การดัดแปรพื้นผิวของยางธรรมชาติโดยกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน

ของมอนอเมอร์ที่ชอบน้ำเพื่อปรับปรุงสมบัติความเข้ากันได้กับเลือด

นางสาว กมลมาตย์ ชมบ้านแพ้ว

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN : 974-17-5369-1

SURFACE MODIFICATION OF NATURAL RUBBER BY GRAFT COPOLYMERIZATION OF HYDROPHILIC MONOMERS TO IMPROVE BLOOD COMPATIBILITY

Miss Kamolmart Chombanpaew

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2003

ISBN : 974-17-5369-1

Thesis Title	Surface Modification of Natural Rubber by Graft Copolymerization of Hydrophilic Monomers to Improve Blood Compatibility
By	Miss Kamolmart Chombanpaew
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Pienpak Tasakorn, Ph.D.
Thesis Co-Advisor	Vipavee P. Hoven, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of the Faculty of Science

(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

Thesis committee

.....Chairman

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Pienpak Tasakorn, Ph.D.)

.....Thesis Co-Advisor

(Vipavee P. Hoven, Ph.D.)

.....Member

(Associate Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

กมลมาตย์ ชมบ้านแพ้ว: การดัดแปรพื้นผิวของยางธรรมชาติโดยกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์ที่ชอบน้ำเพื่อปรับปรุงสมบัติความเข้ากันได้กับเลือด (SURFACE MODIFICATION OF NATURAL RUBBER BY GRAFT COPOLYMERIZATION OF HYDROPHILIC MONOMERS TO IMPROVE BLOOD COMPATIBILITY) อาจารย์ที่ปรึกษา: ดร. เพียรพรรค ทัศคร; อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: ดร. วิภาวี โฮเว่น; หน้า ISBN

งานวิจัยนี้ศึกษาการดัดแปรพื้นผิวของยางธรรมชาติทั้งที่ผ่านการวัลคาไนซ์และไม่ผ่านการวัลคาไนซ์ด้วยมอนอเมอร์ที่ชอบน้ำ คือ พอลิเอทิลีนไกลคอลเมทาคิเลต, เอ็นไวนิลไพโรลิโดน และ 2-เมทอะคริโลอิลออกซีเอทิลฟอสโฟริลโคลีน โดยกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันเหนี่ยวนำด้วยแสงยูวีโดยใช้เบนโซฟีโนนเป็นสารประกอบไวแสง ปริมาณการกราฟต์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการกราฟต์และความเข้มข้นของมอนอเมอร์เพิ่มขึ้น โดยยางวัลคาไนซ์จะมีปริมาณการกราฟต์ที่เพิ่มขึ้นในสัดส่วนที่น้อยกว่ายางธรรมชาติที่ไม่วัลคาไนซ์ ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการที่โครงข่ายซึ่งเกิดขึ้นระหว่างการวัลคาไนซ์เป็นอุปสรรคกีดขวางการแทรกซึมผ่านของทั้งสารประกอบไวแสงและมอนอเมอร์ การปรากฏพีกคาร์บอนิลของยางธรรมชาติหลังจากปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอลเมทาคิเลต และ 2-เมทอะคริโลอิลออกซีเอทิลฟอสโฟริลโคลีน แสดงให้เห็นว่าการดัดแปรพื้นผิวเกิดขึ้นได้อย่างน้อยถึงระดับความลึกประมาณ 1-2 ไมโครเมตร จากการศึกษามุมสัมผัสของน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการดัดแปรพบว่าความหนาแน่นของการกราฟต์มีค่าเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาการกราฟต์และความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่เพิ่มขึ้น การปราศจากการดูดซับของพลาสมาโปรตีนและการยึดเกาะของเกร็ดเลือดบนพื้นผิวของยางธรรมชาติที่มีความหนาแน่นการกราฟต์สูงเป็นข้อยืนยันอย่างชัดเจนว่ายางธรรมชาติที่ผ่านการดัดแปรแล้วมีความเข้ากันได้กับเลือดดีขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ยังพบว่าการกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันไม่ส่งผลกระทบในทางลบต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ

ลายมือชื่อนิสิต กมลมาตย์ ชมบ้านแพ้ว

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2546 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

4473401523: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORD: NATURAL RUBBER/ HYDROPHILIC MONOMER/ GRAFT COPOLYMERIZATION / SURFACE MODIFICATION

KAMOLMART CHOMBANPAEW: SURFACE MODIFICATION OF NATURAL RUBBER BY GRAFT COPOLYMERIZATION OF HYDROPHILIC MONOMERS TO IMPROVE BLOOD COMPATIBILITY. THESIS ADVISOR: PIENPAK TASAKORN, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: VIPAVEE P.HOVEN, Ph.D. pp ISBN

Unvulcanized and vulcanized natural rubber latex films having surfaces grafted with hydrophilic monomers: poly(ethylene glycol) methacrylate (PEGMA), *N*-vinyl pyrrolidone (Vpy), 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) were prepared by UV-induced graft copolymerization using benzophenone as a photosensitizer. The grafting yield increase of vulcanized NR latex films as a function of time and monomer concentration were of lesser magnitude than ones of the unvulcanized NR latex fims. This can be explained as a result of the crosslinked network generated during vulcanization acting as an obstacle to the permeation of the photosensitizer as well as the monomer. An appearance of a characteristic carbonyl stretching in NR latex films after the surface grafting of PEGMA and MPC indicated that the modification has proceeded at least to the sampling depth of ATR-IR (~1-2 μm). According to the water contact angle of the modified NR latex films, the surface grafting density became higher as the grafting time and monomer concentration increased. The completely absence of plasma protein adsorption and platelet adhesion on the densely grafted NR latex films is a strong indication of significantly improved blood compatibility. Results from tensile tests suggest that graft copolymerization does not cause adverse effects on mechanical properties of NR latex films.

Student's signature C. Kamolmart

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Advisor's signature P. Tasakorn

Academic year 2003 Co-advisor's signature Vp. Hoven

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere appreciation and gratitude to my advisor Dr. Pienpak Tasakorn and my co-advisor Dr. Vipavee P. Hoven, for their invaluable guidance, generous encouragement and effortful inspiration throughout the course of this work.

I am sincerely grateful to the members of the thesis committee, Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich; Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri; and Assistant Professor Dr. Varawut Tangpasuthadol for their suggestion and time.

Special thanks are extended to Spectroscopy Research Group and Assistant Professor Dr.Sanong Egkasit for ATR-FTIR facility, Ms. Bang-on from Scientific Technology Research Equipment Center Chulalongkorn University for SEM facility, Mr. Nuthavooth Hoven for his kind support on UV accessories set up, Professor Dr. Kazuhiko Ishihara from The University of Tokyo and Associate Professor Dr. Yasuhiko Iwasaki from Tokyo Medical and Dental University for their valuable comments and support. And I also would like to thank you Thai Rubber Latex Public Co., Ltd.

I would like to especially thank all members of Organic Synthesis Research Unit, and all my friends, for contributing their assistance, suggestions, comments, concerning experimental techniques and the encouragement during the period of this study.

Finally, I would like to affectionately give all gratitude to my family for their care, love, inspiration, patient support and endless encouragement throughout my entire study.

CONTENTS

CONTENTS (Continued)

CONTENTS (Continued)

LIST OF FIGURES

LIST OF FIGURES (Continued)

LIST OF FIGURES (Continued)

LIST OF FIGURES (Continued)

LIST OF TABLES

LIST OF TABLES (Continued)

LIST OF SCHEMES

LIST OF ABBREVIATIONS

AAc	: Acrylic acid
AAm	: Acrylamide
ADP	: Adenosine diphosphate
Alb	: Albumin
AFM	: Atomic force microscopy
ATR-FTIR	: Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared spectroscopy
BCA	: Bicinchoninic acid
BSA	: Bovin serum albumin
E	: Young's modulus
ESCA	: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
HANR	: High-ammonia natural rubber latex
MPC	: 2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine
NR	: Natural rubber
PBS	: Phosphate buffer saline
PDI	: Polydispersity Index
PEGMA	: Poly(ethylene glycol) methacrylate
PMPC	: Poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine)
PPP	: Platelet-poor plasma

PRP	: Platelet-rich plasma
SDS	: Sodium dedecyl sulfate
SEM	: Scanning electron microscopy
VPy	: *N*-vinylpyrolidone
XPS	: X-ray photoelectron spectroscopy