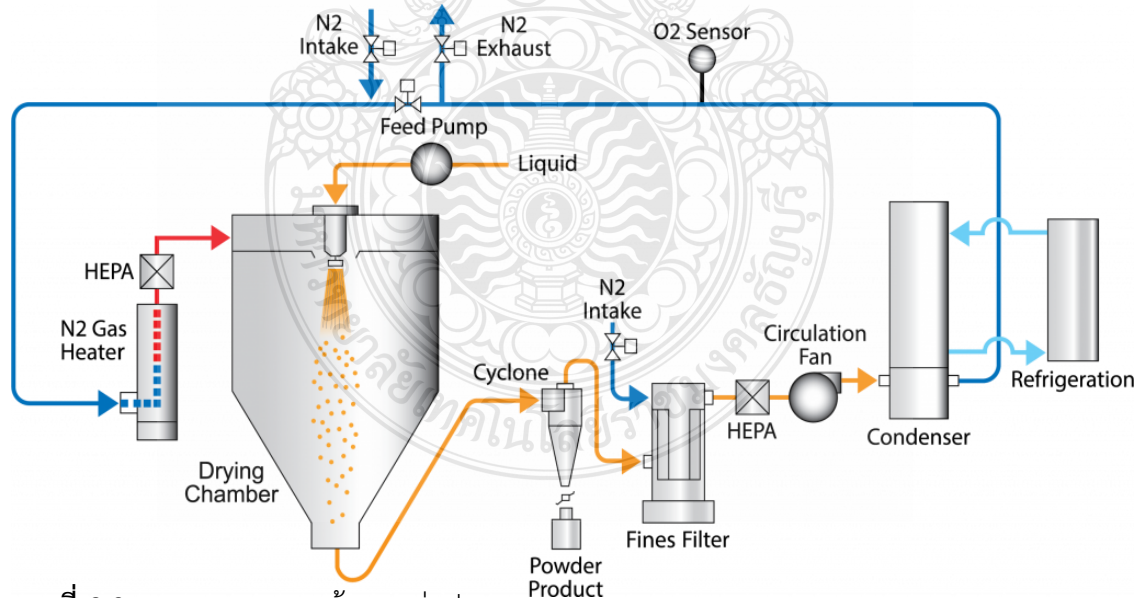
เทคนิคการเอนแคปซูลชั้นได้รับการพัฒนามานาน ซึ่งสามารถแบ่งการเตรียมได้ 2 ประเภท คือ กระบวนการทางกายภาพ และกระบวนการทางเคมี

2.3.1 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกระบวนการทางกายภาพ

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

2.3.1.1 กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย

เป็นวิธีการผลิตพอลิเมอร์แคปซูลแห้งโดยตรงสามารถเตรียมได้โดยการผสมสารที่ต้องการหุ้มกับสารที่ใช้เคลือบให้เป็นเนื้อเดียวกันในตัวทำละลายที่เหมาะสม จากนั้นใช้เครื่องพ่นฝอยฉีดสารผ่านหัวพ่น (Atomizer) ของเหลวจะถูกทำให้กระจายเป็นหยดละอองเล็กๆ ลงไปในก๊าซที่มีความร้อนทั้งหมดจะถูกทำให้แห้งภายในห้องอบแห้งทรงกระบอก โดยระเหยตัวทำละลายโดยใช้ลมร้อนที่อุณหภูมิ 100-160 องศาเซลเซียส สารที่ต้องการหุ้มจะถูกหุ้มอยู่ในเปลือกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล แคปซูลที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงขนาดประมาณ 10-150 ไมโครเมตร [29, 30] ดังภาพที่ 2.3

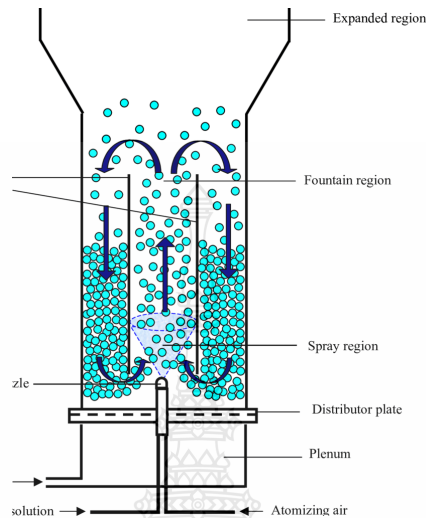


ภาพที่ 2.3 กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย

2.3.1.2 กระบวนการเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดส์เบด

เป็นกระบวนการเคลือบผิวอนุภาคที่ภายในแกนอาจเป็นของแข็งหรือของเหลว สารเคลือบจะถูกตรึงบนผิวของแกน โดยจะทำการพ่นสารเคลือบลงบนผิวของอนุภาคที่จะเป็น

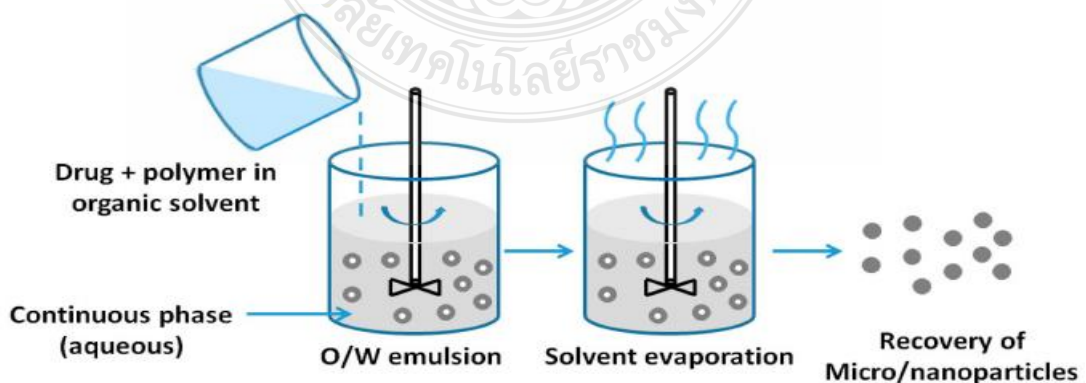
แกน สารเคลือบจะถูกทำให้ระเหยกลายเป็นเปลือก โดยให้หมุนเวียนอยู่ภายในระบบบอบแห้ง เทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่สามารถควบคุมความหนาของเปลือกได้ โดยกำหนดระยะเวลาในขั้นตอนการเคลือบสารลงบนอนุภาคแคปซูลที่เตรียมได้จากเทคนิคนี้มีขนาดประมาณ 50-500 ไมโครเมตร [31, 32] ดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 กระบวนการเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดส์เบด

2.3.1.3 เทคนิคการระเหยตัวทำละลาย

การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิคนี้เหมาะสำหรับการนำไปใช้ในอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายและมีต้นทุนการผลิตต่ำ ไม่ต้องเสียเวลาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ สารที่ต้องการหุ้มไม่ต้องเจอกับความร้อนในการสังเคราะห์ซึ่งอาจสลายตัวในระหว่างการสังเคราะห์ได้ ทำได้โดยนำสารที่ต้องการหุ้มละลายให้เป็นเนื้อเดียวกับพอลิเมอร์ด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม จากนั้นนำไปกระจายตัวในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิวปั่นเตรียมหยดแล้วระเหยตัวทำละลายออก ทำให้พอลิเมอร์กับสารที่ต้องการหุ้มมีความเข้ากันได้ลดลง พอลิเมอร์จึงเคลื่อนที่ออกมาเป็นเปลือกและหุ้มสารที่ไม่ชอบน้ำไว้ภายใน เช่น การเตรียมแคปซูลพอลิแอลแลคติก แอซิดหุ้มปุ๋ยยูเรีย และการเตรียมแคปซูลพอลิพอลิเมอร์หุ้มยา [33] ดังภาพที่ 2.5



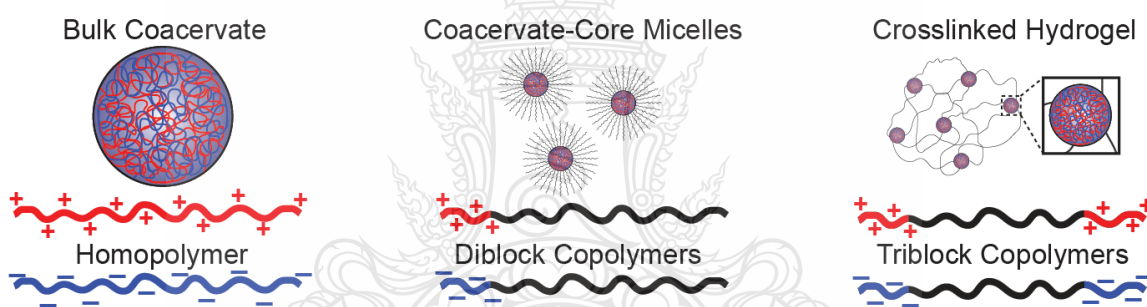
ภาพที่ 2.5 การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดแคปซูลหุ้มยาด้วยวิธีการระเหยตัวทำละลาย [33]

2.3.2 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกระบวนการทางเคมี

วิธีการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยกระบวนการทางเคมีมีอยู่ด้วยกันหลายวิธีขึ้นอยู่กับชนิดของสารแกนกลางและสารที่ใช้เป็นเปลือก เช่น เทคนิคโคอะเซอร์เวชัน (Coacervation) การสังเคราะห์จากมอนอเมอร์โดยใช้กลไกการแยกตัวภาคภายใน การสังเคราะห์ที่รอยต่อระหว่างผิว (Interfacial polymerization) และการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (Suspension polymerization)

2.3.2.1 เทคนิคโคอะเซอร์เวชัน

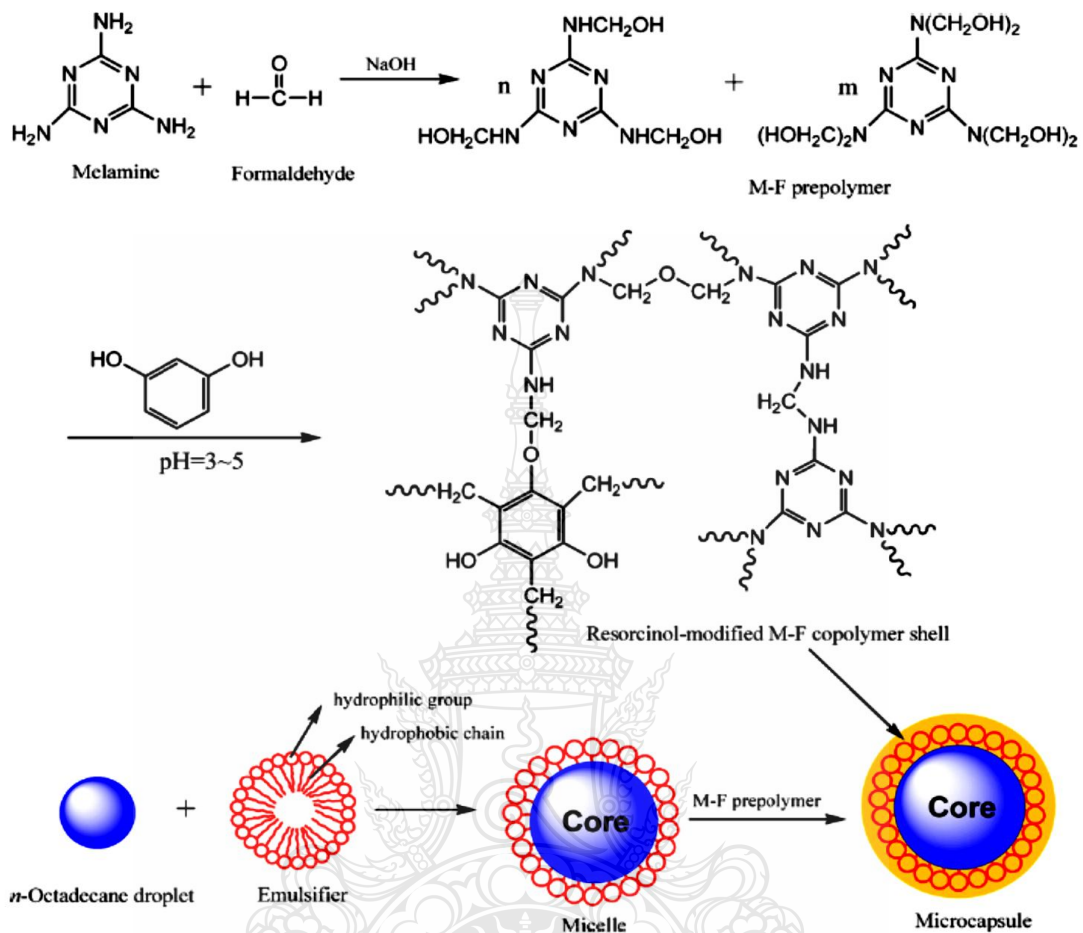
เป็นเทคนิคการอาศัยความสามารถในการแตกตัวของประจุของมอนอเมอร์ที่แตกต่างกันแล้วเกิดการรวมตัวกันด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic interaction) เมื่อเกิดการเปลี่ยนค่าความเป็นกรดต่างโดยการนำสารที่ต้องการหุ้มมาละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับมอนอเมอร์ที่ต้องการให้เป็นเปลือก จากนั้นทำให้พอลิเมอร์ไม่ละลายในสารละลายด้วยการปรับค่าความเป็นกรดต่างด้วยการเติมตัวทำละลายที่พอลิเมอร์ไม่สามารถละลายได้หรือการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ จะทำให้พอลิเมอร์รวมตัวกันแล้วเคลื่อนที่มาเกาะบริเวณผิวของสารที่ต้องการหุ้มกลายเป็นเปลือกแคปซูล แคปซูลที่ได้จะมีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 30-800 ไมโครเมตร [8, 34, 35] ดังภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิคโคอะเซอร์เวชัน [36]

2.3.2.2 การสังเคราะห์ที่รอยต่อระหว่างผิว

เทคนิคการสังเคราะห์ที่รอยต่อระหว่างผิวแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทคือ การสังเคราะห์แบบอินซิตู (In situ polymerization) ซึ่งการสังเคราะห์จะแบ่งออกเป็นสองส่วน โดยในขั้นตอนแรกจะทำการสังเคราะห์สารตั้งต้นพอลิเมอร์ (Prepolymer) ที่ใช้เป็นเปลือกของแคปซูล และขั้นที่สองคือเตรียมสารที่ต้องการหุ้มให้เป็นหยดกระจายตัวอยู่ในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิว จากนั้นนำทั้งสองส่วนมาผสมเข้าด้วยกัน ประจุบวกของสารตั้งต้นพอลิเมอร์จะถูกดึงดูดให้มาเกาะที่ผิวของสารที่ต้องการหุ้ม โดยหมู่คาร์บอกซิลของสารลดแรงตึงผิว จากนั้นปรับสภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้สารตั้งต้นพอลิเมอร์เกิดพันธะไฮโดรเจนกับสารลดแรงตึงผิวแล้วเกิดเป็นเปลือกหุ้มสารที่ต้องการไว้ภายใน ดังภาพที่ 2.7 ส่วนประเภทที่สองเป็นกระบวนการสังเคราะห์แบบควบแน่น (Condensation polymerization) จะสังเคราะห์โดยใช้มอนอเมอร์สองตัว ขั้นแรกใช้มอนอเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารที่ต้องการหุ้มกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง จากนั้นเติมมอนอเมอร์ตัวที่สองที่มีความชอบน้ำลงไปพร้อมกับตัวเร่งปฏิกิริยา จะเกิดการพอลิเมอไรเซชันขึ้นที่รอยต่อระหว่างมอนอเมอร์ทั้งสองชนิด เกิดเป็นเปลือกแคปซูลหุ้มสารที่ต้องการหุ้มไว้ภายใน [37, 38]

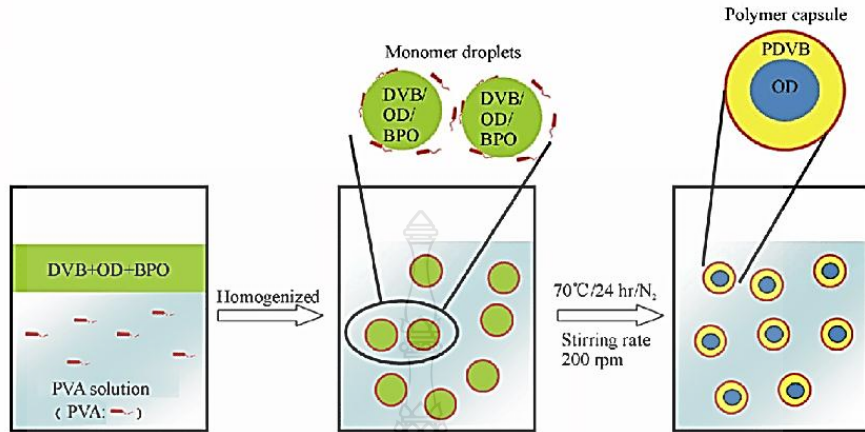


ภาพที่ 2.7 การเตรียมแคปซูลโดยใช้กลไกการพอลิเมอไรเซชันระหว่างรอยต่อที่ผิวโดยการสังเคราะห์แบบอินซิทู

2.3.2.3 การสังเคราะห์จากมอนอเมอร์โดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายใน

เป็นกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไม่มีการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งองค์ประกอบในกระบวนการสังเคราะห์จะแบ่งออกเป็น 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคอินทรีย์ ซึ่งประกอบด้วยมอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา และสารที่ต้องการจะหุ้ม ละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปกระจายตัวในวัฏภาคที่สอง คือ วัฏภาคต่อเนื่องซึ่งเป็นสารละลายลดแรงตึงผิว จากนั้นทำการปั่นเตรียมหยดด้วยอัตราเร็วที่เหมาะสม จะได้หยดของมอนอเมอร์ กระจายตัวอยู่ในน้ำโดยมีสารลดแรงตึงผิวล้อมรอบหยดมอนอเมอร์เพื่อไม่ให้เกิดการรวมตัวกันแล้วทำการสังเคราะห์ เมื่อมอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ ความเข้ากันได้ของสารที่ต้องการหุ้มกับพอลิเมอร์จะค่อยๆ ลดลง ทำให้พอลิเมอร์ (ที่มีความชอบน้ำมากกว่า) เคลื่อนที่ออกมาด้านนอกกลายเป็นเปลือก ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยเทคนิคนี้จะต้องคำนึงถึงค่าแรงตึงระหว่างผิว (Interfacial tension) ของมอนอเมอร์กับน้ำ ซึ่งแรงตึงระหว่างผิวของมอนอเมอร์กับน้ำควรมีค่า

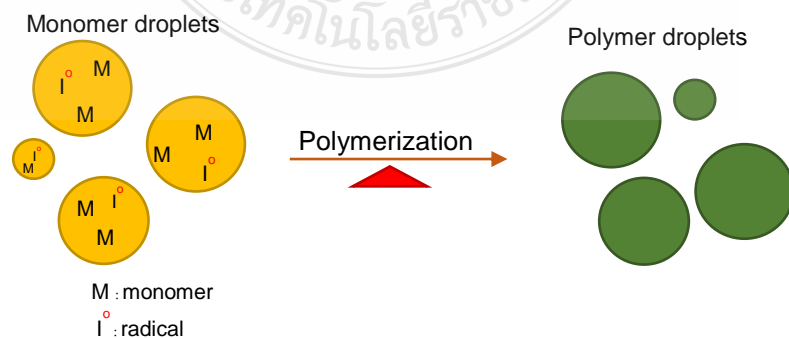
น้อยกว่าของสารที่ต้องการหุ้มกับน้ำ โดยกระบวนการสังเคราะห์ที่นิยมใช้ได้แก่ กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยดังภาพที่ 2.8 และแบบมินิมัลชัน



ภาพที่ 2.8 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายในด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย [13]

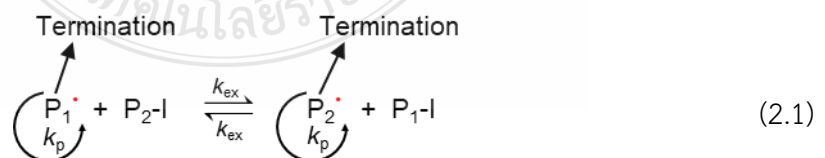
2.3.2.4 การสังเคราะห์แบบแขวนลอย

สำหรับกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน จะเกิดอนุภาคภายในหยดเหมือนกันกับกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย โดยเริ่มต้นจากการเตรียมหยดมอนอเมอร์ที่มีตัวริเริ่มปฏิกิริยาละลายอยู่ด้วยกัน ทำการเตรียมหยดโดยใช้การปั่นด้วยแรงเฉือนสูง (High shear rate) จะได้หยดมอนอเมอร์ที่กระจายอยู่ในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิว การเกิดพอลิเมอร์เชนจะเกิดขึ้นภายในหยด โดยขนาดอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลหลังจากการสังเคราะห์จะมีขนาดไม่ต่างจากขนาดของหยดเตรียมก่อนการสังเคราะห์ แต่ในกรณีของการสังเคราะห์แบบมินิมัลชันซึ่งจะเตรียมหยดมอนอเมอร์ให้มีขนาดในระดับนาโนเมตรจะโดยมีการเติมสารป้องกันการรวมตัวร่วม (Co-stabilizer) เพื่อป้องกันการเกิดการรวมตัวกันของหยดมอนอเมอร์ที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ในขณะที่กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยจะได้อนุภาคขนาดในระดับไมโครเมตร และกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [39] แสดงดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 กลไกการเกิดอนุภาคแบบแขวนลอย

ซึ่งงานในงานวิจัยนี้สนใจกระบวนการสังเคราะห์แบบแชนลอย เนื่องจากเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่มีขนาดของหยดพอลิเมอร์ก่อนและหลังสังเคราะห์นั้นมีขนาดใกล้เคียงกัน และหยดของพอลิเมอร์อยู่ในระดับไมโครเมตร ทำให้มีปริมาณพื้นที่ผิวเหมาะสำหรับการนำไปพัฒนาเปลือกให้มีความจำเพาะเจาะจงมากขึ้น เช่นในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการเตรียมเปลือกพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลก่อนที่จะทำการเปลี่ยนหมู่ให้เป็นโทซิล โดยทำปฏิกิริยากับ พารา โทลูอิน ซัลโฟนิล คลอไรด์ ในสภาวะที่มีไตรเอทานอลเอมีนเพื่อนำไปจับกับโปรตีน และดีเอ็นเอ [40] เนื่องจากพอลิเมอร์ที่นำมาหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กมีความเป็นขั้วสูง ทำให้เกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่องเป็นจำนวนมากในระหว่างการสังเคราะห์ ซึ่งจะทำให้แคปซูลพอลิเมอร์บางกว่าปกติ ไม่มีความแข็งแรงหรือเกิดการจับตัวเป็นก้อนของพอลิเมอร์แคปซูล จากงานวิจัยก่อนหน้านี้นี้ได้มีการพัฒนาและปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งเป็นเทคนิคที่ถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อแก้ไขข้อด้อยต่าง ๆ ของกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมสำเร็จ ทำให้สามารถเตรียมเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์ที่มีความซับซ้อนได้ และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ ซึ่งมีกลไกดังสมการที่ 2.1 หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่ากลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบโยกย้ายไอโอดีน เนื่องจากใช้สารเคมีในกลุ่มไอโอดีน เช่น ไอโอดิฟอร์ม ซึ่งไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและราคาไม่แพง ซึ่งจากงานวิจัยก่อนหน้านี้นี้ประสบความสำเร็จในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่ไม่เกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง เนื่องจากมอนอเมอร์ที่ใช้มีขั้วสูงจึงสามารถละลายอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่องได้บางส่วน เมื่อทำการสังเคราะห์โดยให้อุณหภูมิตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะแตกตัวเป็นแรดิคัลแล้วเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในระบบ กลายเป็นโอลิโกเมอร์แรดิคัลที่มีความชอบน้ำมากขึ้นจึงเคลื่อนที่ออกจากหยดมอนอเมอร์แล้วไปเกิดปฏิกิริยาต่อในวัฏภาคต่อเนื่อง เกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ ทำให้เปลือกพอลิเมอร์แคปซูลบางและไม่แข็งแรง การใช้กลไกการสังเคราะห์อนุมูลอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีนเพื่อควบคุมการเกิดปฏิกิริยา สามารถป้องกันการเคลื่อนที่ออกจากหยดมอนอเมอร์ของโอลิโกเมอร์แรดิคัลได้โดยการเติมสารควบคุมสายโซ่ คือไอโอดิฟอร์ม จะแตกตัวเป็นไอโอดีนแรดิคัลซึ่งมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นสารโยกย้ายสายโซ่โดยเคลื่อนที่ระหว่างสองสายโซ่ที่มีแรดิคัล (โอลิโกเมอร์แรดิคัล) สายโซ่โอลิโกเมอร์จึงมีความไม่ชอบน้ำมากขึ้น [14, 41, 42] ดังภาพที่ 2.10

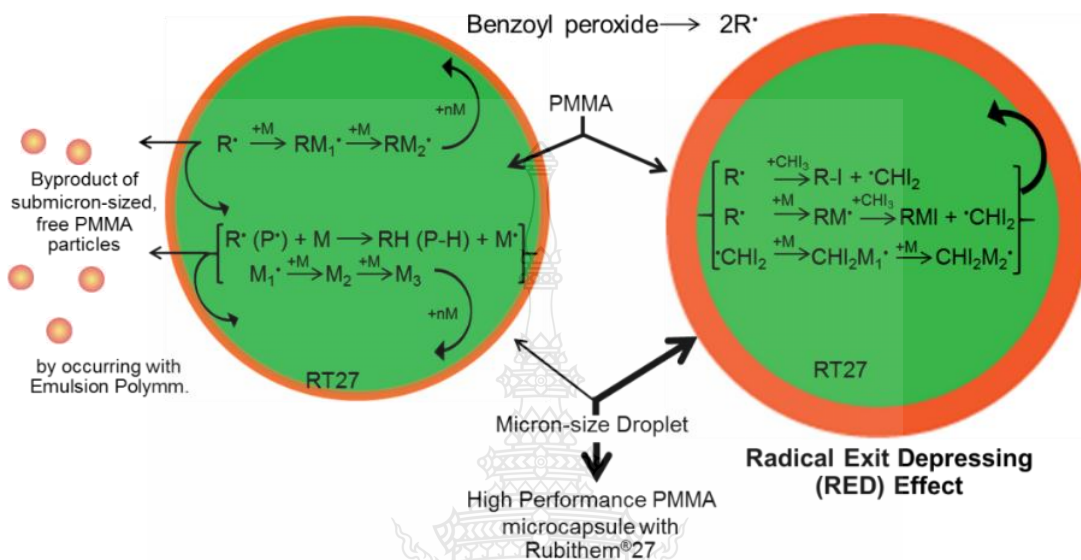


Innovative Synthesis of PMMA Microcapsule with Heat Storage Material Based on SaPSeP Method

by

Microsuspension CRP

Microsuspension ITP



ภาพที่ 2.10 กลไกการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่ไม่เกิดอนุภาคอิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แม่เหล็กอิมมูโนซอร์เบนท์กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในทางด้านชีววิทยา นาโนเทคโนโลยีการแพทย์ เทคโนโลยีชีวภาพ จุลชีววิทยา และอณูชีววิทยา เนื่องจากใช้งานง่ายและมีความสามารถในการยึดเหนี่ยวสูงซึ่งเป็นข้อได้เปรียบของแม่เหล็กไมโครสเฟียร์ ซึ่งพบว่ามีการใช้งานต่างๆ ในการศึกษาการแยกเซลล์การวิเคราะห์โปรตีน กรดนิวคลีอิก และเอนไซม์ โดยมีหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมบนพื้นผิวอนุภาคช่วยให้สามารถจับกับกับสารชีวโมเลกุลที่มีความจำเพาะได้ เช่น แอนติบอดี เอนไซม์ และพอลิแซ็กคาไรด ปริมาณของสารชีวโมเลกุลจะขึ้นอยู่กับฟังก์ชันที่เหมาะสมต่อการจับไมโครสเฟียร์ เช่นแอนติบอดี และเอนไซม์ ที่กระจายอยู่บนพื้นผิวและแม่เหล็กอิมมูโนซอร์เบนท์ ก็สามารถจับกับเซลล์ที่ไม่จำเพาะเจาะจง เช่น โปรตีน และสารชีวโมเลกุลอื่นๆ [21, 24, 40, 43, 44] จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการเตรียมพอลิเมอร์แบบต่างๆ เพื่อหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กสำหรับนำมาจับกับโปรตีน หรือกลุ่มอะมิโนต่างๆ เช่น การเตรียมพอลิเมอร์หุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กแบบเหลว ด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชันด้วยกลไกฟรีเรดิคัล โดยใช้ไอรอนออกไซด์ที่มีพื้นผิวเป็นประจุบวกในสภาวะ pH ของชั้นตอนการหุ้มที่กระจายตัวในโคพอลิเมอร์กับมาโครแพ นำมาติดฉลากด้วยโรดามีนถูกพบว่าไม่มีความเป็นพิษ และมีความเหมาะสมกับการติดฉลากเซลล์ [45] จากนั้นได้มีการศึกษาประสิทธิภาพของการแยกและปริมาณความเข้มข้นของโปรตีนแอนติบอดีในตัวอย่างทางชีวภาพ เพื่อเป็นเทคนิคการแยกก่อนทำการวิเคราะห์ เช่น เทคนิคแมสสเปกโตรเมทรี (Mass spectrometry) โฟลไซโตเมทรี (flow

cytometry) และอิมมูโนเคมี มีสตรี สำหรับเทคนิคเหล่านี้ใช้ประโยชน์จากการเตรียมอนุภาคนาโนแม่เหล็กในรูปแบบไมโครสเฟียร์ เช่น อิมมูโนซอร์เบนท์ จากการศึกษามุ่งเน้นการพัฒนาซูเปอร์พาราแมกเนติกพอลิเมอร์ไมโครสเฟียร์ สำหรับแยกโปรตีนด้านเนื้องอก p53 ซึ่งเตรียมโดยวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมัลติสเตป สวิลลิง (Multistep swelling) จะได้โมโนดิสเพอร์สที่มีรูพรุนแบบไมโครสเฟียร์ที่มีขนาดเท่ากับ 5 ไมโครเมตร และมีหมู่คาร์บอกซิล สำหรับไมโครสเฟียร์มีอนุภาคนาโนแม่เหล็กตกตะกอนอยู่ในปริมาณร้อยละ 18 โดยมวล จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างระบบที่ไม่มี ความจำเพาะ กับระบบที่มีอนุภาคแม่เหล็กสำหรับจับสารชีวภาพที่มีขนาดเล็ก ซึ่งหมู่คาร์บอกซิลของไมโครสเฟียร์มีการเชื่อมกับหมู่ไพรมารี อะมิโน ของแอนติบอดี DO-1 สายเดี่ยวของหนู (Mouse monoclonal DO-1 antibody) โดยใช้ปฏิกิริยาการโบไดอิมิด (Carbodiimide) สามารถจับกับกับโปรตีน p53 ได้จริง [46, 47]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการพัฒนาพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก สำหรับจับแอนไซม์ในสภาวะการหมักเอทานอลจำลอง โดยมีหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมในการจับกับแอนไซม์ เพื่อลดขั้นตอนในการสังเคราะห์ อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้มีขนาดใกล้เคียงกันโดยศึกษาการเตรียมแคปซูลด้วยกลไกไอโอตินทรานสเฟอพอลิเมอร์เซชันในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย พร้อมทั้งศึกษาชนิดและปริมาณของมอนอเมอร์ที่นำมาหุ้ม ปริมาณของแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กต่อพารา โทลูอิน ซัลโฟนิล คลอไรด์ ปริมาณของแอนไซม์ที่ถูกจับ และปริมาณการใช้ซ้ำ ของแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก



บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. ไอรอน 2 คลอไรด์ (Iron)(II) chloride; $FeCl_2$	Anhydrous	Acros
2. ไอรอน 3 คลอไรด์ (Iron)(III) chloride; $FeCl_3$	Reagent	Sigma-aldrich
3. โทลูอีน (Toluene)	Analytical Reagent	RCI Labscan
4. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaCl)	Analytical Reagent	Univar
5. แอมโมเนีย (Ammonia)	ACS	Panreac applichem
6. เมทิลเมทาคริเลต (Methyl methacrylate)	Technical grade	Aldrich
7. ไบโอดี-เรต โปรตีน (Bio-rad protein assay)	Technical grade	Aldrich
8. คาร์บอกซีเมทิล เซลลูโลส (Carboxymethyl cellulose, CMC)	Analytical Reagent	Aldrich

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
9. ไอโอดิฟอร์ม (Iodoform; CHI ₃)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
10. ไดไวนิลเบนซีน (Divinylbenzene; DVB)	Technical grade	Aldrich
11. กรดโอเลอิก (Oleic acid; OA)	Technical grade	Aldrich
12. พารา-โทลูอินซัลโฟนิล คลอไรด์ (<i>p</i> -Toluenesulfonyl chloride; TsCl)	Analytical Reagent	Acros
13. เบนโซอิลเพอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO)	Analytical Reagent	Merck
14. แมกนีเซียมคลอไรด์ (Magnesium chloride)	Analytical Reagent	Global chemie
15. เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran; THF)	Analytical Reagent	J.T. Baker
16. พอลิไวนิล แอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
17. โซเดียม โดเดคซิล ซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate; SDS)	Analytical Reagent	Merck
18. โบวีนเซรัมอัลบูมิน (Bovine serum albumin; BSA)	Analytical Reagent	Acros
19. กลูโคส (Glucose solution)	Analytical Reagent	Merck
20. กรด 3-5 ไดไนโตรซาลิซาลิก (3-5 dinitrosalicylic acid; DNS)	Anhydrous	Acros

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
21. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas; N ₂)	Purity 99.99 %	Praxair

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. เครื่องเขย่าสาร (Shaking incubator)	VS-8480SFN	Vision science
2. เครื่องวัดขนาดอนุภาคด้วยการกระเจิงแสง (Dynamic light scattering; DLS)	Delsa nano 2.31	Beckman
3. กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope; OM)	VIS V2.90	Seek
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM)	JEM-1230	JEOL
5. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)	JEM-5610	JEOL
6. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic processor)	SON-1 VCX130	Sonic and material
7. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ (Thermogravimetric analyser; TGA)	TGA 400	Perkin Elmer
8. ตู้อบสุญญากาศ (Vacumn oven)	DZF-6051	DZF
9. เครื่องฟูเรียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)	LS 55	Perkin Elmer
10 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometor, XRD)	Smartlab 9 kW	Rigaku

3.2 แผนผังของงานวิจัย



3.3 การทดลอง

3.3.1 การเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+}

เริ่มจากการนำไอออน 2 คลอไรด์ และ ไอออน 3 คลอไรด์ ละลายในน้ำ จากนั้นเติมลงในขวดก้นกลมที่มีสารละลายของกรดโอเลอิก (0.0 – 0.4 ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร) ในโหลอื่น ปิดขวดด้วยจุกยางทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศ โดยเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนเข้าสลับกับดูดออกโดยใช้ปั๊มประมาณ 5 รอบ นำขวดก้นกลมมาใส่ลงในเครื่องเขย่าสารและควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเมื่อเติมแอมโมเนียลงไปโดยการฉีดผ่านจุกยาง ทำการตกตะกอนร่วมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้น ก่อนนำสารละลายที่ได้มาแยกชั้นด้วยกรวยแยก เติมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ จะได้อนุภาคนาโนแม่เหล็กที่กระจายตัวอยู่ในชั้นโหลอื่น และแยกออกจากชั้นน้ำโดยสมบูรณ์ นำชั้นโหลอื่นไประเหยเพื่อกำจัดโหลอื่นออก จะได้อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิก ซึ่งมีสถานะการเตรียมดังตารางที่ 3.1 และมีแผนภาพการเตรียมแสดงดังภาพที่ 3.1

ในขั้นตอนการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์จะทำการศึกษาสมบัติของอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส ศึกษาร้อยละผลผลิตของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ในชั้นโหลอื่นด้วยวิธีการชั่งน้ำหนัก ศึกษาขนาดและรูปร่างด้วยเทคนิคการกระเจิงของแสง และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยวิธีวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

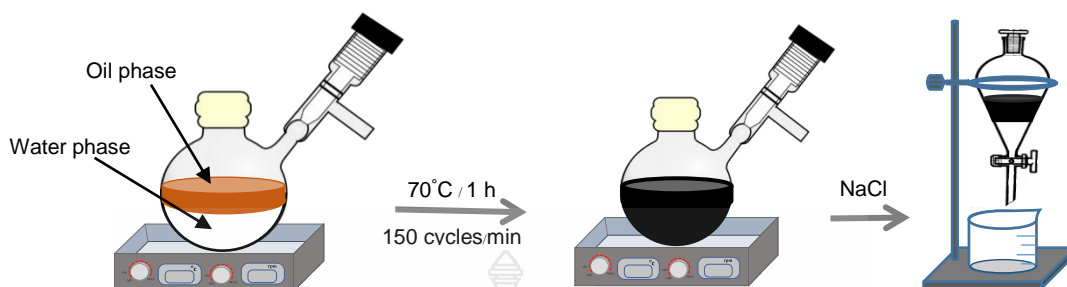
ตารางที่ 3.1 สถานะการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+}

Ingredients			
Water phase	$FeCl_2$	g (mol)	0.500 (3.9×10^{-3})
	$FeCl_3$	g (mol)	0.875 (5.4×10^{-3})
	NaCl ^a	mL	10.000
	Water	mL	15.000
	NH_4OH ^b	mL	5.000
Oil phase	Oleic acid ^c	% w/v	0.000
	Toluene	mL	20.000

^a 4 M NaCl

^b 25 % NH_4OH

^c Oleic acid (% w/v): 0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4



ภาพที่ 3.1 แผนภาพการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+}

3.3.1.1 การหาละเอียดผลผลิตของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ในชั้นโทลูอิน

ทำการวิเคราะห์ศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของกรดโอเลอิกและอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส โดยใช้สภาวะดังต่อไปนี้

อุณหภูมิในการทดสอบ 30-600 องศาเซลเซียส

อัตราเร็วในการสแกน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

ภายใต้สภาวะบรรยากาศ แก๊สไนโตรเจน

จากการศึกษาเทอร์โมแกรมจะได้อุณหภูมิการสลายตัวของกรดโอเลอิกและอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ แล้วนำมาศึกษาหาละเอียดผลผลิตของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์โดยสามารถหาน้ำหนักของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์จากการทดลอง (W_E) ได้จากการเผาอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิกที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของกรดโอเลอิก ก่อนการเผาจะนำสารแขวนลอยของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่กระจายตัวในสารละลายโทลูอินประมาณ 1 กรัม ใส่ลงในถ้วยกระเบื้องทำการระเหยโทลูอินที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดกรดโอเลอิกที่เคลือบอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ออก นำถ้วยกระเบื้องมาชั่งและบันทึกน้ำหนักที่แน่นอนแล้วนำมาคำนวณดังสมการ (3.1)

$$W_E = W_r - W_{\text{cup}} \quad (3.1)$$

เมื่อ W_E W_r และ W_{cup} คือ น้ำหนักของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ได้จากการทดลอง, น้ำหนักของตัวอย่างรวมถ้วยกระเบื้อง และน้ำหนักของถ้วยกระเบื้องตามลำดับ

ในขณะที่น้ำหนักอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ได้จากทฤษฎี (W_{th}) คำนวณได้จากสมการ (3.2) และ (3.3) ส่วนร้อยละผลผลิตของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ (% Yield) คำนวณได้จากสมการที่ (3.4)

$$n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \text{ (โมล)} = \frac{n_{\text{Fe}^{3+}} \text{ (โมล)}}{2} \quad (3.2)$$

$$W_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \text{ (กรัม)} = n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \times M.W_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \quad (3.3)$$

เมื่อ $n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, $n_{\text{Fe}^{3+}}$ (Fe^{3+}) เป็นสารกำหนดปริมาณ และ $M.W_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ คือ จำนวนโมลของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ จำนวนโมลของไอออน (3) ไอออน และ มวลโมเลกุลของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ ตามลำดับ

$$\% \text{ Yield} = \left(\frac{W_E}{W_{th}} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

3.3.1.2 การศึกษาขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์

ขนาดของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์เคลือบด้วยกรดโอเลอิกที่กระจายในวัฏภาคโทลูอีน จะตรวจวัดด้วยเทคนิคการกระเจิงของแสง โดยใช้ มุมหักเห 165 องศา และ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส สำหรับขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ที่ตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านจะใช้สภาวะเร่งด้วยความเร็ว 75 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ (keV) กำลังขยาย 620,000 เท่า และ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

โดยนำอนุภาคนาโนแมกนีไทต์มาล้างกรดโอเลอิกที่เคลือบอยู่ด้วยอะซิโตนไตรล ไฮดรอลอยด์ลงบนแผ่นรองรับตัวอย่าง (Grid) ซึ่งศึกษาขนาดและลักษณะโครงสร้างภายในของตัวอย่างโดยอาศัยการยิงลำอิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างที่มีความบางซึ่งลำอิเล็กตรอนที่ทะลุและเลี้ยวเบนผ่านตัวอย่างจะถูกนำมาสร้างเป็นภาพ ถูกฉายลงบนฉากรับภาพเข้าสู่การประมวลผลออกมาเป็นภาพ

3.3.1.3 การศึกษาโครงสร้างผลึก

ทำการตรวจวัดโดยอาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบอนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ และประมวลผลเทียบกับดิฟแฟร็กโตแกรม โดยใช้สภาวะความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (ทองแดง, Cu) 0.154 นาโนเมตร กำลังไฟ 9 กิโลวัตต์ ที่ 2θ ตั้งแต่ 5-80 องศา และ อัตราเร็ว 4 องศาต่อนาที

นอกจากนี้สามารถคำนวณขนาดอนุภาคเฉลี่ยได้โดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) (3.5)

$$\text{ขนาดของอนุภาค} = \left(\frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \right) \quad (3.5)$$

เมื่อ K คือค่าคงที่ของเชอร์เรอร์ (0.89) λ คือค่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ β คือความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูงในหน่วยเรเดียน (Radian) และ θ คือมุมของแบรกก์ (Bragg's law)

3.3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย

ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย จะทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ รวมทั้งประสิทธิภาพในการเตรียมแคปซูลและความเหมาะสมในการนำไปใช้ในการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันที่ผิว ดังนี้

3.3.2.1 อิทธิพลของกรดโอเลอิกต่อประสิทธิภาพในการกักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทด์

ในขั้นตอนนี้ทำการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยแบบดั้งเดิม โดยใช้ เมทิลเมทาคริเลต เป็นมอนอเมอร์ และใช้เบนโซอิล-เปอร์ออกไซด์ เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา โดยเริ่มจากผสมมอนอเมอร์ อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ (ที่เคลือบและไม่เคลือบกรดโอเลอิก) และเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ให้เป็นเนื้อเดียวกันเป็นวัฏภาคกระจาย (Disperse phase) จากนั้นเติมลงในสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิว เป็นวัฏภาคต่อเนื่อง และทำการปั่นเตรียมหดยดมอนอเมอร์ด้วยเครื่องอัลตราโซนิคที่ 20 แอมพลิจูด เป็นเวลา 1 นาที จะเกิดหดยดมอนอเมอร์กระจายอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง เติมนลงในขวดก้นกลมปิดด้วยจุกยาง และทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการเป่าไนโตรเจนเข้าไปสลับกับดูดออกด้วยปั๊มสุญญากาศประมาณ 5 รอบ แล้วนำขวดก้นกลมแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ ที่ 80 องศาเซลเซียส และเขย่าที่ความเร็ว 150 รอบต่อนาที โดยทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จะได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไว้ภายในโดย สภาวะการเตรียมดังตารางที่ 3.2 และมีแผนภาพการเตรียมแสดงดังภาพที่ 3.2

ในขั้นตอนนี้การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์นี้จะทำการทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส ร้อยละที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิ-เมอร์ (Conversion) หาปริมาณอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง (Free polymer particles) และประสิทธิภาพการหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ (Encapsulation efficiency; %) ด้วยเทคนิคการชั่งน้ำหนัก ตามลำดับ ลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง ด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง

3.3.2.2 ผลของกลไกการสังเคราะห์หุ้มอนุภาคอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยต่อการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ

จะทำการทดลองเช่นเดียวกับขั้นตอน 3.3.2.1 โดยจะแตกต่างกันด้วยการเติมไอโอดีนที่ปริมาณต่างๆ (ตารางที่ 3.2) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการลดปริมาณอนุภาคอิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง

ตารางที่ 3.2 สภาวะการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยกลไกอนุมูลิอิสระแบบดั้งเดิม^a และกลไกการสังเคราะห์อนุมูลิอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน^b ที่ใช้อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบและไม่เคลือบด้วยกรดโอเลอิก^c

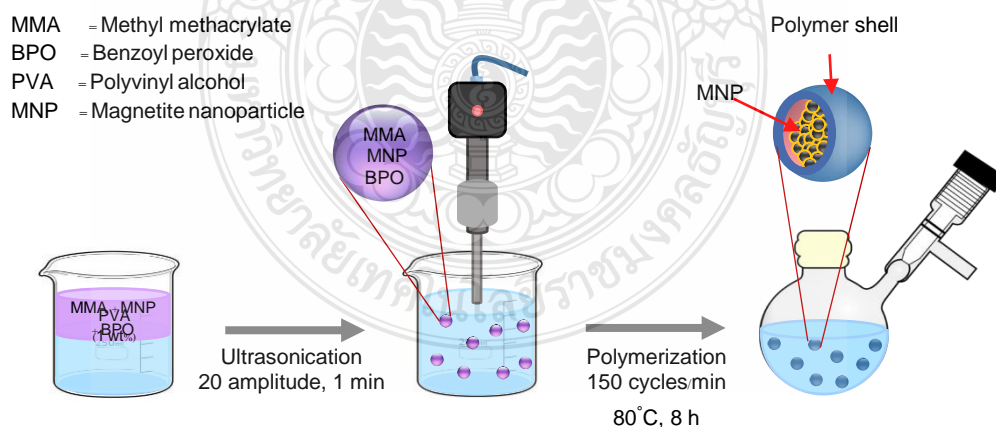
Ingredients		<i>ms</i> CRP	<i>ms</i> ITP
MMA	(g)	2.50	2.50
MNP ^c	(g)	2.50	2.50
BPO	(g)	0.2	0.12
CHI ₃	(g)	-	0.02
PVA aqueous solution (1 wt%)	(g)	45.00	45.00

^a N₂, 80 °C for 8 h

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

^c MNP: with and without OA

^d Prepared by ultrasonication 20 amplitude, 1 min

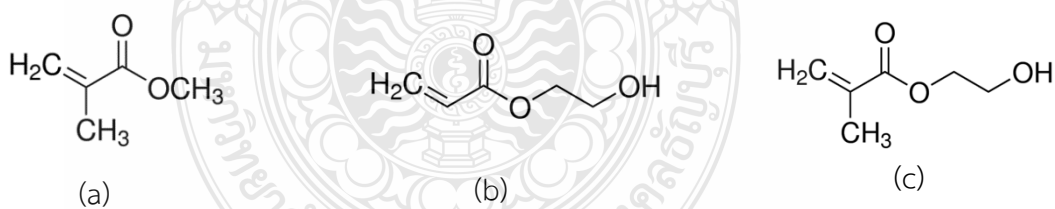


ภาพที่ 3.2 แผนภาพการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุมูลิอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน

3.3.2.3 ผลของเปลือกพอลิเมอร์ต่อสัญญาณวิทยาและความเสถียรทางคอลลอยด์ของพอลิเมอร์แคปซูล

ทำการเตรียมโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคลิเธเรแบบโยกย้ายไอโอดีน โดยใช้มอนอเมอร์เมทิลเมทาคริเลต เป็นเปลือกโคไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต หรือ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต ที่อัตราส่วน 70:30 และ 90:10 ซึ่งมอนอเมอร์ที่ใช้มีโครงสร้างดังภาพที่ 3.3 จะทำการเตรียมแคปซูลโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมจากขั้นตอนที่ผ่านมาโดยมีสภาวะการเตรียมดังตารางที่ 3.3 และทำการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคลิเธเรแบบโยกย้ายไอโอดีน โดยใช้มอนอเมอร์ต่างๆเป็นเปลือก เช่น เมทิลเมทาคริเลต เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต ไตไวนิลเบนซีน และโคพอลิเมอร์ของเมทิลเมทาคริเลตกับไตไวนิลเบนซีนที่อัตราส่วนต่างๆ ซึ่งมอนอเมอร์ที่ใช้มีโครงสร้างดังภาพที่ 3.4 จะทำการเตรียมแคปซูลโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมจากขั้นตอนที่ผ่านมาโดยมีสภาวะการเตรียมดังตารางที่ 3.4

ในขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กนี้จะทำการทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส ศึกษาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ อนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่องและปริมาณอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ถูกหุ้ม ด้วยเทคนิคการชั่งน้ำหนัก ตามลำดับ ลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงและกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด และศึกษาหุ้มฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy, IR)



ภาพที่ 3.3 โครงสร้างทางเคมีของ (a) เมทิลเมทาคริเลต (b) ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต และ (c) 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต

ตารางที่ 3.3 สภาวะการเตรียมโคพอลิไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม^{a,b}

Ingredients		MMA: Hydrogel monomer ^c (%w/w)	
		70:30	90:10
MMA	(g)	1.75	2.25
Hydrogel monomer	(g)	0.75	0.25
MNP	(g)	2.50	2.50
BPO	(g)	0.20	0.20
PVA aqueous solution (1 wt%)	(g)	45.00	45.00

^a N₂, 80 °C for 8 h

^b Prepared by ultrasonication 20 amplitude, 1 min

^c HEA and HEMA



ภาพที่ 3.4 โครงสร้างทางเคมีของ (a) เมทิลเมทาครีเลต และ (b) สไตรีน

ตารางที่ 3.4 สภาวะการเตรียมโคพอลิไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุมูลอิสระแบบ โยกย้ายไอโอดีน

Ingredients	MMA: Crosslink monomer (%w/w)				
	100:0	70:30	50:50	30:70	0:100
MMA	(g) 2.50	1.75	1.25	0.75	-
Crosslink monomer	(g) -	0.75 ^d	1.25 ^d	1.75 ^d	2.50 ^{c,d}
MNP	(g) 2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
BPO	(g) 0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
CHI ₃	(g) 0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
PVA aqueous solution (1 wt%)	(g) 45.00	45.00	45.00	45.00	45.00

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

^b Prepared by ultrasonication 20 amplitude, 1 min

^c EGDMA or DVB

^d DVB

3.3.2.4 การทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก

3.3.2.4.1 การหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์

นำถ้วยกระเบื้องไปชั่งน้ำหนักและบันทึกน้ำหนักที่ชั่งได้ ใส่พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลอีมีลชันที่สังเคราะห์ได้ลงในถ้วยกระเบื้องประมาณ 1 กรัม (W_e) บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน นำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จากนั้น นำถ้วยกระเบื้องมาชั่ง แล้วนำไปอบต่อ ทำซ้ำจนกว่าน้ำหนักคงที่ (W_r) แล้วนำมาคำนวณดังสมการที่ (3.6)

$$\%Conv = \left(\frac{\left(\frac{W_r}{W_e} \times W_t \right) - (W_{MNP} + W_i + W_c + W_s)}{W_m} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

เมื่อ W_e W_t W_{MNP} W_i W_c และ W_s คือ น้ำหนักของพอลิเมอร์แคปซูลอีมีลชันก่อนอบ น้ำหนักขององค์ประกอบทั้งหมดที่ใช้ในการสังเคราะห์ น้ำหนักของอนุภาคแมกนีไทด์ น้ำหนักตัวริเริ่มปฏิกิริยาน้ำหนักของสารโยกย้ายสายโซ่ และ น้ำหนักของสารลดแรงตึงผิว ตามลำดับ

3.3.2.4.2 การหาปริมาณและขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาค

ต่อเนื่อง

ในระหว่างการสังเคราะห์จะเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ แข่งขันกับการเกิดพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ทำการหมุนเหวี่ยงสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ที่เตรียมได้ที่ 10000 รอบต่อนาที ให้เกิดการแยกชั้น แล้วทำการแยกชั้นวัฏภาคต่อเนื่อง (ชั้นบน) ออกใส่ ในถ้วยกระเบื้องที่ชั่งน้ำหนักแล้ว 1 กรัม นำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จากนั้น นำถ้วย กระเบื้องมาชั่งน้ำหนักหลังจากการอบจนน้ำหนักคงที่ นำมาคำนวณหาปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์ อิสระ โดยใช้ดังสมการที่ (3.7)

$$\text{เปอร์เซ็นต์อนุภาคพอลิเมอร์อิสระที่เกิดขึ้นในวัฏภาคต่อเนื่อง} = \left(\frac{W_F}{W_m \times \left(\frac{\% \text{Conv}}{100} \right)} \right) \times 100 \quad (3.7)$$

(% Freepolymer)

เมื่อ W_F คือ น้ำหนักพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นในวัฏภาคต่อเนื่องหลังจากการอบ และ W_m คือ น้ำหนักมอนอเมอร์ที่ใช้ในการทดลอง

ในขณะที่ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่องจะทำการวัด ด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง โดยนำชั้นของวัฏภาคต่อเนื่องประมาณ 1-2 มิลลิลิตร ใส่ในเซลล์วัดตัวอย่างโดยใช้สภาวะดังต่อไปนี้ มุมหักเห 165 องศา อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และวัดที่ โหมดความเข้มสูง

3.3.2.4.3 การหาปริมาณของอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ถูกหุ้มในไมโครแคปซูล

หาอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์และองค์ประกอบอื่นๆ ของแคปซูลด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส โดยใช้สภาวะอุณหภูมิในการทดสอบ 30-600 องศาเซลเซียส อัตราเร็วในการสแกน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะบรรยากาศ แก๊สไนโตรเจน

สำหรับเปอร์เซ็นต์การหุ้ม หรือ เปอร์เซ็นต์การบรรจุจากการทดลอง ($\%L_E$) สามารถหาได้ด้วยการนำถ้วยกระเบื้องไปชั่งน้ำหนักและบันทึกน้ำหนักที่ชั่งได้ ใส่พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่แห้งที่สังเคราะห์ได้ลงในถ้วยกระเบื้องประมาณ 1 กรัม นำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ชั่งน้ำหนักและบันทึกน้ำหนักที่แน่นอน (W_{cap}) จากนั้นนำถ้วยกระเบื้องมาเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดพอลิเมอร์ออก นำถ้วยกระเบื้องมาชั่งและบันทึกน้ำหนักที่แน่นอนของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ (W_{MNP}) แล้วนำมาคำนวณดังสมการที่ (3.8)

$$\% L_E = \left(\frac{W_{MNP}}{W_{cap}} \right) \times 100 \quad (3.8)$$

สำหรับเปอร์เซ็นต์การหุ้ม หรือ เปอร์เซ็นต์การบรรจุทางทฤษฎี (% L_{th}) ของอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ถูกหุ้มในไมโครแคปซูลสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (3.9)

$$\%L_{th} = \left(\frac{W_{MNP,R}}{W_{MNP,R} + \left(W_M \left(\frac{\%Conv - \%Free\ polym}{100} \right) \right)} \right) \times 100 \quad (3.9)$$

เมื่อ $W_{MNP,R}$ และ W_M คือ น้ำหนักของอนุภาคนาโนแม่เหล็ก และมอนอเมอร์จากสภาวะการทดลองตามลำดับ

ส่วนประสิทธิภาพการหุ้ม (Encapsulation efficiency) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3.10)

$$\text{ประสิทธิภาพการหุ้ม} = \left(\frac{\%L_E}{\%L_{th}} \right) \times 100 \quad (3.10)$$

3.3.2.4.4 การศึกษาขนาดและรูปร่างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก

ศึกษาขนาดและรูปร่างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงทำได้โดยการหยดสารแขวนลอยของไมโครแคปซูล (10 wt%) ลงบนแผ่นสไลด์ 1 หยด แล้วปิดด้วยแผ่นปิดสไลด์ทำการวิเคราะห์โดยใช้กำลังขยายที่เหมาะสม เพื่อศึกษาลักษณะรูปร่าง และลักษณะภายในของหยดมอนอเมอร์ (ก่อนการสังเคราะห์) และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล (หลังการสังเคราะห์) สำหรับการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะใช้ทดสอบลักษณะรูปร่าง และพื้นผิวของตัวอย่างโดยอาศัยการยิงลำอิเล็กตรอนลงบนผิวของตัวอย่างแล้วศึกษาการสะท้อนกลับของอิเล็กตรอนการประมวลผลออกมาเป็นรูปภาพ โดยนำตัวอย่างผงพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมากระจายลงบนแท่นวางตัวอย่าง (Stub) จากนั้นเคลือบด้วยทองคำเพื่อเพิ่มสมบัติการถ่ายเทของอิเล็กตรอนบนผิวของตัวอย่าง และทำการวิเคราะห์โดยใช้กำลังขยายที่เหมาะสม

3.3.2.4.5 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี

การศึกษาหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี โดยอาศัยการใช้รังสีช่วงอินฟราเรดทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดของโมเลกุลเกิดการสั่นและหมุน โดยนำตัวอย่างผงพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลวางลงบนแท่นวางตัวอย่างปิดแท่นวางเพื่อไม่ให้สัมผัสอากาศ และทำการวิเคราะห์

3.3.3 การศึกษาผลของความคงทนต่อตัวทำละลาย

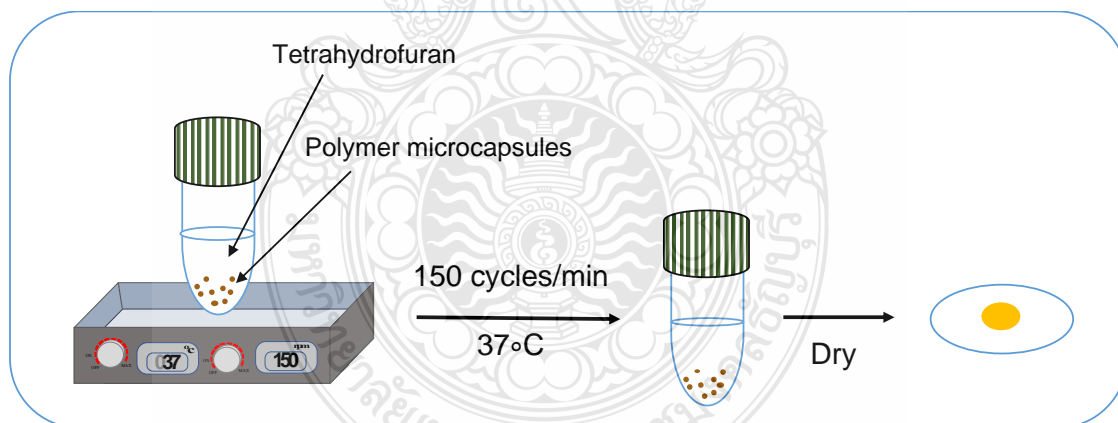
ในขั้นตอนการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลนั้นมีการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ จึงส่งผลต่อโครงสร้างและการนำไปใช้งาน โดยเริ่มจากนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลผสมกับเตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF) ใส่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เขย่าที่ 150 รอบต่อนาที เป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นหาปริมาณพอลิเมอร์ที่ละลายในตัวทำละลายด้วยเทคนิคการชั่งน้ำหนัก รวมถึงตรวจสอบรูปร่างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด มีแผนภาพการเตรียมแสดงดังภาพที่ 3.5

3.3.3.1 การหาปริมาณพอลิเมอร์ที่ละลายในตัวทำละลาย

นำส่วนที่เป็นสารละลายพอลิเมอร์(ในเตตระไฮโดรฟูแรน) ลงในถ้วยกระเบื้องประมาณ 1 กรัม บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน นำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส นำถ้วยกระเบื้องมาชั่งและบันทึกน้ำหนักที่แน่นอนแล้วนำมาคำนวณดังสมการที่ (11)

$$\% \text{Soluble Polym.} = \left(\frac{W_{p, \text{sol.}}}{W_{p, \text{cap}}} \right) \times 100 \quad (3.11)$$

เมื่อ $W_{p, \text{sol}}$ และ $W_{p, \text{cap}}$ คือ น้ำหนักของพอลิเมอร์ที่ละลาย และในแคปซูลตามลำดับ



ภาพที่ 3.5 แผนภาพการเตรียมการศึกษาความคงทนต่อตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน

3.3.4 ศึกษาการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันบริเวณผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

การปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน (หมู่โทซิล (Tosyl group, Ts group) บริเวณผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลให้มีความจำเพาะและเหมาะสมในการจับโปรตีน โดยนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมากระจายตัวในสารละลาย พารา-โทลูอินซัลโฟนิล คลอไรด์ (*p*-Toluenesulfonyl chloride, TsCl) โดยมีเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลาย นำสารแขวนลอยใส่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่สภาวะการเขย่า 150 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เวลา 16 ชั่วโมง มีสภาวะการทดลองดังตารางที่ 3.5

จากนั้นศึกษา ลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด และศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี

ตารางที่ 3.5 สภาวะการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันบริเวณผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

Ingredients		
THF	(mL)	3.00
Polymer microcapsule	(g)	1.00
TsCl	(g)	1.00

3.3.5 ศึกษาการติดเอนไซม์บนผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ศึกษาการติดกับเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส (*Endoglucanase*) บนผิวที่เปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล โดยเริ่มจากนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันแล้ว มากระจายตัวในสารละลายที่มีเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส ผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องเขย่าสาร (Vortex) เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นเขย่าในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่สภาวะการเขย่า 150 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง

โดยในขั้นนี้จะทำการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเกาะติดกับเอนไซม์ โดยพิจารณาจากปริมาณโปรตีนที่เกาะติดกับพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ด้วยเทคนิคการตรวจวัดความเข้มข้นของโปรตีนด้วยแบรดฟอร์ด (Bradford (Bio rad), USA) ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) ที่ความยาวคลื่น 595 นาโนเมตร และศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี

ตารางที่ 3.6 สภาวะการนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันที่ผิวมาเกาะติดเอนไซม์

Ingredients		
Endoglucanase ^a	(μ L)	5000
Polymer microcapsule	(g)	2.5

^a Endoglucanase 1132.79 mg/mL

3.3.5.1 การเลี้ยงเชื้อ *E.Coli* BL21 (DE3) pIsS เพื่อสกัดเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส และการหาปริมาณโปรตีน

นำเชื้อ *E.Coli* BL21 (DE3) pIsS ใน 25% glycerol ที่มียีนที่ผลิตเอนไซม์เอนโดกลูคาเนสที่เก็บในตู้ -80 องศาเซลเซียส มาเกลี่ยบนอาหารเลี้ยงเชื้อแบบแข็ง (Luria-bertani agar, LB) ที่มีกานามัยซิน (Kanamycin) ความเข้มข้น 50 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร และ คลอแรมเฟนิคอล (Chloramphenicol) ความเข้มข้น 34 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร นำไปบ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นเชื้อโคโลนีเดี่ยวๆ (Single colony) มาเลี้ยงในอาหารเลี้ยงเชื้อแบบแข็ง เพื่อเก็บเป็น master plate แล้วนำไปบ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง

ทำการเชื่อมต่อจาก master plate มาเลี้ยงเป็นเชื้อเริ่มต้นในอาหารเลี้ยงเชื้อแบบเหลว LB ปริมาตร 10 มิลลิตร ที่มียาปฏิชีวนะกานามัยซิน ความเข้มข้น 50 ไมโครกรัมต่อมิลลิตร และ Chloramphenicol ความเข้มข้น 34 ไมโครกรัมต่อมิลลิตร เขย่าที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเปิดเชื้อเริ่มต้นมา 2 มิลลิตร เลี้ยงในอาหารเลี้ยงเชื้อแบบเหลว ปริมาตร 20 มิลลิตร จนวัดค่าความทึบแสง (Optical density, OD) ที่ค่าการดูดกลืนแสง 600 นาโนเมตร ได้ประมาณ 0.4-0.6 จึงทำการเหนี่ยวนำให้มีการผลิตเอนไซม์ด้วย (Isopropyl β -D-1-thiogalactopyranoside, IPTG) ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ นำไปบ่มที่ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 8,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที เพื่อเก็บตะกอนเซลล์ ล้างตะกอนเซลล์ด้วยสารละลายฟอสเฟต บัฟเฟอร์ ซาลีน (1xPhosphate buffered saline, PBS buffer) ปั่นเหวี่ยง 10,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที ทำซ้ำ 2 รอบ ทำการสกัดโปรตีนโดยนำ ตะกอนเซลล์มาเติมสารละลายฟอสเฟต บัฟเฟอร์ ซาลีน ปริมาตร 32 มิลลิตร แล้วนำไปเขย่าด้วย เครื่องเขย่าให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติมสารละลายไลโซไซม์ (Lysozyme) ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อมิลลิตร ปริมาตร 4.8 มิลลิตร และเติม สารยับยั้งโปรตีเอส (Proteinase inhibitor) นำไปบ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำการเขย่าด้วยเครื่องเขย่า ทุก ๆ 30 นาที เมื่อครบเวลา 3 ชั่วโมง นำมาเติมสารละลายแมกนีเซียม คลอไรด์ (Magnesium chloride, $MgCl_2$) ปริมาตร 800 ไมโครลิตร นำไปบ่มต่อที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทำการ ปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนและส่วนใสด้านบนที่ความเร็ว 10,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เก็บส่วนใสด้านบน (Supernatant) ซึ่งมีสารละลายโปรตีน (Soluble protein) นำไปวัดความเข้มข้นโปรตีนที่ค่าการดูดกลืนแสง 595 นาโนเมตร โดยเปรียบเทียบกับ สารละลายโบวีน ซีรัม อัลบูมิน (Bovine serum albumin, BSA) มาตรฐาน ที่ความเข้มข้น 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิกรัมต่อมิลลิตร โดยใช้สารละลาย Bio-rad protein assay dye reagent concentrate 500 ไมโครลิตร ที่เจือจางความเข้มข้น 5 เท่าด้วยน้ำกลั่น

3.3.6 ศึกษาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ติดเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส และ ศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่

ในการศึกษาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ติดเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส โดยนำมาศึกษาการย่อยซับสเตรต คาร์บอกซีลเมทิล เซลลูโลส (Carboxymethyl cellulose, CMC) ซึ่งจะได้ผลผลิตหลังจากการย่อยสลาย คือ น้ำตาลรีดิทซ์ โดยนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ติดเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส มากระจายในสารละลายคาร์บอกซีลเมทิล เซลลูโลสเขย่าด้วยเครื่องเขย่าสารเป็นเวลา 3 นาที จากนั้นย้ายไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าสารควบคุมอุณหภูมิ ที่สภาวะการเขย่า 200 รอบต่อนาที ที่ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เวลา 10 นาที จากนั้นแยกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ติดเอนไซม์เอนโดกลูคาเนสด้วยแม่เหล็กภายนอกออกจากสารละลายที่ได้ จะเหลือเพียงพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ติดเอนไซม์เอนโดกลูคาเนสที่มีสภาวะการทดลองแสดงดังตาราง 3.6 จากนั้นทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่โดยนำไมโครแคปซูลติดเอนไซม์ที่ใช้แล้วไปย่อยคาร์บอกซีลเมทิล เซลลูโลสอีกครั้ง

โดยในขั้นตอนนี้ทำการศึกษาปริมาณน้ำตาลรีดิทซ์ที่เกิดขึ้นในระบบ และศึกษาการนำกลับมาใช้ซ้ำ โดยเทียบกับน้ำตาลกลูโคสมาตรฐาน ด้วยเทคนิคตรวจวัดปริมาณน้ำตาลรีดิทซ์

(Dinitrosalicylic acid method, DNS) ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร

3.3.6.1 การหาปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์

นำสารละลายที่ได้จากการศึกษาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ติดเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส โดยเปรียบเทียบกับสารละลายน้ำตาลกลูโคสมาตรฐาน ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 และ 0.5 มิลลิกรัมต่อมิลลิตร โดยใช้สารละลาย 3,5-ไดไนโตรซาลิไซลิกแอซิด (3,5-dinitrosalicylic acid, DNS) เพื่อวิเคราะห์น้ำตาลรีดิวซ์ โดยเติมสารละลายที่ได้จากการทดลอง 500 ไมโครลิตร และเติมสารละลาย DNS 500 ไมโครลิตร จากนั้นนำมาต้มในน้ำเดือดเป็นเวลา 10 นาที และนำมาแช่ในน้ำเย็นทิ้งไว้ 10 นาที เติมน้ำกลั่น 3,000 ไมโครลิตร จากนั้นนำไปวัดปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่ค่าความดูดกลืนแสง 545 นาโนเมตร โดยใช้สารละลาย DNS เป็นสารละลายแบลนด์ (Reagent blank) โดยมีตัวแปลควบคุม คือ เอนไซม์อิสระ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ไม่ติดเอนไซม์

ตารางที่ 3.7 สภาวะการศึกษาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ติดเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส

Ingredients		
Polymer microcapsule	mg	50
CMC aqueous solution (1wt%) ^b	μg	500

^a Shake 200 cycles/min 40°C, 10 min

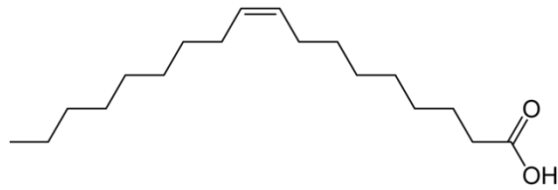
^b Carboxymethyl cellulose 50 mM,

บทที่ 4

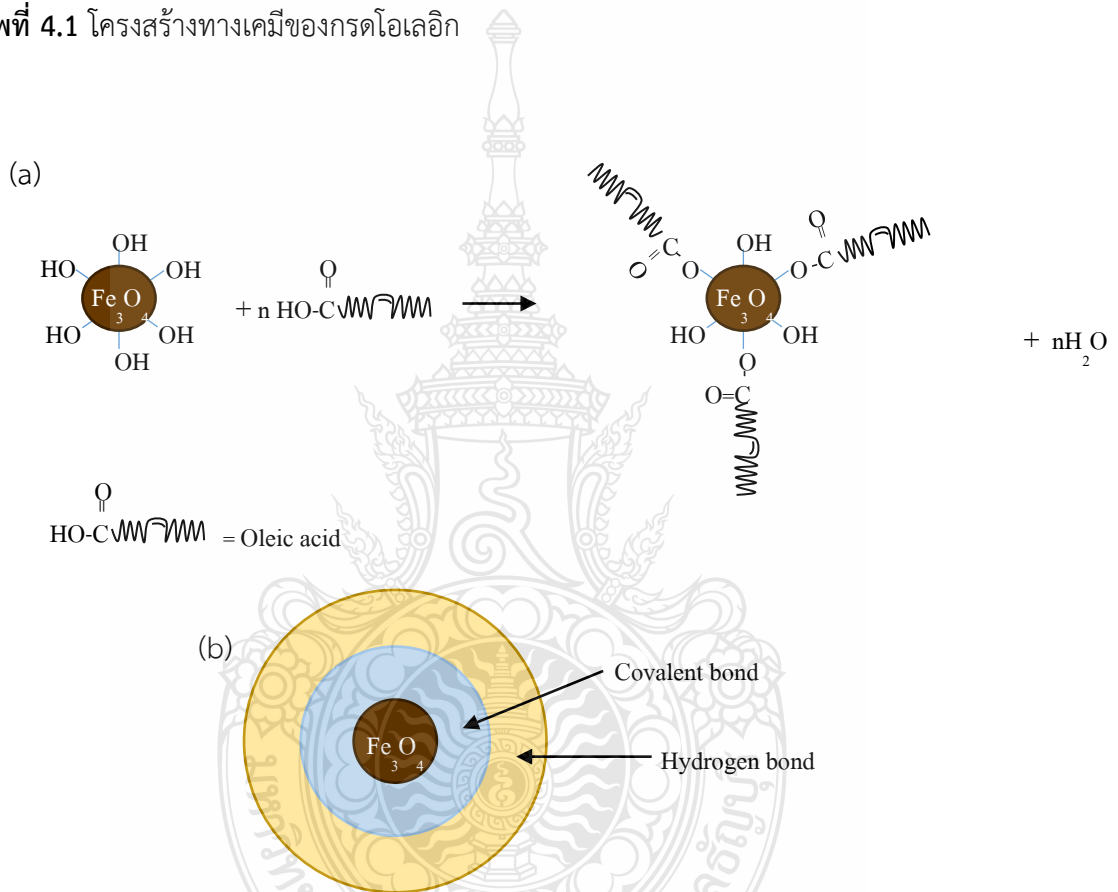
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 การเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+}

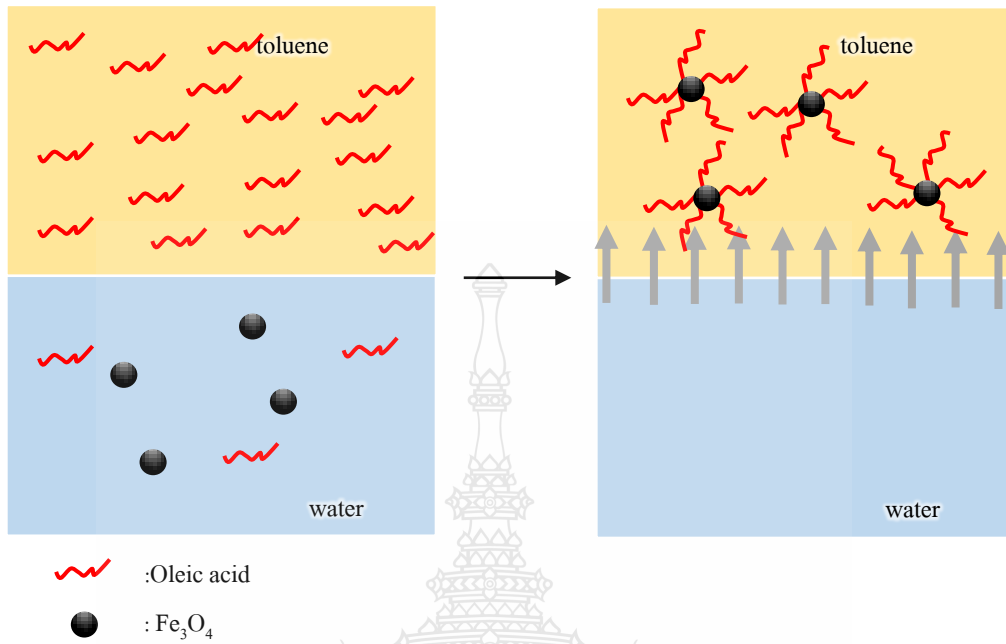
ในการที่จะกักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ ไว้ภายในไมโครแคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ที่มีกลไกการเกิดอนุภาคเริ่มต้น (Particle formation) ในหยดมอนอเมอร์ (กระจายตัวในน้ำ) อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ต้องกระจายตัวได้ดีในหยดมอนอเมอร์ โดยอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ จะต้องมีความไม่มีขั้วที่ผิว ดังนั้นก่อนกระบวนการสังเคราะห์จำเป็นต้องเคลือบอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ ด้วยสารที่ไม่มีขั้วไว้ที่ผิว กรดโอเลอิกซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีค่าสมดุลระหว่างส่วนชอบน้ำและส่วนที่ชอบน้ำมัน เรียกว่าค่าเอสแอลบี (Hydrophile-lipophile balance, HLB) เท่ากับ 1 และนิยมใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวในระบบอิมัลชันน้ำในน้ำมัน รวมทั้งนิยมใช้เคลือบผิวโลหะออกไซด์เพื่อเพิ่มความไม่มีขั้วที่ผิว จึงถูกเลือกมาใช้ในการเคลือบอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ ในงานนี้โดยจะเคลือบตั้งแต่การเกิดอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ ในขั้นตอนนี้การเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+} โดยใช้ไอออน 2 คลอไรด์ กับไอออน 3 คลอไรด์ ในอัตรา 2:1 ส่วน เป็นสารตั้งต้น โดยทั้งสองไอออนจะทำปฏิกิริยากันในสภาวะเบส โดยอนุภาคนาโนแมกนีไทด์จะเกิดในน้ำแล้วเคลื่อนที่ขึ้นไปบนชั้นของโพลีเมอร์เมื่อมีการเติมเกลือลงไปในระบบ เนื่องจากกรดโอเลอิก (ดังภาพที่ 4.1) มีหมู่คาร์บอกซิลทำให้มีบางส่วนละลายในชั้นน้ำ (แม้ว่าเริ่มต้นจะละลายในชั้นของโพลีเมอร์) ดังนั้นอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เกิดขึ้นในน้ำจึงถูกกรดโอเลอิกเคลือบที่ผิวทันที ผ่านทั้งพันธะโควาเลนต์และพันธะไฮโดรเจน โดยในขั้นแรกจะเกิดแบบโควาเลนต์ก่อนหากมีกรดโอเลอิกมากเกินไปจะเกิดพันธะไฮโดรเจนในขั้นที่สอง (ดังภาพที่ 4.2) [10, 12] หลังจากเติมเกลือค่าการละลายน้ำของกรดโอเลอิกลดลงอย่างมากทำให้อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ถูกเคลือบด้วยกรดโอเลอิกเคลื่อนที่ขึ้นไปอยู่ชั้นของโพลีเมอร์ กลไกการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์แสดงดังภาพที่ 4.3 ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาณของกรดโอเลอิกต่อความไม่มีขั้วของผิวอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ โดยใช้ปริมาณของกรดโอเลอิกที่ความเข้มข้น 0 0.1 0.2 0.3 และ 0.4 (% w/v) ตามลำดับ ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.4 ในกรณีของการไม่ใช้กรดโอเลอิก (รูปที่ 4.4 a) อนุภาคนาโนแมกนีไทด์หากไม่ตกตะกอนก็จะกระจายตัวอยู่ในชั้นของน้ำ เนื่องจากที่ผิวของอนุภาคมีความมีขั้ว (มีหมู่ไฮดรอกซิล) ในกรณีที่มีการเติมกรดโอเลอิกลงในชั้นของโพลีเมอร์พบว่าปริมาณของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์กระจายตัวอยู่ในชั้นของโพลีเมอร์จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของกรดโอเลอิกที่เติม โดยพบว่าทั้งหมดของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เกิดในน้ำจะเข้าไปอยู่ในชั้นของโพลีเมอร์ เมื่อใช้กรดโอเลอิกที่ 0.3 (% w/v) หรือสูงกว่า ดังจะเห็นได้จากชั้นน้ำจะใสไม่พบตะกอน ดังนั้น จึงทำการหาปริมาณของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ในชั้นโพลีเมอร์



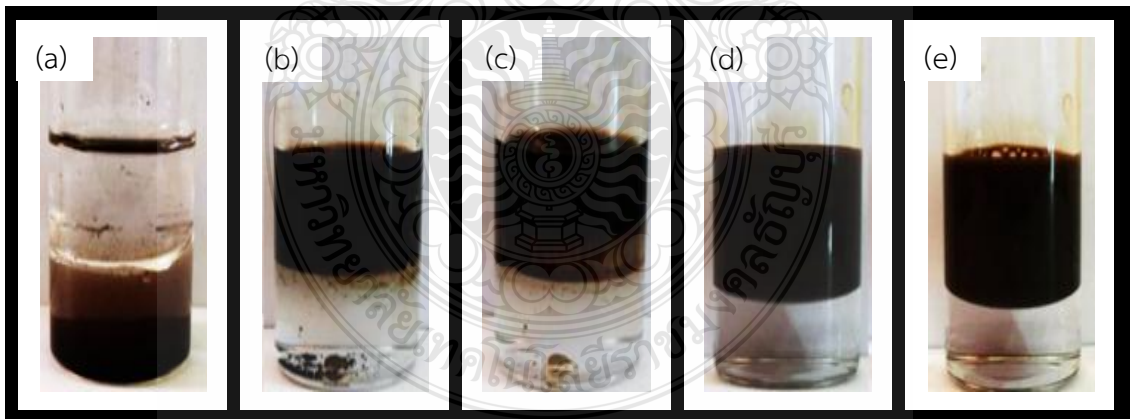
ภาพที่ 4.1 โครงสร้างทางเคมีของกรดโอเลอิก



ภาพที่ 4.2 กลไกการเคลือบผิวอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกรดโอเลอิก (a) และ กลไกการเคลือบอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกรดโอเลอิก (b)



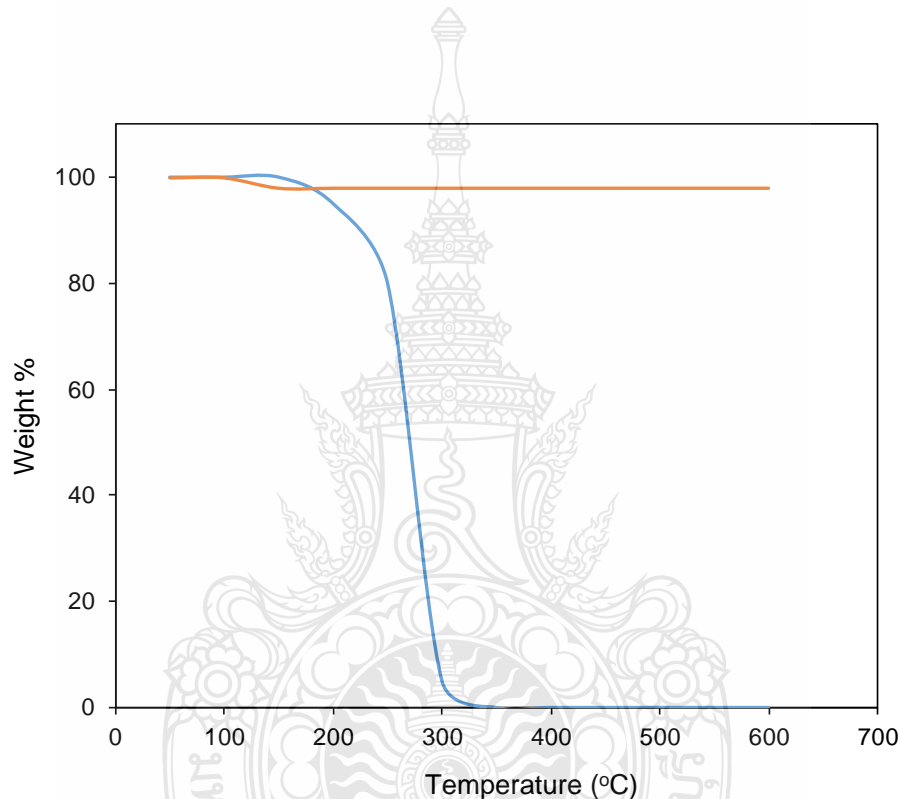
ภาพที่ 4.3 กลไกการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิก



ภาพที่ 4.4 อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เตรียมได้ในวัฏภาคโทลูอีนโดยมีศึกษาปริมาณกรดโอเลอิก (% w/v): (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3 และ (e) 0.4

4.1.1. ร้อยละผลผลิตของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ในชั้นโทลูอิน

ก่อนการหาปริมาณของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ในแคปซูลด้วยวิธีการเผา และซึ่งน้ำหนัก จะทำการหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผองค์ประกอบอื่นที่เคลือบบนผิวอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ให้สลายตัวแต่ยังคงอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไว้ ดังนั้นจึงทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนของกรดโอเลอิกและอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ ด้วยเทคนิคเทอร์โมแกรมวิเทอริกอะนาไลซิส พบว่ากรดโอเลอิกเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 150 - 300 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 600 องศาเซลเซียส อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ยังไม่เกิดการสลายตัว แสดงดังภาพที่ 4.5



ภาพที่ 4.5 TGA เทอร์โมแกรมของกรดโอเลอิก (---) และอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ (—)

จากข้อมูลของ TGA (ภาพที่ 4.5) จะสามารถศึกษาร้อยละผลผลิตของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ในชั้นโทลูอิน ได้ด้วยเทคนิคการซึ่งน้ำหนัก โดยจะนำอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เตรียมได้ในชั้นโทลูอินมาระเหยโทลูอินออก ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดกรดโอเลอิกออกจากอนุภาคนาโนแมกนีไทด์พบว่าร้อยละผลผลิตที่ได้จะไม่แตกต่างกันมากนัก ดังตารางที่ 4.1 (95.57 - 98.32 %) แต่มีบางส่วนของการใช้กรดโอเลอิกที่มีความเข้มข้น 0.1 และ 0.2 (% w/v) ตกตะกอนในชั้นน้ำ (ภาพที่ 4.4 b และ c) เมื่อพิจารณาปริมาณของกรดโอเลอิกที่ใช้ที่ 0.3 และ 0.4 (% w/v) ปริมาณของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์มีค่าไม่แตกต่างกัน (98.32 และ 97.83 สำหรับ 0.3 และ 0.4 (% w/v) ตามลำดับ) ซึ่งสอดคล้องกับภาพที่ 4.4

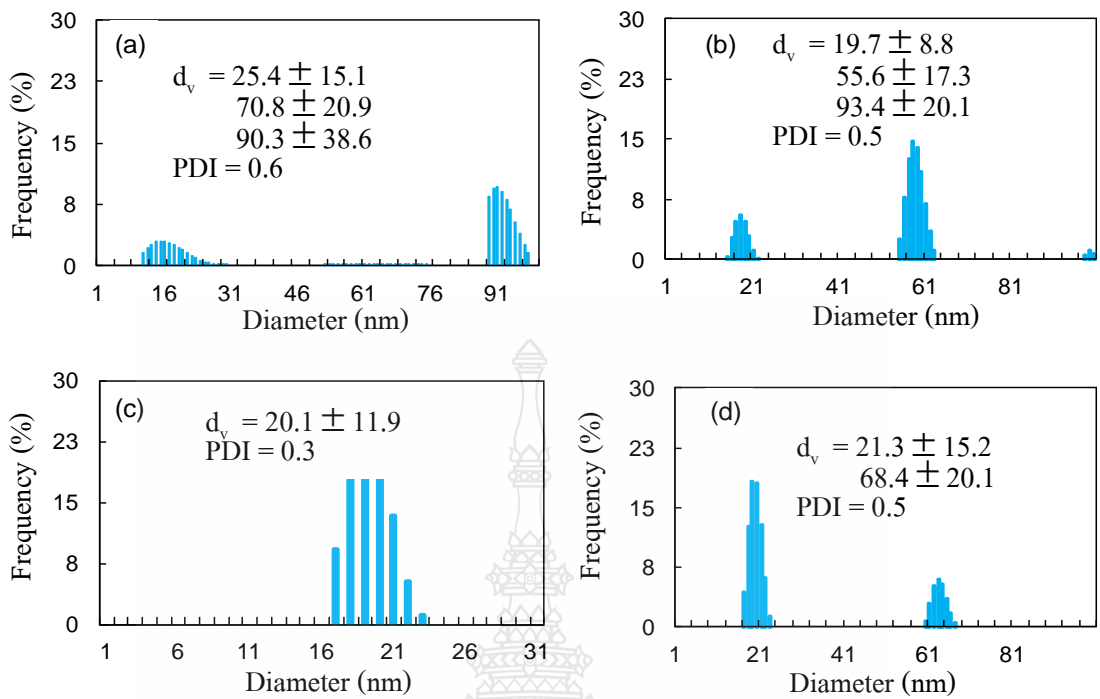
ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลผลิตของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่กระจายอยู่ในวัฏภาคโทลูอิน โดยศึกษาปริมาณของกรดโอเลอิก (% w/v): 0, 0.1, 0.2, 0.3 และ 0.4

Oleic acid (% w/v)	Oil phase		% Yield (\pm SD) ^a
	W _E (g)	W _{th} (g)	
0.0	0.00	2.36	0.0 (\pm 0.00)
0.1	2.34	2.42	96.69 (\pm 2.41)
0.2	2.16	2.26	95.57 (\pm 3.25)
0.3	2.34	2.38	98.32 (\pm 1.41)
0.4	2.26	2.31	97.83 (\pm 2.36)

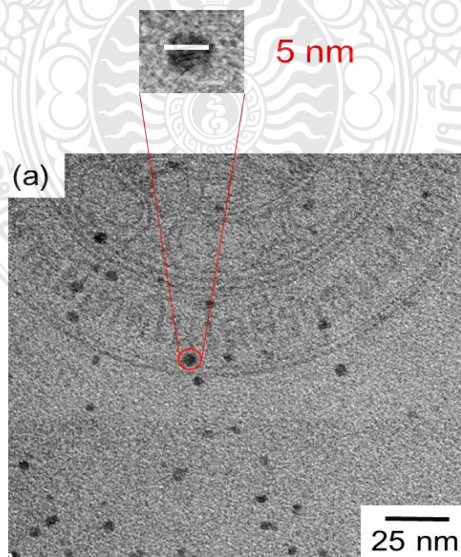
^a N = 3

4.1.2 ศึกษาขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์

เมื่อทำการหาขนาดของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิกด้วยเทคนิคการกระเจิงของแสงพบว่าอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่กระจายอยู่ในชั้นโทลูอิน มีขนาดระดับนาโนเมตรทุกสภาวะการเติมกรดโอเลอิก (ภาพที่ 4.6) นอกจากนี้ยังพบว่าที่ความเข้มข้นของกรดโอเลอิกต่างๆ (0.1 และ 0.2 (% w/v)) กรดโอเลอิกมีปริมาณไม่เพียงพอในการหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ ทำให้ DLS ฮี สโตรแกรมมีหลายช่วงขนาด แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดโอเลอิกเป็น 0.3 (% w/v) การกระจายตัวของอนุภาคแมกนีไทด์เป็นกลุ่มเดียว และมีขนาดอนุภาคประมาณ 20 ± 11.9 นาโนเมตร มีค่าดัชนีการกระจายตัวของอนุภาค (Polydispersity index, PDI) เท่ากับ 0.3 (ภาพที่ 4.6 c) ละเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 0.4 (% w/v) ของกรดโอเลอิกการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์มีหลายกลุ่มอีกครั้ง (ภาพที่ 4.6 d) อาจเนื่องมาจากสายโซ่ของกรดโอเลอิกมีปริมาณมากเกินไปทำให้เกิดการเหนียวนำให้กรดโอเลอิกที่เคลือบอยู่ที่ผิวของแต่ละอนุภาคเกิดเคลื่อนที่เข้าใกล้กัน เกิดเป็นการเคลือบหลายชั้น สูดท้ายจะ เกิดเป็นกลุ่มใหญ่ของอนุภาคแมกนีไทด์ ดังนั้นจึงเลือกสภาวะการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิก 0.3 (% w/v) เป็นสภาวะที่เหมาะสมและนำมาศึกษาขนาดและลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน พบว่าอนุภาคนาโนแมกนีไทด์มีลักษณะกลม และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 นาโนเมตร แสดงดังภาพที่ 4.7 การที่ขนาดของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ตรวจวัดด้วย TEM มีขนาดเล็กกว่าการตรวจวัดด้วยเทคนิค DLS เนื่องจากเทคนิค TEM จะตรวจวัดตัวอย่างที่สภาวะของแข็ง ในขณะที่ DLS จะตรวจวัดที่สภาวะอิมัลชันซึ่งสายโซ่ของกรดโอเลอิกที่เคลือบอยู่ที่ผิวอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไม่ได้แนบสนิทที่ผิวของอนุภาค



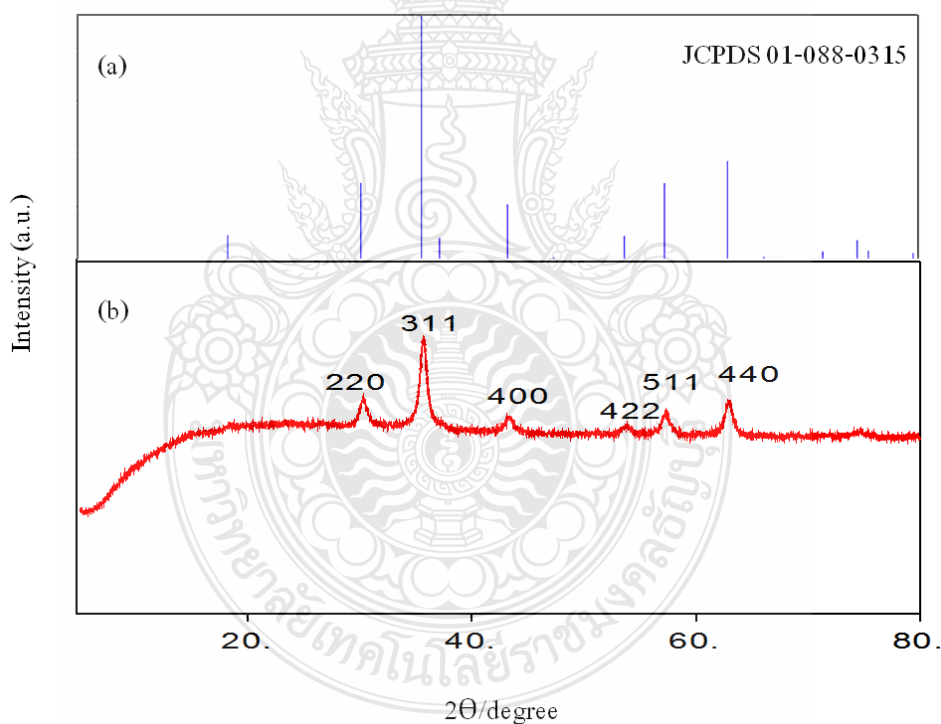
ภาพที่ 4.6 DLS ฮิสโทแกรม (โดยปริมาตร) ของขนาดอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิกที่กระจายตัวในน้ำที่สภาวะการเติมกรดโอเลอิกปริมาตร (% w/v): (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4



ภาพที่ 4.7 TEM micrographs ของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิก 0.3 (% w/v)

4.1.3 การศึกษาโครงสร้างผลึก

เมื่อนำอนุภาคนาโนแม่เหล็กมาศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยอาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อลำรังสีตกกระทบอนุภาค พบว่ามีระนาบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏที่มุมต่างๆ ดังนี้ 30.18° (220), 35.54° (311), 43.18° (400), 53.62° (422), 57.26° (511) และ 62.88° (440) ซึ่งสอดคล้องกับระบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานการตรวจวัดโดยองค์กร (Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS) หมายเลข 01-088-0315 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ จัดเป็นแมกนีไทด์ (Fe_3O_4) ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นพาราแมกเนติก [48, 49] แสดงดังภาพที่ 4.8 และเมื่อนำมาศึกษาขนาดของอนุภาคด้วยสมการเชียร์เรอร์ (Scherrer equation) พบว่าค่าที่ได้เท่ากับ 7.7 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับแผ่นภาพ TEM (ภาพที่ 4.7) เมื่อเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่สามารถกระจายได้ในวัฏภาคโทลูอินแล้ว จะนำไปศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในขั้นตอนต่อไป

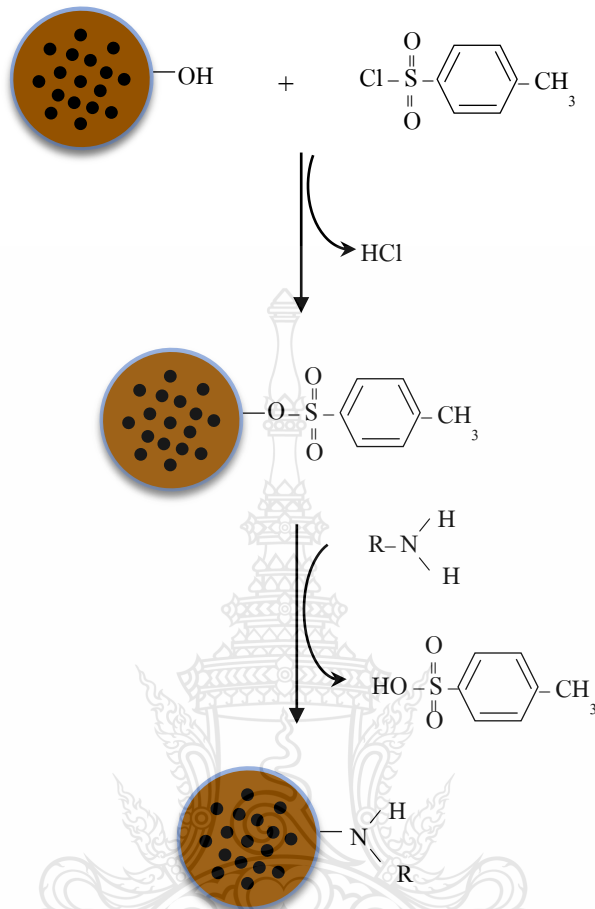


ภาพที่ 4.8 XRD patterns (a) อนุภาคนาโนแมกนีไทด์มาตรฐาน (JCPDS หมายเลข 01-088-0315) [49] (b) อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม

4.2 การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์อนุภาคลิเธเรแบบดั้งเดิม

งานวิจัยนี้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์อนุภาคลิเธเรแบบดั้งเดิมเนื่องจากเป็นกระบวนการที่นิยมนำมาเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลชนิดต่างๆ เนื่องจากมีขั้นตอนการเตรียมที่ง่ายใช้ระยะเวลาไม่นานการเตรียมและพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้อยู่ในระดับไมโครเมตร [41] โดยไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จะนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านอุตสาหกรรมผลิตไบโอเอทานอลจากเซลลูโลส ซึ่งจะตรึงเอนไซม์ (เอนโดกลูคาเนส) ที่ใช้สำหรับย่อยเซลลูโลสลงบนผิวของไมโครแคปซูล โดยในขั้นตอนแรกจะต้องเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ที่ผิวของไมโครแคปซูลจากนั้นเปลี่ยนหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวของไมโครแคปซูลเป็นหมู่โทซิลด้วยพาราโทลูอินซัลโฟนิลคลอไรด์ (ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดกลไกการเปลี่ยนหมู่กับอะมิโนได้ดี) เมื่อได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่มีหมู่โทซิลที่ผิวแล้ว จากนั้นนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ไปติดเอนไซม์ผ่านหมู่โทซิล เมื่อพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ติดเอนไซม์แบบถาวรแล้ว และเมื่อนำมาใช้ย่อยซับสเตรทแล้วจะสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้โดยดึงแยกออกมาด้วยสนามแม่เหล็ก

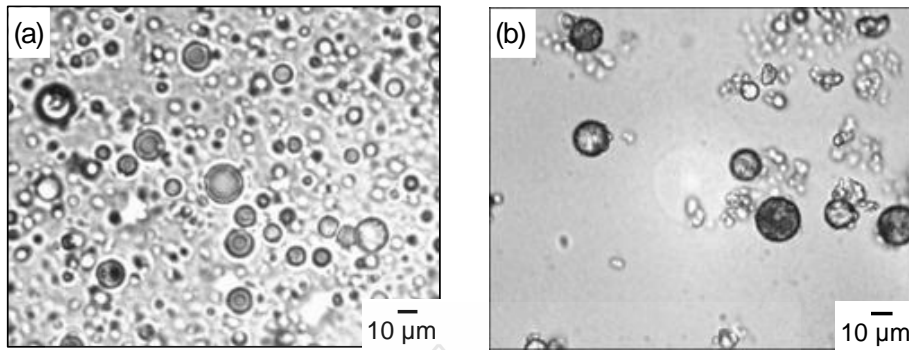
โดยในขั้นตอนนี้จะเลือกใช้เมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์หลักเพื่อหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไว้ภายใน และโคมอนอเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลตและ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต) เพื่อต้องการให้ผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีหมู่ไฮดรอกซิล เนื่องจากหมู่ดังกล่าวสามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับหมู่โทซิล (เป็นหมู่ที่นิยมใช้ในการจับเอนไซม์) โดยกลไกการตรึงเอนไซม์นั้นจะเกิดผ่านหมู่โทซิล [50] (ภาพที่ 4.9)



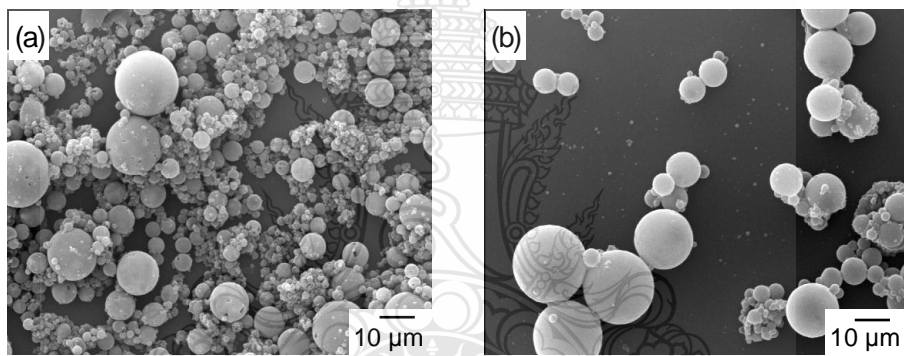
ภาพที่ 4.9 กลไกการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลสำหรับตริงเอ็นไซม์ผ่านหมู่โทซิล

4.2.1 การศึกษาการเตรียมเมทิลเมทาครีเลตหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์

ในขั้นตอนแรกจะศึกษาอิทธิพลของการเคลือบผิวอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกรดโอเลอิก โดยจะใช้อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบและไม่ถูกเคลือบด้วยกรดโอเลอิก ในการเตรียมไมโครแคปซูล ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย จากผลการทดลอง เมื่อเปรียบเทียบลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ทั้งสองสถานะด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ มีรูปร่างเป็นทรงกลม ทั้งสองสถานะโดยภายในอนุภาคแคปซูลจะมีลักษณะที่บ่งชี้ทั้งสองสถานะ (ภาพที่ 4.10 a และ b) แสดงให้เห็นว่ามีอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ถูกกักเก็บอยู่ภายใน อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาที่ผิวของอนุภาคพบว่าในกรณีที่ไม่ได้ทำการเคลือบผิวของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ ผิวจะขรุขระ (ภาพที่ 4.11 a) ซึ่งน่าจะมาจากการที่อนุภาคนาโนแมกนีไทด์บางส่วนเคลื่อนที่ออกมาจากหดยมอโนเมอร์ อนุภาคพอลิเมอร์ในขณะที่อนุภาคไมโครแคปซูลที่ใช้อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ถูกเคลือบด้วยกรดโอเลอิกผิวแคปซูลจะเรียบ (ภาพที่ 4.11 b) แสดงว่าการมีกรดโอเลอิกเคลือบที่ผิวจะทำให้อนุภาคนาโนแมกนีไทด์มีความไม่ขรุขระมากขึ้นจึงสามารถอยู่ภายในอนุภาคไมโครแคปซูลได้ดีกว่า



ภาพที่ 4.10 Optical micrographs ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ไม่ผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (a) และผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (b) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม



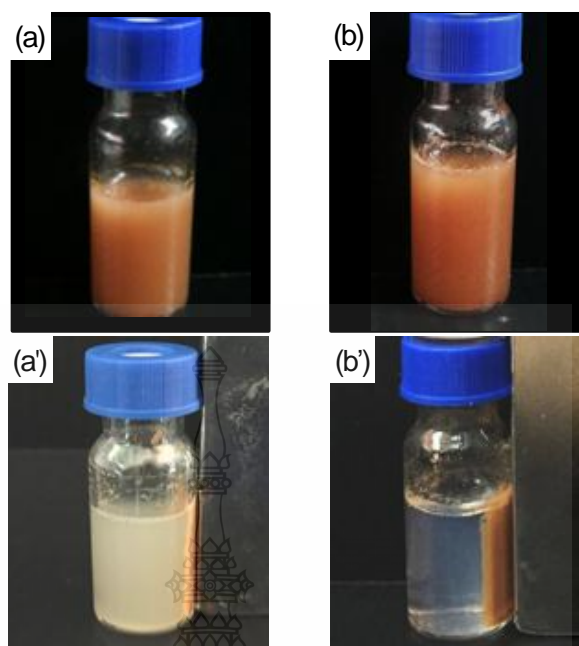
ภาพที่ 4.11 SEM micrographs ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ไม่ผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (a) และผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (b) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม

จากการศึกษาลักษณะของสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ พบว่ามีลักษณะเป็นสีน้ำตาลขุ่น แสดงดังภาพที่ 4.12 (a-b) และเมื่อทดสอบคุณสมบัติทางแม่เหล็กของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีส่วนใหญ่ถูกดูดติดกับแม่เหล็ก (ในกรณีใช้อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ถูกเคลือบด้วยกรดโอเลอิก) จึงสามารถยืนยันได้ว่าอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ถูกหุ้มด้วยพอลิเมอร์นั้นมีคุณสมบัติทางแม่เหล็ก ในขณะที่พอลิเมอร์แคปซูลที่ใช้อนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ไม่ผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก มีแคปซูลถูกดูดติดกับแม่เหล็กในปริมาณที่น้อยกว่า โดยมีสารแขวนลอยบางส่วนมีลักษณะขาวขุ่นในวัฏภาคต่อเนื่อง แสดงดังภาพที่ 4.12 (a') แสดงให้เห็นว่าการที่พื้นผิวของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์มีความหยาบสูงส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ในทางกลับกันเมื่อใช้อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิกซึ่งพื้นผิวมีความหยาบสูงกว่า หลังจากพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลถูกแยกด้วยแม่เหล็กภายนอกพบว่าลักษณะของสารแขวนลอยในวัฏภาคต่อเนื่องจะใสสว่างกว่าสภาวะที่ไม่มีการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (ภาพที่

4.12 b') อย่างไรก็ตาม เนื่องจากมอนอเมอร์ที่ใช้คือเมทิลเมทาคริเลตซึ่งละลายน้ำได้บางส่วน ดังนั้นทั้งสองสภาวะจะพบอนุภาคอิสระเกิดขึ้นในน้ำ เช่นเดียวกับงานวิจัยที่ผ่านมา โดยในช่วงเริ่มต้นของการสังเคราะห์ (ความหนืดภายในหยดมอนอเมอร์ต่ำ) โอลิโกเมอร์จะหลุดออกมาจากหยด แล้วเกิดการเชื่อมต่อกับสายโซ่พอลิเมอร์ (กับมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำ) ในน้ำจึงมีความยาววิกฤต แล้วประกอบตัวเองเกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ อนุภาคพอลิเมอร์เหล่านี้บางส่วนสามารถกลับมาเกาะที่อนุภาคแคปซูลหรือบางส่วนยังคงกระจายตัวได้ดีในน้ำ (สายโซ่ของพอลิเมอร์ไวนิลแอลกอฮอล์) จะเคลือบที่ผิวทำให้มีความเสถียรสูง โดยอนุภาคพอลิเมอร์อิสระที่เกิดขึ้นประมาณ 27-28 % โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์โดยนำสารแขวนลอยที่เตรียมได้นำมาปั่นเหวี่ยงที่ 1000 รอบต่อนาที (ตารางที่ 4.2) โดยอนุภาคพอลิเมอร์อิสระเหล่านี้จะมีขนาดประมาณ 100 นาโนเมตร (รูปที่ 4.13) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคเหล่านี้เกิดขึ้นใหม่ และไม่ใช่อนุภาคที่เกิดจากหยดมอนอเมอร์ (มีขนาดในระดับไมโครเมตร) โดยมีประสิทธิภาพการกักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่สภาวะการสังเคราะห์พอลิเมอร์หุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบและไม่มีเคลือบด้วยกรดโอเลอิกโดยนำสารแขวนลอยที่เตรียมได้นำมาปั่นเหวี่ยงที่ 1000 รอบต่อนาที เพื่อแยกอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ออกจากนั้นนำส่วนที่เหลือมาอบและเผาที่อุณหภูมิ 70 และ 500 ตามลำดับ เพื่อสลายพอลิเมอร์ที่ร้อยละ 92 และ 32 ตามลำดับ

จากการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ทำหน้าที่เป็นเปลือกหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส ซึ่งพอลิเมทิลเมทาคริเลตมีอุณหภูมิในช่วงการสลายตัวที่ 250-370 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 4.14 ซึ่งอุณหภูมิการสลายตัวของอนุภาคนาโนแม่เหล็กไม่มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 500-600 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงสามารถศึกษาประสิทธิภาพการบรรจุอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยเทคนิคการชั่งน้ำหนัก โดยการนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดพอลิเมทิลเมทาคริเลตออกเหลืออยู่เพียงอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ เมื่อพิจารณาร้อยละการบรรจุอนุภาคนาโนแม่เหล็ก ภายในเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ถูกเคลือบด้วยกรดโอเลอิกมีร้อยละการบรรจุสูงกว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ไม่ผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก แสดงดังตารางที่ 4.3 ซึ่งสอดคล้องกับการนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่แยกออกด้วยแม่เหล็กภายนอก ดังนั้นในการศึกษาขั้นต่อไปจะใช้สภาวะที่อนุภาคนาโนแมกนีไทด์เคลือบด้วยกรดโอเลอิก

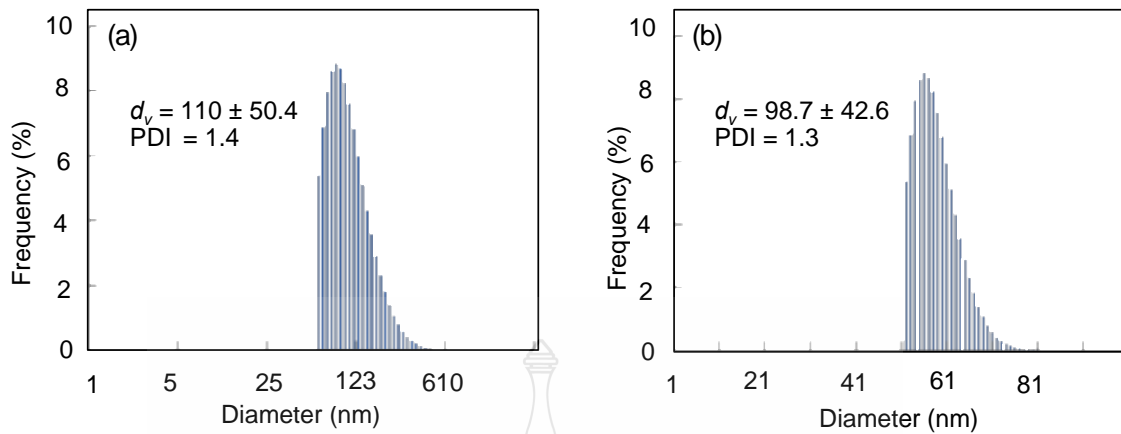
จากที่กล่าวไปแล้วข้างต้นการที่จะติดเอนไซม์ได้นั้นที่ผิวของอนุภาคไมโครแคปซูลจะต้องมีหมู่ไฮดรอกซิล (ภาพที่ 4.9) ดังนั้นในขั้นตอนต่อไปได้เตรียมอนุภาคไมโครแคปซูลโดยใช้เปลือกเป็นโคพอลิเมอร์ของเมทิลเมทาคริเลตกับมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลตและ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต) เพื่อจะให้ผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีหมู่ไฮดรอกซิล ก่อนทำการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันที่ผิวแคปซูลเป็นหมู่ไทลิลเพื่อใช้ในการตรึงเอนไซม์บนผิวแคปซูล ในขั้นตอนต่อไป



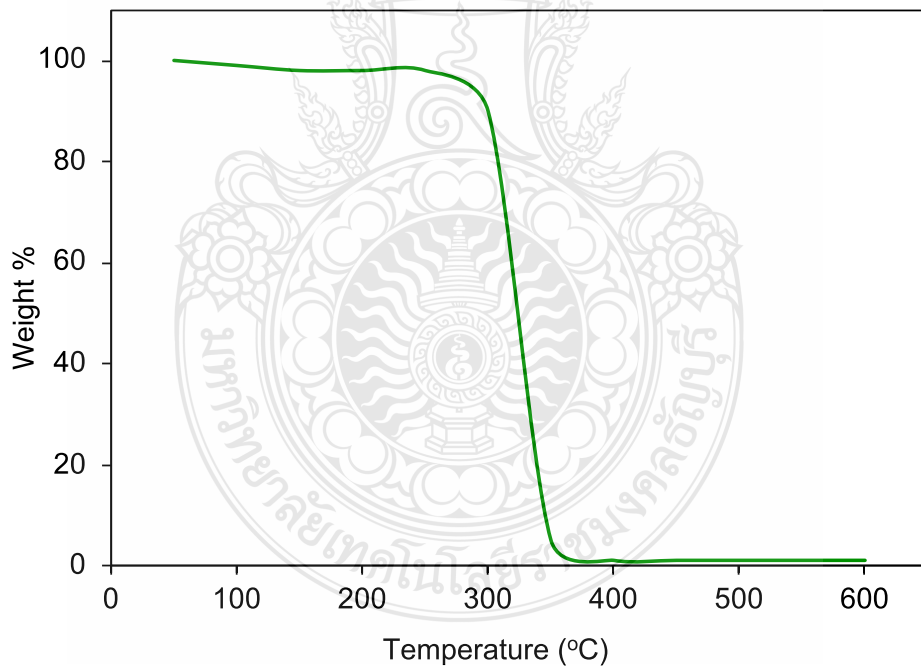
ภาพที่ 4.12 สารแขวนลอยก่อน (a และ b) และหลังแยกพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก (a' และ b') ที่ไม่ผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (a และ a') และผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (b และ b') ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม

ตารางที่ 4.2 ร้อยละมอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ และอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่องในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม

PMMA/MNP	Conversion (wt%)	Free polymer particles (wt% relate to total monomer)
With out oleic acid	98 ± 1.5	28 ± 1.4
With oleic acid	97 ± 2.2	27 ± 1.1



ภาพที่ 4.13 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคระดับนาโน ที่สภาวะการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไม่โครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไม่ผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (a) และผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (b) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม



ภาพที่ 4.14 TGA thermogram แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมทิลเมทาคริเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม

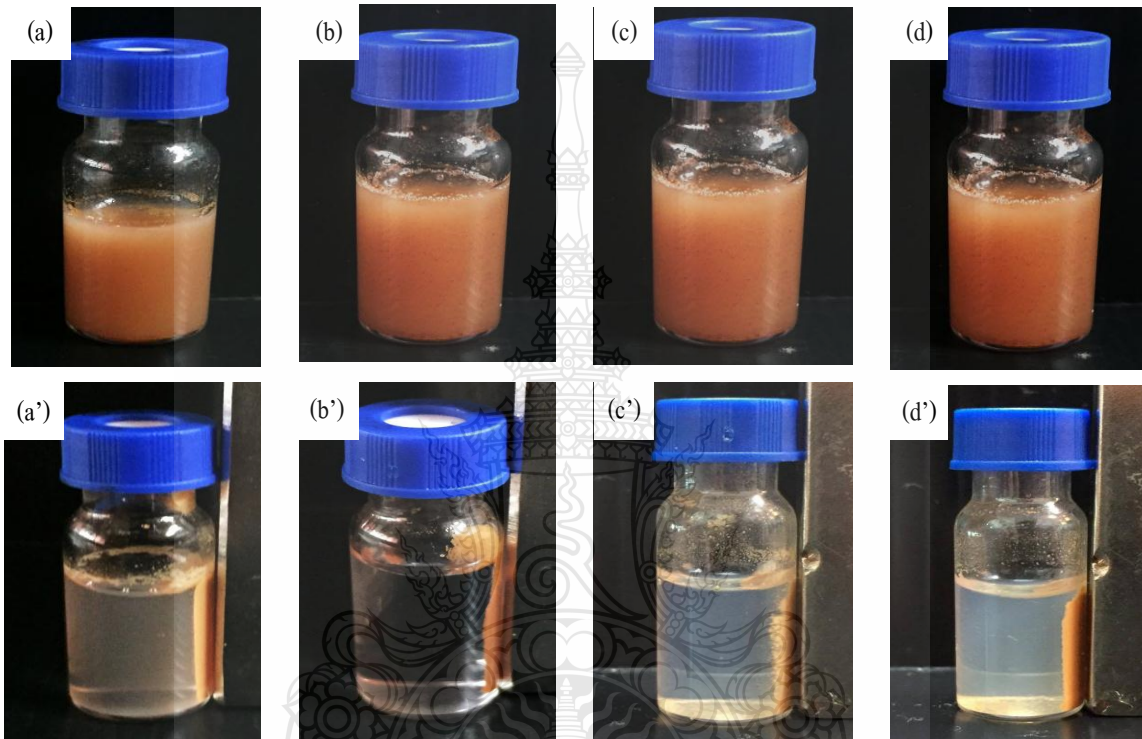
ตารางที่ 4.3 ร้อยละการบรรจุอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ภายในแคปซูลพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไม่ผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิกและผ่านการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม

PMMA/MNP	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
	Calculation	Experimental (\pm SD)	
Without oleic acid	22	7 \pm 2.2	32
With oleic acid	26	24 \pm 3.1	92

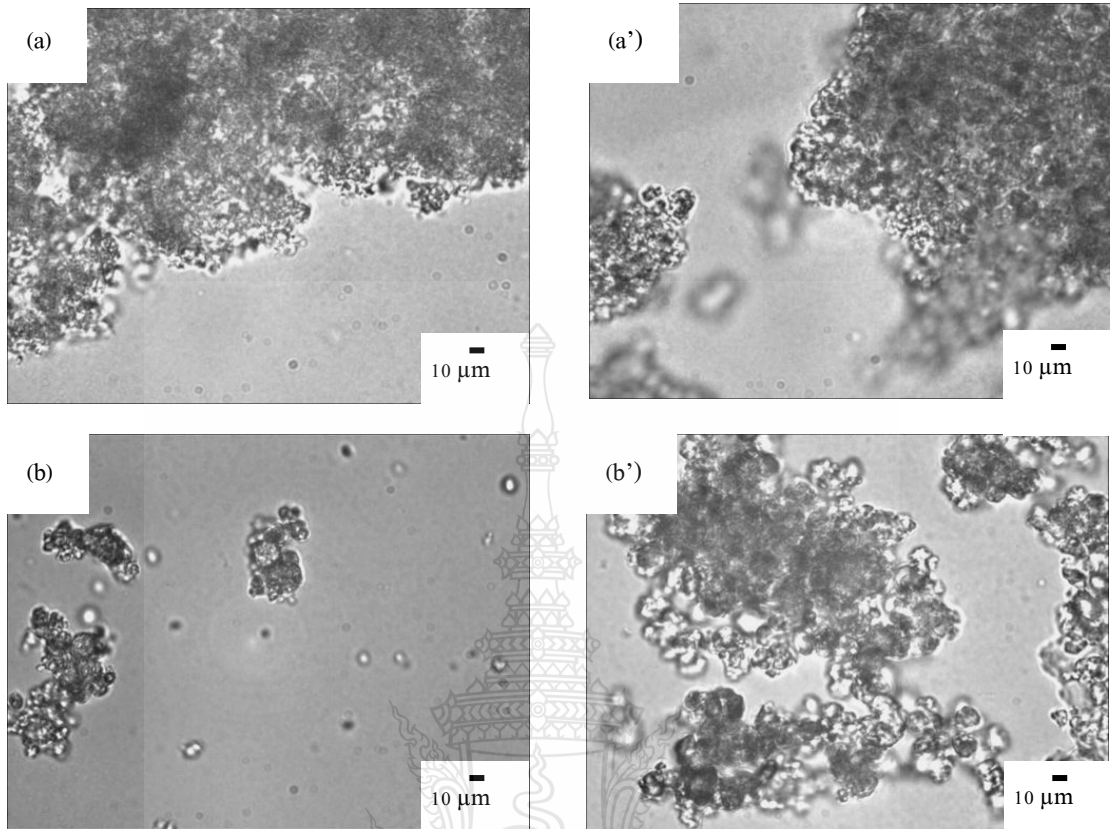
4.2.2 การศึกษาการเตรียมโคพอลิเมทิลเมทาคริเลตหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์

จากการศึกษาการเตรียมโคพอลิเมทิลเมทาคริเลตหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ ด้วยมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลเป็นองค์ประกอบ เพื่อจะเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ผิวของแคปซูลดังภาพ 4.9 คือ ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต และ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต ในอัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อโคมอนอเมอร์ 70:30 และ 90:10 โดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นสารลดแรงตึงผิว พบว่าลักษณะของสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นสีน้ำตาลขุ่น แสดงดังภาพที่ 4.15 (a-b) และเมื่อทดสอบคุณสมบัติทางแม่เหล็กของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ถูกดูดติดกับแม่เหล็ก จึงสามารถยืนยันได้ว่าอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ถูกหุ้มด้วยพอลิเมอร์นั้นมีคุณสมบัติทางแม่เหล็กแสดงดังภาพที่ 4.15 (a'-b') และเมื่อพิจารณาชั้นน้ำที่พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ถูกแยกออกมีลักษณะใสแสดงว่ามีอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในปริมาณที่น้อย แสดงดังภาพที่ 4.15 (a'-b') เมื่อตรวจสอบลักษณะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ลักษณะเป็นทรงกลม มีอนุภาคนาโนแม่เหล็กกระจายอยู่ภายใน และเกิดการเกาะเป็นก้อนทุกสภาวะการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.16 (a-b')

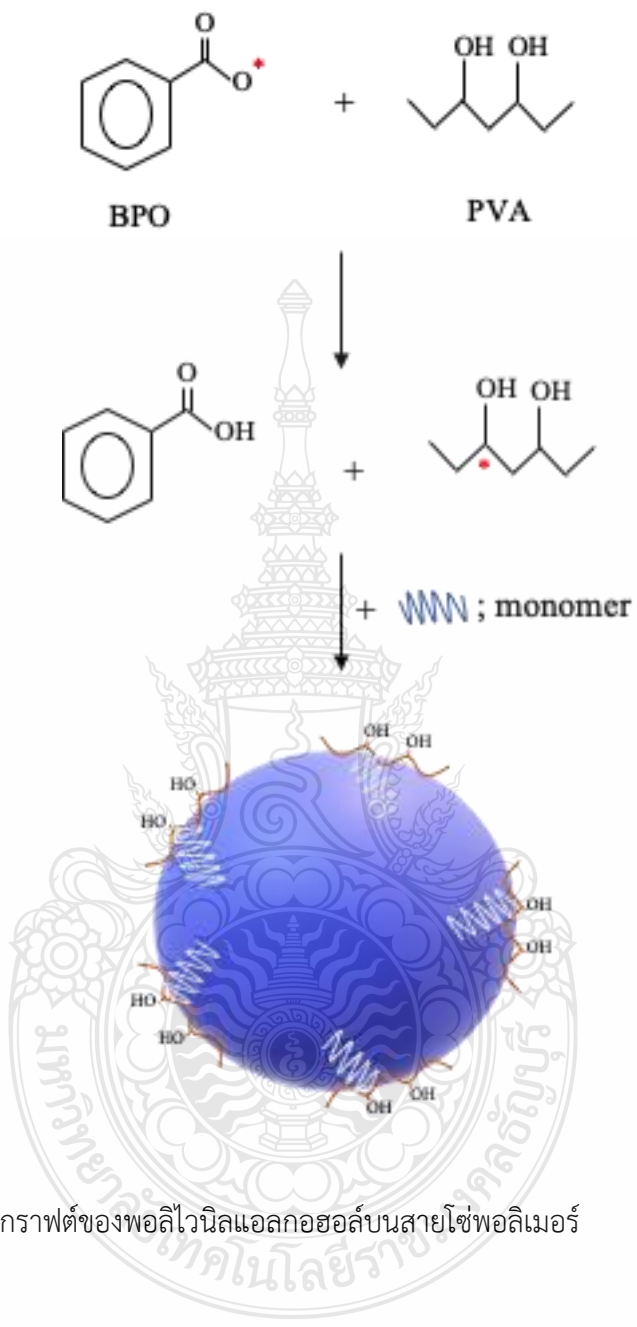
อย่างไรก็ตามการที่อนุภาคแคปซูลที่เตรียมได้มีการเกาะตัวกันทุกสภาวะเนื่องจากโคมอนอเมอร์ที่ใช้ (ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต และ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต) เมื่อเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์แล้วจะมีสมบัติเป็นไฮโดรเจล ดังนั้นจึงดูดซับน้ำเข้าไปภายในอนุภาคพอลิเมอร์ ซึ่งส่งผลให้อนุภาคพอลิเมอร์มีความนุ่มและเมื่ออนุภาคพอลิเมอร์มีการชนกันแบบบราวน์เนียนอนุภาคจึงเกาะกันได้ง่าย ในขณะที่อนุภาคอิสระยังน่าจะเกิดในปริมาณที่สูงเพียงแต่เมื่อเกิดขึ้นมาในน้ำแล้วจะรวมตัวกับอนุภาคแคปซูล (มีการชนกันของอนุภาคตลอดเวลา) และเนื่องจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้เมื่อแตกตัวเป็นโมเลกุลที่ว่องไวจะสามารถจับไฮโดรเจนอะตอมของสายโซ่พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (ดังรูปที่ 4.17) ทำให้สามารถกราฟต์พอลิเมอร์ลงบนสายโซ่ของสารลดแรงตึงผิวทำให้สายโซ่ของสารลดแรงตึงผิวเคลื่อนที่เข้าภายในอนุภาคแคปซูล ส่งผลให้ความเสถียรทางคอลลอยด์ของอนุภาคแคปซูลลดลงอย่างมาก จึงเกิดการเกาะตัวกันอย่างไรก็ตามอัตราส่วน 90:10 พบว่าเกิดการเกาะกันเป็นก้อนน้อยกว่า ดังนั้นจึงเลือกที่อัตราส่วน 90:10 ไปศึกษาชนิดของสารลดแรงตึงผิวเพื่อแก้ไขการรวมตัวกันเป็นก้อนของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลจึงได้ทำการศึกษาชนิดของสารลดแรงตึงผิวสำหรับเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 4.15 สารแขวนลอยก่อน (a - d) และหลังแยกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก (a' - d') ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม ที่ใช้ (เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) (a, c, a' และ c') และ (เมทิลเมทาคริเลต-โค-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต) (b, b', d และ d') ที่อัตราส่วน 70:30 (a, b, a' และ b') และ 90:10 (c, d, c' และ d')



ภาพที่ 4.16 Optical micrographs พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมที่ใช้ (เมทิลเมทาครีเลต-โค-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาครีเลต) (a-b) และ (เมทิลเมทาครีเลต-โค-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะครีเลต) (a'-b') ที่อัตราส่วน 70:30 (a และ a') และ 90:10 (b และ b')



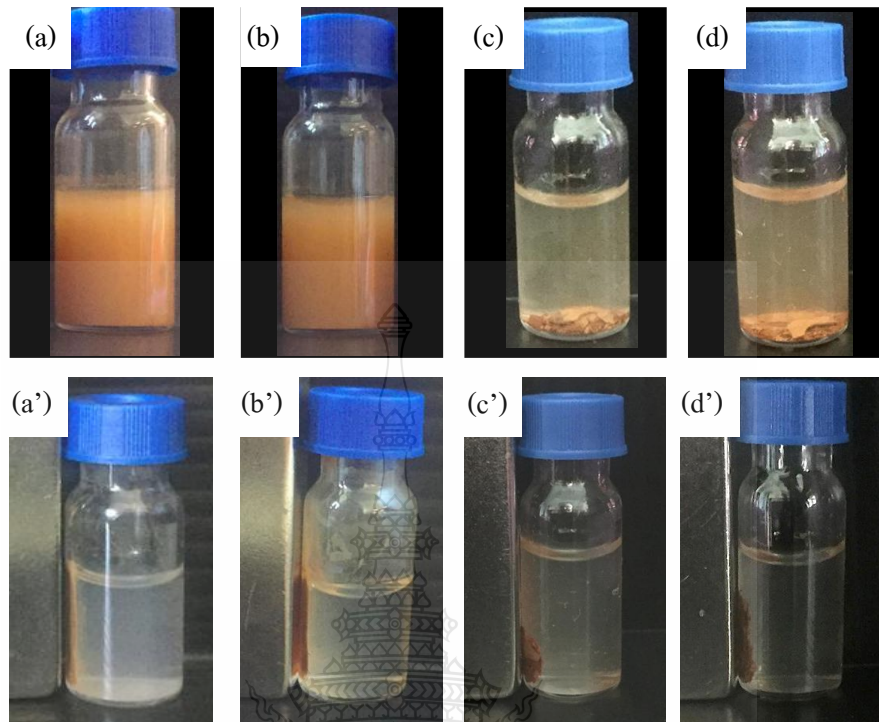
ภาพที่ 4.17 กลไกการกราฟต์ของพอลิไวน์แอลกอฮอล์บนสายโซ่พอลิเมอร์

4.2.3 การศึกษาชนิดของสารลดแรงตึงผิวสำหรับเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์

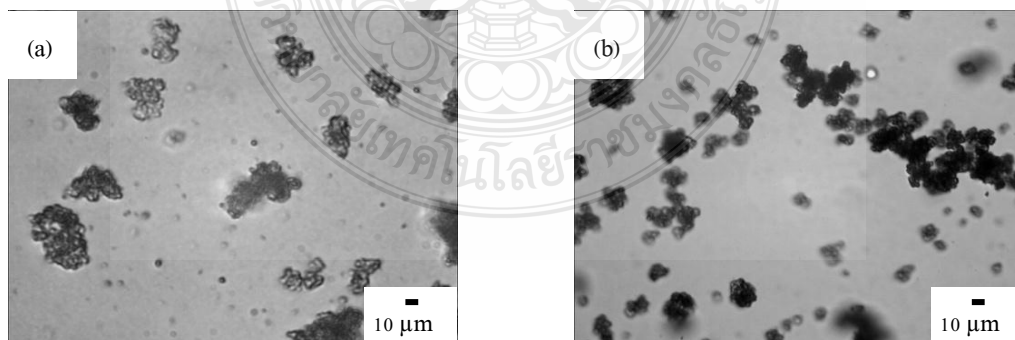
จากการศึกษาชนิดของสารลดแรงตึงผิวเพื่อแก้ไขปัญหาการรวมตัวกันเป็นก้อนของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาสารลดแรงตึงผิวสองชนิดคือ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต และเททริลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไบด์ ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบและบวก ตามลำดับพบว่าสภาวะที่ใช้สารลดแรงตึงผิวประจุลบโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต สารแขวนลอยที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นสีน้ำตาลขุ่น (ภาพที่ 4.18 (a และ b)) เมื่อนำมาศึกษาคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กด้วยสนามแม่เหล็กภายนอกพบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลถูกดูดติดกับแม่เหล็ก และพบว่ามีอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำเล็กน้อย (ภาพที่ 4.18 (a' และ b')) และเมื่อเปลี่ยนชนิดของสารลดแรงตึงผิวเป็นชนิดประจุบวก เททริลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไบด์ พบว่าไม่สามารถเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้เนื่องจากพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ (ภาพที่ 4.18 (b และ b')) เมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมโดยใช้สารลดแรงตึงผิวโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต มาศึกษาลักษณะด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่า พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมเป็นทรงกลมและเกิดการเกาะตัวกันเป็นก้อน (ภาพที่ 4.19)

จากการศึกษาการเตรียมโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยใช้เมทิลเมทาครีเลต-โค-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาครีเลต และเมทิลเมทาครีเลต-โค-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะครีเลต พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้เกิดการรวมตัวกันก้อน ซึ่งไมโครแคปซูลไม่สามารถคงความเสถียรไว้ได้ ดังนั้นการใช้โคมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดนี้ (มีหมู่ไฮดรอกซิล) จึงไม่เหมาะสมสำหรับเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล





ภาพที่ 4.18 สารแขวนลอยก่อน (a - d) และหลังแยกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก (a' - d') ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม ที่ใช้ (เมทิลเมทาครีเลต-โค-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาครีเลต) (a, a', b และ b') และ (เมทิลเมทาครีเลต-โค-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะครีเลต) (c, c', d และ d') โดยใช้สารลดแรงตึงผิวโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (a, a', c และ c') และเททริลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไบด์ (b, b', d และ d')



ภาพที่ 4.19 Optical micrographs พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม ที่ใช้ ((เมทิลเมทาครีเลต-โค-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาครีเลต) (a และ a') และ (เมทิลเมทาครีเลต-โค-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะครีเลต) (b และ b')) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (a-b)

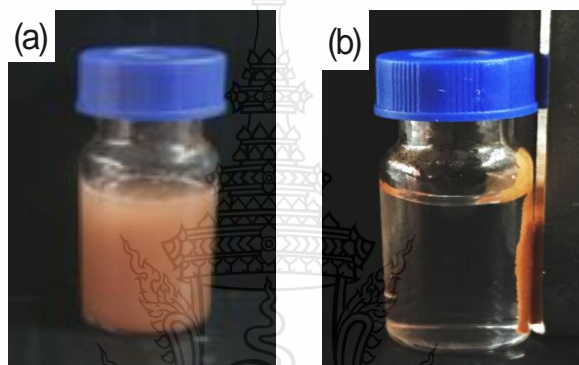
4.2.4 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน

จากการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ผ่านมาพบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อน ปัญหาหลักที่ทำให้อนุภาคแคปซูลเกิดการเกาะตัวกันเนื่องมาจากการใช้โคมอนอเมอร์ (ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต และ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต) ซึ่งมีลักษณะเป็นไฮโดรเจล เมื่อเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์แล้วทำให้แคปซูลมีความนุ่ม และเกาะตัวกันได้ง่าย (เมื่อเคลื่อนที่มาชนกัน) สายโซ่พอลิไวนิลแอลกอฮอล์จะถูกกราฟต์ด้วยพอลิเมอร์ภายในแคปซูล (ดังกลไกในภาพที่ 4.17) และถูกเหนี่ยวนำให้เคลื่อนที่เข้าไปภายในแคปซูลได้ง่ายเนื่องจากแคปซูลเป็นไฮโดรเจล และมีอนุภาคพอลิเมอร์อิสระเกิดขึ้นในวัฏภาคต่อเนื่อง แล้วเคลื่อนที่ไปเกาะที่ผิวแคปซูลได้ง่าย

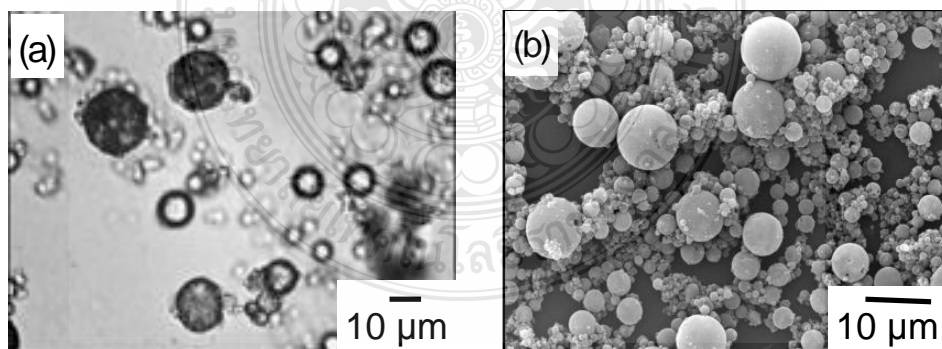
ดังนั้นในงานขั้นต่อไปจะเตรียมแคปซูลโดยไม่ใช้ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต และ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต เป็นโคมอนอเมอร์ โดยคาดว่ากราฟต์พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ถูกกราฟต์ไว้ที่ผิวของแคปซูลจะทำให้มีหมู่ไฮดรอกซิลที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อกับหมู่โทหิวได้ ในขณะที่การเกิดอนุภาคอิสระในวัฏภาคต่อเนื่องสามารถลดได้ตามงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งประสบผลสำเร็จในการลดการเกิดอนุภาคอิสระในน้ำด้วยการใช้กลไกการสังเคราะห์อนุภาคอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะทดลองนำกลไกดังกล่าวมาใช้ในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต)ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย การลดการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระจะอาศัยไอโอดีนแรดิคัลที่แตกตัวจากไอโอดิฟอร์ม (สารโยกย้ายสายโซ่) ซึ่งไอโอดีนแรดิคัลจะจับกับอนุภาคอิสระหรือโอลิโกเมอร์ที่ว่องไวในหดยดมอนอเมอร์หรือในอนุภาคพอลิเมอร์ได้ดีและเนื่องจากไอโอดีนแรดิคัลไม่ละลายน้ำทำให้อนุภาคอิสระที่ถูกจับมีสภาพขั้วลดลงและหลุดออกมาสู่วัฏภาคต่อเนื่องได้น้อย จากการทดลองพบว่าสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะสีน้ำตาลขุ่น ดังภาพที่ 4.20 (a) เมื่อนำสารแขวนลอยแยกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยแม่เหล็กภายนอก เกิดการแยกโดยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลถูกดูดติดกับแม่เหล็ก และเมื่อพิจารณาชั้นน้ำที่พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ถูกแยกออกมีลักษณะใสแสดงว่าเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่องน้อย ดังภาพที่ 4.20 (b) ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการชั่งน้ำหนัก ปริมาณอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่องมีค่าประมาณ 3 ± 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

เมื่อตรวจสอบลักษณะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงพบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ลักษณะเป็นทรงกลม มีอนุภาคนาโนแม่เหล็กกระจายอยู่ภายใน แสดงดังภาพที่ 4.21 (a) และเมื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวของเปลือกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเป็นทรงกลม และมีผิวเรียบ แสดงดังภาพที่ 4.21 (b) จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสามารถลดการเกิดพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่องได้อย่างมีประสิทธิภาพ และเมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มาตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี เปรียบเทียบกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต)ที่เตรียมโดยใช้โซเดียมโอดีเติลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว (ภาพที่ 4.22 (a)) พบว่าพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต)ที่ใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นสารลดแรงตึงผิว (ภาพที่ 4.22 (b)) จะมีหมู่สำคัญที่สัมพันธ์กับโครงสร้างของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) เช่นเดียวกันกับกรณีใช้โซเดียมโอดีเติลซัลเฟต เป็นสารลดแรงตึงผิว พบพีคที่ $1,700 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่คาร์บอนิล ($\text{C}=\text{O}$) ของเอสเทอร์อย่างใดก็ตามใน

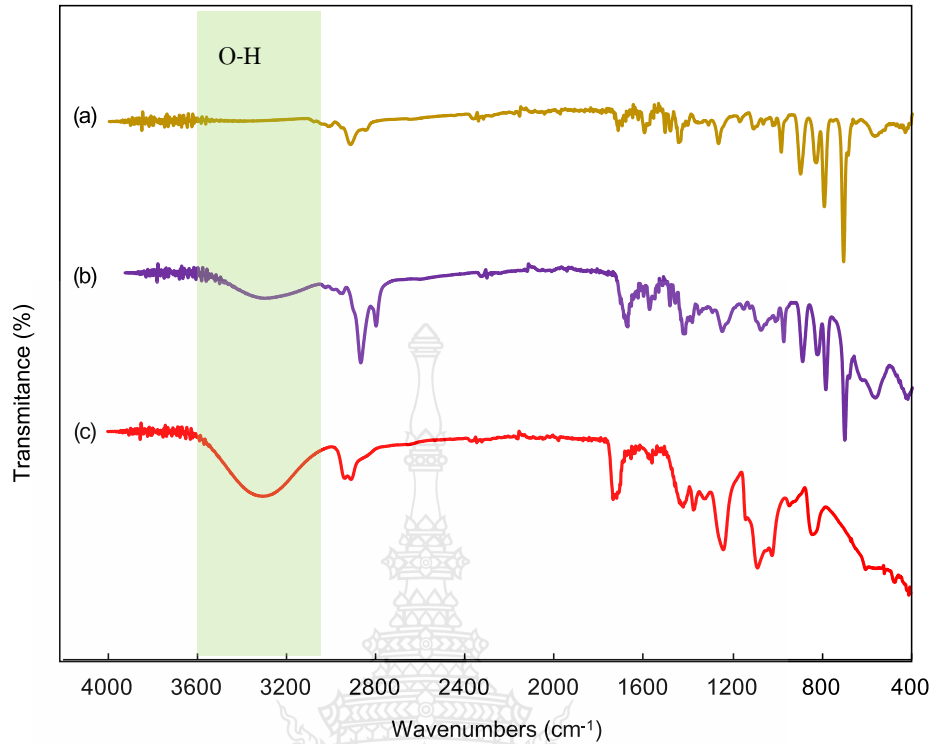
กรณีของการใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ จะพบพีคในช่วง $3,200-3,300 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ หมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งสอดคล้องกับสเปกตรัมของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (ภาพที่ 22 (c)) การที่พบพีคของ หมู่ไฮดรอกซิลในกรณีของอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตแสดงให้เห็นว่าสายโซ่ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ถูกกราฟต์ลงบนผิวของอนุภาค (ก่อนทำการตรวจวัดได้ล้างอนุภาคแคปซูลด้วยน้ำร้อน) โดยหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมสำหรับนำมาตรึงเอนไซม์ (ภาพที่ 4.17) แต่อย่างไรก็ตาม ในสภาวะการ ติดหมู่โทซิลที่ผิวอนุภาคไมโครแคปซูลจะต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ (เตตระไฮโดรฟูแรน) ซึ่งพอลิเมทิล เมทาคริเลตละลายได้ดี ดังนั้นก่อนขั้นตอนนี้จำเป็นต้องเพิ่มความแข็งแรงของแคปซูลด้วยการโคพอลิ เมอร์กับสารเชื่อมร่างแห ดังนั้นในขั้นตอนต่อไปจึงทำการศึกษาชนิดของมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห และ อัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อมอนอเมอร์เชื่อมร่างแหที่อนุภาคนาโนแม่เหล็ก



ภาพที่ 4.20 สารแขวนลอยก่อน (a) และ หลังแยกพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม อนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยสนามแม่เหล็กภายนอกด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคลิสรอบแบบโยกย้ายไอโอดีน



ภาพที่ 4.21 Optical (a) และ SEM micrographs (b) ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้ม อนุภาคนาโนแม่เหล็ก ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการ สังเคราะห์อนุภาคลิสรอบแบบโยกย้ายไอโอดีน



ภาพที่ 4.22 IR spectra ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ใช้โซเดียมโตเดคซิลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว (a) พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (b) และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (c)

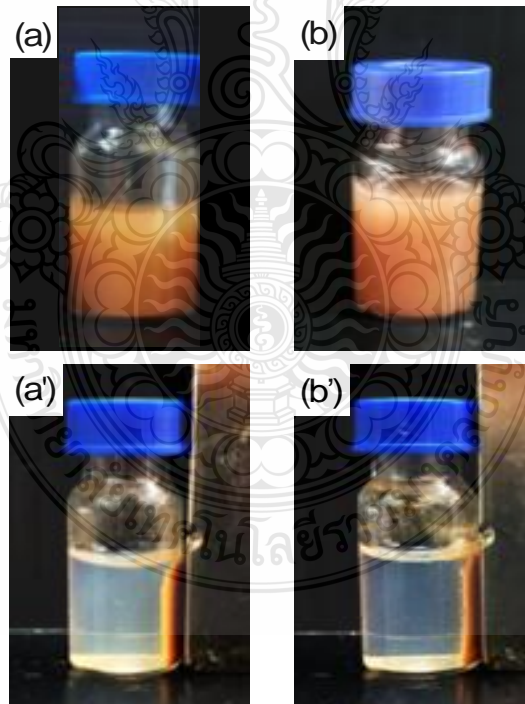
4.2.5 ชนิดของมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห

ในขั้นตอนนี้ได้ทำการเตรียมโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคลิขระแบบโยกย้ายไอโอดีน โดยจะใช้เมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์หลัก และทำการศึกษานิตของมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห 2 ชนิด คือ เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต และไดไวนิลเบนซีน เพื่อเพิ่มความแข็งแรงและคงทนต่อตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งพบว่าสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ทั้งสองสภาวะมีลักษณะสีน้ำตาลขุ่น แสดงดังภาพที่ 4.23 (a และ b) เมื่อนำสารแขวนลอยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลแยกด้วยแม่เหล็กภายนอก พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลถูกดูดติดกับแม่เหล็ก ในขณะที่ชั้นน้ำที่เหลือมีลักษณะใสแสดงให้เห็นว่าเกิดพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่องน้อย แสดงดังภาพที่ 4.23 (a' และ b') ซึ่งทั้งสองสภาวะมีเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์สูงประมาณ 97 ในขณะที่เปอร์เซ็นต์ของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง ไม่แตกต่างกัน (7 และ 9 สำหรับ DVB และ EGDMA ตามลำดับ) แสดงดังตารางที่ 4.4

แสดงให้เห็นว่าชนิดของมอนอเมอร์เชื่อมร่างแหมีผลน้อยมากต่อการเกิดอนุภาคอิสระในกรณีการใช้เทคนิคสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคลิขระแบบโยกย้ายไอโอดีน เมื่อตรวจสอบลักษณะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ทั้งสองสภาวะด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่ามีลักษณะเป็นทรงกลมมีอนุภาคนาโนแม่เหล็กกระจายอยู่ภายในดังภาพที่ 4.24 (a-b) และเมื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวของเปลือกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด พบว่าในกรณีของพอลิเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มี

ลักษณะเป็นทรงกลม มีพื้นผิวขรุขระและมีรูพรุน แสดงดังภาพที่ 4.24 (a') และในขณะที่ในกรณีของพอลิไดไวนิลเบนซีนที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลม พื้นผิวค่อนข้างเรียบ แสดงดังภาพที่ 4.24 (b')

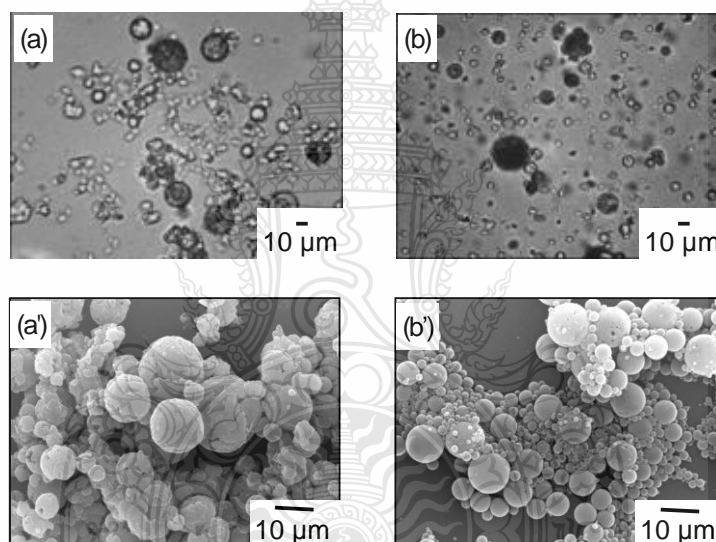
เนื่องจากการหาปริมาณของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ถูกกักเก็บในไมโครแคปซูลด้วยการเผา เพื่อให้เปลือกแคปซูลสลายตัวดังนั้นจำเป็นต้องทราบอุณหภูมิในการสลายตัวของเปลือกแคปซูล โดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส ซึ่งพบว่าการใช้เอทิลีนไกลคอลไดเมทาครีเลทและไดไวนิลเบนซีน เป็นสารเชื่อมร่างแห มีอุณหภูมิในช่วงการสลายตัวที่ 230-410 องศาเซลเซียส และ 340-460 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ดังภาพที่ 4.25 ในขณะที่อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไม่มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 500-600 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิที่ 500 องศาเซลเซียส ในการศึกษาประสิทธิภาพการบรรจุอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยเทคนิคการซังน้ำหนักร โดยหลังจากการเผาไมโครแคปซูลที่ 500 องศาเซลเซียส เปลือกพอลิเมอร์จะสลายตัวเหลือเพียงอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ ซึ่งพบว่าการใช้พอลิไดไวนิลเบนซีนเป็นสารเชื่อมร่างแหมีเปอร์เซ็นต์การบรรจุอนุภาคนาโนแม่เหล็กสูงกว่าเอทิลีนไกลคอลไดเมทาครีเลท แสดงดังตารางที่ 4.5 สอดคล้องกับผลจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่พบว่ามีผิวขรุขระของไมโครแคปซูลเกิดขึ้นในกรณีของ เอทิลีนไกลคอลไดเมทาครีเลทและซึ่งน่าจะมีอนุภาคนาโนแมกนีไทด์บางส่วนหลุดออกมาในระหว่างการสังเคราะห์ปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้ยังไม่มีเหตุผลแน่ชัดแต่อาจจะเกิดจากการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์มีความเป็นระเบียบน้อยกว่าการใช้ไดไวนิลเบนซีน



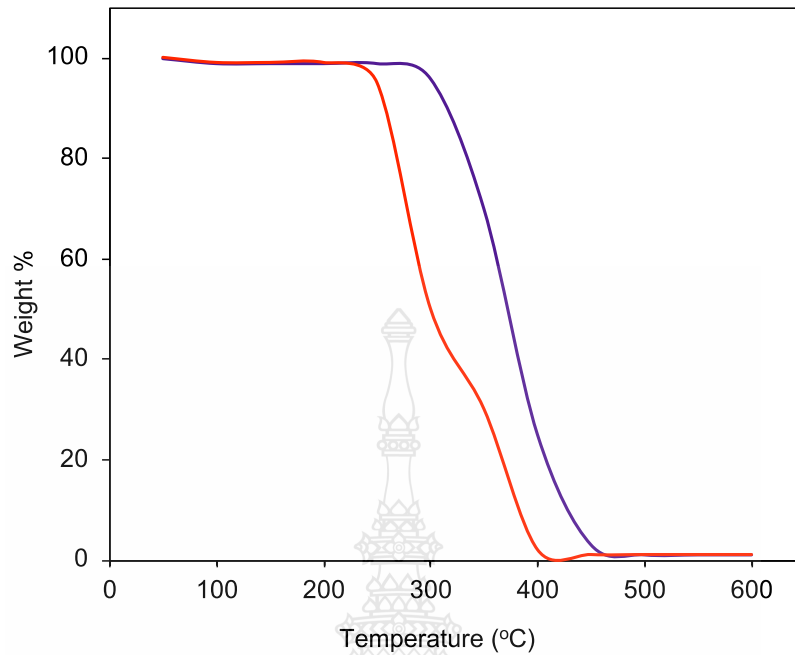
ภาพที่ 4.23 สารแขวนลอยก่อน (a และ b) และหลัง (b และ b') แยกพอลิเอทิลีนไกลคอลไดเมทาครีเลทไมโครแคปซูล (a และ a') และพอลิไดไวนิลเบนซีนไมโครแคปซูล (b และ b') หุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยสนามแม่เหล็กภายนอกด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคลิอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน

ตารางที่ 4.4 ร้อยละมอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ และอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง ในพอลิเอทิลีนไกลคอลไดเมทาครีเลทไมโครแคปซูลและพอลิไควนิลเบนซีนไมโครแคปซูล หุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก

Polymer	Conversion (wt%)	Free polymer particles (wt% relate to total monomer)
EGDMA	97 ± 1.6	9 ± 2.4
DVB	97 ± 1.8	7 ± 1.7



ภาพที่ 4.24 Optical (a-b) และ SEM micrographs (a'-b') ของไมโครแคปซูลที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลไดเมทาครีเลทและพอลิไควนิลเบนซีน (b และ b') เป็นสารเชื่อมร่างแหในการหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุมูลอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน



ภาพที่ 4.25 TGA thermogram แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลทไมโคร (—) และพอลิไคโพลิบิวทีเร็น (—) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคนิวเคลียสแบบโยกย้ายไอโอดีน

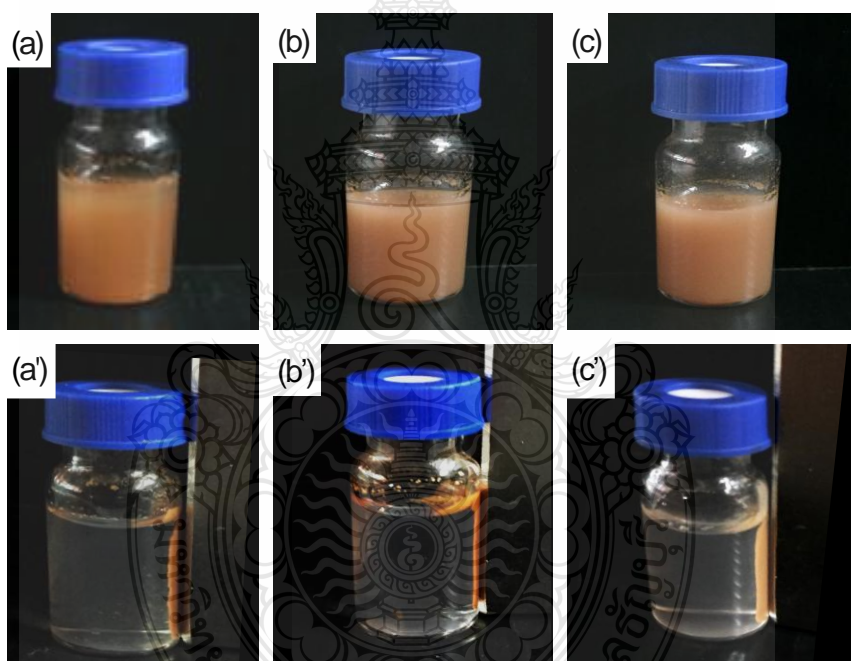
ตารางที่ 4.5 ร้อยละการบรรจุอนุภาคนาโนแม่เหล็กภายในพอลิเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลทไมโครแคปซูลและพอลิไคโพลิบิวทีเร็นไมโครแคปซูล อนุภาคนาโนแม่เหล็ก

Polymer	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
	Calculation	Experimental (\pm SD)	
PEGDMA	23	19 \pm 2.1	82
PDVB	24	22 \pm 1.6	91

ดังนั้นจึงเลือกไดโวนิลเบนซีนมาโคพอลิเมอร์กับเมทิลเมทาคริเลตที่อัตราส่วนของ MMA:DVB ต่าง ๆ ดังนี้ 70:30 50:50 และ 30:70 ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนแม่เหล็กเคลือบอนุภาคที่ 50:50 ร้อยละโดยน้ำหนัก พบว่าสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะสีน้ำตาลขุ่น แสดงดังภาพที่ 4.26 (a-c) เมื่อนำสารแขวนลอยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลแยกด้วยแม่เหล็กภายนอก พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลถูกดูดติดกับแม่เหล็ก และเมื่อพิจารณาชั้นน้ำที่พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ถูกแยกออกมีลักษณะใสแสดงว่าเกิดพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่องน้อยมาก (3-4 %) แสดงดังภาพที่ 4.26 (a'-c') นอกจากนี้มีร้อยละที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์สูงถึง 96-98 และประสิทธิภาพการบรรจุอนุภาคนาโนแม่เหล็ก 93-96 เปอร์เซ็นต์ การขังน้ำหนัก แสดงดังตารางที่ 4.6 เมื่อตรวจสอบลักษณะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้

แสง พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลมมีอนุภาคนาโนแม่เหล็กกระจายอยู่ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล แสดงดังภาพที่ 4.27 (a-c) และเมื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวของเปลือกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลม พื้นผิวเรียบ แสดงดังภาพที่ 4.27 (a'-c')

จากการทดสอบคุณสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ศึกษาอัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่เตรียมได้พบว่า ร้อยละที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ อนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง ประสิทธิภาพการห่อหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก และลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ ไม่มีความแตกต่างกัน ดังนั้นจึงได้นำทุกสภาวะมาศึกษาผลของความคงทนต่อตัวทำละลายอินทรีย์ (THF) ที่จะใช้ในขั้นตอนการติดหมูโทชีวในขั้นตอนต่อไป

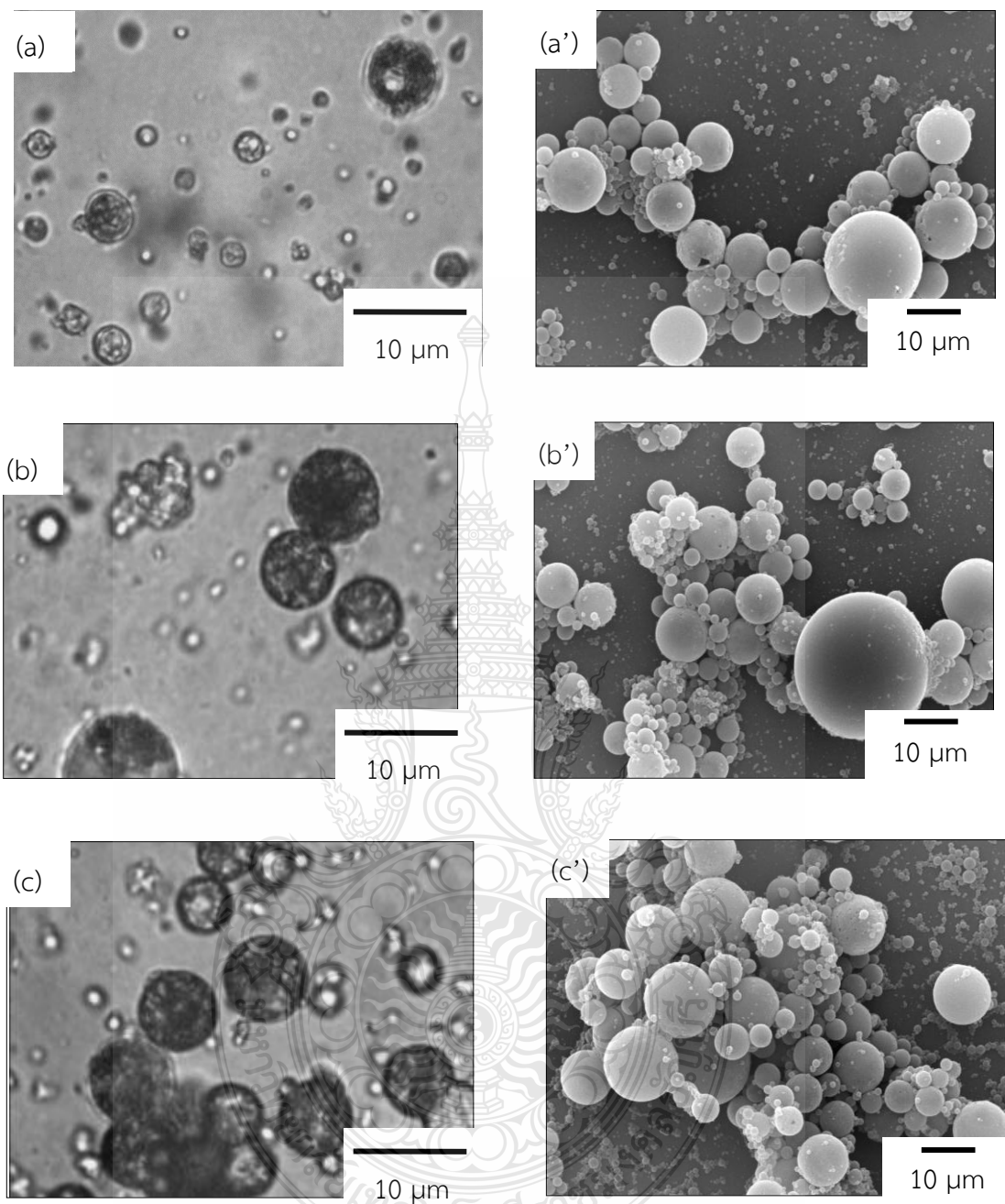


ภาพที่ 4.26 สารแขวนลอยก่อน (a, b และ c) และหลัง (a', b' และ c') แยกพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก ที่อัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (ร้อยละโดยน้ำหนัก): 70:30 (a และ a') 50:50 (b และ b') 30:70 (c และ c')

ตารางที่ 4.6 ร้อยละมอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ และอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง การบรรจุอนุภาคนาโนแม่เหล็กภายในพอลิพอลิ(เมทิลเมทาคริลเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริลเลตต่อไดไวนิลเบนซีน

MMA:DVB (%w/w)	Conversion (wt%)	Free polymer particles (wt% relate to total monomer)	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
			Calculation	Experimental (±SD)	
70:30	98 ± 2.5	3 ± 0.7	26	25 ± 0.9	96
50:50	97 ± 3.2	4 ± 0.9	26	23 ± 1.0	93
30:70	96 ± 2.4	4 ± 1.8	24	23 ± 2.4	94





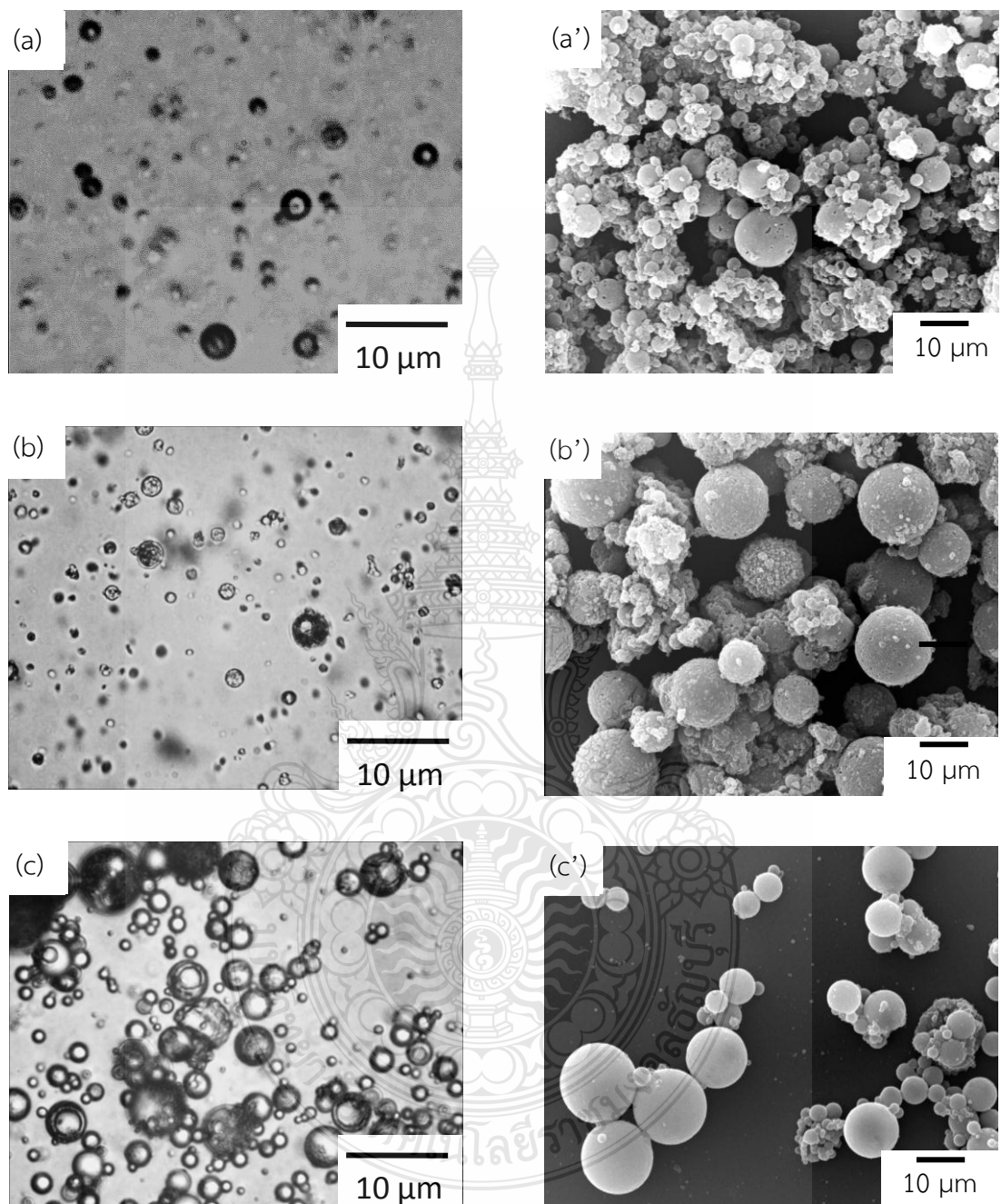
ภาพที่ 4.27 Optical (a, b และ c) และ SEM micrographs (a', b' และ c') ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่อัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนต่างๆ (ร้อยละโดยน้ำหนัก): 70:30 (a และ a') 50:50 (b และ b') 30:70 (c และ c')

4.3 การศึกษาผลของความคงทนต่อตัวทำละลาย

ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาความคงทนของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลต่อตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน เนื่องจากเป็นตัวทำละลายที่ดีของสารพาราโทลูอินซิลโฟนิลคลอไรด์เพราะหากสารโทซิลละลายได้ไม่ดีจะมีผลต่อประสิทธิภาพในการติดหมูโทซิลที่ผิวแคปซูล ดังนั้นพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จะต้องทนต่อเตตระไฮโดรฟูแรนนี้ จึงได้ศึกษาผลของความคงทนต่อตัวทำละลาย โดยนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้นำมาแช่ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนที่สภาวะการเขย่า 150 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เวลา 16 ชั่วโมง และนำสารละลายไประเหยและอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ผลจากการศึกษาพบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีบางส่วนละลายในตัวทำละลายเมื่อหาปริมาณที่พอลิเมอร์ละลายออกมา ด้วยเทคนิคการชั่งน้ำหนักของแคปซูลที่ใช้โคพอลิเมอร์อัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 70:30 50:50 30:70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (ดังตารางที่ 4.7) พบว่าปริมาณของพอลิเมอร์ที่ละลายออกมาจากเปลือกแคปซูลจะลดลงตามปริมาณของสารเชื่อมร่างแหและพบว่าที่อัตราส่วน MMA:DVB 30:70 เปลือกแคปซูลไม่มีการละลายออกมา และเมื่อตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค OM และ SEM หลังจากแช่ด้วย THF พบว่าแคปซูลมีการเกาะตัวกันและมีผิวขรุขระในกรณีของอัตราส่วน 70:30 และ 50:50 ของ MMA:DVB ซึ่งสอดคล้องกับผลการหาปริมาณการละลายของเปลือกแคปซูลที่อัตราส่วนทั้งสอง ในขณะที่ในกรณี 30:70 ของ MMA:DVB ไมโครแคปซูลที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมผิวเรียบมีลักษณะไม่แตกต่างจากก่อนแช่ด้วย THF ดังภาพที่ 4.28 เนื่องจากปริมาณของไดไวนิลเบนซีนที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีความแข็งแรงและคงทนต่อตัวทำละลายมากขึ้น ดังนั้นที่อัตราส่วน 30:70 ของ MMA:DVB จึงเป็นสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมแคปซูลเพื่อนำไปใช้ในการติดหมูโทซิลในขั้นต่อไป

ตารางที่ 4.7 ร้อยละที่พอลิเมอร์ละลายในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (ร้อยละโดยน้ำหนัก): 70:30 50:50 และ 30:70

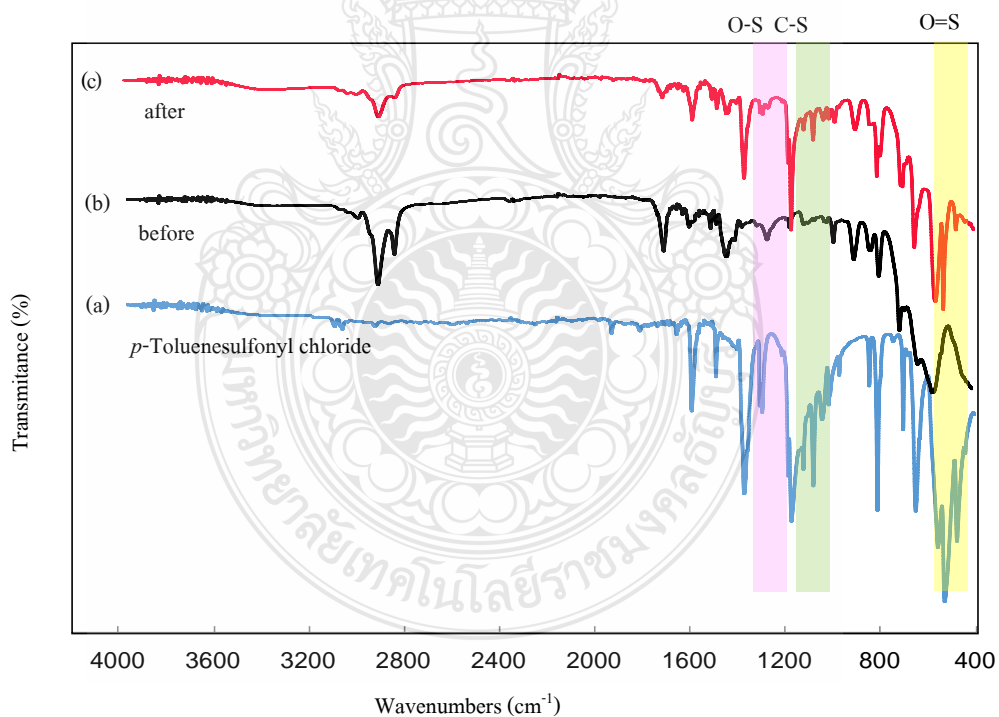
MMA:DVB (wt%)	Polymers dissolved in THF (wt%)
70:30	46 ± 2.5
50:50	17 ± 3.6
30:70	0 ± 0.0



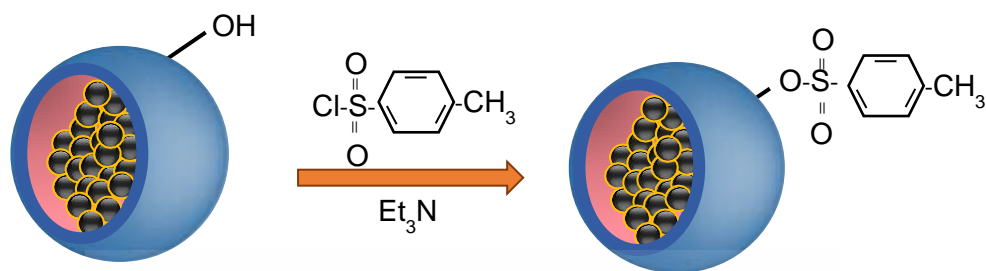
ภาพที่ 4.28 Optical (a - c) และ SEM (a' - c') micrographs ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไว-นิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไว-นิลเบนซีน (ร้อยละโดยน้ำหนัก): 70:30 (a และ a') 50:50 (b และ b') และ 30:70 (c และ c') หลังจากแช่ตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน

4.4 การศึกษาการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันบริเวณผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ในขั้นตอนนี้ได้ศึกษาการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลให้เป็นหมู่โทซิล ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อสารชีวโมเลกุล โดยนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมากระจายตัวในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนที่ผสม พารา-โทลูอินซิลโฟนิล คลอไรด์ ที่สภาวะการเขย่า 150 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เวลา 16 ชั่วโมง เมื่อนำมาศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่เปลี่ยนไปของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี พบว่าสเปกตรัมของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลก่อนปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน (ภาพที่ 4.29 b) มีพีคที่ตำแหน่ง 3000-3600 (O-H) ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิลในขณะที่สเปกตรัมหลังจากการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน (ภาพที่ 4.29 c) มีพีคที่ตำแหน่ง 600-700 (O=S), 1000-1100 (C-S) และ 1200-1400 (O-S) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของหมู่โทซิล สอดคล้องกับสเปกตรัมของ พารา-โทลูอินซิลโฟนิล คลอไรด์ (ภาพที่ 4.29 a) ซึ่งไม่พบพีคเหล่านี้ในสเปกตรัมก่อนปฏิกิริยาการเปลี่ยนหมู่มีกลไกการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน แสดงให้ว่าประสบความสำเร็จในการติดหมู่โทซิลที่ผิวของไมโครแคปซูล กลไกการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน แสดงดังภาพที่ 4.30 ดังนั้นจะนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีหมู่โทซิลที่ผิวมาติดเอนไซม์ในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 4.29 IR spectra ของพารา-โทลูอินซิลโฟนิล คลอไรด์ (a) ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็ก ก่อน (b) และหลัง (c) ปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน

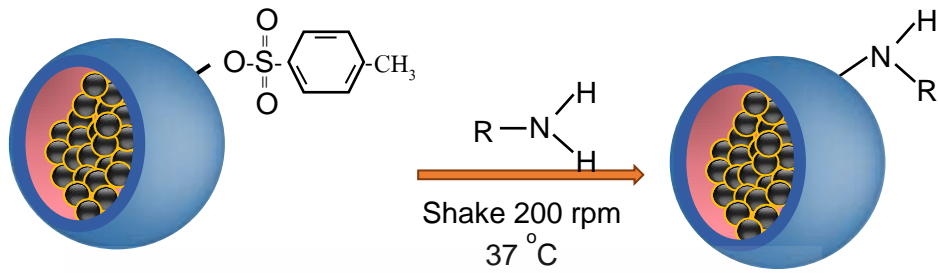


ภาพที่ 4.30 กลไกการเปลี่ยนหมู่ไฮดรอกซิลให้เป็นหมู่โทซิล [55]

4.5 ศึกษาการติดเอนไซม์ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาเวลาที่เหมาะสมของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีหมู่โทซิลที่ผิวในการติดกับเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส (เอนไซม์สำหรับย่อยเซลลูโลส)

แม้ว่าเทคนิค IR จะไม่เป็นที่นิยมในการหาปริมาณวิเคราะห์จากพีคของหมู่ฟังก์ชันอย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ต้องการแสดงในเชิงคุณภาพวิเคราะห์ โดยตัวอย่างของไมโครแคปซูลก่อนและหลังการติดเอนไซม์จะควบคุมให้มีน้ำหนักและความหนาใกล้เคียงกันก่อนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR จากสเปกตรัมของไมโครแคปซูลหลังการติดเอนไซม์ (ภาพที่ 4.31 c) ไม่สามารถเห็นพีคสำคัญของเอนไซม์ที่ 3000 cm^{-1} (ภาพที่ 4.29 a) อาจเนื่องมาจากมีปริมาณของเอนไซม์น้อยมากเมื่อเทียบกับองค์ประกอบอื่นๆในแคปซูลอย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาพีคที่สำคัญของหมู่โทซิลที่ติดอยู่บนผิวของไมโครแคปซูล (ภาพที่ 4.29 b) คือที่ 600-700 1000-1100 และ 1200-14000 สำหรับการสั่นของหมู่ O=S C-S และ O-S ตามลำดับ พีคเหล่านี้จะลดลงในกรณีหลังจากทำการติดเอนไซม์แล้ว แสดงว่าที่ผิวของแคปซูลมีหมู่โทซิลจำนวนมากทำให้จับเอนไซม์ (1.204 g) ได้ทั้งหมดและยังเหลือหมู่โทซิลในการจับเอนไซม์ได้อีก โดยมีกลไกการเกิดผ่านหมู่โทซิล แสดงดังภาพที่ 4.22 โดยปริมาณโปรตีนที่ติดบนผิวพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลจะหาได้จากเทคนิคเบรดฟอร์ด ดังตารางที่ 4.8 ซึ่งพบว่าปริมาณเอนไซม์ที่ติดกับพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลจะเพิ่มขึ้นตามเวลาจนถึง 100% ที่เวลา 6 ชั่วโมง และคงที่การติดเอนไซม์ลงบนผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล สามารถตรวจสอบได้จาก เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี ดังภาพที่ 4.29 เนื่องจากในงานวิจัยนี้ไม่ได้ศึกษาความจุของแคปซูลในการจับเอนไซม์ ดังนั้นในขั้นต่อไปจะทำการจับเอนไซม์ (1.204 g) ที่เวลา 6 ชั่วโมง ก่อนนำไปศึกษาในขั้นต่อไป

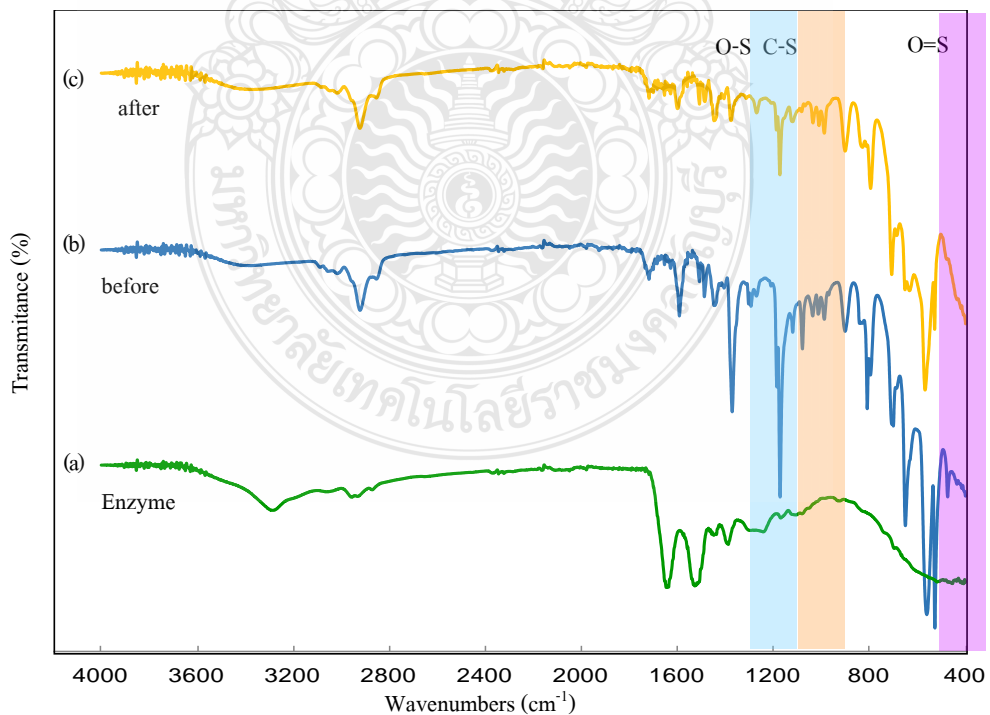


ภาพที่ 4.31 กลไกการเกาะติดเอนไซม์ผ่านหมู่ทีซิลของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ตารางที่ 4.8 ปริมาณของโปรตีนติดกับพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เวลาต่าง ๆ: 0 2 4 6 และ 8 (ชั่วโมง)

เวลา (ชั่วโมง)	ปริมาณโปรตีน (mg)	ปริมาณโปรตีน(%wt)
0	0	0.00 ± 4.3
2	417.5	31.9 ± 4.3
4	1009.4	83.1 ± 4.5
6	1204.4	99.5 ± 0.6
8	1204.9	99.6 ± 0.8

^aเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส 1208.9 mg/mL



ภาพที่ 4.32 IR spectra ของเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส (a) พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลก่อน (b) และหลัง (c) จับเอนไซม์

4.6 ศึกษาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ติดเอนไซม์เอนโดกลูคาเนสในการย่อยเซลลูโลส

โดยนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ติดเอนไซม์เอนโดกลูคาเนสมาศึกษาการย่อยซับสเตรตคือคาร์บอกซีเมทิล เซลลูโลส โดยผลผลิตหลังจากการย่อยสลาย คือ น้ำตาลรีดิวิตซ์ จะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และเขย่า 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที น้ำตาลรีดิวิตซ์ที่ได้จะเปรียบเทียบกับน้ำตาลรีดิวิตซ์ที่ผลิตจากเอนไซม์เอนโดกลูคาเนสอิสระโดยตรงนอกจากนี้จะนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ติดกับเอนไซม์มาศึกษาประสิทธิภาพการนำกลับมาใช้ซ้ำ 10 ครั้ง ซึ่งพบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่จับเอนไซม์สามารถย่อยเซลลูโลสได้สูงถึง 10 ครั้ง ประสิทธิภาพในการย่อยเซลลูโลสยังสูงถึง 73.79 (แสดงดังตารางที่ 4.9)

ตารางที่ 4.9 แสดงปริมาณของน้ำตาลรีดิวิตซ์ที่ได้จากการย่อยด้วยเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่จับเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส

การกลับมาใช้ใหม่ (ครั้ง)	ปริมาณน้ำตาลรีดิวิตซ์ (mg/mL)	ปริมาณน้ำตาลรีดิวิตซ์ (%)
Free enzyme	0.72	100
P(DVB-co-MMA)/Fe ₃ O ₄ -NH		
1	0.71	98.59
2	0.70	98.18
3	0.67	94.04
4	0.58	81.43
5	0.58	80.43
6	0.57	80.09
7	0.57	79.19
8	0.55	78.01
9	0.54	75.31
10	0.53	73.79

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาค่าการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกโยกย้ายไอโอดีน โดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นสารลดแรงตึงผิว นอกจากนี้สายโซ่ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์จะถูกกราฟต์ลงบนผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เนื่องจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีหมู่ไฮดรอกซิลจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาในการติดหมู่ไทวได้ ซึ่งสามารถนำไปติดกับเอนไซม์ สำหรับนำมาย่อยเซลลูโลส โดยใช้เมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์หลัก และ ไดไวนิลเบนซีนเป็นโคมอนอเมอร์

ในขั้นตอนแรกได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ทำการศึกษาค่าการเตรียมอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม โดยศึกษาปริมาตรของกรดโอเลอิกที่เหมาะสม พบว่าทุกสภาวะการเติมกรดโอเลอิก สามารถเตรียมอนุภาคนาโนแม่เหล็กให้กระจายอยู่ในวัฏภาคโทลูอินสูงถึง 98.32 ± 1.41 และที่สภาวะการเติมกรดโอเลอิก 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สามารถเตรียมอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิกมีขนาด 20 ± 11 นาโนเมตร และมีลักษณะกลมเมื่อนำอนุภาคนาโนแม่เหล็กมาศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยการใส่กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมและแบบโยกย้ายไอโอดีน พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลม พื้นผิวเรียบมีอนุภาคนาโนแม่เหล็กกระจายอยู่ภายใน ประสิทธิภาพการห่อหุ้มสูงถึง 92 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ไม่แตกต่างกันทั้งสองสภาวะแต่ในกรณีกลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายไอโอดีนสามารถลดการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่องได้อย่างมีประสิทธิภาพ (3 ± 1.5 ร้อยละโดยน้ำหนัก) กลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม (27 ± 1.1) ที่และเป็นผลมาจากมอนอเมอร์เมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์ที่มีขั้วสูง ซึ่งสามารถละลายน้ำได้สูง เมื่อเติมไอโอดีนทำให้สายโซ่ของพอลิเมอร์ไม่สามารถละลายในน้ำหรือละลายน้ำได้น้อย จึงสามารถลดการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่องลง เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโคพอลิเมอร์

เมทิลเมทาคริเลตกับไดไวนิลเบนซีนที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน จึงถูกศึกษาและพบว่าทุกอัตราส่วนของโคพอลิเมอร์พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพไม่แตกต่างกันทั้งในแง่ของการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระและประสิทธิภาพการกักเก็บ แต่พบว่าอัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน ที่ 30:70 มีความคงทนต่อตัวทำละลายดีที่สุดจึงเลือกสภาวะดังกล่าวในการเตรียมไมโครแคปซูลสำหรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลจากหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหมู่ไทว ติดกับเอนไซม์เอนโดกลูคาเนสผ่านหมู่ไทว โดยเวลาที่เหมาะสมสำหรับติด

เอนไซม์กับพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลคือ 6 ชั่วโมง ซึ่งสามารถติดกับเอนไซม์ได้ร้อยละ 99.5 ± 0.6 และเมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ติดเอนไซม์มาใช้ในการย่อยเซลลูโลส เปรียบเทียบกับเอนไซม์อิสระ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส สภาวะการเขย่า 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที พบว่าพอลิเมอร์

ไมโครแคปซูลที่จับเอนไซม์สามารถย่อยเซลลูโลสได้สูงถึง 10 ครั้ง และมีประสิทธิภาพในการย่อยสูงถึง 73.79 ในครั้งที่ 10

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาคนาโนแม่เหล็กเคลือบด้วยกรดโอเลอิกสำหรับนำมาเตรียม พอลิ(เมทิลมาทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกโยกย้ายไอออน ที่มีประสิทธิภาพในการหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กสูง และนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มาติดเอนไซม์เอนโดกลูคาเนส สำหรับย่อยเซลลูโลส ซึ่งมีความเป็นไปได้ในการนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมได้อย่างมีประสิทธิภาพต่อไป



บรรณานุกรม

- [1] J. M. Fisk and A. J. Good, "Information booms and busts: Examining oil and gas disclosure policies across the states," *Energy Policy*, vol. 127, pp. 374-381, 2019/04/01/ 2019.
- [2] R. Chanchawee and P. Usapein, "Ranking of Renewable Energy for The National Electricity Plan in Thailand Using an Analytical Hierarchy Process (AHP)," (in English), *International Journal of Renewable Energy Research*, Article vol. 8, no. 3, pp. 1553-1562, 2018.
- [3] N. Nunraksa, S. Rattanasasensri, J. Praiboon, and A. Chirapart, "Comparison of ethanol production from *Gracilaria fisheri* and *Gracilaria tenuistipitata* cultivated in aquaculture system in Thailand," *Journal of Applied Phycology*, vol. 30, no. 6, pp. 3319-3325, 2018/12/01 2018.
- [4] S. Trakulvichean, P. Chaiprasert, J. Otmakhova, and W. Songkasiri, "Integrated Economic and Environmental Assessment of Biogas and Bioethanol Production from Cassava Cellulosic Waste," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 10, no. 3, pp. 691-700, 2019/03/01 2019.
- [5] ว. ผศ. วงกต and ด. ผศ. ดร. เดช, "หลักสูตรด้านการผลิตเอทานอลจากกากมัน้ำตาล และก๊าซชีวภาพจากกระบวนการผลิตเอทานอล," *กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน*, vol. 78, 2559.
- [6] ถ. ชัยชาญ and อ. ลลิตา, "เชื้อเพลิงเอทานอล," *คู่มือการพัฒนาและการลงทุนผลิตพลังงานทดแทน*, vol. 60, 2559.
- [7] S. Gschwander, P. Schossig, and H. M. Henning, "Micro-encapsulated paraffin in phase-change slurries," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 89, no. 2, pp. 307-315, 2005/11/15/ 2005.
- [8] M. N. A. Hawlader, M. S. Uddin, and M. M. Khin, "Microencapsulated PCM thermal-energy storage system," *Applied Energy*, vol. 74, no. 1, pp. 195-202, 2003/01/01/ 2003.
- [9] R. S. Kalhapure and K. G. Akamanchi, "Synthesis, Characterization and Cytotoxicity Evaluation of an Oleic Acid Derived Novel Bicephalous Dianionic Surfactant," *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 18, no. 3, pp. 537-545, 2015/05/01 2015.
- [10] F. Yu, Y. Wang, L. Zhang, and G. Zhu, "Role of oleic acid ionic-molecular complexes in the flotation of spodumene," *Minerals Engineering*, vol. 71, pp. 7-12, 2015/02/01/ 2015.

- [11] M. Y. Koroleva, D. A. Bydanov, and E. V. Yurtov, "Stabilization of Oil-in-Water Pickering Emulsions with Surfactant-Modified SiO₂ Nanoparticles," *Colloid Journal*, vol. 80, no. 6, pp. 783-791, 2018/11/01 2018.
- [12] M. Kus, F. Ozel, N. M. Varal, and M. Ersoz, "Luminescence Enhancement of OLED performance by doping colloidal magnetic Fe₃O₄ nanoparticles," *Progress In Electromagnetics Research*, vol. 134, pp. 509-524, 2013.
- [13] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, W. Boontung, S. Promdsorn, and S. Thipsit, "Preparation and characterization of poly (divinylbenzene) microcapsules containing octadecane," *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, no. 08, p. 1007, 2011.
- [14] 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, 2016/12/01/ 2016.
- [15] A. S. Poddar, "FORMULATION, DEVELOPMENT AND EVALUATION OF BRAIN TARGETED DELIVERY SYSTEMS FOR ALZHEIMER'S DISEASE," The Maharaja Sayajirao University of Baroda, 2018.
- [16] P. J. Machin, "Substituted phenoxy-aminopropanol derivatives," ed: Google Patents, 1987.
- [17] H. F. DeLuca, H. K. Schnoes, R. R. Sicinski, and Y. Tanaka, "1, 25-dihydroxyvitamin D₂ compounds," ed: Google Patents, 1988.
- [18] W. Li *et al.*, "Facile preparation of multifunctional superparamagnetic PHBV microspheres containing SPIONs for biomedical applications," *Scientific reports*, vol. 6, p. 23140, 2016.
- [19] S. Gorodzha *et al.*, "High-resolution synchrotron X-ray analysis of bioglass-enriched hydrogels," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 104, no. 5, pp. 1194-1201, 2016.
- [20] C. Mateo, J. M. Palomo, G. Fernandez-Lorente, J. M. Guisan, and R. Fernandez-Lafuente, "Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques," *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 40, no. 6, pp. 1451-1463, 2007/05/02/ 2007.
- [21] P. Velusamy, S. Chia-Hung, A. Shritama, G. V. Kumar, V. Jeyanthi, and K. Pandian, "Synthesis of oleic acid coated iron oxide nanoparticles and its role in anti-biofilm activity against clinical isolates of bacterial pathogens," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 59, pp. 450-456, 2016/02/01/ 2016.

- [22] E. Tombácz, R. Turcu, V. Socoliuc, and L. Vékás, "Magnetic iron oxide nanoparticles: Recent trends in design and synthesis of magnetoresponsive nanosystems," *Biochemical and Biophysical Research Communications*, vol. 468, no. 3, pp. 442-453, 2015/12/18/ 2015.
- [23] P. I. P. Soares *et al.*, "Iron oxide nanoparticles stabilized with a bilayer of oleic acid for magnetic hyperthermia and MRI applications," *Applied Surface Science*, vol. 383, pp. 240-247, 2016/10/15/ 2016.
- [24] P. B. Shete, R. M. Patil, B. M. Tiwale, and S. H. Pawar, "Water dispersible oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical applications," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 377, pp. 406-410, 2015/03/01/ 2015.
- [25] K. F. Pistel, B. Bittner, H. Koll, G. Winter, and T. Kissel, "Biodegradable recombinant human erythropoietin loaded microspheres prepared from linear and star-branched block copolymers: Influence of encapsulation technique and polymer composition on particle characteristics," *Journal of Controlled Release*, vol. 59, no. 3, pp. 309-325, 1999/06/02/ 1999.
- [26] B. Bittner, M. Morlock, H. Koll, G. Winter, and T. Kissel, "Recombinant human erythropoietin (rhEPO) loaded poly(lactide-co-glycolide) microspheres: influence of the encapsulation technique and polymer purity on microsphere characteristics," *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 45, no. 3, pp. 295-305, 1998/05/01/ 1998.
- [27] F. Ahangaran, A. H. Navarchian, and F. Picchioni, "Material encapsulation in poly(methyl methacrylate) shell: A review," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 136, no. 41, p. 48039, 2019/11/05 2019.
- [28] P. Chaiyasat, M. Z. Islam, and A. Chaiyasat, "Preparation of poly (divinylbenzene) microencapsulated octadecane by microsuspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification," *RSC Advances*, vol. 3, no. 26, pp. 10202-10207, 2013.
- [29] R. Bodmeier and H. Chen, "Preparation of Biodegradable Poly(±)lactide Microparticles Using a Spray-Drying Technique," *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, vol. 40, no. 11, pp. 754-757, 1988/11/01 1988.
- [30] K. Cal and K. Sollohub, "Spray drying technique. I: Hardware and process parameters," *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 99, no. 2, pp. 575-586, 2010/02/01 2010.
- [31] L. S. C. Wan and W. F. Lai, "Factors affecting drug release from drug-coated granules prepared by fluidized-bed coating," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 72, no. 2, pp. 163-174, 1991/05/27/ 1991.

- [32] K. Dewettinck and A. Huyghebaert, "Fluidized bed coating in food technology," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 10, no. 4-5, pp. 163-168, 1999.
- [33] Y. C. Wang, P. W. Li, T. T. D. Tran, J. Zhang, and L. X. Kong, "Manufacturing Techniques and Surface Engineering of Polymer Based Nanoparticles for Targeted Drug Delivery to Cancer," (in English), *Nanomaterials*, Review vol. 6, no. 2, p. 18, Feb 2016, Art. no. 26.
- [34] Y. P. Timilsena, T. O. Akanbi, N. Khalid, B. Adhikari, and C. J. Barrow, "Complex coacervation: Principles, mechanisms and applications in microencapsulation," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 121, pp. 1276-1286, 2019/01/01/ 2019.
- [35] A. Voigt, E. Donath, and H. Möhwald, "Preparation of microcapsules of strong polyelectrolyte couples by one-step complex surface precipitation," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 282, no. 1, pp. 13-16, 2000/10/01 2000.
- [36] X. Meng, S. L. Perry, and J. D. Schiffman, "Complex Coacervation: Chemically Stable Fibers Electrospun from Aqueous Polyelectrolyte Solutions," *ACS Macro Letters*, vol. 6, no. 5, pp. 505-511, 2017/05/16 2017.
- [37] Z. Zhang, G. Kang, H. Yu, Y. Jin, and Y. Cao, "From reverse osmosis to nanofiltration: Precise control of the pore size and charge of polyamide membranes via interfacial polymerization," *Desalination*, vol. 466, pp. 16-23, 2019/09/15/ 2019.
- [38] X. Yang *et al.*, "Self-healing, recoverable epoxy elastomers and their composites with desirable thermal conductivities by incorporating BN fillers via in-situ polymerization," *Composites Science and Technology*, vol. 164, pp. 59-64, 2018/08/18/ 2018.
- [39] P. Chaiyasat, Y. Ogino, T. Suzuki, and M. Okubo, "Influence of water domain formed in hexadecane core inside cross-linked capsule particle on thermal properties for heat storage application," *Colloid and Polymer Science*, vol. 286, no. 6, pp. 753-759, 2008/06/01 2008.
- [40] Y. Li, D. Yin, Z. Wang, B. Li, and G. Xue, "Controlling the heterocoagulation process for fabricating PS-CoFe₂O₄ nanocomposite particles," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 339, no. 1, pp. 100-105, 2009/05/01/ 2009.
- [41] P. Chaiyasat, S. Namwong, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Synthesis of micrometer-sized poly (methyl methacrylate) particles by microsuspension iodine transfer polymerization (ms ITP)," *RSC Advances*, vol. 6, no. 97, pp. 95062-95066, 2016.

- [42] S. Sue-Eng, T. Boonchuwong, P. Chaiyasat, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Preparation of stable poly (methacrylic acid)-b-polystyrene emulsion by emulsifier-free emulsion iodine transfer polymerization (emulsion ITP) with self-assembly nucleation," *Polymer*, vol. 110, pp. 124-130, 2017.
- [43] Y. Wang and J. T. W. Yeow, "A review of carbon nanotubes-based gas sensors," *Journal of sensors*, vol. 2009, 2009.
- [44] 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.
- [45] D. G. Shchukin, I. L. Radtchenko, and G. B. Sukhorukov, "Micron-scale hollow polyelectrolyte capsules with nanosized magnetic Fe₃O₄ inside," *Materials Letters*, vol. 57, no. 11, pp. 1743-1747, 2003/03/01/ 2003.
- [46] J. Ban, K. Kim, H. Jung, and S. Choe, "Homogeneously distributed magnetite in the polystyrene spherical particles using the miniemulsion polymerization," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 16, no. 6, pp. 1040-1049, 2010/11/25/ 2010.
- [47] K. Zheng *et al.*, "Monodispersed lysozyme-functionalized bioactive glass nanoparticles with antibacterial and anticancer activities," *Biomedical Materials*, vol. 11, no. 3, p. 035012, 2016.
- [48] M. Aghazadeh, I. Karimzadeh, M. R. Ganjali, and M. M. Morad, "A novel preparation method for surface coated superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles with vitamin C and sucrose," *Materials Letters*, vol. 196, pp. 392-395, 2017.
- [49] C. Blanco-Andujar, D. Ortega, Q. A. Pankhurst, and N. T. K. Thanh, "Elucidating the morphological and structural evolution of iron oxide nanoparticles formed by sodium carbonate in aqueous medium," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 25, pp. 12498-12506, 2012.
- [50] J. Yan, D. Horák, J. Lenfeld, M. Hammond, and M. Kamali-Moghaddam, "A tosyl-activated magnetic bead cellulose as solid support for sensitive protein detection," *Journal of Biotechnology*, vol. 167, no. 3, pp. 235-240, 2013/09/10/ 2013.



ภาคผนวก





RMUTT

Rajamangala University of Technology Thanyaburi



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

Jittaya Satchayaphum¹, Pongpaton Phasuprangkul¹, Prayaporn Chaiyasaat^{1,2} and Amorn Chaiyasaat^{1,3*}

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

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

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

Abstract

Magnetic nanoparticles (MNPs) have been applied to various areas of biomedicine such as protein purification, cell isolation and separation. In the absence of any surface coating, MNPs tend to aggregate and form large clusters. To overcome this drawback, they were preferably encapsulated in polymer shell. Microsuspension conventional radical polymerization (mc CRP) is one of the most famous techniques to prepare microcapsule containing metal oxide. However, during the polymerization, secondary particle in aqueous medium is often formed resulting in low %yield of microcapsule. In this work, magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles were encapsulated in crosslinked copolymer using microsuspension iodine transfer polymerization (mi ITP) in the first time to decrease secondary particle formation. Influence of mi ITP in comparison with mc CRP on the reduction of secondary particle nucleation was studied. In addition, the kinds and amounts of crosslinked monomer were varied to improve the encapsulation efficiency of magnetic nanoparticles. Optical microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis were employed to characterize the obtained microcapsules. The results indicated that using mi ITP, secondary particle formation was significantly depressed (<7%-monomer). Using more hydrophilic crosslinked monomer as ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) represented higher %encapsulation (~100%) than that (~30%) of hydrophobic monomer as divinyl benzene (DVB).

Results and discussion

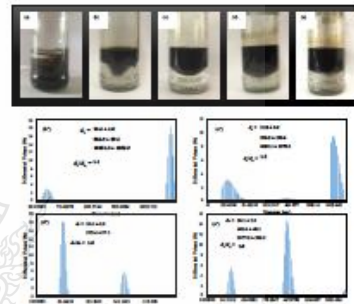
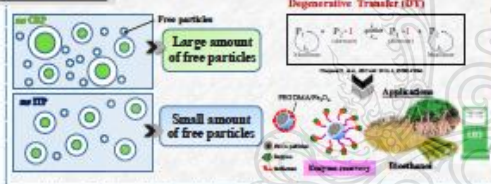


Fig. 3 Photos (left) and DLS histograms (right) of Fe₃O₄ nanoparticles dispersed in toluene prepared by encapsulation with various amounts of DVB and in toluene phase: (a) 0, (b) 0.5 wt% DVB, (c) 1 wt%, (d) 2 wt% and (e) 3 wt% DVB.

Introduction



Experimental

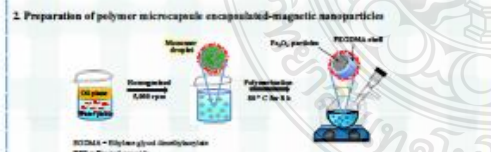
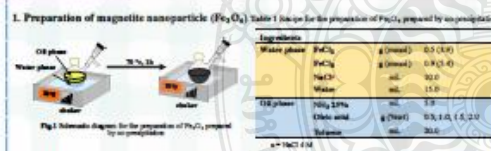


Table 2 Recipe for the preparation polymer microcapsule containing Fe₃O₄ nanoparticles by mi CRP and mi ITP

Ingredients	g	wt%
monomer ^a	8	2.3
Fe ₃ O ₄	8	2.3
RPD	8	0.12
CHB	8	0.02
PVA aqueous solution (1 wt%) + DVB ^b or DVB	8	40

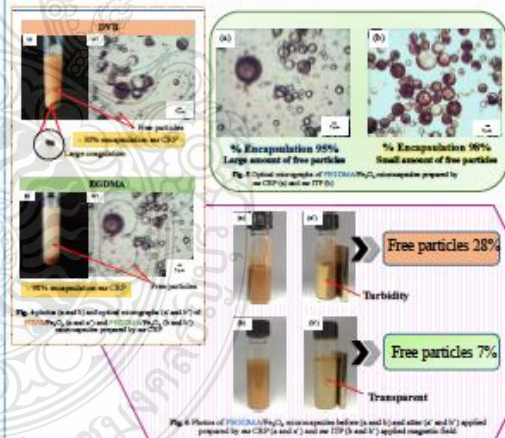


Fig. 4 Photos of EGDMA/Fe₃O₄ microcapsules before (a) and (b) and after (c) and (d) applied prepared by mi CRP (a and c) and mi ITP (b and d) applied magnetic field.

Conclusions

The results indicate that using mi ITP, secondary particle formation was significantly depressed (<7%-monomer). Using more hydrophilic crosslinked monomer as ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) represented higher %encapsulation (~100%) than that (~30%) of hydrophobic monomer as divinyl benzene.

References

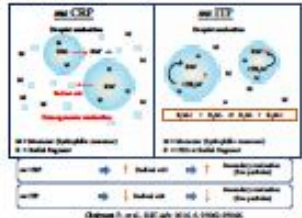
- Yan J, Horak D, Lemfeld J, Hammond M, and Kerali-Moghaddam M. Journal of Biotechnology 2013;167(3):235-240.
- Raymond F, Vollet C, Plichta Z, and Horak D. Biotechnology Progress 2013;29(2):532-542.
- Ogata A, Otsu K, and Fukuda T. Macromolecules 1998;31:2809-2814.

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

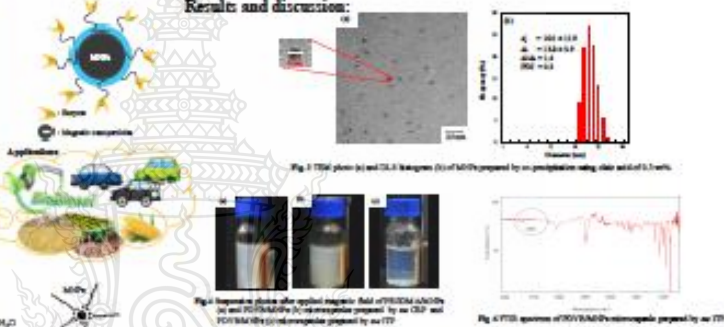
Uthairat Subkhanitorn¹, Pongpaton Phatphongkiet¹, Prapaporn Chaiyaset^{1,2}, Anon Chaiyaset^{1,2}
¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Songkhla University of Technology, Pattanihath 91110, Thailand
²Thailand Institute of Scientific and Technological Research, Pattanihath 91110, Thailand
 Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Songkhla University of Technology, Pattanihath 91110, Thailand
 E-Mail: a.chaiyaset@rajabhatst.ac.th

Abstract: This research aims to prepare polymer microsuspensions containing magnetic nanoparticles (MNPs) for use as an enzyme separator. One of the most famous techniques for the preparation of such microsuspensions is microemulsion conventional radical polymerizing (as CRP). To prevent the exit of MNPs from the polymerizing particle, MNPs were previously coated with oleic acid during the pre-oxidation reaction of MNPs. It was found that at 0.3 wt% of oleic acid, the surface of MNPs represented hydrophobicity and size of MNPs particles about of 5-10 nm. It is well known that using as CRP with a hydrophobic monomer for microsuspensions preparation, a large amount of free particle is formed in an aqueous medium. To prevent such phenomenon, microsuspension iodine transfer polymerization (as ITP) was used in the first time to prepare microsuspensions containing MNPs. The results indicated that using as ITP with polydivinylbenzene (PDVB), secondary particle formation was significantly depressed (not ITP monomer) with %loading (27%) and %microsuspension (58%). In addition, the obtained of PDVB/MNPs microsuspensions for surface containing hydroxyl group, from polyvinyl alcohol (PVA) aqueous solution (1 wt%) stabilize based on Fourier transform infrared spectrum (FTIR), the obtained microsuspensions contained hydroxyl groups on their surface.

Introduction:



Results and discussion:



Experimental:

1. Preparation of magnetic nanoparticles (MNPs)

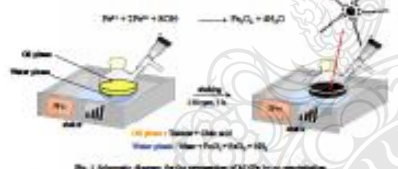


Table 1 Range for the preparation of MNPs prepared by pre-oxidation with various amounts of oleic acid

Ingredients	FeCl ₃	NaOH	oleic acid
Water phase	50	100	0.3
	50	100	0.5
	50	100	1.0
	50	100	1.5
	50	100	2.0
Oil phase	oleic acid	0%	0.3
	Toluene	0%	0.3

2. Preparation of polymer microsuspension encapsulated MNPs

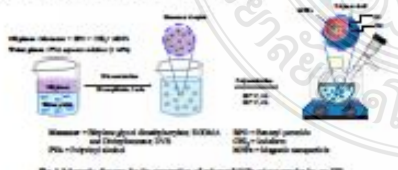


Table 2 Range for the preparation of polymer/MNPs by CRP and ITP

Ingredients	as CRP	as ITP
PDVB	50	50
DVB	0	5.0
MNPs	0	5.0
BPO	0.3	0.3
CHL	0	0.02
PVA aqueous solution (1 wt%)	0	0.3

Conclusion:

Polymer microsuspensions containing MNPs for further use as an enzyme separator was successfully prepared by both as CRP and ITP. To prepare MNPs having a hydrophobicity on their surface, MNPs were coated with an oleic acid. It was found that at 0.3 wt% of oleic acid, MNPs represented high colloidal stability with a size range of 5-10 nm. For microsuspension polymerization step, morphological development of MNPs was obtained with PDVB/MNPs. In contrast, PDVB still seemed to represent higher performance to encapsulate MNPs with a spherical microsuspension in addition, using as CRP, a large amount of free particles when MNPs did not stably disperse in the microsuspension. These results can be associated with as ITP. Based on the presence of PVA (OH group) on the microsuspension surface (via physical adsorption or grafting polymerization), the obtained microsuspensions might be possible for further functionalization with the appropriate compound for enzyme recovery.

References:

- Chaiyaset, P., Vongpat, S., Chaiyaset, A., Innovative synthesis of high performance poly (methyl methacrylate) microsuspensions with encapsulated lead dross material by microemulsion iodine transfer polymerization (as ITP). *Solar Energy International and Solar Cells* 2016, 125, 986-1003.
- Yan, J., Houli, D., Leinfeld, J., Harnwood, M., Karaki, M., A novel activated magnetic bead cellulose as solid support for sensitive protein detection. *Journal of Microtechnology* 2015, 167 (1), 205-201.
- Phatphongkiet, P., Chaiyaset, A., Innovative and high performance synthesis of microsuspension containing (methyl methacrylate) by microemulsion iodine transfer polymerization. *Polymer International* 2017, 66 (12), 1921-1927.



Innovative Polymer Microcapsule for Enzyme Recovery

Jittaya Sadochalyaphum¹, Pongsathon Phapugrangku², Preeyaporn Chalyasat^{1,3*} and Amorn Chalyasat^{1,3*}

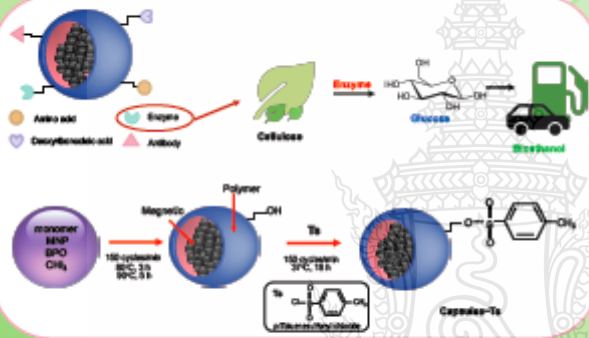
¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

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

³Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

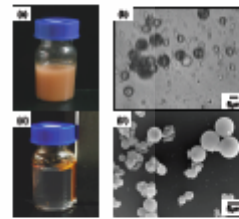
Phone +66 2549 3536, Fax +66 2549 3526, E-Mail: a_chalyasat@mail.ru.it.ac.th

Introduction



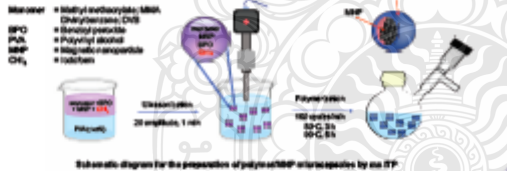
Product feature

High stable spherical microcapsules encapsulating MNPs having specific functional group on microcapsules surface for effective enzyme recovery in bioethanol production



(a) and (b) - 10% suspension
(c) and (d) - SEM of (a) and (b) microcapsules of polymer/MNP microcapsules

Experimental



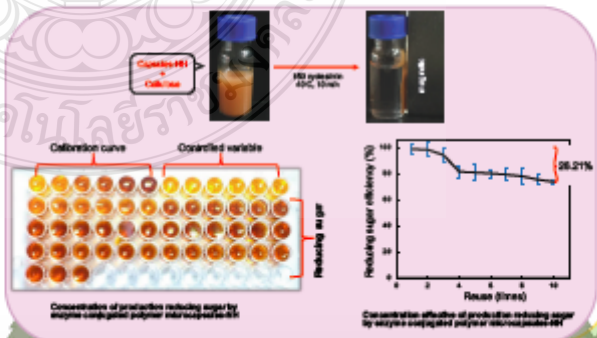
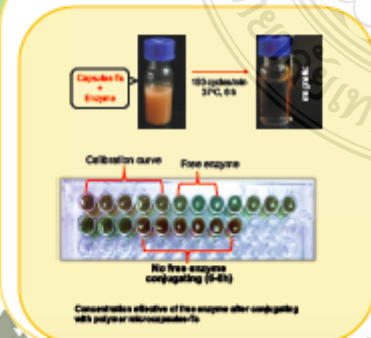
Schematic diagram for the production of polymer/MNP microcapsules by one step

Innovation

- High performance polymer microcapsules containing magnetic nanoparticles (MNP) conjugating enzyme on particle surface for reducing sugar and bioethanol production
- Enzyme-conjugated polymer microcapsules can be reused for reducing sugar production at least 10 times with high performance (70% - original enzyme)
- Easily separate microcapsules containing MNPs from reducing sugar and bioethanol production by apply magnetic field

Application

Enzyme in the fermentation system immobilized onto microcapsule surface can be effectively reused with applying magnetic field





High Encapsulation Efficiency of Magnetite Nanoparticles in Hydrophobic Polymer Microcapsules Using Microsuspension Conventional Radical Polymerization

JITTAYA SADCHAIYAPHUM¹, PONGSATHON PHAPUGRANGKUL²,
PREEYORN CHAIYASAT^{1,2} and AMORN CHAIYASATA^{1,2*}

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

²Biodiversity Research Center, Thailand Institute of Scientific and Technological Research, Pathum Thani 12120, Thailand.

³Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathum Thani 12110, Thailand.

*Corresponding author E-mail: a_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

<http://dx.doi.org/10.13005/ojc/350202>

(Received: February 05, 2019; Accepted: April 02, 2019)

ABSTRACT

High encapsulation efficiency of magnetite nanoparticles (MNPs; Fe₃O₄) in microcapsules using PDVB as a hydrophobic polymer shell was successfully achieved by microsuspension conventional radical polymerization (ms CRP). MNPs were initially synthesized by co-precipitation of Fe²⁺/Fe³⁺ in a binary phase. During the nucleation of MNPs in alkaline aqueous solution existing oleic acid (OA), MNPs were coated with OA (MNPs-OA) before moving to the toluene phase with the addition of salt. At OA concentration of 0.3 wt%, most of the nucleated MNPs were hydrophobic and well dispersed in the toluene phase. Using DVB as a monomer for ms CRP, high encapsulation efficiency (92 %EE) of MNPs-OA was obtained, with low free polymer particle formation. By contrast, large amounts of free polymer particles were observed at low %EE (32%) of MNPs. The main driving force for high %EE was obtained by coating the surface of the MNPs by OA which increased hydrophobicity.

Keywords: Microsuspension conventional radical polymerization, Magnetite nanoparticles, Encapsulation efficiency, Microcapsule.

INTRODUCTION

Magnetic particles have been applied to various fields including magnetic resonance imaging (MRI)^{1,2}, drug delivery^{3,4}, biosensor^{5,6} and separation^{7,8}. Iron oxides as magnetite nanoparticles



(MNPs; Fe_3O_4) are most frequently used because of chemical stability, easy preparation, low cost and fundamental biocompatibility^{1,8,10}. MNPs are commonly prepared by co-precipitation method of Fe^{2+} and Fe^{3+} in basic solution^{11,12}. However, without a surface coating, MNPs with hydrophobic surfaces are unable to maintain colloidal stability when large clusters are formed based on the particle aggregation^{2,4}. Therefore, to overcome this drawback, encapsulation with various hydrophilic polymer chains^{1,2} or polymer shells^{13,14} is preferable. For some applications which require a more durable coating layer, encapsulation of MNPs in a polymer shell as microcapsules is more suitable than coating with small molecules. The microcapsule surface is also easily functionalized using the appropriate functional group for specific applications.

One of the most popular environmentally friendly techniques for microcapsule preparation is microsuspension conventional radical polymerization (ms CRP). High encapsulation efficiency (%EE) is achieved because the polymerization locus is in the monomer droplet where all components such as monomer, initiator and target core materials of the microcapsule are soluble. We have successfully applied ms CRP to encapsulate various kinds of core materials including paraffin wax^{15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22} and fragrance²³. To the best of our knowledge, the main factor affecting encapsulation efficiency results differing polarities of capsule shell and core. Hydrophilic substances diffuse to the interface of the polymerizing particles to form an outer shell, leaving more hydrophobic substances in the core which promote high encapsulation efficiency. However, some hydrophilic monomers are soluble in aqueous phase²⁴, and free polymer particles (without a material core) are formed in competition with the microcapsules^{19,25}. During polymerization, some primary or oligomeric radicals exit from the monomer droplet to the aqueous phase and polymerize with the existing monomer. This phenomenon can be overcome by the adding a hydrophobic chain transfer agent such as iodoform in the monomer phase, named the "RED effect"¹⁸. Therefore, ms CRP is the preferred technique to prepare microcapsules which high encapsulation efficiency that have no free polymer particles using a hydrophobic monomer. Divinylbenzene (DVB) is well-known monomer for encapsulation of hydrophobic cores such as wax^{16,17}. DVB was selected as our model

hydrophobic monomer for MNP encapsulation. However, before the ms CRP technique is applied the MNPs must be well-dispersed in monomer droplets. Oleic acid (OA) was used as a water in oil (W/O) emulsion stabilizer. Previous, researchers have used suspension polymerization to prepare microcapsules containing MNPs or metal oxides^{25,26} but a few have followed a systematic approach to obtain both high encapsulation efficiency and high percentage yield of microcapsules.

Here, preparation of microcapsules containing MNPs was investigated by ms CRP using PDVB as a hydrophobic polymer shell. Influence of the hydrophobicity of MNPs on encapsulation efficiency was also examined.

EXPERIMENTAL

Materials

Iron(II) chloride (FeCl_2) (Acros, Geel, Belgium; purity, 97%), iron(III) chloride (FeCl_3) (Aldrich, Wisconsin, USA; purity, 97%), oleic acid (OA) (Aldrich, Wisconsin, USA; purity, 90%), toluene (PCI Labscan, Bangkok, Thailand; purity, 99.5%), ammonia (AppliChem Panreac, Barcelona, Spain; purity, 30%) and sodium chloride (NaCl) (Ajax Finechem, Australia; purity, 99.9%) were used as received. Divinylbenzene (DVB) (Aldrich, Wisconsin, USA; purity, 99%) was purified by passing through a column packed with basic aluminum oxide to remove the inhibitor and kept in a refrigerator until required for use. Benzoyl peroxide (BPO) (Analytical reagents, Merck, Germany) was purified by recrystallization in methanol. Polyvinyl alcohol (PVA) (Aldrich, Wisconsin, USA) with degree of saponification 67-90%, and molecular weight 3.7×10^4 g/mol was used as received.

Synthesis of oleic acid coated-magnetite nanoparticles (MNPs-OA)

MNPs with hydrophobic surfaces were prepared by co-precipitation in a binary aqueous and toluene phase. First, aqueous solutions of FeCl_2 and FeCl_3 were prepared by dissolving 0.50 and 0.87 g, respectively, in 15 ml of water. Then 20 ml of oleic acid solution of the appropriate concentration in toluene was prepared and added into the aqueous solution. Next, the two phases solution was transferred to a round-bottom flask, sealed with a silicone rubber septum and purged with a vacuum/

N_2 cycle five times (finally in N_2). MNPs were then generated as the appearance of a black suspension (mostly in the toluene phase) by a dropwise addition of 5 ml of ammonia (25 wt%) solution under 70°C and 150 cycles/min for 1 hour. To completely separate the black suspension from the aqueous phase, 10 ml of NaCl solution (4 M) was then added. Toluene in the obtained black solution was evaporated. Finally, remaining was washed with water to remove unreacted ammonia. The obtained MNPs coated with oleic acid (MNPs-OA) were expected to disperse in any hydrophobic solvent including a monomer. The recipe for MNP preparation is shown in Table 1.

Table 1: Recipe for preparation of magnetite nanoparticles (MNPs) by co-precipitation with various amounts of oleic acid

Ingredient			
Water phase	FoCl ₂	g (mmol)	0.50 (3.94)
	FoCl ₃	g (mmol)	0.87 (5.39)
	NaCl*	mL	10.00
	Water	mL	15.00
	NH ₃ 25%	mL	5.00
Oil phase	Oleic acid ^b	wt%	0.30
	Toluene	mL	20.00

* NaCl 4 M

^b Oleic acid amount (wt%): 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4

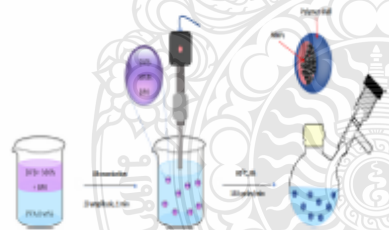


Fig. 1. Schematic diagram for the preparation of PDVB/MNP microcapsules by ms CRP

Table 2: Recipe for preparation of PDVB/MNP microcapsules by ms CRP^a of monomer droplets generated by ultrasonication^b

Ingredient	
DVB	(g) 2.50
MNPs	(g) 2.50
BPO	(g) 0.20
PVA aqueous solution (1 wt%)	(g) 45.00

^a NP, 80 °C for 8 h,

^b monomer droplets generated by ultrasonication at 20 %amplitude, 1 min

Synthesis of polymer microcapsules

Polymer microcapsule encapsulating MNPs-OA were prepared by ms CRP (Fig. 1) under the conditions listed in Table 2. First, DVB, MNPs-OA and BPO were homogeneously mixed as an oil phase before pouring into a PVA aqueous solution (1 wt%). Thereafter, monomer droplets containing MNPs-OA dispersed in an aqueous phase as an oil-in-water emulsion were produced by applying high shear rate with the ultrasonication of 20% amplitude for 1 minute. The obtained emulsion was subsequently transferred to a round-bottom flask, sealed with a silicone rubber septum and purged with a vacuum/ N_2 cycle five times (finally in N_2). The emulsion was finally polymerized at 80°C for 8 h with a shaking rate of 150 cycles/min.

Characterizations

Microcapsule morphology in terms of inner structure and particle surface was observed by an optical microscope (OM) (SK-100 EB and SK-100 ET, Seek Inter Corporation Ltd, Thailand) and a scanning electron microscope (SEM) (JSM-6510, JEOL Ltd, Japan), respectively. Before SEM observation, a drop of polymer suspension was placed onto a nickel SEM stub and dried before coating with gold (Au). Particle size and morphology of MNPs were determined by dynamic light scattering (DLS, Delsa Nano C, Beckman Coulter, Germany), transmission electron microscopy (TEM, Tecnai 20, Philips, The Netherlands) and X-ray diffraction analysis (XRD) (Rigaku Smartlab-9KW, Japan), respectively. Particle sizes of MNP emulsion (ca 10 wt%) in toluene were measured by the concentration mode at light scattering angle of 165° at room temperature. Before TEM observation, each MNP emulsion was diluted to approximately 50 ppm. Several drops of emulsion were placed on a carbon-coated copper grid which was then dried at room temperature in a desiccator before measurement. Dried MNPs of 10.0 g were packed and measured by XRD at 40 kV, 30 mA and from 5 to 80° 2θ at 25°C. Percent conversion was measured by gravimetry. Polymer emulsions (ca 2.0 g) taken from the reactor were transferred directly into an aluminum cup and weighed. Before drying at 80°C, several drops of hydroquinone solution (1 wt%) as the inhibitor were added. After obtaining constant weight, the monomer conversion was obtained by comparing the weight of dried polymer with that of the original monomer.

MNP contents or loading experiment (L_e) in polymer microcapsules were determined by gravimetry using a compact muffle furnace. Dried microcapsules were burned at 550°C for 10 min to remove coated OA and polymer shell. Residual encapsulated MNPs were weighed and calculated as %LE.

Based on the calculation of theoretical MNP loading in the microcapsules as shown in equation 1, encapsulation efficiency in terms of percent encapsulation (%EE) was obtained from equation 2:

$$\%L_{th} = \frac{W_{MNP}}{W_{MNP} + [(\%Conv - \%F_p) / 100] \times W_M} \times 100 \quad (1)$$

$$\%EE = \frac{\%L_e}{\%L_{th}} \times 100 \quad (2)$$

Where W_{MNP} and W_M are the weights of MNPs and monomer from the recipe, respectively. %Conv and %F_p are the percent of monomer conversion and free polymer particles, respectively. %EE is the percent encapsulation, %L_e is the experiment loading (wt%) and %L_{th} is the theoretical percentage loading (wt%).

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of oleic acid-coated magnetite nanoparticles (MNPs-OA)

To encapsulate MNPs inside polymer capsules prepared by ms CRP where polymerization locus is in the monomer droplet dispersed in an aqueous medium, the MNP surfaces required hydrophobicity. Therefore, before ms CRP, MNPs were prepared by coating with a hydrophobic substance. OA has a low hydrophilic-lipophilic balance (HLB) value of 1 and is often used as a water in oil (W/O) emulsion emulsifier. It also used for metal oxide particle surface coating^{27,28} to increase hydrophobicity. To prepare MNPs in a binary phase of both hydrophilic (aqueous) and hydrophobic (toluene containing OA) phases, MNPs as Fe₃O₄ nanoparticles were first nucleated in an aqueous medium by co-precipitation of Fe²⁺ and Fe³⁺ under alkaline condition and mild stirring. Thereafter, nucleated MNPs moved up to the toluene phase with presentation of salt. OA has a carboxyl group and some may diffuse to the aqueous phase, although previously added in the toluene phase. Nucleated MNPs were then coated by OA via both chemical bonding and hydrogen bonding as MNPs-OA. MNPs

were first covalent-bonded with OA by the reaction between hydroxyl and carboxyl groups of MNP surface and OA chain, respectively. The second layer was formed via physical adsorption and hydrogen bonding when a larger amount of OA was presented and accorded with coating of OA onto the surface of other metal oxides as ZnAl₂O₄²⁹ and CdS²⁸ nanoparticles. After the addition of salt into the binary phase, water solubility of OA was dramatically reduced based on the salting-out effect and MNPs-OA then moved up into the toluene phase. A possible schematic of MNPs-OA preparation is shown in Figure 2.

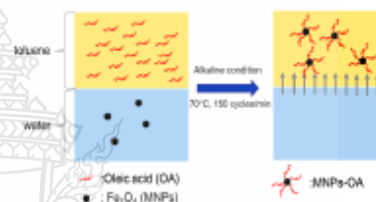


Fig. 2. Schematic diagram for preparation of MNPs-OA by co-precipitation in a binary phase

Influence of OA amount on the hydrophobicity of MNPs-OA surface was then investigated. Various amounts of OA (0-0.4 wt% in toluene) were added into the toluene phase. As seen in Fig. 3, all nucleated MNPs either precipitated or dispersed in the aqueous medium in the absence of OA (Fig. 3a). In the toluene phase, amount of MNPs-OA moving into the toluene phase increased with OA content. All MNPs-OA dispersed only in the toluene phase and transparent bottom (aqueous) phase was observed at 0.3 wt% OA or higher (Fig. 3c and d). In addition, %yield of MNPs reached maximum value as 98 (SD: 1.5)% and 98 (SD: 2.4)% for 0.3 and 0.4 wt% of OA, respectively. Therefore, 0.3 wt% of OA was selected for preparation of MNPs-OA for further experiments.

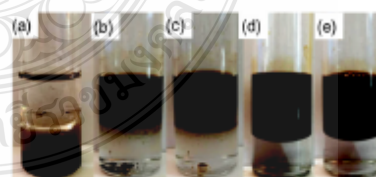


Fig. 3. Photos of MNPs-OA prepared by co-precipitation in a binary phase with various amounts of OA (wt%): (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3 and (e) 0.4

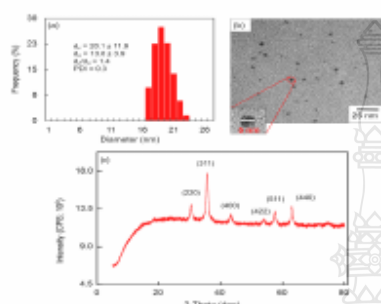


Fig. 4. DLS histogram (a), TEM photo (b) and XRD pattern (c) of MNPs prepared by co-precipitation in a binary phase using OA of 0.3 wt%.

Characterization of synthesized MNPs-OA is shown in Fig. 4. Particle size of MNPs-OA measured by DLS (Fig. 4a) was 14 nm (number average particle size) with a narrow particle size distribution (PDI; 0.3). This indicated that OA effectively stabilized MNPs dispersed in the toluene phase. Moreover, spherical MNPs-OA average size of 5 nm was observed by TEM (Fig. 4b). The smaller size observed by TEM was due to collapse of the OA chains onto MNP surface in the dried state of TEM measurement. In addition, XRD pattern of the obtained MNPs-OA is shown in Fig. 4c. Main diffraction peaks were observed at 30°, 35°, 44°, 53°, 56° and 62° accounting for crystal planes of (220), (311), (400), (422) and (511), respectively, which corresponded to Fe_3O_4 phases²⁸.

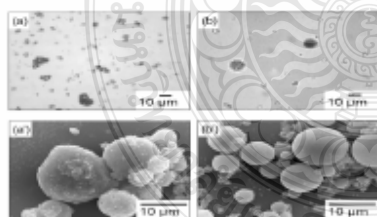


Fig. 5. Optical (a and b) and SEM micrographs (a' and b') of PDVB/MNP microcapsules prepared by ms CRP using MNPs without (a and a') and with (b and b') coating of OA

Synthesis of polymer microcapsules

Here, polymer microcapsule encapsulating MNPs-OA were prepared by ms CRP. Monomer

droplets containing initiator and MNPs-OA were dispersed in an aqueous medium containing PVA surfactant. Colloidal stability of the monomer droplets was maintained by adsorbed surfactant onto the monomer droplet surfaces based on steric repulsion of PVA chains. In ms CRP, some primary or oligomeric radicals exited from the monomer droplet into the aqueous medium during polymerization. Thereafter, free polymer particles were nucleated when the monomer existed in an aqueous medium. To depress this phenomenon, DVB, a hydrophobic monomer which is only slightly soluble in water was used. However, because of high hydrophobicity of the polymer shell, the formed polymer chains had difficulty diffusing to the polymerizing particle surface to envelope the MNPs since the surface was less hydrophobic.

Therefore, the influence of prepared MNPs with (0.3 wt%) and without a coating of OA on encapsulation efficiency was investigated. The obtained PDVB/MNPs particles were observed using both OM (Fig. 5a and b) and SEM (Fig. 5a' and b'). Nonspherical particles were clearly observed with OM (Fig. 5a) in the case of MNPs without OA. This may be due to the less hydrophobic MNPs which either move to or out of the polymerizing particle surface. This may also disturb the stabilization of PVA where most of the obtained PDVB/MNPs coalesced. This phenomenon accorded with SEM measurement where an irregular PDVB/MNP surface was observed (Fig. 5a'). By contrast, using MNPs-OA resulted in spherical PDVB/MNPs-OA microcapsules with MNPs-OA located inside the microcapsules observed under OM (Fig. 5b). The more hydrophobic surface of MNPs-OA was well-dispersed in monomer droplets and polymerizing particles. This result agreed with the SEM photo (Fig. 5b') where spherical PDVB/MNPs-OA microcapsules with smooth outer surfaces were observed.

Both PDVB/MNPs (Fig. 6a) and PDVB/MNPs-OA (Fig. 6b) microcapsules gave similar brown suspensions. After a magnetic field was applied, most PDVB/MNPs-OA microcapsules (Fig. 6b) were magnetized and moved to the bottle wall, leaving a transparent aqueous medium. By contrast, free PDVB particles remained dispersed in the aqueous medium as a milky suspension (Fig. 6a) in the case of PDVB/MNPs, although some microcapsules were magnetized. This supported our

assumption that during polymerization, MNPs without coating exited the monomer/polymerizing particles.

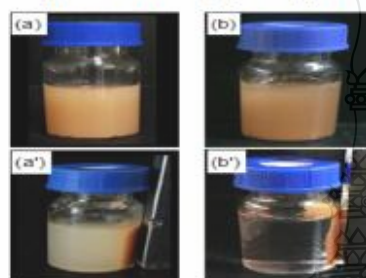


Fig. 6. Suspension photos of PDVB/MNPs (a and a') and PDVB/MNPs-OA (b and b') microcapsules prepared by ms CRP before (a-b) and after (a'-b') applying a magnetic field

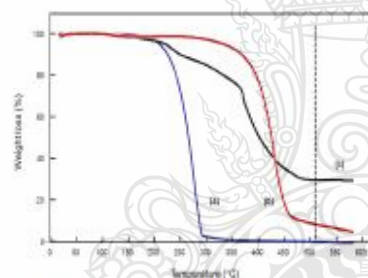


Fig. 7. TGA thermograms of OA (a), PDVB (b) and PDVB/MNPs-OA (c)

TGA thermograms of OA, PDVB and PDVB/MNPs-OA are shown in Fig. 7. Decomposition temperature ranges of OA (Fig. 7a) and PDVB (Fig. 7b) were about 150-300°C and 330-550 °C, respectively. In the case of PDVB/MNPs-OA microcapsules (Fig. 7c), the first two steps corresponded to decomposition temperature ranges of OA and PDVB, whereas weight loss seemed constant after about 520°C which might reflect the remaining MNPs. Therefore, to measure the % L_w of MNPs, coating components as OA and PDVB shell were burned above their decomposition temperatures

(550°C) to leave a residual component as MNPs. Percent LE was then measured as shown in Table 3. Percent L_w of MNPs-OA was over three times the value of uncoated MNPs. In addition, based on equation 2, encapsulation efficiency (%EE) of MNPs-OA was about 92%. These results concurred with previous experiments of OM and SEM observation and indicated that the presence of OA on the MNPs surface plays an important role for encapsulation of MNPs in hydrophobic polymer microcapsules.

Table 3: Percent loading and encapsulation of MNPs with and without coating of OA in microcapsules prepared by ms CRP

Microcapsule	Percent loading (wt%)		Percent EE* (wt%)
	L_w^*	$L_w (\pm SD)^*$	
PDVB/MNPs	22	7 ± 2.2	32
PDVB/MNPs-OA	26	24 ± 3.1	92

* calculated using equation 1

† calculated using equation 2

CONCLUSION

High encapsulation efficiency of MNPs by ms CRP using a hydrophobic polymer shell was successfully achieved. Hydrophobicity of the MNP surface was the main factor for retention of MNPs inside the hydrophobic polymer shell. Based on both chemical bonding and physical adsorption of OA onto the MNPs surface, MNPs-OA effectively remained inside the microcapsule. This finding is not only appropriate to produce PDVB/MNPs-OA microcapsules but may also be useful for preparation of microcapsules containing other metal oxide particles.

ACKNOWLEDGEMENT

This research was partially supported by the "Partnership Program in Production of Graduates in Master and Doctoral Degrees Between the Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR) and Educational institutions", Thailand Institute of Scientific and Technological Research (given to J.S.).

Conflict of Interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

REFERENCES

- Soares, P.I.P.; Laia, C.A.T.; Carvalho, A.; Pereira, L.C.J.; Coutinho, J.T.; Ferreira, I.M.M.; Novo, C.M.M. and Borges, J.P. *Applied Surface Science*, 2016, 363, 240-247.

2. Cheng, F.-Y.; Su, C.-H.; Yang, Y.-S.; Yeh, C.-S.; Tsai, C.-Y.; Wu, C.-L.; Wu, M.-T. and Shieh, D.-B. *Biomaterials*, 2005, 26(7), 729-738.
3. Tan, S.T.; Wendorff, J.H.; Pietzonka, C.; Jia, Z.H. and Wang, G.Q. *ChemPhysChem*, 2005, 6(8), 1461-1465.
4. Hu, J.; Qian, Y.; Wang, X.; Liu, T. and Liu, S. *Langmuir*, 2012, 28(4), 2073-2082.
5. Jie, G.; Wang, L.; Yuan, J. and Zhang, S. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(10), 3873-3880.
6. Wang, J.; Munir, A.; Zhu, Z. and Zhou, H.S. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(16), 6782-6789.
7. Bruce, I.J. and Sen, T. *Langmuir*, 2005, 21(15), 7029-7035.
8. Bao, J.; Chen, W.; Liu, T.; Zhu, Y.; Jin, P.; Wang, L.; Liu, J.; Wei, Y. and Li, Y. *ACS Nano*, 2007, 1(4), 293-298.
9. Shete, P.B.; Patil, R.M.; Tiwale, B.M. and Pawar, S.H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 377, 406-410.
10. Esmaili, E.; Ghiass, M.A.; Voseoughi, M. and Soleimani, M. *Scientific Reports*, 2017, 7(1), 194.
11. Mahdavi, M.; Ahmad, M.B.; Haron, M.J.; Namwar, F.; Nadi, B.; Rahman, M.Z.A. and Amin, J. *Molecules*, 2013, 18(7), 7533.
12. Barrow, M.; Taylor, A.; Murray, P.; Roseinsky, M.J. and Adams, D.J. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(19), 6733-6748.
13. Xu, S.; Yang, F.; Zhou, X.; Zhuang, Y.; Liu, B.; Mu, Y.; Wang, X.; Shen, H.; Zhi, G. and Wu, D. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(36), 20460-20468.
14. Omi, A.; Kanetaka, Y.; Shimamori, A.; Supsakulchai, M.; Nagai, G.-H. and Ma, S. *Journal of Microencapsulation*, 2001, 18(6), 749-765.
15. Chaiyasat, A.; Namwong, S.; Ueipipatanakul, B.; Sajomsang, W. and Chaiyasat, P. *International Journal of GEOMATE*, 2018, 14(45), 91-98.
16. Namwong, S.; Islam, M.Z.; Noppalit, S.; Tangboriboonrat, P.; Chaiyasat, P. and Chaiyasat, A. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2016, 53(1), 11-17.
17. Namwong, S.; Noppalit, S.; Okubo, M.; Moonmungmee, S.; Chaiyasat, P. and Chaiyasat, A. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 2015, 54(8), 779-785.
18. Chaiyasat, P.; Noppalit, S.; Okubo, M. and Chaiyasat, A. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 157, 996-1003.
19. Chaiyasat, P.; Noppalit, S.; Okubo, M. and Chaiyasat, A. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(2), 1053-1059.
20. Chaiyasat, P.; Islam, M.Z. and Chaiyasat, A. *RSC Advances*, 2013, 3(26), 10202-10207.
21. Supatimusro, D.; Promdsom, S.; Thipsit, S.; Boontung, W.; Chaiyasat, P. and Chaiyasat, A. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 2012, 51(11), 1167-1172.
22. Chaiyasat, P.; Chaiyasat, A.; Boontung, W.; Promdsom, S. and Thipsit, S. *Materials Sciences and Applications*, 2011, 2(8), 1007-1013.
23. Pansuwan, J. and Chaiyasat, A. *Polymer International*, 2017, 66(12), 1921-1927.
24. Chaiyasat, P.; Namwong, S.; Okubo, M. and Chaiyasat, A. *RSC Advances*, 2016, 6(97), 95062-95066.
25. Dong, Y.Z.; Han, W.J. and Choi, H.J. *Polymers*, 2018, 10(3), 299.
26. Ahmad, H.; Sharafat, M.K.; Alam, M.A.; Rahman, M.M.; Tauer, K.; Minami, H.; Sultana, M.S.; Das, B.K. and Shabnam, R. *Macromolecular Research*, 2017, 25(7), 671-679.
27. Song, X.; Zheng, S.; Zhang, J.; Li, W.; Chen, Q. and Cao, B. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(12), 4305-4310.
28. Zheng, X.; Weng, J. and Hu, B. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2010, 13(3), 217-220.
29. Velusamy, P.; Chia-Hung, S.; Shritama, A.; Kumar, G.V.; Jeyanthi, V. and Pandian, K. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 59, 450-456.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล จิตญา สาดชัยภูมิ
วัน เดือน ปี 17 กันยายน 2536
ที่อยู่ 238 หมู่ 1 ตำบลละหาน อำเภอจัตุรัส จังหวัดชัยภูมิ 36130
การศึกษา ปริญญาตรี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาเคมี
 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน วิทยาเขตขอนแก่น
เบอร์โทรศัพท์ 061-160-0567
อีเมล jittaya.rmutt@gmail.com

