



ผลของสารลดแรงตึงผิวต่อสัณฐานวิทยาของพอลิไดไวนิลเบนซีน

ไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน

Influence of surfactant on morphology of polydivinylbenzene

microcapsule encapsulated octadecane

ศิริลักษณ์ นามวงศ์¹, สมพร มุลมั่งมี², อมร ไชยสัตย์¹ และ ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์^{1*}

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

อ. ธัญบุรี จ. ปทุมธานี

² ฝายวิทยาศาสตร์ชีวภาพ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ต. คลองห้า

อ. คลองหลวง จ. ปทุมธานี

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

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวสามชนิดที่มีต่อสัณฐานวิทยาของพอลิไดไวนิลเบนซีนแคปซูลหุ้มออกตะเดเคนที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย เมื่อใช้พอลิไดไวนิลแอลกอฮอล์ ได้ขนาดหอยค้อนเมอร์และพอลิเมอร์แคปซูลประมาณ 1-10 ไมโครเมตร มีเปลือกพอลิเมอร์หุ้มออกตะเดเคนอย่างสมบูรณ์ เป็นทรงกลมผิวเรียบและมีการยุบตัวที่ผิวของแคปซูลหนึ่งตำแหน่ง ในกรณีการใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต และไมริสทิลไตรเมทิลเอมโมเนียมโบรไมด์ ได้ขนาดหอยค้อนเมอร์และพอลิเมอร์แคปซูลที่เล็กกว่าการใช้พอลิไดไวนิลแอลกอฮอล์ อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นครึ่งวงกลม ความหนาของเปลือกไม่สม่ำเสมอ เมื่อทำการล้างแคปซูลด้วย 2-โพรพานอล ไมโครแคปซูลที่เตรียมโดยใช้พอลิไดไวนิลแอลกอฮอล์มีเปอร์เซ็นต์การบรรจุออกตะเดเคนประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ และประสิทธิภาพการหุ้มประมาณ 100 เปอร์เซ็นต์ ค่าความร้อนในการหลอมเหลว และค่าความร้อนในการเกิดผลึกของออกตะเดเคนเป็น 193 และ 182 จูลต่อกรัมออกตะเดเคน ตามลำดับ ต่ำกว่าของออกตะเดเคนที่ไม่ถูกหุ้มเนื่องจากผลของการหุ้มด้วยพอลิเมอร์

Received: Oct 31, 2014

Revised: Dec 09, 2014

Accepted: Dec 11, 2014

ในทางตรงข้าม การใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตและไมริสทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ ไม่พบพีกของออกตะเดเคนซึ่งเกิดจากการหุ้มไม่สมบูรณ์

คำสำคัญ: สารลดแรงตึงผิว, วัสดุเก็บความร้อน, แคปซูล, การสังเคราะห์แบบแขวนลอย

Abstract

In this research, the influence of three surfactants on the morphology of polydivinylbenzene microcapsule encapsulated octadecane (OD) prepared by micro-suspension polymerization was studied. Using polyvinylalcohol (PVA), monomer droplet and polymer capsule sizes were about 1-10 μm . OD was completely enveloped with polymer shell. The obtained spherical capsule was smooth surface with a dent. In the case of sodiumdodecyl sulfate (SDS) and myristyl trimethyl ammonium bromide (TTAB), monomer droplet and polymer capsule sizes were smaller than those of PVA. The prepared capsules were half-moon liked having nonuniform polymer shell. After washing with 2-propanol, in the case of microcapsule prepared with PVA, the %loading of OD was approximately 50% and encapsulation efficiency was about 100%. In addition, the heats of melting and crystallization of OD were 193 and 182 J/g-OD, respectively, which lower than those of pure OD because of the influence of encapsulation. On the other hand, using SDS and TTAB, there is no OD peak due to incomplete encapsulation.

Keywords: surfactant, heat storage material, capsule, suspension polymerization

1. บทนำ

ปัจจุบัน มนุษย์มีความต้องการใช้พลังงานไฟฟ้าในการดำรงชีวิตมากขึ้น ทำให้มีแนวโน้มในการขาดแคลนพลังงานในอนาคต หน่วยงานต่างๆจึงมีความสนใจในการใช้พลังงานทดแทนในรูปแบบต่างๆ และการพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อประหยัดพลังงานมากขึ้น การใช้วัสดุเก็บความร้อน (Heat storage material) เป็นแนวทางหนึ่งที่จะช่วยลดปริมาณการใช้พลังงานไฟฟ้าลงได้ ปัจจุบัน มีนักวิจัยทั่วโลกจำนวนมากได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับวัสดุเก็บความร้อนหรือวัสดุเปลี่ยนแปลงวัฏภาคได้ (Phase change material; PCM) เนื่องจากวัสดุนี้สามารถดูดและคายความร้อนได้ดี โดยวัสดุเก็บความร้อนจะดูดพลังงานความร้อน เมื่ออุณหภูมิในสิ่งแวดล้อมมีค่าสูงกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะ (Transition temperature) ของวัสดุ และคายพลังงานความร้อนออกมา เมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมนั้นต่ำกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะของวัสดุเก็บความร้อน [1, 2] วัสดุเก็บความร้อนกลุ่มพาราฟิน เช่น ออกตะเดเคน (Octadecane; OD) เฮกซะเดเคน (Hexadecane) และเตตระเดเคน (Tetradecane) เป็นกลุ่มที่ได้รับความนิยมเนื่องจากมีค่าความจุความร้อนค่อนข้างสูง ไม่เป็นพิษ ไม่เกิดการกัดกร่อน มีความเสถียรในระยะเวลาอันยาวนานและมีราคาถูก แต่มีข้อด้อย คือ มีค่าการนำความร้อนต่ำ จึงต้องมีการปรับปรุงโดยการหุ้มวัสดุเก็บความร้อนให้เป็นแคปซูล (Capsule) ขนาดเล็กๆเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวซึ่งจะทำให้มีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มขึ้น เมื่อ

เทียบกับการใช้งานวัสดุเก็บความร้อนโดยตรง [3] โดยทั่วไป การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มสารสำคัญต่างๆ สามารถเตรียมได้หลายเทคนิค เช่น การระเหยตัวทำละลาย (Solvent evaporation) การพ่นแห้ง (Spray drying) และการสังเคราะห์ที่รอยต่อระหว่างผิว (Interfacial polymerization) สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนนิยมใช้เทคนิคการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (Suspension polymerization) [4-9] และแบบมินิอิมัลชัน (Miniemulsion polymerization) [10-13] โดยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน (Internal phase separation) ได้พอลิเมอร์แคปซูลขนาดระดับไมโครเมตรและนาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งจะมีประสิทธิภาพการหุ้มสารสูง แต่จากงานวิจัยที่ผ่านมา [14, 15] พบว่าไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จะมีรูปร่างหรือสัณฐานวิทยา (Morphology) ที่แตกต่างกันซึ่งจะมีผลต่อประสิทธิภาพในการหุ้มสารและการใช้งาน ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงจะทำการศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวที่มีต่อสัณฐานวิทยาและประสิทธิภาพการหุ้มวัสดุเก็บความร้อนของพอลิไดไวนิลเบนซีน (Polydivinylbenzene; PDVB) แคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนกลุ่มพาราฟิน คือ ออกตะเดเคน ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อน โดยใช้สารลดแรงตึงผิวสามชนิด คือ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (Nonionic surfactant) โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sodium dodecyl sulfate; SDS) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ (Anionic surfactant) และไมริสทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Myristyl trimethylammoniumbromide; TTAB) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก (Cationic surfactant)

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

2.1 สารเคมี

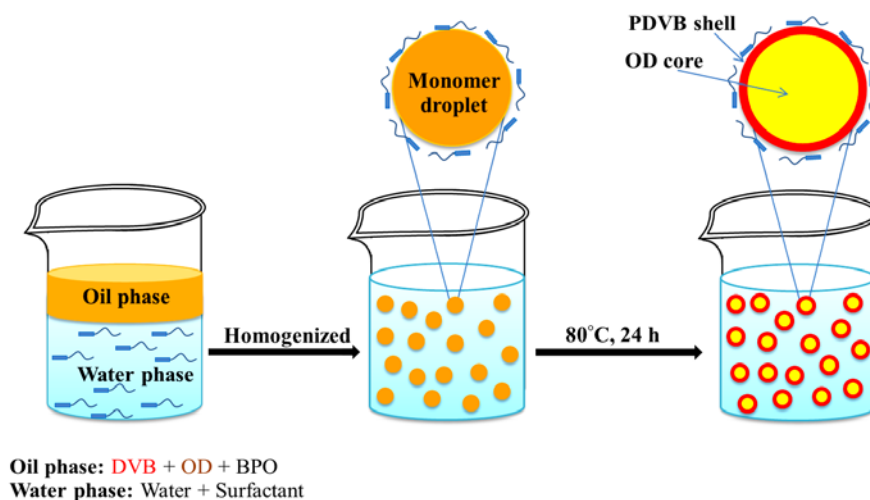
ไดไวนิลเบนซีน (Divinylbenzene; DVB, Aldrich; purity 80%) ทำให้บริสุทธิ์โดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO, Sigma-aldrich, purity 75%) ซึ่งเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกซ้ำ (Recrystallization) ในเมทานอล ออกตะเดเคน (OD, Aldrich; Purity 99%) ใช้เป็นวัสดุเก็บความร้อน พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Aldrich,; degree of saponification 87-90%, molecular weight $3-7 \times 10^4$ g/mol) โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sigma-aldrich; Purity $\geq 99\%$) และไมริสทิลไตรเมทิล แอมโมเนียมโบรไมด์ (Sigma-aldrich; Assay $\geq 99\%$) ใช้เป็นสารลดแรงตึงผิว

2.2 วิธีการทดลอง

2.2.1 การสังเคราะห์พอลิไดไวนิลเบนซีนแคปซูล

การเตรียมพอลิไดไวนิลเบนซีนแคปซูลหุ้มออกตะเดเคน (PDVB/OD) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่ใช้สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิม มีขั้นตอนในการสังเคราะห์เริ่มจากผสมไดไวนิลเบนซีน มอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยาให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้น ผสมกับออกตะเดเคน เรียกว่า ชั้นน้ำมัน (Oil phase) เติลงในสารละลายสารลดแรงตึงผิวแล้วปั่นด้วยแรงเหวี่ยงสูงโดยใช้อัตราเร็วในการปั่นที่ 8,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที และ 12,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จะได้หยดมอนอเมอร์

(Monomer droplet) จากนั้น เทอิมัลชันของหยดมอนอเมอร์ลงในขวดก้นกลม แล้วปิดด้วยจุกยางซิลิโคน (Silicone rubber septum) ทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยใช้ปั๊มดูดสลับกับเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ แล้วเริ่มทำการสังเคราะห์โดยนำไปใส่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียส และทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้พอลิเมอร์แคปซูล ดังรูปที่ 1 โดยจะทำการศึกษาโดยการศึกษาชนิดของสารลดแรงตึงผิว คือ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต และไมริสทิลไตรเมทิล แอมโมเนียมโบรไมด์ ที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.25 0.50 และ 1.00 โดยน้ำหนัก ดังภาวะในตารางที่ 1



รูปที่ 1 การสังเคราะห์พอลิไวนิลเบนซีนไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

ตารางที่ 1 ปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมพอลิไวนิลเบนซีนไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

Ingredients	Surfactant (%wt)		
	0.25	0.50	1.00
DVB (g)	5.00	5.00	5.00
OD (g)	5.00	5.00	5.00
BPO (g)	0.50	0.50	0.50
Surfactant (g)	0.25	0.50	1.00
H ₂ O (g)	90.00	90.00	90.00

2.2.2 การหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์แคปซูล

ทำการตรวจสอบลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้โดยการศึกษารูปร่างภายในด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope; OM) และลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์แคปซูลหลังล้างด้วย 2- โพรพานอล ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) วัดขนาดของพอลิเมอร์แคปซูลและอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำโดยดั่งอิมัลชันทิ้งไว้ เมื่อพอลิเมอร์แคปซูลเกิดการแยกชั้นเป็นสองชั้น นำแต่ละชั้นมาวัดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการกระเจิงแสง (Dynamic light scattering; DLS) โดยใช้มุมหักเห 165° ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิไควนิลเบนซีนหุ้มออกตะเดเคนด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter; DSC) เพื่อวิเคราะห์หาค่าความร้อนในการหลอมเหลว (Heat of melting; ΔH_m) ค่าความร้อนในการเกิดผลึก (Heat of crystallization; ΔH_c) อุณหภูมิในการหลอมเหลว (Melting temperature; T_m) และอุณหภูมิในการเกิดผลึก (Crystallization temperature; T_c) โดยใช้อุณหภูมิในการทดสอบที่ 0-60 องศาเซลเซียส อัตราเร็วในการสแกน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยทำการล้างแคปซูลก่อนการทดสอบด้วย 2-โพรพานอล และอบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศ และวิเคราะห์หาปริมาณออกตะเดเคนด้วยเครื่องเทอโมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ (Thermogravimetric analyzer; TGA) โดยใช้ช่วงอุณหภูมิในการทดสอบ 50-600 องศาเซลเซียส อัตราเร็วในการสแกน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที สำหรับค่าความร้อนในการหลอมเหลว และความร้อนในการเกิดผลึกสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (1)

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

เมื่อ

A = ค่าความร้อนในการหลอมเหลว และการเกิดผลึกของออกตะเดเคนที่ถูกหุ้มในหน่วยจุลต่อ 1 กรัมของออกตะเดเคนที่ถูกหุ้ม (จุลต่อกรัมของออกตะเดเคน)

B = ค่าความร้อนในการหลอมเหลว และการเกิดผลึกของออกตะเดเคนในไมโครแคปซูลแห้งที่ได้จากกราฟ DSC (จุลต่อกรัมแคปซูล)

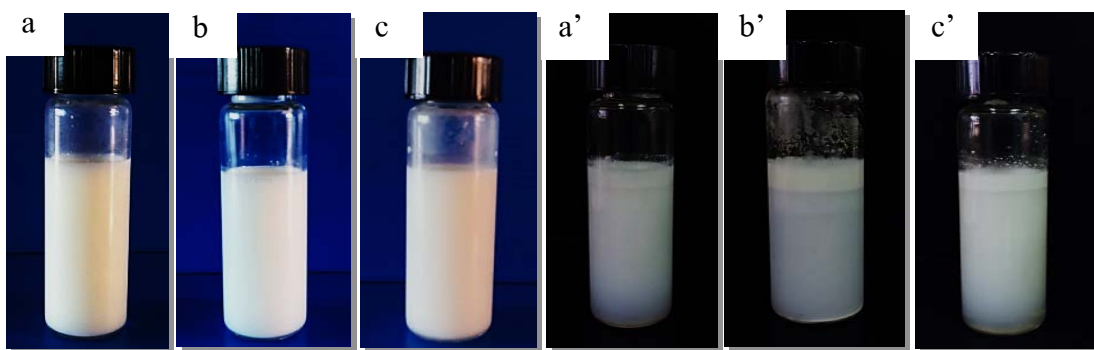
C = % ออกตะเดเคนในไมโครแคปซูลแห้งที่ได้จากกราฟ TGA

3. ผลการวิจัย

3.1 ผลของสารลดแรงตึงผิวต่อสัณฐานวิทยาของไมโครแคปซูล

การเตรียมไมโครแคปซูลหุ้มวัสดุเก็บความร้อนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่อาศัยกลไกการแยกตัวภายในนี้ เป็นเทคนิคที่นิยมมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการหุ้มวัสดุเก็บความร้อนสูง เริ่มต้นจะทำการเตรียมหยดมอนอเมอร์ที่มีวัสดุเก็บความร้อนและตัวริเริ่มปฏิกิริยาละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้น ทำการปั่นเป็นหยดมอนอเมอร์จำนวนมากกระจายอยู่ในสารละลายสารลดแรงตึงผิว เมื่อเกิดการพอลิเมอไรเซชัน มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์มีสายโซ่ที่ยาวเพิ่มขึ้นจนถึงจุดหนึ่งที่สายโซ่พอลิเมอร์ไม่สามารถละลายเข้ากับมอนอเมอร์ที่เหลืออยู่และวัสดุเก็บความร้อนภายในหยดได้ เรียกว่า ค่าความขาววิกฤต (Critical

chain length) จะเกิดการแยกตัวกันขึ้น โดยพอลิเมอร์จะค่อยๆเคลื่อนที่มาที่รอยต่อระหว่างผิวและเกิดเป็นชั้นของเปลือกเคลือบหุ้มวัสดุเก็บความร้อนเป็นแกนไว้ภายใน [9, 16-21] เนื่องจากวัสดุเก็บความร้อนเป็นสารที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) จึงจะไม่เคลื่อนที่ออกมาในชั้นน้ำ ทำให้มีประสิทธิภาพในการหุ้มสูง อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพในการแยกตัวกันจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น ชนิดและสมบัติของพอลิเมอร์และวัสดุเก็บความร้อน ขนาดของไมโครแคปซูล อัตราส่วนของพอลิเมอร์และวัสดุเก็บความร้อน เป็นต้น นอกจากนี้ ในการเตรียมไมโครแคปซูลที่ผ่านมา [14, 15] พบว่า ชนิดของสารลดแรงตึงผิวจะมีผลต่อรูปร่างหรือสัณฐานวิทยาของแคปซูลที่ได้เช่นเดียวกัน ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวสามชนิดที่มีต่อรูปร่างและประสิทธิภาพการหุ้มวัสดุเก็บความร้อน คือ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต และไมริสทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์



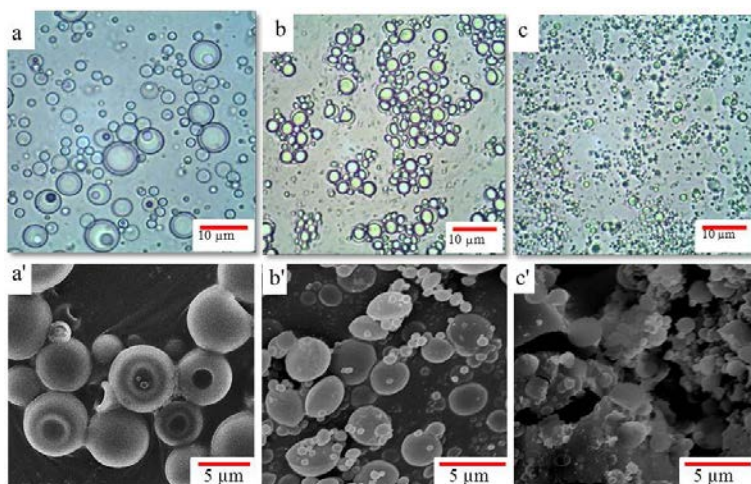
รูปที่ 2 อิมัลชันของพอลิไวนิลเบนซีน/ ออกตะเดเคนไมโครแคปซูล หลังจากการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (a; b และ c) และหลังจากตั้งทิ้งไว้ 1 สัปดาห์ (a'; b' และ c') ที่ใช้สารลดแรงตึงผิว (1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ชนิดต่างๆ: (a, a') พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (b, b') โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต และ (c, c') ไมริสทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์

ตารางที่ 2 ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคพอลิไวนิลเบนซีนในชั้นน้ำระหว่างการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่ใช้สารลดแรงตึงผิว (1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ชนิดต่างๆ

สารลดแรงตึงผิว	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย โดยน้ำหนัก (d_w)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย โดยจำนวน (d_n)	การกระจายตัวของ ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (d_w/d_n)
PVA	551	399	1.38
SDS	175	137	1.27
TTAB	193	155	1.24

จากการทดลองภายใต้ภาวะในตารางที่ 1 โดยใช้ปริมาณของสารลดแรงดึงผิวที่สามความเข้มข้น คือ 0.25 0.50 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในการเตรียมหยดมอนอเมอร์พบว่า ที่ความเข้มข้น 1.0 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก หยดมอนอเมอร์มีลักษณะเป็นทรงกลม ภายในเป็นเนื้อเดียวกันและมีกลิ่นที่ได้มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงกว่าที่ภาวะอื่นๆ เนื่องจากไม่มีการจับตัวกันเป็นก้อน แสดงว่ามีปริมาณสารลดแรงดึงผิวที่เพียงพอต่อการป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์ หลังจากทำการสังเคราะห์ กรณีการใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เมื่อตั้งทิ้งไว้ 1 สัปดาห์ เพื่อให้เกิดการแยกชั้นอย่างสมบูรณ์ อิมัลชันที่ได้จะแยกเป็นสองชั้นโดยพอลิเมอร์ แคลปซูลจะแยกชั้นไปอยู่ชั้นบนเหมือนครีม เนื่องจากความหนาแน่นรวมของแคลปซูล (0.9 กรัมต่อมิลลิลิตร [14, 16, 22] โดยคำนวณจากความหนาแน่นของออกตะเดเคน = 0.8 กรัมต่อมิลลิลิตร และ พอลิไวนิลเบนซีน = 1.04 กรัมต่อมิลลิลิตร[23]) น้อยกว่าน้ำ ส่วนชั้นล่างเป็นชั้นน้ำที่มีลักษณะขุ่น ซึ่งน่าจะมีอนุภาคพอลิเมอร์ขนาดเล็กที่ไม่มีออกตะเดเคนกระจายอยู่ ดังรูปที่ 2 แต่เมื่อใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต และไมริสทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์เป็นสารลดแรงดึงผิว นอกจากจะมีพอลิเมอร์แคลปซูลแล้ว ยังมีออกตะเดเคนลอยขึ้นมาชั้นบนด้วยซึ่งน่าจะเกิดจากการหุ้มไม่สมบูรณ์ เมื่อวัดขนาดอนุภาคที่อยู่ในชั้นน้ำซึ่งน่าจะเป็นอนุภาคที่ไม่มีออกตะเดเคน พบว่าอนุภาคมีขนาดในระดับนาโนเมตรซึ่งเกิดจากการประกอบตัวขึ้นเองของสายโซ่พอลิเมอร์ (Self-assembly) หรือที่เรียกว่าการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) ในกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization) ในชั้นน้ำ ดังตารางที่ 2 เนื่องจากมีมอนอเมอร์และตัวเริ่มปฏิกิริยาบางส่วนละลายอยู่ในชั้นน้ำ จึงเกิดการพอลิเมอร์เชชันในชั้นน้ำแข่งขันกับในหยดมอนอเมอร์[14] จากการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง กรณีที่ใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์จะได้อนุภาคพอลิไวนิลเบนซีน ไมโครแคลปซูลที่มีขนาด 1-10 ไมโครเมตร เป็นทรงกลม มีชั้นของเปลือกพอลิเมอร์หุ้มออกตะเดเคนอย่างสมบูรณ์ (รูปที่ 3 a) ในขณะที่การใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต จะได้ขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า คือ ประมาณ 1-5 ไมโครเมตร และไมริสทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ แคลปซูลจะมีขนาดเล็กที่สุด ประมาณ 1-3 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 3b และ c ตามลำดับ และมีลักษณะเป็นครึ่งวงกลมคล้ายพระจันทร์เสี้ยว เมื่อนำไปทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่ากรณีการใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ได้แคลปซูลที่มีลักษณะเป็นทรงกลมผิวเรียบและมีการขยุยตัวที่ผิวของแคลปซูลหนึ่งตำแหน่ง (รูปที่ 3 a') ซึ่งเกิดจากการหดตัวของออกตะเดเคนเมื่อลดอุณหภูมิจากอุณหภูมิการสังเคราะห์ (80 องศาเซลเซียส) มาที่อุณหภูมิห้อง ทำให้ความดันภายนอกมากกว่าภายใน เมื่อเปลือกของแคลปซูลไม่แข็งแรงเพียงพอจะเกิดการขยุยตัวลง [14, 16, 17, 19] แต่ในกรณีการใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต และไมริสทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นครึ่งวงกลม ดังรูปที่ 3 b' และ c' ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการใช้สารลดแรงดึงผิวชนิดที่มีประจุ โดยที่โมเลกุลของสารลดแรงดึงผิวที่มีประจุจะดูดซับอยู่ที่รอยต่อระหว่างผิวของหยดมอนอเมอร์กับน้ำซึ่งทำให้การจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่แยกตัวจากบริเวณรอยต่อระหว่างผิวของหยดมอนอเมอร์กับน้ำในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เชชันไม่สม่ำเสมอ ความหนาของเปลือกพอลิเมอร์จึงไม่สม่ำเสมอ เช่นเดียวกับการเตรียมพอลิไวนิลเบนซีน แคลปซูลหุ้มเสกเซเดเคนที่เกิดการขยุยตัวหลายตำแหน่ง (Multiple dents) หรือเกิดช่องว่าง (Hole) เมื่อใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ร่วมกับโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต [15] พอลิเมอร์แคลปซูลที่ได้จะไม่มีความแข็งแรง และการหุ้มสารไม่สมบูรณ์ ดังนั้น การใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นสารลดแรงดึงผิวชนิดไม่มีประจุ และมี

ลักษณะเป็นสายโซ่ยาวมากๆ จะทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์และพอลิเมอร์แคปซูลโดยใช้หลักความเกาะกันโดยสายโซ่ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์จะจัดเรียงตัวตามแนวยาวรอบๆหยดมอนอเมอร์ สายโซ่พอลิเมอร์ที่แยกตัวภาคระหว่างการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันจะสามารถจัดเรียงตัวเป็นชั้นของเปลือกแคปซูลบริเวณรอยต่อระหว่างผิวของหยดมอนอเมอร์กับน้ำได้อย่างสม่ำเสมอทำให้ได้แคปซูลที่เป็นทรงกลม มีเปลือกที่สม่ำเสมอ แข็งแรง และมีการหุ้มสารที่สมบูรณ์มากกว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดมีประจุ

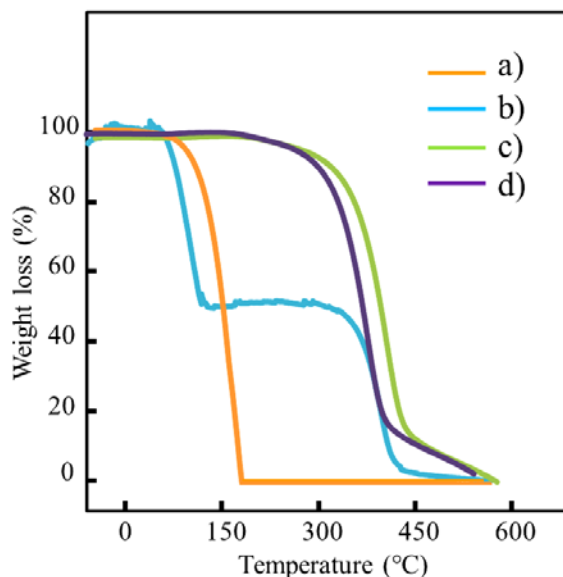


รูปที่ 3 Optical (a; b และ c) และ SEM (a'; b' และ c') micrograph ของพอลิไวนิลเบนซินไมโครแคปซูลหุ้มออกตะเดเคนที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่ใช้สารลดแรงตึงผิว (1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ชนิดต่างๆ: (a, a') พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (b, b') โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต และ (c, c') ไตรีนทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์

3.2 สมบัติทางความร้อนของออกตะเดเคนในไมโครแคปซูล

สมบัติทางความร้อนของออกตะเดเคนที่ถูกหุ้มอยู่ในไมโครแคปซูลบ่งบอกถึงศักยภาพในการนำไปใช้งาน จึงได้ทำการทดสอบสมบัติทางความร้อนของแคปซูลที่เตรียมได้ โดยทำการล้างไมโครแคปซูลด้วย 2-โพรพานอล ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ดีของออกตะเดเคนแต่ไม่ละลายพอลิไวนิลเบนซินและอบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศเพื่อกำจัดออกตะเดเคนที่ไม่ถูกหุ้มและสิ่งเจือปนที่ผิวของแคปซูล จากนั้นทำการวิเคราะห์หาปริมาณออกตะเดเคนในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ พบว่าแคปซูลที่เตรียมโดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นสารลดแรงตึงผิว (รูปที่ 4 b) มีเปอร์เซ็นต์การบรรจุ (%Loading) ออกตะเดเคนประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีที่คำนวณโดยอาศัยอัตราส่วนในการสังเคราะห์ (พอลิเมอร์ต่อออกตะเดเคน = 50:50) และมีประสิทธิภาพการหุ้ม (Encapsulation efficiency) ประมาณ 100 เปอร์เซ็นต์ จากการการสลายตัวเนื่องจากความร้อนด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ พบว่ามีอุณหภูมิการสลายตัวสองช่วง คือ 90-160 องศาเซลเซียส เป็นช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของออกตะเดเคน และ 310-500 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของพอลิเมอร์ ในขณะที่การใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (รูปที่

4 c) และไมริสทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (รูปที่ 4 d) ไม่พบออกตะเดเคนเนื่องจากทั้งสองชนิดมีเพียงฟิสิกของพอลิเมอร์ที่ปรากฏเท่านั้น ซึ่งน่าจะเกิดจากแคลปซูลที่ได้มีการหุ้มไม่สมบูรณ์ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อก่อนหน้านี้ ทำให้ 2-โพรพานอล สามารถล้างออกตะเดเคนในแคลปซูลออกไปได้



รูปที่ 4 TGA thermograms ของออกตะเดเคนบริสุทธิ์ที่ไม่ได้ถูกหุ้ม (a) และพอลิไคไวนิลเบนซีน/ ออกตะเดเคนไมโครแคลปซูลที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่ใช้สารลดแรงตึงผิว (1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ชนิดต่างๆ: (b) พอลิไคไวนิลแอลกอฮอล์ (c) โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต และ (d) ไมริสทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องดีฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ ออกตะเดเคนที่ไม่ถูกหุ้มมีค่าความร้อนในการหลอมเหลวและความร้อนในการเกิดผลึก เท่ากับ 230 และ -231 จูลต่อกรัม ตามลำดับ ส่วนค่าความร้อนในการหลอมเหลวและความร้อนในการเกิดผลึกของออกตะเดเคนในพอลิไคไวนิลเบนซีนแคลปซูลที่เตรียมโดยใช้พอลิไคไวนิลแอลกอฮอล์ ที่ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าเท่ากับ 193 และ -182 จูลต่อกรัมออกตะเดเคน ตามลำดับ ต่ำกว่าของออกตะเดเคนที่ไม่ถูกหุ้มเนื่องจากการหุ้มด้วยเปลือกของพอลิเมอร์ที่มีขั้วต่ำ เช่น พอลิไคไวนิลเบนซีน ทำให้สมบัติทางความร้อนของออกตะเดเคนเปลี่ยนแปลงไปเช่นเดียวกับที่ได้รายงานไว้ในงานวิจัยที่ผ่านมา [14, 16-19, 22] อย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์แคลปซูลที่เตรียมได้สามารถนำไปใช้เป็นแคลปซูลเก็บความร้อน (Heat storage capsule) ได้ แต่จะต้องใช้ในปริมาณที่มากขึ้น เนื่องจากปริมาณความร้อนที่ดูดและคายได้ต่อกรัมของออกตะเดเคนลดลง แต่ก็มีข้อดีคือ มีพื้นที่ผิวในการดูดและคายความร้อนเพิ่มขึ้นเนื่องจากแคลปซูลมีขนาดเล็กมากในระดับไมโครเมตรทำให้มีค่าการนำความร้อนเพิ่มขึ้น

4. สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวสามชนิดที่มีต่อสัณฐานวิทยาของพอลิไควนิลเบนซีนแคปซูลหุ้มออกตะเดเคนที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย พบว่าเมื่อใช้พอลิไควนิลแอลกอฮอล์ได้หุ้มมอนอเมอร์และพอลิเมอร์แคปซูลขนาดประมาณ 1-10 ไมโครเมตร มีการกระจายตัวของขนาดที่กว้างและอิมัลชันที่ได้มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง แคปซูลที่ได้มีการหุ้มที่สมบูรณ์ เป็นทรงกลมผิวเรียบและมีการยุบตัวที่ผิวของแคปซูลหนึ่งตำแหน่ง มีเปอร์เซ็นต์การบรรจุออกตะเดเคนประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ และประสิทธิภาพการหุ้มประมาณ 100 เปอร์เซ็นต์ มีค่าความร้อนในการหลอมเหลว และค่าความร้อนในการเกิดผลึกของออกตะเดเคน 193 และ -182 จูลต่อกรัมของออกตะเดเคน ตามลำดับ เหมาะสมกับการเตรียมพอลิไควนิลเบนซีนแคปซูลหุ้มออกตะเดเคนมากกว่าการใช้โซเดียมโคเคซิลซัลเฟตและไมริสทิล ไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (No. 99633: ปรีชาภรณ์ ไชยสัตย์ และ อมร ไชยสัตย์) และได้รับการสนับสนุนทุนบางส่วนจาก “โครงการการสร้างภาคีในการผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโท-เอก” สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) (ศิริลักษณ์ นามวงศ์)

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] A. Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew Sust Energy Rev.* **13** (2009): 318-345.
- [2] S. Jegadheeswaran, S.D. Pohekar. Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review. *Renew Sust Energy Rev.* **13** (2009): 2225-2244.
- [3] อ. ไชยสัตย์. พอลิเมอร์แคปซูลที่หุ้มวัสดุเก็บความร้อนแฝง. ว วิทย เทคโนโลยี มมส. **30** (2554): 215-229.
- [4] X. Qiu, W. Li, G. Song, X. Chu, G. Tang. Fabrication and characterization of microencapsulated n-octadecane with different crosslinked methylmethacrylate-based polymer shells. *Sol Energy Mat Sol C.* **98** (2012): 283-293.
- [5] L. Sanchez-Silva, J. Tsavalas, D. Sundberg, P. Sanchez, J.F. Rodriguez. Synthesis and characterization of paraffin wax microcapsules with acrylic-based polymer shells. *Ind Eng Chem Res.* **49** (2010): 12204-12211.

- [6] L. Sánchez-Silva, J.F. Rodríguez, A. Romero, A.M. Borreguero, M. Carmona, P. Sánchez. Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerisation. *Chem Eng J* **157** (2010): 216-222.
- [7] P. Sánchez, M.V. Sánchez-Fernandez, A. Romero, J.F. Rodríguez, L. Sánchez-Silva. Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules. *Thermochim Acta* **498** (2010): 16-21.
- [8] L. Sanchez, E. Lacasa, M. Carmona, J.F. Rodriguez, P. Sanchez. Applying an experimental design to improve the characteristics of microcapsules containing phase change materials for fabric uses. *Ind Eng Chem Res.* **47** (2008): 9783-9790.
- [9] 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.
- [10] C. Chen, Z. Chen, X. Zeng, X. Fang, Z. Zhang. Fabrication and characterization of nanocapsules containing n-dodecanol by miniemulsion polymerization using interfacial redox initiation. *Colloid Polym Sci.* **290** (2012): 307-314.
- [11] A.R. Shirin-Abadi, A.R. Mahdavian, S. Khoei. New approach for the elucidation of PCM nanocapsules through miniemulsion polymerization with an acrylic shell. *Macromolecules.* **44** (2011): 7405-7414.
- [12] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti. Preparation of polymeric nanocapsules by miniemulsion polymerization. *Langmuir.* **17** (2001): 908-918.
- [13] Z.H. Chen, F. Yu, X.R. Zeng, Z.G. Zhang. Preparation, characterization and thermal properties of nanocapsules containing phase change material n-dodecanol by miniemulsion polymerization with polymerizable emulsifier. *Appl Energ.* **91** (2012): 7-12.
- [14] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, A. Chaiyasat. Do encapsulated heat storage materials really keep original thermal properties? *Phys Chem Chem Phys.* **17** (2015): 1053-1059.
- [15] Y. Hata, T. Suzuki, H. Minami, M. Okubo. Preparation of hollow poly(divinyl benzene) particles with multiple holes in the shell by micro-suspension polymerization with the SaPSeP method. *Colloid Polym Sci.* **286** (2008): 1561-1567.
- [16] 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.

- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] S. Namwong, S. Noppalit, M. Okubo, S. Moommungmee, P. Chaiyasat, A. Chaiyasat. Latent Heat Enhancement of Paraffin Wax in Poly(divinylbenzene-co-methyl methacrylate) Microcapsule. *Polym Plast Technol Eng.* in press: Doi:10.1080/03602559.03602014.03974282.
- [23] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. **Polymer Handbook**. 4th ed. New York: Wiley; 1999.