

นวัตกรรมนาโนแคปซูลหลายหน้าที่สำหรับผ้าปรับสภาพความร้อนและ  
ต้านเชื้อจุลินทรีย์

INNOVATIVE MULTIFUNCTIONAL NANOCAPSULE FOR  
THERMOREGULATING AND ANTIMICROBIAL CLOTH

นฤกร ประทีปมณีรักษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีประยุกต์  
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี  
ปีการศึกษา 2565  
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

นวัตกรรมการโนแคปซูลหลายหน้าที่สำหรับผ้าปรับสภาพความร้อนและ  
ด้านเชื้อจุลชีพ

นฤกร ประทีปณัรักษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีประยุกต์  
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี  
ปีการศึกษา 2565  
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์      นวัตกรรมนาโนแคปซูลหลายหน้าที่สำหรับผ้าปรับสภาพความร้อนและต้านเชื้อจุลชีพ  
Innovative Multifunctional Nanocapsule for Thermoregulating and Antimicrobial Cloth

ชื่อ – นามสกุล      นางสาวนฤกร ประทีปณรีรักษ์  
สาขาวิชา      เคมีประยุกต์  
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก      รองศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.  
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม      รองศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.  
ปีการศึกษา      2565

---

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

 ..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์จรรยา แก้วเสนาหา, Ph.D.)

 ..... กรรมการ

(อาจารย์อรรถจัน เอี่ยมประเสริฐ, ประ.ด.)

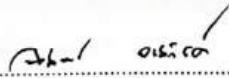
 ..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.)

 ..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทฉบับนี้

 ..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นันทิ์ จงสวัสดิ์, ประ.ด.)

วันที่ 3 เดือน ตุลาคม พ.ศ. 2565

หัวข้อวิทยานิพนธ์	นวัตกรรมนาโนแคปซูลหลายหน้าที่สำหรับผ้าปรับสภาพความร้อนและต้านเชื้อจุลชีพ
ชื่อ-นามสกุล	นางสาวนฤกร ประทีปมณีรักษ์
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รองศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.
ปีการศึกษา	2565

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอรัม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน โดยใช้สายโซ่พอลิ(2-(เมทาคริโลอิลออกซี โดเดซิล ไดมethyl แอมโมเนียม คลอไรด์-4-แอลลิลอกซี-2-ไฮดรอกซี เบนโซฟีโนน)-*บล็อก*-เมทิลเมทาคริเลต-ไอโอดีน) (พี(คิวเอซี<sub>12</sub>-บีพี)-*บล็อก*-พีเอ็มเอ็มเอ-ไอ) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่เกิดการสังเคราะห์ต่อได้

พี(คิวเอซี<sub>12</sub>-บีพี)-*บล็อก*-พีเอ็มเอ็มเอ-ไอ ถูกเตรียมโดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายด้วยกลไกโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน ก่อนที่จะถูกใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอรัม 27 โดยทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อรูบิเทอรัม 27 ที่มีต่อสมบัติทางความร้อนและประสิทธิภาพการหุ้มของรูบิเทอรัม 27 ที่อัตราส่วน 50: 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ได้นาโนแคปซูลทรงกลมที่มีลักษณะเป็นแบบแกน-เปลือก มีขนาดประมาณ 50 นาโนเมตร มีประสิทธิภาพการหุ้มสูง (94 เปอร์เซ็นต์) ประจุบวกที่พื้นผิวที่เกิดจากหน่วยของคิวเอซี<sub>12</sub> ที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของนาโนแคปซูลมีค่าสูง ( $\geq +70$  มิลลิโวลต์) ทำให้นาโนแคปซูลมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ค่าความร้อนแฝงของรูบิเทอรัม 27 ที่ถูกหุ้มมีค่าสูง (191 จูลต่อกรัมรูบิเทอรัม 27) ใกล้เคียงกับค่าของรูบิเทอรัม 27 ตั้งต้น (219 จูลต่อกรัม) เมื่อนำมาทดสอบการเพิ่มและลดความร้อน ค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลวและการเกิดผลึกของรูบิเทอรัม 27 ที่ถูกหุ้มค่อนข้างคงที่ตลอด 100 รอบ ซึ่งแสดงถึงความเสถียรทางความร้อนของนาโนแคปซูลที่เตรียมได้ เนื่องจากมีหน่วยบีพีในสายโซ่สารลดแรงตึงผิวที่เกิดการสังเคราะห์ต่อได้ที่อยู่บนพื้นผิวของนาโนแคปซูล ทำให้สามารถเคลือบนาโนแคปซูลที่ได้ลงบนผ้าอย่างแข็งแรงโดยการฉายรังสียูวี ทำให้มีความทนทานในการซักมากกว่าการใช้สารตัวเชื่อมภายนอก ผ้าที่ถูกเคลือบด้วยพอลิเมอร์นาโนแคปซูลสามารถต้านเชื้อสตาฟีโลค็อกคัส เอพิเดอร์มิดีส และ โครีนแบคทีเรียม กลูตามิกัม ได้อย่างมีประสิทธิภาพเนื่องจากหน่วยของคิวเอซี<sub>12</sub>

ดังนั้น สามารถเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ได้สำเร็จด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน โดยใช้พี(คิวเอซี<sub>12</sub>-บีพี)-บล็อก-พีเอ็มเอ็มเอ-ไอ เป็นสารลดแรงตึงผิวที่เกิดการสังเคราะห์ต่อได้ นาโนแคปซูลที่เตรียมได้ซึ่งมีประสิทธิภาพการควบคุมความร้อนและต้านจุลชีพจะสามารถนำไปใช้กับงานสิ่งทอได้เป็นอย่างดี

**คำสำคัญ:** วัสดุเก็บความร้อน นาโนแคปซูล ผ้าปรับสภาพความร้อน สมบัติต้านเชื้อจุลชีพ



<b>Thesis Title</b>	Innovative Multifunctional Nanocapsule for Thermoregulating and Antimicrobial Cloth
<b>Name -Surname</b>	Miss Naluphon Prateepmaneerak
<b>Program</b>	Applied Chemistry
<b>Thesis Advisor</b>	Associate Professor. Preeyaporn Chaiyasat, Ph.D.
<b>Thesis Co-advisor</b>	Associate Professor. Amorn Chaiyasat, Ph.D.
<b>Academic Year</b>	2022

## ABSTRACT

This research studied the preparation of polymethyl methacrylate nanocapsules encapsulated Rubitherms<sup>®</sup>27 (PMMA/RT27) by miniemulsion polymerization using poly (2-methacryloyloxy dodecyl dimethyl ammonium chloride-4-allyloxy-2-hydroxy benzophenone)-*block*-PMMA-iodide (P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I) as a polymerizable surfactant.

P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I was prepared by solution iodine transfer polymerization before being used as a surfactant in the fabrication of PMMA/RT27 nanocapsules. The influence of the MMA: RT27 ratio on the thermal properties and encapsulation efficiency of the encapsulated RT27 was studied. At 50: 50 %w/w, core-shell spherical nanocapsules of approximately 50 nm with high encapsulation efficiency (94%) were obtained. A high positive surface charge ( $\geq +70$  mV) derived from the QAC<sub>12</sub> unit dispersed on the nanocapsule surface provided nanocapsules with high colloidal stability. The latent heat value of the encapsulated RT27 was high (191 J/g-RT27), which was close to that of the pristine RT27 (219 J/g). When heat increase and reduction was tested, the latent heat of melting and crystallization of the encapsulated RT27 was quite constant throughout 100 heating/cooling cycles. This indicated their thermal stability. Because of the presence of the BP unit in the polymerizable surfactant located on nanocapsules surfaces, the obtained nanocapsules were tightly coated on cotton fabrics by UV irradiation, giving them greater washing durability than using an external binder. The coated fabrics exhibited effective

antimicrobial performance against *S. epidermidis* and *C. glutamigum* due to the presence of the QAC<sub>12</sub> unit.

In conclusion, PMMA/RT27 nanocapsules were successfully produced by miniemulsion polymerization using P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I as a polymerizable surfactant. The fabricated nanocapsules with effective thermoregulating and antimicrobial properties are suitable for textile application.

**Keyword:** heat storage materials, nanocapsules, thermoregulating clothes, antimicrobial property



## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก รศ.ดร. ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รศ.ดร. อมร ไชยสัตย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร.จริยา แก้วเส่นหา ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.อรรถจน์ เอี่ยมประเสริฐ กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและแนะนำตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร. ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์ และ รศ.ดร. อมร ไชยสัตย์ ที่ให้คำปรึกษาและแนะนำข้อคิดเห็นต่าง ๆ ตลอดระยะเวลาในการศึกษาอันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิทยานิพนธ์ และขอขอบพระคุณโครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรมที่สนับสนุนทุนการศึกษา ตลอดระยะเวลา 2 ปี และขอขอบพระคุณห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์คอลลอยด์ ภาควิชาเคมีและคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่เครื่องมือและ อุปกรณ์ต่าง ๆ ทำให้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัวที่ให้อำนาจใจเสมอมา ขอขอบพระคุณอาจารย์ทุก ๆ ท่าน ที่ช่วยประสิทธิประสาทวิชาความรู้ ให้คำปรึกษาชี้แนะแนวทางในการทำวิจัยจนกระทั่งมีวันนี้ และขอบคุณ เพื่อนๆ กลุ่มพอลิเมอร์คอลลอยด์ทุกคนที่ช่วยเป็นกำลังใจจนประสบผลสำเร็จตามที่ได้คาดหวัง



นฤกร ประทีปมณีรักษ์



## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(5)
กิตติกรรมประกาศ.....	(7)
สารบัญ.....	(8)
สารบัญตาราง.....	(11)
สารบัญภาพ.....	(12)
บทที่ 1 บทนำ.....	16
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	16
1.2 วัตถุประสงค์.....	18
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	18
1.4 กรอบแนวความคิดของงานวิจัย.....	18
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	20
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
2.1 วัสดุเก็บความร้อน.....	21
2.1.1 ชนิดของวัสดุเก็บความร้อน.....	22
2.1.2 การประยุกต์ใช้งาน.....	24
2.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์.....	26
2.2.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเอกพันธ์หรือระบบเนื้อเดียว.....	26
2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบวิวิธพันธ์หรือระบบเนื้อผสม.....	26
2.3 กลไกการเกิดอนุภาคเริ่มต้นในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบวิวิธพันธ์หรือแบบเนื้อผสม.....	27
2.3.1 การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์.....	27
2.3.2 การเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์าร์.....	28

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.3 การเกิดอนุภาคภายในหยด.....	29
2.4 กระบวนการหุ้มสาร.....	31
2.4.1 เทคนิคการหุ้มทางกายภาพ.....	32
2.4.2 เทคนิคการหุ้มทางเคมี.....	34
2.5 การต้านเชื้อจุลชีพของอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ควอเตอร์นารีแอมโมเนียมที่ผิว.....	36
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	38
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	40
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์.....	40
3.1.1 สารเคมี.....	40
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	42
3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	44
3.3 การทดลอง.....	44
3.3.1 การเตรียมมอนอเมอร์ควอเตอร์นารีแอมโมเนียมให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย.....	44
3.3.2 การเตรียมสารโพลียายสายโซ่มหภาคโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกโพลียายสายโซ่ไอโอดีน.....	46
3.3.3 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมนาโนแคปซูลหุ้มรูปิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน.....	48
3.3.4 การทดสอบสมบัติและลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์และพอลิเมอร์นาโนแคปซูล.....	52
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	59
4.1 การเตรียมมอนอเมอร์ควอเตอร์นารีแอมโมเนียมให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย.....	59
4.2 การเตรียมสารโพลียายสายโซ่มหภาค โดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกโพลียายสายโซ่ไอโอดีน.....	62
4.3 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมนาโนแคปซูลหุ้มรูปิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน.....	63

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3.1 ปริมาณของแข็ง (% Solid content) .....	64
4.3.2 ชนิดของตัวริเริ่มปฏิกิริยา.....	64
4.3.3 การเตรียมนาโนแคปซูลหุ้มรูปิเทอร์ม 27 โดยใช้ (PQAC <sub>12</sub> -BP)- <i>b</i> -PMMA-I เป็นสาร ลดแรงตึงผิว.....	65
4.4 ผลการศึกษาการเคลือบผ้าต้นแบบด้วยพอลิเมอร์นาโนแคปซูล.....	74
4.5 ผลการศึกษาการต้านเชื้อจุลชีพของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลบนผ้า.....	84
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	87
บรรณานุกรม.....	89
ภาคผนวก.....	100
ภาคผนวก ก ตัวอย่างการคำนวณน้ำหนักโมเลกุลของสารโอยกย้ายสายโซ่มหภาค P(QAC <sub>12</sub> -BP)- <i>b</i> - PMMA-I.....	102
ภาคผนวก ข การเผยแพร่ผลงาน.....	105
ประวัติผู้เขียน.....	122

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1	ตัวอย่างวัสดุเก็บความร้อนกลุ่มพาราฟิน.....23
ตารางที่ 3.1	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย..... 40
ตารางที่ 3.2	วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....42
ตารางที่ 3.3	สภาวะในการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย.....46
ตารางที่ 3.4	สภาวะในการเตรียมสารโพลียายสายโซ่มหภาค P(QAC <sub>12</sub> -BP)- <i>b</i> -PMMA-I.....48
ตารางที่ 3.5	สภาวะในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูล หุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วย กระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน โดยใช้กลไกอนุโมลอิสระแบบดั้งเดิม.....50
ตารางที่ 3.6	สภาวะในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมทิลเมทาคริเลต ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ มินิอิมัลชันด้วยกลไกอนุโมลอิสระแบบดั้งเดิม โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ.....50
ตารางที่ 3.7	สภาวะในการเตรียมพอลิเมอร์นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์ แบบมินิอิมัลชันที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27.....51
ตารางที่ 4.1	ขนาดและค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ย (PDI) ของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลหุ้ม รูบิเทอร์ม 27.....64
ตารางที่ 4.2	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซ็นต์การบรรจุ และประสิทธิภาพใน การหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ภายในพอลิเมอร์นาโนแคปซูล.....71
ตารางที่ 4.3	เสถียรภาพทางความร้อนของนาโนแคปซูลที่ 100 รอบ.....73
ตารางที่ 4.4	ศึกษาปริมาณของคิวเอซี <sub>12</sub> ในน้ำ.....80
ตารางที่ 4.5	ศึกษาปริมาณของคิวเอซี <sub>12</sub> ในเซทิลไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์.....82
ตารางที่ 4.6	ศึกษาปริมาณของคิวเอซี <sub>12</sub> บนผ้าฝ้ายที่ความเข้มข้นต่างกัน.....84

## สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1.1	การเกิดพอลิเมอร์แคปซูลโดยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน.....19
ภาพที่ 2.1	วัฏจักรการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของวัสดุเก็บความร้อน.....21
ภาพที่ 2.2	การใช้งานแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนเป็นวัสดุควบคุมอุณหภูมิภายในอาคาร.....25
ภาพที่ 2.3	กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์.....28
ภาพที่ 2.4	กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลลาร์.....29
ภาพที่ 2.5	กลไกการเกิดอนุภาคแบบหยดในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย.....30
ภาพที่ 2.6	กลไกการเกิดอนุภาคแบบหยดในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชัน.....31
ภาพที่ 2.7	การเคลือบโดยเทคนิคฟลูอิดไดส์เบด.....32
ภาพที่ 2.8	การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดแคปซูลหุ้มวิตามินอีโดยเทคนิคการระเหยตัวทำละลาย.....33
ภาพที่ 2.9	การเตรียมนาโนอิมัลชันวิตามินอี โดยวิธีการเตรียมหยดสารอินทรีย์แบบกลับวัฏภาค.....34
ภาพที่ 2.10	การเตรียมแคปซูลโดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายในด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย.....36
ภาพที่ 2.11	กลไกการการต้านเชื้อจุลชีพของอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมที่ผิว.....37
ภาพที่ 2.12	กลไกการเกิดพันธะโควาเลนต์ของเบนโซฟีโนนพอลิเมอร์กับพันธะ C-H ของภาชนะรองรับในการเคลือบฟิล์ม.....39
ภาพที่ 3.1	ปฏิกิริยาการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย.....45
ภาพที่ 3.2	แผนภาพการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย.....45
ภาพที่ 3.3	โครงสร้าง P(QAC <sub>12</sub> -BP)-b-PMMA-I ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน.....47
ภาพที่ 3.4	ขั้นตอนการสังเคราะห์ P(QAC12-BP)-b-PMMA-I ด้วยกระบวนการการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้กลไกโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน.....47
ภาพที่ 3.5	แผนภาพการเตรียมพอลิเมอร์ นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน.....49
ภาพที่ 3.6	การเคลือบพอลิเมอร์นาโนแคปซูลบนผ้าต้นแบบ.....56

## สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 4.1	สารละลายมอนอเมอร์คิวเอซี <sub>12</sub> (a) ก่อน และ (b) หลัง ตกตะกอนในสารละลายไดเอทิลอีเทอร์.....59
ภาพที่ 4.2	FTIR สเปกตรัมของ (a) 1-โบโรโมโดเตคเคน (b) 2-(ไดเมทิลอะมีโน) เอทิล เมทาคริเลตและ (c) มอนอเมอร์คิวเอซี <sub>12</sub> .....60
ภาพที่ 4.3	<sup>1</sup> H-NMR ของมอนอเมอร์คิวเอซี <sub>12</sub> .....61
ภาพที่ 4.4	สารโพลียายสายโซ่มหภาค P(QAC <sub>12</sub> -BP)- <i>b</i> -PMMA-I ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ด้วยกลไกโพลียายสายโซ่ไอโอดีน.....62
ภาพที่ 4.5	<sup>1</sup> H NMR ของสารโพลียายสายโซ่มหภาค; (a) P(QAC <sub>12</sub> -BP)-I และ (b) P(QAC <sub>12</sub> -BP)- <i>b</i> -PMMA-I ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ด้วยกลไกโพลียายสายโซ่ไอโอดีน.....63
ภาพที่ 4.6	อนุภาคนาโนพอลิเมทิลเมทาคริเลตหลังสังเคราะห์โดยใช้ BPO (a) และ AIBN (b).....65
ภาพที่ 4.7	อิมัลชันของพอลิเมทิลเมทาคริเลตหุ้มรูบิเทอร์ม 27 หลังการสังเคราะห์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของ เมทาคริเลต:รูบิเทอร์ม 27 (%w/w): (a) 40:60, (b) 50:50, (c) 60:40 และ (d) 70:30.....67
ภาพที่ 4.8	TEM micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทาคริเลต:รูบิเทอร์ม 27 (%w/w): (a) 50:50, (b) 60:40, และ (c) 70:30.....67
ภาพที่ 4.9	การกระจายตัวของพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลของหุ้มรูบิเทอร์ม 27.....68
ภาพที่ 4.10	การกระจายตัวของน้ำหนักรวมของพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน โดยใช้ T-TTAB (—) และ P(QAC <sub>12</sub> -BP)- <i>b</i> -PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อรูบิเทอร์ม 27 (%w/w): 50:50 (—); 60: 40 (—) และ 70:30 (—).....68

## สารบัญภาพ (ต่อ)

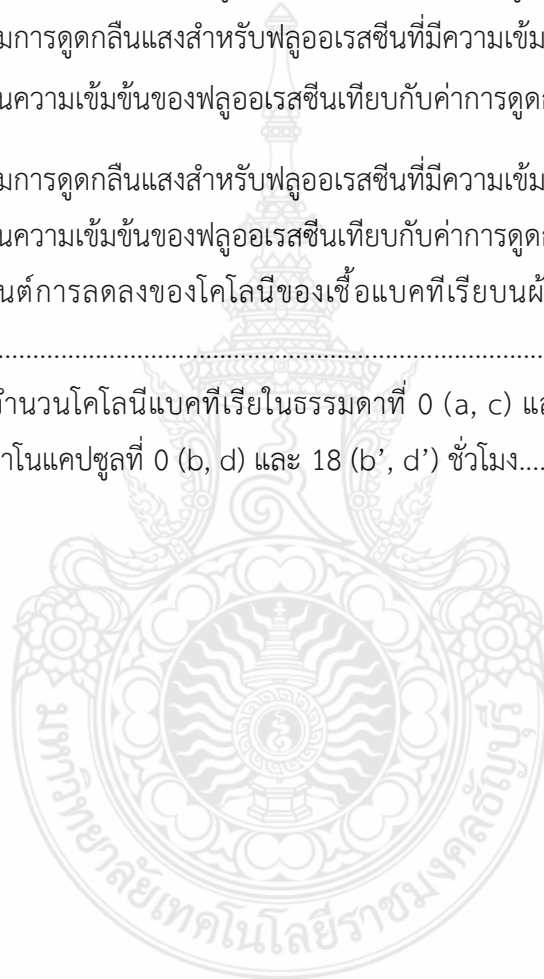
หน้า

ภาพที่ 4.11	XPS สเปกตรัมแบบสแกนกว้าง (a) และ XPS สเปกตรัม $C_{1s}$ (b) และ $N_{1s}$ (c) ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่ใช้ P(QAC <sub>12</sub> -BP)- <i>b</i> -PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว.....	69
ภาพที่ 4.12	TGA เทอร์โมแกรมของรูบิเทอร์ม 27 (—); พอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50:50 (—); 60: 40 (—) และ 70:30 (—).....	70
ภาพที่ 4.13	DSC เทอร์โมแกรมของรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้น (—) ที่เตรียมด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน โดยใช้ T-TTAB เป็นสารลดแรงตึงผิว (—) และใช้ P(QAC <sub>12</sub> -BP)- <i>b</i> -PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50:50 (—); 60: 40 (—) และ 70:30 (—) และแสดงค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะในการหลอมเหลว ( $\Delta H_m$ ) และการเกิดผลึก ( $\Delta H_c$ ) ของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่อัตราส่วนต่าง ๆ.....	72
ภาพที่ 4.14	DSC เทอร์โมแกรมของการศึกษาการหมุนเวียนความร้อนของพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 อัตราส่วน (50: 50) ที่ 100 รอบ.....	74
ภาพที่ 4.15	เปอร์เซ็นต์ของนาโนแคปซูลที่เหลืออยู่บนผ้า ที่เวลาในการฉายแสงยูวีต่าง ๆ.....	75
ภาพที่ 4.16	เปอร์เซ็นต์ของนาโนแคปซูลที่เหลืออยู่บนผ้า ที่กำลังวัตต์ยูวีแตกต่างกัน.....	76
ภาพที่ 4.17	เปอร์เซ็นต์ของนาโนแคปซูลที่เหลืออยู่บนผ้าที่ความเข้มข้นของแคปซูลที่แตกต่างกัน.....	77
ภาพที่ 4.18	เปอร์เซ็นต์ของนาโนแคปซูลที่เหลืออยู่บนผ้าที่ใช้แสงยูวีกับวิธี pad-dry-cure ที่ใช้สารตัวเชื่อม.....	78
ภาพที่ 4.19	SEM micrograph ของผ้าธรรมดา (a) และผ้าเคลือบนาโนแคปซูลที่ความเข้มข้น 5% (b).....	78
ภาพที่ 4.20	สมการปฏิกิริยาของฟลูออเรสซินกับคิวเอซี <sub>12</sub> .....	79

## สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.21	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงสำหรับฟลูออเรสซินที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน และกราฟมาตรฐานความเข้มข้นของฟลูออเรสซินเทียบกับค่าการดูดกลืนแสง.....	80
ภาพที่ 4.22	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงสำหรับฟลูออเรสซินที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน และกราฟมาตรฐานความเข้มข้นของฟลูออเรสซินเทียบกับค่าการดูดกลืนแสง.....	81
ภาพที่ 4.23	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงสำหรับฟลูออเรสซินที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน และกราฟมาตรฐานความเข้มข้นของฟลูออเรสซินเทียบกับค่าการดูดกลืนแสง.....	83
ภาพที่ 4.24	เปอร์เซ็นต์การลดลงของโคโลนีของเชื้อแบคทีเรียบนผ้าธรรมดาและผ้าเคลือบนาโนแคปซูล.....	85
ภาพที่ 4.25	การลดจำนวนโคโลนีแบคทีเรียในธรรมดาคือ 0 (a, c) และ 18 (a', c') ชั่วโมง และผ้าเคลือบนาโนแคปซูลคือ 0 (b, d) และ 18 (b', d') ชั่วโมง.....	86





# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและปัญหา

ในการเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ทางด้านสิ่งทอ นวัตกรรมทางด้านการกักเก็บสารสำคัญให้อยู่ในอนุภาคแคปซูลก่อนนำไปผสมหรือเคลือบลงบนผ้าได้รับความนิยมน้อยกว่าหลาย เนื่องจากจะทำให้ผ้าที่ผสมหรือเคลือบด้วยแคปซูลมีสมบัติพิเศษตามสมบัติของสารที่ถูกกักเก็บไว้ภายใน เช่น ป้องกันแมลง[1] เพิ่มความหอม[2-4] ผลิตภัณฑ์สิ่งทอด้านเชื้อ[5-9] และควบคุมอุณหภูมิ[10-13] ซึ่งผ้าปรับสภาพความร้อนได้ (Thermoregulating Cloths) โดยการเคลือบด้วยแคปซูลกักเก็บวัสดุเก็บความร้อน (Heat storage capsules) เป็นผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมกับประเทศในแถบภูมิภาคอาเซียนที่มีสภาวะอากาศที่ร้อนและมีความชื้นสูง โดยเมื่อใช้จะทำให้ผู้สวมใส่รู้สึกเย็นสบาย นอกจากนี้ เนื่องจากสภาวะอากาศที่มีความชื้นสูง ผ้าที่สวมใส่อาจเกิดการเหม็นอับที่เกิดจากการมีเหงื่อจำนวนมากและเป็นแหล่งของเชื้อจุลินทรีย์ ดังนั้น การพัฒนาผ้าปรับสภาพความร้อนที่สามารถต้านเชื้อจุลินทรีย์ไปพร้อมกันจึงเป็นโจทย์ที่น่าสนใจ ปัญหาสำคัญอย่างหนึ่งในขั้นตอนการผลิตผ้าปรับสภาพความร้อนได้ คือ การเคลือบแคปซูลลงบนผ้าจำเป็นต้องใช้สารตัวเชื่อม (Binder) ที่อาศัยการเชื่อมร่างแหในการยึดแคปซูลลงบนผ้าซึ่งต้องใช้อุณหภูมิสูงในขั้นตอนการทำให้เกิดปฏิกิริยาด้วยความร้อน (Cure) และผ้าจะมีความแข็งกระด้างมากขึ้นเนื่องจากการเกิดฟิล์มของสารตัวเชื่อม นอกจากนี้ การคงอยู่บนเสื่อผ้าของแคปซูลหลังการซักล้างยังมีประสิทธิภาพไม่ดีเท่าที่ควร อาจเนื่องมาจากแคปซูลเกาะติดอยู่บนผ้าด้วยแรงดึงดูดทางกายภาพกับสารตัวเชื่อม จึงหลุดออกมาได้ง่ายเมื่อทำการซักล้างหลาย ๆ ครั้ง แนวทางหนึ่งที่จะปรับปรุงข้อด้อยดังกล่าว คือ การใช้อนุภาคแคปซูลที่มีสารกลุ่มควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (Quarternary ammonium; QA) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ (จากหมู่ QA) และเบนโซฟีโนน (Benzophenone ; BP) อยู่ที่ผิว ซึ่งสามารถเกิดพันธะโควาเลนต์โดยตรงกับผ้าได้โดยไม่ต้องใช้สารตัวเชื่อม ซึ่งน่าจะทำให้ผ้าหลังการเคลือบอนุภาคแคปซูลดังกล่าวมีความคงทนต่อการซักล้างและไม่แข็งกระด้าง นอกจากนี้ ในขั้นตอนการเคลือบผ้าแบบ pad-dry-cure ไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูง ( $>100$  °C) เพื่อให้สารตัวเชื่อมยึดติดแคปซูลบนผ้า ซึ่งจะทำได้ง่ายและสะดวก รวมทั้งลดต้นทุนในขั้นตอนการเคลือบ

โดยทั่วไปไมโครและนาโนแคปซูลที่เตรียมได้จะอยู่ในรูปอิมัลชันที่มีอนุภาคแคปซูลกระจายตัวอยู่ในน้ำ โดยมีความเข้มข้นของแคปซูลอยู่ในช่วง 10-40 wt% ในขณะที่ขั้นตอนการเคลือบผ้าจะใช้แคปซูลความเข้มข้นประมาณ 1-5 wt% ดังนั้น จะต้องทำการเจือจางแคปซูลให้มีความเข้มข้นในช่วงใช้งาน แต่เนื่องจากโดยทั่วไปแคปซูลที่เตรียมได้จะใช้สารลดแรงตึงผิวเคลือบอยู่บนผิวด้วยแรงตึงคูดทางกายภาพ เมื่อทำการเจือจางสารลดแรงตึงผิวจึงสามารถหลุดออกจากผิวแคปซูลได้ง่าย ส่งผลให้อนุภาคแคปซูลมีความเสถียรทางคอลลอยด์ลดลง อนุภาครวมตัวกันเป็นก้อนใหญ่ได้ง่าย เมื่อนำไปเคลือบผ้าทำให้อนุภาคแคปซูลกระจายตัวบนผ้าได้ไม่ดี ประสิทธิภาพของสมบัติที่ต้องการจะลดลง การเตรียมอนุภาคแคปซูลที่ใช้สารลดแรงตึงผิวฝังลงบนผิวอนุภาคผ่านการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ (พันธะโควาเลนต์) จะสามารถเพิ่มความเสถียรทางคอลลอยด์และลดการเกาะตัวกันของอนุภาคแคปซูลในระหว่างการเจือจางได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งสารลดแรงตึงผิวชนิดสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีหมู่ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม จะมีประสิทธิภาพสูงในการป้องกันการรวมตัวของอนุภาค เนื่องจากมีประจุบวกชนิดควอเทอร์นารีแอมโมเนียมที่ทุกช่วงพีเอช แคปซูลที่เตรียมได้จึงสามารถเก็บได้เป็นเวลานาน และมีการกระจายตัวที่ดีแม้หลังจากการเจือจาง

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จะพัฒนาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลต (Polymethyl methacrylate; PMMA) นาโนแคปซูลกักเก็บรูปิเทอร์ม 27 (Rubitherm 27) ซึ่งเป็นวัสดุเก็บความร้อนกลุ่มพาราฟิน (Paraffin) โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน (Miniemulsion polymerization) โดยใช้สายโซ่พอลิ ([2-(เมทาคริลอิลออกซี โดเดคซิล ไดเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์-โค-4-แอลลีลออกซี-2-ไฮดรอกซี เบนโซฟีโนน)-บล็อก-เมทิลเมทาคริเลต-ไอโอดีน] [poly(2-methacryloyloxy dodecyl dimethyl ammonium chloride-co-4-allyloxy-2-hydroxy benzophenone)-block-polymethyl methacrylate-iodide; P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I] ซึ่งเตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย (Solution polymerization) ทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวและสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค (Macro chain transfer agent) หรือสารลดแรงตึงผิวที่สามารถสังเคราะห์ต่อได้ (Polymerizable surfactant) ซึ่งสายโซ่พอลิเมอร์ที่เตรียมได้จะยังสามารถต่อสายโซ่พอลิเมอร์กับมอนอเมอร์ในหยดมอนอเมอร์ (Monomer droplets) ได้อีก เมื่อนำไปหุ้มหยดของมอนอเมอร์ที่มีวัสดุเก็บความร้อนและตัวเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) สายโซ่ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I จะใช้ส่วนของพอลิเมทิลเมทาคริเลตเข้าไปอยู่ภายในหยดมอนอเมอร์แล้วทำการต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ภายในหยดได้อีกเมื่อตัวเริ่มปฏิกิริยาเกิดการแตกตัวให้แรดิคัล (Radicals) เมื่อสิ้นสุดการสังเคราะห์ สายโซ่ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I จะฝังอยู่ที่ผิวแคปซูล ในขณะที่ส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) จะอยู่ด้านนอกแคปซูล ทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของอนุภาค (รวมทั้งด้านเชื้อจุลชีพ) และเกิดพันธะกับผ้าเมื่อทำการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet; UV) ซึ่งคาดว่าจะสามารถเตรียมพอลิเมอร์

นาโนแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่มีประสิทธิภาพการหุ้มสูงและมีค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะ (Latent heats) ของวัสดุเก็บความร้อนสูงใกล้เคียงกับก่อนหุ้มได้ ซึ่งจะทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้โดยมีประสิทธิภาพต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมสารโพลียายสายโซ่มหภาค P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I

1.2.2 เพื่อศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่มีคุณสมบัติด้านเชื้อจุลชีพโดยใช้สารโพลียายสายโซ่มหภาค P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน

1.2.3 เพื่อศึกษาการนำนาโนแคปซูลที่เตรียมได้ไปเคลือบลงบนผ้าโดยไม่ใช้ความร้อนและสารตัวเชื่อม ในการเตรียมต้นแบบผ้าสำหรับปรับสภาพความร้อนและด้านเชื้อจุลชีพ

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมสารโพลียายสายโซ่มหภาค P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I

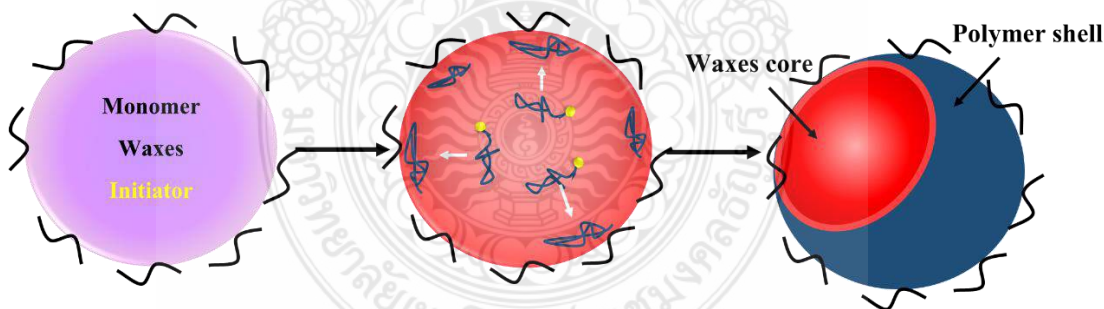
1.3.2 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่มีคุณสมบัติด้านเชื้อจุลชีพ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน

1.3.3 ศึกษาการเตรียมต้นแบบผ้าปรับสภาพความร้อนและด้านเชื้อจุลชีพ โดยนำนาโนแคปซูลที่เตรียมได้ไปเคลือบลงบนผ้าโดยใช้การฉายแสงยูวีและทดสอบสมบัติที่เกี่ยวข้อง

## 1.4 กรอบแนวความคิดของงานวิจัย

ปัจจุบันมีการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิคต่าง ๆ และนำมาใช้งานกันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น สิ่งทอ สี การเคลือบ การแพทย์ และเครื่องสำอาง เป็นต้น การกักเก็บสารในรูปแคปซูล (Encapsulation) คือ การเตรียมแคปซูลที่มีของแข็งเป็นเปลือก (Shell) หุ้มสารหรือวัสดุในสถานะของเหลวหรือของแข็งเป็นแกนกลาง (Core) การกักเก็บสารในรูปแคปซูลมีข้อดีหลายประการ เช่น ป้องกันสารที่ถูกห่อหุ้มต่อการเกิดปฏิกิริยาหรืออิทธิพลจากสิ่งแวดล้อมภายนอก เช่น แสงแดด อากาศ และความชื้น เป็นต้น เป็นการป้องกันการเสื่อมสภาพหรือการสลายตัวของสารภายใน เพิ่มพื้นที่ผิว และควบคุมการปลดปล่อยสารภายในได้ การเตรียมแคปซูลโดยทั่วไปมีอยู่ด้วยกันหลายเทคนิค โดยหนึ่งในเทคนิคที่มี

ประสิทธิภาพสูงในการหุ้มสารต่าง ๆ ด้วยพอลิเมอร์ คือ การสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบกระจาย (Disperse system) ที่มีกลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ในหยด (Droplet nucleation) โดยผ่านกลไกอนุมูลอิสระ (Free radical mechanism) เนื่องจากสารที่ต้องการหุ้มจะละลายหรือกระจายตัวอยู่ในหยดมอนอเมอร์ ตั้งแต่เริ่มต้น ทำให้โอกาสที่สารจะไม่ถูกหุ้มมีได้น้อยกว่าเทคนิคอื่น ๆ มาก ซึ่งแบ่งออกเป็นกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (Suspension polymerization) และมีนิอิมัลชัน จึงเป็นเทคนิคหนึ่งที่มีประสิทธิภาพสูงในการเตรียมไมโครและนาโนแคปซูล โดยแคปซูลจะเกิดผ่านกลไกการแยกวัฏภาคภายใน (Internal phase separation)[14-19] โดยทั่วไปการเตรียมแคปซูลในระบบน้ำมันในน้ำ (Oil in water; O/W) จะใช้สารละลายของสารลดแรงตึงผิวที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง (Continuous phase) ในขณะที่วัฏภาคกระจาย (Disperse phase) จะเป็นสารละลายน้ำมันที่มีองค์ประกอบ คือ สารที่ต้องการหุ้ม มอนอเมอร์ และตัวริเริ่มปฏิกิริยา ในระหว่างการเกิดพอลิเมอร์เชชันภายในหยดมอนอเมอร์ เมื่อมอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ความยาวสายโซ่พอลิเมอร์เพิ่มขึ้นทำให้ความสามารถในการเข้ากัน (Miscibility) ของพอลิเมอร์กับสารที่ต้องการหุ้มค่อย ๆ ลดลงจนถึงค่าความยาววิกฤต (Critical chain length) ที่สายโซ่พอลิเมอร์ไม่สามารถเข้ากันได้กับองค์ประกอบอื่น ๆ สายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดการแยกวัฏภาคและเคลื่อนที่ออกมาที่รอยต่อระหว่างผิวของหยดมอนอเมอร์และน้ำ เกิดเป็นเปลือก ในขณะที่สารที่ถูกหุ้มจะอยู่ด้านในกลายเป็นแกน ดังตัวอย่างกลไกการเกิดพอลิเมอร์แคปซูลแสดงดังภาพที่ 1.1



ภาพที่ 1.1 การเกิดพอลิเมอร์แคปซูลโดยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน

ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลนอกจากจะต้องเตรียมให้เปลือกของแคปซูลมีความแข็งแรงและเกิดการหุ้มที่สมบูรณ์แล้ว ยังต้องคำนึงถึงค่าความร้อนแฝง (Latent heat) ของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มด้วย โดยจะต้องมีค่าใกล้เคียงกับรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้นก่อนการหุ้ม ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อค่าความร้อนแฝง คือ ชนิดของ

เปลือกพอลิเมอร์ จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้ทำการพัฒนาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนมาอย่างต่อเนื่อง[20-27] โดยพบว่าหากใช้เปลือกที่เป็นพอลิเมอร์ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic polymer) เช่น พอลิไดไวนิลเบนซีน (Polydivinyl benzene; PDVB)[22-27] แคปซูลที่เตรียมได้จะมีค่าความร้อนแฝงต่ำ เนื่องจากเปลือกพอลิเมอร์กับวัสดุเก็บความร้อนเกิดการแยกวัฏภาคกันไม่สมบูรณ์ ทำให้วัสดุเก็บความร้อนในแคปซูลมีพฤติกรรมแตกต่างจากวัสดุเก็บความร้อนตั้งต้น แต่หากใช้เปลือกของแคปซูลเป็นพอลิเมอร์ชนิดชอบน้ำ (Hydrophilic polymer) เช่น พอลิเมทิลเมทาคริเลต แคปซูลที่เตรียมได้จะมีค่าความร้อนแฝงที่สูง เนื่องจากพอลิเมทิลเมทาคริเลตเป็นพอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำ จึงเกิดการแยกวัฏภาคระหว่างพอลิเมทิลเมทาคริเลตกับรูบิเทอรัม 27 ได้อย่างสมบูรณ์ ทำให้ค่าความร้อนแฝงของวัสดุเก็บความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับเปลือกของพอลิเมอร์ชนิดไม่ชอบน้ำ[22, 24] และมีค่าใกล้เคียงกับวัสดุเก็บความร้อนตั้งต้น ดังนั้น การใช้พอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลตในการเตรียมเปลือกแคปซูลน่าจะได้แคปซูลที่มีค่าความร้อนแฝงสูงเข้าใกล้รูบิเทอรัม 27 ตั้งต้น ซึ่งเหมาะสำหรับนำไปพัฒนาและประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

นอกจากนี้ การใช้สาร์โอยกย้ายสายโซ่มหภาค P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว จะทำให้ได้อนุภาคนาโนแคปซูลที่มีสารกลุ่มควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (QA) และเบนโซฟีโนน (BP) อยู่ที่ผิว ซึ่งจะมีประสิทธิภาพในการป้องกันการรวมตัวกันของหยดมอนอเมอร์และแคปซูลจากประจุบวกของ QA และการต้านเชื้อจุลชีพ และสามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับผ้าได้โดยตรงผ่านเบนโซฟีโนน โดยไม่ใช้ความร้อนและสารเชื่อม ซึ่งจะช่วยให้ได้ผ้าต้นแบบปรับสภาพความร้อนและต้านเชื้อจุลชีพพร้อมกัน

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอรัม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน

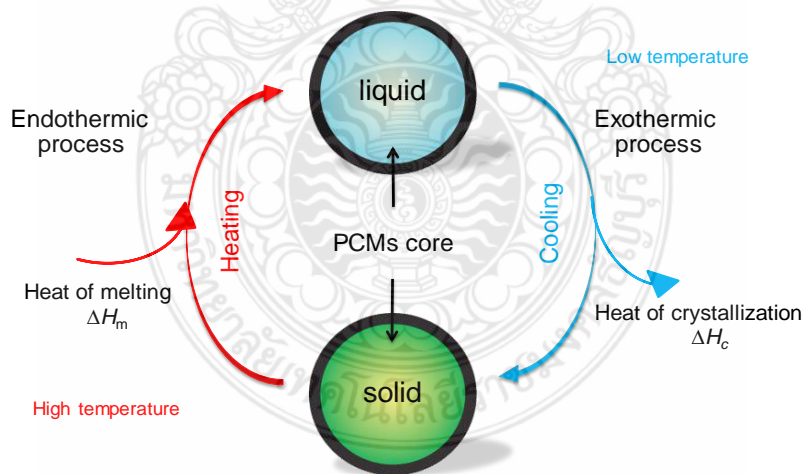
1.5.2 ได้พอลิเมอร์นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอรัม 27 ที่สามารถเคลือบลงบนผ้าโดยไม่ใช้ความร้อนและสารเชื่อมในการผลิตต้นแบบผ้าปรับสภาพความร้อนและต้านเชื้อจุลชีพ

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 วัสดุเก็บความร้อน

วัสดุเก็บความร้อน หรือวัสดุที่เปลี่ยนแปลงวัฏภาคได้ (Phase change materials; PCMs) เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่มีการนำมาใช้พัฒนาผลิตภัณฑ์สิ่งทอ เนื่องจากมีความสามารถในการดูดและคายความร้อนได้ดี โดยหลักการทำงานของวัสดุเก็บความร้อนคือ จะดูด (Absorb) พลังงานความร้อนเมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมสูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะ (Transition temperature) ของวัสดุเก็บความร้อน และคาย (Release) พลังงานความร้อนออกมา เมื่ออุณหภูมิลดต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของวัสดุเก็บความร้อนนั้น[28, 29] และเกิดเป็นวัฏจักรตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิดังภาพที่ 2.1 โดยทั่วไปวัสดุเก็บความร้อนมีด้วยกันหลายชนิดซึ่งมีกระบวนการทำงานคล้ายกัน โดยวัสดุเก็บความร้อนที่ดีจะต้องมีค่าความจุความร้อนสูง เปลี่ยนสถานะที่อุณหภูมิในช่วงของการใช้งาน และแข็งตัวโดยเกิดการเย็นตัวยิ่งยวด (Supercooling) น้อย



ภาพที่ 2.1 วัฏจักรการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของวัสดุเก็บความร้อน[30]

## 2.1.1 ชนิดของวัสดุเก็บความร้อน

วัสดุเก็บความร้อนโดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ [31-33] ดังนี้

### 2.1.1.1 กลุ่มสารอนินทรีย์ (Inorganic Compounds)

วัสดุเก็บความร้อนในกลุ่มนี้ส่วนมากจะเป็นพวกเกลือ เช่น เกลือโซเดียมซัลเฟต และแคลเซียมคลอไรด์ โดยข้อดีของสารกลุ่มนี้ คือ มีค่าความจุความร้อนหรือค่าความร้อนแฝงที่สูง แต่มีข้อเสีย คือ เกิดการเย็นยิ่งยวดได้ง่าย และไม่มีความเสี่ยงทางความร้อน ซึ่งเมื่อนำไปใช้งานนาน ๆ ก็จะทำให้เกิดการเสื่อมสภาพได้เร็ว ไม่สามารถดูหรือคายความร้อนได้ดังเดิมอีก [17]

### 2.1.1.2 กลุ่มสารอินทรีย์ (Organic compounds)

วัสดุเก็บความร้อนประเภทอินทรีย์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มย่อย คือ

#### (1) กลุ่มที่ไม่ใช่พาราฟิน (Non-Paraffin)

เป็นสารกลุ่มเอสเทอร์ แอลกอฮอล์ กรดไขมัน และไกลคอล วัสดุเก็บความร้อนประเภทนี้สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ [34] มีค่าความจุความร้อนแฝงสูง แต่มีข้อด้อย คือ เกิดการจับตัวกันเป็นก้อนได้ง่ายเมื่อนำมาใช้งาน มีความไวไฟ อุณหภูมิการเผาไหม้ต่ำ มีราคาแพง และมีค่าการนำความร้อนต่ำ [35] ทำให้ประสิทธิภาพในการใช้งานต่ำ เนื่องจากความสามารถในการกักเก็บพลังงานลดลง และเกิดการเสื่อมสภาพได้รวดเร็ว

#### (2) กลุ่มพาราฟิน (Paraffin)

เป็นสารกลุ่มอัลเคน คือ โซ่คาร์บอนที่ยึดกันด้วยพันธะเดี่ยวและเป็นสารประกอบอะลิฟาติก (Aliphatic) สูตรของอัลเคนโดยทั่วไป คือ  $C_nH_{2n+2}$  ซึ่งจะมีด้วยกันหลายชนิดดังตารางที่ 2.1 แต่ที่นิยมศึกษาส่วนใหญ่จะเป็นคาร์บอนที่มีเลขคู่ เช่น เฮกซะเดคเคน (Hexadecane) ออกตะเดคเคน (Octadecane) และเทตระเดคเคน (Tetradecane) เป็นต้น คุณสมบัติของอัลเคนโดยทั่วไป จะไม่ละลายน้ำเนื่องจากเป็นโมเลกุลไม่มีขั้ว ไม่นำไฟฟ้าเพราะไม่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ (Non-electrolyte) มีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ จุดเดือดและจุดหลอมเหลวสูงขึ้นตามจำนวนคาร์บอนอะตอมที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากคาร์บอนยิ่งมากมวลโมเลกุลยิ่งมากทำให้แรงแวนเดอร์วาลส์มีค่ามาก

ดังนั้น พาราฟินจึงเป็นสารกลุ่มหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจเป็นอย่างมากและนิยมนำมาใช้เป็นวัสดุเก็บความร้อน ซึ่งมีข้อดี คือ ราคาถูก มีค่าความร้อนแฝงสูง ไม่เป็นพิษ ไม่กัดกร่อน และมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง แต่มีข้อเสีย คือ มีค่าการนำความร้อน (Thermal conductivity) ต่ำ การถ่ายเทความร้อนไม่ดี ทำให้เกิดการดูดและคายความร้อนได้ช้า จึงต้องมีการปรับปรุงประสิทธิภาพในการใช้งานของพาราฟิน เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดและคายความร้อนโดยการหุ้มวัสดุเก็บความร้อนในรูปแบบแคปซูล

ขนาดเล็ก ๆ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว ซึ่งจะทำให้มีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้งานวัสดุเก็บความร้อนโดยตรง

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างวัสดุเก็บความร้อนกลุ่มพาราฟิน[36]

PCM name	Chemical formula	$T_m$ (°C)	H (kJ/kg)	k (W/m K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C_p$ (kJ/kg)
n-Dodecane	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-12	216	0.21(s), 0.21(l)	750	n.a.
n-Tridecane	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	-6	n.a.	n.a.	756	n.a.
n-Tetradecane	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	4.5-5.6	231	n.a.	771	n.a.
n-Pentadecane	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	10	207	0.17	768	n.a.
n-Hexadecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	18.2	238	0.21(s)	774	n.a.
n-Heptadecane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	22	215	n.a.	778	n.a.
n-Octadecane	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	28.2	245	0.35(s), 0.15(l)	814(s), 775(l)	2.14(s), 2.16(l)
n-Nonadecane	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	31.9	222	0.21(s)	912(s), 769(l)	n.a.
n-Eicosane	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	37	247	n.a.	n.a.	n.a.
n-Heneicosane	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	41	215	n.a.	n.a.	n.a.
n-Docosane	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	44	249	n.a.	n.a.	n.a.
n-Tetracosane	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	47	234	n.a.	n.a.	n.a.



ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างวัสดุเก็บความร้อนกลุ่มพาราฟิน[36] (ต่อ)

PCM name	Chemical formula	$T_m$ (°C)	H (kJ/kg)	k (W/m K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C_p$ (kJ/kg)
n-Pentacosane	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	51	255	n.a.	n.a.	n.a.
n-Hexacosane	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	54	238	n.a.	n.a.	n.a.
n-Heptacosane	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	56	257	0.21(s)	770	n.a.
n-Octacosane	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	59	236	n.a.	773	n.a.
n-Nonacosane	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	61	255	n.a.	910(s), 765(l)	n.a.

คำอธิบาย:  $C_p$ ; Specific heat (kJ/kg), H; Latent heat (kJ/kg), k; Thermal conductivity (W/mK),

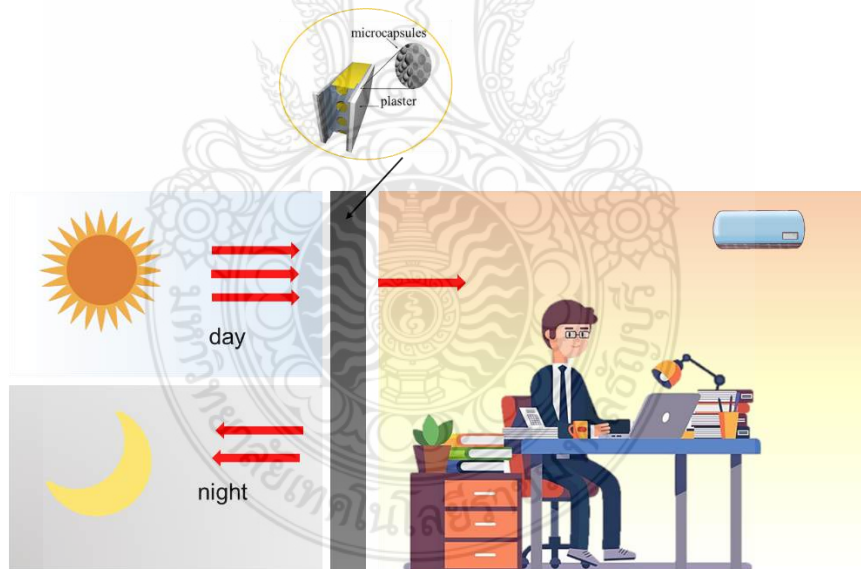
$T_m$ ; Melting temperature (°C),  $\rho$ ; Density (kg/m<sup>3</sup>)

### 2.1.2 การประยุกต์ใช้งาน

แคลเซียมไฮดรอกไซด์ได้รับความสนใจและมีการศึกษากันมากขึ้น แคลเซียมไฮดรอกไซด์ถูกนำไปใช้งานกันอย่างกว้างขวาง เช่น ใช้ในการควบคุมอุณหภูมิของอาคาร[36] ใช้เก็บพลังงานแสงอาทิตย์และนิวเคลียร์[37] และใช้ในการควบคุมอุณหภูมิและสภาพแวดล้อมในการเพาะปลูก[38] เป็นต้น ประเทศที่มีภูมิอากาศหนาวเย็นมีการใช้วัสดุเก็บความร้อนในลักษณะของการจัดการพลังงานโดยมีวัตถุประสงค์ คือ การนำเอาพลังงานความร้อนจากดวงอาทิตย์มาใช้ให้เกิดประโยชน์ โดยวัสดุเก็บความร้อนจะถูกฝังตัวและแพร่กระจายอยู่ในโครงสร้างของสิ่งก่อสร้าง ซึ่งจะทำหน้าที่ดูดซับพลังงานความร้อนจากดวงอาทิตย์ในเวลากลางวัน ทำให้สามารถป้องกันความร้อนเข้าสู่ภายในอาคารที่พักอาศัยได้ และในเวลากลางคืนอุณหภูมิภายในอาคารและสิ่งแวดล้อมภายนอกจะต่ำกว่าอุณหภูมิของวัสดุเก็บความร้อน ทำให้วัสดุเก็บความร้อนสามารถปลดปล่อยพลังงานความร้อนเข้าสู่ภายในอาคารที่พักอาศัย เพื่อสร้างความอบอุ่นแก่ผู้พักอาศัยได้ดังภาพที่ 2.2 นอกจากนี้ การใช้วัสดุเก็บความร้อนยังสามารถเลื่อนการใช้พลังงานจากช่วงเวลาที่มีการใช้พลังงานสูงสุดมาเป็นช่วงเวลาที่ใช้พลังงานไฟฟ้าต่ำสุดได้ จึงทำให้ค่าใช้จ่ายที่ต้องใช้สำหรับการผลิตพลังงาน

ลดลงได้ เนื่องจากประเทศที่มีภูมิอากาศร้อน เช่น ประเทศไทยการปลดปล่อยพลังงานความร้อนเข้าสู่ภายในอาคารในเวลากลางคืนนั้นไม่เป็นที่ต้องการ แต่สามารถใช้คุณสมบัติการดูดซับพลังงานความร้อนเพื่อป้องกันความร้อนในช่วงเวลากลางวันของวัสดุเก็บความร้อนให้เกิดประโยชน์ได้

ในด้านสิ่งทอ วัสดุเก็บความร้อนในแคปซูลที่ผสมหรือเคลือบในสิ่งทอ เช่น เสื้อผ้า มีหลักการทำงาน คือ เมื่อผู้สวมใส่อยู่ในสภาพอากาศที่ร้อนหรือมีการผลิตพลังงานความร้อนส่วนเกินขึ้นมาในระหว่างทำกิจกรรม วัสดุเก็บความร้อนที่อยู่ในรูปของแข็งก็จะดูดพลังงานความร้อนเข้าไป และถ้าความร้อนมีมากจนอุณหภูมิถึงจุดหลอมเหลวก็จะมี การเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลว และดูดซับพลังงานได้ในปริมาณที่มากขึ้น ในขณะที่อุณหภูมียังคงที่ กลไกนี้ช่วยลดความร้อนส่วนเกินโดยที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิน้อยมาก ส่งผลให้ร่างกายของผู้สวมใส่ยังคงรู้สึกสบายไม่ร้อนจนเกินไป ในทางตรงข้าม เมื่อผู้สวมใส่เสื้อผ้าอยู่ในสภาพอากาศที่มีอุณหภูมิต่ำ วัสดุเก็บความร้อนในแคปซูลที่อยู่ในรูปของเหลวจะเริ่มเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็ง และมีการคายความร้อนออกมาซึ่งจะช่วยลดการเปลี่ยนแปลงอย่างฉับพลันของอุณหภูมิต่างๆ และช่วยให้ความอบอุ่นแก่ร่างกายชั่วคราวทำให้ร่างกายผู้สวมใส่ยังรู้สึกอุ่นได้นานกว่าเมื่อเทียบกับเสื้อที่ไม่มีวัสดุเก็บความร้อน[39]



ภาพที่ 2.2 การใช้งานแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนเป็นวัสดุควบคุมอุณหภูมิภายในอาคาร[40]

## 2.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์

กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเอกพันธ์หรือระบบเนื้อเดียว (Homogeneous system) และกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบวิวิธพันธ์หรือระบบเนื้อผสม (Heterogeneous system)

### 2.2.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเอกพันธ์หรือระบบเนื้อเดียว

ในกรณีของการสังเคราะห์แบบเอกพันธ์หรือระบบเนื้อเดียว องค์ประกอบของระบบทั้งก่อนและหลังการสังเคราะห์จะเป็นเนื้อเดียวกัน เช่น การสังเคราะห์แบบบัลค์ (Bulk polymerization) ซึ่งในระบบจะประกอบด้วยมอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยา หรืออาจเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เท่านั้น ข้อดีคือ พอลิเมอร์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง แต่มีข้อเสียที่สำคัญคือ ในระบบมีความหนืดสูง เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจึงเคลื่อนที่ได้ยาก ทำให้มีการถ่ายเทความร้อนต่ำ ในระบบจะมีความร้อนสูง เรียกว่า “ปรากฏการณ์เจล (Gel effect)” เพื่อแก้ไขข้อจำกัดในเรื่องการถ่ายเทความร้อนและความหนืดที่สูงมากของการสังเคราะห์แบบบัลค์ จึงได้มีการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายขึ้นมา โดยเพิ่มตัวทำละลายที่เหมาะสมเข้ามาภายในระบบ ทำให้ในระหว่างการสังเคราะห์มีการถ่ายเทความร้อนได้ดีผ่านตัวทำละลาย แต่อย่างไรก็ตาม ในกระบวนการสังเคราะห์ดังกล่าวมีข้อเสียใหม่เกิดขึ้น คือ พอลิเมอร์ที่ได้มีการปนเปื้อนของตัวทำละลายอินทรีย์ทำให้มีความบริสุทธิ์ต่ำ จำเป็นต้องทำการกำจัดตัวทำละลายก่อนการนำไปใช้งาน

### 2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบวิวิธพันธ์หรือระบบเนื้อผสม

กระบวนการสังเคราะห์แบบวิวิธพันธ์หรือระบบเนื้อผสม เป็นระบบที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเนื่องจากการถ่ายเทความร้อนที่ดีเช่นเดียวกับการสังเคราะห์แบบสารละลาย และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม[41] เนื่องจากไม่ใช้สารอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย แต่จะใช้น้ำเป็นองค์ประกอบหลักในระบบการสังเคราะห์ นอกจากนี้ พอลิเมอร์ที่ได้จะมีมวลโมเลกุลค่อนข้างสูงกว่ากระบวนการสังเคราะห์แบบเอกพันธ์หรือระบบเนื้อเดียว เนื่องจากการต่อสายโซ่ของพอลิเมอร์จะเกิดในพื้นที่จำกัด (Confine space) จึงเกิดการสิ้นสุดได้ยากกว่า

โดยก่อนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ องค์ประกอบของสารในระบบจะเป็นเนื้อเดียวหรือเนื้อผสมก็ได้ แต่หลังการสังเคราะห์องค์ประกอบที่ได้จะเป็นเนื้อผสมคล้ายน้ำนม (Milky) เป็นสารแขวนลอยหรือคอลลอยด์บางครั้งจะเรียกว่า พอลิเมอร์อิมัลชัน (Polymer emulsion) พอลิเมอร์ดีสเพอร์ชัน (Polymer dispersion) หรือพอลิเมอร์ซัสเพนชัน (Polymer Suspension) ตามกระบวนการสังเคราะห์ที่เตรียมได้ โดยจะมีลักษณะที่เกิดจากอนุภาคพอลิเมอร์ (องค์ประกอบที่มีน้อยกว่า) เรียกว่า วัฏภาคกระจาย กระจาย

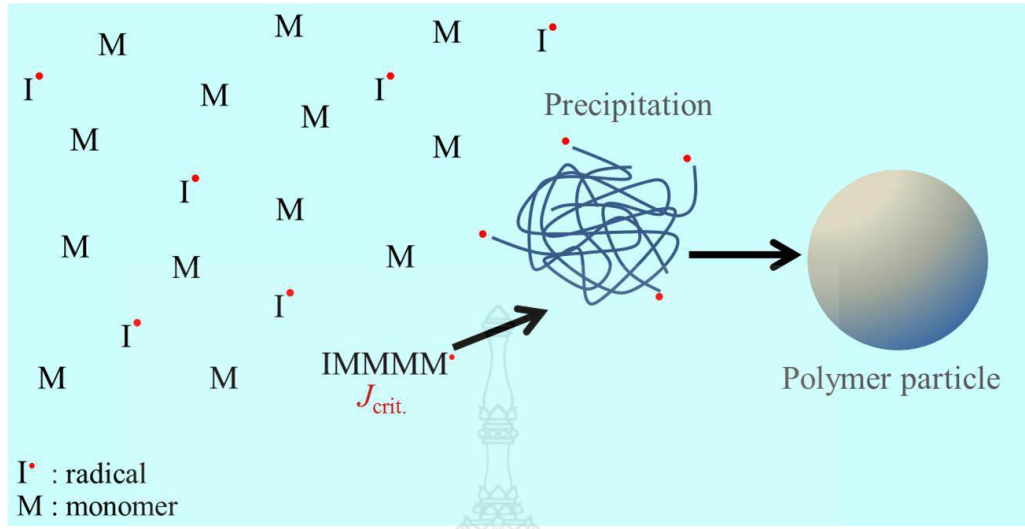
ในวัฏภาคที่มีมากกว่าหรือวัฏภาคต่อเนื่อง พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ดังกล่าวสามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง กระบวนการสังเคราะห์แบบเนื้อผสมมีหลายเทคนิค เช่น การสังเคราะห์แบบกระจาย (Dispersion polymerization) การสังเคราะห์แบบตกตะกอน (Precipitation polymerization) การสังเคราะห์แบบแขวนลอย (Suspension polymerization) การสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน และการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization) เป็นต้น

## 2.3 กลไกการเกิดอนุภาคเริ่มต้นในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบวิวิธพันธ์หรือแบบเนื้อผสม

เนื่องจากกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบวิวิธพันธ์หรือแบบเนื้อผสมมีอยู่ด้วยกันหลายชนิด การเลือกใช้วิธีสังเคราะห์พอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ในการใช้งาน เป็นที่ทราบกันดีว่ากระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบวิวิธพันธ์หรือแบบเนื้อผสม ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นพอลิเมอร์ที่อยู่ในรูปของอนุภาคที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง ซึ่งแต่ละกระบวนการจะมีรูปแบบการเกิดอนุภาคที่มีทั้งเหมือนกันและแตกต่างกัน โดยหากพิจารณาจากกลไกการเกิดอนุภาคเริ่มต้น (Particle formation) จะสามารถจัดกลุ่มของกระบวนการสังเคราะห์ออกเป็นสามกลุ่มใหญ่ ๆ คือ (1) การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) (2) การเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ลาร์ (Micellar nucleation) และ (3) การเกิดอนุภาคภายในหยด (Droplet nucleation) ดังนี้

### 2.3.1 การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์

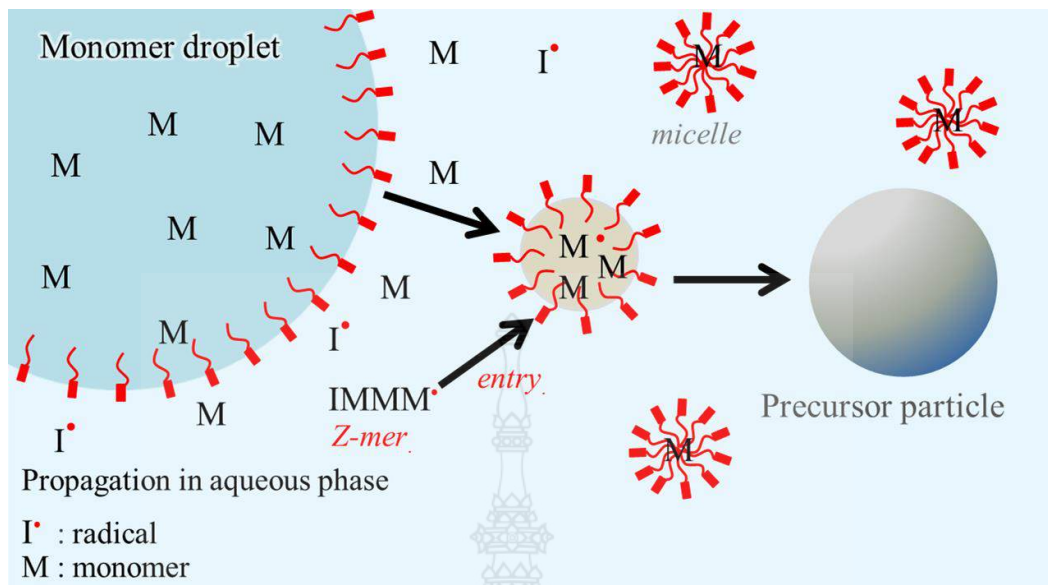
การสังเคราะห์แบบกระจายและแบบตกตะกอนจะมีกลไกการเกิดอนุภาคที่คล้ายคลึงกันคือเป็นแบบเอกพันธ์ แต่แตกต่างกัน คือ การสังเคราะห์แบบตกตะกอนจะไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ส่วนการสังเคราะห์แบบกระจายจะมีการเติมสารลดแรงตึงผิวลงไปในวัฏภาคต่อเนื่องเพื่อป้องกันการรวมตัวของอนุภาค เริ่มต้นการสังเคราะห์มอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยาและวัฏภาคต่อเนื่องจะละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อทำการสังเคราะห์ มอนอเมอร์จะเปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์โดยจะต่อสายโซ่ไปเรื่อย ๆ จนถึงความยาวสายโซ่วิกฤต ( $J_{critical}$ ;  $J_{crit}$ ) พอลิเมอร์จะรวมตัวกันโดยส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (ไม่มีขั้ว) จะหันเข้าด้านในและส่วนที่ชอบน้ำ (มีขั้ว) จะหันออกด้านนอกเกิดเป็นอนุภาคและตกตะกอนลงมา เรียกการเกิดอนุภาคแบบนี้ว่า การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์[42] ดังภาพที่ 2.3 อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบกระจายจะมีขนาดเล็กกว่าแบบตกตะกอน เนื่องจากในระบบมีสารลดแรงตึงผิวที่ช่วยป้องกันการรวมตัวระหว่างอนุภาคพอลิเมอร์



ภาพที่ 2.3 กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์[40]

### 2.3.2 การเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์าร์

การเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์าร์ จะเกิดในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันในกรณีที่ใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นสูงกว่าความเข้มข้นวิกฤต (Critical micellar concentration; CMC) หรือความเข้มข้นที่สารลดแรงตึงผิวไม่สามารถละลายในน้ำ (วิฤภาคต่อเนื่อง) หากเติมสารลดแรงตึงผิวลงในระบบในปริมาณที่มีค่าความเข้มข้นวิกฤตที่มากเกินไป จะเกิดการประกอบตัวเองของสารลดแรงตึง โดยหันส่วนที่ชอบน้ำออกด้านนอกและส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าด้านในเกิดเป็นไมเซลล์ (Micelles)[42] จำนวนมาก ซึ่งมอนอเมอร์สามารถเคลื่อนที่เข้าไปอยู่ภายในไมเซลล์ที่มีความไม่เข้มข้นสูง เมื่ออนุมูลอิสระเกิดขึ้นจากตัวริเริ่มปฏิกิริยา (ด้วยกลไกต่าง ๆ) อนุมูลอิสระจะเชื่อมต่อนั้ด้วยโควาเลนต์กับมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในน้ำผ่านกลไกอนุมูลอิสระ เมื่อความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเติบโตมีความไม่เข้มข้นมากกว่าความเข้มข้น เรียกว่า “ซีเมอร์” (Z-mer) ซึ่งเป็นความยาวของสายโซ่ที่ไวต่อพื้นผิวของไมเซลล์ สายโซ่พอลิเมอร์จะเคลื่อนที่เข้าไป (Entry) ที่ผิวของไมเซลล์ก่อนเข้าไปภายในและเกิดการเชื่อมต่อนั้พอลิเมอร์กับมอนอเมอร์ที่อยู่ภายในไมเซลล์ โดยหดยคมอนอเมอร์จะทำหน้าที่เป็นแหล่งจ่ายมอนอเมอร์ (Monomer supply) ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์จะโตขึ้นจนกว่าหดยคมอนอเมอร์จะหมด กลไกการเกิดอนุภาคแสดงดังภาพที่ 2.4 สุดท้ายจะได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรสูงเนื่องจากมีสารลดแรงตึงผิวเคลือบอยู่หรือฝังติดที่ผิว อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จะมีขนาดเล็กกว่ากลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์



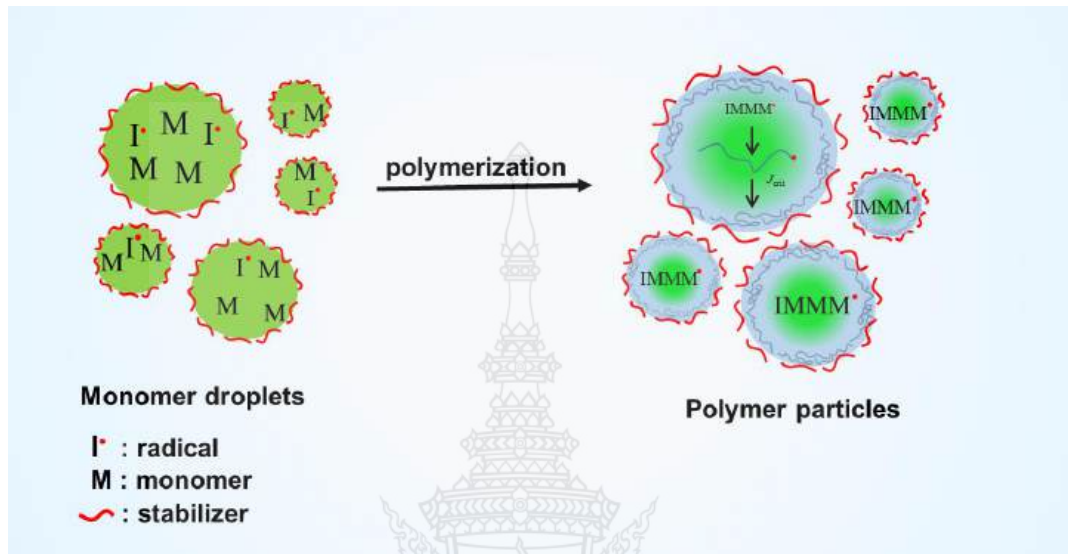
ภาพที่ 2.4 กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ลาร์[40]

### 2.3.3 การเกิดอนุภาคภายในหยด

สำหรับการเกิดอนุภาคภายในหยดโดยทั่วไปจะเรียกหยดมอนอเมอร์[42] ซึ่งจริง ๆ แล้วในหยดจะมีทั้งมอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยาและอาจรวมถึงองค์ประกอบอื่น ๆ ที่ละลายได้ดีกับมอนอเมอร์ กลไกการเกิดอนุภาคภายในหยดเกิดในกระบวนการสังเคราะห์ 3 กระบวนการคือ กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย แบบมินิมัลชัน และแบบไมโครอิมัลชัน ทั้งสามกระบวนการมีรายละเอียดและลักษณะเฉพาะที่แตกต่างกัน เริ่มต้นจะทำการเตรียมวัสดุกระจายโดยการละลายมอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาและองค์ประกอบอื่น ๆ (ถ้ามี) ให้เป็นเนื้อเดียวกัน ก่อนนำไปผสมกับวัสดุต่อเนื่องที่มีสารลดแรงตึงผิวละลายในน้ำ ทำการปั่นด้วยแรงเฉือนสูง (High shear rate) ซึ่งความแรงของแรงเฉือนนั้นจะทำให้ขนาดของหยดแตกต่างกัน โดยหยดมอนอเมอร์จะกระจายอยู่ในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิว โดยสารลดแรงตึงผิวบางส่วนจะมาเคลือบที่ผิวของหยดมอนอเมอร์ เพื่อลดแรงตึงระหว่างผิวป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์ เนื่องจากหยดมอนอเมอร์มีตัวริเริ่มปฏิกิริยาละลายอยู่ภายใน ดังนั้น อนุภาคลิโอสที่เกิดขึ้นจะอยู่ภายในหยด ทำให้การเชื่อมต่อสายโซ่พอลิเมอร์เกิดขึ้นภายในหยด หากระหว่างการสังเคราะห์หยดมอนอเมอร์มีความเสถียรเพียงพอขนาดของหยดมอนอเมอร์ก่อนการสังเคราะห์และอนุภาคพอลิเมอร์หลังการสังเคราะห์จะไม่แตกต่างกัน โดยขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จะมีขนาดตั้งแต่ 10 ไมโครเมตร-1 มิลลิเมตรสำหรับ



กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย การเกิดอนุภาคแบบหยดของกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย แสดงดังภาพที่ 2.5

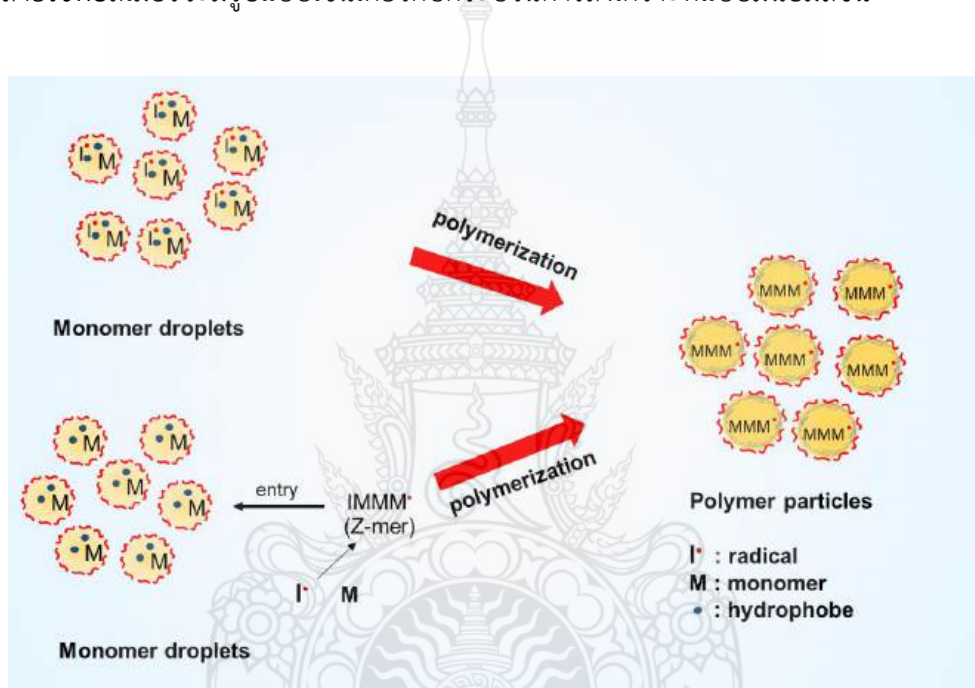


ภาพที่ 2.5 กลไกการเกิดอนุภาคแบบหยดในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย[97]

ในกรณีของกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน[43] หยดมอนอเมอร์จะมีขนาดในระดับนาโนเมตร ดังนั้น ในการเตรียมหยดมอนอเมอร์ (โดยใช้แรงเฉือนจากคลื่นความถี่สูง) การใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดเดียวไม่เพียงพอในการรักษาความเสถียรทางคอลลอยด์ (Colloidal stability) จะมีการเติมสารป้องกันการรวมตัวร่วม (Costabilizer) ละลายในมอนอเมอร์เพื่อทำงานร่วมกับสารลดแรงตึงผิวในการป้องกันการรวมตัวกันของหยดมอนอเมอร์ (กลไกการเกิดอนุภาคแสดงดังรูปที่ 2.6) นอกจากนี้ ในกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชันสามารถใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในวัฏภาคต่อเนื่องได้ เนื่องจากหยดมอนอเมอร์มีขนาดในระดับนาโนเมตรทำให้มีพื้นที่ผิวจำนวนมาก (ไม่แตกต่างจากไมเซลล์ในกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์าร์) เมื่ออนุภาคลิสระเกิดขึ้นในวัฏภาคต่อเนื่องและเชื่อมต่อสายโซ่พอลิเมอร์จนมีความยาวซีเมอร์สายโซ่พอลิเมอร์จะเคลื่อนที่เข้าไปในหยดมอนอเมอร์แล้วทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ต่อภายในจนสิ้นสุดกระบวนการเมื่อไม่มีมอนอเมอร์เหลืออยู่

ในกรณีของกระบวนการสังเคราะห์แบบไมโครอิมัลชัน หยดมอนอเมอร์ที่ได้จะมีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร โดยที่ไม่ใช้แรงเฉือนสูงแต่จะใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่มากหรือสารลดแรงตึงผิวร่วม

ทำให้มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamically stable) สูง เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวทำงานร่วมกับสารลดแรงตึงผิวร่วม ลดช่องว่างระหว่างสายโซ่ของสารลดแรงตึงผิวที่เคลือบบนผิวของหยด จะสามารถเคลือบลงบนผิวของหยดมอนอเมอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพโดยมีพื้นที่ที่ถูกครอบครอง (Occupied area) จำนวนมากจนทำให้ผิวของหยดมอนอเมอร์ไม่สามารถสัมผัสกับวัฏภาคต่อเนื่อง ส่งผลให้แรงตึงระหว่างผิว (Interfacial tension) เป็นศูนย์ หยดมอนอเมอร์จึงมีความเสถียรสูงแม้ไม่ใช้แรงเฉือนสูง การเชื่อมต่อสายโซ่พอลิเมอร์จะมีรูปแบบเช่นเดียวกับกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน



ภาพที่ 2.6 กลไกการเกิดอนุภาคแบบหยดในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมินิอิมัลชัน[97]

## 2.4 กระบวนการหุ้มสาร

ในปัจจุบันกระบวนการหุ้มสารหรือการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลมีหลายเทคนิค แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ เทคนิคการหุ้มทางกายภาพ (Physical method) และเทคนิคการหุ้มทางเคมี (Chemical method)

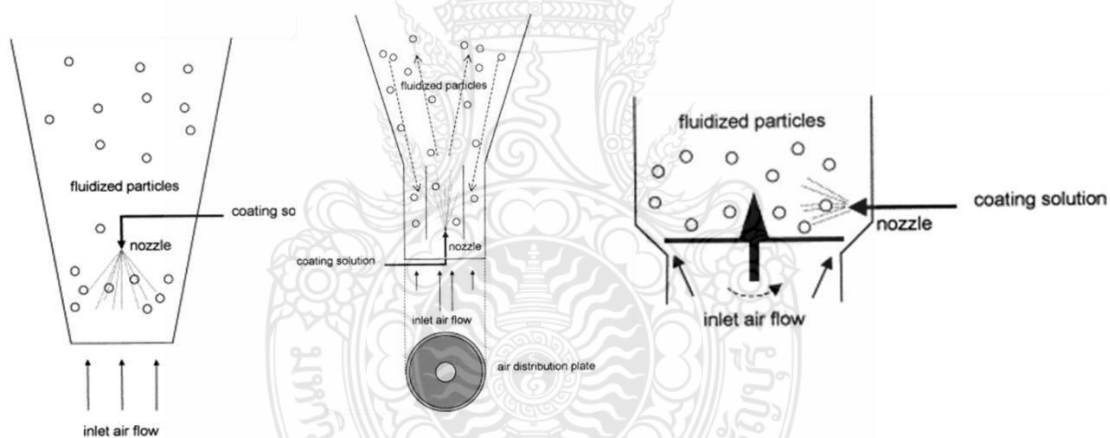


### 2.4.1 เทคนิคการหุ้มสารทางกายภาพ

สำหรับการหุ้มด้วยเทคนิคทางกายภาพมีอยู่ด้วยกันหลายเทคนิค เช่น การเคลือบโดยเทคนิคฟลูอิดไดส์เบด (Fluidized bed coating) การพ่นเย็น (Spray cooling/chilling) และการระเหยตัวทำละลาย (Solvent evaporation) เป็นต้น

#### 2.4.1.1 การเคลือบโดยเทคนิคฟลูอิดไดส์เบด

เทคนิคนี้อาศัยหลักการเคลือบที่บริเวณผิวของอนุภาคของแข็ง โดยการพ่นด้วยสารเคลือบในห้องอบแห้ง จากนั้น ระเหยตัวทำละลายที่อยู่ในสารเคลือบทำให้สารเคลือบเกาะติดอยู่ที่ผิวของอนุภาคของแข็ง การพ่นสารเคลือบสามารถพ่นได้ทั้งทางด้านบน ด้านล่าง และแบบแนวเส้นสัมผัส[44-46] ดังภาพที่ 2.7 ซึ่งสามารถควบคุมความหนาของชั้นเคลือบได้โดยการกำหนดระยะเวลาในการเคลือบ แคปซูลที่ได้จากเทคนิคนี้จะมีขนาดใหญ่ประมาณ 500 ไมโครเมตร โดยทั่วไปเทคนิคนี้นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยา



ภาพที่ 2.7 การเคลือบโดยเทคนิคฟลูอิดไดส์เบด[44]

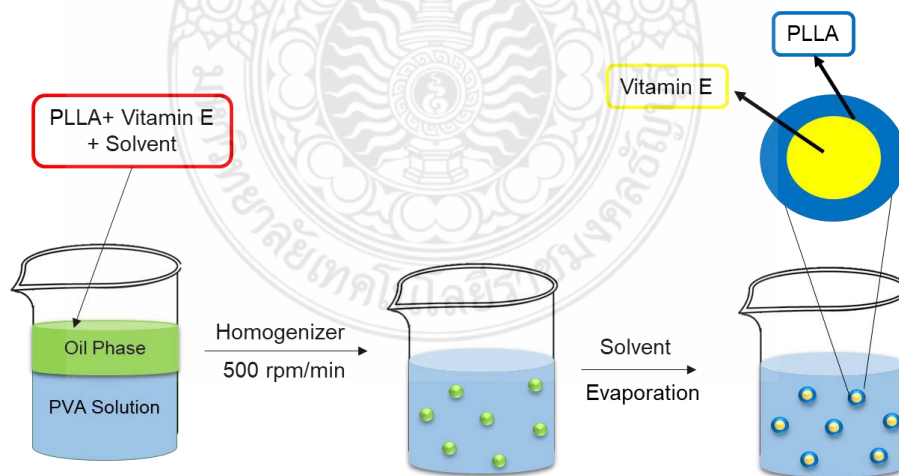
#### 2.4.1.2 เทคนิคการพ่นเย็น

การเตรียมอนุภาคแคปซูลโดยใช้เทคนิคการพ่นเย็น จะทำโดยการนำพอลิเมอร์และสารแกนกลางมาละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้น นำไปพ่นในระบบความดันต่ำโดยจะใช้ความเย็นในการทำให้เปลือกพอลิเมอร์เกิดการแข็งตัว ทำให้สามารถกักเก็บสารแกนกลางไว้ได้ โดยเทคนิคนี้จะไม่ทำให้

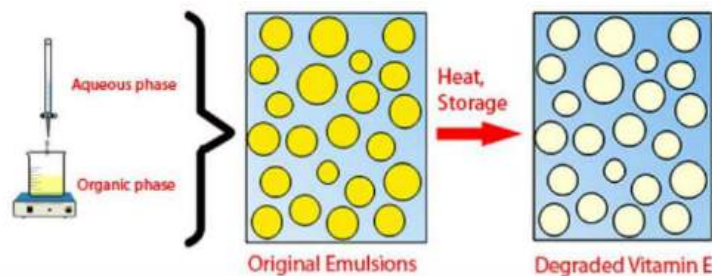
สารแกนกลางสูญหายในระหว่างการพ่นเย็น[47-49] สามารถใช้ได้ดีกับสารที่ระเหยง่ายหรือไม่ทนต่ออุณหภูมิ

#### 2.4.1.3 เทคนิคการระเหยตัวทำละลาย

เป็นเทคนิคที่ง่าย สะดวกและต้นทุนต่ำ โดยมีหลักการคือ นำสารที่ต้องการหุ้มผสมกับพอลิเมอร์ด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปปั่นในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิว จะได้หยดสารละลายพอลิเมอร์ที่กระจายตัวในน้ำ เมื่อระเหยตัวทำละลายออกทำให้พอลิเมอร์เคลื่อนที่ออกมาเป็นเปลือกหุ้มสารที่ต้องการไว้ภายใน โดยจะต้องเลือกพอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำมากกว่าสารแกนกลาง จึงจะสามารถเกิดการแยกวัฏภาคของพอลิเมอร์และสารที่จะหุ้มได้และจะทำให้พอลิเมอร์เคลื่อนที่ออกมาเป็นเปลือกหุ้มสารที่ต้องการหุ้มเป็นแกนไว้ภายใน และเกิดการหุ้มได้สมบูรณ์ เช่น การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดแคปซูลหุ้มวิตามินอี[50] ดังภาพที่ 2.8 พอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคนี้จะมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตร ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมหยดสารละลายพอลิเมอร์ เช่น การใช้โฮโมจีไนเซอร์ในการปั่นเตรียมหยดจะได้หยดสารละลายพอลิเมอร์และแคปซูลขนาดไมโครเมตรและมีการกระจายตัวของขนาดแคปซูลที่กว้าง และหากต้องการให้ขนาดของพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้มีขนาดเล็กลงและมีการกระจายตัวที่แคบสามารถใช้เทคนิคการเตรียมหยดสารอินทรีย์เฉพาะ เช่น การเตรียมหยดแบบกลับวัฏภาค (Phase inversion emulsification)[51-53] ในการเตรียมหยดสารอินทรีย์ร่วมกับเทคนิคการระเหยตัวทำละลายในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.8 การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดแคปซูลหุ้มวิตามินอีโดยเทคนิคการระเหยตัวทำละลาย[50]



ภาพที่ 2.9 การเตรียมนานอิมัลชันวิตามินอี โดยวิธีการเตรียมหยดสารอินทรีย์แบบกลับวัฏภาค[54]

## 2.4.2 เทคนิคการหุ้มสารทางเคมี

เทคนิคที่นิยมใช้คือ โคอะเซเวชัน (Coacervation) การพอลิเมอไรเซชันที่รอยต่อระหว่างผิว (Interfacial polymerization) และการสังเคราะห์มอนอเมอร์โดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายใน (Internal phase separation)

### 2.4.2.1 เทคนิคโคอะเซเวชัน

เป็นเทคนิคการหุ้มสารที่อาศัยหลักการนำสารที่ต้องการหุ้มมากระจายตัวในสารละลายพอลิเมอร์ที่ต้องการให้เป็นเปลือก จากนั้น เปลี่ยนสมบัติของสารละลายของพอลิเมอร์โดยการเติมเกลือ เติมอุณหภูมิ หรือเติมตัวทำละลายตัวอื่นที่ไม่ละลายพอลิเมอร์ลงไป เพื่อให้พอลิเมอร์เคลื่อนที่มาเกาะที่ผิวของสารที่ต้องการหุ้มทำให้เกิดเป็นแคปซูล[55-57]

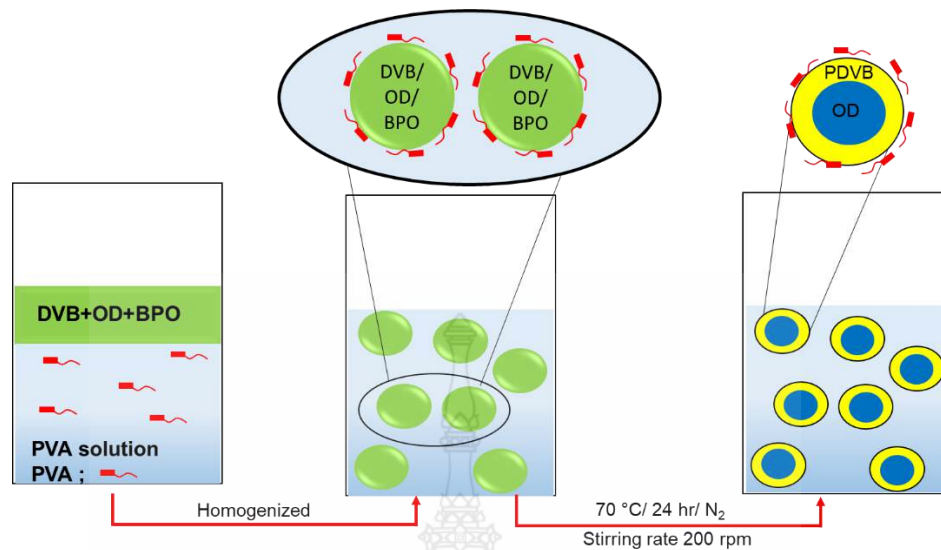
### 2.4.2.2 เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันที่รอยต่อระหว่างผิว

การพอลิเมอไรเซชันที่รอยต่อระหว่างผิวประกอบด้วย 2 เทคนิค คือ การสังเคราะห์แบบอินซิตู (In situ polymerization) และแบบควบแน่น (Condensation polymerization) โดยการสังเคราะห์แบบควบแน่น มีหลักการเกิดพอลิเมอร์แคปซูลคือ จะต้องมิมอนอเมอร์ชนิดที่ไม่ชอบน้ำ และสารที่ต้องการหุ้มละลายเป็นเนื้อเดียวกันในวัฏภาคของสารอินทรีย์แล้วนำไปกระจายตัวในสารละลายของสารลดแรงตึงผิว นำไปปั่นจะได้หยดของสารละลายอินทรีย์ที่กระจายตัวอยู่ในน้ำ จากนั้นเติมมอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่งที่ชอบน้ำที่ละลายกับตัวริเริ่มปฏิกิริยาไปในระบบก็จะเกิดการพอลิเมอไรเซชันที่รอยต่อระหว่างพื้นผิวของมอนอเมอร์ที่ละลายในน้ำกับที่ละลายในสารอินทรีย์เท่านั้น ส่วนใหญ่ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้จะเป็นพวกรีดอกซ์ (Redox initiator) คือ มีการให้และการรับอิเล็กตรอน ส่วนการสังเคราะห์แบบอินซิตูจะมีหลักการเกิดพอลิเมอร์แคปซูลแบ่งเป็น 2 ส่วนคือ มอนอเมอร์และสารที่ต้องการกักเก็บ เริ่มต้นนำสารที่ต้องการกักเก็บไปกระจายตัวในสารละลายของสารลดแรงตึงผิวและสารริเริ่มปฏิกิริยาเพื่อให้ผิวของสารที่

ต้องการกักเก็บมีสารเริ่มปฏิกิริยาแล้วนำมากระจายตัวในสารละลายมอนอเมอร์ จากนั้นทำให้สารเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวที่ผิวของสารที่ต้องการกักเก็บด้วยความร้อนหรือปฏิกิริยาทางเคมี มอนอเมอร์จะเริ่มมาต่อสายโซ่บนผิวของสารที่ต้องการกักเก็บเกิดเป็นพอลิเมอร์แคปซูล แต่เทคนิคนี้ทำให้ได้พอลิเมอร์แคปซูลในจำนวนที่น้อยเนื่องจากจะเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ (Free polymer particle) ในน้ำแข่งขันกับการเกิดบนผิวของสารที่ต้องการกักเก็บ

#### 2.4.2.3 การเตรียมแคปซูลโดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายใน

การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่อาศัยหลักการของการแยกวัฏภาคภายในส่วนมากจะเตรียมในระบบกระจาย ซึ่งโดยทั่วไปจะใช้น้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง โดยจะเริ่มต้นด้วยการนำสารที่ต้องการหุ้มมาผสมกับมอนอเมอร์ และตัวเริ่มปฏิกิริยา เรียกว่า วัฏภาคอินทรีย์ (Organic phase) จากนั้น ทำให้เป็นหยดมอนอเมอร์ ซึ่งสารทั้งหมดจะละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำไปกระจายในน้ำในระหว่างการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันภายในหยดมอนอเมอร์ ความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้น ทำให้ความสามารถในการเข้ากันของพอลิเมอร์กับสารที่ต้องการหุ้มค่อย ๆ ลดลงจนถึงค่าความยาววิกฤต พอลิเมอร์จะไม่สามารถละลายเข้ากันได้อีกกับสารที่ต้องการหุ้มจึงเกิดการแยกวัฏภาคภายในแคปซูลขึ้น โดยที่พอลิเมอร์จะเคลื่อนที่ออกมาที่ด้านนอกของหยดมอนอเมอร์เกิดเป็นเปลือก ในขณะที่สารที่ต้องการหุ้มจะอยู่ด้านในกลายเป็นแกน อย่างไรก็ตาม การเกิดแคปซูลตามกลไกนี้จะต้องพิจารณาค่าแรงตึงระหว่างผิวของพอลิเมอร์กับน้ำและสารที่ต้องการหุ้มกับน้ำ (คือ ความสามารถในการเข้าใกล้กันของทั้งพอลิเมอร์และสารที่ต้องการหุ้ม) โดยที่พอลิเมอร์จะต้องเข้าใกล้กันได้มากกว่าสารที่ต้องการหุ้มหรือมีค่าแรงตึงระหว่างผิวของพอลิเมอร์-น้ำ ต่ำกว่าสารที่ต้องการหุ้ม-น้ำ ซึ่งค่าดังกล่าวนี้สามารถดูได้จากเอกสารอ้างอิงต่าง ๆ หรือสามารถวัดได้จากค่าแรงตึงผิว (Surface tension) ของสารแต่ละคู่ การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลในระบบกระจายมีอยู่หลายกระบวนการด้วยกัน เช่น การสังเคราะห์แบบแขวนลอย (ภาพที่ 2.10) การสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน และการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน



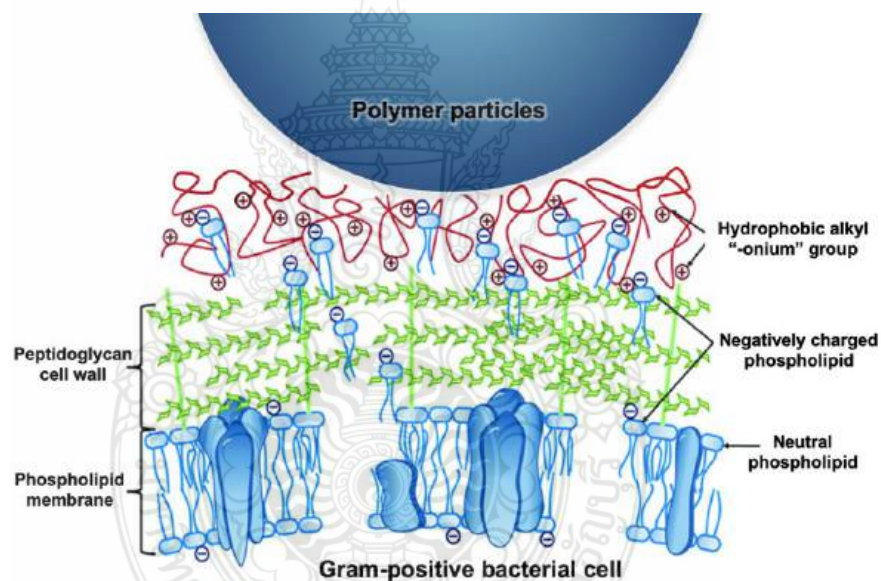
ภาพที่ 2.10 การเตรียมแคปซูลโดยใช้กลไกการแยกวัฏภาคภายในด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย[27]

## 2.5 การต้านเชื้อจุลชีพของอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ควอเตอร์นารีแอมโมเนียมที่ผิว

สารกลุ่มควอเตอร์นารีแอมโมเนียม จัดอยู่ในประเภทสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก (Cationic surfactant)[58, 59] เป็นเกลือเอมีนชนิดหนึ่งซึ่งสามารถฆ่าเชื้อจุลชีพได้ โดยถือว่าเป็นสารที่มีความว่องไวที่ผิว (Surface active agent) เนื่องจากมีโครงสร้างทางเคมีที่ประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก คือ ปลายข้างหนึ่งเป็นส่วนที่จับกับน้ำ (Hydrophilic) ส่วนปลายอีกข้างเป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic)[58, 60] โดยสารกลุ่มควอเตอร์นารีแอมโมเนียมมีกลไกการออกฤทธิ์ที่เยื่อหุ้มเซลล์ดังภาพที่ 2.11 โดยประจุบวกเข้าไปรวมตัวกับหมู่ฟอสเฟตของเยื่อหุ้มเซลล์ (Membrane phospholipids) ซึ่งส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะแทรกเข้าไปยังชั้นในของเยื่อหุ้มเซลล์ส่งผลให้เยื่อหุ้มเซลล์สูญเสียคุณสมบัติการเป็นเยื่อเลือกผ่าน (Permeability) ทำให้หน้าที่การควบคุมการเข้า-ออกสูญเสียไป ในปี 1964 Armstrong และ Proelich[61] พบว่าสารฆ่าเชื้อในกลุ่มควอเตอร์นารีแอมโมเนียมที่ระดับความเข้มข้น 0.025 มิลลิกรัม / มิลลิลิตรสามารถทำลายเชื้อไวรัสอินฟลูเอนซาได้ และในปี 1999 Davison และคณะ[61] พบว่าสารฆ่าเชื้อในกลุ่มควอเตอร์นารีแอมโมเนียมที่ระดับความเข้มข้น 0.39% สามารถทำลายเชื้อไวรัสอินฟลูเอนซาสายพันธุ์ H7N2 ได้

ในอดีตที่ผ่านมาสารกลุ่มควอเตอร์นารีแอมโมเนียมถูกแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ ซีไตรไมด์ (Cetrimide) และเบนซาโคเนียมคลอไรด์ (Bezakonium chloride) ที่มีประสิทธิภาพค่อนข้างต่ำและไม่

ค่อยมีผลต่อเชื้อราและไวรัส โดยเบนซาโคเนียมคลอไรด์เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า แอลคิลไดเมทิลเบนซิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (Alkyl dimethylbenzylammonium chloride; ADBAC) มีการออกฤทธิ์โดยจะเข้าไปรบกวนการทำงานของเยื่อหุ้มเซลล์ทำให้เกิดการไหลออกของสารภายในเยื่อหุ้มเซลล์ของเชื้อจุลชีพ สารนี้ให้ผลที่ติดต่อแบคทีเรียแกรมบวกมากกว่าแกรมลบ ต่อมาสารกลุ่มควอเทอร์นารีแอมโมเนียมรุ่นใหม่ ๆ จะมีประสิทธิภาพการทำลายเชื้อที่กว้างกว่าโดยสามารถทำลายได้ทั้งแบคทีเรียแกรมลบ แกรมบวก เชื้อไวรัสที่มี Non-enveloped และ Enveloped อีกทั้งยังสามารถต้านเชื้อราได้ นอกจากนี้ สารกลุ่มควอเทอร์นารีแอมโมเนียมมีการออกฤทธิ์โดยไม่ค่อยขึ้นกับค่าพีเอช มีอำนาจในการแทรกซึมสู่ชั้นลึกได้สูง มีความเป็นพิษต่ำ และมีความกัดกร่อนน้อย [54-56] จึงเป็นสารกลุ่มหนึ่งที่ได้รับนิยมนำมาใช้ในการใช้ต้านเชื้อจุลชีพต่าง ๆ ในปัจจุบัน



ภาพที่ 2.11 กลไกการการต้านเชื้อจุลชีพของอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมที่ผิว[62]

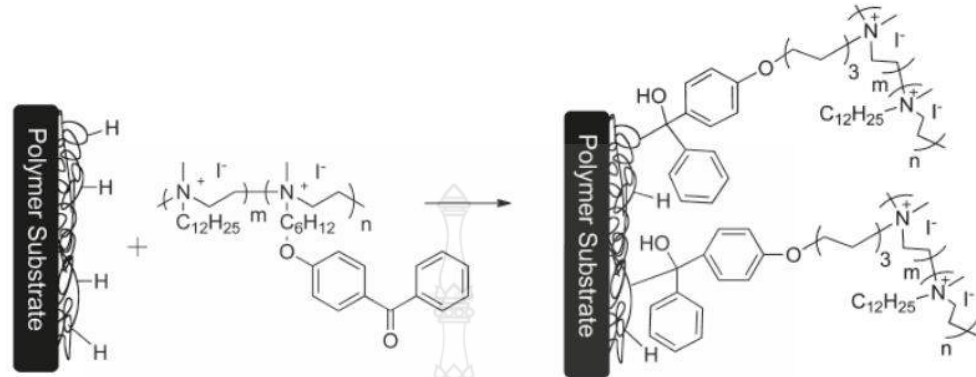


## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันได้มีการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนและนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายในด้านต่าง ๆ เช่น อุตสาหกรรมทางด้านพลังงาน ก่อสร้าง สิ่งทอ และการเกษตร เนื่องจาก การหุ้มวัสดุเก็บความร้อนนั้นมีข้อดีคือ เพิ่มพื้นที่ในการถ่ายเทความร้อนได้จำนวนมาก ควบคุมการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของวัสดุเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และป้องกันอิทธิพลของสิ่งแวดล้อมภายนอกต่อวัสดุ การเลือกใช้วัสดุเก็บความร้อนนั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของการใช้งานและปริมาณความจุความร้อน จึงทำให้วัสดุเก็บความร้อนได้รับความสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ การผลิตไมโครและนาโนแคปซูลกักเก็บวัสดุเก็บความร้อน[63-69] พบว่าส่วนใหญ่จะมุ่งเน้นในการพัฒนาเปลือกทั้งชนิดอนินทรีย์และอินทรีย์ รวมทั้งเพิ่มสมบัติการนำความร้อนของเปลือกแคปซูล แต่ยังไม่พบการเตรียมอนุภาคนาโนแคปซูลที่มีหลายหน้าที่ ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิ (วัสดุเก็บความร้อน) และต้านเชื้อจุลชีพ (สายโซ่พอลิเมอร์ที่มีหมู่ QA อยู่ที่ผิวของอนุภาค) ได้พร้อมกัน และสามารถเคลือบบนผ้าที่อุณหภูมิห้องผ่านสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีหมู่ BP อยู่ที่ผิวของอนุภาคได้โดยตรง

ดังนั้น จึงมีการพัฒนาอนุภาคนาโนกักเก็บวัสดุเก็บความร้อนที่สามารถต้านเชื้อจุลชีพได้และเคลือบลงบนผ้าโดยไม่ใช้สารตัวเชื่อม โดยใช้สายโซ่โคพอลิเมอร์ของ QA และ BP อยู่ที่ผิว เนื่องจาก QA คือ กลุ่มพอลิ-ออนเนียม (Poly “-onium”) แคทไอออน (แอมโมเนียม; Ammonium และไพริดีเนียม; Pyridinium) เป็นหนึ่งในกลุ่มสารที่ต้านเชื้อจุลชีพได้อย่างมีประสิทธิภาพ และยังใช้กันอย่างแพร่หลายโดยเฉพาะการเคลือบลงบนผิวของภาชนะหรือวัสดุต่าง ๆ [62, 70-72] โดยมีรายงานถึงประสิทธิภาพของพอลิเมอร์กลุ่มนี้ในการยับยั้งเชื้อจุลชีพต่าง ๆ เช่น แบคทีเรียแกรมบวก แกรมลบ เชื้อรา และไวรัสบางชนิด[73-75] ซึ่งจะออกฤทธิ์เมื่อสัมผัสกับเชื้อจุลชีพทันที[76] โดยใช้ประจุบวกเข้าไปจับกับประจุลบของจุลชีพ โดยการแทนที่แคทไอออน เช่น  $Mg^{2+}$  หรือ  $Ca^{2+}$ [77] และไม่ต้องปลดปล่อยสารออกมาเพื่อยับยั้งเชื้อดังเช่นการใช้สารไตรโคเซน (Tricosan)[78] คลอรีน[79] และซิลเวอร์ ไอออน[80] ซึ่งกำลังเป็นปัญหาการตกค้างในสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ พอลิเมอร์กลุ่มนี้สามารถโคพอลิเมอร์กับสารอื่น ๆ เพื่อให้มีประสิทธิภาพที่เหมาะสมเช่น การต้านเชื้อ โดยพบว่าสายโซ่อัลคิล 12 หน่วยที่ต่อกับสายโซ่ของพอลิเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมมีประสิทธิภาพต่อการยับยั้งเชื้อจุลชีพดีที่สุด[73, 81] ในขณะที่สารเบนโซฟีโนน (BP) เป็นสารที่สามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับพื้นผิววัสดุที่มีพันธะ C-H ได้[62, 82-84] เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนของออกซิเจนในหมู่คาร์บอนิลจะเกิดการทรานซิชั่นจาก n ไป  $\pi^*$  ออร์บิทัล ออกซิเจนอยู่ในสถานะขาดอิเล็กตรอน (Electron-deficient) จะไปดึงไฮโดรเจนที่อยู่ใกล้มาเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ทำให้คาร์บอนแรดิคอลเกิดขึ้นสองอะตอม

สุดท้ายจะรวมตัวเกิดพันธะโควาเลนต์ของ C-C[85] ซึ่งมีความแข็งแรงและคงทนสูง กลไกการเกิดพันธะโควาเลนต์ผ่านพันธะ C-H ของวัสดุรองรับแสดงดังภาพที่ 2.12



ภาพที่ 2.12 กลไกการเกิดพันธะโควาเลนต์ของเบนโซฟีโนนพอลิเมอร์กับพันธะ C-H ของวัสดุรองรับในการเคลือบฟิล์ม P(QA-BP)[85]

การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนนิยมเตรียมในระบบกระจายที่มีน้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่องโดยใช้กระบวนการต่าง ๆ เช่น การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มเฮกซะเดคเคน[15, 86] และออกตะเดคเคน[27] ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบนี้จะมีขนาดในระดับไมโครเมตรและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่กว้าง ส่วนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน เช่น การเตรียมแคปซูลของพอลิสไตรีนหุ้มออกตะเดคเคน[87] และการสังเคราะห์พอลิเมทิลเมทาคริเลตหุ้มโดเดคานอล[88] ซึ่งมีกลไกเหมือนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย แต่จะได้ขนาดของพอลิเมอร์แคปซูลในระดับนาโนเมตรซึ่งจะทำให้ได้พื้นที่ผิวที่มาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน โดยใช้สารโยกย้ายสายโซ่มหภาค P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว (จากประจุบวกของ QA) และจับแรติคอลล (ไอโอดีน แรติคอลล ที่ปลายสายโซ่) และยังมีหน้าที่ในการต้านเชื้อจุลชีพ (จากประจุบวกของ QA) และ มีกลุ่มของ BP ที่สามารถนำไปเคลือบลงบนผ้าได้โดยตรงที่อุณหภูมิห้องโดยปราศจากการใช้สารตัวเชื่อม ซึ่งคาดว่าจะได้นาโนแคปซูลหลายหน้าที่ ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ดีแล้วยังสามารถต้านเชื้อจุลชีพได้อย่างมีประสิทธิภาพในขณะเดียวกันด้วย



## บทที่ 3

### วิธีดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

##### 3.1.1 สารเคมี

##### ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. เมทิลเมทาคริเลต (Methyl methacrylate; MMA)	Purify 99%	Sigma-Aldrich
2. ไดไวนิลเบนซีน (Divinylbenzene; DVB)	Technical, 80%	Sigma-Aldrich
3. รูบิเทอร์ม 27 (Rubitherm 27; RT27)	Commercial grade	Rubitherm phase change material
4. เอโซบิสไอโซบิวทีโรไนไทรล์ (Azobisisobutyronitrile; AIBN)	Pure Chemicals	Wako
5. เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO)	Analytical reagent, 72-77%	Merck
6. เททระเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Tetradecyltrimethylammonium bromide; T-TTAB)	Purify 98%	Sigma-Aldrich
7. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas; N <sub>2</sub> )	Purify 99.99%	Praxair
8. ไอโอดีนฟอรัม (Iodoform; CHI <sub>3</sub> )	Purify 99%	Sigma-Aldrich

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
9. 1-โบรโมโดเดเคน (1-bromododecane; BDC)	Purify 98%	Sigma-Aldrich
10. 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิล เมทาคริเลต (2-(Methylamino)ethyl methacrylate; DMAEMA)	Purify 98%	Sigma-Aldrich
11. เบนโซฟีโนน (Benzophenone; BP)	Purify 99.9%	Sigma-Aldrich RCI
12. อะซิโตนไทรล (Acetonitrile)	Purify 99.7%	Labscan
13. 2, 2'-อะโซบิส (ไอโซบิวทิล อะมิดีน) ไดไฮโดรคลอไรด์ (2, 2'-azobis(isobutyl amidine) dihydrochloride; AIBA)	Pure Chemicals	Wako
14. ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone)	Purify 99.5%	Sigma-Aldrich
15. ดิวเทอเรียม คลอโรฟอร์ม (Deuterium chloroform; CDCl <sub>3</sub> )	Purify 99.80%	Cambridge Isotope
16. ไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether)	Purify 97.5%	RCI Labscan
17. เอทานอล (Ethanol)	Purify 99.9%	RCI Labscan
18. 1, 4-ไดออกเซน (1,4-Dioxane)	Purify 99.8%	RCI Labscan
19. เกลือฟลูออเรสซิน ไดโซเดียม (Fluorescein disodium salt)	research and development	Alfa Aesar
20. ซิทิล แอมโมเนียม คลอไรด์ (Cetyl trimethyl ammonium chloride)	Purify 99%	Sigma-Aldrich
21. คลอโรฟอร์ม (chloroform)	Purify 99.8%	RCI Labscan

### 3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

#### ตารางที่ 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance)	SI-234	DENVER INSTRUMENT
2. เครื่องวัดขนาดอนุภาค (Particle size analyzer)	Delsa™ Nano C	Beckman Coulter
3. เครื่องคลื่นความถี่สูง (Ultrasonicator)	VCX 130 PB	Vibra-cell
4. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบใช้ความร้อน (Hot plate stirrer)	C-MAG HS7	IKA
5. เครื่องผสมสาร (Vortex mixer)	VORTEX GENIE 2	Scientific Industries
6. ตู้อบสูญญากาศ (Vacuum oven)	DZF-6051	DZF
7. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter; DSC)	DSC4000	Perkin Elmer
8. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ (Thermogravimetric analysis; TGA)	TGA4000	Perkin Elmer
9. ตู้อบลมร้อน (Hot air oven)	UNB 400	Memmert
10. เครื่องฟลูอริเยอร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปค โทรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR spectro photometer)	NICOLET iS5	Thermo

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
11. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (Nuclear magnetic resonance spectrometer)	JNM-ECZR	JEOL
12. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM)	JEM-1400 Flash	JEOL
13. เครื่องยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer)	UV-1601	SHIMADZU
14. เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรมิเตอร์ (X-ray photoelectron spectrometer)	Kratos	AXIS Ultra
15. เครื่องเจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี (Gel permeation chromatograph)	Waters 2414	Waters

### 3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ในการเตรียมพอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน แบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอนดังนี้

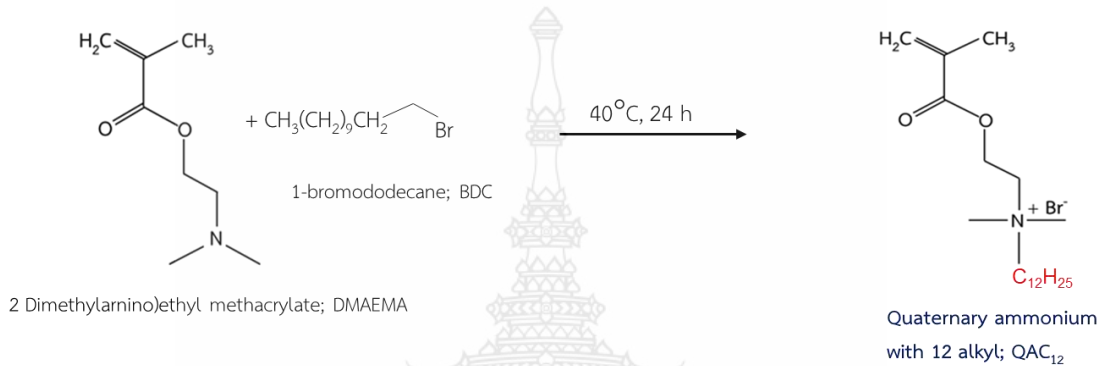


### 3.3 การทดลอง

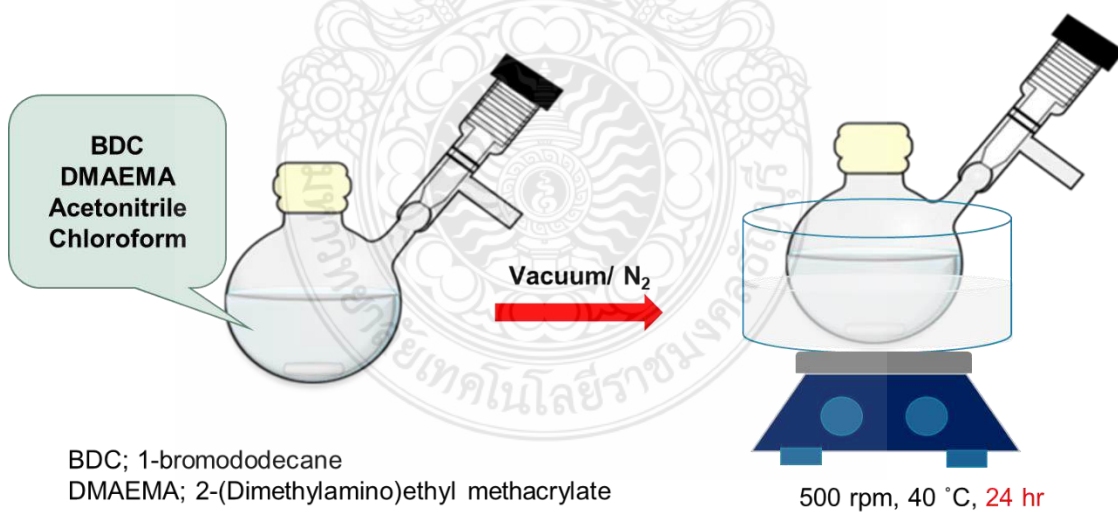
#### 3.3.1 การเตรียมมอนอเมอร์ควอเตอร์นารีแอมโมเนียมให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (QAC<sub>12</sub>)

ทำการปรับแต่งมอนอเมอร์ควอเตอร์นารีแอมโมเนียมให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย โดยใช้ (2-ไดเมทิลอะมิโน) เอทิล เมทาคริเลต (2-Dimethylamino) ethyl methacrylate; DMAEMA) เป็นมอนอเมอร์เริ่มต้น ผสมกับ 1-โบรมโอดเดเคน (1-Bromododecane; BDC) ในอัตราส่วนโมล 1: 1 ใส่ในขวดกันกลมเติมอะซิโตนไทรล/ คลอโรฟอร์ม (อัตราส่วน 2: 1 โดยปริมาตร) โดยมีความเข้มข้นของมอนอเมอร์ประมาณ 25%w/v (ส่วนผสมแสดงดังตารางที่ 3.1) ปิดด้วยจุกยางซิลิโคนแล้วทำให้เป็นสุญญากาศ โดยการใช้ปั๊มดูดสลักกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ (รอบสุดท้ายภายใต้แก๊สไนโตรเจน) จากนั้น

แขวดลงในอ่างน้ำมันซิลิโคน ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส อัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้น ทำสารให้บริสุทธิ์โดยการตกตะกอนด้วยไดเอทิลอีเทอร์ สุดท้ายจะได้ตะกอนของ QAC<sub>12</sub> ก่อนนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR และ <sup>1</sup>H-NMR โดยปฏิกิริยาและขั้นตอนการเตรียม QAC<sub>12</sub> แสดงดังภาพที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ



ภาพที่ 3.1 ปฏิกิริยาการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (QAC<sub>12</sub>)



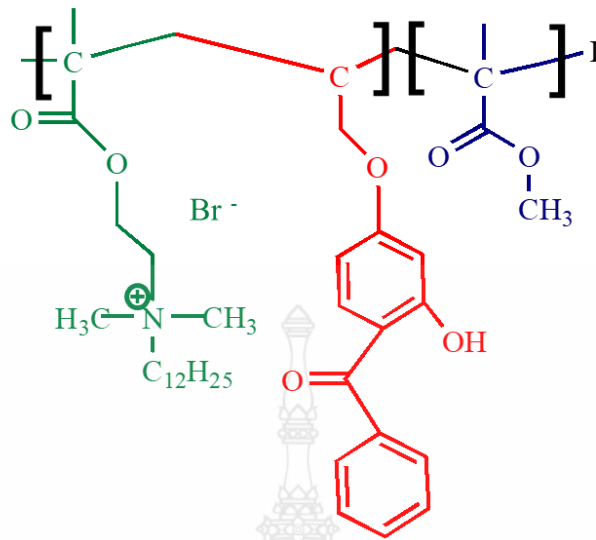
ภาพที่ 3.2 แผนภาพการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (QAC<sub>12</sub>)

ตารางที่ 3.3 อัตราส่วนโมลและน้ำหนักของสารเคมีที่ใช้ ในการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (QAC<sub>12</sub>)

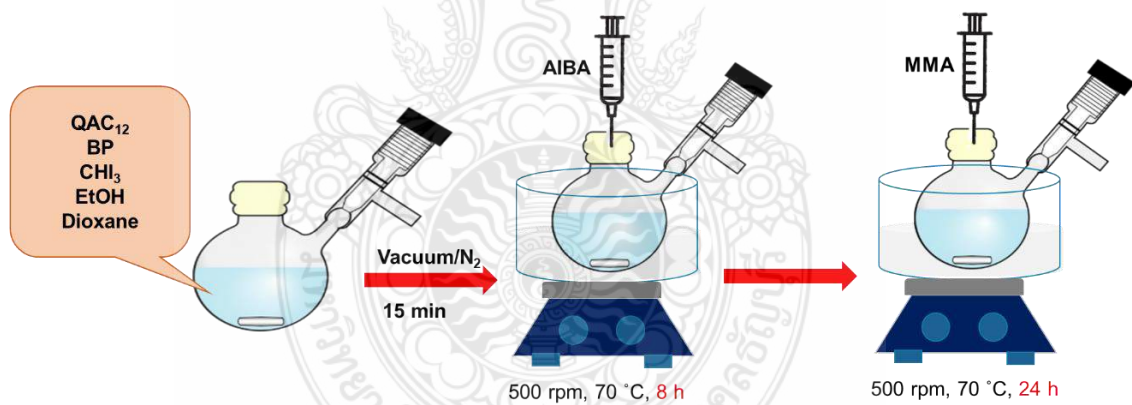
สารเคมี	หน่วย	ปริมาณ
BDC	g (mmol)	4.99 (20.00)
DMAEMA	g (mmol)	3.15 (20.00)
Acetonitrile	ml	16.20
Chloroform	ml	8.20

3.3.2 การเตรียมสารโพลียายสายโซ่มหภาคโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไก โพลียายสายโซ่ไอโอดีน

ละลายมอนอเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม อัลคิล 12 หน่วย (QAC<sub>12</sub>) และเบนโซฟีโนน (BP) กับไอโอดิฟอร์ม ในตัวทำละลายผสมเอทานอลและไดออกเซนให้เป็นเนื้อเดียวกัน เทใส่ขวดก้นกลม ปิดด้วยจุกยางซิลิโคน และทำให้เป็นสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลักกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ จากนั้น แช่ขวดลงในอ่างน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที ฉีดตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2,2'-อะโซบิส (ไอโซบิวทิล อะมิดีน) ไตไฮโดรคลอไรด์ (AIBA) (ละลายด้วยน้ำ) ลงไป ทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้น ฉีดมอนอเมอร์เมทิลเมทาคริเลต ลงไป และทำการสังเคราะห์ต่อไปอีก 24 ชั่วโมง โดยทำการสังเคราะห์สารโพลียายสายโซ่มหภาคที่อัตราส่วนของ QAC<sub>12</sub> ต่อ BP ดังตารางที่ 3.2 จะได้สารโพลียายสายโซ่มหภาค P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I (โครงสร้างแสดงดังภาพที่ 3.3 ) จากนั้นทำการวิเคราะห์เพื่อหา % การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (%Conversion) ทำให้บริสุทธิ์โดยการตกตะกอนด้วยไดเอทิลอีเทอร์ และนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR และ <sup>1</sup>H-NMR ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I แสดงดังภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.3 โครงสร้าง P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน



ภาพที่ 3.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I ด้วยกระบวนการการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยใช้กลไกโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน



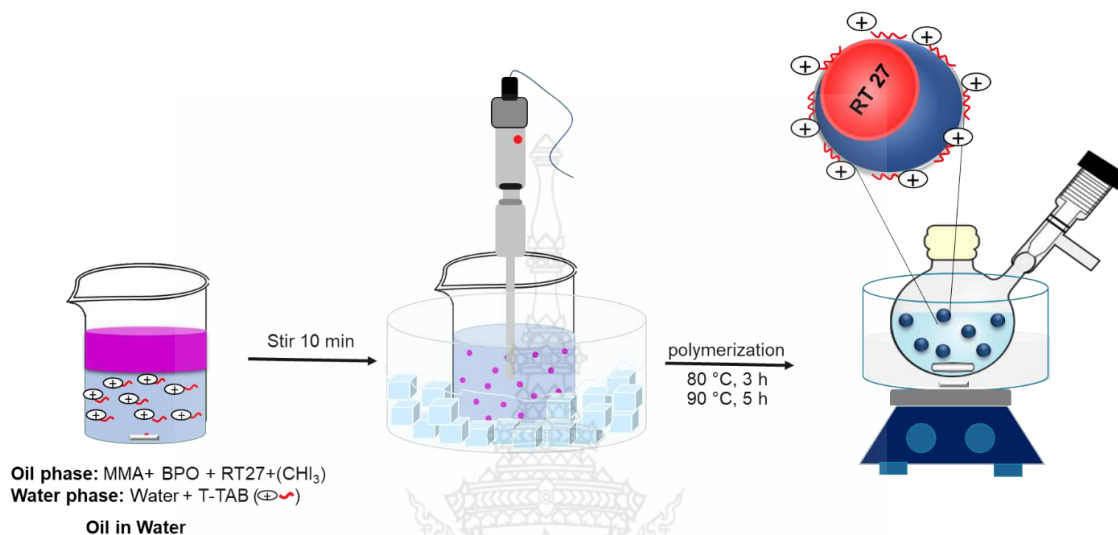
ตารางที่ 3.4 อัตราส่วนโมลและน้ำหนักของสารเคมีที่ใช้ ในการเตรียมสารโพลียายสายโซ่มหภาค P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I

สารเคมี	หน่วย	ปริมาณ
QAC <sub>12</sub>	g (mmol)	11.42 (17.5)
BP	g (mmol)	0.56 (4.40)
MMA	g (mmol)	0.37 (0.41)
AIBA	g (mmol)	0.12 (0.88)
CHI <sub>3</sub>	g (mmol)	0.14 (0.73)
EtOH	g	22.50
Dioxane	g	2.50

### 3.3.3 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน

การเตรียมพอลิเมอร์นาโนแคปซูล หุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน โดยใช้กลไกโพลียายสายโซ่ไอโอดีน และกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม มีรายละเอียดดังภาพที่ 3.5 โดยทำการผสมเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (ถ้าใช้กลไกโดยใช้กลไกโพลียายสายโซ่ไอโอดีนจะต้องเติม ไอโอดิฟอร์ม) ให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกันแล้วผสมกับรูบิเทอร์ม 27 เป็นชั้นสารอินทรีย์ จากนั้น เกลงในสารละลายที่มีสารลดแรงตึงผิวละลายอยู่ ทำการกวนผสมเป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้สารเป็นเนื้อเดียวกัน และทำการปั่นเตรียมหยดโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonicator) ที่แอมพลิจูด 40% เป็นเวลา 15 นาที จะได้อิมัลชันของหยดมอนอเมอร์ จากนั้นเกลงในขวดก้นกลมพร้อมกับปิดด้วยจุกยางซิลิโคน และทำให้เป็นสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลักกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ จากนั้น แช่ขวดลงในอ่างน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการปั่น 500 รอบต่อ นาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และปรับอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้นาโนแคปซูลหุ้ม

รูปที่ 27 โดยในเบื้องต้นจะใช้สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิม คือ เททระเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก และศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ดังนี้



ภาพที่ 3.5 แผนภาพการเตรียมพอลิเมอร์ นาโนแคปซูลหุ้มรูปเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน

### 3.3.3.1 ปริมาณของแข็ง (% Solid content)

ทำการศึกษการเตรียมพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่ปริมาณของแข็ง 5 และ 10% เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สามารถเตรียมอิมัลชันที่เสถียรทางคอลลอยด์ ไม่จับตัวกันเป็นก้อน ดังสภาวะในตารางที่ 3.3

### 3.3.3.2 ชนิดของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษชนิดของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เหมาะสม 2 ชนิด คือ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และ เอโซบิสไอโซบิวทิลโรโนไทรล์ ดังสภาวะในตารางที่ 3.4 ที่สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (%Conversion) สูงที่สุด

ตารางที่ 3.5 ปริมาณของแข็งที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วย  
กระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน โดยใช้กลไกอนุพลีอิสระแบบดั้งเดิม

สารเคมี		ปริมาณของแข็ง (%)	
		5 %	10 %
MMA	( g )	0.63	1.25
RT27	( g )	0.63	1.25
BPO	( g )	0.05	0.10
T-TAB	( g )	0.23	0.23
Water	( g )	22.50	22.50

ตารางที่ 3.6 สภาวะในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมทิลเมทาคริเลต ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิ  
อิมัลชันด้วยกลไกอนุพลีอิสระแบบดั้งเดิม โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

สารเคมี		ตัวริเริ่มปฏิกิริยา	
		BPO	AIBN
MMA	(g)	0.63	0.63
BPO	(g)	0.05	-
AIBN	(g)	-	0.05
T-TAB	(g)	0.23	0.23
Water	(g)	22.50	22.50

3.3.3.3 การเตรียมนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 โดยใช้สารโยกย้ายสายโซ่มหภาคเป็นสารลดแรงตึงผิว

ในขั้นตอนนี้จะศึกษาการเตรียมนาโนแคปซูลโดยใช้สารโยกย้ายสายโซ่มหภาคที่ทำการตกตะกอนให้บริสุทธิ์ดังขั้นตอนที่ 3.3.2 เป็นสารลดแรงตึงผิว ใช้เมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์ โดยทำการศึกษาอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่สามอัตราส่วน คือ 40: 60 50: 50 60: 40 และ 70: 30 ดังสถานะในตารางที่ 3.6 เพื่อให้ได้แคปซูลที่มีการหุ้มสมบูรณ์ มีค่าความร้อนแฝงสูง ประสิทธิภาพการหุ้มสูง และมีปริมาณการบรรจุ (%Loading) รูบิเทอร์ม 27 สูงที่สุด

**ตารางที่ 3.7** การเตรียมพอลิเมอร์นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชันที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27

สารเคมี		Monomer: <b>RT27</b> (%w/w)			
		<b>40: 60</b>	<b>50: 50</b>	<b>60: 40</b>	<b>70: 30</b>
MMA	(g)	0.50	0.63	0.75	0.88
<b>RT27</b>	(g)	<b>0.75</b>	<b>0.63</b>	<b>0.50</b>	<b>0.38</b>
AIBN	(g)	0.04	0.05	0.06	0.07
P(QAC <sub>12</sub> -BP)- <i>b</i> -PMMA-I	(g)	0.23	0.23	0.23	0.23
Water	(g)	22.50	22.50	22.50	22.50

### 3.3.4 การทดสอบสมบัติและลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์และพอลิเมอร์นาโนแคปซูล

#### 3.3.4.1 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์

##### 1) เทคนิคฟลูอริเยอร์ ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโคปี

นำพอลิเมอร์ที่ทำให้บริสุทธิ์แล้วและอิมัลชันของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลมาอบให้เป็นผงแห้ง แล้วนำไปตรวจวัดโดยทำการหาแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ในช่วงความถี่ 400-4,000  $\text{cm}^{-1}$

##### 2) เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี

นำตัวอย่างพอลิเมอร์และพอลิเมอร์นาโนแคปซูลมาละลายในดิเอทอเรียมออกไซด์ หรือดิเอทอเรียมคลอโรฟอร์ม ให้ตัวอย่างมีความเข้มข้นประมาณ 0.1 โมลาร์ นำไปบรรจุในหลอดแก้วขนาด 17.5 ซม. x 5 มม. และปิดด้วยจุกพลาสติก โดยให้มีระดับความสูงของตัวอย่างในหลอดประมาณ 4 ซม. แล้วทำการวิเคราะห์โครงสร้าง นอกจากนี้ จะทำการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จากสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  โดยจะคำนวณหาค่าองศาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (Degree of polymerization; DP) จากความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้พีคและจำนวนโปรตอนของส่วนที่ทราบ DP และไม่ทราบ DP การคำนวณแสดงดังสมการที่ 3.1 และ 3.2

$$DP_x = \frac{I_x \times DP_y \times N_{H,y}}{I_y \times N_{H,x}} \quad \dots 3.1$$

$$M_n = (DP_x \times M_0) + M_c \quad \dots 3.2$$

โดยที่  $I_x$  และ  $N_{H,x}$  คือ พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโปรตอน ตามลำดับ ของ x (ไม่ทราบ DP);  $I_y$  และ  $N_{H,y}$  คือ พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโปรตอน ตามลำดับ ของ y (ทราบ DP);  $DP_x$  และ  $DP_y$  คือ ความยาวสายโซ่ของ x และ y ตามลำดับ;  $M_0$  คือ น้ำหนักโมเลกุลของ 1 สายโซ่ และ  $M_c$  คือ น้ำหนักโมเลกุลรวมของสารที่ทราบ DP

#### 3.3.4.2 การหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ (%Conversion)

หลังจากสิ้นสุดการสังเคราะห์พอลิเมอร์นาโนแคปซูล จะนำไปหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ด้วยการชั่งน้ำหนัก (Gravimetry) โดยเริ่มจากชั่งอิมัลชันของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลประมาณ 1.5 กรัม (บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อระเหยน้ำและ

มอนอเมอร์ที่เหลืออยู่ จากนั้นนำออกมาซึ่งแล้วบันทึกน้ำหนักหลังอบและอบต่อจนน้ำหนักคงที่ สุดท้ายนำ น้ำหนักก่อนอบและหลังอบมาคำนวณหาปริมาณของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นโดยใช้สมการ 3.3 ดังนี้

$$\%Conversion = [(A - B)/C] \times 100 \quad \dots\dots 3.3$$

- เมื่อ
- A คือ น้ำหนักที่เหลือจากการอบ
  - B คือ น้ำหนัก (RT 27 + Initiator + Surfactant)
  - C คือ น้ำหนักมอนอเมอร์

#### 3.3.4.3 การศึกษาลักษณะรูปร่างและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์นาโนแคปซูล

นำพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่เตรียมได้ไปศึกษารูปร่างและลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยนำผงแคปซูลตัวอย่างมากระจายตัวในน้ำปราศจากไอออน (DI water) นำไปเขย่าด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง (Sonication) ประมาณ 15 นาที จากนั้น หยดนาโนแคปซูลที่กระจายตัวดีแล้ว ลงบนแผ่นรองรับตัวอย่าง (Grid) และปล่อยให้แห้ง จากนั้น นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM ที่กำลังขยายที่เหมาะสม

#### 3.3.4.4 การศึกษาขนาดและความเป็นประจุที่ผิวของพอลิเมอร์นาโนแคปซูล

การวัดขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสงเพื่อศึกษาขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนและขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยปริมาตร (Number- and volume-average diameters;  $d_n$  และ  $d_v$  ตามลำดับ) ส่วนค่าความเป็นประจุที่ผิวจะถูกวัดด้วยเทคนิค Zeta potential

#### 3.3.4.5 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของรูบิเทอร์ม 27

ในการศึกษาอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะ และค่าความร้อนในการเปลี่ยนสถานะของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้มสามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ โดยใช้สภาวะ ช่วงอุณหภูมิในการทดสอบ -10 -50 องศาเซลเซียส อัตราเร็วในการสแกน 10 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

การคำนวณหาค่าความร้อนในการหลอมเหลว (Heat of melting;  $\Delta H_m$ ) และการเกิดผลึก (Heat of crystallization;  $\Delta H_c$ ) ของรูบิเทอร์ม 27 ในพอลิเมอร์นาโนแคปซูลใช้สมการ 3.4 ดังนี้

$$A = (B/C) \times 100 \quad \dots\dots 3.4$$

เมื่อ A คือ ค่า  $\Delta H_m$  หรือ  $\Delta H_c$  ของรูบิเทอร์ม 27 ในหน่วยจุลต่อ 1 กรัมของรูบิเทอร์ม 27 ในแคปซูล (J/g-RT27)

B คือ ค่า  $\Delta H_m$  หรือ  $\Delta H_c$  ของรูบิเทอร์ม 27 ในหน่วยจุลต่อ 1 กรัมของแคปซูลตัวอย่างที่วัดด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (J/g-ตัวอย่าง) และ

C คือ เปอร์เซ็นต์รูบิเทอร์ม 27 ในพอลิเมอร์แคปซูลที่วัดด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์

การศึกษาอุณหภูมิในการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 และองค์ประกอบของพอลิเมอร์แคปซูล ด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ ใช้สภาวะดังต่อไปนี้

- อุณหภูมิในการทดสอบ 30 - 500 องศาเซลเซียส
- อัตราเร็วในการสแกน 10 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

ปริมาณการบรรจุรูบิเทอร์ม 27 ในแคปซูลหาได้จาก TGA เทอร์โมแกรม จากนั้น คำนวณเปอร์เซ็นต์การบรรจุ (% Loading) ทางทฤษฎีของรูบิเทอร์ม 27 ภายในพอลิเมอร์นาโนแคปซูลโดยใช้สมการ 3.5 ดังนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์การบรรจุรูบิเทอร์ม 27 โดยน้ำหนัก} = [A / (A + B (\% \text{ Conversion}) / 100)] \times 100 \quad \dots\dots 3.5$$

เมื่อ A และ B คือ น้ำหนักของรูบิเทอร์ม 27 และมอนอเมอร์ จากสภาวะการทดลอง ตามลำดับ

ส่วนประสิทธิภาพการหุ้ม (Encapsulation efficiency) รูบิเทอร์ม 27 สามารถคำนวณได้จากสมการ 3.6

$$\text{ประสิทธิภาพการหุ้ม (\%)} = (A / B) \times 100 \quad \dots\dots 3.6$$

เมื่อ A คือ เปอร์เซ็นต์การบรรจุรูบิเทอร์ม 27 ในแคปซูลที่ได้จาก TGA เทอร์โมแกรม

B คือ เปอร์เซ็นต์การบรรจุรูบิเทอร์ม 27 ในแคปซูลที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎี

### 3.3.4.6 การศึกษาการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลบนผ้า

เชื้อที่ใช้ในการทดสอบการต้านเชื้อจุลินทรีย์เชิงปริมาณของพอลิเมอร์นาโนแคปซูล มี 2 ชนิด ได้แก่ สแตฟฟีโลคอคคัส อีพีเดอร์มิดีส (*Staphylococcus epidermidis*; *S. epidermidis*) และ โครีเนแบคทีเรียม กลูตามิกัม แบคทีเรีย (*Corynebacterium glutamicum* bacteria; *C. glutamicum*) โดยจะทำการเตรียมผ้าฝ้าย (Cotton) ให้เป็นวงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 48 มิลลิเมตร และนำผ้าที่ได้ไปเคลือบด้วย 5 เปอร์เซ็นต์พอลิเมอร์นาโนแคปซูล และเตรียมผ้าฝ้ายเปล่า (ชุดควบคุม) จากนั้นนำผ้าทั้งหมดไปฆ่าเชื้อในหม้อนึ่งความดันไอน้ำ (Autoclave) ทำการวิเคราะห์ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียบนผ้าฝ้ายโดยจะเตรียมเชื้อ *S. epidermidis* และ *C. glutamicum* ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น  $1-2 \times 10^5$  CFU/ml ละลายเชื้อแบคทีเรียแต่ละชนิดในสารละลาย 0.85 เปอร์เซ็นต์โซเดียมคลอไรด์ ขั้นตอนแรกจะตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี โดยปิเปต 0.85 เปอร์เซ็นต์โซเดียมคลอไรด์ 1 มิลลิลิตรลงบนผ้าที่เคลือบนาโนแคปซูลให้กระจายทั่วผ้า ขั้นตอนที่สอง ปิเปตเชื้อ 1 มิลลิลิตรลงบนผ้าที่เคลือบนาโนแคปซูลและผ้าเปล่าให้กระจายทั่วผ้า บ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เวลาบ่ม 18 ชั่วโมง นำผ้าจากขั้นตอนที่หนึ่งและสองมาใส่ในขวดปากกว้างที่ผ่านการฆ่าเชื้อ เติมสารละลาย 0.85 เปอร์เซ็นต์โซเดียมคลอไรด์ 100 มิลลิลิตร และทำการเจือจางประมาณ 10-1000 เท่า หลังจากนั้นจะนำไปเกลี่ยบนอาหารเลี้ยงเชื้อ (Nutrient aga; NA) บ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24-48 ชั่วโมง และนับจำนวนโคโลนี โดยคำนวณหาจำนวนโคโลนี (CFU) และร้อยละจำนวนโคโลนีของแบคทีเรียที่ลดลง (R) ดังสมการที่ 3.7 และ 3.8

$$N = \frac{\sum C}{[(1 \times n_1) + (0.1 \times n_2)]} \times d \quad \dots 3.7$$

เมื่อ N = จำนวนโคโลนีต่อกรัม หรือต่อมิลลิลิตรของตัวอย่าง

$\sum C$  = ผลรวมของจำนวนโคโลนีทั้งหมดที่นับได้จากทุกจานเพาะเชื้อ

$n_1$  = จำนวนจานเพาะเชื้อที่นำมานับโคโลนี ที่ระดับการเจือจางแรก

$n_2$  = จำนวนจานเพาะเชื้อที่นำมานับโคโลนี ที่ระดับการเจือจางถัดไป

d = ระดับการเจือจางแรกของการนับจำนวนโคโลนี



$$R = \frac{N_0 - N_{18}}{N_0} \dots\dots 3.8$$

เมื่อ R คือ ร้อยละจำนวนโคโลนีของแบคทีเรียที่ลดลง

$N_{18}$  คือ จำนวนโคโลนีของแบคทีเรียที่นับจากผ้าเคลือบนาโนแคปซูลที่บ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง

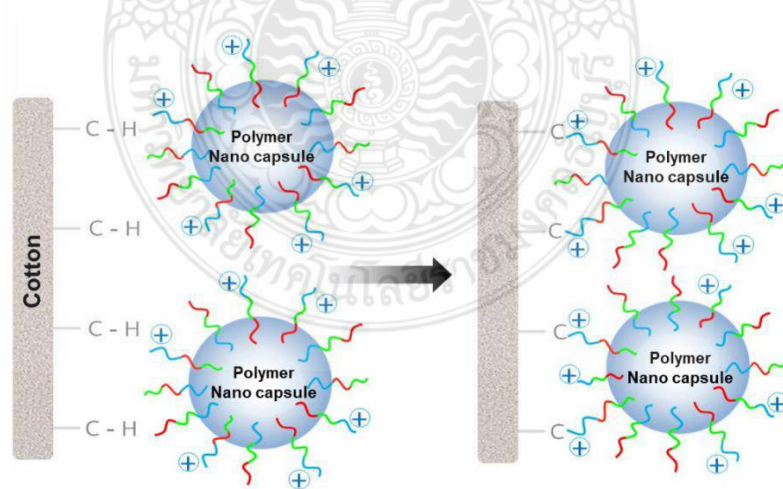
$N_0$  คือ จำนวนโคโลนีของแบคทีเรียที่นับจากผ้าเคลือบนาโนแคปซูลซึ่งมีเวลาสัมผัสเชื้อเท่ากับศูนย์

### 3.3.4.7 การศึกษาการเคลือบผ้าต้นแบบด้วยพอลิเมอร์นาโนแคปซูล

เมื่อได้พอลิเมอร์นาโนแคปซูลแล้ว ในขั้นตอนสุดท้ายจะทำการศึกษาการเคลือบผ้าฝ้ายสำหรับเตรียมผ้าต้นแบบด้วยพอลิเมอร์นาโนแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนที่เตรียมได้ โดยมีขั้นตอนดังนี้

(1) นำผ้าฝ้ายขนาดกว้าง 5 เซนติเมตร ยาว 5 เซนติเมตร ที่อบให้แห้งก่อนการเคลือบแล้ว จุ่มลงในนาโนแคปซูลอิมัลชันที่เตรียมได้ที่มีความเข้มข้น 1, 3, 5 และ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และใช้ลูกกลิ้งกดทับลงบนผ้าให้ทั่ว

(2) นำไปให้แสงยูวีที่กำลังแสง 10 วัตต์ และ 20 วัตต์ (ที่ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร) ที่เวลา 30 60 90 และ 120 นาที โดยจะหาเวลาที่เหมาะสม เพื่อให้เกิดพันธะโควาเลนต์ เป็นการเพิ่มความคงทนในการยึดติดกับผ้า ซึ่งจะได้ผ้าที่เคลือบด้วยด้วยนาโนแคปซูลผ่านพันธะโควาเลนต์ดังภาพที่ 3.6



ภาพที่ 3.6 การเคลือบพอลิเมอร์นาโนแคปซูลบนผ้าต้นแบบ

จากนั้นทำการศึกษาสมบัติของผ้าหลังเคลือบ คือ เปอร์เซ็นต์การเคลือบติด (%Add on) ด้วยเทคนิคการชั่งน้ำหนัก

$$\text{เปอร์เซ็นต์การเคลือบติด} = [(A-B)/A] \times 100 \quad \dots 3.9$$

เมื่อ A คือ น้ำหนักผ้าหลังเคลือบด้วยนาโนแคปซูล (g)

B คือ น้ำหนักผ้าก่อนเคลือบ (g)

(3) ทดสอบความคงทนต่อการซักล้างด้วยวิธี AATCC [89] โดยมีขั้นตอน คือ นำผ้าที่ผ่านการเคลือบด้วยนาโนแคปซูลแต่ละสภาวะการเคลือบ มาทำการซักด้วยเครื่องซักผ้าแบบฝาบน (โดยจะเพิ่มผ้าขาวลงไปให้มีน้ำหนักผ้ารวมทั้งหมดประมาณ 2 กิโลกรัม) และใช้ผงซักฟอกประมาณ 66 กรัม โดยเลือกการซักแบบปกติ (Normal mode) ทำการซัก 5 ครั้ง โดยแต่ละสภาวะในการเคลือบจะทำการทดลองแยกกัน คำนวณหาเปอร์เซ็นต์คงเหลือของนาโนแคปซูลบนผ้า ดังสมการ

$$\text{เปอร์เซ็นต์คงเหลือ} = [(C-D)/ C] \times 100 \quad \dots 3.10$$

เมื่อ C คือ น้ำหนักนาโนแคปซูลที่เคลือบติดบนผ้าก่อนซัก (g)

D คือ น้ำหนักนาโนแคปซูลที่เคลือบติดบนผ้าหลังซัก (g)

#### 3.3.4.8 การหาปริมาณ QAC<sub>12</sub>

(1) การศึกษาหาปริมาณ QAC<sub>12</sub> บนอนุภาคพอลิเมอร์นาโนแคปซูล

ทำการศึกษาทั้งปริมาณและคุณภาพวิเคราะห์ของ QAC<sub>12</sub> ที่อยู่บนผิวของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่ใช้ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว ด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray Photoelectron spectroscopy, XPS) ขนาด 3 × 10<sup>4</sup> Torr ปล่อยพลังงาน 10 mA, Anode HT 15 kV อยู่ในตำแหน่งที่มุม 180° โดยขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างทำได้ดังนี้ นำอิมัลชันพอลิเมอร์นาโนแคปซูล (5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) มาระเหยให้แห้งโดยการอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่แห้งโดยปราศจากน้ำมัน (รูบิเทอร์ม 27) จากนั้น นำไปอบในตู้สุญญากาศก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XPS

(2) การศึกษาหาปริมาณ QAC<sub>12</sub> บนผ้าที่เคลือบด้วยนาโนแคปซูล

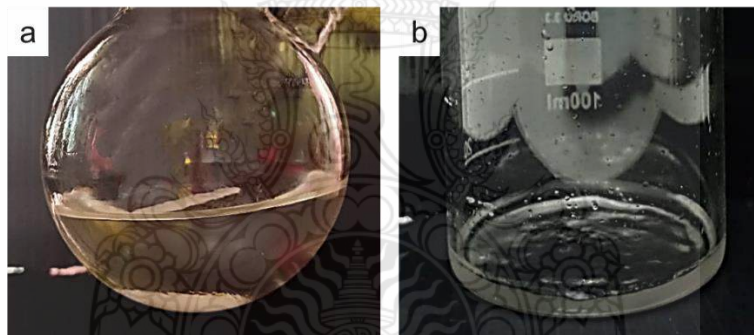
ศึกษาหาปริมาณ QAC<sub>12</sub> บนผ้าที่เคลือบด้วยนาโนแคปซูลที่ใช้ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว โดยใช้เทคนิคยูวี วิซิเบิล สเปกโทรสโคปี โดยขั้นตอนแรกทำการเตรียมสารละลายมาตรฐานเพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน โดยเตรียมสารละลายฟลูออเรสซิน ที่ความเข้มข้น 0.5-6.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ละลายในเซทิลไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์ (0.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และเติมสารละลายฟอสเฟสบัฟเฟอร์ pH 8.0 ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรลงไป (10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักทั้งหมด) ขั้นตอนต่อไปจะเตรียมผ้าที่เคลือบด้วยนาโนแคปซูลขนาด 2.5×2.5 เซนติเมตร จากนั้นนำไปแช่ในบีกเกอร์ที่มีสารฟลูออเรสซินความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้ผ้าที่เคลือบด้วยนาโนแคปซูลดูดซับฟลูออเรสซิน นำผ้าที่ดูดซับฟลูออเรสซินมาล้างด้วยน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร บ่นเป็นเวลา 10 นาที เพื่อกำจัดฟลูออเรสซินที่ไม่ถูกดูดซับออก นำผ้าที่ได้มาบ่นลงใน 0.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารละลายในเซทิลไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์ 50 มิลลิลิตร เป็นเวลา 10 นาที และสุดท้ายจะทำการเติมสารละลายฟอสเฟสบัฟเฟอร์ pH 8.0 ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ลงไป (10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักทั้งหมด) และนำไปวัดด้วยเครื่องยูวี วิซิเบิล ที่ความยาวคลื่น 501 นาโนเมตร และหาปริมาณ QAC<sub>12</sub>บนผ้าจากสมการกราฟมาตรฐาน

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

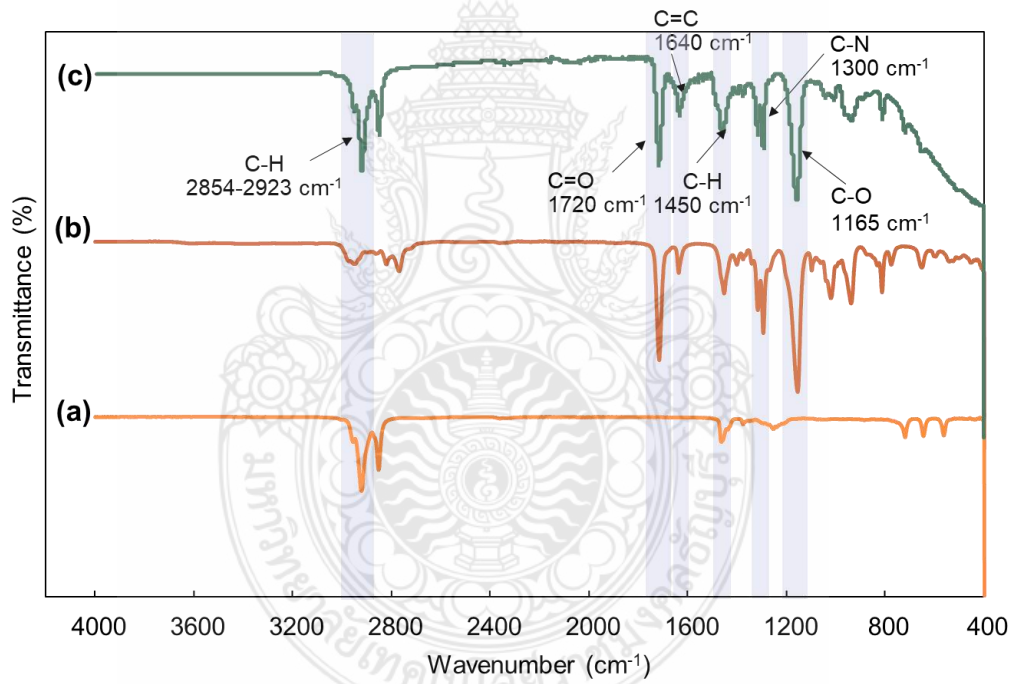
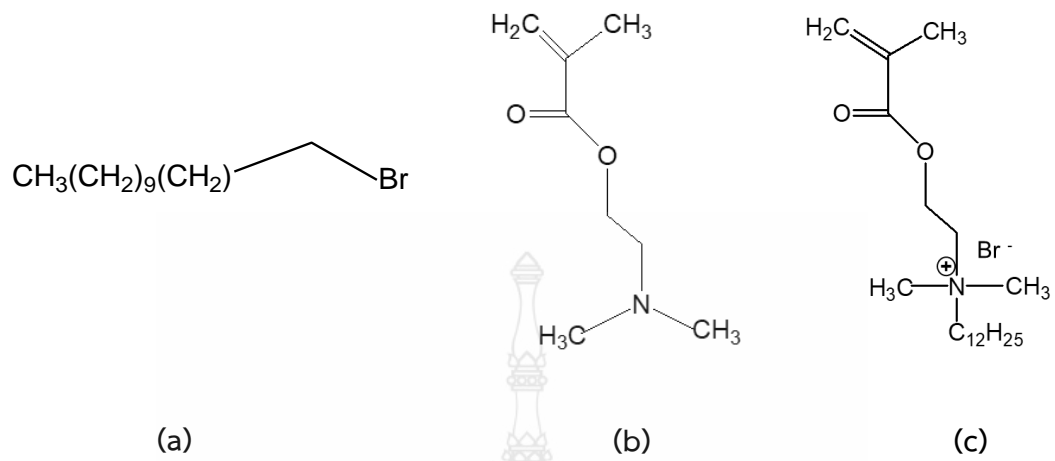
#### 4.1 การเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย ( $QAC_{12}$ )

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมมอนอเมอร์  $QAC_{12}$  โดยใช้ 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิล เมทาคริเลต ทำปฏิกิริยากับ 1-โบรโมโดเดเคน ในอัตราส่วนโมล 1: 1 พบว่าสารละลายมอนอเมอร์  $QAC_{12}$  จะมีลักษณะใสไม่มีสี ดังภาพที่ 4.1 (a) และหลังจากทำให้บริสุทธิ์โดยการตกตะกอนในสารละลายไดเอทิล อีเทอร์ พบว่า  $QAC_{12}$  มีลักษณะเป็นของเหลวหนืด ใสไม่มีสี ดังภาพที่ 4.1 (b) โดยการเตรียมด้วยวิธีนี้จะได้ผลผลิตร้อยละของ  $QAC_{12}$  เท่ากับ 92.6



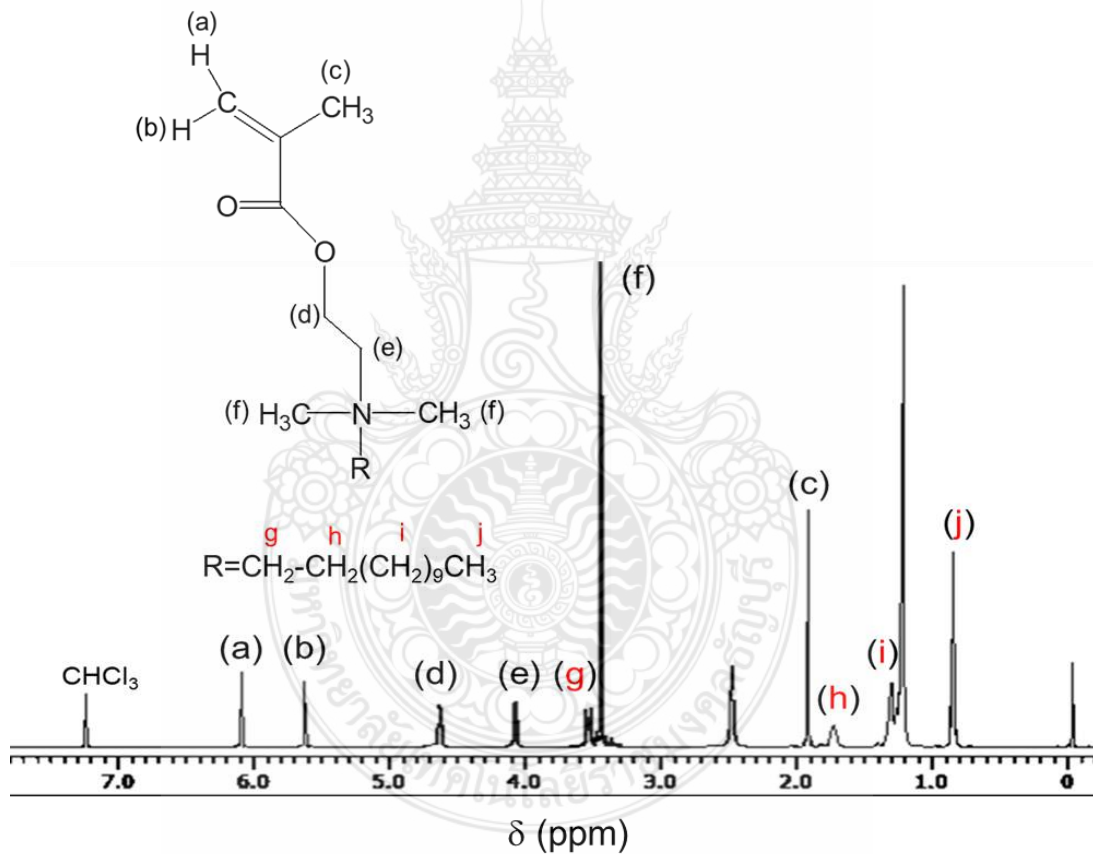
ภาพที่ 4.1 สารละลายมอนอเมอร์  $QAC_{12}$  (a) ก่อน และ (b) หลัง ตกตะกอนในสารละลายไดเอทิล อีเทอร์

เมื่อนำมอนอเมอร์  $QAC_{12}$  ที่ตกตะกอนในสารละลายไดเอทิล อีเทอร์แล้ว มาทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางเคมี ด้วยเทคนิคฟลูออรีเยอร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด ในช่วงความถี่  $400-4,000\text{ cm}^{-1}$  พบว่า มีหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญต่าง ๆ ในมอนอเมอร์  $QAC_{12}$  (ภาพที่ 4.2c) สอดคล้องกับในสารตั้งต้น คือ 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิล เมทาคริเลต (ภาพที่ 4.2b) และ 1-โบรโมโดเดเคน (ภาพที่ 4.2a) ได้แก่ ที่ช่วงความถี่  $2,854-2,923\text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นของพันธะ  $CH_3$  และ  $CH_2$  ที่ความถี่  $1,720\text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นของพันธะ  $C=O$  ที่ความถี่  $1,640\text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นของพันธะ  $C=C$  ที่ความถี่  $1,300\text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นของพันธะ  $C-N$  และที่ความถี่  $1,165\text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นของพันธะ  $C-O$



ภาพที่ 4.2 FTIR สเปกตรัมของ (a) 1-โบรโมเดคเคน (b) 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิล เมทาคริเลต และ (c) มอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub>

เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี แสดงดังภาพที่ 4.3 พบสัญญาณโปรตอนทั้งหมดที่อยู่ในโครงสร้างของ QAC<sub>12</sub> ดังต่อไปนี้ 6.14 (1H, H<sub>a</sub>), 5.68 (1H, H<sub>b</sub>), 1.96 (3H, H<sub>c</sub>), 4.67 (2H, H<sub>d</sub>), 4.12 (2H, H<sub>e</sub>), 3.49 (6H, H<sub>f</sub>), 3.55 (2H, H<sub>g</sub>), 1.76 (3H, H<sub>h</sub>), 1.26-1.34 (18H, H<sub>i</sub>), 0.89 (3H, H<sub>j</sub>) ซึ่งพบว่ามีพีคโปรตอนของสายโซ่ -dodecyl (-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) ปรากฏอยู่ใน NMR สเปกตรัม โดยพบที่ตำแหน่ง 3.55 (H<sub>g</sub>), 1.76 (H<sub>h</sub>), 1.26-1.34 (H<sub>i</sub>) และ 0.89 (H<sub>j</sub>) ppm ซึ่งมีความสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า[73] ดังนั้น จากผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub> ด้วยเทคนิค FTIR และ <sup>1</sup>H-NMR จึงสรุปได้ว่า สามารถเตรียมมอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub> ได้



ภาพที่ 4.3 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของมอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub>

## 4.2 เตรียมสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค โดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน

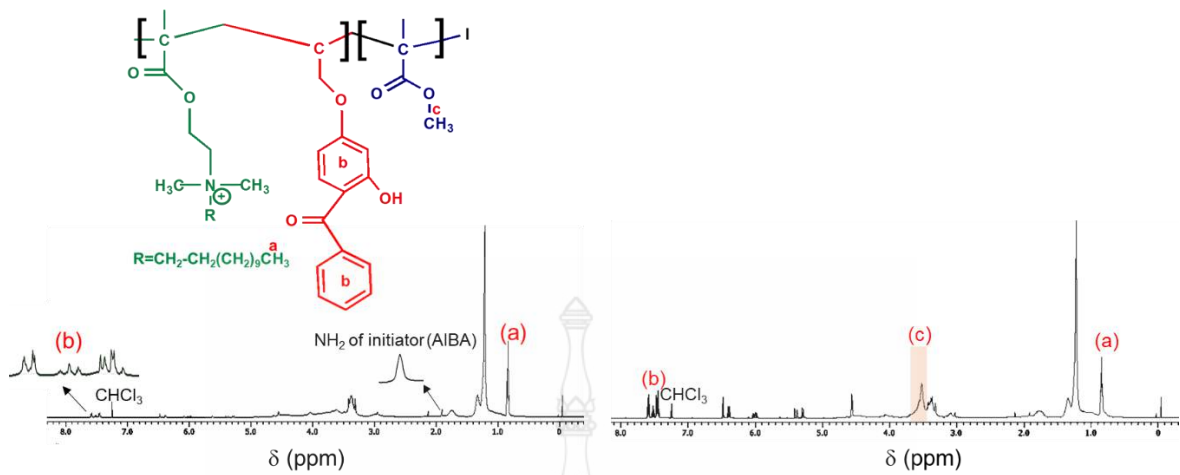
นำมอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub>มาใช้ในการเตรียมสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I โดยการสังเคราะห์แบบสารละลาย ด้วยกลไกโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน โดยทำการเตรียมที่อัตราส่วนของ QAC<sub>12</sub>: BP ที่ 4: 1 ซึ่งพบว่าหลังสังเคราะห์ได้สารละลายสีเหลืองใส เมื่อวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ พบว่าได้เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ที่สูงถึง 87% ดังนั้น จึงเลือกใช้อัตราส่วนดังกล่าวมาทำการต่อสายโซ่พอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยเตรียมเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ และนำมาใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวในการเตรียมแคปซูลต่อไป

เมื่อทำการทดสอบโครงสร้างทางเคมีของ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I และ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโคปีพบว่า P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I มีสัญญาณโปรตอนเกิดขึ้นที่ตำแหน่งต่าง ๆ ดังนี้ <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>,)  $\delta$ : 0.84 (3H, H<sub>a</sub>), 7.52 (8H, H<sub>b</sub>), และ NH<sub>2</sub> 1.90 (2H) ดังภาพที่ 4.5(a) ในขณะที่ <sup>1</sup>H NMR สเปกตรัมของ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I มีสัญญาณโปรตอนเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>,)  $\delta$ : 0.85 (3H, H<sub>a</sub>), 7.53 (8H, H<sub>b</sub>), และ 3.50 (3H, H<sub>c</sub>) ดังภาพที่ 4.5(b) จะเห็นได้ว่ามีพีคตำแหน่ง c เพิ่มขึ้นจากสเปกตรัมแรก ซึ่งเป็นตำแหน่งโปรตอนของพอลิเมทิลเมทาคริเลต ซึ่งบ่งบอกได้ว่าสามารถเตรียมสายโซ่ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I ได้สำเร็จ มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน 12,224 กรัม/โมล และเมื่อนำมาคำนวณหาจำนวนหน่วยซ้ำ (repeating unit) จากการทดลองหลังการต่อบล็อกที่สองพบว่า มีจำนวนยูนิตของบล็อกแรก P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I คือ 33 ยูนิต และ บล็อกที่สอง PMMA คือ 11 ยูนิต



ภาพที่ 4.4 สารโยกย้ายสายโซ่มหภาค P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ด้วยกลไกโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน





ภาพที่ 4.5  $^1\text{H}$  NMR ของสารโพลิเมอร์สายโซ่ผสมภาค; (a)  $\text{P}(\text{QAC}_{12}\text{-BP})\text{-I}$  และ (b)  $\text{P}(\text{QAC}_{12}\text{-BP})\text{-}b\text{-PMMA-I}$  ที่เตรียมจากกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ด้วยกลไกโพลิเมอร์สายโซ่ไอโอไดน

#### 4.3 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน

ในเบื้องต้น ได้ทำการศึกษาสภาวะในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชันโดยใช้กลไกอนุภาคนิวเคลียสแบบดั้งเดิม โดยใช้สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิม คือ T-TTAB ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก ในการเกิดเป็นพอลิเมอร์นาโนแคปซูลนั้นจะอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน โดยการจัดเรียงตัวเองของสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น (Self-assembly of phase separated polymer) โดยเริ่มต้นตัวเริ่มปฏิกิริยาจะแตกตัวเป็นอนุภาคนิวเคลียส จากนั้นมอนอเมอร์จะเข้ามาต่อสายโซ่ เมื่อเกิดการพอลิเมอไรเซชันจนสายโซ่มีความยาวถึงความยาววิกฤตที่สายโซ่พอลิเมอร์ไม่สามารถละลายในวัฏภาคอินทรีย์ได้ จะเกิดการแยกวัฏภาคขึ้นระหว่างพอลิเมอร์กับรูบิเทอร์ม 27 ที่โดยพอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำมากกว่ารูบิเทอร์ม 27 จะเคลื่อนที่ออกไปด้านนอก ทำหน้าที่เป็นเปลือกหุ้มรูบิเทอร์ม 27 เป็นแกนไว้ภายใน ในการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์นาโนแคปซูลได้ทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ดังนี้



#### 4.3.1 ปริมาณของแข็ง (% Solid content)

ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่ปริมาณของแข็ง 5 และ 10% โดยวิธีการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชันขนาดของหยดก่อนและหลังสังเคราะห์ที่มีความเสถียรจะมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งจะเห็นว่าที่ปริมาณของแข็ง 5% ขนาดของหยดก่อนและหลังสังเคราะห์มีขนาดที่ใกล้เคียงกัน แต่พบว่าที่ 10% ขนาดก่อนสังเคราะห์มีขนาดใหญ่และหลังสังเคราะห์มีขนาดเล็กลง เนื่องจากเมื่อมีปริมาณของแข็งมากขึ้นใช้แรงเฉือนที่ใช้เท่าเดิม จึงทำให้ได้อนุภาคขนาดใหญ่ในขั้นตอนการเตรียมหยด เมื่อขนาดเริ่มต้นมีขนาดใหญ่ ทำให้มีพื้นที่ผิวรวม (Total surface area) น้อยลง เมื่ออนุภาคลิสร่เกิดขึ้นในวัฏภาคต่อเนื่อง อาจมีบางส่วนที่ต่อสายโซ่พอลิเมอร์จนถึงความยาวสายโซ่วิกฤตและเกิดการประกอบตัวเองทำให้ได้อนุภาคพอลิเมอร์ขนาดเล็กเกิดขึ้นในชั้นน้ำ ในขณะที่จะมีสายโซ่พอลิเมอร์บางส่วนเคลื่อนที่เข้าไปในหยดมอนอเมอร์แล้วเกิดการสังเคราะห์พอลิเมอร์ต่อภายในหยด ซึ่งอนุภาคพอลิเมอร์ขนาดเล็กที่เกิดขึ้นมานั้นอาจทำให้ได้ค่าเฉลี่ยขนาดอนุภาคหลังการสังเคราะห์ลดลง ดังตารางที่ 4.1 แต่ยังคงพบว่ามีเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ที่ต่ำ ดังนั้นจะทำการศึกษาประสิทธิภาพของตัวริเริ่มปฏิกิริยา โดยใช้ปริมาณของแข็งที่ 5% ในการศึกษาต่อไป

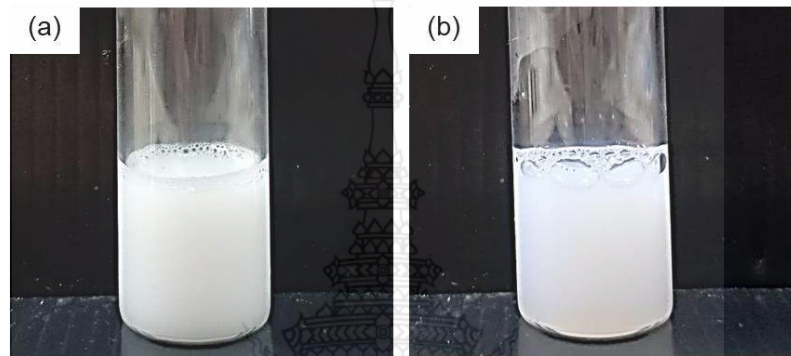
ตารางที่ 4.1 ขนาดและค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ย (PDI) ของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลหุ้ม  
รูปเทอร์ม 27

ปริมาณ ของแข็ง (%)	$d_n$ (ก่อน)	$d_n$ (หลัง)	$d_v$ (ก่อน)	$d_v$ (หลัง)	PDI(ก่อน)	PDI(หลัง)
5%	58.1 (±16.1)	53.9 (±14.8)	79.8 (±37.3)	72.7 (±31.3)	0.24	0.18
10%	227.5 (±64.2)	32.2 (±9.11)	315.2 (±144.0)	47.6 (±29.6)	0.23	0.32

#### 4.3.2 ชนิดของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษานิตของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เหมาะสม 2 ชนิด คือ BPO และ AIBN ซึ่งเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่สามารถละลายได้ในน้ำมัน (Oil soluble initiator) โดยพบว่าตัวริเริ่มปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดสามารถเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมทิลเมทาคริเลตได้เป็นอิมัลชันขาวขุ่นเหมือนน้ำมัน ดัง

ภาพที่ 4.6 โดยเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ของตัวริเริ่มปฏิกิริยา BPO คือ 35% และ AIBN คือ 79% ซึ่งจะเห็นได้ว่าการใช้ AIBN มีเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์สูงกว่า อาจเนื่องจาก AIBN มีอัตราการแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มากกว่า BPO จึงทำให้สามารถเกิดเป็นพอลิเมอร์ได้เร็วกว่า BPO ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์นั้นสูงกว่า ดังนั้นจึงเลือกใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยา AIBN สำหรับการศึกษาในขั้นต่อไป



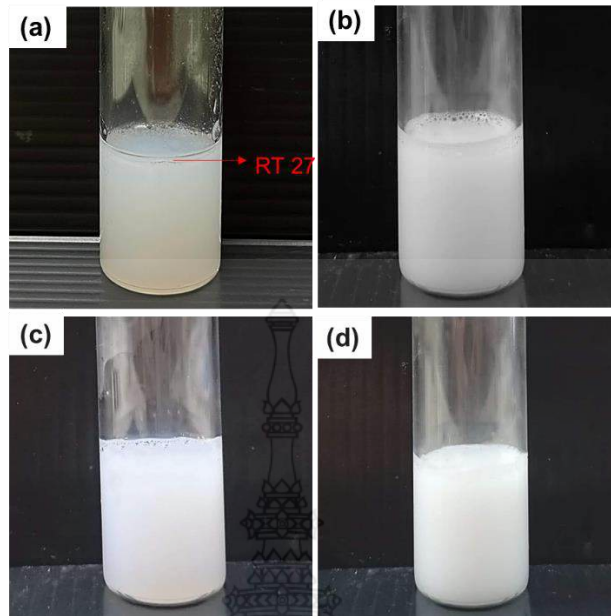
ภาพที่ 4.6 อนุภาคนาโนพอลิเมทิลเมทาคริเลตหลังสังเคราะห์โดยใช้ BPO (a) และ AIBN (b)

#### 4.3.3 การเตรียมนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 โดยใช้ (PQAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว

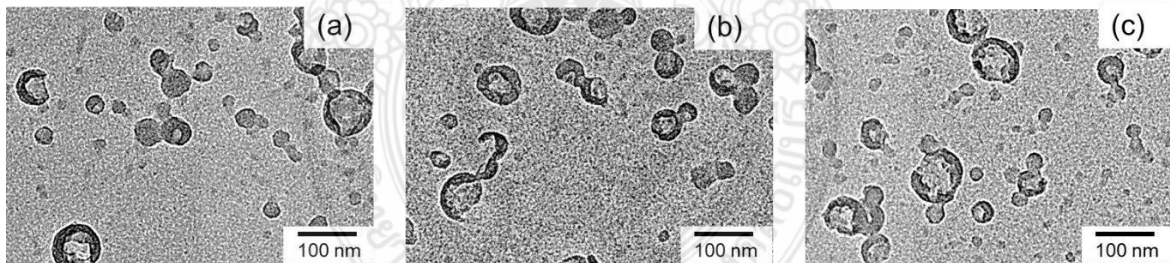
ขั้นตอนต่อไปจะศึกษาการเตรียมนาโนแคปซูลโดยใช้ (PQAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I ที่ตกตะกอนให้บริสุทธิ์ในไดเอทิลอีเทอร์ มาใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวในชั้นน้ำแทน T-TAB โดยทำการศึกษาอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 4 อัตราส่วน คือ 40: 60 50: 50 60: 40 และ 70: 30 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก โดยใช้พอลิเมทิลเมทาคริเลตเป็นเปลือก จากผลการทดลองพบว่าที่อัตราส่วน 40: 60 ไม่สามารถเตรียมนาโนแคปซูลได้ เนื่องจากใช้รูบิเทอร์ม 27 ปริมาณมาก เปลือกพอลิเมอร์จึงไม่สามารถห่อหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งสังเกตได้จากมีชั้นน้ำมันของรูบิเทอร์ม 27 ลอยอยู่ด้านบน ดังภาพที่ 4.7a แต่เมื่ออัตราส่วนมอนอเมอร์เพิ่มขึ้น สามารถเตรียมนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ได้ เกิดเป็นอิมัลชันน้ำนมสีขาว ดังภาพที่ 4.7b-d พอลิเมอร์นาโนแคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดประมาณ 50 นาโนเมตร ที่มีเปลือกพอลิเมอร์หุ้มรูบิเทอร์ม 27 เป็นแกนภายใน ซึ่งสังเกตได้อย่างชัดเจนได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านทั้งสามอัตราส่วน (ภาพที่ 4.8) แต่เมื่อวัดขนาดนาโนแคปซูลใน

สถานะอิมัลชัน (Emulsion state) พบว่ามีขนาดนาโนแคปซูลประมาณ 85-100 นาโนเมตร (ภาพที่ 4.9) ซึ่งใหญ่กว่าขนาดที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เนื่องจากการวัดขนาดอนุภาคในสถานะอิมัลชันจะเกิดการพองตัวของสายโซ่สารลดแรงตึงผิวในส่วนของบล็อก P(QAC<sub>12</sub>-BP) แบบ hairy structure แตกต่างจากการวิเคราะห์ในสถานะของแข็งแห้ง (Dry state) ในขณะที่ผิวของนาโนแคปซูลมีประจุบวก +69, +80 และ +69 mV สำหรับ 50: 50, 60: 40 และ 70: 30 ตามลำดับ โดยค่าประจุบวกที่สูงมาจากกลุ่มของ QAC<sub>12</sub> ซึ่งค่าความเป็นประจุบวกเหล่านี้สามารถบ่งบอกได้ว่ามี P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I ฝังอยู่ที่พื้นผิวนาโนแคปซูล และเนื่องจากมีประจุบวกสูง  $\geq 30$  mV จึงสามารถทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวกได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทำให้ได้อิมัลชันน้ำนมที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงในทุกสภาวะ ดังภาพที่ 4.7b-d

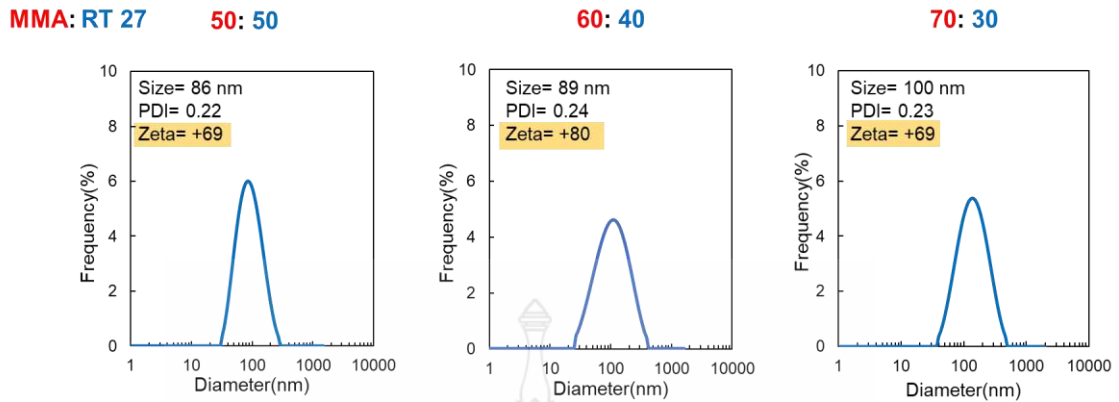
นอกจากนี้ ในส่วนของบล็อก PMMA-I ซึ่งมีความไม่ชอบน้ำมากกว่าจะกระจายตัวในหยดน้ำมันซึ่งจะสามารถเกิดการสังเคราะห์ต่อกับมอนอเมอร์ที่อยู่ภายในหยดมอนอเมอร์ผ่านกลไกโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน ทำให้สามารถยึดติดกับสายโซ่พอลิเมอร์ได้ ซึ่งจะทำให้สายโซ่ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I ฝังอยู่ที่ผิวแคปซูลอย่างคงทน ไม่เกิดการหลุดออก จึงมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง โดยผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคเจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟีสนับสนุนสมมติฐานนี้ ซึ่งจะเห็นได้ว่าพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิวในทุกอัตราส่วนมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนที่ต่ำกว่า (~49,000-75,000) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบกว่าการใช้ TTAB (~240,000) เป็นสารลดแรงตึงผิว ดังภาพที่ 4.10 ดังที่ทราบว่าการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกลไกโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีนจะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบกว่าการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม (Conventional radical polymerization)[90, 91] อันเนื่องมาจากการมีชีวิตอยู่ของสายโซ่ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I ที่ใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ได้มาจากการสังเคราะห์ด้วยกลไก ITP ที่อยู่บนหยดมอนอเมอร์ หรือผิวของนาโนแคปซูลจะสามารถเกิดการสังเคราะห์กับมอนอเมอร์ในหยดเกิดเป็นพอลิเมอร์เพิ่มเติมผ่านกลไก ITP ทำให้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่ากลไกแบบดั้งเดิม



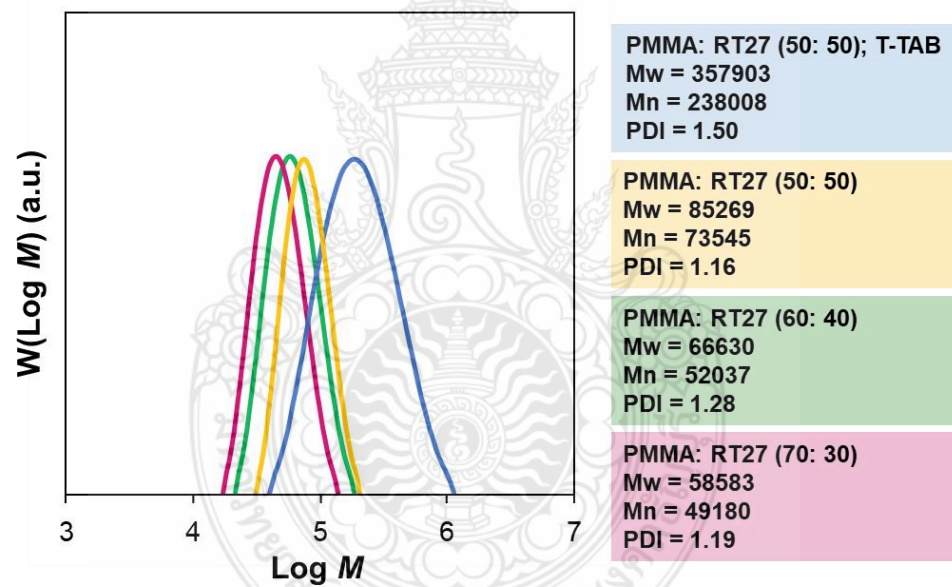
ภาพที่ 4.7 อิมัลชันของพอลิเมทิลเมทาคริเลตหุ้มรูบิเทอร์ม 27 หลังการสังเคราะห์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทาคริเลต: รูบิเทอร์ม 27 (%w/w): (a) 40: 60, (b) 50: 50, (c) 60: 40 และ (d) 70: 30



ภาพที่ 4.8 TEM micrograph ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทาคริเลต: รูบิเทอร์ม 27 (%w/w): (a) 50: 50, (b) 60: 40, และ (c) 70: 30



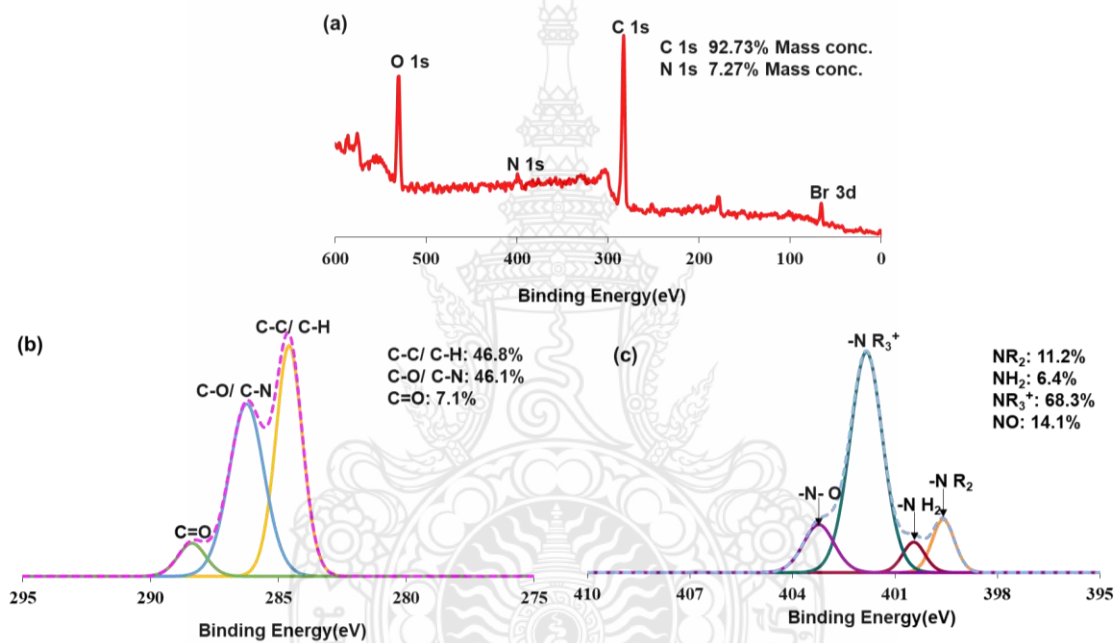
ภาพที่ 4.9 การกระจายตัวของพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลของหุ้มรูปิเทอร์ม 27



ภาพที่ 4.10 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูปิเทอร์ม 27 ที่เตรียมด้วยการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน โดยใช้ T-TTAB (—) และ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อรูปิเทอร์ม 27 (%w/w): 50: 50 (—); 60: 40 (—) และ 70: 30 (—)

เพื่อยืนยันสมมุติฐานที่ว่า สายโซ่ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I ฝังอยู่ที่ผิวของนาโนแคปซูล จึงได้ทำการวิเคราะห์พอลิเมอร์นาโนแคปซูลด้วยเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (XPS) ดังภาพ

ที่ 4.11 จาก XPS สเปกตรัมแบบสแกนกว้าง (ภาพที่ 4.11a) ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่มี P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I แสดงสัญญาณ C, N และ O ที่ 284, 400 และ 532 eV ตามลำดับ พีค C<sub>1s</sub> แสดงสามพีคโค้ง (ภาพที่ 4.16b) คือ C-C/C-H (~284 eV), C-O/C-N (~286 eV) และ C=O (~289 eV)[92, 93] นอกจากนี้ยังได้วิเคราะห์สัญญาณ N<sub>1s</sub> แสดงสี่พีคโค้ง (ภาพที่ 4.16c) คือ -N-R<sub>2</sub> (~399 eV), -NH<sub>2</sub> (~400 eV), -N-R<sub>3</sub> (~402 eV) และ -N-O (~403 eV)[92, 93] พีค C-N และ -N-R<sub>3</sub> ที่สังเกตพบบ่งชี้ว่ามี QAC<sub>12</sub> อยู่บนพื้นผิวนาโนแคปซูลซึ่งสอดคล้องกับผลลัพธ์ก่อนหน้านี้

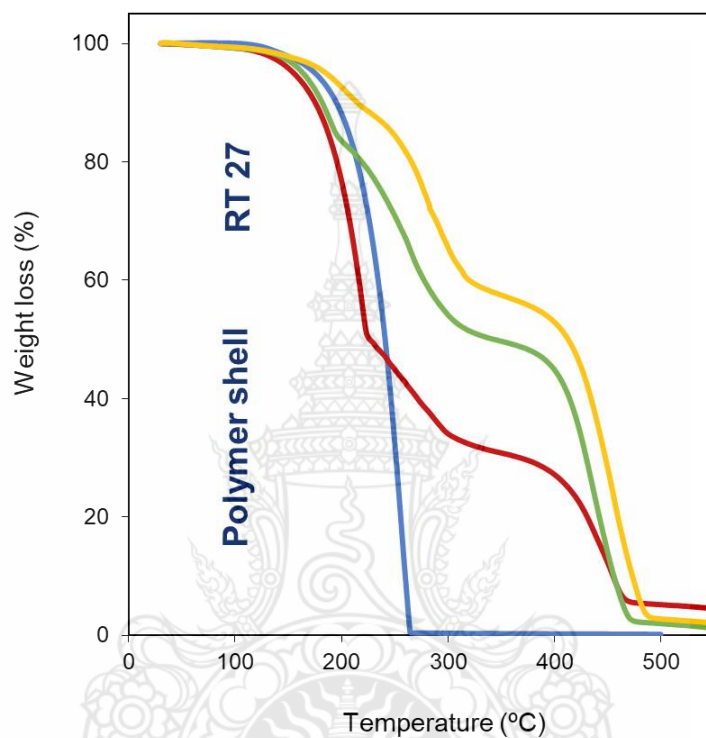


ภาพที่ 4.11 XPS สเปกตรัมแบบสแกนกว้าง (a) และ XPS สเปกตรัม C<sub>1s</sub> (b) และ N<sub>1s</sub> (c) ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่ใช้ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว

จากนั้น ศึกษาองค์ประกอบและอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่เตรียมได้ด้วย TGA ดังภาพที่ 4.12 จาก TGA เทอร์โมแกรมจะพบการสลายตัวของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลสองช่วง โดยในช่วงแรกเป็นการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกหุ้ม และช่วงที่สองเป็นการสลายตัวของเปลือกพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นการยืนยันว่าแคปซูลที่เตรียมได้มีรูบิเทอร์ม 27 เป็นองค์ประกอบ ปริมาณรูบิเทอร์ม 27 หรือเปอร์เซ็นต์การบรรจุรูบิเทอร์ม 27 เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนรูบิเทอร์ม 27 ที่เพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 4.2 ซึ่งน่าจะเป็นผลของการหุ้ม[23, 94] นอกจากนี้ จะสังเกตได้อย่างชัดเจนว่า



อุณหภูมิการสลายตัวของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกห่อหุ้มนั้นสูงกว่าอุณหภูมิของรูบิเทอร์ม 27 ธรรมดา โดยเพิ่มขึ้นตามปริมาณของเปลือกพอลิเมอร์ ในขณะที่ประสิทธิภาพการกักเก็บของรูบิเทอร์ม 27 มีค่าสูงประมาณ 94, 79 และ 91% สำหรับอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50: 50, 60: 40 และ 70: 30 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.12 TGA เทอร์โมแกรมของรูบิเทอร์ม 27 (—); พอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50: 50 (—); 60: 40 (—) และ 70: 30 (—)

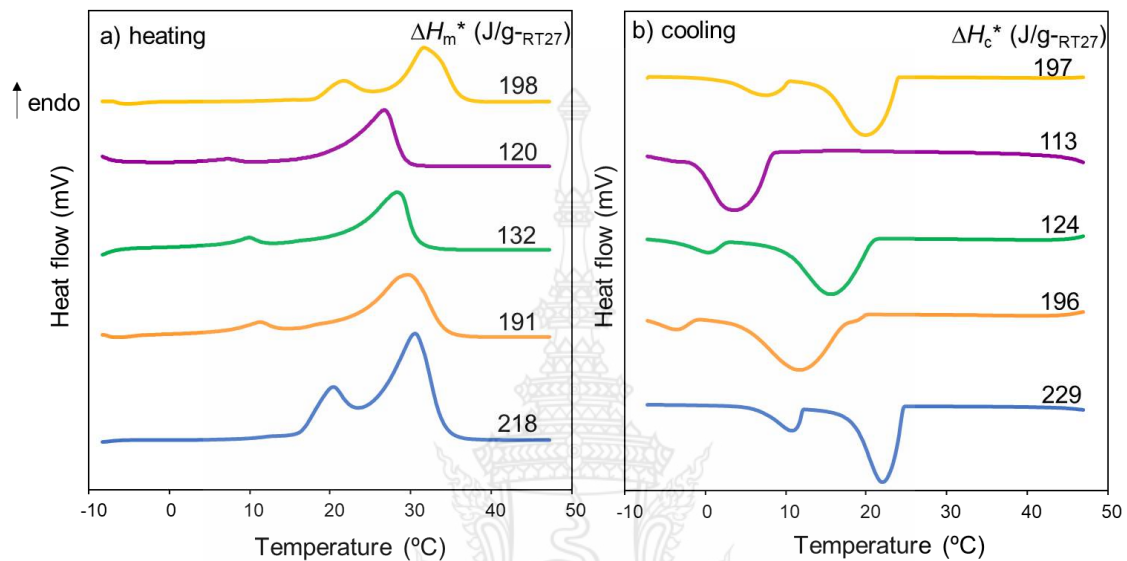
ตารางที่ 4.2 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ เปอร์เซ็นต์การบรรจุ และประสิทธิภาพในการหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ภายในพอลิเมอร์นาโนแคปซูล

MMA: RT27	Conversion (%wt)	Loading (%wt)		Encapsulation (%wt)
		Experiment <sup>a</sup>	Calculation <sup>b</sup>	
50: 50	46±1.25	67	71	94
60: 40	42±1.59	49	62	79
70: 30	53±1.22	41	45	91

ค่าความร้อนแฝงที่คำนวณจาก DSC เทอร์โมแกรม (ภาพที่ 4.13) แสดงให้เห็นว่า  $\Delta H_m$  และ  $\Delta H_c$  ของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกห่อหุ้มอยู่ต่ำกว่าค่าตั้งต้น โดยมี  $\Delta H_m$  ของอัตราส่วนโมโนเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50: 50, 60: 40 และ 70: 30 คือ 191 132 120 J/g-RT 27 และ  $\Delta H_c$  คือ 196 124 และ 113 J/g-RT 27 ซึ่งจะเห็นได้ว่า  $\Delta H_m$  และ  $\Delta H_c$  ลดลงเมื่อเพิ่มองค์ประกอบพอลิเมอร์ ตามกลไกการแยกเฟสภายในการแยกเฟสที่ไม่สมบูรณ์ของเปลือกพอลิเมอร์และแกนพาราฟิน เช่น เฮกซะเดกเคน, ออกตะเดกเคน และรูบิเทอร์ม 27 ลดความร้อนแฝงของแว็กซ์ที่ห่อหุ้มตามที่รายงานไว้ก่อนหน้านี้ [22-25] ซึ่งพบว่าสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าจะผสมกับแกนรูบิเทอร์ม 27 ได้มากกว่าสายโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าซึ่งนำไปสู่การแยกเฟสที่ไม่สมบูรณ์ ดังนั้น  $\Delta H_m$  และ  $\Delta H_c$  ของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกห่อหุ้มจึงลดลงตามน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนที่ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่แสดงในภาพที่ 4.10 เมทิลเมทาคริเลตต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่อัตราส่วน 50: 50 ถูกเลือกสำหรับการศึกษาต่อไป เนื่องจากการบรรจุรูบิเทอร์ม 27 ประสิทธิภาพการห่อหุ้มและค่าความร้อนแฝงของรูบิเทอร์ม 27 ที่ถูกห่อหุ้มนั้นสูงเสถียรภาพทางความร้อนของนาโนแคปซูลยังได้รับการตรวจสอบโดยการทดสอบการหมุนเวียนด้วยความร้อนเป็นเวลา 100 รอบอย่างต่อเนื่องดังภาพที่ 4.14 ค่า  $\Delta H_m$  และ  $\Delta H_c$  ของรูบิเทอร์ม 27 ที่ห่อหุ้มนั้น



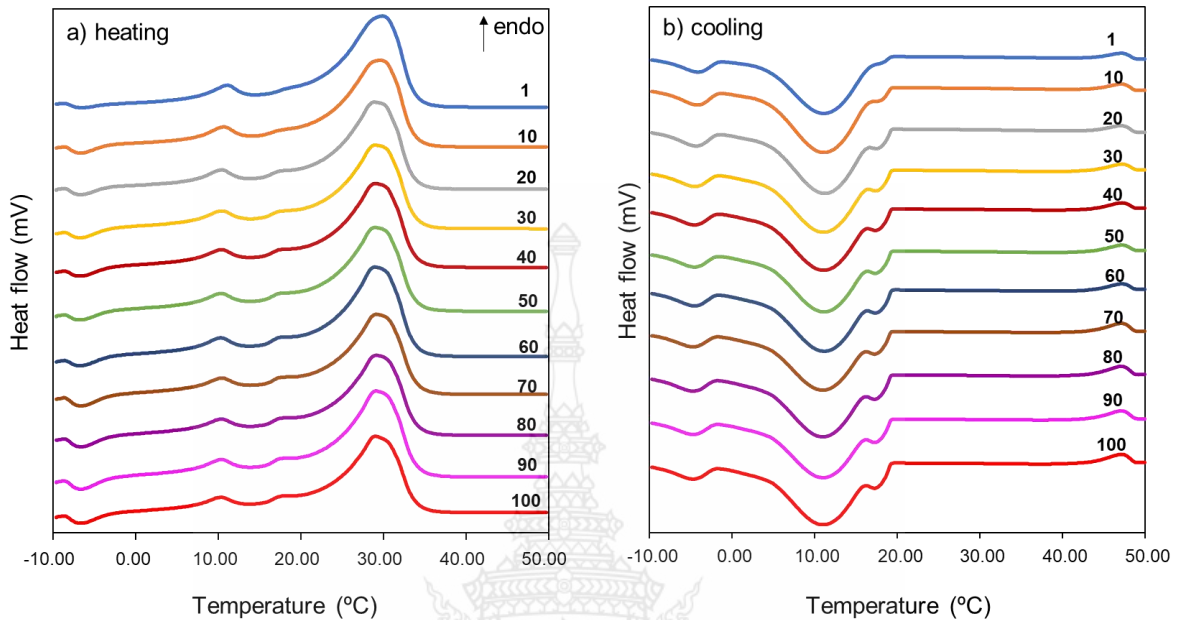
ก่อนข้างคงที่ตลอด 100 รอบ การทำความร้อน/ความเย็น ซึ่งบ่งชี้ถึงความเสถียรทางความร้อนของนาโนแคปซูลที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.3



ภาพที่ 4.13 DSC เทอร์โมแกรมของรูบิเทอร์ 27 ตั้งต้น (—) ที่เตรียมด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบมินิอิมัลชัน โดยใช้ T-TTAB เป็นสารลดแรงตึงผิว (—) และใช้ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อรูบิเทอร์ 27 ที่ 50: 50 (—); 60: 40 (—) และ 70: 30 (—) และแสดงค่าความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะในการหลอมเหลว ( $\Delta H_m$ ) และการเกิดผลึก ( $\Delta H_c$ ) ของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่อัตราส่วนต่าง ๆ

ตารางที่ 4.3 เสถียรภาพทางความร้อนของนาโนแคปซูลที่ 100 รอบ

Times	Thermal properties	
	$\Delta H_m^*$ (J/g <sub>RT27</sub> )	$\Delta H_c^*$ (J/g <sub>RT27</sub> )
1	192.14	176.65
10	192.63	178.06
20	193.64	178.30
30	190.67	172.24
40	191.45	171.54
50	192.77	170.57
60	190.61	171.44
70	192.06	167.71
80	190.29	168.73
90	192.49	167.91
100	191.73	168.37

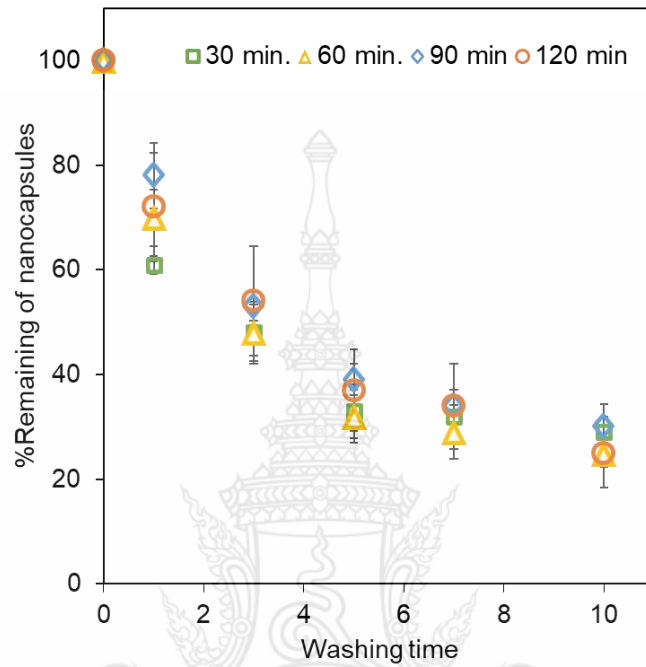


ภาพที่ 4.14 DSC เทอร์โมแกรมของการศึกษาการหมุนเวียนความร้อนของพอลิเมทิลเมทาครีเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 อัตราส่วน (50: 50) ที่ 100 รอบ

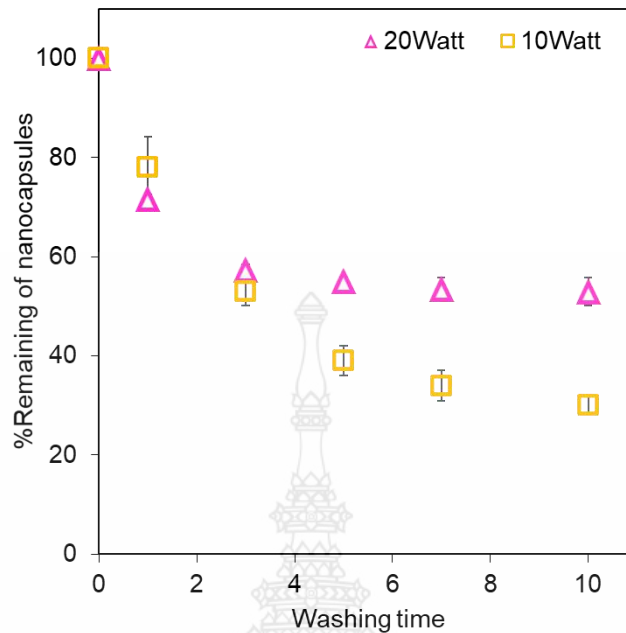
#### 4.4 การศึกษาการเคลือบผ้าต้นแบบด้วยพอลิเมอร์นาโนแคปซูล

เมื่อได้พอลิเมอร์นาโนแคปซูลแล้วในขั้นตอนสุดท้ายจะทำการศึกษาการเคลือบผ้าฝ้ายด้วยการฉายแสงยูวี สำหรับเตรียมผ้าต้นแบบปรับสภาพความร้อน ด้วยพอลิเมทิลเมทาครีเลตหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ในการศึกษาการเคลือบผ้าด้วยการฉายแสงยูวีได้ศึกษาเวลาในการฉายแสงยูวีที่ 30, 60, 90 และ 120 นาที โดยใช้ความเข้มข้นของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่ 5 เปอร์เซ็นต์และใช้กำลังวัตต์ที่ 10 วัตต์ พบเปอร์เซ็นต์การเคลือบติดของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลบนผ้าที่ 10, 9, 13 และ 13 เปอร์เซ็นต์ สำหรับ 30, 60, 90 และ 120 นาที ตามลำดับ เปอร์เซ็นต์ของนาโนแคปซูลที่เหลือหลังการชกอยู่จะลดลงตามเวลาในการชก พบว่าเปอร์เซ็นต์ของนาโนแคปซูลที่เหลือของเวลาที่ 90 นาทีที่ค่อย ๆ ลดลงและคงเหลือหลังการชก 10 ครั้งมากที่สุด ดังภาพที่ 4.15 เมื่อได้เวลาที่เหมาะสมในการเคลือบผ้าด้วยการฉายแสงยูวีแล้ว ขั้นตอนต่อไปจะศึกษา กำลังวัตต์ของยูวี โดยจะศึกษาที่ 10 และ 20 วัตต์ ที่ความเข้มข้นของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่ 5 เปอร์เซ็นต์ พบเปอร์เซ็นต์การเคลือบติดของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลบนผ้าที่ 13 และ 14 เปอร์เซ็นต์ สำหรับ 10 และ 20

วัดได้ ตามลำดับ และพบว่าที่ 20 วัดได้ เปอร์เซ็นต์ของนาโนแคปซูลที่เหลือหลังการซักจะค่อยๆ ลดลงตาม เวลาในการซักและคงเหลือหลังการซัก 10 ครั้งมากที่สุด ดังภาพที่ 4.16



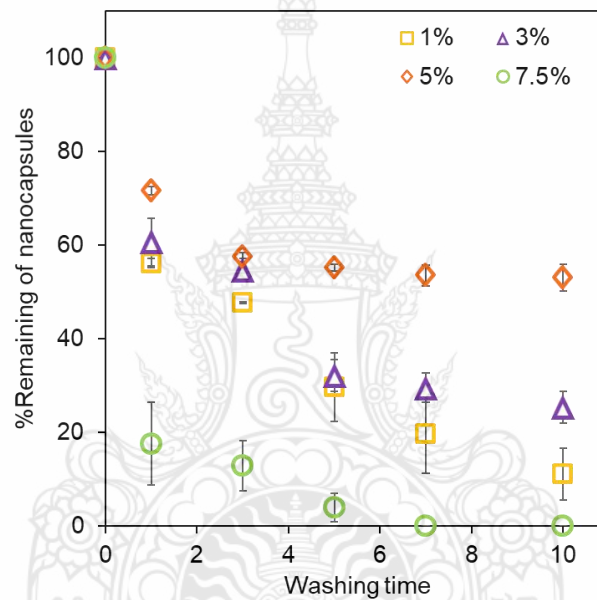
ภาพที่ 4.15 เปอร์เซ็นต์ของนาโนแคปซูลที่เหลืออยู่บนผ้า ที่เวลาในการฉายแสงยูวีต่าง ๆ



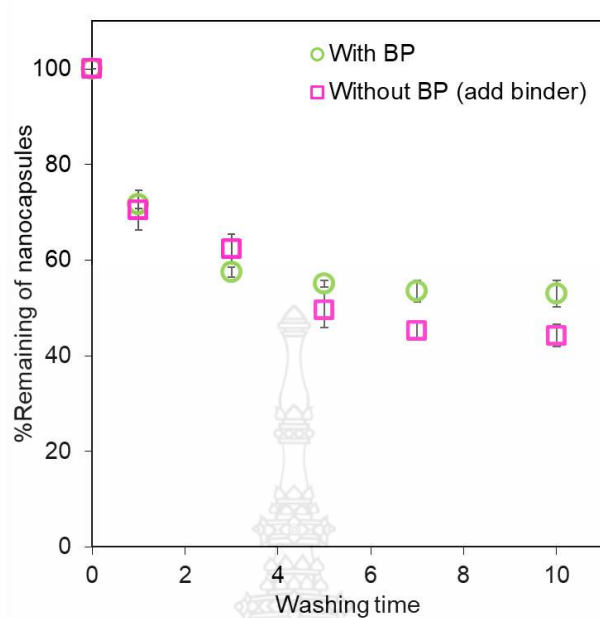
ภาพที่ 4.16 เปอร์เซ็นต์ของนาโนแคปซูลที่เหลืออยู่บนผ้า ที่กำลังวัตต์ยูวีแตกต่างกัน

เมื่อได้เวลาและกำลังวัตต์ที่เหมาะสมในการเคลือบผ้าด้วยแสงยูวีแล้ว ในขั้นตอนต่อไปจะศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมในการเคลือบติดบนผ้า โดยจะใช้ความเข้มข้นของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่ 1, 3, 5 และ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบเปอร์เซ็นต์การเคลือบติดของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลบนผ้าที่ 17, 15, 14 และ 14 เปอร์เซ็นต์ สำหรับ 1, 3, 5 และ 7.5 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ พบว่าเปอร์เซ็นต์ของนาโนแคปซูลที่เหลืออยู่จะค่อยๆ ลดลงตามเวลาในการซัก และพบว่าที่ความเข้มข้นของแคปซูลที่ 5 เปอร์เซ็นต์เป็นความเข้มข้นสูงสุดที่เคลือบผ้าได้อย่างแน่นหนาและมีความทนทานในการซักสูงสุด เมื่อความเข้มข้นของแคปซูลเพิ่มขึ้นเป็น 7.5เปอร์เซ็นต์ ความคงทนในการซักและเปอร์เซ็นต์นาโนแคปซูลที่เหลืออยู่จะลดลงอย่างมาก ดังภาพที่ 4.17 ซึ่งบ่งชี้ถึงปริมาณนาโนแคปซูลที่มากเกินไปบนเนื้อผ้า ดังที่ได้กล่าวไว้ก่อนหน้านี้การมีอยู่ของเบนโซฟีโนนซึ่งเป็นสารที่สามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับผ้าได้โดยตรงโดยไม่จำเป็นต้องใช้สารตัวเชื่อม เมื่อนำมาใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวที่อยู่บนผิวของนาโนแคปซูลจะเกิดการเคลือบติดได้ด้วยตัวมันเองผ่านการฉายแสงยูวี เพื่อยืนยันสมมติฐานนี้จะทำการเปรียบเทียบการเคลือบติดของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่ใช้สารลดแรงตึงผิวเป็น T-TTAB (เติมสารยีสต์เกาะ 0.01% โดยน้ำหนักทั้งหมด) และ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I โดยพบเปอร์เซ็นต์การเคลือบติดของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลบนผ้าที่ 14 เปอร์เซ็นต์เท่ากัน และพบว่า

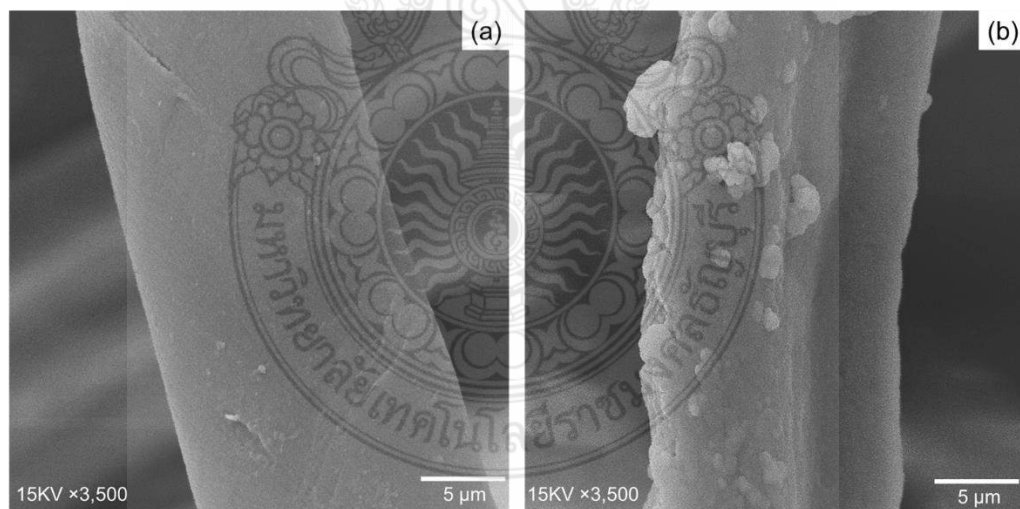
เปอร์เซ็นต์ของนาโนแคปซูลที่เหลืออยู่บนผ้าหลังซัก 10 ครั้ง ของนาโนแคปซูลที่ใช้ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิวมีความเสถียรมากกว่าการใช้ T-TAB ดังภาพที่ 4.18 ผลลัพธ์เหล่านี้บ่งชี้ว่านาโนแคปซูลมีความเสถียรด้วยการใช้ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว และถูกเคลือบด้วยตัวเอง (Self-coating) บนผ้าโดยการฉายแสงสียูวีผ่านพันธะโควาเลนต์[95] ในภาพที่ 19 จะเปรียบเทียบผ้าก่อนเคลือบและหลังเคลือบด้วยพอลิเมอร์นาโนแคปซูล ซึ่งจะเห็นได้ว่าผ้าก่อนเคลือบจะมีเส้นใยเรียบ แต่ผ้าที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์นาโนแคปซูลจะมีเส้นใยที่ขรุขระ เนื่องจากมีพอลิเมอร์นาโนแคปซูลเคลือบติดอยู่กับเนื้อผ้า



ภาพที่ 4.17 เปอร์เซนต์ของนาโนแคปซูลที่เหลืออยู่บนผ้าที่ความเข้มข้นของแคปซูลที่แตกต่างกัน



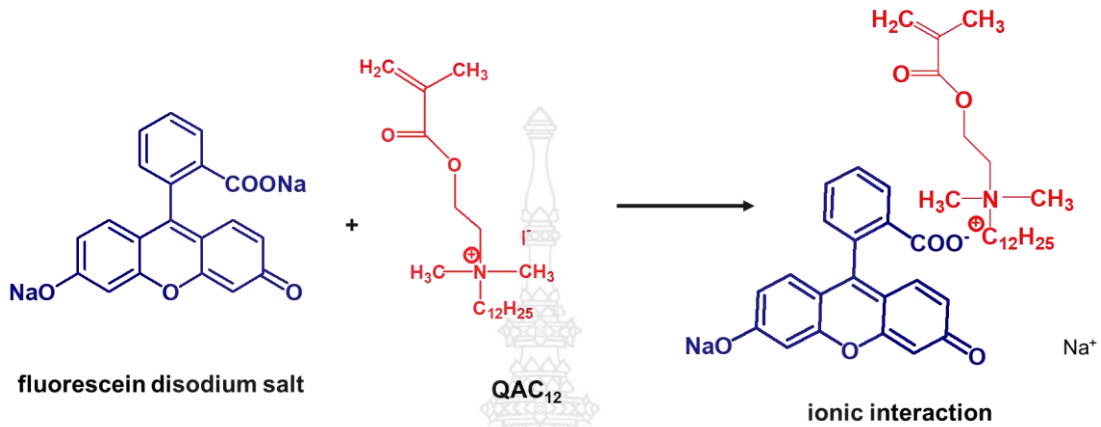
ภาพที่ 4.18 เปอร์เซนต์ของนาโนแคปซูลที่เหลืออยู่บนผ้าที่ใช้แสงยูวีกับวิธี pad-dry-cure ที่ใช้สารตัวเชื่อม



ภาพที่ 4.19 SEM micrograph ของผ้าธรรมดา (a) และผ้าเคลือบนาโนแคปซูลที่ความเข้มข้น 5% (b)



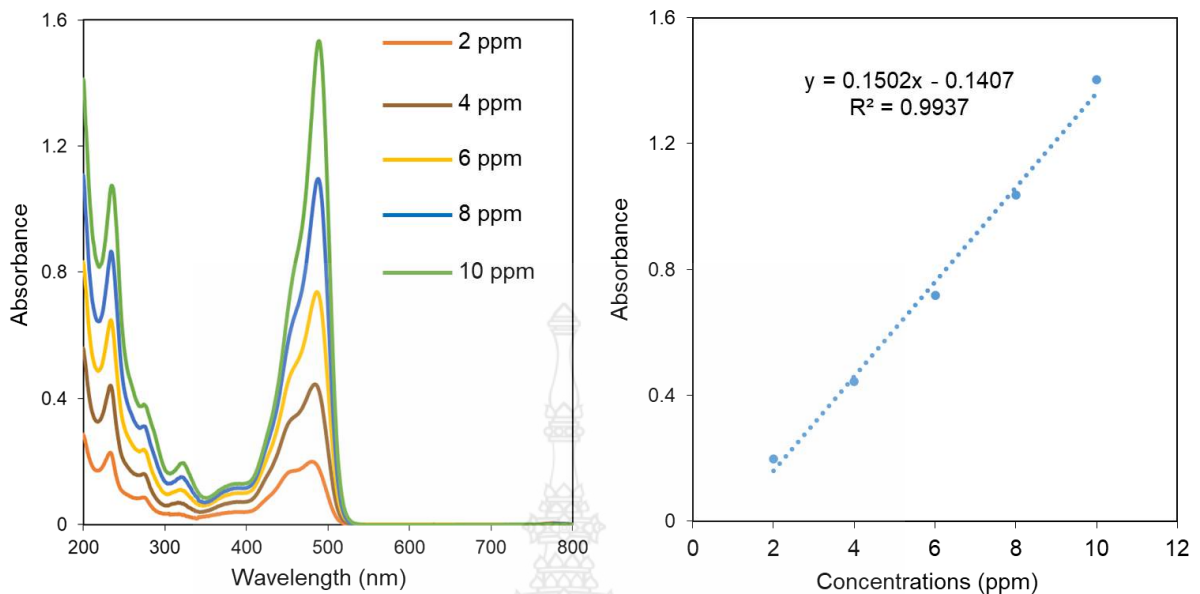
เนื่องจากสารกลุ่ม QA ทำหน้าที่เป็นสารต้านเชื้อจุลชีพ ปริมาณของสารกลุ่มนี้จึงมีความสัมพันธ์โดยตรงกับประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลชีพของผ้าที่ถูกเคลือบ ดังนั้นจะทำการหาปริมาณความหนาแน่นของสารกลุ่มคิวเอนบนผ้าฝ้ายโดยการทำปฏิกิริยากับฟลูออเรสซิน ดังสมการ



ภาพที่ 4.20 สมการปฏิกิริยาของฟลูออเรสซินกับ QAC<sub>12</sub>

ในขั้นตอนแรกจะทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณของ QAC<sub>12</sub> โดยจะนำผ้าที่เคลือบด้วยนาโนแคปซูลความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์ มาแช่ลงใน 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารละลายฟลูออเรสซิน เป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้คิว QAC<sub>12</sub> ดูดซับกับฟลูออเรสซิน จากนั้น จะนำผ้ามาล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อล้าง QAC<sub>12</sub> ที่ไม่ได้ดูดซับกับฟลูออเรสซินออกมา และนำไปวัดด้วยเครื่องยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่มีความยาวคลื่น 483 นาโนเมตร โดยจะศึกษาเวลาที่เหมาะสมที่ทำให้ปริมาณคิวเอนที่ไม่ได้ดูดซับกับฟลูออเรสซินบนผ้าถูกชะออกมาจนหมดและคงที่ โดยคำนวณจากสมการของกราฟมาตรฐานดังภาพที่ 4.21 ซึ่งพบว่าเวลาที่ 10 ถึง 30 นาทีที่มีปริมาณของ QAC<sub>12</sub> ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังตารางที่ 4.4 ดังนั้น จึงเลือกเวลาที่ 10 นาทีในการศึกษาขั้นต่อไป





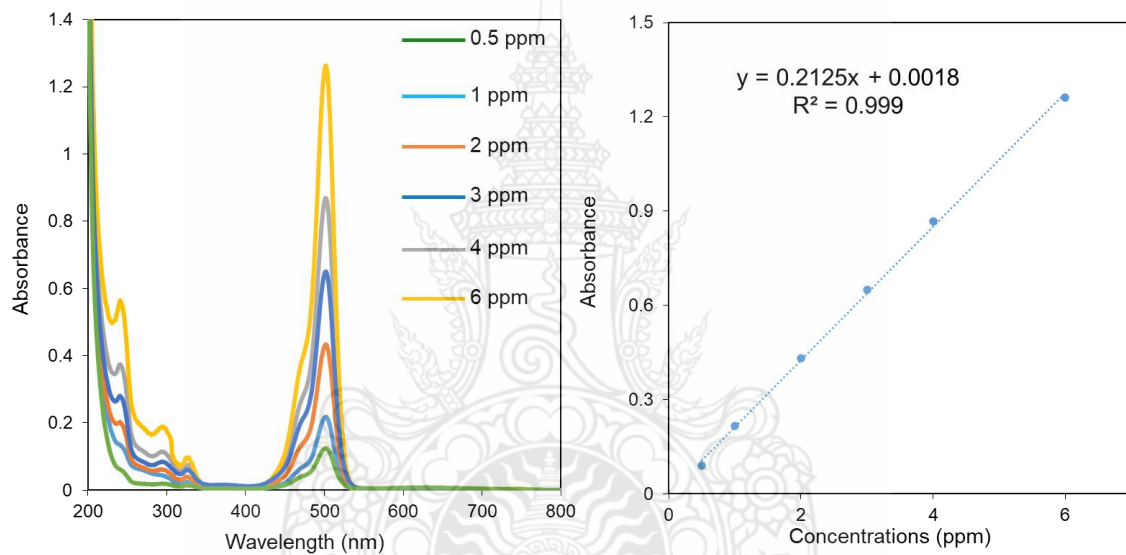
ภาพที่ 4.21 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงสำหรับฟลูออเรสซินที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน และกราฟมาตรฐาน ความเข้มข้นของฟลูออเรสซินเทียบกับค่าการดูดกลืนแสง

ตารางที่ 4.4 ศึกษาปริมาณของ QAC<sub>12</sub> ในน้ำ

Water (ml)	Time (min)	Quaternary ammonium group density	
		mol of QAC <sub>12</sub> (μmol/cm <sup>2</sup> )	QAC <sub>12</sub> (mg/cm <sup>2</sup> )
20	10	0.1691	0.6892
	20	0.1691	0.6892
	30	0.1703	0.6938

ในขั้นตอนต่อไปจะนำผ้าที่ล้างในน้ำกลั่นแล้วมาป่นลงในสารละลายเซทิลไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์ (0.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) เพื่อให้สารฟลูออเรสซินที่จับกับคิวแอนั้นหลุดออกมา จากนั้นเติม

สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 8.0 ลงไปและนำไปวัดด้วยเครื่องยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ 501 นาโนเมตรโดยคำนวณจากสมการของกราฟมาตรฐานดังภาพที่ 4.22 โดยจะศึกษาเวลาและปริมาณของ เซทิลไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์ ที่เหมาะสมที่ทำให้สารฟลูออเรสซินที่จับกับคิวเอนั้นหลุดออกมาจนหมดและคงที่ โดยพบว่าเมื่อใช้ปริมาณเซทิลไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์ 20 มิลลิลิตร ปริมาณของกลุ่ม QA เพิ่มขึ้นตามเวลาที่เพิ่มขึ้นดังตารางที่ 4.5 ดังนั้นจึงทำการเพิ่มปริมาณเซทิลไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์เป็น 50 มิลลิลิตรพบว่าเวลาตั้งแต่ 10 ถึง 60 นาที มีปริมาณของกลุ่มคิวเอไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นจึงเลือกเวลาที่ 10 นาทีในการศึกษาครั้งต่อไป

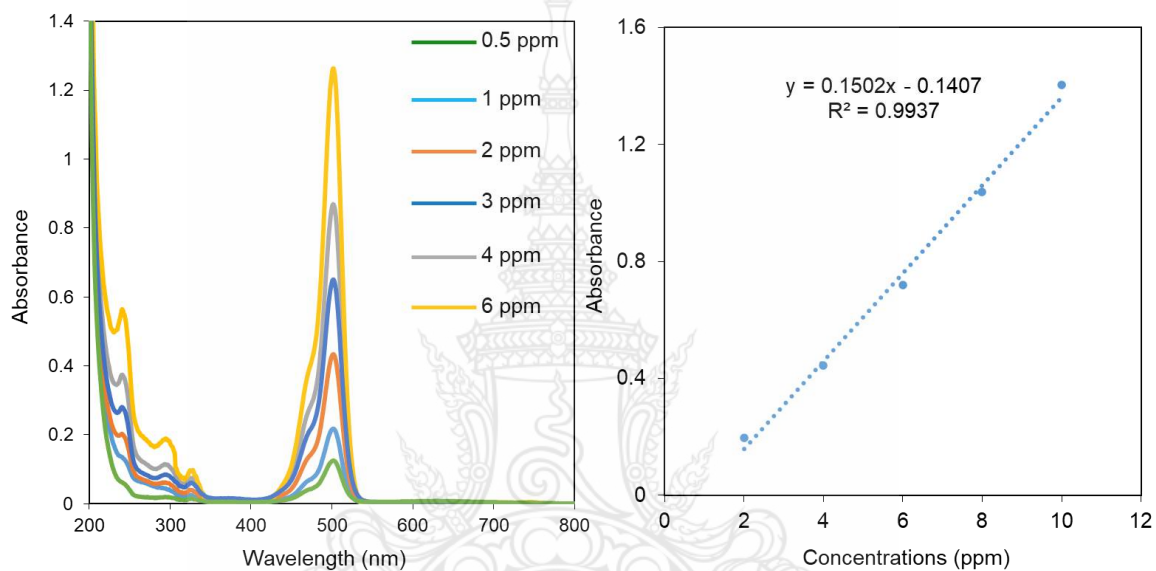


ภาพที่ 4.22 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงสำหรับฟลูออเรสซินที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน และกราฟมาตรฐาน ความเข้มข้นของฟลูออเรสซินเทียบกับค่าการดูดกลืนแสง

ตารางที่ 4.5 ศึกษาปริมาณของ QAC<sub>12</sub> ในเซทิลไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์

0.25% cetyltrimethyl- ammonium chloride (ml)	Time (min)	Quaternary ammonium group density	
		mol of QAC <sub>12</sub> ( $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ )	QAC <sub>12</sub> ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
20	10	0.0565	0.2301
	20	0.0618	0.2520
	30	0.0672	0.2738
	40	0.0700	0.2851
	50	0.0738	0.3006
	60	0.0755	0.3076
50	10	0.3991	0.2602
	20	0.4028	0.2626
	30	0.4041	0.2635
	40	0.4066	0.2651
	50	0.4078	0.2659
	60	0.4085	0.2663

หลังจากนั้นจะหาปริมาณของกลุ่มคิวเอนบนผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยความเข้มข้นของนาโนแคปซูลที่ 1, 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้เวลาและปริมาณที่ศึกษามาในข้างต้น ใช้กราฟมาตรฐานในการคำนวณหาปริมาณของกลุ่ม QA ดังภาพที่ 4.23 ปริมาณความหนาแน่นของกลุ่มคิวเอนคือ  $0.07 (\pm 0.01)$ ,  $0.14 (\pm 0.02)$  และ  $0.20 (\pm 0.09) \mu\text{mol}/\text{cm}^2$  ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.6 โดยพบว่าปริมาณของกลุ่มคิวเอนเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของแคปซูล ผลลัพธ์นี้เป็นการยืนยันการมีอยู่ของกลุ่ม QA บนผ้าฝ้ายที่ถูกเคลือบ



ภาพที่ 4.23 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงสำหรับฟลูออเรสซินที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน และกราฟมาตรฐาน ความเข้มข้นของฟลูออเรสซินเทียบกับค่าการดูดกลืนแสง

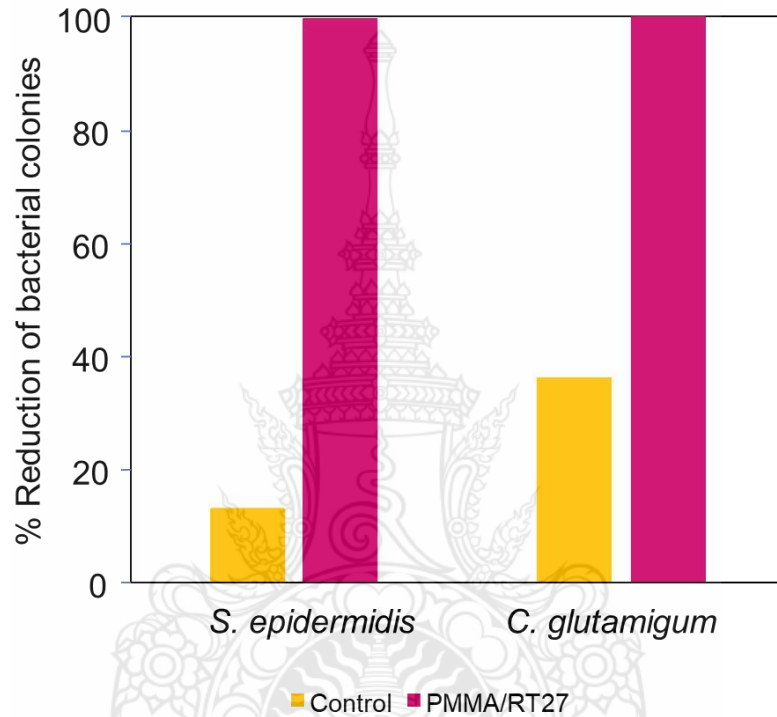
ตารางที่ 4.6 ศึกษาปริมาณของ QAC<sub>12</sub> บนผ้าฝ้ายที่ความเข้มข้นต่างกัน

Concentrations (%)	Quaternary ammonium group density	
	mol of QAC <sub>12</sub> (μmol/cm <sup>2</sup> )	
	(±SD)	QAC <sub>12</sub> (mg/cm <sup>2</sup> )
1.0	0.07 (±0.01)	0.29
3.0	0.14 (±0.02)	0.58
5.0	0.20 (±0.09)	0.82

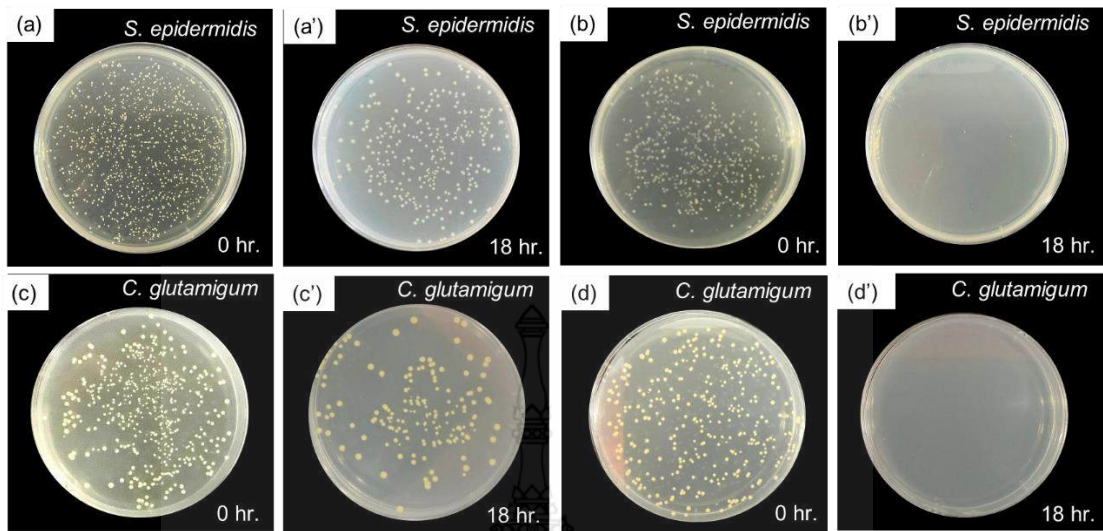
#### 4.5 การศึกษาการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลบนผ้า

การศึกษาวีธีการฆ่าเชื้อแบคทีเรียเชิงปริมาณใช้สำหรับการหาประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของผ้าธรรมดาและผ้าเคลือบนาโนแคปซูลที่ความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้แบคทีเรียที่เป็นตัวแทนของผิวหนังมนุษย์คือ *S.epidermidis* และ *C. glutamigum* ซึ่งจะทำการศึกษาหาปริมาณเชื้อแบคทีเรียที่ลดลงที่เวลา 0 และ 18 ชั่วโมง ในกรณีของ *S.epidermidis* จำนวนแบคทีเรียที่ 0 ชั่วโมงของผ้าเคลือบนาโนแคปซูลและผ้าธรรมดาเท่ากับ  $7.70 \times 10^5$  และ  $1.52 \times 10^5$  (CFU/ml) และลดลงเหลือ  $2.67 \times 10^2$  และ  $1.32 \times 10^5$  (CFU/ml) ตามลำดับ, เวลาที่ 18 ชั่วโมง เปอร์เซ็นต์ของการลดโคโลนีของแบคทีเรียมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ 100 และ 13 เปอร์เซ็นต์ของผ้าเคลือบนาโนแคปซูลและผ้าธรรมดาตามลำดับ และพบผลลัพธ์ที่คล้ายกันในกรณีของ *C. glutamigum* จำนวนของแบคทีเรีนับได้ที่ 0 ชั่วโมงของผ้าเคลือบนาโนแคปซูลและผ้าธรรมดาคือ  $1.92 \times 10^5$  และ  $1.59 \times 10^4$  (CFU/ml) และลดลงเหลือ  $3.30 \times 10^1$  และ  $1.01 \times 10^4$  (CFU/ml.) ตามลำดับ ที่ 18 ชั่วโมงเปอร์เซ็นต์ของการลดโคโลนีของแบคทีเรียเท่ากับ 100 และ 36 เปอร์เซ็นต์ของผ้าเคลือบนาโนแคปซูลและผ้าธรรมดาตามลำดับ จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าผ้าที่เคลือบด้วยนาโนแคปซูลมีประสิทธิภาพในการต้านแบคทีเรียได้อย่างดีเยี่ยม เนื่องจากตรวจไม่พบแบคทีเรีย

ที่มีชีวิตในขณะที่ผ้าธรรมดามีประสิทธิภาพในการต่อต้านแบคทีเรียเล็กน้อย สันนิษฐานว่าน่าจะเป็นเพราะการดักจับแบคทีเรียบางชนิดของเส้นใยผ้า[96] ผลลัพธ์เหล่านี้บ่งชี้ว่าพอลิเมอร์นาโนแคปซูลเมทิลเมทาคริเลตหุ้มรูปิเทอร์ม 27 มีเสถียรด้วย P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว ที่เคลือบบนผ้า แสดงประสิทธิภาพการต้านจุลชีพสูงที่เกิดจากยูนิต QAC<sub>12</sub> ที่พื้นผิวนาโนแคปซูล



ภาพที่ 4.24 เปรียบเทียบการลดลงของโคโลนีของเชื้อแบคทีเรียบนผ้าธรรมดาและผ้าเคลือบนาโนแคปซูล



ภาพที่ 4.25 การลดจำนวนโคโลนีแบคทีเรียในธรรมดาคือ 0 (a, c) และ 18 (a', c') ชั่วโมง และผ้าเคลีบบน  
โนแคปซูลที่ 0 (b, d) และ 18 (b', d') ชั่วโมง



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ที่มีสมบัติในการควบคุมอุณหภูมิและด้านเชื้อจุลชีพด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน โดยใช้ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว โดยทำการศึกษาอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่เหมาะสม ซึ่งพบว่าในอัตราส่วน 40: 60 ไม่สามารถเตรียมพอลิเมอร์นาโนแคปซูลได้ เนื่องจากมีปริมาณรูบิเทอร์ม 27 สูงเปลือกพอลิเมอร์จึงไม่สามารถห่อหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ได้อย่างสมบูรณ์ เมื่ออัตราส่วนมอนอเมอร์เพิ่มขึ้นเป็น 50: 60 และ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถเตรียมพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่ห่อหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ได้อย่างสมบูรณ์ นาโนแคปซูลที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลมสัณฐานวิทยาแบบแกน-เปลือก มีขนาดประมาณ 50 นาโนเมตร มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงโดยมีประจุบวกบนพื้นผิวสูงที่ +69, +80 และ +69 mV สำหรับ 50: 50, 60: 40 และ 70: 30 ตามลำดับ ซึ่งเกิดมาจากหน่วย QAC<sub>12</sub> ที่กระจายอยู่บนพื้นผิวนาโนแคปซูลซึ่งทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวกและสารต้านจุลชีพ นอกจากนี้ บล็อกที่สองของ PMMA-I จะกระจายตัวในหยดน้ำมันซึ่งสามารถเกิดการสังเคราะห์ต่อกับมอนอเมอร์ภายในผ่านกลไก ITP ส่งผลให้เกิดการควบคุมสายโซ่ของพอลิเมอร์และความมีชีวิตอยู่ของสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้สายโซ่ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I ถูกฝังตรึงอยู่ที่ผิวของนาโนแคปซูลอย่างคงทน เป็นผลให้แคปซูลมีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงเมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี จะเห็นได้ว่าพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิวในทุกอัตราส่วนมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนที่ต่ำกว่ามาก (~49,000-75,000) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบกว่าการใช้ TTAB (~240,000) เป็นสารลดแรงตึงผิว ซึ่งแสดงถึงลักษณะของการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบ ITP จากการตรวจวัดด้วยเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) เพื่อยืนยันการมีอยู่ของสายโซ่ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I บนผิวพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 พบสัญญาณของ C, N และ O ที่ 284, 400 และ 532 eV โดยมีสัญญาณของ C<sub>1s</sub> คือ C-C/C-H (~284 eV), C-O/C-N (~286 eV) และ C=O (~289 eV) และสัญญาณของ N<sub>1s</sub> คือ -N-R<sub>2</sub> (~399 eV), -NH<sub>2</sub> (~400 eV), -N-R<sub>3</sub> (~402 eV) และ -N-O (~403 eV) พิกัด C-N และ -N-R<sub>3</sub> ซึ่งเป็นการยืนยันว่ามี QAC<sub>12</sub> อยู่บนพื้นผิวนาโนแคปซูลสอดคล้องกับค่าความเป็นประจุบวกที่วิเคราะห์ได้ก่อนหน้านี้ นาโนแคปซูลที่เตรียมได้มีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บรูบิเทอร์ม 27 สูงประมาณ 94, 79 และ 91% สำหรับ 50: 50, 60: 40



และ 70: 30 ตามลำดับ ในขณะที่ค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลวและการเกิดผลึกของรูบิเทอร์ม 27 ที่ ถูกหุ้มต่ำกว่าค่าตั้งต้น โดยค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลวของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50: 50, 60: 40 และ 70: 30 คือ 191 132 และ 120 J/g-RT 27 และค่าความร้อนแฝงของการเกิดผลึก คือ 196 124 และ 113 J/g-RT 27 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลวและการเกิดผลึกลดลงเมื่อเพิ่มองค์ประกอบพอลิเมอร์ โดยพบว่าที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อรูบิเทอร์ม 27 ที่ 50: 50 มีค่าความร้อนแฝงสูงใกล้เคียงกับรูบิเทอร์ม 27 ตั้งต้นมากที่สุด และมีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บของรูบิเทอร์ม 27 สูงกว่าทุกอัตราส่วน เมื่อนำนาโนแคปซูลที่อัตราส่วน 50: 50 มาทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของนาโนแคปซูลโดยการทดสอบการหมุนเวียนด้วยความร้อนเป็นเวลา 100 รอบอย่างต่อเนื่อง ค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลวและการเกิดผลึกของรูบิเทอร์ม 27 คงที่ตลอด 100 รอบ ซึ่งบ่งบอกถึงความเสถียรทางความร้อนของนาโนแคปซูลที่เตรียมได้ เมื่อทำการเคลือบผ้าฝ้ายด้วยนาโนแคปซูลที่ความเข้มข้น 1 3 5 และ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยการฉายรังสียูวีที่ 90 นาที และไม่ใช้สารตัวเชื่อม พบว่ามีเปอร์เซ็นต์การเคลือบติดของพอลิเมอร์นาโนแคปซูลบนผ้าที่ 17, 15, 14 และ 14 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และพบว่าเปอร์เซ็นต์ของนาโนแคปซูลที่เหลืออยู่หลังการซักจะค่อย ๆ ลดลงตามเวลาในการซัก ซึ่งความเข้มข้นของแคปซูลที่ 5 เปอร์เซ็นต์เป็นความเข้มข้นสูงสุดที่เคลือบผ้าได้อย่างคงทนและมีความทนทานในการซักสูงสุด และคงทนมากกว่าการเคลือบด้วยพอลิเมอร์นาโนแคปซูลที่ใช้สารลดแรงตึงผิวเป็น TTAB (เติมสารตัวเชื่อม 0.01% โดยน้ำหนักทั้งหมด) เนื่องจากการมีหน่วย BP อยู่ที่ผิวของนาโนแคปซูล เมื่อนำผ้าที่เคลือบด้วยนาโนแคปซูลมาหาปริมาณความหนาแน่นของ QAC<sub>12</sub> บนผ้าฝ้าย ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารต้านเชื้อจุลชีพ พบว่ามีปริมาณความหนาแน่นของ QAC<sub>12</sub> คือ 0.07 ( $\pm 0.01$ ), 0.14 ( $\pm 0.02$ ) และ 0.20 ( $\pm 0.09$ )  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$  สำหรับผ้าที่เคลือบด้วยนาโนแคปซูลความเข้มข้น 1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ โดยพบว่าปริมาณของ QAC<sub>12</sub> เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของนาโนแคปซูลที่ใช้ เป็นการยืนยันการมีอยู่ของ QAC<sub>12</sub> บนผ้าฝ้ายที่ถูกเคลือบ และพบว่าผ้าที่เคลือบด้วยนาโนแคปซูลที่ความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีประสิทธิภาพสูงในการต้านแบคทีเรีย *S. epidermidis* และ *C. glutamigum* โดยตรวจไม่พบแบคทีเรียที่มีชีวิตที่เวลา 18 ชั่วโมง

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตนาโนแคปซูลหุ้มรูบิเทอร์ม 27 ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบมินิเอมัลชัน โดยใช้ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I เป็นสารลดแรงตึงผิว ซึ่งสามารถเตรียมแคปซูลที่มีทั้งสมบัติควบคุมอุณหภูมิและต้านจุลชีพพร้อมกันซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ในงานด้านสิ่งทอได้ต่อไป

## บรรณานุกรม

- [1] K. Hirech, S. Payan, G. Carnelle, L. Brujes, and J. Legrand, "Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerisation," *Powder Technology*, vol. 130, no. 1-3, pp. 324-330, 2003.
- [2] A. El Asbahani *et al.*, "Essential oils: from extraction to encapsulation," *International journal of pharmaceuticals*, vol. 483, no. 1-2, pp. 220-243, 2015.
- [3] B. Hosseinkhani, C. Callewaert, N. Vanbeveren, and N. Boon, "Novel biocompatible nanocapsules for slow release of fragrances on the human skin," *New biotechnology*, vol. 32, no. 1, pp. 40-46, 2015.
- [4] S. Rodrigues *et al.*, "Scentfashion®: Microencapsulated perfumes for textile application," *Chemical Engineering Journal*, vol. 149, no. 1-3, pp. 463-472, 2009.
- [5] X. Cheng, K. Ma, R. Li, X. Ren, and T. Huang, "Antimicrobial coating of modified chitosan onto cotton fabrics," *Applied Surface Science*, vol. 309, pp. 138-143, 2014.
- [6] W. Ye, J. H. Xin, P. Li, K. L. D. Lee, and T. L. Kwong, "Durable antibacterial finish on cotton fabric by using chitosan-based polymeric core-shell particles," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, no. 2, pp. 1787-1793, 2006.
- [7] W. Ye, M. F. Leung, J. Xin, T. L. Kwong, D. K. L. Lee, and P. Li, "Novel core-shell particles with poly (n-butyl acrylate) cores and chitosan shells as an antibacterial coating for textiles," *Polymer*, vol. 46, no. 23, pp. 10538-10543, 2005.
- [8] T. Öktem, "Surface treatment of cotton fabrics with chitosan," *Coloration Technology*, vol. 119, no. 4, pp. 241-246, 2003.
- [9] Y. H. Kim, H.-M. Choi, and J. H. Yoon, "Synthesis of a quaternary ammonium derivative of chitosan and its application to a cotton antimicrobial finish," *Textile Research Journal*, vol. 68, no. 6, pp. 428-434, 1998.
- [10] L. Sánchez-Silva, J. F. Rodríguez, A. Romero, and P. Sánchez, "Preparation of coated thermo-regulating textiles using Rubitherm-RT31 microcapsules," *Journal of applied polymer science*, vol. 124, no. 6, pp. 4809-4818, 2012.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [11] N. Azizi, N. Ladhari, and M. Majdoub, "Elaboration and characterization of polyurethane-based microcapsules: application in textile," *Asian J. Text*, vol. 1, no. 3, pp. 130-137, 2011.
- [12] P. Sánchez, M. V. Sánchez-Fernández, A. Romero, J. F. Rodríguez, and L. Sánchez-Silva, "Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules," *Thermochimica Acta*, vol. 498, no. 1-2, pp. 16-21, 2010.
- [13] G. Nelson, "Application of microencapsulation in textiles," *International journal of pharmaceutics*, vol. 242, no. 1-2, pp. 55-62, 2002.
- [14] P. Chaiyasat, "ผล ของ สาร ลด แรง ตึง ผิวน ต่อ สัณฐาน วิทยา ของ พอลิ ได ไว นิล เบน ซีน ไม โคร แคปซูล หุ้ม ออก ตะ เดก เคน," *Science and Technology RMUTT Journal*, vol. 4, no. 2, pp. 33-44, 2014.
- [15] P. Chaiyasat, T. Suzuki, H. Minami, and M. Okubo, "Thermal properties of hexadecane encapsulated in poly (divinylbenzene) particles," *Journal of applied polymer science*, vol. 112, no. 6, pp. 3257-3266, 2009.
- [16] P. Chaiyasat, Y. Ogino, T. Suzuki, and M. Okubo, "Influence of water domain formed in hexadecane core inside cross-linked capsule particle on thermal properties for heat storage application," *Colloid and Polymer Science*, vol. 286, no. 6-7, pp. 753-759, 2008.
- [17] P. Chaiyasat, Y. Ogino, T. Suzuki, H. Minami, and M. Okubo, "Preparation of divinylbenzene copolymer particles with encapsulated hexadecane for heat storage application," *Colloid and Polymer Science*, vol. 286, no. 2, pp. 217-223, 2008.
- [18] P. J. Dowding, R. Atkin, B. Vincent, and P. Bouillot, "Oil core/polymer shell microcapsules by internal phase separation from emulsion droplets. II: controlling the release profile of active molecules," *Langmuir*, vol. 21, no. 12, pp. 5278-5284, 2005.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [19] M. Okubo, Y. Konishi, and H. Minami, "Production of hollow polymer particles by suspension polymerization," *Colloid and Polymer Science*, vol. 276, no. 7, pp. 638-642, 1998.
- [20] A. Chaiyasat, S. Namwong, B. Uaipatanakul, W. Sajomsang, and P. Chaiyasat, "Innovative bifunctional microcapsule for heat storage and antibacterial properties," *International Journal*, vol. 14, no. 45, pp. 91-98, 2018.
- [21] S. Namwong, M. Z. Islam, S. Noppalit, P. Tangboriboonrat, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Encapsulation of octadecane in poly (divinylbenzene-co-methyl methacrylate) using phase inversion emulsification for droplet generation," *Journal of Macromolecular Science, Part A*, vol. 53, no. 1, pp. 11-17, 2016.
- [22] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Innovative synthesis of high performance poly (methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by microsuspension iodine transfer polymerization (ms ITP)," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 157, pp. 996-1003, 2016.
- [23] S. Namwong, S. Noppalit, M. Okubo, S. Moonmungmee, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Latent heat enhancement of paraffin wax in poly (divinylbenzene-co-methyl methacrylate) microcapsule," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 54, no. 8, pp. 779-785, 2015.
- [24] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Do encapsulated heat storage materials really retain their original thermal properties?," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 2, pp. 1053-1059, 2015.
- [25] P. Chaiyasat, M. Z. Islam, and A. Chaiyasat, "Preparation of poly (divinylbenzene) microencapsulated octadecane by microsuspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification," *RSC advances*, vol. 3, no. 26, pp. 10202-10207, 2013.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [26] D. Supatimusro, S. Promdsorn, S. Thipsit, W. Boontung, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Poly (divinylbenzene) microencapsulated octadecane for use as a heat storage material: influences of microcapsule size and monomer/octadecane ratio," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 51, no. 11, pp. 1167-1172, 2012.
- [27] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, W. Boontung, S. Promdsorn, and S. Thipsit, "Preparation and characterization of poly (divinylbenzene) microcapsules containing octadecane," *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, no. 08, p. 1007, 2011.
- [28] A. Kumar and S. Shukla, "A review on thermal energy storage unit for solar thermal power plant application," 2015.
- [29] S. Jegadheeswaran and S. D. Pohekar, "Performance enhancement in latent heat thermal storage system: a review," *Renewable and Sustainable energy reviews*, vol. 13, no. 9, pp. 2225-2244, 2009.
- [30] ส. น. พงษ์ธี, "การเตรียม พอลิ เมทิล เม ทา ครี เลต ไมโคร แคปซูล ที่ หุ้ม วัสดุ เก็บ ความ ร้อน ด้วย กระบวนการ สังเคราะห์ แบบ ไมโคร ซี ส เพ น ชัน," มหาวิทยาลัย เทคโนโลยี ราช มงคล ธัญบุรี. คณะ วิทยาศาสตร์ และ เทคโนโลยี. สาขา เคมี นวัตกรรม.
- [31] L. Sánchez, P. Sánchez, A. de Lucas, M. Carmona, and J. F. Rodríguez, "Microencapsulation of PCMs with a polystyrene shell," *Colloid and Polymer Science*, vol. 285, no. 12, pp. 1377-1385, 2007.
- [32] P. Zhang, Z. Ma, and R. Wang, "An overview of phase change material slurries: MPCs and CHS," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 2, pp. 598-614, 2010.
- [33] 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," *Chemical Engineering Journal*, vol. 157, no. 1, pp. 216-222, 2010.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [34] S. S. Magendran *et al.*, "Synthesis of organic phase change materials (PCM) for energy storage applications: A review," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 20, p. 100399, 2019/10/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100399>.
- [35] A. R. Vakhshouri, "Paraffin as phase change material," *Paraffin Overview*, pp. 1-23, 2020.
- [36] D. Zhou, C.-Y. Zhao, and Y. Tian, "Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications," *Applied energy*, vol. 92, pp. 593-605, 2012.
- [37] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, and S. Al-Hallaj, "A review on phase change energy storage: materials and applications," *Energy conversion and management*, vol. 45, no. 9-10, pp. 1597-1615, 2004.
- [38] M. Marinković, R. Nikolić, J. Savović, S. Gadžurić, and I. Zsigrai, "Thermochromic complex compounds in phase change materials: Possible application in an agricultural greenhouse," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 51, no. 3-4, pp. 401-411, 1998.
- [39] T. M. Buckley, "Phase change material thermal capacitor clothing," ed: Google Patents, 2005.
- [40] ศ. ล. น. วงศ์, "การเตรียม พอลิ (เมทิล เมทาคริลेट-โค-โตนีล เบนซีน) แคปซูล หุ้ม วัสดุ เก็บ ความ ร้อน ด้วย กระบวนการ สั้เคราะห์ แบบ แขนงลอย และ มี นิ อิมัลชัน," มหาวิทยาลัย เทคโนโลยี ราช มงคล ธิญบุรี. คณะ วิทยาศาสตร์ และ เทคโนโลยี. สาขา วิชา เคมี
- [41] P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, and M. Okubo, "Controlled/living radical polymerization in dispersed systems," *Chemical reviews*, vol. 108, no. 9, pp. 3747-3794, 2008.
- [42] A. Chaiyasat, "Role of Emulsifier in Emulsion polymerization," *วารสาร วิทยาศาสตร์ และ เทคโนโลยี มหาวิทยาลัย บูรพา*, vol. 18, pp. 240-248, 2013.
- [43] J. M. Asua, "Miniemulsion polymerization," *Progress in polymer science*, vol. 27, no. 7, pp. 1283-1346, 2002.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [44] K. Dewettinck and A. Huyghebaert, "Fluidized bed coating in food technology," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 10, no. 4-5, pp. 163-168, 1999.
- [45] K. Dewettinck and A. Huyghebaert, "Top-spray fluidized bed coating: Effect of process variables on coating efficiency," *LWT-Food Science and Technology*, vol. 31, no. 6, pp. 568-575, 1998.
- [46] H. Ehlers, H. Rääkkönen, O. Antikainen, J. Heinämäki, and J. Yliruusi, "Improving flow properties of ibuprofen by fluidized bed particle thin-coating," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 368, no. 1-2, pp. 165-170, 2009.
- [47] Y. Hou, X. Liu, J. Liu, M. Li, and L. Pu, "Experimental study on phase change spray cooling," *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 46, pp. 84-88, 2013.
- [48] Z.-f. Zhou, B. Chen, R. Wang, F.-l. Bai, and G.-x. Wang, "Coupling effect of hypobaric pressure and spray distance on heat transfer dynamics of R134a pulsed flashing spray cooling," *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 70, pp. 96-104, 2016.
- [49] J. Oxley, "Spray cooling and spray chilling for food ingredient and nutraceutical encapsulation," in *Encapsulation technologies and delivery systems for food ingredients and nutraceuticals*: Elsevier, 2012, pp. 110-130.
- [50] 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.
- [51] 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 research international*, vol. 54, no. 1, pp. 812-820, 2013.
- [52] L. C. B. Züge, C. W. I. Haminiuk, G. M. Maciel, J. L. M. Silveira, and A. de Paula Scheer, "Catastrophic inversion and rheological behavior in soy lecithin and Tween 80 based food emulsions," *Journal of food engineering*, vol. 116, no. 1, pp. 72-77, 2013.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [53] P. Ševčíková, V. Kašpárková, P. Vltavská, and J. Krejčí, "On the preparation and characterization of nanoemulsions produced by phase inversion emulsification," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 410, pp. 130-135, 2012.
- [54] J. Hategekimana, M. V. Chamba, C. F. Shoemaker, H. Majeed, and F. Zhong, "Vitamin E nanoemulsions by emulsion phase inversion: Effect of environmental stress and long-term storage on stability and degradation in different carrier oil types," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 483, pp. 70-80, 2015.
- [55] 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, no. 8, pp. 1865-1880, 2011.
- [56] H. Liu *et al.*, "Polyphosphonate induced coacervation of chitosan: encapsulation of proteins/enzymes and their biosensing," *Analytica Chimica Acta*, vol. 776, pp. 24-30, 2013.
- [57] E. Onder, N. Sarier, and E. Cimen, "Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics," *Thermochimica Acta*, vol. 467, no. 1-2, pp. 63-72, 2008.
- [58] G. McDonnell and A. D. Russell, "Antiseptics and disinfectants: activity, action, and resistance," *Clinical microbiology reviews*, vol. 12, no. 1, pp. 147-179, 1999.
- [59] L. C. Chosewood and D. E. Wilson, *Biosafety in microbiological and biomedical laboratories*. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers ..., 2009.
- [60] H. N. Prince, "Principles of viral control and transmission," *Disinfection, Sterilization and Prevention*, vol. 545, 2001.
- [61] J. Armstrong and E. Froelich, "Inactivation of viruses by benzalkonium chloride," *Applied microbiology*, vol. 12, no. 2, pp. 132-137, 1964.



## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [62] J. Yatvin, J. Gao, and J. Locklin, "Durable defense: robust and varied attachment of non-leaching poly “-onium” bactericidal coatings to reactive and inert surfaces," *Chemical Communications*, vol. 50, no. 67, pp. 9433-9442, 2014.
- [63] C. M. Lentz, D. R. Virgallito, and J. K. Lawson, "Methods for making low remnant free formaldehyde microcapsules and microcapsules made by same," ed: Google Patents, 2018.
- [64] Y.-F. Shih, Y.-H. Yu, Y.-L. Tseng, and H.-A. Hsieh, "Process for preparing phase change microcapsule having thermally conductive shell," ed: Google Patents, 2016.
- [65] M. R. Jung, H.-P. Hentze, R. Dyllick-Brenzinger, D. Niederberger, and H. Willax, "Microcapsules," ed: Google Patents, 2015.
- [66] M. K. Ram, C. K. Jotshi, E. K. Stefanakos, and D. Y. Goswami, "Method of encapsulating a phase change material with a metal oxide," ed: Google Patents, 2016.
- [67] D. Y. Goswami, E. K. Stefanakos, and N. Goel, "Systems And Methods For Thermal Energy Storage," ed: Google Patents, 2013.
- [68] B. Krakow, E. K. Stefanakos, and D. Y. Goswami, "Thermal energy storage systems and methods," ed: Google Patents, 2019.
- [69] X. Xiang, "Systems and methods of thermal transfer and/or storage," ed: Google Patents, 2017.
- [70] L. Ferreira and A. Zumbuehl, "Non-leaching surfaces capable of killing microorganisms on contact," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 42, pp. 7796-7806, 2009.
- [71] I. Yudovin-Farber, N. Beyth, A. Nyska, E. I. Weiss, J. Golenser, and A. J. Domb, "Surface characterization and biocompatibility of restorative resin containing nanoparticles," *Biomacromolecules*, vol. 9, no. 11, pp. 3044-3050, 2008.
- [72] S. A. Koplín, S. Lin, and T. Domanski, "Evaluation of the antimicrobial activity of cationic polyethylenimines on dry surfaces," *Biotechnology progress*, vol. 24, no. 5, pp. 1160-1165, 2008.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [73] T. Ravikumar, H. Murata, R. R. Koepsel, and A. J. Russell, "Surface-active antifungal polyquaternary amine," *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 10, pp. 2762-2769, 2006.
- [74] J. Haldar, D. An, L. A. de Cienfuegos, J. Chen, and A. M. Klibanov, "Polymeric coatings that inactivate both influenza virus and pathogenic bacteria," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, no. 47, pp. 17667-17671, 2006.
- [75] D. Botequim *et al.*, "Nanoparticles and surfaces presenting antifungal, antibacterial and antiviral properties," *Langmuir*, vol. 28, no. 20, pp. 7646-7656, 2012.
- [76] N. M. Milović, J. Wang, K. Lewis, and A. M. Klibanov, "Immobilized N-alkylated polyethylenimine avidly kills bacteria by rupturing cell membranes with no resistance developed," *Biotechnology and bioengineering*, vol. 90, no. 6, pp. 715-722, 2005.
- [77] R. Kügler, O. Bouloussa, and F. Rondelez, "Evidence of a charge-density threshold for optimum efficiency of biocidal cationic surfaces," *Microbiology*, vol. 151, no. 5, pp. 1341-1348, 2005.
- [78] M. C. McBride, R. K. Malcolm, A. D. Woolfson, and S. P. Gorman, "Persistence of antimicrobial activity through sustained release of triclosan from pegylated silicone elastomers," *Biomaterials*, vol. 30, no. 35, pp. 6739-6747, 2009.
- [79] F. Hui and C. Debieuvre-Chouvy, "Antimicrobial N-halamine polymers and coatings: a review of their synthesis, characterization, and applications," *Biomacromolecules*, vol. 14, no. 3, pp. 585-601, 2013.
- [80] D. Roe, B. Karandikar, N. Bonn-Savage, B. Gibbins, and J.-B. Roullet, "Antimicrobial surface functionalization of plastic catheters by silver nanoparticles," *Journal of antimicrobial chemotherapy*, vol. 61, no. 4, pp. 869-876, 2008.
- [81] H. Han *et al.*, "Immobilization of amphiphilic polycations by catechol functionality for antimicrobial coatings," *Langmuir*, vol. 27, no. 7, pp. 4010-4019, 2011.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [82] J. Gao, N. E. Huddleston, E. M. White, J. Pant, H. Handa, and J. Locklin, "Surface grafted antimicrobial polymer networks with high abrasion resistance," *ACS Biomaterials Science & Engineering*, vol. 2, no. 7, pp. 1169-1179, 2016.
- [83] J. Gao, E. M. White, Q. Liu, and J. Locklin, "Evidence for the phospholipid sponge effect as the biocidal mechanism in surface-bound polyquaternary ammonium coatings with variable cross-linking density," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no. 8, pp. 7745-7751, 2017.
- [84] J. Huang *et al.*, "Nonleaching antibacterial glass surfaces via "grafting onto": the effect of the number of quaternary ammonium groups on biocidal activity," *Langmuir*, vol. 24, no. 13, pp. 6785-6795, 2008.
- [85] V. P. Dhende, S. Samanta, D. M. Jones, I. R. Hardin, and J. Locklin, "One-step photochemical synthesis of permanent, nonleaching, ultrathin antimicrobial coatings for textiles and plastics," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 3, no. 8, pp. 2830-2837, 2011.
- [86] L. Sánchez, P. Sánchez, M. Carmona, A. de Lucas, and J. F. Rodríguez, "Influence of operation conditions on the microencapsulation of PCMs by means of suspension-like polymerization," *Colloid and Polymer Science*, vol. 286, no. 8-9, pp. 1019-1027, 2008.
- [87] H. J. Kwon, I. W. Cheong, and J. H. Kim, "Preparation of n-octadecane nanocapsules by using interfacial redox initiation in miniemulsion polymerization," *Macromolecular research*, vol. 18, no. 9, pp. 923-926, 2010.
- [88] 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," *Applied Energy*, vol. 91, no. 1, pp. 7-12, 2012.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [89] K. L. Hatch, "American standards for UV-protective textiles," *Cancers of the Skin*, pp. 42-47, 2002.
- [90] A. Chaiyasat, S. Sue-eng, L. Billon, M. Okubo, and P. Chaiyasat, "Emulsion iodine transfer polymerization of nearly uniform submicrometer-sized polystyrene particles," *Polymer International*, Article vol. 71, no. 2, pp. 192-200, 2022, doi: 10.1002/pi.6300.
- [91] S. Sue-Eng, T. Boonchuwong, P. Chaiyasat, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Preparation of stable poly (methacrylic acid)-b-polystyrene emulsion by emulsifier-free emulsion iodine transfer polymerization (emulsion ITP) with self-assembly nucleation," *Polymer*, vol. 110, pp. 124-130, 2017.
- [92] R. Chen *et al.*, "Design of polyurethane acrylic antimicrobial films: Via one-step UV curing," *New Journal of Chemistry*, Article vol. 41, no. 18, pp. 9762-9768, 2017, doi: 10.1039/c7nj02023f.
- [93] G. Zain *et al.*, "Antibacterial cotton fabric prepared by surface-initiated photochemically induced atom transfer radical polymerization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate with subsequent quaternization," *Polymer Chemistry*, Article vol. 12, no. 48, pp. 7073-7084, 2021, doi: 10.1039/d1py01322j.
- [94] S. Jantang and P. Chaiyasat, "High Performance Poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene) Microcapsule Encapsulated Heat Storage Material for Thermoregulating Textiles," *Fibers and Polymers*, Article vol. 19, no. 10, pp. 2039-2048, 2018, doi: 10.1007/s12221-018-8402-x.
- [95] L. Phutthatham, P. Ngerchuklin, D. Kaewpa, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "UV-activated coating polymer particle containing quaternary ammonium for antimicrobial fabrics," *Colloid and Polymer Science*, Article 2022, doi: 10.1007/s00396-022-04946-6.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [96] B. B. Hsu and A. M. Klibanov, "Light-activated covalent coating of cotton with bactericidal hydrophobic polycations," *Biomacromolecules*, Article vol. 12, no. 1, pp. 6-9, 2011, doi: 10.1021/bm100934c.

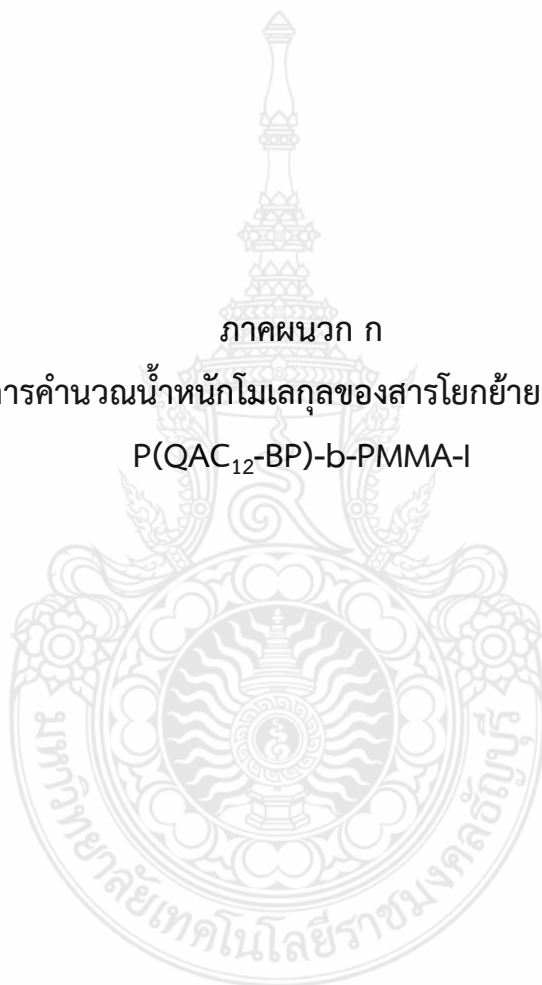




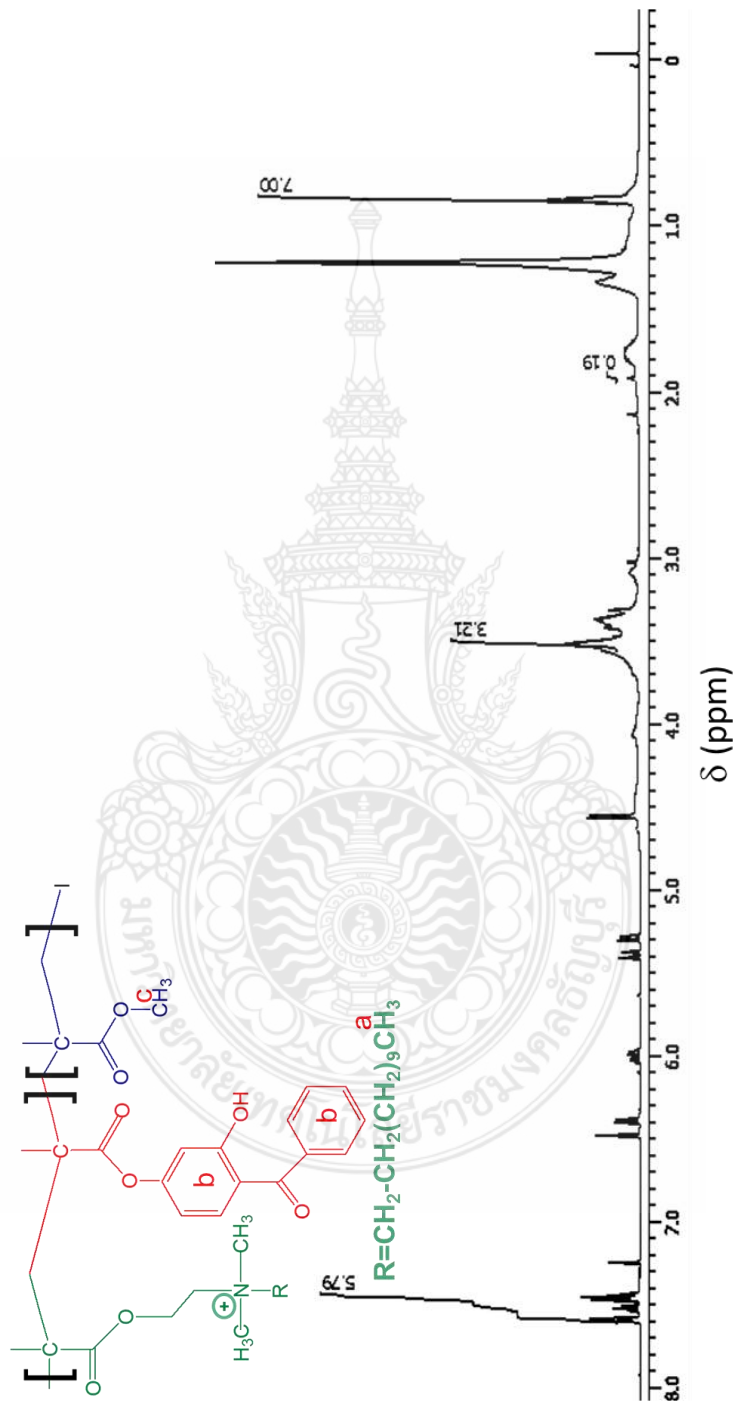
ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณน้ำหนักโมเลกุลของสารโพลียายสાયโซ่มภาค

P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I



P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-P(MMA)-I



ภาพที่ ๓-1 <sup>1</sup>H NMR ของสารโพลียายสายโซ่เชื่อมภาค P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-P(MMA)-I โดยการสังเคราะห์แบบสารละลาย ด้วยกลไกโพลียายสายโซ่ไอออน



ตาราง ก-1 ค่าการอินทิเกรตที่ได้พีค  $^1\text{H NMR}$  ของ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I

	$I_x$	$DP_y$	$N_{H,y}$	$I_y$	$N_{H,x}$
(a) QAC <sub>12</sub>	7.00	1	2	0.19	3
(b) BP	5.79	1	2	0.19	8
(c) MMA	3.21	1	2	0.19	3

การคำนวณหาจำนวนยูนิตของ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I

$$DP_x = \frac{I_x \times DP_y \times N_{H,y}}{I_y \times N_{H,x}}$$

$$\text{QAC}_{12} = 24.56 \text{ ยูนิต}$$

$$\text{BP} = 7.61 \text{ ยูนิต}$$

$$\text{MMA} = 11.26 \text{ ยูนิต}$$

การคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุล

$$M_n = (DP_x \times M_0) + M_c$$

$$= [(24.56 \times 362) + (7.61 \times 254.28) + (11.26 \times 100.12) + 271.19]$$

$$= 12,224 \text{ กรัม/โมล}$$

ภาคผนวก ข  
การเผยแพร่ผลงาน





Contents lists available at ScienceDirect

## Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/colsurfa](http://www.elsevier.com/locate/colsurfa)

### Innovative bifunctional heat storage nanocapsules containing polymerizable surfactant for antimicrobial thermoregulating clothes

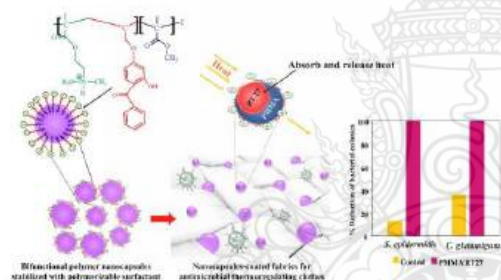
Naluphon Prateepmaneerak<sup>a</sup>, Amom Chaiyasat<sup>a,b,\*</sup>, Dolnapa Kaewpa<sup>c</sup>,  
Preeyaporn Chaiyasat<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

<sup>b</sup> Advanced Materials Design and Development Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

<sup>c</sup> Division of Biology, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

#### GRAPHICAL ABSTRACT



#### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Heat storage materials  
Nanocapsules  
Polymerizable surfactant  
Thermoregulating clothes  
Antimicrobial property

#### ABSTRACT

Bifunctional poly(methyl methacrylate)/Rubitherm-B27 (PMMA/RT27) nanocapsules were fabricated by mini-emulsion polymerization using poly(2-methacryloyloxy dodecyl dimethyl ammonium chloride-4-allyloxy-2-hydroxy benzophenone)-block-polymethyl methacrylate-iodide (P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I) as a polymerizable surfactant. Approximately 50-nm spherical core-shell nanocapsules were formed with a highly positive surface charge ( $\geq +70$  mV) derived from the quaternary ammonium (QA) groups in QAC<sub>12</sub> units. The QA groups distributed on the nanocapsules' surfaces effectively presented cationic characteristics and antimicrobial performance. High RT27 loading and encapsulation efficiency PMMA nanocapsules were produced using an MMA:RT27 ratio of 50:50 with high latent heats of the encapsulated RT27, close to those of the pristine ones. Because of the existence of the BP unit in the polymerizable surfactant located on nanocapsules' surfaces, the obtained nanocapsules were strongly coated on cotton fabrics by irradiation with UV light, giving them greater washing durability than using an external binder. The coated fabrics exhibited effective antimicrobial performance.

\* Corresponding author at: Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand.

E-mail address: [p.chaiyasat@amdr.mutt.ac.th](mailto:p.chaiyasat@amdr.mutt.ac.th) (P. Chaiyasat).

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129954>

Received 16 May 2022; Received in revised form 23 July 2022; Accepted 11 August 2022

Available online 13 August 2022

0927-7757/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

against *S. epidermidis* and *C. glutamicum*. Therefore, the fabricated PMMA/RT27 nanocapsules presenting thermoregulating and antimicrobial properties are well suited for application on textiles.

## 1. Introduction

Heat-storage or phase-change materials (PCMs) [1–3] are attractive in the development of textile products due to their ability to absorb and release thermal wells. PCMs change their status with temperature. They are solid or liquid at temperatures lower or higher than their transition temperatures, respectively [4,5]. The blending or coating of PCMs on fabrics is beneficial for thermoregulating clothes [6–10], especially in hot and high-humidity conditions. Various kinds of PCMs have been used in textile applications. Among them, paraffin wax is one of the most frequently used PCMs due to its outstanding properties, such as moderate heat capacity, a wide range of transition temperatures, nontoxicity and low cost [11–13]. However, because of its low thermal conductivity, encapsulation is applied to increase the heat transfer area and control the volume change during phase transition [14,15]. Moreover, the modification of capsule surfaces with a variety of functional groups produces numerous functional capsules appropriate for various applications. In high-humidity conditions, wearable fabrics can become stale due to excessive sweating, which is a source of microbes. Therefore, the development of thermoregulating clothes for their effective antimicrobial activity is an interesting issue.

Miniemulsion polymerization is an effective method used for the encapsulation of various substances in polymeric nanocapsules. The polymerization mainly takes place in a monomer droplet acting as a nanoreactor. When the core substance is completely soluble or well dispersed in the monomer droplets, it is effectively encapsulated in the nanoparticles. With this technique, numerous functional nanomaterials can be fabricated. For example, Sudan black B [16] and methyl violet dye [17] nanocapsules were prepared using polystyrene as a shell. Polymethyl methacrylate (PMMA) was used to encapsulate copaiba oil [18]. Colored latexes with polyurea shell [19] and polycaprolactone nanoparticles containing geraniol [20] were fabricated in a miniemulsion polymerization process. The prepared nanocapsules are generally collected as emulsions with particles dispersed in water. The capsule concentrations are regularly in the range of 10–40 wt%, and the fabric coating process uses concentrated capsules at concentrations of approximately 1–5 wt% [21–23]. Therefore, the capsules must be diluted to a functional concentration range. However, the capsules are generally prepared using surfactants coated on the surface by physical interaction. When diluted, the surfactant can quickly come off the capsule's surface, decreasing colloidal stability and causing aggregation. When they are coated on fabric, the capsule particles are not well dispersed on the fabric, leading to the required property's reduced efficiency. The preparation of nanocapsules using a surfactant that is embedded in the particle surface through covalent bonding of polymer chains can increase capsule particles' colloidal stability and effectively reduce their aggregation during dilution.

The quaternary ammonium (QA) group presenting strong cationic characteristics at all pH levels is highly effective in preventing particle aggregation. Therefore, the polymer chains containing QA can be efficiently used as a cationic surfactant in the preparation of polymer particles or capsules. Moreover, the molecule containing QA is preferably used as a highly effective antimicrobial agent [24–34]. The positively charged QA groups electrostatically interact with negatively charged microorganisms. An alkyl chain on QA can then penetrate those microorganisms' cell membranes, resulting in cell leakage and death [30, 33–38]. It was reported that QA with 12 units of the alkyl group (QAC<sub>12</sub>) showed the most effective [26,39–41] antimicrobial activity. As long as the QA was present, the permanent antimicrobial property of molecules containing QA would be displayed. Because of their highly effective antimicrobial activity and low toxicity, polymer chains containing QA

have been used in medical-device coating [40,42], dental material [43], biomedical plastic [23] and packaging paper [44].

For thermoregulating textiles, PCM micro/nanocapsules can be directly applied to fabrics by conventional pad-dry-curing or by coating methods [45,46] during finishing processes. An appropriate binder is required to fix the capsules onto the fabrics [47,48], with a high temperature in the curing process. The film was then formed, leading to the hardened fabrics. In addition, the coated capsules' washing durability was limited when the capsule adhered to the fabric by physical force with the binder. To overcome this drawback, microcapsules with special functional groups on their surface were fabricated for excellent coating purposes. The presence of acrylic groups on capsule surfaces [49,50] was used for thermal comfort textiles. The poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene)/octadecane (P(MMA-AA-DVB)/OD) microcapsule reinforced the coating performance due to the covalent bonding via esterification of carboxylic groups on their surfaces with a hydroxyl group of cotton [51].

It is well known that benzophenone (BP) groups can create a covalent bond with any substrates under UV light, resulting in a robust and durable film [30–33,52,53]. Therefore, the BP can be incorporated into the polymer chain containing QA to form a UV-curable cationic surfactant for the preparation of polymer capsules. The copolymer chains containing BP that stabilize at polymer capsule surfaces would provide a strong coating ability on various substrates without the need for a binder and high temperature, thereby allowing the capsule to bond with the fabric, making it easy and convenient as well as reducing the cost of the coating. The P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I copolymer was successfully used to prepare antimicrobial polymer nanoparticles by emulsion polymerization via a self-assembly nucleation mechanism [34]. The macro chain transfer agent P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I initiated particle formation and stabilized it to form nanoparticles. Nanoparticles with antimicrobial properties due to the presence of QAC<sub>12</sub> units and UV-curable BP units on their surfaces were used for coating applications. However, based on the self-assembly nucleation mechanism, it is difficult to produce nanocapsules where particle formation occurs in the aqueous medium. The core material in the monomer droplet hardly diffuses via the water to enter the formed particles. Therefore, miniemulsion polymerization was investigated using polymerizable surfactant (surfmur) with both QA and BP groups to maintain the advantages of previous work and include the heat storage property as preparing in the form of nanocapsules. The polymerizable surfactant is frequently used in various works [54,55] in place of the commercial surfactant to improve the colloidal property of the synthesized particles/capsules. In the case of miniemulsion polymerization, the polymerizable surfactant used to stabilize monomer droplets disperses and penetrates the oil droplet and is partially further polymerized, which can permanently anchor at the particle surface.

Therefore, in this work, PMMA nanocapsules encapsulating Rubitherm27 (RT27) as a heat storage material were fabricated by miniemulsion polymerization. A block copolymer chain containing QA and BP prepared by a solution iodine transfer polymerization (solution ITP) was used as a polymerizable surfactant. The influence of the MMA: RT27 ratio on nanocapsules' morphology, encapsulation efficiency and thermal properties was investigated. The UV-cure's coating performance and the prepared nanocapsules' washing durability on cotton fabrics were determined and compared to those of a conventional binder. The coated fabrics' antimicrobial activity was studied, as well.



**Table 1**  
Reagent amounts for the preparation of the QA monomer.

Chemicals		
BDC	g (mmol)	4.99 (20.00)
DMAEMA	g (mmol)	3.15 (20.00)
Acetonitrile	ml	16.40
Chloroform	ml	5.20

**Table 2**  
Reagent amounts for the preparation of the polymerizable surfactant by solution ITP.

Chemicals		
QAC <sub>12</sub>	g (mmol)	11.42 (17.50)
BP	g (mmol)	0.56 (4.40)
MMA	g (mmol)	0.37 (0.41)
V-50	g (mmol)	0.12 (0.88)
CHI <sub>3</sub>	g (mmol)	0.14 (0.73)
Ethanol	g	22.50
Dioxane	g	2.50

**Table 3**  
Reagent amounts for the preparation of the PMMA/RT27 nanocapsules.

Chemicals	MMA: RT27 (w/w%)					
	40: 60	50: 50	60: 40	70: 30	50: 50	
MMA	g (mmol)	0.50 (5.00)	0.63 (6.30)	0.75 (7.50)	0.88 (8.80)	0.63 (6.30)
RT 27	g	0.75	0.63	0.50	0.38	0.63
V-60	g (mmol)	0.04 (0.24)	0.05 (0.31)	0.06 (0.37)	0.07 (0.43)	0.05 (0.31)
P(QAC <sub>12</sub> -BP)- b-PMMA-I	g	0.23	0.23	0.23	0.23	–
T-TAB	g	–	–	–	–	0.23
Water	g	22.50	22.50	22.50	22.50	22.50

## 2. Experiment

### 2.1. Materials

Methyl methacrylate (MMA; purity 99%, Sigma-Aldrich) was purified by passing through the column packed with basic aluminum oxide to remove the contained inhibitors before use. 1-Bromododecane (BDC; purity 98%, Acros organics) and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA; purity 80%, Sigma-Aldrich) were used to prepare a quaternary ammonium (QAC<sub>12</sub>) monomer. 4-Allyloxy-2-hydroxy benzophenone (BP; purity 99%, Sigma-Aldrich), iodoform (CHI<sub>3</sub>; purity 99% Sigma-Aldrich), and Rubitherm®27 (RT27; commercial grade, Rubitherm Technologies GmbH) were used as received. 2, 2'-Azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride (V-50; Pure Chemicals, Wako) and azobisisobutyronitrile (V-60; Pure Chemicals, Wako) were used as initiators as received. Fluorescein disodium salt (C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; research and development, Alfa Aesar) and cetyl trimethyl ammonium chloride (0.25%wt in water, Sigma-Aldrich) were used for QAC<sub>12</sub> analysis. Acetonitrile (purity 99.7%, analytical reagent, RCI Labscan), chloroform (purity 99.8%, analytical reagent, RCI Labscan), ethanol (purity 99.9%, analytical reagent, RCI Labscan), and dioxane (purity 99.8%, analytical reagent, RCI Labscan) solvents were used as received. Deionized water was used throughout the study.

### 2.2. Preparation of quaternary ammonium monomer

The QAC<sub>12</sub> monomer was prepared by mixing BDC with DMAEMA at a mole ratio of 1:1 before being dissolved in solution with a ratio of 2:1 (v/v%) of acetonitrile to chloroform, as Table 1 shows. The solution was purged with a N<sub>2</sub>/vacuum for five cycles and heated at 40 °C for 24 h

with a mechanical stirring rate of 500 rpm.

### 2.3. Preparation of polymerizable surfactant

The polymerizable surfactant was prepared via solution ITP by dissolving QAC<sub>12</sub> and BP monomers at a mole ratio of 4:1 and iodoform (CHI<sub>3</sub>) with ethanol and dioxane mixed solvents, as Table 2 shows. The solution was purged with a N<sub>2</sub>/vacuum cycle five times. After 15 min, the V-50 was injected to start the polymerization at 70 °C under a mechanical stirring rate of 500 rpm, resulting in a P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I solution. After 8 h, the MMA, as a second monomer, was subsequently injected and synthesized for 24 h to obtain the P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I solution. It was purified by precipitation in diethyl ether before chemical structure characterization.

### 2.4. Preparation of polymer nanocapsules encapsulated RT27

The nanocapsules were prepared by miniemulsion polymerization using a polymerizable surfactant. The oil phase was separately prepared by homogeneously mixing the MMA monomer and RT27 with V-60 (8% wt of monomer). Thus, the required amount of the P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I aqueous solution (1%wt of the total) was added to the oil phase. It was then stirred for 5 min and ultrasonicated at 40% amplitude for 10 min, resulting in the formation of oil droplets dispersed in the aqueous phase. The resulting oil droplet emulsion was subsequently purged with a N<sub>2</sub>/vacuum cycle five times. It was finally polymerized at 90 °C for 3 h and then at 90 °C for 5 h with a mechanical stirring rate of 500 rpm. The influence of the MMA: RT 27 ratio was investigated under the conditions listed in Table 3.

### 2.5. Characterizations

The chemical structures of purified QAC<sub>12</sub> and P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I polymerizable surfactant were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR; NICOLET iSS, Thermo) in the wavenumber range of 400–4000 cm<sup>-1</sup> and <sup>1</sup>H-nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H NMR; 500 MHz, JNM-ECZR, JEOL). The degree of polymerization (DP) and number-average molecular weight (M<sub>n</sub>) values were also calculated from the <sup>1</sup>H NMR spectrum using Eqs. (1) and (2) below.

$$DP_x = \frac{I_x \times DP_y \times N_{H_x}}{I_y \times N_{H_y}} \quad (1)$$

$$M_n = (DP_x \times M_0) + M_c \quad (2)$$

where I<sub>x</sub> and N<sub>H<sub>x</sub></sub> are the integral peak and the number of protons, respectively, of the moiety x (unknown DP).

I<sub>y</sub> and N<sub>H<sub>y</sub></sub> are the integral peak and the number of protons, respectively, of the moiety y (known DP).

DP<sub>x</sub> and DP<sub>y</sub> are the degrees of polymerization or repeating units of moiety x and y, respectively.

M<sub>0</sub> is the molecular weight of one repeating unit and

M<sub>c</sub> is the combined molecular weight of the known DP.

Number and weight-average molecular weights (M<sub>n</sub> and M<sub>w</sub>, respectively) and molecular weight distributions (MWD) of nanocapsules were determined using a gel permeation chromatography (GPC) (Water 2414, Water, USA) with two poly(styrene-divinylbenzene) gel columns (Phenogel 5 × 10<sup>3</sup> and 5 × 10<sup>5</sup> Å, 7.8 mm i.d × 30 cm, Phenomenex, USA) connected in series. The flow rate of THF as an eluent was maintained at 1.0 ml/min with a column temperature of 40 °C, and elution was monitored with a refractive index detector. The columns were calibrated with five standard PS samples with molecular weights ranging from 3000 to 300,000 g/mol. Before the measurement, approximately 50 mg of dried nanocapsules were completely dissolved in 5 g of THF (1%wt). They were then filtered before being measured.

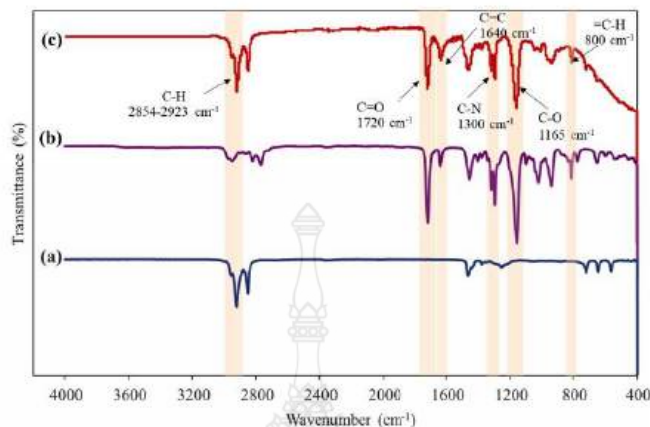


Fig. 1. FTIR spectra of (a) 1-bromododecane, (b) 2-(diethylamino)ethyl methacrylate and (c) QAC<sub>12</sub>.

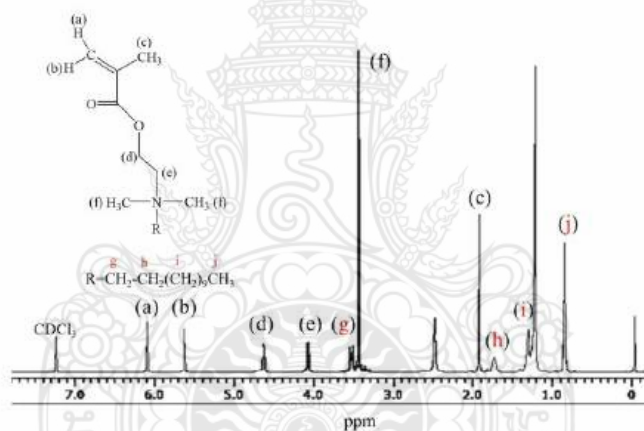


Fig. 2. The <sup>1</sup>H NMR spectrum of QAC<sub>12</sub> monomer.

The nanocapsules' morphology was investigated with transmission electron microscopy (TEM; JEM-1400 Flash, JEOL). The RT27 content (%loading experiment) in the washed nanocapsules with 2-propanol [56] was directly determined with thermogravimetric analysis (TGA; TGA 4000, Perkin-Elmer), using a heating rate of 10 °C/min in the temperature range of 30–550 °C in an N<sub>2</sub> atmosphere. The latent heats of crystallization ( $\Delta H_c$ ) and melting ( $\Delta H_m$ ) and crystallization ( $T_c$ ) and melting ( $T_m$ ) temperatures of RT27 encapsulated in nanocapsules were measured using differential scanning calorimetry (DSC; DSC 4000, Perkin-Elmer) under an N<sub>2</sub> flow with the scanning temperature range and rate of –10–50 °C and 10 °C/min, respectively. To compare the  $\Delta H_c$  and  $\Delta H_m$  of the encapsulated RT27 having different wt% in the capsules and pristine RT27, the  $\Delta H_c$  and  $\Delta H_m$  values were used in the unit of joules per 1 g of encapsulated RT27 (J/g-RT27). They were calculated from the cooling/heating peak areas of the DSC thermogram and RT27 content obtained from TGA analysis using Eq. (3):

$$A = (B/C) \times 100 \quad (3)$$

where A =  $\Delta H_c$  or  $\Delta H_m$  of the encapsulated RT27 in joules per 1 g of RT 27 in a capsule (J/g-RT27), B =  $\Delta H_c$  or  $\Delta H_m$  of the encapsulated RT27 in nanocapsule emulsion obtained from DSC thermogram (J/g-sample) and C = %RT27 in nanocapsule emulsion obtained from TGA thermogram. Thermal cycling was conducted to investigate the nanocapsules' thermal stability. The nanocapsules were repeatedly measured with a DSC under an N<sub>2</sub> flow with the scanning temperature range and rate of –10–50 °C and 10 °C/min, respectively, for 100 cycles.

The % encapsulation efficiency of RT27 was calculated by Eq. (4) using %loading experiment from TGA measurement.

$$\% \text{Encapsulation efficiency} = \frac{\% \text{Loading experiment}}{\% \text{Loading theory}} \times 100 \quad (4)$$

where %loading theory =  $[A/(A+(\% \text{conversion} \times B)/100)] \times 100$ . (A and B are respectively, weights of RT27 and monomer from recipes).

The resulting nanocapsules' number- ( $d_n$ ) and volume- ( $d_v$ ) average diameters can be analyzed with a particle size analysis (Delsa<sup>TM</sup> Nano C,

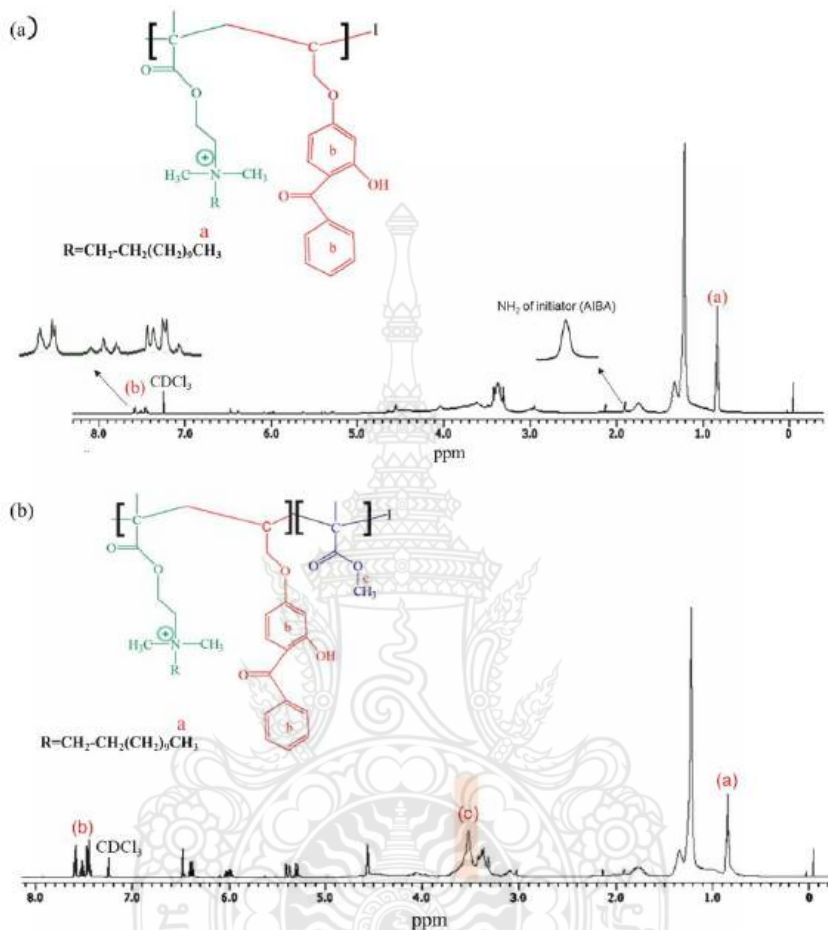


Fig. 3. <sup>1</sup>H NMR spectra of P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I (a) and P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I (b).

Beckman Coulter). The particle surface charge was measured using the Zeta potential technique. The presence of P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I on the nanocapsules' surface was qualitatively measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS; Kratos AXIS Ultra DLD) equipped with monochromated X-ray sources (Al K<sub>α</sub>), base pressure in XPS analysis chamber of  $3 \times 10^{-4}$  Torr. Operating conditions are emission of 10 mA and anode HT of 15 kV. A hemispherical analyzer is positioned at an angle of 180 degrees.

#### 2.6. UV-cured cotton fabric coating

A thermoregulating fabric prototype with polymer nanocapsules was prepared following the UV-cure coating method. The 5 × 5-cm dried cotton cloth was dipped in the prepared nanocapsule emulsion before being pressed with a roller. The cotton fabric was subsequently irradiated with a 20-watt UV lamp (at a  $\lambda = 365$  nm) for 90 min to form a covalent bond of BP substance (from block copolymer on nanocapsule surface) on cotton. The % add-on of nanocapsules was determined by

gravimetry and calculated using Eq. (5):

$$\% \text{ Add-on} = [(A-B)/A] \times 100 \quad (5)$$

where A = dried cotton weight after nanocapsule coating (g) and B = dried cotton weight before coating (g).

The coated fabric's washing fastness was tested following the AATCC method. The residual percentage of the nanocapsules on the cotton was calculated using Eq. (6):

$$\% \text{ Remained nanocapsule} = [(C-D)/C] \times 100 \quad (6)$$

where C = the nanocapsule weight coated on the cotton before washing (g) and

D = the nanocapsule weight coated on the cotton after washing (g).

#### 2.7. Determination of quaternary ammonium group density on cotton

The QA groups on 2.5 × 2.5-cm cotton fabrics coated with nanocapsules at various concentrations were quantified. The coated fabrics



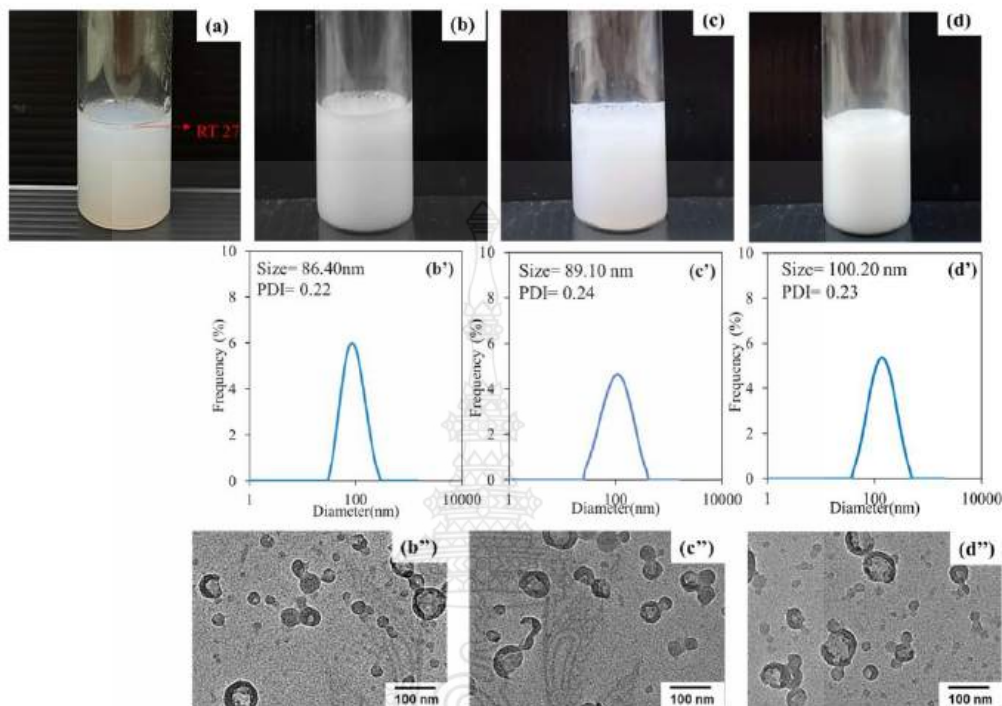


Fig. 4. Emulsion photos (a-d), DLS histograms (b'-d') and TEM micrographs (b''-d'') of PMMA/RT 27 nanocapsules at various ratios of MMA to RT27 (%w/w): 40: 60 (a, a', a''), 50: 50 (b, b', b''), 60: 40 (c, c', c'') and 70: 30 (d, d', d'').

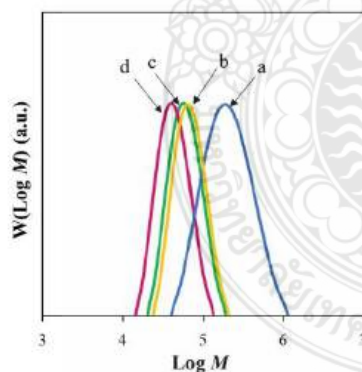


Fig. 5. MWD curves of PMMA/RT 27 nanocapsules produced by miniemulsion polymerization using TTAB (a) and P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I as surfactants at various ratios of MMA to RT27 (%w/w): 50: 50 (b), 60: 40 (c) and 70: 30 (d).

were immersed in a 1% fluorescein (Na salt) solution in distilled water for 10 min. The dye binds to quaternary amino groups [57] but not to tertiary or primary ones. After being rinsed with 20 ml of distilled water for 10 min, the fabric was stirred in 50 ml of 0.25%

cetyltrimethylammonium chloride for 10 min before the addition of 10% of a 100 mM aqueous phosphate buffer, pH 8.0. A UV-visible spectrophotometer (UV-1601, SHIMADZU) was used to measure the resultant aqueous solution absorbance at  $\lambda = 501$  nm [58,59].

### 2.8. Antimicrobial testing

The nanocapsules-coated and plain (control) fabrics were prepared in circles with a diameter of 48 mm and sterilized in an autoclave. The *Staphylococcus epidermidis* and *Corynebacterium glutamicum* bacteria ( $1-2 \times 10^5$  CFU/ml) were prepared and dissolved in 0.85% NaCl solution. In the first step, the 5% nanocapsules-coated fabric was used for the method's validity without bacteria. 1 ml of 0.85% NaCl solution was pipetted and spread over the fabric. Secondly, 1 ml of bacteria was pipetted and spread on the nanocapsules-coated and plain fabrics before being incubated at 37 °C for 18 h. The fabrics in the first and second steps were placed in a sterile wide-mouth flask. A 100 ml of 0.85% NaCl solution was then added and diluted about 10–1000 times. After that, it was spread on a nutrient agar (NA) medium plate and incubated at 37 °C for 24–48 h. Colony count was used to calculate Colony Forming Unit (CFU), and the percentage reduction of bacterial colonies (R) was calculated using Eqs. (7) and (8) below.

$$N = \frac{\sum C}{[(1 \times n_1) + (0.1 \times n_2)]} \times d \quad (7)$$

where N = number of colonies per gram or per milliliter of the sample (CFU/ml).

$\sum C$  = sum of all colonies counted from all petri dishes.



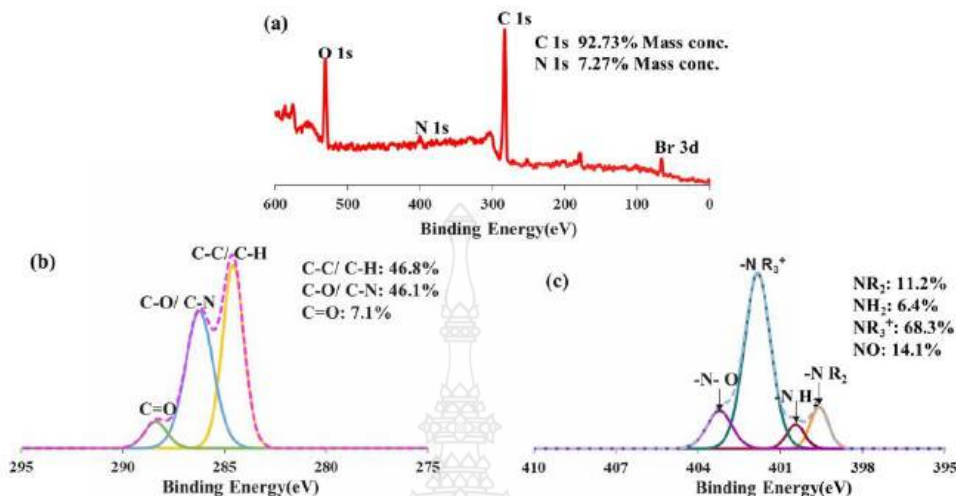


Fig. 6. XPS wide-scan spectrum (a), high-resolution XPS C<sub>1s</sub> (b) and N<sub>1s</sub> (c) spectra of PMMA/RT 27 nanocapsules stabilized with P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I on the nanocapsules surface.

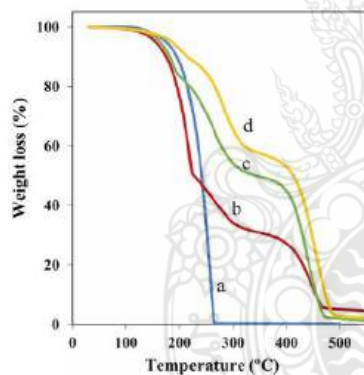


Fig. 7. TGA thermograms of pristine RT27 (a) and encapsulated RT27 in PMMA nanocapsules using various ratios of MMA to RT27 (%w/w): 50: 50 (b), 60: 40 (c) and 70: 30 (d).

Table 4  
The percentages of monomer conversion, loading and encapsulation of RT27 in PMMA nanocapsules.

MMA:RT27	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
	Experiment <sup>a</sup>	Calculation <sup>b</sup>	
40:60	-	-	-
50:50	67	71	94
60:40	49	62	79
70:30	41	45	91

<sup>a</sup> TGA.

<sup>b</sup> Calculation using the following equation: %Loading =  $[A/(A + (\%conversion \times B)/100)] \times 100$ . Where A and B are respectively, weights of RT27 and monomer from recipes

$D_1$  = number of colonies in the petri dish counted at the first dilution level.

$D_2$  = number of colonies in the petri dish counted at the next dilution level.

$d$  = first dilution level of colony count

$$R = \frac{N_0 - N_{18}}{N_0} \times 100 \quad (8)$$

where R = percentage reduction of bacterial colonies.

$N_{18}$  = number of bacterial colonies counted from nanocapsules coated fabric incubated at a temperature of 37 °C for 18 h.

$N_0$  = number of bacterial colonies counted from nanocapsules coated fabrics with zero contact time.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Preparation of quaternary ammonium monomer

QAC<sub>12</sub> was first synthesized in the reaction of BDC and DMAEMA. The chemical structure of QAC<sub>12</sub> (Fig. 1c) was characterized by FTIR spectroscopy, compared to BDC and DMAEMA, as Fig. 1a and b show, respectively. The absorbance at 1720 cm<sup>-1</sup> was observed as the characteristic of -C=O-, the peak at 1640 cm<sup>-1</sup> corresponded to the vibration of the C=C bond and the peak at 800 and 2923–2854 cm<sup>-1</sup> occurred due to the asymmetric stretching vibration of -CH<sub>3</sub> and -CH<sub>2</sub>- groups. The absorption peaks' positions at 1165 and 1300 cm<sup>-1</sup> were attributed to the structure of -C-O- and -C-N-, respectively. All these results indicate that QAC<sub>12</sub> was successfully synthesized.

<sup>1</sup>H NMR was performed to confirm the formation of the QA monomer as the data in Fig. 2 show. All of the protons can be attributed to the expected signals, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 6.16 (1 H, a), 5.63 (1 H, b), 1.91 (3 H, c), 4.63 (2 H, d), 4.07 (2 H, e), 3.44 (6 H, f), 3.53 (2 H, g), 1.81 (3 H, h), 1.21–1.72 (18 H, i) and 0.84 (3 H, j).

#### 3.2. Preparation of P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I as a polymerizable surfactant

The synthesized QAC<sub>12</sub> monomer was used to prepare P(QAC<sub>12</sub>-

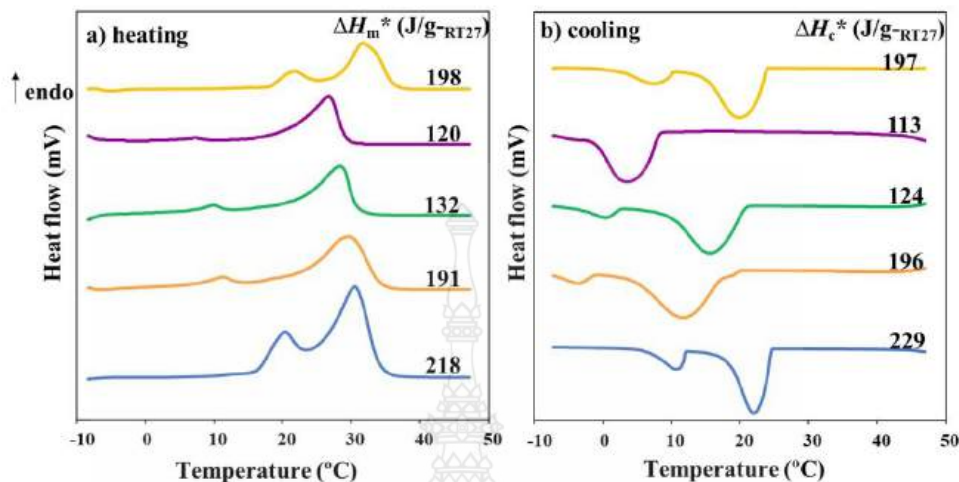


Fig. 8. DSC thermograms of pristine RT27 (—), PMMA/RT27 nanocapsules produced by miniemulsion polymerization using TTAB (—) and P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-1 as surfactants at various ratios of MMA to RT27 (%w/w): 50: 50 (—), 60: 40 (—) and 70: 30 (—).

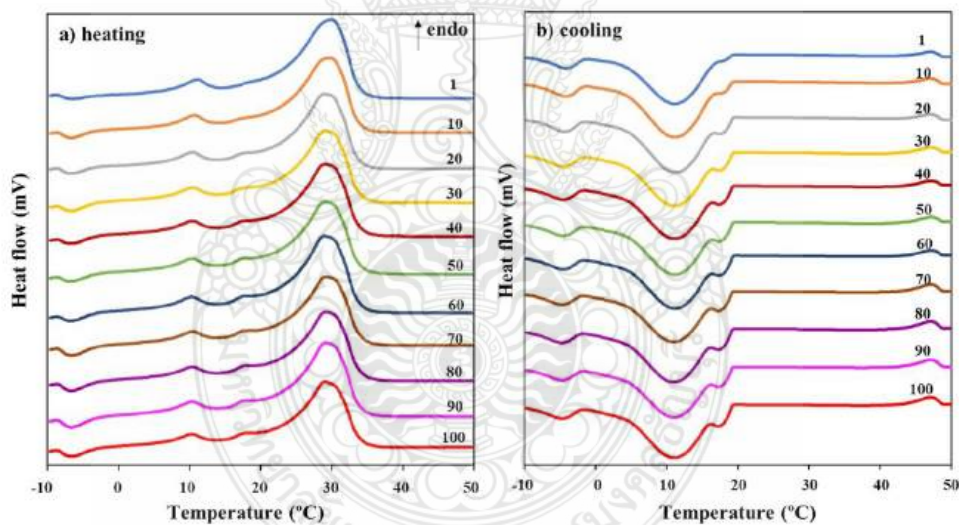


Fig. 9. DSC thermograms of the thermal cycling study of PMMA/RT27 (50: 50) nanocapsules for 100 cycles.

BP)-1 as a first block at a 4: 1 ratio of QAC12 to BP. A high % conversion (approximately 97%) was obtained. <sup>1</sup>H NMR measurement was used to determine the Mn of the purified P(QAC12-BP)-1. All of the protons can be attributed to the expected signals, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 0.84 (3 H, a), 7.52 (8 H, b) and NH<sub>2</sub> 1.90 (2 H). Mn calculated from the <sup>1</sup>H NMR spectrum (Fig. 3a) using Eqs. (1) and (2) was 5,663 g/mol. After adding MMA, the characteristic signal of MMA was observed at 3.50 (3 H, c) together with 0.85 (3 H, a) and 7.53 (8 H, b) of QAC12 and BP, respectively, as Fig. 3b shows and Mn increased to 12,224 g/mol. These results confirmed the successful preparation of P(QAC12-BP)-b-PMMA-1

for use as a polymerizable surfactant. Because of quaternary ammonium's strong positive nature in QAC12 units, it would efficiently act as a cationic surfactant to stabilize the nanocapsules. Moreover, the consisting of BP unit, which is a UV-curable substance, is beneficial for the UV-cure coating of the prepared nanocapsules on the substrates [34].

### 3.3. Preparation of polymer nanocapsules encapsulated RT27

The miniemulsion polymerization offers the possibility for the encapsulation of various materials into polymeric nanoparticles or

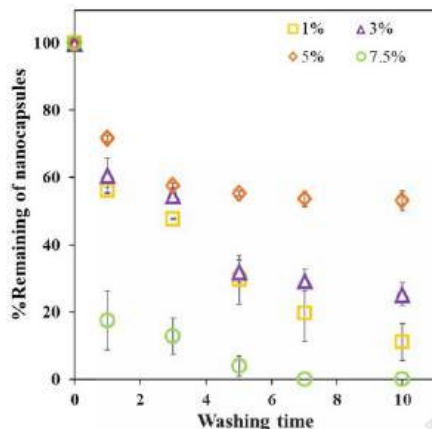


Fig. 10. Washing-durability testing of PMMA/RT27 nanocapsule-coated fabrics at various nanocapsule concentrations.

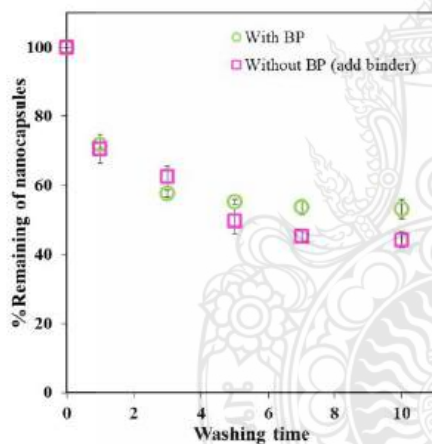


Fig. 11. Washing-durability testing of PMMA/RT27 nanocapsule-coated fabrics with UV-initiated curing and pad-dry-curing with a binder.

nanocapsules. The generated monomer droplets can act as individual nanoreactors suitable for the encapsulation process. Before mini-emulsification, the soluble compound must be entirely dissolved in the monomer phase. The polymerization takes place in monomer droplets to entrap the existing compound. The formation of one particle ideally derives from the nucleation of one droplet with approximately equal surface area [60]. The droplet size mainly depends on the type and the amount of surfactant used in the system [61]. The hydrophobicity of the encapsulated compounds influences the encapsulation efficiency and nanocapsule morphology. The encapsulation of a highly hydrophobic compound, such as paraffin wax, leads to high encapsulation efficiency due to the high retaining ability of such compounds in the monomer droplets.

The MMA:RT27 ratios at 40:60, 50:50, 60:40 and 70:30 (%w/w) were studied to prepare stable nanocapsules with high %loading. At a

ratio of 40:60, the polymer nanocapsules could not be prepared. Because of the large amount of RT27, the polymer shell could not completely envelop RT27, as RT27's oil layer indicates in Fig. 4a. When the monomer ratio was increased, the nanocapsules encapsulated RT27 were successfully fabricated (Fig. 4b-d). The spherical core-shell nanocapsules approximately < 100 nm in size were clearly observed by TEM (Fig. 4b'-d'). A quite larger particles (average diameters approximately 90-100 nm) were found for the nanocapsules measured in an emulsion state (Fig. 4b'-d') with high positive surface charges of +69, +80 and +69 mV for 50:50, 60:40 and 70:30, respectively, derived from the QAC<sub>12</sub> unit. These values indicated the presence of P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I, which was embedded at nanocapsule surfaces. Because of its high positive charge ( $\geq 30$  mV), it efficiently acted as a cationic surfactant to produce the stable milky emulsions in all conditions, as Fig. 4b-d show. Moreover, the PMMA-I second block would disperse in the oil droplet and be partially further polymerized with MMA via the *ITP* mechanism, resulting in strong stabilization of the nanocapsules. The GPC results supported this assumption. The fabricated polymer nanocapsules using P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I as a polymerizable surfactant presented much lower Mn (~49,000-75,000) and narrower MWDs at all ratios than those using TTAB (~240,000) as a conventional surfactant, as Fig. 5 shows. As known, the *ITP* has a smaller molecular weight and MWD than those of the conventional radical polymerization [62-64]. The control and living natures of polymers using polymerizable surfactant might be obtained via the *ITP* mechanism. The P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I chains located at monomer droplet/nanocapsule surfaces were further polymerized with MMA to form a PMMA polymer shell. As a result, a strong stabilization effect to form stable nanocapsules was gained.

XPS was used to confirm the coverage of P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I on PMMA/RT27 nanocapsule surfaces, as Fig. 6 shows. The wide-scan XPS spectrum (Fig. 6a) of PMMA/RT27 nanocapsules containing P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I exhibited C, N and O signals at 284, 400 and 532 eV, respectively. The C1s peak can be curve-fitted into three peaks (Fig. 6b) according to C-C/C-H (~284 eV), C-O/C-N (~286 eV) and C=O (~289 eV) [37,65]. In addition, the N1s signal was analyzed. The N1s peak can be curve-fitted into four peaks (Fig. 6c) according to -N-R<sub>2</sub> (~399 eV), -NH<sub>2</sub> (~400 eV), -N-R<sub>3</sub> (~402 eV) and -N-O (~403 eV) [37,65]. The observed C-N and -N-R<sub>3</sub> peaks indicated the presence of QAC<sub>12</sub> on the nanocapsule surfaces, which accorded well with the previous results.

The TGA was used to determine the decomposition of the nanocapsules. In Fig. 7, TGA thermograms consisted of two decomposition steps corresponding to the encapsulated RT27 and the polymer shell, respectively. These results confirmed the success of the preparation of nanocapsules encapsulated RT27. The RT27 contents or %loading directly obtained from TGA thermograms increased with fed RT27 compositions, as Table 4 shows. Moreover, it is noticeably observed that the decomposition temperatures of the encapsulated RT27 were higher than that of the pristine one and increased with the polymer shell contents due to the encapsulation effect. As previously mentioned, the nanoencapsulation of highly hydrophobic substances by miniemulsion polymerization leads to high encapsulation efficiency [60]. The %encapsulations of RT27 were high approximately 94%, 79% and 91%, respectively, for the monomer to RT27 ratios of 50:50, 60:40 and 70:30.

The latent heat values in the unit of J/g<sub>RT27</sub> calculated from DSC thermograms (Fig. 8) showed that  $\Delta H_m$  and  $\Delta H_c$  of the encapsulated RT27 were lower than those of the pristine ones. Moreover, they were reduced with the increase of polymer compositions. Based on internal phase separation mechanism, the incomplete phase separation of polymer shell and paraffin waxes cores, such as HD, OD and RT27, reduced the latent heats of the encapsulated waxes as previously reported [56, 66-68]. It seemed that lower-molecular-weight polymer chains are more miscible with RT27 cores than the higher-molecular-weight chains, leading to the incomplete phase separation. Therefore, the  $\Delta H_m$  and  $\Delta H_c$



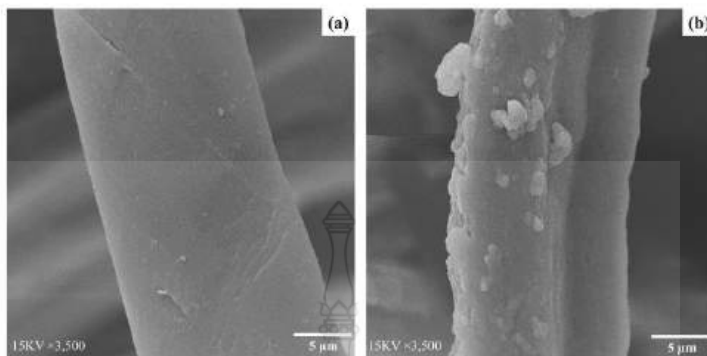


Fig. 12. SEM micrograms of plain (a) and 5% nanocapsule-coated cotton fabrics (b).

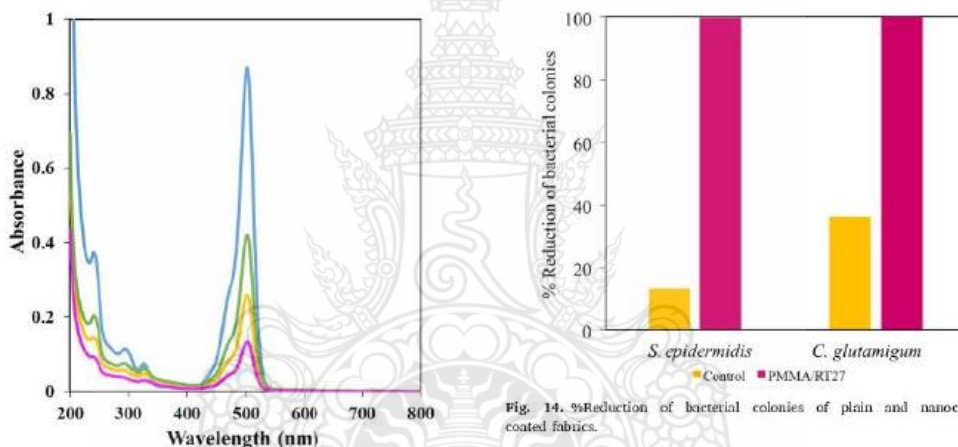


Fig. 13. Absorbance spectra of remaining fluorescein on cotton fabrics coated with nanocapsules at various concentrations (—)1, (---)3, (---)5, and (---) standard at 4 ppm.

of the encapsulated RT27 decreased with Mn according to the Mn values of polymer nanocapsules shown in Fig. 5. Based on high loading as well as encapsulation efficiency and latent heats of the encapsulated RT27, the nanocapsules prepared at the MMA: RT27 ratio of 50: 50 was selected for further study. The thermal stability of nanocapsules was also investigated by thermal cycling testing for 100 cycles continuously. The  $\Delta H_m$  and  $\Delta H_c$  values of the encapsulated RT27 were quite constant throughout 100 heating/cooling cycles, indicating their thermal stability shown in Fig. 9.

### 3.4. UV-cure cotton fabric coating

The UV-cured coating on cotton fabric was accomplished using a 20-watt UV lamp for 90 min with nanocapsule concentrations of 1%, 3%, 5%, and 7.5%wt. The percentages add-on were not significantly different (approximately 14–17%). The percentage of remaining nanocapsules gradually decreased with washing times. It was found that 5% wt capsules was the maximum concentration to strongly coated with the

Fig. 14. %Reduction of bacterial colonies of plain and nanocapsule-coated fabrics.

greatest washing durability. When the capsule concentration was increased to 7.5%wt, the washing durability in terms of %remaining nanocapsules drastically decreased, as Fig. 10 shows, indicating the excess amount of nanocapsules on fabrics. At low nanocapsules concentration, when the coated area of nanocapsules is lower than the total surface area of fabrics, all well-distributed nanocapsules can be mono-layer coated and strongly UV-cured on fabrics. In contrast, at high nanocapsule concentration, the high density of the nanocapsule on the same total surface area of fabrics may cause some agglomeration or multiple-layer coating. As a result, UV light curing efficiency of nanocapsules with fabrics is decreased resulting in the washing off of the excess nanocapsules.

As previously mentioned, with the existence of BP, which is a UV-curable substance, in the polymerizable surfactant located at nanocapsule surfaces the self-coating of nanocapsules was performed with UV irradiation without the additional binder. To confirm this assumption, percentages add-on and remaining of nanocapsules prepared using P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I and TTAB (add 0.01%wt binder of total) were compared. A similar %add on at approximately 14% was obtained. However, greater washing durability for ten washing times in the case of nanocapsules containing BP than using binder was observed, as Fig. 11 shows. These results indicate that the nanocapsules stabilized with P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I were self-coated on fabrics by UV irradiation via

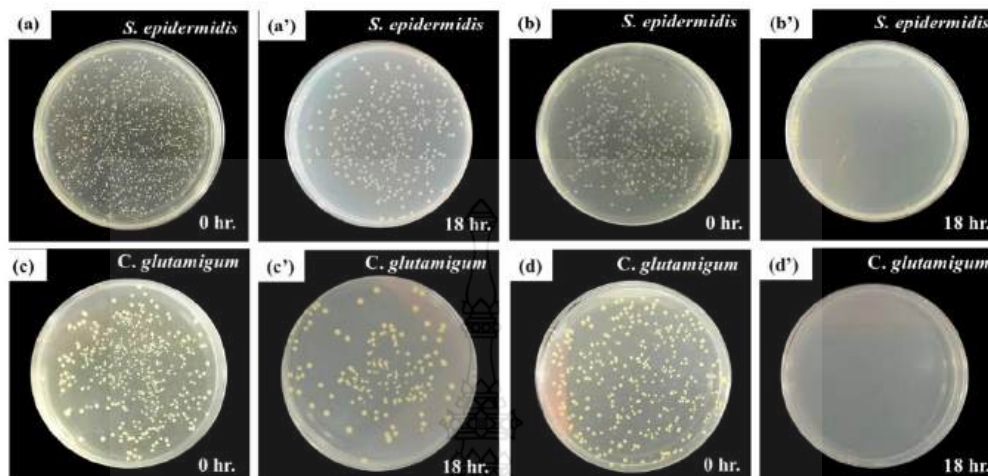


Fig. 15. Reduction of bacterial colonies of plain at 0 (a, c) and 18 (a', c') hours and nanocapsule-coated fabrics at 0 (b, d) and 18 (b', d') hours.

covalent bonding [34]. Because of the strong interaction, after the excess amount of nanocapsules was washed in the first washing, the number of remaining nanocapsules, which were strongly bonded with fabrics, remained constant until the tenth wash. In contrast, %remaining nanocapsules gradually decreased for nanocapsules coated with binder. Fig. 12 confirms the successful coating of nanocapsules. It can be seen that the nanocapsule-coated cotton fabrics exhibited rough surface compared to the smooth surface of plain fabrics. This indicated the presence of polymer nanocapsules adhered to the fabrics.

Because the QA group acts as a permanent antimicrobial agent, its quantity directly correlated with the coated fabrics' antimicrobial activity. Then, the densities of the QA groups on cotton coated with nanocapsule concentrations of 1%, 3% and 5% were determined. The absorbances of fluorescein bound with QA groups were measured with a UV-visible spectrophotometer (Fig. 13). The QA group densities were  $0.07 (\pm 0.01)$ ,  $0.14 (\pm 0.02)$  and  $0.20 (\pm 0.09) \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ , respectively, at the concentrations of 1%, 3% and 5%. The amount of the QA group increased with the capsule concentration. These results confirmed the QA group's presence on the coated cotton fabrics.

### 3.5. Antimicrobial performance

The quantitative method was used for determining the bactericidal efficacy of plain and 5% nanocapsule-coated cotton fabrics. The representative bacteria on human skin as *S. epidermidis* and *C. glutamigum* were used. In the case of *S. epidermidis*, counted bacterial at 0 h of nanocapsules-coated and plain fabrics were  $7.70 \times 10^5$  and  $1.52 \times 10^5$  (CFU/ml) and reduced to  $2.67 \times 10^2$  and  $1.32 \times 10^3$  (CFU/ml), respectively, at 18 h. The reduced bacterial colonies were significantly different at 100% and 13%, respectively, for nanocapsule-coated and plain fabrics, as Figs. 14 and 15 show. Similar results were observed in the case of *C. glutamigum*. The counted bacteria at 0 h of nanocapsule-coated and plain fabrics were  $1.92 \times 10^5$  and  $1.59 \times 10^4$  (CFU/ml) and reduced to  $3.30 \times 10^1$  and  $1.01 \times 10^4$  (CFU/ml), respectively, at 18 h. The percentages of bacterial colonies reduction were 100% and 36%, respectively. It is clearly seen that nanocapsules-coated fabric presented excellent antibacterial activity as no viable bacteria were detected whereas the plain fabric is slightly effective against bacteria, presumably due to the entrapment of some bacteria within the cotton fibers [58].

These results indicated that the prepared PMMA/RT 27 nanocapsules stabilized with P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-1 as a polymerizable surfactant coated on fabric displayed high antimicrobial performance caused by QAC<sub>12</sub> unit at nanocapsule surfaces.

### 4. Conclusions

The PMMA nanocapsules having thermal-energy-storage and antimicrobial properties were fabricated by miniemulsion polymerization using P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-1 as a multifunctional polymerizable surfactant. The high colloidal stable spherical nanocapsules approximately 50 nm in size with highly positive surface charges of  $\geq +70$  mV derived from QAC<sub>12</sub> unit were formed. The QA group of the QAC<sub>12</sub> distributed on the nanocapsule surface play an important role as a cationic surfactant and antimicrobial agent. Moreover, the PMMA-1 second block dispersed in the oil droplet was partially further polymerized with MMA via the ITP mechanism, resulting in the obtained polymer's control and living nature. As a result, a strong stabilization effect to form stable nanocapsules was achieved. High RT27 loading and encapsulation-efficient PMMA nanocapsules were produced. A MMA: RT27 ratio of 50: 50 presented high latent heats and thermal cycling stability of the encapsulated RT27 similar to those of the pristine ones. The nanocapsules were self-coated on cotton fabrics by UV irradiation without the additional binder. Due to the existence of BP units in the polymerizable surfactant located at nanocapsule surfaces, they were strongly bonded with cotton, giving it a greater washing durability than that using an external binder. The coated fabrics exhibited effective antimicrobial properties against *S. epidermidis* and *C. glutamigum*. Therefore, the fabricated PMMA/RT27 nanocapsules are well suited for high-performance thermoregulating and antimicrobial clothes.

### CRedit authorship contribution statement

**Naluphon Prateepmaneearak**: Visualization, Investigation, Writing – original draft. **Amorn Chaiyasat**: Conceptualization, Investigation, Writing – review & editing. **Dolnapa Kaewpa**: Writing – review & editing. **Preeyaporn Chaiyasat**: Conceptualization, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing, Validation.



### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Data Availability

No data was used for the research described in the article.

### Acknowledgments

This work was supported by Research and Researchers for Industries (RRI), National Research Council Thailand (NRCT) and Nokaviv Chem. Co., Ltd. (MSD6210056) given to N. P. and P. C, partly supported by Reinvesting University Project (RMUTT) 2022, Office of the Ministry of Higher Education, Science, Research and Innovation, Thailand Science Research and Innovation. The authors also thank RMUTT Central Lab, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi for facility support.


### References

- [1] L. Sánchez, P. Sánchez, A. de Lucas, M. Carmona, J.F. Rodríguez, Microencapsulation of PCMs with a polystyrene shell, *Colloid Polym. Sci.* 295 (2007) 1377–1385.
- [2] P. Zhang, Z.W. Ma, R.Z. Wang, An overview of phase change material (PCM) based MPCs and CHS, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 590–614.
- [3] L. Sánchez-Silva, J.F. Rodríguez, A. Romero, A.M. Bouregueya, M. Carmona, P. Sánchez, Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerization, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 216–222.
- [4] A. Kumar, S.R. Shukla, A review on thermal energy storage unit for solar thermal power plant application, *Energy Procedia* (2015) 462–469.
- [5] S. Jegaratheswaran, S.D. Pohekar, Performance enhancement in latent heat thermal storage system: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 2255–2244.
- [6] Y. Shin, D.I. Yoo, K. Son, Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated phase change materials (PCM), II. Preparation and application of PCM microcapsules, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2005) 3005–3010.
- [7] S.S. Deveci, G. Basal, Preparation of PCM microcapsules by complex coacervation of silk fibroin and chitosan, *Colloid Polym. Sci.* 287 (2009) 1455–1467.
- [8] E. Onder, N. Sarier, E. Cimen, Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabric, *Thermochim. Acta* 467 (2007) 63–72.
- [9] N. Sarier, E. Onder, The manufacture of microencapsulated phase change materials suitable for the design of thermally enhanced fabrics, *Thermochim. Acta* 452 (2007) 149–160.
- [10] S. Alay, F. Göde, C. Allan, Synthesis and thermal properties of poly(*n*-butyl acrylate)/*n*-hexadecane microcapsules using different cross-linkers and their application to textile fabrics, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 2821–2829.
- [11] D.P. Colvin, Y.G. Bryant, Protective Clothing Containing Encapsulated Phase Change Materials, American Society of Mechanical Engineers, BioIngeniería Division (Publication) BED, 1998, pp. 123–132.
- [12] L. Sánchez-Silva, J.F. Rodríguez, A. Romero, P. Sánchez, Preparation of coated thermo-regulating textiles using Rubiheim-T31 microcapsules, *J. Appl. Polym. Sci.* 124 (2012) 4909–4916.
- [13] P. Sánchez, M.V. Sánchez-Fernández, A. Romero, J.F. Rodríguez, L. Sánchez-Silva, Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules, *Thermochim. Acta* 499 (2010) 16–21.
- [14] S. Namwong, M.Z. Ismail, S. Noppalit, P. Tangboonboonrat, P. Chaiyasant, A. Chaiyasant, Encapsulation of octadecane in poly(divinylbenzene-co-methyl methacrylate) using phase inversion emulsification for droplet generation, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* 53 (2016) 11–17.
- [15] D. Supattanaso, S. Promdison, S. Thipait, W. Boontung, P. Chaiyasant, A. Chaiyasant, Poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane for use as a heat storage material: influence of microcapsule size and monomer/octadecane ratio, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 51 (2012) 1167–1172.
- [16] X. Zhao, S. Zhou, M. Chen, L. Wu, Effective encapsulation of Sudan black B with polystyrene using miniemulsion polymerization, *Colloid Polym. Sci.* 297 (2009) 909–977.
- [17] C. Zhang, H. Huang, W. Guo, T. Ma, Y. Deng, Encapsulation of methyl violet dyes with polystyrene using double miniemulsion technique, *Mater. Express* 11 (2021) 174–180.
- [18] A.P. Cordeliro, P.E. Feuser, P.H.H. Araújo, C. Sayer, Encapsulation of magnetic nanoparticles and capsaicin oil in poly(methyl methacrylate) nanoparticles via miniemulsion polymerization for biomedical application, *Macromol. Symp.* 394 (2020).
- [19] M. Takasu, H. Kawaguchi, Preparation of colored latex with polystyrene shell by miniemulsion polymerization, *Colloid Polym. Sci.* 283 (2005) 805–811.
- [20] T.K. Carniel, P. Fagundes, A.C. Vivian, L.L. Silva, M. Zmetti, F. Dalcanton, J.M. De Mello, M.A. Fiori, Application of the polycaprolactone polymer for the encapsulation of geraniol: evaluation of the efficiency and stability, *J. Polym. Eng.* 41 (2021) 460–489.
- [21] K. Son, D.I. Yoo, Y. Shin, Fixation of vitamin E microcapsules on dyed cotton fabric, *Chem. Eng. J.* 239 (2014) 284–289.
- [22] M. Lachowicz, G. Jodrinovic, U.S. Ehsini, Properties of polypropylene fibres with incorporated microcapsules, *Acta Chim. Slov.* 51 (2004) 699–715.
- [23] G.H. Xue, L.Y. Deng, S.T. Jia, P.B. Wei, Fabrication of superhydrophobic aromatic cotton fabrics, *RSC Adv.* 6 (2016) 107364–107369.
- [24] G. McDonnell, A.D. Russell, Antiseptics and disinfectants: activity, action, and resistance, *Clin. Microbiol. Rev.* 12 (1999) 147–179.
- [25] J.A. Armstrong, E.J. Froelich, Inactivation of viruses by benzalkonium chloride, *Appl. Microbiol.* 12 (1964) 132–137.
- [26] T. Ravikumar, H. Murata, R.R. Koepsel, A.J. Russell, Surface-active antifungal polyquaternary amine, *Biomacromolecules* 7 (2006) 2762–2769.
- [27] J. Haldar, D. An, L.A. De Clamfegosa, J. Chen, A.M. Kilbanov, Polymeric coatings that inactivate both influenza virus and pathogenic bacteria, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103 (2006) 17667–17671.
- [28] D. Botequim, J. Maia, M.M.F. Lino, L.M.F. Lopes, P.N. Simões, L.M. Ilharco, I. Ferreira, Nanoparticles and surfaces presenting antifungal, antibacterial and antiviral properties, *Langmuir* 28 (2012) 7646–7656.
- [29] N.M. Milevic, J. Wang, K. Lewis, A.M. Kilbanov, Immobilized N-alkylated polyethylenimine avidly kills bacteria by rupturing cell membranes with no resistance developed, *Biotechnol. Bioeng.* 90 (2005) 715–722.
- [30] V.P. Dhende, S. Sasanani, D.M. Jones, I.R. Hardin, J. Locklin, One-step photochemical synthesis of permanent, non-leaching, ultrathin antimicrobial coatings for textiles and plastics, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 2830–2837.
- [31] J. Huang, R.R. Koepsel, H. Murata, W. Wu, S.B. Lee, T. Kowalewski, A.J. Russell, K. Matyjaszewski, Nonleaching antibacterial glass surfaces via “grafting onto”: the effect of the number of quaternary ammonium groups on biocidal activity, *Langmuir* 24 (2008) 6785–6795.
- [32] J. Yavrin, J. Guo, J. Locklin, Durable defense: robust and varied attachment of non-leaching poly“onium” bactericidal coatings to reactive and inert surfaces, *Chem. Commun.* 50 (2014) 9433–9442.
- [33] J. Guo, N.E. Huddleston, E.M. White, J. Pant, H. Handa, J. Locklin, Surface grafted antimicrobial polymer networks with high abrasion resistance, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2 (2016) 1160–1170.
- [34] L. Phairathum, P. Ngerachulkin, D. Kawpa, P. Chaiyasant, A. Chaiyasant, UV-activated coating polymer particle containing quaternary ammonium for antimicrobial fabrics, *Colloid Polym. Sci.* 300 (2022) 351–364.
- [35] R. Kügler, O. Bouloussa, F. Rondelez, Evidence of a charge-density threshold for optimum efficiency of biocidal cationic surfaces, *Microbiology* 151 (2005) 1341–1348.
- [36] O. Kuznetsova, S. Hakobyan, R. Rukh, J. Gault, D. Barbero, M. Ramstedt, The surface charge of anti-bacterial coatings alters motility and biofilm architecture, *Biosci. Sci.* 1 (2019) 830–842.
- [37] R. Chen, T. Li, Q. Zhang, Z. Ding, P. Ma, S. Zhang, M. Chen, W. Dong, W. Ming, Design of polyacrylate-styrene antimicrobial films via one-step UV curing, *New J. Chem.* 41 (2017) 9762–9769.
- [38] J.C. Tiller, Antimicrobial surfaces, *Adv. Polym. Sci.* (2010) 193–217.
- [39] H. Han, J. Wu, C.W. Avery, M. Minstani, X. Jiang, M. Kamigaito, Z. Chen, C. Xi, K. Kuroda, Immobilization of amphiphilic polyelectrolytes by catechol functionality for antimicrobial coatings, *Langmuir* 27 (2011) 4010–4019.
- [40] B. Gerthsen, H.C. Van Der Mei, F. Klatter, P. Nieuwenhuis, H.J. Busscher, In vitro and in vivo antimicrobial activity of covalently coupled quaternary ammonium silane coatings on silicone rubber, *Biomaterials* 23 (2002) 1417–1423.
- [41] N. Kaminska, U. Eitner, P. Chaiyasant, A. Chaiyasant, Multifunctional polymer particles containing quaternary ammonium for antimicrobial particulate surfaces and decontamination, *ACS Appl. Polym. Mater.* 3 (2021) 3949–3959.
- [42] J.H.H. Oortgiesen, K.J.D.A. Buijzen, H.J. Busscher, B.F.A.M. Van Der Laan, H.C. Van Der Mei, Effects of quaternary ammonium silane coatings on mixed fungal and bacterial biofilms on tracheostomy shunt prostheses, *Appl. Environ. Microbiol.* 72 (2006) 3673–3677.
- [43] M. Chandra, J. Barakat, R. Rybicka, Nanoparticles of quaternary ammonium polyethylenimine derivatives for application in dental materials, *Polymers* 12 (2020) 1–30.
- [44] P. Nechita, E. Bocu, G. Purfano, R.M. Dinco, T. Balan, Antimicrobial coatings based on thiosulfonate derivatives and quaternary ammonium salts for packaging paper applications, *Cellul. Chem. Technol.* 49 (2015) 625–632.
- [45] K. Choi, G. Cho, P. Kim, C. Cho, Thermal storage/release and mechanical properties of phase change materials on polyester fabrics, *Text. Res. J.* 74 (2004) 292–296.
- [46] H. Chung, G. Cho, Thermal properties and physiological responses of vapor-permeable water-repellent fabrics treated with microcapsule-containing PCMs, *Text. Res. J.* 74 (2004) 571–575.
- [47] M.S. Tounsi, S. Alay Alkay, Investigation of tactile comfort properties of the fabrics treated with microcapsules containing phase change materials (PCMs microcapsules), *J. Text. Inst.* 107 (2016) 1203–1212.
- [48] S. Alay, C. Allan, F. Göde, Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/*n*-hexadecane microcapsules using different cross-linkers and their application to some fabrics, *Thermochim. Acta* 518 (2011) 1–6.
- [49] C. Allan, S.A. Alkay, R.A. Anayurt, Synthesis of poly(methyl methacrylate-co-acrylic acid)/*n*-icosane microcapsules for thermal comfort in textiles, *Text. Res. J.* 85 (2015) 2051–2058.

- [50] A.S. Correia, R.F.A. Teixeira, A. Beirão, R. Vaz Vieira, M.M. Figueiredo, M.H. Gil, Preparation of acrylic based microcapsules using different reaction conditions for thermo-regulating textiles production, *Eur. Polym. J.* 93 (2017) 33–43.
- [51] S. Jantang, P. Chaiyasat, High performance poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene) microcapsule encapsulated heat storage material for thermoregulating textiles, *Fibers Polym.* 19 (2018) 2039–2048.
- [52] J. Gao, E.M. White, Q. Liu, J. Lorkho, Evidence for the phospholipid sponge effect as the biocidal mechanism in surface-bound polyquaternary ammonium coating with variable cross-linking density, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 7745–7751.
- [53] R. Toomey, D. Freidank, J. Rübke, Swelling behavior of thin, surface-attached polymer networks, *Macromolecules* 37 (2004) 882–887.
- [54] D. Crespy, A. Mezayenovich, K. Landfester, Synthesis of polymer particles and microcapsules stabilized with PEO/PPO containing polymerizable surfactants in miniemulsion, *Colloid Polym. Sci.* 284 (2006) 760–767.
- [55] A. Guyot, Polymerizable surfactants, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1 (1996) 560–566.
- [56] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, A. Chaiyasat, Do encapsulated heat storage materials really retain their original thermal properties? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1053–1059.
- [57] J.W. Ledbetter, J.R. Bovey, Spectrophotometric determination of the critical micelle concentration of some alkyltrimethylbenzylammonium chlorides using fluorescein, *Anal. Chem.* 41 (1969) 1345–1347.
- [58] B.B. Hsu, A.M. Kilbanov, Light-activated covalent coating of cotton with bactericidal hydrophobic polycation, *Biomacromolecules* 12 (2011) 6–9.
- [59] J.C. Tiller, C.J. Liao, K. Lewis, A.M. Kilbanov, Designing surfaces that kill bacteria on contact, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 98 (2001) 5901–5905.
- [60] P.A. Lovell, F.J. Schueh, Fundamentals of emulsion polymerization, *Biomacromolecules* 21 (2020) 4396–4441.
- [61] K. Landfester, C.K. Weiss, Encapsulation by miniemulsion polymerization, *Adv. Polym. Sci.* (2010) 1–49.
- [62] A. Chaiyasat, S. Sue-eng, L. Bilion, M. Okubo, P. Chaiyasat, Emulsion iodine transfer polymerization of nearly uniform submicrometer-sized polystyrene particles, *Polym. Int.* 71 (2022) 192–200.
- [63] S. Sue-eng, T. Boonchuweong, P. Chaiyasat, M. Okubo, A. Chaiyasat, Preparation of stable poly(methacrylic acid)-b-polystyrene emulsion by surfactant-free emulsion iodine transfer polymerization (emulsion ITP) with self-assembly nucleation, *Polymer* 110 (2017) 124–130.
- [64] J. Panuwat, A. Chaiyasat, Innovative and high performance synthesis of microcapsules containing methyl anthranilate by microemulsion iodine transfer polymerization, *Polym. Int.* 66 (2017) 1921–1927.
- [65] G. Zain, M. Bocková, K. Mosnicková, J. Dehániová, A. Opalková Šiková, M. Micauli, A. Tselisová, P. Matúš, J. Moosáček, Antibacterial cotton fabric prepared by surface-initiated photochemically induced atom transfer radical polymerization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate with subsequent quaternization, *Polym. Chem.* 12 (2021) 7073–7084.
- [66] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, A. Chaiyasat, Innovative synthesis of high performance poly(methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by microemulsion iodine transfer polymerization (mi ITP), *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 157 (2016) 996–1003.
- [67] S. Nuanwang, S. Noppalit, M. Okubo, S. Moosungun, P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, Latent heat enhancement of paraffin wax in poly (divinylbenzene-co-methyl methacrylate) microcapsule, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 54 (2015) 779–785.
- [68] P. Chaiyasat, M.Z. Islam, A. Chaiyasat, Preparation of poly (divinylbenzene) microencapsulated octadecane by microemulsion polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification, *RSC Adv.* 3 (2013) 10282–10297.








## Preparation of antibacterial heat storage nanocapsules for thermoregulating textiles

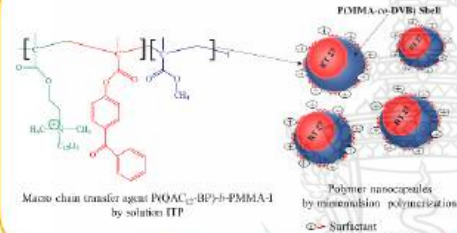
Nalabhen Prateepmanee<sup>1,2</sup>, Amorn Chaiyaso<sup>1,2</sup>, Preyasree Chaiyaso<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand  
<sup>2</sup>Advanced Materials Design and Development Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand



### Abstract

The polymethyl methacrylate-co-divinyl benzene (PMMA-co-DVB) nanocapsules having both thermal energy storage and antibacterial properties were fabricated by miniemulsion polymerization. The nanocapsules containing Rubitherm<sup>®</sup>27 (RT 27), a heat storage or phase change materials, as a core were prepared using P(MMA-co-DVB) as a shell. Poly(2-methacryloyloxy dodecyl dimethyl ammonium chloride-4-methacryloyloxy benzophenone-*block*-polymethyl methacrylate-iodide) (P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I) was simultaneously used as a surfactant and antibacterial substance. The prepared block copolymer exhibited effective antibacterial property for both *E. Coli* and *S. aureus*. The spherical nanocapsules with approximately 100 nm were obtained. Because of their highly positive charge (+70 mV) from the quaternary ammonium group of the QAC<sub>12</sub> segment distributed on the nanocapsule surface, high stable colloidal nanocapsules were formed. The melting and crystallization temperatures of both the encapsulated and the pristine RT27 were similar. However, the latent heats, the heat of melting ( $\Delta H_m$ ) and crystallization ( $\Delta H_c$ ), of the encapsulated RT27 were slightly lower than those of pristine RT27 ( $\Delta H_m$  219 and  $\Delta H_c$  230 J/g). The obtained nanocapsules presenting both thermal storage and antibacterial properties would be well applied for textiles application.

### Experimental




Main chain transfer agent P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I by solution ITP

Polymer nanocapsules by miniemulsion polymerization

Surfactant P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I

### Results and Discussion



Mn = 11740 g/mol

Fig. 1 1H-NMR spectrum of micro chain transfer agent

### Results and Discussion

Samples	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
1. Nanocapsules	36.7	23.0
2. Water DI	-	-
3. QAC <sub>12</sub> monomer	18.7	29.7
4. 5% P(QAC <sub>12</sub> -BP)- <i>b</i> -PMMA-I	30.0	34.0
5. 10% P(QAC <sub>12</sub> -BP)- <i>b</i> -PMMA-I	30.3	20.5

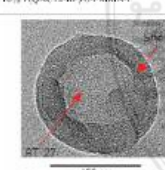


Fig. 4 TEM image of PMMA-co-DVB/RT 27




Fig. 5 Antibacterial zones of samples

### Results and Discussion

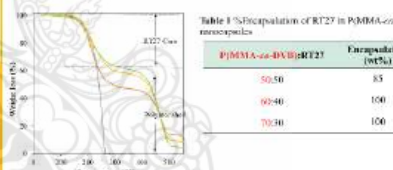


Fig. 2 TGA thermograms of pure RT27 (—) and encapsulated RT27 in (PMMA-co-DVB) at various monomer RT27 (wt%): 50/50 (—), 60/40 (—) and 70/30 (—)

P(MMA-co-DVB)/RT27	Encapsulation (wt%)
50:50	83
60:40	100
70:30	100

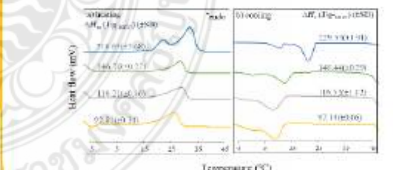


Fig. 3 DSC thermograms of pure RT27 (—) and encapsulated RT27 in (PMMA-co-DVB) at various monomer RT27 (wt%): 50/50 (—), 60/40 (—) and 70/30 (—)


### Conclusions

P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I block copolymer with the antibacterial activity was successfully synthesized. The P(MMA-co-DVB) nanocapsules containing RT 27 were prepared by miniemulsion polymerization using P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-PMMA-I as a surfactant and antibacterial agent. High stable nanocapsules with a high encapsulation efficiency of about 100% were obtained. The latent heats of the encapsulated RT 27 were slightly lower than those of a pristine RT27.

### References

1. Sánchez, A., P. Sánchez, A. de Lucas, M. Camino and J. E. Rodríguez (2003). Microencapsulation of PCMs with a polystyrene shell. *Colloid and Polymer Science*, 281(12), 1377-1385.
2. Yehm, J., L. Gao and J. Leckin (2014). Durable defense: Robust and varied attachment of non-leaching poly-quaternium bactericidal coatings to reactive and inert surfaces. *Chemical Communications*, 50(67), 9433-9442.
3. Pongkietwan, P. et al. (2019). Preparation of high performance copolymer microcapsule encapsulated heat storage material without supercooling. *Polymer Plastics Technology and Materials*, 58(17), 1863-1874.





**การเตรียมนาโนแคปซูลสองหน้าที่สำหรับกักเก็บความร้อนโดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ที่ด้านเช็ลล์**  
**Preparation of bifunctional heat storage nanocapsules using antimicrobial block copolymer**

นฤกร ประทีปดิเรก<sup>1</sup>, อมร ไชยสิทธิ์<sup>1,2</sup>, ปริยากรณ ไชยสิทธิ์<sup>1,2\*</sup>  
<sup>1</sup>ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี คลอง 6 ธัญบุรี ปทุมธานี 12110 ประเทศไทย  
<sup>2</sup>หน่วยวิจัยการออกแบบและพัฒนาวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี คลอง 6 ธัญบุรี ปทุมธานี 12110 ประเทศไทย

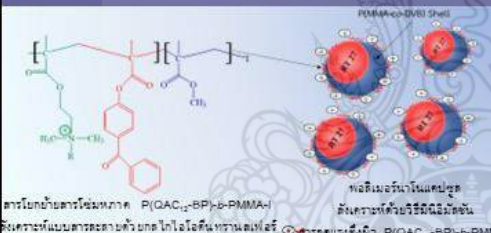
---

**บทคัดย่อ**

นาโนแคปซูลที่มีทั้งสมบัติกักเก็บความร้อนและต้านเชื้อแบคทีเรียถูกเตรียมด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมีนิวมิลชัน นาโนแคปซูลที่บรรจุรูบิเทอรัม 27 ซึ่งเป็นวัสดุกักเก็บความร้อนหรือวัสดุเปลี่ยนแปรงวิภาคเป็นแกน ถูกเตรียมโดยใช้พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวโนลเบนซีน) เป็นเปลือก โดยใช้พอลิ(2-เมทาคริลอิลออกซีเอทิล-ไตรเมทิล-แอมโมเนียม คอโรไรด์-ควอเตอร์นารี แอมโมเนียม)ที่มีฟูซิลิล 12 หน่วย)-4-เมทาคริลอิลออกซี เป็นโซฟิโนน-บล็อก-พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-ไอโอดีล) เป็นทั้งสารลดแรงตึงผิวและสารต้านเชื้อแบคทีเรีย นาโนแคปซูลที่ได้เป็นทรงกลมที่มีความเสถียรสูง ซึ่งมีขนาดประมาณ 50 นาโนเมตร และมีประจุที่ผิวเป็นบวกสูง (+70 มิลลิโวลต์) กลุ่มควอเตอร์นารีแอมโมเนียมของควอเตอร์ 12 ที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวนาโนแคปซูลมีประสิทธิภาพในการต้านจุลชีพทั้ง อีโคไล และสตาฟิโลคอคคัส ออเรียส อุณหภูมิการหลอมเหลวและการเกิดผลึกของรูบิเทอรัม 27 ที่ถูกห่อหุ้มและรูบิเทอรัม 27 บริสุทธิ์นั้นมีค่าใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตาม ค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลว ( $\Delta H_m$ ) และการเกิดผลึก ( $\Delta H_c$ ) ของรูบิเทอรัม 27 ที่ถูกห่อหุ้มมีค่าต่ำกว่ารูบิเทอรัม 27 บริสุทธิ์เล็กน้อย ( $\Delta H_m$  219 และ  $\Delta H_c$  230 จูลต่อกรัม) นาโนแคปซูลที่ได้มีคุณสมบัติทั้งในการกักเก็บความร้อนและการต้านเชื้อแบคทีเรียซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานด้านสิ่งทอได้ดี

---

**วิธีการดำเนินการวิจัย**



สารโพลียออร์โธเมทาคริลิก P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I  
 วัสดุเคลือบแบบสารลดแรงตึงผิวไฮโดรฟิลิกทรานสพอลิเมอร์ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I

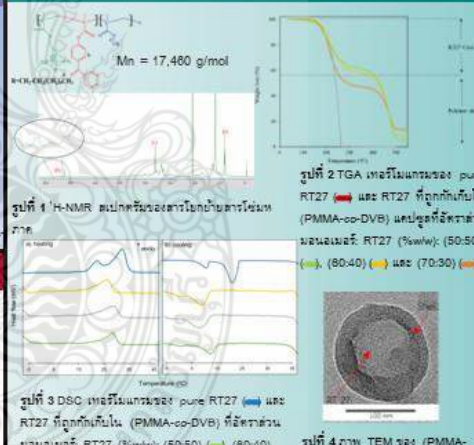
**สรุปและอภิปรายผล**

บล็อกโคพอลิเมอร์ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-b-PMMA-I ถูกสังเคราะห์และใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวและสารต้านแบคทีเรียในการเตรียม P(MMA-co-DVB)/RT27 นาโนแคปซูลตัวกระจาย-บวการสังเคราะห์แบบมีนิวมิลชัน นาโนแคปซูลที่ได้มีขนาดประมาณ 50-100 นาโนเมตร มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง และมีประสิทธิภาพในการกักเก็บสูงประมาณ 100% โดยค่าความร้อนแฝงของรูบิเทอรัม 27 ที่ถูกห่อหุ้มมีค่าต่ำกว่ารูบิเทอรัม 27 บริสุทธิ์เพียงเล็กน้อย

**เอกสารอ้างอิง**

Sánchez, L., P. Sánchez, A. de Lucas, M. Carmona and J. F. Rodríguez (2007). Microencapsulation of PCMs with a polystyrene shell. *Colloid and Polymer Science*, 285(12), 1377-1385.  
 Ystvin, J., J. Gao and J. Locklin (2014). Durable defense: Robust and varied attachment of non-leaching poly-onium" bactericidal coatings to reactive and inert surfaces. *Chemical Communications*, 50(67), 9433-9442.  
 Pholsirumuang, P., et al. (2019). Preparation of high performance copolymer microcapsule encapsulated heat storage material without supercooling. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 58(17), 1863-1874.

**ผลการศึกษา**



รูปที่ 1 TGA เทอร์โมแกรมของ pure RT27 (●) และ RT27 ที่ถูกกักเก็บใน (PMMA-co-DVB) แคปซูลที่อัตราส่วน มอนอเมอร์ RT27 (%w/w): (50:50) (●), (80:40) (●) และ (70:30) (●)

รูปที่ 3 DSC เทอร์โมแกรมของ pure RT27 (●) และ RT27 ที่ถูกกักเก็บใน (PMMA-co-DVB) ที่อัตราส่วน มอนอเมอร์ RT27 (%w/w): (50:50) (●), (80:40) (●) และ (70:30) (●)

รูปที่ 4 ภาพ TEM ของ (PMMA-co-DVB)/RT 27 นาโนแคปซูล

---

**กิตติกรรมประกาศ**

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากโครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) RRI-62 (MSD6210056 / 2019).

Special Symposium on Functional Materials for Sustainability



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นฤกร ประทีปมณีรักษ์
วัน เดือน ปีเกิด	5 สิงหาคม 2539
ที่อยู่	19 หมู่ 11 ตำบลสำโรงชัย อำเภอไพศาลี จังหวัดนครสวรรค์ 60220
การศึกษา	ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์	082-771-1022
อีเมล	yoknaluporn@gmail.com

