



การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีดที่มีช่องว่าง โดยเทคนิคอิมัลชันแบบ
กลับวัฏภาคด้วยการระเหยตัวทำละลายอย่างง่าย

Hollow poly-L-lactic acid microbead prepared by phase inversion
emulsification technique with a simple solvent evaporation

พงศกร แก้วดี¹ รังสิมันต์จ ชื่นใจ¹ จิรศักดิ์ ตรีพรหม² ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์^{1,3} และ อมร ไชยสัตย์^{1,3*}
Pongsakorn Kaewdee¹, Rangsimun Cheanjai¹, Jirasak Threeprom², Preeyaporn
Chaiyasat^{1,3} and Amorn Chaiyasat^{1,3*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

²บริษัท เอสทีพี เคมี โซลูชันส์ จำกัด อ.บางบัวทอง จ. นนทบุรี 11110

³หน่วยวิจัยออกแบบและพัฒนาวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of
Technology Thanyaburi, Thanyaburi, Pathumthani 12110, THAILAND

²STP Chem Solutions Co.Ltd., Bang Bou Thong, Nonthaburi 11110, THAILAND

³Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and
Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110, THAILAND

*Corresponding Author E-mail: a_chaiyasat@mail.rmUTT.ac.th

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Article history:	In recent year, the use of plastic microbeads in the
Received 24 November 2018	production of some cosmetic and personal care products is widely
Accept 17 December 2018	prohibited because the microbeads derived from petrochemical
Online 21 December 2018	monomer is difficult to degrade in a short time. In addition, they
<i>Keywords:</i> microbead,	transport toxic chemicals into the environment. Therefore, this
poly-L-lactic acid, phase	research aims to study the preparation of hollow polymer
inversion emulsification	microbeads using biodegradable and environmental friendly
	polymer as poly-L-lactic acid (PLLA). PLLA microbeads were

prepared by a simple solvent evaporation technique with phase inversion emulsification (PIE) for the polymer solution droplet generation. Influences of surfactant molecular weight and PLLA content on the particle size and hollow particle formation were studied. It was found that polyvinyl alcohol (PVA) with molecular weight $\sim 100,000$ g/mol and 87-90% hydrolysis represented high performance in order to maintain the colloidal stability of microbeads with a size range of $\sim 100-200$ μm . The amount of PLLA affects the hollow formation inside the microbead particles. The increase PLLA amount increased the internal viscosity of the microbeads. During the PIE process, the oil droplet containing polar surfactant as PVA absorbed some water. Thereafter, the absorbed water was then coalesced during solvent evaporation and finally formed pore or multipore in the inside of the microbeads. Using 40:1 (wt) of PLLA:PVA ratio, multihollow microbeads were obtained where the hollow microbeads were observed with the other ratios of PLLA:PVA (20:1 and 10:1; wt).

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันได้เริ่มมีการห้ามใช้ไมโครบีดพลาสติกอย่างกว้างขวางในเครื่องสำอางและผลิตภัณฑ์ดูแลส่วนตัวบางชนิด เนื่องจากไมโครบีดที่ได้จากปิโตรเคมีคอลมอนอเมอร์มีการสลายตัวได้ยากในระยะเวลายาวนาน นอกจากนั้นไมโครบีดเหล่านี้ยังก่อให้เกิดสารพิษในสิ่งแวดล้อม ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครบีดที่มีช่องว่างโดยใช้พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม คือ พอลิแอลแลคติกแอซิด โดยจะเตรียมไมโครบีดด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลายอย่างง่าย ควบคู่กับการเตรียมหดยาสลายพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคอิมัลชันแบบกลับวัฏภาค โดยจะศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวและปริมาณของพอลิแอลแลคติกแอซิดต่อขนาดอนุภาคและการเกิดช่องว่างของอนุภาค โดยพบว่าพอลิไวนิลแอลกอฮอล์น้ำหนักโมเลกุลประมาณ 100,000

กรัม/โมล ที่เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 87-90 สามารถรักษาความเสถียรทางคอลลอยด์ของไมโครบีดที่มีขนาดในช่วง 100-200 μm ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งปริมาณของพอลิแอลแลคติกแอซิด มีผลต่อการเกิดช่องว่างภายในอนุภาคไมโครบีด โดยความหนืดภายในของไมโครบีดจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของพอลิแอลแลคติกแอซิดที่เพิ่มขึ้น ในระหว่างกระบวนการเตรียมหดยาสลายพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคอิมัลชันแบบกลับวัฏภาค หดย่น้ำมันที่มีสารลดแรงตึงผิวชนิดมีขั้วคือพอลิไวนิลแอลกอฮอล์จะดูดซับน้ำบางส่วนได้ หลังจากนั้นน้ำที่ถูกดูดซับไว้จะรวมตัวกันในระหว่างการระเหยตัวทำละลายและเกิดเป็นช่องว่างภายในไมโครบีด โดยเมื่อใช้อัตราส่วนของพอลิแอลแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ 40:1 จะได้ไมโครบีดที่มีหลายช่องว่าง ในขณะที่อัตราส่วน 20:1 และ 10:1 จะได้ไมโครบีดที่มีช่องว่างเดียว

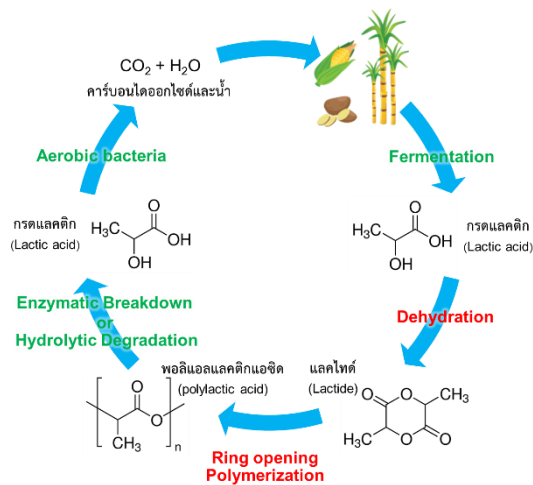
คำสำคัญ: ไมโครบีด, พอลิแลคติกแอซิด, อิมัลชันแบบกลับวัฏภาค

บทนำ

พลาสติกเป็นวัสดุที่นิยมนำมาใช้ในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ มากมายเนื่องจากมีคุณสมบัติที่เด่นหลายประการ เช่น น้ำหนักเบา ทนทานสูง ทนต่อการกัดกร่อน (Cole, Lindeque, Halsband, & Galloway, 2011) ทำให้มีปริมาณการใช้เพิ่มมากขึ้นตลอดระยะเวลาหลายสิบปีที่ผ่านมา (มากกว่า 200 ล้านตันต่อปี) (Andrady, 2011; Barnes, Galgani, Thompson, & Barlaz, 2009; Cole et al., 2011; Ivar do Sul & Costa, 2014; Thompson, Swan, Moore, & Saal, 2009) พลาสติกที่ใช้โดยทั่วไปผลิตมาจากสารตั้งต้นที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี โดยพลาสติกเหล่านี้ มีความคงทนและสลายตัวได้ยาก บางชนิดอาจใช้เวลาในการสลายตัวเป็นร้อยปี ดังนั้นจึงหลีกเลี่ยงไม่ได้ที่จะมีพลาสติกตกค้างในสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะพลาสติกขนาดเล็ก ที่เรียกว่า “ไมโครพลาสติก (Microplastic) หรือไมโครบีด (Microbead)” เป็นอนุภาคพอลิเมอร์ทรงกลมขนาดระดับไมโครเมตร โดยในทางการค้าทั่วไป ไมโครบีดที่มีจำหน่ายในเชิงพาณิชย์จะมีขนาดอยู่ในช่วง 10 ไมโครเมตร ถึง 1 มิลลิเมตร นิยมใช้ไมโครบีดเป็นวัตถุดิบในเครื่องสำอาง เป็นสารขัดผิว และผลิตภัณฑ์ดูแลส่วนตัว เช่น โฟมล้างมือ-ล้างหน้า สบู่ แชมพู และยาสีฟัน เป็นต้น (Derraik, 2002; Fendall & Sewell, 2009) ซึ่งไมโครบีดที่มีการใช้งานอยู่ในปัจจุบันผลิตจากพอลิเมอร์จากปิโตรเคมี (Petrochemical polymer) เช่น พอลิเอทิลีน (Polyethylene; PE) พอลิโพรพิลีน (Polypropylene; PP) พอลิสไตรีน (Polystyrene; PS) และพอลิ(เอทิลีนเทเรฟทาเลต) (Poly(ethylene terephthalate); PET) (Carr, Liu, & Tesoro, 2016; Corcoran et al., 2015; Eriksen et al., 2013; Fendall & Sewell, 2009; Fok & Cheung, 2015; Free et al., 2014; Imhof, Ivleva, Schmid,

Niessner, & Laforsch, 2013; Lusher et al., 2015; Mazurais et al., 2015; Song et al., 2015; Van Cauwenberghe, Vanreusel, Mees, & Janssen, 2013; Zhao, Zhu, & Li, 2015) ซึ่งไม่สามารถย่อยสลายได้เองในธรรมชาติ เมื่อมีการใช้งานแล้วชำระล้างจะเกิดการตกค้างอยู่ในสิ่งแวดล้อม (Carr et al., 2016; Corcoran et al., 2015; Eriksen et al., 2013; Fendall & Sewell, 2009; Fok & Cheung, 2015; Free et al., 2014; Imhof et al., 2013; Lusher et al., 2015; Mazurais et al., 2015; Song et al., 2015; Van Cauwenberghe et al., 2013; Zhao et al., 2015) เช่น แม่น้ำ ลำคลอง และสัตว์น้ำ เนื่องจากมีขนาดเล็กมากทำให้ผ่านระบบบำบัดน้ำเสียได้ โดยการตกค้างของไมโครบีดเหล่านี้กำลังเป็นปัญหาสำคัญ เนื่องจากสามารถกลับเข้าสู่ร่างกายมนุษย์เมื่อมีการบริโภค ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าพลาสติกเป็นสารกลุ่มอินทรีย์ที่ส่วนใหญ่มีความเป็นพิษสูง (Barnes et al., 2009; Eriksen et al., 2013; Free et al., 2014; Imhof et al., 2013; Van Cauwenberghe et al., 2013) ในปัจจุบันจึงมีการจำกัดการใช้ไมโครบีดของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ในหลาย ๆ ประเทศ ดังนั้นจึงทำให้เกิดความสนใจและความต้องการในการใช้ไมโครบีดที่เตรียมจากพอลิเมอร์ชีวภาพ (Biopolymer) เพื่อมาทดแทนไมโครบีดพลาสติกดั้งเดิม เนื่องจากสามารถย่อยสลายได้เองในธรรมชาติ ทำให้ไม่ก่อให้เกิดการตกค้างและมีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งหนึ่งในพอลิเมอร์ชีวภาพที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ พอลิแอลแลคติกแอซิด เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์ของกรดแลคติกที่สามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักของพืชที่มีน้ำตาลและคาร์โบไฮเดรต เช่น มันสำปะหลัง อ้อย และข้าวโพด เป็นต้น ซึ่งเป็นผลผลิตที่ได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรที่มีอยู่มากในประเทศ โดยพอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสหรือการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ดังรูปที่ 1 ไม่มีความเป็นพิษ จึง

ได้รับความนิยมนำมาประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น การแพทย์ การเกษตร และบรรจุภัณฑ์



รูปที่ 1 การย่อยสลายพอลิแลคติกแอซิดผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสหรือการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ (ดัดแปลงมาจาก Polymer computer engineering 05)

โดยทั่วไปไมโครบีดที่มีช่องว่าง นิยมนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง เนื่องจากสมบัติการกระเจิงแสงที่ตีรวมทั้งมีน้ำหนักที่เบา (Cayre & Biggs, 2010; Daiguji, Takada, Cornejo, & Takemura, 2009; Li, Wang, Kong, & Xue, 2010; Makuta, Takada, Daiguji, & Takemura, 2009; McDonald & Devon, 2002; Molino Cornejo, Daiguji, & Takemura, 2011; Nuasaen & Tangboriboonrat, 2015; Tian et al., 2016) การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีช่องว่างมีอยู่หลายวิธี เช่น การใช้แม่แบบ (Template) และการอาศัยการแยกวัฏภาคภายใน (Internal phase separation) อนุภาค ในกรณีของการใช้แม่แบบ จะเตรียมได้โดยการนำอนุภาคพอลิเมอร์หรืออนุภาคอินทรีย์มาเป็นแม่แบบแล้วทำการเตรียมเปลือก (Shell) พอลิเมอร์หุ้มที่ผิวของอนุภาคแม่แบบโดยอาศัยแรงดึงดูดระหว่างประจุระหว่างพอลิเมอร์ที่นำมาเคลือบกับผิวของอนุภาคแม่แบบ (Liu & Basu, 2009; Shi, Briseno, Sanedrin, & Zhou, 2003)

หรือสังเคราะห์พอลิเมอร์บนผิวของแม่แบบ (Kim et al., 2003; Yang, Chen, Huang, Bai, & Yang, 2009) ก่อนทำการสกัดอนุภาคแม่แบบซึ่งเป็นแกน (Core) ออก ทำให้ได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีช่องว่าง อย่างไรก็ตาม การเตรียมด้วยวิธีนี้ค่อนข้างยุ่งยากและสิ้นเปลือง เนื่องจากต้องสูญเสียอนุภาคแม่แบบจำนวนมาก กรณีการอาศัยการแยกวัฏภาคภายใน โดยอาจจะเริ่มต้นจากการใช้เม็ด (Seed) พอลิเมอร์เริ่มต้น แล้วทำการเติมตัวทำละลายอินทรีย์และ/หรือมอนอเมอร์เข้าไปภายใน เมื่อทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ จะเกิดการแยกวัฏภาคระหว่างตัวทำละลายอินทรีย์กับพอลิเมอร์ โดยตัวทำละลายอินทรีย์เป็นแกนและพอลิเมอร์เป็นเปลือก เมื่อทำการระเหยตัวทำละลายอินทรีย์ จะได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีช่องว่าง (Nuasaen, Opaprakasit, & Tangboriboonrat, 2014; Nuasaen & Tangboriboonrat, 2013, 2015; Okubo & Minami, 1997) หรืออาศัยการเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์ของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (Non-ionic emulsifier) ภายใต้สภาวะความหนืดต่ำที่มีการเติมมอนอเมอร์ลงไปในระบบ และมอนอเมอร์ซึมเข้าไปในอนุภาค หากสารเหล่านี้มีความเข้มข้นมากเกินไปการละลาย จะประกอบตัวเองภายในอนุภาคทำให้เกิดพื้นที่ขอบน้ำภายใน ทำให้น้ำสามารถเข้าไปในอนุภาคพอลิเมอร์เป็นหยดเล็ก ๆ ได้ เมื่อทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ หยดน้ำจะค่อย ๆ รวมตัวกันเพื่อลดแรงตึงระหว่างผิว (Interfacial tension) สุดท้ายจะทำให้ได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีช่องว่าง (Kobayashi, Miyana, & Okubo, 2007; Kobayashi, Suzuki, Moritaka, Miyana, & Okubo, 2009; W.-Q. Zhou, Gu, Su, & Ma, 2007a, 2007b; W. Zhou, Li, Wei, Su, & Ma, 2011) อย่างไรก็ตาม วิธีที่กล่าวมาข้างต้นมีขั้นตอนค่อนข้างยุ่งยาก ไม่สามารถทำให้เสร็จสิ้นภายในขั้นตอนเดียวและอาจจะเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ขึ้นใหม่ในชั้นน้ำได้ง่าย ทำให้ได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีช่องว่างน้อยกว่าที่ควรจะเป็น นอกจากนี้ ในปัจจุบันอนุภาคพอลิเมอร์ที่มี

ช่องว่าง จะใช้พอลิเมอร์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ในขณะที่การใช้พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติยังมีการศึกษาน้อย โดยที่มีรายงานสามารถเตรียมได้สองวิธี คือ การเตรียมอิมัลชันแบบ “ชั้นน้ำ₁ ในน้ำมัน ในชั้นน้ำ₂” (water_1 in oil in water_2 ; $W_1/O/W_2$) (Gao, Su, Wang, & Ma, 2009; Na, Gao, Zhang, Su, & Ma, 2012) และแบบการอัดฟองอากาศเข้าไปภายในอนุภาคพอลิเมอร์ (Daiguji et al., 2009; Makuta et al., 2009; Molino Cornejo et al., 2011) อย่างไรก็ตาม ทั้งสองวิธียังมีข้อด้อยที่สำคัญบางประการ เช่น ในกรณีของการเตรียมอิมัลชันแบบ ชั้นน้ำ₁ ในน้ำมัน ในชั้นน้ำ₂ ต้องทำสองขั้นตอนและควบคุมช่องว่างภายในอนุภาคค่อนข้างยาก เนื่องจากช่องว่างที่เกิดจากชั้นของน้ำ₁ กระจายตัวภายในหยดของชั้นน้ำมัน โดยในขั้นตอนการกระจายชั้นน้ำ₁ ในน้ำมัน ลงในชั้นน้ำ₂ ชั้นน้ำ₁ จะหลุดออกมาผสมกับชั้นน้ำ₂ ได้ง่าย ในขณะที่วิธีที่สอง จะต้องอาศัยแรงอัดอากาศเข้าไปในอนุภาค/หยดมอนอเมอร์ ซึ่งเป็นวิธีค่อนข้างยุ่งยาก ซับซ้อน และขยายเป็นระดับอุตสาหกรรมได้ยาก

การเตรียมหยदन้ำมันโดยวิธีอิมัลชันแบบกลับวัฏภาค (Phase inversion emulsification; PIE) โดยการนำสารลดแรงตึงผิวละลายในสารละลายพอลิเมอร์ (น้ำมัน) หลังจากนั้นค่อย ๆ เติมน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิวชนิดมีประจุ ที่อัตราการปั่นความเร็วต่ำ เมื่อปริมาณของวัฏภาคของน้ำมากกว่าวัฏภาคของสารอินทรีย์ หยดของสารละลายอินทรีย์จะเกิดขึ้น เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวที่อยู่ในสารละลายพอลิเมอร์ จะเคลื่อนที่ออกมาอยู่ที่ผิวของหยดสารละลายพอลิเมอร์ซึ่งจะทำงานร่วมกันกับสารลดแรงตึงผิวที่ละลายในวัฏภาคของน้ำป้องกันการรวมตัวกันของหยดสารละลายพอลิเมอร์ทำให้มีความเสถียรสูง ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะเตรียมไมโครปิดที่มีช่องว่างจากพอลิแลคติกแอซิด โดยใช้วิธีที่ง่าย ทำการเตรียมเพียงขั้นตอนเดียวและสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้ โดยจะใช้การระเหย

ตัวทำละลาย ร่วมกับการเตรียมหยदन้ำมันโดยวิธีอิมัลชันแบบกลับวัฏภาค โดยจะศึกษาผลของมวลโมเลกุลและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่อการเกิดไมโครปิดที่มีช่องว่างของพอลิแลคติกแอซิด

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมี

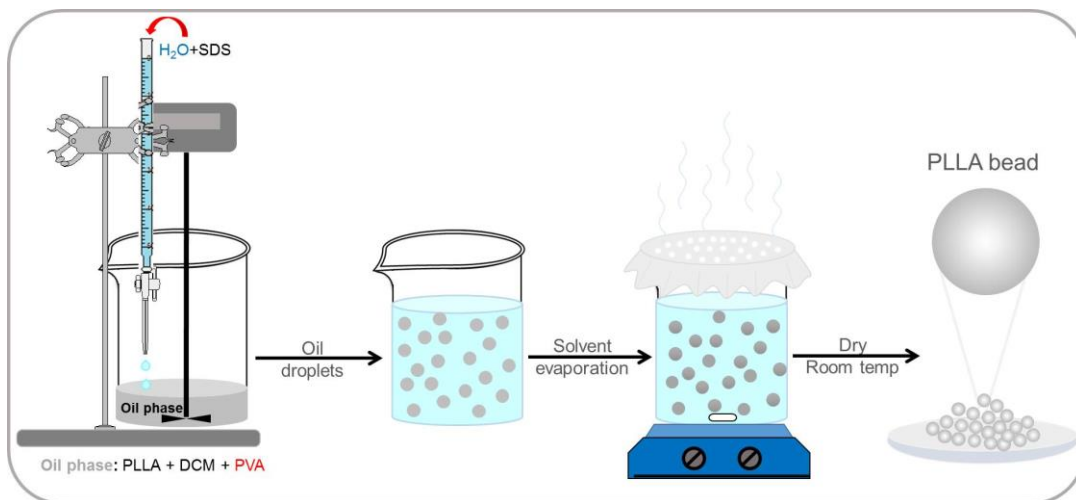
พอลิแอลแลคติกแอซิด (Poly-L-lactic acid; PLLA; เกรดทางการค้า) ที่มีมวลโมเลกุล (M_w) 77,000 กรัม/โมล พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA, hydrolysis 98-100% M_w 26,000 and hydrolysis 87-90% M_w 100,000 กรัม/โมล) เป็นสารลดแรงตึงผิว ไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane; DCM, Analytical Grade, RCI LABSCAN) เป็นตัวทำละลาย และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sodium dodecyl sulfate; SDS, Technical Grade, Ajax Finechem) เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วม

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครปิดที่มีช่องว่าง

การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครปิดด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลายโดยการเตรียมหยดแบบกลับวัฏภาค จะใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 98-100 เปอร์เซ็นต์ (น้ำหนักโมเลกุล 26,000 กรัมต่อโมล) และเปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 87-90 เปอร์เซ็นต์ (น้ำหนักโมเลกุล 100,000 กรัมต่อโมล) เป็นสารลดแรงตึงผิวในชั้นน้ำมัน โดยทำการศึกษาอัตราส่วนของพอลิแอลแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่อัตราส่วน 40:1 20:1 และ 10:1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยมีขั้นตอนในการเตรียมดังนี้ คือ นำพอลิแอลแลคติกแอซิดและพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ละลายในไดคลอโรมีเทนเรียกว่าชั้นน้ำมัน จากนั้นค่อย ๆ หยดสารละลายโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงในชั้นน้ำมัน

ที่อัตราการหยด 4 มิลลิลิตรต่อนาที พร้อมกับปั่นด้วย ใบพัดที่ความเร็ว 500 รอบต่อนาที จะได้สารแขวนลอยที่มีลักษณะคล้ายน้ำมัน จากนั้นนำไประเหยไดคลอโรมีเทน

ออก โดยปั่นจนเบา ๆ จะได้พอลิแอลแลคติกแอซิด ไมโครบีดดังรูปที่ 2 โดยสภาวะการทดลองแสดงดังตาราง ที่ 1



รูปที่ 2 การเตรียมนุภาคพอลิแอลแลคติกแอซิดด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลายโดยการเตรียมหยดแบบกลับ วัฏภาค

ตารางที่ 1 สภาวะในการเตรียมพอลิแลคติกแอซิดไมโครบีดที่อัตราส่วนต่างๆ ของพอลิแอลแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิล แอลกอฮอล์

ส่วนผสม		PLLA : PVA		
		40:1	20:1	10:1
ชั้นน้ำมัน	PLLA (g)	5.00	5.00	5.00
	DCM (g)	20.00	20.00	20.00
	PVA ^o (g)	0.125	0.25	0.50
ชั้นน้ำ	SDS ^b aqueous solution (0.1 wt%) (g)	0.045	0.045	0.045
	Water (g)	45.00	45.00	45.00

เมื่อ ^aเปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 98-100 เปอร์เซ็นต์ (น้ำหนักโมเลกุล 26,000) และ เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 87-90 เปอร์เซ็นต์ (น้ำหนักโมเลกุล 100,000 กรัมต่อโมล)

^bสารละลาย SDS 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักอัตราการหยดในชั้นน้ำ 4 มิลลิลิตรต่อนาที

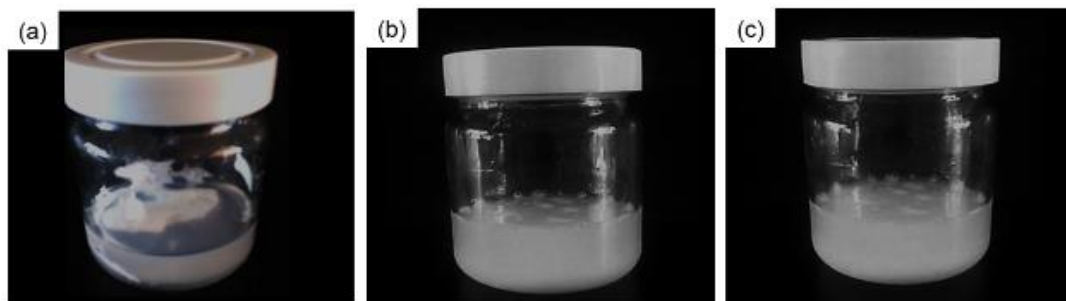
การทดสอบสมบัติของพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีด

ศึกษาขนาดและรูปร่างของพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีดที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ซึ่งเป็นการทดสอบลักษณะรูปร่างและพื้นผิวของไมโครบีดโดยอาศัยหลักการยิงลำอิเล็กตรอนลงบนผิวของตัวอย่างแล้วศึกษาการสะท้อนกลับของอิเล็กตรอนเข้าสู่อุปกรณ์ประมวลผลออกมาเป็นรูปภาพ โดยการนำผงตัวอย่างของอนุภาคไมโครบีดกระจายลงบนแท่งวางตัวอย่าง จากนั้นเคลือบด้วยทองคำ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการถ่ายภาพอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่างและทำการวิเคราะห์โดยใช้กล้องขยายที่เหมาะสม สำหรับกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope; OM: SK-100EB & SK-100 ET, Seek Inter Corporation Ltd., Thailand) ทำได้โดยการหยดสารแขวนลอยของตัวอย่างลงบนกระจกสไลด์ 1-2 หยด แล้วปิดด้วยแผ่นปิดสไลด์ ทำการ

ตรวจสอบโดยใช้กำลังขยายที่เหมาะสม เพื่อศึกษาลักษณะรูปร่างและลักษณะภายในของอนุภาคไมโครบีดก่อนและหลังการระเหิดตัวทำลาย

ผลการศึกษา

จากการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของพอลิแอลแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในการเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีดด้วยเทคนิคการระเหิดตัวทำลายโดยการเตรียมหยดแบบกลับวัฏภาค พบว่า ที่เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 98-100 เปอร์เซ็นต์ ที่น้ำหนักโมเลกุล 26,000 กรัมต่อโมล ไม่มีความเสถียรทางคอลลอยด์ อนุภาคไมโครบีดเกิดการจับตัวกันเป็นก้อนในทุกสภาวะการทดลอง แสดงดังรูปที่ 3 อาจเนื่องมาจากเปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิสที่สูงเกินไป ทำให้สายโซ่ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ละลายน้ำได้ดีและเคลือบบนหยดของน้ำมันได้น้อย หยดน้ำมันจึงมีความเสถียรน้อยและเกาะรวมตัวกัน



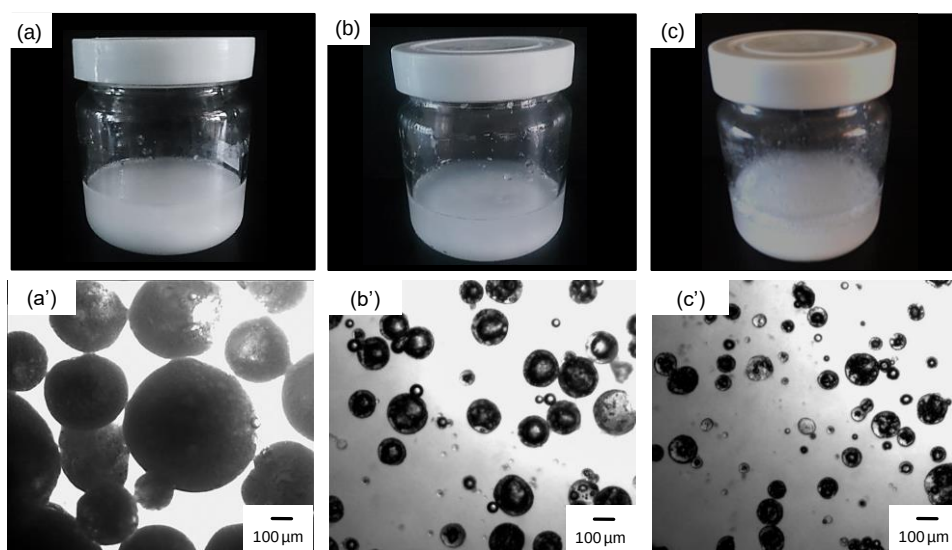
รูปที่ 3 สารแขวนลอยของพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีดหลังจากการระเหิดตัวทำลายที่อัตราส่วนระหว่างพอลิแอลแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 40:1 (a) 20:1 (b) และ 10:1 (c) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ในขณะที่เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 87-90 เปอร์เซ็นต์ น้ำหนักโมเลกุล 100,000 กรัมต่อโมล สายโซ่พอลิไวนิลแอลกอฮอล์สามารถเคลือบบนผิวของหยดน้ำมันได้ดีกว่า ทำให้ทุกสภาวะสามารถเตรียมสารแขวนลอยที่มีความเสถียรได้ ไม่จับตัวกันเป็นก้อน มีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นเหมือนน้ำมัน (รูปที่ 4a-c) เมื่อนำ

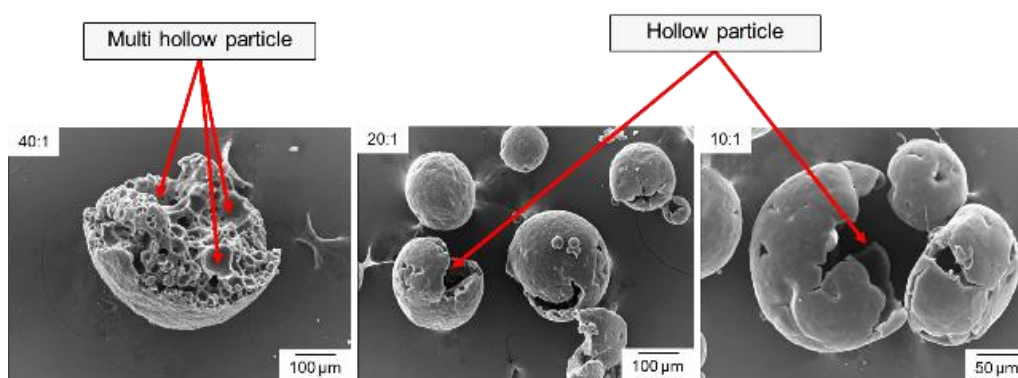
ไมโครบีดที่ได้มาตรวจสอบลักษณะของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง แสดงดังรูปที่ 4a'-c' พบว่าอนุภาคพอลิเมอร์มีลักษณะทรงกลมและมีช่องว่างภายใน โดยขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์จะลดลงตามปริมาณของพอลิแอลแลคติกแอซิด อาจเนื่องมาจากการที่อัตราส่วนของพอลิเมอร์ต่อพอลิไวนิล แอลกอฮอล์ลดลง ทำให้

พอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีปริมาณเพิ่มขึ้นและเพียงพอต่อการป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค โดยที่อัตราส่วน 40:1 จะมีขนาดใหญ่เกินไป (มากกว่า 400 ไมโครเมตร) ในขณะที่อีกสองสภาวะ (20:1 และ 10:1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) มีขนาดที่เหมาะสม (100-200 ไมโครเมตร) ใน

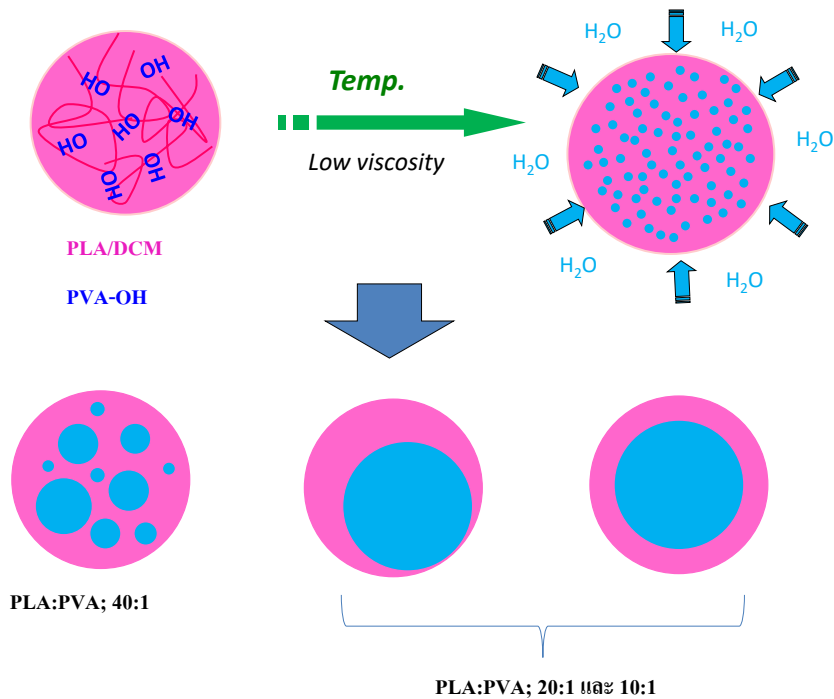
การนำไปใช้ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง จึงเลือกใช้ที่อัตราส่วน 20:1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นสภาวะที่เหมาะสม เนื่องจากสามารถเตรียมไมโครบีดได้ในปริมาณที่มากกว่าอัตราส่วน 10:1 ถึงสองเท่า



รูปที่ 4 สารแขวนลอย (a, b, c) และภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (a', b', c') ของพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีด ที่อัตราส่วนระหว่างพอลิแอลแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 40:1 (a,a') 20:1 (b,b') และ 10:1 (c,c') เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 5 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีดที่เตรียมโดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์น้ำหนักโมเลกุล 100,000 กรัมต่อโมล ที่อัตราส่วนระหว่างพอลิแอลแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 40:1 20:1 และ 10:1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 6 กลไกที่เป็นไปได้ในการเกิดไมโครบิตที่มีช่องว่างของพอลิแอลแลคติก แอซิด ที่เตรียมโดยการเตรียมหยดสารละลายพอลิเมอร์แบบชั้นน้ำมันในน้ำควบคู่กับการระเหยตัวทำละลาย

นอกจากนี้ยังพบว่าพอลิแลคติกแอซิดไมโครบิตที่เตรียมได้มีช่องว่างภายในของทุกสภาวะการทดลอง (รูปที่ 5) โดยในกรณีของอัตราส่วนของพอลิเมอร์ต่อสารลดแรงตึงผิวที่ 40:1 ไมโครบิตที่ได้จะมีหลายช่องว่างภายใน (รูปที่ 5a) หลังจากทำการบดอนุภาคให้แตก ในขณะที่เมื่อปริมาณของพอลิเมอร์ลดลงไมโครแคปซูลที่ได้จะเกิดช่องว่างเดียว (ทั้ง 20:1 และ 10:1) โดยกลไกการเกิดไมโครบิตที่มีช่องว่างที่เป็นไปได้แสดงดังรูปที่ 6 โดยในการเตรียมหยดแบบน้ำมันในน้ำควบคู่กับการระเหยตัวทำละลาย พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (สารลดแรงตึงผิวชนิดมีขั้ว) ละลายในสารละลายอินทรีย์ (พอลิแลคติกแอซิดละลายในไดคลอโรมีเทน) ในขณะที่ในชั้นน้ำที่มีโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุลบ) ละลายอยู่ เมื่อทำการหยดชั้นน้ำลงบน

สารละลายพอลิเมอร์ (พอลิแลคติกแอซิดละลายในไดคลอโรมีเทน) ที่สภาวะที่เหมาะสม จะเกิดหยดของสารละลายพอลิเมอร์กระจายตัวอยู่ในชั้นน้ำ เนื่องจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่อยู่ในสารละลายพอลิเมอร์จะเคลื่อนที่ออกมาอยู่ที่ผิวของหยดสารละลายพอลิเมอร์ซึ่งจะทำงานร่วมกันกับโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต ที่ละลายในวัฏภาคของน้ำป้องกันการรวมตัวกันของหยดสารละลายพอลิเมอร์ทำให้มีความเสถียรสูง โดยการเกิดช่องว่างภายในไมโครบิตน่าจะเกิดจากการมีพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มากเกินไปที่อยู่ภายในหยดสารละลายพอลิเมอร์ จึงทำให้มีพื้นที่ความมีขั้วภายในหยดสารละลาย สามารถดึงดูดน้ำเข้าไปภายในได้ และเมื่อทำการระเหยนํ้าออกจะทำให้ได้ไมโครบิตที่มีช่องว่างภายใน โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเกิดช่องว่างภายใน

ไมโครบีด คือ ความหนืดภายในหยดน้ำมัน ซึ่งจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของพอลิแลคติกแอซิด การที่มีความหนืดสูง เช่น กรณีของ 40:1 น้ำที่เข้าไปอยู่ภายในหยดน้ำมัน จะเคลื่อนที่มารวมตัวกันได้ง่ายในระหว่างการระเหย ไคคลอโรมีเทนทำให้เกิดไมโครบีดที่หลายช่องว่าง ส่วนในกรณีของ 20:1 และ 10:1 ความหนืดภายในไม่สูงมากนัก น้ำที่อยู่ภายในหยดจึงมีเวลาพอในการเคลื่อนที่มารวมตัวกันระหว่างการระเหยไคคลอโรมีเทน สุดท้ายจึงได้ไมโครบีดที่มีช่องว่างขนาดใหญ่ภายใน

สรุปผล

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมพอลิแลคติกแอซิดไมโครบีดที่มีช่องว่างได้ภายในขั้นตอนเดียว ด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลายอย่างง่ายที่ใช้การเตรียมหยดแบบกลับวัฏภาค ไมโครบีดที่มีลักษณะเป็นทรงกลม ขนาดประมาณ 100-200 ไมโครเมตร โดยปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดช่องว่างและลักษณะของช่องว่างภายในไมโครบีด คือ ความหนืดภายในหยดของน้ำมัน โดยวิธีการเตรียมนี้เป็นวิธีที่ง่าย ไม่ซับซ้อนและสะดวก นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมลักษณะของช่องว่างภายในไมโครบีดได้ง่ายด้วยการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของพอลิเมอร์ต่อสารลดแรงตึงผิว นอกจากนี้ยังสามารถนำวิธีการเตรียมไปประยุกต์ใช้ในการเตรียมไมโครบีดที่มีช่องว่างของพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ได้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณหน่วยวิจัยออกแบบและพัฒนาวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรีที่เอื้อเฟื้อสถานที่และให้คำแนะนำในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596-1605. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030
- Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596-1605. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030
- Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C., & Barlaz, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Phil. Trans. R. Soc. B*, 364, 1985-1998.
- Carr, S. A., Liu, J., & Tesoro, A. G. (2016). Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Research*, 91, 174-182. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002
- Cayre, O. J., & Biggs, S. (2010). Hollow microspheres with binary colloidal and polymeric membrane: Effect of polymer and particle concentrations. *Advanced Powder Technology*, 21(1), 19-22. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2009.08.005
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., & Galloway, T. S. (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 62(12), 2588-2597. doi:https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025

- Corcoran, P. L., Norris, T., Ceccanese, T., Walzak, M. J., Helm, P. A., & Marvin, C. H. (2015). Hidden plastics of Lake Ontario, Canada and their potential preservation in the sediment record. *Environmental Pollution*, 204, 17-25. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.04.009
- Daiguji, H., Takada, S., Cornejo, J. J. M., & Takemura, F. (2009). Fabrication of Hollow Poly(lactic acid) Microcapsules from Microbubble Templates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(45), 15002-15009. doi:10.1021/jp9053956
- Derraik, J. G. B. (2002). The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Marine Pollution Bulletin*, 44(9), 842-852. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5
- Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., . . . Amato, S. (2013). Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Mar Pollut Bull*, 77(1-2), 177-182. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.007
- Fendall, L. S., & Sewell, M. A. (2009). Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Marine Pollution Bulletin*, 58(8), 1225-1228. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.04.025
- Fok, L., & Cheung, P. K. (2015). Hong Kong at the Pearl River Estuary: A hotspot of microplastic pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 99(172), 112-118. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.050
- Free, C. M., Jensen, O. P., Mason, S. A., Eriksen, M., Williamson, N. J., & Boldgiv, B. (2014). High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. *Marine Pollution Bulletin*, 85(1), 156-163. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.001
- Gao, F., Su, Z.-G., Wang, P., & Ma, G.-H. (2009). Double Emulsion Templated Microcapsules with Single Hollow Cavities and Thickness-Controllable Shells. *Langmuir*, 25(6), 3832-3838. doi:10.1021/la804173b
- Imhof, H. K., Ivleva, N. P., Schmid, J., Niessner, R., & Laforsch, C. (2013). Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. *Current Biology*, 23(19), R867-R868. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cub.2013.09.001
- Ivar do Sul, J. A., & Costa, M. F. (2014). The present and future of microplastic pollution in the marine environment. *Environmental Pollution*, 185, 352-364. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.036
- Kim, M., Yoon, S., Sohn, K., Kim, J., Shin, C., Hyeon, T., & Yu, J. (2003). Synthesis and characterization of spherical carbon and polymer capsules with hollow macroporous core and mesoporous

- shell structures. *Microporous and Mesoporous Materials*, 63, 1-9.
- Kobayashi, H., Miyanaga, E., & Okubo, M. (2007). Preparation of multihollow polymer particles by seeded emulsion polymerization using seed particles with incorporated nonionic emulsifier. *Langmuir*, 23, 8703-8708. doi:DOI: 10.1021/la7010748
- Kobayashi, H., Suzuki, T., Moritaka, M., Miyanaga, E., & Okubo, M. (2009). Preparation of multihollow polystyrene particles by seeded emulsion polymerization using seed particles with incorporated nonionic emulsifier: effect of temperature. *Colloid and Polymer Science*, 287, 251-257. doi:DOI: 10.1007/s00396-008-1983-y
- Li, Y., Wang, Z., Kong, X., & Xue, G. (2010). Controlling the structure of hollow polystyrene particles based on diffusion kinetics in miniemulsion polymerization system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 363(1-3), 141-145. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.032
- Liu, X., & Basu, A. (2009). Core functionalization of hollow polymer nanocapsules. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 5718-5719.
- Lusher, A. L., Hernandez-Milian, G., O'Brien, J., Berrow, S., O'Connor, I., & Officer, R. (2015). Microplastic and macroplastic ingestion by a deep diving, oceanic cetacean: The True's beaked whale *Mesoplodon mirus*. *Environmental Pollution*, 199, 185-191. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.023
- Makuta, T., Takada, S., Daiguji, H., & Takemura, F. (2009). Simple fabrication of hollow poly-lactic acid microspheres using uniform microbubbles as templates. *Materials Letters*, 63(8), 703-705. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2008.12.030
- Mazurais, D., Ernande, B., Quazuguel, P., Severe, A., Huelvan, C., Madec, L., . . . Zambonino-Infante, J. (2015). Evaluation of the impact of polyethylene microbeads ingestion in European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) larvae. *Marine Environmental Research*, 112, Part A, 78-85. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.09.009
- McDonald, C. J., & Devon, M. J. (2002). Hollow latex particles: synthesis and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 99(3), 181-213. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00034-9
- Molino Cornejo, J. J., Daiguji, H., & Takemura, F. (2011). Factors Affecting the Size and Uniformity of Hollow Poly(lactic acid) Microcapsules Fabricated from Microbubble Templates. *The Journal of*

- Physical Chemistry B*, 115(47), 13828-13834. doi:10.1021/jp208056b
- Na, X.-M., Gao, F., Zhang, L.-Y., Su, Z.-G., & Ma, G.-H. (2012). Biodegradable Microcapsules Prepared by Self-Healing of Porous Microspheres. *ACS Macro Letters*, 1(6), 697-700. doi:10.1021/mz200222d
- Nuasaen, S., Opaprakasit, P., & Tangboriboonrat, P. (2014). Hollow latex particles functionalized with chitosan for the removal of formaldehyde from indoor air. *Carbohydrate Polymers*, 101, 179-187. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.059
- Nuasaen, S., & Tangboriboonrat, P. (2013). Highly charged hollow latex particles prepared via seeded emulsion polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 396, 75-82. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.01.012
- Nuasaen, S., & Tangboriboonrat, P. (2015). Optical properties of hollow latex particles as white pigment in paint film. *Progress in Organic Coatings*, 79, 83-89. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.11.012
- Okubo, M., & Minami, H. (1997). Formation mechanism of micron-sized monodispersed polymer particles having a hollow structure. *Colloid and Polymer Science*, 275, 992-997.
- Shi, X., Briseno, A., Sanedrin, R., & Zhou, M. (2003). Formation of uniform polyaniline thin shells and hollow capsules using polyelectrolyte-coated microspheres as template. *Macromolecules*, 36, 4093-4098.
- Song, Y. K., Hong, S. H., Jang, M., Han, G. M., Rani, M., Lee, J., & Shim, W. J. (2015). A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. *Marine Pollution Bulletin*, 93(1?2), 202-209. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.015
- Thompson, R. C., Swan, S. H., Moore, C. J., & Saal, F. S. v. (2009). Our plastic age. *Phil. Trans. R. Soc. B*, 364, 1973-1976.
- Tian, Q., Yu, D., Zhu, K., Hu, G., Zhang, L., & Liu, Y. (2016). Multi-hollow polymer microspheres with enclosed surfaces and compartmentalized voids prepared by seeded swelling polymerization method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 473, 44-51. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.03.063
- Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., & Janssen, C. R. (2013). Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution*, 182, 495-499. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.013
- Yang, X., Chen, L., Huang, B., Bai, F., & Yang, X. (2009). Synthesis of pH-sensitive hollow polymer microspheres and their

- application as drug carriers. *Polymer*, 50, 3556-3563.
- Zhao, S., Zhu, L., & Li, D. (2015). Microplastic in three urban estuaries, China. *Environmental Pollution*, 206, 597-604. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.027>
- Zhou, W.-Q., Gu, T.-Y., Su, Z.-G., & Ma, G.-H. (2007a). Synthesis of macroporous poly(glycidyl methacrylate) microspheres by surfactant reverse micelles swelling method. *European Polymer Journal*, 43(10), 4493-4502. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.07.010>
- Zhou, W.-Q., Gu, T.-Y., Su, Z.-G., & Ma, G.-H. (2007b). Synthesis of macroporous poly(styrene-divinyl benzene) microspheres by surfactant reverse micelles swelling method. *Polymer*, 48(7), 1981-1988. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.003>
- Zhou, W., Li, J., Wei, W., Su, Z., & Ma, G. (2011). Effect of solubilization of surfactant aggregates on pore structure in macroporous polymeric particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384(1-3), 549-554. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.018>