



## วัสดุซ่อมแซมตัวเองและการประยุกต์ใช้

## Self-healing Materials and applications

ชานนท์ ตลอดไธสง<sup>1</sup> และ ศิรินันท์ กุลชาติ<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

Chanon Talodthaisong<sup>1</sup> and Sirinan Kulchat<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002 Thailand.

\*Corresponding Author, Email: sirikul@kku.ac.th

Received: 27 June 2019 | Revised: 5 November 2019 | Accepted: 26 December 2019

### บทคัดย่อ

วัสดุซ่อมแซมตัวเองเป็นเทคโนโลยีที่เลียนแบบธรรมชาติของกลไกการรักษาตัวเองของสิ่งมีชีวิต นักวิทยาศาสตร์ได้นำแนวคิดนี้มาใช้ในการพัฒนาวัสดุเพื่อเพิ่มอายุการใช้งาน นำไปสู่การลดค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาและการจัดซื้อใหม่ วัสดุซ่อมแซมตัวเองส่วนใหญ่เป็นวัสดุพอลิเมอร์ ที่มีคุณสมบัติพลวัตโดยผ่านปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ที่ครอบคลุมทั้งระดับโมเลกุลและซูพราโมเลกุล เรียกว่าเคมีพลวัตคอนสติตูชันนอล (Constitutional Dynamic Chemistry) เมื่อวัสดุซ่อมแซมตัวเองได้รับความเสียหาย จะสามารถซ่อมแซมตัวเองได้ โดยอาศัยปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ของสารพอลิเมอร์ที่อยู่ในตัววัสดุ อาจเกิดขึ้นได้โดยอัตโนมัติหรืออาจต้องอาศัยตัวกระตุ้นจากปัจจัยภายนอก เช่น ความร้อน แสง ความดัน และความเป็นกรด-ด่าง เป็นต้น ในปัจจุบันมีการนำวัสดุซ่อมแซมตัวเอง มาประยุกต์ใช้ในงานต่าง ๆ เช่น การแพทย์ เซนเซอร์ วัสดุศาสตร์ เกษษกรรมและวิศวกรรมเนื้อเยื่อ ในบทความนี้จะกล่าวถึงกลไกในการซ่อมแซมตัวเองของวัสดุ และการประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ

### ABSTRACT

Self-healing materials promise new technologies that can imitate the mechanisms of self-healing in natural organisms. Scientists are developing these concepts to improve the lifetime of materials, leading to reduced cost (both financial and environmental) of maintenance or re-purchase. Generally, self-healing materials are polymers with dynamic properties at both the molecular level and supramolecular level, termed Constitutional Dynamic Chemistry. Provided that materials have been damaged, self-repair occurs via the reversible reactions embedded in the material. Self-repair can proceed automatically or be triggered by external stimuli such as heat, light, pressure, acid or base. Recently, researchers have applied these materials towards applications in the biomedical field, sensing, new materials, pharmaceuticals, and tissue engineering. In this article, we will focus on the mechanisms of self-healing in these materials and their applications.

**คำสำคัญ:** วัสดุซ่อมแซมตัวเอง พันธะโคเวเลนต์ อันตรกิริยาแบบที่ไม่ใช่พันธะโคเวเลนต์

**Keywords:** Self-healing material, covalent bonds, non-covalent interaction

## 1. บทนำ

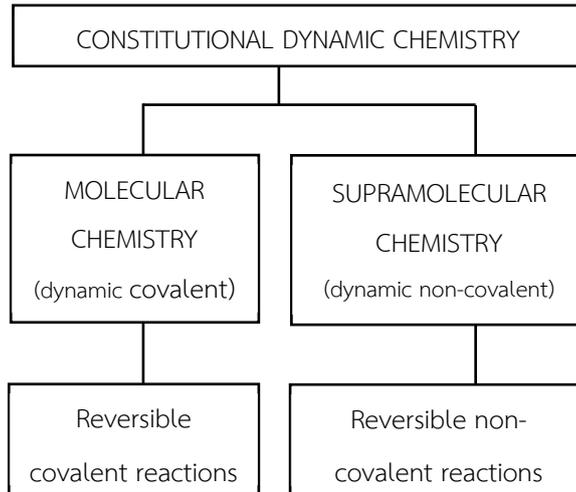
มนุษย์รู้จักคิดค้นและสร้างวัสดุขึ้นมาใช้แทนวัสดุจากธรรมชาติมาตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน ความก้าวหน้าทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีในปัจจุบันสามารถที่จะสร้างสรรค์วัสดุที่มีประสิทธิภาพได้มากมาย แต่มีสิ่งหนึ่งที่มนุษย์ยากที่จะเลียนแบบวิธีแห่งธรรมชาติ นั่นก็คือกลไกในการซ่อมแซมตัวเองของสิ่งมีชีวิต มนุษย์มีแนวคิดเกี่ยวกับวัสดุซ่อมแซมตัวเองโดยได้รับแรงบันดาลใจจากการเลียนแบบการซ่อมแซมตัวเองตามธรรมชาติ เช่น กระบวนการแข็งตัวของเลือดหรือการซ่อมแซมกระดูกที่แตกของร่างกาย จะดีแค่ไหนถ้ารอยร้าวในอาคารสามารถปิดตัวเองหรือรอยขีดข่วนบนวัสดุสามารถหายไปตัวเอง ดังนั้นการสร้างวัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้จึงเป็นการเพิ่มความมั่นคงและยืดอายุการใช้งานให้กับวัสดุ นำไปสู่การลดต้นทุนการบำรุงรักษาและการจัดซื้อใหม่ อย่างไรก็ตามการรวมแนวคิดนี้เข้ากับวัสดุไม่ใช่เรื่องง่ายเพราะกระบวนการซ่อมแซมตัวเองของธรรมชาติเป็นกระบวนการที่มีความซับซ้อนมาก

ในปี ค.ศ. 2001 White และคณะ (2001) ได้พัฒนาวัสดุพอลิเมอร์ที่สามารถซ่อมแซมรอยแตกได้อัตโนมัติ พวกเขาเสนอวิธีการใช้ไมโครแคปซูล (microcapsule) ขนาดเล็กจำนวนมากผสมในเนื้อของวัสดุ ภายในแคปซูลบรรจุสารซ่อมแซม (healing agent) เอาไว้ นั่นคือ dicyclopentadiene (DCPD) โดยจะถูกปล่อยออกมาเมื่อวัสดุนั้นได้รับความเสียหาย ซึ่งในวัสดุมีตัวเร่งปฏิกิริยาของกรู๊ปส์ (Grubbs' Catalyst) กระจายอยู่ในเนื้อของวัสดุที่เป็นอีพอกซีเรซิน (epoxy resin) เมื่อวัสดุได้รับความเสียหายวัสดุจะสามารถซ่อมแซมตัวเองได้โดยอัตโนมัติ โดยของเหลว dicyclopentadiene (DCPD) ที่บรรจุในแคปซูลจะถูกปลดปล่อยออกมาสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาของกรู๊ปส์ จากนั้นจะเกิดการแตกวงแบบเมทาทีซิส และเริ่มเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่รอยแตก ทำให้รอยแตกถูกเติมเต็มและค่อยๆ หายไป แนวคิดนี้เป็นการซ่อมแซมตัวเองโดยไม่ต้องอาศัยสิ่งกระตุ้นจากภายนอก วัสดุนี้จึงเป็นวัสดุซ่อมแซมตัวเองอย่างแท้จริง งานวิจัย

นี้ได้สร้างชื่อเสียงอย่างมากและกลายเป็นต้นแบบสำหรับการพัฒนาวัสดุทางด้านวัสดุศาสตร์มาจนถึงปัจจุบัน

โดยทั่วไปวัสดุซ่อมแซมตัวเองจะแบ่งออกเป็นสองแบบคือ แบบภายนอก (extrinsic) และแบบภายใน (intrinsic) (Joseph et al., 2017) โดยการซ่อมแซมตัวเองของพอลิเมอร์แบบภายนอก จะเป็นการซ่อมแซมตัวเองโดยอาศัย สารซ่อมแซม (healing agent) ซึ่งถูกบรรจุในแคปซูล ไมโครแคปซูล ท่อไมโคร หรือไมโครบอลลูน โดยสารซ่อมแซม จะถูกปลดปล่อยออกมาเมื่อวัสดุได้รับความเสียหายแล้วเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน เกิดเป็นโครงร่างตาข่ายพอลิเมอร์เติมเต็มรอยแผลที่เกิดขึ้น ข้อดีของการซ่อมแซมตัวเองแบบภายนอกหรือแบบไมโครแคปซูลนี้สามารถซ่อมแซมรอยแตกได้อย่างมีประสิทธิภาพและรวดเร็ว แต่มีข้อจำกัดคือ สามารถซ่อมแซมตัวเองได้เพียงครั้งเดียวหรือไม่สามารถซ่อมแซมตัวเองซ้ำได้ ในทางตรงกันข้าม การซ่อมแซมตัวเองแบบภายในสามารถก้าวข้ามขีดข้อจำกัดนี้ได้ โดยการซ่อมแซมตัวเองของพอลิเมอร์แบบภายในนั้น จะเกิดการซ่อมแซมตัวเองผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ของพันธะโคเวเลนต์ หรือผ่านอันตรกิริยาแบบที่ไม่ใช่พันธะโคเวเลนต์ ทำให้สามารถซ่อมแซมตัวเองได้อย่างมีประสิทธิภาพและสามารถทำซ้ำได้ โดยพอลิเมอร์ที่จะเกิดกลไกการซ่อมแซมตัวเองแบบภายในนี้จะเป็นสารพอลิเมอร์ที่สามารถฟื้นฟูสภาพทางกายภาพได้เอง หรือมีคุณสมบัติแบบพลวัต ผ่านปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ครอบคลุมทั้งระดับโมเลกุลและระดับซูพราโมเลกุล เรียกว่า เคมีพลวัตคอนสตีตูดินามิก (Constitutional Dynamic Chemistry) (Lehn, 2005) ดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งแบบโมเลกุลาร์จะเป็นพลวัตโคเวเลนต์ สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ผ่านพันธะโคเวเลนต์ ในขณะที่แบบซูพราโมเลกุลาร์ จะเป็นพลวัตที่เกิดปฏิกิริยาผันกลับผ่านอันตรกิริยาที่ไม่ใช่พันธะโคเวเลนต์

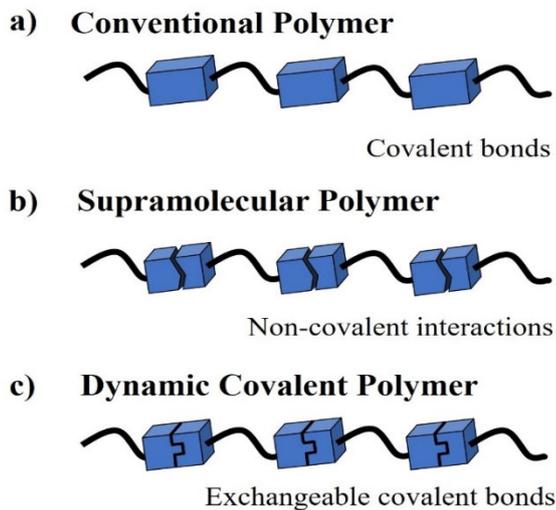
เมื่อนำคุณสมบัติของเคมีพลวัตคอนสตีตูดินามิกมาประยุกต์ใช้ทางด้านพอลิเมอร์ จะเรียกวัดูดนี้ว่า ไดนามเมอร์ (dynamers) หรือจะเรียกว่า คอนสตีตูดินามิกพลวัตพอลิเมอร์ (Constitutional Dynamic Polymers) (Otsuka, 2013)



รูปที่ 1 นิยามของเคมีพลวัตคอนสทิติวชันนอลที่ครอบคลุมทั้งระดับโมเลกุลและซูพราโมเลกุล (Lehn, 2005)

ไดนามเมอร์ คือ พอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติพลวัตสามารถเกิดการแตกตัวและรวมตัวกันใหม่ผ่านปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ซึ่งครอบคลุมทั้งซูพราโมเลกุลาร์พอลิเมอร์ และโมเลกุลาร์พอลิเมอร์ ขึ้นอยู่กับว่าโครงร่างตาข่ายพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นนั้นถูกเชื่อมด้วยพันธะแบบใด ดังแสดงในรูปที่ 2 รูปที่ 2a คือพอลิเมอร์ดั้งเดิมหรือพอลิเมอร์ทั่วไป (conventional polymer) ที่ไม่มีคุณสมบัติพลวัต ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ ไม่สามารถนำไปสร้างเป็นวัสดุซ่อมแซมตัวเองได้ ในส่วนของรูปที่ 2b-c เป็น

พอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติพลวัต สามารถนำไปสร้างเป็นวัสดุซ่อมแซมตัวเองได้ โดยรูปที่ 2b คือซูพราโมเลกุลาร์พอลิเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาผันกลับผ่านอันตรกิริยาที่ไม่ใช่พันธะโควาเลนต์ เช่น พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) อันตรกิริยาแบบโฮสต์-เกสต์ (Host-Guest Interaction) เป็นต้น รูปที่ 2c คือ พลวัตโควาเลนต์พอลิเมอร์ ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ผ่านพันธะโควาเลนต์ เช่น พันธะอิมีน (imine bond) และพันธะเอซิลไฮไดรโซน (acyl hydrazone bond) เป็นต้น



รูปที่ 2 การแสดงแผนผังของ a) พอลิเมอร์ทั่วไป b) ซูพราโมเลกุลาร์พอลิเมอร์ และ c) พลวัตโควาเลนต์พอลิเมอร์ (Otsuka, 2013)

## 2. ข้อพิจารณาทั่วไป

คุณสมบัติที่สำคัญของเคมีพลวัตคอนสตีติวชันนอล คือ ความเป็น "พลวัต" และสามารถเกิดปฏิกิริยา "ผันกลับได้" โดยปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ มีส่วนช่วยในการสร้างโครงสร้างตาข่ายพอลิเมอร์

ในบทความนี้จะกล่าวถึงกลไกการซ่อมแซมตัวเองแบบภายใน ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ดังนี้ 1) ระบบการซ่อมแซมตัวเองโดยอาศัยปฏิกิริยาผันกลับได้แบบพันธะโคเวเลนต์ 2) ระบบการซ่อมแซมตัวเองโดยอาศัยอันตรกิริยาแบบไม่ใช่พันธะโคเวเลนต์ เทคนิคที่นิยมใช้ในการศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุซ่อมแซมตัวเอง ถูกแบ่งออกเป็นสองส่วน ส่วนแรกคือการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างและลักษณะทางสัณฐานวิทยา ได้แก่ นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: NMR) ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR) เทอร์โมแกรวิเมตริก แอนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis: TGA) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy: SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy: TEM) ส่วนที่สองจะเป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาสมบัติเชิงกลและสมบัติการซ่อมแซมตัวเอง เช่น เครื่องทดสอบแรงกด เครื่องทดสอบแรงดึง หรือเรียกว่า เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล (Universal Testing Machine) ใช้ทดสอบความต้านทานแรงดึง ความยืดหยุ่น และเครื่องรีโอโลยี (Rheology) ใช้ศึกษาความเป็นอีลาสติก (elastic) และความหนืด (viscosity) เป็นต้น

## 3. กลไกการซ่อมแซมตัวเองผ่านปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ของพันธะโคเวเลนต์

กลไกการซ่อมแซมตัวเองผ่านปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ของพันธะโคเวเลนต์ เมื่อวัสดุถูกทำลาย พอลิเมอร์จะเกิดการแตกตัวและเกิดการรวมตัวกันใหม่ผ่านพันธะโคเวเลนต์ เช่น พันธะเอซิลไฮดราโซน พันธะอิมีน พันธะบอโรเนตเอสเทอร์ (boronate ester bond) ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ (Diels-Alder reaction) เป็นต้น ซึ่งการซ่อมแซมตัวเองผ่านการสร้างตัวเชื่อมขวางแบบโคเวเลนต์นี้จะช่วยเพิ่มคุณสมบัติการคืนตัวแบบพลวัตสามารถปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของวัสดุซ่อมแซมตัวเองได้ เช่น

ความหนืด ความยืดหยุ่น โมดูลัสของยัง (Young's modulus) คุณสมบัติการบวมตัว และความแข็งแรงของการแตกหักของวัสดุ ซึ่งต่อไปจะกล่าวถึงรายละเอียดและตัวอย่างของวัสดุไดนาเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่เกิดการซ่อมแซมตัวเองผ่านปฏิกิริยาผันกลับได้ของพันธะโคเวเลนต์

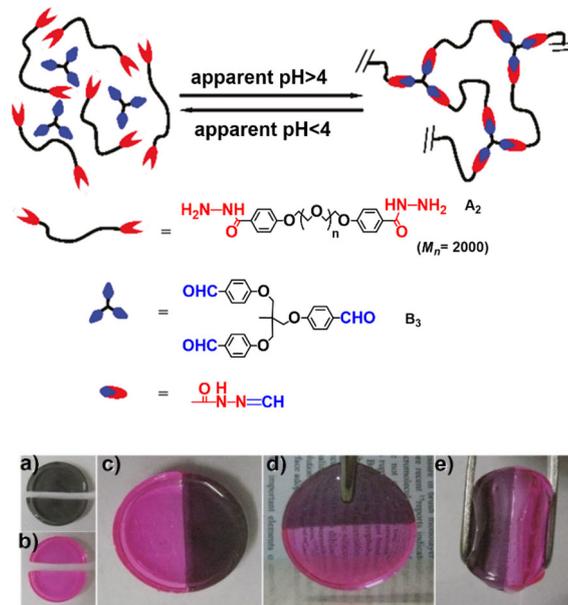
**3.1 พันธะเอซิลไฮดราโซน (Acyl Hydrazone Bond)** ในปี 2010 Deng และคณะ (2010) ได้นำเสนอพอลิเมอร์เจลที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้โดยผ่านปฏิกิริยาผันกลับแบบพันธะโคเวเลนต์ ซึ่งพอลิเมอร์เจลนี้ถูกเตรียมจากปฏิกิริยาควบแน่นของ acylhydrazine-terminated poly(ethylene oxide) ( $A_2$ ) และ tris[(4-formylphenoxy) methyl]ethane ( $B_3$ ) ดังแสดงในรูปที่ 3 พอลิเมอร์เจลถูกศึกษาสมบัติเชิงกลด้วยเทคนิครีโอโลยี แสดงให้เห็นถึงความแข็งแรงของพอลิเมอร์เจล โดยในการทดสอบสมบัติการซ่อมแซมตัวเอง พอลิเมอร์เจลจะถูกตัดออกเป็นสองส่วน จากนั้นนำมาเชื่อมต่อกัน พบว่าพอลิเมอร์เจลสามารถซ่อมแซมตัวเองได้สมบูรณ์ ผ่านปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ของพันธะเอซิลไฮดราโซน (acyl hydrazine bond) ซึ่งสามารถเกิดการซ่อมแซมตัวเองได้อัตโนมัติ โดยไม่ต้องใช้ตัวกระตุ้นจากภายนอก ใช้เวลาในการซ่อมแซมตัวเองอย่างสมบูรณ์ประมาณ 7 ชั่วโมง

**3.2 พันธะอิมีน (Imine Bond)** สารประกอบอิมีนเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการควบแน่นของสารประกอบคาร์บอนิลและเอมีนปฐมภูมิ ได้สารผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่า สารประกอบอิมีน (imine compound) หรือ ชิฟฟ์เบส (Schiff base) โดยการเกิดขึ้นของสารประกอบอิมีนนี้เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ มีหลายกลุ่มงานวิจัยที่ใช้ประโยชน์จากปฏิกิริยานี้ในการสร้างวัสดุซ่อมแซมตัวเอง ยกตัวอย่างเช่น กลุ่มงานวิจัยของ Zhang และคณะ (2011) ได้สังเคราะห์วัสดุซ่อมแซมตัวเองแบบไฮโดรเจลจากไคโตซานที่สามารถตอบสนองสิ่งเร้าได้หลากหลาย เพื่อใช้ประโยชน์ในการควบคุมการปลดปล่อยโมเลกุลออกฤทธิ์ทางชีวภาพ โดยไฮโดรเจลสังเคราะห์ได้จากอนุพันธ์ดีแอลทีเอสต์ (DF-PEG) ทำปฏิกิริยากับไคโตซานเกิดพันธะอิมีน เกิดเป็นโครงร่างตาข่ายพอลิเมอร์เกิดขึ้นได้เป็นไคโตซานไฮโดรเจล ดังแสดงในรูปที่ 4 โดยไฮโดรเจลสามารถตอบสนองต่อปัจจัยหลายอย่างได้แก่ ความเป็นกรด-ด่าง อนุพันธ์ของวิตามินบี 6 โอลิโกเมอร์ไคโตซาน และกรดอะมิโน ยิ่งไปกว่านั้น ไฮโดรเจลสามารถที่จะซ่อมแซมตัวเองได้อย่างรวดเร็วผ่านปฏิกิริยาผันกลับได้ของพันธะอิมีน

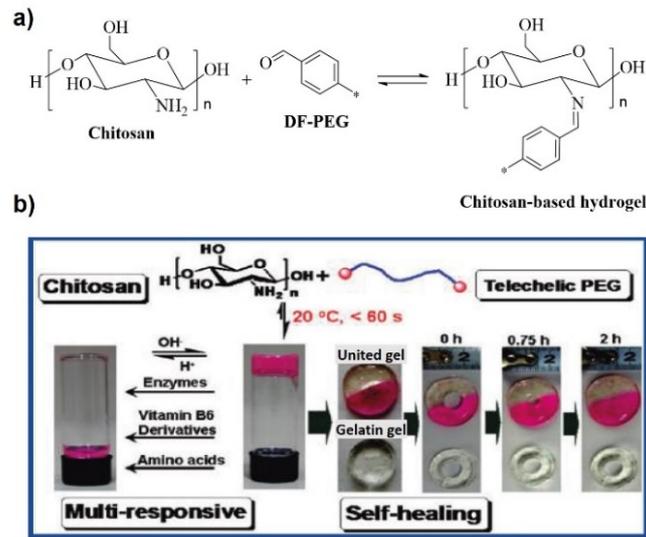
เมื่อเปรียบเทียบกับเจลาตินเจลจะเห็นว่าเจลาตินเจลไม่สามารถเกิดการซ่อมแซมตัวเองได้ ในขณะที่ไคโตซานไฮโดรเจลสามารถซ่อมแซมตัวเองได้สมบูรณ์ภายใน 2 ชั่วโมง

นอกจากนี้วัสดุซ่อมแซมตัวเองที่สามารถซ่อมแซมตัวเองผ่านพันธะอิมินร่วมกับอันตรกิริยาแบบที่ไม่ใช่พันธะโคเวเลนต์ เช่น พันธะไฮโดรเจน จะเรียกว่า วัสดุซ่อมแซมตัวเองที่เป็นแบบ double cross-linked networks โดย Xu และคณะ (2018) ได้สังเคราะห์ไฮโดรเจลจากไคโตซานโดยใช้วานิลลินเป็นตัวเชื่อมขวาง ซึ่งวานิลลินจะมีหมู่ฟังก์ชันเป็นหมู่แอลดีไฮด์ที่สามารถเกิดพันธะอิมินกับหมู่เอมีนของไคโตซานได้และวานิลลินยังมีหมู่แอลกอฮอล์ที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่แอลกอฮอล์ของไคโตซานได้อีกด้วย วัสดุนี้สามารถเกิดเป็นไฮโดรเจลได้อย่างรวดเร็ว ดังแสดงในรูปที่ 5 โดยจะเห็นว่าในรูป 5a สารละลายไคโตซานที่ไม่มีวานิลลินจะไม่มี การก่อตัวเป็น

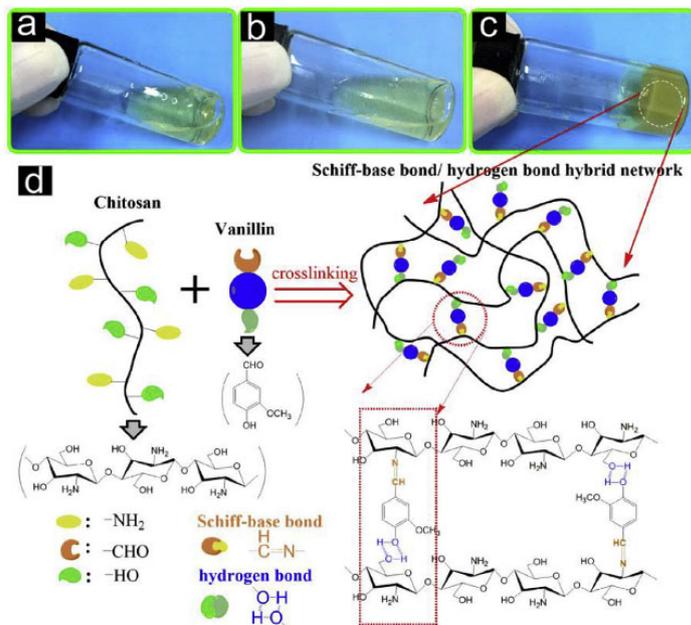
ไฮโดรเจล เมื่อเวลาผ่านไป 24 ชั่วโมง รูปที่ 5b สารละลายไคโตซานยังไม่สามารถก่อตัวเป็นไฮโดรเจลได้ แต่เมื่อทำการเติมวานิลลินลงไป สารละลายไคโตซานสามารถก่อตัวเป็นไฮโดรเจลได้อย่างรวดเร็วแสดงถึงการเกิดโครงร่างตาข่ายพอลิเมอร์โดยมีวานิลลินเป็นตัวเชื่อมขวาง ดังแสดงในรูปที่ 5c สมบัติเชิงกลของไคโตซานไฮโดรเจลถูกทดสอบด้วยเทคนิครีโอลลยี ซึ่งใช้วิเคราะห์เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมของวานิลลินที่ใช้เป็นตัวเชื่อมขวาง โดยพบว่ายิ่งเพิ่มอัตราส่วนของวานิลลิน ยิ่งส่งผลให้ไฮโดรเจลมีความแข็งแรงมากขึ้น เมื่อนำไปศึกษาคุณสมบัติการซ่อมแซมตัวเองพบว่าสามารถซ่อมแซมตัวเองได้ภายใน 5 ชั่วโมง ยืนยันได้จากการทดสอบแรงดึง รวมถึงการสังเกตขนาดรอยแผลที่ลดลงด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope: AFM)



- รูปที่ 3** การสังเคราะห์พอลิเมอร์เจลผ่านปฏิกิริยาผันกลับได้ของพันธะเอซิลไฮดราโซน และการศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตัวเอง
- ชิ้นส่วนเจลที่ถูกตัดที่ย้อมด้วยเขม่าดำ (Carbon black)
  - ชิ้นส่วนเจลที่ถูกตัดที่ย้อมด้วยโรดามีน บี (Rhodamin B)
  - นำชิ้นส่วนจากรูป a) และรูป b) มาเชื่อมต่อกัน
  - พอลิเมอร์เจลสามารถซ่อมแซมตัวเองและแยกได้โดยไม่ขาดออกจากกัน
  - สามารถบีบเจลได้โดยไม่ทำให้เกิดความเสียหาย (Deng et al., 2010)



รูปที่ 4 a) การสังเคราะห์ไคโตซานไฮโดรเจล b) การศึกษาการตอบสนองต่อสิ่งเร้าที่หลากหลายและการศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตัวเองของไคโตซานไฮโดรเจลที่เวลาต่างๆ เทียบกับเจลาตินเจล (Zhang et al., 2011)



รูปที่ 5 a) สารละลายไคโตรซาน b) สารละลายไคโตรซานที่อุณหภูมิห้องหลังจาก 24 ชั่วโมง c) สารละลายไคโตรซานที่ผสมกับวานิลลิน d) แสดงการเกิดโครงร่างตาข่ายพอลิเมอร์ของไคโตรซานที่มีวานิลลินเป็นตัวเชื่อมขวาง (Xu et al., 2018)

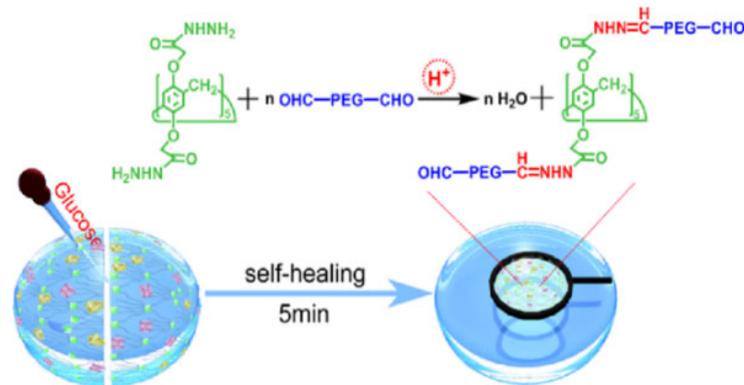
ในการซ่อมแซมตัวเองของวัสดุ ถ้าวัสดุสามารถซ่อมแซมตัวเองได้อย่างรวดเร็ว บ่งบอกว่าวัสดุนั้นมีคุณสมบัติการซ่อมแซมตัวเองที่ดีเยี่ยม ในปี 2017 Zhang และคณะ (2017) ได้รายงานไฮโดรเจลที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้อย่างรวดเร็ว โดยสังเคราะห์จากสารประกอบเอซิด-ไฮดราไซด์ที่เชื่อมกับอนุพันธ์ pillar[5]arene ทำปฏิกิริยากับไดแอลดีไฮด์ของพอลิเอทีลีน-

ไกลคอล ได้พอลิเมอร์ที่มีพันธะอิมิน จากนั้นเติมเอนไซม์ กลูโคสออกซิเดส (Glucose oxidase: GOx) และเอนไซม์คะตเลส (Catalase: CAT) เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการซ่อมแซมตัวเอง ในการทดสอบการซ่อมแซมตัวเอง ไฮโดรเจลจะถูกตัดออกเป็นสองส่วนจากนั้นนำทั้งสองส่วนมาเชื่อมต่อกัน โดยจะมีการหยดกลูโคสในปริมาณเล็กน้อยบนรอยต่อของไฮโดรเจลเพื่อ

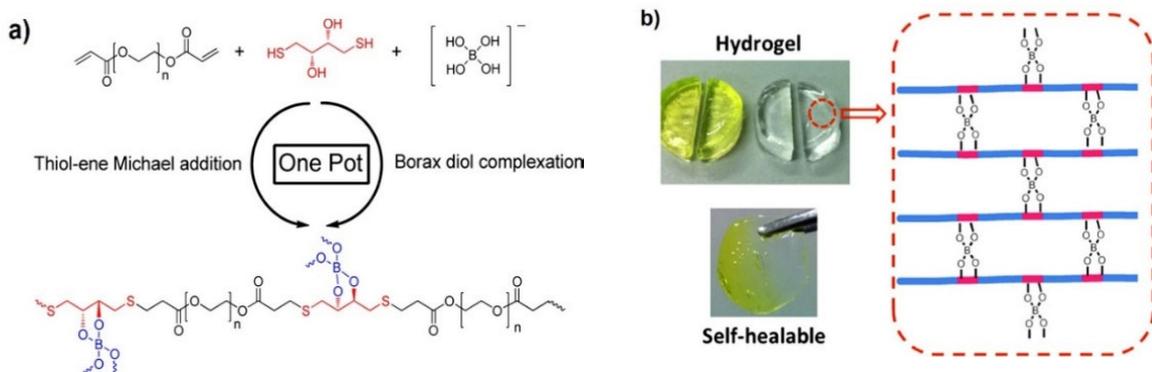
เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดกลไกการซ่อมแซมตัวเอง ดังรูปที่ 6 ซึ่งได้ใช้เทคนิคการทดสอบแรงดึงในการทดสอบคุณสมบัติซ่อมแซมตัวเอง พบว่า การทำงานร่วมกันของเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสและคะตะเลส ช่วยเร่งให้เกิดการซ่อมแซมตัวเองของไฮโดรเจลได้อย่างรวดเร็ว สามารถซ่อมแซมตัวเองได้อย่างสมบูรณ์ภายใน 5 นาที ในขณะที่ไฮโดรเจลที่ปราศจากเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสกับคะตะเลสจะเกิดการซ่อมแซมตัวเองช้า โดยใช้เวลาในการซ่อมแซมตัวเองนานถึง 24 ชั่วโมง ผลสรุปนี้แสดงให้เห็นถึงศักยภาพของเอนไซม์ในการเพิ่มประสิทธิภาพของการซ่อมแซมตัวเองของวัสดุ ยิ่งไปกว่านั้นไฮโดรเจลยังแสดงถึงความเข้ากันได้ทางชีวภาพ มีความยืดหยุ่นสูง และคุณสมบัติการแพร่ที่โดดเด่นเหมาะแก่การนำไปใช้เป็นวัสดุปลูกถ่ายยาที่มีประสิทธิภาพได้

**3.3 การเกิดบอโรเนตเอสเทอร์ (Boronate ester Formation)** ในปี 2015 He และคณะ (2015) ได้สังเคราะห์ไฮโดรเจลที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ โดยสังเคราะห์จาก

พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ผ่าน one-pot thiol-ene click reaction โดยใช้บอแรกซ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นตัวเชื่อมขวางไฮโดรเจล ซึ่งใน one-pot reaction นี้จะมีสองปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ Thiol-ene Michael addition และ Borax diol complexation เกิดเป็นไฮโดรเจลเกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 7a จากนั้นนำไปทดสอบคุณสมบัติการซ่อมแซมตัวเอง โดยนำไฮโดรเจลมาสองชิ้น มีหนึ่งชิ้นถูกย้อมด้วยสีย้อม fluorescence เพื่อให้เห็นความแตกต่างบนรอยต่อของการซ่อมแซมตัวเองชัดเจนดังรูปที่ 7b ไฮโดรเจลทั้งสองชิ้นถูกตัดออกเป็นสองส่วน และนำแต่ละส่วนของไฮโดรเจลที่มีสีแตกต่างกันมาเชื่อมต่อกัน พบว่าไฮโดรเจลนี้สามารถซ่อมแซมตัวเองได้อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้องภายในเวลา 30 นาที ผ่านพันธะโบโรเนตเอสเทอร์ และสามารถยกขึ้นได้โดยไม่ขาดออกจากกัน ไฮโดรเจลนี้เป็นวัสดุอ่อนนุ่ม จึงมีประโยชน์อย่างมากในด้านการแพทย์



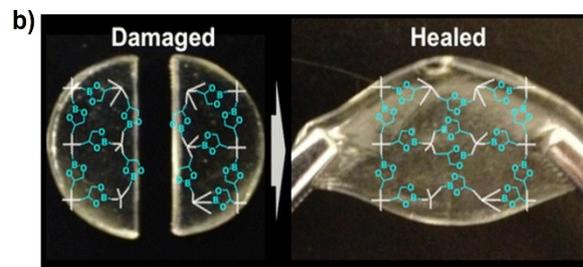
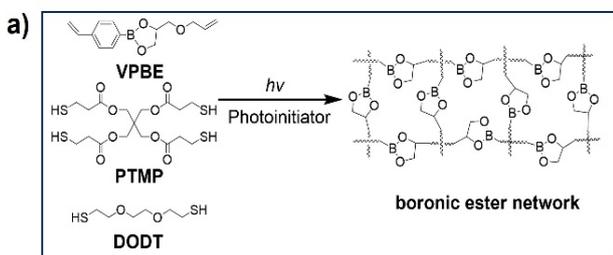
รูปที่ 6 การสังเคราะห์ไฮโดรเจลจากอนุพันธ์ของ Pillararene ซึ่งใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวควบคุมการซ่อมแซมตัวเอง (Zhang et al., 2017)



รูปที่ 7 a) แสดงการสังเคราะห์ไฮโดรเจลผ่าน one-pot reaction และ b) แสดงการซ่อมแซมตัวเองของไฮโดรเจล (He et al., 2015)

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่สังเคราะห์วัสดุซ่อมแซมตัวเองที่สามารถควบคุมการซ่อมแซมตัวเองได้ (Cash et al., 2015) โดยไฮโดรเจลสามารถสังเคราะห์ได้จาก 4-((Allyloxy)methyl)-2-(4-vinylphenyl)-1,3,2-dioxaborolane (VPBE) ผสมกับ pentaerythritol tetrakis-(3-mercapto propionate) (PTMP) และ 3,6-dioxo-1,8- octanedithiol (DODT) ผ่านการทำปฏิกิริยา photoinitiated thiol-ene curing จะได้พอลิเมอร์เจล คือ boronic ester network ดังแสดงในรูปที่ 8 โดยพอลิเมอร์เจลนี้แสดงคุณสมบัติการซ่อมแซมตัวเองที่อุณหภูมิห้องผ่านปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ของพันธะบอโรเนตเอสเตออร์ และยัง

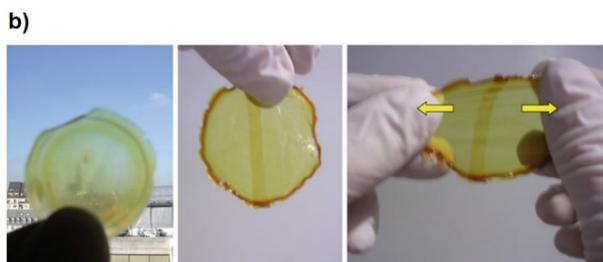
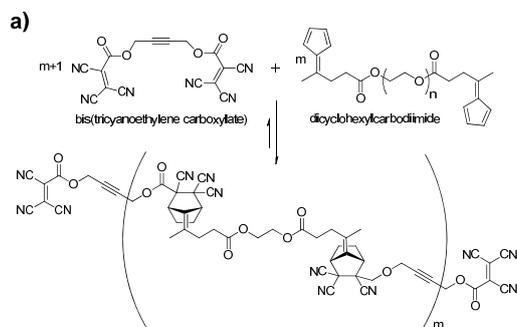
พบว่าในสภาวะที่ปราศจากน้ำวัสดุพอลิเมอร์นี้จะไม่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ ในขณะที่การเติมน้ำให้แก่วัสดุจะทำให้วัสดุนี้สามารถซ่อมแซมตัวเองได้อย่างรวดเร็ว เนื่องจากน้ำจะทำให้วัสดุมีความนุ่มมากขึ้น รวมถึงบอโรเนตเอสเตออร์จะถูกเปลี่ยนเป็นกรดบอโรนิก ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ทำให้วัสดุพอลิเมอร์เจลนี้สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ ซึ่งคณะวิจัยได้ทำการยืนยันการซ่อมแซมตัวเองผ่านพันธะบอโรเนตเอสเตออร์ โดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์เจลที่ใช้สารตั้งต้นเหมือนกันแต่ไม่มีหน่วยของบอโรเนตเอสเตออร์ พบว่าพอลิเมอร์เจลไม่สามารถเกิดการซ่อมแซมตัวเองได้



รูปที่ 8 a) การสังเคราะห์ boronic ester network พอลิเมอร์เจล และ b) แสดงการซ่อมแซมตัวเองของพอลิเมอร์เจลผ่านพันธะบอโรเนตเอสเตออร์ (Cash et al., 2015)

**3.4 ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ (Diels - Alder reaction)** ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ เป็นปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างไดอีนอไฟล์ (dienophile) กับไดอีน (diene) ผ่านปฏิกิริยาแบบ [4+2]ไซโคลแอตดิชัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแบบไซโคลเฮกซีน โดยปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ภายใต้ระบบที่จำเพาะเจาะจง โดยปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยานี้เรียกว่า ปฏิกิริยาเรโทร-ดีลส์-อัลเดอร์ ซึ่งสามารถนำไปสร้างเป็นไดนามเมอร์ได้โดย Philippe Reutenauer และคณะ (Reute-nauer et al., 2009) ได้สังเคราะห์มอนอเมอร์ที่เป็น

bis(tricyanoethylene carboxylate) กับ dicyclohexyl carbodiimide (DCC) จากนั้นทำปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอร์ฟิล์ม ดังแสดงในรูปที่ 9a เมื่อนำไปทดสอบสมบัติการซ่อมแซมตัวเองของพอลิเมอร์ฟิล์ม โดยตัดตัวฟิล์มออกเป็นสองส่วนจากนั้นนำมาประกบกัน พบว่าพอลิเมอร์ฟิล์มสามารถยึดได้โดยไม่ขาดออกจากกัน แสดงถึงคุณสมบัติซ่อมแซมตัวเองที่ดีเยี่ยมที่อุณหภูมิห้อง ผ่านปฏิกิริยาเรโทร-ดีลส์-อัลเดอร์ ดังแสดงในรูปที่ 9b

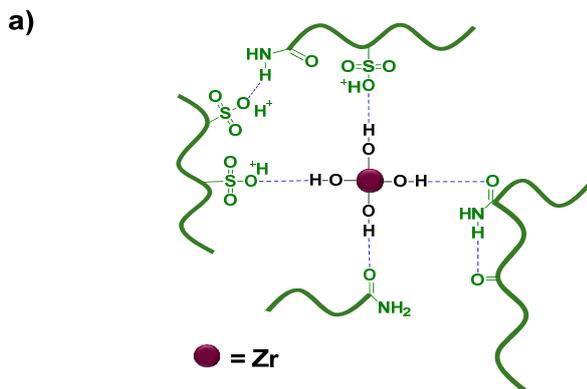


รูปที่ 9 a) การสังเคราะห์พอลิเมอร์ฟิล์มและ b) การศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตัวเองของพอลิเมอร์ฟิล์ม (Reutenauer et al., 2009)

#### 4. กลไกการซ่อมแซมตัวเองผ่านปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ของอันตรกิริยาแบบที่ไม่ใช่พันธะโคเวเลนต์

ส่วนนี้เน้นหลักการในการทำวัสดุซ่อมแซมตัวเองทางกายภาพโดยอาศัยโครงสร้างตาข่ายพลาตแบบอันตรกิริยาแบบที่ไม่ใช่พันธะโคเวเลนต์ เช่น พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) อันตรกิริยาแบบโฮสต์-เกสต์ (host-guest interaction) และพันธะโคอติเนตโคเวเลนต์ (coordinate covalent bond) เป็นต้น

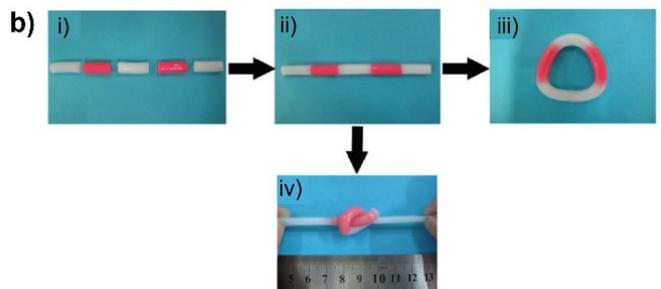
**4.1 พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bonding)** ในปี 2017 Jiang และคณะ (2017) ได้สังเคราะห์วัสดุซ่อมแซมตัวเองชนิดใหม่ที่มีความแข็งแรงสูง คือ วัสดุคอมโพสิต นาโน เซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์กับโคพอลิเมอร์เกิดเป็นไฮโดรเจล (Zr-NC gel) ซึ่งไฮโดรเจลนี้เตรียมได้จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์เชชันแบบร่วมด้วยการเติมอนุโมลอิสระของ 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS)



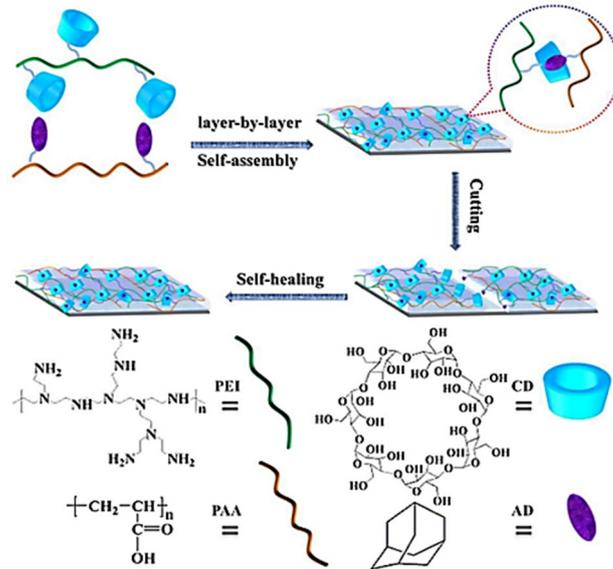
รูปที่ 10 a) การสังเคราะห์ Zr-NC gel โดยใช้อนุภาคนาโน  $Zr(OH)_4$  เป็นตัวเชื่อมขวาง b) การศึกษาคุณสมบัติซ่อมแซมตัวเองของ Zr-NC gel โดย i) Zr-NC gel ถูกตัดเป็นหลายชิ้นส่วนนำสองชิ้นส่วนไปย้อมด้วยเมทิลออเรนจ์เพื่อให้เห็นความแตกต่างของรอยต่อ ii) นำแต่ละชิ้นส่วนมาเชื่อมต่อกันและเกิดการซ่อมแซมตัวเองที่อุณหภูมิห้อง iii) หลังจากเกิดการซ่อมแซมตัวเอง Zr-NC gel สามารถทำเป็นวงได้ iv) สามารถมัดแล้วยืดได้โดยไม่เกิดการขาดออกจากกัน (Jiang et al., 2017)

**4.2 อันตรกิริยาแบบโฮสต์-เกสต์ (Host-Guest Interaction)** ในปี 2017 Xuan และกลุ่มงานวิจัย (2017) ได้นำเสนอวัสดุซ่อมแซมตัวเองผ่านอันตรกิริยาแบบโฮสต์-เกสต์สังเคราะห์ได้จาก Beta-cyclodextrin ( $\beta$ -CD) กับ poly (ethylenimine) (PEI) และ adamantane (AD) ที่เชื่อมกับ poly (acrylic acid) (PAA) ถูกนำมาใช้เพื่อสร้างเป็นฟิล์มหลาย

และ acrylamide (AM) โดยใช้อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมเตตระไฮดรอกไซด์ ( $Zr(OH)_4$ ) เป็นตัวเชื่อมขวาง พบว่า Zr-NC gel มีความแข็งแรงเชิงกลสูง มีความยืดหยุ่นสูง และมีคุณสมบัติการซ่อมแซมตัวเองที่ยอดเยี่ยมด้วยการเสริมสร้างการเชื่อมขวางของเซอร์โคเนียมเตตระไฮดรอกไซด์ โดยผ่านอันตรกิริยาแบบที่ไม่ใช่พันธะโคเวเลนต์ คือ พันธะไฮโดรเจน และการเกี่ยวพันของสายโซ่พอลิเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 10a เมื่อไฮโดรเจลถูกตัดออกเป็นหลายชิ้นส่วน โดยมีสองส่วนที่ถูกย้อมด้วยเมทิลออเรนจ์ (methyl orange) เพื่อให้เห็นรอยต่อของการซ่อมแซมตัวเองที่ชัดเจน จากนั้นนำแต่ละส่วนมาเชื่อมต่อกัน จะเห็นว่าไฮโดรเจลสามารถซ่อมแซมตัวเองได้ สามารถทำให้เป็นวงได้ รวมถึงสามารถมัดแล้วยืดได้โดยไม่เกิดการขาดออกจากกัน ดังแสดงในรูปที่ 10b ยิ่งไปกว่านั้นค่าประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองของไฮโดรเจลสามารถคำนวณได้จากการทดสอบแรงดึง พบว่าไฮโดรเจลสามารถซ่อมแซมตัวเองได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุดถึงร้อยละ 93 โดยใช้เวลาในการซ่อมแซมตัวเองประมาณ 24 ชั่วโมง



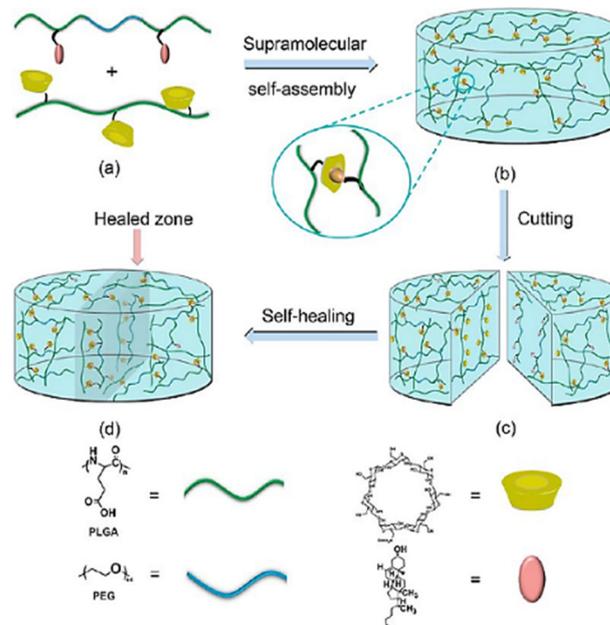
ชั้นแบบชั้นต่อชั้น (layer-by-layer) ด้วยเทคนิคการรวมตัวกันตัวเอง (self-assembly) บนพื้นฐานของปฏิกิริยาระหว่างโฮสต์-เกสต์ โดยฟิล์มนี้จะเป็นฟิล์มโปร่งใสสามารถส่องผ่านได้ถึงร้อยละ 98.6 นอกจากนี้ฟิล์มหลายชั้นสามารถซ่อมแซมตัวเองได้ด้วยการจัดเรียงพอลิเมอร์ใหม่และการโต้ตอบระหว่างโฮสต์กับเกสต์ที่ผันกลับได้ของอันตรกิริยาระหว่าง  $\beta$ -CD และ AD ดังรูปที่ 11



รูปที่ 11 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ฟิล์มแบบชั้นต่อชั้นและการซ่อมแซมตัวเองของพอลิเมอร์ฟิล์ม (Xuan et al., 2017)

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่สังเคราะห์ซูพราโมเลกุลาร์ไฮโดรเจลผ่านปฏิกิริยาแบบโฮสต์-เกสต์ (Li et al., 2015) โดยเกิดจากการรวมกันตัวเอง (self-assembly) ของโฮสต์ที่เป็นพอลิเมอร์ที่มีหน่วยอนุพันธ์ของ  $\beta$ -cyclodextrin (PLGA- $g$ - $\beta$ -CD) และเกสต์ที่เป็นพอลิเมอร์ที่มีหน่วยอนุพันธ์ของคอเลสเตอรอล (PLGA- $b$ -PEG- $b$ -PLGA)- $g$ -Chol) โดยสมบัติ

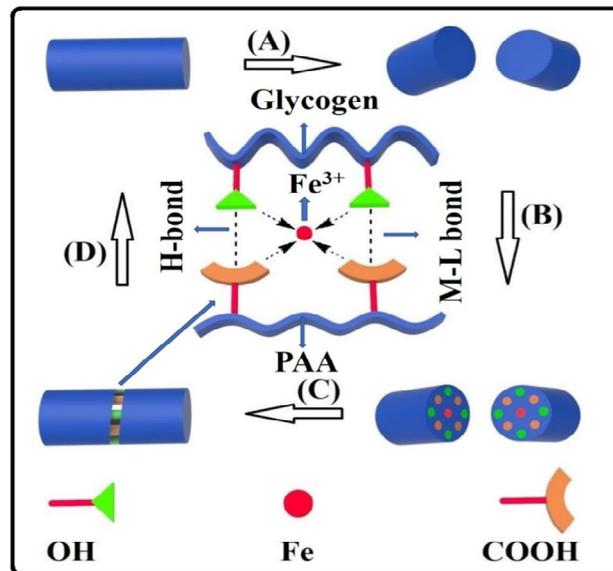
เชิงกลของซูพราโมเลกุลาร์ไฮโดรเจล สามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิครีโวลีย์และเทคนิคการทดสอบแรงดึง พบว่าไฮโดรเจลแสดงสมบัติการซ่อมแซมตัวเองที่ดีผ่านปฏิกิริยาแบบโฮสต์-เกสต์ของหน่วย  $\beta$ -cyclodextrin กับหน่วยคอเลสเตอรอลของสายโซ่เกสต์ ดังรูปที่ 12



รูปที่ 12 การเตรียมและกระบวนการซ่อมแซมตัวเองของซูพราโมเลกุลาร์ไฮโดรเจล a) โฮสต์ผสมกับเกสต์ b) เกิดเป็นซูพราโมเลกุลาร์ไฮโดรเจล c) ไฮโดรเจลถูกตัดออกเป็นสองส่วน d) เกิดการซ่อมแซมตัวเองของไฮโดรเจลผ่านอันตรกิริยาแบบโฮสต์-เกสต์ (Li et al., 2015)

**4.3 พันธะโคอติเนตโคเวเลนต์** ในปี 2018 Hussain และคณะ (2018) ได้พัฒนาวัสดุไฮโดรเจลที่มีคุณสมบัติเชิงกลที่สูง การเตรียมไฮโดรเจลถูกเตรียมโดยการเติมไอออนโลหะเหล็ก ( $Fe^{3+}$ ) เข้าไประหว่างไกลโคเจน (Glycogen) และกรด Polyacrylic (PAA) ผ่านวิธีโซลเจลเพื่อให้ได้ Gly/PAA- $Fe^{3+}$  ไฮโดรเจล ดังรูปที่ 13 คุณสมบัติเชิงกลได้รับการปรับปรุงจากหลายพารามิเตอร์ของการสังเคราะห์ เช่น ความเข้มข้นของไกลโคเจน ปริมาณโมโนเมอร์ (AA) และความเข้มข้นของไอออนโลหะ

( $Fe^{3+}$ ) พบว่าการเพิ่มขึ้นของตัวเชื่อมขวางทางกายภาพทั้งพันธะไฮโดรเจนและโคอติเนตโคเวเลนต์ระหว่างไอออนโลหะกับลิแกนด์ ช่วยเพิ่มความแข็งแรง ความยืดหยุ่น และเพิ่มประสิทธิภาพในการซ่อมแซมตัวเองของไฮโดรเจล ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสำเร็จในการสร้าง Gly/PAA- $Fe^{3+}$  ไฮโดรเจลที่มีความยืดหยุ่นสูง มีคุณสมบัติเชิงกลที่โดดเด่นและประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองที่ดีเยี่ยม



**รูปที่ 13** แผนผังแสดงกลไกการซ่อมแซมตนเองของ Gly/PAA- $Fe^{3+}$  ไฮโดรเจล a) การตัดไฮโดรเจลออกเป็นสองส่วน b) นำด้านที่ตัดหน้าเข้าหากัน c) นำด้านที่ตัดมาเชื่อมต่อกัน d) เกิดการซ่อมแซมตัวเองของ Gly/PAA- $Fe^{3+}$  ไฮโดรเจล (Hussain, et al., 2018)

จากตัวอย่างหลากหลายที่ได้กล่าวถึงของวัสดุซ่อมแซมตัวเองผ่านกลไกการซ่อมแซมตัวเองแบบปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ของพันธะโคเวเลนต์และกลไกการซ่อมแซมตัวเองของปฏิกิริยาที่ผันกลับได้แบบอันตรกิริยาที่ไม่ใช่พันธะโคเวเลนต์ สรุปได้ ดังแสดงในตารางที่ 1

## 5. การประยุกต์ใช้

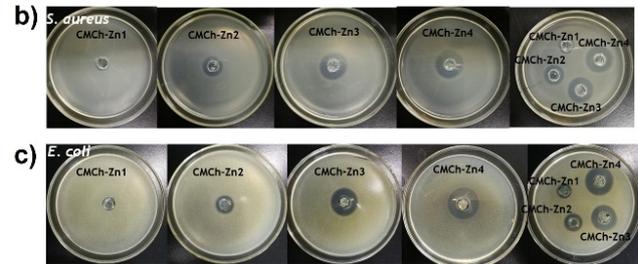
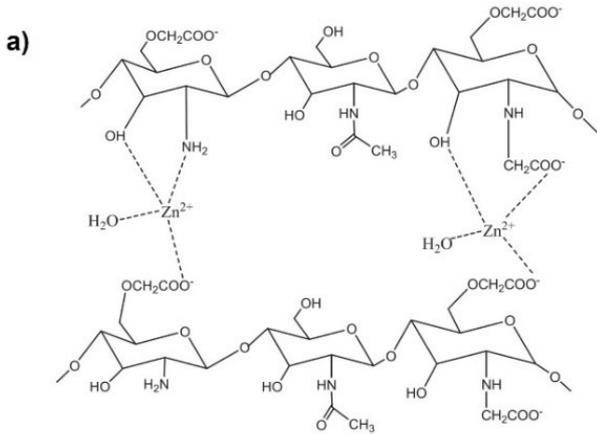
วัสดุซ่อมแซมตัวเองได้รับความสนใจอย่างมากในด้านอุตสาหกรรมและสาขาชีวการแพทย์ นักวิทยาศาสตร์ได้พัฒนาวัสดุซ่อมแซมตัวเองที่หลากหลายและมีการนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยวัสดุซ่อมแซมตัวเองสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลายด้าน ไม่ว่าจะเป็น ด้านชีวการแพทย์ ด้านเภสัชกรรม ด้านวิศวกรรมเนื้อเยื่อ และด้านเซนเซอร์ เป็นต้น

ซึ่งในบทความนี้จะนำเสนอการนำวัสดุซ่อมแซมตัวเองไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ ดังนี้

**5.1 ชีวการแพทย์** Wahid และคณะ (2018) ได้พัฒนาวัสดุซ่อมแซมตัวเองที่เป็นแบบซูพราโมเลกุลาร์ไฮโดรเจลที่สามารถฉีดได้และสามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ โดยไฮโดรเจลชนิดนี้สังเคราะห์ได้จากคาร์บอกซิเมธิล ไคโตซานและซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (zinc nitrate hexahydrate) ผ่านการเกิดโคอติเนตโคเวเลนต์ระหว่างไอออนซิงค์กับลิแกนด์ที่เป็นไคโตซาน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นซูพราโมเลกุลาร์ไฮโดรเจล CMCh-Zn ดังรูปที่ 14a ซึ่งมีคุณสมบัติในการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย โดยได้ทดสอบการฆ่าเชื้อ *S. aureus* และ *E. coli* ด้วยวิธี diffusion ซึ่งตรวจวัดได้จากบริเวณยับยั้งเชื้อที่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 14b

และ 14c พบว่าซูปราโมเลกุลาร์ไฮโดรเจล CMCh-Zn สามารถ  
 ฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้จริง โดยคุณสมบัติฆ่าเชื้อแบคทีเรียนี้จะขึ้นอยู่กับ  
 กับความเข้มข้นของไอออน  $Zn^{2+}$  ที่เติมเข้าไปในไฮโดรเจลยิ่งเพิ่ม  
 ความเข้มข้นของไอออน  $Zn^{2+}$  ยิ่งฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ดี

เช่นเดียวกับคุณสมบัติเชิงกลของซูปราโมเลกุลาร์ไฮโดรเจล  
 CMCh-Zn ยิ่งเพิ่มความเข้มข้นของไอออน  $Zn^{2+}$  ความแข็งแรง  
 เชิงกลยิ่งเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากมีตัวเชื่อมขวางที่มากขึ้น



รูปที่ 14 a) แสดงการโคออดิเนชันระหว่าง CMCh กับไอออนซิงค์เพื่อสร้างโมเลกุลไฮโดรเจล b) การทดสอบคุณสมบัติการฆ่าเชื้อ *S.aureus* ด้วยวิธี diffusion และ c) การทดสอบคุณสมบัติการฆ่าเชื้อ *E. coli* ด้วยวิธี diffusion (Wahid et al., 2018)

ตารางที่ 1 ตัวอย่างของวัสดุซ่อมแซมตัวเองและคุณสมบัติการซ่อมแซมตัวเอง

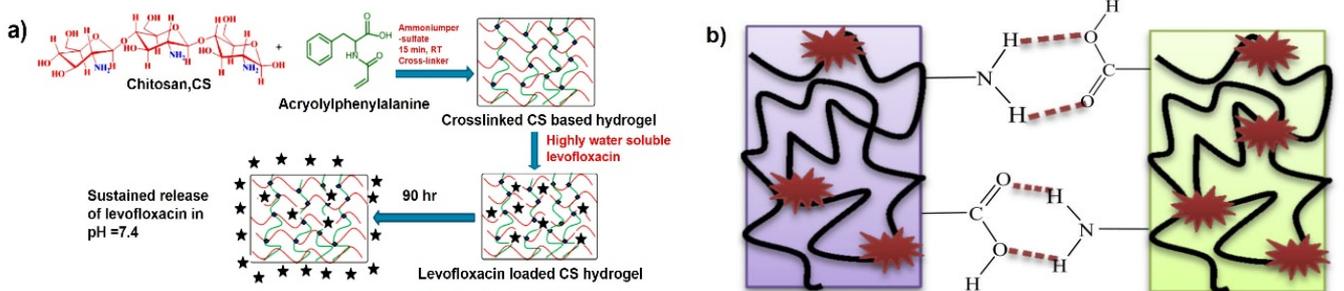
ประเภท	กลไกการซ่อมแซมตัวเอง	สารเคมี	สภาวะการซ่อมแซมตัวเอง	ทดสอบคุณสมบัติเชิงกล	อ้างอิง
กลไกการซ่อมแซมตัวเองผ่านพันธะโคเวเลนต์	พันธะเอซิลไฮดราโซน	อนุพันธ์ของสารประกอบ เอซิลไฮดราซีน (acylhydrazine, A <sub>2</sub> ) อนุพันธ์ของสารประกอบแอลดีไฮด์ (B <sub>2</sub> )	อุณหภูมิห้อง 7 ชั่วโมง	รีโอโลยี	Deng et al., 2010
พันธะอิมมิมิน	พันธะอิมมิมิน	DF-PEG	อุณหภูมิห้อง	รีโอโลยี	Zhang et al., 2011
		โคโตซาน	2 ชั่วโมง	รีโอโลยี	
	พันธะอิมมิมิน	วานิลิน	อุณหภูมิห้อง	รีโอโลยี	Xu et al., 2018
		โคโตซาน	5 ชั่วโมง	ทดสอบแรงดึง	
พันธะบอโรเนตเอสเตอร์	พันธะอิมมิมิน	Pillar[5]arene	อุณหภูมิห้อง	รีโอโลยี	Zhang et al., 2017
		PEG	5 นาที	ทดสอบแรงดึง	
		GOx			
ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์	พันธะบอโรเนตเอสเตอร์	CAT			
		PEG	อุณหภูมิห้อง	รีโอโลยี	He et al., 2015
ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์	พันธะบอโรเนตเอสเตอร์	บอแรกซ์	30 นาที		
		DCC	อุณหภูมิห้อง		Reutenauer et al., 2009
		Bis(tricyanoethylenecarboxylate)			

ตารางที่ 1 ตัวอย่างของวัสดุซ่อมแซมตัวเองและคุณสมบัติการซ่อมแซมตัวเอง (ต่อ)

ประเภท	กลไกการซ่อมแซมตัวเอง	สารเคมี	สภาวะการซ่อมแซมตัวเอง	ทดสอบคุณสมบัติเชิงกล	อ้างอิง
กลไกการซ่อมแซมตัวเองผ่านอันตรกิริยาที่ไม่ใช่พันธะโคเวเลนต์	พันธะไฮโดรเจน	AMPS AM Zr(OH) <sub>4</sub>	อุณหภูมิห้อง 24 ชั่วโมง	ทดสอบแรงดึง	Jiang et al., 2017
	ปฏิกิริยาแบบโฮสต์-เกสต์	$\beta$ (CD) PEI AD PAA	เติมน้ำ เกิดการซ่อมแซมตัวเอง 30 นาที	ทดสอบแรงดึง	Xuan et al., 2017
	อันตรกิริยาแบบโฮสต์-เกสต์	PLGA-g- $\beta$ CD PLGA-b-PEG-b-PLGA)-g-Chol	อุณหภูมิห้อง 1 นาที	รีโอโลยี ทดสอบแรงดึง	Li et al., 2015
	พันธะโคออดิเนตโคเวเลนต์	Fe <sup>3+</sup> ไกลโคเจน PAA	อุณหภูมิห้อง 5 นาที	รีโอโลยี ทดสอบแรงดึง	Hussain et al., 2018

5.2 ด้านเภสัชกรรม ในปี 2018 Sharma และคณะ (2018) ได้รายงานการสังเคราะห์โคโตซานไฮโดรเจลตัวใหม่ที่สามารถควบคุมการปลดปล่อยยาได้ โดยยาที่บรรจุในไฮโดรเจลคือ Levofloxacin ซึ่งมีฤทธิ์ต้านเชื้อแบคทีเรียภายในร่างกาย ไฮโดรเจลนี้สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ระหว่างโคโตซานและ poly (acryloyl phenylalanine) (PAP) ดังรูปที่ 15 ซึ่งการบวมตัวของไฮโดรเจล ถูกศึกษาในสภาวะ pH ที่แตกต่างกัน พบว่าที่ pH ต่ำ จะเกิดการบวมตัวที่สูงกว่าที่ pH

สูง เนื่องมาจากสภาวะ pH ต่ำ หมู่ COO<sup>-</sup> ถูกเปลี่ยนเป็น COOH ทำให้ความดันออสโมติกภายในไฮโดรเจลเพิ่มขึ้น ส่งผลให้มีการบวมตัวมากขึ้น ซึ่งคุณสมบัติการบวมตัวนี้จะนำไปสู่การควบคุมการปลดปล่อยยาของไฮโดรเจล ดังนั้นการปลดปล่อยยาของไฮโดรเจลสามารถควบคุมได้ด้วยค่าความเป็นกรด-ด่าง ยิ่งไปกว่านั้น ในการศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตัวเองของไฮโดรเจล พบว่าสามารถซ่อมแซมตัวเองอย่างสมบูรณ์ภายใน 30 นาที ผ่านอันตรกิริยาที่ผันกลับได้ของพันธะไฮโดรเจน



รูปที่ 15 a) แสดงการสังเคราะห์โคโตซานไฮโดรเจลตัวใหม่ที่สามารถควบคุมการปลดปล่อยยาได้และซ่อมแซมตัวเองผ่านพันธะไฮโดรเจน b) แสดงอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนระหว่างกลุ่มอะมิโนของ CS และกลุ่มคาร์บอกซิลของ PAP ในไฮโดรเจลที่นำไปสู่คุณสมบัติการซ่อมแซมตัวเอง (Sharma et al., 2018)

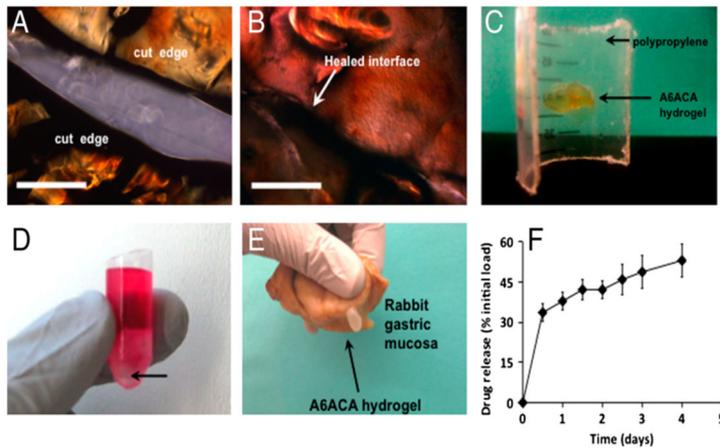
5.3 ด้านวิศวกรรมเนื้อเยื่อ Phadke และคณะ (2012) มีการพัฒนาไฮโดรเจลที่สามารถซ่อมแซมตัวเองและสามารถใช้เป็นกาวเนื้อเยื่อได้ นั่นคือ ไฮโดรเจล acryloyl-6-aminocaproic acid (A6ACA) แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการยึดเกาะที่ดีกับเยื่อกระดูกของกระดูกตายและการยึดเกาะนั้นแข็งแรง

พอที่จะรองรับน้ำหนักของมันเองได้ และยังสามารถซ่อมแซมตัวเองผ่านพันธะไฮโดรเจนได้ ดังนั้นจึงคาดว่า acryloyl-6-aminocaproic acid (A6ACA) จะใช้ในการเป็นกาวติดกับกระเพาะอาหารเพื่ออุดรอยรั่วหรือรอยแผลของกระเพาะอาหาร นอกจากนี้ยังสามารถจับกับและปล่อยยาได้ เช่น tetracycline

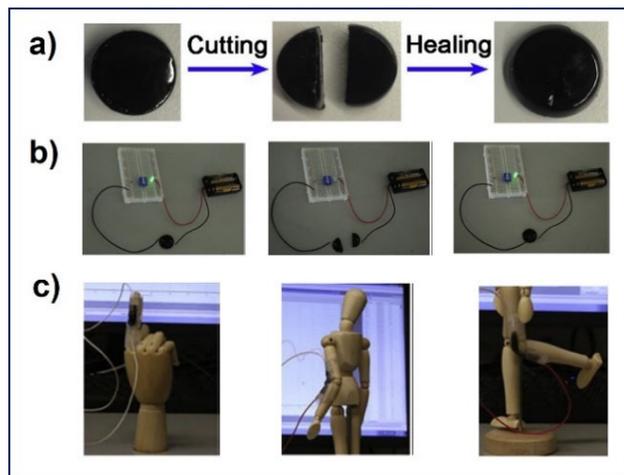
เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการรักษาทางการแพทย์ ดังแสดงในรูปที่ 16

**5.4 ด้านเซนเซอร์** ไฮโดรเจลที่เข้ากันได้ทางชีวภาพ และซ่อมแซมตัวเองที่เลียนแบบการทำงานของผิวหนังมนุษย์ ได้รับความสนใจอย่างมากสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่คล้ายกับผิวหนังและสามารถใช้เป็นเซ็นเซอร์การตรวจจับการเคลื่อนไหวของมนุษย์ ไฮโดรเจลนี้มีนาโนแกรฟีนออกไซด์ที่ถูกรีดิวซ์ด้วยโตนามีน (rGO) คอมโพสิตในไฮโดรเจล (Jing et al.,

2018) โดยไฮโดรเจลนี้สังเคราะห์ได้จาก พันธะโคเวเลนต์ระหว่าง polyacrylic acid (PAA) และ N, N'-methylenebis-acrylamide (MBAA) ร่วมกับการเติมไอออนโลหะเหล็ก ( $Fe^{3+}$ ) เพื่อเกิดพันธะไอออนิก ทำให้ได้ไฮโดรเจลที่มีความแข็งแรงและความยืดหยุ่นสูง จากคุณสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีของ rGO ทำให้ไฮโดรเจลแสดงความไว ความเครียดและความสามารถในการตรวจจับการเคลื่อนไหวของมนุษย์หลากหลายรูปแบบ ดังรูปที่ 17



**รูปที่ 16** การประยุกต์ใช้ A6ACA ไฮโดรเจล a) เมื่อ A6ACA ไฮโดรเจลได้รับความเสียหาย b) หลังการซ่อมแซมตัวเอง c) การยึดเกาะของ A6ACA ไฮโดรเจลกับพื้นผิวของ poly(propylene) d) ทดสอบการยึดเกาะโดยการปิดรอยรั่วของวัสดุด้วย A6ACA ไฮโดรเจล e) การยึดเกาะของ A6ACA ไฮโดรเจลบนเยื่อบุกระเพาะอาหารของกระต่าย f) การปลดปล่อยยาของ A6ACA ไฮโดรเจลที่เวลาต่างๆ (Phadke at al., 2012)



**รูปที่ 17** a) การทดสอบสมบัติการซ่อมแซมตัวเอง b) ทดสอบการนำไฟฟ้าของไฮโดรเจล เมื่อมีการตัดไฮโดรเจลให้เป็นสองส่วน วงจรไฟฟ้าจะถูกตัดตลอดไฟจะไม่สว่าง เมื่อนำไฮโดรเจลมาเชื่อมต่อกันและเกิดการซ่อมแซมตัวเอง วงจรสามารถนำไฟฟ้าได้เช่นเดิมทำให้หลอดไฟกลับมาสว่างอีกครั้ง c) นำไฮโดรเจลไปประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ตรวจวัดการเคลื่อนไหวของมนุษย์ (Jing et al., 2018)

## 6. สรุป

การศึกษาวัสดุซ่อมแซมตัวเองเป็นเส้นทางใหม่ในการพัฒนาวัสดุให้มีอายุการใช้งานที่นานขึ้น เพื่อลดค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษา ซึ่งวัสดุซ่อมแซมตัวเองนี้เป็นเทคโนโลยีที่เลียนแบบธรรมชาติของกลไกการซ่อมแซมตัวเองของสิ่งมีชีวิต โดยวัสดุซ่อมแซมตัวเองจะเป็นวัสดุพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติแบบพลวัตผ่านปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ที่ครอบคลุมทั้งระดับโมเลกุลและซูปราโมเลกุล เรียกว่า เคมีพลวัตคอนสตีตูดชันนอล ซึ่งกลไกการซ่อมแซมตัวเอง สามารถแบ่งออกได้เป็นสองแบบ ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเชื่อมขวาง แบบแรกจะเป็นการซ่อมแซมตัวเองที่ผ่านปฏิกิริยาผันกลับได้ของพันธะโคเวเลนต์ แบบที่สองจะเป็นการซ่อมแซมตัวเองผ่านอันตรกิริยาแบบที่ไม่ใช่พันธะโคเวเลนต์ ซึ่งอาจเกิดขึ้นได้โดยอัตโนมัติหรืออาจต้องอาศัยตัวกระตุ้นจากปัจจัยภายนอก เช่น ความร้อน แสง ความดัน หรือ ความเป็นกรด-ด่าง เป็นต้น วัสดุซ่อมแซมตัวเองนี้สามารถใช้งานได้หลากหลายด้าน เช่น การแพทย์ เกษษกรรม วิศวกรรมเนื้อเยื่อ และเซนเซอร์ ดังนั้น เทคโนโลยีนี้จึงได้รับความสนใจจากหลายกลุ่มงานวิจัย เพื่อพัฒนาวัสดุให้มีศักยภาพมากขึ้นและเป็นแนวทางในการเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุ

## เอกสารอ้างอิง

Cash, J.J., Kubo, T., Bapat, A.P. and Sumerlin, B.S. (2015). Room-temperature self-healing polymers based on dynamic-covalent boronic esters. *Macromolecules* 48: 2098-2106.

Deng, G., Tang, C., Li, F., Jiang, H. and Chen, Y. (2010). Covalent cross-linked polymer gels with reversible sol - gel transition and self-healing properties. *Macromolecules* 43: 1191-1194

He, L., Szopinski, D., Wu, Y., Luinstra, G.A. and Theato, P. (2015). Toward self-healing hydrogels using one-pot thiol-ene click and borax-diol chemistry. *Acs Macro Letters* 4: 673-678.

Hussain, I., Sayed, S.M., Liu, S., Oderinde, O., Yao, F. and Fu, G. (2018). Glycogen-based self-healing hydrogels with ultra-stretchable, flexible, and enhanced mechanical properties via sacrificial bond interactions. *International Journal of Biological Macromolecules* 117: 648-658.

Jiang, H., Zhang, G., Feng, X., Liu, H., Li, F., Wang, M. and Li, H. (2017). Room-temperature self-healing tough nano-

composite hydrogel crosslinked by zirconium hydroxide nanoparticles. *Composites Science and Technology* 140: 54-62.

- Jing, X., Mi, H.Y., Peng, X.F. and Turng, L.S. (2018). Biocompatible, self-healing, highly stretchable polyacrylic acid/reduced graphene oxide nanocomposite hydrogel sensors via mussel-inspired chemistry. *Carbon* 136: 63-72.
- Joseph, J.P., Singh, A. and Pal, A. (2017). Molecular design approaches to self-healing materials from polymer and its nanocomposites. *Smart Polymer Nanocomposites* 181-218
- Lehn, J.M. (2005). Dynamers: dynamic molecular and supramolecular polymers. *Progress in Polymer Science* 30: 814-831.
- Li, G., Wu, J., Wang, B., Yan, S., Zhang, K., Ding, J. and Yin, J. (2015). Self-healing supramolecular self-assembled hydrogels based on poly (L-glutamic acid). *Biomacromolecules* 16: 3508-3518.
- Otsuka, H. (2013). Reorganization of polymer structures based on dynamic covalent chemistry: polymer reactions by dynamic covalent exchanges of alkoxyamine units. *Polymer Journal* 45: 879.
- Phadke, A., Zhang, C., Arman, B., Hsu, C.C., Mashelkar, R.A., Lele, A.K., Tauber, M.J., Arya, G. and Varghese, S. (2012). Rapid self-healing hydrogels. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109: 4383-4388.
- Reutenauer, P., Buhler, E., Boul, P.E., Candau, S.E. and Lehn, J.M. (2009). Room temperature dynamic polymers based on Diels-Alder chemistry. *Chemistry-A European Journal* 15: 1893-1900.
- Sharma, S., Kumar, A., Kumar, R., Rana, N.K. and Koch, B. (2018). Development of a novel chitosan based biocompatible and self-healing hydrogel for controlled release of hydrophilic drug. *International Journal of Biological Macromolecules* 116: 37-44.
- Wahid, F., Zhou, Y.N., Wang, H.S., Wan, T., Zhong, C. and Chu, L.Q. (2018). Injectable self-healing carboxymethyl chitosan-zinc supramolecular hydrogels and their antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules* 114: 1233-1239.
- White, S.R., Sottos, N.R., Geubelle, P.H., Moore, J.S., Kessler, M., Srimam, S.R., Brown, E.N. and Viswanathan, S. (2001).

- Autonomic healing of polymer composites. *Nature* 409: 794.
- Xu, C., Zhan, W., Tang, X., Mo, F., Fu, L. and Lin, B. (2018). Self-healing chitosan/vanillin hydrogels based on Schiff-base bond/hydrogen bond hybrid linkages. *Polymer Testing* 66: 155-163.
- Xuan, H., Ren, J., Zhang, J. and Ge, L. (2017). Novel highly-flexible, acid-resistant and self-healing host-guest transparent multilayer films. *Applied Surface Science* 411: 303-314.
- Zhang, X., Xu, J., Lang, C., Qiao, S., An, G., Fan, X., Zhao, L., Hou, C. and Liu, J. (2017). Enzyme-regulated fast self-healing of a pillararene-based hydrogel. *Biomacromolecules* 18: 1885-1892.
- Zhang, Y., Tao, L., Li, S. and Wei, Y. (2011). Synthesis of multi-responsive and dynamic chitosan-based hydrogels for controlled release of bioactive molecules. *Biomacromolecules* 12: 2894-2901.

