



การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีดที่มีช่องว่าง โดยเทคนิคอิมัลชันแบบ  
กลับวัฏภาคด้วยการระเหยตัวทำละลายอย่างง่าย

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

พงศกร แก้วดี<sup>1</sup> รังสิมันต์จ ชื่นใจ<sup>1</sup> จิรศักดิ์ ตรีพรหม<sup>2</sup> ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์<sup>1,3</sup> และ อมร ไชยสัตย์<sup>1,3\*</sup>

Pongsakorn Kaewdee<sup>1</sup>, Rangsimun Cheanjai<sup>1</sup>, Jirasak Threeprom<sup>2</sup>,

Preeyaporn Chaiyasat<sup>1,3</sup> and Amorn Chaiyasat<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

<sup>2</sup>บริษัท เอสทีพี เคมี โซลูชันส์ จำกัด อ.บางบัวทอง จ.นนทบุรี 11110

<sup>3</sup>หน่วยวิจัยออกแบบและพัฒนาวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี  
อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of  
Technology Thanyaburi, Thanyaburi, Pathumthani 12110, THAILAND

<sup>2</sup>STP Chem Solutions Co.Ltd., Bang Bou Thong, Nonthaburi 11110, THAILAND

<sup>3</sup>Advanced 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         |
| Accept 17 December 2018                                                                 | widely prohibited because the microbeads derived from             |
| Online 21 December 2018                                                                 | petrochemical monomer is difficult to degrade in a short time. In |
| <a href="https://doi.org/10.14456/rj-rmutt.2018.4">doi.org/10.14456/rj-rmutt.2018.4</a> | addition, they transport toxic chemicals into the environment.    |
| <b>Keywords:</b> microbead,                                                             | Therefore, this research aims to study the preparation of hollow  |
| poly-L-lactic acid, phase                                                               | polymer microbeads using biodegradable and environmental          |
| inversion emulsification                                                                | 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  $\sim 100-200$   $\mu\text{m}$ . 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 เนื่องจากไมโครบีดที่ได้จากปิโตรเคมี คอลมอนเมอร์มีการสลายตัวได้ยากในระยะเวลาสั้น ๆ นอกจากนั้นไมโครบีดเหล่านี้ยังก่อให้เกิดสารพิษในสิ่งแวดล้อม ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครบีดที่มีช่องว่างโดยใช้พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม คือ พอลิแอลแลคติกแอซิด โดยจะเตรียมไมโครบีดด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลายอย่างง่าย ควบคู่กับการเตรียมหดยาสลายพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคอัลชันแบบกลับวัฏภาค โดยจะศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวและปริมาณของพอลิแอลแลคติกแอซิดต่อขนาดอนุภาคและการเกิดช่องว่างของอนุภาค โดยพบว่า

พอลิไวนิลแอลกอฮอล์น้ำหนักโมเลกุลประมาณ 100,000 กรัม/โมล ที่เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 87-90 สามารถรักษาความเสถียรทางคอลลอยด์ของไมโครบีดที่มีขนาดในช่วง 100-200  $\mu\text{m}$  ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งปริมาณของพอลิแอลแลคติกแอซิด มีผลต่อการเกิดช่องว่างภายในอนุภาคไมโครบีด โดยความหนืดภายในของไมโครบีดจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของพอลิแอลแลคติกแอซิดที่เพิ่มขึ้น ในระหว่างกระบวนการเตรียมหดยาสลายพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคอัลชันแบบกลับวัฏภาค หดย่น้ำมันที่มีสารลดแรงตึงผิวชนิดมีขั้วคือพอลิไวนิลแอลกอฮอล์จะดูดซับน้ำบางส่วนได้ หลังจากนั้นน้ำที่ถูกดูดซับไว้จะรวมตัวกันในระหว่างการระเหยตัวทำละลายและเกิดเป็นช่องว่างภายในไมโครบีด โดยเมื่อใช้อัตราส่วนของพอลิแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ 40:1 จะได้ไมโครบีดที่มี

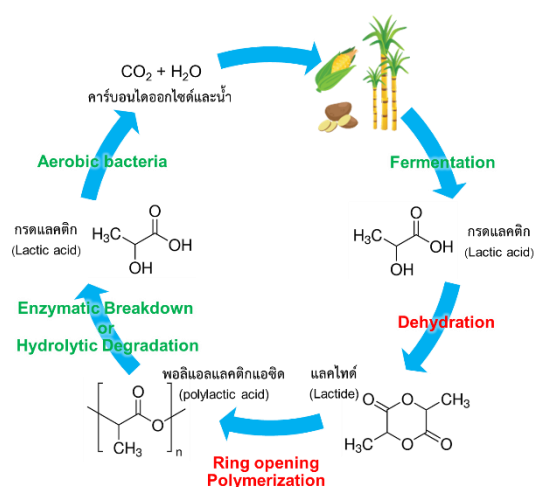
หลายช่องว่าง ในขณะที่อัตราส่วน 20:1 และ 10:1 จะได้ไมโครบีดที่มีช่องว่างเดียว

**คำสำคัญ:** ไมโครบีด พอลิแลคติกแอซิด อิมัลชันแบบกลับวัฏภาค

## บทนำ

พลาสติกเป็นวัสดุที่นิยมนำมาใช้ในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ มากมายเนื่องจากมีคุณสมบัติที่เด่นหลายประการ เช่น น้ำหนักเบา ทนทานสูง ทนต่อการกัดกร่อน [1] ทำให้มีปริมาณการใช้เพิ่มมากขึ้นตลอดระยะเวลาหลายสิบปีที่ผ่านมา (มากกว่า 200 ล้านตันต่อปี) [1-5] พลาสติกที่ใช้โดยทั่วไปผลิตมาจากสารตั้งต้นที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี โดยพลาสติกเหล่านี้ มีความคงทนและสลายตัวได้ยาก บางชนิดอาจใช้เวลาในการสลายตัวเป็นร้อยปี ดังนั้นจึงหลีกเลี่ยงไม่ได้ที่จะมีพลาสติกตกค้างในสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะพลาสติกขนาดเล็ก ที่เรียกว่า “ไมโครพลาสติก (Microplastic) หรือไมโครบีด (Microbead)” เป็นอนุภาคพอลิเมอร์ทรงกลมขนาดระดับไมโครเมตร โดยในทางการค้าทั่วไป ไมโครบีดที่มีจำหน่ายในเชิงพาณิชย์จะมีขนาดอยู่ในช่วง 10 ไมโครเมตร ถึง 1 มิลลิเมตร นิยมใช้ไมโครบีดเป็นวัตถุติดในเครื่องสำอาง เป็นสารขัดผิว และผลิตภัณฑ์ดูแลส่วนตัว เช่น โฟมล้างมือ-ล้างหน้า สบู่ แชมพู และยาสีฟัน เป็นต้น [6, 7] ซึ่งไมโครบีดที่มีการใช้งานอยู่ในปัจจุบันผลิตจากพอลิเมอร์จากปิโตรเคมี (Petrochemical polymer) เช่น พอลิเอทิลีน (Polyethylene; PE) พอลิโพรพิลีน (Polypropylene; PP) พอลิสไตรีน (Polystyrene; PS) และพอลิ(เอทิลีนเทเรฟทาเลต) (Poly(ethylene terephthalate); PET) [7-18] ซึ่งไม่สามารถย่อยสลายได้เองในธรรมชาติ เมื่อมีการใช้งานแล้วชำระล้างจะเกิดการตกค้างอยู่ในสิ่งแวดล้อม [7-18] เช่น แม่น้ำ ลำคลอง และสัตว์น้ำ เนื่องจากมีขนาดเล็กมากทำให้ผ่านระบบบำบัดน้ำเสียได้ โดยการตกค้างของ

ไมโครบีดเหล่านี้กำลังเป็นปัญหาสำคัญ เนื่องจากสามารถกลับเข้าสู่ร่างกายมนุษย์เมื่อมีการบริโภค ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าพลาสติกเป็นสารกลุ่มอินทรีย์ที่ส่วนใหญ่มีความเป็นพิษสูง [2, 9, 12, 16, 17] ในปัจจุบันจึงมีการจำกัดการใช้ไมโครบีดของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ในหลาย ๆ ประเทศ ดังนั้นจึงทำให้เกิดความสนใจและความต้องการในการใช้ไมโครบีดที่เตรียมจากพอลิเมอร์ชีวภาพ (Biopolymer) เพื่อมาทดแทนไมโครบีดพลาสติกดั้งเดิม เนื่องจากสามารถย่อยสลายได้เองในธรรมชาติ ทำให้ไม่ก่อให้เกิดการตกค้างและมีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งหนึ่งในพอลิเมอร์ชีวภาพที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ พอลิแอลแลคติกแอซิด เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์ของกรดแลคติกที่สามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักของพืชที่มีน้ำตาลและคาร์โบไฮเดรต เช่น มันสำปะหลัง อ้อย และข้าวโพด เป็นต้น ซึ่งเป็นผลผลิตที่ได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรที่มีอยู่มากในประเทศ โดยพอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสหรือการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ดังรูปที่ 1 ไม่มีความเป็นพิษ จึงได้รับความนิยมนำมาประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น การแพทย์ การเกษตร และบรรจุภัณฑ์ [9]



**รูปที่ 1** การย่อยสลายพอลิแอลแลคติกแอซิดผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสหรือการย่อยสลายด้วย

เอนไซม์ (ดัดแปลงมาจาก Polymer computer engineering 05)

โดยทั่วไปไมโครบีดที่มีช่องว่าง นิยมนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง เนื่องจากสมบัติการกระเจิงแสงที่โดยรวมทั้งมีน้ำหนักที่เบา [19-26] การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีช่องว่างมีอยู่หลายวิธี เช่น การใช้แม่แบบ (Template) และการอาศัยการแยกวัฏภาคภายใน (Internal phase separation) อนุภาค ในกรณีของการใช้แม่แบบ จะเตรียมได้โดยการนำอนุภาคพอลิเมอร์หรืออนุภาคอินทรีย์มาเป็นแม่แบบ แล้วทำการเตรียมเปลือก (Shell) พอลิเมอร์หุ้มที่ผิวของอนุภาคแม่แบบโดยอาศัยแรงดึงดูดระหว่างประจุระหว่างพอลิเมอร์ที่นำมาเคลือบกับผิวของอนุภาคแม่แบบ [27, 28] หรือสังเคราะห์พอลิเมอร์บนผิวของแม่แบบ [29, 30] ก่อนทำการสกัดอนุภาคแม่แบบซึ่งเป็นแกน (Core) ออก ทำให้ได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีช่องว่าง อย่างไรก็ตาม การเตรียมด้วยวิธีนี้ค่อนข้างยุ่งยากและสิ้นเปลือง เนื่องจากต้องสูญเสียอนุภาคแม่แบบจำนวนมาก กรณีการอาศัยการแยกวัฏภาคภายใน โดยอาจจะเริ่มต้นจากการใช้เม็ด (Seed) พอลิเมอร์เริ่มต้น แล้วทำการเติมตัวทำละลายอินทรีย์และ/หรือมอนอเมอร์เข้าไปภายใน เมื่อทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ จะเกิดการแยกวัฏภาคระหว่างตัวทำละลายอินทรีย์กับพอลิเมอร์ โดยตัวทำละลายอินทรีย์เป็นแกนและพอลิเมอร์เป็นเปลือก เมื่อทำการระเหยตัวทำละลายอินทรีย์ จะได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีช่องว่าง [20, 31-33] หรืออาศัยการเข้าไปอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์ของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (Non-ionic emulsifier) ภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าที่มีการเติมมอนอเมอร์ลงไปในระบบและมอนอเมอร์ซึมเข้าไปในอนุภาค หากสารเหล่านี้มีความเข้มข้นมากเกินไปจนการละลาย จะประกอบตัวเองภายในอนุภาคทำให้เกิดพื้นที่ชอบน้ำภายใน ทำให้น้ำสามารถเข้าไปในอนุภาคพอลิเมอร์เป็นหยดเล็ก ๆ ได้ เมื่อทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ หยดน้ำจะค่อย ๆ รวมตัวกัน

เพื่อลดแรงตึงระหว่างผิว (Interfacial tension) สุดท้ายจะทำให้ได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีช่องว่าง [34-38] อย่างไรก็ตาม วิธีที่กล่าวมาข้างต้นมีขั้นตอนค่อนข้างยุ่งยาก ไม่สามารถทำให้เสร็จสิ้นภายในขั้นตอนเดียวและอาจจะเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ขึ้นใหม่ในชั้นน้ำได้ง่าย ทำให้ได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีช่องว่างน้อยกว่าที่ควรจะเป็น นอกจากนี้ในปัจจุบันอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีช่องว่าง จะใช้พอลิเมอร์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ในขณะที่การใช้พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติยังมีการศึกษาน้อย โดยที่มีรายงานสามารถเตรียมได้สองวิธีคือ การเตรียมอิมัลชันแบบ “ชั้นน้ำ<sub>1</sub> ในน้ำมัน ในชั้นน้ำ<sub>2</sub>” (water<sub>1</sub> in oil in water<sub>2</sub>; W<sub>1</sub>/O/W<sub>2</sub>) [39, 40] และแบบการอัดฟองอากาศเข้าไปภายในอนุภาคพอลิเมอร์ [21, 24, 25] อย่างไรก็ตาม ทั้งสองวิธียังมีข้อด้อยที่สำคัญบางประการ เช่น ในกรณีของการเตรียมอิมัลชันแบบ ชั้นน้ำ<sub>1</sub> ในน้ำมัน ในชั้นน้ำ<sub>2</sub> ต้องทำสองขั้นตอนและควบคุมช่องว่างภายในอนุภาคค่อนข้างยากเนื่องจากช่องว่างที่เกิดจากชั้นของน้ำ<sub>1</sub> กระจายตัวภายในหยดของชั้นน้ำมัน โดยในขั้นตอนการกระจายชั้นน้ำ<sub>1</sub> ในน้ำมัน ลงในชั้นน้ำ<sub>2</sub> ชั้นน้ำ<sub>1</sub> จะหลุดออกมาผสมกับชั้นน้ำ<sub>2</sub> ได้ง่าย ในขณะที่วิธีที่สอง จะต้องอาศัยแรงอัดอากาศเข้าไปในอนุภาค/หยดมอนอเมอร์ ซึ่งเป็นวิธีค่อนข้างยุ่งยาก ซับซ้อน และขยายเป็นระดับอุตสาหกรรมได้ยาก

การเตรียมหยดน้ำมันโดยวิธีอิมัลชันแบบกลับวัฏภาค (Phase inversion emulsification; PIE) โดยการนำสารลดแรงตึงผิวละลายในสารละลายพอลิเมอร์ (น้ำมัน) หลังจากนั้นค่อย ๆ เติมน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิวชนิดมีประจุ ที่อัตราการปั่นความเร็วต่ำ เมื่อปริมาณของวัฏภาคของน้ำมากกว่าวัฏภาคของสารอินทรีย์ หยดของสารละลายอินทรีย์จะเกิดขึ้น เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวที่อยู่ในสารละลายพอลิเมอร์ จะเคลื่อนที่ออกมาอยู่ที่ผิวของหยดสารละลายพอลิเมอร์ซึ่งจะทำงานร่วมกันกับสารลดแรงตึงผิวที่ละลายในวัฏภาคของน้ำป้องกันการรวมตัวกันของหยดสารละลายพอลิเมอร์ทำให้มีความ

เสถียรสูง ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะเตรียมไมโครบีดที่มีช่องว่างจากพอลิแลคติกแอซิด โดยใช้วิธีที่ง่าย ทำการเตรียมเพียงขั้นตอนเดียวและสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้ โดยจะใช้การระเหยตัวทำละลาย ร่วมกับการเตรียมหยดน้ำมันโดยวิธีอิมัลชันแบบกลับวัฏภาค โดยจะศึกษาผลของมวลโมเลกุลและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่อการเกิดไมโครบีดที่มีช่องว่างของพอลิแลคติกแอซิด

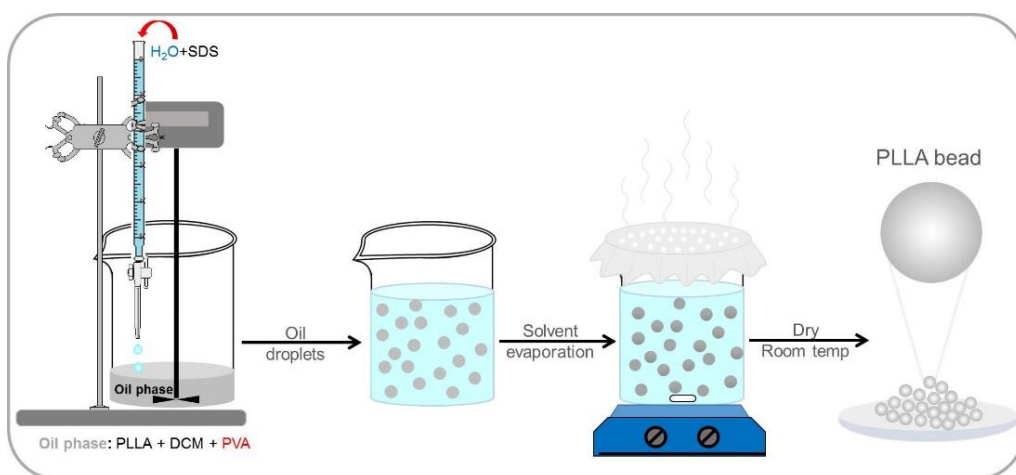
## วิธีดำเนินการวิจัย

### 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 ไคลอโรฟอร์มเทน (Dichloromethane; DCM, Analytical Grade, RCI LABSCAN) เป็นตัวทำละลาย และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sodium dodecyl sulfate; SDS, Technical Grade, Ajax Finechem) เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วม

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีดที่มีช่องว่าง

การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีดด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลายโดยการเตรียมหยดแบบกลับวัฏภาค 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 โดยมีขั้นตอนในการเตรียมนี้นี้ คือ นำพอลิแอลแลคติกแอซิดและพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ละลายในไดคลอโรมีเทน เรียกว่าชั้นน้ำมัน จากนั้นค่อยๆหยดสารละลายโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงในชั้นน้ำมันที่อัตราการหยด 4 มิลลิลิตรต่อนาที พร้อมกับปั่นด้วยใบพัดที่ความเร็ว 500 รอบต่อนาที จะได้สารแขวนลอยที่มีลักษณะคล้ายน้ำมัน จากนั้นนำไประเหยไดคลอโรมีเทนออก โดยปั่นกวนเบา ๆ จะได้พอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีดตั้งรูปที่ 2 โดยสภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 1



รูปที่ 2 การเตรียมอนุภาคพอลิแอลแลคติกแอซิดด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลายโดยการเตรียมหยดแบบกลับวัฏภาค

**ตารางที่ 1** สภาวะในการเตรียมพอลิแลคติกแอซิดไมโครปิดที่อัตราส่วนต่างๆ ของพอลิแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

| 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 <sup>a</sup> (g)                            | 0.125      | 0.25  | 0.50  |
| ชั้นน้ำ    | SDS <sup>b</sup> aqueous solution (0.1 wt%) (g) | 0.045      | 0.045 | 0.045 |
|            | Water (g)                                       | 45.00      | 45.00 | 45.00 |

เมื่อ <sup>a</sup>เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 98-100 เปอร์เซ็นต์ (น้ำหนักโมเลกุล 26,000) และ เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 87-90 เปอร์เซ็นต์ (น้ำหนักโมเลกุล 100,000 กรัมต่อโมล)

<sup>b</sup>สารละลาย SDS 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักอัตราการหยดในชั้นน้ำ 4 มิลลิลิตรต่อนาที

#### การทดสอบสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดไมโครปิด

ศึกษาขนาดและรูปร่างของพอลิแลคติกแอซิดไมโครปิดที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ซึ่งเป็นการทดสอบลักษณะรูปร่างและพื้นผิวของไมโครปิด โดยอาศัยหลักการยิงลำอิเล็กตรอนลงบนผิวของตัวอย่าง แล้วศึกษาการสะท้อนกลับของอิเล็กตรอนเข้าสู่อุปกรณ์ประมวลผลออกมาเป็นรูปภาพ โดยการนำผงตัวอย่างของอนุภาคไมโครปิดกระจายลงบนแท่งวางตัวอย่าง จากนั้นเคลือบด้วยทองคำ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการถ่ายภาพอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่างและทำการวิเคราะห์โดยใช้กำลังขยายที่เหมาะสม สำหรับกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope; OM: SK-100EB & SK-100 ET, Seek Inter Corporation Ltd., Thailand) ทำได้โดยการหยดสารแขวนลอยของตัวอย่างลงบนกระจกสไลด์ 1-2 หยด แล้วปิดด้วยแผ่นปิดสไลด์ ทำการตรวจสอบโดยใช้กำลังขยายที่เหมาะสม เพื่อศึกษา

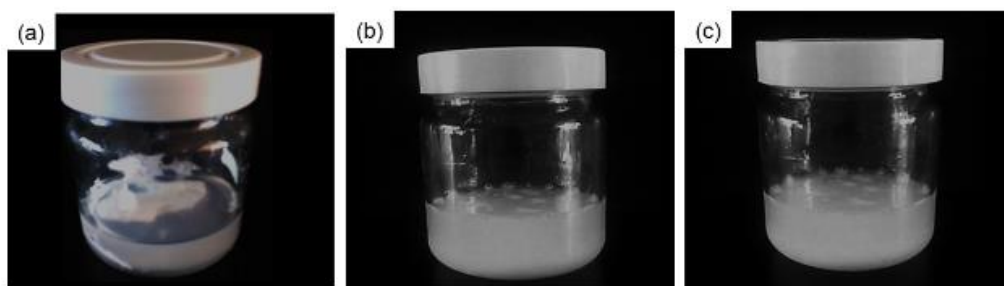
ลักษณะรูปร่างและลักษณะภายในของอนุภาคไมโครปิดก่อนและหลังการระเหยตัวทำละลาย

#### ผลการศึกษาและอภิปรายผล

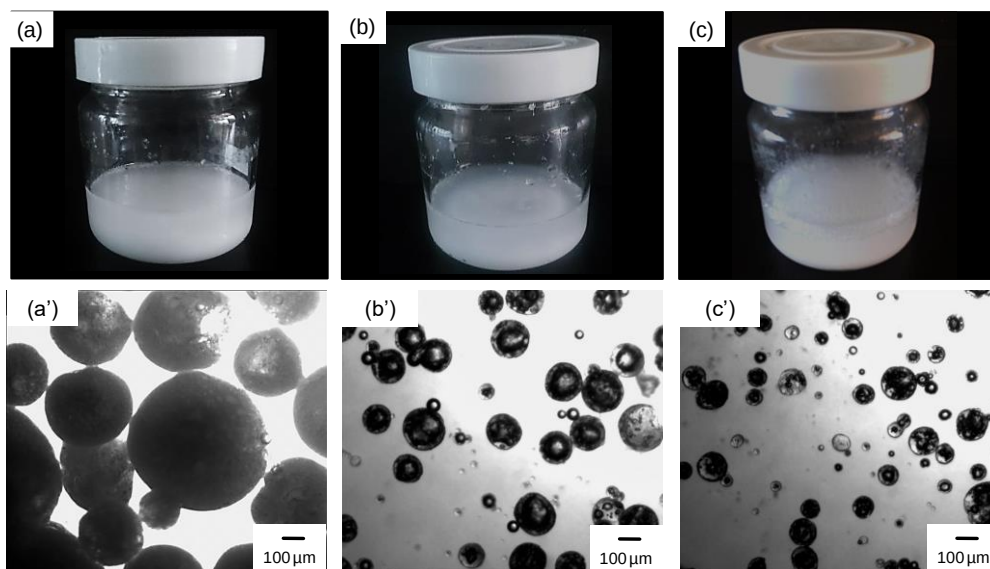
จากการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของพอลิแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในการเตรียมพอลิแลคติกแอซิดไมโครปิดด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลายโดยการเตรียมหยดแบบกลับวัฏภาค พบว่า ที่เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 98-100 เปอร์เซ็นต์ ที่น้ำหนักโมเลกุล 26,000 กรัมต่อโมล ไม่มีความเสถียรทางคอลลอยด์ อนุภาคไมโครปิดเกิดการจับตัวกันเป็นก้อนในทุกสภาวะการทดลอง แสดงดังรูปที่ 3 อาจเนื่องมาจากเปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิสที่สูงเกินไป ทำให้สายโซ่ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ละลายน้ำได้ดีและเคลือบบนหยดของน้ำมันได้น้อย หยดน้ำมันจึงมีความเสถียรน้อยและเกาะรวมตัวกัน ในขณะที่เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 87-90 เปอร์เซ็นต์ น้ำหนักโมเลกุล 100,000 กรัมต่อโมล สายโซ่พอลิไวนิลแอลกอฮอล์สามารถเคลือบบนผิวของหยด

น้ำมันได้ดีกว่า ทำให้ทุกสภาวะสามารถเตรียมสารแขวนลอยที่มีความเสถียรได้ ไม่จับตัวกันเป็นก้อน มีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นเหมือนนํ้านม (รูปที่ 4a-c) เมื่อนำไมโครบิตที่ได้มาตรวจสอบลักษณะของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง แสดงดังรูปที่ 4a'-c' พบว่าอนุภาคพอลิเมอร์มีลักษณะทรงกลมและมีช่องว่างภายใน โดยขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์จะลดลงตามปริมาณของพอลิแลคติกแอซิด อาจเนื่องมาจากการที่อัตราส่วนของพอลิเมอร์ต่อพอลิไวนิล แอลกอฮอล์ลดลง ทำให้

พอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีปริมาณเพิ่มขึ้นและเพียงพอต่อการป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค โดยที่อัตราส่วน 40:1 จะมีขนาดใหญ่เกินไป (มากกว่า 400 ไมโครเมตร) ในขณะที่อีกสองสภาวะ (20:1 และ 10:1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) มีขนาดที่เหมาะสม (100-200 ไมโครเมตร) ในการนำไปใช้ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง จึงเลือกใช้ที่อัตราส่วน 20:1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นสภาวะที่เหมาะสม เนื่องจากสามารถเตรียมไมโครบิตได้ในปริมาณที่มากกว่าอัตราส่วน 10:1 ถึงสองเท่า

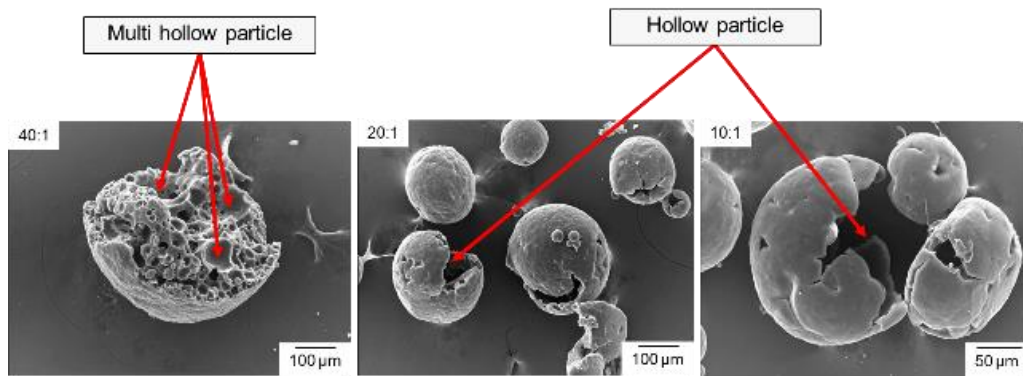


รูปที่ 3 สารแขวนลอยของพอลิแลคติกแอซิดไมโครบิตหลังจากการระเหยตัวทำละลายที่อัตราส่วนระหว่างพอลิแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 40:1 (a) 20:1 (b) และ 10:1 (c) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

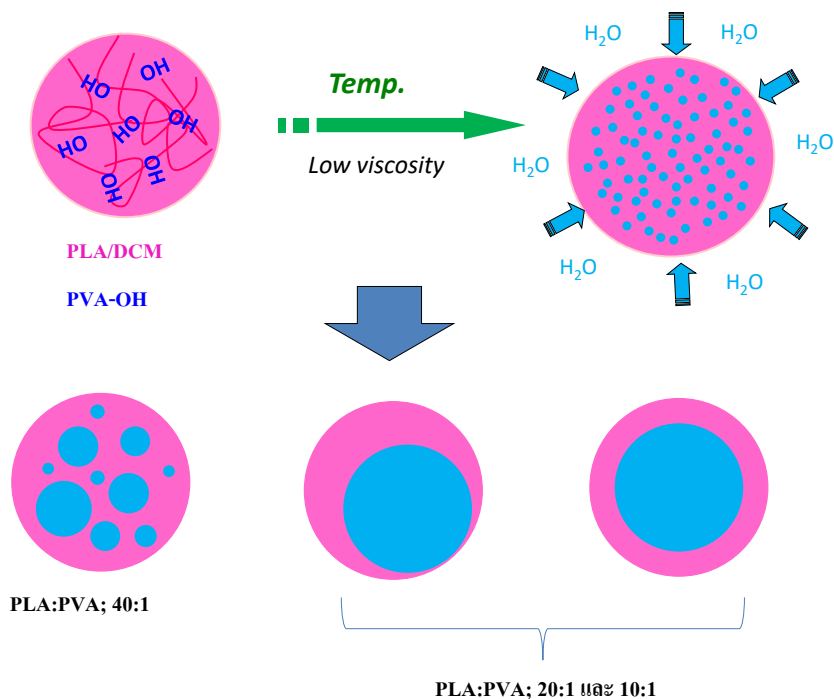


รูปที่ 4 สารแขวนลอย (a, b, c) และภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (a', b', c') ของพอลิแลคติกแอซิดไมโครบิต ที่อัตราส่วนระหว่างพอลิแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 40:1 (a,a') 20:1 (b,b') และ 10:1 (c,c') เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก





รูปที่ 5 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีดที่เตรียมโดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์น้ำหนักโมเลกุล 100,000 กรัมต่อโมล ที่อัตราส่วนระหว่างของพอลิแอลแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 40:1 20:1 และ 10:1 เปรียบเทียบโดยน้ำหนัก



รูปที่ 6 กลไกที่เป็นไปได้ในการเกิดไมโครบีดที่มีช่องว่างของพอลิแอลแลคติก แอซิด ที่เตรียมโดยการเตรียมหดยาสารละลายพอลิเมอร์แบบชั้นน้ำมันในน้ำควบคู่กับการระเหยตัวทำละลาย

นอกจากนี้ยังพบว่าพอลิแลคติกแอซิดไมโครบีดที่เตรียมได้มีช่องว่างภายในของทุกสภาวะการทดลอง (รูปที่ 5) โดยในกรณีของอัตราส่วนของพอลิเมอร์ต่อสารลดแรงตึงผิวที่ 40:1 ไมโครบีดที่ได้จะมีหลายช่องว่าง

ภายใน (รูปที่ 5a) หลังจากทำการบดอนุภาคให้แตก ในขณะที่เมื่อปริมาณของพอลิเมอร์ลดลงไมโครแคปซูลที่ได้จะเกิดช่องว่างเดียว (ทั้ง 20:1 และ 10:1) โดยกลไกการเกิดไมโครบีดที่มีช่องว่างที่เป็นไปได้แสดงดังรูปที่ 6



โดยในการเตรียมหยดแบบน้ำมันในน้ำควบคู่กับการระเหยตัวทำละลาย พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (สารลดแรงตึงผิวชนิดมีขั้ว) ละลายในสารละลายอินทรีย์ (พอลิแลคติกแอซิดละลายในไดคลอโรมีเทน) ในขณะที่ในชั้นน้ำที่มีโซเดียมโดเดคซิลซัลเฟต (สารลดแรงตึงผิวชนิดมีประจุลบ) ละลายอยู่ เมื่อทำการหยดชั้นน้ำลงบนสารละลายพอลิเมอร์ (พอลิแลคติกแอซิดละลายในไดคลอโรมีเทน) ที่สภาวะที่เหมาะสม จะเกิดหยดของสารละลายพอลิเมอร์กระจายตัวอยู่ในชั้นน้ำ เนื่องจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่อยู่ในสารละลายพอลิเมอร์จะเคลื่อนที่ออกมาอยู่ที่ผิวของหยดสารละลายพอลิเมอร์ซึ่งจะทำงานร่วมกันกับโซเดียมโดเดคซิลซัลเฟต ที่ละลายในวัฏภาคของน้ำป้องกันการรวมตัวกันของหยดสารละลายพอลิเมอร์ทำให้มีความเสถียรสูง โดยการเกิดช่องว่างภายในไมโครบีดน่าจะเกิดจากการมีพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มากเกินไปที่อยู่ภายในหยดสารละลายพอลิเมอร์ จึงทำให้พื้นที่ที่มีความมีขั้วภายในหยดสารละลาย สามารถดึงดูดน้ำเข้าไปภายในได้ และเมื่อทำการระเหยนํ้าออกจะทำให้ได้ไมโครบีดที่มีช่องว่างภายในโดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเกิดช่องว่างภายในไมโครบีด คือ ความหนืดภายในหยดน้ำมัน ซึ่งจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของพอลิแลคติกแอซิด การที่มีความหนืดสูง เช่น กรณีของ 40:1 น้ำที่เข้าไปอยู่ภายในหยดน้ำมัน จะเคลื่อนที่มารวมตัวกันได้ยากในระหว่างการระเหยไดคลอโรมีเทนทำให้เกิดไมโครบีดที่หลายช่องว่าง ส่วนในกรณีของ 20:1 และ 10:1 ความหนืดภายในไม่สูงมากนัก น้ำที่อยู่ภายในหยดจึงมีเวลาพอในการเคลื่อนที่มารวมตัวกันในระหว่างการระเหยไดคลอโรมีเทน สุดท้ายจึงได้ไมโครบีดที่มีช่องว่างขนาดใหญ่ภายใน

## สรุปผล

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

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณหน่วยวิจัยออกแบบและพัฒนาวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรีที่เอื้อเฟื้อสถานที่และให้คำแนะนำในการทำวิจัย

## เอกสารอ้างอิง

- [1] M. Cole, P. Lindeque, C. Halsband, and T. S. Galloway. (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 62 (12), 2588-2597.
- [2] D. K. A. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, and M. Barlaz. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Phil. Trans. R. Soc. B*, 364, 1985-1998.

- [3] A. L. Andrady. (2011). Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, **62** (8), 1596-1605.
- [4] R. C. Thompson, S. H. Swan, C. J. Moore, and F. S. v. Saal. (2009). Our plastic age. **Phil. Trans. R. Soc. B**, **364**, 1973-1976.
- [5] J. A. Ivar do Sul and M. F. Costa. (2014). The present and future of microplastic pollution in the marine environment. **Environmental Pollution**, **185**, 352-364.
- [6] J. G. B. Derraik. (2002). The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. **Marine Pollution Bulletin**, **44** (9), 842-852.
- [7] L. S. Fendall and M. A. Sewell. (2009). Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. **Marine Pollution Bulletin**, **58** (8), 1225-1228.
- [8] Y. K. Song et al.. (2015). A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. **Marine Pollution Bulletin**, vol. **93** (1-2), 202-209.
- [9] H. K. Imhof, N. P. Ivleva, J. Schmid, R. Niessner, and C. Laforsch. (2013). Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. **Current Biology**, **23**, (19), R867-R868.
- [10] D. Mazurais et al.. (2015). Evaluation of the impact of polyethylene microbeads ingestion in European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) larvae. **Marine Environmental Research**, **112**, Part A, 78-85.
- [11] P. L. Corcoran, T. Norris, T. Ceccanese, M. J. Walzak, P. A. Helm, and C. H. Marvin. (2015). Hidden plastics of Lake Ontario, Canada and their potential preservation in the sediment record. **Environmental Pollution**, **204**, 17-25.
- [12] C. M. Free, O. P. Jensen, S. A. Mason, M. Eriksen, N. J. Williamson, and B. Boldgiv. (2014). High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. **Marine Pollution Bulletin**, **85** (1), 156-163.
- [13] L. Fok and P. K. Cheung. (2015). Hong Kong at the Pearl River Estuary: A hotspot of microplastic pollution. **Marine Pollution Bulletin**, vol. **99** (1-2), 112-118.
- [14] A. L. Lusher, G. Hernandez-Milian, J. O'Brien, S. Berrow, I. O'Connor, and R. Officer. (2015). Microplastic and macroplastic ingestion by a deep diving, oceanic cetacean: The True's beaked whale *Mesoplodon mirus*. **Environmental Pollution**, **199**, 185-191.

- [15] S. Zhao, L. Zhu, and D. Li. (2015). Microplastic in three urban estuaries, China. **Environmental Pollution**, **206**, 597-604.
- [16] L. Van Cauwenberghe, A. Vanreusel, J. Mees, and C. R. Janssen. (2013). Microplastic pollution in deep-sea sediments. **Environmental Pollution**, **182**, 495-499.
- [17] M. Eriksen et al.. (2013). Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. **Mar Pollut Bull**, **77** (1-2), 177-182.
- [18] S. A. Carr, J. Liu, and A. G. Tesoro. (2016). Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. **Water Research**, **91**, 174-182.
- [19] Q. Tian, D. Yu, K. Zhu, G. Hu, L. Zhang, and Y. Liu. (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.
- [20] S. Nuasaen and P. Tangboriboonrat. (2015). Optical properties of hollow latex particles as white pigment in paint film. **Progress in Organic Coatings**, **79**, 83-89.
- [21] J. J. Molino Cornejo, H. Daiguji, and F. Takemura. (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.
- [22] Y. Li, Z. Wang, X. Kong, and G. Xue. (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.
- [23] O. J. Cayre and S. Biggs. (2010). Hollow microspheres with binary colloidal and polymeric membrane: Effect of polymer and particle concentrations. **Advanced Powder Technology**, **21** (1), 19-22.
- [24] T. Makuta, S. Takada, H. Daiguji, and F. Takemura. (2009). Simple fabrication of hollow poly-lactic acid microspheres using uniform microbubbles as templates. **Materials Letters**, **63** (8), 703-705.
- [25] H. Daiguji, S. Takada, J. J. M. Cornejo, and F. Takemura. (2009). Fabrication of Hollow Poly(lactic acid) Microcapsules from Microbubble Templates. **The Journal of Physical Chemistry B**, **113** (45), 15002-15009.
- [26] C. J. McDonald and M. J. Devon. (2002). Hollow latex particles: synthesis and applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, **99** (3), 181-213.
- [27] X. Liu and A. Basu. (2009). Core functionalization of hollow polymer

- nanocapsules. **Journal of the American Chemical Society**, **131**, 5718-5719.
- [28] X. Shi, A. Briseno, R. Sanedrin, and M. Zhou. (2003). Formation of uniform polyaniline thin shells and hollow capsules using polyelectrolyte-coated microspheres as template. **Macromolecules**, **36**, 4093-4098.
- [29] M. Kim et al.. (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.
- [30] X. Yang, L. Chen, B. Huang, F. Bai, and X. Yang. (2009). Synthesis of pH-sensitive hollow polymer microspheres and their application as drug carriers. **Polymer**, **50**, 3556-3563.
- [31] M. Okubo and H. Minami. (1997). Formation mechanism of micron-sized monodispersed polymer particles having a hollow structure. **Colloid and Polymer Science**, **275**, 992-997.
- [32] S. Nuasaen, P. Opaprakasit, and P. Tangboriboonrat. (2014). Hollow latex particles functionalized with chitosan for the removal of formaldehyde from indoor air. **Carbohydrate Polymers**, **101**, 179-187.
- [33] S. Nuasaen and P. Tangboriboonrat. (2013). Highly charged hollow latex particles prepared via seeded emulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, **396**, 75-82.
- [34] H. Kobayashi, T. Suzuki, M. Moritaka, E. Miyanaga, and M. Okubo. (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.
- [35] H. Kobayashi, E. Miyanaga, and M. Okubo. (2007). Preparation of multihollow polymer particles by seeded emulsion polymerization using seed particles with incorporated nonionic emulsifier. **Langmuir**, **23**, 8703-8708.
- [36] W. Zhou, J. Li, W. Wei, Z. Su, and G. Ma. (2011). Effect of solubilization of surfactant aggregates on pore structure in gigaporous polymeric particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **384** (1-3), 549-554.
- [37] W.-Q. Zhou, T.-Y. Gu, Z.-G. Su, and G.-H. Ma. (2007). Synthesis of macroporous poly(glycidyl methacrylate) microspheres by surfactant reverse micelles swelling method. **European Polymer Journal**, **43** (10), 4493-4502.

- [38] W.-Q. Zhou, T.-Y. Gu, Z.-G. Su, and G.-H. Ma. (2007). Synthesis of macroporous poly(styrene-divinyl benzene) microspheres by surfactant reverse micelles swelling method. **Polymer**, **48** (7), 1981-1988.
- [39] X.-M. Na, F. Gao, L.-Y. Zhang, Z.-G. Su, and G.-H. Ma. (2012). Biodegradable Microcapsules Prepared by Self-Healing of Porous Microspheres. **ACS Macro Letters**, **1** (6), 697-700.
- [40] F. Gao, Z.-G. Su, P. Wang, and G.-H. Ma. (2009). Double Emulsion Templated Microcapsules with Single Hollow Cavities and Thickness-Controllable Shells. **Langmuir**, **25** (6), 3832-3838.