



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาวัสดุไฮโดรเจลซ่อมแซมตัวเองจากไคโตซานดัดแปร

Development of Self-healing Hydrogel Material from Modified Chitosan

นายภัทรารุช มนต์วิเศษ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัย
จากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2561

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาวัสดุไฮโดรเจลซ่อมแซมตัวเองจากไคโตซานดัดแปร

Development of Self-healing Hydrogel Material from Modified Chitosan

นายภัทรารุช มนต์วิเศษ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัย
จากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2561

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การพัฒนาวัสดุไฮโดรเจลซ่อมแซมตัวเองจากไคโตซานดัดแปร
 แหล่งเงิน งบประมาณเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ ประเภททุนงานวิจัยเชิงวิชาการหรือเชิงบูรณาการหรือเชิงพาณิชย์
 ประจำปีงบประมาณ 2561 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 300,000 บาท
 ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ต.ค. 2560 ถึง 30 ก.ย. 2561
 ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุ หน่วยงานต้นสังกัด
 หัวหน้าโครงการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ภัทราวุธ มนต์วิเศษ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สจล.

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมไคโตซานละลายน้ำจากปฏิกิริยาการเติมแบบไม่เคิลระหว่างไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต (2-hydroxyethylacrylate) หรือไฮดรอกซีบิวทิลอะคริเลต (4-hydroxybutylacrylate) และไคโตซาน (CS) จากนั้นนำไคโตซานหรือไคโตซานละลายน้ำที่ได้มาทำปฏิกิริยากับเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินปรับปรุงด้วยหมู่โทซิล (TsCD) ผ่านปฏิกิริยาการเติมด้วยนิวคลีโอไฟล์เพื่อให้ได้ไคโตซานหรือไคโตซานดัดแปรต่อกิ่งด้วยเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน (CS-g-CD, HEACS-g-CD, HBACS-g-CD) นอกจากนี้ยังทำการต่อกิ่งไคโตซานด้วยฟีนอลฟทาลินผ่านปฏิกิริยาแมนนิช (Mannich reaction) (CS-g-PHP) ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์เชิงโครงสร้างแสดงให้เห็นว่าเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินและฟีนอลฟทาลินสามารถต่อกิ่งบนสายโซ่ของไคโตซานหรือไคโตซานละลายน้ำได้สำเร็จ จากนั้นนำไคโตซานและไคโตซานดัดแปรที่ผ่านการปรับปรุงมาเตรียมเป็นไฮโดรเจลโดยใช้วิธีละลายไคโตซานในสารละลาย LiOH/Urea ด้วยกระบวนการ Freeze-thawing แล้วให้ความร้อนแก่สารละลายเพื่อให้เกิดเจลพบว่าอัตราส่วนของไคโตซานและไคโตซานดัดแปรเท่ากับ 4:1 โดยน้ำหนักที่ละลายในสารละลายโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส 2% สามารถเกิดเจลได้ทุกสูตรแต่ไม่แสดงสมบัติการซ่อมแซมตนเอง เหมือนในกรณีของไฮโดรเจลจากโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่มีประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองสูงสุดเท่ากับ 93%

คำสำคัญ : ไคโตซาน ไคโตซานดัดแปร เบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน ฟีนอลฟทาลิน ไฮโดรเจล

Research Title: Development of Self-healing Hydrogel Material from Modified Chitosan...

Researcher: Asst.Prof.Dr. Pathavuth Monvisade

Faculty: Science **Department:** Chemistry

ABSTRACT

This research studied on preparation of water-soluble chitosans by Michael addition reaction between 2-hydroxyethylacrylate (HEA) or 4-hydroxybutylacrylate (HBA) and chitosan (CS). Thereafter, chitosan and water-soluble chitosans were reacted with tosyl-modified β -cyclodextrin (TsCD) via nucleophilic addition reaction to obtain β -cyclodextrin-modified chitosan (CS-g-CD, HEACS-g-CD, and HBACS-g-CD). Moreover, chitosan was also modified with phenolphthalein via Mannich reaction (CS-g-PHP). The structural results indicated that β -cyclodextrin and phenolphthalein was successfully grafted onto chitosan and water-soluble chitosan. Chitosan and modified chitosans were dissolved in LiOH/Urea aqueous solution through a freeze-thawing method and then were heated to form hydrogels. It was found that the chitosan and those modified chitosans ratio of 4:1 by weight of 2% sodium carboxymethylcellulose (CMC) solution could be form hydrogels. However, they were not showed self-healing property like CMC hydrogels that have high value of percent self-healing efficiency up to 93%.

Keywords : Chitosan, Modified chitosan, β -cyclodextrin, Phenolphthalein, Hydrogel

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนรายได้คณะวิทยาศาสตร์ ประเภททุนงานวิจัยเชิงวิชาการหรือเชิงบูรณาการหรือเชิงพาณิชย์ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561

.....ผศ.ดร.ภัทรารุช มนต์วิเศษ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VII
สารบัญภาพ	VIII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 หลักการ	3
2.1 ไฮโดรเจล (Hydrogels)	3
2.1.1 การนำไปใช้งาน	3
2.2 ไฮโดรเจลที่สามารถซ่อมแซมตนเองได้ (Self-healing hydrogels)	4
2.2.1 Dynamic covalent bonding	4
2.2.2 Hydrogen bonding	4
2.2.3 Ionic bonding	5
2.2.4 Supramolecular interactions	5
2.2.5 5 Hydrophobic bonding	5
2.3 ไคตินและไคโตซาน	6
2.3.1 โครงสร้างของไคตินและไคโตซาน	6
2.3.2 ค่าองศาของการเกิดดีอะเซทิลเลชัน (Degree of deacetylation, %DD)	7
2.3.3 สมบัติของไคโตซาน	8
2.3.4 การนำไคโตซานไปใช้ประโยชน์	9
2.3.5 ไคโตซานละลายน้ำ	9
2.4 ไฮโคลเดกซ์ตริน	9

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5 ฟีนอลฟทาไลน์	11
2.6 โซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส	12
2.7 เส้นใย (Fiber)	13
2.7.1 ประเภทของเส้นใย	13
2.7.2 เส้นใยสับปะรด (Pineapple leaf fibers, PALFs)	16
2.8 ฟุ่มซิลิกา (Fumed silica)	17
2.8.1 กระบวนการสังเคราะห์ซิลิกา	17
2.8.2 สมบัติทางกายภาพของฟุ่มซิลิกา	18
2.8.3 สมบัติทางเคมีของฟุ่มซิลิกา	18
2.8.4 การนำไปใช้งาน	18
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	19
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	22
3.1 การสังเคราะห์โคโตซานละลายน้ำ (HEACS/HBACS)	22
3.2 การสังเคราะห์เบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินต่อหมู่ว่องไว (TsCD)	22
3.3 การสังเคราะห์โคโตซานตัดแปรต่อกิ่งด้วยเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน	22
3.4 การสังเคราะห์โคโตซานต่อกิ่งด้วยฟีนอลฟทาไลน์ (CS-g-PHP)	23
3.5 การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี	23
3.5.1 การวิเคราะห์หมู่มุ่ฟังก์ชัน	23
3.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี	24
3.5.3 การวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบ	24
3.6 ขั้นตอนการเตรียมไฮโดรเจล	24
3.6.1 การเตรียมไฮโดรเจลจากโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส	24
3.6.2 การเตรียมไฮโดรเจลที่เสริมแรงด้วยเส้นใยสับปะรด	25
3.6.3 การเตรียมไฮโดรเจลที่เสริมแรงด้วยฟุ่มซิลิกา	25
3.6.4 การเตรียมไฮโดรเจลจากโคโตซานและโคโตซานตัดแปร	26
3.6.5 การเตรียมไฮโดรเจลจากโคโตซานและโคโตซานตัดแปรและโซเดียมคาร์บอกซีเมทิล เซลลูโลส	26

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.7 การทดสอบการซ่อมแซมตนเอง	27
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	28
4.1 การสังเคราะห์โคโตซานละลายน้ำ	28
4.1.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR	28
4.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ^1H NMR	29
4.2 การสังเคราะห์เบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินต่อหมู่ว่องไว	30
4.2.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR	31
4.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ^1H NMR	32
4.3 การสังเคราะห์โคโตซานตัดแปรต่อกิ่งด้วยเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน	33
4.3.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR	35
4.4 การสังเคราะห์โคโตซานต่อกิ่งด้วยฟินอล์ฟทาซีน	35
4.4.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR	36
4.4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ^1H NMR	37
4.4.3 การตอบสนองของ CS-g-PHP ต่อค่า pH	38
4.5 การเตรียมไฮโดรเจลจากโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส	39
4.5.1 สมบัติการซ่อมแซมตนเองของโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสไฮโดรเจล	40
4.6 การเตรียมไฮโดรเจลจากโคโตซานและโคโตซานตัดแปร	42
4.7 การเตรียมไฮโดรเจลจากโคโตซานและโคโตซานตัดแปรและโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส	43
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	44
5.1 สรุปผลการวิจัย	44
5.2 ข้อเสนอแนะ	45
เอกสารอ้างอิง	46
สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินงานโครงการวิจัย	51
ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย	52

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ลักษณะโดยทั่วไปของ α -, β - และ γ -Cyclodextrin	10
3.1 ปริมาณสารตั้งต้นของการสังเคราะห์ไคโตซานดัดแปรต่อกิ่งด้วยเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน	23
3.2 องค์ประกอบของไฮโดรเจลระหว่างไซเตียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสกับเส้นใยสับปะรด	25
3.3 องค์ประกอบของไฮโดรเจลระหว่างไซเตียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสกับฟุมซิริกา	26
4.1 ความสามารถในการละลายของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินและ TsCD ในตัวทำละลายต่าง ๆ	31
4.2 ความสามารถในการละลายของไคโตซานและไคโตซานดัดแปร	34

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 Acylhydrazone bond และ Disulfide bond	4
2.2 Hydrogen bond	5
2.3 Host-guest interaction	5
2.4 Hydrophobic bonding	6
2.5 โครงสร้างทางเคมีของไคตินและไคโตซาน	7
2.6 รูปทรง และการจัดเรียงอะตอมในโมเลกุลไซโคลเดกซ์ตริน	10
2.7 การเปลี่ยนแปลงสีของฟีนอล์ฟทาลินในสารละลายพีเอชต่าง ๆ	11
2.8 การเปลี่ยนแปลงสีของฟีนอล์ฟทาลินในสารละลายเบสเมื่อมีเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน	12
2.9 โครงสร้างโมเลกุลของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส	13
2.10 เส้นใยไหม (Silks)	14
2.11 เส้นใยหิน (Asbestos)	15
2.12 เส้นใยโลหะ (Metallic fibers)	15
2.13 เส้นใยสับปะรด (Pineapple leaf fibers, PALFs)	16
2.14 ภาพตัดขวางของเส้นใยสับปะรดจากกล้องจุลทรรศน์ กำลังขยาย 160 เท่า	16
2.15 เครื่อง Roller card	17
2.16 Fumed silica	18
3.1 ชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบ	27
4.1 การสังเคราะห์ไคโตซานดัดแปรผ่านปฏิกิริยา Michael addition	28
4.2 FTIR สเปกตรัมของ CS, HEACS และ HBACS	29
4.3 ^1H NMR สเปกตรัมของ CS, HEACS และ HBACS ใน D_2O	30
4.4 การสังเคราะห์ TsCD	31
4.5 FTIR สเปกตรัมของ CD และ TsCD	32
4.6 ^1H NMR สเปกตรัมของ CD และ TsCD ในตัวทำละลาย DMSO- d_6	33
4.7 โครงสร้างของ CS-g-CD, HEACS-g-CD และ HBACS-g-CD	34
4.8 FTIR สเปกตรัมของ CS-g-CD, HEACS-g-CD และ HBACS-g-CD	35
4.9 CS-g-PHP ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 M	36
4.10 ค่า FTIR สเปกตรัมของ CS, PHP และ CS-g-PHP	36

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.11 ปฏิกริยา Mannich reaction ระหว่างไคโตซานกับฟีนอล์ฟทาลีน	37
4.12 ¹ H NMR สเปกตรัมของ CS, PHP และ CS-g-PHP	38
4.13 การเปลี่ยนสีของฟีนอล์ฟทาลีน (ก) และ CS-g-PHP (ข) ในสารละลาย pH ต่าง ๆ	39
4.14 โครงสร้าง CMC ไฮโดรเจลที่เชื่อมโยงด้วยสารละลายกรดซิตริก	39
4.15 ค่าประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจล	40
4.16 ค่าประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจลที่ทำการเสริมแรงด้วยเส้นใยสับปะรด และฟุ่มซิลิกา	41
4.17 การเกิดเจลเมื่อได้รับความร้อน (ก) CS (ข) CS-g-CD และ (ค) CS-g-PHP	42
4.18 ไฮโดรเจลที่มีไคโตซานและไคโตซานดัดแปร (ก) CS-g-CD (ข) HEACS-g-CD (ค) HBACS-g-CD และ (ง) CS-g-PHP ในอัตราส่วน 4:1 โดยน้ำหนักที่ละลายในสารละลายโซเดียมคาร์บอกซีเมทิล เซลลูโลส 2%	43

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ไฮโดรเจลเป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นโครงร่างตาข่าย โดยโครงสร้างของไฮโดรเจลประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก ได้แก่ ส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic group) และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic group) ไฮโดรเจลสามารถบวมตัวและกักเก็บโมเลกุลน้ำไว้ภายในโครงร่างได้เมื่ออยู่ในน้ำ โดยยังคงรักษาสภาพโครงร่างตาข่ายสามมิติไว้ได้ และเมื่อมีการสูญเสียโมเลกุลของน้ำก็สามารถเกิดการหดตัวได้เช่นกัน ไฮโดรเจลสามารถเตรียมได้จากพอลิเมอร์สังเคราะห์ (Synthetic polymers) เช่น Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) และ Poly(acrylic acid) (PAA) เป็นต้น และพอลิเมอร์ธรรมชาติ (Natural polymers) เช่น ไคโตซาน (Chitosan) อัลจinate (Alginate) และ เซลลูโลส (Cellulose) เป็นต้น เนื่องจากไฮโดรเจลสามารถเตรียมได้จากพอลิเมอร์ได้หลากหลายชนิดจึงทำให้ไฮโดรเจลมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไปเช่น การเข้ากันได้ดีกับเนื้อเยื่อ การบวมตัวและการสลายตัวในสภาวะต่าง ๆ การตอบสนองต่อสิ่งเร้า (แสง, pH, ความร้อน) รวมถึงสมบัติเชิงกล ในปัจจุบันไฮโดรเจลถูกนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ มากมายเช่น ด้านเกษตรกรรมใช้ในการเคลือบเมล็ดพันธุ์ เคลือบปุ๋ยเพื่อควบคุมการปลดปล่อย และด้านการแพทย์ใช้เป็นวัสดุนำส่งยา วัสดุปิดแผล คอนแทกเลนส์ อวัยวะเทียม และเนื้อเยื่อวิศวกรรม เป็นต้น [1]

ในการใช้งานพอลิเมอร์ปกติเมื่อเวลาผ่านไประยะเวลาหนึ่งจะสามารถเกิดการเสียหายได้จากความร้อน แสง สารเคมีรวมทั้งแรงเชิงกล เช่นเดียวกันกับวัสดุไฮโดรเจลเมื่อเกิดรอยแตก (Cracks) ขนาดเล็กจะนำไปสู่การเกิดรอยแตกขนาดใหญ่ขึ้นจนทำให้ไฮโดรเจลเสียหายและเสียสมบัติเชิงกลได้ ซึ่งทำให้มีข้อจำกัดในการใช้งานวิธีหนึ่งในการแก้ปัญหานี้คือการออกแบบโมเลกุลในโครงสร้างของไฮโดรเจลให้มีความสามารถในการรักษาหรือซ่อมแซมตัวเองได้ (Self-healing property) ทั้งนี้หลังจากเกิดการเสียหายแล้วมีสมบัติเหมือนกับไฮโดรเจลเริ่มต้น การออกแบบไฮโดรเจลที่ซ่อมแซมตัวเองได้ สามารถแบ่งเป็น 2 ส่วนใหญ่ ๆ คือการใช้พันธะโควาเลนต์เช่นปฏิกิริยา Diels-Alder, พันธะ Disulfide, พันธะ Imine, พันธะ Oxime, การใช้ Photocrosslinking และ การเกิด Phenylboronate complexation เป็นต้น โดยการใช้พันธะโควาเลนต์นี้จำเป็นต้องมีสิ่งเร้าภายนอก (แสง, pH หรือ ความร้อน) มากระตุ้น ในขณะที่อีกแบบหนึ่งคือการไม่ใช้พันธะโควาเลนต์แต่ใช้เป็นอันตรกิริยาแทน เช่น Hydrogen bonds, Ionic interactions, p-p interactions, Host-guest interactions, Metal-ligand coordination และ Supramolecular interactions เป็นต้น โดยอันตรกิริยาเหล่านี้ไม่จำเป็นต้องกระตุ้นด้วยสิ่งเร้า จึงเป็นที่น่าสนใจสำหรับการพัฒนาวัสดุที่ซ่อมแซมตัวเองได้ [2]

ไคโตซานเป็นพอลิแซคคาไรด์ธรรมชาติชนิดหนึ่งที่ได้จากการแปรรูปกากของเสียจากอุตสาหกรรมของทะเลสดแช่แข็ง เช่น เปลือกกุ้ง กระจดองปู และแกนหมึก เป็นต้น ไคโตซานถูกใช้เป็นวัสดุชีวภาพอย่างกว้างขวาง

เนื่องจากไคโตซานมีสมบัติย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ไม่เป็นพิษ มีความเข้ากันได้ดีกับเนื้อเยื่อ มีฤทธิ์ต้านเชื้อแบคทีเรีย [3] แต่ไคโตซานมีข้อจำกัดเรื่องการละลายน้ำ ซึ่งสามารถละลายได้ในสภาวะกรดเท่านั้น ส่งผลให้เกิดความเป็นพิษต่อเซลล์ จึงมีการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีให้มีความชอบน้ำมากขึ้น เช่น คาร์บอกซีเมทิลไคโตซาน (Carboxymethyl chitosan) [4] และ ไฮดรอกซีเอทิลอะคริลไคโตซาน (Hydroxyethylacryl chitosan) [5] เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามมีการค้นพบวิธีละลายไคโตซานในสารละลายเบสด้วยวิธีการ Freeze-thawing ซึ่งพบว่าการละลายไคโตซานด้วยสารละลายเบสมีเสถียรภาพมากกว่าการละลายในสารละลายกรด [6] ส่งผลให้มีความแข็งแรงเชิงกลที่สูง และมีการศึกษากลไกและการเตรียมไคโตซานในสารละลายเบสร่วมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นมากขึ้น [7]

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมไคโตซานดัดแปรหมู่ด้วยเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน และไคโตซานดัดแปรด้วยฟีนอลฟทาไลน์ และนำมาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear magnetic resonance spectroscopy; NMR) ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR) และการหาปริมาณธาตุองค์ประกอบ (Elemental Analysis; EA) ไคโตซานดัดแปรที่ได้จะถูกนำมาเตรียมเป็นไฮโดรเจลเพื่อศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตนเอง

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมไคโตซานดัดแปรด้วยเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินและฟีนอลฟทาไลน์
- 1.2.2 เพื่อศึกษาการเตรียมไฮโดรเจลจากไคโตซานดัดแปรและไซโตมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 สังเคราะห์ไคโตซานละลายน้ำและตรวจวิเคราะห์โครงสร้าง
- 1.3.2 สังเคราะห์ไคโตซานดัดแปรต่อกิ่งด้วยเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินและตรวจวิเคราะห์โครงสร้าง
- 1.3.3 สังเคราะห์ไคโตซานดัดแปรต่อกิ่งด้วยฟีนอลฟทาไลน์และตรวจวิเคราะห์โครงสร้าง
- 1.3.4 ศึกษาการเตรียมไฮโดรเจลจากไซโตมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส
- 1.3.5 ศึกษาการเตรียมไฮโดรเจลจากไคโตซานดัดแปรและไซโตมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส
- 1.3.5 ศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจล

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 สามารถเตรียมไฮโดรเจลจากไคโตซานดัดแปรได้

บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไฮโดรเจล (Hydrogels)

ไฮโดรเจลเป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นโครงร่างตาข่าย เมื่อไฮโดรเจลอยู่ในน้ำเกิดการบวมตัวและสามารถยัดน้ำเอาไว้ในโครงสร้างสามารถคงรักษาสภาพโครงร่างตาข่ายสามมิติไว้ได้ โดยไม่สามารถละลายในตัวทำละลายทุกชนิด และเมื่อมีการสูญเสียโมเลกุลของน้ำสามารถเกิดการหดตัวได้เช่นกัน โครงสร้างของไฮโดรเจลประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก ได้แก่ ส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic group) เป็นส่วนที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของน้ำ เช่น หมู่ $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-CONH-$ และ $-SO_3H$ เป็นต้น และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic group) เช่น หมู่ $-CH_2-$ และ $-CH_3$ โดยไฮโดรเจลนั้นถูกนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ มากมาย [8]

2.1.1 การนำไปใช้งาน

2.1.1.1 Hydrogel dressing [9]

ไฮโดรเจลถูกนำมาไปประยุกต์ใช้ในด้านทางการแพทย์ เนื่องจากสามารถเข้ากันได้กับร่างกายมนุษย์ และยังสามารถต้านเชื้อโรคภายนอกที่เข้าสู่บาดแผล ด้วยลักษณะเฉพาะตัวที่มีความชุ่มชื้นสูง ช่วยดูดซับน้ำเหลืองและของเหลวที่ไหลออกมาจากแผลได้ดีทำให้คงสภาพสมดุลในการรักษาบาดแผล ในขณะเดียวกันช่วยให้ออกซิเจนสามารถผ่านรูพรุนของเจลได้ ทำให้ร่างกายสามารถสร้างเนื้อเยื่อได้ดีกว่าปกติ จึงเป็นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับการนำมาเป็นแผ่นปิดแผลไฟไหม้ น้ำร้อนลวก

2.1.1.2 การนำส่งยา (Drug delivery system) [10]

ปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์มีความสนใจไฮโดรเจลในแง่การเป็นสารนำส่งยาหรือ Drug delivery system ด้วยสมบัติการดูดซับของเหลวได้ดี จึงสามารถดูดซับยาเก็บไว้แล้วปลดปล่อยยาออกมาในปริมาณที่ต้องการได้

2.1.1.3 คอนแทคเลนส์หรือเลนส์สัมผัส

คอนแทคเลนส์ที่ดีต้องให้ความสบายต่อดวงตา ลดการระคายเคือง การใช้ไฮโดรเจลเป็นทางเลือกที่เหมาะสม เนื่องจากการมีความชุ่มชื้นสูง สามารถกักเก็บน้ำได้ดี ทำให้ไม่ระคายเคืองตา

2.1.1.4 การเจริญเติบโตของพืช

ไฮโดรเจลมีความสามารถในการดูดซับน้ำ ช่วยอุ้มน้ำในดิน ทำให้ดินมีความชุ่มชื้นสูง เมื่อพืชใช้น้ำในดินหมด ไฮโดรเจลค่อย ๆ ปล่อยน้ำที่ดูดไว้ออกมา นอกจากนี้ยังช่วยดูดซับแร่ธาตุต่าง ๆ ในดินไม่ให้ถูกชะลงไปที่ดินชั้นล่างทำให้พืชสามารถได้รับประโยชน์จากแร่ธาตุหรือปุ๋ยในดินได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น ทั้งยังสามารถ

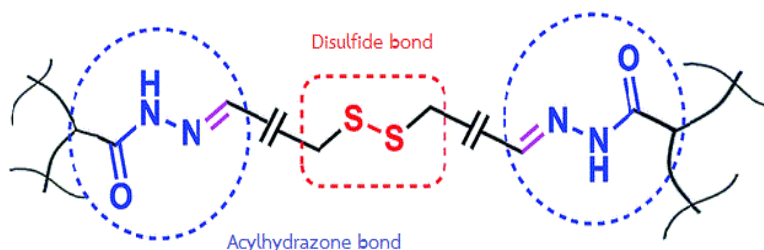
นำมาใช้แทนดินในการเลี้ยงต้นไม้ประเภทไม้กระถาง และพุ่มต่าง ไฮโดรเจลช่วยยืดอายุของไม้ดอกที่ตัดมา ให้คงความสดได้นาน

2.2 ไฮโดรเจลที่สามารถซ่อมแซมตนเองได้ (Self-healing hydrogels)

กลไกการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจลขึ้นอยู่กับความสามารถในการผันกลับได้ (Reversibility) ของการเชื่อมโยงกันระหว่างพันธะที่ทำหน้าที่เป็นพันธะเชื่อมโยงในไฮโดรเจล เช่น พันธะโควาเลนต์แบบไดนามิก พันธะไฮโดรเจน พันธะไอออนิก ซุปเปอร์โมเลกุล โยสต์-เกสต์ และอันตรกิริยาของส่วนไม่ชอบน้ำรวมกันอยู่ในโครงสร้างร่างแหของไฮโดรเจลที่ซ่อมแซมตนเองได้ โดยจำนวนพันธะของการเชื่อมโยงและความแข็งแรงของพันธะในการเชื่อมโยงจะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการซ่อมแซมตนเอง [11]

2.2.1 Dynamic covalent bonding

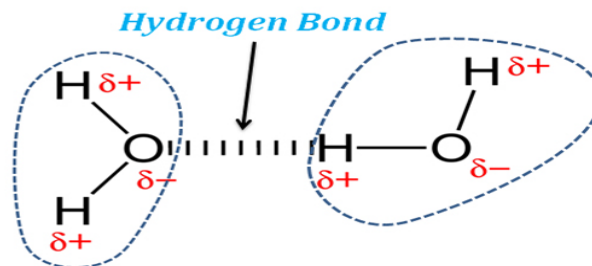
การเชื่อมโยงชนิดนี้เป็นการใช้พันธะโควาเลนต์ที่สามารถถูกทำลายและสร้างขึ้นใหม่ได้ ขึ้นอยู่กับสภาวะพันธะเหล่านี้จะสามารถเปลี่ยนเป็นพันธะที่ไม่ใช่พันธะโควาเลนต์หรือพันธะที่ยึดติดกันแน่นเหมือนพันธะโควาเลนต์ได้ เช่น การใช้พันธะโควาเลนต์สองชนิดร่วมกัน คือ พันธะเอซิล-ไฮดราโซน (Acylhydrazone bond) และพันธะไดซัลไฟด์ (Disulfide bond) ในไฮโดรเจล Poly(ethylene oxide) (PEO) พันธะเอซิลไฮดราโซนสามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับในสภาวะกรด ในขณะที่ปฏิกิริยาผันกลับได้ของพันธะซัลไฟด์เกิดขึ้นในสภาวะเบส ไฮโดรเจลชนิดนี้สามารถซ่อมแซมตนเองที่อุณหภูมิห้อง (20°C) อย่างไรก็ตามไฮโดรเจลชนิดนี้ไม่สามารถซ่อมแซมตนเองได้ในสภาวะที่เป็นกลาง



ภาพที่ 2.1 Acylhydrazone bond และ Disulfide bond [12]

2.2.2 Hydrogen bonding

พันธะไฮโดรเจนเป็นอันตรกิริยาทางกายภาพที่อ่อนแอกว่าพันธะโควาเลนต์แบบไดนามิกและพันธะไอออนิก เมื่ออะตอมของไฮโดรเจนเกิดพันธะโดยตรงกับอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีที่สูง (เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน หรือฟลูออรีน) ประจุบวกจะอยู่ที่อะตอมของไฮโดรเจน และลบจะอยู่ที่อะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง การเชื่อมโยงแบบย้อนกลับสามารถเกิดขึ้นได้ระหว่างสายโซ่พอลิ-เมอร์ที่แตกต่างกันโดยอันตรกิริยาอะตอมไฮโดรเจน และอะตอมของอิเล็กโตรเนกาทีฟที่มีค่าสูงของสองโมเลกุลที่แตกต่างกัน



ภาพที่ 2.2 Hydrogen bond [13]

2.2.3 Ionic bonding

กลไกการซ่อมแซมตนเองแบบไอออนิกเกิดขึ้นจากอันตรกิริยาที่ย้อนกลับได้ของไอออนที่มีประจุตรงข้ามกัน ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเชื่อมขวางของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีประจุกับสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีประจุตรงข้าม หรือไอออนที่มีประจุตรงกันข้าม อย่างไรก็ตามขึ้นอยู่กับสภาวะในการทดลอง โดยอาจกลายเป็นการแตกตัวให้โปรตอน (Deprotonated) และส่งผลให้เกิดการขจัดออกของไฟฟ้าสถิตทำให้ขัดขวางการซ่อมแซมตนเอง การรวมตัวกันของพอลิอิเล็กโทรไลต์หรือเคาน์เตอร์ไอออนในสารละลายจะเกิดอันตรกิริยาและสร้างโครงข่ายสามมิติของไฮโดรเจลจากพันธะไอออนิก ลักษณะทางกายภาพของอันตรกิริยาแบบไฟฟ้าสถิตนี้ทำให้เหมาะสำหรับการใช้เป็นกลไกในการซ่อมแซมตนเอง

2.2.4 Supramolecular interactions

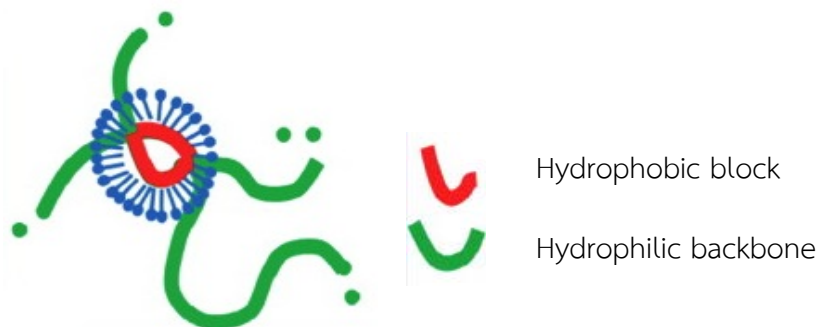
อันตรกิริยาแบบโฮสต์-เกสต์เกี่ยวข้องกับสารเคมีสองชนิดหรือมากกว่าสองชนิด เกิดจากการรวมตัวกันของโมเลกุล ด้วยอันตรกิริยาที่ไม่ใช่พันธะโควาเลนต์ (เช่น พันธะไฮโดรเจน) เช่น โมเลกุลเกสต์ แทรกตัวอยู่ในโมเลกุลโฮสต์ เกิดเป็นซูพราโมเลคิวลาร์หรือซูพราโมเลกุล (Supramolecular) ซึ่งการเชื่อมโยงที่ผันกลับได้นี้จะสามารถใช้เป็นกลไกในการซ่อมแซมตนเอง



ภาพที่ 2.3 Host-guest interaction [14]

2.2.5 Hydrophobic bonding

แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำเกิดขึ้นโดยการรวมตัวของโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) การรวมตัวกันแน่นของโครงสร้างที่ไม่ชอบน้ำเกิดขึ้นได้ง่ายและเมื่อมีการรบกวนขึ้นอีกครั้งจะเกิดการเปลี่ยนรูปร่างอย่างรวดเร็ว การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบไมเซลล์เป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ในการรวมตัวของโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำในไฮโดรเจลโดยปราศจากการทำลายส่วนที่ชอบน้ำ ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ที่ชอบน้ำกับมอนอเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำและเกิดเป็นไมเซลล์ โดยการเกิดไมเซลล์นี้ถูกนำมาใช้เป็นกลไกในการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจล



ภาพที่ 2.4 Hydrophobic bonding [15]

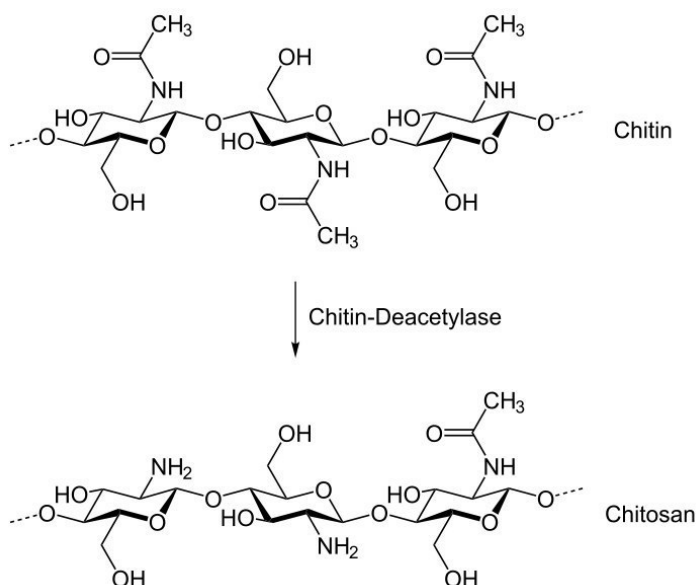
2.3 ไคตินและไคโตซาน

ไคติน (Chitin) เป็นองค์ประกอบของสิ่งมีชีวิตมากมายในหลายรูปแบบ ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1811 โดย Professor Henri Braconnot คำว่าไคติน มาจากคำว่า Chiton ในภาษากรีก มีความหมายว่าเกราะหุ้ม ไคตินเป็นพอลิเมอร์ที่มีอยู่ในธรรมชาติ จัดอยู่ในกลุ่มคาร์โบไฮเดรตประเภทโครงสร้างที่เป็นเส้นใยคล้ายคลึงกับเซลลูโลส (Cellulose) และมีปริมาณมากเป็นอันดับสองรองจากเซลลูโลสด้วย โดยไคตินพบได้ในเปลือกของสัตว์ เช่น กุ้ง ปู ปลาหมึก แมลง ตัวไหม หอยมุก ผนังเซลล์ของพวกรา ยีสต์และจุลินทรีย์หลายชนิด ส่วนไคโตซานถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1894 โดย Hoppe-Seyler ซึ่งทำการทดลองโดยทำปฏิกิริยาระหว่างไคตินกับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่เป็นของแข็ง โดยทำการหลอมเบสเพื่อให้ทำปฏิกิริยากับไคตินที่อุณหภูมิ 180°C และเรียกสารที่ได้จากปฏิกิริยานี้ว่า ไคโตซาน ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าไคโตซานคืออนุพันธ์ตัวหนึ่งของไคติน เกิดจากปฏิกิริยาการดึงส่วนที่เรียกว่าหมู่อะเซทิล (Acetyl group) ของไคตินออกไปตั้งแต่ 50% ขึ้นไป ซึ่งเรียกปฏิกิริยานี้ว่าปฏิกิริยาดีอะเซทิลเลชัน (Deacetylation) [16]

2.3.1 โครงสร้างของไคตินและไคโตซาน

ไคตินเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่มีสายโซ่ยาวมีโครงสร้างทางเคมีคือ Poly(β -(1-4)-2-acetamino-D-glucose) และมีองค์ประกอบของหน่วยย่อยเป็นอนุพันธ์ของน้ำตาลกลูโคสมีชื่อว่า N-acetyl-D-glucosamine มา

เรียงต่อกันเป็นสายโซ่ยาว แสดงดังภาพที่ 2.5 ไคตินมีลักษณะเป็นของแข็งอัญรูป ละลายได้ในกรดอินทรีย์ เช่น กรดเกลือ กรดกำมะถัน กรดฟอสฟอริก และกรดฟอร์มิกที่ปราศจากน้ำ แต่ไม่ละลายในเบสเจือจาง แอลกอฮอล์ และตัวทำละลายอินทรีย์อื่น ๆ ส่วนไคโตซานคืออนุพันธ์ของไคตินที่กำจัดหมู่ acetyl ของน้ำตาล N-acetyl-D-glucosamine (เรียกว่า Deacetylation คือ เปลี่ยนน้ำตาล N-acetyl-D-glucosamine เป็น glucosamine) ออกตั้งแต่ 50% ขึ้นไป และมีสมบัติละลายได้ในกรดอ่อน ซึ่งมีชื่อทางเคมีว่า Poly(β -(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose) แสดงโครงสร้างดังภาพที่ 2.5 [17] การหายไปของหมู่อะเซทิลทำให้ไคโตซานมีส่วนของโมเลกุลที่ว่องไวและพร้อมที่ทำปฏิกิริยาหลายหมู่ นั่นคือ หมู่อะมิโน ($-NH_2$) ตรงคาร์บอนตำแหน่งที่สอง หมู่แอลกอฮอล์ตรงคาร์บอนตำแหน่งที่ 3 (แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ) และ 6 (แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ) ทำให้มีความสามารถในการรับโปรตอนจากสารละลายได้มากขึ้น ดังนั้นการละลายดีขึ้นเพราะมีสมบัติของประจุบวกเพิ่มขึ้น ไคโตซานจึงสามารถละลายได้ดีในกรดต่าง ๆ เช่น กรดอะซิติก กรดแลคติก และกรดอินทรีย์อื่น ๆ ซึ่งโดยธรรมชาติแล้ว ไคโตซานไม่ละลายน้ำ เช่นเดียวกับเปลือกกุ้ง กระดองปู หรือเปลือกไม้ทั่ว ๆ ไป แต่ไคโตซานมีความชื้นเหนียว ใสคล้ายวุ้นหรือพลาสติก ยืดหยุ่นได้เล็กน้อย มีสมบัติที่พร้อมทำให้เป็นรูปแบบต่าง ๆ ได้ง่าย เช่น ทำเป็นแผ่นหรือเยื่อบาง ๆ เป็นเจลหรือรูปร่างเป็นเม็ด เกล็ด เส้นใย สารเคลือบและคอลลอยด์ เป็นต้น [18]



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างทางเคมีของไคตินและไคโตซาน [19]

2.3.2 ค่าองศาของการเกิดดีอะเซทิลเลชัน (Degree of deacetylation, %DD)

ค่าองศาของการเกิดดีอะเซทิลเลชัน คือสัดส่วนของจำนวน D-glucosamine ที่มีอยู่ในสายโซ่พอลิเมอร์ของไคตินและไคโตซาน เนื่องด้วยความเป็นพอลิเมอร์ผสมของไคตินและไคโตซาน ค่าดัชนีนี้สามารถระบุการเกิด

ดีอะเซทิเลชันภายในโครงสร้างได้ การที่ไคตินไม่สามารถเกิดดีอะเซทิเลชันได้ทั้งหมดเนื่องจากเบสไม่สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่อะเซทาไมด์ได้อย่างทั่วถึง วิธีการแก้ปัญหาคือการใช้สภาวะที่มีความรุนแรงในการทำปฏิกิริยามากขึ้น การทำปฏิกิริยาดีอะเซทิเลชันซ้ำแทนที่ทำเพียงครั้งเดียว การล้างก่อนที่เติมสารละลายเบสใหม่ลงไปทำให้การซึมผ่านของสารละลายเข้าไปในไคโตซานได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามการเกิดดีอะเซทิเลชันไม่สามารถเกิดได้ถึง 100%

2.3.3 สมบัติของไคโตซาน

1. สมบัติด้านการมีประจุ

ไคโตซานมีหมู่เอมีน ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน จึงสามารถดูดซับไอออนของโลหะได้ดี เช่น เหล็ก ทองแดง แคลเซียม โปรท ตะกั่ว และโครเมียม

2. สมบัติด้านการละลาย

ไคตินและไคโตซานไม่ละลายในตัวทำละลายทั่วไป การมีโครงสร้างที่แข็งแรงเชื่อมด้วยพันธะไฮโดรเจนอย่างหนาแน่นและเป็นระเบียบของไคตินและไคโตซาน โดยไคตินพบว่าสามารถละลายในกรดเข้มข้นจำพวกกรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟิวริกและกรดฟอร์มิก ในขณะที่ไคโตซานสามารถละลายได้กรดอินทรีย์เกือบทุกชนิดที่มีค่า pH น้อยกว่า 6 เช่น กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก และสามารถละลายได้ในกรดอินทรีย์ เช่น กรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก กรดเปอร์คลอริก และกรดฟอสฟอริก เป็นต้น

3. สมบัติทางความร้อน

สมบัติที่บ่งชี้ถึงความเสถียรของไคตินและไคโตซาน เมื่อให้ความร้อนพบว่าไคตินและไคโตซานไม่หลอมเหลว แต่ไหม้และสลายไปในที่สุด ตรงข้ามกับหลักการที่แสดงโครงสร้างเป็นสายโซ่พอลิเมอร์เส้นตรง ซึ่งควรแสดงสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) เมื่อได้รับความร้อน แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g)

4. สมบัติการเสื่อมสลาย [20]

เมื่อเกิดการเสื่อมสลายของไคตินและไคโตซาน สายโซ่โมเลกุลสั้นลงเป็นโอลิโกเมอร์ (Oligomer) หรือโอลิโกแซคคาไรด์ (Oligosaccharide) ซึ่งมีชื่อเรียกของสายโซ่ไคตินและไคโตซานคือ N-Acetyl-Chitooligosaccharide และ Chitooligosaccharides ตามลำดับ การเสื่อมสลายสามารถเกิดได้หลายวิธีการ ซึ่งมีความแตกต่างกันทั้งตัวการในการเสื่อมสลายตำแหน่งการตัดสายโซ่พอลิเมอร์ และสมบัติที่ได้หลังจากการตัดสายโซ่

5. ความหนืดของไคโตซาน

ความหนืดของไคโตซานขึ้นกับค่าองศาดีอะเซทิเลชัน น้ำหนักโมเลกุล ความเป็นกรด-เบส และอุณหภูมิ ซึ่งโดยทั่วไปความหนืดของไคโตซานลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ชนิดของกรดที่ใช้ และการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลายพอลิเมอร์ส่งผลต่อความหนืดได้แตกต่างกัน

6. ความสามารถในการตกตะกอน (Coagulation ability)

ไคโตซานเป็นตัวเหนียวน้ำในการสร้างตะกอนและช่วยในการตกตะกอนที่ดี (Flocculation and coagulation agent) กว่าไคติน ด้วยความที่การมีองศาดีอะเซทิลสูงของไคโตซาน ทำให้หมู่อะมิโนจำนวนมากถูก Protonated เกิดเป็นประจุบวกไปจับกับสารที่มีประจุลบได้ เช่น โปรตีน สีย้อม และพอลิเมอร์อื่น ๆ หรือการจับกับโลหะหนักด้วยคู่อิเล็กตรอนในอะตอมของไนโตรเจน

2.3.4 การนำไคโตซานไปใช้ประโยชน์

ไคโตซานเป็นสารที่มีความปลอดภัยในการนำมาใช้กับมนุษย์และไม่เกิดผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากสมบัติความเป็นวัสดุทางชีวภาพ (Biomaterials) มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility) และย่อยสลายได้ทางธรรมชาติ (Biodegradable) โดยไคโตซานสามารถขึ้นรูปได้หลายรูปแบบ เช่น เจล เม็ด เส้นใย และ คอลลอยด์ อีกทั้งยังสามารถทำปฏิกิริยาทางเคมีเพื่อเปลี่ยนให้เป็นสารอนุพันธ์ (Derivatives) ได้มากมาย จึงทำให้ไคโตซานเป็นที่นิยมแพร่หลายในหลาย ๆ ด้าน [21]

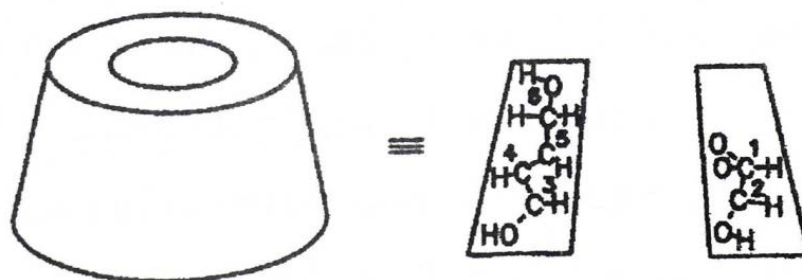
2.3.5 ไคโตซานละลายน้ำ

ไคโตซานโดยทั่วไปไม่ละลายในน้ำ เบสและตัวทำละลายอินทรีย์ แต่สามารถละลายได้ในกรดอินทรีย์เกือบทุกชนิดที่มีค่า pH น้อยกว่า 6 เช่น กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก และสามารถละลายได้ในกรดอนินทรีย์ เช่น กรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก กรดเปอร์คลอริก และกรดฟอสฟอริก เป็นต้น จึงเป็นข้อจำกัดในการใช้งานเมื่อต้องการใช้งานในสภาวะที่เป็นกลางหรือเบสเพื่อปรับปรุงการละลายของไคโตซานให้สามารถละลายได้ในน้ำที่สภาวะเป็นกลางหรือเบส การดัดแปรทางเคมีของไคโตซานจึงเป็นทางเลือกที่เหมาะสม ซึ่งวิธีการดัดแปรไคโตซานนั้นมีสองวิธีคือการทำปฏิกิริยาตัดสายโซ่ ทำให้ไคโตซานมีขนาดของสายโซ่ที่สั้นลง ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์ที่เป็นที่ยอมรับในงานวิจัยต่าง ๆ [40] มากมายว่าสามารถใช้ในการทำปฏิกิริยาตัดสายโซ่ไคโตซานเพื่อให้ได้ไคโตซานละลายน้ำได้ที่มีประสิทธิภาพ และวิธีที่สองคือวิธีการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันให้มีความชอบน้ำมากขึ้นโดยตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้ เช่น Michael addition reaction ซึ่งไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลตเป็นสารตัวหนึ่งที่มีหมู่ชอบน้ำจึงสามารถนำมาใช้ในการทำปฏิกิริยาดังกล่าวได้ [5]

2.4 ไซโคลเดกซ์ตริน

ไซโคลเดกซ์ตริน (Cyclodextrin) เป็นโอลิโกแซ็กคาไรด์ที่ประกอบด้วยกลูโคสจำนวน 6 7 หรือ 8 หน่วยมาเชื่อมต่อกันเป็นวงด้วยพันธะ α -1,4-Glycosidic มีชื่อเรียกว่า อัลฟา-ไซโคลเดกซ์ตริน (α -Cyclodextrin, α -CD) เบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน (β -Cyclodextrin, β -CD) และแกมมา-ไซโคลเดกซ์ตริน (γ -Cyclodextrin, γ -CD) ตามลำดับ [22] วงแหวนไซโคลเดกซ์ตรินมีรูปร่างแบบทรงกระบอกกรวย โดยหมู่ไฮดรอกซีปฐมภูมิและทุติยภูมิจะ

อยู่คนละด้านของวงแหวนไซโคลเดกซ์ตริน พันธะไกลโคซิดิกและไฮโดรเจนอะตอมที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 1, 2 และ 4 จะอยู่ด้านนอกของวงแหวน แสดงดังภาพที่ 2.6 ความแข็งแรงของโครงสร้างเกิดจากหมู่ไฮดรอกซีที่คาร์บอนตำแหน่งที่สองของกลูโคสโมเลกุลหนึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ไฮดรอกซีที่คาร์บอนตำแหน่งที่สามของกลูโคสโมเลกุลที่อยู่ติดกัน โดยสมบัติหลัก ๆ ของไซโคลเดกซ์ตรินประเภทต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.1



ภาพที่ 2.6 รูปทรง และการจัดเรียงอะตอมในโมเลกุลไซโคลเดกซ์ตริน [23]

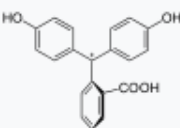
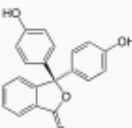
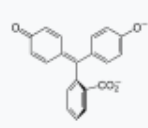
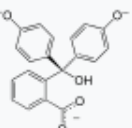
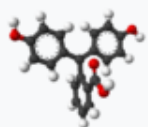
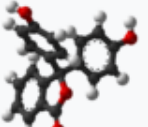
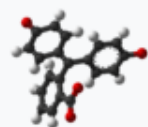
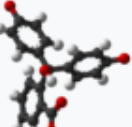


ตารางที่ 2.1 ลักษณะโดยทั่วไปของ α -, β - และ γ -Cyclodextrin [87]

คุณสมบัติ	α -Cyclodextrin	β -Cyclodextrin	γ -Cyclodextrin
สูตรเคมี	$C_{36}H_{60}O_{30}$	$C_{42}H_{70}O_{35} \cdot H_2O$	$C_{48}H_{80}O_{40} \cdot H_2O$
จำนวน Glucose units	6	7	8
น้ำหนักโมเลกุล	972	1135	1297
จุดหลอมเหลว (m.p.)	$> 278^{\circ}C$	$290-300^{\circ}C$	$\geq 300^{\circ}C$
ความสามารถในการละลายน้ำ (g/100 ml ที่ $25^{\circ}C$)	14.5	1.85	23.2
เส้นผ่านศูนย์กลางโพรง (Å)	4.7-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
ความลึกของโพรง (Å)	7.9 ± 0.1	7.9 ± 0.1	7.9 ± 0.1
ปริมาตรของโพรง (Å)	174	262	472
pK _a	12.33	12.20	12.08
$[\alpha]_D^{25}$	150 ± 0.5	162.5 ± 0.5	177.4 ± 0.5
Crystal form (from water)	Hexagonal plates	Monoclinic parallelograms	Quadratic prisms

โครงสร้างของไซโคลเดกซ์ทรินภายในช่องว่างจะมีความไม่ชอบน้ำทำให้สามารถเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลที่ไม่มีขั้วได้ดี สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเรียกว่า Inclusion complexes โดยอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นในสารประกอบเชิงซ้อนนี้เป็นหลายชนิดรวมกันเรียกโดยรวมว่า Host-guest interaction ความสามารถในการเกิดสารประกอบนี้ขึ้นกับความมีขั้วและขนาดของโมเลกุล (Guest) ด้วยความสามารถนี้ทำให้ไซโคลเดกซ์ทรินถูกนำไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางในหลายด้าน เช่น ทางด้านอาหาร เครื่องสำอาง เกษีกรรม การวิเคราะห์ทางเคมีและเทคนิค Chromatography เป็นต้น

2.5 ฟีนอล์ฟทาลีน

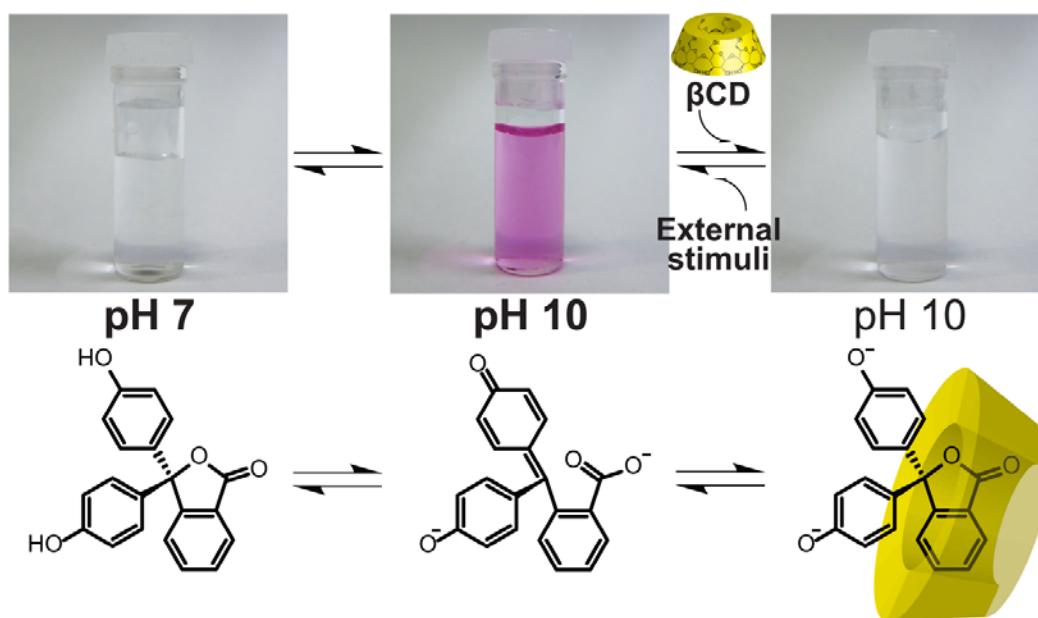
ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalein) เป็นสารประกอบที่มีสูตรเคมีคือ $C_{20}H_{14}O_4$ ฟีนอล์ฟทาลีนสามารถสังเคราะห์ได้จากการควบแน่นของพาทาลิกแอนไฮไดรด์กับฟีนอลภายใต้สภาวะเป็นกรด กระบวนการนี้ค้นพบในปี ค.ศ. 1871 โดยอดอล์ฟ ฟอน ไบเออร์ (Adolf von Baeyer) โดยฟีนอล์ฟทาลีนสามารถเปลี่ยนสีเป็นสีส้มเมื่ออยู่ในสารละลายที่มีความเป็นกรดสูง ($pH < 0$) และเปลี่ยนเป็นไม่มีสีเมื่อมีความเป็นเบสเพิ่มขึ้นเล็กน้อยซึ่งเกิดจากการเกิดวงแลกโทนในโครงสร้าง เมื่อความเป็นเบสเพิ่มขึ้นจนสามารถดีโพรโตนเทหมู่ฟีนอลทั้งสองหมู่ของโมเลกุล ฟีนอล์ฟทาลีนได้จะแสดงสีเป็นสีชมพู และจะเปลี่ยนเป็นไม่มีสีเมื่ออยู่ในสารละลายที่มีความเป็นเบสสูง ($pH > 13$) ดังแสดงในภาพที่ 2.7

Species	H_3In^+	H_2In	In^{2-}	$In(OH)^{3-}$
Structure				
Model				
pH	<0	0-8.2	8.2-12.0	>13.0
Conditions	strongly acidic	acidic or near-neutral	basic	strongly basic
Color	orange	colorless	pink to fuchsia	colorless
Image				

ภาพที่ 2.7 การเปลี่ยนแปลงสีของฟีนอล์ฟทาลีนในสารละลายพีเอชต่าง ๆ

ความสามารถในการเปลี่ยนสีของฟีนอล์ฟทาลีนในช่วงกรดเบสนี้จึงนิยมใช้เป็นตัวบ่งชี้ (Indicator) ในการไทเทรตกรด-เบส และยังใช้เป็นยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์ (Universal indicator) ร่วมกับเมทิลเรด (Methyl red) บรอมอไทมอลบลู (Bromothymol blue) และไทมอลบลู (Thymol blue) สำหรับทางการแพทย์ฟีนอล์ฟทาลีนเคยใช้เป็นยาระบายอย่างอ่อน แต่ต่อมาเลิกใช้เนื่องจากพบว่า เป็นสารก่อมะเร็ง นอกจากนี้ฟีนอล์ฟทาลีนยังถูกนำไปใช้ในหลาย ๆ ด้าน เช่น หมึกกล่องหน ของเล่นเด็ก คอนกรีต สิ่งทอ การตรวจหาคราบเลือด เป็นต้น [24]

ฟีนอล์ฟทาลีนสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินได้ โดยฟีนอล์ฟทาลีนมีค่าคงที่ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินเท่ากับ $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ เมื่อโมเลกุลฟีนอล์ฟทาลีนเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินในสภาวะเบสจะพบว่าสารละลายจะเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นไม่มีสี เนื่องจากเกิดวงแหวนดังแสดงในภาพที่ 2.8 โดยสารประกอบเชิงซ้อนนี้ถูกทำลายได้เมื่อได้รับความร้อนหรือการมีโมเลกุลคู่แข่ง (Competitive guest) เช่น โซเดียมอะดามานเทนคาร์บอกซิเลต (Sodium adamantane carboxylate) เป็นต้น [25]



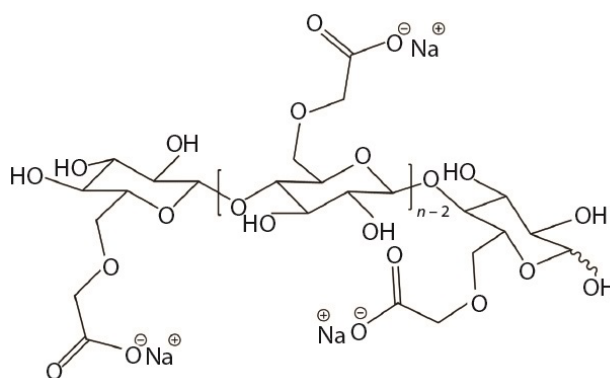
ภาพที่ 2.8 การเปลี่ยนแปลงสีของฟีนอล์ฟทาลีนในสารละลายเบสเมื่อมีเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน [25]

2.6 โซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

โซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (Sodium carboxymethylcellulose) เป็นอนุพันธ์ของเซลลูโลสธรรมชาติที่พบได้ในผนังเซลล์ของพืชและแบคทีเรีย เป็นสารไฮโดรคอลลอยด์ประเภทพอลิเมอร์ชนิดที่ชอบน้ำที่ถูกดัดแปรมาจากเซลลูโลส โดยมีหมู่คาร์บอกซีเมทิลเข้ามาแทนที่โครงสร้างเดิมที่ตำแหน่งหมู่ไฮดรอกซิล ลักษณะเป็นผงสีขาว ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส ไม่มีพิษ ละลายได้ดีในน้ำ ไม่ส่งผลเสียต่อสภาพแวดล้อม มีคุณสมบัติเป็นสารช่วยเพิ่มความหนืด คงสภาพ และเป็นสารยึดเกาะ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่ผลิตในเชิงพาณิชย์ส่วนใหญ่อยู่ในรูปโซเดียม

คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ในเชิงการค้าส่วนใหญ่มีค่าองศาการแทนที่ประมาณ 0.4-1.5 สามารถละลายได้ในน้ำ แต่ CMC ที่มีค่าองศาการแทนที่อยู่ที่ 0.1-0.3 จะละลายได้ไม่ดีในน้ำ เกรดของ CMC แบ่งจากค่าองศาการแทนที่ ความสม่ำเสมอของหมู่แทนที่ องศาการเกิดพอลิเมอร์ และองศาความบริสุทธิ์

การนำไปใช้ประโยชน์ เป็นส่วนผสมในผงซักฟอก Anti-redeposition agent ซึ่งเป็นประจุลบที่ผลึกอนุภาคของสิ่งสกปรกไม่ให้กลับมาเกาะที่เนื้อผ้าระหว่างการซักล้างอีก ใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ ผสมในสีพิมพ์ผ้าให้มีเนื้อชั้นเพื่อเคลือบเนื้อผ้า ช่วยให้ผ้าไม่สกปรกง่ายและยังเป็น Sizing agent เคลือบให้เส้นใยลื่นทนต่อแรงดึงและแรงเสียดทานระหว่างการทอผ้า อุตสาหกรรมอาหารและยา เลือกใช้ CMC เกรดที่มีความบริสุทธิ์สูง เป็นสารคงรูปของไอศกรีม เป็นสารป้องกันการตกผลึกของน้ำตาลในอาหารประเภทน้ำเชื่อม เป็นสารป้องกันการเกิดคอลลอยด์ และเป็นตัวประสานในเม็ดยา เป็นต้น [26]



ภาพที่ 2.9 โครงสร้างโมเลกุลของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส [27]

2.7 เส้นใย (Fiber)

เส้นใย หมายถึง วัสดุที่มีลักษณะเป็นเส้นยาวมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก ความยาวขึ้นอยู่กับชนิดของเส้นใยนั้น ๆ เป็นวัสดุที่มาจากธรรมชาติหรือมาจากการสังเคราะห์ขึ้น เช่น เส้นใยจากเซลลูโลสธรรมชาติ เส้นใยจากพอลิเมอร์ เป็นต้น เส้นใยสามารถแบ่งได้ตามแหล่งกำเนิดของเส้นใย คือเส้นใยสังเคราะห์ และเส้นใยธรรมชาติ เส้นใยสังเคราะห์คือเส้นใยที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นเพื่อปรับปรุงสมบัติด้านต่าง ๆ ตามการใช้งาน เช่น ความเงางาม การทนอุณหภูมิ ความยืดหยุ่น เป็นต้น [28]

2.7.1 ประเภทของเส้นใย

1. เส้นใยสังเคราะห์

- (1) เส้นใยเซลลูโลสสังเคราะห์ (Synthetic cellulose fibers)

เป็นเส้นใยจากเซลลูโลสที่นำมาผลิตขึ้นใหม่ (Regenerated cellulose) รู้จักกันในชื่อว่าไหมเทียมหรือเรยอน

- (2) เส้นใยโปรตีนสังเคราะห์ (Synthetic protein fibers)

เป็นเส้นใยโปรตีนที่ผลิตจากหางน้ำนม (Casein) โดยมีการพัฒนาให้ได้สมบัติที่ดียิ่งขึ้นและถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายมากขึ้น นอกจากนี้ยังมีเส้นใยโปรตีนที่ผลิตจากถั่วเหลือง ถั่วลิสง ข้าวโพด เป็นต้น

(3) เส้นใยพอลิเมอร์สังเคราะห์ (Synthetic polymer fibers)

เป็นเส้นใยที่สังเคราะห์ขึ้นจากสารเคมีหรือพอลิเมอร์ ด้วยกระบวนการทางเคมี โดยเส้นใยแต่ละชนิดจะมีองค์ประกอบเป็นสารเคมีที่แตกต่างกัน เช่น ไนลอน อะคริลิก พอลิเอสเตอร์ เป็นต้น [29]

2. เส้นใยธรรมชาติ

เส้นใยธรรมชาติเป็นเส้นใยที่ได้จากธรรมชาติ ได้จากพืชและสัตว์ เช่น ฝ้าย ป่าน ปอ ลินิน ใยไหม ไหมแร่ ใยหิน ขนสัตว์ เป็นต้น โดยเส้นใยจากพืชจะมีราคาถูกกว่าเส้นใยที่ได้จากสัตว์ และยังเป็นที่ยอมรับเพราะหาได้ง่าย เส้นใยธรรมชาติแบ่งเป็น 4 ประเภทด้วยกัน

(1) เส้นใยโปรตีนจากธรรมชาติ (Protein fibers)

เส้นใยโปรตีนธรรมชาติเป็นเส้นใยที่ได้จากสัตว์ ได้แก่ ใยขนสัตว์และใยไหม เส้นใยขนสัตว์คือใยที่ได้จากขนสัตว์ เช่น แกะ อูฐ ลามา แอลปากา วิคูนา เป็นต้น และยังมีขนสัตว์อีกประเภทหนึ่งที่มีขนาดลำตัวเล็ก เช่น ขนมิงค์ กระจ่าย ปีเวอร์ เป็นต้น จะให้เส้นใยที่อ่อนนุ่มกว่าขนสัตว์ประเภทแรก จะเรียกว่า Fur fiber ส่วนเส้นใยไหม เป็นเส้นใยที่ได้จากตัวไหมซึ่งขับสารชนิดหนึ่งออกมาจากต่อมใกล้ปาก เพื่อสร้างรังห่อหุ้มให้กับตัวเอง เส้นใยโปรตีนธรรมชาติเป็นเส้นใยที่ให้ความอบอุ่น และดูดความชื้นได้ดีกว่าเส้นใยจากเซลลูโลส แต่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ไม่ดีไม่ทนต่อต่างและสารฟอกขาวประเภทคลอรีน เส้นใยโปรตีนจากธรรมชาติประกอบด้วยกรดอะมิโนซึ่งจับกันในรูปของพอลิเปปไทด์ (Polypeptide chains) มีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างสูง



ภาพที่ 2.10 เส้นใยไหม (Silks) [30]

(2) เส้นใยธรรมชาติจากแร่ (Mineral fibers)

- เส้นใยหิน (Asbestos) เป็นใยที่แยกได้จากหินที่มีสีเขียวเรียกว่า Serpentine มีลักษณะเป็นชั้นลื่นเหมือนสบู่ ใยหินที่ได้จะถูกนำมาทำความสะอาด แยกประเภทและส่งไปตามโรงงานสิ่งทอ ใยหินจะมีความเหนียว แข็งแรง ทนความร้อนได้สูงในระยะเวลาสั้น ๆ และทนสารเคมี



ภาพที่ 2.11 เส้นใยหิน (Asbestos) [31]

- เส้นใยโลหะ (Metallic fibers) เส้นใยโลหะเป็นเส้นใยที่นิยมทำจากโลหะแท้ เช่น ทองซึ่งมีราคาแพงมาก เงิน ทองแดง อลูมิเนียม เป็นต้น ส่วนใยโลหะสังเคราะห์ทำจากโลหะ อลูมิเนียม หรือโลหะหุ้มพลาสติก สารที่พันทับโลหะ ได้แก่ สารพอลิเอสเทอร์ สารเซลลูโลส เส้นใยโลหะจะไม่เหนียวมากนิยมนำมาตกแต่งผืนผ้ามากกว่าทอเป็นผ้าทั้งผืน



ภาพที่ 2.12 เส้นใยโลหะ (Metallic fibers) [32]

(3) เส้นใยเซลลูโลสธรรมชาติ (Natural cellulose fibers)

เป็นเส้นใยที่ได้จากพืช โครงสร้างของโมเลกุลประกอบด้วยกลุ่มแอนไฮโดรกลูโคส เกาะเกี่ยวกันเป็นสายโซ่ยาวโมเลกุลใหญ่ สายโมเลกุลนี้รวมกันจำนวนมากจะเกิดเป็นเส้นใยและยังมีความยาวมากจะมีผลทำให้เซลลูโลสมีความเหนียวมากขึ้น โซ่โมเลกุลจะยาวมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับจำนวนโมเลกุลกลูโคส กลูโคสแต่ละหน่วยประกอบด้วยคาร์บอน 44.4% ไฮโดรเจน 1.2% และออกซิเจน 49.4% การจัดเรียงตัวของโมเลกุลเซลลูโลส มีทั้งแบบที่เป็นโครงผลึกและอสัณฐาน โดยส่วนที่เป็นผลึกจะมีความแข็งแรงเพราะมีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็น

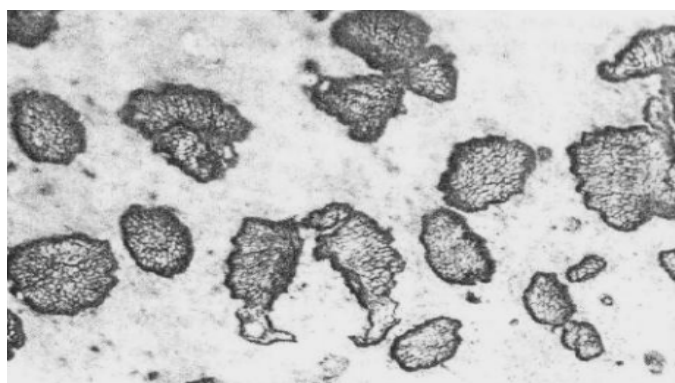
ระเบียบ และส่วนที่เป็นอสังฐานจะมีช่องว่างระหว่างโมเลกุลทำให้มีการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบและขาดความแข็งแรง [32]

2.7.2 เส้นใยสับปะรด (Pineapple leaf fibers, PALFs)



ภาพที่ 2.13 เส้นใยสับปะรด (Pineapple leaf fibers, PALFs) [33]

เส้นใยสับปะรด (*Ananas comosus*) เป็นเส้นใยที่ได้จากใบของสับปะรดมีสมบัติเชิงกลที่ดีเยี่ยม เส้นใยสับปะรดจัดเป็นเส้นใยลิกโนเซลลูโลสมีโครงสร้างคล้ายริบบิ้นเชื่อมติดกันด้วยลิกนิน ซึ่งทำให้เส้นใยมีความแข็งแรง เส้นใยมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 10 ไมโครเมตร ความยาวเฉลี่ย 4.5 มิลลิเมตร และ Aspect ratio เท่ากับ 450 ความหนาของผนังเซลล์มีค่าเท่ากับ 8.3 ไมโครเมตร



ภาพที่ 2.14 ภาพตัดขวางของเส้นใยสับปะรดจากกล้องจุลทรรศน์ กำลังขยาย 160 เท่า [34]

1. สมบัติของเส้นใยสับปะรด

เส้นใยสับปะรดถูกนำไปใช้ในการเสริมแรงในด้านสมบัติเชิงกลให้กับคอมโพสิต เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลในด้านให้ความแข็งแรง มีค่าความทนต่อแรงดึง (Tensile strength) อยู่ในช่วง 170–1,627 MPa ค่ามอดุลัสแรงดึง

(Tensile modulus) อยู่ในช่วง 6.26-82.5 GPa และค่าระยะยืด ณ จุดขาดอยู่ในช่วง 0.8-3.37% ซึ่งเป็นผลจากปริมาณเซลลูโลสที่สูงและมุมในการบิดเกลียวที่ต่ำถึง 14° อย่างไรก็ตามค่าความแข็งแรงขณะเปียก (Wet bundle strength) ลดลงถึง 50% [35]

2. กระบวนการผลิตเส้นใยสับปะรด

เส้นใยสับปะรดถูกแยกออกมาด้วยวิธีเชิงกลและการหมัก โดยการนำใบสับปะรดไปทำความสะอาดก่อนเข้าเครื่องรีด เพื่อให้ใบสับปะรดแยกออกจากกัน หลังจากนั้นนำใบสับปะรดไปหมักในน้ำเป็นระยะเวลา 25-30 วัน เมื่อครบกำหนดนำไปตากแดดให้แห้งก่อนนำมาตัดให้เส้นใยมีความยาวตามขนาดที่ต้องการ ใช้เครื่อง Roller card เพื่อแยกเส้นใยออกจากกันและให้มีความนุ่มมากยิ่งขึ้น จำนวนรอบของการเดินเครื่องขึ้นอยู่กับลักษณะเส้นใยที่ต้องการ เช่น ความนุ่มของเส้นใย ความสม่ำเสมอของเส้นใย เป็นต้น [36]



ภาพที่ 2.15 เครื่อง Roller card [28]

2.8 ฟumed silica (Fumed silica)

2.8.1 กระบวนการสังเคราะห์ซิลิกา

ซิลิกามีโครงสร้างทั้งแบบผลึก, อัดแน่น และอสัณฐานสังเคราะห์ มีวิธีการสังเคราะห์ 3 วิธี

1. การให้ความร้อน (Thermal route) เป็นการให้ความร้อนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ที่อุณหภูมิประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส
2. วิธีแบบเปียก (Wet route) เป็นวิธีการตกตะกอนหลังจากเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้สารละลายไฮเดียมซิลิเกตเป็นสารช่วยให้ตกตะกอน จะได้ซิลิกาที่เป็นอสัณฐาน
3. วิธีซิลิกาโซล (Silica sols, Colloidal silica) เป็นการนำซิลิกอนเตตระคลอไรด์ (Silicon tetrachloride) มาทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในน้ำ [37]

2.8.2 สมบัติทางกายภาพของฟumedซิลิกา

ฟumedซิลิกามีลักษณะเป็นผลึกหรืออสัณฐาน ไม่มีสีหรือเป็นผลึกสีขาว ไม่มีกลิ่น รส พบมากในดินและหิน ฟumedซิลิกามีขนาดอนุภาคที่เล็กมากมีขนาดประมาณ 100-1,000 นาโนเมตร มีพื้นที่ผิวประมาณ 10-25 ตารางเมตร/กรัม มีน้ำหนักโมเลกุล 60.1 กรัม/โมล ฟumedซิลิกาไม่ละลายในน้ำหรือละลายได้น้อยและไม่ละลายในกรดทุกชนิด ยกเว้นกรดไฮโดรฟลูออริกและสามารถละลายได้โดยการหลอมกับด่าง พื้นผิวของซิลิกามีความชอบน้ำ (Hydrophilic) ขึ้นอยู่กับปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างที่สร้างพันธะกับซิลิกอนเกิดเป็นพันธะไฮโดรเจน การเปลี่ยนแปลงรูปของซิลิกาจะเกิดขึ้นได้ช้ามาก แต่จะเกิดขึ้นได้เร็วมากเมื่อหลอมรวมกับอัลคาไล (Alkali), วานาเดต (Vanadate), คลอไรด์ (Chloride) และบอเรต (Borate) แต่จะไม่เปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพมากนัก [38]



ภาพที่ 2.16 Fumed silica [39]

2.8.3 สมบัติทางเคมีของฟumedซิลิกา

ซิลิกามีสมบัติทางเคมีที่ค่อนข้างเสถียรที่อุณหภูมิปกติ และไม่ทำปฏิกิริยาต่อสารเคมีหลายชนิด แต่สามารถเปลี่ยนแปลงรูปได้โดยซิลิกาชนิดอสัณฐานจะไวต่อปฏิกิริยามากกว่าซิลิกาชนิดผลึกเพราะซิลิกาอสัณฐานมีพื้นที่ผิวมากกว่า ส่วนสารละลายกรดจะไม่มีผลต่อซิลิกา ยกเว้นกรดไฮโดรฟลูออริก ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับซิลิกาจนได้ H_2SiF_6 ทั้งนี้ซิลิกาในรูปแบบที่ต่างกันจะเกิดปฏิกิริยากับกรดไฮโดรฟลูออริกได้ต่างกันขึ้นกับความหนาแน่นเป็นหลัก โดยซิลิกาที่มีความหนาแน่นสูงจะเกิดปฏิกิริยาได้น้อยกว่าซิลิกาที่มีความหนาแน่นต่ำ [38]

2.8.4 การนำไปใช้งาน

(1) ซิลิกา (Silica)

- ซิลิกาเป็นวัตถุดิบสำหรับเป็นส่วนผสมในวัสดุก่อสร้าง

(2) ซิลิกาอสัณฐาน (Silica nanoparticle)

- ใช้เป็นองค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยา
- ใช้เป็นสารเพิ่มความแข็งแรง และความหนาแน่นในผลิตภัณฑ์ยาง พลาสติก และพอลิเมอร์
- ใช้เป็นสารเพิ่มแรงยึดติดในผลิตภัณฑ์กาว

- ใช้เป็นสารลดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างของแข็งที่แขวนลอยในของเหลว
- ใช้เป็นสารเพิ่มความหนืดในผลิตภัณฑ์หลายชนิด เช่น จารบี หมึกพิมพ์ สี ยา และเครื่องสำอาง
- ใช้เป็นสารอิมัลซิไฟเออร์ทำให้สารที่ไม่ละลายให้ผสมเข้ากันได้ดี เช่น น้ำกับน้ำมัน
- ใช้เป็นสารป้องกันการเกิดโฟม
- ใช้เป็นสารดูดความชื้น

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

M. Nakahata และคณะ [40] เตรียมซูปราโมเลกุลาร์ไฮโดรเจลที่มีสามารถสลับสถานะโซล-เจล และสมบัติซ่อมแซมตัวเองได้จาก Poly(acrylic acid) ต่อกิ่งเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน (pAA-6 β CD) และ Poly(acrylic acid) ต่อกิ่งเฟอร์โรซีน (pAA-Fc) พบว่าหลังจากผ่านไป 24 ชั่วโมงไฮโดรเจลสามารถซ่อมแซมตัวเองได้ 85% เมื่อเทียบกับความแข็งแรงของไฮโดรเจลเริ่มต้น นอกจากนี้ไฮโดรเจลยังสามารถตอบสนองต่อปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยเมื่อเติมสารออกซิไดซ์ (โซเดียมไฮโปคลอไรต์) จะป้องกันการซ่อมแซมตัวเองหากเติมสารรีดิวส์ (กลูตาไธโอน) ไปยังรอยต่อของชิ้นงานจะทำให้เกิดการซ่อมแซมตัวเองได้

S. Tamesue และคณะ [41] ได้เตรียมซูปราโมเลกุลที่ตอบสนองต่อแสงในระบบโซล-เจล ประกอบด้วยเคิร์ตแลนแกมดัดแปรหมู่ด้วยแอลฟา-ไซโคลเดกซ์ทริน (CD-CUR) และพอลิอะคริลิกแอซิดดัดแปรหมู่เอโซ (pAC₁₂Azo) พบว่าการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาเป็นไปได้ยากเนื่องจากค่าคงที่ของการรวมตัว (Association constant) มีค่าต่ำ แต่สามารถเกิดเป็นไฮโดรเจลโดยใช้สายโซ่หลักซึ่งมีความยาวสายโซ่และมีโมเลกุล Guest เพียงพอที่จะเกิดการเชื่อมโยงกันระหว่าง CD-CUR และ pAC₁₂Azo โดยจะสามารถเกิด Inclusion complex ได้เมื่อให้แสงในช่วงความยาวคลื่น 430 นาโนเมตรหรือเมื่อให้ความร้อน และไฮโดรเจลจะเปลี่ยนเป็นโซลเมื่อให้แสงช่วงความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ดังนั้น Inclusion complex ระหว่างหมู่เอโซและแอลฟา-ไซโคลเดกซ์ทรินจะเกิดได้อย่างรวดเร็วระหว่างสายโซ่ข้างเคียงและสามารถควบคุมการเกิดเจลได้โดยแสง

Y. Zhao และ J. F. Stoddart [42] สังเคราะห์อนุพันธ์ของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินด้วยไดออกซีโคลิกแอซิด และโคพอลิเมอร์ของพอลิอะคริลิกแอซิดต่อกิ่งกับเอโซเบนซีน ตรวจสอบการรวมตัวและการแยกตัวของหมู่ทรานส์/ซิส-เอโซเบนซีนด้วย UV/vis spectroscopy, Circular dichroism และ ¹H NMR spectroscopy พบว่าหมู่ทรานส์-เอโซเบนซีนติดอยู่ในช่องว่างของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินได้ดี ในขณะที่ซิส-เอโซเบนซีนไม่เข้าไปอยู่ในช่องว่างของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน การตอบสนองต่อแสงต่อการเปลี่ยนแปลงสถานะโซล-เจลและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทรานส์-ซิสของหมู่เอโซเบนซีนถูกตรวจวัดด้วย พบว่าหมู่ทรานส์-เอโซเบนซีนอยู่ภายในช่องว่างที่ไม่ชอบน้ำของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน เมื่อให้แสงยูวีความยาวคลื่น 355 นาโนเมตร ไฮโดรเจลจะเปลี่ยนสถานะเป็นโซลเพราะหมู่ทรานส์-เอโซเบนซีนถูกเปลี่ยนเป็นโครงสร้างซิส ทำให้หมู่เอโซเบนซีนหลุดออกมาจากช่องว่างของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินและยังสามารถกลับไปเป็นไฮโดรเจลได้โดยให้แสงวิซิเบิลความยาวคลื่น 450 นาโนเมตร ดังนั้น

ไฮโดรเจลชนิดนี้เหมาะสำหรับใช้ในงานด้านชีววิศวกรรมที่จำเป็นต้องใช้แสงควบคุมการปลดปล่อยโมเลกุลหรือเซลล์บางชนิด

M. Hetzer และคณะ [43] ศึกษาการเกิดซูปราโมเลกุลของพอลิเมอร์แบบตอกิ่งโดยเกิด Host-guest interactions ระหว่างเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน (β -CD) และพีนอลฟทาซีน โดยพอลิเมอร์ที่ต่อโมเลกุล Guest สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) copolymerization ของ N,N-dimethylacrylamide (DMA) และ N-(2-hydroxy-5-(1-(4-hydroxyphenyl)-3-oxo-1,3-dihydroisobenzofuran-1-yl)benzyl)acrylamide (PPA) มีน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง 6900 และ 8000 g mol⁻¹ และมีการกระจายน้ำหนักระหว่าง 1.1 และ 1.2 สำหรับไซโคลเดกซ์ตรินถูกตัดแปรที่หมู่ปลายของพอลิเมอร์ถูกสังเคราะห์ผ่าน RAFT polymerization ของ N,N-diethylacrylamide (DEA) โดยใช้ Propargyl-bearing Prop-2-yn-1-yl 2-(((ethylthio)carbonothioyl)thio)-2-methylpropanoate (CTA) แล้วทำปฏิกิริยา Cycloaddition กับ β -CD-azide โดยใช้ Copper(I) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (น้ำหนักโมเลกุล = 8200 g mol⁻¹; การกระจายน้ำหนัก = 1.2) การรวมตัวกันของพอลิเมอร์ที่ต่อหมู่พีนอลฟทาซีนและหมู่ β -CD ถูกยืนยันด้วย 2D NOESY NMR, UV-vis spectroscopy และ Dynamic light scattering นอกจากนี้จะสังเกตได้โดยตาเปล่า โดยสารละลายพอลิเมอร์ในสถานะเบสจะเปลี่ยนสีจากสีชมพูกลายเป็นไม่มีสีเมื่อเติมพอลิเมอร์ที่ต่อหมู่ β -CD เนื่องจากเกิด Host-guest complexes ระหว่างหมู่ β -CD และโครงสร้าง Lactonoid ของหมู่พีนอลฟทาซีน

Y. Jia และ X. X. Zhu [44] เตรียมไฮโดรเจลจากโคพอลิเมอร์ของ N,N'-dimethylacrylamides (DMA) และมอนอเมอร์ที่ตอกิ่งด้วยกรดโคลิก (P(DMA-CAM)) และเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน (P(DMA-CDA)) พบว่า ยิ่งสัดส่วนของกรดโคลิกที่หลงเหลืออยู่ใน P(DMA-CAM) มากหรือความเข้มข้นของไฮโดรเจลมากขึ้นจะทำให้มีสมบัติวิสโคอิลาสติกและเสถียรภาพของไฮโดรเจลมากขึ้น โดยไฮโดรเจลที่มีสัดส่วนกรดโคลิกต่อเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินเป็น 1:1 จะมีความแข็งแรงมากที่สุด และสามารถแยกออกจากกันได้โดยการใส่โมเลกุล Guest เข้าไปแข่งขัน นอกจากนี้ยังพบว่าไฮโดรเจลสามารถตอบสนองต่ออุณหภูมิได้ เมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจลมากขึ้น T_{gel} จะมีค่ามากขึ้น เมื่อทำการทดสอบสมบัติการซ่อมแซมตัวเองพบว่าไฮโดรเจลสามารถซ่อมแซมตัวเองได้หลังจากเกิดการเสียหายภายในเวลา 30 วินาที โดยเกิด Inclusion complex ระหว่างหมู่กรดโคลิกและหมู่เบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน เนื่องจากกรดโคลิกและเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินมาจากธรรมชาติดังนั้นไฮโดรเจลนี้จึงเป็นตัวเลือกหนึ่งในด้านเภสัชกรรมและด้านการแพทย์

G. Li และคณะ [45] เตรียมไฮโดรเจลที่มีสมบัติซ่อมแซมตัวเองได้จาก Cholesterol (Chol)-modified triblock poly(L-glutamic acid)-block-poly(ethylene glycol)-block-poly(L-glutamic acid) ((PLGA-b-PEG-b-PLGA)-g-Chol) และ β -cyclodextrin (β -CD)-modified poly(L-glutamic acid) (PLGA-g- β -CD) โดยการเกิดไฮโดรเจลจะเกิดจากการเชื่อมโยงระหว่าง Host และ Guest ระหว่าง β -CD และ Chol จากนั้นนำไฮโดรเจลมาตรวจวิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วย X-ray diffraction analysis (XRD) และ Circular dichroism

นอกจากนี้ยังตรวจวัดสมบัติเชิงกล และพฤติกรรมการไหลพบว่า ไฮโดรเจลความเข้มข้น 15% w/v และอัตราส่วน โมลของ β -CD/Chol เป็น 1:1 จะมีความแข็งแรงมากที่สุด สำหรับการสลายตัวของไฮโดรเจลพบว่าสูตร 15% w/v ของ PLGA₃₀₂₅₀ สามารถย่อยสลายได้หมดภายใน 72 วัน สมบัติการซ่อมแซมตัวเองได้ของไฮโดรเจลพบว่า สามารถซ่อมแซมตัวเองสมบูรณ์ภายใน 60 วินาที และมีความยืดหยุ่นดี นอกจากนี้ไฮโดรเจลสามารถเตรียมเป็น วัสดุนำไฟฟ้าสำหรับเซลล์พบว่าเซลล์สามารถกระจายตัวทั่วทั้งไฮโดรเจลโดยไม่รบกวนสมบัติการซ่อมแซมตัวเอง และไม่เป็นพิษต่อเซลล์ ดังนั้นไฮโดรเจลนี้จึงเหมาะในการทำงานด้านเนื้อเยื่อวิศวกรรมด้วยสมบัติการซ่อมแซมตัวเองและเข้ากับเนื้อเยื่อได้ดี

W.J. Zheng. และคณะ [46] เตรียมไฮโดรเจลที่มีสมบัติในการซ่อมแซมตนเองจากโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (Na-CMC) โดยการแช่สารละลาย Na-CMC เข้มข้นในสารละลายกรดซิตริก เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโซเดียมไอออน (Na⁺) กับโปรตอน (H⁺) ทำให้ Na-CMC เกิดอันตรกิริยาแบบพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่เป็นไฮโดรเจลและยังเป็นกลไกในการซ่อมแซมตนเอง โดยพบว่า การแช่สารละลาย Na-CMC เข้มข้นในสารละลายกรดซิตริกเข้มข้น 8 mol/L จะทำให้มีสมบัติเชิงกลสูงแต่ขนาดของไฮโดรเจลจะลดลง นอกจากนี้เมื่อพิจารณาระยะเวลาการแช่ในกรด พบว่าสัดส่วนการเชื่อมโยง (Cross-linking ratio) ของไฮโดรเจลเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาในการแช่กรดนานขึ้นแต่ความแข็งแรงกด (Compressive strength) ลดลง จากงานวิจัยนี้สรุปได้ว่าไฮโดรเจลจากคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่มีปริมาณสัดส่วนการเชื่อมโยง 50% โดยใช้ระยะเวลาการแช่ในกรดเป็นเวลา 3 ชั่วโมงได้ค่าความแข็งแรงกดสูงที่สุดคือ 2.5 MPa และมีประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจลสูงถึง 81.6% โดยใช้ระยะเวลาในการเชื่อมติดกัน 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 25°C

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 การสังเคราะห์โคโตซานละลายน้ำ (HEACS/HBACS)

1. ชั่งโคโตซาน 6 g และไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต 24.02 g สำหรับการสังเคราะห์ไฮดรอกซีเอทิลอะคริลโคโตซาน (HEACS) หรือไฮดรอกซีบิวทิลอะคริเลต 28.92 g สำหรับการสังเคราะห์ไฮดรอกซีบิวทิลอะคริลโคโตซาน (HBACS)
2. เติมโคโตซานและไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลตหรือไฮดรอกซีบิวทิลอะคริเลตลงในสารละลายกรดอะซิติกเข้มข้น 1 %w/v ปริมาตร 600 ml
3. ปั่นกวนสารละลายเป็นเวลา 2 วัน ที่อุณหภูมิ 60°C
4. ปรับ pH ของสารละลายให้เป็นกลางด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 10 %w/v
5. หยดสารละลายที่ได้ลงในอะซิโตนเพื่อตกตะกอน จากนั้นล้างตะกอนด้วยอะซิโตน
6. อบตะกอนที่ได้ในตู้อบที่อุณหภูมิ 60°C

3.2 การสังเคราะห์เบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินต่อหมู่ว่างไว (TsCD)

1. ละลายเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน 20 g ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10%w/v ปริมาตร 125 ml
2. ละลายโทซิลคลอไรด์ (TsCl) 4.2 g ในอะซิโตนไนไตรล์ 10 ml
3. หยดสารละลายโทซิลคลอไรด์ในสารละลายเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินอย่างช้า ๆ
7. ปั่นกวนสารละลายเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 0°C
4. ปรับ pH ของสารละลายให้เป็นกลางด้วยกรดอะซิติกเข้มข้น
5. กรองและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและอะซิโตน
6. อบตะกอนที่ได้ในตู้อบที่อุณหภูมิ 60°C

3.3 การสังเคราะห์โคโตซานดัดแปรต่อกิ่งด้วยเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน

1. ชั่งโคโตซานหรือโคโตซานละลายน้ำ 3 g และนำไปละลายในสารละลายกรดอะซิติกเจือจางหรือน้ำกลั่นปริมาตร 200 ml ตามลำดับ
2. ชั่ง TsCD ดังแสดงในตารางที่ 3.1 แล้วละลายในตัวทำละลาย DMF 50 ml
3. เติสารละลาย TsCD ในสารละลายโคโตซานหรือสารละลายโคโตซานดัดแปร
4. ปั่นกวนสารละลายเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60°C
5. นำสารผสมมาใส่ถุงไดอะไลซิสแล้วแช่ในน้ำกลั่นเป็นเวลา 5 วัน โดยทำการเปลี่ยนน้ำกลั่นทุกวัน

6. นำสารที่อยู่ภายในถุงไดอะไลซิสมากรองแบบสุญญากาศเพื่อแยก TsCD ที่ไม่ทำปฏิกิริยา
7. สารละลายที่กรองได้จะทำให้แห้งด้วยกระบวนการทำแห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying method)

ตารางที่ 3.1 ปริมาณสารตั้งต้นของการสังเคราะห์โคโตซานดัดแปรต่อกิ่งด้วยเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน

	CS (g)	HEACS (g)	HBACS (g)	TsCD (g)
CS-g-CD	3	-	-	7.75
HEACS-g-CD	-	3	-	4.3
HBACE-g-CD	-	-	3	4.73

3.4 การสังเคราะห์โคโตซานต่อกิ่งด้วยพีนอลฟทาซีน (CS-g-PHP)

1. ละลายโคโตซาน 1 g ในสารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้น 1 %w/v ปริมาตร 100 ml
2. ละลายพีนอลฟทาซีน 1.68 g ในตัวทำละลาย DMF 50 ml
3. เทสารละลายพีนอลฟทาซีนลงในสารละลายโคโตซาน
4. เติมฟอร์มัลดีไฮด์ 0.43 g ลงในสารผสม
5. ปั่นกวนสารละลายเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60°C
6. เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 5 M เพื่อตกตะกอนโคโตซาน
7. กรองและล้างตะกอนด้วยเอทานอลและน้ำกลั่น
8. นำตะกอนมาละลายในสารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้น 1 %w/v ปริมาตร 100 ml
9. นำสารละลายมาใส่ถุงไดอะไลซิสแล้วแช่ในน้ำกลั่นเป็นเวลา 7 วัน โดยทำการเปลี่ยนน้ำกลั่นทุกวัน
10. สารละลายจะทำให้แห้งด้วยกระบวนการทำแห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying method)

3.5 การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี

3.5.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน

เตรียมตัวอย่างโดยบดโคโตซานดัดแปรแล้วผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) จากนั้นนำสารผสมที่บดแล้วลงในแม่พิมพ์และนำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกเป็นเวลา 3 นาที จนสารตัวอย่างมีลักษณะแผ่นกลมใส จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR) รุ่น SPECTRUM GX โหมด Transmittance ในช่วงความยาวคลื่น 400 ถึง 4000 cm^{-1}

3.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี

โคโคซานดัดแปรจะนำไปละลายด้วย 1% กรดไตรฟลูออโรอะซิติกในไดคิวเทอเรียมออกไซด์ (D₂O) และนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (NMR) รุ่น Advance III HD (Bruker) ในโหมด ¹H-NMR

3.5.3 การวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบ

โคโคซานน้ำหนักในช่วง 5 มิลลิกรัมและห่อด้วยแผ่นดีบุกบาง ๆ เป็นแคปซูลจากนั้นนำไปใส่ในเครื่องสุ่มตัวอย่างอัตโนมัติ แคปซูลตัวอย่างจะถูกนำไปหย่อนลงในหลอดเผาไหม้ในเครื่องวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารอินทรีย์ (Elemental analysis) ค่าที่ได้จะเป็นเปอร์เซ็นต์ของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนที่เป็นองค์ประกอบของสารตัวอย่าง และสามารถนำมาคำนวณหาองศาการแทนที่ (Degree of substitution : DS) ได้ดังสมการ

$$DS = \frac{\frac{\%C_{MC}}{\%N_{MC}} - \frac{\%C_{CS}}{\%N_{CS}}}{n} \times \frac{14}{12} \times 100 \quad (3.1)$$

เมื่อ %C_{MC} = % ธาตุคาร์บอนของโคโคซานดัดแปร %C_{CS} = % ธาตุคาร์บอนของโคโคซาน
 %N_{MC} = % ธาตุไนโตรเจนของโคโคซานดัดแปร %N_{CS} = % ธาตุไนโตรเจนของโคโคซาน
 n = จำนวนคาร์บอนเพิ่มขึ้นเมื่อทำการดัดแปร

3.6 ขั้นตอนการเตรียมไฮโดรเจล

3.6.1 การเตรียมไฮโดรเจลจากโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

1. ใส่โซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส 15 หรือ 20 กรัม ในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร
2. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90°C และปั่นกวนจนละลาย
3. ใส่โซเดียมเบนโซเอต 0.1% ของน้ำหนักสารละลาย และปั่นกวนจนละลาย
4. เทสารละลายที่ได้ลงแม่พิมพ์
5. เติมสารละลายกรดซิตริกปริมาตร 30 มิลลิลิตร ลงในแม่พิมพ์ แช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3.6.2 การเตรียมไฮโดรเจลที่เสริมแรงด้วยเส้นใยสับปะรด

1. ชั่งเส้นใยสับปะรด และโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ตามตารางที่ 3.2
2. กระจายตัวเส้นใยสับปะรดในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร
3. ใส่โซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส
4. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90°C และปั่นจนจนละลาย
5. ใส่โซเดียมเบนโซเอต 0.1% ของน้ำหนักสารละลาย และปั่นจนจนละลาย
6. เทสารละลายที่ได้ลงแม่พิมพ์
7. เติมสารละลายกรดซิตริกปริมาตร 30 มิลลิลิตร ลงในแม่พิมพ์ แช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.2 องค์ประกอบของไฮโดรเจลระหว่างโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสกับเส้นใยสับปะรด

สูตร	องค์ประกอบ	
	Na-CMC (กรัม)	เส้นใยสับปะรด (%)
C15F0.5	15	0.5
C15F1		1
C15F2		2
C15F3		3
C20F0.5	20	0.5
C20F1		1
C20F2		2
C20F3		3

3.6.3 การเตรียมไฮโดรเจลที่เสริมแรงด้วยฟุ้งซิลิกา

1. ชั่งโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส และฟุ้งซิลิกา ตามตารางที่ 3.3
2. ใส่โซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 90°C และปั่นจนจนละลาย
3. ใส่ฟุ้งซิลิกา และปั่นจนจนกระจายตัวดี
4. ใส่โซเดียมเบนโซเอต 0.1% ของน้ำหนักสารละลาย และปั่นจนจนละลาย
5. เทสารละลายที่ได้ลงแม่พิมพ์
6. เติมสารละลายกรดซิตริกปริมาตร 30 มิลลิลิตร ลงในแม่พิมพ์ แช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.3 องค์ประกอบของไฮโดรเจลระหว่างโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสกับพูนซิลิกา

สูตร	องค์ประกอบ	
	Na-CMC (กรัม)	Fumed silica (%)
C15S5	15	5
C15S15		15
C15S25		25
C20S5	20	5
C20S15		15
C20S25		25

3.6.4 การเตรียมไฮโดรเจลจากไคโตซานและไคโตซานดัดแปร

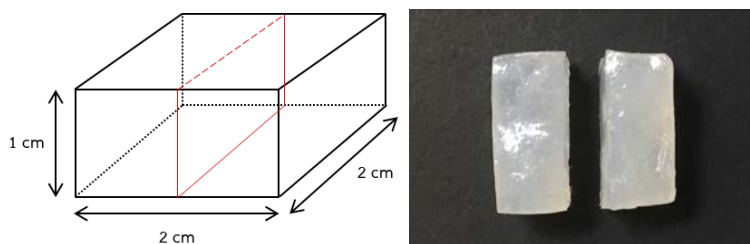
1. กระจายไคโตซานและ/หรือไคโตซานดัดแปรในสารละลายผสม LiOH/Urea/น้ำกลั่น ในอัตราส่วน 4.8:8:87.2 โดยน้ำหนัก
2. นำไปแช่แข็งที่อุณหภูมิ -40°C เป็นเวลาข้ามคืน จากนั้นปล่อยให้ละลายที่อุณหภูมิห้องพร้อมทั้งทำการปั่นกววน ทำซ้ำอย่างน้อย 3 รอบ จะได้สารละลายไคโตซาน
3. เทสารละลายลงในแม่พิมพ์ซิลิโคนแล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70°C
4. นำไฮโดรเจลออกจากแม่พิมพ์แล้วทำการล้างด้วยน้ำกลั่น

3.6.5 การเตรียมไฮโดรเจลจากไคโตซานและไคโตซานดัดแปรและโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

1. ละลายโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสในสารละลายผสม LiOH/Urea/น้ำกลั่น ในอัตราส่วน 4.8:8:87.2 โดยน้ำหนัก
2. กระจายไคโตซานและ/หรือไคโตซานดัดแปรในสารละลายข้อ 1
3. นำไปแช่แข็งที่อุณหภูมิ -40°C เป็นเวลาข้ามคืน จากนั้นปล่อยให้ละลายที่อุณหภูมิห้องพร้อมทั้งทำการปั่นกววน ทำซ้ำอย่างน้อย 3 รอบ จะได้สารละลายไคโตซาน
4. เทสารละลายลงในแม่พิมพ์ซิลิโคนแล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70°C
5. นำไฮโดรเจลออกจากแม่พิมพ์แล้วทำการล้างด้วยน้ำกลั่น

3.7 การทดสอบการซ่อมแซมตนเอง

1. ตัดชิ้นงานขนาด $2 \times 2 \times 1 \text{ cm}^3$ ออกเป็นสองส่วนดังภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 ชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบ

2. นำมาติดเข้าด้วยกัน เก็บที่ความชื้นสัมพัทธ์ $80 \pm 5\% \text{ RH}$ เป็นระยะเวลา 7 วัน
3. นำชิ้นงานที่เก็บไว้ 7 วัน ไปทดสอบสมบัติเชิงกลโดยใช้ Universal Testing Machine
4. คำนวณประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองโดยใช้สูตรดังนี้ (คำนวณจากผลการทดสอบความแข็งแรงกด)

$$\text{ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเอง (Healing efficiency: HE)} = \left(\frac{S_r}{S_p} \right) \times 100$$

S_r = ความเค้นชิ้นงานที่ซ่อมแซมตนเองแล้ว (Healing stress)

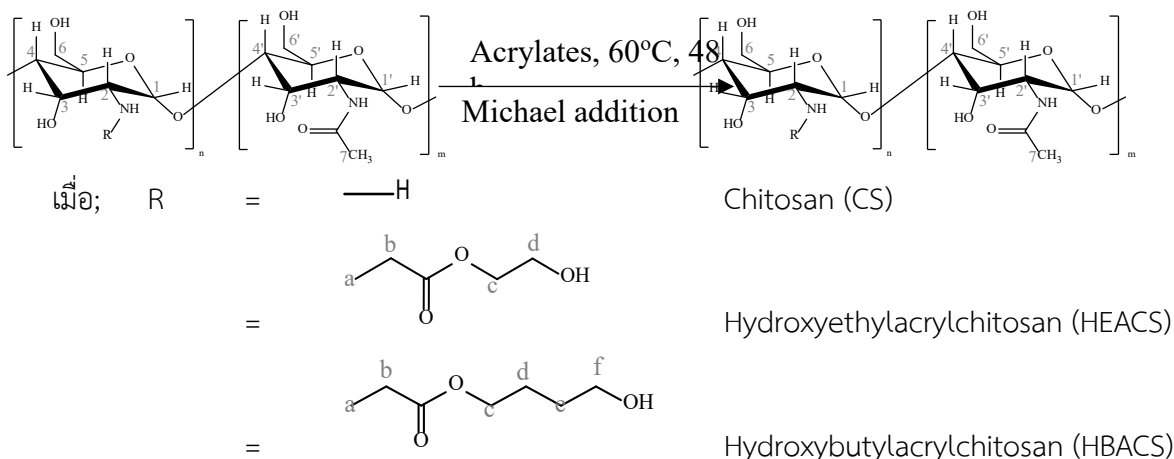
S_p = ความเค้นชิ้นงานที่ไม่ได้ตัด (Original stress)

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

4.1 การสังเคราะห์ไคโตซานละลายน้ำ

ไคโตซาน (CS) เป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่นิยมใช้ในทางการแพทย์อย่างแพร่หลาย แต่อย่างไรก็ตามไคโตซานยังมีข้อจำกัดอยู่คือไม่สามารถละลายในน้ำได้ ดังนั้นการนำไคโตซานมาใช้งานจำเป็นต้องใช้สารละลายกรดซึ่งมีความเป็นพิษต่อเซลล์ จึงมีการดัดแปรหมู่ให้ไคโตซานให้มีความชอบน้ำและสามารถละลายน้ำได้ง่ายขึ้น โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการดัดแปรไคโตซานโดยใช้มอนอเมอร์ 2 ชนิดคือ HEA (Hydroxyethylacrylate) และ HBA (Hydroxybutylacrylate) มาทำปฏิกิริยา Michael addition ได้เป็น HEACS (Hydroxyethylacryl chitosan) และ HBACS (Hydroxybutylacryl chitosan) แสดงดังภาพที่ 4.1 โดยพบว่าไคโตซานดัดแปรทั้งสองชนิดนี้สามารถละลายน้ำได้ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยโครงสร้างของไคโตซานดัดแปรถูกยืนยันด้วยเทคนิค ^1H NMR และ FT-IR และองค์การแทนที่ของไคโตซานดัดแปรหาได้จากเทคนิค Elemental analysis

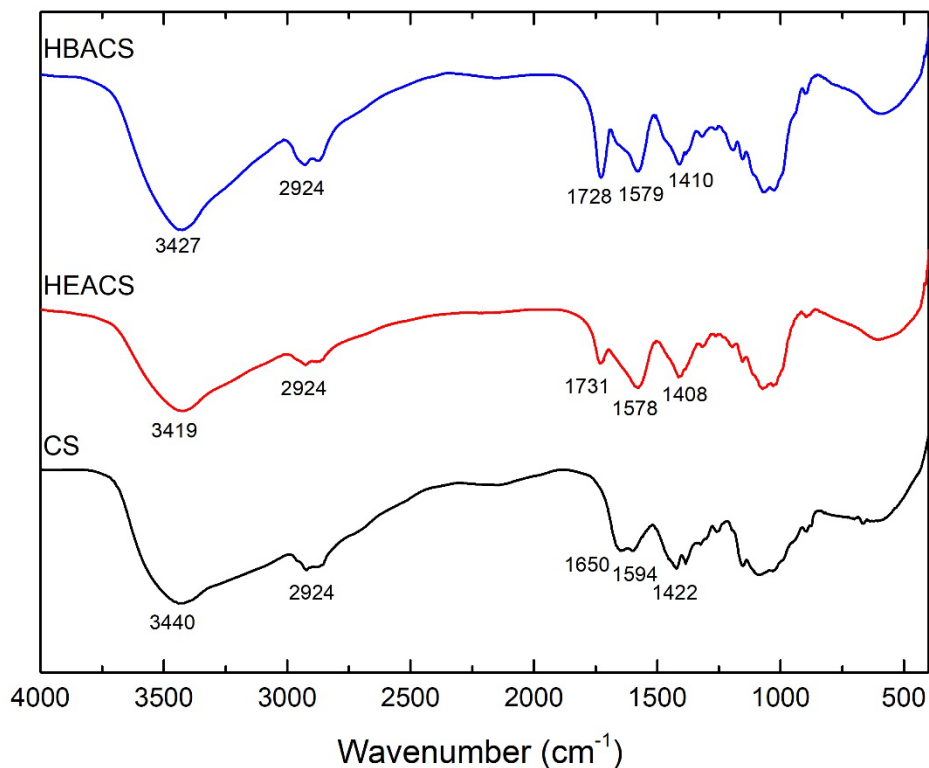


ภาพที่ 4.1 การสังเคราะห์ไคโตซานดัดแปรผ่านปฏิกิริยา Michael addition

4.1.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR

การตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิค FT-IR ของไคโตซานและไคโตซานละลายน้ำ แสดงดังภาพที่ 4.2 สำหรับสเปกตรัมของไคโตซานพบพีคช่วงกว้างที่ช่วง 3440 cm^{-1} แสดงถึง —NH และ —OH stretching ตำแหน่ง 2924 cm^{-1} แสดงถึง —CH— stretching ตำแหน่ง 1650 cm^{-1} , 1594 cm^{-1} และ 1422 cm^{-1} แสดงถึง Amide vibration, Amine (—NH_2) vibration และ CH_2 bending ตามลำดับ สำหรับสเปกตรัมของ HEACS และ HBACS จะพบพีคใหม่ที่เกิดจาก C=O stretching ของโมเลกุล HEA และ HBA ที่ 1731 cm^{-1} และ

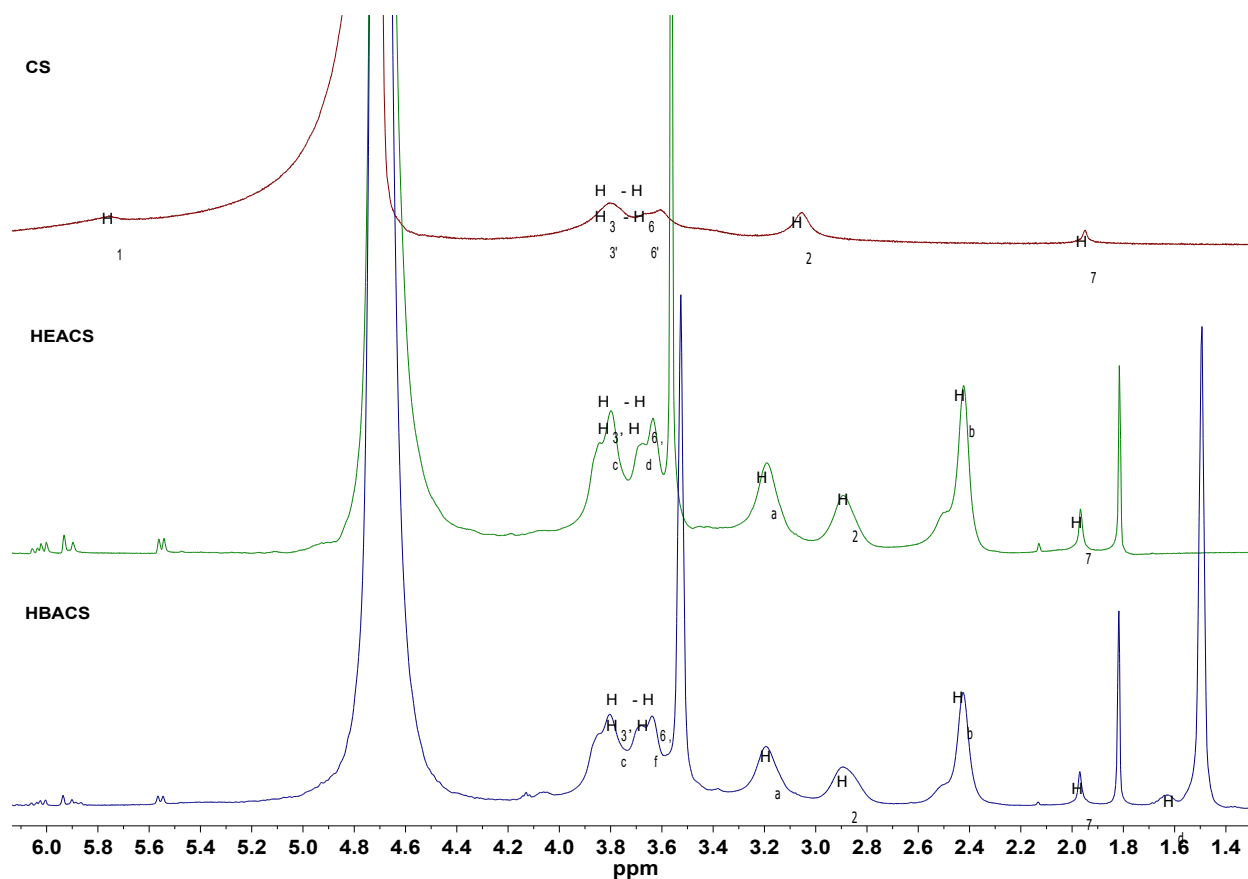
1728 cm^{-1} ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบการสั่นของ Asymmetric และ Symmetric stretching ของหมู่คาร์บอกซิเลตที่ตำแหน่ง 1578 cm^{-1} และ 1408 cm^{-1} กับ 1579 cm^{-1} และ 1410 cm^{-1} ตามลำดับ



ภาพที่ 4.2 FTIR สเปกตราของ CS, HEACS และ HBACS

4.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ^1H NMR

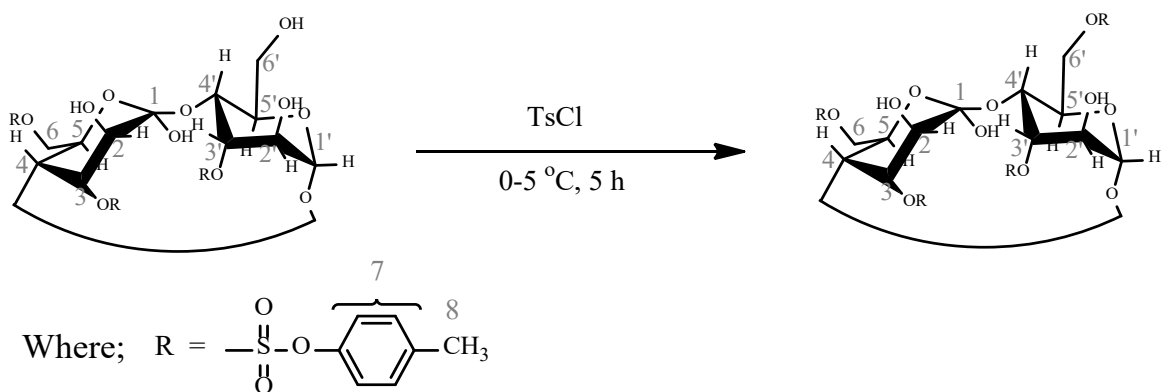
การตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิค ^1H NMR ของไคโตซานและไคโตซานละลายน้ำ แสดงดังภาพที่ 4.3 เมื่อเทียบกับสเปกตราของ CS พบว่าสเปกตราของ HEACS พบพีคใหม่ที่ $\delta = 3.19$ และ 2.42 ppm คาดว่าเป็น H_a และ H_b ตามลำดับ ในขณะที่สเปกตราของ HBACS พบพีคที่ตำแหน่ง $\delta = 3.19, 2.42, 1.63$ คาดว่าเป็น H_a, H_b และ H_d ตามลำดับ นอกจากนี้้องศาการแทนที่ของไคโตซานละลายน้ำถูกคำนวณจากเปอร์เซ็นต์ธาตุ C H N จากเทคนิค Elemental analysis พบว่า HEACS และ HBACS มีองศาการแทนที่เท่ากับ 0.72 และ 0.69 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.3 ^1H NMR สเปกตร้าของ CS, HEACS และ HBACS ใน D_2O

4.2 การสังเคราะห์เบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินต่อหมู่ว่องไว

ก่อนการเตรียมโคโตซานดัดแปรต่อกิ่งด้วยเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน เบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินจะถูกทำให้มีความว่องไวโดยการต่อหมู่หลุดออกด้วย p-Toluenesulfonyl chloride (TsCl) กลายเป็น Tosyl cyclodextrin (TsCD) เพื่อให้เบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินสามารถทำปฏิกิริยากับสารละลายโคโตซานหรือสารละลายโคโตซานละลายน้ำได้ดี ปฏิกิริยาของการเกิด TsCD แสดงดังภาพที่ 4.4 โดยพบว่า TsCD ที่เตรียมได้ไม่ละลายในน้ำกลั่น ซึ่งต่างจากเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินปกติที่สามารถละลายในน้ำกลั่นได้ อีกทั้ง TsCD สามารถละลายได้ใน DMF และ DMSO แสดงให้เห็นว่าความมีขั้วของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินลดลงเมื่อต่อกับหมู่ Tosyl ความสามารถในการละลายของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินและ TsCD ในตัวทำละลายต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 4.1



ภาพที่ 4.4 การสังเคราะห์ TsCD

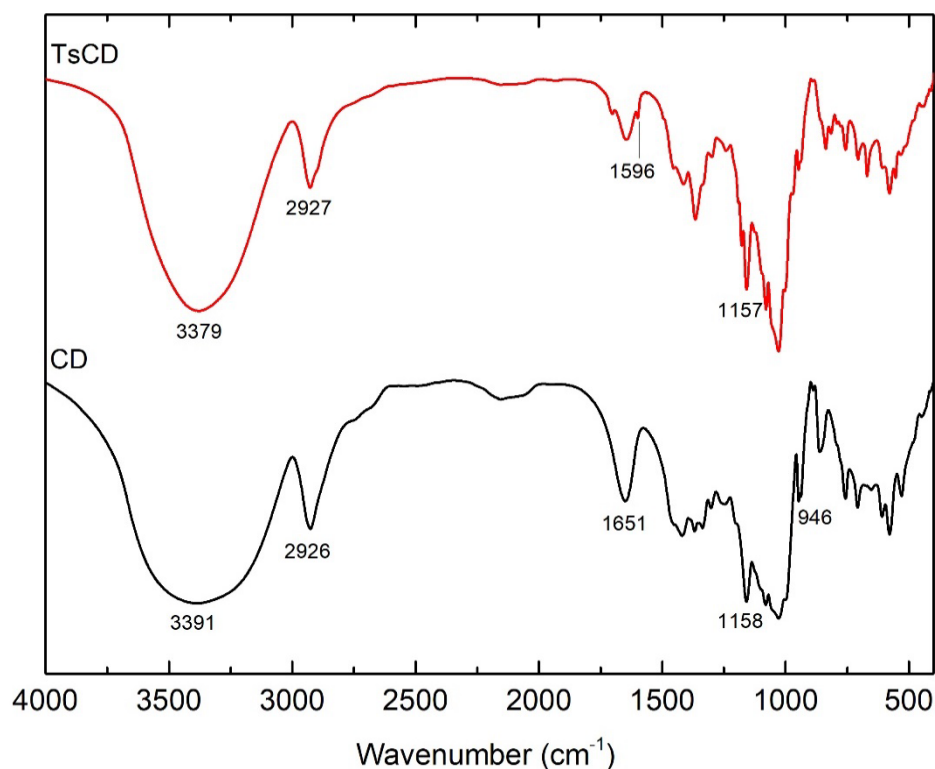
ตารางที่ 4.1 ความสามารถในการละลายของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินและ TsCD ในตัวทำละลายต่าง ๆ

Solvent	CD	TsCD
H ₂ O	S	C
DMSO	S	S
DMF	S	S
Acetone	I	I
EtOH	I	I
THF	I	I
i-PrOH	I	I
DCM	I	I

เมื่อ S = Soluble, C = Cloudy และ I = Insoluble

4.2.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR

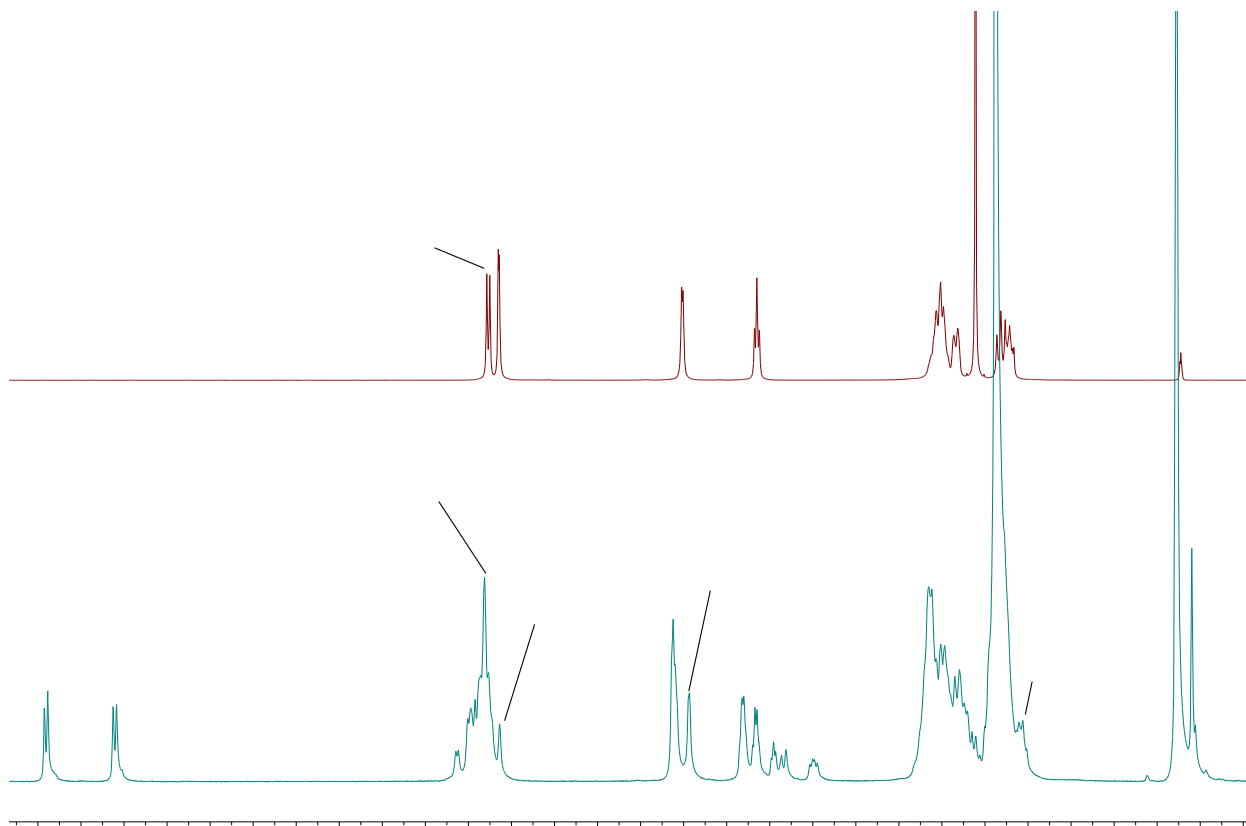
การตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิค FT-IR ของ TsCD แสดงดังภาพที่ 4.5 สำหรับสเปกตรัมของ CD พบพีกช่วงกว้างประมาณ 3500-3100 cm⁻¹ แสดงถึง -OH stretching ตำแหน่ง 2926 cm⁻¹ แสดงถึง -CH- stretching ตำแหน่ง 1651 cm⁻¹ แสดงถึงพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล CD และที่ตำแหน่ง 1158 cm⁻¹, 1026 cm⁻¹, 946 cm⁻¹ และ 890 cm⁻¹ แสดงถึงการสั่นของ C-O-C stretching, α-pyranyl และ α-(1,4) glucopyranose ตามลำดับ สำหรับ TsCD จะพบพีกที่ตำแหน่งคล้ายกับสเปกตรัมของ CD และยังพบพีกใหม่ที่ 1596 cm⁻¹ ของ C=C stretching ของหมู่อะโรมาติกของหมู่ Tosyl แสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียม TsCD ได้สำเร็จ



ภาพที่ 4.5 FTIR สเปกตราของ CD และ TsCD

4.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ^1H NMR

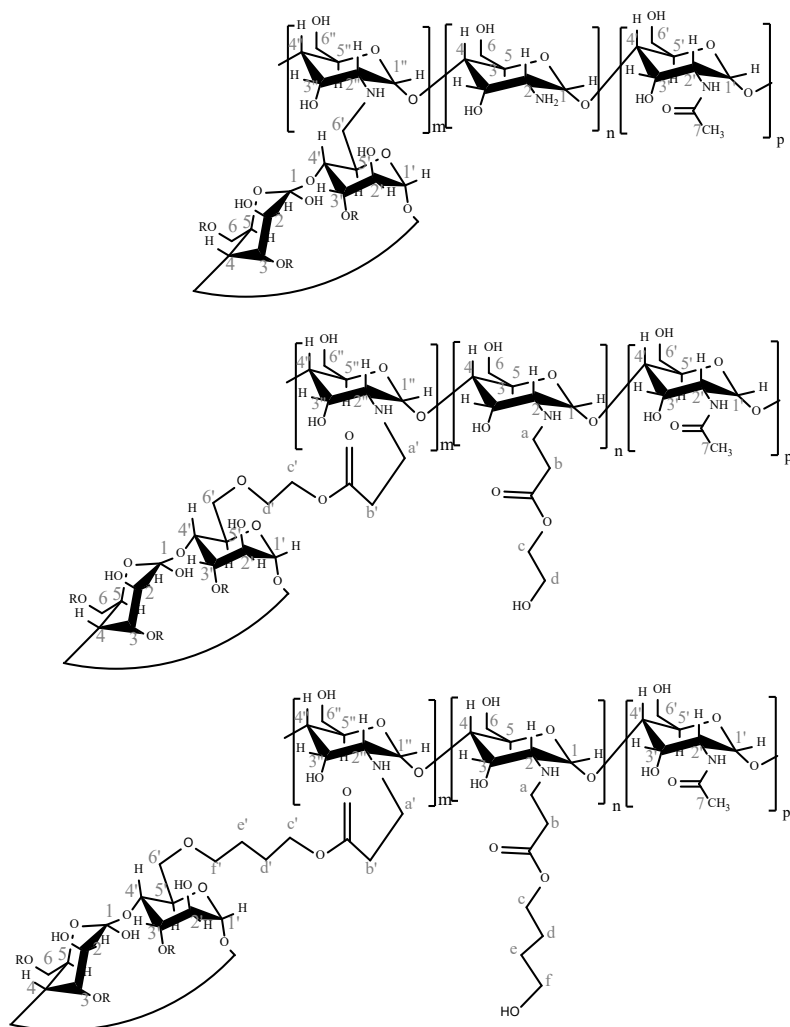
การตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิค ^1H NMR ของ CD และ TsCD ในตัวทำละลาย DMSO- d_6 แสดงดังภาพที่ 4.6 พบว่าเมื่อเทียบกับสเปกตรัมของ CD พบพีคใหม่ที่ตำแหน่ง $\delta = 7.77, 7.75$ และ $7.45, 7.43$ ppm แสดงถึงโปรตอนของหมู่อะโรมาติกและพบโปรตอนของหมู่ $-\text{CH}_3$ ของหมู่ Tosyl ตำแหน่ง $\delta = 2.44$ ppm แสดงให้เห็นว่าหมู่ Tosyl ถูกต่อลงบนโมเลกุลของ CD นอกจากนี้ยังพบว่าโปรตอนของ C6-OH กลายเป็น Multiple signal ที่ตำแหน่งประมาณ $\delta 4.6-4.2$ ppm และที่ $\delta = 5.8$ ppm ซึ่งเป็นโปรตอนของ C3-OH มี Intensity ลดลง จากผลของ ^1H NMR สเปกตราแสดงให้เห็นว่าหมู่ Tosyl ถูกต่อที่ตำแหน่ง C3-OH และ C6-OH นอกจากนี้้องศาการแทนที่ของ TsCD ถูกคำนวณจากพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนของหมู่อะโรมาติกเทียบกับโปรตอนของคาร์บอนตำแหน่งที่ 1 ของ CD พบว่า TsCD มีองศาการแทนที่เท่ากับ 1.01



ภาพที่ 4.6 ^1H NMR สเปกตรัมของ CD และ TsCD ในตัวทำละลาย DMSO-d_6

4.3 การสังเคราะห์โคโตซานดัดแปรต่อกิ่งด้วยเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน

การสังเคราะห์ Host polymers โดยใช้โคโตซานหรือโคโตซานละลายน้ำทำปฏิกิริยากับ TsCD ทำให้ได้โคโตซานที่ต่อด้วยโมเลกุลของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน (CS-g-CD) และโคโตซานละลายน้ำที่ต่อด้วยโมเลกุลของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน (HEACS-g-CD/HBACS-g-CD) โครงสร้างแสดงดังภาพที่ 4.7 โดยพบว่าเมื่อไซโคลเดกซ์ตรินต่อบนโคโตซานหรือโคโตซานละลายน้ำจะสามารถละลายในน้ำกลั่นได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับโคโตซานละลายน้ำและโคโตซานดังแสดงในตารางที่ 4.2 ทั้งนี้ขึ้นกับอัตราส่วนของ TsCD ที่เข้าทำปฏิกิริยาด้วย หาก TsCD เข้าทำปฏิกิริยาน้อย (ปริมาณ TsCD น้อย) จะพบว่า Host polymers จะไม่ละลายในน้ำกลั่น แต่ละลายในสารละลายเกลือ (สารละลาย PBS) แทน โดยโครงสร้างของ Host polymers ถูกยืนยันด้วยเทคนิค ^1H NMR, FT-IR และ Elemental analysis



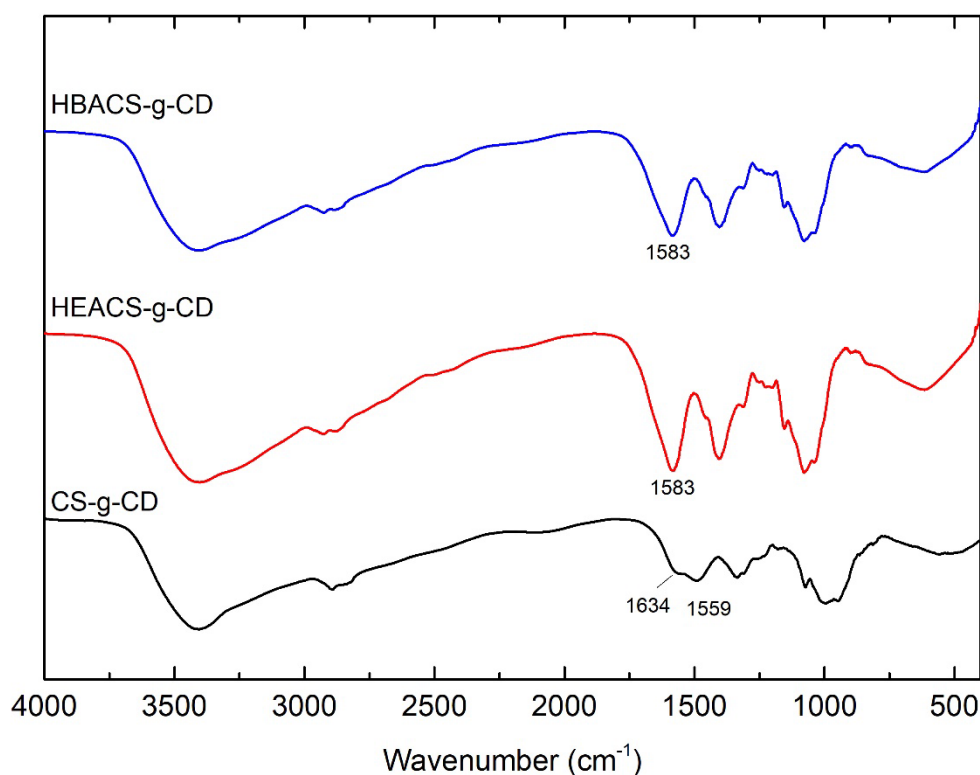
ภาพที่ 4.7 โครงสร้างของ CS-g-CD, HEACS-g-CD และ HBACS-g-CD

ตารางที่ 4.2 ความสามารถในการละลายของไคโตซานและไคโตซานดัดแปร

Formula	H ₂ O	1% w/v acetic acid	1 M NaOH	PBS solution
CS	×	✓	×	×
HEACS	✓	✓	×	×
HBACS	✓	✓	×	×
CS-g-CD (1:3)	✓	✓	✓	✓
HEACS-g-CD (1:3)	✓	✓	✓	✓
HEACS-g-CD (1:6)	×	✓	✓	✓
HBACS-g-CD (1:3)	✓	✓	✓	✓
HBACS-g-CD (1:6)	×	✓	✓	✓

4.3.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR

การตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิค FT-IR ของ Host polymers แสดงดังภาพที่ 4.8 เมื่อเทียบกับสเปกตราของไคโตซานและไคโตซานดัดแปร (ภาพที่ 1) จะเห็นได้ว่า CS-g-CD จะพบพีคใหม่ที่ตำแหน่ง 1559 cm^{-1} แสดงถึง N-H deformation ของหมู่อะมิโน ในขณะที่ HEACS-g-CD และ HBACS-g-CD พบพีคที่ตำแหน่ง 1583 cm^{-1} ซึ่งคาดว่าแสดงถึง N-H deformation ของหมู่อะมิโนของโมเลกุลของไคโตซาน เช่นเดียวกัน



ภาพที่ 4.8 FTIR สเปกตราของ CS-g-CD, HEACS-g-CD และ HBACS-g-CD

4.4 การสังเคราะห์ไคโตซานตอกิ่งด้วยฟีนอล์ฟทาลีน

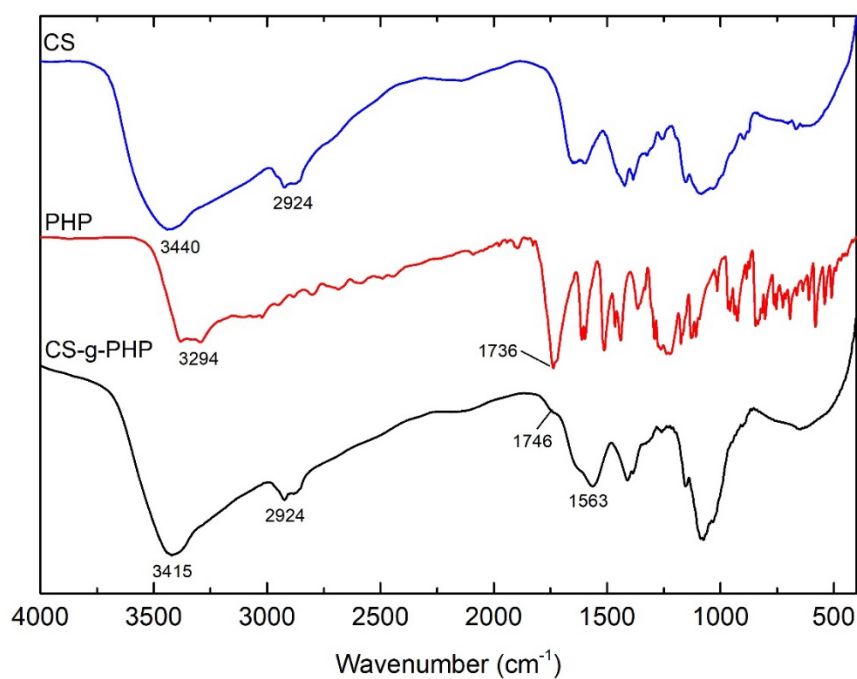
การสังเคราะห์ Guest polymers ทำได้โดยการต่อโมเลกุลฟีนอล์ฟทาลีนบนไคโตซานด้วยปฏิกิริยา Mannich reaction พบว่าไคโตซานตอกิ่งด้วยฟีนอล์ฟทาลีน (CS-g-PHP) สามารถละลายในน้ำและสารละลายกรดเจือจางได้ แต่ไม่สามารถละลายในสารละลายเบสและ CS-g-PHP จะเปลี่ยนสีเป็นสีม่วงเนื่องจากการมีอยู่ของโมเลกุลฟีนอล์ฟทาลีนดังแสดงดังภาพที่ 4.9



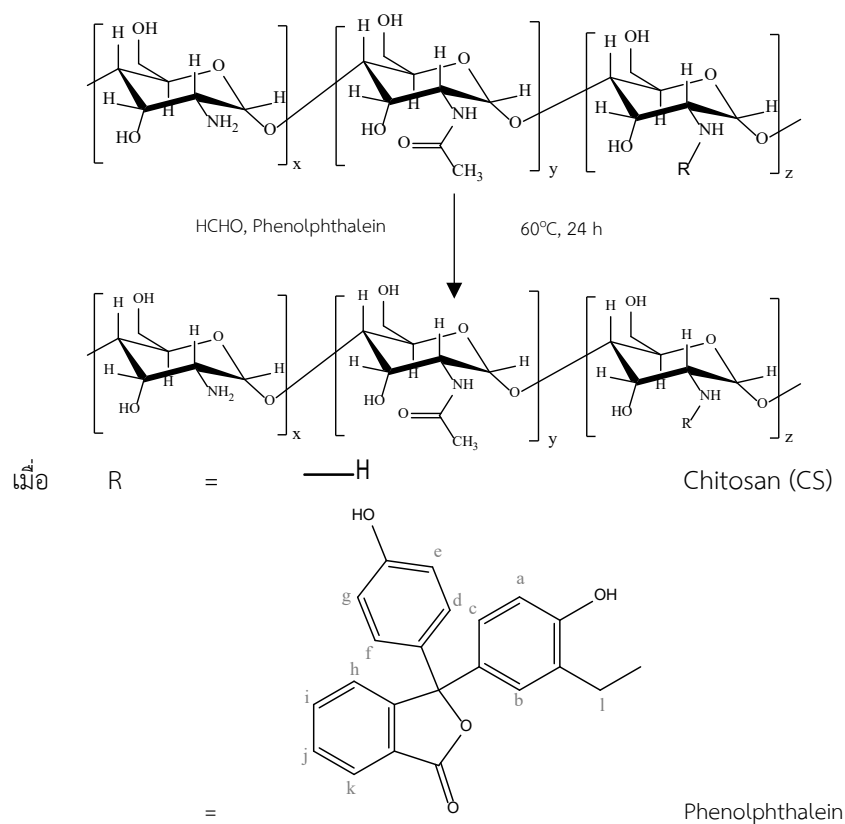
ภาพที่ 4.9 CS-g-PHP ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 M

4.4.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR

การตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิค FT-IR ของ CS, PHP และ CS-g-PHP แสดงดังภาพที่ 4.10 จะเห็นได้ว่า CS-g-PHP จะพบพีคใหม่ที่ตำแหน่ง 1563 cm^{-1} แสดงถึง N-H deformation ของหมู่อะมิโนซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาของหมู่อะมิโนของไคโตซานกับฟอร์มัลดีไฮด์และฟีนอล์ฟทาลีนผ่านปฏิกิริยา Mannich reaction แสดงดังภาพที่ 4.11



ภาพที่ 4.10 FTIR สเปกตรัมของ CS, PHP และ CS-g-PHP



ภาพที่ 4.11 ปฏิกิริยา Mannich reaction ระหว่างไคโตซานกับฟีนอล์ฟทาลีน

4.4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ^1H NMR

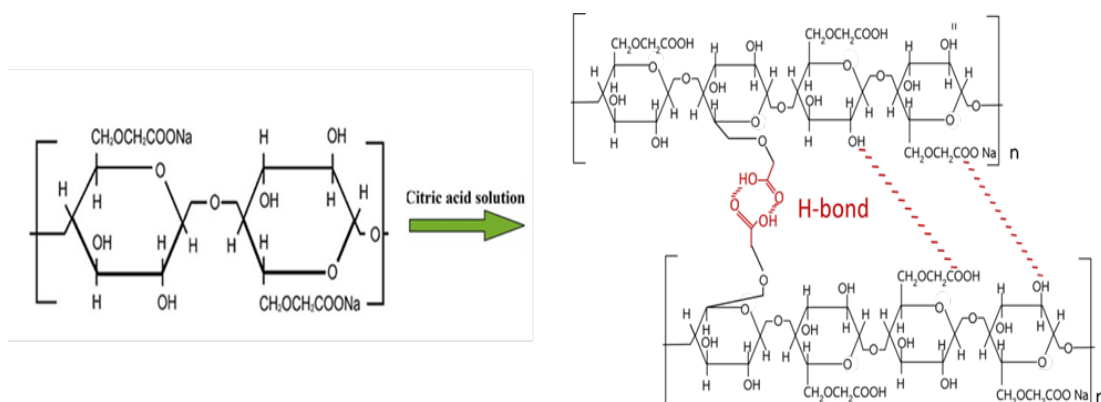
การตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิค ^1H NMR ของ CS-g-PHP แสดงดังภาพที่ 4.12 พบว่าสเปกตรัมของ CS-g-PHP ที่ตำแหน่ง $\delta = 7.84\text{-}7.54$ ppm มีการ Shift ไปทางค่าความถี่ต่ำ แสดงว่าโปรตอนของหมู่อะโรมาติกของโมเลกุลฟีนอล์ฟทาลีนอยู่ในสภาพแวดล้อมที่ต่างจากเดิม ทำให้คาดได้ว่าโมเลกุลฟีนอล์ฟทาลีนถูกต่อบนไคโตซาน นอกจากนี้้องศาการแทนที่ของ CS-g-PHP ถูกคำนวณด้วยเทคนิค Elemental analysis พบว่า CS-g-PHP มีองศาการแทนที่เท่ากับ 0.05



ภาพที่ 4.13 การเปลี่ยนสีของพินอลฟ์ทาซีน (ก) และ CS-g-PHP (ข) ในสารละลาย pH ต่าง ๆ

4.5 การเตรียมไฮโดรเจลจากโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

โซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสสามารถเตรียมเป็นไฮโดรเจลได้โดยการละลายโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสในความเข้มข้นสูง (15 และ 20% โดยน้ำหนัก) แล้วนำไปแช่ในสารละลายกรดซิตริกความเข้มข้น 8 M เป็นเวลา 3 ชั่วโมง การแช่ในสารละลายกรดจะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนโซเดียมไอออนของหมู่คาร์บอกซิเลตของโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสกับโปรตอน ทำให้หมู่คาร์บอกซิเลตเปลี่ยนเป็นหมู่คาร์บอกซิลิก ซึ่งสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอกซิลหรือหมู่คาร์บอกซิลิกภายในโมเลกุลและระหว่างโมเลกุลเกิดเป็นไฮโดรเจล โครงร่างตาข่ายกลไกแสดงดังภาพที่ 4.14



ภาพที่ 4.14 โครงสร้าง CMC ไฮโดรเจลที่เชื่อมโยงด้วยสารละลายกรดซิตริก

4.5.1 สมบัติการซ่อมแซมตนเองของโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสไฮโดรเจล

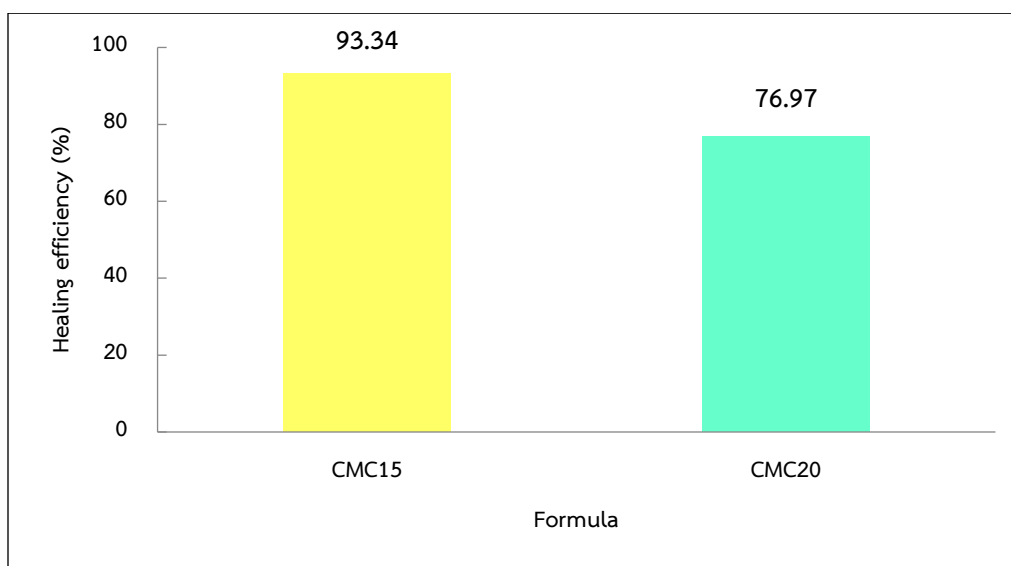
การศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจลสามารถทำได้โดยการตัดชิ้นงานเป็นสองส่วนแล้วนำมาต่อกัน และทำการเก็บชิ้นงานภายใต้สภาวะความชื้นสัมพัทธ์ 80% ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองสามารถหาได้จากค่าความเค้นของชิ้นงานที่ไม่ได้ทำการตัดและชิ้นงานที่ผ่านการซ่อมแซมตนเองแล้วคำนวณดังสมการ

$$\text{ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเอง (Healing efficiency: HE)} = \left(\frac{S_r}{S_p} \right) \times 100$$

S_r = ความเค้นชิ้นงานที่ซ่อมแซมตนเองแล้ว (Healing stress)

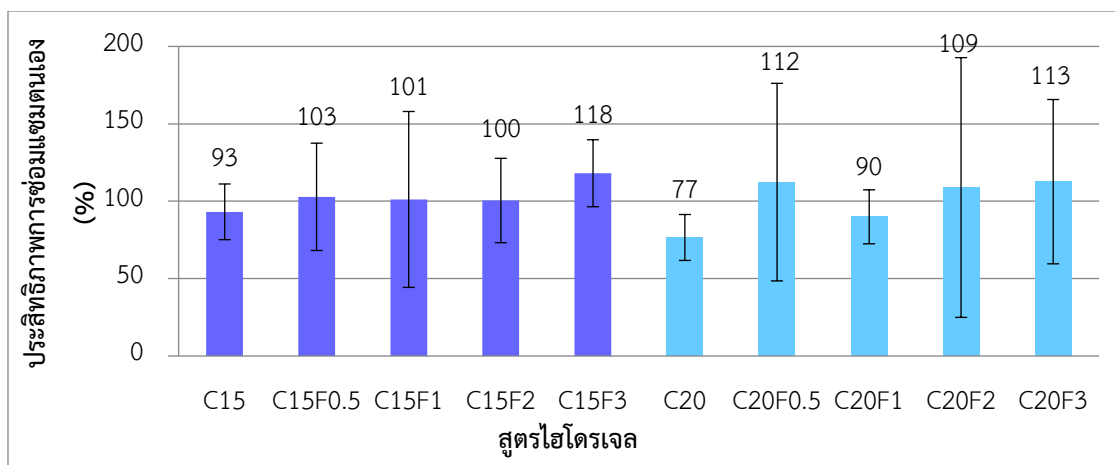
S_p = ความเค้นชิ้นงานที่ไม่ได้ตัด (Original stress)

ผลของประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจลสูตรต่าง ๆ แสดงดังภาพที่ 4.15

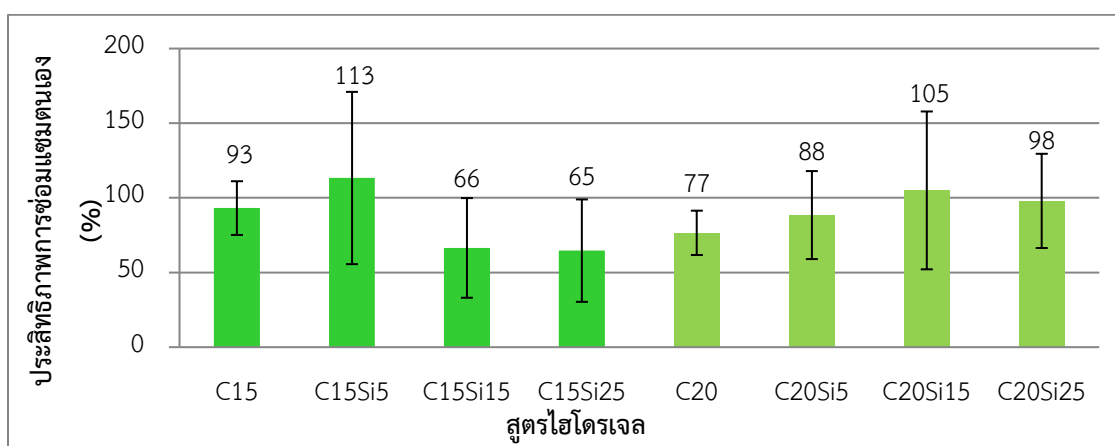


ภาพที่ 4.15 ค่าประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจล

จากภาพที่ 4.15 แสดงค่าประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจลพบว่าไฮโดรเจลสูตร CMC 15 และ CMC 20 มีค่าประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเอง 93.34% และ 76.97% ตามลำดับ จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย CMC ค่าประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจลลดลง เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของ CMC เป็นการเพิ่มเนื้อให้กับไฮโดรเจลและขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์อิสระ ส่งผลให้ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองต่ำลง



(ก) ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจลที่เสริมแรงด้วยเส้นใยสับปะรด



(ข) ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจลที่เสริมแรงด้วยฟุ่มซิลิกา

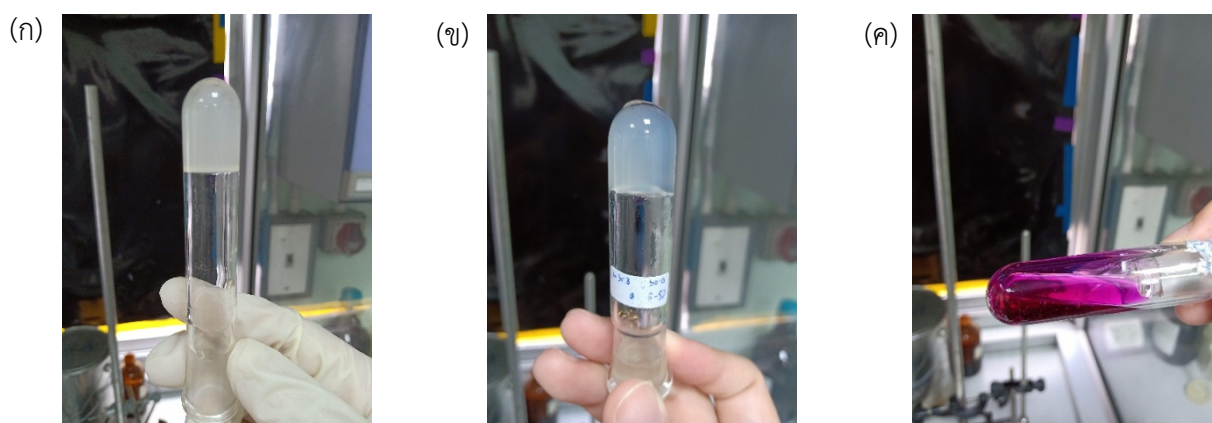
ภาพที่ 4.16 ค่าประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจลที่ทำการเสริมแรงด้วยเส้นใยสับปะรดและฟุ่มซิลิกา

จากภาพที่ 4.16 แสดงค่าประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจลที่เสริมแรงด้วยเส้นใยสับปะรดหรือฟุ่มซิลิกาพบว่าค่าเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจล (%HE) ที่ได้ในบางสูตรมีค่าสูงเกิน 100% ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าชิ้นงานไฮโดรเจลที่ตัดขาดอาจเกิดการระเหยของน้ำออกไปจากโครงสร้างได้มากขึ้นจึงทำให้ชิ้นงานแข็งขึ้นและมีขนาดพื้นที่หน้าตัดลดลงส่งผลให้ชิ้นงานที่ตัดขาดมีความแข็งแรงมากกว่าชิ้นงานไฮโดรเจลที่ไม่ได้ตัด เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจลที่เสริมแรงด้วยเส้นใยสับปะรดพบว่าไฮโดรเจลที่มีเส้นใยเป็นส่วนเสริมแรงไม่ส่งผลต่อการลดลงของค่า %HE แสดงถึงสารเสริมแรงประเภทเส้นใยสับปะรดไม่ได้ขัดขวางการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจลและอาจช่วยเสริมให้การซ่อมแซมตนเองมีประสิทธิภาพสูงขึ้นเนื่องจากพบว่าไฮโดรเจลสูตรที่มีเส้นใยสับปะรดเป็นสารเสริมแรงมีค่า %HE สูงขึ้นในระดับ 100% ในกรณี

ของไฮโดรเจลที่เสริมแรงด้วยฟลูออโรซิลิกาพบว่าการเติมฟลูออโรซิลิกาในปริมาณที่มากอาจส่งผลต่อการลดลงของประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองเนื่องจากพบว่า C15Si15 และ C15Si25 มีค่า %HE ลดต่ำลงเมื่อเทียบกับสูตร C15Si5 อย่างไรก็ตามผลของ C20Si15 และ C20Si25 ไม่ได้มีแนวโน้มในทางเดียวกัน อาจเป็นเพราะสูตร C20Si5, C20Si15 และ C20Si25 มีค่าความคลาดเคลื่อนอยู่ในช่วงที่กว้างเป็นผลมาจากฟองอากาศที่กระจายตัวอย่างไม่สม่ำเสมอในชิ้นงานไฮโดรเจลที่ไม่ตัดและชิ้นที่ตัดขาด ส่งผลต่อค่าความแข็งแรงกดของไฮโดรเจลที่ได้ เมื่อนำมาคำนวณหาประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองของไฮโดรเจล จึงส่งผลให้ค่ามีความคลาดเคลื่อนอยู่ในช่วงที่กว้าง แม้จะมีการเก็บชิ้นงานไฮโดรเจลไว้ในสภาวะแวดล้อมเดียวกัน

4.6 การเตรียมไฮโดรเจลจากโคโตซานและโคโตซานดัดแปร

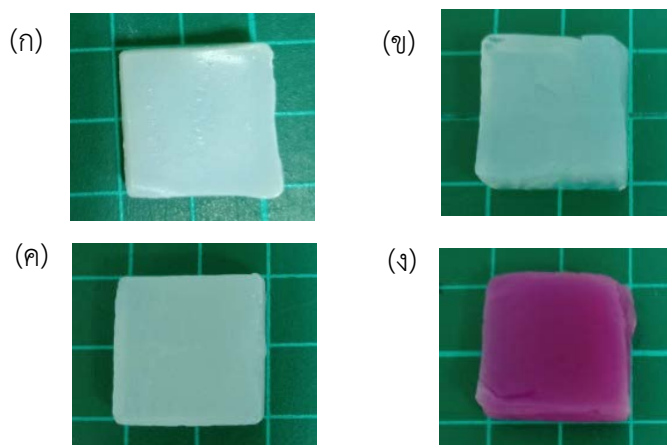
โดยทั่วไปการเตรียมไฮโดรเจลจากโคโตซานมักเตรียมจากสารละลายโคโตซานในสารละลายกรดอ่อน เช่น กรดอะซิติก แล้วจึงทำให้เป็นไฮโดรเจลด้วยการเชื่อมโยง แต่อย่างไรก็ตามไฮโดรเจลที่ได้นี้มักมีความแข็งแรงต่ำ เนื่องจากโคโตซานสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสภาวะกรดได้ ต่อมาที่มีการค้นพบว่าการละลายโคโตซานด้วยสารละลายเบส (LiOH/Urea) ผ่านกระบวนการ Freeze-Thawing มีเสถียรภาพมากกว่าการละลายโคโตซานด้วยสารละลายกรด [6] นอกจากนี้ยังพบว่าสารละลายโคโตซานในสารละลาย LiOH/Urea สามารถเกิดเป็นไฮโดรเจลได้เมื่อได้รับความร้อน [7] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการเตรียมไฮโดรเจลจากการให้ความร้อนสารละลายโคโตซาน/โคโตซานดัดแปรในสารละลาย LiOH/Urea โดยพบว่าโดยพบว่าความเข้มข้นขั้นต่ำในการเกิดเจลคือ 1% โดยน้ำหนัก ในขณะที่โคโตซานดัดแปร (Host polymers) ได้แก่ HEACS-g-CD, HBACS-g-CD และ CS-g-CD พบว่ามีเพียง CS-g-CD ที่สามารถเกิดเจลได้ที่ความเข้มข้น 1% โดยน้ำหนัก ส่วนโคโตซานดัดแปรด้วยพีนอล์ฟทาลิน (Guest polymer) พบว่าไม่สามารถเกิดเจลได้เมื่อให้ความร้อนแสดงดังภาพที่ 4.17



ภาพที่ 4.17 การเกิดเจลเมื่อได้รับความร้อน (ก) CS (ข) CS-g-CD และ (ค) CS-g-PHP

4.7 การเตรียมไฮโดรเจลจากไคโตซานและไคโตซานตัดแปรและโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.5 จะเห็นได้ว่าโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสสามารถเตรียมเป็นไฮโดรเจลด้วยพันธะไฮโดรเจนได้และยังแสดงสมบัติการซ่อมแซมตนเอง และจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าการผสมโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสกับไคโตซานในสารละลายเบสเป็นวิธีการในการเตรียมพอลิเล็กโทรไลต์ที่ดีโดยที่ไม่เกิดการเกาะกลุ่มกัน และยังเพิ่มค่าการบวมตัวของไฮโดรเจลได้อีกด้วย [7] ดังนั้นจึงทำการละลายโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสในสารละลายเบสก่อนแล้วจึงทำการกระจายไคโตซาน โดยกำหนดความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสในสารละลายคือ 2% โดยน้ำหนักในทุกสูตร พบว่าไคโตซานตัดแปร (HEACS-g-CD, HBACS-g-CD และ CS-g-CD) ที่ไม่สามารถเกิดเจลได้ ถึงแม้จะใช้สารในปริมาณมากก็ตาม (3% โดยน้ำหนักสารละลายรวม) ซึ่งผลการทดลองคล้ายกับผลการทดลองในหัวข้อ 4.6 ดังนั้นจึงทำการผสมไคโตซานเพื่อช่วยในการเกิดเจล โดยอัตราส่วนของไคโตซานและไคโตซานตัดแปรเป็น 4:1, 3:2 และ 2.5:2.5 โดยน้ำหนักสารละลายรวม พบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเกิดเจลคือ 4:1 โดยสามารถเกิดเจลได้ทุกสูตรดังภาพที่ 4.18 แต่อย่างไรก็ตามไฮโดรเจลทุกสูตรไม่แสดงสมบัติการซ่อมแซมตนเอง อาจเนื่องจากเกิดพันธะไฮโดรเจนของไคโตซานที่มีมากเกินไปทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ



ภาพที่ 4.18 ไฮโดรเจลที่มีไคโตซานและไคโตซานตัดแปร (ก) CS-g-CD (ข) HEACS-g-CD (ค) HBACS-g-CD และ (ง) CS-g-PHP ในอัตราส่วน 4:1 โดยน้ำหนักที่ละลายในสารละลายโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส 2%

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมโคโตซานละลายน้ำด้วยมอนอเมอร์ได้แก่ ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (HEA) และไฮดรอกซีบิวทิลอะคริเลท (HBA) ผ่านปฏิกิริยา Michael addition ทำให้ได้โคโตซานที่สามารถละลายน้ำได้ จากการตรวจวิเคราะห์ทางโครงสร้างพบว่า HEACS และ HBACS มีองศาการแทนที่เท่ากับ 0.72 และ 0.69 ตามลำดับ จากนั้นจึงนำมาสังเคราะห์ต่อหมู่เบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินด้วยเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินต่อหมู่ว่องไว (TsCD) พบว่าการเพิ่มสัดส่วนของ TsCD จะมีผลต่อสมบัติการละลายของโคซานดัดแปร นอกจากนี้โคโตซานยังถูกดัดแปรด้วยพีนอลฟทาลิน (CS-g-PHP) ผ่านปฏิกิริยา Mannich reaction ซึ่งจากการตรวจวิเคราะห์ทางโครงสร้างพบว่า มีองศาการแทนที่เท่ากับ 0.05 CS-g-PHP ยังสามารถเปลี่ยนแปลงสีเป็นสีชมพูม่วงได้ในสารละลายเบส โดยช่วงการเปลี่ยนแปลงนั้นกว้างกว่าเมื่อเทียบกับพีนอลฟทาลินทำให้ CS-g-PHP สามารถพัฒนาเป็นเซนเซอร์ตรวจวัดความเป็นเบสได้

การเตรียมไฮโดรเจลจากโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสทำได้โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสความเข้มข้นสูง นำไปแช่ในสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 8 M เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ไฮโดรเจลที่เตรียมได้แสดงสมบัติการซ่อมแซมตนเอง โดยมีประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองสูงถึง 93% และมีค่าประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองสูงสุด (100%) เมื่อเป็นไฮโดรเจลสูตรที่มีการผสมเส้นใยสับปะรดหรือพุ่มชิลิกาและพบว่าเป็นการเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลให้กับไฮโดรเจลอีกด้วย สำหรับการเตรียมไฮโดรเจลจากโคโตซานและโคโตซานดัดแปรโดยเลือกการละลายด้วยกระบวนการ Freeze-thawing ในสารละลายเบส LiOH/Urea แล้วทำการให้ความร้อนแก่สารละลายเพื่อให้เกิดเจล พบว่ามีเพียงโคโตซานและ CS-g-CD ที่สามารถเกิดเป็นไฮโดรเจลได้ ถึงแม้จะมีการผสมโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสและใช้ปริมาณสารที่สูงก็ตาม จึงจำเป็นในการผสมโคโตซานเพื่อช่วยในการเกิดเจลโดยพบว่าอัตราส่วนของโคโตซานและโคโตซานดัดแปรเท่ากับ 4:1 โดยน้ำหนักที่ละลายในสารละลายโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส 2% แต่อย่างไรก็ตามไฮโดรเจลทุกสูตรไม่แสดงสมบัติการซ่อมแซมตนเอง เนื่องจากปริมาณของโคโตซานมากเกินไปจนทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนของโคโตซานมากส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ ซึ่งคล้ายกับกรณีของไฮโดรเจลจากโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่ใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสจะพบว่ามีประสิทธิภาพการซ่อมแซมตนเองต่ำกว่าการใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่ความเข้มข้นต่ำกว่า

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. เพิ่มเปอร์เซ็นต์ค่าองศาการแทนที่ของหมู่เบต้า-ไฮโดรอกซีไตรนและฟีนอล์ฟทาซีน
2. ปรับสัดส่วนของโคโตนหรือโคโตนดัดแปรกับโซเดียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสเพื่อพัฒนาสมบัติการข่มแซมตนเองของไฮโดรเจล
3. ศึกษาสมบัติของ CS-g-PHP ที่มีต่อเบต้า-ไฮโดรอกซีไตรนในสภาวะต่าง ๆ

เอกสารอ้างอิง

- [1] Deligkaris, K. Tadele, T S. Olthuis, W. and van den Berg, A. 2010. "Hydrogel-based devices for biomedical applications." *Sensors and Actuators B: Chemical*. 147(2): 765-774.
- [2] Strandman, S. and Zhu, X. 2016. "Self-healing supramolecular hydrogels based on reversible physical interactions." *gels*. 2(2): 16.
- [3] Dash, M. Chiellini, F. Ottenbrite, R M. and Chiellini, E. 2011. "Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications." *Progress in polymer science*. 36(8): 981-1014.
- [4] Pang, H T. Chen, X G. and Ji, Q X. 2008. "Preparation and function of composite asymmetric chitosan/CM-chitosan membrane." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 19(3): 1413-1417.
- [5] Ma, G. Yang, D. Zhou, Y. Xiao, M. Kennedy, J F. and Nie, J. 2008. "Preparation and characterization of water-soluble N-alkylated chitosan." *Carbohydrate Polymers*. 74(1): 121-126.
- [6] Fan, M. and Hu, Q. 2009. "Chitosan-LiOH-urea aqueous solution—a novel water-based system for chitosan processing." *Carbohydrate research*. 344(7): 944-947.
- [7] Liu, Q. Dong, Z. Ding, Z. Hu, Z. Yu, D. Hu, Y. Abidi, N. and Li, W. 2018. "Electroresponsive Homogeneous Polyelectrolyte Complex Hydrogels from Naturally Derived Polysaccharides." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 6(5): 7052-7063.
- [8] ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ. 2555. ไฮโดรเจล (Hydrogel) เจลมหัศจรรย์. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : http://www.nanotec.or.th/nanotec_th/view/index.php?c_id=96.
- [9] ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏวชิร. 2559. มหัศจรรย์แห่งไฮโดรเจล. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : http://www.neutron.rmutphysics.com/science-news/index.php?option=com_content&task=view&id=1965.
- [10] ณรงค์ สิงห์บุระอุดม และเนตรนภิส เขียวขำ. 2558. ผลิตภัณฑ์ธรรมชาติจากสัตว์. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : <http://cyberlab.lh1.ku.ac.th/elearn/faculty/agriculture/agri02/lesson10/l10-1.htm>.
- [11] Taylor, D L. and in het Panhuis, M. 2016. "Self-healing hydrogels." *Advanced Materials*. 28(41): 9060-9093.

- [12] Zhang, P. Deng, F. Peng, Y. Chen, H. Gao, Y. and Li, H. 2014. "Redox-and pH-responsive polymer gels with reversible sol-gel transitions and self-healing properties." *RSC Advances*. 4(88): 47361-47367.
- [13] Anonymous. 2018. **How Hydrogen Bond is Formed in Water**. [Online]. Available : www.easybiologyclass.com/how-hydrogen-bond-is-formed-in-water/
- [14] Zhang, M. Xu, D. Yan, X. Chen, J. Dong, S. Zheng, B. and Huang, F. 2012. "Self-healing supramolecular gels formed by crown ether based host-guest interactions." *Angewandte Chemie*. 124(28): 7117-7121.
- [15] Tuncaboylu, D C. Argun, A. Sahin, M. Sari, M. and Okay, O. 2012. "Structure optimization of self-healing hydrogels formed via hydrophobic interactions." *Polymer*. 53(24): 5513-5522.
- [16] จิราภรณ์ เขาวลิตสุขุมาวาสี. 2544. "ไคติน-ไคโตซาน สารมหัศจรรย์จากธรรมชาติ." *วารสารแล็บทูเดย์*. 1(2) : 12-20.
- [17] กฤษณ์ เรืองธรรม. 2544. "การศึกษาไคโตซานนาโนคอมโพสิตชนิดใหม่." วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [18] กมลศิริ พันธนิยะ. 2546. **ไคติน-ไคโตซาน**. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : http://www.nicaonline.com/articles9/site/view_article.asp?idarticle=158.
- [19] สุพจน์ ทารหนองบัว. 2559. **Chitin-Chitosan Biomaterials**. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : <http://www.material.chula.ac.th>.
- [20] ภาวดี เมระคานนท์, อศิรา เฟื่องฟูชาติ และก้องเกียรติ คงสุวรรณ. 2554. "ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับไคติน-ไคโตซาน." *ไคติน-ไคโตซาน*. 1(1) : 1-10.
- [21] ภาวดี เมระคานนท์, อศิรา เฟื่องฟูชาติ และก้องเกียรติ คงสุวรรณ. 2554. "การประยุกต์ใช้สารไคติน-ไคโตซาน." *ไคติน-ไคโตซาน*. 1(3) : 1-10.
- [22] สุขาวรณ์ ดอนพุดชา และ วิเชียร ริมพณิชยกิจ. 2554. "ไซโคลเดกซ์ทรินและไซโคลเดกซ์ทรินไกลโคซิลแทรนส์เฟอรัส." *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัย มหาสารคาม*. 31(6) : 837-843.
- [23] Szejtli, J. 1982. "Cyclodextrins and their inclusion complexes." *Akademiai Kiado*. 25.
- [24] Sabnis, R W. (2007). **Handbook of acid-base indicators**. CRC Press.

- [25] Takashima, Y. Yonekura, K. Koyanagi, K. Iwaso, K. Nakahata, M. Yamaguchi, H. and Harada, A. 2017. "Multifunctional Stimuli-Responsive Supramolecular Materials with Stretching, Coloring, and Self-Healing Properties Functionalized via Host–Guest Interactions." *Macromolecules*. 50(11): 4144-4150.
- [26] ภัทธารุช มนต์วิเศษ. 2558. เอกสารการสอนวิชา ไบโอฟอลิเมอร์. กรุงเทพฯ : สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [27] Rutishauser, B. F. Muehlenfeld, C. Wamke, G. and Watson, T. 2016. **Factors Affecting Sterile Filtration of Sodium-Carboxymethylcellulose-Based Solutions.** [Online]. Available : <http://www.bioprocessintl.com/analytical-downstream-development/factors-affecting-sterile-filtration-of-sodium-carboxymethylcellulose-based-solutions/>.
- [28] Anonymous. 2561. เส้นใย (Fiber). [Online]. Available : https://www.baanjomyut.com/library_2/extension-4/fiber/
- [29] Anonymous. 2555. เส้นใยสังเคราะห์ (Synthetic). [Online]. Available : https://www.ruedee.com/th/fabric/synthetic_fibers/.
- [30] Anonymous. 2559. เส้นไหมดิบ. [Online]. Available : <http://www.simplesilk.com/-product/1412204/เส้นไหมดิบ.html>.
- [31] Anonymous. 2555. เส้นใยจากธรรมชาติ. [Online]. Available : https://www.ruedee.com/th/fabric/natural_fibers/
- [32] Anonymous. 2018. 3D Printer Metallic Filament, 40% of Metal Content Filament - Copper / Brass / Bronze / Red Copper / Aluminum. [Online]. Available : <https://www.aliexpress.com/item/3D-Printer-Metallic-Filament-40-of-Metal-Content-Filament-Copper-Brass-Bronze-Red-Copper-Aluminum-1/32631570647.html>.
- [33] พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์ และ นิธิยา รัตนานนท์. 2561. Cellulose เซลลูโลส. [Online]. Available : <http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/0612/cellulose-เซลลูโลส>.
- [34] รุ่งทิพย์ ลุยเลา ภาควิชาคหกรรมศาสตร์ คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 2561. ผ้าไม่ทอจากใยธรรมชาติ : สืบประวัติ. [Online]. Available : <http://www.thaitextile.org/index.php/blog/2016/11/nonwoven5>.
- [35] สุปรานี แก้วภิรมย์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา และ ศิริเดช บุญแสง ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

2557. โครงการ คอมโพสิตรักษ์สิ่งแวดล้อมจากพอลิแลคติกแอซิดและเส้นใยสับปะรด Green Compo-site from Poly(lactic acid) and Pineapple Leave Fiber. [Online]. Available : http://-digital_collect.lib.buu.ac.th/dcims/files//2559_065.
- [36] Anonymous. 2561. นวัตกรรมเส้นใยรักษ์โลก : เส้นใยสับปะรด (Pineapple fibers). [Online]. Available : <https://sites.google.com/site/mju574/nwatkrrm-thangkar-kestr/-nwatkrrm-senyi-cak-sabpard/krabwnkar-phlit-senyi-sabpard>.
- [37] โครงการพัฒนาฐานข้อมูลความปลอดภัยของวัสดุนาโนสถานวิจัยเพื่อความเป็นเลิศทางวิชาการด้านวิจัยและนวัตกรรมเพื่อสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร. 2561. ลักษณะสมบัติเฉพาะ ซิลิกาอนไดออกไซด์ (SiO₂). [Online]. Available : http://web.eng.nu.ac.th/eng-2012/cei/nanodatabase/info2.php?cat_id=5&p_id=167.
- [38] Anonymous. 2561. ซิลิกา (silica/SiO₂) และประโยชน์ซิลิกา. [Online]. Available : <http://www.siamchemi.com/ซิลิกา/>
- [39] Anonymous. 2018. Fumed Silica Powder (SiO₂). [Online]. Available : <https://www.reade.com/products/fumed-silica-powder-sio2>.
- [40] Nakahata, M. Takashima, Y. Yamaguchi, H. and Harada, A. 2011. "Redox-responsive self-healing materials formed from host-guest polymers." *Nature communications*. 2(511).
- [41] Tamesue, S. Takashima, Y. Yamaguchi, H. Shinkai, S. and Harada, A. 2010. "Photoswitchable supramolecular hydrogels formed by cyclodextrins and azobenzene polymers." *Angewandte Chemie International Edition*. 49(41): 7461-7464.
- [42] Zhao, Y-L. and Stoddart, J F. 2009. "Azobenzene-based light-responsive hydrogel system." *Langmuir*. 25(15): 8442-8446.
- [43] Hetzer, M. Fleischmann, C. Schmidt, B V. Barner-Kowollik, C. and Ritter, H. 2013. "Visual recognition of supramolecular graft polymer formation via phenolphthalein-cyclodextrin association." *Polymer*. 54(19): 5141-5147.
- [44] Jia, Y-G. and Zhu, X. 2014. "Self-healing supramolecular hydrogel made of polymers bearing cholic acid and β -cyclodextrin pendants." *Chemistry of Materials*. 27(1): 387-393.
- [45] Li, G. Wu, J. Wang, B. Yan, S. Zhang, K. Ding, J. and Yin, J. 2015. "Self-healing supramolecular self-assembled hydrogels based on poly (L-glutamic acid)." *Biomacromolecules*. 16(11): 3508-3518.

- [46] Zheng, W J. Gao, J. Wei, Z. Zhou, J. and Chen, Y M. 2015. "Facile fabrication of self-healing carboxymethyl cellulose hydrogels." *European Polymer Journal*. 72(514-522

สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินงานโครงการวิจัย

หมวดค่าใช้จ่าย	งบประมาณรวมทั้งโครงการ (บาท)	ค่าใช้จ่าย (บาท)	คงเหลือ (บาท)
งบดำเนินงาน			
ค่าจ้างชั่วคราว	90,000	90,000	-
ค่าใช้จ่าย	90,000	88,900	1,100
ค่าวัสดุ	120,000	121,157.18	(-1157.18)
รวม	300,000	42,145.90	(-57.18)

ประวัติคณะผู้วิจัย

1. นายภัทราวุธ มนต์วิเศษ

Mr.Pathavuth Monvisade

ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์

หน่วยงานและสถานที่อยู่ที่ติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์ (e-mail)

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) กรุงเทพฯ 10520 โทรศัพท์ 0-2329-8000 ต่อ 341 โทรสาร 0-2329-8428

Email address: pathavuth.mo@kmitl.ac.th

ประวัติการศึกษา

ปีการศึกษา	วุฒิ	สาขาวิชา	สถาบัน	ประเทศ
2534-2538	วท.บ.	เคมีอุตสาหกรรม	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง	ไทย
2539-2540	M.Sc.	Polymer Science and Technology	The University of Manchester	อังกฤษ
2540-2543	Ph.D.	Polymer Chemistry	The University of Manchester	อังกฤษ

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ สาขาวิทยาศาสตร์เคมีและเภสัช ประกอบด้วย กลุ่มวิชาเคมี เภสัช ฯลฯ

ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละผลงานวิจัย

1 ชื่อโครงการวิจัย “การพัฒนาการวัดไม้ปราศจากฟอร์มัลดีไฮด์ชนิดทนความชื้นจากน้ำมันชักแห้งธรรมชาติ”
ทุนวิจัยมหบัณฑิต สกว. สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 2551

สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย

การวิจัยลุล่วงแล้วประมาณร้อยละ เสร็จสมบูรณ์

2 ชื่อโครงการวิจัย “การพัฒนาการวัดไม้ชนิดปราศจากฟอร์มัลดีไฮด์จากพอลิไวนิลอัลกอฮอล์และน้ำมันทั้ง”
ทุนวิจัย งบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปี 2553 ประเภทงานวิจัยเชิงบูรณาการและพาณิชย์

สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย

การวิจัยลุล่วงแล้วประมาณร้อยละ เสร็จสมบูรณ์

3 ชื่อโครงการวิจัย “การวัดไม้ไร้สารฟอร์มัลดีไฮด์จากพอลิไวนิลอัลกอฮอล์กับน้ำมันชักแห้งธรรมชาติสำหรับงานแผ่นพาร์ทิเคิล”

ทุนวิจัยมหาบัณฑิต สกว สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ภายใต้การเชื่อมโยงภาคการผลิตกับงานวิจัย ทุน
สกว-อุตสาหกรรม (MAG Window I) ปี 2553

สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย

การวิจัยคล่องตัวแล้วประมาณร้อยละ เสร็จสมบูรณ์

4 ชื่อโครงการวิจัย “การเตรียมและสมบัติการดูดซับน้ำของไฮโดรเจลจากโซเดียมคาร์บอกซิเมทิลเซลลูโลส/กัวร์
กัม/โซเดียมอัลจิเนต”

งบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปี 2555 ประเภทงานวิจัย ทุนส่งเสริมงานวิจัย

สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย

การวิจัยคล่องตัวแล้วประมาณร้อยละ เสร็จสมบูรณ์

5 ชื่อโครงการวิจัย “การปรับปรุงสมบัติการต้านทานน้ำของแผ่นพาร์ทิเคิลที่ใช้กาวไร้สารฟอร์มัลดีไฮด์ด้วยน้ำ
ยางพารา”

โครงการวิจัยขนาดกลางเรื่องยางพารา (Medium-size Project on Rubber; MPR) สกว-อุตสาหกรรม 1 สิงหาคม
2555 ถึง 31 กรกฎาคม 2556

สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย

การวิจัยคล่องตัวแล้วประมาณร้อยละ เสร็จสมบูรณ์

6 ชื่อโครงการวิจัย “การศึกษาสมบัติการด้านเชื้อแบคทีเรียของไฮโดรเจลจากอัลจิเนตและกัวร์กัมปรับปรุงด้วย
ซิลเวอร์”

งบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปี 2557 ประเภทงานวิจัย ทุนส่งเสริมงานวิจัย

สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย

การวิจัยคล่องตัวแล้วประมาณร้อยละ เสร็จสมบูรณ์

7 ชื่อโครงการวิจัย “การพัฒนาหมึกพิมพ์สกรีนเชื่อน้ำสำหรับการพิมพ์ซิลค์สกรีน”

งบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปี 2557 ประเภทงานวิจัยเชิงบูรณาการและพาณิชย์

สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย

การวิจัยคล่องตัวแล้วประมาณร้อยละ เสร็จสมบูรณ์

8 ชื่อโครงการวิจัย “การพัฒนาสีพลาสติกขอลจาก EVA สำหรับงานพิมพ์สกรีน”

งบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปี 2558 ประเภทงานวิจัย ทุนส่งเสริมงานวิจัย

สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย

การวิจัยคล่องตัวแล้วประมาณร้อยละ เสร็จสมบูรณ์

9 ชื่อโครงการวิจัย “การพัฒนาไฮโดรเจลบีตจากโคโตซานและกัมแซนแทน”

งบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปี 2559 ประเภทงานวิจัย ทูลส่งเสริมงานวิจัย
สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย
การวิจัยคล่องตัวแล้วประมาณร้อยละ เสร็จสมบูรณ์

7.6 ชื่อโครงการวิจัย “การพัฒนาฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ปรับปรุงด้วยกรดโอเลอิกกับยางธรรมชาติ”

งบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปี 2559 ประเภทงานวิจัย ทูลส่งเสริมงานวิจัย
สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย
การวิจัยคล่องตัวแล้วประมาณร้อยละ เสร็จสมบูรณ์

10 ชื่อโครงการวิจัย “โครงการพัฒนาผลิตภัณฑ์พลาสติกด้วยพอลิเมอร์ชีวภาพ”

ทุน อุตสาหกรรมพัฒนามูลนิธิ สถาบันพลาสติก

สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย
การวิจัยคล่องตัวแล้วประมาณร้อยละ เสร็จสมบูรณ์

11 ชื่อโครงการวิจัย “การพัฒนาวัสดุรองพื้นในงานสีฝุ่นพร้อมใช้”

ทุน ทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2560 ประเภททุนส่งเสริมนักวิจัย คณะ
วิทยาศาสตร์ สจล

สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย
การวิจัยคล่องตัวแล้วประมาณร้อยละ 100

12 ชื่อโครงการวิจัย “การศึกษาสมบัติการต้านทานน้ำของฟิล์มจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ปรับปรุงด้วยกรดโอเล
อิก และน้ำมันละหุ่ง เชื่อมโยงด้วยระบบฉายแสง”

ทุน ทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2560 ประเภททุนส่งเสริมนักวิจัย คณะ
วิทยาศาสตร์ สจล

สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย
การวิจัยคล่องตัวแล้วประมาณร้อยละ 100

13 ชื่อโครงการวิจัย “โครงการการพัฒนาวัสดุเฉพาะที่มีแร่ธาตุอุดมสมบูรณ์จากพอลิเมอร์ชีวภาพ”

ทุน อุตสาหกรรมพัฒนามูลนิธิ สถาบันพลาสติก

สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย
การวิจัยคล่องตัวแล้วประมาณร้อยละ 100

14 ชื่อโครงการวิจัย “โครงการสารดูดซับสีย้อมระหว่างไคโตซานคัดแปรกับมอนต์มอริลโลไนต์และเหล็ก
ออกไซด์สำหรับการบำบัดน้ำ”

ทุน อุตสาหกรรมพัฒนามูลนิธิ สถาบันพลาสติก

สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย
 การวิจัยลู่แล้วประมาณร้อยละ 100

ผลงานวิจัยตีพิมพ์วารสารนานาชาติ (ฐานข้อมูล SCOPUS หรือ ISI)

1. Monvisade P., Hodge P., Ruddick C.L., 1999. Synthesis of soluble combinatorial libraries of crown ether-ester analogues via the cyclodepolymerisation of linear polyester. *Chem.Commun.* 1987-1988.
2. Hodge P., Monvisade P., Owen G.J., Heatley F., Pang Y., 2000. ¹H-NMR spectroscopic studies of the structures of a series of pseudopolyrotaxanes formed by “threading”. *New J.Chem.* 24, 703-709.
3. Hodge P., Monvisade P., Morris G.A., Preece I., 2001. A novel nuclear magnetic resonance spectroscopy method for screening small soluble compound libraries. *Chem.Commun.* 239-240.
4. Siriphannon, P., Monvisade, P., Jinawath, S., and Hemachandra, K., 2007. Preparation and Characterization of Hydroxyapatite/Poly(ethylene glutarate) Biomaterials, *J.Biomed. Mater.Res.Part A.* 81, 381-391.
5. Monvisade P., Loungvanidprapa P., 2007. Synthesis of Poly(ethylene adipate) and Poly(ethylene adipate-co-terephthalate) via Ring-opening Polymerization. *Eur.Polym.J.* 43, 3408-3414.
6. Monvisade P., Siriphannon P., Jermungnern R., Rattanabodee S., 2007. Preparation of hydroxyapatite/poly(methyl methacrylate) and calcium silicate/poly(methyl methacrylate) interpenetrating hybrid composites. *J.Mater.Sci.Mater.Med.* 18, 1955-1959.
7. Monvisade P., Loungvanidprapa P., 2008. Synthesis of Poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) via Ring-opening Polymerization of Their Cyclic Oligomers. *J.Polym.Res.* 15, 381-387.
8. Siriphannon P., Monvisade P., 2008. Preparation and Characterization of Hydroxyapatite/Poly(ethylene adipate) Hybrid Composites. *J.Biomater.Sci-Polym.E.* 19, 925-936.
9. Siriphannon P., Monvisade P., 2009. Poly(ethylene terephthalate)/Hydroxyapatite Biomaterials : Preparation, Characterization and In vitro Bioactivity. *J.Biomed.Mater.Res.Part A.* 88, 464-469.
10. Monvisade, P., Siriphannon, P., 2009. Chitosan Intercalated Montmorillonite: Preparation, Characterization and Basic Dye Adsorption. *Appl. Clay Sci.* 42, 427-431.
11. Monvisade P., Siriphannon P., and Tapcharoen W., 2009. Effect of Ring-opening Polymerization Condition on Characteristic and Mechanical Properties of Hydroxyapatite/Poly(ethylene glutarate) Biomaterials. *J.Biomed.Mater.Res.Part A.* 90, 656-663.

12. Sirapanichart S., Khouchaf L., Siriphannon P., Monvisade P., Louarn G. and Elouadi B. Chemical and Dielectric Study of PMMA/Montmorillonite Nano-Composite Films. FERROELECTRIC; 2010; 402 47-54.
13. Sirapanichart S., Monvisade P., Siriphannon P., and Nukeaw J., Poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate)/Organophosphate-modified Montmorillonite Composites. Iranian Polymer Journal 2011; 20(10) 803-811.
14. Pannasri P., Siriphannon P., Monvisade P. and Nookaew J., Hydrothermal growth of ZnO nanostructures from nano-ZnO seeded in P(MMA-co-BA) matrix. J.Polym.Res.; 2011 ; 18(6) 2245-2254.
15. Suebwongnat S., Jianprasert A., Siriphannon P. and Monvisade P., Calcium silicate/Poly(ethylene terephthalate) Biomaterials via Ring-opening Polymerization J.Polym.Res.; 2012 ; 19(10) 9985 DOI 10.1007/s10965-012-9985-3.
16. Siriphannon P. and Monvisade P., In situ ring-opening polymerization of hydroxyapatite/poly(ethylene adipate)-co-(ethylene terephthalate) biomimetic composites. Bulletin of Materials Science; 2013; 36(1), February, 121-128.
17. Kaemkit C., Monvisade P., Siriphannon P. and Nukeaw J., Water-Soluble Chitosan Intercalated Montmorillonite Nanocomposites for Removal of Basic Blue 66 and Basic Yellow 1 from Aqueous Solution. J. APPL. POLYM. SCI. 2013; 128(1) 879-887.
18. Suebwongnat S., Monvisade P. and Siriphannon P., Mechanical properties and bioactivity of calcium silicate/poly(ethylene terephthalate-co-caprolactone) composites. Materials Research Innovations 2013 VOL 17 SUPPL 2 118-123.
19. Treenate P., Monvisade P. and Yamaguchi M., Development of Hydroxyethylacryl Chitosan/Alginate Hydrogel Films for Biomedical Applications, J.Polym.Res. 2014 21: 601 DOI 10.1007/s10965-014-0601-6.
20. Treenate P., Monvisade P. and Yamaguchi M., The Effect of Glycerol/Water and Sorbitol/Water on the Plasticization of Hydroxyethylacryl Chitosan/Sodium Alginate Films, MATEC Web of Conferences, Volume 30, 4 November 2015, Article number 02006.
21. Jianprasert A., Monvisade P. and Yamaguchi M., Combination of Tung oil and Natural Rubber Latex in PVA as Water Based Coatings for Paperboard Application, MATEC Web of Conferences, Volume 30, 4 November 2015, Article number 03010.

22. Jianprasert, A., Monvisade, P., and Yamaguchi, M., Surface improvement on water and oil affinities and absorption rate of PVA/Tung oil-coated paperboard and fiberboard, *Journal of Coatings Technology Research*, 2016 13: 345-354.
23. Jianprasert A., Monvisade P. and Yamaguchi M., Study on Crosslinked Structure and Thermal Properties of Polymer Networks Based on Tung Oil and PVA with Different Catalytic Systems, *Macromolecular Symposia* 2017, 372, 108-114.
24. Treenate P. and Monvisade P., Crosslinker Effects on Properties of Hydroxyethylacryl Chitosan/Sodium Alginate Hydrogel Films, *Macromolecular Symposia* 2017, 372, 147-153.
25. Treenate P. and Monvisade P., In vitro drug release profiles of pH-sensitive hydroxyethylacryl chitosan/sodium alginate hydrogels using paracetamol as a soluble model drug, *Journal: International Journal of Biological Macromolecules* 2017, 99: 71-78.