

การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มวัสดุ
เก็บความร้อนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและมินิอิมัลชัน

**PREPARATION OF POLY(METHYL METHACRYLATE-*co*-
DIVINYLBENZENE) CAPSULES ENCAPSULATED HEAT
STORAGE MATERIAL BY SUSPENSION AND
MINIEMULSION POLYMERIZATIONS**

ศิริลักษณ์ นามวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มวัสดุ
เก็บความร้อนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและมินิมัลชัน

ศิริลักษณ์ นามวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มวัสดุ เก็บความร้อนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและ มินิอิมัลชัน

Preparation of poly(methyl methacrylate-co-divinylbenzene) capsules encapsulated heat storage material by suspension and miniemulsion polymerizations

ชื่อ – นามสกุล

นางสาวศิริลักษณ์ นามวงศ์

สาขาวิชา

เคมีนวัตกรรม

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

อาจารย์สมพร มุลมั่งมี, Ph.D.

ปีการศึกษา

2558

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชื้อ, D.Eng.)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์พันธุ์ญา สุรินทร์, Ph.D.)

.....กรรมการ

(อาจารย์สมพร มุลมั่งมี, Ph.D.)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติ วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ศิริแข พงษ์สวัสดิ์, วท.ค.)

วันที่ 27 เดือน มกราคม พ.ศ. 2559

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและมินิอิมัลชัน
ชื่อ – นามสกุล	นางสาวศิริลักษณ์ นามวงศ์
สาขาวิชา	เคมีนวัตกรรม
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยศักดิ์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์สมพร มุลมั่งมี, Ph.D.
ปีการศึกษา	2558

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มรูปเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและแบบมินิอิมัลชันตามลำดับในระบบกระจายตัวในน้ำ

ได้ศึกษาการเตรียมโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกอนุภาคอิสระแบบดั้งเดิมเพื่อใช้เป็นสถานะตั้งต้นในการเตรียมโคพอลิเมอร์นาโนแคปซูลโดยศึกษาอัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อรูปเทอร์ม 27 และเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน พบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสม คือ 60:40 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ได้ไมโครแคปซูลทรงกลมที่เปลือกมีการยุบตัว และมีค่าความร้อนแฝงของรูปเทอร์ม 27 สูงเข้าใกล้ค่าของรูปเทอร์ม 27 ตั้งต้นก่อนการหุ้ม อย่างไรก็ตาม การใช้กลไกอนุภาคอิสระแบบดั้งเดิมนี้นี้มีข้อด้อย คือ มีการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำสูงประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้ความแข็งแรงของเปลือกแคปซูลลดลง เพื่อแก้ปัญหานี้ได้ใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชันในการเตรียมแคปซูลที่สถานะเดียวกันโดยการเติมไอโอดีนฟอรัมเป็นสารควบคุม พบว่า สามารถลดอัตราการเกิดอนุภาคอิสระในชั้นน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ (~1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และเปลือกแคปซูลมีความแข็งแรงมากขึ้นทำให้ได้แคปซูลทรงกลมที่ไม่เกิดการยุบตัวที่ผิวแคปซูล จากนั้น ได้ใช้สถานะที่เหมาะสมจากการเตรียมไมโครแคปซูลในการเตรียมโคพอลิเมอร์นาโนแคปซูลหุ้มรูปเทอร์ม 27 โดยเตรียมหยคมอนอเมอร์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่แอมพลิจูด 50 เปอร์เซ็นต์ และสังเคราะห์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชันโดยใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่าสามารถเตรียมโคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีขนาดเฉลี่ย 156 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวของขนาด

อนุภาคที่แคบ แต่มีค่าความร้อนแฝงของรูบิเทอร์ม 27 ประมาณ 124 จูลต่อกรัมรูบิเทอร์ม 27 ซึ่งต่ำกว่าของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น

ดังนั้น สามารถสรุปได้ว่าสามารถเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครและนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ได้ อย่างไรก็ตาม สมบัติทางความร้อนของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มในนาโนแคปซูลยังต่ำกว่าค่าตั้งต้น ซึ่งจะต้องทำการปรับปรุงต่อไป

คำสำคัญ: พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) วัสดุเก็บความร้อน การสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบกระจายในน้ำ ไมโครแคปซูล นาโนแคปซูล ไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์-เซชัน



Thesis Title	Preparation of poly(methyl methacrylate- <i>co</i> -divinylbenzene) capsules encapsulated heat storage material by suspension and miniemulsion polymerizations
Name - Surname	Miss Siriluk Namwong
Program	Innovative Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Preeyaporn Chaiyasat, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Mr. Somporn Moonmangmee, Ph.D.
Academic Year	2015

ABSTRACT

The research was conducted to study the preparation of poly(methyl methacrylate-*co*-divinylbenzene) (P(MMA-DVB)) micro- and nanocapsules encapsulated Rubitherm27 (RT27) by suspension and miniemulsion polymerizations in aqueous disperse system, respectively.

The preparation of copolymer microcapsules by conventional radical microsuspension polymerization (microsuspension CRP) for the starting condition of copolymer nanocapsules preparation was studied. According to the study of the ratios of monomer:RT27 and methyl methacrylate:divinylbenzene, it was found that 60:40 and 50:50 w/w% were the optimal condition. The microcapsules were spherical with a dent at their surface and the latent heat of the encapsulated RT27 was high close to those of the original RT27. However, the drawback of microsuspension CRP is that the formation of free polymer particles in aqueous medium was approximately 10 wt% high resulting in the reduction of capsule shell strength. To solve this problem, iodine transfer polymerization (ITP) was implemented for capsule preparation using the same optimal condition of microsuspension CRP. Iodoform was added as a control agent. The finding revealed that the formation of free polymer particles in aqueous medium was effectively reduced (~1 wt%) and the microcapsule shell strength increased without any dimple. After that, the optimal condition from microsuspension ITP was used for the preparation of copolymer nanocapsules encapsulate RT27 by miniemulsion ITP using ultrasonication at amplitude 50% for monomer droplet generation. The copolymer nanocapsules having average particle size of 156 nm with narrow particles size

distribution were obtained. The latent heat was about 124 J/g-RT27 which was lower than that of the original RT27.

Therefore, it can be concluded that P(MMA-DVB) micro- and nanocapsules encapsulated RT27 were successfully prepared. However, thermal properties of encapsulated RT27 in nanocapsules were lower than those of the original one which must be further improved.

Keywords: poly(divinylbenzene-*co*-methyl methacrylate), heat storage material, polymerization in disperse system, microcapsules, nanocapsules, iodine transfer polymerization



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร.ปรีชาภรณ์ ไชยศักดิ์ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.สมพร มุลมั่งมี ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร.ฉัตรชัย พลเชื้อว ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ รศ.ดร.พันธ์ญา สุรินทร์นุรักษ์ กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำแนะนำและให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ปรีชาภรณ์ ไชยศักดิ์ ผศ.ดร.อมร ไชยศักดิ์ และ ดร.สมพร มุลมั่งมี ที่ให้คำปรึกษาตลอดระยะเวลาในการศึกษา และโครงการการสร้างภาคีในการผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโท-เอก ระหว่างสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) กับสถาบันการศึกษา ที่สนับสนุนมอบทุนตลอดระยะเวลาในการศึกษา และขอขอบพระคุณห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์คอลลอยด์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือเรื่องสารเคมี และอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้กำลังใจเสมอมา ขอขอบคุณอาจารย์ทุกท่าน ที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ให้คำปรึกษาชี้แนะแนวทางในการทำวิจัยจนกระทั่งมีวันนี้ และขอบคุณเพื่อนๆ กลุ่มพอลิเมอร์คอลลอยด์ทุกคน ที่ช่วยเป็นกำลังใจจนประสบผลสำเร็จ ตามที่คาดหวังไว้

ศิริลักษณ์ นามวงศ์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(5)
กิตติกรรมประกาศ.....	(7)
สารบัญ.....	(8)
สารบัญตาราง.....	(11)
สารบัญภาพ.....	(13)
บทที่ 1 บทนำ.....	21
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	21
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	23
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	23
1.4 กรอบแนวคิดในการวิจัย.....	24
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	27
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
2.1 วัสดุเก็บความร้อน.....	28
2.1.1 สารอินทรีย์.....	28
2.1.2 สารอนินทรีย์.....	28
2.2 กระบวนการหุ้มสาร.....	30
2.2.1 เทคนิคการหุ้มทางเคมี.....	31
2.2.2 เทคนิคการหุ้มทางกายภาพ.....	33
2.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์.....	36
2.3.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบเนื้อเดียว.....	36
2.3.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบเนื้อผสม.....	36
2.4 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์.....	39
2.4.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม.....	40

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบคอนโทรล/ลิวিং.....	43
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	46
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	46
3.1 สารเคมี.....	48
3.2 เครื่องมือ.....	49
3.3 การทดลอง.....	50
3.3.1 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูปี เทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุมูลอิสระ แบบดั้งเดิม.....	51
3.3.2 การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดย กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชัน.....	53
3.3.3 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูปี เทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกไอโอดีน ทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชัน.....	55
3.3.4 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) นาโนแคปซูลหุ้มรูปี เทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชันโดยใช้กลไกไอโอดีน ทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชัน.....	56
3.4 การทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์และแคปซูลที่เตรียมได้.....	57
3.4.1 การหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์.....	57
3.4.2 การศึกษาลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์แคปซูล.....	58
3.4.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของรูปีเทอร์ม 27.....	58
3.4.4 การหาปริมาณและขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำ.....	59
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	61
4.1 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูปีเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม.....	61

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.1 การศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27.....	61
4.1.2 การศึกษาอัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน.....	70
4.2 การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไก ไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน.....	78
4.2.1 การศึกษาผลของอัตราเร็วในการปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ ด้วยไฮโมจิโนเซอร์.....	91
4.2.2 การศึกษาอัตราส่วนของการใช้คลื่นอัลตราโซนิกในการเตรียมหยด มอนอเมอร์.....	93
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	97
บรรณานุกรม.....	99
ภาคผนวก.....	105
ภาคผนวก ก การเผยแพร่ผลงาน.....	106
ประวัติผู้เขียน.....	115



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 สมบัติพื้นฐานของวัสดุเก็บความร้อนกลุ่มพาราฟิน.....	29
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	48
ตารางที่ 3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	49
ตารางที่ 3.3 อัตราส่วนการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้ม รูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้ปริมาณของมอนอเมอร์ ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่แตกต่างกัน (อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน ที่ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	52
ตารางที่ 3.4 อัตราส่วนในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้ม รูบิเทอร์ม 27 โดยใช้ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่อัตราส่วนต่างๆ....	53
ตารางที่ 3.5 อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดย ใช้กลไกอนุภาคอิสระแบบดั้งเดิม และแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน.....	54
ตารางที่ 3.6 อัตราส่วนในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้ม รูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกไอโอดีนทราน สเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน	55
ตารางที่ 4.1 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ ปริมาณและขนาดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ในการเตรียมโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ แขวนลอยโดยกลไกอนุภาคอิสระแบบดั้งเดิม โดยใช้อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่แตกต่างกัน.....	66
ตารางที่ 4.2 เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพการหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ในโคพอลิเมอร์แคปซูลที่ เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยกลไกอนุภาคอิสระแบบดั้งเดิม และอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่แตกต่างกัน โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง เมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	68
ตารางที่ 4.3 ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลว (ΔH_m) และการเกิดผลึก (ΔH_c) ของรูบิเทอร์ม 27 ที่ ถูกหุ้มภายใน โคพอลิเมอร์แคปซูลที่ใช้อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ ต่างกัน.....	69

สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

ตารางที่ 4.4	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ ปริมาณและขนาดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ในการเตรียม โคลพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ แวนดอวล์โดยกลไกอนุโมลอิสระแบบดั้งเดิมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลต ต่อไดไวนิลเบนซีนที่แตกต่างกัน.....	74
ตารางที่ 4.5	เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพการหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ใน โคลพอลิเมอร์แคปซูล โดย ใช้อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 60:40 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก และอัตราส่วน เมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่แตกต่างกัน.....	75
ตารางที่ 4.6	ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลวและการเกิดผลึกของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มภายใน โคลพอลิเมอร์แคปซูลที่ใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ แตกต่างกัน.....	76
ตารางที่ 4.7	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ ปริมาณและขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำในการ เตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนดอวล์โดยกลไกอนุโมล อิสระแบบดั้งเดิมและแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชัน โดยใช้อัตราส่วน ระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่แตกต่างกัน.....	82
ตารางที่ 4.8	เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพการหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ใน โคลพอลิเมอร์แคปซูล โดย ใช้อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่แตกต่างกัน.....	88
ตารางที่ 4.9	ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลวและเกิดผลึกของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มภายใน โคลพอลิเมอร์แคปซูล โดยใช้อัตราส่วนมอนอเมอร์ระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิล เบนซีนที่แตกต่างกัน.....	89
ตารางที่ 4.10	เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพการหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ใน โคลพอลิเมอร์นาโน แคปซูลที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 100:0 และ 50:50 เปอร์เซนต์ โดยน้ำหนัก.....	95

สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

ตารางที่ 4.11	ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลวและการเกิดผลึกของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มภายในโคพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 100:0 และ 50:50 เปรูเซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	96
---------------	---	----



สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 1.1 การเกิดพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน.....	25
ภาพที่ 1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน.....	26
ภาพที่ 2.1 การใช้งานแคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนเป็นวัสดุควบคุมอุณหภูมิภายในอาคาร.....	30
ภาพที่ 2.2 การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดแคปซูลหุ้มวิตามินอีโดยใช้เทคนิคการระเหย ตัวทำละลาย.....	31
ภาพที่ 2.3 การหุ้มสารโดยใช้เทคนิคการระเหยตัวทำละลายโดยการเตรียมหยดสารอินทรีย์แบบ กลับวัฏภาค.....	32
ภาพที่ 2.4 การเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดส์เบด.....	34
ภาพที่ 2.5 เทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอย.....	35
ภาพที่ 2.6 กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์.....	37
ภาพที่ 2.7 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกลไกการเกิดอนุภาคภายในหยดมอนอเมอร์.....	38
ภาพที่ 2.8 กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์.....	39
ภาพที่ 3.1 แผนภาพการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้ม รูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกอนุพลิตีระแบบ ดั้งเดิม.....	51
ภาพที่ 3.2 แผนภาพการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย.....	53
ภาพที่ 3.3 แผนภาพการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) นาโนแคปซูลหุ้ม รูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชันโดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์ พอลิเมอไรเซชัน.....	57
ภาพที่ 4.1 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a b และ c) และพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 (a' b' และ c') ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุพลิตีระ แบบดั้งเดิมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 50:50 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก และมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ (a และ a') 50:50; (b และ b') 60:40 และ (c และ c') 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	63

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.2 SEM micrographs ของโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ (a) 50:50 (b) 60:40 และ (c) 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....63
- ภาพที่ 4.3 อิมัลชันของโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 หลังการสังเคราะห์ (a b และ c) และหลังตั้งทิ้งไว้ 15 วัน (a' b' และ c') โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ (a, a') 50:50; (b, b') 60:40 และ (c, c') 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....65
- ภาพที่ 4.4 TGA เทอร์โมแกรมแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้นก่อนการหุ้ม (—) พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50:50 (—) 60:40 (—) และ 70:30 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก67
- ภาพที่ 4.5 DSC เทอร์โมแกรมแสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้นก่อนการหุ้ม (—) และโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50:50 (—) 60:40 (—) และ 70:30 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....70
- ภาพที่ 4.6 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a b และ c) และพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 (a' b' และ c') ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 60:40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ (a และ a') 50:50 (b และ b') 70:30 และ (c และ c') 80:20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....71

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.7 SEM micrographs ของโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุโมลอิสระแบบดั้งเดิมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 60:40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมทิลเมทาคริเลตต่อไคไวนิลเบนซีนที่ (a) 50:50 (b) 70:30 และ (c) 80:20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....72
- ภาพที่ 4.8 อิมัลชันของโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 หลังการสังเคราะห์ (a b และ c) และหลังปั่นเหวี่ยงด้วยอัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที (a' b' และ c') โดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 60:40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมทิลเมทาคริเลตต่อไคไวนิลเบนซีนที่ (a และ a') 50:50 (b และ b') 70:30 และ (c และ c') 80:20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....73
- ภาพที่ 4.9 TGA เทอร์โมแกรมแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้นก่อนการหุ้ม (—) พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-ไค-ไคไวนิลเบนซีน) (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-ไค-ไคไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยกลไกอนุโมลอิสระแบบดั้งเดิมที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไคไวนิลเบนซีนที่ 50:50 (—) 70:30 (—) และ 80:20 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ.....75
- ภาพที่ 4.10 DSC เทอร์โมแกรมแสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-ไค-ไคไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุโมลอิสระแบบดั้งเดิมที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไคไวนิลเบนซีน ที่ 50:50 (—) 70:30 (—) และ 80:20 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....77

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.11 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a b c และ d) และพอลิเมอร์ (a' b' c' และ d') ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนลอยโดยใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ (a และ a') 50:50 (b และ b') 70:30 (c และ c') 80:20 และ (d และ d') 100:0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....79
- ภาพที่ 4.12 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a b c และ d) และพอลิเมอร์ (a' b' c' และ d') ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนลอยโดยกลไกแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมไรเซชัน ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ (a และ a') 50:50 (b และ b') 70:30 (c และ c') 80:20 และ (d และ d') 100:0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....79
- ภาพที่ 4.13 อิมัลชันหลังการปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที ของพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนลอยโดยใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม (a b c และ d) และกลไกแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมไรเซชัน (a' b' c' และ d') ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนแตกต่างกัน: (a และ a') 50:50 (b และ b') 70:30 (c และ c') 80:20 และ (d และ d') 100:0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....80
- ภาพที่ 4.14 กลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตในชั้นน้ำในกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนลอยโดยใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมและกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมไรเซชัน.....80
- ภาพที่ 4.15 SEM micrographs ของอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนลอยโดยใช้กลไก (a) อนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม และ (b) ไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมไรเซชัน81
- ภาพที่ 4.16 GPC โครมาโทแกรมของอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตในชั้นน้ำที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนลอยโดยใช้กลไก (a) อนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม และ (b) ไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมไรเซชัน82

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.17 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a - e) และพอลิเมอร์แคปซูล (a' - e') ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน โดยใช้อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนแตกต่างกัน (a และ a') 100:0 (b และ b') 80:20 (c และ c') 70:30 (d และ d') 50:50 และ (e และ e') 0:100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....84
- ภาพที่ 4.18 SEM micrographs ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 โดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 60:40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ (a) 100:0 (b) 80:20 (c) 70:30 (d) 50:50 และ (e) 0:100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....85
- ภาพที่ 4.19 อิมัลชันก่อน (a - e) และหลัง (a' - e') การปั่นเหวี่ยงด้วยอัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 15 นาที ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ (a และ a') 100:0 (b และ b') 80:20 (c และ c') 70:30 (d และ d') 50:50 และ (e และ e') 0:100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก86
- ภาพที่ 4.20 TGA เทอร์โมแกรมแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้นก่อนการหุ้ม (—) พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชันที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 100:0 (—) 80:20 (—) 70:30 (—) 50:50 (—) และ 0:100 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....87

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.21 DSC เทอร์โมแกรมของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น (—) และรูบิเทอร์ม 27 ในโคพอลิเมอร์
แคปซูล ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนลอยโดยกลไกไอโอดีน
ทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน
100:0 (—) 80:20 (—) 70:30 (—) 50:50 (—) และ 0:100 (—) เปอร์เซ็นต์ โดย
น้ำหนัก.....90
- ภาพที่ 4.22 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมโดยใช้ไฮโมจิโนเซอร์ที่อัตราเร็วในการ
ปั่นแตกต่างกัน (a) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 8,000 รอบต่อนาที 10 นาที (b) 5,000
รอบต่อนาที 5 นาที และ 12,000 รอบต่อนาที 10 นาที และ (c) 5,000 รอบต่อนาที 5
นาที และ 15,000 รอบต่อนาที 10 นาที.....91
- ภาพที่ 4.23 อิมัลชันของหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมโดยใช้ไฮโมจิโนเซอร์ที่อัตราเร็วในการปั่น (a)
5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 8,000 รอบต่อนาที 10 นาที (b) 5,000 รอบต่อนาที 5
นาที และ 12,000 รอบต่อนาที 10 นาที และ (c) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 15,000
รอบต่อนาที 10 นาที.....92
- ภาพที่ 4.24 ฮิสโทแกรมแสดงขนาดของหยดมอนอเมอร์เฉลี่ยโดยปริมาตรและโดยจำนวนที่เตรียม
โดยใช้ไฮโมจิโนเซอร์ที่อัตราเร็วในการปั่น (a) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 8,000
รอบต่อนาที 10 นาที (b) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 12,000 รอบต่อนาที 10 นาที
และ (c) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 15,000 รอบต่อนาที 10 นาที.....92
- ภาพที่ 4.25 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่แอมพลิจูด
(a) 30 (b) 50 และ (c) 60 เปอร์เซ็นต์.....93
- ภาพที่ 4.26 ฮิสโทแกรมแสดงขนาดเฉลี่ยโดยจำนวนของหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมด้วยคลื่นอัลตรา
โซนิกที่แอมพลิจูด (a) 30 (b) 50 และ (c) 60 เปอร์เซ็นต์.....93

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.27 SEM micrographs ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) นาโนแคปซูลหุ้ม
รูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน โดยกลไกไอโอดีน
ทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน โดยเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่แอมพลี
จูด 50 เปอร์เซ็นต์ ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (a) 100:0 และ (b)
50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....94
- ภาพที่ 4.28 TGA เทอร์โมแกรมแสดงการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น (—) และพอลิ(เมทิลเม
ทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการ
สังเคราะห์แบบมินิมัลชัน โดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน โดยเตรียม
หยดมอนอเมอร์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่แอมพลีจูด 50 เปอร์เซ็นต์ ที่อัตราส่วนเมทิล
เมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 100:0 (—) และ 50:50 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก....95
- ภาพที่ 4.29 DSC เทอร์โมแกรมของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น (—) และรูบิเทอร์ม 27 ในโคพอลิเมอร์นาโน
แคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน โดยกลไกไอโอดีน
ทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชันที่เตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่
แอมพลีจูด 50 เปอร์เซ็นต์ ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 100:0 (—)
และ 50:50 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....96

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

อุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมที่สำคัญอย่างหนึ่งของประเทศที่สร้างรายได้จำนวนมากมหาศาลให้แก่ประเทศในแต่ละปี ปัจจุบันมีการแข่งขันค่อนข้างสูงในอุตสาหกรรมสิ่งทอทำให้ต้องมีการพัฒนารูปแบบหรือนวัตกรรมใหม่ๆ เพื่อเพิ่มมูลค่าแก่ผลิตภัณฑ์สิ่งทอ การผสมหรือเคลือบสารต่างๆ ลงบนผลิตภัณฑ์สิ่งทอเพื่อการใช้งานเฉพาะด้านเป็นรูปแบบหนึ่งที่ได้รับการนิยมนิยม เช่น การเคลือบผ้าด้วยแคปซูลหุ้มน้ำมันหอมระเหย หรือแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน เป็นต้น วัสดุเก็บความร้อน (Heat storage materials) หรือวัสดุที่เปลี่ยนแปลงวัฏภาคได้ (Phase change materials; PCMs) เป็นวัสดุอีกชนิดหนึ่งที่มีการนำมาใช้พัฒนาผลิตภัณฑ์สิ่งทอ เนื่องจากมีความสามารถในการดูดและคายความร้อนได้ดี โดยมีหลักการทำงานคือ วัสดุเก็บความร้อนจะดูดพลังงานความร้อนเมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมสูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะ (Transition temperature) ของวัสดุเก็บความร้อน และคายพลังงานความร้อนออกมาเมื่ออุณหภูมิลดต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของวัสดุเก็บความร้อนนั้น [1, 2] โดยทั่วไปวัสดุเก็บความร้อนที่ดีจะต้องหลอมเหลวในช่วงอุณหภูมิการใช้งาน มีค่าการนำความร้อน (Thermal conductivity) ที่สูงและเกิดการเย็นตัวยิ่งยวด (Supercooling) น้อย วัสดุเก็บความร้อนกลุ่มพาราฟิน เช่น เททระเดเคน (Tetradecane) เฮกซะเดเคน (Hexadecane) และออกตะเดเคน (Octadecane) เป็นกลุ่มที่ได้รับการนิยมนิยมอย่างมาก เนื่องจากมีค่าความจุความร้อนค่อนข้างสูง ไม่มีพิษ ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน และมีราคาถูก แต่มีข้อด้อยคือ มีค่าการนำความร้อนต่ำทำให้เกิดการดูดและคายความร้อนได้ช้า ดังนั้น จึงต้องมีการปรับปรุงเพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดและคายความร้อน โดยการหุ้มวัสดุเก็บความร้อนให้เป็นแคปซูล (Capsule) ขนาดเล็กๆ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว ซึ่งจะช่วยให้มีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้งานวัสดุเก็บความร้อนโดยตรง การเตรียมแคปซูลโดยทั่วไปสามารถเตรียมได้หลายเทคนิค เช่น การพ่นแห้ง (Spray drying) [3-5] การระเหยตัวทำละลาย (Solvent evaporation) [6] เทคนิคหนึ่งที่ได้รับการนิยมนิยมอย่างมากในปัจจุบันคือการสังเคราะห์จากมอนอเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (Suspension polymerization) [7, 8] และแบบมินิอิมัลชัน (Miniemulsion polymerization) [9, 10] โดยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน (Internal phase separation) ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการหุ้มสูง (Encapsulation efficiency) โดยกระบวนการสังเคราะห์ทั้งสองแบบมีกลไกการเกิดอนุภาคหรือ

แคปซูลเหมือนกัน คือ เกิดในหยดมอนอเมอร์ (Droplet nucleation) แต่การสังเคราะห์แบบแขวนลอย จะสามารถเตรียมแคปซูลได้ในระดับไมโครเมตร (Microcapsule) ส่วนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน จะเตรียมได้ในระดับนาโนเมตร (Nanocapsule) สำหรับการเตรียมนาโนแคปซูลจะทำให้มีพื้นที่ผิวในการถ่ายเทความร้อนเพิ่มขึ้นอย่างมากจึงได้รับความสนใจมากในปัจจุบัน แต่ในการเตรียมไมโครและนาโนแคปซูลโดยการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและมินิอิมัลชันโดยใช้กลไกอนุมูลอิสระ (Free radical polymerization) แบบดั้งเดิมนี้จะมีการเกิดอนุภาคใหม่ (Secondary nucleation) หรืออนุภาคพอลิเมอร์อิสระ (Free polymer particle) ที่ไม่มีการหุ้มวัสดุเก็บความร้อนเป็นจำนวนมาก โดยมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้ดีจะเคลื่อนที่มากเกิดเป็นอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำ ทำให้เปลือกของพอลิเมอร์แคปซูลบางและมีความแข็งแรงลดลง เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระที่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight distribution; MWD) ได้ คือ การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิง (Controlled/living radical polymerization; CLRP) การสังเคราะห์แบบคอนโทรล/ลิฟวิง มีด้วยกันหลายเทคนิค เทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจได้รับความนิยมนิยม คือ ไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน (Iodine transfer polymerization; ITP) ซึ่งจะสามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลให้แคบโดยใช้สารควบคุมสายโซ่ (Chain transfer agent) เพื่อควบคุมน้ำหนักโมเลกุลในการเกิดปฏิกิริยา ส่วนใหญ่นิยมใช้สารประกอบไอโอดีน เช่น ไอโอดีนฟอรัม ซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีราคาถูก โดยได้มีงานวิจัยที่ศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตหุ้มรูบิเทอร์ม 27 (Rubitherm 27; RT27) โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบ ไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย พบว่า สามารถเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีเปลือกแข็งแรงกว่าการเตรียมด้วยกลไกแบบดั้งเดิม และสามารถลดปริมาณของการเกิดอนุภาคใหม่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ [11] นอกจากนี้ จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าการหุ้มวัสดุเก็บความร้อนในพอลิเมอร์แคปซูลจะทำให้ความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะ (Latent heats) ทั้งความร้อนในการหลอมเหลว (Heat of melting; ΔH_m) และความร้อนในการเกิดผลึก (Heat of crystallization; ΔH_c) ลดลงจากวัสดุเก็บความร้อนก่อนการหุ้ม เนื่องจาก เปลือกของพอลิเมอร์แคปซูลที่ใช้ไม่เหมาะสม โดยพบว่าเมื่อใช้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติเป็นร่างแห เช่น ไคไวนิลเบนซีน จะได้เปลือกพอลิเมอร์แคปซูลที่มีความแข็งแรง แต่จะเกิดการแยกวัฏภาคภายในที่ไม่สมบูรณ์ทำให้มีค่าความร้อนในการหลอมเหลวและเกิดผลึกลดลง [12] จากการศึกษาพบว่าแนวทางหนึ่งที่จะเพิ่มค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะ คือ การใช้เปลือกพอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำ (Hydrophilicity) สูง จะทำให้เกิดการแยกวัฏภาคภายในระหว่างเปลือกพอลิเมอร์แคปซูลกับวัสดุเก็บความร้อนได้ดีขึ้น ทำให้มีค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะของวัสดุเก็บความร้อนที่ถูกหุ้มใกล้เคียงกับก่อนการหุ้มแต่

จะเกิดอนุภาคอิสระในชั้นน้ำจำนวนมาก และแคปซูลที่ได้มีความแข็งแรงลดลง ดังนั้น การใช้มอโนเมอร์ชนิดชอบน้ำเป็นหลักเพื่อเพิ่มค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะและใช้โคมอโนเมอร์เชื่อมร่างแหเพื่อให้แคปซูลมีความแข็งแรงมาเป็นเปลือกหุ้มวัสดุเก็บความร้อน จึงเป็นวิธีที่น่าสนใจ

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงจะทำการศึกษาการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนกลุ่มพาราฟิน (ในงานวิจัยนี้จะใช้รูบิเทอร์ม 27 เป็นตัวแทน) ที่เตรียมด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชันในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและมินิอิมัลชัน ซึ่งคาดว่าจะสามารถเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่มีประสิทธิภาพการหุ้มสูง ลดการเกิดอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำและมีค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะของวัสดุเก็บความร้อนสูงใกล้เคียงกับก่อนการหุ้มได้ ซึ่งจะทำได้จะทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้ อย่างมีประสิทธิภาพต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์อนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมและแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน

1.2.2 เพื่อศึกษาการลดการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำโดยใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน

1.2.3 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชันโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน

1.2.4 เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของโคพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 หาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม

1.3.2 เตรียมอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชันเพื่อศึกษาการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ

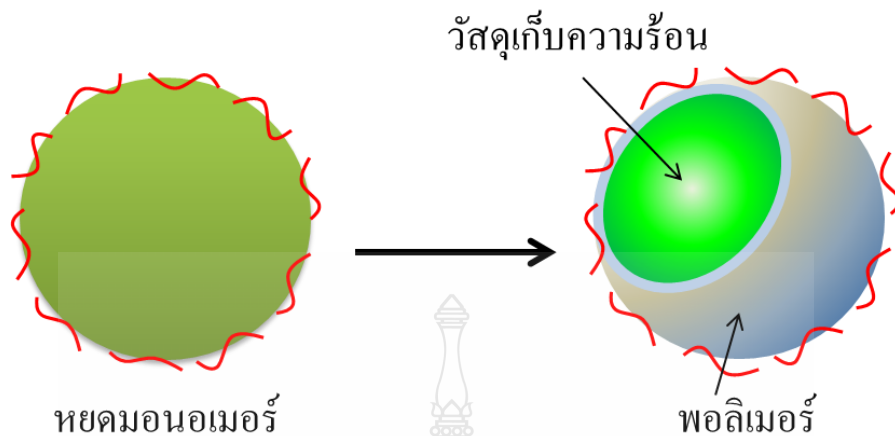
1.3.3 หาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน

1.3.4 หาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) นาโนแคปซูลหุ้ม RT 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชันโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน โดยใช้ข้อมูลพื้นฐานจากข้อ 1.3.3

1.3.5 ทดสอบสมบัติของแคปซูลที่เตรียมได้ คือ เปร้อร์เซนต์มอนอเมอร์ที่เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ (Conversion) ด้วยการชั่งน้ำหนัก (Gravimetry) สมบัติทางความร้อนของรูบิเทอร์ม 27 ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก อะนาไลซิส (Thermogravimetric analysis; TGA) และดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (Differential scanning calorimetry; DSC) ลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) และกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope; OM) ขนาดนาโนแคปซูลและอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง (Dynamic Light scattering; DLS) และหาปริมาณรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มในแคปซูลด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

1.4 กรอบแนวคิดของการวิจัย

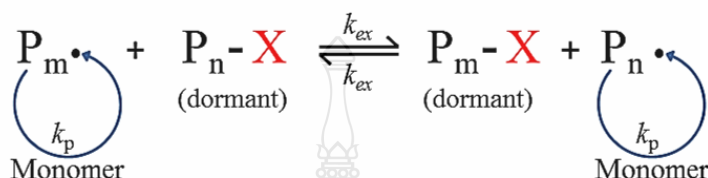
เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน โดยมีพอลิเมอร์เป็นเปลือกและมีวัสดุเก็บความร้อนเป็นแกนมีหลายวิธี ส่วนมากนิยมเตรียมในระบบกระจาย (Dispersed system) โดยใช้น้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง (Continuous phase) กระบวนการหนึ่งที่นิยม คือ กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและมินิมัลชัน โดยกลไกการแยกวัฏภาคภายในของพอลิเมอร์ เริ่มต้นด้วยการผสมมอนอเมอร์ วัสดุเก็บความร้อน และตัวริเริ่มปฏิกิริยาให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้น ทำการปั่นเป็นหยดมอนอเมอร์ให้กระจายอยู่ในสารละลายของสารลดแรงตึงผิว เมื่อเกิดการพอลิเมอไรเซชัน มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ทำให้มีสายโซ่ที่ยาวขึ้นจนถึงจุดวิกฤตที่สายโซ่พอลิเมอร์ไม่สามารถละลายเข้ากับมอนอเมอร์และวัสดุเก็บความร้อนภายในหยดได้ เรียกว่า ค่าความยาววิกฤต (Critical chain length) จะเกิดการแยกวัฏภาคขึ้น โดยพอลิเมอร์จะค่อยๆเคลื่อนที่มาที่รอยต่อระหว่างผิวของหยดมอนอเมอร์เกิดการจัดเรียงตัวเป็นเปลือก และวัสดุเก็บความร้อนจะอยู่ภายในเป็นแกน ดังรูปที่ 1.1



ภาพที่ 1.1 การเกิดพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน

แต่การสังเคราะห์พอลิเมอร์แคปซูลด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมนี้มีข้อเสีย คือ จะมีมอนอเมอร์บางส่วนที่ละลายน้ำได้ทำปฏิกิริยากับเรดิคัลของตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายอยู่ในน้ำมาเกิดเป็นอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำ นอกจากนี้ ยังมีเรดิคัลและโอลิโกเมอร์เรดิคัล (Oligomeric radical) ในหยดมอนอเมอร์บางส่วนที่สามารถเคลื่อนที่ออกมาในชั้นน้ำ และเกิดพอลิเมอร์เชนต่อเป็นอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำ ทำให้เปลือกของพอลิเมอร์แคปซูลบางลงและมีความแข็งแรงลดลงและอาจส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการหุ้ม เมื่อไม่นานมานี้ ได้มีการศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกลไกอนุมูลอิสระที่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดี โดยเทคนิคการสังเคราะห์แบบคอนโทรล/ลิฟวิง ประกอบไปด้วย 2 เทอมที่สำคัญ คือ การควบคุม (Control) หมายถึง โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ค่อยๆ เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงเมื่อเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ (Percent conversion) เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการสิ้นสุด (Termination) ลดลง และความมีชีวิต (Livingness) หมายถึง จำนวนสัดส่วนของสายโซ่พอลิเมอร์ที่สามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์ไปได้เรื่อยๆ เมื่อมีมอนอเมอร์เหลืออยู่ในระบบ กลไกไอโอดีน ทรานสเฟอร์พอลิเมอร์เชน เป็นเทคนิคหนึ่งในการสังเคราะห์แบบคอนโทรล/ลิฟวิงที่ได้รับความนิยมเนื่องจากสามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบได้ดี ส่งผลให้คุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้มีความสม่ำเสมอ โดยมีกลไกแสดงดังภาพที่ 1.2 ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชันโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีน ทรานสเฟอร์พอลิเมอร์เชนซึ่งมีการใช้ไอโอโดฟอร์มในการควบคุมการเกิดพอลิเมอร์ให้เกิดในหยดได้ดี โดยไอโอดีนเรดิคัลซึ่งเป็นสารไม่มีชีวิต ($I\cdot$) จะเข้าจับกับสายโซ่พอลิเมทิลเมทาคริเลตได้อย่างรวดเร็ว

ส่งผลให้โพลิโกเมอร์เกรดคัดของเมทิลเมทาคริเลตเคลื่อนที่ออกมาเกิดพอลิเมอร์เชชันในชั้นน้ำได้ยากขึ้น จึงสามารถลดการเกิดอนุภาคในน้ำได้ นอกจากนี้ การที่สายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมีความยาวที่ใกล้เคียงกัน น่าจะส่งผลให้เกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์เป็นระเบียบและสม่ำเสมอ ซึ่งจะช่วยให้เปลือกพอลิเมอร์แคปซูลมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น



X = Iodine

ภาพที่ 1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์เชชัน

ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลนอกจากจะต้องเตรียมให้เปลือกของแคปซูลมีความแข็งแรงแล้วยังต้องคำนึงถึงค่าความร้อนแฝงของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มด้วย โดยจะต้องมีค่าใกล้เคียงกับรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้นก่อนการหุ้ม ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อค่าความร้อนแฝง คือ ชนิดของเปลือกพอลิเมอร์ เมื่อไม่นานมานี้มีงานวิจัยที่ศึกษาผลของชนิดของเปลือกพอลิเมอร์ต่อค่าความร้อนแฝงของวัสดุเก็บความร้อน [12] โดยศึกษาพอลิเมอร์สามชนิด คือ พอลิเมทิลเมทาคริเลต พอลิสไตรีน และพอลิไควนิลเบนซีน พบว่า การใช้พอลิเมทิลเมทาคริเลตเป็นเปลือกแคปซูลที่เตรียมได้จะเกิดการยุบตัวมากแต่มีค่าความร้อนแฝงที่สูง เนื่องจากพอลิเมทิลเมทาคริเลตเป็นพอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำ จึงเกิดการแยกวัฏภาคระหว่างพอลิเมทิลเมทาคริเลต กับรูบิเทอร์ม 27 ได้อย่างสมบูรณ์ ส่วนการใช้พอลิสไตรีนเป็นเปลือกแคปซูล พบว่า แคปซูลที่เตรียมได้เกิดการแตกและไม่สามารถหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ได้อย่างสมบูรณ์ในขณะที่การใช้พอลิไควนิลเบนซีนเป็นเปลือกสามารถเตรียมเป็นแคปซูลโดยที่เปลือกมีความแข็งแรง และไม่เกิดการยุบ เนื่องจากพอลิไควนิลเบนซีนมีสมบัติเป็น โครงร่างแห แต่ยังมีข้อด้อยคือ แคปซูลที่เตรียมได้มีค่าความร้อนแฝงต่ำ นอกจากนี้ยังพบว่า ในกรณีของการใช้พอลิเมทิลเมทาคริเลตในการเตรียมแคปซูล จะมีการเกิดอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำปริมาณมาก เนื่องจากเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ มีความชอบน้ำจึงมีบางส่วนละลายและเกิดพอลิเมอร์เชชันในชั้นน้ำ ส่วนการใช้พอลิไควนิลเบนซีนเป็นเปลือกจะไม่พบการเกิดอนุภาคใหม่ หรืออาจจะมีในปริมาณที่น้อยมาก ดังนั้น หากมีการใช้พอลิไควนิลเบนซีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลตในการเตรียมเปลือกแคปซูล

น่าจะได้แคปซูลที่มีความแข็งแรงลดอัตราการเกิดอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำได้ และมีค่าความร้อนแฝงสูง
เข้าใกล้รูบิเทอร์ม 27 องศา ซึ่งจะสามารถนำพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ไปประยุกต์ใช้งานใน
ด้านต่างๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน)
แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ระดับไมโครและนาโนเมตร โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีน
ทรานสเฟอร์พอลิเมอร์เซชันด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและมีนิมัลชันตามลำดับ

1.5.2 ได้พอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่มีความแข็งแรง และมีสมบัติทางความร้อน
สูงใกล้เคียงกับวัสดุเก็บความร้อนก่อนการหุ้ม



บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุเก็บความร้อน

วัสดุเก็บความร้อนหรือวัสดุที่สามารถเปลี่ยนแปลงวัฏภาคได้ เป็นวัสดุที่มีความสามารถในการดูดและคายความร้อนได้ดี โดยมีหลักการทำงาน คือ วัสดุเก็บความร้อนจะดูดพลังงานความร้อนเมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมสูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของวัสดุเก็บความร้อน และคายพลังงานออกมาเมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของวัสดุเก็บความร้อน [1, 2] วัสดุเก็บความร้อนที่ดีจะต้อง มีค่าความจุความร้อนที่สูง เปลี่ยนสถานะในช่วงอุณหภูมิการใช้งาน เกิดการเย็นตัวยิ่งยวดน้อย มีความเสถียรทางเคมี ไม่เป็นพิษ และไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน หลักในการเลือกวัสดุเก็บความร้อนพิจารณาได้จากอุณหภูมิการใช้งานและค่าความจุความร้อน โดยควรเลือกใช้สารที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการใช้งานและมีค่าความจุความร้อนที่ค่อนข้างสูง โดยทั่วไป ประเภทของวัสดุเก็บความร้อนสามารถแบ่งออกเป็นสองกลุ่มใหญ่ๆ ดังนี้

2.1.1 สารอนินทรีย์ (Inorganic compounds)

วัสดุเก็บความร้อนในกลุ่มสารอนินทรีย์ที่นิยมใช้ คือ เกลือที่มีน้ำ (Hydrate salts) เช่น เกลือ โซเดียมซัลเฟต และแคลเซียมคลอไรด์ โดยข้อดีของสารกลุ่มนี้ คือ มีค่าความจุความร้อน หรือค่าความร้อนแฝงที่สูง แต่มีข้อเสีย คือ เกิดการเย็นตัวยิ่งยวดมาก และเกิดการจับกันเป็นผลึกในระหว่างการใช้งาน ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเก็บพลังงานลดลง

2.1.2 สารอินทรีย์ (Organic compounds)

วัสดุเก็บความร้อนในกลุ่มสารอินทรีย์สามารถแบ่งออกเป็นสองประเภท คือ กลุ่มที่ไม่ใช่พาราฟิน (Non-paraffin) เช่น พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol) และกลุ่มพาราฟิน (Paraffin) ซึ่งเป็นกลุ่มที่สายโซ่คาร์บอนยึดกันด้วยพันธะเดี่ยว เช่น ออกตะเดเคน เฮกซะเดเคน และเตตระเดเคน วัสดุเก็บความร้อนกลุ่มพาราฟินเป็นกลุ่มที่ได้รับความสนใจ และนิยมนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก เนื่องจากไม่เป็นพิษ ไม่เกิดการกัดกร่อน มีราคาถูก มีค่าความร้อนแฝงสูง และมีช่วงอุณหภูมิการใช้งานที่กว้าง ดังตารางที่ 2.1 อย่างไรก็ตาม การใช้งานพาราฟินโดยตรงยังมีข้อด้อย เนื่องจากมีค่าการนำความร้อนที่ต่ำ จึงถ่ายเทความร้อนได้ไม่ดี จึงได้มีการพัฒนาเพื่อเพิ่ม

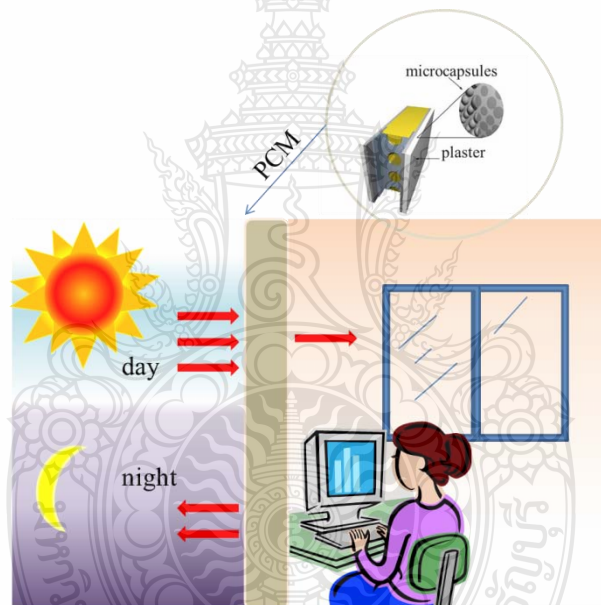
ประสิทธิภาพในการใช้งาน โดยใช้กระบวนการหุ้มสาร (Encapsulation) ด้วยวัสดุอื่น เช่น พอลิเมอร์ เป็นอนุภาคหรือแคปซูลที่มีขนาดเล็กระดับไมโครเมตรหรือนาโนเมตรจำนวนมาก ซึ่งจะทำให้มีพื้นที่ผิวมากจึงมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้งานวัสดุเก็บความร้อนโดยตรง [13] โดยแคปซูลที่เกิดขึ้นจะมีพอลิเมอร์เป็นเปลือก และมีวัสดุเก็บความร้อนเป็นแกน ทำให้สามารถป้องกันวัสดุเก็บความร้อนจากอิทธิพลของสิ่งแวดล้อม จึงสามารถยืดอายุการใช้งานให้นานขึ้นได้ด้วย

ตารางที่ 2.1 สมบัติพื้นฐานของวัสดุเก็บความร้อนกลุ่มพาราฟิน [14]

PCM name	Chemical formula	Tm (°C)	H (kJ/Kg)	k (W/m K)	ρ (kg/m ³)	Cp (kJ/kg)
n-Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	-12	216	0.21(s), 0.21(l)	750	n.a.
n-Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	-6	n.a.	n.a.	756	n.a.
n-Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	4.5-5.6	231	n.a.	771	n.a.
n-Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	10	207	0.17	768	n.a.
n-Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	18.2	238	0.21(s)	774	n.a.
n-Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	22	215	n.a.	778	n.a.
n-Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	28.2	245	0.35(s), 0.15(l)	814(s), 775(l)	2.14(s), 2.16(l)
n-Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	31.9	222	0.21(s)	912(s), 769(l)	n.a.
n-Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	37	247	n.a.	n.a.	n.a.
n-Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	41	215	n.a.	n.a.	n.a.
n-Docosane	C ₂₂ H ₄₆	44	249	n.a.	n.a.	n.a.
n-Tetracosane	C ₂₃ H ₄₈	47	234	n.a.	n.a.	n.a.
n-Pentacosane	C ₂₄ H ₅₀	51	255	n.a.	n.a.	n.a.
n-Hexacosane	C ₂₅ H ₅₂	54	238	n.a.	n.a.	n.a.
n-Heptacosane	C ₂₆ H ₅₄	56	257	0.21(s)	770	n.a.
n-Octacosane	C ₂₇ H ₅₆	59	236	n.a.	773	n.a.
n-Nonacosane	C ₂₈ H ₅₈	61	255	n.a.	910(s), 765(l)	n.a.

คำอธิบาย: Cp: Specific heat (kJ/kg), H: Latent heat (kJ/kg), k: Thermalconductivity (W/mK), Tm: Meltingtemperature (1C), ρ : Density (kg/m³)

เนื่องจากวัสดุเก็บความร้อนสามารถดูดและคายความร้อนได้จึงได้รับความนิยมในการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ เช่น ใช้ในการควบคุมอุณหภูมิของอาคารควบคู่กับการใช้เครื่องปรับอากาศ [15-17] ดังภาพที่ 2.1 ซึ่งจะควบคุมอุณหภูมิในอาคารโดยทำหน้าที่ดูดซับพลังงานความร้อนเมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมสูงกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของวัสดุเก็บความร้อนทำให้สามารถลดปริมาณความร้อนที่เข้าสู่ตัวอาคารได้ และเมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมต่ำกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของวัสดุเก็บความร้อนก็จะคายพลังงานความร้อนออกมาซึ่งจะช่วยลดการใช้พลังงานสำหรับเครื่องปรับอากาศ ใช้ในการเตรียมผ้าปรับสภาพความร้อน โดยการเคลือบหรือผสมแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนบนผ้าหรือเส้นใย จะช่วยให้ผู้สวมใส่เสื้อผ้ารู้สึกเย็นสบาย [18-20] และใช้ในการเก็บพลังงานแสงอาทิตย์ [21] ซึ่งมีมากในตอนกลางวัน เพื่อเป็นพลังงานสำรองไว้ใช้ในตอนกลางคืน เป็นต้น



ภาพที่ 2.1 การใช้งานแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนเป็นวัสดุควบคุมอุณหภูมิภายในอาคาร

2.2 กระบวนการหุ้มสาร

กระบวนการหุ้มสารที่ต้องการไว้ภายใน โดยมีเปลือกห่อหุ้มไว้ภายนอก หรือการเอนแคปซูเลชัน โดยทั่วไปแบ่งออกเป็นสองประเภท คือ เทคนิคการหุ้มทางเคมี และทางกายภาพ

2.2.1 เทคนิคการหุ้มทางเคมี

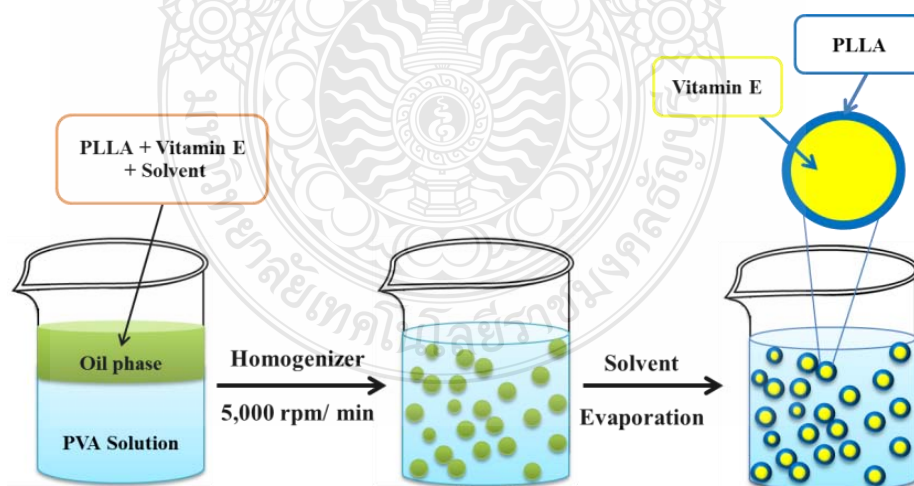
เทคนิคการหุ้มสารทางเคมีมีหลายเทคนิคด้วยกัน เช่น เทคนิคโคอะเซอเวชัน (Coacervation) เทคนิคการระเหยตัวทำละลาย (Solvent evaporation) เทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์ระหว่างรอยต่อที่ผิว (Interfacial polymerization) และเทคนิคการสังเคราะห์จากมอนอเมอร์ (Monomer polymerization) โดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายใน

2.2.1.1 เทคนิคโคอะเซอเวชัน

เป็นเทคนิคการหุ้มสารที่อาศัยหลักการนำสารที่ต้องการหุ้มมากระจายตัวในสารละลายพอลิเมอร์ที่ต้องการให้เป็นเปลือก จากนั้น เปลี่ยนสมบัติของตัวทำละลายของพอลิเมอร์ โดยการเติมเกลือ เพิ่มอุณหภูมิ หรือเติมตัวทำละลายตัวอื่นที่ไม่ละลายพอลิเมอร์ลงไปเพื่อให้พอลิเมอร์เคลื่อนที่มาเกาะที่ผิวของสารที่ต้องการหุ้ม ทำให้เกิดเป็นแคปซูล [22-24]

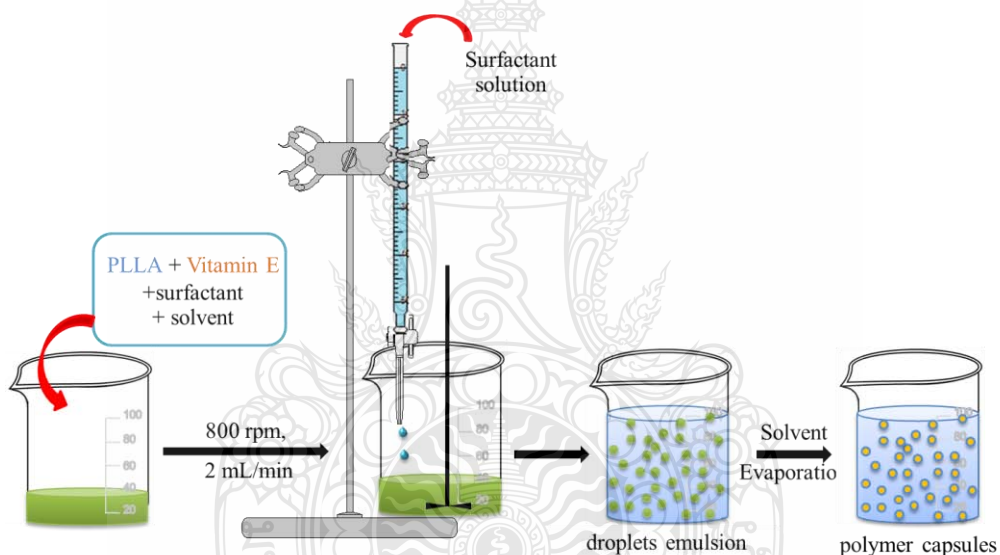
2.2.1.2 เทคนิคการระเหยตัวทำละลาย

เป็นเทคนิคที่ง่าย สะดวก และต้นทุนต่ำ โดยมีหลักในการเตรียม คือ นำสารที่ต้องการหุ้มผสมกับพอลิเมอร์ด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปปั่นในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิว จะได้หยดสารละลายพอลิเมอร์ที่กระจายตัวในน้ำ เมื่อระเหยตัวทำละลายออกทำให้พอลิเมอร์เคลื่อนที่ออกมาเป็นเปลือกหุ้มสารที่ต้องการไว้ภายใน โดยพอลิเมอร์จะต้องมีความชอบน้ำมากกว่าสารที่ต้องการหุ้มจึงจะเกิดการหุ้มได้สมบูรณ์ เช่น การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดแคปซูลหุ้มวิตามินอี [6] ดังภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดแคปซูลหุ้มวิตามินอีโดยใช้เทคนิคการระเหยตัวทำละลาย

ในเทคนิคการระเหยตัวทำละลายจะต้องเลือกพอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำมากกว่าสารแกนกลางจึงจะสามารถเกิดการแยกวัฏภาคของพอลิเมอร์และสารที่จะหุ้มได้และจะทำให้พอลิเมอร์เคลื่อนที่ออกมาเป็นเปลือกหุ้มสารที่ต้องการหุ้มเป็นแกนไว้ภายใน พอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคนี้จะมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตร ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมหดยคสารละลายพอลิเมอร์ เช่น การใช้ไฮโมจิโนเซอร์ในการปั่นเตรียมหดยคจะได้หดยคสารละลายพอลิเมอร์และแคปซูลขนาดไมโครเมตรและมีการกระจายตัวของขนาดแคปซูลที่กว้าง และหากต้องการให้ขนาดของพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้มีขนาดเล็กลงและมีการกระจายตัวที่แคบสามารถใช้เทคนิคการเตรียมหดยคสารอินทรีย์เฉพาะ เช่น การเตรียมหดยคแบบกลับวัฏภาค (Phase inversion emulsification) [25-27] ในการเตรียมหดยคสารอินทรีย์ร่วมกับเทคนิคการระเหยตัวทำละลายในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลได้ ดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 การหุ้มสาร โดยใช้เทคนิคการระเหยตัวทำละลาย โดยการเตรียมหดยคสารอินทรีย์แบบกลับวัฏภาค

2.2.1.3 เทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์ระหว่างรอยต่อที่ผิว

สำหรับเทคนิคนี้แบ่งออกเป็นสองแบบที่สำคัญ คือ การสังเคราะห์แบบควบแน่น (Condensation polymerization) และการสังเคราะห์แบบอินซิทู (In situ polymerization) ซึ่งมีหลักการที่แตกต่างกัน คือ การสังเคราะห์แบบควบแน่น ระบบประกอบด้วยมอนอเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำละลายอยู่กับสารที่จะหุ้ม ทำให้เป็นหยดในระบบกระจาย จากนั้นเติมมอนอเมอร์ที่ชอบน้ำและตัวเริ่ม

ปฏิกิริยาลงไป การพอลิเมอไรเซชันระหว่างมอนอเมอร์สองชนิดจะเกิดขึ้นที่บริเวณผิวรอยต่อของหยดมอนอเมอร์เกิดเป็นเปลือกแคปซูล [28] ส่วนการสังเคราะห์แบบอินซิทู จะทำการเตรียมสารแยกออกเป็นสองส่วน ส่วนแรกเป็นการเตรียมสารที่จะหุ้มให้เป็นหยดอยู่ในระบบกระจาย และอีกส่วนจะเป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์เพื่อนำมาใช้เป็นเปลือก จากนั้น นำมาผสมกันในสภาวะที่เหมาะสมจะเกิดเป็นพอลิเมอร์แคปซูล โดยอาศัยความแตกต่างระหว่างประจุของทั้งสองส่วน [29, 30]

2.2.1.4 เทคนิคการสังเคราะห์จากมอนอเมอร์

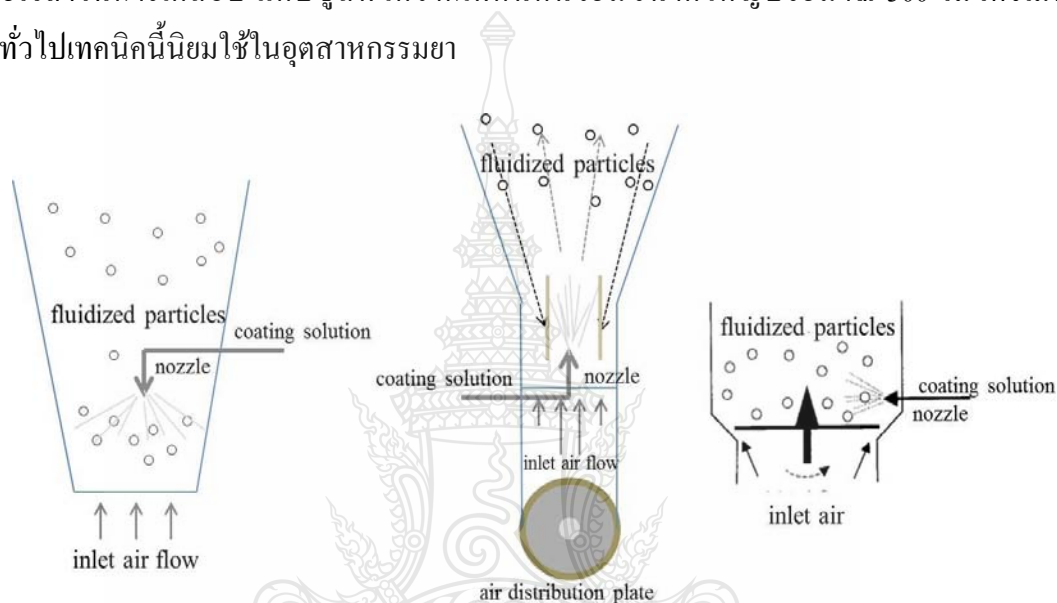
เป็นเทคนิคที่ใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายในในการเกิดเป็นแคปซูลโดยมีหลักการที่สำคัญคือ ในระบบจะแบ่งออกเป็นสองวัฏภาคที่สำคัญ คือ วัฏภาคอินทรีย์ และวัฏภาคต่อเนื่องซึ่งนิยมใช้น้ำ วัฏภาคอินทรีย์ประกอบด้วย มอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยา และสารที่ต้องการหุ้มผสมเป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้เป็นหยดกระจายตัวในวัฏภาคต่อเนื่องที่มีน้ำกับสารลดแรงตึงผิว เมื่อทำการสังเคราะห์เกิดเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ขึ้นภายในหยดของวัฏภาคอินทรีย์ ความสามารถในการละลายของสายโซ่พอลิเมอร์กับมอนอเมอร์และสารที่ต้องการหุ้มภายในหยดจะลดลง เมื่อมอนอเมอร์มาต่อสายโซ่กลายเป็นพอลิเมอร์ทำให้ความยาวของสายโซ่เพิ่มมากขึ้น จนถึงความยาววิกฤตของสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้ไม่สามารถละลายด้วยกันได้อีก จะเกิดการแยกวัฏภาคขึ้นระหว่างพอลิเมอร์กับสารที่ต้องการหุ้ม โดยพอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำมากกว่าจะเคลื่อนที่ออกไปด้านนอกทำหน้าที่เป็นเปลือก และสารที่ต้องการหุ้มเป็นแกนอยู่ภายใน การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิคนี้จะต้องพิจารณาค่าแรงตึงระหว่างผิว (Interfacial tension) ของพอลิเมอร์กับน้ำเปรียบเทียบกับสารที่ต้องการหุ้มโดยค่าแรงตึงระหว่างผิวของพอลิเมอร์กับน้ำจะต้องมีค่าต่ำกว่าของสารที่ต้องการหุ้มกับน้ำ เทคนิคการสังเคราะห์จากมอนอเมอร์ที่นิยม คือ กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [7, 8] และแบบมินิมัลชัน [9, 10] ซึ่งมีกลไกคล้ายกัน คือ เกิดพอลิเมอไรเซชันในหยดแต่ละได้แคปซูลที่มีขนาดต่างกัน โดยการสังเคราะห์แบบแขวนลอยจะได้แคปซูลขนาดไมโครเมตรส่วนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชันจะได้แคปซูลขนาดนาโนเมตร

2.2.2 เทคนิคการหุ้มทางกายภาพ

สำหรับการหุ้มด้วยเทคนิคทางกายภาพมีอยู่ด้วยกันหลายเทคนิค เช่น การเคลือบโดยเทคนิคฟลูอิดไดส์เบด (Fluidized bed coating) และการอบแห้งพ่นฝอย (Spray drying technique)

2.2.2.1 การเคลือบโดยเทคนิคฟลูอิดไดส์เบด

เทคนิคนี้อาศัยหลักการเคลือบที่บริเวณผิวของอนุภาคของแข็งโดยการพ่นด้วยสารเคลือบในห้องอบแห้ง จากนั้น ระเหยตัวทำละลายที่อยู่ในสารเคลือบทำให้สารเคลือบเกาะติดอยู่ที่ผิวของอนุภาคของแข็ง การพ่นสารเคลือบสามารถพ่นได้ทั้งทางด้านบน ด้านล่าง และแบบแนวเส้นสัมผัส [31-33] ดังภาพที่ 2.4 ซึ่งสามารถควบคุมความหนาของชั้นเคลือบได้โดยการกำหนดระยะเวลาในการเคลือบ แคปซูลที่ได้จากเทคนิคนี้จะมีขนาดใหญ่ประมาณ 500 ไมโครเมตร โดยทั่วไปเทคนิคนี้นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยา

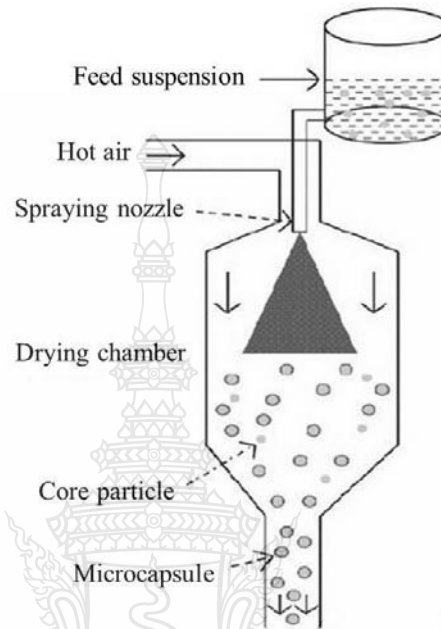


ภาพที่ 2.4 การเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดส์เบด [31]

2.2.2.2 เทคนิคการอบแห้งพ่นฝอย

เทคนิคนี้นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมยา และอาหาร เนื่องจากเครื่องมือหาใช้ง่าย และต้นทุนการผลิตของวิธีนี้ต่ำกว่าวิธีอื่นๆ โดยมีหลักการคือ เริ่มต้นผสมสารที่ต้องการจะหุ้มและสารละลายที่ใช้เคลือบเข้าด้วยกัน จากนั้น นำไปเข้าเครื่องอบแห้งพ่นฝอย (Spray dryer) แล้วทำการพ่นออกมา ระเหยตัวทำละลายออกด้วยลมร้อนที่อุณหภูมิสูง สารละลายที่ใช้เคลือบจะกลายเป็นของแข็งหุ้มสารที่เป็นแกนไว้ภายใน [3-5] ดังภาพที่ 2.5 แต่เทคนิคนี้จะมีข้อเสีย คือ มีการสูญเสียสารแกนกลางไปบางส่วน ถ้าสารแกนกลางเป็นสารที่สามารถระเหยได้เร็ว เช่น น้ำมันหอมระเหย หรือ วิตามินต่างๆ นอกจากนี้หากสารแกนกลางมีจุดเดือดต่ำทำให้

ระหว่างการพ่นแห้งสารแกนกลางอาจติดอยู่ที่ผิวภายนอกของพอลิเมอร์แคปซูลซึ่งอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาในผลิตภัณฑ์ที่นำไปใช้ได้ โดยทั่วไปอนุภาคที่เตรียมได้จากเทคนิคนี้จะมีขนาดประมาณ 10-100 ไมโครเมตร



ภาพที่ 2.5 เทคนิคการอบแห้งแบบพ่นฝอย [3]

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้น เทคนิคการหุ้มสารที่นิยมใช้มีอยู่ด้วยกันหลายวิธีซึ่งมีหลักการที่แตกต่างกัน ดังนั้น ในการหุ้มสารที่สนใจให้เป็นแคปซูลจะต้องเลือกวิธีการที่เหมาะสมซึ่งขึ้นกับปัจจัยต่างๆหลายปัจจัย เช่น สมบัติของสารที่ต้องการหุ้ม พอลิเมอร์ที่ใช้เป็นเปลือก ลักษณะและขนาดของแคปซูลที่ต้องการ และวัตถุประสงค์ของการนำแคปซูลไปใช้งาน เป็นต้น ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เทคนิคการสังเคราะห์จากมอนอเมอร์ด้วยกระบวนการแบบแขวนลอยและมินิมัลชัน โดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายใน เนื่องจากสามารถเตรียมแคปซูลทั้งขนาดระดับไมโครเมตรและนาโนเมตรและเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการหุ้มวัสดุเก็บความร้อน และสามารถเตรียมเปลือกเป็นพอลิเมอร์แบบโครงสร้างแห็งซึ่งมีความแข็งแรงได้

2.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์

กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบเนื้อเดียว (Homogeneous system) และระบบเนื้อผสม (Heterogeneous system)

2.3.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบเนื้อเดียว

ในกระบวนการสังเคราะห์นี้ ทั้งก่อนและหลังการสังเคราะห์สารในระบบจะต้องเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ การสังเคราะห์แบบบัลค์ (Bulk polymerization) ในระบบจะมีเพียงมอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยา ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้มีความบริสุทธิ์สูง แต่มีข้อเสีย คือ ในระบบการสังเคราะห์จะมีความหนืดสูงจึงมีการถ่ายเทความร้อนต่ำทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงในระหว่างการสังเคราะห์ได้ ส่วนกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย (Solution polymerization) ในระบบจะประกอบด้วยมอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยา และตัวทำละลายที่เหมาะสม การสังเคราะห์ในระบบนี้จะมีการถ่ายเทความร้อนได้ดีกว่ากระบวนการสังเคราะห์แบบบัลค์ อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้มีการใช้ตัวทำละลายที่ค่อนข้างมากจึงจำเป็นต้องกำจัดตัวทำละลายก่อนนำไปใช้งาน

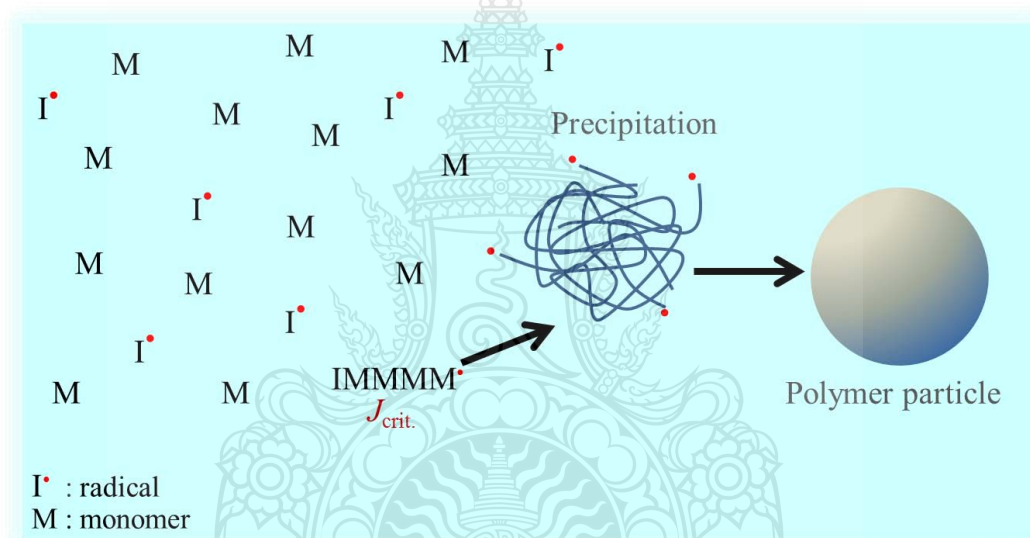
2.3.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบเนื้อผสม

การสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบนี้ได้รับความนิยมมากในอุตสาหกรรม เนื่องจากได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสามารถนำอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้ไปใช้โดยตรง และใช้น้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่องทำให้ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม [34] การสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบเนื้อผสมสามารถแบ่งออกเป็น 6 แบบ คือ

- 1) การสังเคราะห์แบบกระจาย (Dispersion polymerization)
- 2) การสังเคราะห์แบบตกตะกอน (Precipitation polymerization)
- 3) การสังเคราะห์แบบแขวนลอย (Suspension polymerization)
- 4) การสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน (Miniemulsion polymerization)
- 5) การสังเคราะห์แบบไมโครอิมัลชัน (Microemulsion polymerization)
- 6) การสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization)

โดยแต่ละเทคนิคจะมีกลไกการเกิดอนุภาคที่แตกต่างกันออกไป การสังเคราะห์แบบกระจายและแบบตกตะกอนจะมีกลไกการเกิดอนุภาคที่คล้ายคลึงกัน คือ เป็นแบบเอกพันธ์

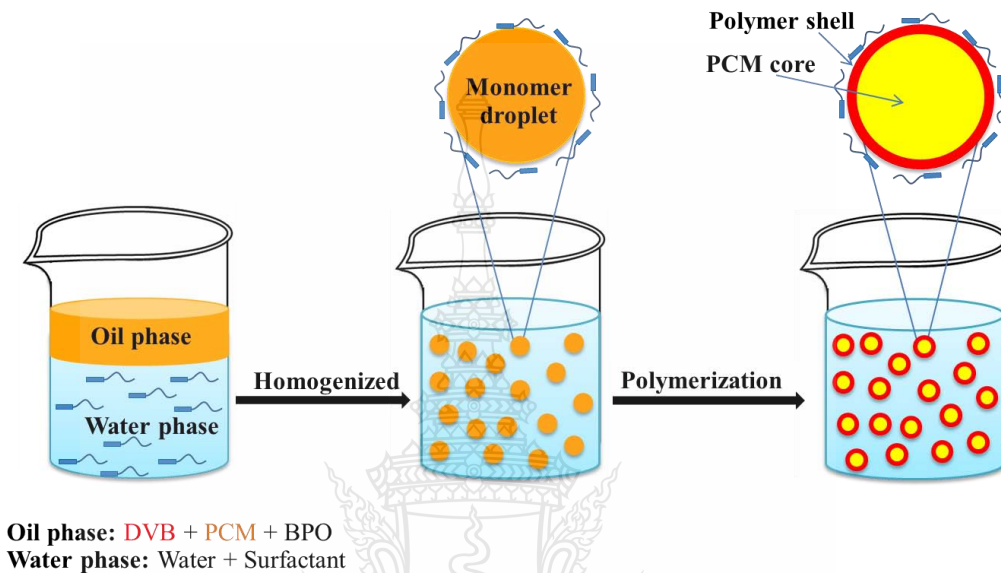
(Homogeneous nucleation) แต่แตกต่างกัน คือ การสังเคราะห์แบบตกตะกอนจะไม่ใช่สารลดแรงตึงผิว ส่วนการสังเคราะห์แบบกระจายจะมีการเติมสารลดแรงตึงผิวลงไปในวัฏภาคต่อเนื่องเพื่อป้องกันการรวมตัวของอนุภาค เริ่มต้นการสังเคราะห์ มอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยา และวัฏภาคต่อเนื่องจะละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อทำการสังเคราะห์ มอนอเมอร์จะเปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์โดยจะต่อสายโซ่ไปเรื่อยๆ จนถึงความยาวสายโซ่วิกฤต ($J_{critical}$; J_{crit}) พอลิเมอร์จะรวมตัวกัน โดยหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (ไม่มีขั้ว) เข้าด้านใน และส่วนที่ชอบน้ำ (มีขั้ว) ออกด้านนอก เกิดเป็นอนุภาคและตกตะกอนลงมา เรียกการเกิดอนุภาคแบบนี้ว่า การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ [35] ดังภาพที่ 2.6 อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบกระจายจะมีขนาดเล็กกว่าแบบตกตะกอน เนื่องจากในระบบมีสารลดแรงตึงผิวที่ช่วยป้องกันการรวมตัวระหว่างอนุภาคพอลิเมอร์



ภาพที่ 2.6 กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์

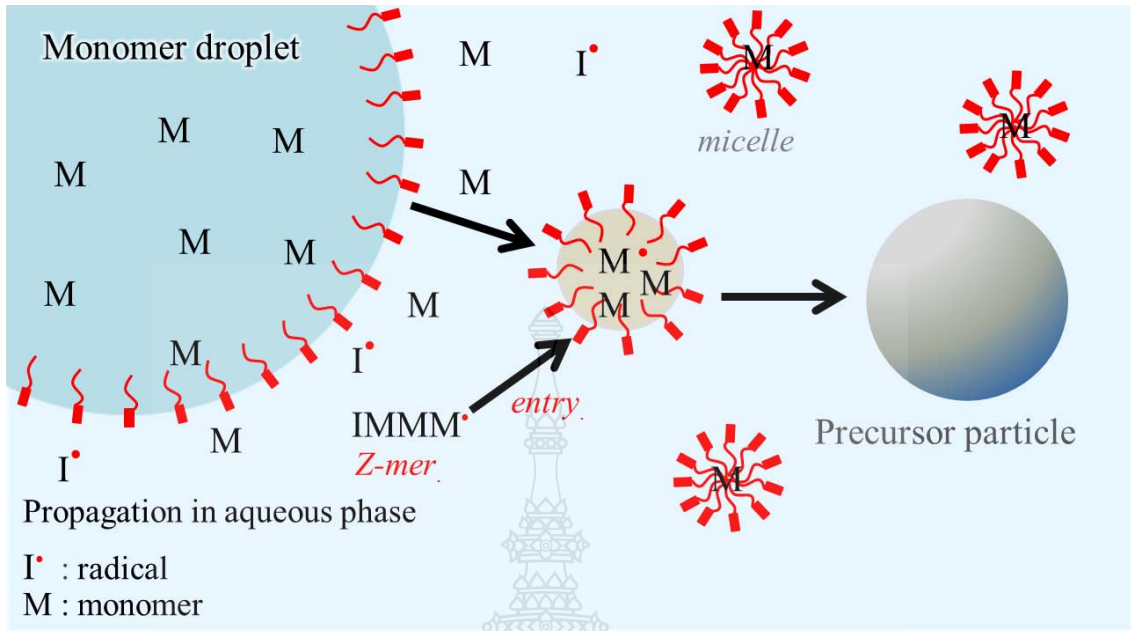
การสังเคราะห์แบบแขวนลอย และแบบมินิมัลชันมีกลไกการเกิดอนุภาคเหมือนกัน คือ เกิดในหยดมอนอเมอร์ (Droplet nucleation) [35] ดังภาพที่ 2.7 เริ่มต้น ทำการเตรียมหยดมอนอเมอร์ที่มีตัวเริ่มปฏิกิริยาละลายอยู่โดยการปั่นด้วยแรงเหวี่ยงสูง จะได้หยดมอนอเมอร์ที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่องที่มีสารลดแรงตึงผิว จากนั้นจะเกิดการพอลิเมอไรเซชันขึ้นภายในหยดมอนอเมอร์เกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีขนาดระดับไมโครเมตรสำหรับการสังเคราะห์แบบแขวนลอย แต่การสังเคราะห์แบบมินิมัลชันจะมีการเติมสารไม่มีขั้วสูง (Hydrophobe) เพื่อป้องกันการรวมตัวของหยด

มอนอเมอร์ที่มีขนาดระดับนาโนเมตรด้วย อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จะมีขนาดในระดับนาโนเมตร ส่วนการสังเคราะห์แบบไมโครอิมัลชันจะไม่ใช้การปั่นด้วยแรงเฉือนสูงแต่จะใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นสูงมาก ส่งผลให้ขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์แบบนี้มีขนาดต่ำกว่า 100 นาโนเมตร



ภาพที่ 2.7 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลโดยกลไกการเกิดอนุภาคภายในหยดมอนอเมอร์

สำหรับการสังเคราะห์แบบอิมัลชันจะมีการเติมสารลดแรงตึงผิวปริมาณมากกว่าความเข้มข้นวิกฤตในการเกิดไมเซลล์ (Critical micelle concentration; CMC) จึงเกิดการรวมตัวกันเป็นไมเซลล์ขนาดเล็กๆจำนวนมากในวัฏภาคต่อเนื่องและตัวเริ่มปฏิกิริยาจะละลายในวัฏภาคต่อเนื่อง ในขณะที่ปั่นมอนอเมอร์จะเกิดเป็นหยด และมอนอเมอร์บางส่วนที่สามารถละลายน้ำได้จะเริ่มต่อสายโซ่จนถึงจุดที่มีความไม่มีขั้วเพียงพอจะได้โพลิโเมอร์ที่เรียกว่า Z-mer จะเคลื่อนที่เข้าไปอยู่ในไมเซลล์และเกิดการสังเคราะห์ต่อภายในไมเซลล์ โดยหยดมอนอเมอร์จะทำหน้าที่เป็นแหล่งจ่ายมอนอเมอร์ (Monomer supply) เรียกว่า การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์แบบไมเซลล์ (Micellar nucleation) [35] ดังภาพที่ 2.8 ส่วนในกรณีที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวหรือใช้ที่ปริมาณต่ำกว่าความเข้มข้นวิกฤตจะมีลักษณะการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์คล้ายกับการสังเคราะห์แบบตกตะกอนและแบบกระจาย



ภาพที่ 2.8 กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์

2.4 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์

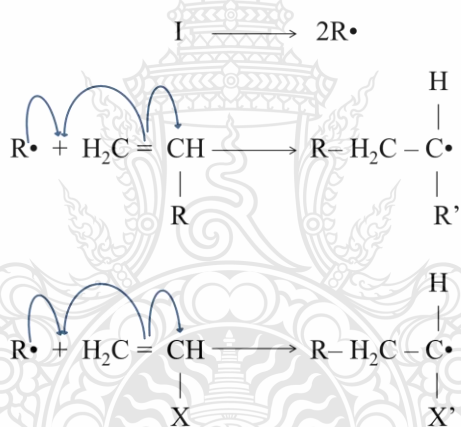
กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยทั่วไปสามารถจำแนกได้สองแบบ คือ การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบขั้น (Step growth) และแบบลูกโซ่ (Chain growth) ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบขั้น มอนอเมอร์ต้องมีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้พันธะโควาเลนต์มาเชื่อมต่อกัน หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาจะมีการกำจัดสารที่มีโมเลกุลเล็กออกมา เช่น น้ำ และ แอมโมเนีย ส่วนกลไกการสังเคราะห์แบบลูกโซ่เป็นการสังเคราะห์โดยอาศัยการต่อกันของมอนอเมอร์ผ่านจุดว่องไวปฏิกิริยา (Active site) กลไกการสังเคราะห์นี้สามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภทตามลักษณะของสารที่ว่องไวปฏิกิริยา (Active species) ได้แก่ การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกแบบแคทไอออนิก (Cationic polymerization) ซึ่งตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเป็นประจุบวก การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกแบบแอนไอออนิก (Anionic polymerization) ซึ่งตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นประจุลบ และการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกแบบอนุมูลอิสระ (Free radical polymerization) ซึ่งพบว่าได้รับความนิยมในทางอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ในระบบที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ ทนต่อสารปนเปื้อน และสามารถทำปฏิกิริยาได้

ดีกว่ากลไกอื่นๆ ในการสังเคราะห์ด้วยกลไกแบบอนุมูลอิสระแบ่งออกเป็นสองแบบ คือ แบบดั้งเดิม (Conventional free radical polymerization) และแบบคอนโทรล/ลิฟวิง (Controlled/living radical polymerization; CLRP) ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

2.4.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม

ในกลไกแบบนี้ตัวเริ่มปฏิกิริยาจะเกิดการแตกตัวให้อนุมูลอิสระ และเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์เกิดการต่อสายโซ่ การเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดขึ้นโดยการเพิ่มมอนอเมอร์เข้าที่ปลายสายโซ่โมเลกุลที่มีอนุมูลอิสระเป็นตำแหน่งที่ว่างไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Free radical active site) มอนอเมอร์ที่สามารถเกิดการสังเคราะห์ด้วยกลไกนี้ได้ คือ ไวนิลมอนอเมอร์ (Vinyl monomer: $\text{CH}_2=\text{CHX}$) กลไกการสังเคราะห์แบ่งเป็น 3 ขั้นตอน คือ

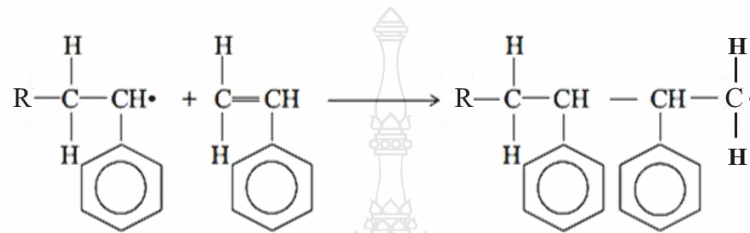
1) ขั้นเริ่มต้น (Initiation) ตัวเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ จากนั้น มอนอเมอร์เข้ามาทำปฏิกิริยาทำให้เกิดมอนอเมอร์ที่มีจุดว่างไว (Active monomer formation) ดังสมการที่ 2.1



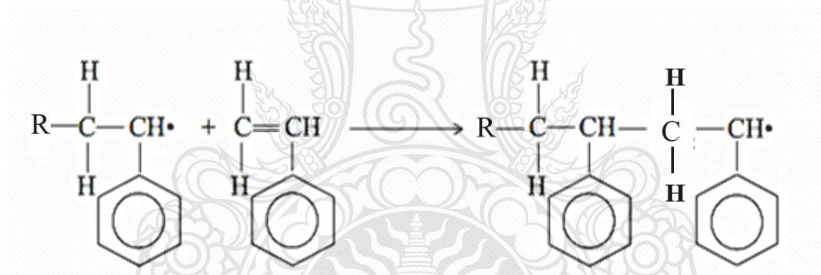
.....2.1

การแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระของตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์นั้นมีหลายประเภท เช่น ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยความร้อน (Thermal initiator) ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox initiator) และแตกตัวด้วยแสง (Photo initiator) ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยความร้อนส่วนมากจะเป็นสารประกอบออกไซด์ เช่น ไดอะเซทิลเปอร์ออกไซด์ (Diacetyl peroxide) และเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide) ส่วนตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์ ได้แก่ สารประเภทเปอร์ออกไซด์ไดซัลเฟต เช่น โพแทสเซียมเปอร์ออกไซด์ไดซัลเฟต (Potassium peroxide disulfate) ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยแสง ได้แก่ สารประเภทเบนโซอิลอีเทอร์ (Benzoyl ether)

2) ขั้นตอนการแผ่ขยาย (Propagation) เกี่ยวข้องกับการเพิ่มขนาดของสายโซ่พอลิเมอร์ โดยมอนอเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระจะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตัวอื่นๆ อย่างรวดเร็วโดยการยึดเหนี่ยวด้วยพันธะโควาเลนต์ทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างมอนอเมอร์มีสองรูปแบบ คือ แบบหัวต่อหัว (Head to head) ดังสมการที่ 2.2 (a) และแบบหัวต่อหาง (Head to tail) ดังสมการที่ 2.2 (b)



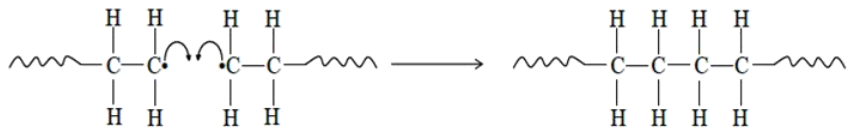
.....2.2 (a)



.....2.2 (b)

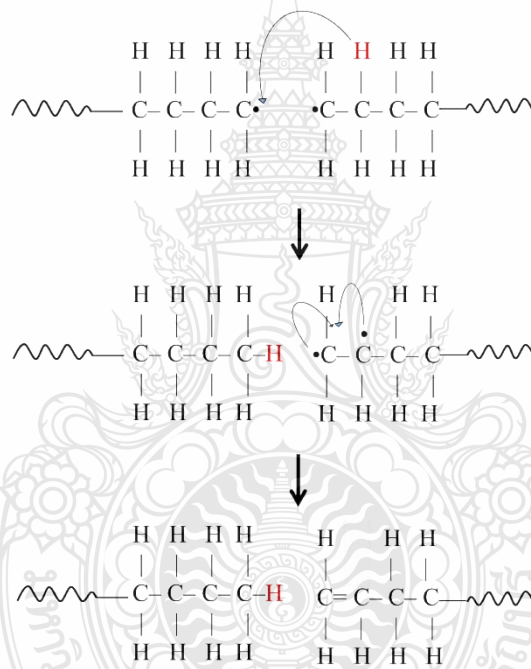
3) ขั้นตอนการสิ้นสุด (Termination) เป็นขั้นตอนสุดท้าย ซึ่งจะเป็นการชนกันของสายโซ่บริเวณที่มีจุดว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาโดยมีกลไกการเกิดสองรูปแบบ คือ กลไกการรวมตัว (Combination mechanism) และกลไกการแยกส่วน (Disproportional mechanism)

กลไกการรวมตัวเกิดจากอนุมูลอิสระที่ปลายของสองสายโซ่โมเลกุลมารวมกัน (Coupling) ทำให้สองสายโซ่โมเลกุลที่กำลังเจริญเติบโตรวมเป็นหนึ่งโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น โดยมีการรวมตัวกันแบบหัวต่อหัวดังสมการที่ 2.3 (a)



.....2.3 (a)

สำหรับกลไกการแยกส่วน การสิ้นสุดเกิดจากมอนอเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระกำลังแผ่ขยายจะให้โปรตอน (H) แก่โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่กำลังแผ่ขยายอีก โมเลกุลหนึ่ง ทำให้ได้พอลิเมอร์สองโมเลกุลที่มีความยาวเท่าเดิม โดยปลายของโมเลกุลที่ถูกย้ายไฮโดรเจนอะตอมออกไปจะมีพันธะคู่ติดอยู่ และอีก โมเลกุลมีเฉพาะพันธะเดี่ยว โครงสร้างดังสมการที่ 2.3 (b)



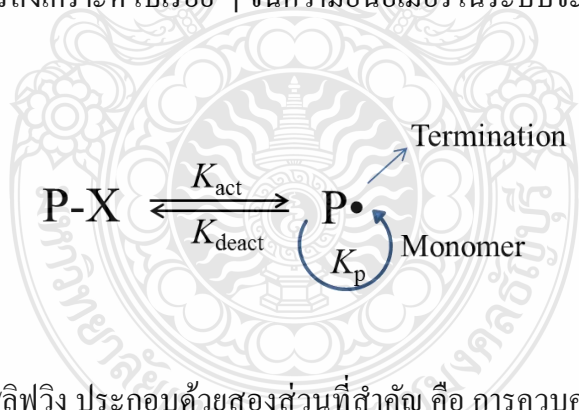
.....2.3 (b)

โดยทั่วไปการชนกันสามารถเกิดขึ้นทั้งสองแบบ แต่โอกาสที่จะเกิดแบบใดได้มากกว่าขึ้นอยู่กับธรรมชาติของมอนอเมอร์ และสถานะในการสังเคราะห์ เช่น การสังเคราะห์สไตรีนมอนอเมอร์มักเกิดแบบรวมตัวมากกว่า แต่เมทิลเมทาคริลेटมอนอเมอร์เกิดแบบแยกส่วนได้มากกว่า

อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมยังมีข้อจำกัดเนื่องจากอนุมูลอิสระมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงทำให้มีโอกาสในการชนกันและเกิดการสิ้นสุดปฏิกิริยาได้มาก จึงไม่สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อนได้ รวมถึงไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแต่ละสายโซ่ได้ พอลิเมอร์ที่ได้จึงมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง

2.4.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง

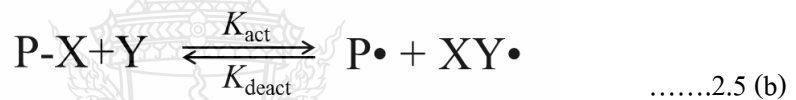
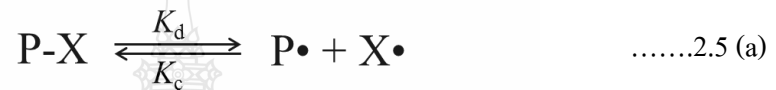
เพื่อแก้ปัญหาของการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม ในช่วงประมาณสิบกว่าปีที่ผ่านมา จึงได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งขึ้น โดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งจะได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ สามารถทำนายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ และสามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างที่แน่นอนและซับซ้อนได้ [34, 37] เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์และกราฟโคพอลิเมอร์ เทคนิคการสังเคราะห์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง มีกลไกในการเกิดพอลิเมอร์ คือ ในระบบการสังเคราะห์จะมีอนุมูลอิสระที่อยู่ในสภาวะไวต่อการเกิดปฏิกิริยาในการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ เรียกว่า active stage (P•) และในสภาวะที่ไม่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เรียกว่า dormant stage (P-X) ซึ่งทั้งสองสภาวะนี้จะเกิดสลับกันไปมาเป็นวัฏจักรในสภาวะสมดุลที่มีค่าคงที่เป็น K_{act} และ K_{deact} ในการไปกลับของสายโซ่และเกิดการสังเคราะห์ไปเรื่อย ๆ จนกว่ามอนอเมอร์ในระบบจะหมด ดังสมการที่ 2.4



กลไกแบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง ประกอบด้วยสองส่วนที่สำคัญ คือ การควบคุม และความมีชีวิต โดยการควบคุม หมายถึง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Number average molecular weight; M_n) ของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงเมื่อเทียบกับเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ในขณะที่การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลในแต่ละสายโซ่ของพอลิเมอร์ (M_w/M_n) จะลดลง ส่วนการมีชีวิต หมายถึง สัดส่วนของสายโซ่พอลิเมอร์ที่สามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้อีก ถ้าในระบบมีมอนอเมอร์

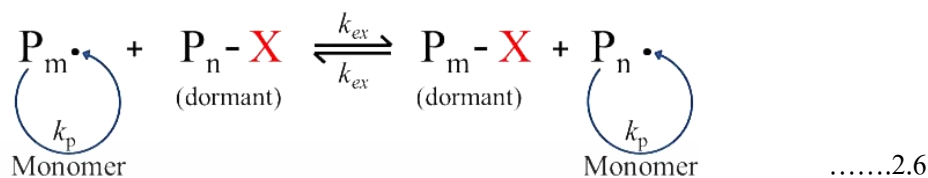
ในสัดส่วนที่สูง แสดงว่าเกิดการตายของสายโซ่พอลิเมอร์ในระบบน้อยมากทำให้กลไกการสังเคราะห์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งดีกว่าการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม โดยกลไกแบบคอนโทรล/ลิฟวิ่งสามารถแบ่งออกเป็นสองแบบ คือ

1) Persistent radical effect (PRE) แบ่งออกเป็นสองกลไกย่อย คือ กลไกการแตกตัว (Dissociation) และกลไกการรวมตัว (Combination) เช่น ในตรอกไซค์มีเดียติฟวิ่งเรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน (Nitroxide-mediated living radical polymerization; NMP) ดังสมการที่ 2.5 (a) และการโยกย้ายสายโซ่ของอะตอม เช่น อะตอมทรานสเฟอร์เรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน (Atom transfer radical polymerization; ATRP) แสดงดังสมการที่ 2.5 (b)

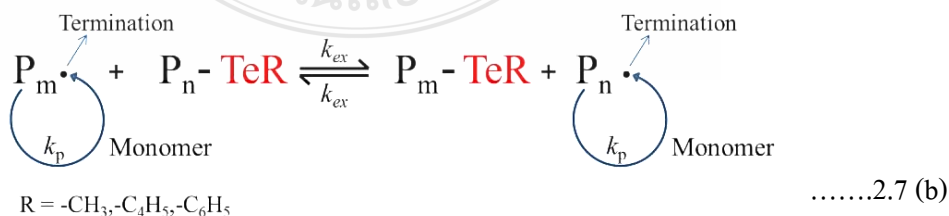
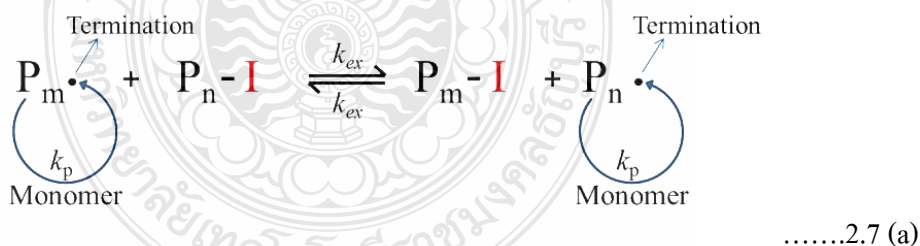


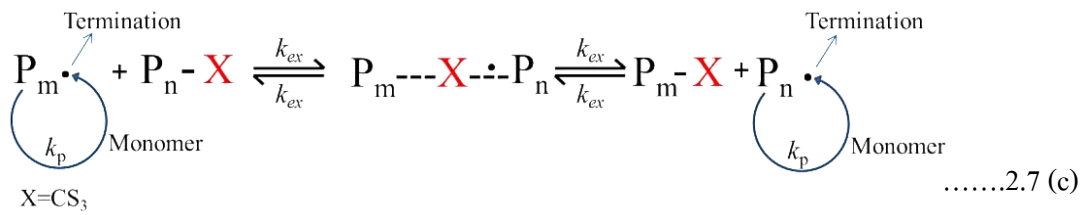
จากกลไกในช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา P-X จะเกิดการแตกตัวเมื่อได้รับความร้อนหรือเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดเป็น P• ที่พร้อมจะต่อสายโซ่พอลิเมอร์ สำหรับ X• สมการที่ 2.5 (a) และ XY• สมการที่ 2.5 (b) จะมีความเสถียร (Persistent) ซึ่งไม่สามารถต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ ไม่เกิดการสิ้นสุดด้วยตัวเอง และไม่เกิดการสิ้นสุดกับ P• แต่จะเกิดการรวมตัวกับ P• กลายเป็น P-X เท่านั้น ในขณะที่ P• สามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับทั้ง X• กลายเป็น P-X หรือเกิดการต่อสายโซ่กับตัวเองที่มีอนุมูลอิสระและกับมอนอเมอร์ ดังนั้น เมื่อเวลาผ่านไปจำนวน P• จะน้อยกว่า X• มาก ส่งผลให้โอกาสในการเกิดการสิ้นสุดของ P• ที่เกิดขึ้นมาใหม่มีน้อย P• ยังมีชีวิตและพร้อมที่จะต่อสายโซ่ได้เรื่อย ๆ จึงสามารถควบคุมการสังเคราะห์ได้ดี พอลิเมอร์จึงมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบ ในกรณีนี้จะต้องเตรียม P-X ขึ้นมาก่อนที่จะนำไปสังเคราะห์ในขั้นตอนต่อไป [34, 38]

2) Degenerative transfer (DT) แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.6



กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบนี้ ต้องมีตัวเริ่มปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้เกิดเป็นอนุมูลอิสระโดยอาศัยการแลกเปลี่ยนของ $\text{P}_m \cdot$ หรือ $\text{P}_n \cdot$ กับ $\text{P}_n - \text{X}$ หรือ $\text{P}_m - \text{X}$ ดังสมการ โดยจะเกิดการโยกย้ายสายโซ่ไปมาทั้งสองข้างของสมการคือ ในขณะที่ P_n จับกับ X เกิดเป็น $\text{P}_n - \text{X}$ มอนอเมอร์จะต่อสายโซ่กับ $\text{P}_m \cdot$ ในทางตรงกันข้าม ถ้า P_m จับกับ X เกิดเป็น $\text{P}_m - \text{X}$ มอนอเมอร์จะต่อสายโซ่กับ $\text{P}_n \cdot$ โดยสาร X อาจเป็นอะตอมหรือสารประกอบที่เกิดการโยกย้ายสายโซ่ได้ง่าย และจับกับ $\text{P}_m \cdot$ และ $\text{P}_n \cdot$ เกิดเป็นสารตัวกลางในระยะเวลาสั้นๆ จากนั้น จะสลายตัวกลับมาเป็น $\text{P}_m - \text{X}$ กับ $\text{P}_n \cdot$ หรือ $\text{P}_n - \text{X}$ กับ $\text{P}_m \cdot$ กลไกดังกล่าวจะเกิดเป็นวัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆ จนกว่ามอนอเมอร์ในระบบจะหมด กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ DT เช่น ไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน ออกาโนเทลลูเรียมมีเดียติลฟวิงแรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน (Organotellurium mediated living radical polymerization; TERP) และรีเวอสิเบิลแอดดิชันแฟรกเมนเทชันเชนทรานสเฟอร์ (Reversible addition fragmentation chain transfer; RAFT) แสดงดังสมการที่ 2.7 (a) (b) และ (c) ตามลำดับ





2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันได้มีการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนและนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายในด้านต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมทางด้านพลังงาน [39] ก่อสร้าง [40-45] สิ่งทอ [46-48] และการเกษตร [49] เนื่องจากการหุ้มวัสดุเก็บความร้อนนั้นมีข้อดี คือ เพิ่มพื้นที่ในการถ่ายเทความร้อนได้จำนวนมาก ควบคุมการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของวัสดุเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงวิภาค และป้องกันอิทธิพลของสิ่งแวดล้อมภายนอกต่อวัสดุ การเลือกใช้วัสดุเก็บความร้อนนั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของการใช้งาน และปริมาณความจุความร้อน [50, 4] จึงทำให้วัสดุเก็บความร้อนได้รับความสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน นิยมเตรียมในระบบกระจายที่มีน้ำเป็นวิภาคต่อเนื่อง โดยใช้กระบวนการต่างๆ เช่น การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มเฮกซะเดคเคน [51, 52] และออกตะเดคเคน [8] ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย การเตรียมแคปซูลของพอลิสไตรีนโคเมทิลเมทาคริเลตหุ้มพาราฟินโดยการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [4, 8] พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบนี้จะมีขนาดในระดับไมโครเมตรและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่กว้าง การสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน เช่น การเตรียมแคปซูลของพอลิสไตรีนหุ้มออกตะเดคเคน [9] และการสังเคราะห์พอลิเมทิลเมทาคริเลตหุ้มโดเดคทานอล [10] ซึ่งมีกลไกเหมือนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยแต่จะได้ขนาดของพอลิเมอร์แคปซูลในระดับนาโนเมตร ในปี ค.ศ. 1980 Otsu และคณะ [53] ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล คือ กลไกอนุโมลติสระบบคอนโทรล/ลิฟวิง ซึ่งสามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของแต่ละสายโซ่พอลิเมอร์ให้ใกล้เคียงกันได้ และสามารถออกแบบโครงสร้างของโมเลกุลที่ซับซ้อนได้ ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้นในการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านต่างๆ กลไกคอนโทรล/ลิฟวิงได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบกระจายในน้ำ ซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เช่น การนำกลไกไทรอโรกไซค์

มีเดียคลิฟวิงเรดิคัลพอลิเมอร์เซชันมาเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนในการบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน [54] แต่กลไกนี้มีการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์สูง จึงไม่เหมาะในการเตรียมระดับอุตสาหกรรม การเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ของสไตรีนและบิวทิลเมทาคริเลตในกระบวนการแบบอิมัลชันโดยใช้กลไกอะตอมทรานสเฟอร์พอลิเมอร์เซชัน [55] และการนำกลไกออกาโนเทลูเรียมีเดียคลิฟวิงเรดิคัลพอลิเมอร์เซชันมาเตรียมอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว [56] แต่เนื่องจากกลไกอะตอมทรานสเฟอร์เรดิคัลพอลิเมอร์เซชัน และออกาโนเทลูเรียมีเดียคลิฟวิงเรดิคัลพอลิเมอร์เซชัน ใช้โลหะหนักที่มีความเป็นพิษและตกค้างในสิ่งแวดล้อมเป็นตัวควบคุมสายโซ่จึงเป็นข้อด้อยของกลไกเหล่านี้ กลไกหนึ่งที่ยอมรับคือ ไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์เซชัน ซึ่งมีการใช้สารประกอบไอโอดีนที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและราคาถูกเป็นตัวควบคุมสายโซ่ โดยที่ผ่านมาได้มีการเตรียมอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตด้วยการสังเคราะห์แบบแวนดอยโดยใช้กลไกดังกล่าว [57] เป็นต้น

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ จะนำกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์เซชัน มาประยุกต์ใช้ในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลต-โค-โพลีไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนดอยและมินิอิมัลชัน เพื่อให้ได้พอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่มีประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆต่อไป



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

ชื่อสารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. ไดไวนิลเบนซีน (Divinylbenzene; DVB)	Technical, 80%	Sigma-aldrich
2. เมทิลเมทาคริเลต (Methyl methacrylate; MMA)	Reagent Plus, 99%	Sigma-aldrich
3. เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO)	Analytical reagent, 72-77%	Sigma-aldrich
4. ไอโอดิฟอร์ม (Iodoform; CHI_3)	Purity, 99%	Sigma-aldrich
5. รูบิเทอร์ม 27 (Rubitherm 27; RT 27)	Commercial grade	Rubitherm phase change material
6. 2-โพรพานอล (2-Propanol)	Analytical reagent	RCI Labscan
7. เททระไฮโดรฟูราน (Tetrahydrofuran; THF)	Analytical reagent	UNI LAB
8. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA)	Hydrolyzed, 87-90%	Sigma-aldrich

3.2 เครื่องมือ

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

ชื่ออุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope; OM)	SK-100 EB	Seek
2. เครื่องวัดการกระเจิงแสง (Dynamic light scattering; DLS)	Delsa™ Nano C	Beckman Coulter
3. ดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter; DSC)	DSC 4000	Perkin Elmer
4. เทอร์โมกราวิเมตริก อะนาไลเซอร์ (Thermogravimetric analyzer; TGA)	TGA 4000	Perkin Elmer
5. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)	JSM 5610	Jeol
6. ตู้อบลมร้อน (Hot air oven)	UNB 400	Memmert
7. อัลตราโซนิคเตเตอร์ (Ultrasonicator)	VCX 130 PB	Sonics vibra cell
8. โฮโมจีไนเซอร์ (Homogenizer)	T 25 digital ULTRA-TURR	IKA

3.3 การทดลอง

งานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์ในระบบกระจายในน้ำ ซึ่งแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้

เตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุมูลอิสระแบบคั้งเดิมและทดสอบสมบัติของไมโครแคปซูลที่เตรียมได้



ศึกษาการใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชันในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

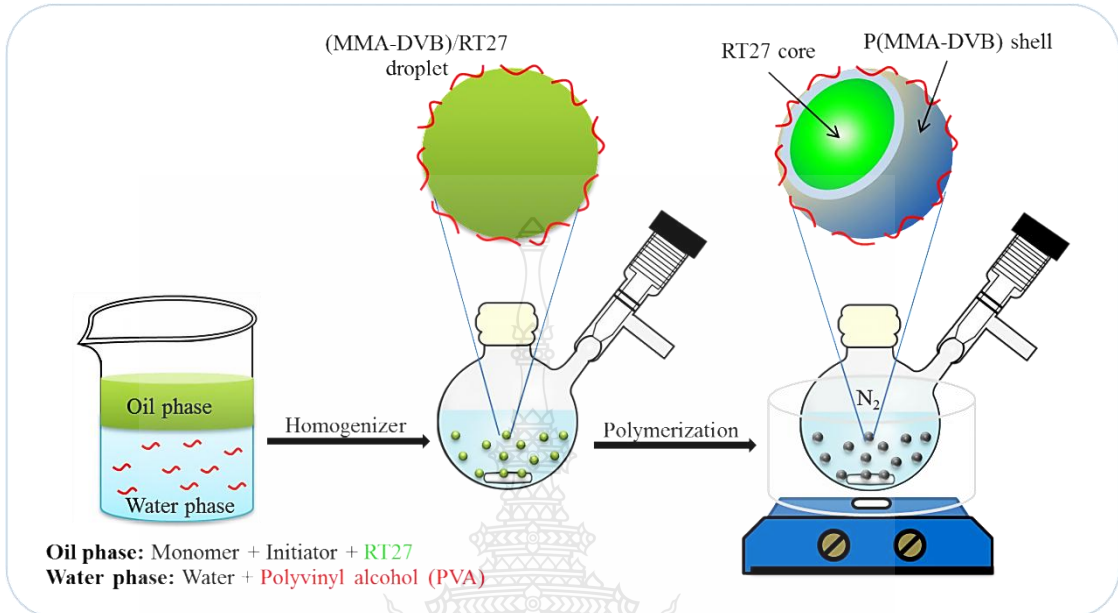


เตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชันและทดสอบสมบัติของไมโครแคปซูลที่เตรียมได้



เตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน)นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชันโดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชันและทดสอบสมบัติของนาโนแคปซูลที่เตรียมได้

3.3.1 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม



ภาพที่ 3.1 แผนภาพการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม

ในการเตรียม โคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีขั้นตอนในการสังเคราะห์ดังนี้ ผสมไดไวนิลเบนซีนมอนอเมอร์ เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ และตัวเริ่มปฏิกิริยาให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วผสมกับรูบิเทอร์ม 27 เป็นชั้นสารอินทรีย์ (Oil phase) จากนั้น เติลงในสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิว ปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยแรงเหวี่ยงสูงโดยใช้อัตราเร็วในการปั่นที่ 5,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที จะได้มีลชันของหยดมอนอเมอร์ (Monomer droplet) จากนั้น เทมีลชันของหยดมอนอเมอร์ลงในขวดก้นกลม แล้วปิดด้วยจุกยางซิลิโคน (Silicone rubber septum) ทำให้อยู่ในระบบของแก๊สไนโตรเจนโดยการปั๊มชุดสลับกับเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ แล้วเริ่มทำการสังเคราะห์โดยนำไปใส่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียส และทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จะได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ดังภาพที่ 3.1 โดยจะทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 และอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่มีผลต่อลักษณะและความแข็งแรงของเปลือกแคปซูล

3.3.1.1 การศึกษาอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27

ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่สามอัตราส่วน คือ 50:50 60:40 และ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน ที่ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังสภาวะในตารางที่ 3.3 และทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ คือ เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ (Conversion) ด้วยการชั่งน้ำหนัก (Gravimetry) ลักษณะรูปร่างของแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สมบัติทางความร้อนของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มด้วยเทอร์โมกราฟิเมตริกอะนาไลเซอร์ และดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ และขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง

ตารางที่ 3.3 อัตราส่วนการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการตั้งเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้ปริมาณของมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่แตกต่างกัน (อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน ที่ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)

สารเคมี	Monomer:RT27 (w/w%)		
	50:50	60:40	70:30
MMA (g)	1.25	1.50	1.75
DVB (g)	1.25	1.50	1.75
RT 27 (g)	2.50	2.00	1.50
BPO (g)	0.20	0.24	0.28
PVA aqueous solution (1wt%) (g)	50.00	50.00	50.00

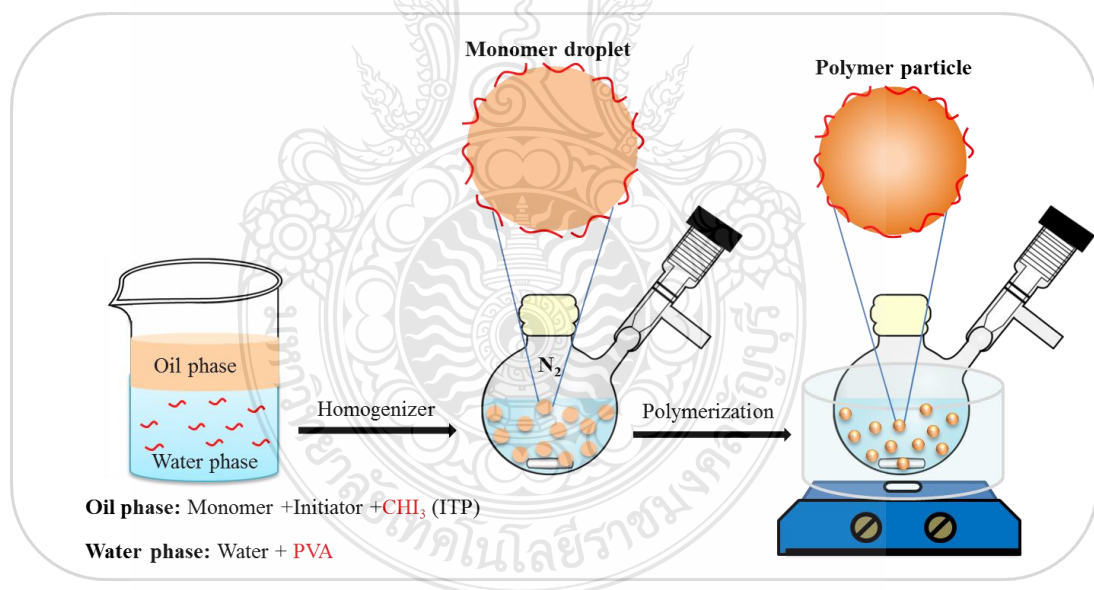
3.3.1.2 การศึกษาอัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน

ในขั้นตอนนี้จะศึกษาอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (DVB:MMA) ที่อัตราส่วน 50:50 70:30 และ 80:20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 60:40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สภาวะในการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.4 จากนั้น ทำการทดสอบสมบัติของไมโครแคปซูลที่ได้เช่นเดียวกับข้อ 3.3.1.1

ตารางที่ 3.4 อัตราส่วนในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้ม
รูปเทอร์ม 27 โดยใช้ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่อัตราส่วนต่างๆ

สารเคมี	MMA:DVB (w/w%)		
	50:50	70:30	80:20
MMA (g)	1.50	2.10	2.40
DVB (g)	1.50	0.90	0.60
RT27 (g)	2.00	2.00	2.00
BPO (g)	0.24	0.24	0.24
PVA aqueous solution (1wt%) (g)	50.00	50.00	50.00

3.3.2 การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไก ไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน



ภาพที่ 3.2 แผนภาพการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลในระบบที่มีน้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่องโดยใช้
มอนอเมอร์ที่ค่อนข้างมีความชอบน้ำนั้น จะทำให้เกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำจำนวนมาก
ซึ่งทำให้เปลือกพอลิเมอร์แคปซูลบางลงส่งผลให้ความแข็งแรงของแคปซูลลดลง แนวทางหนึ่งในการ

ลดการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ คือ การใช้กลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีนทรานสเฟอร์ พอลิเมอร์ไรเซชัน จึงได้นำมาทดลองใช้ในงานวิจัยนี้ โดยเบื้องต้นจะทำการศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชันเปรียบเทียบกับกลไกแบบดั้งเดิมเพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการลดการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำ โดยมีสภาวะในการทดลองดังตารางที่ 3.5 และมีขั้นตอนในการเตรียมดังนี้ เริ่มต้นผสมมอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยาให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน โดยกลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีนทรานสเฟอร์จะมีการเติมไอโอดีนฟอर्मลงไปในชั้นสารอินทรีย์ เพื่อใช้เป็นสารควบคุมสายโซ่ จากนั้น ปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยแรงเฉือนสูงโดยใช้อัตราเร็วในการปั่นที่ 5,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที เทอิมัลชันที่ได้ลงในขวดก้นกลมแล้วปิดด้วยจุกยางซิลิโคน ทำให้อยู่ในระบบของแก๊สไนโตรเจนโดยการใช้บีมคูคัสต์กับเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ นำไปใส่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียส ทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 20 ชั่วโมง จะได้อนุภาคพอลิเมอร์ ดังภาพที่ 3.2 จากนั้น ทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ คือ เปรอ์เซ็นต์มอนอเมอร์ที่เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ ลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง และน้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำด้วยเครื่องเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี

ตารางที่ 3.5 อัตราส่วนในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม และแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชัน

สารเคมี	MMA:DVB (w/w%)							
	50:50		70:30		80:20		100:0	
	CRP	ITP	CRP	ITP	CRP	ITP	CRP	ITP
MMA (g)	2.50	2.50	3.50	3.50	4.00	4.00	5.00	5.00
DVB (g)	2.50	2.50	1.50	1.50	1.00	1.00	-	-
CHI ₃ (g)	-	0.06	-	0.06	-	0.06	-	0.06
BPO (g)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
PVA aqueous solution (1 wt%) (g)	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00

3.3.3 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน

ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล โดยกลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน มีขั้นตอนในการสังเคราะห์เช่นเดียวกันกับการสังเคราะห์โดยใช้กลไกแบบดั้งเดิม ดังภาพที่ 3.1 แต่จะมีการเติมไอโอดิฟอร์มลงไปในช่วงอินทรีรี่เพื่อใช้เป็นสารควบคุมความยาวสายโซ่ของพอลิเมอร์ จากนั้น ปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ เทอิมัลชันที่ได้ลงในขวดก้นกลม แล้วปิดด้วยจุกยางซิลิโคน ทำให้อยู่ในระบบของแก๊สไนโตรเจน โดยการใช้ปั๊มดูดสลับกับเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ นำไปใส่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียส ทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จะได้พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27

ตารางที่ 3.6 อัตราส่วนในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน

สารเคมี	MMA:DVB (w/w%)				
	100:0	80:20	70:30	50:50	0:100
MMA (g)	3.00	2.40	2.10	1.50	-
DVB (g)	-	0.60	0.90	1.50	3.00
CHI ₃ (g)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
RT 27 (g)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
BPO (g)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
PVA aqueous solution (1 wt%) (g)	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00

โดยในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาอัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่อัตราส่วน 100:0 80:20 70:30 50:50 และ 0:100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้อัตราส่วนระหว่างโคมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 60:40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังตารางที่ 3.6 จากนั้นศึกษา

ลักษณะเฉพาะของไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ คือ เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ ลักษณะรูปร่าง สมบัติทางความร้อนของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้ม และขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์อิสระ ในชั้นน้ำ เช่นเดียวกับข้อ 3.3.1.1

3.3.4 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน โดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชัน

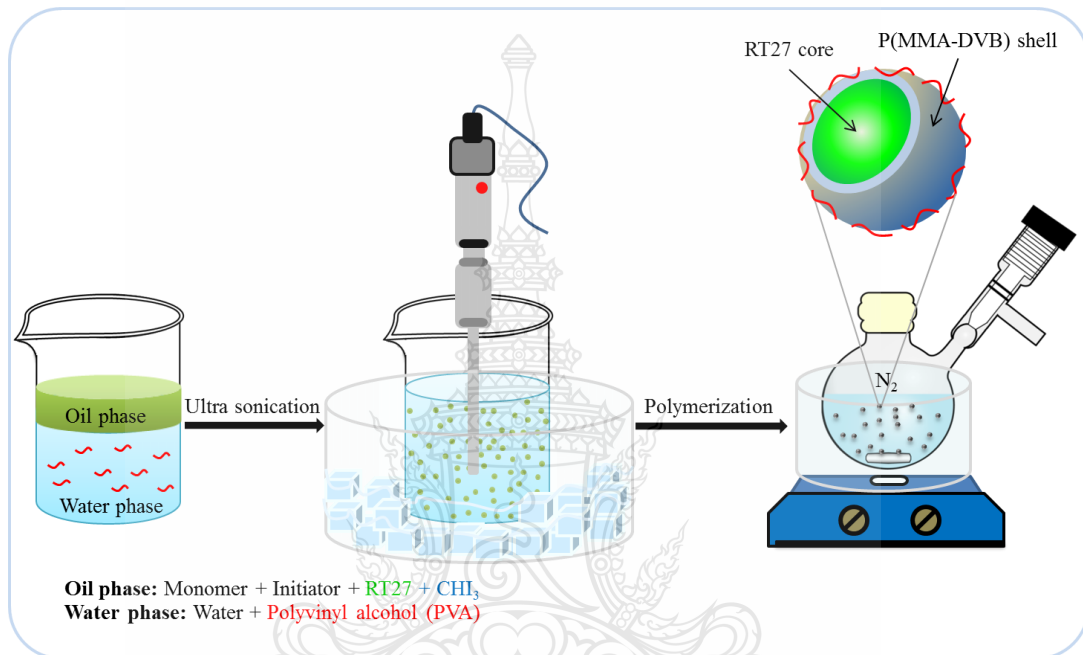
ขั้นตอนสุดท้าย จะเป็นการศึกษาการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลขนาดในระดับนาโนเมตรด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมจากขั้นตอน 3.3.3 คือ อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 60:40 และเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยมีขั้นตอนในการเตรียมดังนี้ เริ่มต้นผสมมอนอเมอร์ รูบิเทอร์ม 27 ไอโอดิฟอร์ม และตัวเริ่มปฏิกิริยาให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์จะได้เม็ดชั้นของหยดมอนอเมอร์ เทอิมัลชันที่ได้ลงในขวดกันกลมแล้วปิดด้วยจุกยางซิลิโคน ทำให้อยู่ในระบบของแก๊สไนโตรเจนโดยการใช้ปั๊มดูดสลับกับเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ นำไปใส่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียส ทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จะได้โคพอลิเมอร์นาโนแคปซูล ดังภาพที่ 3.3 จากนั้น ศึกษาลักษณะเฉพาะของนาโนแคปซูลที่เตรียมได้ คือ เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ ลักษณะรูปร่าง สมบัติทางความร้อนของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้ม โดยได้ทำการศึกษาผลของการปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ ต่อขนาดของหยดมอนอเมอร์และนาโนแคปซูล ดังนี้

3.3.4.1 การศึกษาผลของอัตราเร็วในการปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยไฮโมจิโนเซอร์

ในการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยไฮโมจิโนเซอร์ทำการศึกษาที่อัตราเร็วในการปั่นต่างๆ คือ (1) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 8,000 รอบต่อนาที 10 นาที (2) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 12,000 รอบต่อนาที 10 นาที และ (3) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 15,000 รอบต่อนาที 10 นาที จากนั้น ศึกษาลักษณะรูปร่างของหยดมอนอเมอร์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และขนาดของหยดมอนอเมอร์ด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง

3.3.4.2 การศึกษาผลของการใช้คลื่นอัลตราโซนิกในการเตรียมหยดมอนอเมอร์

ในการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกนี้ ได้ทำการศึกษาการใช้คลื่นอัลตราโซนิกที่แอมพลิจูด 30 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์ เป็นเวลา 5 นาที วัดขนาดของหยดมอนอเมอร์ที่ได้ ด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง ก่อนทำการสังเคราะห์ ดังภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 แผนภาพการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชันโดยกลไกไอโอไดนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน

3.4 การทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์และแคปซูลที่เตรียมได้

3.4.1 การหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์

หลังจากสิ้นสุดการสังเคราะห์ พอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้จะนำไปหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ด้วยการชั่งน้ำหนัก โดยเริ่มจากชั่งอิมัลชันของพอลิเมอร์แคปซูล ประมาณ 2 กรัม (บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เพื่อระเหยน้ำและมอนอเมอร์ที่เหลืออยู่ จากนั้น นำออกมาชั่งแล้วบันทึกน้ำหนักหลังอบ และอบต่อจนน้ำหนักคงที่ นำค่าที่ได้มาคำนวณโดยใช้สมการ

$$\%Conversion = (A - B)/C \times 100$$

เมื่อ A คือ น้ำหนักที่เหลือจากการอบ

B คือ น้ำหนัก (RT 27 + BPO + PVA)

C คือ น้ำหนัก (DVB + MMA)

3.4.2 การศึกษาลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์แคปซูล

พอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้จะนำไปศึกษาลักษณะรูปร่างภายในด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง โดยหยดมอนอเมอร์อิมัลชัน หรือพอลิเมอร์แคปซูล 1 หยด ลงบนสไลด์ จากนั้น ปิดด้วยกระจกปิดสไลด์ และนำไปวางบนแท่นวางสไลด์ของเครื่อง โดยใช้กำลังขยายเลนส์ใกล้ตาที่ 10x และกำลังขยายใกล้วัตถุที่ 40x หรือ 100x เพื่อตรวจสอบรูปร่างของมอนอเมอร์และ พอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ ส่วนการศึกษาลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์แคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด มีวิธีการเตรียมตัวอย่างดังนี้ ล้างพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ด้วย 2-โพรพานอล จากนั้น กรองตัวอย่างแล้วนำไปอบในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิห้อง นำผงพอลิเมอร์แคปซูลที่ได้ไปโรยบนแท่นวางตัวอย่างที่ติดด้วยกระดาษคาร์บอน นำแท่นวางตัวอย่างเข้าเครื่องเคลือบผิวหน้าตัวอย่างด้วยไอของทอง จากนั้น นำเข้าเครื่องวิเคราะห์แล้วทำการปรับสภาวะของเครื่อง โดยใช้แรงดันไฟฟ้า และกำลังขยายที่เหมาะสม

3.4.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของรูบิเทอร์ม 27

ในการศึกษาอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะและค่าความร้อนในการเปลี่ยนสถานะของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้ม สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ โดยใช้สภาวะดังต่อไปนี้

ช่วงอุณหภูมิในการทดสอบ -10 -40 องศาเซลเซียส

อัตราเร็วในการสแกน 5 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

การคำนวณหาค่าความร้อนในการหลอมเหลว (ΔH_m) และการเกิดผลึก (ΔH_c) ของรูบิเทอร์ม 27 ในพอลิเมอร์แคปซูลใช้สมการดังนี้

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

เมื่อ A คือ ค่า ΔH_m หรือ ΔH_c ของรูบิเทอร์ม 27 ในหน่วยจูลต่อ 1 กรัม ของรูบิเทอร์ม 27 ในแคปซูล (J/g-RT27)

B คือ ค่า ΔH_m หรือ ΔH_c ของรูบิเทอร์ม 27 ในหน่วยจูลต่อ 1 กรัม ของแคลปซูลตัวอย่างที่วัดด้วย เครื่องดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (J/g-ตัวอย่าง)

C คือ เปอร์เซ็นต์รูบิเทอร์ม 27 ในพอลิเมอร์แคลปซูลที่วัดด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์

การศึกษาอุณหภูมิในการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 และองค์ประกอบของพอลิเมอร์ แคลปซูลด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ ใช้สภาวะดังต่อไปนี้

อุณหภูมิในการทดสอบ 30 - 600 องศาเซลเซียส

อัตราเร็วในการสแกน 5 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

ปริมาณการบรรจุรูบิเทอร์ม 27 ในแคลปซูลได้จาก TGA เทอร์โมแกรม

จากนั้น คำนวณเปอร์เซ็นต์การบรรจุ (% Loading) ทางทฤษฎีของรูบิเทอร์ม 27 ภายในพอลิเมอร์แคลปซูลโดยใช้สมการดังนี้

เปอร์เซ็นต์การบรรจุรูบิเทอร์ม 27 โดยน้ำหนัก

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

เมื่อ A และ B คือ น้ำหนักของรูบิเทอร์ม 27 และมอนอเมอร์จากสภาวะการทดลอง ตามลำดับ

ประสิทธิภาพการหุ้มรูบิเทอร์ม 27 สามารถคำนวณได้จากสมการ

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

เมื่อ A คือ เปอร์เซ็นต์การบรรจุรูบิเทอร์ม 27 ในแคลปซูลที่ได้จาก TGA เทอร์โมแกรม

B คือ เปอร์เซ็นต์การบรรจุรูบิเทอร์ม 27 ในแคลปซูลที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎี

3.4.4 การหาปริมาณและขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำ

ทำได้โดยการตั้งอิมัลชันของพอลิเมอร์แคลปซูลให้เกิดการแยกชั้นเป็นสองชั้น จากนั้น แยกชั้นล่างออก นำไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และคำนวณหาปริมาณ อนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ โดยใช้สมการดังต่อไปนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์อนุภาคพอลิเมอร์ที่เกิดในวัฏภาคต่อเนื่อง} = [A / B \times (\% \text{ conversion} / 100)] \times 100$$

เมื่อ A คือ น้ำหนักพอลิเมอร์ที่เกิดในวัฏภาคต่อเนื่องหลังจากการอบ และ B คือ น้ำหนักมอนอเมอร์ที่ใช้ในการทดลอง

การวัดขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นสามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสงเพื่อศึกษาขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยปริมาตร (Number- and volume-average diameters; d_n และ d_v ตามลำดับ) โดยใช้มุมหักเห 165° ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส



บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม

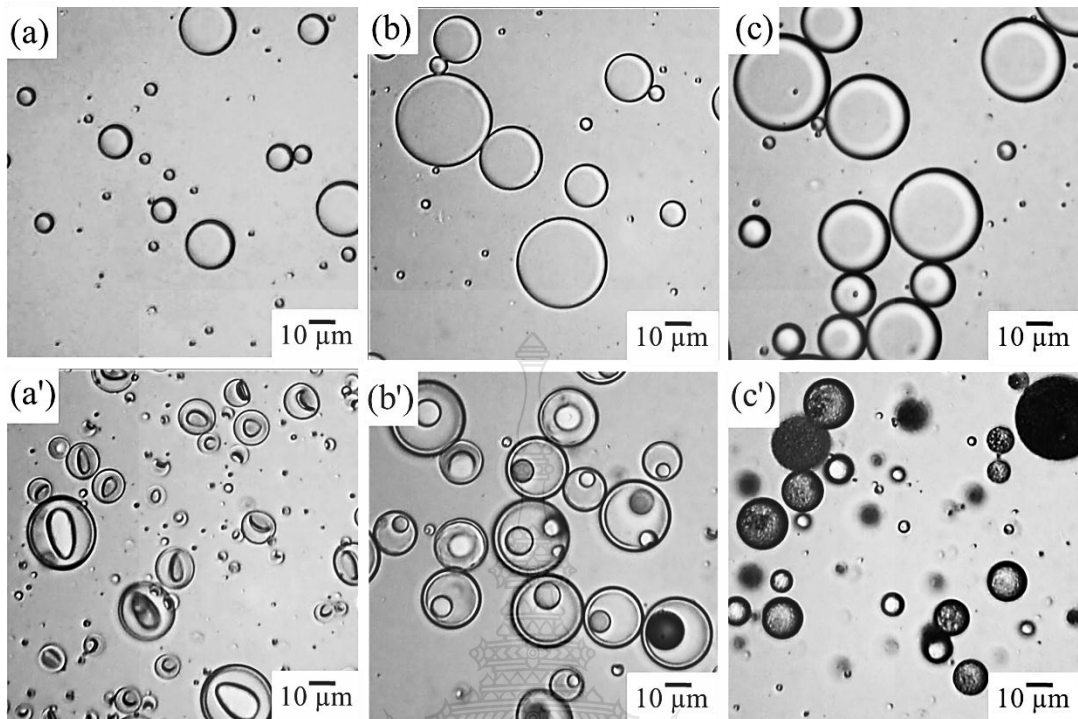
ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้สถานะพื้นฐานจากงานวิจัยที่ผ่านมา คือ ความเข้มข้นของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (ตัวเริ่มปฏิกิริยา) 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ และสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นสารลดแรงตึงผิว ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง [8] ในการเกิดเป็นแคปซูลนั้นจะอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน โดยการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น (Self-assembly of phase-separated polymer; SapSep) [58] โดยเริ่มต้นตัวเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ จากนั้นมอนอเมอร์เข้ามาต่อสายโซ่เมื่อเกิดการพอลิเมอไรเซชันจนสายโซ่มีความยาวถึงความยาววิกฤตที่สายโซ่ไม่สามารถละลายในวัฏภาคอินทรีย์ได้ จะเกิดการแยกวัฏภาคขึ้นระหว่างพอลิเมอร์กับรูบิเทอร์ม 27 ที่ต้องการหุ้ม โดยพอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำมากกว่าจะเคลื่อนที่ออกไปด้านนอก ทำหน้าที่เป็นเปลือกหุ้มรูบิเทอร์ม 27 เป็นแกนไว้ภายใน โดยการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิคนี้ จะต้องพิจารณาค่าแรงตึงระหว่างผิวของพอลิเมอร์กับน้ำ เปรียบเทียบกับรูบิเทอร์ม 27 กับน้ำโดยค่าแรงตึงระหว่างผิวของพอลิเมอร์กับน้ำจะต้องมีค่าต่ำกว่ารูบิเทอร์ม 27 กับน้ำ ในการศึกษาการเตรียมโคพอลิเมอร์แคปซูลได้ทำการศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

4.1.1 การศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27

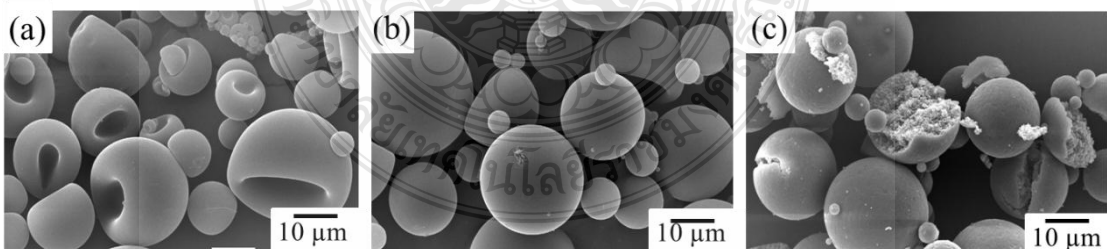
จากการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ต่อการเตรียมแคปซูลที่อัตราส่วน 50:50 60:40 และ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักโดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า ภายในหยดมอนอเมอร์ก่อนการสังเคราะห์เป็นเนื้อเดียวกัน มีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลมและมีการกระจายตัวของขนาดที่กว้างทั้งสามสถานะ ดังภาพที่ 4.1 (a b และ c) หลังการสังเคราะห์เกิดการแยกวัฏภาคเป็นพอลิเมอร์แคปซูล โดยที่อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เปลือกของพอลิเมอร์แคปซูลเกิดการยุบตัวมากกว่าที่อัตราส่วน 60:40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังภาพที่ 4.1 (a') และ (b') การยุบตัวของเปลือกพอลิเมอร์นี้ เกิดขึ้นเนื่องจากผลต่างระหว่างความดันภายใน และความ

ต้นภายนอกของโคพอลิเมอร์แคปซูล เนื่องจากในการสังเคราะห์ใช้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส หลังจากการสังเคราะห์จะเก็บโคพอลิเมอร์แคปซูลไว้ที่อุณหภูมิห้อง หรือ ประมาณ 30 องศาเซลเซียส ระหว่างการลดลงของอุณหภูมิ ความหนาแน่นของรูบิเทอร์ม 27 เพิ่มขึ้นทำให้รูบิเทอร์ม 27 เกิดการหดตัวลงจึงเกิดช่องว่างขึ้นภายในแคปซูล ทำให้ความดันภายในต่ำกว่าความดันภายนอกแคปซูล หากเปลือกพอลิเมอร์แคปซูลไม่แข็งแรงพอจะทำให้เกิดการยุบตัวลง [51, 52, 59] โดยที่อัตราส่วน 50:50 มีมอนอเมอร์น้อยกว่าที่อัตราส่วน 60:40 ทำให้เกิดเป็นเปลือกแคปซูลที่บางกว่า จึงมีความแข็งแรงน้อยกว่าและเกิดการยุบตัวมากกว่าที่อัตราส่วน 60:40 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนที่อัตราส่วน 70:30 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า โคพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลมมีการกระจายตัวของขนาดแคปซูลที่กว้างภายในมีลักษณะที่บวม ซึ่งแสดงว่าไม่เกิดการแยกวัฏภาคระหว่างโคพอลิเมอร์กับรูบิเทอร์ม 27 แต่มีการกระจายตัวของรูบิเทอร์ม 27 ภายในอนุภาค เนื่องจากมีปริมาณของมอนอเมอร์ในอัตราส่วนที่สูง เมื่อเกิดการพอลิเมอไรเซชันสายโซ่พอลิเมอร์จะละลายอยู่ในมอนอเมอร์ได้มากกว่าสภาวะอื่น จึงเกิดการแยกวัฏภาคช้า ในขณะที่ความหนืดภายในหยดมอนอเมอร์เพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก ทำให้เมื่อถึงค่าความยาววิกฤตสายโซ่พอลิเมอร์ไม่สามารถเคลื่อนที่ไปจัดเรียงตัวเป็นเปลือกแคปซูลที่รอยต่อระหว่างผิวหยดมอนอเมอร์ได้ โคพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้จึงไม่เกิดการแยกวัฏภาค ดังภาพที่ 4.1 (c)

เมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ล้างด้วย 2-โพรพานอล ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ดีของรูบิเทอร์ม 27 และไม่ละลายพอลิเมทิลเมทาคริเลต [12] แล้วนำไปศึกษาลักษณะพื้นผิวของโคพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิค SEM พบว่า ไมโครแคปซูลที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่อัตราส่วน 50:50 และ 60:40 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีการยุบตัวที่ผิว ดังภาพที่ 4.2 (a และ b) ซึ่งสอดคล้องกันกับ Optical micrograph ในภาพที่ 4.1 (a' และ b') และที่อัตราส่วน 70:30 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โคพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้เป็นทรงกลมไม่มีการยุบตัวและไม่เกิดการแยกวัฏภาค ดังภาพที่ 4.2 (c) สอดคล้องกับภาพที่ 4.1 (c') ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

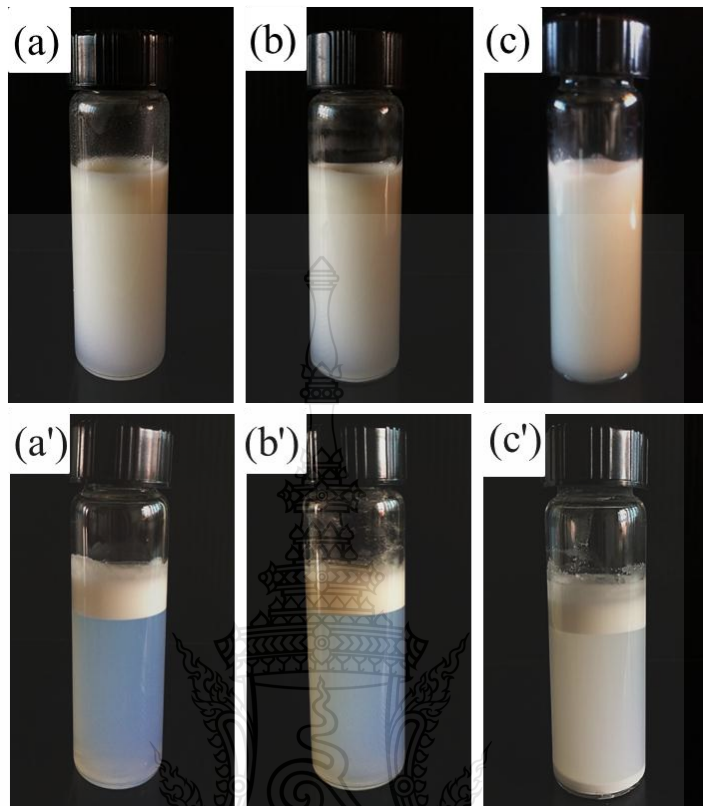


ภาพที่ 4.1 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a b และ c) และพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 (a' b' และ c') ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ (a และ a') 50:50 (b และ b') 60:40 และ (c และ c') 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 4.2 SEM micrographs ของโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ (a) 50:50 (b) 60:40 และ (c) 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

จากการศึกษาลักษณะอิมัลชันของ โคพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ทั้งสามอัตราส่วน พบว่า หลังการสังเคราะห์อิมัลชันที่ได้มีลักษณะขาวขุ่นเหมือนน้ำนม ดังภาพที่ 4.3 (a b และ c) เมื่อตั้งอิมัลชันทิ้งไว้เป็นเวลา 15 วัน อิมัลชันเกิดการแยกเป็นสองชั้น โดยชั้นบนเป็นชั้นของพอลิเมอร์แคปซูลเนื่องจากมีความหนาแน่นรวมของพอลิเมอร์และรูบิเทอร์ม 27 น้อยกว่าน้ำทำให้พอลิเมอร์แคปซูลลอยขึ้นมาอยู่ด้านบนมีลักษณะคล้ายครีมสีขาว [8] ส่วนชั้นล่างเป็นชั้นน้ำที่มีลักษณะขุ่นดังภาพที่ 4.3 (a' b' และ c') ซึ่งน่าจะเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ขนาดเล็กในชั้นน้ำระหว่างการสังเคราะห์ เนื่องจากในการสังเคราะห์มีมอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยาบางส่วนที่สามารถละลายน้ำได้จึงทำให้มีพอลิเมอร์บางส่วนเกิดการสังเคราะห์แบบอิมัลชันในชั้นน้ำผ่านกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ [35] คือ มอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยาบางส่วนที่สามารถละลายน้ำได้จะเกิดการต่อสายโซ่ไปเรื่อยๆ จนถึงความยาวสายโซ่วิกฤต พอลิเมอร์จะรวมตัวกันโดยหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (ไม่มีขั้ว) เข้าด้านในและส่วนที่ชอบน้ำ (มีขั้ว) ออกด้านนอก เกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์อิสระกระจายตัวอยู่ในชั้นน้ำ เมื่อนำไปวัดขนาดอนุภาคพบว่ามีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ดังตารางที่ 4.1 อนุภาคพอลิเมอร์อิสระที่เกิดขึ้นในชั้นน้ำนี้จะไม่เกิดเป็นพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 เนื่องจาก รูบิเทอร์ม 27 มีความไม่มีขั้วสูงทำให้ไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านน้ำมาเกิดเป็นพอลิเมอร์แคปซูลในชั้นน้ำได้ และเมื่อเปรียบเทียบปริมาณการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำที่อัตราส่วนต่างๆของมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 พบว่า เมื่ออัตราส่วนของมอนอเมอร์เพิ่มมากขึ้นอัตราการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำจะมากขึ้นด้วยเนื่องจากมีปริมาณมอนอเมอร์หรือ โอลิโกเมอร์ที่เคลื่อนที่มาเกิดการพอลิเมอไรเซชันในชั้นน้ำได้มากขึ้น ดังตารางที่ 4.1 นอกจากนี้ยังพบว่าที่อัตราส่วน 70:30 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก มีพอลิเมอร์แคปซูลบางส่วนตกตะกอนอยู่ด้านล่างของขวดซึ่งน่าจะเกิดจากโคพอลิเมอร์แคปซูลบางส่วนเกิดการแตก ดังภาพที่ 4.2 (c)



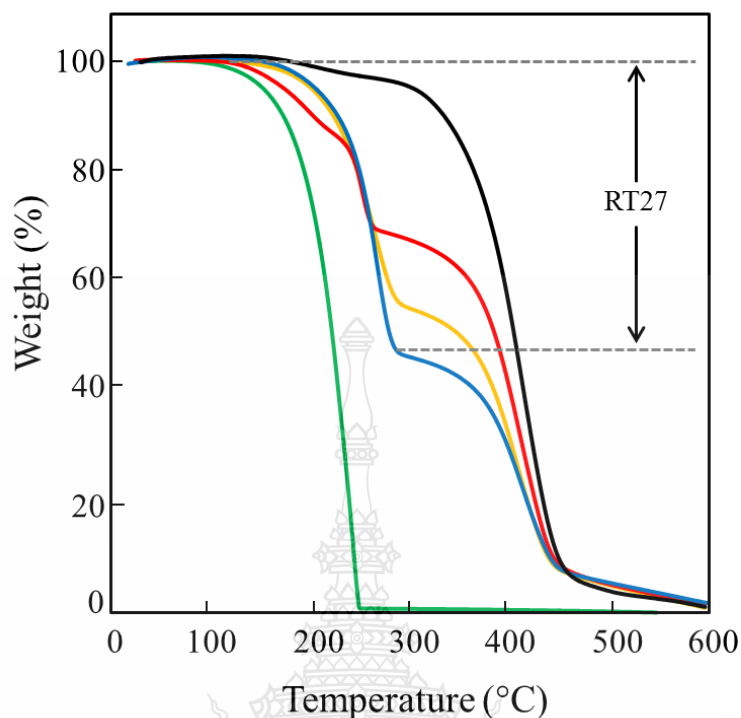
ภาพที่ 4.3 อิมัลชันของโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 หลังการสังเคราะห์ (a b และ c) และหลังตั้งทิ้งไว้ 15 วัน (a' b' และ c') โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ (a, a') 50:50 (b, b') 60:40 และ (c, c') 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

การเกิดอนุภาคอิสระในชั้นน้ำนี้อาจเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เปลือกของโคพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ไม่แข็งแรงและเกิดการยุบตัวมากเพราะมอนอเมอร์บางส่วนมาเกิดอนุภาคในชั้นน้ำทำให้จำนวนมอนอเมอร์ที่อยู่ในหอยมีจำนวนน้อยลง เปลือกพอลิเมอร์แคปซูลจึงบางลงจึงเกิดการยุบตัวได้ง่าย [11]

ตารางที่ 4.1 เปรอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ ปริมาณและขนาดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ในการเตรียมโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ แวนดอวโดยกลไกอนุภาคอิสระแบบดั้งเดิมโดยใช้อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่แตกต่างกัน

Monomer:RT27 (w/w%)	Conversion (wt%) (±SD)	Free polymer particles (wt% relative to total polymer)	d_v (nm)	d_n (nm)	d_v/d_n
50:50	87 ±1.15	11	91	78	1.16
60:40	93 ±6.02	9	90	70	1.28
70:30	90 ±8.38	21	113	104	1.08

จากนั้น ได้ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนของโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 โดยก่อนนำโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ไปศึกษาสมบัติทางความร้อนจะต้องทำการล้างโคพอลิเมอร์แคปซูลด้วย 2-โพรพานอลก่อน เพื่อกำจัดรูบิเทอร์ม 27 บางส่วนที่ไม่ได้ถูกหุ้มที่จุดจับบริเวณผิวของโคพอลิเมอร์แคปซูล เมื่อศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้นก่อนการหุ้มและโคพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50:50 60:40 และ 70:30 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า รูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้นมีช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวที่ 100-240 องศาเซลเซียส ในขณะที่โคพอลิเมอร์แคปซูลมีการสลายตัวสองช่วง ในช่วงแรกเป็นการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้ม โดยมีช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวที่ 120-280 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าสูงกว่ารูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้นที่ไม่ถูกหุ้มเล็กน้อย เนื่องมาจากผลของการหุ้ม การสลายตัวในช่วงที่สองเป็นอุณหภูมิการสลายตัวของเปลือกพอลิเมอร์ซึ่งมีช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวที่ 300-600 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 4.4



ภาพที่ 4.4 TGA เทอร์โมแกรมแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของเรซินเทอร์โม 27 ตั้งต้นก่อนการหุ้ม (—) พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มเรซินเทอร์โม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยกลไกอนุพลีอิสระแบบดั้งเดิมที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเรซินเทอร์โม 27 ที่ 50:50 (—) 60:40 (—) และ 70:30 (—) เฟอร์เซนต์โดยน้ำหนัก

เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การบรรจุเรซินเทอร์โม 27 ที่เตรียมได้จาก TGA เทอร์โมแกรม พบว่า ที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเรซินเทอร์โม 27 ที่ 50:50 และ 60:40 เฟอร์เซนต์โดยน้ำหนัก มีเปอร์เซ็นต์การบรรจุเรซินเทอร์โม 27 จากการทดลองใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีดังตารางที่ 4.2 ในขณะที่อัตราส่วน 70:30 มีเปอร์เซ็นต์การบรรจุต่ำกว่าค่าทางทฤษฎีมาก เนื่องจากโคพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้นั้นไม่เกิดการแยกวัฏภาค ซึ่งเป็นผลมาจากการใช้อัตราส่วนของมอนอเมอร์ที่มาก ทำให้ไม่สามารถหุ้มเรซินเทอร์โม 27 ได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อล้างแคปซูลด้วย 2-โพรพานอล ทำให้เรซินเทอร์โม 27 ที่กระจายตัวอยู่บริเวณรอบนอกบางส่วนถูกล้างออกไปด้วย เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการหุ้ม พบว่า ที่อัตราส่วน 70:30 เฟอร์เซนต์โดยน้ำหนักมีประสิทธิภาพการหุ้มต่ำที่สุดซึ่งสอดคล้องกับเปอร์เซ็นต์การบรรจุดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 เปรอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพการหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ในโคพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยกลไกอนุโมลติสระเบบดั้งเดิมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่แตกต่างกัน

Monomer:RT27 (w/w%)	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
	Experiment	Calculation	
50:50	54	57	95
60:40	42	44	96
70:30	31	38	82

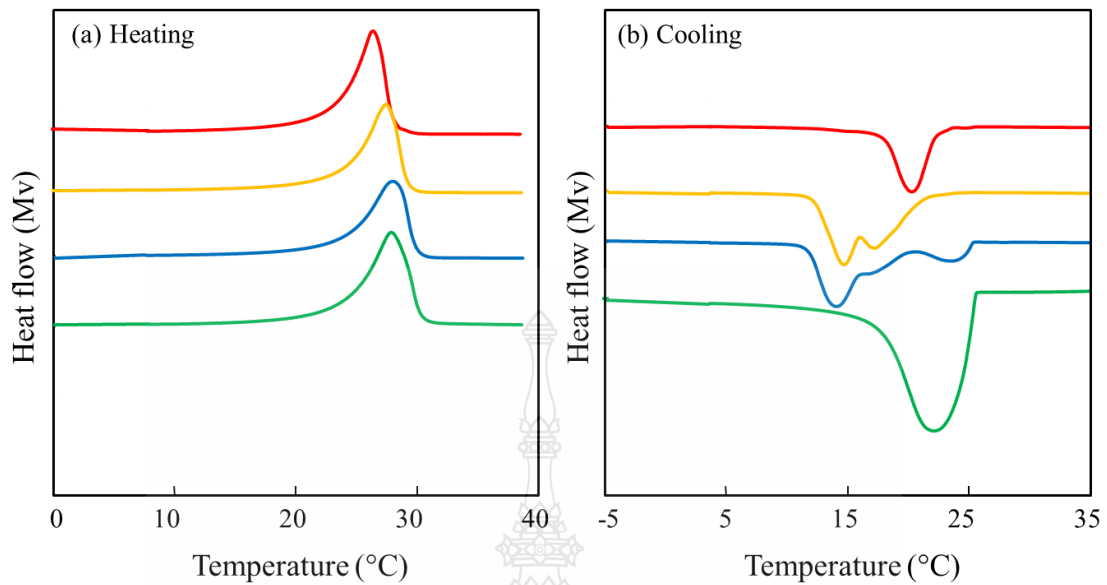
จากการศึกษาค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะโดยศึกษาค่าความร้อนในการหลอมเหลวและการเกิดผลึกของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มภายในโคพอลิเมอร์แคปซูล พบว่าที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50:50 และ 60:40 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลวและเกิดผลึกใกล้เคียงกับรูบิเทอร์ม 27 ดั้งเดิมที่ไม่ถูกหุ้ม ดังตารางที่ 4.3 ในขณะที่อัตราส่วน 70:30 ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์การบรรจุรูบิเทอร์ม 27 ที่ต่ำ มีค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลวและเกิดผลึกต่ำกว่ารูบิเทอร์ม 27 ดั้งเดิมที่ไม่ถูกหุ้ม ดังตารางที่ 4.3 ซึ่งน่าจะเกิดจากผลของการแยกวัฏภาคที่ไม่สมบูรณ์ระหว่างเปลือกพอลิเมอร์กับรูบิเทอร์ม 27 ดังที่ได้มีการรายงานในงานวิจัยที่ผ่านมา [12]

เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มภายในโคพอลิเมอร์แคปซูลที่อัตราส่วนต่างๆของมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ดังภาพที่ 4.5 พบว่า อุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting temperature; T_m) เริ่มต้นของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มทั้งสามอัตราส่วนมีค่าประมาณ 22 องศาเซลเซียส ซึ่งใกล้เคียงกับรูบิเทอร์ม 27 ดั้งเดิมที่ไม่ถูกหุ้ม (22 องศาเซลเซียส) แต่เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการเกิดผลึก (Crystallization temperature; T_c) ที่อัตราส่วน 50:50 60:40 และ 70:30 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า มีค่าเริ่มต้นประมาณ 25 22 และ 23 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ใกล้เคียงกับของรูบิเทอร์ม 27 ดั้งเดิม (~ 25 องศาเซลเซียส) แต่ที่อัตราส่วน 50:50 และ 60:40 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เกิดพิศการเกิดผลึกอีกหลายตำแหน่งและการเกิดผลึกส่วนใหญ่เกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าปกติ เรียกว่า การเย็นตัวยิ่งยวด ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการกระจายตัวของขนาดอนุภาคโคพอลิ

เมอร์แคปซูลที่กว้าง จึงทำให้ช่วงการเกิดผลึกกว้างขึ้น โดยทั่วไป ในการเกิดผลึกของสารเนื้อเดียวจะเกิดแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous nucleation) โดยมีสารปนเปื้อน (Impurity) ปริมาณเล็กน้อยเป็นจุดเริ่มต้นของการเกิดผลึก และจะแผ่ขยายออกอย่างรวดเร็วทำให้เกิดผลึกได้ง่าย เช่นเดียวกับกรณีของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น แต่สำหรับสารที่ถูกเตรียมให้อยู่ในรูปแคปซูลเล็กๆจำนวนมาก และแต่ละแคปซูลมีขนาดที่ไม่เท่ากัน จึงมีการกระจายตัวของสารปนเปื้อนไม่สม่ำเสมอ หากแคปซูลที่มีสารปนเปื้อนก็จะสามารถเกิดผลึกแบบวิวิธพันธ์ได้ ส่วนแคปซูลที่ไม่มีสารปนเปื้อนจะเกิดผลึกแบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) ซึ่งเกิดได้ยาก เนื่องจากช่วงเริ่มต้นจะเกิดนิวไคลด์เล็กๆ (Small nuclei) ด้วยตัวเอง ซึ่งจะไม่มีความเสถียรจึงต้องเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าปกติเพื่อให้นิวไคลด์มีความเสถียรมากขึ้นซึ่งเรียกว่า การเย็นตัวยิ่งยวด จากนั้น นิวไคลด์จะค่อยๆโตขึ้นเป็นผลึกภายในแคปซูลทำให้ในกรณีการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลมีการเกิดผลึกขึ้นทั้งสองแบบจึงเกิดการเกิดผลึกมากกว่าหนึ่งฟีด โดยฟีดที่ตำแหน่งอุณหภูมิสูงกว่าจะเป็นฟีดการเกิดผลึกแบบวิวิธพันธ์ และฟีดที่ตำแหน่งอุณหภูมิต่ำกว่าจะเป็นการเกิดผลึกแบบเอกพันธ์ นอกจากนี้ การกระจายตัวของขนาดที่กว้างก็จะมีผลต่อการเกิดผลึกหรือการเกิดฟีดหลายฟีดได้เช่นเดียวกัน [60, 61]

ตารางที่ 4.3 ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลว (ΔH_m) และการเกิดผลึก (ΔH_c) ของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มภายใน โคอพอลิเมอร์แคปซูลที่ใช้อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ต่างกัน

Monomer:RT27 (w/w%)	Latent heats	
	ΔH_m (J/g-RT27) (\pm SD)	ΔH_c (J/g-RT27) (\pm SD)
Pure RT27	162 \pm 2.98	168 \pm 1.05
50:50	157 \pm 6.60	162 \pm 5.39
60:40	167 \pm 3.15	172 \pm 4.22
70:30	128 \pm 3.53	127 \pm 2.69



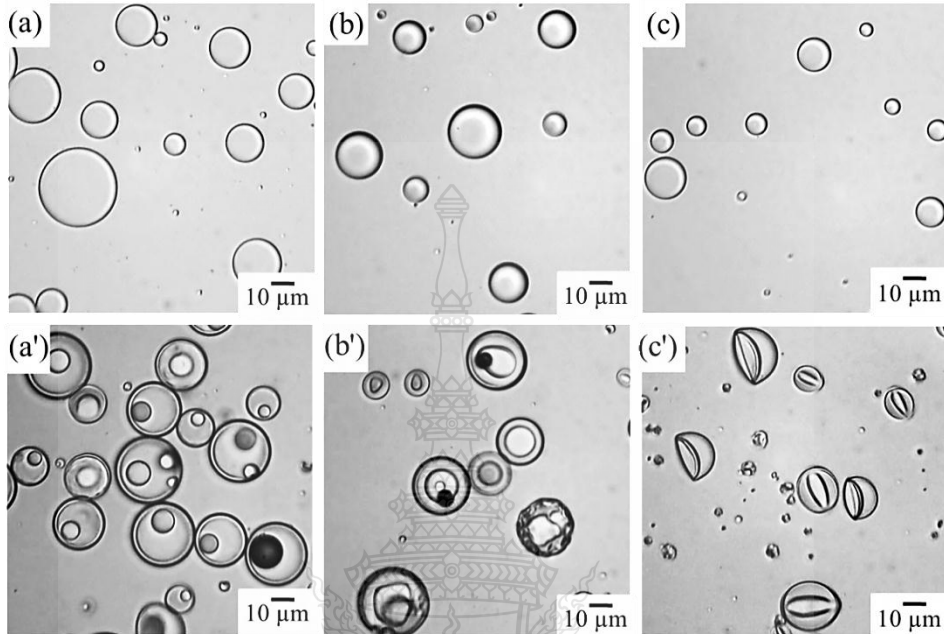
ภาพที่ 4.5 DSC เทอร์โมแกรมแสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งคั้งก่อนการหุ้ม (—) และ โพลีเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50:50 (—) 60:40 (—) และ 70:30 (—) เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

จากการพิจารณาผลของอัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่มีต่อรูปร่างความแข็งแรงของแคปซูล และสมบัติทางความร้อน ได้เลือกสภาวะที่อัตราส่วน 60:40 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมแคปซูลต่อไป

4.1.2 การศึกษาอัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน

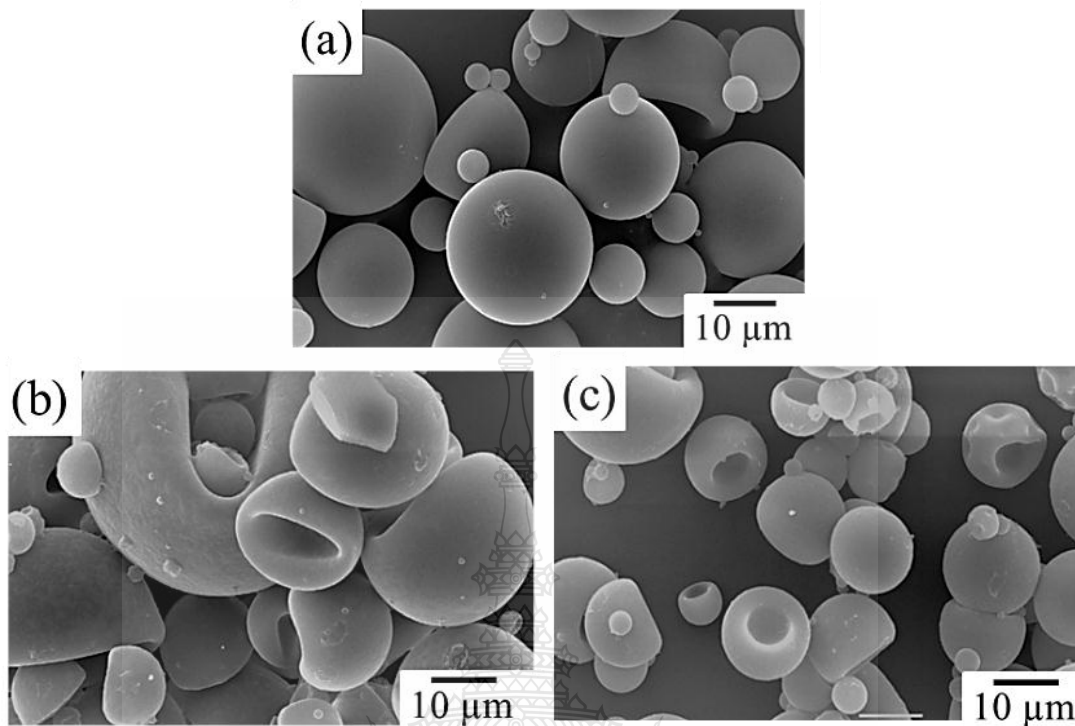
เมื่อได้อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่เหมาะสม คือ 60:40 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แล้วได้ทำการศึกษาผลของอัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนต่อการเกิดแคปซูลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์แคปซูล โดยทำการศึกษาที่ 50:50 70:30 และ 80:20 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากการทดลอง พบว่า หยดมอนอเมอร์ก่อนการสังเคราะห์ทั้งสามสภาวะมีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลม และมีการกระจายตัวของขนาดที่กว้าง ดังภาพที่ 4.6 (a b และ c) หลังการสังเคราะห์เกิดการแยกวัฏภาคเป็นพอลิเมอร์แคปซูลที่เห็นเป็นเปลือกพอลิเมอร์อย่างชัดเจน โดยที่อัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 70:30 และ 80:20 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (ภาพที่

4.6 (b) และ (c)) เปลือกของ โคลพอลิเมอร์แคปซูลเกิดการยุบตัวมากกว่าที่อัตราส่วน 50:50 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก (ภาพที่ 4.6 (a'))



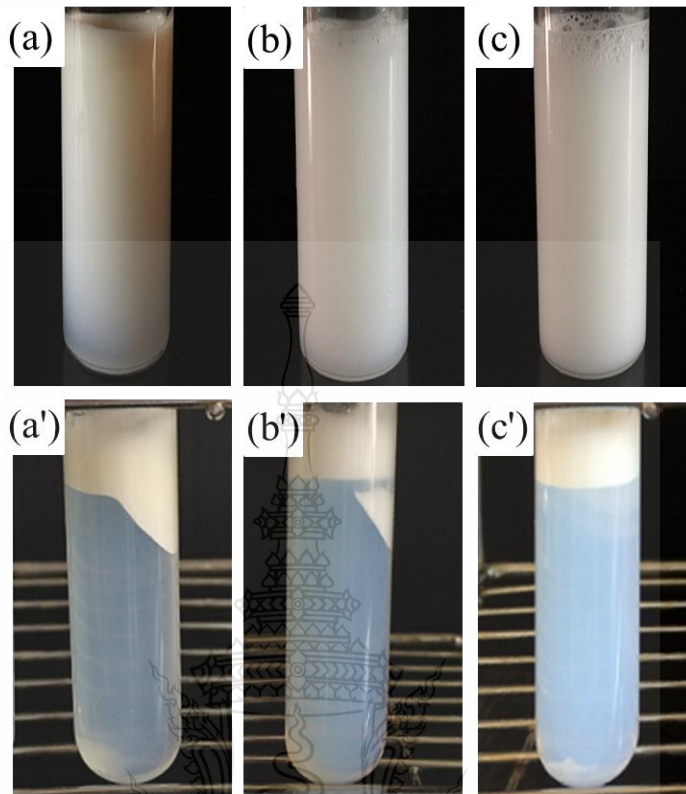
ภาพที่ 4.6 Optical micrographs ของหอยคมอนอเมอร์ (a b และ c) และพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 (a' b' และ c') ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยกลไกอนุมูลอิสระ แบบคั้งเดิมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 60:40 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนัก และเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ (a และ a') 50:50 (b และ b') 70:30 และ (c และ c') 80:20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

เมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ข้างด้วย 2-โพรพานอล แล้วนำไปศึกษา ลักษณะพื้นผิวของ โคลพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิค SEM พบว่า พอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมโดยใช้ อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 70:30 และ 80:20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เปลือกของแคปซูลมีการยุบตัวที่ผิว ดังภาพที่ 4.7 (b และ c) และมากกว่าที่อัตราส่วน 50:50 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก (ภาพที่ 4.7 (a)) ซึ่งสอดคล้องกันกับ Optical micrograph ดังภาพที่ 4.6 การยุบตัวของ เปลือกพอลิเมอร์นี้ เกิดขึ้นเนื่องจากผลต่างระหว่างความดันภายในและความดันภายนอกของ โคล พอลิเมอร์แคปซูลดังที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้น โดยลักษณะของการยุบตัวจะขึ้นกับความแข็งแรง ของเปลือกพอลิเมอร์แคปซูล แสดงว่าที่อัตราส่วน 50:50 เปลือกพอลิเมอร์แคปซูลมีความแข็งแรง มากกว่าที่ 70:30 และ 80:20 เนื่องจากมีปริมาณ ไดไวนิลเบนซีนมากกว่าที่สถานะอื่นๆ จึงเกิดการยุบตัว น้อยที่สุด



ภาพที่ 4.7 SEM micrographs ของโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูปเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุภาคอิสระแบบดั้งเดิมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูปเทอร์ม 27 ที่ 60:40 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก และเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ (a) 50:50 (b) 70:30 และ (c) 80:20 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก

จากการศึกษาลักษณะอิมัลชันของโคพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียม โดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูปเทอร์ม 27 60:40 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก และเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน ที่ 50:50 70:30 และ 80:20 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก พบว่า หลังการสังเคราะห์อิมัลชันของโคพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะขาวขุ่น ดังภาพที่ 4.8 (a b และ c) เมื่อนำอิมัลชันที่ได้ไปปั่นเหวี่ยงด้วยอัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที จะเกิดการแยกชั้นระหว่างโคพอลิเมอร์แคปซูล (ชั้นบน) กับชั้นน้ำ (ชั้นล่าง) ดังภาพที่ 4.8 (a' b' และ c') จากการเปรียบเทียบความขุ่นของชั้นน้ำ พบว่า เมื่ออัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตมากขึ้นชั้นน้ำจะมีความขุ่นเพิ่มขึ้น แสดงว่ามีการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำมากขึ้นด้วย เนื่องจากเมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์ที่มีความชอบน้ำมากกว่าไดไวนิลเบนซีน จึงมีมอนอเมอร์ที่ละลายในน้ำได้เพิ่มขึ้น และมีโอลิโกเมอร์ที่เคลื่อนที่ส่วนหนึ่งสามารถเคลื่อนที่มาเกิดการพอลิเมโรเซชันในชั้นน้ำได้มากขึ้นดังที่ได้อธิบายมาแล้วในหัวข้อ 4.1.1



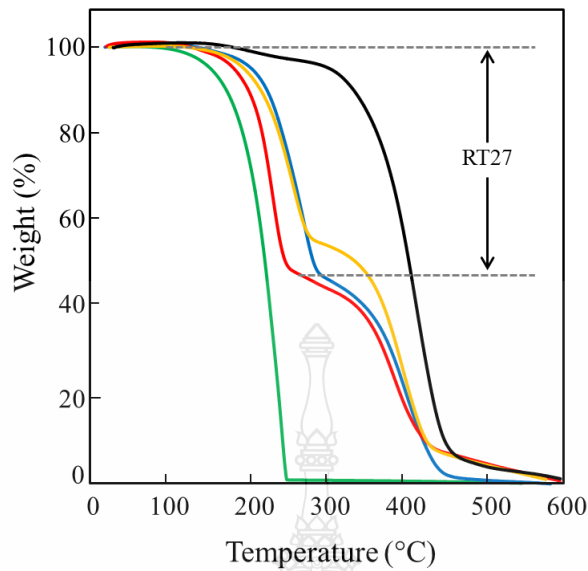
ภาพที่ 4.8 อิมัลชันของโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูปิเทอร์ม 27 หลังการสังเคราะห์ (a b และ c) และหลังปั่นเหวี่ยงด้วยอัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที (a' b' และ c') โดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูปิเทอร์ม 27 ที่ 60:40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ (a และ a') 50:50 (b และ b') 70:30 และ (c และ c') 80:20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

เมื่อนำชั้นน้ำที่มีอนุภาคพอลิเมอร์อิสระกระจายตัวอยู่ไปวัดขนาดอนุภาค พบว่ามีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรซึ่งสอดคล้องกับขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เกิดในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน และจากการศึกษาเปอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคอิสระในชั้นน้ำ พบว่า ปริมาณอนุภาคพอลิเมอร์อิสระเพิ่มขึ้นตามปริมาณเมทิลเมทาคริเลตที่เพิ่มขึ้น โดยที่อัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 80:20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีปริมาณอนุภาค พอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำมากกว่าอัตราส่วนอื่นๆ เนื่องจากใช้ปริมาณของเมทิลเมทาคริเลตมากที่สุด ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 เปรอ์เซ็นต์การเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ ปริมาณและขนาดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ในการเตรียม โคลิพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ แวนดอย โดยกลไกอนุโมลอิสระแบบดั้งเดิม โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลต ต่อไดไวนิลเบนซีนที่แตกต่างกัน

MMA:DVB (w/w%)	Conversion (wt%) (±SD)	Free polymer particles (wt% relative to total polymer)	d_v (nm)	d_n (nm)	d_v/d_n
50:50	93 ±6.02	9	90	70	1.28
70:30	80 ±1.73	20	83	63	1.31
80:20	76 ±3.01	29	81	61	1.32

จากนั้น ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนของ โคลิพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 โดยการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของ โคลิพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ เมื่อใช้เมทิลเมทาคริเลตต่อ ไดไวนิลเบนซีน 50:50 70:30 และ 80:20 เปรอ์เซ็นต์โดยน้ำหนักเปรียบเทียบกับรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น ก่อนการหุ้ม โคลิพอลิเมอร์แคปซูลมีการสลายตัวสองช่วง ช่วงแรกเป็นการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 ก่อนการหุ้ม และช่วงที่สองเป็นการสลายตัวของพอลิเมอร์ พบว่าที่อัตราส่วน 70:30 และ 80:20 เปรอ์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาณของรูบิเทอร์ม 27 มากกว่าอัตราส่วน 50:50 เปรอ์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เนื่องจาก ทั้งสองสภาวะนี้มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ประมาณ 80 เปรอ์เซ็นต์ ต่ำกว่าอัตราส่วน 50:50 เปรอ์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งมีค่าสูงถึง 93 เปรอ์เซ็นต์ ทำให้สัดส่วนของรูบิเทอร์ม 27 เพิ่มขึ้น กราฟการสลายตัวแสดงดังภาพที่ 4.9 และเมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การบรรจุ รูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมได้ พบว่า ทั้งสามอัตราส่วนมีเปอร์เซ็นต์การบรรจุรูบิเทอร์ม 27 จากการทดลอง ใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎี และมีประสิทธิภาพการหุ้มสูงมากกว่า 90 เปรอ์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังตาราง ที่ 4.5



ภาพที่ 4.9 TGA เทอร์โมแกรมแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้นก่อนการหุ้ม (—) พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยกลไกอนุพลีอิสระแบบดั้งเดิมที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ 50:50 (—) 70:30 (—) และ 80:20 (—) เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ

ตารางที่ 4.5 เปรอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพการหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ในโคพอลิเมอร์แคปซูลโดยใช้อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 60:40 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่แตกต่างกัน

MMA:DVB (w/w%)	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
	Experiment	Calculation	
50:50	42	44	96
70:30	50	53	91
80:20	54	58	93

จากการศึกษาค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะ โดยศึกษาค่าความร้อนในการหลอมเหลว และค่าความร้อนในการเกิดผลึกของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มภายในโคพอลิเมอร์แคปซูล พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณเมทิลเมทาคริเลตขึ้น ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลวและเกิดผลึกไม่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากผลของการเกิดอนุภาคอิสระในชั้นน้ำ ที่มีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้อัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตมากขึ้น ดังตารางที่ 4.4 เมทิลเมทาคริเลตที่เพิ่มขึ้นน่าจะออกมาเกิดพอลิเมอร์ในชั้นน้ำเพิ่มขึ้น ทำให้อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตของทั้งสามสถานะในหยดมอนอเมอร์ที่เกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเปลือกแคปซูลมีค่าที่ใกล้เคียงกัน ทำให้อัตราส่วนที่วิเคราะห์ได้ไม่แตกต่างกัน ดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลวและการเกิดผลึกของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มภายในโคพอลิเมอร์แคปซูลที่ใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่แตกต่างกัน

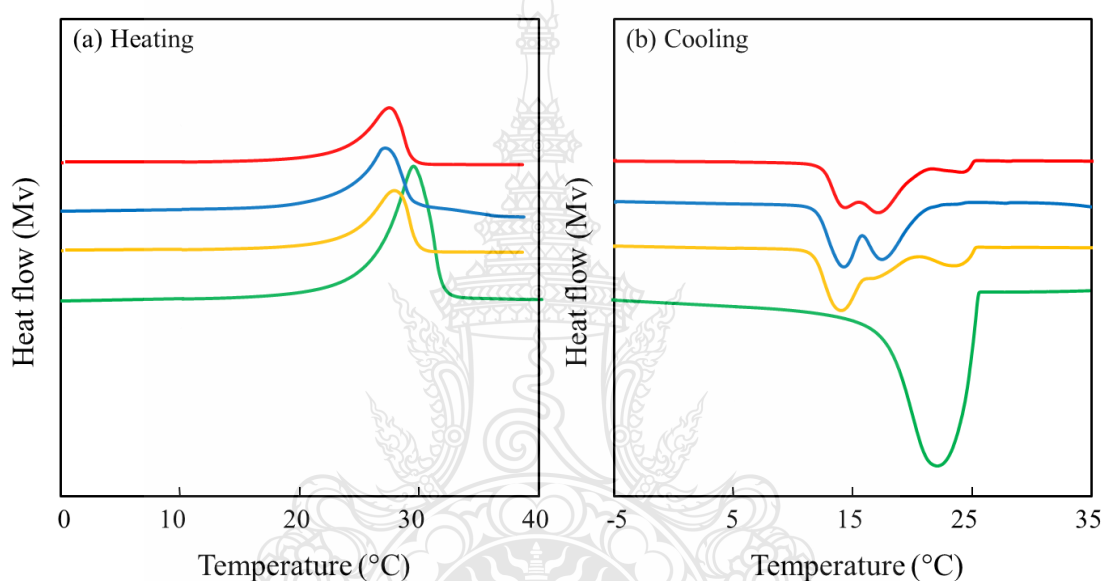
MMA:DVB (w/w%)	Latent heats	
	ΔH_m (J/g-RT27) (\pm SD)	ΔH_c (J/g-RT27) (\pm SD)
Pure RT27	162 \pm 2.98	168 \pm 1.05
0:100*	127	133
50:50	167 \pm 3.15	172 \pm 4.22
70:30	149 \pm 5.73	157 \pm 6.18
80:20	156 \pm 8.87	153 \pm 9.01

*[12]

เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มภายในโคพอลิเมอร์แคปซูลที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่า อุณหภูมิการหลอมเหลวเริ่มต้นของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มทั้งสามอัตราส่วนมีค่าประมาณ 22 องศาเซลเซียส ซึ่งใกล้เคียงกับรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น (~22 องศาเซลเซียส) แต่ในกรณีของอุณหภูมิในการเกิดผลึกของทั้งสามอัตราส่วน อุณหภูมิเริ่มต้นมีค่าประมาณ 25 องศาเซลเซียส ซึ่งใกล้เคียงกับรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น แต่เกิดพิศการเกิดผลึกหลายตำแหน่งและการ

เกิดผลึกส่วนใหญ่เกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าปกติ ดังภาพที่ 4.10 เช่นเดียวกับการศึกษาอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ในหัวข้อ 4.1.1 ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

จากการศึกษาอัตราส่วนของมอนอเมอร์ระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนพบว่า อัตราส่วนที่เหมาะสม คือ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เนื่องจาก มีค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลวและเกิดผลึกของรูบิเทอร์ม 27 ใกล้เคียงกับที่ไม่ได้ถูกหุ้มรวมถึงมีความแข็งแรงของเปลือกมากกว่าที่สภาวะอื่นๆ เนื่องจาก มีการใช้ไดไวนิลเบนซีนซึ่งมีสมบัติเป็นพอลิเมอร์เชื่อมร่างแหในอัตราส่วนที่มากกว่าสภาวะอื่น จึงมีความแข็งแรงและเหมาะสมต่อการนำไปพัฒนาในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 4.10 DSC เทอร์โมแกรมแสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ 50:50 (—) 70:30 (—) และ 80:20 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

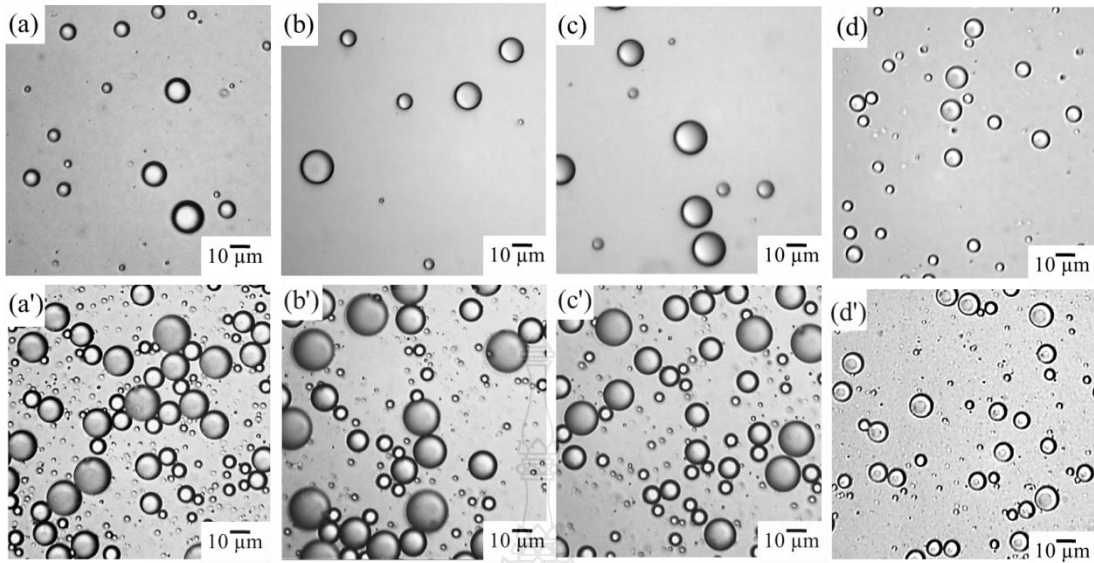
จากผลการทดลองที่ผ่านมา เมื่อพิจารณาถึงความแข็งแรงของแคปซูล ปริมาณการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำ และสมบัติทางความร้อนของรูบิเทอร์ม 27 ในแคปซูลได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 คือ ใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่อัตราส่วน 60:40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตาม ในการเตรียมโคพอลิเมอร์ยังพบปัญหา

คือ การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ซึ่งส่งผลต่อความแข็งแรงของเปลือกแคปซูล และทำให้เกิดการสูญเสียมอนอเมอร์ เมื่อไม่นานมานี้ ได้มีงานวิจัยที่ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมโรไรเซชัน [11] พบว่า สามารถลดการเกิดอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำได้ ในงานวิจัยขั้นต่อไปจึงจะทำการศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมโรไรเซชันเปรียบเทียบกับแบบดั้งเดิม เพื่อศึกษาการลดการเกิดอนุภาคอิสระในชั้นน้ำ

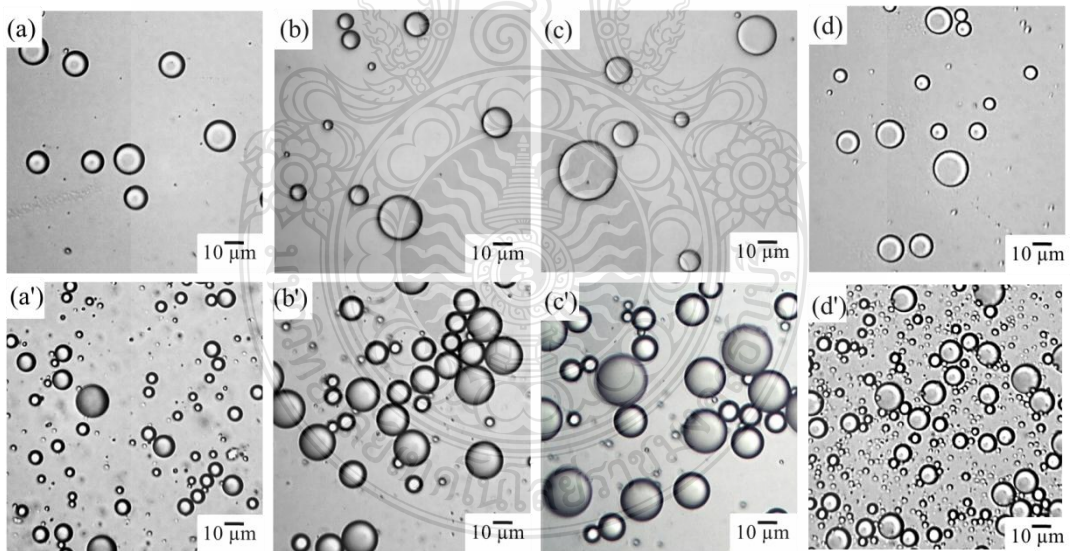
4.2 การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมโรไรเซชัน

ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์โดยใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมโรไรเซชันเปรียบเทียบกับแบบดั้งเดิมของพอลิเมทิลเมทาคริเลตและพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ที่อัตราส่วนพอลิเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนเป็น 50:50 70:30 80:20 และ 100:0 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก เพื่อศึกษาปริมาณการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำ พบว่า อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลม และมีการกระจายตัวของขนาดที่กว้างเช่นเดียวกัน ดังภาพที่ 4.11 และภาพที่ 4.12

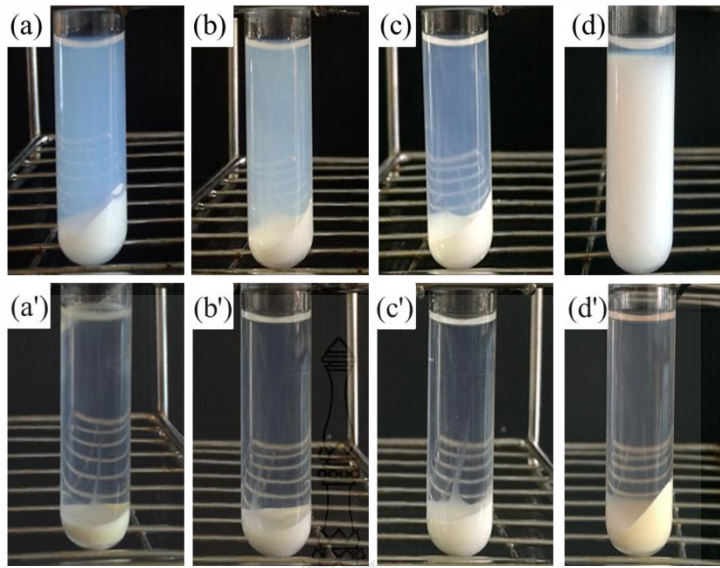
จากการศึกษาลักษณะอิมัลชันของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้หลังการปั่นเหวี่ยงด้วยอัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที พบว่า อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีขนาดระดับไมโครเมตรจะตกตะกอนลงมาด้านล่างของหลอดทดลอง ในกรณีของการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกลไกแบบดั้งเดิม จะมีอนุภาคพอลิเมอร์ขนาดเล็กที่ไม่ตกตะกอนกระจายตัวอยู่ในชั้นน้ำจำนวนมาก ทำให้ชั้นน้ำมีลักษณะขุ่นกว่าการเตรียมโดยใช้กลไกแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมโรไรเซชัน ดังภาพที่ 4.13 เนื่องจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมจะมีมอนอเมอร์บางส่วนที่ละลายน้ำได้เกิดพอลิเมโรไรเซชันในน้ำ นอกจากนี้ไอโอดีโอมอริกเรดิคัลในหยดมอนอเมอร์จะสามารถเคลื่อนที่มาเกิดเป็นอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำได้ง่ายทำให้เกิดอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำจำนวนมาก ในขณะที่การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้กลไกแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมโรไรเซชัน ซึ่งมีการใช้ไอโอดีโอดีฟอร์มเป็นสารควบคุม จะสามารถควบคุมการเกิดพอลิเมอร์ให้เกิดในหยดมอนอเมอร์ได้ดีโดยไอโอดีอินเรดิคัล (I•) จากไอโอดีโอดีฟอร์มซึ่งเป็นสารไม่มีขั้ว จะเข้าจับกับสายโซ่พอลิเมอร์ได้อย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ไอโอดีโอดีอินเรดิคัลที่มีไอโอดีอินเคลื่อนที่ออกมาเกิดพอลิเมโรไรเซชันในชั้นน้ำได้ยากขึ้น จึงสามารถลดการเกิดอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังกลไกภาพที่ 4.14



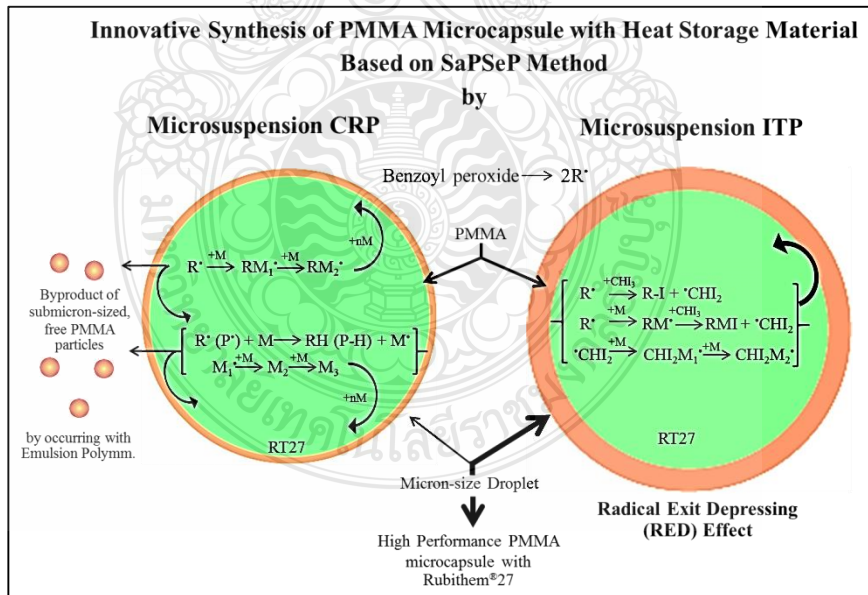
ภาพที่ 4.11 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a b c และ d) และพอลิเมอร์ (a' b' c' และ d') ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกอนุพลีสระแบบดั้งเดิม ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ (a และ a') 50:50 (b และ b') 70:30 (c และ c') 80:20 และ (d และ d') 100:0 เปรอ์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 4.12 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a b c และ d) และพอลิเมอร์ (a' b' c' และ d') ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์ พอลิเมโรเซชัน ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ (a และ a') 50:50 (b และ b') 70:30 (c และ c') 80:20 และ (d และ d') 100:0 เปรอ์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

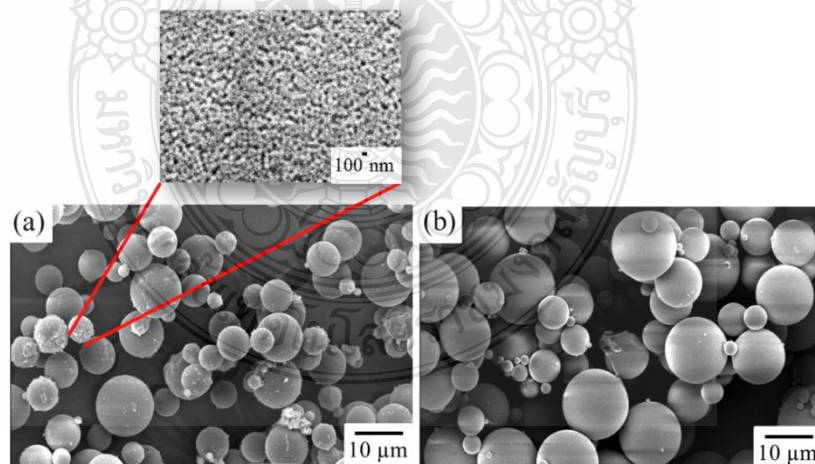


ภาพที่ 4.13 อิมัลชันหลังการปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที ของพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม (a b c และ d) และกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน (a' b' c' และ d') ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ (a และ a') 50:50 (b และ b') 70:30 (c และ c') 80:20 และ (d และ d') 100:0 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

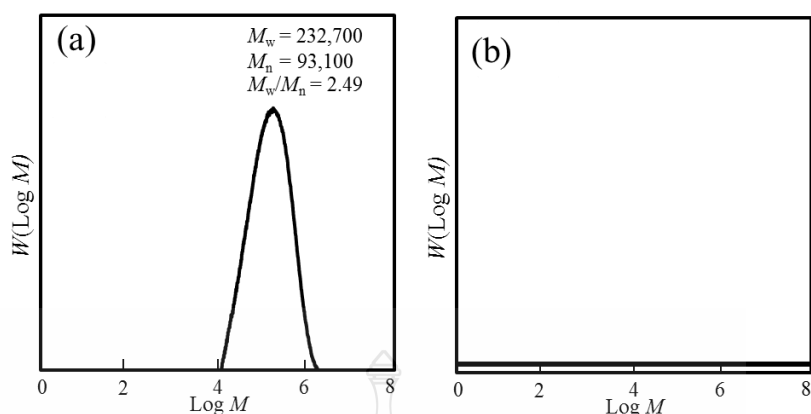


ภาพที่ 4.14 กลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตในชั้นน้ำในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมและแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน [11]

เมื่อนำชั้นน้ำที่มีอนุภาคพอลิเมอร์กระจายตัวอยู่ ไปวัดขนาดอนุภาคพบว่า มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร สอดคล้องกับอนุภาคที่เกิดด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน และจากการศึกษาเปอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำ พบว่า ในกรณีของการเตรียมอนุภาคพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมมีการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำมากกว่าการใช้กลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน ดังตารางที่ 4.6 เนื่องจากกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชันสามารถลดการเกิดอนุภาคอิสระในชั้นน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ส่วนในกรณีของการเตรียมอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลต มีอนุภาคพอลิเมอร์ขนาดเล็กที่อยู่ในชั้นน้ำจำนวนมากเนื่องจากเมทิลเมทาคริเลตมีความมีขั้วสูงจึงเคลื่อนที่ออกมาเกิดพอลิเมอไรเซชันในชั้นน้ำได้มากกว่าสถานะอื่น และเมื่อนำอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่เตรียมด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมไปศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า อนุภาคพอลิเมอร์มีการกระจายตัวของขนาดออกเป็นสองกลุ่มใหญ่ๆ อย่างชัดเจน โดยกลุ่มแรกจะมีขนาดระดับไมโครเมตร และอีกหนึ่งกลุ่มจะมีขนาดประมาณ 100 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.15 ซึ่งน่าจะเป็นกลุ่มของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เกิดในชั้นน้ำ เมื่อนำอนุภาคที่อยู่ในชั้นน้ำไปศึกษาน้ำหนักโมเลกุล พบว่าอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่เตรียมด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูง ซึ่งเป็นลักษณะของอนุภาคที่เกิดด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ในขณะที่การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชันไม่ปรากฏฟิสิกใดๆ แสดงดังภาพที่ 4.16



ภาพที่ 4.15 SEM micrographs ของอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไก (a) อนุภาคอิสระแบบดั้งเดิม และ (b) ไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน



ภาพที่ 4.16 GPC โครมาโทแกรมของอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตในชั้นน้ำที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไก (a) อนุภาคอิสระแบบดั้งเดิม และ (b) ไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน

ตารางที่ 4.7 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ ปริมาณและขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุภาคอิสระแบบดั้งเดิมและแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่แตกต่างกัน

MMA:DVB (w/w%)	Conversion (wt%)(±SD)	Free polymer particles (wt% relative to total polymer)	d_v (nm) (±SD)	d_n (nm) (±SD)	d_v / d_n
50:50					
CRP	100 ±2.78	10	91 ±8.90	70 ±6.90	1.30
ITP	90 ±3.12	~1	65 ±5.94	48 ±5.98	1.35
70:30					
CRP	100 ±5.67	10	94 ±5.65	73 ±6.01	1.28
ITP	90 ±4.82	~1	64 ±3.74	44 ±3.23	1.45
80:20					
CRP	100 ±3.92	11	96 ±7.12	75 ±8.06	1.28
ITP	90 ±6.21	~1	182 ±6.24	125 ±7.03	1.45
100:0					
CRP	86 ±3.52	53	131 ±8.23	109 ±6.98	1.20
ITP	91 ±5.14	~1	214 ±9.10	161 ±7.84	1.32

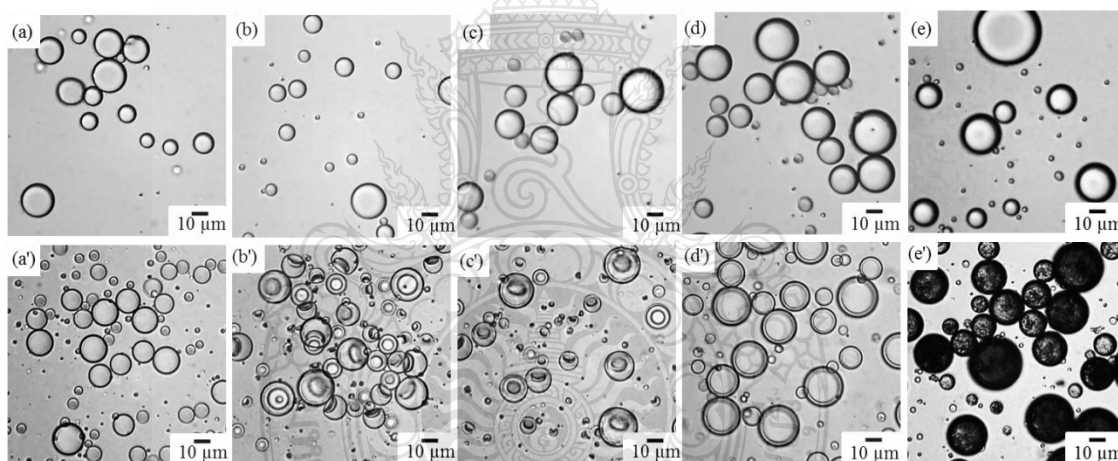
จากผลการศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์โดยใช้กลไกอนุภาคอิสระแบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์เรซินเปรียบเทียบกับแบบดั้งเดิม เพื่อศึกษาการลดการเกิดอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำ พบว่าการใช้กลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์เรซินสามารถลดอัตราการเกิดอนุภาคอิสระในชั้นน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงจะนำกลไกการสังเคราะห์นี้ไปใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ในขั้นตอนต่อไป

4.3 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนดอยโดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์เรซิน

ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาการเตรียมโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแวนดอย โดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์เรซิน ที่ใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 60:40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยได้ทำการศึกษาอัตราส่วนของมอนอเมอร์ระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่อัตราส่วน 100:0 80:20 70:30 50:50 และ 0:100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากการศึกษาลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่าโคพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลม โดยที่อัตราส่วน 100:0 80:20 70:30 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถสังเกตการแยกวัฏภาคได้อย่างชัดเจน (ภาพที่ 4.17 a' - d') ในขณะที่อัตราส่วน 0:100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ไม่เกิดการแยกวัฏภาค ดังภาพที่ 4.17 (e) อาจเนื่องมาจาก พอลิไดไวนิลเบนซีนที่เกิดขึ้นด้วยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์เรซินจะเกิดสายโซ่สั้นๆมากกว่ากลไกแบบดั้งเดิม และเกิดการเชื่อมร่างแห ในขณะที่มีความไม่ชอบน้ำด้วย จึงเข้ากับมอนอเมอร์และรูบิเทอร์ม 27 ในหยดได้ดี ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคช้ากว่าพอลิเมทิลเมทาคริเลต เมื่อถึงความยาววิกฤตของการแยกวัฏภาคจะมีความหนืดภายในสูง ทำให้ไม่สามารถเคลื่อนที่ออกมาที่ผิวได้ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้นี้ ส่วนใหญ่มีการกระจายตัวของขนาดที่กว้างโดยมีขนาดตั้งแต่ 1-50 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยไฮโมจิโนเซอร์ ดังภาพที่ 4.17

จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวทางกายภาพของโคพอลิเมอร์แคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า โคพอลิเมอร์แคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลมผิวเรียบที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 80:20 และ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เกิดการยุบตัวที่เปลือกเนื่องจากเปลือกพอลิเมอร์แคปซูลไม่แข็งแรงพอ [51, 52, 59] ดังภาพที่ 4.18 (b) และ (c) ในขณะที่อัตราส่วน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โคพอลิเมอร์แคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลมไม่เกิดการยุบตัว

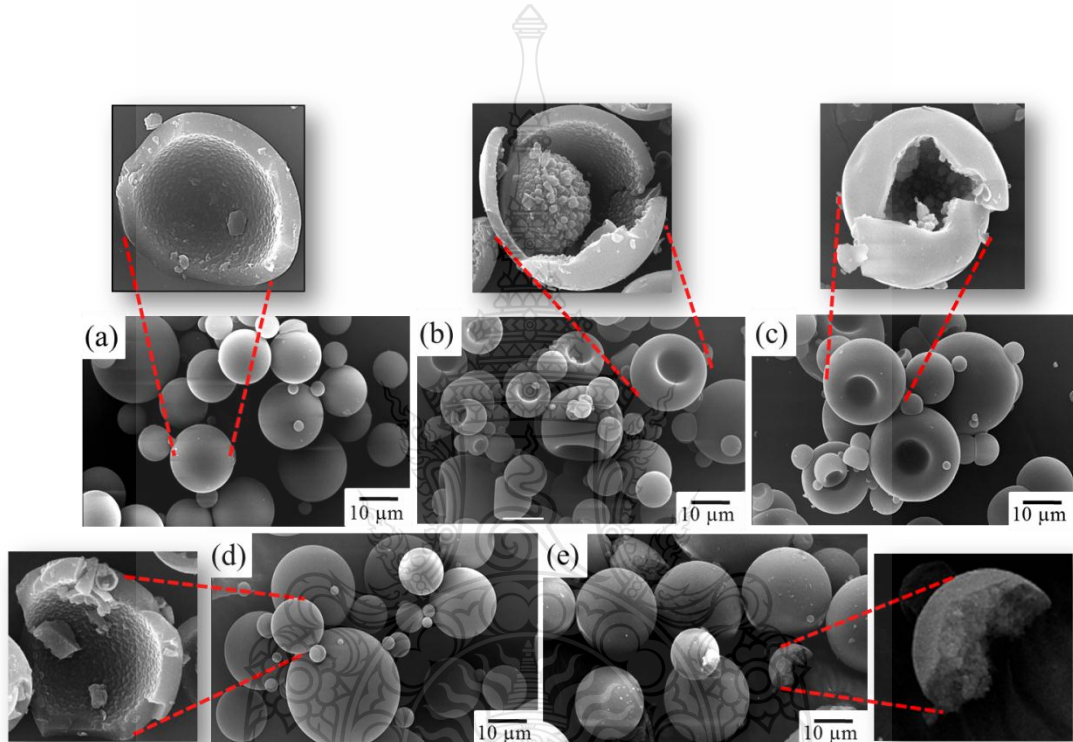
ที่ผิวเนื่องจากมีอัตราส่วนของไดไวนิลเบนซีนมากกว่าสถานะอื่น เปลือกของพอลิเมอร์จึงมีความแข็งแรงมากกว่า สำหรับอัตราส่วน 100:0 คือ พอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลซึ่งจะเกิดการยุบตัวอย่างมากเมื่อเตรียมด้วยกลไกอนุพลอิสระแบบดั้งเดิม [12] เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์สายโซ่ตรง เปลือกแคปซูลที่ได้จึงมีความแข็งแรงน้อยกว่าเปลือกพอลิเมอร์แบบโครงร่างแห แต่เมื่อใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่า ได้แคปซูลทรงกลมที่ไม่เกิดการยุบตัวเลย ดังภาพที่ 4.18 (a) ซึ่งน่าจะเกิดจากการพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชันทำให้ได้สายโซ่ที่มีความยาวใกล้เคียงกัน ทำให้สายโซ่พอลิเมทิลเมทาคริเลตเกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและหนาแน่น แคปซูลที่เตรียมได้จึงมีความแข็งแรง เป็นทรงกลมที่ไม่เกิดการยุบตัวที่เปลือก เมื่อนำไปทุบและตรวจสอบลักษณะภายในของโคพอลิเมอร์แคปซูล พบว่า ภายในอนุภาคมีลักษณะกลวง ได้แคปซูลที่มีสัณฐานวิทยาแบบแกน-เปลือก (Core-Shell) นั้นหมายความว่าสามารถเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลได้จริง



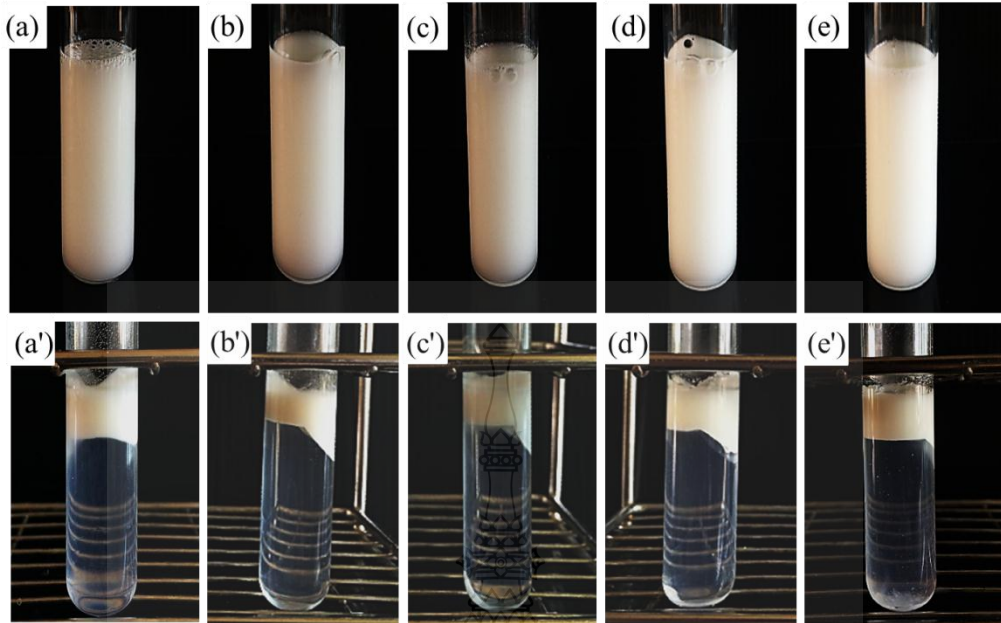
ภาพที่ 4.17 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ (a - e) และพอลิเมอร์แคปซูล (a' - e') ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชัน โดยใช้อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ (a และ a') 100:0 (b และ b') 80:20 (c และ c') 70:30 (d และ d') 50:50 และ (e และ e') 0:100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

จากการศึกษาลักษณะอิมัลชันของโคพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ พบว่า หลังการสังเคราะห์อิมัลชันมีลักษณะขาวขุ่น ดังภาพที่ 4.19 (a b c d และ e) เมื่อนำอิมัลชันที่ได้ไปปั่นเหวี่ยง

ด้วยอัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที จะเกิดการแยกชั้นระหว่างโพลีเมอร์แคปซูลกับชั้นน้ำ ดังภาพที่ 4.19 (a' b' c' d' และ e') การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีเตรียมโพลีเมอร์แคปซูลด้วยกลไกอนุภาคอิสระแบบดั้งเดิม ดังภาพที่ 4.8 ชั้นน้ำที่ได้มีลักษณะใส โดยมีปริมาณอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ≤ 1 เฟอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชันสามารถลดการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำที่เกิดผ่านการสังเคราะห์แบบอิมัลชันได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.2

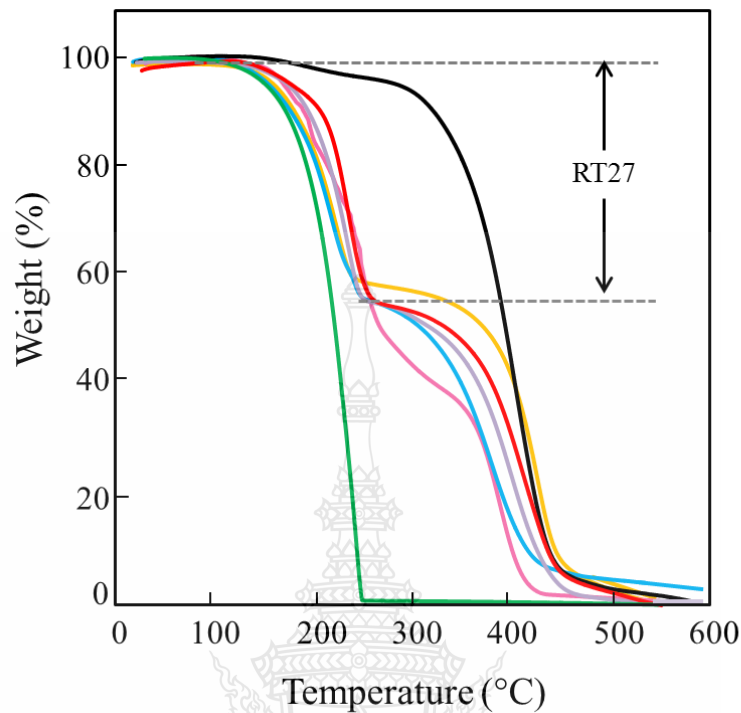


ภาพที่ 4.18 SEM micrographs ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 โดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 60:40 เฟอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชัน ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ (a) 100:0 (b) 80:20 (c) 70:30 (d) 50:50 และ (e) 0:100 เฟอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 4.19 อิมัลชันก่อน (a - e) และหลัง (a' - e') การปั่นเหวี่ยงด้วยอัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ (a และ a') 100:0 (b และ b') 80:20 (c และ c') 70:30 (d และ d') 50:50 และ (e และ e') 0:100 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

เมื่อศึกษาอนุกรมการสลายตัวของ โคพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนต่างๆเปรียบเทียบกับพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) และรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้นก่อนการหุ้ม พบว่า โคพอลิเมอร์แคปซูลมีการสลายตัวสองช่วง ในช่วงแรกเป็นช่วงอนุกรมการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 ซึ่งสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 100 - 250 องศาเซลเซียส และช่วงที่สองเป็นช่วงอนุกรมการสลายตัวของพอลิเมอร์ ซึ่งสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 300 - 500 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 4.20



ภาพที่ 4.20 TGA เทอร์โมแกรมแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของเรซินอีพ็อกซี 27 ตั้งต้นก่อนการหุ้ม (—) พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มเรซินอีพ็อกซี 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชันที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 100:0 (—) 80:20 (—) 70:30 (—) 50:50 (—) และ 0:100 (—) เปรอ์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

จากการศึกษาเปอร์เซ็นต์การบรรจุเรซินอีพ็อกซี 27 ในโคพอลิเมอร์แคปซูลจาก TGA เทอร์โมแกรม พบว่า มีเปอร์เซ็นต์การบรรจุเรซินอีพ็อกซี 27 ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากทฤษฎี และมีประสิทธิภาพการหุ้มที่สูงทุกอัตราส่วน ดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 เปอร์เซนต์การบรรจุและประสิทธิภาพการหุ้มรูปิเทอร์ม 27 ใน โคลพอลิเมอร์แคปซูล โดยใช้อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่แตกต่างกัน

MMA:DVB (w/w%)	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
	Experiment	Calculation	
100:0	41	45	90
80:20	41	41	100
70:30	42	46	91
50:50	43	43	100
0:100	40	43	93

จากการศึกษาค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะทั้งค่าความร้อนในการหลอมเหลวและการเกิดผลึกของรูปิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มภายในพอลิเมอร์แคปซูล พบว่า การใช้พอลิเมทิลเมทาคริเลตเป็นเปลือก สามารถเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีค่าความร้อนแฝงที่สูง เนื่องจากมีความชอบน้ำจึงเกิดการแยกวัฏภาคภายในระหว่างรูปิเทอร์ม 27 กับเปลือกพอลิเมอร์ได้ดี แต่แคปซูลที่ได้จะมีความแข็งแรงต่ำกว่าการใช้พอลิเมอร์ร่างแห ในขณะที่การใช้พอลิไดไวนิลเบนซีนเป็นเปลือกซึ่งมีความไม่มีขั้วมากจะเกิดการแยกวัฏภาคได้ไม่สมบูรณ์ ทำให้มีค่าความร้อนแฝงต่ำกว่ารูปิเทอร์ม 27 ตั้งต้น เช่นเดียวกับงานวิจัยที่ผ่านมา [12] แต่แคปซูลจะมีความแข็งแรงสูง ดังนั้น จึงทำการโคลพอลิเมอร์เซชันเพื่อให้ได้แคปซูลที่มีทั้งความแข็งแรงสูง และค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะสูง พบว่าโคลพอลิเมอร์แคปซูลที่ได้ทั้งสามอัตราส่วนมีค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลวและเกิดผลึกต่ำกว่าของรูปิเทอร์ม 27 ตั้งต้นเล็กน้อยโดยมีค่าความร้อนแฝงเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเมทิลเมทาคริเลตเพิ่มขึ้น แต่ไม่มีความแตกต่างกันมากนัก ดังตารางที่ 4.9

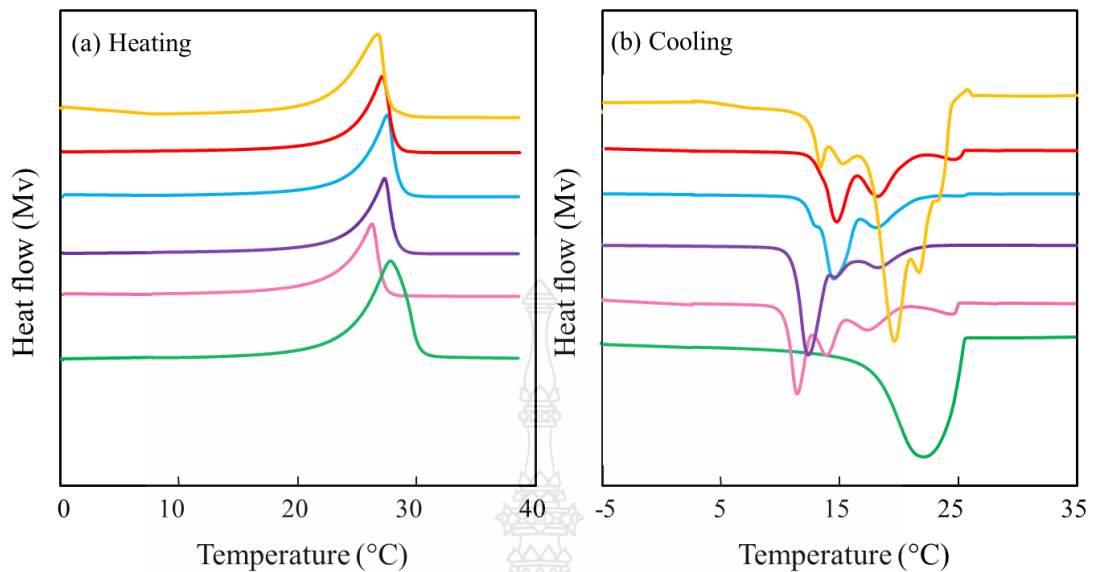
อย่างไรก็ตามในการนำไปใช้งานจะต้องคำนึงถึงความแข็งแรงของเปลือกพอลิเมอร์ด้วยเช่นกัน ซึ่งจากการศึกษาลักษณะรูปร่างของโคลพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ด้วย SEM พบว่า ที่อัตราส่วน 100:0 และ 50:50 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก เปลือกของพอลิเมอร์แคปซูลมีความแข็งแรงและไม่เกิดการยุบตัว ดังภาพที่ 4.18 (a และ d) ดังนั้น จึงเลือกอัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิล

เบนซินที่ 100:0 และ 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นสถานะที่เหมาะสมในการนำไปศึกษาการเตรียมแคปซูลขนาดนาโนเมตรต่อไป

ตารางที่ 4.9 ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลวและเกิดผลึกของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มภายในโคพอลิเมอร์แคปซูลโดยใช้อัตราส่วนมอนอเมอร์ระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซินที่แตกต่างกัน

MMA:DVB (w/w%)	Latent heats	
	(ΔH_m) (J/g-RT27) (\pm SD)	(ΔH_c) (J/g-RT27) (\pm SD)
Pure RT27	162 \pm 2.98	168 \pm 1.05
100:0	168 \pm 5.82	173 \pm 5.50
80:20	151 \pm 4.06	155 \pm 3.66
70:30	145 \pm 3.28	151 \pm 2.40
50:50	142 \pm 3.62	145 \pm 8.80
0:100	100 \pm 3.11	100 \pm 2.75

จากการศึกษาอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มภายในโคพอลิเมอร์แคปซูลที่อัตราส่วนต่างๆของเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซิน พบว่า อุณหภูมิการหลอมเหลวเริ่มต้นของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มทุกอัตราส่วนมีค่าประมาณ 22 องศาเซลเซียส ใกล้เคียงกับของรูบิเทอร์ม 27 ดั้งเดิม (~22 องศาเซลเซียส) เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการเกิดผลึก พบว่า ที่ทุกอัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซินมีค่าอุณหภูมิการเกิดผลึกเริ่มต้นต่ำกว่าของรูบิเทอร์ม 27 ดั้งเดิมเล็กน้อย และมีพิคการเกิดผลึกหลายตำแหน่งโดยอุณหภูมิการเกิดผลึกส่วนใหญ่เกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าปกติ ดังภาพที่ 4.21 เช่นเดียวกับแคปซูลที่เตรียมด้วยกลไกแบบดั้งเดิม



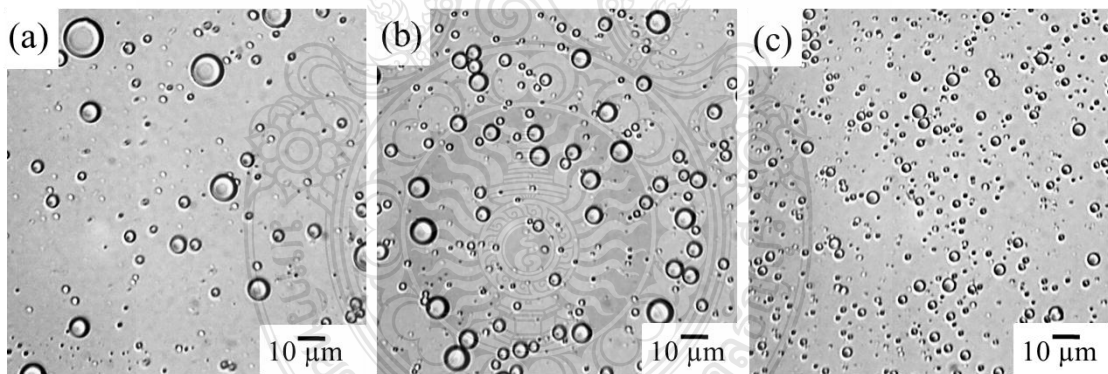
ภาพที่ 4.21 DSC เทอร์โมแกรมของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น (—) และรูบิเทอร์ม 27 ในโคพอลิเมอร์แคปซูล ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชัน ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไควนิลเบนซีน 100:0 (—) 80:20 (—) 70:30 (—) 50:50 (—) และ 0:100 (—) เปรี่เซนต์โดยน้ำหนัก

4.4 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไควนิลเบนซีน) นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชันโดยกลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอร์ไรเซชัน

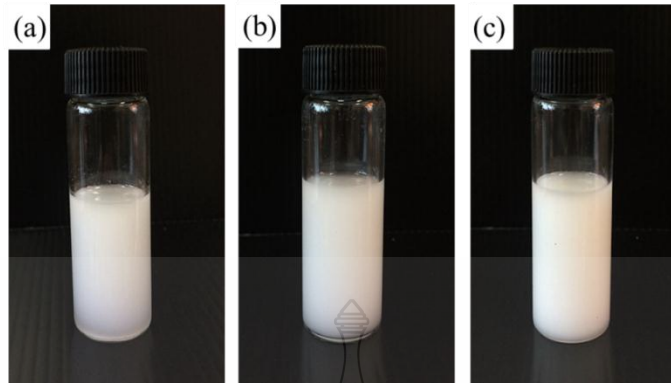
เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยแล้ว ได้ใช้สภาวะดังกล่าวในการเตรียมนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชันซึ่งมีกลไกการเกิดอนุภาคหรือแคปซูลเหมือนกัน คือ เกิดในหยดมอนอเมอร์ แตกต่างกันในส่วนของการเตรียมหยดมอนอเมอร์ที่มีขนาดต่างกัน โดยในขั้นตอนนี้ ได้ทำการศึกษาการเตรียมหยดมอนอเมอร์เพื่อให้มีขนาดระดับนาโนเมตร โดยได้เลือกใช้สองเทคนิค คือ การเตรียมหยดด้วยโซโนจิไนเซชันและการใช้คลื่นอัลตราโซนิก

4.2.1 การศึกษาผลของอัตราเร็วในการปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยโซโม่จิไนเซอร์

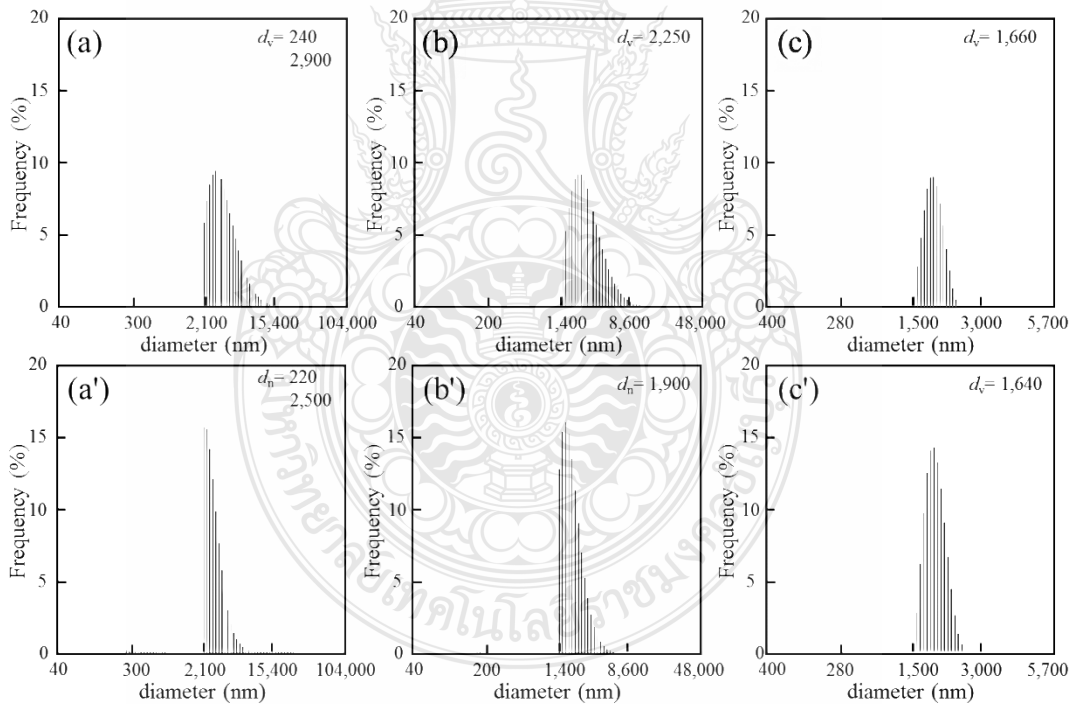
จากการศึกษาการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยโซโม่จิไนเซอร์ ที่อัตราเร็วในการปั่นต่างๆ คือ (1) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 8,000 รอบต่อนาที 10 นาที (2) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 12,000 รอบต่อนาที 10 นาที และ (3) ที่อัตราเร็ว 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 15,000 รอบต่อนาที 10 นาที พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราเร็วในการปั่นหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมได้จะมีขนาดเล็กลง โดยรูปร่างของหยดมอนอเมอร์มีลักษณะเป็นทรงกลม และมีการกระจายตัวของขนาดที่กว้าง ดังภาพที่ 4.22 ซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยโซโม่จิไนเซอร์ อิมัลชันของหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น ดังภาพที่ 4.23 เมื่อนำหยดมอนอเมอร์ที่ได้ไปศึกษาขนาดด้วยเครื่องวัดการกระเจิงแสง พบว่า มีขนาดเฉลี่ยโดยจำนวนประมาณ 2,500 1,900 และ 1640 นาโนเมตร ตามลำดับ ฮิสโทแกรมแสดงขนาดเฉลี่ยของหยดมอนอเมอร์ แสดงดังภาพที่ 4.24 จะเห็นได้ว่า การใช้โซโม่จิไนเซอร์ในการปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์นั้น ไม่สามารถเตรียมหยดมอนอเมอร์ให้มีขนาดเล็กลงจนถึงระดับนาโนเมตรได้ ถึงแม้ว่า การเพิ่มอัตราเร็วในการปั่นจะมีแนวโน้มของขนาดที่เล็กลง แต่ก็จำกัดด้วยขีดความสามารถของเครื่องมือ ดังนั้น จึงได้ทำการศึกษาวิธีการเตรียมด้วยวิธีอื่นในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 4.22 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมโดยใช้โซโม่จิไนเซอร์ที่อัตราเร็วในการปั่นแตกต่างกัน (a) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 8,000 รอบต่อนาที 10 นาที (b) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 12,000 รอบต่อนาที 10 นาที และ (c) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 15,000 รอบต่อนาที 10 นาที



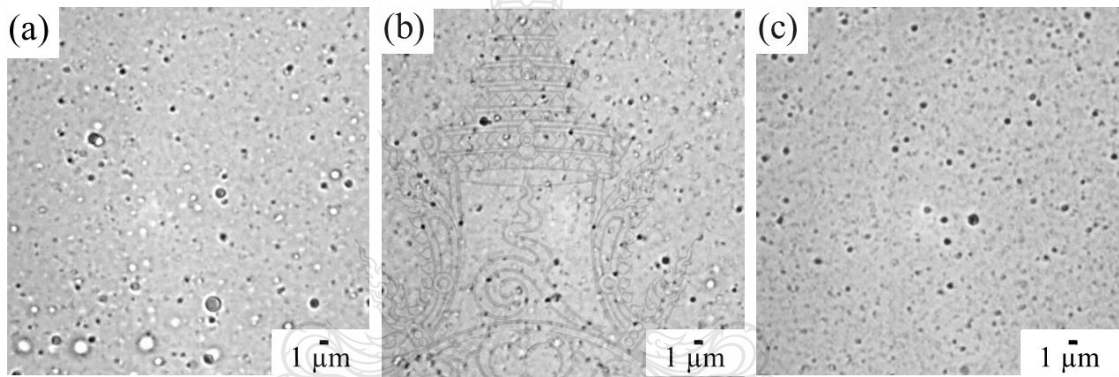
ภาพที่ 4.23 อิมัลชันของหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมโดยใช้โฮโมจิไนเซอร์ที่อัตราเร็วในการปั่น (a) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 8,000 รอบต่อนาที 10 นาที (b) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 12,000 รอบต่อนาที 10 นาที และ (c) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 15,000 รอบต่อนาที 10 นาที



ภาพที่ 4.24 ฮิสโตแกรมแสดงขนาดของหยดมอนอเมอร์เฉลี่ยโดยปริมาตรและโดยจำนวนที่เตรียมโดยใช้โฮโมจิไนเซอร์ที่อัตราเร็วในการปั่น (a) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 8,000 รอบต่อนาที 10 นาที (b) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 12,000 รอบต่อนาที 10 นาที และ (c) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 15,000 รอบต่อนาที 10 นาที

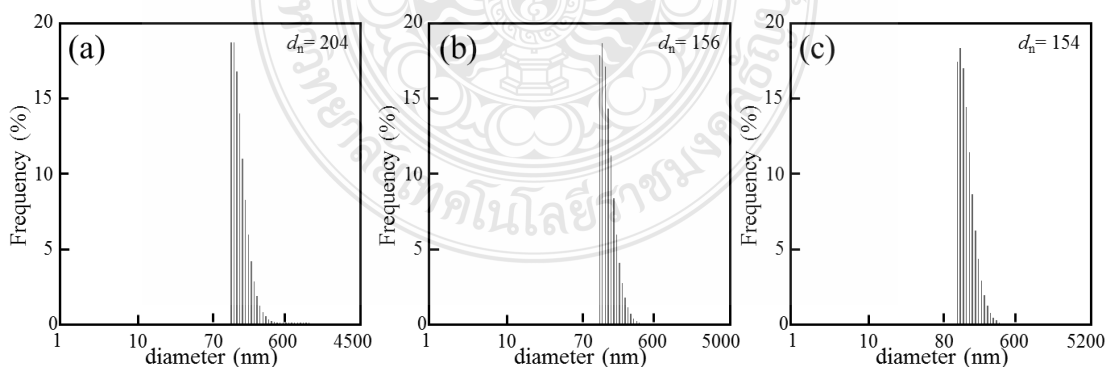
4.2.2 การศึกษาผลของการใช้คลื่นอัลตราโซนิกในการเตรียมหยดมอนอเมอร์

จากการศึกษาการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่แอมพลิจูด 30 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์ เป็นเวลา 5 นาที พบว่า ลักษณะรูปร่างของหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมได้ไม่สามารถตรวจสอบได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง เนื่องจากมีขนาดเล็กมาก ดังภาพที่ 4.25 เมื่อนำไปศึกษาขนาดเฉลี่ยด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาค พบว่า ขนาดเฉลี่ยโดยจำนวนของหยดมอนอเมอร์ลดลงเมื่อเพิ่มแอมพลิจูด โดยมีขนาดประมาณ 204 156 และ 154 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.26 นอกจากนี้ยังพบว่าที่แอมพลิจูด 30 เปอร์เซ็นต์ มีการกระจายตัวของขนาดที่กว้างและมีมอนอเมอร์บางส่วนไม่เกิดเป็นหยดมอนอเมอร์ ซึ่งอาจเนื่องมาจากขีดจำกัดของเครื่องมือ และที่แอมพลิจูด 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์ ขนาดหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมได้ไม่มีความแตกต่างกันมากนัก ดังนั้นจึงเลือกที่แอมพลิจูด 50 เปอร์เซ็นต์ เพราะมีขนาดที่ใกล้เคียงกันมาใช้ตั้งต้นในการศึกษาการเตรียมแคปซูลขนาดนาโนเมตร



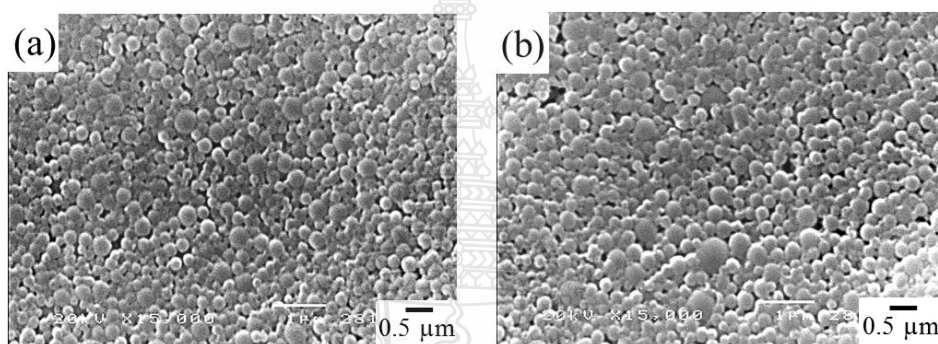
ภาพที่ 4.25 Optical micrographs ของหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่แอมพลิจูด

(a) 30 (b) 50 และ (c) 60 เปอร์เซ็นต์



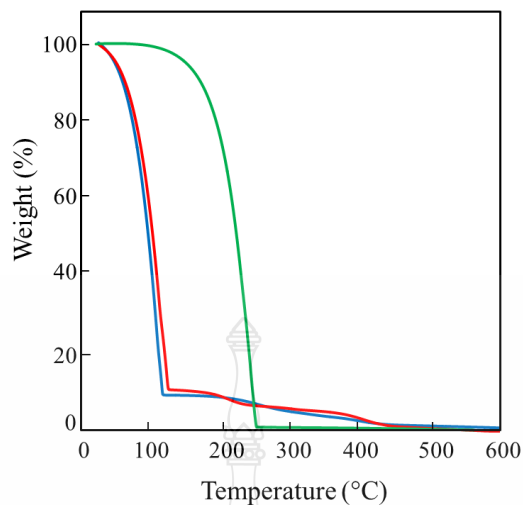
ภาพที่ 4.26 ฮิสโตแกรมแสดงขนาดเฉลี่ยโดยจำนวนของหยดมอนอเมอร์ที่เตรียมด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่แอมพลิจูด (a) 30 (b) 50 และ (c) 60 เปอร์เซ็นต์

เมื่อนำสภาวะที่เหมาะสมจากข้อ 4.3 คือ อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 100:0 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มาเตรียมเป็นแคปซูล พบว่า สามารถเตรียมแคปซูลที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรได้ โดยมีขนาดเฉลี่ยโดยจำนวนประมาณ 155 และ 156 นาโนเมตร เมื่อนำไปศึกษาลักษณะพื้นผิวภายนอกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวเรียบ และโคพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่เตรียมได้มีขนาดเฉลี่ยใกล้เคียงกัน ดังภาพที่ 4.27 ซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของหยดมอนอเมอร์ และพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกและกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน



ภาพที่ 4.27 SEM micrographs ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน โดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน โดยเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่แอมพลิจูด 50 เปอร์เซ็นต์ ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน (a) 100:0 และ (b) 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

เมื่อศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของโคพอลิเมอร์นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมได้ เปรียบเทียบกับโคพอลิเมอร์ และรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น โดยการศึกษาตัวอย่างในรูปของอิมัลชัน พบว่า มีการสลายตัวสามช่วง ในช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ 40 – 110 องศาเซลเซียส เป็นช่วงการสลายตัวของน้ำ ช่วงที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 110 – 240 องศาเซลเซียส เป็นช่วงการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 และช่วงที่สามที่อุณหภูมิประมาณ 300-600 องศาเซลเซียส เป็นช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของโคพอลิเมอร์ จาก TGA เทอร์โมแกรมในภาพที่ 4.28 จะเห็นว่าช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลทั้งสองสภาวะอยู่ในตำแหน่งที่ใกล้เคียงกันมาก โดยมีเปอร์เซ็นต์การหุ้มและประสิทธิภาพในการหุ้ม ดังตารางที่ 4.10 ซึ่งมีประสิทธิภาพในการหุ้มค่อนข้างสูง



ภาพที่ 4.28 TGA เทอร์โมแกรมแสดงการสลายตัวของรูปิเทอร์ม 27 ตั้งต้น (—) และพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) นาโนแคปซูลหุ้มรูปิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชันโดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน โดยเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่แอมพลิจูด 50 เปอร์เซ็นต์ ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 100:0 (—) และ 50:50 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.10 เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพการหุ้มรูปิเทอร์ม 27 ในโคพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 100:0 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

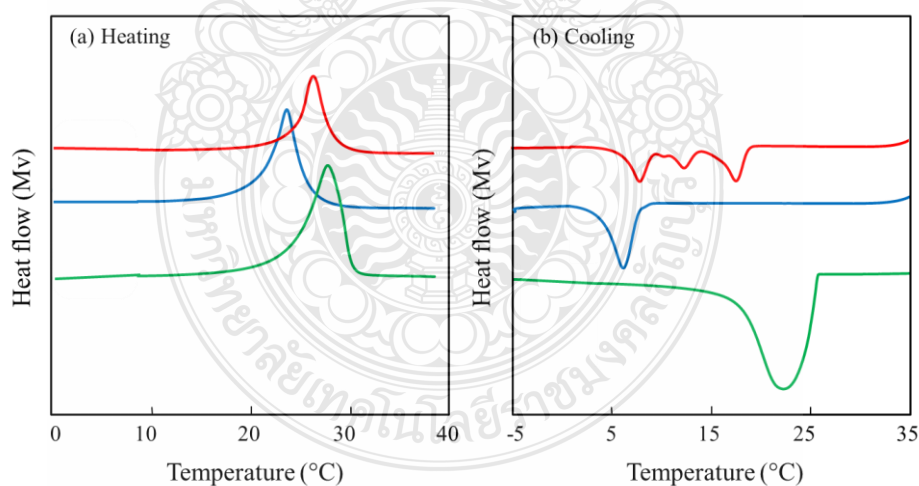
MMA:DVB (w/w%)	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
	Experiment	Calculation	
100:0	40	48	84
50:50	39	41	95

จากการศึกษาค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนสถานะโดยศึกษาค่าความร้อนในการหลอมเหลวและเกิดผลึกของรูปิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มภายในโคพอลิเมอร์นาโนแคปซูล พบว่า ทั้งสองสภาวะมีค่าความร้อนแฝงต่ำกว่าของรูปิเทอร์ม 27 ตั้งต้นค่อนข้างมาก ดังตารางที่ 4.11 แต่เมื่อพิจารณาถึงความแข็งแรงของเปลือกแคปซูล คาดว่าที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 50:50

เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก จะมีความแข็งแรงมากกว่าเนื่องจากไดไวนิลเบนซีนที่มีสมบัติเป็น โครงร่างแห ทำให้เปลือกแคปซูลมีความแข็งแรงมากกว่า อย่างไรก็ตามนาโนแคปซูลที่เตรียมได้นี้ยังคงเกิดการยื่นตัวที่ยาวมากเช่นเดียวกับไมโครแคปซูลที่เตรียมได้โดยมีอุณหภูมิการเกิดผลึกลดลงประมาณ 9 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 4.29 ซึ่งยังเป็นข้อดีของแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่จะต้องทำการปรับปรุงต่อไป

ตารางที่ 4.11 ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลวและการเกิดผลึกของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มภายใน โพลีเมอรรีนาโนแคปซูลที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 100:0 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

MMA:DVB (w/w%)	Latent heats	
	ΔH_m (J/g-RT27) (\pm SD)	ΔH_c (J/g-RT27) (\pm SD)
Pure RT27	162 \pm 2.98	168 \pm 1.05
100:0	130 \pm 0.30	148 \pm 0.39
50:50	124 \pm 0.11	137 \pm 0.10



ภาพที่ 4.29 DSC เทอร์โมแกรมของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น (—) และรูบิเทอร์ม 27 ในโพลีเมอรรีนาโนแคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน โดยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชันที่เตรียมหยคมอนอเมอร์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่แอมพลิจูด 50 เปอร์เซ็นต์ ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 100:0 (—) และ 50:50 (—) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 โดยในขั้นตอนแรกได้ศึกษาการเตรียมโคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกอนุพลอิสระแบบดั้งเดิมก่อนเพื่อใช้เป็นสภาวะตั้งต้นในการเตรียมนาโนแคปซูลต่อไป โดยศึกษาอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50:50 60:40 และ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า ที่อัตราส่วน 60:40 พอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลมผิวเรียบ และเกิดการยุบตัวที่เปลี่ยนน้อยกว่าที่อัตราส่วน 50:50 และที่อัตราส่วน 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แคปซูลเกิดการแตกและแยกวัฏภาคไม่สมบูรณ์ จึงเลือกที่อัตราส่วน 60:40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ไปศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน ที่ 50:50 70:30 และ 80:20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า สภาวะที่เหมาะสม คือ ที่อัตราส่วน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เนื่องจากเกิดการยุบตัวน้อยที่สุดและมีค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลวและเกิดผลึกของรูบิเทอร์ม 27 ใกล้เคียงกับค่าของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น (~160 จูลต่อกรัมรูบิเทอร์ม 27) อย่างไรก็ตาม ในการเตรียมโคพอลิเมอร์แคปซูลโดยใช้กลไกอนุพลอิสระแบบดั้งเดิมนี้ ยังมีข้อด้อยคือ มีเปอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำก่อนข้างสูง (~10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ส่งผลให้ความแข็งแรงของเปลือกแคปซูลลดลง เพื่อปรับปรุงข้อด้อยดังกล่าวจึงได้ศึกษาการใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชันในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์โดยใช้ไอโอดิฟอร์มเป็นสารควบคุมสายโซ่ โดยศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิล เบนซีน) ที่อัตราส่วน 50:50 70:30 80:20 และ 100:0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าการใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน สามารถลดอัตราการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ (≤ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) จึงได้นำกลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชันมาใช้ในการเตรียมโคพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยศึกษาที่อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 60:40 และใช้อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนที่ 100:0 80:20 70:30 50:50 และ 0:100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า สามารถลดการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ (~1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ในทุกอัตราส่วน นอกจากนี้ ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน ที่ 100:0 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้มีเปลือกที่แข็งแรงขึ้นกว่าการเตรียมโดยกลไกแบบดั้งเดิมโดยไม่

พบการยุบตัวที่เปลือกแคปซูล และยังคงมีค่าความร้อนแฝงของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มใกล้เคียงกับรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น ในขณะที่อัตราส่วนอื่นๆถึงแม้การเกิดอนุภาคอิสระในชั้นน้ำจะลดลงแต่เปลือกของแคปซูลยังเกิดการยุบตัวอยู่ จึงเลือกสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) แคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 โดยใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชันที่อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 60:40 และเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 100:0 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อเป็นสภาวะตั้งต้นในการศึกษาการเตรียมโคพอลิเมอร์นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน โดยทำการศึกษการปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยโซโม่จิโนเซอร์ ที่อัตราเร็วในการปั่นสามสภาวะ คือ (1) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 8,000 รอบต่อนาที 10 นาที (2) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 12,000 รอบต่อนาที 10 นาที และ (3) 5,000 รอบต่อนาที 5 นาที และ 15,000 รอบต่อนาที 10 นาที พบว่า ทั้งสามสภาวะไม่สามารถเตรียมหยดมอนอเมอร์ที่มีขนาดระดับนาโนเมตรได้ จึงเปลี่ยนมาใช้วิธีการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิค โดยศึกษาที่แอมพลิจูด 30 50 และ 60 เปอร์เซ็นต์ พบว่าทั้งสามสภาวะสามารถเตรียมหยดมอนอเมอร์ที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรได้ โดยมีขนาดหยดมอนอเมอร์เฉลี่ยโดยจำนวนประมาณ 260 156 และ 154 นาโนเมตร ตามลำดับ แต่เนื่องจากที่แอมพลิจูด 30 เปอร์เซ็นต์ มีการกระจายตัวของขนาดที่กว้างและมีมอนอเมอร์บางส่วนเหลืออยู่จึงไม่เหมาะต่อการเลือกไปใช้งาน เมื่อเพิ่มแอมพลิจูดจาก 50 เป็น 60 เปอร์เซ็นต์ ขนาดของหยดมอนอเมอร์ไม่เพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงเลือกที่แอมพลิจูด 50 เปอร์เซ็นต์ มาใช้ในการศึกษาการเตรียมแคปซูล โดยใช้อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 100:0 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า สามารถเตรียมแคปซูลที่มีขนาดระดับนาโนเมตรได้ แต่เมื่อศึกษาสมบัติทางความร้อนของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้ม พบว่า ทั้งสองสภาวะมีค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลวและเกิดผลึกต่ำกว่าของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น และเกิดการเย็นตัวที่ยาวค่อนข้างมากซึ่งจะต้องมีการนำไปปรับปรุงต่อไป

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ได้ประสบความสำเร็จในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครและนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและมินิมัลชัน ตามลำดับ โดยใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน ซึ่งสามารถเตรียมแคปซูลที่มีเปลือกแข็งแรงได้ อย่างไรก็ตาม ในกรณีนาโนแคปซูลจะต้องมีการปรับปรุงสมบัติทางความร้อนของวัสดุเก็บความร้อน เพื่อเพิ่มค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะและลดการเกิดการเย็นตัวยาว เพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการประยุกต์ใช้งานต่อไป

บรรณานุกรม

- [1] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 13, pp. 318-345, 2009.
- [2] S. Jegadheeswaran and S. D. Pohekar, "Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 13, pp. 2225-2244, 2009.
- [3] S. A. Desobry, F. M. Netto, and T. P. Labuza, "Comparison of Spray-drying, Drum-drying and Freeze-drying for β -Carotene Encapsulation and Preservation," *J. Food Sci.*, vol. 62, pp. 1158-1162, 1997.
- [4] M. Rosenberg, I. J. Kopelman, and Y. Talmon, "Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials," *J. Agr. Food Chem.*, vol. 38, pp. 1288-1294, 1990.
- [5] A. Gharsallaoui, G. Roudaut, O. Chambin, A. Voilley, and R. Saurel, "Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview," *Food Res. Int.*, vol. 40, pp. 1107-1121, 2007.
- [6] 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.
- [7] L. Sánchez-Silva, J. F. Rodríguez, A. Romero, A. M. Borreguero, M. Carmona, and P. Sánchez, "Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerisation," *Chem. Eng. J.*, vol. 157, pp. 216-222, 2010.
- [8] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, W. Boontung, S. Promdsorn, and S. Thipsit, "Preparation and Characterization of Poly(divinylbenzene) Microcapsules Containing Octadecane," *Materials Sciences and Application*, vol. 2, pp. 1007-1013, 2011.
- [9] H. Kwon, I. Cheong, and J. Kim, "Preparation of n-octadecane nanocapsules by using interfacial redox initiation in miniemulsion polymerization," *Macromolecular Research*, vol. 18, pp. 923-926, 2010.

- [10] Z. H. Chen, F. Yu, X. R. Zeng, and Z. G. Zhang, "Preparation, characterization and thermal properties of nanocapsules containing phase change material n-dodecanol by miniemulsion polymerization with polymerizable emulsifier," *Appl. Energ.*, vol. 91, pp. 7-12, 2012.
- [11] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, A. Chaiyasat, "Innovative synthesis of high performance poly(methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by microsuspension iodine transfer polymerization (*ms* ITP)," *Submitted*
- [12] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, A. Chaiyasat, "Do encapsulated heat storage materials really retain their original thermal properties?," *Phys.Chem.Chem.Phys.*, vol. 17, pp. 1053-1059, 2015.
- [13] A. Chaiyasat, " Polymer Capsules Encapsulated Latent Heat Storage Materials (in Thai)," *J. Sci.Technol. MSU*, vol. 30, pp. 215-230, 2011.
- [14] D. Zhou, C. Y. Zhao, Y. Tian, "Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications," *Appl. Energy*, vol. 92, pp. 593-605, 2012.
- [15] D. W. Hawes, D. Feldman, and D. Banu, "Latent heat storage in building materials," *Energ. Buildings*, vol. 20, pp. 77-86, 1993.
- [16] V. V. Tyagi, S. C. Kaushik, S. K. Tyagi, and T. Akiyama, "Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 15, pp. 1373-1391, 2011.
- [17] S. H. Lee, S. J. Yoon, Y. G. Kim, Y. C. Choi, J. H. Kim, and J. G. Lee, "Development of building materials by using micro-encapsulated phase change material," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 24, pp. 332-335, 2007.
- [18] G. Nelson, "Application of microencapsulation in textiles," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 242, pp. 55-62, 2002.
- [19] Cai YB, Ke HZ, Dong J, Wei QF, Lin JL, Zhao Y, et al., "Effects of nano-SiO on morphology, thermal energy storage, thermal stability, and combustion properties of electrospun lauric acid/PET ultrafine composite fibers as form stable phase change materials," *Appl. Energ.*, vol. 88, pp. 2106-2112, 2011.

- [20] N. Sarier and E. Onder, "The manufacture of microencapsulated phase change materials suitable for the design of thermally enhanced fabrics," *Thermochim. Acta*, vol. 452, pp. 149-160, 2007.
- [21] P. S. Luz Sanchez, Manuel Carmona & and J. F. R. Antonio de Lucas, "Influence of operation conditions on the microencapsulation of PCMs by means of suspension-like polymerization," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 286, pp. 1019-1027, 2008.
- [22] A. Matalanis, O. G. Jones, and D. J. McClements, "Structured biopolymer-based delivery systems for encapsulation, protection, and release of lipophilic compounds," *Food Hydrocolloids*, vol. 25, pp. 1865-1880, 2011.
- [23] H. Liu, Y. Cui, P. Li, Y. Zhou, Y. Chen, Y. Tang, *et al.*, "Polyphosphonate induced coacervation of chitosan: Encapsulation of proteins/enzymes and their biosensing," *Anal. Chim. Acta*, vol. 776, pp. 24-30, 2013.
- [24] E. Onder, N. Sarier, and E. Cimen, "Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics," *Thermochim. Acta*, vol. 467, pp. 63-72, 2008.
- [25] A. H. Saberi, Y. Fang, and D. J. McClements, "Fabrication of vitamin E-enriched nanoemulsions by spontaneous emulsification: Effect of propylene glycol and ethanol on formation, stability, and properties," *Food Res. Int.*, vol. 54, pp. 812-820, 2013.
- [26] L. C. B. Züge, C. W. I. Haminiuk, G. M. Maciel, J. L. M. Silveira, and A. d. P. Scheer, "Catastrophic inversion and rheological behavior in soy lecithin and Tween 80 based food emulsions," *J. Food Eng.*, vol. 116, pp. 72-77, 2013.
- [27] P. Ševčíková, V. Kašpárková, P. Vltavská, and J. Krejčí, "On the preparation and characterization of nanoemulsions produced by phase inversion emulsification," *Colloid Surface A*, vol. 410, pp. 130-135, 2012.
- [28] J. Ji, R. F. Childs, and M. Mehta, "Mathematical model for encapsulation by interfacial polymerization," *J. Membrane Sci.*, vol. 192, pp. 55-70, 2001.
- [29] A. A. Aydın, "In situ preparation and characterization of encapsulated high-chain fatty acid ester-based phase change material (PCM) in poly(urethane-urea) by using amino alcohol," *Chem. Eng. J.*, vol. 231, pp. 477-483, 2013.

- [30] H. Zhang and X. Wang, "Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and resorcinol-modified melamine–formaldehyde shell," *Colloid Surface A*, vol. 332, pp. 129-138, 2009.
- [31] K. Dewettinck and A. Huyghebaert, "Fluidized bed coating in food technology," *Food Sci. Technol. Int.*, vol. 10, pp. 163-168, 1999.
- [32] K. Dewettinck and A. Huyghebaert, "Top-Spray Fluidized Bed Coating: Effect of Process Variables on Coating Efficiency," *Food Sci. Technol. Int.*, vol. 31, pp. 568-575, 1998.
- [33] H. Ehlers, H. Räikkönen, O. Antikainen, J. Heinämäki, and J. Yliruusi, "Improving flow properties of ibuprofen by fluidized bed particle thin-coating," *Int. Pharm.*, vol. 368, pp. 165-170, 2009.
- [34] P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, and M. Okubo, "Controlled/living radical polymerization in dispersed systems," *Chem Rev*, vol. 108, pp. 3747-94, 2008.
- [35] A. Chaiyasat, "Role of Emulsifier in Emulsion polymerization (in Thai)," *Burapha Science Journal*, vol. 18, pp. 240-248, 2013.
- [36] A. S. Dunn, "Polymer chemistry: An introduction (2nd edition) M. P. Stevens," *Oxford University Press*, vol. 25, pp. 258-258, 1991.
- [37] W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, pp. 93-146, 2007.
- [38] A. Chaiyasat, "Controlled/living radical polymerization in emulsion polymerization (in Thai)," *Science journal*, vol. 14, pp. 61-73, 2012.
- [39] A. M. Borreguero, M. Carmona, M. L. Sanchez, J. L. Valverde, and J. F. Rodriguez, "Improvement of the thermal behaviour of gypsum blocks by the incorporation of microcapsules containing PCMS obtained by suspension polymerization with an optimal core/coating mass ratio," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, pp. 1164-1169, 2010.
- [40] F. Kuznik, D. David, K. Johannes, and J.-J. Roux, "A review on phase change materials integrated in building walls," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 15, pp. 379-391, 2011.
- [41] R. Baetens, B. P. Jelle, and A. Gustavsen, "Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review," *Energ. Buildings*, vol. 42, pp. 1361-1368, 2010.

- [42] L. Navarro, A. de Garcia, C. Solé, A. Castell, and L. F. Cabeza, "Thermal loads inside buildings with phase change materials: Experimental results," *Appl. Energ.*, vol. 164, pp. 207-217, 2016.
- [43] J. Lei, J. Yang, and E. H. Yang, "Energy performance of building envelopes integrated with phase change materials for cooling load reduction in tropical Singapore," *Food Sci. Technol. Int.*, vol. 44, pp. 24-28, 2011.
- [44] A. Pasupathy and R. Velraj, "Effect of double layer phase change material in building roof for year round thermal management," *Energ. Buildings*, vol. 40, pp. 193-203, 2008.
- [45] A. Sharma, A. Shukla, C. R. Chen, and S. Dwivedi, "Development of phase change materials for building applications," *Energ. Buildings*, vol. 64, pp. 403-407, 2013.
- [46] F. Salaün, E. Devaux, S. Bourbigot, and P. Rumeau, "Thermoregulating response of cotton fabric containing microencapsulated phase change materials," *Thermochim. Acta*, vol. 506, pp. 82-93, 2010.
- [47] B. A. Ying, Y. L. Kwok, Y. Li, Q. Y. Zhu, and C. Y. Yeung, "Assessing the performance of textiles incorporating phase change materials," *Polym. Test.*, vol. 23, pp. 541-549, 2004.
- [48] N. Sarier and E. Onder, "Organic phase change materials and their textile applications: An overview," *Thermochim. Acta*, vol. 540, pp. 7-60, 2012.
- [49] B. Beyhan, H. Paksoy, and Y. Daşgan, "Root zone temperature control with thermal energy storage in phase change materials for soilless greenhouse applications," *Energ. Convers. Manage.*, vol. 74, pp. 446-453, 2013.
- [50] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, and S. Al-Hallaj, "A review on phase change energy storage: materials and applications," *Energ. Convers. Manage.*, vol. 45, pp. 1579-1615, 2004.
- [51] P. Chaiyasat, T. Suzuki, H. Minami, and M. Okubo, "Thermal Properties of Hexadecane Encapsulated in Poly(divinylbenzene) Particles," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, pp. 3257-3266, 2009.
- [52] P. Chaiyasat, Y. Ogino, T. Suzuki, and M. Okubo, "Influence of water domain formed in hexadecane core inside cross-linked capsule particle on thermal properties for heat storage application," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 286, pp. 753-759, 2008.

- [53] T. Otsu, M. Yoshida, and T. Tazaki, "A model for living radical polymerization," *Macromol. Rapid Comm.*, vol.3, p. 127, 1982.
- [54] M. N. Alam, P. B. Zetterlund, and M. Okubo, "Nitroxide-mediated radical polymerization of styrene in miniemulsion: model studies of alkoxyamine-initiated system," *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, vol. 45, p. 4995, 2007.
- [55] M. Okubo, H. Minami, and J. Zhou, "Preparation of block copolymer by atom transfer radical seeded emulsion polymerization," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 282, pp. 747-752, 2004.
- [56] Y. Kiayama, H. Moribe, K. Kishida, and M. Okubo, "Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization (emulsion TERP) of methylmethacrylate with dimethyl ditelluride as the catalyst," *Polymer Chemistry*, vol. 3, pp. 1555-1559, 2012.
- [57] Y. Kitayama, M. Yorizance, H. Minami, and M. Okubo, "Iodine Transfer Polymerization (ITP with CHI_3) and Reversible Chain Transfer Catalyzed polymerization (RTCP with Nitrogen Catalyst) of Methyl Methacrylate in Aqueous Microsuspension Systems: Comparison with Bulk System," *Macromolecules*, vol. 45, pp. 2286-2291, 2012.
- [58] M. Okubo, Y. Konishi, and H. Minami, "Production of hollow polymer particles by suspension polymerization," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 276, pp. 638-642, 1998.
- [59] P. Chaiyasat, M. Z. Islam, and A. Chaiyasat, "Preparation of poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane by microsuspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification," *RSC Advances*, vol. 3, pp. 10202-10207, 2013.
- [60] Y. F. Fan, X. X. Zhang, X. C. Wang, J. Li, and Q. B. Zhu, "Super-cooling prevention of microencapsulated phase change material," *Thermochim. Acta*, vol. 413, pp. 1-6, 2004.
- [61] X. X. Zhang, Y. F. Fan, X. M. Tao, and K. L. Yick, "Crystallization and prevention of supercooling of microencapsulated n-alkanes," *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 281, pp. 299-306, 2005.

ภาคผนวก







Latent Heat Enhancement of Paraffin Wax in Poly(divinylbenzene-co-methyl methacrylate) Microcapsule

Sililuk Namwong, Sayrung Noppalit, Masayoshi Okubo, Somporn Moonmungmee, Preeyaporn Chaiyasat & Amorn Chaiyasat

To cite this article: Sililuk Namwong, Sayrung Noppalit, Masayoshi Okubo, Somporn Moonmungmee, Preeyaporn Chaiyasat & Amorn Chaiyasat (2015) Latent Heat Enhancement of Paraffin Wax in Poly(divinylbenzene-co-methyl methacrylate) Microcapsule, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 54:8, 779-785, DOI: [10.1080/03602559.2014.974282](https://doi.org/10.1080/03602559.2014.974282)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/03602559.2014.974282>



Accepted author version posted online: 01 Apr 2015.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 41



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
<http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=lpte20>

Latent Heat Enhancement of Paraffin Wax in Poly (divinylbenzene-co-methyl methacrylate) Microcapsule

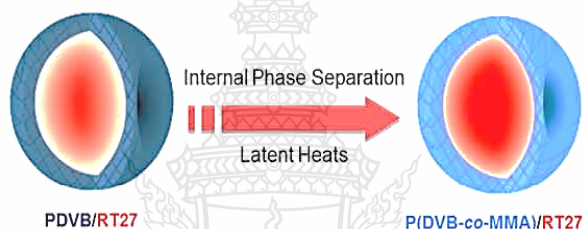
Sililuk Namwong¹, Sayrung Noppalit¹, Masayoshi Okubo^{1,2},
Somporn Moonmungee³, Preeyaporn Chaiyasat¹, and Amorn Chaiyasat¹

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

²Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University, Kobe, Japan

³Thailand Institute of Scientific and Technological Research, Klong Luang, Pathumthani, Thailand

GRAPHICAL ABSTRACT



The preparation of divinylbenzene (DVB)-methyl methacrylate (MMA) copolymer microcapsule encapsulated Rubitherm27 (RT27) P(DVB-co-MMA)/RT27 used as heat storage material by the microsuspension polymerization was studied to improve the latent heats of the encapsulated RT27 with sufficient polymer shell strength. Percent loading of RT27 and DVB:MMA ratio were optimized. The optimal condition was 30% loading of RT27 and 30:70 (% w/w) of DVB:MMA ratio. The nonspherical microcapsules with a dent having core-shell morphology were obtained. The thermal properties of the encapsulated RT27 in the P(DVB-co-MMA)/RT27 capsules were measured by thermogravimetric analyzer and differential scanning calorimeter. The heats of melting (ΔH_m ; 153 J/g-RT27) and crystallization (ΔH_c ; 164 J/g-RT27) of the encapsulated RT27 in the prepared copolymer capsules were higher than those in PDVB and closed to those of bulk RT27 (162 and 168 J/g-RT27 for ΔH_m and ΔH_c , respectively).

Keywords Heat storage material; Latent heats; Microsuspension polymerization; Poly (divinylbenzene-methyl methacrylate) microcapsule

INTRODUCTION

The polymer encapsulations are applied in various objectives such as drug delivery^[1–3], flame retardant^[4] and fragrant capsule^[5]. In recent year, paraffin waxes are useful as one group of phase change materials (PCMs) or heat storage

materials. They melt and crystallize at a wide range of temperatures^[6], making these waxes attractive for various applications such as energy storage^[7,8], textile^[9,10], and so on. The paraffin waxes are in a solid state at the temperature below their phase change temperatures. Once the environmental temperature reaches to phase change temperature, they absorb heat forming melt state.

Conversely, as the environmental temperature cools until reaches a phase change temperature, the paraffin waxes then re-solidify and release heat back into the environment. Paraffin waxes are nontoxic, noncorrosive, chemically inert and have no unpleasant odor. They have moderate thermal energy storage, a

Address correspondence to Preeyaporn Chaiyasat or Amorn Chaiyasat, Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand. E-mail: p_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th or a_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

Color versions for one or more of the figures in the article can be found online at <http://www.tandfonline.com/lpte>.

small volume change on melting and low vapor pressure in the molten form. However, one of the main drawbacks of paraffin waxes is low thermal conductivity resulting in less useful in the practical applications. Therefore, to overcome this drawback, a large surface area of the waxes is required. In recent years, the encapsulation of these materials thus has been developed. It is not only to afford a large heat transfer area but also to control the volume change of the storage materials as phase change occurs^[11,12].

Microencapsulation of PCMs has been reported with various techniques and different polymers as capsule shell materials. One of the most famous techniques is polymerization using an internal phase separation mechanism^[13] based on an environmentally friendly technique in aqueous dispersed systems as a suspension polymerizations. In this technique, the polymerization takes place in the oil droplets containing monomer, initiator and waxes such as hexadecane (HD) and octadecane (OD). Because of hydrophobic property of waxes as HD is often used as hydrophobe in miniemulsion polymerization, they prefer to locate inside the oil droplet/polymerizing particle during the polymerization.

Therefore, encapsulation efficiency of waxes prepared by suspension polymerization is always high. In the past decade, a numerous researches of PCMs capsules prepared by suspension polymerization with various kinds of polymer shells and paraffin waxes were reported. Microencapsulations of paraffin waxes with polystyrene (PS)^[10,14-16], poly(styrene-methyl methacrylate)^[17], polydivinylbenzene (PDVB)^[18-21], poly(styrene-divinylbenzene)^[22], polymethyl methacrylate (PMMA) with different cross-linking agents^[23], and poly(methyl methacrylate-methacrylic acid)^[24] were carried out by suspension polymerization. PDVB microencapsulated HD^[25,26] and PS microencapsulated commercial wax (Repsol YPF)^[27] were also prepared by suspension polymerization utilizing the Shirasu porous glass membrane emulsification method for the preparation of comparatively monodisperse oil droplets.

However, a few works focused on the influence of the encapsulation on the latent heats (heats of melting (ΔH_m) and crystallization (ΔH_c)) of the encapsulated waxes. To successfully prepare the complete core-shell capsule with internal phase separation mechanism, the interfacial tension of polymer-water would be lower than that of the wax-water. In addition, the relationship between internal viscosity and molecular weight of the polymer inside the polymerizing particle during polymerization is also important effect^[13]. We have successfully prepared microencapsulated PDVB/OD^[19-21] by the microsuspension polymerization. The core-shell capsules were observed with optical and transmission electron microscopes of the cross-section capsule^[20] according with the other reports^[25,26,28,29]. However, it was reported that incomplete phase separation of PDVB shell and HD core resulted in the reduction of the latent heats.

This disadvantage was improved by copolymerization with the hydrophilic comonomers such as methyl acrylate, ethyl

acrylate and butyl acrylate^[26]. However, the secondary particles of polymethyl acrylate, polyethyl acrylate and polybutyl acrylate were formed due to their high hydrophilicity. Moreover, because the glass transition temperature (T_g) of these polymers are lower than room temperature, they easily adsorbed at capsule interface leading to the formation of rough surface capsules. The moderate hydrophilic polymer having high T_g as PMMA would be comfortable to copolymerize with PDVB used as the polymer shell.

Therefore, in this work, to increase the latent heats of the encapsulated paraffin wax as Rubitherm 27 (RT27) reaching to those of the bulk RT27, microcapsule containing RT27 of poly(divinylbenzene-methylmethacrylate) (P(DVB-MMA)) shell prepared by microsuspension polymerization was studied. To improve the latent heats of the encapsulated RT27 with sufficient polymer shell strength, the ratio of DVB and MMA was also optimized.

MATERIALS AND METHODS

Materials

DVB (Aldrich, Wisconsin, USA; purity, 80%) was washed with 1 M sodium hydroxide (NaOH; BDH Prolabo, Leuven, Belgium) solution and distilled water to remove polymerization inhibitors before use. S (Aldrich, Wisconsin, USA; purity, 99%) and MMA (Aldrich, Milwaukee, Wisconsin, USA; purity, 99%) were purified by pass through the column packed with basic aluminium oxide. The purified monomers were stored in a refrigerator. Poly(vinyl alcohol) (PVA; Aldrich, Wisconsin, USA; degree of saponification, 87-90%) was used as received. Reagent-grade benzoyl peroxide (BPO; Merck, Munich, Germany) was purified by recrystallization. Rubitherm 27 (Rubitherm Technologies GmbH, Berlin, Germany; Commercial grade) was used as received.

Microcapsules Preparation

The microcapsules were prepared by microsuspension polymerization under the conditions listed in Table 1. The oil phase was separately prepared as follows. In the case of homopolymerization, monomer: RT27 ratio of 50:50 (%w:w) for DVB, MMA and S were mixed with BPO (8%wt of monomer). Thus, the required amount of the PVA aqueous solution (1%wt of the total) was added to the oil phase before homogenized at 5,000rpm for 5 min resulting in the formation of a homogeneous solution of oil phase droplets dispersed in the aqueous phase. The resulting emulsions were subsequently purged by N_2 for 10 min and polymerized at 80°C for 8 h under a mechanical stirring rate of 200 rpm. For copolymerization, various % loading of RT27 and DVB:MMA ratios were studied with the same procedure. The schematic of the microcapsule preparation is shown in Fig. 1.

Characterizations

The prepared capsules were observed with an optical microscope (OM) (SK-100EB&SK-100ET, Seek, Seek Inter

TABLE 1
Reagent amounts of microsuspension polymerization of PDVB/RT27, PMMA/RT27, PS/RT27 and P(DVB-MMA)/RT27 microcapsules^a

Experiment	DVB (g)	MMA (g)	S (g)	RT27 (g)	BPO (g)	Water ^(b) (g)
1	7.50	–	–	7.50	0.60	150
2	–	7.50	–	7.50	0.60	150
3	–	–	7.50	7.50	0.60	150
4	3.75	3.75	–	7.50	0.60	150
5	4.50	4.50	–	6.00	0.72	150
6	5.25	5.25	–	4.50	0.84	150
7	2.70	6.30	–	6.00	0.72	150
8	1.80	7.20	–	6.00	0.72	150
9	3.15	7.35	–	4.50	0.84	150
10	2.10	8.40	–	4.50	0.84	150

^aTemperature 80°C, homogenized at 5,000 rpm for 5 min, polymerization time for 8 h and BPO at 8%wt of monomer.

^bcontaining PVA (1% w/v).

Co. Ltd., Thailand) and scanning electron microscope (SEM) (JSM-6510, JEOL, JEOL Ltd., Japan) to investigate the inner structure of the microcapsules and the morphology of the surface, respectively. For the SEM observations, one drop of the polymer suspension was placed on a nickel SEM stub and dried before being coated with Au.

For thermal properties measurement, the capsules were washed with 2-propanol to remove the impurity and unencapsulated wax on their surfaces before being dried in a vacuum oven at room temperature overnight. The RT27 content in the dried microcapsule was determined by a thermogravimetric

analyzer (TGA) (TGA 4000, Perkin-Elmer, USA) using a heating rate of 5°C/min. The ΔH_c , ΔH_m and the crystallization (T_c) and melting (T_m) temperatures of the encapsulated RT27 in dried state were measured with a differential scanning calorimeter (DSC) (DSC 4000, Perkin-Elmer, USA) under a N₂ flow with a scanning temperature range and rate of 0–40°C and 5°C/min, respectively. To compare the ΔH_c and ΔH_m values of the encapsulated RT27 in the capsule particles containing different amounts of RT27, the H_c and H_m values were expressed in units of Joules per 1 g of encapsulated RT27 (J/g-RT27). These values were calculated from the cooling/heating peak area of the DSC thermogram, and the RT27 content obtained from the TGA analysis using the following equation.

$$A = (B/C) \times 100 \quad (1)$$

where A (J/g-RT27) is the calculated latent heats (ΔH_m and ΔH_c) based on only RT27 in microcapsule, B (J/g-sample) is ΔH_m and ΔH_c of the encapsulated RT27 in the dried microcapsules obtained from the DSC thermogram, and C is the % RT27 in the dried microcapsules obtained from the TGA thermogram.

RESULTS AND DISCUSSION

Polymer microcapsules containing RT27 prepared by microsuspension polymerization were expected to be core-shell particles based on the internal phase separation as Self-assembly of Phase Separated Polymer (SaPSeP) mechanism^[13,30]. In our previous works, the core-shell particles were formed for PMMA^[31] and PDVB^[18, 21,26,28,31,32] shells whereas most of the obtained PS^[31] microcapsule were broken after washing with 2-propanol. The capsule shapes were quite different between PDVB/RT27 and PMMA/RT27 where the nonspherical with a dent and multiple dents were observed for PDVB

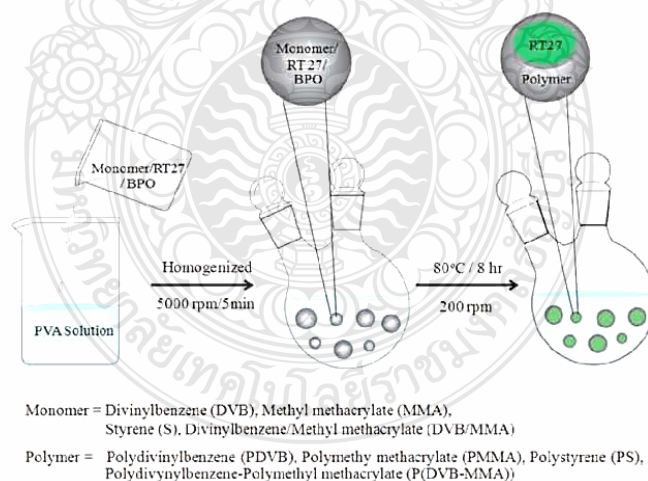


FIG. 1. Schematic of the preparation of polymer/RT27 capsules prepared by microsuspension polymerization.

and PMMA shells, respectively. It is general that the volume of the paraffin core was gradually reduced with the decrease of the temperature from 80°C (polymerization temperature) to room temperature leading to the formation of void inside the capsule. The nonspherical capsule would be formed when the polymer shell is unable to withstand the external pressure, similar to the phenomena discussed in previous reports^[18, 21, 26, 28].

The PMMA seemed to be the best shell where the latent heats ($\Delta H_m = 164 \text{ J/g-RT27}$; $\Delta H_c = 166 \text{ J/g-RT27}$) of the encapsulated RT27 represented similar to the pure one. However, during the polymerization, secondary nucleation as emulsion polymerization is easily taken place competed with the droplet nucleation. Approximately 45% of the total monomer was the free particles in submicron-sized (100-200 nm; measured by DLS) dispersed in the aqueous media. The PMMA shell is then thinner than the expectation giving low shell strength of PMMA/RT27 capsule, which may reduce the durability in the practical application compared with the highly cross-linked PDVB/RT27 microcapsule. It is dissimilar with PMMA shell; encapsulated RT27 in PDVB/RT27 capsule gave quite lower latent heats ($\Delta H_m = 147 \text{ J/g-RT27}$; $\Delta H_c = 149 \text{ J/g-RT27}$) than those of the pure one. To improve the latent heats of the encapsulated RT27 with high polymer shell strength, the copolymer of DVB and MMA would be used as the polymer shell.

The copolymer capsules of DVB and MMA were prepared with various conditions as shown in Table 1 (Expt. 4–10). Similar to their homopolymers (PDVB and PMMA), when copolymer chains reached the critical chain lengths, they were immiscible with the paraffin. They gradually moved to the oil-water interface giving core-shell capsules. The core-shell of P(DVB-MMA)/RT27 were clearly observed as shown in Figs. 2a-c. Moreover, the suspension states were also confirm

that P(DVB-MMA)/RT27 was successfully prepared. The P(DVB-MMA)/RT27 particles floated on the top of the suspension because its total density (0.98 g.ml^{-1} , related to Expt. 6: RT27 = 0.8 g.ml^{-1} , PMMA = 1.17 g.ml^{-1} ^[33]) is lower than that of water. The influence of percent loading of paraffin on the capsule shell strength were studied at which DVB:MMA ratio was fixed at 50:50% w/w.

The shell strength increased with decreasing in percent loading as the nonspherical capsules with smooth outer surface having small dimple were obtained for the percent loading of 40 (Fig. 2b and 3b) and 30 (Fig. 2c and 3c). The larger dimple was found for the weakest shell using 50:50 of monomers:paraffin (Fig. 2a and 3a). In addition, it was well accord with the previous works^[19, 21] that micrometre size with broad particle size distribution of the capsule was obtained by microsuspension polymerization. Because the shell strength at percent loading of 40 and 30 were insignificant different, they were chosen for further experiment.

The various ratios of DVB:MMA were then studied in order to increase latent heats. The percent loadings were fixed at both 40 (Expt. 7 and 8) and 30 (Expt. 9 and 10) in which DVB:MMA ratios were varied from 50:50 to 30:70 and 20:80. It was found that the shell strength of the capsule decreased with the reduction of cross-link monomer content. The large dimple capsules were observed in DVB:MMA ratio of 20:80 (Figs. 4b and d) at both % loadings. In the case of 30:70 ratio of DVB:MMA, the polymer shell of 30% loading (Fig. 4c) was stronger than that of 40% loading (Fig. 4a) as smaller dimple was formed. Therefore, the % loading of 30 at 30:70 of DVB:MMA ratio was selected because of the highest capsule shell strength.

As discussed above, the hydrophilic monomer as MMA would easily produce the secondary particles in the aqueous media competed with the droplet nucleation. The turbid aqueous medium of the suspension state of P(DVB-co-MMA)/

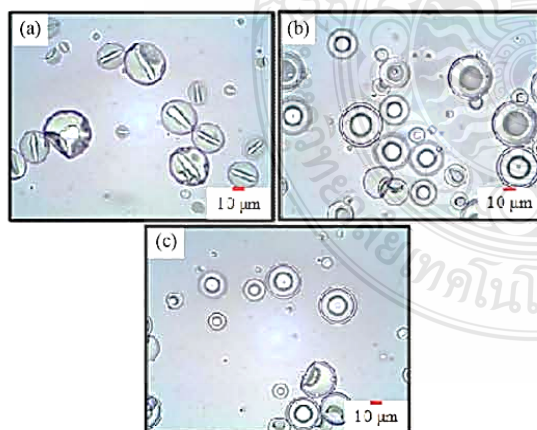


FIG. 2. Optical micrographs of P(DVB-MMA)/RT27 capsules prepared by microsuspension polymerization with various % loading of RT27: (a) 50, (b) 40, and (c) 30 at DVB:MMA ratio of 50:50 (wt.%).

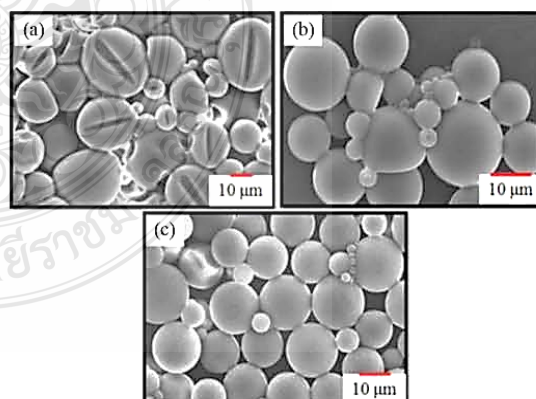


FIG. 3. SEM micrographs of P(DVB-MMA)/RT27 capsules prepared by microsuspension polymerization with various % loading of RT27: (a) 50, (b) 40, and (c) 30 at DVB:MMA ratio of 50:50 (wt.%).

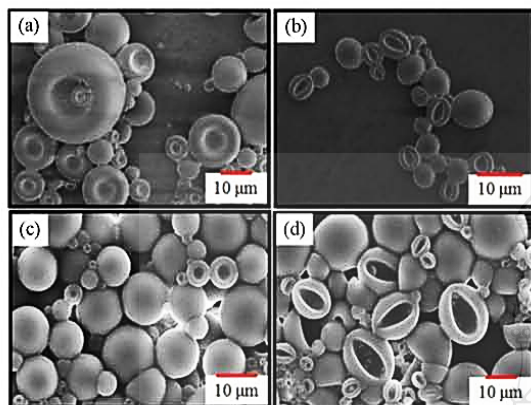


FIG. 4. SEM micrographs of P(DVB-MMA)/RT27 capsules prepared by microsuspension polymerization with percent loading of RT27 at 40 (a and b) and 30 (c and d) at various DVB:MMA ratios (wt%): (a, c) 30:70 and (b, d) 20:80.

RT27 after standing overnight was also observed in all conditions. In the cases of DVB:MMA ratio of 50:50 and 30:70, the amount of new polymer particle was lower than 1 wt.% in aqueous media (measured by gravimetry) which would be neglected. However, using DVB:MMA ratio of 20:80, the new particle increased (2–3 wt.%). Because of the formation of large amount of free P(DVB-co-MMA) particles in aqueous medium, the formed P(DVB-co-MMA) capsule shell might be thinner than expectation from the recipe, resulting in the formation of dimple microcapsules.

The TGA thermograms (Fig. 5) of the dried P(DVB-co-MMA)/RT27 capsules of 30% loading of RT27 at DVB:MMA ratio of 30:70%w/w showed the decomposition

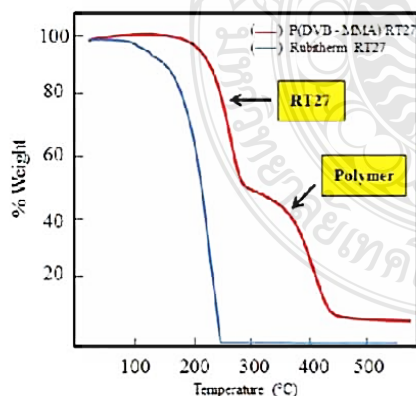


FIG. 5. TGA thermograms (scanning rate of $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) of (red line) bulk RT27 and (blue line) P(DVB-MMA)/RT27 microcapsules prepared by the microsuspension polymerization with 30% loading of RT27 at DVB:MMA ratio of 30:70%w/w.

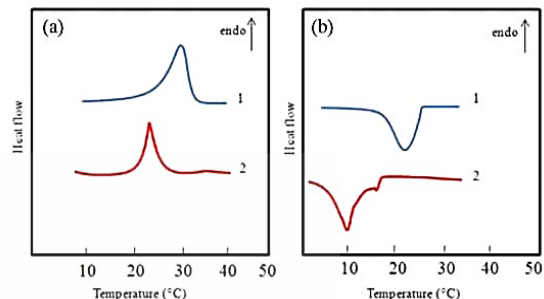


FIG. 6. DSC thermograms (scanning rate of $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) of heating (a) and cooling (b) curves: (1) bulk RT27 and (2) encapsulated RT27 in dried microcapsules prepared by microsuspension polymerization with 30% loading of RT27 at DVB:MMA ratio of 30:70%w/w.

temperature of RT27 (161–310°C) and P(DVB-co-MMA) (310–550°C) in two respectively steps. The decomposition temperature of bulk RT27 was 152–248°C. This result confirmed the existence of RT27 in the prepared capsule. The slightly different of the decomposition temperature between encapsulated RT27 and bulk RT27 is affected from the encapsulation. The DSC was used to measure the thermal properties of the encapsulated RT27 in the dried state (Fig. 6).

The latent heats and transition temperatures of microcapsules with different percent loadings and the DVB:MMA ratios were shown in Table 2. Based on Eq. (1), the latent heats of

TABLE 2

Latent heat (ΔH_m and ΔH_c) and transition temperature (T_m and T_c) of bulk RT27 and dried P(DVB-co-MMA)/RT27 microcapsules prepared from various percent loadings and DVB:MMA ratios

Experiment ^a	Latent heat		Transition temperature	
	ΔH_m (J/g-RT27)	ΔH_c (J/g-RT27)	T_m (°C)	T_c (°C)
Bulk RT27	162	168	19.4	21.0
1	127	133	18.5	10.9
4	144	148	19.7	10.3
5	143	146	20.2	9.9
6	145	147	21.6	9.6
7	152	154	20.8	10.7
8	157	159	19.5	11.2
9	153	164	20.1	12.4
10	156	160	21.6	11.1

^aVarious percent loadings of RT27 in the microcapsule: 50% (Experiment of 4); 40% (Experiment of 5, 7 and 8) and 30% (Experiment 6, 9 and 10). Various DVB and MMA ratios: 50:50 (Experiment of 4, 5 and 6); 30:70 (Experiment of 7 and 9) and 20:80 (Experiment of 8 and 10).

encapsulated RT27 can be calculated. The results showed that the latent heats increased with increasing of MMA content. This supports our assumption that the incorporation of hydrophilic comonomer enhances phase separation of the copolymer shell and paraffin core resulting in the increase of latent heats. In the cases of DVB:MMA ratio of 30:70 and 20:80 wt.% of both 40 and 30% loadings, the latent heats of the encapsulated RT27 in the prepared capsules are closed to those of bulk RT27. In the case of phase transition temperatures in all conditions, the onset T_m of encapsulated RT27 closed to that of bulk RT27 while T_c was shifted to the lower temperature than that of bulk RT27. Due to the highest shell strength with good latent heats (ΔH_m 153 J/g-RT27 and ΔH_c : 164 J/g-RT27), the microcapsule with percent loading of RT27 and DVB:MMA ratio of 30 and 30:70 (wt.%), respectively, is the optimal condition that might be used in broad application.

CONCLUSIONS

The encapsulation influenced on the latent heats of the encapsulated wax. To improve the latent heats and maintain the capsule shell strength, DVB-MMA copolymer capsule encapsulated RT27 was prepared by the microsuspension polymerization. The optimal % loading of RT27 and DVB:MMA ratio were 30 and 30:70 (wt.%), respectively. The inner part is RT27 which was completely enveloped with the copolymer shell. Moreover, the ΔH_m (153 J/g-RT27) and ΔH_c (164 J/g-RT27) values of the encapsulated RT27 in the prepared capsule are closed to those of bulk RT27 (162 and 168 J/g-RT27 for ΔH_m and ΔH_c , respectively). Therefore, the copolymerization of DVB with MMA increased latent heats with high strength capsule shell.

ACKNOWLEDGMENT

Thanks to Ms. Benjawan Sompong, Ms. Kamolrat Kaewpamorn and Ms. Parichat Aiamkhunthod for valuable discussion of latent heats measurement.

FUNDING

This work was partially supported by The National Research Council, Thailand (No. 79955; given to A.C. and P.C.) and Thailand Institute of Scientific and Technological Research (given to S. N.).

REFERENCES

- Devia, N.; Majia, T.K. Study of complex coacervation of gelatin with sodium carboxymethyl cellulose: microencapsulation of neem (*Azadirachta indica* A. Juss.) seed oil (NSO). *Int. J. Polym. Mater.* **2011**, *60*, 1091–1105.
- Devi, N.; Maji, T.K. Genipin crosslinked chitosan- κ -carrageenan polyelectrolyte nanocapsules for the controlled delivery of isoniazid. *Int. J. Polym. Mater.* **2010**, *59*, 828–841.
- Namazi, H.; Jafarirad, S. Application of hybrid organic/inorganic dendritic ABA type triblock copolymers as new nanocarriers in drug delivery systems. *Int. J. Polym. Mater.* **2011**, *60*, 603–619.
- Wu, K.; Shen, M.-M.; Hu, Y. Combustion behavior and thermal oxidative degradation of EVA containing intumescent flame retardant. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2010**, *49*, 1527–1533.
- Zhuo, L.; Shuillin, C.; Shizhou, Z. Factor affecting the particle size and size distribution of polyurea microcapsules by interfacial polymerization of polyisocyanates. *Int. J. Polym. Mater.* **2004**, *53*, 21–31.
- Sharma, A.; Tyagi, V.V.; Chen, C.R.; Buddhi, D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2009**, *13*, 318–345.
- Fang, G.; Li, H.; Yang, F.; Liu, X.; Wu, S. Preparation and characterization of nano-encapsulated n-tetradecane as phase change material for thermal energy storage. *Chem. Eng. J.* **2009**, *153*, 217–221.
- San, A.; Alkan, C.; Karaipekli, A. Preparation, characterization and thermal properties of PMMA/n-heptadecane microcapsules as novel solid-liquid microPCM for thermal energy storage. *Appl. Energy* **2010**, *87*, 1529–1534.
- Rodrigues, S.N.; Martins, I.M.; Fernandes, I.P.; Gomes, P.B.; Mata, V.G.; Barreiro, M.F.; Rodrigues, A.E. Scent fashion: Microencapsulated perfumes for textile application. *Chem Eng J.* **2009**, *149*, 463–472.
- Sánchez, P.; Sánchez-Fernandez, M.V.; Romero, A.; Rodríguez, J.F.; Sánchez-Silva, L. Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules. *Thermochim. Acta* **2010**, *498*, 16–21.
- Farid, M.M.; Khudhair, A.M.; Razack, S.A.K.; Al-Hallaj, S. A review on phase change energy storage: materials and applications. *Ener. Convers. Manage.* **2004**, *45*, 1597–1615.
- Jamphaojeen, Y.; Siriphannon, P. Nanoencapsulation of n-Octadecane phase change material in self-assembled polyelectrolyte by soft solution technique. *Int. J. Polym. Mater.* **2014**, *63*, 918–922.
- Okubo, M.; Konishi, Y.; Minami, H. Production of hollow polymer particles by suspension polymerization. *Coll. Polym. Sci.* **1998**, *276*, 638–642.
- Ai, Y.; Jin, Y.; Sun, J.; Wei, D. Microencapsulation of n-hexadecane as phase change material by suspension polymerization. *e-Polymers* **2007**, *7*, 1124–1132.
- Sánchez-Silva, L.; Rodríguez, J.F.; Romero, A.; Sánchez, P. Preparation of coated thermo-regulating textiles using rubitherm-RT31 microcapsules. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *124*, 4809–4818.
- Mochane, M.J.; Luyt, A.S. Preparation and properties of polystyrene encapsulated paraffin wax as possible phase change material in a polypropylene matrix. *Thermochim. Acta* **2012**, *544*, 63–70.
- Sánchez-Silva, L.; Rodríguez, J.F.; Romero, A.; Borreguero, A.M.; Carmona, M.; Sánchez, P. Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerisation. *Chem. Eng. J.* **2010**, *157*, 216–222.
- 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*, 10202–10207.
- 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*, 1167–1172.
- 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.
- Chaiyasat, P.; Chaiyasat, A.; Boontung, W.; Promdsorn, S.; Thipsit, S. Preparation and characterization of poly(divinylbenzene) microcapsules containing octadecane. *Mater. Sci. Appl.* **2011**, *2*, 1007–1013.
- You, M.; Wang, X.; Zhang, X.; Zhang, L.; Wang, J. Microencapsulated n-Octadecane with styrene-divinylbenzene co-polymer shells. *J. Polym. Res.* **2011**, *18*, 49–58.
- Qiu, X.; Li, W.; Song, G.; Chu, X.; Tang, G. Fabrication and characterization of microencapsulated n-octadecane with different crosslinked

- methylmethacrylate-based polymer shells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2012**, *98*, 283–293.
24. Sanchez-Silva, L.; Tsavalas, J.; Sundberg, D.; Sanchez, P.; Rodriguez, J.F. Synthesis and characterization of paraffin wax microcapsules with acrylic-based polymer shells. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 12204–12211.
25. Chaiyasat, P.; Suzuki, T.; Minami, H.; Okubo, M. Thermal properties of hexadecane encapsulated in poly(divinylbenzene) particles. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 3257–3266.
26. Chaiyasat, P.; Ogino, Y.; Suzuki, T.; Minami, H.; Okubo, M. Preparation of divinylbenzene copolymer particles with encapsulated hexadecane for heat storage application. *Coll. Polym. Sci.* **2008**, *286*, 217–223.
27. Sanchez, L.; Lacasa, E.; Carmona, M.; Rodriguez, J.F.; Sanchez, P. Applying an experimental design to improve the characteristics of microcapsules containing phase change materials for fabric uses. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 9783–9790.
28. Chaiyasat, P.; Ogino, Y.; Suzuki, T.; Okubo, M. Influence of water domain formed in hexadecane core inside cross-linked capsule particle on thermal properties for heat storage application. *Coll. Polym. Sci.* **2008**, *286*, 753–759.
29. Ogino, Y.; Suzuki, T.; Okubo, M. Preparation of poly (divinylbenzene) particles with encapsulated hexadecane for heat storage application. *Kobunshi Ronbunshu* **2007**, *64*, 171–176.
30. Okubo, M.; Minami, H.; Jing, Y. Production of polystyrene/poly(ethylene glycol dimethacrylate) composite particles encapsulating hinokitiol. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 706–710.
31. Chaiyasat, P.; Noppalit, S.; Okubo, M.; Chaiyasat, A. Do encapsulated heat storage materials really retain original thermal properties? *Phys. Chem.* **2015**, *17*, 1053–1059.
32. Chaiyasat, P.; Suzuki, T.; Minami, H.; Okubo, M. Thermal properties of hexadecane encapsulated in poly(divinylbenzene) particles. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 3257–3266.
33. Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. *Polymer Handbook*. Wiley, New York, 1999.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวศิริลักษณ์ นามวงศ์
วัน เดือน ปีเกิด	23 กันยายน 2532
ที่อยู่	136/3 หมู่ 1 ตำบลผักแพว อำเภอกันทรารมย์ จังหวัดศรีสะเกษ 33130
การศึกษา	ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์	086-869-6988
อีเมล	pe.nine@hotmail.co.th

