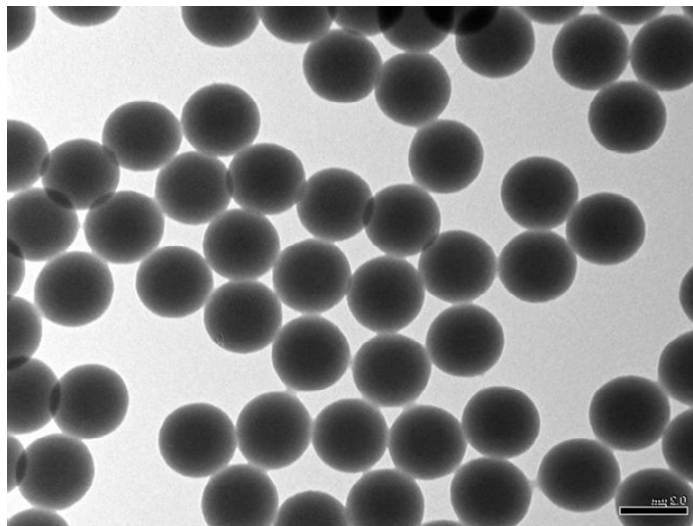


บทที่ 4

ผลการดำเนินงานวิจัย

4.1 การสังเคราะห์อนุภาคของสไตรีน-เมทาคริลิกแอซิด โคพอลิเมอร์ (P(S-MAA)) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันโดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว

จากการเตรียมอนุภาค P(S-MAA) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันโดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว เมื่อนำไปตรวจสอบรูปร่างของอนุภาคที่เตรียมได้โดยเทคนิค TEM ได้ผลดังรูปที่ 4.1

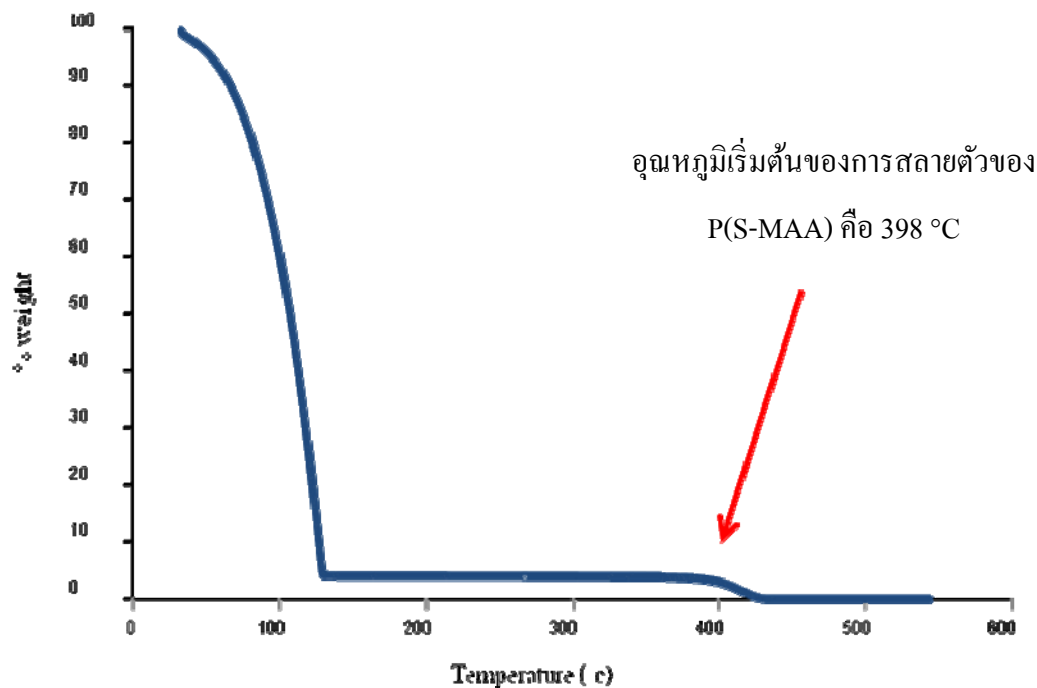


Zeta Potential -43 mV

รูปที่ 4.1 TEM micrograph ของอนุภาค P(S-MAA) ที่เตรียมโดย Emulsifier-free Emulsion Polymerization ที่สภาวะ: 200 rpm, 80 °C, 24 hr. , 30.60 %wt Styrene , 0.93%wt MAA, 0.07 %wt KPS

จะเห็นว่าอนุภาคของ P(S-MAA) ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดใกล้เคียงกัน (Monodisperse) โดยมีขนาดของอนุภาคประมาณ 200 นาโนเมตร และเมื่อนำไปทดสอบความเป็นประจุที่พื้นผิวของอนุภาค (Zeta Potential) จะมีค่า -43 มิลลิโวลต์ แสดงว่าที่ผิวของอนุภาคมีประจุลบ ซึ่งมาจากหมู่ซัลเฟตของโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตซึ่งเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และยังมีประจุลบของหมู่คาร์บอกซิลที่มาจากเมทาคริลิก แอซิดซึ่งเป็นโคมอนอเมอร์ด้วย ดังนั้นอนุภาค P(S-MAA) นี้ สามารถนำไปใช้เป็นสารป้องกันการรวมตัวของหยดออกตะเคณหรือ stabilizer ในขั้นตอนการเตรียมพิกเกอร์อิมัลชันได้

เมื่อนำ P(S-MAA) ไปทดสอบสมบัติทางความร้อนโดยเทคนิค TGA เพื่อดูอุณหภูมิของการสลายตัวของ P(S-MAA) ได้ผลดังรูปที่ 4.2 พบว่า ในช่วงแรกเป็นการสลายตัวของน้ำ ส่วนช่วงที่สองเป็นการสลายตัวของ P(S-MAA) ซึ่งมีอุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัวประมาณ 398 องศาเซลเซียส

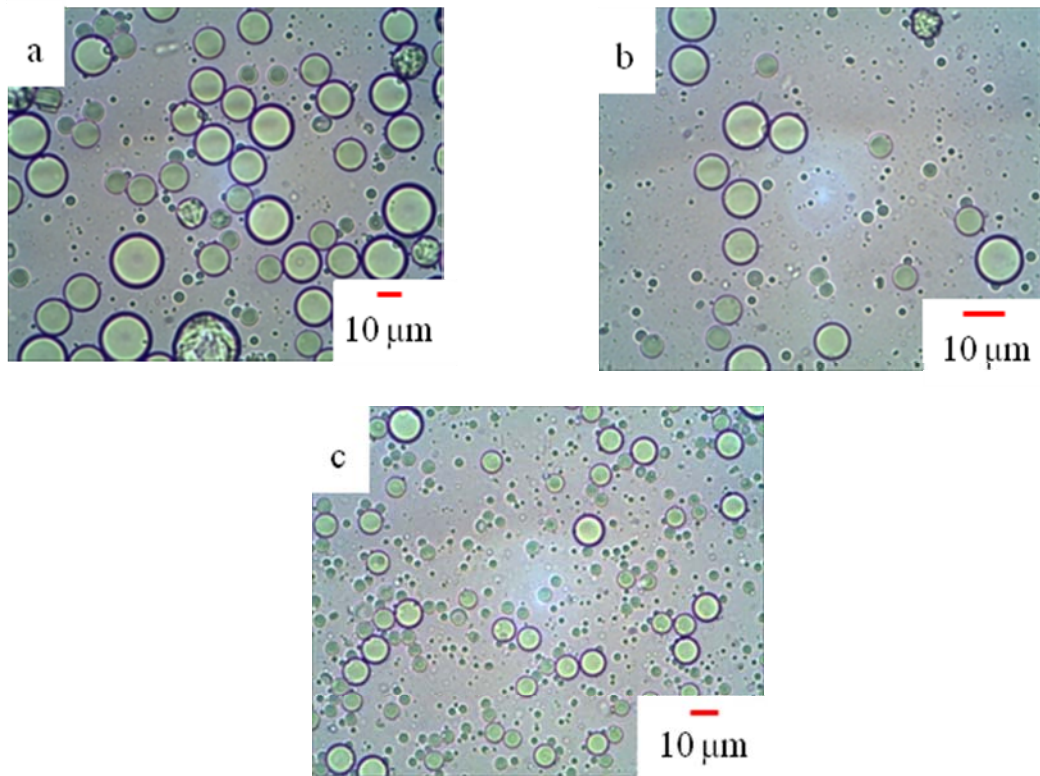


รูปที่ 4.2 TGA Thermogram ของอนุภาค P(S-MAA) ที่วัดด้วยอัตราการสแกน 5°C /min ช่วงอุณหภูมิ 30-550 °C

4.2 การเตรียมออกตะเคณแคปซูลที่หุ้มด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (OD/PVA)

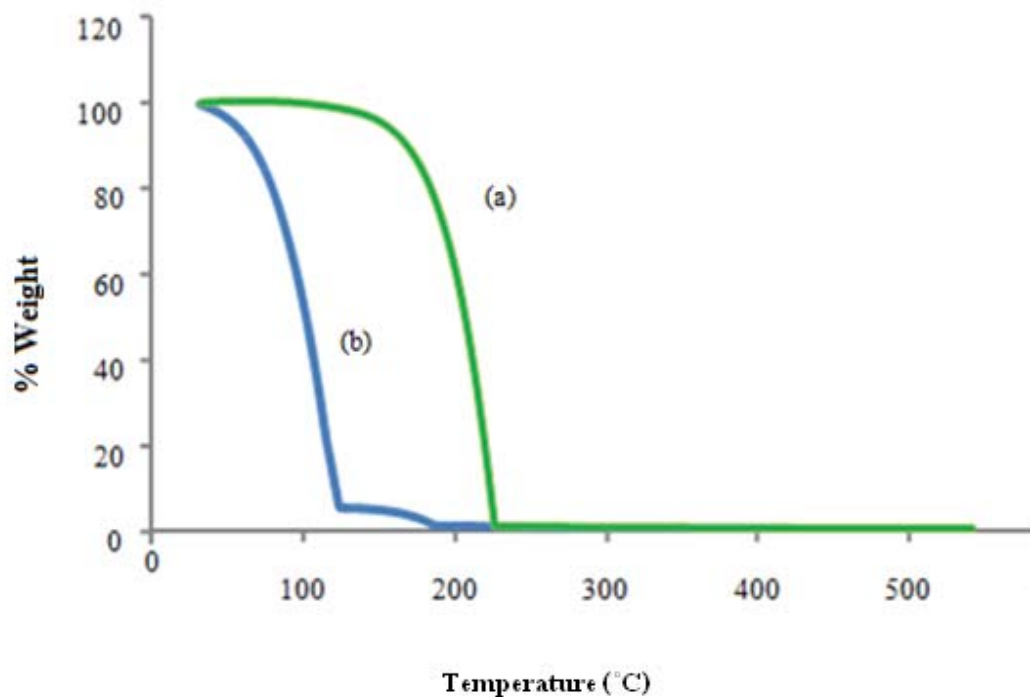
การทดลองนี้เป็นการเตรียมออกตะเคณแคปซูลโดยวิธีแบบเดิม คือ ใช้พอลิเมอร์สายโซ่ยาวเป็นสารป้องกันการรวมตัวของหยดออกตะเคณ เพื่อใช้เป็นชุดเปรียบเทียบกับสมบัติทางความร้อนกับออกตะเคณแคปซูลที่หุ้มโดยวิธีฟีกเกอร์ริง อิมัลชัน ซึ่งในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาปริมาณของสารป้องกันการรวมตัวที่มีผลต่อสมบัติทางความร้อนของออกตะเคณ โดยใช้สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 0.5 % wt 1.0 % wt และ 2.5 % wt ที่สภาวะอัตราการปั่น 10,000 รอบต่อนาที เวลา 10 นาที

เมื่อนำแคปซูลที่เตรียมได้ ไปตรวจสอบรูปร่างและลักษณะด้วยเครื่อง Optical microscope ได้ผลดังรูปที่ 4.3



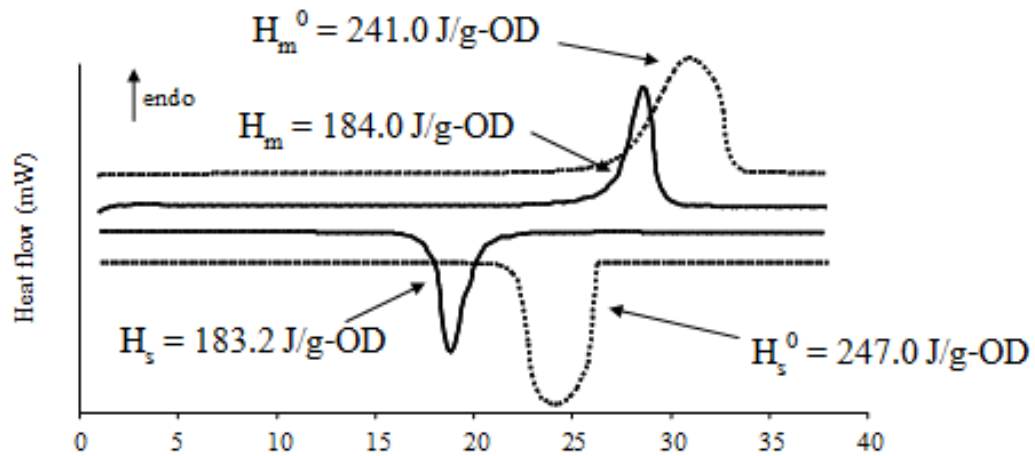
รูปที่ 4.3 Optical micrograph ของออกตะเดเคนแคปซูลที่เตรียมโดยใช้สารละลาย PVA ความเข้มข้นต่างๆ a) 0.5% wt b) 1% wt และ c) 2.5 % wt ที่สภาวะอัตราการปั่น 10,000 รอบต่อนาที เวลา 10 นาที

จากรูปที่ 4.3 พบว่าออกตะเดเคนแคปซูลที่หุ้มด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ มีลักษณะเป็นทรงกลม อนุภาคที่ได้มีขนาดที่แตกต่างกัน มีการกระจายของขนาดอนุภาคสูง (Polydisperse) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของอนุภาคที่เตรียมโดยใช้ homogenizer จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ขนาดของออกตะเดเคนแคปซูลจะลดลง เนื่องจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ซึ่งเป็นพอลิเมอร์สายโซ่ยาวจะสามารถล้อมรอบหยดออกตะเดเคนได้โดยใช้ส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) และใช้ความเกะกะ (Steric) ในการป้องกันการรวมตัวของหยดออกตะเดเคน เมื่อปริมาณพอลิเมอร์มากขึ้นจะทำให้ความสามารถในการป้องกันการรวมตัวของหยดออกตะเดเคนดีขึ้น ทำให้ได้แคปซูลที่มีขนาดเล็กลง



รูปที่ 4.4 TGA Thermogram ของออกตะเดเคน (a) และแคปซูลของ OD/PVA (2.5 % wt.) (b) ใช้ อัตราการสแกน 5 °C / min ช่วงอุณหภูมิ 30-550 °C

จากการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของออกตะเดเคนแคปซูลที่หุ้มด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์โดยใช้เครื่อง TGA จะเห็นว่าเส้น a) เป็นของหยดออกตะเดเคนที่ยังไม่ได้ทำการหุ้ม ซึ่งมีช่วงอุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัวประมาณ 150 องศาเซลเซียส ส่วนเส้น b) เป็นของออกตะเดเคนแคปซูลที่หุ้มด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ซึ่งพบว่าช่วงอุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัวใกล้เคียงกับออกตะเดเคน เมื่อทำการทดสอบสมบัติทางความร้อนโดยเทคนิค DSC ได้ผลดังรูปที่ 4.5 ปริมาณความร้อนในการหลอมเหลวและแข็งตัวของหยดออกตะเดเคนมีค่าประมาณ 240 J/g แต่เมื่อถูกหุ้มด้วยพอลิเมอร์จะมีค่าลดลง



H_m : Heat of melting

H_s : Heat of solidification

H_m^0 : Heat of melting (Pure)

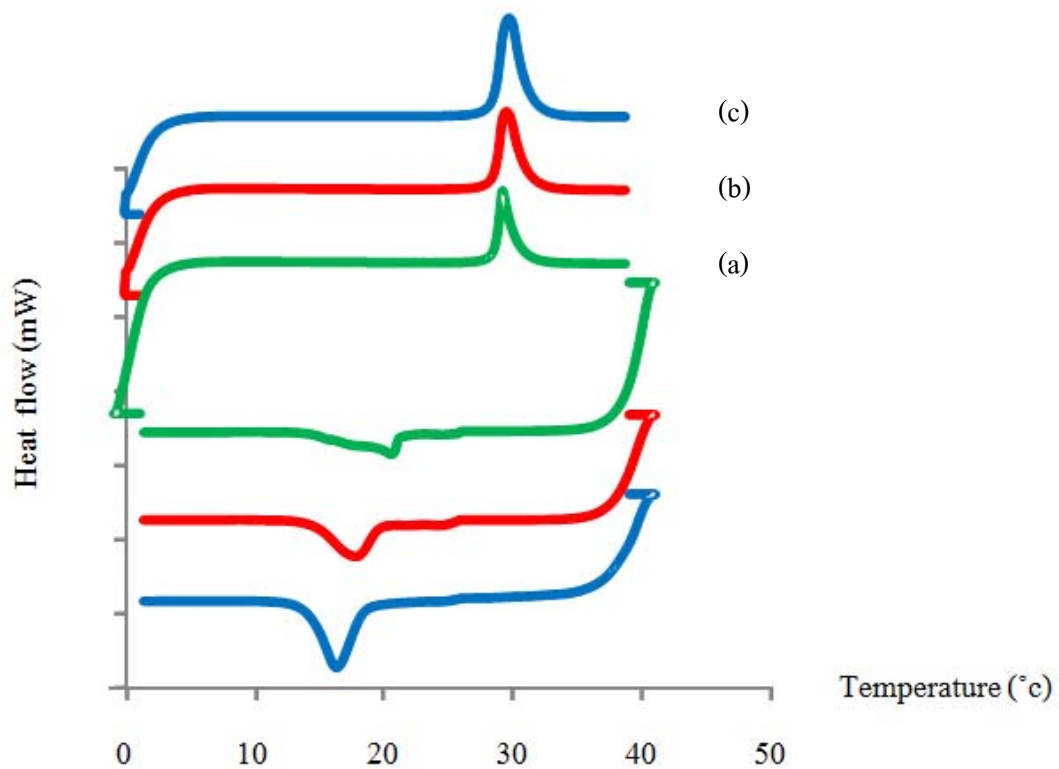
H_s^0 : Heat of solidification (Pure)

รูปที่ 4.5 DSC Thermogram ของออกตะเดเคนที่หุ้มด้วยพอลิไควนิลเบนซีนแคปซูล

(—) และออกตะเดเคนที่ไม่ถูกหุ้ม (- - -) อัตราการสแกนที่ 5 °C/min

เมื่อเปรียบเทียบ DSC Thermogram ของออกตะเดเคนแคปซูลที่หุ้มด้วยพอลิไควนิลแอลกอฮอล์ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังรูปที่ 4.6 จากกราฟจะประกอบด้วยเส้นของการให้ความร้อน (Heating Curve) และเส้นของการเย็นตัว (Cooling Curve) ในกรณีของการแข็งตัว พบว่าจะเกิดการแข็งตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าในกรณีของออกตะเดเคนที่ไม่ถูกหุ้ม เรียกว่า การเย็นตัวยิ่งยวด (Supercooling) และพีคของการแข็งตัวจะค่อนข้างมีหลายพีค ซึ่งเป็นผลมาจากขนาดของหยดออกตะเดเคนที่แตกต่างกัน

เมื่อนำพื้นที่ใต้กราฟไปคำนวณหาปริมาณความร้อนของออกตะเดเคนได้ผลดังตารางที่ 4.1 พบว่าค่าความร้อนในการเปลี่ยนสถานะการหลอมเหลวและการแข็งตัวของออกตะเดเคนที่หุ้มด้วยพอลิไควนิลแอลกอฮอล์ มีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับออกตะเดเคนที่ยังไม่ถูกหุ้ม ซึ่งค่าการเปลี่ยนสถานะที่ลดลงนี้เนื่องมาจากการปนเปื้อนของพอลิไควนิลแอลกอฮอล์ที่เป็นสารป้องกันการรวมตัว จึงทำให้สมบัติทางความร้อนลดลงเมื่อเทียบกับออกตะเดเคน



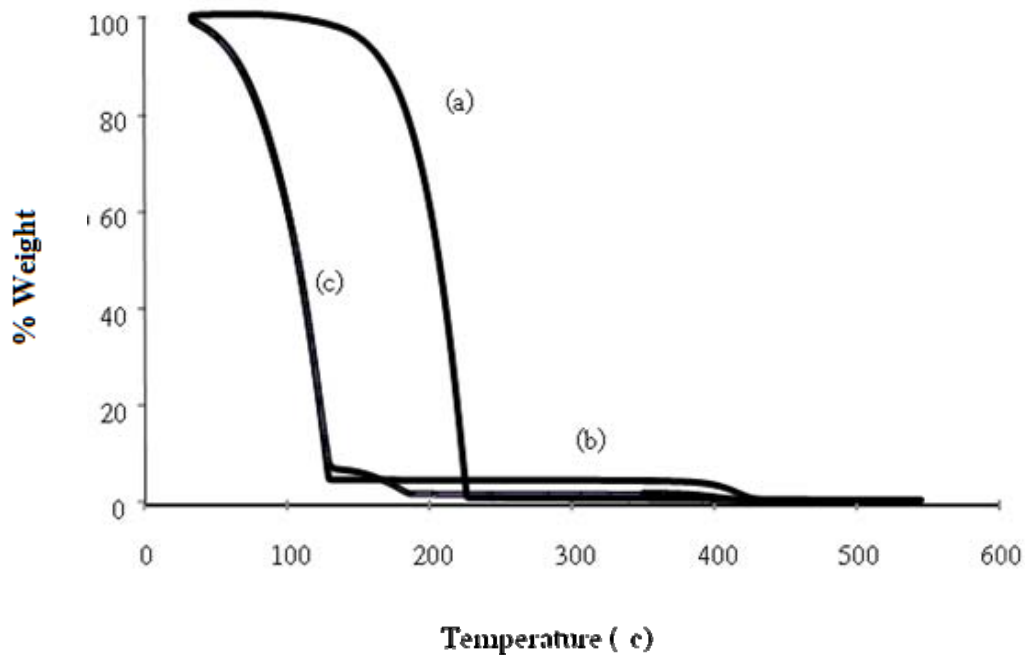
รูปที่ 4.6 DSC Thermogram ของ OD/PVA ที่ความเข้มข้นต่างๆของ PVA (a) 0.50 % wt (b) 1 %wt และ (c) 2.50 % wt ใช้อัตราการสแกน 5 °C / min ช่วงอุณหภูมิ 0-40 °C

ตารางที่ 4.1 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของออกตะเดเคน ที่หุ้มด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น PVA (% wt)	T_m (°C)	T_s (°C)	ΔH_m (J/g-OD)	ΔH_s (J/g-OD)
0.5	29.32	18.97	130.04	-132.20
1.0	29.33	19.31	183.00	-185.00
2.5	29.58	16.47	187.00	-188.00

จากรูปที่ 4.7 จะเห็นว่าอนุภาคของฟิกเกอร์ริง อิมัลชันที่เตรียมได้มีขนาดของอนุภาคที่แตกต่างกัน ลักษณะของอนุภาคที่ได้เป็นทรงกลม พื้นผิวขรุขระ โดยมีขนาดของอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตรและเมื่อนำอนุภาคที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติทางความร้อนโดยเทคนิค TGA ได้ผลดังรูป

ที่ 4.8 ซึ่งเป็นการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของออกตะเดเคน P(S-MAA) และ OD/P(S-MAA) โดยใช้เครื่อง TGA จาก TGA thermogram จะเห็นว่าเส้น (a) เป็นกราฟออกตะเดเคนที่ยังไม่มีการหุ้ม ซึ่งจะมีช่วงอุณหภูมิการสลายตัวระหว่าง 150-200 องศาเซลเซียส เส้น (b) เป็นกราฟของอนุภาค P(S-MAA) ซึ่งมีอุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัวประมาณ 398 องศาเซลเซียส และเส้น (c) เป็นกราฟ OD/P(S-MAA) แคปซูล ซึ่งจะมีช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวทั้งหมด 3 ช่วง ช่วงแรกจะเป็นการสลายตัวของน้ำ ซึ่งเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง (Continuous phase) หรือวัฏภาคน้ำ (Aqueous phase) ที่เป็นตัวกลางในการเตรียมพิกเกอร์ริง อิมัลชัน เนื่องจากน้ำเป็นสารโมเลกุลเล็กจึงมีช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวที่ต่ำ นั่นคือ จะมีช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวประมาณ 100 องศาเซลเซียส ช่วงที่ 2 จะเป็นช่วงการสลายตัวของออกตะเดเคนซึ่งอยู่ระหว่าง 130-200 องศาเซลเซียส และช่วงสุดท้ายเป็นช่วงการสลายตัวของอนุภาค P(S-MAA)



รูปที่ 4.8 TGA Thermogram ของ (a) OD , (b) P(S-MAA) และ (c) OD/P(S-MAA) อัตราการสแกน 5 °C / min ช่วงอุณหภูมิ 30-550 °C

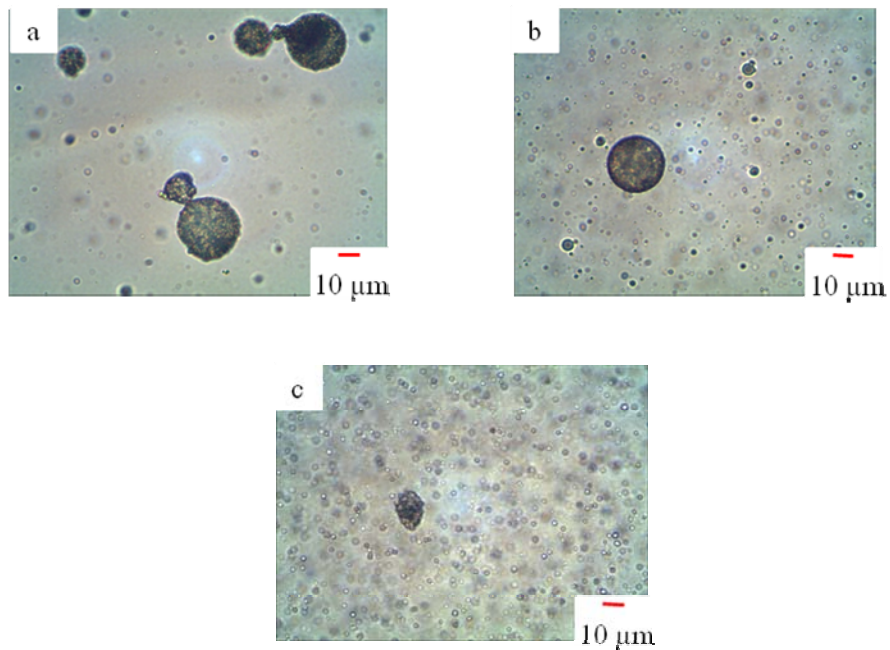
จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA นั้น จะสามารถนำไปคำนวณหาปริมาณความร้อน (ΔH) ของออกตะเดเคนร่วมกับเทคนิค DSC ได้ผลดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของออกตะเดเคนที่หุ้มด้วยอนุภาค P(S-MAA)

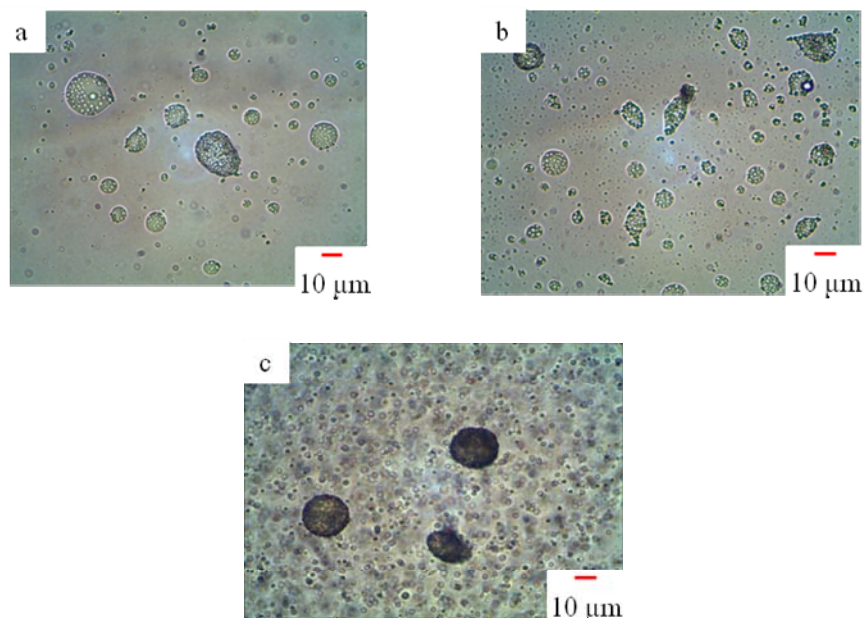
อัตราส่วน OD:P(S-MAA)	อุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะ		ค่าความร้อนในการเปลี่ยนสถานะ	
	T_m (°C)	T_s (°C)	ΔH_m (J/g-OD)	ΔH_s (J/g-OD)
1:0.5	28.94	24.44	204.84	-214.94
1:1	28.79	24.65	206.44	-204.29
1:2	28.94	24.44	224.46	-230.61

จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของออกตะเดเคนที่หุ้มด้วยอนุภาค P(S-MAA) พบว่าค่าสมบัติทางความร้อนมีค่าเข้าใกล้กับออกตะเดเคนมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับออกตะเดเคนแคปซูลที่หุ้มด้วยสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ จากตารางจะเห็นว่าที่อัตราส่วน OD:P(S-MAA) เป็น 1:2 มีค่าความร้อนในการเปลี่ยนสถานะสูงที่สุด แต่จากการตรวจสอบลักษณะรูปร่างของอนุภาคด้วยเทคนิค Optical Microscopy ดังรูปที่ 4.7 (c) ลักษณะของอนุภาคมีการหุ้มที่ไม่ดีและมีอนุภาคนาขนาดเล็กกระจายอยู่ในน้ำจำนวนมาก จึงพิจารณาที่อัตราส่วน 1:1 และอัตราส่วนที่ต่ำกว่า เพราะยังมีค่าสมบัติทางความร้อนที่สูงอยู่

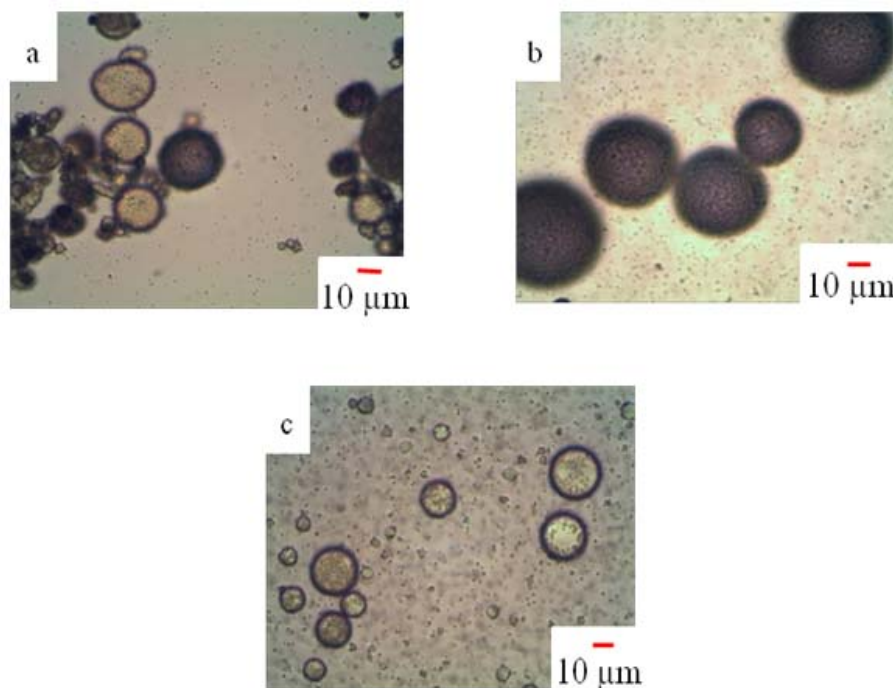
ดังนั้น จากข้อมูลทั้งหมดจึงไม่สามารถสรุปได้ว่าอัตราส่วนใดเหมาะสม ซึ่งคาดว่าอาจมีปัจจัยอื่นที่มีผลต่อค่าสมบัติทางความร้อน ต่อมาจึงทำการศึกษาเพิ่มเติม โดยการศึกษาอัตราส่วนและผลของค่า pH ควบคู่กัน อัตราส่วนที่ทำการศึกษาได้แก่ 1:0.25 1:0.5 และ 1:1 ซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 4.9-4.11 และที่ pH 3 7 และ 10 ตามลำดับ



รูปที่ 4.9 Optical micrograph ของออกตะเดคเคนแคปซูลที่เตรียมโดยใช้อนุภาค P(S-MAA) อัตราส่วน OD : P(S-MAA) 1:0.25 ที่ pH ต่างๆ a) pH 3 b) pH 7 และ c) pH 10 โดยใช้อัตราการบิน 10,000 รอบต่อนาที เวลา 10 นาที

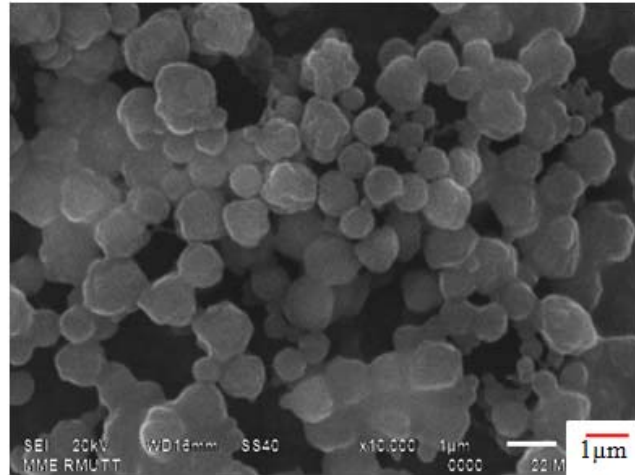


รูปที่ 4.10 Optical micrograph ของออกตะเดคเคนแคปซูลที่เตรียมโดยใช้อนุภาค P(S-MAA) อัตราส่วน OD : P(S-MAA) 1:0.5 ที่ pH ต่างๆ a) pH 3 b) pH 7 และ c) pH 10 โดยใช้อัตราการบิน 10,000 รอบต่อนาที เวลา 10 นาที



รูปที่ 4.11 Optical micrograph ของออกตะเดเคนแคลปซูลที่เตรียมโดยใช้อนุภาค P(S-MAA) อัตราส่วน OD : P(S-MAA) 1:1 ที่ pH ต่างๆ a) pH 3 b) pH 7 และ c) pH 10 โดยใช้อัตราการปั่น 10,000 รอบต่อนาที เวลา 10 นาที

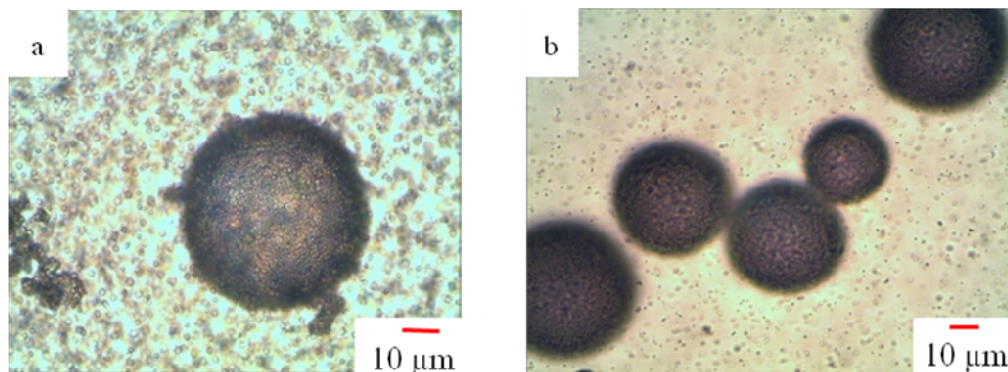
จากการทดลองพบว่าที่อัตราส่วน OD : P(S-MAA) เป็น 1:1 และ pH 7 มีลักษณะการหุ้มหดยกออกตะเดเคนด้วยอนุภาค P(S-MAA) ดีที่สุด ดังรูป 4.10 (b) พิจารณาได้จากมีอนุภาค P(S-MAA) มาหุ้มอย่างหนาแน่น (Closedpack) แตกต่างจากรูป (a) และ รูป (c) ผลจากการศึกษาค่า pH จะเห็นได้ว่าออกตะเดเคนแคลปซูลที่หุ้มด้วยอนุภาค P(S-MAA) ถ้าอยู่ในสภาวะที่มีค่า pH ต่ำ จะทำให้มีค่าความเป็นประจุบนพื้นผิวของอนุภาครวมทั้งคุณสมบัติความชอบน้ำ (Hydrophilic) น้อยลง ทำให้อนุภาค P(S-MAA) มีการดูดซับ (Adsorb) เข้าไปยังเฟสของออกตะเดเคน ในทางตรงข้ามถ้าออกตะเดเคนแคลปซูลที่หุ้มด้วยอนุภาค P(S-MAA) อยู่ในสภาวะที่มีค่า pH สูง จะทำให้มีค่าความเป็นประจุบนพื้นผิวของอนุภาครวมทั้งคุณสมบัติความชอบน้ำมากขึ้น จะทำให้อนุภาค P(S-MAA) อยู่บริเวณพื้นผิวของหยดออกตะเดเคนซึ่งอาจจะทำให้อนุภาค P(S-MAA) หลุดออกจากหยดออกตะเดเคนได้ง่าย ดังนั้น ที่ pH 7 จึงเป็น pH ที่มีความเหมาะสมที่ทำให้อนุภาค P(S-MAA) มีการดูดซับอยู่บนผิวของหยดออกตะเดเคนอย่างพอเหมาะ และเมื่อนำอนุภาคที่เตรียมได้ไปตรวจสอบลักษณะของอนุภาคโดยเทคนิค SEM ได้ผลดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 SEM micrograph ของออกตะเดเคนแคปซูลที่หุ้มด้วยสไตรีน-เมทาคริลิกแอซิดโคพอลิเมอร์ อัตราส่วน 1:1 pH 7 อัตราการปั่นใช้ 10,000 รอบต่อนาที เวลา 10 นาที

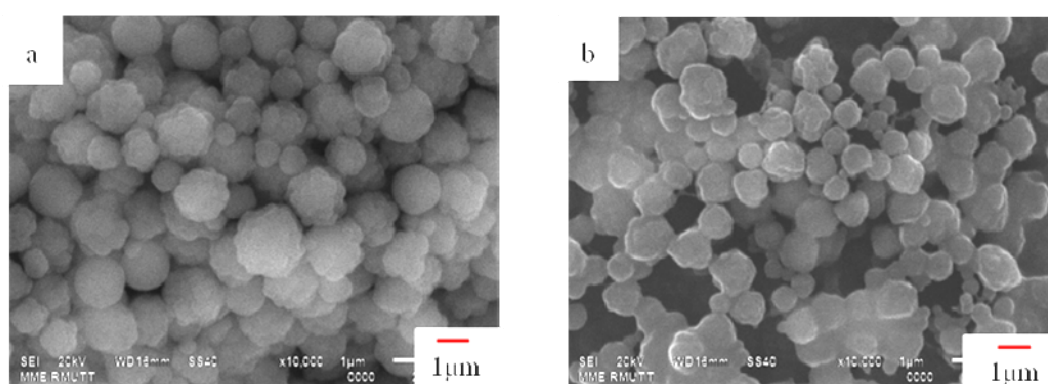
ผลจาก SEM micrograph แสดงลักษณะภายนอกของออกตะเดเคนแคปซูลที่หุ้มด้วยอนุภาค P(S-MAA) ได้ชัดเจนขึ้น จะเห็นว่าการจับตัวกันของอนุภาค P(S-MAA) หุ้มออกตะเดเคนอยู่ข้างใน ขนาดของหยดออกตะเดเคนประมาณ 1 ไมโครเมตร ซึ่งสอดคล้องกับอนุภาคขนาดเล็กที่กระจายอยู่ในน้ำใน Optical Micrograph

ต่อมาได้ทำการศึกษาแคปซูลที่มีขนาดแตกต่างกัน โดยปรับอัตราการปั่นที่ 5,000 และ 10,000 รอบต่อนาที จากนั้นนำอนุภาคที่เตรียมได้ไปตรวจสอบรูปร่างและลักษณะของอนุภาคด้วยเทคนิค Optical Microscopy ได้ผลดังรูปที่ 4.13



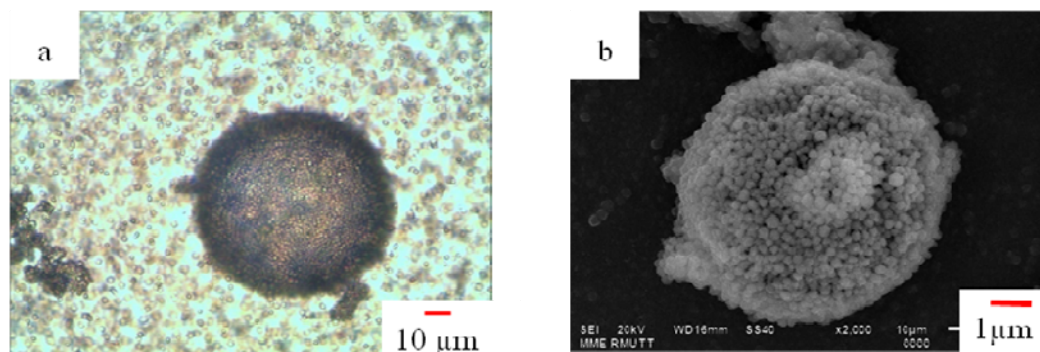
รูปที่ 4.13 Optical micrograph ของออกตะเดเคนแคปซูลที่เตรียมโดยใช้ P(S-MAA) อัตราส่วน OD:P(S-MAA) 1:1 ที่ pH 7 อัตราการปั่น a) 5,000 รอบต่อนาที และ b) 10,000 รอบต่อนาที

จากรูปจะเห็นได้ว่า มีอนุภาค P(S-MAA) หุ้มหดยออกตะเคเคเคเคอย่างหนาแน่นทั้งที่ 5,000 rpm และที่ 10,000 rpm แต่จะมีขนาดของอนุภาคแตกต่างกัน โดยรูป (a) ที่มีอัตราการปั่น 5,000 รอบต่อ นาที จะมีขนาดของอนุภาคใหญ่กว่ารูป (b) ที่มีอัตราการปั่น 10,000 รอบต่อ นาที ขนาดของอนุภาคที่แตกต่างกันนั้น สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ และเมื่อนำแคปซูลที่เตรียมได้ไปตรวจสอบลักษณะโดยเทคนิค SEM ได้ผลดังรูปที่ 4.14 ซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกับ Optical micrograph โดยแสดงลักษณะของออกตะเคเคเคเคแคปซูลที่หุ้มด้วยอนุภาค P(S-MAA) ขนาดเล็กที่กระจายตัวอยู่ในน้ำ



รูปที่ 4.14 SEM micrograph ของออกตะเคเคเคเคแคปซูลที่หุ้มด้วยอนุภาค P(S-MAA) อัตราส่วน OD : P(S-MAA) 1:1 ที่ pH 7 อัตราการปั่น a) 5,000 รอบต่อ นาที และ b) 10,000 รอบต่อ นาที

เมื่อทำการเปรียบเทียบลักษณะของแคปซูลที่ตรวจดูด้วยเทคนิค Optical Microscopy และเทคนิค SEM ได้ผลดังรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 ออกตะเคเคเคเคแคปซูลที่หุ้มด้วยอนุภาค P(S-MAA) อัตราส่วน 1:1 อัตราการปั่น 5,000 รอบต่อ นาที ที่ pH 7 a) Optical micrograph b) SEM micrograph

จากรูป (a) จะเห็นได้ว่ามีอนุภาคนาขนาดเล็กที่กระจายล้อมรอบหยดออกตะเดเคนอย่างหนาแน่น และเมื่อนำมาตรวจสอบลักษณะของแคลซูลด้วยเทคนิค SEM ดังรูป (b) จะสังเกตเห็นอนุภาคลีขาวขนาดเล็กๆ ได้ชัดเจนขึ้น ซึ่งเป็นอนุภาค P(S-MAA) จากการนำหยดออกตะเดเคนที่เตรียมได้มาทดสอบสมบัติทางความร้อนจะได้ผลดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของออกตะเดเคนแคลซูลที่หุ้มด้วยอนุภาค P(S-MAA)

อัตราการปั่น (rpm)	OD : P(S-MAA)	อุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะ		ค่าความร้อนในการเปลี่ยนสถานะ	
		T_m (°C)	T_s (°C)	ΔH_m (J/g-OD)	ΔH_s (J/g-OD)
5,000	1: 1	28.58	25.21	218.26	-220.88
10,000	1: 1	29.05	25.23	202.02	-202.20

จากตารางที่ 4.3 เป็นผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของออกตะเดเคนแคลซูลที่หุ้มด้วยอนุภาค P(S-MAA) จะพบว่าค่าความร้อนในการเปลี่ยนสถานะ มีค่าใกล้เคียงกัน

