

รหัสโครงการ SUT1-102-50-12-47



รายงานการวิจัย

การเพิ่มสมบัติการใช้งานเส้นใยไหมธรรมชาติโดยวิธีการดัดแปรทางเคมี (Enhancement the Performance Properties of Natural Silk by Chemical Modification Techniques)



ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การเพิ่มสมบัติการใช้งานเส้นไหมธรรมชาติโดยวิธีการดัดแปรทางเคมี
(Enhancement the Performance Properties of Natural Silk by
Chemical Modification Techniques)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิสิทธิ์ แวสูงเนิน

สาขาวิชาเคมี

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

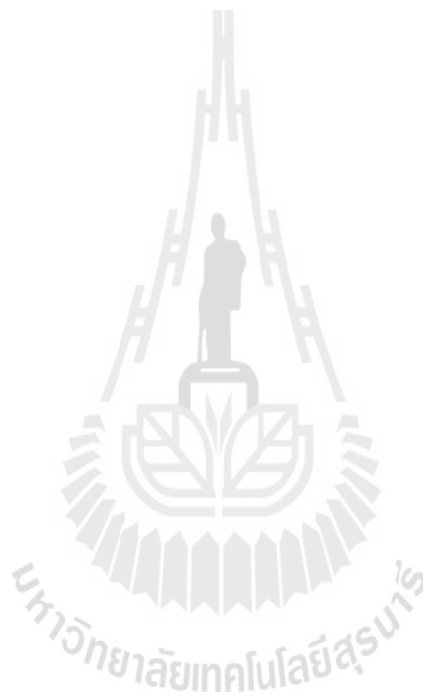
ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2550

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

สิงหาคม 2556

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่ให้การช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ในการทำวิจัยนี้ การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2550



บทคัดย่อ

พื้นผิวเส้นใยไหมได้ถูกปรับปรุงด้วยวิธีการกราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ในกลุ่มเมทาไครลิกโดยใช้ปฏิกิริยาเคมีและการใช้คลื่นไมโครเวฟ ได้ทดสอบสมบัติทางสิ่งทอของเส้นใย พบว่าผลได้และประสิทธิภาพการกราฟท์จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณมอนอเมอร์ เส้นใยไหมที่กราฟท์ด้วยเมทาไครเลทและไดเมทาไครเลทมีผลได้ในการกราฟท์สูงกว่าเส้นใยที่กราฟท์ด้วย MAA ที่สถานะเดียวกัน เส้นใยที่กราฟท์ด้วย MAA และไดเมทาไครเลทจะมีสมบัติชอบน้ำและความนุ่มในการสัมผัสมากกว่าเส้นใยที่กราฟท์ด้วย HEMA ซึ่งจะมีความแข็งกระด้างมากกว่าเมื่อสัมผัส การวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดสเปกโทรสโกปียืนยันการกราฟท์ของหมู่ฟังก์ชันบนเส้นใยไหมแต่ลักษณะของโครงสร้างโมเลกุลไม่มีการเปลี่ยนแปลงซึ่งยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ การวิเคราะห์เชิงความร้อนพบว่าเส้นใยไหมที่ผ่านการกราฟท์แล้วจะมีความสามารถทนความร้อนได้สูงขึ้น พื้นผิวของเส้นใยไหมที่ผ่านการกราฟท์แล้วจะมีลักษณะการเกาะติดของพอลิเมอร์บนพื้นผิว และเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มมอนอเมอร์ในกระบวนการกราฟท์



Abstract

Silk fiber surface was modified by graft copolymerization with various methacrylic monomers using both conventional chemical reaction process and microwave irradiation method. Textile properties of grafted silk fibers were examined. The yield and efficiency of grafting were increased when increased add-on monomer. Silk grafted with methacrylates and dimethacrylates gave graft yields higher than that of MAA in the same operating condition. However, silk fibers which were grafted with MAA and dimethacrylates had relative more hydrophilic properties and softer to hand touch while HEMA-grafted silk was stiffer fibers. FTIR analysis was utilized to confirm the molecular functionality of grafted silk in the structural pattern of silk fibroin in addition to grafted copolymers. There was no change in X-ray diffraction peak which confirmed that the silk fiber structure was not affected by the graft-copolymerization reaction with selected vinyl monomers. DSC analysis was also performed to evaluate the influence of grafted copolymer on the thermal behavior of grafted silk fibers. Thermal stability of grafted silk was also examined by TGA to confirm DSC results. An increase of thermal stability for grafted silk samples weighted with dimethacrylates was observed. The surface morphology of grafted silk fibers was seen as the deposit of polymer on the surface of silk fibers and it was increased with increased monomer adding on grafting copolymerization.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย.....	3
บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	
2.1 การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของโมเลกุลใหม่.....	5
2.2 การตัดแปรทางเคมีด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบกราฟท์.....	9
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน ผลและการอภิปรายผลการวิจัย	
3.1 การศึกษาโดยใช้วิธีการจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์.....	17
3.1.1 ศึกษาสมบัติทางกายภาพของหน่วยย่อยของโมเลกุลใหม่.....	17
3.1.2 ศึกษาสมบัติทางพื้นผิวของเส้นไหมโดยใช้เทคนิคการจำลอง โมเลกุลเชิงพลวัตี.....	17
3.2 การตัดแปรเส้นไหม โดยกรรมวิธีทางเคมี.....	22
3.2.1 การทดลองการกราฟท์มอนอเมอร์ลงบนเส้นไหมโดยการใช้ ระบบปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นขั้นเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาพอลิ เมอไรเซชัน.....	23
3.2.2 การทดลองการกราฟท์มอนอเมอร์ลงบนเส้นไหมโดยการใช้ คลื่นไมโครเวฟเป็นตัวช่วยให้ความร้อนสำหรับปฏิกิริยา.....	24
3.2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติของเส้นไหมภายหลัง การตัดแปรทางเคมี.....	24

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.3.1 การหาค่าตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการเกิดกราฟท์ โคพอลิเมอร์.....	24
3.2.3.2 การวิเคราะห์โดยเครื่องมือ.....	24
3.2.3.3 การศึกษาสมบัติของเส้นใย.....	25
3.3 ผลและการอภิปรายผลการดัดแปรเส้นไหมโดยกรรมวิธีทางเคมี.....	25
3.3.1 การหาค่าตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการเกิดกราฟท์โคพอลิเมอร์.....	25
3.3.2 การวิเคราะห์โดยเครื่องมือ.....	27
3.3.2.1 FTIR.....	27
3.3.2.2 XRD.....	30
3.3.2.3 Thermal properties.....	32
3.3.2.4 SEM.....	37
3.3.3 การศึกษาสมบัติของเส้นใย.....	38
บทที่ 4 บทสรุป	
สรุปผลการวิจัย	39
บรรณานุกรม	40
ภาคผนวก	42
ประวัติผู้วิจัย	45

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดงรายละเอียดในการจำลองเชิงโมเลกุลของเส้นไหมในระบบอสัณฐาน.....	19
ตารางที่ 3.2 แสดงรายละเอียดในการจำลองเชิงโมเลกุลของเส้นไหมในระบบฟิล์มบาง.....	19
ตารางที่ 3.3 แสดง The cohesive energy and solubility.....	22
ตารางที่ 3.4 แสดง The contribution of the potential energy to the surface energy.....	22
ตารางที่ 3.5 แสดงเงื่อนไขในการทดลองกราฟที่โคพอลิเมอร์ไซแซน.....	23
ตารางที่ 3.6 แสดงอุณหภูมิที่ร้อยละ weight loss ต่างๆ ของเส้นไหม เส้นไหมที่กราฟที่ด้วย มอนอเมอร์ของการกราฟที่ด้วยระบบปฏิกิริยารีดอกซ์.....	35
ตารางที่ 3.7 แสดงอุณหภูมิที่ร้อยละ weight loss ต่างๆ ของเส้นไหม เส้นไหมที่กราฟที่ด้วย มอนอเมอร์ของการกราฟที่ด้วยระบบที่ให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ.....	36



สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของโคพอลิเมอร์ชนิด A-graft-B.....	10
รูปที่ 2.2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบกราฟท์ผ่านตัวกลางแบบ อนุโมลอิสระ.....	10
รูปที่ 2.3 แสดงการเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้ความร้อนเป็นตัวกระตุ้น.....	12
รูปที่ 2.4 แสดงการเกิดตัวเริ่มชนิดเอโซผ่านกระบวนการให้ความร้อนหรือแสง.....	13
รูปที่ 2.5 แสดงตัวอย่างปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นขั้นเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน แบบที่ 1.	13
รูปที่ 2.6 แสดงตัวอย่างปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นขั้นเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน แบบที่ 2.	13
รูปที่ 2.7 แสดงตัวอย่างปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นขั้นเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน แบบที่ 3.	14
รูปที่ 3.1 แสดง Energy map สำหรับหน่วยย่อย (a) Ala และ (b) Gly ซึ่งแสดง พลังงานในหน่วยของ kcal/mol.....	18
รูปที่ 3.2 แสดงการกระจายของมุม (a) ϕ และ (b) ψ จากการจำลองโมเลกุล (MD simulations) ในระบบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 298 องศาเคลวิน.....	20
รูปที่ 3.3 แสดงการกระจายของมุม (a) ϕ และ (b) ψ จากการจำลองโมเลกุล (MD simulations) ในระบบฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 298 องศาเคลวิน.....	21
รูปที่ 3.4 แสดงค่า weight gain ของเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกันสำหรับ (a) ระบบปฏิกิริยารีดอกซ์ และ (b) ระบบให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ.....	26
รูปที่ 3.5 แสดงค่าประสิทธิภาพการกราฟท์ของเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิด ต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกันสำหรับ (a) ระบบปฏิกิริยารีดอกซ์ (b) ระบบให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ.....	27
รูปที่ 3.6 แสดง ATR-FTIR spectrum ของมอนอเมอร์ที่ใช้ในกระบวนการกราฟท์.....	28
รูปที่ 3.7 แสดง ATR-FTIR spectrum ของเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกันสำหรับ (a) ระบบปฏิกิริยารีดอกซ์ (b) ระบบให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ.....	29
รูปที่ 3.8 แสดง ATR-FTIR spectrum ของเส้นไหมที่แช่ในสารละลายเริ่มต้นโดยไม่มีกร ให้ความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา.....	30

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 3.9 แสดง XRD pattern ของเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกันสำหรับ (a) ระบบปฏิกิริยารีดอกซ์ (b) ระบบให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ.....	31
รูปที่ 3.10 แสดง DSC thermograms ของเส้นไหมที่ยังไม่ได้กราฟท์ (Raw silk and Degummed silk).....	32
รูปที่ 3.11 แสดง DSC thermograms ของเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกันสำหรับ (a) ระบบปฏิกิริยารีดอกซ์ (b) ระบบให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ.....	33
รูปที่ 3.12 แสดง thermogravimetric curve ของเส้นไหมที่ยังไม่ได้กราฟท์ (Raw silk fiber and Degummed silk fiber).....	34
รูปที่ 3.13 แสดง thermogravimetric curve ของเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกัน สำหรับระบบปฏิกิริยารีดอกซ์.....	35
รูปที่ 3.14 แสดง thermogravimetric curve ของเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกัน สำหรับระบบให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ.....	36
รูปที่ 3.15 แสดง SEM Photographs ของเส้นไหมที่ยังไม่ได้กราฟท์ (Raw silk fiber and Degummed silk fiber).....	37
รูปที่ 3.16 แสดง SEM Photographs ของเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกันด้วยระบบปฏิกิริยารีดอกซ์.....	37
รูปที่ 3.17 แสดง (a) ค่าการดูดซับน้ำของเส้นไหม และ (b) แนวโน้มการดูดซึมน้ำของเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกันสำหรับระบบปฏิกิริยารีดอกซ์.....	38

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

การปลูกหม่อนเลี้ยงไหมในประเทศไทยมีมาเป็นเวลาช้านาน แต่เริ่มมีการพัฒนาอย่างจริงจังในรัชสมัยของพระบาทสมเด็จพระจุลจอมเกล้าเจ้าอยู่หัว รัชกาลที่ 5 ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2445 โดยรัฐบาลไทยได้ว่าจ้างผู้เชี่ยวชาญจากประเทศญี่ปุ่นมาให้คำปรึกษาด้านการเลี้ยงไหมและได้มีการจัดตั้งกองช่างไหมขึ้นในกระทรวงเกษตรราชการใน พ.ศ. 2446 ต่อมา ได้เริ่มมีการวิจัยและพัฒนาการปลูกหม่อนเลี้ยงไหมขึ้น จึงนับว่าเป็นรากฐานของงานวิจัยและพัฒนาอย่างแท้จริง โดยเฉพาะด้านการผลิตหม่อนไหม การผลิตไหมใหม่ การป้องกันกำจัดโรคและแมลงศัตรูหม่อนไหม รวมทั้งการสาวไหม ซึ่งก่อประโยชน์ต่อการพัฒนาหม่อนไหมของประเทศเป็นอย่างมาก จนทำให้ประเทศไทยสามารถผลิตไหมเส้นยืนทดแทนการนำเข้าบางส่วนได้สำเร็จ ในปีพ.ศ.2519 สมเด็จพระนางเจ้าสิริกิติ์ พระบรมราชินีนาถทรงพระกรุณาโปรดเกล้าฯ ให้ตั้งมูลนิธิส่งเสริมศิลปาชีพพิเศษขึ้น เพื่อสร้างอาชีพและเพิ่มรายได้ให้กับราษฎรในท้องถิ่นที่ห่างไกล การปลูกหม่อนเลี้ยงไหมนับเป็นหนึ่งในหลายอาชีพที่พระองค์ทรงฟื้นฟูอุปถัมภ์และส่งเสริมจนมั่นคง อีกทั้งยังเป็นการอนุรักษ์ศิลปวัฒนธรรมอันล้ำค่าให้คงอยู่คู่บ้านเมืองสืบไป และทำให้การปลูกหม่อนเลี้ยงไหมในปัจจุบันสามารถพัฒนาเป็นอาชีพที่สร้างรายได้ให้กับเกษตรกรอย่างสม่ำเสมอตลอดทั้งปี โดยมีการดำเนินงานในหลายรูปแบบ ทั้งการเลี้ยงไหมแบบหัตถกรรม ที่อาศัยความรู้ผสมผสานกับภูมิปัญญาท้องถิ่นหรือการนำเทคนิควิชาการเข้ามาใช้ในการปลูกหม่อนเลี้ยงไหม และการเลี้ยงไหมแบบอุตสาหกรรม นอกจากนี้ ยังมีงานวิจัยและพัฒนาด้านการแปรรูปผลิตภัณฑ์หม่อนไหม เช่น ชาใบหม่อน ไวน์หม่อน ผงไหม และแผ่นใยไหม เป็นต้น ซึ่งสามารถพัฒนาเป็นสินค้าเพื่อการส่งออกในอนาคต

ปัจจุบัน โลกได้ก้าวเข้าสู่ระบบการค้าเสรีภายใต้เงื่อนไขขององค์การการค้าโลก (WTO) ทำให้ไทยต้องยกเลิกมาตรการกีดกันการนำเข้าเส้นไหมจากต่างประเทศด้วยการลดภาษีการนำเข้าเส้นไหมและยกเลิกระบบสัดส่วน และภายใต้เขตการค้าเสรีอาเซียน (AFTA) ไทยต้องเปิดให้มีการนำเข้าสินค้าไหมในอัตราภาษีร้อยละ 0 ในปี พ.ศ. 2553 นอกจากนี้ ไทยยังได้ดำเนินการทำข้อตกลงทางการค้าแบบทวิภาคีกับหลาย ๆ ประเทศ เหตุผลเหล่านี้ทำให้ไทยต้องปรับเปลี่ยนแนวทางการพัฒนาหม่อนไหมเพื่อสร้างความเข้มแข็งแก่ภาคการเกษตรและอุตสาหกรรมให้สามารถยืนหยัดและแข่งขันกับระบบการค้าเสรีได้ ในปัจจุบัน ประเทศไทยสามารถผลิตเส้นไหมดิบได้เป็นอันดับ 5 ของโลก (1,510 ตัน ในปี พ.ศ. 2545) ซึ่งคิดเป็นร้อยละได้เพียง 1 ของผลผลิตโลก (132,434 ตัน) หรือร้อยละ 2 ของประเทศจีนซึ่งเป็นผู้ผลิตรายใหญ่ซึ่งมีผลผลิตจำนวน 94,201 ตัน ตามด้วยอินเดีย 15,000 ตัน เวียดนาม 12,124 ตัน เติร์กเมนิสถาน 4,500 ตัน ตามลำดับ สำหรับประเทศไทยนั้น การปลูกหม่อนเลี้ยงไหมยัง

มุ่งเน้นอยู่ที่อุตสาหกรรมสิ่งทอ ไม่ว่าจะเป็นระดับครัวเรือนหรือระดับอุตสาหกรรมขนาดเล็กและขนาดใหญ่ เกษตรกรจะผลิตรังไหมหรือสาวเป็นเส้นไหมขายให้กับโรงสาวไหมหรือพ่อค้าคนกลางเพื่อนำไปขายให้กับโรงงานทอผ้าต่อไป แม้ว่าจะมีการศึกษาและพัฒนาการใช้ประโยชน์จากส่วนต่างๆ ของต้นหม่อนหรือหนอนไหมรังไหม ดักแด้ไหม เส้นไหมอยู่บ้าง แต่ก็อยู่ในวงจำกัดและอยู่ในระยะเริ่มต้น การดำเนินงานศึกษา ค้นคว้า วิจัยและพัฒนาประโยชน์จากหม่อนและไหมนั้นจำเป็นต้องใช้นักวิทยาศาสตร์หลายสาขาวิชาทำงานไปพร้อมๆ กันเพื่อทราบข้อมูลและพัฒนาไปได้อย่างรวดเร็ว เช่นเดียวกับต่างประเทศโดยเฉพาะประเทศญี่ปุ่นที่มุ่งเน้นการวิจัยและพัฒนาหม่อนและไหมเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านอื่นๆ ให้มากขึ้น เช่น ด้านการแพทย์ ด้านเสริมความงาม ฯลฯ เพื่อเพิ่มคุณค่าของหม่อนและไหมให้สูงขึ้น

ไหมเป็นสิ่งทอที่ล้ำค่ามากกว่าสิ่งทออื่น ๆ จนได้รับสมญานามว่า “ราชินีแห่งเส้นใย” แม้ไหมจะมีชื่อเสียงด้วยความเป็นเส้นใยที่ได้จากสัตว์ เช่น ยืดหยุ่นได้น้อย ยับง่าย ซักยาก การเกิดเป็นสีเหลืองเมื่อถูกแสงเป็นเวลานาน การกัดกร่อนเมื่อซักล้าง ถูกสารเคมีหรือสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรดหรือด่างชื่อเสียงเหล่านี้ อาจกำจัดหรือทำให้ลดน้อยลงได้ในกระบวนการผลิต ซึ่งโครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อแก้ไขข้อด้อยดังกล่าว โดยจะเน้นการพัฒนาสมบัติการใช้งานเส้นใยไหมธรรมชาติโดยวิธีการดัดแปรทางเคมีซึ่งจะเลือกใช้วิธีทำปฏิกิริยากับหมู่อนอเมอร์บางชนิดเพื่อให้เกิดโครงสร้างเชื่อมต่อหรือการกราฟท์ด้วยพันธะเคมีกับโมเลกุลของไหมซึ่งโครงการวิจัยนี้จะเน้นหมู่อนอเมอร์ในกลุ่ม Acrylate เนื่องจากมีลักษณะจำเพาะ ดังนี้

1. มีสมบัติทางเคมีแบบไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) เพื่อทำให้เส้นใยไหมลดการเปียกน้ำ
2. มีจุดหลอมเหลวสูงเพื่อทำให้เส้นใยไหมทนความร้อนได้มากขึ้น
3. มีความเสถียรต่อสารเคมีหรือกรด-เบสเพื่อทำให้เส้นใยไหมทนต่อการกัดกร่อนและการซักล้าง
4. ช่วยต้านดูดกลืนแสงในช่วง UV-Vis เพื่อทำให้ไหมลดการเกิดเป็นสีเหลืองเมื่อต้องตากแดดเป็นเวลานาน
5. ไม่มีพิษเพื่อทำให้เส้นใยไหมที่ดัดแปรไม่เป็นอันตรายต่อผู้ใช้และสิ่งแวดล้อม

นอกจากการวิจัยด้วยวิธีการทดลองดังกล่าวข้างต้นแล้ว โครงการวิจัยนี้ยังมีความสนใจในการประยุกต์เทคนิคการจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์มาใช้ในการอภิปรายผลการทดลองและช่วยในการออกแบบโครงสร้างที่เหมาะสมต่อการกราฟท์พอลิเมอร์ลงบนไหมอีกด้วย การศึกษาวัสดุพอลิเมอร์โดยวิธีจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์นั้นได้มีการพัฒนามาเป็นลำดับในช่วงเวลาไม่กี่

สิบปีที่ผ่านมาในต่างประเทศ วิธีดังกล่าวจัดได้ว่าเป็นเทคโนโลยีขั้นสูงที่จะมีความสำคัญอย่างมากในอนาคตสำหรับการออกแบบวัสดุพอลิเมอร์ชนิดใหม่ที่มีสมบัติต่างๆ ตามต้องการ ก่อนที่จะมีการสังเคราะห์ขึ้นภายหลังตามหลักการของ Computer-Aided Material Design (CAMD) เพื่อเป็นการลดค่าใช้จ่ายและเวลาที่ใช้ในขั้นตอนทดลอง

1.2 วัตถุประสงค์ในการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาปัจจัยทางเคมีเชิงฟิสิกส์และเพิ่มสมบัติการใช้งานของเส้นใยไหมธรรมชาติโดยวิธีการดัดแปรทางเคมี เช่น การทนความร้อน การดูดซับความชื้น การทนต่อการกัดกร่อนของสารเคมีและแสง เป็นต้น

1.2.2 เพื่อพัฒนากระบวนการทางเคมีที่เหมาะสมในการดัดแปรเส้นใยไหมและใช้เป็นแนวทางในการเพิ่มสมบัติการใช้งานของเส้นใยไหมภายในประเทศ

1.2.3 เพื่อใช้วิธีทางทฤษฎีและการจำลองแบบระดับ โมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์ในการเพิ่มความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติของเส้นใยไหมที่ผ่านกระบวนการกราฟท์โคพอลิเมอร์

1.3 ขอบเขตการวิจัย

แผนงานวิจัยส่วนนี้จะแบ่งออกเป็น 3 หัวข้อย่อย คือ (1) การศึกษาโดยใช้วิธีการจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์ (2) การเตรียมตัวอย่างโดยกระบวนการทางเคมี (3) การทดลองเพื่อวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติของไหมดัดแปร

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1.4.1 แก้ปัญหาในการดำเนินงานของหน่วยงานที่ทำการวิจัย

มีการผลิตนักวิจัยที่มีความเชี่ยวชาญด้านเคมีของไหมและเคมีพอลิเมอร์

1.4.2 เป็นองค์ความรู้ในการวิจัยต่อไป

มีผลงานวิจัยเผยแพร่ทั้งในระดับประเทศและระดับนานาชาติ

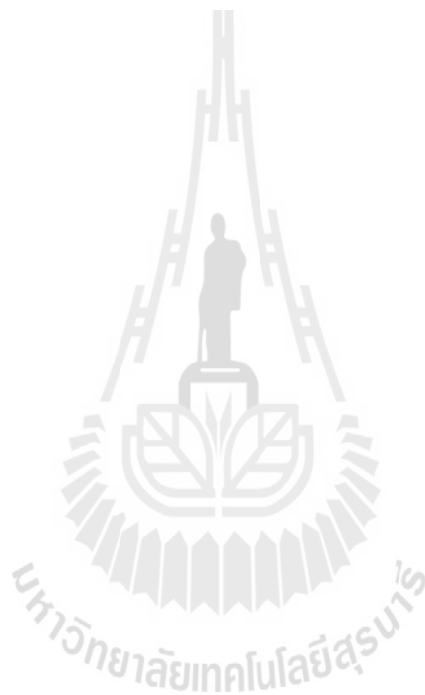
1.4.3 เป็นประโยชน์ต่อประชากรกลุ่มเป้าหมาย

องค์ความรู้และนวัตกรรมที่ได้จากโครงการวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์ต่อประชาชนในพื้นที่จังหวัดนครราชสีมาและใกล้เคียงที่ประกอบอาชีพเกี่ยวกับอุตสาหกรรมไหมในระดับครัวเรือนและระดับโรงงาน

1.4.4 ประยุกต์วิธีทางทฤษฎีและการจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์ซึ่งเป็นเทคนิคการวิจัยขั้นสูงมาใช้ศึกษาเส้นใยไหมและกราฟท์โคพอลิเมอร์ระดับโมเลกุลเพื่อช่วยเพิ่มความเข้าใจให้มากขึ้นจากข้อจำกัดของวิธีทดลอง

1.4.5 หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

1. สถาบันหม่อนไหมแห่งชาติเฉลิมพระเกียรติ กระทรวงเกษตรและสหกรณ์
2. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, ศูนย์วิจัยหม่อนและไหม จังหวัดนครราชสีมา
3. กลุ่มเกษตรกรและอุตสาหกรรมทอผ้าไหม จังหวัดนครราชสีมา และจังหวัดใกล้เคียง



บทที่ 2

การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

2.1 การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของไหมเลกุลไหม

เส้นใยไหมธรรมชาติเกิดขึ้นจากหนอนไหมมีชื่อวิทยาศาสตร์ว่า *Bombyx mori* อยู่ในวงศ์ *Bombycidae* ไหมเป็นแมลงที่มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างแบบสมบูรณ์แบ่งออกเป็น 4 ระยะ ได้แก่ ไข่ ตัวหนอน ดักแด้ และผีเสื้อ มีเพียงระยะตัวหนอนเท่านั้นที่กินอาหารซึ่งจะนำสารชนิดต่าง ๆ จากใบหม่อนไปสร้างความเจริญเติบโตโดยผ่านการย่อยและดูดซึมเป็นปริมาณ 1 ใน 3 ของสารอาหารทั้งหมด ครึ่งหนึ่งของโปรตีนที่ดูดซึมจากใบหม่อนจะถูกนำไปใช้ผลิตสารไหม เมื่อถึงวัย 5 วันแรก ต่อมาไหมจะหนักเพียง 6.36% ของน้ำหนักตัว เมื่อไหมสุกก่อนเข้าทำรัง ต่อมาไหมจะหนักถึง 41.97% ดังนั้นในช่วงปลายวัยที่ 5 สารอาหารเกือบทั้งหมดโดยเฉพาะโปรตีนจะถูกเปลี่ยนไปเป็นสารที่ใช้ชักใยทำรังหรือเส้นไหมนั่นเอง โดยทั่วไป เส้นใยไหมจะมีองค์ประกอบจากโปรตีน 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นเส้นใยไหมเรียกว่าไฟโบรอิน ซึ่งมีอยู่ประมาณ 62.5 – 67.0% และกาวไหม เรียกว่า เซรีซิน ซึ่งมีอยู่ประมาณ 23 – 27.5% นอกจากนั้นคือส่วนประกอบอย่างอื่น ได้แก่ ไขมัน น้ำมัน แร่ธาตุต่าง ๆ สีที่ปรากฏตามธรรมชาติและน้ำ เป็นต้น

ไฟโบรอินจากเส้นใยไหมจัดเป็น โปรตีนกลุ่มหนึ่งที่เกิดขึ้นจากกรดอะมิโน 17 ตัวมาต่อกันเป็นสายโซ่ โดยกลุ่มหลักจะเป็นกรดอะมิโนที่ไม่มีซัลเฟอร์ เช่น ไกลซีน อะลานีน และเซรีน เป็นต้น โดยจะปรากฏเป็น 2 โครงสร้างหลัก ได้แก่ โครงสร้างแบบ random coil และ β -sheet การเปลี่ยนโครงสร้างจากแบบหนึ่งไปสู่อีกแบบหนึ่งสามารถกระทำได้โดย เช่น การให้ความร้อน การยืด หรือการจุ่มลงในตัวทำละลายมีซัลเฟอร์ เป็นต้น การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้นั้นทำให้ไหมเป็นวัสดุที่ใช้เชิงชีวภาพได้ดี เนื่องจากโครงสร้างแบบ β -sheet จะมีลักษณะด้านน้ำและมีสมบัติเชิงกลดี เมื่อเตรียมในรูปของฟิล์มบางยังพบด้วยว่าแก๊สออกซิเจนสามารถแพร่ผ่านได้ในสภาพเปียกซึ่งสมบัติดังกล่าวมีความเหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นแผ่นปิดแผลและผิวหนังเทียม นอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้เป็นไหมเย็บแผลหรืออุปกรณ์เชิงชีวภาพที่มีสมบัติการควบคุมการปล่อยยา

ไหมธรรมชาติเป็นเส้นใยที่เหมาะสมต่อการนำมาทอเป็นเครื่องนุ่งห่มตั้งแต่สมัยโบราณเป็นเวลากว่า 5000 ปีมาแล้ว เนื่องจากมีลักษณะจำเพาะที่โดดเด่น เช่น มีสมบัติเชิงกลที่แข็งแรงและความคงทนของผืนผ้า อย่างไรก็ตามไหมยังคงมีสมบัติบางประการที่อาจเป็นจุดด้อยอยู่บ้างเช่น เกิดการกัดกร่อนเมื่อซักล้าง ถูกสารเคมีหรือสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรดหรือด่าง การเกิดเป็นสีเหลืองเมื่อสัมผัสกับแสงเป็นเวลานาน ๆ ปัญหาในเรื่องของการคืนตัวยากเมื่อผ้าไหมเกิดรอยยับ การต้านคราบสกปรกจากดิน การเพิ่มความสามารถของผ้าไหมในการติดสียอมให้ดีขึ้นและการทำให้ไหมทนต่อความร้อนมากขึ้น เป็นต้น ปัญหาเหล่านี้สามารถแก้ไขได้โดยการดัดแปรทางเคมีหรือการใช้เทคนิคกราฟท์โค

พอลิเมอร์กับโพลิเมอร์ระดับโมเลกุลซึ่งเป็นวิธีที่น่าสนใจและมีประสิทธิภาพในการแก้ปัญหาที่มักเกิดขึ้นจากการนำโพลิเมอร์ไปใช้ประโยชน์ การทำโคพอลิเมอร์แบบกราฟท์นั้นเป็นเทคนิคทางเคมีหนึ่งที่ช่วยเพิ่มสมบัติหรือทำให้มีสมบัติใหม่สำหรับวัสดุพอลิเมอร์ โดยทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างถาวร เนื่องจากมีการสร้างพันธะเคมีระหว่างมอนอเมอร์กับหมู่เคมีเดิมของโพลิเมอร์ซึ่งจะมีข้อดีว่าการปรับสมบัติเชิงพื้นผิวของเส้นใยโพลิเมอร์ โดยการเชื่อมหรือเคลือบธรรมดาเพราะกระบวนการดังกล่าวจะเกี่ยวข้องกับการจับยึดด้วยแรงกายภาพที่ไม่แข็งแรงนักเมื่อเทียบกับการเกิดพันธะเคมีทำให้สารเติมแต่งหลุดลอกได้เมื่อเวลาผ่านไป

การคัดแปรทางเคมีของเส้นใยโพลิเมอร์ด้วยกราฟท์โคพอลิเมอร์ทำได้โดยการนำโพลิเมอร์บางชนิด เช่น หมู่เคมีจำพวก epoxides, glycol diglycidyl ether, aliphatic, aromatic dibasic acid anhydrides และ acrylate เป็นต้น มาทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันลงบนโมเลกุลโพลิเมอร์ คุณภาพของวัสดุที่ผ่านการคัดแปรทางเคมีโดยการกราฟท์โคพอลิเมอร์จะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น วิธีการที่ใช้ ชนิดของหมู่มอนอเมอร์ และปริมาณการเกิดกราฟท์ เป็นต้น ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในกระบวนการกราฟท์อาจทำได้โดยใช้ตัวเริ่มแบบอนุมูลอิสระ การใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ หรือการใช้ปฏิกิริยาเคมีทางแสงทั้งแบบมีตัวเร่งและแบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ในส่วนของตัวเริ่มแบบอนุมูลอิสระหรือการใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นพบว่าสามารถกระทำได้โดยใช้ตัวเริ่มหลายชนิด เช่น ceric ammonium nitrate (CAN), Cr(VI), ferrous-peroxy disulphate, KMnO_4 -oxalic acid เมื่อเปรียบเทียบกับหลายวิธีที่ได้มีการศึกษาในอดีตแล้วคาดว่า การใช้ตัวเริ่มแบบอนุมูลอิสระในขั้นตอนแรกตามด้วยการใช้ปฏิกิริยาเคมีทางแสงนั้นน่าจะมีความเหมาะสมมากเนื่องจากมีจุดเด่นคือสามารถกระทำได้ที่อุณหภูมิห้องและไม่ต้องใช้เครื่องมือที่ซับซ้อนนัก นอกจากนี้ในขั้นตอนหลังยังสามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายโดยการปรับค่าความเข้มข้นและความยาวคลื่นแสงอีกด้วย

สำหรับการใช้เทคนิคการจำลองแบบโมเลกุลพอลิเมอร์นั้นได้เริ่มต้นมาในช่วงไม่กี่สิบปีที่ผ่านมา ปัญหาหลักของงานวิจัยระบบพอลิเมอร์คือการเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่และมีจำนวนองศาความอิสระสูง การคำนวณระบบใหญ่ด้วยคอมพิวเตอร์ยังคงกระทำได้ยากในปัจจุบัน ในช่วงทศวรรษ 1960 Flory ได้พัฒนาทฤษฎีไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างจากหลักการของกลศาสตร์สถิติในการนำมาใช้ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของโมเลกุลพอลิเมอร์โดยใช้แนวคิดที่ว่าพอลิเมอร์มีโครงสร้างคล้ายกับสายโซ่ที่เชื่อมต่อกันด้วยหมู่มอนอเมอร์ที่มีลักษณะเหมือนกันซึ่งสามารถแทนได้ด้วยแบบจำลองคณิตศาสตร์ในลักษณะที่คล้ายกับโซ่มาร์คอฟอันดับหนึ่งหรือกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือสามารถเทียบเคียงการเกิดโครงสร้างแบบต่างๆ ได้โดยใช้แนวคิดของสถิติเพื่อหาค่าเฉลี่ยแบบถ่วงน้ำหนักของสมบัติเชิงโครงสร้างที่สนใจ ค่าถ่วงน้ำหนักเชิงสถิตินี้จะเกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาอันไกลหรือแทนด้วย $\exp(-\Delta E/kT)$ เมื่อ ΔE คือ ผลต่างของพลังงานบางโครงสร้างที่สนใจเทียบกับ โครงสร้างที่เสถียรที่สุดซึ่งอาจคำนวณได้จากการใช้วิธีเคมีควอนตัมหรือโมเลกูลาร์เมคานิกส์ขึ้นอยู่กับขนาดของระบบและความละเอียดในการ

คำนวณ และ kT คือผลคูณของค่าคงที่โบลซ์มันน์กับอุณหภูมิ เมื่อได้ข้อมูลของค่าถ่วงน้ำหนักทางสถิติแล้วจึงนำมาหาค่าเฉลี่ยของสมบัติเชิงโครงสร้างที่สนใจได้โดยใช้รูปแบบการคำนวณจากคณิตศาสตร์แมทริกซ์ตามหลักการที่พัฒนามาโดย Flory

การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของ Acrylate polymer เช่น PMMA (polymethyl methacrylate) ได้เริ่มต้นขึ้นในช่วงสองทศวรรษที่ผ่านมา โดยใช้แบบจำลองไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างซึ่ง PMMA จัดเป็นพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ต่ออยู่กับหน่วยมอนอเมอร์ คือ COOCH_3 และ CH_3 ทำให้มีแรงผลักระหว่างหมู่มอนอเมอร์และเปิดมุมพันธะออกเป็น 124° แบบจำลองไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างที่ได้เสนอมาในอดีตแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มตามจำนวนของโครงสร้างเสถียรที่เป็นไปได้จำนวน 3 หรือ 6 ไอโซเมอร์ขึ้นอยู่กับความละเอียดของการคำนวณ ในแบบแรกจะแทนได้โดยชุดแมทริกซ์ของค่าถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติที่ไอโซเมอร์ (t, g, \bar{g}) ได้ดังนี้

สำหรับพันธะ $\text{C}-\text{C}^\alpha$

$$U_p = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & \psi \\ 1 & \psi & 0 \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

และ $\text{C}^\beta-\text{C}$ ในโครงสร้างแบบ *meso* และ *racemo*

$$U_m = \begin{bmatrix} 1 & \alpha & \beta\rho \\ \alpha & \alpha^2/\beta & \alpha\rho \\ \beta\rho & \alpha\rho & \rho^2 \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

$$U_m = \begin{bmatrix} \beta & \alpha & \rho \\ \alpha & \alpha^2/\beta & \alpha\rho \\ \rho & \alpha\rho & \beta\rho^2 \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

จากการเทียบข้อมูลกับการทดลองทำให้ได้ค่าประมาณของพลังงานต่างๆ คือ $E_\alpha \approx 4, E_\beta \approx 4, E_\rho \approx 4 \text{ kJ/mol}$ ส่วนแบบจำลองที่มี 6 ไอโซเมอร์จะแทนได้ด้วยชุดแมทริกซ์ของค่าถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติขนาด 6×6 ซึ่งแบบจำลองนี้เกิดจากการคำนวณโดยใช้เทคนิคโมเลกุลาร์เมคานิกส์ เมื่อเปรียบเทียบกันแล้วพบว่าสมบัติเชิงโครงสร้างระดับโมเลกุล เช่น ขนาดของโมเลกุลนั้นไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญแต่ความแตกต่างจะมีมากขึ้นหากพิจารณาสมบัติที่เล็กกว่าระดับโมเลกุล เช่น การหาฟังก์ชันการกระจายของนิวตรอนและรังสีเอ็กซ์ที่มุมปานกลาง โดยเหตุผลนี้การสร้างแบบจำลองไอโซเมอร์ของ PMMA ให้มีความถูกต้องมากขึ้นจึงเป็นหัวข้อหนึ่งของงานวิจัยนี้

โดยจะใช้การคำนวณในระดับที่ละเอียดขึ้น เช่น การใช้สนามแรง (force field) ที่มีความละเอียดมากขึ้น โดยใช้เทคนิคโมเลกุลาร์เมคานิกส์และการใช้เทคนิคเคมีควอนตัมในการคำนวณระดับละเอียด จากนั้นจะนำแบบจำลองที่ได้ไปศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของ PMMA เมื่อถูกกราฟที่อยู่บนโมเลกุลของใหม่ว่าจะมีผลอย่างไรต่อสมบัติเชิงพื้นผิวของเส้นใย

การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของโมเลกุลใหม่ โดยใช้แบบจำลองไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างนั้นก็ใช้เทคนิคที่คล้ายคลึงกัน โดยจะต้องอาศัยการคำนวณของพลังงานของโครงสร้างต่างๆของหมู่อะมิโน เพื่อหาค่าถ่วงน้ำหนักทางสถิติแต่จะมีรายละเอียดแตกต่างกัน โดยในระบบพอลิเปปไทด์จะต้องมีการคำนวณหาเมทริกซ์การแปลงเฉลี่ย (average transformation matrix) ของลักษณะเชิงเรขาคณิตของโมเลกุลพอลิเปปไทด์ ตามสมการ

$$\langle T_{2,\phi}, T_{1,\psi} \rangle = \frac{\sum_{j=1}^{2\pi/\Delta\phi} \sum_{i=1}^{2\pi/\Delta\psi} T_{2,j\Delta\phi} T_{1,i\Delta\psi} \exp[-E(\phi_i, \psi_i)/kT]}{\sum_{j=1}^{2\pi/\Delta\phi} \sum_{i=1}^{2\pi/\Delta\psi} \exp[-E(\phi_i, \psi_i)/kT]} \quad (2.4)$$

เมื่อ

$$T_{1,\psi} = \begin{bmatrix} \cos\eta & \sin\eta & 0 \\ -\sin\eta \cos\psi_i & -\cos\eta \cos\psi_i & \sin\psi_i \\ -\sin\eta \sin\psi_i & -\cos\eta \sin\psi_i & -\cos\psi_i \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

และ

$$T_{2,\phi} = \begin{bmatrix} \cos\theta^\alpha & \sin\theta^\alpha & 0 \\ -\sin\theta^\alpha \cos\phi_i & -\cos\theta^\alpha \cos\phi_i & \sin\phi_i \\ -\sin\theta^\alpha \sin\phi_i & -\cos\theta^\alpha \sin\phi_i & -\cos\phi_i \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

สำหรับไกลซีนและอะลานีนนั้นจะเป็นหมู่อะมิโนหลักที่มีอยู่เป็นจำนวนมากในโมเลกุลใหม่ โดยมีหน่วยย่อยเป็น $-\text{NH}-\text{C}^\alpha\text{HR}-\text{CO}-$ ซึ่งแตกต่างตามหมู่ R (H, CH_3) ตามลำดับ เมทริกซ์การแปลงเฉลี่ยจากการคำนวณ โดยใช้เทคนิคโมเลกุลาร์เมคานิกส์อย่างหยาบในช่วงทศวรรษ 1960 มีค่าเป็น

$$\langle T_i \rangle_{Gly} = \begin{bmatrix} 0.36 & -0.077 & 0 \\ -0.092 & -0.37 & 0 \\ 0 & 0 & -0.12 \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

$$\langle T_i \rangle_{L-Ala} = \begin{bmatrix} 0.51 & 0.20 & 0.59 \\ -0.046 & -0.61 & 0.21 \\ 0.65 & -0.23 & -0.30 \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

เนื่องจากการคำนวณในอดีตมีการใช้สนามแรงอย่างหยาบทำให้เมทริกซ์การแปลงเฉลี่ยข้างต้นอาจยังมีความไม่ถูกต้องอยู่บ้าง การสร้างแบบจำลองไอโซเมอร์ของหมู่อะมิโนที่เป็นองค์ประกอบของโพลีเมอร์ใหม่ให้ความถูกต้องมากขึ้นจึงเป็นหัวข้อหนึ่งของงานวิจัยนี้ โดยจะใช้สนามแรงของเทคนิคโมเลกุลาร์เมคานิกส์ที่มีความละเอียดมากขึ้น (ในกลุ่ม Amber) หลังจากได้แบบจำลองโมเลกุลของไกลซีน อะลานีน และเซรีนที่มีความถูกต้องมากขึ้นแล้วจะนำมาใช้เป็นข้อมูลขั้นต้นเพื่อจำลองโมเลกุลใหม่ โดยสร้างโคพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ทั้งสาม จากนั้นจะลองนำแบบจำลองโมเลกุลใหม่ที่ได้มาทำนายสมบัติทางเคมีเชิงฟิสิกส์โดยในเบื้องต้นจะเน้นการศึกษาสมบัติเชิงกล เช่น การศึกษาสมบัติการยืดหยุ่นของเส้นใยโพลีเมอร์ระดับโมเลกุลเมื่อมีอัตราส่วนและการจัดลำดับไกลซีน อะลานีน และเซรีนในรูปแบบต่างๆ เป็นต้น

2.2 การตัดแปรทางเคมีด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบกราฟท์

การพัฒนาวัสดุพอลิเมอร์ที่มีอยู่แล้วมาปรับให้มีการใช้ประโยชน์มากขึ้นนั้นมีความแนวทางที่แตกต่างกันหลายประการแต่อาจแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ ได้แก่ การนำมาผสมกันทางกายภาพ (blends) หรือ การปรับสมบัติโดยการเกิดพันธะเคมี (chemical modification) สำหรับเทคนิคการกราฟท์นั้นจัดอยู่ในกรณีหลังซึ่งกระทำได้โดยการเติมหมู่มอนอเมอร์ใหม่ให้เกิดเป็นหมู่กิ่ง (B) ที่เชื่อมด้วยพันธะโคเวเลนต์กับพอลิเมอร์หลัก (A) (การเรียกชื่อจะใช้สัญลักษณ์ A-graft-B หรือตัวย่อ A-g-B) ซึ่งจะมีโครงสร้างโมเลกุล ดังรูปที่ 2.1

ความยาวของหมู่กิ่งจะมีชื่อเรียกว่าองศาการกราฟท์ (degree of grafting หรือ grafting yield) ซึ่งหาได้จากการวัดน้ำหนักของที่เพิ่มขึ้นและเป็นตัวแปรหนึ่งในการกำหนดสมบัติของพอลิเมอร์ที่ผ่านขั้นตอนการกราฟท์แล้ว นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับชนิดของหมู่กิ่ง (B) และวิธีการทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันอีกด้วย

ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบกราฟท์จะเกิดขึ้นผ่านตัวกลางที่ว่องไวของโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งอาจเป็นอนุมูลอิสระหรือหมู่ที่มีประจุก็ได้โดยหมู่เคมีเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาซึ่งสามารถทำได้หลายลักษณะ เช่น plasma treatment, ultraviolet (uv) light radiation, decomposition of

การวิเคราะห์กลไกของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่เกิดผ่านตัวกลางแบบอนุมูลอิสระทำได้โดยใช้สมการจลนศาสตร์ที่แสดงอัตราเร็วของปฏิกิริยาของขั้นเริ่ม (R_i) และการจบ (R_t) ตามสมการ (2.9) และ (2.10)

$$R_i = 2fk_d[I] \quad (2.9)$$

$$R_t = 2k_t[\dot{M}] \quad (2.10)$$

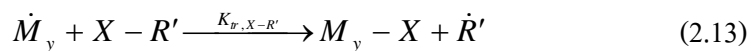
เมื่อ f คือ ประสิทธิภาพของตัวเริ่ม $k_t = k_{tc} + k_{td}$ และ \dot{M} คือ จำนวนมอโนเมอร์ที่ว่องไวเมื่อใช้เงื่อนไข steady-state หรือการกำหนดให้จำนวนอนุมูลอิสระมีค่าคงที่จะทำให้ R_i เท่ากับ R_t ทำให้กำจัดพจน์ความเข้มข้นของอนุมูลอิสระออกได้เป็นสมการแสดงอัตราเร็วในขั้นแผ่ขยาย ดังนี้

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

ความยาวโซ่จลน์ (v) หาได้จากค่าเฉลี่ยของจำนวนมอโนเมอร์ที่ถูกพอลิเมอไรซ์เทียบต่อหนึ่งหมู่ว่องไวซึ่งหาได้จากอัตราส่วนของอัตราเร็วของปฏิกิริยาในขั้นแผ่ขยายเทียบกับขั้นเริ่มหรือขั้นจบ ดังสมการ (2.12)

$$v = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} \quad (2.12)$$

โดยทั่วไปความยาวโซ่จลน์จะมีค่าเทียบเคียงได้กับองศาการเกิดพอลิเมอไรเซชันเมื่อกำหนดให้ขั้นจบเป็นแบบ disproportionation หรือมีค่าเป็น $2v$ หากขั้นจบเป็นแบบ coupling นอกจากนี้ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ยังสามารถปรับเปลี่ยนได้หากเกิดปฏิกิริยาถ่ายโอนสายโซ่ (chain transfer)



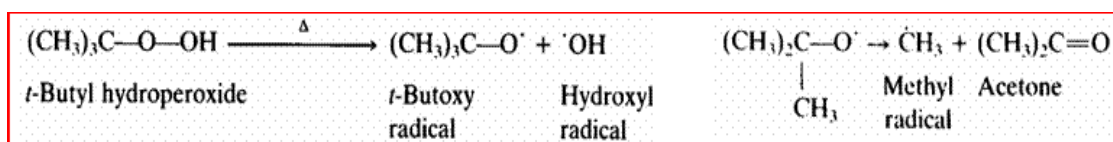
ซึ่งจะมีผลทำให้ความยาวของโซ่พอลิเมอร์หลักมีค่าลดลงตามลักษณะการถ่ายโอนสายโซ่ให้กับมอโนเมอร์ ตัวทำละลาย และตัวเริ่ม เป็นต้น ดังสมการ (2.14)

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{(R_t/2) + k_{tr,M}[\dot{M}][M] + k_{tr,S}[\dot{M}][S] + k_{tr,I}[\dot{M}][I]} \quad (2.14)$$

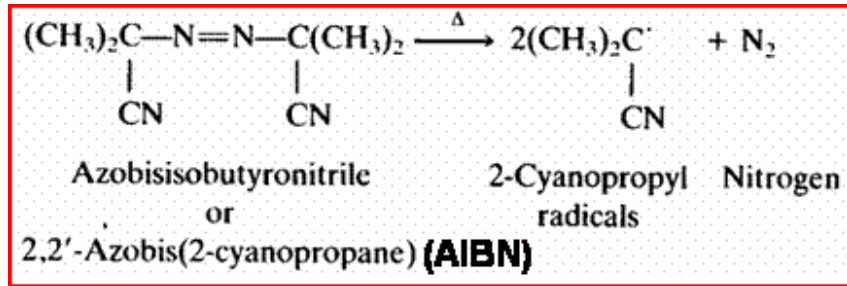
หรือการเขียนอยู่ในรูปของค่าคงที่ C ต่าง ๆ ตามสมการของมาโย (Mayo) ดังนี้

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{k_t R_p^2}{k_p^2 f k_d [M]^3} \quad (2.15)$$

ในส่วนของการพอลิเมอไรเซชันแบบกราฟที่นั่นก็สามารถใช้หลักการที่คล้ายคลึงกัน โดยจะต้องมีขั้นตอนการทำให้พอลิเมอร์หลักเกิดเป็นหมู่ว่องไวเพื่อเป็นขั้นเริ่มในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเพื่อให้มอนอเมอร์เกิดการเชื่อมต่อด้วยพันธะโคเวเลนต์เป็นสายโซ่เข้ากับพอลิเมอร์หลักซึ่งจะทำให้ได้พอลิเมอร์ใหม่ที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างถาวรโดยมีสมบัติขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์เริ่มต้นทั้งสอง สำหรับในโครงการนี้จะเน้นการพัฒนากระบวนการที่เหมาะสมสำหรับการพอลิเมอไรเซชันแบบกราฟที่ผ่านกลไกแบบอนุมูลอิสระและศึกษาลักษณะของพอลิเมอร์ที่ได้โดยแบ่งออกเป็น 3 แนวทาง คือ (1) ระบบที่ใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นขั้นเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (2) ระบบที่ใช้คลื่นไมโครเวฟเป็นตัวให้ความร้อนสำหรับปฏิกิริยา และ (3) ระบบที่ใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาเริ่ม แนวคิดนี้มีความเป็นไปได้เนื่องจากทุกวิธีล้วนเกี่ยวข้องกับการสร้างอนุมูลอิสระทั้งสิ้นซึ่งสามารถกระทำได้หลายวิธี เช่น การสลายตัวด้วยความร้อน แสงและผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารอินทรีย์เปอร์ออกไซด์ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สารประกอบเอโซ/ไดเอโซ สารอนินทรีย์เปอร์ออกไซด์ ตัวเริ่มปฏิกิริยามักใช้ในปริมาณไม่มากนัก (0.1 - 1% ของน้ำหนักมอนอเมอร์) ซึ่งตัวเริ่มที่มีการใช้กัน โดยทั่วไป เช่น benzoyl peroxide, acetyl peroxide, hydrogen peroxide, persulphates, butyl hydroperoxide, isopropyl hydroperoxide, acetyl hydroperoxide, azobisisobutyronitrile, diethyl azobisisobutyrate, diazoaminobenzene เป็นต้น



รูปที่ 2.3 แสดงการเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยใช้ความร้อนเป็นตัวกระตุ้น



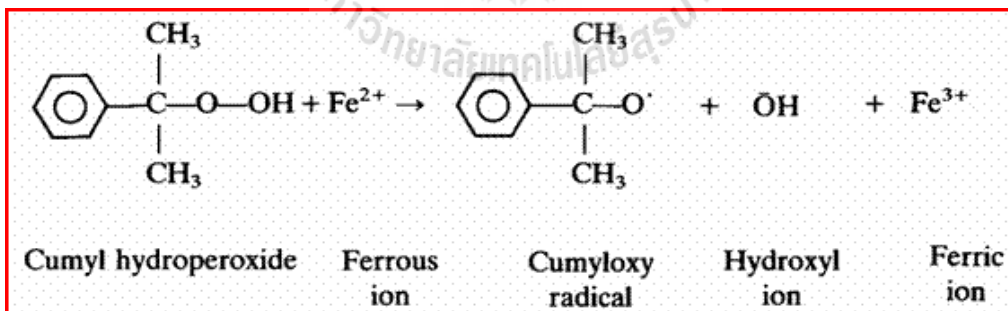
รูปที่ 2.4 แสดงการเกิดตัวเริ่มชนิดเอโซผ่านกระบวนการให้ความร้อนหรือแสง

ในแผนการทดลองจะเป็นการใช้ความร้อนจากเตาไฟฟ้าและเตาไมโครเวฟเพื่อเปรียบเทียบอัตราเร็วและร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้เนื่องจากปัจจุบันได้มีผู้สนใจในการใช้เทคนิคการให้ความร้อนโดยใช้เตาไมโครเวฟมากขึ้นเพราะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเร็วมากและได้ร้อยละผลิตภัณฑ์สูง

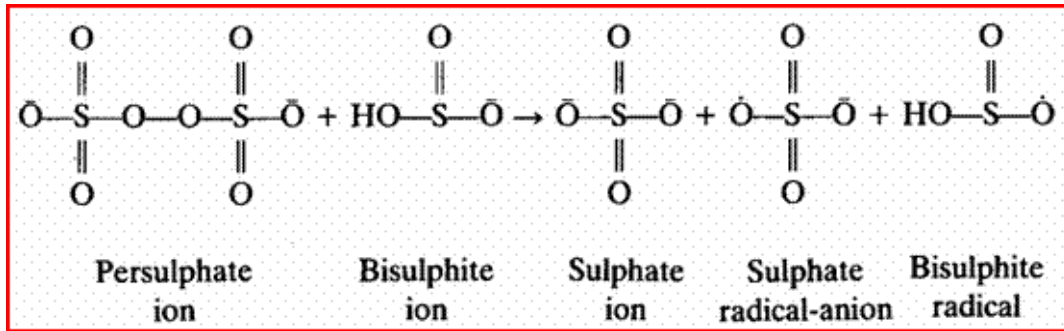
สำหรับตัวอย่างปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นขั้นเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ดังแสดงในรูปที่ 2.5-2.7



รูปที่ 2.5 แสดงตัวอย่างปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นขั้นเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน แบบที่ 1



รูปที่ 2.6 แสดงตัวอย่างปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นขั้นเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน แบบที่ 2



รูปที่ 2.7 แสดงตัวอย่างปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นขั้นเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน แบบที่ 3

เหตุผลที่ให้ความสนใจต่อการใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์และการใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นในขั้นเริ่มและขั้นแผ่ขยายก็คือสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิห้องซึ่งจะเป็นเทคนิคที่ทำให้มีการประหยัดพลังงานและค่าใช้จ่ายในการพัฒนาเป็นกระบวนการ อย่างไรก็ตาม ใด ๆ ก็ดี จะต้องมีการศึกษาถึงรายละเอียดกลไกและผลิตภัณฑ์ของพอลิเมอร์ที่ได้ก่อนว่าจะมีข้อดีหรือข้อเสียอย่างไรจากการทำโครงการวิจัยนี้ก่อน

เพื่อเป็นการเพิ่มความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติของพอลิเมอร์ที่ใช้ในโครงการนี้ การนำเทคนิคการจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์มาใช้ในการอธิบายผลการทดลองและช่วยในการออกแบบโครงสร้างที่เหมาะสมต่อการพัฒนาวัสดุพอลิเมอร์ ประเด็นหลักที่สนใจในโครงการนี้ก็คือสมบัติเชิงโครงสร้างของพอลิเมอร์ทั้งในส่วนของสายโซ่ที่กราฟที่ลงบนไหมและกลุ่มกรดอะมิโนที่เป็นตัวแทนของหน่วยย่อยของโมเลกุลใหม่เพื่อพิจารณาผลของความยาวสายโซ่ อัตราส่วนของหมู่มอนอเมอร์และลำดับการจัดเรียงต่อสมบัติเชิงพื้นผิวและสมบัติเชิงกลของโซ่กราฟท์และโมเลกุลใหม่ ตามลำดับ ในโครงการนี้จะเป็นการประยุกต์ทฤษฎีไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างซึ่งสร้างขึ้นจากหลักการของกลศาสตร์สถิติโดย Flory (ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมี ปี 1974) หลักการสำคัญของทฤษฎีนี้คือการหาอันตรกิริยาหว่างหมู่เคมีที่กระทำต่อกันเมื่อหมุนมุมบิดและเลือกจำนวนไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำเป็นตัวแทนโครงสร้างที่สำคัญ จากนั้นจึงสร้างชุดตัวแปรเพื่อแทนความแรงของอันตรกิริยาเหล่านั้นแล้วจัดให้อยู่ในรูปแบบเมทริกซ์ถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติ (statistical weight matrices) ตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีนจะมีเมทริกซ์ถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติของแต่ละพันธะ $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ เป็น

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

โดยเมทริกซ์จัตุรัสที่ได้มีขนาด 3x3 ตามจำนวนไอโซเมอร์โครงสร้าง คือ trans, gauche+ และ gauche- ตัวแปร σ และ ω คือ อันตรกิริยาปฏิกิริยาและอันตรกิริยาทุติยภูมิซึ่งนิยามจาก $\exp(-E_\sigma/kT)$ และ $\exp(-E_\omega/kT)$ ตามลำดับ เมื่อ $E_\sigma \sim 2.1$ และ $E_\omega \sim 7.5$ kJ/mol ที่ 300 K

การคำนวณหาสมบัติที่ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของโมเลกุลพอลิเมอร์ทำได้โดยวิธีการคูณ super generator matrixe (G) ดังนี้

$$\langle A_0 \rangle = Z^{-1} \prod_i G_i \quad (2.17)$$

โดย super generator matrixe เป็นเมทริกซ์ที่ประกอบขึ้นจากค่าถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติและตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับสมบัติที่ศึกษาซึ่งนิยามในเชิงคณิตศาสตร์ได้จากการรวม 3 เมทริกซ์เข้าด้วยกัน ได้แก่ เมทริกซ์ถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติ (U), เมทริกซ์เอกลักษณ์ (E) และ เมทริกซ์ทะแยงแบบบล็อก $\|F\|$, ดังนี้

$$G_i = (U_i \otimes E_s) \|F_i\| \quad (2.18)$$

สำหรับพาร์ทิชันฟังก์ชันหาได้จากผลคูณของเมทริกซ์ถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติ (U) โดย

$$Z = \prod_i U_i \quad (2.19)$$

ตัวอย่างการประยุกต์ทฤษฎี RIS เช่น การคำนวณระยะห่างของจุดปลายกำลังสองเฉลี่ย (mean-square end-to-end distance) ซึ่งเป็นปริมาณที่เกี่ยวข้องกับความหนืดเฉพาะตัว (intrinsic viscosity, $[\eta]$) ของสารละลายพอลิเมอร์เจือจาง โดยหาได้จากผลคูณ super generator matrixe (G) ตามสมการ

$$r^2 = G_1 G_2 G_3 \dots G_{n-1} G_n \quad (2.20)$$

โดย

$$G_i = \begin{bmatrix} 1 & 2l^T T & l^2 \\ 0 & T & l \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_i \quad (2.21)$$

เมื่อ 1 คือ ความยาวพันธะ (1.53 อังสตรอม สำหรับ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) และ T คือ เมทริกซ์การแปลงเชิงเรขาคณิต (transformation matrix) ซึ่งรวมตัวแปรทั้งมุมพันธะ (θ มีค่าประมาณ 112° สำหรับมุม $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$) และมุมบิด (ϕ มีค่าประมาณ $0^\circ, 60^\circ, 120^\circ$ สำหรับโครงสร้าง trans, gauche+, gauche- ของมุมบิด $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$) นิยามโดย

$$T_i = \begin{bmatrix} -\cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta\cos\phi & -\cos\theta\cos\phi & -\sin\phi \\ -\sin\theta\sin\phi & -\cos\theta\sin\phi & \cos\phi \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

โครงการวิจัยนี้จะเน้นการสร้างเมทริกซ์ถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติของพอลิเมอร์ที่เกี่ยวข้องให้มีความสมจริงมากขึ้นโดยเป็นการเพิ่มความละเอียดของการคำนวณ เช่น การใช้สนามแรงของเทคนิคโมเลกูลาร์เมคานิกส์ที่มีความละเอียดมากขึ้น (ในกลุ่ม Amber) สำหรับแบบจำลองโมเลกุลของโกลซีน อะลานีน และเซรีน การใช้การคำนวณระดับเคมีควอนตัมสำหรับแบบจำลองโมเลกุล PMMA หลังจากได้เมทริกซ์ถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติของพอลิเมอร์เรียบร้อยแล้วจะนำมาคำนวณโดยใช้ทฤษฎีไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างเพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของพอลิเมอร์เหล่านี้ต่อไป



บทที่ 3

วิธีการดำเนินงาน ผลและการอภิปรายผลการวิจัย

3.1 การศึกษาโดยใช้วิธีการจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์

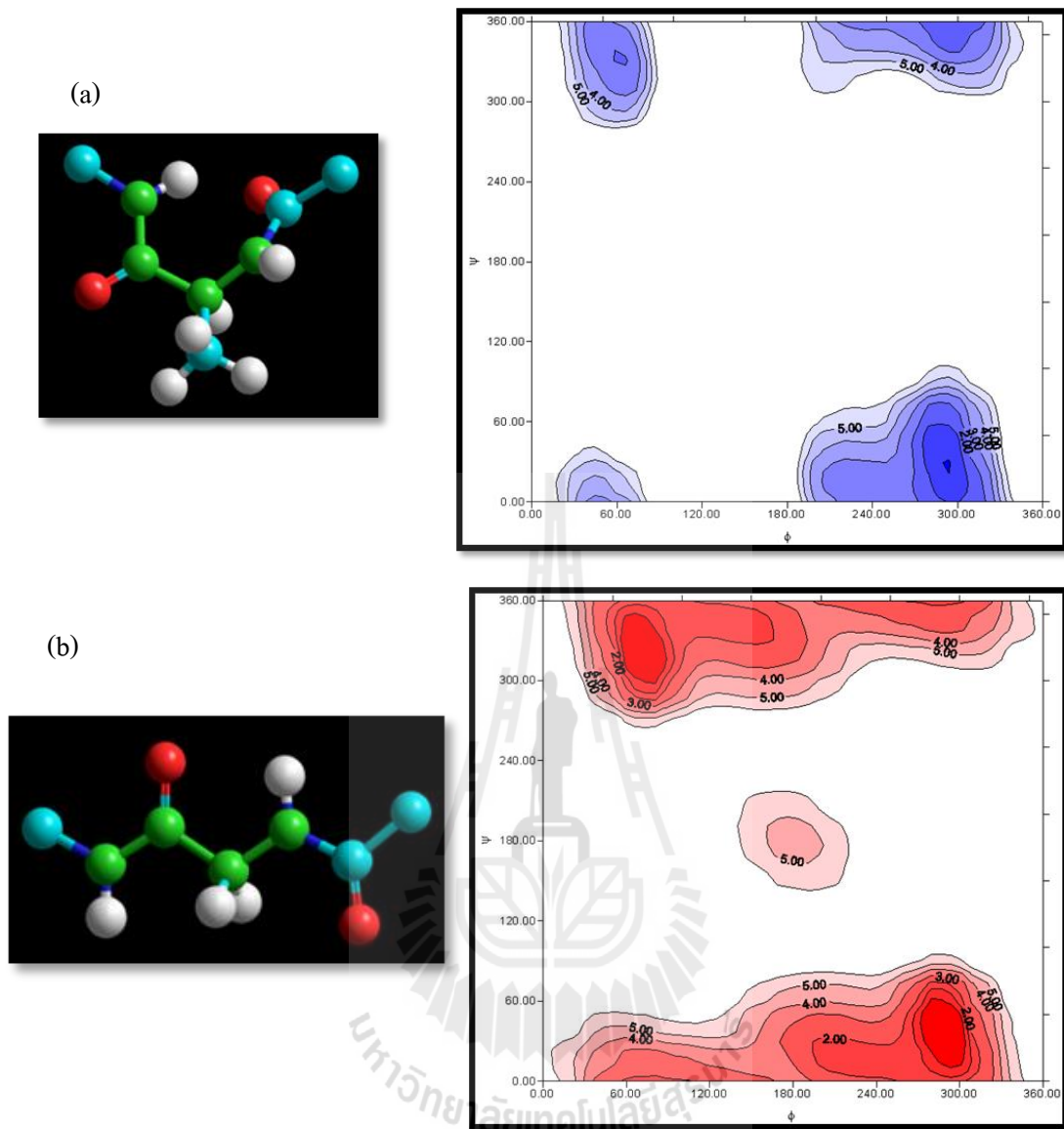
โครงการวิจัยนี้ เน้นการตัดแปรทางเคมีของเส้นใยไหมผ่านกระบวนการโคพอลิเมอร์แบบกราฟท์ ดังนั้น การศึกษาสมบัติเคมีเชิงฟิสิกส์ของมอนอเมอร์ที่จะนำมาทำปฏิกิริยาดังกล่าวจึงมีความน่าสนใจโดยสนใจที่จะนำเอาทฤษฎีไอโซเมอร์เชิงรูป (Rotational Isomeric State, RIS Model) ในการประยุกต์เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพของโมเลกุลกราฟท์โคพอลิเมอร์ที่ขึ้นอยู่กับโครงสร้างระดับโมเลกุลทั้งในส่วนของหมู่กิ้ง Acrylate และหน่วยย่อยของโมเลกุลใหม่ซึ่งเป็นหมู่อะมิโนหลักทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ Glycine, Alanine และ Serine โดยมีประเด็นในการศึกษาอยู่ 2 ข้อหลัก คือ (1) ผลของอัตราส่วนและการกระจายของหมู่ Glycine, Alanine และ Serine ต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของไหม การศึกษาโดยใช้เทคนิคการจำลองแบบ โมเลกุลนี้จะมีประโยชน์ในการทำความเข้าใจและการออกแบบระดับโมเลกุลเพื่อให้ได้เส้นใยไหมที่มีสมบัติการใช้งานที่ดีขึ้นจากขั้นการทดลองต่อไป

3.1.1 ศึกษาสมบัติทางกายภาพของหน่วยย่อยของโมเลกุลใหม่

ได้แก่ Glycine, Alanine โดยใช้ทฤษฎีไอโซเมอร์เชิงรูป (Rotational Isomeric State, RIS Model) ในการศึกษาสมบัติของหน่วยย่อยของโมเลกุลใหม่ โดยใช้ทฤษฎีไอโซเมอร์เชิงรูปในการศึกษาโครงสร้างของหน่วยย่อยนั้น เพื่อคำนวณพลังงานของโครงสร้างที่เสถียรที่สุด โดยกำหนดให้การหมุนของพันธะ N-C แทนด้วย ϕ ส่วนการหมุนของพันธะ C-C แทนด้วย ψ ซึ่งพบว่า หน่วยย่อย Ala และ Gly มีพลังงานต่ำที่สุดที่ $E(\phi, \psi) = (290, 30)$ และ $E(\phi, \psi) = (70, 320)$ ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.1

3.1.2 ศึกษาสมบัติทางพื้นผิวของเส้นไหมโดยใช้เทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

เป็นการศึกษาสมบัติทางพื้นผิวของเส้นไหมโดยใช้เทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของเส้นไหมโดยใช้หน่วยย่อย Aly-Gly เป็นตัวแทนของหน่วยย่อยหลัก ในศึกษานี้ ได้จำลองโมเลกุลของโมเลกุลใหม่ทั้งในระบบสายโซ่เดี่ยว วัสดุสัณฐาน และพื้นผิวของฟิล์มบาง โดยใช้โมดูล discover ซึ่งมีรายละเอียดในการจำลองโมเลกุล ดังแสดงในตารางที่ 3.1 และ 3.2 ส่วนการจำลองโมเลกุลในสุญญากาศ จะใช้สายโซ่โมเลกุลของหน่วยย่อย 1 สายโซ่ คือ $(Ala)_{144}$, $(Gly)_{144}$ และ $(Ala-Gly)_{72}$



รูปที่ 3.1 แสดง Energy map สำหรับหน่วยย่อย (a) Ala และ (b) Gly ซึ่งแสดงพลังงานในหน่วยของ kcal/mol

ตารางที่ 3.1 แสดงรายละเอียดในการจำลองเชิงโมเลกุลของโพลีเมอร์ระบบวัสดุอสัณฐาน

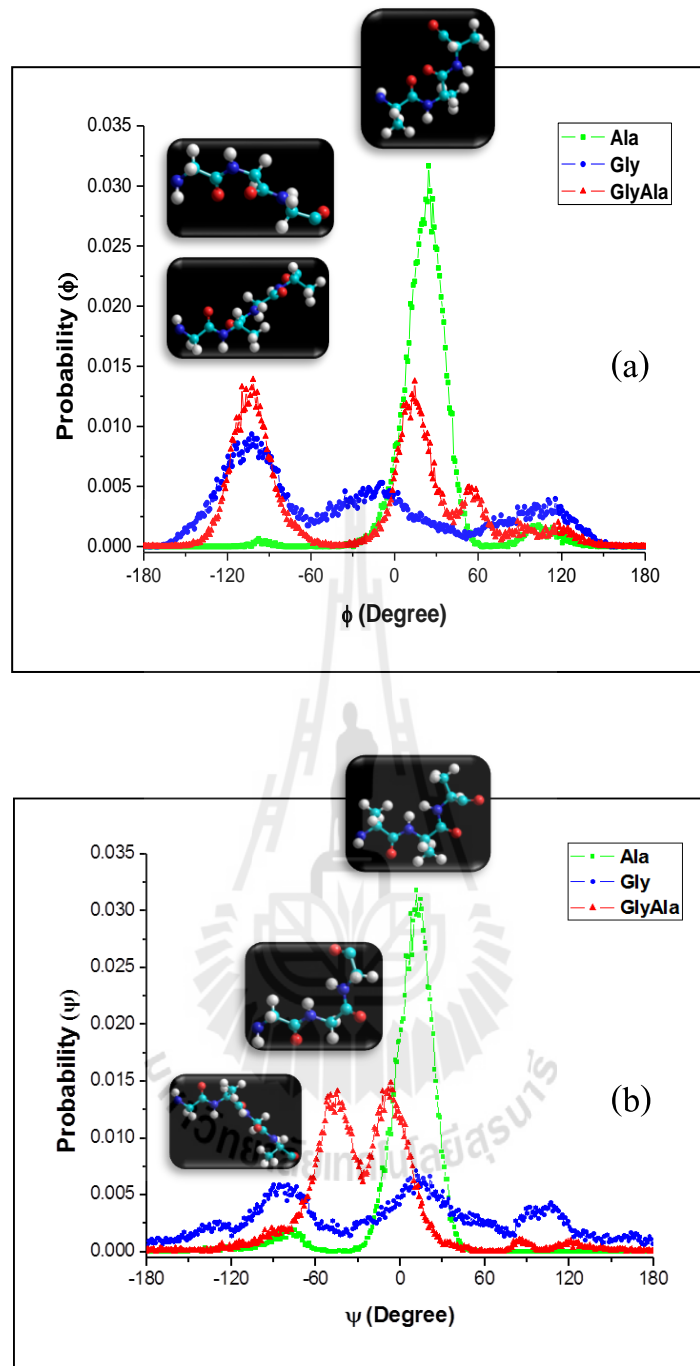
Polymer	Chain length & chain number	Temperature (K)	Box size (Å) x = y = z	Density (g/cm ³)
Poly(Ala)	4 & 36	800	24.2	1.215
Poly(Gly)	4 & 36	800	21.4	1.404
Poly(Gly-Ala)	4 & 36	800	22.9	1.292

หมายเหตุ ใช้อุณหภูมิ 800 K เพื่อช่วยเร่งให้ระบบเข้าสู่สถานะพลังงานต่ำ

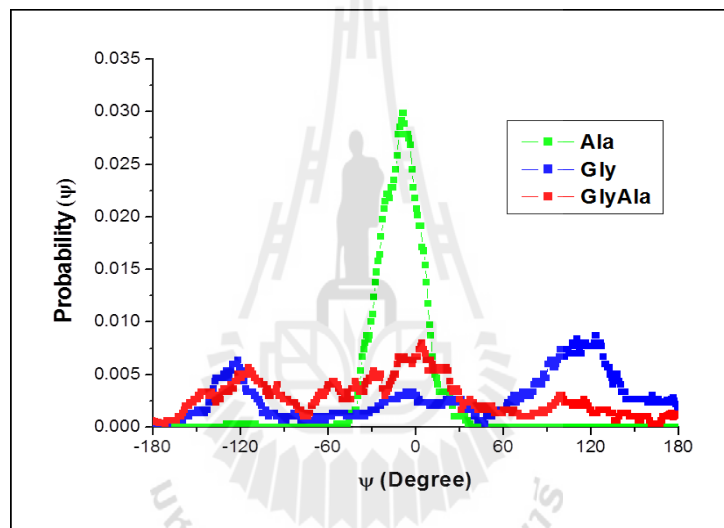
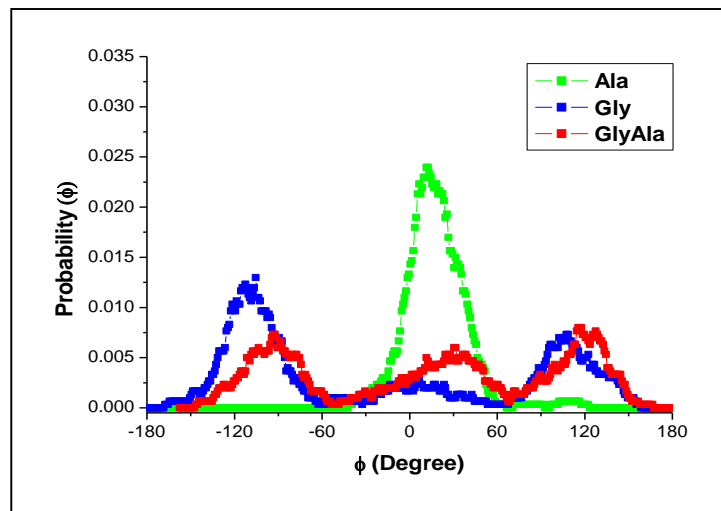
ตารางที่ 3.2 แสดงรายละเอียดในการจำลองเชิงโมเลกุลของเส้นโพลีเมอร์ในระบบฟิล์มบาง

Polymer	Chain length & chain number	Temperature (K)	Box size (Å)	
			x = y	z
Poly(Ala)	4 & 36	800	24.2	124.2
Poly(Gly)	4 & 36	800	21.4	121.4
Poly(Gly-Ala)	4 & 36	800	22.9	122.9

จากผลการจำลองโมเลกุล เราสามารถสรุปได้ว่า ไม่พบโครงสร้าง g⁺ ใน Poly(Ala-Gly)_n แต่กลับพบว่ามีโครงสร้าง t และ g- จำนวนมาก สำหรับ Poly(Ala) นั้น พบว่ามีโครงสร้าง t เพียงโครงสร้างเดียว สำหรับ Poly(Gly) จะพบโครงสร้างทั้งสาม คือ g⁺, t, g- ดังรูปที่ 3.2 และ 3.3



รูปที่ 3.2 แสดงการกระจายของมุม (a) ϕ และ (b) ψ จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของสายโซ่เดี่ยวในสูญญากาศที่อุณหภูมิ 800 เคลวิน



รูปที่ 3.3 แสดงการกระจายของมุม (a) ϕ และ (b) ψ จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของสายโซ่เดี่ยวในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 800 เคลวิน

จากนั้นไดวิเคราะห์สมบัติเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่า Poly(Ala-Gly) มีค่า cohesive energy, ค่า solubility parameter และพลังงานพื้นผิว อยู่ระหว่างค่าดังกล่าวของ Poly(Ala) และ Poly(Gly) โดยพบว่าระบบ Poly(Ala) มีค่าน้อยที่สุด ในขณะที่ Poly(Gly) มีค่ามากที่สุด แสดงว่าโมเลกุลใหม่ที่แทนโดยแบบจำลอง Poly(Ala-Gly) จะมีสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์อยู่ระหว่างกลางของพอลิเปปไทด์ทั้งสอง ดังแสดงในตารางที่ 3.3 และ 3.4

ตารางที่ 3.3 แสดง The cohesive energy and solubility parameter

Polymer	Cohesive energy, E_{coh} (E5 kJ/mol)	Solubility (J/cm^3) ^{1/2}
Poly(Ala)	3.39	18.41
Poly(Gly)	6.32	25.13
Poly(GlyAla)	4.38	20.92

ตารางที่ 3.4 แสดง The contribution of the potential energy to the surface energy

Polymer	Potential energy, E (kcal/mol)		Box length (Å) (x=y)	Surface energy, γ (kcal/mol)
	Thin film	Bulk		
P(Ala)	824.23	304.26	24.2	0.446
P(Gly)	-537.05	-1286.85	21.4	0.819
P(GlyAla)	305.31	-265.01	22.9	0.546

3.2 การตัดแปรเส้นไหมโดยกรรมวิธีทางเคมี

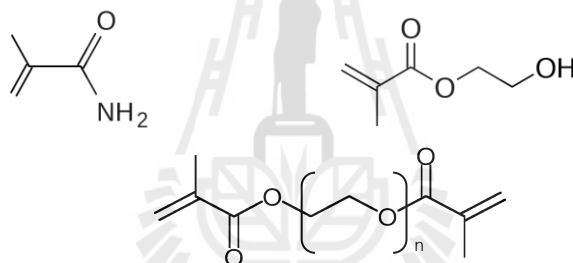
การทดลองในส่วนนี้จะมุ่งเน้นการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์แบบกราฟท์กับโมเลกุลของเส้นใยไหมโดยแบ่งออกเป็น 2 ระบบ ได้แก่ (1) ระบบที่ใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นขั้นเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และ (2) ระบบที่ใช้คลื่นไมโครเวฟเป็นตัวให้ความร้อนสำหรับปฏิกิริยา

ขั้นตอนการทดลองเริ่มจากการลอกกาวไหมหรือซีริซิน เรียกกระบวนการนี้ว่า degumming process โดยต้มเส้นไหมดิบในสารละลาย 0.05 wt% Na_2CO_3 ในอัตราส่วน เส้นไหมต่อสารละลายเท่ากับ 1:30 ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ทำซ้ำสองครั้ง จากนั้นล้างด้วยน้ำร้อน

หลายๆ ครั้ง เพื่อล้างชิวิตินที่เหลือออกให้หมด แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปใช้

3.2.1 การทดลองการกราฟท์มอนอเมอร์ลงบนเส้นไหมโดยใช้ระบบปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นขั้นเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

หลังจากเตรียมเส้นไหมแล้ว จึงเป็นขั้นตอนการกราฟท์โดยมอนอเมอร์ที่เลือกใช้จะเป็นในกลุ่ม Methacrylate ได้แก่ Methacrylamide (MAA), Ethyleneglycol-dimethacrylate (EGDMA), Diethyleneglycol-dimethacrylate (EGDMA-2), Triethyleneglycol-dimethacrylate (TEGDMA), Polyethyleneglycol-dimethacrylate (PEG550DMA) และ 2-hydroxyethylenemethacrylate (HEMA) เนื่องจากเป็นกลุ่มที่มีสมบัติค่อนข้างชอบน้ำและน่าจะช่วยให้ได้กราฟท์ไหมที่มีสมบัติทนความร้อนได้สูงขึ้นโดยพิจารณาจากอุณหภูมิ glass transition หรือ จุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น



โครงสร้างของ MAA, methacrylate monomer, HEMA และ dimethacrylate monomer, โดย $n = 1$ สำหรับ EGDMA, $n = 2$ สำหรับ EGDMA-2, $n = 3$ สำหรับ TEGDMA และ $n \sim 550$ สำหรับ PEG550DMA

วิธีการทดลองในระบบรีดอกซ์จะคล้ายกับวิธีของ M. Tsukada โดยใช้ Ammonium persulfate (APS) เป็น initiator การกราฟท์ทำได้โดยจุ่มเส้นไหมลงในสารละลายสำหรับกราฟท์ในอัตราส่วน 1:20 ดังแสดงในตารางที่ 5 จากนั้นให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ในอ่างน้ำร้อนที่มีการเขย่าตลอดเวลาและแช่ไว้ 30 นาที จากนั้นจึงนำมาแช่ในสารละลาย surfactant ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอีก 60 นาที แล้วจึงล้างด้วยสารละลาย surfactant ที่อุณหภูมิเดียวกัน หลายๆ ครั้ง เพื่อล้างมอนอเมอร์ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาออกไป แล้วจึงล้างด้วยน้ำกลั่นที่อุณหภูมิเดิม เพื่อล้างเอา surfactant ที่เหลือออก แล้วอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเก็บในตู้สุญญากาศ

ตารางที่ 3.5 แสดงเงื่อนไขในการทดลองกราฟท์โคพอลิเมอร์เซชัน

Chemical	% (o.w.f.)*
Initiator (APS)	4
Surfactant (Terginol NP-10)	3
Monomer	40, 50, 60, 70
Formic Acid (pH~3)	~ 0.40 ml

* % (o.w.f.) คือ ร้อยละของสารต่อน้ำหนักเส้นใย

3.2.2 การทดลองการกราฟท์มอนอเมอร์ลงบนเส้นใยใหม่โดยการใช้คลื่นไมโครเวฟเป็นตัวช่วยให้ความร้อนสำหรับปฏิกิริยา

ข้อดีของการกราฟท์ด้วยวิธีการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ คือ เป็นวิธีการที่ใช้เวลาน้อยในการเกิดปฏิกิริยากราฟท์โคพอลิเมอร์ โดยใช้เงื่อนไขในการทดลองเช่นเดียวกับการใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยเริ่มจากแช่เส้นใยใหม่ในสารละลายเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นให้ความร้อนด้วยเตาไมโครเวฟที่กำลัง 450 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นให้ความร้อนที่กำลังวัตต์และเวลาเท่าเดิมในสารละลาย surfactant ทำซ้ำทั้งหมด 3 ครั้ง จากนั้นจึงล้างด้วยน้ำกลั่นที่กำลังวัตต์และเวลาเท่าเดิม แล้วจึงอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเก็บในตู้สุญญากาศ

3.2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติของเส้นใยใหม่ภายหลังการตัดแปรทางเคมี

3.2.3.1 การหาค่าตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการเกิดกราฟท์โคพอลิเมอร์

1) ร้อยละการเกิดกราฟท์โคพอลิเมอร์ (%G) หาได้จากการคำนวณอัตราส่วนน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่ได้เทียบกับก่อนการทำปฏิกิริยา ตามสมการ

$$\%G = 100 \times (w_{graft} - w_{origin}) / w_{origin} \quad (3.1)$$

2) Graft yield (GE) หาได้จากเศษส่วนของพอลิเมอร์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นเทียบกับพอลิเมอร์ที่กราฟท์ลงบน โมเลกุลใหม่ ตามสมการ

$$Graft \ yield \ (\%) = 100 \times (w_{graft} - w_{origin}) / (w_{monomer}) \quad (3.2)$$

3.2.3.2 การวิเคราะห์โดยเครื่องมือ

เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือที่เลือกใช้ในการทดลองนี้ ได้แก่ การวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วย DSC เพื่อหาค่าอุณหภูมิ glass transition (T_g) จุดหลอมเหลว (T_m) หรืออุณหภูมิในการเกิดเป็นเฟส

อื่นๆ การใช้เทคนิค TGA เพื่อศึกษาเสถียรภาพต่อความร้อนของเส้นใยที่ได้ การวิเคราะห์หมู่โครงสร้างโมเลกุลโดยเทคนิคสเปกโตรสโกปี (FTIR) และ การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เพื่อเป็นเกณฑ์ในการพิจารณาความสัมพันธ์ของโครงสร้างระดับจุลภาคและสมบัติของเส้นใย การศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยา (morphology) ของวัสดุโดยใช้เทคนิค SEM เพื่อดูพื้นผิวของเส้นใย เป็นต้น

3.2.3.3 การศึกษาสมบัติของเส้นใย

1) สมบัติการดูดซับน้ำ

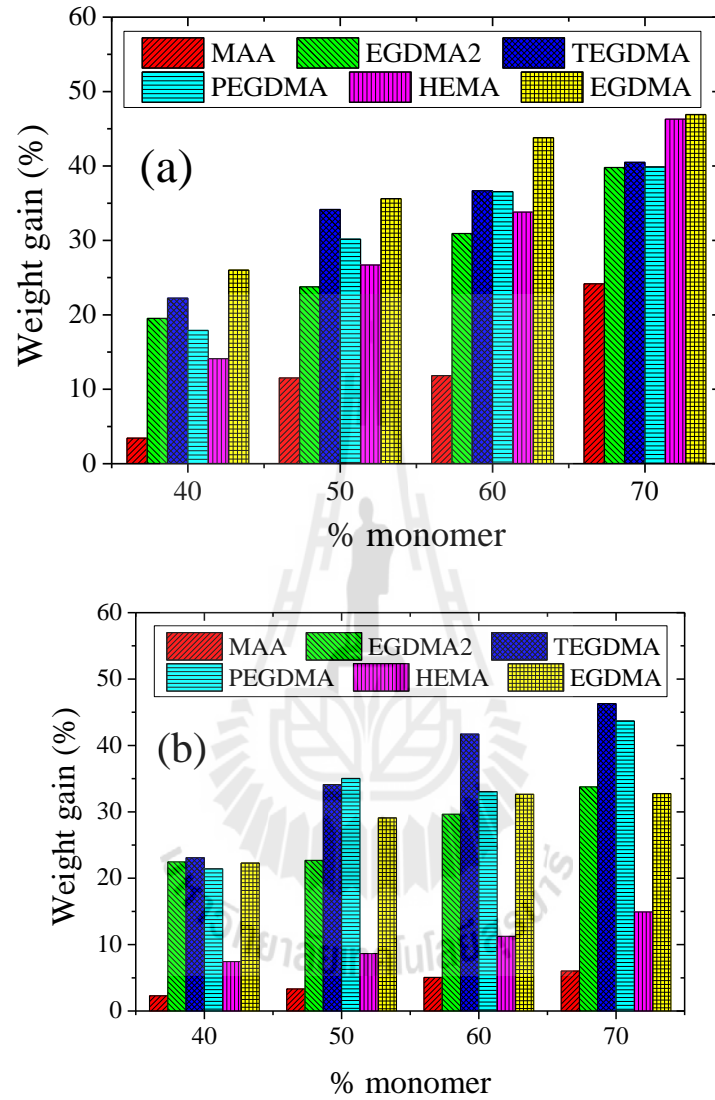
สมบัติการดูดซับน้ำสามารถวัดได้โดยการนำเส้นใยไหมทั้งก่อนและหลังการทำปฏิกิริยากราฟท์โคพอลิเมอร์มาจุ่มในน้ำกลั่นเป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง จากนั้นนำเส้นใยมาเช็ดพอลิเมอร์และชั่งน้ำหนักเปียก (wet weight) เมื่อเสร็จแล้วนำเส้นใยไปอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมงแล้วนำมาชั่งน้ำหนักอีกครั้งหนึ่งจะทำให้ได้น้ำหนักแห้ง (dry weight) การวัดความสามารถในการดูดซับน้ำจะรายงานโดยใช้ค่า water retention value (WRV) ซึ่งค่า WRV จะแทนน้ำหนักของน้ำที่ดูดซับได้เทียบกับน้ำหนักไหมแห้ง 1 กรัม ตามสมการ (3.3)

$$WRV (g/g) = (w_{wet} - w_{dry}) / (w_{dry}) \quad (3.3)$$

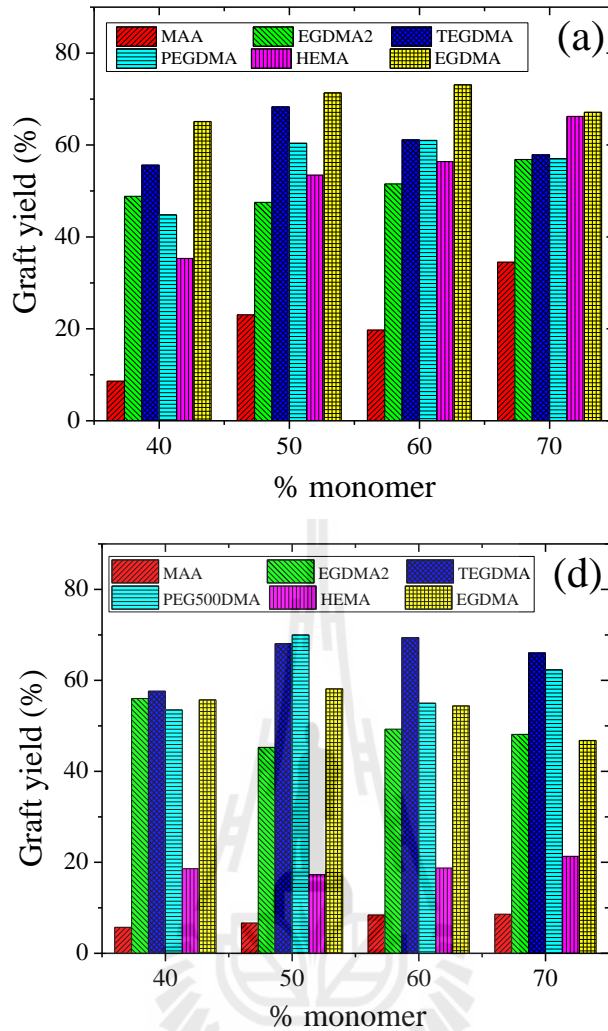
3.3 ผลและการอภิปรายผลการดัดแปรเส้นไหมโดยกรรมวิธีทางเคมี

3.3.1 การวิเคราะห์หัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการกราฟท์โคพอลิเมอร์

ได้นำไหมที่ผ่านการกราฟท์แล้วมาทดสอบสมบัติของเส้นใย ได้แก่ ร้อยละการเกิดกราฟท์โคพอลิเมอร์ (%G) และ Graft yield (GE) พบว่า สำหรับมอนอเมอร์ส่วนใหญ่ ผลการทดลอง weight gain (รูปที่ 3.4) และ graft yield (รูปที่ 3.5) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่ใช้กราฟท์เพิ่มขึ้นตามลำดับ แต่จะพบว่าทำให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟจะให้ค่าการกราฟท์น้อยกว่าระบบปฏิกิริยารีดอกซ์เล็กน้อย มีเพียง HEMA เท่านั้นที่มีผลการกราฟท์ลดลงมากอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากระบบการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟนั้น ไม่มีกรกวนสารละลายเริ่มต้นเลยหลังจากให้ความร้อน ซึ่งอาจทำให้มอนอเมอร์มีการกระจายตัวได้ไม่ดีเท่าที่ควร นอกจากนี้ การกราฟท์ด้วย HEMA จะได้พอลิเมอร์ที่มีลักษณะเหนียวติดกันมากกว่า ด้วยสาเหตุนี้น่าจะเป็นเหตุผลที่ทำให้ HEMA ให้เกิดการกราฟท์บนเส้นไหมน้อยลง ในส่วนของเทคนิคไมโครเวฟนั้นจะเกี่ยวข้องกับสมบัติความเป็นขั้วของมอนอเมอร์ที่ใช้ โดยคาดว่ามอนอเมอร์ที่มีความเป็นขั้วมากกว่าจะเกิดความร้อนด้วยดีกว่า MAA จะมีประสิทธิภาพการกราฟท์น้อยที่สุด การเพิ่มความยาวของหมู่มอนอเมอร์ EGDMA, EGDMA-2, TEGDMA และ PEG550DMA ไม่พบสหสัมพันธ์ที่ชัดเจนกับประสิทธิภาพการกราฟท์ทั้ง weight gain และ graft yield



รูปที่ 3.4 แสดงค่า weight gain ของเส้นไหมที่กราฟที่ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกันสำหรับ (a) ระบบปฏิบัติการรีดอคซ์ และ (b) ระบบให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

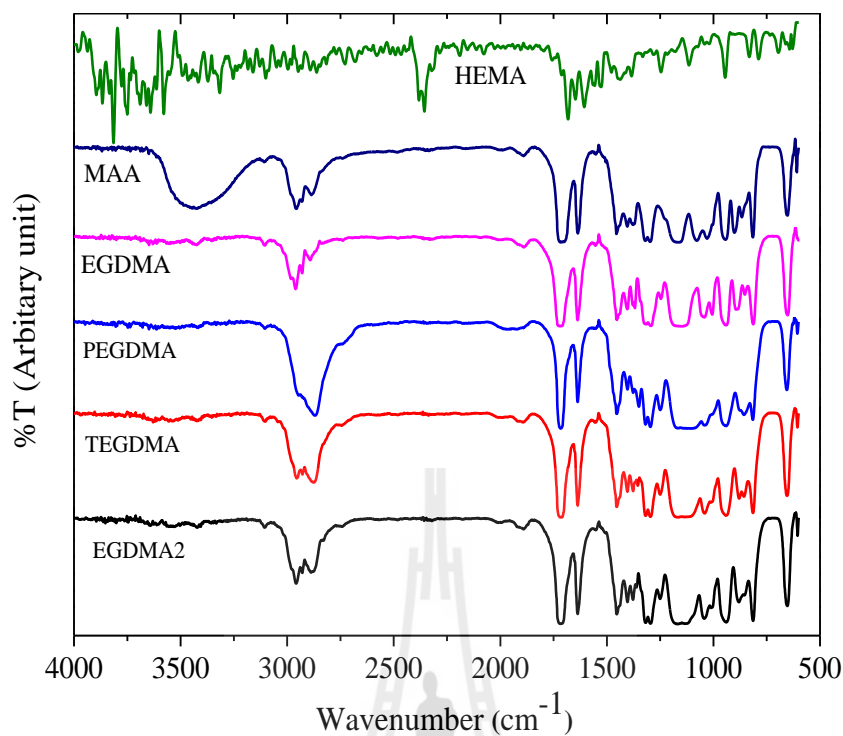


รูปที่ 3.5 แสดงค่าประสิทธิภาพการกราฟท์ของเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกันสำหรับ (a) ระบบปฏิกิริยารีดอกซ์ (b) ระบบให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

3.3.2 การวิเคราะห์โดยเครื่องมือ

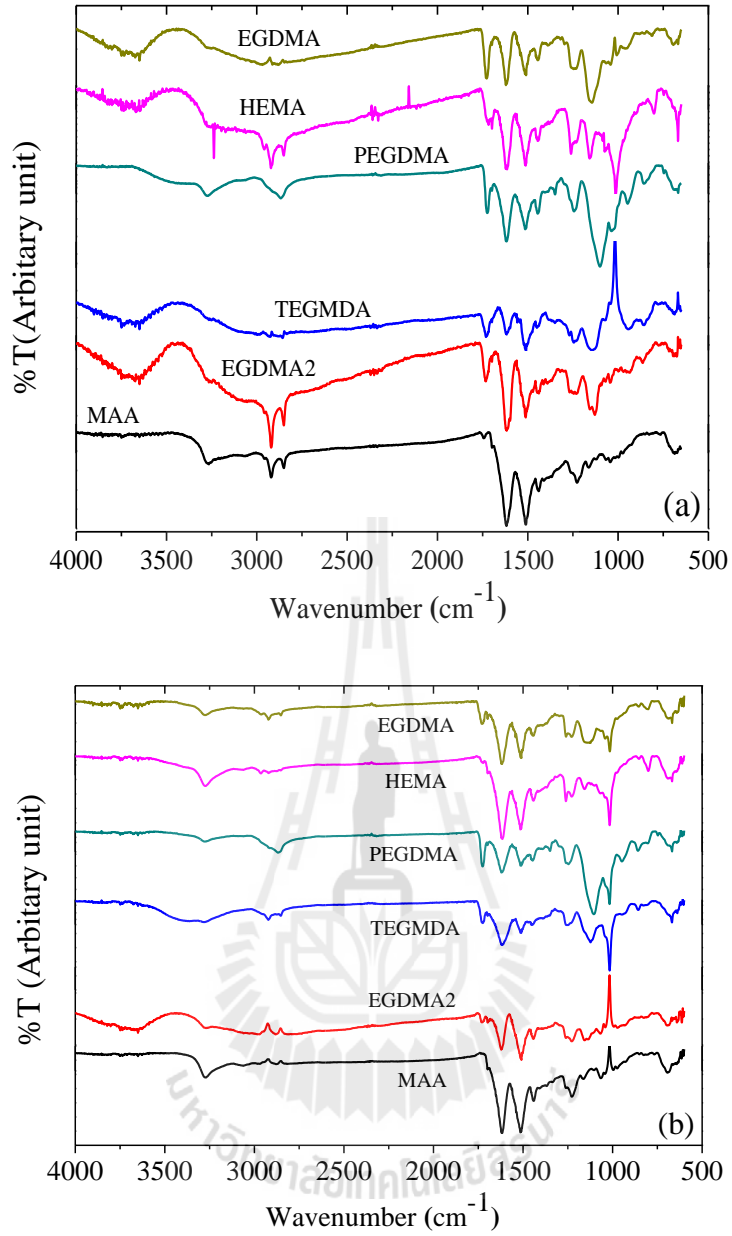
3.3.2.1 FTIR

ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค FTIR สามารถยืนยันว่าเกิดกราฟท์โคพอลิเมอร์ขึ้นบนเส้นไหมจริง ซึ่งดูได้จากการเพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันของมอนอเมอร์ที่ใช้กราฟท์บนเส้นไหม รูปที่ 3.6 แสดงสเปกตร้าของมอนอเมอร์ที่ใช้ ส่วนรูปที่ 3.7 เป็นการเปรียบเทียบกับเส้นไหมที่ยังไม่ได้กราฟท์เส้นไหมที่กราฟท์แล้ว พบว่ามีหมู่ฟังก์ชันที่พบในมอนอเมอร์ในแต่ละชนิดเพิ่มมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าเกิดการกราฟท์ขึ้นบนเส้นไหม ในขณะที่ระบบอ้างอิงจะเป็นเส้นไหมที่แช่ในสารละลายเริ่มต้นแต่ไม่ได้ให้ความร้อนเพื่อเกิดปฏิกิริยานั้น จะไม่มีการเพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันในมอนอเมอร์บนเส้นไหม แสดงดังรูปที่ 3.8

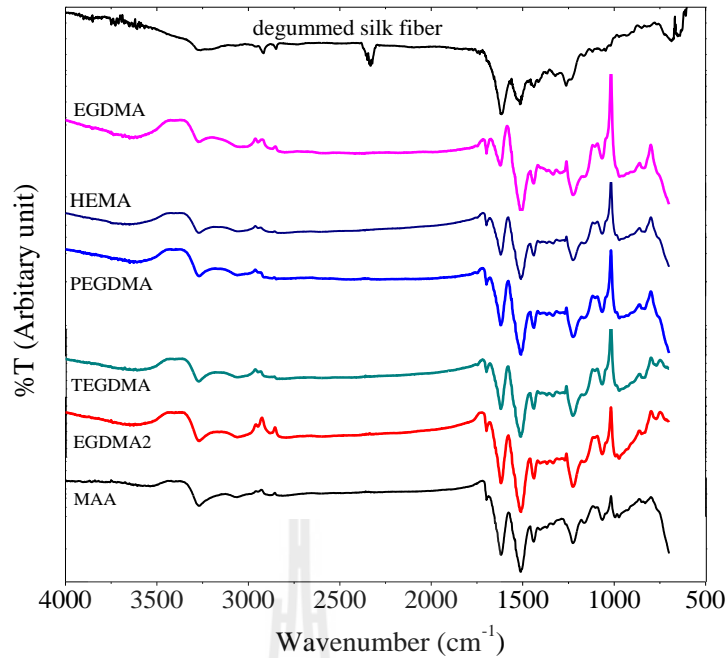


รูปที่ 3.6 ATR-FTIR สเปกตร้าของมอนอเมอร์ที่ใช้ในกระบวนการกราฟท์

จากรูปที่ 3.7 พีคที่ 1516 cm^{-1} และ 1636 cm^{-1} แสดงการเพิ่มขึ้นของโหนดการสั่น C-O stretching และ N-H bending จากหมู่ amide ของพอลิเมทาโครลาไมด์ ตามลำดับ โดยจะเห็นชัดเจนมากขึ้นเมื่อเพิ่มจำนวนมอนอเมอร์ที่ใช้ในกระบวนการกราฟท์ สำหรับการกราฟท์ด้วย HEMA จะให้พีคขนาดเล็กที่ 1724 cm^{-1} และ 1262 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นของ C=O จากหมู่เอสเทอร์ของ Poly(HEMA) สำหรับโหนดที่กราฟท์ด้วย EGDMA จะเกิดพีคที่ 1730 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นจาก C=O ของหมู่เอสเทอร์ในเมทาคริลิกแอซิด ส่วนการกราฟท์ใหม่ด้วย TEGDMA และ PEGDMA จะให้พีคที่ประมาณ 1100 cm^{-1} จากหมู่ PEG และยังพบแถบการดูดกลืนที่ 1730 cm^{-1} ที่แสดงการสั่นของ C=O ของหมู่เอสเทอร์ในเมทาคริลิกแอซิดเช่นเดียวกับการกราฟท์ด้วย EGDMA



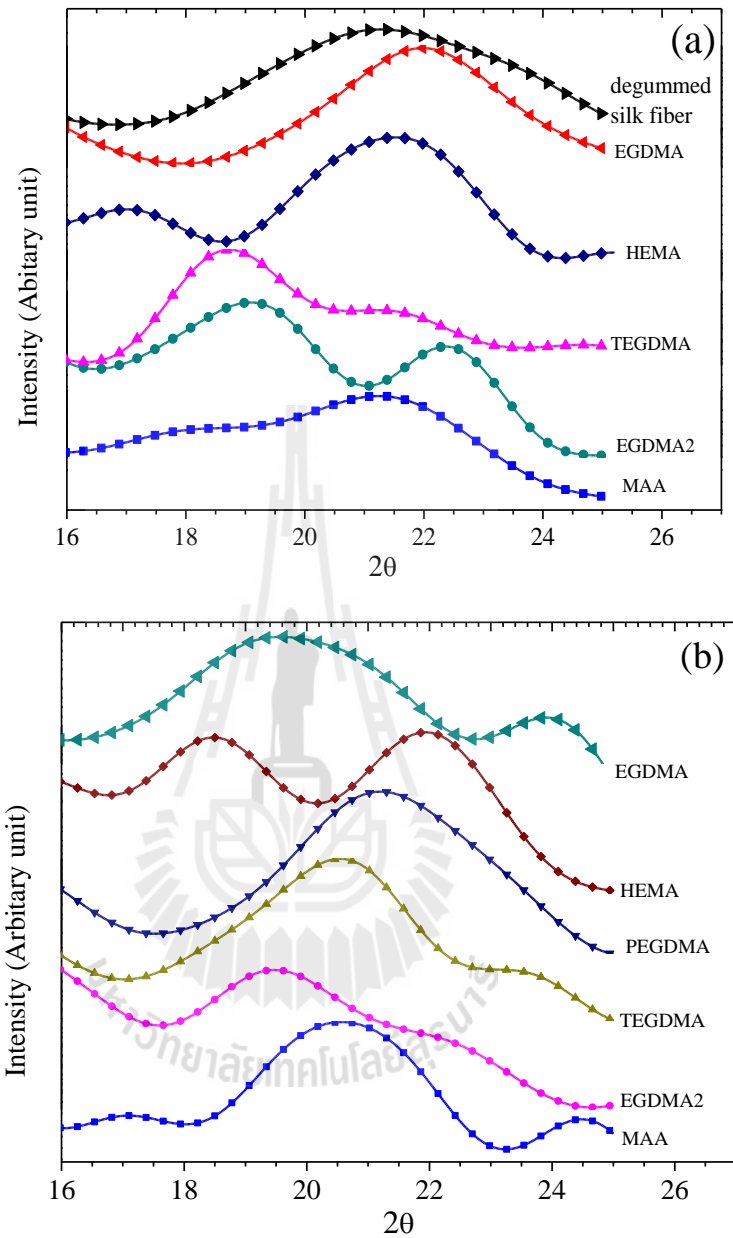
รูปที่ 3.7 ATR-FTIR สเปกตรัมของเส้นไหมที่กราฟที่ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกันสำหรับ (a) ระบบปฏิกิริยารีดอกซ์ (b) ระบบให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ



รูปที่ 3.8 ATR-FTIR สเปกตรัมของเส้นไหมที่แช่ในสารละลายเริ่มต้น โดยไม่มีการให้ความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา

3.3.2.2 XRD

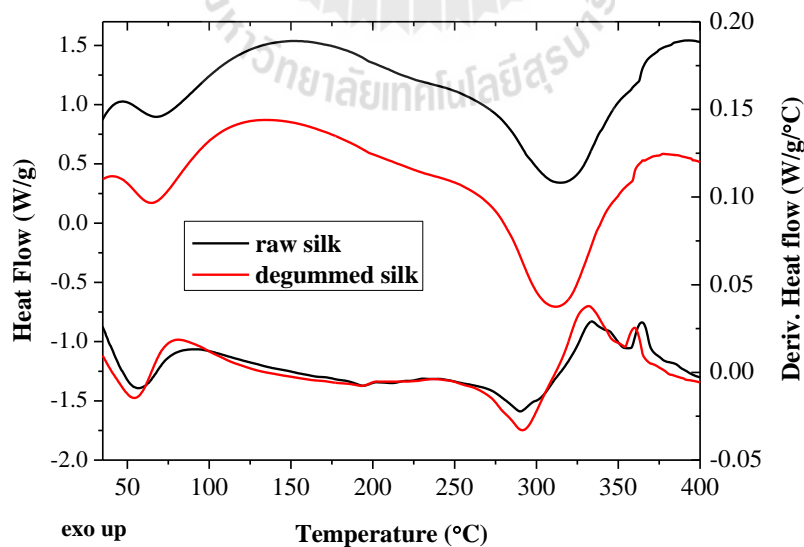
นอกจากนั้น ยังทำการศึกษาลักษณะ โครงสร้างของไหมหลังจากการกราฟท์ พบว่า ทั้งสองกระบวนการ คือ การกราฟท์ด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์ และระบบการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ นั้น มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของเส้นไหมน้อยมาก จากรูปที่ 3.9 จะพบว่าพีคที่ 20.5 องศา เป็นส่วนที่เกี่ยวข้องกับผลึก β -sheet ของโปรตีนในเส้นไหมซึ่งในแต่ละระบบไหมที่ผ่านการกราฟท์จะมีความแตกต่างจากไหมที่ไม่ได้กราฟท์ที่อยู๋บ้างตามลักษณะของ XRD ในช่วงมุมเลี้ยวเบนนี้แต่จะมีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย พีคที่มุม 21.5° จะสอดคล้องกับระยะห่าง 4.39 \AA (Tsukada, 1993) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของเส้นไหมที่มีการจัดเรียงตัวสูง ตำแหน่งและความเข้มของพีคใน XRD ไม่มีการเปลี่ยนแปลงแบบมีนัยสำคัญสำหรับระบบไหมที่ผ่านการกราฟท์โดยมอนอเมอร์แต่ละชนิดซึ่งเป็นผลการทดลองที่คล้ายกับไหมที่ผ่านการกราฟท์โดยใช้มอนอเมอร์ในกลุ่มไวนิล ดังนั้น จึงสามารถสรุปได้ว่าการกราฟท์ไหมโดยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ นั้น ไม่ได้มีผลทำให้ลักษณะความเป็นผลึกของไหมเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากการกราฟท์นั้นจะเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณพื้นผิวของเส้นไหม



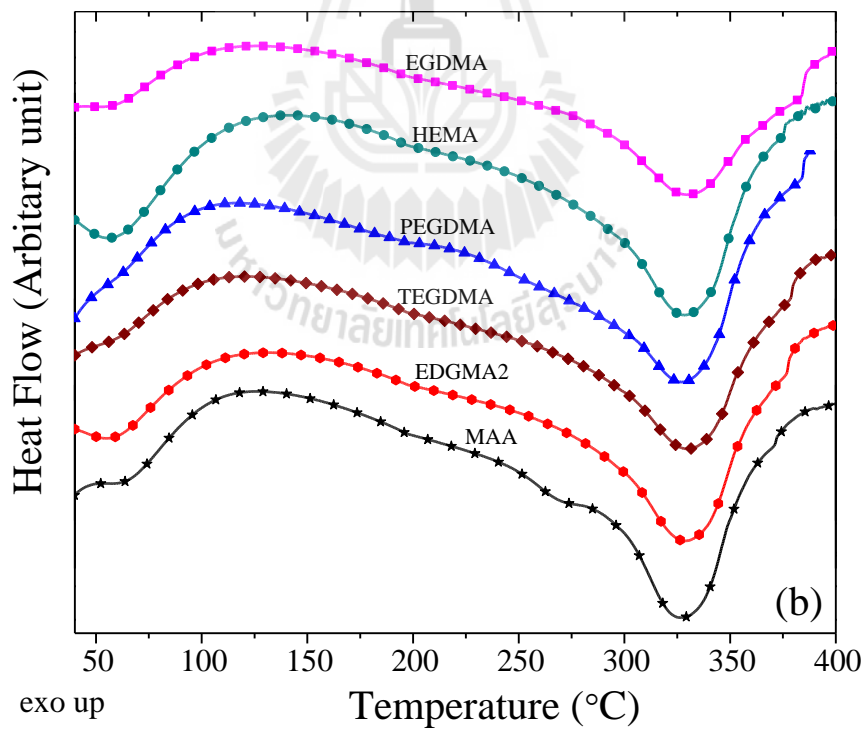
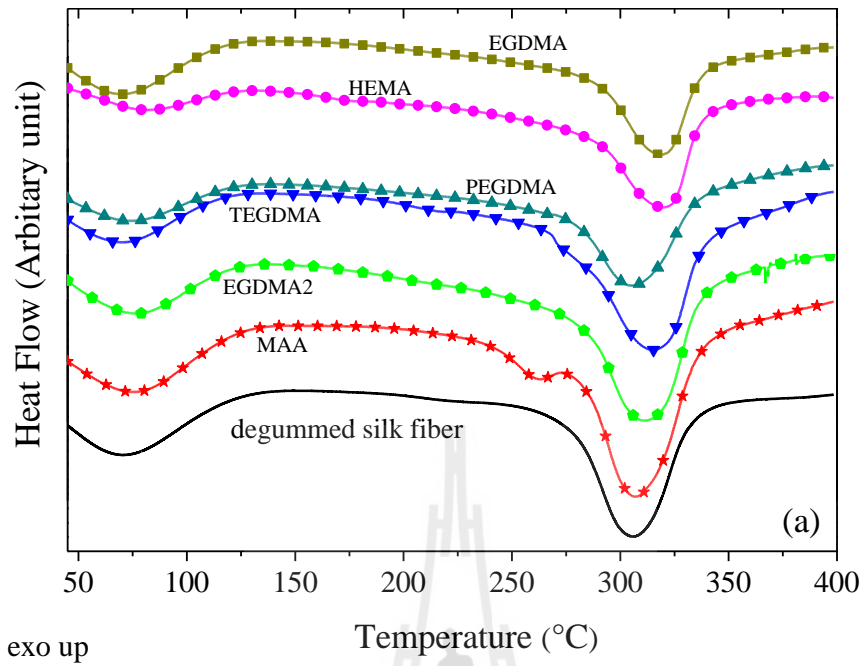
รูปที่ 3.9 แสดง XRD pattern ของเส้นไหมที่กราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกันสำหรับ (a) ระบบปฏิกิริยารีดอกซ์ (b) ระบบให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

3.3.2.3 Thermal properties

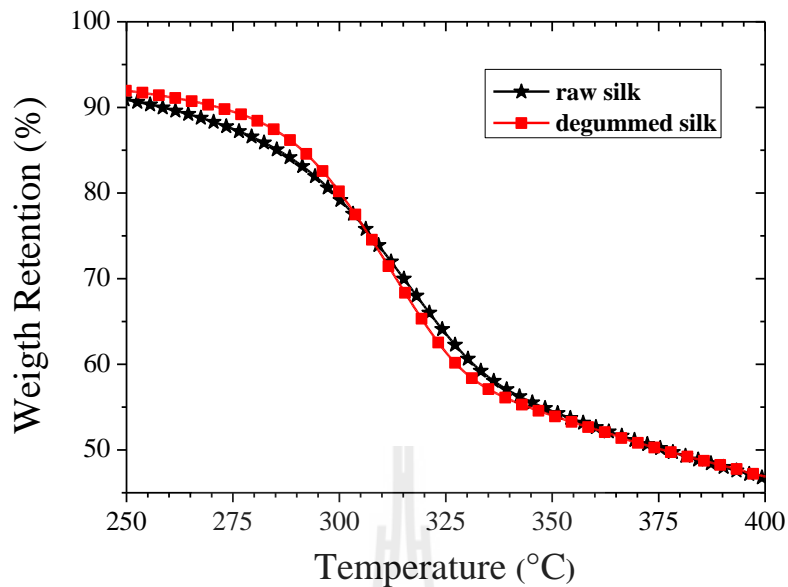
ตัวอย่างของเส้นไหมที่ได้จากการกราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ได้ทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วย DSC รูปที่ 3.10 แสดงเทอร์โมแกรมของเส้นไหมดิบและเส้นไหมที่ผ่านการลอกกาวยุริซินแล้ว โดยทั่วไปลักษณะของเทอร์โมแกรมทั้งสองค่อนข้างไม่แตกต่างกัน (สองเส้นข้างล่างเป็นการพล็อตเพื่อเปรียบเทียบกัน โดยเส้นของไหมฟอกจะมีขนาดใหญ่กว่าเล็กน้อยบริเวณ 280-320 °C) เส้นไหมที่ยังไม่ได้ผ่านการกราฟท์ทั้งไหมดิบและไหมฟอกจะมีการดูดความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 312 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของโปรตีนไหมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ β -configuration รูปที่ 3.11 แสดงอุณหภูมิในการสลายตัวของเส้นไหมที่ผ่านการกราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ (ตัวอย่างที่นำมาทดสอบนั้นมีค่าผลผลิตและประสิทธิภาพการกราฟท์แตกต่างกัน) พบว่าอุณหภูมิในการสลายการจัดเรียงตัวแบบ β -configuration ของเส้นไหมที่กราฟท์จะเลื่อนไปที่อุณหภูมิสูงขึ้นซึ่งแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของสมบัติเชิงความร้อนของเส้นไหมที่ผ่านกระบวนการกราฟท์ แต่ขนาดของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นไม่มากนักในช่วงไม่เกิน 30 °C จากรูปที่ 3.11 จะเห็นว่าเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยเมทาไครลาไมด์เกิดการดูดความร้อนสองครั้งแสดงถึงการไม่เข้ากันของพอลิเมอร์ที่ใช้กราฟท์กับเส้นไหม ได้แก่ การดูดความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 260 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของพอลิเมทาไครลาไมด์ และที่อุณหภูมิประมาณ 315 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการสลายตัวของโปรตีนไหมที่อยู่ในรูป β -configuration



รูปที่ 3.10 แสดง DSC thermograms ของเส้นไหมที่ยังไม่ได้กราฟท์ (Raw silk and Degummed silk)



รูปที่ 3.11 แสดง DSC thermograms ของเส้นไหมที่กราฟที่ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกันสำหรับ (a) ระบบปฏิกิริยารีดอกซ์ (b) ระบบให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ



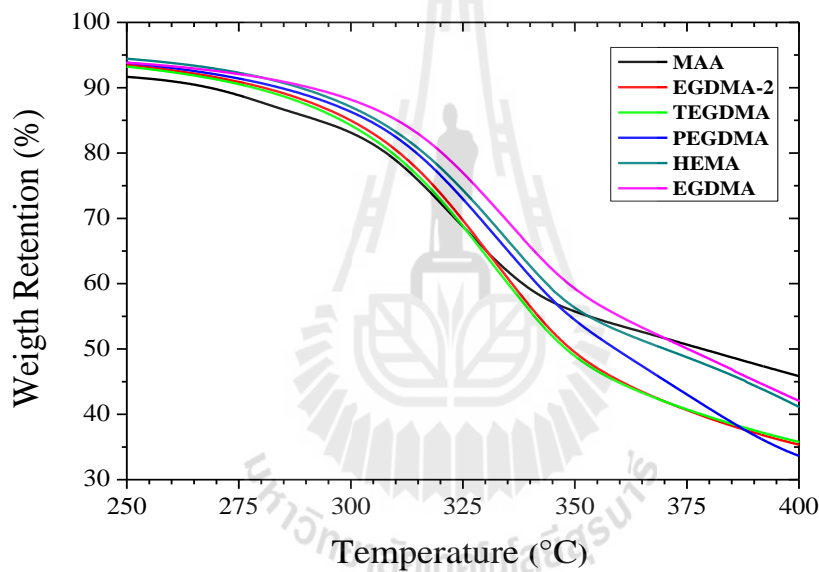
รูปที่ 3.12 แสดง thermogravimetric curve ของเส้นไหมที่ยังไม่ได้กราฟท์ (Raw silk fiber and Degummed silk fiber)

รูปที่ 3.12 แสดงผลการวิเคราะห์ TGA หรือการลดลงของน้ำหนักของไหมกับอุณหภูมิ โดยเป็นการเปรียบเทียบระหว่างเส้นไหมดิบและเส้นไหมที่ผ่านการลอกกาวเซริซินแล้วในช่วงอุณหภูมิ 100 – 400 °C จากข้อมูลพบว่าการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่สำคัญที่สองช่วงอุณหภูมิ คือ การหลุดออกไปของน้ำที่ 50°C และการสลายตัวเชิงความร้อนของไฟโบรอินที่ 300°C (Tsukada, 1993) ค่าของอุณหภูมิจะสามารถระบุแน่นอนได้มากขึ้นโดยการหาเส้นกราฟอนุพันธ์เทียบกับอุณหภูมิ (แสดงในภาคผนวก)

จากรูปที่ 3.13 และ 3.14 จะพบว่า อุณหภูมิเริ่มต้นในการสลายของเส้นไหมที่ไม่ได้ผ่านการกราฟท์ คือ ประมาณ 300 °C ในขณะที่เส้นไหมที่กราฟท์ด้วยเมทาโครลาไมด์จะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสองค่าซึ่งแสดงถึงการไม่เข้ากันระหว่างพอลิเมอร์ที่ใช้กราฟท์กับเส้นไหมและสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ DSC การสลายครั้งแรกที่อุณหภูมิต่ำกว่าจะเป็นส่วนของพอลิเมอร์ที่ใช้กราฟท์ ส่วนการสลายที่อุณหภูมิสูงกว่าจะเป็นการสลายของส่วนไฟโบรอินของเส้นไหม ในทางตรงกันข้าม เส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ประเภทเมทาโครลิกอื่น ๆ จะเกิดการสลายที่อุณหภูมิเดียว แสดงว่าของพอลิเมอร์ที่ใช้ในการกราฟท์เข้ากันได้ดีกับเส้นไหมและสามารถทำให้เส้นไหมทนความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น

เส้นไหมที่ผ่านการกราฟท์จะมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักครั้งเดียวในช่วงอุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับชนิดมอนอเมอร์ที่ใช้กราฟท์ จากตารางที่ 3.6 และ 3.7 จะเป็นการ

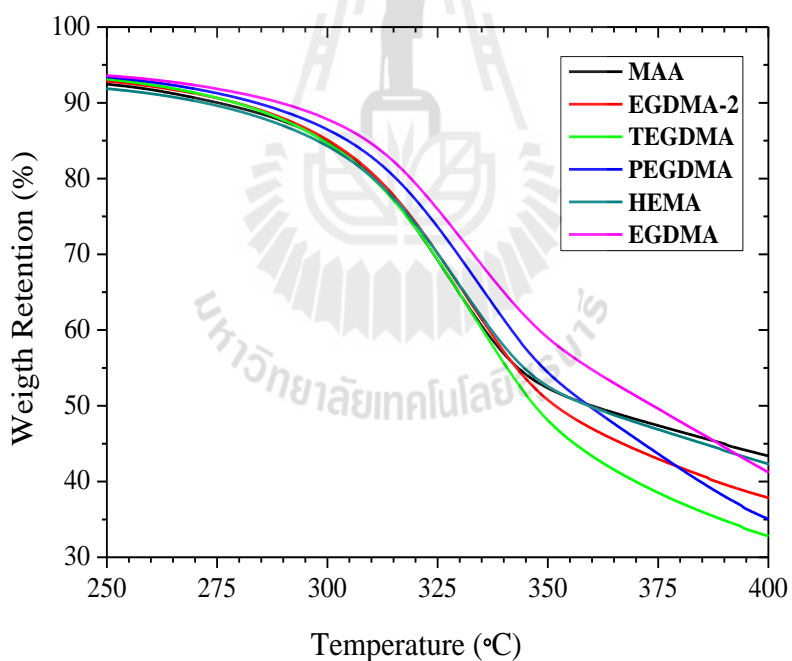
เปรียบเทียบอุณหภูมิการสลายเมื่อกำหนดให้มีการลดลงของน้ำหนักเส้นใยไหมเท่ากันในช่วง 10 – 50% ตัวอย่างเช่น หากพิจารณาที่การลดลงของน้ำหนัก 10% ซึ่งเส้นใยไหมทุกระบบจะสลายที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 °C หรือยังไม่มีสลายไฟฟโบรอนนั้น ไหมที่ผ่านการกราฟท์จะทนความร้อนได้ดีขึ้น ยกเว้นระบบ MAA โดยระบบ EGDMA จะทำให้ทนความร้อนได้มากขึ้น 20 °C จากข้อมูลนี้ จะสามารถแบ่งความสามารถของมอนอเมอร์ที่ทำให้เส้นใยไหมทนความร้อนได้ดีขึ้นออกเป็นสามกลุ่ม คือ กลุ่มที่ 1 กลุ่มที่ทำให้ทนความร้อนได้มากกว่า 10 °C ถึง 20 °C (TEGDMA, PEG500DMA, HEMA, EGDMA) กลุ่มที่ 2 กลุ่มที่ทำให้ทนความร้อนได้น้อยกว่า 10 °C (EGDMA2, TEGDMA,) และ กลุ่มที่ 3 กลุ่มที่ไม่ทำให้สมบัติการทนความร้อนดีขึ้น (MAA) ข้อมูลเหล่านี้จะมีประโยชน์ในการค้นหาโครงสร้างโมเลกุลที่เหมาะสมสำหรับการวิจัยในอนาคต



รูปที่ 3.13 แสดง thermogravimetric curve ของเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกัน สำหรับระบบปฏิกิริยารีดอกซ์

ตารางที่ 3.6 แสดงอุณหภูมิที่ร้อยละ weight loss ต่างๆ ของเส้นไหม เส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ของการกราฟท์ด้วยระบบปฏิกิริยารีดอกซ์

Nature of silk fiber	Temperature (°C) at weight loss			
	5%	10%	15%	50%
Ungrafted	79	272	291	376
MAA-grafted	69	268	293	378
EGDMA2-grafted	226	280	300	349
TEGDMA-grafted	190	278	298	348
PEG550DMA-grafted	230	284	304	359
HEMA-grafted	237	289	306	370
EGDMA-grafted	160	291	310	375



รูปที่ 3.14 แสดง thermogravimetric curve ของเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกัน สำหรับระบบให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

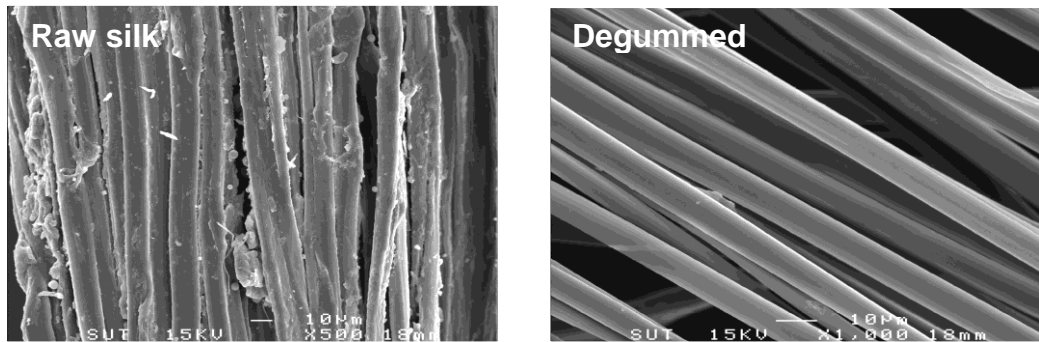
ตารางที่ 3.7 แสดงอุณหภูมิที่ร้อยละ weight loss ต่างๆ ของเส้นไหม เส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ของการกราฟท์ด้วยระบบที่ให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

Nature of silk fiber	Temperature (°C) at weight loss			
	5%	10%	15%	50%
Ungrafted	79	272	291	376
MAA-grafted	71	275	300	360
EGDMA2-grafted	80	279	300	352
TEGDMA-grafted	110	279	299	347
PEG550DMA-grafted	160	284	304	359
HEMA-grafted	75	272	298	359
EGDMA-grafted	101	289	309	374

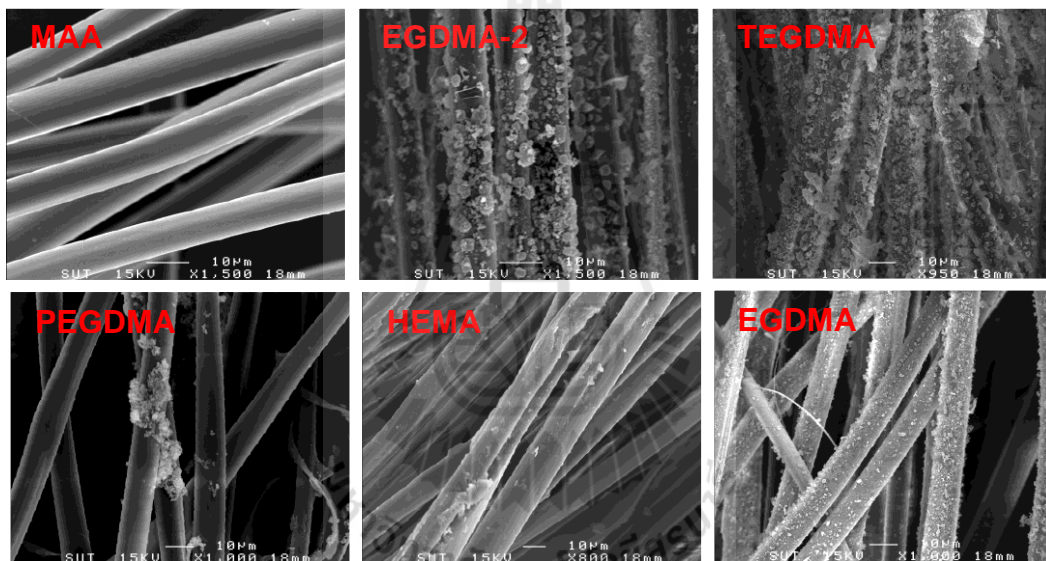
สำหรับเส้นไหมที่กราฟท์ด้วย HEMA และไดเมทาโครเลท การสลายตัวจะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่าเส้นไหมที่ไม่ได้กราฟท์ แสดงถึงการทนความร้อนได้ในระดับกลาง แต่อย่างไรก็ตาม กระบวนการสลายตัวเกิดค่อนข้างเร็ว การสลายตัวไปร้อยละ 50 เกิดที่อุณหภูมิประมาณ 350 °C

3.3.2.4 SEM

รูปที่ 3.15 แสดงพื้นผิวของเส้นไหม ซึ่งพบว่า เส้นไหมดิบจะมีพื้นผิวขรุขระเนื่องจากการมีซิริงจีนมาเคลือบอยู่ หลังจากลอกเอาผิวไหมหรือซิริงจีนออกแล้ว พื้นผิวของเส้นไหมจะมีลักษณะเรียบมากขึ้นและเมื่อทำการกราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่างๆจะทำให้พื้นผิวของเส้นไหมแตกต่างกัน รูปที่ 3.16 จะแสดงเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ในกลุ่ม dimethacrylate ซึ่งพบว่าพื้นผิวจะมีลักษณะขรุขระเนื่องจากการเกิดพอลิเมอร์ที่บริเวณผิวของเส้นไหม แต่สำหรับเส้นไหมที่กราฟท์ด้วย methacrylic จะมีลักษณะพื้นผิวที่เรียบเนียนมากกว่า คล้ายกับกับเส้นไหมที่กราฟท์ด้วย HEMA ซึ่งจะมีลักษณะความขรุขระเพียงเล็กน้อย



รูปที่ 3.15 แสดง SEM Photographs ของเส้นไหมที่ยังไม่ได้กราฟท์ (Raw silk fiber and Degummed silk fiber)



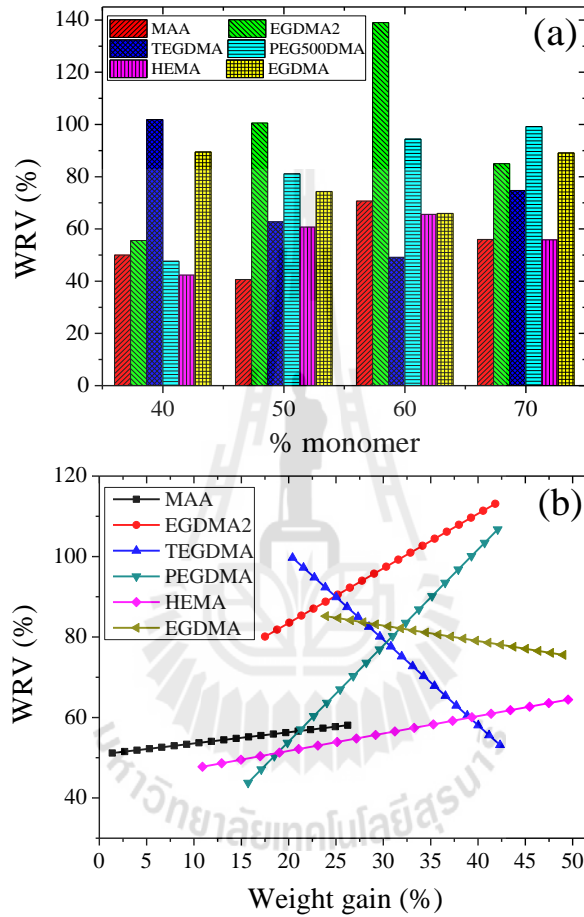
รูปที่ 3.16 แสดง SEM Photographs ของเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกันด้วยระบบปฏิกิริยารีดอกซ์

3.3.3 การศึกษาสมบัติของเส้นใย

สมบัติการดูดซับน้ำและการสัมผัส

จากข้อมูลการวิจัยพบว่า การกราฟท์ด้วยมอนอเมอร์แต่ละชนิดมีผลทำให้เส้นไหมมีแนวโน้มในการเปียกน้ำมากขึ้นหรือลดลงได้แตกต่างกัน โดยที่ประสิทธิภาพในการดูดซับน้ำของเส้นไหมขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของการกราฟท์ด้วย จากรูปที่ 3.17 จะพบว่า มอนอเมอร์ที่ทำให้สมบัติการชอบน้ำสูงขึ้น ได้แก่ MAA, EGDMA2, PEGDMA และ HEMA ส่วนมอนอเมอร์ที่ทำให้สมบัติการชอบน้ำลดลง ได้แก่ EGDMA และ TGDMA เส้นไหมที่ผ่านการกราฟท์แล้ว จะมีลักษณะทางกายภาพแตกต่างกันออกไป เมื่อสัมผัสด้วยมือพบว่าเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ในกลุ่ม dimethacrylate

จะมีความอ่อนนุ่มมากกว่าเส้นไหมที่ไม่ได้ผ่านการกราฟท์ ส่วนเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ประเภท methacrylate จะมีความแข็งกระด้างมากขึ้นเมื่อสัมผัส ส่วนเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ในกลุ่ม acrylamide จะมีลักษณะใกล้เคียงกับเส้นไหมที่ยังไม่ได้กราฟท์มากที่สุด แต่พื้นผิวจากการสัมผัสจะมีความลื่นมากกว่า



รูปที่ 3.17 แสดง (a) ค่าการดูดซับน้ำของเส้นไหม และ (b) แนวโน้มการดูดซับน้ำของเส้นไหมที่กราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกันสำหรับระบบปฏิบัติการรีดอกซ์

บทที่ 4

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาเส้นใยไหมที่กราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดเมทาโครลิกโดยวิธีการให้ความร้อนแบบธรรมดาและแบบใช้คลื่นไมโครเวฟ พบว่า ผลผลิตและประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้นตามปริมาณของมอนอเมอร์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เมทาโครเลทและไดเมทาโครเลทที่กราฟต์บนเส้นใยไหมจะมีผลผลิตการกราฟต์สูงกว่าเมทาโครลาไมด์ในการทดลองที่มีเงื่อนไขเหมือนกัน เส้นใยไหมที่กราฟต์ด้วยเมทาโครลาไมด์และไดเมทาโครเลทจะมีสมบัติชอบน้ำมากขึ้นและให้ความรู้สึกอ่อนนุ่มต่อการสัมผัสด้วยมือ ในขณะที่เส้นใยไหมที่กราฟต์ด้วย HEMA ซึ่งจะมีสมบัติในการแห้งที่คืนนั้นจะมีลักษณะแข็งกระด้างมากกว่า สมบัติเชิงโครงสร้างระดับโมเลกุลของเส้นใยไหมสามารถศึกษาได้โดยการทดสอบด้วย ATR-FTIR เพื่อใช้ในการยืนยันการกราฟต์บนเส้นใยไหม การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญของฟิสิกการเลี้ยวเบนสำหรับทุกมอนอเมอร์ที่ใช้ในกราฟต์แสดงว่าโครงสร้างระดับโมเลกุลของโปรตีนในเส้นใยไหมไม่มีการเปลี่ยนแปลงหลังจากกราฟต์ จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนเพื่อประเมินผลต่อการทนความร้อนของเส้นใยไหมหลังการกราฟต์ พบว่า ความสามารถในการทนความร้อนของเส้นใยสูงขึ้นเล็กน้อย



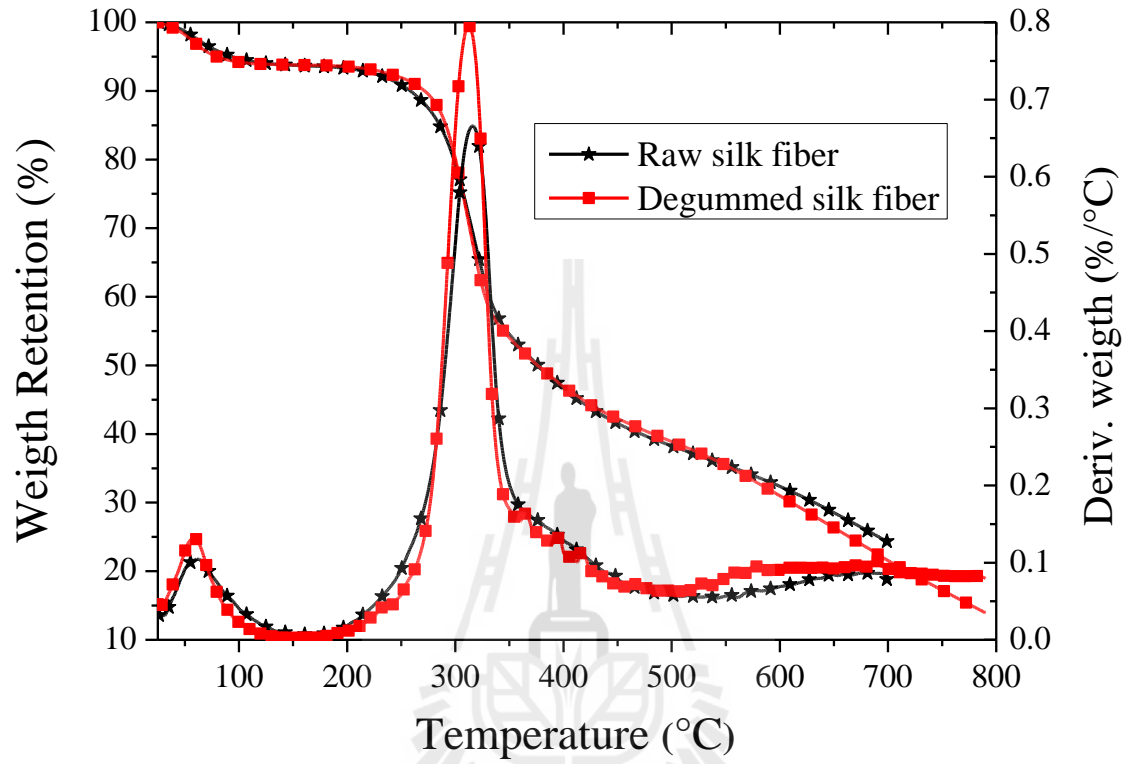
บรรณานุกรม

- Altman, G.H., Diaz, F., Jakuba, C., Calabro, T., Horan, R.L., Chen, J., Lu, H., Richmond, J. and Kaplan, D.L. (2003). Silk-based biomaterials. **Biomaterials** 24: 401-416.
- Asakura, T., Ashida, J., Yamane, T., Kameda, T., Nakazawa, Y., Ohgo, K. and Komatsu, K. (2001). A repeated β -turn structure in poly(Ala-Gly) as a model for silk I of *bombyx mori* silk fibroin studied with two-dimensional spin-diffusion NMR under off magic angle spinning and rotational echo double resonance. **Journal of Molecular Biology** 306: 291-305.
- Bhattacharya, A. (2004). Grafting: a versatile means to modify polymers techniques, factors and applications. **Progress in Polymer Science** 29: 767-814.
- Chen, G.Q., Guan, J.P., Xing, T.L. and Zhou, X. (2006). Properties of silk fibers modified with diethylene glycol dimethacrylate. **Journal of Applied Polymer Science** 102: 424-428.
- Ferrero, F., Periolatto, M. and Luraschi, M. (2007). Silk grafting with methacrylic monomers: process optimization and comparison. **Journal of Applied Polymer Science** 103: 4039-4046.
- Ferrero, F., Periolatto, M. and Songia, M.B. (2008). Silk grafting with methacrylic and epoxy monomers: thermal process in comparison with ultraviolet curing. **Journal of Applied Polymer Science** 110: 1019-1027.
- Freddi, G., Massafra, M.R., Beretta, S., Shibata, S., Gotoh, Y., Yasui, H. and Tsukada, M. (1996). Structure and properties of *bombyx mori* silk fibers grafted with methacrylamide (MAA) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). **Journal of Applied Polymer Science** 60: 1867-1876.
- Gus'kova, O.A., Khalatur, P.G., Bäuerle, P. and Khokhlov, A.R. (2008). Silk-inspired 'molecular chimeras': atomistic simulation of nanoarchitectures based on thiophene-peptide copolymers. **Chemical Physics Letters** 461: 64-70.
- Mahmoodi, N.M., Moghimi, F., Arami, M. and Mazaheri, F. (2010). Silk degumming using microwave irradiation as an environmentally friendly surface modification method. **Fibers and Polymers** 11: 234-240.
- Misra, S., Nayak, P.L. and Sahu, G. (1982). Grafting vinyl monomers onto silk fibers. XV. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto silk using thallium (III) as initiator. **Journal of Applied Polymer Science** 27: 1903-1911.
- Ojah, R. and Dolui, S.K. (2006). Graft copolymerization of methyl methacrylate onto *Bombyx mori* initiated by semiconductor-based photocatalyst. **Bioresource Technology** 97: 1529-1535.
- Ojah, R. and Dolui, S.K. (2007). Graft copolymerization of vinyl monomers onto silk fibers initiated by a semiconductor-based photocatalyst. **Journal of Applied Polymer Science** 105: 2164-2175.
- Prachayawarakorn, J. and Boonsawat, K. (2007). Physical, chemical, and dyeing properties of *bombyx mori* silks grafted by 2-hydroxyethyl methacrylate and methyl methacrylate. **Journal of Applied Polymer Science** 106: 1526-1534.
- Prachayawarakorn, J. and Kryratsamee, W. (2006). Dyeing properties of *bombyx mori* silks grafted with methyl methacrylate and methacrylamide. **Journal of Applied Polymer Science** 100: 1169-1175.

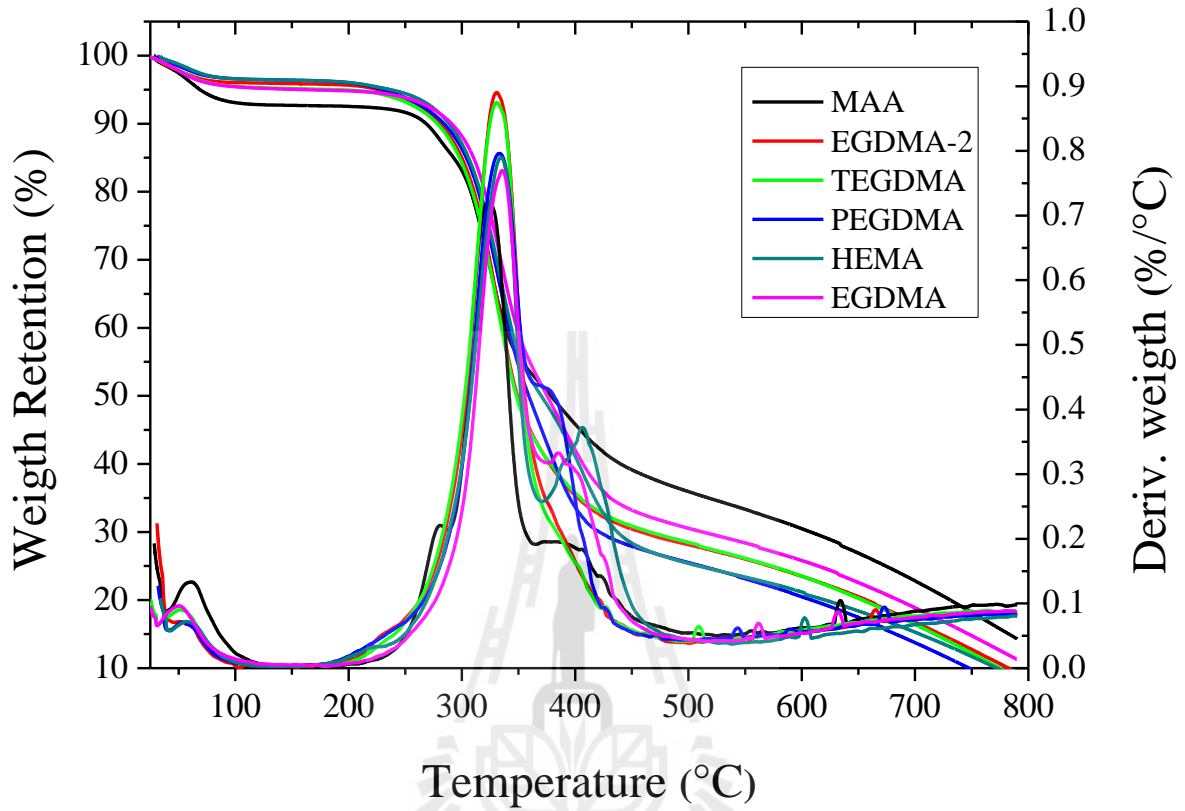
- Taddei, P. and Monti, P. (2005). Vibrational infrared conformational studies of model peptides representing the semicrystalline domains of *bombyx mori* silk fibroin. **Biopolymers** 78: 249-258.
- Takahashi, Y., Gehoh, M. and Yuzuriha, K. (1999). Structure refinement and diffuse streak scattering of silk (*Bombyx mori*). **International Journal of Biological Macromolecules** 24: 127-138.
- Tsukada, M., Arai, T., Freddi, G., Imai, T. and Kasai, N. (2001). Grafting vinyl monomers onto silk (*Bombyx mori*) using different initiators: Properties of grafted silk. **Journal of Applied Polymer Science** 81: 1401-1409.
- Tsukada, M., Freddi, G., Ishiguro, Y. and Shiozaki, H. (1993). Structural analysis of methacrylamide-grafted silk fibers. **Journal of Applied Polymer Science** 50: 1519-1527.
- Tsukada, M., Freddi, G., Matsumura, M., Shiozaki, H. and Kasai, N. (1992). Physical properties and dye ability of silk fibers modified with ethoxy ethylmethacrylate polymer. **Journal of Applied Polymer Science** 44: 799-805.
- Tsukada, M., Freddi, G., Monti, P. and Bertoluzza, A. (1993). Physical properties of silk fibers grafted with a binary mixture of styrene and n-butyl methacrylate. **Journal of Applied Polymer Science** 49: 1565-1571.
- Tsukada, M., Freddi, G., Monti, P., Bertoluzza, A. and Shiozaki, H. (1993). Physical properties of 2-hydroxyethyl methacrylate-grafted silk fibers. **Journal of Applied Polymer Science** 49: 1835-1844.
- Tsukada, M., Freddi, G., Shiozaki, H. and Pusch, N. (1993). Changes in physical properties of methacrylonitrile (MAN)-grafted silk fibers. **Journal of Applied Polymer Science** 49: 593-598.
- Tsukada, M., Imai, T., Freddi, G., Lenka, S. and Kasai, N. (1998). Grafting of vinyl monomers onto silk using redox systems. yellowing of silk. **Journal of Applied Polymer Science** 69: 239-246.
- Tsukada, M., Kasai, N. and Freddi, G. (1993). Structural analysis of methyl methacrylate-grafted silk fibers. **Journal of Applied Polymer Science** 50: 885-890.
- Zeng, J. (2003). Biodegradable electrospun fibers for drug delivery. **Journal of Controlled Release** 92: 227-231.

ภาคผนวก

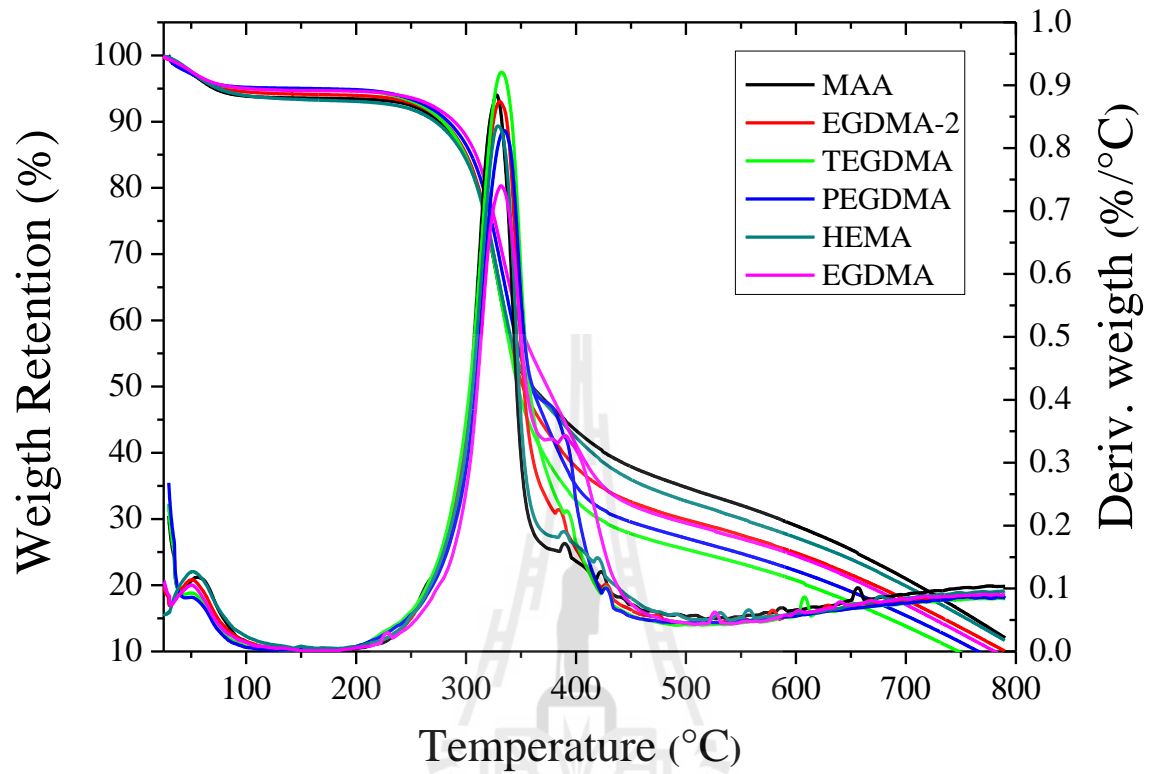
1. thermogravimetric curve ของเส้นไหมที่ยังไม่ได้กราฟท์ (Raw silk and Degummed silk)



2. thermogravimetric curve ของเส้นไหมที่กราฟด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกัน สำหรับระบบปฏิกิริยารีดอกซ์



3. thermogravimetric curve ของเส้นไหมที่กราฟที่ด้วยมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่างกัน สำหรับระบบให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ



ประวัตินักวิจัย

ดร.วิศิษฐ์ แวสูงเนิน เกิดที่ อำเภอด่านขุนทด จังหวัดนครราชสีมา วันที่ 19 กันยายน 2515 ได้รับการศึกษาชั้นประถมศึกษาที่โรงเรียนพงษ์ศิริวิทยาและมัธยมศึกษาตอนต้นที่โรงเรียนมัธยมด่านขุนทด จากนั้นได้ผ่านการคัดเลือกให้รับทุนโครงการพัฒนาและส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พสวท) และได้เดินทางไปศึกษาต่อระดับมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียนแก่นนครวิทยาลัยจนจบมัธยมศึกษาปีที่ 6 หลังจากนั้นจึงเข้าศึกษาต่อระดับอุดมศึกษาที่คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น โดยเลือกสาขาเคมีเป็นวิชาเอก จบการศึกษาระดับปริญญาตรีด้วยเกียรตินิยมอันดับ 1 ในปี พ.ศ. 2537 และได้เดินทางไปศึกษาต่อที่ประเทศสหรัฐอเมริกาด้วยทุนโครงการพสวท. โดยเลือกศึกษาที่สาขาวิชา Polymer Science มหาวิทยาลัย Akron มลรัฐ Ohio จนจบการศึกษาระดับปริญญาเอกในปี 2542 ได้เดินทางกลับประเทศไทยในปีเดียวกันและเริ่มปฏิบัติงานที่สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา โดยรับผิดชอบการสอนและเป็นอาจารย์ที่ปรึกษานักศึกษาทั้งระดับปริญญาตรีและบัณฑิตศึกษา ต่อมาในปี 2546 จึงได้เดินทางไปทำวิจัยเพิ่มเติมทางด้านการจำลองแบบโมเลกุลของระบบพอลิเมอร์ผสมและบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ภาควิชา Material Science and Engineering, Seoul National University, South Korea เป็นเวลา 6 เดือน

งานวิจัยหลักที่สนใจจะเกี่ยวข้องกับเคมีเชิงฟิสิกส์ของพอลิเมอร์ การจำลองแบบโมเลกุลและเคมีคำนวณ นอกจากนี้ยังได้เริ่มทำงานวิจัยประยุกต์ 2 หัวข้อ ได้แก่ การศึกษาพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์และพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตเพื่อใช้เป็นสารอิเล็กโตรไลต์ในแบตเตอรี่และการศึกษาพอลิเมอร์ไมเซลล์เพื่อใช้ในการขนส่งยาในร่างกาย นอกจากนี้ยังมีผลงานการเขียนหนังสือ 1 เล่ม คือ เคมีเชิงฟิสิกส์ของพอลิเมอร์ เพื่อใช้ประกอบการสอนวิชาหัวข้อเลือกสรรทางเคมีเชิงฟิสิกส์ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี