



การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมด้วยเทคนิคพิกเกอร์อิงอิมัลชัน

Preparation of Polymer Microcapsules Encapsulated Fragrance by Pickering Emulsion Technique

กัลปิงหา รัตนไทรแก้ว¹ อมร ไชยสัตย์^{1,2} จิรศักดิ์ ตรีพรหม³ และ ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์^{1,2*}

Kanlapangaha Rattanasaikeaw¹, Amorn Chaiyasat^{1,2}, Jirasak Three-prom³ and Preeyaporn Chaiyasat^{1,2*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

²หน่วยวิจัยออกแบบและพัฒนาวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

³บริษัทเอสทีพี เคมี โซลูชันส์ จำกัด 219/41 หมู่ที่ 6 ต.บางรักพัฒนา อ.บางบัวทอง จ.นนทบุรี 11110

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

²Advanced Materials Design and Development Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thanyaburi, Pathumthani 12110, THAILAND

³STP CHEM SOLUTIONS CO., LTD., 219/41 Moo 6, Bang Rak Phatthana, Bang Bua Thong, Nonthaburi 11110, THAILAND

*Corresponding author e-mail: p_chaiyasat@mail.rmUTT.ac.th

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article history:

Received: 30 March, 2020

Revised: 28 April, 2020

Accepted: 13 May, 2020

Available online: 28 May, 2020

DOI: 10.14456/rj-rmUTT.2020.5

Keywords: microcapsules, suspension polymerization, pickering emulsion, fragrance, zinc oxide nanoparticles

In this research, the preparation of polymethyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate (PMMA-co-EGDMA)) microcapsules encapsulated methyl anthranilate as a fragrance model by micro-suspension polymerization was studied. The monomer droplets were prepared by pickering emulsion method using zinc oxide nanoparticles as a particulate stabilizer. The ratios of monomers: MA, MMA: EGDMA and initiator concentration were investigated. From the experimental result, it was found that using monomers: methyl anthranilate of 70: 30, MMA: EGDMA of 50: 50 and initiator concentration of 8 wt% of monomers was an optimum condition for the preparation of microcapsule. The high colloidal stable spherical microcapsules were

prepared without the formation of free polymer particles in an aqueous medium. The rough surface microcapsules due to the presence of zinc oxide nanoparticles as a particulate stabilizer distributed on microcapsule surface were successfully prepared. The encapsulation efficiency of methyl anthranilate in microcapsules was high up to approximately 100 %. When such optimum condition was applied for the encapsulation of commercial fragrance, the stable microcapsules with high encapsulation efficiency were obtained as well.

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอม โดยใช้เมทิลแอนทรานิเลต เป็นสารหอมต้นแบบด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ แชนวอลอย โดยการเตรียมหดยดมอนอเมอร์ด้วยเทคนิค พิกเกอร์ริงอิมัลชันที่ใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสาร ลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค ทำการศึกษาอัตราส่วนของ มอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต เมทิลเมทาคริเลตต่อ เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต และปริมาณตัวริเริ่ม ปฏิกริยา จากผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมใน การเตรียมไมโครแคปซูล คือ ใช้อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อ เมทิลแอนทรานิเลตร้อยละ 70:30 เมทิลเมทาคริเลตต่อ เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตร้อยละ 50:50 และปริมาณ ตัวริเริ่มปฏิกริยาที่ร้อยละ 8 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ สามารถเตรียมไมโครแคปซูลทรงกลม ที่มีความเสถียร ทางคอลลอยด์สูง ไม่เกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ผิวขรุขระ เนื่องจากมีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ทำ หน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวกระจายตัวอยู่ที่ผิวแคปซูล และมีประสิทธิภาพในการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตสูง ถึงประมาณ 100 เปอร์เซ็นต์ เมื่อนำสภาวะดังกล่าวมา ใช้ในการกักเก็บสารหอมทางการค้า ก็สามารถเตรียมไมโคร แคปซูลที่มีความเสถียรและมีประสิทธิภาพการกักเก็บสูง ได้เช่นเดียวกัน

คำสำคัญ: ไมโครแคปซูล การสังเคราะห์แบบแชนวอลอย พิกเกอร์ริงอิมัลชัน สารหอม อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

บทนำ

น้ำมันหอมระเหย (Essential Oil) เป็น สารประกอบทางเคมีที่ ประกอบไปด้วยโมเลกุล ไฮโดรคาร์บอนที่มีกลิ่นหอม ซึ่งน้ำมันหอมระเหยส่วนใหญ่ ผลิตมาจากส่วนต่าง ๆ ของพืช เช่น ดอก ราก เปลือก ใบ เมล็ด ผล (1) น้ำมันหอมระเหยจะมีกลิ่นและคุณสมบัติที่ แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีซึ่ง สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ เช่น เจอรานีโอล (Geraniol) ซึ่งเป็นสารในกลุ่มเทอร์ปีน (Terpenes) มี กลิ่นหอมและมีสมบัติป้องกันแมลงเป็นองค์ประกอบใน น้ำมันหอมระเหยกลิ่นกุหลาบ เบนซิล อะซิเตต (Benzyl Acetate) และเมทิลแอนทรานิเลต (Methyl Anthranilate) เป็นสารในกลุ่มเอสเทอร์ (Ester) เป็น องค์ประกอบในน้ำมันหอมระเหยกลิ่นมะลิ ซึ่งใช้เป็นสาร ปรงแต่งในอุตสาหกรรมอาหารและเป็นส่วนประกอบที่มี กลิ่นหอมในผลิตภัณฑ์อุปโภคบริโภคต่าง ๆ อีกทั้งน้ำมัน หอมระเหยยังสามารถประยุกต์ใช้ในเครื่องสำอาง ยา (2) และอุตสาหกรรมสิ่งทอได้ด้วย อย่างไรก็ตาม น้ำมันหอม ระเหยมีข้อจำกัดที่สำคัญในการใช้งาน คือ มีอัตราการ ระเหยที่รวดเร็ว และโมเลกุลของน้ำมันหอมระเหยบาง ชนิดสามารถเกิดการเสื่อมสภาพ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา กับสภาวะแวดล้อมภายนอก เช่น แสง ความร้อน ออกซิเจน และความชื้นได้ จึงไม่เหมาะต่อการนำไปใช้งาน

โดยตรง ดังนั้น เพื่อควบคุมการปลดปล่อยกลิ่นหอมให้ยาวนานและปกป้องการเปลี่ยนแปลงจากสภาวะภายนอก จึงจำเป็นต้องกักเก็บน้ำมันหอมระเหยให้อยู่ในแคปซูล ที่เรียกว่า การเอนแคปซูเลชัน (Encapsulation) (3) ซึ่งเป็นกระบวนการกักเก็บสารสำคัญ ที่เรียกว่า แกน (Core) ไว้ในวัสดุห่อหุ้มที่เรียกว่า เปลือก (Shell) ซึ่งการกักเก็บสารเหล่านี้ด้วยพอลิเมอร์ เป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับการนิยมนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากเปลือกมีความแข็งแรงสูง เกิดปฏิกิริยากับวัสดุที่เป็นแกนต่ำ ซึ่งจะเหมาะสมกับการกักเก็บสารชนิดต่าง ๆ โดยเทคนิคหนึ่งที่สามารถเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีประสิทธิภาพในการกักเก็บสูง คือ กระบวนการสังเคราะห์ แบบแขวนลอย (4, 5) (Suspension Polymerization) โดยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน (Internal Phase Separation) ซึ่งในระบบจะแบ่งออกเป็น 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคกระจาย (Dispersed Phase) หรือวัฏภาคอินทรีย์ (Organic Phase) และวัฏภาคต่อเนื่อง (Continuous Phase) โดยวัฏภาคกระจายจะประกอบไปด้วยมอนอเมอร์ สารแกนกลางที่ต้องการกักเก็บ และตัวริเริ่มปฏิกิริยาผสมเป็นเนื้อเดียวกันนำไปกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่องซึ่งเป็นน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิวกระจายตัวอยู่ เมื่อทำการปั่นด้วยแรงเฉือนสูงจะเกิดเป็นหยดสารอินทรีย์ที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง ทำการสังเคราะห์จะได้พอลิเมอร์แคปซูลที่มีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร เนื่องจากใช้น้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่องและไม่ใช้ตัวทำละลายในการสังเคราะห์ จึงเป็นเทคนิคที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งในระหว่างการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ ในวัฏภาคต่อเนื่องจะมีสารลดแรงตึงผิวทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์ โดยทั่วไปจะใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดดั้งเดิมที่เป็นสายโซ่พอลิเมอร์ เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl Alcohol; PVA) ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการใช้อนุภาคของแข็ง (Solid Particles) มาเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค (Particulate Stabilizer) แทนชนิดดั้งเดิม โดยเรียกเทคนิคนี้ว่า พิกเกอร์ริงอิมัลชัน (Pickering Emulsion) (6-11) เป็นเทคนิคในการเตรียมอิมัลชันที่ถูก

ทำให้เสถียรด้วยอนุภาคของแข็งระดับนาโนเมตรซึ่งทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว โดยยังคงรักษาคุณสมบัติของอิมัลชันเหมือนกับการใช้สารลดแรงตึงผิวแบบดั้งเดิม ซึ่งสามารถรักษาความเสถียรของอิมัลชันได้ดี ลดการเกิดฟอง มีราคาถูกและไม่เป็นพิษ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในด้านอาหาร (12) การบำบัดน้ำเสีย (13, 14) เครื่องสำอาง (15) และด้านเภสัชกรรม (16, 17)

อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide Nanoparticles) (18-23) เป็นอนุภาคชนิดหนึ่งที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ และมีสมบัติที่สามารถใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคได้ นอกจากนี้ อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ยังมีสมบัติต้านเชื้อแบคทีเรีย (Antibacterial Property) ดังนั้น หากนำอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์มาใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาคในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บน้ำมันหอมระเหยจะทำให้ได้ไมโครแคปซูลที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์ มีกลิ่นหอมและมีสมบัติต้านเชื้อแบคทีเรียพร้อมกัน

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงจะทำการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บสารหอมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดสารอินทรีย์แบบพิกเกอร์ริงอิมัลชันที่ใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค ซึ่งคาดว่าจะทำให้ได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลให้กลิ่นหอมที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์ และต้านเชื้อแบคทีเรียในเวลาเดียวกัน

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมี

มอนอเมอร์เมทิล เมทาคริเลต (Methyl methacrylate; MMA, 99%, Aldrich, USA) และเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (Ethylene glycol dimethacrylate; EGDMA, 98%, Aldrich, Germany) ทำให้บริสุทธิ์โดยการผ่านคอลัมน์ที่ใช้อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide; Al_2O_3 , Surface area 120-190 m^2/g , Kemaus, Australia) เป็นวัฏภาคคงที่ (Stationary

phase) เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO, 72-77%, Merck, USA) ทำให้บริสุทธิ์โดยวิธีการตกผลึกใหม่ (Recrystallization) ด้วยเมทานอล (Methanol, 99.8%, Scharlau, Spain) สำหรับใช้เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา เมทิลแอนทรานิเลต (Methyl anthranilate; MA, 99%, Alfa Aesar, England) เป็นสารหอมต้นแบบและอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, 20 wt% in H₂O, Aldrich, USA) ใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค

วิธีทดลอง

1. การเตรียมพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอล ไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย แบ่งออกเป็นสองขั้นตอน โดยขั้นแรก ทำการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยวิธีพิกเกอร์ริงอิมัลชัน เริ่มจากการเตรียมวัตถุดิบที่ประกอบไปด้วยเมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์หลัก เอทิลีนไกลคอลไไดเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นร้อยละ 8 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และเมทิลแอนทรานิเลตเป็นสารหอมต้นแบบ ผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน เทลงในภาชนะที่ป้อนน้ำที่มีอนุภาค

นาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวอยู่ ปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยโฮโมจีไนเซอร์ที่อัตราเร็ว 5,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที จะได้สารแขวนลอยของหยดมอนอเมอร์ ส่วนขั้นที่สองเป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยเทสารแขวนลอยของหยดมอนอเมอร์ที่ได้จากขั้นที่ 1 ใส่ลงในขวดก้นกลมและปิดด้วยจุกยางซิลิโคน แล้วทำให้อยู่ในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนโดยใช้ปั๊มดูดสลับกับเป่าแก๊สไนโตรเจน ทำซ้ำประมาณ 5 รอบ จากนั้น นำขวดก้นกลมใส่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิโดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่กักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตไว้ภายใน โดยในขั้นตอนนี้ ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลดังนี้

1.1 อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต

ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต ที่อัตราส่วนร้อยละ 80:20 70:30 และ 50:50 โดยน้ำหนัก เพื่อพิจารณาผลต่อรูปร่างและสัญญาณวิทยาของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ร้อยละการบรรจุ (%Loading) และการกักเก็บ (%Encapsulation) เมทิลแอนทรานิเลต ดังสภาวะในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบพิกเกอร์ริงอิมัลชัน ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลต

Phase	Chemicals		Monomers :MA (%w/w)		
			80: 20	70: 30	50: 50
Oil	MMA	(g)	2.00	1.75	1.25
	EGDMA	(g)	2.00	1.75	1.25
	MA	(g)	1.00	1.50	2.50
	BPO (8 %wt of monomer)	(g)	0.32	0.28	0.20
Aqueous	ZnO nanoparticles	(g)	0.45	0.45	0.45
	Water	(g)	44.23	44.27	45.35

ตารางที่ 2 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนลิตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟิกเกอร์อิมัลชัน ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต

Phase	Chemicals		MMA : EGDMA (%w/w)		
			80: 20	70: 30	50: 50
Oil	MMA	(g)	2.80	2.45	1.75
	EGDMA	(g)	0.70	1.05	1.75
	MA	(g)	1.50	1.50	1.50
	BPO (8 %wt of monomer)	(g)	0.28	0.28	0.28
Aqueous	ZnO nanoparticles	(g)	0.45	0.45	0.45
	Water	(g)	44.27	44.27	44.27

ตารางที่ 3 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนลิตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดแบบฟิกเกอร์อิมัลชัน ที่ปริมาณต่าง ๆ ของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

Phase	Chemicals		Initiator (%w/w)		
			6	8	10
Oil	MMA	(g)	1.75	1.75	1.75
	EGDMA	(g)	1.75	1.75	1.75
	MA	(g)	1.50	1.50	1.50
	BPO (8 %wt of monomer)	(g)	0.21	0.28	0.35
Aqueous	ZnO nanoparticles	(g)	0.45	0.45	0.45
	Water	(g)	44.34	44.27	45.20

1.2 อัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต

ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตที่อัตราส่วนร้อยละ 80:20 70:30 และ 50:50 โดยน้ำหนัก เพื่อพิจารณาผลของปริมาณมอนอเมอร์เชื่อมร่างแหที่มีผลต่อความแข็งแรงของเปลือกพอลิเมอร์ ลักษณะไมโครแคปซูล ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทราโนลิต โดยใช้อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทราโนลิตที่ร้อยละ 70:30 โดยน้ำหนัก ดังสภาวะที่แสดงในตารางที่ 2

1.3 ปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

ทำการศึกษาปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ร้อยละ 6 8 และ 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ เพื่อพิจารณาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (%Conversion) สูงที่สุด ดังสภาวะในตารางที่ 3

2. การหาลักษณะเฉพาะและสมบัติของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ศึกษาลักษณะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้โดยศึกษารูปร่างและลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope; OM, SK-100EB & SK-100 ET, Seek Inter Co. Ltd.,

Thailand) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope SEM, JSM-6510, JEOL, JEOL Co. Ltd., Japan) วิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ด้วยการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (Gravimetry) และวิเคราะห์หาปริมาณของเมทิลแอนทราโนเลตในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในรูปของร้อยละการบรรจุ (% Loading experiment; %L_{expt}) ด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ โดยวิเคราะห์ที่ช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 600 องศาเซลเซียส ใช้อัตราการให้ความร้อนคงที่ที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ส่วนร้อยละการบรรจุทางทฤษฎี (% Loading theory; %L_{th}) สามารถคำนวณได้จากสมการ (1)

$$\%L_{th} = \frac{W_F}{W_F + \left(\frac{W_m \times \%Conversion}{100} \right)} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ W_F และ W_m คือ น้ำหนักของเมทิลแอนทราโนเลตและมอนอเมอร์จากสภาวะการทดลอง ตามลำดับ

ส่วนประสิทธิภาพการกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลตหรือร้อยละการกักเก็บ (% Encapsulation) สามารถคำนวณได้จากสมการ (2)

$$\%Encapsulation = \frac{\%L_{expt}}{\%L_{th}} \times 100 \quad (2)$$

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

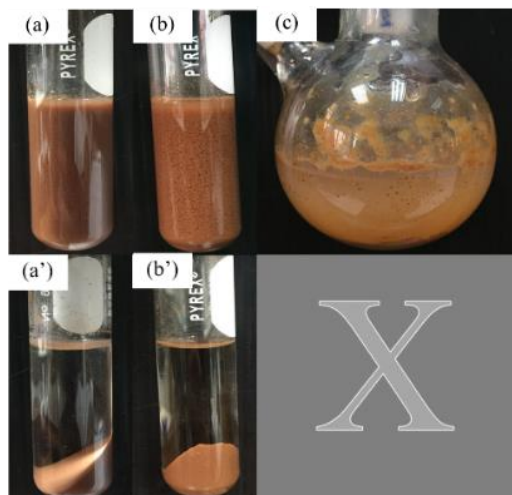
การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน เริ่มต้นจากการผสมมอนอเมอร์สารที่ต้องการกักเก็บ และตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นเนื้อเดียวกัน เป็นวัฏภาคอินทรีย์ เมื่อผสมลงในวัฏภาคต่อเนื่องแล้วทำการปั่นเตรียมหยด จะได้สารแขวนลอยที่มีหยดวัฏภาคอินทรีย์ขนาดในระดับไมโครเมตรกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่องที่เป็นน้ำ เรียกว่า ระบบน้ำมันในน้ำ (Oil in Water) เมื่อเริ่มการสังเคราะห์จะเกิดพอลิเมอร์ขึ้นภายในหยดวัฏภาคอินทรีย์ห่อหุ้มสารที่ต้องการกักเก็บเอาไว้ เกิดเป็นพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

โดยทั่วไป เทคนิคนี้มีประสิทธิภาพการกักเก็บค่อนข้างสูง เนื่องจากสารที่ต้องการกักเก็บถูกหุ้มอยู่ในหยดสารอินทรีย์ตั้งแต่เริ่มต้น (24, 25)

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเกิดไมโครแคปซูลและประสิทธิภาพในการกักเก็บของเมทิลแอนทราโนเลตที่ใช้เป็นสารหอมต้นแบบ

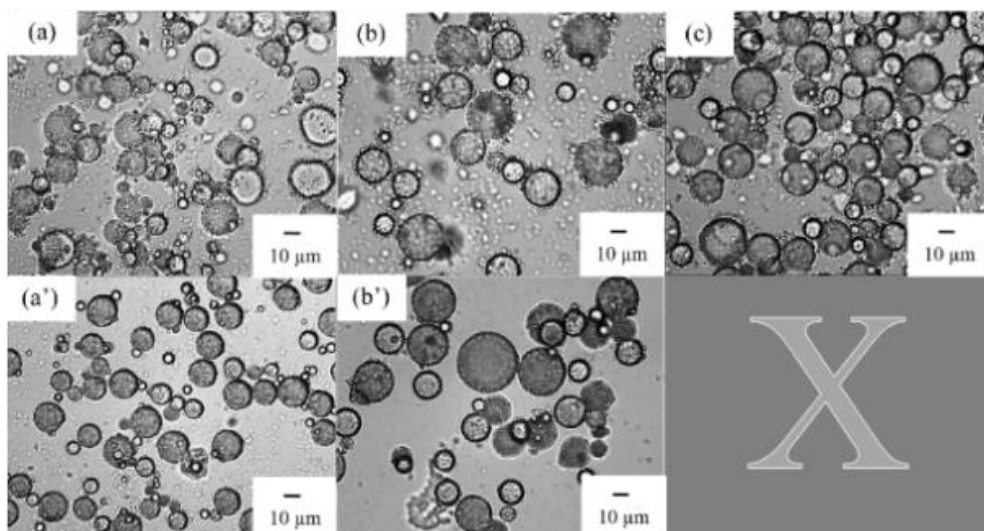
1.1 ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทราโนเลต

จากการศึกษาการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) กักเก็บเมทิลแอนทราโนเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยการเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยเทคนิคฟิกเกอร์อิงอิมัลชันที่ใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค เพื่อเพิ่มสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรีย โดยศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทราโนเลตที่อัตราส่วนร้อยละ 80:20 70:30 และ 50:50 โดยน้ำหนัก พบว่าที่ปริมาณมอนอเมอร์เป็นร้อยละ 70 และ 80 สามารถเตรียมแคปซูลของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) กักเก็บเมทิลแอนทราโนเลตได้ สารแขวนลอยมีสีน้ำตาล มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ไม่เกิดการจับตัวเป็นก้อน ดังรูปที่ 1 (a และ b) เมื่อนำไปปั่นเหวี่ยงที่อัตราเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที พบว่าไมโครแคปซูลที่ได้ตกตะกอนอยู่ด้านล่าง เนื่องจากความหนาแน่นรวมสูงกว่าน้ำ และไม่พบอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ (Free Polymer Particles) ในชั้นน้ำ ซึ่งสังเกตได้จากชั้นน้ำที่ใส ดังรูปที่ 1 (a' และ b') แต่เมื่อเพิ่มปริมาณเมทิลแอนทราโนเลตเป็นร้อยละ 50 แคปซูลที่ได้เกิดการจับตัวกันเป็นก้อน เนื่องจากมีปริมาณเมทิลแอนทราโนเลตมาก และปริมาณพอลิเมอร์ที่หุ้มตัวทำให้ไม่สามารถหุ้มเมทิลแอนทราโนเลตได้สมบูรณ์ ดังรูปที่ 1 (c)



รูปที่ 1 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลต โดยการเตรียมหยดแบบฟิกเกอร์อิงอิมัลชัน ก่อน (a-c) และหลัง (a' และ b') การปั่นเหวี่ยง ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทราโนเลต (ร้อยละโดยน้ำหนัก) : 80:20 (a และ a') 70:30 (b และ b') และ 50:50 (c')

เมื่อศึกษารูปร่างและลักษณะพื้นฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่าหยดมอนอเมอร์และ ไมโครแคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวไม่เรียบเนื่องจากมีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวอยู่ที่พื้นผิว ทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดอนุภาค ดังรูปที่ 2 (a-b และ a'-b') โดยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีร้อยละที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ 46 และ 42 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาร้อยละการกักเก็บ และการบรรจุเมทิลแอนทราโนเลตในไมโครแคปซูล พบว่าที่อัตราส่วน 70:30 มีร้อยละการบรรจุเมทิลแอนทราโนเลตในไมโครแคปซูลและการกักเก็บมากที่สุด ที่ร้อยละ 52 และ 103 โดยน้ำหนักตามลำดับ ดังตารางที่ 4 จึงเลือกอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทราโนเลตที่ร้อยละ 70:30 โดยน้ำหนักเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม



รูปที่ 2 Optical Micrograph ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลต โดยการเตรียมหยดแบบฟิกเกอร์อิงอิมัลชัน ของหยดมอนอเมอร์ (a-c) และไมโครแคปซูล (a' และ b') ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทราโนเลต (ร้อยละโดยน้ำหนัก) : 80:20 (a และ a') 70:30 (b และ b') และ 50:50 (c')

ตารางที่ 4 ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลตในไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทราโนเลต

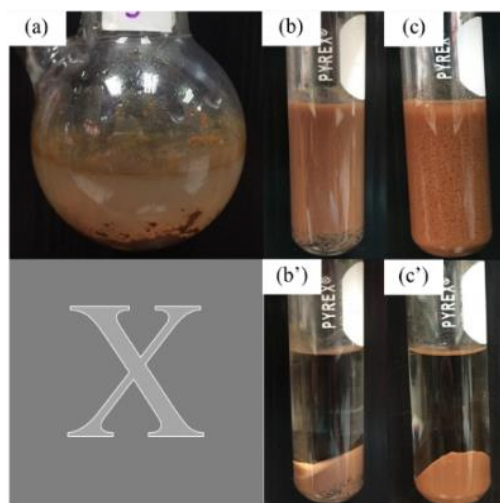
Monomers : MA	Conversion (wt%) ($\pm$ SD)*	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%) ($\pm$ SD)*
		Experiment ($\pm$ SD)*	Calculation ($\pm$ SD)*	
80 : 20	46 ($\pm$ 1.31)	37 ($\pm$ 0.85)	36 ($\pm$ 0.64)	105 ($\pm$ 2.40)
70 : 30	42 ($\pm$ 0.69)	52 ($\pm$ 0.39)	50 ($\pm$ 0.41)	103 ($\pm$ 0.77)
50 : 50	-	-	-	-

* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)

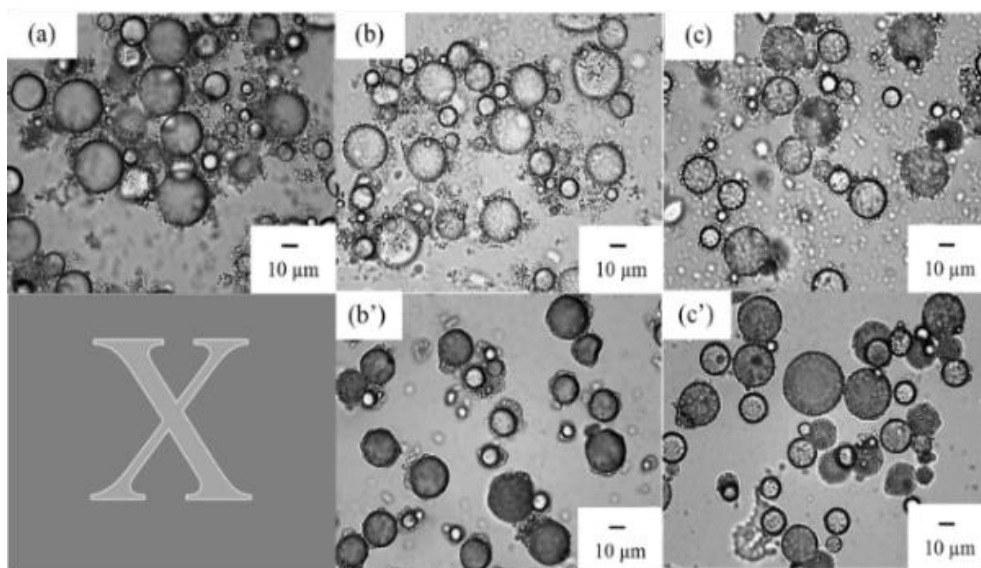
1.2 ผลของอัตราส่วนของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต

เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล จึงได้ศึกษาการเพิ่มเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตซึ่งเป็นมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห ที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตที่ร้อยละ 80:20 70:30 และ 50:50 โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้ปริมาณเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตเพียงร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก แคปซูลที่ได้จะเกิดการจับตัวกันเป็นก้อน ไม่มีความเสถียรทางคอลลอยด์ ดังรูปที่ 3 (a) แต่เมื่อเพิ่มปริมาณเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต เป็นร้อยละ 30 และ 50 สามารถเตรียมสารแขวนลอยสีน้ำตาลที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง และไม่เกิดการจับตัวเป็นก้อน ดังรูปที่ 3 (b และ c) ซึ่งน่าจะเนื่องจากแคปซูลที่ได้มีความแข็งแรงของเปลือกมากขึ้น จึงลดการจับตัวกัน เมื่อนำไปปั่นเหวี่ยง พบว่าไมโครแคปซูลที่ได้ตกตะกอนอยู่ด้านล่าง และไม่พบอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ ดังรูปที่ 3 (b' และ c') หยดมอนอเมอร์และไมโครแคปซูลที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวไม่เรียบ เนื่องจากมีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวอยู่ที่พื้นผิว ดังรูปที่ 4 (b-c และ b'-c') เมื่อนำแคปซูลที่เตรียมได้ไปศึกษา ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บ (ตารางที่ 5) พบว่าที่อัตราส่วน

50:50 ร้อยละการกักเก็บ (103 %) สูงกว่าที่อัตราส่วน 70:30 (95%) จึงเลือกอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอล ไดเมทาคริเลตที่ 50:50 เป็นสถานะที่เหมาะสม



รูปที่ 3 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลต โดยการเตรียมหดยดแบบฟิกเกอร์ริงอิมัลชัน ก่อน (a-c) และหลัง (b' และ c') การปั่นเหวี่ยงที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (ร้อยละโดยน้ำหนัก) : 80:20 (a) 70:30 (b และ b') และ 50:50 (c และ c')



รูปที่ 4 Optical micrograph ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลต โดยการเตรียมหยดแบบพิกเกอร์อิงอิมัลชันของหยดมอนอเมอร์ (a-c) และไมโครแคปซูล (b' และ c') ที่อัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อ เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (ร้อยละโดยน้ำหนัก) : 80:20 (a) 70:30 (b และ b') และ 50:50 (c และ c')

ตารางที่ 5 ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลตในไมโครแคปซูล ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต

MMA : EGDMA	Conversion (wt%) (±SD)*	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%) (±SD)*
		Experiment (±SD)*	Calculation (±SD)*	
80 : 20	-	-	-	-
70 : 30	24 (±1.81)	59 (±1.15)	64 (±1.73)	95 (±1.36)
50 : 50	42 (±0.69)	52 (±0.39)	50 (±0.41)	103 (±0.77)

* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)

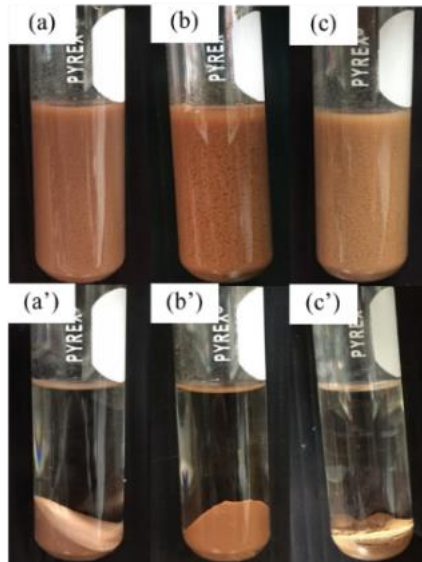
1.3 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา

จากผลการทดลองที่ผ่านมาพบว่าร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์มีค่าไม่สูง ดังนั้น จึงได้ทำการศึกษาปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่จะทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์สูงที่สุด ซึ่งจะทำให้เปลือกแคปซูลมีความหนาเพิ่มขึ้น โดยศึกษาปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ร้อยละ 6 8 และ 10 โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองพบว่าลักษณะสารแขวนลอย

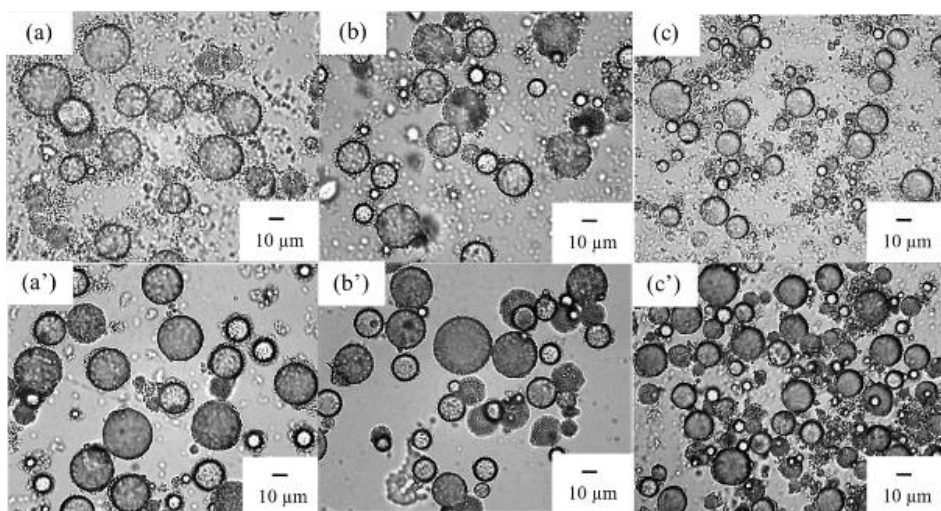
และแคปซูลที่ได้ไม่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 5 และ 6 โดยเมื่อใช้ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก มีร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บ (42, 52 และ 103 ตามลำดับ) มากกว่าที่ปริมาณร้อยละ 6 (43, 43 และ 87 ตามลำดับ) และ 10 (14, 50 และ 66 ตามลำดับ) โดยน้ำหนัก ดังแสดงในตารางที่ 6 เมื่อพิจารณาจากร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ที่ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาร้อยละ 6 และ 8 มีค่าที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อ

ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักพบว่า ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ลดลง ซึ่งน่าจะเนื่องจากมีปริมาณของอนุมูลอิสระในระบบมากขึ้น ทำให้อัตราการสิ้นสุดการต่อสายโซ่ (Termination) เพิ่มขึ้น จึงทำให้ร้อยละการเปลี่ยน

มอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ลดลง ส่งผลทำให้เปลือกแคปซูลบางหรือการหุ้มไม่สมบูรณ์ ร้อยละการบรรจุจึงลดลงอย่างมาก ดังนั้น จึงเลือกใช้ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ร้อยละ 8 เป็นสถานะที่เหมาะสม



รูปที่ 5 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลต โดยการเตรียมหดยดแบบพิกเกอร์ริงอิมัลชัน ก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') การป่นเหวี่ยง โดยใช้ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนัก) : 6 (a และ a') 8 (b และ b') และ 10 (c และ c')

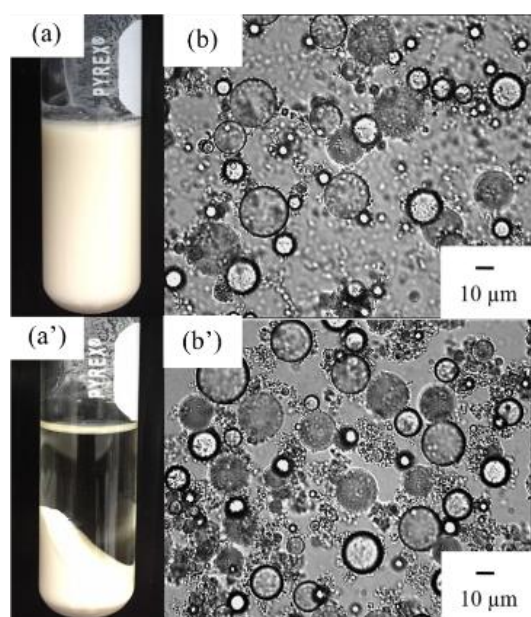


รูปที่ 6 Optical Micrograph ของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทราโนเลต โดยการเตรียมหดยดแบบพิกเกอร์ริงอิมัลชัน ของหดยดมอนอเมอร์ (a-c) และไมโครแคปซูล (a'-c') โดยใช้ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนัก) : 6 (a และ a') 8 (b และ b') และ 10 (c และ c')

ตารางที่ 6 ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ร้อยละการบรรจุและการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตในไมโครแคปซูล ที่ปริมาณต่าง ๆ ของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

Initiator (wt%)	Conversion (wt%) ($\pm$ SD)*	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%) ($\pm$ SD)*
		Experiment ($\pm$ SD)*	Calculation ($\pm$ SD)*	
6	43 ($\pm$ 2.24)	43.32 ($\pm$ 2.07)	49.88 ($\pm$ 1.28)	86.84 ($\pm$ 4.15)
8	42 ($\pm$ 0.69)	51.68 ($\pm$ 0.39)	50.35 ($\pm$ 0.41)	102.64 ($\pm$ 0.77)
10	14 ($\pm$ 3.02)	50.30 ($\pm$ 1.39)	75.84 ($\pm$ 3.93)	66.33 ($\pm$ 1.83)

* ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=3)



รูปที่ 7 สารแขวนลอยของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บสารให้กลิ่นหอมทางการค้า โดยการเตรียมหยดแบบพิกเกอร์ริงอิมัลชัน ก่อน (a) และหลัง (a') การปั่นเหวี่ยง และ Optical micrograph ของหยดมอนอเมอร์ (b) และไมโครแคปซูล (b')

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตที่ใช้เป็นสารหอมต้นแบบแล้ว จึงได้นำสภาวะดังกล่าวมาใช้ในการกักเก็บสารหอมทางการค้า ซึ่งพบว่าได้สารแขวนลอยสีขาวขุ่นที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง และไม่เกิดการ

จับตัวกันเป็นก้อน ดังรูปที่ 7 (a) เมื่อนำไปปั่นเหวี่ยงพบว่าไมโครแคปซูลที่ได้ตกตะกอนอยู่ด้านล่าง และไม่พบอนุภาคอิสระในชั้นน้ำ ดังรูปที่ 7 (a') โดยหยดมอนอเมอร์และไมโครแคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวไม่เรียบ เช่นเดียวกับการเตรียมแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ดังรูปที่ 7 (b และ b') ในขณะที่มีร้อยละการบรรจุและการกักเก็บที่ 26 ($\pm$ 0.59) และ 88 ($\pm$ 1.98) ตามลำดับ ซึ่งมีประสิทธิภาพในการกักเก็บค่อนข้างสูง ดังนั้น สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตที่ได้นี้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการกักเก็บสารหอมชนิดต่าง ๆ ได้

สรุปผล

จากการศึกษาการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต) ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อเมทิลแอนทรานิเลตที่ร้อยละ 70:30 อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตต่อเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลตที่ร้อยละ 50:50 และปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก สามารถเตรียมพอลิเมอร์ ไมโครแคปซูลกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลต ที่มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวไม่เรียบ เนื่องจากมีอนุภาคนาโนซึ่งค่ออกไซด์กระจายตัวอยู่ที่พื้นผิว สารแขวนลอยที่ได้มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง และมีประสิทธิภาพการกักเก็บเมทิลแอนทรานิเลตสูงถึงประมาณ

ร้อยละ 100 เมื่อนำสภาวะดังกล่าวมาใช้ในการกักเก็บสารหอมทางการค้า ก็สามารถเตรียมไมโครแคปซูลที่มีความเสถียรและมีประสิทธิภาพการกักเก็บสูงได้เช่นเดียวกัน

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจาก “โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ระดับปริญญาโท (MSD6010095)” จาก สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และบริษัท เอสทีพี เคมี โซลูชันส์ จำกัด

เอกสารอ้างอิง

- Hyldgaard M, Mygind T, Meyer R. Essential oils in food preservation: mode of action, synergies, and interactions with food matrix components. *Front Microbiol.* 2012;3:36-59.
- Pavithra PS, Mehta A, Verma RS. Essential oils: from prevention to treatment of skin cancer. *Drug Discov Today.* 2019;24(2):644-55.
- Kaur R, Kukkar D, Bhardwaj SK, Kim K-H, Deep A. Potential use of polymers and their complexes as media for storage and delivery of fragrances. *J Control Release.* 2018;285:81-95.
- Pansuwan J, Chaiyasat A. Innovative and high performance synthesis of microcapsules containing methyl anthranilate by microsuspension iodine transfer polymerization. *Polym Int.* 2017;66(12):1921-27.
- Chaiyasat P, Islam MZ, Chaiyasat A. Preparation of poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane by microsuspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification. *RSC Adv.* 2013;3(26):10202-7.
- Ramsden W, Gotch F. Separation of solids in the surface-layers of solutions and ‘suspensions’ (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation). — Preliminary account. *Proc Roy Soc Lond.* 1904;72:156-64.
- Pickering SU. CXCVI.—Emulsions. *J Chem Soc Trans.* 1907;91:2001-21.
- Yang Y, Fang Z, Chen X, Zhang W, Xie Y, Chen Y, et al. An Overview of Pickering Emulsions: Solid- Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications. *Front Pharmacol.* 2017;8:179-98.
- Chevalier Y, Bolzinger MA. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects.* 2013;439:23-34.
- Ma H, Luo M, Sanyal S, Rege K, Dai LL. The One-Step Pickering Emulsion Polymerization Route for Synthesizing Organic- Inorganic Nanocomposite Particles. *Materials.* 2010;3(2):1186-202.
- Binks BP. Particles as surfactants—similarities and differences. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2002;7(1):21-41.
- Zhu F. Starch based Pickering emulsions: Fabrication, properties, and applications. *Trends Food Sci Technol.* 2019;85:129-37.
- Li Q, Zhao T, Li M, Li W, Yang B, Qin D, et al. One-step construction of Pickering emulsion via commercial TiO₂ nanoparticles for photocatalytic dye degradation. *Appl Catal B Environ.* 2019;249:1-8.

14. Demina PA, Grigoriev DO, Kuz'micheva GM, Bukreeva TV. Preparation of pickering-emulsion-based capsules with shells composed of titanium dioxide nanoparticles and polyelectrolyte layers. *Colloid J.* 2017;79(2):198-203.
15. Marto J, Gouveia LF, Gonçalves L, Chiari-Andréo BG, Isaac V, Pinto P, et al. Design of novel starch-based Pickering emulsions as platforms for skin photoprotection. *J Photochem Photobiol B Biol.* 2016;162:56-64.
16. Zhang K, Wu W, Guo K, Chen JF, Zhang PY. Magnetic polymer enhanced hybrid capsules prepared from a novel Pickering emulsion polymerization and their application in controlled drug release. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects.* 2009;349(1):110-6.
17. Shah BR, Li Y, Jin W, An Y, He L, Li Z, et al. Preparation and optimization of Pickering emulsion stabilized by chitosan-tripolyphosphate nanoparticles for curcumin encapsulation. *Food Hydrocoll.* 2016;52:369-77.
18. Siddiqi KS, Ur Rahman A, Tajuddin, Husen A. Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Activity Against Microbes. *Nanoscale Res Lett.* 2018;13(1):141-53.
19. Sirelkhatim A, Mahmud S, Seeni A, Kaus NHM, Ann LC, Bakhori SKM, et al. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-Micro Lett.* 2015;7(3):219-42.
20. Hu X, Cook S, Wang P, Hwang H-m. In vitro evaluation of cytotoxicity of engineered metal oxide nanoparticles. *Sci Total Environ.* 2009;407(8):3070-2.
21. Salem W, Leitner DR, Zingl FG, Schratte G, Prassl R, Goessler W, et al. Antibacterial activity of silver and zinc nanoparticles against *Vibrio cholerae* and enterotoxigenic *Escherichia coli*. *Int J Med Microbiol.* 2015;305(1):85-95.
22. Premanathan M, Karthikeyan K, Jeyasubramanian K, Manivannan G. Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. *Nanomed Nanotechnol.* 2011;7(2):184-92.
23. Pati R, Mehta RK, Mohanty S, Padhi A, Sengupta M, Vaseeharan B, et al. Topical application of zinc oxide nanoparticles reduces bacterial skin infection in mice and exhibits antibacterial activity by inducing oxidative stress response and cell membrane disintegration in macrophages. *Nanomed Nanotechnol.* 2014;10(6):1195-208.
24. Chaiyasat P, Chaiyasat A, Boontung W, Promdsorn S, Thipsit S. Preparation and Characterization of Poly(divinylbenzene) Microcapsules Containing Octadecane. *Mater Sci Appl.* 2011;2(8):1007-13.
25. Supatimusro D, Promdsorn S, Thipsit S, Boontung W, Chaiyasat P, Chaiyasat A. Poly(divinylbenzene) Microencapsulated Octadecane for Use as a Heat Storage Material: Influences of Microcapsule Size and Monomer/ Octadecane Ratio. *Polym Plast Technol Eng.* 2012;51(11):1167-72.