

การพัฒนาผลิตภัณฑ์ฟังก์ชันไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอม
ที่มีสมบัติต้านเชื้อแบคทีเรีย

DEVELOPMENT OF MULTIFUNCTIONAL MICROCAPSULE
ENCAPSULATED FRAGRANCE HAVING ANTIBACTERIAL PROPERTY

กัลปงหา รัตนไตรแก้ว

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2563

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การพัฒนามัลติฟังก์ชันไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอม
ที่มีสมบัติต้านเชื้อแบคทีเรีย

กัลปังกา รัตนไทรแก้ว

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2563

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาผลิตภัณฑ์ฟังก์ชันไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีสมบัติต้านเชื้อแบคทีเรีย
ชื่อ - นามสกุล	นางสาวกัลปิงหา รัตนไทรแก้ว
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ อมร ไชยสัตย์, Ph.D.
ปีการศึกษา	2563

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการศึกษาการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) (พอลิ(เอ็มเอ็มเอ-โค-อีจีดีเอ็มเอ)) ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอม ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยเทคนิคพิกเกอร์ริงอิมัลชันที่ใช้อินทรีย์นาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค ไมโครแคปซูลที่ได้จะมีสองหน้าที่ คือ ให้อิ่นหอมยาวนาน และต้านเชื้อแบคทีเรียได้ในเวลาเดียวกัน

ขั้นแรก เตรียมอนุภาคพอลิ(เอ็มเอ็มเอ-โค-อีจีดีเอ็มเอ) พบว่าเมื่อใช้อินทรีย์นาโนซิงค์ออกไซด์ชนิด 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำที่ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ทรงกลมที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์ แต่ผิวไม่เรียบ เนื่องจากมีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวอยู่ที่ผิวชั้นที่สอง เมื่อนำสภาวะที่เหมาะสมจากชั้นที่หนึ่งมาใช้ สามารถเตรียมไมโครแคปซูลทรงกลมของพอลิ(เอ็มเอ็มเอ-โค-อีจีดีเอ็มเอ) กักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตเป็นสารหอมต้นแบบได้โดยใช้อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลตที่ 70:30 เมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตที่ 50:50 ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และสังเคราะห์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งสามารถกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตได้ประมาณ 100 เปอร์เซ็นต์ ขั้นที่สาม เมื่อทดสอบการควบคุมการปลดปล่อยเมทิลแอนทรานิเลตที่กักเก็บในไมโครแคปซูล สามารถปลดปล่อยออกมาได้ 86 เปอร์เซ็นต์ ใน 63 วัน และสุดท้าย ทำการทดสอบการต้านเชื้อแบคทีเรียด้วยวิธีการดิสก์ดิฟฟิวชันพบว่าไมโครแคปซูลที่ได้สามารถต้านเชื้อแบคทีเรียทั้ง *Staphylococcus aureus* และ *Escherichia coli* ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยมีโซนการยับยั้งที่ 2.5 และ 8 มิลลิเมตร ตามลำดับ เมื่อทำการบ่มเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส

ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า สามารถเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตที่มีประสิทธิภาพการกักเก็บสูงด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่ใช้อินทรีย์นาโนซิงค์ออกไซด์

เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค ไมโครแคปซูลที่ได้มีสมบัติควบคุมการปลดปล่อยสารหอมและต้านเชื้อ
แบคทีเรียได้ในเวลาเดียวกัน

คำสำคัญ: การสังเคราะห์แบบแขวนลอย พิกเกอร์ริงอิมัลชัน เมทิลแอนทรานิเลต อนุภาคนาโน
ซิงค์ออกไซด์ ไมโครแคปซูล



Thesis Title	Development of Multifunctional Microcapsule Encapsulated Fragrance Having Antibacterial Property
Name - Surname	Miss Kanlapangha Rattanasaikeaw
Program	Applied Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Preeyaporn Chaiyasat, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Assistant Professor Amorn Chaiyasat, Ph.D.
Academic Year	2020

ABSTRACT

This research aims to study the preparation of poly (methyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) (P(MMA-co-EGDMA)) microcapsules encapsulated fragrance by suspension polymerization process. The monomer droplets were prepared by pickering emulsion method, and ZnO nanoparticles were used as particulate surfactant. The end result was microcapsules with two simultaneous functions, long-lasting and antibacterial property.

First, the P(MMA-co-EGDMA) particles were prepared. The use of 1 wt% of 20% ZnO dispersed in water could provide high colloidal stable of spherical polymer particles. However, ZnO nanoparticles spreaded over the particle surface caused rough surfaces. Second, regarding the first step, the optimum condition was used to prepare the spherical P(MMA-co-EGDMA) microcapsules encapsulated methyl anthranilate (MA) which was a fragrance prototype. The monomers:MA of 70:30, MMA:EGDMA of 50:50 and initiator of 8wt% were used and synthesized at the temperature of 60°C for 4 hours. The encapsulation efficiency of MA in microcapsule was approximately 100%. Third, the released control test showed that the encapsulated MA in microcapsule could be slow released at 86% in 63 days. In the final step, the antibacterial test using Agar Disk Diffusion method was discovered that the microcapsules exhibited good antibacterial property after 24 hours incubated at 37°C for both *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* with inhibition zone of 2.5 and 8 mm, respectively.

It can be concluded that the polymer microcapsules encapsulated MA with high encapsulation efficiency could be prepared by suspension polymerization with the use of ZnO nanoparticles as a particulate surfactant. The end result was the microcapsules that could control the fragrance release and also contained antibacterial property simultaneously.

Keywords: suspension polymerization, pickering emulsion, methyl anthranilate, zinc oxide nanoparticles, microcapsule



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร.ปริยาภรณ์ ไชยสัตย์ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.อมร ไชยสัตย์ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร.ฉัตรชัย พลเยี่ยม ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม และ ผศ.ดร.จันทิกา ชูโชติรส ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา และการแนะนำตลอดจนให้ความช่วยเหลือช่วยแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ปริยาภรณ์ ไชยสัตย์ และ ผศ.ดร.อมร ไชยสัตย์ ซึ่งได้ให้โอกาสได้รับการศึกษาเล่าเรียน และแนะนำข้อคิดเห็นต่าง ๆ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังช่วยแก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการดำเนินงานอีกด้วย และขอขอบคุณห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์ คอลลอยด์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือเรื่องสารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ และโครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ที่สนับสนุนมอบทุนการศึกษาตลอดระยะเวลา 2 ปี และ ดร. จิรศักดิ์ ตีร์พรหม เป็นกรรมการผู้จัดการ บริษัทเอสทีพี เคมี โซลูชันส์ จำกัด ผู้ประกอบการที่ร่วมสนับสนุนทุนวิจัย ทำให้การทำวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดาและครอบครัว ที่ให้กำลังใจตลอดจนส่งเสริมการศึกษาด้วยดีเสมอมา ขอขอบคุณอาจารย์ทุก ๆ ท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ชี้แนะแนวทางการทำวิจัย และขอขอบคุณครอบครัวพอลิเมอร์คอลลอยด์ทุกคน ที่ช่วยเป็นกำลังใจจนประสบผลสำเร็จตามที่คาดหวังไว้ ขอกราบขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

กัลปंगा รัตนไพรแก้ว

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(5)
กิตติกรรมประกาศ.....	(7)
สารบัญ.....	(8)
สารบัญตาราง.....	(10)
สารบัญภาพ.....	(12)
บทที่ 1 บทนำ.....	19
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	19
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	21
1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์.....	21
1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์.....	21
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	22
บทที่ 2 วรรณกรรมหรืองานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	23
2.1 น้ำมันหอมระเหย.....	23
2.2 เทคนิคการเอนแคปซูเลชัน.....	28
2.3 เทคนิคพิกเกอร์ริงอิมัลชัน.....	30
2.4 อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์.....	33
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	38
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	41
3.1 อุปกรณ์และสารเคมี.....	41
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	41
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	42
3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	43
3.3 การทดลอง.....	44
3.3.1 การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีสมบัติต้านเชื้อ แบคทีเรียด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย.....	44

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.2 การทดสอบสมบัติของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	53
3.3.3 การศึกษาการควบคุมการปลดปล่อยสารหอมและการต้านเชื้อแบคทีเรียของไมโครแคปซูล.....	56
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์หรือการวิเคราะห์.....	61
4.1 การศึกษาการเตรียมไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีสมบัติต้านเชื้อแบคทีเรียด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย.....	61
4.1.1 การศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์.....	61
4.1.2 การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟิกเกอร์ริงอิมัลชัน.....	73
4.2 การศึกษาการควบคุมการปลดปล่อยสารหอมและการต้านเชื้อแบคทีเรียของไมโครแคปซูล.....	88
4.2.1 การศึกษาการควบคุมการปลดปล่อยสารหอม.....	88
4.2.2 การศึกษาการต้านเชื้อแบคทีเรีย.....	89
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	97
บรรณานุกรม.....	99
ภาคผนวก.....	108
ภาคผนวก ก การเผยแพร่ผลงาน.....	109
ประวัติผู้เขียน.....	141

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างสารประกอบในน้ำมันหอมระเหย.....	25
ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม โดย กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย.....	45
ตารางที่ 3.2 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟิกเกอร์ริงอิมัลชัน เพื่อศึกษาผลของการใช้อุณหภูมิ ซิงค์ออกไซด์.....	47
ตารางที่ 3.3 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของแรดิคอลของตัวริเริ่มปฏิกิริยา.....	48
ตารางที่ 3.4 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลต ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ แขวนลอย โดยใช้อุณหภูมิซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิว.....	50
ตารางที่ 3.5 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตด้วย กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟิกเกอร์ริงอิมัลชัน ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต.....	51
ตารางที่ 3.6 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตด้วย กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟิกเกอร์ริงอิมัลชัน ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต.....	52
ตารางที่ 4.1 เพอร์เซ็นต์มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ และปริมาณอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้น น้ำในการเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย.....	64
ตารางที่ 4.2 ขนาดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ.....	67
ตารางที่ 4.3 ค่าศักย์ซีต้าของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ ที่กระจายตัวในสารละลายโซเดียม คลอไรด์ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์.....	67
ตารางที่ 4.4 เพอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ เพอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บ เมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อเมทิล แอนทรานิเลต.....	76

สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

ตารางที่ 4.5	ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูล ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต.....	79
ตารางที่ 4.6	ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูล ที่ปริมาณต่าง ๆ ของตัวริเริ่มปฏิกิริยา.....	82
ตารางที่ 4.7	ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูล โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	85
ตารางที่ 4.8	ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูล โดยสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ.....	87
ตารางที่ 4.9	รัศมีการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย.....	93
ตารางที่ 4.10	ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อได้.....	94

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 1.1	พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายอยู่ที่เปลือกพอลิเมอร์.....	20
ภาพที่ 2.1	การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย.....	29
ภาพที่ 2.2	การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายในของสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาผ่านกลไกอนุมูลอิสระ ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย.....	29
ภาพที่ 2.3	เปรียบเทียบการเตรียมอิมัลชันโดยการใช้สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิมและเทคนิคฟิสิกเกอร์อิมัลชันในระบบน้ำมันในน้ำ.....	31
ภาพที่ 2.4	แสดงมุมสัมผัสของอนุภาคที่ดูดซับอยู่ที่รอยต่อระหว่างน้ำ – น้ำมัน (Water – oil interface) กรณีที่อนุภาคเปียกเฉพาะที่โดย (a) อนุภาคเปียกน้ำ และ (b) อนุภาคเปียกน้ำมัน.....	32
ภาพที่ 2.5	โครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยทรงกลมสีดำ คือ อะตอมของออกซิเจน และทรงกลมสีเทา คือ อะตอมของซิงค์.....	34
ภาพที่ 2.6	กลไกการต้านแบคทีเรียของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ได้แก่ : (1) การสร้าง ROS (2) การปลดปล่อย Zn^{2+} (3) การเคลื่อนที่เข้าไปในเซลล์แบคทีเรียของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และ (4) การเกิดแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิต.....	36
ภาพที่ 3.1	การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟิสิกเกอร์อิมัลชัน.....	45
ภาพที่ 3.2	การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟิสิกเกอร์อิมัลชัน ที่ใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิว กระจายตัวอยู่ในชั้นน้ำที่มีเมทิลลีนบลูเป็นอินดิเคเตอร์.....	47
ภาพที่ 3.3	การศึกษาผลของแรติคอลของตัวริเริ่มปฏิกิริยา.....	48
ภาพที่ 3.4	แผนภาพการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลดด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟิสิกเกอร์อิมัลชัน.....	51
ภาพที่ 3.5	การศึกษาการปลดปล่อยของเมทิลแอนทราโนเลดจากพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	57
ภาพที่ 3.6	การเตรียมเชื้อแบคทีเรีย.....	58
ภาพที่ 3.7	วิธีทดสอบการต้านเชื้อด้วยวิธีอาร์ติสก์ดิฟฟิวชัน.....	59

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 3.8 การหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อได้ ด้วยวิธีไมโครโทเทอร์เพลทบรอตไดลูชัน..... 60
- ภาพที่ 3.9 การหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อได้ ด้วยการเขี่ยเชื้อลงบนอาหารเลี้ยงเชื้อแข็ง..... 60
- ภาพที่ 4.1 สารแขวนลอยของอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-d) ก่อน และ (a'-d') หลังการปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที โดยใช้ (a และ a') พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณต่าง ๆ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) : (b และ b') 0.25; (c และ c') 0.5 และ (d และ d') 1 เป็นสารลดแรงตึงผิว..... 63
- ภาพที่ 4.2 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a-d) และ อนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) (a'-d') ที่เตรียมโดยใช้ (a และ a') พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณต่าง ๆ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) : (b และ b') 0.25; (c และ c') 0.5 และ (d และ d') 1 เป็นสารลดแรงตึงผิว..... 63
- ภาพที่ 4.3 สารแขวนลอยของอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-c) ก่อน และ (a' และ b') หลังการปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที โดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ : (a และ a') ผง; (b และ b') 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำ และ (c) 40 เปอร์เซ็นต์ในเอทานอล เป็นสารลดแรงตึงผิว..... 65
- ภาพที่ 4.4 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a และ b) และอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) (a' และ b') ที่เตรียมโดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ : (a และ a') ผง และ (b และ b') 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำ เป็นสารลดแรงตึงผิว..... 65
- ภาพที่ 4.5 SEM micrographs ของอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ : (a) ผง และ (b) 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำ เป็นสารลดแรงตึงผิว..... 66

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 4.6 มุมสัมผัสอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ : (a) ผง; (b) 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำ และ (c) 40 เปอร์เซ็นต์ในเอทานอล.....	68
ภาพที่ 4.7 สารแขวนลอยของอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-c) ก่อน และ (a'-c') หลังการสังเคราะห์และการปั่นเหวี่ยง โดยใช้ (a-b และ a'-b') อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดผง และ (c และ c') พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นสารลดแรงตึงผิว ในสภาวะ (a-a' และ c-c') ใช้แสง และ (b และ b') ไม่ใช้แสง.....	70
ภาพที่ 4.8 สารละลายเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (a) ก่อน และ (b) หลังให้ความร้อน.....	71
ภาพที่ 4.9 โคโรนาโทแกรมของอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลต ที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิด 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำเป็นสารลดแรงตึงผิว.....	72
ภาพที่ 4.10 กลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์หลักและอนุภาคใหม่ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์และอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิว.....	72
ภาพที่ 4.11 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-c) ก่อน และ (a' และ b') หลังการปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทราโนเลต (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a และ a') 80:20; (b และ b') 70:30 และ (c) 50:50.....	74
ภาพที่ 4.12 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a-c) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a' และ b') ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทราโนเลต (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a และ a') 80:20; (b และ b') 70:30 และ (c) 50:50.....	75

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.13 TGA เทอร์โมแกรมของ (—) เมทิลแอนทราโนเลต (—) อนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทราโนเลต ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทราโนเลต (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (—) 80:20 และ (—) 70:30..... 75
- ภาพที่ 4.14 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-c) ก่อน และ (b' และ c') หลังการปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a) 80:20; (b และ b') 70:30 และ (c และ c') 50:50..... 77
- ภาพที่ 4.15 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a-c) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (b' และ c') ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a) 80:20; (b และ b') 70:30 และ (c และ c') 50:50..... 78
- ภาพที่ 4.16 TGA เทอร์โมแกรมของ (—) เมทิลแอนทราโนเลต (—) อนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทราโนเลต ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (—) 70:30 และ (—) 50:50..... 79
- ภาพที่ 4.17 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-c) ก่อน และ (a'- c') หลังการปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที โดยใช้ปริมาณต่าง ๆ ของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a และ a') 6; (b และ b') 8 และ (c และ c') 10..... 81

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.18 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a-c) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a' และ c') โดยใช้ปริมาณต่าง ๆ ของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a และ a') 6; (b และ b') 8 และ (c และ c') 10... 81
- ภาพที่ 4.19 TGA เทอร์โมแกรมของ (—) เมทิลแอนทรานิเลต (—) อนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลต ที่ปริมาณต่าง ๆ ของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (—) 6; (—) 8 และ (—) 10..... 82
- ภาพที่ 4.20 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-c) ก่อน และ (a'-c') หลังการปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (องศาเซลเซียส): (a และ a') 40; (b และ b') 60 และ (c และ c') 80..... 84
- ภาพที่ 4.21 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a-c) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a'-c') โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (องศาเซลเซียส): (a และ a') 40; (b และ b') 60 และ (c และ c') 80..... 84
- ภาพที่ 4.22 TGA เทอร์โมแกรมของ (—) เมทิลแอนทรานิเลต (—) อนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลต โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (องศาเซลเซียส): (—) 40; (—) 60 และ (—) 80..... 85
- ภาพที่ 4.23 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-c) ก่อน และ (a'-c') หลังการปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที โดยสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ (ชั่วโมง): (a และ a') 4; (b และ b') 6 และ (c และ c') 8..... 86

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.24 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a-c) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a'-c') โดยสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ (ชั่วโมง): (a และ a') 4; (b และ b') 6 และ (c และ c') 8..... 86
- ภาพที่ 4.25 TGA เทอร์โมแกรมของ (—) เมทิลแอนทรานิเลต (—) อนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลต โดยสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ (ชั่วโมง): (—) 4; (—) 6 และ (—) 8..... 87
- ภาพที่ 4.26 SEM micrographs ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ที่เวลา 4 ชั่วโมง..... 88
- ภาพที่ 4.27 กราฟการปลดปล่อยเมทิลแอนทรานิเลตในพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูล ในสภาวะจำลองที่อุณหภูมิห้อง..... 89
- ภาพที่ 4.28 บริเวณการยับยั้งของแคปซูลที่ไม่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อแบคทีเรีย (a-e) *S. aureus* และ (a'-e') *E. coli* บ่มที่เวลาต่าง ๆ (ชั่วโมง): (a และ a') 3; (b และ b') 4; (c และ c') 5; (d และ d') 6 และ (e และ e') 24..... 91
- ภาพที่ 4.29 บริเวณการยับยั้งของแคปซูลที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์หุ้มอยู่ที่ผิวต่อแบคทีเรีย (a-e) *S. aureus* และ (a'-e') *E. coli* บ่มที่เวลาต่าง ๆ (ชั่วโมง): (a และ a') 3; (b และ b') 4; (c และ c') 5; (d และ d') 6 และ (e และ e') 24..... 92
- ภาพที่ 4.30 การทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อได้ของ (a และ a') แคปซูลที่ไม่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และ (b และ b') แคปซูลที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์หุ้มอยู่ที่ผิวต่อแบคทีเรีย: (a-b) *S. aureus* และ (a'-b') *E. coli*..... 94
- ภาพที่ 4.31 ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรีย (a) *S. aureus* และ (a' และ b') *E. coli* ของแคปซูลที่ไม่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร): (a') 50 และ (a และ b') 100..... 95

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.32 ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรีย (a และ b) <i>S. aureus</i> และ (a'-g')	
<i>E. coli</i> ของแคปซูลที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์หุ้มอยู่ที่ผิว ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ	
(มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร): (a') 1.56; (b') 3.13; (c') 6.25; (d') 12.5; (e') 25; (a และ f')	
25; และ (b และ e') 100.....	96



บทที่ 1

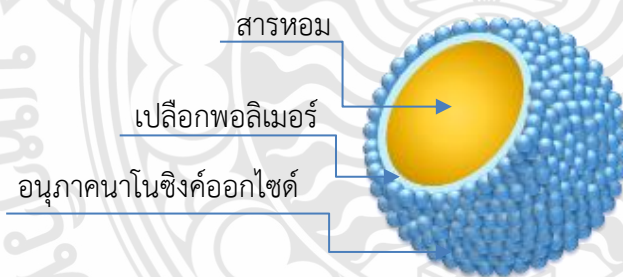
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ธุรกิจบริการ ชัก อบ รีด เป็นธุรกิจขนาดกลางและขนาดเล็กที่พบเห็นได้ทั่วไปในปัจจุบันและกำลังได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในสังคมไทยเพื่อให้บริการแก่ประชาชนในสังคมเมืองและสังคมการศึกษา ร้านบริการเหล่านี้มีความต้องการใช้น้ำยาซักผ้าและน้ำยาปรับผ้านุ่มในปริมาณสูงและต้องการสารกลุ่มนี้ที่มีคุณภาพและราคาประหยัด เนื่องจากประเทศไทยตั้งอยู่ในภูมิภาคเขตร้อนชื้น เสื้อผ้าที่สวมใส่จึงมีเหงื่อปนเปื้อนมากส่งผลให้มีกลิ่นเหม็นอับได้ง่าย เพื่อให้เสื้อผ้ามีความหอมนานและไม่มีการหมักหมม (Fragrance) หรือน้ำหอมลงไปโดยตรงในผลิตภัณฑ์น้ำยาปรับผ้านุ่ม โดยน้ำหอมที่ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นกลุ่มน้ำมันหอมระเหย (Essential oil) ซึ่งมีอัตราการระเหยที่รวดเร็ว ทำให้เสื้อผ้ามีกลิ่นหอมในระยะสั้น ไม่คงทน การที่จะทำให้ความหอมติดทนนานอยู่บนเนื้อผ้าและมีระยะเวลาานมากกว่าการใช้น้ำยาปรับผ้านุ่มสูตรปกติ จำเป็นต้องมีการกักเก็บหรือการหุ้ม (Encapsulation) สารหอมให้อยู่ในแคปซูล (Capsule) ที่เหมาะสม ซึ่งการกักเก็บสารเหล่านี้ด้วยพอลิเมอร์เป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับนิยมนอย่างมาก นอกจากจะช่วยลดอัตราการระเหยของสารหอมแล้ว การหุ้มสารหอมด้วยพอลิเมอร์ ยังป้องกันการเกิดปฏิกิริยาของสารกับสภาวะภายนอก เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) เนื่องจากสารบางตัวมีความไวต่อความร้อน แสง อากาศ น้ำ หรือออกซิเจน ซึ่งจะช่วยป้องกันไม่ให้คุณสมบัติของสารเปลี่ยนไป และลดความสิ้นเปลืองในการใช้สารเหล่านี้ได้ นอกจากนี้ ไมโครแคปซูลที่มีขนาดเล็กที่อยู่ในน้ำยาปรับผ้านุ่มจะสามารถแทรกอยู่ในเสื้อผ้าที่ซักได้ง่าย ทำให้คงความหอมอยู่ได้นาน จากที่กล่าวมาข้างต้น ในระหว่างวัน เสื้อผ้าที่สวมใส่จะเกิดกลิ่นเหม็นอับได้ง่ายถึงแม้จะมีแคปซูลหุ้มสารหอมเคลือบอยู่ที่ตาม กลิ่นเหม็นอับเหล่านี้ส่วนใหญ่เกิดจากเชื้อแบคทีเรีย การที่จะลดกลิ่นไม่พึงประสงค์ดังกล่าวจำเป็นต้องใช้วัสดุด้านเชื้อแบคทีเรีย เช่น อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide nanoparticle) และอนุภาคนาโนเงิน (Silver nanoparticle) มาผสมหรือเติมลงไปในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น ผงซักฟอก หรือน้ำยาปรับผ้านุ่ม ดังนั้น หากทำการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บสารหอมที่ผสมวัสดุด้านเชื้อแบคทีเรียลงไปจะทำให้ได้พอลิเมอร์แคปซูลที่มีคุณสมบัติให้กลิ่นหอมติดทนนาน ลดกลิ่นอับ และต้านเชื้อแบคทีเรียได้ในเวลาเดียวกัน โดยทั่วไป เทคนิคที่นิยมใช้ใน

การเตรียมแคปซูลและมีประสิทธิภาพสูงในการกักเก็บสารหอม คือ กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (Suspension polymerization) ผ่านกลไกอนุมูลอิสระ (Free radical mechanism) โดยการเกิดอนุภาคจะเกิดในหยดมอนอเมอร์ (Droplet nucleation) โดยเริ่มต้นผสมสารหอมกับมอนอเมอร์เป็นวัฏภาคกระจาย (Dispersed phase) หรือวัฏภาคอินทรีย์ (Organic phase) กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง (Continuous phase) เช่น น้ำ เมื่อมอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์จะเกิดการแยกวัฏภาคภายใน (Internal phase separation) ขึ้นระหว่างพอลิเมอร์กับสารหอมเกิดเป็นพอลิเมอร์แคปซูล อย่างไรก็ตาม การที่วัสดุต้นเชื้อถูกห่อหุ้มด้วยเปลือกพอลิเมอร์ จะทำให้ไม่สามารถสัมผัสเชื้อแบคทีเรียโดยตรง ประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจะลดลงอย่างมาก จึงอาจจะไม่เหมาะสมสำหรับเป็นวัสดุต้นเชื้อแบคทีเรียของไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอม แต่หากนำอนุภาคที่มีสมบัติต้นเชื้อเหล่านี้มาทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวหรือสเตบิไลเซอร์ (Stabilizer) แทนสารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิมที่เป็นพอลิเมอร์สายโซ่ยาว เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA) ในการเตรียมแคปซูลหุ้มสารหอม เมื่อทำการสังเคราะห์ อนุภาคเหล่านี้จะฝังติดอยู่ที่ผิวของเปลือกพอลิเมอร์แคปซูล ดังภาพที่ 1.1 เมื่อนำไปใช้งานจะทำให้ประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรียไม่ลดลง เนื่องจากสามารถสัมผัสเชื้อแบคทีเรียได้โดยตรง เรียกเทคนิคนี้ว่า พิกเกอร์ริงอิมัลชัน (Pickering emulsion) เนื่องจากไม่ใช่สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิมแต่ใช้อนุภาคของสารอนินทรีย์ หรืออนุภาคพอลิเมอร์ที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรในการป้องกันการรวมตัวกันของหยดมอนอเมอร์และพอลิเมอร์แคปซูลในระหว่างการสังเคราะห์แทน

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงจะทำการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีสมบัติต้นเชื้อแบคทีเรียขนาดในระดับไมโครเมตรด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย และเตรียมหยดมอนอเมอร์โดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิวด้วยกระบวนการพิกเกอร์ริงอิมัลชัน



ภาพที่ 1.1 พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายอยู่ที่เปลือกพอลิเมอร์

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีสมบัติด้านเชื้อแบคทีเรีย
- 1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของไมโครแคปซูลที่เตรียมได้
- 1.2.3 เพื่อศึกษาการควบคุมการปลดปล่อยสารหอมและการต้านเชื้อแบคทีเรียของแคปซูล

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

- 1.3.1 ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีสมบัติด้านเชื้อแบคทีเรียด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดมอนอเมอร์แบบฟีกเกอร์ริงอิมัลชัน
- 1.3.2 ศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของไมโครแคปซูลที่เตรียมได้
- 1.3.3 ศึกษาการควบคุมการปลดปล่อยสารหอมและการต้านเชื้อแบคทีเรียของแคปซูลที่ได้

1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

การเตรียมแคปซูลหุ้มสารสำคัญต่าง ๆ เป็นนวัตกรรมหนึ่งที่มีการศึกษาอย่างแพร่หลาย โดยมีวัตถุประสงค์ที่แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับการประยุกต์ใช้ในแต่ละผลิตภัณฑ์ เช่น เพิ่มความหอม [1-4] ด้วยน้ำมันหอมระเหยที่สกัดจากธรรมชาติ ซึ่งถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ จำนวนมากทั้งด้านสิ่งทอ สปา และนํ้ายาปรับผ้านุ่ม แต่อย่างไรก็ตาม น้ำมันหอมระเหยมีอัตราการระเหยที่เร็วทำให้มีอายุการใช้งานที่สั้น การหุ้มหรือกักเก็บสารเหล่านี้จึงเป็นสิ่งจำเป็น เนื่องจากหากนำไปใช้โดยตรงจะไม่สามารถเก็บความหอมได้นาน นอกจากนี้ จะช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยากับสภาวะภายนอก ควบคุมการปลดปล่อยสารหอม และทำให้ได้อนุภาคแคปซูลที่มีขนาดเล็กเหมาะแก่การปลดปล่อยสารเนื่องจากมีพื้นที่ผิวมาก ในงานวิจัยนี้สนใจจะนำเทคนิคการสังเคราะห์แบบแขวนลอยมาใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอม โดยการนำสารหอมไปผสมกับมอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยาให้เป็นเนื้อเดียวกันเป็นวัฏภาคกระจาย จากนั้น นำไปกระจายตัวในสารละลายของสารลดแรงตึงผิวซึ่งเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง ทำการปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์และนำไปสังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่เหมาะสม ในระหว่างการสังเคราะห์จะเกิดการพอลิเมอไรเซชันภายในหยด มอนอเมอร์จะเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ ความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นจนถึงความยาวสายโซ่วิกฤต (Critical chain length) ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคภายใน

เกิดเป็นแคปซูลขึ้น โดยสายโซ่พอลิเมอร์จะเคลื่อนที่ออกมาด้านนอกของอนุภาคเกิดเป็นเปลือก (Shell) และสารหอมจะถูกหุ้มอยู่ภายในเป็นแกน (Core) ได้แคปซูลในระดับไมโครเมตร ซึ่งข้อดีของเทคนิคนี้คือ เตรียมง่าย กลไกไม่ซับซ้อน และมีประสิทธิภาพในการกักเก็บสูง อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยนี้ต้องการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีสมบัติต้านเชื้อแบคทีเรียด้วย จึงจำเป็นต้องเติมวัสดุต้านเชื้อแบคทีเรียเข้าไปอยู่ในไมโครแคปซูล ซึ่งสามารถเตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยเช่นเดียวกับการหุ้มสารหอม แต่การที่วัสดุเหล่านี้ถูกหุ้มอยู่ภายในด้วยเปลือกพอลิเมอร์จะทำให้ไม่สามารถสัมผัสเชื้อแบคทีเรียได้โดยตรง ประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจะลดลงอย่างมาก หากนำวัสดุต้านเชื้อในรูปของอนุภาคมาทำหน้าที่ในการป้องกันการรวมตัวกันของหยดมอนอเมอร์และพอลิเมอร์แคปซูลในระหว่างการสังเคราะห์แทนสารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิม เมื่อทำการสังเคราะห์เสร็จ อนุภาคเหล่านี้จะฝังติดอยู่ที่ผิวของเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลจึงสามารถสัมผัสกับเชื้อได้โดยตรงเช่นเดิม เมื่อนำไปใช้งานจะทำให้ประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรียไม่ลดลง ซึ่งการใช้อนุภาคเป็นสารลดแรงตึงผิว (Particulate stabilizer) ในการเตรียมหยดมอนอเมอร์หรืออนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลเรียกว่า การเตรียมหยดแบบพิกเกอร์ริงอิมัลชัน

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีสมบัติต้านเชื้อแบคทีเรียด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยกระบวนการแบบพิกเกอร์ริงอิมัลชัน โดยใช้อนุภาคนินทรีนในระดับนาโนเมตรเป็นสารลดแรงตึงผิว จะทำให้ได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีสองหน้าที่ คือ สามารถให้กลิ่นหอมทนนานและต้านเชื้อแบคทีเรียในเวลาเดียวกัน

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีสมบัติต้านเชื้อแบคทีเรีย

1.5.2 ได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สามารถควบคุมการปลดปล่อยสารหอมและต้านเชื้อแบคทีเรียได้ในเวลาเดียวกัน

บทที่ 2

วรรณกรรมหรืองานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 น้ำมันหอมระเหย

ประเทศไทยเป็นประเทศที่มีความหลากหลายทางชีวภาพ มีพันธุ์พืชจำนวนมากทั้งพืชดอก พืชประดับ และสมุนไพร ในปัจจุบันพืชสมุนไพรถูกนำมาประยุกต์ใช้ในชีวิตประจำวันอย่างแพร่หลาย สามารถนำมาแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์สุขภาพต่าง ๆ ได้หลากหลาย ทั้งในรูปแบบของยา ผลิตภัณฑ์อาหารเสริม สีสันอาหาร สีย้อมผ้าและเครื่องสำอาง ตลอดจนผลิตภัณฑ์บำบัดโรคทางร่างกายและจิตใจอย่าง น้ำมันหอมระเหย

น้ำมันหอมระเหย [5] เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่พืชสร้างขึ้น ประกอบไปด้วยโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่มีกลิ่นหอม พืชเหล่านี้จะสร้างและกักเก็บน้ำมันหอมระเหยไว้ตามส่วนต่าง ๆ ของพืช เช่น เปลือกไม้ ดอกไม้ ใบ ราก เมล็ด และลำต้น เป็นต้น กลิ่นของน้ำมันหอมระเหยจะมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมี สามารถจำแนกได้ตามหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งความแตกต่างของหมู่ฟังก์ชันนั้นทำให้น้ำมันหอมระเหยมีกลิ่นและคุณสมบัติที่แตกต่างกันออกไป จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานที่หลากหลาย โดยสามารถจำแนกชนิดของน้ำมันหอมระเหยตามหมู่ฟังก์ชันได้ดังนี้ [6]

1. เอสเทอร์ (Ester) เป็นสารประกอบทางเคมีที่เกิดจากหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ถูกแทนที่ด้วยหมู่แอลคอกซี (R-O) โดยทั่วไปจะรับมาจากกรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid) และมีอะลิฟาติก เอสเทอร์ (Aliphatic ester) จะทำหน้าที่ให้กลิ่น เป็นผลไม้หรือดอกไม้ ตัวอย่างสารหอมกลุ่มนี้ เช่น เบนซิลอะซิเตท (Benzyl acetate) เมทิลบิวทิเรท (Methyl butyrate) เมทิลซินนามาต (Methyl cinnamate) เมทิลซาลิไซเลท (Methyl salicylate) ไอโซเอมิลอะซิเตท (Isoamyl acetate) และ บิวทิลบิวทิเรท (Butyl butyrate) ส่วนไซคลิกเอสเทอร์ (Cyclic ester) ของไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิก แอซิด เรียกว่า แลคโตน (Lactone) เช่น มัสโซยาแลคโตน (Massoia lactone) จัสมีนแลคโตน (Jasmine lactone) ไวน์แลคโตน (Wine lactone) และโซโทลอน (Sotolon) เป็นต้น

2. เทอร์ปีน (Terpenes) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีกลิ่นแรงซึ่งพืชสร้างไว้เพื่อป้องกันแมลง อาจมีโครงสร้างเป็นเส้นตรง เช่น เจอรานีโอล (Geraniol) นีโรล (Nerol) และ ซิทราล (Citral) หรืออาจจะมีโครงสร้างเป็นวง (Cyclic) เช่น การบูร (Camphor) เมนทอล (Menthol) ยูคาลิปทอล

(Eucalyptol) และ อัลฟาไพเนน (α -pinene) ซึ่งเจอร์รานีออล ได้รับความนิยอย่างแพร่หลาย ให้กลิ่นหอมคล้ายดอกกุหลาบและเป็นตัวกลาง (Intermediate) สำหรับสารประกอบน้ำหอมหลายชนิด ตัวอย่างของสารหอมกลุ่มนี้ เช่น เจอรานิลอะซิเตท (Geranyl acetate) ลิโมนีน (Limonene) และ ลินาโลออล (Linalool) และกลุ่มของเทอร์พีนอยด์ (Terpenoid) เช่น ซีทราล (เลโมนาล) (Citral (lemonal)) เจอรานีล (Geranyl) ซีทรอนีลลอล (Citronellol) และซีทรอนีลลาล (Citronellal)

3. อัลดีไฮด์ (Aldehydes) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็น $-CHO$ ซึ่งมีอะลิฟาติกอัลดีไฮด์ (Aliphatic aldehyde) เป็นองค์ประกอบหลักในอุตสาหกรรมน้ำหอม เช่น ซินนามาลดีไฮด์ (Cinnamaldehyde) เฮกซิลซินนามาลดีไฮด์ (Hexyl cinnamaldehyde) คูมินอัลดีไฮด์ (Cuminaldehyde) เฮกซะนาลดีไฮด์ (Hexanaldehyde) ไอโซวาเลอรัลดีไฮด์ (Isovaleraldehyde) อะนิซาลดีไฮด์ (Anisaldehyde) และ เบนซาลดีไฮด์ (Benzaldehyde) สารหอมในกลุ่มนี้หากมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (C_2-C_7) จะให้กลิ่นผลไม้ อย่างไรก็ตาม ความเข้มข้นของกลิ่นจะลดลงเมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น

4. แอลกอฮอล์ (Alcohol) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลต่อกับอะตอมคาร์บอนที่อิ่มตัว สารหอมในกลุ่มนี้เป็นวัสดุตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์เอสเทอร์และอัลดีไฮด์ [7] ตัวอย่างของสารหอมกลุ่มนี้ได้แก่ ซิส-3-เฮกซีน-1-ออล (Cis-3-hexen-1-ol) ยูจีนอล (Eugenol) ฟูรานีออล (Furaneol) เฮกซานอล (Hexanol) และไทมอล (Thymol)

ตัวอย่างสารประกอบในน้ำมันหอมระเหยกลุ่มต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 2.1 [6]

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างสารประกอบในน้ำมันหอมระเหย [6]

Class	Compound	Chemical formula	Fragrance	Odor strength (recommendation)
Esters	Benzyl acetate	$C_9H_{10}O_2$	Jasmine	Medium
	Methyl butyrate	$C_5H_{10}O_2$	Fruity odor	Medium ($\leq 10\%$ solution)
	Methyl cinnamate	$C_{10}H_{10}O_2$	Strawberry	Medium
	Methyl salicylate	$C_8H_8O_3$	Wintergreen mint	Medium ($\leq 10\%$ solution)
	Isoamyl acetate	$C_7H_{14}O_2$	Banana plant	High ($\leq 1\%$ solution)
	Massoia lactone	$C_{10}H_{16}O_2$	Coconut	Medium ($\leq 10\%$ solution)
	Butyl butyrate	$C_8H_{16}O_2$	Fruity type	Medium
	Jasmine lactone	$C_{10}H_{16}O_2$	Floral	Medium
	Wine lactone	$C_{10}H_{14}O_2$	Coconut	Medium ($\leq 1\%$ solution)
	Sotolon	$C_6H_8O_3$	Caramel	Very high ($\leq 0.01\%$ solution)
Terpenes	Geraniol	$C_{10}H_{18}O$	Rose	Medium
	Nerol	$C_{10}H_{18}O$	Floral	Medium
	Citral	$C_{10}H_{16}O$	Lemon	Medium
	Geranyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	Fruity rose	Medium
	Limonene	$C_{10}H_{16}$	Orange	Medium

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างสารประกอบในน้ำมันหอมระเหย (ต่อ)

Class	Compound	Chemical formula	Fragrance	Odor strength (recommendation)
	Linalool	$C_{10}H_{18}O$	Floral	Medium
	Camphor	$C_{10}H_{16}O$	Camphor	Medium ($\leq 10\%$ solution)
	Menthol	$C_{10}H_{20}O$	Menthol	High ($\leq 10\%$ solution)
	Eucalyptol	$C_{10}H_{18}O$	Herbal type	High ($\leq 10\%$ solution)
	α -Pinene	$C_{10}H_{16}$	Woody	High ($\leq 10\%$ solution)
Aldehydes	Cinnamaldehyde	C_9H_8O	Cinnamon	High ($\leq 10\%$ Solution)
	Hexyl cinnamaldehyde	$C_{15}H_{20}O$	Perfume	Medium
	Cuminaldehyde	$C_{10}H_{12}O$	Spicy	High ($\leq 10\%$ solution)
	Hexanaldehyde	$C_6H_{12}O$	Freshly cut grass	High ($\leq 1\%$ solution)
	Isovaleraldehyde	$C_5H_{10}O$	Aldehydic	High ($\leq 0.1\%$ solution)
	Anisaldehyde	$C_8H_8O_2$	Anise	Medium
	Benzaldehyde	C_7H_6O	Almond	High ($\leq 10\%$ solution)

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างสารประกอบในน้ำมันหอมระเหย (ต่อ)

Class	Compound	Chemical formula	Fragrance	Odor strength (recommendation)
Alcohols	Cis-3-hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	Grass	High (≤10% solution)
	Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Clove	Medium (≤10% solution)
	Furaneol	C ₆ H ₈ O ₃	Strawberry	High (≤1% solution)
	Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	Fruity	Medium (≤10% solution)
	Thymol	C ₁₀ H ₁₄ O	Herbal type	High (≤1% solution)

ในปัจจุบันน้ำมันหอมระเหยสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ เช่น ยา [8] น้ำหอม เครื่องสำอาง [9] อุตสาหกรรมสิ่งทอ ผลิตภัณฑ์ดูแลส่วนบุคคล และส่วนผสมปรุงแต่งกลิ่นอาหาร สามารถนำไปทำเป็นเครื่องหอมและผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดครัวเรือน อีกทั้งน้ำมันหอมระเหยบางชนิด มีคุณสมบัติเป็นยาบำบัดความผิดปกติทางร่างกายหรือจิตใจได้ [10] รวมทั้งคุณสมบัติในการต้านเชื้อแบคทีเรีย [11] ต้านไวรัส [12] ต้านเชื้อรา [13] และเป็นสารต้านอนุมูลอิสระ [12, 13] เป็นต้น อย่างไรก็ตาม น้ำมันหอมระเหยยังมีข้อจำกัดต่อการนำไปใช้งานโดยตรง คือ มีอัตราการระเหยและสลายตัวอย่างรวดเร็วทำให้มีระยะเวลาในการออกฤทธิ์สั้น เกิดปฏิกิริยากับสภาวะภายนอกได้ง่าย เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากสารบางตัวมีความไวต่อความร้อน แสง อากาศ น้ำ และออกซิเจน ส่งผลให้โมเลกุลสารหอมเปลี่ยนแปลงไปและมีอายุการใช้งานสั้นลง จึงไม่เหมาะต่อการนำไปใช้งานโดยตรง ดังนั้น เพื่อควบคุมการปลดปล่อยให้มีกลิ่นหอมที่ยาวนานและป้องกันการเปลี่ยนแปลงจากสภาวะภายนอก จึงจำเป็นต้องมีการกักเก็บหรือหุ้มน้ำมันหอมระเหยให้อยู่ในวัสดุที่เหมาะสม

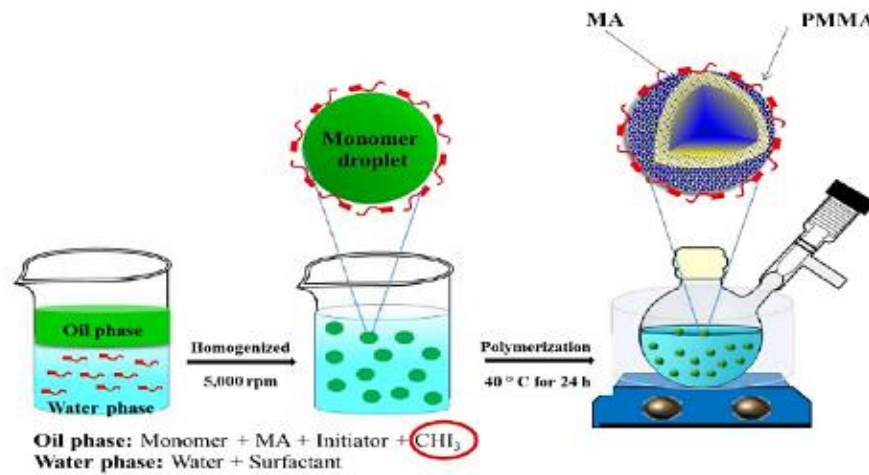
ซึ่งการกักเก็บน้ำมันหอมระเหยเหล่านี้ด้วยพอลิเมอร์เป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับคามนิยม เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย และสามารถกักเก็บได้อย่างมีประสิทธิภาพ

2.2 เทคนิคการเอนแคปซูลชัน

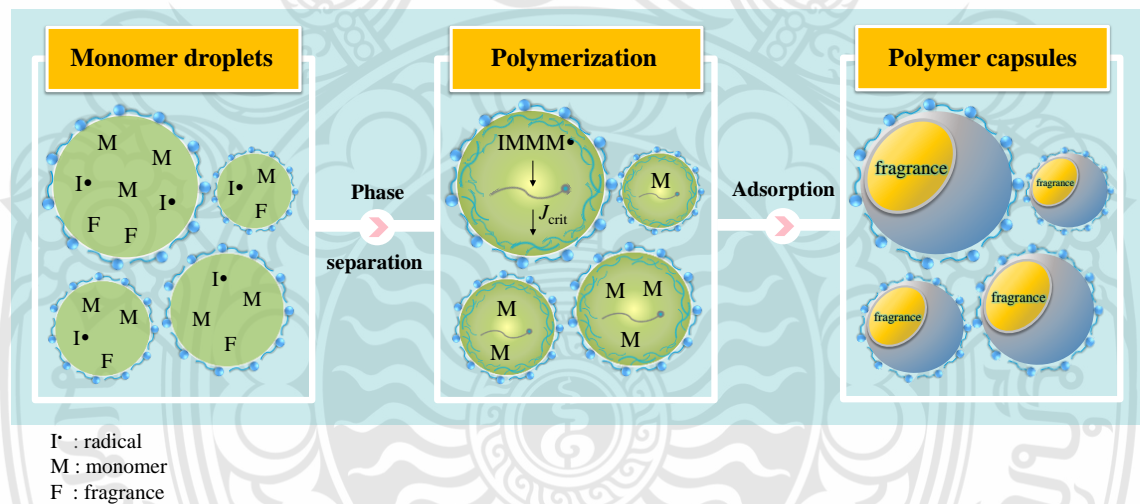
การเอนแคปซูลชัน [6] เป็นกระบวนการกักเก็บหรือห่อหุ้มสารสำคัญไว้ภายในด้วยวัสดุห่อหุ้มที่เหมาะสม เป็นเทคนิคที่จะช่วยปรับปรุงสมบัติและความสามารถในการใช้งานของผลิตภัณฑ์ในหลาย ๆ ด้าน ทั้งเชิงอุตสาหกรรมและเชิงพาณิชย์ เช่น น้ำหอม วัสดุบำบัดตนเอง (Self-healing materials) อาหาร และยา เป็นต้น ซึ่งสารที่อยู่ภายในอาจจะเป็นของเหลว ของแข็ง หรือแก๊ส เรียกสารที่อยู่ภายในเหล่านี้ว่า แกน และเรียกวัสดุห่อหุ้มว่า เปลือก โดยวัสดุที่ใช้ในการห่อหุ้มนั้นจะต้องคำนึงถึงวัตถุประสงค์ของการใช้งาน ความแข็งแรง ประสิทธิภาพในการห่อหุ้ม และความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยพบว่า การนำพอลิเมอร์มาเตรียมเป็นเปลือกแคปซูลกักเก็บสารต่าง ๆ ได้รับความนิยมมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีข้อดีคือ เปลือกมีความแข็งแรงสูง สามารถเลือกเปลือกได้หลายชนิด ซึ่งจะเหมาะสมกับการกักเก็บสารชนิดต่าง ๆ เกิดปฏิกิริยากับวัสดุที่เป็นแกนต่ำ และเตรียมได้ง่าย โดยเทคนิคในการเอนแคปซูลชันมีหลายเทคนิค แต่เทคนิคหนึ่งที่สามารถเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีประสิทธิภาพในการกักเก็บสูง คือ กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย เป็นเทคนิคในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล โดยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน โดยการเกิดอนุภาคจะเกิดภายในหยดมอนอเมอร์ในระบบจะแบ่งออกเป็น 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคกระจาย หรือวัฏภาคอินทรีย์ และวัฏภาคต่อเนื่อง เริ่มต้นโดยการนำวัฏภาคกระจายที่ประกอบไปด้วยมอนอเมอร์ ผสมกับวัสดุที่ต้องการกักเก็บ และตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นเนื้อเดียวกันไปกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง เช่น น้ำ ที่มีสารลดแรงตึงผิวกระจายตัวอยู่ และทำการปั่นที่อัตราแรงเฉือนสูงจะเกิดเป็นหยดมอนอเมอร์ที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง ดังภาพที่ 2.1 ในระหว่างการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่เหมาะสม ความยาวสายโซ่พอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้น ทำให้ความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์กับวัสดุที่ต้องการกักเก็บลดลง จนกระทั่งถึงความยาววิกฤตของสายโซ่พอลิเมอร์ พอลิเมอร์และวัสดุที่ต้องการกักเก็บจะไม่สามารถละลายเข้ากันได้อีก จะเกิดการแยกวัฏภาคภายใน โดยพอลิเมอร์จะเคลื่อนที่ออกไปด้านนอกจัดเรียงตัวเป็นเปลือกหุ้มวัสดุที่ต้องการกักเก็บไว้ภายใน ดังภาพที่ 2.2 โดยแคปซูลที่ได้จะมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์แบบ

แขวนลอยเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีน้ำอยู่ในระบบซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวถ่ายโอนความร้อนได้ดีทำให้ควบคุมอุณหภูมิและความหนืดได้ง่าย และไม่ใช้ตัวทำละลายในการสังเคราะห์ จึงเป็นเทคนิคที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม



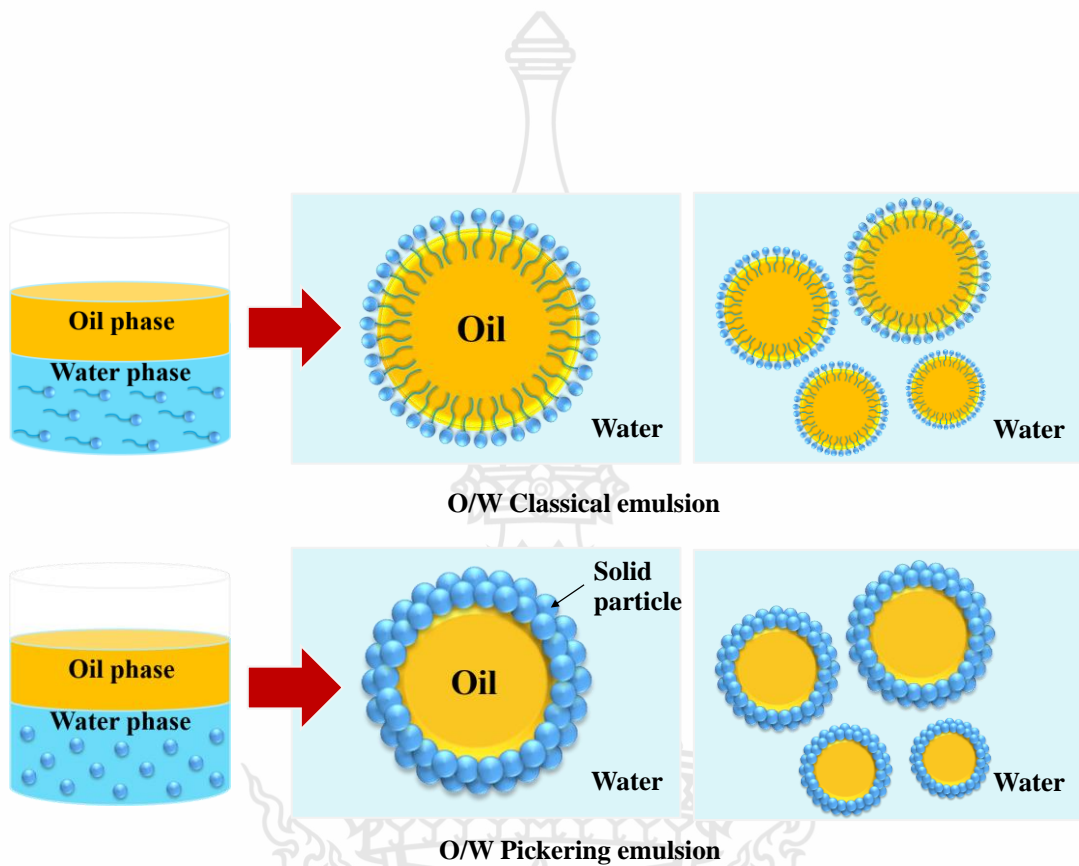
ภาพที่ 2.1 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [14]



ภาพที่ 2.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายในของสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาผ่านกลไกอนุมูลอิสระ ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

2.3 เทคนิคพิกเกอร์ริงอิมัลชัน

ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ขั้นตอนแรกจะเป็นการเตรียมหยดมอนอเมอร์ ซึ่งสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น การปั่นด้วยแรงเฉือนสูง (High shear rate) การอัดสารผ่านเมมเบรน (Membrane) และไมโครแชนแนล (Microchannel) เป็นต้น โดยในวิถีสองข้อนี้จะต้องมีสารลดแรงตึงผิวทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์ระหว่างการสังเคราะห์ ซึ่งโดยทั่วไปจะใช้สารลดแรงตึงผิวที่เป็นสายโซ่พอลิเมอร์ เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการใช้อนุภาคของแข็งมาเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค แทนชนิดดั้งเดิม เรียกว่า เทคนิคพิกเกอร์ริงอิมัลชัน โดยจะเป็นการเตรียมอิมัลชันในระบบต่าง ๆ เช่น น้ำมันในน้ำ (Oil in water; o/w) และน้ำในน้ำมัน (Water in oil; w/o) ที่ถูกทำให้เสถียรด้วยอนุภาคของแข็งระดับนาโนเมตรทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว โดยยังคงคุณสมบัติของอิมัลชันเหมือนการใช้สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิม ดังภาพที่ 2.3 เป็นการเปรียบเทียบการเตรียมอิมัลชันด้วยสารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิมและพิกเกอร์ริงอิมัลชันในระบบน้ำมันในน้ำ ซึ่งวิธีแบบดั้งเดิมส่วนใหญ่มักใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดโมเลกุลที่มีทั้งส่วนที่ชอบน้ำและไม่ชอบน้ำ (Amphiphilic molecule) หรือพอลิเมอร์สายโซ่ยาว ซึ่งแตกต่างจากเทคนิคนี้ ที่ใช้อนุภาคของแข็งที่ไม่จำเป็นต้องมีสมบัติดังกล่าว จากการศึกษาพบว่าการใช้อนุภาคของแข็งรักษาความเสถียรของอิมัลชันจะต้องมีลักษณะดังนี้ [15-17] คือ (1) เกิดการเปียกบางส่วนบนพื้นผิวของอนุภาคเพื่อให้อนุภาคเกาะติดอยู่ที่พื้นผิวระหว่างน้ำและน้ำมัน (2) อนุภาคของแข็งจะต้องกระจายตัวอยู่ในวิถีสองข้อนี้ได้ดี และ (3) มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดีและไม่จับกันเองระหว่างอนุภาคจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพอิมัลชันให้คงตัวได้ โดยอนุภาคของแข็งที่ไปดูดซับอยู่ที่ผิวของอิมัลชันจะส่งผลให้สามารถต้านทานการรวมตัวกัน (Coalescence) ได้ดี ซึ่งจะสามารถรักษาความเสถียรของอิมัลชันได้ดี รวมทั้งสามารถลดการเกิดฟอง มีราคาถูกลงและไม่เป็นพิษ และเนื่องจากไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิมจึงได้รับความสนใจไปประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในด้านอาหาร การบำบัดน้ำเสีย เครื่องสำอาง และด้านเภสัชกรรม [18]



ภาพที่ 2.3 เปรียบเทียบการเตรียมอิมัลชันโดยใช้สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิมและเทคนิค พิกเกอร์ริงอิมัลชันในระบบน้ำมันในน้ำ

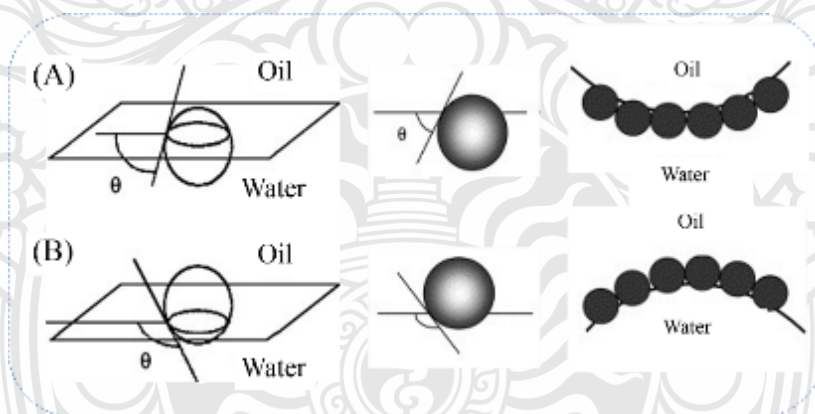
สำหรับการดูดซับของอนุภาคของแข็งอยู่ที่ระหว่างผิวของอิมัลชัน อนุภาคจะต้องเปียกบางส่วนจากวัฏภาคทั้งสอง โดยมุมสัมผัส (Contact angle; θ) ของอนุภาคที่ดูดซับไว้ที่ระหว่างน้ำมันกับน้ำ คือ มุมระหว่างเส้นสัมผัสระหว่างของแข็งกับน้ำ และเส้นสัมผัสระหว่างน้ำมันกับน้ำ ที่จุดทั้งสามวัฏภาคมาบรรจบกัน ดังภาพที่ 2.4 สำหรับการเตรียมอิมัลชันในระบบน้ำมันในน้ำ อนุภาคที่เปียกน้ำจะต้องมีค่ามุมสัมผัสน้อยกว่า 90° ในทางกลับกันหากเตรียมอิมัลชันในระบบน้ำในน้ำมัน อนุภาคที่เปียกน้ำมันจะต้องมีค่ามุมสัมผัสมากกว่า 90° ซึ่งปัจจัยในการดูดซับพิจารณาได้จากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของอิมัลชัน ถ้าแรงยึดเหนี่ยวเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Forces) จะเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) แต่ถ้าแรงยึดเหนี่ยวทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของอิมัลชัน จะเรียกว่า การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

(1) การดูดซับทางกายภาพ

เป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอ่อน ๆ (แรงแวนเดอร์วาลส์) ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจาย (London dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิต (Electrostatic force) ซึ่งการดูดซับจากแรงประเภทนี้มีพลังงานการคายความร้อนค่อนข้างน้อยและสามารถเกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่าย ซึ่งเป็นข้อดีเพราะสามารถคืนสภาพของตัวดูดซับได้ง่าย อนุภาคที่ดูดซับสามารถเกาะอยู่รอบ ๆ ผิวของอิมัลชัน แต่อย่างไรก็ตาม การดูดซับประเภทนี้หากอุณหภูมิเพิ่มขึ้น การดูดซับจะน้อยลง

(2) การดูดซับทางเคมี

เกิดจากอนุภาคกับอิมัลชันทำปฏิกิริยาเคมีกัน ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของอิมัลชันเดิม เป็นการสร้างพันธะเคมีระหว่างอนุภาคกับผิวของอิมัลชัน คือ เกิดการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิมและมีการจัดเรียงอะตอมเป็นสารประกอบใหม่ขึ้น เชื่อมด้วยพันธะเคมีที่แข็งแรง (พันธะโควาเลนต์หรือพันธะไอออนิก) และมีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้องทำให้ความร้อนในการดูดซับสูง ดังนั้น การกำจัดอนุภาคออกจากผิวตัวดูดซับจะทำได้ยาก และไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ จึงทำให้การดูดซับประเภทนี้มีความแข็งแรงกว่าการดูดซับทางกายภาพ และหากอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอัตราการดูดซับจะเพิ่มขึ้น

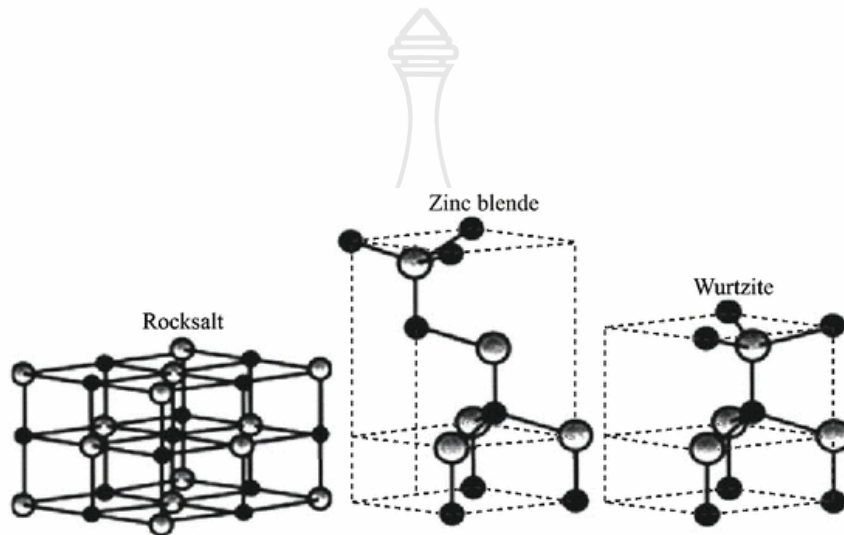


ภาพที่ 2.4 แสดงมุมสัมผัสของอนุภาคที่ดูดซับอยู่ที่รอยต่อระหว่างน้ำ – น้ำมัน (Water – oil interface) กรณีที่อนุภาคเปียกเฉพาะที่โดย (a) อนุภาคเปียกน้ำ และ (b) อนุภาคเปียกน้ำมัน [15, 17]

ซึ่งการยึดเกาะที่แข็งแรงและการเกิดปฏิกิริยาเฉพาะที่ของอนุภาคของแข็งบนผิวที่รอยต่อระหว่างวัสดุเป็นจุดสำคัญของการใช้อุณหภูมิของแข็งในการรักษาความเสถียรของอิมัลชัน ซึ่งทำหน้าที่ต้านทานการรวมตัวกันของอิมัลชันได้ดี โดยในงานวิจัยนี้สนใจที่จะพัฒนาพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมให้มีสมบัติต้านเชื้อแบคทีเรีย ซึ่งในปัจจุบันสารต้านเชื้อแบคทีเรียมีความสำคัญอย่างมากต่ออุตสาหกรรมสิ่งทอ การฆ่าเชื้อในน้ำ ยา และผลิตภัณฑ์บรรจุอาหาร อย่างไรก็ตาม การใช้สารต้านเชื้อแบคทีเรียประเภทสารประกอบอินทรีย์ มีความเสถียรต่ำ โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง และพบว่าบางชนิดมีความเป็นพิษต่อร่างกายมนุษย์ ในทางตรงกันข้ามมีการใช้สารต้านเชื้อแบคทีเรียประเภทอนินทรีย์เพิ่มขึ้นเนื่องจากมีความทนทาน มีความเสถียรสูง และมีการปรับปรุงให้มีความปลอดภัยมากขึ้น เช่น ซิงค์ออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ ไททาเนียมไดออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ เป็นต้น [19, 20] ดังนั้น การใช้อุณหภูมิอนินทรีย์ที่มีสมบัติต้านเชื้อแบคทีเรียเหล่านี้ทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอม จะทำให้ได้แคปซูลที่มีสมบัติต้านเชื้อแบคทีเรียในขณะเดียวกันด้วย

2.4 อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์เป็นสารอนินทรีย์ในกลุ่มของโลหะออกไซด์ มีโครงสร้างผลึกอยู่ 3 แบบหลัก ๆ คือ (1) เฮกซะโกนอลเวอไรต์ (Hexagonal wurtzite) (2) คิวบิกซิงค์เบลนด์ (Cubic zinc blende) และ (3) เกลือหิน (Rock-salt) โดยอะตอมซิงค์แต่ละอะตอมจะล้อมรอบด้วยอะตอมออกซิเจนสี่อะตอม ดังภาพที่ 2.5 ซึ่งโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอไรต์ จะมีลักษณะที่เสถียรมากที่สุด และสามารถพบได้ทั่ว ๆ ไป ส่วนโครงสร้างแบบเวอไรต์ มีลักษณะสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกันหลายรูปแบบ เช่น นาโนแบบหวี (Nanocombs) นาโนแบบวงแหวน (Nanorings) นาโนแบบเกลียว (Nanohelices) นาโนแบบเข็มขัด (Nanobelts) นาโนแบบลวด (Nanowires) และ นาโนแบบกรง (Nanocages) ซึ่งรูปแบบและสมบัติทางสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกันจะทำให้ซิงค์ออกไซด์ถูกนำไปใช้กับงานได้หลากหลายมากขึ้น [21]



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยทรงกลมสีดำ คือ อะตอมของออกซิเจน และทรงกลมสีเทา คือ อะตอมของซิงค์ [22]

อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) [22, 23] มีค่าแถบพลังงาน (Band gap energy) 3.3 อิเล็กตรอนโวลต์ ดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเอกโซโทนิค (Exotonic binding energy) สูงถึง 60 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ ค่าการนำไฟฟ้าชนิด n-type และสมบัติเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้ทำให้มีการใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ในด้านต่าง ๆ เช่น สมบัติโฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic) ซึ่งนำไปใช้ในการบำบัดน้ำเสีย [24] สมบัติการต้านรังสี UVA (315–400 นาโนเมตร) และ UVB (280–315 นาโนเมตร) ที่ผสมอยู่ในเครื่องสำอางและครีมกันแดด [25, 26] บรรจุภัณฑ์อาหารที่มีสมบัติต้านเชื้อแบคทีเรีย โดยไปยับยั้งหรือชะลอการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ที่มีอยู่ในอาหารหรือวัสดุบรรจุภัณฑ์ [27, 28] เป็นต้น

การต้านเชื้อแบคทีเรียของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

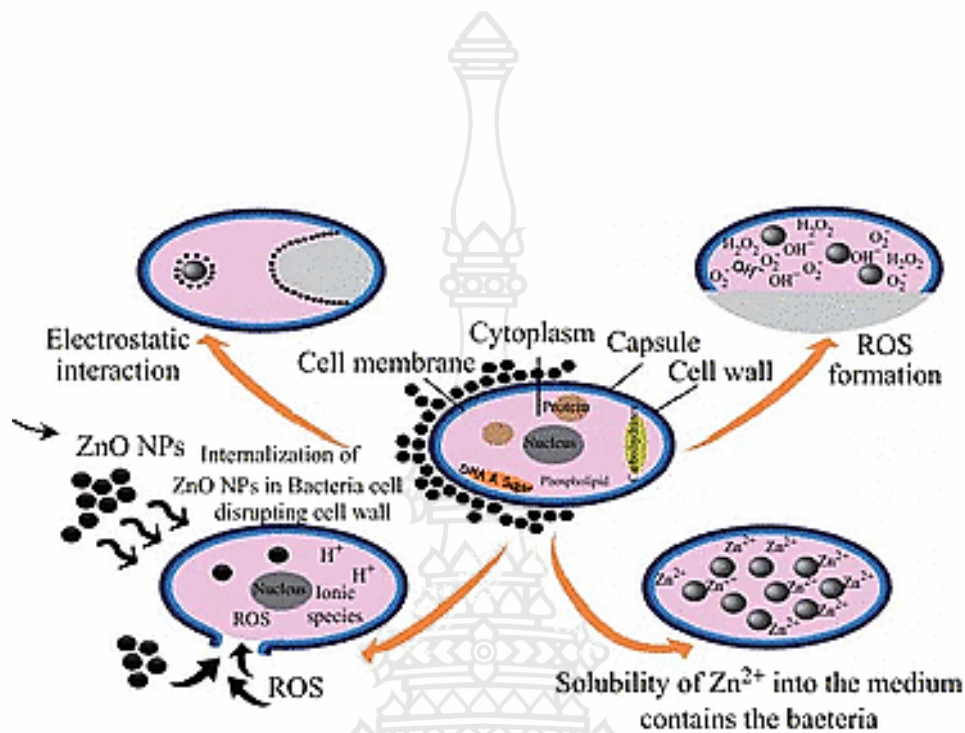
อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่ำมาก ๆ จะไม่ทำให้เกิดพิษในคน โดยปกติร่างกายจะรับซิงค์ผ่านทางอาหารซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นในการทำหน้าที่เผาผลาญอาหาร และซิงค์ออกไซด์จะทำหน้าที่ปกป้องกระเพาะอาหารและลำไส้ที่เสียหายจากเชื้อ *Escherichia coli* (*E. coli*) [29] ในกระเพาะอาหารจะมีค่าพีเอช (pH) ที่แตกต่างกันอยู่ระหว่าง 2 ถึง 5 ดังนั้น ซิงค์ออกไซด์ในกระเพาะอาหารจึงสามารถทำปฏิกิริยากับกรดเกิดเป็นไอออนของซิงค์ (Zn^{2+}) สามารถช่วยกระตุ้นการทำงานของเอนไซม์คาร์บอกซีเพปติเดส (Carboxy peptidase) คาร์โบนิคแอนไฮเดรส (Carbonic anhydrase) และ แอลกอฮอล์ดีไฮโดรจีเนส (Alcohol dehydrogenase) ช่วยในการย่อยคาร์โบไฮเดรตและแอลกอฮอล์ [30]

นอกจากนี้ อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์มีฤทธิ์ต้านแบคทีเรียแกรมบวกและลบได้ [31] แต่จะต้านแบคทีเรียแกรมบวกได้มากกว่าเมื่อเทียบกับอนุภาคนาโนชนิดอื่น ๆ ในกลุ่มเดียวกัน โดยได้มีการศึกษาเชื้อแบคทีเรีย *Salmonella typhimurium* (*S. typhimurium*) และ *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) พบว่าในกลุ่มของอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ทั้งหมดที่ทำการศึกษา อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์แสดงความเป็นพิษสูงสุดต่อจุลินทรีย์ [30] อีกทั้งยังต้านเชื้อแบคทีเรียแกรมลบพวก *E. coli* ได้ด้วย [32, 33] โดยไปสร้างความเสียหายแก่ผนังเซลล์แบคทีเรีย [34, 35] เจาะทะลุเข้าไปในเซลล์เมมเบรนและสะสมอยู่ภายใน [36] จากนั้น จะไปรบกวนการทำงานของเมทาบอลิซึมจนทำให้เซลล์แบคทีเรียตาย จึงได้มีการศึกษาคุณสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรียของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์อย่างกว้างขวาง

Premanathan และคณะ [37] ศึกษาความเป็นพิษของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กับเซลล์โปรคาริโอตและยูคาริโอต พบว่าค่าความเข้มข้นต่ำสุดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย *E. coli* เชื้อ *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) และเชื้อ *S. aureus* พบว่ามีค่า 500 500 และ 125 $\mu\text{g} / \text{ml}$ ตามลำดับ โดยได้เสนอกลไกความเป็นพิษของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อแบคทีเรีย 2 กลไก คือ (1) การสร้างอนุพันธ์ออกซิเจนที่ว่องไว (Reactive oxygen species; ROS) และ (2) การเกิดอะพอพโทซิส (Apoptosis) โดยทำให้เซลล์อยู่ภายใต้ภาวะกดดัน (Stress) ต่าง ๆ ส่งผลให้เกิดความเสียหายต่อองค์ประกอบของเซลล์ เช่น ไขมัน โปรตีน และ ดีเอ็นเอ จนทำให้เซลล์ตายในที่สุด [38, 39]

Pati และคณะ [40] แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ทำลายเยื่อหุ้มเซลล์ของแบคทีเรียได้สมบูรณ์ โดยไปลดความไม่ชอบน้ำที่ผิวเซลล์และลดการถอดรหัสยีนต้านทานความเครียดออกซิเดชันในแบคทีเรีย จากนั้น กระตุ้นการผลิต ROS ภายในเซลล์ ไปขัดขวางการก่อตัวของไบโอฟิล์ม และยับยั้งฮีโมไลซิน (Hemolysin) สารที่ทำลายเมมเบรนของเซลล์เม็ดเลือดแดง ทำให้เซลล์เม็ดเลือดแดงแตก

ในปัจจุบันได้มีการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาของแบคทีเรียเนื่องจากอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์จาก SEM หรือ FESEM เพื่อหากลไกการต้านเชื้อแบคทีเรียที่เป็นไปได้ เนื่องจากถึงแม้ว่าได้มีการเสนอกลไกการต้านเชื้อแบคทีเรียของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่หลากหลาย แต่กลไกความเป็นพิษยังคงไม่สมบูรณ์และเป็นที่ถกเถียงกันอยู่ ดังนั้น จึงเสนอกลไกที่คาดว่าจะสามารถต้านเชื้อแบคทีเรียไว้ ดังภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 กลไกการต้านแบคทีเรียของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ได้แก่ : (1) การสร้าง ROS (2) การปลดปล่อย Zn^{2+} (3) การเคลื่อนที่เข้าไปในเซลล์แบคทีเรียของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และ (4) การเกิดแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิต

(1) การสร้างอนุพันธ์ออกซิเจนที่ว่องไว

Raghupathi และคณะ [41] ได้ศึกษาการต้านแบคทีเรียจากการผลิตอนุพันธ์ออกซิเจนที่ว่องไว (ROS) จากอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเล็ต โดยผลิตซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัล (Superoxide radical; $O_2^{\bullet-}$) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide; H_2O_2) และไฮดรอกซิลแรดิคัล (Hydroxyl radical; OH^{\bullet}) ซึ่งมีความเป็นพิษต่อแบคทีเรียโดยทำลายส่วนประกอบของเซลล์ เช่น ไขมัน ดีเอ็นเอ และโปรตีน เมื่อซิงค์ออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง จะเกิดอิเล็กตรอน (e^-) และโฮล (h^+) (สมการที่ 2.1) เมื่อโฮลทำปฏิกิริยากับน้ำและไฮดรอกไซด์ไอออน (Hydroxide ion; OH^-) จะสร้างไฮดรอกซิลแรดิคัล (Hydroxyl radical; OH^{\bullet}) กับไฮโดรเจนไอออน (Hydrogen ion; H^+) (สมการที่ 2.2 และ 2.3)



ในขณะที่ โมเลกุลของแก๊สออกซิเจนที่ละลายน้ำจะเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ทำให้เกิดเป็น ซุปเปอร์ออกไซด์แรดิคัล ($O_2^- \bullet$) (สมการที่ 2.4) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออน (H^+) เพื่อสร้าง ไฮโดรเปอร์ออกไซด์แรดิคัล (Hydroperoxyl radical; $HO_2 \bullet$) (สมการที่ 2.5) ถ้าไฮโดรเปอร์ออกไซด์แรดิคัลรวมตัวกันจะเกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับออกซิเจน (สมการที่ 2.6) ซึ่งซุปเปอร์ออกไซด์แรดิคัลทำปฏิกิริยากับไฮโดรเปอร์ออกไซด์แรดิคัลที่รวมตัวกันจะเกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับออกซิเจนได้เช่นเดียวกัน (สมการที่ 2.7) ในขณะที่ ไฮโดรเปอร์ออกไซด์แรดิคัลสามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออนเกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (สมการที่ 2.8)



ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถรับอิเล็กตรอนหรือทำปฏิกิริยากับซุปเปอร์ออกไซด์แรดิคัลกลายเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัลได้ (สมการที่ 2.9 และ 2.10)



อย่างไรก็ตาม ซุปเปอร์ออกไซด์แรดิคัลกับไฮดรอกซิลแรดิคัลไม่สามารถทะลุเข้าไปยังเมมเบรนได้เนื่องจากมีประจุเป็นลบ [42] ดังนั้น จะพบซุปเปอร์ออกไซด์แรดิคัลกับไฮดรอกซิลแรดิคัลได้ที่พื้นผิวของแบคทีเรีย ในทางตรงกันข้ามโมเลกุลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถผ่านผนังเซลล์แบคทีเรียไปรบกวนการทำงานและทำลายเซลล์ ในที่สุดก็ก่อให้เกิดการตายของเซลล์ [34, 43, 44]

(2) การปลดปล่อยไอออนของซิงค์ (Zn^{2+})

กลไกการต้านแบคทีเรียของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์อีกกลไกหนึ่ง คือ การปลดปล่อยไอออนของซิงค์ [30] ซิงค์ออกไซด์เป็นสารประกอบในโมเลกุลที่มีทั้งประจุบวกและประจุลบ (Amphoteric) จะทำปฏิกิริยาได้ทั้งกรดและเบสทำให้เกิดไอออนของซิงค์ ซึ่งทำหน้าที่จับกับสารชีวโมเลกุล เช่น โปรตีนและคาร์โบไฮเดรต เพื่อสร้างความเป็นพิษต่อเซลล์แบคทีเรีย มีงานวิจัยหลายชิ้นพบว่า การเกิดของซิงค์ไอออนเกิดจากการละลายของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ในตัวกลางที่เป็นน้ำ โดยความเป็นพิษของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ค่าพีเอช [45] และความสามารถในการละลาย จากการศึกษาพบว่าอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์คงสภาพในสภาวะเป็นกลาง แต่มีการละลายอย่างรวดเร็วในสภาวะที่เป็นกรด (pH 4.5)

(3) กลไกอื่นๆ

นอกจากนี้อีกกลไกหนึ่งที่มีการเสนอ คือ การเกาะติดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ผนังเซลล์ด้านนอกและผ่านเข้าไปในผนังด้านในของแบคทีเรียทำให้เยื่อหุ้มเซลล์ถูกทำลาย เนื่องจากไปรบกวนการทำงานของเซลล์จนทำให้เกิดการรั่วไหลของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เข้าสู่เซลล์ [46] Xie และคณะ [47] ศึกษาผลต่อการต้านเชื้อของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อแบคทีเรียแกรมลบ ชนิด *Campylobacter jejuni* (*C. jejuni*) โดยพบความผิดปกติของสัณฐานวิทยาของแบคทีเรีย เนื่องจากอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์รั่วไหลเข้าไปในเซลล์และพบการแสดงออกของยีนจากการเกิดความเครียดออกซิเดชัน ทำให้เยื่อหุ้มเซลล์เสียหายและไม่สามารถทำหน้าที่ได้เหมือนปกติ

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันได้มีการวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนานวัตกรรมด้านผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ อย่างแพร่หลาย โดยมีจุดมุ่งหมายเพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับสินค้า โดยอาศัยความต้องการของลูกค้าที่เน้นด้านความปลอดภัย ทันสมัย และความสะดวกสบาย เป็นต้น การเตรียมแคปซูลหุ้มสารต่าง ๆ เป็นนวัตกรรมหนึ่งที่มีการศึกษาอย่างแพร่หลายโดยมีวัตถุประสงค์ที่แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับการประยุกต์ใช้ในแต่ละผลิตภัณฑ์ เช่น ป้องกันแมลง [48] เพิ่มความหอม [1-4] ใช้สำหรับการแพทย์ [49] ผลิตภัณฑ์สิ่งทอด้านเชื้อ [50] เป็นต้น น้ำมันหอมระเหยที่ได้จากการสกัดจากพืชในธรรมชาติมีอยู่ด้วยกันหลายชนิดซึ่งมีสรรพคุณที่แตกต่างกันไป เช่น น้ำมันตะไคร้หอม มีคุณสมบัติในการไล่แมลง หรือน้ำมันตะไคร้ มีคุณสมบัติช่วยใน

การขับลม แก้อาการเสียด น้ำมันหอมระเหยที่สกัดได้จากยูคาลิปตัส กุหลาบ โรสแมรี่ เจอเรเนียม จะช่วยให้สมาธิดีขึ้น แก้อาการเครียด ช่วยลดอาการไมเกรน [51] จากเหตุผลของสรรพคุณเหล่านี้จึงมีการนำมาใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ จำนวนมาก ทั้งด้านสิ่งทอ สปา และน้ำยาปรับผ้านุ่ม แต่อย่างไรก็ตาม น้ำมันหอมระเหยมีอัตราการระเหยที่เร็วทำให้มีอายุการใช้งานสั้น จำเป็นต้องทำให้อยู่ในรูปของแคปซูล เนื่องจากหากนำไปใช้โดยตรงจะไม่สามารถเก็บความหอมได้นาน การหุ้มหรือกักเก็บสารเหล่านี้จึงเป็นสิ่งจำเป็น การเตรียมอนุภาคแคปซูลทำให้น้ำมันหอมระเหยไม่สัมผัสกับสิ่งแวดล้อมโดยตรง จึงป้องกันการสลายตัวของสาร

ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บสารหอม สามารถเตรียมได้หลายเทคนิค เช่น การเตรียมอนุภาคแคปซูลโดยใช้ระบบแบบพ่นแห้ง (Spray drying) [52, 53] โคอะเซอร์เวทีฟ (Coacervative) [54, 55] การประกอบตัวแบบชั้นสลับชั้น (Layer by layer (L-B-L) assemble) [56] การเตรียมแคปซูลในระบบวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์หรือคาร์บอนไดออกไซด์เหลว (Supercritical CO₂ assisted microencapsulation) การระเหยตัวทำละลาย (Solvent evaporation) [57, 58] และการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [59, 60] และแบบมินิมัลชัน (Miniemulsion polymerization) [61] ซึ่งเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอยและแบบมินิมัลชัน เป็นการเตรียมแคปซูลได้ในขั้นตอนเดียว ไม่ใช่เครื่องมือที่มีราคาแพง หากใช้สภาวะที่เหมาะสมจะมีประสิทธิภาพในการห่อหุ้มที่ค่อนข้างสูง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในหยดมอนอเมอร์จึงมีประสิทธิภาพสูงในการกักเก็บสารหอม โดยการสังเคราะห์แบบแขวนลอยจะเตรียมแคปซูลได้ในระดับไมโครเมตร จากการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยสำหรับกักเก็บสารหอม [14] พบว่ามีประสิทธิภาพการห่อหุ้มค่อนข้างสูง และสามารถกักเก็บสารหอมได้เป็นเวลานาน อย่างไรก็ตาม เทคนิคที่ได้กล่าวมานั้นมีการใช้สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิมชนิดต่าง ๆ จึงได้มีการศึกษาและพัฒนาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้อนุภาคของสารอินทรีย์ หรืออนุภาคพอลิเมอร์ที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรในการป้องกันการรวมตัวกันของหยดมอนอเมอร์และพอลิเมอร์แคปซูลในระหว่างการสังเคราะห์แทน ซึ่งมีการศึกษาอย่างกว้างขวาง เป็นเทคนิคที่เตรียมได้ง่าย มีความเสถียรสูง เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และสามารถเพิ่มคุณสมบัติของแคปซูลที่เตรียมได้ เช่น บำบัดน้ำเสีย [62, 63] ต้านเชื้อแบคทีเรีย [30, 36] ป้องกันแสงอัลตราไวโอเล็ตในเครื่องสำอาง [25, 64] และผลิตภัณฑ์รักษาอาหาร [65, 66] เป็นต้น

J. Y. Kim และคณะ [67] ได้ศึกษาการเตรียมพอลิस्टาไร์น/แมกนีไทต์ (Polystyrene/Maghemite; PS/Fe₂O₃) แบบแกนและเปลือกด้วยเทคนิคพิกเกอร์ริงอิมัลชัน โดยใช้แมกนีไทต์เป็นอนุภาคของแข็งมารักษาความเสถียรของอิมัลชัน พบว่าอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ถูกดูดซับอยู่ระหว่างวัฏภาคน้ำมันและน้ำ จาก SEM และ TEM พบว่าอนุภาคพอลิस्टาไร์น/แมกนีไทต์คอมพอสิตมีลักษณะผิวไม่เรียบ มีอนุภาคนาโนแมกนีไทต์คลุมอยู่ที่พื้นผิวของพอลิस्टาไร์น

W. Chen และคณะ [68] ได้ศึกษาการเตรียมพอลิस्टาไร์น/ซิงค์ออกไซด์ไฮบริดไมโครแคปซูล โดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิวในระบบน้ำมันในน้ำด้วยเทคนิคพิกเกอร์ริงอิมัลชัน ได้มีการศึกษาการเก็บอิมัลชันที่เตรียมได้ไว้ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 200 ชั่วโมง พบว่าขนาดของหยดอิมัลชันค่อนข้างคงที่ที่ประมาณ 12 ไมโครเมตร การกระจายตัวของขนาดค่อนข้างคงที่ ไม่เกิดการรวมตัวกัน ดังนั้น อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์จึงทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวได้ดีในการเตรียมอิมัลชันในระบบน้ำมันในน้ำ

J. Mater และคณะ [69] ได้ประสบความสำเร็จในการเตรียมพอลิเมอร์/อนุภาคนาโนคอมพอสิตโดยใช้อนุภาคนาโนแมกนีไทต์ (Magnetite; Fe₃O₄) เป็นสารลดแรงตึงผิว โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย เพื่อเตรียมอนุภาคพอลิเมทาคริลเลต/แมกนีไทต์ นาโนคอมพอสิต พบว่ามีอนุภาคนาโนแมกนีไทต์กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนผิวของอนุภาคพอลิเมอร์

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บสารหอมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยเทคนิคพิกเกอร์ริงอิมัลชันโดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิว ซึ่งคาดว่าจะสามารถเตรียมแคปซูลที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์ที่ดี และเพิ่มสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรียของแคปซูลได้ด้วย

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. เมทิลเมทาคริเลต (Methyl methacrylate; MMA)	Purity 99%	Sigma-aldrich
2. เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (Ethylene glycol dimethacrylate; EGDMA)	Purity 97.5%	Merck
3. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA average mol wt 30,000-70,000)	87-90% hydrolyzed	Sigma-aldrich
4. เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide)	Purity 72-77%	Merck
5. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas; N ₂)	Purity 99.99%	Praxair
6. อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide nanoparticle)	- Powder commercial grade - 20 wt% in water - 40 wt% in ethanol	- Nano Materials Technology - Sigma-aldrich - Sigma-aldrich
7. ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone)	Purity 99%	Sigma-aldrich
8. เมทิลแอนทรานิเลต (Methyl anthranilate)	Purity 99%	Alfa Aesar

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
9. เททระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran)	Purity 99.5%	J.T.Baker
10. เมทิลีนบลู (Methylene blue)	Laboratory reagent	Sigma-aldrich

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบใช้ความร้อน (Hot plate stirrer)	C-MAG HS7	IKA
2. กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical Microscope; OM)	SK-100EB & SK-100ET	Seek
3. เครื่องวัดขนาดอนุภาค (Particle size analyzer)	Delsa nano C	Beckman
4. เครื่องเจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatograph; GPC)	Water 2414	Water
5. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)	JSM 6510	JEOL
6. ตู้อบสุญญากาศ (Vacuum oven)	DZF-6051	DZF
7. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ (Thermogravimetric analyzer; TGA)	TGA 4000	Perkin Elmer
8. เตาเผาความร้อนสูง (Muffle furnace)	Size 3	GALLENKAMP
9. เครื่องคลื่นความถี่สูง (Ultrasonicator)	VCX 130 PB	Vibra-cell

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
10. เครื่องโฮโมจีไนเซอร์ (Homogenizer)	T25 digital ULTRA- TURRAX®	IKA
11. เครื่องวัดมุมสัมผัส (Contact angle)	DM-CE2	KYOWA
12. เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)	SPINETTE	IEC

3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีสมบัติด้านเชื้อแบคทีเรีย
ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย



การทดสอบสมบัติของแคปซูลที่เตรียมได้



การศึกษาการควบคุมการปลดปล่อยสารหอมและการต้านเชื้อแบคทีเรียของแคปซูลที่เตรียมได้

3.3 การทดลอง

3.3.1 การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีสมบัติด้านเชื้อแบคทีเรียด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

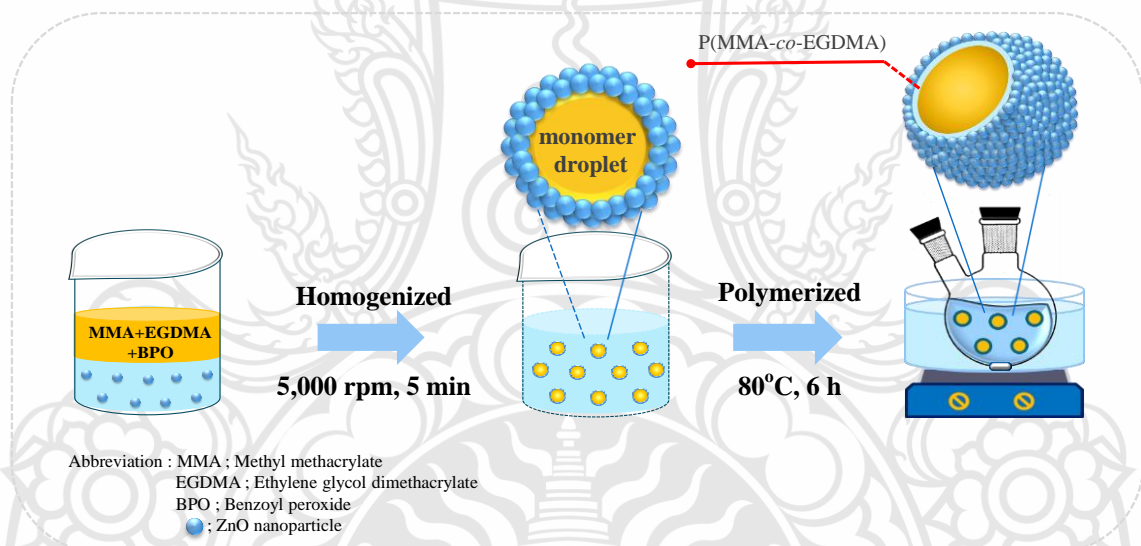
สำหรับการศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีสมบัติด้านเชื้อแบคทีเรียในงานวิจัยนี้ จะใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคด้วยเทคนิคการเตรียมหยดมอนอเมอร์แบบพิกเกอร์ริงอิมัลชัน ซึ่งอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์นี้จะทำหน้าที่ทั้งป้องกันการรวมตัวกันของหยดมอนอเมอร์และเป็นสารต้านเชื้อแบคทีเรีย โดยในขั้นตอนแรกจะศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่ไม่มีการกักเก็บสารหอมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยก่อน เมื่อได้สถานะที่เหมาะสมแล้วจะนำไปใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลต่อไป โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.3.1.1 การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์

ทำการเตรียมวัสดุภาคน้ำมันซึ่งประกอบไปด้วยเมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์หลัก เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห และเบนโซิลเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาให้เป็นเนื้อเดียวกัน เทลงในวัสดุภาคต่อเนื่องที่เป็นชั้นน้ำที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวอยู่ ปั้นเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยโฮโมจีไนเซอร์ที่อัตราเร็ว 5,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที จะได้สารแขวนลอยของหยดมอนอเมอร์ เทสารแขวนลอยของหยดมอนอเมอร์ที่ได้ใส่ลงในขวดก้นกลมและปิดด้วยจุกยางซิลิโคน แล้วทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยใช้ปั๊มดูดสลักกับเป่าแก๊สไนโตรเจน ทำซ้ำประมาณ 5 ครั้ง จากนั้นนำขวดก้นกลมใส่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิโดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ดังแผนภาพการทดลองแสดงดังภาพที่ 3.1 โดยเปรียบเทียบกับการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดดั้งเดิม คือ สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังสถานะในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

Phase	Chemicals		Stabilizer			
			ZnO (wt%)			PVA
			0.25	0.50	1.00	
Oil	MMA	(g)	2.50	2.50	2.50	2.50
	EGDMA	(g)	2.50	2.50	2.50	2.50
	BPO (4 %wt of monomer)	(g)	0.20	0.20	0.20	0.20
Aqueous	Stabilizer	(g)	0.11	0.23	0.45	0.45
	Water	(g)	44.89	44.77	44.55	44.55



ภาพที่ 3.1 การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟีกเกอร์ริงอิมัลชัน

โดยในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาผลของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่มีต่อการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ที่ปริมาณต่าง ๆ คือ 0.25 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อได้ปริมาณที่เหมาะสมต่อการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์แล้ว จะทำการศึกษานิวคลีโอของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ 3 ชนิด คือ ชนิดผง ชนิด 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำ และชนิด 40 เปอร์เซ็นต์ในเอทานอล เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์แทนสารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิม โดยจะพิจารณาจากลักษณะอนุภาคที่เกิดขึ้นและความเสถียรทางคอลลอยด์ของอนุภาคพอลิเมอร์

โดยทั่วไป ในการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยของมอนอเมอร์ที่ค่อนข้างชอบน้ำ (Hydrophilic monomer) เช่น เมทิลเมทาคริเลต จะเกิดอนุภาคใหม่ (Secondary particle) หรืออนุภาคพอลิเมอร์อิสระ (Free polymer particle) ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน แข่งขันกับการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์หลักในหยดมอนอเมอร์ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ออกมาของโอลิโกเมอร์เรดิคัล (Oligomeric radical) จากหยดมอนอเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ มาเกิดพอลิเมอร์เชนในน้ำ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีทั้งขนาดไมโครเมตรและนาโนเมตรปะปนกัน เนื่องจากซิงค์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งที่มีสมบัติโฟโตแคตาไลติก (Photocatalytic) ซึ่งสามารถเกิดเรดิคัลที่อาจมีผลต่อการเกิดพอลิเมอร์เชนด้วยกลไกอนุมูลอิสระได้ ซึ่งอาจมีผลต่อการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ดังนั้น จึงจะทำการศึกษาผลของการใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อการเกิดพอลิเมอร์เชนดังต่อไปนี้

1) ผลของการใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

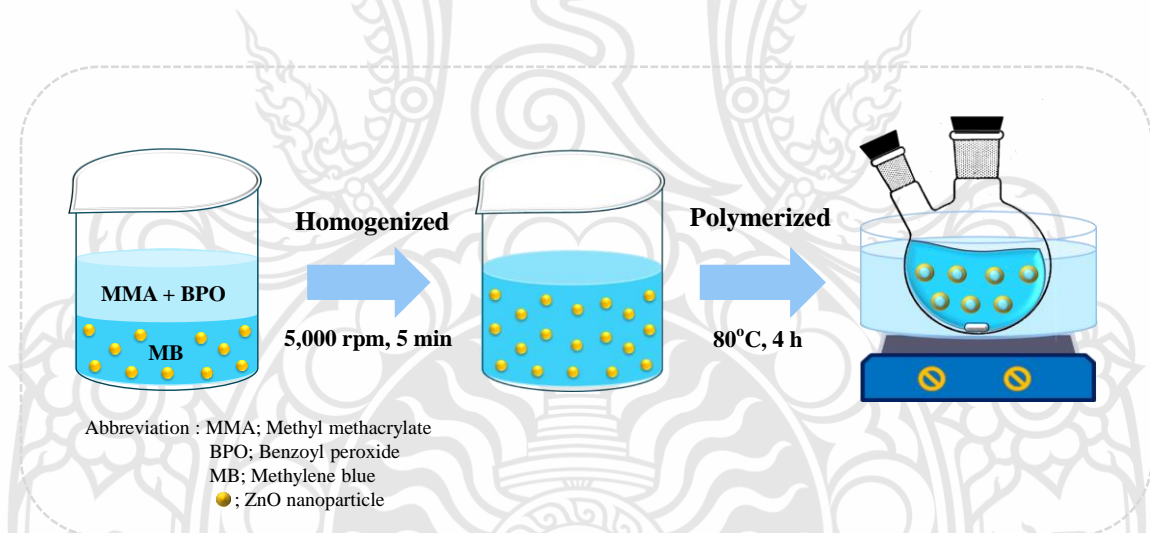
เมื่ออนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง จะเกิดปฏิกิริยาสร้างไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{OH}\bullet$) และซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ($\text{O}_2\bullet$) ซึ่งเรดิคัลเหล่านี้จะสามารถทำให้เกิดอนุภาคใหม่หรืออนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำได้เช่นเดียวกับเรดิคัลที่เคลื่อนที่ออกมาจากในหยดมอนอเมอร์ ดังนั้น จึงจะทำการศึกษาว่าเรดิคัลจากอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และเรดิคัลที่เคลื่อนที่ออกมาจากหยดมอนอเมอร์ จะทำให้เกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระหรือไม่ ในขั้นตอนนี้จึงจะทำการศึกษาผลของการใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีต่อการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ โดยเตรียมวุ้นภาคน้ำมันซึ่งประกอบไปด้วยเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ และเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ให้เป็นเนื้อเดียวกัน เทลงในวุ้นภาคต่อเนื้อที่เป็นชั้นน้ำของสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม (ppm) ที่มีอนุภาค

นาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก กระจายตัวอยู่ ทำการสังเคราะห์เช่นเดียวกับการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ (3.3.1.1) ดังแผนภาพการทดลองแสดงดังภาพที่ 3.2 และสภาวะในตารางที่ 3.2 โดยศึกษาที่สภาวะที่ใช้แสงและไม่ใช้แสงขณะทำการสังเคราะห์ โดยพิจารณาค่าการดูดกลืนแสงและความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่ลดลง และการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ

ตารางที่ 3.2 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟีกเกอร์ริงอิมัลชัน เพื่อศึกษาผลของการใช้อุณหภูมิ นาโนซิงค์ออกไซด์

Phase	Chemicals		
Oil	MMA	(g)	5.00
	BPO (4 %wt of monomer)	(g)	0.20
Aqueous	Stabilizer ^a (1 wt%)	(g)	0.45
	Methylene blue solution (10 ppm)	(g)	44.35

a พอลิไวนิลแอลกอฮอล์และอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดผง



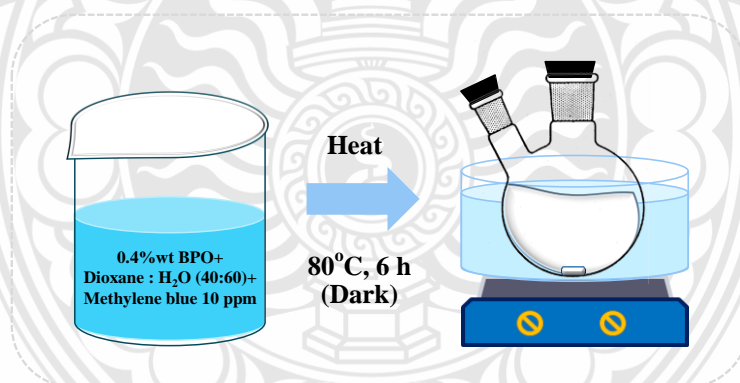
ภาพที่ 3.2 การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟีกเกอร์ริงอิมัลชัน ที่ใช้อุณหภูมิ นาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิว กระจายตัวอยู่ในชั้นน้ำที่มีเมทิลีนบลูเป็นอินดิเคเตอร์

2) ผลของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

ในขณะที่ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ เมื่อตัวริเริ่มปฏิกิริยาอยู่ในอุณหภูมิที่เหมาะสมจะแตกตัวเป็นแรดิคอลลเพื่อต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ ซึ่งแรดิคอลลที่เกิดขึ้นอาจเคลื่อนที่ออกมาเกิดปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ ทำให้เกิดการสลายตัวได้ จึงจะทำการศึกษาว่าแรดิคอลลของตัวริเริ่มปฏิกิริยามีการเคลื่อนที่ออกมาจากหยดมอนอเมอร์และกำจัดสารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำหรือไม่ โดยเตรียมเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ละลายในไดออกเซนจนเป็นเนื้อเดียวกันแล้วเตรียมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็มละลายในน้ำ จากนั้น นำสารทั้งสองมาผสมกัน เทลงในขวดก้นกลมและปิดด้วยจุกยางซิลิโคน แล้วทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยใช้ปั๊มดูดสลักกับเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ จากนั้น นำขวดก้นกลมใส่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิ ให้อุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในสภาวะที่ไม่ใช้แสง ดังแผนภาพการทดลองแสดงดังภาพที่ 3.3 และสภาวะในตารางที่ 3.3 โดยพิจารณาผลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาจากความเข้มสีของเมทิลีนบลู

ตารางที่ 3.3 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของแรดิคอลลของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

Chemicals		
BPO (0.4 wt%)	(g)	0.40
Methylene blue (10 ppm)	(g)	0.001
1,4 Dioxane	(g)	40.00
Water	(g)	60.00



ภาพที่ 3.3 การศึกษาผลของแรดิคอลลของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

เนื่องจากการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกอนุมูลิอิสระ มักเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ จากการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคแทนสารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิมนั้น คาดว่าอนุภาคพอลิเมอร์อิสระที่เกิดขึ้นจะมีความเสถียรต่ำ และจะไปดูดซับอยู่ที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ระดับไมโครเมตร เพื่อยืนยันการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ใหม่หรืออนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ จึงทำการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคพอลิเมอร์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น โดยทำการเตรียมอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลต ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้ เตรียมวัตถุดิบน้ำมันซึ่งประกอบไปด้วยเมทิลเมทาคริเลต และเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาให้เป็นเนื้อเดียวกัน เกล่งในวัตถุดิบต่อเนื้อที่เป็นชั้นน้ำที่มีอนุภาคนาโนซึ่งออกไซด์กระจายตัวอยู่ ดังสภาวะในตารางที่ 3.4 ทำการสังเคราะห์เช่นเดียวกับการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ (3.3.1.1) หลังการสังเคราะห์ นำอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตไปกรองและอบให้แห้ง จากนั้นนำไปหาน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้เครื่องเจลเพอเมชัน โครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatograph) เพื่อหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Weight average molecular weight; M_w) และโดยจำนวน (Number average molecular weight; M_n) ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยเปรียบเทียบ Retention volume ของพอลิเมอร์ตัวอย่างกับสารมาตรฐานของพอลิสไตรีน (น้ำหนักโมเลกุล 2,500 5,000 30,000 และ 600,000 กรัมต่อโมล) โดยใช้สภาวะดังต่อไปนี้

Injection volume : 20 ไมโครลิตร

Analysis time : 30 นาที

Temperature : 40 องศาเซลเซียส

Detector : Refractive Index

Flow rate : 1 มิลลิลิตรต่อนาที

Column : Phenogel สองคอลัมน์ต่ออนุกรมกัน ขนาด $5 \times 10^5 \text{ \AA}^{\circ}$

Mobile phase : Tetrahydrofuran

ตารางที่ 3.4 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลต ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิว

Phase	Chemicals		
Oil	MMA	(g)	5.00
	BPO (8 %wt of monomer)	(g)	0.40
Aqueous	20% ZnO in water (1 wt%)	(g)	0.45
	Water	(g)	44.15

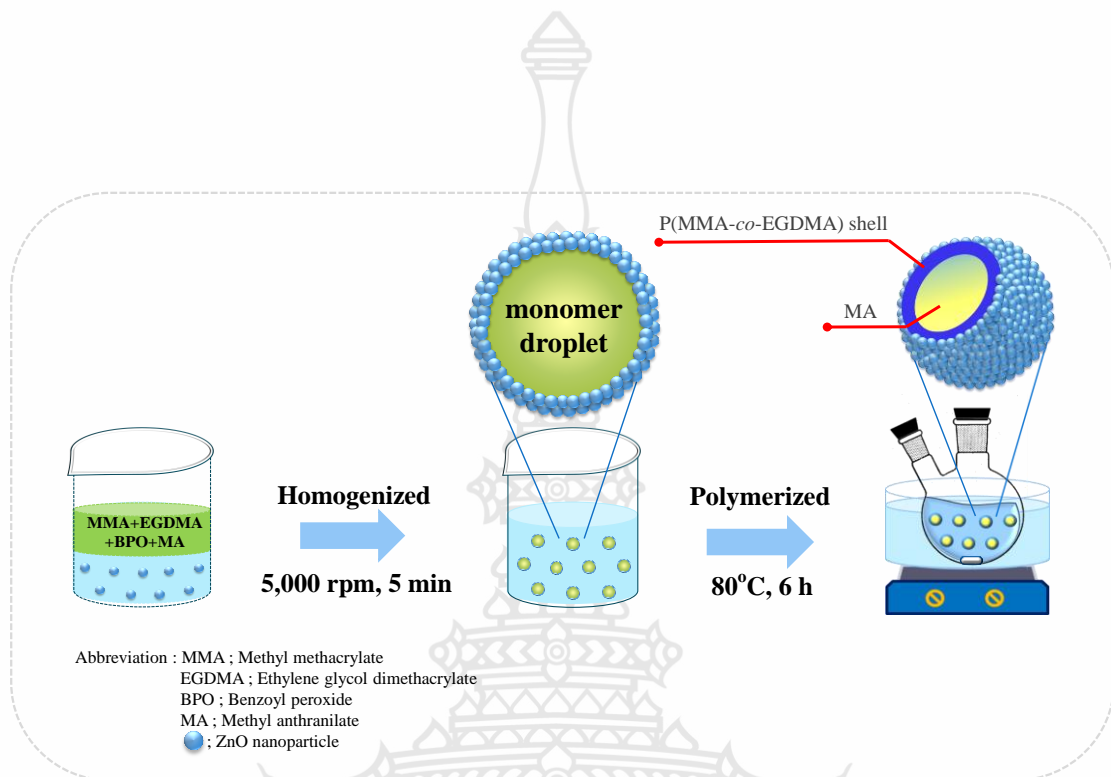
3.3.1.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟิกเกอร์ริงอิมัลชัน

ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย จะทำการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยเทคนิคฟิกเกอร์ริงอิมัลชัน โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมเบื้องต้นจากขั้นตอนที่ 3.3.1.1 โดยจะผสมเมทิลแอนทรานิเลตเป็นสารหอมอยู่ในวัฏภาคน้ำมัน และใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่กระจายตัวในน้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง ซึ่งขั้นตอนการเตรียมหยดมอนอเมอร์ และการสังเคราะห์เช่นเดียวกับกระบวนการเตรียมอนุภาคในขั้นตอนที่ 3.3.1.1 ดังแผนภาพในภาพที่ 3.4

โดยในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตดังต่อไปนี้

1) อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต

ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลตที่ 80 : 20 70 : 30 และ 50 : 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังสภาวะในตารางที่ 3.5 เพื่อพิจารณาผลต่อรูปร่างและสัญญาณวิทยาของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เปอร์เซ็นต์การบรรจุและเปอร์เซ็นต์การกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต



ภาพที่ 3.4 แผนภาพการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟิกเกอร์ริงอิมัลชัน

ตารางที่ 3.5 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟิกเกอร์ริงอิมัลชัน ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต

Phase	Chemicals		Monomer : MA (%w/w)		
			80 : 20	70 : 30	50 : 50
Oil	MMA	(g)	2.00	1.75	1.25
	EGDMA	(g)	2.00	1.75	1.25
	MA	(g)	1.00	1.50	2.50
	BPO (8 %wt of monomer)	(g)	0.32	0.28	0.20
Aqueous	ZnO nanoparticles ^a	(g)	0.45	0.45	0.45
	Water	(g)	44.23	44.27	44.35

a อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิด 20 เฟอร์เซ็นต์ในน้ำ

2) อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต

โดยทั่วไปในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมต่าง ๆ โดยอาศัยกลไกการแยกตัวภาวภายใน จะใช้คอมอนอเมอร์เชื่อมร่างแหเพื่อช่วยเร่งการแยกตัวภาวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจากการพอลิเมอไรเซชันภายในหยดมอนอเมอร์ ซึ่งอาจมีผลต่อรูปร่าง สัณฐานวิทยา และความแข็งแรงของแคปซูล ดังนั้น ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาอัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต ที่ 80 : 20 70 : 30 และ 50 : 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังสภาวะในตารางที่ 3.6 เพื่อพิจารณาผลของปริมาณคอมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห ที่มีผลต่อความแข็งแรงของเปลือกพอลิเมอร์ ลักษณะไมโครแคปซูล เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ตารางที่ 3.6 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟิกเกอร์ริงอิมัลชันที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต

Phase	Chemicals	MMA : EGDMA (%w/w)		
		80 : 20	70 : 30	50 : 50
Oil	MMA (g)	2.80	2.45	1.75
	EGDMA (g)	0.70	1.05	1.75
	MA (g)	1.50	1.50	1.50
	BPO (8 %wt of monomer) (g)	0.28	0.28	0.28
Aqueous	ZnO nanoparticles ^a (g)	0.45	0.45	0.45
	Water (g)	44.27	44.27	44.27

a อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิด 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำ

3) ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา

ทำการศึกษ ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ 4 6 และ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ เพื่อพิจารณาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่ทำให้ได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (%Conversion) สูงที่สุด

4) อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์

เนื่องจากสารหอมสามารถระเหยได้ง่าย ซึ่งอาจเกิดการระเหยได้ในช่วงระหว่างการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง ทำให้ประสิทธิภาพการกักเก็บลดลง ดังนั้น ในขั้นตอนนี้ จะทำการศึกษาอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 40 60 และ 80 องศาเซลเซียส และเวลาในการสังเคราะห์ที่ 4 6 และ 8 ชั่วโมง เพื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่ทำให้ได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ที่สูงที่สุด ในขณะที่มีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บที่สูงด้วย

3.3.2 การทดสอบสมบัติของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

3.3.2.1 การทดสอบสมบัติของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

ก่อนนำอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ มาใช้เป็นสารลดแรงตึงผิว จะทำการทดสอบสมบัติเบื้องต้น ดังนี้

1) ขนาดอนุภาค การกระจายตัวของอนุภาคและค่าความเป็นประจุที่ผิว

วัดขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง ที่อุณหภูมิห้อง โดยกระจายอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ในน้ำกลั่น และไปอัลตราโซนิคที่อัตราเร็ว 40 แอมพลิจูด เป็นเวลา 3 นาที ส่วนค่าความเป็นประจุที่ผิววัดด้วยเทคนิค Zeta potential

2) มุมสัมผัส (Contact angle)

หยดสารแขวนลอยของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ลงบนกระจกสไลด์ นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จนแห้ง แล้วนำไปวัดมุมสัมผัสโดยวางกระจกสไลด์บนแท่นของเครื่องให้ตรงกับเข็ม หมุนเข็มให้มีหยดน้ำค้างอยู่ที่ปลายเข็มประมาณ 0.2 ไมโครลิตร จากนั้น เลื่อนแท่นที่วางตัวอย่างขึ้นให้โดนหยดน้ำ ถ่ายรูปหยดน้ำบนแผ่นกระจกสไลด์แล้ววัดมุมของของเหลวที่กระทำกับระนาบตัวอย่าง

3.3.2.2 การทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลต

เมื่อเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลได้แล้วจะทำการทดสอบสมบัติต่าง ๆ ดังนี้

1) รูปร่างและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

นำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ไปศึกษารูปร่างและลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด การเตรียมตัวอย่างสำหรับกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง จะทำการหยดสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลทิ้งก่อนและหลังการสังเคราะห์ 1-2 หยดลงบนกระจกสไลด์ ปิดด้วยกระจกปิดสไลด์และตรวจวัดด้วยกำลังขยายที่เหมาะสม ส่วนการเตรียมตัวอย่างโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ไปทำให้แห้งในตู้อบสูญญากาศเป็นเวลา 1 วัน ก่อนนำผงแคปซูลไปโรยลงบนแผ่นคาร์บอนเทปที่ติดอยู่บนแท่นวางตัวอย่าง และทำการเคลือบแคปซูลด้วยทองคำ จากนั้น ทดสอบตัวอย่างด้วยกำลังขยายที่เหมาะสม

2) การหาเปอร์เซ็นต์มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์

เมื่อสิ้นสุดการสังเคราะห์ นำสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ไปหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ทันที ในกรณีที่เป็นอนุภาคพอลิเมอร์ที่ไม่หุ้มสารหอม ทำการชั่งน้ำหนักสารแขวนลอยของอนุภาคพอลิเมอร์ประมาณ 1.5 กรัม (บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จนน้ำหนักคงที่ จากนั้น นำมาชั่งแล้วบันทึกน้ำหนักหลังอบ (W_s) นำค่าที่ได้ไปคำนวณโดยใช้สมการ 3.1

$$\%Conversion = \frac{(W_s - W_{(BPO+ZnO)})}{W_m} \times 100 \quad (3.1)$$

ในกรณีที่เป็นพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ทำการชั่งน้ำหนักสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลประมาณ 1.5 กรัม (บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที เพื่อกำจัดสารหอม แล้วชั่งน้ำหนักหลังอบ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที เพื่อกำจัดพอลิเมอร์ แล้วชั่งน้ำหนักหลังเผา นำน้ำหนักหลังอบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ลบกับน้ำหนักหลังเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะได้น้ำหนักพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น (W_p) นำค่าที่ได้ไปคำนวณโดยใช้สมการ 3.2

$$\%Conversion = \frac{W_p}{W_m} \times 100$$

(3.2)

เมื่อ W_s คือ น้ำหนักตัวอย่างที่เหลือหลังจากการอบ

$W_{(BPO + ZnO)}$ คือ น้ำหนัก BPO + ZnO

W_m คือ น้ำหนักมอนอเมอร์

W_p คือ น้ำหนักพอลิเมอร์ที่เหลือหลังจากการอบ

3) การหาเปอร์เซ็นต์การบรรจุและเปอร์เซ็นต์การกักเก็บสารหอมในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ทำการวิเคราะห์หาปริมาณของสารหอมในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลและเปอร์เซ็นต์การบรรจุ (%Loading experiment; %L_{expt}) ด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ โดยวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 600 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อนคงที่ที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ส่วนเปอร์เซ็นต์การบรรจุทางทฤษฎี (%Loading theory; %L_{th}) สามารถคำนวณได้จากสมการ 3.3

$$\%L_{th} = \frac{W_F}{W_F + \left(\frac{W_m \times \%Conversion}{100} \right)} \times 100$$

(3.3)

เมื่อ W_F และ W_m คือ น้ำหนักของสารหอม และมอนอเมอร์จากสภาวะการทดลอง ตามลำดับ ส่วนประสิทธิภาพการกักเก็บสารหอมหรือเปอร์เซ็นต์การกักเก็บสามารถคำนวณได้จากสมการ 3.4

$$\%Encapsulation = \frac{\%L_{expt}}{\%L_{th}} \times 100$$

(3.4)

4) การหาปริมาณและขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง นำสารแขวนลอยที่ได้หลังจากการสังเคราะห์ไปทำการปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) ที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที สารแขวนลอยจะเกิด

การแยกชั้นระหว่างพอลิเมอร์แคปซูลกับอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ นำชั้นบนที่มีอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จนน้ำหนักคงที่ จากนั้นคำนวณหาปริมาณอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ ในวัฏภาคต่อเนื่อง (%Free polymer particle; %F_p) ได้จากสมการ 3.5

$$\%F_p = \frac{W_{Fp}}{\left(\frac{W_m \times \%Conversion}{100}\right)} \times 100 \quad (3.5)$$

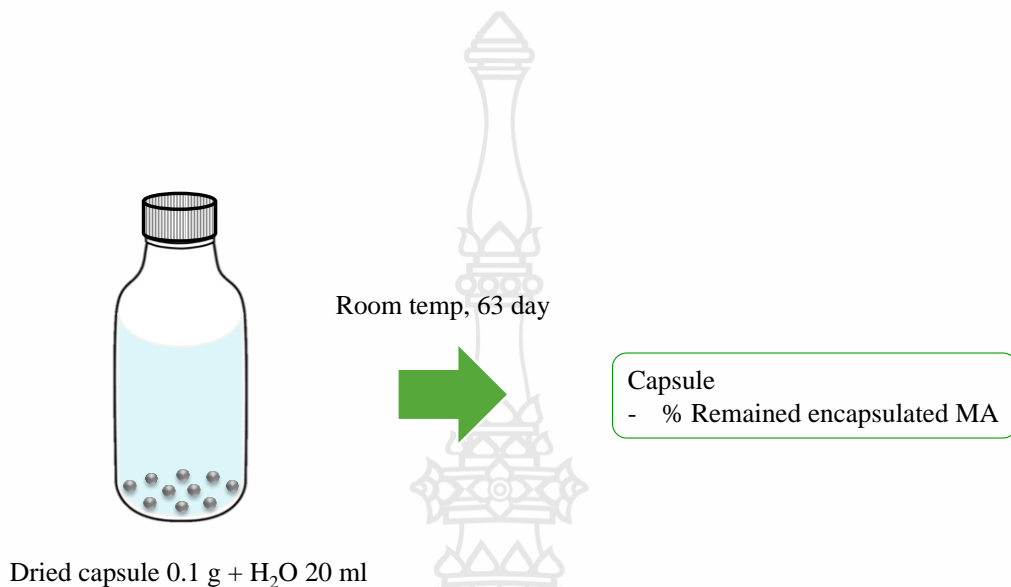
เมื่อ W_{Fp} คือ น้ำหนักอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่องที่เหลือหลังจากการอบ
W_m คือ น้ำหนักมอนอเมอร์จากสภาวะการทดลอง

3.3.3 การศึกษาการควบคุมการปลดปล่อยสารหอมและการต้านเชื้อแบคทีเรียของไมโครแคปซูล

เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ได้ไปใช้งาน จะทำการศึกษาประสิทธิภาพในการควบคุมการปลดปล่อยสารหอมของไมโครแคปซูลในสภาวะจำลอง และประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรียเนื่องจากอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่หุ้มอยู่ที่ผิวของไมโครแคปซูล โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.3.3.1 การศึกษาการควบคุมการปลดปล่อยสารหอม

ขั้นตอนการศึกษาการปลดปล่อยเมทิลแอนทรานิเลตจากพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ แสดงดังภาพที่ 3.5 โดยนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลแห้ง น้ำหนัก 0.1 กรัม (บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน) ใส่ขวดที่มีน้ำ 20 มิลลิลิตร จากนั้น ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง โดยจะเก็บตัวอย่างมาวิเคราะห์ที่ทุก ๆ 7 วัน เป็นเวลา 63 วัน จากนั้นนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลไปวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลแอนทรานิเลตที่เหลืออยู่ด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์



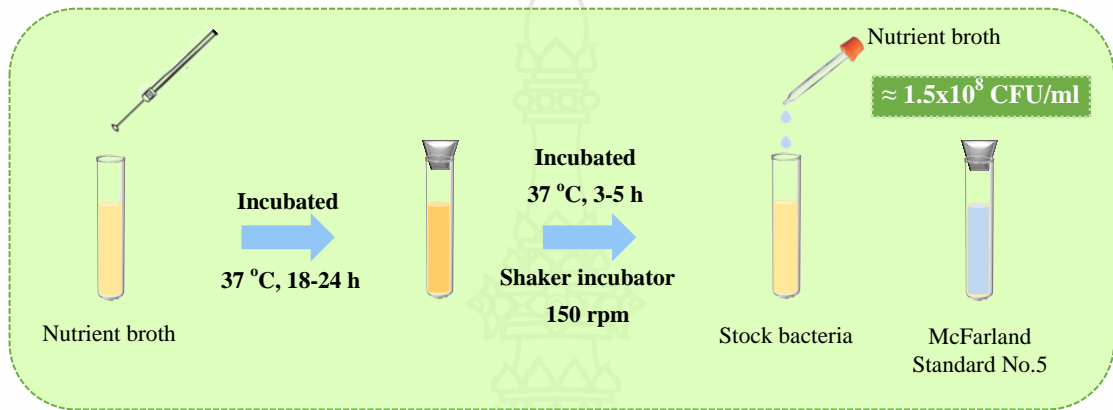
ภาพที่ 3.5 การศึกษาการปลดปล่อยของเมทิลแอนทรานิเลตจากพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

3.3.3.2 การศึกษาการต้านเชื้อแบคทีเรียของไมโครแคปซูล

ทำการทดสอบสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรียของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้กับแบคทีเรียแกรมบวก *Staphylococcus aureus* และแบคทีเรียแกรมลบ *Escherichia coli* โดยมีรายละเอียดดังนี้

1) การเตรียมเชื้อแบคทีเรีย

ทำการเลี้ยงเชื้อแบคทีเรียในอาหารเลี้ยงเชื้อเหลว Nutrient broth และนำไปปั่นที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18-24 ชั่วโมง แบคทีเรียจะเริ่มโตโดยสังเกตจากอาหารเลี้ยงเชื้อที่เริ่มขุ่น จากนั้น นำไปปั่นต่อในตู้ปั่นเชื้อแบบเขย่าควบคุมอุณหภูมิ (Shaker Incubator) ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-5 ชั่วโมง เขย่าที่อัตราเร็ว 150 รอบต่อนาที จากนั้น ทำการปรับความขุ่นของเชื้อแบคทีเรียที่เตรียมได้ด้วยอาหารเลี้ยงเชื้อเหลว Nutrient broth โดยเปรียบเทียบกับความขุ่นมาตรฐานด้วยสารละลายมาตรฐานแมคฟาร์แลนด์ 0.5 (McFarland Standard No.0.5) ดังภาพที่ 3.6 ซึ่งแบคทีเรียที่ปรับความขุ่นจะมีแบคทีเรียประมาณ 1.5×10^8 จำนวนโคโลนีที่เกิดขึ้นต่อมิลลิลิตร (colony forming unit (CFU/ml))



ภาพที่ 3.6 การเตรียมเชื้อแบคทีเรีย

2) การทดสอบการต้านเชื้อด้วยวิธีการดิสก์ดิฟฟิวชัน (Agar disk diffusion)

ทดสอบการต้านเชื้อเบื้องต้นด้วยวิธีการแพร่ผ่านดิสก์ (Disc diffusion) (ดัดแปลงจาก CLSI, 2009) เป็นการตรวจกรองฤทธิ์การยับยั้งเชื้อแบคทีเรียของไมโครแคปซูลเบื้องต้นว่ามีความไวต่อการทดสอบหรือไม่ โดยทำการลงเชื้อโดยใช้ไม้พันสำลีปราศจากเชื้อ (Sterile cotton swab) จุ่มเชื้อแล้วบิดพอหมาดและถู (Swab) ให้ทั่วบนผิวหน้าอาหารเลี้ยงเชื้อแข็ง Nutrient agar จากนั้น นำไมโครแคปซูลที่เตรียมได้วางลงบนแผ่นดิสก์ (Paper disc) (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร) และวางแผ่นดิสก์บนผิวหน้าอาหารเลี้ยงเชื้อ จากนั้น นำไปป้อนที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ในสภาวะใช้แสง (ความเข้มแสงที่ 15 ลูเมนต่อวัตต์) เป็นเวลา 18-24 ชั่วโมง ทำการวัดโซนการยับยั้ง (Inhibition zone) ทุก 3 4 5 6 และ 24 ชั่วโมง ดังภาพที่ 3.7 โดยวัดขนาดได้จากสมการที่ 3.6 โดยเปรียบเทียบระหว่างแคปซูลที่มีอนุภาคนาโนซึ่งคือออกไซด์หุ้มที่ผิวกับแคปซูลที่ไม่มีอนุภาคนาโนซึ่งคือออกไซด์เป็นตัวควบคุม

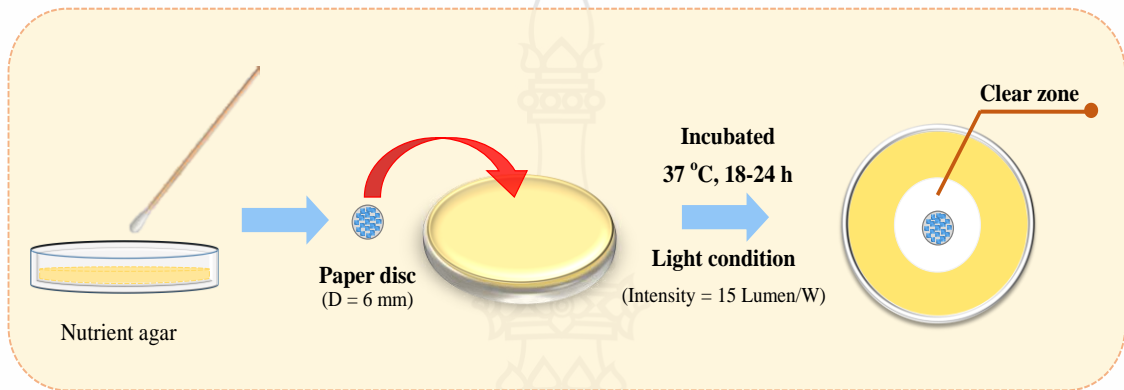
$$R_a = \frac{D_c - D_s}{2}$$

(3.6)

เมื่อ R_a คือ รัศมีการยับยั้งเชื้อ

D_c คือ เส้นผ่านศูนย์กลางบริเวณใส

D_s คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของ Paper disc

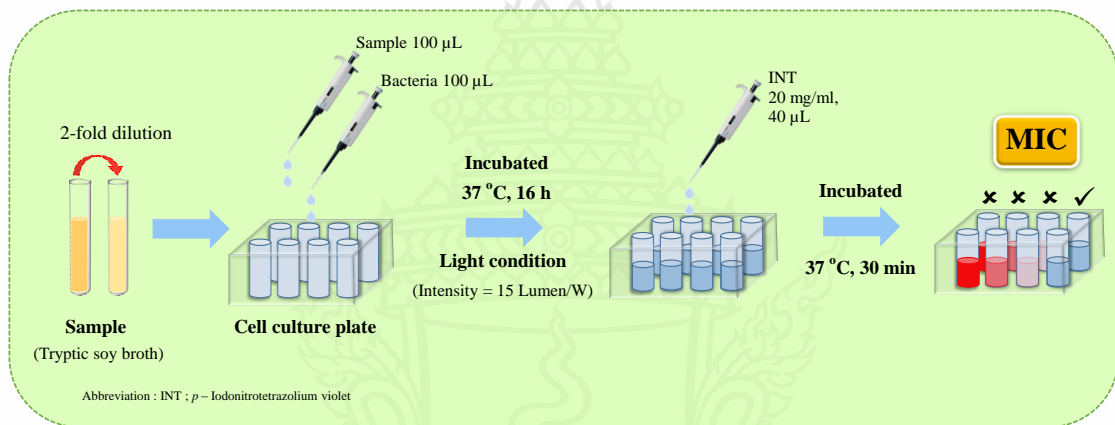


ภาพที่ 3.7 วิธีทดสอบการต้านเชื้อด้วยวิธีอการ์ดิस्कดิฟฟิวชัน

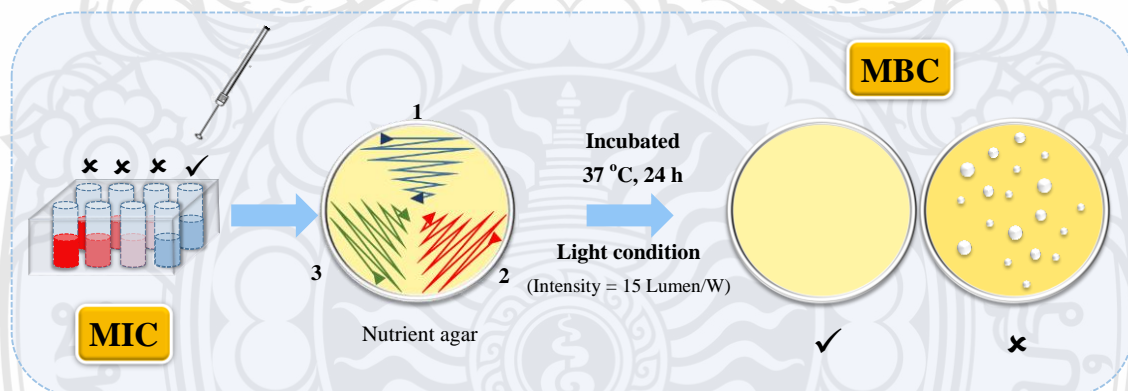
3) การหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อได้ (Minimum inhibitory concentration; MIC) และค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อได้ (Minimum bactericidal concentration; MBC)

หาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อได้ ด้วยวิธีไมโครไทเทอร์เพลทบรอตโตลูชัน (Microtiter plate broth dilution) โดยนำแคปซูลที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์หุ้มที่ผิวกับแคปซูลที่ไม่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นตัวควบคุมมาเจือจางด้วยอาหารเลี้ยงเชื้อ Tryptic soy broth ในลักษณะเจือจาง 2 เท่า (2-fold dilution) ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1.56 – 100 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร จากนั้น ปิเปตสารสกัดตัวอย่างที่เจือจางแล้ว ใส่ในถาดหลุมเลี้ยงเชื้อ (Cell culture plate) หลุมละ 100 ไมโครลิตร และเติมเชื้อแบคทีเรียที่ทำการปรับความขุ่น โดยเทียบกับความขุ่นมาตรฐานด้วยสารละลายมาตรฐานแมคฟาร์แลนด์แล้ว หลุมละ 100 ไมโครลิตร โดยใช้ยาปฏิชีวนะมาตรฐานเป็นตัวควบคุมผลบวก (Positive control) นำไปบ่มเชื้อที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ในสภาวะใช้แสง (ความเข้มแสงที่ 15 ลูเมนต่อวัตต์) เป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้น เติมสารละลายพาราไอโอดิโนโตรเททระโซเลียมไวโอเลต (*P*-iodonitrotetrazolium violet; INT) ซึ่งเป็นสารบ่งชี้การเจริญของแบคทีเรีย (Biologically active organisms) หากมีการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย สามารถเปลี่ยนสารที่ไม่มีสีเป็นสารมีสีได้ โดยเติมที่ความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 40 ไมโครลิตร ลงในหลุมเลี้ยงเชื้อและนำไปบ่มต่อที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ทำการอ่านผลความเข้มข้นของตัวอย่างแต่ละหลุมที่ไม่เปลี่ยนเป็นสีแดง แสดงเป็นค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อได้ (MIC) ดังภาพที่ 3.8 และทำการทดสอบต่อโดยนำเข็มเชื้อ

(Loop) และในหลุมเลี้ยงเชื้อที่ไม่เปลี่ยนเป็นสีแดง มาเชย (Streak) ลงบนอาหารเลี้ยงเชื้อแข็ง Nutrient agar นำไปบ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในสภาวะใช้แสง (ความเข้มแสงที่ 15 ลูเมนต่อวัตต์) สังเกตการไม่พบการเจริญเติบโตของโคโลนีบนผิวอาหารเลี้ยงเชื้อและอ่านผลความเข้มข้นของตัวอย่างที่สามารถฆ่าเชื้อได้ แสดงเป็นค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อได้ (MBC) ดังภาพที่ 3.9



ภาพที่ 3.8 การหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อได้ ด้วยวิธีไมโครไทเทรชันเพลทบรอตไดลูชัน



ภาพที่ 3.9 การหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อได้ ด้วยการเชยเชื้อลงบนอาหารเลี้ยงเชื้อแข็ง

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิจารณ์หรือการวิเคราะห์

4.1 การศึกษาการเตรียมไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีสมบัติต้านเชื้อแบคทีเรียด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่มีสมบัติต้านเชื้อแบคทีเรียเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยซึ่งเป็นกระบวนการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในระดับไมโครเมตร ซึ่งได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นกระบวนการที่เตรียมง่าย มีประสิทธิภาพในการกักเก็บสารสำคัญต่าง ๆ สูง และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยใช้เมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์หลัก เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห เบนโซิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา เมทิลแอนทรานิเลตเป็นสารหอมต้นแบบ และใช้ออนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคด้วยเทคนิคการเตรียมหยดมอนอเมอร์แบบฟีกเกอร์ริงอิมัลชัน โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อเริ่มให้ความร้อนตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ มอนอเมอร์จะเข้ามาต่อสายโซ่ไปจนถึงความยาววิกฤต สายโซ่ของพอลิเมอร์และเมทิลแอนทรานิเลตไม่สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ จึงเกิดการแยกวัฏภาคภายใน โดยพอลิเมอร์จะเคลื่อนที่ออกมาจัดเรียงตัวเป็นเปลือกหุ้มสารหอมไว้ภายใน

โดยในขั้นตอนแรกได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่ไม่มีการกักเก็บสารหอมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมแล้วจะนำไปใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลต่อไป โดยมีรายละเอียดดังนี้

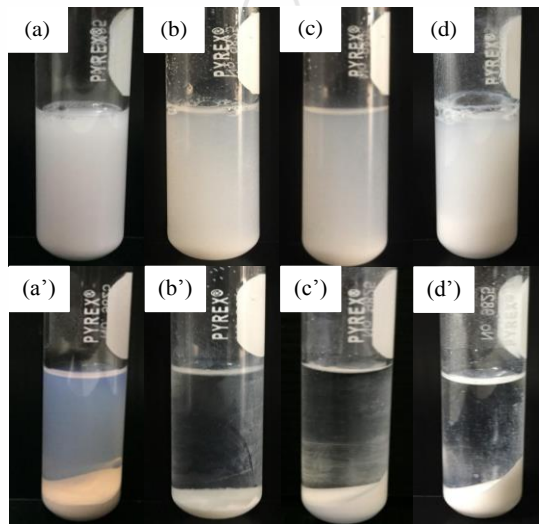
4.1.1 การศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์

ในเบื้องต้นได้ศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ขนาดระดับไมโครเมตร เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สามารถเตรียมอนุภาคทรงกลมที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์ที่ดี โดยใช้ออนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค โดยศึกษาผลของ

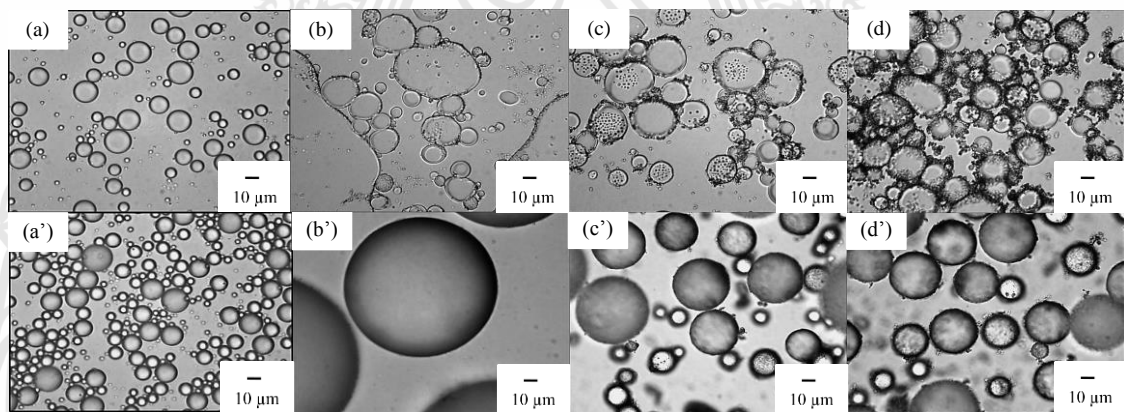
4.1.1.1 ปริมาณของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

ปริมาณอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์จะมีผลต่อความเสถียรของอนุภาคพอลิเมอร์ เมื่อศึกษาผลของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณ 0.25 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

เทียบกับสารลดแรงตึงผิวชนิดดั้งเดิม คือ สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก พบว่าในทุกสภาวะการทดลองได้สารแขวนลอยสีขาวขุ่นเหมือนน้ำนม มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง และไม่พบการเกาะตัวกัน ดังภาพที่ 4.1 (a-d) เมื่อนำสารแขวนลอยของอนุภาคพอลิเมอร์ไปปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที พบว่าในทุกสภาวะการทดลองอนุภาคพอลิเมอร์ตกตะกอนอยู่ด้านล่าง เนื่องจากมีความหนาแน่นมากกว่าน้ำ แต่เมื่อใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นสารลดแรงตึงผิว พบว่าชั้นน้ำด้านบนจะขุ่น แสดงว่ามีการเกิดอนุภาคใหม่หรืออนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ดังภาพที่ 4.1 (a') ซึ่งเกิดผ่านกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization) แข่งขันกับการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ที่เกิดผ่านกลไกการเกิดอนุภาคภายในหยด เนื่องจากในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์มอนอเมอร์ที่ขอบน้ำบางส่วนสามารถละลายในวัฏภาคต่อเนื่องได้ เมื่อมีอนุมูลอิสระเคลื่อนที่ออกมาจากหยดมอนอเมอร์ (Radical exit) จะทำให้เกิดพอลิเมอร์เชนในวัฏภาคต่อเนื่องได้ ในทางตรงกันข้ามเมื่อใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ทุกปริมาณ พบว่าชั้นน้ำใสและไม่พบอนุภาคอิสระในชั้นน้ำ ดังภาพที่ 4.1 (b'-d') เมื่อนำอนุภาคพอลิเมอร์ไปตรวจสอบลักษณะสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่าเมื่อใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นสารลดแรงตึงผิว ได้หยดมอนอเมอร์และอนุภาคพอลิเมอร์มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวเรียบ ดังภาพที่ 4.2 (a และ a') แต่เมื่อใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ 0.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เกิดหยดมอนอเมอร์บางส่วนที่ไม่เป็นทรงกลม ซึ่งน่าจะเนื่องจากมีปริมาณอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ไม่เพียงพอในการสแตบิไลซ์หยดมอนอเมอร์ ดังภาพที่ 4.2 (b) ทำให้หลังการสังเคราะห์ได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีขนาดใหญ่ ดังภาพที่ 4.2 (b') เนื่องจากเกิดการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์เพื่อให้มีความเสถียรมากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดในระดับไมโครเมตรและมีขนาดเล็ก เนื่องจากมีปริมาณของสารลดแรงตึงผิวเพียงพอที่จะป้องกันไม่ให้เกิดการรวมตัวกัน ดังภาพที่ 4.2 (c-d และ c'-d') เมื่อพิจารณาถึงเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ และการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ดังตารางที่ 4.1 พบว่าเปอร์เซ็นต์มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นและไม่พบอนุภาคอิสระในชั้นน้ำ ดังนั้น จึงเลือกใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นสภาวะที่เหมาะสม



ภาพที่ 4.1 สารแขวนลอยของอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-d) ก่อน และ (a'-d') หลังการปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที โดยใช้ (a และ a') พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณต่าง ๆ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) : (b และ b') 0.25; (c และ c') 0.5 และ (d และ d') 1 เป็นสารลดแรงตึงผิว



ภาพที่ 4.2 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a-d) และ อนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) (a'-d') ที่เตรียมโดยใช้ (a และ a') พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณต่าง ๆ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) : (b และ b') 0.25; (c และ c') 0.5 และ (d และ d') 1 เป็นสารลดแรงตึงผิว

ตารางที่ 4.1 เปอร์เซ็นต์มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ และปริมาณอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำในการเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

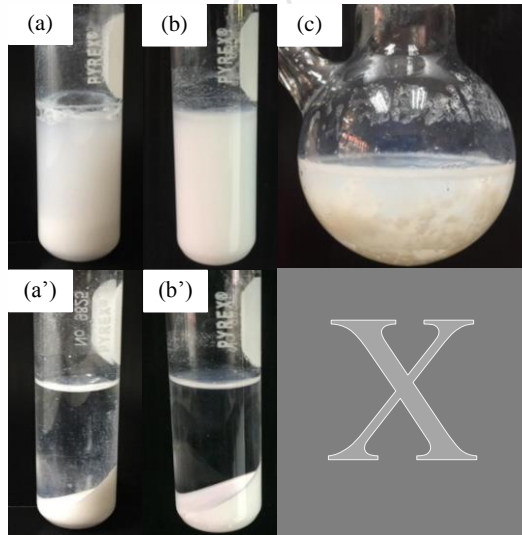
Stabilizer	PVA (1wt%)	ZnO ^a (wt%)		
		0.25	0.5	1
Conversion (wt%) (\pm SD)*	95 (\pm 4.93)	47 (\pm 21.28)	77 (\pm 3.21)	100 (\pm 2.89)
Free polymer particle (wt%) (\pm SD)*	7 (\pm 0.14)	-	-	-

a อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดผง

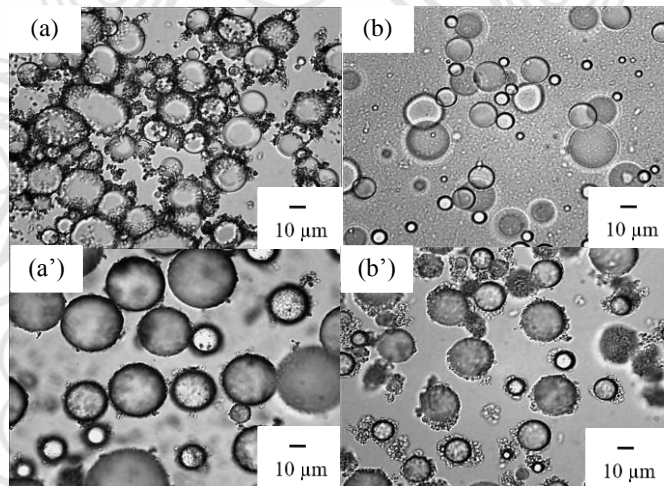
* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)

4.1.1.2 ชนิดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

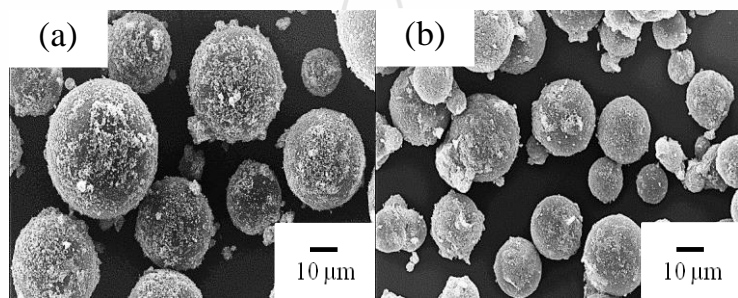
จากการทดลองในข้อ 4.1.1.1 ได้เลือกใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดผงที่ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักซึ่งมีปริมาณเพียงพอที่จะป้องกันไม่ให้เกิดมอนอเมอร์/อนุภาคพอลิเมอร์เกิดการรวมตัวกัน และมีเปอร์เซ็นต์มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์สูงที่สุด ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาชนิดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ 3 ชนิด คือ ชนิดผง ชนิด 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำ และ 40 เปอร์เซ็นต์ในเอทานอล ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ พบว่าเมื่อใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดผงและ 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำ สามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ได้สารแขวนลอยสีขาวขุ่นเหมือนน้ำนม มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง และไม่พบการเกาะตัวกัน ดังภาพที่ 4.3 (a และ b) แต่ไม่สามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ได้เมื่อใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิด 40 เปอร์เซ็นต์ในเอทานอลเป็นสารลดแรงตึงผิว ซึ่งพบว่าการจับตัวกันเป็นก้อน ดังภาพที่ 4.3 (c) เมื่อนำสารแขวนลอยของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ไปปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที พบว่าในทุกสภาวะการทดลองอนุภาคพอลิเมอร์ตกตะกอนอยู่ด้านล่างและชั้นน้ำใส ไม่เกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ ดังภาพที่ 4.3 (a' และ b') เมื่อนำอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ไปตรวจสอบลักษณะสีฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่าได้หดยมอนอเมอร์และอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวขรุขระ เนื่องจากหดยมอนอเมอร์และอนุภาคพอลิเมอร์มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวอยู่ที่ผิว เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการรวมตัวกัน ดังภาพที่ 4.4 (a-b และ a'-b') ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะพื้นผิวภายนอกที่ศึกษาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังภาพที่ 4.5 (a และ b)



ภาพที่ 4.3 สารแขวนลอยของอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-c) ก่อน และ (a' และ b') หลังการปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที โดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ : (a และ a') ผง; (b และ b') 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำ และ (c) 40 เปอร์เซ็นต์ในเอทานอล เป็นสารลดแรงตึงผิว



ภาพที่ 4.4 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a และ b) และอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) (a' และ b') ที่เตรียมโดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ : (a และ a') ผง และ (b และ b') 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำ เป็นสารลดแรงตึงผิว



ภาพที่ 4.5 SEM micrographs ของอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ : (a) ผง และ (b) 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำ เป็นสารลดแรงตึงผิว

เมื่อศึกษาขนาดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ ที่นำมาใช้เป็นสารลดแรงตึงผิว โดยนำอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ไปกระจายตัวในน้ำกลั่น พบว่าขนาดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดใกล้เคียงกันที่ระดับนาโนเมตร แสดงดังตารางที่ 4.2 ซึ่งคาดว่าขนาดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้ง 3 ชนิดไม่มีผลต่อการเตรียมหยดมอนอเมอร์และอนุภาคพอลิเมอร์ แต่พบว่าคุณสมบัติของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ มีความแตกต่างกัน โดยอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดผงและชนิด 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำสามารถสเปปไซท์หยดมอนอเมอร์และอนุภาคพอลิเมอร์ได้ดี เนื่องจากมีค่าศักย์ซีต้าเป็นลบค่อนข้างมาก ดังตารางที่ 4.3 การมีประจุลบที่ผิวอนุภาคจะช่วยป้องกันการรวมตัวของอนุภาคโดยอาศัยหลักการผลักของประจุทำให้มีความเสถียรทางคอลลอยด์ ในขณะที่ชนิด 40 เปอร์เซ็นต์ในเอทานอลมีค่าศักย์ซีต้าเป็นบวกต่ำ ๆ จึงมีประสิทธิภาพในการสเปปไซท์ต่ำกว่า อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาจากค่าศักย์ซีต้าของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีผลต่อความเสถียรทางคอลลอยด์ของอนุภาคพอลิเมอร์ พบว่าอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิด 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำ มีค่าศักย์ซีต้าที่สูงที่สุด เนื่องจากโดยทั่วไปค่าศักย์ซีต้าที่มีประจุบวกหรือลบ 30 ขึ้นไป อนุภาคจะมีความเสถียรสูงกระจายตัวได้ดี และมีประสิทธิภาพในการป้องกันไม่ให้เกิดการรวมตัวกัน ซึ่งค่าศักย์ซีต้าที่ได้สอดคล้องกับค่ามุมสัมผัสที่ผิวของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ดังภาพที่ 4.6 เมื่อพิจารณาค่ามุมสัมผัสของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด พบว่าชนิดผงมีค่ามุมสัมผัสที่ 135.1° อนุภาคเปียกน้ำมันมากกว่าน้ำ ซึ่งมีความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) สูง เมื่อเตรียมเป็นอิมัลชันอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์จะอยู่ที่พื้นผิวหยดอิมัลชันที่เป็นน้ำมันมากกว่าในน้ำ อาจทำให้ประสิทธิภาพในการป้องกันการรวมตัวของอิมัลชันน้อยลงในทางกลับกันชนิด 40 เปอร์เซ็นต์ในเอทานอลมีมุมสัมผัสที่ 10.8° อนุภาคเปียกน้ำมากกว่าน้ำมัน ซึ่งมีความชอบน้ำมากกว่า

ความชอบน้ำ (Hydrophilic) สูง เมื่อเตรียมเป็นอิมัลชัน อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์จะอยู่ที่น้ำมากกว่าไป ดูดซับอยู่ที่ผิวของอิมัลชัน ทำให้ไม่สามารถรักษาความเสถียรของอิมัลชันได้และเป็นตัวสแตบิไลซ์ได้ไม่ดี ซึ่งในการรักษาความเสถียรของอิมัลชัน อนุภาคของแข็งต้องมีคุณสมบัติพื้นผิวที่เปียกบางส่วนเพื่อให้ อนุภาคเกาะติดอยู่ที่พื้นผิวระหว่างน้ำและน้ำมัน ซึ่งอนุภาคของแข็งที่ไปดูดซับอยู่ที่ผิวของอิมัลชันจะ ป้องกันการรวมตัวกันได้ โดยค่ามุมสัมผัสของอนุภาคที่แข็งแรงที่สุดอยู่ที่ 90° ซึ่งพบว่าอนุภาคนาโน ซิงค์ออกไซด์ชนิด 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำมีมุมสัมผัส 70.7° มีค่าใกล้เคียงกับค่ามุมสัมผัสที่แข็งแรงที่สุด เนื่องจากอนุภาคสามารถเปียกทั้งน้ำและน้ำมัน อนุภาคที่ดูดซับอยู่ที่ผิวบางส่วนจะอยู่ในอิมัลชันที่เป็น น้ำมัน และบางส่วนอยู่ในน้ำเพื่อป้องกันการรวมตัวกันของอิมัลชัน และค่ามุมสัมผัสที่ได้เหมาะสมในการ เตรียมอิมัลชันในระบบน้ำมันในน้ำทำให้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดนี้มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวสแตบิไลซ์ได้ดี ผลลัพธ์ที่ได้จะมีคุณสมบัติที่สม่ำเสมอและเหมาะสมสำหรับไปใช้งาน ดังนั้น จากการศึกษาชนิดของ อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ จึงเลือกชนิด 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำเป็นสภาวะที่เหมาะสมในการนำมาใช้เป็น สารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลต่อไป

ตารางที่ 4.2 ขนาดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ

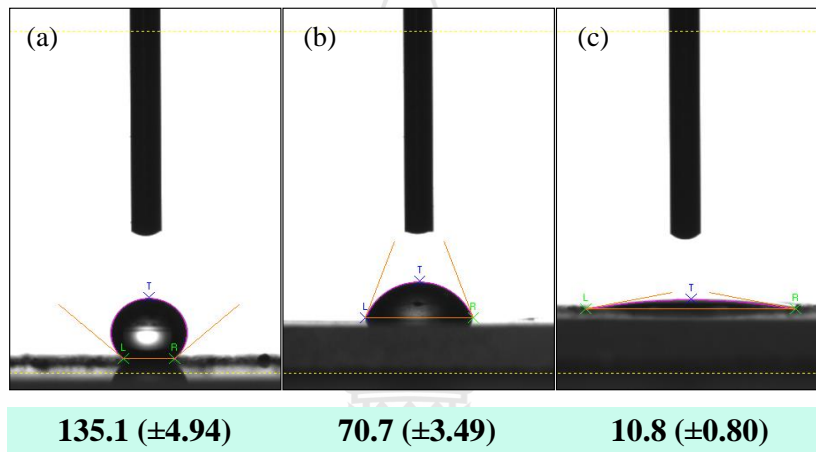
ZnO nanoparticle	d_v (nm) (\pm SD)*	d_n (nm) (\pm SD)*	d_v/d_n (\pm SD)*
Powder	169.3 (\pm 4.46)	115.2 (\pm 2.95)	1.47 (\pm 0.01)
20% in water	106.1 (\pm 7.59)	70.9 (\pm 4.57)	1.49 (\pm 0.02)
40% in ethanol	166.2 (\pm 3.81)	119.6 (\pm 7.03)	1.39 (\pm 0.05)

* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)

ตารางที่ 4.3 ค่าศักย์ซีต้าของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ ที่กระจายตัวในสารละลายโซเดียม คลอไรด์ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์

ZnO nanoparticle	Zeta potential (mV) (\pm SD)*
Powder	-18.23 (\pm 0.85)
20% in water	-34.28 (\pm 0.11)
40% in ethanol	6.29 (\pm 0.46)

* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)

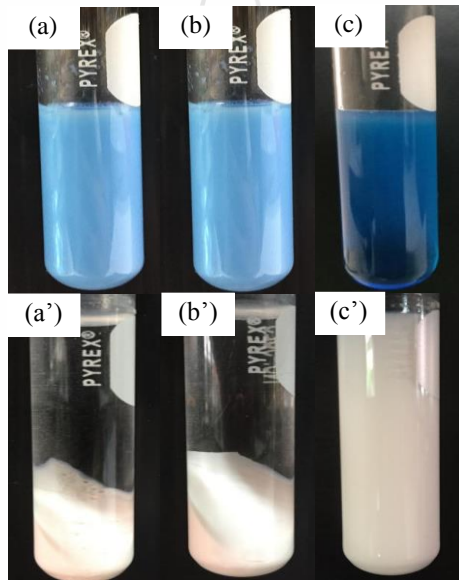


ภาพที่ 4.6 มุมสัมผัสของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ : (a) ผง; (b) 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำ และ (c) 40 เปอร์เซ็นต์ในเอทานอล

จากผลการทดลองการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์โดยศึกษาปริมาณและชนิดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เหมาะสม หลังการปั่นเหวี่ยงไม่พบการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำจากกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค โดยทั่วไป ในการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์หรือ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยของมอนอเมอร์ที่ชอบน้ำ เช่น เมทิลเมทาคริเลต จะมีการเกิดอนุภาคครั้งที่สอง หรืออนุภาคพอลิเมอร์อิสระผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันในวัฏภาคน้ำเป็นจำนวนมากแข่งขันกับอนุภาคพอลิเมอร์หลัก (Main particle) ที่เกิดในหยดมอนอเมอร์ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยในระหว่างการสังเคราะห์ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีทั้งขนาดไมโครเมตรและนาโนเมตร จากงานวิจัยนี้ได้ใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์มาเป็นสารลดแรงตึงผิวในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ ซึ่งอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์มีสมบัติโฟโตแคตตาไลติกที่สามารถเกิดเรดิคัลที่มีผลต่อการเกิดพอลิเมอร์เช่นเดียวกับกลไกอนุมูลอิสระได้อาจทำให้มีผลต่อการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ไม่พบอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ จึงได้ทำการศึกษาผลของการใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อการเกิดพอลิเมอร์เช่น ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1) ผลของการใช้อุณหภูมิโนซิงค์ออกไซด์

จากการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์จากขั้นตอนก่อนหน้า พบว่าสามารถเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ได้โดยไม่พบอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำเมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค แตกต่างจากการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดโมเลกุลแบบดั้งเดิม ดังนั้น จึงต้องทำการศึกษาการใช้อุณหภูมิโนซิงค์ออกไซด์ที่มีผลต่อการเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) จากภาพที่ 4.7 แสดงสารแขวนลอยก่อนทำการสังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิวและใช้เมทิลีนบลูเป็นอินดิเคเตอร์ ดังภาพที่ 4.7 (a) และ (b) ซึ่งมีสีน้ำเงิน เมื่อทำการสังเคราะห์และปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที พบว่าในกรณีของการใช้อุณหภูมิโนซิงค์ออกไซด์ในสภาวะที่ใช้แสง (ภาพที่ 4.7 (a')) สารแขวนลอยที่ได้มีสีขาวขุ่นเหมือนน้ำนม ไม่เกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำและมีอนุภาคพอลิเมอร์ตกตะกอนอยู่ด้านล่างเนื่องจากมีขนาดในระดับไมโครเมตร โดยไม่พบสีของเมทิลีนบลู เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิโนซิงค์ออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงจะสร้างไฮดรอกซิลแรดิคัลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัลออกมา ซึ่งแรดิคัลเหล่านี้สามารถไปกำจัดสีของเมทิลีนบลูได้ตามกลไกของสารโฟโตแคตตาไลติก จึงคาดว่าแรดิคัลที่อุณหภูมิโนซิงค์ออกไซด์สร้างขึ้นส่งผลไม่ให้เกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ แต่เมื่อเปรียบเทียบกับเมื่อใช้อุณหภูมิโนซิงค์ออกไซด์ในกรณีที่ไม่ใช้แสง (ภาพที่ 4.7 (b')) ก็ได้ผลการทดลองที่ไม่แตกต่างกับสภาวะที่ใช้แสง ซึ่งเป็นสภาวะที่จะไม่มีการผลิตแรดิคัลออกมาจากอุณหภูมิโนซิงค์ออกไซด์ จึงทำการเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) ที่ใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในสภาวะที่ใช้แสงเป็นตัวเปรียบเทียบ พบว่าก่อนการสังเคราะห์ (ภาพที่ 4.7 (c)) มีสีของเมทิลีนบลู เมื่อทำการสังเคราะห์และหลังปั่นเหวี่ยง (ภาพที่ 4.7 (c')) พบว่าได้สารแขวนลอยสีขาวขุ่น ไม่พบสีของเมทิลีนบลู และเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำประมาณ 20-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังนั้น จึงคาดว่าเมื่ออนุมูลอิสระหรือแรดิคัลชนิดอื่นเกิดขึ้นในชั้นน้ำนอกเหนือจากแรดิคัลที่เกิดจากปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสของอุณหภูมิโนซิงค์ออกไซด์ ซึ่งอาจเกิดจากแรดิคัลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาหรือโอลิโกเมอร์แรดิคัลเคลื่อนที่ออกจากหยดมอนอเมอร์มากำจัดสีของเมทิลีนบลู จึงจะทำการศึกษาผลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาในขั้นต่อไป

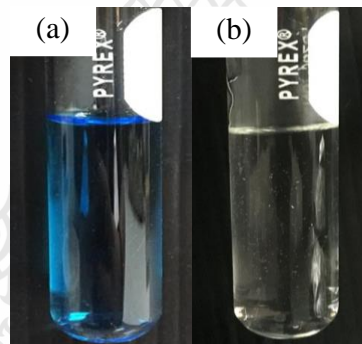


ภาพที่ 4.7 สารแขวนลอยของอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-c) ก่อน และ (a'-c') หลังการสังเคราะห์และการปั่นเหวี่ยง โดยใช้ (a-b และ a'-b') อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดผง และ (c และ c') พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นสารลดแรงตึงผิว ในสภาวะ (a-a' และ c-c') ใช้แสง และ (b และ b') ไม่ใช้แสง

2) ผลของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

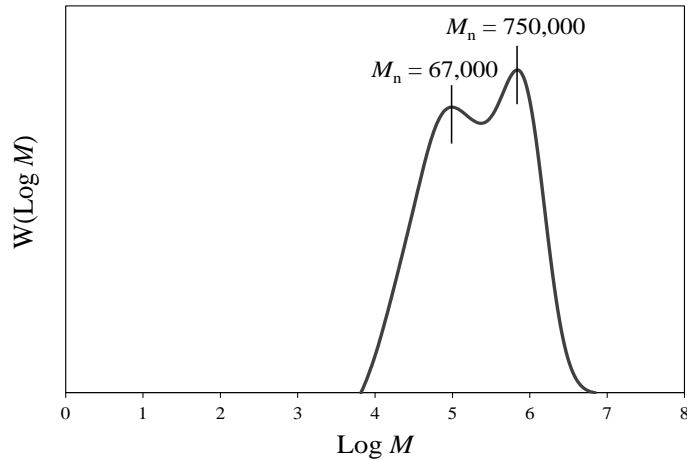
จากผลการทดลองการศึกษาค้นคว้าผลของการใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ พบว่าเมื่อใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นสารลดแรงตึงผิวแทนอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ สีของเมทิลีนบลูหายไปหลังจากทำการสังเคราะห์เช่นเดียวกัน ซึ่งคาดว่าเกิดจากแรดิคอลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไปกำจัดสีของเมทิลีนบลู โดยอาจเกิดการเคลื่อนที่ออกจากหยดมอนอเมอร์มากำจัดสีเมทิลีนบลู จึงทำการยืนยันสมมุติฐานดังกล่าวโดยนำเบนโซิลเปอร์ออกไซด์มาละลายในตัวทำละลายไดออกเซนผสมกับสารละลายเมทิลีนบลูที่ละลายในน้ำ ดังภาพที่ 4.8 (a) พบว่าหลังให้ความร้อนสีของเมทิลีนบลูหายไป ดังภาพที่ 4.8 (b) จึงยืนยันได้ว่าแรดิคอลจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาสามารถกำจัดเมทิลีนบลูได้เช่นกัน แสดงให้เห็นว่า ในระหว่างการสังเคราะห์ แรดิคอลของตัวริเริ่มปฏิกิริยายังคงเคลื่อนที่ออกมาจากหยดมอนอเมอร์

เพียงแต่ไม่พบอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำหลังจากการปั่นเหวี่ยงจากกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิว ซึ่งคาดว่าอนุภาคพอลิเมอร์อิสระที่เกิดขึ้นไม่มีความเสถียรจึงมาจับอยู่ที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์หลัก แต่ต่างจากการใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่สามารถไปสเตรปิลโซอนุภาคพอลิเมอร์อิสระให้เสถียรได้ในชั้นน้ำ ทำให้ยังคงพบอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ

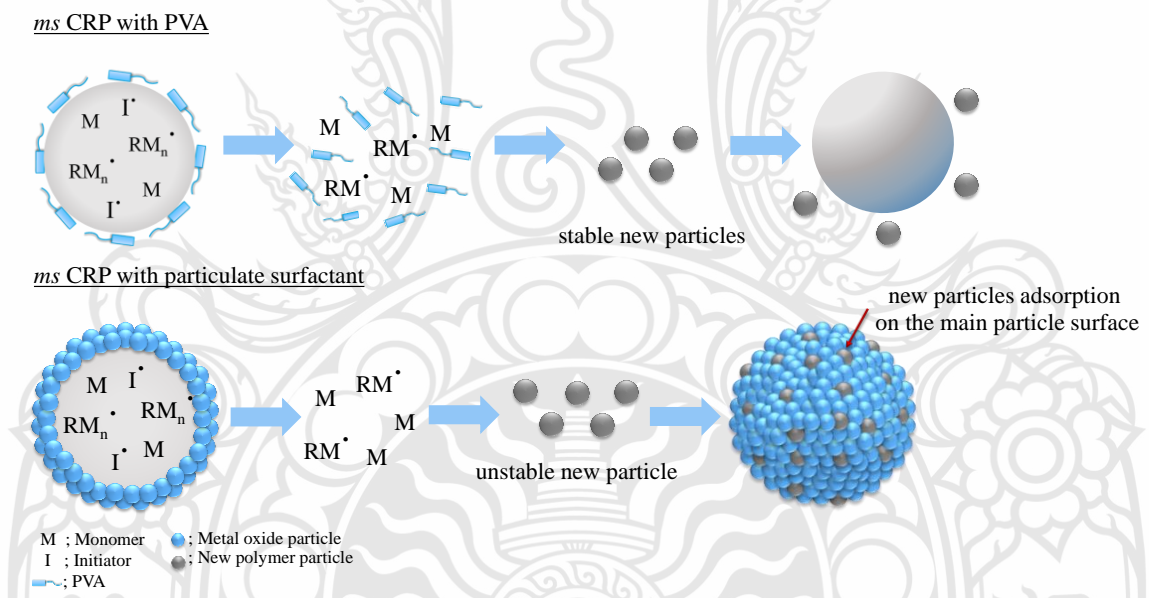


ภาพที่ 4.8 สารละลายเบนโซิลเปอร์ออกไซด์ (a) ก่อน และ (b) หลังให้ความร้อน

เพื่อทำการยืนยันการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ใหม่หรืออนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ จึงนำอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิวไปศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคพอลิเมอร์ทั้งหมด โดยนำอนุภาคพอลิเมอร์ไปทำการระเหยน้ำให้แห้ง แล้วนำไปละลายในเทระไฮโดรฟูแรน ที่ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี ภาพที่ 4.9 พบว่าเกิดพีค 2 ช่วง ซึ่งสอดคล้องกับอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน 67,000 ซึ่งเกิดผ่านกลไกการเกิดอนุภาคแบบหยดของกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย และอนุภาคของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน 750,000 ซึ่งเกิดผ่านกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน เกิดแข่งขันกับการเกิดอนุภาคหลักในระบบ โดยแสดงกลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์และอนุภาคอิสระผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์และอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิว ดังภาพที่ 4.10



ภาพที่ 4.9 โคโรมาโทแกรมของอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลต ที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิด 20 เเปอร์เซ็นต์ในน้ำเป็นสารลดแรงตึงผิว



ภาพที่ 4.10 กลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์หลักและอนุภาคใหม่ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์และอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิว

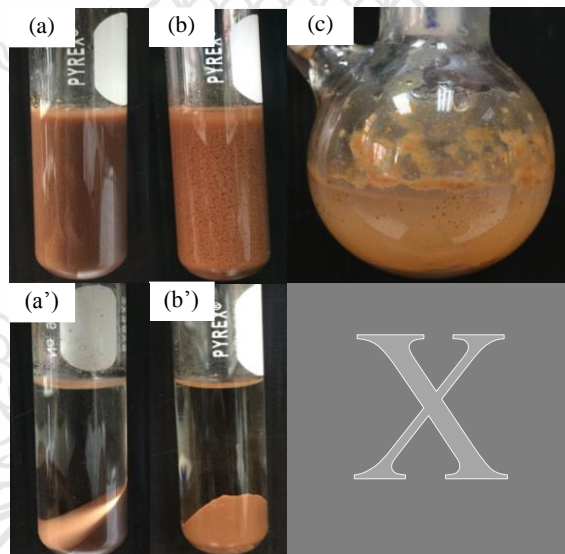
4.1.2 การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหดยดแบบฟิสิกเกอร์ริงอิมัลชัน

การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยเตรียมหดยดมอนอเมอร์แบบฟิสิกเกอร์ริงอิมัลชัน ทำการสังเคราะห์โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมเบื้องต้นจากการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ในหัวข้อ 4.1.1 โดยทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตดังต่อไปนี้

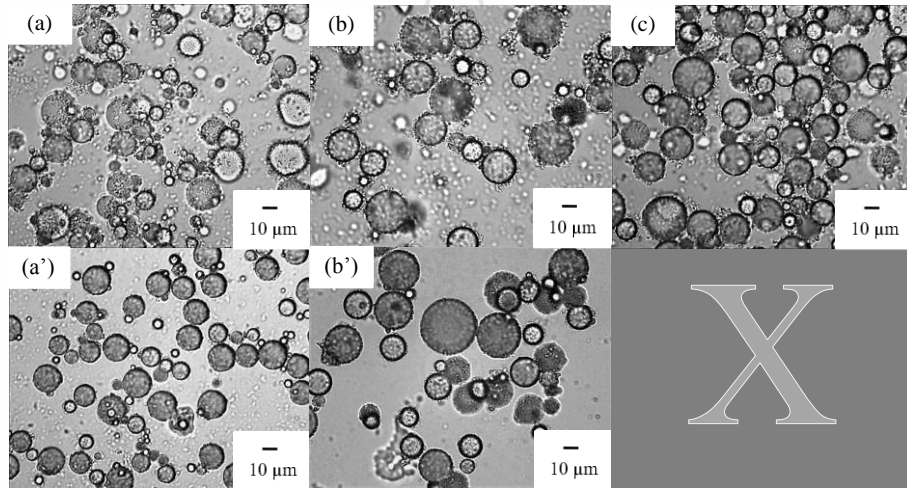
4.1.2.1 อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต

ในการศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลตที่อัตราส่วน 80:20 70:30 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าที่อัตราส่วน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ไม่สามารถเตรียมเป็นไมโครแคปซูลได้และเกิดการจับตัวกันเป็นก้อน เนื่องจากมีปริมาณเมทิลแอนทรานิเลตมาก และปริมาณของพอลิเมอร์ต่ำจึงไม่สามารถหุ้มเมทิลแอนทรานิเลตไว้ในพอลิเมอร์แคปซูลได้อย่างสมบูรณ์ ดังภาพที่ 4.11 (c) เมื่อเพิ่มปริมาณมอนอเมอร์เป็นอัตราส่วน 80:20 และ 70:30 สามารถเตรียมสารแขวนลอยสีน้ำตาลของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงและไม่จับตัวกันเป็นก้อน ดังภาพที่ 4.11 (a และ b) เมื่อนำไปปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที พบว่าไมโครแคปซูลที่ได้ตกตะกอนอยู่ด้านล่าง เนื่องจากมีความหนาแน่นรวมสูงกว่าน้ำ และไม่พบอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำโดยสังเกตได้จากชั้นน้ำที่ได้มีลักษณะใส ดังภาพที่ 4.11 (a' และ b') เมื่อนำไปศึกษาลักษณะรูปร่างและลักษณะสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่าได้หดยดมอนอเมอร์และไมโครแคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลมผิวไม่เรียบ เนื่องจากมีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวอยู่ที่พื้นผิว ทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค ดังภาพที่ 4.12 (a-c) และ (a' และ b') โดยมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต 80:20 และ 70:30 เป็น 46 และ 42 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ ซึ่งเปอร์เซ็นต์ที่ได้ไม่แตกต่างกัน จากนั้น นำไปวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส ดังภาพที่ 4.13 แสดง TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลตที่เตรียมได้ที่อัตราส่วนต่าง ๆ พบว่ามีการสลายตัวสองช่วง คือ การสลายตัวช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ 100-250 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของเมทิลแอนทรานิเลตที่ถูกกักเก็บไว้ภายใน ซึ่งสอดคล้องกับการสลายตัวของสารมาตรฐานเมทิลแอนทรานิเลต และการสลายตัวช่วงที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 250-500 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-

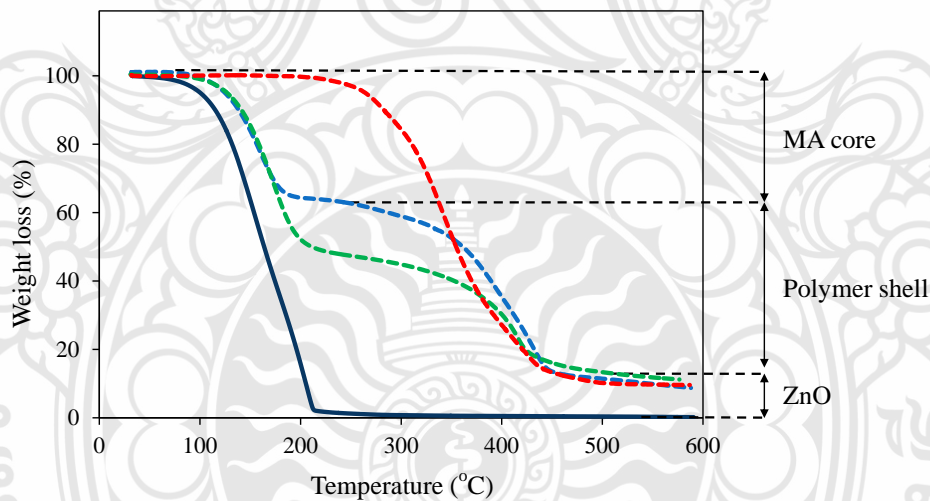
เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ที่เป็นเปลือก ซึ่งสอดคล้องกับการสลายตัวของอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) และพบว่ามียอนูภาคนาโนซึ่งค็อกซ์ไฮต์ที่ไม่สลายตัวเหลืออยู่ส่วนหนึ่งที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูลจาก TGA เทอร์โมแกรม พบว่าที่อัตราส่วน 70:30 มีเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูล (52 และ 103 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ) มากกว่าที่อัตราส่วน 80:20 (37 และ 105 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ) ดังตารางที่ 4.4 จึงเลือกที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลตที่ 70:30 ซึ่งเป็นสภาวะที่สามารถกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตได้มากที่สุดเป็นสภาวะที่เหมาะสมเพื่อนำไปศึกษาในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 4.11 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-c) ก่อน และ (a' และ b') หลังการปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a และ a') 80:20; (b และ b') 70:30 และ (c) 50:50



ภาพที่ 4.12 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a-c) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a' และ b') ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a และ a') 80:20; (b และ b') 70:30 และ (c) 50:50



ภาพที่ 4.13 TGA เทอร์โมแกรมของ (—) เมทิลแอนทรานิเลต (---) อนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลต ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (—) 80:20 และ (—) 70:30

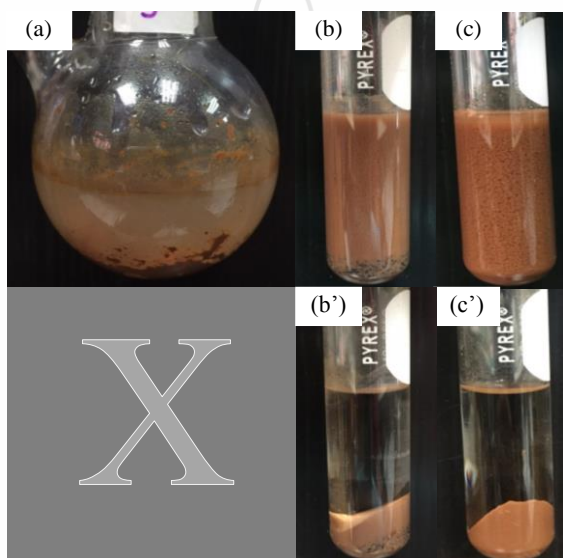
ตารางที่ 4.4 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บ เมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต

Monomers : MA (wt%)	Conversion (wt%) (±SD)*	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%) (±SD)*
		Experiment (±SD)*	Calculation (±SD)*	
80 : 20	46 (±1.31)	37 (±0.85)	36 (±0.64)	105 (±2.40)
70 : 30	42 (±0.69)	52 (±0.39)	50 (±0.41)	103 (±0.77)
50 : 50	-	-	-	-

* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)

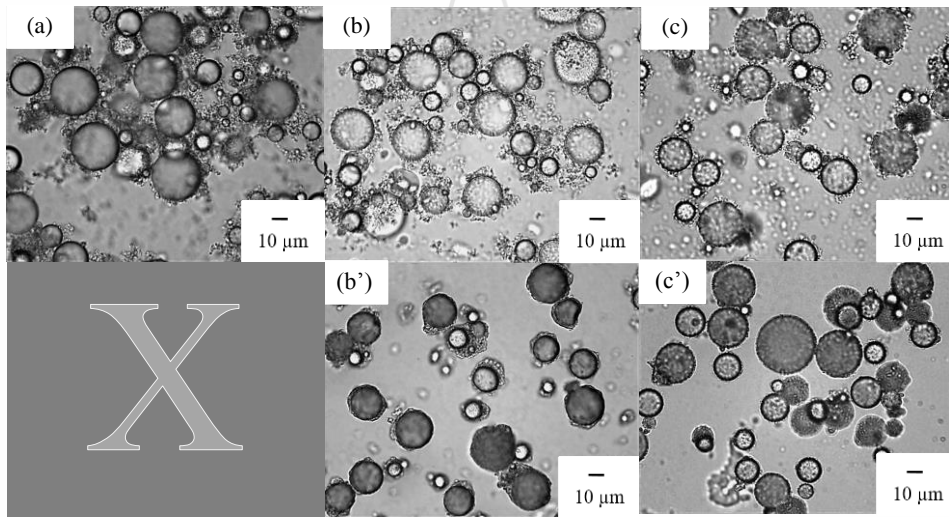
4.1.2.2 อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต

เมื่อได้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลตที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลแล้ว เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ จึงทำการศึกษาปริมาณที่เหมาะสมของเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตซึ่งเป็นมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตที่ 80:20 70:30 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เกิดการจับตัวกันเป็นก้อน ไม่สามารถเตรียมเป็นไมโครแคปซูลที่เสถียรได้ ดังภาพที่ 4.14 (a) ซึ่งน่าจะเนื่องจากการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลตผ่านกลไกการแยกตัวภายในคอมอนอเมอร์เชื่อมร่างแหจะช่วยให้การแยกตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจากการพอลิเมอไรเซชันภายในหยดมอนอเมอร์ จากการใช้เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อาจไม่เพียงพอให้เกิดการแยกตัวได้อย่างสมบูรณ์ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตที่ 30 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถเตรียมสารแขวนลอยสีน้ำตาลของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงและไม่จับตัวกันเป็นก้อน ดังภาพที่ 4.14 (b และ c) เมื่อนำไปปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที พบว่าไมโครแคปซูลที่ได้ตกตะกอนอยู่ด้านล่าง เนื่องจากมีความหนาแน่นรวมสูงกว่าน้ำ และไม่พบอนุภาคอิสระในชั้นน้ำ ดังภาพที่ 4.14 (b' และ c')



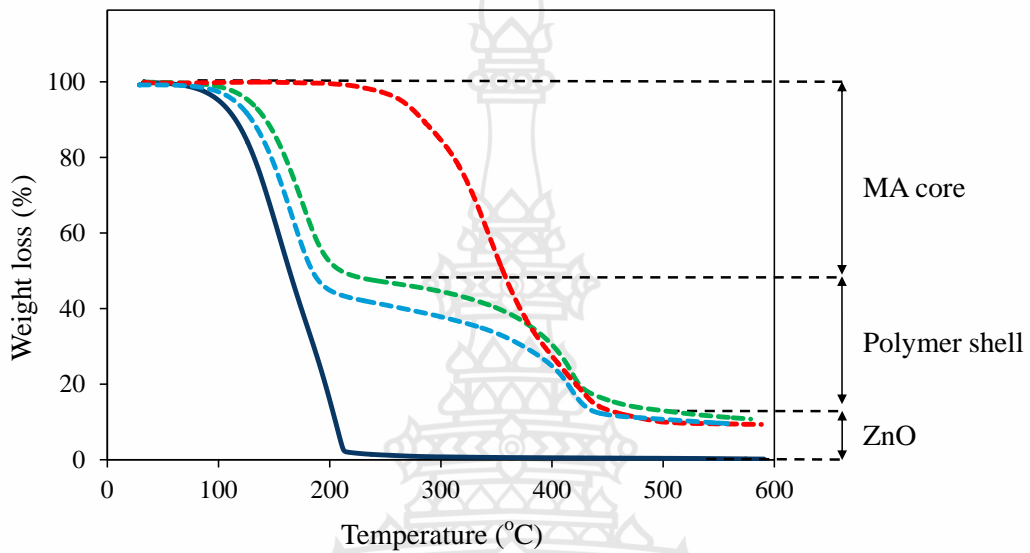
ภาพที่ 4.14 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-c) ก่อน และ (b' และ c') หลังการปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a) 80:20; (b และ b') 70:30 และ (c และ c') 50:50

เมื่อนำไปศึกษาลักษณะรูปร่างและสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่าหยดมอนอเมอร์และไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวไม่เรียบ เนื่องจากมีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวอยู่ที่พื้นผิวทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค ดังภาพที่ 4.15 (a-c) และ (b' และ c') จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส จาก TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลตที่เตรียมได้ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (ภาพที่ 4.16) พบว่ามีการสลายตัวสองช่วง โดยช่วงแรกเป็นการสลายตัวของเมทิลแอนทรานิเลตที่อุณหภูมิประมาณ 100-250 องศาเซลเซียส และการสลายตัวช่วงที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 250-500 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) และที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส พบว่ามีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ไม่สลายตัวเหลืออยู่



ภาพที่ 4.15 Optical micrographs ของหดยดมอนอเมอร์ (a-c) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (b' และ c') ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a) 80:20; (b และ b') 70:30 และ (c และ c') 50:50

เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูล จาก TGA เทอร์โมแกรม พบว่าที่อัตราส่วน 70:30 (59 และ 95 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ) และ 50:50 (52 และ 103 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ) มีเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูลที่ไม่แตกต่างกันมากนัก แสดงดังตารางที่ 4.5 อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ที่อัตราส่วน 50:50 สูงกว่าอัตราส่วน 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งจะทำให้ได้แคปซูลที่มีความแข็งแรงมากกว่า จึงเลือกที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตที่ 50:50 เป็นสถานะที่เหมาะสมเพื่อนำไปศึกษาในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 4.16 TGA เทอร์โมแกรมของ (—) เมทิลแอนทรานิเลต (—) อนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลต ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (—) 70:30 และ (—) 50:50

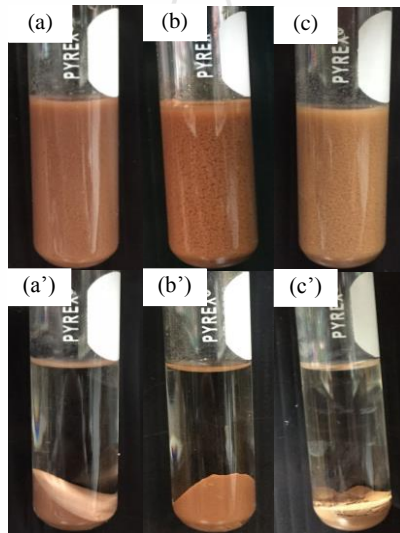
ตารางที่ 4.5 ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูล ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต

MMA : EGDMA (wt%)	Conversion (wt%) (\pm SD)*	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%) (\pm SD)*
		Experiment (\pm SD)*	Calculation (\pm SD)*	
80 : 20	-	-	-	-
70 : 30	24 (\pm 1.81)	59 (\pm 1.15)	64 (\pm 1.73)	95 (\pm 1.36)
50 : 50	42 (\pm 0.69)	52 (\pm 0.39)	50 (\pm 0.41)	103 (\pm 0.77)

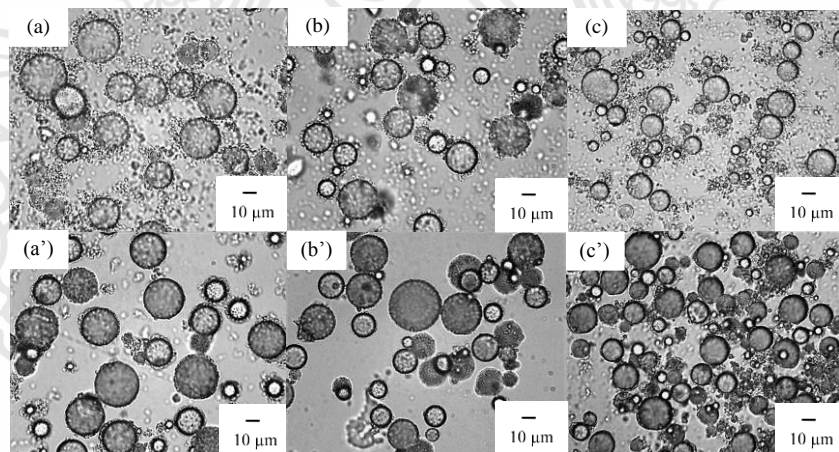
* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)

4.1.2.3 ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา

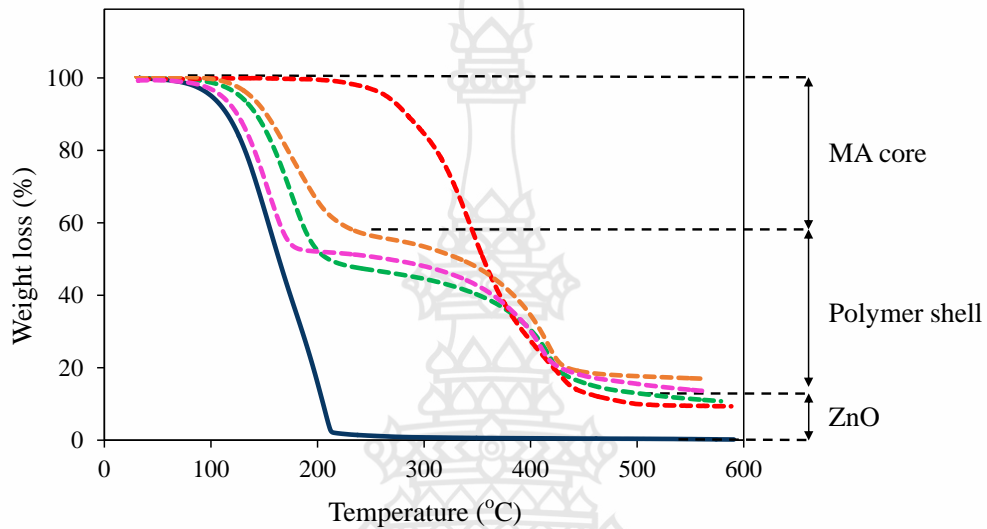
จากการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต เช่น อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต และอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ที่ได้ค่อนข้างต่ำ ซึ่งจะทำให้เปลือกแคปซูลบาง อาจจะไม่แข็งแรงและมีการห่อหุ้มที่ไม่สมบูรณ์ จึงทำการศึกษาปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่จะทำให้ได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์สูงที่สุด ซึ่งจะทำให้เปลือกแคปซูลมีความหนาเพิ่มขึ้น โดยทำการศึกษาปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ 6 8 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากการทดลองพบว่าที่ทุกสภาวะได้สารแขวนลอยสีน้ำตาล มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงและไม่จับตัวกันเป็นก้อน ดังภาพที่ 4.17 (a-c) เมื่อนำไปปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที พบว่าไมโครแคปซูลที่ได้ตกตะกอนอยู่ด้านล่าง และไม่พบอนุภาคอิสระในชั้นน้ำ ดังภาพที่ 4.17 (a'-c') เมื่อนำไปศึกษาลักษณะรูปร่างและสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่าได้หดยดมอนอเมอร์และไมโครแคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวไม่เรียบ ดังภาพที่ 4.18 (a-c) และ (a'-c') เช่นเดียวกับการทดลองที่ผ่านมา เมื่อพิจารณาจากเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ที่ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา 6 และ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ลดลง ซึ่งน่าจะเนื่องจากมีปริมาณของอนุมูลอิสระในระบบมากขึ้น ทำให้อัตราการสิ้นสุดการต่อสายโซ่ (Termination) เพิ่มขึ้น จึงทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ลดลง ส่งผลทำให้เปลือกแคปซูลบางหรือการหุ้มไม่สมบูรณ์ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บจึงลดลงอย่างมาก ดังตารางที่ 4.6 อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บที่ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา 6 และ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักด้วย TGA โดยแสดง TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลตที่เตรียมได้โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ปริมาณต่าง ๆ ดังภาพที่ 4.19 พบว่าที่ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตไว้ในไมโครแคปซูลได้สูงกว่าที่ 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังตารางที่ 4.6 ดังนั้น จึงเลือกใช้ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นสภาวะที่เหมาะสมเพื่อนำไปศึกษาในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 4.17 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-c) ก่อน และ (a' - c') หลังการปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที โดยใช้ปริมาณต่าง ๆ ของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a และ a') 6; (b และ b') 8 และ (c และ c') 10



ภาพที่ 4.18 Optical micrographs ของหดยดมอนอเมอร์ (a-c) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a' และ c') โดยใช้ปริมาณต่าง ๆ ของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a และ a') 6; (b และ b') 8 และ (c และ c') 10



ภาพที่ 4.19 TGA เทอร์โมแกรมของ (—) เมทิลแอนทรานิเลต (—) อนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลต ที่ปริมาณต่าง ๆ ของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (—) 6; (—) 8 และ (—) 10

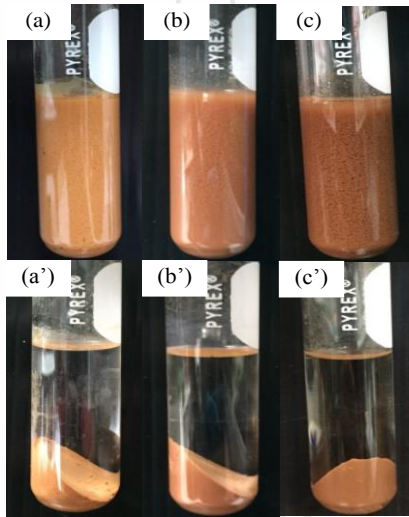
ตารางที่ 4.6 ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูล ที่ปริมาณต่าง ๆ ของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

Initiator (wt%)	Conversion (wt%) (\pm SD)*	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%) (\pm SD)*
		Experiment (\pm SD)*	Calculation (\pm SD)*	
6	43 (\pm 2.24)	43 (\pm 2.07)	50 (\pm 1.28)	87 (\pm 4.15)
8	42 (\pm 0.69)	52 (\pm 0.39)	50 (\pm 0.41)	103 (\pm 0.77)
10	14 (\pm 3.02)	50 (\pm 1.39)	76 (\pm 3.93)	66 (\pm 1.83)

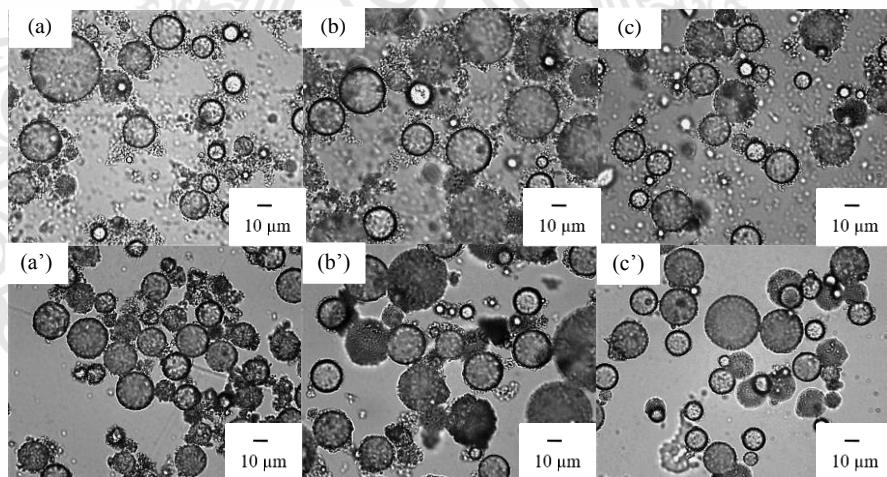
* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)

4.1.2.4 อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์

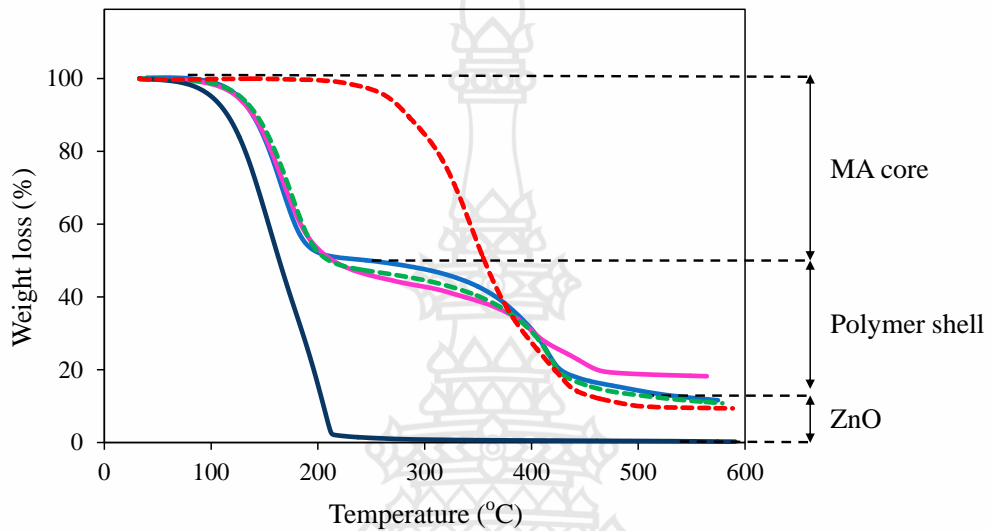
ในขั้นตอนนี้ได้ศึกษาอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตไว้ในไมโครแคปซูล โดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 40 60 และ 80 องศาเซลเซียส และเวลาในการสังเคราะห์ที่ 4 6 และ 8 ชั่วโมง พบว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ไม่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพของสารแขวนลอยและลักษณะและรูปร่างของไมโครแคปซูลโดยทุกสภาวะการทดลองได้สารแขวนลอยสีน้ำตาล มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงและไม่จับตัวกันเป็นก้อน ดังภาพที่ 4.20 (a-c) และ 4.23 (a-c) เมื่อนำไปปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที พบว่าไมโครแคปซูลที่ได้ตกตะกอนอยู่ด้านล่าง และไม่พบอนุภาคอิสระในชั้นน้ำ ดังภาพที่ 4.20 (a'-c') และ 4.23 (a'-c') และเมื่อตรวจสอบลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่าที่ทุกสภาวะได้หยาบมอโนเมอร์และไมโครแคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลมผิวไม่เรียบ ดังภาพที่ 4.21 (a-c และ a'-c') และ 4.24 (a-c และ a'-c') เช่นเดียวกับการทดลองที่ผ่านมา จากนั้นนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส ดังภาพที่ 4.22 และ 4.25 แสดง TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลตที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ต่าง ๆ พบว่ามีการสลายตัวสองช่วงเช่นเดียวกัน เมื่อพิจารณาอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ 40 องศาเซลเซียส พบว่ามีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ที่ลดลง เนื่องจากเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยามีอุณหภูมิการแตกตัวอยู่ที่ 60 – 100 องศาเซลเซียส ทำให้ได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ค่อนข้างต่ำ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 60 และ 80 องศาเซลเซียส พบว่าได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ และประสิทธิภาพการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตมีค่าที่ไม่แตกต่างกันมากนัก ดังตารางที่ 4.7 จึงเลือกอุณหภูมิการสังเคราะห์ที่ 60 องศาเซลเซียสเป็นสภาวะที่เหมาะสมเพื่อไปศึกษาเวลาในการสังเคราะห์ เมื่อพิจารณาเวลาในการสังเคราะห์ที่ 4 6 และ 8 ชั่วโมง พบว่าที่ทุกสภาวะ ได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ การบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตมีค่าที่ไม่แตกต่างกัน ดังตารางที่ 4.8 จึงทำการเลือกเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ 4 ชั่วโมง ซึ่งเป็นเวลาน้อยที่สุด เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมไมโครแคปซูล



ภาพที่ 4.20 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-c) ก่อน และ (a'-c') หลังการปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (องศาเซลเซียส): (a และ a') 40; (b และ b') 60 และ (c และ c') 80



ภาพที่ 4.21 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a-c) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a'-c') โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (องศาเซลเซียส): (a และ a') 40; (b และ b') 60 และ (c และ c') 80

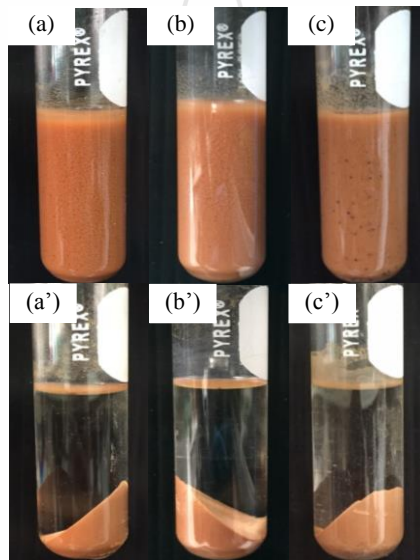


ภาพที่ 4.22 TGA เทอร์โมแกรมของ (—) เมทิลแอนทราโนเลต (---) อนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทราโนเลต โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (องศาเซลเซียส): (—) 40; (---) 60 และ (—) 80

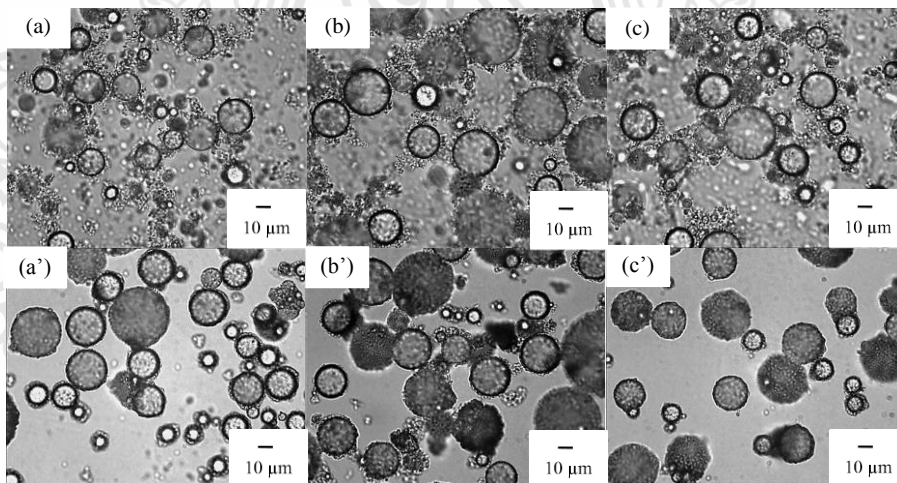
ตารางที่ 4.7 ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลตในไมโครแคปซูล โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ

Temperature (°C)	Conversion (wt%) (±SD)*	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%) (±SD)*
		Experiment (±SD)*	Calculation (±SD)*	
40	38 (±0.77)	57 (±1.32)	53 (±0.51)	106 (±2.47)
60	52 (±2.05)	47 (±1.84)	46 (±0.97)	104 (±4.03)
80	42 (±0.69)	52 (±0.39)	50 (±0.41)	103 (±0.77)

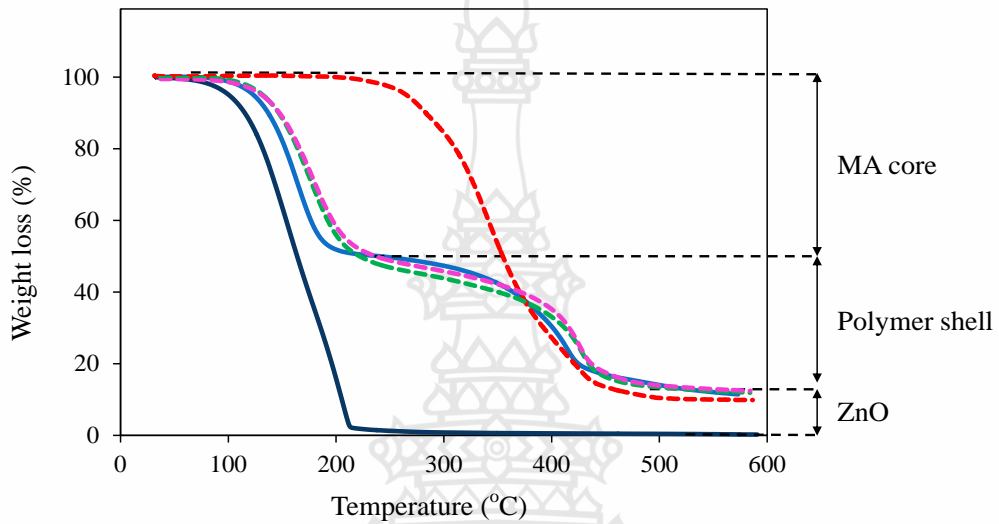
* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)



ภาพที่ 4.23 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a-c) ก่อน และ (a' - c') หลังการปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที โดยสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ (ชั่วโมง): (a และ a') 4; (b และ b') 6 และ (c และ c') 8



ภาพที่ 4.24 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a-c) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a'-c') โดยสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ (ชั่วโมง): (a และ a') 4; (b และ b') 6 และ (c และ c') 8



ภาพที่ 4.25 TGA เทอร์โมแกรมของ (—) เมทิลแอคราไมลิต (---) อนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอคราไมลิต โดยสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ (ชั่วโมง): (—) 4; (—) 6 และ (—) 8

ตารางที่ 4.8 ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอคราไมลิตในไมโครแคปซูล โดยสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ

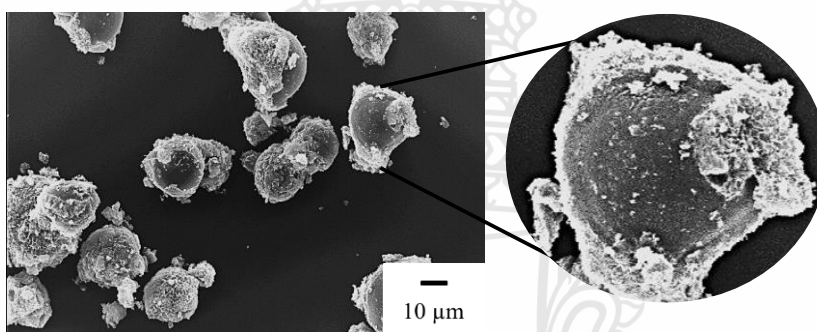
Time (h)	Conversion (wt%) (\pm SD)*	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%) (\pm SD)*
		Experiment (\pm SD)*	Calculation (\pm SD)*	
4	45 (\pm 0.79)	50 (\pm 0.52)	49 (\pm 0.44)	103 (\pm 1.07)
6	52 (\pm 2.05)	47 (\pm 1.84)	46 (\pm 0.97)	104 (\pm 4.03)
8	45 (\pm 1.91)	53 (\pm 0.29)	49 (\pm 1.06)	109 (\pm 0.59)

* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)

ดังนั้น สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอคราไมลิต คือ ใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิด 20 เฟอร์เซ็นต์ในน้ำ ปริมาณ 1 เฟอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็นสารลดแรงตึงผิว อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอคราไมลิตเป็น 70:30 เมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีน

โกลคอลลิตเมทาคริเลตเป็น 50:50 ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ที่ 60 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมง

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลแล้ว จึงนำไมโครแคปซูลที่ได้ไปศึกษาลักษณะพื้นผิวภายนอกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ภาพที่ 4.26) ซึ่งไมโครแคปซูลที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวไม่เรียบเนื่องจากมีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวอยู่ที่ผิว ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะของไมโครแคปซูลจาก optical micrograph (ภาพที่ 4.24 a')



ภาพที่ 4.26 SEM micrographs ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนโกลคอลลิตเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลต ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ที่เวลา 4 ชั่วโมง

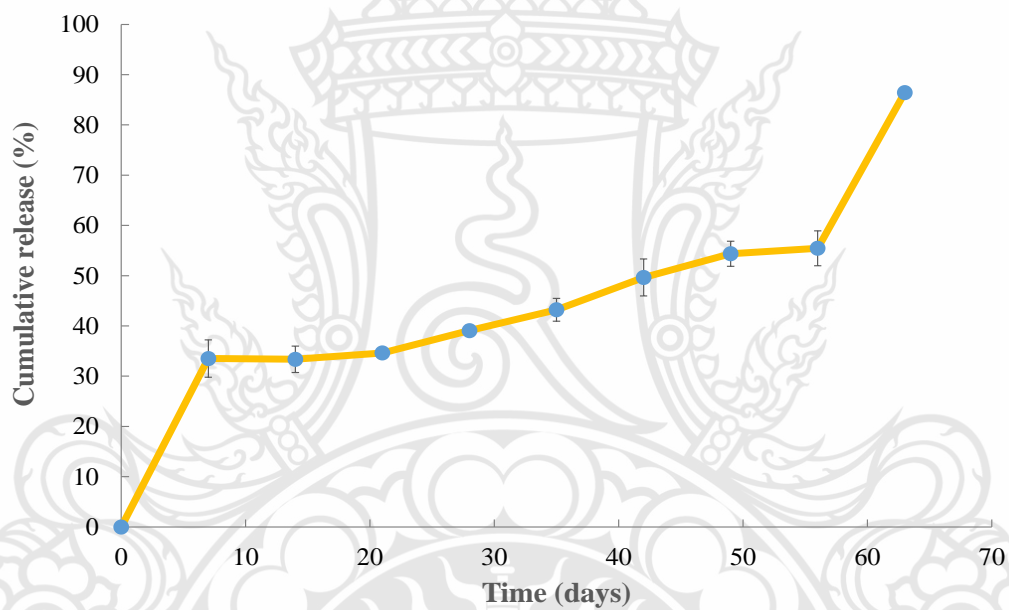
4.2 การศึกษาการควบคุมการปลดปล่อยสารหอมและการต้านเชื้อแบคทีเรียของไมโครแคปซูล

เมื่อทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลตได้แล้ว จึงทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ได้ไปใช้งานตามวัตถุประสงค์ คือ สามารถควบคุมการปลดปล่อยสารหอมให้มีกลิ่นหอมติดทนนาน และสามารถต้านเชื้อแบคทีเรียได้ในเวลาเดียวกัน โดยศึกษาประสิทธิภาพในการควบคุมการปลดปล่อยสารหอมที่กักเก็บในไมโครแคปซูลในสภาวะจำลอง และประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรีย โดยมีรายละเอียดดังนี้

4.2.1 การศึกษาการควบคุมการปลดปล่อยสารหอม

ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาการควบคุมการปลดปล่อยเมทิลแอนทราโนเลตในพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนโกลคอลลิตเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลในสภาวะจำลอง โดยนำ

ผงไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ น้ำหนัก 0.1 กรัม ใส่ในน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร ในระบบปิด ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง โดยเก็บตัวอย่างมาวิเคราะห์ที่ทุก ๆ 7 วัน เป็นเวลา 63 วัน จากนั้นนำแคปซูลที่ระเหยน้ำแห้งแล้ว ไปวิเคราะห์ปริมาณเมทิลแอนทรานิลเลตที่เหลือด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาลิเซอร์ โดยจำลองการปลดปล่อยสารหอมในน้ำ โดยใช้ น้ำที่มีปริมาตรสูงกว่าค่าการละลายของสารหอมในไมโครแคปซูล เพื่อให้สารหอมละลายออกมาในชั้นน้ำเพื่อจำลองการปลดปล่อยของสารหอมจากการศึกษาพบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ค่อย ๆ ปลดปล่อยเมทิลแอนทรานิลเลตออกมาที่เวลาต่าง ๆ และในระยะเวลา 63 วัน มีการปลดปล่อยเมทิลแอนทรานิลเลตได้ 86 เปอร์เซ็นต์ ดังภาพที่ 4.27



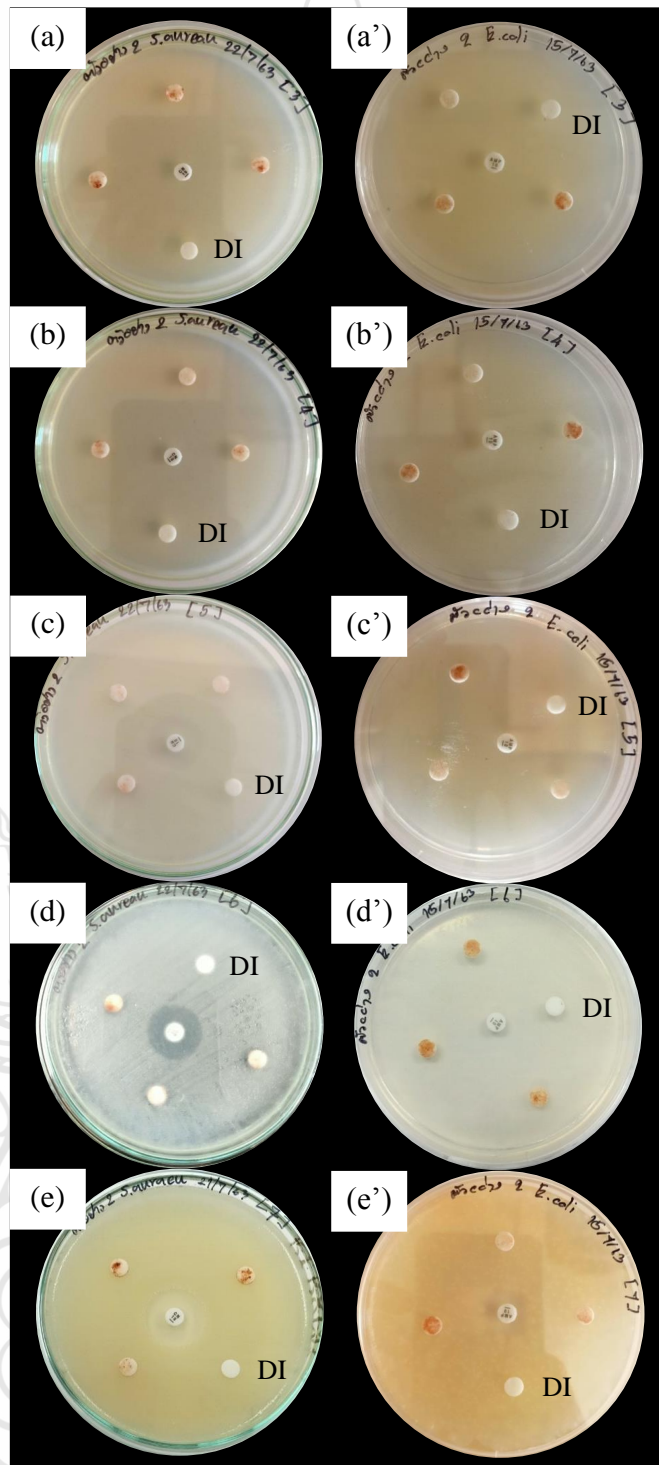
ภาพที่ 4.27 กราฟการปลดปล่อยเมทิลแอนทรานิลเลตในพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูล ในสภาวะจำลองที่อุณหภูมิห้อง

4.2.2 การศึกษาการต้านเชื้อแบคทีเรีย

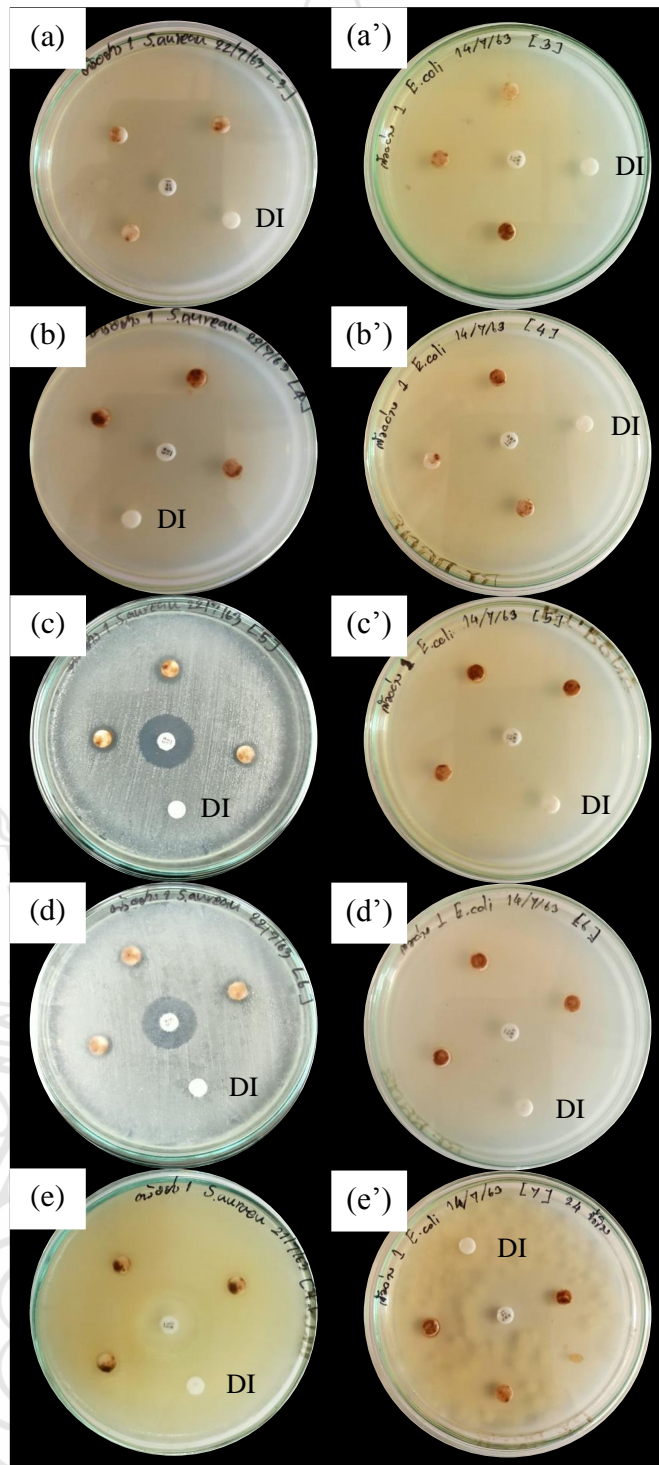
ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพการต้านเชื้อแบคทีเรียของไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมที่เตรียมได้ โดยมีรายละเอียดดังนี้

1) ทดสอบการต้านเชื้อด้วยวิธีอาการ์ดิस्कดิฟฟิวชัน

วิธีนี้เป็นการทดสอบรัศมีการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย โดยสังเกตได้จากบริเวณที่แบคทีเรียไม่สามารถเจริญเติบโตรอบ ๆ สารตัวอย่าง ซึ่งจะเกิดเป็นบริเวณการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย (Inhibition zone) หรือเรียกว่าการเกิดบริเวณใส (Clear zone) โดยจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการแพร่ของสารยับยั้งเชื้อแบคทีเรียบนผิวหน้าอาหารเลี้ยงเชื้อ หรือภายในตัวอย่างที่ผสมสารยับยั้งเชื้อแบคทีเรียอยู่ ซึ่งถือเป็นวิธีที่แสดงประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียเชิงคุณภาพ และการวัดขนาดรัศมีการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียสามารถมารายงานผลในเชิงปริมาณได้ โดยจะทำการเปรียบเทียบแคปซูลที่ไม่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และแคปซูลที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์หุ้มที่ผิวเทียบกับยาปฏิชีวนะแอมพิซิลลินที่มีฤทธิ์ในการต้านเชื้อแบคทีเรียกับน้ำกลั่น (DI water) โดยศึกษาเวลาในการบ่มที่ 3 4 5 6 และ 24 ชั่วโมง ดังภาพที่ 4.28 และ 4.29 จากภาพแผ่นดิस्कที่อยู่ตรงกลางอาหารเลี้ยงเชื้อ คือ แอมพิซิลลิน แผ่นดิस्कสีขาวที่มี DI เขียนกำกับ คือ น้ำกลั่น และแผ่นดิस्कสีน้ำตาล 3 แผ่น คือ ตัวอย่างแคปซูล โดยทำ 3 ซ้ำและหาค่าเฉลี่ยโซนการยับยั้งที่ได้ จากการทดสอบพบว่าแคปซูลที่ไม่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และแคปซูลที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์หุ้มที่ผิวที่บ่มที่เวลา 3 และ 4 ชั่วโมง ไม่พบโซนการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย ดังภาพที่ 4.28 (a-b) และ (a'-b') และภาพที่ 4.29 (a-b) และ (a'-b') ตามลำดับ แต่เมื่อบ่มต่อไปที่ 5 ชั่วโมงไปจนถึง 24 ชั่วโมง พบว่าแคปซูลมีประสิทธิภาพในการยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียสายพันธุ์ *S. aureus* และ *E. coli* ได้ ดังภาพที่ 4.28 (c-e) และ (c'-e') และภาพที่ 4.29 (c-e) และ (c'-e') และแสดงขนาดของโซนการยับยั้งที่ได้ในตารางที่ 4.9 ในกรณีของแคปซูลที่ไม่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์สามารถต้านเชื้อแบคทีเรียได้เล็กน้อย เนื่องจากเมทิลแอนทรานิเลตที่ถูกกักเก็บอยู่ภายใน ซึ่งมีคุณสมบัติในการต้านเชื้อรา [70] และแบคทีเรีย [71] ได้ด้วย แต่อย่างไรก็ตาม แคปซูลที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์หุ้มอยู่ที่ผิวมีรัศมีการยับยั้งมากกว่าแคปซูลที่ไม่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์โดยเฉพาะในกรณีของเชื้อ *E. coli* ซึ่งน่าจะเนื่องจากอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ผิวของแคปซูลถูกกระตุ้นด้วยแสงจะผลิตอนุมูลออกซิเจนที่ว่องไว (Reactive oxygen species; ROS) 3 ชนิด คือ ซุปเปอร์ออกไซด์แรดิคัล ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และไฮดรอกซิลแรดิคัลไปยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียรอบ ๆ ตัวอย่าง และเมื่อทำการบ่มไปจนถึง 24 ชั่วโมง แคปซูลมีรัศมีการยับยั้งแบคทีเรีย *E. coli* ได้ดีกว่า *S. aureus* และสามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย *E. coli* ได้ใกล้เคียงกับแอมพิซิลลิน ซึ่งมีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรียได้เป็นอย่างมาก ดังนั้น แคปซูลที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพการต้านเชื้อแบคทีเรียได้ดี



ภาพที่ 4.28 บริเวณการยับยั้งของแคปซูลที่ไม่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อแบคทีเรีย (a-e) *S. aureus* และ (a'-e') *E. coli* บ่มที่เวลาต่าง ๆ (ชั่วโมง): (a และ a') 3; (b และ b') 4; (c และ c') 5; (d และ d') 6 และ (e และ e') 24



ภาพที่ 4.29 บริเวณการยับยั้งของแคปซูลที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์หุ้มอยู่ที่ผิวต่อแบคทีเรีย (a-e) *S. aureus* และ (a'-e') *E. coli* บ่มที่เวลาต่าง ๆ (ชั่วโมง): (a และ a') 3; (b และ b') 4; (c และ c') 5; (d และ d') 6 และ (e และ e') 24

ตารางที่ 4.9 รัศมีการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย

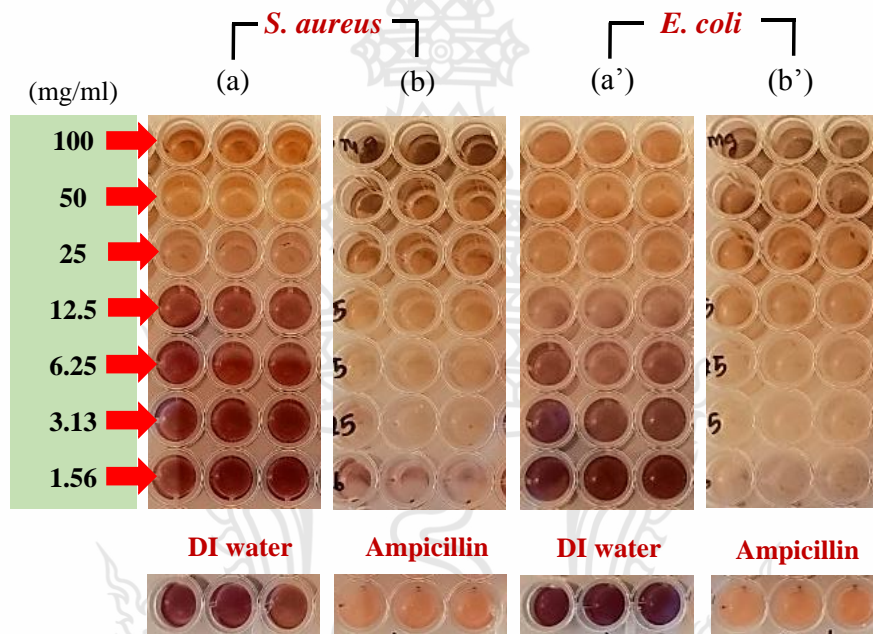
Sample	Inhibition zone (mm)					
	<i>E. coli</i> (h)			<i>S. aureus</i> (h)		
	5	6	24	5	6	24
DI water	-	-	-	-	-	-
Ampicillin ^a	6.50 (±1.50)	6.67 (±1.00)	10.00 (±1.00)	6.67 (±1.00)	6.67 (±1.00)	8.00 (±1.50)
Capsule control	0.50 (±0.00)	1.19 (±0.50)	1.19 (±0.50)	-	0.50 (±0.00)	0.50 (±0.00)
Capsule+1%ZnO	0.67 (±0.05)	2.50 (±1.05)	8.00 (±1.50)	1.34 (±0.50)	1.67 (±0.50)	2.50 (±0.00)

a ยาปฏิชีวนะ

2) การทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อได้และค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อได้

เมื่อพบว่าแคปซูลที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียได้แล้ว ได้ทำการทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อได้ด้วยวิธีไมโครไทเทอร์เพลทบรอตโตลูชัน ทำได้โดยนำแบคทีเรีย *S. aureus* และ *E. coli* ไปทดสอบกับแคปซูลที่ถูกเจือจางด้วยอาหารเลี้ยงเชื้อให้มีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 1.56 – 100 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และเติมสารละลายพาราไอโอดีนไทรเทอเรโซเลียมไวโอเลตที่เป็นสารบ่งชี้การเจริญเติบโตของแบคทีเรีย ซึ่งในระหว่างการทดสอบหากตัวอย่างเปลี่ยนแปลงเป็นสีแดง แสดงว่ามีการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรียและมีความเข้มข้นของแคปซูลไม่เพียงพอในการยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย แต่หากไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แสดงว่าแคปซูลมีความเข้มข้นเพียงพอในการยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย จากการทดสอบพบว่าตัวอย่างแคปซูลที่ไม่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง สามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย *S. aureus* ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และ *E. coli* ที่ช่วงความเข้มข้น 50 – 100 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ซึ่งมีความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อ *S. aureus* และ *E. coli* ที่ 100 และ 50 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ และแคปซูลที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์หุ้มที่ผิวไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง สามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย *S. aureus* ที่ช่วงความเข้มข้น

50 – 100 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และ *E. coli* ที่ทุกช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 1.56 – 100 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ซึ่งมีความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อ *S. aureus* และ *E. coli* ที่ 50 และ 1.56 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4.30 และตารางที่ 4.10



ภาพที่ 4.30 การทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อได้ของ (a และ a') แคปซูลที่ไม่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และ (b และ b') แคปซูลที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์หุ้มอยู่ที่ผิวต่อแบคทีเรีย: (a-b) *S. aureus* และ (a'-b') *E. coli*

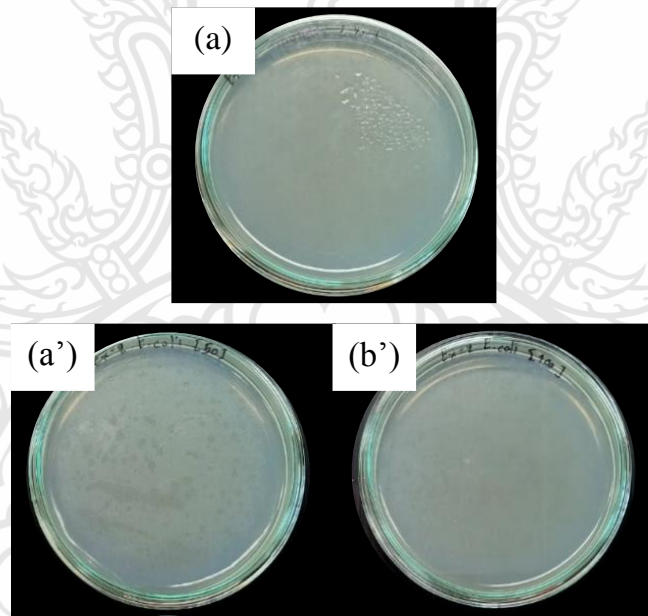
ตารางที่ 4.10 ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อได้

Sample	Bacteria species	Concentration (mg/ml)						
		1.56	3.13	6.25	12.5	25	50	100
Capsule control	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	+
	<i>E. coli</i>	-	-	-	-	-	+	+
Capsule+1%ZnO	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	+	+
	<i>E. coli</i>	+	+	+	+	+	+	+

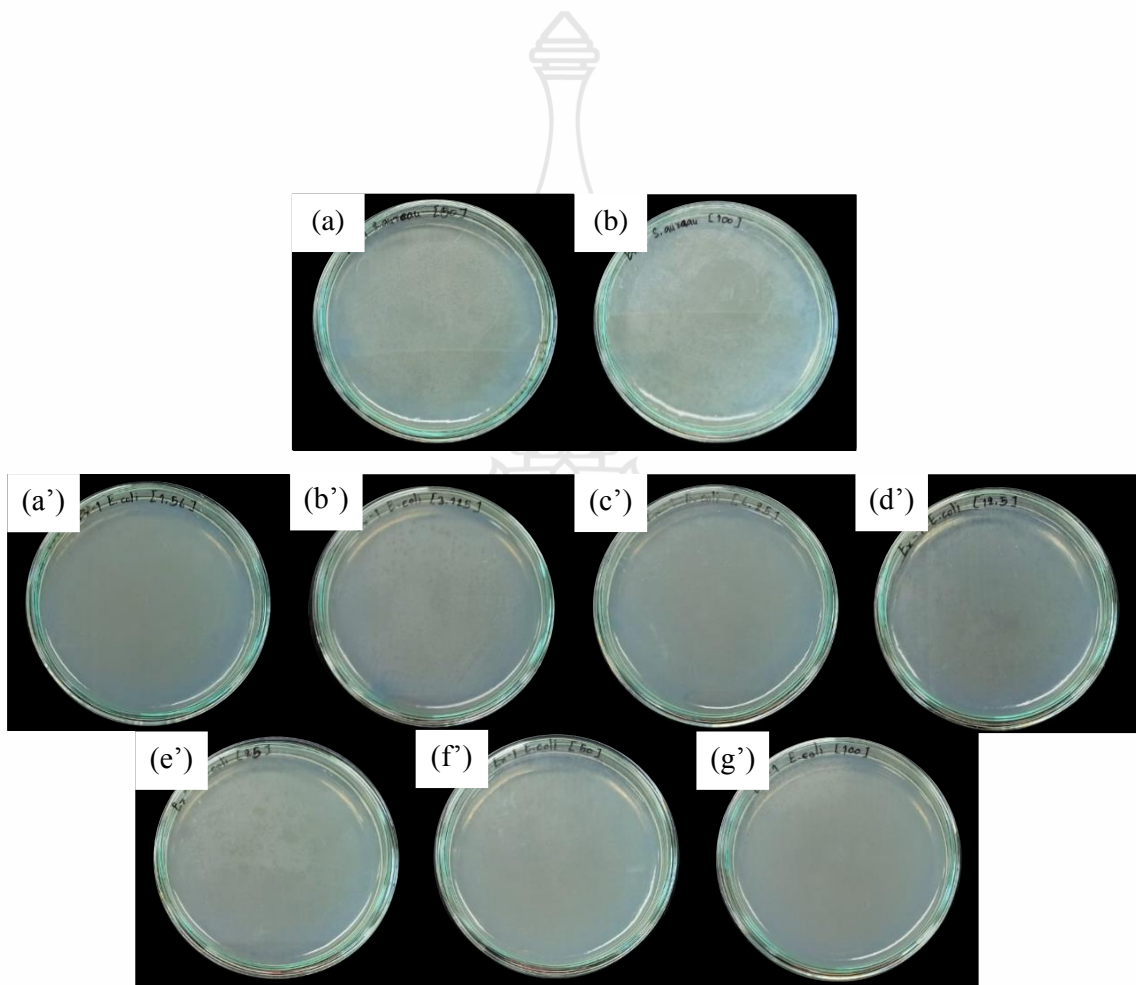
+ ไม่เปลี่ยนแปลงเป็นสีแดง

- เปลี่ยนเป็นสีแดง

เมื่อทำการทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อได้แล้ว ในขั้นตอนต่อไปคือการทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อได้ โดยนำเชื้อในหลุมเลี้ยงเชื้อที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ไม่เปลี่ยนเป็นสีแดงมาเขียนลงบนอาหารเลี้ยงเชื้อแข็ง Nutrient agar ซึ่งจากการทดสอบพบว่าแคปซูลที่ไม่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และแคปซูลที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์หุ้มที่ผิวที่ผ่านการทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อได้ สามารถต้านเชื้อแบคทีเรียได้ทั้งหมด แสดงดังภาพที่ 4.31 และ 4.32 ตามลำดับ สังเกตจากการไม่พบการเจริญเติบโตของโคโลนีบนอาหารเลี้ยงเชื้อ ดังนั้น จากการทดสอบคุณสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรียของแคปซูลที่เตรียมได้ พบว่าแคปซูลที่ไม่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และมีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์สามารถต้านเชื้อแบคทีเรียได้ อย่างไรก็ตาม แคปซูลที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรียได้ดีกว่าจากการใช้ความเข้มข้นที่ต่ำกว่า



ภาพที่ 4.31 ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรีย (a) *S. aureus* และ (a' และ b') *E. coli* ของแคปซูลที่ไม่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร): (a') 50 และ (a และ b') 100



ภาพที่ 4.32 ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรีย (a และ b) *S. aureus* และ (a'-g') *E. coli* ของแคปซูลที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์หุ้มอยู่ที่ผิว ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร): (a') 1.56; (b') 3.13; (c') 6.25; (d') 12.5; (e') 25; (a และ f') 25; และ (b และ e') 100

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต เป็นสารหอมต้นแบบซึ่งเป็นสารที่ให้กลิ่นหอมในน้ำมันหอมระเหย ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยเทคนิคพิกเกอร์ริงอิมัลชันที่ใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค โดยในขั้นตอนแรกได้ทำการเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ที่ไม่ได้กักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ศึกษาผลของปริมาณและชนิดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว พบว่า เมื่อใช้ปริมาณอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์มากขึ้น ขนาดของหยดมอนอเมอร์และอนุภาคพอลิเมอร์เล็กลงและมีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวไม่เรียบ เนื่องจากมีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวอยู่ที่ผิวพอลิเมอร์ เมื่อใช้ที่ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีปริมาณที่เพียงพอ สามารถป้องกันการรวมตัวกันของหยดมอนอเมอร์และรักษารูปร่างของหยดมอนอเมอร์และอนุภาคพอลิเมอร์ให้เป็นทรงกลมได้ จากนั้น เมื่อศึกษาชนิดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ พบว่าชนิด 20 เปอร์เซ็นต์ในน้ำสามารถเตรียมเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์มากที่สุด เนื่องจากอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์มีค่าประจุที่ผิว -34 เมื่อเทียบกับชนิดผงและ 40 เปอร์เซ็นต์ในเอทานอลที่มีค่าประจุที่ผิวน้อยกว่า (-18 และ 6 ตามลำดับ) อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ดังกล่าว ไม่พบอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำหลังการปั่นเหวี่ยง ซึ่งโดยทั่วไปการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์หรือไมโครแคปซูลด้วยการสังเคราะห์แบบแขวนลอยของมอนอเมอร์ที่มีความชอบน้ำ อนุภาคพอลิเมอร์อิสระจะเกิดแข่งขันกับการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์หลักหรือไมโครแคปซูล โดยอนุภาคพอลิเมอร์อิสระเกิดจากโพลิเมอร์ที่เคลื่อนที่ออกมาจากหยดมอนอเมอร์มาเกิดพอลิเมอร์ขึ้นกับมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้บางส่วนในชั้นน้ำ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีขนาดทั้งในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตร จึงทำการศึกษาผลของการใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และตัวริเริ่มปฏิกิริยาโดยใช้เมทิลีนบลูเป็นอินดิเคเตอร์ พบว่ายังคงเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ เพียงแต่อนุภาคพอลิเมอร์อิสระที่เกิดขึ้นมีความเสถียรต่ำ และไปจับอยู่ที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์หลัก เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์แล้ว ในขั้นตอนที่สอง ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต จากการศึกษาอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลตพบว่า เมื่อปริมาณเมทิลแอนทรานิเลตเพิ่มขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการหุ้มเมทิลแอนทรานิเลตต่ำลง จึงเลือกที่อัตราส่วน 70:30 ที่สามารถกักเก็บเมทิล

แอนทราณีเลตไว้ในไมโครแคปซูลได้มากที่สุด จากนั้นศึกษาอัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต พบว่าเมื่อปริมาณของโคมอนอเมอร์เชื่อมร่างแหลดลงทำให้ไม่เพียงพอในการเกิดการแยกวัฏภาคได้อย่างสมบูรณ์ จึงเลือกที่อัตราส่วน 50:50 ซึ่งสามารถกักเก็บเมทิลแอนทราณีเลตได้สูง อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาดังกล่าวมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ที่ต่ำ จึงได้ศึกษาปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา พบว่าเมื่อปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาในระบบมากขึ้น ทำให้อัตราการสิ้นสุดการต่อสายโซ่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม การศึกษาปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาดังกล่าวยังคงมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ที่ค่อนข้างต่ำ เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพในการบรรจุและกักเก็บเมทิลแอนทราณีเลตได้สูงที่สุด จึงทำการเลือกใช้ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไปทำการศึกษาต่อไป จากนั้น ศึกษาอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ พบว่าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่เวลา 4 ชั่วโมง สามารถเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลได้โดยใช้อุณหภูมิและเวลาที่น้อยที่สุดและมีประสิทธิภาพในการบรรจุและกักเก็บเมทิลแอนทราณีเลตได้ดีที่สุด เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลแล้ว ได้ทำการศึกษาการปลดปล่อย ซึ่งพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ได้สามารถควบคุมการปลดปล่อยเมทิลแอนทราณีเลตได้ 86 เปอร์เซ็นต์ ในระยะเวลา 63 วัน จากนั้นนำไปทดสอบการต้านเชื้อแบคทีเรียด้วยวิธีอาการ์ดีฟฟิวชัน พบว่าไมโครแคปซูลที่มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์หุ้มอยู่ที่ผิวสามารถต้านเชื้อแบคทีเรียทั้ง *S. aureus* และ *E. coli* ได้อย่างมีประสิทธิภาพ จากนั้น หาความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรียได้ พบว่าใช้ความเข้มข้นต่ำสุดในการยับยั้ง *S. aureus* และ *E. coli* ที่ 50 และ 1.56 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ได้ประสบความสำเร็จในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราณีเลต ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหดยมอนอเมอร์ด้วยเทคนิคพิกเกอร์ริงอิมัลชันที่ใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคได้ ซึ่งสามารถควบคุมการปลดปล่อยให้มีกลิ่นหอมที่ยาวนานและต้านเชื้อแบคทีเรียได้ในเวลาเดียวกัน

บรรณานุกรม

- [1] P. Monllor, M. A. Bonet, and F. Cases, "Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics," *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 6, pp. 2481-2490, 2007/06/01/ 2007.
- [2] G. Nelson, "Microencapsulation in textile finishing," *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, vol. 31, no. 1, pp. 57-64, 2001.
- [3] A. Madene, M. Jacquot, J. Scher, and S. Desobry, "Flavour encapsulation and controlled release – a review," *International Journal of Food Science & Technology*, vol. 41, no. 1, pp. 1-21, 2006.
- [4] S. N. Rodrigues *et al.*, "Scentfashion@: Microencapsulated perfumes for textile application," *Chemical Engineering Journal*, vol. 149, no. 1, pp. 463-472, 2009/07/01/ 2009.
- [5] M. Hyltdgaard, T. Mygind, and R. Meyer, *Essential Oils in Food Preservation: Mode of Action, Synergies, and Interactions with Food Matrix Components*. 2012, p. 12.
- [6] R. Kaur, D. Kukkar, S. K. Bhardwaj, K.-H. Kim, and A. Deep, "Potential use of polymers and their complexes as media for storage and delivery of fragrances," *Journal of Controlled Release*, vol. 285, pp. 81-95, 2018/09/10/ 2018.
- [7] A. Sansukcharearnpon, S. Wanichwecharungruang, N. Leepipatpaiboon, T. Kerdcharoen, and S. Arayachukeat, "High loading fragrance encapsulation based on a polymer-blend: Preparation and release behavior," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 391, no. 1, pp. 267-273, 2010/05/31/ 2010.
- [8] P. S. Pavithra, A. Mehta, and R. S. Verma, "Essential oils: from prevention to treatment of skin cancer," *Drug Discovery Today*, 2018/11/30/ 2018.
- [9] K. Motoyoshi, "Comparative studies on the irritancy of cosmetic oils to the skin of rabbit, guinea pig, rat, miniature swine and man," *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan*, vol. 12, pp. 31-38, 1979 1979.
- [10] G. Buchbauer and L. Jirovetz, *Aromatherapy-Use of Fragrances and Essential Oils as Medicaments*. 1994, pp. 217-222.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [11] S. Burt, "Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review," *International Journal of Food Microbiology*, vol. 94, no. 3, pp. 223-253, 2004/08/01/ 2004.
- [12] M. Sökmen *et al.*, "In Vitro Antioxidant, Antimicrobial, and Antiviral Activities of the Essential Oil and Various Extracts from Herbal Parts and Callus Cultures of *Origanum acutidens*," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 52, no. 11, pp. 3309-3312, 2004/06/01 2004.
- [13] S. Kordali, R. Kotan, A. Mavi, A. Cakir, A. Ala, and A. Yildirim, "Determination of the Chemical Composition and Antioxidant Activity of the Essential Oil of *Artemisia dracunculus* and of the Antifungal and Antibacterial Activities of Turkish *Artemisia absinthium*, *A. dracunculus*, *Artemisia santonicum*, and *Artemisia spicigera* Essential Oils," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 53, no. 24, pp. 9452-9458, 2005/11/01 2005.
- [14] J. Pansuwan and A. Chaiyasat, "Innovative and high performance synthesis of microcapsules containing methyl anthranilate by microsuspension iodine transfer polymerization," *Polymer International*, vol. 66, no. 12, pp. 1921-1927, 2017.
- [15] B. P. Binks, "Particles as surfactants—similarities and differences," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 7, no. 1, pp. 21-41, 2002/03/01/ 2002.
- [16] R. Aveyard, B. P. Binks, and J. H. Clint, "Emulsions stabilised solely by colloidal particles," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 100-102, pp. 503-546, 2003/02/28/ 2003.
- [17] F. Leal-Calderon and V. Schmitt, "Solid-stabilized emulsions," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 13, no. 4, pp. 217-227, 2008/08/01/ 2008.
- [18] Y. Chevalier and M.-A. Bolzinger, "Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 439, pp. 23-34, 2013/12/20/ 2013.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [19] M. J. Hajjipour *et al.*, "Antibacterial properties of nanoparticles," *Trends in Biotechnology*, vol. 30, no. 10, pp. 499-511, 2012/10/01/ 2012.
- [20] R. Vijayaraghavan, *Zinc oxide based inorganic antimicrobial agents*. 2012, pp. 35-46.
- [21] A. Król, P. Pomastowski, K. Rafińska, V. Railean-Plugaru, and B. Buszewski, "Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 249, pp. 37-52, 2017/11/01/ 2017.
- [22] A. Sirelkhatim *et al.*, "Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism," *Nano-Micro Letters*, journal article vol. 7, no. 3, pp. 219-242, July 01 2015.
- [23] G. Neumark, Y. Gong, and I. Kuskovsky, "Doping Aspects of Zn-Based Wide-Band-Gap Semiconductors," in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, S. Kasap and P. Capper, Eds. Boston, MA: Springer US, 2007, pp. 843-854.
- [24] S. Baruah, S. K. Pal, and J. Dutta, "Nanostructured zinc oxide for water treatment," (in eng), *Nanoscience and Nanotechnology - Asia*, article vol. 2, no. 2, pp. 90-102, 2012 2012.
- [25] T. G. Smijs and S. Pavel, "Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness," *Nanotechnology, science and applications*, vol. 4, pp. 95-112, 2011.
- [26] S. E. Cross, B. Innes, M. S. Roberts, T. Tsuzuki, T. A. Robertson, and P. McCormick, "Human Skin Penetration of Sunscreen Nanoparticles: In-vitro Assessment of a Novel Micronized Zinc Oxide Formulation," *Skin Pharmacology and Physiology*, vol. 20, no. 3, pp. 148-154, 2007.
- [27] P. J. P. Espitia, C. G. Otoni, and N. F. F. Soares, "Chapter 34 - Zinc Oxide Nanoparticles for Food Packaging Applications," in *Antimicrobial Food Packaging*, J. Barros-Velázquez, Ed. San Diego: Academic Press, 2016, pp. 425-431.
- [28] Y. Huang, L. Mei, X. Chen, and Q. Wang, "Recent Developments in Food Packaging Based on Nanomaterials," *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, vol. 8, no. 10, p. 830, 2018.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [29] O. Yamamoto, M. Komatsu, J. Sawai, and Z.-e. Nakagawa, "Effect of lattice constant of zinc oxide on antibacterial characteristics," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, journal article vol. 15, no. 8, pp. 847-851, August 01 2004.
- [30] K. S. Siddiqi, A. Ur Rahman, Tajuddin, and A. Husen, "Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Activity Against Microbes," *Nanoscale research letters*, vol. 13, no. 1, pp. 141-141, 2018.
- [31] K. M. Reddy, K. Feris, J. Bell, D. G. Wingett, C. Hanley, and A. Punnoose, "Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems," *Applied physics letters*, vol. 90, no. 213902, pp. 2139021-2139023, 2007.
- [32] X. Hu, S. Cook, P. Wang, and H.-m. Hwang, "In vitro evaluation of cytotoxicity of engineered metal oxide nanoparticles," *Science of The Total Environment*, vol. 407, no. 8, pp. 3070-3072, 2009/04/01/ 2009.
- [33] W. Salem *et al.*, "Antibacterial activity of silver and zinc nanoparticles against *Vibrio cholerae* and enterotoxigenic *Escherichia coli*," *International Journal of Medical Microbiology*, vol. 305, no. 1, pp. 85-95, 2015/01/01/ 2015.
- [34] L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Povey, and D. York, "Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids)," *Journal of Nanoparticle Research*, journal article vol. 9, no. 3, pp. 479-489, June 01 2007.
- [35] L. K. Adams, D. Y. Lyon, and P. J. J. Alvarez, "Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions," *Water Research*, vol. 40, no. 19, pp. 3527-3532, 2006/11/01/ 2006.
- [36] R. Brayner, R. Ferrari-Iliou, N. Brivois, S. Djediat, M. F. Benedetti, and F. Fiévet, "Toxicological Impact Studies Based on *Escherichia coli* Bacteria in Ultrafine ZnO Nanoparticles Colloidal Medium," *Nano Letters*, vol. 6, no. 4, pp. 866-870, 2006/04/01 2006.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [37] M. Premanathan, K. Karthikeyan, K. Jeyasubramanian, and G. Manivannan, "Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation," *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 7, no. 2, pp. 184-192, 2011/04/01/ 2011.
- [38] J. Lovrić, S. J. Cho, F. M. Winnik, and D. Maysinger, "Unmodified Cadmium Telluride Quantum Dots Induce Reactive Oxygen Species Formation Leading to Multiple Organelle Damage and Cell Death," *Chemistry & Biology*, vol. 12, no. 11, pp. 1227-1234, 2005/11/01/ 2005.
- [39] T. Xia *et al.*, "Comparison of the Abilities of Ambient and Manufactured Nanoparticles To Induce Cellular Toxicity According to an Oxidative Stress Paradigm," *Nano Letters*, vol. 6, no. 8, pp. 1794-1807, 2006/08/01 2006.
- [40] R. Pati *et al.*, "Topical application of zinc oxide nanoparticles reduces bacterial skin infection in mice and exhibits antibacterial activity by inducing oxidative stress response and cell membrane disintegration in macrophages," *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 10, no. 6, pp. 1195-1208, 2014/08/01/ 2014.
- [41] K. R. Raghupathi, R. T. Koodali, and A. C. Manna, "Size-Dependent Bacterial Growth Inhibition and Mechanism of Antibacterial Activity of Zinc Oxide Nanoparticles," *Langmuir*, vol. 27, no. 7, pp. 4020-4028, 2011/04/05 2011.
- [42] Y. Xie, Y. He, P. L. Irwin, T. Jin, and X. Shi, "Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni*," *Applied and environmental microbiology*, vol. 77, no. 7, pp. 2325-2331, 2011.
- [43] J. Sawai *et al.*, "Detection of Active Oxygen Generated from Ceramic Powders Having Antibacterial Activity," *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, vol. 29, no. 4, pp. 627-633, 1996.
- [44] N. Padmavathy and R. Vijayaraghavan, "Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles- an antimicrobial study," *Science and technology of advanced materials*, vol. 9, no. 3, pp. 035004-035004, 2008.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [45] W.-S. Cho *et al.*, "Progressive severe lung injury by zinc oxide nanoparticles; the role of Zn²⁺ dissolution inside lysosomes," *Particle and fibre toxicology*, vol. 8, pp. 27-27, 2011.
- [46] R. Wahab, Y.-S. Kim, A. Mishra, S.-I. Yun, and H.-S. Shin, "Formation of ZnO Micro-Flowers Prepared via Solution Process and their Antibacterial Activity," *Nanoscale research letters*, vol. 5, no. 10, pp. 1675-1681, 2010.
- [47] Y. Xie, Y. He, P. L. Irwin, T. Jin, and X. Shi, "Antibacterial Activity and Mechanism of Action of Zinc Oxide Nanoparticles against *Campylobacter jejuni*," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 77, no. 7, pp. 2325-2331, 2011.
- [48] K. Hirech, S. Payan, G. Carnelle, L. Brujes, and J. Legrand, "Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerisation," *Powder Technology*, vol. 130, no. 1, pp. 324-330, 2003/02/19/ 2003.
- [49] S. Vasiliu, M. Popa, and M. Rinaudo, "Polyelectrolyte capsules made of two biocompatible natural polymers," *European Polymer Journal*, vol. 41, no. 5, pp. 923-932, 2005/05/01/ 2005.
- [50] T. Öktem, "Surface treatment of cotton fabrics with chitosan," *Coloration Technology*, vol. 119, no. 4, pp. 241-246, 2003.
- [51] ส. มลานิยม, "น้ำมันหอมระเหยสารสกัดจากสมุนไพรไทย," vol. 325, no. 28, pp. 3-6, 2545.
- [52] O. Tomazelli Júnior *et al.*, "Microencapsulation of essential thyme oil by spray drying and its antimicrobial evaluation against *Vibrio alginolyticus* and *Vibrio parahaemolyticus*," *Brazilian Journal of Biology*, vol. 78, pp. 311-317, 2018.
- [53] K. Laohasongkram, T. Mahamaktudsanee, and S. Chaiwanichsiri, "Microencapsulation of Macadamia oil by spray drying," *Procedia Food Science*, vol. 1, pp. 1660-1665, 2011/01/01/ 2011.
- [54] M. Manaf, I. Subuki, J. Jai, R. Raslan, and A. Mustapa, *Encapsulation of Volatile Citronella Essential Oil by Coacervation: Efficiency and Release Study*. 2018, p. 012072.

บรรณานุกรม (ต่อ)

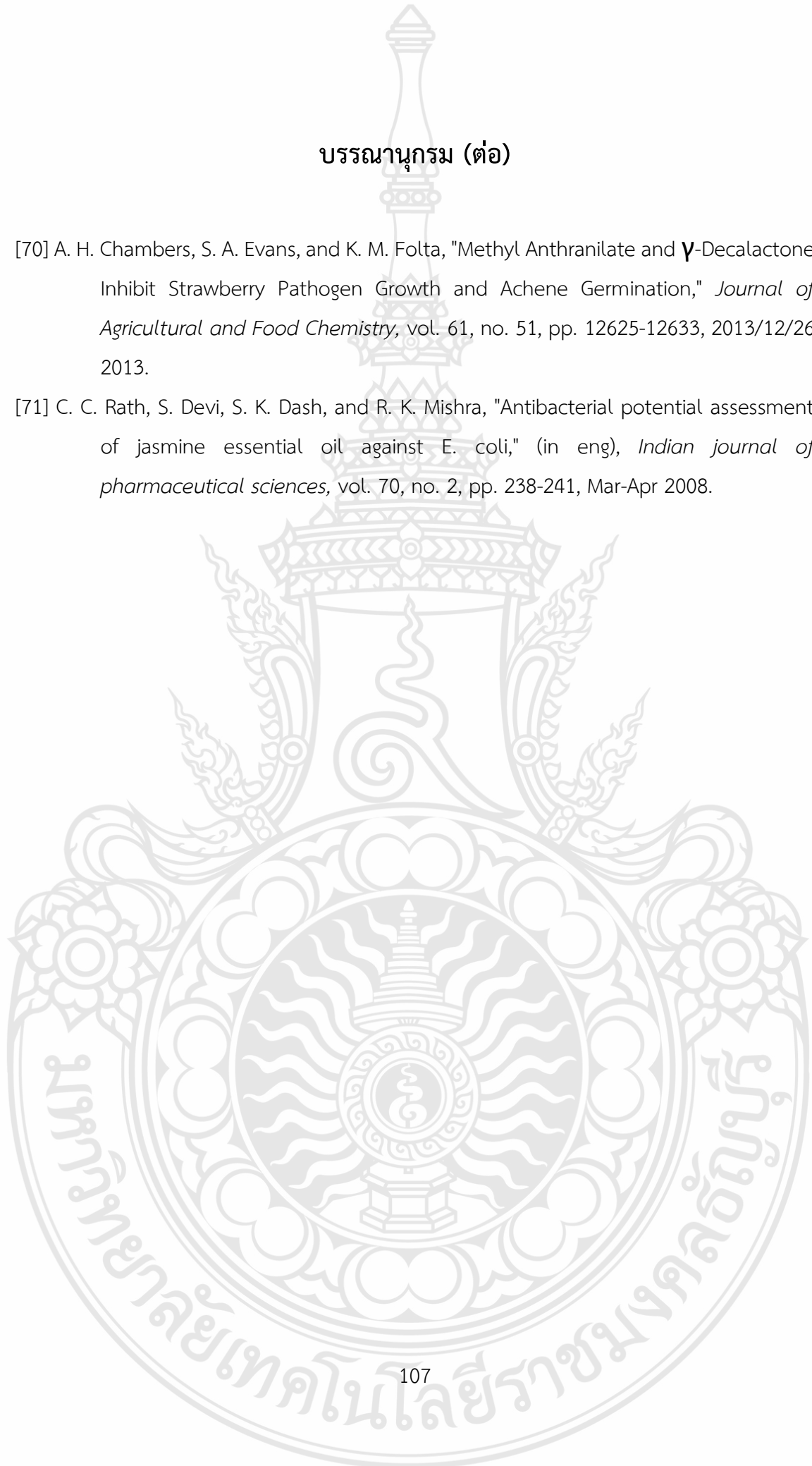
- [55] C. Dima, M. Cotârlet, P. Alexe, and S. Dima, "Microencapsulation of essential oil of pimento [*Pimenta dioica* (L) Merr.] by chitosan/k-carrageenan complex coacervation method," *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, vol. 22, pp. 203-211, 2014/04/01/ 2014.
- [56] A. V. Sadovoy, M. V. Lomova, M. N. Antipina, N. A. Braun, G. B. Sukhorukov, and M. V. Kiryukhin, "Layer-by-Layer Assembled Multilayer Shells for Encapsulation and Release of Fragrance," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 18, pp. 8948-8954, 2013/09/25 2013.
- [57] P. Teeka, A. Chaiyasat, and P. Chaiyasat, "Preparation of Poly (methyl methacrylate) Microcapsule with Encapsulated Jasmine Oil," *Energy Procedia*, vol. 56, pp. 181-186, 2014/01/01/ 2014.
- [58] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, P. Teeka, S. Noppalit, and U. Srinorachun, "Preparation of Poly(l-Lactic Acid) Microencapsulated Vitamin E," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 656-663, 2013/01/01/ 2013.
- [59] T. Takei, K. Ikeda, H. Ijima, K. Kawakami, M. Yoshida, and Y. Hatate, "Preparation of polymeric microcapsules enclosing microbial cells by radical suspension polymerization via water-in-oil-in-water emulsion," *Polymer Bulletin*, journal article vol. 65, no. 3, pp. 283-291, July 01 2010.
- [60] 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. Vol.02No.08, p. 7, 2011, Art. no. 6703.
- [61] S. Theisinger, K. Schoeller, B. Osborn, M. Sarkar, and K. Landfester, "Encapsulation of a Fragrance via Miniemulsion Polymerization for Temperature-Controlled Release," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 210, no. 6, pp. 411-420, 2009.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [62] M. Bagheri, N. R. Najafabadi, and E. Borna, "Removal of reactive blue 203 dye photocatalytic using ZnO nanoparticles stabilized on functionalized MWCNTs," *Journal of King Saud University - Science*, 2019/02/19/ 2019.
- [63] V. C, M. N. C. Prabha, and M. A. L. A. Raj, "Green mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of Rose Bengal dye," *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 6, pp. 134-138, 2016/12/01/ 2016.
- [64] K. Schilling *et al.*, "Human safety review of "nano" titanium dioxide and zinc oxide," *Photochemical & Photobiological Sciences*, 10.1039/B9PP00180H vol. 9, no. 4, pp. 495-509, 2010.
- [65] C. Silvestre, D. Duraccio, and S. Cimmino, "Food packaging based on polymer nanomaterials," *Progress in Polymer Science*, vol. 36, no. 12, pp. 1766-1782, 2011/12/01/ 2011.
- [66] T. V. Duncan, "Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 363, no. 1, pp. 1-24, 2011/11/01/ 2011.
- [67] Y. J. Kim, Y. D. Liu, Y. Seo, and H. J. Choi, "Pickering-Emulsion-Polymerized Polystyrene/Fe₂O₃ Composite Particles and Their Magneto-responsive Characteristics," *Langmuir*, vol. 29, no. 16, pp. 4959-4965, 2013/04/23 2013.
- [68] W. Chen, X. Liu, Y. Liu, and H.-I. Kim, "Synthesis of microcapsules with polystyrene/ZnO hybrid shell by Pickering emulsion polymerization," *Colloid and Polymer Science*, journal article vol. 288, no. 14, pp. 1393-1399, October 01 2010.
- [69] T. Hasell *et al.*, "Preparation of polymer-nanoparticle composite beads by a nanoparticle-stabilised suspension polymerisation," *Journal of Materials Chemistry*, 10.1039/B705917E vol. 17, no. 41, pp. 4382-4386, 2007.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [70] A. H. Chambers, S. A. Evans, and K. M. Folta, "Methyl Anthranilate and γ -Decalactone Inhibit Strawberry Pathogen Growth and Achene Germination," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 61, no. 51, pp. 12625-12633, 2013/12/26 2013.
- [71] C. C. Rath, S. Devi, S. K. Dash, and R. K. Mishra, "Antibacterial potential assessment of jasmine essential oil against E. coli," (in eng), *Indian journal of pharmaceutical sciences*, vol. 70, no. 2, pp. 238-241, Mar-Apr 2008.

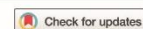




ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
การเผยแพร่ผลงาน





Secondary particle formation in suspension polymerization using a particulate surfactant

Kanlapangha Rattanasaikeaw^a, Amorn Chaiyasat^{a,b}, and Preeyaporn Chaiyasat^{a,b}

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani, Thailand;

^bAdvanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani, Thailand

ABSTRACT

Suspension polymerization is widely used for the preparation of microsphere and microcapsules for many applications. However, the formation of secondary particle byproducts decreases drastically the obtained microsphere yield and microcapsule shell strength. It is surprisingly finding that the secondary particles were not observed in the preparation of polymethyl methacrylate particles by suspension polymerization using particulate surfactant called Pickering emulsion. Therefore, in this work, the mechanism of secondary particle formation during suspension polymerization was investigated using various surfactants (zinc oxide, titanium dioxide, and silica nanoparticles compared to polyvinyl alcohol) and monomers (styrene, methyl methacrylate, and methyl acrylate) with different water solubilities. Results showed that submicrometer-sized secondary particles were still formed by homogeneous nucleation mainly due to radical exit from the monomer droplets. However, the formed secondary particles were unstable and then adsorbed on the main microsphere surface. The number of secondary particles increased when monomers with higher water solubility were used.

ARTICLE HISTORY

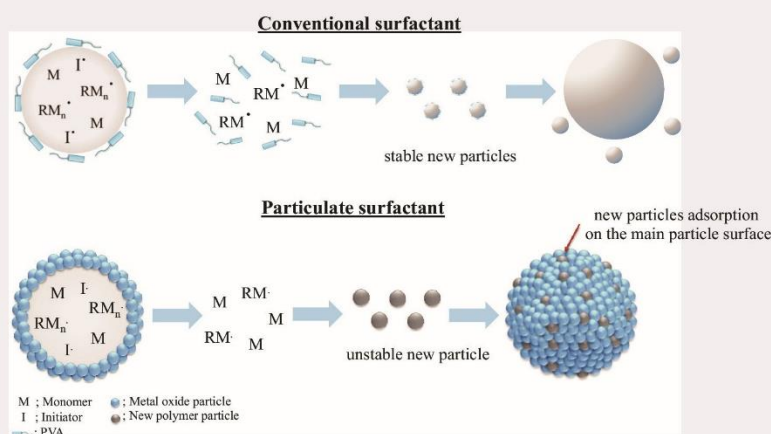
Received 18 March 2020

Revised 24 April 2020

Accepted 2 May 2020

KEYWORDS

Particulate surfactant;
pickering emulsion;
secondary particles;
suspension polymerization



1. Introduction

Suspension polymerization is one of the most important techniques widely used for the preparation of micrometer-sized polymer and capsule particles.^[1] In general, it consists of oil dispersed in an aqueous continuous phase for oil in a water emulsion system. The oil phase is prepared by homogeneous mixing of the initiator in the monomer.^[2–10] It is dispersed in an aqueous medium to form oil droplets

by the stabilization of the surfactant preventing coalescence during polymerization. Surfactants such as polyvinyl alcohol (PVA)^[11–16] are usually added to the continuous phase to depress the coalescence frequency of oil droplets to control the size distribution of polymer particles formed in suspension polymerization. The particle size is a complex function of drop break up and coalescence rate during polymerization process depending on several

CONTACT Preeyaporn Chaiyasat p_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

© 2020 Taylor & Francis



parameters such as viscosities of each phase, interfacial tension, and type and concentration of surfactant. The evolution of drop size is more complex because drop viscosity increases continuously affecting the balance of drop break up and coalescence rate. This may lead to an increase in droplet size.

Solid particles used to achieve emulsion droplet stabilization were first described by Ramsden^[17] in 1903 and Pickering^[18] in 1907, known as Pickering emulsions.^[19–22] Pickering emulsions exhibit excellent droplet stabilization compared with the conventional molecular surfactant-stabilized emulsions. An emulsion stabilized by solid particles instead of conventional surfactants such as PVA retains the basic properties of classical emulsions stabilized by surfactants. In Pickering emulsions, the oil droplets are stabilized by the adsorption of solid particles accumulating at the oil/water interface. The surfactant-free character makes them attractive to several applications including pharmaceuticals, drug delivery,^[23–25] cosmetics^[26, 27] and food industry^[28, 29] Several types of solid particles such as silica (SiO₂),^[30] titanium dioxide (TiO₂),^[31] zinc oxide (ZnO),^[32] clay,^[33] magnetite^[34] and graphene oxide^[35] have been employed as stabilizers to prepare microspheres and microcapsules.

During polymerization, the inside of the oil droplets became gradually immiscible when the polymer chains propagated in the polymerization initiated by the existing initiator, resulting in micrometer-sized polymer particles via droplet nucleation. However, it is generally found that a large amount of sub-micrometer-sized secondary particle was formed as a byproduct in the suspension polymerization of hydrophilic monomers such as methyl acrylate (MA) and methyl methacrylate (MMA) using a conventional surfactant. The sub-micrometer-sized particles were clearly seen in the turbid aqueous phase of suspension after centrifugation whereas micrometer-sized particles were precipitated in the bottom^[36] or floated on the top layer^[37–40] for the preparation of the polymer particles and capsules, respectively. Normally, in the early stage of suspension polymerization, the oligomeric radical in monomer droplet exited into the aqueous medium and polymerized therein with the existed monomer. The new particles were then formed. For the encapsulation, the main drawback of the free particles formed in suspension polymerization not only reduced the shell strength but also coexisted with the main capsule product. However, such a phenomenon was not reported in Pickering emulsion^[41–47] where it was widely used with various kinds of particulate surfactants and monomers. Therefore, it is interesting to clarify this phenomenon which will lead to the development of knowledge for practical purposes.

Therefore, in the present work, the preparations of PMMA particles by suspension polymerization are studied. The monomer droplets are prepared by the Pickering emulsion method using a particulate surfactant. Various types of metal oxide nanoparticles such as ZnO, TiO₂, and SiO₂ are used as surfactants compared with PVA to clarify the formation mechanism of secondary nucleation.

2. Experimental

2.1. Materials

MMA (99%, Aldrich, USA), Styrene (S, 99%, Sigma-Aldrich, USA) and Methyl acrylate (MA, 99%, Sigma-Aldrich, USA) were purified by passing through the column packed with basic aluminum oxide. Benzoyl peroxide (BPO, 72–77%, Merck, USA) was purified by recrystallization in methanol. ZnO nanoparticles (powder and 20 wt% in H₂O, < 100 nm, Aldrich, USA), SiO₂ nanoparticles (99.5%, ≈20 nm, Sigma-Aldrich, USA) and TiO₂ nanoparticles (P-25, 99.5%, ≈25 nm, Aeroxide, Germany) were used as particulate surfactants. PVA (89–90% hydrolyzed, average molecular weight 30,000–70,000, Sigma-Aldrich, USA) was used as a conventional surfactant. 1, 4-Dioxane (99.8%, RCI Labscan, Thailand), tetrahydrofuran (THF; 99.5%, RCI Labscan, Thailand), and methylene blue (MB) (Sigma-Aldrich) were used as received. Deionized water was used throughout the study.

2.2. Preparation of polymer particles

Polymer particles were prepared by suspension polymerization where monomer droplets were produced by the Pickering emulsion method using various kinds of metal oxide particles for particulate surfactant. First, metal oxide nanoparticles were dispersed in deionized water and ultrasonicated at a frequency of 40 amplitudes for 3 min as a continuous phase. The homogeneous oil phase solution consisting of monomer and BPO as an initiator, at the compositions shown in Table 1, was then mixed with the metal oxide aqueous dispersion. It was homogenized for 5 min at 5,000 rpm to form Pickering emulsion of monomer droplets. The resultant emulsion was subsequently transferred to a round bottom flask and purged with N₂-vacuum for 5 cycles (final in N₂). Finally, it was polymerized by heating at 80 °C under mechanical stirring at 500 rpm for 6 hours. Various types of particulate surfactants as ZnO, TiO₂ and silica nanoparticles were used compared with PVA.



Table 1. Reagent amounts for the preparation of polymer particles by suspension polymerization using various types of surfactant.

Phases	Chemicals	
Oil	Monomer ^a (g)	5.00
	BPO (4% of monomer) (g)	0.20
Water	Surfactant ^b (1 wt%) (g)	0.45
	Water (g)	44.35

^aVarious types of monomer: S, MMA, and MA.

^bVarious types of surfactant: PVA, ZnO, TiO₂ and SiO₂ particles.

2.3. Influence of initiator radical

0.4 wt% BPO was dissolved in 40 ml 1, 4-Dioxane. It was mixed with 60 ml of 10 ppm MB solution prior to transferred to a round bottom flask and sealed with a silicone rubber septum. It was heated at 80 °C under mechanical stirring at 500 rpm for 6 hours under dark conditions.

2.4. Influence of radical exit

PMMA particles were prepared using ZnO nanoparticles as a surfactant in an aqueous phase containing MB as an indicator. ZnO nanoparticles were firstly dispersed in MB solution and subsequently ultrasonicated at a frequency of 40 amplitudes for 3 min. It was mixed with a homogeneous solution of MMA and BPO at a composition shown in Table 2 and homogenized at 5,000 rpm for 5 min to form monomer droplet emulsion. The resultant emulsion was transferred to a round bottom flask, sealed with a silicone rubber septum and purged with N₂-vacuum for 5 cycles (final in N₂). It was finally polymerized at 80 °C under mechanical stirring at 500 rpm for 4 hours under light and dark conditions. The preparation of PMMA particles using PVA as a surfactant was also studied under a light condition compared with particulate surfactant.

2.5. Characterization

The inner structure and surface morphology of polymer particles were observed by optical microscope (OM, SK-100EB & SK-100 ET, Seek Inter Co. Ltd., Thailand) and scanning electron microscope (SEM, JSM- 6510, JEOL, JEOL Ltd., Japan), respectively. The conversion of

Table 2. Reagent amounts for the preparation of PMMA particles by suspension polymerization in MB aqueous solution.

Phases	Chemicals	
Oil	MMA (g)	5.00
	BPO (4% of monomer) (g)	0.20
Water	Surfactant ^a (1 wt%) (g)	0.45
	MB (10 mg/l) (g)	44.35

^aVarious types of surfactant: PVA and ZnO nanoparticles.

polymer particles and the amount of secondary new particles in the aqueous medium were determined by gravimetry. Suspension samples (*ca* 1.5 g) taken from the reactor were transferred directly into an aluminum cup and exactly weighed. Few drops of hydroquinone solution (1 wt%) were added in suspension before the free liquid was evaporated in an oven at 80 °C. The sample was dried until a constant weight of the dried polymer was obtained. Monomer conversion was obtained by comparing the weight of dried polymer with that of the original monomer. Equations (1) and (2) were used to calculate the %conversion of polymer and secondary particles, respectively.

$$\%Conv = \frac{(W_p - W_{(BPO + ZnO)})}{W_m} \times 100 \quad (1)$$

$$\%Sp = \frac{W_{sp}}{\left(\frac{W_m \times \%Conv}{100}\right)} \times 100 \quad (2)$$

Where W_p is the weight of polymer after drying, $W_{(BPO+ZnO)}$ are weights of BPO and ZnO in 1.5 g dispersion, W_m is the weight of all monomers in 1.5 g dispersion, %Conv is the percentage of monomer conversion, %Sp is the percentage of secondary polymer particles related to polymer and W_{sp} is the weight of secondary particles.

Number-average molecular weights (M_n) of the obtained polymer were measured by gel permeation chromatography (GPC) (Waters 2414, Waters, USA) with two poly(styrene/divinylbenzene) gel columns (Phenogel 5×10^3 and 3×10^5 Å (pores), 7.8 mm (internal diameter) x 30 cm (length), Phenomenex, USA) connected in series and using THF as an eluent. The flow rate of eluent was maintained at 1.0 mL/min with a column temperature of 40°C. The elution was monitored with a refractive index detector (RI 2414/Waters). The columns were calibrated with six standard polystyrene (PS) samples (2.5×10^3 – 6.0×10^5 , $M_w/M_n = 1.05$ – 1.15).

3. Results and discussion

The suspension polymerization is widely used for the preparation of micrometer-sized particles where the particle formation is based on droplet nucleation. However, for hydrophilic polymer, the secondary particles are generally formed as a byproduct competing with the main particles in suspension polymerization.^[37–40] The byproduct particles are actually formed by self-assembling of polymer chains in aqueous medium initiated by the radicals or oligomeric radicals exited from the monomer droplets into aqueous phase initiating the polymerization with the existed monomer. In such a case, the obtained suspension contained both micrometer and submicrometer sizes nucleated via

droplet and homogeneous (emulsion polymerization) nucleations, respectively. In the case of PMMA particles prepared using PVA as a surfactant, the milky suspension was observed as shown in Figure 1a. After centrifugation (Figure 1a'), most of the particles were precipitated in the bottom whereas a turbid aqueous phase was clearly seen due to the formation of secondary particles similar to the other reports.^[36–40] Using metal oxide nanoparticles as particulate surfactants, high colloidal stable milky suspensions were also obtained in all cases (Figure 1b–e). In contrast, it is surprisingly found that all PMMA particles were precipitated in the bottom where the aqueous phases were transparently unlike using PVA as clearly seen in Figure 1b'–e' after centrifugation. These seem that there is no secondary particle formation when particulate surfactants were used. This phenomenon will be clarified in further experiments.

The optical and SEM micrographs of the obtained PMMA particles using various surfactants were shown in Figures 2 and 3, respectively. All of the particles were spherical in shape with broad particle size distribution. Using PVA, spherical polymer particles with a smooth outer surface were found (Figures 2a,a' and 3a). On the

other hand, using particulate surfactants (ZnO, TiO₂ and SiO₂), solid particles adsorbed on the MMA droplets (Figure 2b–e) and particles (Figure 2b'–e') surfaces were obviously seen. The rough polymer particle surfaces because of the adsorption of solid particles were also clearly observed in Figure 3b–e. These indicate that these metal oxide nanoparticles effectively stabilized the obtained PMMA particles prepared by suspension polymerization.

Although the PMMA particles were smoothly prepared by Pickering emulsion in suspension polymerization, the disappearance of secondary particles needs to be clarified for more understanding of particle formation mechanism. It is well-known that ZnO and TiO₂ is a wide-bandgap and a high excitation binding energy which exhibits promising photocatalytic property for the degradation of organic dye molecules.^[48–51] When ZnO or TiO₂ is irradiated using UV light, the electrons in the valence band (VB) are excited to the conduction band (CB) giving hole and electron-rich in the VB and CB, respectively. The holes can oxidize water giving a strong oxidizing agent as hydroxyl radicals (OH[•]) whereas photoexcited electrons in the CB reduce oxygen giving superoxide anion radical and finally generate OH[•] as

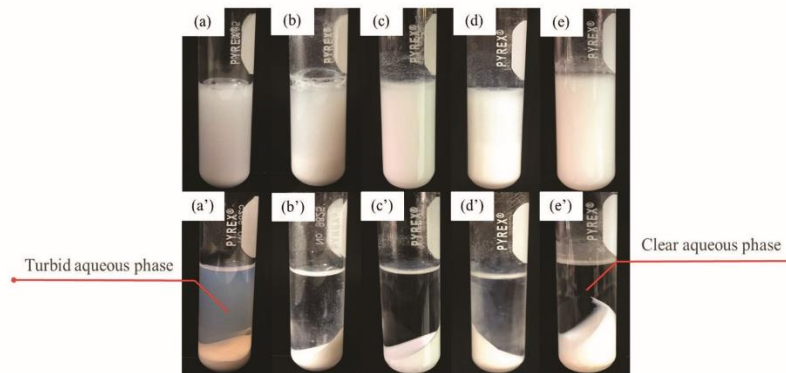


Figure 1. Suspension photos of PMMA particles before (a–e) and after (a'–e') centrifugation using various types of surfactant (1%wt): (a, a') PVA; (b, b') ZnO powder; (c, c') 20% ZnO in water; (d, d') TiO₂ and (e, e') SiO₂ nanoparticles.

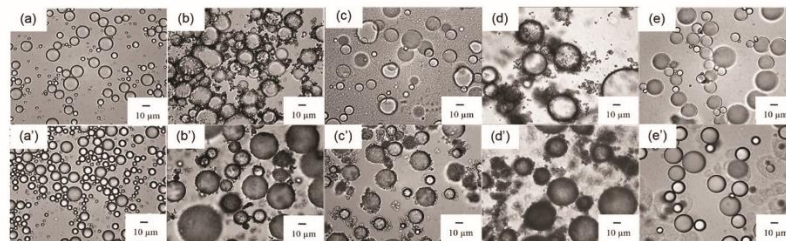


Figure 2. Optical micrographs of monomer droplets (a–e) and PMMA particles (a'–e') using various types of surfactant (1%wt): (a, a') PVA; (b, b') ZnO powder; (c, c') 20% ZnO in water; (d, d') TiO₂ and (e, e') SiO₂ nanoparticles.

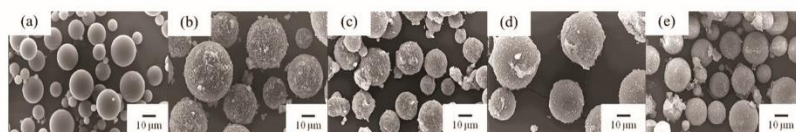


Figure 3. SEM micrographs of PMMA particles using various types of surfactant (1%wt): (a) PVA; (b) ZnO powder; (c) 20% ZnO in water; (d) TiO₂ and (e) SiO₂ nanoparticles.

well.^[52] The generated OH[•] can effectively degrade organic dye molecules and pollutants.^[53–56] Therefore, under the light condition of suspension polymerization using ZnO or TiO₂ as the particulate surfactants, free radical in the aqueous medium may not only from the oligomeric radicals exited from the droplets but also from the OH[•] generated by photocatalysis. A large number of secondary particles should be formed via an emulsion polymerization with a free radical polymerization mechanism. However, the contrary results were found in the case of using ZnO and TiO₂ nanoparticles (Figure 1b'–d'). Therefore, this doubt needed to be clarified.

It is well-known that the organic dye as MB was generally degraded by the oxidation of OH[•].^[57–59] The MB may also be oxidized by any radical forms including oligomeric or benzoyl radicals initiated from BPO. To confirm this assumption, the solution mixture of BPO (in dioxane) and MB (in water) was prepared and heated at 80°C to generate the benzoyl radical. It was clearly seen that the blue color of MB (Figure 4a) was completely disappeared (Figure 4b) after heating. This indicated that MB can be degraded by benzoyl radicals. Therefore, MB was then used as an indicator of the radical existence in an aqueous medium during suspension polymerization. The content of MB would reduce with the increase of radicals.

PMMA particles prepared by suspension polymerization using both ZnO and PVA as a surfactant were shown in Figure 5. Before polymerization, the blue color suspensions of all conditions (Figure 5a–c) were observed due to MB containing in the continuous phase. After the polymerization using ZnO nanoparticles under the light condition (Figure 5a'), the blue color of MB in the continuous phase disappeared which may due to the generation of OH[•] by ZnO into the continuous phase. However, when ZnO nanoparticles were used under the dark condition (Figure 5b') where ZnO could not generate the OH[•], the disappearance of the blue color was still observed. This means that the degradation of MB in the continuous phase was mainly due to oligomeric radicals exited from the monomer droplets. This result well agreed with suspension polymerization using PVA as a surfactant (Figure 5c') where the blue color of MB was not observed as well. These indicated that the

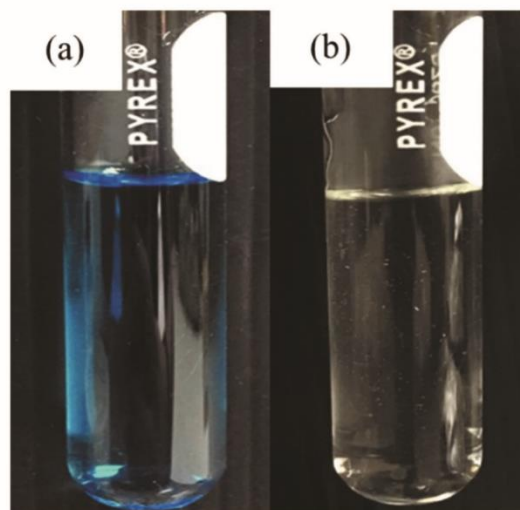


Figure 4. The mixture solution of MB and BPO at before (a) and after (b) heating.

oligomeric radical initiated in monomer droplet/polymerizing particles still exits into the continuous aqueous medium in the suspension polymerization of PMMA using both conventional and particulate surfactant as PVA and ZnO particles, respectively. As we proposed in the previous works^[36, 37, 39, 40] when the PMMA-based particles/capsules were prepared by suspension polymerization, the secondary new particles can be formed by emulsion polymerization via homogeneous nucleation in the aqueous continuous phase when the radical exited from the monomer droplet polymerizing with the existed monomer soluble therein. In the case of PVA (Figure 5c'), such a phenomenon was clearly observed as obtaining a milky supernatant after centrifugation. The new particles with a number average size of ≈190 nm were about 50 wt%-polymer with a sub-micrometer-sized (Figure 6) which were much smaller than the main particles formed by droplet nucleation. On the contrary, the formed secondary particles were not observed in the cases of using ZnO particles as a surfactant (Figure 5a'–b'). This occurrence needs to be clarified.

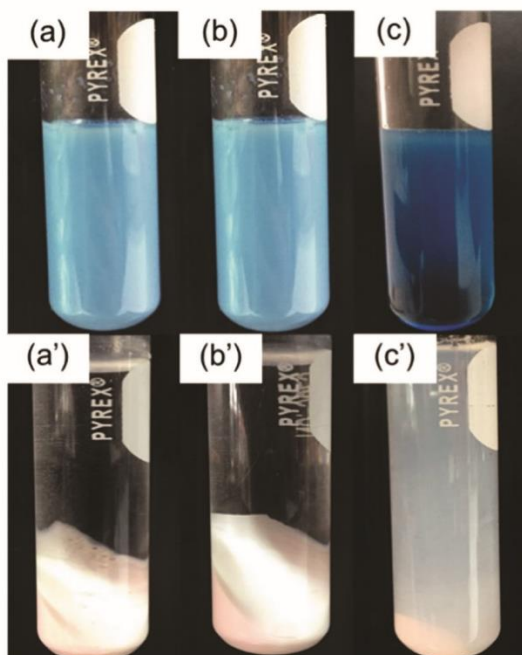


Figure 5. Suspension photos of PMMA particles under light (a, a') and dark (b, b', c and c') conditions before (a-c) and after synthesis and centrifugation (a'-c') using various types of surfactant (1 wt%).

In the previous works,^[36, 37] the polymer particle formation during suspension polymerization can be confirmed using the M_n value. The polymer particles having higher M_n would form by emulsion polymerization where the lower one formed by droplet nucleation based on the polymerization loci in the confined space. Therefore, the

M_n values of the PMMA particles using ZnO were measured. Figure 7 shows bimodal molecular weight distributions (MDWs) which due to the formation of secondary particles in the system. In Figure 7a, the M_n value at 575,000 g/mol for smaller secondary PMMA particles was formed as by product by emulsion polymerization while about 82,000 g/mol for larger main PMMA particles were formed by suspension polymerization using ZnO. They were similar to M_n of PMMA particles (98,000 and 700,000 g/mol) using PVA as a surfactant (Figure 7b). It confirmed that secondary new particles were also formed as by product completing with the main PMMA particles in the suspension polymerization using ZnO nanoparticles as the surfactant. It is seen that in both Figure 7a,b, there is a difference in the peak intensities of bimodal distribution consisting of two overlapped peaks. The intensities or peak heights of lower molecular weight peaks were lower than those of higher molecular weight. The lower molecular weight peak is M_n of PMMA main particles formed by suspension polymerization. It is generally broader MWD than that of particles prepared by emulsion polymerization as shown in higher molecular weight peak because of the polymerization in confined space. The broader MWD provides lower peak height while the higher peak height is obtained from the narrower MWD. The disappearance of new particles may due to the instability of the obtained secondary particles. Because of a lack of stabilizer, the secondary particles quickly adsorbed on the main PMMA particle surface. Unlike PVA condition, some PVA chains which soluble in the continuous phase would adsorb onto the new particle surface and act as stabilizer resulting in the formation of stable new particles. That is the reason why a transparent aqueous medium was observed when ZnO nanoparticles were used similar to TiO_2 and SiO_2 nanoparticles. Therefore, the possible formation mechanism of

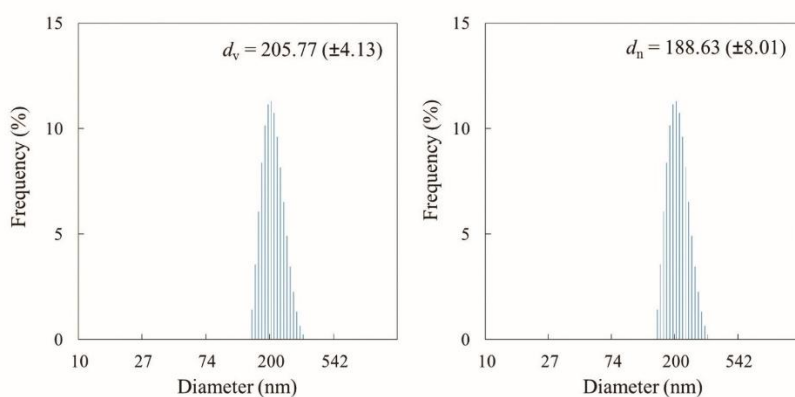


Figure 6. DLS histogram in terms of volume (d_v)- and number (d_n)-average diameters of PMMA secondary particles obtained in suspension polymerization using PVA as a surfactant.

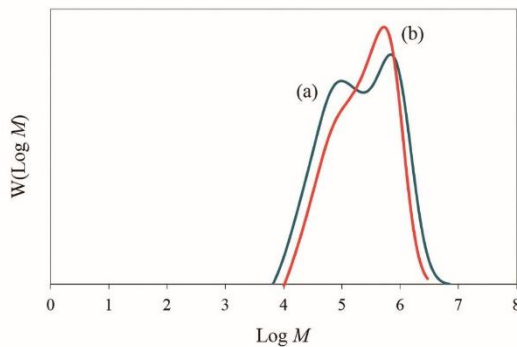


Figure 7. Molecular weight distributions of PMMA particles prepared by suspension polymerization using ZnO particles (a) and PVA (b) as a stabilizer.

particles by suspension polymerization using PVA and particulate surfactants are presented in Figure 8.

In general, the colloidal stability of the obtained particles would decrease with the adsorption of the new particles covering the particulate surfactants. Therefore, the number of new particles would affect the colloidal stability of the particles prepared by suspension polymerization using a particulate surfactant. The different polarities of monomers as S, MMA, and MA having a different water solubility of 0.03 g/100 ml,^[60] 1.5 g/100 ml^[61] and 6 g/100 ml,^[62] respectively, were then used for suspension polymerization using both PVA and ZnO nanoparticles. The number of secondary particles increased with the polarity of monomer which was 10 and 50%-polymer for PS and PMMA, respectively using PVA. In the case of PMA, the content of secondary particles could not be

measured due to a large amount of coagulation. Using ZnO, the suspension photos of those particles after centrifugation were shown in Figure 9a–c. The transparent supernatants without secondary particles were observed for all polymers (PS, PMMA, and PMA). In addition, stable spherical particles of PS (Figure 9a') and PMMA (Figure 9b') were observed by OM. In contrast, a cluster PMA due to coalescence (Figure 9c') was obtained. As described above, using ZnO nanoparticles, the unstable new particles adsorbed onto the obtained polymer particle surface. These results indicated that lower hydrophilic polymer as PS and PMMA particles prepared by suspension polymerization using ZnO nanoparticles gave a lower amount of secondary particles. The obtained particles were able to maintain the colloidal stability. However, the colloidal stable particle of the more hydrophilic polymer as PMA which contained a large number of the secondary particle was not successfully prepared by this technique.

4. Conclusions

During the suspension polymerization of hydrophilic monomer using a particulate surfactant, radical/oligomeric radicals in the monomer droplets exited into the aqueous medium which is similar to the polymerization using PVA. The secondary new particles generally formed in the aqueous medium via emulsion polymerization. However, the formed secondary byproduct particles were not observed in an aqueous phase because they were unstable and then adsorbed on the main polymer particle surface. The suspension polymerization of the lower hydrophilic monomer with the particulate surfactant provided a low number of

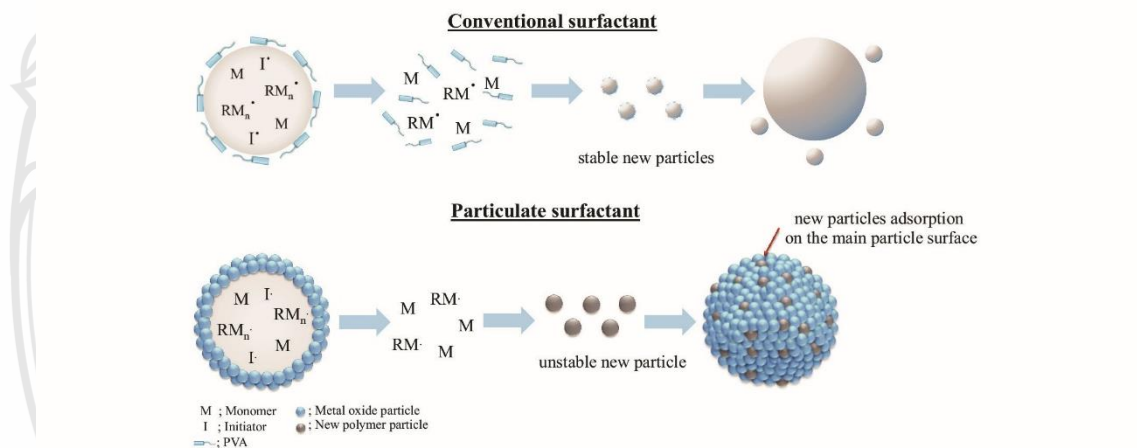


Figure 8. The schematic diagram for the possible formation mechanism of particles by suspension polymerization using PVA and particulate surfactant.

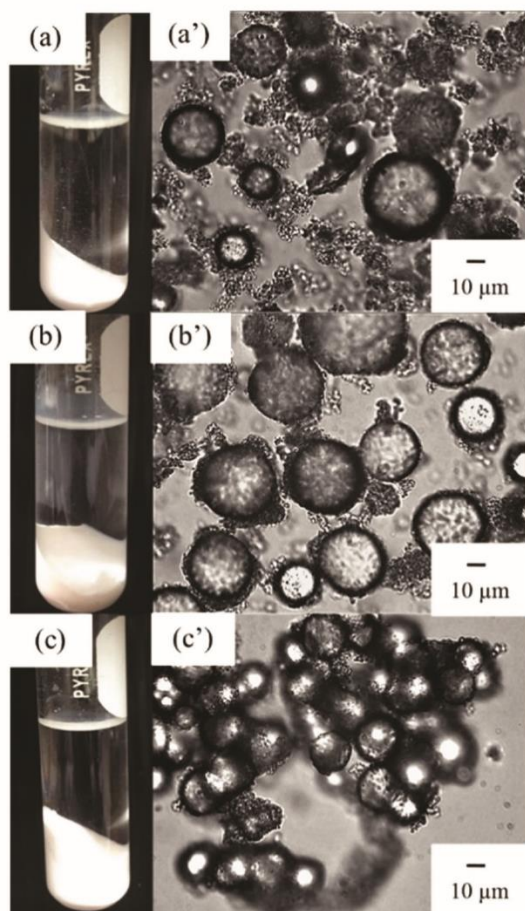


Figure 9. Suspension photos (a-c) and optical micrographs (a'-c') of various polymers prepared by suspension polymerization using ZnO as particulate surfactant: PS (a and a'), PMMA (b and b') and PMA (c and c').

new particles resulting in higher colloidal stable polymer particles. However, it was not successful for the preparation of high hydrophilic monomer such as MA.

Acknowledgments

This work was supported by Research and Researchers for Industries (RRI), Thailand Research Fund (TRF) and STP Chem Solutions, Co, Ltd (MSD 60I0095) given to K. R. and P. C.

Funding

This work was supported by the Research and Researchers for Industries (RRI), Thailand Research Fund (TRF) [MSD 60I0095].

Notes on contributors

Rattanasaikaew received her bachelor's degree in chemistry from the Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, at Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT), Thailand. She is currently a master student in the program of Applied Chemistry in the same department. Her research interest focuses on the microencapsulation using Pickering emulsion.

Amorn Chaiyasat is an Assistant professor at the Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, at Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT), Thailand. He received the B.Sc. Chemistry degree (1996) from Mahasarakham University, Thailand, and M.Sc. Chemistry (2000) degree from Chiang Mai University, Thailand. He completed his Ph.D. program (2008) in the field of Materials Chemistry and Engineering from Kobe University, Japan. He spent short times for enhancement of the knowledge on biopolymer research as a JSPS Postdoctoral Fellow, AIST Tsukuba, Tsukuba, JAPAN in 2009, and a Visiting Scientist, McGill University, Montreal, CANADA in 2012. His research focused on the conventional and controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems, preparation of polymer particle/capsule, and hybrid polymer particles.

Preeyaporn Chaiyasat received the B.Sc. (1997) and M.Sc. (2001) degrees in the field of Chemistry, Chemistry Department from Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand. She completed her Ph.D. program (2008) in the field of Materials Chemistry and Engineering from Kobe University, Japan. She worked as an Assistant Professor in the Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thailand. Currently, Preeyaporn research interests include polymerization in the aqueous dispersed system, micro- and nano-encapsulation, and also the preparation of biopolymer for various applications.

References

- [1] Yuan, H. G.; Kalfas, G.; Ray, W. H. Suspension Polymerization. *J. Macromol. Sci. Part C*. 1991, *31*, 215–299. DOI: 10.1080/15321799108021924.
- [2] Pholsrimuang, P.; Ngerchuklin, P.; Chaiyasat, P. Preparation of High Performance Copolymer Microcapsule Encapsulated Heat Storage Material without Supercooling. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2019, *58* (17), 1863–1874. DOI: 10.1080/25740881.2019.1576202.
- [3] Jantang, S.; Chaiyasat, P. High Performance Poly (methyl Methacrylate-acrylic Acid-divinylbenzene) Microcapsule Encapsulated Heat Storage Material for Thermoregulating Textiles. *Fibers Polym.* 2018, *19*(10), 2039–2048. DOI: 10.1007/s12221-018-8402-x.
- [4] Huang, C.; Yamashita, N.; Chaiyasat, A.; Liu, X.; Okubo, M. Microsuspension Iodine Transfer Polymerization (Ms ITP) for Synthesis of Micrometer-size, "Hydrophilic" Polymer Particles. *Polymer*. 2018, *154*, 128–134. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.08.042.
- [5] Chaiyasat, A.; Namwong, S.; Uapipatanakul, B.; Sajomsang, W.; Chaiyasat, P. Innovative Bifunctional Microcapsule for Heat Storage and Antibacterial



- Properties. *Int. J. Geomate*. 2018, 14, 91–98. DOI: 10.21660/2018.45.7311.
- [6] Namwong, S.; Noppalit, S.; Okubo, M.; Moonmungee, S.; Chaiyasat, P.; Chaiyasat, A. Latent Heat Enhancement of Paraffin Wax in Poly(divinylbenzene-co-methyl Methacrylate) Microcapsule. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2015, 54(8), 779–785. DOI: 10.1080/03602559.2014.974282.
- [7] Chaiyasat, P.; Islam, M. Z.; Chaiyasat, A. Preparation of Poly(divinylbenzene) Microencapsulated Octadecane by Microsuspension Polymerization: Oil Droplets Generated by Phase Inversion Emulsification. *RSC Adv.* 2013, 3(26), 10202–10207. DOI: 10.1039/c3ra40802g.
- [8] Supatimusro, D.; Promdsorn, S.; Thipsit, S.; Boontung, W.; Chaiyasat, P.; Chaiyasat, A. Poly(divinylbenzene) Microencapsulated Octadecane for Use as a Heat Storage Material: Influences of Microcapsule Size and Monomer/Octadecane Ratio. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2012, 51(11), 1167–1172. DOI: 10.1080/03602559.2012.694949.
- [9] Chaiyasat, A.; Waree, C.; Songkhamrod, K.; Sirithip, P.; Voranuch, V.; Chaiyasat, P. Preparation of Polydivinylbenzene/Natural Rubber Capsule Encapsulating Octadecane: Influence of Natural Rubber Molecular Weight and Content. *Express Polym. Lett.* 2012, 6, 70–77.
- [10] Chaiyasat, P.; Chaiyasat, A.; Boontung, W.; Promdsorn, S.; Thipsit, S. Preparation and Characterization of Poly(divinylbenzene) Microcapsules Containing Octadecane. *Mater. Sci. Appl.* 2011, 2, 1007. DOI: 10.4236/msa.2011.28136.
- [11] Kim, S. S.; Park, T. S.; Shin, B. C.; Kim, Y. B. Polymethyl Methacrylate/montmorillonite Nanocomposite Beads through a Suspension Polymerization-derived Process. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 97(6), 2340–2349. DOI: 10.1002/app.21696.
- [12] Jahanzad, F.; Sajjadi, S.; Brooks, B. W. On the Evolution of Particle Size Average and Size Distribution in Suspension Polymerization Processes. *Macromol. Symp.* 2004, 206(1), 255–262. DOI: 10.1002/masy.200450220.
- [13] Debnath, D.; Dhibar, A. K.; Khatua, B. B. Studies on the Morphology and Properties of PMMA-Organoclay Nanocomposites with Reference to the Manufacturing Techniques. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2010, 49(11), 1087–1094. DOI: 10.1080/03602559.2010.496386.
- [14] Konno, M.; Arai, K.; Saito, S. The Effect of Stabilizer on Coalescence of Dispersed Drops in Suspension Polymerization of Styrene. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1982, 15(2), 131–135. DOI: 10.1252/jcej.15.131.
- [15] Debnath, D.; Khatua, B. B. Preparation by Suspension Polymerization and Characterization of Polystyrene (Ps)-poly(methyl Methacrylate) (PMMA) Core-shell Nanocomposites. *Macromol. Res.* 2011, 19(6), 519. DOI: 10.1007/s13233-011-0607-4.
- [16] Mendizabal, E.; Castellanos-Ortega, J. R.; Puig, J. E. A Method for Selecting A Polyvinyl Alcohol as Stabilizer in Suspension Polymerization. *Colloids Surf.* 1992, 63(3–4), 209–217. DOI: 10.1016/0166-6622(92)80242-T.
- [17] Ramsden, W.; Gotch, F. Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and ‘Suspensions’ (Observations on Surface-Membranes, Bubbles, Emulsions, and Mechanical Coagulation).—Preliminary Account. *Proc. Royal. Soc. London.* 1904, 72, 156–164.
- [18] Pickering, S. U. CXCVI.—Emulsions. *J. Chem. Soc. Trans.* 1907, 91, 2001–2021. DOI: 10.1039/CT9079102001.
- [19] Chevalier, Y.; Bolzinger, M.-A. Emulsions Stabilized with Solid Nanoparticles: Pickering Emulsions. *Colloids Surf. A.* 2013, 439, 23–34. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.02.054.
- [20] Ma, H.; Luo, M.; Sanyal, S.; Rege, K.; Dai, L. L. The One-Step Pickering Emulsion Polymerization Route for Synthesizing Organic-Inorganic Nanocomposite Particles. *Materials.* 2010, 3(2), 1186–1202. DOI: 10.3390/ma3021186.
- [21] Lotierzo, A.; Bon, S. A. F. A Mechanistic Investigation of Pickering Emulsion Polymerization. *Polym. Chem.* 2017, 8, 5100–5111. DOI: 10.1039/C7PY00308K.
- [22] Yang, Y.; Fang, Z.; Chen, X.; Zhang, W.; Xie, Y.; Chen, Y.; Liu, Z.; Yuan, W. An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications. *Front Pharmacol.* 2017, 8, 287. DOI: 10.3389/fphar.2017.00287.
- [23] Frelichowska, J.; Bolzinger, M.-A.; Valour, J.-P.; Mouaziz, H.; Pelletier, J.; Chevalier, Y. Pickering W/o Emulsions: Drug Release and Topical Delivery. *Int. J. Pharmaceutics.* 2009, 368(1–2), 7–15. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2008.09.057.
- [24] Marto, J.; Gouveia, L.; Jorge, I. M.; Duarte, A.; Gonçalves, L. M.; Silva, S. M. C.; Antunes, F.; Pais, A. A. C. C.; Oliveira, E.; Almeida, A. J.; et al. Starch-based Pickering Emulsions for Topical Drug Delivery: A QbD Approach. *Colloids Surf. B.* 2015, 135, 183–192. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2015.07.024.
- [25] Shang, X.; Liu, Q.; Qin, T.; Xu, X.; Sun, H.; Liu, M.; Zhu, H. Fabrication of cRGD-modified Reduction-sensitive Nanocapsule via Pickering Emulsion Route to Facilitate Tumor-targeted Delivery. *Int. J. Nanomedicine.* 2019, 14, 3361–3373. DOI: 10.2147/IJN.S202063.
- [26] Marto, J.; Gouveia, L. F.; Gonçalves, L.; Chiari-Andréo, B. G.; Isaac, V.; Pinto, P.; Oliveira, E.; Almeida, A. J.; Ribeiro, H. M. Design of Novel Starch-based Pickering Emulsions as Platforms for Skin Photoprotection. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 2016, 162, 56–64. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2016.06.026.
- [27] Binks, B. P.; Fletcher, P. D. I.; Johnson, A. J.; Marinopoulos, I.; Crowther, J. M.; Thompson, M. A. Evaporation of Particle-Stabilized Emulsion Sunscreen Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016, 8, 21201–21213. DOI: 10.1021/acsami.6b06310.
- [28] Berton-Carabin, C. C.; Schroën, K. Pickering Emulsions for Food Applications: Background, Trends, and Challenges. *Ann. Rev. Food Sci. Technol.* 2015, 6(1), 263–297. DOI: 10.1146/annurev-food-081114-110822.
- [29] Dickinson, E. Food Emulsions and Foams: Stabilization by Particles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2010, 15(1–2), 40–49. DOI: 10.1016/j.cocis.2009.11.001.
- [30] Ruiz-Rodríguez, P.; Meshulam, D.; Lesmes, U. Characterization of Pickering O/W Emulsions



- Stabilized by Silica Nanoparticles and Their Responsiveness to in Vitro Digestion Conditions. *Food Biophysics*. 2014, 9(4), 406–415. DOI: 10.1007/s11483-014-9346-3.
- [31] Li, Q.; Zhao, T.; Li, M.; Li, W.; Yang, B.; Qin, D.; Lv, K.; Wang, X.; Wu, L.; Wu, X.; et al. One-step Construction of Pickering Emulsion via Commercial TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Dye Degradation. *Appl. Catal. B Environ.* 2019, 249, 1–8. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.02.057.
- [32] Chen, W.; Liu, X.; Liu, Y.; Kim, H.-I. Synthesis of Microcapsules with polystyrene/ZnO Hybrid Shell by Pickering Emulsion Polymerization. *Colloid. Polym. Sci.* 2010, 288(14–15), 1393–1399. DOI: 10.1007/s00396-010-2277-8.
- [33] Ashby, N. P.; Binks, B. P. Pickering Emulsions Stabilised by Laponite Clay Particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000, 2(24), 5640–5646. DOI: 10.1039/b007098j.
- [34] Zhou, J.; Qiao, X.; Binks, B. P.; Sun, K.; Bai, M.; Li, Y.; Liu, Y. Magnetic Pickering Emulsions Stabilized by Fe₃O₄ Nanoparticles. *Langmuir*. 2011, 27(7), 3308–3316. DOI: 10.1021/la1036844.
- [35] Liu, Y.; Zhang, Y.; Duan, L.; Zhang, W.; Su, M.; Sun, Z.; He, P. Polystyrene/graphene Oxide Nanocomposites Synthesized via Pickering Polymerization. *Prog. Org. Coat.* 2016, 99, 23–31. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.04.034.
- [36] Chaiyasat, P.; Namwong, S.; Okubo, M.; Chaiyasat, A. Synthesis of Micrometer-sized Poly(methyl Methacrylate) Particles by Microsuspension Iodine Transfer Polymerization (Ms ITP). *RSC Adv.* 2016, 6(97), 95062–95066. DOI: 10.1039/C6RA19288B.
- [37] Pansuwan, J.; Chaiyasat, A. Innovative and High Performance Synthesis of Microcapsules Containing Methyl Anthranilate by Microsuspension Iodine Transfer Polymerization. *Polym. Int.* 2017, 66(12), 1921–1927. DOI: 10.1002/pi.5475.
- [38] Namwong, S.; Islam, M. Z.; Noppalit, S.; Tangboriboonrat, P.; Chaiyasat, P.; Chaiyasat, A. Encapsulation of Octadecane in Poly(divinylbenzene-co-methyl Methacrylate) Using Phase Inversion Emulsification for Droplet Generation. *J. Macromol. Sci. A.* 2016, 53(1), 11–17. DOI: 10.1080/10601325.2016.1110452.
- [39] Chaiyasat, P.; Noppalit, S.; Okubo, M.; Chaiyasat, A. Innovative Synthesis of High Performance Poly(methyl Methacrylate) Microcapsules with Encapsulated Heat Storage Material by Microsuspension Iodine Transfer Polymerization (Ms ITP). *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 2016, 157, 996–1003. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.07.028.
- [40] Chaiyasat, P.; Noppalit, S.; Okubo, M.; Chaiyasat, A. Do Encapsulated Heat Storage Materials Really Retain Their Original Thermal Properties? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17(2), 1053–1059. DOI: 10.1039/C4CP03458A.
- [41] Huang, X.; Brittain, W. J. Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization. *Macromolecules.* 2001, 34(10), 3255–3260. DOI: 10.1021/ma001670s.
- [42] Fang, F. F.; Kim, J. H.; Choi, H. J.; Kim, C. A. Synthesis and Electrorheological Response of Nano-sized Laponite Stabilized Poly(methyl Methacrylate) Spheres. *Colloid Polym. Sci.* 2009, 287(6), 745–749. DOI: 10.1007/s00396-009-2030-3.
- [43] Zhang, K.; Wu, W.; Guo, K.; Chen, J. F.; Zhang, P. Y. Magnetic Polymer Enhanced Hybrid Capsules Prepared from a Novel Pickering Emulsion Polymerization and Their Application in Controlled Drug Release. *Colloids Surf. A.* 2009, 349, 110–116. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.08.005.
- [44] Pan, J.; Li, L.; Hang, H.; Wu, R.; Dai, X.; Shi, W.; Yan, Y. Fabrication and Evaluation of Magnetic/Hollow Double-Shelled Imprinted Sorbents Formed by Pickering Emulsion Polymerization. *Langmuir*. 2013, 29(25), 8170–8178. DOI: 10.1021/la4015288.
- [45] Haaj, S. B.; Thielemans, W.; Magnin, A.; Boufi, S. Starch Nanocrystal Stabilized Pickering Emulsion Polymerization for Nanocomposites with Improved Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014, 6(11), 8263–8273. DOI: 10.1021/am501077e.
- [46] Huang, Y.; Wang, X.; Jin, X.; Wang, T. Study on the PMMA/GO Nanocomposites with Good Thermal Stability Prepared by in Situ Pickering Emulsion Polymerization. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014, 117(2), 755–763. DOI: 10.1007/s10973-014-3794-3.
- [47] Min, T. H.; Choi, H. J. Synthesis of Poly(methyl Methacrylate)/graphene Oxide Nanocomposite Particles via Pickering Emulsion Polymerization and Their Viscous Response under an Electric Field. *Macromol. Res.* 2017, 25(6), 565–571. DOI: 10.1007/s13233-017-5109-6.
- [48] Zhang, J.; Tian, B.; Wang, L.; Xing, M.; Lei, J. *Mechanism of Photocatalysis*; Springer Singapore: Singapore, 2018; pp 1–15.
- [49] Tian, C.; Zhang, Q.; Wu, A.; Jiang, M.; Liang, Z.; Jiang, B.; Fu, H. Cost-effective Large-scale Synthesis of ZnO Photocatalyst with Excellent Performance for Dye Photodegradation. *Chem. Commun.* 2012, 48(23), 2858–2860. DOI: 10.1039/c2cc16434e.
- [50] Yang, L.-Y.; Dong, S.-Y.; Sun, J.-H.; Feng, J.-L.; Wu, Q.-H.; Sun, S.-P. Microwave-assisted Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties of a Dumbbell-shaped ZnO Photocatalyst. *J. Hazard. Mater.* 2010, 179(1–3), 438–443. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.023.
- [51] Chen, X.; Wu, Z.; Liu, D.; Gao, Z. Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes. *Nanoscale Res. Lett.* 2017, 12(1), 143. DOI: 10.1186/s11671-017-1904-4.
- [52] Akpan, U. G.; Hameed, B. H. Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂-based Photocatalysts: A Review. *J. Hazard. Mater.* 2009, 170(2–3), 520–529. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.039.
- [53] Raheem, Z.; Aadim, D. K.; Fouad, R. Preparation of ZnO for Photocatalytic Activity of Methylene Blue Dye. *Int. J. Basic Health Sci.* 2017, 6, 1–7.
- [54] Sirelkhatim, A.; Mahmud, S.; Seeni, A.; Kaus, N. H. M.; Ann, L. C.; Bakhori, S. K. M.; Hasan, H.; Mohamad, D. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-Micro Lett.* 2015, 7, 219–242. DOI: 10.1007/s40820-015-0040-x.





- [55] Irani, M.; Mohammadi, T.; Mohebbi, S. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue with ZnO Nanoparticles; a Joint Experimental and Theoretical Study. *J. Mex. Chem. Soc.* 2016, *60*, 218–225.
- [56] Lin, J.; Luo, Z.; Liu, J.; Li, P. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Solution by Using ZnO-SnO₂ Nanocomposites. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018, *87*, 24–31. DOI: 10.1016/j.mssp.2018.07.003.
- [57] Gupta, V. K.; Saleh, T. A.; Pathania, D.; Rathore, B. S.; Sharma, G. A Cellulose Acetate Based Nanocomposite for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye under Solar Light. *Ionics.* 2015, *21*(6), 1787–1793. DOI: 10.1007/s11581-014-1323-9.
- [58] Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M. Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water. *Appl. Catal. B Environ.* 2001, *31*, 145–157. DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00276-9.
- [59] Wang, Y.; Shi, R.; Lin, J.; Zhu, Y. Significant Photocatalytic Enhancement in Methylene Blue Degradation of TiO₂ Photocatalysts via Graphene-like Carbon in Situ Hybridization. *Appl. Catal. B Environ.* 2010, *100*(1–2), 179–183. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.07.028.
- [60] Yalkowsky, S.; He, Y.; Jain, P. *Handbook of aqueous solubility data*; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2010; p. 468.
- [61] Pearce, E. M. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, Vol. I, Wiley-Interscience, New York, 1978. *J Polym Sci.* 1978, *16*, 248.
- [62] Young, J. A. A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances, 3rd Edition (Pradyot Patnaik). *J. Chem. Educ.* 2008, *85*(4), 501. DOI: 10.1021/ed085p501.



การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมด้วยเทคนิคพิกเกอร์ริงอิมัลชัน

Preparation of Polymer Microcapsules Encapsulated Fragrance by Pickering Emulsion Technique

กัลปิงหา รัตนไทรแก้ว¹ อมร ไชยสัตย์^{1,2} จิรศักดิ์ ตรีพรหม³ ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์^{1,2*}

Kanlapangaha Rattanasaikeaw¹, Amorn Chaiyasat^{1,2}, Jirasak Three-prom³ and Preeyaporn Chaiyasat^{1,2*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

²หน่วยวิจัยออกแบบและพัฒนาวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

³บริษัทเอสทีพี เคมี โซลูชันส์ จำกัด 219/41 หมู่ที่ 6 ต.บางรักพัฒนา อ.บางบัวทอง จ.นนทบุรี 11110

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

²Advanced Materials Design and Development Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thanyaburi, Pathumthani 12110, THAILAND

³STP CHEM SOLUTIONS CO., LTD., 219/41 Moo 6, Bang Rak Phatthana, Bang Bua Thong, Nonthaburi 11110, THAILAND

*Corresponding author e-mail: p_chaiyasat@mail.rmUTT.ac.th

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article history:

Received: 30 March, 2020

Revised: 28 April, 2020

Accepted: 13 May, 2020

Available online: 28 May, 2020

DOI: 10.14456/rj-rmUTT.2020.5

Keywords: microcapsules, suspension polymerization, pickering emulsion, fragrance, zinc oxide nanoparticles

In this research, the preparation of polymethyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) (PMMA-co-EGDMA)) microcapsules encapsulated methyl anthranilate as a fragrance model by microsuspension polymerization was studied. The monomer droplets were prepared by pickering emulsion method using zinc oxide nanoparticles as a particulate stabilizer. The ratios of monomers: MA, MMA: EGDMA and initiator concentration were investigated. From the experimental result, it was found that using monomers: methyl anthranilate of 70: 30, MMA: EGDMA of 50: 50 and initiator concentration of 8 wt% of monomers was an optimum condition for the preparation of microcapsule. The high colloidal stable spherical microcapsules were



prepared without the formation of free polymer particles in an aqueous medium. The rough surface microcapsules due to the presence of zinc oxide nanoparticles as a particulate stabilizer distributed on microcapsule surface were successfully prepared. The encapsulation efficiency of methyl anthranilate in microcapsules was high up to approximately 100 %. When such optimum condition was applied for the encapsulation of commercial fragrance, the stable microcapsules with high encapsulation efficiency were obtained as well.

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอม โดยใช้เมทิลแอนทรานิลเลต เป็นสารหอมต้นแบบด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ แชนวอลอย โดยการเตรียมหมอดมอเมอร์ด้วยเทคนิค พิกเกอร์ริงอิมัลชันที่ใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสาร ลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค ทำการศึกษาอัตราส่วนของ มอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิลเลต เมทิลเมทาคริเลตต่อ เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต และปริมาณตัวริเริ่ม ปฏิกริยา จากผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมใน การเตรียมไมโครแคปซูล คือ ใช้อัตราส่วนมอเมอร์ต่อ เมทิลแอนทรานิลเลตร้อยละ 70:30 เมทิลเมทาคริเลตต่อ เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตร้อยละ 50:50 และปริมาณ ตัวริเริ่มปฏิกริยาที่ร้อยละ 8 โดยน้ำหนักของมอเมอร์ สามารถเตรียมไมโครแคปซูลทรงกลม ที่มีความเสถียร ทางคอลลอยด์สูง ไม่เกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ผิวขรุขระ เนื่องจากมีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ทำ หน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวกระจายตัวอยู่ที่ผิวแคปซูล และมีประสิทธิภาพในการกักเก็บเมทิลแอนทรานิลเลตสูง ถึงประมาณ 100 เปอร์เซ็นต์ เมื่อนำสภาวะดังกล่าวมาใช้ในการกักเก็บสารหอมทางการค้า ก็สามารถเตรียมไมโคร แคปซูลที่มีความเสถียรและมีประสิทธิภาพการกักเก็บสูง ได้เช่นเดียวกัน

คำสำคัญ: ไมโครแคปซูล การสังเคราะห์แบบแชนวอลอย พิกเกอร์ริงอิมัลชัน สารหอม อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

บทนำ

น้ำมันหอมระเหย (Essential Oil) เป็น สารประกอบทางเคมีที่ประกอบไปด้วยโมเลกุล ไฮโดรคาร์บอนที่มีกลิ่นหอม ซึ่งน้ำมันหอมระเหยส่วนใหญ่ ผลิตมาจากส่วนต่าง ๆ ของพืช เช่น ดอก ราก เปลือก ใบ เมล็ด ผล (1) น้ำมันหอมระเหยจะมีกลิ่นและคุณสมบัติที่ แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีซึ่ง สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ เช่น เจอรานีโอล (Geraniol) ซึ่งเป็นสารในกลุ่มเทอร์ปีน (Terpenes) มี กลิ่นหอมและมีสมบัติป้องกันแมลงเป็นองค์ประกอบใน น้ำมันหอมระเหยกลิ่นกุหลาบ เบนซิล อะซิเตต (Benzyl Acetate) และ เมทิล แอน ท รานิล เลต (Methyl Anthranilate) เป็นสารในกลุ่มเอสเทอร์ (Ester) เป็น องค์ประกอบในน้ำมันหอมระเหยกลิ่นมะลิ ซึ่งใช้เป็นสาร ปปรุงแต่งในอุตสาหกรรมอาหารและเป็นส่วนประกอบที่มี กลิ่นหอมในผลิตภัณฑ์อุปโภคบริโภคต่าง ๆ อีกทั้งน้ำมัน หอมระเหยยังสามารถประยุกต์ใช้ในเครื่องสำอาง ยา (2) และอุตสาหกรรมสิ่งทอได้ด้วย อย่างไรก็ตาม น้ำมันหอม ระเหยมีข้อจำกัดที่สำคัญในการใช้งาน คือ มีอัตราการ ระเหยที่รวดเร็ว และโมเลกุลของน้ำมันหอมระเหยบาง ชนิดสามารถเกิดการเสื่อมสภาพ เนื่องจากเกิดปฏิกริยา กับสภาวะแวดล้อมภายนอก เช่น แสง ความร้อน ออกซิเจน และความชื้นได้ จึงไม่เหมาะต่อการนำไปใช้งาน



โดยตรง ดังนั้น เพื่อควบคุมการปลดปล่อยกลิ่นหอมให้ยาวนานและปกป้องการเปลี่ยนแปลงจากสภาวะภายนอก จึงจำเป็นต้องกักเก็บน้ำมันหอมระเหยให้อยู่ในแคปซูล ที่เรียกว่า การเอนแคปซูเลชัน (Encapsulation) (3) ซึ่งเป็นกระบวนการกักเก็บสารสำคัญ ที่เรียกว่า แกน (Core) ไว้ในวัสดุห่อหุ้มที่เรียกว่า เปลือก (Shell) ซึ่งการกักเก็บสารเหล่านี้ด้วยพอลิเมอร์ เป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับคามนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากเปลือกมีความแข็งแรงสูง เกิดปฏิกิริยากับวัสดุที่เป็นแกนต่ำ ซึ่งจะเหมาะสมกับการกักเก็บสารชนิดต่าง ๆ โดยเทคนิคหนึ่งที่สามารถเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีประสิทธิภาพในการกักเก็บสูง คือ กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (4, 5) (Suspension Polymerization) โดยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน (Internal Phase Separation) ซึ่งในระบบจะแบ่งออกเป็น 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคกระจาย (Dispersed Phase) หรือ วัฏภาคอินทรีย์ (Organic Phase) และ วัฏภาคต่อเนื่อง (Continuous Phase) โดยวัฏภาคกระจายจะประกอบไปด้วยมอนอเมอร์ สารแกนกลางที่ต้องการกักเก็บ และตัวริเริ่มปฏิกิริยาผสมเป็นเนื้อเดียวกันนำไปกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่องซึ่งเป็นน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิวกระจายตัวอยู่ เมื่อทำการปั่นด้วยแรงเฉือนสูงจะเกิดเป็นหยดสารอินทรีย์ที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง ทำการสังเคราะห์จะได้พอลิเมอร์แคปซูลที่มีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร เนื่องจากใช้น้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่องและไม่ใช้ตัวทำละลายในการสังเคราะห์ จึงเป็นเทคนิคที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งในระหว่างการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ ในวัฏภาคต่อเนื่องจะมีสารลดแรงตึงผิวทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์ โดยทั่วไปจะใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดดั้งเดิมที่เป็นสายโซ่พอลิเมอร์ เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl Alcohol; PVA) ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการใช้อนุภาคของแข็ง (Solid Particles) มาเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค (Particulate Stabilizer) แทนชนิดดั้งเดิม โดยเรียกเทคนิคนี้ว่า พิกเกอร์ริงอิมัลชัน (Pickering Emulsion) (6-11) เป็นเทคนิคในการเตรียมอิมัลชันที่ถูก

ทำให้เสถียรด้วยอนุภาคของแข็งระดับนาโนเมตรซึ่งทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว โดยยังคงรักษาคุณสมบัติของอิมัลชันเหมือนกับการใช้สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิม ซึ่งสามารถรักษาความเสถียรของอิมัลชันได้ดี ลดการเกิดฟอง มีราคาถูกและไม่เป็นพิษ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในด้านอาหาร (12) การบำบัดน้ำเสีย (13, 14) เครื่องสำอาง (15) และด้านเภสัชกรรม (16, 17)

อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide Nanoparticles) (18-23) เป็นอนุภาคชนิดหนึ่งที่ยอมรับใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ และมีสมบัติที่สามารถใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคได้ นอกจากนี้ อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ยังมีสมบัติด้านเชื้อแบคทีเรีย (Antibacterial Property) ดังนั้น หากนำอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์มาใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหยจะทำให้ได้ไมโครแคปซูลที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์ มีกลิ่นหอมและมีสมบัติด้านเชื้อแบคทีเรียพร้อมกัน

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงจะทำการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดสารอินทรีย์แบบพิกเกอร์ริงอิมัลชันที่ใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค ซึ่งคาดว่าจะทำให้ได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลให้กลิ่นหอมที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์ และด้านเชื้อแบคทีเรียในเวลาเดียวกัน

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมี

มอนอเมอร์เมทิล เมทาคริเลต (Methyl methacrylate; MMA, 99%, Aldrich, USA) และ เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (Ethylene glycol dimethacrylate; EGDMA, 98%, Aldrich, Germany) ทำให้บริสุทธิ์โดยการผ่านคอลัมน์ที่ใช้อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide; Al_2O_3 , Surface area 120-190 m^2/g , Kemaus, Australia) เป็นวัฏภาคคงที่ (Stationary



phase) เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO, 72-77%, Merck, USA) ทำให้บริสุทธิ์โดยวิธีการตกผลึกใหม่ (Recrystallization) ด้วยเมทานอล (Methanol, 99.8%, Scharlau, Spain) สำหรับใช้เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา เมทิลแอนทรานิเลต (Methyl anthranilate; MA, 99%, Alfa Aesar, England) เป็นสารหอมต้นแบบและอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, 20 wt% in H₂O, Aldrich, USA) ใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค

วิธีทดลอง

1. การเตรียมพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย แบ่งออกเป็นสองขั้นตอน โดยขั้นแรก ทำการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยวิธีพิกเกอร์ริงอิมัลชัน เริ่มจากการเตรียมวัสดุภาคน้ำมันซึ่งประกอบไปด้วยเมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์หลัก เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นร้อยละ 8 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และเมทิลแอนทรานิเลตเป็นสารหอมต้นแบบ ผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน เทลงในภาชนะที่เย็นขึ้นน้ำที่มีอนุภาค

นาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวอยู่ ปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยโฮโมจีไนเซอร์ที่อัตราเร็ว 5,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที จะได้สารแขวนลอยของหยดมอนอเมอร์ ส่วนขั้นที่สองเป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยเทสารแขวนลอยของหยดมอนอเมอร์ที่ได้จากขั้นที่ 1 ใส่ลงในขวดกั้นกลมและปิดด้วยจุกยางซิลิโคน แล้วทำให้อยู่ในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนโดยใช้เข็มดูดสลักกับเป่าแก๊สไนโตรเจน ทำซ้ำประมาณ 5 รอบ จากนั้น นำขวดกั้นกลมใส่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิโดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่กักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตไว้ภายใน โดยในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลดังนี้

1.1 อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต

ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต ที่อัตราส่วนร้อยละ 80:20 70:30 และ 50:50 โดยน้ำหนัก เพื่อพิจารณาผลต่อรูปร่างและสัมพัทธ์ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ร้อยละการบรรจุ (%Loading) และการกักเก็บ (% Encapsulation) เมทิลแอนทรานิเลต ดังสภาวะในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบพิกเกอร์ริงอิมัลชัน ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต

Phase	Chemicals		Monomers :MA (%w/w)		
			80: 20	70: 30	50: 50
Oil	MMA	(g)	2.00	1.75	1.25
	EGDMA	(g)	2.00	1.75	1.25
	MA	(g)	1.00	1.50	2.50
	BPO (8 %wt of monomer)	(g)	0.32	0.28	0.20
Aqueous	ZnO nanoparticles	(g)	0.45	0.45	0.45
	Water	(g)	44.23	44.27	45.35



ตารางที่ 2 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลดด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟิกเกอร์อิมัลชัน ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต

Phase	Chemicals		MMA : EGDMA (%w/w)		
			80: 20	70: 30	50: 50
Oil	MMA	(g)	2.80	2.45	1.75
	EGDMA	(g)	0.70	1.05	1.75
	MA	(g)	1.50	1.50	1.50
	BPO (8 %wt of monomer)	(g)	0.28	0.28	0.28
Aqueous	ZnO nanoparticles	(g)	0.45	0.45	0.45
	Water	(g)	44.27	44.27	44.27

ตารางที่ 3 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลดด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟิกเกอร์อิมัลชัน ที่ปริมาณต่าง ๆ ของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

Phase	Chemicals		Initiator (%w/w)		
			6	8	10
Oil	MMA	(g)	1.75	1.75	1.75
	EGDMA	(g)	1.75	1.75	1.75
	MA	(g)	1.50	1.50	1.50
	BPO (8 %wt of monomer)	(g)	0.21	0.28	0.35
Aqueous	ZnO nanoparticles	(g)	0.45	0.45	0.45
	Water	(g)	44.34	44.27	45.20

1.2 อัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต

ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตที่อัตราส่วนร้อยละ 80:20 70:30 และ 50:50 โดยน้ำหนัก เพื่อพิจารณาผลของปริมาณมอนอเมอร์เชื่อมร่างแหที่มีผลต่อความแข็งแรงของเปลือกพอลิเมอร์ ลักษณะไมโครแคปซูล ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลด โดยใช้อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทราโนเลดที่ร้อยละ 70:30 โดยน้ำหนัก ดังสภาวะที่แสดงในตารางที่ 2

1.3 ปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

ทำการศึกษาปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ร้อยละ 6 8 และ 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ เพื่อพิจารณาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (%Conversion) สูงที่สุด ดังสภาวะในตารางที่ 3

2. การหาลักษณะเฉพาะและสมบัติของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ศึกษาลักษณะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้โดยศึกษารูปร่างและลักษณะสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope; OM, SK-100EB & SK-100 ET, Seek Inter Co. Ltd.,



Thailand) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope SEM, JSM-6510, JEOL, JEOL Co. Ltd., Japan) วิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ด้วยการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (Gravimetry) และวิเคราะห์หาปริมาณของเมทิลแอนทรานิเลตในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในรูปของร้อยละการบรรจุ (% Loading experiment; %L_{expt}) ด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ โดยวิเคราะห์ที่ช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 600 องศาเซลเซียส ใช้อัตราการให้ความร้อนคงที่ที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ส่วนร้อยละการบรรจุทางทฤษฎี (%Loading theory; %L_{th}) สามารถคำนวณได้จากสมการ (1)

$$\%L_{th} = \frac{W_F}{W_F + \frac{W_m \times \%Conversion}{100}} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ W_F และ W_m คือ น้ำหนักของเมทิลแอนทรานิเลตและมอนอเมอร์จากสภาวะการทดลอง ตามลำดับ

ส่วนประสิทธิภาพการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตหรือร้อยละการกักเก็บ (%Encapsulation) สามารถคำนวณได้จากสมการ (2)

$$\%Encapsulation = \frac{\%L_{expt}}{\%L_{th}} \times 100 \quad (2)$$

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

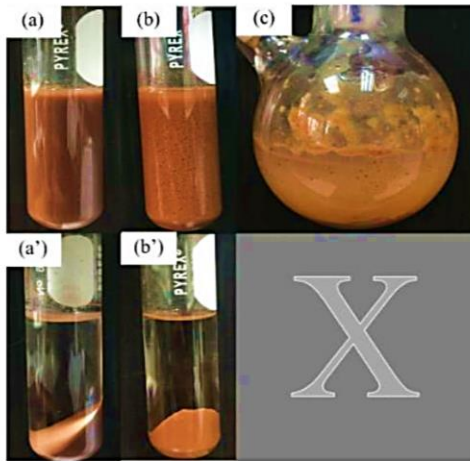
การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน เริ่มต้นจากการผสมมอนอเมอร์สารที่ต้องการกักเก็บ และตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นเนื้อเดียวกัน เป็นวัฏภาคอินทรีย์ เมื่อผสมลงในวัฏภาคต่อเนื่องแล้วทำการปั่นเตรียมหยด จะได้สารแขวนลอยที่มีหยดวัฏภาคอินทรีย์ขนาดในระดับไมโครเมตรกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่องที่เป็นน้ำ เรียกว่า ระบบน้ำมันในน้ำ (Oil in Water) เมื่อเริ่มการสังเคราะห์จะเกิดพอลิเมอร์ขึ้นภายในหยดวัฏภาคอินทรีย์ห่อหุ้มสารที่ต้องการกักเก็บเอาไว้ เกิดเป็นพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

โดยทั่วไป เทคนิคนี้มีประสิทธิภาพการกักเก็บค่อนข้างสูง เนื่องจากสารที่ต้องการกักเก็บถูกหุ้มอยู่ในหยดสารอินทรีย์ตั้งแต่เริ่มต้น (24, 25)

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเกิดไมโครแคปซูลและประสิทธิภาพในการกักเก็บของเมทิลแอนทรานิเลตที่ใช้เป็นสารหอมดับแบบ

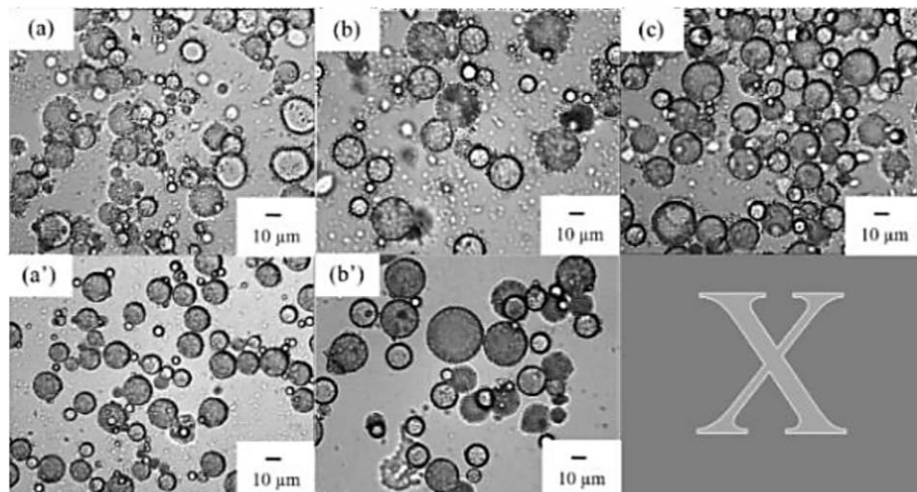
1.1 ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต

จากการศึกษาการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) กักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยเทคนิคฟีกเกอร์อิงอิมัลชันที่ใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค เพื่อเพิ่มสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรีย โดยศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลตที่อัตราส่วนร้อยละ 80:20 70:30 และ 50:50 โดยน้ำหนัก พบว่าที่ปริมาณมอนอเมอร์เป็นร้อยละ 70 และ 80 สามารถเตรียมแคปซูลของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) กักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตได้ สารแขวนลอยมีสีน้ำตาล มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ไม่เกิดการจับตัวเป็นก้อน ดังรูปที่ 1 (a และ b) เมื่อนำไปปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที พบว่าไมโครแคปซูลที่ได้ตกตะกอนอยู่ด้านล่าง เนื่องจากความหนาแน่นรวมสูงกว่าน้ำ และไม่พบอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ (Free Polymer Particles) ในชั้นน้ำ ซึ่งสังเกตได้จากชั้นน้ำที่ใส ดังรูปที่ 1 (a' และ b') แต่เมื่อเพิ่มปริมาณเมทิลแอนทรานิเลตเป็นร้อยละ 50 แคปซูลที่ได้เกิดการจับตัวกันเป็นก้อน เนื่องจากมีปริมาณเมทิลแอนทรานิเลตมาก และปริมาณพอลิเมอร์ที่หุ้มดำทำให้ไม่สามารถหุ้มเมทิลแอนทรานิเลตได้สมบูรณ์ ดังรูปที่ 1 (c)



รูปที่ 1 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต โดยการเตรียมหยุดแบบฟิกเกอร์ริงอิมัลชัน ก่อน (a-c) และหลัง (a' และ b') การปั่นเหวี่ยง ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต (ร้อยละโดยน้ำหนัก) : 80:20 (a และ a') 70:30 (b และ b') และ 50:50 (c')

เมื่อศึกษารูปร่างและลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่าหยดมอนอเมอร์และ ไมโครแคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวไม่เรียบเนื่องจากมีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวอยู่ที่พื้นผิว ทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค ดังรูปที่ 2 (a-b และ a'-b') โดยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีร้อยละที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ 46 และ 42 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาร้อยละการกักเก็บ และการบรรจุเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูล พบว่าที่อัตราส่วน 70:30 มีร้อยละการบรรจุเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูลและการกักเก็บมากที่สุด ที่ร้อยละ 52 และ 103 โดยน้ำหนักตามลำดับ ดังตารางที่ 4 จึงเลือกอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลตที่ร้อยละ 70:30 โดยน้ำหนักเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม



รูปที่ 2 Optical Micrograph ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต โดยการเตรียมหยุดแบบฟิกเกอร์ริงอิมัลชัน ของหยดมอนอเมอร์ (a-c) และไมโครแคปซูล (a' และ b') ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต (ร้อยละโดยน้ำหนัก) : 80:20 (a และ a') 70:30 (b และ b') และ 50:50 (c')



ตารางที่ 4 ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต

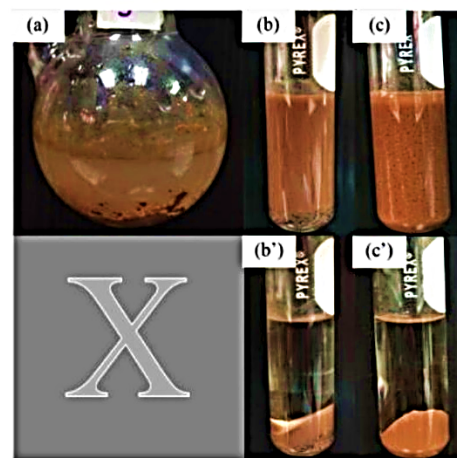
Monomers : MA	Conversion (wt%) (\pm SD)*	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%) (\pm SD)*
		Experiment (\pm SD)*	Calculation (\pm SD)*	
80 : 20	46 (\pm 1.31)	37 (\pm 0.85)	36 (\pm 0.64)	105 (\pm 2.40)
70 : 30	42 (\pm 0.69)	52 (\pm 0.39)	50 (\pm 0.41)	103 (\pm 0.77)
50 : 50	-	-	-	-

* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)

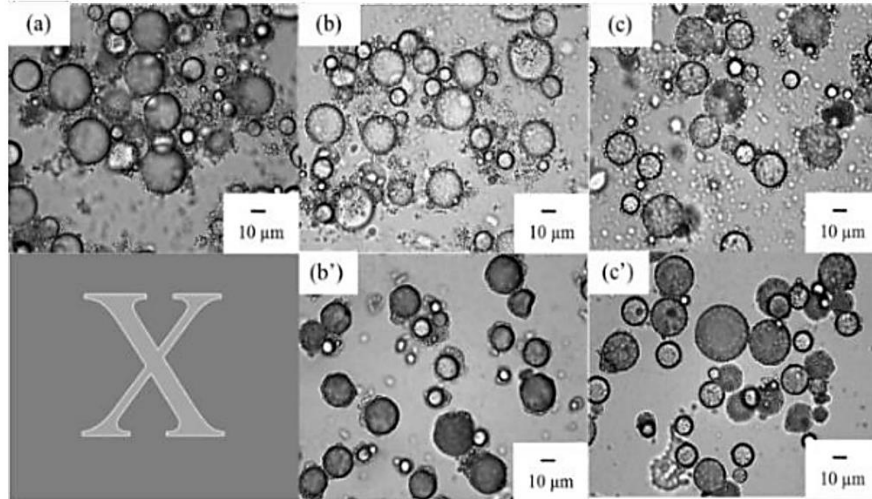
1.2 ผลของอัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต

เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล จึงได้ศึกษาการเพิ่มเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตซึ่งเป็นมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตที่ร้อยละ 80:20 70:30 และ 50:50 โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้ปริมาณเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตเพียงร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก แคปซูลที่ได้จะเกิดการจับตัวกันเป็นก้อน ไม่มีความเสถียรทางคอลลอยด์ ดังรูปที่ 3 (a) แต่เมื่อเพิ่มปริมาณเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต เป็นร้อยละ 30 และ 50 สามารถเตรียมสารแขวนลอยสีน้ำตาลที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง และไม่เกิดการจับตัวเป็นก้อน ดังรูปที่ 3 (b และ c) ซึ่งน่าจะเนื่องจากแคปซูลที่ได้มีความแข็งแรงเปลือกมากขึ้น จึงลดการจับตัวกัน เมื่อนำไปปั่นเหวี่ยงพบว่าไมโครแคปซูลที่ได้ตกตะกอนอยู่ด้านล่าง และไม่พบอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ดังรูปที่ 3 (b' และ c') หยตมอนอเมอร์และไมโครแคปซูลที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวไม่เรียบ เนื่องจากมีอนุภาคนาโนซึ่งคือออกไซด์กระจายตัวอยู่ที่พื้นผิว ดังรูปที่ 4 (b-c และ b'-c') เมื่อนำแคปซูลที่เตรียมได้ไปศึกษา ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บ (ตารางที่ 5) พบว่าที่อัตราส่วน 50:50

ร้อยละการกักเก็บ (103 %) สูงกว่าที่อัตราส่วน 70:30 (95%) จึงเลือกอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอล ไดเมทาคริเลตที่ 50:50 เป็นสภาวะที่เหมาะสม



รูปที่ 3 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต โดยการเตรียมหยตแบบฟีกเกอร์ริงอิมัลชัน ก่อน (a-c) และหลัง (b' และ c') การปั่นเหวี่ยงที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (ร้อยละโดยน้ำหนัก) : 80:20 (a) 70:30 (b และ b') และ 50:50 (c และ c')



รูปที่ 4 Optical micrograph ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต โดยการเตรียมหดยดแบบพิกเกอร์อิงอิมัลชันของหยดมอนอเมอร์ (a-c) และไมโครแคปซูล (b' และ c') ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อ เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (ร้อยละโดยน้ำหนัก) : 80:20 (a) 70:30 (b และ b') และ 50:50 (c และ c')

ตารางที่ 5 ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูล ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต

MMA : EGDMA	Conversion (wt%) (±SD)*	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%) (±SD)*
		Experiment (±SD)*	Calculation (±SD)*	
80 : 20	-	-	-	-
70 : 30	24 (±1.81)	59 (±1.15)	64 (±1.73)	95 (±1.36)
50 : 50	42 (±0.69)	52 (±0.39)	50 (±0.41)	103 (±0.77)

* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)

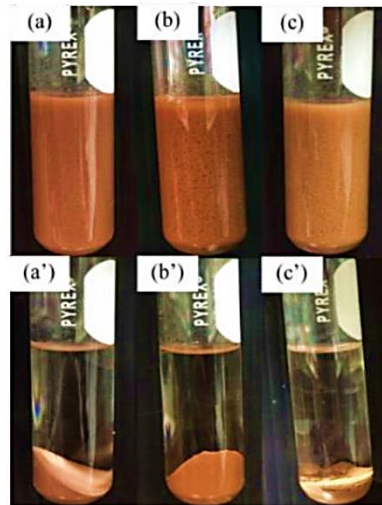
1.3 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา

จากผลการทดลองที่ผ่านมาพบว่าร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์มีค่าไม่สูง ดังนั้น จึงได้ทำการศึกษาปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่จะทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์สูงที่สุด ซึ่งจะช่วยให้เปลือกแคปซูลมีความหนาเพิ่มขึ้น โดยศึกษาปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ร้อยละ 6 8 และ 10 โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองพบว่าลักษณะสารแขวนลอย

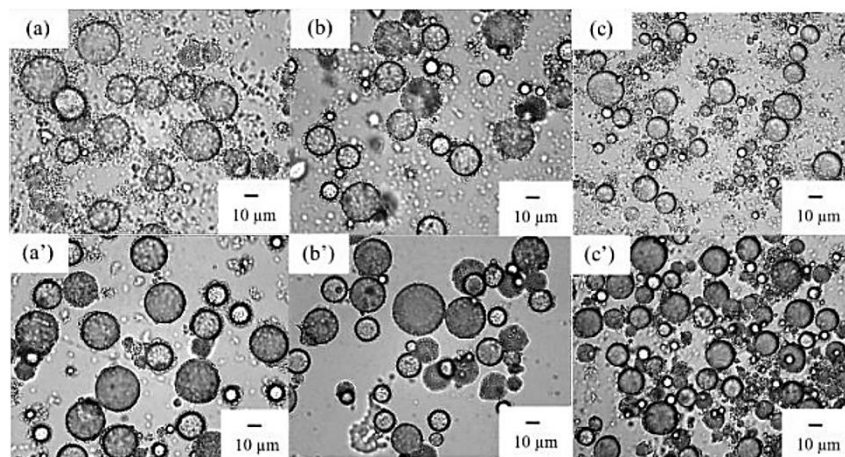
และแคปซูลที่ได้ไม่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 5 และ 6 โดยเมื่อใช้ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก มีร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บ (42, 52 และ 103 ตามลำดับ) มากกว่าที่ปริมาณร้อยละ 6 (43, 43 และ 87 ตามลำดับ) และ 10 (14, 50 และ 66 ตามลำดับ) โดยน้ำหนัก ดังแสดงในตารางที่ 6 เมื่อพิจารณาจากร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ที่ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาร้อยละ 6 และ 8 มีค่าที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อ



ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักพบว่า ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ลดลง ซึ่งน่าจะเนื่องจากมีปริมาณของอนุมูลอิสระในระบบมากขึ้น ทำให้อัตราการสิ้นสุดการต่อสายโซ่ (Termination) เพิ่มมากขึ้น จึงทำให้อยู่การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ลดลง ส่งผลทำให้เปลือกแคปซูลบางหรือการหุ้มไม่สมบูรณ์ ร้อยละการบรรจุจึงลดลงอย่างมาก ดังนั้น จึงเลือกใช้ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ร้อยละ 8 เป็นสภาวะที่เหมาะสม



รูปที่ 5 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลต โดยการเตรียมหยดแบบพิกเกอร์ริงอิมัลชัน ก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') การปั่นเหวี่ยง โดยใช้ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนัก) : 6 (a และ a') 8 (b และ b') และ 10 (c และ c')



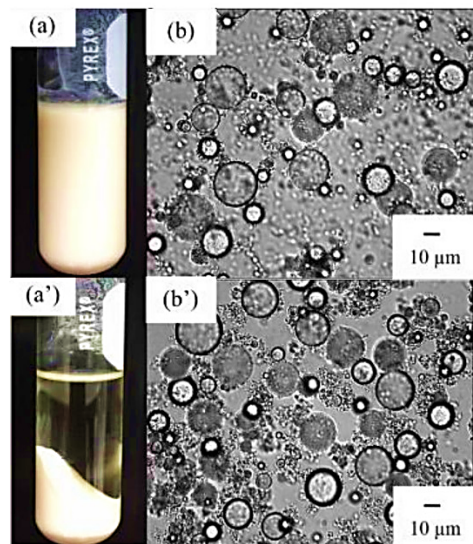
รูปที่ 6 Optical Micrograph ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลต โดยการเตรียมหยดแบบพิกเกอร์ริงอิมัลชัน ของหยดมอนอเมอร์ (a-c) และไมโครแคปซูล (a'-c') โดยใช้ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนัก) : 6 (a และ a') 8 (b และ b') และ 10 (c และ c')



ตารางที่ 6 ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูล ที่ปริมาณต่าง ๆ ของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

Initiator (wt%)	Conversion (wt%) (\pm SD)*	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%) (\pm SD)*
		Experiment (\pm SD)*	Calculation (\pm SD)*	
6	43 (\pm 2.24)	43.32 (\pm 2.07)	49.88 (\pm 1.28)	86.84 (\pm 4.15)
8	42 (\pm 0.69)	51.68 (\pm 0.39)	50.35 (\pm 0.41)	102.64 (\pm 0.77)
10	14 (\pm 3.02)	50.30 (\pm 1.39)	75.84 (\pm 3.93)	66.33 (\pm 1.83)

* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)



รูปที่ 7 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บสารให้กลิ่นหอมทางการค้า โดยการเตรียมหยดแบบฟิกเกอร์อิมัลชัน ก่อน (a) และหลัง (a') การปั่นเหวี่ยง และ Optical micrograph ของหยดมอนอเมอร์ (b) และไมโครแคปซูล (b')

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตที่ใช้เป็นสารหอมต้นแบบแล้ว จึงได้นำสภาวะดังกล่าวมาใช้ในการกักเก็บสารหอมทางการค้า ซึ่งพบว่าได้สารแขวนลอยสีขาวขุ่นที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง และไม่เกิดการ

จับตัวกันเป็นก้อน ดังรูปที่ 7 (a) เมื่อนำไปปั่นเหวี่ยงพบว่าไมโครแคปซูลที่ได้ตกตะกอนอยู่ด้านล่าง และไม่พบอนุภาคอิสระในชั้นน้ำ ดังรูปที่ 7 (a') โดยหยดมอนอเมอร์และไมโครแคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวไม่เรียบ เช่นเดียวกับการเตรียมแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ดังรูปที่ 7 (b และ b') ในขณะที่มีร้อยละการบรรจุและการกักเก็บที่ 26 (\pm 0.59) และ 88 (\pm 1.98) ตามลำดับ ซึ่งมีประสิทธิภาพในการกักเก็บค่อนข้างสูง ดังนั้น สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตที่ได้นี้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการกักเก็บสารหอมชนิดต่าง ๆ ได้

สรุปผล

จากการศึกษาการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลตที่ร้อยละ 70:30 อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตที่ร้อยละ 50:50 และปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก สามารถเตรียมพอลิเมอร์ ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวไม่เรียบ เนื่องจากมีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวอยู่ที่พื้นผิวสารแขวนลอยที่ได้มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง และมีประสิทธิภาพการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตสูงถึงประมาณ



ร้อยละ 100 เมื่อนำสภาวะดังกล่าวมาใช้ในการกักเก็บสารหอมทางการค้า ก็สามารถเตรียมไมโครแคปซูลที่มีความเสถียรและมีประสิทธิภาพการกักเก็บสูงได้เช่นเดียวกัน

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจาก “โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ระดับปริญญาโท (MSD6010095)” จาก สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และบริษัท เอสทีพี เคมี โซลูชันส์ จำกัด

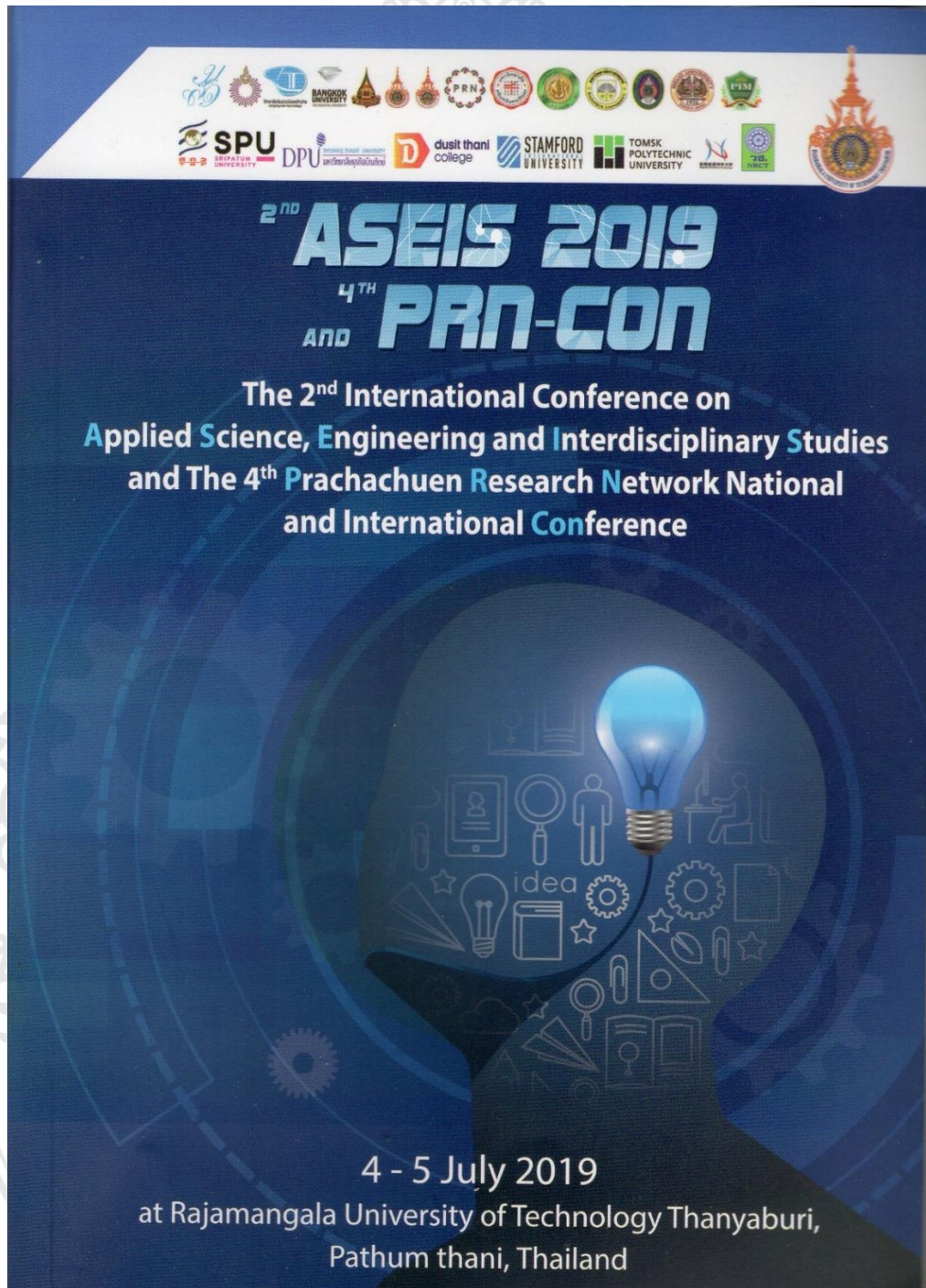
เอกสารอ้างอิง

1. Hyldgaard M, Mygind T, Meyer R. Essential oils in food preservation: mode of action, synergies, and interactions with food matrix components. *Front Microbiol.* 2012;3:36-59.
2. Pavithra PS, Mehta A, Verma RS. Essential oils: from prevention to treatment of skin cancer. *Drug Discov Today.* 2019;24(2):644-55.
3. Kaur R, Kukkar D, Bhardwaj SK, Kim K-H, Deep A. Potential use of polymers and their complexes as media for storage and delivery of fragrances. *J Control Release.* 2018;285:81-95.
4. Pansuwan J, Chaiyasat A. Innovative and high performance synthesis of microcapsules containing methyl anthranilate by microsuspension iodine transfer polymerization. *Polym Int.* 2017;66(12):1921-27.
5. Chaiyasat P, Islam MZ, Chaiyasat A. Preparation of poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane by microsuspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification. *RSC Adv.* 2013;3(26):10202-7.
6. Ramsden W, Gotch F. Separation of solids in the surface-layers of solutions and ‘suspensions’ (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation). — Preliminary account. *Proc Roy Soc Lond.* 1904;72:156-64.
7. Pickering SU. CXCVI.—Emulsions. *J Chem Soc Trans.* 1907;91:2001-21.
8. Yang Y, Fang Z, Chen X, Zhang W, Xie Y, Chen Y, et al. An Overview of Pickering Emulsions: Solid- Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications. *Front Pharmacol.* 2017;8:179-98.
9. Chevalier Y, Bolzinger M- A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects.* 2013;439:23-34.
10. Ma H, Luo M, Sanyal S, Rege K, Dai LL. The One-Step Pickering Emulsion Polymerization Route for Synthesizing Organic- Inorganic Nanocomposite Particles. *Materials.* 2010;3(2):1186-202.
11. Binks BP. Particles as surfactants—similarities and differences. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2002;7(1):21-41.
12. Zhu F. Starch based Pickering emulsions: Fabrication, properties, and applications. *Trends Food Sci Technol.* 2019;85:129-37.
13. Li Q, Zhao T, Li M, Li W, Yang B, Qin D, et al. One-step construction of Pickering emulsion via commercial TiO₂ nanoparticles for photocatalytic dye degradation. *Appl Catal B Environ.* 2019;249:1-8.



14. Demina PA, Grigoriev DO, Kuz' micheva GM, Bukreeva TV. Preparation of pickering-emulsion-based capsules with shells composed of titanium dioxide nanoparticles and polyelectrolyte layers. *Colloid J.* 2017;79(2):198-203.
15. Marto J, Gouveia LF, Gonçalves L, Chiari-Andréo BG, Isaac V, Pinto P, et al. Design of novel starch-based Pickering emulsions as platforms for skin photoprotection. *J Photochem Photobiol B Biol.* 2016;162:56-64.
16. Zhang K, Wu W, Guo K, Chen JF, Zhang PY. Magnetic polymer enhanced hybrid capsules prepared from a novel Pickering emulsion polymerization and their application in controlled drug release. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects.* 2009;349(1):110-6.
17. Shah BR, Li Y, Jin W, An Y, He L, Li Z, et al. Preparation and optimization of Pickering emulsion stabilized by chitosan-tripolyphosphate nanoparticles for curcumin encapsulation. *Food Hydrocoll.* 2016;52:369-77.
18. Siddiqi KS, Ur Rahman A, Tajuddin, Husen A. Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Activity Against Microbes. *Nanoscale Res Lett.* 2018;13(1):141-53.
19. Sirelkhatim A, Mahmud S, Seeni A, Kaus NHM, Ann LC, Bakhori SKM, et al. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-Micro Lett.* 2015;7(3):219-42.
20. Hu X, Cook S, Wang P, Hwang H-m. In vitro evaluation of cytotoxicity of engineered metal oxide nanoparticles. *Sci Total Environ.* 2009;407(8):3070-2.
21. Salem W, Leitner DR, Zingl FG, Schratte R, Prassl R, Goessler W, et al. Antibacterial activity of silver and zinc nanoparticles against *Vibrio cholerae* and enterotoxigenic *Escherichia coli*. *Int J Med Microbiol.* 2015;305(1):85-95.
22. Premanathan M, Karthikeyan K, Jeyasubramanian K, Manivannan G. Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. *Nanomed Nanotechnol.* 2011;7(2):184-92.
23. Pati R, Mehta RK, Mohanty S, Padhi A, Sengupta M, Vaseeharan B, et al. Topical application of zinc oxide nanoparticles reduces bacterial skin infection in mice and exhibits antibacterial activity by inducing oxidative stress response and cell membrane disintegration in macrophages. *Nanomed Nanotechnol.* 2014;10(6):1195-208.
24. Chaiyasat P, Chaiyasat A, Boontung W, Promdsorn S, Thipsit S. Preparation and Characterization of Poly(divinylbenzene) Microcapsules Containing Octadecane. *Mater Sci Appl.* 2011;2(8):1007-13.
25. Supatimusro D, Promdsorn S, Thipsit S, Boontung W, Chaiyasat P, Chaiyasat A. Poly(divinylbenzene) Microencapsulated Octadecane for Use as a Heat Storage Material: Influences of Microcapsule Size and Monomer/Octadecane Ratio. *Polym Plast Technol Eng.* 2012;51(11):1167-72.

นำเสนอผลงานในรูปแบบโปสเตอร์ในงาน The 2nd International Conference on Applied Science, Engineering, and Interdisciplinary Studies and The 4th Prachachuen Research Network National and International Conference (2nd ASEIS 2019 and 4th PRN-CON) ในวันที่ 4-5 กรกฎาคม 2562 ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี





Preparation of poly(methyl methacrylate-*co*-ethylene glycol dimethacrylate) particles using zinc oxide nanoparticle as a particulate surfactant

Kanlapangha Rattanasaikeaw¹, Amorn Chaiyasat^{1,2},
Preeyaporn Chaiyasat^{1,2*}

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

²Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

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

Abstract

In this work, poly(methyl methacrylate-*co*-ethylene glycol dimethacrylate) (P(MMA-*co*-EGDMA)) particles were prepared by microsuspension conventional radical polymerization (*ms* CRP) using Zinc oxide (ZnO) nanoparticles as a particulate surfactant named "Pickering emulsion". The colloidal stable spherical particles in a micrometer range were obtained. The small particles at rough outer surface of the P(MMA-*co*-EGDMA) particles were clearly observed corresponding with ZnO nanoparticles as a particulate surfactant. However, it is surprisingly found that the secondary particles were not observed in this study. In contrast, large amount (~10 wt%) of secondary particles were found in the case of *ms* CRP of P(MMA-*co*-EGDMA) using polyvinyl alcohol (PVA) as a conventional surfactant. Therefore, the formation of secondary particles phenomenon was then clarified. Various kinds and amounts of metal oxide nanoparticle such as ZnO, titanium dioxide and silica were used compared with PVA. It was found that submicrometer size byproduct particles were still formed when using particulate surfactant. However, the formed byproduct was unstable and then adsorbed on the main P(MMA-*co*-EGDMA) microsphere surface as confirmed by the obtained bimodal GPC chromatogram. The number-average molecular weight were 67,000 and 750,000 corresponding with the polymer prepared by *ms* CRP and emulsion polymerization, respectively.

Keyword: Pickering emulsion; Particulate surfactant; Secondary particles; Microsuspension polymerization

Abstract

In this work, poly(methyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) (P(MMA-co-EGDMA)) particles were prepared by microsuspension conventional radical polymerization (ms CRP) using Zinc oxide (ZnO) nanoparticles as a particulate surfactant named "Pickering emulsion". The colloidal stable spherical particles in a micrometer range were obtained. The small particles at rough outer surface of the P(MMA-co-EGDMA) particles were clearly observed corresponding with ZnO nanoparticles as a particulate surfactant. However, it is surprisingly found that the secondary particles were not observed in this study. In contrast, large amount (~10 wt%) of secondary particles were found in the case of ms CRP of P(MMA-co-EGDMA) using polyvinyl alcohol (PVA) as a conventional surfactant. Therefore, the formation of secondary particles phenomenon was then clarified. Various kinds and amounts of metal oxide nanoparticle such as ZnO, titanium dioxide and silica were used compared with PVA. It was found that submicrometer size byproduct particles were still formed when using particulate surfactant. However, the formed byproduct was unstable and then adsorbed on the main P(MMA-co-EGDMA) microsphere surface as confirmed by the obtained bimodal GPC chromatogram. The number-average molecular weight were 67,000 and 750,000 corresponding with the polymer prepared by ms CRP and emulsion polymerization, respectively.

Experimental

Preparation of P(MMA-co-EGDMA) particles by ms CRP of droplets produced by pickering emulsion

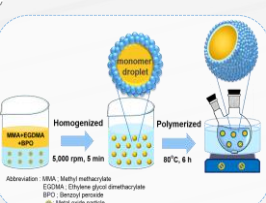


Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of P(MMA-co-EGDMA) particles by ms CRP of droplets produced by pickering emulsion method

Table 1 Reagent amounts for the preparation of P(MMA-co-EGDMA) particles by ms CRP using various types of stabilizer

Phase	Reagent	(g)	(wt%)
Oil	MMA	5.00	2.50
	EGDMA	5.00	2.50
	BPO	0.40	0.40
Water	Stabilizer ^a (1wt%)	0.45	0.45
	Water	45.00	45.00

^a Various types of stabilizer: PVA, ZnO, TiO₂, nano-silica

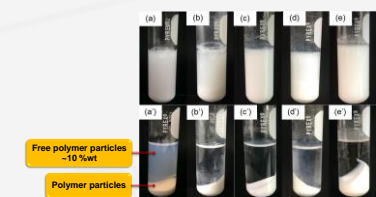


Fig. 2 Photos of P(MMA-co-EGDMA) dispersion before (a-e) and after (a'-e') centrifugation using various types of stabilizer (1%wt): (a, a') PVA; (b, b') ZnO powder; (c, c') 20% ZnO in water; (d, d') TiO₂ and (e, e') silica

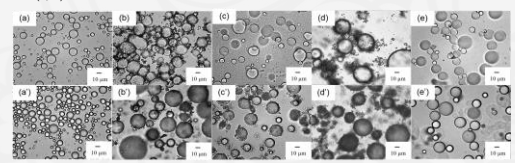


Fig. 3 Optical micrographs of monomer droplets (a-e) and P(MMA-co-EGDMA) particles (a'-e') using various types of stabilizer (1%wt): (a, a') PVA; (b, b') ZnO powder; (c, c') 20% ZnO in water; (d, d') TiO₂ and (e, e') silica

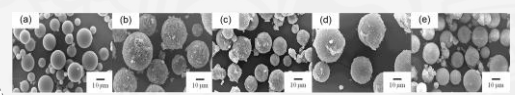


Fig. 4 SEM micrographs of P(MMA-co-EGDMA) particles using various types of stabilizer (1%wt): (a) PVA; (b) ZnO powder; (c) 20% ZnO in water; (d) TiO₂ and (e) silica

References

- [1] K. Zhang, W. Wu, H. Meng, K. Guo, and J. F. Chen, "Pickering emulsion polymerization: Preparation of polystyrene/nano-SiO₂ composite microspheres with core-shell structure," *Powder Technology*, vol. 190, no. 3, pp. 393-400, 2009/03/25/2009.
- [2] J. H. Chen, C.-Y. Cheng, W.-Y. Chiu, C.-F. Lee, and N.-Y. Liang, "Synthesis of ZnO/poly(styrene) composites particles by Pickering emulsion polymerization," *European Polymer Journal*, vol. 44, no. 10, pp. 3273-3279, 2008/10/01/2008.
- [3] P. Chaiyasat, S. Neopatt, 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.
- [4] C. Li, H. Yu, Y. Song, H. Liang, and X. Yan, "Preparation and characterization of PMMA/TiO₂ hybrid shell microencapsulated PCMs for thermal energy storage," *Energy*, vol. 167, pp. 1031-1039, 2019/01/15/2019.

Clarification of secondary particle formation

Table 2 Reagent amounts for the preparation of PMMA particles of droplets generated by pickering emulsion

Phase	Ingredients	(g)	(wt%)
Oil	MMA	5.00	5.00
	BPO (4% of monomer)	0.20	0.20
Water	Stabilizer ^a (1wt%)	0.45	0.45
	Methylene blue (10 ppm)	45.00	45.00
	Water	45.00	45.00

^a PVA, ZnO nanoparticle (20% in water) and TiO₂ nanoparticle

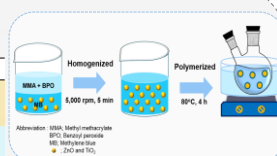


Fig. 5 Schematic diagram for the preparation of PMMA particles using ZnO or TiO₂ as stabilizer and methylene blue as an indicator in water phase

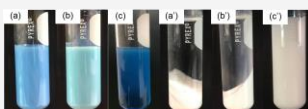


Fig. 6 Photos of dispersion of PMMA particles under light condition before synthesis (a-c) and after synthesis and centrifugation (a'-c') using various types of stabilizer (1%wt): (a, a') 20% ZnO in water; (b, b') TiO₂ and (c, c') PVA

Influence of initiator radical

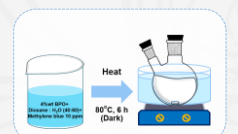


Fig. 7 Schematic diagram for investigation of exit of radicals initiator

Table 3 Reagent amounts for investigation of influence of initiator radical

Reagent	(g)	(wt%)
BPO (0.4 wt%)	0.40	0.40
Methylene blue (10 ppm)	0.001	0.001
1,4-Dioxane	40.00	40.00
Water	60.00	60.00

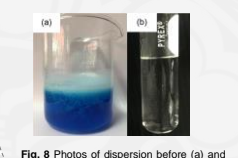


Fig. 8 Photos of dispersion before (a) and after (b) heating

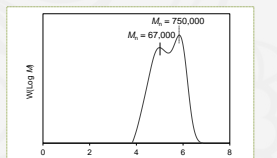
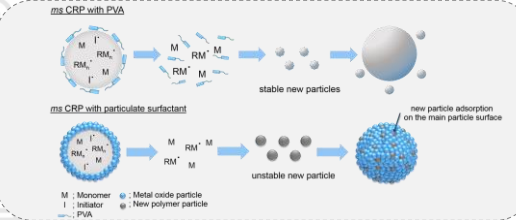
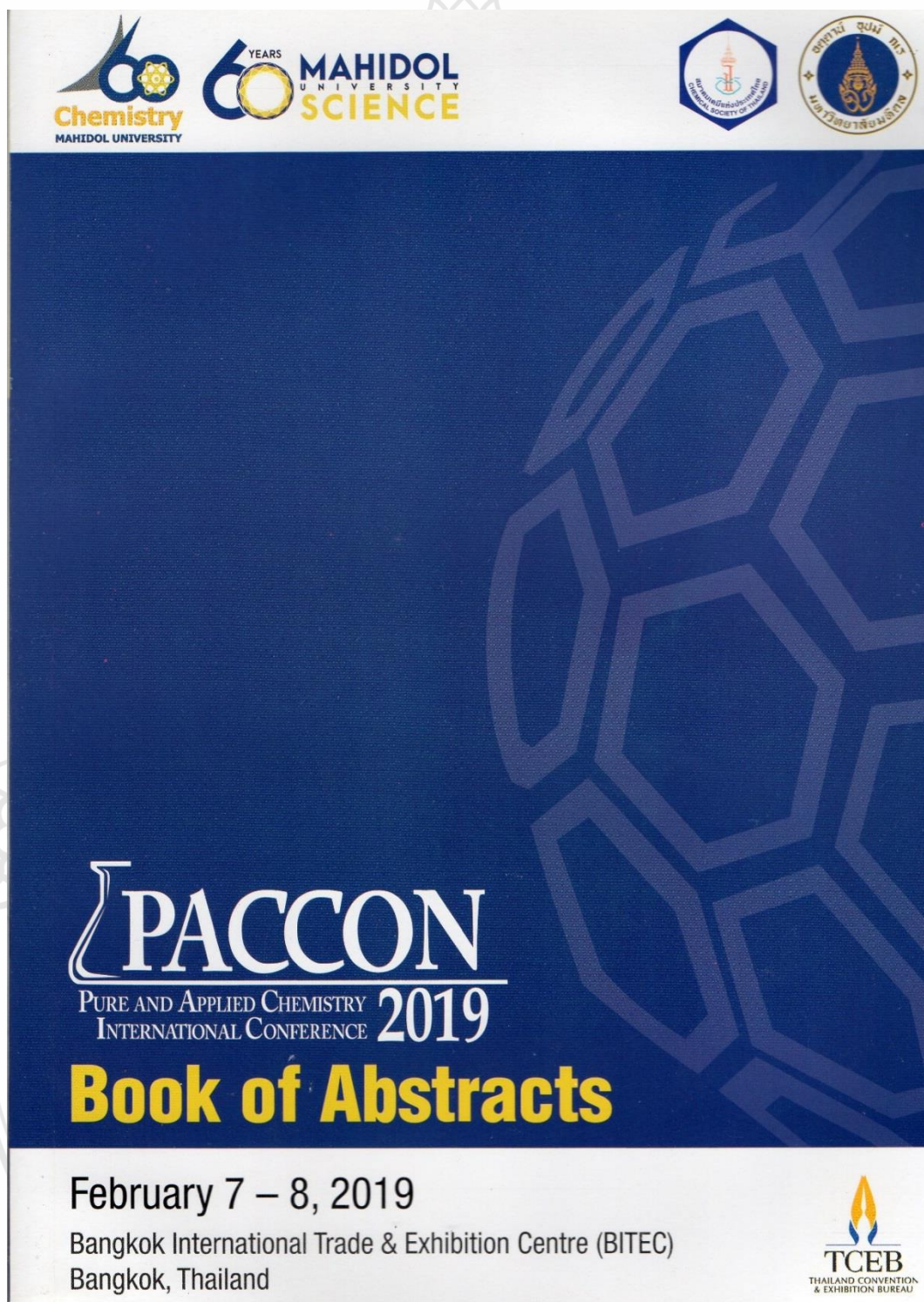


Fig. 9 Molecular weight distribution of PMMA particles prepared by ms CRP using ZnO nanoparticle as a stabilizer

Conclusions



นำเสนอผลงานในรูปแบบโปสเตอร์ในงาน Pure and Applied Chemistry International Conference 2019 (PACCON 2019) ในวันที่ 7-8 กุมภาพันธ์ 2562 ณ ศูนย์นิทรรศการและการประชุมไบเทค (BITEC) บางนา





Microsuspension polymerization with particulate surfactant of PMMA-based particles: Secondary particle byproduct formation phenomenon

Kanlapangha Rattanasaikeaw¹, Amorn Chaiyasat^{1,2}, Preeyaporn Chaiyasat^{1,2*}

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

²Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

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

Abstract

In general, the secondary particle byproduct is formed competing with the main particle in microsuspension conventional radical polymerization (*ms* CRP) of hydrophilic polymer such as poly(methyl methacrylate) (PMMA). The obtained suspension contained both micrometer and submicrometer sizes nucleated via droplet and homogeneous (emulsion polymerization) nucleations, respectively. The byproduct formation is based on the radical exiting from the monomer droplet into the water phase initiating the polymerization with the existed monomer. However, in this work, it is surprisingly finding that the secondary particle was not observed in the preparation of PMMA-based particle by *ms* CRP using particulate surfactant which was called Pickering emulsion. After centrifugation, the obtained PMMA-based microspheres were in the bottom layer where the aqueous phase was transparent. Various kinds and amounts of metal oxide nanoparticle such as zinc oxide, titanium dioxide and silica were used compared with polyvinyl alcohol to clarify this phenomenon. It was found that submicrometer size byproduct particle was still formed. However, the formed byproduct was unstable and then adsorbed on the main PMMA-based microsphere surface as confirmed by the obtained bimodal GPC chromatogram. The number-average molecular weight were 67,000 and 750,000 corresponding with the polymer prepared by *ms* CRP and emulsion polymerization, respectively.

Experimental

Preparation of P(MMA-co-EGDMA) particles by *ms* CRP of droplets produced by pickering emulsion

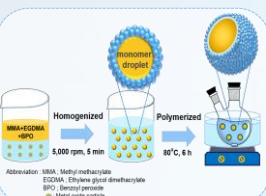


Table 1 Reagent amounts for the preparation of P(MMA-co-EGDMA) particles by *ms* CRP using various types of stabilizer

Phase	Reagent		
Oil	MMA	(g)	2.50
	EGDMA	(g)	2.50
	BPO	(g)	0.40
Water	Stabilizer ^a (1wt%)	(g)	0.45
	Water	(g)	45.00

^a Various types of stabilizer: PVA, ZnO, TiO₂, nano-silica

Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of P(MMA-co-EGDMA) particles by *ms* CRP of droplets produced by pickering emulsion method

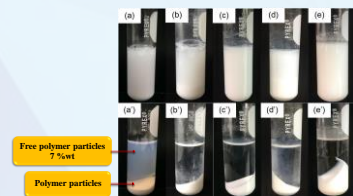


Fig. 2 Photos of P(MMA-co-EGDMA) dispersion before (a-e) and after (a'-e') centrifugation using various types of stabilizer (1wt%): (a, a') PVA; (b, b') ZnO powder; (c, c') 20% ZnO in water; (d, d') TiO₂ and (e, e') silica

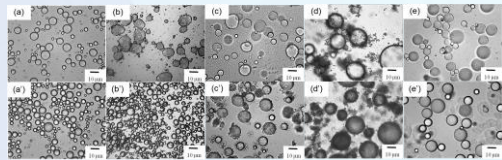


Fig. 3 Optical micrographs of monomer droplets (a-e) and P(MMA-co-EGDMA) particles (a'-e') using various types of stabilizer (1wt%): (a, a') PVA; (b, b') ZnO powder; (c, c') 20% ZnO in water; (d, d') TiO₂ and (e, e') silica

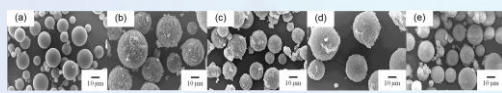


Fig. 4 SEM micrographs of P(MMA-co-EGDMA) particles using various types of stabilizer (1wt%): (a) PVA; (b) ZnO powder; (c) 20% ZnO in water; (d) TiO₂ and (e) silica

Clarification of secondary particle formation

Table 2 Reagent amounts for the preparation of PMMA particles of droplets generated by pickering emulsion

Phase	Ingredients		
Oil	MMA	(g)	5.00
	BPO (4% of monomer)	(g)	0.20
Water	Stabilizer ^a (1wt%)	(g)	0.45
	Methylene blue (10 ppm)	(g)	45.00

^a : PVA, ZnO nanoparticle (20% in water) and TiO₂ nanoparticle

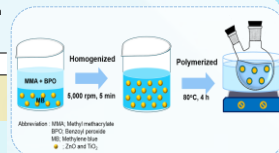


Fig. 5 Schematic diagram for the preparation of PMMA particles using ZnO or TiO₂ as stabilizer and methylene blue as an indicator in water phase

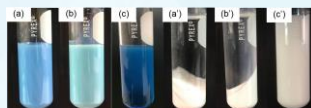


Fig. 6 Photos of dispersion of PMMA particles under light condition before synthesis (a-c) and after synthesis and centrifugation (a'-c') using various types of stabilizer (1wt%): (a, a') 20% ZnO in water; (b, b') TiO₂ and (c, c') PVA

Influence of initiator radical

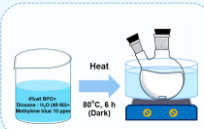


Table 3 Reagent amounts for investigation of influence of initiator radical

Reagent		
BPO (0.4 wt%)	(g)	0.40
Methylene blue (10 ppm)	(g)	0.001
1,4-Dioxane	(g)	40.00
Water	(g)	60.00

Fig. 7 Schematic diagram for investigation of ext of radicals initiator

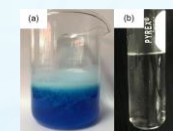


Fig. 8 Photos of dispersion before (a) and after (b) heating

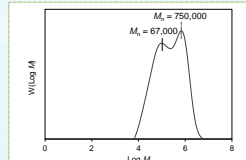
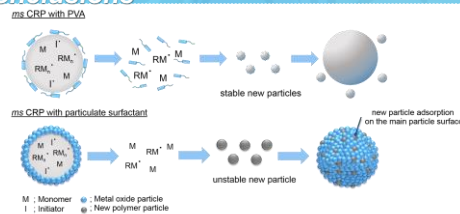


Fig. 9 Molecular weight distribution of PMMA particles prepared by *ms* CRP using ZnO nanoparticle as a stabilizer

Conclusions



[1] K. Zhang, W. Wu, H. Meng, K. Guo, and J. F. Chen, "Pickering emulsion polymerization: Preparation of polystyrene/nano-SiO₂ composite microspheres with core-shell structure," *Powder Technology*, vol. 190, no. 3, pp. 393-400, 2009/03/25/2009.

[2] J. H. Chen, C. Y. Cheng, W. Y. Chu, C. F. Lee, and N. Y. Liang, "Synthesis of ZnO/polystyrene composite particles by Pickering emulsion polymerization," *European Polymer Journal*, vol. 44, no. 10, pp. 3271-3279, 2008/10/01/2008.

[3] P. Chaiyasat, S. Noppaili, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Innovative synthesis of high performance poly(methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by microsuspension emulsion transfer polymerization (ms-ETP)," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 157, pp. 996-1003, 2016/12/01/2016.

[4] C. L. H. Yu, Y. Song, H. Liang, and X. Yan, "Preparation and characterization of PMMA/TiO₂ hybrid shell microencapsulated PCMs for thermal energy storage," *Energy*, vol. 167, pp. 1031-1039, 2019/01/15/2019.

นำเสนอผลงานในรูปแบบ Oral presentation ในงาน The International Conference of Science and Technology (TICST 2019) ในวันที่ 22-24 พฤศจิกายน 2562 ณ National Pingtung University



The poster features a dark teal background with a yellow and orange gradient at the bottom. The title '2019 TICST The International Conference on Science and Technology' is written in large white font. Below the title, the dates 'November 22-24, 2019' and the location 'National Pingtung University' are listed. On the right side, there are icons for a DNA double helix, a horseshoe magnet, a flask, and a molecular structure. At the bottom, there are logos for National Pingtung University, MOST (Ministry of Science and Technology), RIUTT, and IEEE. A network diagram is visible in the bottom left corner.

2019
TICST The
International
Conference on
Science and
Technology

November 22-24, 2019
National Pingtung University

國立屏東大學
National Pingtung University

MOST 科技部
Ministry of Science and Technology

RIUTT
www.riutt.nctu.edu.tw

IEEE

นำเสนอความก้าวหน้างานวิจัยของนักศึกษาทุนโครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ในรูปแบบโปสเตอร์ ในงาน RRI BKK U Forum 2019 ในวันที่ 25-27 กุมภาพันธ์ 2562 ณ โรงแรมปทุมวันปริ้นเซส กรุงเทพมหานคร

MSD60I0095

Development of multifunctional microcapsule encapsulated fragrance having antibacterial property

Kanlaphanga Rattanasakiew¹, Amorn Chaiyasat^{1,2}, Preeyaporn Chaiyasat^{2*}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand
²Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand
 *E-mail: p_chaiyasat@mail.mutt.ac.th

Abstract

Poly(methyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) (P(MMA-EGDMA)) particles were successfully prepared by microemulsion polymerization using ZnO nanoparticles as a solid particle stabilizer. The influences of type and amount of ZnO nanoparticles on the colloidal stability were studied. It was found that using 1 wt% of 20% ZnO in water provided high colloidal stable P(MMA-EGDMA) particles with the distribution of ZnO nanoparticles at the particle surface. The secondary particles were not observed in the aqueous medium. Although the secondary particles were formed, they were unstable and they adsorbed on the main P(MMA-EGDMA) particle surface. This optimum condition was used for P(MMA-EGDMA) microcapsule encapsulating methyl anthranilate (MA). The influence of (MMA-EGDMA) : MA ratio was investigated. Using 80:20 and 70:30 weight ratio of (MMA-EGDMA) : MA, the spherical microcapsules were successfully prepared. Therefore, the improvement of encapsulation efficiency of MA is required.

Introduction

Polymer microcapsules have received considerable attention in recent years due to their potential applications in many fields such as food, drug delivery and cosmetic [1]. For microcapsules encapsulating fragrance, the polymeric shell prevent reaction from oxidation caused by heat, light, oxygen and humidity. It has been also prevent the evaporation of fragrance and control the rate of release [2]. Many techniques have been applied to prepare microcapsules encapsulating various core substances. The microemulsion polymerization is one of important encapsulation techniques used for the preparation of microcapsule due to its high encapsulation efficiency. To prepare fragrance microcapsule with antibacterial property, zinc oxide (ZnO) nanoparticle is used as a solid particle stabilizer in oil droplet generation called Pickering emulsion. Solid particles can greatly enhance the stability of the Pickering emulsion by the adsorption at the oil/water interface, which remarkably protects droplets from aggregating and guarantees a high encapsulation efficiency [3].

In this work, poly(methyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate), P(MMA-co-EGDMA) microcapsules encapsulating methyl anthranilate (MA) were prepared through microemulsion polymerization. The monomer droplets were prepared by pickering emulsion method using ZnO nanoparticles as a particle stabilizer.

Material and Method

Preparation of P(MMA-co-EGDMA) particles by ms CRP of droplets prepared by pickering emulsion

Phase	Ingredients	Stabilizer (wt%)
Oil	MMA (g)	2.50 2.50 2.50
	EGDMA (g)	2.50 2.50 2.50
	BPO (4wt% of monomer) (g)	0.20 0.20 0.20
	ZnO* (g)	0.11 0.23 0.45
Water	(g)	45.00 45.00 45.00

* ZnO powder

Preparation of P(MMA-co-EGDMA) microcapsules encapsulating methyl anthranilate

Phase	Ingredients	Stabilizer
Oil	MMA (g)	2.50
	EGDMA (g)	2.50
	BPO (g)	0.40
Water	Stabilizer* (1%wt) (g)	0.45
	Water (g)	45.00

* Various types of stabilizer: ZnO powder, 20% ZnO in water and 40% ZnO in ethanol

Phase	Ingredients	80 : 20	70 : 30	50 : 50
Oil	MMA (g)	2.00	1.75	1.25
	EGDMA (g)	2.00	1.75	1.25
	MA (g)	1.00	1.50	2.50
	BPO (Bwt% of monomer) (g)	0.32	0.28	0.20
Water	ZnO* (1%wt) (g)	0.45	0.45	0.45
	Water (g)	45.00	45.00	45.00

* 20% ZnO in water

Monomer : MA	Loading (wt%) Experiment* (±SD)	Encapsulation Calculation* (wt%) (±SD)
50 : 50	55.01 (±2.18)	53.74 (±0.62)
70 : 30	37.36 (±0.85)	35.56 (±0.64)
80 : 20	121.88 (±1.63)	120.31 (±1.78)

* n = 3
 * TGA thermogram
 * calculation using the following equation:
 * Loading = [A]/A₀ (Conversion - free polymer particles)/100; [B]-[B]₀/100
 Where A and B are weights of methyl anthranilate and monomer from recipe

Conclusions

P(MMA-co-EGDMA) microcapsules were successfully prepared by microemulsion CRP using ZnO nanoparticles as a solid particle stabilizer. Although the secondary particles were still formed, they were unstable and then adsorbed on the main P(MMA-co-EGDMA) particle surface. However, percentages of encapsulation and loading of MA were quite low. Therefore, the improvement of encapsulation efficiency of MA is required.

Acknowledgements

This work was supported by the project of Research and Researchers for Industries RRI, Thailand Research Fund (TRF) and STP Chem Solutions Co.Ltd (MSD60I0095)

References

- M. Bartel et al., "Magnetic polymer microcapsules loaded with Nile Red fluorescent dye," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* vol. 195, pp. 148-150, 2018/04/15/2018.
- B. Peña, C. Parisello, G. Aresté, R. Garcia-Valis, and T. Gumil, "Preparation and characterization of polysulfone microcapsules for perfume release," *Chemical Engineering Journal*, vol. 179, pp. 394-403, 2012/01/01/2012.
- H. Li, S. Li, Z. Li, Y. Zhu, and H. Wang, "Polysulfone/SiO₂ Hybrid Shell Microcapsules Synthesized by the Combination of Pickering Emulsification and the Solvent Evaporation Technique and Their Application in Self-Lubricating Composites," *Langmuir*, vol. 33, no. 49, pp. 14149-14155, 2017/12/12/2017.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ - สกุล นางสาวกัลปิงหา รัตนไทรแก้ว
วัน เดือน ปีเกิด 7 กันยายน 2537
ที่อยู่ 88/1 หมู่ 6 หมู่บ้านเดอะทรีสต์ ถนนไสวประชาราษฎร์ ตำบลลาดสวาย
 อำเภอลำลูกกา จังหวัดปทุมธานี 12150
การศึกษา ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ภาควิชาเคมี
 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์ 080-605-9794
อีเมลล์ kanlapangha_r@mail.rmutt.ac.th

