



การเตรียมและวิเคราะห์พอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิลสำหรับ  
ประยุกต์ใช้ทางชีวการแพทย์

Preparation and Characterization of Polyurethane from Hydroxyl  
Terminated Natural Rubber for Biomedical Applications

บุญภพ ไชยศรีขวัญ

Boonphop Chaisrikhwun

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยียาง

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for  
the Degree of Master of Rubber Technology

Prince of Songkla University

2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



การเตรียมและวิเคราะห์พอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิลสำหรับ  
ประยุกต์ใช้ทางชีวการแพทย์

Preparation and Characterization of Polyurethane from Hydroxyl  
Terminated Natural Rubber for Biomedical Applications

บุญภพ ไชยศรีขวัญ

Boonphop Chaisrikhwun

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยียาง

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for  
the Degree of Master of Rubber Technology

Prince of Songkla University

2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การเตรียมและวิเคราะห์พอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิล  
สำหรับประยุกต์ใช้ทางชีวการแพทย์

ผู้เขียน นายบุญภพ ไชยศรีขวัญ

สาขาวิชา เทคโนโลยียาง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....  
(ดร. เอกสิทธิ์ อนันต์เจริญวงศ์)

.....ประธานกรรมการ  
(ดร. สกฤรัตน์ พิชัยยุทธ์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

.....กรรมการ  
(ดร. เอกสิทธิ์ อนันต์เจริญวงศ์)

.....  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฐธิดา รักกะเปา)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรณรัตน์ เชื่องชยะพันธุ์)

.....  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรณรัตน์ เชื่องชยะพันธุ์)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฐธิดา รักกะเปา)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประชิต สระโม่หี)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็น  
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยียาง

.....  
(ศาสตราจารย์ ดร. ดำรงค์ดี ฟ่างรุ่งแสง)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ .....

(ดร. เอกสิทธิ์ อนันต์เจริญวงศ์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลงชื่อ .....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณิชฐิตา รักกะเปา)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ลงชื่อ .....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรณรัตน์ เชื่องชยะพันธุ์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ลงชื่อ .....

(นายบุญภาพ ไชยศรีขวัญ)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ  
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ .....

(นายบุญภพ ไชยศรีขวัญ)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและวิเคราะห์พอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิลสำหรับประยุกต์ใช้ทางชีวการแพทย์
ผู้เขียน	นายบุญภพ ไชยศรีขวัญ
สาขาวิชา	เทคโนโลยียาง
ปีการศึกษา	2561

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยชิ้นนี้มุ่งศึกษาการเตรียมและวิเคราะห์ยางธรรมชาติที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิล (Hydroxyl Terminated Natural Rubber, HTNR) ซึ่งเป็นวัสดุหมุนเวียนและมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เบื้องต้นนำหน้าหมุ่เลกุลที่เหมาะสมของยาง HTNR ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนจากยาง HTNR (PU-HTNR) ศึกษาโดยการทดลองแปรนำหน้าหมุ่เลกุลของพอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene Glycol, PEG) เป็นแม่แบบในส่วนไดออล และศึกษาผลของการแปรนำหน้าหมุ่เลกุล PEG เท่ากับ 200, 600 และ 2000 กรัมต่อโมล ต่อสมบัติของพอลิยูรีเทนจาก PEG (PU-PEG) ซึ่งผลการทดลองพบว่า แผ่นฟิล์ม PU-PEG ที่สังเคราะห์จาก PEG<sub>600</sub> (หน่วยซ้ำประมาณ 14 หน่วย) ให้แผ่นฟิล์มที่มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดที่ดีกว่าการใช้ PEG ความยาวสายโซ่อื่นๆ ดังนั้นจึงได้สังเคราะห์ยาง HTNR ให้มีจำนวนหน่วยซ้ำเท่ากับ 14 หน่วย (1000 กรัมต่อโมล) และทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซยานาตชนิดอะลิฟาติก คือ 4,4'-เมทิลีนไดไซโคลเฮกซิลไดไอโซไซยานาต (4,4'-Methylene Dicyclohexyl Diisocyanate, H<sub>12</sub>MDI) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ PU-HTNR รวมถึงใช้ 1,4'-บิวเทนไดออล (1,4'-Butanediol, BDO) เป็นตัวขยายสายโซ่เพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลให้กับ PU-HTNR และกำหนดสัดส่วนโดยโมลระหว่าง H<sub>12</sub>MDI : HTNR : BDO เท่ากับ 1.05:0.50:0.50 โดยมุ่งเน้นการสังเคราะห์แผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนเพื่อประยุกต์ใช้ทางด้านชีวการแพทย์ ดังนั้นจึงต้องปรับปรุงฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์ของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR คอมโพสิต โดยการเติมสารตัวเติมยับยั้งจุลินทรีย์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ นาโนไทเทเนียม (Titanium Nanoparticles, TiO<sub>2</sub>) นาโนซิลเวอร์ (Silver Nanoparticles, AgNPs) และ กรดเบนโซอิก (Benzoic acid, BA) ที่ปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์ และศึกษาผลของสารยับยั้งแบคทีเรียต่อสมบัติเชิงกล ลักษณะพื้นฐานวิทยา และสมบัติเชิงความร้อน รวมถึงฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์ของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR คอมโพสิต ผลการทดลองพบว่าแผ่นฟิล์ม PU-HTNR-BA คอมโพสิต ให้ความโปร่งใสและสมบัติเชิงกลที่ดี (ความต้านทานต่อแรงดึงเท่ากับ 12 MPa และ ระยะยืด ณ จุดขาด เท่ากับ 278 เปอร์เซ็นต์) รวมถึงมีฤทธิ์ในการยับยั้งแบคทีเรียที่ดี และยังเป็นตัวเลือกที่เหมาะสมที่สุดในการทดสอบสำหรับประยุกต์ใช้งานด้านชีวการแพทย์

คำสำคัญ: พอลิยูรีเทน การประยุกต์ใช้ทางชีวการแพทย์ ยางธรรมชาติหมู่ปลายไฮดรอกซิล

**Thesis Title** Preparation and Characterization of Polyurethane from Hydroxyl Terminated Natural Rubber for Biomedical Applications  
**Author** Mr. Boonphop Chaisrihwun  
**Major Program** Rubber Technology  
**Academic Year** 2018

### ABSTRACT

This research focused on preparation and characterization of the renewable and ecofriendly hydroxyl terminated natural rubber (HTNR). The appropriate molecular weight of HTNR for synthesis of HTNR based polyurethane (PU-HTNR) was preliminarily studied by testing different molecular weight polyethylene glycols (PEG) as models of diol molecules. The effect of the PEG molecular weight (about 200, 600, or 2000 g/mol) on the properties of PEG based polyurethane (PU-PEG) was studied. The results show that, among the cases tested, the PU-PEG film synthesized from PEG600 (about 14 repeating units) provided films with good tensile strength and elongation at break. Therefore, HTNR was synthesized with about 14 repeating units (600 g/mol) and aliphatic diisocyanate (4,4'-Methylene dicyclohexyl diisocyanate, H<sub>12</sub>MDI) were used as the monomers in the synthesis of HTNR based polyurethane (PU-HTNR). Also, 1,4-butanediol (BDO) was used as the chain extender to improve the mechanical properties of the PU-HTNR. The molar proportions (H<sub>12</sub>MDI : HTNR : BDO) were controlled at (1.05 : 0.50 : 0.50). The synthesized PU-HTNR films were intended for biomedical applications, therefore the antimicrobial activity of the PU-HTNR films had to be improved by adding 0.5 wt% of three alternative antimicrobial substances: silver nanoparticles (AgNPs), titanium nanoparticles (TiO<sub>2</sub>), and benzoic acid (BA). The effects of the antimicrobial substances on the mechanical, morphological, and thermal properties as well as on the antimicrobial activity against both gram-positive and gram-negative bacteria of the PU-HTNR composite films were studied and are reported. The results show that the PU-HTNR-BA composite film provides good transparency and good tensile strength properties (12 MPa and 278%) as well as good antimicrobial activity, and appears to be the most suitable among the choices tested for biomedical applications.

---

**Keyword:** Polyurethane, Biomedical application, Hydroxyl terminated natural rubber

## กิตติกรรมประกาศ

ผลงานวิจัยเรื่อง “การเตรียมและวิเคราะห์พอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิลสำหรับประยุกต์ใช้ทางชีวการแพทย์” เสร็จสมบูรณ์ได้ด้วยการสนับสนุนจากทุนวิจัยงบประมาณแผ่นดินของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ รหัสโครงการ SIT590171d ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ ประจำปีงบประมาณ 2559 จากบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ และทุนสนับสนุนค่าธรรมเนียมการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาที่เน้นการศึกษาวิจัย ประจำปีการศึกษา 2558 รวมถึงห้องปฏิบัติการทดลองทางเทคโนโลยีจากมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยการให้ความช่วยเหลือแนะนำจากอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร. เอกสิทธิ์ อนันต์เจริญวงศ์ ทำให้ผู้เขียนได้หัวข้อในการทำวิทยานิพนธ์ และข้อมูลที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิจัยตลอดมา ความกรุณาและความเมตตาจาก ผศ.ดร. ณัฐธิดา รักกะเปา ซึ่งเป็นที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ที่คอยแก้ไขข้อบกพร่อง โดยเฉพาะการวางเค้าโครง แนวทางการเขียนเนื้อหาและบทวิเคราะห์ ทั้งยังสละเวลาอันมีค่าตรวจสอบความถูกต้องของงานผู้เขียน อีกทั้งให้กำลังใจ ให้ความช่วยเหลือตลอดการทำโครงการวิจัยนี้ และขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร. วรณรัตน์ เชื่องชยะพันธุ์ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำ ข้อคิดเห็น ตรวจสอบข้อบกพร่องของงานตลอดระยะเวลาของการทำวิจัย ซึ่งอาจารย์ทุกท่านได้ผลักดันในทุกๆ ขั้นตอนจนกระทั่งโครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงสมบูรณ์ และที่สำคัญคือกำลังใจจากอาจารย์ทุกท่าน ที่อยู่เบื้องหลังของความสำเร็จ ผู้เขียนจึงขอกราบขอบพระคุณท่านอาจารย์ไว้ ณ โอกาสนี้

และที่ขาดไม่ได้คือขอขอบพระคุณ คุณพ่อและคุณแม่ พี่สาว และทุกคนในครอบครัว ที่ให้การสนับสนุนด้านการศึกษาแก่ผู้เขียนมาตั้งแต่เยาว์ ให้ความรัก ความเข้าใจ และเป็นกำลังใจสำคัญที่ช่วยให้ผู้เขียนก้าวผ่านปัญหาและอุปสรรคจนสำเร็จลุล่วง ขอขอบคุณเกษราที่คอยเข้าใจและอยู่เคียงข้างกันตลอด อีกทั้งมิตรภาพจาก หัสฤทัย ภัทรวดี อภิญญา และ ปรีชา เพื่อนที่ใจดี เอื้อเฟื้อคอยสนับสนุน ตลอดจนหวังดีต่อกันเสมอมา ขอขอบคุณพี่ณัฐพล โชโลม่อน และ ไชรัส ที่คอยอยู่ช่วยในการทำวิจัยตลอดทุกช่วงเวลา ขอขอบคุณพี่สายฝน พี่ศุภกฤต พี่วิภาวดี พี่สุรเดช และพี่เยี่ยมพล ที่คอยเป็นเบื้องหลังของการทำวิจัยครั้งนี้ ที่สำคัญขอขอบคุณ น้องมัชชาและน้องสุธาทิพย์ สำหรับทีมประสิทธิภาพ และพี่ๆ น้องๆ สาขาเทคโนโลยีในทุกท่าน พี่นักวิทย์คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม รวมถึงผู้ที่มีส่วนเกี่ยวข้องของความสำเร็จที่ไม่ได้กล่าวถึงมา ณ ที่นี้ด้วย

ผู้เขียนขอขอบคุณเจ้าของผลงานทุกท่าน ที่ได้นำมาอ้างอิงไว้ในรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์นี้ และหวังเป็นอย่างยิ่งว่ารายงานวิจัยฉบับนี้ จะเป็นประโยชน์แก่ผู้สนใจ และหากมีข้อเสนอแนะเพื่อการพัฒนาและปรับปรุง ผู้เขียนยินดีรับฟังและจะเป็นเกียรติอย่างยิ่ง เพื่อการปรับปรุง แก้ไข หรือเปลี่ยนแปลง พัฒนา เพื่อให้เกิดประโยชน์แก่ผู้สนใจ

คุณค่าและประโยชน์อันพึงมีจากการศึกษาวิจัยนี้ ผู้วิจัยขอน้อมบูชาพระคุณคุณพ่อคุณแม่และบูรพาจารย์ทุกท่าน ที่ได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ และให้ความเมตตาแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด พี่สาว และครอบครัว สำหรับกำลังใจสำคัญ ที่ทำให้การศึกษาวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

บุญภาพ ไชยศรีขวัญ



## สารบัญ

บทคัดย่อ.....	(5)
ABSTRACT .....	(6)
กิตติกรรมประกาศ.....	(7)
สารบัญ.....	(8)
รายการตาราง .....	(9)
รายการภาพประกอบ .....	(10)
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	4
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
1.4 ขอบเขตงานวิจัย .....	5
บทที่ 2 เอกสารและการทบทวนวรรณกรรม .....	6
2.1 พอลิยูรีเทน .....	6
2.1.1 ประวัติของพอลิยูรีเทน.....	6
2.2 วัตถุประสงค์ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน .....	7
2.3 วิธีการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน.....	15
2.4 สมบัติของพอลิยูรีเทน .....	18
2.6 การดัดแปรทางธรรมชาติเพื่อสังเคราะห์พอลิยูรีเทน .....	21
2.6 พอลิยูรีเทนและการใช้งานร่วมกับสารยับยั้งจุลินทรีย์ .....	25
2.7 พอลิยูรีเทนสำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นแผ่นฟิล์มปิดแผล .....	28
บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี.....	32
3.1 วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี .....	32
3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ยางไฮดรอกซิลจากยางธรรมชาติ .....	34
3.3 สังเคราะห์พอลิยูรีเทนและพอลิยูรีเทนนาโนคอมโพสิต .....	37
3.4 เครื่องมือและวิธีการใช้ในการทดสอบ.....	42
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล .....	45
4.1 ผลและการอภิปรายผลการทดลอง .....	45
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	72
สรุปผลการวิจัย.....	72
ข้อเสนอแนะ .....	73
บรรณานุกรม.....	74
ภาคผนวก.....	86
ประวัติผู้เขียน.....	102

## รายการตาราง

ตารางที่ 1	แสดงถึงความต้องการบริโภคพอลิยูรีเทนเพื่อทำผลิตภัณฑ์ต่างๆ .....	6
ตารางที่ 2	แสดงโครงสร้างของไดไอโซไซยานาตที่นิยมใช้สังเคราะห์พอลิยูรีเทน .....	9
ตารางที่ 3	โครงสร้างพอลิเอสเทอร์นิยมใช้เป็นพอลิยูรีเทนที่ย่อยสลายได้ .....	11
ตารางที่ 4	พอลิอีเทอร์ทั่วไปที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน .....	12
ตารางที่ 5	โครงสร้างพอลิออลจากโคพอลิเมอร์แบบกลุ่ม 3 ชนิดที่ใช้สังเคราะห์พอลิยูรีเทน .....	13
ตารางที่ 6	โครงสร้างตัวขยายสายโซ่ที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน .....	14
ตารางที่ 7	แรงยึดเหนี่ยวแต่ละหมู่ฟังก์ชันในพอลิยูรีเทน .....	19
ตารางที่ 8	เปรียบเทียบ $T_g$ ของพอลิยูรีเทนที่มีความยาวสายโซ่ไกลคอล ( $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ ) และไอโซไซยานาตต่างกัน .....	20
ตารางที่ 9	อุณหภูมิการหลอมผลึก ( $T_m$ ) ของ 1, 4-Butylene Glycol ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน โดยมีจำนวนหน่วยซ้ำแตกต่างกัน .....	21
ตารางที่ 10	สูตรการสังเคราะห์ PU-PEG โดยใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 200 (สังเคราะห์ 15 กรัม) .....	38
ตารางที่ 11	สูตรการสังเคราะห์ PU-PEG โดยใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 600 (สังเคราะห์ 15 กรัม) .....	39
ตารางที่ 12	สูตรการสังเคราะห์ PU-PEG โดยใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 2000 (สังเคราะห์ 15 กรัม) .....	39
ตารางที่ 13	สูตรการสังเคราะห์แผ่นฟิล์ม PU-HTNR โดยใช้ไดไอโซไซยานาตที่อัตราส่วน 0.85 .....	40
ตารางที่ 14	สูตรการสังเคราะห์แผ่นฟิล์ม PU-HTNR โดยใช้ไดไอโซไซยานาตที่อัตราส่วน 1.05 .....	40
ตารางที่ 15	สูตรการสังเคราะห์แผ่นฟิล์ม PU-HTNR โดยใช้ไดไอโซไซยานาตที่อัตราส่วน 1.25 .....	41
ตารางที่ 16	แสดงเลขคลื่นซึ่งสอดคล้องกับแถบการสั่นที่สัมพันธ์กับหมู่ยูรีเทนและอีเทอร์ ทั้งในกรณีเกิดและไม่เกิดพันธะไฮโดรเจน จาก FTIR สเปกตรัมของแผ่นฟิล์ม PU-PEG <sub>200</sub> , PU-PEG <sub>600</sub> , และ PU-PEG <sub>2000</sub> .....	48
ตารางที่ 17	ตารางแสดงจำนวนหน่วยซ้ำของ PEG ที่สอดคล้องกับยาง HTNR .....	54
ตารางที่ 18	รูปแผ่นฟิล์ม PU-HTNR จากการแปรสัดส่วนไดไอโซไซยานาตที่ 0.85, 1.05 และ 1.25 ตามลำดับ .....	60

## รายการภาพประกอบ

รูปที่ 1 หน่วยร่วมของหมู่ฟังก์ชันภายในโครงสร้างพอลิยูรีเทน (หมู่ยูรีเทนและหมู่ยูเรีย) .....	7
รูปที่ 2 ปฏิกิริยาระหว่างยูรีเทนกับไอโซไซยานต (a) และยูเรียกับยูรีเทน (b).....	16
รูปที่ 3 วิธีการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนแบบ 1 ชั้น.....	17
รูปที่ 4 ขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนและพอลิยูรีเทนยูเรียแบบ 2 ชั้น .....	18
รูปที่ 5 อันตรกิริยาระหว่างสายโซ่พอลิยูรีเทนที่เกิดขึ้นได้ผ่านพันธะไฮโดรเจน .....	19
รูปที่ 6 โครงสร้างทางเคมีของ TLNR .....	22
รูปที่ 7 กระบวนการสังเคราะห์ยางไฮดรอกซิลจากยางธรรมชาติ .....	22
รูปที่ 8 กลไกการสังเคราะห์ยาง ENR โดยใช้กรดกรดเปอร์ฟอร์มิก.....	23
รูปที่ 9 กลไกการสังเคราะห์ยางคาร์บอนิลโดยใช้กรดเพอร์ไออิก .....	24
รูปที่ 10 กลไกปฏิกิริยาของการเปลี่ยนหมู่แอลดีไฮด์เป็นหมู่แอลกอฮอล์โดยโซเดียมโบโรไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์.....	24
รูปที่ 11 กลไกการยับยั้งจุลินทรีย์ของ AgNPs.....	26
รูปที่ 12 โมเลกุลของกรดอ่อน (HA) สามารถแพร่อย่างอิสระผ่านชั้นเยื่อหุ้มเซลล์ และแตกตัวเป็นประจุลบ (A <sup>-</sup> ) และ โปรตอน (H <sup>+</sup> ) อยู่ภายในเซลล์ โปรตอนที่อยู่ในไซโทพลาสซึมจะถูกนำออกภายนอกเซลล์โดย Membrane-bound H <sup>+</sup> -ATPase .....	28
รูปที่ 13 แผนฟิล์มปิดแผลทางการค้าแบบเยื่อเลือกผ่านซื้อจาก 3M Health Care, Saint Paul, MN สำหรับใช้ป้องกันผิวหนังและบริเวณที่เป็นแผล .....	31
รูปที่ 14 แผนภาพแสดงการสังเคราะห์ HTNR ตลอดจนพอลิยูรีเทนจาก PEG และ HTNR.....	35
รูปที่ 15 แผนภาพปฏิกิริยาและโครงสร้างของ PU-PEG.....	46
รูปที่ 16 สเปกตรัม FTIR (a) N—H (b) C=O และ (c) C—O—C ในแผ่นฟิล์ม PU-PEG.....	47
รูปที่ 17 แสดงอุณหภูมิการหลอมผลึกส่วนอ่อนของ PU-PEG โดยใช้เทคนิค DSC.....	49
รูปที่ 18 แสดงสมบัติเชิงกลพลวัต (a) เทนเดลต้า และ (b) โมดูลัสของแผ่นฟิล์ม PU-PEG.....	50
รูปที่ 19 สมบัติ (a) ความเค้นความเครียด (b) ความต้านทานต่อแรงดึง และ (c) ระยะยืด ณ จุดขาดของแผ่นฟิล์มของ PU-PEG .....	51
รูปที่ 20 แสดง (a) โมดูลัสของยัง และ (b) ค่าความแข็งของแผ่นฟิล์ม PU-PEG .....	51
รูปที่ 21 สมบัติการบวมน้ำ (a) และการละลายน้ำ (b) ของแผ่นฟิล์ม PU-PEG .....	52
รูปที่ 22 ลักษณะตัวอย่าง PU-PEG <sub>200</sub> ที่มีการเติม AgNPs ในปริมาณ 0 (a และ e), 0.005 (b และ f), 0.05 (c และ g) และ 0.5 (d และ h) เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ .....	53
รูปที่ 23 พื้นที่ยับยั้งของตัวอย่าง PU-PEG <sub>200</sub> ที่มีการเติมนาโนซิลเวอร์ปริมาณ 0, 0.005, 0.05 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิยูรีเทนตามลำดับ .....	53
รูปที่ 24 สเปกตรัม FTIR ของยางอีพอกไซด์ที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ 1 และ 3 ชั่วโมง (a) และภาพขยายสเปกตรัม FTIR ช่วงเลขคลื่น 925 ถึง 775 cm <sup>-1</sup> .....	55
รูปที่ 25 สเปกตรัม <sup>1</sup> H-NMR ของตัวอย่าง ENR ที่สังเคราะห์โดยใช้เวลา 1 ชั่วโมง.....	56
รูปที่ 26 สเปกตรัม <sup>1</sup> H-NMR ของตัวอย่าง ENR ที่สังเคราะห์โดยใช้เวลา 3 ชั่วโมง.....	56

### รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รูปที่ 27	สเปกตรัม FTIR ยางอีพอกไซด์ ยางคาร์บอนิล และยางไฮดรอกซิล.....	57
รูปที่ 28	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของยางคาร์บอนิลสังเคราะห์จากยางอีพอกไซด์ (ENR 15).....	58
รูปที่ 29	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของยางไฮดรอกซิลที่สังเคราะห์จากยางคาร์บอนิล.....	59
รูปที่ 30	แสดงสีและความโปร่งใสของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ทั้งที่ไม่เติมและเติม BA, $\text{TiO}_2$ และ AgNPs ที่ปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลของพอลิยูรีเทนตามลำดับ.....	61
รูปที่ 31	แสดงภาพตัดขวางทั้งด้านบน (a - d) และ ด้านล่าง (e - h) ของแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนโดยใช้เทคนิค SEM โดยที่ (a) และ (e) คือตัวอย่าง PU-HTNR, (b) และ (f) คือตัวอย่าง PU- $\text{TiO}_2$ , (c) และ (g) คือตัวอย่าง PU-AgNPs, (d) และ (h) คือตัวอย่าง PU-BA ตามลำดับ.....	62
รูปที่ 32	แสดง FTIR สเปกตรัมของแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนจากไฮดรอกซิลที่มีการเติม $\text{TiO}_2$ , AgNPs และ BA ตามลำดับ.....	64
รูปที่ 33	ค่ามุมสัมผัสของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ที่ไม่มีการเติมและเติม $\text{TiO}_2$ , AgNPs และ BA ตามลำดับ.....	65
รูปที่ 34	ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียด (a) และโมดูลัสยืดหยุ่น (b) ของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ทั้งที่ไม่เติมและเติม $\text{TiO}_2$ , AgNPs และ BA ตามลำดับ.....	66
รูปที่ 35	สมบัติเชิงกลพลวัตแสดงมอดูลัสสะสมและมอดูลัสสูญเสียของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ทั้งที่ไม่เติมและเติม $\text{TiO}_2$ , AgNPs และ BA ตามลำดับ.....	68
รูปที่ 36	กราฟ TGA แสดงเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักที่หายไปของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ทั้งที่เติมและไม่เติม $\text{TiO}_2$ , AgNPs และ BA ตามลำดับ.....	69
รูปที่ 37	แสดงเปอร์เซ็นต์การลดลงของจำนวนแบคทีเรียของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ทั้งที่เติมและไม่เติม $\text{TiO}_2$ , AgNPs และ BA ตามลำดับ.....	70

## บทที่ 1 บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัญหาในระดับโลกที่ส่งผลกระทบเป็นวงกว้างและเป็นที่น่าสนใจอย่างมากในปัจจุบันคือ ปัญหาเรื่องสภาวะโลกร้อน รวมถึงปัญหาขยะจากพลาสติก ซึ่งโดยส่วนใหญ่ได้รับผลกระทบมาจากการใช้ประโยชน์จากทรัพยากรปิโตรเลียม และมีข้อเสียข้อจำกัดอยู่หลายประการ เช่น การที่ทรัพยากรดังกล่าวมีอยู่อย่างจำกัดและใช้แล้วหมดไป (Non Renewable Resource) การเผาผลาญปิโตรเลียมในระหว่างกระบวนการผลิต การแปรรูปและการใช้งาน ก่อให้เกิดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งซึ่งส่งผลให้เกิดปัญหาโลกร้อน จึงก่อให้เกิดความสนใจในการพัฒนาทรัพยากรทางเลือกอื่น ที่สามารถหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่ (Renewable Alternative Resources) เพื่อใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น ใช้เป็นแหล่งพลังงานและเป็นวัตถุดิบสารเคมีสำหรับอุตสาหกรรมต่อเนื่อง ทำให้พอลิเมอร์จากวัสดุชีวภาพได้รับความสนใจมากขึ้น เนื่องจากสามารถผลิตทดแทนได้ไม่มีวันหมด ดังนั้นจึงมีการคิดค้น และพัฒนาพอลิเมอร์ที่ได้จากวัสดุชีวภาพ โดยพอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ที่ใช้งานได้หลากหลาย สามารถออกแบบให้มีสมบัติได้ตามต้องการ โดยการแปรสัณฐานของมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์ ซึ่งสามารถออกแบบให้มีลักษณะพฤติกรรมยืดหยุ่นคล้ายยางไปจนถึงพลาสติก สามารถออกแบบให้มีสมบัติได้อย่างใดอย่างหนึ่ง โดยควบคุมโครงสร้างโมเลกุลที่เหมาะสม นอกจากนี้แล้วพอลิยูรีเทนยังมีราคาปานกลาง [1] ปัจจุบันนิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในทางการแพทย์ เนื่องจากมีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อมนุษย์ เช่น ใช้เป็นแผ่นปิดแผล (Wound Dressing) สายสวนหลอดเลือด (Vascular Catheters) เต้านมเทียม (Breast Implants) วัสดุรักษาแผล (Wound Healing Materials) และใช้เป็นองค์ประกอบในอุปกรณ์ช่วยการทำงานของหัวใจและควบคุมจังหวะหัวใจ เป็นต้น [2-6] ซึ่งมีการพัฒนาผลิตภัณฑ์จากพอลิยูรีเทนให้หลากหลายเพื่อใช้รักษาแผลต่างชนิดกัน ซึ่งมีประมาณประมาณ 3,000 ผลิตภัณฑ์จากพอลิยูรีเทน ที่มีการผลิต และใช้งานกระบวนการเยียวยารักษาแผล (Wound Healing Process) แต่ละชนิด [4]

พอลิยูรีเทนได้จากการทำปฏิกิริยาของพอลิโออล (Polyols) และไอโซไซยาเนต (Isocyanate) เกิดการเชื่อมต่อกันด้วยพันธะยูรีเทน พอลิโออลที่ใช้ในการผลิตพอลิยูรีเทนในปัจจุบันเป็นปิโตรเคมีที่ได้จากพอลิคาร์บอเนต (Polycarbonate) โคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block Copolymer) ในขณะที่พอลิอีเทอร์ (Polyether) และพอลิเอสเทอร์ (Polyesters) เป็นพอลิโออลที่นิยมมากที่สุดในการผลิตพอลิยูรีเทนโดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าต้องการสมบัติความเหนียวทนทาน (Toughness) ค่าการยุบตัวจากแรงอัด (Compression Set) ความยืดหยุ่น (Flexibility) โมดูลัส (Modulus) และความแข็ง (Hardness) แต่ข้อเสียของพอลิโออลที่ได้จากปิโตรเคมี คือเป็นวัสดุที่ไม่สามารถนำมาใช้ใหม่ได้ และต้องใช้พลังงานและค่าใช้จ่ายสูง รวมทั้งผลกระทบด้านสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ราคาของพอลิโออลดังกล่าวมีแนวโน้มไม่แน่นอน และมีแนวโน้มที่จะหมดในอนาคตอันใกล้ อีกทั้งตลาดปัจจุบันด้านผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (Green Chemistry) ได้รับความนิยมนมากขึ้น [7]

ขณะที่ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีสมบัติเด่นหลายประการ เช่น มีสมบัติเชิงกลที่ดี มีความยืดหยุ่น (Elastic) สูง มีความเหนียว (Toughness) มีความต้านทานต่อการ

ขัดถู (Abrasion Resistance) สูง และสามารถยึดติดกับวัสดุอื่นได้ดี จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย โดยประเทศไทยเป็นประเทศผู้ผลิตยางธรรมชาติรายสำคัญของโลกที่มีกำลังการผลิตมากกว่า 3.5 ล้านตันต่อปี ซึ่งเกือบทั้งหมดเป็นการส่งออกในรูปร่างดิบ และมีราคาไม่สูงมาก เมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ผ่านการแปรรูป เช่น น้ำยางข้น ยางแผ่นรมควัน และยางแท่ง ผลผลิตส่วนใหญ่ถูกจำหน่ายในรูปแบบสินค้าปฐมภูมิที่มีมูลค่าต่ำ [8] ดังนั้นการแปรรูปและการเปลี่ยนยางเป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆ ให้ได้ภายในประเทศ จะช่วยเพิ่มความสามารถในการนำยางมาใช้งาน และสามารถช่วยปรับปรุงราคาขายที่ตกต่ำให้สูงขึ้นได้ ซึ่งยางมีความสามารถในการแปรรูป เนื่องจากโครงสร้างยางสามารถปรับเปลี่ยนได้ตามความต้องการ ซึ่งมีองค์ประกอบเคมีเป็นพันธะคู่บนสายโซ่หลัก จึงว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาหลายชนิด นักวิจัยจึงสามารถเปลี่ยนโครงสร้างยางธรรมชาติ เพื่อผลิตเป็นวัสดุชนิดใหม่ได้ [9] ดังนั้นการปรับปรุงหรือพัฒนาคุณสมบัติของยางธรรมชาติ การดัดแปรโมเลกุลยางเพื่อสังเคราะห์เป็นวัสดุอื่นๆ จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจและจำเป็นสำหรับการพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่ทำจากยางธรรมชาติ ให้มีความหลากหลายในแง่ของการนำไปประยุกต์ใช้งานให้ตรงกับความต้องการของตลาดมากขึ้น

ในปัจจุบันวัสดุทางการแพทย์มีความจำเป็นอย่างมากในการดูแลรักษาผู้ป่วย แต่วัสดุทางการแพทย์ส่วนใหญ่ เช่น แผ่นฟิล์มปิดแผล แผ่นฟิล์มปิดแผลขณะผ่าตัด (Surgical Drape) ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ จึงทำให้มีราคาแพงเกินไป ดังนั้นงานวิจัยด้านการพัฒนาวัสดุทางการแพทย์จึงมีความจำเป็นอย่างสูงต่อประเทศไทย จากการศึกษา พบว่า วัสดุทางการแพทย์ส่วนใหญ่ผลิตได้จากพอลิเมอร์ 2 ชนิด คือ ซิลิโคนและพอลิยูรีเทน ซึ่งมีคุณสมบัติสามารถเข้ากับสิ่งมีชีวิตได้ (Biocompatibility) ไม่ก่อให้เกิดอาการแพ้ [10] อย่างไรก็ตามซิลิโคนนั้นมีราคาแพง [11] ดังนั้นงานวิจัยนี้ จึงทำการดัดแปรโมเลกุลของยางธรรมชาติเป็นยาง HTNR เพื่อผลิตพอลิยูรีเทนจากยาง HTNR (PU-HTNR) และใช้เป็นวัสดุทางการแพทย์ชีวภาพ เช่น แผ่นฟิล์มปิดแผล ทดแทนการนำเข้าจากต่างประเทศ และเป็นการลดต้นทุนของวัสดุทางการแพทย์ ซึ่งสอดคล้องกับแผนกลยุทธ์การวิจัยที่ 1 ของสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) เพื่อมุ่งเน้นการวิจัยและพัฒนาประสิทธิภาพการผลิตรวมทั้งนวัตกรรม เพื่อสร้างมูลค่าเพิ่มทางเศรษฐกิจ [8]

อย่างไรก็ตามแม้การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนจะสามารถทำได้โดยใช้ยางธรรมชาติ และให้สมบัติเชิงกลและมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพที่ดี แต่ยังคงมีความเสี่ยงต่อการใช้งาน เนื่องจากพอลิยูรีเทนไม่มีความสามารถในการยับยั้งจุลินทรีย์ ดังนั้นอาจก่อให้เกิดปัญหาการติดเชื้อจากสิ่งแวดล้อมภายนอกได้ การเติมสารยับยั้งจุลินทรีย์จึงเป็นปัจจัยสำคัญที่สามารถเพิ่มความสามารถดังกล่าวให้กับพอลิยูรีเทน สารยับยั้งจุลินทรีย์ที่ใช้ในปัจจุบันมีหลากหลาย และที่น่าสนใจคือ อนุภาคนาโนซิลเวอร์ (Silver Nanoparticles, AgNPs) [12, 13] อนุภาคนาโนไทเทเนียม (Titanium Nanoparticles, TiO<sub>2</sub>) [14, 15] และ กรดเบนโซอิก (Benzoic Acid, BA) เนื่องจากมีการใช้งานอย่างกว้างขวางในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ในวงการแพทย์

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเล็งเห็นความสำคัญ ในการนำยางธรรมชาติมาดัดแปรโมเลกุล เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนที่มีความสามารถในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ และมีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับประยุกต์ใช้งานทางชีวการแพทย์ ดังนั้นจึงมีการศึกษาอิทธิพลของความยาวสายโซ่ส่วนอ่อนของพอลิยูรีเทนโดยใช้ PEG เป็นแม่แบบ (PU-PEG) ต่อสมบัติของพอลิยูรีเทน ได้แก่

สมบัติเชิงกล เชิงเคมี และเชิงความร้อน รวมถึงใช้ศึกษาปริมาณสารยับยั้งจุลินทรีย์ที่เหมาะสม เพื่อเป็นต้นแบบและแนวทางในการสังเคราะห์ HTNR ให้มีความยาวสายโซ่ที่เหมาะสมกับการใช้เป็นส่วนอ่อนของ PU-HTNR นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการแปรปริมาณไดไอโซไซยาเนตต่อลักษณะทางกายภาพของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR รวมถึงศึกษาสารตัวเติม 3 ชนิด คือ AgNPs, TiO<sub>2</sub> และ BA ต่อลักษณะแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ที่ได้ตลอดจนการทดสอบสมบัติเชิงกล เช่น สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง มอดุลัสของยัง ระยะเวลายืด ณ จุดขาด สมบัติทางความร้อน โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeters, DSC) เทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis, TGA) และ สมบัติเชิงกลพลวัตโดยใช้ไดนามิกเมคคานิคัลอนาไลซิส (Dynamic Mechanical Thermal Analysis, DMTA) สมบัติเชิงเคมี เช่น ฟลูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR) และสมบัติเชิงกายภาพ เช่น มุมสัมผัส (Contact Angle) และ ลักษณะสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รวมถึงฤทธิ์การยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ เพื่อให้ได้แผ่นฟิล์ม PU-PEG ที่เหมาะแก่การประยุกต์ใช้ทางการแพทย์ชีวภาพ

## 1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1. เพื่อศึกษาสมบัติเชิงกล เชิงเคมี และสมบัติเชิงความร้อนของแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนที่มีการแปรน้ำหนักรวมของส่วนอ่อนจาก PEG เป็นแม่แบบ (PU-PEG) โดย PEG น้ำหนักรวมเท่ากับ 200, 600 และ 2,000 กรัมต่อโมล ซึ่งมีจำนวนหน่วยซ้ำประมาณ 5, 14 และ 45 หน่วย ตามลำดับ
2. เพื่อศึกษาปริมาณ AgNPs ในแผ่นฟิล์ม PU-PEG ที่มีปริมาณ AgNPs เท่ากับ 0, 0.005, 0.05 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิยูรีเทน ต่อฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียก่อโรคในบาดแผล คือ *P. aeruginosa* และ *S. aureus* ซึ่งเป็นตัวแทนแบคทีเรียแกรมลบและแกรมบวกตามลำดับ
3. เพื่อพัฒนาแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติดัดแปรโมเลกุล (PU-HTNR) ให้มีสมบัติเหมาะสมสำหรับเป็นวัสดุทางชีวการแพทย์ เช่น ฟิล์มปิดแผล
4. เพื่อศึกษาการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนจากยางไฮดรอกซิล (PU-HTNR) โดยการแปรสัดส่วนโมลของการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่าง NCO ( $H_{12}$ MDI) และ OH (HTNR + BDO) ตั้งแต่ 0.85, 1.05 และ 1.25 ตามลำดับ
5. เพื่อศึกษาต่อสมบัติเชิงกล เชิงกายภาพ เชิงความร้อน และเชิงกลพลวัตของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ที่มีการเติมสารตัวเติมที่มีฤทธิ์ยับยั้งจุลินทรีย์ 3 ชนิด คือ AgNPs,  $TiO_2$  และ BA ที่ปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิยูรีเทน

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เข้าใจสมบัติเชิงกล เชิงเคมี สมบัติเชิงความร้อน และเชิงกลพลวัตของแผ่นฟิล์ม PU-PEG ที่มีการแปรน้ำหนักรวมของส่วนอ่อนจาก PEG เป็นแม่แบบ
2. ทราบน้ำหนักรวมของ PEG ที่ให้สมบัติ PU-PEG ที่เหมาะสม เพื่อสามารถใช้อ้างอิงในการออกแบบการสังเคราะห์ยางไฮดรอกซิลให้มีจำนวนหน่วยซ้ำใกล้เคียงกับ PEG และนำมาสังเคราะห์เป็นแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทน (PU-HTNR)
3. ทราบปริมาณสารตัวเติมในแผ่นฟิล์ม PU-PEG ที่ให้ฤทธิ์ยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ก่อโรคที่เหมาะสม สำหรับการเตรียมคอมโพสิตของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR
4. สามารถเพิ่มแนวทางการนำยางธรรมชาติไปใช้ประโยชน์ โดยการดัดแปรโมเลกุลยาง เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เป็นแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทน ที่มีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้ทางชีวการแพทย์
5. ทราบอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่าง [NCO] และ [OH] ที่ใช้ในการสังเคราะห์แผ่นฟิล์ม PU-HTNR
6. มีความเข้าใจสมบัติเชิงเคมี เชิงกล เชิงความร้อน สมบัติเชิงกลพลวัต และลักษณะสัณฐานวิทยาของ PU-HTNR ที่มีการเติมสารยับยั้งแบคทีเรียทั้ง 3 ชนิดคือ AgNPs,  $TiO_2$  และ BA ที่ปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิยูรีเทน
7. ได้คอมโพสิตของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ที่มีความสามารถในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียได้



8. ได้แผ่นฟิล์มปิดแผลจากวัสดุพอลิยูรีเทนที่ทำจากยางพาราเพื่อทดแทนการนำเข้าจากต่างประเทศได้

#### 1.4 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาการแปรน้ำหนักรโมเลกุล PEG เท่ากับ 200, 600 และ 2000 กรัมต่อโมล ต่อสมบัติเชิงกล เชิงเคมี เชิงความร้อน และเชิงกลพลวัตของแผ่นฟิล์ม PU-PEG เพื่อหาน้ำหนักรโมเลกุล PEG ที่ทำให้ PU-PEG มีสมบัติที่เหมาะสม

2. ศึกษาแผ่นฟิล์ม PU-PEG ที่มีการแปรปริมาณ AgNPs เท่ากับ 0, 0.005, 0.05 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลของพอลิยูรีเทน เพื่อหาปริมาณสาร AgNPs ที่เหมาะสม

3. สังเคราะห์ HTNR ให้ได้จำนวนหน่วยซ้ำใกล้เคียงกับจำนวนหน่วยซ้ำของ PEG ที่ให้สมบัติแผ่นฟิล์ม PU-PEG ที่เหมาะสม โดยติดตามและวิเคราะห์การดัดแปรโครงสร้างทางธรรมชาติ โดยเริ่มจากยาง NR, ENR, CTNR ไปจนถึงยาง HTNR

4. ศึกษาแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ที่มีการแปรอัตราส่วนระหว่าง [NCO] และ [OH] เท่ากับ 0.85, 1.05 และ 1.25 ต่อการขึ้นรูปและลักษณะทางกายภาพของแผ่นฟิล์ม HTNR

5. ศึกษาสมบัติเชิงเคมี เชิงกล เชิงความร้อน สมบัติเชิงกลพลวัต ลักษณะสัญญาณวิทยาของ PU-HTNR ที่มีการเติมสารยับยั้งแบคทีเรียทั้ง 3 ชนิดคือ AgNPs, TiO<sub>2</sub> และ BA ที่ปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิยูรีเทน

6. ศึกษาและเปรียบเทียบฤทธิ์การยับยั้งเชื้อของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR, PU-AgNPs, PU-TiO<sub>2</sub> และ PU-BA โดยใช้เทคนิค Standard Plate Count หรือ วิธีตรวจนับจุลินทรีย์มาตรฐาน

## บทที่ 2

### เอกสารและการทบทวนวรรณกรรม

#### 2.1 พอลิยูรีเทน

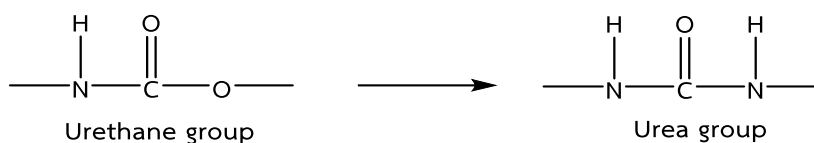
##### 2.1.1 ประวัติของพอลิยูรีเทน

ประวัติของพอลิยูรีเทนเริ่มขึ้นเมื่อ ค.ศ. 1930 ในประเทศเยอรมนี เมื่อ Otto Bayer มีความต้องการสังเคราะห์สารโมเลกุลใหญ่ (Macromolecules) จากไอโซไซยานेट (Isocyanates) และไดออล (Diols) โดยพอลิยูรีเทนทางการค้าที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ในยุคแรกเริ่มทำจาก เฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยานेट (Hexamethylene Diisocyanate) และบิวเทนไดออล (Butanediol) ซึ่งมีสมบัติคล้ายกับพอลิเอไมด์ (Polyamides) และยังคงใช้เป็นเส้นใยเพื่อใช้ทำแปรง อย่างไรก็ตามมีการผลิตเพิ่มขึ้นอย่างมากและมีการประยุกต์ใช้อย่างหลากหลายตั้งแต่ปี ค.ศ. 1950 โดยใช้โทลูอินไดไอโซไซยานेट (Toluene Diisocyanate; TDI) และพอลิเอสเทอร์พอลิออล (Polyester Polyol) จากพีซีในการผลิตโฟมยืดหยุ่น (Flexible foams) ในประเทศเยอรมนี อย่างไรก็ตามการเติบโตที่แท้จริงของพอลิยูรีเทนมาจากการนำพอลิเอสเทอร์พอลิออลมาประยุกต์ใช้ในสูตรการทำโฟม หลังจากนั้นการพัฒนาและการประยุกต์ใช้พอลิยูรีเทนจึงเปลี่ยนจากยุโรปไปเป็นอเมริกาและญี่ปุ่น ในปี ค.ศ. 1996 พอลิยูรีเทนกลายเป็นพอลิเมอร์ที่ติด 1 ใน 6 ที่มีการใช้งานกันมากที่สุดรองจากเทอร์โมพลาสติก โดยครองพื้นที่ประมาณ 6 เปอร์เซ็นต์ของตลาด และมีการใช้กันมากในการทำเป็นโฟมยืดหยุ่น (Flexible Foams) โฟมแข็ง (Rigid Foams) สารเคลือบ (Coatings) กาว (Adhesives) ตัวอุดรอยรั่ว (Sealants) และวัสดุยืดหยุ่น (Elastomers) ในปี 2015 ความต้องการใช้งานพอลิยูรีเทนของตลาดทั่วโลกแสดงดังตารางที่ 1 [17]

พอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ที่มีความหลากหลาย โดยมีองค์ประกอบหรือหน่วยร่วมในโครงสร้างโมเลกุล คือ หมู่ยูรีเทนแสดงดังรูปที่ 1 หมู่ยูรีเทนมีเพียงปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับหมู่อื่นในสายโซ่ เช่น หมู่เอสเทอร์ (Ester) หรืออีเทอร์ (Ether) อย่างไรก็ตามสมบัติของพอลิยูรีเทนก็ยังคงขึ้นกับหมู่ยูรีเทนเป็นสำคัญ และเป็นปัจจัยที่ทำให้คุณสมบัติของพอลิยูรีเทนแตกต่างกันด้วย พอลิยูรีเทนเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานेट กับสารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกซิลภายในโครงสร้างโมเลกุล

ตารางที่ 1 แสดงถึงความต้องการบริโภคพอลิยูรีเทนเพื่อทำผลิตภัณฑ์ต่างๆ

ชนิด	การบริโภค (%)
โฟมยืดหยุ่น	36.90
โฟมแข็ง	28.04
สารเคลือบ	13.20
กาวและตัวอุดรอยรั่ว	6.98
อีลาสโตเมอร์	11.98
อื่น ๆ	3.00



**รูปที่ 1** หน่วยร่วมของหมู่ฟังก์ชันภายในโครงสร้างพอลิยูรีเทน (หมู่ยูรีเทนและหมู่ยูเรีย)

การเลือกชนิดของไดไอโซไซยาเนตและพอลิแอล จะสามารถปรับปรุงคุณสมบัติของ พอลิยูรีเทนให้ตรงตามความต้องการใช้งานได้ โดยทั่วไปหมู่พอลิยูรีเทนสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ทั้งภายในและภายนอกสายโซ่โมเลกุล การที่พอลิยูรีเทนมีพันธะภายในโมเลกุลที่แข็งแรง จะทำให้สามารถประยุกต์ใช้ได้ทั้งในกาวและสารเคลือบ รวมไปถึงอีลาสโตเมอร์และโฟม ข้อดีอีกอย่างของพอลิยูรีเทน คือ การเกิดปฏิกิริยาได้ดีของไอโซไซยาเนต จึงสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่นที่มีความหลากหลายของหมู่ฟังก์ชันได้ ดังนั้นพอลิยูรีเทนจึงสามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำและใช้เวลาไม่นาน อย่างไรก็ตามพอลิยูเรียที่ได้จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโดยใช้สารประกอบเอมีน (Amines) เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับหมู่ยูรีเทน พบว่ามีความแตกต่างกัน โดยหมู่ยูเรียจะมี N—H จำนวน 2 หมู่ ในขณะที่หมู่ยูรีเทนมี N—H เพียง 1 หมู่ ดังนั้นหมู่ยูเรียจึงมีความสามารถในการเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและภายนอกโมเลกุลได้มากกว่าหมู่ยูรีเทน แสดงดังรูปที่ 1 [16]

พอลิยูรีเทนเป็นเทอร์โมพลาสติกพอลิเมอร์ที่มีความเป็นเลิศด้านสมบัติเชิงกล ไม่ละลายน้ำ [18] และมีความยืดหยุ่นสูง มีการนำไปใช้เป็นครั้งแรกในด้านการแพทย์เพื่อสร้างพอลิยูรีเทนโฟมซึ่งใช้เป็นแท่นเทียมเมื่อประมาณทศวรรษ 1950 จนถึงช่วงต้นทศวรรษ 1960 ได้มีการนำพอลิยูรีเทนไปใช้เป็นท่อสวน (Catheters) และฉนวนสายขั้วไฟฟ้าในเครื่องกระตุ้นหัวใจ (Pacemaker Lead Insulators) ทำให้การประยุกต์ใช้พอลิยูรีเทนทางการแพทย์เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องนับตั้งแต่นั้นมา โดยทั่วไปพอลิยูรีเทนจะมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility) ที่ดี ซึ่งลักษณะทางเคมีที่ได้จากมอนอเมอร์ 2 ชนิด ทำให้สามารถปรับปรุงสมบัติทางเคมีของพอลิยูรีเทนได้ ซึ่งในสายโซ่โมเลกุลของพอลิยูรีเทน มีทั้งส่วนที่เป็นส่วนแข็ง (Hard Phase) ซึ่งสามารถใช้ออกแบบให้พอลิยูรีเทน มีความเหมาะสมในการใช้เป็นเครื่องมือแพทย์ได้ และยังมีส่วนอ่อน (Soft Phase) ที่สามารถปรับแต่งให้พอลิยูรีเทนมีความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้ทางวิศวกรรมเนื้อเยื่อ (Tissue Engineering) และการปลดปล่อยตัวยาสำคัญ อย่างไรก็ตามพอลิยูรีเทนมีแนวโน้มที่จะใช้เป็นวัสดุยืดหยุ่นได้ จึงมีความเหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้เป็นแผ่นฟิล์มปิดแผลอีกทางหนึ่ง [6, 19]

## 2.2 วัตถุดิบในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน

ส่วนแข็งของพอลิยูรีเทนประกอบด้วยไอโซไซยาเนตที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และไดออลสายสั้นๆ หรือไดอะมีน (Diamine) เป็นตัวขยายสายโซ่ ซึ่งแตกต่างจากส่วนอ่อนที่ได้จากพอลิแอลน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งการปรับเปลี่ยนสัดส่วน และชนิดของมอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนจะทำให้สมบัติของพอลิยูรีเทนเปลี่ยนแปลงไป อาทิ ส่วนแข็งจะส่งผลต่อค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) หากมีส่วนแข็งมากจะทำให้  $T_g$  ของพอลิยูรีเทนมีค่ามากขึ้น และสามารถ

จัดเรียงโครงสร้างแบบกิ่งผลึกได้ เนื่องจากความเป็นระเบียบของระบบจะสูงขึ้น ดังนั้นการเลือกใช้ไดไอโซไซยาเนต พอลิออล และตัวขยายสายโซ่ รวมถึงสารตัวเร่ง ต่างก็เป็นปัจจัยสำคัญที่คอยกำหนดสมบัติของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ขึ้น

### 2.2.1 ไอโซไซยาเนต

ไอโซไซยาเนตที่ใช้ทางชีวภาพการแพทย์มี 2 กลุ่มคือ อะลิฟาติก (Aliphatic) และอะโรมาติก (Aromatic) แสดงดังตารางที่ 2 อะโรมาติกไดไอโซไซยาเนต (Aromatic Isocyanates) นิยมใช้เป็นอุปกรณ์ทางการแพทย์ชีวภาพ โดยเฉพาะ เมทิลีนไดฟีนิลไดไอโซไซยาเนต (Methylene Diphenyl Diisocyanate; MDI) เนื่องจากทำให้พอลิยูรีเทนมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูง เช่นเดียวกับอุณหภูมิการหลอมผลึก (Melting Temperatures;  $T_m$ ) นอกจากนี้ยังมีการใช้โทลูอินไดไอโซไซยาเนต (Toluene Diisocyanate; TDI) สำหรับสังเคราะห์พอลิยูรีเทนในหลายอุตสาหกรรม แต่มีความเสี่ยงของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการย่อยสลาย เช่น โทลูอินไดอะมีน (Toluene Diamine) ปัจจุบันจึงไม่นิยมนำไปใช้ทางการแพทย์ [20-22] ส่วน MDI นั้น จะมีข้อได้เปรียบ คือ ราคาต่ำ มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง และสามารถเกิดโครงสร้างเป็นผลึก [23] ทำให้พอลิยูรีเทนมีความแข็งแรง อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าอะโรมาติกจะให้สมบัติเชิงกลที่ดี แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยสลายของอะโรมาติกไดไอโซไซยาเนตก็ยังคงมีความเป็นพิษ และหากร่างกายได้รับในปริมาณมาก ก็จะทำให้ก่อโรคมะเร็งได้

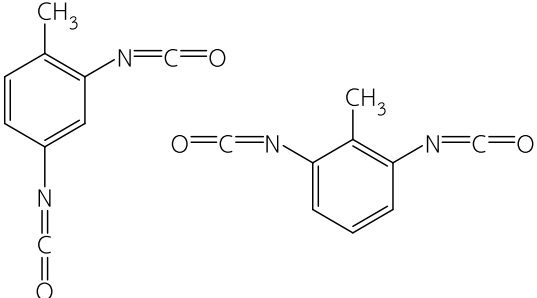
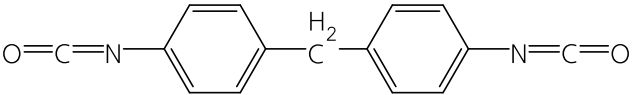
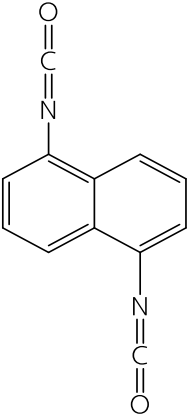
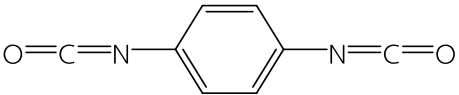
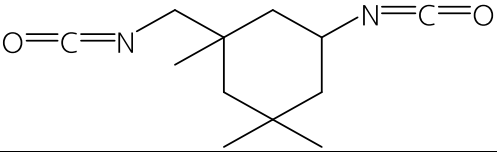
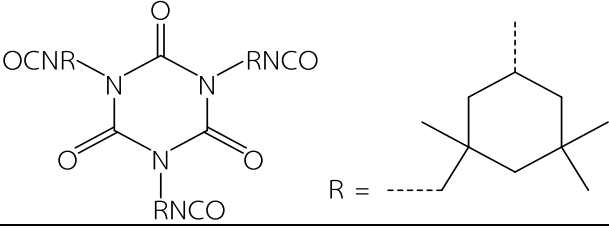
อะลิฟาติกไดไอโซไซยาเนต (Aliphatic Diisocyanates) นิยมใช้เป็นพอลิยูรีเทนที่ย่อยสลายได้ และเพื่อหลีกเลี่ยงความเป็นพิษที่อาจเกิดขึ้นจากการใช้สารกลุ่มอะโรมาติก อะลิฟาติกไดไอโซไซยาเนตที่ใช้โดยทั่วไป คือ 1,4 บิวเทนไดไอโซไซยาเนต (1,4-Butane Diisocyanate), 1,6 เฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต (1,6-Hexamethylene Diisocyanate) [24] และ 4,4 เมทิลีนไดไซโคลเฮกซิลไดไอโซไซยาเนต (4,4-Methylene Dicyclohexyl Diisocyanate;  $H_{12}$ MDI)

ปัจจุบัน ไลซีนไดไอโซไซยาเนต (Lysine Diisocyanates) ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากให้สารผลิตภัณฑ์จากการย่อยสลายเป็นสารกลุ่มคาร์บอกซิลิกที่มีความปลอดภัย [25] เช่นเดียวกับบิวเทนไดไอโซไซยาเนต (Butane Diisocyanate) ก็เช่นเดียวกัน ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการย่อยสลายมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ สารดังกล่าวคือ Putrescine ซึ่งเกิดขึ้นเป็นปกติภายในร่างกายมนุษย์ [26]

### 2.2.2 พอลิออล

พอลิออลเป็นสารเคมีที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ( $-OH$ ) เป็นองค์ประกอบ โดยพอลิออลที่มีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวน 2 หมู่ตรงตำแหน่งปลายสายโซ่ ( $OH-R-OH$ ) จะเรียกว่าไดออล (Diol) ซึ่งส่วนใหญ่ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิออลจะอยู่ระหว่าง 250 ถึง 8000 กรัมต่อโมล [27] พอลิออลโดยทั่วไปที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน และมีความสามารถในการย่อยสลายได้ ได้แก่ พอลิเอสเทอร์ (Polyesters) พอลิอีเทอร์ (Polyether) พอลิคาร์บอเนต (Polycarbonate) และโคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block Copolymers) เรียงตัวสลับกันอย่างเป็นระเบียบ [28] โดยทั่วไป จะพิจารณาพอลิออล

ตารางที่ 2 แสดงโครงสร้างของไดไอโซไซยาเนตที่นิยมใช้สังเคราะห์พอลิยูรีเทน

ชื่อ	โครงสร้าง
2,4-, 2,6- toluene diisocyanate (TDI)	
4,4' - methylenediphenyl diisocyanate (MDI)	
1, 5- naphthalene diisocyanate (NDI)	
p - phenylene diisocyanate (PPDI)	
Isophorone diisocyanate (IPDI)	
Isocyanurate of isophorone diisocyanate (I-IPDI)	

ชื่อ	โครงสร้าง
4, 4' - dicyclohexylmethane diisocyanate (H <sub>12</sub> MDI)	
Cyclohexyl diisocyanate (CHDI)	
1, 6 - hexamethylene diisocyanate (HDI)	
Lysine methyl ester diisocyanate (LDI)	
Glycolide-ethylene glycol-glycolide isocyanate (Bezwada, LLC)	

เป็นส่วนอ่อนของพอลิยูรีเทน เนื่องจากพอลิออลจะมีค่า  $T_g$  ที่ต่ำ ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิเดียวกันกับยาง จึงเป็นส่วนที่ทำให้พอลิยูรีเทนมีสมบัติยืดหยุ่น นอกจากนี้ชนิดและความยาวสายโซ่ของพอลิออล ยังเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทน เช่น พอลิออลสายยาวจะทำให้พอลิยูรีเทนมีค่าโมดูลัส (Modulus) ต่ำคล้ายยาง ขณะที่พอลิออลสายสั้นหรือพอลิออลที่มีหลายหมู่ฟังก์ชันจะทำให้พอลิยูรีเทนที่ได้มีลักษณะแข็งคล้ายพลาสติก [29] ซึ่งปฏิกิริยาของหมู่แอลกอฮอล์ (Alcohol Group; R-OH) กับไดไอโซไซยานต (-NCO) สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิห้อง โดยอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (Primary Alcohols) จะเร็วกว่าแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (Secondary Alcohols) และแอลกอฮอล์ตติยภูมิ (Tertiary Alcohols) [30] ตามลำดับ

### 2.2.2.1 พอลิเอสเทอร์

พอลิยูรีเทนเอสเทอร์เป็นพอลิยูรีเทนที่ทนทานต่อการย่อยสลายต่ำ และมีสมบัติเชิงกลที่ดีเมื่อเทียบกับพอลิออลทั่วไปที่มีการประยุกต์ใช้งานด้านการแพทย์ชีวภาพ อย่างไรก็ตามพอลิยูรีเทนที่ทำจากพอลิเอสเทอร์ เป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีความเสถียรทางชีวภาพสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นเครื่องมือแพทย์ ส่วนใหญ่จะใช้เป็นตัวเลือกเพื่อทำเป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ [31, 32] พอลิเอสเทอร์ที่นิยมใช้กันมากที่สุด คือ โพลีคาโพรแลคโตน (Polycaprolactone; PCL) แต่ประสบ

ปัญหาการย่อยสลายตรงตำแหน่งเอสเทอร์ของโพลีคาโพรแลคโตนที่ไม่มีความชอบน้ำ และสามารถเกิดผลึกได้ดี ทำให้อัตราการปฏิกิริยาการสลายตัวของโพลีคาโพรแลคโตนต่ำกว่าพอลิเอสเทอร์ตัวอื่นๆ ขณะที่พอลิไกลโคไลด์ (Polyglycolide) เป็นพอลิออลที่มีอัตราการสลายตัวเร็วมาก และพอลิแลคไทด์ (Polylactide) มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูง [33] โดยเฉพาะที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ พอลิเอสเทอร์พอลิออลยังสามารถเกิดโครงสร้างแบบกึ่งผลึก (Semi Crystalline) ในโครงสร้างของพอลิยูรีเทน ซึ่งอยู่ในส่วนอ่อน จึงส่งผลอย่างมากต่อสมบัติเชิงกล และอัตราการย่อยสลายของพอลิยูรีเทน โครงสร้างพอลิเอสเทอร์แสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 โครงสร้างพอลิเอสเทอร์นิยมใช้เป็นพอลิยูรีเทนที่ย่อยสลายได้

ชื่อ	โครงสร้าง
Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) diol	
Poly(D,L-lactide) (PDLLA) diol	
Poly(glycolide) (PGA) diol	
Poly(ethylene adipate) diol	

### 2.2.2.2 พอลิอีเทอร์ (Polyether)

สำหรับพอลิยูรีเทนที่มีความสามารถในการย่อยสลายได้ พอลิอีเทอร์มักได้รับการพิจารณาในการใช้งานด้านความยืดหยุ่นและความชอบน้ำ พอลิอีเทอร์มีความเสถียรต่อการย่อยสลายสูงกว่าพอลิเอสเทอร์ ซึ่งสามารถใช้ร่วมกันระหว่าง 2 ชนิดได้ เพื่อความคุมอัตราการย่อยสลายของพอลิยูรีเทน [34] ปกติแล้วพอลิอีเทอร์จะมีค่าความแข็ง (Modulus) เริ่มต้นที่ต่ำกว่าพอลิเอสเทอร์-ยูรีเทน และมีการใช้งานได้ดีเมื่อต้องการความยืดหยุ่นสูงและการยึดได้ดี พอลิอีเทอร์โดยทั่วไปได้แก่พอลิเตตระเมทิลีนออกไซด์ (Polytetramethylene Oxide; PTMO) พอลิโพรพิลีนออกไซด์

(Polypropylene Oxide; PPO) และพอลิเอทิลีนออกไซด์ (Polyethylene Oxide; PEO) เป็นต้น ปัจจุบันมีการใช้งาน PTMO อย่างกว้างขวางเพื่อเป็นพอลิยูรีเทนซึ่งใช้ในอุปกรณ์การแพทย์ เนื่องจากมีอัตราการบวมต่ำและสมบัติเชิงกลสูง ในทางกลับกัน PEO ได้รับความนิยมนอย่างมากในการประยุกต์ใช้ด้านวิศวกรรมเนื้อเยื่อ (Tissue Engineering) เพื่อเพิ่มความชอบน้ำและอัตราการย่อยสลาย ส่วนพอลิโพรพิลีนออกไซด์มีการใช้งานไม่มากนักโดยเฉพาะทางชีวการแพทย์ เนื่องจากสมบัติเชิงกลต่ำ แต่จะมีการนำไปใช้ในส่วนของวัสดุที่ต้องการความนิ่มแทน [30] อย่างไรก็ตามพอลิเอทิลีนออกไซด์มีข้อดีคือ ความเสถียรของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดการย่อยสลาย ทำให้ไม่เป็นพิษกับสิ่งมีชีวิต [35-37]

ตารางที่ 4 พอลิเอทิลีนออกไซด์ทั่วไปที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน

ชื่อ	โครงสร้าง
Poly (ethylene oxide) (PEO)	$\text{H} \left( \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n \text{OH}$
Poly(propylene oxide) (PPO)	$\text{H} \left( \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) \right)_n \text{OH}$
Poly(oxytetramethylene) glycol (PT MEG) Poly(tetramethylene)oxide (PTMO)	$\text{H} \left( \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n \text{OH}$
Hydroxy terminated 1,4-polybutadiene	$\text{HO} \left( \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n \text{OH}$
Hydroxybutyl terminated polydimethyl siloxane (PDMS)	$\text{HO} \left( \text{CH}_2 \right)_4 \text{Si} \left( \text{CH}_3 \right)_2 \text{O} \left( \text{Si} \left( \text{CH}_3 \right)_2 \text{O} \right)_n \left( \text{CH}_2 \right)_4 \text{OH}$
Hydroxyl terminated natural rubber (HTNR)	$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \left( \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_m - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{OH}$

นอกจากนี้พอลิเอทิลีนออกไซด์ใหม่ที่สามารถใช้เป็นแหล่งทดแทนได้ในอนาคต สามารถสังเคราะห์ได้จากยางธรรมชาติ ซึ่งเป็นแหล่งวัตถุดิบที่ใช้แล้วสามารถผลิตทดแทนขึ้นใหม่ได้ การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนสามารถทำได้โดยเตรียมเป็นยางไฮดรอกซิล (HTNR) [38, 39] เพื่อใช้เป็นพอลิเอทิลีนออกไซด์ในการเตรียมพอลิยูรีเทน พอลิเอทิลีนออกไซด์ทั่วไปที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน แสดงดังตารางที่ 4

### 2.2.2.3 โคพอลิเมอร์แบบบล็อก

กลุ่มของพอลิเมอร์อีกกลุ่มหนึ่งซึ่งใช้เป็นส่วนอ่อนและสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ คือ โคพอลิเมอร์แบบบล็อก ถือเป็นกลุ่มพอลิเมอร์กลุ่มใหม่สำหรับการใช้สังเคราะห์เป็น



พอลิยูรีเทน ซึ่งโครงสร้างเป็นแบบ A-B-A และมีความแตกต่างกันไป ขึ้นอยู่กับชนิดพอลิโออลที่เลือกใช้ โคพอลิเมอร์แบบบล็อกแบบกลุ่มพอลิเมอร์ 3 ชนิด ที่นิยมใช้แสดงดังตารางที่ 5 ข้อดีของการใช้ส่วนอ่อนเป็นโคพอลิเมอร์แบบกลุ่มพอลิเมอร์ 3 ชนิด คือ สามารถควบคุมลักษณะทางสัณฐานวิทยา ความชอบน้ำ สมบัติเชิงกล และสมบัติการย่อยสลายของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ขึ้นได้ดี เช่น PCL-PEG-PCL นิยมใช้งานทางวิศวกรรมเนื้อเยื่อเป็นอย่างมาก เนื่องจากให้ความยืดหยุ่นที่ดี รวมถึงอัตราการย่อยสลายที่ดีขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับ PCL เพียงอย่างเดียว โคพอลิเมอร์แบบกลุ่มพอลิเมอร์ 3 ชนิด ที่โครงสร้างประกอบด้วย Ester-Ether-Ester เช่น PCL-PTMO-PCL และ PLA-PEG-PLA มีการใช้งานในด้านเดียวกัน แต่ออกแบบให้มีสมบัติต่างกัน [20, 40] นอกจากนี้ยังมีกลุ่มของพอลิเมอร์ 3 ชนิดที่ทำจากเปปไทด์ (Peptide) เพื่อใช้ควบคุมการย่อยสลายโดยใช้เอนไซม์ที่มีความจำเพาะในการสร้างกลุ่มพอลิเมอร์แบบกลุ่มแบบ 3 ชนิด โดยเอนไซม์จะเติมเปปไทด์ระหว่าง PEG เพื่อสร้าง PEG-PE-PEG [41] และยิ่งไปกว่านั้นยังมีการศึกษาการเติมเปปไทด์เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดฤทธิ์ทางชีวภาพกับส่วนอ่อนได้อีกด้วย [42]

ตารางที่ 5 โครงสร้างพอลิโออลจากโคพอลิเมอร์แบบกลุ่ม 3 ชนิดที่ใช้สังเคราะห์พอลิยูรีเทน

ชื่อเคมี	โครงสร้าง
PCL-b-PEO- b-PCL diol	
PCL-b-PPO- b-PCL diol	
PCL-b- PTMO-b- PCL diol	

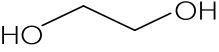
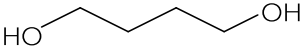
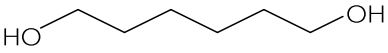
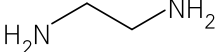
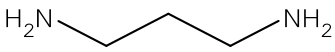
### 2.2.3 ตัวขยายสายโซ่

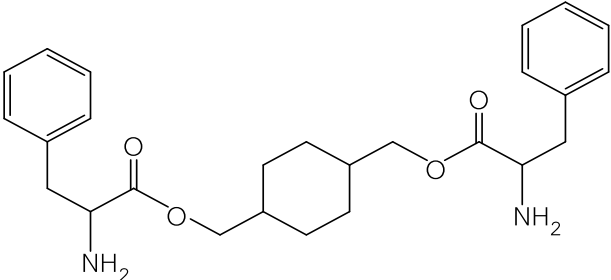
ตัวขยายสายโซ่เป็นไดออลหรือไดเอมีน มีมวลโมเลกุลต่ำ (< 400 g/mol) โดยที่ปลายสายโซ่จะมีหมู่ไฮดรอกซิล (—OH) หรือเอมีน (—NH<sub>2</sub>) [43] เกิดปฏิกิริยากับไดไอโซไซยาเนตเป็นพอลิยูรีเทนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และเป็นตัวที่ช่วยเพิ่มความยาวสายโซ่พอลิยูรีเทนในส่วนแข็ง จึงถูกจัดให้เป็นองค์ประกอบในส่วนแข็งแม้จะมี —OH คล้ายไดออล แต่อย่างไรก็ตาม [44] หากไม่มีการใช้ตัวขยายสายโซ่จะทำให้พอลิยูรีเทนที่ได้มีสมบัติคล้ายยางดิบ คือสมบัติเชิงกลต่ำ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเติม

ตัวขยายสายโซ่เพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลให้สูงขึ้น ซึ่งมีทั้งตัวขยายสายโซ่ที่เป็นแบบอะโรมาติก และอะลิฟาติก ดังแสดงในตารางที่ 6 ตัวขยายสายโซ่ที่ทำจากไดออล เช่น เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol) บิวเทนไดออล (Butane Diol) และ โพรพิลีนไกลคอล (Propylene Glycol) เมื่อทำปฏิกิริยาเป็น พอลิยูรีเทน จะทำให้พันธะการเชื่อมโยงขึ้นเป็นยูรีเทน [26, 45] การใช้ตัวขยายสายโซ่เป็นเอมีน จะทำให้ได้พอลิยูรีเทนที่มีพันธะเชื่อมโยงเป็นยูเรีย และจะทำให้พอลิยูรีเทนที่ได้มีค่าโมดูลัส ค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่สูงขึ้น ในขณะที่เปอร์เซ็นต์การยึดลดลง เมื่อเทียบกับตัวขยายสายโซ่ชนิดไดออล [46] ทั้งนี้ตัวขยายสายโซ่ชนิดไดเอมีนยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตได้เร็วกว่าไดออล ส่งผลให้ส่วนแข็งที่เกิดขึ้นในพอลิยูรีเทนมีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงทุติยภูมิสูง จึงทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature,  $T_g$ ) รวมไปถึงสมบัติเชิงความร้อนที่สูงขึ้นตามไปด้วย [27]

นอกจากนี้ เอทิลีนไดเอมีน (Ethylene Diamine) พิวตริซีน (Putrescine) และ ไดอะมิโนโพรเพน (Diamino Propane) ซึ่งจัดเป็นตัวขยายสายโซ่ที่นิยมนำมาใช้ในงานด้านการแพทย์ และเป็นอีกหนึ่งวิธีทางเลือกในการทำให้ส่วนแข็งเกิดการย่อยสลายได้ เนื่องจากตัวขยายสายโซ่ดังกล่าวมีความสามารถในการย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ลักษณะสำคัญของตัวขยายสายโซ่ชนิดนี้คือ ผลิตภัณฑ์จากไดเอสเทอร์ (Diester) หรือกรดอะมิโน (Amino Acid) ซึ่งสามารถเป็นได้ทั้งไดออลหรือไดเอมีนตรงตำแหน่งปลายสายโซ่ โดยมีงานวิจัยก่อนหน้านี้ ที่ได้พัฒนาตัวขยายสายโซ่ทำจากไดออล และไดอะมิโนจากกรดอะมิโน มีสมบัติดีเมื่อเปรียบเทียบกับขยายสายโซ่ดั้งเดิม ในขณะเดียวกันมีความสามารถในการย่อยสลายได้ เนื่องจากมีการเชื่อมโยงแบบพันธะเอสเทอร์ [47, 48]

ตารางที่ 6 โครงสร้างตัวขยายสายโซ่ที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน

ชื่อ	โครงสร้าง
Ethylene glycol	
1,4 - butanediol	
1,6 - hexanediol	
Ethylene diamine (ED)	
Diaminopropane (DAP)	

ชื่อ	โครงสร้าง
Cyclohexane diphenylalanine	

### 2.2.4 สารตัวเร่ง

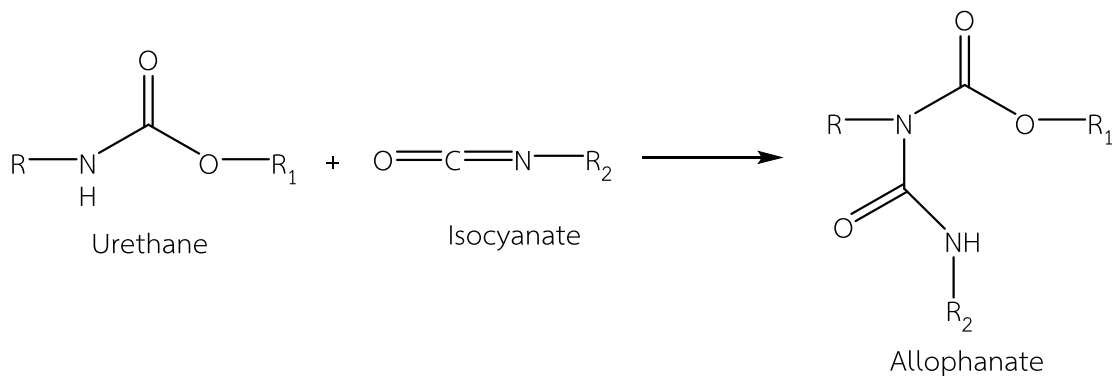
สารตัวเร่งที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนมี 2 กลุ่มหลัก คือสารประกอบเอมีน (Amine Compounds) และสารเชิงซ้อนออร์แกโนเมทัลลิก (Organometallic Complexes) ยิ่งไปกว่านั้น สารประกอบตะกั่วและปรอทยังเคยถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของไอโซไซยาเนต เกลือโลหะแอลคาไล (Alkali Metal Salts) ของคาร์บอกซิลิก และฟีนอล รวมถึงอนุพันธ์ของ Symmetrical Triazine มีรายงานว่าถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากไอโซไซยาเนต ส่วนใหญ่เอมีนตติยภูมิ (Tertiary Amines) จะนิยมใช้เป็นตัวเร่งในการสังเคราะห์โฟมพอลิยูรีเทน ซึ่งความสามารถในการทำปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับโครงสร้างและความเป็นต่างของสารตัวเร่งแต่ละตัว ตัวเร่งในกลุ่มเคมีโลหะอินทรีย์ (Organometallic) สามารถใช้เป็นตัวกระตุ้นในปฏิกิริยาสังเคราะห์พอลิยูรีเทนได้อีกด้วย โดยสารตัวเร่งในกลุ่มนี้ที่นิยมใช้คือ Stannous Octoate และ Dibutyltin Dilaurate (DBTL) [49]

### 2.3 วิธีการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน

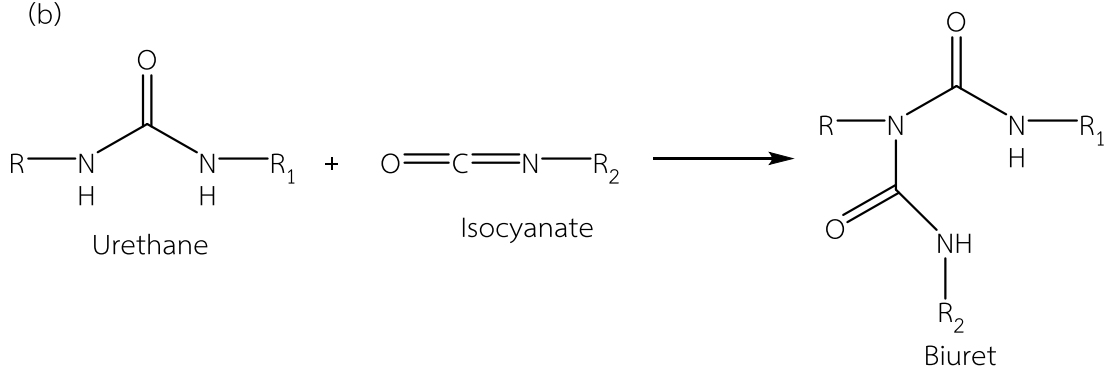
การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน สามารถทำได้ผ่านวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ทั้ง 2 แบบ คือ แบบควบแน่นและแบบต่อเติม อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนนั้นแม้จะสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาควบแน่นก็จะมีโมเลกุลเล็กเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาระหว่างไดออลกับไดไอโซไซยาเนต จัดเป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่นมากกว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบต่อเติม ในกระบวนการนี้ มอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ เกิดปฏิกิริยาเพื่อเกิดเป็นมอนอเมอร์ที่มีสายยาวขึ้น การเติบโตของพอลิเมอร์ หรือการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเป็นพอลิเมอร์ ปกติจะมีผลิตภัณฑ์ที่เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาเป็นน้ำ หรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนนั้นไม่มีผลพลอยได้จากปฏิกิริยาออกมา ในขณะที่การสังเคราะห์โดยทั่วไป เป็นการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนจากการทำปฏิกิริยาของไดออลกับไดไอโซไซยาเนต ที่มากเกินไป เกิดเป็นพรีพอลิเมอร์ หลังจากนั้นพรีพอลิเมอร์ที่ได้จะทำปฏิกิริยาต่อกับตัวขยายสายโซ่ เพื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุล หรือเพิ่มความยาวให้กับสายโซ่พอลิยูรีเทน เกิดการเรียงสลับกันไปมาเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์แบบสลับ ในทางกลับกัน การเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียว (One shot method) เกิดจากการที่ ไอโซไซยาเนต พอลิออล และตัวขยายสายโซ่ รวมถึงสารตัวเร่ง ทำปฏิกิริยากันในขั้นตอนเดียว แต่การสังเคราะห์แบบ 2 ขั้น (Two Step Method) จะให้โครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบมากกว่า และสามารถควบคุมสมบัติของพอลิยูรีเทนได้ [30]

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน คือการเกิดการเชื่อมโยงโดยพันธะคาร์บาเมต (Carbamate) หรือพันธะยูรีเทน (Urethane Bond) ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อไดไอโซไซยานาตทำปฏิกิริยากับ แอลกอฮอล์ และยูเรียอาจเกิดขึ้นเมื่อไอโซไซยานาตทำปฏิกิริยากับไดเอมีน ไอโซไซยานาตมีความโดดเด่นของหมู่ฟังก์ชัน เนื่องจากมีโครงสร้างที่สามารถเกิดเรโซแนนซ์ (Resonance) ได้ ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทั้งแบบนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile) คือ สามารถให้อิเล็กตรอนหนึ่งคู่เพื่อใช้ในการสร้างพันธะ และอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophiles) คือสามารถสร้างพันธะใหม่ได้โดยได้รับอิเล็กตรอนหนึ่งคู่ [23, 50] ไอโซไซยานาตทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ แต่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทั้งแอลกอฮอล์ทุติยภูมิและตติยภูมิ แต่ปฏิกิริยาจะเกิดได้ช้ากว่า อะตอมไนโตรเจนของยูรีเทนสามารถเกิดปฏิกิริยาครั้งที่ 2 ได้ เมื่อมีไอโซไซยานาตมากเกินไป ซึ่งจะทำให้เกิดเป็นอะโลฟาเนต (Allophanate) การเกิดการเชื่อมโยงพันธะเป็นยูเรีย สามารถเกิดได้เช่นเดียวกันเมื่อมีปริมาณไดไอโซไซยานาตมากเกินไป โดยเกิดเป็นไบยูเรต (Biurets) แสดงดังรูปที่ 2 ปฏิกิริยานี้ใช้ความร้อนในการเกิดการเชื่อมโยง จะเห็นได้ว่าพอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถออกแบบได้หลากหลาย ซึ่งขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้การสังเคราะห์ [51]

(a)



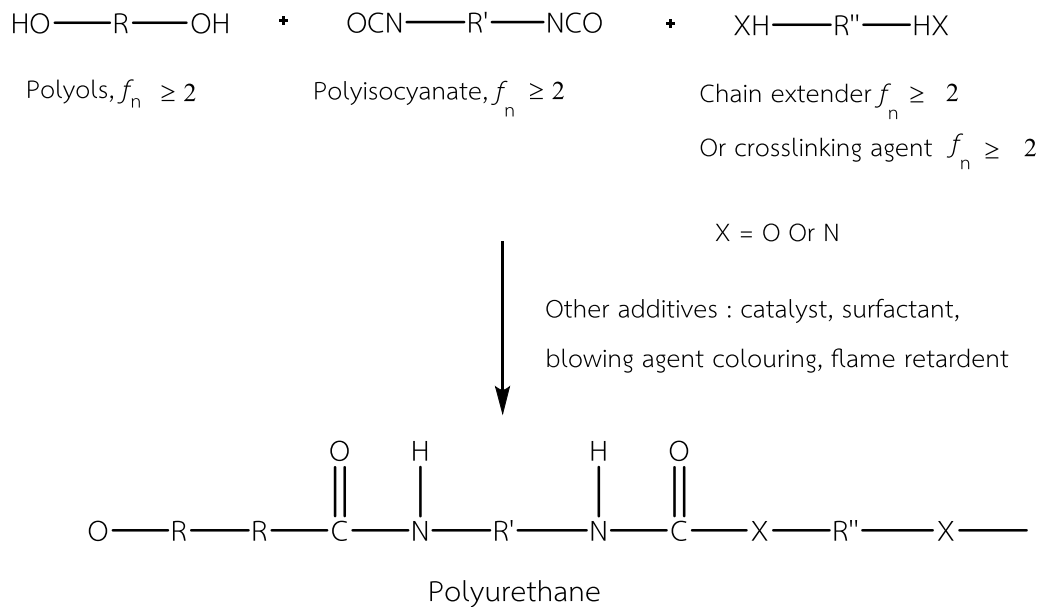
(b)



รูปที่ 2 ปฏิกิริยาระหว่างยูรีเทนกับไอโซไซยานาต (a) และยูเรียกับยูรีเทน (b)

### 2.3.1 วิธีการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนแบบ 1 ขั้น

วิธีการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนแบบ 1 ขั้น (One Step Method) เป็นเทคนิคที่ได้รับ ความนิยมเป็นอย่างมากในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน เนื่องจากเป็นเทคนิคการสังเคราะห์ที่ง่ายและไม่ ซับซ้อน สังเคราะห์โดยการผสมองค์ประกอบต่างๆ เข้าด้วยกันในขั้นตอนเดียว [52] คือไดไอโซไซยานาต พอลิออล ตัวขยายสายโซ่ สารตัวเร่ง สารตัวเติม และปล่อยให้เกิดปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 วิธีการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนแบบ 1 ขั้น

### 2.3.2 วิธีการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนแบบ 2 ขั้น

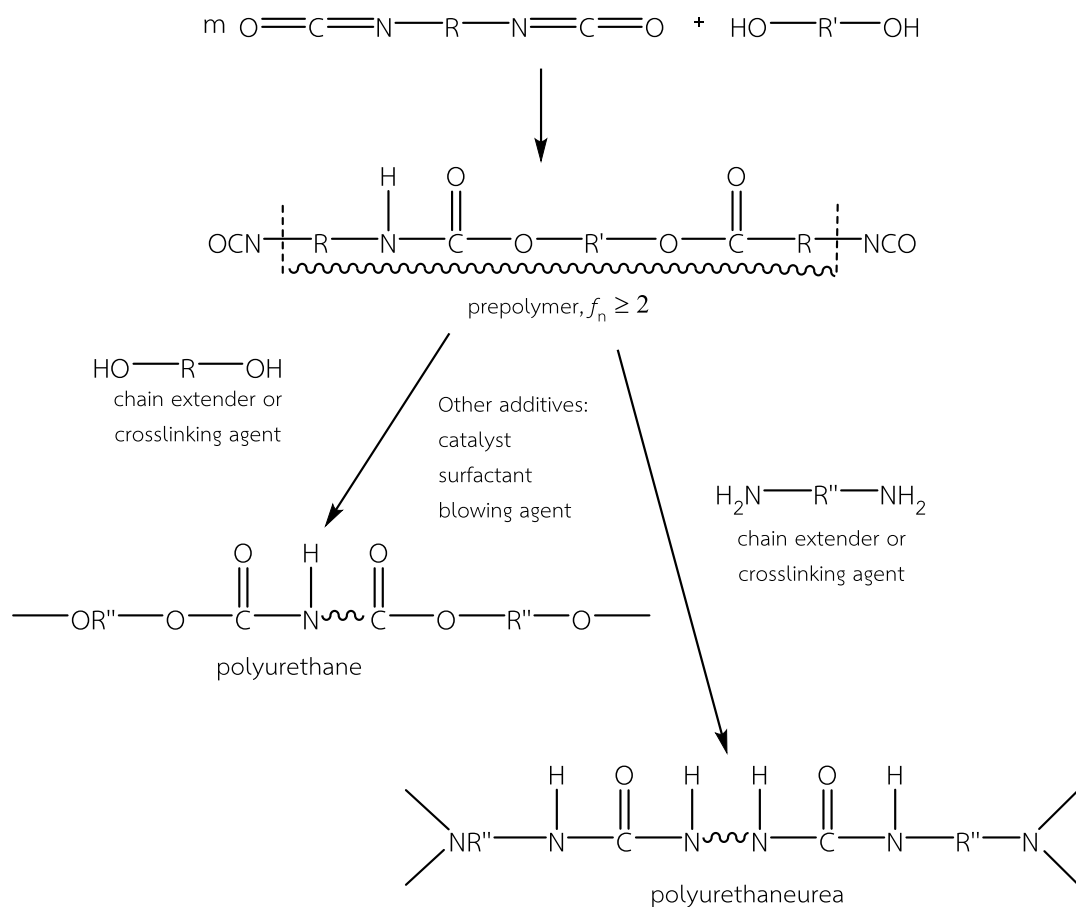
วิธีการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนแบบ 2 ขั้น (Two Step Method) เป็นการสังเคราะห์ ที่สามารถควบคุมเคมีของปฏิกิริยาได้ แสดงดังรูปที่ 4 จึงส่งผลโดยตรงต่อโครงสร้างที่เกิดขึ้น สมบัติ เชิงกล และความสามารถในการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ได้ การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนด้วยวิธีนี้อาจเรียกได้อีก อย่างหนึ่งว่า การสังเคราะห์ผ่านวิธีพรีพอลิเมอร์ (Prepolymer Method) โดยขั้นตอนแรกจะเป็นการ สังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์สายสั้นๆหรือพรีพอลิเมอร์จากไดออล โดยมีไดไอโซไซยานาตมากเกินพอ เพื่อให้เกิดไดไอโซไซยานาตที่ตำแหน่งปลายสายโซ่พอลิเมอร์ (Isocyanate Terminated Molecule) โดยปกติพรีพอลิเมอร์จะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เป็นของเหลวข้นหนืด หรือเป็นของแข็งจุดหลอมเหลวต่ำ เมื่อเตรียมได้เป็นพรีพอลิเมอร์ ขั้นตอนต่อไปคือการเติมตัวขยายสายโซ่ ซึ่งอาจจะเป็นไดออล หรือ ไดเอมีน เกิดเป็นพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block Copolymer) ที่มีความเป็นระเบียบสูง [53]

## 2.4 สมบัติของพอลิยูรีเทน

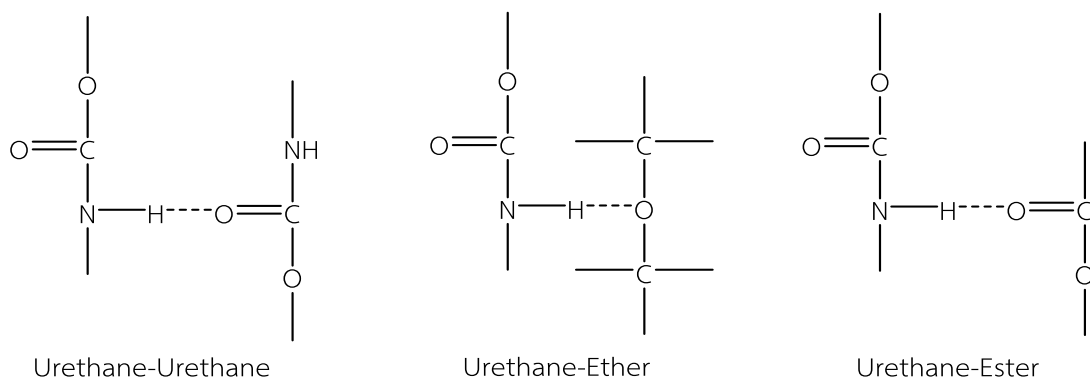
### 2.4.1 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อสมบัติเชิงกล

#### 2.4.1.1 พันธะไฮโดรเจน

พันธะไฮโดรเจนเกิดจากการฟอร์มตัวระหว่างอะตอมของธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity; EN) ต่างกันมาก ในกรณีของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในพอลิยูรีเทน เกิดจากอะตอมไฮโดรเจน กับอะตอมออกซิเจนที่อยู่ในหมู่ยูรีเทน ซึ่งเป็นพันธะเคมีที่มีความแข็งแรงเป็นอันดับที่สอง (20-50 KJ/mol) และยังสามารถใช้ประโยชน์จากการเกิดพันธะไฮโดรเจนในพอลิยูรีเทน เพื่อบอกถึงระดับการแยกเฟส หมู่ที่ให้โปรตอนในการเกิดพันธะไฮโดรเจนในพอลิยูรีเทนคือ หมู่ N—H ในขณะที่หมู่คาร์บอนิล และหมู่เอเทอร์เป็นหมู่ที่รับโปรตอน พันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในพอลิยูรีเทนเกิดมาจาก 2 ส่วนด้วยกันคือ หมู่ยูรีเทนในส่วนแข็งเกิดพันธะไฮโดรเจนกันเอง โดยเกิดผ่านหมู่ N—H และหมู่ C=O ในสายโซ่พอลิยูรีเทน และอีกส่วนคือ พันธะไฮโดรเจนของพอลิยูรีเทนเกิดผ่านหมู่ N—H ที่เป็นองค์ประกอบในส่วนแข็งของพอลิยูรีเทนกับหมู่เอสเทอร์คาร์บอนิล และอีเทอร์คาร์บอนิลที่อยู่ในส่วนส่วนอ่อนของพอลิยูรีเทน [54] แสดงดังรูปที่ 5



รูปที่ 4 ขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนและพอลิยูรีเทนยูเรียแบบ 2 ชั้น



รูปที่ 5 อันตรกิริยาระหว่างสายโซ่พอลิยูรีเทนที่เกิดขึ้นได้ผ่านพันธะไฮโดรเจน

#### 2.4.2.2 อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล

แรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลเป็นปัจจัยหนึ่งที่รบกวนสมบัติของพอลิยูรีเทนอย่างมีนัยสำคัญ แรงยึดเหนี่ยวที่เกิดขึ้นระหว่างพันธะแต่ละพันธะภายในพอลิยูรีเทนแสดงดังตารางที่ 7 [55]

ตารางที่ 7 แรงยึดเหนี่ยวแต่ละหมู่ฟังก์ชันในพอลิยูรีเทน

หมู่	พลังงานยึดเหนี่ยว (KJ/mol)	โมลปริมาตร (cm <sup>3</sup> /mol)
-CH <sub>2</sub> -	2.8	21.8
-O-	4.2	7.3
-CO-	11.1	21.6
-COO-	12.1	28.9
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	16.9	83.9
-CONH-	35.6	36.2
-OCONH-	36.5	43.5
-NHCONH-	50.0 -100.0	-

การเคลื่อนที่ของพันธะ C—C ซึ่งเป็นพันธะเดี่ยวจะมีค่าเท่ากับ 12.6 KJ/mol จากตารางที่ 7 สามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มตามพลังงานยึดเหนี่ยวคือกลุ่มที่มีระดับพลังงานต่ำกว่า 12.6 KJ/mol จะเกิดการหมุนอย่างอิสระทำให้สายโซ่มีความยืดหยุ่น ในขณะที่อีกกลุ่มหนึ่งมีค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวสูงกว่า 12.6 KJ/mol จะเกิดการขัดขวางหรือไม่สามารถเกิดการหมุนได้ จึงทำให้สายโซ่มีลักษณะแข็ง อย่างไรก็ตามพันธะอีเทอร์ (Ether Bond) จะมีแรงยึดเหนี่ยวมากกว่าพันธะเมทิลีน (Methylene) ทำให้ความยืดหยุ่นของพอลิเมอร์ลดลง ในขณะที่วงแหวนอะโรมาติกส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์มีความแข็ง แม้ที่อุณหภูมิสูง

นอกจากนี้พันธะเอสเทอร์ยังสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ยูรีเทนได้ ซึ่งสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิห้อง ยิ่งไปกว่านั้นหมู่ยูรีเทนในพอลิยูรีเทน ยังสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้

จากอันตรกิริยาระหว่างหมู่ N—H กับหมู่ยูรีเทนคาร์บอนิล C=O และหมู่ N—H กับหมู่ยูรีเรียคาร์บอนิล โดยที่หมู่ยูรีเทนไม่ชอบเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่เอสเทอร์และหมู่อีเทอร์ ถึงแม้ว่าแรงยึดเหนี่ยวของหมู่ยูรีเทนจะหล่อมล้ากับหมู่เอไมด์ เนื่องจากหมู่ยูรีเทนมีอะตอมออกซิเจนมากกว่า ดังนั้นจึงมีความแข็งแรงน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งแรงยึดเหนี่ยวจะเกิดได้ดีที่สุดกับหมู่ยูรีเรีย เนื่องจากมีหมู่ N—H ในโครงสร้างถึง 2 หมู่ จึงช่วยเพิ่มความสามารถในการเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ [55]

#### 2.4.2 สายโซ่และโครงสร้างหลัก

พอลิยูรีเทนมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับองค์ประกอบในสายโซ่ที่เป็นส่วนแข็งและส่วนอ่อน ซึ่งส่วนแข็งในพอลิยูรีเทนเกิดจากไอโซไซยาเนต ตัวขยายสายโซ่ หมู่ยูรีเทนรวมถึงหมู่ยูรีเรีย และหมู่ไอออนิกที่มีอยู่ในพอลิเมอร์ ในขณะที่ส่วนอ่อนประกอบด้วยหมู่เมทิลินและอีเทอร์ หรือเอสเทอร์ ซึ่งมี  $T_g$  ประมาณต่ำกว่าลบ 30 องศาเซลเซียส เป็นส่วนประกอบที่ทำให้พอลิยูรีเทนมีความยืดหยุ่น เนื่องจากมีปริมาณ 60 ถึง 80 เปอร์เซ็นต์ในสายโซ่พอลิยูรีเทน [55] จากการศึกษาผลของความยาวสายโซ่ของไกลคอลต่อค่า  $T_g$  ของพอลิยูรีเทนสายตรง (linear Polyurethanes) สังเคราะห์ได้จากไอโซไซยาเนต 2 ชนิด และไกลคอลความยาวสายโซ่ต่างกัน พบว่าค่า  $T_g$  จะมีค่าสูงมากในพอลิยูรีเทนที่มีปริมาณวงแหวนอะโรมาติกสูง ซึ่งความยาวสายโซ่ของอะลิฟาติกยังส่งผลให้เกิดความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญของค่า  $T_g$  ด้วย แสดงดังตารางที่ 8 [56]

**ตารางที่ 8** เปรียบเทียบ  $T_g$  ของพอลิยูรีเทนที่มีความยาวสายโซ่ไกลคอล ( $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ ) และไอโซไซยาเนตต่างกัน

ไกลคอล ( $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ )	อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $^{\circ}\text{C}$ )	
	HDI	MDI
x		
2	56	139
3	55	119
4	59	109
5	58	95
6	59	91

ในทางเดียวกันอุณหภูมิการหลอมตัวของผลึกที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงความยาวสายโซ่ของ 1, 4-butylene glycol นั้น พบว่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของหน่วยซ้ำที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของผลึกในพอลิยูรีเทนดังแสดงในตารางที่ 9



ตารางที่ 9 อุณหภูมิการหลอมผลึก ( $T_m$ ) ของ 1, 4-Butylene Glycol ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน โดยมีจำนวนหน่วยซ้ำแตกต่างกัน

หน่วยซ้ำ	มวลโมเลกุล	อุณหภูมิการหลอมผลึก ( $^{\circ}\text{C}$ )	
		ก่อน Annealing	หลัง Annealing
1	430	118 - 125	133
2	770	183 - 187	190
3	1110	208 - 213	213
5	1790	233	237

ยิ่งไปกว่านั้นหากมีส่วนแข็งมากขึ้นในพอลิยูรีเทน จะส่งผลให้มีสมบัติโมดูลัสของยัง ความแข็งแรง ความต้านทานการขีดถูสูงขึ้น ทั้งนี้ยังสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ เมื่อเพิ่มปริมาณส่วนอ่อน จะสามารถเพิ่มความยืดหยุ่น ค่าความต้านทานต่อแรงดึง และความต้านทานอุณหภูมิต่ำได้ดี รวมถึงค่าความแข็งและโมดูลัสของยังที่ต่ำด้วย [57]

### 2.4.3 ความเป็นผลึก

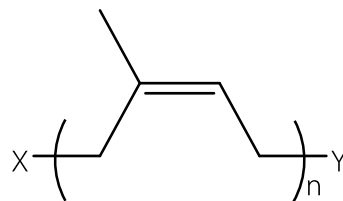
ความเป็นผลึกสามารถเกิดได้เมื่อพอลิเมอร์เป็นแบบเส้นตรง สายโซ่อยู่ใกล้กัน มีแรงระหว่างโมเลกุลสูง และมีหมู่ที่ให้ความแข็งในสายโซ่ จึงทำให้สายโซ่เกิดการหมุนได้ยาก เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างเกิดการเกิดผลึกกับการเชื่อมขวางของพันธะ พบว่ามีหลายสมบัติที่เป็นไปในทิศทางเดียวกัน คือ ความสามารถในการละลายที่ลดลง ความยืดหยุ่นหรือความเป็นอีลาสติก และค่าการยืด ณ จุดขาด การเพิ่มขึ้นของค่าความแข็ง ความต้านทานต่อแรงดึง และจุดหลอมเหลว ในขณะที่การเกิดพันธะกับสายโซ่ที่อยู่ข้างเคียงและการเกิดเป็นผลึกจะมีความแตกต่างกันเมื่อเทียบกับการเชื่อมขวาง ซึ่งการเชื่อมขวางจะขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาผันกลับเนื่องจากความร้อน [58]

## 2.6 การตัดแปรยางธรรมชาติเพื่อสังเคราะห์พอลิยูรีเทน

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากพืชที่มีชื่อว่า *Hevea Brasiliensis* ที่มีโครงสร้างโมเลกุลเป็น *Cis-1,4-polyisoprene* ด้วยโครงสร้างที่เรียงตัวกันแบบอสัณฐานในสถานะของแข็ง ทำให้ยางธรรมชาติไม่สามารถตกผลึกได้ในสภาวะปกติ ซึ่งเป็นวัสดุที่เรียกว่า วัสดุคล้ายยาง (Rubbery Material) ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถตัดแปรโมเลกุลได้ง่าย เนื่องจากมีพันธะคู่ 1 พันธะในหนึ่งโมเลกุลของ 1 หน่วยซ้ำ ซึ่งเป็นหมู่ที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อสายโซ่ยางธรรมชาติถูกตัดให้สั้นลง กลายเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ หรือโอลิโกเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันตรงตำแหน่งปลายสายโซ่ 2 หมู่ หรือมากกว่ารวมเรียกว่า "Telechelic" [59] โดย Telechelic Liquid Natural Rubber (TLNR) เป็นโอลิโกเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย

ประมาณ 100 ถึง 10000 มีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวตรงปลายสายโซ่เพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาขยายสายโซ่และการเชื่อมขวาง โดยที่ TLNR ยังคงพันธะคู่เดิมไว้ (Isoprene Units) ซึ่งเป็นโครงสร้างพื้นฐานในยางธรรมชาติ โครงสร้างยาง TLNR แสดงดังรูปที่ 6 นอกจากนี้ TLNR ยังสามารถใช้ในการทำเป็นวัสดุชนิดใหม่ได้ การดัดแปรโมเลกุลของยางธรรมชาติเพื่อเป็น TLNR ซึ่งทำได้หลายวิธีเช่น ปฏิกิริยาทางแสง (Photochemical Reaction) [60] ออกซิเดชันทางเคมี (Oxidative Chemical [61] ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออน (Metathesis) [61]

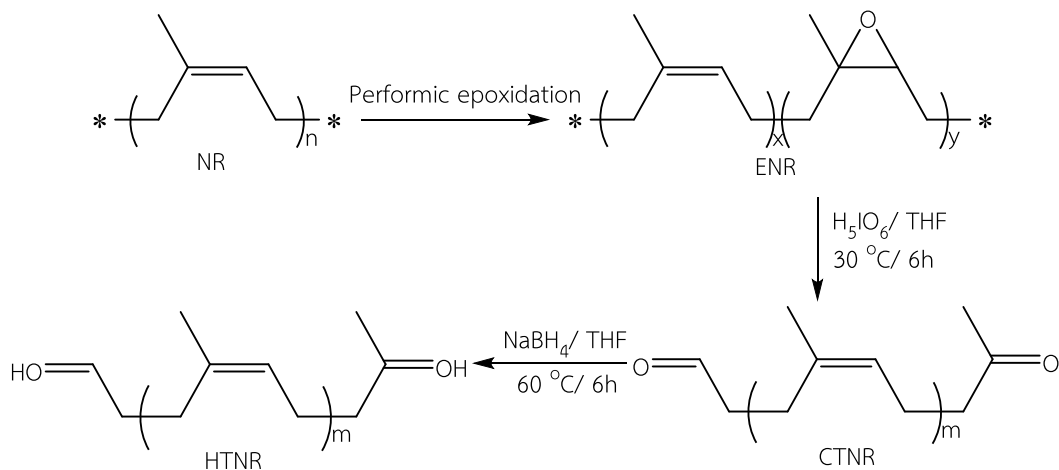
Hydroxyl Telechelic Natural Rubber (HTNR) เป็น TLNR อีกชนิดหนึ่งที่ใช้เป็นมอนอเมอร์ตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน [62] เป็นพอลิออลที่ได้จากการดัดแปลงโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยทำให้หมู่ปลายสายโซ่ทั้งสองข้างกลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ในขณะที่ความยาวสายโซ่ที่ได้มีขนาดลดลงเมื่อเทียบกับความยาวสายโซ่อย่างเริ่มต้น จึงมีสภาพเป็นของเหลวหนืด กระบวนการสังเคราะห์ HTNR แสดงดังรูปที่ 7 [63] เห็นได้ว่าการสังเคราะห์เกิดขึ้นจากการดัดแปรโมเลกุลยางธรรมชาติเป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized Natural Rubber, ENR) ผ่านปฏิกิริยา Performic Epoxidation และนำยาง ENR ทำปฏิกิริยาร่วมกับกรดเพอริโอดิก (Periodic Acid,  $H_5IO_6$ ) เกิดเป็นยางที่มีหมู่ปลายสายโซ่เป็นหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl Terminated Natural Rubber, CTNR) ขั้นตอนสุดท้ายคือการเปลี่ยนหมู่ปลายสายโซ่อย่างคาร์บอนิลเป็นหมู่ไฮดรอกซิลโดยใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodium Borohydride,  $NaBH_4$ )



$n$  = จำนวนหน่วยซ้ำ

X และ Y คือหมู่ปลายสายโซ่

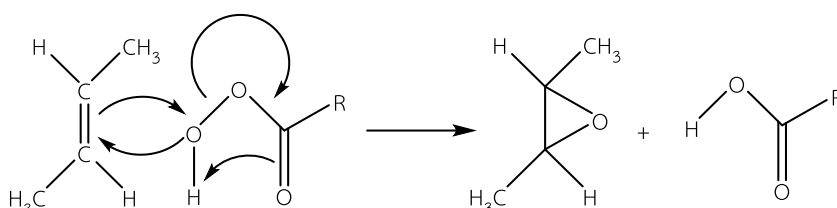
รูปที่ 6 โครงสร้างทางเคมีของ TLNR



รูปที่ 7 กระบวนการสังเคราะห์ยางไฮดรอกซิลจากยางธรรมชาติ

### 2.6.1 การดัดแปรโครงสร้างยางธรรมชาติให้เป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์

การสังเคราะห์ยางไฮดรอกซิล (Hydroxyl Terminated Natural Rubber, HTNR) เริ่มต้นจากการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกไซด์จากยางธรรมชาติ โดยใช้กรดเปอร์ฟอร์มิก [64] กลไกการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ แสดงดังรูปที่ 8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเกิดจากออกซิเจนที่อยู่บนหมู่ Peracid Group ของกรดเปอร์ฟอร์มิก มีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน จึงเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาในการเข้าจับกับคู่อิเล็กตรอนตรงตำแหน่งพันธะคู่ในยาง ทำให้ออกซิเจนที่ใช้ในการเกิดพันธะรวมเข้ากับโมเลกุลยางตรงตำแหน่งพันธะคู่ เกิดเป็นหมู่อีพอกไซด์ในโครงสร้างของยางธรรมชาติขึ้น [65]



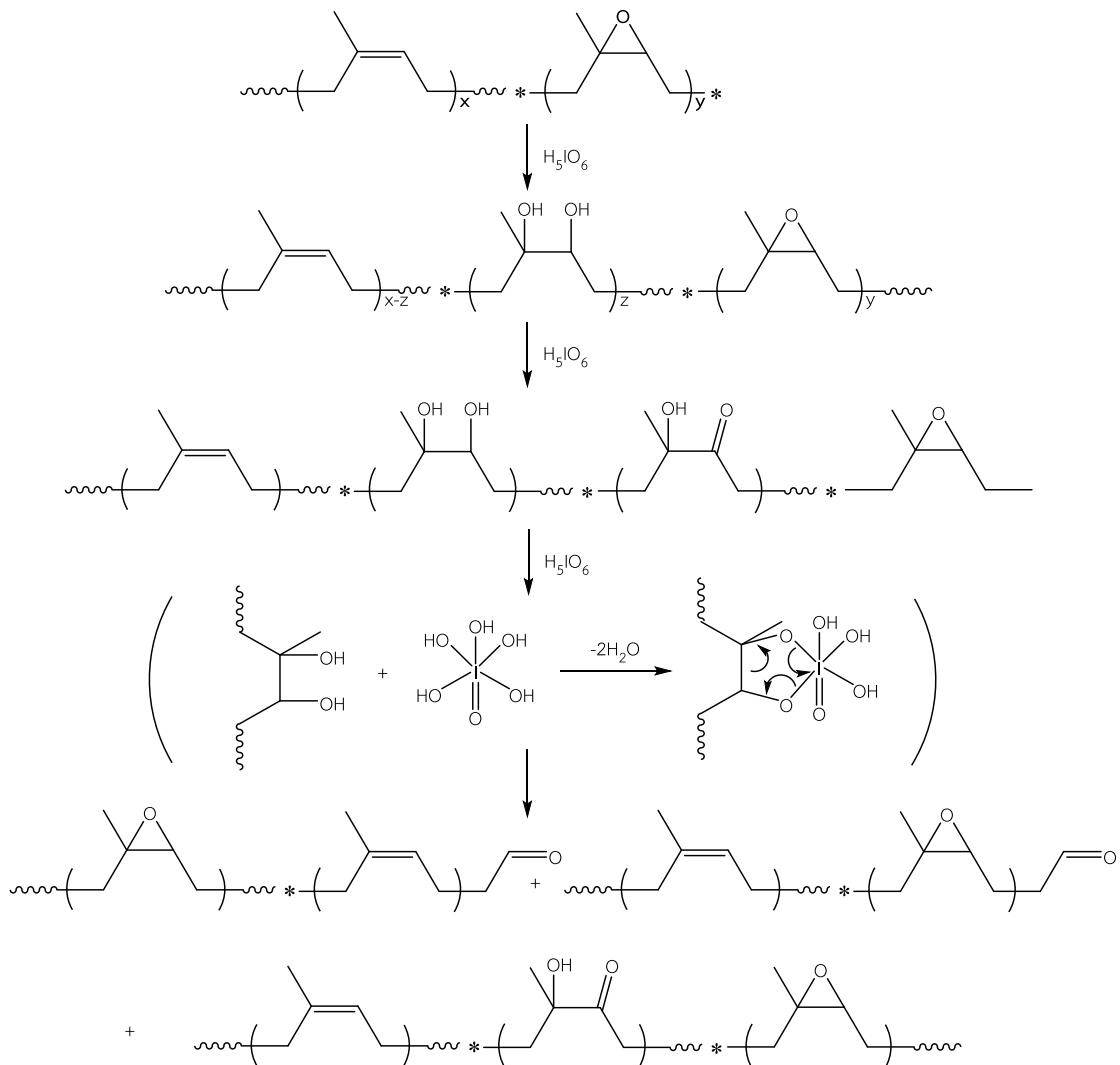
รูปที่ 8 กลไกการสังเคราะห์ยาง ENR โดยใช้กรดกรดเปอร์ฟอร์มิก

### 2.6.2 การดัดแปรโครงสร้างยางธรรมชาติอีพอกไซด์ให้เป็นยางคาร์บอนิล

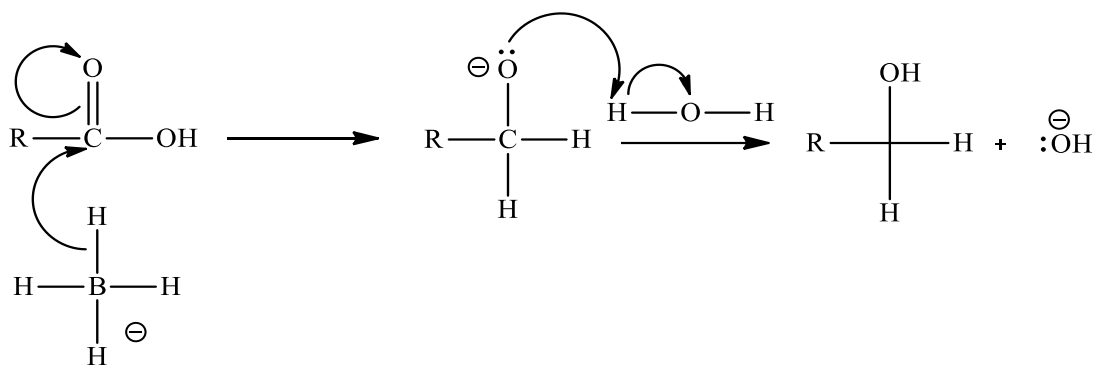
การใช้กรดเพอร์ออกไซด์ เพื่อเปลี่ยนยาง ENR ให้เป็นยางคาร์บอนิล จะเกิดผ่านการตัดสายโซ่ยาง ENR ตรงตำแหน่งของหมู่อีพอกไซด์ และเกิดเป็นโอลิโกเมอร์ของยางที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยมีหมู่แอลดีไฮด์ (Aldehyde) และคีโตน (Ketone) เป็นองค์ประกอบที่ปลายสายโซ่โมเลกุล กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ยางคาร์บอนิลแสดงดังรูปที่ 9 [66]

### 2.6.3 การดัดแปรโครงสร้างยางคาร์บอนิลเป็นยางไฮดรอกซิล

กระบวนการสุดท้ายคือการเปลี่ยนหมู่คาร์บอนิลในยางคาร์บอนิลเป็นหมู่ไฮดรอกซิล โดยใช้  $\text{NaBH}_4$  ที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ยางไฮดรอกซิลจากยางคาร์บอนิลแสดงดังรูปที่ 10 จะเห็นได้ว่ามีกลไกอยู่ 2 ชั้นคือ ชั้นแรก  $\text{H}(-)$  หลุดออกจาก  $\text{BH}_4(-)$  และเกิดปฏิกิริยาการเติมที่อะตอมคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล ดังนั้นจึงเกิดการฟอร์มพันธะเป็น  $\text{C-H}$  และตัดพันธะ  $\text{C-O}$  ตรงหมู่  $\text{C=O}$  เกิดเป็นอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 1 คู่ บนอะตอมออกซิเจน ทำให้ออกซิเจนมีสภาพประจุเป็นลบ ซึ่งเรียกว่า Alkoxides ชั้นที่ 2 โปรตอนจากน้ำ ( $\text{H}^+$ ) จะเติมไปยังหมู่ Alkoxide ที่เกิดขึ้นเพื่อเปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิลและสิ้นสุดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม จากงานวิจัยพบว่ามีกรสังเคราะห์ TLNR เริ่มขึ้นเมื่อปี ค.ศ. 1970 แต่ยังไม่มีย TLNR ในเชิงพาณิชย์อย่างแพร่หลาย แต่เป็นการเตรียมที่เกิดขึ้นเฉพาะในห้องทดลองเท่านั้น [67]



รูปที่ 9 กลไกการสังเคราะห์ยางคาร์บอนิลโดยใช้กรดเพอริโอดิก



รูปที่ 10 กลไกปฏิกิริยาของการเปลี่ยนหมู่แอลดีไฮด์เป็นหมู่แอลกอฮอล์โดยโซเดียมโบโรไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์

## 2.6 พอลิยูรีเทนและการใช้งานร่วมกับสารยับยั้งจุลินทรีย์

พอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ที่มีความเป็นเลิศด้านสมบัติเชิงกล และไม่ละลายน้ำ [18] มีความยืดหยุ่นสูง มีการนำไปใช้เป็นครั้งแรกในด้านการแพทย์เพื่อสร้างพอลิยูรีเทนโพรตที่ใช้เป็นเต้านมเทียมเมื่อประมาณ ค.ศ. 1950 อย่างไรก็ตามการประยุกต์ใช้พอลิยูรีเทนทางการแพทย์พบว่ายังคงมีความเสี่ยงต่อการติดเชื้อจากสภาพแวดล้อมภายนอก เพราะสมบัติของพอลิยูรีเทนไม่มีความสามารถในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ ดังนั้นการใช้งานพอลิยูรีเทนส่วนใหญ่ทางด้านการแพทย์ จึงจำเป็นต้องเติมสารยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ลงไปด้วย โดยเฉพาะการทำวัสดุปิดแผล เพื่อกระบวนการที่จำเป็นในการรักษาซึ่งใช้ระยะเวลานาน อาทิ การผ่าตัด เป็นต้น ดังนั้นวัสดุจะต้องสามารถปกป้องบาดแผลจากจุลินทรีย์ได้นานพอต่อการรักษา จึงต้องมีการเติมสารยับยั้งจุลินทรีย์ เพื่อเพิ่มฤทธิ์การยับยั้งให้กับพอลิยูรีเทนเพื่อให้มีความเหมาะสมในการนำไปใช้งาน

### 2.6.1 สารยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์กลุ่มอนินทรีย์

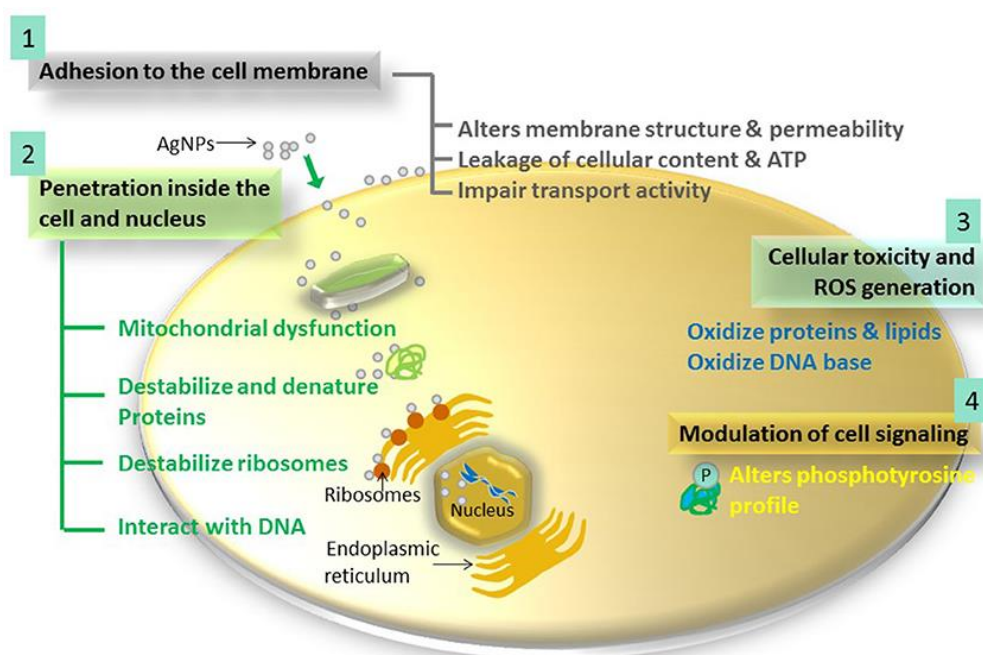
การเพิ่มฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์ให้กับพอลิยูรีเทนโดยการเติมโลหะในระดับนาโนเป็นที่นิยมในปัจจุบัน เนื่องจากใช้เพียงปริมาณน้อยก็เพียงพอต่อการทำให้วัสดุมีความสามารถในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ได้ สารยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์มีหลายชนิดด้วยกัน แต่ที่มีฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์โดดเด่นและนิยมใช้ในปัจจุบันมี 2 ชนิดคือ นาโนซิลเวอร์ (AgNPs) และนาโนไทเทเนียม (TiO<sub>2</sub>) ซึ่งสามารถยับยั้งได้ทั้งเชื้อแบคทีเรียแกรมบวกและแบคทีเรียแกรมลบ รวมถึงแบคทีเรียดื้อยา สปอร์ และเชื้อรา ยิ่งไปกว่านั้นยังมีรายงานถึงการเติมอนุภาคนาโนโลหะ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นสารตัวเสริมแรงทำให้สมบัติเชิงกล เช่น ค่าความต้านทานต่อแรงดึง โมดูลัส ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทก ความแข็ง เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ รวมถึงมีความเสถียรเชิงความร้อนและความดันอีกด้วย

หลากหลายงานวิจัยพบว่า AgNPs เป็นนาโนอนินทรีย์ที่ได้รับความนิยมอย่างมากในการใช้เป็นสารยับยั้งการเจริญของจุลินทรีย์ในปัจจุบัน รวมทั้งการประยุกต์ใช้ทางชีวการแพทย์ ซึ่งพบว่า AgNPs สามารถยับยั้งจุลินทรีย์ได้เทียบเท่ากับ Ag<sup>+</sup> [68, 69] และ AgNPs เป็นสารที่สามารถยับยั้งแบคทีเรียที่ดื้อยาได้ โดยมีงานวิจัยพบว่าการออกฤทธิ์ต้านจุลินทรีย์ของ AgNPs ส่งผลให้เยื่อหุ้มเซลล์จุลินทรีย์เกิดการแตก [70-72] นอกจากนี้ Ag<sup>+</sup> ยังสามารถเกิดอันตรกิริยากับหมู่ไดซัลไฟด์ (Disulfide Group) หรือหมู่ซัลไฟไฮดริล (Sulfhydryl Group) ของเอนไซม์ ทำให้เกิดการหยุดชะงักของกระบวนการเผาผลาญอาหารของเซลล์จุลินทรีย์ [69]

จากการศึกษาถึงฤทธิ์การยับยั้งของ AgNPs เทียบกับซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) และทองคำ (Aurum, Au) ต่อเชื้อ *Streptococcus mutans* พบว่า AgNPs มีฤทธิ์การยับยั้งที่โดดเด่นกว่าสารตัวอื่น [73] ยิ่งไปกว่านั้นฤทธิ์การยับยั้งของ AgNPs สามารถยับยั้ง *S. mutans* ได้ดีกว่า Chlorhexidine อีกด้วย [74] สำหรับการทดสอบในอาหารพบว่า AgNPs สามารถยับยั้งเชื้อก่อโรคในอาหารที่ใช้ในการทดลองได้ทั้งหมด ซึ่งมี 3 ชนิดด้วยกันคือ *E. coli*, *S. typhimurium* และ *Vibrio parahaemolyticus*. ทำให้สามารถใช้ AgNPs ในการทำความสะอาด ฆ่าเชื้อในอุปกรณ์เครื่องมือ และพื้นผิวในสภาพแวดล้อมที่เกี่ยวข้องกับอาหารได้ [75]

นอกจากนี้ รูปร่างและขนาดของ AgNPs ยังส่งผลต่อฤทธิ์การยับยั้งได้อย่างมีนัยสำคัญ เช่น ทรงกลม ทรงกระบอก และ สามเหลี่ยมมุมตัด พบว่า รูปร่างของ AgNPs แบบสามเหลี่ยมมุมตัดนั้น สามารถเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่า เนื่องจากมีความหนาแน่นอะตอมที่พื้นผิวสูง จึงทำให้แสดงคุณสมบัติในการยับยั้งจุลินทรีย์ได้อย่างดีเยี่ยม [76] นอกจากนี้ฤทธิ์การต้านจุลินทรีย์ของ AgNPs ยังขึ้นอยู่กับขนาด โดยเฉพาะขนาดอนุภาคประมาณ 1 ถึง 5 นาโนเมตร สามารถยับยั้งแบคทีเรียแกรมบวก *Staphylococcus epidermidis* และ *Bacillus megaterium* รวมถึงแบคทีเรียแกรมลบ *P. aeruginosa* ได้ โดยอนุภาคขนาดเล็กจะสามารถแทรกเข้าชั้นเยื่อหุ้มเซลล์ได้ดีกว่า ฤทธิ์การยับยั้งจึงสูงกว่าขนาดอนุภาคใหญ่ ซึ่งมีการนำ AgNPs ไปประยุกต์ใช้เป็นแผ่นปิดแผลทางคลินิก (Clinical Wound Dressing) ยึดติดทางชีวภาพ (Bioadhesives) ไบโอฟิล์ม (Biofilms) และใช้เคลือบวัสดุทางการแพทย์กันอย่างแพร่หลาย [77]

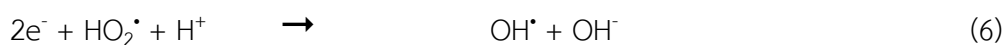
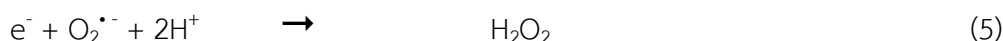
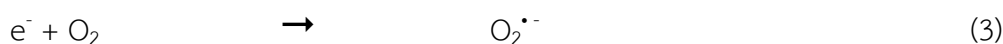
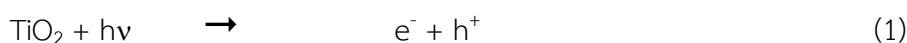
นอกจากนี้ AgNPs ยังมีความสามารถในการยึดติดกับผนังเซลล์จุลินทรีย์ และทำให้โครงสร้างเยื่อหุ้มเซลล์เปลี่ยนแปลง จึงเกิดช่องว่างบนผิวเยื่อหุ้มเซลล์จุลินทรีย์ ตลอดจนเกิดการสะสมของอนุภาคนาโนบนผิวเซลล์ สามารถรบกวนสัญญาณการแปรรหัสพันธุกรรมของแบคทีเรีย ซึ่งเกิดจากการดัดหมู่ฟอสเฟสในกรดอะมิโนไทโรซีน (Tyrosine) ออก แสดงดังรูปที่ 11 [78] AgNPs จะมีสมบัติเป็นกรดอ่อนและมีแนวโน้มในการเกิดอันตรกิริยากับเบสในทันที ซึ่งเบสดังกล่าวเป็นองค์ประกอบของที่มีอยู่ในสาย DNA สร้างจากซัลเฟอร์ (Sulfur) และฟอสฟอรัส (Phosphorus) จึงมีความเป็นเบสอ่อนๆ ดังนั้นการเกิดอันตรกิริยาดังกล่าวจึงสามารถขัดขวางการจำลองตัวของ DNA ซึ่งมีความสามารถในการทำลายเยื่อหุ้มเซลล์ ยิ่งไปกว่านั้นอนุภาคที่หลุดเข้าไปภายในเซลล์จะสร้างอนุพันธ์ออกซิเจนที่ว่องไว (Reactive Oxygen Species, ROS) ซึ่งจะเกิดการยับยั้งเอ็มไซน์และทำลายเซลล์จุลินทรีย์ได้อีกทางหนึ่ง



รูปที่ 11 กลไกการยับยั้งจุลินทรีย์ของ AgNPs

นอกจากนี้ยังมีการใช้ AgNPs เติมลงในพอลิยูรีเทนเพื่อประยุกต์ใช้ในการยับยั้งแบคทีเรียในวัสดุชีวภาพ [79] พบว่าขนาดอนุภาคระหว่าง 4 ถึง 7 นาโนเมตร จะช่วยให้คุณสมบัติเชิงกล และความร้อนของพอลิยูรีเทนเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งอัตราส่วนในการเติมที่ดีที่สุดคือ 0.00302 เปอร์เซ็นต์ [80] นอกจากนี้การศึกษาฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์ของพอลิยูรีเทนที่มีการเติม AgNPs ปริมาณ 0.1, 0.2, 0.5, 1 และ 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าการเติมปริมาณต่ำกว่า 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพที่ดี และให้ฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์สูงสุด [81]

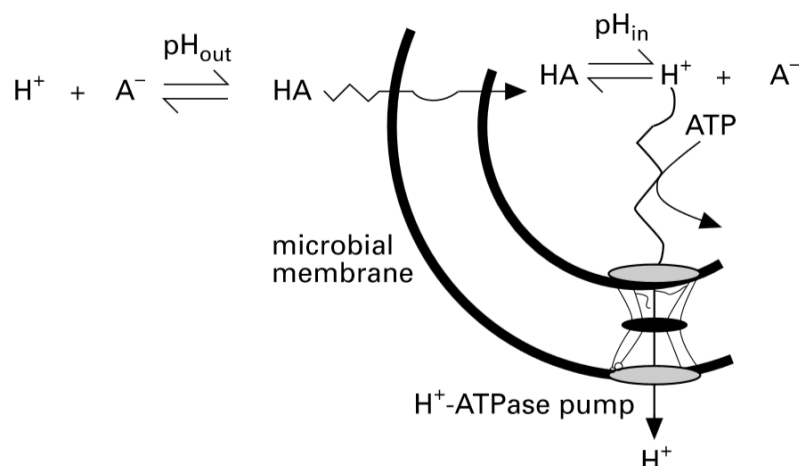
สารยับยั้งจุลินทรีย์อีกชนิดที่น่าสนใจคือ นาโนไทเทเนียม ( $\text{TiO}_2$ ) ซึ่งใช้ทั่วไปในการป้องกันการปนเปื้อนของจุลินทรีย์ในบรรจุภัณฑ์ วัสดุก่อสร้าง อุปกรณ์ทางคลินิกและการแพทย์ กลไกการยับยั้งจุลินทรีย์ของนาโนไทเทเนียมเกิดจากปฏิกิริยาเร่งทางแสง ทำให้พลังงานสูงกว่าแถบพลังงาน (Band Gap) ของ  $\text{TiO}_2$  เอง จึงเกิดการปลดปล่อย Electron ( $e^-$ )/hole ( $h^+$ ) pairs ซึ่งทำปฏิกิริยาต่อกับ ออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) และน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ได้ ซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออนเรดิคัล (Superoxide Anion Radicals;  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) และไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl Radicals;  $\cdot\text{OH}$ ) รวมถึงไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่ง  $h^+$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  และ  $\cdot\text{OH}$  เป็นสารที่มีความว่องไวสูง ดังนั้นออกซิเจนที่ว่องไวเหล่านี้จะเข้าทำลายเยื่อหุ้มเซลล์และผนังเซลล์จนเซลล์แตก ทั้งนี้ฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์ของ  $\text{TiO}_2$  จะดียิ่งขึ้นเมื่ออยู่ภายใต้แสงยูวี เนื่องจากแถบพลังงานของ  $\text{TiO}_2$  อยู่ในช่วงกว้างคือ 3.2 eV [82] อย่างไรก็ตามฤทธิ์ยับยั้งจุลินทรีย์ของ  $\text{TiO}_2$  จะมีความรุนแรงและโดดเด่นกว่านาโนซิลเวอร์หากคอมโพสิตถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี เนื่องจากการปลดปล่อยออกซิเจนที่มีความว่องไว ซึ่งปฏิกิริยาเป็นดังต่อไปนี้ [83]



## 2.6.2 สารยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์กลุ่มอินทรีย์

การใช้งานกรดอ่อนในปัจจุบันในการยับยั้งและป้องกันการเน่าเสียของอาหารและเครื่องดื่มมีการใช้งานอย่างกว้างขวาง ในขณะที่กรดอ่อนไม่ได้มีความสามารถในการฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ แต่มีความสามารถป้องกันการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ได้ โดยการยืดช่วงการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในช่วงระยะพัก (Lag Phase) ให้นานยิ่งขึ้น ซึ่งการป้องกันการเน่าเสียของอาหารจะดีขึ้นเมื่อความเป็นกรดต่าง (pH) ของอาหารต่ำลง การยับยั้งเชื้อโดยกรดอ่อนเกิดจากการแพร่ของโมเลกุลของกรดอ่อนไม่มีขั้วหรือชอบไขมัน (Lipophilic Acid) และแตกตัวซ้ำๆ ผ่านชั้นเยื่อหุ้มเซลล์ (Plasma Membrane) ทำให้เกิดสภาพกรดขึ้นในไซโทพลาสซึม (Cytoplasm) และยับยั้งการเจริญเติบโต [84]

เนื่องจากค่า pH ที่เป็นกลางของไซโทพลาสซึม ทำให้เกิดการแตกตัวของกรดอ่อนเป็นประจุลบ และประจุลบไม่สามารถผ่านชั้นเยื่อหุ้มเซลล์ออกไปได้ ดังนั้นประจุลบจึงมีความเข้มข้นในเซลล์เพิ่มขึ้น



**รูปที่ 12** โมเลกุลของกรดอ่อน (HA) สามารถแพร่อย่างอิสระผ่านชั้นเยื่อหุ้มเซลล์ และแตกตัวเป็นประจุลบ (A<sup>-</sup>) และ โปรตอน (H<sup>+</sup>) อยู่ภายในเซลล์ โปรตอนที่อยู่ในไซโทพลาสซึมจะถูกนำออกภายนอกเซลล์โดย Membrane-bound H<sup>+</sup>-ATPase

เรื่อยๆ แสดงดังรูปที่ 12 [85] การแตกตัวของกรดอ่อนแต่ละโมเลกุล จะทำให้เกิดการปลดปล่อยโปรตอน และไซโทพลาสซึมจะมีความเป็นกรดมากยิ่งขึ้น ความเป็นกรดของไซโทพลาสซึมดังกล่าวจะสามารถป้องกันการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ได้โดยการยับยั้งกระบวนการไกลโคลิซิส [86] เพื่อป้องกันการกระบวนการขนส่ง [87] หรือรบกวนการแปรสภาพ เนื่องจาก pH ที่เพิ่มขึ้นมีบทบาทต่อการส่งสัญญาณในเซลล์จุลินทรีย์ [88]

อย่างไรก็ตาม การนำกรดเบนโซอิกมาใช้ทางชีวการแพทย์หรือในงานวิจัยในการเป็นวัสดุทางการแพทย์ยังคงมีน้อย แม้ว่าการประยุกต์ใช้พอลิยูรีเทนที่มีฤทธิ์ต่อการยับยั้งจุลินทรีย์นั้นมีมากทั้งที่มีราคาและความปลอดภัยกับมนุษย์สูงกว่า ที่งานส่วนใหญ่มุ่งศึกษาสารประกอบอินทรีย์และอนุภาคโลหะระดับนาโน ซึ่งมีราคาแพงและสามารถสะสมภายในร่างกายได้ เช่น AgNPs และ TiO<sub>2</sub> อย่างไรก็ตาม เคยมีการนำมาประยุกต์ใช้กับพอลิยูรีเทน ซึ่งพบว่าการเติมกรดเบนโซอิกที่ปริมาณ 10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์ สามารถยับยั้งเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* ซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมลบและแกรมบวกได้ถึง 99.99 เปอร์เซ็นต์ การเติมกรดไม่เพียงเพิ่มความสามารถการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ได้เท่านั้น แต่ยังรวมไปถึงการเพิ่มสมบัติเชิงกล เช่น ความแข็งและมอดูลัสของยัง ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณกรดที่เพิ่มขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นยังช่วยเพิ่มความชอบน้ำให้กับแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทน ซึ่งสามารถลดการยึดติดของเซลล์จุลินทรีย์บนแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนได้ [89]

## 2.7 พอลิยูรีเทนสำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นแผ่นฟิล์มปิดแผล

การใช้งานแผ่นฟิล์มปิดแผลเป็นวิธีการที่ง่ายและมีประสิทธิภาพในการสร้างสภาพแวดล้อมในการรักษาแผลสดและแผลตื้น เนื่องจากการออกแบบให้มีความโปร่งแสง ซึ่งสามารถ



จัดการกับแผลได้ง่าย ป้องกันน้ำจากภายนอก และมีความยืดหยุ่น จึงสามารถใช้ปิดแผลหลังผ่าตัดได้ และยังสามารถใช้กับแผลที่ทำการศัลยกรรม โดยสามารถลดแรงตึงผิวของผิวชั้นนอกได้ดี [5] ดังนั้นแผ่นฟิล์มปิดแผลจึงได้รับความนิยมอย่างมากในการรักษาแผลทั่วไป และแผ่นฟิล์มดังกล่าวยังสามารถใช้เป็นองค์ประกอบที่สำคัญของแผ่นปิดแผลชนิดอื่นๆ ซึ่งสามารถเป็นได้ทั้งแผ่นฟิล์มปิดแผลปฐมภูมิ และแผ่นฟิล์มทุติยภูมิ เช่น ไฮโดรคอลลอยด์ โฟม และแผ่นไฮโดรเจล เป็นต้น ซึ่งใช้วัสดุหลายชนิดในการทำ โดยแผ่นฟิล์มดังกล่าวจะใช้เป็นชั้นนอกสุด

การรักษาแผลไม่ว่าจะเป็นแผลเฉียบพลัน หรือแผลเรื้อรังก็ตาม สามารถแบ่งออกเป็นหมวดหมู่ย่อย ๆ คือ แผลกดทับ (Pressure Ulcers) แผลเรื้อรังที่ขาจากหลอดเลือดดำเสื่อม (Venous Leg Ulcers) แผลที่เท้าในผู้ป่วยเบาหวาน (Diabetic Foot Ulcers) บาดแผล (Traumatic Wounds) แผลผ่าตัด (Surgical Wounds) แผลน้ำร้อนลวก (Scalds) แผลถลอก (Abrasions) และแผลพุพอง (Lightly Exudating Wounds) ในการใช้งานแผ่นฟิล์มปิดแผล พบว่าหน้าที่ของแผ่นฟิล์มปิดแผล ต่อการใช้งานต่างๆ ยังคงหลักการเดียวกัน คือ ป้องกันการปนเปื้อนจากเชื้อแบคทีเรียและป้องกันการดูดซับน้ำเหลือง เนื่องจากความชื้นจะช่วยให้แผลหายเร็วขึ้น โดยพื้นผิวเยื่อบุผิวในแผลไฟไหม้ที่เป็นหนอง ทำให้มีการเจริญเติบโตตามธรรมชาติของเนื้อเยื่อ ดังนั้นหลากหลายงานวิจัยได้ออกแบบแผ่นฟิล์มให้มีปริมาณความชื้นที่เหมาะสม หรือควบคุมการสูญเสียความชื้นที่มากเกินไป [2]

### 2.7.1 แผ่นฟิล์มปิดแผลในอุดมคติ

แผ่นฟิล์มปิดแผลในอุดมคติและแผ่นฟิล์มหลายองค์ประกอบ (Combination of Dressings) ควรมีลักษณะที่พึงประสงค์ เพื่อให้การรักษาตัวเองของบาดแผลนั้นเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งควรมีลักษณะดังนี้ เก็บรักษาความชื้นได้ดี สามารถกำจัดน้ำเหลืองหรือดูดซับน้ำเหลืองส่วนเกินได้ ยอมให้เกิดการถ่ายเทความร้อนได้ มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนแก๊ส มีความเข้ากันได้กับพื้นผิวบาดแผล สามารถช่วยลดการเกิดแผลเป็น สามารถป้องกันแบคทีเรียจากภายนอกได้ เป็นเส้นใยที่ไม่สลายตัวหรือไม่เป็นพิษ ไม่ติดแผล และให้ความรู้สึกสบาย เป็นต้น

โดยปกติแผ่นฟิล์มปิดแผลมีหลายประเภท ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมต่อการใช้งานให้ตรงกับบาดแผลแต่ละชนิด ได้แก่ แผ่นฟิล์มที่ไม่ยึดติดกับบาดแผล (Low or Non Adherent Contact Layer Dressings) ซึ่งเป็นฟิล์มที่สัมผัสโดยตรงกับบาดแผลและไม่ยึดติดแผล ส่วนใหญ่ทำจากซิลิโคน ซึ่งต้องการฟิล์มทุติยภูมิเพื่อใช้ในการดูดซับน้ำหนองจากแผลอีกทางหนึ่ง

แผ่นฟิล์มปิดแผลแบบไฮโดรเจล (Hydrogel Dressings) คือผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำและกลีเซอรินเป็นองค์ประกอบ ซึ่งมีลักษณะโปร่งแสง และเก็บรักษาความชุ่มชื้นให้แก่แผล

แผ่นปิดแผลไฮโดรคอลลอยด์ (Hydrocolloid Dressings) จะมีชั้นที่เป็นตัวดูดซับซึ่งทำจากคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (Carboxymethylcellulose) เพกติน (Pectin) หรือ เจลลาติน (Gelatine) มีลักษณะคล้ายไฮโดรเจล แต่สามารถดูดซับน้ำเหลืองได้ในปริมาณต่ำถึงปานกลาง เหมาะสำหรับแผลเรื้อรัง

แผ่นฟิล์มไฮโดรไฟเบอร์ (Hydrofiber Dressings) มีสารไฮโดรคอลลอยด์ที่มีความสามารถในการดูดซับสูง ซึ่งดูดซับได้มากถึง 25 เท่าของน้ำหนักแผ่นปิดแผล ซึ่งใช้ในการลดการเปื่อยหยุ่ยของเนื้อเยื่อแผล

แผ่นปิดแผลแอลจีเนต (Alginate Dressings) ซึ่งสามารถพอร์มตัวเป็นเจลเมื่อสัมผัสกับของไหลในแผล สามารถดูดซับได้ถึง 20 เท่าของน้ำหนัก ใช้ได้ทั้งแผลที่ติดเชื้อและไม่ติดเชื้อ

แผ่นปิดแผลแบบโฟม (Foam Dressings) เป็นแผ่นฟิล์มปิดแผลแบบเลือกผ่าน มีทั้งชอบน้ำและไม่ชอบน้ำและมีคุณสมบัติในการป้องกันจุลินทรีย์ สามารถดูดซับของเสียจากแผลได้ปานกลาง ใช้เป็นแผ่นปิดแผลทุติยภูมิได้ แผ่นปิดแผลยับยั้งจุลินทรีย์ (Antimicrobial Dressings) ซึ่งฤทธิ์การยับยั้งเกิดจากสารยับยั้งที่เติมลงไป เช่น โลหะเงิน ไอโอดีน ยาต้านจุลินชีพ เป็นต้น แต่มีขีดจำกัดการใช้งานได้ไม่เกิน 2 อาทิตย์

และแผ่นฟิล์มปิดแผลแบบเยื่อเลือกผ่าน (Semipermeable Film Dressings) เป็นฟิล์มที่มีความยืดหยุ่น มีความโปร่งใส สามารถใช้เป็นแผ่นฟิล์มทุติยภูมิและปฐมภูมิได้ [2]

### 2.7.2 แผ่นฟิล์มปิดแผลแบบเยื่อเลือกผ่าน

แผ่นฟิล์มปิดแผลแบบเยื่อเลือกผ่าน เป็นแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนที่มีความโปร่งแสง เคลือบด้วยกาอะคริลิก เพื่อยึดติดกับผิวหนัง เป็นแผ่นฟิล์มชนิดเดียวกับงานวิจัยชิ้นนี้ ซึ่งสามารถใช้เป็นแผ่นฟิล์มปฐมภูมิและแผ่นฟิล์มทุติยภูมิ มีขนาดและความหนาที่หลากหลาย และมีสารยึดติดทำหน้าที่ยึดติดแผ่นปิดแผลกับผิวหนัง รูปร่างแผ่นฟิล์มสามารถโค้งงอได้ตามสัดส่วนของผู้ป่วย และโปร่งแสง จึงสามารถเห็นแผลที่อยู่ภายในได้ แผ่นฟิล์มทั่วไปจะสามารถยึดติดกับขอบแผลที่แห้ง ซึ่งไม่สามารถติดกับผิวหรือแผลที่มีความชื้นได้ เนื่องจากความชื้นทำให้กาที่ใช้ในการยึดติดไม่ทำงาน ดังนั้นจึงต้องพิจารณาบาดแผลเพื่อเลือกฟิล์มปิดแผลให้มีความเหมาะสม ในขณะที่แผ่นฟิล์มมีความสามารถในการเก็บกักความชื้น สามารถที่จะตัดเนื้อหรือผิวหนังที่ตายแล้วออกได้ และใช้แผ่นฟิล์มเพื่อสร้างสภาพแวดล้อมคล้ายผิวหนัง จึงสามารถเก็บกักความชื้นให้กับแผลได้ เช่น ผลิตภัณฑ์จากยี่ห้อ Tegaderm และ Opsite ซึ่งมีความสามารถในการแพร่ผ่านไอน้ำเท่าเทียมกัน ซึ่งเมื่อใช้ร่วมกับแผ่นดูดซับ จะสามารถใช้กับบาดแผลขนาดเล็ก และใช้กับบาดแผลผ่าตัดได้ แผ่นฟิล์มปิดแผลยี่ห้อ Tegaderm แสดงดังรูปที่ 13 [90]

หลากหลายงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับแผ่นฟิล์มปิดแผลจากพอลิยูรีเทน พบว่าสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้ โดยเฉพาะในด้านชีวการแพทย์ คือ จะมีความต้านทานต่อแรงดึง ระหว่าง 1 ถึง 14 MPa ระยะยืด ณ จุดขาดประมาณ 100 ถึง 380 เปอร์เซ็นต์ [91] จากรายงานการวิจัย ของ Haydar และ คณะ ปี 2012 [3] ที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการด้านการแพทย์ ชื่อ Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์มปิดแผล เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ทางชีวการแพทย์ พบว่าแผ่นฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นมีสมบัติเชิงกลอยู่ที่ 12.7 MPa และระยะยืด ณ จุดขาดเท่ากับ 40.4 เปอร์เซ็นต์



**รูปที่ 13** แผ่นฟิล์มปิดแผลทางการค้าแบบเยื่อเลือกผ่านชื่อจาก 3M Health Care, Saint Paul, MN สำหรับใช้ป้องกันผิวหนังและบริเวณที่เป็นแผล

พบว่าแผ่นฟิล์มที่ได้มีความเหมาะสมและมีประสิทธิภาพดีกว่าแผ่นฟิล์มทางการค้า ยิ่งไปกว่านั้น Arman และ คณะ ปี 2018 ยังมีการศึกษาผลของสารตัวเติมอนุภาคอนินทรีย์และอินทรีย์ต่อประสิทธิภาพของพอลิยูรีเทน เพื่อประยุกต์ใช้เป็นแผ่นฟิล์มปิดแผล ซึ่งมีการใช้  $\text{TiO}_2$  และ นาโนไคโตซาน พบว่าสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่มีการเติมอนุภาคดังกล่าวอยู่ระหว่าง 4.54 และ 5.40 MPa และเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด เท่ากับ 300 ถึง 400 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ซึ่งงานวิจัยดังกล่าวได้สรุปว่าตัวอย่างที่เตรียมขึ้นมีค่าความต้านทานต่อแรงดึง และความยืดหยุ่นที่เหมาะสมเมื่อเทียบกับแผ่นปิดแผลพอลิยูรีเทนเชิงพาณิชย์

### บทที่ 3

## วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี

### 3.1 วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี

#### 3.1.1 วัตถุดิบ

##### 3.1.1.1 สารเคมีในการสังเคราะห์ยางไฮดรอกซิล

1. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodium Borohydride,  $\text{NaBH}_4$ ) มวลโมลาร์เท่ากับ 37.83 กรัมต่อโมล มีความบริสุทธิ์ 97 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ (Analytical Grade) ยี่ห้อ LOBA Cheme ผลิตโดยบริษัท Loba chemie pvt.ltd ประเทศอินเดีย

2. โซเดียมไบคาร์บอเนต (Sodium Hydrogen Carbonate,  $\text{NaHCO}_3$ ) มวลโมลาร์ 84.007 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ (Analytical Grade) ยี่ห้อ LOBA Cheme ผลิตโดยบริษัท Loba chemie pvt.ltd ประเทศอินเดีย

3. โซเดียมไทโอซัลเฟต (Sodium Thiosulfate,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) มวลโมลาร์เท่ากับ 158.11 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ (Analytical Reagent Grade) ยี่ห้อ Univar ประเทศนิวซีแลนด์

4. แมกนีเซียมซัลเฟต (Magnesium Sulfate,  $\text{MgSO}_4$ ) ความบริสุทธิ์ 62 ถึง 70 เปอร์เซ็นต์ มวลโมลาร์ 120.37 กรัมต่อโมล เกรดห้องปฏิบัติการ (Laboratory Reagent Grade) ยี่ห้อ Fluka ประเทศอังกฤษ

5. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium Chloride,  $\text{NaCl}$ ) ความบริสุทธิ์เท่ากับ 99.5 เปอร์เซ็นต์ มวลโมลาร์ 55.44 กรัมต่อโมล เกรดวิเคราะห์ (Analytical Grade) ยี่ห้อ LOBA Cheme ผลิตโดยบริษัท Loba chemie pvt.ltd ประเทศอินเดีย

6. เมทานอล (Methanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) มวลโมลาร์ 32.04 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์เท่ากับ 99.8 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ (Analytical Reagent Grade) ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

7. เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) มวลโมลาร์ 72.11 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ (Analytical Reagent Grade) ยี่ห้อ Ajax ประเทศออสเตรเลีย

8. กรดฟอร์มิก (Formic Acid,  $\text{CH}_2\text{O}_2$ ) มวลโมลาร์ 46.03 กรัมต่อโมลเข้มข้น 94 เปอร์เซ็นต์ เกรด ASC Reagent ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

9. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) มวลโมลาร์ 34.01 กรัมต่อโมล ความเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์ เกรดบริสุทธิ์ ยี่ห้อ Fisher ประเทศสหรัฐอเมริกา

10. กรดเพอริโอดิก (Periodic Acid,  $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) มวลโมลาร์ 227.94 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์เท่ากับ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ (Analytical Grade) ยี่ห้อ LOBA Cheme ผลิตโดยบริษัท Loba chemie pvt.ltd ประเทศอินเดีย

11. น้ำยางข้น (Concentrate Natural Rubber Latex,  $C_5H_8$ ) มวลโมลาร์ 68.12 กรัมต่อโมล ความเข้มข้นของเนื้อยาง 60 เปอร์เซ็นต์ ผลิตโดยบริษัททวงศ์บัณฑิต จำกัด ประเทศไทย

12. เทอริค 16A-16 (Polyalcohol Ethyleneoxide Condensate, Terric 16A-16) Huntsman Corp ประเทศออสเตรเลีย

### 3.1.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนและคอมโพสิตของพอลิยูรีเทน

1. 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol,  $C_4H_{10}O_2$ ) มวลโมลาร์ 60.12 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์ เกรด ReagentPlus<sup>®</sup> ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศอเมริกา

2. ไดบิวทิลทินไดลอเรต (Dibutyl Tin Dilaurate,  $C_{32}H_{64}O_4Sn$ ) มวลโมลาร์ 631.56 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์ 95 เปอร์เซ็นต์ ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศอเมริกา

3. 4,4-ไดไซโคลเฮกซิล ไดไอโซไซยานาต (4,4 - Dicyclohexylmethane Diisocyanate,  $C_{15}H_{10}N_2O_2$ ) มวลโมลาร์ 262.35 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์ 98 เปอร์เซ็นต์ ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศอเมริกา

4. นาโนซิลเวอร์ (Silver Nano Particles; นาโนซิลเวอร์) ขนาดอนุภาคประมาณ 10 นาโนเมตร ใช้น้ำเป็นตัวทำกระจาย ความเข้มข้น 10,000 ppm สังเคราะห์โดยใช้กรดแทนนิกเป็นตัวรีดิวซ์จาก  $Ag^+$  เป็น  $Ag^0$

5. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide,  $TiO_2$ ) ขนาดอนุภาค 22 นาโนเมตร เฟสอานาเทส (Anatase) ใช้สำหรับแผ่นฟิล์มใส ความบริสุทธิ์มากกว่าหรือเท่ากับ 95 เปอร์เซ็นต์ ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศอเมริกา

6. กรดเบนโซอิก (Benzoic Acid,  $C_7H_6O_2$ ) มวลโมลาร์ 122.12 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ ยี่ห้อ Kemaus ผลิตโดย Elago enterprises pty ltd ประเทศออสเตรเลีย

7. พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene Glycol,  $HO(C_2H_4O)_nH$ ) น้ำหนักโมเลกุล 200 600 และ 1,000 ยี่ห้อ Merck ประเทศสหรัฐอเมริกา

### 3.1.2 อุปกรณ์

1. ชุดถังปฏิกรณ์ (Reactor) ชื่อเครื่อง IKA Laboratory reactor รุ่น LR-2.ST Package 2 บริษัท IKA Works (Asia) Sdn Bhd ประเทศสหรัฐอเมริกา เป็นปฏิกรณ์สำหรับห้องปฏิบัติการที่ออกแบบเป็น Module สำหรับงานทดสอบหาค่าที่เหมาะสม (Optimization) และการจำลอง (Simulation) ปฏิกริยาเคมีที่หลากหลาย ยังใช้สำหรับงานผสมและทำให้สารเป็นเนื้อเดียวกันในระดับห้องปฏิบัติการ หน้าจอแสดงแนวโน้มค่าแรงบิดเพื่อวัดความหนืดของสารละลายเหมาะสำหรับการใช้งานแบบสุญญากาศ ใบพัดหมุนได้ไม่จำกัดความเร็ว

2. เตอบสุญญากาศ (Vacuum Dryer) ชื่อเครื่อง Vacuum Dryer รุ่น AVO-250NS-D ยี่ห้อ ASONE ประเทศเวียดนาม ความจุ 91 ลิตร ใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 220

องศาเซลเซียส ช่วงความดัน 0.1 ถึง 10 กิโลปาสกาล ควบคุมอุณหภูมิโดยวัดจากอุณหภูมิของสารโดยตรง

3. เครื่องปั่นระเหยสารแบบหมุน (Rotary Evaporators) ชื่อเครื่อง IKA Rotary Evaporators รุ่น RV 10 control V package ประเทศสหรัฐอเมริกา ประกอบด้วยปั๊มสุญญากาศ ประสิทธิภาพในช่วง 1050 ถึง 1 มิลลิบาร์ อุณหภูมิในช่วง 5 ถึง 180 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการหมุนอยู่ในช่วง 20 ถึง 280 รอบต่อนาที

4. อัลตราโซนิกแบบหัวจุ่ม (Ultrasonic Homogenizer) ชื่อเครื่อง Omni Ruptor 4000 ประเทศสหรัฐอเมริกา โดยเครื่องมีกำลัง 400 วัตต์ สามารถปลดปล่อยความถี่ได้ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ ปรับเปลี่ยนเวลาได้ 1 ถึง 15 นาที ปริมาตรที่สามารถใช้ได้คือ 0.25 ถึง ขนาด 1,000 มิลลิตร

5. กรวยแยกสาร (Separatory Funnel) ขนาด 1,000 มิลลิตร

6. ขวดสามคอ (Three Neck Round Bottom Flask) ขนาด 500 มิลลิตร

7. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic Bar) ขนาด 10 x 6 มิลลิเมตร

8. ขวดก้นกลม (Round Bottom Flasks) ขนาด 500 และ 1,000 มิลลิตร

9. ปีกเกอร์ (Breaker) ขนาด 500, 100 และ 50 มิลลิตร

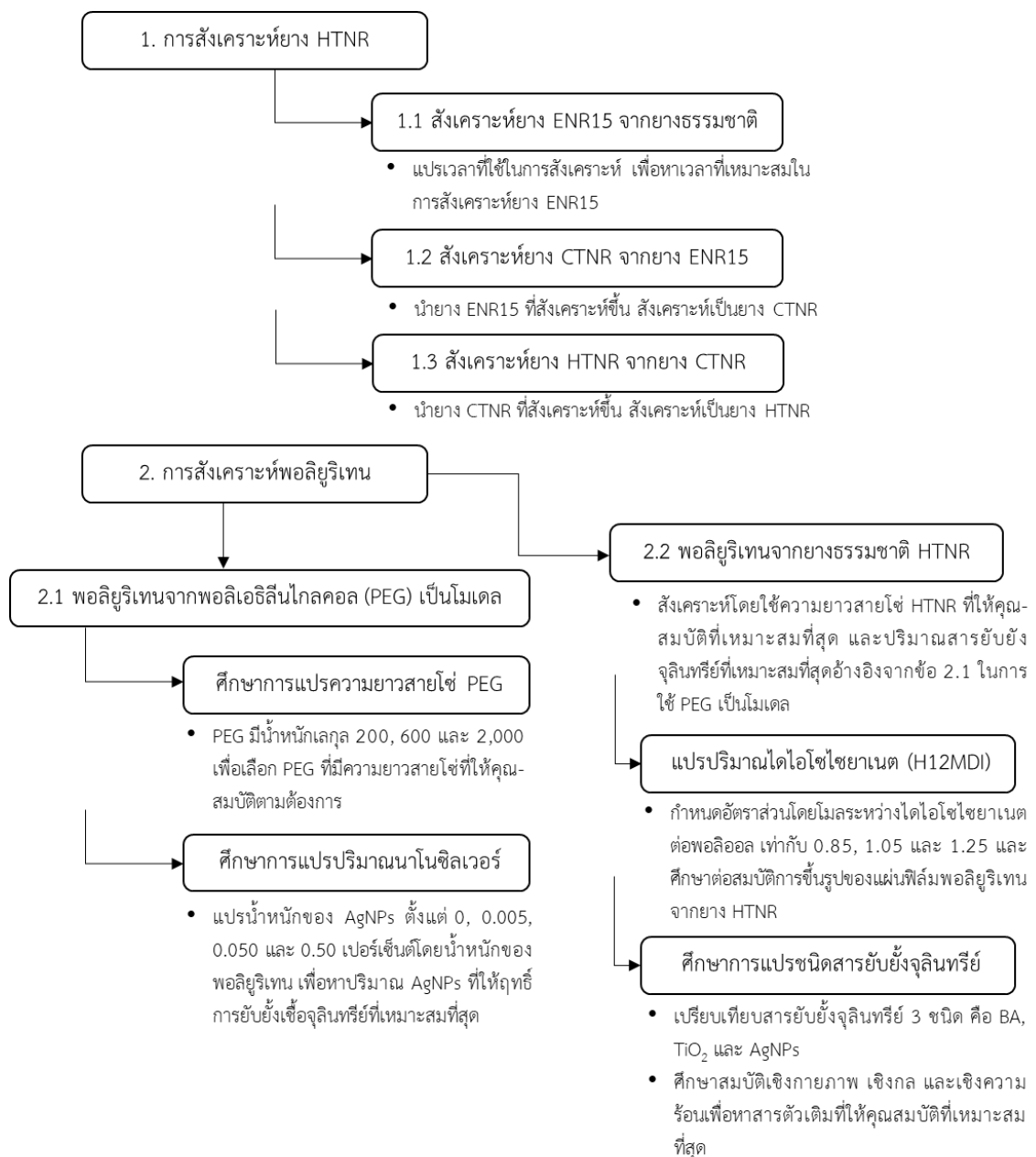
### 3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ยางไฮดรอกซิลจากยางธรรมชาติ

การสังเคราะห์ยางไฮดรอกซิล มีวิธีการหลักๆ 3 ขั้นตอน ขั้นที่ 1 คือ การเปลี่ยนยางธรรมชาติให้เป็นยางอีพอกไซด์ เพื่อใช้เป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีในขั้นที่ 2 คือ การดัดแปรโมเลกุลของยาง ENR ให้เป็นยางคาร์บอนิล โดยกรดที่เติมลงไปในช่วงตอนนี้ จะมีความจำเพาะต่อหมู่อีพอกไซด์ ดังนั้นเปอร์เซ็นต์โมลอีพอกไซด์จึงเป็นตัวแปรสำคัญในการกำหนดความยาวสายโซ่ของไฮดรอกซิล ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย ที่ได้จากการรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลเป็นหมู่ไฮดรอกซิลในขั้นที่ 3 แผนภาพโดยรวมในการสังเคราะห์ยาง HTNR ตลอดจนการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนแสดงดังรูปที่ 14

#### 3.2.1 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 15 โมลเปอร์เซ็นต์ (ENR-15)

1. เจือจางน้ำยางข้นให้ได้เปอร์เซ็นต์ของยางแห้งเท่ากับ 20 ที่ความเข้มข้น 1.7 โมลต่อลิตร (น้ำยางข้น 192.67 กรัม ละลายในน้ำ 385.34 กรัม (ก่อนผสมแบ่งน้ำจำนวน 100 มิลลิตร เพื่อเจือจางกรดในขั้นตอนต่อไป) จากนั้นนำน้ำยางที่เจือจางแล้วใส่ลงในถังปฏิกรณ์ กวนไล่แอมโมเนียในถังปฏิกรณ์เป็นเวลา 10 นาที และหยุดสารละลายเทอริก 16A-16 ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์ (13 กรัม) ให้หมดภายในระยะเวลา 30 นาที

2. เตรียมกรดฟอร์มิก 44.04 กรัม และสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 176.8 กรัม ที่เจือจางด้วยน้ำแบ่งมาจากข้อ 1 อย่างละ 50 มิลลิตร และหยุดลงในถังปฏิกรณ์พร้อมกันภายในเวลา 30 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 50 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 1 และ 3 ชั่วโมงในการสังเคราะห์



รูปที่ 14 แผนภาพแสดงการสังเคราะห์ HTNR ตลอดจนพอลิยูรีเทนจาก PEG และ HTNR

3. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกรดฟอร์มิกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะให้กรดเปอร์ฟอร์มิกที่มีความว่องไวสูง ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับยางที่พันธะคู่ และเกิดเป็นหมู่อีพอกไซด์ เมื่อครบกำหนดเวลาในการทำปฏิกิริยา จับตัวยางโดยใช้เมทานอลและรีดเป็นแผ่นบาง แล้วตัดเป็นชิ้นเล็กๆ
4. ผ่านน้ำสะอาดประมาณ 2 วัน เพื่อล้างกรดที่ตกค้างอยู่ออกจนหมด
5. อบยงให้แห้งที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่องอบสูญญากาศ ประมาณ 2 วัน จนน้ำหนักของยางคงที่

6. ได้ยาง ENR ที่ 1 และ 3 ชั่วโมง เพื่อส่งทดสอบ  $^1\text{H-NMR}$  และ FTIR และวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์โมลอีพอกไซด์ และใช้ในการเทียบหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ยาง ENR ที่มีเปอร์เซ็นต์โมลอีพอกไซด์ 15 เปอร์เซ็นต์ เปอร์เซ็นต์ยางอีพอกไซด์คำนวณได้โดยใช้สูตรที่ 1

$$\text{ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ (\%)} = \frac{I_{2.70}}{I_{2.70} + I_{5.14}} \times 100 \quad (1)$$

### 3.2.2 วิธีการสังเคราะห์ยางคาร์บอนิลจากยาง ENR 15

1. ละลายยาง ENR 15 น้ำหนัก 22.1 กรัม ในสารละลายเตตระไฮโดรฟิวแรน (THF) 500 มิลลิลิตร จนกระทั่งยางละลายเป็นเนื้อเดียวกันในถังปฏิกรณ์ ใช้ความเร็วรอบในการหมุนของใบพัดเท่ากับ 70 รอบต่อนาที

2. ชั่งกรดเพอร์ไออิก 5.95 กรัม ละลายในสารละลาย THF 142 กรัม ผสมกันจนละลายสมบูรณ์ จากนั้นหยดสารละลายทั้งหมดลงในถังปฏิกรณ์โดยใช้เวลา 30 นาที

3. ปรับอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 30 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมดรวม 6 ชั่วโมง จากนั้นกรองสารละลายลงในบีกเกอร์โดยใช้สำลี และเทสารละลายทั้งหมดลงในกรวยแยก จะได้สารละลายยาง CTNR ดิบ

4. ทำให้สารละลายยาง CTNR บริสุทธิ์ โดยเทลงในกรวยแยกและล้างด้วยสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนตความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามด้วยโซเดียมไทโอซัลเฟตอิ่มตัว และโซเดียมคลอไรด์อิ่มตัว ตามลำดับ (ปริมาตรที่ใช้เท่ากับปริมาณของสารละลายยางคาร์บอนิล) โดยแต่ละขั้นตอนการสกัด ให้มีการปลดปล่อยแรงดันอยู่ตลอดเวลา จากนั้นวางให้แยกชั้นอย่างชัดเจน และเลือกชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์เก็บไว้ในบีกเกอร์

5. นำสารละลายที่ได้ เติมแมกนีเซียมซัลเฟต เพื่อดูดความชื้นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นกรองแยกผ่านสำลี และเทสารละลายที่ได้ทั้งหมดลงในขวดก๊อนกลม

6. นำไประเหยตัวทำละลายโดยใช้เครื่องระเหยแบบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

7. นำไปอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส โดยใช้เตาอบสุญญากาศเป็นเวลา 2 วัน

8. ได้ยางคาร์บอนิล ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีเหลืองใส ยืนยันโครงสร้างโดยใช้เทคนิค FTIR และ  $^1\text{H-NMR}$  และความยาวสายโซ่ ซึ่งสามารถคำนวณได้โดยใช้สมการที่ 2

$$\bar{M}_n_{CTNR} = \left( \frac{I_{5.14}}{I_{9.78}} \right) \times 68 + 100 \quad (2)$$



### 3.2.3 วิธีการสังเคราะห์ยางไฮดรอกซิลจากยางคาร์บอนิล

1. ละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ 4.85 กรัม ในตัวทำละลาย THF 20 กรัม จากนั้นเทสารละลายที่ได้ลงในขวดสามคอที่ต่อกับแคมป์ยึดกับเครื่องกวน
2. ละลายยางคาร์บอนิล 12.8 กรัม ใน THF 150 มิลลิลิตร และหยดลงในปฏิกิริยาโดยใช้เวลา 30 นาที
3. เพิ่มอุณหภูมิจนถึง 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาปล่อยให้สารละลายเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง
4. เติมน้ำแข็ง 40 กรัม ใน THF 60 มิลลิลิตร จากนั้นหยดสารละลายอย่างช้า ๆ ลงในถังปฏิกรณ์ เมื่อเสร็จสิ้น กรองสารละลายผ่านสำลีลงในกรวยแยก ล้างสารละลายโดยใช้สารละลายเกลือแกงอิ่มตัว (ปริมาตรเป็น 1 ต่อ 1 กับสายละลายยาง) กระทั่งสารละลายยางมีค่ากรดต่างเป็นกลาง เลือกลงเฉพาะชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์ เทลงในบีกเกอร์ และเติมแมกนีเซียมซัลเฟตเพื่อดึงน้ำที่หลงเหลือออกจากสารละลาย ใช้เวลา 6 ชั่วโมง
5. กรองแยกสารละลายผ่านสำลีลงในขวดก้นกลม
6. นำไประเหยตัวทำละลายโดยใช้เครื่องระเหยแบบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
7. อบต่อที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส โดยใช้เตาอบสุญญากาศเป็นเวลา 2 วัน
8. ส่งวิเคราะห์ยางไฮดรอกซิลที่ได้โดยใช้เทคนิค FTIR และ  $^1\text{H-NMR}$  เพื่อวิเคราะห์โครงสร้าง ยืนยันลักษณะทางเคมี และความยาวสายโซ่ จากการคำนวณโดยใช้สูตรที่ 3 ซึ่งตัวอย่างมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีเหลืองใส

$$\overline{Mn}_{HTNR} = \left( 2 \times \frac{I_{5.14}}{I_{3.6}} \right) \times 68 + 104 \quad (3)$$

**หมายเหตุ** การสังเคราะห์ยางไฮดรอกซิลเพื่อใช้สังเคราะห์พอลิยูรีเทน ทำหลังจากผ่านการศึกษาคความยาวสายโซ่ส่วนอ่อนโดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลเป็นแม่แบบในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน เพื่อออกแบบการสังเคราะห์ยางธรรมชาติไฮดรอกซิล ให้ได้ความยาวสายโซ่ใกล้เคียงกัน (เทียบจากหน่วยซ้ำภายในโครงสร้าง) ความยาวสายโซ่ของพอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene Glycol; PEG) เพื่อให้ได้พอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติตัดแปรโมเลกุลที่สมบัติดี

### 3.3 สังเคราะห์พอลิยูรีเทนและพอลิยูรีเทนนาโนคอมโพสิต

ในการทดลองนี้ จะเริ่มตั้งแต่การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโดยใช้ PEG (PU-PEG) เป็นแม่แบบ ซึ่งจะช่วยให้สามารถหาความยาวสายโซ่ส่วนอ่อน ที่ทำให้สมบัติของ PU-PEG มีความเหมาะสม โดยศึกษา PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 200, 600 และ 2000 รวมทั้งศึกษาปริมาณสารยับยั้งจุลินทรีย์ในแผ่นฟิล์ม PU-PEG โดยใช้ AgNPs ที่ 0, 0.005, 0.05 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์ เพื่อหาปริมาณสารยับยั้งจุลินทรีย์ที่เหมาะสมในการเติมลงในแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทน

การศึกษาพอลิยูรีเทนจากยาง HTNR เริ่มจากศึกษาลักษณะการขึ้นรูปพอลิยูรีเทนจากยาง HTNR โดยใช้ความยาวสายโซ่ยาง HTNR ที่มีความยาวใกล้เคียงกับการใช้ PEG ที่ทำให้แผ่นฟิล์ม PU-PEG มีสมบัติที่เหมาะสม จากนั้นจะเป็นการศึกษาการแปรปริมาณไดไอโซไซยานาต ( $H_{12}MDI$ ) จาก 0.85 เป็น 1.05 และ 1.25 ตามลำดับ เพื่อหาปริมาณไดไอโซไซยานาตที่เหมาะสมในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์ม PU-HTNR และเมื่อได้อัตราส่วนที่เหมาะสมในการขึ้นรูปแล้ว ต่อไปก็จะเป็นการศึกษาสารยับยั้งจุลินทรีย์ 3 ชนิด คือ BA,  $TiO_2$  และ AgNPs ที่เติมลงในแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ต่อสมบัติเชิงกายภาพ เชิงกล เชิงความร้อน และฤทธิ์ยับยั้งจุลินทรีย์ของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ที่สังเคราะห์ขึ้น

### 3.3.1 การศึกษาอิทธิพลน้ำหนักโมเลกุลพอลิออลต่อสมบัติของแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนโดยใช้ PEG เป็นแม่แบบ

การศึกษาน้ำหนักโมเลกุล PEG ต่อสมบัติของแผ่นฟิล์ม PU-PEG ทำโดยใช้ PEG น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 200, 400 และ 2000 กรัมต่อโมลตามลำดับ โดยที่ PEG เป็นองค์ประกอบส่วนอ่อนในสายโซ่ PU-PEG นอกจากนี้ การใช้ PEG เป็นแม่แบบ ก็เพื่อหาน้ำหนักโมเลกุล PEG ที่ทำให้แผ่นฟิล์ม PU-PEG มีสมบัติที่เหมาะสม ในการใช้อ้างอิงการสังเคราะห์ยาง HTNR ให้มีความยาวสายโซ่ใกล้เคียงกับ PEG การสังเคราะห์แผ่นฟิล์ม PU-PEG มีรายละเอียดดังแสดงต่อไปนี้

1. แยกละลาย PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกันในสารละลาย THF 70 มิลลิลิตร เติมนลงในขวด 3 คอ ที่ต่อกับเครื่องกวน ภายใต้สถานะไนโตรเจน ที่ 50 องศาเซลเซียส
2. เติมตัวขยายสายโซ่ (BDO) และสารตัวเร่ง (DBTL) ในถังปฏิกรณ์ คนเป็นเวลา 5 นาที
3. เติมไดไอโซไซยานาต ( $H_{12}MDI$ ) ลงในถังปฏิกรณ์ โดยควบคุมอัตราโดยโมลการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่าง  $[NCO_{H_{12}MDI}]$  และ  $[OH_{BDO, PEG}]$  เท่ากับ 1.25 โดยปริมาณที่ใช้จริงของสารเคมีแต่ละสูตรคือ PU-PEG<sub>200</sub>, PU-PEG<sub>400</sub> และ PU-PEG<sub>2000</sub> แสดงดังตารางที่ 10, 11 และ 12
4. เมื่อเติมครบทุกองค์ประกอบแล้ว เพิ่มอุณหภูมิเป็น 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นจะได้สารละลาย PU-PEG และให้เทสารละลาย PU-PEG ที่ได้ลงในเบ้า และวางทิ้งไว้ในตู้ดูดควัน 6 ชั่วโมง เพื่อให้ตัวทำละลายระเหย และนำไปอบต่อที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จะได้แผ่นฟิล์ม PU-PEG และเก็บในโถดูดความชื้นก่อนนำไปวิเคราะห์

ตารางที่ 10 สูตรการสังเคราะห์ PU-PEG โดยใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 200 (สังเคราะห์ 15 กรัม)

สารเคมี	มวลโมลาร์ (g/mol)	สัดส่วนโมล	น้ำหนัก (g)	น้ำหนักจริง (g)
$H_{12}MDI$	262.35	1.25	163.97	5.75
PEG	200	0.5	50.00	1.75
BDO	90.12	0.5	22.53	0.79
SUM			213.97	7.50
factor				0.04
DBTL				0.04

ตารางที่ 11 สูตรการสังเคราะห์ PU-PEG โดยใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 600 (สังเคราะห์ 15 กรัม)

สารเคมี	มวลโมลาร์ (g/mol)	สัดส่วนโมล	น้ำหนัก (g)	น้ำหนักจริง (g)
H <sub>12</sub> MDI	262.35	1.25	163.97	3.92
PEG	600	0.5	150.00	3.58
BDO	90.12	0.5	22.53	0.54
SUM			313.97	7.50
factor				0.02
DBTL				0.04

ตารางที่ 12 สูตรการสังเคราะห์ PU-PEG โดยใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 2000 (สังเคราะห์ 15 กรัม)

สารเคมี	มวลโมลาร์ (g/mol)	สัดส่วนโมล	น้ำหนัก (g)	น้ำหนักจริง (g)
H <sub>12</sub> MDI	262.35	1.25	163.97	1.85
PEG	2000	0.5	500.00	5.65
BDO	90.12	0.5	22.53	0.25
SUM			663.97	7.50
factor				0.01
DBTL				0.04

### 3.3.2 การศึกษาอิทธิพลปริมาณ AgNPs แตกต่างกันต่อฤทธิ์ยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของ PU-PEG

การทดลองจะศึกษาปริมาณ AgNPs ที่เหมาะสม โดยแปรปริมาณ AgNPs จาก 0, 0.005, 0.05 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิยูรีเทน และนำไปทดสอบกับเชื้อแบคทีเรียทั้งแกรมบวกและแกรมลบคือ *S. aureus* และ *P. aeruginosa* โดยใช้เทคนิคการวัดโซนการยับยั้ง ทั้งนี้ก็เพื่อสามารถใช้อ้างอิงปริมาณสารยับยั้งจุลินทรีย์ที่เหมาะสมต่อการเติมในแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ได้ ซึ่งการสังเคราะห์ PU-PEG<sub>200</sub> ที่มีการเติม AgNPs ในปริมาณที่แตกต่างกันแสดงดังต่อไปนี้

1. สังเคราะห์พอลิยูรีเทนโดยใช้ PEG<sub>200</sub> ขั้นตอนการสังเคราะห์อ้างอิงจาก 3.3.1 เมื่อได้สารละลาย PU-PEG มาแล้ว แบ่งสารละลายดังกล่าวออกเป็น 4 ส่วน เพื่อเติม AgNPs ที่มีเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นแตกต่างกัน

2. เตรียม AgNPs แต่ละความเข้มข้นในหลอดทดลอง และเติม THF 5 มิลลิลิตร ในแต่ละหลอด แล้วนำไป Sonicate เป็นเวลา 30 นาที

3. จากนั้นจะได้ AgNPs ที่แขวนลอยอยู่ และเทลงในสารละลาย PU-PEG ในข้อ 1 กวนต่อประมาณ 30 นาที และเทลงในแก้ว วางทิ้งไว้ในตู้ดูดควัน 6 ชั่วโมง เพื่อให้สารละลายระเหย
4. อบต่อที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 วัน ตัวอย่างที่ได้ เก็บไว้ในโถดูดความชื้น และเก็บใส่ถุงซิปล็อคอีกชั้นหนึ่ง ก่อนนำไปวิเคราะห์ต่อไป

### 3.3.3 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณไดไอโซไซยาเนตต่อสมบัติแผ่นฟิล์ม PU-HTNR

1. ละลายยาง HTNR ในสารละลาย THF 70 มิลลิลิตร เติมนลงในขวด 3 คอ ที่ต่อกับเครื่องกวน ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส
2. เติม BDO ตามด้วยสารตัวเร่ง (DBTL) ลงในถังปฏิกรณ์ คนต่อเป็นเวลา 5 นาที
3. เติมไดไอโซไซยาเนต ( $H_{12}$ MDI) ลงในถังปฏิกรณ์ โดยควบคุมอัตราส่วนโดยโมลของการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่าง  $[NCO_{H_{12}MDI}]$  และ  $[OH_{BDO, HTNR}]$  เท่ากับ 0.85:1, 1.05:1 และ 1.25:1 ตามลำดับ ปริมาณที่ใช้จริงของสารเคมีในแต่ละสูตรแสดงดังตารางที่ 13, 14 และ 15
4. เมื่อเติมครบทุกองค์ประกอบ เพิ่มอุณหภูมิเป็น 60 องศาเซลเซียส ให้เวลาเกิดปฏิกิริยาประมาณ 3 ชั่วโมง และเทสารละลาย PU-HTNR ที่ได้ลงในแก้ว วางทิ้งไว้ในตู้ดูดควัน 6 ชั่วโมงให้ตัวทำละลายระเหย และนำไปอบต่อที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
5. วิเคราะห์ลักษณะแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ที่เตรียมขึ้น เพื่อหาสัดส่วนในการสังเคราะห์ขึ้นรูปแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ที่เหมาะสม สูตรและปริมาณสารที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของปริมาณไดไอโซไซยาเนตต่อสมบัติการขึ้นรูปของพอลิยูรีเทนแสดงดังต่อไปนี้

ตารางที่ 13 สูตรการสังเคราะห์แผ่นฟิล์ม PU-HTNR โดยใช้ไดไอโซไซยาเนตที่อัตราส่วน 0.85

สารเคมี	มวลโมลาร์ (g/mol)	สัดส่วนโมล	น้ำหนัก (g)	น้ำหนักจริง (g)
$H_{12}$ MDI	262.35	0.85	111.50	2.31
HTNR	1000	0.5	309.25	5.19
BDO	90.12	0.5	22.53	0.47
SUM			420.75	7.50
factor				0.02
DBTL				0.04

ตารางที่ 14 สูตรการสังเคราะห์แผ่นฟิล์ม PU-HTNR โดยใช้ไดไอโซไซยาเนตที่อัตราส่วน 1.05

สารเคมี	มวลโมลาร์ (g/mol)	สัดส่วนโมล	น้ำหนัก (g)	น้ำหนักจริง (g)
$H_{12}$ MDI	262.35	1.05	137.73	2.66
HTNR	1000	0.5	250.00	4.84

สารเคมี	มวลโมลาร์ (g/mol)	สัดส่วนโมล	น้ำหนัก (g)	น้ำหนักจริง (g)
BDO	90.12	0.5	22.53	0.44
SUM			387.73	7.50
factor				0.02
DBTL				0.04

ตารางที่ 15 สูตรการสังเคราะห์แผ่นฟิล์ม PU-HTNR โดยใช้ไดไอโซไซยาเนตที่อัตราส่วน 1.25

สารเคมี	มวลโมลาร์ (g/mol)	สัดส่วนโมล	น้ำหนัก (g)	น้ำหนักจริง (g)
H <sub>12</sub> MDI	262.35	1.25	163.97	2.97
HTNR	1000	0.5	250.00	4.53
BDO	90.12	0.5	22.53	0.41
SUM			413.97	7.50
factor				0.02
DBTL				0.04

### 3.3.4 การศึกษาอิทธิพลของสารยับยั้งจุลินทรีย์ 3 ชนิดต่อสมบัติของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR

สารยับยั้งจุลินทรีย์แตกต่างกัน 3 ชนิดคือ TiO<sub>2</sub>, AgNPs และ BA ได้มีการเติมลงในแผ่นฟิล์ม PU-HTNR เพื่อศึกษาผลการเติมสารดังกล่าว ต่อสมบัติเชิงกายภาพ ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล เชิงเคมี และเชิงความร้อน รวมไปถึงฤทธิ์ยับยั้งจุลินทรีย์ โดยเติมในปริมาณที่เหมาะสมอ้างอิงจากการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.2 โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

- นำสารละลาย PU-HTNR (อัตราส่วนที่เหมาะสมในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มดังหัวข้อ 3.3.3) แบ่งออกเป็น 4 ส่วน เพื่อเติมสารยับยั้งจุลินทรีย์ต่างชนิดกัน
- เติมสารยับยั้งแบคทีเรีย 3 ชนิด คือ AgNPs TiO<sub>2</sub> และ BA ลงในหลอดทดลอง
- เติม THF 5 มิลลิลิตร ลงในหลอดทดลองที่มีสารยับยั้งแบคทีเรียแต่ละหลอด และนำไป Sonicate เป็นเวลา 30 นาที
- จากนั้นนำสารยับยั้งแบคทีเรียที่เตรียมไว้ เทลงในสารละลาย PU-HTNR ที่เตรียมไว้ในข้อ 1 กวนต่อประมาณ 30 นาที และเทลงในแก้ว วางไว้ในตู้ดูดควัน 6 ชั่วโมง เพื่อให้สารละลายระเหย
- อบต่อที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 วัน ตัวอย่างที่ได้ เก็บไว้ในโถดูดความชื้น และเก็บในถุงซิปล็อคอีกชั้นหนึ่ง ก่อนนำไปวิเคราะห์ต่อไป

### 3.4 เครื่องมือและวิธีการใช้ในการทดสอบ

#### 3.4.1 การทดสอบความแข็งแรงของวัสดุ

การทดสอบความแข็งแรงของตัวอย่าง ทดสอบโดยใช้เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง หรือ Universal Tensile Testing Machine (Tinius Olsen, Model 10ST, Salfords, England) เตรียมชิ้นตัวอย่างโดยใช้หัวตัดชิ้นตัวอย่างชนิด 5A ตามมาตรฐาน ISO 527. การทดสอบทำตามมาตรฐาน ISO 527 โดยใช้ความเร็วในการดึงของหัวโหลด (Crosshead Speed) ที่ 200 มิลลิเมตรต่อนาที แต่ละตัวอย่างดึงซ้ำ 3 ครั้ง ชิ้นตัวอย่างมีความหนา 0.56 มิลลิเมตร กว้าง 12.5 มิลลิเมตร ยาว 75 เซนติเมตร และรายงานเป็นค่าเฉลี่ยพร้อมกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน โดยที่ค่าโมดูลัสเริ่มต้นสามารถหาได้จากค่าความชันเริ่มต้นที่มีความสัมพันธ์เป็นแบบเส้นตรง

#### 3.4.2 การวิเคราะห์ FTIR

Fourier Transform Infrared Spectra Measurements (FTIR) เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์สมบัติทางเคมีของตัวอย่าง การวิเคราะห์ทำโดยใช้ Perkin-Elmer Spectrometer Spectrum Two FTIR Spectrometer (FTIR, Spectrum Two, Perkin Elmer, USA) ในโหมด UATR เพื่อหาแถบสเปกตรัมแสดงการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงอินฟราเรด (Infrared, IR) ของตัวอย่างพอลิยูรีเทนที่เตรียมขึ้น โดยเก็บข้อมูลในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 400 ถึง 4000  $\text{cm}^{-1}$  ทำการสแกน 32 ครั้งต่อสเปกตรัม ความละเอียด 2  $\text{cm}^{-1}$

#### 3.4.3 การศึกษาฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์

การทดสอบฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์ทำโดยใช้เทคนิคการหาโซนใส (Inhibition Zone) เป็นวิธีการที่นิยมในปัจจุบันในการหาฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์ โดยทดสอบฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์ก่อโรคในขนาดแผลของพอลิยูรีเทนและพอลิยูรีเทนคอมโพสิตทดสอบโดยใช้เชื้อ 2 ชนิดคือ *P. aeruginosa* ซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมลบ และ *S. aureus* ซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมบวก การทดสอบใช้เทคนิคการหาโซนใส ใช้ความเข้มข้นแบคทีเรียโดยเทียบกับ 0.5 McFarland Standard.[92] วัดโซนใสที่เกิดขึ้นหลังจากบ่มเชื้อที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง

#### 3.4.4 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา

การศึกษาลักษณะสีและความโปร่งใสโดยใช้กล้องจุลทรรศน์เชิงแสง หัวกล้องชนิด 2 ตา (Binocular Microscope) รุ่น Primo Star ยี่ห้อ Carl Zeiss ถ่ายภาพพื้นผิวแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนและพอลิยูรีเทนคอมโพสิตที่กำลังขยาย 10 เท่า ถ่ายตัวอย่างละ 10 ซ้ำ เลือกตัวแทน 1 ภาพจาก 10 ภาพเพื่อเป็นตัวแทนตัวอย่างทั้งหมดและใช้ในการอภิปรายผลการทดลอง

การศึกษาภาพตัดขวางแผ่นฟิล์ม ดำเนินการโดยนำแผ่นฟิล์มจุ่มและหักเพื่อเปิดผิวหน้าแผ่นฟิล์มโดยใช้ไนโตรเจนเหลว และตรวจลักษณะผิวหน้าของตัวอย่างโดยใช้ Scanning Electron Microscope หรือเทคนิค SEM รุ่น JSM-5200 (Jeol Co., Tokyo, Japan)

### 3.4.5 การศึกษาการสลายตัวเชิงความร้อน

สมบัติเชิงความร้อนของพอลิยูรีเทนและพอลิยูรีเทนนาโนคอมโพสิต ทำโดยใช้เทคนิค Thermal Gravimetric Analysis (TGA) จาก METTLER TOLEDO รุ่น TGA/DSC 3+ อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 30 ถึง 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สที่ 10 มิลลิลิตรต่อนาที

### 3.4.6 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงพลังงานความร้อน

นอกจากนี้การศึกษาการเปลี่ยนแปลงพลังงานของตัวอย่างทำโดยใช้เทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) โดยใช้รุ่น DSC 8000 Analyzer (PerkinElmer, U.S.A.) ซึ่งใช้เก็บข้อมูลทั้งในส่วนของการเพิ่ม (-62 ถึง 200 องศาเซลเซียส) และลดอุณหภูมิ (200 ถึง -62 องศาเซลเซียส) ที่อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน

### 3.4.7 การศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัต

สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic Mechanical Analyzer, DMA) ของพอลิยูรีเทนศึกษาโดยใช้เครื่อง Rheometric Scientific DMTA ยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น DMA 1 โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature,  $T_g$ ) ผ่านการตรวจวัดค่ามอดูลัสสะสม (Storage Modulus) และลอสมเทนเจนท์ (Tan  $\delta$ ) และทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ -100 ถึง 100 องศาเซลเซียส โดยอัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และใช้ไนโตรเจนเหลวเป็นตัวทำความเย็น ซึ่งอุณหภูมิในการเสกนคือ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

### 3.4.8 การศึกษามุมสัมผัส

ความชอบน้ำของแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนและพอลิยูรีเทนคอมโพสิต วัดโดยใช้เทคนิค Contact Angle ซึ่งเป็นการวัดปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุล โดยมุมสัมผัสจะผกผันกับความสามารถในการกระจายตัวของของเหลว ซึ่งมุมสัมผัสที่น้อยกว่า  $90^\circ$  แสดงถึงภาวะการเปียกของพื้นผิวในระดับดี ในขณะที่มุมสัมผัสมากกว่า  $90^\circ$  คือภาวะการเปียกของพื้นผิวอยู่ในระดับไม่ดี ซึ่งการทดสอบทำโดยการหยดน้ำลงบนแผ่นฟิล์ม จากนั้นถ่ายรูปแผ่นฟิล์ม ทั้งหมด 3 ซ้ำ และหาค่าเฉลี่ยของหยดน้ำที่ทำมุมกับแผ่นฟิล์มพร้อมบันทึกผลเพื่อนำไปวิเคราะห์เปรียบเทียบหาความชอบน้ำของแผ่นฟิล์มแต่ละตัวอย่าง

### 3.4.9 การศึกษาฤทธิ์ยับยั้งจุลินทรีย์

ฤทธิ์การยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ ทำโดยใช้การวัดเปอร์เซ็นต์การลดลงของเชื้อแบคทีเรีย โดยใช้เทคนิคการนับจำนวนโคโลนีของเชื้อจุลินทรีย์บนวุ้นอาหาร โดยใช้มาตรฐาน ASTM E2149-01

โดยเจือจางเชื้อที่ใช้ทดสอบตั้งต้นที่  $10^6$  โคโลนีต่อมิลลิลิตร ในสารละลายตัวกลางเปปโตนที่มีตัวอย่างพอลิยูรีเทน จากนั้นเขย่าโดยใช้ความเร็วรอบ 120 รอบต่อนาที ที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และดูดสารแขวนลอยดังกล่าวปริมาตร 100 ไมโครลิตร ถ่ายลงบนวุ้นในจานเพาะเชื้อเกลี่ยทั่ววุ้นอาหาร และนำไปบ่มเชื้อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำออกมานับโคโลนีที่เจริญบนวุ้นอาหารและทำการคำนวณโดยใช้สูตรดังต่อไปนี้

$$R = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (4)$$

โดย R คือ เปอร์เซ็นต์การลดลงของเชื้อแบคทีเรีย (%)  
 A คือ จำนวนโคโลนีของเชื้อแบคทีเรียกรณีเติมพอลิยูรีเทนที่ไม่มีการเติมสารยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ (cfu/ml)  
 B คือ จำนวนโคโลนีของเชื้อแบคทีเรียกรณีเติมพอลิยูรีเทนที่มีการเติมสารยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ (cfu/ml)



## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

#### 4.1 ผลและการอภิปรายผลการทดลอง

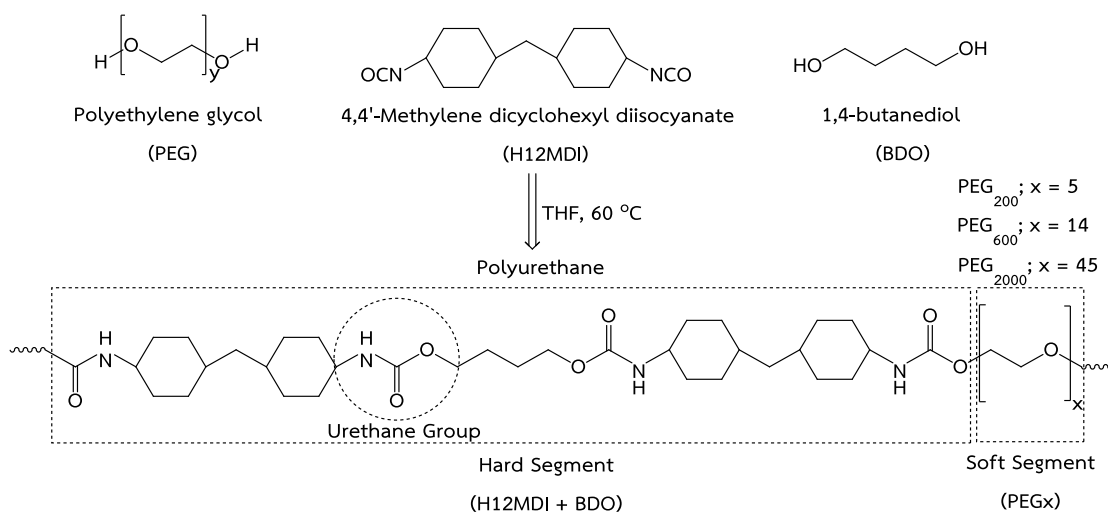
ในการทดลองนี้มีการออกแบบเพื่อศึกษาผลของความยาวสายโซ่ส่วนอ่อนของ พอลิยูรีเทนโดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) เป็นแม่แบบ โดยศึกษา PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 200, 600 และ 2000 กรัมต่อโมล รวมถึงศึกษาปริมาณสารตัวเติมยบยั้งเชื้อแบคทีเรียที่ปริมาณ 0, 0.005, 0.05 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิยูรีเทน ทั้งนี้การศึกษาโดยใช้ PEG เป็นแม่แบบ ดังกล่าว เพื่ออิงการสังเคราะห์ยางไฮดรอกซิล (HTNR) เพื่อให้มีน้ำหนักโมเลกุลที่เหมาะสมในการใช้สังเคราะห์เป็นพอลิยูรีเทน รวมไปถึงปริมาณสารตัวเติมยบยั้งเชื้อจุลินทรีย์ที่สามารถใช้เติมลงใน PU-HTNR ได้ นอกจากนี้ยังมีการแปรสารตัวเติมในการยบยั้งเชื้อจุลินทรีย์ในแผ่นฟิล์ม PU-HTNR คือ นาโนซิลเวอร์ (AgNPs) นาโนไทเทเนียม ( $\text{TiO}_2$ ) และกรดเบนโซอิก (BA) เพื่อศึกษาฤทธิ์การยบยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของสารตัวเติมทั้ง 3 ชนิด ที่ความเข้มข้นเท่ากัน

##### 4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติแผ่นฟิล์ม PU-PEG เป็นแม่แบบ

การศึกษา PU-PEG เป็นแม่แบบ มีการกำหนดอัตราส่วนโดยโมลการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไดไอโซไซยาเนต (NCO) และหมู่ไฮดรอกซิล (OH), ( $\text{NCO}_{\text{H}_{12}\text{MDI}}:\text{OH}_{\text{PEG}}:\text{OH}_{\text{BDO}}$ ) เท่ากับ 1.25:0.5:0.5 เพื่อให้เหมาะสมต่อการขึ้นรูปเป็นพอลิยูรีเทนได้ดี ในขณะที่การศึกษามุ่งไปที่การแปรปริมาณน้ำหนักโมเลกุลของ PEG เท่ากับ 200, 600 และ 2000 กรัมต่อโมล เพื่อหาน้ำหนักโมเลกุล PEG ที่เหมาะสม เพื่อใช้อ้างอิงในการสังเคราะห์ยาง HTNR ให้มีน้ำหนักโมเลกุลที่เหมาะสมได้

##### 4.1.1.1 การศึกษาอิทธิพลของน้ำหนักโมเลกุลต่อสมบัติเชิงเคมีของ PU-PEG

พอลิยูรีเทนจากพอลิเอทิลีนไกลคอล (PU-PEG) สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาควบแน่นโดยการผสมพอลิออล (Polyol) คือ PEG กับไดไอโซไซยาเนตชนิดอะลิฟาติก (Aliphatic Isocyanate) คือ  $\text{H}_{12}\text{MDI}$  และมีการเติมไดออล (Diol) เช่น BDO เพื่อเป็นตัวขยายสายโซ่ ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของ PU-PEG ดีขึ้น ในการสังเคราะห์จะมีการเติมสารตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่เหมาะสม และปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ปฏิกิริยาการเกิดพอลิยูรีเทนแสดงดังรูปที่ 15 ดังนั้นสายโซ่โมเลกุลของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ (Block Copolymer) ซึ่งประกอบด้วยบล็อกของส่วนแข็ง (Hard Segment) คือ  $\text{H}_{12}\text{MDI}$  และ BDO และบล็อกของส่วนอ่อน (Soft Segment) คือ PEG ซึ่งมีหน่วยซ้ำเป็นอีเทอร์ ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) โดยในงานวิจัยนี้ได้ทดลองแปรน้ำหนักโมเลกุลของ PEG เท่ากับ 200, 600 และ 2000 กรัมต่อโมล ซึ่งสอดคล้องกับจำนวนหน่วยซ้ำของอีเทอร์ เท่ากับ 5, 14 และ 45 ตามลำดับ



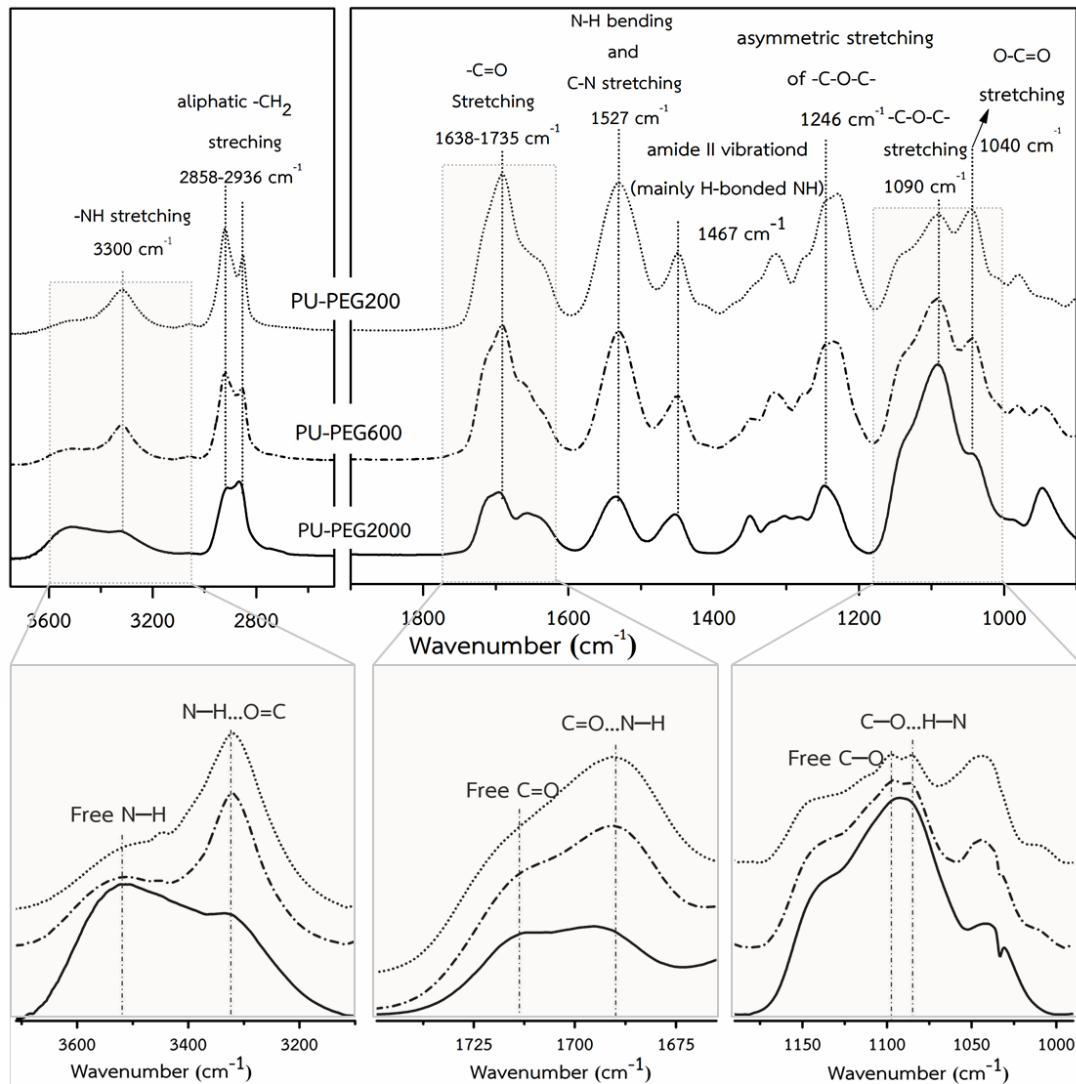
รูปที่ 15 แผนภาพปฏิกิริยาและโครงสร้างของ PU-PEG

โครงสร้างทางเคมีของ PU-PEG แสดงดังรูปที่ 16 ซึ่งพบว่าหมู่ N—H จะเกิดการสั่นที่เลขคลื่นประมาณ  $3300 \text{ cm}^{-1}$  ในขณะที่แถบการสั่นช่วง  $2858$  ถึง  $2936 \text{ cm}^{-1}$  เป็นแถบการสั่นของหมู่ C—H ที่อยู่ในสายโซ่ PEG รวมถึง BDO ซึ่งหมู่ C=O จะปรากฏที่เลขคลื่นประมาณ  $1735 \text{ cm}^{-1}$  หมู่ N—H และ C—N จะปรากฏที่เลขคลื่น  $1527 \text{ cm}^{-1}$  และแถบการสั่นประมาณ  $1467 \text{ cm}^{-1}$  เกิดจากหมู่เอไมด์ทุติยภูมิ (Amide II) ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนอยู่ในพอลิยูรีเทน นอกจากนี้การสั่นของหมู่อีเทอร์แบบสมมาตรในพอลิเอทิลีนไกลคอล จะปรากฏที่เลขคลื่นประมาณ  $1246$  และ  $1028 \text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ ส่วนหมู่ O—C=O จะปรากฏที่ประมาณ  $1040 \text{ cm}^{-1}$  [93-98]

ทั้งนี้ในสายโซ่โมเลกุลของ PU-PEG ประกอบด้วยหมู่ยูรีเทน (OCONH) และหมู่อีเทอร์ (COC) ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างกันได้ อาจเกิดขึ้นได้ระหว่างหมู่ยูรีเทนในส่วนแข็งด้วยกันคือ N—H กับ O=C [99, 100] หรืออาจเกิดขึ้นระหว่างหมู่ยูรีเทนในส่วนแข็งและหมู่อีเทอร์ในส่วนอ่อน N—H กับ O—C [101] ซึ่งสเปกตรัม FTIR ของหมู่ N—H, C=O และ O—C แสดงดังรูป 16 (a), (b) และ (c) ตามลำดับ ดังนั้นความถี่ของหมู่ยูรีเทนในสายโซ่ PU-PEG จึงเป็นตัวกำหนดความหนาแน่นของการเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างสายโซ่โมเลกุล PU-PEG ดังนั้นการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของ PEG จึงมีผลทำให้ความถี่ของหมู่ยูรีเทนในสายโซ่ PU-PEG ลดลง ส่งผลให้ความหนาแน่นของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดผ่านหมู่ยูรีเทนลดลงตามไปด้วย ขณะเดียวกันการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของ PEG จะทำให้หมู่อีเทอร์ซึ่งมีความอิสระสูงมีจำนวนเพิ่มขึ้น PU-PEG จึงมีความเป็นอิสระมากขึ้น ส่งผลต่อความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนให้ลดลงอีกด้วย ดังเห็นได้จากแผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>2000</sub> ที่มีสมบัติเชิงกลค่อนข้างต่ำ อ่อนนิ่ม และยืดตัวได้มากกว่า PU-PEG<sub>200</sub> เป็นต้น

เทคนิค FTIR ได้ถูกนำมาใช้ในการศึกษาอันตรกิริยาซึ่งเกิดขึ้นทั้งภายในและระหว่างสายโซ่โมเลกุล PU-PEG โดยมุ่งศึกษาผลของการแปรน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อความหนาแน่นและความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างสายโซ่โมเลกุล PU-PEG โดย FTIR สเปกตรัมของแผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>200</sub>, PU-PEG<sub>600</sub>, และ PU-PEG<sub>2000</sub> แสดงดังรูปที่ 16 จากผลการทดลองพบว่า การแปรน้ำหนักโมเลกุลของ PEG นั้นมีอิทธิพลอย่างมากต่ออันตรกิริยาซึ่งเกิดขึ้น ทั้ง

ที่ตำแหน่งยูรีเทนในส่วนแข็งและอีเทอร์ในส่วนอ่อนของสายโซ่โพลีเมอร์ PU-PEG โดยการแปรน้ำหนักโพลีเมอร์ของ PEG นั้นมีผลต่อความหนาแน่นและความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนซึ่งเกิดผ่านหมู่ยูรีเทนและอีเทอร์ดังกล่าว จึงมีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติต่างๆ ของ PU-PEG ที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 16 สเปกตรัม FTIR (a) N-H (b) C=O และ (c) C-O-C ในแผ่นฟิล์ม PU-PEG

จาก FTIR สเปกตรัม พบแถบการสั่นซึ่งสัมพันธ์กับหมู่ยูรีเทนและอีเทอร์ ทั้งในโหมดอิสระและที่เกิดพันธะไฮโดรเจน โดยแถบการสั่นของ N-H และ C=O ของหมู่ยูรีเทนอิสระจะปรากฏที่เลขคลื่น 3508 และ 1713  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ และเมื่อเกิดพันธะไฮโดรเจน พบว่าแถบการสั่นจะเลื่อนไปที่ 3310 และ 1698  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ ขณะที่แถบการสั่นของหมู่อีเทอร์อิสระจะปรากฏที่เลขคลื่น 1095  $\text{cm}^{-1}$  และเมื่อเกิดพันธะไฮโดรเจน พบว่าแถบการสั่นจะเลื่อนไปที่ 1086  $\text{cm}^{-1}$  โดยแถบการสั่นทั้งหมดเลื่อนไปที่เลขคลื่นต่ำลง (Redshift) เมื่อเกิดพันธะไฮโดรเจน แสดงดังตารางที่ 16

ตารางที่ 16 แสดงเลขคลื่นซึ่งสอดคล้องกับแถบการสั่นที่สัมพันธ์กับหมู่ยูรีเทนและอีเทอร์ ทั้งในกรณีเกิดและไม่เกิดพันธะไฮโดรเจน จาก FTIR สเปกตร้าของแผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>200</sub>, PU-PEG<sub>600</sub>, และ PU-PEG<sub>2000</sub>

ชื่อตัวอย่าง	จำนวนหน่วยซ้ำ	เลขคลื่น (cm <sup>-1</sup> )					
		ยูรีเทนในส่วนแข็ง				อีเทอร์ในส่วนอ่อน	
		N-H		C=O		C-O-C	
		Free	H-bonded	Free	H-bonded	Free	H-bonded
PU-PEG <sub>200</sub>	5	3508	3318	1713	1690	1095	1086
PU-PEG <sub>600</sub>	14	3512	3321	1714	1688	1097	1087
PU-PEG <sub>2000</sub>	45	3514	3332	1717	1694	1090	1090

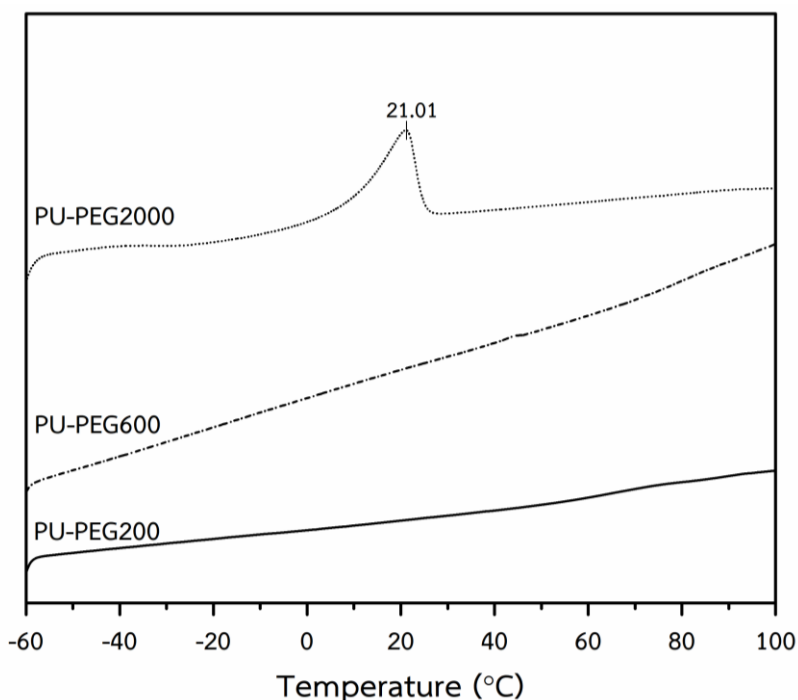
ผลของการแปรน้ำหนักรวมของ PEG พบว่าเมื่อเพิ่มน้ำหนักรวมของ PEG มีผลทำให้แถบการสั่นของ Free N-H และ Free C=O ของหมู่ยูรีเทนอิสระ ตลอดจน H-bonded N-H และ H-bonded C=O ของหมู่ยูรีเทนที่เกิดพันธะไฮโดรเจนต่างเลื่อนไปที่เลขคลื่นสูงขึ้น (Blueshift) นั่นหมายถึงหมู่ยูรีเทนมีความอิสระมากขึ้นและพันธะไฮโดรเจนที่เกิดผ่านหมู่ดังกล่าวมีความอ่อนลงเมื่อเพิ่มน้ำหนักรวมของ PEG ซึ่งสอดคล้องกับพื้นที่ใต้พีคของแถบการสั่นของ Free N-H ซึ่งปรากฏที่เลขคลื่น 3508 cm<sup>-1</sup> มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ขณะที่พื้นที่ใต้พีคของแถบการสั่นของ H-bonded N-H ซึ่งปรากฏที่เลขคลื่น 3310 cm<sup>-1</sup> กลับมีแนวโน้มลดลง โดยพื้นที่ใต้พีคดังกล่าวนี้สอดคล้องกับสัดส่วนของจำนวนหมู่ยูรีเทนอิสระที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มน้ำหนักรวมของ PEG

แต่เมื่อพิจารณาที่หมู่อีเทอร์ (C-O-C) ของส่วนอ่อน กลับพบว่าแถบการสั่นของหมู่อีเทอร์อิสระนั้นมีแนวโน้มเลื่อนไปที่เลขคลื่นต่ำลง เมื่อเพิ่มน้ำหนักรวมของ PEG โดยกรณีของ PU-PEG<sub>200</sub> จะปรากฏที่เลขคลื่น 1095 cm<sup>-1</sup> แต่ของ PU-PEG<sub>2000</sub> กลับเลื่อนไปที่เลขคลื่น 1090 cm<sup>-1</sup> ซึ่งแสดงถึงความไร้อิสระของหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวเมื่อเพิ่มน้ำหนักรวมของ PEG ซึ่งสอดคล้องกับการตกผลึกของ PEG<sub>2000</sub> ซึ่งมีความสามารถในการตกผลึกได้ เนื่องจากสายโซ่ PEG ยาวพอที่จะเกิดการตกผลึก

#### 4.1.1.2 การศึกษาอิทธิพลของน้ำหนักรวมต่อสมบัติเชิงความร้อนของ PU-PEG

การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนต่อน้ำหนักรวมของ PEG ในการสังเคราะห์ PU-PEG พบว่าการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักรวมของ PEG ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเกิดผลึกของ PU-PEG เนื่องจากเมื่อน้ำหนักรวมของ PEG เพิ่มขึ้นเป็น 2000 ซึ่งประกอบด้วยหน่วยซ้ำของอีเทอร์ 45 หน่วย ซึ่งยาวพอที่จะเกิดการตกผลึกของส่วนอ่อน จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของตัวอย่างด้วยเทคนิค DSC พบว่าอุณหภูมิการหลอมผลึกเกิดขึ้นที่ 21.01 องศาเซลเซียส แต่กลับไม่พบการหลอมของผลึกดังกล่าวในตัวอย่าง PU-PEG<sub>200</sub> และ PU-PEG<sub>600</sub> แสดงดังรูปที่ 17 ซึ่งมีหน่วยซ้ำของอีเทอร์เพียง 5 และ 14 หน่วย ทั้งนี้ผลการทดลองดังกล่าวยังมีความสอดคล้องกันกับผลการวิเคราะห์โดย

เทคนิค FTIR ก่อนหน้านี้ ที่แสดงถึงความไวอิสระของส่วนอ่อน เนื่องจากเกิดการตกผลึกเมื่อเพิ่มความยาวสายโซ่ PEG ในพอลิยูรีเทน

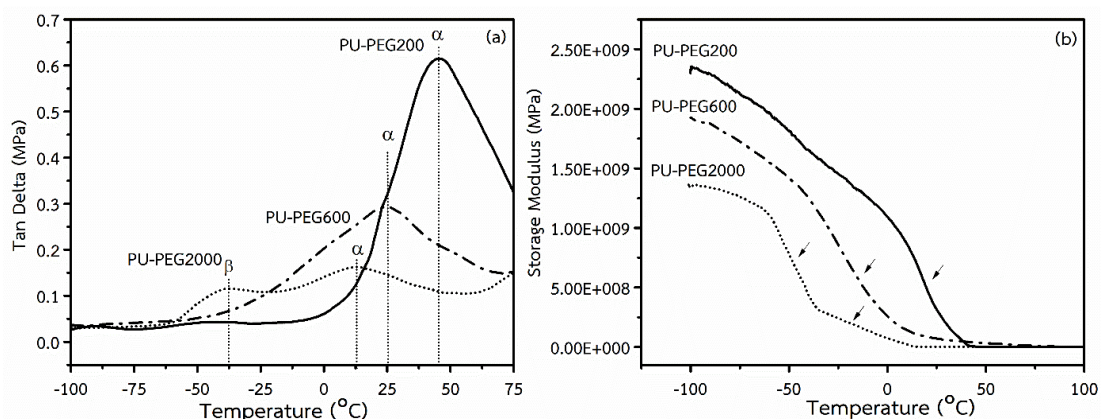


รูปที่ 17 แสดงอุณหภูมิการหลอมผลึกส่วนอ่อนของ PU-PEG โดยใช้เทคนิค DSC

สมบัติเชิงกลพลวัตดังรูปที่ 18 แสดงค่าแทนเดลต้า (Tan Delta) และมอดุลัสสะสม (Storage Modulus) ของ PU-PEG จะเห็นได้ว่า  $\alpha$  relaxation จะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า  $\beta$  relaxation อยู่ระหว่าง 0 ถึง 50 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของส่วนอ่อน ( $T_{gss}$ ) ของ PU-PEG ในขณะที่การเกิด  $\beta$  relaxation ที่ช่วงอุณหภูมิ -53 ถึง -25 องศาเซลเซียส เกิดจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลในสายโซ่หลักของ PEG ซึ่งสอดคล้องกับหลายงานวิจัย [102-104] จากผลการทดลองดังรูปที่ 18 (a) พบว่า PU-PEG ที่สังเคราะห์โดยใช้ PEG<sub>200</sub>, PEG<sub>600</sub> และ PEG<sub>2000</sub> โดยเฉพาะ PEG<sub>2000</sub> จะสามารถเห็นการเปลี่ยนแปลง  $\beta$  relaxation ได้อย่างชัดเจน ซึ่งยังสามารถสังเกตเห็นได้จากค่า Storage Modulus ดังรูปที่ 27 (b) ที่มีการลดลงของ Storage Modulus เป็นแบบสองขั้น ในขณะที่ PEG<sub>200</sub> และ PEG<sub>600</sub> ไม่มีปรากฏ ดังนั้นจะเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุล PEG ถึง 2000 ทำให้ PU-PEG เกิดการแยกเฟสระหว่างส่วนแข็งและส่วนอ่อนอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสอดคล้องกับผล DSC ที่พบการตกผลึกของสายโซ่ PEG ซึ่งเป็นส่วนอ่อน และปรากฏอุณหภูมิการหลอมผลึกแสดงดังรูปที่ 17

เมื่อพิจารณาการเกิด  $\alpha$  relaxation หรืออุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PU-PEG ( $T_{gss}$ ) พบว่าเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ลดลง ส่งผลให้  $T_{gss}$  เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นตามลำดับ เนื่องจากจำนวนพันธะเชื่อมโยงและความแรงของอันตรกิริยาที่มากขึ้น ทำให้สายโซ่ PU-PEG มีความเป็นอิสระลดลง จึงเกิดการขัดขวางหรือจำกัดการเคลื่อนที่ของสายโซ่ PU-PEG ดังนั้น

PU-PEG<sub>200</sub>, PU-PEG<sub>600</sub> และ PU-PEG<sub>2000</sub> จึงเกิด  $\alpha$  relaxation หรือ  $T_{gss}$  ที่อุณหภูมิ 45, 25 และ 12 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

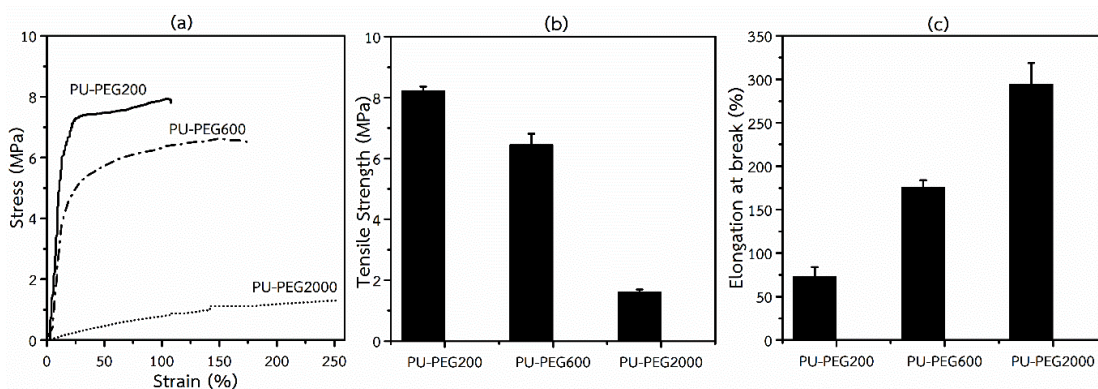


รูปที่ 18 แสดงสมบัติเชิงกลพลวัต (a) เทนเดลต้า และ (b) โมดูลัสสะสมของแผ่นฟิล์ม PU-PEG

#### 4.1.1.3 การศึกษาอิทธิพลของความยาวสายโซ่ต่อสมบัติเชิงกลและเชิงกายภาพของพอลิยูรีเทน

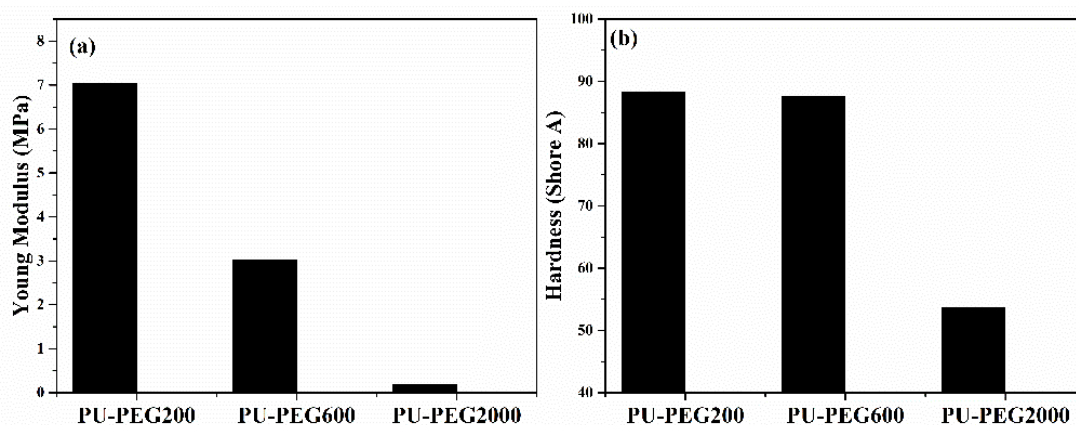
สมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์ม PU-PEG ซึ่งทดสอบโดยเครื่อง Universal Tensile Testing Machine พบว่ามีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นและความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนซึ่งเกิดผ่านหมู่ยูรีเทนและอีเทอร์อย่างมีนัยสำคัญ โดยการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ส่งผลทำให้ค่าความทนต่อแรงดึง (Tensile Strength) ของแผ่นฟิล์ม PU-PEG มีแนวโน้มลดลง ขณะที่ค่าระยะยืด ณ จุดขาด (Elongation at Break) ของแผ่นฟิล์มกลับมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 19 (b) และ 19 (c) ตามลำดับ ทั้งนี้ เหตุที่การแปรน้ำหนักโมเลกุลของ PEG มีผลต่อความแข็งแรงเชิงกลของแผ่นฟิล์ม PU-PEG เนื่องจากการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของ PEG มีผลทำให้ความหนาแน่นและความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนซึ่งเกิดผ่านหมู่ยูรีเทนมีแนวโน้มลดลง

โดยตัวอย่าง PU-PEG<sub>200</sub> ซึ่งมีหน่วยซ้ำของ Ethylene Oxide (EO) เพียง 5 หน่วย จึงสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างสายโซ่โมเลกุลได้อย่างแข็งแรงและหนาแน่นกว่ากรณีของ PU-PEG<sub>2000</sub> ซึ่งมีหน่วยซ้ำของ EO มากกว่าถึง 9 เท่า (45 หน่วย) ซึ่งตำแหน่งอีเทอร์ออกซิเจนดังกล่าวมีความอิสระสูง ส่งผลทำให้สายโซ่โมเลกุล PU-PEG<sub>2000</sub> จัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ จึงเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างกันได้ยากและไม่แข็งแรง [105] ดังนั้นเมื่อให้แรงดึงแก่แผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>200</sub> ซึ่งมีหมู่ยูรีเทนในสายโซ่โมเลกุลอย่างหนาแน่น จึงสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างสายโซ่ได้อย่างหนาแน่นและแข็งแรงกว่ากรณีของแผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>2000</sub> พันธะไฮโดรเจนดังกล่าวจะคอยขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่ [104] จึงส่งผลทำให้แผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>200</sub> แข็งแรงและยืดตัวได้น้อยกว่าแผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>2000</sub> ซึ่งมีลักษณะอ่อนนุ่มกว่าเป็นต้น ซึ่งส่งผลให้พฤติกรรมความเค้นความเครียดแสดงดังรูปที่ 19 (a) ของ PEG<sub>200</sub> มีพฤติกรรมคล้ายพลาสติก ในขณะที่ PU-PEG<sub>600</sub> มีพฤติกรรมคล้ายเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์และ PU-PEG<sub>2000</sub> มีพฤติกรรมคล้ายยาง



รูปที่ 19 สมบัติ (a) ความเค้นความเครียด (b) ความต้านทานต่อแรงดึง และ (c) ระยะยืด ณ จุดขาดของแผ่นฟิล์มของ PU-PEG

ในทางเดียวกัน การเพิ่มน้ำหนักโมเลกุล PEG ก็ส่งผลทำให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงลดลงและความแข็งแรงของพันธะก็อ่อนลงด้วย จึงส่งผลต่อมอดูลัสของยัง ซึ่งพบว่ามีค่าลดลงตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 20 (a) การที่ PEG น้ำหนักโมเลกุลสูง มีความสามารถในการขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่ได้ลดลงนั้น เกิดจากการที่สายโซ่พอลิยูรีเทนมีความเป็นอิสระมากยิ่งขึ้นแตกต่างจากการใช้ PEG<sub>600</sub> และ PEG<sub>200</sub> ที่มีพันธะเชื่อมโยงทั้งภายในและระหว่างสายโซ่จำนวนมาก เมื่อเทียบกับ PEG<sub>2000</sub> ทำให้ค่ามอดูลัสของยังโดยเฉพาะพอลิยูรีเทนที่ทำจาก PEG<sub>200</sub> มีค่าสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับค่าความแข็งดังรูปที่ 20 (b) ที่มีแนวโน้มเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับมอดูลัส-ยืดหยุ่น อาจเป็นผลมาจากปริมาณพันธะเชื่อมโยงและอันตรกิริยาจำนวนมากที่เกิดขึ้นได้ใน PU-PEG<sub>200</sub> ทำให้ค่าความแข็งสูงกว่า PU-PEG<sub>600</sub> และ PU-PEG<sub>2000</sub> [105] ตามลำดับ



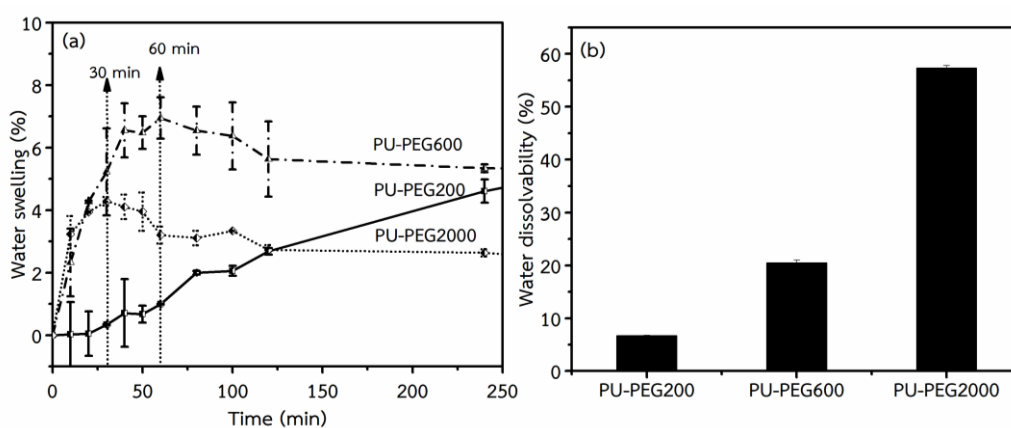
รูปที่ 20 แสดง (a) มอดูลัสของยัง และ (b) ค่าความแข็งของแผ่นฟิล์ม PU-PEG

การศึกษาความชอบน้ำของแผ่นฟิล์ม PU-PEG วิเคราะห์โดยศึกษาการบวมน้ำและการละลายน้ำ พบว่าการบวมน้ำของ PU-PEG มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของ PEG แสดงดังรูปที่ 21 (a) และ 20 (b) อย่างไรก็ตามพบว่า PU-PEG<sub>2000</sub> มีค่าการบวมน้ำต่ำกว่า PU-PEG<sub>600</sub> เนื่องจากความชอบน้ำที่สูงกว่าจึงเกิดการละลายได้เร็ว เป็นผลมาจาก PEG<sub>2000</sub> มี



หมู่ไอเทอร์ (COC) ที่มีความชอบน้ำเป็นหน่วยซ้ำในปริมาณที่มากกว่า PEG<sub>600</sub> และ PEG<sub>200</sub> ดังนั้นเมื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุล PEG ซึ่งเป็นส่วนอ่อนในพอลิยูรีเทนมากขึ้น ความชอบน้ำของ PU-PEG จึงมากขึ้นตามไปด้วย ทำให้ PU-PEG<sub>2000</sub> เริ่มเกิดการละลายโดยใช้เวลาแค่ 30 นาที ในขณะที่ PU-PEG<sub>600</sub> ใช้เวลา 1 ชั่วโมง แต่ไม่เกิดการละลายที่เห็นได้ชัดเจนในส่วนของ PU-PEG<sub>200</sub>

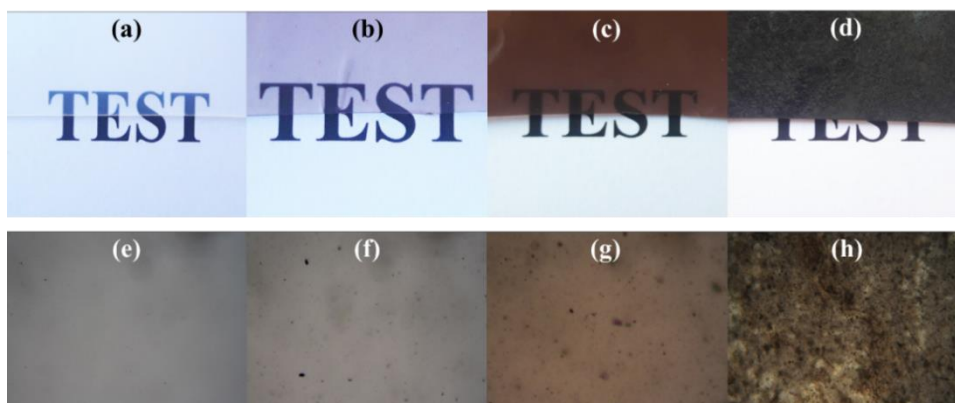
ในทางเดียวกันนั้น การเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลยังส่งผลต่อความแข็งแรง และความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้น [106] จึงทำให้ PU-PEG<sub>2000</sub> ซึ่งมีความชอบน้ำสูงอยู่แล้ว และมีความแข็งแรงกับความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงต่ำ จึงเกิดการละลายได้มากที่สุด เมื่อเทียบกับ PU-PEG<sub>600</sub> และ PU-PEG<sub>200</sub> ตามลำดับ แตกต่างจาก PU-PEG<sub>600</sub> และ PU-PEG<sub>200</sub> ที่มีพันธะไฮโดรเจนและความหนาแน่นในการเชื่อมโยงสูง ดังนั้นจึงละลายได้น้อย และมีค่าการบวมลดลงตามลำดับ



รูปที่ 21 สมบัติการบวมน้ำ (a) และการละลายน้ำ (b) ของแผ่นฟิล์ม PU-PEG

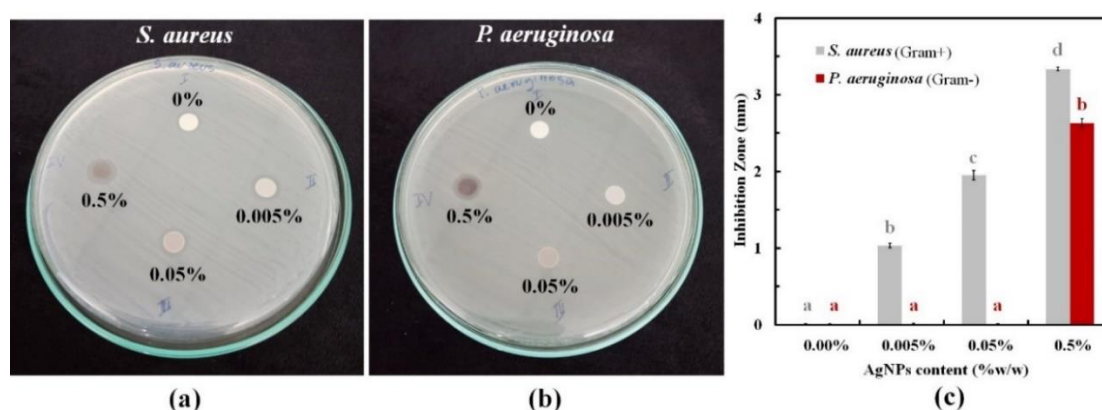
การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา PU-PEG<sub>200</sub> ที่มีการแปรปริมาณ AgNPs แสดงดังรูปที่ 22 การแปรปริมาณ AgNPs เริ่มต้นที่ (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.05 และ (d) 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลเมื่อเทียบกับพอลิยูรีเทน ซึ่งพบว่าการเติม AgNPs ในปริมาณมากขึ้น ทำให้แผ่นฟิล์มมีสีเข้มและคล้ำขึ้น ซึ่งเป็นสีตามธรรมชาติของ AgNPs จึงทำให้ความโปร่งใสของ PU-PEG<sub>200</sub> ลดลงและทึบแสงอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะที่ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลเมื่อเทียบกับพอลิยูรีเทน และเมื่อพิจารณาภาพดังกล่าวที่ถ่ายโดยใช้กล้องเชิงแสงในรูปที่ 22 (e-h) จะเห็นว่าการเติม AgNPs จะก่อให้เกิดการรวมกลุ่มกันของอนุภาคเป็นก้อนใหญ่ขึ้น และการรวมกลุ่มนี้จะเกิดขึ้นได้แม้เติมในปริมาณน้อยมาก (0.005 เปอร์เซ็นต์โดยมวลเมื่อเทียบกับพอลิยูรีเทน) โดยเห็นได้จากจุดสีดำที่ปรากฏขึ้น และจุดดังกล่าวมีมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ AgNPs แต่อย่างไรก็ตาม พบว่าฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียของ AgNPs เพิ่มขึ้นตามปริมาณที่เติมลงไป ซึ่งจะกล่าวถึงดังต่อไปนี้





รูปที่ 22 ลักษณะตัวอย่าง PU-PEG<sub>200</sub> ที่มีการเติม AgNPs ในปริมาณ 0 (a และ e), 0.005 (b และ f), 0.05 (c และ g) และ 0.5 (d และ h) เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

#### 4.1.1.4 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณนาโนซิลเวอร์ต่อฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียของ PU-PEG



รูปที่ 23 พื้นที่ยับยั้งของตัวอย่าง PU-PEG<sub>200</sub> ที่มีการเติมนาโนซิลเวอร์ปริมาณ 0, 0.005, 0.05 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยใช้น้ำหนักของพอลิยูรีเทนตามลำดับ

การยับยั้งแบคทีเรียของ PU-PEG<sub>200</sub> ที่มีการเติม AgNPs เท่ากับ 0, 0.005, 0.05 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยใช้น้ำหนักของพอลิยูรีเทน สามารถหาได้โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์โซนยับยั้ง หรือ Inhibition Zone โดยใช้เชื้อแบคทีเรียที่ก่อโรคในแผล 2 ชนิดคือ *S. aureus* ซึ่งเป็นตัวแทนของแบคทีเรียแกรมบวก (Gram +) และเชื้อ *P. aeruginosa* ซึ่งเป็นตัวแทนของแบคทีเรียแกรมลบ (Gram -) การยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของ AgNPs มีกลไกที่ยอมรับกันโดยทั่วไป คือ ซิลเวอร์ไอออน (Ag<sup>+</sup>) ที่ปลดปล่อยออกมา เกิดอันตรกิริยากับส่วนที่ปกป้องเซลล์ (ทำลายเสถียรภาพของเยื่อหุ้มเซลล์ ทำให้เกิดการสูญเสีย K<sup>+</sup> และลดระดับ ATP ลง หรือเกิดพันธะกับฟอสโฟลิปิด และทำลายกลไกควบคุมการแพร่ผ่านของสารเข้าและออกจากเซลล์) นอกจากนี้ยังสามารถเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลที่อยู่ภายในเซลล์ เช่น กรดนิวคลีอิก เอนไซม์ และโปรตีน ทำปฏิกิริยากับไทออล (Thiols) ซึ่งเป็นองค์ประกอบของโปรตีนในเซลล์ จึงทำให้เกิดความผิดปกติของกระบวนการเผาผลาญอาหาร เช่น รวมตัวกับเอนไซม์ที่มีบทบาทต่อระบบลูกโซ่การหายใจของแบคทีเรีย ทั้งนี้ยังสามารถปลดปล่อยอนุมูลอิสระ เป็นอนุพันธ์ออกซิเจน

ที่ว่องไวภายในเซลล์แบคทีเรีย (Reactive Oxygen Species; ROS) เช่น Hydrogen Peroxide ( $H_2O_2$ ), Superoxide Anion ( $O_2^{\cdot-}$ ) และ Hydroxyl Radical ( $OH^{\cdot}$ )

จากรูปที่ 23 จะเห็นได้ว่าฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียก่อโรคในบาดแผลทั้งสองแกรมมีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด สำหรับเชื้อ *S. aureus* พบว่าสามารถยับยั้งได้ตั้งแต่เริ่มเพียง 0.005 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิยูรีเทน และฤทธิ์การยับยั้งเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อเพิ่มปริมาณ AgNPs ซึ่งฤทธิ์การยับยั้งสูงสุดที่ 0.5 เปอร์เซ็นต์ 23 (a) ในขณะที่ความเข้มข้น 0.005 และ 0.05 เปอร์เซ็นต์ 23 (a-b) ไม่สามารถยับยั้งเชื้อ *P. aeruginosa* ได้ อย่างไรก็ตาม เมื่อความเข้มข้นเป็น 0.5 เปอร์เซ็นต์ จะสามารถยับยั้ง *P. aeruginosa* ได้ ดังรูป 32 (c) ซึ่งฤทธิ์การยับยั้งไม่ต่างกับกับเชื้อ *S. aureus* ที่ 0.05 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าเชื้อ *S. aureus* (Gram +) และเชื้อ *P. aeruginosa* (Gram -) มีการตอบสนองต่อฤทธิ์การยับยั้งของ AgNPs แตกต่างกัน โดย AgNPs สามารถยับยั้ง *S. aureus* ได้แม้ที่ความเข้มข้นน้อยมาก (0.005 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีความเข้มข้นต่างกันถึง 100 เท่า) ในขณะที่สามารถยับยั้งเชื้อ *P. aeruginosa* ได้ที่ความเข้มข้นสูงสุด (0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิยูรีเทน)

จากผลดังกล่าวข้างต้นจะเห็นความแตกต่างระหว่างการยับยั้งเชื้อแกรมบวกและลบของ AgNPs ได้อย่างชัดเจน ซึ่งเกิดจากองค์ประกอบของผนังเซลล์ที่มีความแตกต่างกัน โดยผนังเซลล์ของแบคทีเรียแกรมบวกหนากว่าและมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น Peptidoglycan ซึ่งเป็นโครงสร้างตาข่ายและมีรูพรุนจำนวนมาก ซึ่งยอมให้สารจากภายนอกผ่านเข้ามาภายในเซลล์ได้อย่างง่ายดาย ในทางกลับกันผนังเซลล์ของแบคทีเรียแกรมลบจะบางกว่า แต่มีความซับซ้อนมากกว่าแบคทีเรียแกรมบวก โดยผนังเซลล์ชั้นนอกประกอบด้วย Lipopolysaccharide, Lipoprotein และ Phospholipid คอยห่อหุ้มชั้น Peptidoglycan ไว้ ทำให้มีความซับซ้อนมากขึ้น ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการแพร่ของสารผ่านผนังเซลล์ ส่งผลให้กลไกการยับยั้งเชื้อของ AgNPs ต่อแบคทีเรียทั้งสองแกรมแตกต่างกัน โดย AgNPs มีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อ *S. aureus* (Gram+) ได้ดีกว่าเชื้อ *P. aeruginosa* (Gram -) นั่นเอง

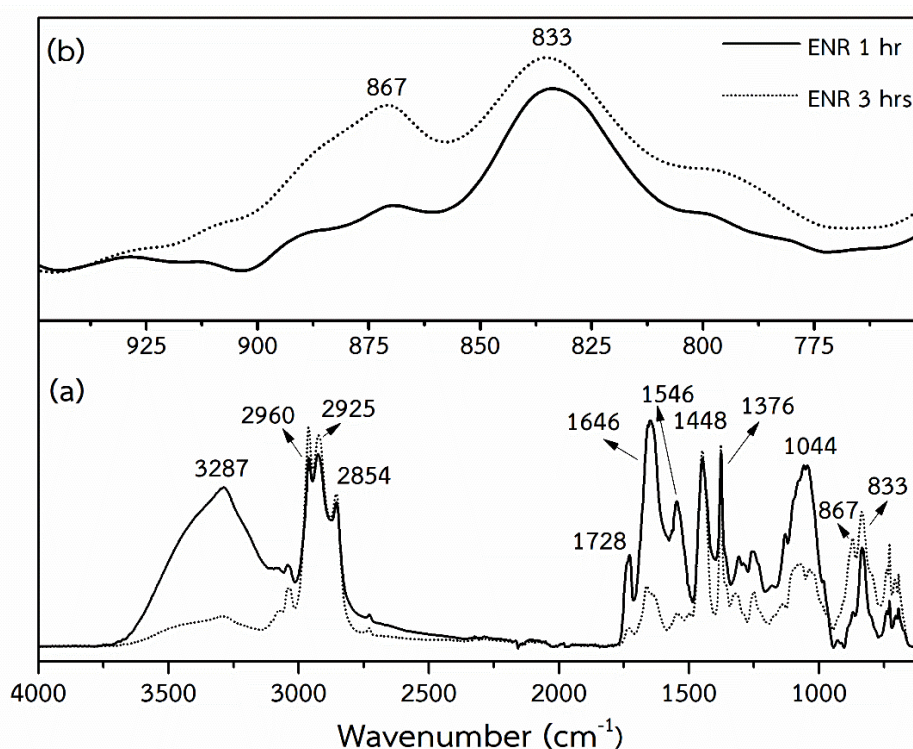
จากการศึกษาการใช้ PEG เป็นแม่แบบ ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนพบว่า PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 600 กรัมต่อโมล หรือมีหน่วยซ้ำของส่วนอ่อนประมาณ 15 หน่วย จะให้แผ่นฟิล์ม PU-PEG ที่มีสมบัติที่ดี ไม่แข็งและนิ่มจนเกินไป ซึ่งสัมพันธ์กับความหนาแน่นในการเกิดพันธะไฮโดรเจนที่พอเหมาะ ดังนั้นการสังเคราะห์ยาง HTNR จะสังเคราะห์ให้มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 1000 กรัมต่อโมล ซึ่งจะทำให้มีจำนวนหน่วยซ้ำใกล้เคียงกับ PEG<sub>600</sub> แสดงดังตารางที่ 17 ยิ่งไปกว่านั้นการศึกษาปริมาณ AgNPs ที่ใช้เติมลงในแผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>200</sub> ทำให้ทราบปริมาณสารยับยั้งจุลินทรีย์ที่จะใช้เติมในแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ซึ่งมีปริมาณเท่ากับ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิยูรีเทน

ตารางที่ 17 ตารางแสดงจำนวนหน่วยซ้ำของ PEG ที่สอดคล้องกับยาง HTNR

PEG (Mw)	หน่วยซ้ำ	HTNR (Mw)	หน่วยซ้ำ
200	5	-	-
600	14	1000	14.7
2000	45	-	-

#### 4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างและผลของเวลาต่อเปอร์เซ็นต์โมลของอีพอกไซด์ที่ได้จากยางธรรมชาติ

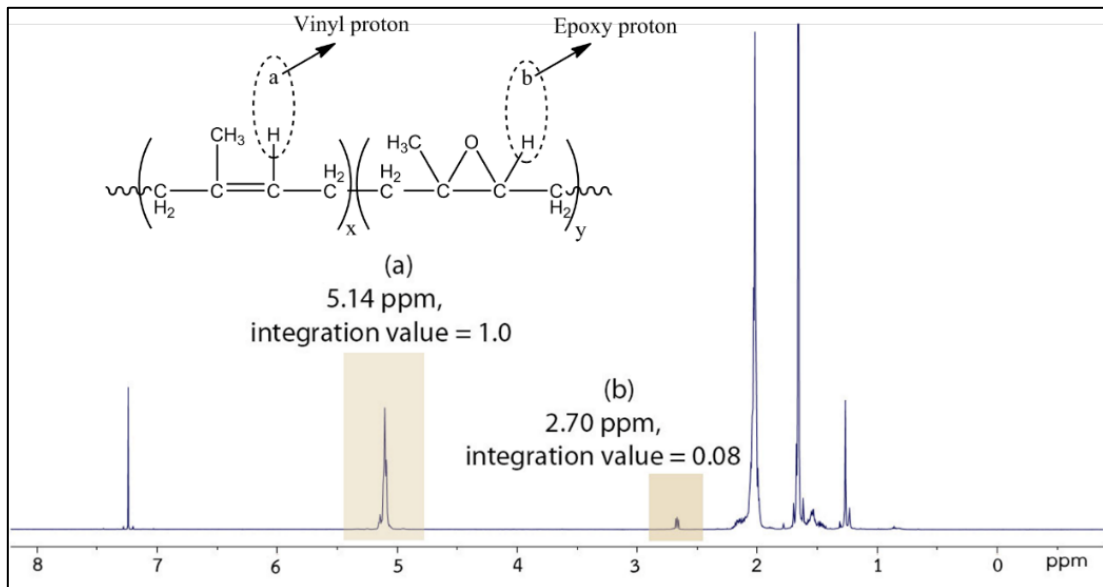
การศึกษาผลของเวลาต่อปริมาณหมู่อีพอกไซด์ เป็นวิธีการหาเวลาที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ยางอีพอกไซด์ให้ได้เปอร์เซ็นต์โมลที่แน่นอน ทั้งนี้การยืนยันโครงสร้างทางเคมี และการหาเปอร์เซ็นต์โมลอีพอกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ทำได้โดยใช้เทคนิค FTIR และ  $^1\text{H-NMR}$  ควบคู่กัน เพื่อระบุโครงสร้างทางเคมีที่เกิดขึ้นได้อย่างชัดเจน รวมถึงใช้ในการการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเกิดหมู่อีพอกไซด์ได้อย่างถูกต้อง



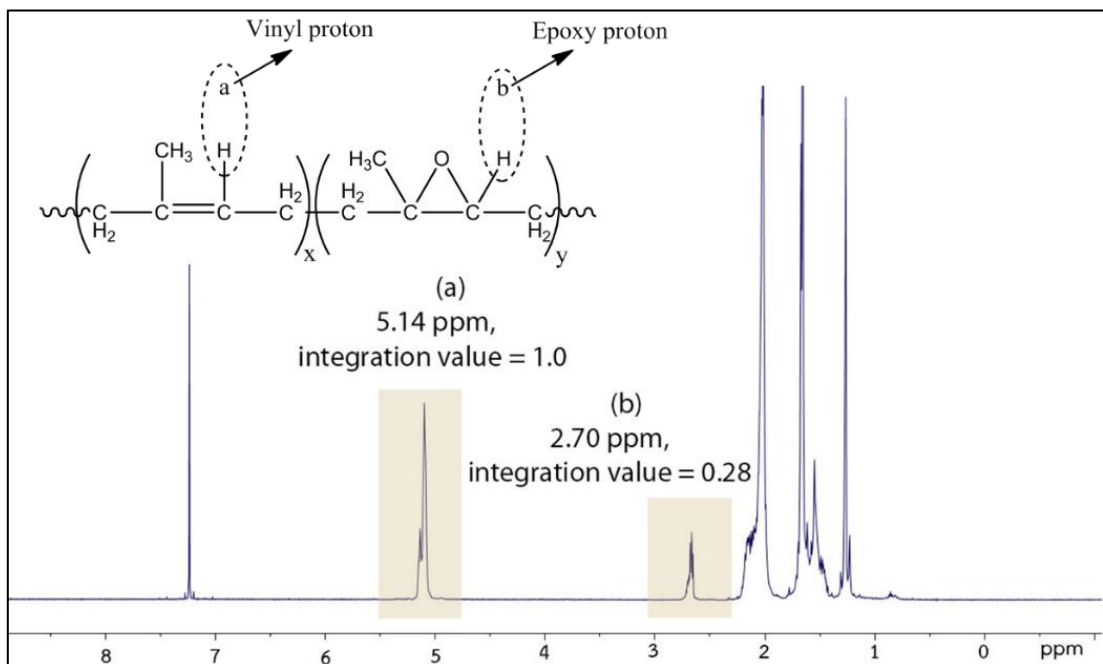
รูปที่ 24 สเปกตรัม FTIR ของยางอีพอกไซด์ที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ 1 และ 3 ชั่วโมง (a) และภาพขยายสเปกตรัม FTIR ช่วงเลขคลื่น 925 ถึง 775  $\text{cm}^{-1}$

การวิเคราะห์โครงสร้างยางอีพอกไซด์ และการหาเปอร์เซ็นต์โมลอีพอกไซด์ สามารถยืนยันได้จาก 2 เทคนิคดังกล่าวข้างต้น จากการทดลอง FTIR ดังรูปที่ 24 (b) พบว่าพันธะคู่ของยางอีพอกไซด์ ( $=\text{C}-\text{H}$ ) จะปรากฏที่เลขคลื่น 3080  $\text{cm}^{-1}$  ขณะที่หมู่อีพอกไซด์ ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) จะปรากฏที่เลขคลื่น 871  $\text{cm}^{-1}$  [107] เมื่อเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์โมลอีพอกไซด์กับระยะเวลาที่เปลี่ยนไป พบว่าความเข้มข้นของหมู่อีพอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการสังเคราะห์จาก 1 เป็น 3 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าหมู่อีพอกไซด์มีปริมาณมากขึ้น ในทางกลับกัน ความเข้มข้นของตำแหน่งพันธะคู่ในยางธรรมชาตินั้นกลับลดลง เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาแทนที่ของพันธะคู่เดิมในยางธรรมชาติด้วยอะตอมออกซิเจน (O) โดยการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ทำให้พันธะคู่เปลี่ยนเป็นหมู่อีพอกไซด์มากขึ้น

นั่นเอง ทั้งนี้ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ข้างต้น มีความสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่โดยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  ซึ่งจะกล่าวต่อไป



รูปที่ 25 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของตัวอย่าง ENR ที่สังเคราะห์โดยใช้เวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 26 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของตัวอย่าง ENR ที่สังเคราะห์โดยใช้เวลา 3 ชั่วโมง

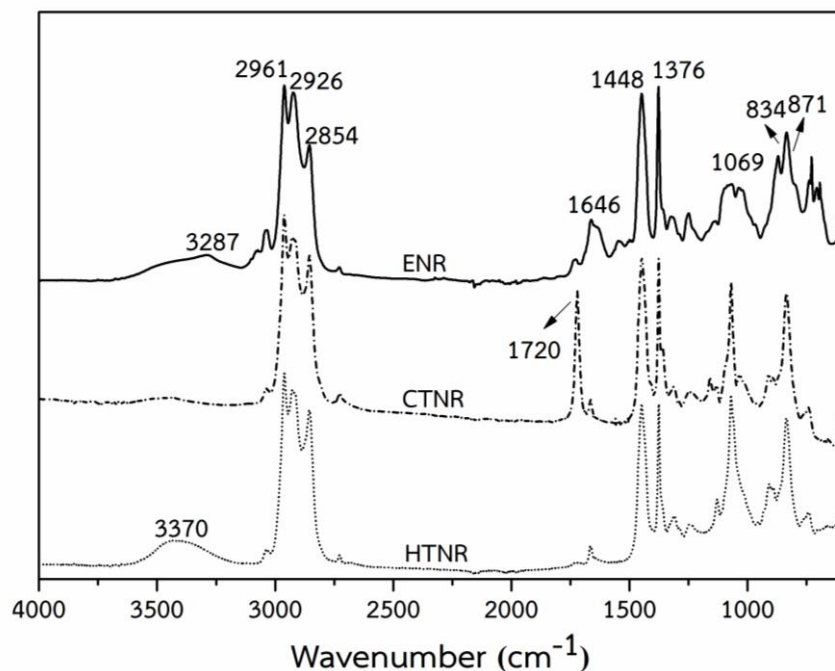
การหาปริมาณหมู่อีพอกไซด์โดยใช้เทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  สามารถหาได้จากค่าอินทิเกรตพื้นที่ตรงตำแหน่งเคมีคัลชิฟท์ (Chemical Shift;  $\delta$ ) ของ Vinyl Proton และ Epoxy Proton ที่อยู่ในโครงสร้างยางอีพอกไซด์ โดยพิจารณาตำแหน่งเคมีคัลชิฟท์เท่ากับ 2.70 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่ง

ของโปรตอนที่อยู่ใกล้เคียงหมู่เอพอกไซด์ (COC—H) หรือเรียกว่า Epoxy Proton [63, 108] แสดงดังรูปที่ 25 (b) และ 26 (b) ในขณะที่ตำแหน่งเคมีคัลชิฟท์เท่ากับ 5.14 ppm เป็นตำแหน่งของโปรตอนที่อยู่ใกล้เคียงตำแหน่งพันธะคู่ (C=C—H) หรือเรียกว่า Vinyl Proton [109] แสดงดังรูปที่ 25 (a) และ 26 (a) ดังนั้นปริมาณหมู่เอพอกไซด์ สามารถหาได้จากการเปลี่ยนแปลงจากพันธะคู่ ( $I_{5.14}$ ) เป็นหมู่เอพอกไซด์ ( $I_{2.70}$ )

จากรูปที่ 25 และ 26 จะเห็นได้ว่าพื้นที่ใต้กราฟของ Vinyl Proton ถูกกำหนดให้มีค่าเท่ากับ 1 ดังนั้นพื้นที่ใต้กราฟของ Epoxy Proton จึงมีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งมีค่ามากขึ้นเมื่อเทียบกับเวลาที่ 1 และ 3 ชั่วโมง คือมีเท่ากับ 0.08 และ 0.28 ตามลำดับ ดังนั้นเมื่อแทนค่าลงในสมการที่ 1 จะได้ค่าเปอร์เซ็นต์โมลของยางเท่ากับ 7.41 และ 21.88 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ และเพื่อตอบโจทยงานวิจัยในการสังเคราะห์ยางเอพอกไซด์ให้ได้เปอร์เซ็นต์โมลเท่ากับ 15 คือ จะต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์ทั้งหมดเท่ากับ 2 ชั่วโมง ซึ่งผลผลิตร้อยละเฉลี่ยโดยประมาณของยางธรรมชาติเอพอกไซด์ (ENR15) ที่สังเคราะห์ได้มีค่าเท่ากับ 87.5 เปอร์เซ็นต์

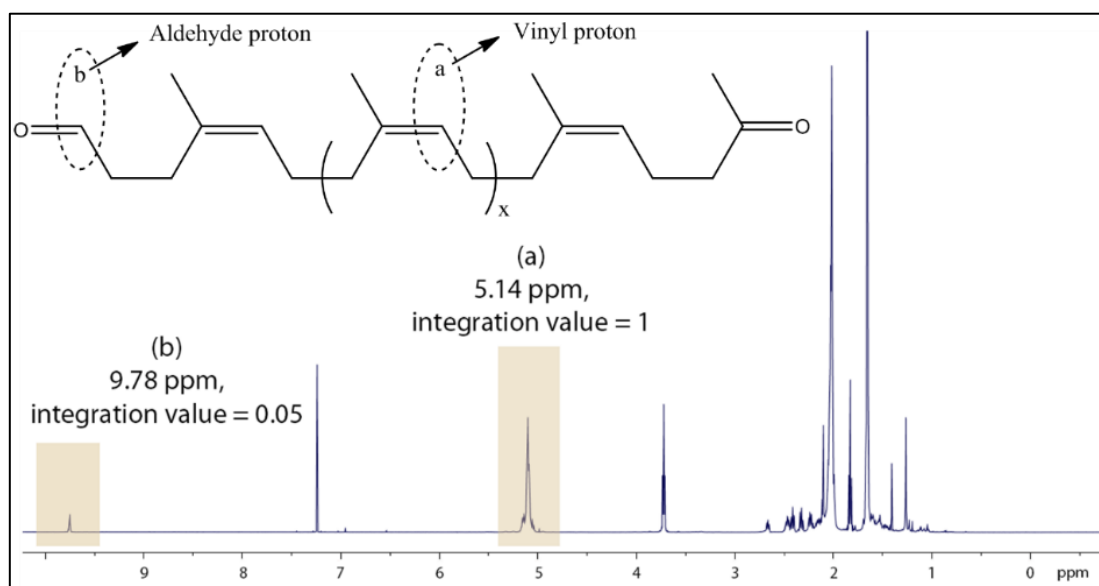
#### 4.1.3 การวิเคราะห์และยืนยันโครงสร้างยางคาร์บอนิลและยางไฮดรอกซิล

ยางคาร์บอนิล หรือ Carbonyl Terminated Natural Rubber; CTNR สังเคราะห์ได้จากยางเอพอกไซด์ (ENR 15) โครงสร้างทางเคมีของยางเอพอกไซด์ ยางคาร์บอนิล และยางไฮดรอกซิล แสดงดังรูปที่ 27 ผลการทดลอง พบว่ายางคาร์บอนิล จะปรากฏแถบการสั่นใหม่ที่เลขคลื่น  $1720\text{ cm}^{-1}$  ในขณะที่ไม่พบแถบเลขคลื่นดังกล่าวในยาง ENR 15 ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่คาร์บอนิลที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดเพอร์ออกไซด์กับหมู่เอพอกไซด์จนเปลี่ยนเป็นหมู่คาร์บอนิลในที่สุด ซึ่งหมู่คาร์บอนิลที่ได้จะอยู่ตรงตำแหน่งปลายสายโซ่ของยาง [38] ดังนั้นจึงสามารถยืนยันได้ว่ายางคาร์บอนิลได้เกิดขึ้นจริงจากการสังเคราะห์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง  $^1\text{H-NMR}$  ดังจะกล่าวต่อไป



รูปที่ 27 สเปกตรัม FTIR ยางเอพอกไซด์ ยางคาร์บอนิล และยางไฮดรอกซิล

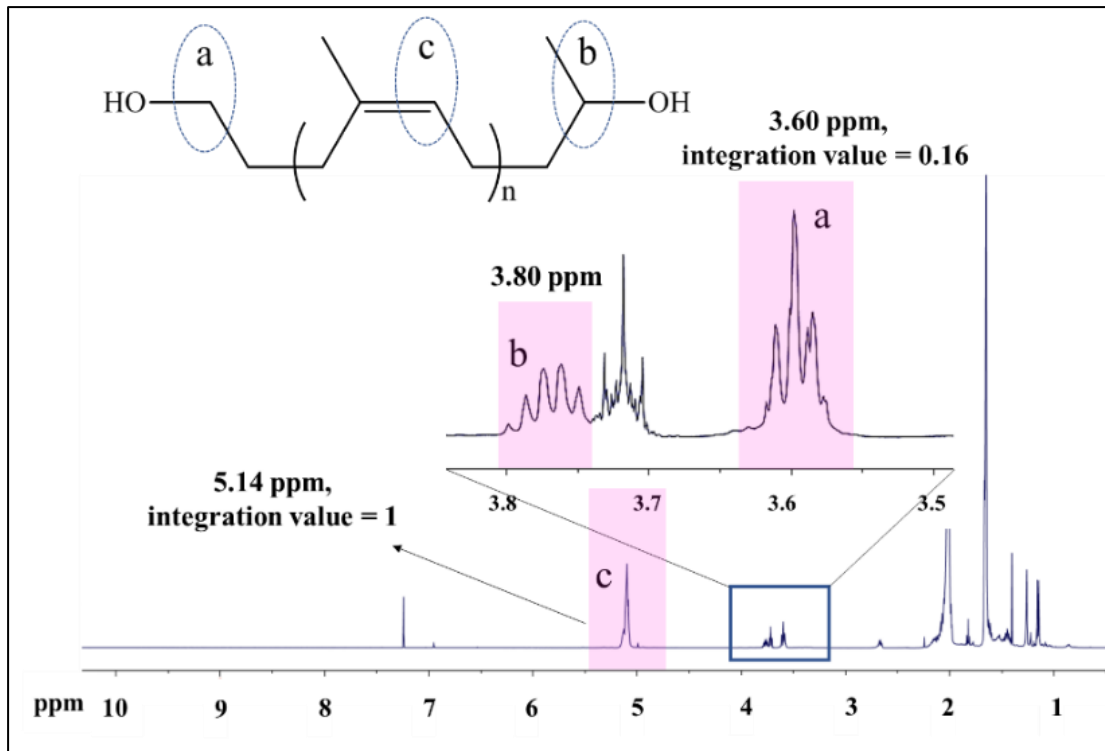
โครงสร้างของยางคาร์บอนิล จะประกอบด้วยหมู่คาร์บอนิลตรงส่วนปลายทั้งสองข้างของสายโซ่ เมื่อเทียบสเปกตรัมยางคาร์บอนิลกับยางอีพอกไซด์ พบว่ายางคาร์บอนิลจะปรากฏสัญญาณใหม่ตรงตำแหน่งเคมีคัลชิฟท์เท่ากับ 9.78 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนในหมู่แอลดีไฮด์ หรือเรียกว่าแอลดีไฮด์โปรตอน (Aldehyde Proton;  $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ ) แสดงดังรูปที่ 28 (b) [110] ในขณะที่โปรตอนข้างเคียงหมู่คาร์บอนิลอีกฝั่งหนึ่งของสายโซ่ จะปรากฏสัญญาณที่ 2.1 และ 2.2 ถึง 2.5 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ ( $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ ) และ ( $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ ) ตามลำดับ [110-112] ในขณะที่ไม่พบสัญญาณดังกล่าวในยางอีพอกไซด์ ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการย่อยสลายของยางอีพอกไซด์โดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้เกิดเป็นยางคาร์บอนิลขึ้นดังแสดง ซึ่งสอดคล้องกับผล FTIR ดังกล่าวข้างต้น นอกจากนี้ ความยาวสายโซ่โมเลกุลของยางคาร์บอนิล สามารถหาได้โดยใช้ความสัมพันธ์ของพื้นที่ใต้กราฟระหว่างพันธะคู่เดิมในยาง ( $I_{5.14}$ ) กับหมู่คาร์บอนิล ( $I_{9.78}$ ) โดยใช้สูตรการคำนวณดังสมการที่ 2 จากการคำนวณพบว่ายางคาร์บอนิล ที่สังเคราะห์จากยางอีพอกไซด์ (ENR 15) มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 1,000 และเปอร์เซ็นต์ผลผลิตที่ได้คิดเป็น 81.2 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 28 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของยางคาร์บอนิลสังเคราะห์จากยางอีพอกไซด์ (ENR 15)

ยางธรรมชาติที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิล (Hydroxyl Terminated Natural Rubber; HTNR) หรือเรียกสั้นๆ ว่ายางไฮดรอกซิล สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยารีดักชันของหมู่คาร์บอนิลที่ปลายสายโซ่เพื่อให้เป็นหมู่ไฮดรอกซิล โดยใช้  $\text{NaBH}_4$  ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสเปกตรัม FTIR ปรากฏแถบการสั่นใหม่ที่ช่วงเลขคลื่น  $3370\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิล [38, 110] แสดงดังรูปที่ 27 ในขณะเดียวกัน ไม่พบแถบการสั่นของหมู่คาร์บอนิล ซึ่งจะปรากฏแถบการสั่นอยู่ที่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ  $1720\text{ cm}^{-1}$  ดังนั้นสามารถยืนยันได้ว่าหมู่คาร์บอนิลในยางคาร์บอนิลทั้งหมด ได้เปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิลโดยสมบูรณ์ ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลของ  $^1\text{H-NMR}$  ดังรูปที่ 28





รูปที่ 29 สเปกตรัม<sup>1</sup>H-NMR ของยางไฮดรอกซิลที่สังเคราะห์จากยางคาร์บอนิล

ในขณะเดียวกัน การเปลี่ยนโครงสร้างหมู่คาร์บอนิลไปเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ ทำให้ไม่ปรากฏสัญญาณตรงตำแหน่งเคมีคัลชิฟท์เท่ากับ 2.1, 2.2 ถึง 2.5 และ 7.89 ppm ซึ่งเคยเป็นของยางคาร์บอนิลให้เห็นในยางไฮดรอกซิลแสดงดังรูปที่ 29 ทางกลับกันมีสัญญาณใหม่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง (a) คือ 3.60 และ (b) คือ 3.80 p.p.m. ซึ่งเป็นสัญญาณที่เกิดขึ้นจาก CH<sub>2</sub> (a) และ CH (b) ที่อยู่ถัดจากหมู่ไฮดรอกซิล ตรงปลายสายโซ่ทั้งสองด้านของยางไฮดรอกซิลตามลำดับ [110] ดังนั้นจากการทดลองโดยใช้เทคนิค FTIR และ <sup>1</sup>H-NMR สามารถยืนยันได้ว่า หมู่คาร์บอนิลตรงปลายสายโซ่ถูกเปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิลได้อย่างสมบูรณ์ โดยที่ความยาวสายโซ่ของยางไฮดรอกซิล หาได้จากความสัมพันธ์ของพื้นที่ใต้กราฟที่ตำแหน่ง 5.14 ppm และ 3.60 ppm. และแทนค่าลงในสมการที่ 3 ผลการคำนวณปรากฏว่า น้ำหนักโมเลกุลของยางไฮดรอกซิลเฉลี่ยโดยจำนวน มีค่าประมาณ 1000 ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์เป็นพอลิยูรีเทนต่อไป

#### 4.1.4 การวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนจากยางไฮดรอกซิล



##### 4.1.4.1 การศึกษาอิทธิพลชนิดไดไอโซไซยาเนตต่อสมบัติการขึ้นรูปของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR

การศึกษาสัดส่วนโดยโมลระหว่างไดไอโซไซยาเนตและไดออล [NCO] : [OH] ต่อการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มบาง เพื่อหาสัดส่วนที่เหมาะสม ทำโดยกำหนดสัดส่วนโดยโมลของสารเคมีดังกล่าวเท่ากับ 0.85:1, 1.05:1 และ 1.25:1 ตามลำดับ ซึ่งผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 18

จากผลการทดลองดังกล่าว พบว่าที่อัตราส่วนเท่ากับ 0.85:1 ไม่สามารถก่อตัวเป็นแผ่นฟิล์มได้ ซึ่งจะมีลักษณะเป็นสารเหลวที่มีความหนืดสูง โปร่งแสง ในขณะที่อัตราส่วนเท่ากับ 1.05:1 พบว่าสามารถก่อตัวเป็นฟิล์มได้ดี แผ่นฟิล์มมีลักษณะโปร่งแสง และมีความยืดหยุ่น ไม่แข็งเกินไป เหมาะสำหรับการนำไปใช้ต่อไป ต่างจากที่อัตราส่วน 1.25:1 ซึ่งแผ่นฟิล์มมีลักษณะค่อนข้างขุ่นและแข็งจนเกินไป

ดังนั้นจะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณไอโซไซยานาตน้อยเกินไป จะไม่เพียงพอในการเกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิยูรีเทนสายยาวได้ ทำให้พอลิยูรีเทนที่มีความยาวสายโซ่สั้น จึงมีลักษณะเป็นของเหลวหนืด ในขณะที่อัตราส่วนเท่ากับ 1.05:1 และ 1.25:1 สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มได้ เนื่องจากสายโซ่พอลิยูรีเทนมีความยาวมากเพียงพอต่อการฟอร์มตัวขึ้นเป็นแผ่นฟิล์ม อย่างไรก็ตามเมื่อสัดส่วนของไดไอโซไซยานาตมากเกินไป (1.25:1) จะให้แผ่นฟิล์มที่มีลักษณะแข็งและขุ่น เนื่องจากการขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิยูรีเทน เป็นผลมาจากความหนาแน่นของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นผ่านหมู่ยูรีเทนในปริมาณที่มากกว่าสัดส่วนอื่น ๆ ที่มีสัดส่วนของไดไอโซไซยานาตที่น้อยกว่านั้น ดังนั้นการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนที่มีการเติมสารตัวเติมยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ จึงเลือกใช้ที่อัตราส่วนระหว่างไดไอโซไซยานาตและพอลิอลเท่ากับ 1.05:1 โดยโมล

**ตารางที่ 18** รูปแผ่นฟิล์ม PU-HTNR จากการแปรสัดส่วนไดไอโซไซยานาตที่ 0.85, 1.05 และ 1.25 ตามลำดับ

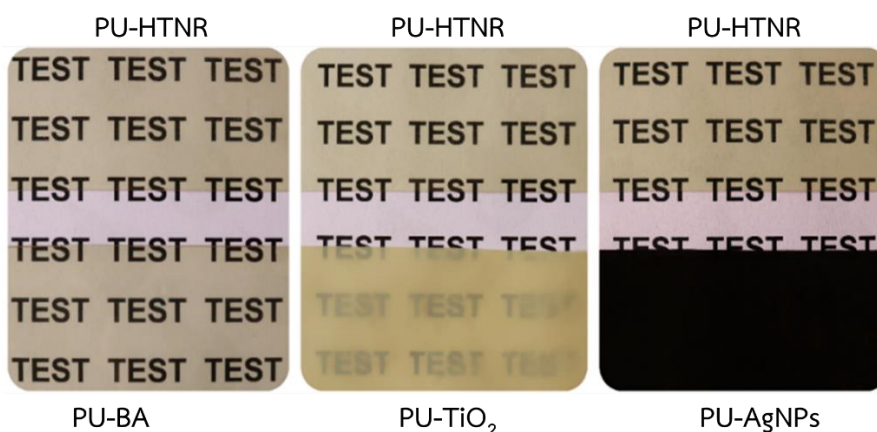
[NCO] : [OH]	ภาพประกอบ	ลักษณะ
0.85:1		สารเหลวหนืดสูง ใสและไม่ สามารถก่อตัวเป็นแผ่นฟิล์มได้
1.05:1		แผ่นฟิล์มใส มีความยืดหยุ่น และแข็งแรง



[NCO] : [OH]	ภาพประกอบ	ลักษณะ
1.25:1		แผ่นฟิล์มค่อนข้างแข็ง ยืดหยุ่นน้อย และขุ่น

#### 4.1.4.2 การศึกษาอิทธิพลสารยับยั้งแบบที่เรีย 3 ชนิดต่อลักษณะพื้นฐาน วิทยาของแผ่นฟิล์มPU-HTNR

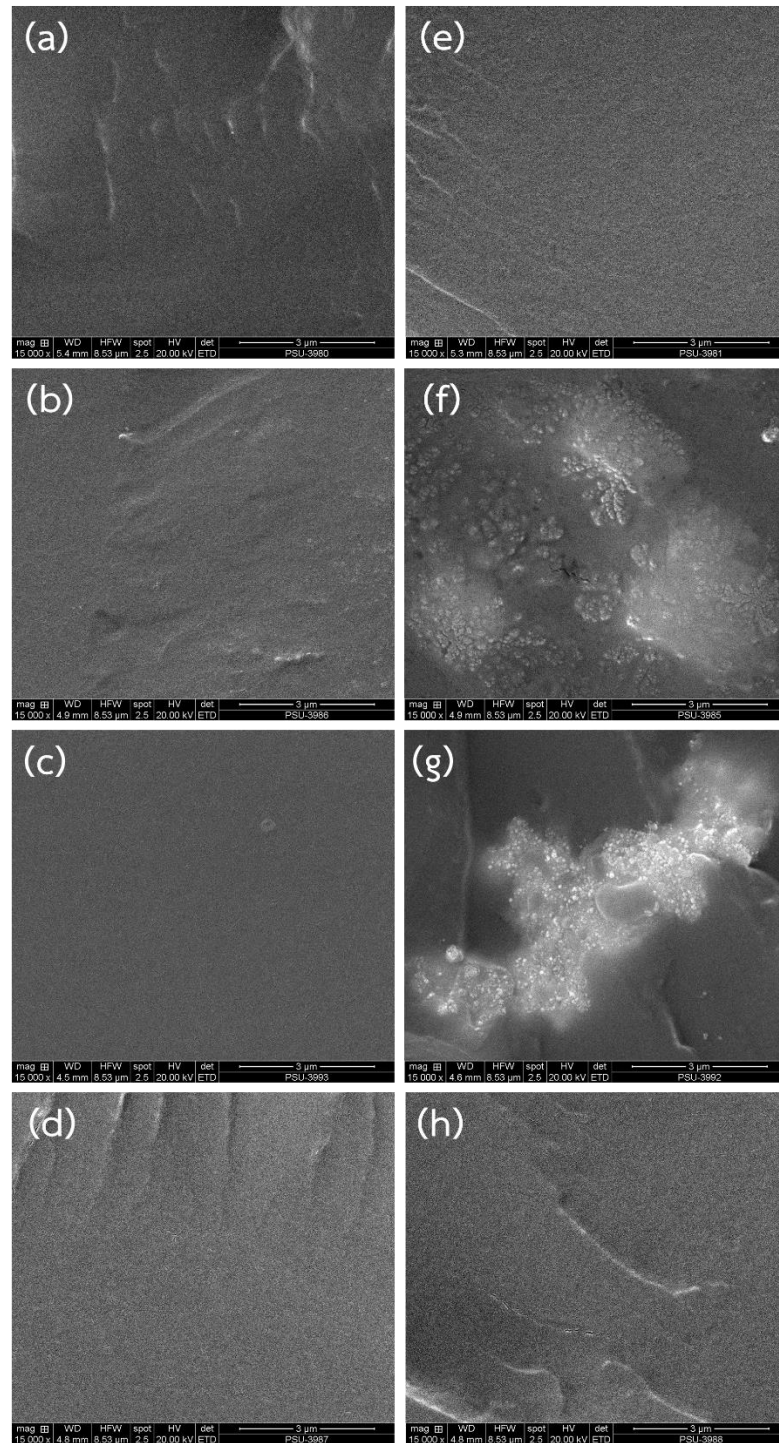
พอลิยูรีเทนเตรียมจากไดไอโซไซยานาต ( $\text{NCO}_{\text{H12MDI}}$ ) และพอลิโออล ( $\text{OH}_{\text{HTNR}}$ ) ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1.05:1 และมีการเติมสารยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ 3 ชนิด คือ กรดเบนโซอิก (PU-BA) นาโนซิลเวอร์ (PU-AgNPs) และนาโนไทเทเนียม ( $\text{PU-TiO}_2$ ) ที่ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลของพอลิยูรีเทน ซึ่งส่งผลต่อลักษณะพื้นฐานวิทยาของตัวอย่างแสดงดังรูปที่ 30



รูปที่ 30 แสดงสีและความโปร่งใสของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ทั้งที่ไม่เติมและเติม BA,  $\text{TiO}_2$  และ AgNPs ที่ปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลของพอลิยูรีเทนตามลำดับ

จากผลการทดลองการเติมสารตัวเติมดังกล่าวแสดงให้เห็นลักษณะพื้นผิวและสีแผ่นฟิล์มที่แตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะเฉพาะของสารยับยั้งแบคทีเรียที่เติมลงไป เช่น สีตามธรรมชาติ โดยจะเห็นได้ว่า การเติม BA ซึ่งเป็นสารทางชีวภาพที่ไม่มีสี จะทำให้ได้แผ่นฟิล์ม PU-BA มีลักษณะโปร่งแสงใกล้เคียงกับแผ่นฟิล์ม PU-HTNR แตกต่างจากการเติม  $\text{TiO}_2$  และ AgNPs ที่ทำให้แผ่นฟิล์มมีสีเข้มขึ้น ซึ่งสีที่ปรากฏเป็นสีตามธรรมชาติของ  $\text{TiO}_2$  และ AgNPs และเนื่องด้วยอนุภาค  $\text{TiO}_2$  และ AgNPs เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งเห็นได้จากเทคนิค SEM ดังรูปที่ 31 จึงทำให้ความโปร่งแสงของแผ่นฟิล์มดังกล่าวลดลง และปรากฏสีตามธรรมชาติเด่นชัดขึ้น ทำให้สีแผ่นฟิล์ม PU- $\text{TiO}_2$  เปลี่ยนเป็นสีขาวขุ่น และ PU-AgNPs เปลี่ยนเป็นสีดำที่มันเงา อย่างไรก็ตาม

การประยุกต์ใช้งานเป็นแผ่นฟิล์มปิดแผล ความโปร่งใสของวัสดุจะทำให้การติดตามสภาพแผลที่อยู่ภายในทำได้สะดวกยิ่งขึ้น ซึ่งทำให้ PU-BA มีลักษณะที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานมากที่สุด



รูปที่ 31 แสดงภาพตัดขวางทั้งด้านบน (a - d) และ ด้านล่าง (e - h) ของแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนโดยใช้เทคนิค SEM โดยที่ (a) และ (e) คือตัวอย่าง PU-HTNR, (b) และ (f) คือตัวอย่าง PU-TiO<sub>2</sub>, (c) และ (g) คือตัวอย่าง PU-AgNPs, (d) และ (h) คือตัวอย่าง PU-BA ตามลำดับ

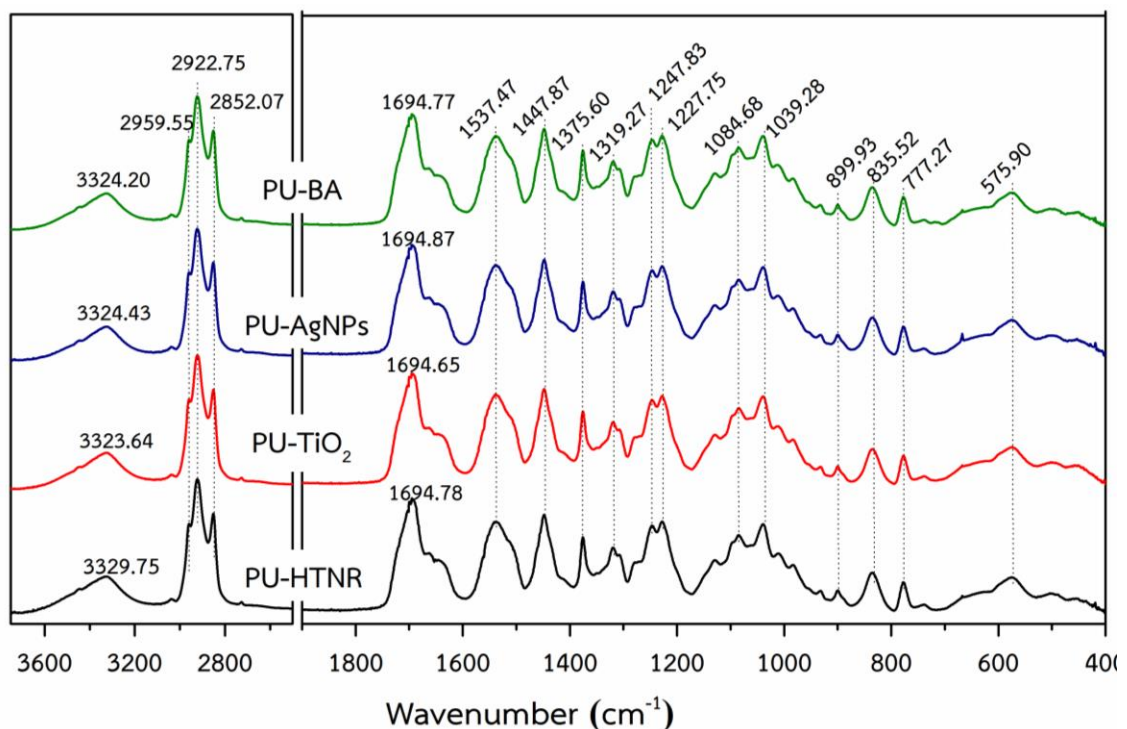
อย่างไรก็ตาม ผลการทดลอง SEM ดังรูปที่ 31 แสดงให้เห็นว่าการเติมสารยับยั้งแบบที่เรียที่ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิยูรีเทน ในแผ่นฟิล์ม PU-HTNR จะก่อให้เกิดการแยกเฟสระหว่างสารที่เติมลงไปกับพอลิยูรีเทน โดยเห็นได้ว่าภาพตัดขวางส่วนบน (a - d) และส่วนด้านล่างของแผ่นฟิล์ม (e - h) มีลักษณะพื้นผิวที่แตกต่างกัน ซึ่งเห็นได้ชัดเจนในส่วนของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ที่เติมอนุภาคนาโนคือ PU-TiO<sub>2</sub> (f) และ PU-AgNPs (h) ที่ด้านล่างของแผ่นฟิล์มเกิดการรวมกลุ่มกันของอนุภาคนาโนเป็นกลุ่มใหญ่ ในขณะที่ด้านบนของแผ่นฟิล์มไม่พบการก่อตัวดังกล่าว จึงแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนเกิดการแยกเฟส โดยเกิดการรวมตัวกันอยู่บริเวณด้านล่างของแผ่นฟิล์ม ต่างจาก PU-BA ที่มีลักษณะคล้ายคลึงกันระหว่างด้านล่างและด้านบนของแผ่นฟิล์ม แสดงให้เห็นว่าการเติม BA นั้น สามารถเข้ากันได้ดีกับ PU-HTNR ทั้งนี้เนื่องจาก BA เป็นสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก และสามารถละลายได้ในพอลิยูรีเทน จึงทำให้เข้ากันได้ดี ดังนั้นแผ่นฟิล์ม PU-BA จึงไม่เกิดการแยกเฟส ยิ่งไปกว่านั้น ภาพตัดขวางของแผ่นฟิล์ม PU-BA ทั้งด้านบนและด้านล่างยังมีลักษณะเช่นเดียวกันกับ PU-HTNR ซึ่งสอดคล้องกับความโปร่งใสของแผ่นฟิล์มทั้ง 2 ชนิดนี้ ที่มีความใสไม่แตกต่างกัน ในขณะที่ PU-TiO<sub>2</sub> และ PU-AgNPs มีความทึบแสงเนื่องจากการรวมตัวกันของอนุภาคเป็นกลุ่มก้อน

#### 4.1.4.3 การศึกษาอิทธิพลสารยับยั้งแบบที่เรีย 3 ชนิดต่อสมบัติเชิงเคมีของ PU-HTNR

แผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนจากยางไฮดรอกซิล (PU-HTNR) ทั้งที่ไม่เติมและเติมสารยับยั้งจุลินทรีย์ทั้ง 3 ชนิด สันเคราะห์จากการทำปฏิกิริยาควบแน่นของไดไอโซไซยานตชนิดอะลิฟาติกคือ H<sub>12</sub>MDI และพอลิออลจากยางธรรมชาติ คือ HTNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 1000 ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียว โดยกำหนดอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง [NCO] : [OH] เท่ากับ 1.05 : 1

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างแผ่นฟิล์ม PU-HTNR โดยใช้เทคนิค FTIR แสดงดังรูปที่ 32 พบว่าพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์โดยใช้ HTNR เกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิยูรีเทนอย่างสมบูรณ์ เนื่องจากไม่พบแถบการสั่นของหมู่ไอโซไซยานต ( $-N=C=O$ ) ที่หลงเหลือจากการเกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิยูรีเทน ซึ่งจะปรากฏที่เลขคลื่นประมาณ 2270 cm<sup>-1</sup> [113-115] แสดงให้เห็นว่า H<sub>12</sub>MDI ที่เติมลงในกระบวนการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน สามารถเกิดปฏิกิริยากลายเป็นหมู่ยูรีเทน ( $-NH-(C=O)-O-$ ) ในพอลิยูรีเทนจนหมด สามารถยืนยันได้จากแถบการสั่นที่ปรากฏในช่วงเลขคลื่นประมาณ 3322.86 cm<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นแถบการสั่นของหมู่ N-H ที่เป็นองค์ประกอบในหมู่ยูรีเทนจากการทำปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างหมู่ [NCO]<sub>H12MDI</sub> และ [OH]<sub>HTNR, BDO</sub> โดยหมู่ยูรีเทนที่อยู่ในสายโซ่ PU-HTNR จะสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและภายนอกสายโซ่ผ่านหมู่ N-H กับหมู่ C=O ที่เป็นองค์ประกอบในหมู่ยูรีเทน [38, 115, 116] ซึ่งแถบการสั่นของหมู่ C=O ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนจะปรากฏที่เลขคลื่นประมาณ 1692.62 cm<sup>-1</sup> [38, 116] ดังนั้นจากข้อมูลดังกล่าวจึงสามารถยืนยันโครงสร้างแผ่นฟิล์ม PU-HTNR

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาผลการทดลองของ PU-HTNR ที่มีการเติม  $\text{TiO}_2$ , AgNPs และ BA จะเห็นได้ว่าเลขคลื่นที่ปรากฏตรงตำแหน่ง  $3329.75 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นของหมู่ N—H ใน PU-HTNR เลื่อนลงไปยังเลขคลื่นที่ต่ำกว่าเมื่อมีการเติมสารยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย โดยเลื่อนลงไปที่ประมาณช่วงเลขคลื่น  $3323.64$ ,  $3324.43$  และ  $3324.20 \text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าสารตัวเติมทั้ง 3 ชนิด สามารถเกิดอันตรกิริยากับ PU-HTNR ผ่านหมู่ N—H เพียงหมู่เดียว ในขณะที่การเติมสารยับยั้งเชื้อแบคทีเรียไม่ส่งผลต่อหมู่ C=O เนื่องจากไม่มีการเลื่อนของแถบการสั่นนี้เมื่อเทียบกับแผ่นฟิล์ม PU-HTNR อย่างมีนัยสำคัญ เช่นเดียวกับส่วน Fingerprint region. ที่อยู่ในช่วงเลขคลื่นประมาณ  $1500 - 400$  ทั้งที่มีการเติมและไม่เติมสารยับยั้งจุลินทรีย์ พบว่าไม่มีการเลื่อนของเลขคลื่นเกิดขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นการเติมสารยับยั้งจุลินทรีย์ลงในพอลิยูรีเทน จึงเกิดอันตรกิริยาผ่านหมู่ N—H เพียงหมู่เดียว

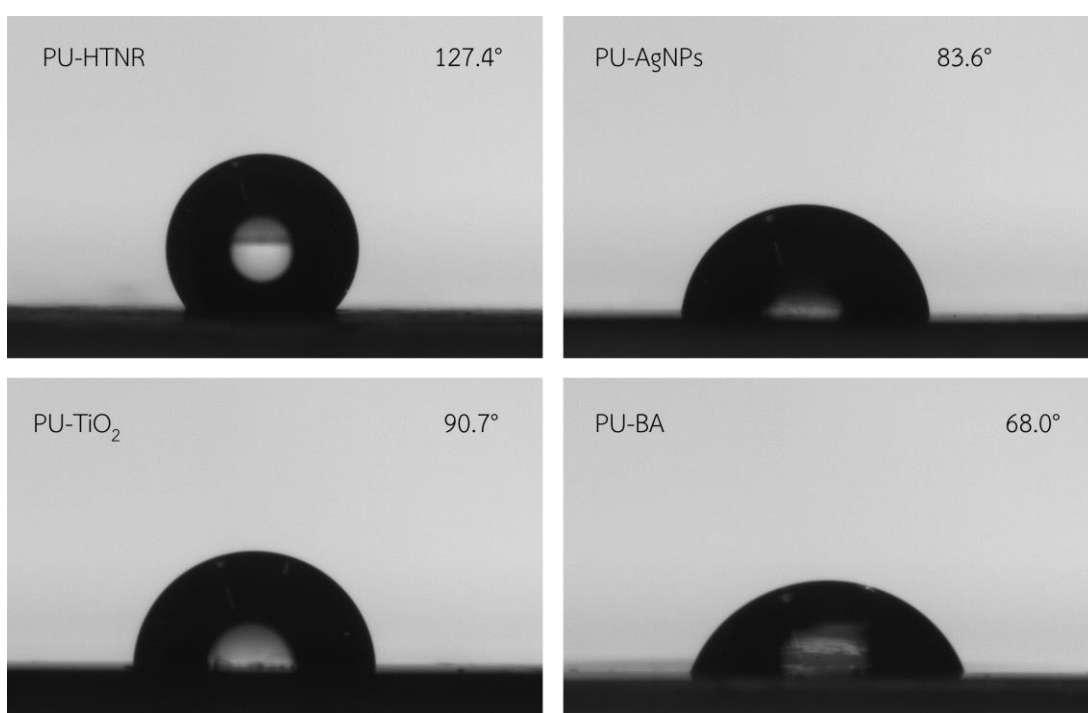


รูปที่ 32 แสดง FTIR สเปกตรัมของแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนจากไฮดรอกซิลที่มีการเติม  $\text{TiO}_2$ , AgNPs และ BA ตามลำดับ

#### 4.1.4.4 การศึกษาอิทธิพลสารยับยั้งแบคทีเรีย 3 ชนิดต่อคุณสมบัติของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR

การวัดมุมสัมผัสเป็นการวัดมุมระหว่างพื้นผิวกับเส้นสัมผัสตรงจุดที่หยดน้ำเกิดการสัมผัสกับพื้นผิวตัวอย่าง ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้วัดความสามารถในการเปียกของพื้นผิว ซึ่งจะสามารถใช้บ่งบอกความชอบน้ำของพื้นผิวได้ หากค่ามุมสัมผัสที่ได้มีค่าน้อย หมายถึงความสามารถในการเปียกและความชอบน้ำที่ดี จากการเติมสารยับยั้งแบคทีเรียทั้ง 3 ชนิดลงในแผ่นฟิล์ม PU-HTNR

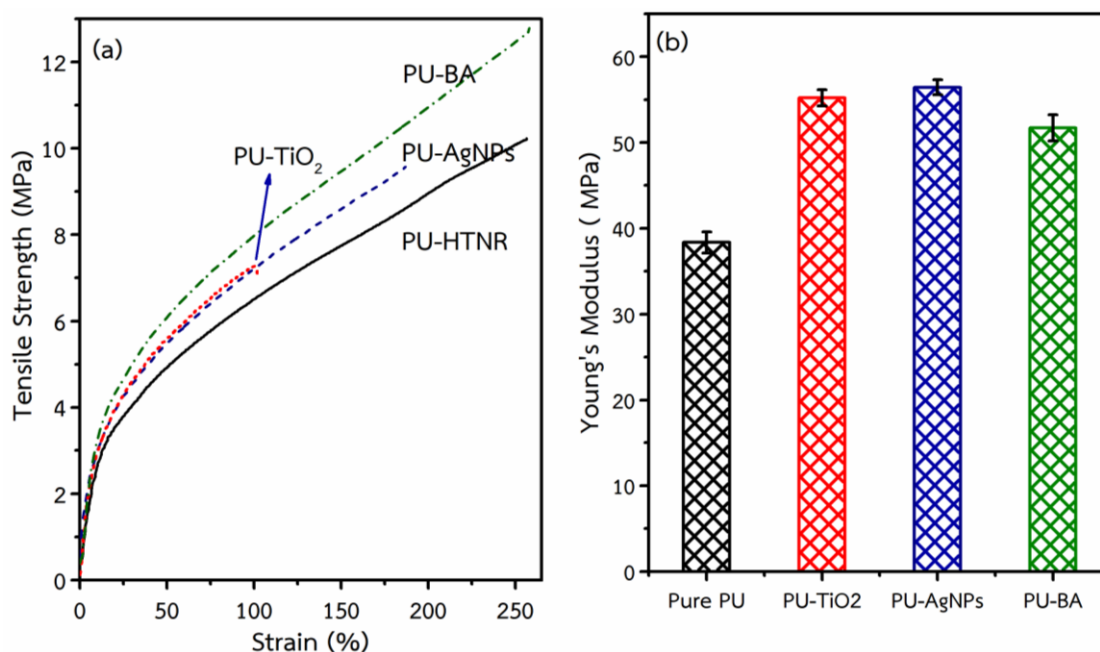
พบว่าส่งผลต่อค่ามุมสัมผัสของ PU-HTNR อย่างมีนัยสำคัญ จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า PU-HTNR ให้ค่ามุมสัมผัสเท่ากับ 127.4 องศา ในขณะที่การเติม  $\text{TiO}_2$ , AgNPs และ BA ต่างให้ค่ามุมสัมผัสที่มีค่าลดลง ซึ่งมีค่าเท่ากับ 83.6, 90.7 และ 68.0 องศาตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 33 ดังนั้นการเติมสารยับยั้งแบคทีเรียจะช่วยเพิ่มความชอบน้ำให้กับแผ่นฟิล์มได้ ทำให้ PU-HTNR ที่มีการเติมสารยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ มีความสามารถสามารถลดการยึดติดของเซลล์แบคทีเรียบนพื้นผิวแผ่นฟิล์มได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับแผ่นฟิล์มที่ไม่มีการเติม [117] ทั้งนี้ความชอบน้ำของแผ่นฟิล์มที่เพิ่มขึ้น เกิดจากความชอบน้ำโดยธรรมชาติของ  $\text{TiO}_2$  [118], AgNPs [119] และ BA [120] เป็นต้น ดังนั้นจึงเห็นสมควรให้แผ่นฟิล์มมีความชอบน้ำ และต้านทานน้ำได้ต่ำลง [121] นั่นเอง



รูปที่ 33 ค่ามุมสัมผัสของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ที่ไม่มีการเติมและเติม  $\text{TiO}_2$ , AgNPs และ BA ตามลำดับ

#### 4.1.4.5 การศึกษาอิทธิพลสารยับยั้งแบคทีเรีย 3 ชนิดต่อสมบัติเชิงกลของ PU-HTNR

รูปที่ 34 แสดงสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ทั้งที่มีการเติมและไม่เติม  $\text{TiO}_2$ , AgNPs และ BA จากผลการทดลองจะเห็นว่าทุกตัวอย่างมีพฤติกรรมความเค้นและความเครียด แสดงดังรูป 34(a) ซึ่งเป็นพฤติกรรมแบบเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic Elastomer) ในขณะที่แผ่นฟิล์ม PU-HTNR ให้เส้นกราฟ Stress ที่ต่ำสุดเมื่อเทียบกับ PU-HTNR ที่เติมสารยับยั้งจุลินทรีย์ ทั้งนี้เนื่องจากสายโซ่ PU-HTNR มีความอิสระในการเคลื่อนที่มากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับค่าอีลาสติกโมดูลัสของตัวอย่าง PU-HTNR ที่มีค่าต่ำสุด แสดงดังรูป 34(b)



รูปที่ 34 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียด (a) และโมดูลัสยืดหยุ่น (b) ของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ทั้งที่ไม่เติมและเติม TiO<sub>2</sub>, AgNPs และ BA ตามลำดับ

ในขณะที่การเติมสารตัวเติมทั้งนาโนโลหะคือ TiO<sub>2</sub> และ AgNPs และสารอินทรีย์ BA ทำให้ Stress สูงขึ้น ทั้งนี้ในส่วนของนาโนโลหะทั้ง 2 ชนิด เกิดการรวมกลุ่มกันของอนุภาคเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ ดังแสดงจากเทคนิค SEM จึงขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่ PU-HTNR ทำให้ Stress เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่ามอดูลัสของยังของทั้ง 2 ตัวอย่างที่มีค่าสูงกว่า PU-HTNR บริสุทธิ์ อย่างไรก็ตาม เนื่องจากความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของสารทั้ง 2 ชนิดกับ PU เมทริกซ์ จึงทำให้สายโซ่ PU-HTNR อ่อนแอ ดังนั้นค่าความต้านทานต่อแรงดึงและค่าการยืด ณ จุดขาดจึงต่ำลง ซึ่งมีค่าเท่ากับ 6.8 MPa, 101 เปอร์เซ็นต์ และ 9.8 MPa, 187 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่ำกว่า PU-HTNR (10.2 MPa, 256 เปอร์เซ็นต์) ยิ่งไปกว่านั้นจะเห็นได้ว่าความต้านทานต่อแรงดึงและเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดของ PU-TiO<sub>2</sub> มีค่าต่ำกว่า PU-AgNPs ทั้งนี้จะสามารถเห็นได้จากขนาดกลุ่มก้อนของ AgNPs ที่มีขนาดเล็กกว่า TiO<sub>2</sub> ดังผลการทดลอง SEM จึงทำให้สายโซ่ PU-HTNR มีความสามารถในการยืดที่ดีกว่าและมีความแข็งแรงกว่า สมบัติเชิงกลของ PU-AgNPs จึงดีกว่า PU-TiO<sub>2</sub> นั่นเอง

อย่างไรก็ตามพบว่า การเติม BA ทำให้ค่า Stress มีค่าสูงสุด ทั้งนี้เนื่องจากความเข้ากันได้ของ PU-HTNR กับ BA ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและภายนอกโมเลกุลได้ ดังนั้น BA สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับ PU-HTNR โดยเกิดผ่านหมู่คาร์บอนิล (C=O) ในโมเลกุลของ BA [120] ทำให้ BA มีความเข้ากันได้กับ PU ในระดับโมโคร และกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกันทั้งเมทริกซ์ของ PU-HTNR เป็นไปได้ว่า BA ทำหน้าที่เป็นเหมือนจุดเชื่อมโยง ซึ่งสอดคล้องกับค่ามอดูลัสของยังที่เพิ่มขึ้น รวมถึงค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่มีค่าสูงสุด (12.2 MPa) ในขณะที่เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดไม่แตกต่างกัน (257 เปอร์เซ็นต์) เมื่อเทียบกับ PU-HTNR บริสุทธิ์ ทั้งนี้เนื่องจากความแข็งแรงที่เพิ่มขึ้นจาก BA ในการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับ PU-HTNR [120] ในขณะที่ทำให้แผ่นฟิล์ม

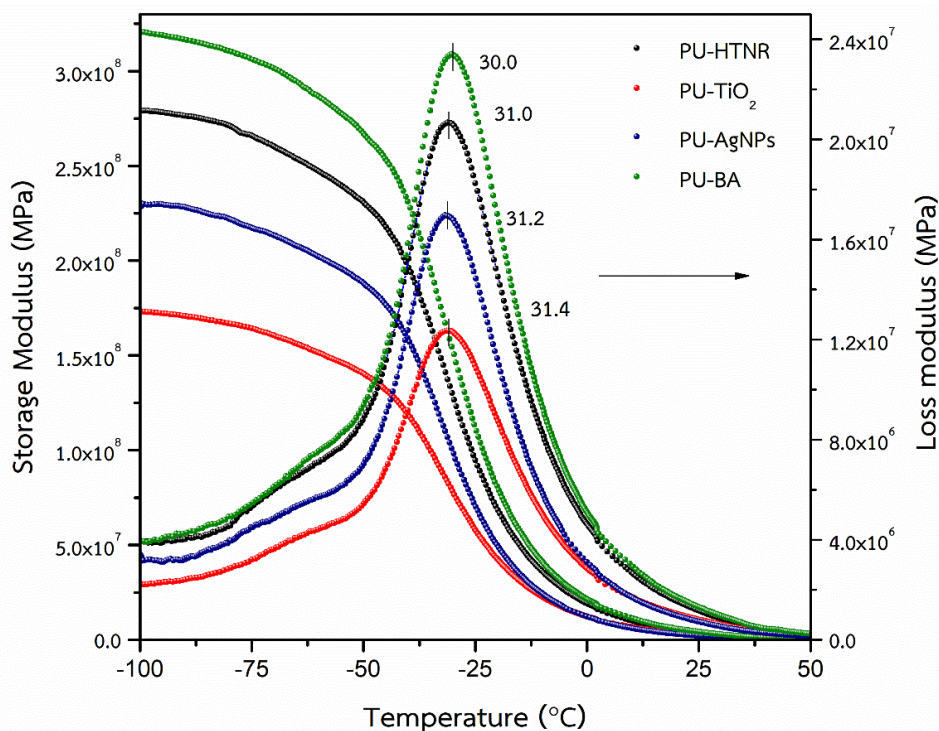


นั้นมีความเหนียวและความแข็งแรงเพิ่มขึ้น จึงทำให้ค่าการยึดไม่แตกต่างกันกับแผ่นฟิล์ม PU-HTNR บริสุทธิ์

#### 4.1.4.6 การศึกษาอิทธิพลสารยับยั้งแบคทีเรีย 3 ชนิดต่อสมบัติเชิงกลพลวัตของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR

มอดุลัสสะสม (Storage Modulus,  $G'$ ) ของพอลิเมอร์คอมโพสิต เป็นค่าที่ได้รับอิทธิพลจากอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคนาโนโลหะกับพอลิเมอร์เมทริกซ์ โดยทั่วไปหากสารตัวเติมที่เติมลงไป สามารถเกิดอันตรกิริยาตรงตำแหน่งรอยต่อระหว่างอนุภาคสารตัวเติมกับพอลิเมอร์ได้ดี จะทำให้ค่ามอดุลัสสะสมของคอมโพสิตสูงขึ้น [122] และสามารถใช้เทคนิคนี้ในการวิเคราะห์การเติมสารตัวเติมยับยั้งแบคทีเรียทั้ง 3 ชนิด คือ  $\text{TiO}_2$ , AgNPs และ BA เทียบกับ PU-HTNR ที่ไม่มีการเติม ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 35 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงมอดุลัสสะสมและมอดุลัสสูญเสีย (Loss Modulus,  $G''$ ) ของ PU-HTNR, PU- $\text{TiO}_2$ , PU-AgNPs และ PU-BA ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ซึ่งต่ำกว่า -50 องศาเซลเซียส มีการเปลี่ยนแปลงของมอดุลัสสะสมเพียงเล็กน้อย แต่จะสังเกตเห็นว่าค่ามอดุลัสสะสมแตกต่างกันอย่างชัดเจน ซึ่งเรียงจาก PU- $\text{TiO}_2$  < PU-AgNPs < PU-HTNR < PU-BA ดังนั้นการเติมอนุภาคนาโนส่งผลให้มอดุลัสสะสมของแผ่นฟิล์มดังกล่าวต่ำกว่า PU-HTNR เป็นไปได้ว่าการรวมกลุ่มของอนุภาคนาโนเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนในส่วน SEM ทำให้อันตรกิริยา ระหว่าง PU เมทริกซ์กับสารตัวเติมเกิดขึ้นได้ไม่ดี ในขณะที่เดียวกันสารตัวเติมเกิดการขัดขวางการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่ PU-HTNR จึงเป็นผลให้มอดุลัสสะสมมีค่าต่ำลง และเนื่องจาก  $\text{TiO}_2$  เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่กว่า AgNPs ดังนั้นการเกิดอันตรกิริยาระหว่างเฟสจึงต่ำกว่าในกรณีของ AgNPs จึงเป็นสาเหตุให้ PU- $\text{TiO}_2$  มีค่ามอดุลัสสะสมต่ำที่สุด สอดคล้องกับค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วซึ่งได้จากจุดยอดของมอดุลัสสูญเสียที่การเติมอนุภาคนาโนนั้นมีแนวโน้มต่ำกว่าที่ไม่มีการเติม แสดงดังรูปที่ 35

อย่างไรก็ตามการเติม BA ให้ค่ามอดุลัสสะสมสูงสุดเมื่อเทียบกับ PU-HTNR เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างหมู่คาร์บอนิล ( $\text{C}=\text{O}$ ) ของ BA กับ ( $\text{N}-\text{H}$ ) ที่เป็นองค์ประกอบในหมู่ยูรีเทนของ PU-HTNR ซึ่งทำหน้าที่เสมือนเป็นจุดเชื่อมโยง ดังนั้นจึงเกิดการจำกัดการเคลื่อนที่ของสายโซ่ PU-HTNR เนื่องจากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นจาก BA กับ PU-HTNR เมทริกซ์ ซึ่งสอดคล้องกับค่า  $T_g$  ของ PU-BA ที่เลื่อนไปที่อุณหภูมิสูงขึ้นดังรูปที่ 35 ทั้งนี้การเพิ่มขึ้นหรือลดลงของมอดุลัสสูญเสียสัมพันธ์กับการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุล PU-HTNR [123] จะเห็นได้ว่าการเติม BA ให้ค่ามอดุลัสสูญเสียสูงสุด อาจเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของการดูดซับพลังงานเนื่องมาจากสารตัวเติม [124] ในขณะที่การเติม AgNPs และ  $\text{TiO}_2$  ทำให้การดูดซับพลังงานลดลง ทั้งนี้เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างเฟสที่เกิดขึ้นได้ลดลง จากการรวมกลุ่มของสารตัวเติมทั้ง 2 ชนิด



รูปที่ 35 สมบัติเชิงกลพลวัตแสดงมอดุลัสสะสมและมอดุลัสสูญเสียของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ทั้งที่ไม่เติมและเติม  $\text{TiO}_2$ , AgNPs และ BA ตามลำดับ

#### 4.1.4.6 การศึกษาอิทธิพลสารยับยั้งแบคทีเรีย 3 ชนิดต่อสมบัติเชิงความร้อนของ PU-HTNR

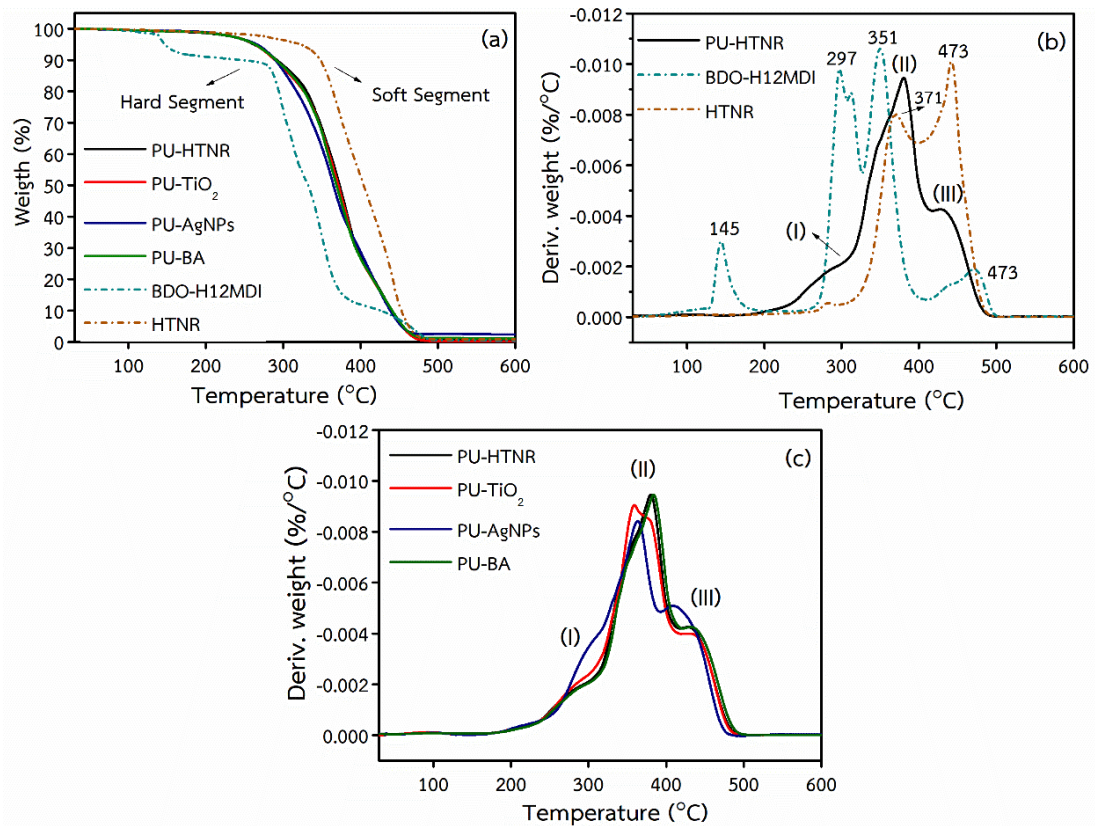
สมบัติเชิงความร้อนของ HTNR เหลว (Soft Segment) แผ่นฟิล์ม BDO- $\text{H}_{12}\text{MDI}$  (Hard Segment) รวมถึง PU-HTNR ทั้งที่ไม่เติมและเติม  $\text{TiO}_2$ , AgNPs และ BA ศึกษาโดยใช้เทคนิค TGA ผลการทดลองแสดงดังรูป 36 ซึ่งพบว่าผลของเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปดังรูปที่ 36(a) ของตัวอย่าง โดยเฉพาะส่วนของ Hard Segment ที่ประกอบด้วย BDO และ  $\text{H}_{12}\text{MDI}$  จะมีความเสถียรเชิงความร้อนต่ำ โดยจะเห็นได้จากการเสื่อมสลายที่อุณหภูมิต่ำที่สุด ในขณะที่ Soft Segment คือ HTNR เหลว มีความเสถียรเชิงความร้อนที่สูงกว่ามาก จึงเกิดการเสื่อมสลายที่อุณหภูมิสูง และจากการสังเคราะห์ PU-HTNR พบว่า การรวมกันของสามองค์ประกอบคือ HTNR, BDO และ  $\text{H}_{12}\text{MDI}$  ภายใน 1 สายโซ่ของ PU-HTNR จะทำให้แผ่นฟิล์มมีค่าการเสื่อมสลายต่อความร้อนอยู่กึ่งกลางระหว่าง Hard และ Soft Segment ดังรูป 36(a)

นอกจากนี้รูปที่ 36(b) แสดงกราฟ DTG ของ Hard Segment, Soft Segment และ PU-HTNR พบว่าส่วนของ Hard Segment เกิดการเสื่อมสลายที่อุณหภูมิประมาณ 145 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับอุณหภูมิการเสื่อมสลายของ BDO ในขณะที่การเสื่อมสลายขั้นที่ 2 และ 3 ของ Hard Segment เริ่มขึ้นที่อุณหภูมิในช่วง 297 ถึง 351 และ 473 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการสลายตัวของ  $\text{H}_{12}\text{MDI}$  และในส่วนของ Soft Segment จะเห็นได้ว่าการเสื่อมสลายที่ 371 ถึง 473 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าส่วนของ Hard Segment ในขณะที่แผ่นฟิล์ม PU-HTNR ที่ได้จากการรวมกันทั้ง 3 องค์ประกอบ โดยเกิดปฏิกิริยาควบแน่น เชื่อมต่อซึ่งกันและกันด้วยพันธะ



โควาเลนต์ เกิดการเชื่อมแยกได้เป็น 3 ชั้น โดยชั้นแรก (I) คือ การเชื่อมสลายของไอโซไซยานาตมอนอเมอร์ [125-128] ชั้นที่ 2 (II) คือ การเชื่อมสลายของพอลิออล (HTNR) [126, 128] และชั้นที่ 3 (III) คือ การเชื่อมสลายในส่วนของเอมีนทุติยภูมิและเอมีนปฐมภูมิ [128] โดยในชั้นแรก PU-HTNR จะเกิดการแตกพันธะยูรีเทนในส่วนแข็งออกเป็นพอลิออลและไอโซไซยานาต และถือเป็นชั้นที่เกี่ยวกับความเสถียรเชิงความร้อนของ PU-HTNR

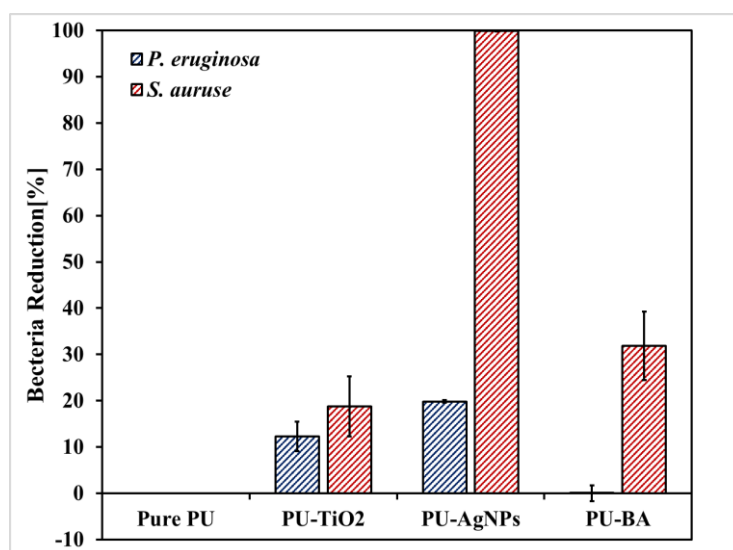
ผลการทดลอง DTG ดังรูปที่ 36(c) แสดงให้เห็นว่า การเติมสารยับยั้งแบคทีเรียทั้ง 3 ชนิดส่งผลต่อสมบัติเชิงความร้อนอย่างมีนัยสำคัญ จะเห็นได้ว่าการเติมนาโนโลหะทั้ง 2 ชนิดทำให้ความเสถียรเชิงความร้อนลดลง เห็นได้จากอุณหภูมิการเชื่อมแต่ละชั้นที่ลดต่ำลง เนื่องจากโลหะมีความสามารถในการกระจายความร้อนได้ดี ดังนั้นจึงเหนี่ยวนำให้ PU-HTNR เกิดการเชื่อมเร็วขึ้น โดยเฉพาะ AgNPs จะเกิดการเชื่อมในชั้นแรก (I) ในปริมาณมาก และเกิดการเชื่อมในชั้นที่ 2 และ 3 ที่อุณหภูมิต่ำลง ทั้งนี้เนื่องจาก AgNPs ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งการเชื่อมสลายของ PU-HTNR [129] ในขณะที่ BA มีพฤติกรรมการเชื่อมสลายใกล้เคียงกันกับ PU-HTNR ซึ่งจะเห็นได้ว่าชั้นที่ 2 ซึ่งเป็นการเชื่อมสลายของ Soft Segment เกิดการเชื่อมที่อุณหภูมิต่ำกว่า PU-HTNR อย่างชัดเจน ทั้งนี้อาจเกิดจากผลของการเกิดพันธะไฮโดรเจนเชื่อมโยงระหว่างหมู่คาร์บอนิลใน BA กับหมู่ยูรีเทน อาจส่งผลให้ Soft Segment เกิดการเชื่อมสลายที่อุณหภูมิต่ำขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 36 กราฟ TGA แสดงเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักที่หายไปของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ทั้งที่เติมและไม่เติม  $\text{TiO}_2$ , AgNPs และ BA ตามลำดับ

#### 4.1.4.7 การศึกษาอิทธิพลสารยับยั้งแบคทีเรีย 3 ชนิดต่อสมบัติการยับยั้งแบคทีเรียของ PU-HTNR

ฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์ของสารยับยั้งจุลินทรีย์ทั้ง 3 ชนิดที่เติมลงในแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ทำการทดสอบโดยใช้เทคนิคการนับจำนวนโคโลนี ซึ่งทำการทดลองทั้งในแบคทีเรียแกรมบวก *S. aureus* และแบคทีเรียแกรมลบ *P. aeruginosa* ซึ่งต่างก็เป็นเชื้อก่อโรคในบาดแผล และก่อให้เกิดปัญหาต่อผู้ป่วยที่พักรักษาในโรงพยาบาล เช่น ผู้ป่วยโรคมะเร็ง และแผลเผาไหม้ เป็นต้น จากผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 40 ซึ่งพบว่าแผ่นฟิล์ม PU-AgNPs มีฤทธิ์ยับยั้งจุลินทรีย์ได้ดีกว่า PU-TiO<sub>2</sub> และ PU-BA ตามลำดับ โดยเฉพาะ *S. aureus* ซึ่งสามารถยับยั้งได้ถึง 99 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ PU-TiO<sub>2</sub> และ PU-BA สามารถยับยั้งได้แค่ 19 และ 32 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้เนื่องจากกลไกการยับยั้งจุลินทรีย์ของสารยับยั้งทั้ง 3 ชนิดมีความแตกต่างกัน คือ AgNPs สามารถปลดปล่อยซิลเวอร์ไอออน (Ag<sup>+</sup>) ซึ่งเป็นอันตรายหรือก่อให้เกิดความเสียหายต่อเยื่อหุ้มเซลล์แบคทีเรีย รบกวนกระบวนการหายใจของเซลล์และยังสามารถทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ที่เป็นองค์ประกอบใน DNA จึงทำให้ DNA สูญเสียการทำงาน รวมทั้งสร้างอนุมูลอิสระภายในเซลล์แบคทีเรีย [130] ขณะที่ TiO<sub>2</sub> ออกฤทธิ์ผ่านการเกิดอนุมูลอิสระเข้าทำลายเซลล์ เช่น h<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> และ ·OH [83] แต่กลไกดังกล่าวจะเกิดได้ดีขึ้นก็ต่อเมื่ออยู่ภายใต้



รูปที่ 37 แสดงเปอร์เซ็นต์การลดลงของจำนวนแบคทีเรียของแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ทั้งที่เติมและไม่เติม TiO<sub>2</sub>, AgNPs และ BA ตามลำดับ

รังสียูวี ดังนั้นจึงทำให้ฤทธิ์การยับยั้งของ TiO<sub>2</sub> ต่ำกว่า AgNPs ซึ่งแตกต่างจาก BA ที่เกิดการยับยั้งผ่านกลไกการแพร่ของโมเลกุล BA เข้าไปยังเซลล์แบคทีเรีย และเกิดการแตกตัวภายในเซลล์ จึงทำให้ไฮโดรฟอสฟอไรต์มีความเป็นกรดมากขึ้น จึงยับยั้งกระบวนการสร้างพลังงานของเซลล์แบคทีเรีย [84, 86] ดังนั้นกลไกการยับยั้งที่ต่างกันทำให้ BA มีความรุนแรงในการยับยั้งแบคทีเรียต่ำสุด เนื่องจากยับยั้งผ่านกลไกเดียว ขณะที่ AgNPs มีความรุนแรงสูงที่สุดเนื่องจากเกิดการยับยั้งผ่านหลายกลไก

อย่างไรก็ตามการยับยั้งแบคทีเรียก็มีความแตกต่างกันระหว่างสารยับยั้งทั้ง 3 ชนิด ต่อแบคทีเรียแกรมบวกและแบคทีเรียแกรมลบ ซึ่งเห็นได้ว่าเฉพาะ PU-AgNPs และ PU-TiO<sub>2</sub> เท่านั้นที่ยังคงมีฤทธิ์ในการยับยั้งเชื้อ *P. aeruginosa* ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์การลดลงของเชื้อเท่ากับ 12 และ 19 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ในขณะที่ PU-BA ไม่สามารถยับยั้งเชื้อได้ ทั้งนี้เนื่องจากความแตกต่างของโครงสร้างผนังเซลล์แบคทีเรียทั้ง 2 แกรม ซึ่งโครงสร้างผนังเซลล์ของแบคทีเรียแกรมลบมีความซับซ้อนมากกว่าแบคทีเรียแกรมบวก จึงลดการซึมผ่านของสารยับยั้งแบคทีเรียเข้าสู่เซลล์ โดยผนังเซลล์ของแบคทีเรียแกรมบวกหนากว่าและมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น Peptidoglycan ซึ่งเป็นโครงสร้างตาข่ายและมีรูพรุนจำนวนมาก ซึ่งยอมให้สารจากภายนอกผ่านเข้ามาภายในเซลล์ได้อย่างง่ายดาย และจะเกิดการดูดซับอย่างรวดเร็วขององค์ประกอบภายในเซลล์ ในทางกลับกันผนังเซลล์ของแบคทีเรียแกรมลบจะบางแต่มีความซับซ้อนมากกว่าของแบคทีเรียแกรมบวก โดยผนังเซลล์ชั้นนอกประกอบด้วย Lipopolysaccharide, Lipoprotein และ Phospholipid คอยห่อหุ้มชั้น Peptidoglycan ไว้ ทำให้มีความซับซ้อนมากขึ้น ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการแพร่ของสารผ่านผนังเซลล์ ส่งผลให้กลไกการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียทั้งสองแกรมแตกต่างกัน [131]

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### สรุปผลการวิจัย

การใช้ PEG เป็นแม่แบบ ซึ่งใช้เป็นส่วนอ่อนในการสังเคราะห์ PU-PEG และศึกษาการแปรน้ำหนักรโมเลกุล PEG จาก 200 เป็น 600 และ 2000 พบว่า PU-PEG ที่สังเคราะห์ขึ้นมีความแตกต่างของสมบัติอย่างมีนัยสำคัญ การเพิ่มน้ำหนักรโมเลกุล PEG ส่งผลต่อความหนาแน่นของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นทำให้มีความหนาแน่นที่ต่ำลง ซึ่งส่งผลแก่ค่าความแข็งแรงของ PU-PEG เช่นเดียวกับค่าโมดูลัสเริ่มต้นและค่าความแข็งที่ลดลงตามไปด้วยพร้อมกับการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรม Stress-Strain อย่างเห็นได้ชัด โดยสายโซ่ PEG<sub>200</sub> มีความหนาแน่นพันธะไฮโดรเจนสูง จึงมีพฤติกรรมดังกล่าวแบบพลาสติก ในขณะที่น้ำหนักรโมเลกุลปานกลาง (PEG<sub>600</sub>) จะทำให้ PU-PEG มีพฤติกรรมแบบเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ และขณะที่น้ำหนักรโมเลกุล PEG เท่ากับ 2000 จะส่งผลให้ความหนาแน่นของพันธะพอลิยูรีเทนที่เกิดขึ้นต่ำสุด ทำให้มีพฤติกรรมคล้ายยาง ดังนั้นพฤติกรรมของวัสดุแบบเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ จึงมีความเหมาะสมแก่การนำไปประยุกต์ใช้ทางการแพทย์ชีวภาพ เช่น แผ่นฟิล์มปิดแผล ซึ่งมีสมบัติที่ไม่แข็งและนิ่มจนเกินไป

ในส่วนของการยับยั้งแบคทีเรียของ PU-PEG จากการใช้ AgNPs ปริมาณต่างกัน คือ 0.000, 0.005, 0.050 และ 0.500 เปอร์เซ็นต์ต่อเชื้อแบคทีเรียแกรมบวกและแกรมลบ พบว่าการเพิ่มปริมาณ AgNPs จะช่วยเพิ่มฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรีย ในขณะที่สามารถยับยั้งเชื้อแกรมบวกได้ดีกว่าเชื้อแกรมลบ โดยยับยั้งเชื้อแกรมบวกได้ตั้งแต่ความเข้มข้นของ AgNPs ต่ำสุด ในขณะที่สามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรียแกรมลบได้ที่ความเข้มข้นสูงสุด ดังนั้นการเติม AgNPs ที่ปริมาณ 0.500 เปอร์เซ็นต์มีความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้งาน

การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนจาก HTNR (PU-HTNR) พบว่าต้องสังเคราะห์ให้มีความยาวสายโซ่ประมาณ 1000 ซึ่งมีจำนวนหน่วยซ้ำใกล้เคียง PEG<sub>600</sub> ที่ทำให้ได้พอลิยูรีเทนที่มีสมบัติที่ดี และพบว่า PU-HTNR ที่ได้มีพฤติกรรม Stress-Strain เป็นแบบเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ เช่นเดียวกันกับ PU-PEG<sub>600</sub>

การเติม TiO<sub>2</sub>, AgNPs และ BA ลงใน PU-HTNR พบว่าส่งผลต่อค่าความต้านทานต่อแรงดึง และค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด อย่างมีนัยสำคัญ โดยเฉพาะ PU-BA ให้พฤติกรรม Stress-strain ค่าความต้านทานต่อแรงดึง และ ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดสูงสุด โดยให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและค่าเปอร์เซ็นต์การยืดเท่ากับ 12.2 MPa และ 257 เปอร์เซ็นต์ในขณะที่การเติมนาโนโลหะทั้ง 2 ชนิด ให้ค่าที่ต่ำกว่าตัวควบคุม เนื่องจากการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ในระดับไมโคร ทำให้ PU-HTNR เกิดความอ่อนแอ ต่างจากการเติม BA ที่สามารถเข้ากันได้เป็นเนื้อเดียว จึงเหนียวและแข็งแรง นอกจากนี้การเติม BA ส่งผลต่อความเสถียรเชิงความร้อนที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากทำหน้าที่เสมือนเป็นจุดเชื่อมโยงผ่านการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับ PU-HTNR อย่างไรก็ตามพบว่าแผ่นฟิล์ม PU-AgNPs มีความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียได้ดีที่สุด เนื่องจากมีกลไกหลากหลายในการยับยั้ง ต่างจาก BA ที่ให้ฤทธิ์ยับยั้งต่ำที่สุด เนื่องจากออกฤทธิ์ผ่านกลไกการลดลงของค่า pH ซึ่งออกฤทธิ์ได้ช้าและมีความแรงน้อยกว่าการใช้สารนาโน

ดังนั้นจะเห็นได้ว่าแผ่นฟิล์ม PU-HTNR ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยเติมสาร BA จึงมีความเหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานมากที่สุดเนื่องจากความโปร่งใส และสมบัติเชิงกลที่ดี และสามารถยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์บางชนิดได้ อย่างไรก็ตามในแง่ของความสามารถในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์พบว่า PU-AgNPs มีสมบัติโดดเด่น แต่มีข้อเสียคือ ความทึบแสงของแผ่นฟิล์มทำให้ไม่สามารถมองเห็นผลที่อยู่ด้านใน จึงมีศักยภาพต่อการนำไปใช้ในทางการแพทย์ โดยเฉพาะแผ่นฟิล์มปิดแผล

### ข้อเสนอแนะ

1. แนะนำให้ค้นหาวิธีการใหม่ในการสังเคราะห์ยางไฮดรอกซิลที่มีขั้นตอนลดลงเพื่อประหยัดเวลา และค่าใช้จ่ายมากขึ้น
2. การเติมสารตัวเติมนาโนจะทำให้ความใสของแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนเปลี่ยนไป ควรหลีกเลี่ยง
3. ฤทธิ์การยับยั้งเชื้อจะขึ้นอยู่กับความแรงในการยับยั้งโดยธรรมชาติของสารตัวเติม ดังนั้นในอนาคตการรวมกันของการยับยั้งจุลินทรีย์ เช่น BA และ AgNPs จึงเป็นแนวทางหนึ่งในการเพิ่มฤทธิ์การยับยั้งในขณะที่ให้สมบัติเป็นที่น่าพอใจ
4. ควรศึกษาเพิ่มเติมในการแปรปริมาณ BA ต่อฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์ เนื่องจากเป็นสารอินทรีย์ ดังนั้นจึงต้องเติมในปริมาณที่มากพอต่อการยับยั้งเชื้อ

### บรรณานุกรม

- [1] D. Randall, *The polyurethanes book*. [New York]: Wiley, 2010.
- [2] T. Abdelrahman and H. Newton, "Wound dressings: principles and practice," *Surgery (oxford)*, vol. 29, no. 10, pp. 491-495, 2011.
- [3] H. U. Zaman, J. Islam, M. A. Khan, and R. A. Khan, "Physico-mechanical properties of wound dressing material and its biomedical application," *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 4, no. 7, pp. 1369-1375, 2011.
- [4] S. Dhivya, V. V. Padma, and E. Santhini, "Wound dressings—a review," *BioMedicine*, vol. 5, no. 4, 2015.
- [5] J. Pittman, J. Tape, J. Pelliccia, and D. Tanner, "Comparative study of the use of antimicrobial barrier film dressing in postoperative incision care: 679," *Journal of Wound Ostomy & Continence Nursing*, vol. 32, no. 3S, pp. S25-S26, 2005.
- [6] A. R. Unnithan *et al.*, "Wound-dressing materials with antibacterial activity from electrospun polyurethane–dextran nanofiber mats containing ciprofloxacin HCl," *Carbohydrate Polymers*, vol. 90, no. 4, pp. 1786-1793, 11/6/ 2012.
- [7] T. M. Kurth, R. A. Kurth, R. B. Turner, and L. P. Kreifels, "Oxylated vegetable-based polyol having increased functionality and urethane materials formed using the polyol," ed: Google Patents, 2006.
- [8] ส. ก้องพารากุล "เทคโนโลยีการตัดแปรรยางธรรมชาติและการประยุกต์ใช้" *วารสารวิทยาศาสตร์ มช ปีที่พิมพ์ 41 เล่มที่ 3 หน้าที่ 567-581 พ.ศ. 2556*.
- [9] A. W. Birley, "Natural rubber science and technology " *British Polymer Journal*, vol. 21, no. 4, pp. 362-362, 1989.
- [10] M. K. L. Nina, A. W. Kimberly, L. C. Stuart, and D. L. Michael, "Polyurethanes in biomedical application," *New York: CRC Press Boca Raton London*, 1996.
- [11] P. Volkow *et al.*, "Polyurethane II catheter as long-indwelling intravenous catheter in patients with cancer," *American Journal of Infection Control*, vol. 31, no. 7, pp. 392-396, 11// 2003.
- [12] M. Ip, S. L. Lui, V. K. Poon, I. Lung, and A. Burd, "Antimicrobial activities of silver dressings: an in vitro comparison," *Journal of medical microbiology*, vol. 55, no. 1, pp. 59-63, 2006.
- [13] D. Caroline Dowsett, "The use of silver-based dressings in wound care," 2004.
- [14] A. Ratnakar, K. H. Prasad, S. Vivekananthan, P. Karthika, and A. Kumar, "Synthesis and characterization of polyurethane–titanium dioxide–hydroxyapatite nano-

- composite for biomedical applications," *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, no. 10, pp. 4052-4057, 2016.
- [15] X. Zhang, H. Su, Y. Zhao, and T. Tan, "Antimicrobial activities of hydrophilic polyurethane/titanium dioxide complex film under visible light irradiation," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 199, no. 2-3, pp. 123-129, 2008.
- [16] S. Zoran, "Polyurethanes," in *Handbook of Polymer Synthesis* (Plastics Engineering: CRC Press, 2004.
- [17] N. Mahajan and P. Gupta, "New insights into the microbial degradation of polyurethanes," *RSC Advances*, 10.1039/C5RA04589D vol. 5, no. 52, pp. 41839-41854, 2015.
- [18] F. Sheikh *et al.*, "Electrospun antimicrobial polyurethane nanofibers containing silver nanoparticles for biotechnological applications," (in English), *Macromolecular Research*, vol. 17, no. 9, pp. 688-696, 2009/09/01 2009.
- [19] S.-T. Oh, S.-H. Kim, H.-Y. Jeong, J.-M. Lee, J. W. Cho, and J.-S. Park, "The mechanical properties of polyurethane foam wound dressing hybridized with alginate hydrogel and jute fiber," *Fibers and Polymers*, journal article vol. 14, no. 2, pp. 173-181, 2013.
- [20] D. Cohn, T. Stern, M. F. González, and J. Epstein, "Biodegradable poly (ethylene oxide)/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) multiblock copolymers," *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, vol. 59, no. 2, pp. 273-281, 2002.
- [21] T. K. Chen, T. S. Shieh, and J. Y. Chui, "Studies on the first DSC endotherm of polyurethane hard segment based on 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate and 1, 4-butanediol," *Macromolecules*, vol. 31, no. 4, pp. 1312-1320, 1998.
- [22] J. Garrett, J. Runt, and J. Lin, "Microphase separation of segmented poly (urethane urea) block copolymers," *Macromolecules*, vol. 33, no. 17, pp. 6353-6359, 2000.
- [23] P. Vermette, H. J. Griesser, G. Laroche, and R. Guidoin, *Biomedical applications of polyurethanes*. Landes Bioscience Georgetown, TX, 2001.
- [24] D. Hourston, G. Williams, R. Satguru, J. Padget, and D. Pears, "Structure-property study of polyurethane anionomers based on various polyols and diisocyanates," *Journal of applied polymer science*, vol. 66, no. 10, pp. 2035-2044, 1997.

- [25] S. Guelcher *et al.*, "Synthesis, in vitro degradation, and mechanical properties of two-component poly (ester urethane) urea scaffolds: effects of water and polyol composition," *Tissue engineering*, vol. 13, no. 9, pp. 2321-2333, 2007.
- [26] J. Zuidema, B. Van Minnen, M. Span, C. Hissink, T. van Kooten, and R. Bos, "In vitro degradation of a biodegradable polyurethane foam, based on 1, 4-butanediisocyanate: A three-year study at physiological and elevated temperature," *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, vol. 90, no. 3, pp. 920-930, 2009.
- [27] P. J. Vipin, "Studies on Synthesis and Characterization of Thermoplastic Polyurethane-urea Copolymers," *University of Pune* 2009.
- [28] A. E. Hafeman, J. M. Davidson, and S. A. Guelcher, "Effects of polyol, isocyanate, and additives on poly (ester urethane) urea scaffolds: material and in vivo histological properties," in *Abstracts of papers of the american chemical society*, 2007, vol. 234:
- [29] K. Gisselält and B. Helgee, "Effect of soft segment length and chain extender structure on phase separation and morphology in poly (urethane urea)," *Macromolecular materials and engineering*, vol. 288, no. 3, pp. 265-271, 2003.
- [30] M. Szycher, *Szycher's handbook of polyurethanes*. CRC press, 2012.
- [31] S. Abouzahr and G. L. Wilkes, "Structure property studies of polyester-and polyether-based MDI-BD segmented polyurethanes: Effect of one-vs. two-stage polymerization conditions," *Journal of applied polymer science*, vol. 29, no. 9, pp. 2695-2711, 1984.
- [32] D. Bakker, C. Van Blitterswijk, S. Hesselings, H. Koerten, W. Kuijpers, and J. Grote, "Biocompatibility of a polyether urethane, polypropylene oxide, and a polyether polyester copolymer. A qualitative and quantitative study of three alloplastic tympanic membrane materials in the rat middle ear," *Journal of biomedical materials research*, vol. 24, no. 4, pp. 489-515, 1990.
- [33] Y. Wang, C. Ruan, J. Sun, M. Zhang, Y. Wu, and K. Peng, "Degradation studies on segmented polyurethanes prepared with poly (D, L-lactic acid) diol, hexamethylene diisocyanate and different chain extenders," *Polymer degradation and stability*, vol. 96, no. 9, pp. 1687-1694, 2011.
- [34] J. M. Anderson *et al.*, "Recent advances in biomedical polyurethane biostability and biodegradation," *Polymer International*, vol. 46, no. 3, pp. 163-171, 1998.



- [35] J. W. Boretos and W. S. Pierce, "Segmented polyurethane: A polyether polymer. An initial evaluation for biomedical applications," *Journal of biomedical materials research*, vol. 2, no. 1, pp. 121-130, 1968.
- [36] J. H. Chen, J. Wei, C. Y. Chang, R. F. Laiw, and Y. D. Lee, "Studies on segmented polyetherurethane for biomedical application: Effects of composition and hard-segment content on biocompatibility," *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials*, vol. 41, no. 4, pp. 633-648, 1998.
- [37] I. Yilgor, E. Yilgor, S. Das, and G. Wilkes, "Time-dependent morphology development in segmented polyetherurea copolymers based on aromatic diisocyanates," *Journal of polymer science part B: Polymer Physics*, vol. 47, no. 5, pp. 471-483, 2009.
- [38] E. Ananchoenwong, J.-F. Pilard and S. Bistac, Eds. *Synthesis and characterization of cis-1, 4-polyisoprene-based polyurethane coatings ; study of their adhesive properties on metal surface*. [S.l.]: [s.n.], 2011, p. 1 vol. (198 f.).
- [39] W. Panwiryarat, V. Tanrattanakul, J.-F. Pilard, P. Pasetto, and C. Khaokong, "Preparation and properties of bio-based polyurethane containing polycaprolactone and natural rubber," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 21, no. 3, pp. 807-815, 2013// 2013.
- [40] L. Rueda-Larraz, B. F. d'Arlas, A. Tercjak, A. Ribes, I. Mondragon, and A. Eceiza, "Synthesis and microstructure-mechanical property relationships of segmented polyurethanes based on a PCL-PTHF-PCL block copolymer as soft segment," *European Polymer Journal*, vol. 45, no. 7, pp. 2096-2109, 2009.
- [41] H. Benhardt, N. Sears, T. Touchet, and E. Cosgriff-Hernandez, "Synthesis of collagenase-sensitive polyureas for ligament tissue engineering," *Macromolecular bioscience*, vol. 11, no. 8, pp. 1020-1030, 2011.
- [42] J. Guan and W. R. Wagner, "Synthesis, characterization and cytocompatibility of polyurethaneurea elastomers with designed elastase sensitivity," *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 5, pp. 2833-2842, 2005.
- [43] C. Prisacariu, " Polyurethane elastomers from morphology to mechanical aspects," *Spinger wien new york: New York, USA*, vol. 10-107, 2011.
- [44] H. J. Jeon, J. S. Kim, T. G. Kim, J. H. Kim, W.-R. Yu, and J. H. Youk, "Preparation of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-based polyurethane nanofibers containing silver nanoparticles," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 18, pp. 5886-5890, 7/15/ 2008.

- [45] C. Spaans, J. De Groot, F. Dekens, and A. Pennings, "High molecular weight polyurethanes and a polyurethane urea based on 1, 4-butanediisocyanate," *Polymer Bulletin*, vol. 41, no. 2, pp. 131-138, 1998.
- [46] S. Ramesh, P. Rajalingam, and G. Radhakrishnan, "Chain extended polyurethanes-Synthesis and characterization," *Polymer international*, vol. 25, no. 4, pp. 253-256, 1991.
- [47] J. T. Garrett, R. Xu, J. Cho, and J. Runt, "Phase separation of diamine chain-extended poly (urethane) copolymers: FTIR spectroscopy and phase transitions," *Polymer*, vol. 44, no. 9, pp. 2711-2719, 2003.
- [48] K. Gisselält, B. Edberg, and P. Flodin, "Synthesis and properties of degradable poly (urethane urea) s to be used for ligament reconstructions," *Biomacromolecules*, vol. 3, no. 5, pp. 951-958, 2002.
- [49] J. Dechant, "The ICI polyurethanes book. Second edition. From GEORGE WOODS. ISBN 0-471-92658-2. Chichester/New York/Brisbane/Toronto/Singapore: John Wiley & Sons 1990. 364 pages, clothbound, £ 34.95," *Acta Polymerica*, vol. 42, no. 8, pp. 410-410, 1991.
- [50] N. K. Lamba, *Polyurethanes in biomedical applications*. Routledge, 2017.
- [51] T. Touchet and E. Cosgriff-Hernandez, "Hierarchal structure-property relationships of segmented polyurethanes," in *Advances in polyurethane biomaterials*: Elsevier, 2016, pp. 3-22.
- [52] M. Ionescu, "Chemistry and technology of polyols for polyurethane," *Papra Technology: Shropshire, UK*, pp. 1-44, 2005.
- [53] N. M. K. Lamba, K. A. Woodhouse, and S. L. Cooper, *Polyurethanes in Biomedical Applications* (no. p. 7). Taylor & Francis, 1997.
- [54] S. Keskin, "Synthesis and characterization of copolymers of diisocyanates and dialcohol," *Middle East Technical University*, 2008.
- [55] Z. Wirpsza, "Polyurethanes: Chemistry," *Technology and Applications. Ellis Horwood, New York: CRC Press Boca Raton London*, 1993.
- [56] A. Noshay and J. E. McGrath, "Block copolymers," *Academic Press, New York*, 1977.
- [57] R. J. Zdrahala, R. M. Gerkin, S. L. Hager, and F. E. Critchfield, "Polyether-based thermoplastic polyurethanes. I. Effect of the hard-segment content," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 24, no. 9, pp. 2041-2050, 1979.
- [58] J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethane Chemistry and Technology," *E. Robert. Krieger. Publishing Company, Inc*, 1962.

- [59] J. C. Brosse *et al.*, "Chemical modifications of polydiene elastomers: A survey and some recent results," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 78, no. 8, pp. 1461-1477, 2000.
- [60] C. J. Paul, M. R. Gopinathan Nair, N. R. Neelakantan, P. Koshy, B. B. Idage, and A. A. Bhelhekar, "Segmented block copolymers of natural rubber and 1, 3-butanediol-toluene diisocyanate oligomers," *Polymer*, vol. 39, no. 26, pp. 6861-6874, 1998.
- [61] D. Reyx and I. Campistron, "Controlled degradation in tailor-made macromolecules elaboration. Controlled chain-cleavages of polydienes by oxidation and by metathesis," *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 247, no. 1, pp. 197-211, 1997.
- [62] N. Kébir, G. Morandi, I. Campistron, A. Laguerre, and J.-F. Pilard, "Synthesis of well defined amino telechelic cis-1,4-oligoisoprenes from carbonyl telechelic oligomers; first studies of their potentialities as polyurethane or polyurea materials precursors," *Polymer*, vol. 46, no. 18, pp. 6844-6854, 8/23/ 2005.
- [63] A. Thitithammawong, S. Srangkhum, and A. Rungvichaniwat, "Hydroxytelechelic Natural Rubber from Natural Rubber and Epoxidised Natural Rubber," *Rubber Research*, vol. 14, no. 4, pp. 230-240, 2011.
- [64] C. S. L. Baker and I. R. Gelling, "Epoxidized Natural Rubber," in *Developments in Rubber Technology-4*, A. Whelan and K. S. Lee, Eds. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987, pp. 87-117.
- [65] D. C. Webster, P. P. Sengupta, Z. Chen, X. PAN, and A. Paramarta, "Highly functional epoxidized resins and coatings," ed: Google Patents, 2012.
- [66] P. Phinyocheep, C. W. Phetphaisit, D. Derouet, I. Campistron, and J. C. Brosse, "Chemical degradation of epoxidized natural rubber using periodic acid: Preparation of epoxidized liquid natural rubber," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 95, no. 1, pp. 6-15, 2005.
- [67] T. W. G. Solomons and C. B. Fryhle, "Organic Chemistry," *6Th edition*, John Wiley & Sons, 2006.
- [68] A. M. Allahverdiyev, E. S. Abamor, M. Bagirova, and M. Rafailovich, "Antimicrobial effects of TiO(2) and Ag(2)O nanoparticles against drug-resistant bacteria and leishmania parasites," *Future microbiology*, vol. 6, no. 8, pp. 933-940, 2011.
- [69] S. Egger, R. P. Lehmann, M. J. Height, M. J. Loessner, and M. Schuppler, "Antimicrobial properties of a novel silver-silica nanocomposite material," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 75, no. 9, pp. 2973-2976, 2009.

- [70] C. N. Lok *et al.*, "Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles," *Journal of Proteome Research*, vol. 5, no. 4, pp. 916-924, 2006.
- [71] H. Yun, J. D. Kim, H. C. Choi, and C. W. Lee, "Antibacterial activity of CNT-Ag and GO-Ag nanocomposites against gram-negative and gram-positive bacteria," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 34, no. 11, pp. 3261-3264, 2013.
- [72] I. Iavicoli, L. Fontana, V. Leso, and A. Bergamaschi, "The effects of nanomaterials as endocrine disruptors," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 14, no. 8, pp. 16732-16801, 2013.
- [73] J. F. Hernández-Sierra *et al.*, "The antimicrobial sensitivity of *Streptococcus mutans* to nanoparticles of silver, zinc oxide, and gold," *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, vol. 4, no. 3, pp. 237-240, 2008.
- [74] A. Besinis, T. De Peralta, and R. D. Handy, "The antibacterial effects of silver, titanium dioxide and silica dioxide nanoparticles compared to the dental disinfectant chlorhexidine on *Streptococcus mutans* using a suite of bioassays," *Nanotoxicology*, vol. 8, no. 1, pp. 1-16, 2014.
- [75] M. Zarei, A. Jamnejad, and E. Khajehali, "Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles Against Four Foodborne Pathogens," *Jundishapur Journal of Microbiology*, vol. 7, no. 1, p. e8720, 2014
- [76] S. Pal, Y. K. Tak, and J. M. Song, "Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 73, no. 6, pp. 1712-1720, 2007.
- [77] R. K. Bera, S. M. Mandal, and C. R. Raj, "Antimicrobial activity of fluorescent Ag nanoparticles," *Letters in Applied Microbiology*, vol. 58, no. 6, pp. 520-526, 2014.
- [78] T. C. Dakal, A. Kumar, R. S. Majumdar, and V. Yadav, "Mechanistic basis of antimicrobial actions of silver nanoparticles," *Frontiers in microbiology*, vol. 7, p. 1831, 2016.
- [79] D. Macocinschi, D. Filip, M. F. Zaltariov, and C. D. Varganici, "Thermal and hydrolytic stability of silver nanoparticle polyurethane biocomposites for medical applications," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 121, pp. 238-246, 11// 2015.
- [80] C.-W. Chou, S.-h. Hsu, H. Chang, S.-M. Tseng, and H.-R. Lin, "Enhanced thermal and mechanical properties and biostability of polyurethane containing silver nanoparticles," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 5, pp. 1017-1024, 5// 2006.

- [81] D. Filip *et al.*, "Polyurethane biocompatible silver bionanocomposites for biomedical applications," *Journal of nanoparticle research*, vol. 16, no. 11, p. 2710, 2014.
- [82] J. A. Hardy and A. E. Aust, "Iron in Asbestos Chemistry and Carcinogenicity," *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 1, pp. 97-118, 1995/01/01 1995.
- [83] G. Xiao, X. Zhang, W. Zhang, S. Zhang, H. Su, and T. Tan, "Visible-light-mediated synergistic photocatalytic antimicrobial effects and mechanism of Ag-nanoparticles@chitosan-TiO<sub>2</sub> organic-inorganic composites for water disinfection," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 170-171, pp. 255-262, 7// 2015.
- [84] M. STRATFORD and A. H. ROSE, "Transport of Sulphur Dioxide by *Saccharomyces cerevisiae*," *Microbiology*, vol. 132, no. 1, pp. 1-6, 1986.
- [85] R. Lambert and M. Stratford, "Weak-acid preservatives: modelling microbial inhibition and response," *Journal of applied microbiology*, vol. 86, no. 1, pp. 157-164, 1999.
- [86] H. A. Krebs, D. Wiggins, M. Stubbs, A. Sols, and F. Bedoya, "Studies on the mechanism of the antifungal action of benzoate," *Biochemical Journal*, vol. 214, no. 3, pp. 657-663, 1983.
- [87] E. Freese, C. W. Sheu, and E. Galliers, "Function of Lipophilic Acids as Antimicrobial Food Additives," *Nature*, vol. 241, p. 321, 02/02/online 1973.
- [88] J. M. Thevelein, "Signal transduction in yeast," *Yeast*, vol. 10, no. 13, pp. 1753-1790, 1994.
- [89] ร. ทองกุ่ม และ ท. อัศวรักษ์ "ฟิล์มพอลิยูรีเทนที่มีฤทธิ์ต่อต้านแบคทีเรีย" วารสาร *Veridian* ปีที่พิมพ์ 5 หน้าที่ 477-491 พ.ศ. 2012.
- [90] J. Liu *et al.*, "Randomized controlled trial comparing simple light dressing (transparent film dressing) versus pressure dressing (elastoplast) after femoral arterial sheath removal," *Journal of Radiology Nursing*, vol. 35, no. 3, pp. 227-235, 2016/09/01/ 2016.
- [91] J. Kucinska-Lipka, I. Gubanska, and M. Sienkiewicz, "Thermal and mechanical properties of polyurethanes modified with L-ascorbic acid," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 127, no. 2, pp. 1631-1638, 2017.
- [92] D. Paul, S. Paul, N. Roohpour, M. Wilks, and P. Vadgama, "Antimicrobial, mechanical and thermal studies of silver particle-loaded polyurethane," *Journal of functional biomaterials*, vol. 4, no. 4, pp. 358-375, 2013.

- [93] K. K. Jena, D. Chattopadhyay, and K. Raju, "Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane–urea coatings," *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 5, pp. 1825-1837, 2007.
- [94] A. Niemczyk, A. Piegat, Á. S. Olalla, and M. El Fray, "New approach to evaluate microphase separation in segmented polyurethanes containing carbonate macrodiol," *European Polymer Journal*, vol. 93, pp. 182-191, 2017.
- [95] J. Y. Wang, Y. P. Huang, B. Yu, C. Tao, R. Ma, and G. W. Xu, "Synthesis and characterization of novel hydroxyl-terminated hyperbranched polyurethanes," *Journal of Polymer Engineering*, vol. 34, no. 8, pp. 703-713, 2014.
- [96] A. Asefnejad, M. T. Khorasani, A. Behnamghader, B. Farsadzadeh, and S. Bonakdar, "Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay," *International journal of nanomedicine*, vol. 6, p. 2375, 2011.
- [97] S. Sundararajan, A. B. Samui, and P. S. Kulkarni, "Synthesis and characterization of poly (ethylene glycol)(PEG) based hyperbranched polyurethanes as thermal energy storage materials," *Thermochimica Acta*, vol. 650, pp. 114-122, 2017.
- [98] N. Tai, R. Adhikari, R. Shanks, and B. Adhikari, "Starch-polyurethane films synthesized using polyethylene glycol-isocyanate (PEG-iso): Effects of molecular weight, crystallinity, and composition of PEG-iso on physiochemical characteristics and hydrophobicity of the films," *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 14, pp. 116-127, 2017.
- [99] R. Li and Z. Shan, "Enhancement of thermal conductivity of PEG-PPG-based waterborne polyurethane coating by incorporating ordered polyethylene glycol fragment," *Polymer Testing*, 2018/05/17/ 2018.
- [100] N. L. Tai, R. Adhikari, R. Shanks, and B. Adhikari, "Starch-polyurethane films synthesized using polyethylene glycol-isocyanate (PEG-iso): Effects of molecular weight, crystallinity, and composition of PEG-iso on physiochemical characteristics and hydrophobicity of the films," *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 14, pp. 116-127, 2017/12/01/ 2017.
- [101] A. Pangon, G. P. Dillon, and J. Runt, "Influence of mixed soft segments on microphase separation of polyurea elastomers," *Polymer*, vol. 55, no. 7, pp. 1837-1844, 2014/04/01/ 2014.
- [102] I. Javni, W. Zhang, and Z. S. Petrović, "Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, no. 13, pp. 2912-2916, 2003.

- [103] R. F. Harris, M. D. Joseph, and C. Davidson, "Polyurethane elastomers based on molecular weight advanced poly (ethylene ether carbonate) polyols. IV. Effects of poly (propylene glycol) modified diols," *Journal of applied polymer science*, vol. 46, no. 10, pp. 1843-1857, 1992.
- [104] J. Datta, P. Kosiorek, and M. Wtoch, "Synthesis, structure and properties of poly (ether-urethane) s synthesized using a tri-functional oxypropylated glycerol as a polyol," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 128, no. 1, pp. 155-167, 2017.
- [105] V. Bharadwaj, K. Somani, and S. Kansara, "The effect of chain length of polyethylene glycol on properties of castor oil based polyurethane elastomers," *Journal of Macromolecular Science, Part A*, vol. 39, no. 1-2, pp. 115-127, 2002.
- [106] M. Frydrych, S. Román, N. H. Green, S. MacNeil, and B. Chen, "Thermoresponsive, stretchable, biodegradable and biocompatible poly (glycerol sebacate)-based polyurethane hydrogels," *Polymer Chemistry*, vol. 6, no. 46, pp. 7974-7987, 2015.
- [107] S. Chuayjuljit, T. Nutchapong, O. Saravari, and A. Boonmahitthisud, "Preparation and characterization of epoxidized natural rubber and epoxidized natural rubber/carboxylated styrene butadiene rubber blends," *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol. 25, no. 1, 2015.
- [108] R. V. Gemmer and M. A. Golub, "<sup>13</sup>C NMR spectroscopic study of epoxidized 1,4-polyisoprene and 1,4-polybutadiene," *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 16, no. 11, pp. 2985-2990, 1978.
- [109] M. W. Duch and D. M. Grant, "Carbon-13 Chemical Shift Studies of the 1,4-Polybutadienes and the 1,4-Polyisoprenes," *Macromolecules*, vol. 3, no. 2, pp. 165-174, 1970/03/01 1970.
- [110] A. Thitithammawong, S. Srangkhum, and A. Rungvichaniwat, "Hydroxytelechelic Natural Rubber from Natural Rubber and Epoxidised Natural Rubber," *Journal of Rubber Research*, vol. 14, no. 4, pp. 230-240, 2011.
- [111] S. Gillier-Ritoit, D. Reyx, I. Campistron, A. Laguerre, and R. Pal Singh, "Telechelic cis-1, 4-oligoisoprenes through the selective oxidolysis of epoxidized monomer units and polyisoprenic monomer units in cis-1, 4-polyisoprenes," *Journal of applied polymer science*, vol. 87, no. 1, pp. 42-46, 2003.
- [112] P. Phinyocheep, C. Phetphaisit, D. Derouet, I. Campistron, and J. Brosse, "Chemical degradation of epoxidized natural rubber using periodic acid:

- Preparation of epoxidized liquid natural rubber," *Journal of applied polymer science*, vol. 95, no. 1, pp. 6-15, 2005.
- [113] Y. Guo *et al.*, "Asynchronous fracture of hierarchical microstructures in hard domain of thermoplastic polyurethane elastomer: Effect of chain extender," *Polymer*, vol. 138, pp. 242-254, 2018/02/28/ 2018.
- [114] Y. Zhang, J. Maxted, A. Barber, C. Lowe, and R. Smith, "The durability of clear polyurethane coil coatings studied by FTIR peak fitting," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 2, pp. 527-534, 2013/02/01/ 2013.
- [115] W. Ming, F. Melis, R. D. van de Grampel, L. van Ravenstein, M. Tian, and R. van der Linde, "Low surface energy films based on partially fluorinated isocyanates: the effects of curing temperature," *Progress in Organic Coatings*, vol. 48, no. 2, pp. 316-321, 2003/12/01/ 2003.
- [116] H. Wang, J. Yu, H. Fang, H. Wei, X. Wang, and Y. Ding, "Largely improved mechanical properties of a biodegradable polyurethane elastomer via polylactide stereocomplexation," *Polymer*, vol. 137, pp. 1-12, 2018/02/14/ 2018.
- [117] X. Zhang, G. Xiao, Y. Wang, Y. Zhao, H. Su, and T. Tan, "Preparation of chitosan-TiO<sub>2</sub> composite film with efficient antimicrobial activities under visible light for food packaging applications," *Carbohydrate polymers*, vol. 169, pp. 101-107, 2017.
- [118] V. Nayak, M. S. Jyothi, R. G. Balakrishna, M. Padaki, and A. F. Ismail, "Preparation and Characterization of Chitosan Thin Films on Mixed-Matrix Membranes for Complete Removal of Chromium," *ChemistryOpen*, vol. 4, no. 3, pp. 278-287, 2015.
- [119] B. Zeytuncu and M. H. Morcali, "Fabrication and Characterization of Antibacterial Polyurethane Acrylate-based Materials," *Materials Research*, vol. 18, no. 4, pp. 867-872, 2015.
- [120] Y.-C. Chung, S. H. Jo, H. Y. Kim, and B. C. Chun, "Characterization and Effect of Covalently Grafted Benzoic Acid on the Low Temperature Flexibility and Water Vapor Permeability of a Polyurethane Copolymer," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 55, no. 4, pp. 356-367, 2016.
- [121] M. Shahbazi, G. Rajabzadeh, and S. J. Ahmadi, "Characterization of nanocomposite film based on chitosan intercalated in clay platelets by electron beam irradiation," *Carbohydrate polymers*, vol. 157, pp. 226-235, 2017.
- [122] S. Thongsang, W. Vorakhan, E. Wimolmala, and N. Sombatsompop, "Dynamic mechanical analysis and tribological properties of NR vulcanizates with fly



- ash/precipitated silica hybrid filler," *Tribology International*, vol. 53, pp. 134-141, 2012.
- [123] M. Jacob, B. Francis, S. Thomas, and K. Varughese, "Dynamical mechanical analysis of sisal/oil palm hybrid fiber-reinforced natural rubber composites," *Polymer Composites*, vol. 27, no. 6, pp. 671-680, 2006.
- [124] W. Pongdong, C. Nakason, C. Kummerlöwe, and N. Vennemann, "Influence of filler from a renewable resource and silane coupling agent on the properties of epoxidized natural rubber vulcanizates," *Journal of Chemistry*, vol. 2015, 2015.
- [125] D. Filip, D. Macocinschi, and S. Vlad, "Thermogravimetric study for polyurethane materials for biomedical applications," *Composites Part B: Engineering*, vol. 42, no. 6, pp. 1474-1479, 2011.
- [126] J. Cervantes-Uc *et al.*, "TGA/FTIR studies of segmented aliphatic polyurethanes and their nanocomposites prepared with commercial montmorillonites," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 10, pp. 1666-1677, 2009.
- [127] H. Bakhshi, H. Yeganeh, A. Yari, and S. K. Nezhad, "Castor oil-based polyurethane coatings containing benzyl triethanol ammonium chloride: synthesis, characterization, and biological properties," *Journal of materials science*, vol. 49, no. 15, pp. 5365-5377, 2014.
- [128] L. Jiao, H. Xiao, Q. Wang, and J. Sun, "Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 12, pp. 2687-2696, 2013.
- [129] K. B. Narayanan and S. S. Han, "Dual-crosslinked poly (vinyl alcohol)/sodium alginate/silver nanocomposite beads—A promising antimicrobial material," *Food chemistry*, vol. 234, pp. 103-110, 2017.
- [130] E. Abbasi *et al.*, "Silver nanoparticles: synthesis methods, bio-applications and properties," *Critical reviews in microbiology*, vol. 42, no. 2, pp. 173-180, 2016.
- [131] I. Aranaz, R. Harris, and A. Heras, "Chitosan amphiphilic derivatives. Chemistry and applications," *Current Organic Chemistry*, vol. 14, no. 3, pp. 308-330, 2010.
- [132] G. Donelli, *Biofilm-based healthcare-associated infections*. Springer, 2014.
- [133] A. Farhat, C. Maddox, M. Edwards, M. Costell, J. Hadley, and R. Vasilatos-Younken, "Oral lavage with polyethylene glycol reduces microbial colonization in the gastrointestinal tract of broilers," *Poultry science*, vol. 81, no. 4, pp. 585-589, 2002.

ภาคผนวก

## Effect of Varying the PEG Molecular Weight on Mechanical and Thermal Properties of Polyurethane and Polyurethane Containing Silver Nano-Particles

Boonphop Chaisrihwun<sup>1</sup>, Natthida Rakkapao<sup>1</sup>, Wannarat Chueangchayaphan<sup>1</sup>,  
Harnchana Gatemala<sup>2</sup>, Ekasit Anancharoenwong<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science and Industrial Technology, Prince of Songkla University, Surat Thani Campus, Surat Thani 84000, Thailand

<sup>2</sup>Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology, Rayong 21210, Thailand

\*Corresponding author: e-mail: ekasit\_9@hotmail.com

### Abstract

A polyester-type polyurethane (PU) based on 3 differences molecular weight of poly(ethylene glycol) (PEG) as a soft segment, 4,4 - methylene dicyclohexyl diisocyanate (H<sub>12</sub>MDI) as a hard segment, and 1,4 - butane diol (BDO) as a chain extender was synthesized by a simple one-shot bulk polymerization using THF as solvent. The molar ratio of (H<sub>12</sub>MDI : PEG : BDO) was fixed at (1.25 : 0.5 : 0.5). Pristine and composite films of PU and PU doped with 0.001 wt% silver nanoparticles (sized of 10 nm) (PU/AgNPs) were prepared by solution casting and drying at 60°C in vacuum oven. The effect of varying the PEG molecular weights at 200, 600, 1000 and 2000 g/mol on the physical, mechanical, and thermal properties of pristine PU and composite PU/AgNPs films were studied and focused in this work.

**Keywords;** Polyurethane; Poly(ethylene glycol); Silver nanoparticles

สมบัติเชิงกล เชิงเคมี และฤทธิ์ต้านเชื้อแบคทีเรียของพอลิยูรีเทนจากพอลิเอทีลีนไกลคอล ซึ่งมี  
น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทีลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน

บุญภาพ ไชยศรีขวัญ<sup>1</sup> ณัฐธิดา รักกะเปา<sup>2</sup> วรณรัตน์ เชื่องชยะพันธุ์<sup>3</sup> และ เอกสิษฐ์ อนันต์เจริญวงศ์<sup>4</sup>

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี<sup>1,2,3,4</sup>  
5840320202@psu.ac.th<sup>1</sup>, dearnattida@hotmail.com<sup>2</sup>, wannarat.p@psu.ac.th<sup>3</sup> and  
ekasit.a@psu.ac.th<sup>4</sup>

### บทคัดย่อ

แผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนสังเคราะห์จาก 4,4-methylene dicyclohexyl diisocyanate (H<sub>12</sub>MDI) และ Poly ethylene glycol (PEG) โดยใช้ 1-4, butanediol (BDO) เป็นตัวขยายสายโซ่ โดยควบคุมสัดส่วนโดยโมลระหว่างหมู่ไอโซไซยาเนต (NCO) และหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ของสารตั้งต้นทั้ง 3 ชนิด คือ (NCO<sub>H12MDI</sub> : OH<sub>PEG</sub> : OH<sub>BDO</sub>) เท่ากับ (2.5 : 1 : 1) โดยในงานวิจัยนี้ได้ทดลองแปรน้ำหนักโมเลกุลของ PEG เท่ากับ 200, 600, และ 2000 ต่อสมบัติเชิงกายภาพ เชิงกล เชิงเคมี และฤทธิ์ยับยั้งแบคทีเรียแกรมบวก (*S. aureus*) และ แบคทีเรียแกรมลบ (*P. aeruginosa*) ของแผ่นฟิล์ม PU-PEG ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุล PEG ส่งผลให้ค่าความทนต่อแรงดึงของ PU-PEG ลดลง ขณะที่ระยะยึด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น ซึ่งยังส่งผลต่อฤทธิ์การยับยั้งเชื้อแบคทีเรียที่เพิ่มขึ้นด้วย ทั้งนี้พบว่า PU-PEG<sub>600</sub> มีสมบัติเชิงกล เชิงเคมีที่เหมาะสม รวมถึงสามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรียได้ จึงเหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุรักษาแผลต่อไป

คำสำคัญ: [พอลิยูรีเทน]; [พอลิเอทีลีนไกลคอล]; [พันธะไฮโดรเจน]; [สมบัติเชิงกล]; [ฤทธิ์ยับยั้งแบคทีเรีย]

## Chemical and Mechanical Properties along with Antibacterial Activity of PEG Based Polyurethane with Different Molecular Weight of PEG

Boonphop Chaisrikhwun<sup>1</sup>, Natthida rakkapao<sup>2</sup>, Wannarat Chueangchayaphan<sup>3</sup> and Ekasit Ananchaenwong<sup>4</sup>

*Faculty of Science and Industrial Technology, Prince of Songkla University, Surat Thani Campus, Surat Thani 84000, Thailand*

*5840320202@psu.ac.th<sup>1</sup>, dearnattida@hotmail.com<sup>2</sup>, wannarat.p@psu.ac.th<sup>3</sup> and ekasit.a@psu.ac.th<sup>4</sup>*

### Abstract

Synthetic polyurethane films were synthesized from 4,4-methylene dicyclohexyl diisocyanate (H<sub>12</sub>MDI) and poly ethylene glycol (PEG) by using 1-4, butanediol (BDO) as the chain extender. Accordingly, the molar ratio between the isocyanate (NCO) and the hydroxyl group (OH) of the three substrates was fixed as (NCO<sub>H12MDI</sub>: OH<sub>PEG</sub>: OH<sub>BDO</sub>) is equal to (2.5 : 1 : 1). This research aims to study the effect of varying the PEG molecular weight of 200, 600, and 2000 on the mechanical, physical, chemical and antimicrobial activity against *S. aureus* and *P. aeruginosa* of the PU-PEG films. The resulted show that tensile strength was reduce with reducing PEG molecular weight while elongation at break was increased and it's also effect in increase of antibacterial activity. Moreover, PU-PEG<sub>600</sub> has appropriated mechanical and chemical properties along with antimicrobial activity. Which made PU-PEG<sub>600</sub> suitable for use as a wound dressing material application.

**Keywords:** [Polyurethane]; [Poly(ethylene glycol)]; [Hydrogen bonding]; [Mechanical property]; [Antimicrobial activity]

## 1. บทนำ

พอลิยูรีเทน (Polyurethane; PU) เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ จากปฏิกิริยาระหว่าง โพลีออลและไดไอโซไซยาเนต หรือโพลีเมอริกไอโซไซยาเนต โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ซึ่งถูกผลิตขึ้นครั้งแรกในช่วงสงครามโลกครั้งที่สองเพื่อใช้ทดแทนยางธรรมชาติ พอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ที่พบเห็นได้ทั่วไปในชีวิตประจำวัน ทั้งนี้เพราะมีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการจึงถูกนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างหลากหลาย เช่น ใช้เป็นส่วนผสมของกาว สี และสารเคลือบ ใช้เป็นเส้นใย หนังสือพิมพ์ โฟม วัสดุประกอบ เฟอร์นิเจอร์ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และวัสดุทางการแพทย์ เป็นต้น

เนื่องจากพอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ที่ใช้ในทางการแพทย์มายาวนานกว่า 70 ปี จึงเป็นการพิสูจน์ได้แล้วว่ามีความสามารถเข้ากับสิ่งมีชีวิตได้ (biocompatibility) ไม่ก่อให้เกิดอาการแพ้ นอกจากนี้ยังมีสมบัติเชิงกลที่ดีเยี่ยม มีความใส ทนต่อความร้อน และยังสามารถปรับแต่งให้มีคุณสมบัติต่างๆ ตามต้องการได้ง่าย โดยมีการนำพอลิยูรีเทนมาใช้เป็นแผ่นปิดแผล (scaffold) สายสวนหลอดเลือด (vascular catheters) เต้านมเทียม (breast implants) วัสดุรักษาแผล (wound healing materials) และใช้เป็นองค์ประกอบในอุปกรณ์ช่วยการทำงานของหัวใจและควบคุมจังหวะหัวใจ เป็นต้น

สารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน คือ พอลิออล (polyols) ไอโซไซยาเนต (isocyanate) และตัวขยายสายโซ่ (chain extender) และเมื่อพิจารณาสายโซ่พอลิยูรีเทนจะพบว่าเป็นพอลิเมอร์แบบบล็อก (block copolymer) ซึ่งประกอบด้วยบล็อกของส่วนแข็ง (hard segment) อันประกอบด้วยไอโซไซยาเนตและตัวขยายสายโซ่ และบล็อกของส่วนอ่อน (soft segment) คือ พอลิออล [1] แสดงดังรูปที่ 1 โดยสามารถควบคุมสมบัติของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ให้ตรงตามความต้องการ โดยการปรับ ชนิดของสารตั้งต้น สัดส่วนของสารตั้งต้น และน้ำหนักโมเลกุลของสารตั้งต้น เป็นต้น

งานวิจัยนี้จึงสนใจการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนจากพอลิเอธิลีนไกลคอล (polyethylene glycol; PEG) และมุ่งศึกษาผลของการแปรน้ำหนักโมเลกุลของพอลิออลดังกล่าว ต่อสมบัติเชิงกายภาพ สมบัติเชิงกล และฤทธิ์ยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ เพื่อให้ได้พอลิยูรีเทนที่มีสมบัติเหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุรักษาแผล เพื่อลดการนำเข้าจากต่างประเทศ ทั้งนี้เนื่องจาก PEG เป็นพอลิออลที่สามารถละลายได้ทั้งในตัวทำละลายอินทรีย์และอนินทรีย์ [2] มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ มีความเป็นพิษต่ำ ไม่ก่อให้เกิดการแพ้ และยังสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradability) โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยสลายไม่มีความเป็นพิษ [3] ซึ่งได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในด้านวิศวกรรมเนื้อเยื่อ เพื่อช่วยเพิ่มความชอบน้ำ และช่วยเพิ่มอัตราการย่อยสลายของพอลิยูรีเทนได้ [4],[5] โดยพบว่าพอลิยูรีเทนจากพอลิเอธิลีนไกลคอล (PU-PEG) นั้นมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ มีสมบัติเชิงกลดี มีความยืดหยุ่นสูง จึงเหมาะสมอย่างยิ่งสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุรักษาแผล [6]

นอกจากพอลิออลแล้ว สารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนคือไดไอโซไซยาเนต โดยมีรายงานว่ากลุ่มอะโรมาติกไดไอโซไซยาเนต (aromatic isocyanate) เช่น methyl- diisocya-

nate (MDI) และ toluene diisocyanate (TDI) ได้เคยถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน และพบว่าได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติเชิงกลดี มีค่ามอดุลัสของยัง (Young's modulus) และค่าความทนต่อแรงดึง (tensile strength) สูง ซึ่งเหมาะสมกับการใช้งานด้านการแพทย์ แต่กลับพบปัญหาเกี่ยวกับการย่อยสลายของพอลิยูรีเทน ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็น methylene diamine (MDA) และ toluene diamine (TDA) ซึ่งเป็นสารพิษและก่อมะเร็ง

เพื่อแก้ปัญหาและลดความเสี่ยงดังกล่าว ในปัจจุบันจึงหันมาใช้ไอโซไซยานาตชนิดอะลิฟาติก (aliphatic isocyanate) เช่น hexamethylene diisocyanate (HMDI), 4,4-methylene dicyclohexyl diisocyanate ( $H_{12}$ MDI), lysine diisocyanate (LDI), และ trans cyclohexane-1,4-diisocyanate (CHDI) ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนสำหรับใช้เป็นวัสดุทางการแพทย์

จากข้อมูลข้างต้น งานวิจัยนี้จึงสนใจสังเคราะห์พอลิยูรีเทนจาก  $H_{12}$ MDI และ PEG แต่เนื่องจาก PEG นั้นมีโมเลกุลขนาดใหญ่จึงค่อนข้างเฉื่อยและเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันได้ช้า จึงต้องมีการเติมไดออล (diol) คือ 1,4-butanediol (BDO) ซึ่งมีขนาดโมเลกุลเล็กกว่า PEG ลงไปเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวขยายสายโซ่ ซึ่งทำให้พอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น โดยควบคุมสัดส่วนโดยโมลระหว่างหมู่ไอโซไซยานาต (NCO) และหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ของสารตั้งต้นทั้ง 3 ชนิด คือ  $(NCO)_{H_{12}MDI} : (OH)_{PEG} : (OH)_{BDO}$  เท่ากับ (2.5 : 1 : 1) โดยในงานวิจัยนี้ได้ทดลองแปรน้ำหนักโมเลกุลของ PEG เท่ากับ 200, 600, และ 2000 ต่อสมบัติเชิงกายภาพ เชิงกล เชิงเคมี และฤทธิ์ยับยั้งจุลินทรีย์ของแผ่นฟิล์ม PU-PEG ที่สังเคราะห์ได้ ทั้งนี้เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติเหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุรักษาแผลต่อไป

## 2. วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อศึกษาผลของการแปรน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอธิลีนไกลคอล เท่ากับ 200, 600, และ 2000 ต่อสมบัติเชิงกายภาพ เชิงกล เชิงเคมี และฤทธิ์ยับยั้งแบคทีเรียแกรมบวก (*S. aureus*) และแบคทีเรียแกรมลบ (*P. aeruginosa*) ของแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนจากพอลิเอธิลีนไกลคอล PU-PEG<sub>200</sub>, PU-PEG<sub>600</sub>, PU-PEG<sub>2000</sub> ที่สังเคราะห์ได้ ทั้งนี้เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติเหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุรักษาแผลต่อไป

## 3. สมมติฐานการวิจัย

3.1 เมื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุล PEG อาจส่งผลให้ความแข็งแรงของ PU-PEG ลดลง ในขณะที่ความยืดหยุ่นเพิ่มมากขึ้น เนื่องจาก PEG น้ำหนักโมเลกุลสูง เมื่ออยู่ในสายโซ่ PU ซึ่งเป็นส่วนอ่อน จะทำให้สายโซ่ PU มีความอิสระเพิ่มมากขึ้น ความแข็งแรงจึงลดลง ซึ่งอาจส่งผลต่ออันตรกิริยาของ PU ที่อ่อนลงตามไปด้วย

3.2 เมื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุล PEG อาจส่งผลให้ฤทธิ์การยับยั้งเชื้อแบคทีเรียมีความแตกต่างกัน เนื่องจากความชอบน้ำของแผ่นฟิล์ม PU-PEG ที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นอาจส่งผลกับการเจริญหรือการอยู่รอดของ เซลล์จุลินทรีย์

#### 4. ขอบเขตการวิจัย

ศึกษาแผ่นฟิล์ม PU-PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 200 600 และ 2000 ต่อสมบัติเชิงกายภาพ อันตรกิริยา สมบัติเชิงกล เช่น ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด รวมถึงฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์ของแบคทีเรียแกรมลบ (*P. aeruginosa*) และแบคทีเรียแกรมบวก (*S. aureus*)

#### 5. วิธีดำเนินการวิจัย

ทำการเตรียมแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนจาก PEG น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 200 600 และ 2000 เตรียมโดยละลายพอลิเอทิลีนไกลคอลในสารละลายเตตระไฮโดรฟิวแรน 70 มิลลิลิตร ในขวด 3 คอ ภายใต้สภาวะไนโตรเจน ที่ 50 องศาเซลเซียส และเริ่มเติมตัวขยายสายโซ่ (1,4 - บิวเทนไดออล) ตามด้วยสารตัวเร่งปฏิกิริยา (Dibutyltin dilaurate; DBTL) คนต่อเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเติม ไดไอโซไซยานต (H<sub>12</sub>MDI) ที่อัตราส่วนความเข้มข้นระหว่าง [NCO]:[OH] เท่ากับ 1.25 ตามลำดับ และปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาควบแน่นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาให้เทสารละลายพอลิยูรีเทนที่ได้ลงในโมลแก้ว ขนาด 14 x 14 เซนติเมตร และวางทิ้งไว้ในตู้ดูดควัน 6 ชั่วโมงเพื่อให้ตัวทำละลายระเหย จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 48 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาให้ลอกแผ่นฟิล์มออก จะได้ตัวอย่าง PU-PEG<sub>200</sub>, PU-PEG<sub>600</sub> และ PU-PEG<sub>2000</sub> และเก็บไว้ในโถดูดความชื้นก่อนนำไปวิเคราะห์

##### 5.1 ประชากรและกลุ่มตัวอย่าง

ตัวอย่างมีทั้งหมด 3 ตัวอย่าง คือ PU-PEG<sub>200</sub>, PU-PEG<sub>600</sub> และ PU-PEG<sub>2000</sub>

##### 5.2 เครื่องมือวิจัย

###### 5.2.1 การวิเคราะห์ FTIR

FTIR หรือ Fourier transform infra-red spectra measurements เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะทางเคมีของตัวอย่าง โดยใช้เครื่อง Perkin-Elmer Spectrometer Spectrum Two FTIR Spectrometer (FTIR, Spectrum Two, Perkin Elmer, USA) วิเคราะห์โดยใช้โหมด UATR เพื่อหาแถบสเปกตรัม IR ของตัวอย่างพอลิยูรีเทนที่เตรียมขึ้น และเก็บข้อมูลในช่วงความยาวเลขนคลื่น ตั้งแต่ 400 ถึง 4000 cm<sup>-1</sup> อัตราการสแกน 32 ครั้งต่อสเปกตรัม ความละเอียด 2 cm<sup>-1</sup>



### 5.2.2 การทดสอบความแข็งแรงของวัสดุ

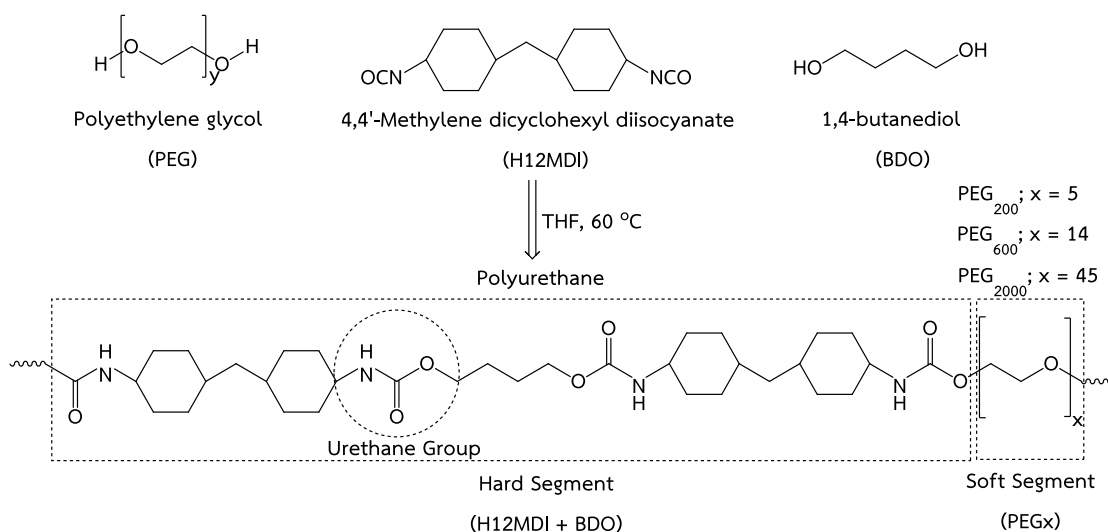
การทดสอบความแข็งแรงของตัวอย่าง ทดสอบโดยใช้เครื่อง Universal tensile testing machine (Tinius Olsen, model 10ST, Salfords, England) เตรียมชิ้นตัวอย่างโดยใช้หัวตัดชนิด 5A ตามมาตรฐาน ISO 527.และทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 412 ความเร็วในการดึงเท่ากับ 200 มิลลิเมตรต่อนาที ตัวอย่างมีความหนา  $0.56 \pm 0.06$  มิลลิเมตร กว้าง 12.5 มิลลิเมตร ยาว 75 เซนติเมตร รายงานผลเป็นค่าเฉลี่ยพร้อมทั้งค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน และค่าโมดูลัสสามารถหาได้จากความชันเริ่มต้นในช่วงที่กราฟมีความสัมพันธ์แบบเส้นตรง

### 5.2.3 การศึกษาฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์

การทดสอบฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์โดยใช้เทคนิคการหาโซนการยับยั้ง (Inhibition zone) เป็นวิธีการที่นิยมในปัจจุบัน โดยสนใจทดสอบแบคทีเรียก่อโรคในบาดแผล ทดสอบโดยใช้เชื้อ 2 ชนิด คือ *Pseudomonad aeruginosa* เป็นแบคทีเรียแกรมลบ และ *Staphylococcus aureus* เป็นแบคทีเรียแกรมบวก ความเข้มข้นของแบคทีเรียที่ใช้เท่ากับ 0.5 McFarland standard.[92] เก็บผลการทดลองหลังจากบ่มเชื้อที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง

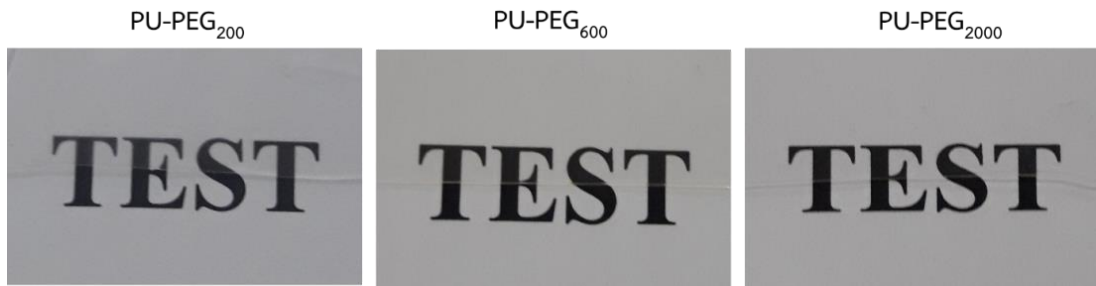
## 6. ผลการวิจัย

พอลิยูรีเทนจากพอลิเอทิลีนไกลคอล (PU-PEG) ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยการผสมสารตั้งต้น อันได้แก่ PEG ซึ่งเป็นพอลิโออล (polyol) เข้ากับ  $H_{12}$ MDI ซึ่งเป็นอะลิฟาติกไอโซไซยาเนต (aliphatic isocyanate) แต่เนื่องจากพอลิโออลนั้นมีโมเลกุลขนาดใหญ่จึงค่อนข้างเฉื่อยและเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันได้ช้า จึงต้องมีการเติมไดออล (diol) เช่น BDO ซึ่งมีขนาดโมเลกุลเล็กกว่า PEG ลงไปเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวขยายสายโซ่ ซึ่งทำให้พอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น โดยควบคุมสัดส่วนโดยโมลระหว่างหมู่ไอโซไซยาเนต (NCO) และหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ของสารตั้งต้นทั้ง 3 ชนิด คือ  $(NCO_{H_{12}MDI} : OH_{PEG} : OH_{BDO})$  เท่ากับ  $(2.5 : 1 : 1)$  และเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่เหมาะสม และปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาควบแน่นเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้พอลิยูรีเทนสายยาวแสดงดังรูปที่ 1 ดังนั้นสายโซ่โมเลกุลของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์อันประกอบด้วยบล็อกของส่วนแข็ง (hard segment) คือ  $H_{12}$ MDI และ BDO และบล็อกของส่วนอ่อน (soft segment) คือ PEG การที่ PEG มีหน่วยซ้ำเป็นอีเทอร์  $(-CH_2-CH_2-O-)$  จึงทำให้แผ่นฟิล์ม PU-PEG มีความชอบน้ำ อ่อนนิ่มและยืดหยุ่น ส่งผลให้สามารถใช้งานพอลิยูรีเทนได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยในงานวิจัยนี้ได้ทดลองแปรน้ำหนักโมเลกุลของ PEG เท่ากับ 200, 600, และ 2000 ซึ่งสอดคล้องกับจำนวนหน่วยซ้ำของอีเทอร์ เท่ากับ 5, 14, และ 45 ตามลำดับ

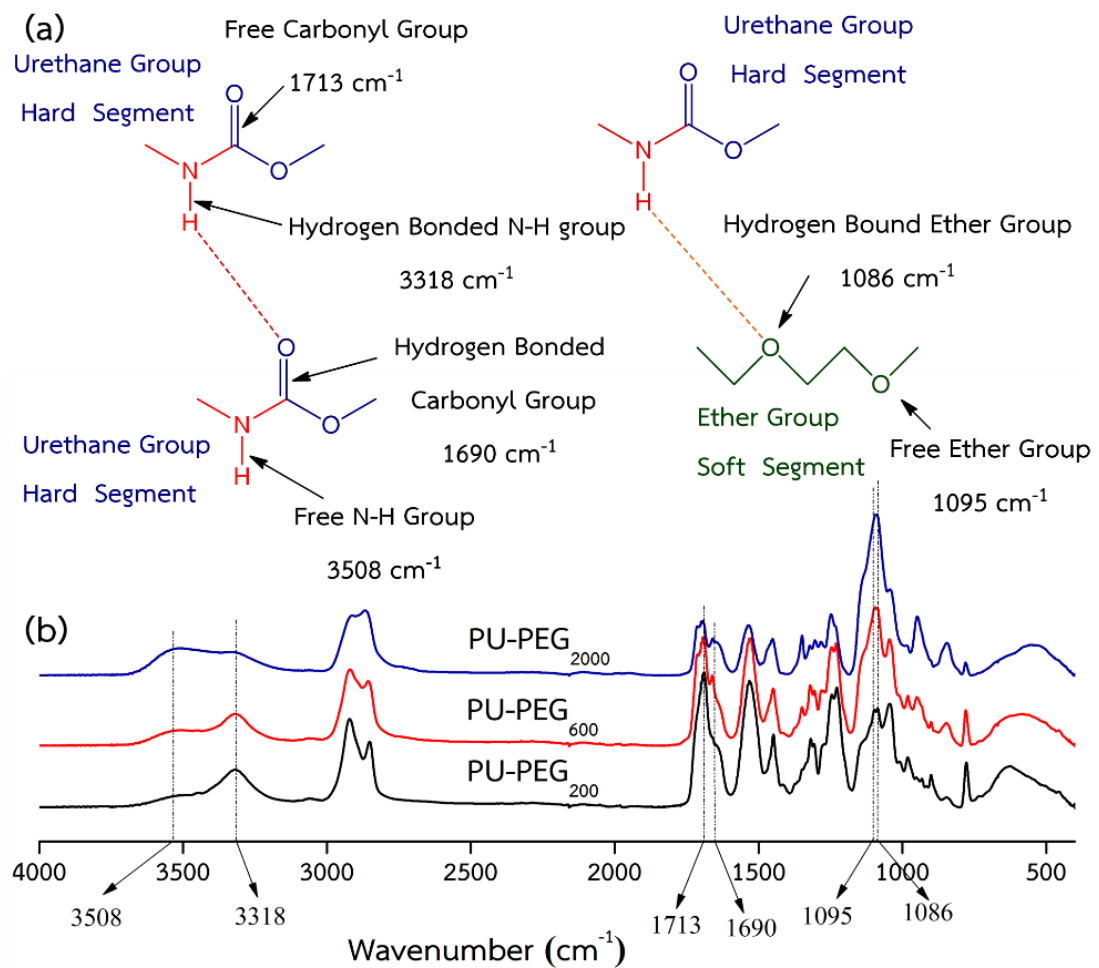


ภาพที่ [1] การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนจากพอลิเอทิลีนไกลคอล (PU-PEG) โดยแปรน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG เท่ากับ 200, 600, และ 2000

ทั้งนี้เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของ PU-PEG มีทั้งหมู่ยูรีเทน (OCONH) และอีเทอร์ (COC) ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างกันได้ โดยพันธะไฮโดรเจนอาจเกิดขึ้นระหว่างหมู่ยูรีเทนในส่วนแข็งด้วยกัน ( $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ ) ซึ่งมีความแข็งแรงกว่า หรืออาจเกิดขึ้นระหว่างหมู่ยูรีเทนในส่วนแข็งและหมู่อีเทอร์ในส่วนอ่อน ( $\text{N-H}\cdots\text{O}-\text{C}$ ) ซึ่งเป็นพันธะที่อ่อนแอกว่า แสดงดังภาพที่ 3a ดังนั้นความถี่ของหมู่ยูรีเทนในสายโซ่ PU-PEG จึงเป็นตัวแปรสำคัญที่คอยกำหนดความหนาแน่นของการเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างสายโซ่โมเลกุล PU-PEG ดังกล่าว ดังนั้นการเพิ่มน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG จึงมีผลทำให้ความถี่ของหมู่ยูรีเทนในสายโซ่ PU-PEG ลดลง ส่งผลให้ความหนาแน่นของพันธะไฮโดรเจนซึ่งต่างเกิดผ่านหมู่ยูรีเทนลดลงตามไปด้วย ขณะเดียวกัน การเพิ่มน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG ก็หมายถึงหมู่อีเทอร์ซึ่งมีความอิสระสูงมีจำนวนเพิ่มขึ้น ก็ยิ่งทำให้สายโซ่ PU-PEG มีความอิสระมากขึ้น ส่งผลให้ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนลดลงอีกด้วย ดังนั้นการแปรน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG จึงมีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติต่างๆของ PU-PEG ที่สังเคราะห์ได้ ดังเห็นได้จากแผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>2000</sub> นั้นมีสมบัติเชิงกลต่ำ อ่อนนิ่ม และยืดตัวได้มากกว่า PU-PEG<sub>200</sub> เป็นต้น จากผลการทดลองพบว่าทั้ง PU-PEG<sub>200</sub>, PU-PEG<sub>600</sub>, และ PU-PEG<sub>2000</sub> ต่างสามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มได้ดี และมีลักษณะโปร่งใส แสดงดังภาพที่ 2 โดยพบว่าแผ่นฟิล์ม PU-PEG ที่สังเคราะห์ได้จะมีความอ่อนนิ่มและยืดตัวได้มากขึ้น เมื่อเพิ่มน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG



ภาพที่ [2] ลักษณะเชิงกายภาพของแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนจากพอลิเอทิลีนไกลคอล (PU-PEG) โดยแปรน้ำหนักโมเลกุลของ PEG เท่ากับ 200, 600, และ 2000



ภาพที่ [3] แสดงการเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างสายโซ่โมเลกุล PU-PEG รูปแบบต่างๆ (a) และ FTIR สเปกตรัม ของแผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>200</sub>, PU-PEG<sub>600</sub>, และ PU-PEG<sub>2000</sub> (b)

ตาราง [1] แสดงเลขคลื่นซึ่งสอดคล้องกับแถบการสั่นที่สัมพันธ์กับหมู่ยูรีเทนและอีเทอร์ ทั้งในกรณีที่เกิดและไม่เกิดพันธะไฮโดรเจน จาก FTIR สเปกตราของแผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>200</sub>, PU-PEG<sub>600</sub>, และ PU-PEG<sub>2000</sub>

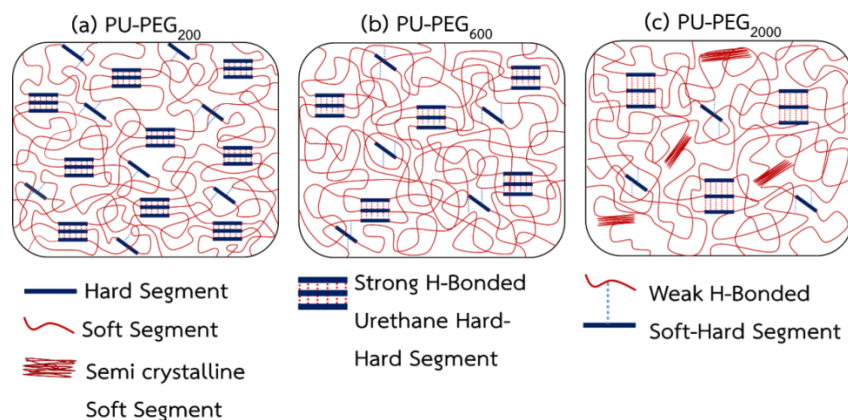
Samples	Number of ethylene oxide repeat unit in soft segment	Wave number (cm <sup>-1</sup> )					
		Urethane in hard segment				Ether in soft segment	
		N—H		C=O		C—O—C	
		Free	H-bonded	Free	H-bonded	Free	H-bonded
PU-PEG <sub>200</sub>	5	3508	3318	1713	1690	1095	1086
PU-PEG <sub>600</sub>	14	3512	3321	1714	1688	1097	1087
PU-PEG <sub>2000</sub>	45	3514	3332	1717	1694	1090	1090

เทคนิค FTIR ได้ถูกนำมาใช้ในการศึกษาอันตรกิริยาซึ่งเกิดขึ้นทั้งภายในและระหว่างสายโซ่โพลีเมอร์ PU-PEG โดยมุ่งศึกษาผลของการแปรผันน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อความหนาแน่นและความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างสายโซ่โพลีเมอร์ PU-PEG โดย FTIR สเปกตราของแผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>200</sub>, PU-PEG<sub>600</sub>, และ PU-PEG<sub>2000</sub> แสดงดังภาพที่ 3 จากผลการทดลองพบว่าการแปรผันน้ำหนักโมเลกุลของ PEG นั้นมีอิทธิพลอย่างมากต่ออันตรกิริยาซึ่งเกิดขึ้น ทั้งที่ตำแหน่งยูรีเทนในส่วนแข็งและอีเทอร์ในส่วนอ่อนของสายโซ่โพลีเมอร์ PU-PEG โดยการแปรผันน้ำหนักโมเลกุลของ PEG นั้นมีผลต่อความหนาแน่นและความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนซึ่งเกิดผ่านหมู่ยูรีเทนและอีเทอร์ดังกล่าว จึงมีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติต่างๆของ PU-PEG ที่สังเคราะห์ได้

จาก FTIR สเปกตรา พบแถบการสั่นซึ่งสัมพันธ์กับหมู่ยูรีเทนและอีเทอร์ ทั้งในโหมดอิสระและที่เกิดพันธะไฮโดรเจน โดยแถบการสั่นของ N-H และ C=O ของหมู่ยูรีเทนอิสระจะปรากฏที่เลขคลื่น 3508 และ 1713 cm<sup>-1</sup> ตามลำดับ และเมื่อเกิดพันธะไฮโดรเจน พบว่าแถบการสั่นจะเลื่อนไปที่ 3310 และ 1698 cm<sup>-1</sup> ตามลำดับ ขณะที่แถบการสั่นของหมู่อีเทอร์อิสระจะปรากฏที่เลขคลื่น 1095 cm<sup>-1</sup> และเมื่อเกิดพันธะไฮโดรเจน พบว่าแถบการสั่นจะเลื่อนไปที่ 1086 cm<sup>-1</sup> โดยแถบการสั่นทั้งหมดต่างก็เลื่อนไปที่เลขคลื่นต่ำลง (Redshift) เมื่อเกิดพันธะไฮโดรเจน แสดงดังตารางที่ 1

ผลของการแปรน้ำหนักรโมเลกุล PEG พบว่าเมื่อเพิ่มน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG มีผลทำให้แถบการสั่นของ free N-H และ free C=O ของหมู่ยูรีเทนอิสระ ตลอดจน H-bonded N-H และ H-bonded C=O ของหมู่ยูรีเทนที่เกิดพันธะไฮโดรเจนต่างเลื่อนไปที่เลขคลื่นสูงขึ้น (Blueshift) นั้นหมายถึงหมู่ยูรีเทนมีความอิสระมากขึ้นและพันธะไฮโดรเจนที่เกิดผ่านหมู่ดังกล่าวมีความอ่อนลง เมื่อเพิ่มน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG ซึ่งสอดคล้องกับพื้นที่ใต้พีคของแถบการสั่นของ free N-H ซึ่งปรากฏที่เลขคลื่น  $3508\text{ cm}^{-1}$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ขณะที่พื้นที่ใต้พีคของแถบการสั่นของ H-bonded N-H ซึ่งปรากฏที่เลขคลื่น  $3310\text{ cm}^{-1}$  กลับมีแนวโน้มลดลง โดยพื้นที่ใต้พีคดังกล่าวนั้นสอดคล้องกับสัดส่วนของจำนวนหมู่ยูรีเทนอิสระที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG

แต่เมื่อพิจารณาที่หมู่อีเทอร์ (C-O-C) ของส่วนอ่อน กลับพบว่าแถบการสั่นของหมู่อีเทอร์อิสระนั้นมีแนวโน้มเลื่อนไปที่เลขคลื่นต่ำลงเมื่อเพิ่มน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG โดยกรณีของ PU-PEG<sub>200</sub> จะปรากฏที่เลขคลื่น  $1095\text{ cm}^{-1}$  แต่ของ PU-PEG<sub>2000</sub> กลับเลื่อนไปที่เลขคลื่น  $1090\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงความไร้อิสระของหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวเมื่อเพิ่มน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG เพิ่มขึ้นเป็น 2000 อันประกอบด้วยหน่วยซ้ำของอีเทอร์ถึง 45 หน่วย ซึ่งยาวพอที่จะเกิดการตกผลึกของส่วนอ่อน โดยสามารถยืนยันการตกผลึกดังกล่าวได้ด้วยเทคนิค DSC ซึ่งพบการหลอมของผลึกส่วนดังกล่าวที่อุณหภูมิ  $21.01^{\circ}\text{C}$  แต่กลับไม่พบการหลอมของผลึกดังกล่าวในตัวอย่าง PU-PEG<sub>200</sub> และ PU-PEG<sub>600</sub> ซึ่งมีหน่วยซ้ำของอีเทอร์เพียง 5 และ 14 หน่วย ตามลำดับ ซึ่งไม่ยาวพอที่จะเกิดการตกผลึกได้ แสดงดังภาพที่ 4

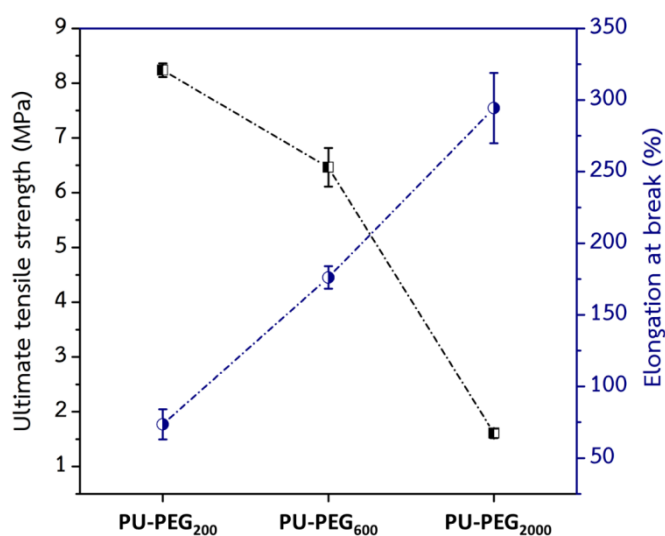


ภาพที่ [4] แม่แบบแสดงการจัดตัวของส่วนแข็ง (hard segment) และส่วนอ่อน (soft segment) ในสายโพลิเมอร์ PU-PEG<sub>200</sub> (a), PU-PEG<sub>600</sub> (b), และ PU-PEG<sub>2000</sub> (c)

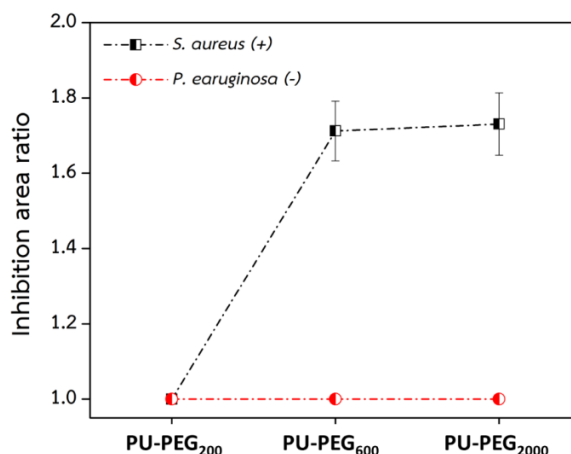
สมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์ม PU-PEG ซึ่งทดสอบโดยเครื่อง Universal tensile testing machine พบว่ามีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นและความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดผ่านหมู่ยูรีเทนและอีเทอร์อย่างมีนัยสำคัญ โดยการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG ส่งผลทำ

ให้ค่าความทนต่อแรงดึง (tensile strength) ของแผ่นฟิล์ม PU-PEG มีแนวโน้มลดลง ขณะที่ค่าระยะยืด ณ จุดขาด (elongation at break) ของแผ่นฟิล์มกลับมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แสดงดังภาพที่ 5 ทั้งนี้ เหตุที่การแปรน้ำหนัโโมเลกุลของ PEG มีผลต่อความแข็งแรงเชิงกลของแผ่นฟิล์ม PU-PEG เนื่องจากการเพิ่มน้ำหนัโโมเลกุลของ PEG มีผลทำให้ความหนาแน่นและความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนซึ่งเกิดผ่านหมู่ยูรีเทนมีแนวโน้มลดลง

โดยตัวอย่าง PU-PEG<sub>200</sub> ซึ่งมีหน่วยซ้ำของ ethylene oxide (EO) เพียง 5 หน่วย จึงสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างสายโซโโมเลกุลได้อย่างแข็งแรงและหนาแน่นกว่ากรณีของ PU-PEG<sub>2000</sub> ซึ่งมีหน่วยซ้ำของ EO มากกว่าถึง 9 เท่า (45 หน่วย) ซึ่งตำแหน่งอีเทอร์ออกซิเจนดังกล่าวมีความอิสระสูง ส่งผลทำให้สายโซโโมเลกุล PU-PEG<sub>2000</sub> จัดเรียงตัวอย่างไร้ระเบียบ จึงเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างกันได้ยากและไม่แข็งแรง ดังนั้นเมื่อให้แรงดึงแก่แผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>200</sub> ซึ่งมีหมู่ยูรีเทนในสายโซโโมเลกุลอย่างหนาแน่น จึงสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างสายโซโได้อย่างหนาแน่นและแข็งแรงกว่ากรณีของแผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>2000</sub> พันธะไฮโดรเจนดังกล่าวจะคอยขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซโ จึงส่งผลทำให้แผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>200</sub> แข็งแรงและยืดตัวได้น้อยกว่าแผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>2000</sub> ซึ่งมีลักษณะอ่อนนุ่มกว่า เป็นต้น



ภาพที่ [5] ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดของแผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>200</sub>, PU-PEG<sub>600</sub>, และ PU-PEG<sub>2000</sub>



ภาพที่ [6] ฤทธิ์ยับยั้งเชื้อแบคทีเรียแกรมบวก (*S. aureus*) และแกรมลบ (*P. aeruginosa*) ของแผ่นฟิล์ม PU-PEG<sub>200</sub>, PU-PEG<sub>600</sub>, และ PU-PEG<sub>2000</sub>

ฤทธิ์การยับยั้งเชื้อแบคทีเรียศึกษาโดยใช้วิธีการวิเคราะห์โซนการยับยั้ง ต่อเชื้อแบคทีเรียก่อโรคในบาทแผล ทั้งแบคทีเรียแกรมบวกและแบคทีเรียแกรมลบ คือ *S. aureus* และ *P. aeruginosa* จากผลการทดลองพบว่า ฤทธิ์การยับยั้งเชื้อแบคทีเรียมีความแตกต่างกัน โดยตัวอย่าง PU-PEG<sub>200</sub> ไม่มีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อแบคทีเรียทั้ง 2 ชนิด ในขณะที่ทั้ง PU-PEG<sub>600</sub> และ PU-PEG<sub>2000</sub> มีฤทธิ์ในการยับยั้งเฉพาะเชื้อ *S. aureus* (+) และให้ฤทธิ์ยับยั้งไม่แตกต่างกัน อย่างไรก็ตาม PU-PEG<sub>600</sub> และ PU-PEG<sub>2000</sub> ไม่มีฤทธิ์ยับยั้ง *P. aeruginosa* (-) ได้เลย จะเห็นได้ว่าการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุล PEG ในการสังเคราะห์ PU ช่วยเพิ่มฤทธิ์ในการยับยั้งให้กับ PU ได้ อย่างไรก็ตาม PU-PEG มีฤทธิ์การยับยั้งได้เฉพาะ *S. aureus* (+) ขณะที่ไม่สามารถยับยั้ง *P. aeruginosa* (-) ได้เลย

ฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียของ PU-PEG อาจเกิดจาก PEG ที่เป็นองค์ประกอบในสายโซ่ส่วนอ่อนของ PU ทำให้เซลล์แบคทีเรียเกิดสภาวะที่เรียกว่า “ภาวะขาดน้ำ” หรือ Dehydration effect จึงส่งผลให้เซลล์แบคทีเรียสูญเสียน้ำออกจากเซลล์มากกว่าปกติ จึงก่อให้เกิดภาวะขาดน้ำของเซลล์แบคทีเรีย เซลล์จึงเริ่มเกิดการเสื่อมสภาพ และตายลงในที่สุด [132], [133] ดังนั้นเมื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของ PEG มากขึ้น จะส่งผลให้ปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลออกซิเจน (COO) ที่มีความชอบน้ำสูงเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นแผ่นฟิล์ม PU จึงมีความชอบน้ำสูงขึ้น จึงช่วยเสริมให้ภาวะการขาดน้ำที่เกิดขึ้นของเซลล์แบคทีเรียที่อยู่ในบริเวณแผ่นฟิล์มเกิดได้รุนแรงขึ้น จึงเป็นสาเหตุให้เฉพาะ PU-PEG<sub>600</sub> และ PU-PEG<sub>2000</sub> มีฤทธิ์การยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย เนื่องจากสภาวะขาดน้ำ ที่มีความรุนแรงพอที่จะทำลายเซลล์แบคทีเรียได้

อย่างไรก็ตามพบว่า PU-PEG<sub>600</sub> และ PU-PEG<sub>2000</sub> จะสามารถยับยั้งได้เฉพาะเชื้อแบคทีเรียแกรมบวก (*S. aureus*) ทั้งนี้อาจเกิดจากโครงสร้างผนังเซลล์แบคทีเรียแกรมลบที่มีความหนา และความซับซ้อนมากกว่าแบคทีเรียแกรมบวก จึงทำให้แบคทีเรียแกรมลบมีความทนทานต่อ

สภาพแวดล้อมหรือสภาวะขาดน้ำได้ดีกว่า ดังนั้น สภาวะขาดน้ำที่เกิดขึ้น จึงสามารถยับยั้งได้เฉพาะแบคทีเรียแกรมบวก แต่ไม่สามารถยับยั้งแบคทีเรียแกรมลบได้

## 7. อภิปรายผลและสรุปผล

พอลิยูรีเทนจากพอลิเอทิลีนไกลคอล (PU-PEG) ถูกสังเคราะห์ขึ้น โดยมุ่งศึกษาผลของการแปรน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG เท่ากับ 200, 600, และ 2000 จากผลการทดลองพบว่าการแปรน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG นั้นมีอิทธิพลอย่างมากต่ออันตรกิริยาซึ่งเกิดขึ้นทั้งที่ตำแหน่งยูรีเทนในส่วนแข็งและอีเทอร์ในส่วนอ่อนของสายโซ่โมเลกุล PU-PEG และยังพบว่าเมื่อน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ค่าความทนต่อแรงดึงของแผ่นฟิล์ม PU-PEG มีแนวโน้มลดลง ขณะที่ค่าระยะยืด ณ จุดขาด ของแผ่นฟิล์มกลับมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG นั้นทำให้ความถี่ของหมู่ยูรีเทนในสายโซ่ PU-PEG ลดลง ส่งผลให้ความหนาแน่นของพันธะไฮโดรเจนซึ่งต่างเกิดผ่านหมู่ยูรีเทนลดลงตามไปด้วย ขณะเดียวกันการเพิ่มน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG ก็หมายถึงการเพิ่มจำนวนของหมู่อีเทอร์ซึ่งมีความอิสระสูง ส่งผลทำให้สายโซ่โมเลกุล PU-PEG จัดเรียงตัวอย่างไร้ระเบียบ จึงเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างกันได้ยากและไม่แข็งแรง ดังนั้นการแปรน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG จึงมีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์ม PU-PEG ที่สังเคราะห์ได้ และยังพบว่าแผ่นฟิล์ม PU-PEG มีฤทธิ์ยับยั้งแบคทีเรียแกรมบวกคือ *S. aureus* ได้ดีกว่าแบคทีเรียแกรมลบ คือ *P. aeruginosa* โดยฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียแกรมบวกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มน้ำหนักรโมเลกุลของ PEG ทั้งนี้เนื่องจากแผ่นฟิล์มมีความขบ้น้ำมากขึ้น จึงทำให้แบคทีเรียเกิดภาวะขาดน้ำเมื่อสัมผัสกับแผ่นฟิล์ม

## 8. ข้อเสนอแนะ

ฤทธิ์การยับยั้งจุลินทรีย์ของพอลิยูรีเทนจาก PEG มีฤทธิ์การยับยั้งไม่เพียงพอต่อการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียแกรมลบ ซึ่งเป็นเชื้อดื้อยา เพราะฉะนั้น การศึกษาในลำดับต่อไป อาจมุ่งเน้นการเพิ่มฤทธิ์การยับยั้งเชื้อแบคทีเรียให้กับพอลิยูรีเทนจาก PEG โดยใช้วิธีการต่าง ๆ เพื่อให้ PU-PEG มีฤทธิ์ยับยั้งแบคทีเรียทั้งแกรมบวกและแกรมลบได้

## 9. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณกองทุนวิจัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี ในการสนับสนุนทุนยกเว้นค่าธรรมเนียมการศึกษาในระดับบัณฑิตศึกษาประจำปี 2558 ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์จากบัณฑิตวิทยาลัย และทุนวิจัยจากงบประมาณแผ่นดิน ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ รหัส



โครงการ SIT590171d เพื่อทำโครงการวิจัยเรื่อง “การเตรียมและวิเคราะห์พอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิลสำหรับประยุกต์ใช้ทางชีวการแพทย์”

#### 10. เอกสารอ้างอิง

- [1] Donelli, G. (2014). Biofilm-based healthcare-associated infections (Vol. 2): Springer.
- [2] Farhat, A., Maddox, C., Edwards, M., Costell, M., Hadley, J., & Vasilatos-Younken, R. (2002). Oral lavage with polyethylene glycol reduces microbial colonization in the gastrointestinal tract of broilers. *Poultry science*, 81(4), 585-589.
- [3] Hu, J. L., & Mondal, S. (2005). Structural characterization and mass transfer properties of segmented polyurethane: influence of block length of hydrophilic segments. *Polymer international*, 54(5), 764-771.
- [4] Ivanova, E. P., Bazaka, K., & Crawford, R. J. (2014). Advanced synthetic polymer biomaterials derived from organic sources. *New Functional Biomaterials for Medicine and Healthcare* (pp. 71-99): Woodhead Publishing.
- [5] Kawai, F., & Schink, B. (1987). The biochemistry of degradation of polyethers. *Critical reviews in biotechnology*, 6(3), 273-307.
- [6] Paul, D., Paul, S., Roohpour, N., Wilks, M., & Vadgama, P. (2013). Antimicrobial, mechanical and thermal studies of silver particle-loaded polyurethane. *Journal of functional biomaterials*, 4(4), 358-375.
- [7] Piao, L., Dai, Z., Deng, M., Chen, X., & Jing, X. (2003). Synthesis and characterization of PCL/PEG/PCL triblock copolymers by using calcium catalyst. *Polymer*, 44(7), 2025-2031.
- [8] Szycher, M. (2012). *Szycher's handbook of polyurethanes*: CRC press.
- [9] Yilgör, E., Yurtsever, E., & Yilgör, I. (2002). Hydrogen bonding and polyurethane morphology. II. Spectroscopic, thermal and crystallization behavior of polyether blends with 1, 3-dimethylurea and a model urethane compound. *Polymer*, 43(24), 6561-6568.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นายบุญภาพ ไชยศรีขวัญ  
รหัสประจำตัวนักศึกษา 5840320202

### วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีเพื่ออุตสาหกรรม)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2558

### ทุนการศึกษา

ทุนสนับสนุนค่าธรรมเนียมการศึกษาในระดับบัณฑิตศึกษาที่เน้นการศึกษาวิจัย ประจำปีการศึกษา 2558 จากมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี

ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ ประจำปีงบประมาณ 2559 จากบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ทุนวิจัยจากงบประมาณแผ่นดิน ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ รหัสโครงการ SIT590171d

### การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

B. Chaisrihwun, P. Rakkapao, W. Chueangchayaphan, H. Gatemala, E. Ananchaoenwong,” Effect of Varying the PEG Molecular Weight on Mechanical and Thermal Properties of Polyurethane and Polyurethane Containing Silver Nano-Particles” The Third Asia Pacific Rubber Conference at Duangjitt Resort & Spa, Phuket, Thai land. 16<sup>th</sup>-17<sup>th</sup> October 2015.

B. Chaisrihwun, P. Rakkapao, W. Chueangchayaphan, E. Ananchaoen wong, “Chemical and Mechanical Properties along with Antibacterial Activity of PEG Based Polyurethane with Different Molecular Weight of PEG” The Third 47<sup>th</sup> Nation Graduate Research Conference at Pullman Khon Kean Raja Orchid, Khon Kean, Thai land. 6-7 December 2018.