

การพัฒนาสเปรย์ด้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ

DEVELOPMENT OF ANTIMICROBIAL SPRAY  
FOR MATERIAL COATING

ลัดดาภณี พุทธาทำ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์  
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

# การพัฒนาสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ

ศาสตราจารย์ พุทธาทำ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การพัฒนาสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ  
Development of Antimicrobial Spray for Material Coating

ชื่อ - นามสกุล

นางสาวลัดดาภาณี พุทธาทำ

สาขาวิชา

เคมีประยุกต์

อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก

รองศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.

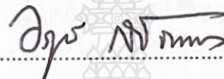
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

อาจารย์ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น, Ph.D.

ปีการศึกษา

2564

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



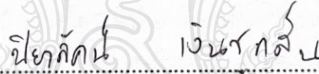
ประธานกรรมการ

(อาจารย์วราวุธ สะโจนแสง, ปร.ด.)



กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์กนกกร เวชกรณ์, ปร.ด.)



กรรมการ

(อาจารย์ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น, Ph.D.)



กรรมการ

(รองศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์  
ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต



คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นิพัทธ์ จงสวัสดิ์, ปร.ด.)

วันที่ 11 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2565

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ
ชื่อ – นามสกุล	นางสาวลัดดาภาณี พุทธาทำ
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น, Ph.D.
ปีการศึกษา	2564

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้จะพัฒนาสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ โดยใช้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ควอเตอร์นารี แอมโมเนียม (คิวเอ) และหมู่เบนโซฟีโนน (บีพี) อยู่บนผิวอนุภาคซึ่งเตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน โดยอนุภาคที่เตรียมได้สามารถเคลือบบนพื้นผิวด้วยพันธะโควาเลนต์ผ่านหมู่บีพี ในขณะที่หมู่คิวเอจะแสดงสมบัติการต้านเชื้อ

ชั้นแรกสารโพลียายสายโซ่มหภาค (แมคโคร ซีทีเอ) ของพอลิ(2-เมทาคริโลอิลออกซี โดเดซิล ไดเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์-4-อัลลิลออกซี-2-ไฮดรอกซีเบนโซฟีโนน)-ไอโอดีน (พี(คิวเอซี<sub>12</sub>-บีพี)-ไอ) จะถูกสังเคราะห์ด้วยโซลูชัน ไอโอดีน ทรานสเฟออร์ พอลิเมโรเซชัน โดยมีจำนวนหน่วยซ้ำของคิวเอซี<sub>12</sub> และบีพี เท่ากับ 10 และ 2 ตามลำดับ ซึ่งแมคโคร ซีทีเอ ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น จะถูกนำมาใช้สำหรับการเตรียมอนุภาคพอลิ(สไตรีน-บิวทิลเมทาคริเลต) [พี(เอส-บีเอ)] ด้วยเทคนิคอิมัลชัน ไอโอดีน ทรานสเฟออร์ พอลิเมโรเซชัน โดยอนุภาคที่เตรียมได้มีมวลโมเลกุล 96,000 กรัม/โมล และมีขนาดใกล้เคียงกัน (ดัชนีของการกระจายตัว; พีดีไอ เท่ากับ 0.090) มีขนาดประมาณ 101 นาโนเมตร โดยมีความเป็นประจุบวกที่ +70 มิลลิโวลต์ ซึ่งมาจากหมู่คิวเอของพี(คิวเอซี<sub>12</sub>-บีพี)บนผิวอนุภาค นอกจากนี้ การตรวจวัดด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโกปี ยืนยันว่าส่วนใหญ่ของสายโซ่ พี(คิวเอซี<sub>12</sub>-บีพี) กระจายตัวอยู่บนผิวของอนุภาค ซึ่งอิมัลชันของอนุภาคพี(เอส-บีเอ) ที่มีพี(คิวเอซี<sub>12</sub>-บีพี) สามารถเคลือบบนผ้าผ่านการกระตุ้นด้วยแสงยูวี ปราศจากการใช้สารยึดเกาะ ซึ่งมีคุณสมบัติความคงทนต่อการซักสูง โดยมีปริมาณของอนุภาคที่คงอยู่มากกว่า 80% หลังจากการซัก 10 รอบ นอกจากนี้หมู่คิวเอที่อยู่บนผ้าที่ถูกเคลือบมีฤทธิ์ต้านจุลินทรีย์ทั้ง *Staphylococcus aureus* และ *Escherichia coli*.

สเปรย์ในรูปแบบของอิมัลชันของอนุภาคพี(เอส-บีเอ) ที่มีพี(คิวเอซี<sub>12</sub>-บีพี) ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้มีศักยภาพสูงในการต้านเชื้อจุลินทรีย์และเป็นประโยชน์สำหรับเทคโนโลยีการเคลือบผิวภาชนะต่าง ๆ เช่นผ้า ไม้ และพลาสติก

**คำสำคัญ:** สเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ การเคลือบที่กระตุ้นด้วยแสงยูวี

<b>Thesis Title</b>	Development of Antimicrobial Spray for Material Coating
<b>Name – Surname</b>	Miss Latdamanee Phutthatham
<b>Program</b>	Applied Chemistry
<b>Thesis Advisor</b>	Associate Professor Amorn Chaiyasat, Ph.D.
<b>Thesis Co-Advisor</b>	Ms. Piyalak Ngerchuklin, Ph.D.
<b>Academic Year</b>	2021

## ABSTRACT

This research developed an antimicrobial spray for material coating using polymer particles containing quaternary ammonium (QA) and benzophenone (BP) groups on their surfaces prepared by emulsion polymerization. The obtained particles could then be coated onto the substrate with a covalent bond via the BP group, whereas the QA group displayed antimicrobial properties.

First of all, the macro chain transfer agent (macro CTA) of poly (2-methacryloyloxy dodecyl dimethyl ammonium chloride- 4- allyloxy- 2- hydroxybenzophenone) - iodide (P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I) was synthesized by solution iodine transfer polymerization where their repeating units for QAC<sub>12</sub> and BP were 10 and 2, respectively. The synthesized macro CTA was then used for the preparation of poly (styrene-butyl methacrylate) [P(S-BA)] particles by emulsion iodine transfer polymerization. The obtained P(S-BA) particles with a molecular weight of 96,000 g/mol had nearly similar sizes (0.090 of polydispersity index; PDI), about 101 nm. A positive charge of +70 mV was observed due to the presence of the QA group derived from P(QAC<sub>12</sub>-BP) segments on their surfaces. In addition, X-ray photoelectron spectroscopy measurement evidenced that the P(QAC<sub>12</sub>-BP) chains were mainly distributed on the particle surface. The emulsion of P(S-BA) particle-containing P(QAC<sub>12</sub>-BP) could be coated on fabrics via UV initiation without a binder and demonstrates high washing durability, with over 80% of particles remaining after 10 washing cycles. Moreover, with the QA group, the coated fabrics had antimicrobial properties against both *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*.

The spray in the form of P(S-BA) particle-containing P(QAC<sub>12</sub>-BP) emulsion prepared in this research had a high potential for antimicrobial activity and a benefit for coating various substrates such as fabrics, woods and plastics.

**Keywords:** antimicrobial spray, nanopolymer particle, UV-initiated coating



## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจากรศ.ดร.อมร ไชยสัตย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ดร.ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.วรายุทธ สะโถมแสง ประธานกรรมการสอบ ผศ.ดร.กนกอร เวชกรณ์ และ รศ.ดร.ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์ กรรมการสอบ ที่ให้คำปรึกษาและคำแนะนำตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อผิดพลาดต่าง ๆ ด้วยดีตลอดมาทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.อมร ไชยสัตย์ รศ.ดร.ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์ และ ดร.ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น ที่มอบโอกาสในการศึกษารวมทั้งประสบการณ์และความรู้ต่าง ๆ ตลอดระยะเวลาในการศึกษาทำวิจัย และขอขอบคุณ ห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์คอลลอยด์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) ที่สนับสนุนทุนร่วมกับโครงการภาคีในการผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโท-เอก ที่ให้ความอนุเคราะห์เอื้อเฟื้อเรื่องสถานที่ อุปกรณ์ สารเคมี ต่าง ๆ ตลอดจนการอำนวยความสะดวกในการทำวิจัย ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบ บิดา มารดาและครอบครัว ที่ให้กำลังใจตลอดจนส่งเสริมการศึกษาด้วยดีเสมอมา ขอขอบพระคุณครูบาอาจารย์ทุก ๆ ท่าน ที่ได้อบรมสั่งสอนมอบวิชาความรู้ และชี้แนะแนวทางในการแก้ปัญหาให้กับผู้วิจัย จนผู้วิจัยสามารถนำเอาความรู้ที่ได้รับมาประยุกต์ใช้ในการทำวิจัยครั้งนี้ สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณทุกท่าน เป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ลัดตามณี พุทธาทำ

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(4)
กิตติกรรมประกาศ.....	(6)
สารบัญ.....	(7)
สารบัญตาราง.....	(10)
สารบัญภาพ.....	(12)
บทที่ 1 บทนำ.....	17
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	17
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	19
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	19
1.4 กรอบแนวความคิดในการวิจัย.....	20
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	21
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
2.1 การเคลือบสารต้านเชื้อจุลินทรีย์ลงบนวัสดุหรือภาชนะ.....	22
2.1.1 การเคลือบแบบการดูดซับทางกายภาพ.....	22
2.1.2 การเคลือบแบบการดูดซับทางเคมี.....	22
2.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน.....	23
2.2.1 กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์.....	23
2.2.2 กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์าร์.....	24
2.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกลไกควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของอนุมูลอิสระหรือ คอลโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคอลพอลิเมอร์ไรเซชัน.....	26
2.4 การต้านเชื้อจุลินทรีย์ของสารกลุ่มวอเตอร์นารีแอมโมเนียม.....	30
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	32
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน.....	34
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์.....	34
3.1.1 สารเคมี.....	34
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	36



## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	37
3.3 วิธีการทดลอง.....	38
3.3.1 การเตรียมสารโพลิเอทิลีนไฮดรอกไซด์ โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบ สารละลายด้วยกลไกไอทีพี.....	38
3.3.2 การเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยการสังเคราะห์ แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี.....	41
3.3.3 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของมอนอเมอร์และอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ ที่เตรียมได้ .....	45
3.3.4 การเตรียมสเปรย์อิมัลชันต้นแบบสำหรับเคลือบลงบนผ้าต้นแบบและ ทดสอบการต้านเชื้อจุลินทรีย์.....	49
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	57
4.1 การเตรียมสารโพลิเอทิลีนไฮดรอกไซด์ โดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วย กลไกไอทีพี .....	57
4.1.1 การเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอนารีแอมโมเนียมให้มีหมู่แอลคิล 12 หน่วย (QAC <sub>12</sub> ).....	57
4.1.2 การเตรียมสารโพลิเอทิลีนไฮดรอกไซด์ โดยผ่านการสังเคราะห์แบบ สารละลายด้วยกลไกไอทีพี.....	61
4.2 การเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยการสังเคราะห์แบบ อิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี.....	67
4.3 การเตรียมสเปรย์อิมัลชันต้นแบบสำหรับเคลือบลงบนผ้าต้นแบบและทดสอบ การต้านเชื้อจุลินทรีย์.....	79
4.3.1 การเคลือบผ้าด้วยอิมัลชันต้นแบบ.....	79
4.3.2 การศึกษาการต้านเชื้อจุลินทรีย์.....	84
4.3.2.1 การศึกษาประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของอนุภาค พอลิเมอร์.....	84
4.3.2.2 การต้านเชื้อของผ้าที่เคลือบอนุภาคนาโนพอลิเมอร์.....	87

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	91
บรรณานุกรม.....	93
ภาพผนวก.....	101
ภาคผนวก ก การเผยแพร่ผลงาน.....	102
ประวัติผู้เขียน.....	149



## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1	สมบัติของการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี..... 23
ตารางที่ 3.1	ส่วนผสมในการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย..... 39
ตารางที่ 3.2	สภาวะในการเตรียมสารประกอบของพอลิเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม-ไอโอไดด์ ซึ่งใช้เป็นสารโยกย้ายสายโซ่มหภาคในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลและทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ โดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี โดยใช้ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม ต่อ 4-เมทาคริลิลออกเบนโซฟีโนน ที่อัตราส่วนต่าง ๆ..... 40
ตารางที่ 3.3	สภาวะในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ด้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลต บิวทิลอะคริเลต และสไตรีน..... 43
ตารางที่ 3.4	สภาวะในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ด้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลต บิวทิลอะคริเลต และสไตรีน (ต่อ)..... 44
ตารางที่ 4.1	เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ของสารโยกย้ายสายโซ่มหภาคต่าง ๆ ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี ที่เวลาต่าง ๆ..... 62
ตารางที่ 4.2	จำนวนหน่วยซ้ำของสารโยกย้ายสายโซ่มหภาคที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี ด้วยเทคนิค NMR..... 65
ตารางที่ 4.3	น้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคพอลิเมอร์ทั้งทฤษฎีและทดลองที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี ด้วยเทคนิค NMR..... 65
ตารางที่ 4.4	ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิมและแบบอิมัลชันไอทีพี ที่ใช้ P(MTMA-BP) เป็นสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค..... 70
ตารางที่ 4.5	ค่าศักย์ซีต้าของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันดั้งเดิมและอิมัลชันไอทีพี..... 70

## สารบัญตาราง (ต่อ)

		หน้า
ตารางที่ 4.6	น้ำหนักโมเลกุลและจำนวนหน่วยซ้ำของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี ด้วยเทคนิค NMR.....	78
ตารางที่ 4.7	การกระจายตัวและค่าศักย์ซีต้าของอนุภาคพอลิเมอร์ที่พีเอชต่าง ๆ ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี.....	79
ตารางที่ 4.8	รัศมีการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์.....	86
ตารางที่ 4.9	รัศมีการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียของผ้าเคลือบอนุภาคนาโนพอลิเมอร์.....	89



## สารบัญรูป

		หน้า
รูปที่ 1.1	กลไกการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของพอลิเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม.....	18
รูปที่ 1.2	กลไกการเกิดพันธะโควาเลนต์ของเบนโซฟีโนนพอลิเมอร์กับพันธะ C-H ของ ภาชนะรองรับในการเคลือบฟิล์ม P(QA-BP).....	19
รูปที่ 1.3	อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ของ P(MMA-BA) ที่มีส่วนของ P(QA-BP) ที่เตรียมโดย การสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกแบบไอทีพี.....	21
รูปที่ 2.1	กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ในกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชันแบบไม่ใช่ สารลดแรงตึงผิว.....	24
รูปที่ 2.2	กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์าร์ในกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน.....	25
รูปที่ 2.3	กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์าร์ในกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชันทั้ง 3 ช่วง ตามทฤษฎีของฮาकिन.....	26
รูปที่ 2.4	กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้อินิเฟอเทอร์.....	27
รูปที่ 2.5	กลไกทั่วไปของ CLRP.....	28
รูปที่ 2.6	กลไกของ CLRP ที่เป็นไปได้ในปัจจุบัน : a) การแตกตัว-การรวมตัว และ b) การโยกย้ายอะตอม.....	29
รูปที่ 2.7	กลไกของ a) รีเวอซซีเบิลแอคติชัน-แฟรกเมนเทชันเซนทรานสเฟอร์ b) ไอโอดีนทรานสเฟอร์ พอลิเมอไรเซชัน และ c) ออกาโนเทลูเรียม-มีเดียต พอลิเมอไรเซชัน.....	30
รูปที่ 2.8	สารประกอบสาย hydrocarbon ที่มีความยาวของคาร์บอนประมาณ 12-16 อะตอม.....	31
รูปที่ 3.1	กลไกการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย.....	38
รูปที่ 3.2	ขั้นตอนการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย.....	39
รูปที่ 3.3	แผนภาพแสดงการเตรียมสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค โดยการสังเคราะห์แบบ สารละลายด้วยกลไกไอทีพี.....	40
รูปที่ 3.4	แผนภาพการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ของ P(MMA-BA) ที่มีส่วนของ P(QA-BP) โดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี.....	41

## สารบัญรูป (ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 3.5	อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ของ P(MMA-BA) ที่มีส่วนของ P(QA-BP) ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี.....	42
รูปที่ 3.6	การเคลือบอนุภาคนาโนพอลิเมอร์บนผิวผ้าต้นแบบ.....	50
รูปที่ 3.7	การเตรียมเชื้อแบคทีเรีย.....	51
รูปที่ 3.8	วิธีการทดสอบการต้านเชื้อด้วยวิธี Agar disk diffusion.....	52
รูปที่ 3.9	วิธีการทดสอบฤทธิ์ยับยั้งแบคทีเรียของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ด้วยวิธี Agar well diffusion.....	53
รูปที่ 3.10	การทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อด้วยวิธี broth dilution technique.....	54
รูปที่ 3.11	วิธีการทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อได้.....	55
รูปที่ 4.1	สารละลายมอนอเมอร์ QAC <sub>12</sub> (a) และมอนอเมอร์ QAC <sub>12</sub> ที่ได้หลังจากการตกตะกอนในสารละลายไดเอทิล อีเทอร์ (b).....	58
รูปที่ 4.2	FTIR สเปกตรัมของ BDC (a), DMAEMA มอนอเมอร์ (b) และ QAC <sub>12</sub> มอนอเมอร์ (c).....	59
รูปที่ 4.3	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมของมอนอเมอร์ DMAEMA (A) และ มอนอเมอร์ QAC <sub>12</sub> (B).....	60
รูปที่ 4.4	สารถ่ายยาสายโซ่มหภาคของ P(MTMA-BP)-I (a, b, c ; 50:50 ,60:40 และ 80:20) และ P(QAC <sub>12</sub> -BP)-I (d, e ; 50:50 และ 80:20) ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี.....	61
รูปที่ 4.5	%Conversion ของ P(MTMA-BP)-I ที่อัตราส่วนโมล 50:50 (△) 60:40 (□) และ 80:20 (○) ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี.....	62
รูปที่ 4.6	FTIR สเปกตรัมของ MTMA (a) QAC <sub>12</sub> (b) BP (c) และสารถ่ายยาสายโซ่มหภาคของ P(MTMA-BP)-I (d) และ P(QAC <sub>12</sub> -BP)-I (e) ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี.....	63

## สารบัญรูป (ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 4.7	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมของ MTMA (A) และสารโพลียูรีเทนสายโซ่มหภาคของ P(MTMA-BP)-I ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี (B)....	66
รูปที่ 4.8	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมของสารโพลียูรีเทนสายโซ่มหภาคของ P(QAC <sub>12</sub> -BP)-I ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี.....	67
รูปที่ 4.9	อิมัลชันของอนุภาค PMMA (a, a', a''), PS (b, b', b''), P(MMA-BA) (c, c', c'') และ P(S-BA) ที่ (d, d', d'') มีส่วนของ P(MTMA-BP) ที่ใช้ P(MTMA-BP) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ; 50:50 (a, b, c และ d); 60:40 (a', b', c' และ d') และ 80:20 (a'', b'', c'' และ d'') และอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC <sub>12</sub> -BP-) ที่ใช้สายโพลียูรีเทนสายโซ่มหภาค P(QAC <sub>12</sub> -BP)-I ที่อัตราส่วนต่าง ๆ; 50:50 (e) และ 80:20 (e') ตามลำดับ โดยเตรียมผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี และ P(MTMA-BP-MMA-BA) (f) โดยเตรียมผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม.....	68
รูปที่ 4.10	SEM micrographs ของอนุภาค P(MTMA-BP-MMA-BA) (a) ที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันดั้งเดิมและอนุภาค PMMA (b-d) และ PS (e-f) ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี โดยใช้ P(MTMA-BP)-I เป็นสารโพลียูรีเทนสายโซ่มหภาคที่อัตราส่วนของ MTMA:BP ต่าง ๆ; 50:50 (b และ e) 60:40 (c และ f) และ 80:20 (d และ g).....	71
รูปที่ 4.11	%Conversion ของอนุภาค P(MMA-BA) (▲) P(S-BA) (●) PS (○) และ PMMA (△) ที่ใช้ P(MTMA-BP)-I (ที่อัตราส่วนของ MTMA:BP 50:50) เป็นสารโพลียูรีเทนสายโซ่มหภาคโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี และอนุภาค P(MTMA-BP-MMA-BA) (□) ที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันดั้งเดิม.....	71
รูปที่ 4.12	TEM micrographs ของอนุภาค PMMA (a) และ PS (b) ที่ใช้สารโพลียูรีเทนสายโซ่ P(QAC <sub>12</sub> -BP)-I ที่อัตราส่วนของ QAC <sub>12</sub> :BP เท่ากับ 80:20 เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันดั้งเดิม.....	72

## สารบัญรูป (ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 4.13	รูปภาพอิมัลชัน (a, b, c, d) มุมสัมผัสผิวน้ำ (a', b', c', d') และการกระจายตัวและขนาด (a'', b'', c'', d'') ของ P(MTMA-BP-MMA-BA) (a, a', a'') ที่สังเคราะห์ด้วยอิมัลชันแบบดั้งเดิม และ P(MMA-BA) (b, b', b''), P(S-BA) (c, c', c'') ที่มี P(MTMA-BP) และ P(S-BA) (d, d', d'') ที่มี P(QAC <sub>12</sub> -BP) ที่สังเคราะห์โดยอิมัลชันไอทีพี.....	73
รูปที่ 4.14	ค่าดูดกลืนแสงสูงสุดของสารฟลูออเรสซิน (a) และช่วงความเป็นเส้นตรงของสารละลายมาตรฐานฟลูออเรสซิน (b).....	75
รูปที่ 4.15	สเปกตรัม XPS แบบ wide-scan (A) และ high-resolution C1s (B) และ N1s (C) สเปกตรัมของอนุภาค P(S-BA) ที่มี P(QAC <sub>12</sub> -BP) อยู่ที่ผิว.....	75
รูปที่ 4.16	TGA เทอร์โมแกรม (A) และ DSC เทอร์โมแกรม (B) ของสารโพลิเมอร์ไฮดรอกซีเมทิลอะครีเลต P(QAC <sub>12</sub> -BP)-I (a) อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC <sub>12</sub> -BP) (b) อนุภาค PS ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์อิมัลชันด้วยกลไกอนุภาคอิสระแบบดั้งเดิม (c).....	77
รูปที่ 4.17	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ P(S-BA) <sub>484</sub> ที่มีส่วนของ P(QAC <sub>12</sub> -BP) <sub>12</sub> ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี.....	78
รูปที่ 4.18	การทดสอบความคงทนต่อการซักของผ้าที่มีอนุภาค P(S-BA) กับการทดสอบต่าง ๆ; เวลาการเคลือบแสงยูวี (a) กำลังของหลอดยูวี (b) และความเข้มข้นของอนุภาค P(S-BA) (c) รวมถึงการเปรียบเทียบของเทคนิคการบ่มโดยเปรียบเทียบการบ่มด้วยแสงยูวีกับการบ่มด้วยแผ่นรองพื้นโดยใช้สารตัวเชื่อม (d).....	82
รูปที่ 4.19	AFM micrographs ของผ้าฝ้ายธรรมดา (a) และผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยอิมัลชัน P(S-BA) 5% โดยน้ำหนัก (b และ c): ก่อนซัก (b) และ หลังซัก 10 รอบ (c).....	83
รูปที่ 4.20	การทดสอบความคงทนต่อการซักของผ้าเคลือบด้วยอนุภาค PS ที่มีส่วนของ P(QAC <sub>12</sub> -BP) บนผิว (□) และไม่มีการใช้รังสียูวีในกระบวนการเคลือบ (○).....	83



## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
<p>รูปที่ 4.21 เคลลียร์โชนการยับยั้งเชื้อ <i>S.aureus</i> (a,a',a",a''') <i>E.Coli</i> (b,b',b",b''') <i>P.aeruginosa</i> (c) และเชื้อรา <i>C.albicans</i> (d) และเส้นผ่านศูนย์กลางของบริเวณการยับยั้งโดยสรูป (e) ด้วยวิธี Agar disk diffusion: a-b ของอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(MTMA-BP) และวิธี Agar-well diffusion: a'-d ของอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ โดยตำแหน่ง น้ำกลั่น และมอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub> เป็นตัวควบคุมที่ให้ผลลบ (ตำแหน่ง A และ E ตามลำดับ) ตัวยาปฏิชีวนะ kanamycin miconazole และ ampicillin เป็นตัวควบคุมที่ให้ผลบวก (ตำแหน่ง B C และ D ตามลำดับ) อนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 1% 2% 5% และ 10% โดยน้ำหนัก (ตำแหน่ง G H I และ J ตามลำดับ) และอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(MTMA-BP) (ตำแหน่ง F).....</p>	85
<p>รูปที่ 4.22 การทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อ ด้วยวิธี broth dilution technique.....</p>	86
<p>รูปที่ 4.23 เคลลียร์โชนการยับยั้งเชื้อ <i>S. aureus</i> (a-c) and <i>E. coli</i> (d-f) และเส้นผ่านศูนย์กลางของบริเวณการยับยั้งโดยสรูป (g) ของ ตัวควบคุมเชิงลบ (A), กลุ่มตัวควบคุมเชิงบวก (B) และผ้าเคลือบที่มี %add-on ต่าง ๆ ของ P(S-BA) อนุภาคที่มีสายโซ่ P(QAC<sub>12</sub>-BP) (wt%): 4.73 (C), 8.79 (D) และ 21.01 (E) บนอาหารเลี้ยงเชื้อ.....</p>	88
<p>รูปที่ 4.24 ผ้าต้านเชื้อ (a) ผ้าในสารละลายแขวนลอยเชื้อเริ่มต้น (b) ผ้าที่แยกจากสารละลายแขวนลอยเชื้อเริ่มต้น 1 ผ้าเปล่าที่ไม่ต้านเชื้อ 2 ผ้าเคลือบสารต้านเชื้อที่ไม่มีนับโคโลนี.....</p>	90

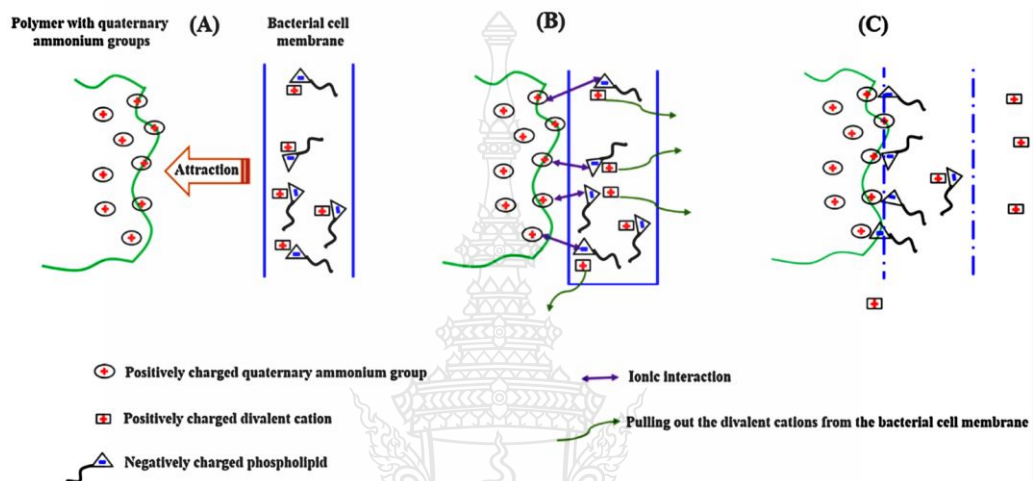
# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

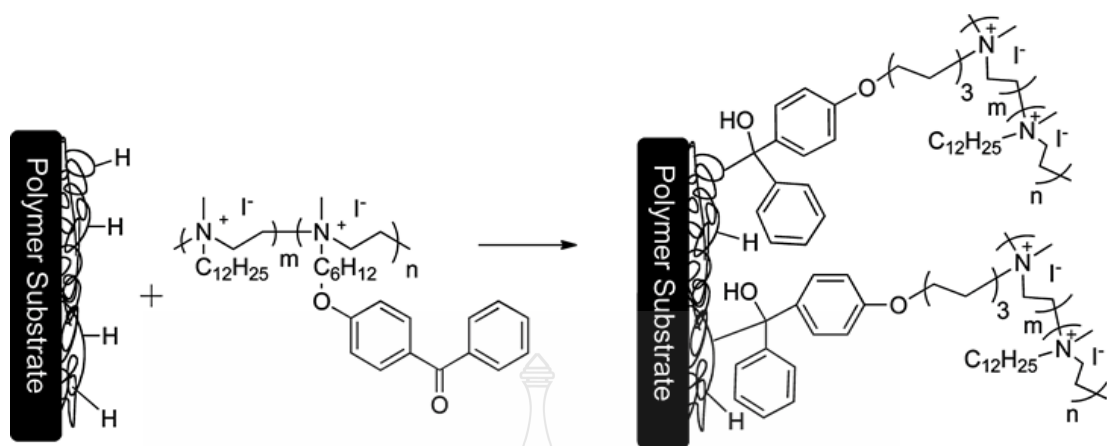
การปนเปื้อนของจุลินทรีย์ (Microbial) บนวัสดุหรือภาชนะต่าง ๆ เช่น วัสดุอุปกรณ์ด้านการแพทย์ ภาชนะบรรจุภัณฑ์อาหารที่ทำจากทั้งแก้วและพลาสติก เสื้อผ้า สิ่งทอและอื่น ๆ ถือเป็นปัญหาสำคัญต่อมนุษย์ที่ส่งผลโดยตรงต่อสุขภาพ ร่างกาย และการเป็นโรคร้ายต่าง ๆ [1, 2] ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาวิธีกำจัดและป้องกันการปนเปื้อนของจุลินทรีย์มาอย่างต่อเนื่อง ซึ่งวิธีที่มีประสิทธิภาพวิธีหนึ่ง คือ การเคลือบสารต้านเชื้อจุลินทรีย์ลงบนวัสดุหรือภาชนะโดยสารหรือวัสดุที่นิยมใช้ เช่น สารแอนติไบโอติก (Antibiotics) [3] สารกลุ่มเฮไลเจน [4] สารประกอบของโลหะหนัก (Silver Copper หรือ Mercury) [5, 6] และสารประกอบกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียม (Quaternary ammonium; QA) [7] เป็นต้น โดยการเคลือบจะมีอยู่สองแบบด้วยกัน คือ 1) การเคลือบแบบการดูดซับทางกายภาพ และ 2) การเกิดพันธะทางเคมี ในแบบแรกสารหรือวัสดุที่เคลือบจะไม่ทนทานและหลุดออกมาจากวัสดุหรือภาชนะได้ง่ายเมื่อใช้งานไปในระยะเวลาหนึ่ง เนื่องจากเคลือบผ่านแรงวันเดอร์วาลส์ (Van der Waals) หรือแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic interactions) [8] ในขณะที่การเคลือบผ่านพันธะเคมี (พันธะโควาเลนต์) จะมีความแข็งแรงและไม่หลุดออกง่าย ทำให้ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในระยะหลังนี้ [9-11] สารต้านเชื้อที่มีอยู่หลายกลุ่มที่มีประสิทธิภาพการต้านเชื้อสูง แต่หากมีกลไกการยับยั้งเชื้อโดยการปลดปล่อยสารออกมา เช่น ไตรโคเซน (Tricosan) [12] คลอรีน [13] และ ซิลเวอร์ไอออน [14] จะมีการตกค้างของสารเหล่านี้ในสิ่งแวดล้อม ดังนั้นสารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียม [15-18] ที่สามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับวัสดุต่าง ๆ จึงเป็นที่นิยมมากกว่าเพราะไม่ตกค้างหรือหลุดออกมาได้ง่าย นอกจากนี้ยังมีประสิทธิภาพสูงในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ ใช้ได้กับวัสดุทุกชนิดและในสภาวะที่หลากหลาย ซึ่งต่างจากกลุ่มโลหะออกไซด์ที่อาศัยหลักการทางโฟโตแคตาไลซิส (Photocatalysis) ที่จำเป็นต้องใช้แสงและน้ำเป็นตัวเร่งให้เกิดไฮดรอกซีแรดิคัล (Hydroxy radical) [19-22] รวมทั้งมีข้อจำกัดในการใช้กับภาชนะหรือผ้าที่มีสี และทำลายพอลิเมอร์ฟิล์ม อย่างไรก็ตามการใช้สารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียมยังมีข้อด้อยบางประการที่ยังต้องการการปรับปรุง โดยเฉพาะในปัจจุบันขั้นตอนการเคลือบสารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียม ลงบนวัสดุหรือภาชนะต่าง ๆ จะใช้สารอินทรีย์เป็นตัวทำละลายซึ่งไม่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้การเคลือบในรูปแบบของฟิล์มพอลิเมอร์ยังมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับเชื้อน้อย จนถึงปัจจุบันกลไกการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของพอลิเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียมยังไม่ชัดเจน มีการนำเสนอหลายสมมติฐานแต่ที่เป็นที่ยอมรับและใช้อธิบายกันในปัจจุบัน คือ พอลิเมอร์

ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม จะใช้ประจุบวกในการจับประจุลบของเชื้อจุลินทรีย์ [15, 23, 24] ทำให้จุลินทรีย์อ่อนแอลง ในขณะที่หมู่อัลคิลของพอลิเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียมจะสอดแทรกเข้าไปในผนังเมมเบรนของจุลินทรีย์ [18, 25] รบกวนการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ ความยาวของสายโซ่อัลคิลของพอลิเมอร์ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม มีผลต่อประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์และพบว่าที่คาร์บอน 12 หน่วยจะมีประสิทธิภาพดีที่สุด [8, 26] กลไกการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์แสดงดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 กลไกการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของพอลิเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม [27]

การจะทำให้ฟิล์มพอลิเมอร์ของควอเทอร์นารี แอมโมเนียม สามารถยึดติดกับพื้นผิววัสดุ หรือภาชนะได้ดี ไม่เกิดการหลุดออก จำเป็นต้องให้ฟิล์มเกิดพันธะโควาเลนต์กับพื้นผิวภาชนะ สารที่นิยมนำมาโคพอลิเมอร์กับควอเทอร์นารี แอมโมเนียม เพื่อช่วยในการเคลือบ คือ สารกลุ่มไซเลน [28] และ อาริลเอไซด์ [29] อย่างไรก็ตาม พื้นผิวภาชนะจะต้องมีหมู่ไฮดรอกซิลเพื่อใช้เกิดพันธะการพัฒนาการเคลือบของสารกลุ่มนี้ให้สามารถเคลือบลงบนภาชนะที่หลากหลายจึงถูกพัฒนาขึ้นโดยใช้สารเบนโซฟีโนน (Benzophenone; BP) โคพอลิเมอร์กับควอเทอร์นารี แอมโมเนียม (QA) ซึ่งเบนโซฟีโนนสามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับพื้นผิววัสดุหรือภาชนะที่มีพันธะ C-H ได้ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอิเล็กตรอนของออกซิเจนในหมู่คาร์บอนิลจะเกิดการทรานซิชั่นจาก  $n$  ไป  $\pi^*$  ออร์บิทัล ออกซิเจนอยู่ในสถานะขาดอิเล็กตรอน (Electron-deficient) จะไปดึงไฮโดรเจนที่อยู่ใกล้มาเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ทำให้คาร์บอนแรดิคอลเกิดขึ้นสองอะตอม สุดท้ายจะรวมตัวเกิดพันธะโควาเลนต์ของ C-C [15, 30] ซึ่งมีความแข็งแรงและคงทนสูง กลไกการเกิดพันธะโควาเลนต์ผ่านพันธะ C-H ของภาชนะรองรับกับโคพอลิเมอร์ของ QA กับ BP (P(QA-BP)) แสดงดังรูปที่ 1.2



**รูปที่ 1.2** กลไกการเกิดพันธะโควาเลนต์ของเบนโซฟีโนนพอลิเมอร์กับพันธะ C-H ของภาชนะรองรับในการเคลือบฟิล์ม P(QA-BP) [15]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการพัฒนาอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัส โดยจะใช้เทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันในการเตรียมอนุภาคซึ่งอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จะมีขนาดใกล้เคียงกันและกระจายตัวในน้ำ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม สามารถนำไปใช้เป็นสเปรย์เคลือบลงบนผิววัสดุหรือภาชนะได้โดยตรง หากประสบความสำเร็จไม่เพียงแต่จะสะดวกต่อการเคลือบ แต่ยังรวมถึงสามารถเคลือบกับภาชนะได้หลากหลายทั้งผ้า แก้ว และพลาสติก ได้อย่างทนทาน ซึ่งจะเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ในวัสดุหรือภาชนะต่าง ๆ เหล่านี้ได้

## 1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ที่สามารถเคลือบลงบนภาชนะได้หลากหลายชนิด

1.2.2 เพื่อเตรียมสเปรย์อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ต้นแบบสำหรับเคลือบลงบนภาชนะต้นแบบ เช่น ผ้า และทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 หาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมสารประกอบของพอลิเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม-ไอโอดัด ที่มีอัตราส่วนของมอนอเมอร์ระหว่างควอเทอร์นารีแอมโมเนียมต่อเบนโซฟีโนนที่ต่างกันโดยใช้เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและสารป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคการสังเคราะห์แบบสารละลาย

1.3.2 หาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ด้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกแบบไอทีพี

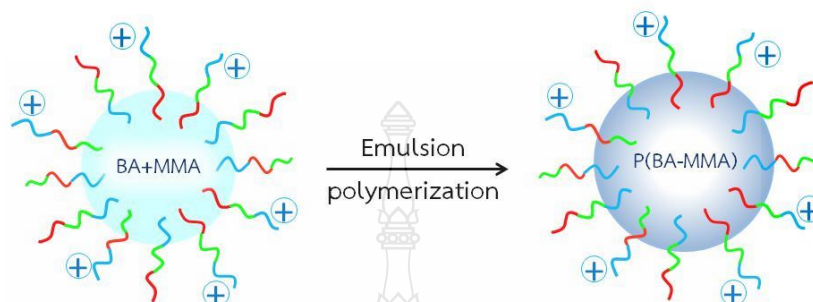
1.3.3 ศึกษาการเตรียมสเปรย์เคลือบอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ด้านเชื้อจุลินทรีย์ลงบนภาชนะต้นแบบและทดสอบสมบัติที่เกี่ยวข้องสำหรับเป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้วัสดุหรือภาชนะได้หลากหลายชนิด

## 1.4 กรอบแนวคิดในงานวิจัย

ในการพัฒนาวัสดุเคลือบภาชนะสำหรับด้านเชื้อจุลินทรีย์ สนใจโคพอลิเมอร์ของควอเทอร์นารีแอมโมเนียมกับสารประกอบเบนโซฟีโนน เนื่องจากส่วนของควอเทอร์นารีแอมโมเนียมมีประสิทธิภาพสูงในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ ในขณะที่สารเบนโซฟีโนนจะช่วยทำให้เกิดฟิล์มเคลือบติดภาชนะที่คงทน อย่างไรก็ตาม ในขั้นตอนการเคลือบฟิล์มของ P(QA-BP) มีการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ซึ่งเป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม รวมทั้งแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวสัมผัสกับเชื้อจุลินทรีย์น้อยส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจำกัด

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะปรับปรุงข้อด้อยทั้งสองประการ โดยจะทำการเตรียม P(QA-BP) ให้อยู่ในรูปของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันโดยใช้กลไกอนุโมลอิสระซึ่งอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จะกระจายตัวในน้ำ สามารถนำไปเคลือบผิวภาชนะได้โดยตรง รวมทั้งมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นอย่างมากเนื่องจากเป็นอนุภาคระดับนาโนเมตร ซึ่งน่าจะเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ได้มากยิ่งขึ้น แต่เนื่องจากพอลิเมอร์ที่ได้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight distribution) ที่กว้างทำให้การควบคุมปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์เป็นไปได้ยาก [26, 27] และอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่ได้อาจจะมีสมบัติด้านเชื้อจุลินทรีย์ลดลงจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ทีมนักวิจัยประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิ(เมทาคริลิก แอซิด)-บล็อก-พอลิสไตรีน [28] ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ใช้กลไกโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน (Iodine transfer polymerization; ITP) อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงและมีขนาดใกล้เคียงกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะนำเทคนิคดังกล่าวมาใช้ในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ด้านเชื้อแบคทีเรีย โดยจะเตรียมโคพอลิเมอร์ของ QA (รวมทั้ง QA ที่มีหมู่อัลคิล) และ BP เพื่อใช้เป็นสารลดแรงตึงผิว (อาศัยประจุบวกของ QA) และสารควบคุมสายโซ่ ก่อนนำไปสังเคราะห์ในระบบอิมัลชันที่มีอะครีเลต มอนอเมอร์ (ที่มีอุณหภูมิคล้ายแก้วต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง) การเกิดอนุภาคจะเกิดผ่านกลไกการประกอบตัวเอง (Self-assembling) ของสายโซ่ของสารควบคุมสายโซ่ที่ถูกต้องด้วยมอนอเมอร์จนไม่สามารถละลายในน้ำได้อีก โดยอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่ได้จะยึดติดกับภาชนะได้ดี (ก่อนขั้นตอนการเกิดพันธะโควาเลนต์) ในระหว่างขั้นตอนการเคลือบเนื่องจากมีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วต่ำ สุดท้ายจะได้

อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ของ QA-BP อยู่ด้านนอกของอนุภาคดังรูปที่ 1.3 ซึ่งจะมีสมบัติต้านเชื้อจุลินทรีย์และเกิดพันธะโควาเลนต์กับภาชนะ (ผ้า พลาสติก และแก้ว) ที่ต้องการเคลือบได้อย่างมีประสิทธิภาพ



**รูปที่ 1.3** อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ของ P(MMA-BA) ที่มีส่วนของ P(QA-BP) ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกแบบไอทีพี

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ต้านเชื้อจุลินทรีย์
- 1.5.2 ได้ต้นแบบสเปรย์ที่มีอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ที่สามารถเคลือบลงบนผ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ
- 1.5.3 ได้ผลงานเพื่อเผยแพร่ในการประชุมวิชาการหรือวารสารระดับนานาชาติที่เป็นที่ยอมรับในทางวิชาการ เพื่อเป็นองค์ความรู้ในการวิจัยและการพัฒนาต่อยอดงานวิจัย

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 การเคลือบสารต้านเชื้อจุลินทรีย์ลงบนวัสดุหรือภาชนะ

ปัจจุบันได้มีการพัฒนาวิธีกำจัดและป้องกันการปนเปื้อนของจุลินทรีย์มาอย่างต่อเนื่อง ซึ่งวิธีที่มีประสิทธิภาพวิธีหนึ่ง คือ การเคลือบสารต้านเชื้อจุลินทรีย์ลงบนวัสดุหรือภาชนะ โดยการเคลือบจะมีอยู่สองแบบด้วยกัน คือ การเคลือบแบบการดูดซับทางกายภาพ และการเกิดพันธะทางเคมี การเคลือบแบบการดูดซับทางกายภาพ

##### 2.1.1 การเคลือบแบบการดูดซับทางกายภาพ

สารหรือวัสดุที่เคลือบจะไม่ทนทานและหลุดออกมาจากวัสดุหรือภาชนะได้ง่ายเมื่อใช้งานไปในระยะเวลาหนึ่ง เนื่องจากเคลือบผ่านแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Vander Waals Forces) ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจาย (London dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิต (Electrostatic force) [1] การดึงดูดด้วยแรงที่อ่อนทำให้การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานการคายความร้อนค่อนข้างน้อย คือ ต่ำกว่า 20 กิโลจูลต่อโมลและสามารถเกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่าย เกิดการหลุดร่อนได้ง่ายถึงแม้จะมีข้อดีที่สามารถฟื้นฟูสภาพผิวของตัวดูดซับได้ง่าย แต่ในบางงานหากต้องการความคงทนของการเคลือบ การดูดซับแบบนี้จะไม่เหมาะสม นอกจากนี้สามารถเพิ่มความหนาของการเคลือบได้และจำนวนชั้น โดยการเพิ่มความเข้มข้นของสารหรือจำนวนครั้งของการเคลือบ

##### 2.1.2 การเคลือบแบบการดูดซับทางเคมี

สารหรือวัสดุที่เคลือบ ผ่านพันธะเคมี (พันธะโควาเลนต์) จะมีความแข็งแรงและไม่หลุดออกง่าย ทำให้ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในระยะหลังนี้ [2-4] เนื่องจากการเคลือบประเภทนี้เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกเคลือบกับตัววัสดุรองรับทำปฏิกิริยาเคมีกัน พันธะเคมีซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรงทำให้สารที่เคลือบหลุด ออกจากผิววัสดุรองรับได้ยาก โดยทั่วไปการเคลือบประเภทนี้จะเป็นการเคลือบแบบชั้นเดียว (Monolayer) ก็เพียงพอ ซึ่งการดูดซับทางกายภาพและทางเคมีมีข้อแตกต่างกันหลายอย่างแสดงดังตารางที่ 2.1 สมบัติของการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี

**ตารางที่ 2.1** สมบัติของการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี [64]

ตัวแปร	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
1. ค่าความร้อนของการดูดซับ	น้อยกว่า 20 กิโลจูลต่อโมล	50-400 กิโลจูลต่อโมล
2. อุณหภูมิที่เกิดการดูดซับ	ต่ำ	สูง
3. แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล	แรงแวนเดอร์วาลส์	พันธะเคมี
4. การผันกลับของปฏิกิริยา	ผันกลับได้	ส่วนใหญ่ไม่ผันกลับ
5. การดูดซับบนแก๊ส-ของแข็ง	เกิดได้เกือบทุกชนิด	เกิดเฉพาะบางระบบ
6. พลังงานก่อกัมมันต์ในกระบวนการเกิด	ไม่เกี่ยวข้อง	เกี่ยวข้อง
7. รูปแบบชั้นของการดูดซับ	monolayer และ multilayer	monolayer

## 2.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

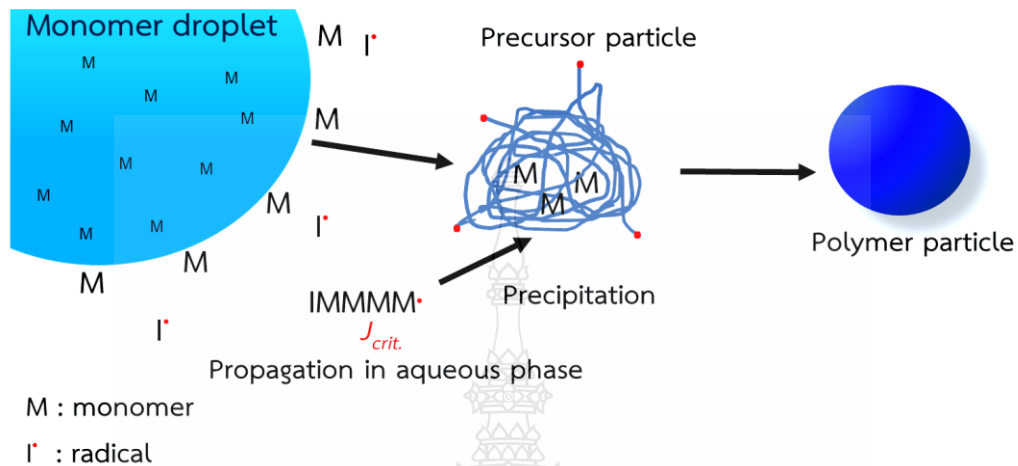
การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันจะประกอบไปด้วยตัวกลางที่เป็นน้ำ มอนอเมอร์ (ที่สามารถละลาย น้ำได้ในปริมาณต่ำ) ตัวเริ่มปฏิกิริยาชนิดมีขั้วและสารลดแรงตึงผิว (ในบางกรณีการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์อาจไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว) โดยสามารถจำแนกกลไกการเกิดอนุภาค (particle nucleation) ออกเป็นสองกลไกหลัก ๆ คือ “การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ (homogeneous nucleation)” และ “การเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ (micellar nucleation)”

### 2.2.1 กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์

กลไกนี้จะเกิดในกรณีที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวหรือใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่น้อยกว่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ (Critical micell concentration; CMC) ที่สภาวะการปั่นที่เหมาะสม (200-600 รอบ ต่อนาที) การเกิดอนุภาคจะเริ่มจากตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายอยู่ในน้ำเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนหรือทางเคมีเกิดเป็นอนุมูลอิสระ (free radical) แล้วเกิดพันธะโควาเลนต์กับมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในน้ำบางส่วน มอนอเมอร์ที่มีความว่องไวจะเข้ามาต่อสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้ความยาวสายโซ่พอลิเมอร์เพิ่มขึ้นและไม่สามารถละลายน้ำได้ เรียกว่า “J critical หรือ  $J_{crit}$ ” จะหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าหากันและหันส่วนที่ชอบน้ำ (ประจุจากตัวเริ่มปฏิกิริยา) ออกข้างนอกเพื่อสัมผัสกับน้ำ เกิดเป็นอนุภาคเริ่มต้น (Precursor particle) โดยประจุที่ผิวอนุภาคจะทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้อนุภาคที่เกิดขึ้นเกิดการรวมกัน วิทยาศาสตร์ของมอนอเมอร์จะค่อย ๆ เคลื่อนที่ผ่านน้ำเข้าไปละลายในอนุภาคเริ่มต้นด้วยอัตราเร็วคงที่ (อัตราการเกิด พอลิเมอร์ไรเซชันคงที่) จนกระทั่งหยุดของมอนอเมอร์ที่ใช้หมด



(อัตราการเกิดพอลิเมอร์จะลดลง) เนื่องจากเหลือมอนอเมอร์เฉพาะในอนุภาคก่อนที่จะสิ้นสุดปฏิกิริยาเมื่อไม่เหลือมอนอเมอร์การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์แสดงดังรูปที่ 2.1

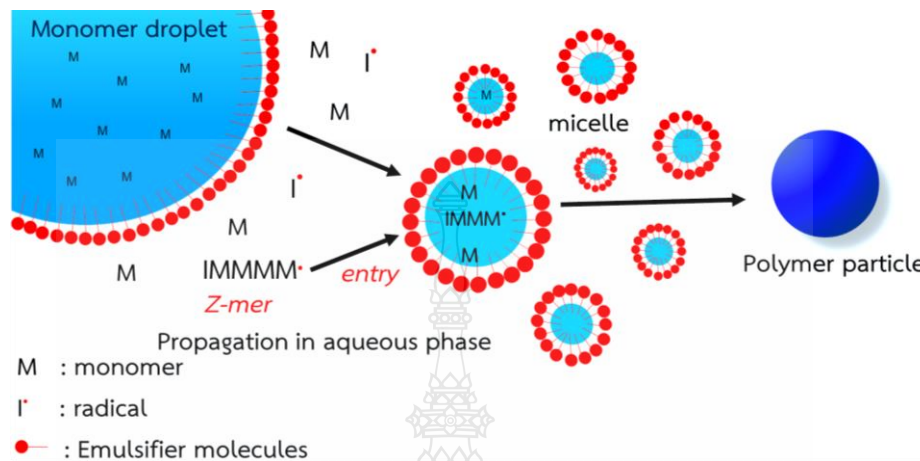


รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ในกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชันแบบไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว [60]

### 2.2.2 กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์าร์

กลไกนี้จะเกิดในกรณีที่ใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่มากกว่าจุดอิ่มตัวที่ละลายอยู่ในน้ำและการกระจายตัวอยู่ระหว่างผิวของมอนอเมอร์และน้ำ เรียกว่า ความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ (Critical micell concentration; CMC) หากเติมสารลดแรงตึงผิวที่มากเกินไปลงในระบบจะทำให้เกิดการรวมตัวกันเอง โดยจะหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าหากันและหันส่วนที่ชอบน้ำออกข้างนอกเกิดการรวมตัวเป็นไมเซลล์ (micelles) ซึ่งมอนอเมอร์สามารถเข้าไปอยู่ในไมเซลล์ที่มีความไม่มีขั้วสูง เมื่อตัวเริ่มปฏิกิริยาเกิดการแตกตัวในน้ำด้วยความร้อนหรือทางเคมีกลายเป็นอนุมูลอิสระจะเกิดพันธะโควาเลนต์กับมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในน้ำได้บางส่วนผ่านกลไกอนุมูลอิสระ เมื่อสายโซ่พอลิเมอร์ยาวขึ้นเรื่อย ๆ จนมีความไม่มีขั้วหรือไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) มากกว่าความมีขั้ว เรียกความยาวสายโซ่นี้ว่า “ซีเมอร์ Z-mer” หรือ “เซอร์เฟซ แอกทีฟ Surface active” ซึ่งเป็นความยาวของสายโซ่ที่ไวต่อพื้นผิวของไมเซลล์ สายโซ่พอลิเมอร์จะเคลื่อนที่เข้าไปที่ผิวของไมเซลล์ก่อนเข้าไปภายในและเกิดการเชื่อมตอสายโซ่พอลิเมอร์กับมอนอเมอร์ที่อยู่ภายในไมเซลล์ ซึ่งหดยมอนอเมอร์ทำหน้าที่เป็นแหล่งจ่ายมอนอเมอร์ ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์จะโตขึ้นเรื่อย ๆ จนกว่ามอนอเมอร์ในหยดจะหมด กลไกการเกิดอนุภาคแสดงดังรูปที่ 2.2 สุดท้ายจะได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรสูง

เนื่องจากมีสารลดแรงตึงผิวเคลือบอยู่หรือฝังติดที่ผิวอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้มีขนาดเล็กกว่ากลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์



**รูปที่ 2.2** กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์าร์ในกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน [60]

ตามทฤษฎีของฮาร์กิน (Harkins) กลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์าร์ในกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชันสามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วง แสดงดังรูปที่ 2.3

**ช่วงที่ 1 (Interval I)**

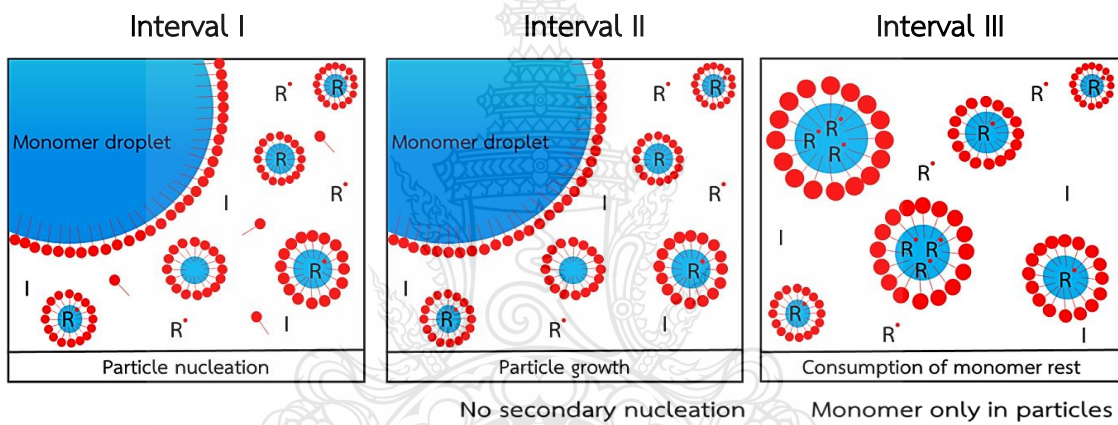
เป็นช่วงที่พิจารณาตั้งแต่การเกิดอนุภาคเริ่มต้นจนถึงสิ้นสุดการผลิตอนุภาคเริ่มต้น ซึ่งจำนวนอนุภาคเริ่มต้นจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากทุกไมเซลล์มีสายโซ่อนุมูลอิสระที่ไวต่อพื้นผิวของไมเซลล์ สายโซ่พอลิเมอร์จะเคลื่อนที่เข้าไปที่ผิวของไมเซลล์ก่อนเข้าไปภายในและเกิดการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิเมอร์กับมอนอเมอร์ที่อยู่ภายในไมเซลล์ การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์จะเกิดขึ้นเรื่อย ๆ จนกว่าไมเซลล์หมดส่งผลให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นตลอดช่วงที่ 1

**ช่วงที่ 2 Interval II**

เป็นช่วงที่ไม่มีไมเซลล์ว่างเหลืออยู่โดยอัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน (Rate of polymerization;  $R_p$ ) ที่คงที่ตลอดช่วง เนื่องจากอัตราในการใช้มอนอเมอร์ในการสังเคราะห์เท่ากับอัตราของมอนอเมอร์ที่เคลื่อนที่จากหยดเข้าไปแทนที่ในอนุภาคพอลิเมอร์ โดยจะเคลื่อนที่จากหยดมอนอเมอร์ผ่านมาที่น้ำก่อนจะเข้าไปในอนุภาคพอลิเมอร์ ซึ่งช่วงที่ 2 จะสิ้นสุด เมื่ออนุภาคโตขึ้นเรื่อย ๆ จนกว่าหยดมอนอเมอร์จะถูกใช้ไปจนหมด

### ช่วงที่ 3 Interval III

ในช่วงสุดท้ายนี้จะเหลือมอนอเมอร์จะอยู่เฉพาะในอนุภาค ดังนั้นปริมาณของมอนอเมอร์จะค่อย ๆ ลดลง เมื่อถูกใช้ในการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้ในตลอดช่วงที่ 3 มีอัตราการเกิดพอลิเมอร์โรเซชันลดลง เนื่องจากอัตราการเกิดพอลิเมอร์โรเซชันจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ โดยไม่มีการแพร่ของมอนอเมอร์จากหยดมอนอเมอร์อีก ซึ่งการเกิดพอลิเมอร์โรเซชันจะดำเนินต่อไปจนกระทั่งมอนอเมอร์ถูกใช้จนหมด ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ กลไกนี้จะมีการกระจายตัวที่กว้างกว่าและมีขนาดอนุภาคพอลิเมอร์อยู่ในช่วง 50-400 นาโนเมตร อย่างไรก็ตามในระดับอุตสาหกรรมจะมีการใช้กลไกนี้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์โรเซชันที่เร็วทำให้ใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยลง ประหยัดเวลา พลังงานและค่าใช้จ่าย



รูปที่ 2.3 แสดงกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ในกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชันทั้ง 3 ช่วงตามทฤษฎีของฮากิน

### 2.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกลไกควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของอนุมูลอิสระหรือคอลโทรล/ลิฟวิ่งแรดิคอลพอลิเมอร์โรเซชัน (Controlled/living radical polymerization; CLRP)

เทคนิค CLRP ถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ของเทคนิคแรดิคอลพอลิเมอร์โรเซชันแบบดั้งเดิม (Conventional radical polymerization; CRP) หรือการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม มีข้อเสียคือ ไม่สามารถเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ (Block copolymer) ได้ และพอลิเมอร์ที่ได้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างทำให้การควบคุมปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์เป็นไปได้ยาก [5, 6] และอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จะมีสมบัติที่ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งเทคนิค CLRP สามารถเตรียมพอลิเมอร์หรือบล็อกโคพอลิเมอร์ให้มีโครงสร้างแน่นอนตามที่ต้องการและซับซ้อนได้ รวมถึงการควบคุมน้ำหนักโมเลกุล

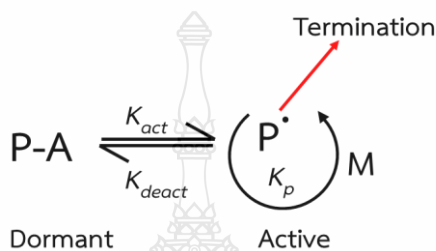
และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบได้ โดยการใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่สามารถทำหน้าที่เป็นทั้งตัวริเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) ตัวโยกย้ายสายโซ่ (Chain transfer agent) และสารสิ้นสุดแรดิคอลเริ่มต้น (Primary radical termination) หรือเรียกสั้น ๆ ว่า “อินนิเฟอเทอร์ (Iniferter)” โดยย่อมาจากคำว่า อินนิซิเอเทอร์ ทรานสเฟอ เทอมีเนชัน (Initiator transfer termination) มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.4



**รูปที่ 2.4** กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้อินนิเฟอเทอร์ [53]

โดยสารอินนิเฟอเทอร์ A-B เกิดการแตกตัวกลายเป็นแรดิคอล A<sup>•</sup> และ B<sup>•</sup> ซึ่งแรดิคอล A<sup>•</sup> นั้นจะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ ทำให้สามารถต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ M ในขณะที่แรดิคอล B<sup>•</sup> ไม่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาต่อมอนอเมอร์ M หลังจากนั้นมอนอเมอร์ M ที่มีอยู่ในระบบจะมาต่อสายโซ่กับแรดิคอล A<sup>•</sup> (ซึ่งจะต้องเป็นสารที่อยู่ในสถานะที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา) เกิดเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีความว่องไว (A-(M<sub>n</sub>)<sup>•</sup>) โดยแรดิคอล B<sup>•</sup> ที่ไม่เสถียรจะกลับมาต่อกับสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีความว่องไว เกิดเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ที่มี หมู่ A และ B ปิดอยู่ที่ปลายสายโซ่ทั้งสองข้าง (A-(M<sub>n</sub>)-B) อยู่ในสถานะที่ไม่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้สายโซ่ (A-(M<sub>n</sub>)-B) สามารถเกิดการแตกตัวเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีความว่องไวได้อีก ทำให้มีการต่อสายโซ่เพิ่มขึ้น ในขณะเดียวกันก็ถูกจับด้วย B อีกเป็นวัฏจักรจนมอนอเมอร์ถูกใช้หมดจึงจะสิ้นสุดการเกิดปฏิกิริยา [60] สารที่นิยมนำใช้เป็นสารอินนิเฟอเทอร์คือ เบนซิลเอ็น, เอ็น-ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (Benzyl N, N diethyldithiocarbamate) และ 2-ฟีนิล เอ็น, เอ็น-ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (2-Phenyl N, N-diethyldithiocarbamate) เป็นต้น [46] ซึ่งปัจจุบันนั้นได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ CLRPs มีหลายเทคนิค เช่น ไนโตรออกไซด์-มีเดียต แรดิคอลพอลิเมอร์ไรเซชัน (Nitroxide-mediated radical polymerization; NMP) อะตอมทรานสเฟอแรดิคอล พอลิเมอร์ไรเซชัน (Atom transfer radical polymerization; ATRP) รีเวอร์สซิเบิลแอดดิชัน-แฟรกเมนเทชัน เซน ทรานสเฟอ (Reversible addition fragmentation chain transfer; RAFT) ออกาโนเทลลูเรียม-มีเดียต พอลิเมอร์ไรเซชัน (Organotellurium mediated polymerization; TERP) และไอโอดีน ทรานสเฟอ พอลิเมอร์ไรเซชัน (Iodine-transfer polymerization; ITP) เป็นต้น

โดยหลักการพื้นฐานของเทคนิค CLRP นั้น กลไกจะมีแรดิคอลที่มีความว่องไวและพร้อมที่จะเกิดการต่อสายโซ่ ซึ่งเรียกว่า “Active state” และอยู่รูปในที่ไม่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาจะเรียกว่า “Dormant state” ทั้งสองสถานะนี้ จะเกิดสลับไปมาเป็นวัฏจักรอยู่ในสภาวะสมดุลที่มีค่าคงที่สมดุลคือ  $k_{act}$  และ  $k_{deact}$  โดยค่า  $k_p$  เป็นค่าคงที่สมดุลของการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน ปฏิกิริยาจะดำเนินไปจนกว่ามอนอเมอร์ทั้งหมดในระบบจะหมด ดังรูปที่ 2.5 แสดงกลไกทั่วไปของ CLRP



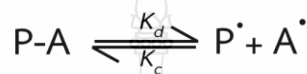
รูปที่ 2.5 กลไกทั่วไปของ CLRP [59]

กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ CLRP นั้นประกอบด้วยสองเทอมที่สำคัญ คือ “การควบคุม Control” และ “การมีชีวิต Livingness” โดย Control หมายถึง มวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Number average molecular weight;  $M_n$ ) ของพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงเมื่อเทียบกับเปอร์เซ็นต์การเกิดของมอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ (Percent conversion) ซึ่งจะมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ( $M_w/M_n$ ) ลดลง ตามการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ และ ส่วนที่สอง Livingness หมายถึง สัดส่วนของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีสภาพไวสามารถต่อสายโซ่กับสารในระบบทั้งหมดได้อีกเรื่อย ๆ เมื่อมีมอนอเมอร์ในระบบต่อสารทั้งหมดในสัดส่วนที่สูง แสดงว่ามีการตายของสายโซ่น้อยมาก ซึ่งกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ CLRP สายโซ่ของพอลิเมอร์ยังมีชีวิตพร้อมที่จะต่อได้อีกมากกว่ากลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์อนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม เนื่องจากกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์อนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมแต่ละสายโซ่นั้นจะมีชีวิตประมาณ 1 วินาที แสดงว่าภายใน 1 วินาทีนั้น สายโซ่เกิดไปเป็นพอลิเมอร์ 100 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้น ในกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ CLRP เมื่อลดเวลาในการต่อสายโซ่หรือเวลาในการเกิด 1 วัฏจักร ให้เหลือ 0.0001-0.1 วินาที แสดงให้เห็นว่าเกิดการสิ้นสุดของสายโซ่ของพอลิเมอร์นั้นน้อยมากหรือไม่เกิดการสิ้นสุดของสายโซ่เลย จึงทำให้ทุกสายโซ่ของพอลิเมอร์มีชีวิต [5, 6] ซึ่งความเร็วของวัฏจักรนั้นมีผลต่อการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล( $M_w/M_n$ ) เนื่องจากค่าของ  $M_w/M_n$  จะต้องทำให้ได้เข้าใกล้ 1 วัฏจักร จะต้องมามีค่าของ  $k_{act}$  น้อยกว่า ค่า  $k_{deact}$  มาก ๆ หรือความเร็วในการกลับของสาย

โซ่ต้องสูงจึงจะได้ การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกันทุกสายโซ่ [5, 6] โดยในปัจจุบันการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกลไก CLRP มีกลไกสองแบบ คือ

1) Persistent radical effect (PRE) มีสองกลไกย่อย คือ การแตกตัว-การรวมตัว (dissociation combination) ซึ่งเทคนิคที่จัดอยู่ในกลุ่มนี้ ได้แก่ ไนโตรออกไซด์-มีเดียต แรดิคอลพอลิเมอไรเซชันและการโยกย้ายอะตอม เช่น อะตอมทรานสเฟอแรดิคอลพอลิเมอไรเซชันแสดงดังรูปที่ 2.6

Nitroxide-mediated radical polymerization; NMP



Atom transfer radical polymerization; ATRP

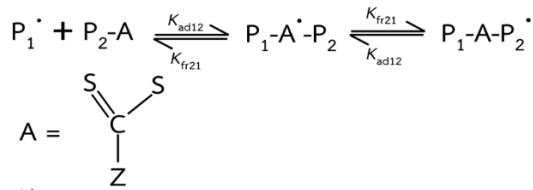


**รูปที่ 2.6** กลไกของ CLRP ที่เป็นไปได้ในปัจจุบัน : a) การแตกตัว-การรวมตัว และ b) การโยกย้ายอะตอม

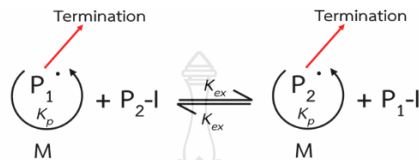
จากกลไกการแตกตัวและการรวมตัว เมื่อได้รับความร้อน P-A เกิดการแตกตัวกลายเป็นแรดิคอล P<sup>•</sup> ที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยแรดิคอล A<sup>•</sup> และ AB<sup>•</sup> ไม่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งไม่เกิดการสิ้นสุดด้วยตัวเองและไม่สิ้นสุดกับแรดิคอล P<sup>•</sup> ในขณะที่แรดิคอล P<sup>•</sup> สามารถเกิดการสิ้นสุดกับแรดิคอล P<sup>•</sup> ได้ จึงทำให้ในระบบนั้นมีแรดิคอล P<sup>•</sup> น้อยกว่าแรดิคอล A<sup>•</sup> และ AB<sup>•</sup> ส่งผลให้เกิดการสิ้นสุดของสายโซ่น้อยลง นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาและได้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ

2) Degenerative transfer (DT) เป็นกลไกที่ต้องมีตัวริเริ่มปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดเป็นอนุมูลอิสระ ซึ่งอาศัยการแลกเปลี่ยนของแรดิคอล P<sub>1</sub><sup>•</sup> หรือ P<sub>2</sub><sup>•</sup> กับ P<sub>1</sub>-A หรือ P<sub>2</sub>-A ซึ่งเกิดการโยกย้ายสายโซ่แบบย้อนกลับไปมาทั้งสองข้างของสมการกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ DT ได้แก่ รีเวอสซิเบิลแอตติชััน-แพร์กเมนเทนเซนทรานสเฟอ์ ออกาโนเทลูเรียม-มีเดียต พอลิเมอไรเซชัน และไอโอดีนทรานสเฟอ์ พอลิเมอไรเซชัน แสดงตามลำดับรูปที่ 2.7

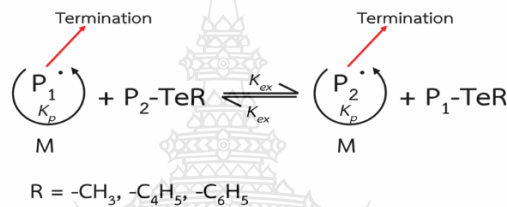
a) Reversible addition fragmentation chain transfer; RAFT



b) Iodine-transfer polymerization; ITP



c) Organotellurium mediated polymerization; TERP

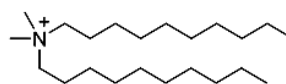


รูปที่ 2.7 กลไกของ a) รีเวอร์สซิเบิลแอดดิชัน-แฟร็กเมนต์เชนทรานสเฟอร์ b) ไอโอดีนทรานสเฟอร์พอลิเมอไรเซชัน และ c) ออแกโนเทลลูเรียม-มีเดียต พอลิเมอไรเซชัน

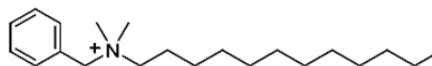
## 2.4 การต้านเชื้อจุลินทรีย์ของสารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียม

สารกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียม เรียกทั่วไปว่า "quats" หรือ "QACs," จัดอยู่ในประเภทสารลดแรงตึงผิวประจุบวก (Cationic surfactant) [34, 35] ทำลายเชื้อแบคทีเรียได้ทั้งแกรมบวกและแกรมลบ ซึ่งจัดเป็นเยื่อหุ้มเซลล์ลดแรงตึงผิว (membrane active agent) โดยออกฤทธิ์เปลี่ยนแปลงการซึมผ่านของเยื่อหุ้มเซลล์ชั้นนอกของแบคทีเรียแกรมลบและเยื่อหุ้มเซลล์ชั้นใน (cytoplasmic (inner) membrane) ของแบคทีเรีย รวมถึงเยื่อหุ้มเซลล์ (plasma membrane) ของยีสต์ QUAT มีฤทธิ์ฆ่าเชื้อได้ในระดับต่ำและต้องใช้ในความเข้มข้นสูง ไม่สามารถฆ่าไวรัสได้แม้จะเป็น ประเภทที่ไม่มีเปลือกหุ้ม เช่น โนโรไวรัส (Norovirus), โรตาไวรัส (rotavirus) หรือ โปลิโอไวรัส (poliovirus) มักใช้งานในรูปสารละลายในน้ำที่ ความเข้มข้นประมาณ 1 ต่อ 5,000 ถึง 1 ต่อ 1,000 ถึงแม้ว่า QUAT จะมีความเป็นอันตรายต่อผู้ใช้น้อย ไม่กัดกร่อนพื้นผิว แต่ที่ความเข้มข้นสูงขึ้นมากกว่า 1% จะระคายเคืองต่อเยื่อต่างๆ ได้ สาย hydrocarbon ในสารประกอบกลุ่มนี้นิยมใช้ที่ความยาวของคาร์บอนประมาณ 12-16 อะตอม [2-4, 7, 8] ตัวอย่างสารกลุ่มนี้เช่น

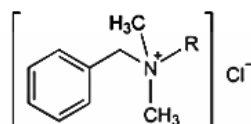
didecyldimethylammonium



dodecylbenzyltrimethyl ammonium



benzalkonium



R = C<sub>12</sub>—40%, C<sub>14</sub>—50%, C<sub>16</sub>—10%

R = C<sub>12</sub>—5%, C<sub>14</sub>—60%, C<sub>16</sub>—30%, C<sub>18</sub>—5%

## รูปที่ 2.8 สารประกอบสาย hydrocarbon ที่มีความยาวของคาร์บอนประมาณ 12–16 อะตอม [33,63]

นอกจากนี้ยังมีการนำเอาแอลกอฮอล์มาผสมกับสารกลุ่ม QUAT เรียกว่า QUAT-alcohol [62] เพื่อนำข้อดีของแอลกอฮอล์มาลดข้อด้อยของ QUAT โดยจะทำให้เวลาในการสัมผัสพื้นผิวเชื้อลดลงครึ่งหนึ่งเมื่อเทียบกับการใช้ QUAT อย่างเดียว ในขณะที่ประสิทธิภาพไม่ลดลง โดยสามารถลดการตกค้างของสารในสิ่งแวดล้อม และเมื่อผสมแอลกอฮอล์มากกว่า 40% โดยที่ QUAT มีปริมาณมากกว่า 0.2% แต่ไม่มากกว่า 0.3% จะสามารถฆ่าเชื้อวัณโรคได้ และจัดเป็นสารฆ่าเชื้อที่มีประสิทธิภาพปานกลาง โดยสารในกลุ่มนี้เป็น low-level disinfectant (sanitizer) สามารถยับยั้งเชื้อราบางประเภทได้ ฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ได้เกือบทุกชนิด QUAT จะทำปฏิกิริยาที่เยื่อหุ้มเซลล์ ทำให้เซลล์แตก โดยทั่วไปสารลดแรงตึงผิวจะเป็นองค์ประกอบหลักของเยื่อหุ้มเซลล์ ซึ่งโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวประกอบด้วยส่วนที่มีขั้วสูงและส่วนที่ไม่มีขั้วอยู่รวมกันภายในโมเลกุลเดี่ยวเรียกได้ว่าเป็น amphiphilic molecule เหมือนกับ phospholipid ซึ่ง QUAT สามารถทำลายหรือรบกวนการทำงานของเยื่อหุ้มเซลล์ได้ ส่วนที่ไม่มีขั้วของโมเลกุลมักจะเป็นไฮโดรคาร์บอนแบบสายตรงหรือมีกิ่ง หรืออาจมีวงเบนซีน (เพื่อเพิ่มความ lipophilic) หรือเป็นสายพอลิอีเทอร์ (polyether) ซึ่งมีออกซิเจนอยู่เป็นระยะ เพื่อเพิ่มความ hydrophilic ให้กับด้านที่ไม่มีขั้วนี้ ส่วนด้านที่มีขั้วของโมเลกุลเป็นไปได้หลายลักษณะ [62] ซึ่ง QUAT เป็นเกลือเอมีนชนิดหนึ่ง โดยถือว่าเป็นสาร Surface active agent เนื่องจากมีโครงสร้างทางเคมีที่ประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก ได้แก่ ปลายข้างหนึ่งเป็นส่วนที่จับกับน้ำ (Hydrophilic) ส่วนปลายอีกข้างเป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) [54, 56] สำหรับการ QUAT เกิดกลไกในการออกฤทธิ์ที่เยื่อหุ้มเซลล์ โดยประจุบวกเข้าไปจับกับประจุลบของหมู่ฟอสเฟตของ



เยื่อหุ้มเซลล์ ซึ่งหมู่แอลคิล QUAT จะแทรกเข้าไปในเมมเบรนทำให้สูญเสียคุณสมบัติการเป็นเยื่อเลือกผ่าน และในที่สุดเซลล์ก็จะตายไป โดย QUAT มีฤทธิ์ในการต้านเชื้อแบบไม่ต้องปลดปล่อยสารต้านเชื้อทำให้มีประสิทธิภาพในการต้านเชื้ออยู่ตลอดเวลาแต่สารต้านเชื้อทั่วไปจะปลดปล่อยสารต้านเชื้อออกมา และถูกปลดปล่อยจนหมด ทำให้ไม่สามารถต้านเชื้อได้อีกต่อไป [61]

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื่องจากปัญหาการปนเปื้อนของเชื้อจุลินทรีย์ในภาชนะหรือวัสดุต่าง ๆ ก่อให้เกิดโรคต่าง ๆ ได้ง่าย จึงจำเป็นต้องมีการป้องกันหรือยับยั้งเชื้อดังกล่าวบนภาชนะเหล่านั้น กลุ่มควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (QUAT) แคทไอออน คือ แอมโมเนียม (ammonium) และไพริดีเนียม (pyridinium) เป็นหนึ่งในกลุ่มสารที่ต้านเชื้อจุลินทรีย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ และยังใช้กันอย่างแพร่หลายโดยเฉพาะการเคลือบลงบนผิวของภาชนะหรือวัสดุต่าง ๆ [9-12] โดยมีรายงานถึงประสิทธิภาพของพอลิเมอร์กลุ่มนี้ในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ต่าง ๆ เช่น แบคทีเรียแกรมบวก แกรมลบ เชื้อรา และไวรัสบางชนิด [13-15] ซึ่งจะออกฤทธิ์เมื่อสัมผัสกับเชื้อจุลินทรีย์ทันที [16] โดยใช้ประจุบวกเข้าไปจับกับประจุลบของจุลินทรีย์ โดยการแทนที่แคทไอออน เช่น  $Mg^{2+}$  หรือ  $Ca^{2+}$  [17] โดยไม่ต้องปลดปล่อยสารออกมาเพื่อยับยั้งเชื้อ แตกต่างจากการใช้สารไตรโคเซน [18] คลอรีน [19] และ ซิลเวอร์ไอออน [20] ซึ่งกำลังเป็นปัญหาการตกค้างในสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้พอลิเมอร์กลุ่มนี้สามารถโคพอลิเมอร์กับสารอื่น ๆ เพื่อให้มีประสิทธิภาพที่เหมาะสม เช่น ประสิทธิภาพด้านการต้านเชื้อหรือเพิ่มประสิทธิภาพในการเคลือบ เช่น การโคพอลิเมอร์กับสารกลุ่มไซเลนก่อนนำไปเคลือบ โดยทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลส [30] ของแก้ว [28, 31, 76] และไทเทเนียมไดออกไซด์ [42, 43] เป็นต้น และเมื่อไม่นานมานี้ได้มีการพัฒนาการเคลือบสารพอลิเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมลงในภาชนะที่หลากหลายโดยการโคพอลิเมอร์กับสารเบนโซฟีโนนที่สามารถเกิดพันธะโควาเลนต์ผ่านพันธะ C-H [10, 21-23] ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้ในการเคลือบกับภาชนะต่าง ๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตามเนื่องจากแผ่นฟิล์มมีพื้นที่ผิวต่ำและขั้นตอนการเคลือบฟิล์มจำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งไม่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

การแก้ปัญหาดังกล่าวข้างต้นจึงเป็นโจทย์ที่น่าสนใจ โดยเป็นที่ทราบกันดีว่าอนุภาคระดับนาโนเมตรสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของพอลิเมอร์ได้อย่างมาก โดยที่ผู้เชี่ยวชาญสามารถเตรียมอนุภาคนาโนของพอลิเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน [24] ผ่านกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิมยังมีข้อเสีย คือ ไม่สามารถเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ (Block copolymer) ได้ และพอลิเมอร์ที่ได้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง ทำให้การควบคุมปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของอนุภาค

พอลิเมอร์เป็นไปได้อย่าง [5, 6] และอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จะมีสมบัติที่ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลินทรีย์ได้ ดังนั้น กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (Controlled/living radical polymerizations; CLRPs) [5, 25] จึงเป็นเทคนิคที่เหมาะสม เพื่อแก้ไขข้อด้อยดังกล่าว การสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกลไก CLRPs สามารถเตรียมพอลิเมอร์ให้มีโครงสร้างที่แน่นอน (Well-defined structure) และหลากหลายตามความต้องการ นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ให้แคบได้ซึ่งทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีสมบัติที่สม่ำเสมอ [26, 27] กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ CLRPs มีหลายเทคนิค เช่น ไนโตรออกไซด์-มีเดียตเรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (Nitroxide-mediated radical polymerization; NMP) [28] อะตอมทรานสเฟอร์ แรดิคอล พอลิเมอไรเซชัน (Atom transfer radical polymerization; ATRP) [29, 30] รีเวอร์สซิเบิลแอดดิชัน-แฟรกเมนเทชันเซนทรานสเฟอร์ (Reversible addition fragmentation chain transfer; RAFT) [31] และออร์กาโนเทลลูเรียม-มีเดียตพอลิเมอไรเซชัน (Organotellurium mediated polymerization; TERP) [32] แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคเหล่านี้ยังมีข้อเสียบางประการ เช่น เทคนิค NMP ต้องใช้อุณหภูมิสูงในการสังเคราะห์ เทคนิค RAFT ใช้สารที่มีสี ซึ่งไม่เหมาะกับบางผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสี เทคนิค ATRP และ TERP ใช้โลหะหนักเป็นสารควบคุมเมื่อไม่นานมานี้ได้เริ่มมีการนำเทคนิค ITP มาใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ในระบบกระจาย [33] เนื่องจากไม่ใช้อุณหภูมิสูง และไม่ใช้โลหะหนักเป็นตัวควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล แต่จะใช้สารประกอบพวกไอโอดีน เช่น ไอโอดีนฟอร์ม (Iodoform) แทนโลหะหนัก ซึ่งสารเหล่านี้เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และมีราคาถูก โดยในงานวิจัยก่อนหน้านี้ ทีมผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ของพอลิ(เมทาคริลิก แอซิเตด)-บล็อก-พอลิสไตรีน [34] โดยอาศัยการประกอบตัวเอง (Self-assembly) [35] ของสายโซ่พอลิเมอร์ โดยเริ่มต้นจะสังเคราะห์สารโยกย้ายสายโซ่มหภาค (Macro chain transfer agent) หรือสารควบคุมน้ำหนักโมเลกุลที่สามารถละลายในน้ำได้ คือ พอลิเมอร์ (เมทาคริลิก แอซิเตด)-ไอโอดีน เมื่อนำไปอยู่ในระบบอิมัลชัน มอนอเมอร์ซึ่งมีความไม่เข้มข้นสูงจะค่อย ๆ ต่อสายโซ่ลงไปบนสายโซ่ของสารโยกย้ายสายโซ่มหภาคนี้ จนสุดท้ายสายโซ่โคพอลิเมอร์ไม่สามารถละลายในน้ำได้ จะทำการประกอบตัวเองโดยหันส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าภายในและส่วนที่มีขั้วออกด้านนอกเกิดเป็นอนุภาคนาโนขึ้น จากข้อมูลดังกล่าวน่าจะสามารถนำมาเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ของพอลิเมอร์ของควอเตอร์นารีแอมโมเนียมได้เนื่องจากพอลิเมอร์ของควอเตอร์นารีแอมโมเนียมมีประจุบวกสามารถที่จะเตรียมเป็นสารโยกย้ายสายโซ่มหภาคได้เช่นกัน

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

##### 3.1.1 สารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. เมทิลเมทาคริเลต (Methyl methacrylate; MMA)	Analytical Reagent	Sigma-Aldrich
2. บิวทิลอะคริเลต (Butyl acrylate; BA)	Analytical Reagent	Sigma-Aldrich
3. สไตรีน (Styrene; S)	Reagent Plus	Sigma-aldrich
4. 4-แอลริลออกซี-2-ไฮดรอกซีเบนโซฟีโนน (4-Allyloxy-2-hydroxybenzophenone; BP)	Assay: 99%	Sigma-Aldrich
5. [2-(เมทาคริโลอิลออกซี) เอทิล] ไตรเมทิล แอมโมเนียมคลอไรด์ [2-(Methacryloyloxy) ethyl] trimethylmonium chloride; MTMA)	Analytical Reagent	Sigma-Aldrich
6. เบนโซอิล เพอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO)	Analytical Reagent	Merck
7. 2, 2'-อะโซบิส (ไอโซบิวทิว อะมิดีน) ไดไฮโดร คลอไรด์ (2,2'-azobis (isobutyl amidine) dihydrochloride; AIBA)	Analytical Reagent	Wako
8. ไอโอดิฟอร์ม (Iodoform; CHI <sub>3</sub> )	Analytical Reagent	Sigma-Aldrich
9. 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิล เมทาคริเลต 2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate; DMAEMA	Analytical Reagent	Sigma-aldrich

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
10. 1-โบรโมโดเดเคน 1-bromododecane; BDC	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
11. อะซิโตนไนไตรล์ (Acetonitrile; C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
12. คลอโรฟอร์ม (Chloroform; CHCl <sub>2</sub> )	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
13. ไดเอทิล อีเทอร์ (Diethyl ether; (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
14. ไดออกเซน (Dioxane)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
15. เอทานอล (Ethanol; CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	Analytical Reagent	RCI Labscan
16. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl)	Analytical Reagent	RCI Labscan
17. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium Chloride; NaCl)	Analytical Reagent	UNIVAR
18. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide; NaOH)	Analytical Reagent	UNIVAR
19. ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone)	Purity 99%	Sigma-aldrich
20. เททระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran: THF)	Purity 99.596%	J.T.Baker
21. เกลือไดโซเดียมฟลูออเรสซิน (Fluorescein disodium salt; C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Analytical	Alfa Aesar
22. สารละลายเซทิลไตรเมทิลเมทิลไตรเมทิลแอม โมเนียมคลอไรด์ (Cetyltrimethylammonium chloride solution; C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> ClN)	Analytical Reagent	Sigma-aldrich

### 3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy; IR)	NEXUS 470	Nexas
2. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี (Nuclear magnetic resonance spectroscopy; NMR)	JNM-ECZR	JEOL
3. เครื่องยูวี - วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ เบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV - Visible Spectrophotometer; UV-VIS)	UV-1601	SHIMADZU
4. เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)	SPINETTE	IEC
5. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)	JEM 1200	JEOL
6. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบใช้ความร้อน (Hot plate stirrer)	C-MAG HS7	IKA 2
7. ตู้อบลมร้อน (Hot air oven)	UNB 400	Memmert
8. เครื่องการกระเจิงแสงแบบพลวัต (Dynamic light scattering; DLS)	Delsa™ Nano C	Beckman
9. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอรีเมทรี (Differential scanning calorimetry; DSC)	DSC 4000	Perkin Elmar
10. เทอร์โมแกรวิเมทริก อะนาไลซิส (Thermogravimetric analysis; TGA)	TGA 4000	Perkin Elmar
11. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance)	SI-234	DENVER INSTRUMENT
12. เครื่องวัด pH (pH meter)	4831	Consorr

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
13. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM)	JEM-2100/HR	JEOL
14. เครื่องสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy, XPS)	KRATOS	AXIS ULTRA DLD
15. กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope; AFM)	Scanning Probe Microscopes, SPMs	NX10
16. เครื่องวัดมุมสัมผัส (Contact angle)	DM-CE2	KYOWA

### 3.2 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้มีขั้นตอนในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนพอลิเมอร์และขั้นตอนในการเตรียมอนุภาคด้านเชื้อจุลินทรีย์ทั้งหมด 3 ขั้นตอน ดังนี้

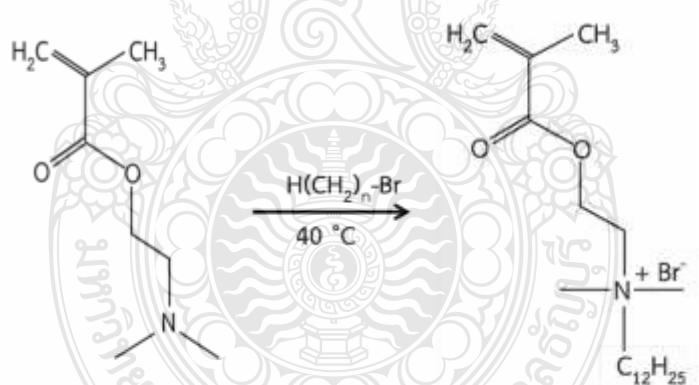


### 3.3 วิธีการทดลอง

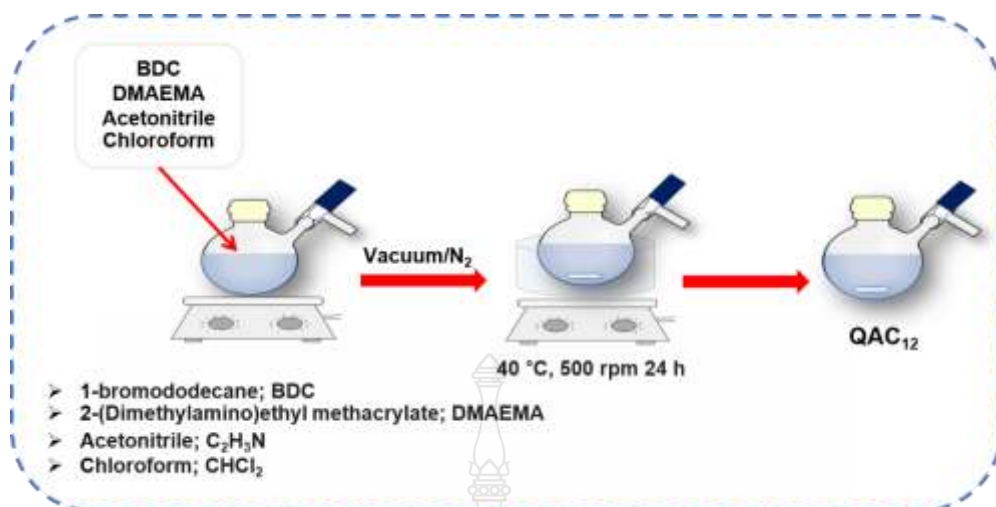
3.3.1 การเตรียมสารโพลิอัยสายโซ่มหภาค โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี

3.3.1.1 เตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (QAC<sub>12</sub>)

ทำการปรับแต่งมอนอเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (QA) ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (OAC<sub>12</sub>) โดยใช้ 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิลเมทาคริเลต (DMAEMA) เป็นมอนอเมอร์เริ่มต้น โดยผสม 1-โบรโมโดเดเคน (1-bromododecane; BDC) กับ DMAEMA ในอัตราส่วนโมล 1:1 ใส่ลงในขวดก้นกลมแล้วเติมอะซิโตนไนโตรลต์ต่อคลอโรฟอร์ม (2:1 โดยปริมาตร) โดยความเข้มข้นของมอนอเมอร์ประมาณ 25 w/v 9% (ส่วนผสมแสดงดังตารางที่ 3.1) ปิดด้วยจุกยางซิลิโคนแล้วทำให้เป็นสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ (รอบสุดท้ายภายใต้ไนโตรเจน) จากนั้นแช่ขวดลงในอ่างน้ำมันซิลิโคนทำการสังเคราะห์ที่ 40 องศาเซลเซียสอัตราการปั่น 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำบริสุทธิ์สารด้วยการตกตะกอนในไดเอทิลอีเทอร์สุดท้ายจะได้ตะกอนของ QAC<sub>12</sub> ก่อนนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR และ NMR โดยกลไกและขั้นตอนการเตรียม QAC<sub>12</sub> แสดงดังรูปที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ



รูปที่ 3.1 กลไกการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมในการเตรียมมอนอเมอร์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย

Ingredients		
BDC	g (mol)	4.99 (0.02)
DMAEMA	g (mol)	3.15 (0.02)
Acetonitrile	g (mol)	16.2
Chloroform	g (mol)	8.20

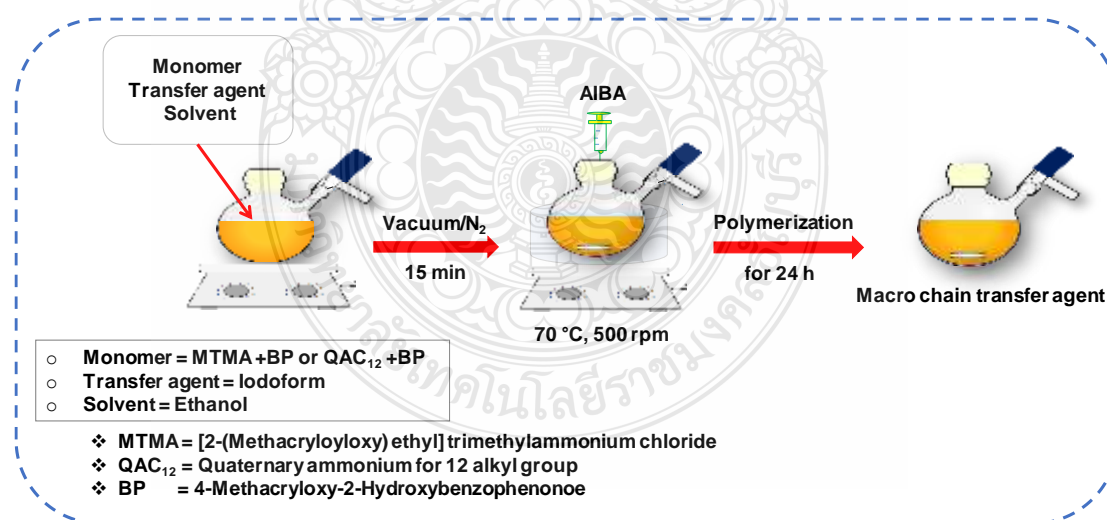
3.3.1.2 การเตรียมสารโยกย้ายสายโซ่พหุภาค โดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี ละลาย [2-(เมทาคริลอิลออกซี) เอทิล] ไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ [2-(Methacryloyloxy) ethyl] trimethylammonium chloride; MTMA) มอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub> ผสมกับ 4-เมทาคริลอิลออกเบนโซฟีโนน (BP) และไอโอดิฟอร์ม ให้เป็นเนื้อเดียวกันในเอทานอล จากนั้นเทใส่ในขวดก้นกลมพร้อมกับปิดด้วยจุกยางซิลิโคน และทำให้เป็นสุญญากาศ โดยการปั๊มดูดสลับกับการเป่า แก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ จากนั้นแช่ขวดลงในอ่างน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิที่เหมาะสมด้วย อัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที ทำการฉีดสารละลาย 2, 2'-อะโซบิส (ไอโซบิวทิว อะมิดีน) ไตไฮโดร คลอไรด์ (2,2'-azobis (isobutyl amidine) dihydrochloride; AIBA) (ละลายด้วยเอทานอล) ซึ่งเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาาลงไปทำการสังเคราะห์ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (สภาวะอัตราส่วนแสดงดังตารางที่ 3.3 และตารางที่ 3.2)



**ตารางที่ 3.2** สภาวะในการเตรียมสารประกอบของพอลิเมอร์ควอเตอร์นารี แอมโมเนียม-ไอโอดัด ซึ่งใช้เป็นสารโยกย้ายสายโซ่มหภาคในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลและทำหน้าที่ป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ โดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี โดยใช้ควอเตอร์นารี แอมโมเนียม ต่อ 4-เมทาคริลอิลออกเบนโซฟีโนน ที่อัตราส่วนต่าง ๆ

Ingredients		RUN				
		1	2	3	4	5
QAC <sub>12</sub>	g(mmol)	-	-	-	2.85(8.75)	4.46(14.0)
MTMA	g(mmol)	2.27(8.75)	2.73(10.5)	3.63(14.0)	-	-
BP	g(mmol)	2.22(8.75)	2.67(7.00)	0.89(3.50)	2.22(8.75)	0.89(3.50)
CHI <sub>3</sub>	g(mmol)	0.69(1.75)	0.69(1.75)	0.69(1.75)	0.69(1.75)	0.69(1.75)
AIBA	g(mmol)	0.04(0.175)	0.04(0.175)	0.04(0.175)	0.04(0.175)	0.04(0.175)
Ethanol	g	45	45	45	50	50

หมายเหตุ: RUN1 P(MTMA-BP)-I 50:50, RUN2 P(MTMA-BP)-I 60:40, RUN3 P(MTMA-BP)-I 80:20, RUN4 P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I 50:50 และ RUN5 P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I 80:20

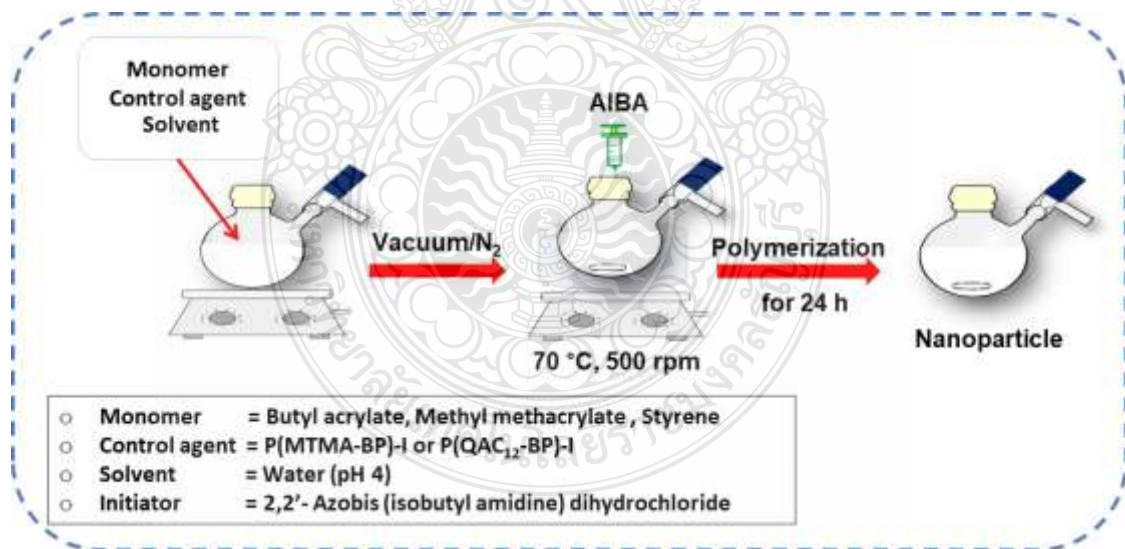


**รูปที่ 3.3** แผนภาพแสดงการเตรียมสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค โดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี

### 3.3.2 การเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี

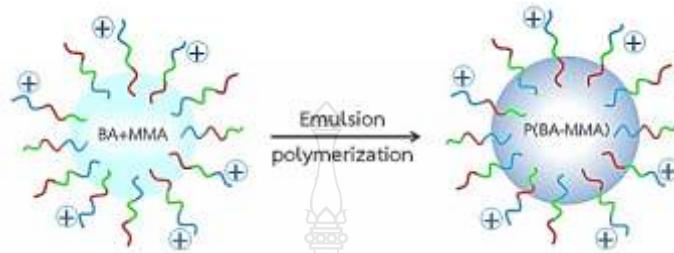
การสังเคราะห์อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ของเมทิลเมทาคริเลต (Methyl methacrylate; MMA) บิวทิลอะคริเลต (Butyl acrylate; BA) และสไตรีน (Styrene; S) ในระบบอิมัลชันด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบไอทีพี โดยใช้สายโยกย้ายสายโซ่มหภาคที่เตรียมได้ในขั้นตอน 3.3.1.2 เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล และสารป้องกันการรวมตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ โดยมีรายละเอียดดังนี้

เติมน้ำปราศจากไอออนที่มีพีเอช 4 (ปรับด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก) ลงในขวดก้นกลมพร้อมปิดด้วยจุกยางซิลิโคน ก่อนทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศโดยการใช้ปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ จากนั้นฉีดสารละลายสายโยกย้ายสายโซ่มหากลงไปในขวดก้นกลมที่มีน้ำอยู่พร้อมกับฉีด มอนอเมอร์ (ในอัตราส่วนโมล และปริมาณมอนอเมอร์รวมที่เหมาะสม) ลงไปเขย่าเพื่อให้สารผสมทั้งหมดเข้ากัน แฉ่งลงในอ่างน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที ทำการฉีดสารละลายตัวเริ่มปฏิกิริยา (ละลายด้วยน้ำ) ลงไป ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่เหมาะสม ด้วยอัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที (ดังรูปที่ 3.4 ตารางที่ 3.3 และ ตารางที่ 3.4) โดยในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ เช่น เวลา อุณหภูมิ ปริมาณและความยาวสายโซ่ของ สายโยกย้ายสายโซ่มหภาคเป็นต้น



รูปที่ 3.4 แผนภาพการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ของ P(MMA-BA) ที่มีส่วนของ P(QA-BP) โดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี

ซึ่งในขั้นตอนนี้ จะทำการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ของ P(MTMA-BP-MMA-BA) ด้วยกลไกแบบดั้งเดิมเพื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคที่ได้จากกลไกแบบไอทีพีด้วย โดยมีขั้นตอนการทดลองเช่นเดียวกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ด้วยกลไกการสังเคราะห์แบบไอทีพี แต่จะมีการเติม QA และ BP ลงไปแทนสารละลายสายโยกย้ายสายโซ่หมวกภาค



**รูปที่ 3.5** อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ของ P(MMA-BA) ที่มีส่วนของ P(QA-BP) ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี



**ตารางที่ 3.3** สภาวะในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลต บิวทิลอะคริเลต และสไตรีน

Ingredient		RUN			
		Emulsion CRP		Emulsion ITP	
		1	2	3	4
MTMA	g(mmol)	1.40(5.000)	-	-	-
BP	g(mmol)	0.64(5.000)	-	-	-
MMA	g(mmol)	4.04(40.00)	5.06(50.00)	-	2.53(25.00)
BA	g(mmol)	0.64(5.000)	-	-	3.20(25.00)
Styrene	g(mmol)	-	-	5.20(50.00)	-
<sup>a</sup> P(MTMA-BP)-I	g(mmol)	-	0.53(0.125)	0.53(0.125)	0.53(0.125)
<sup>b</sup> P(QAC <sub>12</sub> -BP)-I	g(mmol)	-	-	-	-
AIBA	g(mmol)	0.03(0.125)	0.03(0.125)	0.03(0.125)	0.03(0.125)
H <sub>2</sub> O (pH~4)	g	64	50	50	50

**ตารางที่ 3.4** สภาวะในการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของเมทิลเมทาคริเลต บิวทิลอะคริเลต และสไตรีน (ต่อ)

Ingredient	RUN			
	Emulsion ITP			
	5	6	7	
MTMA	g (mmol)	-	-	-
BP	g (mmol)	-	-	-
MMA	g (mmol)	-	-	-
BA	g (mmol)	3.20(25.0)	3.20(25.0)	3.20(25.0)
Styrene	g (mmol)	2.60(25.0)	2.60(25.0)	2.60(25.0)
<sup>a</sup> P(MTMA-BP)-I	g (mmol)	0.53(0.125)	-	-
<sup>b</sup> P(QAC <sub>12</sub> -BP)-I	g (mmol)	-	0.63(0.125) <sup>c</sup>	0.58(0.125) <sup>d</sup>
AIBA	g (mmol)	0.03(0.125)	0.03(0.125)	0.03(0.125)
H <sub>2</sub> O (pH~4)	g	50	50	50

หมายเหตุ: RUN1 P(MTMA-BP-MMA-BA), RUN2 P(MMA) ที่มีส่วนของ P(MTMA-BP), RUN3 P(S) ที่มีส่วนของ P(MTMA-BP), RUN4 P(MMA-BA) ที่มีส่วนของ P(MTMA-BP), RUN5 P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(MTMA-BP), RUN6 P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) และ RUN7 P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP)

\* RUN1 Emulsion CRP

\* RUN2- RUN7 Emulsion ITP

<sup>a</sup> P(MTMA-BP)-I 50:50, 60:40 และ 80:20

<sup>b</sup> P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I 50:50<sup>c</sup> และ 80:20<sup>d</sup>

### 3.3.3 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของมอนอเมอร์และอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่เตรียมได้

#### 3.3.3.1 การหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคการชั่งน้ำหนัก

โดยทำการชั่งน้ำหนักสารละลายโยกย้ายสายโซ่พหุภาคหรืออนุภาคนาโนพอลิเมอร์ (อิมัลชัน) ที่สังเคราะห์ได้ใส่ลงในถ้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ และนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อไล่น้ำและมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาให้เหลือแต่เนื้อพอลิเมอร์จนกระทั่งน้ำหนักของพอลิเมอร์คงที่ จดบันทึกน้ำหนักพอลิเมอร์ที่เหลืออยู่หลังการอบแล้วนำไปคำนวณตามสมการที่ 3.1

$$\% \text{Conversion} = \left( \frac{W_p \times 100}{W_s \text{ or } W_E \times [M]} \right) \quad 3.1$$

เมื่อ  $W_p$  คือ น้ำหนัก (กรัม) ของน้ำหนักหลังจากการอบ

$W_s$  คือ น้ำหนัก (กรัม) (ของสารละลายหลังจากการสังเคราะห์) ที่ชั่งก่อนอบ

$W_E$  คือ น้ำหนัก (กรัม) (ของอิมัลชันหลังจากการสังเคราะห์) ที่ชั่งก่อนอบ

$[M]$  คือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ (%wt) ก่อนการสังเคราะห์

#### 3.3.3.2 การศึกษาขนาดอนุภาคและค่าความเป็นประจุที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์

วัดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงแบบพลวัต เพื่อหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวน (Number average diameter;  $d_n$ ) และขนาดอนุภาคโดยน้ำหนัก (weight average diameter ;  $d_w$ ) โดยจะนำอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้กระจายตัวลงสารละลายโซเดียมคลอไรด์ประมาณ 3-5 หยด ที่ปริมาตร 20 มิลลิลิตร แล้วทำการวัดด้วยเครื่องการกระเจิงแสงแบบพลวัต จากนั้นนำไปวัดค่าความเป็นประจุที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคศักย์ซีตา

#### 3.3.3.3 การศึกษาโครงสร้างทางเคมี

##### (1) เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี

ทำการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์ และอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี ด้วยการวัดตัวอย่างโดยตรงทั้งของเหลวและของแข็ง ซึ่งของแข็งจะนำมาอบให้เป็นผงแห้งก่อน แล้วนำไปวัดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ โดยช่วงของรังสีอินฟราเรด ( $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ )

## (2) เทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโคปี

ทำการศึกษาคอร์สสร้างทางเคมีของสารโพลิเมอร์สายโซ่ยาวโซ่มหภาคและอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี ตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์  $^1\text{H}$  NMR ละลายตัวอย่าง ประมาณ 1-5 มิลลิกรัม ในตัวที่เตรียมและคลอโรฟอร์ม ให้มีความเข้มข้นประมาณ 0.1 โมลาร์ ใส่ในหลอดใส่ ตัวอย่างขนาด 17.5 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร (17.5 cm x 5 mm NMR tube) พร้อมปิด ฝาให้แน่น และโดยสารละลายต้องมีความสูงอย่างน้อยประมาณ 4 เซนติเมตร และใช้เตตระเมทิลไซเลนเป็น สารมาตรฐานอ้างอิง

นอกจากนี้ทำการหาจำนวนสายโซ่หรือค่าองศาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (Degree of polymerization; DP) และน้ำหนักโมเลกุล (Average molecular weight;  $M_n$ ) ของสารโพลิเมอร์สายโซ่ยาวโซ่มหภาคและอนุภาคนาโนพอลิเมอร์โดยใช้สเปกตรัม  $^1\text{H}$ -NMR โดยการเปรียบเทียบพีคโปรตอน จากพื้นที่ใต้พีคและจำนวนโปรตอนของส่วนที่ทราบ DP และไม่ทราบ DP [65] การคำนวณแสดงดัง สมการที่ 3.2 และ 3.3

$$DP_x = \left( \frac{I_x \times DP_y \times N_{H,y}}{I_y \times N_{H,x}} \right) \quad 3.2$$

$$M_n = (DP_x \times M_0) + M_c \quad 3.3$$

$$M_{n,th} = MW_{macro-CTA} + \left( \frac{[M]_0 \times MW_M \times \alpha}{[macro-CTA]_0 \times 100} \right) \quad 3.4$$

โดยที่  $I_x$  และ  $N_{H,x}$  คือ พื้นที่ใต้สัญญาณและจำนวนโปรตอนตามลำดับของ x (ไม่ทราบ DP)  $I_y$  และ  $N_{H,y}$  คือ พื้นที่ใต้สัญญาณและจำนวนโปรตอนตามลำดับของ y (ทราบ DP)  $DP_x$  และ  $DP_y$  คือ ความยาวสายโซ่ของ x และ y ตามลำดับ  $M_0$  คือ น้ำหนักโมเลกุลของจำนวนหนึ่งสายโซ่ และ  $M_c$  คือ น้ำหนักโมเลกุลรวมของสารที่ทราบ DP

### 3.3.3.4 การศึกษารูปร่างและสัณฐานวิทยาของอนุภาคและผ้าเคลือบ

รูปร่างและสัณฐานวิทยาของอนุภาคพอลิเมอร์ถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy ; SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM) ในกรณีของ SEM จะนำอิมัลชันที่ได้ไปหยดลงบนแผ่นกระจก ที่มีขนาดเล็กกว่าแท่นวางตัวอย่าง (stub) (ควรมีขนาดไม่เกิน (ก x ย x ส) 1 x 1 x 1 เซนติเมตร) พร้อมกับใช้ กระจดาษกรองดูดซับ หลังจากนั้นจะทำการหยดน้ำกลั่นลงไปและใช้กระจดาษกรองดูดซับน้ำออกอีกครั้ง

เพื่อไม่ให้อนุภาคอิมัลชันหนาเกินไป แล้วนำไปอบในตู้สุญญากาศ ก่อนติดตัวอย่างลงบน stub ที่มีคาร์บอน เทปติดอยู่ และนำไปเคลือบทองคำ เพื่อเพิ่มสมบัติการถ่ายเทอิเล็กตรอนบนผิวของตัวอย่างและทำการวัดที่ กำลังขยายต่าง ๆ ตามความเหมาะสมกับชนิดของสารตัวอย่าง ในกรณีของ TEM จะนำอิมัลชันมาเจือจาง ประมาณ 50 ppm แล้วหยดตัวอย่างที่อนุภาคกระจายตัวดีแล้วลงบนแผ่นรองรับตัวอย่าง (grid) และปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิในโถทำแห้ง (desiccator) จากนั้นจึงนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM

ในส่วนการศึกษาสัณฐานวิทยาของผ้าเคลือบสังกะสีได้จากกล้องจุลทรรศน์กล้องจุลทรรศน์ แรงอะตอม (Atomic Force Microscope; AFM) โดยตัดผ้าฝ้ายเป็นชิ้นขนาด  $5.0 \times 5.0$  ซม. แช่ด้วยสาร 2-propanol เป็นเวลา 5 นาที แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  แล้วนำไปเคลือบด้วยอนุภาคนาโน พอลิเมอร์ จากนั้นทำให้ผ้าแห้งโดยนำไปอบในตู้สุญญากาศก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง AFM

### 3.3.3.5 การศึกษาวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบริเวณพื้นผิวของอนุภาค

#### (1) เทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์

ศึกษาทั้งปริมาณและคุณภาพวิเคราะห์ของ QAC<sub>12</sub> [66] ที่อยู่บนผิวของอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) ด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray Photoelectron spectroscopy, XPS) ขนาด  $3 \times 10^4$  ธอร์. ปล่องพลังงาน 10 mA, Anode HT 15 kV อยู่ในตำแหน่งที่มุม  $180^{\circ}$  หดอิมัลชัน (10% โดยน้ำหนัก) ลงบนสไลด์แก้ว ( $2.5 \times 2.5$  ซม<sup>2</sup>) จากนั้นนำไปอบในตู้สุญญากาศก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XPS

#### (2) เทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

ทำการศึกษาธาตุและองค์ประกอบทางเคมีของการดูดซับทางกายภาพของอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต และวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ขั้นตอนแรกเตรียมสารละลายฟลูออเรสซิน โดยนำฟลูออเรสซินละลายด้วยสารละลายเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียม คลอไรด์ (ความเข้มข้น 0.25% โดยน้ำหนัก) และเติมสารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต pH 8.0 (ความเข้มข้น 0.1% โมลต่อลิตร) เติมลงไป 10% โดยน้ำหนักทั้งหมด ให้มีความเข้มข้นตั้งแต่ 0.5 จนถึง 6 มิลลิกรัมต่อลิตร หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปหาค่าการดูดกลืนแสงด้วย UV-vis spectrometry ที่ความยาวคลื่น 501 นาโนเมตร ซึ่งได้จากการตรวจหาความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนสูงสุด จากนั้นเตรียมสารตัวอย่าง โดยนำผ้าที่เคลือบอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) ขนาดกว้าง 2.5 ยาว 2.5 เซนติเมตร ใส่ลงในบีกเกอร์ที่มีสารละลายฟลูออเรสซินที่มีความเข้มข้น 1% โดยน้ำหนัก ปั่นทิ้งไว้เป็นเวลา 10 นาที เพื่อดูดซับฟลูออเรสซิน และนำผ้าที่ดูดซับสารฟลูออเรสซินมาล้างด้วย



น้ำกลั่นประมาณ 20 มิลลิลิตรแล้วปั่น 10 นาที เพื่อกำจัดสารฟลูออเรสซินที่ไม่ถูกดูดซับออก หลังจากนั้นจะนำผ้าที่ดูดซับสารฟลูออเรสซินมาปั่นใน 50 มิลลิลิตร ของสารละลายเซทิลไตรเมทิล แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.25% โดยน้ำหนัก ปั่นทิ้งไว้ 20 นาที เพื่อให้สารฟลูออเรสซิน ที่จับกับอนุภาคของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) นั้นหลุดออก และเติมสารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต pH 8.0 ความเข้มข้น 0.1% โมลต่อลิตร เติมลงไป 10% โดยน้ำหนักทั้งหมด แล้วทำการวัดที่ 501 นาโนเมตร หาปริมาณของ QAC<sub>12</sub> เทียบกับกราฟมาตรฐานฟลูออเรสซิน

### (3) การวัดมุมสัมผัส

การวัดมุมสัมผัส ตัวอย่างจะต้องมีลักษณะเป็นของเหลวที่หยดบนภาชนะที่มีพื้นผิว และระนาบที่เรียบ เช่น กระจกสไลด์ และภาชนะที่ถูกหยดสารตัวอย่างที่จะใช้ในการทดสอบจะมีขนาด ความยาวไม่เกิน 150 มิลลิเมตร และความกว้างไม่เกิน 100 มิลลิเมตร อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อให้สารตัวอย่างแห้ง ซึ่งหยดน้ำที่ใช้วัดตัวอย่างประมาณ 0.2 ไมโครลิตร แล้ววิเคราะห์มุมสัมผัส ของเหลวกับระนาบตัวอย่าง

### 3.3.3.6 สมบัติทางความร้อน

#### (1) เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริเมทรี

นำอนุภาคพอลิเมอร์ไปเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มและทำการวิเคราะห์ฟิล์มที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริเมทรี โดยใช้สภาวะอุณหภูมิในการทดสอบช่วง -10 ถึง 300 องศาเซลเซียส ใช้อัตราเร็วในการสแกน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศแก๊ส ไนโตรเจน จากนั้นทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal transition) ของสารตัวอย่าง ที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน (การดูดหรือคายพลังงาน) ของสารตัวอย่าง เมื่อถูกเพิ่ม (หรือลด) อุณหภูมิ ในบรรยากาศที่ถูกควบคุม เพื่อวิเคราะห์หาอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วของวัสดุ (Glass transition temperature หรือ T<sub>g</sub>) ของสารตัวอย่าง

#### (2) เทคนิคเทอร์โมแกรวิเมทริก อะนาไลซิส

นำสารอนุภาคของพอลิเมอร์ไปเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มแล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณ องค์ประกอบสาร ด้วยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมทริก อะนาไลซิส โดยใช้สภาวะอุณหภูมิ ในการทดสอบช่วง ที่ 30 ถึง 600 องศาเซลเซียส ใช้อัตราเร็วในการสแกน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศ แก๊สไนโตรเจน จากนั้นทำการวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของวัสดุ เมื่อได้รับความร้อนภายใต้บรรยากาศ ที่กำหนดเพื่อดูช่วงการสลายตัวของอนุภาคพอลิเมอร์

### 3.3.4 การเตรียมสเปรย์อิมัลชันต้นแบบสำหรับเคลือบลงบนผ้าต้นแบบและทดสอบการต้านเชื้อจุลินทรีย์

#### 3.3.4.1 เตรียมสเปรย์อิมัลชันต้นแบบสำหรับเคลือบลงบนผ้าต้นแบบและทดสอบการต้านเชื้อจุลินทรีย์

เจือจางอิมัลชันของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ให้อยู่ในความเข้มข้นที่ 1% 2% 5% และความเข้มข้นเริ่มต้น 10% รวมทั้งสเปรย์อิมัลชันที่ใช้สารตัวเชื่อม เพื่อใช้เป็นสเปรย์เคลือบภาชนะผ้าต้นแบบ ซึ่งสามารถเคลือบอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ได้โดยตรง

#### 3.3.4.2 การเคลือบผ้าด้วยอิมัลชันต้นแบบ

ในขั้นตอนนี้จะศึกษาการเคลือบผ้าฝ้าย (Cotton) ด้วยสเปรย์อิมัลชันต้นแบบ ในหัวข้อที่ 3.3.4.1 ด้วยเทคนิคการเคลือบด้วยแสงยูวี โดยมีขั้นตอนดังนี้

โดยจะนำผ้าขนาดกว้าง 5 เซนติเมตร ยาว 5 เซนติเมตร มาอบไล่ความชื้นก่อนนำไปเคลือบ หลังจากนั้นฉีดสเปรย์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (1.0, 2.0, 5.0 และ 10% โดยน้ำหนัก) ลงบนผ้าให้ทั่วบนผ้าประมาณ 3 กรัม และทำให้แห้งในความร้อน แล้วนำไปให้แสงยูวี ที่กำลังแสง 8 วัตต์ 20 วัตต์ และ 200 วัตต์ (ที่ความยาวคลื่นสูงสุด 365 นาโนเมตร) เพื่อให้เกิดพันธะโควาเลนต์ เป็นการเพิ่มความคงทนยึดติดกับผ้า จากนั้นศึกษาเวลาในการเคลือบที่เหมาะสม (15-60 นาที) นอกจากนี้ทำการเตรียมพอลิเมอร์อิมัลชัน (5.0% โดยน้ำหนัก) ถูกผสมกับสารยึดเกาะโพลียูรีเทนแบบสารตัวเชื่อมทางการค้า (PU 816; 48% โดยน้ำหนัก) สำหรับการเปรียบเทียบ โดยผ้าฝ้ายที่มีสารตัวเชื่อมจะถูกอบที่ 120 °C เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นทำการศึกษาสมบัติของผ้าหลังเคลือบสเปรย์อิมัลชันต้นแบบ คือ เปอร์เซ็นต์การเคลือบติด (%Add on) ด้วยเทคนิคการชั่งน้ำหนัก

$$\% \text{Add - on} = \left( \frac{W_{f,c} - W_f}{W_{f,c}} \right) \times 100 \quad 3.5$$

เมื่อ  $W_f$  และ  $W_{f,c}$  คือ น้ำหนัก (g) ของผ้าฝ้าย ก่อนและหลังการเคลือบตามลำดับ

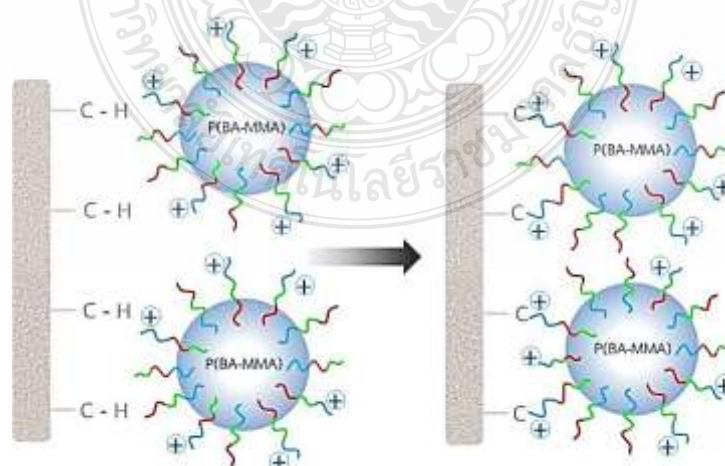
จากนั้นทำการทดสอบความคงทนต่อการซักล้างด้วยวิธี AATCC135-2004 [67] โดยมีขั้นตอนคือ นำผ้าที่ผ่านการเคลือบสเปรย์อิมัลชันต้นแบบแต่ละสถานะการเคลือบ มาทำการซักด้วยเครื่องซักผ้าแบบฝาบน (โดยจะเพิ่มผ้าขาวลงไปให้มีน้ำหนักผ้ารวมทั้งหมดประมาณ 2 กิโลกรัม) และใช้ผงซักฟอกประมาณ 66 กรัมโดยเลือกการซักแบบปกติ (Normal mode)

ทำการซัก 10 ครั้งโดยแต่ละสถานะในการเคลือบจะทำการทดลองแยกกัน คำนวณหาเปอร์เซ็นต์การคงอยู่ของอนุภาค (remaining particle; (%)) บนผ้ายัดสมการ

$$\% \text{remaining particle} = \left( \frac{(\% \text{Add} - \text{on}_a)}{(\% \text{Add} - \text{on}_b)} \right) \times 100 \quad 3.6$$

โดยที่ %Add-on<sub>a</sub> (g) และ %Add-on<sub>b</sub> (g) คือ เปอร์เซ็นต์การเคลือบติดของอนุภาคพอลิเมอร์ก่อนและหลังการซักตามลำดับ

ซึ่งจะได้ผ้าที่เคลือบด้วยด้วยอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ผ่านพันธะโควาเลนต์ ดังรูปที่ 3.6 จากนั้นทดสอบการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของผ้าต้นแบบที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ โดยเลือกใช้แบคทีเรียแกรมบวก (Gram positive bacteria) คือ *Staphylococcus aureus* และแกรมลบ คือ *Escherichia coli* โดยจะศึกษาหาวิธีที่เหมาะสมในการตรวจสอบสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรีย ซึ่งอาจจะใช้วิธี Disc diffusion test วิธี Agar diffusion test (AATCC Test Method 147-2004) หรือ Direct contamination of the test specimen (JIS Z 2801:2000) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะและสมบัติของวัสดุที่เตรียมได้



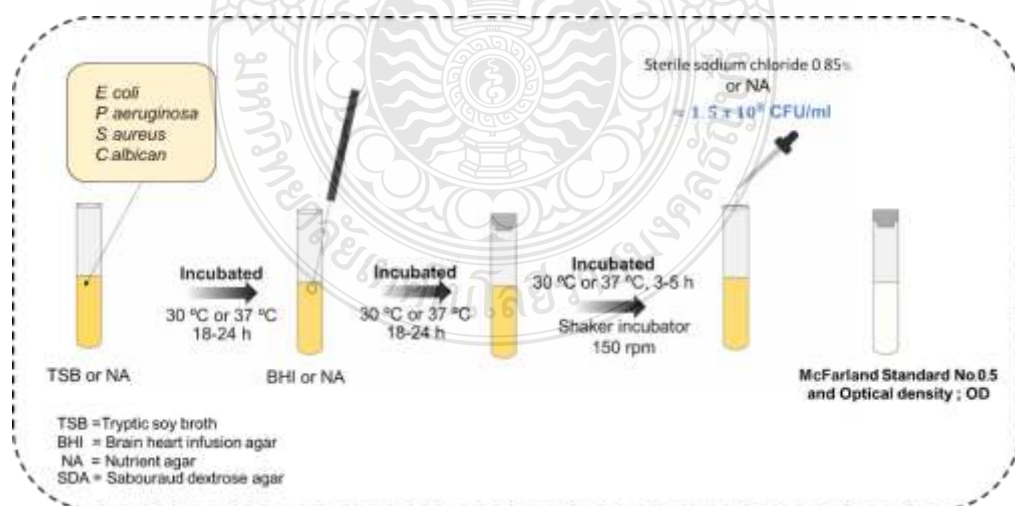
รูปที่ 3.6 การเคลือบอนุภาคนาโนพอลิเมอร์บนผ้ายัดแบบ

### 3.3.4.3 การต้านเชื้อแบคทีเรียของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์

ทำการทดสอบสมบัติการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์กับเชื้อแบคทีเรียแกรมลบ *Escherichia coli* TISTR257 *Pseudomonas aeruginosa* TISTR1995 เชื้อแบคทีเรียแกรมบวก *Staphylococcus aureus* TISTR1466 และเชื้อรา *Candida albicans* ATCC10231 โดยมีรายละเอียดดังนี้

#### 3.3.4.3.1 การเตรียมเชื้อแบคทีเรีย

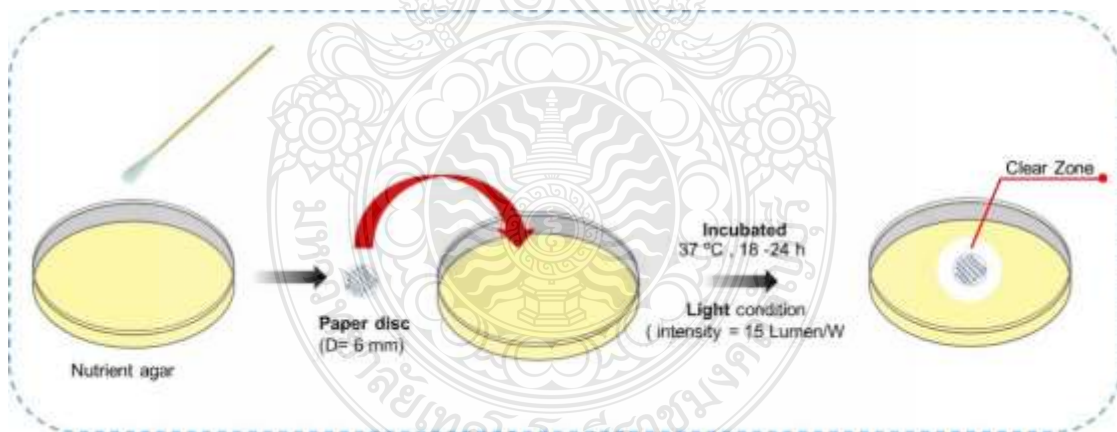
เริ่มจากการเพาะเลี้ยงเชื้อแบคทีเรียที่ต้องการทดสอบในอาหารเหลว Tryptic soy broth (TSB) จากนั้นนำเชื้อ *E. coli*, *P. aeruginosa* และ *S. aureus* เลี้ยงในอาหารเหลว Brain heart infusion agar (BHI) และเชื้อ *C. albicans* เลี้ยงในอาหารเหลว Sabouraud โดยเชื้อ *E. coli*, *P. aeruginosa* และ *S. aureus* บ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส และเชื้อ *C. albicans* เลี้ยงในอาหาร dextrose agar (SDA) บ่มที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18-24 ชั่วโมง เมื่อพบว่าแบคทีเรียเริ่มโตอาหารเลี้ยงเชื้อจะเริ่มขุ่นจากนั้นนำไปบ่มต่อในตู้บ่มเชื้อแบบเขย่าควบคุมอุณหภูมิ (Shaker incubator) ที่ 37 องศาเซลเซียส และ 30 องศาเซลเซียส ตามที่สภาวะที่เหมาะสมต่อการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรียที่ใช้ในการทดสอบเป็นเวลา 3-5 ชั่วโมง เขย่าที่ความเร็ว 150 รอบต่อนาที เพื่อให้เชื้อโต หลังจากนั้นปรับเชื้อด้วย sterile sodium chloride 0.85% ให้มีความขุ่นเท่ากับมาตรฐานด้วยสารละลายมาตรฐานแมคฟาร์แลนด์ 0.5 (McFarland Standard No.0.5) จะได้ความเข้มข้นของจำนวนเซลล์เท่ากับ  $1.5 \times 10^8$  colony forming unit (CFU) ต่อมิลลิลิตร และทำการวัดความขุ่นของการดูดกลืนแสง (optical density: OD) โดยใช้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (spectrophotometer) ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ดังรูป 3.7



รูปที่ 3.7 การเตรียมเชื้อแบคทีเรีย

### 3.3.4.3.2 การทดสอบฤทธิ์ยับยั้งแบคทีเรียของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ด้วยวิธี Agar disk diffusion และวิธี Agar well diffusion

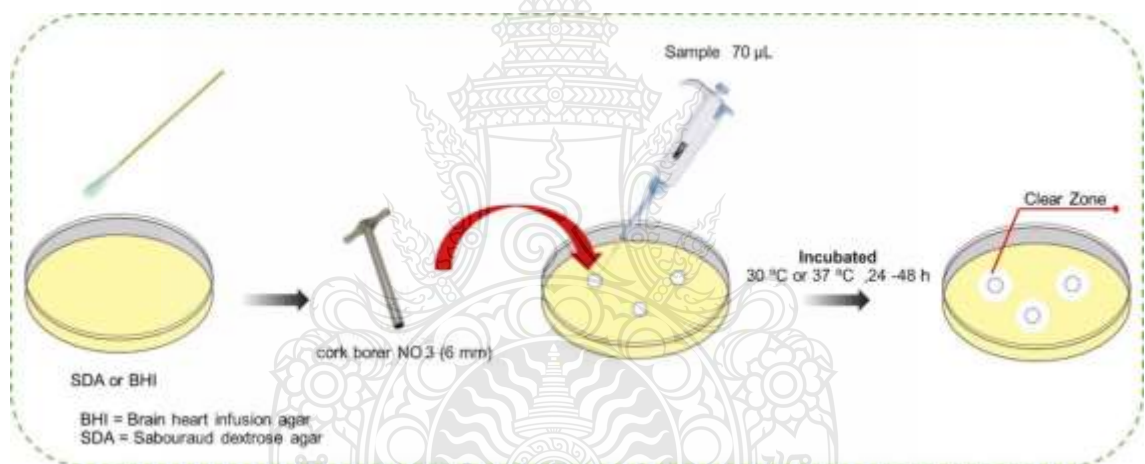
กรณีการยับยั้งด้วยวิธี Agar disk diffusion เป็นโดยจะทำการเพาะเลี้ยงเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* ในอาหารเหลว Nutrient broth (NB) แล้วนำไปบ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18-24 ชั่วโมง พบว่าแบคทีเรียจะเริ่มโตโดยสังเกตอาหารเลี้ยงเชื้อจะเริ่มขุ่น จากนั้นนำไปบ่มต่อในตู้บ่มเชื้อแบบเขย่าควบคุมอุณหภูมิ ที่ความเร็ว 150 รอบต่อนาที ที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-5 ชั่วโมง จากนั้นทำการปรับความขุ่นของเชื้อ โดยเปรียบเทียบกับความขุ่นกับความขุ่น McFarland Standard No.0.5 จะได้ความเข้มข้นของจำนวนเซลล์ เท่ากับ  $1.5 \times 10^8$  CFU/ml ดังรูป 3.8 หลังจากนั้นนำเชื้อตรวจสอบฤทธิ์ต้านเชื้อเบื้องต้นด้วยวิธี disc diffusion (ดัดแปลงจาก CLSI, 2009) [68-69] โดยทำการลงเชื้อ ซึ่งจะใช้ไม้พันสำลีปราศจากเชื้อจุ่มเชื้อทดสอบที่เตรียมไว้ข้างต้นแล้วบิดพอหมาด และนำไปเกลี่ยให้ทั่วผิวหน้าอาหารเลี้ยงเชื้อแข็ง โดยจะใช้อาหาร Nutrient agar (NA) จากนั้นหยดสารตัวอย่างลงแผ่นดิสก์ (Paper disc) แล้ววางแผ่นดิสก์ตัวอย่าง (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 mm) วางบนผิวหน้าของวุ้นอาหาร แล้วนำไปบ่มที่อุณหภูมิ ที่ 37 °C ในสภาวะใช้แสง (ความเข้มข้นแสงอยู่ที่ 15 ลูเมนต่อวัตต์) เป็นเวลา 18-24 ชั่วโมง ดังรูป 3.9 บันทึกข้อมูลขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของโซนใสในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย (Inhibition zone) ที่เกิดขึ้นในหน่วยมิลลิเมตรคำนวณตามสมการที่ 3.7



รูปที่ 3.8 วิธีการทดสอบการต้านเชื้อด้วยวิธี Agar disk diffusion

กรณีการยับยั้งด้วยวิธี Agar well diffusion โดยจะนำเชื้อในข้อ 1 มาทดสอบฤทธิ์ยับยั้งแบคทีเรียของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ด้วยวิธี Agar well diffusion ดังรูปที่ 3.9 โดยนำเชื้อ *E. coli* *P. aeruginosa* และ *S. aureus* นำมาเกลี่ย (swab) ให้ทั่วบนอาหารเลี้ยงเชื้อแข็ง BHI และเชื้อ *C. albicans* บนอาหารเลี้ยงเชื้อแข็ง SDA ด้วยไม้พันสำลีปราศจากเชื้อ (sterile cotton swab)

โดยในการเกลี่ยให้ทั่วผิวหน้าอาหารการเกลี่ยให้เกลี่ยแบบ 3 ระนาบ รอให้ผิวหน้าอาหารแห้งประมาณ 5 นาที จากนั้นเจาะหลุมอาหารด้วยที่เจาะจุกคอร์ก (Cork borer NO.3) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 mm โดยดูดอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่ความเข้มข้น 1% 2% 5% และ 10% ปริมาตร 70  $\mu\text{L}$  ใส่ลงในหลุมอาหารแข็งแล้วปล่อยให้แห้ง โดยมีน้ำกลั่นเป็นชุดควบคุมเชิงลบ (Negative control) และใช้ยาปฏิชีวนะกานามัยซิน (Kanamycin 30  $\mu\text{g}/\text{disc}$ ) เป็นชุดควบคุมเชิงบวก (positive control) จากนั้นวาง antibiotic disc วางแนบบนผิวหน้าอาหารเลี้ยงเชื้อ นำเชื้อไปบ่มที่สภาวะที่เหมาะสมต่อการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรียที่ใช้ในการทดสอบเป็นเวลา 24-48 ชั่วโมง ในการทดลองแต่ละเชื้อทำ 3 ซ้ำ บันทึกข้อมูลขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของโซนใสในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย (Inhibition zone) ที่เกิดขึ้นในหน่วยมิลลิเมตรคำนวณตามสมการที่ 2



รูปที่ 3.9 วิธีการทดสอบฤทธิ์ยับยั้งแบคทีเรียของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ด้วยวิธี Agar well diffusion

การวัดเส้นผ่าศูนย์กลางจากบริเวณโซนใสของการยับยั้ง

ได้จากสมการ

$$Ra = \frac{Dc - Ds}{2} \quad 3.7$$

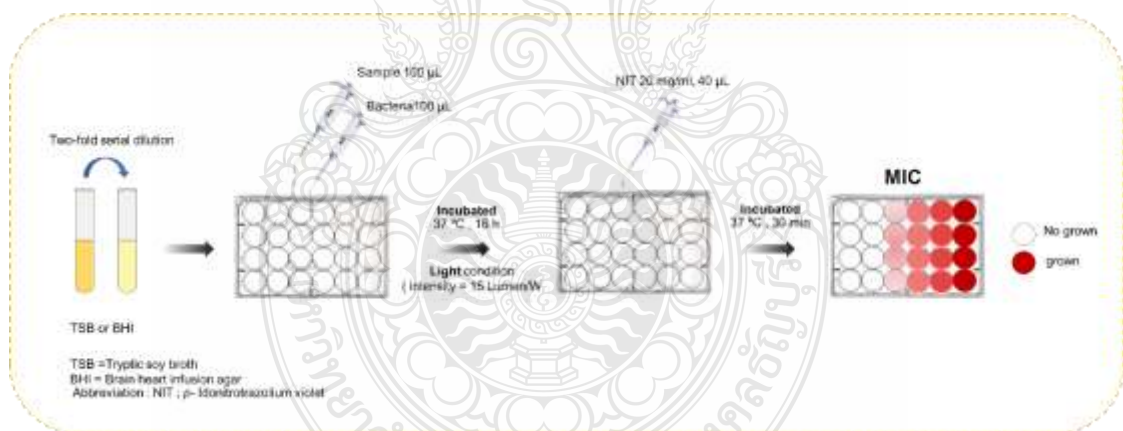
เมื่อ Ra คือ รัศมีการยับยั้งเชื้อ

Dc คือ เส้นผ่านศูนย์กลางบริเวณใส

Ds คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของ Paper disc

3.3.4.3.3 การทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อ (Minimal inhibitory concentration: MIC) ด้วยวิธี Broth dilution technique

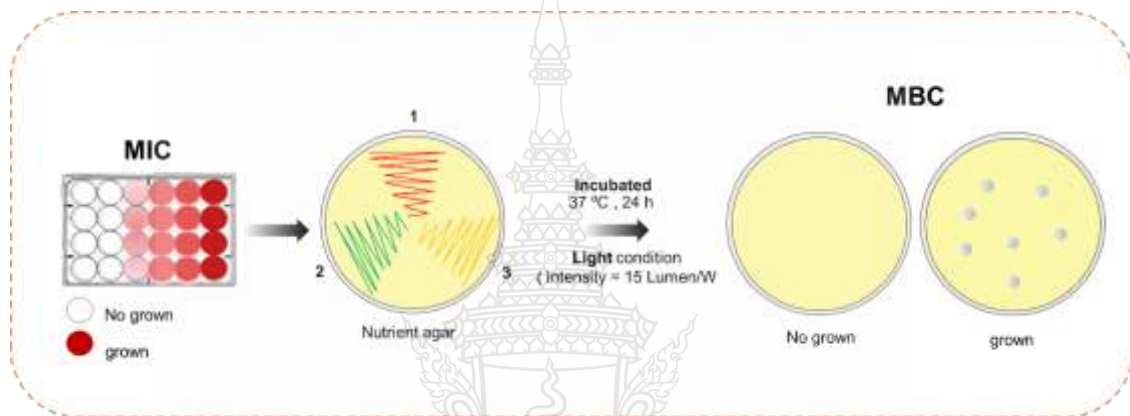
นำอนุภาคนาโนพอลิเมอร์มาเจือจางด้วยอาหารเลี้ยงเชื้อ TSB และอาหารเลี้ยงเชื้อ BHI ให้มีความเข้มข้นลดลงแบบลำดับสอง (two-fold serial dilution) ที่ความเข้มข้น 1.56-100 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร จากนั้นไปเติมต่ออนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่เจือจางแล้ว 100 ไมโครลิตร ใส่ในถาดหลุมเลี้ยงเชื้อ (Cell culture plate) และเติมเชื้อแบคทีเรียที่ทำกรปรับความขุ่น เท่ากับ 0.5 McFarland แล้ว 100 ไมโครลิตร โดยใช้ยาปฏิชีวนะมาตรฐานเป็นตัวควบคุมผลบวก (Positive control) นำไปบ่มเชื้อที่ อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียสในสภาวะใช้แสง (ความเข้มแสงที่ 15 ลูเมนต่อวัตต์) เป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นเติมสารละลายพาราไอโอดิน ไนโตรเททราโซเลียมไวโอเล็ต (P-iodonitrotetrazolium violet; INT) ซึ่งเป็นสารบ่งชี้การเจริญของแบคทีเรีย (Biologically active organisms) หากมีการเจริญเติบโตของ เชื้อแบคทีเรียสามารถเปลี่ยนสารที่ไม่มีสีเป็นสารที่มีสีได้ โดยเติมที่ความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 40 ไมโครลิตร ลงในหลุมเลี้ยงเชื้อและนำไปบ่มต่อที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ดังรูปที่ 3.10 ทำการอ่านผลความเข้มข้นของตัวอย่างแต่ละหลุมที่ไม่เปลี่ยนเป็นสีแดงแสดงเป็น ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อได้ (MIC)



รูปที่ 3.10 การทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อด้วยวิธี Broth dilution technique

3.4.4.3.4 การทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อได้ (Minimal bactericidal concentration: MBC)

นำเข็มเขี่ยเชื้อ (Loop) ที่ฆ่าเชื้อแล้ว และเชื้อในทุกหลุมที่ไม่เกิดการเปลี่ยนสี เป็นสีจากการหาค่า MIC มาเกลี่ย (spread plate) ลงบนอาหารเลี้ยงเชื้อ Nutrient agar (NA) โดยใช้ ปริมาตร 5 ไมโครลิตร นำไปปมที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในสภาวะใช้แสง (ความเข้มแสงที่ 15 ลูเมนต่อวัตต์) อ่านผลโดยพิจารณาความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่สามารถฆ่าเชื้อได้ และสังเกตไม่พบการเจริญเติบโตของโคโลนีของแบคทีเรียบนผิวหน้าอาหารเลี้ยงเชื้อดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 วิธีการทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถฆ่าเชื้อได้

### 3.3.4.3.5 การต้านเชื้อแบคทีเรียของผ้าเคลือบอนุภาคนาโนพอลิเมอร์

การต้านเชื้อแบคทีเรียของผ้าเคลือบอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ ทดสอบการต้านเชื้อด้วยกันสองวิธี คือ วิธี Agar disk diffusion และ วิธี Waterborne bactericidal efficiencies โดยวิธีแรกจะนำผ้าที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนพอลิเมอร์มาตัดเป็นวงกลมให้มีเส้นผ่าศูนย์กลางอยู่ที่ 6 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปทดสอบการต้านเชื้อตาม การทดสอบฤทธิ์ยับยั้งแบคทีเรียก่อนหน้านี้ และใน ส่วนของการต้านเชื้อด้วยวิธี Waterborne bactericidal efficiencies เริ่มจากเลี้ยงเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* ให้เลี้ยงเชื้อเริ่มต้นอยู่ที่  $4 \times 10^4$  CFU/ml จากนั้นปั่นเก็บเซลล์และเตรียมละลายเชื้อแบคทีเรีย แต่ละชนิดในสารละลาย PBS ปริมาตร 10 มิลลิลิตร แล้วใส่ผ้าขนาด  $2.5 \times 2.5$  เซนติเมตร (3 ซ้ำ  $\times$  3 ตัวอย่าง) ซึ่งเป็นตัว positive control ลงไปทำการเขย่า 250 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส และไว้ อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นจะทำการแยกสารละลายและผ้าไปทำการทดสอบการต้านเชื้อ นำสารละลายสาร PBS มาเจือจางให้มีความเข้มข้นอยู่ที่  $10^{-1}$ - $10^{-5}$  CFU/ml เกลี่ยลงบนอาหาร YDB agar (นับจำนวนเชื้อที่ไม่เกาะกับผ้า) และนำผ้าตัวอย่างจุ่ม 3 ครั้ง ใน PBS ปริมาตร 40 มิลลิลิตร (เพื่อดึงเชื้อที่



ไม่เกาะออก) และนำผ้าฝ้ายมาใส่ใน PBD เขย่า 250 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที เพื่อดึงเชื้อที่เกาะอยู่ออกจากผ้าอีกครั้ง จากนั้นดูดสารละลาย PBS ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เกลี่ยลงบน อาหาร YDB agar (วัดจำนวนเชื้อที่เกาะกับผ้า) บ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เวลา 24-48 ชั่วโมงและนับ จำนวนโคโลนี (เทียบกับชุด positive control ที่ไม่มีผ้า)



## บทที่ 4

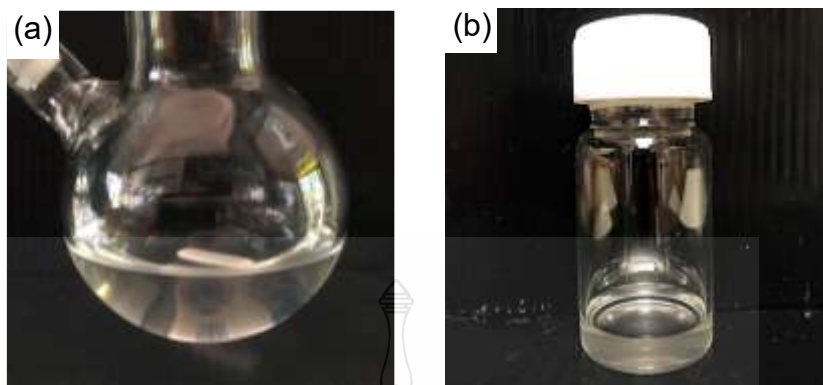
### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

เนื่องจากปัจจุบันสารที่นิยมใช้ในการเคลือบบนผิวภาชนะสำหรับต้านเชื้อจุลินทรีย์มีทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยในกรณีแรกจะกักเก็บสารไว้ภายในแคปซูลหรือผสมในวัสดุต่าง ๆ และจะค่อย ๆ ปลดปล่อยสารออกมา ซึ่งประสิทธิภาพการต้านเชื้อจะค่อย ๆ ลดลงตามปริมาณสารที่ลดลงและสามารถต้านเชื้อได้ในเวลาจำกัด ในขณะที่กรณีหลังจะใช้แสงในการเป็นตัวเร่งให้มีสมบัติการต้านเชื้อ ในการผลิตอนุภาคนาโนในรูปไฮดรอกซี แรติคอลล ซึ่งไม่เพียงแต่จะกำจัดจุลินทรีย์แต่อาจทำลายภาวะบางชนิดได้ เช่น พลาสติกและผ้า ในงานวิจัยนี้ทำการพัฒนาอนุภาคพอลิเมอร์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี ที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร กระจายตัวในน้ำ สามารถนำไปเคลือบผิวภาชนะได้โดยตรง มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงและมีขนาดใกล้เคียงกัน เพื่อปรับปรุงและพัฒนาไปใช้ในการเตรียมสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ ซึ่งอนุภาคนาโนพอลิเมอร์มีคุณสมบัติในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ และสามารถเคลือบติดบนภาชนะต่าง ๆ ได้หลากหลายชนิด ทั้งผ้า พลาสติก และไม้ ซึ่งการเคลือบมีความคงทนสูงเพราะอนุภาคพอลิเมอร์สามารถเคลือบบนภาชนะต่าง ๆ ด้วยพันธะโควาเลนต์ โดยงานวิจัยนี้จะแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ประกอบด้วยขั้นแรกทำการเตรียมมอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub> ที่มีสมบัติต้านเชื้อจุลินทรีย์และการเตรียมสารโยกย้ายสายโซ่มหภาคของ QAC<sub>12</sub> และสารกลุ่มเบนโซฟีโนน (ที่มีสมบัติเกิดพันธะโควาเลนต์กับภาชนะได้ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี) โดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี ขั้นตอนที่สองคือการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ที่มีหมู่ควอเตอร์นารี แอมโมเนียมและหมู่เบนโซฟีโนนอยู่ที่ผิวด้วยกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชันในขั้นตอนสุดท้ายทำการศึกษากการเตรียมสเปรย์อิมัลชันต้นแบบสำหรับเคลือบลงบนผ้าต้นแบบและทดสอบการต้านเชื้อจุลินทรีย์ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 4.1 การเตรียมสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค โดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี

##### 4.1.1 การเตรียมมอนอเมอร์ควอเตอร์นารี แอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย (QAC<sub>12</sub>)

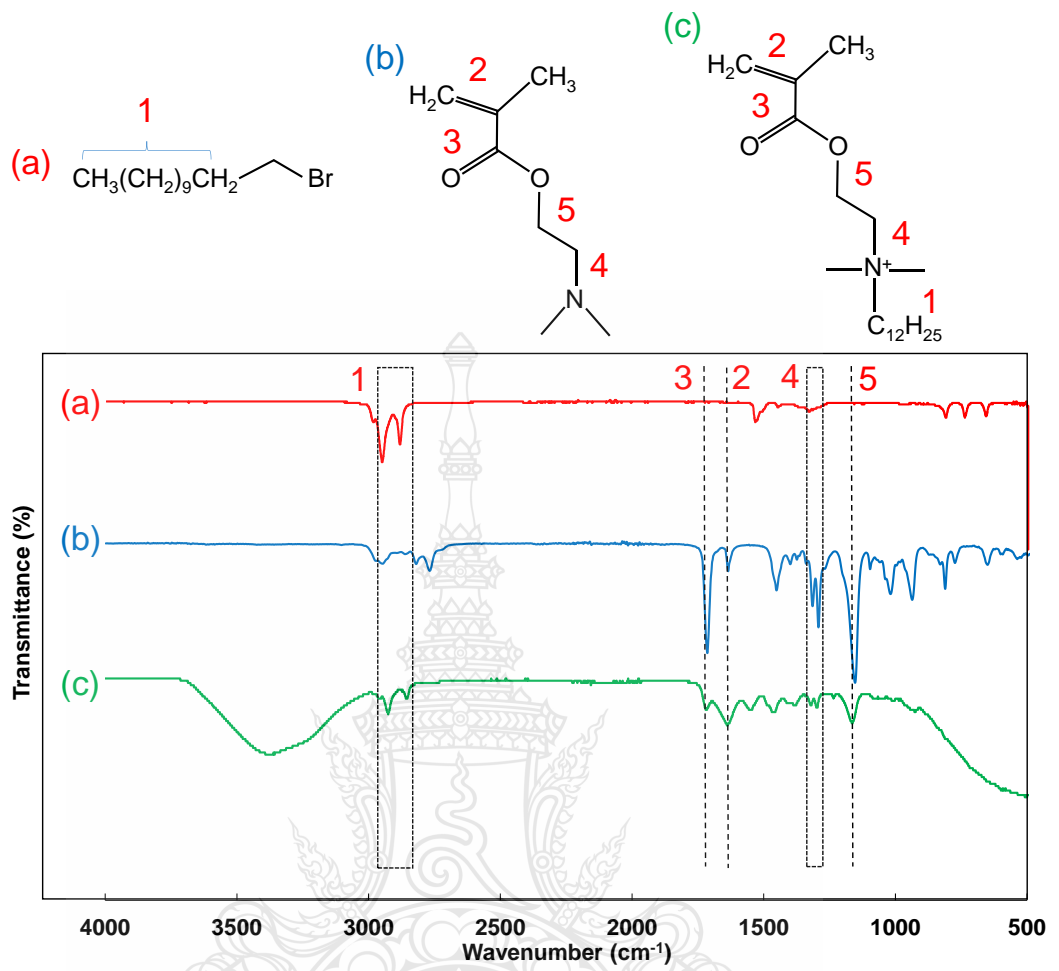
การเตรียม QAC<sub>12</sub> ทำได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิลเมทาคริเลตกับ 1-โบรโมโดเดเคน ในอัตราส่วนโมล 1:1 ใส่ลงในขวดก้นกลมแล้วเติมอะซิโตนไตรัลต่อคอลโรฟอร์ม (2:1 โดยปริมาตร) ภายใต้ระบบสุญญากาศที่ 40 องศาเซลเซียส อัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง QAC<sub>12</sub> มอนอเมอร์ที่ได้มีลักษณะใส (รูปที่ 4.1(a)) หลังจากนั้นทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยการตกตะกอนในไดเอทิลอีเทอร์สุดท้ายจะได้ตะกอนของควิเอซี<sub>12</sub> ที่มีลักษณะหนืดสีขาวขุ่น (รูปที่ 4.1(b))



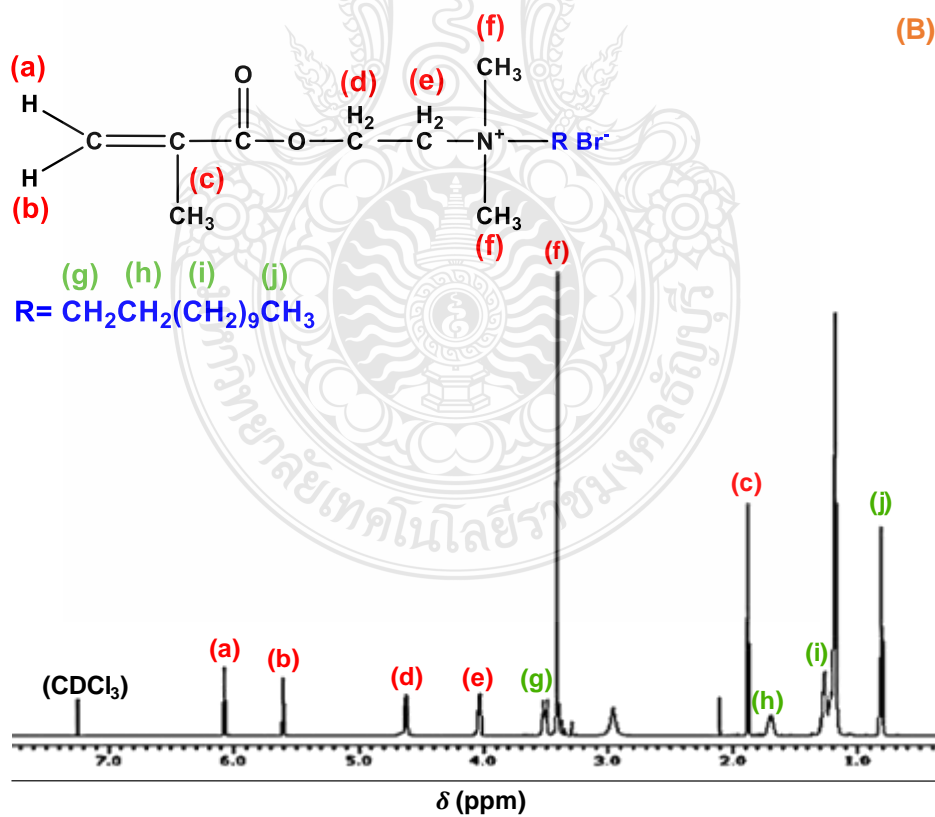
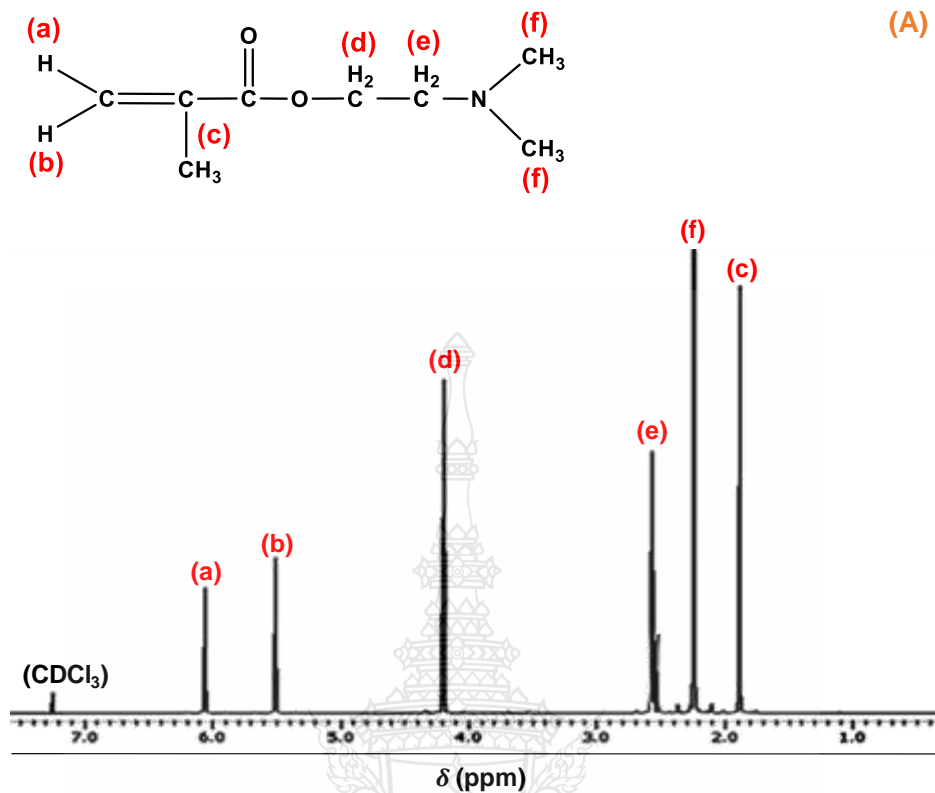
**รูปที่ 4.1** สารละลายมอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub> (a) และมอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub> ที่ได้หลังจากการตกตะกอนในสารละลายไดเอทิล อีเทอร์ (b)

เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub> เปรียบเทียบกับมอนอเมอร์ DMAEMA และ BDC ด้วยเทคนิค FTIR ในช่วงความยาวคลื่น 400-4,000 cm<sup>-1</sup> แสดงดังรูปที่ 4.2 พบพีกที่ 2894-2920 cm<sup>-1</sup> ของ QAC<sub>12</sub> (รูปที่ 4.2(c)) เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ CH<sub>3</sub> และ CH<sub>2</sub> ที่สอดคล้องกับพีกที่เห็นใน BDC (รูปที่ 4.2(a)) การสั่นสะเทือนแบบยืดของ C=O, C=C, C-N และ C-O ที่ 1720 cm<sup>-1</sup>, 1680 cm<sup>-1</sup>, 1300 cm<sup>-1</sup> และ 1160 cm<sup>-1</sup> ตามลำดับ ซึ่งแสดงลักษณะเฉพาะของ DMAEMA (รูปที่ 4.2(b)) ก็พบได้ในสเปกตรัมของ QAC<sub>12</sub>

และเมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค NMR โดยเมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของ QAC<sub>12</sub> (รูปที่ 4.3 (B)) กับมอนอเมอร์ DMAEMA (รูปที่ 4.3 (A)) โดยสัญญาณ <sup>1</sup>H-NMR ที่สำคัญ ๆ ของโครงสร้างของ QAC<sub>12</sub> มอนอเมอร์ที่ตำแหน่งต่าง ๆ มีดังต่อไปนี้ (ppm, δ): 6.17 (1H, a), 5.72 (1H, b), 1.98 (3H, c), 4.59 (2H, d), 4.17 (2H, e), 3.57 (6H, f), 3.47 (2H, g), 1.74 (2H, h), 1.24-1.33 (18H, i), และ 0.87 (3H, j) และ <sup>1</sup>H-NMR ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของ DMAEMA มีดังต่อไปนี้ (ppm, δ): 6.15 (1H, a), 5.78 (1H, b), 1.95 (3H, c), 4.85 (2H, d), 4.64 (2H, e), 3.65 (6H, f) ซึ่งพีกโปรตอนทั้งหมดของ DMAEMA สามารถพบได้ในสเปกตรัม QAC<sub>12</sub> ในขณะที่พีกโปรตอน que เพิ่มขึ้นตามหมู่แอลคิลความยาวสาย 12 หน่วย ที่สัญญาณของ 3.47 (2H, g), 1.74 (2H, h), 1.24-1.33 (18H, i), และ 0.87 (3H, j) จะพบในสเปกตรัม QAC<sub>12</sub> ซึ่งมีความสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [70-71] ดังนั้นจากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub> ด้วยเทคนิคทั้ง FTIR และ <sup>1</sup>H-NMR สามารถยืนยันได้ว่าประสบความสำเร็จในการเตรียมมอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub>



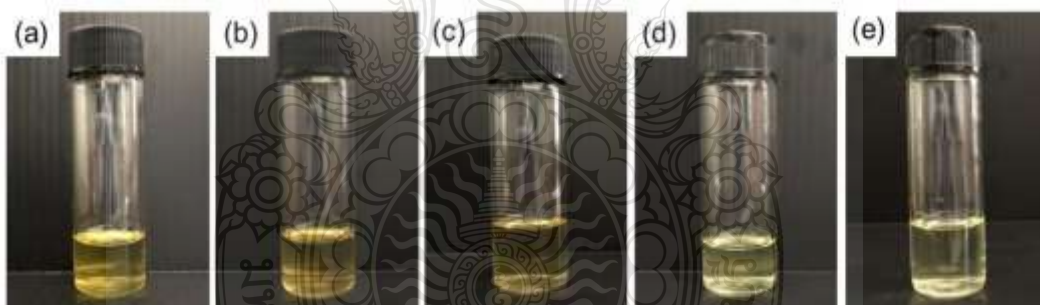
รูปที่ 4.2 FTIR สเปกตรัมของ BDC (a), DMAEMA มอนอเมอร์ (b) และ QAC<sub>12</sub> มอนอเมอร์ (c)



รูปที่ 4.3 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของมอนอเมอร์ DMAEMA (A) และ มอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub> (B)

#### 4.1.2 การเตรียมสารโพลิเมอร์ไฮดรอกซีเมทาคริลิก โดยผ่านการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี

ในเบื้องต้นทำการเตรียมสารโพลิเมอร์ไฮดรอกซีเมทาคริลิกของ P(MTMA-BP) ที่อัตราส่วนระหว่าง MTMA ต่อ BP ต่าง ๆ (MTMA:BP) คือ 50:50 60:40 และ 80:20 รวมถึงศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ โดยใช้สารโพลิเมอร์ไฮดรอกซีเมทาคริลิกเป็นไอโอดิฟอร์ม และตัวทำละลายเอทานอล โดยผ่านการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี พบว่าสารโพลิเมอร์ไฮดรอกซีเมทาคริลิก P(MTMA-BP)-I ที่สังเคราะห์ได้ทุกสภาวะมีลักษณะเป็นสารละลายสีเหลืองใสแสดงดังรูปที่ 4.4 เมื่อนำไปศึกษาหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (%Conversion) ที่เวลาต่าง ๆ ด้วยวิธี gravimetry พบว่า %Conversion ทุกสภาวะการทดลองค่าเข้าใกล้ 100% ตั้งแต่ระยะเวลา 4 ชั่วโมง หลังจาก 8 ชั่วโมง %Conversion จะเพิ่มขึ้นและคงที่ โดยไม่แตกต่างกันมากแสดงดังตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.5 ดังนั้นระยะเวลาที่เหมาะสมในการเตรียมสารโพลิเมอร์ไฮดรอกซีเมทาคริลิกอยู่ในช่วงระยะเวลา 8 ชั่วโมง เนื่องจาก %Conversion สูงเข้าใกล้ 100% และไม่แตกต่างจากช่วงเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำสภาวะดังกล่าว (8 ชั่วโมง) เพื่อใช้ในการเตรียม P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I โดยใช้อัตราส่วนโมลที่ 50:50 และ 80:20 พบว่าสารโพลิเมอร์ไฮดรอกซีเมทาคริลิก P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I ที่สังเคราะห์ได้ทั้งสองสภาวะมีลักษณะเป็นสารละลายสีเหลืองใส (รูปที่ 4.4d และรูปที่ 4.4e ตามลำดับ) และมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์เท่ากับ 88 และ 81% ตามลำดับ



รูปที่ 4.4 สารโพลิเมอร์ไฮดรอกซีเมทาคริลิกของ P(MTMA-BP)-I (a, b, c ; 50:50 ,60:40 และ 80:20) และ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I (d, e ; 50:50 และ 80:20) ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี

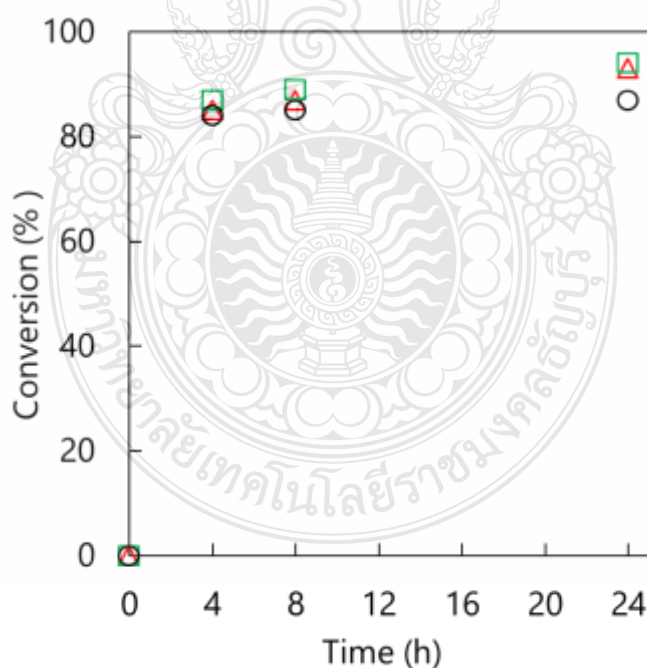
**ตารางที่ 4.1** เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ของสารโอยกย้ายสายโซ่หมภาคต่าง ๆ ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี ที่เวลาต่าง ๆ

Time (h)	%Conversion ( $\pm$ SD)				
	P(MTMA-BP)-I			P(QAC <sub>12</sub> -BP)-I	
	a	b	c	a'	c'
4	85 $\pm$ 1.1	87 $\pm$ 0.5	84 $\pm$ 0.6	-	-
8	87 $\pm$ 1.3	89 $\pm$ 1.8	85 $\pm$ 1.0	88 $\pm$ 0.7	81 $\pm$ 2.0
24	93 $\pm$ 0.5	94 $\pm$ 1.3	87 $\pm$ 1.2	-	-

หมายเหตุ : <sup>a-a'</sup> อัตราส่วนโมลของมอนอเมอร์ MTMA:BP และ QAC<sub>12</sub>:BP ที่ 50:50 ตามลำดับ

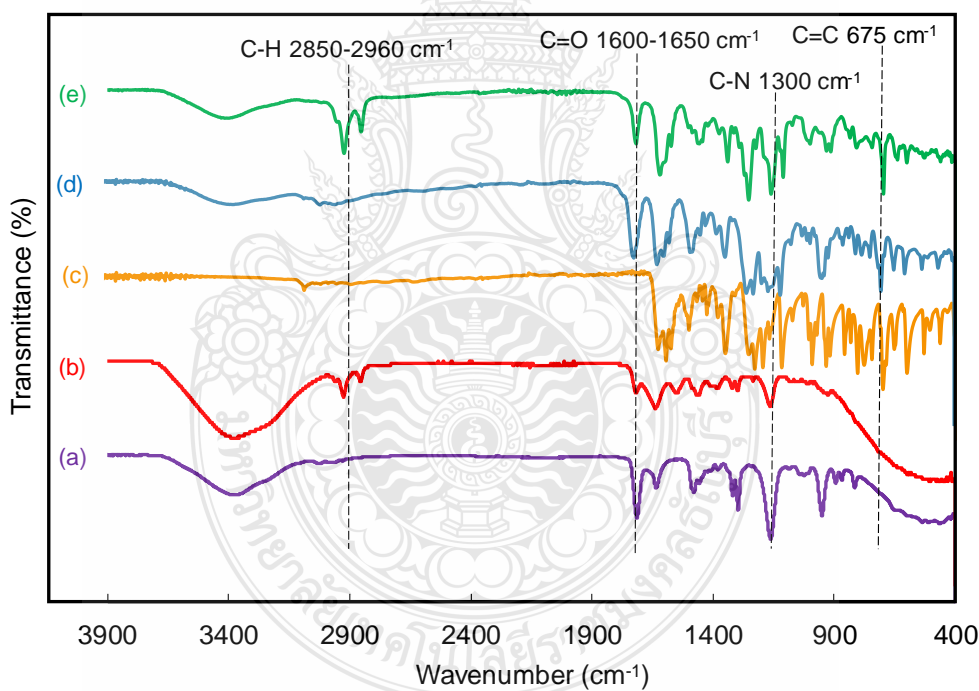
<sup>b</sup> อัตราส่วนโมลของมอนอเมอร์ MTMA:BP ที่ 60:40

<sup>c-c'</sup> อัตราส่วนโมลของมอนอเมอร์ MTMA:BP และ QAC<sub>12</sub>:BP ที่ 80:20 ตามลำดับ



**รูปที่ 4.5** %Conversion ของ P(MTMA-BP)-I ที่อัตราส่วนโมล 50:50 (△) 60:40 (□) และ 80:20 (○) ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี

เมื่อทำการทดสอบหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของสารโพลิเมอร์สายโซ่ P(MTMA-BP)-I (รูป 4.6d) และ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I (รูป 4.6e) ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด ในช่วงความยาวคลื่น 400-4000 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เปรียบเทียบกับสารตั้งต้นคือ MTMA, QAC<sub>12</sub> และ BP (รูป 4.6a-c) ตามลำดับ พบว่าใน FTIR สเปกตรัมของสารโพลิเมอร์สายโซ่ P(MTMA-BP)-I และ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I มีพีดสำคัญ ๆ ดังนี้ คือ พีดที่ความยาวคลื่น 1600-1650 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของพันธะ C=O (หมู่คาร์บอนิล) และ พีดที่ความยาวคลื่น 1300 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของพันธะ C-N (หมู่เอมีน) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโมเลกุลสารที่มีหมู่เมทาคริเลตและหมู่ควอเทอร์นารี แอมโมเนียม นอกจากนี้ที่พีดที่ความยาวคลื่น 2850-2960 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ของ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I เป็นการสั่นของพันธะ C-H (หมู่แอลคิล) สอดคล้องกับที่พบใน QAC<sub>12</sub> รวมทั้งที่พีดที่ความยาวคลื่น 675 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ที่พบทั้งใน P(MTMA-BP)-I และ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I เป็นการบิดตัวของโครงสร้างวงแหวนของพันธะ C=C (วงแหวนเอโคโนมาติก) ซึ่งเป็นพีดลักษณะเฉพาะของโมเลกุลที่มีหมู่ BP แสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียม P(MTMA-BP)-I และ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I ได้



**รูปที่ 4.6** FTIR สเปกตรัมของ MTMA (a) QAC<sub>12</sub> (b) BP (c) และสายโพลิเมอร์สายโซ่มหภาคของ P(MTMA-BP)-I (d) และ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I (e) ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี



นอกจากนี้ได้มีการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีของสายโพลียายสายโซ่มหภาค ทั้งสองด้วยเทคนิค NMR รวมถึงการวัดน้ำหนักโมเลกุล ((แสดงดังตาราง 4.2-4.3) ดังรูปที่ 4.7 และรูปที่ 4.8) ซึ่งเป็น  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของ P(MTMA-BP)-I และ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I ตามลำดับ ในกรณีของ P(MTMA-BP)-I พีคโปรตอนที่เกิดขึ้นตำแหน่งต่าง ๆ ดังนี้ (ppm, $\delta$ ): 6.128-6.136 (1H, a), 5.671-5.737 (1H, b), 1.944-1.98 (6H, c), 4.48-4.59 (2H, d), 3.62-4.17 (2H, e) และ 3.07-3.49 (9H, f) ที่พบใน MTMA (รูปที่ 4.7(A)) ถูกพบใน P(MTMA-BP)-I (รูปที่ 4.7(B)) เนื่องจากเป็น ลักษณะเฉพาะของ MTMA นอกจากนี้ที่ตำแหน่งพีคที่ 7.44-7.59 ppm ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่ ฟีนิลของ BP ถูกพบได้เฉพาะใน P(MTMA-BP)-I เท่านั้น แสดงว่าสามารถเตรียม P(MTMA-BP)-I ได้ ในกรณีของ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I พีคโปรตอนที่เกิดขึ้นตำแหน่งต่าง ๆ (ppm, $\delta$ ): 6.17 (1H, a), 5.72 (1H, b), 2.12 (3H, c), 4.59 (2H, d), 4.08 (2H, e), 3.45 (6H, f), 3.68 (2H, g), 1.24-1.43 (18H, i), 0.87 (3H, j) เป็นลักษณะเฉพาะของ QAC<sub>12</sub> และพีคโปรตอนที่ 7.44-7.59 (7H, k) เป็นลักษณะเฉพาะของ BP แสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียม P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I ได้

นอกจากนี้ยังพบว่าที่พีคโปรตอน 5.6-6.1 ppm (ตำแหน่งพีค a และ b) ของ P(MTMA-BP)-I (รูปที่ 4.7B) และ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I (รูปที่ 4.8) ซึ่งมาจาก CH<sub>2</sub> ของพันธะคู่มีขนาดลดลงเมื่อเทียบกับ MTMA (รูปที่ 4.7A) และ QAC<sub>12</sub> (รูปที่ 4.3B) ซึ่งสอดคล้องกับเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็น พอลิเมอร์ที่ค่อนข้างสูง (มากกว่า 80%) และพบพีคใหม่ของโปรตอนตำแหน่ง a' และ b' ที่ 1.65-1.81 ppm ของทั้ง P(MTMA-BP)-I และ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I ซึ่งเป็นหมู่มีเทนที่เกิดจากพันธะคู่ได้เกิดพันธะโคเวเลนต์ผ่าน กลไกอนุมูลอิสระ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าทั้ง P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I และ P(MTMA-BP)-I ถูกสังเคราะห์สำเร็จ

เมื่อทำการหาจำนวนหน่วยซ้ำของสายโซ่มหภาคทั้งสองตามสมการ 3.2 โดยใช้พื้นที่ใต้สัญญาณ ของโปรตอน ของ CH<sub>2</sub> (4H, d) ที่ 4.59 ppm เทียบกับของกลุ่มเบนโซอิล (5H) ที่ 7.4-8.1 ppm พบว่า P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I จำนวนหน่วยซ้ำ 12 หน่วย และ ใช้พื้นที่ใต้สัญญาณของโปรตอน ของ CH<sub>2</sub> (3H, d) ที่ 4.59 ppm เทียบกับของกลุ่มเบนโซอิล (5H) ที่ 7.4-8.1 ppm พบว่า P(MTMA-BP)-I จำนวนหน่วยซ้ำ 14 หน่วย จากนั้นคำนวณมวลโมเลกุลตามสมการ 3.3 พบว่า P(MTMA-BP)-I และ P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I มีค่าเท่ากับ 4,021 และ 4,700 กรัม/โมล ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่ามวลโมเลกุลที่ คำนวณได้ทางทฤษฎีเล็กน้อยแสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์สารโพลียายสายโซ่มหภาคทั้งสองมีลักษณะ ของการควบคุมและการมีชีวิต (control และ livingness) ที่ซึ่งสามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุล ตามที่คาดหวังและมีมวลโมเลกุลน้อย ๆ ได้

**ตารางที่ 4.2** จำนวนหน่วยซ้ำของสารโพลียายสายโซ่มหภาคที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี ด้วยเทคนิค NMR

Macro CTA	DP <sub>AIBA</sub>	I <sub>@d,k</sub> or I <sub>@j,k</sub>	I <sub>NH<sub>2</sub></sub> of AIBA	R	DP <sub>Macro-CTAexp</sub>
P(MTMA-BP) <sub>14</sub> -I	1	10.0	1.08	6.67	14
		29.2		7.31	
P(QAC <sub>12</sub> -BP) <sub>12</sub> -I	1	7.38	0.47	10.5	12
		2.1		1.12	

หมายเหตุ : I<sub>@d,k</sub> คือ พื้นที่ใต้กราฟของ MTMA ที่ตำแหน่ง d และของ BP ที่ตำแหน่ง k

I<sub>@j,k</sub> คือ พื้นที่ใต้กราฟของ QAC<sub>12</sub> ที่ตำแหน่ง j และของ BP ที่ตำแหน่ง k

R คือ จำนวนอัตราส่วนสายโซ่ของมอนอเมอร์

หาได้จาก  $R = (I_{@d,k} \text{ หรือ } I_{@j,k} / H) / (NH_2 \text{ of AIBA} / H)$

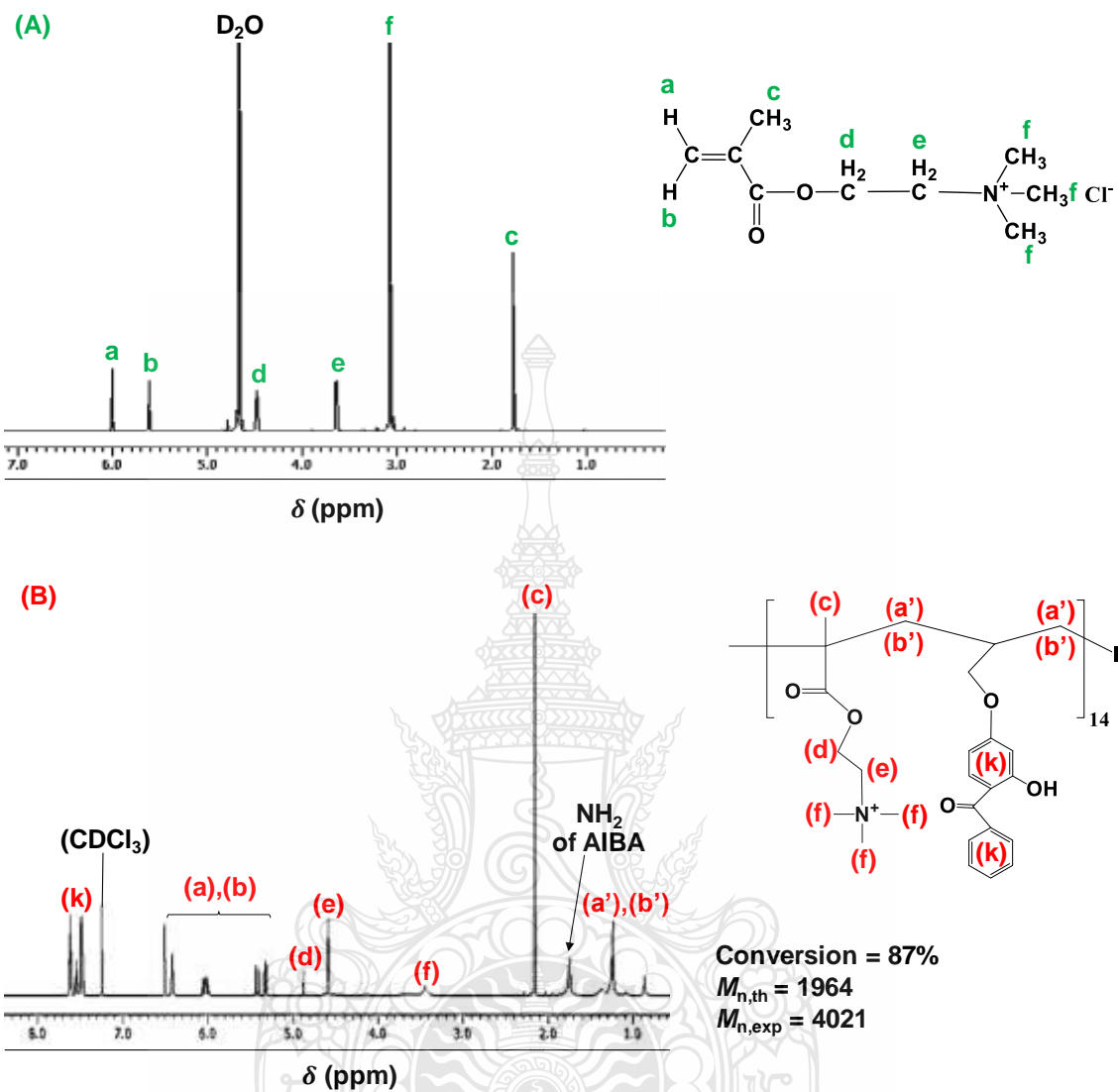
$$DP_{\text{macro-CTA (exp)}} = (R \times DP_{\text{AIBA}})$$

**ตารางที่ 4.3** น้ำหนักโมเลกุลของอนุภาคพอลิเมอร์ทั้งทฤษฎีและทดลองที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี ด้วยเทคนิค NMR

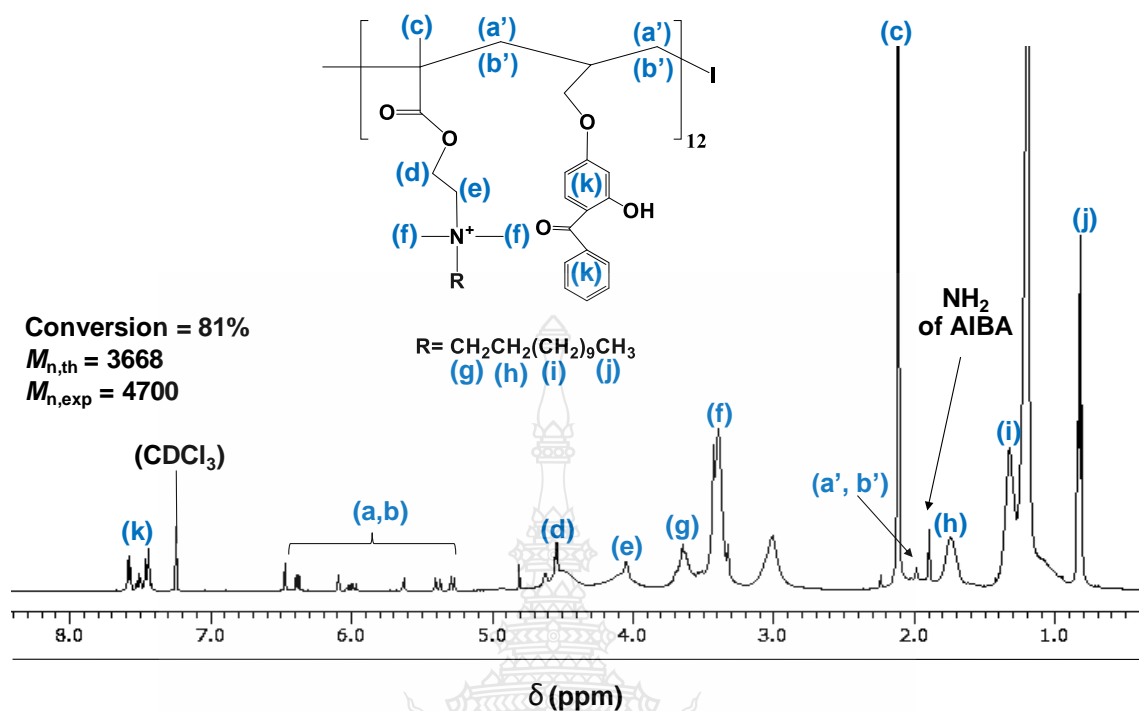
Macro CTA	Molecular weight	
	(M <sub>n,th</sub> ) <sup>a</sup>	(M <sub>n,exp</sub> ) <sup>b</sup>
P(MTMA-BP) <sub>14</sub> -I	1964.33	4020.86
P(QAC <sub>12</sub> -BP) <sub>12</sub> -I	3667.99	4700.27

<sup>a</sup> M<sub>n,th</sub> คือ น้ำหนักโมเลกุลทางทฤษฎี

<sup>b</sup> (M<sub>n,exp</sub>) คือ น้ำหนักโมเลกุลทางการทดลอง



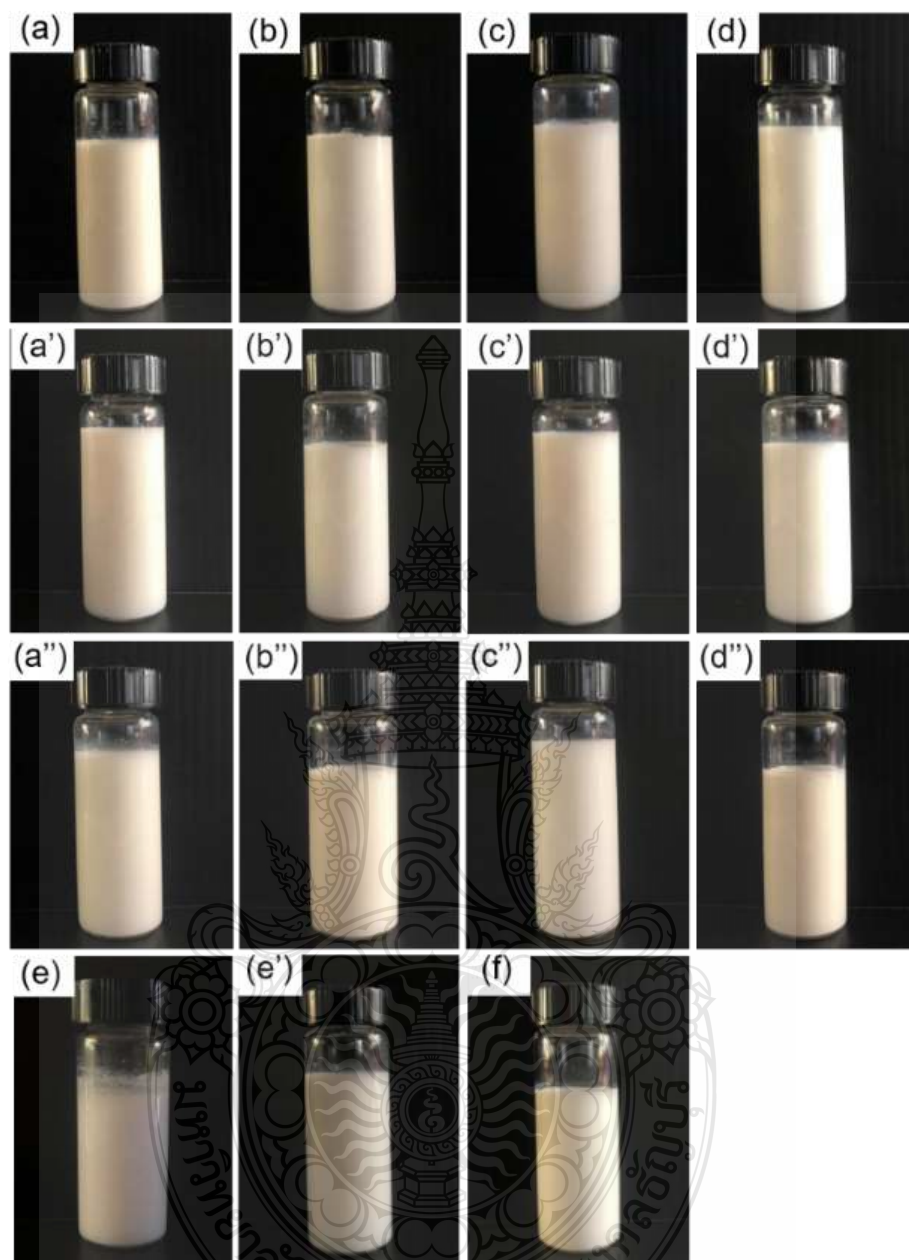
รูปที่ 4.7  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของ MTMA (A) และสารโพลียูเรียสายโซ่ยาวของ P(MTMA-BP)-I ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีที (B)



รูปที่ 4.8 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของสารโพลียากัยสายโซ่มหภาคของ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี

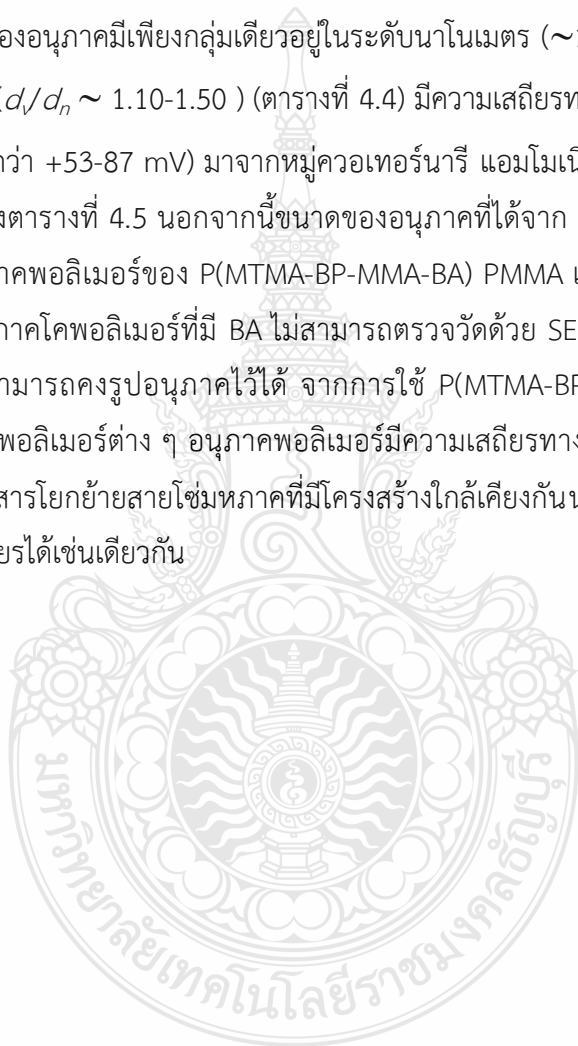
#### 4.2 การเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี

อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ที่มีหมู่ควอเตอร์นารี แอมโมเนียมและหมู่เบนโซฟีโนนอยู่ที่ผิวชนิดต่าง ๆ คือ PMMA PS P(MMA-BA) และ P(S-BA) โดยจะสังเคราะห์ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี ที่ใช้สารโพลียากัยสายโซ่มหภาค P(MTMA-BP)<sub>14</sub>-I หรือ P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I ที่เตรียมได้จากการทดลองก่อนหน้านี้ทำหน้าที่เป็นสารควบคุมสายโซ่และป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค นอกจากนี้ยังใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกอนุมูลิอิสระแบบดั้งเดิมของอนุภาค P(MTMA-BP-MMA-BA) เป็นอนุภาคพอลิเมอร์เปรียบเทียบกับกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี จากการทดลองพบว่าอิมัลชันที่ได้มีลักษณะสีขาวคัลายน้ำนมทุกสภาวะ (แสดงดังรูปที่ 4.9) แสดงให้เห็นว่าทุกสภาวะการทดลองอนุภาคพอลิเมอร์มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ไม่มีการเกาะตัวกันในระหว่างการสังเคราะห์



รูปที่ 4.9 อิมัลชันของอนุภาค PMMA (a, a', a''), PS (b, b', b''), P(MMA-BA) (c, c', c'') และ P(S-BA) ที่ (d, d', d'') มีส่วนของ P(MTMA-BP) ที่ใช้ P(MTMA-BP) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ; 50:50 (a, b, c และ d); 60:40 (a', b', c' และ d') และ 80:20 (a'', b'', c'' และ d'') และอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP-) ที่ใช้สายโยกย้ายสายโซ่มหภาค P(QAC<sub>12</sub>-BP-)-I ที่อัตราส่วนต่าง ๆ; 50:50 (e) และ 80:20 (e') ตามลำดับ โดยเตรียมผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี และ P(MTMA-BP-MMA-BA) (f) โดยเตรียมผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม

ในการเตรียมอนุภาค PMMA PS P(MMA-BA) และ P(S-BA) โดยใช้ P(MTMA-BP)<sub>14-I</sub> ที่อัตราส่วนโมลของ MTMA:BP 50:50 60:40 และ 80:20 อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไอโซเมอร์ไม่แตกต่างกัน และใกล้เคียงกับอนุภาค P(MTMA-BP-MMA-BA) ที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิม โดยทุกสภาวะการทดลองมีเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์มีค่าเข้าใกล้ 100% ภายในเวลา 4 ชั่วโมง (รูปที่ 4.11) นอกจากนี้ที่อัตราส่วน 50:50 60:40 และ 80:20 ของ MTMA:BP ในสารโพลิเมอร์ไฮดรอกซีอนุภาค P(MTMA-BP)<sub>14-I</sub> เมื่อนำไปวิเคราะห์หาขนาดของอนุภาคด้วยเครื่อง DLS พบว่าการกระจายตัวของอนุภาคมีเพียงกลุ่มเดียวอยู่ในระดับนาโนเมตร (~100-300 นาโนเมตร) และมีการกระจายตัวที่แคบ ( $d_w/d_n \sim 1.10-1.50$ ) (ตารางที่ 4.4) มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงเนื่องมาจากมีประจุบวก (~มากกว่า +53-87 mV) มาจากหมู่ควอเตอร์นารี แอมโมเนียม ที่มาจาก MTMA ซึ่งฝังอยู่ที่ผิวของอนุภาค ดังตารางที่ 4.5 นอกจากนี้ขนาดของอนุภาคที่ได้จาก DLS สอดคล้องกับรูป SEM (รูปที่ 4.10) โดยอนุภาคพอลิเมอร์ของ P(MTMA-BP-MMA-BA) PMMA และ PS มีลักษณะทรงกลมผิวเรียบ ในขณะที่อนุภาคโคพอลิเมอร์ที่มี BA ไม่สามารถตรวจวัดด้วย SEM ได้ เนื่องจากพอลิเมอร์มี  $T_g$  ค่อนข้างต่ำจึงไม่สามารถคงรูปร่างอนุภาคไว้ได้ จากการใช้ P(MTMA-BP)<sub>14-I</sub> เป็นสารโพลิเมอร์ไฮดรอกซีอนุภาคของอนุภาคพอลิเมอร์ต่าง ๆ อนุภาคพอลิเมอร์มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง ดังนั้นการใช้ P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12-I</sub> เป็นสารโพลิเมอร์ไฮดรอกซีอนุภาคที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกันน่าจะเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรได้เช่นเดียวกัน

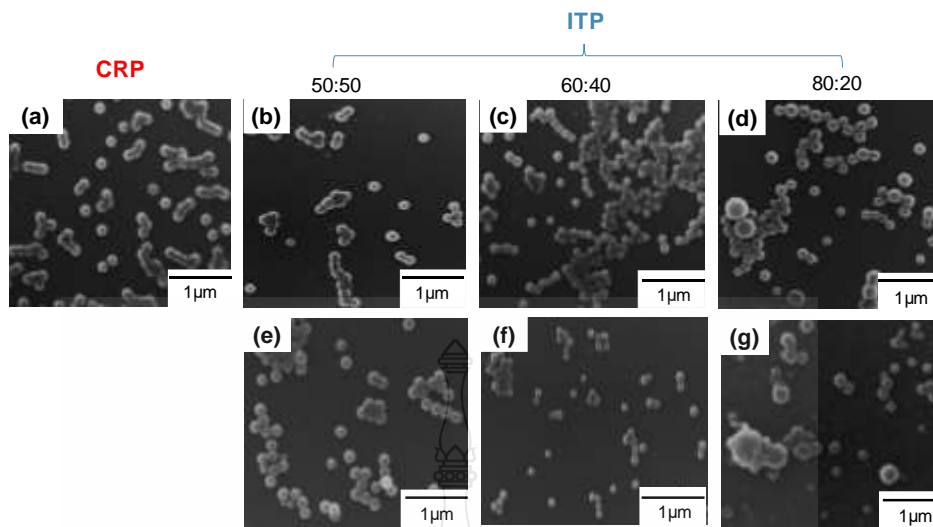


**ตารางที่ 4.4** ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันแบบดั้งเดิมและแบบอิมัลชันไอทีพี ที่ใช้ P(MTMA-BP) เป็นสารโพลิเมอร์สายโซ่ยาว

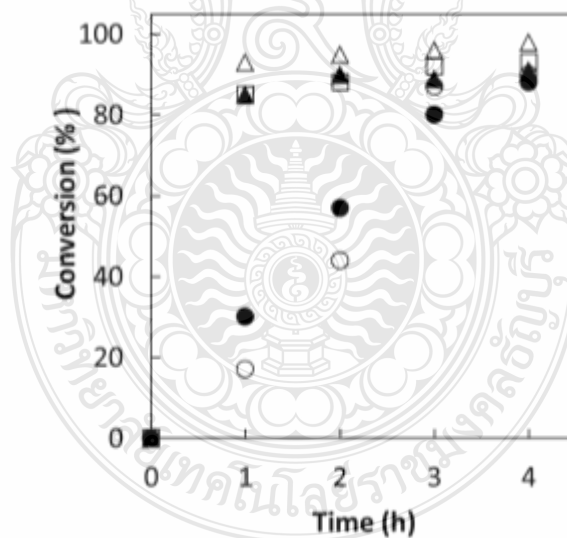
Samples	Particle size (nm)							
	Emulsion CRP		Emulsion ITP					
			50:50		60:40		80:20	
	$d_n$	$d_w/d_n$	$d_n$	$d_w/d_n$	$d_n$	$d_w/d_n$	$d_n$	$d_w/d_n$
P(MTMA-BP-MMA-BA)	316	1.06	-	-	-	-	-	-
P(MMA)	-	-	190	1.25	134	1.18	357	1.10
PS	-	-	140	1.26	36	1.50	283	1.21
P(MMA-BA)	-	-	140	1.36	86	1.26	351	1.08
P(S-BA)	-	-	162	1.24	83	1.25	224	1.24

**ตารางที่ 4.5** ค่าศักย์ซีต้าของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันดั้งเดิมและอิมัลชันไอทีพี

Samples	Zeta potential (mV)			
	( $\pm$ SD)			
	Emulsion CRP	Emulsion ITP		
		50:50	60:40	80:20
P(MTMA-BP-MMA-BA)	+65 $\pm$ 0.4	-	-	-
P(MMA)	-	+80 $\pm$ 0.4	+64 $\pm$ 0.8	+53 $\pm$ 0.4
PS	-	+80 $\pm$ 0.1	+58 $\pm$ 0.5	+70 $\pm$ 0.7
P(MMA-BA)	-	+83 $\pm$ 0.3	+61 $\pm$ 0.7	+82 $\pm$ 0.5
P(S-BA)	-	+87 $\pm$ 1.0	+75 $\pm$ 0.7	+72 $\pm$ 0.7



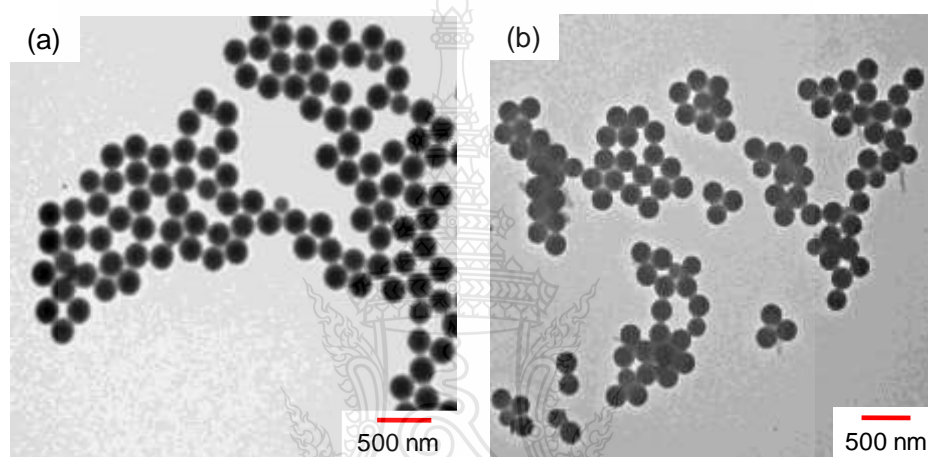
รูปที่ 4.10 SEM micrographs ของอนุภาค P(MTMA-BP-MMA-BA) (a) ที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันดั้งเดิมและอนุภาค PMMA (b-d) และ PS (e-f) ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี โดยใช้ P(MTMA-BP)-I เป็นสารโยกย้ายสายโซ่มหภาคที่อัตราส่วนของ MTMA:BP ต่าง ๆ; 50:50 (b และ e) 60:40 (c และ f) และ 80:20 (d และ g)



รูปที่ 4.11 %Conversion ของอนุภาค P(MMA-BA) (▲) P(S-BA) (●) PS (○) และ PMMA (△) ที่ใช้ P(MTMA-BP)-I (ที่อัตราส่วนของ MTMA:BP 50:50) เป็นสารโยกย้ายสายโซ่มหภาคโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี และอนุภาค P(MTMA-BP-MMA-BA) (□) ที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันดั้งเดิม



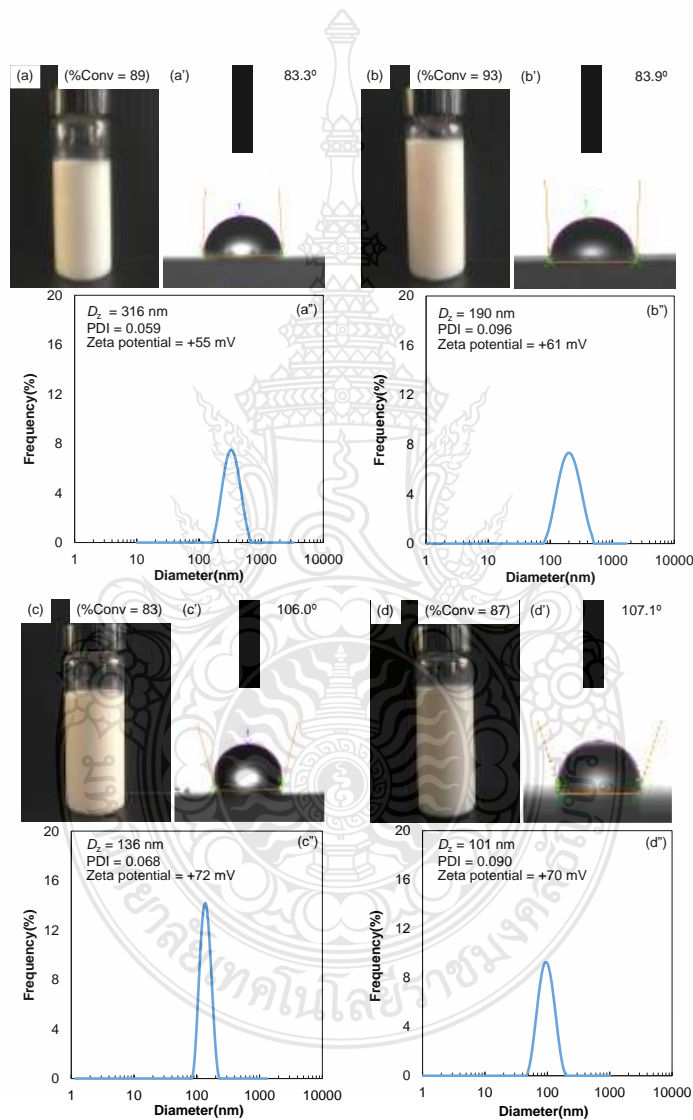
ดังนั้นจึงได้ทดลองเตรียมอนุภาค P(MMA-BA) โดยสารโยกย้ายสายโซ่ P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I ที่อัตราส่วนโมล 50:50 และ 80:20 แต่พบว่าอนุภาค P(MMA-BA) ที่ใช้ P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I ที่อัตราส่วนโมล 50:50 มีการจับตัวเป็นก้อนบางส่วน อาจเนื่องมาจากจำนวนหน่วยซ้ำของ QAC<sub>12</sub> มีน้อยเกินไป (มีประจุบวกน้อย) ทำให้อนุภาค P(MMA-BA) มีความเสถียรน้อย อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I ที่อัตราส่วนโมล 80:20 ไม่มีการจับตัวเป็นก้อนของอนุภาค P(MMA-BA) แสดงว่าประจุบวกที่เพิ่มขึ้นตามหน่วยซ้ำของ QAC<sub>12</sub> ช่วยคงความเสถียรของอนุภาคพอลิเมอร์ได้ดี ดังนั้นจึงเลือกใช้ P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I ที่อัตราส่วนโมล 80:20 สำหรับการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ในขั้นต่อไป



**รูปที่ 4.12** TEM micrographs ของอนุภาค PMMA (a) และ PS (b) ที่ใช้สารโยกย้ายสายโซ่ P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I ที่อัตราส่วนของ QAC<sub>12</sub>:BP เท่ากับ 80:20 เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันดั้งเดิม

ตามที่ทราบดีหากอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมมีการโคพอลิเมอร์กับ BA อนุภาคพอลิเมอร์จะมี T<sub>g</sub> ต่ำ ดังนั้นที่สภาวะเดียวกัน (ใช้ P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I ที่อัตราส่วนโมล 80:20) เมื่อใช้ในการเตรียมอนุภาค PMMA (รูปที่ 4.12a) และ PS (รูปที่ 4.12b) อนุภาคพอลิเมอร์มีรูปร่างทรงกลมมีความเสถียรสูงเนื่องจากมีประจุบวกมากกว่า +80 mV ซึ่งป้องกันการรวมตัวกันได้เป็นอย่างดีทำให้มีขนาดอนุภาคประมาณ 150-200 นาโนเมตร ส่วนในกรณีของโคพอลิเมอร์ เช่น P(MMA-BA) P(S-BA) และ P(MTMA-BP-MMA-BA) การต่อสายโซ่พอลิเมอร์มีประสิทธิภาพ อิมัลชันที่ได้เป็นน้ำนม โดยไม่มีการรวมตัวกัน (รูปที่ 4.13 a-d) มี %Conversion มากกว่า 80% ภายในระยะ 4 ชั่วโมง นอกจากนี้เมื่อนำอนุภาคไปวัดขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง DLS (รูปที่ 4.13 a'-d') พบว่าอนุภาค P(MTMA-BP-MMA-BA) มีขนาดอนุภาค ( $D_z$ ) อยู่ที่ 316 นาโนเมตร ซึ่งมีค่าการกระจายตัวเท่ากับ

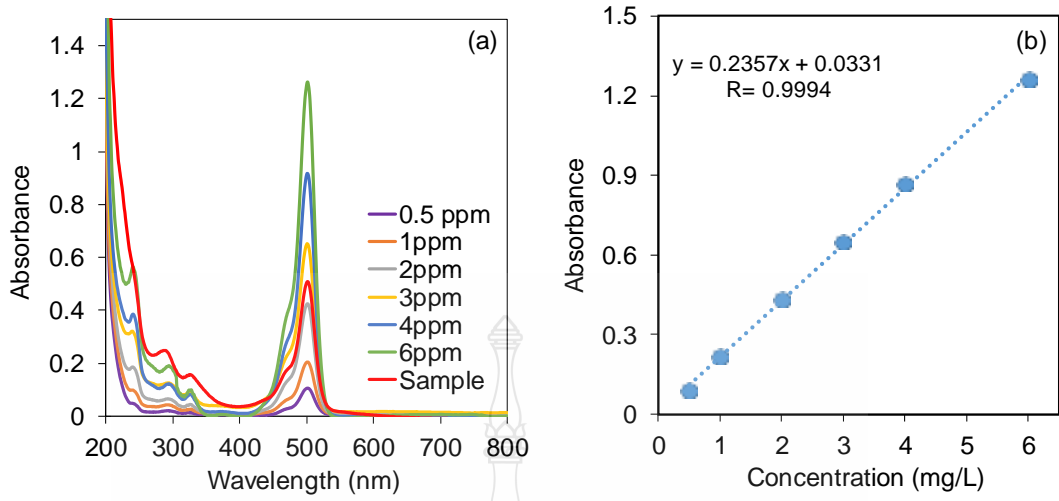
1.5 เท่าของอนุภาคอื่น ๆ เนื่องจากอนุภาคดังกล่าวมีกลไกการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ ซึ่ง MTMA (มีหมู่ QA ที่มีประจุบวก) โคโพลิเมอร์แบบสุ่มทำให้มีประจุบวกต่ำสุด (+55 mV) ในกรณีของกลไกไอทีพี อิมัลชันทั้งหมดมีค่า  $D_z$  อยู่ช่วง 101-190 นาโนเมตร และค่าศักย์ไฟฟ้าซีตาอยู่ช่วง 61-72 mV ซึ่งไม่แตกต่างกัน การที่มีประจุบวกมากกว่าอนุภาค P(MTMA-BP-MMA-BA) อาจเนื่องมาจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี ประจุบวกเกือบทั้งหมดของ QAC<sub>12</sub> ที่มาจากสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I จะฝังอยู่ที่ผิวของอนุภาค



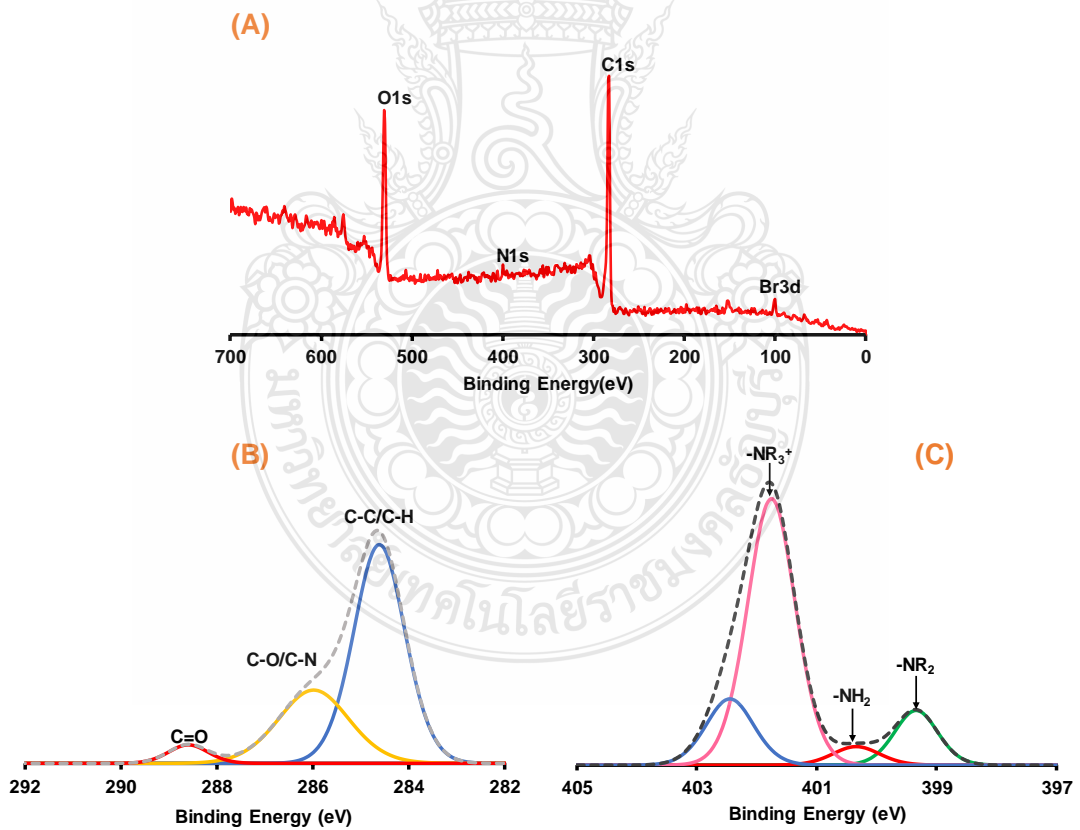
รูปที่ 4.13 รูปภาพอิมัลชัน (a, b, c, d) มุมสัมผัสผิวน้ำ (a', b', c', d') และการกระจายตัวและขนาด (a", b", c", d") ของ P(MTMA-BP-MMA-BA) (a, a', a") ที่สังเคราะห์ด้วยอิมัลชันแบบดั้งเดิม และ P(MMA-BA) (b, b', b"), P(S -BA) (c, c', c") ที่มี P(MTMA-BP) และ P(S-BA) (d, d', d") ที่มี P(QAC<sub>12</sub>-BP) ที่สังเคราะห์โดยอิมัลชันไอทีพี

การที่มี P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I ผิวยุติที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ สามารถยืนยันด้วยเทคนิค XPS (รูปที่ 4.15 ) ซึ่งเป็นเทคนิคตรวจสอบอะตอมในโครงสร้างพอลิเมอร์ที่พื้นผิวความหนา 10 นาโนเมตร โดยสเปกตรัม XPS แสดงช่วงสแกนแบบกว้าง (รูปที่ 4.15A) ของ P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) อยู่ผิวพบว่าแสดงสัญญาณของ C, N และ O ที่ 284 eV, 400 eV และ 532 eV ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อพิจารณา XPS ที่ความละเอียดสูงของพีค C1s จะพบสามพีคย่อย (รูปที่ 4.15B) คือ C-C/C-H (~284 eV) C-O/C-N (~286 eV) และ C=O (~289 eV) [71,75] ซึ่งจะพบพีคของ C-N แสดงให้เห็นว่ามีควอเตอร์แอมโมเนียม ในขณะที่พีคของ N1s ก็ถูกวิเคราะห์ที่ความละเอียดสูงและพบว่ามี 4 พีคย่อย (รูปที่ 4.15C) คือ -N-R<sub>2</sub> (~399 eV) -NH<sub>2</sub> (~400 eV) -N-R<sub>3</sub> (~402 eV) และ -NO (~403 eV) [71,75] ซึ่งจะพบ -N-R<sub>3</sub> คือ ควอเตอร์แอมโมเนียม โดยมีปริมาณของ -N-R<sub>3</sub> อยู่ที่ ~1% นอกจากนี้ได้ทำการหาปริมาณของ QAC<sub>12</sub> ที่ผิวอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคยูวีสเปกโทรสโกปี จากการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน โดยการวิเคราะห์ค่าดูดกลืนแสงของสารมาตรฐานฟลูออเรสซิน ในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 0.5 ถึง 6 มิลลิกรัมต่อลิตร จากผลการทดลองพบว่าค่าดูดกลืนแสงสูงสุดของสารฟลูออเรสซินทุกความเข้มข้นอยู่ที่ 501 นาโนเมตร (ดังรูปที่ 14a) และจากการสร้างกราฟมาตรฐานซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานและค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น (λ) 501 นาโนเมตร พบว่ากราฟมีความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 0.5 ถึง 6 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R<sup>2</sup>) มีค่าเท่ากับ 0.9994 ซึ่งค่า R<sup>2</sup> ที่ได้เข้าใกล้ 1 แสดงว่ามีความเป็นเส้นตรงแสดงดังรูปที่ 14b และเมื่อนำสารตัวอย่างที่มี %Add-on ของอนุภาคบนผ้าที่ความเข้มข้น 5% โดยน้ำหนัก ไปทดสอบพบว่าสารตัวอย่างมีค่าการดูดกลืนแสงอยู่ที่ 0.4937±0.0165 มิลลิกรัมต่อลิตร จากนั้นคำนวณหาปริมาณของ QAC<sub>12</sub> ที่ผิวอนุภาคพอลิเมอร์บนผ้าที่มีขนาดกว้าง 2.5 เซนติเมตร ยาว 2.5 เซนติเมตร พบว่ามีปริมาณ QAC<sub>12</sub> อยู่ประมาณ 41.5±0.015 นาโนโมล

จากผลดังกล่าวนี้ชี้ให้เห็นว่า QAC<sub>12</sub> เกาะอยู่บนพื้นผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณ QAC<sub>12</sub> ที่ประมาณ 41.5±0.015 นาโนโมล การหาปริมาณของ QAC<sub>12</sub> ที่ผิวอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคยูวีสเปกโทรสโกปี/ชม<sup>2</sup>



รูปที่ 4.14 ค่าดูดกลืนแสงสูงสุดของสารพลูออเรสเซิน (a) และช่วงความเป็นเส้นตรงของสารละลายมาตรฐานพลูออเรสเซิน (b)

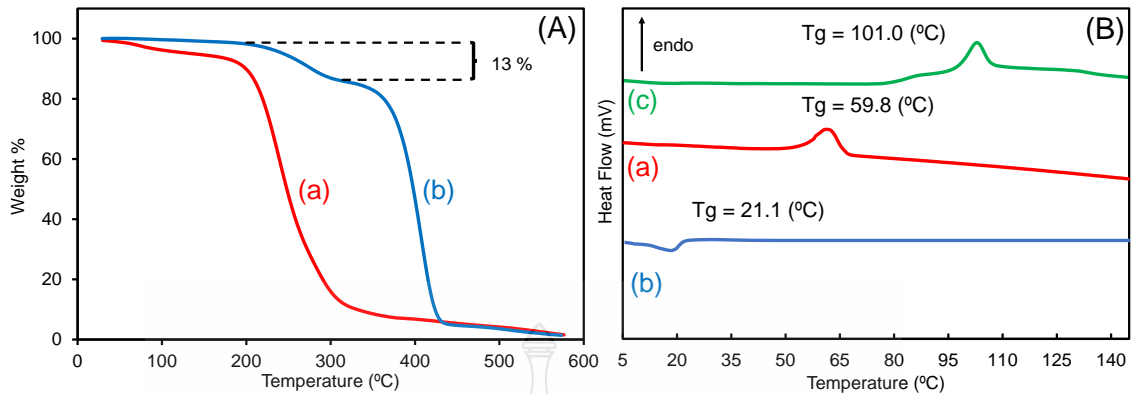


รูปที่ 4.15 สเปกตรัม XPS แบบ wide-scan (A) และ high-resolution C1s (B) และ N1s (C) สเปกตรัมของอนุภาค P(S-BA) ที่มี P(QAC<sub>12</sub>-BP) อยู่ผิว

เมื่อทำการศึกษามุมสัมผัสของน้ำบนฟิล์มของอนุภาค P(MMA-BA) และ P(S-BA) พบว่าค่ามุมสัมผัสของของน้ำเพิ่มขึ้นตามสภาพความไม่มีขั้วของอนุภาคพอลิเมอร์ โดยมีค่าประมาณ  $84^{\circ}$  และ  $107^{\circ}$  สำหรับอนุภาค P(MMA-BA) และ P(S-BA) ตามลำดับ (รูปที่ 4.13a'-d') ซึ่งพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำมากขึ้นนั้นสามารถลดการยึดเกาะระหว่างจุลินทรีย์และพื้นผิวที่วัสดุรองรับได้รวมทั้งสามารถกำจัดจุลินทรีย์ที่ตายออกจากพื้นผิวได้ง่าย [41] ดังนั้นจึงเลือกใช้อนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วน P(QAC<sub>12</sub>-BP) เป็นอนุภาคที่เหมาะสมสำหรับทำเป็นสเปรย์เคลือบผิวและต้านเชื้อจุลินทรีย์

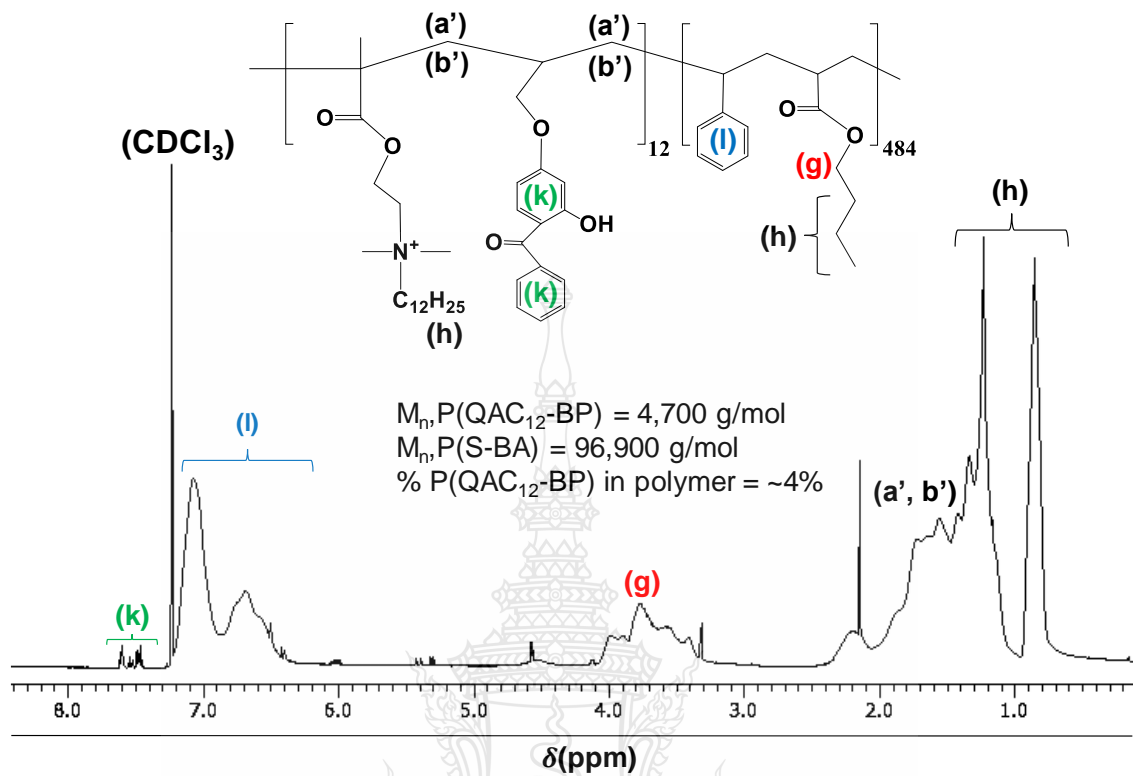
ในกรณีการศึกษาสมบัติทางความร้อนของ P(S-BA) เทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริก อะนาไลซิส (TGA) และเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริเมตรี (DSC) จะถูกใช้ในการศึกษา (รูปที่ 4.16) โดยในกรณีของ TGA (รูปที่ 4.16A) เทอร์โมแกรมของ P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I (รูปที่ 4.16A(a)) แสดงการสลายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 150-300 °C ในขณะที่การสลายตัวทางความร้อนของ P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) (รูปที่ 4.16A(b)) มีสองช่วงคือ 200-300 °C และ 300-450 °C โดยช่วงแรกน่าจะมาจากการสลายตัวของ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-(PS-BA) ในขณะที่ช่วงที่สองคือการสลายตัวของ P(S-BA) ตามลำดับ โดยอุณหภูมิการสลายตัวช่วงแรกจะสูงกว่าการสลายตัวของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) (รูปที่ 4.15A(a)) เล็กน้อยโดยมีอยู่ที่ประมาณ 13% สูงกว่า P(QAC<sub>12</sub>-BP) (~8%) ที่ใช้ในการสังเคราะห์จริง อาจเนื่องมาจากในการเกิดอนุภาค P(S-BA) ในช่วงแรกของการสังเคราะห์จะเกิดผ่านการประกอบตัวเองของ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-(PS-BA) ก่อนที่จะมีการต่อสายโซ่ของโคพอลิเมอร์ของ P(S-BA) ภายในอนุภาคหลังจากเกิดอนุภาคเริ่มต้นแล้ว ปริมาณของ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-(PS-BA) ใน TGA จึงสูงกว่า P(QAC<sub>12</sub>-BP) จริงเล็กน้อย

ในกรณีของการวิเคราะห์ Tg (รูปที่ 4.16B) Tg ของ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I (รูปที่ 4.16B(a)) อยู่ที่ประมาณ 60 °C ในขณะที่ไม่พบพิกัดดังกล่าวใน DSC เทอร์โมแกรมของอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วน P(QAC<sub>12</sub>-BP) (รูปที่ 4.16B(b)) อาจเนื่องมาจากมีปริมาณของกลุ่ม P(QAC<sub>12</sub>-BA) ต่ำหรือ P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I ได้ต่อสายโซ่กับโคพอลิเมอร์เกิดเป็น P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-*b*-(PS-BA)<sub>484</sub> (ผลดังกล่าวนี้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย TGA) นอกจากนี้ก็ไม่พบ Tg ของ PS (ประมาณ 101 °C) เช่นกัน แต่จะพบ Tg ใหม่ที่ประมาณ 21 °C เท่านั้น ซึ่งอยู่ระหว่าง Tg ของ PBA (-50 °C) และ PS (100 °C) ตามอัตราส่วนของ S:BA (1:1) ที่ใช้ในการสังเคราะห์ การที่มี Tg ที่ประมาณ 21 °C จะทำให้อนุภาค P(S-BA) เกิดฟิล์มได้ง่ายที่จะสามารถยึดติดกับพื้นผิวของวัสดุรองรับต่าง ๆ ซึ่งจะช่วยให้ฟิล์มเคลือบติดบนภาชนะได้ดีผ่านกระบวนการเคลือบด้วยแสงยูวี



**รูปที่ 4.16** TGA เทอร์โมแกรม (A) และ DSC เทอร์โมแกรม (B) ของสารโยกย้ายสายโซ่มะภาค P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I (a) อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) (b) อนุภาค PS ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์อิมัลชันด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม [52] (c)

เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างทางเคมีและตรวจสอบหาน้ำหนักโมเลกุล ( $M_n$ ) รวมทั้งหาจำนวนหน่วยซ้ำของอนุภาคพอลิเมอร์ P(S-BA) ที่มีส่วน P(QAC<sub>12</sub>-BP) ด้วยเทคนิค NMR (แสดงดังตาราง 4.6 และรูปที่ 4.17) พบว่าสเปกตรัม NMR มีพีคโปรตอนที่สำคัญเกิดขึ้นที่ตำแหน่งต่าง ๆ ดังนี้ (ppm, $\delta$ ): 0.8-1.4 (25H, h), 1.6-1.8 (8H, a' และ b'), 3.7-3.8 (2H, g), 6.4-7.2 (5 H, l) และ 7.4-7.6 (8H, k) และเมื่อหาจำนวนหน่วยซ้ำของ P(S-BA) ตามสมการที่ 3.2 โดยใช้พื้นที่ใต้สัญญาณที่ตำแหน่งพีคของ (g), (l) และ (k) ซึ่งเป็นตัวแทนของ BA, S และ P(QAC<sub>12</sub>-BP) ตามลำดับ พบว่ามีหน่วยซ้ำของ P(S-BA) เท่ากับ 484 หน่วย จากนั้นคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลตามสมการที่ 3.3 พบว่ามีค่าเท่ากับ 96,400 กรัม/โมล โดยมีค่าใกล้เคียงกับมวลโมเลกุลทางทฤษฎี (คำนวณตามสมการ 3.4 แสดงดังตาราง 4.6 ) เมื่อคำนวณเปอร์เซ็นต์สัดส่วนโดยน้ำหนักของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) ที่มีมวลโมเลกุล 4,700 กรัม/โมล ในอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วน P(QAC<sub>12</sub>-BP) จะพบว่ามีค่า (~4%) น้อยกว่าที่ใช้จริงในระหว่างการสังเคราะห์ อาจเนื่องมาจาก P(QAC<sub>12</sub>-BP) ได้เปลี่ยนไปเป็น P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-P(S-BA) สอดคล้องกับผลทดสอบทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC และ TGA



รูปที่ 4.17 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ P(S-BA)<sub>484</sub> ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub> ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี

ตารางที่ 4.6 น้ำหนักโมเลกุลและจำนวนหน่วยซ้ำของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี ด้วยเทคนิค NMR

Polymer	DP <sub>y</sub>	I <sub>y</sub>	N <sub>H,y</sub>	I <sub>x</sub>	N <sub>H,x</sub>	DP <sub>x</sub>	(M <sub>n,th</sub> )	(M <sub>n,exp</sub> )
P(S-BA) <sub>484</sub>	12	0.18	8	1.85 <sup>a</sup>	5	287		
	12	0.18	8	2.15 <sup>b</sup>	4	197	51164	96903

<sup>a</sup>เทียบกับ S และ <sup>b</sup>เทียบกับ BA

โดยในขั้นตอนนี้ได้ทำการทดสอบความสามารถการคงตัวของอนุภาคในสภาวะพีเอชต่าง ๆ โดยการนำอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วน P(QAC<sub>12</sub>-BP) มากระจายตัวในสารละลายที่ pH ต่าง ๆ โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริกในการปรับ pH พบว่าอนุภาคพอลิเมอร์มีค่าความเป็นประจุบวกที่สูงกว่า +60 mV อยู่ทุกช่วงพีเอช ในขณะที่ขนาดอนุภาคแทบจะไม่เปลี่ยนแปลงจากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ทนต่อสภาวะทุกช่วงของ pH มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง (ตารางที่ 4.7) ซึ่งเหมาะที่จะนำไปใช้เป็นสเปรย์ต้านเชื้อได้หลากหลายสภาวะไม่ว่าจะเป็นทั้งกรดและเบส

**ตารางที่ 4.7** การกระจายตัวและค่าศักย์ซีต้าของอนุภาคพอลิเมอร์ที่พีเอชต่าง ๆ ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี

pH	Particle size (nm)		Zeta potential(mV) (±SD)
	D <sub>z</sub>	PDI	
3	98.2	0.163	+61 ± 0.7
4	101.0	0.090	+70 ± 0.7
5	98.0	0.149	+63 ± 0.8
7	98.9	0.139	+62 ± 0.6
9	97.0	0.157	+63 ± 0.2
11	97.4	0.167	+65 ± 0.5

#### 4.3 การเตรียมสเปรย์อิมัลชันต้นแบบสำหรับเคลือบลงบนผ้าต้นแบบและทดสอบการต้านเชื้อจุลินทรีย์

##### 4.3.1 การเคลือบผ้าด้วยอิมัลชันต้นแบบ

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกผ้าฝ้ายเป็นวัสดุรองรับต้นแบบ โดยจะทำการศึกษาการเคลือบผ้าด้วยอิมัลชันของอนุภาค P(PS-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) ด้วยกระบวนการเร่งด้วยแสงยูวีในการศึกษาขั้นต้นแรกจะศึกษาระยะเวลาในการเคลือบติดที่เวลาต่าง ๆ (รูปที่ 4.18a) ที่ 15 นาที ถึง 60 นาที โดยใช้พอลิเมอร์อิมัลชัน 2% โดยน้ำหนัก ซึ่งทำการเคลือบด้วยแสงยูวีที่กำลังวัตต์ 8 วัตต์ และศึกษาเปอร์เซ็นต์การเคลือบติด (%Add on) (คำนวณตามสมการ 3.5) และทดสอบความทนทานในการซักในแง่ของอนุภาคที่เหลืออยู่ (%) บนผ้าเคลือบ (คำนวณตามสมการ 3.6) เมื่อศึกษาเปอร์เซ็นต์การเคลือบติดพบว่าผ้าที่เคลือบที่เวลาต่าง ๆ คือ 15, 30, 45 และ 60 นาที ก่อนการซักมี %Add-on อยู่ที่ 9.517, 8.335, 7.516 และ 8.831% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ในทุกสภาวะ %อนุภาคที่เหลืออยู่



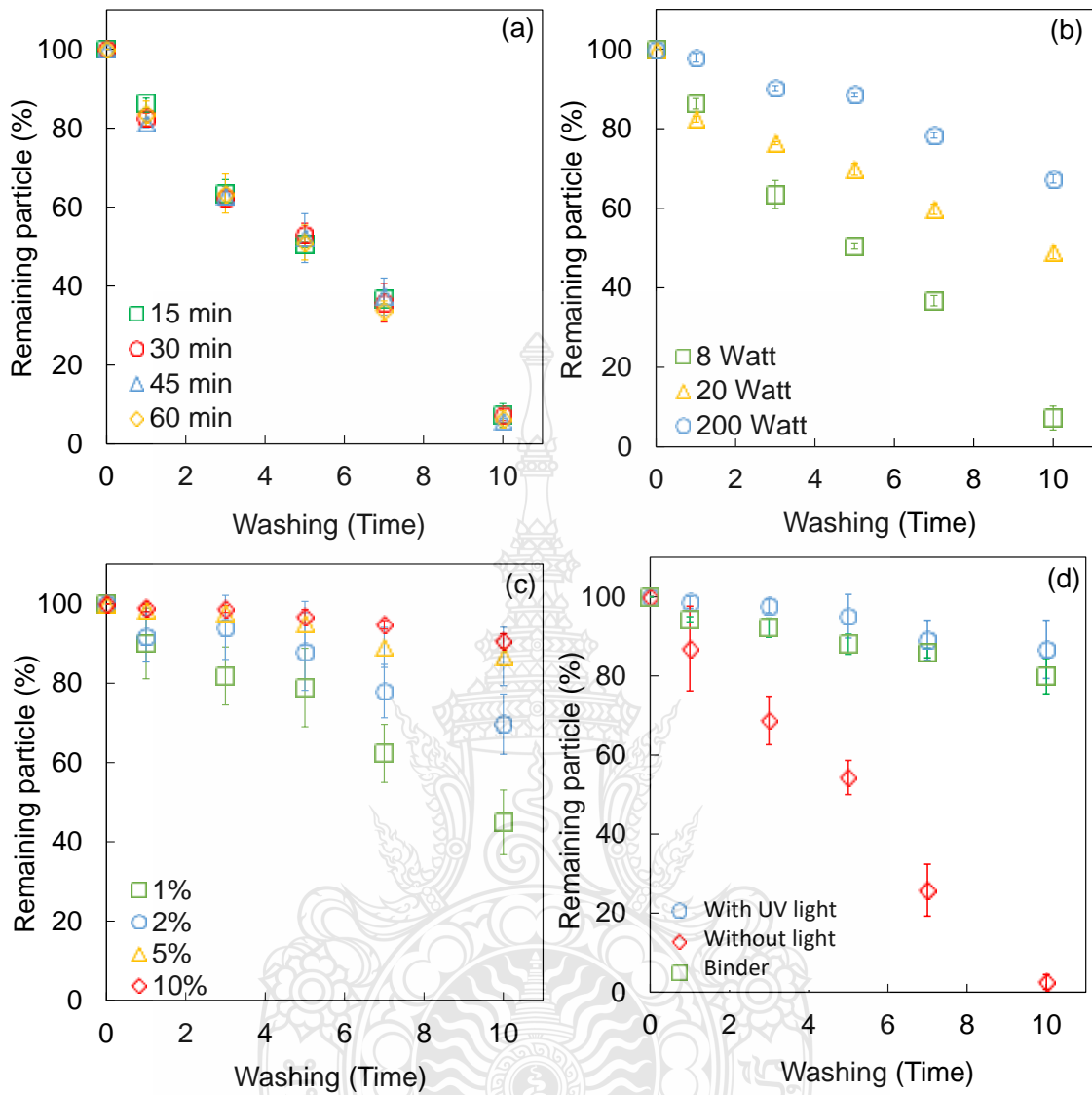
จะลดลงตามรอบการซักและเหลือประมาณ 50% หลังจากซัก 5 รอบ เนื่องจากเปอร์เซ็นต์อนุภาคที่เหลือไม่แตกต่างกันจึงใช้เวลาในเคลือบที่สั้นที่สุด คือ 15 นาที จากนั้นนำไปศึกษากำลั้ววัตต์ที่กำลังวัตต์ 8, 20 และ 200 วัตต์ (รูปที่ 4.18b) โดยมี %Add-on อยู่ที่ 3.35 8.02 และ 10.37 ตามลำดับ และพบว่าที่กำลังวัตต์ 200 วัตต์ มีความคงทนต่อการซักสูงสุดโดยมีอนุภาคที่เหลืออยู่ประมาณ 70% หลังจากซัก 10 รอบ นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาความเข้มข้นของอนุภาค P(S-BA) ที่ความเข้มข้น 1, 2, 5 และ 10% โดยน้ำหนัก (รูปที่ 4.18c) ก่อนการซักมี %Add-on อยู่ที่ 4.73, 8.79, 21.01 และ 31.88% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และเปอร์เซ็นต์อนุภาคที่เหลืออยู่หลังจากการซัก 10 รอบ จะเพิ่มขึ้นจากประมาณ 45% เป็น 85% ของความเข้มข้น 1% โดยน้ำหนัก และ 5% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ แสดงว่าการเกิดฟิล์มของพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของพอลิเมอร์โดยจะมีการเกิดพันธะโควาเลนต์เชื่อมต่อระหว่างผ้ากับพอลิเมอร์และระหว่างอนุภาคพอลิเมอร์ที่ 5% โดยน้ำหนักของ P(S-BA) ผ้าว่าจะถูกเคลือบด้วยพอลิเมอร์ได้สมบูรณ์แสดงดังในรูปที่ 4.19 ซึ่งก่อนเคลือบเส้นใยผ้าจะมีผิวเรียบ (รูปที่ 4.19a) และจะมีผิวขรุขระมากขึ้น (รูปที่ 4.19b) เมื่อถูกเคลือบด้วยพอลิเมอร์ นอกจากนี้พื้นผิวที่ขรุขระยังคงอยู่หลังจากซัก 10 รอบ (รูปที่ 4.19c) อย่างไรก็ตามพบว่าความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้น (10% โดยน้ำหนัก) เปอร์เซ็นต์อนุภาคที่เหลืออยู่ไม่ได้แตกต่างจาก 5% โดยน้ำหนัก อาจเนื่องมาจากมีการเกิดฟิล์มพอลิเมอร์หลายชั้นรวมทั้งพบว่าผ้ามีความแข็งหยابกระด้างมาก ดังนั้นที่ 5% โดยน้ำหนักของอนุภาคพอลิเมอร์จึงเป็นความเข้มข้นสูงสุดที่จะเคลือบผ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ

การเคลือบผ้าที่สภาวะที่เหมาะสม คือ เวลา 15 นาที ที่กำลังแสง 200 วัตต์ และความเข้มข้นของ P(S-BA) อิมัลชันที่ 5% โดยน้ำหนัก พบว่ามีเปอร์เซ็นต์อนุภาคที่เหลืออยู่ค่อนข้างสูงกว่าการใช้สารตัวเชื่อมสำหรับการเคลือบและสูงกว่าการไม่ใช้แสงยูวี (รูปที่ 4.18d) อย่างมาก ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ BP มีประสิทธิภาพและสะดวกมากกว่าการเคลือบด้วยสารตัวเชื่อม นอกจากนี้ที่สภาวะที่เหมาะสมในการเคลือบโดยใช้อนุภาค PS ที่มีส่วน P(QAC<sub>12</sub>-BP) ก็ได้ทำการศึกษาเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ (รูปที่ 4.20) ซึ่งพบว่าการไม่มี BA ค่า T<sub>g</sub> ของ PS จะสูงกว่า P(S-BA) การเกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่างอนุภาค PS และผ้ามีประสิทธิภาพต่ำกว่าโคพอลิเมอร์ชัดเจนซึ่งมีค่าเปอร์เซ็นต์อนุภาคที่เหลืออยู่ประมาณ 75% หลังจากการซักครั้งแรกและลดลงเหลือ 54% หลังจากการล้าง 7 ครั้ง นอกจากนี้ยังมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับการใช้อนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) แต่ไม่ใช้แสงยูวีในกระบวนการเคลือบ (รูปที่ 4.19d) (54% หลังจากซัก 5 ครั้ง) แสดงให้เห็นว่าทั้งสองปัจจัยคือ (1) อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีส่วนประกอบของ BA และ (2) ใช้แสงยูวีในกระบวนการเคลือบสำหรับพอลิเมอร์ที่มีส่วนประกอบของ BP ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเคลือบผ้า ในทางตรงกันข้ามหาก

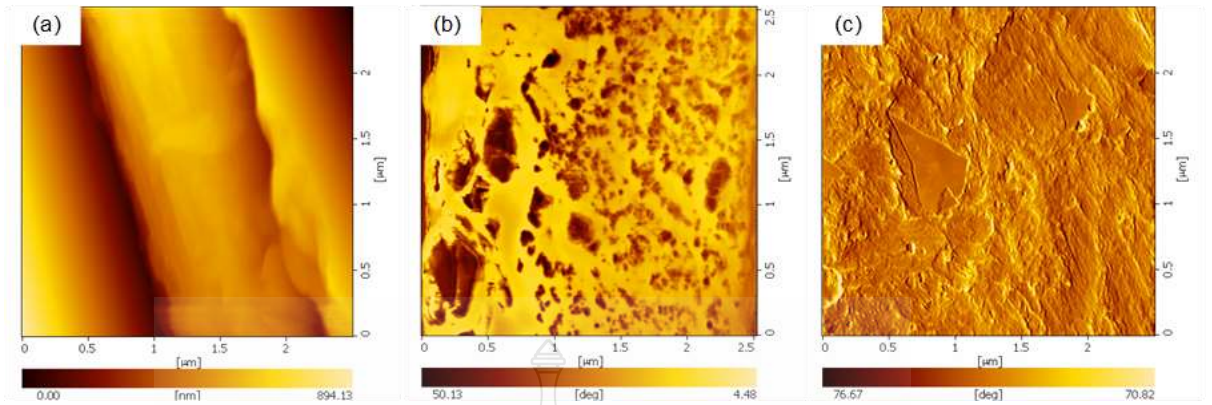
ปราศจากทั้งสองปัจจัย เช่นในกรณีการใช้อนุภาค PS ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) แต่ไม่ใช้รังสียูวี อนุภาค PS จะหลุดออกจากผ้าเกือบทั้งหมดโดยอนุภาคที่เหลืออยู่เพียงแค่ 20% หลังจากล้าง 3 ครั้ง (รูปที่ 4.20)

สำหรับกระบวนการเคลือบของงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ดังนี้ ชั้นแรกอนุภาคพอลิเมอร์จะเคลือบลงบนผ้าโดยอาศัยค่า T<sub>g</sub> ที่ต่ำ หลังจากนั้นจะเกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่างอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) กับพื้นผิวของผ้าเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี [16-18, 27] ภายใต้แสงยูวี อิเล็กตรอนของอะตอมออกซิเจนในหมู่คาร์บอนิลของโมเลกุล BP จะเกิดการทรานซิชั่นจาก n ไป π\* ออร์บิทัล ซึ่งทำให้ออกซิเจนอยู่ในสถานะขาดอิเล็กตรอน และง่ายอะตอมออกซิเจนจะจับกับอะตอมไฮโดรเจนของพื้นผิวยอมรับทำให้เกิดคาร์บอนแรดิคัลสองตัวบนทั้งสองโมเลกุลคือ •C-OH ของ BP และ C• ของวัสดุรองรับ ดังนั้นจึงสามารถเกิดพันธะโควาเลนต์ C-C ได้ง่าย สุดท้ายจะทำให้พอลิเมอร์เคลือบลงบนวัสดุรองรับติดทนนานและมีความแข็งแรงและคงทนสูง [15, 30]

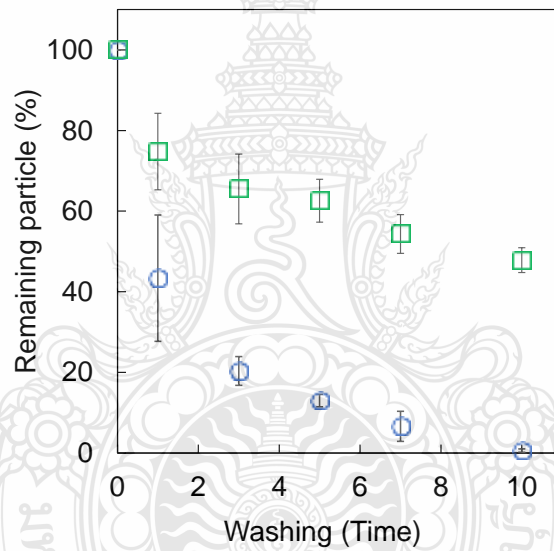




**รูปที่ 4.18** การทดสอบความคงทนต่อการซักของผ้าที่มีอนุภาค P(S-BA) กับการทดสอบต่าง ๆ; เวลาการเคลือบแสงยูวี (a) กำลังของหลอดยูวี (b) และความเข้มข้นของอนุภาค P(S-BA) (c) รวมถึงการเปรียบเทียบของเทคนิคการบ่มโดยเปรียบเทียบการบ่มด้วยแสงยูวีกับการบ่มด้วยแผ่นรองพื้นโดยใช้สารตัวเชื่อม (d)



รูปที่ 4.19 AFM micrographs ของผ้าฝ้ายธรรมดา (a) และผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยอิมัลชัน P(S-BA) 5% โดยน้ำหนัก (b และ c): ก่อนซัก (b) และหลังซัก 10 รอบ (c)



รูปที่ 4.20 การทดสอบความคงทนต่อการซักของผ้าเคลือบด้วยอนุภาค PS ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) บนผิว (□) และไม่มีการใช้รังสียูวีในกระบวนการเคลือบ (○)

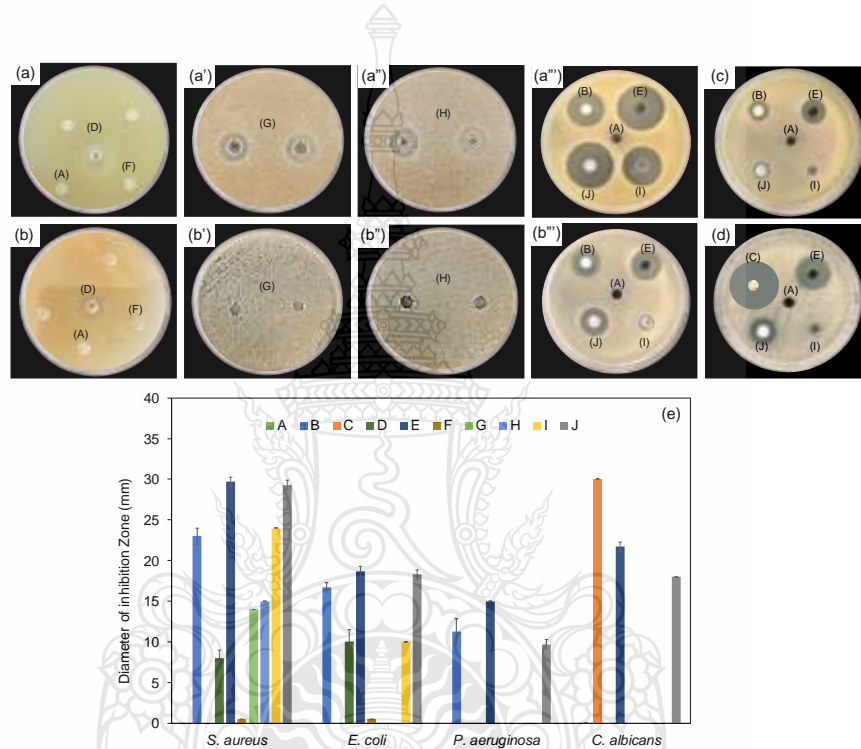
#### 4.3.2 การศึกษาการต้านเชื้อแบคทีเรีย

ในขั้นตอนนี้ได้ศึกษาประสิทธิภาพการต้านเชื้อแบคทีเรียของอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) ที่เตรียมได้และผ้าที่เคลือบอนุภาคดังกล่าวโดยมีการทดสอบด้วยวิธีต่าง ๆ ดังนี้

##### 4.3.2.1 ศึกษาประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของอนุภาคพอลิเมอร์

1) การทดสอบฤทธิ์ยับยั้งจุลินทรีย์ของอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยวิธี agar disk diffusion และ Agar well diffusion โดยทั้งสองวิธีเป็นการตรวจกรองฤทธิ์การยับยั้งต้านเชื้อของยาเบื้องต้น ซึ่งบอกผลในเชิงคุณภาพว่าเชื้อมีความไวต่อการทดสอบหรือไม่ โดยวัดเส้นผ่าศูนย์กลางจากบริเวณไฮไลของการยับยั้ง (clear zone inhibition) เมื่อนำอนุภาคพอลิเมอร์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 1% 2% 5% และ 10% โดยน้ำหนัก รวมทั้งมอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub> ทำการทดสอบฤทธิ์ยับยั้งต้านเชื้อด้วยวิธี Agar well diffusion พบว่าเกิดบริเวณเคลียร์โซนการยับยั้งในจานอาหารเลี้ยงเชื้อแบคทีเรีย (*S. aureus* ; รูปที่ 4.21a'-a'' *E. coli* ; รูปที่ 4.21b'-b.' และ *P. aeruginosa* ; รูปที่ 4.21c) และเชื้อรา *C. albicans* (รูปที่ 4.21d) รอบตำแหน่งของอนุภาคพอลิเมอร์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ตำแหน่ง G H I และ J ตามลำดับ) เทียบกับมอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub> (ตำแหน่ง E) และใช้ยา Kanamycin และ Miconazole เป็นตัวควบคุมที่ให้ผลลบ (ตำแหน่ง B และ C ตามลำดับ) และน้ำกลั่นเป็นตัวควบคุมที่ให้ผลลบ (ตำแหน่ง A) ดังรูปที่ 4.21 นอกจากนี้เมื่อทำการวัดขนาดโซนในการยับยั้งเชื้อ (ตารางที่ 4.8) พบว่าความเข้มข้นของอนุภาคพอลิเมอร์มีผลต่อการต้านเชื้อ ซึ่งความเข้มข้นต่ำกว่า 2% โดยน้ำหนัก ไม่สามารถต้านเชื้อได้ ในขณะที่ความเข้มข้นสูงกว่า 5% โดยน้ำหนัก สามารถต้านเชื้อได้ทุกสายพันธุ์ (รูปที่ 4.21e) จากผลดังกล่าวบ่งชี้ได้ว่าอนุภาคพอลิเมอร์ P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) ที่มีความเข้มข้นอยู่ในช่วงประมาณ 5 ถึง 10% โดยน้ำหนัก มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับยาปฏิชีวนะที่เป็นสารอ้างอิง ซึ่งมีโซนการยับยั้งเชื้อไม่แตกต่างกัน นอกจากนี้ได้นำอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(MTMA-BP) มาทดสอบฤทธิ์ยับยั้งแบคทีเรียด้วยวิธี Agar disk diffusion เช่นกัน และพบว่าเกิดบริเวณเคลียร์โซนการยับยั้งในจานอาหารเลี้ยงเชื้อแบคทีเรีย (*S. aureus* ; รูปที่ 4.21a และ *E. coli* ; รูปที่ 4.21b) รอบตำแหน่งของอนุภาคพอลิเมอร์ (ตำแหน่ง F) และใช้ยา Ampicillin เป็นตัวควบคุมที่ให้ผลลบ (ตำแหน่ง D) และน้ำกลั่นเป็นตัวควบคุมที่ให้ผลลบ (ตำแหน่ง A) มีเคลียร์โซนการยับยั้งในการต้านเชื้อค่อนข้างต่ำกว่าของตัวยาและมีประสิทธิภาพในต้านเชื้อต่ำกว่าอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) เนื่องจากการมีสายโซ่ของ QAC<sub>12</sub> ที่มีสายโซ่ยาวของคาร์บอนในระหว่างประจุบวกของ QAC<sub>12</sub> จับกับผนังเซลล์ของเชื้อและสายโซ่ยาวของคาร์บอนจะสามารถแทรกเข้าไปในเซลล์เชื้อได้ง่ายทำให้เกิดความเกาะกะ เชื้อจุลินทรีย์จึงไม่มีการเจริญเติบโต

2) การทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อ (Minimal inhibitory concentration: MIC) ด้วยวิธี broth dilution technique เมื่อพบว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากการทดสอบฤทธิ์ยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ได้แล้วจะทำการทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อ *S. aureus* และ *E. coli* โดยจะนำมาทดสอบกับอนุภาคพอลิเมอร์ที่เจือจางด้วยอาหารเลี้ยงเชื้อให้มีความเข้มข้นอยู่ช่วง 1.56-100 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร พบว่าอนุภาคพอลิเมอร์ไม่สามารถหาปริมาณค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อได้ เนื่องจากอนุภาคจับตัวเป็นก้อนเมื่อใส่ลงอาหารเลี้ยงเชื้อ แสดงดังรูปที่ 4.2



**รูปที่ 4.21** เคลียร์โซนการยับยั้งเชื้อ *S. aureus* (a, a', a'', a''') *E. coli* (b, b', b'', b''') *P. aeruginosa* (c) และเชื้อรา *C. albicans* (d) และเส้นผ่านศูนย์กลางของบริเวณการยับยั้งโดยสรูป (e) ด้วยวิธี Agar disk diffusion: a-b ของอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(MTMA-BP) และวิธี Agar well diffusion: a'-d' ของอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ โดยตำแหน่ง น้ำกลั่นและมอนอเมอร์ QAC<sub>12</sub> เป็นตัวควบคุมที่ให้ผลลบ (ตำแหน่ง A และ E ตามลำดับ) ตัวยาปฏิชีวนะ kanamycin miconazole และ ampicillin เป็นตัวควบคุมที่ให้ผลบวก (ตำแหน่ง B C และ D ตามลำดับ) อนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 1% 2% 5% และ 10% โดยน้ำหนัก (ตำแหน่ง G H I และ J ตามลำดับ) และอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(MTMA-BP) (ตำแหน่ง F)

ตารางที่ 4.8 รัศมีการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์

Samples	Inhibition zone (mm)			
	( $\pm$ SD)			
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i>
Kanamycin	23.0 $\pm$ 1.00	16.7 $\pm$ 0.58	15.0 $\pm$ 1.53	-
Ampicillin	8.0 $\pm$ 0.00	10.0 $\pm$ 0.00	-	-
Miconazole	-	-	-	30.0 $\pm$ 0.00
Water DI	-	-	-	-
QAC <sub>12</sub>	29.7 $\pm$ 0.58	18.7 $\pm$ 0.58	11.3 $\pm$ 0.58	19.0 $\pm$ 0.00
P(MTMA-BP)- <i>b</i> -P(S-BA)	0.50 $\pm$ 0.00	0.50 $\pm$ 0.00	-	-
P(QAC <sub>12</sub> -BP)- <i>b</i> -P(S-BA) 1%	14.0 $\pm$ 0.00	-	-	-
P(QAC <sub>12</sub> -BP)- <i>b</i> -P(S-BA) 2%	15.0 $\pm$ 0.00	-	-	-
P(QAC <sub>12</sub> -BP)- <i>b</i> -P(S-BA) 5%	24.0 $\pm$ 0.00	10.0 $\pm$ 0.00	-	-
P(QAC <sub>12</sub> -BP)- <i>b</i> -P(S-BA) 10%	29.3 $\pm$ 0.58	18.3 $\pm$ 0.58	9.7 $\pm$ 0.58	18.0 $\pm$ 0.00



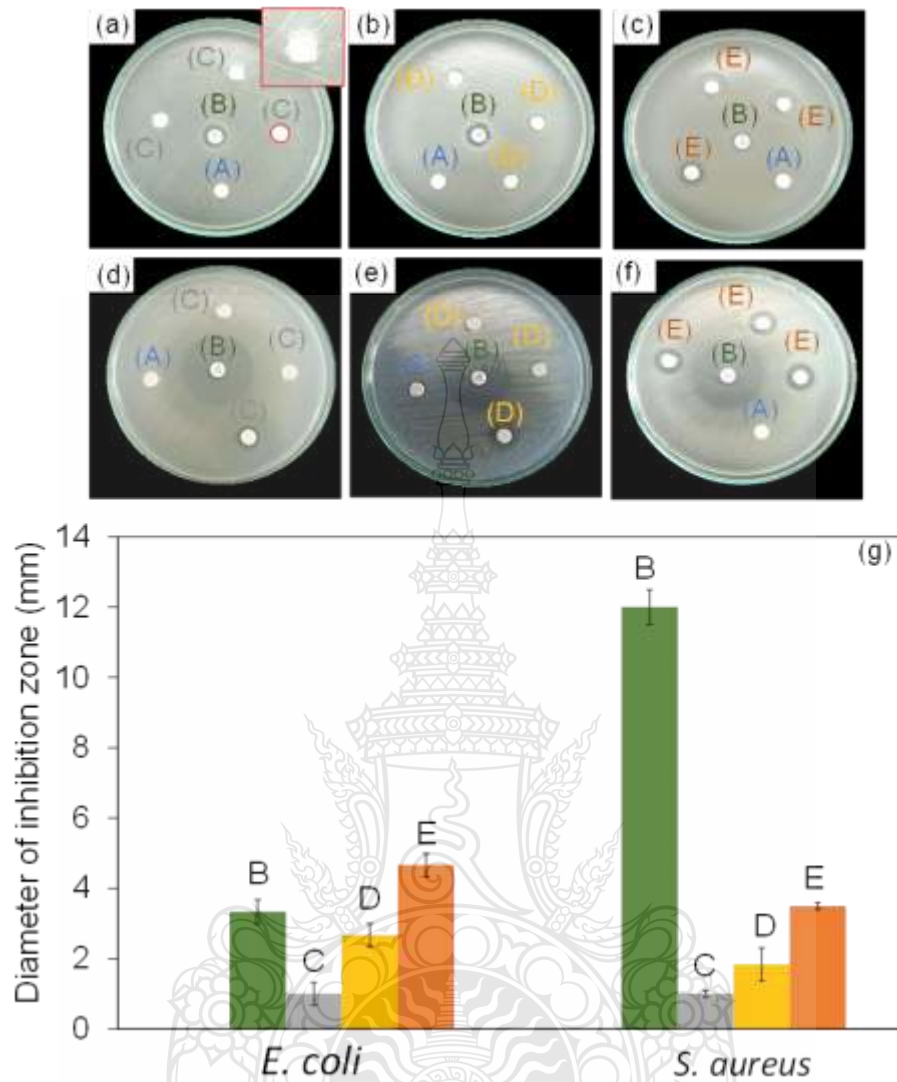
รูปที่ 4.22 การทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อด้วยวิธี broth dilution technique

#### 4.3.2.2 การต้านเชื้อของผ้าที่เคลือบอนุภาคนาโนพอลิเมอร์

เมื่อนำผ้าที่เคลือบมาทดสอบการต้านเชื้อโดยทำการศึกษาการต้านเชื้อด้วยกันสองวิธี คือ วิธี Agar disk diffusion และวิธี Waterborne bactericidal efficiencies โดยการทดสอบกับแบคทีเรียก่อโรคในมนุษย์ 2 สายพันธุ์ คือ *S. aureus* และ *E. coli* (Gram-positive และ Gram-negative ตามลำดับ)

ในกรณีการทดสอบการยับยั้งด้วยวิธี Agar disk diffusion โดยทดสอบการต้านเชื้อแบคทีเรียของผ้าเคลือบ (รูปที่ 4.23) ด้วย %add-on ของอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) ที่ 4.73 (ตำแหน่ง C) 8.79 (ตำแหน่ง D) และ 21.01 (ตำแหน่ง E) โดยน้ำหนักโดยใช้ น้ำ DI เป็นตัวควบคุมเชิงลบ (ตำแหน่ง A) และ Ampicillin เป็นตัวควบคุมเชิงบวก (ตำแหน่ง B) พบว่าเกิดบริเวณเคลียร์โซนการยับยั้งในจานอาหารเลี้ยงเชื้อแบคทีเรียรอบผ้าเคลือบที่ %add-on ต่าง ๆ แสดงให้เห็นว่าแบคทีเรีย (*S. aureus*; รูปที่ 4.23a-c และ *E. coli*; รูปที่ 4.23d-f) ไม่สามารถเติบโตได้และเส้นผ่านศูนย์กลางของบริเวณการยับยั้งถูกวัดและแสดงไว้ในรูปที่ 4.22g และตารางที่ 4.9 บริเวณการยับยั้งสำหรับ *S. aureus* และ *E. coli* ของผ้าเคลือบเพิ่มขึ้นตาม %add-on นอกจากนี้สำหรับการทดสอบ *E. coli* พบว่าผ้าเคลือบที่มี %add-on ที่ 8.79% มีเส้นผ่านศูนย์กลางบริเวณการยับยั้งที่ค่อนข้างต่ำ ( $2.67 \pm 0.33$  มิลลิเมตร) กว่ากลุ่มควบคุมที่เป็นบวก ( $3.34 \pm 0.34$  มิลลิเมตร) ในขณะที่ %add-on 21.01% ( $4.67 \pm 0.33$  มิลลิเมตร) แสดงศักยภาพในการยับยั้งที่ค่อนข้างสูงในการต่อต้าน *E. coli* อย่างไรก็ตามการเคลือบอนุภาคอิมัลชันทั้งหมดมีศักยภาพในการต้าน *S. aureus* น้อยกว่ากลุ่มควบคุมเชิงบวก โดยที่เส้นผ่านศูนย์กลางของเขตยับยั้ง ( $\leq 3.50 \pm 0.10$  มิลลิเมตร) ต่ำกว่าของตัวยา Ampicillin ( $12.00 \pm 0.50$  มิลลิเมตร) อย่างมีนัยสำคัญ อาจเป็นเพราะเชื้อ *E. coli* ที่เป็นแกรมลบผนังเซลล์มีชั้นเปปติโดไกลแคนที่บางกว่า *S. aureus* ที่เป็นแกรมบวกทำให้บริเวณการยับยั้งมีขนาดเล็ก จากผลการทดลองสรุปได้ว่าผ้าเคลือบอนุภาคอิมัลชันสามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้อย่างมีประสิทธิภาพเนื่องจากอนุภาคมีสายโซ่ QAC<sub>12</sub> ที่เกาะอยู่บนพื้นผิวของอนุภาค P(S-BA) สภาวะแบบแห้ง





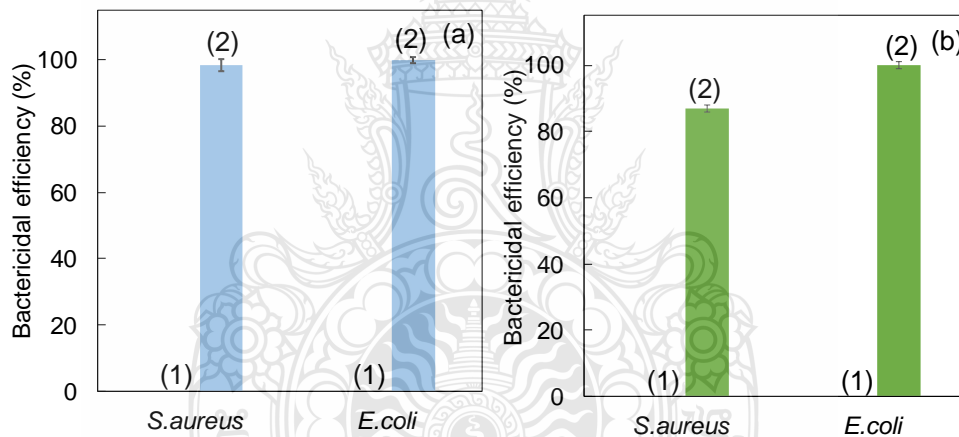
รูปที่ 4.23 เคลือบยับยั้งเชื้อ *S. aureus* (a-c) และ *E. coli* (d-f) และเส้นผ่านศูนย์กลางของบริเวณการยับยั้งโดยสรุป (g) ของ ตัวควบคุมเชิงลบ (A), กลุ่มตัวควบคุมเชิงบวก (B) และ ผ้าเคลือบที่มี %add-on ต่าง ๆ ของ P(S-BA) อนุภาคที่มีสายโซ่ P(QAC<sub>12</sub>-BP) (wt%): 4.73 (C), 8.79 (D) และ 21.01 (E) บนอาหารเลี้ยงเชื้อ

**ตารางที่ 4.9** รัศมีการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียของผ้าเคลือบอนุภาคนาโนพอลิเมอร์

Samples	Inhibition zone (mm) (± SD)	
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
Water DI	-	-
Ampicillin	12.00±0.50	3.34±0.34
P(QAC <sub>12</sub> -BP) <sub>12</sub> -b-P(S-BA) <sub>484</sub> 1%	1.00±0.10	1.00±0.00
P(QAC <sub>12</sub> -BP) <sub>12</sub> -b-P(S-BA) <sub>484</sub> 2%	1.84±0.47	2.67±0.33
P(QAC <sub>12</sub> -BP) <sub>12</sub> -b-P(S-BA) <sub>484</sub> 5%	3.50±0.10	4.67±0.33

ในกรณีของการทดสอบการยับยั้งด้วยวิธี Waterborne Bactericidal Assay จะนำผ้าที่เคลือบอนุภาคนาโนพอลิเมอร์และธรรมดา มาศึกษาทั้งหมดสองชั้น โดยชั้นตอนแรกจะเป็นการศึกษาปริมาณเชื้อในสารแขวนลอยด์และชั้นตอนที่สองเป็นการศึกษาปริมาณเชื้อที่ยึดเกาะกับผ้า ซึ่งจะใช้เชื้อแบคทีเรีย *S. aureus* และ *E. coli* มีความเข้มข้นเริ่มต้น  $4 \times 10^4$  CFU/ml ในการทดสอบ เมื่อทำการศึกษาปริมาณเชื้อในสารแขวนลอยด์ทั้งสองเชื้อ พบว่าผ้าธรรมดา (positive control; 1) และ ผ้าเคลือบอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) (negative control; 2) หลังจากการบ่มเป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีการเจริญเติบโตของเชื้อ *S. aureus* และ *E. coli* เพิ่มขึ้น โดยมีปริมาณเชื้อแขวนลอยอยู่ที่  $3.20 \times 10^5$  และ  $5.25 \times 10^6$  CFU/ml ตามลำดับ เนื่องจากจากแบคทีเรียสามารถเจริญเติบโตในอาหารได้ แสดงให้เห็นว่า ผ้าธรรมดาไม่สามารถต้านเชื้อได้ ทำให้มีการต้านเชื้ออยู่ที่ 0% อย่างไรก็ตาม หลังจากการทดสอบแบบเดียวกันของผ้าเคลือบอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) พบว่าสามารถต้านเชื้อได้ทั้งสองชนิด หลังจากการบ่มเป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีการเจริญเติบโตของเชื้อ *S. aureus* ลดลงเหลือ  $5.57 \times 10^3$  CFU/ml ส่วนการทดสอบกับเชื้อ *E. coli* พบว่าไม่มีการเจริญเติบโตของแบคทีเรียในสารแขวนลอยด์ โดยทั้งสองเชื้อมีการต้านเชื้ออยู่ที่ 97% และ 100% ตามลำดับ (รูปที่ 4.24a)

จากนั้นทำการศึกษาปริมาณเชื้อที่ยึดเกาะกับผ้า โดยการประเมินจากการมีชีวิตรอดของแบคทีเรียที่ติดอยู่กับตัวอย่างผ้าเคลือบอนุภาคนาโนพอลิเมอร์และผ้าธรรมดา โดยแยกตัวอย่างผ้าจากอาหารเลี้ยงเชื้อเหลวแล้วนำมาจุ่มลงในสารละลาย PBD เขย่า 250 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที และตรวจสอบปริมาณของเชื้อ *S. aureus* และ *E. coli* พบว่ามีปริมาณเชื้อเริ่มต้นที่เกาะบนผ้าที่  $3.60 \times 10^3$  และ  $3.33 \times 10^3$  CFU/ml ตามลำดับ และหลังจากการบ่มเชื้อพบว่าปริมาณเชื้อ *S. aureus* และ *E. coli* มีการเจริญเติบโตของเชื้อลดลงเหลือปริมาณเชื้ออยู่ที่  $8.03 \times 10^2$  CFU/ml และไม่พบปริมาณของเชื้อเหลืออยู่ตามลำดับ โดยเชื้อทั้งสองสายพันธุ์สามารถลดการมีชีวิตรอดของแบคทีเรียที่ติดอยู่กับตัวอย่างผ้าได้ อยู่ที่ 87 และ 100% ตามลำดับ (รูปที่ 4.24b) เมื่อเปรียบเทียบกับผ้าธรรมดา จากผลการทดลองสรุปได้ว่าการทดสอบฆ่าเชื้อแบคทีเรียในน้ำของผ้าเคลือบอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) นั้นมีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรียก่อโรคในมนุษย์ทั้งสองสายพันธุ์ได้



**รูปที่ 4.24** ประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อแบคทีเรียในน้ำของผ้าต้านเชื้อ (a) ผ้าในสารละลายแขวนลอยเชื้อเริ่มต้น (b) ผ้าที่แยกจากสารละลายแขวนลอยเชื้อเริ่มต้น โดย 1 คือ ผ้าเปล่าที่ไม่ต้านเชื้อ และ 2 คือ ผ้าเคลือบสารต้านเชื้อที่ไม่มีนั้บโคโลนี

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาและพัฒนาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี ให้มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร กระจายตัวในน้ำ สามารถนำไปเคลือบผิวภาชนะได้โดยตรง มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงและมีขนาดใกล้เคียงกัน เพื่อปรับปรุงและพัฒนาไปใช้ในการเตรียมสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ ซึ่งอนุภาคพอลิเมอร์มีคุณสมบัติในการต้านเชื้อจุลินทรีย์และสามารถเคลือบติดบนภาชนะต่าง ๆ ได้ หลากหลายชนิด ทั้งผ้า พลาสติก และไม้ นอกจากนี้การเคลือบมีความคงทนสูง เพราะอนุภาคเคลือบกับภาชนะด้วยพันธะโควาเลนต์ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี

ขั้นตอนแรกได้ทำการเตรียมสารโพลียายสายโซ่มหภาคโดยการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี จะแบ่งออกเป็นสองขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกทำการปรับเปลี่ยนมอนอเมอร์ควอเตอร์นารี แอมโมเนียม ให้มีหมู่อัลคิล 12 หน่วย ( $QAC_{12}$ ) ก่อนนำไปเตรียมสารโพลียายสายโซ่ ซึ่งจะใช้ 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิล เมทาคริเลตทำปฏิกิริยากับ 1-โบรโมโตนเดเคน จะได้มอนอเมอร์  $QAC_{12}$  จากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์มอนอเมอร์  $QAC_{12}$  ด้วยเทคนิคทั้ง FTIR และ  $^1H-NMR$  สามารถยืนยันได้ว่าประสบความสำเร็จในการเตรียมมอนอเมอร์  $QAC_{12}$  ซึ่งจะถูกนำมาใช้เป็นมอนอเมอร์ตั้งต้นสำหรับเตรียมสารโพลียายสายโซ่มหภาคในขั้นตอนที่สอง โดยทำการเตรียมผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีพี ซึ่งได้ทำการเตรียมสารโพลียายสายโซ่มหภาค 2 ชนิด คือ P(MTMA-BP)-I และ P( $QAC_{12}$ -BP)-I ที่อัตราส่วนต่าง ๆ เพื่อใช้เป็นตัวเปรียบเทียบในขั้นตอนการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ โดยสารโพลียายสายโซ่มหภาคทั้งสองชนิดที่ได้มีลักษณะเป็นสีเหลืองใส มี %Conversion เท่ากับ 87 และ 81% ตามลำดับ และสามารถยืนยันการเตรียมสารโพลียายสายโซ่มหภาคทั้งสองด้วยการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR และ  $^1H-NMR$  และพบว่ามีจำนวนหน่วยซ้ำของสายโซ่ P(MTMA-BP)-I และ P( $QAC_{12}$ -BP)-I ที่ 12 หน่วย และ 14 หน่วย ตามลำดับ ซึ่งคำนวณเป็นมวลโมเลกุล มีค่าเท่ากับ 4,021 และ 4,700 กรัม/โมล ตามลำดับ ในส่วนที่สามได้ทำการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์อิมัลชัน ITP โดยใช้สารโพลียายสายโซ่มหภาคทั้งสอง ทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว ในขณะที่ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ รวมทั้งใช้กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบดั้งเดิมเป็นตัวเปรียบเทียบ จากการทดลองพบว่าอิมัลชันที่ได้มีลักษณะสีขาวคล้ายน้ำมันทุกสถานะ แสดงให้เห็นว่าทั้ง P( $QAC_{12}$ -BP)<sub>12</sub>-I และ P(MTMA-BP)<sub>14</sub>-I มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์ไม่แตกต่างกัน แต่เนื่องจากต้องการสมบัติการเคลือบติดบนวัสดุรองรับผ่านการกระตุ้นด้วยแสงยูวีผ่านหมู่ BP และต้องการสมบัติการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของ  $QAC_{12}$  ดังนั้นจึงได้เลือกใช้

P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ นอกจากนี้การใช้โคพอลิเมอร์ของ P(S-BA) ซึ่งมีค่า Tg ต่ำกว่าอุณหภูมิห้องจะช่วยทำให้อนุภาคเกิดฟิล์มเคลือบติดบนผ้าหรือวัสดุรองรับอื่น ๆ ได้ง่าย ก่อนที่จะเกิดพันธะโควาเลนต์ผ่านหมู่ BP โดยอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) ที่เตรียมได้ มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูงและ มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบ (ขนาดอนุภาค 101 นาโนเมตร; PDI เท่ากับ 0.090) มีประจุบวกที่มีค่ามากกว่า +70 มิลลิโวลต์ (จาก QAC<sub>12</sub>) ในขั้นตอนการเคลือบผ้าของสเปรย์อิมัลชันของอนุภาค P(S-BA) ที่มีส่วนของ P(QAC<sub>12</sub>-BP) สามารถทำได้ง่าย ๆ ด้วยการพ่นลงบนผ้า ซึ่งพบว่าอนุภาคพอลิเมอร์สามารถเคลือบติดบนผ้าได้ดีเพียงแค้ใช้แสงยูวี ฉายที่เวลา 15 นาที ใช้กำลังวัตต์ 200 วัตต์ ซึ่งมีความทนทานในการซักสูง โดยยังคงมีอนุภาคเหลืออยู่มากกว่า 80% หลังจากซัก 10 รอบ ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงกว่าผ้าที่ใช้สารตัวเชื่อม นอกจากนี้ผ้าที่เคลือบยังมีประสิทธิภาพสูงในการต้านเชื้อ *S.aureus* แกรมบวกและ *E.coli* แกรมลบ อนุภาคที่เตรียมไว้สามารถนำไปใช้กับพื้นผิวต่าง ๆ ได้ด้วยการพ่นแบบธรรมดาและแสงยูวี

จากผลทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าในงานวิจัยนี้ได้ประสบความสำเร็จในการเตรียมอนุภาคนาพอลิเมอร์ต้านเชื้อจุลินทรีย์โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี และสามารถใช้เป็นผลิตภัณฑ์สเปรย์นาโนที่สามารถต้านเชื้อจุลินทรีย์ได้ทั้งแบคทีเรียและเชื้อรา โดยสเปรย์ผลิตจากอิมัลชันที่มีอนุภาคพอลิเมอร์กระจายตัวอยู่ในน้ำ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากมีน้ำเป็นองค์ประกอบหลักและสามารถเก็บไว้ใช้ได้เป็นระยะเวลาาน โดยไม่เสื่อมสภาพและรวมทั้งสามารถเจือจางได้ง่าย เพียงแค่เติมน้ำและเมื่อบรรจุในขวดสเปรย์ สามารถพ่นเคลือบลงบนผิววัสดุหรือภาชนะได้โดยตรง อนุภาคพอลิเมอร์จะเคลือบติดบนภาชนะได้ดี เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงแดดหรือแสงอัลตราไวโอเลตเกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่างอนุภาคและผิวของภาชนะ โดยสามารถเคลือบกับภาชนะได้หลากหลายชนิด ทั้งผ้า แก้ว และพลาสติก

## บรรณานุกรม

- [1] E. M. Hetrick and M. H. Schoenfisch, "Reducing implant-related infections: active release strategies," *Chemical Society Reviews*, vol. 35, no. 9, pp. 780-789, 2006,
- [2] E.-R. Kenawy, S. D. Worley, and R. Broughton, "The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 5, pp. 1359-1384, 2007.
- [3] A. Rai, A. Prabhune, and C. C. Perry, "Antibiotic mediated synthesis of gold nanoparticles with potent antimicrobial activity and their application in antimicrobial coatings," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 32, pp. 6789-6798, 2010.
- [4] K. Kristinsson, B. Jansen, U. Treitz, F. Schumacher-Perdreau, G. Peters, and G. Pulverer, "Antimicrobial activity of polymers coated with iodine-complexed polyvinylpyrrolidone," *Journal of biomaterials applications*, vol. 5, no. 3, pp. 173-184, 1991.
- [5] M. Raffi *et al.*, "Investigations into the antibacterial behavior of copper nanoparticles against Escherichia coli," *Annals of microbiology*, vol. 60, no. 1, pp. 75-80, 2010.
- [6] J. S. Kim *et al.*, "Antimicrobial effects of silver nanoparticles," *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 3, no. 1, pp. 95-101, 2007.
- [7] S. Farah, "Antimicrobial Quaternary Ammonium Polymers for Biomedical Applications," *Antimicrobial Materials for Biomedical Applications*, vol. 5, p. 277, 2019.
- [8] H. Han *et al.*, "Immobilization of Amphiphilic Polycations by Catechol Functionality for Antimicrobial Coatings," *Langmuir*, vol. 27, no. 7, pp. 4010-4019, 2011.
- [9] S. B. Lee, R. R. Koepsel, S. W. Morley, K. Matyjaszewski, Y. Sun, and A. J. Russell, "Permanent, Nonleaching Antibacterial Surfaces. 1. Synthesis by Atom Transfer Radical Polymerization," *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 3, pp. 877-882, 2004.
- [10] H. Murata, R. R. Koepsel, K. Matyjaszewski, and A. J. Russell, "Permanent, non-leaching antibacterial surfaces— 2: How high density cationic surfaces kill bacterial cells," *Biomaterials*, vol. 28, no. 32, pp. 4870-4879, 2007.
- [11] J. C. Tiller, C.-J. Liao, K. Lewis, and A. M. Klibanov, "Designing surfaces that kill bacteria on contact," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 98, no. 11, pp. 5981-5985, 2001.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [12] M. C. McBride, R. Karl Malcolm, A. David Woolfson, and S. P. Gorman, "Persistence of antimicrobial activity through sustained release of triclosan from pegylated silicone elastomers," *Biomaterials*, vol. 30, no. 35, pp. 6739-6747, 2009.
- [13] F. Hui and C. Debiemme-Chouvy, "Antimicrobial N-Halamine Polymers and Coatings: A Review of Their Synthesis, Characterization, and Applications," *Biomacromolecules*, vol. 14, no. 3, pp. 585-601, 2013.
- [14] D. Roe, B. Karandikar, N. Bonn-Savage, B. Gibbins, and J.-B. Roullet, "Antimicrobial surface functionalization of plastic catheters by silver nanoparticles," *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, vol. 61, no. 4, pp. 869-876, 2008.
- [15] V. P. Dhende, S. Samanta, D. M. Jones, I. R. Hardin, and J. Locklin, "One-Step Photochemical Synthesis of Permanent, Nonleaching, Ultrathin Antimicrobial Coatings for Textiles and Plastics," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 8, pp. 2830-2837, 2011.
- [16] J. Huang *et al.*, "Nonleaching Antibacterial Glass Surfaces via "Grafting Onto": The Effect of the Number of Quaternary Ammonium Groups on Biocidal Activity," *Langmuir*, vol. 24, no. 13, pp. 6785-6795, 2008.
- [17] J. Yatvin, J. Gao, and J. Locklin, "Durable defense: robust and varied attachment of non-leaching poly"-onium" bactericidal coatings to reactive and inert surfaces," *Chemical Communications*, vol. 50, no. 67, pp. 9433-9442, 2014.
- [18] J. Gao, N. E. Huddleston, E. M. White, J. Pant, H. Handa, and J. Locklin, "Surface Grafted Antimicrobial Polymer Networks with High Abrasion Resistance," *ACS Biomaterials Science & Engineering*, vol. 2, no. 7, pp. 1169-1179, 2016
- [19] C. Yu, S. Dong, J. Zhao, X. Han, J. Wang, and J. Sun, "Preparation and characterization of sphere-shaped BiVO<sub>4</sub>/reduced graphene oxide photocatalyst for an augmented natural sunlight photocatalytic activity," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 677, pp. 219-227, 2016.
- [20] L. Xia, J. Bai, J. Li, Q. Zeng, X. Li, and B. Zhou, "A highly efficient BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/W heterojunction photoanode for visible- light responsive dual photoelectrode photocatalytic fuel cell," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 183, pp. 224-230, 2016.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [21] S. Okunaka, H. Tokudome, Y. Hitomi, and R. Abe, "Preparation of fine particles of sheelite-monoclinic phase BiVO<sub>4</sub> via an aqueous chelating method for efficient photocatalytic oxygen evolution under visible-light irradiation," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 10, pp. 3926-3932, 2016.
- [22] S. Okunaka, H. Tokudome, Y. Hitomi, and R. Abe, "Facile preparation of stable aqueous titania sols for fabrication of highly active TiO<sub>2</sub> photocatalyst films," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 4, pp. 1688-1695, 2015.
- [23] R. Kügler, O. Bouloussa, and F. Rondelez, "Evidence of a charge-density threshold for optimum efficiency of biocidal cationic surfaces," *Microbiology*, vol. 151, no. 5, pp. 1341-1348, 2005.
- [24] O. Rzhepishevskaya, S. Hakobyan, R. Ruhal, J. Gautrot, D. Barbero, and M. Ramstedt, "The surface charge of anti-bacterial coatings alters motility and biofilm architecture," *Biomaterials Science*, vol. 1, no. 6, pp. 589-602, 2013.
- [25] J. C. Tiller, "Antimicrobial Surfaces," in *Bioactive Surfaces*, H. G. Börner and J.-F. Lutz Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 193-217.
- [26] T. Ravikumar, H. Murata, R. R. Koepsel, and A. J. Russell, "Surface-Active Antifungal Polyquaternary Amine," *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 10, pp. 2762-2769, 2006.
- [27] K. Belkhir, M. Lacroix, M. Jamshidian, S. Salmieri, C. Jegat, and M. Taha, "Evaluation of antibacterial activity of branched quaternary ammonium grafted green polymers," *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 12, pp. 28-41, 2017.
- [28] D. R. Battice and M. G. Hales, "A New Technology for Producing Stabilized Foams Having Antimicrobial Activity," *Journal of Cellular Plastics*, vol. 21, no. 5, pp. 332-337, 1985.
- [29] B. B. Hsu and A. M. Klibanov, "Light-Activated Covalent Coating of Cotton with Bactericidal Hydrophobic Polycations," *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 1, pp. 6-9, 2011.
- [30] R. Toomey, D. Freidank, and J. Rühle, "Swelling Behavior of Thin, Surface-Attached Polymer Networks," *Macromolecules*, vol. 37, no. 3, pp. 882-887, 2004.
- [31] K. Matyjaszewski, *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*. Washington, DC.: American Chemical Society, 2003.



## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [32] K. Matyjaszewsk and T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*. New York: Wiley-Interscience, 2002.
- [33] N. N. Daoud and U. o. Manchester, *Antimicrobial Activity and Physicochemical Properties of Some Alkyldimethylbenzylammonium Chlorides*. University of Manchester, 1982.
- [34] B. M. P. Pereira and I. Tagkopoulos, "Benzalkonium chlorides: Uses, regulatory status, and microbial resistance," *Applied and environmental microbiology*, vol. 85, no. 13, pp. 7-19, 2019.
- [35] L. Ferreira and A. Zumbuehl, "Non-leaching surfaces capable of killing microorganisms on contact," *Journal of Materials Chemistry*, 10.1039/B905668H vol. 19, no. 42, pp. 7796-7806, 2009.
- [36] I. Yudovin-Farber, N. Beyth, A. Nyska, E. I. Weiss, J. Golenser, and A. J. Domb, "Surface Characterization and Biocompatibility of Restorative Resin Containing Nanoparticles," *Biomacromolecules*, vol. 9, no. 11, pp. 3044-3050, 2008.
- [37] S. A. Koplin, S. Lin, and T. Domanski, "Evaluation of the antimicrobial activity of cationic polyethylenimines on dry surfaces," *Biotechnology Progress*, vol. 24, no. 5, pp. 1160-1165, 2008.
- [38] J. Haldar, D. An, L. Álvarez de Cienfuegos, J. Chen, and A. M. Klibanov, "Polymeric coatings that inactivate both influenza virus and pathogenic bacteria," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, no. 47, pp. 17667-17671, 2006.
- [39] D. Botequim *et al.*, "Nanoparticles and Surfaces Presenting Antifungal, Antibacterial and Antiviral Properties," *Langmuir*, vol. 28, no. 20, pp. 7646-7656, 2012.
- [40] N. M. Milović, J. Wang, K. Lewis, and A. M. Klibanov, "Immobilized N-alkylated polyethylenimine avidly kills bacteria by rupturing cell membranes with no resistance developed," *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 90, no. 6, pp. 715-722, 2005.
- [41] J. Gao, E. M. White, Q. Liu, and J. Locklin, "Evidence for the Phospholipid Sponge Effect as the Biocidal Mechanism in Surface-Bound Polyquaternary Ammonium Coatings with Variable Cross-Linking Density," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 8, pp. 7745-7751, 2017.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [42] S. Promdsorn, S. Moommungmee, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Preparation and characterization of natural rubber/poly [styrene-co-2-(methacryloyloxy) ethyl trimethylammonium chloride] nanocomposites by heterocoagulation," *Energy Procedia*, Article vol. 34, pp. 647-655, 2013.
- [43] K. Matyjaszewski, *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP and RAFT*. Washiton,DC: American Chemical Society, 2000.
- [44] J. S. Wang and K. Matyjaszewski, "Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes," *J Am Chem Soc.*, vol. 117, pp. 5614-5615, 1995.
- [45] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, and J. S. Wang, "Controlled radical polymerizations: the use of alkyl iodides in degenerative transfer," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 2093-2095, 1995.
- [46] M. K. George, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, and G. K. Hamer, "Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process," *Macromolecules*, vol. 26, pp. 2987-2988, 1993.
- [47] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, "Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/ dichlorotris ( triphenyl phosphine) ruthenium (II)/ methylaluminium bis ( 2,6- di- tertbutylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 1721-1723, 1995.
- [48] J. S. Wang and K. Matyjaszewski, "Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes," *J Am Chem Soc.*, vol. 117, pp. 5614-5615, 1995.
- [49] J. Chiefari *et al.*, "Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process," *Macromolecules*, vol. 31, pp. 5559-5562, 1998.
- [50] S. Yamago, K. Iida, and J. Yoshida, "Tailored synthesis of structurally defined polymers by organotellurium-mediated living radical polymerization (TERP): synthesis of poly (meth) acrylate derivatives and their di- and triblock copolymers," *J Am Chem Soc.*, vol. 124, pp. 13666-13667, 2002.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

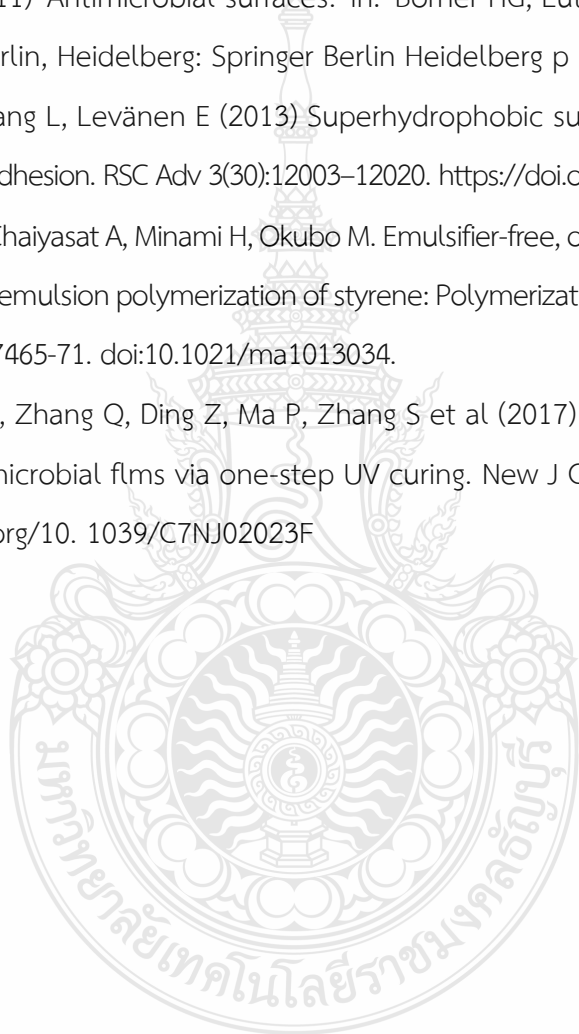
- [51] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, and J.-S. Wang, "Controlled Radical Polymerizations: The Use of Alkyl Iodides in Degenerative Transfer," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 2093-2095, 1995.
- [52] S. Sue-eng, T. Boonchuwong, P. Chaiyasat, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Preparation of stable poly(methacrylic acid)-b-polystyrene emulsion by emulsifier-free emulsion iodine transfer polymerization (emulsion ITP) with self-assembly nucleation," *Polymer (United Kingdom)*, Article vol. 110, pp. 124-130, 2017.
- [53] C. J. Ferguson *et al.*, "Effective *ab Initio* emulsion polymerization under RAFT control," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 9243-9245, 2002.
- [54] McDonnell G, Russell AD. Antiseptics and disinfectants: activity, action and resistance *Clin Microbiol Rev* 1999, 12(1):147-179.
- [55] Chose wood LC, Wilson DE, editors. Biosafety in microbiological and biomedical laboratories. 5th ed. U.S. department of health and human services; 2009
- [56] Prince, H. N., Prince D. L., and Prince R. N. Principles of viral control and transmission. 1991, 411- 444 pp. In: S. S. Block (ed.), Disinfection, sterilization, and preservation, 4th ed. Lea & Febiger, Philadelphia, Pa., USA.
- [57] W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, pp. 93–146, Jan 2007.
- [58] A. Chaiyasat, "Role of Emulsifier in Emulsion Polymerization," *Burapha Sci. J.* vol.18, no.1, pp. 240-248 ,2013
- [59] A. Chaiyasat "Controlled/living Radical Polymerization in Emulsion Polymerization," *Journal of Science and Technology, Ubon Ratchathani University* vol.14, no. 4 pp. 61-73, Dec 2012.
- [60] อมร ไชยสัตย์.(2560). การสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระบบกระจาย เอกสารคำสอน (รายวิชา 09212606) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี.
- [61] J. Yatvin, et, al, Durable defense; robust and varied attachment of non-leaching poly"-onium' bactericidal coatings to reactive and inert surfaces, *Chemical Communications*, vol, 50, pp, 9433-9442, 2014

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [62] ภญ.วรรณพร ศรีสุคนธ์รัตน์ (เรียบเรียง) ; คู่มือสารต้านเชื้อจุลินทรีย์ที่ใช้ในบ้านเรือนหรือสาธารณสุข, สำนักควบคุมเครื่องสำอางและวัตถุอันตราย สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา กระทรวงสาธารณสุข 2558.
- [63] Beatriz Merchel Piovesan Pereira,a,b Ilias Tagkopoulosb,c ,Benzalkonium chlorides: uses, regulatory status, and microbial resistance, Applied and environmental microbiology, July 2019 Volume 85 Issue 13.
- [64] Pradthana, P. (2008, March). (Adsorption Process). retrieved from <https://pradthana.wordpress.com>
- [65] Kamlangmak N, Eiamprasert U, Chaiyasat P, Chaiyasat A (2021) Multifunctional polymer particles containing quaternary ammonium for antimicrobial particulate surfactants and defoaming. ACS Appl Polym Mater 3(7):3549–3559. <https://doi.org/10.1021/acscpm.1c00444>.
- [66] Tiller JC, Liao C-J, Lewis K, Klibanov AM (2001) Designing surfaces that kill bacteria on contact. Proc Natl Acad Sci 98(11):5981. <https://doi.org/10.1073/pnas.111143098>
- [67] American Association of Textile Chemists and Colorists,"TM135-TM135 Dimensional Changes of Fabrics after Home Laundering,"2015.
- [68] Arunkumar S. and Muthuselvam M., 2009. Analysis of Phytochemical Constituents and Antimicrobial Activities of Aloe vera L. Against Clinical Pathogens. World Journal of Agricultural Sciences 5 (5): 572-576.
- [69] มณฑล วิสุทธิ. (2560). ฤทธิ์ต้านแบคทีเรียกลุ่ม Staphylococci ของสารสกัดจากพืชท้องถิ่นบางชนิดในจังหวัดนครราชสีมา. วารสารวิทยาศาสตร์ มข., ปีที่ 45 เล่มที่ 4
- [70] Gottenbos B, van der Mei HC, Klatter F, Nieuwenhuis P, Busscher HJ (2002) In vitro and in vivo antimicrobial activity of covalently coupled quaternary ammonium silane coatings on silicone rubber. Biomaterials 23(6):1417–1423. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00263-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00263-0)

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [71] Zain G, Bučková M, Mosnáčková K, Doháňošová J, Opálková Šišková A, Mičušík M et al (2021) Antibacterial cotton fabric prepared by surface-initiated photochemically induced atom transfer radical polymerization of 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate
- [72] Tiller JC (2011) Antimicrobial surfaces. In: Börner HG, Lutz J-F, editors. Bioactive Surfaces. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg p 193–217
- [73] Zhang X, Wang L, Levänen E (2013) Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion. RSC Adv 3(30):12003–12020. <https://doi.org/10.1039/C3RA40497H>
- [74] Kitayama Y, Chaiyasat A, Minami H, Okubo M. Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization of styrene: Polymerization loci. Macromolecules. 2010;43(18):7465-71. doi:10.1021/ma1013034.
- [75] Chen R, Li T, Zhang Q, Ding Z, Ma P, Zhang S et al (2017) Design of polyurethane acrylic antimicrobial films via one-step UV curing. New J Chem 41(18):9762–9768. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02023F>

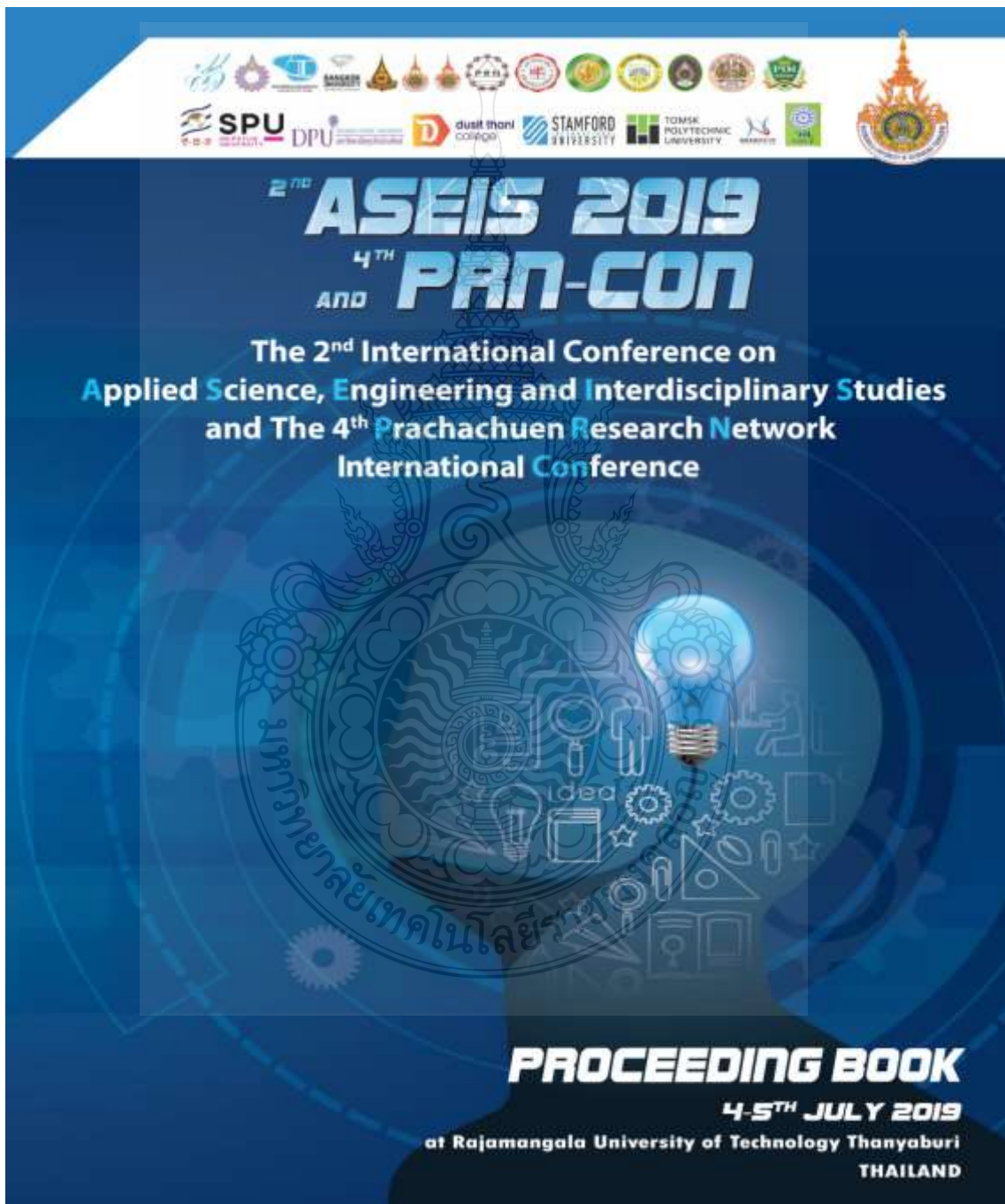


ภาคผนวก





นำเสนอผลงานในรูปแบบโปสเตอร์ในงาน The 2<sup>nd</sup> International Conference on Applied Science, Engineering and Interdisciplinary Studies 2019 (2<sup>nd</sup> ASEIS 2019) and The 4<sup>th</sup> Prachachuen Research Network National and International Conference (4<sup>th</sup> PRNCON) ในวันที่ 4-5 กรกฎาคม 2562 ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี





## Innovative using quaternary ammonium nanoparticles

Latdamanee Phutthatham<sup>1</sup>, Preeyaporn Chaiyasat<sup>1,2</sup>, Piyalak Ngermchuklin<sup>3</sup>  
and Amorn Chaiyasat<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani, Thailand 12110

<sup>2</sup>Advanced Materials Design Development (AMDD) Research, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani, Thailand 12110

<sup>3</sup>Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR), PathumThani, Thailand 12120

Phone 02-549-3536, Fax 02-549-3526, \*E-Mail: a\_chaiyasat@mail.rmUTT.ac.th

### Abstract

Antimicrobial spray for material coating was developed using polymer nanoparticles coating quaternary ammonium (QA) and benzophenone (BP) on their surfaces. The obtained nanoparticles can be coated onto the substrate with covalent bond via BP group where antimicrobial was performed by QA group. The polymer nanoparticles were prepared by emulsion Iodine Transfer Polymerization (emulsion ITP). The macrochain transfer agent of copolymer of QA and BP as P(QA-BP)-I was firstly prepared by solution Iodine Transfer Polymerization (solution ITP). Thereafter, polymer nanoparticles of styrene-butylmethacrylate was synthesized by emulsion ITP using P(QA-BP)-I as a macrochain transfer agent. The obtained polymer nanoparticles were characterized by various techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning electron microscopy (SEM), Laser diffraction analysis (DLS) and Zeta potential. It was found that the uniformed spherical and smooth surface polymer nanoparticle was obtained with a size of 200-300 nm where a positive charge of 70 mv was observed. In addition, the QA group on the nanoparticle surface represented antimicrobial activity against both types of microorganisms as *Staphylococcus aureus* and *Escherichai coli*.

**Keyword:** antimicrobial spray; nanopolymer particle; emulsion ITP



# Innovative using quaternary ammonium nanoparticles

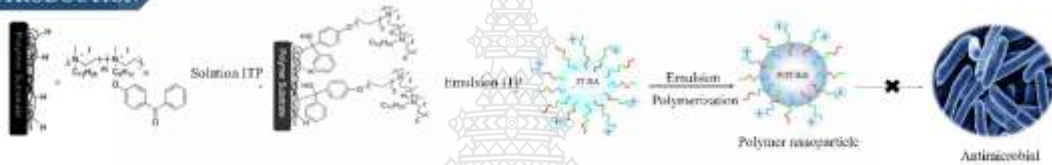


Laddamsee Phanthathan<sup>1</sup>, Piyatik Ngrachukin<sup>2</sup>, Preeyaporn Chaiyasat<sup>1,3</sup> and Anon Chaiyasat<sup>1,3\*</sup>  
<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani, Thailand 12110  
<sup>2</sup>Advanced Materials Design Development (AMDD) Research, Institute of Research and Development,  
 Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani, Thailand 12110  
<sup>3</sup>Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR), Pathum Thani, Thailand 12120  
 \*E-Mail: a\_chaiyasat@gmail.com (Phone : 66 2549 3536, Fax : 66 2549 3526)

## ABSTRACT

Antimicrobial spray for material coating was developed using polymer nanoparticles coating quaternary ammonium (QA) and benzophenone (BP) on their surfaces. The obtained nanoparticles can be coated onto the substrate with covalent bond via BP group where antimicrobial was performed by QA group. The polymer nanoparticles were prepared by emulsion Iodine Transfer Polymerization (emulsion ITP). The macro chain transfer agent of copolymer of QA and BP as P(QA-BP)-I was firstly prepared by solution Iodine Transfer Polymerization (solution ITP). Thereafter, polymer nanoparticles of styrene-butyl methacrylate was synthesized by emulsion ITP using P(QA-BP)-I as a macro chain transfer agent. The obtained polymer nanoparticles were characterized by various techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning electron microscopy (SEM), Laser diffraction analysis (DLS) and Zeta potential. It was found that the uniformed spherical and smooth surface polymer nanoparticle was obtained with a size of 200-300 nm where a positive charge of 70 mV was observed. In addition, the QA group on the nanoparticle represented antimicrobial activity against both types of microorganisms as *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*.

## INTRODUCTION



## EXPERIMENT

### Preparation of polymer compound Quaternary ammonium-iodine (QA-BP-I)

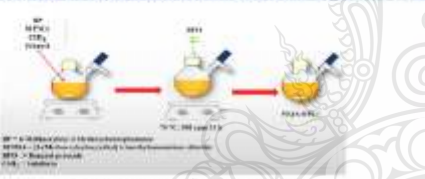


Fig. 1 Schematic diagram for preparation of P(QA-BP)-I by solution ITP.

### Preparation of antimicrobial nanoparticles by solution ITP

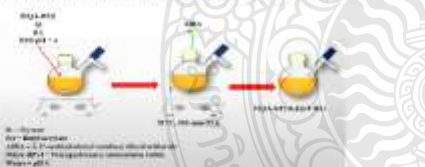


Fig. 2 Schematic diagram for preparation of P(QA-BP-I)-b-PMMA-b-PSt-b-BS by solution ITP.

## RESULTS

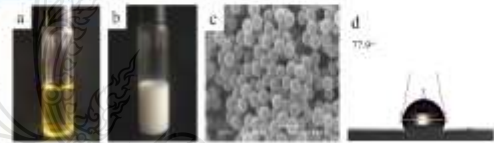


Fig. 3. Photographs of polymer nanoparticles: (a) P(QA-BP)-I by solution ITP, (b) P(QA-BP-I)-b-PMMA-b-PSt-b-BS by solution ITP, (c) SEM image of P(QA-BP-I)-b-PMMA-b-PSt-b-BS and contact angle of P(QA-BP-I)-b-PMMA-b-PSt-b-BS.



Fig. 4. FTIR spectra of P(QA-BP-I)-b-PMMA-b-PSt-b-BS.

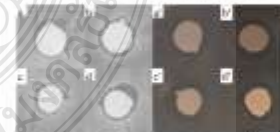


Fig. 5. Antimicrobial test of polymer nanoparticles prepared by emulsion ITP against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*.

## CONCLUSIONS

Polymer nanoparticles of P(QA-BP-I)-b-PMMA-b-PSt-b-BS was synthesized success by emulsion ITP using P(QA-BP)-I as a macro chain transfer agent. Our nanoparticles represented high performance for antimicrobial.

## ACKNOWLEDGEMENT

This research was funded by:  
 Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology,  
 Advanced Materials Design Development (AMDD) Research Institute of Research and Development,  
 Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR)

## REFERENCES

- [1] V.P. Shrivastava, S. Saravalli, D.M. Jones, U.R. Harlin, J. Lucifora, One-Step Photochemical Synthesis of Polyaniline, Nanobeads, Ultrathin Antimicrobial Coatings for Textiles and Plastics, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 2830-2837.
- [2] B. Goulet, J.J. Peticola, J. Kober, J. Kober, J. Kober, Self-Assembled Polyaniline Nanobeads, *Macromolecules*, 37 (2004) 842-847.
- [3] I. Simonsen, E. Andriani, H. Frenn, A. Zakaria, Antimicrobial Activities of Polymeric Synthesized Spherical Soap-Free Emulsion Polymerization Using a Catalytic Initiator and System Derivative Monomers, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 47 (2009) 492-1004.

นำเสนอผลงานในรูปแบบโปสเตอร์ในงาน The International Conference of Science and Technology (2019 TICST) ในวันที่ 22-24 พฤศจิกายน 2562 ณ National Pingtung University of Science and Technology





## Development of antimicrobial spray using quaternary ammonium-contained nanoparticles for material coating

Laddamsee Phattaratham<sup>1</sup>, Preeyaporn Chaiyasat<sup>1,2</sup>, Annon Chaiyasat<sup>1,2\*</sup> and Piyakol Ngernchakin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani, Thailand 12110

<sup>2</sup>Advanced Materials Design Development (AMDD) Research, Institute of Research and Development,

Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani, Thailand 12110

<sup>3</sup>Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR), Pathum Thani, Thailand 12120

\*E-Mail: a\_chaiyasat@gmail.com; a.ch (Phone : 66 2549 3536, Fax : 66 2549 3526)

### Abstract

Antimicrobial spray for material coating was developed using polymer nanoparticles coating quaternary ammonium (QA) group and benzophenone (BP) on their surfaces. The obtained nanoparticles can be coated onto the substrate with covalent bond via BP group where antimicrobial behavior was performed by QA group. The macro chain transfer agent of copolymer of [2-(Methacryloyloxy) ethyl] trimethylammonium chloride (MTMA) and BP as P(MTMA-BP)-I was firstly prepared by solution iodine transfer polymerization (solution ITP). It was then used as a macro chain transfer agent for the preparation of poly(methyl methacrylate-butyl methacrylate) [P(MMA-BA)] nanoparticles by emulsion ITP. The obtained polymer nanoparticles were uniform spherical with smooth surface having a size of 200-300 nm. The positive charge of 70 mV was observed due to the presence of QA group on their surfaces. In addition, the QA group on the nanoparticle surface represented antimicrobial activity against both types of microorganisms as *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*.

### Introduction

Microbial contamination on materials or containers considered an important issue to humans that have a direct effect on physical health and various diseases. Therefore it has developed continuous disposal and prevention methods for microbial contamination. One of the most effective methods is coating antimicrobial agents on the material or container. In general, there are two types of adhesion mechanisms: 1) physical adsorption coating and 2) chemical bonding. The latter case is more powerful very popular because the coating materials can maintain onto the substrate for longer time. One of the famous antimicrobial agents is the molecule containing quaternary ammonium (QA) group. For practical use, such molecules frequently dissolve in organic solvents which is not environmentally friendly. To overcome this drawback, this research focuses on the development of antimicrobial agents in the form of polymer nanoparticles where their surfaces contained the QA group. The polymer nanoparticles were synthesized by emulsion iodine transfer polymerization via polymerization induce self-assembly for particle formation. These nanoparticles not only provide the antimicrobial property but also provide the larger surface area. In addition, the obtained product is in the emulsion form where the nanoparticles dispersed in the aqueous medium. Therefore, the obtained emulsion would more useful when directly use as a spray based on environmentally friendly products.

### Experimental

#### 1.1 Preparation of macro chain transfer agent as P(QA-BP)-I by solution ITP



Fig. 1 Schematic diagram for preparation of P(QA-BP)-I by solution ITP

#### 1.2 Preparation of antimicrobial nanoparticles by emulsion polymerization ITP

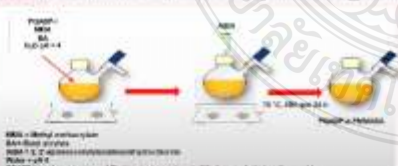


Fig. 2 Schematic diagram for preparation of P(MMA-BA)-b-P(QA-BP)-I by solution ITP

### Conclusions

- Successfully prepared antimicrobial P(MMA-BA)-b-P(QA-BP) nanoparticles by solution ITP to be presented the QA-BP chains onto their surfaces.
- Environmentally friendly antimicrobial spray based on aqueous solution containing P(MMA-BA)-b-P(QA-BP) nanoparticles.
- The obtained P(MMA-BA)-b-P(QA-BP) nanoparticles spray presented antimicrobial properties for both *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*.



### Result

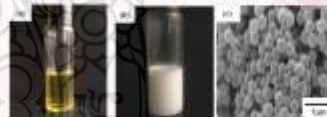


Fig. 3 (a) Photo polymer nanoparticles P(QA-BP)-I solution (a), P(QA-BP)-b-P(MMA-BA) emulsion (b) and SEM (c) photo prepared by solution (a) and emulsion (b) and (c) ITP.

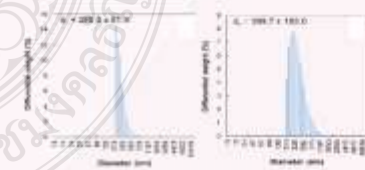


Fig. 4 Particle size distribution (Measured by DLS) of P(QA-BP)-b-MMA-BA.

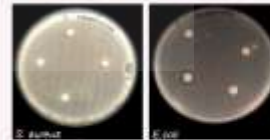


Fig. 5 Photographs of the antimicrobial test of polymer nanoparticle prepared by emulsion ITP

### References

- 1) V.P. Dravich, S. Senjaya, D.M. Juan, B. Huda, J. Luukkainen, Oxidative Photocatalytic Synthesis of Peroxides, *Workshop, Thesis and Conference on Textile and Fashion, ACS Applied Materials & Interfaces*, 1 (2011) 2109-2117.
- 2) R. Kanchana, J. Inthorn, J. Inthorn, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 51 (2013) 607-620.
- 3) L. Tassanovich, E. Canessa, B. Ferrer, G. Rollins, *Surface Characterization of Protein Transmembrane Channels*, *Lithuania: Polymers Science Series: Organic, Inorganic and Physical Chemistry*, 15 (2013) 143-144.
- 4) K. Areeyong, P. Phattaratham, T. Phattaratham, M. Thabka, S. Chaiyasat, Preparation of novel poly(methacrylate) and poly(methacrylate) by solution ITP and emulsion ITP, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 52 (2014) 111-118.

นำเสนอผลงานในรูปแบบการประกวดแสดงนิทรรศการในงานวันนักประดิษฐ์ ประจำปี 2564 – 2565 ณ วันที่ 2 - 6 กุมภาพันธ์ 2565 และได้รับรางวัลเหรียญเงิน Thailand New Gen Inventor Award : I-New Gen Award 2021

วช. NRCT

50

กระทรวงอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม  
Ministry of Higher Education, Science, Research and Innovation

สุขภาพ และการแพทย์

พลังงาน วัสดุ และเคมีชีวภาพ

การเกษตร

อาหาร

การท่องเที่ยว

การประกวดสิ่งประดิษฐ์และนวัตกรรม  
Thailand New Gen Inventors Award

**I-NEW GEN  
AWARD 2021**

ประกาศกำหนดการจัดงาน

**ระหว่างวันที่ 2 – 6 กุมภาพันธ์ 2565**

ศูนย์นิทรรศการและการประชุมไบเทค บางนา กรุงเทพฯ

f Thailand New Gen Inventors Award

ส่วนจัดงานมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี (ทปจ.) โทรศัพท์ 0 2579 1370 - 9 ต่อ 508  
E-mail: YoungInventor.rekm@nrct.go.th

SCAN ME

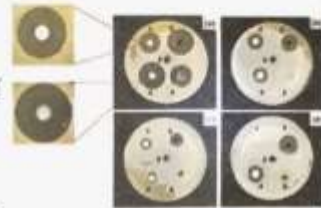
### นวัตกรรมสเปรย์นาโนต้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ Innovative Antimicrobial Nanospray for Material Coating

**ผู้ประดิษฐ์  
อาจารย์ที่ปรึกษา**

น.ส.ลัดดาเมธี พุทธาท้า  
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อมร ไชยสัตย์ ,  
ดร.ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น ,

**หน่วยงานต้นสังกัด  
สถานที่ติดต่อ**

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยะภรณ์ ไชยสัตย์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี  
เลขที่ 39 หมู่ 1 ตำบลคลองหก  
อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี 12110  
โทรศัพท์ - มือถือ 09 8826 3085  
E-mail : a\_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th



#### รายละเอียดผลงาน

เป็นผลิตภัณฑ์สเปรย์นาโนที่สามารถต้านเชื้อจุลินทรีย์ได้ทั้งแบคทีเรียและเชื้อรา ผลิตภัณฑ์นี้มีอนุภาคนาโนพอลิเมอร์กระจายตัวอยู่ในน้ำเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากมีน้ำเป็นองค์ประกอบหลัก และสามารถเก็บไว้ใช้ได้เป็นระยะเวลานาน โดยไม่เสื่อมสภาพ และรวมทั้งสามารถเจือจางได้ง่าย เพียงแค่เติมน้ำ และเมื่อบรรจุในขวดสเปรย์ สามารถพ่นเคลือบลงบนผิววัสดุหรือภาชนะได้โดยตรง อนุภาคนาโนจะเคลือบติดบนภาชนะได้เมื่อโดนกระตุ้นด้วยแสงแดดหรือแสงอัลตราไวโอเลตเกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่างอนุภาค และผิวของภาชนะ โดยสามารถเคลือบกับภาชนะได้หลากหลายชนิด ทั้งผ้า แก้ว และพลาสติก การที่ผิวของอนุภาคนาโนมีหมู่ควอเตอร์นารี แอมโมเนียมอยู่ที่ผิว ทำให้ภาชนะที่เคลือบด้วยสเปรย์นาโน จึงมีประสิทธิภาพสูงในการต้านเชื้อจุลินทรีย์



# นวัตกรรมสเปรย์นาโนต้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ Innovative antimicrobial nanospray for material coating

กัตตามณี พงษ์ท้าว, อมร ไชยสัตย์<sup>1,2</sup>, ปิยาภรณ์ วัฒนคุณาธร<sup>2</sup> และ ปรีชาภรณ์ ไชยสัตย์<sup>1,3</sup>


<sup>1</sup> ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี, ปทุมธานี, ประเทศไทย 12110

<sup>2</sup> สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วท.บ.), ปทุมธานี, ประเทศไทย 12110

<sup>3</sup> การวิจัยพัฒนาการออกแบบวัสดุขั้นสูง, สถาบันวิจัยพัฒนา, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี, ปทุมธานี, ประเทศไทย 12110

\*E-Mail: a\_chaiyasat@mail.lru.mutt.ac.th (โทร +66 2549 3536, Fax +66 2549 3526)

### บทนำ



**ปัญหาสำคัญที่พบ ?**

สารต้านเชื้อจุลินทรีย์ที่ใช้ในปัจจุบัน มีทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์

- ปลอดภัยออกมา เมื่อใช้สักระยะหนึ่ง
- ผลิตภัณฑ์สังเคราะห์ในรูปไฮดรอกซีแอตเตต ซึมไม่เพียงแต่จะกำจัดจุลินทรีย์ แต่อาจทำลายภาชนะที่เคลือบได้ด้วย
- ส่วนมากจะละลายในน้ำทำให้ละลายอินทรีย์ ซึมไม่เพียงแต่จะสังเคราะห์
- มีพิษต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อใช้โดยรวมทั้งการเกิดผลิตภัณฑ์วัสดุไม่แข็งแรง ไม่คงทน หลุดออกจากผิววัสดุได้ง่าย

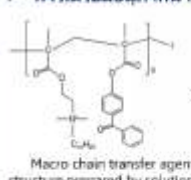
### ความเป็นนวัตกรรม

- อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ได้มี**ประสิทธิภาพในการต้านเชื้อสูง** สามารถต้านเชื้อได้ทั้งแบคทีเรีย เชื้อรา และเชื้อไวรัส โดยเป็นสารที่ใช้ซ้ำไม่หมดไป
- ฟิล์มชั้นของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่ได้เป็น**มิตรกับสิ่งแวดล้อม** เนื่องจากมีน้ำเป็นองค์ประกอบหลักและ**สามารถเก็บไว้ใช้ได้นาน** โดยไม่เสื่อมสภาพ และรวมทั้งสามารถใช้งานได้ง่ายด้วยการเติมน้ำบรรจุในขวดสเปรย์ที่เคลือบลงบนผิววัสดุหรือภาชนะได้โดยตรง
- อนุภาคนาโนพอลิเมอร์เคลือบติดบนภาชนะได้**โดยตรง** เมื่อโดนแสงแดดหรือแสงอัลตราไวโอเล็ต โดยไม่ใช้สารตัวเชื่อม (Binder)

### ขอบเขตงานวิจัย

พหุการเตรียม P(QAC)<sub>2</sub>-BP) ให้อยู่ในรูปของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์กระจายตัวในน้ำ สามารถนำไปเคลือบผิวภาชนะได้โดยตรง และอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ของ QAC<sub>2</sub>-BP อยู่ด้านนอกของอนุภาค ซึ่งจะมีสมบัติต้านเชื้อจุลินทรีย์และเกิดพันธะโควาเลนต์กับภาชนะ (ไม้ พลาสติก และแก้ว) ที่ต้องการเคลือบได้อย่างมีประสิทธิภาพ

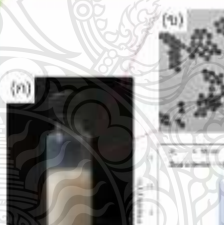
➢ การเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์



Macro chain transfer agent structure prepared by solution ITP

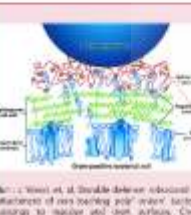
ภาพที่ 1 การเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ควาเลนต์ของน้ำอเมอไมล์อยู่ผิว โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ITP

### ลักษณะของผลิตภัณฑ์



- สเปรย์นาโนที่เตรียมได้ อยู่ในรูปของอิมัลชันที่เมื่ออนุภาคพอลิเมอร์ที่เสถียรในเมตริกกระจายตัวอยู่ในน้ำ
- **มีความเสถียรสูง ไม่เกาะและรวมตัวกัน** แม้ว่า จะทำการเจือจางด้วยน้ำ เนื่องจากมีประจุบวกฝังอยู่ที่ผิวของอนุภาคนาโน
- มี**ประสิทธิภาพสูง** ในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ **และการเคลือบมีความคงทนสูง** ซึ่งสามารถเคลือบติดบนภาชนะต่าง ๆ ได้หลายชนิด

ภาพที่ 3 อิมัลชัน (ก) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ข) ขวดอนุภาคและสายความเค้นประจุผิว (ค) ของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ P(QAC)<sub>2</sub>-BP)-b-P(S-BA)




ภาพที่ 2 อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสมบัติต้านเชื้อจุลินทรีย์และเกิดพันธะโควาเลนต์กับภาชนะ

### ประโยชน์ของสิ่งประดิษฐ์

เป็นนวัตกรรมที่สามารถเคลือบลงบนภาชนะชนิดต่าง ๆ ได้ง่าย อนุภาคนาโนติดบนภาชนะได้นาน ไม่หลุดง่าย ทำให้ป้องกันการปนเปื้อนของเชื้อจุลินทรีย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อ

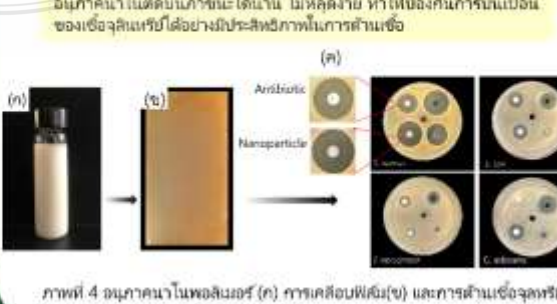
### การเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์เคลือบลงภาชนะ



Coating UV

Antimicrobial spray

ภาพที่ 4 อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ (ก) การเคลือบฟิล์ม (ข) และการต้านเชื้อจุลินทรีย์ด้วยเทคนิค Agar-well diffusion (ค)



ภาพที่ 4 อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ (ก) การเคลือบฟิล์ม (ข) และการต้านเชื้อจุลินทรีย์ด้วยเทคนิค Agar-well diffusion (ค)



**สำนักงานการวิจัยแห่งชาติ**  
**มอบประกาศนียบัตรนี้เพื่อแสดงว่า**

นางสาวลัดดาภรณ์ พุทธธำทำ

และอาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.อมร ไชยสัจย์ ดร.ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น

รองศาสตราจารย์ ดร.ปรียาภรณ์ ไชยสัจย์

แห่ง มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

นำผลงานเข้าร่วมประกวดโครงการ “Thailand New Gen Inventors Award 2021 (I – New Gen Award 2021)”

ระดับอุดมศึกษา กลุ่มเรื่องพลังงาน วัสดุ และเคมีชีวภาพ และผ่านเกณฑ์การพิจารณาให้ได้รับรางวัล

**ระดับเหรียญเงิน**

เรื่อง “นวัตกรรมสเปปรีชานาโนตามเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ”

ให้ไว้ ณ วันที่ ๒ กุมภาพันธ์ พุทธศักราช ๒๕๖๕


(นางสาววิภารัตน์ ติอ่อง)

ผู้อำนวยการสำนักงานการวิจัยแห่งชาติ



จดอนุสิทธิบัตร IP number : 2103000306

แบบ สปส.๖๐๓/๒๐๑๕-๓  
หน้า 1 ของจำนวน 2 หน้า



**คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร**

การประดิษฐ์  
 การออกแบบผลิตภัณฑ์  
 อนุสิทธิบัตร

คำขอรับสิทธิบัตรมีชื่อในคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้  
ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ตามพระราชบัญญัติสิทธิบัตร พ.ศ. 2522  
แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2555  
และ พระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 3) พ.ศ. 2542

**สำนักงานเจ้าภาพ**

วันรับคำขอ 29 มี.ค. 2554	เลขที่คำขอ
วันรับค่าธรรมเนียม 29 มี.ค. 2554	2103000306
สัญลักษณ์งานการประดิษฐ์ระหว่างประเทศ	
ใช้กับแบบผลิตภัณฑ์ ประเภทผลิตภัณฑ์	
วันประกาศโฆษณา	เขตที่ประกาศโฆษณา
วันออกสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร	เขตสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร
สถานะยื่นคำขอรับสิทธิบัตร	

---

1. ชื่อที่แสดงมีการประดิษฐ์/การออกแบบผลิตภัณฑ์ ขออนุญาตให้มีสิทธิบัตร/คำขอรับสิทธิบัตร/คำขอรับสิทธิบัตร

---

2. คำขอรับสิทธิบัตร/การออกแบบผลิตภัณฑ์นี้เป็นคำขอรับแบบผลิตภัณฑ์อย่างใดอย่างหนึ่งและเป็นคำขอรับสิทธิบัตร  
ในจำนวน

คำขอ ที่รับทราบคดีแล้ว

---

3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร  บุคคลธรรมดา  นิติบุคคล  หน่วยงานรัฐ  มูลนิธิ  อื่นๆ

ชื่อ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

ที่อยู่ 39 หมู่ 1 ถนนวัดเลียบ เขตราชเทวี

ตำบล/แขวง คลองเตย อำเภอ/เขต ปทุมธานี จังหวัด ปทุมธานี รหัสไปรษณีย์ 10110 ประเทศ ไทย

อีเมล kmutech.jku@gmail.com

เลขประจำตัวประชาชน  เลขทะเบียนนิติบุคคล  เลขประจำตัวผู้เสียภาษี 0 9 8 8 3 0 0 1 9 3 1 8 0  เติมคืน (คืนแบบ)

ใบการมีที่ทราบ ที่ส่งให้กับท่าน  เลขตรวจใช้ทาง  มีเลขผู้ขอ  มีเลขที่ทาง

---

4. สิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบ  ผู้รับโอน  ผู้รับสิทธิโดยมรดก

---

5. ส่วนตน (ถ้ามี)

ชื่อ \_\_\_\_\_

ที่อยู่ \_\_\_\_\_

ตำบล/แขวง \_\_\_\_\_ อำเภอ/เขต \_\_\_\_\_ จังหวัด \_\_\_\_\_ รหัสไปรษณีย์ \_\_\_\_\_ ประเทศ \_\_\_\_\_

อีเมล \_\_\_\_\_

เลขประจำตัวประชาชน  เติมคืน (คืนแบบ)

---

6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์  ชื่อและที่อยู่ตัวในใบแจ้ง

ชื่อ นายสมภพ ไชยสิทธิ์

ที่อยู่ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี หมู่ 1 ถนนวัดเลียบ เขตราชเทวี

ตำบล/แขวง คลองเตย อำเภอ/เขต ปทุมธานี จังหวัด ปทุมธานี รหัสไปรษณีย์ 10110 ประเทศ ไทย

อีเมล s\_chaiyakit@kmutd.ac.th

เลขประจำตัวประชาชน 3 5 6 0 8 0 0 5 1 4 1 8 0  เติมคืน (คืนแบบ)

---

7. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรครั้งนี้แตกต่างหรือคล้ายกับคำขอเดิม

ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้มีไว้ในคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ในวันเดียวกับคำขอรับสิทธิบัตร

เลขที่ \_\_\_\_\_ วันรับ \_\_\_\_\_ เพราะคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แตกต่างจากคำขอเดิมเกี่ยวกับคำขอเดิมเพราะ

คำขอเดิมมีการประดิษฐ์อย่าง  ถูกคัดค้านโดยเจ้าพนักงานสิทธิบัตร  ขอเปลี่ยนประเภทของสิทธิบัตร

---

**หมายเหตุ** ใบการมีที่ทราบรายละเอียดการยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/คำขอรับสิทธิบัตร/คำขอรับสิทธิบัตร/คำขอรับสิทธิบัตร

---

**สำนักงานเจ้าภาพ**

<b>ดำเนินการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร</b> <input type="checkbox"/> อนุสิทธิบัตร <input type="checkbox"/> สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (วิศวกรรม) <input type="checkbox"/> สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (เคมี) <input type="checkbox"/> สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (ชีววิทยา)	<input type="checkbox"/> อนุสิทธิบัตร <input type="checkbox"/> สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (เคมี) <input type="checkbox"/> สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (ชีววิทยา) <input type="checkbox"/> สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (เทคโนโลยีชีวภาพ) <input type="checkbox"/> สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (เภสัชกรรม)	<b>สิทธิบัตรการออกแบบ</b> <input type="checkbox"/> สิทธิบัตรการออกแบบ (ออกแบบผลิตภัณฑ์ 3) <input type="checkbox"/> สิทธิบัตรการออกแบบ (ออกแบบผลิตภัณฑ์ 2) <input type="checkbox"/> สิทธิบัตรการออกแบบ (ออกแบบผลิตภัณฑ์ 1)
<b>อนุสิทธิบัตร</b> <input type="checkbox"/> อนุสิทธิบัตร (วิศวกรรม) <input type="checkbox"/> อนุสิทธิบัตร (เคมี)		

8. การยื่นคำขอขอตรวจความถูกต้อง  พ.ศ.  เดือน  ปี

วันยื่นคำขอ	เวลาที่คำขอ	ประเภท	สัญญาเดิมจำนวนการประสงค์ผู้ขอจ้างประเภท	สถานะคำขอ
8.1				
8.2				
8.3				

8.4  ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอสงวนสิทธิ์ไว้ให้ยื่นคำขอเป็นวันที่ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรในต่างประเทศเป็นครั้งแรกโดย  
 ได้ยื่นเอกสารหลักฐานหรือคำขอนี้  ขอยื่นเอกสารหลักฐานหลังจากวันยื่นคำขอนี้

9. การแสดงการประสงค์ผู้ขอการขอแบบสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรได้แสดงการประสงค์ผู้ขอการขอสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร  
วันแสดง  วันยื่นคำขอ  ผู้ขอ

10. การประสงค์ผู้ขอเกี่ยวกับลิขสิทธิ์

10.1 เลขทะเบียนฝากฉบับ  10.2 วันที่ย่างขึ้น  10.3 สถานะฝากฉบับประเภท

11. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอยื่นเอกสารภาษาต่างประเทศ/ฉบับในวันยื่นคำขอนี้ และจะยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ให้ใช้บังคับภายในระยะเวลาใน 90 วัน นับจากวันยื่นคำขอนี้ โดยขอขึ้นเป็นภาษา  อังกฤษ  ฝรั่งเศส  เยอรมัน  ญี่ปุ่น  อื่นๆ

12. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้อธิบดีประกาศโฆษณาคำขอรับสิทธิบัตร หรือรับจดสิทธิบัตร และประกาศโฆษณาอนุสิทธิบัตรนี้ ขอให้ยกเว้นให้  ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอใช้วิธีรูปแบบคอมพิวเตอร์ ในการประกาศโฆษณา

13. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ประกอบด้วย  ก. แบบสิทธิบัตรคำขอ  ข. รายละเอียดการประดิษฐ์ หรือคำพรรณานแบบสิทธิบัตร  ค. ข้อเขียนสิทธิ  ง. รูปเขียน  จ. ภาพแสดงแบบสิทธิบัตร  ฉ. รูปเขียน  ช. ภาพฉาย  ซ. ภาพรูปการประดิษฐ์

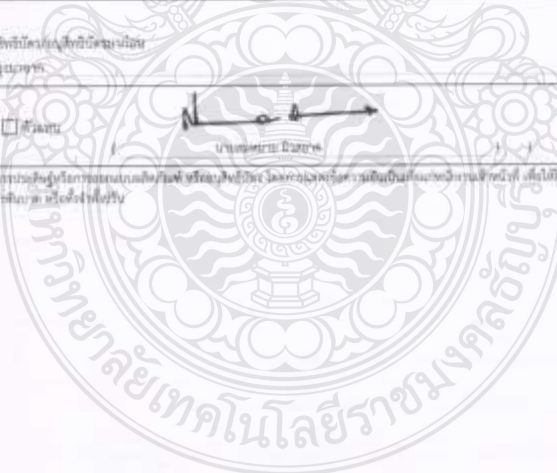
14. เอกสารประกอบคำขอ  เอกสารแสดงสิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร  ขนินิจฉัยการขอการประสงค์ผู้ขอการขอแบบสิทธิบัตร  หนังสือมอบอำนาจ  เอกสารรายละเอียดเกี่ยวกับลิขสิทธิ์  เอกสารการขอฉบับในวันยื่นคำขอเป็นคำขอเป็นประเภทโดย  ไม่สามารถเขียนแปลกว่าประเภทสิทธิ  ไม่สามารถเขียน

15. จ่าพจนานุกรม  การประดิษฐ์นี้ไม่เคยมีขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรมาก่อน  การประดิษฐ์นี้เกิดขึ้นมาบ้างแล้ว

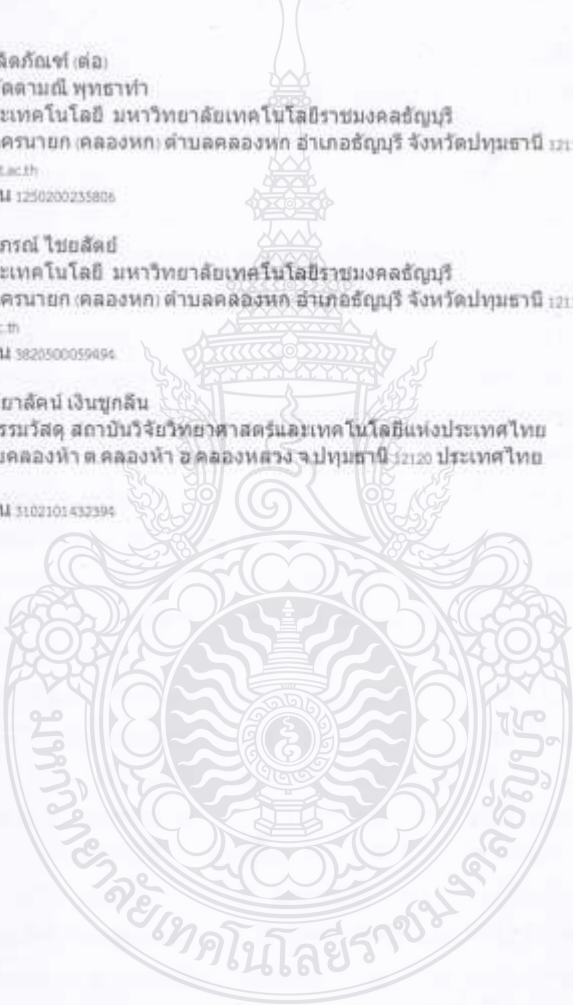
16. ขอสัญชี  ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร  คู่สมรส

นายสุเมธ วัฒนศิริ  
นายสุเมธ วัฒนศิริ  
นายสุเมธ วัฒนศิริ

หมายเหตุ บุคคลใดยื่นขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรในการขอแบบสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร โดยจะขอแบบสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรเป็นครั้งแรกในต่างประเทศนี้ ให้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ด้วย



ใบตอบแบบท้าย แบบ สป/๒๗/๒๕๖๑/001-ก

<p>3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร (ต่อ)</p> <p>2) ชื่อสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย 35 หมู่ 3 เทคโนโลยีธานี ถ.เลียบคลองห้า ต.คลองห้า อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12126 ประเทศไทย อีเมล <a href="mailto:pyakaj@tistr.or.th">pyakaj@tistr.or.th</a></p> <p>6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ (ต่อ)</p> <p>2) ชื่อผู้ประดิษฐ์ นางสาวสัตตมาณี พุทธาทา ที่อยู่ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี เลขที่ 39 หมู่ 3 ถนนรังสิต-นครนายก (คลองหก) ตำบลคลองหก อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี 12110 อีเมล <a href="mailto:latdamanee_p@mail.mutt.ac.th">latdamanee_p@mail.mutt.ac.th</a> เลขบัตรประจำตัวประชาชน 1250200235806</p> <p>3) ชื่อผู้ประดิษฐ์ นางปรียาภรณ์ ไชยสัจย์ ที่อยู่ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี เลขที่ 39 หมู่ 3 ถนนรังสิต-นครนายก (คลองหก) ตำบลคลองหก อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี 12110 อีเมล <a href="mailto:p_chayassat@mail.mutt.ac.th">p_chayassat@mail.mutt.ac.th</a> เลขบัตรประจำตัวประชาชน 3820500059494</p> <p>4) ชื่อผู้ประดิษฐ์ นางสาวปิยาสันต์ เงินชุกสัน ที่อยู่ ศูนย์เชี่ยวชาญนวัตกรรมวัสดุ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย 35 หมู่ 3 เทคโนโลยีธานี ถ.เลียบคลองห้า ต.คลองห้า อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120 ประเทศไทย อีเมล <a href="mailto:pyakaj@tistr.or.th">pyakaj@tistr.or.th</a> เลขบัตรประจำตัวประชาชน 5102101432394</p>	
--	---

**รายละเอียดการประดิษฐ์**

**ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์**

สูตรและกรรมวิธีผลิตสเปรย์ด้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ

**สาขาวิทยาการที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์**

- 5 สาขาเคมีพอลิเมอร์ที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาสเปรย์ด้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ใช้กลไกโกลยออสายโซโอดีดิน

**ภูมิหลังของศิลปะหรือวิทยาการที่เกี่ยวข้อง**

- การปนเปื้อนของจุลินทรีย์ (Microbial) บนวัสดุหรือภาชนะต่าง ๆ เช่น วัสดุอุปกรณ์ ด้านการแพทย์ ภาชนะบรรจุภัณฑ์อาหารที่ทำจากทั้งแก้วและพลาสติก เสื้อผ้า สิ่งทอและอื่น ๆ ถือว่าเป็นปัญหาสำคัญต่อ
- 10 มนุษย์ที่ส่งผลโดยตรงต่อสุขภาพ ร่างกาย และการเป็นโรคร้ายต่าง ๆ ดังนั้น จึงได้มีการพัฒนาวิธีการจัดและป้องกันการปนเปื้อนของจุลินทรีย์มาอย่างต่อเนื่อง ซึ่งวิธีที่มีประสิทธิภาพวิธีหนึ่ง คือ การเคลือบสารด้านเชื้อจุลินทรีย์ลงบนวัสดุหรือภาชนะโดยสารหรือวัสดุ ที่นิยมใช้ เช่น สารแอนติไบโอติก (Antibiotics) สารกลุ่ม
- 15 เอลิเจน สารประกอบของโลหะหนัก (Silver Copper หรือ Mercury) และสารประกอบกลุ่มควอเทอร์นารี แอมโมเนียม (Quaternary ammonium) หรือ คิวเอ (QA) เป็นต้น โดยการเคลือบจะมีอยู่สองแบบด้วยกัน คือ 1) การเคลือบแบบการดูดซับทางกายภาพ และ 2) การเกิดพันธะทางเคมี ในแบบแรกสารหรือวัสดุที่เคลือบจะไม่ทนทานและหลุดออกมาจากรูขุมหรือภาชนะได้ง่ายเมื่อใช้งานไปในระยะเวลาหนึ่ง เนื่องจากการ
- 20 เคลือบติดภาชนะจะอาศัยแรงวันเดอร์วาลส์ (Van der Waals) หรือแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic interactions) ในขณะที่การเคลือบติดผ่านพันธะเคมี (พันธะโควาเลนต์) จะมีความแข็งแรงและไม่หลุดออกง่าย ทำให้ได้รับความนิยมน้อยลงมากในภายหลังนี้ สารด้านเชื้อมีอยู่หลายกลุ่มที่มีประสิทธิภาพการต้านเชื้อสูง แต่หากมีกลไกการยับยั้งเชื้อโดยการปลดปล่อยสารออกมา เช่น ไตรโคเซน (Tricosan) คลอริน และซิล
- 25 เวโรอีออน จะมีการตกค้างของสารเหล่านี้ในสิ่งแวดล้อม ดังนั้น สารกลุ่มคิวเอ ที่สามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับวัสดุต่างๆ จึงเป็นที่นิยมมากกว่า เพราะไม่ตกค้างหรือหลุดออกได้ง่าย นอกจากนี้ ยังมีประสิทธิภาพสูงในการด้านเชื้อจุลินทรีย์ ใช้ได้กับวัสดุทุกชนิดและในสภาวะที่หลากหลาย ซึ่งต่างจากกลุ่มโลหะออกไซด์ที่อาศัยหลักการทางโฟโตแคตาลีซิส (Photocatalysis) ที่จำเป็นต้องใช้แสงและน้ำเป็นตัวเร่งให้เกิดไฮดรอกซีแรดิ
- 30 คอล (Hydroxy radical) รวมทั้งมีข้อจำกัดในการใช้กับภาชนะที่มีสีหรือผ้าที่มีสี และเนื่องจากไฮดรอกซีแรดิคอลจะทำลายโมเลกุลของสี ทำให้ภาชนะมีสีที่จางลง รวมทั้งทำลายโครงสร้างของภาชนะหรือผ้า ทำให้มีอายุการใช้งานที่สั้นลง ถึงแม้ว่ากลไกการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของคิวเอ ยังไม่ชัดเจน ซึ่งมีการนำเสนอหลายสมมติฐาน แต่ที่เป็นที่ยอมรับและใช้อธิบายกันในปัจจุบัน คือ คิวเอ จะไปประจุบวกในการจับประจุลบของ
- 35 เชื้อจุลินทรีย์ทำให้จุลินทรีย์อ่อนแอลง ในขณะที่หมู่อัลคิลคิวเอ จะสอดแทรกเข้าไปในผนังเมมเบรนของจุลินทรีย์ รบกวนการเจริญเติบโต โดยความยาวของสายโซ่อัลคิลที่มีคาร์บอน 12 หน่วยของคิวเอ (คิวเอซี 12) ที่มีประสิทธิภาพสูงในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์

อย่างไรก็ตาม การใช้สารกลุ่มคิวเอ ยังมีข้อด้อยบางประการที่ยังต้องการการปรับปรุง โดยเฉพาะในปัจจุบันขั้นตอนการเคลือบสารกลุ่มคิวเอ ลงบนวัสดุหรือภาชนะต่างๆ จะใช้สารอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย ซึ่งไม่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้การเคลือบในรูปแบบของฟิล์ม สารด้านเชื้อยังมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับเชื้อได้น้อย

35 ส่งผลให้ประสิทธิภาพการด้านเชื้อลดลง ดังนั้นการทำให้ฟิล์มพอลิเมอร์ของคิวเอ ให้สามารถยึดติดกับพื้นผิววัสดุหรือภาชนะได้ดี ไม่เกิดการหลุดออก จึงมีจำเป็น โดยทำให้ฟิล์มเกิดพันธะโควาเลนต์กับพื้นผิวภาชนะสารที่นิยมนำมาโคพอลิเมอร์กับคิวเอ เพื่อช่วยในการเคลือบ คือ สารกลุ่มไซเลน และอาริล เอไซด์ อย่างไรก็ตาม

ตาม สารกลุ่มดังกล่าวจะช่วยให้ผิวเอ เกิดพันธะโควาเลนต์กับพื้นผิวภาชนะได้ โดยที่ผิวของภาชนะจำเป็นต้องมีหมู่ไฮดรอกซิลเพื่อให้เกิดพันธะ ซึ่งยังเป็นข้อจำกัดในการเคลือบพื้นผิวของภาชนะอื่น ๆที่ไม่มีหมู่ไฮดรอกซิล

ดังนั้นการพัฒนาการเคลือบของสารคิวเอ จึงสนใจนำมอนอเมอร์คิวเอซี 12 ไปโคพอลิเมอร์กับสารกลุ่มเบนโซฟีโนน (Benzophenone) หรือบีพี (BP) ซึ่งสายโซ่โคพอลิเมอร์ (คิวเอซี 12-บีพี) ที่ได้ จะสามารถเคลือบลงบนภาชนะได้หลากหลายประเภท ซึ่งบีพีในสายโซ่พอลิเมอร์สามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับพื้นผิววัสดุหรือภาชนะที่มีพันธะ C-H ได้ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต อิเล็กตรอน ของออกซิเจนในหมู่คาร์บอนิลจะเกิดการทรานซิชั่นจาก  $n$  ไป  $\pi^*$  ออร์บิทัล ออกซิเจนอยู่ในสถานะขาดอิเล็กตรอน (Electron-deficient) จะไปดึงไฮโดรเจนที่อยู่ใกล้มาเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ทำให้เกิดคาร์บอนเรดิคัลขึ้นทั้งบนภาชนะและโมเลกุลของบีพี สุดท้ายอะตอมทั้งสองจะรวมตัวเกิดพันธะโควาเลนต์ของ C-C ทำให้สายโซ่โคพอลิเมอร์คิวเอซี 12-บีพี เคลือบลงบนภาชนะได้อย่างแข็งแรงและมีความคงทนสูง

จากการสืบค้นสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร วารสาร งานวิจัย และสิ่งประดิษฐ์เดิมที่เผยแพร่อยู่แล้ว หรือการประดิษฐ์ที่มีความใกล้เคียง พบว่า สิทธิบัตรต่างประเทศเลขที่ US7858141B2 (2010) ได้ให้รายละเอียดเกี่ยวกับการทำานจุลินทรีย์ของวัสดุหรือพื้นผิว โดยใช้สารต้านเชื้อในรูปแบบมอนอเมอร์ซึ่งเป็นเกลือแอมโมเนียมควอเตอร์นารีที่มีซิลิกอน ละลายในเมทานอล หลังจากนั้น นำสารละลายเกลือควอเตอร์นารีแอมโมเนียมที่มีซิลิกอนผสมกับมอนอเมอร์ตัวที่สอง (Melamine resin) ก่อนนำไปทดสอบการต้านเชื้อ *E.coli* โดยให้ทดสอบคุณสมบัติการเคลือบด้านเชื้ออายุการใช้งานหรือความคงทนของกลุ่มแอมโมเนียมควอเตอร์นารี

อนุสิทธิบัตรต่างประเทศเลขที่ US20200216708A1 (2020) ได้ประดิษฐ์การสารเคลือบผิวภาชนะพอลิเมอร์แบบเคลือบที่ใช้งานได้จริง โดยทำการเตรียมโคพอลิเมอร์ของ 2-โพรเพนโนอิก แอซิด, 2-เมทิล-3-[บิส-(คาร์บอกซิเมทิล) อะมิโน]-2-ไฮดรอกซีโพรพิล เอสเตอร์ (2-propenoic acid, 2-methyl-3-[bis-(carboxymethyl) amino]-2-hydroxypropyl ester) หรือ จีเอ็มเอ-ไอดีเอ (GMA-IDA) กับบิวทิลอะครีเลต (Butyl acrylate) หรือ บีเอ (BA) กับ 4-เบนโซอิลฟีนิล เมทาครีเลต (4-benzoylphenyl methacrylate) หรือ บีพีเอ็ม (BPM) หรือเรียกว่าพอลิ(จีเอ็มเอ-ไอดีเอ-โค-บีเอ-โค-บีพีเอ็ม) (Poly(GMA-IDA-co-BA-co-BPM)) ด้วยกระบวนการพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน ซึ่งสารที่เตรียมได้จะทำการเคลือบผิวภาชนะได้ง่าย โดยจีเอ็มเอ-ไอดีเอเป็นคีเลตโลหะที่มีคุณสมบัติต้านอนุมูลอิสระ ส่วนบีพีเอ็ม จะช่วยให้พอลิเมอร์เคลือบบนพื้นผิววัสดุด้วยพันธะโควาเลนต์ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต

ซึ่งสิทธิบัตรต่างประเทศตามที่ได้กล่าวอ้างมาเป็นการประดิษฐ์สารต้านเชื้อจุลินทรีย์ที่ใช้การเคลือบแบบกายภาพที่ไม่แข็งแรง หรือการเคลือบผ่านพันธะโควาเลนต์แต่ขั้นตอนการเตรียมโคพอลิเมอร์ค่อนข้างซับซ้อน ส่วนการประดิษฐ์นี้จะเป็นการเตรียมสารต้านเชื้อจุลินทรีย์ในรูปของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่กระจายตัวในน้ำ และสามารถเคลือบผิวภาชนะที่หลากหลายชนิดได้ โดยไม่จำกัดเฉพาะผิวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเท่านั้น

ผู้ประดิษฐ์จึงมีแนวคิดในการพัฒนาสารเคลือบให้มีพื้นผิวสัมผัสที่มากขึ้นซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลินทรีย์ จึงทำการเตรียมโคพอลิเมอร์ให้อยู่ในรูปของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ โดยจะใช้เทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน ซึ่งพัฒนาจากผลิตภัณฑ์ของเหลว โดยใช้สายโซ่ของคิวเอซี 12-บีพี ในขณะที่องค์ประกอบของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์จะเพิ่มโคพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature) หรือ ทีจี (Tg) ต่ำๆ เพื่อลด ทีจีของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ ช่วยให้อนุภาคนาโนพอลิเมอร์เคลือบลงบนพื้นผิววัสดุได้ง่ายก่อนเกิดพันธะโควาเลนต์ผ่านหมู่บีพี ซึ่งอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่ได้จะมีขนาดใกล้เคียงกันและกระจายตัวในน้ำ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม สามารถนำไปใช้เป็นสเปรย์เคลือบลงบนผิววัสดุหรือภาชนะได้โดยตรงเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง โดยไม่ต้องจะระดมความร้อนสำหรับการเคลือบ แต่ยังคงถึงสามารถเคลือบ

กับภาชนะได้หลากหลายประเภททั้งผ้า แก้ว และพลาสติก ซึ่งจะเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์บนวัสดุหรือภาชนะต่าง ๆ เหล่านี้ได้

**ลักษณะและความมุ่งหมายของการประดิษฐ์**

สูตรและกรรมวิธีผลิตสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ ประกอบด้วย

- 5 ส่วนผสมที่ 1 ประกอบด้วย คิวเอซี 12 มอนอเมอร์ บีที มอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา สารโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน และ ตัวทำละลาย
- ส่วนผสมที่ 2 ประกอบด้วย มอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา สารโยกย้ายสายโซ่มหภาค คิวเอซี 12-บีที และ น้ำปราศจากไอออน
- ส่วนผสมที่ 3 ประกอบด้วย อิมัลชันของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที ที่ผิว นำมาใน
- 10 หอมระเหย และน้ำปราศจากไอออน
- และมีการเตรียม ดังนี้ ขั้นตอนที่ 1 สูตรการเตรียมสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค คิวเอซี 12-บีที โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีที (Iodine transfer polymerization; ITP) ขึ้นพอนที่ 2 สูตรการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที ที่ผิวอนุภาค โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีที และ ขั้นตอนที่ 3 สูตรการเตรียมสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยใช้อิมัลชันของ
- 15 อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที ที่ผิวอนุภาค
- ความมุ่งหมายของการประดิษฐ์นี้ เพื่อพัฒนาการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที ที่ผิวอนุภาค สำหรับต้านเชื้อจุลินทรีย์และเคลือบบนผิวภาชนะต่าง ๆ ผ่านพันธะโควาเลนต์ เพื่อให้ในการผลิตสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์
- อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที ที่ผิวอนุภาค ซึ่งคิวเอซี 12 เป็นสารที่มีประสิทธิภาพ
- 20 สูงในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ ในขณะที่บีที เป็นสารที่ช่วยอนุภาคนาโนพอลิเมอร์เคลือบบนผิวภาชนะต่าง ๆ ด้วยพันธะโควาเลนต์ โดยอนุภาคนาโนพอลิเมอร์มีลักษณะทรงกลมขนาดใกล้เคียงกัน มีขนาดระดับนาโนเมตรสามารถใช้งานได้ทั้งในรูปแบบผงและอิมัลชัน (อนุภาคนาโนพอลิเมอร์กระจายตัวในน้ำ)

**การเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์**

สูตรการผลิตสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ ประกอบด้วย

- 25 **ส่วนผสมที่ 1** สูตรการเตรียมสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค คิวเอซี 12-บีที โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีที ซึ่งมีองค์ประกอบดังนี้
 

- คิวเอซี 12 มอนอเมอร์	เท่ากับ 5.00-9.00	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
- บีที มอนอเมอร์	เท่ากับ 1.00-4.00	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
- ตัวริเริ่มปฏิกิริยา	เท่ากับ 0.01-1.00	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
30 - สารโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน	เท่ากับ 1.00-2.00	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
- ตัวทำละลาย	เท่ากับ 84.00-92.99	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด

สูตรการเตรียมสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค คิวเอซี 12-บีที โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีที ที่มีส่วนประกอบที่เหมาะสมที่สุด ประกอบด้วย

- คิวเอซี 12 มอนอเมอร์ เท่ากับ 8.12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
- 35 - บีที มอนอเมอร์ เท่ากับ 1.58 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด

- ตัวริเริ่มปฏิกิริยา เท่ากับ 0.07 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
- สารโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน เท่ากับ 1.23 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
- ตัวทำละลาย เท่ากับ 89.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด

ทั้งนี้ คิวเอซี 12 มอนอเมอร์ เตรียมได้จาก 2-ไดเมทิลอะมีโน เอทิล เมทาคริเลต (2-Dimethylamino) ethyl methacrylate; DMAEMA) ทำปฏิกิริยากับ 1-โบรมโอดเดเคน (1-bromododecane; BDC) โมตัวทำละลายผสมของอะซิโตนไทรล์และคลอโรฟอร์ม

บีที มอนอเมอร์ สามารถเลือกได้จาก 4-แอลริลออกซี-2-ไฮดรอกซีเบนโซฟีโนน (4-Allyloxy-2-hydroxybenzophenone) หรือ 2-(4-เบนโซอีล-3-ไฮดรอกซีฟีนอกซี)เอทิล อะคริเลต (2-(4-Benzoyl-3-hydroxyphenoxy)ethyl acrylate) หรือ 4-เมทาคริลออกซี-2-ไฮดรอกซีเบนโซฟีโนน (4-Methacryloxy-2-hydroxybenzophenone) อย่างใดอย่างหนึ่ง โดยที่ บีที มอนอเมอร์ ที่เหมาะสมที่สุด คือ 4-แอลริลออกซี-2-ไฮดรอกซีเบนโซฟีโนน

ตัวริเริ่มปฏิกิริยา สามารถเลือกได้จาก เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO) เอโซบิสไอโซบิวทีโรไนไทรล์ (Azobisisobutyronitrile; AIBN) หรือ 2'-เอโซบิส(2-เมทิลโพรพิโอนามิดีน) ไดไฮโดรคลอไรด์ (2,2'-Azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride; V-50) หรือ ลัวโรอิล เปอร์ออกไซด์ (Lauroyl peroxide) ที่เป็นชนิดละลายในน้ำมันหรือแอลกอฮอล์ อย่างใดอย่างหนึ่ง โดยที่ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา ที่เหมาะสมที่สุด คือ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์

สารโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน สามารถเลือกได้จาก ไอโอดิฟอร์ม (Iodoform) หรือ 2-ไอโอดิโ-2-เมทิลโพรพิโอนิไทรล์ (2-Iodo-2-methylpropionitrile) หรือ เทตระไอโอดิเมเทน (Tetraiodomethane) หรือ ไดไอโอดิเมเทน (Diiodomethane) ชนิดละลายในน้ำมันและแอลกอฮอล์ อย่างใดอย่างหนึ่ง โดยที่ สารโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน ที่เหมาะสมที่สุด คือ ไอโอดิฟอร์ม

ตัวทำละลาย สามารถเลือกได้จาก ไดออกเซน เอทานอล หรือ อะซิโตนไทรล์ อย่างใดอย่างหนึ่ง โดยที่ ตัวทำละลายที่เหมาะสมที่สุดคือเอทานอล

ทั้งนี้ ปริมาตรรวมทั้งหมดของ คิวเอซี 12 มอนอเมอร์ บีที มอนอเมอร์ และสารโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน เท่ากับ 11 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารละลายทั้งหมด โดยอัตราส่วนโมลของ คิวเอซี 12 มอนอเมอร์ ต่อ บีที มอนอเมอร์ เท่ากับ 4:1

**ส่วนผสมที่ 2** สูตรการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที ที่มีอนุภาค โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีที ซึ่งมีองค์ประกอบดังนี้

- มอนอเมอร์ 1 เท่ากับ 2.50-10.00 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
- มอนอเมอร์ 2 เท่ากับ 2.50-10.00 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
- ตัวริเริ่มปฏิกิริยา เท่ากับ 0.01-0.10 เปอร์เซ็นต์

- โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
- สารไฮกัยอัสสายโซ่มหภาค คิวเอซี 12-บีที เท่ากับ 0.50-2.00 เปอร์เซ็นต์
- โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
- น้ำปราศจากไอออน เท่ากับ 77.90-94.49 เปอร์เซ็นต์

5. ทั้งนี้ มอนอเมอร์ 1 ที่ใช้คือ มอนอเมอร์ที่มีสภาพตัวทำ สามารถเลือกได้จากสไตรีน (Styrene; S) หรือ ไดไวน์เบนซีน (Divinyl benzene; DVB) หรือ 1,3- ไดไอโซโพรเพนีนวเบนซีน (1,3-Diisopropenylbenzene) หรือเมทิลเมทาคริเลต (Methylmethacrylate; MMA) หรือใช้มอนอเมอร์ผสมรวมกันมากกว่าสองชนิดขึ้นไป

- 10. ทั้งนี้ มอนอเมอร์ 2 ที่ใช้คือมอนอเมอร์ที่มีค่าพิจิต้า สามารถเลือกได้ 2-เอทิลเฮกซิลอะคริเลต (2-Ethylhexyl acrylate; EHA) หรือ เอทิลอะคริเลต (Ethyl acrylate; EA) หรือ โพรพิลอะคริเลต (Propyl acrylate; PA) หรือ บีเอ อย่างใดอย่างหนึ่ง หรือใช้มอนอเมอร์ผสมรวมกันมากกว่าสองชนิดขึ้นไป

- 15. ตัวริเริ่มปฏิกิริยา ที่ใช้คือชนิดละลายในน้ำ สามารถเลือกได้จาก วี-50 (V-50), 2, 2'-เอโซบิส (เฮน-2-คาร์บอซอเอทิล)-2-เมทิล โพรปิโอนามิดีน เททราไฮเดรต (2, 2'-Azobis[N-(2-carboxyethyl)-2-methyl propionamide] tetrahydrate; VA-057) หรือ 2, 2'-เอโซบิส [2-(2-อิมิดาโซลีน-2-อิล) โพรเพน] ไดไฮโดรคลอไรด์ (2, 2'-Azobis(2-methylpropionamide)dihydrochloride) หรือ เออีบีเอ (AIBA) อย่างใดอย่างหนึ่ง

- 20. สารไฮกัยอัสสายโซ่มหภาค คิวเอซี 12-บีที ที่ใช้จะเตรียมจากขั้นตอนที่ 1
- น้ำปราศจากไอออน ที่ปรับค่าความเป็นกรดต่าง เท่ากับ 2-6 และมีค่าความเป็นกรดต่างที่เหมาะสมที่สุด เท่ากับ 4

สูตรการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที ที่ผิวอนุภาค โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีที ที่มีสิ่งประกอบที่เหมาะสมที่สุด ประกอบด้วย

- มอนอเมอร์ 1 เท่ากับ 5.28 เปอร์เซ็นต์
- โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
- 25. - มอนอเมอร์ 2 เท่ากับ 6.40 เปอร์เซ็นต์
- โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
- ตัวริเริ่มปฏิกิริยา เท่ากับ 0.04 เปอร์เซ็นต์
- โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
- สารไฮกัยอัสสายโซ่มหภาค คิวเอซี 12-บีที เท่ากับ 1.04 เปอร์เซ็นต์
- 30. โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
- น้ำปราศจากไอออน เท่ากับ 89.30 เปอร์เซ็นต์
- โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด



ทั้งนี้ มอนอเมอร์ 1 ที่ใช้คือ สไตรีน และมอนอเมอร์ 2 คือ บีเอ โดยมีอัตราส่วนโมลของสไตรีน:บีเอ เท่ากับ 1:1 ในขณะที่อัตราส่วนโมลของมอนอเมอร์ทั้งหมดต่อสารโพลิเมอร์สายโซ่เททราแคบ คิวเอซี 12-บีที เท่ากับ 200 ต่อ 1 ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้คือเอไอบีเอ

**ส่วนผสมที่ 3** สูตรการเตรียมสเปรย์ด้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยใช้อิมัลชันของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที ที่ผิวอนุภาค ซึ่งมีองค์ประกอบดังนี้

- |    |   |                     |             |
|----|---|---------------------|-------------|
| 5  | - อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที<br>โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด | เท่ากับ 0.10-5.00   | เปอร์เซ็นต์ |
|    | - น้ำมันหอมระเหย<br>โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด                                 | เท่ากับ 0.01-0.10   | เปอร์เซ็นต์ |
| 10 | - น้ำปราศจากไอออน<br>โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด                                | เท่ากับ 94.90-99.89 | เปอร์เซ็นต์ |

ทั้งนี้ น้ำมันหอมระเหย สามารถเลือกได้จากกลิ่นต่าง ๆ ได้แก่ กลิ่นมะลิ หรือ กลิ่นส้ม หรือ กลิ่นตะไคร้หอม อย่างใดอย่างหนึ่ง

น้ำปราศจากไอออนจะใช้ในการเจือจางให้มีความเข้มข้นของสเปรย์สุทธิตามต้องการ

**15** สูตรการเตรียมสเปรย์ด้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยใช้อิมัลชันของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที ที่ผิวอนุภาค ที่มีส่วนประกอบที่เหมาะสมที่สุด ประกอบด้วย

- |    |   |               |             |
|----|---|---------------|-------------|
| 20 | - อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที<br>โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด | เท่ากับ 1.00  | เปอร์เซ็นต์ |
|    | - น้ำมันหอมระเหย<br>โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด                                 | เท่ากับ 0.04  | เปอร์เซ็นต์ |
|    | - น้ำปราศจากไอออน<br>โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด                                | เท่ากับ 98.96 | เปอร์เซ็นต์ |

ทั้งนี้ อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที ที่นำมาใช้จะอยู่ในรูปอิมัลชัน ที่มีความเข้มข้น 1-11 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด

**25** กรรมวิธีการเตรียมสเปรย์ด้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยใช้อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที ที่ผิวอนุภาค มีขั้นตอน ดังนี้

**ขั้นตอนที่ 1** การเตรียมคิวเอซี 12 มอนอเมอร์ โดยผสม 1-โบรมโอดเดเคน (1-Bromododecane; BDC) กับ 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิล เมทาคริเลต (2-(Dimethylamino) ethyl methacrylate; DMAEMA) ในอัตราส่วนโมล 1:1 โดยใช้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์เท่ากับ 25 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แล้วผสมลงในสารละลายผสมของอะซิโตน ไทโรล และคลอโรฟอร์ม ที่ซึ่งสารละลายผสมประกอบด้วย อะซิโตน ไทโรล และคลอโรฟอร์ม ในอัตราส่วน เท่ากับ 2 ต่อ 1 โดยปริมาตร ให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40 องศา

เซลล์เชื้อส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน จากนั้นทำบริสุทธิ์สารด้วยการตกตะกอนใน ไดเอทิลอีเทอร์ สุดท้ายจะได้ตะกอนของคิวเอซี12 มอนอเมอร์ ซึ่งโครงสร้างของมอนอเมอร์คิวเอซี12 แสดงดัง รูปที่ 1

5 **ขั้นตอนที่ 2** การเตรียมสารโพลียายสายโซ่มหภาค คิวเอซี 12-บีพี โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ด้วยกลไกไอทีพี โดยนำคิวเอซี12 มอนอเมอร์ ที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 1 นำมาละลายในบีพี มอนอเมอร์ และ ไอโอดิฟอร์ม ให้เป็นเนื้อเดียวกันในเอทานอล นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ภายใต้ บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ด้วยอัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที ทำการเติมตัวริเริ่ม ปฏิกริยาที่ละลายด้วยเอทานอลแล้วลงไป และทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ด้วยกลไกไอทีพี เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยโครงสร้างของสารโพลียายสายโซ่มหภาค คิวเอซี 12-บีพี แสดงดัง 10 รูปที่ 2

**ขั้นตอนที่ 3** สูตรการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีพี ที่มีอนุภาค โดยกระบวนการ สังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี ด้วยการละลายสารโพลียายสายโซ่มหภาค คิวเอซี 12-บีพี ที่เตรียมได้ 15 จากขั้นตอนที่ 2 ลงในเอทานอล แล้วเทลงในน้ำปราศจากไอออนที่มีค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 4 ให้เป็นเนื้อ เดียวกันในภาชนะ จากนั้นเติมไตรเมทิลเอมีน และบีเอ มอนอเมอร์ลงไป เขย่าเพื่อให้สารทั้งหมดผสมเข้า กัน ได้ภาชนะลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที เมื่อเวลาผ่านไป 20 ไป 15 นาที จะเริ่มสังเคราะห์โดยทำการนำสารละลายตัวริเริ่มปฏิกริยา ที่ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนที่มี ค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 4 ลงไป ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง โดยอนุภาคพอลิเมอร์จะเกิดขึ้นในน้ำ ผ่านกลไกการเหนี่ยวนำให้เกิดอนุภาคด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (Polymerization induced self- assembly; PISA) เมื่อมอนอเมอร์มาต่อสายโซ่ที่สายโซ่มหภาคผ่านกลไกไอทีพี ทำให้สายโซ่มีความยาวมากขึ้น 25 ความไม่มีชีวิตของพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นจนไม่สามารถละลายในน้ำได้อีก ซึ่งประกอบตัวเองเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์จะค่อนข้าง ใกล้เคียงเมื่อมีมอนอเมอร์รวมในอนุภาคและเกิดการสังเคราะห์ต่อภายใน อนุภาค จนกว่ามอนอเมอร์หมด สุดท้าย จะได้อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีลักษณะทรงกลม ขนาด 200-300 นาโน เมตร ดังรูปที่ 3 กระจายตัวอยู่ในน้ำ โดยอนุภาคมีความเสถียรสูง เนื่องจากที่ผิวมีประจุบวก +60 mV ทำให้ 30 มีประสิทธิภาพสูงในการป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค อนุภาคจึงไม่เกาะและรวมตัวกัน แม้ว่าจะทำการ เจือจางอิมัลชันก็ตาม นอกจากนี้อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพสูงในการต้านเชื้อทั้งแกรมบวก Staphylococcus aureus แกรมลบ Escherichia coli และ เชื้อรา Candida albicans ได้ โดยมีประสิทธิภาพ ใกล้เคียงกับยาปฏิชีวนะ ที่เป็นสารอ้างอิง ซึ่งมีโบนการยับยั้งเชื้อไม่แตกต่างกัน

**ขั้นตอนที่ 4** การเตรียมสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยใช้อิมัลชันของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 30 12-บีพี ที่มีอนุภาค โดยนำอิมัลชันของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ความเข้มข้น 11 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผสม กับน้ำมันหอมระเหยและเจือจางด้วยน้ำปราศจากไอออน ให้ความเข้มข้นสุดท้ายของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มี สายโซ่ คิวเอซี 12-บีพี ที่มีอนุภาค เท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด ทำการเขย่าให้อนุภาคนา โนพอลิเมอร์กระจายตัวได้ดี เก็บไว้ในที่มืดหรือภาชนะที่ป้องกันแสง สเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ที่ได้จะมี 35 เสถียรภาพทางคอลลอยด์สูง ไม่มีการตกตะกอนแม้เก็บไว้นานกว่า 1 ปี

การใช้งานผลิตภัณฑ์ สามารถนำสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ ฉีดพ่นลงบนภาชนะต่างๆ ได้แก่ ไม้ และ 35 พลาสติก เป็นต้น แล้วฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ความยาวคลื่น 300-400 นาโนเมตร เป็นเวลา 5 นาที หรือฝัง

หน้า 8 ของจำนวน 8 หน้า

แสงแดดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที ที่ลิวออนภาค จะเคลือบติดบน  
ภาชนะทำให้ผิวของภาชนะมีประสิทธิภาพสูงในการต้านเชื้อจุลินทรีย์

คำอธิบายรูปเขียนโดยย่อ

- รูปที่ 1 อิมัลชัน (ก) และภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron  
5 Microscope:TEM) ของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ (ข)

วิธีการในการประดิษฐ์ที่ดีที่สุด

ตั้งได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อการเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์



**ข้อกึ่งสิทธิ์**

1. สูตรการผลิตสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ มีองค์ประกอบดังนี้

**ส่วนผสมที่ 1** สูตรการเตรียมสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค คิวเอซี 12-บีพี โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีที ซึ่งมีส่วนประกอบดังนี้

5	- คิวเอซี 12 มอนอเมอร์	เท่ากับ 5.00-9.00	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
	- บีพี มอนอเมอร์	เท่ากับ 1.00-4.00	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
	- ตัวริเริ่มปฏิกิริยา	เท่ากับ 0.01-1.00	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
	- สารโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน	เท่ากับ 1.00-2.00	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
	- ตัวทำละลาย	เท่ากับ 84.00-92.99	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด

10 **ส่วนผสมที่ 2** สูตรการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีพี ที่ผิวอนุภาค โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีที ซึ่งมีส่วนประกอบดังนี้

15	- มอนอเมอร์ 1 โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด	เท่ากับ 2.50-10.00	เปอร์เซ็นต์
	- มอนอเมอร์ 2 โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด	เท่ากับ 2.50-10.00	เปอร์เซ็นต์
	- ตัวริเริ่มปฏิกิริยา โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด	เท่ากับ 0.01-0.10	เปอร์เซ็นต์
	- สารโยกย้ายสายโซ่มหภาค คิวเอซี 12-บีพี โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด	เท่ากับ 0.50-2.00	เปอร์เซ็นต์
20	- น้ำปราศจากไอออน โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด	เท่ากับ 77.90-94.49	เปอร์เซ็นต์

**ส่วนผสมที่ 3** สูตรการเตรียมสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยให้อิมัลชันของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีพี ที่ผิวอนุภาค ซึ่งมีส่วนประกอบดังนี้

25	- อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีพี โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด	เท่ากับ 0.10-5.00	เปอร์เซ็นต์
	- น้ำมันหอมระเหย โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด	เท่ากับ 0.01-0.10	เปอร์เซ็นต์
	- น้ำปราศจากไอออน โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด	เท่ากับ 94.90-99.89	เปอร์เซ็นต์

30 2. สูตรการผลิตสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ ตามข้อกึ่งสิทธิ์ 1 ที่ซึ่ง มีส่วนประกอบที่เหมาะสมที่สุด ประกอบด้วย

**ส่วนผสมที่ 1** สูตรการเตรียมสารโยกย้ายสายโซ่มหภาค คิวเอซี 12-บีที โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายด้วยกลไกไอทีที ประกอบด้วย

5	- คิวเอซี 12 มอนอเมอร์	เท่ากับ	8.12	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
	- บีที มอนอเมอร์	เท่ากับ	1.58	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
	- ตัวริเริ่มปฏิกิริยา	เท่ากับ	0.07	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
	- สารโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน	เท่ากับ	1.23	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด
	- ตัวทำละลาย	เท่ากับ	89.00	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด

**ส่วนผสมที่ 2** สูตรการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที ที่ผิวอนุภาค โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีที ประกอบด้วย

10	- มอนอเมอร์ 1	เท่ากับ	5.20	เปอร์เซ็นต์
	โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด			
	- มอนอเมอร์ 2	เท่ากับ	6.40	เปอร์เซ็นต์
15	โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด			
	- ตัวริเริ่มปฏิกิริยา	เท่ากับ	0.04	เปอร์เซ็นต์
	โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด			
20	- สารโยกย้ายสายโซ่มหภาค คิวเอซี 12-บีที	เท่ากับ	1.04	เปอร์เซ็นต์
	โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด			
	- น้ำปราศจากไอออน	เท่ากับ	89.30	เปอร์เซ็นต์
โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด				

**ส่วนผสมที่ 3** สูตรการเตรียมสเปรย์ด้านเงาจอลินทรีย์ โดยใช้อิมัลชันของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที ที่ผิวอนุภาค ประกอบด้วย

25	- อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีที	เท่ากับ	1.00	เปอร์เซ็นต์
	โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด			
	- น้ำมันหอมระเหย	เท่ากับ	0.04	เปอร์เซ็นต์
30	โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด			
	- น้ำปราศจากไอออน	เท่ากับ	98.96	เปอร์เซ็นต์
โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด				

3. สูตรการผลิตสเปรย์ด้านเงาจอลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ ตามข้อลิสต์ที่ 1-2 ที่ซึ่ง บีที มอนอเมอร์สามารถเลือกได้จาก 4-แอลริลออกซี-2-ไฮดรอกซีเบนโซฟีโนน หรือ 2-(4-เบนโซอิล-3-ไฮดรอกซีฟีนอกซี) เอทิลอังกริเลต หรือ 4-เมทาคริลออกซี-2-ไฮดรอกซีเบนโซฟีโนน อย่างใดอย่างหนึ่ง โดยที่ บีที มอนอเมอร์ที่เหมาะสมที่สุด คือ 4-แอลริลออกซี-2-ไฮดรอกซีเบนโซฟีโนน

4. สูตรการผลิตสเปรย์ด้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ ตามข้อถือสิทธิ 1-3 อย่างใดอย่างหนึ่ง ที่ซึ่ง ปริมาณรวมทั้งหมดของ คิวเอซี 12 มอนอเมอร์ บีพี มอนอเมอร์และสารโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน เท่ากับ 11 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารละลายทั้งหมด โดยอัตราส่วนโมลของ คิวเอซี 12 มอนอเมอร์ ต่อ บีพี มอนอเมอร์ เท่ากับ 4:1
5. สูตรการผลิตสเปรย์ด้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ ตามข้อถือสิทธิ 1-4 ที่ซึ่ง มอนอเมอร์ 1 ที่ใช้คือ มอนอเมอร์ที่มีสภาพขี้ด้า โดยสามารถเลือกได้จากสไตรีน (Styrene; S) หรือ ไดไวโนเบนซีน (Divinyl benzene; DVB) หรือ 1,3- ไดไอโซโพรเพนีนวเบนซีน (1,3-Diisopropenylbenzene) หรือเมทิลเมทาคริเลต (Methylmethacrylate; MMA) หรือใช้มอนอเมอร์ผสมรวมกันมากกว่าหนึ่งชนิดขึ้นไป
6. สูตรการผลิตสเปรย์ด้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ ตามข้อถือสิทธิ 1-5 ที่ซึ่ง มอนอเมอร์ 2 ที่ใช้คือ มอนอเมอร์ที่มีค่า ที่จี้ด้า โดยสามารถเลือกได้ 2-เอทิลเฮกซิลอะคริเลต (2-Ethylhexyl acrylate; EHA) หรือ เอทิลอะคริเลต (Ethyl acrylate; EA) หรือ โพรพิลอะคริเลต (Propyl acrylate; PA) หรือ บีเอ อย่างใดอย่าง หนึ่ง หรือใช้มอนอเมอร์ผสมรวมกันมากกว่าหนึ่งชนิดขึ้นไป
7. สูตรการผลิตสเปรย์ด้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ ตามข้อถือสิทธิ 1-6 ข้อใดข้อหนึ่ง ที่ซึ่ง มอนอเมอร์ 1 และมอนอเมอร์ 2 มีจำนวนโมลเท่ากัน โดยที่อัตราส่วนโมลของมอนอเมอร์ทั้งหมดต่อ สารโยกย้าย สายโซ่โมเลกุล คิวเอซี 12-บีพี เท่ากับ 200 ต่อ 1
8. สูตรการผลิตสเปรย์ด้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ ตามข้อถือสิทธิ 1-7 ที่ซึ่ง น้ำมันหอมระเหย สามารถเลือกได้จากกลิ่นต่าง ๆ คือ กลิ่นมะลิ หรือ กลิ่นส้ม หรือ กลิ่นตะไคร้หอม อย่างใดอย่างหนึ่ง
9. สูตรการพัฒนาสเปรย์ด้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ อิมัลชันที่ใชกลโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน ตามข้อถือสิทธิ 1-8 ที่ซึ่ง มีขั้นตอนดังนี้
- ก. การเตรียมสารโยกย้ายสายโซ่โมเลกุล คิวเอซี 12-บีพี โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ด้วยกลไกไอทีพี โดยนำคิวเอซี 12 มอนอเมอร์ ที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 1 นำมาละลายในบีพี มอนอเมอร์ และ ไอโอดิฟอร์ม ให้เป็นเนื้อเดียวกันในเอทานอล นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ภายใต้ บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ด้วยอัตราการบิน 500 รอบต่อนาที เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที ทำการเติมตัวริเริ่ม ปฏิกริยาที่ละลายด้วยเอทานอลแล้วลงไป และทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย ด้วยกลไกไอทีพี เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- ข. สูตรการเตรียมอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-บีพี ที่ผิวอนุภาค โดยกระบวนการ สังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี ด้วยการละลายสารโยกย้ายสายโซ่โมเลกุล คิวเอซี 12-บีพี ที่เตรียมได้ จากขั้นตอนที่ 2 ลงในเอทานอล แล้วเทลงในน้ำปราศจากไอออนที่มีค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 4 ให้เป็นเนื้อ เดียวกันในภาชนะ จากนั้นเติมสไตรีนมอนอเมอร์ และบิวทิลอะคริเลต มอนอเมอร์ลงไป เขย่าเพื่อให้สาร ทั้งหมดผสมเข้ากัน ใส่ภาชนะลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการบิน 500 รอบต่อ

นาที่ เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที จะเริ่มสังเคราะห์โดยทำการฉีดสารละลายตัวริเริ่มปฏิกิริยา ที่ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนที่มีค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 4 ลงไป ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง

- ค. การเตรียมสเปรย์ด้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยให้อิมัลชันของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-ปีที ที่มีวอนุภาค โดยนำอิมัลชันของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ความเข้มข้นประมาณ 11 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผสมกับน้ำมันหอมระเหยและเจือจางด้วยน้ำปราศจากไอออน ให้ความเข้มข้นสุทธิของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-ปีที ที่มีวอนุภาค เท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารทั้งหมด ทำการเขย่าให้อนุภาคนาโนพอลิเมอร์กระจายตัวได้ดี เก็บไว้ในที่มีดหรือภาชนะที่ป้องกันแสง
10. สูตรการพัฒนาสเปรย์ด้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ใช้กลไกโยกย้ายสายโซ่ไอออน ตามข้อถ้อยสิทธิ 1-9 ที่ซึ่ง การใช้งานผลิตภัณฑ์ สามารถนำสเปรย์ด้านเชื้อจุลินทรีย์ ฉีดพ่นลงบนภาชนะต่าง ๆ เช่นผ้า ไม้ และพลาสติก เป็นต้น แล้วฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความยาวคลื่น 300-400 นาโนเมตร เป็นเวลา 5 นาที หรือฉีกแสงแดดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-ปีที ที่มีวอนุภาค จะเคลือบติดบนภาชนะทำให้ผิวของภาชนะมีประสิทธิภาพสูงในการด้านเชื้อจุลินทรีย์



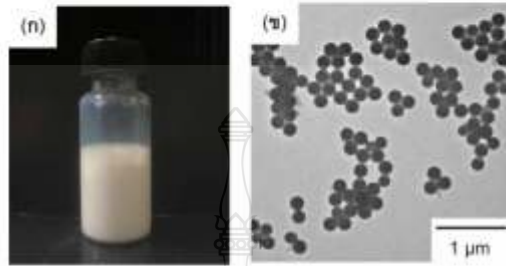
### บทสรุปการประดิษฐ์

- สูตรและกรรมวิธีผลิตสเปรย์ต้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับเคลือบผิววัสดุ ประกอบด้วย ส่วนผสมที่ 1 ประกอบด้วย คิวเอซี 12 มอนอเมอร์ ปีพี มอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา สารโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน และ ตัวทำละลาย ส่วนผสมที่ 2 ประกอบด้วย มอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา สารโยกย้ายสายโซ่ไม่ทกาศ คิวเอซี 12-ปีพี และ น้ำปราศจากไอออน และส่วนผสมที่ 3 ประกอบด้วย อิมัลชันของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-ปีพี ที่ผิว น้ำมันหอมระเหย และน้ำปราศจากไอออน โดยอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ คิวเอซี 12-ปีพี ที่ผิวอนุภาค เตรียมได้โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันด้วยกลไกไอทีพี อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้มีลักษณะทรงกลม ขนาด 200-300 นาโนเมตร มีความเสถียรทางคอลลอยด์สูง โดยที่หมู่คิวเอซี 12 ที่อยู่บนผิวอนุภาคนาโนพอลิเมอร์จะทำหน้าที่ต้านเชื้อจุลินทรีย์และในขณะที่หมู่ปีพีจะทำหน้าที่เคลือบบนผิวภาชนะต่าง ๆ ผ่านพันธะโควาเลนต์เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต สามารถใช้งานได้ทั้งในรูปแบบผงและอิมัลชัน (อนุภาคนาโนพอลิเมอร์กระจายตัวในน้ำ) โดยการเชื่อมกับน้ำปราศจากไอออน เพื่อใช้เป็นสเปรย์เคลือบวัสดุต้านเชื้อจุลินทรีย์





หน้า 1 ของจำนวน 1 หน้า





## UV-activated coating polymer particle containing quaternary ammonium for antimicrobial fabrics

Latdamanee Phutthatham<sup>1</sup> · Piyalak Ngerchuklin<sup>2</sup> · Dolnapa Kaewpa<sup>3</sup> · Preeyaporn Chaiyasat<sup>1,4</sup> · Amorn Chaiyasat<sup>1,4</sup>

Received: 28 October 2021 / Revised: 5 January 2022 / Accepted: 6 January 2022  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2022

### Abstract

Antimicrobial spray for material coating was developed using polymer particles containing quaternary ammonium (QA) and benzophenone (BP) groups on their surfaces. The obtained particles can be coated onto substrate with a covalent bond via the BP group, and the QA group displays antimicrobial behavior. First, the macro chain transfer agent (macro CTA) of poly(2-methacryloyloxy dodecyl dimethyl ammonium chloride-4-allyloxy-2-hydroxybenzophenone)-iodide (P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I) was synthesized by solution iodine transfer polymerization. It was then used as a macro CTA for the preparation of poly(styrene-butyl methacrylate) [P(S-BA)] particles by emulsion iodine transfer polymerization. The obtained P(S-BA) particles were nearly uniform (0.099 of polydispersity index; PDI), having a size of about 101 nm. A positive charge of +70 mV was observed due to the presence of the QA group derived from P(QAC<sub>12</sub>-BP) segments on their surfaces. In addition, the QA group on the particle surface represented antimicrobial activity against microorganisms such as *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. This particle can coat fabrics via UV initiation without a binder and demonstrates high washing durability, with over 80% of particles remaining after 10 washing cycles.

**Keywords** Emulsion ITP · Antibacterial polymer particle · UV-initiated coating

### Introduction

Microbial contamination on materials such as medical devices, food packaging containers, clothing, and textiles is considered a major problem for humans. It directly impacts physical health and disease [1, 2]. Therefore, methods for eliminating and preventing microbial contamination have been continuously developed with various materials, such

as antibiotic [3] and halogen [4] compounds of heavy metals (silver copper or mercury) [5, 6] and quaternary ammonium (QA) [7]. One of the most effective methods is to coat an antimicrobial agent onto a material or container via physical or chemical adsorption. For physical adsorption, mainly via Van der Waals or electrostatic interactions [8], the coated materials are not durable and easily come off the substrate materials. In contrast, coating undergoes a chemically covalent bond and is more robust, making it more popular recently.

Many groups of antimicrobial agents have high antimicrobial efficacy. However, some antimicrobial substances, such as triclosan [9], choline [10], and silver ion [11], commonly added to products, suppress microbial growth by releasing antimicrobial agents, inhibiting microbial growth for a short period. After the antimicrobial substances are used up, microbes can grow again. Additionally, the antimicrobial mechanism uses a metal oxide group based on a photocatalysis mechanism under light and in the presence of water to generate hydroxyl radicals [12–15]. Moreover, this material is restricted to colored substrates or fabrics in which hydroxyl radicals can degrade dyes, including polymer film and textiles.

✉ Amorn Chaiyasat  
a.chaiyasat@nsd.rmutt.ac.th

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology, Thanyaburi, Pathum Thani 12110, Thailand

<sup>2</sup> Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR), Pathum Thani 12110, Thailand

<sup>3</sup> Division of Biology, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology, Thanyaburi, Pathum Thani 12110, Thailand

<sup>4</sup> Advanced Materials Design Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology, Thanyaburi, Pathum Thani 12110, Thailand

By contrast, the antimicrobial agent as the molecule containing QA [16–19] is preferable. The positive charge of the QA groups electrostatically interacts with the negative charge of microbes. After that, an alkyl chain on QA can penetrate the bacterial cell membranes, resulting in cell leakage and death [16, 19–23]. Antimicrobial activity increases with the presence of an alkyl chain; QA with 12 units of the alkyl group is the most effective [8, 24, 25] for antimicrobial activity. The antimicrobial performance of molecules containing QA would be maintained as long as the QA was still present. Usually, due to its low toxicity, polymer chains containing QA have been used for medical-device coating for antimicrobial purposes [26, 27]. A polymer chain containing QA can be coated on various substrates with a covalent bond and is often used when the QA molecule is copolymerized with a monomer containing silane [28] or aryl azide [29] groups. However, those functional groups limit hydroxyl groups to the substrate surface. A copolymer of QA and benzophenone (BP) groups has been developed for more use with various substrates. It can create a covalent bond with any substrates under UV light, presenting BP [16, 30] and resulting in a robust and durable film. However, the obtained copolymers QA and BP are often in organic solvents, limiting some applications. A green synthesis as an emulsion polymerization often synthesizes polymer particles with an easy, nearly uniform functionalization [25, 31–37]. Therefore, it is an excellent choice to synthesize antimicrobial polymer particles containing both QA and BP. Moreover, the total surface area of the polymer particle might be larger than the polymer film, which might improve antimicrobial activity where QA kills microbes on contact. The obtained emulsion can be coated directly onto fabrics or other substrates.

Emulsion iodine transfer polymerization (emulsion ITP) is appropriate to produce polymer particles containing both QA and BP on their surface. In previous works, we have successfully prepared polystyrene (PS) particles stabilized by some polymethacrylic acid-*b*-block-polystyrene (PMAA-*b*-PS) copolymer chains [38, 39] via emulsion ITP. The PMAA chains were first polymerized by solution iodine transfer polymerization (solution ITP) and used as a macro chain transfer agent (macro CTA) and an emulsifier in emulsion ITP of PS. The PS particles showed good colloidal stability with the negative charge of the carboxyl group derived from the PMAA segment located on the particle surface. Polymer particles containing QA and BP groups on their surface can be fabricated based on this idea. The obtained particles are easily coated onto fabrics cured with light irradiation, resulting in potential antimicrobial activity.

Therefore, in this work, polymer particles containing QA and BP were prepared by emulsion ITP. Coating performance and the antimicrobial activity of the coated fabrics were also studied.

## Experimental

### Materials

Methyl methacrylate (MMA; purity 99%, Aldrich, USA), styrene (S; purity 99%, Alfa Aesar, England, UK), butyl acrylate (BA; purity 99%, Loba Chemie, India), 4-allyloxy-2-hydroxybenzophenone (BP; purity 99%, Aldrich, USA), and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA; technical grade 98%, Aldrich, Germany) were purified by passing through a column packed with basic aluminum oxide. The 1-bromododecane (BDC; purity 97%, Aldrich, France), iodoform ( $\text{CHI}_3$ ; purity 99%, Aldrich, USA), [2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethylammonium chloride (MTMA; purity 99%, Aldrich, USA), 2,2-azobis(isobutyl amidine) dihydrochloride (AIBA; Pure Chemicals, Wako, Japan), acetonitrile ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ ; purity 99.7%, Lab Scan, Thailand), diethyl ether [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ; purity 99%, GR&C, New Zealand], ethanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ; purity 99%, Lab Scan, Thailand), sodium hydroxide (NaOH; purity 97% UNIVAR, New Zealand), sodium chloride (NaCl; purity 99.9%; UNIVAR, Australia), and hydroquinone (purity 99%; Aldrich, USA) were used as received. Deionized water with a specific resistance of 18 M  $\Omega$  cm was distilled before use.

### Macro CTA synthesis

Before the macro CTA synthesis, 2-methacryloyloxy dodecyl dimethyl ammonium chloride (QAC<sub>12</sub>) was first prepared according to the previous work [25]. DMAEMA (3.2 g, 20.0 mmol), BDC (5.0 g, 20.0 mmol), and  $\text{CHI}_3$  (8.2 ml) were dissolved in acetonitrile (16.2 ml) before being added into a round-bottom Schlenk flask. The reaction was kept at 40 °C for 24 h under a stirring rate of 500 rpm. After that, QAC<sub>12</sub> was purified by precipitation in diethyl ether. It was further used for macro CTA synthesis. Solution ITP was employed for macro CTA preparation, where various ratios of QA (QAC<sub>12</sub> or MTMA); BP were used (as shown in Table 1) to prepare poly(2-(methacryloyloxy) ethyl trimethylammonium chloride-4-allyloxy-2-hydroxybenzophenone) (P(MTMA-BP)-I) or poly(QAC<sub>12</sub>-4-allyloxy-2-hydroxybenzophenone)

**Table 1** Recipes for the macro CTA synthesized by solution ITP

Ingredients		Macro CTA <sub>1</sub>	Macro CTA <sub>2</sub>
QAC <sub>12</sub>	g (mmol)	-	4.46 (14.00)
MTMA	g (mmol)	3.63 (14.00)	-
BP	g (mmol)	0.89 (3.50)	0.89 (3.50)
$\text{CHI}_3$	g (mmol)	0.69 (1.75)	0.69 (1.75)
AIBA	g (mmol)	0.05 (0.18)	0.05 (0.18)
Ethanol	g	50.00	50.00

Macro CTA<sub>1</sub>: P(MTMA-BP)-I and Macro CTA<sub>2</sub>: P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I

(P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I). The monomer and CH<sub>2</sub> were dissolved in ethanol before being added into a round-bottom Schlenk flask. The flask was then closed off with a silicone rubber septum and degassed using several nitrogen gas/vacuum cycles (finally in nitrogen condition). It was then immersed into an oil bath at 70 °C under a stirring rate of 500 rpm. After 15 min, as an initiator, AIBA was injected into a round-bottom Schlenk flask to start the polymerization. After 4 h, macro CTAs (P(MTMA-BP)-I or P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I) were obtained.

#### Polymer particle-containing QA and BP synthesis

Polymer particles were synthesized by emulsion ITP as follows. An acidic aqueous solution (ca. 50.0 g) was added to a round bottom Schlenk flask. The flask was closed off with a silicone rubber septum before degassing using several nitrogen gas/vacuum cycles (finally in nitrogen condition). A proper amount (~0.125 mmol) of macro CTAs and various kinds and ratios of monomer (ca. 10 wt% of emulsion) were injected via syringe into a round-bottom Schlenk flask before being placed in an oil bath at 70 °C. After 15 min, AIBA dissolved in an aqueous solution was injected into a round-bottom Schlenk flask as an initiator to start the polymerization. The reaction proceeded under a stirring rate of 500 rpm for 4 h. In addition, similar to emulsion ITP, polymer particles were prepared by conventional emulsion polymerization (without macro CTA), where MTMA (1.40 g), BP (0.64 g), MMA (4.04 g), and BA (0.64 g) were copolymerized in acidic water (pH = 4; 45 g). The reagent amounts for the synthesis are shown in Table 2.

#### Characterizations

Monomer conversion was measured by gravimetry. The polymer emulsion (~1.0 g) taken from the reactor was transferred directly into the aluminum cup. Several drops of hydroquinone solution (1 wt%) were added therein and weighed. All liquids were evaporated in an oven at 80 °C until the constant

weight of the dried polymer was obtained. Monomer conversion was obtained by comparing the weight of dried polymer with that of the original monomer, as in Eq. (1).

$$\% \text{ Conversion} = \frac{W_p \times W_{\text{total}} \times 100}{W_E \times W_M} \quad (1)$$

where  $W_p$  is the polymer weight (g) after drying,  $W_E$  is the polymer emulsion weight (g) before drying,  $W_{\text{total}}$  is the total weight (g) of the emulsion before polymerization, and  $W_M$  is monomer weight in the recipe.

The chemical structures of QAC<sub>12</sub> macro CTAs, and polymer particles were measured by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR; NEXUS 470, Nexas) and <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR; JEOL JNM-ECZR 500MHz, JOEL). For FTIR, the polymer emulsion or monomer was dried and compressed into the test specimen. FTIR spectra were recorded in the range of 400–4000 cm<sup>-1</sup>. For <sup>1</sup>H-NMR, the polymers or monomers were completely dissolved in the solvent, either deuterated chloroform (CDCl<sub>3</sub>) or deuterium oxide (D<sub>2</sub>O). The sample solution (ca. 0.1 M) was added to the NMR tube to approximately 4 cm in height. <sup>1</sup>H-NMR was performed at room temperature.

The degree of polymerization (DP) and average molecular weight ( $M_n$ ) of the obtained macro CTA and polymer nanoparticles were investigated using <sup>1</sup>H-NMR spectra by comparing the relative integral proton peak (I) of a known moiety with a known number of protons to that of the repeating chain unit of interest [25]. The DP and  $M_n$  were calculated by Eqs. (2) and (3), respectively.

$$DP_n = \frac{I_x \times DP_x \times N_{Hx}}{I_y \times N_{Hy}} \quad (2)$$

$$M_n = (DP_n \times M_0) + M_x \quad (3)$$

where  $I_x$  and  $N_{Hx}$  are the integral peak and the number of protons, respectively, of the moiety x (unknown DP).  $I_y$  and  $N_{Hy}$

**Table 2** Reagent amounts for the polymer particle synthesis via conventional emulsion polymerization and emulsion ITP

Run	<sup>1</sup> MMA (g)	<sup>2</sup> BA (g)	<sup>3</sup> MTMA (g)	<sup>4</sup> MMA (g)	Macro CTA <sub>1</sub> (g)	Macro CTA <sub>2</sub> (g)	AIBA (g)	H <sub>2</sub> O (g)
1	4.04	0.64	1.40	-	-	-	0.03	45.00
2	5.06	-	-	-	-	0.58	0.03	45.00
3	-	-	5.20	-	-	0.58	0.03	45.00
4	2.53	3.20	-	-	0.53	-	0.03	45.00
5	-	3.20	2.60	-	0.53	-	0.03	45.00
6	-	3.20	2.60	-	-	0.58	0.03	45.00

<sup>1</sup>MMA

<sup>2</sup>BA

<sup>3</sup>S

<sup>4</sup>MTMA

<sup>5</sup>P(MTMA-BP)-I

<sup>6</sup>P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I

are the integral peak and the number of protons, respectively, of the moiety  $y$  (known  $DP$ ).  $DP_x$  and  $DP_y$  are the degree of polymerization or repeating units of moiety  $x$  and  $y$ , respectively.  $M_0$  is the molecular weight of one repeating unit, and  $M_c$  is the combined molecular weight of the known  $DP$ .

Volume- and number-average diameters ( $d_v$  and  $d_n$ , respectively) were measured by dynamic light scattering (DLS, Delsa Nano C, Beckman Coulter, Germany) at a  $165^\circ$  angle at room temperature. The emulsion samples (approximately 10 wt%) withdrawn from the reactor were directly measured in concentration mode. The surface charge was measured by zeta potential. The emulsion was diluted to ca. 2 wt% in 1.0 mM of NaCl before measurement.

The surface chemistry of P(S-BA) particle was qualitatively measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS; Kratos AXIS Ultra DLD) equipped with monochromated X-ray sources (Al K $\alpha$ , alpha), base pressure in XPS analysis chamber of  $3 \times 10^{-8}$  Torr. Operating conditions is emission 10 mA, Anode HT 15 kV. A hemispherical analyzer is positioned at an angle of  $180^\circ$ . The quantitative analysis of QAC $_{12}$  coverage was studied [40]. The P(S-BA) containing P(QAC $_{12}$ -BP) film coating on the glass slide ( $2.5 \times 2.5$  cm $^2$ ) was immersed in a 1% fluorescein solution in distilled water (20 ml) for 5 min to ensure completion of dye binding to QAC $_{12}$ . The physical adsorption of the fluorescein was washed by water until no more desorbed fluorescein was found (measured by UV-vis spectrometry at 501 nm). The stained film was placed in 50 ml of cetyltrimethylammonium chloride solution (0.1 wt% in aqueous phosphate buffer, pH 8.0) and shaken for 20 min to desorb the fluorescein. The fluorescein concentration in the buffer solution was measured at 501 nm compared with the calibration curve of fluorescein, which accorded to the amount of QAC $_{12}$ .

The water contact angle was measured by contact angle meters (Automatic Contact Angle Meters DropMaster; DM-CE2, KYOWA); an emulsion sample was dropped onto a glass plate and dried at  $80^\circ\text{C}$ . The glass plate was placed into the platform of the contact angle goniometer until it matched the needle before being rotated in a water droplet with a size of ca. 0.2  $\mu\text{m}$ . The platform was slid to the water droplets before contact angle measurement.

The glass transition ( $T_g$ ) of macro CTAs and polymer particles was measured using differential scanning calorimetry (DSC; DSC 4000, Perkin-Elmer, USA) at a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  under  $\text{N}_2$  flow in a scanning temperature range of  $-30$  to  $250^\circ\text{C}$ . Thermogravimetric analysis (TGA; TGA 4000, Perkin-Elmer, USA) at a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  was placed under an  $\text{N}_2$  flow in a scanning temperature range of  $30$  to  $600^\circ\text{C}$ .

The morphology of the coated fabrics was observed by an atomic force microscope (AFM, Multimode 8; Bruker). The cotton fabric was cut into  $5.0 \times 5.0$  cm pieces, ultrasonicated in 2-propanol for 5 min, and dried at  $80^\circ\text{C}$ . The coated fabric

was dried at room temperature in a desiccator before being observed by AFM.

### Coating fabrics

A 100% cotton knit fabric with an interlocking structure and a fabric weight of  $237$  g/m $^2$  including wale per inch (WPI) and course per inch (CPI) of 36 and 35, respectively, was coated with polymer particles containing QA and BP. The cotton fabric was cut into  $5.0 \times 5.0$  cm pieces, ultrasonicated in 2-propanol for 5 min, and dried at  $80^\circ\text{C}$ . The cotton pieces were sprayed with polymer emulsion at various concentrations (1.0, 2.0, 5.0, and 10 wt%) for about 3 g and dried in darkness. Then, the pieces were irradiated on both sides at 365 nm with an 8 W, 20 W, or 200 W handheld UVA lamp at a 5 cm distance for various times (15–60 min). The cotton samples gained a cream tint. Using the same procedure, polymer emulsion (5.0 wt%) was mixed with a special self-crosslinking polyether polyurethane binder (PU 816; 48 wt%) for comparison, where the obtained cotton fabric was cured at  $120^\circ\text{C}$  for 3 min. The add-on efficiency (%) of the polymer particles was measured by gravimetry and calculated by Eq. (4).

$$\% \text{Add-on} = \left( \frac{W_{fc} - W_f}{W_{fc}} \right) \times 100 \quad (4)$$

where  $W_f$  and  $W_{fc}$  are the weight (g) of the cotton fabric before and after coating, respectively.

The durability of the coated fabrics was tested based on the AATCC 135-2004 method. The accurate weight of the coated fabrics was included with other clothes to obtain the final mass of about 2 kg. After that, about 66 g of detergent was added. The clothes were washed for various lengths of time in the washing machine in normal mode. The coating performance of polymer particles was evaluated according to the percentage of remaining particles, calculated by Eq. (5).

$$\% \text{remaining particle} = \left( \frac{\% \text{Add-on}_1 - m_1}{\% \text{Add-on}_0 - m_0} \right) \times 100 \quad (5)$$

where  $\% \text{Add-on}_0$  (g) and  $\% \text{Add-on}_1$  (g) were the %add-on of polymer particles before and after washing, respectively.

### Antibacterial assay

Gram-positive *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, TISTR 1466) and gram-negative *Escherichia coli* (*E. coli*, TISTR 257) were cultured in brain heart infusion (BHI) broth at  $37^\circ\text{C}$  overnight, the bacterial suspensions were adjusted to 0.5 McFarland standard turbidity ( $1.5 \times 10^8$  CFU/mL). The antimicrobial activities of the coated fabric against the indicator microorganisms, *S. aureus* and *E. coli*, were evaluated by the agar well diffusion method. Inhibition

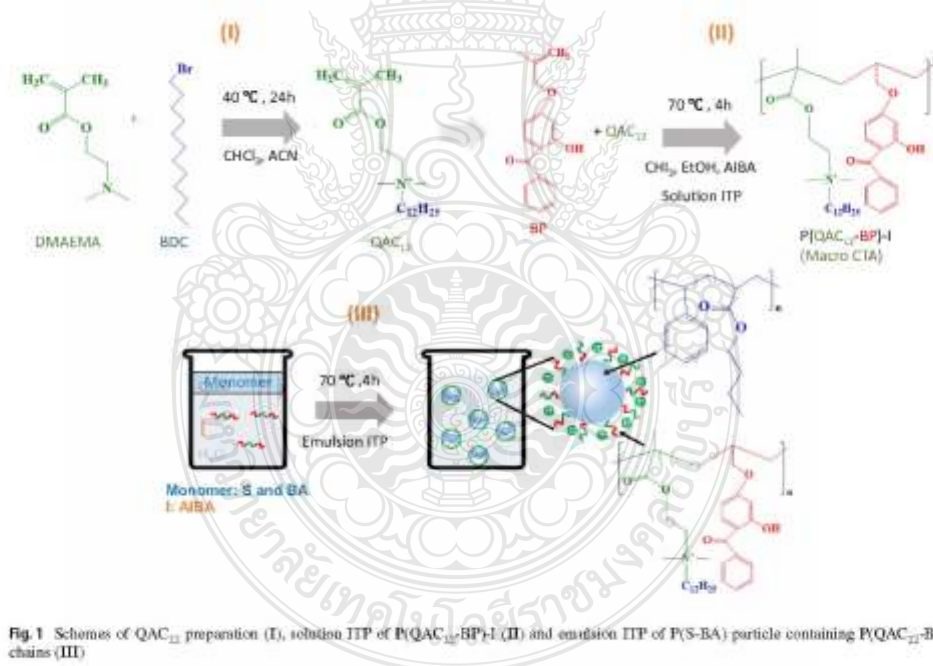
zones to visualize the antimicrobial effect of the coated fabric were measured. The 100  $\mu\text{L}$  of bacterial cultures was coated on BHI agar plate and then a hole with a diameter of 6 mm was punched with a sterile cork borer on the bioassay agar plate with *S. aureus* and *E. coli*. Coated fabric pieces of 6 mm were placed into these agar wells and then incubated overnight at 37  $^{\circ}\text{C}$  for 24 h. The microbial activities were evaluated by measuring the diameter of the inhibition zone surrounding the coated fabric.

## Results and discussion

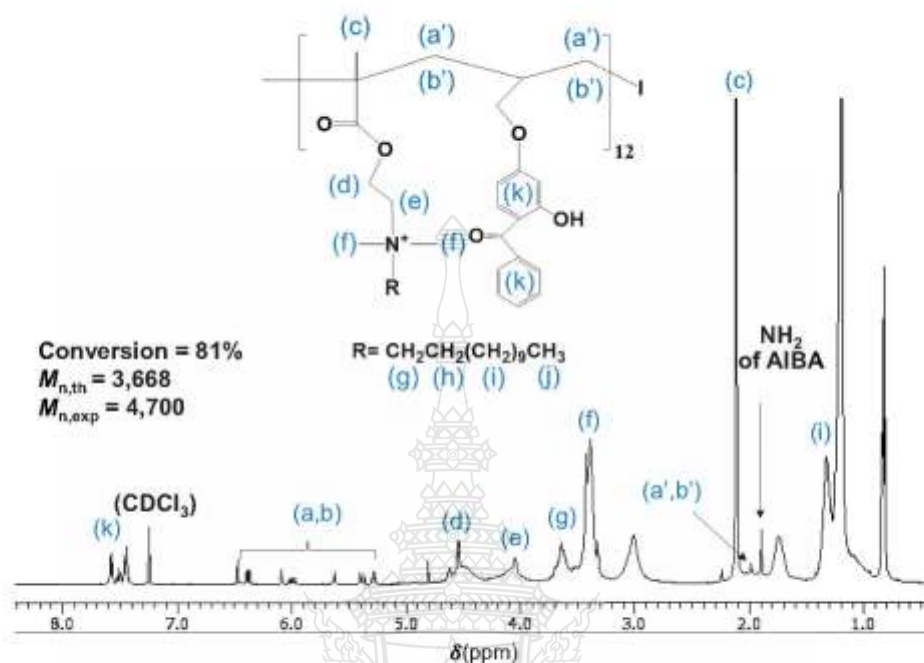
### Macro CTA synthesis

To prepare the polymer with high-performance antimicrobial activity, the DMAEMA monomer was then modified by BDC to obtain a QAC<sub>12</sub> monomer (Fig. 1I). FTIR characterized the obtained QAC<sub>12</sub> monomer compared with the pristine DMAEMA and BDC, as shown in Fig. S1. The peaks at 2894–2920  $\text{cm}^{-1}$  of QAC<sub>12</sub> (Fig. S1C) attributed to the stretching vibration of CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub> accorded with the peaks seen in BDC (Fig. S1A). The stretching vibrations of C=O, C=C, C–N, and C–O at 1720  $\text{cm}^{-1}$ , 1680

$\text{cm}^{-1}$ , 1300  $\text{cm}^{-1}$ , and 1160  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, characterized to DMAEMA were also seen in the QAC<sub>12</sub> spectrum. <sup>1</sup>H-NMR measurement was also performed to confirm the formation of QAC<sub>12</sub> monomer [25, 41] where QAC<sub>12</sub> spectrum (Fig. S2B) displayed compared to DMAEMA monomer (Fig. S2A). All of the proton peaks of DMAEMA can be found in the QAC<sub>12</sub> spectrum while the additional proton peaks according to alkyl groups in a chain length of 12 units at signals (ppm) of 3.55 (2H, g), 1.76 (3H, h), 1.26–1.34 (18H, i), 0.89 (3H, j) were observed in QAC<sub>12</sub> spectrum. The results also supported FTIR measurement that QAC<sub>12</sub> was successfully prepared. It was further used for macro CTA synthesis by Solution ITP (Fig. 1II). The synthesis proceeded smoothly where the monomer conversions reached over 80 at 8 h for all macro-CTAs, P(MTMA-BP)-I, and P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I. The <sup>1</sup>H-NMR was performed to confirm the formation of P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I, including molecular weight measurement. For all characteristic protons of the QAC<sub>12</sub> (Fig. S2B) were found in P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I (Fig. 2), including the phenyl protons at 7.44–7.59 ppm. This indicated that BP was successfully copolymerized with QAC<sub>12</sub>. Moreover, protons were found at 5.6–6.1 ppm, attributed to CH<sub>2</sub> of the double bond (marked as a and b) for the QAC<sub>12</sub> (Fig. S2B) monomers spectrum. The



**Fig. 1** Schemes of QAC<sub>12</sub> preparation (I), solution ITP of P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I (II) and emulsion ITP of P(S-BA) particle containing P(QAC<sub>12</sub>-BP) chains (III)



**Fig. 2**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of  $\text{P(QAC}_{12}\text{-BP)-I}$ : (ppm,  $\delta$ ): 6.17 (1H, a), 5.72 (1H, b), 2.12 (6H, c), 4.59 (4H, d), 4.08 (4H, e), 3.45 (6H, f), 3.68 (2H, g), 1.24–1.43 (18H, h), 0.87 (3H, j), 1.65–1.81 (2H, a'–b'), and 7.44–7.59 (7H, k)

intensity of peaks significantly decreased on  $\text{P(QAC}_{12}\text{-BP)-I}$  (Fig. 2), indicating that the percentage of monomer conversion was very high according to monomer conversion (81%). Moreover, the new peaks of methine protons as a' and b' at 1.98 ppm of  $\text{P(QAC}_{12}\text{-BP)-I}$  were observed as they disappeared in the  $\text{QAC}_{12}$  (Fig. S2B) monomer. The chemical shifts of both peaks were caused by polymer formation. These results indicated that  $\text{P(QAC}_{12}\text{-BP)-I}$  was synthesized successfully. The DP of  $\text{P(QAC}_{12}\text{-BP)-I}$  was calculated by Eq. (2) using the integral peaks of  $-\text{CH}_2-$  (3H, j) at 0.87 ppm (representative of  $\text{QAC}_{12}$  unit) and proton in phenyl group (8H, k) at 7.44–7.59 ppm (representative of BP unit) compared with that of the  $-\text{NH}_2$  (2H) at 1.90 ppm of AIBA. The repeating unit was 12,  $\text{QAC}_{12}$  and BP of about 10 and 2 units, respectively. Based on the obtained DP, the experimental molecular weights ( $M_{n,\text{exp}}$ ) of the obtained  $\text{P(QAC}_{12}\text{-BP)-I}$  calculated by Eq. (3) were about 4,700 g/mol. It was a bit higher than the theoretical molecular weight (3,688 g/mol).

#### Polymer particle-containing QA and BP synthesis

In the previous works (39), emulsion ITP of PS, the polymerization in the polymerizing particles was mainly based on conventional radical polymerization, where the obtained molecular weight of PS was significantly larger than the theoretical molecular weight, including relatively high molecular weight distribution ( $M_w/M_n \rightarrow 2$ ). However, the particles were submicrometer-sized ( $\sim 100$  nm), smaller than the PS particles ( $\sim 300$ – $400$  nm) formed by homogeneous nucleation (31, 35–37). This indicated that  $\text{P(MAA)-I}$  eventually worked as a macro CTA and emulsifier in an aqueous medium and was anchored onto the PS particle surface. This work was intended to prepare highly stable submicrometer-sized polymer particles containing  $\text{QAC}_{12}$  and BP segments on their surfaces. The schematic preparation of polymer particles containing  $\text{P(QAC}_{12}\text{-BP)}$  chain using emulsion ITP is shown in Fig. 1III.

Emulsion ITP of P(MMA-BA) and P(S-BA) particles using macro CTAs, P(MTMA-BP)-I or P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I, as the macro CTA and emulsifier, were then employed. Moreover, the emulsion ITP of PS and PMMA using P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I as macro CTA and the emulsion conventional radical polymerization of P(MMA-BA-MTMA-BP) particle was also studied for comparison. In the case of homopolymer, the PMMA (Fig. S3a) and PS (Fig. S3b) particles were spherical with a size range of about 150–200 nm due to high positive charge (> 80 mV) on their surfaces. In all conditions of the copolymer, polymerization proceeded smoothly and the milky emulsions without coagulation were obtained (Fig. 3a–d). The conversions of all polymer particles were over 80% within 4 h. From a DLS histogram (Fig. 3a'–d'), the  $D_z$  (316 nm) of P(MMA-BA-MTMA-BP) particles was about 1.5 times that of the other particles. This is because P(MMA-BA-MTMA-BP) particle was formed by homogeneous nucleation, in which the MTMA random copolymerized gave the lowest positive charge (55 mV). In the case of all emulsion ITP conditions,  $D_z$  (101–190 nm) and zeta potential values (61–72 mV) were not different. This indicated that P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I represented a similar performance to P(MTMA-BP)-I to stabilize P(S-BA) particles. The higher positive charge of the obtained particles prepared by emulsion ITP is based on having the most macro CTA chains anchored on the particle surfaces. XPS was used to confirm the coverages P(QAC<sub>12</sub>-BP) onto P(S-BA) particle, as shown in Fig. 4. The wide-scan XPS spectrum (Fig. 3A) of P(S-BA) particle-containing P(QAC<sub>12</sub>-BP) was observed exhibiting C, N, and O signals at 284 eV, 400 eV, and 532 eV, respectively. This suggested that the QAC<sub>12</sub> covered the polymer surface. Moreover, the C<sub>1s</sub> peak of the P(S-BA) particle-containing P(QAC<sub>12</sub>-BP) can be curve fitted into three peaks (Fig. 4B) according to C-C/C-H (~284 eV), C-O/C-N (~286 eV), and C=O (~289 eV) [22, 42]. In addition, N<sub>1s</sub> signal was analyzed. The N<sub>1s</sub> peak can be curve-fitted into four peaks (Fig. 4C): -N-R<sub>2</sub> (~399 eV), -NH<sub>2</sub> (~400 eV), -N-R<sub>3</sub> (~402 eV), and -N-O (~403 eV) [22, 42]. The observed C-N and -N-R<sub>3</sub> peaks indicated the presenting of QAC<sub>12</sub> on the film surface. It accorded with QAC<sub>12</sub> content measured by UV-vis spectrophotometry, the amount of QAC<sub>12</sub> coverage on the P(S-BA) film was 41.5±0.015 nmol/cm<sup>2</sup>.

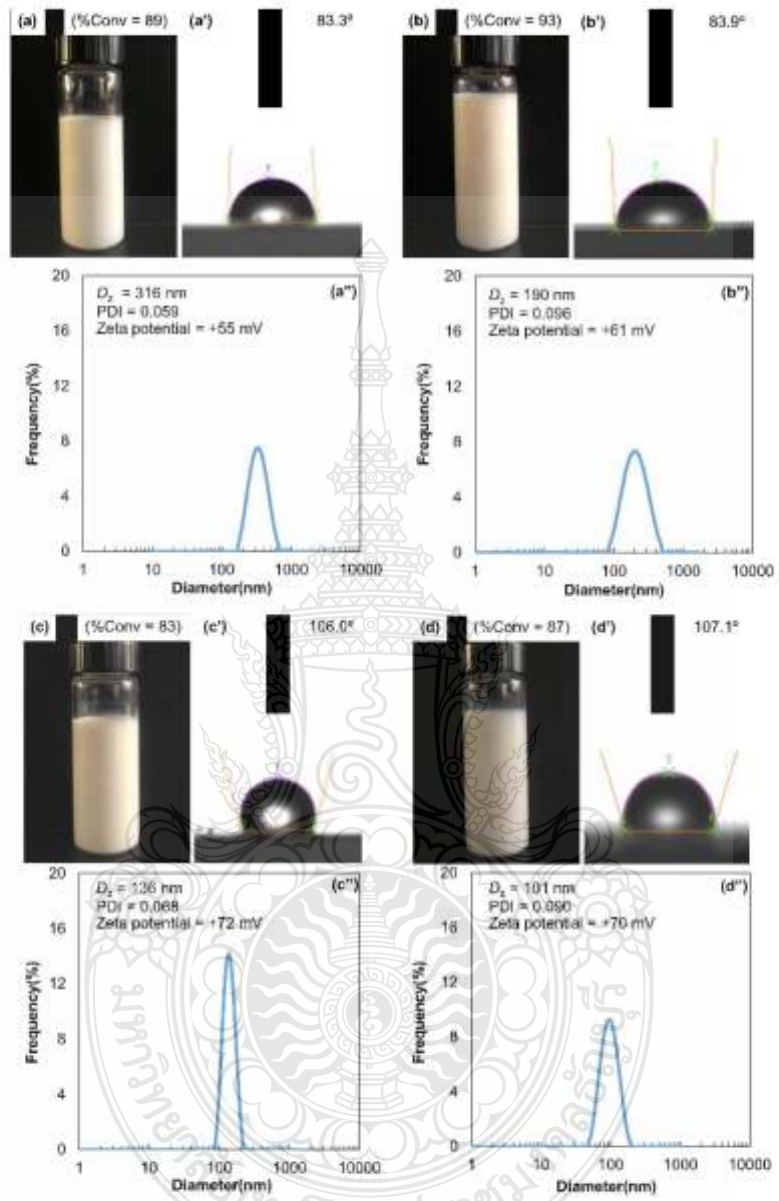
Moreover, the water contact angle increased with the hydrophobicity of the polymer; they were about 84° and 107° for P(MMA-BA) and P(S-BA) particles, respectively (Fig. 3a'–d'). The more hydrophobic surfaces can reduce the adhesion force between bacteria and a solid substrate. Bacteria including the death form can be easy to remove from the surface in terms of antibacterial performance [43]. Therefore, P(S-BA) particles containing P(QAC<sub>12</sub>-BP) segments were used for further study.

Both TGA and DSC were used to investigate the thermal properties of P(S-BA) particles, as shown in Fig. 5. For TGA measurement (Fig. 5A), P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I (Fig. 5A, a) showed a one-step degradation of a temperature range of 150–300 °C, while a two-step degradation of temperature was observed for P(S-BA) particles containing P(QAC<sub>12</sub>-BP) chains (Fig. 5A, b). They are 200–300 °C and 300–450 °C, which would align with the degradation temperature of P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-(PS-BA) segment and P(S-BA) primary polymer, respectively. The first step of temperature degradation was a bit increased from the pristine P(QAC<sub>12</sub>-BP) because of the formation of P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-(PS-BA). Moreover, the content of P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-(PS-BA) based on the TGA curve was about 13%, which was relatively higher than the P(QAC<sub>12</sub>-BP) feed (~8%) and the P(QAC<sub>12</sub>-BP) fraction (~4%) measured by NMR (Fig. S4). This indicated that P(QAC<sub>12</sub>-BP)-*b*-(PS-BA) chains were polymerized to form the prepolymer in an aqueous medium in the first step of emulsion ITP before P(S-BA) was mainly polymerized in the forming particle. In the final step, highly stable P(S-BA) particles containing P(QAC<sub>12</sub>-BA) chains on their surfaces were obtained. For  $T_g$  analysis (Fig. 5B), the  $T_g$  of P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I (Fig. 5B, a) was about 60 °C, while it disappeared in the DSC thermogram of P(S-BA) particle (Fig. 5B, b). This may be due to either a low content of P(QAC<sub>12</sub>-BA) segments or a new form of P(QAC<sub>12</sub>-BA)-*b*-P(S-BA) segments. Moreover, the  $T_g$  of PS (about 101 °C) also disappeared. Only a new  $T_g$  of about 21 °C was observed, which aligned between  $T_g$  of PBA (~50 °C) and PS (100 °C) based on the weight ratio of S-BA (1:1) in the feed. This indicated that the P(S-BA) copolymer generally proceeded. At the  $T_g$  of about 21 °C of the obtained polymer particle, it was easy to form a film and adhere it to the substrate surface, which permitted the UV-initiated coating process.

### Coating fabrics

The UV-initiated coating process of P(S-BA) particles containing P(QAC<sub>12</sub>-BP) chains was studied using a cotton knit fabric as a model. The fabric coating was expected to have high washing durability. Firstly, various curing times (Fig. 6a) at 15–60 mins were investigated using a polymer emulsion of 2 wt% and lamp energy of 8 W. The washing durability test in terms of remaining particles (%) on the coated fabric (Eq. 5) was used for coating optimization. The %add-on (Eq. 4) of P(S-BA) particles on the coated fabric before washing was about 8.79 wt%. In all conditions, the %remaining particles decreased in each washing cycle by about 50% after 5 washes. Because the %remaining particle was not different, the shortest curing time (15 min) was then used for further study. As seen in Fig. 6b, the %remaining particle was improved with lamp energy; 200 W gave the highest washing durability of the coated

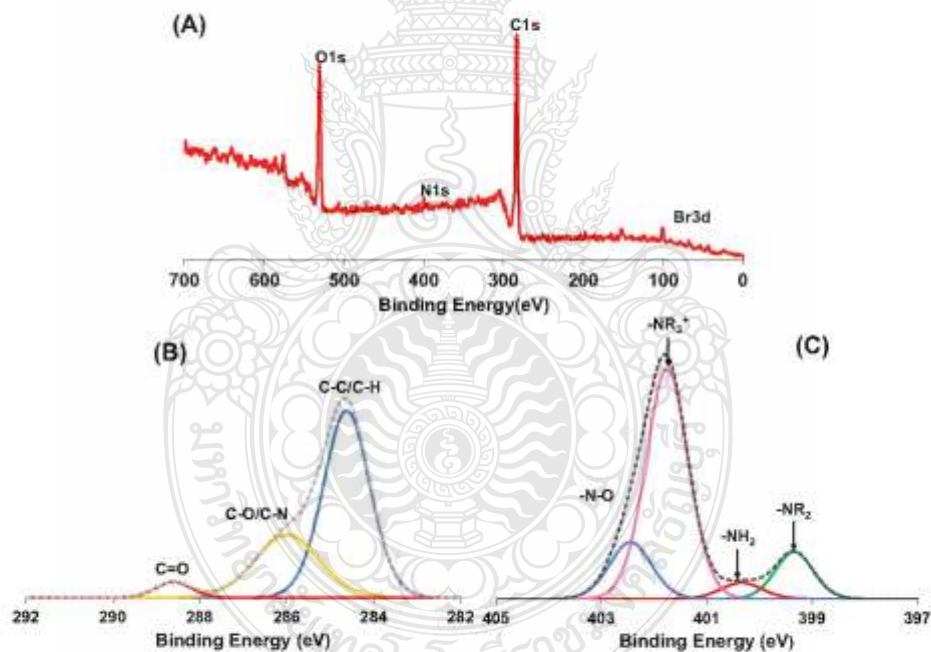




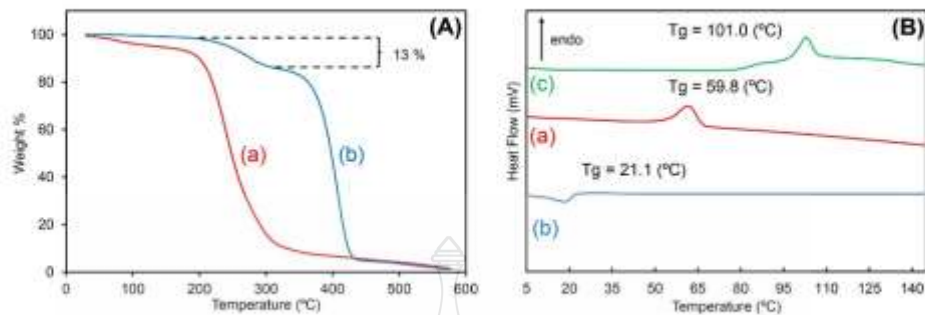
**Fig. 3** Emulsion photos (a, b, c, d), water contact angles (a', b', c', d'), and intensity size distributions (a'', b'', c'', d'') of P(MMA-BA-MTMA-BP) (a, a', a'') synthesized by emulsion conventional radical polymerization and P(MMA-BA) (b, b', b''), P(S-BA) (c, c', c'') containing P(MTMA-BP) segments, and P(S-BA) (d, d', d'') containing P(QAC<sub>12</sub>-BP) segments synthesized by emulsion ITP

fabric, where over 70% of particles remained after 10 washing cycles. Moreover, the coating performance was also improved with increased P(S-BA) concentration, as shown in Fig. 6c. The %add-on of P(S-BA) particles at 1, 2, 5, and 10 wt% on the coated fabrics before washing were 4.73, 8.79, 21.01, and 31.88 wt%, respectively. The %remaining particles after 10 washing cycles increased from about 45 to 85% for 1 wt% and 5 wt% of P(S-BA), respectively. The film formation would be enhanced by increasing P(S-BA) particles, where the covalent bond might connect the fabric surface and each particle. The fabric might be covered entirely with polymer film for 5 wt% of P(S-BA), as shown in Fig. 7. It was clear that the smooth surface of the fabric

(Fig. 7a) became rougher (Fig. 7b) due to P(S-BA) being entirely coated onto the fabric surface. Moreover, the rough surface still remained after 10 washing cycles (Fig. 7c). However, with more increased concentration (10 wt%), the %remaining particles were not improved; higher polymer concentrations might form more film layers of the fabric. The coated fabric was also more rigid with 10 wt% of P(S-BA) emulsion. Therefore, 5 wt% would be the maximum ideal concentration for fabric coating. Using the optimal coating condition (curing time of 15 min, 200 lamp energy, and 5 wt% P(S-BA) emulsion), %remaining particles were relatively higher using a binder for curing and significantly higher for without UV light (Fig. 6d). These results indicated that polymer particles containing BP groups were more beneficial for coating without a binder. In addition, at the optimal condition, PS particle-containing P(QAC<sub>12</sub>-BP) were also studied for comparison (Fig. S5). Without BA component (higher  $T_g$ ), the covalent bond between PS particle and cotton fabrics was not smoothly proceeded. The %remaining particle was relatively lower than using



**Fig. 4** XPS wide-scan spectrum (A) and high-resolution XPS C<sub>1s</sub> (B) and N<sub>1s</sub> (C) spectra of P(S-BA) particle-containing P(QAC<sub>12</sub>-BP) surfaces

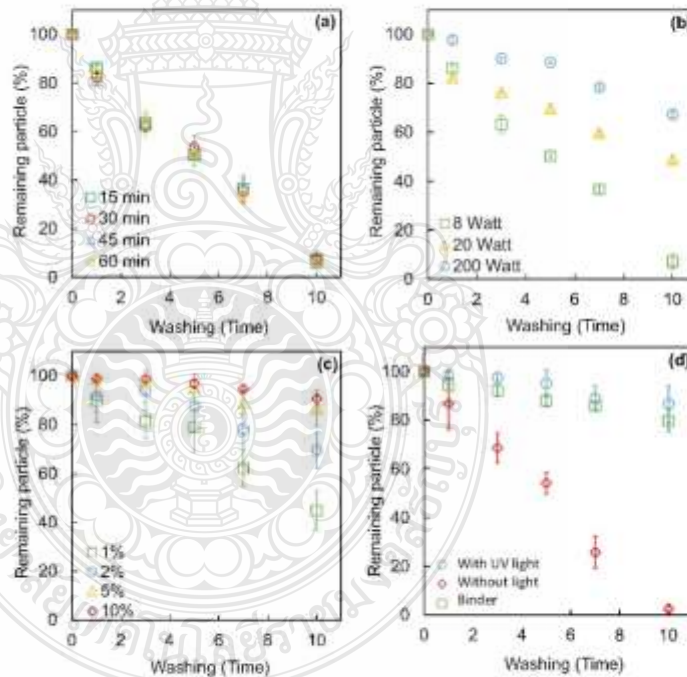


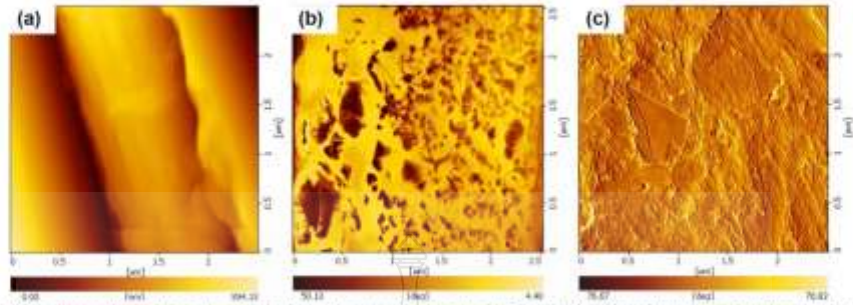
**Fig. 5** TGA thermograms (A) and DSC thermograms (B) of P(QAC<sub>12</sub>-BP)-1 (a), P(S-BA) particle-coating (QAC<sub>12</sub>-BP) chains (b) and PS particle prepared by emulsion conventional radical polymerizations (c) (E)

P(S-BA) particles, where it was about 75% after first washing and reduced to 54% after 7 washing times. Moreover, it was similar to using P(S-BA) particles without UV radiation (Fig. 7d) (54% after 5 washing times). This indicated that both Tg of polymer and UV radiation of BP segment affect the coating performance. In contrast, without them (in the

case of PS particle-containing P(QAC<sub>12</sub>-BP) without UV radiation), PS particles were almost completely removed (20% remaining particle) after 3 washing times (Fig. S5). For the coating process of this work, the P(S-BA) particles can be first adhered onto the fabric based on low T<sub>g</sub>. After that, the covalent bond between the P(S-BA) particle-containing

**Fig. 6** Washing durability testing of the fabric containing P(S-BA) particles with various parameters: UV-initiated time (a), lamp energy (b), and P(S-BA) concentration (c), including the comparison of a curing technique in which UV-initiated curing was compared with the pad-dried curing using binder (d)



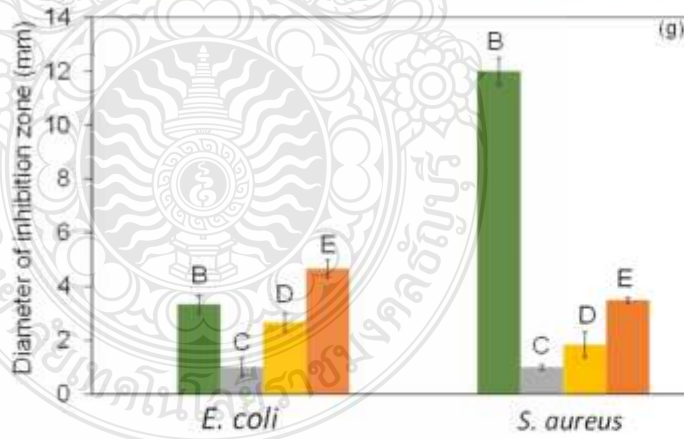
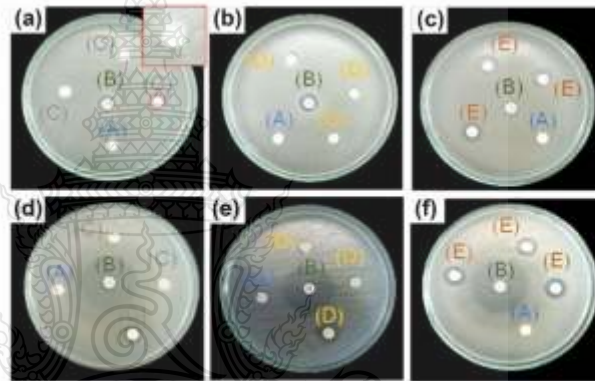


**Fig. 7** AFM micrograph of pristine cotton fabric (a) and the cotton fabrics coated by 5 wt% P(S-BA) emulsion (b and c): before washing (b) and after 10 washing cycles (c)

BP and the fabric would be formed by UV initiation [17–19, 44]. Under UV radiation, the electron of the oxygen atom in the carbonyl group of BP molecule transitions from  $n$  to

$\pi^*$  orbitals. The electron-deficient oxygen atom was then obtained. It was easy to abstract the hydrogen atom of the substrate, giving two carbon radicals on both sites ( $\bullet$ C-OH

**Fig. 8** *S. aureus* (a–c) and *E. coli* (d–f) inhibition zones and summarized inhibition zone diameters (g) of negative control (A), positive control (B), and coated fabrics with various %add-on of P(S-BA) particles containing P(QAC)<sub>2</sub>-BP chains (wt%): 4.73 (C), 8.79 (D), and 21.01 (E) on the agar plates



of BP and C● of the substrate). Then, a C-C covalent bond was formed via the radical combination [16, 30, 45].

### Antibacterial assay

The agar-well diffusion method was first evaluated with an antimicrobial test of the coated fabrics (Fig. 8) with %add-on of P(S-BA) particles containing P(QAC<sub>12</sub>-BP) chains at 4.73 (C position), 8.79 (D position), and 21.01 (E position) wt% using DI water as the negative control (A position) and Ampiciline as the positive control (B position). The clear zone on the disc around the coated fabrics at various %add-on revealed that bacteria (*S. aureus*; Fig. 8a–c and *E. coli*; Fig. 8d–f) could not grow. Inhibition zone diameters were measured and are shown in Fig. 8g. The inhibition zones for *S. aureus* and *E. coli* of the coated fabrics increased with %add-on. For the *E. coli* test, the coated fabric with 8.79 %add-on had a relatively lower inhibition zone diameter ( $2.67 \pm 0.33$  mm) than the positive control ( $3.34 \pm 0.34$  mm), whereas the 21.01 %add-on ( $4.67 \pm 0.33$  mm) showed a relatively higher potential against *E. coli*. However, all the coated fabrics were less potential against *S. aureus* than the positive control, where their inhibition zone diameters ( $\leq 3.50 \pm 0.10$  mm) were significantly lower than that of Ampiciline ( $12.00 \pm 0.50$  mm). It may be due to that gram-negative *E. coli*, contains a thinner peptidoglycan layer than a gram-positive *S. aureus*. The inhibition zone is small because the coated fabric efficiently kills on contact with bacteria. The QAC<sub>12</sub> chains may collapse on the P(S-BA) surface at a dried state. However, the QAC<sub>12</sub> chains anchored onto the P(S-BA) surface could be active as long as they are present on the surface.

### Conclusions

The stable and nearly monodispersed submicron P(S-BA) particle (101 nm; PDI of 0.090) containing P(QAC<sub>12</sub>-BP) chains on their surfaces were successfully synthesized by emulsion ITP. Because of the P(QAC<sub>12</sub>-BP) chains anchored on the P(S-BA) particle surface, the positive charge derived from QAC<sub>12</sub> was over +70 mV. The obtained P(S-BA) particles can easily coat the fabric via spraying and be UV-activated. The coated fabric showed high washing durability, with over 80% of particles remaining after 10 washing cycles. This was relatively higher than the conventional pad-dried cure with the binder. In addition, the coated fabric was highly effective against both gram-positive *S. aureus* and gram-negative *E. coli*. The prepared particles could be applied to various substrates via simple spraying and UV-activated.

**Supplementary information** The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s00396-022-04946-6>.

**Acknowledgements** This research was supported by Thailand Science Research and Innovation (TSRI), Fundamental Fund 2021, No. 169824 (FRB65E0602A.1) (given to A. C. and P. C.) and the "Partnership Program in Production of Graduates in Master and Doctoral Degrees Between the Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR) and Educational Institutions," Thailand Institute of Scientific and Technological Research (given to L. P.). The authors also thank Asst. Prof. Dr. Naris Bamthip, Smart Materials Research Unit, Division of Physics, Faculty of Science and Technology for providing contact angle measurement, and RMUTT Central Lab, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi for facility support.

### Declarations

**Conflict of interest** The authors declare no competing interests.

### References

- Herrick EM, Schoenfisch MH (2006) Reducing implant-related infections: active release strategies. *Chem Soc Rev* 35(9):780–789. <https://doi.org/10.1039/b515219b>
- Keasay E-R, Woolley SD, Broughton R (2007) The chemistry and applications of antimicrobial polymers: a state-of-the-art review. *Biomacromolecules* 8(5):1359–1384. <https://doi.org/10.1021/bm051150q>
- Kai A, Prabhu A, Perry CC (2010) Antibiotic mediated synthesis of gold nanoparticles with potent antimicrobial activity and their application in antimicrobial coatings. *J Mater Chem* 20(32):6789–6798
- Kristinsson K, Jansen B, Treitz U, Schumacher-Ferdinand F, Peters G, Pölzler G (1991) Antimicrobial activity of polymers coated with iodine-complexed polyvinylpyrrolidone. *J Biomater Appl* 5(3):173–184
- Raffi M, Mehwan S, Bhatti TM, Akhter JJ, Hameed A, Yawar W et al (2010) Investigations into the antibacterial behavior of copper nanoparticles against *Escherichia coli*. *Ann Microbiol* 60(1):75–80
- Kim JS, Kuk E, Yu KN, Kim J-H, Park SJ, Lee HJ et al (2007) Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomed Nanotechnol Biol Med* 3(1):95–101
- Farah S (2019) Antimicrobial quaternary ammonium polymers for biomedical applications. *Antimicrobial Materials for Biomedical Applications* 5:277
- Han H, Wu J, Avery CW, Mizutani M, Jiang X, Kamigaito M et al (2011) Immobilization of amphiphilic polycations by catechol functionality for antimicrobial coatings. *Langmuir* 27(7):4010–4019. <https://doi.org/10.1021/la1046904>
- McBride MC, Karl Malcolm R, David Woolfson A, Gorman SP (2009) Persistence of antimicrobial activity through sustained release of triclosan from pegylated silicone elastomers. *Biomaterials* 30(35):6739–6747. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.08.047>
- Hui F, Dobrionne-Chouvy C (2013) Antimicrobial N-halamine polymers and coatings: a review of their synthesis, characterization, and applications. *Biomacromolecules* 14(3):585–601. <https://doi.org/10.1021/bm301980q>
- Roe D, Karandikar B, Bonn-Savage N, Gibbins B, Roulet J-B (2008) Antimicrobial surface functionalization of plastic catheters

- by silver nanoparticles. *J Antimicrob Chemother* 61(4):869–876. <https://doi.org/10.1093/ajc/dkn034>
17. Yu C, Dong S, Zhao J, Han X, Wang J, Sun J (2016) Preparation and characterization of sphere-shaped BiVO<sub>4</sub>/reduced graphene oxide photocatalyst for an augmented natural sunlight photocatalytic activity. *J Alloys Compd* 677:219–227. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.249>
  18. Xia L, Bai J, Li J, Zeng Q, Li X, Zhou B (2016) A highly efficient BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/W heterojunction photoanode for visible-light responsive dual photoelectrode photocatalytic fuel cell. *Appl Catal B Environ* 183:224–230. <https://doi.org/10.1016/j.apcath.2015.10.050>
  19. Okumura S, Tokudome H, Hitomi Y, Abe R (2016) Preparation of fine particles of sheelite-monoclinic phase BiVO<sub>4</sub> via an aqueous chelating method for efficient photocatalytic oxygen evolution under visible-light irradiation. *J Mater Chem A* 4(10):3926–3932. <https://doi.org/10.1039/c5ta09789d>
  20. Okumura S, Tokudome H, Hitomi Y, Abe R (2015) Facile preparation of stable aqueous titania sols for fabrication of highly active TiO<sub>2</sub> photocatalyst films. *J Mater Chem A* 3(4):1688–1695. <https://doi.org/10.1039/c4ta04680c>
  21. Dhende VP, Samanta S, Jones DM, Harlin IR, Locklin J (2011) One-step photochemical synthesis of permanent, nonleaching, ultrathin antimicrobial coatings for textiles and plastics. *ACS Appl Mater Interfaces* 3(8):2830–2837. <https://doi.org/10.1021/am200324f>
  22. Huang J, Koepsel RR, Murata H, Wu W, Lee SB, Kowalewski T et al (2008) Nonleaching antibacterial glass surfaces via “Grafting Onto”: the effect of the number of quaternary ammonium groups on biocidal activity. *Langmuir* 24(13):6785–6795. <https://doi.org/10.1021/la800393z>
  23. Yavin J, Gao J, Locklin J (2014) Durable defense: robust and varied attachment of non-leaching poly<sup>+</sup>-onium<sup>+</sup> bactericidal coatings to reactive and inert surfaces. *Chem Commun* 50(67):9433–9442. <https://doi.org/10.1039/c4cc02803a>
  24. Gao J, Huddleston NE, White EM, Pasi J, Handa H, Locklin J (2016) Surface grafted antimicrobial polymer networks with high abrasion resistance. *ACS Biomater Sci Eng* 2(7):1169–1179. <https://doi.org/10.1021/acsbomater.6b00221>
  25. Kügler R, Bouloussa O, Rondeluz F (2005) Evidence of a charge-density threshold for optimum efficiency of biocidal cationic surfaces. *Microbiology* 151(5):1341–1348. <https://doi.org/10.1099/mic.0.27526-0>
  26. Rzhapishvskaya O, Hakobyan S, Rahul R, Gastrot J, Barbaro D, Ramstedt M (2013) The surface charge of anti-bacterial coatings alters motility and biofilm architecture. *Biomater Sci* 1(6):589–602. <https://doi.org/10.1039/c3bm00197k>
  27. Chen R, Li T, Zhang Q, Ding Z, Ma P, Zhang S et al (2017) Design of polyurethane acrylic antimicrobial films via one-step UV curing. *New J Chem* 41(18):9762–9768. <https://doi.org/10.1039/c7nj02023f>
  28. Tiller JC (2011) Antimicrobial surfaces. In: Böcher HG, Lutz J-F, editors. *Bioactive Surfaces*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg p 193–217
  29. Ravikumar T, Murata H, Koepsel RR, Russell AJ (2006) Surface-active antifungal polyquaternary amine. *Biomacromolecules* 7(10):2762–2769. <https://doi.org/10.1021/bm060476w>
  30. Kamlangmak N, Eiamprasert U, Chaiyasat P, Chaiyasat A (2021) Multifunctional polymer particles containing quaternary ammonium for antimicrobial particulate surfactants and defoaming. *ACS Appl Polym Mater* 3(7):3549–3559. <https://doi.org/10.1021/acsp.1c00444>
  31. Gottenbos B, van der Mei HC, Klamer F, Nieuwenhuis P, Busscher HJ (2002) In vitro and in vivo antimicrobial activity of covalently coupled quaternary ammonium silane coatings on silicone rubber. *Biomaterials* 23(6):1417–1423. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00263-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00263-0)
  32. Oosterhof JJJ, Buijssen KJDA, Busscher HJ, van der Laan BFAM, van der Mei HC (2006) Effects of quaternary ammonium silane coatings on mixed fungal and bacterial biofilms on tracheoesophageal shunt prostheses. *Appl Environ Microbiol* 72(5):3673. <https://doi.org/10.1128/AEM.72.5.3673-3677.2006>
  33. Battice DR, Hales MG (1985) A new technology for producing stabilized foams having antimicrobial activity. *J Cell Plast* 21(5):332–337. <https://doi.org/10.1177/0021955X8502100506>
  34. Hsu BB, Klibanov AM (2011) Light-activated covalent coating of cotton with bactericidal hydrophobic polycations. *Biomacromolecules* 12(1):6–9. <https://doi.org/10.1021/bm100934c>
  35. Toomey R, Freidank D, Rühle J (2004) Swelling behavior of thin, surface-attached polymer networks. *Macromolecules* 37(3):882–887
  36. Chaiyasat P, Srisawat C, Nuruik T, Chaiyasat A (2012) Preparation and characterization of nanocomposites of natural rubber with polystyrene and styrene-methacrylic acid copolymer nanoparticles. *Express Polym Lett* 6(6):511–518. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.54>
  37. Kitayama Y, Chaiyasat A, Okubo M (2010) Emulsifier-free, organotin-mediated living radical emulsion polymerization of styrene. *Macromol Symp* 288(1):25–32. <https://doi.org/10.1002/masy.201050204>
  38. Kitayama Y, Chaiyasat A, Minami H, Okubo M (2010) Emulsifier-free, organotin-mediated living radical emulsion polymerization of styrene: polymerization loci. *Macromolecules* 43(18):7465–7471. <https://doi.org/10.1021/ma1013034>
  39. Kobayashi H, Chaiyasat A, Oshima Y, Suzuki T, Okubo M (2009) Incorporation of nonionic emulsifier inside carboxylated polymer particles during emulsion copolymerization: influence of methacrylic acid content. *Langmuir* 25(1):101–106. <https://doi.org/10.1021/ls8021003>
  40. Chaiyasat A, Yamada M, Kobayashi H, Suzuki T, Okubo M (2008) Incorporation of nonionic emulsifiers inside styrene-methacrylic acid copolymer particles during emulsion copolymerization. *Polymer* 49(13–14):3042–3047. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.05.017>
  41. Okubo M, Chaiyasat A, Yamada M, Suzuki T, Kobayashi H (2007) Influence of hydrophilic-lipophilic balance of nonionic emulsifiers on emulsion copolymerization of styrene and methacrylic acid. *Colloid Polym Sci* 285(15):1755–1761. <https://doi.org/10.1007/s00396-007-1770-1>
  42. Chaiyasat A, Kobayashi H, Okubo M (2007) Incorporation of nonionic emulsifier inside methacrylic polymer particles in emulsion polymerization. *Colloid Polym Sci* 285(5):557–562. <https://doi.org/10.1007/s00396-006-1568-6>
  43. Sue-eng S, Boonchuwong T, Chaiyasat P, Okubo M, Chaiyasat A (2017) Preparation of stable poly(methacrylic acid)-b-polystyrene emulsion by emulsifier-free emulsion iodine transfer polymerization (emulsion ITP) with self-assembly nucleation. *Polymer (United Kingdom)* 110:124–130. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.067>
  44. Chaiyasat A, Sue-eng S, Billon L, Okubo M, Chaiyasat P (2022) Emulsion iodine transfer polymerization of nearly uniform submicrometer-sized polystyrene particles. *Polym Int* 71(2): 192–200. <https://doi.org/10.1002/pi.6300>
  45. Tiller JC, Liao C-J, Lewis K, Klibanov AM (2001) Designing surfaces that kill bacteria on contact. *Proc Natl Acad Sci* 98(11):5981. <https://doi.org/10.1073/pnas.111143098>
  46. Lv X, Liu C, Song S, Qiao Y, Hu Y, Li P et al (2018) Construction of a quaternary ammonium salt platform with different alkyl groups for antibacterial and biosensor applications. *RSC Adv* 8(6):2941–2949. <https://doi.org/10.1039/c7ra11001d>
  47. Jain G, Bašková M, Mosnáčková K, Dohádlová J, Opálková Šílková A, Mičálik M et al (2021) Antibacterial cotton fabric prepared by surface-initiated photochemically induced atom transfer radical polymerization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate

- with subsequent quaternization. *Polym Chem* 12(48):7073–7084. <https://doi.org/10.1039/D1PY01322J>
43. Zhang X, Wang L, Levänen E (2013) Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion. *RSC Adv* 3(30):12003–12020. <https://doi.org/10.1039/C3RA40497H>
44. Gao J, White EM, Liu Q, Locklin J (2017) Evidence for the phospholipid sponge effect as the biocidal mechanism in surface-bound polyquaternary ammonium coatings with variable cross-linking density. *ACS Appl Mater Interfaces* 9(8):7745–7751. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14940>
45. Belkhir K, Lacroix M, Jamsbidan M, Salmieri S, Jegou C, Taha M (2017) Evaluation of antibacterial activity of branched quaternary ammonium grafted green polymers. *Food Packag Shelf Life* 12:28–41. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.02.005>

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Supporting Information

**UV-activated coating polymer particle containing quaternary ammonium for antimicrobial fabrics**

Latdamanee Phutthatha<sup>1</sup>, Piyalak Ngernchuklin<sup>2</sup>, Dolnapa Kaewpa<sup>3</sup>,  
Preeyaporn Chaiyasat<sup>1,4</sup>, Amorn Chaiyasat<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>*Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology  
Thanyaburi, Pathum Thani 12110, Thailand*

<sup>2</sup>*Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR), Pathum Thani, Thailand 12110*

<sup>3</sup>*Division of Biology, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology  
Thanyaburi, Pathum Thani 12110, Thailand*

<sup>4</sup>*Advanced Materials Design Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology,  
Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani 12110, Thailand*





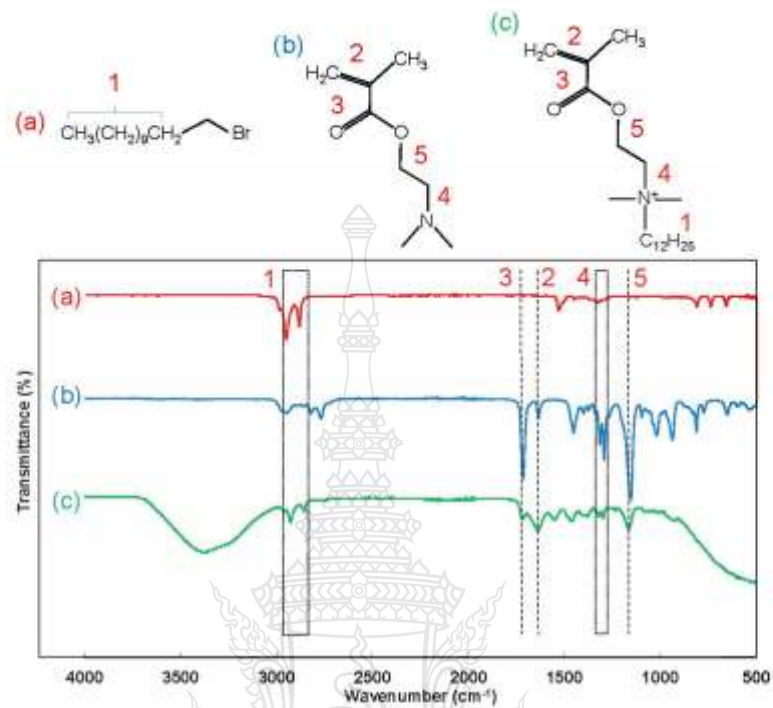


Fig. S1 FTIR spectra of BDC (a), DMAEMA monomer (b) and QAC<sub>12</sub> monomer (c)

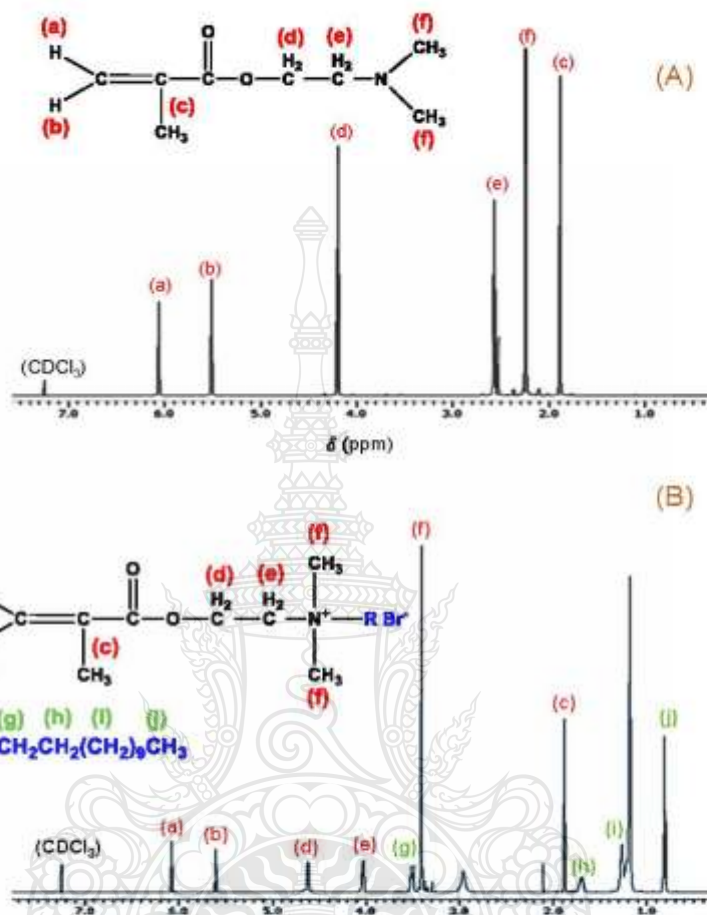
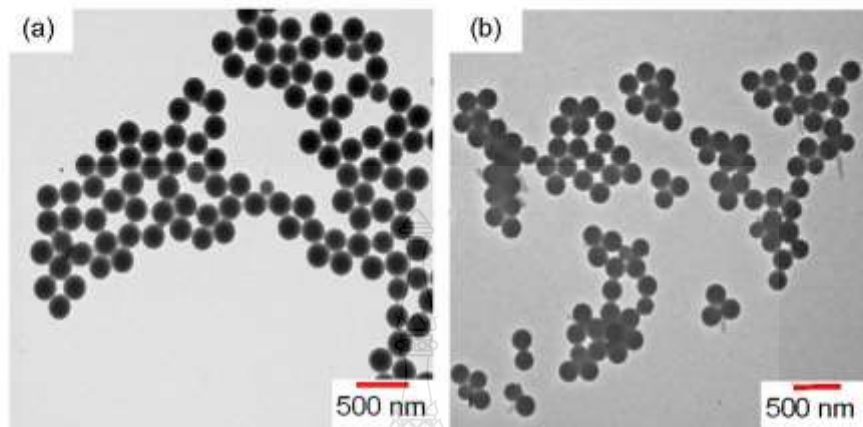
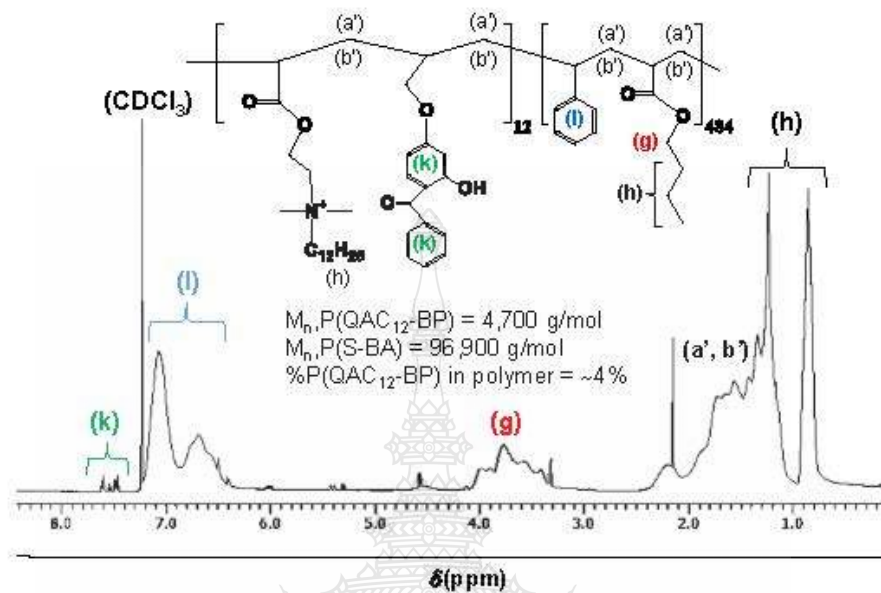


Fig. S2 <sup>1</sup>H-NMR spectra of DMAEMA (A); (ppm, δ): 6.15 (1H, a), 5.78 (1H, b), 1.95 (6H, c), 4.85 (4H, d), 4.64 (4H, e), 3.65 (6H, f) and QAC<sub>12</sub> (B); (ppm, δ): 6.17 (1H, a), 5.72 (1H, b), 1.98 (6H, c), 4.59 (4H, d), 4.17 (4H, e), 3.57 (6H, f), 3.47 (2H, g), 1.74 (2H, h), 1.24-1.33 (18H, i), and 0.87 (3H, j).



**Fig. S3** TEM micrographs of PMMA (a) and PS (b) particles prepared by emulsion ITP using P(QAC<sub>12</sub>-BP)-I as macro CTA.





**Fig. S4**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of P(S-BA) particle containing P(QAC<sub>12</sub>-BP)<sub>12</sub>-I; (ppm,  $\delta$ ): 0.8-1.4 (25H, h), 1.6-1.8 (8H, a' and b'), 3.7-3.8 (2H, g), 6.4-7.2 (5H, l), and 7.4-7.6 (8H, k).  $M_n$  of P(S-BA) was calculated by equations 2 and 3, where the integral peaks of (g), (l) and (k) positions were used for the representative of BA, S and P(QAC<sub>12</sub>-BP), respectively.

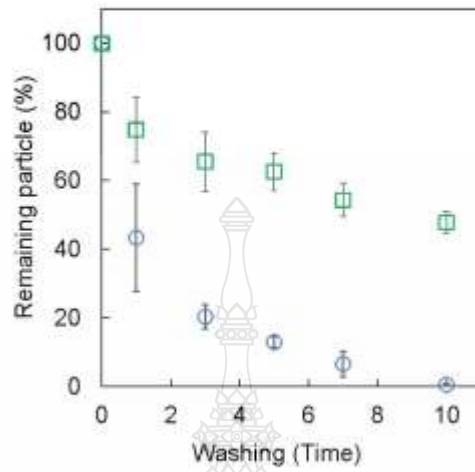


Fig.S5 Washing durability testing of the fabric containing PS particles containing P(QAC<sub>12</sub>-BP) with (opened square) and without (opened circle) UV-initiated coating.



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นางสาวลัดตามณี พุทธาทำ
วัน เดือน ปีเกิด	2 มีนาคม 2539
ที่อยู่	67 ม.9 ต.นาดี อ.นาดี จ.ปราจีนบุรี 25220
การศึกษา	ปริญญาตรี สาขาภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์	064-193-3399
อีเมล	Latdamanee_p@mail.rmutt.ac.th

