



การกักเก็บเมทิล แอนทรานิลेट ในพอลิเมทิล เมทาคริเลต ไมโครแคปซูล

โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

Encapsulation of methyl anthranilate in polymethyl methacrylate microcapsules
using suspension polymerization

จินห์จุฑา เป็นสุวรรณ¹, ปริยากรณ์ ไชยสัตย์^{*} และ อมร ไชยสัตย์^{*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี 12110

*E-mail: p_chaiyasat@mail.rmUTT.ac.th; a_chaiyasat@mail.rmUTT.ac.th

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาการเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตแคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหย คือ เมทิลแอนทรานิลेटด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบไอโอไดน ทรานสเฟอ แรดิคอล ชัสเพนชัน พอลิเมอร์ไรเซชันเปรียบเทียบกับแบบดั้งเดิม เพื่อลดการเกิดอนุภาคของ พอลิเมทิลเมทาคริเลตอิสระที่มักเกิดในชั้นน้ำเมื่อใช้มอนอเมอร์ชนิดมีขั้ว พบว่าแคปซูลที่ได้จากทั้งสองเทคนิค เป็นทรงกลม พื้นผิวเรียบ เมื่อใช้กลไกการสังเคราะห์แบบไอโอไดน ทรานสเฟอ แรดิคอล พอลิเมอร์ไรเซชัน สามารถลดการเกิดอนุภาคในชั้นน้ำได้ประมาณ 50% ของการเกิดอนุภาคเมื่อใช้กลไกแบบดั้งเดิม ในขณะที่ ประสิทธิภาพในการหุ้มสารยังคงเท่าเดิม

คำสำคัญ: ไอโอไดน ทรานสเฟอ แรดิคอล พอลิเมอร์ไรเซชัน, น้ำมันหอมระเหย, แคปซูล, การสังเคราะห์แบบแขวนลอย

Received: Jun 09, 2015

Revised: Jun 24, 2015

Accepted: Jun 24, 2015

Abstract

In this research, the preparation of polymethyl methacrylate (PMMA) microcapsule encapsulated essential oil as methyl anthranilate (MA) by suspension polymerization was studied. Iodine transfer radical suspension polymerization (suspension ITP) comparing with the conventional suspension polymerization (suspension CRP) was carried out to decrease the free PMMA particles in aqueous medium normally formed with the hydrophilic monomer. It was found that the prepared microcapsules from both techniques were spherical with smooth surface. Using suspension ITP, the particle formation in aqueous medium was decreased approximately 50% of suspension CRP where the encapsulation efficiency was similar to that of the suspension CRP.

Keywords: iodine transfer radical polymerization, essential oil, microcapsule, suspension polymerization

1. บทนำ

การเตรียมแคปซูลกักเก็บสารต่างๆเป็นนวัตกรรมหนึ่งที่มีการศึกษาอย่างแพร่หลาย โดยมีวัตถุประสงค์ที่แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับการใช้ประโยชน์ในแต่ละผลิตภัณฑ์เช่น ป้องกันแมลง[1] เพิ่มความหอม [2] ใช้สำหรับการแพทย์ [3, 4] และผลิตภัณฑ์สิ่งทอต่างเนื้อ [5] การใช้แคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหย (Essential oils) ในอุตสาหกรรมด้านสิ่งทอ สปา และน้ำยาปรับผ้านุ่มก็เป็นที่ยอมรับกัน เนื่องจากน้ำมันหอมระเหยมีอัตราการระเหยที่เร็วจำเป็นต้องทำให้อยู่ในรูปของแคปซูล เพื่อกักเก็บความหอมให้ได้ยาวนานขึ้น ป้องกันไม่ให้น้ำมันหอมระเหยสัมผัสกับสิ่งแวดล้อมโดยตรง และควบคุมการปลดปล่อยสาร การหุ้มอาจจะหุ้มโดยใช้สารหรือวัสดุชนิดเดียว (Homogeneous matrix) หรือวัสดุหลายชนิด (Heterogeneous matrix) ทำให้ได้อนุภาคแคปซูลที่มีขนาดเล็กเหมาะแก่การปลดปล่อยสารเนื่องจากมีพื้นที่ผิวมาก ในกรณีการหุ้มสารกลุ่มสารแต่งกลิ่น และน้ำมันหอมระเหยด้วยพอลิเมอร์พบว่าสารที่ถูกหุ้มสามารถเก็บได้นานหลายปีเนื่องจากความสามารถในการแพร่ของออกซิเจน

ผ่านเปลือกของพอลิเมอร์ต่ำมาก อนุภาคแคปซูลโดยทั่วไปจะเป็นทรงกลมขนาดเล็กที่มีเปลือก (shell) เป็นพอลิเมอร์ ส่วนสารที่ถูกหุ้มอยู่ข้างในจะเรียกว่าแกน (Core) บางครั้งเปลือกของแคปซูลอาจมีหลายชั้นขึ้นอยู่กับความเหมาะสม ซึ่งเปลือกจะมีความสำคัญมากกับประสิทธิภาพในการกักเก็บความเสถียรของอนุภาคแคปซูลและการปลดปล่อยสาร การที่จะเลือกวัสดุมาหุ้มจึงต้องคำนึงถึงหลายปัจจัย เช่น การละลาย มวลโมเลกุล อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature) การเกิดผลึก สมบัติการขึ้นฟิล์ม (Film forming) และราคา [6]

เทคนิคที่ใช้ในการเตรียมแคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหยมีอยู่ด้วยกันหลายวิธี แต่ที่นิยมมีอยู่สามเทคนิคหลักๆ คือ (1) การเตรียมอิมัลชันของหยดสารอินทรีย์ในน้ำ (oil in water emulsion) ควบคู่กับการระเหยตัวทำละลาย (solvent evaporation) [2] (2) การเคลือบหลายชั้นบนหยดของน้ำมันหอมระเหยด้วยสายโซ่พอลิเมอร์โดยอาศัยประจุของสายโซ่พอลิเมอร์ที่ต่างกัน เช่น การเคลือบสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบบนผิวของสารก่อนที่จะเคลือบชั้นที่

สองด้วยโคโคซาน (มีประจุบวก) [7-9] หรือ (3) การเตรียมแคปซูลให้มีการแยกวัฏภาคภายใน (internal phase separation) หยดพอลิเมอร์ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (suspension polymerization) และแบบมินิมัลชัน (mini-emulsion polymerization) โดยอาศัยกลไกการจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์ที่แยกวัฏภาค (Self-assembling of Phase Separated Polymer; SaPSeP) [10, 11] และต่อมาเทคนิคนี้ได้มีการพัฒนาและนำมาใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มพาราฟินแว็กซ์ ซึ่งมีขนาดระดับไมโครเมตร [12-20] โดยเทคนิคการระเหยตัวทำละลาย มีข้อจำกัดในการเตรียมเปลือกพอลิเมอร์ชนิดเชื่อมร่างแห รวมทั้งมีการใช้สารตัวทำละลายอินทรีย์ปริมาณมาก ในขณะที่เทคนิคที่สองถึงแม้จะมีประสิทธิภาพการหุ้มสูง แต่ก็ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตต่ำ ดังนั้น เทคนิคการสังเคราะห์แบบแขวนลอย และแบบมินิมัลชัน จึงมีความน่าสนใจ เพราะเป็นเทคนิคที่ค่อนข้างง่าย เพียงขั้นตอนเดียว มีประสิทธิภาพในการหุ้มสารสูงและที่สำคัญให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตที่สูง แต่อย่างไรก็ตาม ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยและแบบมินิมัลชันนั้น พบว่ายังมีข้อด้อย คือ ในระหว่างการสังเคราะห์ หากใช้มอนอเมอร์ชนิดที่มีขี้วมอนอเมอร์บางส่วนจะเคลื่อนที่ออกมาจากหยดของมอนอเมอร์ เมื่ออนุมูลอิสระออกมาจากหยดจะทำให้เกิดการต่อสายโซ่ของพอลิเมอร์เกิดขึ้นในชั้นของน้ำเกิดและรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหม่ (new particles) จำนวนมากแข่งขันกับการเกิดพอลิเมอร์ในหยดของมอนอเมอร์ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีทั้งแคปซูลและอนุภาคพอลิเมอร์ที่ไม่มีการหุ้มสารดังเช่น การเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่หุ้มพาราฟิน Rubitherm 27 [13] ดังนั้น หากสามารถแก้ปัญหาดังกล่าวได้ จะทำให้ได้วิธีที่มีประสิทธิภาพในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่ใช้

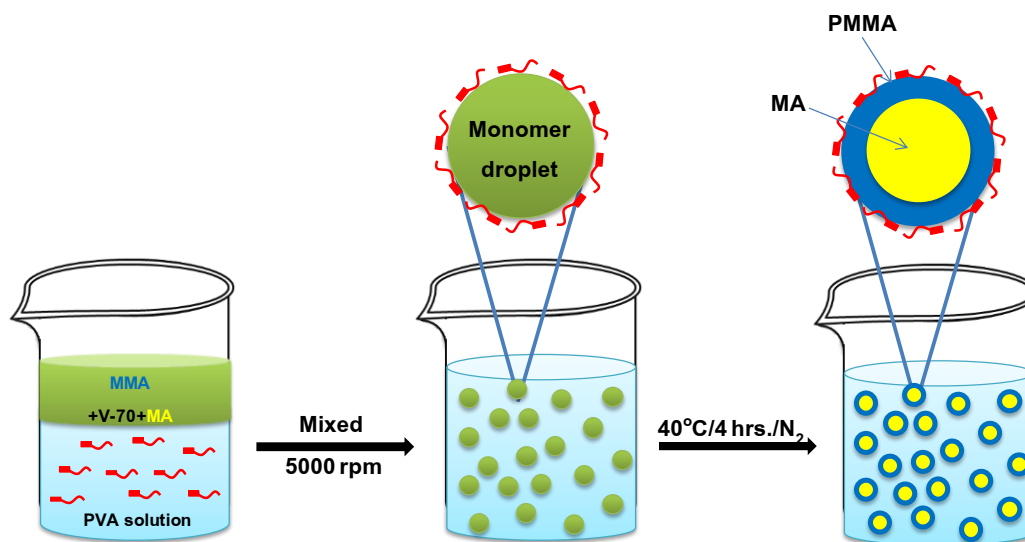
เปลือกเป็น พอลิเมอร์ ชนิดชอบน้ำ โดยเฉพาะการหุ้มน้ำมันหอมระเหยซึ่งโดยส่วนมากสามารถละลายในแอลกอฮอล์ได้ (มีขี้ว) การที่จะลดการเกิดอนุภาคในชั้นน้ำได้ในระหว่างการสังเคราะห์จำเป็นต้องควบคุมให้อนุมูลอิสระอยู่เฉพาะภายในหยดมอนอเมอร์เท่านั้น

ในปี ค.ศ. 1980 Otsu และคณะ [21] ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของแต่ละสายโซ่พอลิเมอร์ให้ใกล้เคียงกันได้ และสามารถออกแบบโครงสร้างของโมเลกุลที่ซับซ้อนได้ เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์และสตาร์พอลิเมอร์ ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้นในการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านต่างๆ ซึ่งต่อมาได้เรียกชื่อเป็นเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอลโทรล/ลิฟวิ่ง แรดิคอล (control/living radical polymerization) โดยจะอาศัยสารควบคุม (control agent) เป็นตัวจับแรดิคอลในระหว่างการสังเคราะห์ซึ่งมีอยู่ด้วยกันหลายชนิด [21-24] ทำให้การต่อสายโซ่พอลิเมอร์ค่อยๆเกิด และลดการเกิดการสิ้นสุดของสายโซ่พอลิเมอร์ (termination) จากหลักการดังกล่าวหากมีสารควบคุมชนิดไม่ชอบน้ำอยู่ในหยดของมอนอเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ น่าจะจับแรดิคอลในระหว่างการสังเคราะห์ได้ดีซึ่งจะลดโอกาสที่ แรดิคอลในหยดมอนอเมอร์จะเคลื่อนที่ออกมาสู่ชั้นน้ำได้

โดยในงานวิจัยนี้จะเลือกใช้ เทคนิค ไอโอดีน ทรานสเฟอ พอลิเมอไรเซชัน (iodine transfer polymerization; ITP) [25] มาประยุกต์ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลต หุ้มน้ำมันหอมระเหย เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ไม่ใช้โลหะหนัก ไม่ใช้อุณหภูมิที่สูงเกินไปในการสังเคราะห์ และมีไอโอดีน แรดิคอลที่ไม่ชอบน้ำ โดยได้เลือก เมทิล

แอนทราโนเลต เป็นสารหอมคันแบบ โดยจะ
เปรียบเทียบสมบัติและประสิทธิภาพต่างๆของ

แคปซูลที่เตรียมได้กับการสังเคราะห์แบบแขวนลอย
ชนิดดั้งเดิม (conventional radical polymerization)



รูปที่ 1 การสังเคราะห์พอลิเมทิล เมทาคริเลตไมโครแคปซูลที่กักเก็บเมทิล แอนทราโนเลตโดยใช้กระบวนการ
สังเคราะห์แบบแขวนลอย

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

2.1 สารเคมี

เมทิล เมทาคริเลต (methyl methacrylate; MMA, Aldrich, Wisconsin, USA; purity, 99%) ทำให้บริสุทธิ์โดยการผ่านคอลัมน์ที่ใช้อะลูมิเนียมออกไซด์เป็นวัฏภาคคงที่ เมทิลแอนทราโนเลต (methyl anthranilate; MA, Aldrich, Wisconsin, USA; purity, 98%) ใช้เป็นสารหอมคันแบบ ไอโอโดฟอร์ม (iodoform, Aldrich, Wisconsin, USA; purity, 99%) และ 2, 2'-เอโซบิส(4-เมทอกซี-2,4-ไดเมทิลวาเลโรไนไตรล์ (2, 2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile; V-70; Wako; purity, 95%) ใช้เป็นสารควบคุมและตัวเริ่มปฏิกิริยาตามลำดับ โดยปราศจากการทำบริสุทธิ์ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA; Aldrich, Wisconsin, USA; degree of saponification 87-90%, molecular weight $3-7 \times 10^4$ g/mol) ใช้เป็นสารลดแรงตึงผิว

2.2 วิธีการทดลอง

2.2.1 การสังเคราะห์พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูล

การเตรียมพอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทราโนเลต (PMMA/MA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกแบบดั้งเดิม (suspension conventional radical polymerization; suspension CRP) มีขั้นตอนในการสังเคราะห์เริ่มจากผสมเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ เมทิลแอนทราโนเลตและตัวเริ่มปฏิกิริยาให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เรียกว่า ชั้นน้ำมัน (Oil phase) เติลงในสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (ความเข้มข้น 1%wt) แล้วปั่นด้วยแรงเหวี่ยงสูงโดยใช้อัตราเร็วในการปั่นที่ 5,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที จะได้หยดมอนอเมอร์ (monomer droplet) จากนั้นเทอมัลชันของหยดมอนอเมอร์ลงในขวดก้นกลม แล้วปิดด้วยจุกยางซิลิโคน

(silicone rubber septum) ทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยใช้ปั๊มดูดสลับกับเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ แล้วเริ่มทำการสังเคราะห์โดยนำไปใส่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 40 องศาเซลเซียส และทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้พอลิเมอร์แคปซูล ในกรณีกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกแบบไอโอดีน ทรานสเฟอ พอลิเมอร์ไรเซชัน (suspension iodine transfer polymerization; suspension ITP) มีขั้นตอนเช่นเดียวกัน เพียงแต่จะมีการเติมไอโอดีนฟอร์มเป็นสารควบคุมลงไปในส่วนน้ำมัน กลไกการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 1 และสถานะในการสังเคราะห์แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สถานะในการสังเคราะห์พอลิเมทิลเมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทราโนเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

ส่วนผสม	Suspension CRP	Suspension ITP
MMA g(mol)	5.00 (5.00x10 ⁻²)	5.00 (5.00x10 ⁻²)
MA g(mol)	5.00 (3.30x10 ⁻²)	5.00 (3.30x10 ⁻²)
CHI ₃ (mol)	-	0.04 (1.01x10 ⁻⁴)
V-70 (mol)	0.05 (1.62x10 ⁻⁴)	0.05 (1.62x10 ⁻⁴)
PVA g(mol)	90.00	90.00

2.2.2 การหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ทำการตรวจลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้โดยการศึกษารูปร่างภายในด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสง (optical

microscope; OM, SK-100EB & SK-100 ET, Seek Inter Co. Ltd., Thailand) และลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM, JSM-6510, JEOL, JEOL Ltd., Japan) และขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคการกระเจิงของแสง (Delsa Nano-C, Beckman Coulter, USA) ที่มุม 165° ที่อุณหภูมิห้อง คำนวณเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (% monomer conversion) โดยใช้การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (gravimetry) และวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลแอนทราโนเลตในไมโครแคปซูลหรือเปอร์เซ็นต์การบรรจุจากการทดลอง (%loading, experiment) ด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ (Thermogravimetric analyzer; TGA) โดยใช้ช่วงอุณหภูมิในการทดสอบ 50-500 องศาเซลเซียส อัตราเร็วในการสแกน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที สำหรับเปอร์เซ็นต์การบรรจุทางทฤษฎี (%loading, theory) คำนวณได้จากสมการที่ 1 ในขณะที่ประสิทธิภาพในการหุ้ม (encapsulation efficiency; (%)) คำนวณได้จากสมการที่ 2

% Loading (theory)

$$= [W_{MA}/(W_{MA} + W_m (\% \text{ conversion} - \% \text{ free polymer})/100)] \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

เมื่อ W_{MA} และ W_m คือน้ำหนักของน้ำมันหอมระเหย MA และ MMA มอนอเมอร์ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 1

Encapsulation efficiency (%) =

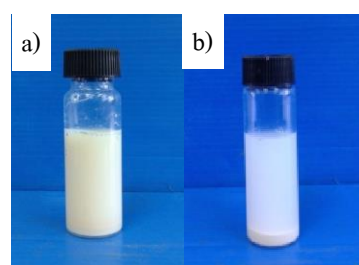
$$[\% \text{ loading (experiment)} / \% \text{ loading (theory)}] \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

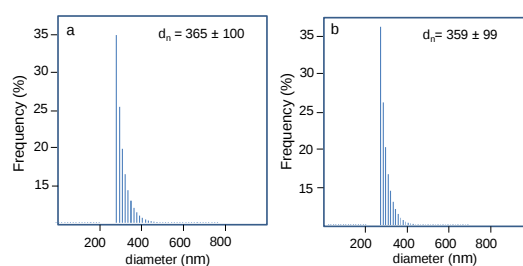
จากการศึกษาการเตรียมพอลิเมทิล เมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มเมทิล แอนทรานิเลต ที่มีขนาดในระดับไมโครเมตรดัง รูปที่ 4 ที่ตรวจสอบอนุภาคไมโครแคปซูลที่เตรียม ได้จากทั้งสองเทคนิค ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้ แสงและแบบส่องกราด โดยพอลิเมอร์ไมโคร แคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลมผิวเรียบ และมีการ กระจายตัวของขนาดอนุภาคที่กว้างซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของการปั่นเตรียมหยดด้วยไฮโมจิโนเซอร์

จากการศึกษาการเตรียมพอลิเมทิล เมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลต โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยทั้งด้วย กลไกแบบดั้งเดิมและแบบไอโอดีน ทรานสเฟอ พอลิเมอร์ไรเซชัน โดยทำการศึกษาเวลาที่เหมาะสม ในการสังเคราะห์ที่ 4 6 10 และ 24 ชั่วโมง พบว่า ในขั้นตอนการเตรียมหยดมอนอเมอร์ได้อิมัลชันมี ลักษณะขาวขุ่นเหมือนน้ำมัน และมีความเสถียร ทางคอลลอยด์ที่ดี เมื่อนำไปทำการสังเคราะห์ที่ เวลาต่างๆพบว่าเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไป เป็นพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเวลา เพิ่มขึ้น ดังนั้น จึงได้เลือกเวลาในการสังเคราะห์ที่ 4 ชั่วโมง ซึ่งได้เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไป เป็นพอลิเมอร์ที่ 78 และ 74 สำหรับ suspension CRP และ suspension ITP ตามลำดับ อิมัลชันมีสี ขาวขุ่นเหมือนน้ำมัน อนุภาคที่ได้มีความเสถียร ทางคอลลอยด์สูง ไม่เกิดการจับตัวกันเป็นก้อนทั้ง สองเทคนิค เมื่อหมุนเหวี่ยงอิมัลชันของทั้งสอง เทคนิคที่ความเร็วรอบ 8,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที พบว่าอนุภาคไมโครแคปซูลจะตกตะกอน ในขณะที่ยังมีอนุภาคขนาดเล็กลอยอยู่ในชั้นน้ำ โดยในกรณีของ suspension CRP ชั้นน้ำจะมี ลักษณะขุ่นกว่าของ suspension ITP ดังรูปที่ 2 เมื่อนำชั้นน้ำของอิมัลชันทั้งสองเทคนิคไปวัดขนาด ของอนุภาคด้วยเทคนิคการกระเจิงของแสงพบว่า มี ขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร (365 และ 359 นาโนเมตร สำหรับ suspension CRP และ suspension ITP ตามลำดับ) ดังรูปที่ 3 แสดงให้เห็น ว่าอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำคืออนุภาคพอลิเมทิล เมทาคริเลตอิสระ (free polymethyl methacrylate; free PMMA) ซึ่งเกิดผ่านกลไกการสังเคราะห์แบบ อิมัลชัน (emulsion polymerization) แข่งขันกับ

พอลิเมทิล เมทาคริเลตไมโครแคปซูลหุ้มเมทิล แอนทรานิเลต ที่มีขนาดในระดับไมโครเมตรดัง รูปที่ 4 ที่ตรวจสอบอนุภาคไมโครแคปซูลที่เตรียม ได้จากทั้งสองเทคนิค ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้ แสงและแบบส่องกราด โดยพอลิเมอร์ไมโคร แคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลมผิวเรียบ และมีการ กระจายตัวของขนาดอนุภาคที่กว้างซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของการปั่นเตรียมหยดด้วยไฮโมจิโนเซอร์



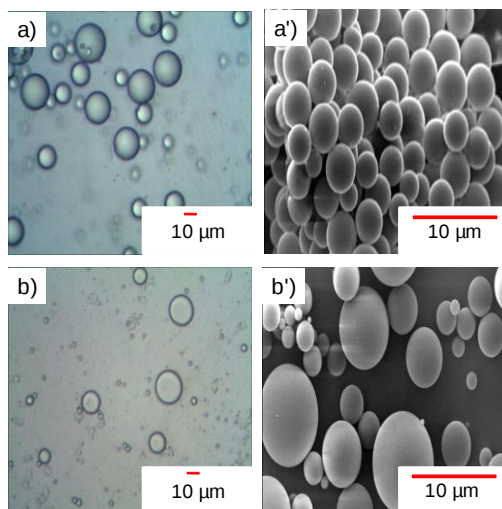
รูปที่ 2 อิมัลชันของพอลิเมทิล เมทาคริเลต ไมโคร แคปซูล ที่กักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตโดยใช้ กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่ใช้กลไก แบบดั้งเดิม (a) และแบบไอโอดีน ทรานสเฟอ พอลิเมอร์ไรเซชัน (b)



รูปที่ 3 DLS histogram ของชั้นน้ำหลังจากการ หมุนเหวี่ยงที่ 8,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 10 นาที ของ (a) suspension CRP และ (b) suspension ITP

เนื่องจากเมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอ-เมอร์ที่ละลายน้ำได้บางส่วน จึงสามารถเกิดพอลิ-เมอร์ไรเซชันในน้ำได้จากตัวริเริ่มปฏิกิริยาส่วนหนึ่งที่ละลายอยู่ในน้ำหรือเรดิคัลที่ออกมาจากใน หยดของน้ำมัน แล้วเกิดเป็นอนุภาคด้วยกลไกแบบ

เอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) และเมื่อทำการระเหยน้ำในชั้นน้ำของทั้งสองเทคนิคเพื่อคำนวณหาปริมาณของอนุภาคพอลิเมทิลเมทาคริเลตอิสระ พบว่าชั้นน้ำของ suspension CRP จะมีพอลิเมทิล เมทาคริเลตอิสระ (40% เทียบกับมอนอเมอร์เริ่มต้น) มากกว่าของ suspension ITP (24% เทียบกับมอนอเมอร์เริ่มต้น) เนื่องจากในกลไกการสังเคราะห์แบบไอโอดีน ทรานสเฟอแรดิกคอล พอลิเมอไรเซชัน สารโคกย้ายสายโซ่สามารถจับหรือควบคุมแรดิกคอลได้ดีขึ้น ทำให้แรดิกคอลส่วนใหญ่เคลื่อนที่อยู่ภายในหยดโดยจะหลุดออกมา (Exit) ในน้ำได้น้อยลง จึงทำให้การเกิดพอลิเมอไรเซชันในชั้นน้ำลดลง

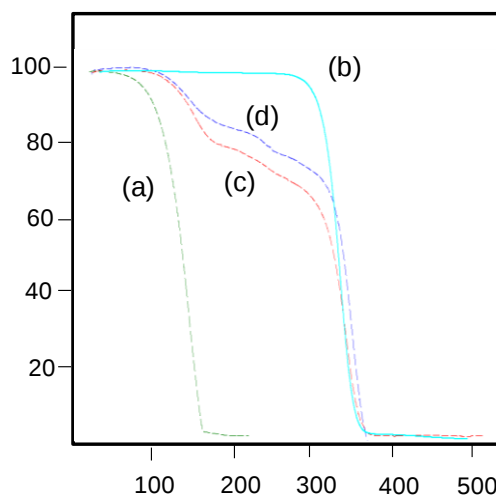


รูปที่ 4 Optical micrographs (a และ b) และ SEM micrographs (a' และ b') ของพอลิเมทิล เมทาคริเลตไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตที่เตรียมโดย (a และ a') suspension CRP และ (b และ b') suspension ITP

เพื่อทำการยืนยันการเกิดพอลิเมทิลเมทาคริเลต ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอนทรานิเลตและหาปริมาณเมทิลแอนทรานิเลตที่ถูกหุ้มอยู่ในไมโครแคปซูลจึงได้ทำการวิเคราะห์ไมโครแคปซูล

โดยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริก อะนาไลซิสเปรียบเทียบกับเมทิลแอนทรานิเลตและพอลิเมทิลเมทาคริเลต พบว่าการสลายตัวทางความร้อนของไมโครแคปซูลที่เตรียมโดยทั้ง suspension CRP และ suspension ITP มีสองช่วง ช่วงแรกเป็นการสลายตัวของเมทิลแอนทรานิเลต ที่อุณหภูมิประมาณ 80-200 องศาเซลเซียส และช่วงที่สองเป็นการสลายตัวของพอลิเมทิล เมทาคริเลต ที่อุณหภูมิประมาณ 300-400 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงว่าไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีเมทิลแอนทรานิเลตเป็นองค์ประกอบ ดังรูปที่ 5 โดยพบว่าไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ด้วยกลไกแบบดั้งเดิมมีเปอร์เซ็นต์การบรรจุ (30%) มากกว่าแบบไอโอดีน ทรานสเฟอแรดิกคอล พอลิเมอไรเซชันที่มีเปอร์เซ็นต์การบรรจุ 24 % (มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ที่พิจารณาจาก F-test และ t-test ที่ความเชื่อมั่น 95%) ส่วนประสิทธิภาพการหุ้ม (41%) ก็ใกล้เคียงกับแบบไอโอดีน ทรานสเฟอแรดิกคอล พอลิเมอไรเซชัน (37%) ดังตารางที่ 2 การที่เปอร์เซ็นต์การบรรจุในกรณีของกลไกแบบดั้งเดิมมีค่าสูงกว่า เนื่องมาจากมีพอลิเมอไรไปเกิดในชั้นน้ำมากกว่าแบบไอโอดีน ทรานสเฟอแรดิกคอล พอลิเมอไรเซชันถึงสองเท่า ในขณะที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ไม่ค่อยแตกต่างกัน ทำให้มีพอลิเมอร์อยู่ที่เปลือกน้อยกว่า ส่วนในกรณีที่มีประสิทธิภาพในการหุ้มค่อนข้างต่ำของทั้งสองเทคนิค เนื่องจากเมทิลแอนทรานิเลต เป็นสารมีขั้วทำให้มีค่าการละลายน้ำค่อนข้างสูงที่สภาวะเดียวกันกับการสังเคราะห์ (40 °C) โดยจะมีเมทิลแอนทรานิเลตละลายในน้ำในระหว่างการสังเคราะห์ถึง 36% (1.8 กรัมในน้ำ 90 กรัม) ในขณะที่อีกส่วนหนึ่งน่าจะเกิดการระเหยในระหว่างการสังเคราะห์ จากผลการทดลอง

สามารถเตรียมไมโครแคปซูลที่หุ้มน้ำมันหอมระเหยที่มีความเข้มข้นสูงได้ และสามารถเพิ่มความแข็งแรงของเปลือกไมโครแคปซูลโดยใช้กลไกแบบไอโอไดนทรานสเฟอร์เรดิคอล พอลิเมอร์ไรเซชัน ที่สามารถลดการเกิดพอลิเมอร์ในชั้นน้ำได้ หนึ่งของการสังเคราะห์ด้วยกลไกแบบดั้งเดิม โดยสามารถนำเทคนิคดังกล่าวนี้ไปประยุกต์ใช้ในการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มน้ำมันหอมระเหยหรือสารสำคัญอื่นๆ ได้



รูปที่ 5 TGA เทอร์โมแกรมของ (a) เมทิลแอทธานิลเลต (b) PMMA และ PMMA/MA ไมโครแคปซูลที่เตรียมโดย (c) suspension CRP และ (d) suspension ITP

ตารางที่ 2 เปรียบเทียบการเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ เปรียบเทียบอุณหภูมิการเกิดพอลิเมอร์ เมทาคริลเลตอิสระของการเตรียมพอลิพอลิเมทิล เมทาคริลเลต ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอทธานิลเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย รวมทั้งเปรียบเทียบการบรรจุ และประสิทธิภาพในการหุ้มเมทิลแอทธานิลเลตในไมโครแคปซูล

	Conversion (%)	Free PMMA (%)	Loading (%)		Encapsulation
	($\pm$ SD)*	($\pm$ SD)*			(%)
			Experiment	Theory	
			($\pm$ SD)*	($\pm$ SD)*	
Suspension CRP	78 ($\pm$ 2.00)	42 ($\pm$ 3.53)	30 ($\pm$ 1.15)	73 ($\pm$ 1.39)	41
Suspension ITP	74 ($\pm$ 3.82)	20 ($\pm$ 3.78)	24 ($\pm$ 2.01)	65 ($\pm$ 0.12)	37

* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)

4. สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการเตรียมพอลิเมทิล เมทาคริลเลต ไมโครแคปซูลหุ้มเมทิลแอทธานิลเลต ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย พบว่า เมื่อใช้กลไก suspension ITP สามารถลดการเกิดอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยสามารถลดได้ประมาณ 50 % เมื่อเปรียบเทียบกับ

กลไก suspension CRP โดยไมโครแคปซูลที่ได้จะมีเปลือกที่แข็งแรงหรือมีความหนาแน่นกว่า ดังจะเห็นได้จากมีประสิทธิภาพในการหุ้ม 37% ซึ่งใกล้เคียงกับ suspension CRP (41%) แต่มีเปอร์เซ็นต์การบรรจุ (24%) น้อยกว่า suspension CRP (30%) พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ได้จะมีขนาดประมาณ 5 ไมโครเมตร มีการกระจายตัว

ของขนาดที่กว้าง และอิมัลชันที่ได้มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ไมโครแคปซูลที่ได้มีการหุ้มที่สมบูรณ์ เป็นทรงกลมผิวเรียบ โดยเทคนิคดังกล่าวนี้ น่าจะสามารถนำไปเตรียมไมโครแคปซูลในการหุ้มสารชนิดมีขั้วและไม่มีขั้วอื่นๆ ได้

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจาก “โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ระดับปริญญาโท (MSD 5710114)” ที่ร่วมสนับสนุนทุนวิจัยจาก สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และบริษัทเอสทีพี เคมิคอล จำกัด

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] K. Hirech, S. Payan, G. Carnelle, L. Brujes, J. Legrand. Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerisation. *Powder Technol* 130 (2003): 324.
- [2] P. Teeka, A. Chaiyasat, P. Chaiyasat. Preparation of Poly (methyl methacrylate) microcapsule with encapsulated Jasmine oil. *Energy Procedia*. 56 (2014): 181-186.
- [3] S. Vasiliu, M. Popa, M. Rinaudo. Polyelectrolyte capsules made of two biocompatible natural polymers. *Eur Polym J* 41 (2005): 923.
- [4] C. Muzzarelli, V. Stanic, L. Gobbi, G. Tosi, R.A.A.Muzzarelli. Spray-drying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterisation of the microspheres. *Carbohydr Polym.* 57 (2004): 73.
- [5] T. Oktem. Surface treatment of cotton fabrics with chitosan. *Color Technol* 119 (2003): 241.
- [6] A. Gharsallaoui, G. Roudaut, O. Chambina, A. Voilley, R. Saurela. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview. *Food Res Int.* 40 (2007): 1107-1121.
- [7] S. Ogawa, E.A. Decker, D.J. McClements. Production and characterization of O/W emulsions containing cationic droplets stabilized by lecithin-chitosan membranes. *J Agric Food Chem* 51 (2003): 2806-2812.
- [8] D. Djordjevic, L. Cercaci, J. Alamed, D.J. McClements, E.A. Decker. Chemical and physical stability of citral and limonene in sodium dodecyl sulfate-chitosan and Gum Arabic stabilized oil-in-water emulsions. *J Agric Food Chem* 55 (2007): 3585-3591.
- [9] L.A. Shaw, D.J. McClements, E.A. Decker. Spray-dried multilayered emulsions as a delivery method for omega 3 fatty acids into food systems. *J Agric Food Chem.* 55 (2007): 3112-3119.
- [10] M. Okubo, Y. Konishi, H. Minami. Production of hollow particles by suspension polymerization of

- divinylbenzene with nonsolvent. *Progr Colloid Polym Sci.* 124 (2003): 54-59.
- [11] M. Okubo, Y. Konishi, H. Minami. Production of hollow polymer particles by suspension polymerization. *Colloid Polym Sci.* 276 (1998): 638-642.
- [12] S. Namwong, S. Noppalit, M. Okubo, S. Moonmungmee, 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.
- [13] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, A. Chaiyasat. Do encapsulated heat storage materials really retain original thermal properties? *Phys Chem Chem Phys.* 17 (2015): 1053-1059.
- [14] P. Chaiyasat, M.Z. Islam, A. Chaiyasat. Preparation of poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane by micro-suspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification. *RSC Adv.* 3 (2013): 10202-10207.
- [15] D. Supatimusro, S. Promdsorn, S. Thipsit, W. Boontung, P. Chaiyasat, A. Chaiyasat. Poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane for use as a heat storage material: influences of microcapsule size and monomer /octadecane ratio. *Polym Plast Technol Eng.* 51 (2012): 1167-1172.
- [16] A. Chaiyasat, C. Waree, K. Songkhamrod, P. Sirithip, V. Voranuch, P. Chaiyasat. Preparation of polydivinylbenzene/natural rubber capsule encapsulating octadecane: Influence of natural rubber molecular weight and content. *Express Polym Lett.* 6 (2012): 70-77.
- [17] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, W. Boontung, S. Promdsorn, S. Thipsit. Preparation and characterization of poly(divinylbenzene) microcapsules containing octadecane *Mater Sci Appl.* 2 (2011): 1007-1013.
- [18] P. Chaiyasat, T. Suzuki, H. Minami, M. Okubo. Thermal Properties of Hexadecane Encapsulated in Poly(divinylbenzene) Particles. *J Appl Polym Sci.* 112 (2009): 3257-3266.
- [19] P. Chaiyasat, Y. Ogino, T. Suzuki, M. Okubo. Influence of water domain formed in hexadecane core inside cross-linked capsule particle on thermal properties for heat storage application. *Colloid Polym Sci.* 286 (2008): 753-759.
- [20] P. Chaiyasat, Y. Ogino, T. Suzuki, H. Minami, M. Okubo. Preparation of divinylbenzene copolymer particles with encapsulated hexadecane for heat storage application. *Colloid Polym Sci.* 286 (2008): 217-223.

- [21] T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki. A model for living radical polymerization. *Macromol Rapid Commun.* 3 (1982): 133-140.
- [22] J.S. Wang, K. Matyjaszewski. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J Am Chem Soc.* 117 (1995): 5614-5615.
- [23] M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process. *Macromolecules.* 26 (1993): 2987-2988.
- [24] อมร ไชยศักดิ์. คอนโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคอลลพอลิเมอร์ไรเซชันในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน. วารสารวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี ม.อุบลราชธานี 14 (2555): 61-73.
- [25] K. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto. *Chem Rev* 101 (2001): 3689-3745.