



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเตรียมชั้นเคลือบพอลิเมอร์ที่คงทนบนพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตด้วยการอบความร้อน

โดย พีระศักดิ์ เกาประเสริฐ

โครงการเสร็จสิ้น มิถุนายน 2557

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเตรียมชั้นเคลือบพอลิเมอร์ที่คงทนบนพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตด้วยการอบความร้อน

ผู้วิจัย

พีระศักดิ์ เกาประเสริฐ

สังกัด

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5580197

ชื่อโครงการ: การเตรียมชั้นเคลือบพอลิเมอร์ที่คงทนบนพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตด้วยการอบความร้อน

ชื่อนักวิจัย: พีระศักดิ์ เกาประเสริฐ

อีเมลล์: peerasak@tu.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: สองปี (กรกฎาคม 2555- มิถุนายน 2557)

บทคัดย่อ:

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้พัฒนากระบวนการกราฟต์พอลิเมอร์บนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต ผู้วิจัยได้สังเคราะห์ Poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate) ด้วยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระ จากนั้นนำพอลิเมอร์ร่วมมา กราฟต์ลงบนพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตด้วยการอบความร้อน การอบความร้อนทำให้หมู่ไฮดรอกซิลของพอลิเมอร์ และพื้นผิวควบแน่นเกิดเป็นพันธะอีเทอร์ ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อค่า Grafting density ได้แก่ ระยะเวลาและ อุณหภูมิที่ใช้ในการให้ความร้อน สัดส่วนของมอนอเมอร์ในพอลิเมอร์ร่วม และการย่อยพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต จากนั้นผู้วิจัยได้ศึกษาความคงทนของชั้นพอลิเมอร์ที่เคลือบบนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตในตัวทำละลายอินทรีย์ นอกจากนี้ผู้วิจัยได้สังเคราะห์และกราฟต์ Poly(4-vinylpyridine-co-2-hydroxyethyl methacrylate) บนพื้นผิวพอลิเอทิลีน เทรฟทาเลตเพื่อแสดงถึงความอ่อนแอของวิธีการกราฟต์นี้ และทำการทดลองเพื่อแสดงว่าการกราฟต์นั้นเกิดที่ผ่านการ สร้างพันธะอีเทอร์ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าการกราฟต์ด้วยวิธีอบความร้อนเป็นวิธีที่ง่าย และสะดวกสำหรับการเตรียมชั้นของพอลิเมอร์ที่คงทนบนพื้นผิวพอลิเมอร์ จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับการเพิ่ม ประสิทธิภาพและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวพอลิเมอร์

คำหลัก: การกราฟต์ การอบ หมู่ไฮดรอกซิล

Abstract

Project Code : MRG5580197

Project Title : Preparation of stable polymeric grafted layers on poly(ethylene terephthalate) by thermal annealing

Investigator : Peerasak Paoprasert

E-mail Address : peerasak@tu.ac.th

Project Period : Two years (July 2012-June 2014)

Abstract:

In this work, a simple grafting method for the preparation of stable polymer layers on poly(ethylene terephthalate) was demonstrated. Poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate) was synthesized by free radical polymerization. The copolymer was grafted onto poly(ethylene terephthalate) via the formation of ether linkages upon thermal annealing. The Grafting density of the copolymer was studied as a function of copolymer composition, PET surface treatment, annealing time, and annealing temperature. The stability of the grafted polymer layer on PET in organic solvent was improved compared to the non-grafted samples. In addition, poly(4-vinylpyridine-co-2-hydroxyethyl methacrylate) was grafted onto PET in order to show the versatility of this grafting method. Control experiments were carried out to demonstrate that the grafting occurs through the formation of an ether linkage with available hydroxyl groups on the surface. Based on these results, this grafting method offers a simple, versatile strategy for the preparation of stable polymeric layers on polymeric surfaces, and therefore, expands the tool box for functionalizing polymer/polymer interfaces.

Keywords: Grafting, Thermal annealing, Hydroxyl group

บทสรุปผู้บริหาร (Executive Summary)

ในงานวิจัยนี้ เราพัฒนาวิธีการกราฟต์ที่ง่ายและสะดวกสำหรับการเตรียมชั้นของพอลิเมอร์บาง ๆ บนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตโดยใช้การอบด้วยความร้อน พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตเป็นพอลิเมอร์กิ่งผลึกจำพวกเทอร์โมพลาสติกที่มีการใช้ในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีราคาถูก ทนต่อสารเคมีและไม่เป็นพิษ ในงานวิจัยนี้เป็นตัวอย่างแรกที่ใช้การอบความร้อนในการกราฟต์พอลิเมอร์บนพื้นผิวพอลิเมอร์ ผู้วิจัยได้สังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมสองชนิด คือ Poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate) และ Poly(4-vinylpyridine-co-2-hydroxyethyl methacrylate) และกราฟต์ลงบนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต พอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์ได้ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) และ Gel permeation chromatography (GPC) คุณสมบัติและองค์ประกอบของพื้นผิวทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Atomic force microscopy (AFM) และ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) จากผลการทดลองพบว่าค่า Grafting density ของ Poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate) ขึ้นอยู่กับปริมาณของ 2-Hydroxyethyl methacrylate อุณหภูมิที่ใช้ในการให้ความร้อนในกระบวนการกราฟต์ และระยะเวลาที่ใช้ในการอบ วิธีการกราฟต์ที่พัฒนาขึ้นนี้มีข้อดีหลายประการคือ หนึ่ง สามารถใช้ได้กับพอลิเมอร์ได้หลากหลายชนิดทราบได้ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหน่วยยึดพื้นผิว และสอง ชั้นพอลิเมอร์ที่ถูกกราฟต์มีความคงทนเพิ่มขึ้นในตัวทำละลายอินทรีย์และยึดติดได้ยาวนานกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่ไม่มีหมู่ไฮดรอกซิลหรือไม่ได้ผ่านการอบ วิธีการกราฟต์ที่พัฒนาจากงานวิจัยนี้จะเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการกราฟต์ชั้นพอลิเมอร์ที่มีความคงทนลงบนพื้นผิวของพอลิเมอร์ และเป็นกระบวนการที่ใช้ในการปรับเปลี่ยนคุณสมบัติของพื้นผิวพอลิเมอร์ที่สามารถทำได้ง่ายโดยกระบวนการอบความร้อน

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนโดยทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ (สัญญาเลขที่ MRG5580197) ผู้วิจัยขอขอบคุณ รศ. ดร. นवलพรรณ จันทศิริ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับคำแนะนำและข้อคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่าง ๆ ตลอดสองปีที่ผ่านมา ผู้วิจัยขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติสำหรับความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ ที่จำเป็นในการดำเนินงานวิจัยนี้

สารบัญ

	หน้า
บทนำ	1
ผลการวิจัยและอภิปรายผล	4
สรุปผลการวิจัย	20
ระเบียบวิธีวิจัย	21
เอกสารอ้างอิง	24
ผลลัพธ์ที่ได้จากโครงการ	27
ภาคผนวก	28

บทนำ

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

การปรับปรุงคุณสมบัติเชิงพื้นผิวของพอลิเมอร์ โดยใช้วิธีการกราฟต์ เป็นวิธีที่สำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพและความสามารถของพื้นผิวให้มีคุณสมบัติต่างๆ เช่น ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ(Biocompatibility),¹ การยึดเกาะ (Adhesion),² ความเสียดทาน (Friction),³ ความหล่อลื่น (Lubrication),⁴ ความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity)⁵ และความชอบน้ำ (Hydrophilicity)⁶ โดยทั่วไปการกราฟต์พอลิเมอร์บนพื้นผิวสามารถทำได้สองวิธีคือ Grafting-from และ Grafting-to โดยในวิธี Grafting-from มอนอเมอร์จะทำปฏิกิริยากับตัวริเริ่มที่ยึดอยู่บนพื้นผิวเกิดเป็นสายโซ่พอลิเมอร์เกาะกับพื้นผิว ในขณะที่วิธี Grafting-to จะสังเคราะห์สายโซ่พอลิเมอร์ก่อนและยึดติดกับพื้นผิวผ่านหน่วยยึดพื้นผิว (Surface linker) โดยวิธีการ Grafting-from นั้นจะให้ความหนาแน่นของพอลิเมอร์บนพื้นผิวที่สูงกว่า แต่จะควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและค่าดัชนีการกระจายตัวได้ยาก นอกจากนี้ยังเป็นการสิ้นเปลืองปริมาณสารตั้งต้น เนื่องจากต้องให้พื้นผิวจุ่มอยู่ในสารละลายในการทำปฏิกิริยาในทางตรงกันข้ามวิธี Grafting-to สายโซ่พอลิเมอร์ถูกสังเคราะห์ขึ้นก่อน จึงสามารถควบคุมน้ำหนักและการกระจายตัวของพอลิเมอร์ได้ และไม่สิ้นเปลืองสารตั้งต้นเพราะสามารถเคลือบพื้นผิวได้ในปริมาณของพอลิเมอร์ตามต้องการ อย่างไรก็ตามสายโซ่พอลิเมอร์ต้องมีหน่วยยึดพื้นผิวที่เหมาะสม และทนต่อสภาวะของปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ด้วย

จากงานวิจัยที่ผ่านมา หมู่ฟังก์ชันที่สามารถนำมาใช้เป็นหน่วยยึดพื้นผิวของสารอนินทรีย์ ได้แก่ ซิลเลน (Silane),⁷ กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid),⁸ กรดฟอสฟอนิก (Phosphonic acid),^{7b, 9} และ คาทีคอล (Catechol)¹⁰ สำหรับการกราฟต์โมเลกุลหรือพอลิเมอร์บนพื้นผิวออกไซด์ ในขณะที่ไทออล (Thiol) เป็นหน่วยยึดพื้นผิวสำหรับทองคำ แต่การกราฟต์โมเลกุลหรือพอลิเมอร์บนพื้นผิวของพอลิเมอร์นั้นทำได้ยากกว่ามากเพราะพอลิเมอร์มักไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่ไวต่อปฏิกิริยาการกราฟต์ เช่น หมู่ไฮดรอกซิล หรือ อะตอมโลหะ เพื่อทำให้เกิดการสร้างพันธะเชื่อมกับพื้นผิว ดังนั้นงานวิจัยเกี่ยวกับการกราฟต์โมเลกุลหรือพอลิเมอร์ลงบนพื้นผิวของพอลิเมอร์นั้นจึงมีอยู่ไม่มากนัก เช่น การกราฟต์ Fluorinated silane ลงบนพื้นผิวของ Poly(vinylidene fluoride),¹¹ การกราฟต์พอลิเมอร์ที่มีสมบัติชอบน้ำพื้นผิวของ Poly(dimethylsiloxane) ด้วยพันธะ Silane,¹² และการกราฟต์ Hepamine บนพื้นผิวของ Poly(urethane) ด้วยพันธะ Catechol¹³ อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยที่กล่าวมายังมีประเด็นสำคัญอีกหลายประการ เช่น การกราฟต์มีหลายขั้นตอนและความคงทนของชั้นเคลือบยังไม่ดีเท่าที่ควร ดังนั้นการพัฒนาวิธีการกราฟต์พอลิเมอร์บนพื้นผิวพอลิเมอร์จึงเป็นประโยชน์อย่างมาก

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้เลือกพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Poly(ethylene terephthalate), PET) มาใช้ในการกราฟต์ เพราะพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเป็นพอลิเมอร์ชนิดกึ่งผลึกจำพวกเทอร์โมพลาสติกที่มีการใช้ในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีราคาถูก ทนต่อสารเคมีและไม่เป็นพิษ นอกจากนี้พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตยังนำไปใช้เป็นองค์ประกอบในอุปกรณ์ต่างๆทางไฟฟ้าและชีววิทยา¹⁴ ดังนั้นวิธีในการปรับเปลี่ยนหรือเพิ่มคุณสมบัติให้กับพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตโดยการใช้วิธีการกราฟต์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ลงบนพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตซึ่งทำให้วัสดุใหม่ที่ได้มีความน่าสนใจและสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานที่หลากหลายเพื่อให้เป็นประโยชน์มากขึ้น

2. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. พัฒนาการบวนการกราฟต์พอลิเมอร์บนพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตด้วยการอบความร้อน
2. ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาในการกราฟต์พอลิเมอร์บนพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต
3. ศึกษาความคงทนของพอลิเมอร์ที่กราฟต์บนพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตในตัวทำละลายอินทรีย์

3. ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. มอนอเมอร์ที่ใช้ในการกราฟต์ ได้แก่ สไตรีน (Styrene) และ 4-ไวนิลไพรีดีน (4-Vinylpyridine) และมอนอเมอร์ที่มีหน่วยยึดพื้นผิวที่ใช้ คือ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต (2-Hydroxyethyl methacrylate)
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์ ได้แก่ ปริมาณของ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลตในพอลิเมอร์รวม ลักษณะพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อน
3. ศึกษาความคงทนของพอลิเมอร์ที่กราฟต์บนพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเมื่ออยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ ได้แก่ ทอลูอีน

4. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยของ In et al. และ Paoprasert et al. ได้พัฒนาวิธีการกราฟต์โดยใช้หมู่ไฮดรอกซิล เป็นหน่วยยึดพื้นผิวในการกราฟต์พอลิเมอร์¹⁵ และ Rhenium-bipyridine dyes¹⁶ บนพื้นนอกไซด์ โดยทำการอบให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 140-160 องศาเซลเซียส หมู่ไฮดรอกซิลของพอลิเมอร์หรือโมเลกุลและพื้นผิวออกไซด์ จะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นและกลายเป็นพันธะอีเทอร์ซึ่งเป็นพันธะเคมีที่ยึดโมเลกุลหรือพอลิเมอร์กับพื้นผิว โดยชั้นของสารอินทรีย์มีความคงทนในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงใช้วิธีการกราฟต์นี้มาประยุกต์ใช้ในการกราฟต์พอลิเมอร์บนพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

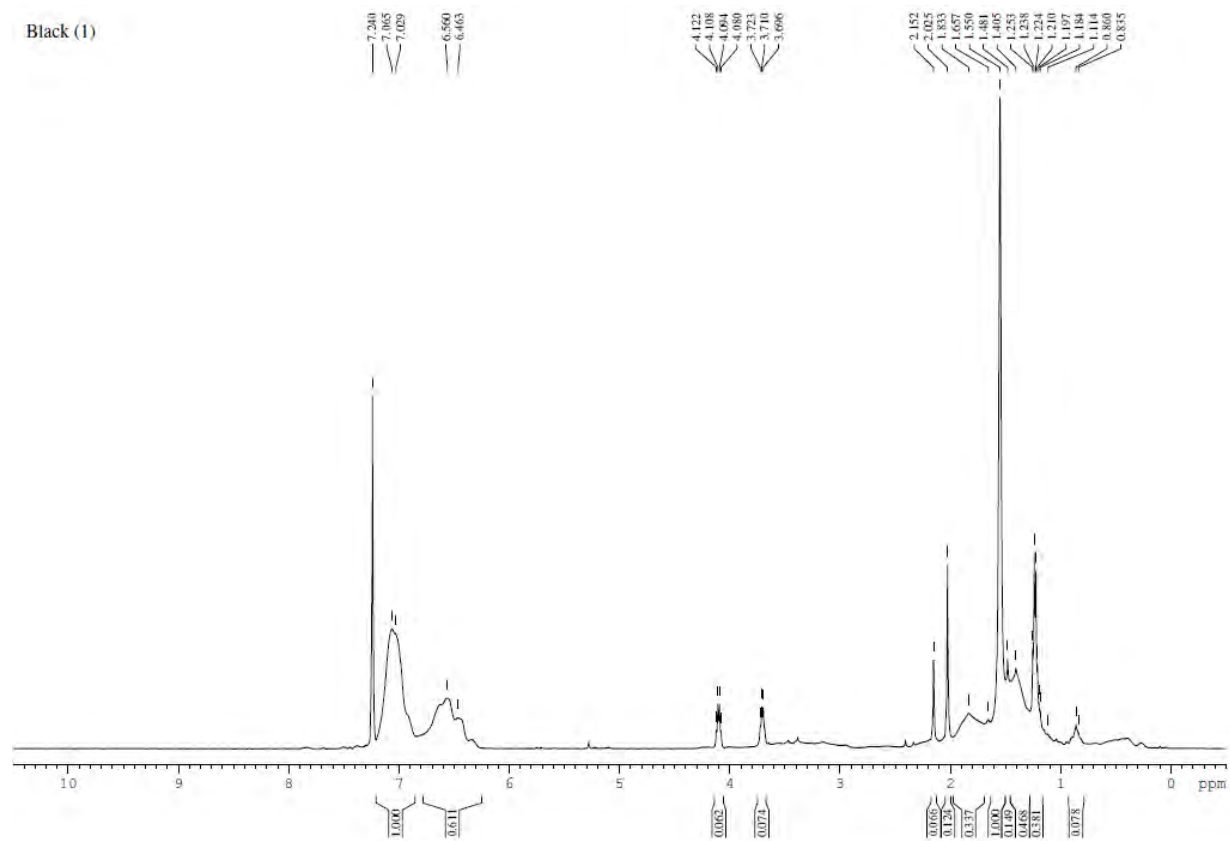
ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ทำการกราฟต์พอลิเมอร์จากสไตรีน (Styrene) และ 4-ไวนิลไพรีดีน (4-Vinylpyridine) ซึ่งเป็นตัวแทนของมอนอเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำและชอบน้ำตามลำดับ บนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตการกราฟต์พอลิเมอร์เหล่านี้จะกราฟต์ผ่านหมู่ไฮดรอกซิล ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้สังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่าง 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต (2-Hydroxyethyl methacrylate) และ สไตรีน และ 4-ไวนิลไพรีดีน ด้วยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุโมลอิสระ

แล้วนำพอลิเมอร์ร่วมที่ได้ไปทำวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) และ Gel permeation chromatography (GPC) ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อค่า Grafting density ได้แก่ ระยะเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการให้ความร้อน สัดส่วนของมอนอเมอร์ในพอลิเมอร์ร่วม และการย่อยพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ซึ่งคุณสมบัติและองค์ประกอบของพื้นผิวสามารถศึกษาได้โดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic force microscopy, AFM) และ X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ผู้วิจัยได้ศึกษาความคงทนของชั้นพอลิเมอร์ที่ถูกกราฟต์บนพื้นผิวโดยการจุ่มตัวอย่างลงในตัวทำละลายอินทรีย์ นอกจากนั้นยังได้ทำการทดลองเพื่อยืนยันว่ากระบวนการกราฟต์ได้เกิดปฏิกิริยาผ่านหมู่ไฮดรอกซิล จากผลการทดลองในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าวิธีการกราฟต์นี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการกราฟต์พอลิเมอร์บนพื้นผิวพอลิเมอร์ซึ่งเป็นวิธีอย่างง่าย เพราะใช้เพียงการอบความร้อน และได้ชั้นเคลือบพอลิเมอร์ที่คงทนบนพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตอีกด้วย

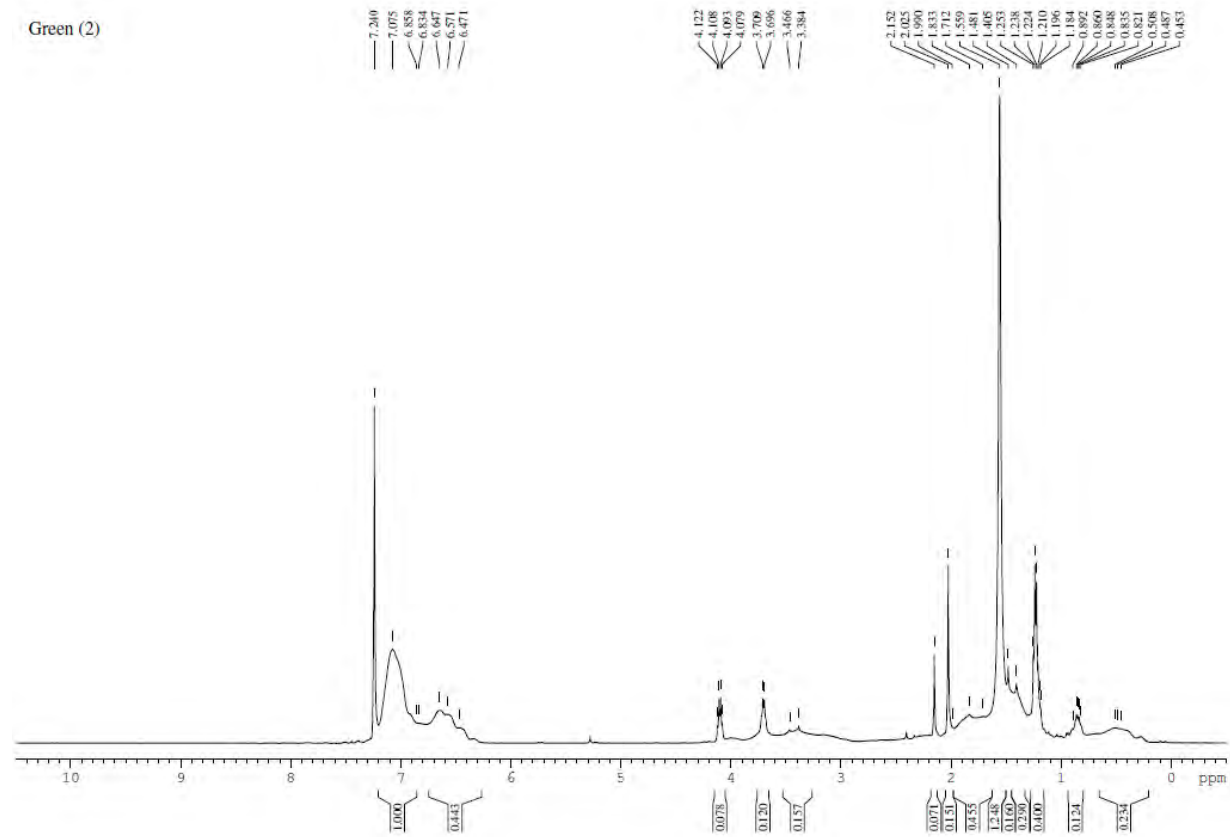
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

1. การสังเคราะห์ poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate) หรือ P(S-co-HEMA)

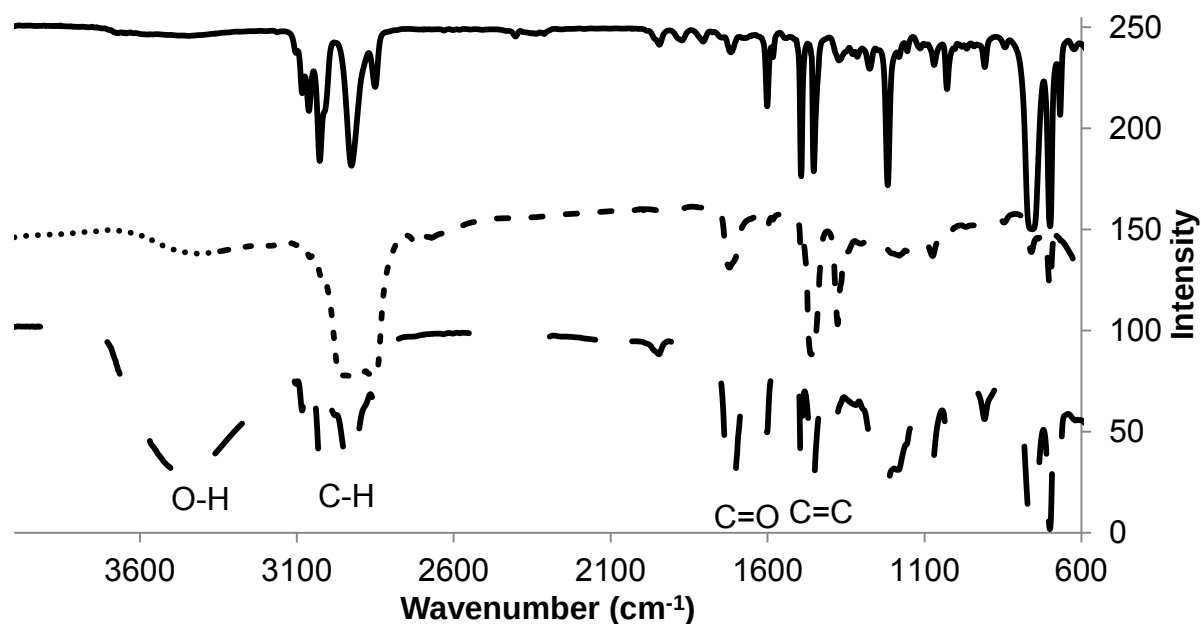
ในการทดลองนี้ ผู้วิจัยทำการศึกษาการกราฟต์สไตรีน (Styrene) บนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต โดยจะใช้มอนอเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลในการสร้างพันธะอีเทอร์กับพื้นผิว มอนอเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ใช้ในการทดลองนี้คือ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต หรือ HEMA พอลิเมอร์ร่วมระหว่างสไตรีนกับ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระโดยใช้เบนโซิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่ม จากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่าปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลมีผลต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์ ดังนั้นผู้วิจัยได้สังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม 2 ชนิดที่มีปริมาณของ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลตต่างกัน คือ ร้อยละ 10 โดยโมลและ ร้อยละ 40 โดยโมลเทียบกับสไตรีน จากข้อมูลกราฟ NMR พบว่าพอลิเมอร์ร่วมที่ได้ประกอบด้วย 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต เป็นร้อยละ 11 โดยโมลและ ร้อยละ 17 โดยโมลเมื่อเทียบกับสไตรีน ตามลำดับ (รูปที่ 1 และ 2) ผู้วิจัยได้วิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิค FTIR แล้วเปรียบเทียบกับพอลิสไตรีนและพอลิ(2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) ที่เป็นพอลิเมอร์เอกพันธุ์ จากการเปรียบเทียบพบว่า FTIR ของ poly(S-co-HEMA) มีพีคที่มาจากพอลิเมอร์เอกพันธุ์ทั้ง 2 ชนิด ตัวอย่างเช่น มีพีคที่ 3480 , 1729 และ 1455 cm^{-1} แสดงถึงพันธะ O-H, C=O และ C=C (รูปที่ 3) ดังนั้น FTIR spectrum ของพอลิเมอร์ร่วมยืนยันว่าพอลิเมอร์ร่วมประกอบด้วยสไตรีนและ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต



รูปที่ 1 NMR spectrum ของ P(S-co-HEMA) (ร้อยละ 11 โดยโมลของ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต)

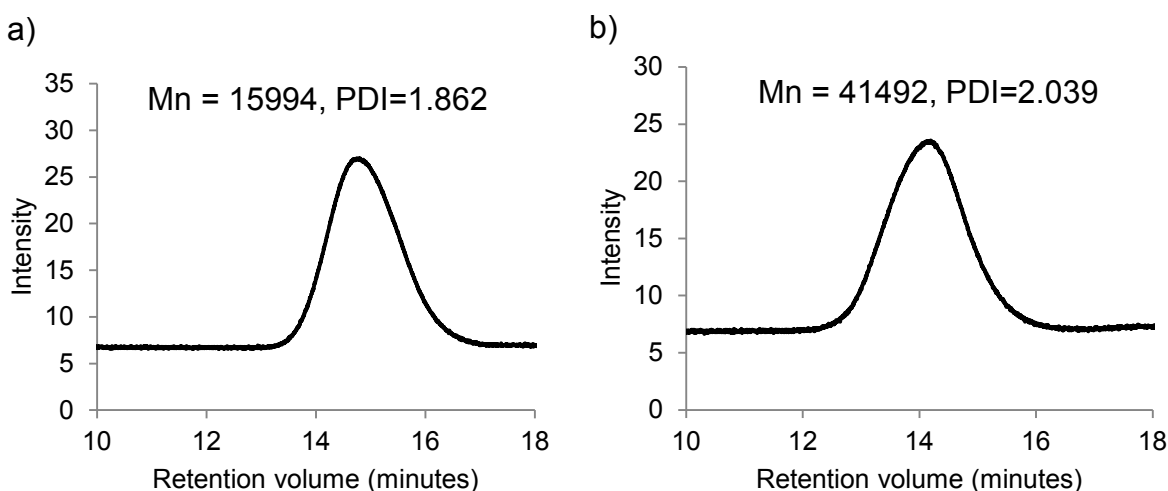


รูปที่ 2 NMR spectrum ของ P(S-co-HEMA) (ร้อยละ 17 โดยโมลของ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต)



รูปที่ 3 FTIR spectrum ของพอลิสไตรีน (เส้นทึบ), พอลิ(2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) (เส้นประจุด) และ poly(S-co-HEMA) (เส้นประ)

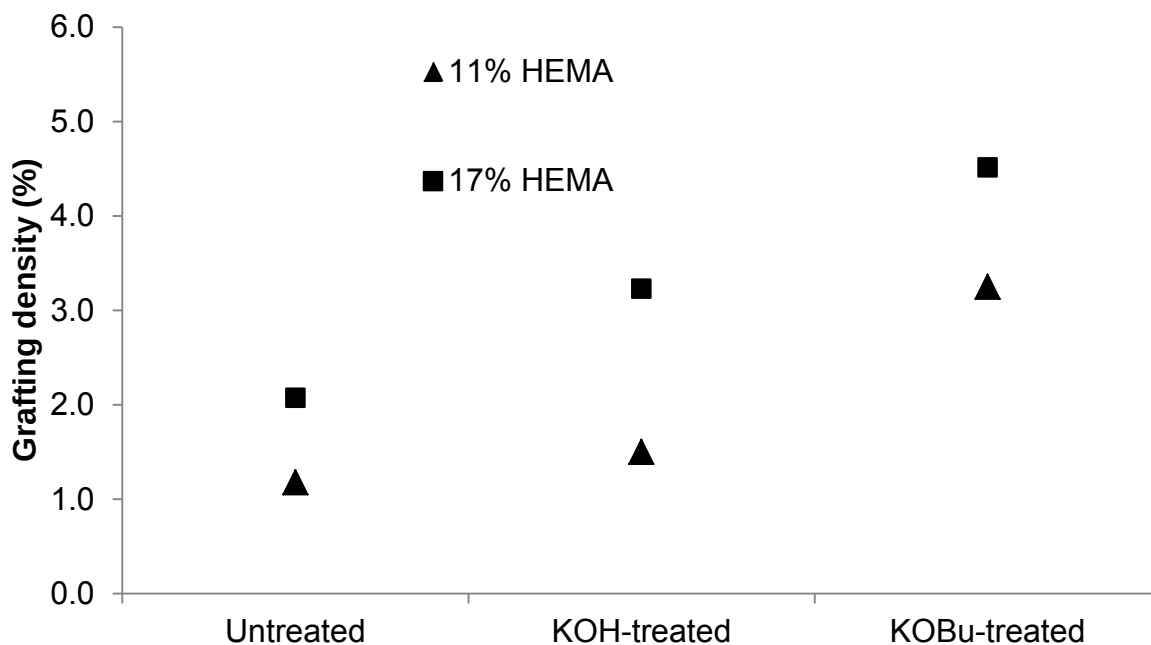
จาก GPC chromatogram น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ คือ 15994 กรัมต่อโมลและ 41492 กรัมต่อโมล สำหรับพอลิเมอร์ร่วมที่มี HEMA ร้อยละ 11 และ 17 โดยโมลตามลำดับ และมีค่าน้ำหนักการกระจายของโมเลกุล คือ 1.86 และ 2.04 ตามลำดับ (ดังรูปที่ 4) พอลิเมอร์ร่วมทั้งสองนี้จึงถูกใช้สำหรับการศึกษาการกราฟต์ต่อไป



รูปที่ 4 GPC chromatogram ของ P(S-co-HEMA) (a) ร้อยละ 11 โดยโมลและ (b) ร้อยละ 17 โดยโมล ของ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลตในพอลิเมอร์ร่วม

2. ผลของลักษณะพื้นผิวตัวอย่างและปริมาณของ 2- ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลตในพอลิเมอร์ร่วม

เมื่อจุ่มชิ้นตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตลงในสารละลายเอทิลอะซิเตตของพอลิเมอร์ร่วม แล้วนำชิ้นมาทิ้งไว้ในอากาศ พอลิเมอร์ร่วมที่เคลือบอยู่บนชิ้นตัวอย่างจะแห้งในไม่กี่นาที จากนั้นนำชิ้นตัวอย่างที่ถูกเคลือบด้วยพอลิเมอร์ร่วมแล้วไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เพื่อทำให้เกิดการสร้างพันธะอีเทอร์ขึ้น โดยผู้วิจัยเลือกใช้สภาวะดังกล่าวนี้เป็นการเริ่มต้นเพราะเป็นสภาวะที่ใช้ในงานก่อนหน้านี้ที่ได้มีการกราฟต์พอลิเมอร์ร่วมที่มี HEMA ลงบนพื้นผิวออกไซด์¹⁵ จากงานวิจัยดังกล่าว พบว่าประสิทธิภาพในการกราฟต์นั้นขึ้นอยู่กับปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิล นอกจากพอลิเมอร์ร่วม 2 ชนิดที่ได้ทำการสังเคราะห์ ผู้วิจัยยังได้เตรียมพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่มีความแตกต่างกันจำนวน 3 ชนิดเพื่อศึกษาผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์หรือ Grafting density ได้แก่ แบบพื้นผิวไม่ถูกย่อย แบบพื้นผิวถูกย่อยด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และแบบพื้นผิวถูกย่อยด้วยสารละลาย KOBu โดยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ถูกใช้ในการย่อยสลายพันธะเอสเทอร์ในสายโซ่พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตเป็นหมู่คาร์บอกซิลและหมู่ไฮดรอกซิล ส่วนสารละลาย KOBu ในสารละลายเอทิลีนไกลคอล จะสร้างเพียงหมู่ไฮดรอกซิลเพียงอย่างเดียวบนพื้นผิว และสุดท้ายตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ไม่ได้ผ่านการย่อยจะมีเพียงหมู่คาร์บอกซิลและหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์เท่านั้น



รูปที่ 5 Grafting density ของพอลิเมอร์ร่วม (ร้อยละ 11 โดยโมลและ ร้อยละ 17 โดยโมลของ HEMA) ที่กราฟต์ลงบนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ไม่ถูกย่อย พื้นผิวที่ถูกย่อยด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และพื้นผิวที่ถูกย่อยด้วยสารละลาย KOBu

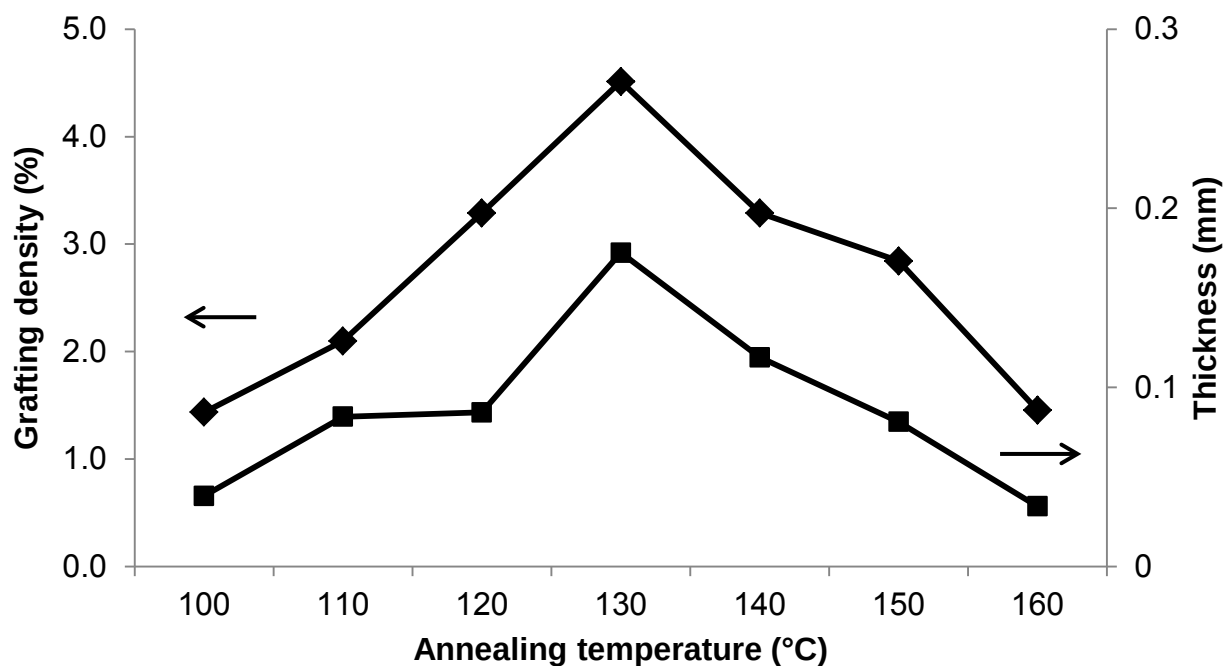
จากค่า Grafting density ที่ได้ (รูปที่ 5) พบว่าทั้งปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ในพอลิเมอร์ร่วมและพื้นผิวส่งผลต่อ Grafting density กล่าวคือ พอลิเมอร์ร่วมทั้งสองแบบเมื่อนำไปกราฟต์ลงบนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ถูกย่อยด้วย KOBu จะให้ค่า Grafting density สูงที่สุดเมื่อเทียบกับพื้นผิวแบบอื่น ตามมาด้วยพื้นผิวที่ถูกย่อยด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และอันดับสุดท้ายคือพื้นผิวที่ไม่ได้ทำการย่อย ผลการทดลองที่ได้นี้ก็เป็นที่คาดไว้ เนื่องจากสารละลาย KOBu ในเอทิลีนไกลคอลจะไปสลายพันธะเอสเทอร์ในสายโซ่ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเปลี่ยนให้เป็นหมู่ไฮดรอกซิล ในขณะที่สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะไปสลายพันธะเอสเทอร์ เปลี่ยนให้เป็นหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอกซิล และตัวอย่างที่ไม่ได้ทำการย่อยจะมีเพียงหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่นั้น ดังนั้นพื้นผิวที่ถูกย่อยด้วยสารละลาย KOBu จะมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลมากที่สุด ตามมาด้วยพื้นผิวที่ถูกย่อยด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และพื้นผิวที่ไม่ได้ถูกย่อย ซึ่งจะมีค่าแปรผันตามกับค่า Grafting density คือเมื่อพื้นผิวมีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมาก ค่า Grafting density ของพอลิเมอร์ร่วมที่กราฟต์ลงบนพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตก็จะมากขึ้นด้วย

นอกจากนี้ค่า Grafting density ยังขึ้นอยู่กับปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิเมอร์ร่วมนั่นคือ พอลิเมอร์ร่วมที่มี HEMA ร้อยละ 17 โดยโมลจะให้ค่า Grafting density ที่สูงกว่าพอลิเมอร์ร่วมที่มี HEMA ร้อยละ 11 โดยโมลในทุกประเภทของ พื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต จากผลการทดลองเหล่านี้สามารถยืนยันได้ว่าปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิเมอร์ร่วมมีผลต่อค่า Grafting density เช่นกัน

ผู้วิจัยได้ทำการทดลองเพื่อยืนยันว่าการกราฟต์พอลิเมอร์เกิดขึ้นโดยผ่านทางหมู่ไฮดรอกซิลโดยในการศึกษานี้เรา ได้ใช้พอลิสไตรีนที่เป็นพอลิเมอร์เอกพันธ์ (ไม่มี HEMA มอนอเมอร์) เคลือบลงบนพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ย่อย ด้วยสารละลาย KOBu จากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ต่อมานำตัวอย่างไปทำความสะอาดด้วย Ultrasonic bath ในไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane) จำนวน 3 ครั้ง ครั้งละ 10 นาที เนื่องจากพอลิสไตรีนนั้นไม่มีหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งเป็นหน่วยยึด ดังนั้นพอลิสไตรีนที่เคลือบอยู่บนพื้นผิวโดยไม่มีพันธะยึดกับพื้นผิวจึงควรที่จะถูก ล้างทำความสะอาดออกไปทั้งหมดในขณะที่ทำความสะอาดด้วย Ultrasonic bath และผลที่ได้ก็พบว่าค่า Grafting density มีค่าเท่ากับศูนย์ ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าไม่มีชั้นของพอลิสไตรีนยึดเกาะบนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเลย และนอกจากนั้น ผลการทดลองที่ได้ยังแสดงให้เห็นว่าหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิเมอร์ร่วมจำเป็นในการใช้สร้างพันธะเชื่อมโยงระหว่างพอลิเมอร์ ร่วมกับพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

3. ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบ

ในการทดลองนี้ ผู้วิจัยศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบต่อค่า Grafting density ของพอลิเมอร์ร่วมที่ถูกกราฟต์ อยู่บนพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต โดยในการศึกษานี้ พบว่าจะใช้พอลิเมอร์ร่วมที่มี 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต 17% โดย โมล และพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ถูกย่อยด้วยสารละลาย KOBu เมื่อนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิแตกต่างกันตั้งแต่ 100 องศาเซลเซียส ถึง 160 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง ผลที่ได้พบว่าในขณะที่ทำการเพิ่มอุณหภูมิในการอบ จาก 100 องศาเซลเซียส ถึง 130 องศาเซลเซียส ค่า Grafting density เฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1.4% ถึง 4.5% และมีค่าลดลง จนถึง 1.5% เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการอบเพิ่มขึ้นจนถึง 160 องศาเซลเซียส ดังนั้นอุณหภูมิที่ใช้ในการอบที่เพิ่มสูงขึ้น อาจทำให้ตัวอย่างพอลิเมอร์เกิดการสลายตัวได้ ส่งผลทำให้ค่า Grafting density ลดต่ำลง จากผลการทดลองที่ได้สามารถสรุปได้ว่าที่ อุณหภูมิในการอบที่ 130 องศาเซลเซียส จะให้ค่า Grafting density ที่ดีที่สุด และความหนาของชั้นตัวอย่างก็แปรผันตรงกับ ค่า Grafting density อีกด้วย (ดังรูปที่ 6)

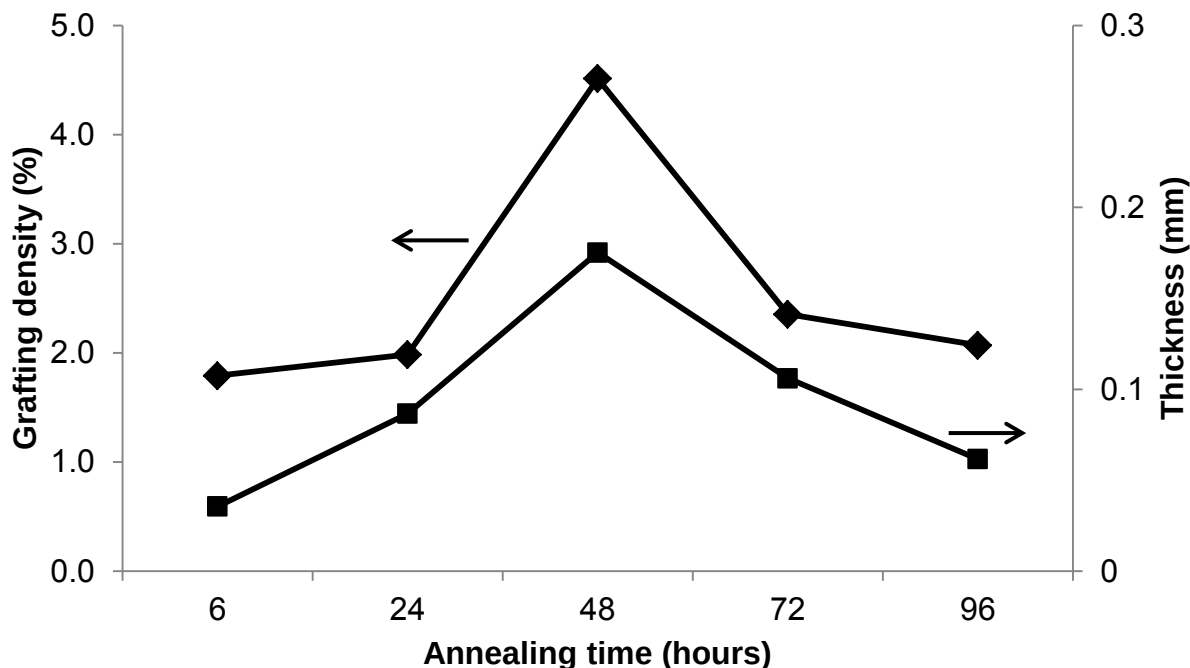


รูปที่ 6 แสดงค่า Grafting density และความหนา ของ P(S-co-HEMA) (2- ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต 17% โดยโมล) ที่กราฟต์อยู่บนพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต ที่ถูกย่อยด้วยสารละลาย KOBu ที่ใช้อุณหภูมิในการอบที่แตกต่างกันตั้งแต่ 100 องศาเซลเซียส ถึง 160 องศาเซลเซียส

4. ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อน

ในการทดลองนี้ ผู้วิจัยศึกษาผลของระยะเวลาที่ใช้ในการอบต่อค่า Grafting density ของพอลิเมอร์ร่วมที่ถูกกราฟต์อยู่บนพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต โดยในการทดลองนี้จะใช้พอลิเมอร์ร่วมที่มี HEMA ร้อยละ 17 โดยโมลและพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ถูกย่อยด้วยสารละลาย KOBu แล้วนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ดีที่สุดจากการทดลองก่อนหน้านี้ โดยในการทดลองนี้ได้นำเข้าตู้อบ ที่ระยะเวลาตั้งแต่ 6 ชั่วโมง จนถึง 96 ชั่วโมง พบว่าระยะเวลาในการอบที่ 48 ชั่วโมง ให้ค่า Grafting density มากที่สุด จึงสามารถสรุปได้ว่าการอบที่มีระยะเวลาน้อยเกินไป อาจจะไม่เพียงพอต่อการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาในการกราฟต์ ในขณะที่ระยะเวลาในการอบที่ใช้เวลานานเกินไป อาจทำให้เริ่มเกิดการสลายหรือเสื่อมสภาพของพอลิเมอร์ร่วมได้และความหนาของตัวอย่างแปรผันตรงกับค่า Grafting density จากผลการทดลองนี้ จึงสรุปได้ว่าระยะเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนกับพอลิเมอร์ที่สั้นเกินไปอาจไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา และใน

ขณะเดียวกันการใช้ระยะเวลาในการให้ความร้อนกับพอลิเมอร์ที่นานเกินไปอาจจะทำให้เกิดการสลายตัวของตัวอย่างพอลิเมอร์ได้ (ดังรูปที่ 7)

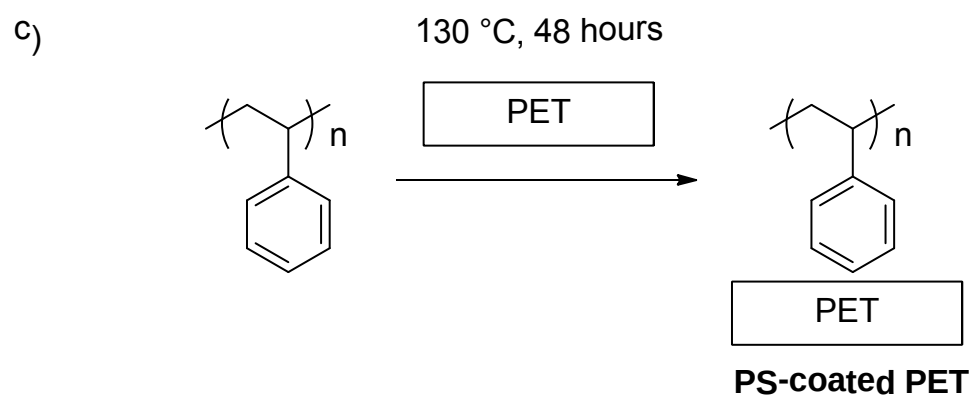
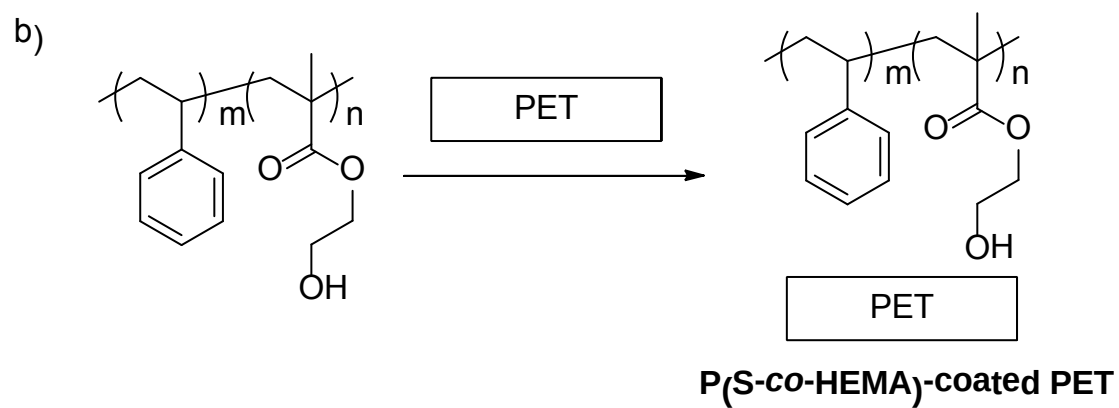
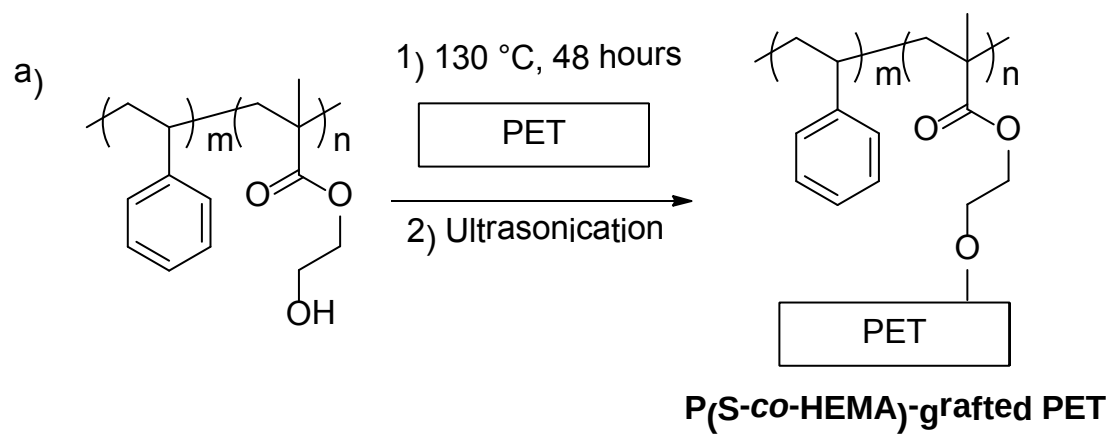


รูปที่ 7 แสดงค่า Grafting density และความหนา ของ P(S-co-HEMA) (17% โดยโมลของ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) ที่กราฟต์อยู่บนพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ที่ถูกย่อยด้วยสารละลาย KOBu ที่ใช้ระยะเวลาในการอบแตกต่างกันตั้งแต่ 6 ชั่วโมง ถึง 96 ชั่วโมง

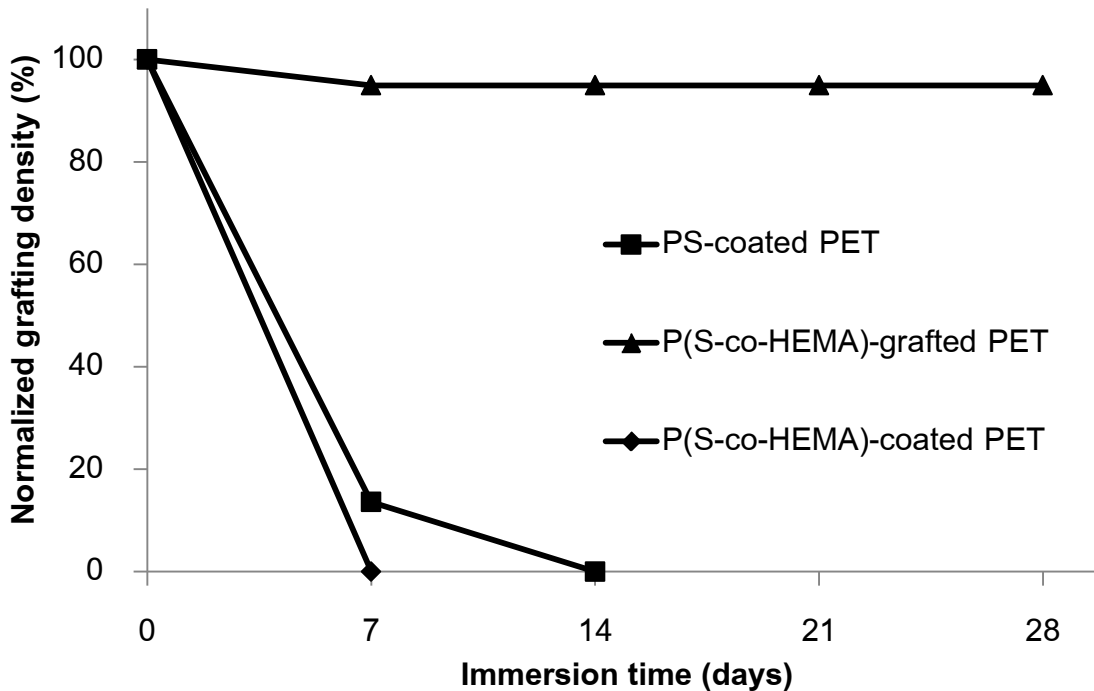
5. การศึกษาความคงทนของชั้นเคลือบพอลิเมอร์ในตัวทำละลายอินทรีย์

ผู้วิจัยได้ศึกษาความคงทนของชั้นพอลิเมอร์ที่กราฟต์อยู่บนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตในตัวทำละลายอินทรีย์ในการศึกษาที่ผู้วิจัยได้เตรียมตัวอย่าง 3 แบบเพื่อเป็นการเปรียบเทียบดังต่อไปนี้ (ดังรูปที่ 8) แบบที่ 1 คือ P(S-co-HEMA) ที่กราฟต์อยู่บนพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตสามารถเตรียมได้โดยการอบพอลิเมอร์ร่วมกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตในเตาอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง แล้วนำไปทำความสะอาดด้วย Ultrasonication bath จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างไปแช่ในสารละลายทอลูอิน แบบที่ 2 คือ พอลิสไตรีนที่เคลือบอยู่บนพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตสามารถเตรียมได้โดยเคลือบพอลิสไตรีนบนตัวอย่างพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตแล้วนำไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นนำไปแช่ในสารละลายทอลูอินโดยไม่มีขั้นตอนการทำความสะอาดตัวอย่าง และ

กลุ่มสุดท้าย คือ P(S-co-HEMA) ที่เคลือบอยู่บนตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตซึ่งสามารถเตรียมโดยวิธีเดียวกับกับ กลุ่มที่ 1 คือ P(S-co-HEMA) แต่จะไม่มีขั้นตอนการนำตัวอย่างเข้าตู้อบ จากนั้นนำไปแช่ในสารละลายทอลูอินเช่นเดียวกัน สาเหตุที่เลือกใช้สารละลายทอลูอินเนื่องจากเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับพอลิเมอร์เหล่านี้ ซึ่งหากพอลิเมอร์ไม่ยึดเกาะกับพื้นผิวด้วยพันธะเคมีก็จะหลุดออกจากพื้นผิวได้ง่าย จากผลการทดลองของตัวอย่างทั้งหมดที่ได้ทำการตรวจสอบค่า Grafting density ที่ระยะเวลาต่างๆ พบว่าทั้งตัวอย่างที่เคลือบด้วย P(S-co-HEMA) แต่ไม่ผ่านการอบและพอลิस्टาไรีน พบว่าพอลิเมอร์ได้หลุดออกออกจากพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตทั้งหมดภายในระยะเวลา 7 และ 14 วัน ตามลำดับ ในขณะที่ชั้น P(S-co-HEMA) ที่ถูกกราฟต์ ไม่เกิดการหลุดออกนานมากกว่า 28 วัน (ดังรูปที่ 9) จากผลการทดลองเหล่านี้สามารถยืนยันได้ว่า หมู่ไฮดรอกซิลในพอลิเมอร์ และความร้อนจากการอบ เป็นสิ่งที่จำเป็นสำหรับการสร้างพันธะอีเทอร์ในการยึดกับพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต เพื่อช่วยเพิ่มความคงทนของชั้นพอลิเมอร์บนพื้นผิวตัวอย่างต่อการหลุดออกเมื่ออยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์



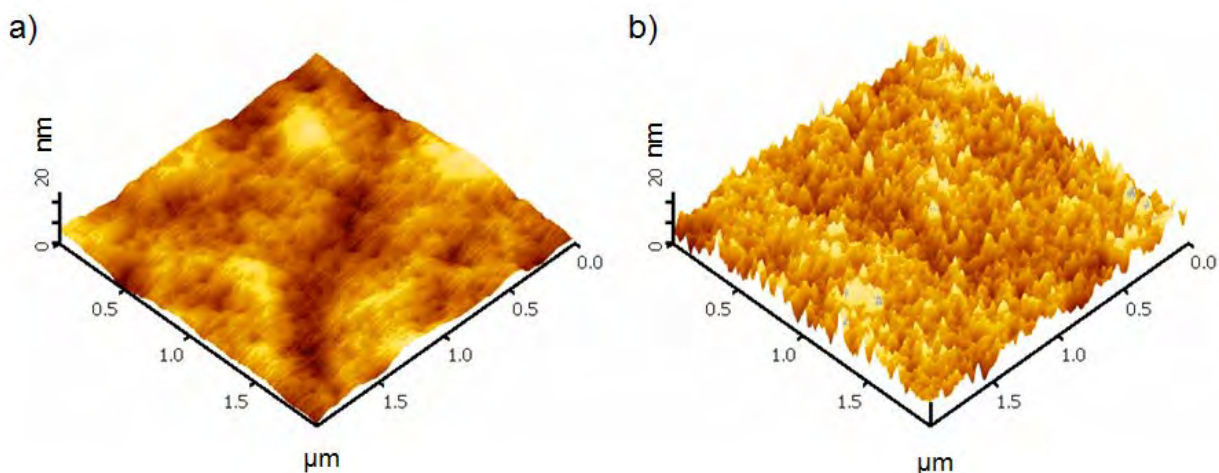
รูปที่ 8 การเตรียมพื้นผิวพอลิเมอร์ทั้งสามแบบสำหรับการศึกษาความคงทนของชั้นเคลือบในหลอดอื่น



รูปที่ 9 กราฟแสดงค่า Grafting density ของ P(S-co-HEMA) ที่กราฟต์บนตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตและ P(S-co-HEMA) กับพอลิสไตรีนที่เคลือบบนตัวอย่างเมื่ออยู่ในสารละลายทอสู่อินตามระยะเวลาที่ใช้ในการจุ่ม

6. ภูมิลักษณะของพื้นผิว

ผู้วิจัยได้วิเคราะห์ภูมิลักษณะของพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic force microscopy) โดยนำตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ถูกย่อยด้วยสารละลาย KOBu และตัวอย่างที่มี P(S-co-HEMA) กราฟต์อยู่บนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ซึ่งผลที่ได้พบว่าพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ถูกย่อยด้วยสารละลาย KOBu จะมีความเรียบมากกว่าพื้นผิวที่มี P(S-co-HEMA) กราฟต์อยู่ โดยความขรุขระของพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ถูกย่อยด้วยสารละลาย KOBu มีค่าเท่ากับ 1.43 นาโนเมตรในขณะที่ความขรุขระของพื้นผิวที่มี P(S-co-HEMA) กราฟต์อยู่บนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่มีค่าเท่ากับ 2.98 นาโนเมตรซึ่งมีค่าเกือบเป็นเป็นสองเท่าของพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ไม่มีพอลิเมอร์กราฟต์อยู่ (ดังรูปที่ 10)

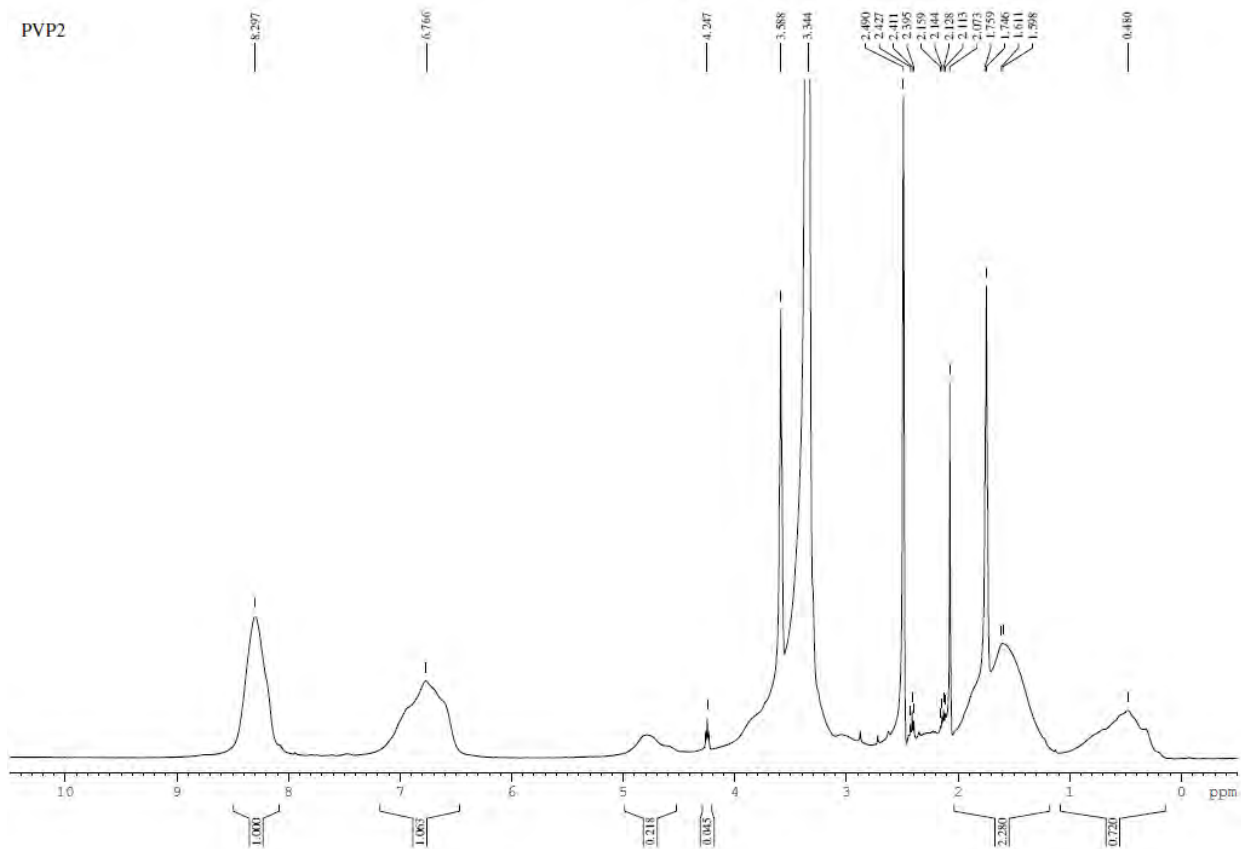


รูปที่ 10 ภาพที่ได้จากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของ (a) พื้นผิวพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ถูกย่อยด้วยสารละลาย KOBu และ (b) ตัวอย่างที่มี P(S-co-HEMA) กราฟต์อยู่บนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ถูกย่อยด้วยสารละลาย KOBu

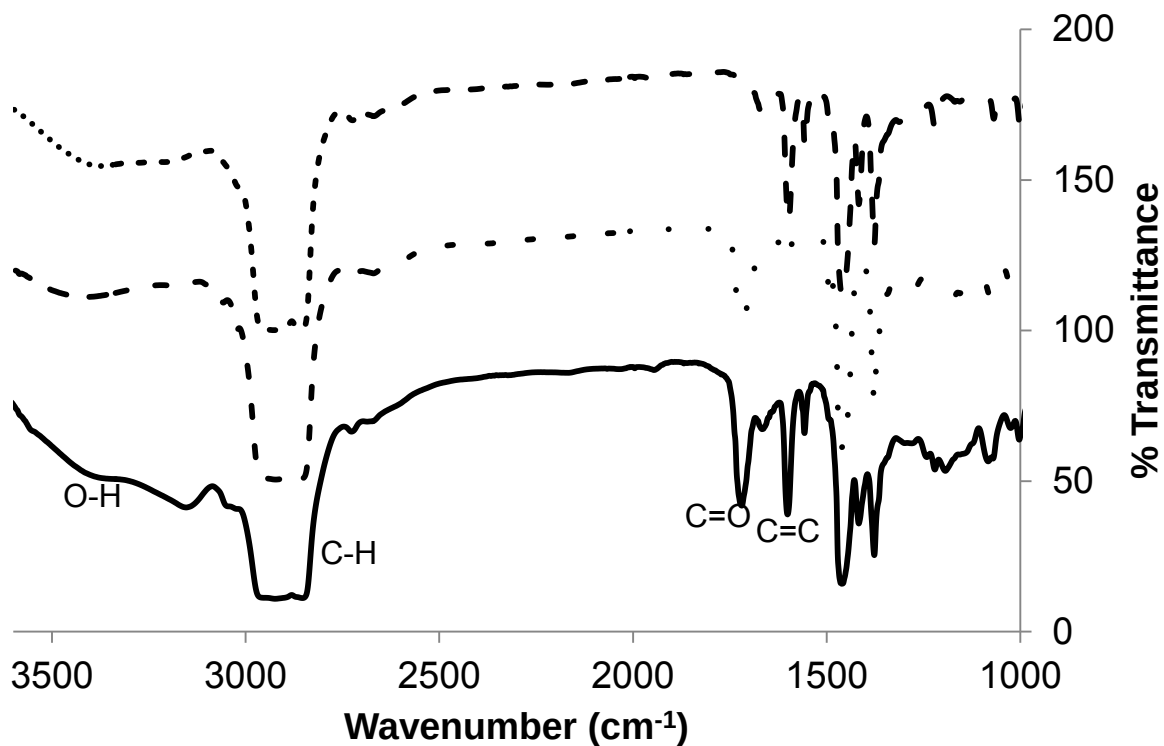
7. การกราฟต์ P(4VP-co-HEMA)

ผู้วิจัยได้นำเสนออีกหนึ่งตัวอย่างที่จะแสดงให้เห็นถึงความสามารถของวิธีการกราฟต์นี้ โดยในการศึกษานี้เราได้ทำการสังเคราะห์และกราฟต์ P(4VP-co-HEMA) บนตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ถูกย่อยด้วยสารละลาย KOBu แล้วนำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบด้วยเทคนิค NMR (ดังรูปที่ 11) และ FTIR (ดังรูปที่ 12) และได้ทำการเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของพอลิเมอร์เอกพันธ์ระหว่างพอลิ(2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต) และพอลิ(4-ไวนิลไพรีดีน) พบว่า สเปกตรัมของ P(4VP-co-HEMA) แสดงถึงฟีดแบ็กจากทั้งสองพอลิเมอร์เอกพันธ์ ตัวอย่างเช่น C=O ที่ 1725 cm^{-1} และ C=C ที่ 1600 cm^{-1}

การกราฟต์ P(4VP-co-HEMA) บนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตทำได้โดยจุ่มชิ้นตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ทำความสะอาดแล้วในสารละลาย *N,N*-dimethylformamide ของพอลิเมอร์รวม และนำไปให้ความร้อนในตู้อบที่อุณหภูมิ 130°C เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง หลังจากการให้ความร้อน นำตัวอย่างมาทำความสะอาด Ultrasonic bath ในคลอโรฟอร์ม พบว่าค่า Grafting density ของ P(4VP-co-HEMA) เท่ากับ 3.3% ซึ่งใกล้เคียงกับค่า Grafting density ของ P(S-co-HEMA)

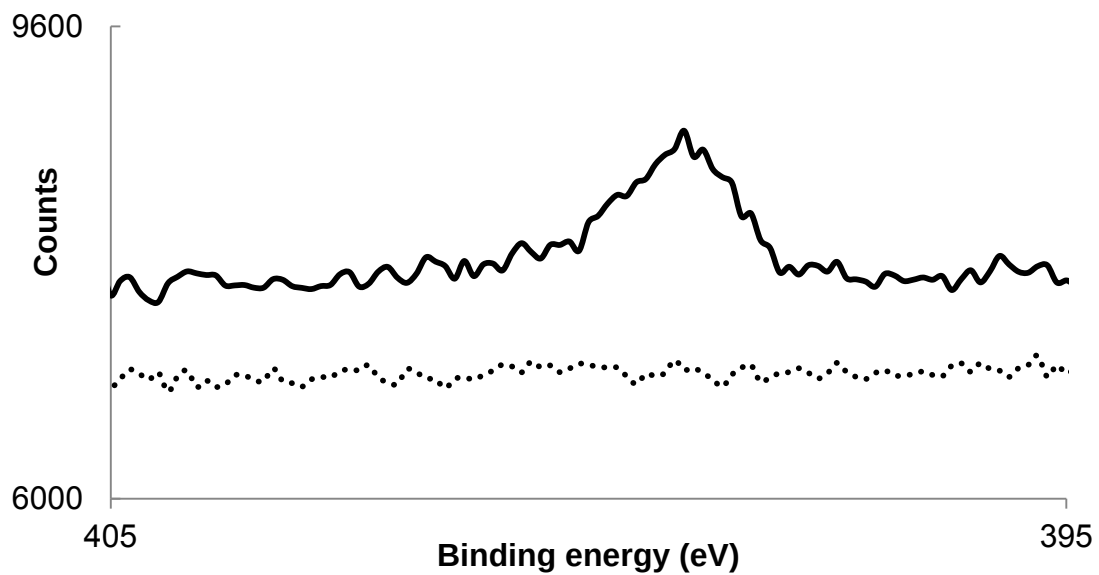


รูปที่ 11 NMR spectrum of P(4VP-co-HEMA)



รูปที่ 12 FTIR spectrum ของ พอลิ(4-ไวนิลไพริดีน) (เส้นประจุด), พอลิ(2-ไฮดรอกซิลเอทิลเมทาคริเลต) (เส้นประ) และ P(4VP-co-HEMA) (เส้นทึบ)

สเปกตรัมที่ได้จากเทคนิค XPS ของ P(4VP-co-HEMA) ที่ถูกกราฟต์อยู่บนตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตพบว่า มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ N1s ที่ 399 อิเล็กตรอนโวลต์ซึ่งเป็นการยืนยันว่ามีชั้นของพอลิเมอร์ร่วมอยู่บนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (ดังรูปที่ 13)



รูปที่ 13 XPS spectrum ของ N1s ของ P(4VP-co-HEMA) ที่ถูกกราฟตัวยูบนตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (เส้นทึบ) และกราฟของตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ถูกย่อยด้วยสารละลาย KOBu (เส้นประจุด)

สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ เราพัฒนาวิธีการกราฟต์ที่ง่ายและสะดวกสำหรับการเตรียมชั้นของพอลิเมอร์บาง งามบนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตโดยใช้การอบความร้อน ในงานวิจัยนี้เป็นตัวอย่างแรกที่ใช้การอบความร้อนกับตัวอย่างในการกราฟต์พอลิเมอร์บนพื้นผิวพอลิเมอร์ ผู้วิจัยได้สังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมสองชนิด คือ P(S-co-HEMA) และ P(4VP-co-HEMA) และกราฟต์ลงบนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตและพบว่าค่า Grafting density ของ P(S-co-HEMA) ขึ้นอยู่กับปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลในพอลิเมอร์ร่วมและพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต อุณหภูมิที่ใช้ในการให้ความร้อนในกระบวนการกราฟต์ และระยะเวลาที่ใช้ในการอบ ซึ่งวิธีการกราฟต์ที่พัฒนาขึ้นนี้มีข้อดีหลายประการคือ หนึ่ง สามารถทำได้กับพอลิเมอร์ได้หลากหลายชนิดตราบดีที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหน่วยยึดพื้นผิว และสอง ชั้นพอลิเมอร์ที่ถูกกราฟต์แสดงถึงความคงทนที่เพิ่มขึ้นในตัวทำละลายอินทรีย์และยึดติดได้ยาวนานกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่ไม่มีหมู่ไฮดรอกซิลหรือไม่ได้ผ่านการอบ จากงานวิจัยนี้ วิธีการกราฟต์นี้จะเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในกระบวนการกราฟต์ชั้นพอลิเมอร์ที่มีความคงทนลงบนพื้นผิวของพอลิเมอร์ และเป็นกระบวนการที่ใช้ในการปรับเปลี่ยนคุณสมบัติของพื้นผิวพอลิเมอร์ซึ่งสามารถทำได้โดยกระบวนการใช้ความร้อน

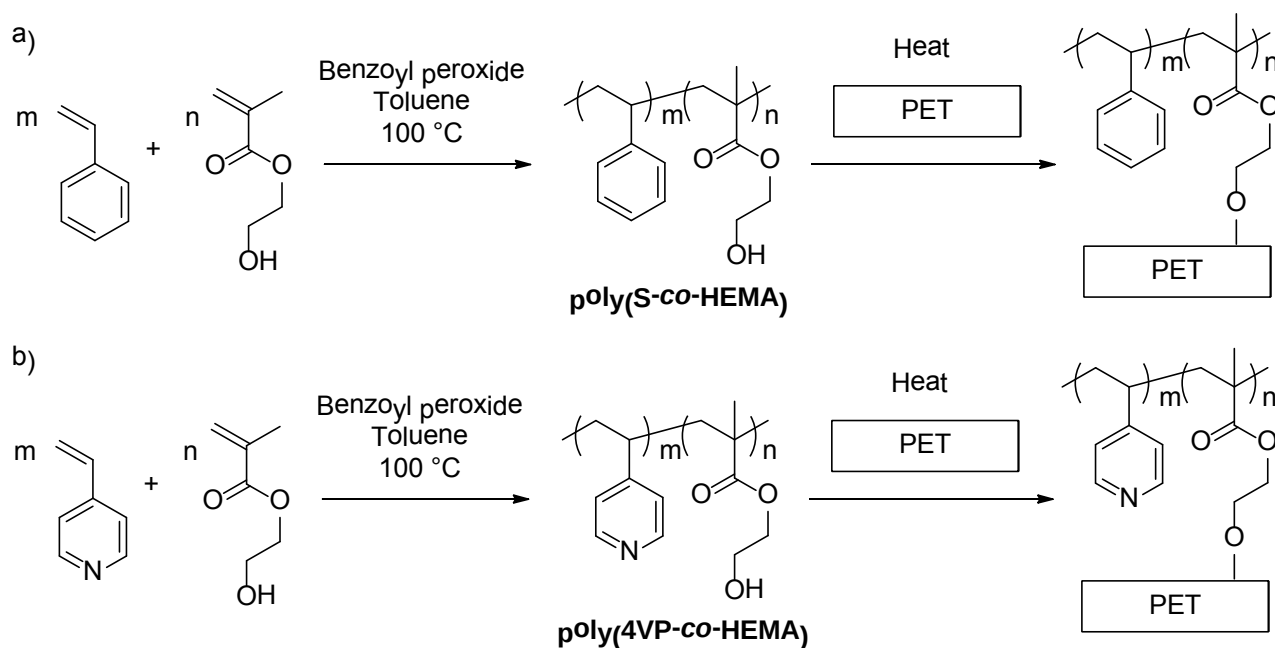
ระเบียบวิธีวิจัย

1. การสังเคราะห์ poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate) หรือ P(S-co-HEMA)

เติมสไตรีน 8 กรัม 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต (1 กรัมสำหรับ ร้อยละ 10 โดยโมล และ 4 กรัม ร้อยละ 40 โดยโมล) ทอลูอิน (10 มิลลิลิตร) และเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (30 มิลลิกรัม) ลงในขวดก้นกลม แล้วนำไปต้ม 100 องศาเซลเซียส จะกระทั่งสารละลายกลายเป็นสารที่มีลักษณะค่อนข้างหนืด จากนั้นเมื่อสารละลายเย็นลงนำไปเจือจางด้วยทอลูอินแล้วนำไปตกตะกอนลงในเมทานอลสองครั้ง

2. การสังเคราะห์ poly(4-vinylpyridine-co-2-hydroxyethyl methacrylate) หรือ P(4VP-co-HEMA)

เติม 4-ไวนิลไพรีดีน 8 กรัม 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต (4 กรัม) ทอลูอิน (10 มิลลิลิตร) และเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (30 มิลลิกรัม) ลงในขวดก้นกลม แล้วนำไปต้ม 100 องศาเซลเซียส จะกระทั่งสารละลายกลายเป็นสารที่มีลักษณะค่อนข้างหนืด จากนั้นเมื่อสารละลายเย็นลงนำไปเจือจางด้วยทอลูอินแล้วนำไปตกตะกอนลงในเมทานอลสองครั้ง



รูปที่ 14 แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ (a) poly(S-co-HEMA) และ (b) poly(4VP-co-HEMA) และการกราฟต์ของพอลิเมอร์ร่วมบนพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

3. กระบวนการกราฟต์

นำตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่เป็นแผ่นบาง มาตัดให้มีขนาด 0.5x0.5 ตารางเซนติเมตร หลายๆชิ้น เมื่อวัดความหนาของชิ้นตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตด้วยไมโครมิเตอร์พบว่ามีความหนาเท่ากับ 0.240 ± 0.001 มิลลิเมตร จากนั้นนำชิ้นพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต มาทำความสะอาดด้วย Ultrasonic bath ในอะซีโตน เฮกเซน และน้ำกลั่น อย่างละ 10 นาที ตามลำดับ จากนั้นนำชิ้นตัวอย่างไปทำให้แห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ทำความสะอาดแล้ว จุ่มลงในสารละลายเอทิลอะซิเตทของพอลิเมอร์รวม(ในอัตราส่วน 0.2 กรัม / 1 มิลลิลิตร) จากนั้นนำตัวอย่างไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิและเวลาที่กำหนดไว้ ต่อมานำตัวอย่างมาทำความสะอาดด้วย Ultrasonic bath ในไดคลอโรมีเทน 10 มิลลิลิตร 3 ครั้ง ครั้งละ 10 นาที จากนั้นนำไปทำให้แห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จนมีน้ำหนักคงที่ เราได้ทำการตรวจยืนยันโดยนำตัวอย่างไปทำการสกัดด้วย Soxhlet ในคลอโรฟอร์มเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และพบว่าน้ำหนักของตัวอย่างไม่เปลี่ยนแปลง การทดสอบนี้เป็นการยืนยันว่า การทำความสะอาดด้วย Ultrasonic bath ในไดคลอโรมีเทน 10 มิลลิลิตร 3 ครั้ง ละ 10 นาที เพียงพอที่จะทำความสะอาดตัวอย่าง

$$\text{Grafting density (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

เมื่อ W_1 คือ น้ำหนักของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตก่อนการกราฟต์ และ W_2 คือ น้ำหนักของตัวอย่างหลังจากการกราฟต์ ซึ่งความหนาแน่นของการกราฟต์เจลี่ยนั้นสามารถคำนวณได้จากตัวอย่างอย่างน้อย 5 ตัวอย่าง ในแต่ละสภาวะที่ใช้กระบวนการกราฟต์

4. กระบวนการย่อยพื้นผิว

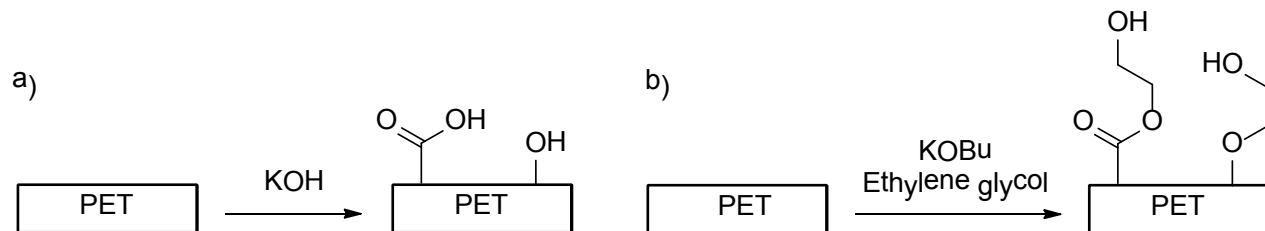
มีการทำพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตเป็น 2 แบบ ตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. การย่อยพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

นำตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ทำความสะอาดแล้ว มาให้ความร้อนในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 90 นาที แล้วนำตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต มาทำความสะอาดด้วย Ultrasonic bath ในน้ำกลั่นปราศจากไอออน จำนวน 3 ครั้ง ครั้งละ 10 นาที แล้วล้างด้วยอะซีโตน จากนั้นทำตัวอย่างให้แห้งด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 1 คืน

2. การย่อยพื้นผิวพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตด้วยโพแทสเซียมเทอร์ทิวทอกไซด์ (KOBu)

นำตัวอย่างพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ทำความสะอาดแล้ว นำมาแช่ลงในสารละลาย 0.60 โมลาร์ KOBu ในเอทิลีนไกลคอล ปริมาณ 25 มิลลิลิตร หลังจาก 4 ชั่วโมง ในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง นำตัวอย่างที่ได้มาทำความสะอาดด้วยเอทิลีนไกลคอล จำนวน 2 ครั้งในน้ำกลั่น ในสารละลาย 0.1 โมลาร์ ไฮโดรคลอริก ในน้ำกลั่นปราศจากไอออนจำนวน 2 ครั้งในเมทานอล และในเฮกเซน ตามลำดับ จากนั้นทำตัวอย่างให้แห้งโดยการนำไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 คืน



รูปที่ 15 แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยา (a) พื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ถูกย่อยด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (b) พื้นผิวพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ถูกย่อยด้วยสารละลาย KOBu

เอกสารอ้างอิง

1. (a) Solouk A; Cousins BG; Mirzadeh H; Seifalian AM, Application of plasma surface modification techniques to improve hemocompatibility of vascular grafts: A review. *Biotechnology and Applied Biochemistry* 2011; 58 (5): 311-327; (b) Han DK PK, Park KD, Ahn KD, Kim YH., In vivo biocompatibility of sulfonated PEO-grafted polyurethanes for polymer heart valve and vascular graft. *Artif. Organs* 2006; 30 (12): 955-959.
2. Gustafsson Y; Haag J; Jungebluth P; Lundin V; Lim ML; Baiguera S; Ajallouieian F; Del Gaudio C; Bianco A; Moll G; Sjöqvist S; Lemon G; Teixeira AI; MacChiarini P, Viability and proliferation of rat MSCs on adhesion protein-modified PET and PU scaffolds. *Biomaterials* 2012; 33 (32): 8094-8103.
3. Mizote N; Katakai A; Tamada M; Matsuoka H, Surface modification of vulcanized rubber by radiation grafting, PART 1: Improvement in friction. *Journal of Applied Polymer Science* 2010; 117 (5): 2825-2830.
4. (a) Michielsen S, The effect of grafted polymeric lubricant molecular weight on the frictional characteristics of nylon 6,6 fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 1999; 73 (1): 129-136; (b) Goda T; Matsuno R; Konno T; Takai M; Ishihara K, Photografting of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine from polydimethylsiloxane: Tunable protein repellency and lubrication property. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2008; 63 (1): 64-72.
5. (a) Nyström D; Lindqvist J; Östmark E; Hult A; Malmström E, Superhydrophobic bio-fibre surfaces via tailored grafting architecture. *Chemical Communications* 2006; 34: 3594-3596; (b) F Hochart; R De Jaeger; Levalois-Grützmacher J, Graft-polymerization of a hydrophobic monomer onto PAN textile by low-pressure plasma treatments. *Surface and Coatings Technology* 2003; 165 (2): 201-210.
6. (a) Wang Y; Kim J-H; Choo K-H; Lee Y-S; Lee C-H, Hydrophilic modification of polypropylene microfiltration membranes by ozone-induced graft polymerization. *Journal of Membrane Science* 2000; 169: 269-276; (b) Ma Z; Gao C; Yuan J; Ji J; Gong Y; Shen J, Surface modification of poly- L-lactide by photografting of hydrophilic polymers towards improving its hydrophilicity. *Journal of Applied Polymer Science* 2002; 85: 2163-2171.
7. (a) Gamble L; Jung LS; Campbell CT, Interaction of silane coupling agents with the TiO₂(110) surface. *Langmuir* 1995; 11: 4505; (b) Helmy R; Fadeev AY, Self-assembled monolayers supported on TiO₂: Comparison of

- $C_{18}H_{37}SiX_3$ ($X = H, Cl, OCH_3$), $C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2Cl$, and $C_{18}H_{37}PO(OH)_2$. *Langmuir* 2002; 18: 8924; (c) Onclin S; Ravoo BJ; Reinhoudt DN, Engineering silicon oxide surfaces using self-assembled monolayers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006; 2005 (44): 6282-6304.
8. (a) Chiba Y; Islam A; Watanabe Y; Komiya R; Koide N; Han LY, Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 2006; 45: L638; (b) Bai Y; Cao YM; Zhang J; Wang M; Li RZ; Wang P; Zakeeruddin SM; Gratzel M, High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts. *Nat. Mater.* 2008; 7: 626.
9. (a) Zakeeruddin SM; Nazeeruddin MK; Pechy P; Rotzinger FP; Humphry Baker R; Kalyanasundaram K; Gratzel M; Shklover V; Haibach T, Molecular engineering of photosensitizers for nanocrystalline solar cells: Synthesis and characterization of Ru dyes based on phosphonated terpyridines. *Inorg. Chem.* 1997; 36: 5937; (b) Gawalt ES; Avaltroni MJ; Koch N; Schwartz J, Self-assembly and bonding of alkanephosphonic acids on the native oxide surface of titanium. *Langmuir* 2001; 17: 5736; (c) Hofer R; Textor M; Spencer ND, Alkyl phosphate monolayers, self-assembled from aqueous solution onto metal oxide surfaces. *Langmuir* 2001; 17: 4014.
10. Marczak R; Werner F; Gnichwitz J-F; Hirsch A; Guldi DM; Peukert W, Communication via electron and energy transfer between zinc oxide nanoparticles and organic adsorbates. *J. Phys. Chem. C* 2009; 113: 4669-4678.
11. Chen Y; Kim H, Preparation of superhydrophobic membranes by electrospinning of fluorinated silane functionalized poly(vinylidene fluoride). *Appl. Surf. Sci.* 2009; 255: 7073-7077.
12. Cordeiro AL; Zschoche S; Janke A; Nitschke M; Werner C, Functionalization of poly(dimethylsiloxane) surfaces with maleic anhydride copolymer films. *Langmuir* 2009; 25: 1509-1517.
13. You I; Kang SM; Byun Y; Lee H, Enhancement of blood compatibility of poly(urethane) substrates by mussel-inspired adhesive heparin coating. *Bioconjugate Chem.* 2011; 22: 1264-1269.
14. (a) Paszun D; Spychaj T, Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997; 36: 1373-1383; (b) Li Y; Tan L-W; Hao X-T; Ong KS; Zhu F; Hung L-S, Flexible top-emitting electroluminescent devices on polyethylene terephthalate substrates *Appl. Phys. Lett.* 2005; 86: 153508; (c) Švorčík V; Kubová O;

- Slepička P; Dvořánková B; Macková A; Hnatowicz V, Structural, chemical and biological properties of carbon layers sputtered on polyethyleneterephthalate. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2006; 17 (3): 229-234; (d) Konieczna M; Markiewicz E; Jurga J, Dielectric properties of polyethylene terephthalate/ polyphenylene sulfide/barium titanate nanocomposite for application in electronic industry. *Polymer Engineering and Science* 2010; 50 (8): 1613-1619; (e) Dhahri M; Abed A; Lajimi RH; Mansour MB; Gueguen V; Abdesslem SB; Chaubet F; Letourneur D; Meddahi-Pellé A; Maaroufi RM, Grafting of dermatan sulfate on polyethylene terephthalate to enhance biointegration. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* 2011; 98A (1): 114-121; (f) Hota K; Hota MK; Bera MK; Maiti CK, Flexible metal-insulator-metal capacitors on polyethylene terephthalate plastic substrates. *Semiconductor Science and Technology* 2012; 27 (10): 105001.
15. In I; La Y-H; Park S-M; Nealey PF; Gopalan P, Side-chain grafted random copolymer brushes as neutral surfaces for controlling the orientation of block copolymer microdomains in thin films. *Langmuir* 2006; 22: 7855-7860.
16. Paoprasert P; Kandala S; Daniel P. Sweat; Ruther R; Gopalan P, Versatile grafting chemistry for creation of stable molecular layers on oxides. *J. Mater. Chem.* 2012; 22: 1046-1053.

ผลลัพธ์ที่ได้จากโครงการ

1. วารสารวิชาการที่ตอบรับแล้วใน ScienceAsia (ISI journal, 2012 Impact factor = 0.398)
2. สร้างประสบการณ์การทำวิจัยให้กับนักศึกษาระดับปริญญาโท 1 คน และปริญญาตรี 1 คน

ภาคผนวก

Preparation of stable polymeric grafted layers on poly(ethylene terephthalate) by thermal annealing

Peerasak Paoprasert^{a*}, Warisara Boonthong^a, Chanatip Kookarinrat^a, Nuanphun Chantarasiri^b

^a Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Thammasat University, Pathumthani 12121, Thailand

^b Supramolecular Chemistry Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

* Corresponding author, e-mail: peerasak@tu.ac.th

ABSTRACT: In this work, a simple, versatile grafting method for the preparation of stable polymer layers on poly(ethylene terephthalate) (PET) was demonstrated. Poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate) was synthesized by free radical polymerization. The copolymer was grafted onto poly(ethylene terephthalate) via the hydroxyl groups upon thermal annealing. The grafting percentage of the copolymer was studied as a function of copolymer composition, PET surface treatment, annealing time, and annealing temperature. The grafted polymer layer on PET was stable over the immersion period in organic solvent whereas the non-grafted polymer layers were completely desorbed within two weeks. In addition, poly(4-vinylpyridine-co-2-hydroxyethyl methacrylate) was grafted onto PET in order to test the versatility of this grafting method. Control experiments were carried out to demonstrate that the grafting occurs through the available hydroxyl groups on the polymers and the surfaces. Based on these results, this grafting method offers a simple, versatile strategy for the preparation of stable polymeric layers on polymeric surfaces, and therefore, expands the tool box for functionalizing polymer surfaces.

KEYWORDS: coatings, Adhesion, grafting-to; thermal annealing; hydroxyl linker.

INTRODUCTION

The modification of polymeric substrates by grafting is an important route to modifying a polymer's surface properties as well as introducing new functions, for example, biocompatibility¹, adhesion², friction³, lubrication⁴, hydrophobicity⁵, or hydrophilicity⁶, to the substrates. In general, there are two approaches to graft polymers onto solid surfaces: grafting-from and grafting-to^{7, 8}. In the grafting-from method, the monomers are reacted with a surface activated by high energy irradiation or a chemical initiator, in order to form polymer chains tethered on the surface. For the grafting-to approach, the pre-synthesized polymer chains are anchored onto the solid surface through linker groups. The grafting-from method often yields high-density polymer layers, but has poor control over polymer molecular weight and distribution. In addition, a large amount of starting materials, including the monomer and initiator (in the case of chemical grafting) are used and only relatively small amounts of polymers are grafted onto the surface because the samples must be totally immersed in a solution resulting in a lot of chemical waste after grafting. In contrast, in the grafting-to method, the polymer is pre-synthesized so that the desired molecular weight and distribution can be obtained prior to grafting. Less chemical waste is generated compared to the grafting-from method because a thin layer of polymer can be directly transferred to the substrate before the grafting step. However, the linker groups must be installed in the polymer chains and therefore the proper linkers must be chosen and the polymerization conditions must be compatible.

There are several linker groups for grafting organic materials onto inorganic substrates. For example, silanes⁹, carboxylic acids¹⁰, phosphonic acids¹¹, and catechols¹² are linkers for oxide surfaces whereas thiols are linkers for gold¹³. However, unlike the inorganic substrates, the polymeric substrates are more challenging to graft because most commodity polymers are inert or do not contain active groups such as surface hydroxyls or metal atoms, to react with those linkers. There are only a few reports on grafting polymers on polymeric substrates, for example, fluorinated silane grafted poly(vinylidene fluoride)¹⁴, hydrophilic polymer-coated poly(dimethylsiloxane) through silane linker¹⁵, and heparamine-coated polyurethane through catechol linker¹⁶. However, grafting of these polymers is not trivial as the synthesis of some of these polymers required several steps and the stability of grafted polymeric

layers is still an issue. Therefore, the development of new grafting methods for the preparation of stable polymeric layers on polymer surfaces will be useful.

Recently, In et al. and Paoprasert et al. reported the use of hydroxyl group as surface linker to graft polymers¹⁷ and rhenium-bipyridine dyes¹⁸, respectively, onto oxide substrates by thermal annealing. By simple heating at 140-160 °C, the hydroxyl groups of the organic materials and oxide surface condense to form an ether linkage resulting in organic layers chemically bonded onto the surface. The organic layers showed good stability against desorption in aqueous and organic solutions. Therefore, in this paper, this grafting method to graft polymer layers was employed on a polymeric substrate, which has never been reported before. Poly(ethylene terephthalate) (PET) was chosen as the polymeric substrate because it is a semicrystalline thermoplastic polymer and widely used to fabricate several kinds of commodity products including bottles, containers, fibers or fabrics due to its low cost, non-toxicity, and chemical stability¹⁹. In addition, PET has been used for a variety of advanced technological applications ranging from electronic²⁰ to biological devices²¹. A means to modify or add new properties to PET by grafting new polymers on its surface will make PET more attractive for many applications.

In this work, polymers based on styrene and 4-vinylpyridine were used to graft onto PET surfaces. These two polymers were chosen in order to show the versatility of this grafting method because they are hydrophobic and hydrophilic polymers, respectively. To graft these polymers using hydroxyl groups, copolymers between 2-hydroxyethyl methacrylate, a hydroxyl-containing monomer, and styrene and 4-vinylpyridine, respectively, were synthesized. The copolymers were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and gel permeation chromatography (GPC). The copolymers were then grafted on PET by thermal annealing. The grafting percentage as a function of surface treatment, copolymer composition, reaction temperature, and reaction time were studied. The surface topography and composition of the samples were characterized using atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. The stability of the grafted polymer layers in organic solvent was investigated. Controlled experiments were carried out to confirm that the grafting occurs between the hydroxyl groups of the polymers and the surfaces.

Based on these results, this work is the first to provide a proof-of-concept where polymers can be simply grafted to produce stable polymer layers on PET surface by thermal annealing.

MATERIALS AND METHODS

Materials

All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich. Styrene and 2-hydroxyethyl methacrylate were purified by passing through silica gel columns. Benzoyl peroxide was recrystallized in methanol and dried at room temperature.

Synthesis of copolymers

The copolymers used in this work were synthesized using a conventional free radical polymerization method as follows (Fig. 1).

Poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate) (P(S-co-HEMA)). Styrene (8 g), 2-hydroxyethyl methacrylate (1 g for 10 mol% and 4 g for 40 mol%), toluene (10 mL), and benzoyl peroxide (30 mg) were added to a round-bottom flask. The reaction mixture was heated at 100 °C for 16 hours. Then the solution was cooled down, diluted with toluene, and precipitated in methanol twice.

Poly(4-vinylpyridine-co-2-hydroxyethyl methacrylate) (P(4VP-co-HEMA)). 4-vinylpyridine (8 g), 2-hydroxyethyl methacrylate (4 g), toluene (10 mL), and benzoyl peroxide (30 mg) were added to a round-bottom flask. The reaction mixture was heated at 100 °C for 16 hours. Then the solution was cooled down, diluted with toluene, and precipitated in methanol twice.

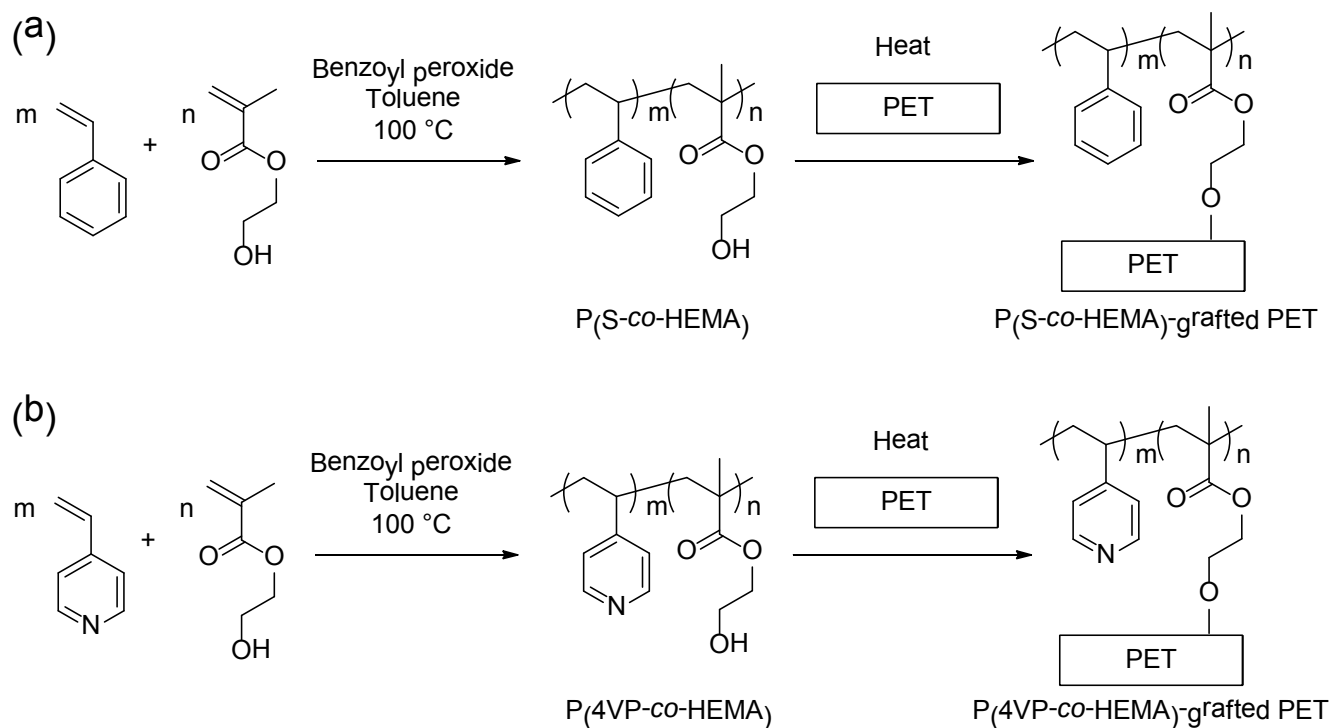


Fig. 1 Synthesis and grafting of P(S-co-HEMA) (a) and P(4VP-co-HEMA) (b) on PET surface.

Grafting procedure

PET samples were obtained as a thin sheet and cut in $0.5 \times 0.5\text{ cm}^2$ pieces. The average thickness of PET samples measured by a micrometer was $0.240 \pm 0.001\text{ mm}$. Prior to grafting, the PET samples were cleaned by ultrasonication in acetone, hexane, and deionized water (10 minutes each). The PET samples were then dried at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ overnight in an oven. The PET samples were dipped in an ethyl acetate solution of copolymer (0.2 g mL^{-1}) and air-dried. Then they were thermally annealed at temperatures from $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ for times from 6 hours to 96 hours. After that, the samples were ultrasonicated in dichloromethane ($3 \times 10\text{ mL}$ for 10 minutes each) and dried overnight at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ until the weight was constant. A confirmation test was carried out by subjecting the sample to soxhlet extraction in chloroform overnight. It was found that the weight of the sample did not change. This test confirms that the ultrasonication in dichloromethane ($3 \times 10\text{ mL}$ for 10 minutes each) is sufficient to clean the samples.

Grafting percentage was determined by equation (1):

$$\text{Grafting percentage (\%)} = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100 \quad (1)$$

where w_2 is the weight of sample after grafting and w_1 is the weight of PET sample before grafting. The average grafting percentage was calculated from at least five samples in each condition.

Surface treatment procedures

Two surface treatment methods were employed on PET samples following standard procedures from the literatures as follows (Fig.2).²²

KOH-treated PET. Cleaned PET samples were heated in 1 M potassium hydroxide (KOH) solution at 80 °C for 90 minutes. The samples were then ultrasonicated in deionized water three times (10 minutes each) and rinsed with acetone. The samples were then dried overnight at 70 °C.

KOBu-treated PET. Cleaned PET samples were introduced into 25 mL of 0.60 M potassium tert-butoxide (KOBu) solution in ethylene glycol. After 4 hours of reaction at room temperature, the film was rinsed sequentially with ethylene glycol (two aliquots), water, 0.1 M HCl, water (two aliquots), methanol, and hexane and then dried overnight at 80 °C.

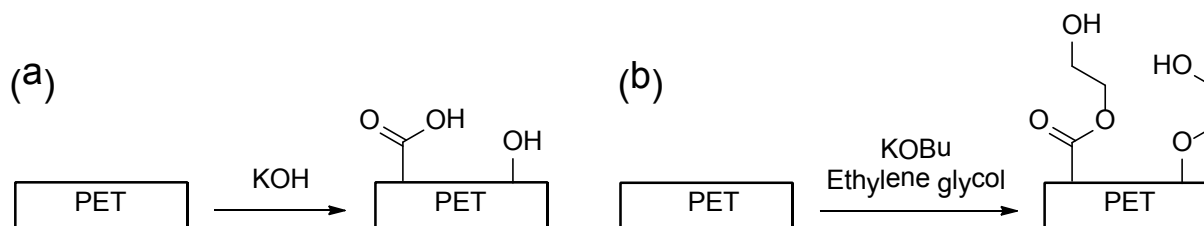


Fig. 2 Preparation of KOH-treated PET (a) and KOBu-treated PET (b).

Stability test

Three different PET samples were prepared for the stability test in organic solvent as the followings.

P(S-co-HEMA)-grafted PET. The cleaned PET samples were dipped in an ethyl acetate solution of P(S-co-HEMA) (0.2 g mL^{-1}) and for thermally annealed at 130 °C for 2 days (Fig. 3a). The samples were then ultrasonicated in dichloromethane (3x10 mL for 10 minutes each) and dried overnight at 70 °C.

P(S-co-HEMA)-coated PET. The cleaned PET samples were dipped in an ethyl acetate solution of P(S-co-HEMA) (0.2 g mL^{-1}) and air-dried (Fig. 3b).

PS-coated PET. The cleaned PET samples were dipped in an ethyl acetate solution of polystyrene (0.2 g mL^{-1}) and air-dried. They were then thermally annealed at temperatures from $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 48 hours (Fig. 3c).

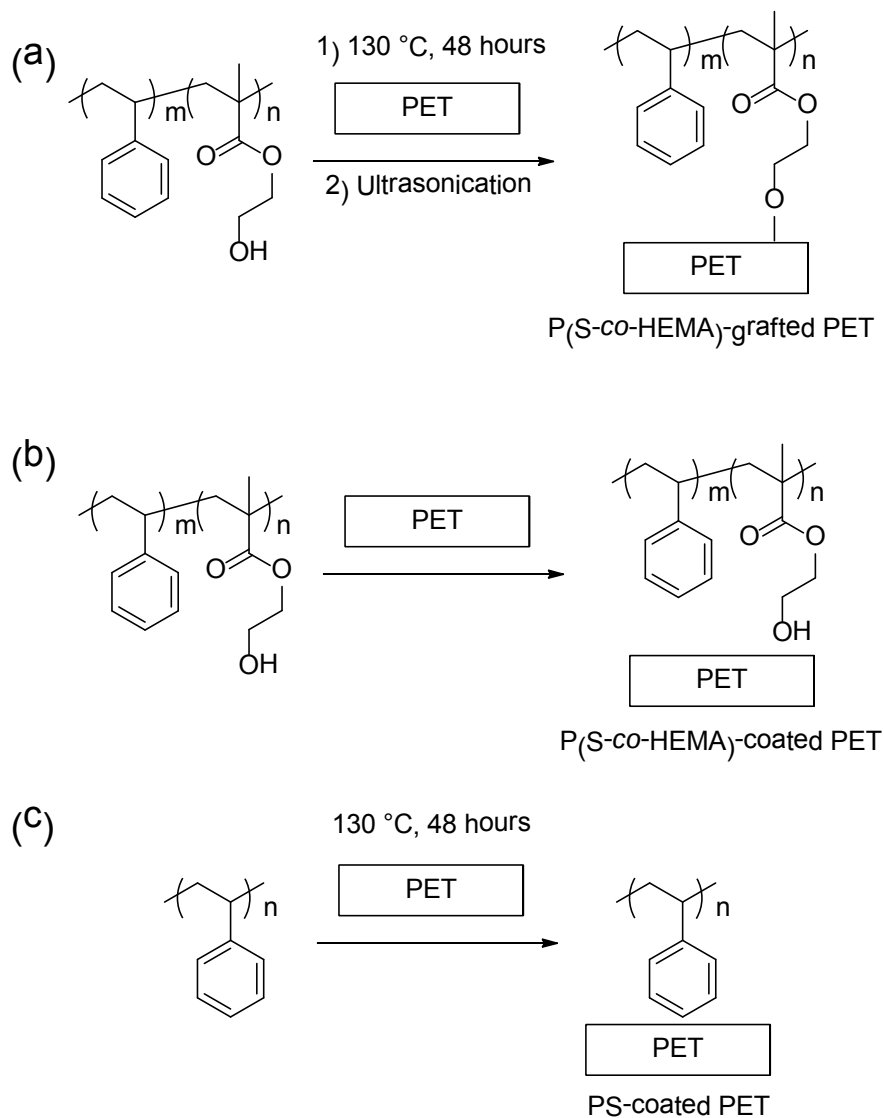


Fig. 3 Preparation of P(S-co-HEMA)-grafted PET (a), P(S-co-HEMA)-coated PET (b), and PS-coated PET (c).

Instruments and measurements

^1H (500 MHz) NMR spectra were recorded on an AVANCE^{III} Digital NMR Spectrometer (Bruker Biospin; AV-500) using chloroform-d as solvent. Polymer molecular weights and polydispersities were obtained using a Waters

e2695 gel permeation chromatograph equipped with a Viscotek 3580 refractive index detector. Tetrahydrofuran was used as eluent with a flow rate of 1.0 mL per minute. The polymers were dissolved in tetrahydrofuran (2 mg mL⁻¹) and the solutions were filtered through 0.45 µm membrane filters. The relative molecular weights and polydispersities of the polymers were calculated using polystyrene standards. The FTIR spectra were obtained using a Perkin Elmer FTIR (Spectrum 2000 model) and NaCl salt windows. Atomic force microscopy (AFM) images were recorded using a Seiko atomic force microscope (Model SPI 4000). The scan speed was 1 Hz. Silicon tips with resonance frequency of 140 kHz and force constant of 3.5 N m⁻¹ were used. The chemical composition of the sample surface was investigated using an X-ray photoelectron spectrometer (XPS; AXIS ULTRA^{DLD}, Kratos analytical, Manchester UK.) The base pressure in the XPS analysis chamber was about 5x10⁻⁹ torr. The samples were excited with X-ray hybrid mode at 700x300 µm spot area with a monochromatic Al K_{α1,2} radiation at 1.4 keV. The X-ray anode was run at 15kV 10mA 150 W. The photoelectrons were detected with a hemispherical analyzer positioned at an angle of 45° with respect to the sample surface.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of P(S-co-HEMA)

First, the surface grafting of styrene-based polymers on PET was demonstrated. Styrene was chosen as it is a common monomer for a variety of polymer-related applications. In order to graft styrene-based polymers onto PET surfaces through the hydroxyl groups, 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) was used as hydroxyl-containing monomer to provide the linker group in the polymer chain. The copolymer, P(S-co-HEMA), was synthesized by free radical polymerization using benzoyl peroxide as initiator (Fig. 1). In order to study the effect of copolymer composition on grafting percentage, two copolymers were synthesized. From the integration of peak areas in the NMR spectra, it was found that the two copolymers contained 11 mol% and 17 mol% of HEMA with respect to styrene contents (Supplementary Material, Fig.S1 and S2). By comparing with the FTIR spectra of polystyrene and poly(2-hydroxyethyl methacrylate), the FTIR spectrum of P(S-co-HEMA) showed characteristic peaks that belong to a combination of two homopolymers, for example peaks at 3480, 1729, and 1455 cm⁻¹ corresponding to the O-H,

C=O, C=C stretches (Supplementary Material, Fig. S3). Hence, the FTIR results confirm the structure of the copolymer. From GPC characterization, the relative number-average molecular weights of 11 mol% and 17 mol% of HEMA-containing copolymers are 15994 g mol^{-1} and 41492 g mol^{-1} , respectively. The molecular weight distributions of the copolymers are 1.86 and 2.04, respectively (Supplementary Material, Fig. S4). Although these two copolymers possess different molecular weights and polydispersities, previous studies showed that the grafting efficiency does not depend on the polymer's molecular weight or polydispersity.¹⁷ Hence, these two copolymers were used for grafting studies as follows.

Effect of surface treatment and copolymer composition

The PET samples were dipped in an ethyl acetate solution of copolymers and then air-dried for a few minutes. The copolymer-coated PET samples were then annealed at 130°C for 48 hours. This annealing condition was first selected because it was similar to that of previous work where HEMA-containing copolymers were grafted on oxide substrates.¹⁷ According to the literature, the grafting process occurs through the condensation reaction between surface hydroxyl groups and hydroxyl groups of the copolymer. The grafting efficiency depends on the hydroxyl contents¹⁸. Therefore, the effects of surface treatments and HEMA contents in the copolymer on grafting efficiency were simultaneously investigated. Two copolymers were synthesized as discussed above and three different PET surfaces were prepared: untreated, KOH-treated, and KOBu-treated. The KOH solution will hydrolyze the ester bonds in the PET chain to create carboxyl and hydroxyl groups whereas the KOBu/ethylene glycol solution generates only the hydroxyl groups on the surface (Fig. 2).²² The untreated PET samples theoretically contain the carboxyl and hydroxyl groups only at polymer chain ends. The amount of hydroxyl and carboxyl groups on these surfaces cannot be accurately quantified using routine surface characterization techniques, such as X-ray photoelectron spectroscopy, because the oxygen atoms are also present in the PET polymer chains. The PET surfaces can be, however, qualitatively analyzed by contact angle measurement (Supplementary Material, Fig. S5). The water contact angles of untreated, KOH-treated, and KOBu-treated PET samples are 87° , 74° , and 7° .

respectively. An approximately 12 °C

decrease in

consistent with literature results.²²

The grafting percentage of copolymers on PET was measured (Fig. 4). The results show that both HEMA percentages in the copolymer and the surface treatment used affect the grafting percentage. For both copolymers, the KOBu-treated PET samples gave the highest grafting percentage followed by the KOH-treated samples and untreated samples. These results are expected because the KOBu/ethylene glycol cleaves the ester bonds in PET and converts them into hydroxyl groups whereas the KOH cleaves the ester bonds into hydroxyl and carboxyl groups. In contrast, the untreated samples have the hydroxyl groups only at polymer chain ends. As a result, the surface hydroxyl contents can be ranked as follows: KOBu-treated>KOH-treated>untreated, which agrees with the grafting percentages. The greater the density of surface hydroxyl groups, the higher the grafting percentage of the copolymers that are grafted on the PET surfaces. The grafting percentage also depends on the HEMA contents in the copolymers. The 17% HEMA-containing copolymer gave higher grafting percentages than the 11% HEMA-containing copolymer for all types of PET samples. The higher the number of polymer hydroxyl groups, the higher the grafting percentage of the polymers that are grafted on the surface. These results confirm that the grafting occurs through the hydroxyl groups.

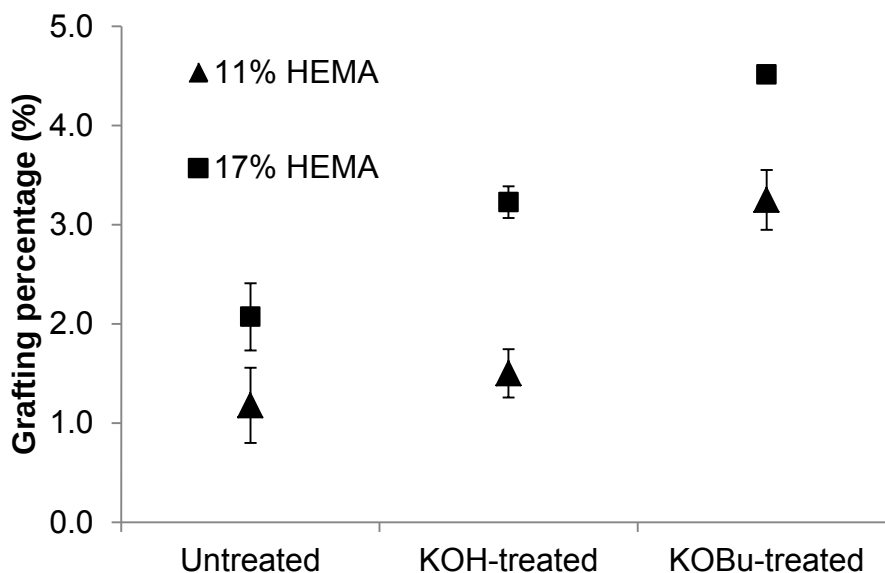


Fig. 4 Grafting percentages of 11% and 17% HEMA-containing copolymers grafted on untreated, KOH-treated, and KOBu-treated PET surfaces.

A control experiment was carried out to confirm that the grafting of the copolymers occur through the hydroxyl groups. In this study, polystyrene homopolymer (without HEMA units) was coated and annealed on KOBu-treated PET substrates at 130 °C for 48 hours. The samples were then cleaned using the same procedure as for the copolymers. Since polystyrene does not contain the hydroxyl groups as surface linker, it should be completely removed upon ultrasonication as it is only physically absorbed on the surface. Indeed, after ultrasonication in organic solvent, the grafting percentage was zero, confirming that no polystyrene layer was formed on the PET surface. This result indicates that the hydroxyl groups in the copolymer are the surface linkers necessary for forming chemical bonds with the PET surface.

Effect of annealing temperature

The effect of annealing temperature on grafting percentage of the copolymer on KOBu-treated PET was investigated. In this study, 17% HEMA-containing copolymer and KOBu-treated PET substrates were used. The samples were annealed in a hot air oven at temperatures ranging from 100 °C to 160 °C for 48 hours. As the annealing temperature increased from 100 °C to 130 °C, the average grafting percentages increased from 1.4% to 4.5% and then dropped to 1.5% when the temperature increased further to 160 °C (Fig. 5). The thickness of the grafted layer on top and bottom surfaces of the sample was obtained by subtracting the thickness of the bare PET sample from the sample thickness after grafting. The thicknesses of the grafted layers correlate well with grafting percentages and reach 0.175 mm at 130 °C grafting. High temperatures may decompose the polymer samples resulting in lower grafting percentages. These results suggested that an annealing temperature of 130 °C is optimal to achieve the highest grafting percentage. A vacuum oven or thermal annealing under inert atmosphere will reduce polymer degradation. However, the aim of this report is to demonstrate the simplicity of this grafting method in which even a home baking oven can be used.

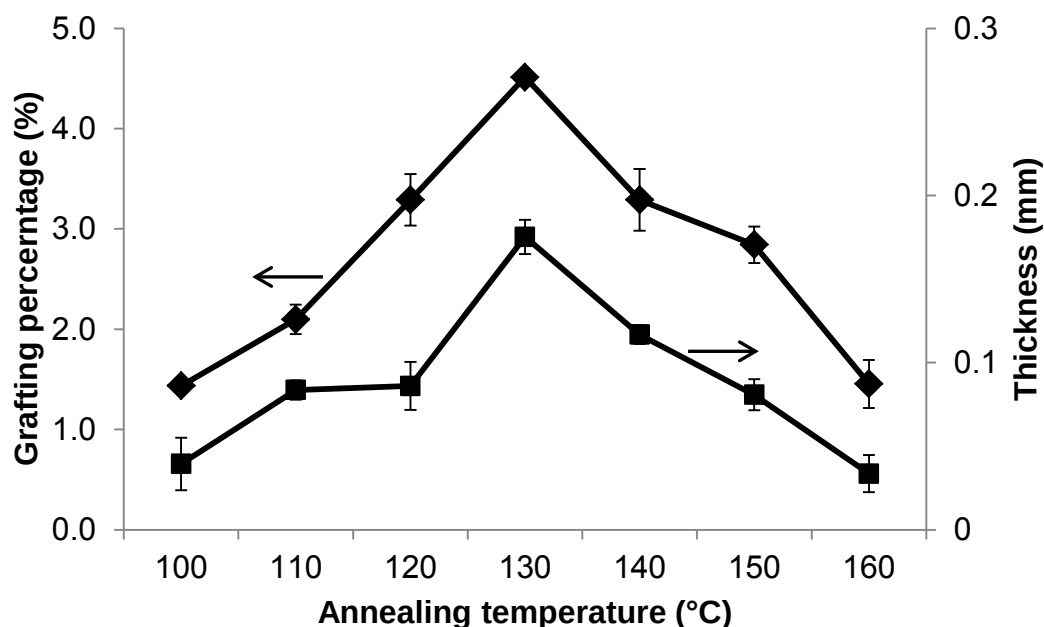


Fig. 5 Grafting percentages and thicknesses of P(S-co-HEMA) (17 mol% HEMA content) grafted on KOBu-treated PET samples as a function of annealing temperature.

Effect of annealing time

The effect of annealing time on grafting of the copolymer on PET was studied. Again, 17% HEMA-containing copolymer and KOBu-treated PET substrates were used. The samples were annealed at 130 °C, the optimum annealing temperature derived from the previous experiment. The annealing time was varied from 6 hours to 96 hours. It was found that an annealing time of 48 hours gave the highest grafting percentage (Fig. 6). The thicknesses of the grafted layers also correlate well with grafting percentages. The shorter annealing times may not be enough to complete the grafting process whereas the longer annealing times may start to decompose the polymer samples.

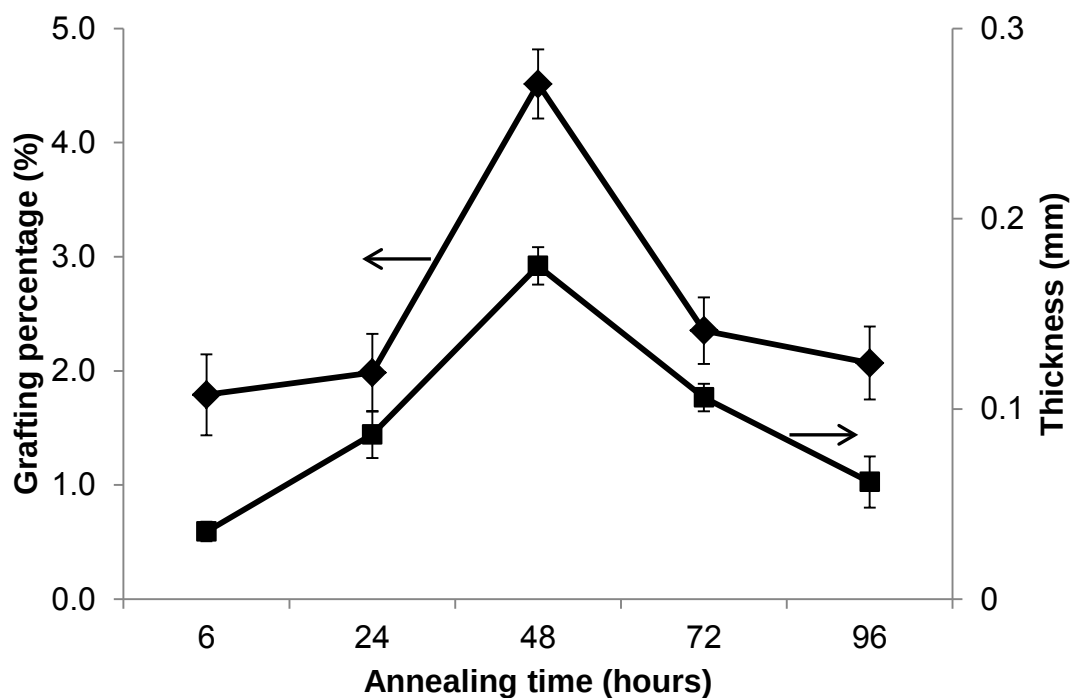


Fig. 6 Grafting percentages and thicknesses of P(S-co-HEMA) (17 mol% HEMA content) grafted on KOBu-treated PET samples as a function of annealing time.

Surface topography

The surface topography of KOBu-treated PET and P(S-co-HEMA)-grafted PET samples was measured using atomic force microscopy (AFM). From the AFM images (Fig. 7), it can be observed that the KOBu-treated PET sample was smoother than the P(S-co-HEMA)-grafted PET sample. The root-mean-square (RMS) roughness of KOBu-treated PET sample was 1.43 nm whereas that of the P(S-co-HEMA)-grafted PET sample was 2.98 nm, or about twice as much. The increase in surface roughness of the grafted sample was due to the presence of grafted layer indicating that the P(S-co-HEMA) chains were anchored on the PET surface.

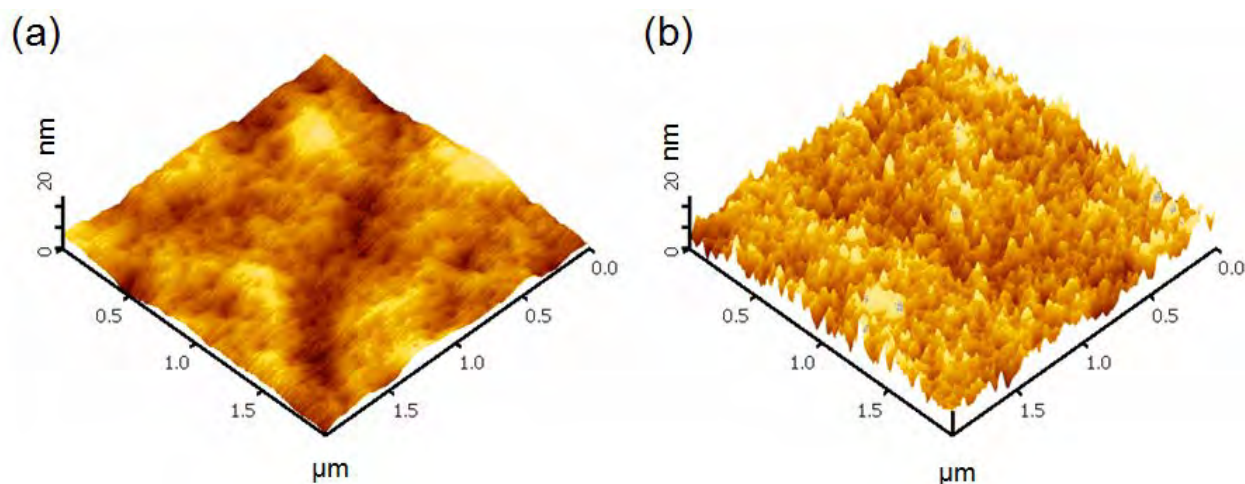


Fig. 7 AFM images of KOBu-treated PET a) and P(S-co-HEMA)-grafted PET b)

Stability of the polymer layers on PET surface

The stability of the polymer layers on PET substrates in organic solvent was investigated. In this study, the P(S-co-HEMA)-grafted PET was prepared by annealing 17% HEMA-containing copolymer on KOBu-treated PET at 130 °C for 48 hours. Then the samples were immersed in toluene and compared with the PS-coated PET and P(S-co-HEMA)-coated PET. Toluene was chosen because it is a good solvent for these polymers. The PS-coated PET was prepared by coating polystyrene on KOBu-treated PET samples and then annealed at 130 °C for 48 hours. The samples were then directly immersed in toluene without cleaning. The P(S-co-HEMA)-coated PET samples were prepared by coating 17% HEMA-containing copolymer on KOBu-treated PET, but they were not annealed prior to immersion in toluene. The grafting percentages of all samples were monitored overtime and normalized (Fig. 8). It was found that the P(S-co-HEMA)-coated PET and PS-coated PET samples were completely desorbed within 7 and 14 days, respectively, whereas the P(S-co-HEMA) grafted layer was stable against desorption over 28 days. These results confirm that the presence of HEMA monomer and thermal annealing are necessary for the formation of chemical linkage between the hydroxyl groups which improves the stability of the polymeric layer against desorption in organic solvent.

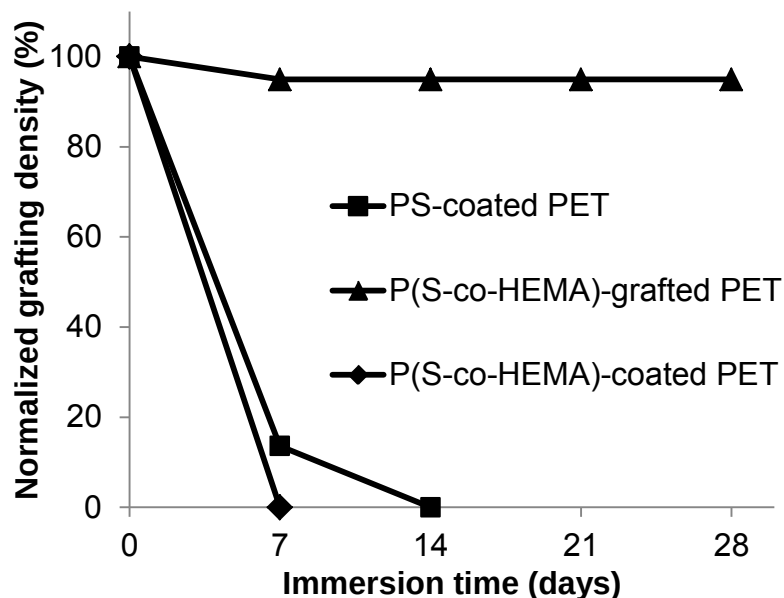


Fig. 8 Plot of normalized grafting percentages of P(S-co-HEMA)-grafted PET, P(S-co-HEMA)-coated PET, and PS-coated PET samples in toluene as a function of immersion time.

Synthesis and grafting of P(4VP-co-HEMA)

One more experiment to demonstrate the scope of this grafting approach was carried out. In this study, P(4VP-co-HEMA) was synthesized using benzoyl peroxide initiator. The copolymer was confirmed using FTIR and NMR characterizations (Supplementary Material, Fig. S6 and S7). Compared with the FTIR spectra of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) and poly(4-vinylpyridine), it was found that the copolymer spectrum shows characteristic peaks from both homopolymers, for instance, C=O at 1725 cm^{-1} and C=C at 1600 cm^{-1} , confirming the formation of the copolymer and consistent with the NMR result.

The KOBu-treated PET samples were dipped in *N,N*-dimethylformamide solution of P(4VP-co-HEMA) and then annealed at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 48 hours. After annealing, the samples were ultrasonicated in chloroform. It was found that the grafting percentage of P(4VP-co-HEMA) was 3.3%, which is comparable to P(S-co-HEMA).

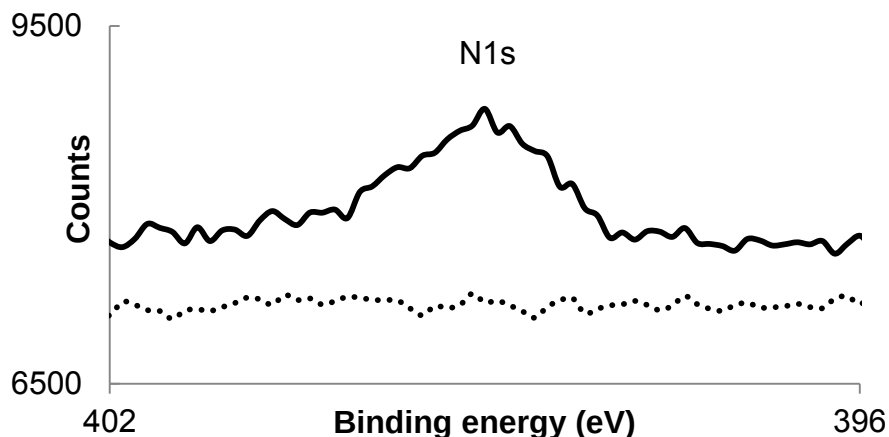


Fig. 9 XPS spectra of N1s peak of P(4VP-co-HEMA)-grafted PET (solid) and KOBu-treated PET (dotted).

The XPS spectra of P(4VP-co-HEMA)-grafted PET and KOBu-treated PET were taken (Fig. 9). The N1s peak at 399 eV binding energy was observed whereas the KOBu-treated PET sample did not contain nitrogen. The XPS results confirm the presence of the copolymer layer on the PET surface after thermal annealing.

CONCLUSIONS

In this work, a facile grafting-to method for the preparation of thin polymeric layer on PET substrate using thermal annealing was demonstrated. This work is a novel result, demonstrating that thermal annealing can be used to graft polymers onto polymeric surfaces. Two copolymers, P(S-co-HEMA) and P(4VP-co-HEMA) were synthesized and grafted onto PET substrates. The grafting percentage of P(S-co-HEMA) on PET was affected by surface treatment methods, copolymer composition, annealing temperature, and annealing time. This method offers a number of advantages as (a) it can be applied to a variety of polymers as long as they contain the hydroxyl linkers and (b) the grafted polymeric layer shows much improved stability against desorption in organic solvent compared to the physisorbed ones. Based on these results, this grafting method that can be achieved simply by heating provides another means for grafting stable polymeric layers onto polymeric substrates. Applications for this grafting strategy include the preparation of functional surfaces, such as superhydrophobic and responsive surfaces. This grafting method is not limited to PET, but is envisioned to be applicable to other polymeric substrates as long as they contain or are prepared to have surface hydroxyl groups.

Acknowledgements: This work is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE) Grant (MRG5580197), and the Faculty of Science and Technology, Thammasat University. The authors also acknowledge 1) Department of Chemistry and the Central Scientific Instrument Center (CSIC), the Faculty of Science and Technology, Thammasat University, for research facilities, 2) the National Metal and Materials Technology Center for assistance in GPC characterization, and 3) the Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University for XPS characterization.

REFERENCES

1. Solouk A, Cousins BG, Mirzadeh H, Seifalian AM (2011) Application of plasma surface modification techniques to improve hemocompatibility of vascular grafts: A review. *Biotechnol Appl Bioc* **58**, 311-27.
2. Gustafsson Y, Haag J, Jungebluth P, Lundin V, Lim ML, Baiguera S, Ajalloueian F, Del Gaudio C, et al (2012) Viability and proliferation of rat MSCs on adhesion protein-modified PET and PU scaffolds. *Biomaterials* **33**, 8094-103.
3. Mizote N, Katakai A, Tamada M, Matsuoka H (2010) Surface modification of vulcanized rubber by radiation grafting, PART 1: Improvement in friction. *J Appl Polym Sci* **117**, 2825-30.
4. Michielsen S (1999) The effect of grafted polymeric lubricant molecular weight on the frictional characteristics of nylon 6,6 fibers. *J Appl Polym Sci* **73**, 129-36.
5. Nyström D, Lindqvist J, Östmark E, Hult A, Malmström E (2006) Superhydrophobic bio-fibre surfaces via tailored grafting architecture. *Chem Commun* **34**, 3594-6.
6. Wang Y, Kim J-H, Choo K-H, Lee Y-S, Lee C-H (2000) Hydrophilic modification of polypropylene microfiltration membranes by ozone-induced graft polymerization. *J Membrane Sci* **169**, 269-76.
7. Zdyrko B, Luzinov I (2011) Polymer brushes by the “grafting to” method. *Macromol Rapid Commun* **32**, 859-69.

8. Zhiyi Bao, Ying Zheng, Gregory L. Baker, Bruening ML, *Preparation of polymer brushes using "grafting-from" techniques*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany., 2011.
9. Onclin S, Ravoo BJ, Reinhoudt DN (2005) Engineering silicon oxide surfaces using self-assembled monolayers. *Angew Chem Int Ed* **44**, 6282-304.
10. Chiba Y, Islam A, Watanabe Y, Komiya R, Koide N, Han LY (2006) Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. *Jpn J Appl Phys* **45**, L638.
11. Hofer R, Textor M, Spencer ND (2001) Alkyl phosphate monolayers, self-assembled from aqueous solution onto metal oxide surfaces. *Langmuir* **17**, 4014-20.
12. Marczak R, Werner F, Gnichwitz J-F, Hirsch A, Guldi DM, Peukert W (2009) Communication via electron and energy transfer between zinc oxide nanoparticles and organic adsorbates. *J Phys Chem C* **113**, 4669-78.
13. Vericat C, Vela ME, Benitez G, Carro P, Salvarezza RC (2010) Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system. *Chem Soc Rev* **39**, 1805-34.
14. Chen Y, Kim H (2009) Preparation of superhydrophobic membranes by electrospinning of fluorinated silane functionalized poly(vinylidene fluoride). *Appl Surf Sci* **255**, 7073-7.
15. Cordeiro AL, Zschoche S, Janke A, Nitschke M, Werner C (2009) Functionalization of poly(dimethylsiloxane) surfaces with maleic anhydride copolymer films. *Langmuir* **25**, 1509-17.
16. You I, Kang SM, Byun Y, Lee H (2011) Enhancement of blood compatibility of poly(urethane) substrates by mussel-inspired adhesive heparin coating. *Bioconjugate Chem* **22**, 1264-9.
17. In I, La Y-H, Park S-M, Nealey PF, Gopalan P (2006) Side-chain grafted random copolymer brushes as neutral surfaces for controlling the orientation of block copolymer microdomains in thin films. *Langmuir* **22**, 7855-60.
18. Paoprasert P, Kandala S, Daniel P. Sweat, Ruther R, Gopalan P (2012) Versatile grafting chemistry for creation of stable molecular layers on oxides. *J Mater Chem* **22**, 1046-53.

19. Paszun D, Szychaj T (1997) Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). *Ind Eng Chem Res* **36**, 1373-83.
20. Hota K, Hota MK, Bera MK, Maiti CK (2012) Flexible metal-insulator-metal capacitors on polyethylene terephthalate plastic substrates. *Semicond Sci Technol* **27**, 105001.
21. Dhahri M, Abed A, Lajimi RH, Mansour MB, Gueguen V, Abdesslem SB, Chaubet F, Letourneur D, et al (2011) Grafting of dermatan sulfate on polyethylene terephthalate to enhance biointegration. *J Biomed Mater Res* **98A**, 114-21.
22. Chen W, McCarthy TJ (1998) Chemical surface modification of poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules* **31**, 3648-55.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Preparation of stable polymeric grafted layers on poly(ethylene terephthalate) by thermal annealing

Peerasak Paoprasert^{a**}, Warisara Boonthong^a, Chanatip Kookarinrat^a, Nuanphun Chantarasiri^b

^a Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Thammasat University, Pathumthani 12121, Thailand

^b Supramolecular Chemistry Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

* Corresponding author, e-mail: peerasak@tu.ac.th

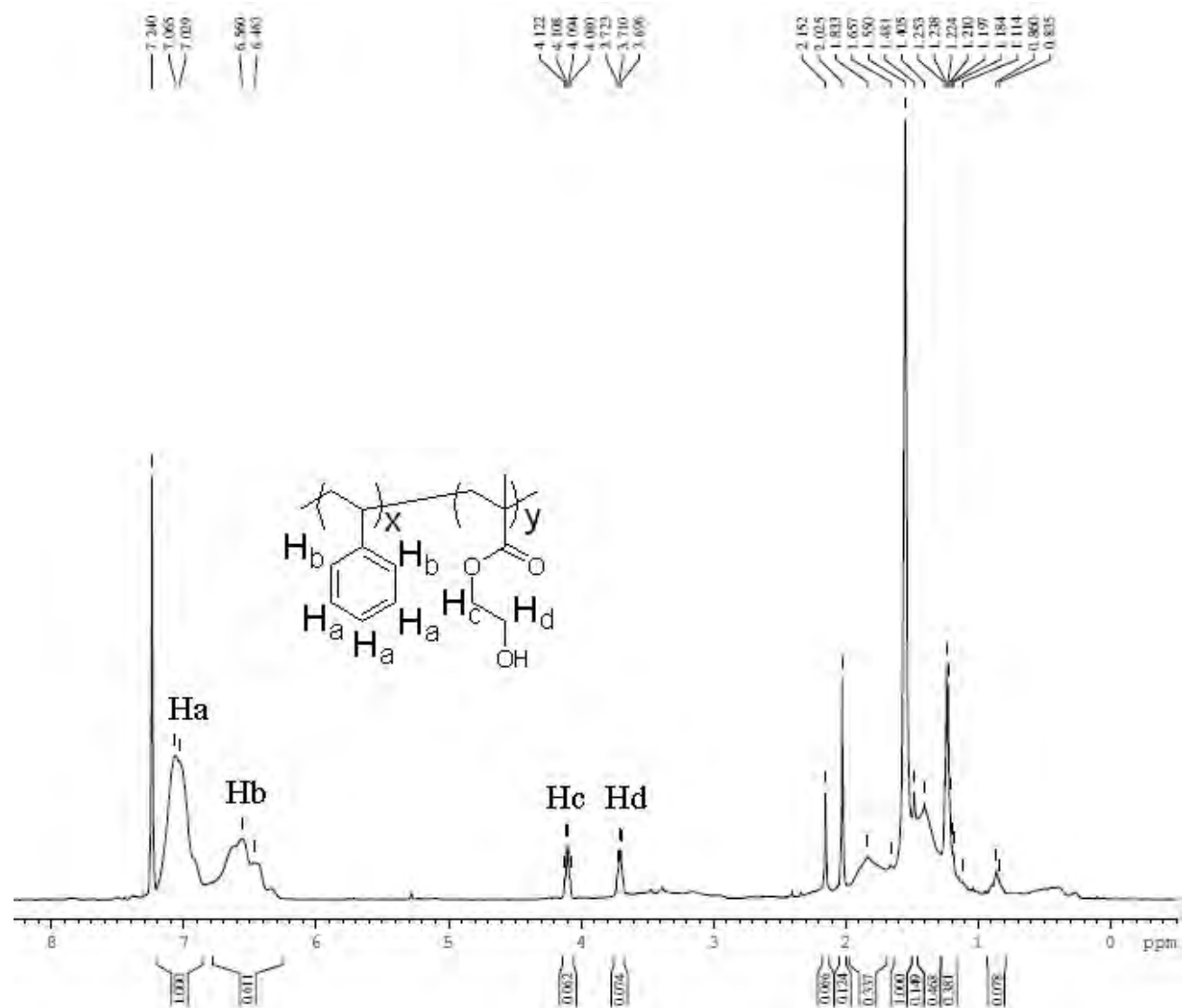


Fig. S1 NMR spectrum of P(S-co-HEMA) (11% HEMA content)

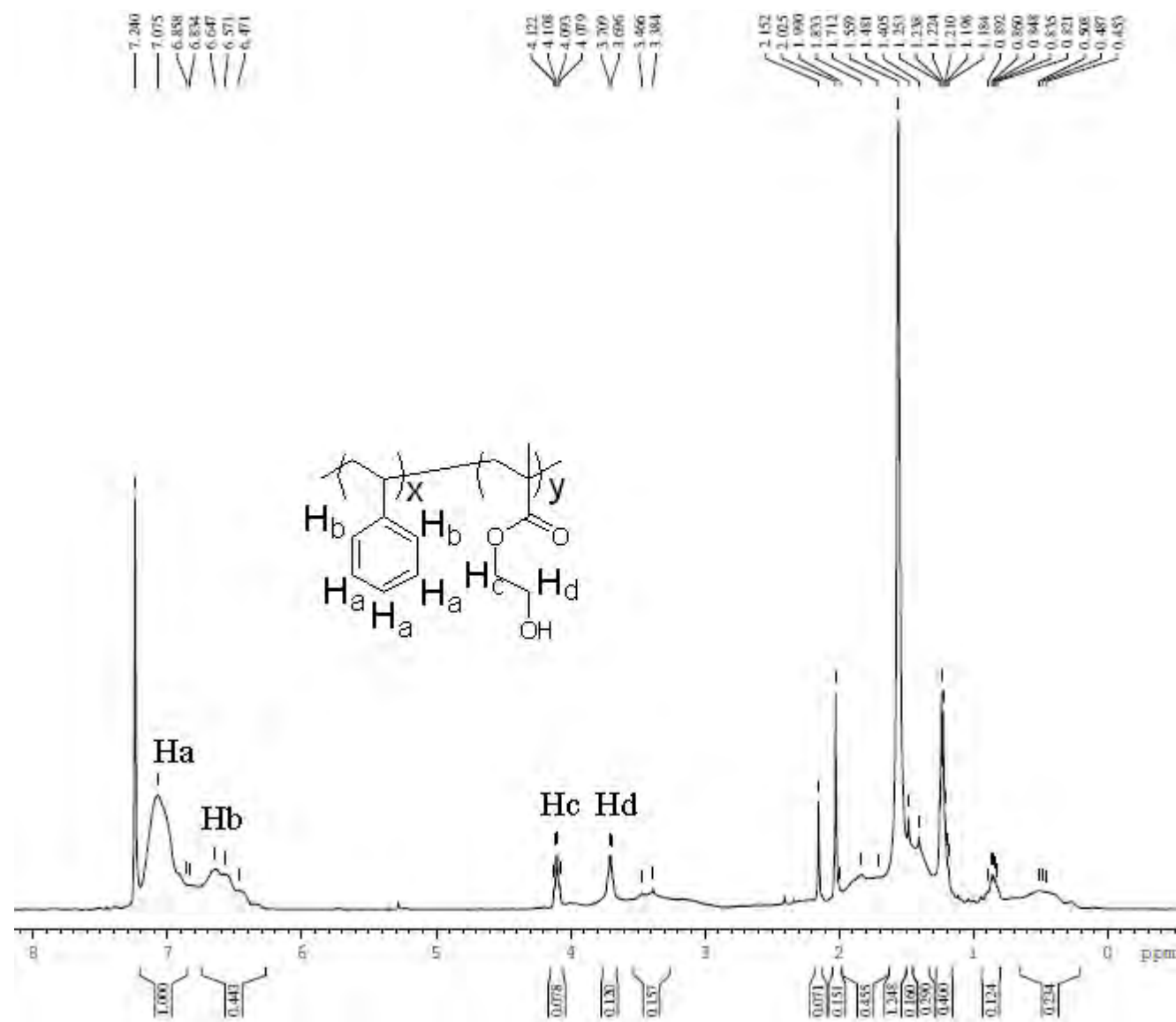


Fig. S2 NMR spectrum of P(S-co-HEMA) (17% HEMA content)

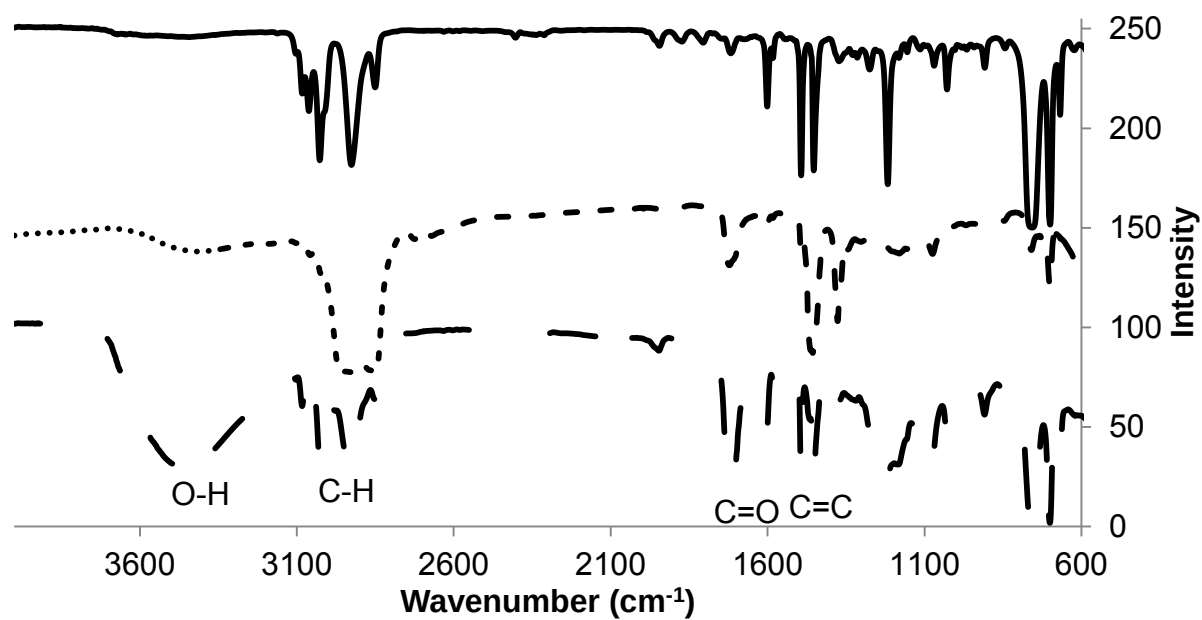


Fig. S3 FTIR spectra of poly(styrene) (solid), poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (dotted), and P(S-co-HEMA) (dashed).

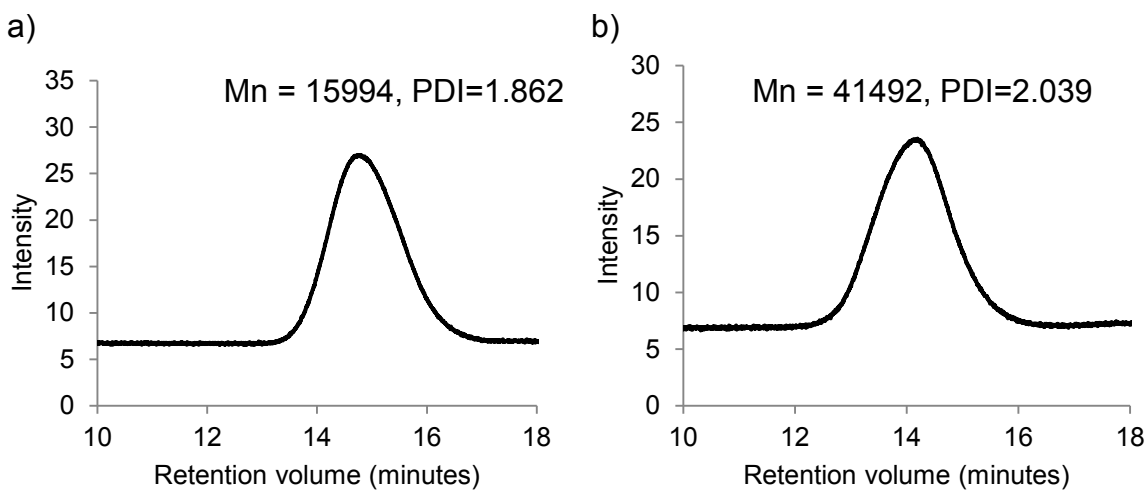


Fig. S4 GPC chromatograms of P(S-co-HEMA) copolymers with 11% HEMA content a) and 17% HEMA content b)

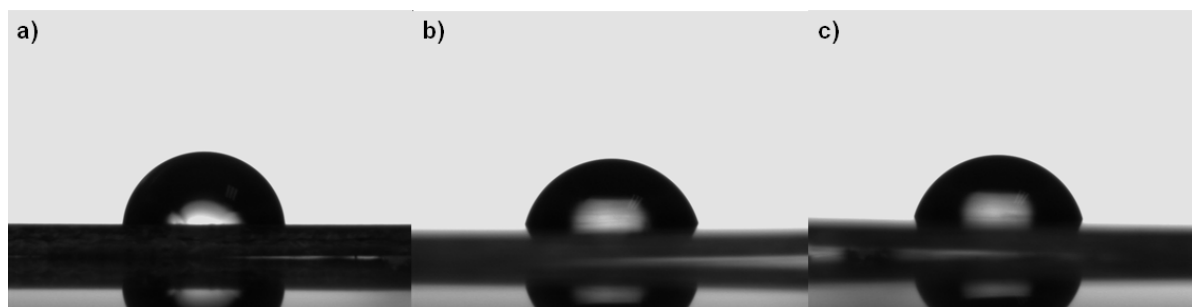


Fig. S5 Water contact angles of a) untreated PET, b) KOH-treated PET, and c) KOBu-treated PET

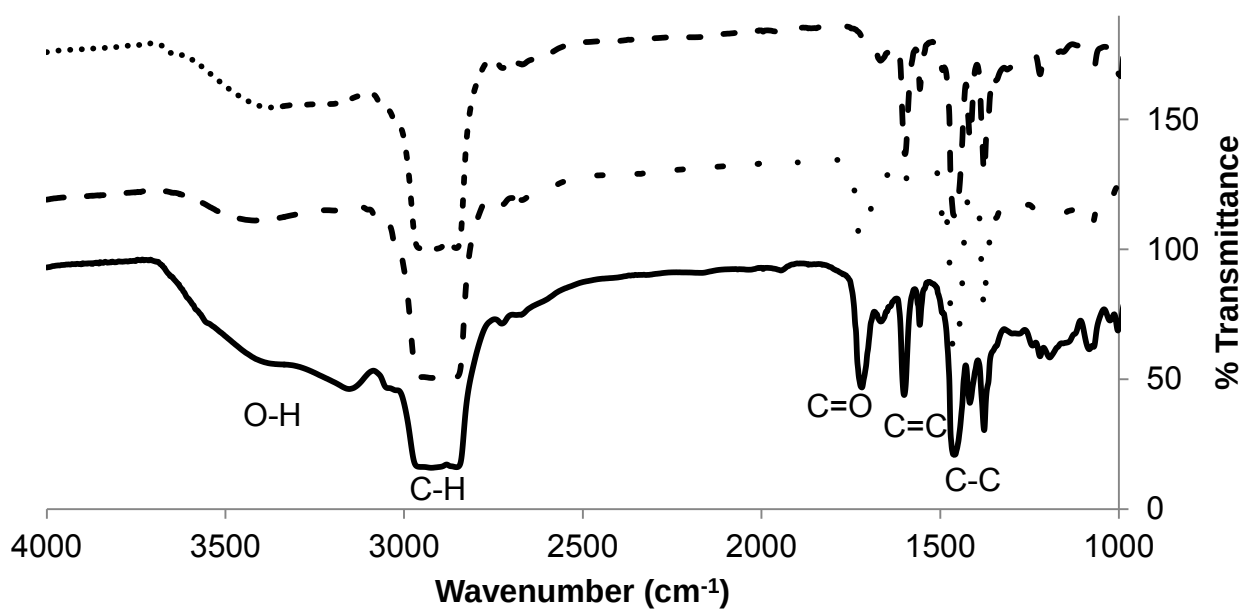


Fig. S6 FTIR spectra of poly(4-vinylpyridine) (dotted), poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (dashed), and P(4VP-co-HEMA) (solid).

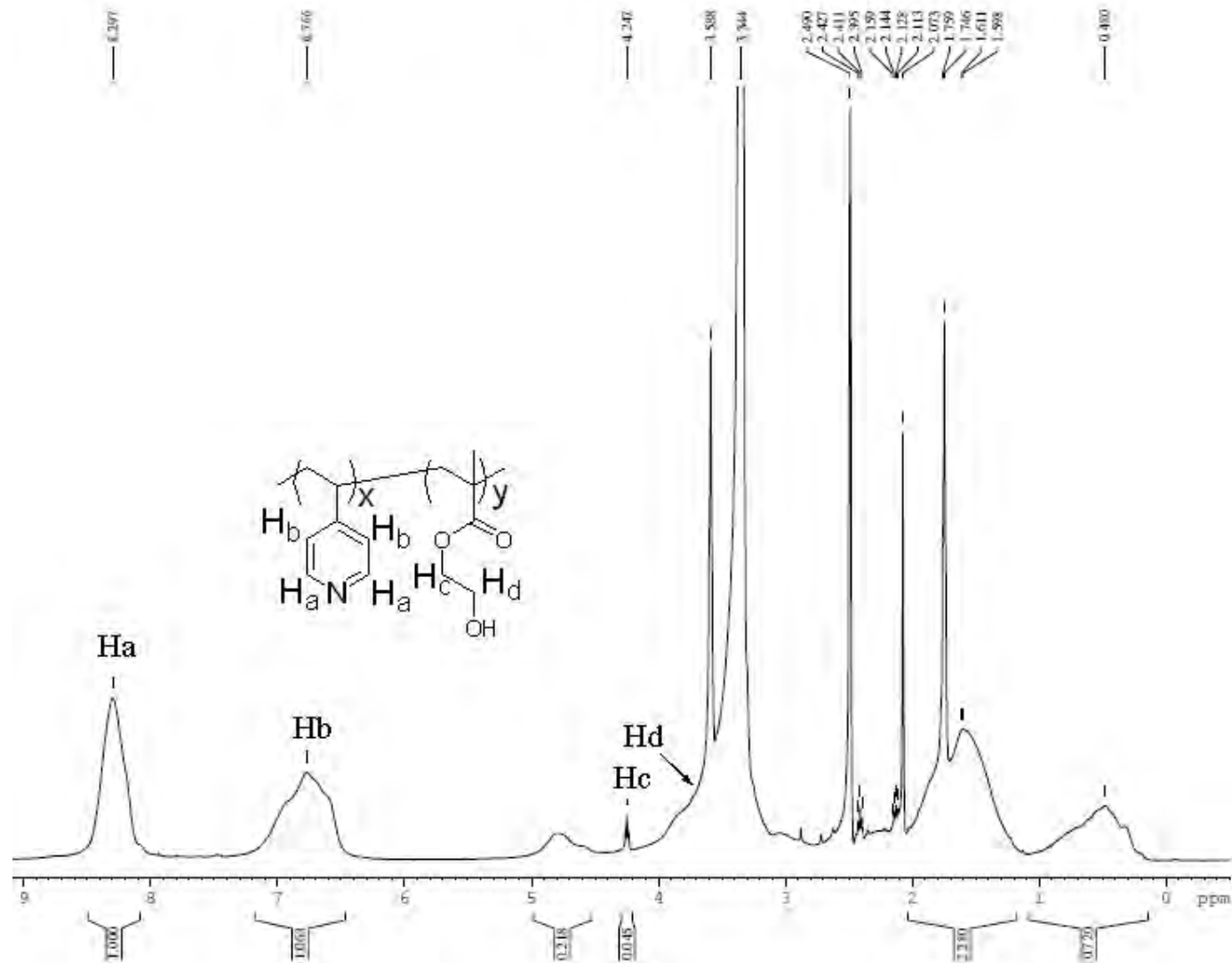


Fig. S7. NMR spectrum of P(4VP-co-HEMA)