



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเตรียมและใช้งานซิงค์ออกไซด์นาโนในยางธรรมชาติ

โดย ผศ.ดร.อรสา ภัทรไพฑูรย์ชัย และคณะ

1 กันยายน พ.ศ.2552 ถึง 24 พฤษภาคม 2554

แบบสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)

ชื่อโครงการ การเตรียมและใช้งานซิงค์ออกไซด์นาโนในยางธรรมชาติ

Preparation and application of nano zinc oxide in natural rubber

ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานสังกัด และที่อยู่

ชื่อ-สกุล ผศ. ดร.อรสา ภัทรไพบุญชัย

หน่วยงาน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ที่อยู่ ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ หาดใหญ่

สงขลา 90112

โทรศัพท์/ โทรสาร 074-288199/ 074446925

E-mail orasa.p@psu.ac.th

นักศึกษา / ผู้ร่วมวิจัย ผศ. ดร. สุเมธา สุวรรณบุรณ์ / นายภูริวัฒน์ จิตติอาภรณ์

ระยะเวลาดำเนินการ 21 เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 กันยายน 2552 ถึงวันที่ 24 พฤษภาคม 2554

ปัญหาที่ทำวิจัยและความสำคัญ

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) เป็นสารที่ใช้งานกันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมยาง และอุตสาหกรรมอื่น อันได้แก่ อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง อุตสาหกรรมสี เป็นต้น โดยในอุตสาหกรรมยางใช้งานในฐานะเป็นสารกระตุ้น เป็น heat stabilizer ใช้เป็นสารรักษาสภาพน้ำยางร่วมกับ TMTD และเป็นตัววัลคาไนซ์ในยางนีโอพรีนโดยใช้ร่วมกับแมกนีเซียม ออกไซด์ แต่เนื่องจากปัญหาล้างแฉะของซิงค์ออกไซด์ที่อยู่ในกลุ่มโลหะหนัก ในอุตสาหกรรมยางจึงมีการหลีกเลี่ยงการใช้ในปริมาณน้อยลงหรือใช้ active ZnO แทนแต่ได้สมบัติที่ด้อยกว่า ดังนั้นหากมีการสังเคราะห์ ZnO ให้มีอนุภาคที่เล็กระดับนาโน เชื่อว่าน่าจะแก้ปัญหาต่างๆ ดังกล่าวในอุตสาหกรรมยางได้ และยังเป็นประโยชน์ไม่เพียงแต่ต่อทั้งอุตสาหกรรมยางแต่เป็นต่ออุตสาหกรรมอื่นๆ อีกมากมาย เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลายๆ ด้าน เช่น ใช้ในการทำลายแบคทีเรีย (killing bacteria) และป้องกันแสงแดด (sunscreen) เป็นต้น

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาการเตรียมซิงค์ออกไซด์ในระดับนาโน
2. เพื่อเปรียบเทียบสมบัติการใช้งานซิงค์ออกไซด์ในระดับนาโนที่เตรียมได้กับซิงค์ออกไซด์ปกติ

ผลการดำเนินงาน

การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ได้ศึกษากระบวนการสังเคราะห์วัสดุที่มีระดับนาโนเมตร โดยใช้ 2 เทคนิค คือ เทคนิคโซลเจล (Sol-gel) และเทคนิคสภาวะของแข็ง (Solid state) นอกจากนั้นได้ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) อิทธิพลของชนิดของสารเพิ่มความเสถียร ศึกษาความเร็วรอบการกวนในการสังเคราะห์ ศึกษาผลของกรดสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ เมื่อได้นาโนซิงค์ออกไซด์แล้ว นำไปวิเคราะห์สมบัติจากนั้นนำไปใช้กับยางโดยผสมในยาง และประยุกต์ใช้งานด้านการต้านแบคทีเรีย

การเตรียมยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ ศึกษาสมบัติเชิงกลและสมบัติอื่นๆของยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการทั้งสอง เปรียบเทียบระหว่างซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG)

การประยุกต์ใช้ทางด้านการต้านแบคทีเรีย ศึกษาขนาดอนุภาค ความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ต่อเวลาในการทำลายเชื้อแบคทีเรียที่อยู่บนยางแผ่น

สรุปผลการวิจัย

นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลและกระบวนการสภาวะของแข็ง โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตเป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยาร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร (capping agent) และที่ใช้พอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) และซิทธิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) เป็นสารเพิ่มความเสถียร พบว่ากระบวนการในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ และชนิดของสารเพิ่มความเสถียรมีผลต่อร้อยละผลผลิต ขนาดผลึกเฉลี่ย ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้ นอกจากนี้การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งให้รูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ 2 ลักษณะคือ ทรงกลมเมื่อใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ำ และรูปร่างคล้ายดอกไม้ เมื่อใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์สูง ในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล ให้รูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่มีลักษณะทรงกลมเพียงอย่างเดียว ซึ่งขนาดผลึกและขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง มีขนาดเล็กกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล

ความเร็วรอบในการกวนมีผลต่อขนาดผลึกเฉลี่ย และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล กล่าวคือ เมื่อความเร็วรอบในการกวนเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยและขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน แต่ความเร็วรอบการกวนไม่มีผลต่อรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ กล่าวคือ ความเร็วรอบในการกวนต่างกัน รูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมเหมือนกัน

ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ที่ใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต และโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา เป็นเกรตทางการค้า สามารถทำได้ โดยพบว่า การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ไม่ขึ้นอยู่กับชนิดและเกรตของสารตั้งต้น เนื่องจากผลที่ได้ ให้โครงสร้างเป็นเฮกซะโกนัลหรือแบบเวอร์ตไซต์และให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c/a ประมาณ 1.6 นอกจากนี้ขนาดผลึกที่ได้มีขนาดไม่แตกต่างกันมาก แต่มีผลให้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีขนาดอนุภาคและรูปร่างต่างกัน ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเกรตของสารตั้งต้นต่างกัน องค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในนาโนซิงค์ออกไซด์ประกอบด้วยธาตุสังกะสีประมาณ 99% ส่วนธาตุอื่นๆที่พบเช่น ทองแดง แคลเซียม แมงกานีส เหล็ก ฟอสฟอรัส ซิลิเนียม โพแทสเซียม และโครเมียมซึ่งอยู่ในรูปสารประกอบมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับธาตุสังกะสี

เมื่อนานาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) และกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างแบบทรงกลม (ZSS-S) และคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ใช้กับยางธรรมชาติ โดยเปรียบเทียบกับนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งพบว่า การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสี่ชนิดน้อยกว่า 1 phr มีผลให้เวลาในการวัลคาไนซ์ สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและสมบัติอื่นๆของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr ซึ่งเป็นปริมาณที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมยาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์เพียง 0.5 phr มีผลให้ค่า 100%, 300% และ 500% โมดูลัส รวมทั้งค่าความต้านทานต่อแรงดึงและความยืดสูงสุด ณ จุดขาด หลังการบ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง มีค่าไม่แตกต่างกันเมื่อเทียบกับก่อนการบ่มแรง ซึ่งเห็นได้ว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณที่น้อยกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ 5 phr ถึง 10 เท่า ยังคงสมบัติเชิงกลและสมบัติอื่นๆของยางธรรมชาติได้ดี นอกจากนี้พบว่าเมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสี่ชนิดเพิ่มขึ้น มีผลทำให้เวลาในการวัลคาไนซ์ การต้านทานต่อการฉีกขาด ความเสถียรทางความร้อน ความแข็ง ความชุ่มชื้น ความหนาแน่นเชื่อมขวางของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น ขณะที่ร้อยละการบวมตัวของยางธรรมชาติลดลง แต่ส่งผลต่อเวลาในการสกอรัซ (TS2) ไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์สามารถกระจายตัวในยางธรรมชาติได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG)

จากการทดสอบความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียด้วยซิงค์ออกไซด์ 3 ชนิดที่มีขนาดอนุภาคต่างกันไดแก่นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) และซิงค์ ออกไซด์ปกติ (ZRG) ด้วยวิธี agar well diffusion, colorimetric broth microdilution และการหาเวลาในการทำลายเชื้อแบคทีเรีย พบว่าประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาค ความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ และชนิดของแกรมแบคทีเรีย โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพในการยับยั้งได้เท่ากับทางการค้า และนาโนซิงค์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการทำลายเชื้อแบคทีเรียแก่

รบบวกได้ดีกว่าแบคทีเรียแกรมลบ ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดที่ความเข้มข้น 12.50% w/v สามารถทำลายเชื้อแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* (แบคทีเรียแกรมลบ) ได้ในเวลา 4 ชั่วโมง ในขณะที่ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ใช้ความเข้มข้นถึง 25% w/v จึงสามารถทำลายเชื้อดังกล่าวได้ แต่ใช้เวลาถึง 6 ชั่วโมง นอกจากนี้นาโนซิงค์ออกไซด์ ที่ความเข้มข้นเพียง 0.10% w/v และ 0.20% w/v สามารถทำลายแบคทีเรีย *Bacillus spp.*01 (แบคทีเรียแกรมบวก) ได้ในเวลา 24 และ 12 ชั่วโมงตามลำดับ

ในการหาปริมาณโลหะหนักตกค้างของนาโนซิงค์ออกไซด์ ทำการทดสอบซิงค์ออกไซด์ 3 ชนิดได้แก่ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) มีองค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในซิงค์ออกไซด์ซึ่งประกอบด้วยธาตุสังกะสีประมาณ 99% ส่วนธาตุอื่นๆที่พบเช่น ทองแดง แคลเซียม แมงกานีส เหล็ก ฟอสฟอรัส ซิลิเนียม โพแทสเซียม และโครเมียมซึ่งอยู่ในรูปสารประกอบมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับธาตุสังกะสี

ข้อเสนอแนะ

- 1). ศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการ ชนิดของสารตั้งต้น สารเพิ่มความเสถียร อุณหภูมิในการเผา และสภาวะการทดลองอื่นๆเพิ่มเติม
- 2). ศึกษาการนำนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในน้ำยางธรรมชาติ (NR latex) หรือใช้ในยางสังเคราะห์ชนิดอื่นๆ
- 3). ศึกษาการประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในการยับยั้งและทำลายเชื้อจุลินทรีย์ชนิดอื่นๆเช่น เชื้อรา (fungi) และยีสต์ (yeast) เป็นต้น
- 4). นำนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ประยุกต์ใช้งานทางด้านอื่นๆเพิ่มเติม เช่น เป็นเซนเซอร์ตรวจจับสารปริมาณน้อย เป็นต้น

ผลงานทางวิชาการที่คาดว่าจะเกิดขึ้น

การประชุมทางวิชาการ

- Jitti-a-porn, P., Suwanboon, S., Amornpitoksuk, P. and Patarapaiboolchai, O. 2009. "Removal of dye pollutant under UV light irradiation by different zinc oxide morphologies" (poster) Proceedings of the 3rd Thailand Nanotechnology Conference 2009 Nanomaterials for Health, Energy and the Environment, 21-22 December 2009 Bangkok, Thailand, pp.95-96
- Patarapaiboolchai, O., Jitti-a-porn, P. and Suwanboon, S. 2010. "Effect of particles size and morphology of ZnO on natural rubber properties" (oral) Proceedings of the 12th International Seminar on Elastomers, 8-11 March 2010 Cha-am, Thailand, pp.92-93

ตีพิมพ์งานวิจัย

- Phuriwat Jitti-a-porn, Sumetha Suwanboon, Pongsaton Amornpitoksuk and Orasa Patarapaiboolchai. 2011. Defects and the optical band gap of ZnO nanoparticles prepared by a grinding method. Journal of Ceramic Processing Research. 12: 85-89.

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) ที่ให้การสนับสนุนทุนในการวิจัยโครงการขนาดกลางยางพารา (Medium Projects on Rubber, MPR) ตามสัญญาเลขที่ RDG5250064 และให้โอกาสคณะผู้วิจัยใช้ความรู้ที่มีมาศึกษาเพื่อพัฒนางานด้านนาโนเทคโนโลยี ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร. เสาวลักษณ์ พงษ์ไพจิตร ที่ให้คำแนะนำ และข้อเสนอแนะในการวิจัยด้านการประยุกต์ใช้งานด้านการด้านแบคทีเรีย ขอขอบคุณบริษัท นาโน แมททีเรียลส์ เทคโนโลยี จำกัด ที่ได้อนุเคราะห์สารนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า มาใช้ในการวิจัยเพื่อเปรียบเทียบกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

ขอขอบคุณภาควิชาจุลชีววิทยา ศูนย์ถ่ายทอดเทคโนโลยีผลิตภัณฑ์ยางพารา และภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้อนุเคราะห์สถานที่พร้อมทั้งอุปกรณ์ และอำนวยความสะดวกตลอดระยะเวลาในการทำวิจัย

ขอขอบคุณสมาชิกห้อง PR504 ทุกคน และเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่มีส่วนร่วมในการพัฒนางานวิจัยนี้

คำชี้แจงการแก้ไขรายงาน

จากรายงานความก้าวหน้าครั้งที่ 1 ผู้ทรงคุณวุฒิ ได้มีข้อเสนอแนะเพิ่มเติมสำหรับการจัดทำรายงาน ซึ่งนักวิจัยได้พยายามทำการแก้ไขปรับปรุง ตาม ข้อเสนอแนะ และชี้แจงในประเด็นต่างๆ ดังต่อไปนี้

ข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิ	ข้อชี้แจงการแก้ไขปรับปรุง
1. ควรระมัดระวังเรื่องการสังเคราะห์ nano ZnO ให้มีปริมาณเพียงพอในการวิจัยตลอดโครงการ และมีคุณสมบัติสม่ำเสมอ	1. ได้วางแผนแล้ว
2. นักวิจัยควรแนะนำสูตร หรือผลิตภัณฑ์ตัวอย่างที่จำเป็นต้องใช้ ZnO ชนิดพิเศษ รวมทั้งสามารถคำนวณต้นทุนในการผลิตว่า สูงกว่า ZnO ธรรมดา มากน้อยแค่ไหน และควรระบุผลิตภัณฑ์ชนิดใดที่ต้องใช้ Nano ZnO แทนการใช้ ZnO ธรรมดา	2. เนื่องจากในการคอมเปาน์ดอย่าง จำเป็นต้องใช้ ZnO เป็นสารกระตุ้น ถ้าหากใช้ nano ZnO ทำให้สามารถลดปริมาณลงได้ถึง 10 เท่า โดยที่มีสมบัติทางกลดีเท่าใช้ ZnO ชนิด white seal อีกทั้งมีสมบัติด้านaging ที่ดีกว่า ดังนั้นจึงใช้ได้โดยทั่วไปโดยเฉพาะที่ต้องการสมบัติที่ดี สูตรที่ต้องใช้ ZnO ชนิดพิเศษหรือเกรดนาโน คือสูตรที่ต้องการสมบัติที่ทน aging และทนต่อการทำลายของแบคทีเรียทั้งแกรมบวกและแกรมลบ ในด้านต้นทุนเนื่องจากการวิจัยทำในสเกลเล็กและสารเคมีที่ใช้ซื้อในปริมาณน้อยและซื้อจากท้องถิ่นทำให้ราคาต่อหน่วยค่อนข้างแพง เมื่อเทียบกับที่มีขายทางการค้าในประเทศ สอบถามได้ราคาเป็นดังนี้ คือ 1กก. ราคา 3200 บาท หากซื้อในระดับอุตสาหกรรมลด 20% ดังนั้น เหลือเป็นเงิน 2560 บาท เทียบกับ ZnO ที่ใช้กันอยู่ราคา 144 บาทซึ่งถูกกว่า 17 เท่า เมื่อเทียบกับนาโนแล้วสูตรที่ใช้ nano ราคายังแพงมากกว่า 7 เท่า ฉะนั้นถ้าไม่ต้องการสมบัติที่จำเป็นแล้วก็ยังไม่ควรใช้

สารบัญ

รายละเอียด

หน้า

แบบสรุปรายงานสำหรับผู้บริหาร	I
กิตติกรรมประกาศ	IV
คำชี้แจงการแก้ไขรายงาน	V
สารบัญ	VI
สารบัญตาราง	VIII
สารบัญรูป	IX
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	XI
บทคัดย่อ	XII
Abstract	XIII
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาของโครงการ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	1
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	1
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
2. อุปกรณ์และสารเคมี	2
3. วิธีการทดลอง	2
3.1 ศึกษากระบวนการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์	2
3.1.1 การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล (sol gel)	2
3.1.2 การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสถานะของแข็ง (Solid state)	3
3.2 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณ ขนาดอนุภาค และรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อสมบัติต่างๆ ในทางธรรมชาติ	4
3.2.1 การเตรียมยางคอมพอนด์ที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์	4
3.2.2 วิธีการและขั้นตอนผสม	5
3.2.3 การทดสอบสมบัติของนาโนซิงค์ออกไซด์ในยาง	6
3.2.4 การกระจายตัวของนาโนซิงค์ออกไซด์ในยาง	6
3.3 การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในการทำลายแบคทีเรีย	6
3.3.1 เตรียมนาโนซิงค์ออกไซด์ในการทดสอบ	6
3.3.2 การแยกเชื้อแบคทีเรียจากตัวอย่างยางแผ่น	7
3.3.3 การระบุเอกลักษณ์ของแบคทีเรีย	7
3.3.4 ศึกษาฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียเชิงคุณภาพ	7
3.3.5 ศึกษาฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียเชิงปริมาณ	8
3.4 การหาปริมาณโลหะหนักที่ตกค้างของนาโนซิงค์ออกไซด์	9
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	9
4.1 การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์	9

สารบัญ

รายละเอียด

หน้า

4.1.1 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อร้อยละของผลผลิต (% yield)	9
4.1.2 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อโครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์	11
4.1.3 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อขนาดผลึกเฉลี่ย	13
4.1.4 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ย	14
4.1.5 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อรูปร่างของอนุภาค	15
4.1.6 อิทธิพลของความเร็วยรอบการกวนต่อการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์	17
4.1.7 ผลของชนิดและเกรดสารตั้งต้นในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์	19
4.2 การเตรียมนานocomposite ที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์	24
4.2.1 สมบัติการวัลคาไนซ์	24
4.2.2 สมบัติเชิงกล	25
4.2.3 ความหนาแน่นเชื่อมขวางและร้อยละการบวมตัว	29
4.2.4 ความชุ่มชื้นของยางธรรมชาติ	30
4.2.5 สมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติ	32
4.2.6 การกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติ	32
4.3 การประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ด้านการต้านแบคทีเรีย	35
4.3.1 ผลของการเตรียมซิงค์ออกไซด์ในรูปดีสเปอร์ชัน	36
4.3.2 ผลการแยกเชื้อแบคทีเรียจากแผ่นยางธรรมชาติ	37
4.3.3 ผลการระบุเอกลักษณ์ของแบคทีเรีย	40
4.3.4 ผลการทดสอบฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียเชิงคุณภาพ	42
4.3.5 ผลการทดสอบฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียเชิงปริมาณ	46
4.4 ผลของปริมาณโลหะหนักที่ตกค้างของนาโนซิงค์ออกไซด์	54
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	55
6. เอกสารอ้างอิง	57
7. ภาคผนวก	61
ก) บทความสำหรับการเผยแพร่	61

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	ชนิดของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่ใช้ร่วมกับยางธรรมชาติ	4
3.2	ปริมาณยางและสารเคมีเมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ	5
3.3	ลำดับขั้นตอนและระยะเวลาในการใส่สารเคมีลงในยาง	5
4.1	น้ำหนักและร้อยละผลผลิตของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการโซลเจล	9
4.2	น้ำหนักและร้อยละผลผลิตของนาโนซิงค์ออกไซด์จากกระบวนการสภาวะของแข็ง	10
4.3	ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการต่างกัน	12
4.4	ขนาดผลึกเฉลี่ยและอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการต่างกัน	14
4.5	ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการโซลเจลที่ความเร็วรอบการกวาดต่างๆ	18
4.6	ชนิดและเกรดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์	19
4.7	ขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นเกรดต่างๆ	20
4.8	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นเกรดต่างๆ	21
4.9	ชนิดและปริมาณธาตุองค์ประกอบของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเกรดของสารตั้งต้นแตกต่างกัน	24
4.10	เวลาในการสกร๊ชของยางเมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ	25
4.11	อุณหภูมิการสลายตัวและปริมาณถ่านที่เหลือ เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆในยางธรรมชาติ	33
4.12	การเกิดโคโลนของแบคทีเรียที่แยกจากยางแผ่นบ่นอาหารเลี้ยงเชื้อต่างกัน	40
4.13	ลักษณะโคโลนของแบคทีเรียแกรมลบที่แยกจากแผ่นยางบ่นอาหารเลี้ยงเชื้อต่างกัน	40
4.14	ลักษณะโคโลนของแบคทีเรียแกรมบวกที่แยกจากแผ่นยางลงบ่นอาหารเลี้ยงเชื้อต่างกัน	42
4.15	ความกว้างของรัศมีการยับยั้งแบคทีเรียด้วยซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่ความเข้มข้น 50% w/v ต่อแบคทีเรียที่แยกจากยางแผ่น	43
4.16	ชนิดและปริมาณธาตุองค์ประกอบของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ	55

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
3.1	ลักษณะแผ่นยางพาราที่ใช้ในการแยกเชื้อแบคทีเรีย	7
4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล โดยใช้สารเพิ่มความเสถียร ที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ (a) ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร (b) ใช้ PVP และ (c) ใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร	11
4.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งโดยใช้สารเพิ่มความเสถียร ที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ (a) ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร (b) ใช้ PVP และ (c) ใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร	12
4.3	SEM micrographs ที่กำลังขยาย $\times 50,000$ เท่าของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (a) ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร (b) PVP และ (c) CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร โดยที่ (1.) NaOH 0.08 mol (2.) NaOH 0.16 mol และ (3.) NaOH 0.32 mol	15
4.4	SEM micrographs ที่กำลังขยาย $\times 50,000$ เท่าของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (a) ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร (b) PVP และ (c) CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร โดยที่ (1.) NaOH 0.08 mol (2.) NaOH 0.16 mol และ (3.) NaOH 0.32 mol	16
4.5	TEM micrographs ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งโดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต 0.04 โมล โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร ที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.32 โมล ที่กำลังขยายต่างๆ (a.) $\times 6,000$ (b.) $\times 20K$ และ (c) รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน	17
4.6	รูปแบบการเลี้ยวเบนของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลที่ความเร็วรอบการกวนต่างๆ	18
4.7	SEM micrographs ที่กำลังขยาย $\times 50,000$ เท่าของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลที่ความเร็วรอบการกวนต่างๆ (a) 250 rpm (b) 500 rpm และ (c) 1,000 rpm	19
4.8	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งโดยใช้กรดของสารตั้งต้นต่างๆ	20
4.9	นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์และกำลังขยายต่างกัน โดยที่ (a). Z(a)N(a) (b). Z(t)N(a) (c). Z(a)N(c) และ (d). Z(t)N(c)	23
4.10	เวลาในการวัลคาไนซ์ เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ	25
4.11	100% โมดูลัสของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ (a) ก่อนบ่มเร่ง และ (b) หลังบ่มเร่ง	26
4.12	ความต้านทานต่อแรงดึงของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ (a) ก่อนบ่มเร่ง และ (b) หลังบ่มเร่ง	27
4.13	ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ (a) ก่อนบ่มเร่ง และ (b) หลังบ่มเร่ง	28

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
4.14 ความต้านทานการฉีกขาดของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ	29
4.15 ความแข็ง (shore A) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ	29
4.16 ความหนาแน่นเชื่อมขวาง (crosslink density) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ	30
4.17 ร้อยละการบวมตัว (%swelling) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ	30
4.18 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติและซิงค์ออกไซด์แอคทีฟ (a) ZoNop® (b) ZSS-F (c) ZSS-S (d) ZSG	31
4.19 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ 5 phr	33
4.20 ลักษณะการกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ในยางธรรมชาติมาสเตอร์แบท ซิงค์ออกไซด์ 50% ที่กำลังขยายต่างกัน	34
4.21 การกระจายตัวของธาตุต่างๆ ในยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดและปริมาณต่างๆ (a) ZRG 5 phr (b) ZoNop® 3 phr และ (c) ZSS-F 3 phr โดยที่ (1) ธาตุคาร์บอน (2) ธาตุสังกะสี และ (3) ธาตุออกซิเจน	35
4.22 สันฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการยับยั้งแบคทีเรีย (a) ZoNop® (b) ZSS-F และ (c) ZRG โดยที่ (1) ก่อนบอลลมิลล์และ (2) หลังบอลลมิลล์	36
4.23 ลักษณะโคโลนีของแบคทีเรียบนอาหาร MacConkey Agar จากยางแผ่นที่ความเจือจางต่างๆ (a) 10^{-1} (b) 10^{-2} (c) 10^{-3} (d) 10^{-4} และ (e) 10^{-5}	38
4.24 ลักษณะโคโลนีของแบคทีเรียบนอาหาร MSA ของยางแผ่นที่ความเจือจางต่างๆ (a) 10^{-1} (b) 10^{-2} (c) 10^{-3} (d) 10^{-4} และ (e) 10^{-5}	39
4.25 ลักษณะโคโลนีของแบคทีเรียที่แยกจากแผ่นยางบนอาหาร NA	41
4.26 การยับยั้งแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้น 50% w/v ต่อแบคทีเรียแกรมลบที่แยกจากยางแผ่น	44
4.27 การยับยั้งแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้น 50% w/v ต่อแบคทีเรียแกรมบวกที่แยกจากยางแผ่น	45
4.28 ความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ต่อการยับยั้ง <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ก่อนหยดสี resazurin	47
4.29 ความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ต่อการยับยั้ง <i>Pseudomonas aeruginosa</i> หลังหยดสี resazurin	48
4.30 การหาความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ต่อการยับยั้ง <i>Bacillus sp. 01</i> หลังหยดสี resazurin	50
4.31 จำนวนเชื้อแบคทีเรีย <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ซึ่งถูกยับยั้งด้วยซิงค์ออกไซด์ที่ชนิดความเข้มข้น และเวลาต่างๆ (a) ZoNop® (b) ZSS-F และ (c) ZRG	52
4.32 กลไกการปลดปล่อย H_2O_2 ของนาโนซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรีย	52
4.33 จำนวนเชื้อแบคทีเรีย <i>Bacillus sp. 01</i> ซึ่งถูกยับยั้งด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้น และเวลาต่างๆ	53

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

ตัวย่อ	ชื่อภาษาอังกฤษ	ชื่อภาษาไทย
CTAB	<i>Cetyltrimethylammoniumbromide</i>	ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์
DPG	Diphenyl guanidine	ไดฟีนิล กัวนิดีน
MBTS	Dibenzothiazyl disulphide	ไดเบนโซไธอาโซล ไดซัลไฟด์
MDR	Moving die rheometer	เครื่องรีโอมิเตอร์
NaOH	Sodiumhydroxide	โซเดียมไฮดรอกไซด์
NR	Natural Rubber	ยางธรรมชาติ
PVP	Poly(vinylpyrrolidone)	พอลิไวนิลไพโรลิโดน
SEM	Scanning electron microscope	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด
TEM	Transmission electron microscope	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน
TGA	Thermogravimetric analyzer	เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก
TMTD	Ttetramethyl thiuramdisulphide	เตตระเมทิล ไธยูแรมไดซัลไฟด์
XRD	X-ray diffractometer	เครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคชัน
XRF	X-ray Fluorescence Spectrometer	เครื่องเอ็กซเรย์ฟลูออเรสเซน
ZnO	Zinc oxide	ซิงค์ออกไซด์
%w/v	%weight by volume	เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล และกระบวนการสภาวะของแข็ง จากซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต โซเดียมไฮดรอกไซด์ และสารเพิ่มความเสถียร 2 ชนิดคือ ซิลิโคนไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และพอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) โดยศึกษาอิทธิพลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ และชนิดของสารเพิ่มความเสถียรต่อโครงสร้างผลึก ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ขนาดผลึกเฉลี่ย ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระเจิงของรังสีเอกซ์ (XRD) แสดงให้เห็นว่า โครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล นอกจากนี้การวิเคราะห์รูปร่างและขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงให้เห็นรูปร่างที่เป็นทรงกลม ซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 183–431 นาโนเมตร เมื่อสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล โดยขนาดผลึกและขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้น แต่รูปร่างของซิงค์ออกไซด์ไม่เปลี่ยนแปลง เมื่อความเร็วรอบของการกวน เพิ่มขึ้น ขณะที่นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง มีขนาดอนุภาค 87–197 นาโนเมตร โดยมีรูปร่างเป็นทั้งทรงกลมและรูปร่างคล้ายดอกไม้ ซึ่งขึ้นกับปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์มีความแตกต่างเพียงเล็กน้อย เมื่อใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์เป็นกรดของทางการค้า

จากการศึกษาผลของขนาดอนุภาคและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ที่ได้สังเคราะห์ขึ้น (ZSS-F) ในยางธรรมชาติ เปรียบเทียบกับนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) และซิงค์ออกไซด์เกรดที่ใช้ในยาง (ZRG) ต่อเวลาในการวัลคาไนซ์ การทดสอบการบ่มเร่ง ลักษณะการกระจายตัวของนาโนซิงค์ออกไซด์ในเมทริกยางธรรมชาติ และสมบัติเชิงกล ได้แก่ ความต้านทานต่อแรงดึงและความต้านทานการฉีกขาด พบว่าเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารตัวกระตุ้น แทนซิงค์ออกไซด์เกรดที่ใช้ในยาง ทำให้สมบัติเชิงกลดีขึ้น และสมบัติเชิงกลหลังการบ่มเร่งไม่แตกต่างกับก่อนการบ่มเร่ง โดยที่สามารถใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณน้อยกว่าซิงค์ออกไซด์เกรดที่ใช้ในยางได้ถึง 10 เท่า นอกจากนี้สมบัติอื่นๆ เช่น เวลาในการวัลคาไนซ์ ความเสถียรทางความร้อน ความแข็ง ความขุ่น ความหนาแน่นเชื่อมขวางของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น ในขณะที่ร้อยละการบวมตัวของยางธรรมชาติลดลง และเวลาในการสกอรัซ (TS2) เมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น และนาโนซิงค์ออกไซด์สามารถกระจายตัวในยางธรรมชาติได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์เกรดที่ใช้กับยาง (ZRG) ในการวัดปริมาณโลหะหนักที่ตกค้างของซิงค์ออกไซด์ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF) พบว่าซิงค์ออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด (ZoNop®, ZSS-F และ ZRG) มีธาตุสังกะสีประมาณ 99% ส่วนธาตุอื่นๆที่พบในนาโนซิงค์ออกไซด์ ได้แก่ แคลเซียม แมงกานีสและเหล็กปนเปื้อน ขณะที่ซิงค์ ออกไซด์ (ZRG) มีธาตุแคลเซียม ฟอสฟอรัสและซิลิเนียมปนเปื้อน

สำหรับการศึกษาความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียด้วยซิงค์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นและขนาดอนุภาคแตกต่างกัน ต่อแบคทีเรียแกรมบวก และแกรมลบที่แยกจากแผ่นยางธรรมชาติที่ขึ้นรา โดยทดสอบด้วยวิธี agar well diffusion, colorimetric broth micro dilution และ time-kill curve พบว่า ประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรียเพิ่มขึ้น เมื่อขนาดอนุภาคลดลงและความเข้มข้นเพิ่มขึ้น โดยนาโนซิงค์ออกไซด์สามารถยับยั้งแบคทีเรียชนิดแกรมบวก ได้มากกว่าแกรมลบ ซึ่งในการทำละลายเชื้อแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* (แกรมลบ) สามารถใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณที่น้อยกว่าครึ่งหนึ่ง และใช้เวลาในการทำละลายสั้นกว่า 2 ชั่วโมง เมื่อเทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์เกรดที่ใช้กับยาง ขณะที่ใช้นาโนซิงค์ ออกไซด์ที่ความเข้มข้นเพียง 0.10 % w/v และ 0.20% w/v สามารถทำลายแบคทีเรีย *Bacillus* sp.01 (แกรมบวก) ได้ในเวลา 24 และ 12 ชั่วโมงตามลำดับ

Abstract

This research was studied the synthesis of zinc oxide (ZnO) by Sol-Gel and Solid state method which prepared by $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH and two type of capping agent such as cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and poly(vinylpyrrolidone) (PVP). The investigation are the influent of NaOH content and type of capping agent to crystalline structure, lattice parameter, average crystallite size, average particles size and shape of nano ZnO. The products were characterized by x-ray diffraction (XRD) analysis indicate in hexagonal structure. In addition, the observation of the shape and particles size were analysis by scanning electron microscope (SEM) which shown as the spherical shape and particles size about 183-431 nm by Sol-Gel method. Moreover, average crystallite and particles size were increased and not significant change the morphology of ZnO with increasing the stirring speed of synthesis nano ZnO. What's more, nano ZnO that synthesized by Solid state method were obtained with particles size in the range 87-197 nm of spherical and flower-like nano ZnO which depend on NaOH content. On the other hand, average crystallite size, particles size and shape of nano ZnO are slightly changed when used commercial grade of reagent for synthesis.

For studying the effect of these particles size and amount of nano ZnO were used in natural rubber (NR) and compared with commercial nanoparticles ZnO (ZoNop®) and 5 phr of commercial rubber grade ZnO (ZRG), to cure time, aging test, dispersion of nano ZnO in NR matrix and mechanical properties for instance tensile strength and tear strength. It was found that, when nano ZnO were used as an activator agent with replacement to commercial rubber grade ZnO, the mechanical properties was observed to improve when used nano ZnO contents less than 10 times in comparison with commercial rubber grade ZnO. Furthermore, the physical properties are similar with before and after aging test. For other properties such as curing time, thermal stability, hardness, rubber turbidity and crosslink density of NR are increased whereas the swelling of NR decreased and not significant changed scorch time with increasing amount of nano ZnO. The dispersion of nano ZnO is better than commercial rubber grade ZnO in NR. The heavy metal residual content from Zinc oxide is determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF). It was found that three types of ZnO (ZoNop®, ZSS-F and ZRG) is mainly consist of zinc metal 99% and others is Calcium, Manganese and Iron for both nano ZnO while Calcium phosphorus and Selenium were found in ZRG

Antibacterial activity of different concentration and particle size of ZnO against Gram positive and negative bacteria which isolated from foul NR rubber sheets were also tested by agar well diffusion assay, colorimetric broth microdilution and time killing curve. The result is indicated that the nano ZnO is more inhibit Gram's positive than Gram's negative bacteria. The efficiency of antibacterial activity is increased with decreasing particles size and increasing concentration of ZnO. For killing *Pseudomonas aeruginosa* (Gram's negative) was used a half of nano ZnO concentration and giving 2 hours shorter killing time in comparison with commercial rubber grade ZnO, while only 0.10%w/v and 0.20% w/v of nano ZnO concentration were enough to killing *Bacillus* sp.01 (Gram's positive) for 24 and 12 hours, respectively.

1. บทนำ

1.1 ความเป็นมาของโครงการ

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) ได้ใช้งานในอุตสาหกรรมยาง ในฐานะเป็นสารกระตุ้น เพื่อกระตุ้นให้สารตัวเร่งทำงานได้มีประสิทธิภาพมากขึ้นในหลายชนิด โดยเฉพาะในยางธรรมชาติ ในกรณีที่ใช้การ cure ด้วยระบบกำมะถัน มีความจำเป็นต้องใช้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณ 3-5 phr เพื่อให้ได้สมบัติทางกลที่ดี ถึงแม้ว่าจะใช้การ cure เป็นระบบอื่นที่ไม่ใช้ระบบกำมะถัน เช่น กรณีใช้ระบบเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ก็ยังคงใช้ เช่นกัน เพียงแต่ซิงค์ออกไซด์จะทำหน้าที่เป็น heat stabilizer แทนที่จะเป็นสารกระตุ้น นอกจากนั้นซิงค์ออกไซด์ยังใช้ทำหน้าที่อื่น เช่นเป็นตัววัลคาไนซ์ในยางนีโอพรีนโดยไปทำกระตุ้นการทำงานของ thiourea ซึ่งใช้ร่วมกับแมกนีเซียมออกไซด์ นอกจากการใช้ในการทำยางคอมปอนด์แล้ว ได้มีการใช้ซิงค์ออกไซด์ทำหน้าที่อื่นๆ อีกเช่น ใช้เป็นสารรักษาสภาพน้ำยางร่วมกับ TMTD จะเห็นได้ว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์กันแพร่หลายในอุตสาหกรรมยาง นอกเหนือจากอุตสาหกรรมอื่น อันได้แก่ อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง อุตสาหกรรมสี เป็นต้น เนื่องจากปัญหาสิ่งแวดล้อม ซิงค์ออกไซด์จัดอยู่ในกลุ่มโลหะหนัก ในอุตสาหกรรมยางจึงมีการหลีกเลี่ยงโดยการใช้ในปริมาณน้อยลงหรือใช้ active ZnO แทนแต่ได้สมบัติที่ดีกว่า หรือในกรณีที่ต้องการยางสีใส การใช้ ZnO ในปริมาณปกติทำให้ยางสีขุ่น หากใช้ในปริมาณต่ำทำให้ได้สมบัติที่ไม่ได้ตามมาตรฐาน นอกจากนั้นในกรณีเตรียมน้ำยางคอมปอนด์ในระบบ heat sensitive มีข้อจำกัดในการใช้ ZnO เช่นกัน เนื่องจากหากใช้ในปริมาณปกติ น้ำยางจะเหนียวมาก ทำให้ใส่ได้ในปริมาณน้อย ซึ่งส่งผลให้ได้สมบัติที่ดีลดลง ดังนั้นหากมีการสังเคราะห์ ZnO ให้มีอนุภาคที่เล็กระดับนาโน เชื่อว่าน่าจะแก้ปัญหาต่างๆ ดังกล่าวในอุตสาหกรรมยางได้ และสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอื่นได้เช่นกัน ประกอบกับนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นหนึ่งในวัสดุที่อยู่ในความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลายด้าน เช่น สามารถนำไปใช้เป็นไดโอดเปล่งแสงและเลเซอร์ไดโอดใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโฟโตคะตะลิสต์มีความไวสูงต่อแก๊สที่ความเข้มข้นต่ำ จึงนำไปใช้เป็นเครื่องตรวจจับแก๊ส (Gas sensor) เป็นวัสดุกรองแสงอัลตราไวโอเล็ต เป็นออกไซด์นำไฟฟ้าที่โปร่งใส (Transparent) และใช้เป็นส่วนประกอบในเครื่องมือทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น แวริสเตอร์ และทรานซิสเตอร์ นอกจากนี้ยังประยุกต์ใช้ในการทำลายแบคทีเรีย (killing bacteria) และป้องกันแสงแดด (sunscreen) เป็นต้น ฉะนั้นถ้าสามารถสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ในระดับนาโนได้จะเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมยาง และอุตสาหกรรมอื่นด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อศึกษาการเตรียมซิงค์ออกไซด์ในระดับนาโน
2. เพื่อเปรียบเทียบสมบัติการใช้งานซิงค์ออกไซด์ในระดับนาโนที่เตรียมได้กับซิงค์ออกไซด์ปกติ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษากระบวนการที่ใช้สังเคราะห์วัสดุนาโน 2 กระบวนการ คือ กระบวนการโซลเจล (Sol-gel) และกระบวนการสภาวะของแข็ง (Solid state)
2. ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่ 0.08 0.16 และ 0.32 mol ร่วมกับซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.04 mol

3. ศึกษาอิทธิพลของชนิดของสารเพิ่มความเสถียรโดยเปรียบเทียบระหว่าง ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร และใช้สารเพิ่มความเสถียร 2 ชนิด คือ เฮกซะเดซิลไตรแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และพอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP)

4. ศึกษาความเร็วรอบการกวนในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ที่ 250, 500 และ 1,000 รอบต่อนาที (rpm)

5. ศึกษาชนิดของซิงค์ออกไซด์ โดยเปรียบเทียบระหว่างซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG), ซิงค์ออกไซด์ขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรทางการค้า (Zonop® ZnO nanoparticles), ซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลและกระบวนการสภาวะของแข็งต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติอื่นๆ ของยางธรรมชาติ

6. ศึกษาหาปริมาณโลหะหนักในซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ

7. ศึกษาขนาดอนุภาคและความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆต่อความสามารถในการต้านเชื้อแบคทีเรีย (antibacterial) ที่อยู่บนยางแผ่นทั้งแบคทีเรียชนิดแกรมบวก (Gram positive) และแกรมลบ (Gram negative)

1.4.ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ (Outputs)

ต้องการความรู้ ความเข้าใจ และสามารถเตรียมซิงค์ออกไซด์ในระดับนาโนเมตรได้ ซึ่งเป็นประโยชน์ในการพัฒนางานวิจัยให้กับอุตสาหกรรมยาง อีกทั้งยังสร้างบุคลากรโดยผลิตภัณฑ์ระดับปริญญาโทเข้าสู่อุตสาหกรรมยางด้วย

2. อุปกรณ์และสารเคมี

- ซิงค์อะซิเตต ไดไฮเดรต [Zinc acetate dihydrate, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodiumhydroxide, NaOH)
- พอลิไวนิลไพโรลิโดน [poly (vinylpyrrolidone), PVP] น้ำหนักโมเลกุล 40,000 กรัมต่อโมล
- ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) น้ำหนักโมเลกุล 364.46 กรัมต่อโมล
- เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
- เตาเผาอุณหภูมิสูง (chamber furnace)
- เครื่องล้างอุปกรณ์ด้วยระบบอัลตราโซนิก (ultrasonic cleaner)
- ตู้อบแห้ง
- โกร่งบด (motar)

3. วิธีการทดลอง

3.1 ศึกษากระบวนการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ใช้ 2 กระบวนการ

3.1.1 การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล (sol gel)

ทำการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยไม่ใช้และใช้พอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) และซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) เป็นสารเพิ่มความเสถียร เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์

1. ละลายสารเพิ่มความเสถียร PVP 0.267 mmol (10.6667 กรัม) หรือ CTAB 0.02 mol (7.2892 กรัม) ในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร คนเป็นเวลา 15 นาที หรือจนได้สารละลายใส

2. เติมซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ 8.78 กรัมหรือคิดเป็น 0.04 mol ลงในสารละลายสารเพิ่มความเสถียร และคนเป็นเวลา 15 นาที จนซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตละลายจนหมด

3. หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (โดยละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3.2, 6.4 และ 12.8 กรัมหรือคิดเป็น 0.08, 0.16, 0.32 mol ตามลำดับในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร) ในสารละลายที่เตรียมจากขั้นตอนที่ 1 และ 2 อย่างช้าๆ คนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้องจนได้ตะกอนที่มีสีขาวขุ่น

4. นำตะกอนสีขาวขุ่นที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง ล้างด้วยน้ำกลั่นและอะซิโตนหลายๆ ครั้ง ทิ้งไว้จนแห้งและนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

5. นำตัวอย่างที่อบแห้งแล้ว ไปเผาไล่สารอินทรีย์ออกจากตะกอน (calcine) ที่อุณหภูมิ 600 °C ในอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และปล่อยให้เย็นในเตาเผาอุณหภูมิสูง

6. นำตัวอย่างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ได้แก่ การหาน้ำหนักและร้อยละผลผลิต (% yield) โครงสร้างและขนาดของผลึก แลตทิซพารามิเตอร์ ขนาดอนุภาค สมบัติการดูดซับ และ หาชนิดและปริมาณของธาตุเป็นต้น

หมายเหตุ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของความเร็วยรอบการกวนในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล เลือกศึกษาจากเงื่อนไขที่ใช้ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.16 โมล และไม่ใช่สารเพิ่มความเสถียร โดยความเร็วยรอบการกวนที่ศึกษา คือ 250, 500 และ 1,000 รอบต่อนาที (rpm) ซึ่งมีวิธีการสังเคราะห์เช่นเดียวกัน

3.1.2 การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสถานะของแข็ง (Solid State)

การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยไม่ใช้และใช้สารเพิ่มความเสถียร เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์

1. ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3.2, 6.4 และ 12.8 กรัมหรือคิดเป็น 0.08, 0.16, 0.32 mol ลงในโกร่งบด แล้วบดเม็ดโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ละเอียด

2. ชั่งสารเพิ่มความเสถียร (PVP 0.267 mmol (10.6667 กรัม) หรือ CTAB 0.02 mol (7.2892 กรัม)) ลงในโกร่งบด

3. ชั่งซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต 8.78 กรัมหรือคิดเป็น 0.04 mol ลงในโกร่งบด แล้วทำการบดสารตั้งต้นทั้งหมดเป็นเวลา 50 นาทีที่อุณหภูมิห้อง จนได้ของผสมละเอียดสีขาว

4. นำของผสมที่ได้ใส่บีกเกอร์ เติมน้ำกลั่น 200 มิลลิลิตร

5. นำไปล้างในอ่างอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath) ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้ตะกอนสีขาวขุ่น

6. นำตะกอนสีขาวขุ่นที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง ล้างด้วยน้ำกลั่นและอะซิโตนซ้ำหลายๆครั้ง ทิ้งไว้จนแห้งและนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

7. นำตัวอย่างที่อบแห้งแล้ว ไปเผาไล่สารอินทรีย์ (calcine) ที่อุณหภูมิ 600 °C ในอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมงและปล่อยให้เย็นในเตาเผาอุณหภูมิสูง

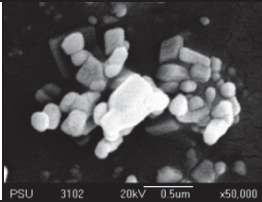
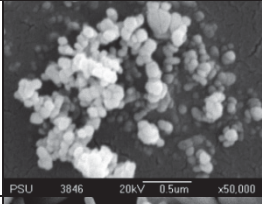
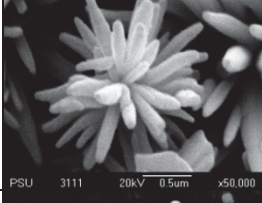
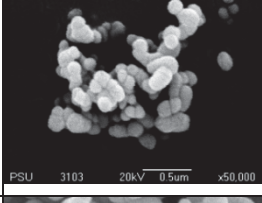
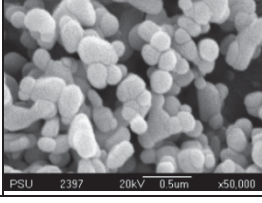
8. นำนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆต่อไป

3.2. ศึกษาอิทธิพลของปริมาณ ขนาดอนุภาค และรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อสมบัติต่าง ๆ ในยางธรรมชาติ

3.2.1 การเตรียมยางคอมปอนด์ที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์

เป็นการศึกษาถึงการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งมีขนาดอนุภาคและรูปร่างแตกต่างกัน (ดังตารางที่ 3.1) ร่วมกับยางธรรมชาติ เพื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติต่างๆของยางธรรมชาติ เช่น สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและสมบัติอื่นๆ กับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ ซึ่งเป็นเกรดที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง โดยทำการผสมสารเคมีต่างๆลงในยางธรรมชาติด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง ดังสูตรในตารางที่ 3.2 และตามลำดับขั้นตอนดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.1 ชนิดของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่ใช้ร่วมกับยางธรรมชาติ

ชนิดของซิงค์ออกไซด์	ตัวย่อ	ขนาดอนุภาค (nm)	รูปร่าง	SEM micrographs
ซิงค์ออกไซด์ปกติ	ZRG	304.3±0.08	หลายเหลี่ยม	
นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า	ZoNop®	88.9±12.36	ทรงกลม	
นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง	ZSS-F	156±0.03	คล้ายดอกไม้	
	ZSS-S	166±0.01	ทรงกลม	
นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล	ZSG	246±0.03	ทรงกลม	

ตารางที่ 3.2 ปริมาณยางและสารเคมีเมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ

ส่วนประกอบ	ZRG (phr)	ZoNop® (phr)	ZSG (phr)	ZSS-S (phr)	ZSG (phr)
STR 5L	100	100	100	100	100
Sulphur	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TMTD	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
MBTS	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
DPG	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Stearic acid	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Wingstay L	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ZnO	5.0	Vary	Vary	Vary	Vary

ตารางที่ 3.3 ลำดับขั้นตอนและระยะเวลาในการใส่สารเคมีลงในยาง

เวลาที่ (นาที)	ขั้นตอนการทำ
0	ทำการบดยาง (mastication)
3	ใส่ซิงค์ออกไซด์มาสเตอร์แบทช์ 50%
4	ใส่ DPG และ stearic acid ตามลำดับแล้วกรีดยางไปมา
7	ใส่ MBTS และ TMTD ตามลำดับแล้วกรีดยางไปมาเพื่อให้ผสมกันได้ดีขึ้น
10	ใส่ Wingstay L
11	กวาดสารเคมีที่ตกหล่นใส่เข้าไปและกรีดยางไปมาเพื่อให้ผสมกันได้ดีขึ้น
12	ใส่กำมะถัน พร้อมทั้งกวาดสารเคมีที่ตกหล่นใส่เข้าไปอีกครั้ง
13	ตัดมันยางให้สารเคมีเข้าผสมกับยางได้ทั่วถึง
17	รีดออกเป็นแผ่นยางคอมเพานด์หนาประมาณ 1 ซม.

3.2.2 วิธีการและขั้นตอนผสม

1) เตรียมซิงค์ออกไซด์ให้อยู่ในรูปมาสเตอร์แบทช์ (masterbatch) ซิงค์ออกไซด์ 50%ในยางธรรมชาติ STR 5L ผสมด้วยเครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง

1) คำนวณน้ำหนักส่วนผสมของยางและสารเคมีที่ใช้ผสมดังตารางที่ 2 แล้วชั่งน้ำหนักยางและสารเคมี

2) เปิดสวิตช์เครื่องบดยางสองลูกกลิ้งและเปิดน้ำหล่อเลี้ยงลูกกลิ้ง

3) จัดความกว้างของ nip และ guide ให้พอเหมาะ ให้ยางสามารถพันลูกกลิ้งและให้ยางมีความหนาพอประมาณ รวมทั้งให้มี bank อยู่บนลูกกลิ้งตลอดเวลา โดยทำการบดยางเป็นเวลา 3 นาที

4) ทำการใส่สารเคมีลงในยางตามลำดับตารางที่ 3

5) หักยางคอมเพานด์ไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน

6) นำยางคอมเพาเนนด์ที่ได้ไปทดสอบหาเวลาในการสกออร์ช (scorch time) และเวลาในการวัลคาไนซ์ (vulcanization time) ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ (MDR 2000) ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C

7). ขึ้นรูปยางคอมเพาเนนด์แต่ละสูตรด้วยวิธีการอัดเข้าโดยใช้ความดัน ตามเวลาในการวัลคาไนซ์ ที่หาได้จากเครื่องรีโอมิเตอร์ที่อุณหภูมิ 150°C โดยทำการขึ้นรูปยางคอมเพาเนนด์ให้มีความหนา 1.5 มิลลิเมตรสำหรับการทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติอื่นๆต่อไป

3.2.3 การทดสอบสมบัติของนาโนซิงค์ออกไซด์ในยาง

นำซิงค์ออกไซด์ผสมลงในยางธรรมชาติและตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน จากนั้นนำยางคอมเพาเนนด์ที่ยังไม่วัลคาไนซ์และวัลคาไนซ์แล้วมาทดสอบสมบัติต่างๆ ได้แก่ สมบัติการวัลคาไนซ์ ความต้านทานต่อแรงดึงก่อนและหลังการบ่มแรง ความต้านทานต่อการฉีกขาด ความแข็ง ความหนาแน่นเชื่อมขวางและร้อยละการบวมตัว ความขุ่น และสมบัติทางความร้อน เป็นต้น

3.2.4 การกระจายตัวของนาโนซิงค์ออกไซด์ในยาง

ในการศึกษาการกระจายตัวของนาโนซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติ ทำการศึกษาด้วย 2 วิธีคือ วิธีแรกนำชิ้นตัวอย่างยางมาสเตอร์แบทช์ซิงค์ออกไซด์ 50% แชลงในไนโตรเจนเหลว จากนั้นหักชิ้นตัวอย่างแล้วนำมาติดบนแท่งทองเหลือง (stub) ด้วยกระดาษคาร์บอน ฉาบด้วยไอทองคำ แล้วถ่ายภาพด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, JSM-5800 LV)

ส่วนวิธีที่ 2 ศึกษาการกระจายตัวของนาโนซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติด้วยโหมดแมปปิง (X-ray dot mapping) จากการวิเคราะห์ธาตุที่กระจายตัว โดยเตรียมตัวอย่างจากชิ้นยางวัลคาไนซ์แช่ไนโตรเจนเหลว จากนั้นหักชิ้นตัวอย่าง แล้วนำมาติดบนแท่งพลาสติก (stub) แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, JSM-5800 LV)

3.3. การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในการทำลายแบคทีเรีย (Antibacterial activity)

ในการศึกษาการประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรียบนแผ่นยางธรรมชาติ เลือกใช้ซิงค์ออกไซด์ 3 ชนิดที่มีลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาคแตกต่างกัน คือ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ซึ่งอยู่ในรูปดีสเปอร์ชันและซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งเป็นซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมแต่มีขนาดอนุภาคแตกต่างกัน และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F)

3.3.1 เตรียมนาโนซิงค์ออกไซด์ในการทดสอบ

ในการศึกษาการประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรียบนแผ่นยางธรรมชาติ เลือกศึกษาจากซิงค์ออกไซด์ 3 ชนิดที่มีลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาคแตกต่างกัน คือ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าแบบแขวนลอยในน้ำ 50% (ZoNop® dispersion) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งก่อนนำซิงค์ออกไซด์มาทดสอบสมบัติด้านการยับยั้งแบคทีเรีย ได้ทำการเตรียมให้อนุภาคของซิงค์ออกไซด์กระจายตัวในน้ำ (dispersion) ดังนี้คือ ซังผงซิงค์ออกไซด์ (ซึ่งในที่นี้คือนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 50 phr, Vultamol 2 phr และน้ำกลั่น 48 phr ลงในขวดให้ได้ปริมาณรวม 75% ของขวดที่บรรจุแก้วเซรามิกขนาดต่างๆ บดบอลมิลล์ (ball mill) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยมีความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ 50% w/v

3.3.2 ศึกษาฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียเชิงคุณภาพ

การศึกษาความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆเชิงคุณภาพเบื้องต้นว่าซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่ความเข้มข้น 50%w/v มีความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียสองชนิดซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมบวกและแกรมลบที่แยกจากแผ่นยางที่พบรายงานว่ามีผลต่อการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติ คือ *Pseudomonas aeruginosa* ซึ่งเป็นตัวแทนของแบคทีเรียแกรมลบ (Linosa A. et al., 2000) และ *Bacillus sp.01* เป็นตัวแทนของแบคทีเรียแกรมบวก (Boonsatit J. et al., 2008) ด้วยวิธี Agar well diffusion assay ซึ่งมีวิธีการดังนี้คือ นำเชื้อแบคทีเรียที่เก็บรักษาใน slant มาทำการ streak plate ลงบนอาหาร NA แล้วบ่มเชื้อที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 1 วัน ให้ได้โคโลนีเดี่ยว เชื้อโคโลนีเดี่ยวด้วยห้วงเชื้อจำนวน 2-3 โคโลนีลงในอาหารเหลว NB ปริมาตร 2 มิลลิลิตร นำไปเขย่าใน shaker incubator ด้วยความเร็วรอบ 150 rpm ที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 3-5 ชั่วโมง จากนั้นปรับความขุ่นให้ได้ 0.5 McFarland standard ด้วย 0.85% sterile normal saline solution ใช้ sterile cotton swab จุ่มเชื้อปิดให้หมด ทำการ swab ให้ทั่วอาหารเลี้ยงเชื้อ MHA เจาะอาหารวันด้วยปลายจับของ sterile Pasteur's pipette ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร แล้วจึงหยดสารยับยั้งแบคทีเรียลงในหลุมที่เจาะไว้ ปริมาตร 80 ไมโครลิตร บ่มเชื้อที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 1 วัน แล้ววัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ inhibition zone โดยใช้เวอร์เนียคาลิเปอร์ (หน่วยเป็นมิลลิเมตร)

หมายเหตุ ใน 1 plate จะทำการเจาะหลุมเพื่อทำการเติมสารที่ใช้ทดสอบการต้านแบคทีเรีย 3 หลุมต่อ 1 ชนิดของสารดังกล่าว เพื่อทำการทดสอบซ้ำ 3 ครั้ง

3.3.3 ศึกษาเวลาที่ใช้ในการทำลายแบคทีเรีย (time-kill)

ในการทำลายเชื้อแบคทีเรียที่ความเข้มข้น 3.125-25 %w/v ทำโดยการนำเชื้อแบคทีเรียที่เก็บรักษาใน slant มาทำการ streak plate ลงบนอาหาร NA แล้วบ่มเชื้อที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 1 วัน ให้ได้โคโลนีเดี่ยว เชื้อโคโลนีเดี่ยวด้วยห้วงเชื้อจำนวน 2-3 โคโลนีลงในอาหารเหลว MHB ปริมาตร 2 มิลลิลิตร นำไปเขย่าใน shaker incubator ด้วยความเร็วรอบ 150 rpm ที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 3-5 ชั่วโมง จากนั้นปรับความขุ่นให้ได้ 0.5 McFarland standard ด้วย MHB แล้วทำการเจือจางเชื้ออีกครั้งด้วย MHB ในอัตราส่วน 1:200 จนได้แบคทีเรียในรูปของแบคทีเรียแขวนลอย จากนั้นนำซิงค์ออกไซด์ในรูปของดิสเพนชันปรับให้ได้ความเข้มข้นเป็นสองเท่าของความเข้มข้นที่ต้องการด้วย MHB ใส่ในหลอดทดลอง 1 มิลลิลิตร จากนั้นเติมเชื้อแบคทีเรียแขวนลอยที่เตรียมไว้ข้างต้น 1 มิลลิลิตรลงในหลอดทดลองที่มีซิงค์ออกไซด์ซึ่งมีความเข้มข้นเป็นสองเท่า ทำให้ซิงค์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นเป็นสองเท่าถูกเจือจางลงครึ่งหนึ่งจนได้ความเข้มข้นที่ต้องการ จากนั้นนำไปเขย่าใน shaker incubator ด้วยความเร็วรอบ 150 rpm ที่อุณหภูมิ 35°C โดยทำการดูดตัวอย่างทุกๆ 2 ชั่วโมงมาทำการเจือจางเชื้อให้อยู่ในช่วง 10^{-1} ถึง 10^{-5} จากนั้นดูดสารแขวนลอยที่ความเจือจางต่างๆ ปริมาตร 100 ไมโครลิตรลงบนอาหารเลี้ยงเชื้อ NA แล้วทำการกระจายเชื้อด้วยวิธี spread plate แล้วบ่มเชื้อที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 1 วัน ทำการนับจำนวนโคโลนีของแบคทีเรียในจานอาหารเลี้ยงเชื้อ

3.4 การหาปริมาณโลหะหนักที่ตกค้าง

วิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของธาตุองค์ประกอบต่างๆที่ปนเปื้อนในซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ได้แก่ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น ZSS-F) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF)

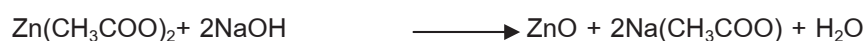
4 ชนิดและปริมาณของธาตุองค์ประกอบต่างๆที่ปนเปื้อนในซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆได้แก่ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (Zonop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) และซิงค์ ออกไซด์ปกติ (ZRG) ดังตารางที่ 4.13 ซึ่งหาด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF). ผลการทดลอง

4.1. การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

4.1.1 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อร้อยละของผลผลิต (% yield)

ร้อยละผลผลิตนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล โดยใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.04 โมล ร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.08, 0.16 และ 0.32 โมล จากระบบที่มีการเติม/ไม่เติม PVP หรือ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียรแสดงดังตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่าน้ำหนักที่ได้นาโนซิงค์ออกไซด์ หลังเผาอยู่ในช่วง 2.5369 ถึง 3.0860 กรัมหรือคิดเป็นร้อยละผลผลิต (% yield) 77.93 ถึง 94.80

ร้อยละผลผลิตที่ได้จากการสังเคราะห์หลังจากการเผา (calcine) ที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.16 โมล ให้ร้อยละผลผลิตสูงที่สุดในทุกเงื่อนไขของการศึกษา โดยซิงค์ออกไซด์จะเกิดผ่านปฏิกิริยาดังต่อไปนี้ (Hu Z. *et al.*, 2003)



ตารางที่ 4.1 น้ำหนักและร้อยละผลผลิตของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการโซลเจล

ชนิดของสารเพิ่มความเสถียร	ปริมาณ NaOH (mol)	น้ำหนัก (กรัม)		ร้อยละผลผลิต (%)	
		ก่อนเผา	หลังเผา	ก่อนเผา	หลังเผา
ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร	0.08	3.0562	2.8107	93.89	86.34
	0.16	3.1819	3.0860	97.75	94.80
	0.32	2.6027	2.5369	79.96	77.93
PVP	0.08	2.7567	2.5524	84.69	78.41
	0.16	3.1438	3.0135	96.58	92.57
	0.32	2.8287	2.7348	86.90	84.01
CTAB	0.08	3.2814	3.0702	100.8	94.32
	0.16	3.2240	3.0709	99.04	94.34
	0.32	2.7236	2.6099	83.67	80.18

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักและร้อยละผลผลิตของนาโนซิงค์ออกไซด์จากกระบวนการสภาวะของแข็ง

ชนิดของสารเพิ่มความเสถียร	ปริมาณ NaOH (mol)	น้ำหนัก (กรัม)		ร้อยละผลผลิต (%)	
		ก่อนเผา	หลังเผา	ก่อนเผา	หลังเผา
ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร	0.08	5.6271	3.2262	172.86	99.11
	0.16	3.1268	3.0133	96.06	92.57
	0.32	1.9833	1.9296	60.93	59.28
PVP	0.08	3.3487	3.2112	102.87	98.65
	0.16	3.2868	3.1867	100.97	97.89
	0.32	2.2251	2.1241	68.36	65.25
CTAB	0.08	3.1774	3.0527	97.61	93.78
	0.16	3.1253	3.0251	96.00	92.93
	0.32	3.8350	3.0303	117.81	93.09

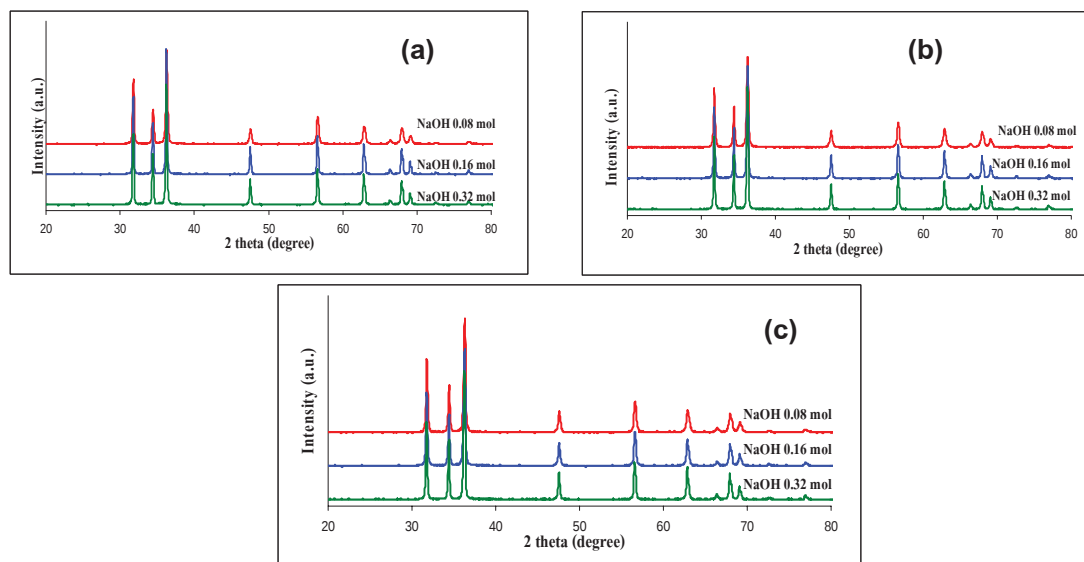
สำหรับการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง โดยไม่ใช้และใช้ PVP หรือ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียรที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.08, 0.16 และ 0.32 โมลตามลำดับ ให้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.2 พบว่า น้ำหนักที่ได้ของนาโนซิงค์ออกไซด์หลังการเผาอยู่ในช่วง 1.9296 ถึง 3.2262 กรัมหรือคิดเป็นร้อยละผลผลิต 59.28 ถึง 99.11 ร้อยละผลผลิตที่ได้จากการสังเคราะห์เมื่อใช้ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.08 โมล หลังจากการเผา ให้ร้อยละผลผลิตสูงที่สุดในทุกๆเงื่อนไขการทดลอง เนื่องมาจากตะกอนที่ได้มีการละลายกลับสู่ระบบอันเนื่องมาจากสภาวะที่เป็นต่างมากขึ้นเช่นเดียวกับการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล

จากผลการทดลองพบว่าร้อยละผลผลิตต่างกันเมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างกัน เนื่องจากซิงค์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นในระบบ ละลายกลับสู่ระบบเมื่อสารละลายเป็นต่างมากขึ้นหรือเมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์มากขึ้น เพราะซิงค์ออกไซด์มีความสามารถในการละลายในสารละลายที่มีสภาพเป็นกรดหรือด่าง (Wikipedia, 2010)

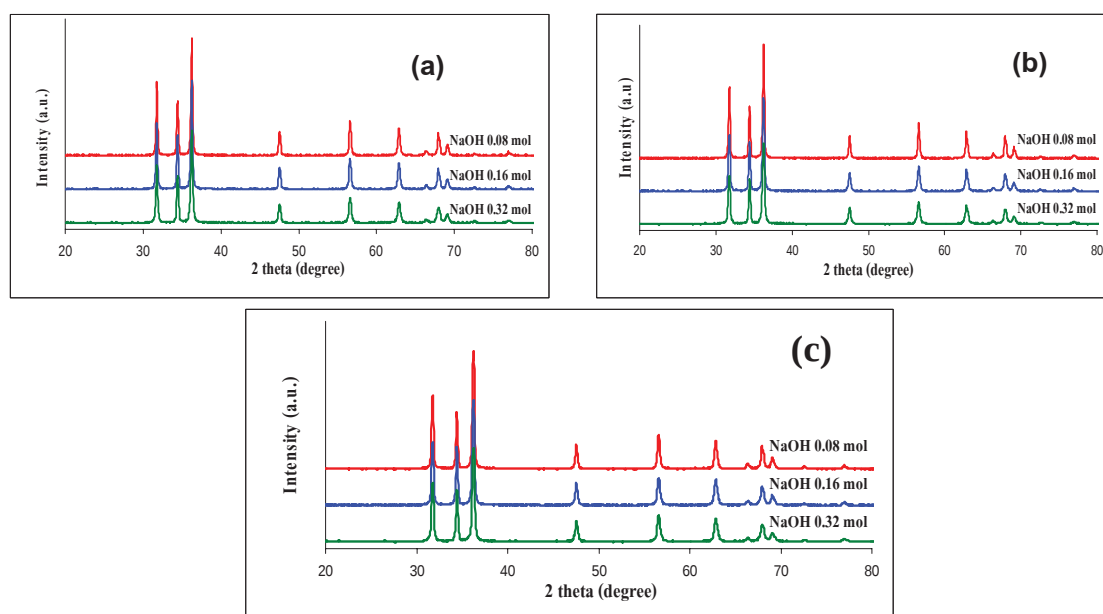
4.1.2 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อโครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์

จากการศึกษาโครงสร้างผลึก (รูปที่ 4.1 และ 4.2) และค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (ตารางที่ 4.3) จากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่า การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจลและกระบวนการสภาวะของแข็ง ทุกๆปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ รวมทั้งการไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรและใช้สารเพิ่มความเสถียรสองชนิดต่างกัน แสดงตำแหน่งระนาบของผลึกจากมุม 2θ ที่ตำแหน่งระนาบ (hkl) ที่ (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) และ (201) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 36-1451 (ZnO Powder Diffraction File, 1967) ซึ่งแสดงว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการสังเคราะห์เป็นซิงค์ออกไซด์จริง นอกจากนั้นเมื่อพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ไม่ปรากฏตำแหน่งของสารเจือปน (impurity) เช่น Zn(OH)_2 (Wang C. *et al.*, 2005) หรือตำแหน่งของสารเพิ่มความเสถียรที่ดูดซับที่ผิวอนุภาค (Aimable

A. *et al.*, 2010) ทั้งนี้เนื่องจากสารที่นำมาวิเคราะห์ผ่านขั้นตอนการเผาแคลไซน์ (calcination) ซึ่งเป็นกระบวนการทางความร้อน (thermal treatment) ที่สามารถกำจัดส่วนที่ระเหย (volatile fraction) ออกจากระบบได้ (Wikipedia, 2010) และงานวิจัยนี้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงถึง 600°C



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล โดยใช้สารเพิ่มความเสถียร ที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ (a) ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร (b) ใช้ PVP และ (c) ใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งโดยใช้สารเพิ่มความเสถียร ที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ (a) ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร (b) ใช้ PVP และ (c) ใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร

ตารางที่ 4.3 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการต่างกัน

ชนิดของสารเพิ่มความเสถียร	ปริมาณ NaOH (mol)	แลตทิซพารามิเตอร์					
		กระบวนการโซลเจล			กระบวนการสถานะของแข็ง		
		a (nm)	c (nm)	c/a	a (nm)	c (nm)	c/a
ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร	0.08	0.3249	0.5207	1.6024	0.3251	0.5207	1.6015
	0.16	0.3252	0.5211	1.6021	0.3252	0.5211	1.6021
	0.32	0.3253	0.5211	1.6024	0.3252	0.5211	1.6023
PVP	0.08	0.3252	0.5214	1.6033	0.3252	0.5214	1.6033
	0.16	0.3252	0.5216	1.6038	0.3252	0.5216	1.6037
	0.32	0.3253	0.5218	1.6041	0.3253	0.5218	1.6041
CTAB	0.08	0.3249	0.5220	1.6067	0.3253	0.5220	1.6048
	0.16	0.3291	0.5222	1.5869	0.3252	0.5222	1.6057
	0.32	0.3252	0.5224	1.6062	0.3251	0.5224	1.6067

นอกจากนี้ในตารางที่ 4.3 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Cullity B.D., 2001) ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากทั้ง 2 กระบวนการ พบว่าสารตัวอย่างมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c ประมาณ 0.52 นาโนเมตร และค่า a ประมาณ 0.32 นาโนเมตร และอัตราส่วนระหว่างด้าน c/a มีค่าประมาณ 1.6 ทุกๆ ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงว่าซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีการจัดเรียงตัวแบบเฮกซะโกเนล (hexagonal structure) หรือเวอร์ตไซต์ (wurtzite) ดังนั้นโครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ได้ไม่ขึ้นอยู่กับปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารเพิ่มความเสถียร

4.1.3 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystallize size) ของนาโนซิงค์ออกไซด์

จากการคำนวณหาขนาดผลึกเฉลี่ยด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล ในตารางที่ 4.4 ให้ขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ในช่วง 36-47 นาโนเมตร โดยกรณีที่ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร และใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร เมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.08 โมลเป็น 0.16 โมล ขนาดผลึกเฉลี่ยใหญ่ขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.32 โมล ขนาดผลึกเท่าเดิม เมื่อใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร แต่ขนาดผลึกมีขนาดเล็กลงเล็กน้อยเมื่อไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร ซึ่งยังคงมีขนาดผลึกใหญ่กว่าที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.08 โมล ส่วนในกรณีที่ใช้ PVP เป็นสารเพิ่มความเสถียร เมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.08, 0.16 และ 0.32 โมลตามลำดับ ขนาดผลึกเฉลี่ยที่ได้มีขนาดใหญ่มากขึ้นตามลำดับเช่นกัน

นอกจากนี้ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสถานะของแข็ง ให้ขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ในช่วง 35-42 นาโนเมตร ซึ่งในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการนี้ ให้ขนาดผลึกเฉลี่ยที่เล็กกว่ากระบวนการโซลเจลดังแสดงในตารางที่ 4.4 โดยเมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Aimable A. et al. (2010) ที่ได้ศึกษา

การใช้พอลิเมอร์ช่วยในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอน โดยใช้พอลิอะคริลิกแอต ซิด (Poly(acrylic acid)) เป็นสารเพิ่มความเสถียรที่สภาวะที่มี pH ต่างๆ พบว่าเมื่อความเป็นด่างหรือค่า pH เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกมีขนาดโตขึ้น โดยค่า pH เพิ่มขึ้นจาก 5.6 เป็น 12.5 ขนาดผลึกใหญ่ขึ้นจาก 24 เป็น 41 นาโนเมตร

ปัจจัยที่มีผลต่อขนาดผลึกมีหลายอย่าง เช่น อิทธิพลของกระบวนการทางความร้อน (heat treatment, Caglar Y. *et al.*, 2009) ชนิดของสารเพิ่มความเสถียร (Aimable A. *et al.*, 2010) ตัวทำละลาย (Kanade K.G. *et al.*, 2006) ความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียร (Suwanboon S., 2008) และอุณหภูมิในการอบแอนนัล (anneal, Cheng H.M *et al.*, 2005) เป็นต้น

นอกจากนั้นสาเหตุที่เมื่อเพิ่มปริมาณ NaOH จาก 0.8 เป็น 0.16 โมล ขนาดผลึกเฉลี่ยเพิ่มขึ้น ในกรณีที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ sol-gel แต่ในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ solid state มีขนาดผลึกเล็กลงเนื่องจากความรุนแรงของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน นั่นคือ ในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ sol-gel จะนำสารตั้งต้นมาละลายในน้ำแล้วทำปฏิกิริยากัน จึงทำให้ความรุนแรงในการเกิดปฏิกิริยาน้อย เนื่องจากมีน้ำเป็นตัวระบายความร้อนในระบบ ในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ solid state โดยการนำสารตั้งต้นที่ต้องการทำปฏิกิริยามาอบในสภาวะที่ไม่มีน้ำ ซึ่งขณะที่ทำการอบ จะเกิดความร้อนเกิดขึ้นสูงมาก จึงทำให้มีความรุนแรงของปฏิกิริยาเกิดขึ้นมากกว่า

ตารางที่ 4.4 ขนาดผลึกเฉลี่ยและอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการต่างกัน

ชนิดของสารเพิ่มความเสถียร	ปริมาณ NaOH (mol)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)		ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)	
		กระบวนการโซลเจล	กระบวนการสภาวะของแข็ง	กระบวนการโซลเจล	กระบวนการสภาวะของแข็ง
ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร	0.08	36	40	236±0.02	166±0.01
	0.16	47	37	246±0.03	170±0.02
	0.32	41	36	197±0.02	156±0.03
PVP	0.08	38	42	346±0.01	197±0.03
	0.16	42	37	183±0.03	180±0.03
	0.32	44	35	196±0.02	94±0.01
CTAB	0.08	37	40	431±0.07	147±0.02
	0.16	42	38	217±0.02	143±0.03
	0.32	42	35	240±0.02	87±0.01

4.1.4 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ออนุภาคเฉลี่ย(average particles size) ของนาโนซิงค์ออกไซด์

ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากเทคนิค SEM ดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 183-431 นาโนเมตร โดยเมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น ทั้งในกรณีที่ไม่มีสารเพิ่มความเสถียรและการใช้สารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิด ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์มีแนวโน้มลดลง กล่าวคือใน

กรณีที่มิใช่สารเพิ่มความเสถียร เมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.08 โมลเป็น 0.16 โมล ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีขนาดใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.32 โมล ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเล็กลงอย่างเห็นได้ชัด ส่วนในกรณีที่มิใช่ PVP และมิใช่ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร เมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.08 โมลเป็น 0.16 โมล ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีขนาดเล็กลง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.32 โมล ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีขนาดไม่แตกต่างกัน มากนักกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.16 โมล

ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 87-197 นาโนเมตร ซึ่งในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการนี้ ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่เล็กกว่ากระบวนการโซลเจล โดยเมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคเฉลี่ยลดลง นอกจากนี้เห็นได้จากตารางที่ 4.4 ว่าที่สภาวะการทดลองเดียวกัน ขนาดอนุภาคที่วัดได้จากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) มีขนาดใหญ่กว่าขนาดผลึกที่คำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เป็นพหุผลึก (polycrystalline, Aimable A. *et al.*, 2010) ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อขนาดอนุภาคเกิดจากหลายปัจจัยด้วยกัน เช่น ชนิดของสารเพิ่มความเสถียร (Zhang L. *et al.*, 2007) ตัวกลางหรือตัวทำละลายในการทำปฏิกิริยา (Kanade K.G *et al.*, 2006) วิธีการในการสังเคราะห์ (Tam K.H. *et al.*, 2008) อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ (Zhao J. *et al.*, 2006) เป็นต้น

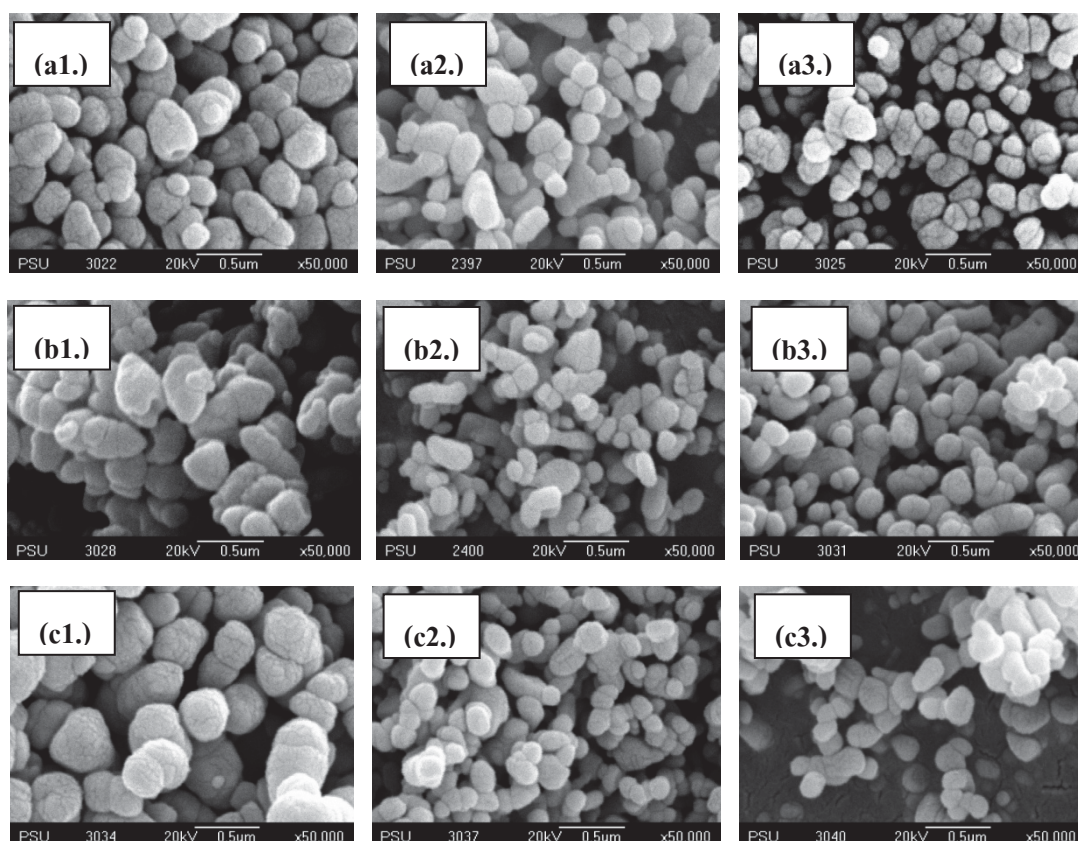
4.1.5 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อรูปร่างของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

ลักษณะทางสัณฐานของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จาก $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.04 โมล ในระบบที่มีการใช้/มิใช่ PVP และ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียรร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.08, 0.16 และ 0.32 โมล ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.3 โดยพบว่า อนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (Sol-Gel) ให้รูปร่างที่มีลักษณะเป็นทรงกลม (spherical) ในทุกปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน (monosize) โดยเห็นได้ว่าที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.32 โมลทั้งที่มิใช่สารเพิ่มความเสถียรและใช้สารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิด ลักษณะอนุภาคทรงกลมของนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดเล็กกว่าที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.16 และ 0.08 โมลตามลำดับ นอกจากนั้นพบว่า ที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากัน นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยมิใช่สารเพิ่มความเสถียร มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (spherical) และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน (monosize) เช่นเดียวกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ PVP หรือ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร ซึ่งการมิใช่หรือใช้สารเพิ่มความเสถียรต่างชนิดกัน ไม่มีผลต่อรูปร่างของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ แต่มีผลกับขนาดอนุภาคทรงกลมของนาโนซิงค์ออกไซด์

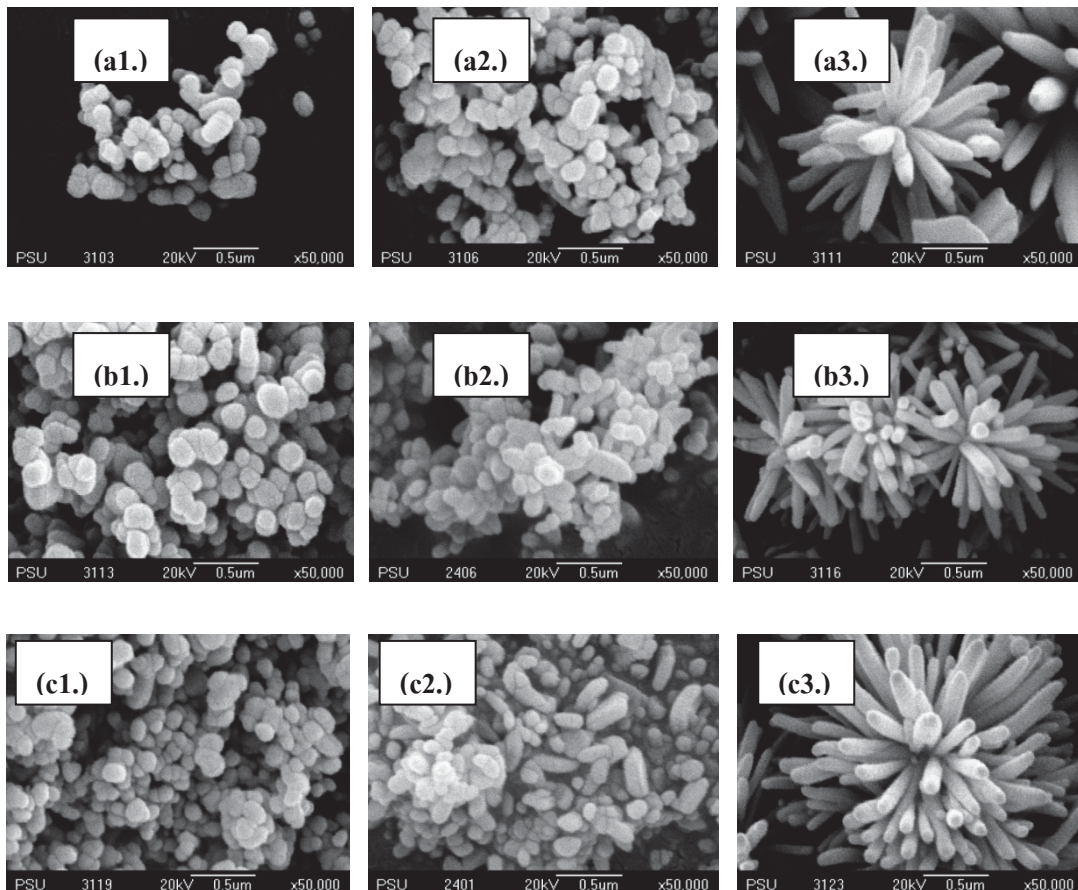
สำหรับลักษณะทางสัณฐานของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (Solid state) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์มีรูปร่าง 2 ลักษณะดังแสดงในรูปที่ 4.4 คือ ลักษณะที่เป็นทรงกลม (sphere) และลักษณะที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (flower-like) โดยเมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 0.08 และ 0.16 โมล ซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างเป็นทรงกลม เมื่อใช้/มิใช่ PVP และ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร และเมื่อเพิ่มปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.32 โมล ซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (flower-like) เมื่อใช้/มิใช่ PVP และ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร นอกจากนี้สังเกตได้ว่า ขนาดอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เป็นทรงกลมมีขนาดใกล้เคียงกัน เมื่อใช้โซเดียมไฮดรอก

ไซต์เข้มข้น 0.08 โมล แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.16 โมล อนุภาคที่เป็นทรงกลมเปลี่ยนไปโดยมีความยาวของอนุภาคเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเกิดการฟอร์มตัวไปเป็นแท่งที่เกาะกลุ่มกันเป็นลักษณะคล้ายดอกไม้ เมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 0.32 โมล ส่วนที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากัน นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร มีรูปร่างอนุภาคเหมือนกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิด ซึ่งการไม่ใช้หรือใช้สารเพิ่มความเสถียรต่างชนิดกัน ไม่มีผลต่อรูปร่างของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

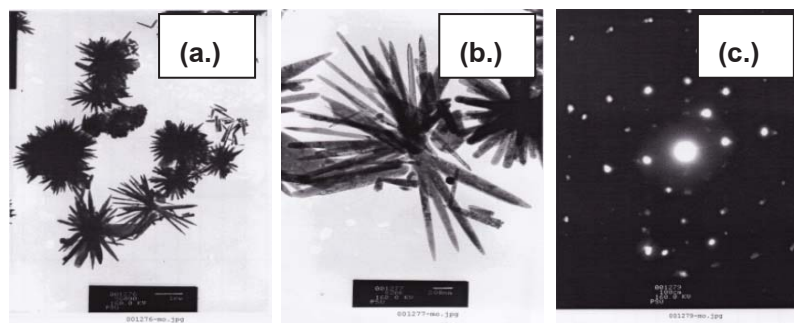
นอกจากนี้ลักษณะทางสัณฐานของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งจากซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตเข้มข้น 0.04 โมล โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.32 โมล ด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ดังแสดงในรูปที่ 4.5(a) และ (b) เห็นได้ว่า รูปร่างที่ได้มีลักษณะคล้ายดอกไม้ (flower-like) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5-3.5 ไมโครเมตร ซึ่งเกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่เป็นแท่งแต่ละแท่งมารวมกัน โดยแต่ละแท่งมีความยาวประมาณตั้งแต่ 128-339 นาโนเมตร รูปที่ 4.5(c.) แสดงรูปแบบการกระเจิงของอิเล็กตรอน (electron diffraction pattern) ซึ่งเห็นได้ว่า จุดสีขาวในผลึกของนาโนซิงค์ออกไซด์มีการเรียงตัวเป็นระเบียบชัดเจน แต่บริเวณที่ทำการศึกษานั้น เป็นบริเวณของขอบเกรนที่ติดกันจึงแสดงให้เห็นว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์มีลักษณะเป็นพหุผลึก (poly crystal) ซึ่งประกอบด้วยผลึกเล็กๆเป็นจำนวนมาก (Cheng H.M *et al.*, 2005)



รูปที่ 4.3 SEM micrographs ที่กำลังขยาย $\times 50,000$ เท่าของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (a) ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร (b) PVP และ (c) CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร โดยที่ (1.) NaOH 0.08 mol (2.) NaOH 0.16 mol และ (3.) NaOH 0.32 mol



รูปที่ 4.4 SEM micrographs ที่กำลังขยาย $\times 50,000$ เท่าของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (a) ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร (b) PVP และ (c) CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร โดยที่ (1.) NaOH 0.08 mol (2.) NaOH 0.16 mol และ (3.) NaOH 0.32 mol



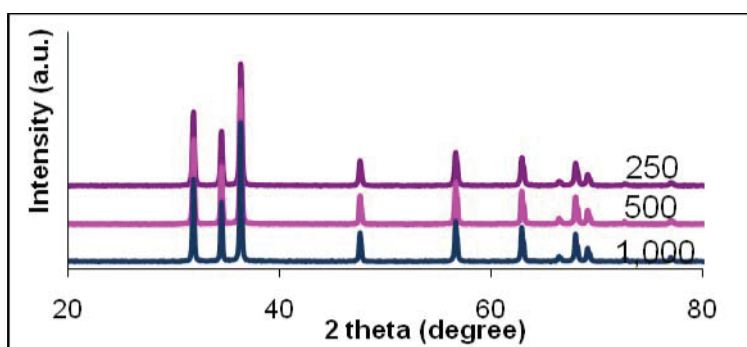
รูปที่ 4.5 TEM micrographs ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต 0.04 โมล โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร ที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.32 โมล ที่กำลังขยายต่างๆ (a.) $\times 6,000$ (b.) $\times 20K$ และ (c) รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน

4.1.6 อิทธิพลของความเร็วรอบการกวนต่อการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

การศึกษาผลของความเร็วรอบการกวนในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ด้วยกระบวนการโซลเจลนั้น ได้เลือกศึกษาจากเงื่อนไขที่ใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.16 โมล และไม่ใช่สารเพิ่มความเสถียร โดยความเร็วรอบการกวนที่ศึกษา คือ 250, 500 และ 1,000 รอบต่อนาที (rpm) ตามลำดับ

4.1.6.1 โครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์

เมื่อนำตัวอย่างที่กวนด้วยความเร็ว 250, 500 และ 1,000 rpm มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันให้รูปแบบการเลี้ยวเบนดังแสดงในรูปที่ 4.6 โดยสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) และ (201) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 (ZnO Powder Diffraction File, 1967) ซึ่งหมายความว่า ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์เป็นซิงค์ออกไซด์จริง นอกจากนั้นจากรูป 1 แบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ไม่ปรากฏตำแหน่งของสารเจือปน (impurity) เช่นเดียวกับทุกเงื่อนไขก่อนหน้านี้



รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลที่ความเร็วรอบการกวนต่างๆ

นอกจากนี้ในตารางที่ 4.5 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์เมื่อใช้ความเร็วรอบการกวนต่างๆพบว่า ผงซิงค์ออกไซด์มีค่าแลตทิซค่า c ประมาณ 0.52 นาโนเมตร ค่า a ประมาณ 0.32 นาโนเมตร และอัตราส่วนระหว่าง c/a มีค่าประมาณ 1.6 ทุกความเร็วรอบการกวน

ตารางที่ 4.5 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการโซลเจลที่ความเร็วรอบการกวนต่างๆ

ความเร็วรอบการกวน (rpm)	แลตทิซพารามิเตอร์			ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)
	a (nm)	c (nm)	c/a		
250	0.3252	0.5211	1.6021	39	142±0.02
500	0.3252	0.5211	1.6021	41	229±0.03
1,000	0.3253	0.5211	1.6019	46	329±0.03

4.1.6.2 ขนาดผลึกเฉลี่ย (Average crystallite size) ของนาโนซิงค์ออกไซด์

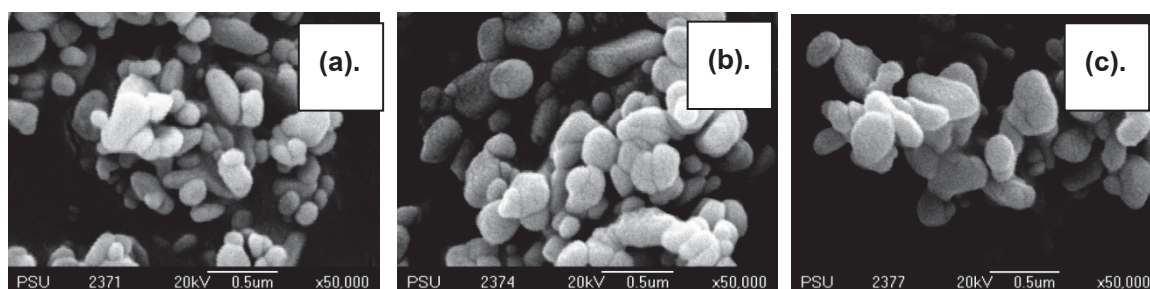
จากการคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ของนาโนซิงค์ออกไซด์ดังตารางที่ 4.5 พบว่า เมื่อความเร็วรอบการกวนเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน โดยขนาดผลึกเฉลี่ยที่ได้ คือ 39, 41 และ 46 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มความเร็วรอบการกวนจาก 250, 500 และ 1,000 รอบต่อนาที (rpm) ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากการกวนระบบด้วยความเร็วรอบการกวนสูง มีผลทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของผลึกซิงค์ออกไซด์ ขนาดผลึกจึงมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยปัจจัยอื่นๆที่มีผลต่อขนาดผลึกได้กล่าวไว้ข้างต้นในหัวข้อผลของปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อขนาดผลึกเฉลี่ย

4.1.6.3 ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (Average particles size) ของนาโนซิงค์ออกไซด์

จากการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่เตรียมจากการกวนด้วยความเร็วรอบแตกต่างกัน พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้อยู่ในช่วง 142 ± 0.02 ถึง 329 ± 0.03 นาโนเมตร โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยใหญ่ขึ้น เมื่อความเร็วรอบการกวนเพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 4.5 เนื่องจากการกวนระบบด้วยความเร็วรอบการกวนสูง มีผลทำให้อนุภาคของซิงค์ออกไซด์เกิดการเกาะกลุ่มกัน ขนาดอนุภาคจึงมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ สัชญา เบญจกุล และคณะ (2545) ที่ศึกษาผลของความเร็วรอบในการกวนต่อขนาดอนุภาคของอะคริลิก-สไตรีนโคพอลิเมอร์อิมัลชัน โดยทำการแปรความเร็วรอบการกวนที่ 100-500 รอบต่อนาที (rpm) พบว่าเมื่อใช้ความเร็วรอบในการกวนเพิ่มขึ้นจาก 150 เป็น 500 รอบต่อนาที ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นเช่นเดียวกัน จาก 0.14 ไมครอนเป็น 0.66 ไมครอน

4.1.6.4 รูปร่างของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

ลักษณะทางสัณฐานของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล โดยใช้ความเร็วรอบการกวนต่างๆ คือ 250, 500 และ 1,000 รอบต่อนาที (rpm) ดังแสดงในรูปที่ 4.7 พบว่าความเร็วรอบการกวนต่างกันไม่มีผลต่อรูปร่างที่เกิดขึ้น โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยความเร็วรอบต่างกัน มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (spherical) ทั้งหมด แต่ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีขนาดแตกต่างกันตามความเร็วรอบการกวน



รูปที่ 4.7 SEM micrographs ที่กำลังขยาย $\times 50,000$ เท่าของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลที่ความเร็วรอบการกวนต่างๆ (a) 250 rpm (b) 500 rpm และ (c) 1,000 rpm

4.1.7 ผลของชนิดและเกรดสารตั้งต้นในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

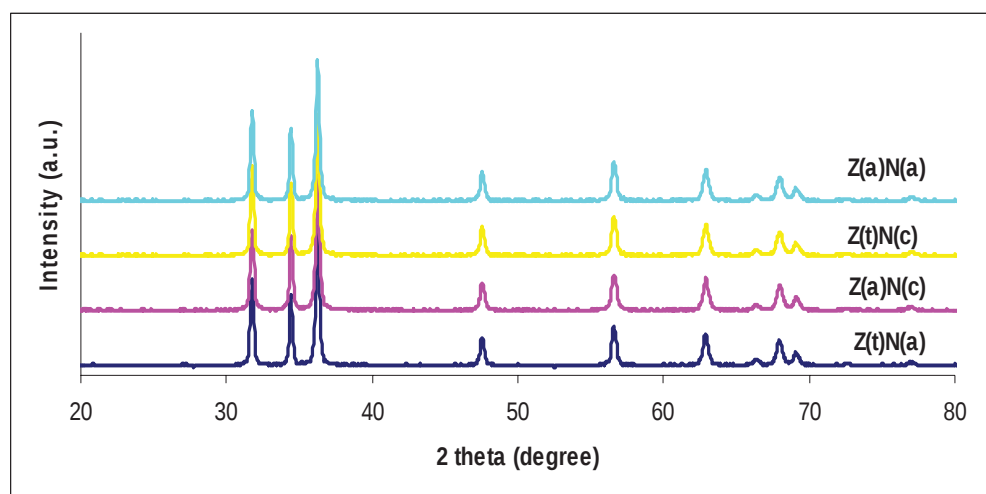
ในการศึกษาผลของเกรดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ โดยทำการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งจากซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตเข้มข้น 0.04 โมล โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.32 โมล โดยใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ชนิดและเกรดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

Substrate	Grade	Note
Zn(CH₃COO)₂·2H₂O	Analytical grade (Fluka, 96459)	Z(a)
	Technical grade (SIGMA-ALDRICH, 25056)	Z(t)
NaOH	Analytical grade (CARLO ERBA, 480507)	N(a)
	Commercial grade	N(c)

4.1.7.1 โครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์

โครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเกรดสารตั้งต้นต่างกันจากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังรูปที่ 4.8 และตารางที่ 4.7 พบว่า การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ทุกๆเกรดของสารตั้งต้นทั้งโซเดียมไฮดรอกไซด์และซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต แสดงตำแหน่งระนาบของผลึกจากมุม 2θ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ไม่ปรากฏตำแหน่งของสารเจือปน (impurity, Wang C. et al., 2005) หรือตำแหน่งของสารเพิ่มความเสถียรที่ดูดซับที่ผิวอนุภาค (Aimable A. et al., 2010) เนื่องจากผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงเพื่อกำจัดส่วนที่ระเหยได้ (volatile fraction) ออกจากระบบได้ (Wikipedia, 2010)



รูปที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งโดยใช้เกรดของสารตั้งต้นต่างๆ

ตารางที่ 4.7 ขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นเกรดต่างๆ

เกรดของสารตั้งต้น	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	แลตทิซพารามิเตอร์		
		a (nm)	c (nm)	c/a
Z(a) N (a)	36	0.3252	0.5211	1.6023
Z(t) N(a)	39	0.3252	0.5211	1.6021
Z(a) N(c)	33	0.3252	0.5211	1.6021
Z(t) N(c)	35	0.3253	0.5211	1.6019

นอกจากนี้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Cullity B.D., 2001) ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเกรดของสารตั้งต้นต่างกัน มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c ประมาณ 0.52 นาโนเมตร และค่า a ประมาณ 0.32 นาโนเมตร และอัตราส่วนระหว่าง ด้าน c/a มีค่าประมาณ 1.6 ดังตารางที่ 4.7 ซึ่งแสดงว่าซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีการจัดเรียงตัวแบบเฮกซะโกนัล (hexagonal structure) หรือเวอร์ตไซต์ (wurtzite) ดังนั้นเกรดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ ออกไซด์ต่างกัน ไม่มีผลต่อโครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์

4.1.7.2 ขนาดผลึกเฉลี่ย (Average crystallite size) ของนาโนซิงค์ออกไซด์

จากการคำนวณหาขนาดผลึกเฉลี่ยด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเกรดของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แตกต่างกัน มีขนาดผลึกเฉลี่ยใกล้เคียงกัน ดังตารางที่ 4.7 โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเกรดของสารตั้งต้นต่างกันมีขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ในช่วง 33-39 นาโนเมตร ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ analysis grade ร่วมกับ NaOH commercial grade มีขนาดผลึกเฉลี่ยเล็กที่สุด ขนาดผลึกเฉลี่ยที่เล็กรองลงมาคือนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ technical grade ร่วมกับ NaOH commercial grade และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นทั้ง $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ NaOH ที่เป็น analysis grade ทั้งสองตามลำดับ และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ analysis grade ร่วมกับ NaOH commercial grade มีขนาดผลึกเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ใหญ่ที่สุดคือ 39 นาโนเมตร

4.1.7.3 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์

ลักษณะทางสัณฐานของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเกรดของสารตั้งต้นแตกต่างกัน มีผลให้รูปร่างและขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้แตกต่างกันดังรูปที่ 4.9 และตารางที่ 4.8 โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้น analytical grade ทั้ง $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ NaOH หรือ Z(a)N(a) รูปที่ 4.9(a) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างอนุภาคมีลักษณะคล้ายดอกไม้ (flower-like) ที่มีขนาดสม่ำเสมอ โดยเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค 1.5-3.5 ไมโครเมตร ซึ่งเกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่เป็นแท่งแต่ละแท่งมารวมกัน ซึ่งแต่ละแท่งมีความยาวประมาณตั้งแต่ 128-339 นาโนเมตร นอกจากนี้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่เป็น technical grade ร่วมกับ NaOH analytical grade เป็นสารตั้งต้นหรือ Z(t)N(a) ดังรูปที่ 4.9 (b) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างอนุภาค 2 ลักษณะคือลักษณะเป็นทรงกลมและรูปร่างที่เป็น

ตารางที่ 4.8 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นเกรดต่างๆ

เกรดของสารตั้งต้น	ขนาดรูปร่างอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ (nm)				
	2 nd particles size Flower-like	Small rod		Sphere	2 nd particles size Polymorphic
		diameter	length		
Z(a)N(a)	1500-3500	~156	128-339	-	-
Z(t) N(a)	-	60-140	190-15400	80-240	-
Z(a) N(c)	1350-4320	60-180	1200-3400	-	2040-4440
Z(t) N(c)	2820-4010	80-150	240-1950	-	4590-5560

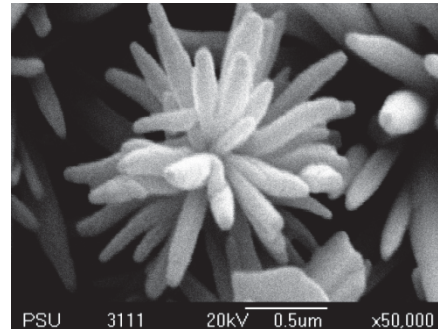
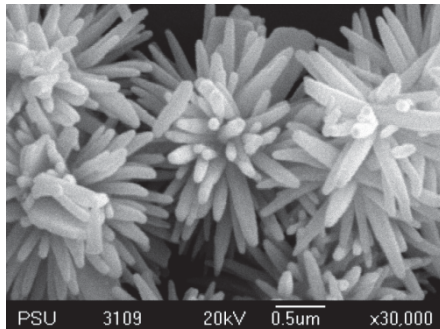
แท่งสั้นๆ ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 80 – 240 นาโนเมตร ส่วนรูปร่างอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแท่งสั้นๆ มีเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 60-140 นาโนเมตร และมีความยาวของแท่งตั้งแต่ 190 นาโนเมตรถึง 1.54 ไมโครเมตร นอกจากนั้นในรูปที่ 4.9(c) ซึ่งเป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นโดยใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่เป็น analytical grade ร่วมกับ NaOH commercial grade หรือ Z(a)N(c) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (flower-like) คล้ายกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้น analytical grade ทั้ง $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ NaOH หรือ Z(a)N(a) แต่มีขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ โดยเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคตั้งแต่ 1.35 - 4.32 ไมโครเมตร ซึ่งเกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่เป็นแท่งแต่ละแท่งมารวมกัน โดยแต่ละแท่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 60-180 นาโนเมตร และความยาวประมาณ 1.2-3.4 ไมโครเมตร นอกจากนี้ยังมีรูปร่างอนุภาคอื่นที่ไม่มีลักษณะคล้ายดอกไม้ และมีขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ โดยเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคตั้งแต่ 90 – 170 นาโนเมตรเกาะกลุ่มกันเป็นกลุ่มก้อนอนุภาคขนาดใหญ่ (secondary particles) ที่มีขนาดอนุภาค 2.04 – 4.44 ไมโครเมตร ซึ่งคล้ายกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่เป็น technical grade ร่วมกับ NaOH commercial grade เป็นสารตั้งต้นหรือ Z(t)N(c) ดังรูปที่ 4.9(d) โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะอนุภาคคล้ายดอกไม้เช่นกัน แต่มีเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคที่คล้ายดอกไม้ตั้งแต่ 2.82-4.01 ไมโครเมตร ซึ่งเกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่เป็นแท่งสั้นๆรวมกัน โดยแท่งสั้นๆแต่ละแท่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 80-150 นาโนเมตร และความยาวประมาณ 240 นาโนเมตรถึง 1.95 ไมโครเมตร นอกจากนี้ยังมีอนุภาคที่ไม่สม่ำเสมอที่มีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 100-570 นาโนเมตรรวมกลุ่มกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ (secondary particles) ขนาดตั้งแต่ 4.59 - 5.56 ไมโครเมตร

4.1.7.4 ชนิดและปริมาณของธาตุปนเปื้อนต่อนาโนซิงค์ออกไซด์

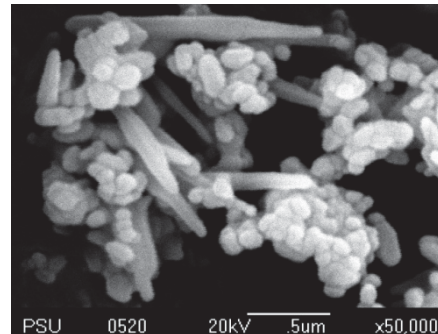
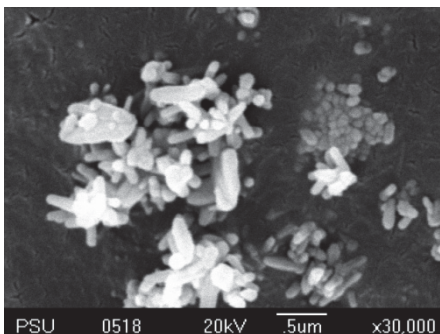
นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้เกรดของสารตั้งต้นต่างกัน มีชนิดและปริมาณของธาตุองค์ประกอบต่างๆที่ปนเปื้อนแตกต่างกันดังตารางที่ 4.9 ซึ่งหาด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF) พบว่าการใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยเกรดต่างกัน ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากมีปริมาณธาตุสังกะสี (Zn) เป็นองค์ประกอบในนาโนซิงค์ออกไซด์สูง 99.55-99.86% นอกจากนี้ยังพบธาตุที่เป็นองค์ประกอบอื่นๆในนาโนซิงค์ออกไซด์ได้แก่ ทองแดง (Copper, Cu) แคลเซียม (Calcium, Ca) แมงกานีส (Manganese, Mn) เหล็ก (Iron, Fe) ฟอสฟอรัส (Phosphorus, P) ซีลีเนียม (Selenium, Se) โพแทสเซียม (Potassium, K)

และโครเมียม (Chromium, Cr) ซึ่งมีปริมาณรวมกันไม่ถึง 0.5% โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย ใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่เป็น technical grade ร่วมกับ NaOH commercial grade เป็นสารตั้งต้น ส่วนนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้น analytical grade ทั้ง $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ NaOH หรือ Z(a)N(a) และที่ใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่เป็น analytical grade ร่วมกับ NaOH

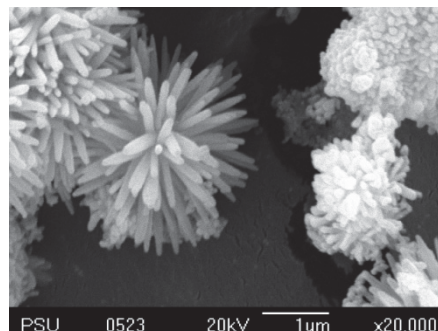
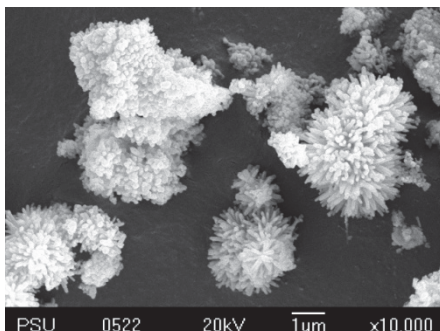
(a). Z(a)N(a)



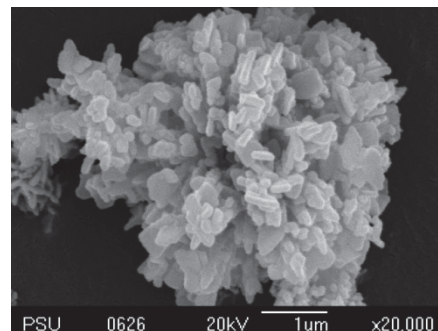
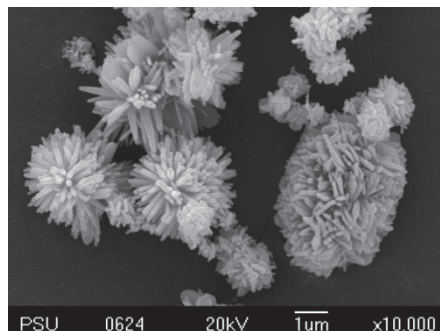
(b). Z(t)N(a)



(c). Z(a)N(c)



(d). Z(t)N(c)



รูปที่ 4.9 นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์และกำลังขยายต่างกันโดยที่

(a). Z(a)N(a) (b). Z(t)N(a) (c). Z(a)N(c) และ(d). Z(t)N(c)

ตารางที่ 4.9 ชนิดและปริมาณธาตุองค์ประกอบของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกรดของสารตั้งต้นแตกต่างกัน

Compound	Contaminate content (%)			
	Z(t)N(a)	Z(a)N(c)	Z(a)N(a)	Z(t)N(c)
Zn	99.55	99.80	99.82	99.86
Cu	0.034	0.035	0.035	0.029
Ca	0.088	0.091	0.093	0.091
Mn	-	0.010	0.012	-
Fe	-	0.023	0.014	0.02
P	0.25	-	-	-
Se	-	-	-	-
K	0.038	-	-	-
Cr	0.038	0.036	0.037	-

commercial grade หรือ Z(a)N(c) มีชนิดของธาตุองค์ประกอบอื่นๆที่ไม่ใช่สังกะสี เหมือนกัน 5 ชนิดคือ ทองแดง (0.035%) แคลเซียม (0.09%) แมงกานีส (0.01%) โครเมียม (0.036%) และเหล็ก (0.014 และ 0.023% ตามลำดับ) ในปริมาณใกล้เคียงกันมาก และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่เป็น technical grade ร่วมกับ NaOH analytical grade เป็นสารตั้งต้นหรือ Z(t)N(a) มีธาตุองค์ประกอบที่ไม่ใช่สังกะสีอยู่ 5 ชนิดเช่นเดียวกัน คือทองแดง (0.034%) แคลเซียม (0.087%) และโครเมียม (0.038%) และมีธาตุองค์ประกอบที่แตกต่างกับนาโนซิงค์ออกไซด์ ชนิด Z(a)N(a) และ Z(a)N(c) 2 ชนิดคือ ฟอสฟอรัส (0.25%) และโพแทสเซียม (0.038%) นอกจากนั้นพบว่า ไม่ปรากฏตำแหน่งฟีด 2theta ของธาตุอื่นๆที่ปนเปื้อนของซิงค์ออกไซด์ ในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังรูปที่ 4.8 สาเหตุเนื่องจากปริมาณธาตุอื่นๆนั้นมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับซิงค์ออกไซด์

4.2 การเตรียมยางคอมปอนด์ที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์

หัวข้อต่อไปนี้ ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆได้แก่ ขนาดอนุภาค รูปร่าง ปริมาณ และชนิดของซิงค์ออกไซด์ (ดังตารางที่ 3.1) ที่มีผลต่อสมบัติของยางคอมปอนด์โดยทำการผสมสารเคมีต่างๆลงในยางธรรมชาติด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง ตามสูตรในตารางที่ 3.2

4.2.1 สมบัติการวัลคาไนซ์

เมื่อนำซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆมาผสมกับยางธรรมชาติบนเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งโดยแปรปริมาณและชนิดของซิงค์ออกไซด์ในปริมาณ 0.5-3 phr ยกเว้นซิงค์ออกไซด์ปกติที่มีการใส่ถึง 5 แล้วทำการวัลคาไนซ์ยางคอมปอนด์ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ ซึ่งในตารางที่ 4.10 แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ 150°C นั้น ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ส่งผลต่อเวลาในการสกอรัซ (TS2) ไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งหากใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและสภาวะของแข็งในปริมาณน้อยกว่า 3 phr ให้เวลาในการสกอรัซน้อยกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติในปริมาณ 5 phr ประมาณ 13-25% ทั้งนี้เนื่องมาจากขนาดอนุภาค

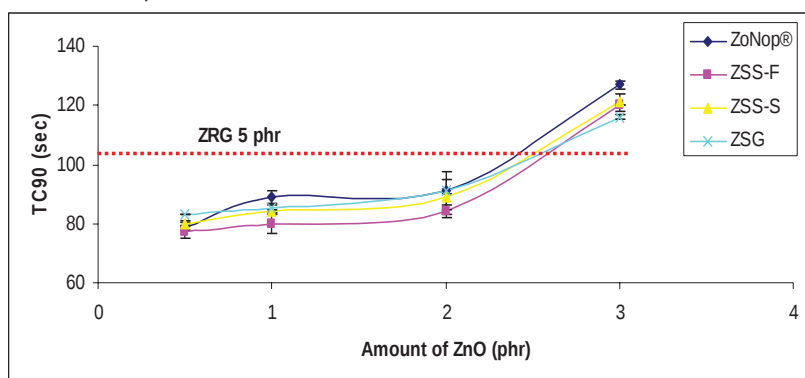
ของนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดเล็ก มีรูปร่างสม่ำเสมอ (homogenous) มากกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติที่มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า และมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ (heterogenous) นอกจากนี้เมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์เท่ากันที่ 2 phr พบว่า เวลาในการสกอร์ชมีค่าใกล้เคียงกัน และไม่ขึ้นกับขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ อย่างไรก็ตาม เวลาในการสกอร์ชที่เกิดขึ้นในการศึกษาครั้งนี้น้อยกว่าเวลาในการสกอร์ชที่รายงานโดย Sahoo S. *et al.* (2007) ที่ได้ทำการศึกษาผลของนาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งใช้เป็นสารตัวกระตุ้นร่วมกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์

ผลของขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ต่อเวลาในการวัลคาไนซ์ (TC90) แสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่า ที่อุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ 150°C เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น มีผลทำให้เวลาในการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น และเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากัน นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลและสภาวะของแข็ง มีผลทำให้เวลาในการวัลคาไนซ์น้อยกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าเล็กน้อย นอกจากนี้หากใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและสภาวะของแข็งในปริมาณน้อยกว่า 3 phr ให้เวลาในการวัลคาไนซ์น้อยกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติในปริมาณ 5 phr ซึ่งเป็นปริมาณทั่วไปที่ใช้ในอุตสาหกรรม (พรพรรณ, 2528) เนื่องจากขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดเล็ก มีรูปร่างสม่ำเสมอ (homogenous) มากกว่า ซิงค์ออกไซด์ปกติที่มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า และมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ (heterogenous) ดังนั้นเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ ส่งผลให้ใช้เวลาในการวัลคาไนซ์สั้นกว่ากว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติปริมาณ 5 phr ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sahoo S. *et al.* (2007) และในงานวิจัยของ Sahoo S. and Bhowmick A.K. (2007)

ตารางที่ 4.10 เวลาในการสกอร์ชของยางเมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ

Amount of ZnO (phr)	TS2 (sec)				
	ZoNop®	ZSS-F	ZSS-S	ZSG	ZRG
0.5	71±0.71	68±1.41	73±0.00	69±0.35	-
1	68±0.71	63±0.00	64±0.00	72±0.35	-
2	73±1.06	67±0.35	69±0.35	69±0.35	74±0.35
3	72±0.00	69±1.06	69±0.35	68±0.35	76±0.00
5	-	-	-	-	84±1.06

หมายเหตุ : - ไม่ได้หาค่า

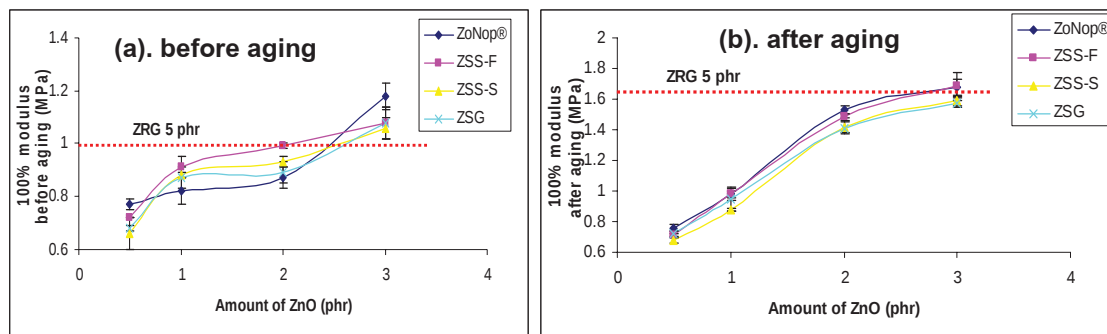


รูปที่ 4.10 เวลาในการวัลคาไนซ์ เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ

4.2.2 สมบัติเชิงกล

4.2.2.1 โมดูลัสที่การยืด 100% (100% modulus)

โมดูลัสที่การยืด 100% ก่อนและหลังบ่มแรงที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมงของยางธรรมชาติที่ใช้ซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคและปริมาณต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.11(a) และ (b) ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้ว่าการบ่มแรง เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์มากขึ้น มีผลทำให้ค่า 100% โมดูลัสเพิ่มขึ้น ซึ่งหากใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและสภาวะของแข็งในปริมาณ 3 phr ให้ค่า 100% โมดูลัสมากกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติในปริมาณ 5 phr นอกจากนี้ที่ปริมาณเท่ากันที่ 1 และ 2 phr ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลและกระบวนการสภาวะของแข็ง ให้ค่า 100% โมดูลัสสูงกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าเล็กน้อย โดยที่นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งทางการค้าและที่สังเคราะห์จากสองกระบวนการซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กให้ค่า 100% โมดูลัสใกล้เคียงกัน แต่ให้ค่า 100% โมดูลัสสูงกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติซึ่งมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่าและรูปร่างไม่สม่ำเสมอ



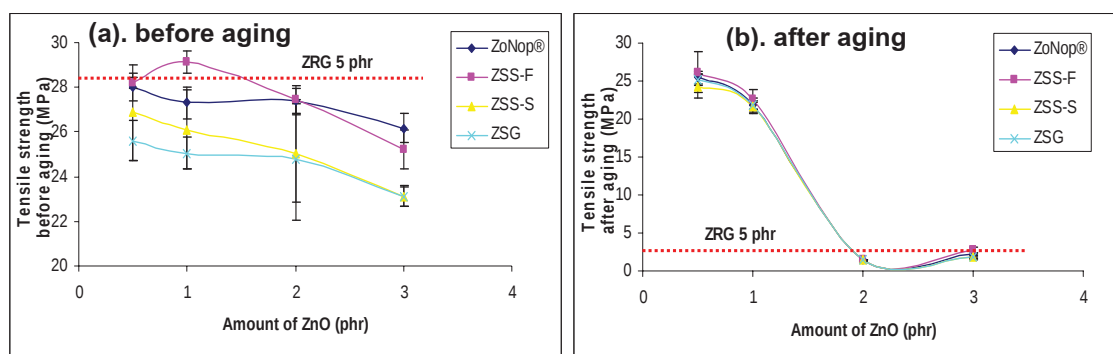
รูปที่ 4.11 100% โมดูลัสของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ (a) ก่อนบ่มแรงและ (b) หลังบ่มแรง

หลังการบ่มแรงที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.11(b) พบว่าเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์มากขึ้น มีผลทำให้ค่า 100% โมดูลัสเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน โดยที่หลังการบ่มแรง ให้ค่า 100% โมดูลัสมากกว่าก่อนบ่มแรงเล็กน้อย และเมื่อใช้ปริมาณซิงค์ออกไซด์เท่ากัน นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและสภาวะของแข็ง ให้ค่า 100% โมดูลัสใกล้เคียงกัน เนื่องจากขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์แตกต่างกันไม่มากนัก นอกจากนั้นที่ปริมาณ 3 phr ของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็ก ให้ค่า 100% โมดูลัสสูงกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติในปริมาณ 5 phr ประมาณ 11% และเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากัน หลังการบ่มให้ค่า 100% โมดูลัสมากกว่าก่อนบ่มแรง

4.2.2.2 ความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength)

ความต้านทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคและปริมาณต่างๆ ก่อนและหลังการบ่มแรงที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.12(a) และ (b) ซึ่งเห็นได้ว่าการบ่มแรง เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้น 0.5 phr มีผลทำให้สมบัติการต้านทานต่อแรงดึงมีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้เนื่องจากขนาดอนุภาคที่เล็กของ ZnO@ มีโอกาสจับตัวเป็น

กลุ่มก้อนไม่กระจายตัว แต่เมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) เพียง 0.5 phr ให้สมบัติการต้านทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติในปริมาณ 5 phr แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของซิงค์ออกไซด์เป็น 1 phr พบว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ 5 phr ประมาณ 3% นอกจากนี้เห็นได้ว่าที่ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากัน นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงมากกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการทั้งสอง ยกเว้นนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะคล้ายดอกไม้ ทั้งนี้เนื่องมาจากขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าเมื่อเทียบกับซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยทั้งสองกระบวนการและซิงค์ออกไซด์ปกติ



รูปที่ 4.12 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ (a) ก่อนบ่มแรง และ (b) หลังบ่มแรง

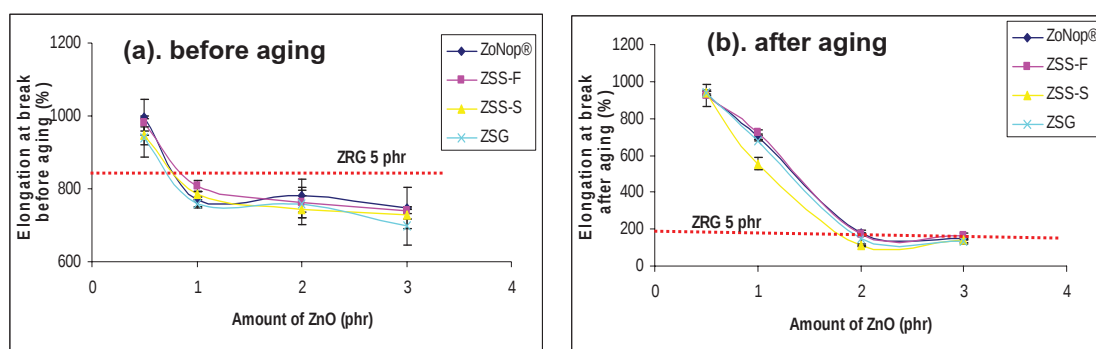
เมื่อเพิ่มปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ มากกว่า 2 phr มีผลทำให้ tensile strength ลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากการใช้ในปริมาณมากขึ้น มีผลทำให้อนุภาคเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ma X.Y. *et al.* (2009) ซึ่งใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในพอลิยูรีเทน พบว่าเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณมากกว่า 1 phr มีผลทำให้ tensile strength ลดลง ซึ่งเมื่อนำพอลิยูรีเทนที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณมากกว่า 1 phr ดูลักษณะการกระจายตัวของนาโนซิงค์ออกไซด์พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์เกาะเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่จึงทำให้คุณสมบัติดังกล่าวลดลง

สำหรับการบ่มแรงที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.12(b) พบว่าเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น มีผลทำให้สมบัติการต้านทานต่อแรงดึงมีแนวโน้มลดลงเช่นเดียวกัน โดยที่เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 1 phr เป็น 2 phr มีผลทำให้สมบัติการต้านทานต่อแรงดึงลดลงอย่างรวดเร็วประมาณ 93% และสมบัติการต้านทานต่อแรงดึงหลังการบ่มแรงลดลงจากก่อนการบ่มแรงเล็กน้อยเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ปริมาณ 1-2 phr ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhou Z. *et al.* (2001) และ Heideman G. *et al.* (2005) นอกจากนี้เมื่อใช้ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากันพบว่า การใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ให้สมบัติการต้านทานต่อแรงดึงมากกว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างทรงกลม (ZSS-S) และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล (ZSG) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดเล็กกว่านั่นเอง

4.2.2.3 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (Elongation at break)

ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางธรรมชาติ เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่างๆ เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติปริมาณ 5 phr ก่อนการบ่มแรงที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.13(a) พบว่า เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ระยะยืด ณ จุดขาดมีแนวโน้มลดลง โดยเมื่อเพิ่มปริมาณของซิงค์ออกไซด์จาก 0.5 phr เป็น 1 phr ทำให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดลดลงอย่างรวดเร็ว แต่เมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและสภาวะของแข็งในปริมาณ 0.5 phr ให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดมากกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติในปริมาณ 5 phr เนื่องมาจากขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดเล็กกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ นอกจากนี้ที่ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากันพบว่า การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองกระบวนการ ให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดใกล้เคียงกัน

หลังการบ่มแรงที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.13(b) พบว่า เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด มีแนวโน้มลดลงเช่นเดียวกัน โดยเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.5 phr เป็น 2 phr มีผลทำให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ลดลงอย่างรวดเร็ว และความยืดสูงสุด ณ จุดขาด หลังการบ่มแรงน้อยกว่าก่อนการบ่มแรงเล็กน้อยที่ปริมาณ 0.5-1 phr โดยเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากัน พบว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและ นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยทั้งสองกระบวนการ ให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ 0.5-1 phr ให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดมากกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ 5 phr ประมาณ 4-7 เท่า



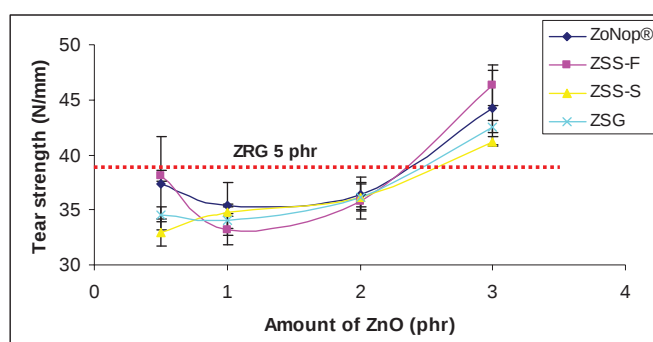
รูปที่ 4.13 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ (a) ก่อนบ่มแรงและ (b) หลังบ่มแรง

4.2.2.4 การต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear strength)

การต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติที่ใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิดและปริมาณต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.14 พบว่า เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.5 phr เป็น 1 phr การต้านทานต่อการฉีกขาดลดลงเล็กน้อย แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของซิงค์ออกไซด์มากกว่า 1 phr การต้านทานต่อการฉีกขาดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณมากกว่า 3 phr การต้านทานต่อการฉีกขาดมากกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ 5 phr ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิจัยของ Heideman G. et al. (2005) ซึ่งได้ศึกษาการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติชนิด red seal ในปริมาณ 1-4 phr พบว่าการต้านทานต่อการฉีก

ขาดของยางสไตรีน บิวตะไดอินชนิด s-SBR และยางอีพดีเอ็ม (EPDM) มีแนวโน้มลดลง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของซิงค์ออกไซด์เป็น 5 phr ทำให้การต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มสูงขึ้นกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณ 1-4 phr

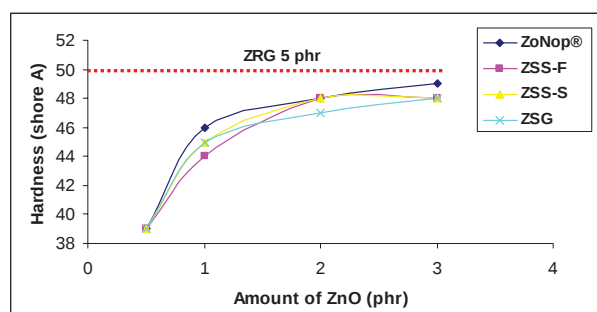
นอกจากนี้เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากันที่ 0.5-2 phr การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า ให้ความต้านทานต่อการฉีกขาดมากกว่าหรือใกล้เคียงกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งเนื่องจากขนาดอนุภาคที่มีขนาดเล็กของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า แต่เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์ 3 phr นาโนซิงค์ ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้มีความต้านทานต่อการฉีกขาดมากกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์อื่นๆ



รูปที่ 4.14 ความต้านทานการฉีกขาดของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ

4.2.2.5 ความแข็งของยางธรรมชาติ (Hardness)

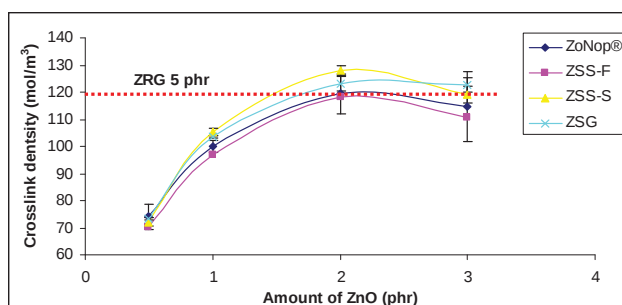
สำหรับความแข็งของยางธรรมชาติที่ใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิดและปริมาณต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.15 พบว่า เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์ซึ่งใช้ในยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น ให้ความแข็ง (shore A) เพิ่มขึ้น ซึ่งที่ปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) และกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (ZSS-S) และรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ปริมาณ 0.5 phr มีผลให้ความแข็งของยางอยู่ที่ 39 shore A แต่เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มจาก 0.5 phr เป็น 1 phr ความแข็งของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นเป็น 44-46 shore A หรือเพิ่มขึ้นประมาณ 12.8 – 17.9% ซึ่งการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคและรูปร่างต่างกัน ที่ปริมาณเท่ากัน มีผลให้ความแข็งของยางธรรมชาติไม่แตกต่างกันมากนัก โดยที่การใช้ซิงค์ ออกไซด์ปริมาณมากกว่า 1 phr ส่งผลให้ความแข็งของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นไม่มากนัก นอกจากนี้ยังเห็นได้ว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยทั้งสองกระบวนการในปริมาณ 3 phr ให้ความแข็งของยางธรรมชาติใกล้เคียงกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ 5 phr โดยในงานวิจัยของ Heideman G. *et al.* (2005) ได้รายงานว่า การใช้ซิงค์ออกไซด์เพียง 1 phr มีผลทำให้ความแข็ง (shore A) ของยางอีพดีเอ็ม (EPDM) เพิ่มขึ้นมากกว่าการใช้กรดสเตียริกเพียงอย่างเดียว โดยเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณมากกว่า 1 phr มีผลทำให้ความแข็งของยางอีพดีเอ็มไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเช่นกัน



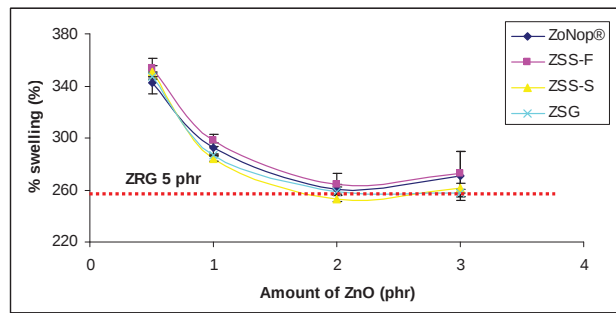
รูปที่ 4.15 ความแข็ง (shore A) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ

4.2.3 ความหนาแน่นเชื่อมขวางและร้อยละการบวมตัวของยางธรรมชาติ

ความหนาแน่นเชื่อมขวาง (crosslink density) และร้อยละการบวมตัว (% swelling) ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.16 และ 4.17 พบว่าเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ทำให้ความหนาแน่นเชื่อมขวางมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และร้อยละการบวมตัวของยางธรรมชาติในตัวทำละลายโทลูอีนมีแนวโน้มลดลง ซึ่งการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคและรูปร่างต่างกัน ได้แก่ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) และกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (ZSS-S) และรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ที่ปริมาณเท่ากัน มีผลให้ความหนาแน่นเชื่อมขวางและร้อยละการบวมตัวของยางธรรมชาติไม่แตกต่างกันมากนัก โดยที่ปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ 0.5 phr มีผลให้ความหนาแน่นเชื่อมขวางอยู่ในช่วง $70\text{--}74\text{ mol/m}^3$ และร้อยละการบวมตัวอยู่ในช่วง 342-353% แต่เมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ทุกชนิดเพิ่มขึ้นจาก 0.5 phr เป็น 1 phr มีผลให้ความหนาแน่นเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง $96\text{--}105\text{ mol/m}^3$ หรือเพิ่มขึ้น 35.13-41.09% และร้อยละการบวมตัวลดลงอยู่ในช่วง 284-297% หรือลดลง 17.12-23.23% นอกจากนี้ยังเห็นว่าเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณ 2 phr ความหนาแน่นเชื่อมขวางของยางวัลคาไนซ์อยู่ในช่วง $119\text{--}127\text{ mol/m}^3$ และร้อยละการบวมตัวของยางวัลคาไนซ์อยู่ในช่วง 253-264% โดยมีค่าใกล้เคียงกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติปริมาณ 5 phr ซึ่งมีความหนาแน่นเชื่อมขวางและร้อยละการบวมตัวของยางวัลคาไนซ์ 119 mol/m^3 และ 258% ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าซิงค์ออกไซด์มีผลให้โมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดการเชื่อมขวางร่วมกับกำมะถันได้ดีขึ้น โดยเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์มากกว่า 2 phr ทำให้ความหนาแน่นเชื่อมขวางลดลงเล็กน้อยและร้อยละการบวมตัวเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเช่นกัน



รูปที่ 4.16 ความหนาแน่นเชื่อมขวาง (crosslink density) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ



รูปที่ 4.17 ร้อยละการบวมตัว (%swelling) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ

มาณเท่ากัน ส่วนการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติในปริมาณ 5 phr ยางธรรมชาติจะมีสีขาวขุ่นจนไม่สามารถมองเห็นเส้นสีดำด้านหลังได้

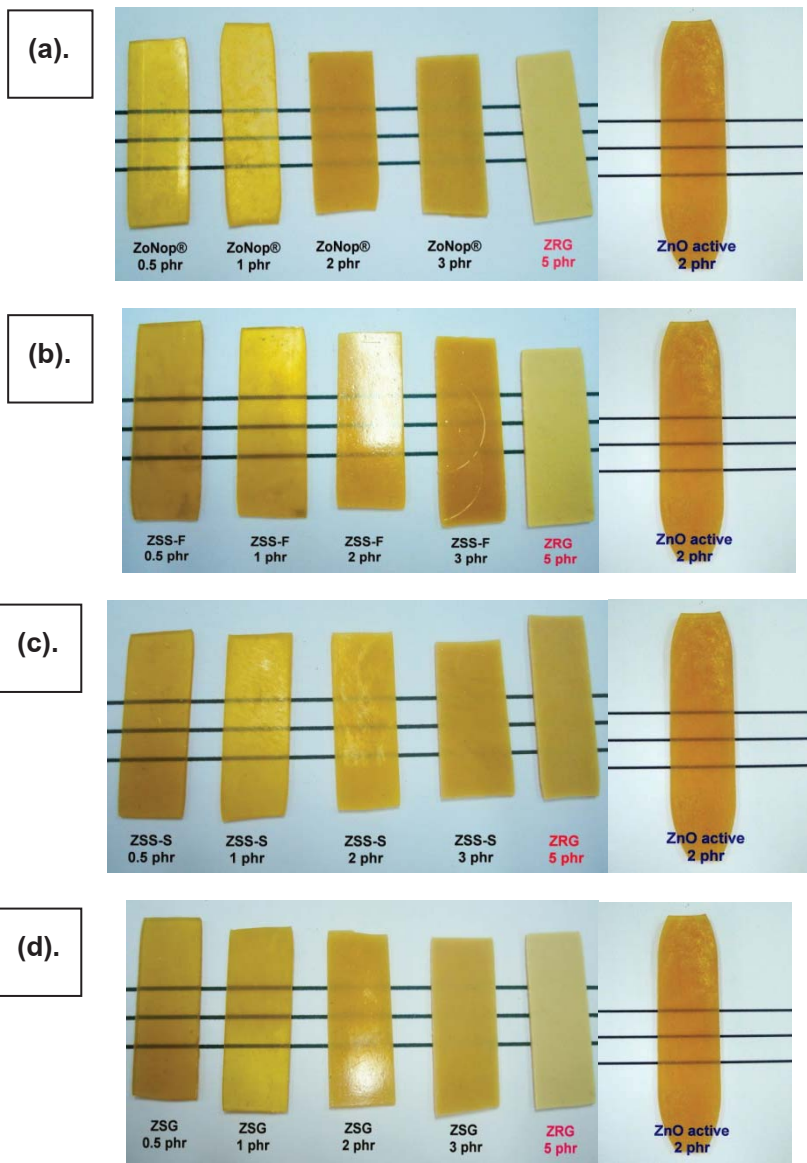
4.2.4 ความขุ่นของยางธรรมชาติ

จากการวัดความขุ่นของยางธรรมชาติที่ใช้ชนิดและปริมาณต่างๆของนาโนซิงค์ออกไซด์ได้แก่นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZRG) และกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (ZSS-S) และรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ 5 phr ดังแสดงในรูปที่ 4.18 เห็นได้ว่า ทุกชนิดของนาโนซิงค์ออกไซด์ เมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ความขุ่นของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งจะได้ชัดเจนเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ปริมาณมากกว่า 1 phr เริ่มมีความขุ่นมากขึ้นจนเริ่มมองไม่เห็นเส้นที่ขีดไว้ด้านหลัง ทั้งนี้เนื่องจากถ้าใส่ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณเกิน 1 phr ซิงค์ออกไซด์จะไม่ละลายในยาง และทำให้ยางขาวขุ่นได้ (พรพรรณ, 2528) นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบยางธรรมชาติที่ใช้ นาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆในปริมาณ 2 phr กับซิงค์ออกไซด์แอคทีฟ (ZnO active) 2 phr พบว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์แอคทีฟมีผลให้ยางวัลคาไนซ์มีความใสมากกว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่ปริมาณเท่ากัน ส่วนการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติในปริมาณ 5 phr ยางธรรมชาติจะมีสีขาวขุ่นจนไม่สามารถมองเห็นเส้นสีดำด้านหลังได้

4.2.5 สมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติ

อุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวของยางธรรมชาติ เมื่อใช้ชนิด และปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ โดยทำการทดสอบด้วยการศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อนหรือ Thermal gravimetric analysis โดยศึกษาที่อุณหภูมิห้องถึง 600°C ด้วยอัตราเร็วในการให้ความร้อน 10°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยในตารางได้ทำการศึกษากุณภูมิที่ใช้ในการสลายสารให้น้ำหนักลดลง 10% ($T_{10\%}$) และ 50% ($T_{50\%}$) จากน้ำหนักเริ่มต้น ดังแสดงในตารางที่ 4.11 พบว่า เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการสลายสารให้น้ำหนักลดลง 10% จากน้ำหนักเริ่มต้นเพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งทั้งนี้เนื่องจากซิงค์ออกไซด์เป็นสารอนินทรีย์ จึงแสดงความสามารถในการทนต่อความร้อนได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ma C.C.M. *et al.* (2005)

นอกจากนี้การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ทั้งสองกระบวนการเพียง 1 phr และซิงค์ออกไซด์ปกติ 5 phr ดังรูปที่ 4.19 เห็นได้ว่า เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติมีพฤติกรรมการสลายตัวของยางธรรมชาติเกิดขึ้นเพียงขั้นตอนเดียวและมีพฤติกรรมการสลายตัวเหมือนกันทุกชนิดของนาโนซิงค์ออกไซด์ นอกจากนั้นปริมาณถ่านที่เหลือหลังจากให้ความร้อนถึง 600°C ดังตารางที่ 4.11 พบว่าปริมาณถ่านมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการใช้ซิงค์ออกไซด์



รูปที่ 4.18 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟ (a) ZoNop® (b) ZSS-F (c) ZSS-S (d) ZSG

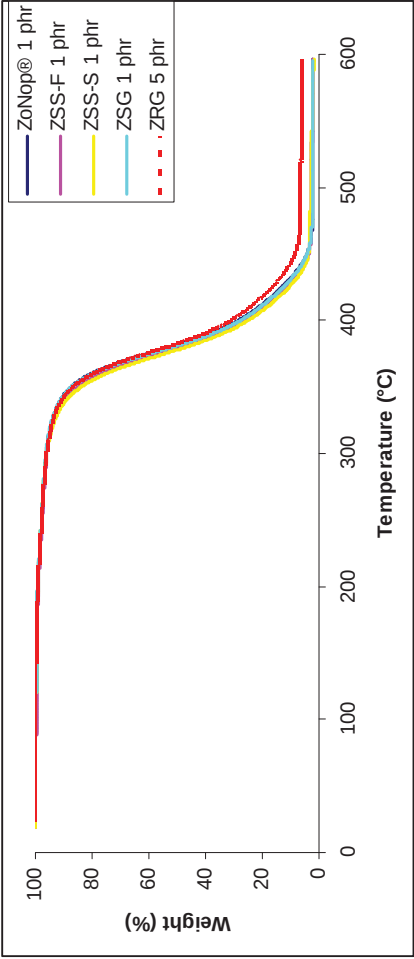
4.2.6 การกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติ

4.2.6.1 การกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติมาตรฐาน 50%

ผลของศึกษาสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติในรูปของ 50% มาตรฐานแบบทด้วยซิงค์ ออกไซด์ ชนิดต่างๆ และลักษณะการกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 4.20 ด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่า การกระจายตัวของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) (รูปที่ 4.20 (a)) รวมทั้งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสถานะของแข็ง (solid state) ซึ่งมีลักษณะรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) และทรงกลม (ZSS-S) รูปที่ 4.20 (b) และ (c) ตามลำดับ มีการกระจายตัวในยางธรรมชาติได้ดี และสม่ำเสมอกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (sol-gel) และซิงค์ออกไซด์ปกติ ซึ่งมีการกระจายตัวได้ไม่ดีมากนักรวมทั้งเกิดการเกาะกลุ่มเป็นก้อนอนุภาคขนาดใหญ่ในยางธรรมชาติ (ดังลูกศรชี้ในรูปที่ 4.20 (d) และ (e) ตามลำดับ)

ตารางที่ 4.11 คุณสมบัติการสลายตัวและปริมาณแก้วที่เหลือ เพื่อใช้ชนิดและปริมาณของซึ่งคอกกไซค์ต่าง ๆ ในยางธรรมชาติ

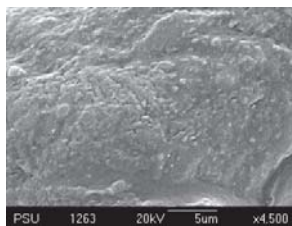
ชนิดของขังค์ ออกไซด์	อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัว														ปริมาณเถ้าที่เหลือ (Residue) (%)					
	Decomposition temperature (°C)																			
	T _{10%}								T _{50%}											
	0.5	1	2	3	5	0.5	1	2	3	5	0.5	1	2	3	5	0.5	1	2	3	5
ZoNop®	339.02	342.36	338.02	339.44	-	377.91	381.83	380.46	381.48	-						1.540	2.140	2.958	3.732	-
ZSS-F	339.09	344.60	343.36	344.62	-	378.22	378.98	380.08	382.49	-						1.648	2.086	2.887	4.227	-
ZSS-S	337.56	340.94	341.88	342.54	-	378.90	377.96	380.85	382.52	-						2.066	1.845	2.839	4.017	-
ZSG	340.80	343.38	341.12	343.21	-	379.27	381.00	380.92	382.76	-						1.844	2.188	3.135	4.227	-
ZRG		-	343.22	343.39	342.34	-	-	381.78	383.20	382.57		-				-	-	3.202	4.188	6.326



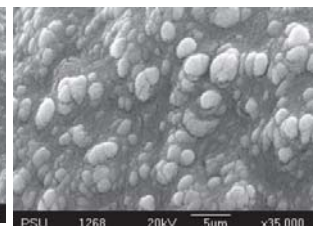
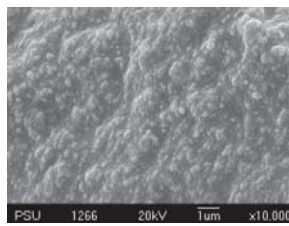
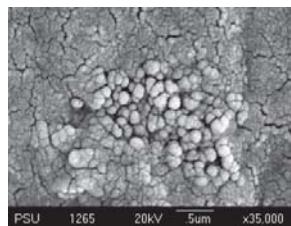
รูปที่ 4.19 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซึ่งคอกกไซค์ชนิดต่าง ๆ เทียบกับซึ่งคอกกไซค์ปกติ 5 phr

นอกจากนี้พบว่าก่อนและหลังการเตรียมซิงค์ออกไซด์ในรูปของมาสเตอร์แบทช์ร่วมกับยางธรรมชาติ ยังมีผลต่อขนาดและรูปร่างอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ตามตารางที่ 3.1 เมื่อนำมาเตรียมในรูปของมาสเตอร์แบทช์ร่วมกับยางธรรมชาติ มีผลทำให้รูปร่างและขนาดอนุภาคเปลี่ยนไป โดยเปลี่ยนจากรูปร่างคล้ายดอกไม้เป็นลักษณะทรงกลม ซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 90-270 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4.20 (b) ซึ่งเกิดการแตกหักของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ เนื่องจากขั้นตอนในการผสมนาโนซิงค์ออกไซด์ดังกล่าวลงไปยางธรรมชาติด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง จะเกิดแรงเฉือนระหว่างยางธรรมชาติกับนาโนซิงค์ออกไซด์ขึ้นสูงขณะที่ลูกกลิ้งของเครื่องผสมหมุนเข้าหากันด้วยแรงเฉือน จึงทำให้อนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์คล้ายดอกไม้แตกออกจากกัน

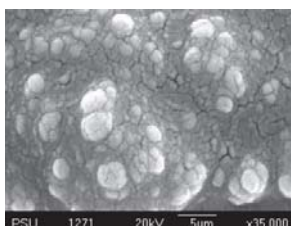
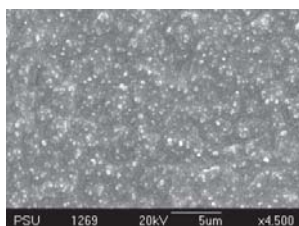
(a). 50% ZoNop® masterbatch



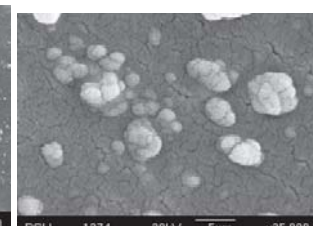
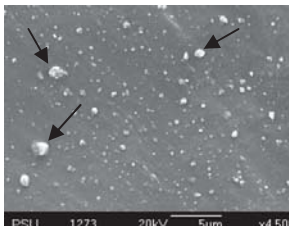
(b). 50% ZSS-F masterbatch



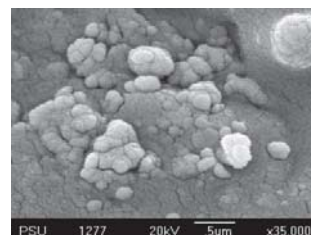
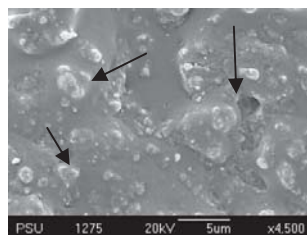
(c). 50% ZSS-S masterbatch



(d). 50% ZSG masterbatch



(e). 50% ZRG masterbatch



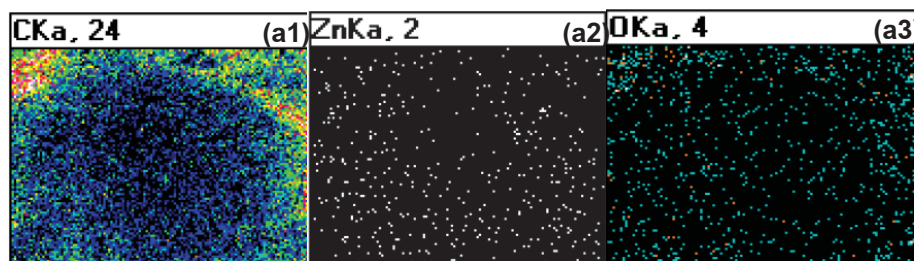
รูปที่ 4.20 ลักษณะการกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆในยางธรรมชาติมาสเตอร์แบทช์ซิงค์ออกไซด์ 50%ที่กำลังขยายต่างกัน

4.2.6.2 การกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

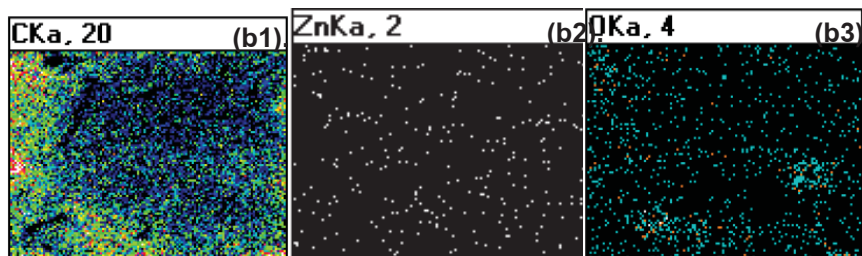
การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคจุลวิเคราะห์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) ในเชิงคุณภาพ โดยทดสอบแบบแผนที่ธาตุ (X-ray dot mapping) เพื่อศึกษาการกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติ ดังแสดงในรูปที่ 4.21 โดยที่ (1) แสดงถึงธาตุคาร์บอนซึ่งมาจากเมทริกซ์ของยางธรรมชาติ (2) แสดงถึงธาตุสังกะสีหรือซิงค์ ซึ่งมาจากซิงค์ออกไซด์ และ (3) แสดงถึงธาตุออกซิเจน โดยหากตำแหน่งที่มีจุดสีขาวของธาตุสังกะสีและตำแหน่งจุดสีฟ้าของธาตุออกซิเจนเป็นตำแหน่งเดียวกัน แสดงว่าตำแหน่งนั้นเป็นตำแหน่งของ ซิงค์ออกไซด์

ไซด์ (ZnO) โดยพบว่า การใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ปริมาณ 5 phr รวมทั้งนาโน ซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ปริมาณ 3 phr มีการกระจายตัวของธาตุสังกะสี (Zn) ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบในซิงค์ออกไซด์ได้ค่อนข้างดี แต่การใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ปริมาณ 5 phr มีการเกาะกลุ่มของอะตอมของธาตุซิงค์มากกว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดในปริมาณ 3 phr เล็กน้อย เนื่องจากการใช้ปริมาณซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ทำให้อนุภาคของซิงค์ออกไซด์เกาะกลุ่มกันมากขึ้น ซึ่งมีผลทำให้สมบัติเชิงกลและสมบัติอื่นๆของยางธรรมชาติลดลง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ma X.Y. and Zhang W.D. (2009) นอกจากนี้การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า และมีพื้นที่ผิวมากกว่า สามารถกระจายตัวในเมทริกซ์ของยางธรรมชาติได้ดีกว่า จึงทำให้สมบัติเชิงกลและสมบัติอื่นๆของยางธรรมชาติดีกว่าซิงค์ออกไซด์ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sahoo S. and Bhowmick A.K. (2007)

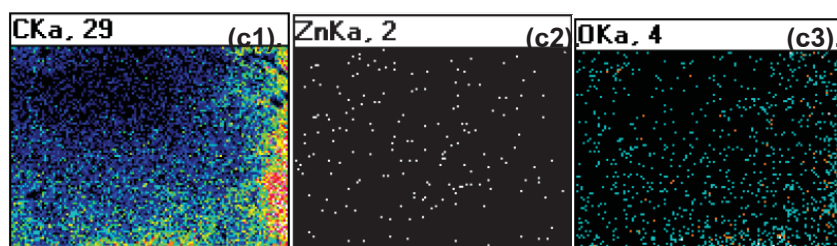
(a). ZRG 5 phr



(b). ZoNop® 3 phr



(c). ZSS-F 3 phr



รูปที่ 4.21 การกระจายตัวของธาตุต่างๆในยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดและปริมาณต่างๆ (a) ZRG 5 phr (b) ZoNop® 3 phr และ (c) ZSS-F 3 phr โดยที่ (1) ธาตุคาร์บอน (2) ธาตุสังกะสี และ (3) ธาตุออกซิเจน

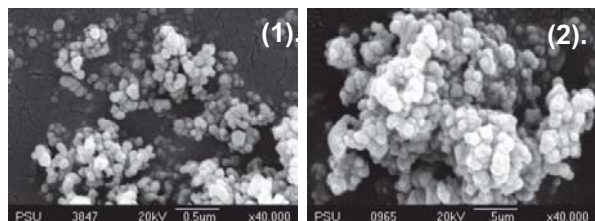
4.3. การประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในการต้านแบคทีเรีย

ในการศึกษาการประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรีย เลือกใช้ซิงค์ออกไซด์ 3 ชนิดที่มีลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาคแตกต่างกัน คือนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ซึ่งอยู่ในรูปดิสเพอร์ชันและซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งเป็นซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม แต่มีขนาดอนุภาคแตกต่างกัน และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F)

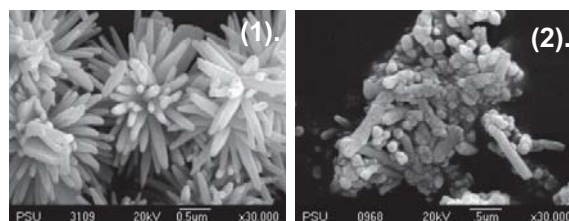
4.3.1 ผลของการเตรียมซิงค์ออกไซด์ในรูปดิสเพอร์ชัน

ก่อนนำซิงค์ออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด ทดสอบสมบัติด้านการยับยั้งแบคทีเรีย โดยใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า ซึ่งอยู่ในรูปของ 50% ดิสเพอร์ชัน ที่มีลักษณะอนุภาคและรูปร่างดังรูปที่ 4.22 นอกจากนั้นได้ทำการเตรียมให้อนุภาคของซิงค์ออกไซด์กระจายตัวในน้ำ (dispersion) ด้วยการบดบอลมิลล์ (ball mill) ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนอยู่ในรูปของ 50% ดิสเพอร์ชัน ซึ่งมีลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาคก่อนและหลังบอลมิลล์

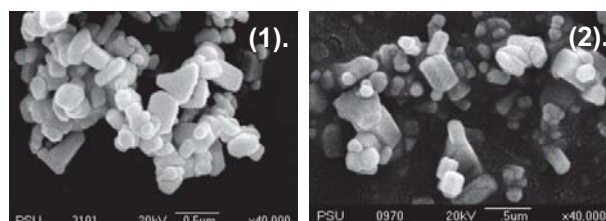
(a). ZoNop®



(b). ZSS-F



(c). ZRG



รูปที่ 4.22 สัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่ใช้ในการยับยั้งแบคทีเรีย (a) ZoNop® (b) ZSS-F และ (c) ZRG โดยที่ (1) ก่อนบอลมิลล์และ (2) หลังบอลมิลล์

ลักษณะสัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์ทั้ง 3 ชนิดที่ใช้ในการศึกษาความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียดังรูปที่ 4.22 โดยสัณฐานวิทยาของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าหรือ ZoNop® ก่อนนำมาทำให้อยู่ในลักษณะกระจายตัวในน้ำ มีลักษณะเป็นผง ซึ่งสังเคราะห์ด้วยกระบวนการสเปรย์ไพโรไลซิส (spray pyrolysis) (บริษัทนาโนเมททีเรียล เทคโนโลยี, 2008) มีลักษณะรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมและมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 89 นาโนเมตร มีลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ ดังรูปที่ 4.22 (a1) แต่เมื่อนำมาเตรียมให้อนุภาคนาโนซิงค์ออก

ไซต์กระจายตัวในน้ำ (50% dispersion) ดังรูปที่ 4.22 (a2) พบว่ารูปร่างอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) มีลักษณะเป็นทรงกลม ซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 90 – 140 นาโนเมตร

ส่วนขนาดอนุภาคและรูปร่างอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นผง (powder) ซึ่งสังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งจากซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตเข้มข้น 0.04 โมล โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.32 โมล ก่อนนำไปบดด้วยเทคนิคบอลมิลล์ ดังรูปที่ 4.22 (b1) โดยมีลักษณะรูปร่างอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์คล้ายดอกไม้ (flower-like) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5-3.5 ไมโครเมตร ที่เกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่เป็นแท่งสั้นๆแต่ละแท่งมารวมกัน โดยแต่ละแท่งเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 156 นาโนเมตร ความยาวตั้งแต่ 128-339 นาโนเมตร และเมื่อทำการเตรียมนาโนซิงค์ออกไซด์ดังกล่าว ให้อยู่ในลักษณะกระจายตัวในน้ำ (50% dispersion) ด้วยการบดโดยเทคนิคบอลมิลล์ (ball mill) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.22 (b2) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ประกอบไปด้วยรูปร่างอนุภาค 2 ลักษณะคือ ลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ โดยมีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 80 – 290 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังมีอนุภาคที่มีลักษณะที่เป็นแท่งสั้น (rod) มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 120 – 220 นาโนเมตรและความยาวของแท่งแต่ละแท่งประมาณ 610 นาโนเมตรถึง 1.12 ไมโครเมตร ทั้งนี้เนื่องจากการบดด้วยการบอลมิลล์มีผลทำให้อนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้แตกออกจากกัน

นอกจากนี้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งใช้ในการทดสอบสมบัติการต้านแบคทีเรียซึ่งมีลักษณะเป็นผง ก่อนทำการบดบอลมิลล์ดังรูปที่ 4.22 (c1) พบว่า อนุภาคซิงค์ออกไซด์ปกติมีรูปร่างลักษณะแตกต่างกัน คืออนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมและทรงหลายเหลี่ยม ที่มีขนาดอนุภาคแตกต่างกัน โดยมีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 304 นาโนเมตรขึ้นไป และเมื่อทำการเตรียมซิงค์ออกไซด์ปกติในลักษณะกระจายตัวในน้ำ (50%dispersion) โดยการบดด้วยการบอลมิลล์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.22 (c2) พบว่า ลักษณะรูปร่างของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ปกติที่กระจายตัวในน้ำมีหลายแบบเหมือนกับซิงค์ออกไซด์ปกติที่มีลักษณะเป็นผง คือมีอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมและทรงหลายเหลี่ยม ซึ่งมีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 300 นาโนเมตรถึง 1.10 ไมโครเมตร

4.3.2 ผลการทดสอบฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียเชิงคุณภาพ

ในการทดสอบการยับยั้งแบคทีเรียเชิงคุณภาพของซิงค์ออกไซด์ทั้งสามชนิดด้วยวิธี Agar well diffusion assay โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่กระจายตัวในน้ำหรืออยู่ในรูปของดีสเปอร์ชันที่ความเข้มข้น 50%w/v ต่อแบคทีเรียสองชนิดซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมบวกและแกรมลบที่แยกจากแผ่นยางที่พบรายงานว่ามีผลต่อการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติ คือ *Pseudomonas aeruginosa* ซึ่งเป็นตัวแทนของแบคทีเรียแกรมลบ (Linos A. et al., 2000) และ *Bacillus sp.01* เป็นตัวแทนของแบคทีเรียแกรมบวก (Boonsatit J. et al., 2008) โดยทำการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของ clear zone ที่เกิดขึ้น

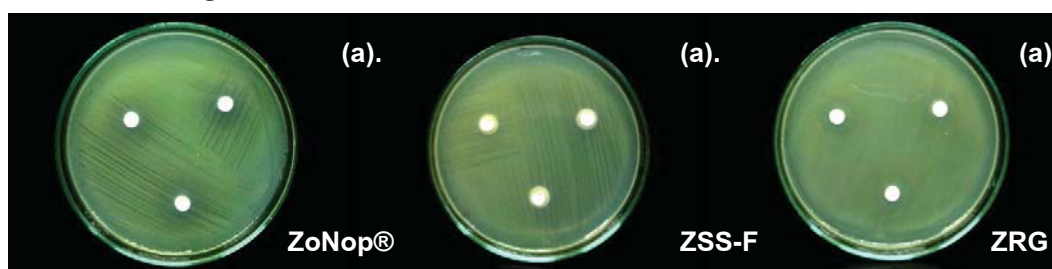
จากการทดสอบการยับยั้งแบคทีเรียเชิงคุณภาพเบื้องต้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ได้แก่ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งและซิงค์ออกไซด์ปกติที่ความเข้มข้น 50%w/v ดังรูปที่ 4.23 และตารางที่ 4.12 แสดงให้เห็นว่า แบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* และแบคทีเรีย *Bacillus sp.01* สามารถยับยั้งได้ด้วยการใช้ทั้งนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดและ ซิงค์ออกไซด์ปกติ ซึ่งสามารถเกิด clear zone ที่เกิดจากซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรียทั้งหมดได้อย่างชัดเจน

โดยเห็นได้ว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้น 50% w/v ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุดสามารถยับยั้งแบคทีเรียทั้งสองชนิดได้ดีกว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งและซิงค์ออกไซด์ปกติที่ความเข้มข้นเท่ากัน ซึ่งเห็นได้จากเส้นผ่านศูนย์กลางของ clear zone ที่กว้างกว่า เนื่องจากนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งและซิงค์ออกไซด์ปกติมีรูปร่างอนุภาคไม่สม่ำเสมอและมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า จึงทำให้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้ามีประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรียได้ดีกว่า

ตารางที่ 4.12 ความกว้างของรัศมีการยับยั้งแบคทีเรียด้วยซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้น 50% w/v ต่อแบคทีเรียที่แยกจากยางแผ่น

Bacteria	Inhibition zone (mm)		
	ZoNop®	ZSS-F	ZRG
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	19.43±0.55	16.45±0.06	16.92±0.90
<i>Bacillus sp.01</i>	17.30±0.43	16.60±0.09	12.10±0.48

(a) *Pseudomonas aeruginosa*



(b) *Bacillus sp.01*



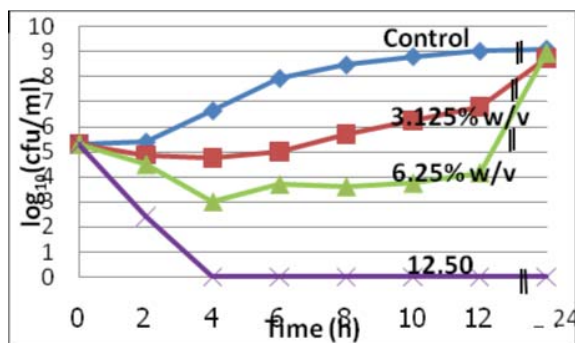
รูปที่ 4.23 การยับยั้งแบคทีเรียสองชนิดด้วยซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้น 50% w/v

4.3.3 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำลายแบคทีเรีย (Time-kill)

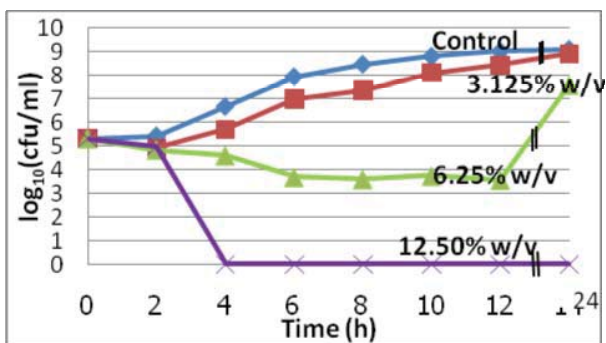
ในการศึกษาการทำลายเชื้อแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* ที่เวลาต่างๆ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ทั้งสามชนิดซึ่งมีขนาดอนุภาคแตกต่างกัน ได้แก่ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) ที่ความเข้มข้น 3.125–12.5% w/v และเลือกใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ที่ความเข้มข้น 6.25–25% w/v โดยการนับจำนวนเชื้อแบคทีเรียที่ใช้ซิงค์ออก

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการยับยั้งที่เวลาต่างๆเป็นเวลา 24 ชั่วโมงพบว่า ในรูปที่ 4.24 (a) เป็นการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้น 3.125, 6.25 และ 12.50% w/v โดยเห็นได้ว่าเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในช่วง 0-4 ชั่วโมงที่ทุกความเข้มข้น จำนวนแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* มีแนวโน้มลดลง แต่เมื่อที่เวลานานกว่า 4 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) 3.125 และ 6.25% w/v จำนวนแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจนใกล้เคียงกับจำนวนแบคทีเรียที่ไม่มีซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งการเจริญเติบโต (control) แต่ที่ความเข้มข้น 12.50% w/v นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) สามารถทำลายเชื้อแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* ได้หมดภายในเวลา 4 ชั่วโมง ส่วนการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์

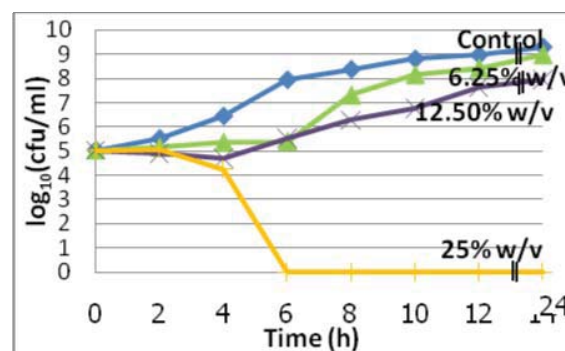
(a) ZoNop®



(b) ZSS-F



(c) ZRG



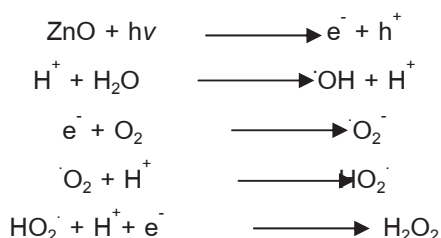
รูปที่ 4.24 จำนวนเชื้อแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* ซึ่งถูกยับยั้งด้วยซิงค์ออกไซด์ที่ชนิด ความเข้มข้น และเวลาต่างๆ (a) ZoNop® (b) ZSS-F และ (c) ZRG

ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) ในการยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* ที่ความเข้มข้นและเวลาต่างๆดังแสดงในรูปที่ 4.24 (b) พบว่า ที่ความเข้มข้น 3.125% w/v จำนวนแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง จนมีจำนวนใกล้เคียงกับจำนวนแบคทีเรียที่ไม่มีซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งการเจริญเติบโต (control) ส่วนที่ความเข้มข้น 6.25% w/v จำนวนแบคทีเรียมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยที่ระยะเวลา 0-6 ชั่วโมง โดยที่ช่วงเวลา 6-12 ชั่วโมง จำนวนแบคทีเรียไม่แตกต่างกันมากนัก โดยจำนวนแบคทีเรียเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่เวลา 12-24 ชั่วโมง นอกจากนี้ที่ความเข้มข้น 12.50% w/v นาโนซิงค์ออกไซด์ที่

สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) สามารถทำลายเชื้อแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* ได้หมดภายในเวลา 4 ชั่วโมงเช่นเดียวกับนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®)

นอกจากนั้นการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดในการยับยั้งแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* โดยใช้ความเข้มข้น 6.25, 12.50 และ 25% w/v ที่เวลาต่างๆดังแสดงในรูปที่ 4.24 (c) พบว่า ที่ความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 6.25 และ 12.50% w/v เมื่อเวลานานขึ้นจำนวนแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับจำนวนแบคทีเรียที่ไม่มีซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งการเจริญเติบโต (control) ซึ่งที่เวลา 24 ชั่วโมง การใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 6.25% w/v มีจำนวนแบคทีเรียใกล้เคียงกับจำนวนแบคทีเรียที่ไม่มีซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งการเจริญเติบโต (control) แต่ที่ความเข้มข้น 12.50% w/v ที่เวลา 24 ชั่วโมง มีจำนวนแบคทีเรียน้อยกว่าจำนวนแบคทีเรียที่ไม่มีซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งการเจริญเติบโต (control) เล็กน้อย นอกจากนี้การใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ที่ความเข้มข้น 25% w/v สามารถทำลายเชื้อแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* ได้หมดภายในเวลา 6 ชั่วโมง

ทั้งนี้กลไกในการทำลายเชื้อแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์เกิดจากการปลดปล่อย oxygen species จากผิวของซิงค์ออกไซด์ โดยซิงค์ออกไซด์จะถูกกระตุ้นด้วยรังสี UV หรือ Visible light ทำให้เกิด electron-hole pair (e^- h^+) ซึ่งสามารถแยกโมเลกุลของน้ำที่อยู่ในซิงค์ออกไซด์ดีสเพอร์ชันเกิดเป็น OH^- และ H^+ แล้วเปลี่ยนเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออน (superoxide radical anion, O_2^-) จากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยากับ H^+ เกิดเป็น HO_2 ซึ่งเมื่อเกิดปฏิกิริยาต่อไปกับ H^+ และ e^- ซึ่งมีอยู่ในระบบจะเกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้น ซึ่งสามารถแพร่ผ่านเข้าสู่เซลล์ได้ ดังปฏิกิริยาในรูปที่ 4.25 ส่วน hydroxyl radical และ superoxide ที่อยู่ในระบบไม่สามารถแพร่ผ่านเข้าสู่เซลล์เมมเบรนได้โดยตรง นอกจากนี้ปริมาณของ H_2O_2 ที่เกิดขึ้นบนบริเวณผิวของซิงค์ออกไซด์มากขึ้น เมื่อความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์และเวลาเพิ่มขึ้น (Yamamoto O., 2001)

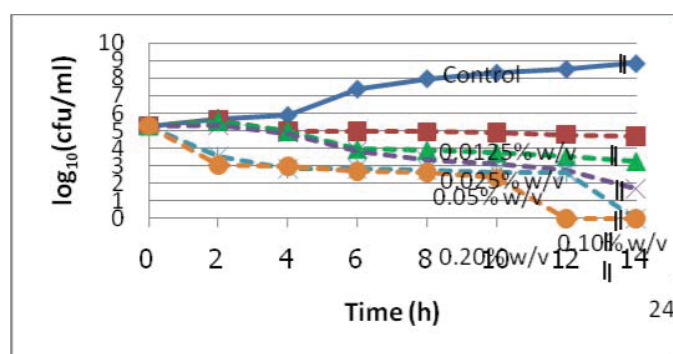


รูปที่ 4.25 กลไกการปลดปล่อย H_2O_2 ของนาโนซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรีย

(Padmavathy N. and Vijayaraghavan R., 2008)

โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้น มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) อย่างรุนแรงสามารถทำลายเซลล์ของแบคทีเรียได้ดี โดยจะรวมกับหมู่ SH หรือ S-S ของโปรตีนที่เป็นเอนไซม์หรือโปรตีนที่เซลล์เมมเบรน เซลล์จึงถูกทำลาย นอกจากนี้ยังมีตัวออกซิไดซ์อื่นๆ ที่มีประสิทธิภาพในการทำลายจุลินทรีย์ได้อีกหลายชนิด เช่น คลอรีนและสารประกอบคลอรีน (ได้แก่ กรด hypochlorous และ chloramines) ไอโอดีน (ซึ่งอาจอยู่ในรูปของ sodium iodide หรือ potassium iodide) และฟลูออไรด์ (ซึ่งอาจอยู่ในรูปของ sodium fluoride) เป็นต้น (บัญญัติ สุขศรีงาม, 2525)

จากการทดลองเห็นได้ว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดคือ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) ซึ่งมีขนาดอนุภาคขนาดเล็กกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ใช้เวลาและความเข้มข้นในการทำละลายแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* น้อยกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ทั้งนี้เนื่องจากการที่นาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดอนุภาคเล็ก มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง สามารถปลดปล่อยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้มากกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ และพื้นที่ผิวน้อย ซึ่งขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์เป็นปัจจัยที่สำคัญต่อประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย โดยเมื่อขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์เล็กลง ประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรียเพิ่มขึ้น (Yamamoto O., 2001) ส่วนอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรียคือความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ โดยเมื่อความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรียเพิ่มขึ้นเช่นกัน (Zhang L., et al., 2007)



รูปที่ 4.26 จำนวนเชื้อแบคทีเรีย *Bacillus sp. 01* ซึ่งถูกยับยั้งด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้น และเวลาต่างๆ

ในการศึกษาเวลาในการทำละลายเชื้อแบคทีเรีย *Bacillus sp. 01* ซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมบวกด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้นและเวลาต่างๆเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.26 พบว่า การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้น 0.0125% w/v เมื่อเวลาผ่านไป 24 ชั่วโมง จำนวนแบคทีเรีย *Bacillus sp. 01* ลดลงเล็กน้อยกับที่เวลาเริ่มต้น ส่วนที่ความเข้มข้น 0.025% 0.05% 0.10% และ 0.20% w/v เมื่อเวลานานขึ้น จำนวนแบคทีเรีย *Bacillus sp. 01* มีแนวโน้มลดลง แต่ที่ความเข้มข้นของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า 0.10% และ 0.20% w/v เมื่อเวลาผ่านไป 24 ชั่วโมง สามารถทำลายเชื้อแบคทีเรีย *Bacillus sp. 01* ได้หมดหลังจาก 12 ชั่วโมงเป็นต้นไป

การเปรียบเทียบความเข้มข้นของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ใช้ในการยับยั้งแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* ซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมลบและ *Bacillus sp. 01* ซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมบวก ดังรูปที่ 4.24 (a) และ 4.26 ตามลำดับ โดยเห็นได้ว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าในการยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียชนิด *Pseudomonas aeruginosa* ต้องใช้ความเข้มข้นมากกว่าการยับยั้งแบคทีเรียชนิด *Bacillus sp. 01* ทั้งนี้เนื่องจากความแตกต่างของโครงสร้างและความหนาของผนังเซลล์ (cell wall) ของแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* และ *Bacillus sp. 01* โดยแบคทีเรียแกรมลบ มีผนังเซลล์ที่สลับซับซ้อนกว่าแบคทีเรียแกรมบวกคือ แบคทีเรียแกรมลบมี outer membrane ประกอบด้วยชั้นบางของ peptidoglycan อยู่ชั้นในสุด หนา

ประมาณ 2 nm และหุ้มด้วยชั้นของลิพโพลีแซ็กคาไรด์ (lipopolysaccharide, LPS) และลิโปโปรตีน (lipoprotein) ส่วนแบคทีเรียแกรมบวกมีชั้นของ peptidoglycan หนาประมาณ 15 ถึง 80 นาโนเมตร มีเพียงชั้นเดียว มีกรดไทโคอิก (teichoic acid) และกรดไทคูโรนิก (teichuronic acid) เป็นองค์ประกอบร่วมที่สำคัญ (ศุภยางค์, 2547) ดังนั้นจึงทำให้แบคทีเรียแกรมลบทนต่อการยับยั้งการเจริญเติบโตได้ดีกว่าแบคทีเรียแกรมบวก (Tawale J.S. *et al.*, 2010) นอกจากนี้ความแตกต่างของโครงสร้างแบคทีเรียที่มีผลต่อความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียของนาโนซิงค์ออกไซด์ ความเข้มข้นของนาโนซิงค์ออกไซด์ก็มีผลต่อเวลาในการออกฤทธิ์ในการทำลายเชื้อแบคทีเรียจนหมดเช่นกัน ซึ่งที่ความเข้มข้นสูงสามารถออกฤทธิ์ในการทำลายแบคทีเรียได้เร็วกว่าที่ความเข้มข้นต่ำอีกด้วย

4.4 ผลของปริมาณโลหะหนักที่ตกค้างของนาโนซิงค์ออกไซด์

ชนิดและปริมาณของธาตุองค์ประกอบต่างๆที่ปนเปื้อนในซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆได้แก่ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) และซิงค์ ออกไซด์ปกติ (ZRG) ดังตารางที่ 4.13 ซึ่งหาด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF) พบว่า ซิงค์ ออกไซด์ทั้งสามชนิด มีปริมาณธาตุสังกะสี (Zn) เป็นองค์ประกอบ 99.47-99.93% นอกจากนี้ยังพบธาตุที่เป็นองค์ประกอบอื่นๆในซิงค์ออกไซด์ได้แก่ ทองแดง (Copper, Cu) แคลเซียม (Calcium, Ca) แมงกานีส (Manganese, Mn) เหล็ก (Iron, Fe) ฟอสฟอรัส (Phosphorus, P) ซีลีเนียม (Selenium, Se) และโครเมียม (Chromium, Cr) ซึ่งมีปริมาณรวมกันไม่ถึง 0.5% โดยซิงค์ออกไซด์ทั้งสามชนิดมีธาตุโครเมียมและทองแดงปนเปื้อนเช่นเดียวกัน โดยเห็นได้ว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) มีธาตุอื่นปนเปื้อนน้อยที่สุด เนื่องจากนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าสังเคราะห์โดยกระบวนการสเปย์ไพโรไลซิส ซึ่งเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่มีความบริสุทธิ์สูง (สุคนธ์, 2550) นอกจากนั้นนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) มีธาตุแคลเซียม แมงกานีส และเหล็กปนเปื้อน ส่วนซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) มีธาตุแคลเซียม ฟอสฟอรัสและซีลีเนียมปนเปื้อน

ตารางที่ 4.13 ชนิดและปริมาณธาตุองค์ประกอบของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ

Compound	Contaminate content (%)		
	ZoNop®	ZSS-F	ZRG
Zn	99.93	99.82	99.47
Cr	0.039	0.037	0.039
Cu	0.034	0.035	0.054
Ca	-	0.093	0.081
Mn	-	0.012	-
Fe	-	0.014	-
P	-	-	0.28
Se	-	-	0.082

5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลองที่ได้ สามารถสรุปได้ว่า

5.1.1 กระบวนการการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลและกระบวนการสภาวะของแข็ง โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตเป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยาร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ (0.08, 0.16 และ 0.32 โมล) โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร (capping agent) และที่ใช้พอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) และซิทีลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) เป็นสารเพิ่มความเสถียร พบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากทุกเงื่อนไขมีโครงสร้างเอกซะโกนัลหรือแบบเวอร์ตไซต์ และให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c/a ประมาณ 1.6 นอกจากนี้พบว่า กระบวนการในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ และชนิดของสารเพิ่มความเสถียรมีผลต่อร้อยละผลผลิต ขนาดผลึกเฉลี่ย ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้คือ ร้อยละผลผลิตขึ้นกับความแตกต่างที่เหมาะสมในระบบหรือปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งให้รูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ 2 ลักษณะคือ ทรงกลม เมื่อใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ำ และรูปร่างคล้ายดอกไม้ เมื่อใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์สูง ในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล ให้รูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่มีลักษณะทรงกลมเพียงอย่างเดียว ซึ่งขนาดผลึกและขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง มีขนาดเล็กกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล

ความเร็วรอบในการกวนมีผลต่อขนาดผลึกเฉลี่ย และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล เมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.16 โมล โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร กล่าวคือ เมื่อความเร็วรอบในการกวนเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยและขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน แต่ความเร็วรอบการกวนไม่มีผลต่อรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ กล่าวคือ ความเร็วรอบในการกวนต่างกัน รูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมเหมือนกัน และยังมีผลต่อสมบัติการดูดซับของนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วย

ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตและโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา ซึ่งใช้เกรดของสารตั้งต้นต่างกัน มีโครงสร้างเอกซะโกนัลหรือแบบเวอร์ตไซต์และให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c/a ประมาณ 1.6 โดยไม่ขึ้นอยู่กับชนิดและเกรดของสารตั้งต้น นอกจากนี้ขนาดผลึกที่ได้มีขนาดไม่แตกต่างกันมาก แต่มีผลให้นาโนซิงค์ ออกไซด์ที่ได้มีขนาดอนุภาคและรูปร่างต่างกัน ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเกรดของสารตั้งต้นต่างกัน องค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในนาโนซิงค์ออกไซด์ประกอบด้วยธาตุสังกะสีประมาณ 99% ส่วนธาตุอื่นๆที่พบเช่น ทองแดง แคลเซียม แมงกานีส เหล็ก ฟอสฟอรัส ซิลิเนียม โพแทสเซียม และโครเมียมซึ่งอยู่ในรูปสารประกอบมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับธาตุสังกะสี

5.12 การเตรียมยางคอมพอนัดโดยใช้นาโนซิงค์ออกไซด์

เมื่อนานาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) และกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างแบบทรงกลม (ZSS-S) และคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ร่วมกับยางธรรมชาติโดยเปรียบเทียบกับนาโนซิงค์ออก

ไฮดรอกซีการค้ำ (ZoNop®) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งพบว่า การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสี่ชนิดน้อยกว่า 1 phr มีผลให้เวลาในการวัลคาไนซ์ สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและสมบัติอื่นๆของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr ซึ่งเป็นปริมาณที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมยาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้ นาโนซิงค์ออกไซด์เพียง 0.5 phr มีผลให้ค่า 100%, 300% และ 500% โมดูลัส รวมทั้งค่าความต้านทานต่อแรงดึง และความยืดหยุ่นสูงสุด ณ จุดขาด หลังการบ่มเร่งด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง มีค่าไม่แตกต่างกันเมื่อเทียบกับก่อนการบ่มเร่ง ซึ่งเห็นได้ว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณที่น้อยกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ 5 phr ถึง 10 เท่า ยังคงสมบัติเชิงกลและสมบัติอื่นๆของยางธรรมชาติได้ดี นอกจากนี้พบว่าเมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสี่ชนิดเพิ่มขึ้น มีผลทำให้เวลาในการวัลคาไนซ์ การต้านทานต่อการฉีกขาด ความเสถียรทางความร้อน ความแข็ง ความชุ่มชื้น ความหนาแน่นเชื่อมขวางของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น ขณะที่ร้อยละการบวมตัวของยางธรรมชาติลดลง แต่ส่งผลต่อเวลาในการสกอรัซ (TS2) ไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์สามารถกระจายตัวในยางธรรมชาติได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG)

5.13 การประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในการต้านแบคทีเรีย

จากการทดสอบความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียด้วยซิงค์ออกไซด์ 3 ชนิดที่มีขนาดอนุภาคต่างกัน ได้แก่ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้ำ (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ด้วยวิธี agar well diffusion, colorimetric broth microdilution และการหาเวลาในการทำลายเชื้อแบคทีเรียพบว่า ประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาค ความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ และชนิดของแบคทีเรีย โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดที่มีความเข้มข้น 12.50% w/v สามารถทำลายเชื้อแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* (แบคทีเรียแกรมลบ) ได้ในเวลา 4 ชั่วโมง ในขณะที่ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ใช้ความเข้มข้นถึง 25% w/v จึงสามารถทำลายเชื้อดังกล่าวได้ แต่ใช้เวลาถึง 6 ชั่วโมง นอกจากนี้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้ำ (ZoNop®) ที่ความเข้มข้นเพียง 0.10% w/v และ 0.20% w/v สามารถทำลายแบคทีเรีย *Bacillus spp.01* (แบคทีเรียแกรมบวก) ได้ในเวลา 24 และ 12 ชั่วโมงตามลำดับ ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการทำลายเชื้อแบคทีเรียแกรมบวกได้ดีกว่าแบคทีเรียแกรมลบ

5.14 การหาปริมาณโลหะหนักตกค้างของนาโนซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์ 3 ชนิด ได้แก่ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้ำ (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) มีองค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในซิงค์ออกไซด์ซึ่งประกอบด้วยธาตุสังกะสีประมาณ 99% ส่วนธาตุอื่นๆที่พบเช่น ทองแดง แคลเซียม แมงกานีส เหล็ก ฟอสฟอรัส ซีลีเนียม โพแทสเซียม และโครเมียมซึ่งอยู่ในรูปสารประกอบมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับธาตุสังกะสี

5.2 ข้อเสนอแนะ

1). ศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการ ชนิดของสารตั้งต้น สารเพิ่มความเสถียร อุณหภูมิในการเผา และสภาวะการทดลองอื่นๆเพิ่มเติม

- 2). ศึกษาการนำนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ใช้ในน้ำยางธรรมชาติ (NR latex) หรือใช้ในยางสังเคราะห์ชนิดอื่นๆ
- 3). ศึกษาการประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในการยับยั้งและทำลายเชื้อจุลินทรีย์ชนิดอื่นๆ เช่น เชื้อรา (fungi) และยีสต์ (yeast) เป็นต้น
- 4). นำนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ประยุกต์ใช้งานทางด้านอื่นๆเพิ่มเติม เช่น เป็นเซนเซอร์ตรวจจับสารปริมาณน้อย เป็นต้น

6. เอกสารอ้างอิง

- บุญเหลือ เภาวราชย์. หลักการเบื้องต้นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านสำหรับงานวัสดุศาสตร์. ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพมหานคร, 2551
- พรพรรณ นิธิอุทัย. สารเคมีสำหรับยาง. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. ปัตตานี, 2528.
- สัชญา เบญจกุล, วิทย์ สุนทรนันท์ และ วราคม ไชยยศ. ผลของความเร็วรอบในการกวนต่อสมบัติของอะคริลิก-สไตรีนโคพอลิเมอร์อิมัลชัน. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
- Aimable, A., Buscalia, M.T., Buscaglia, V. and Bowen, P. Polymer-assisted precipitation of ZnO nanoparticles with narrow particle size distribution. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. 30. 591-598.
- Ansari, S.G., Wahab, R., Ansari, Z.A., Kim, Y.S. and Khang, G. Effect of nanostructure on the urea sensing properties of sol-gel synthesized ZnO. *Sens. Actuators, B.* 2009. 137. 566-573.
- Ashoka, S., Nagaraju, G., Tharamani, C.N. and Chandrappa, G.T. Ethylene glycol assisted hydrothermal synthesis of flower like ZnO architectures. *Mater. Lett.* 2009. 63: 873-876.
- Cullity, B. D., Stock, S.R. *Elements of X-ray Diffraction*, Prentice Hall, New Jersey (2001), p.619.
- Caglar, Y., Ilcan, S., Caglar, M., Yakuphanolu, F., Wu, J., Gao, K., Lu, P. and Xue, D. Influence of heat treatment on the nanocrystalline structure of ZnO film deposited on p-Si. *J. Alloys Compd.* 2009. 481. 885-889.
- Cheng, H.M., Hsu, H.C., Chen, S.L., Wu, W.T., Kao, C.C., Lin, L.J. and Hsieh, W.F. Efficient UV photoluminescence from monodispersed secondary ZnO colloidal spheres synthesized by sol-gel method. *J. Cryst. Growth.* 2005. 277. 192-199.
- Coran, A. Y. *Science and Technology of Rubber*; Eirich, F. R., Ed.; Academic Press: New York, 1978; p 291.
- Heideman, G., Datta, R.N., Noordermeer, J.W.M. and Baarle, B.V. Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization elucidated by model compound studies. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. 95. 1388-1404.
- Hu, Z., Oskam, G. and Searson, P.C. Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 2003, 263, 454-460.

- Jung, J.Y., Park, N.K., Han, S.Y., Han, G.B., Lee, T.J., Ryu, S.O. and Chang, C.H. The growth of flower-like ZnO structure using a continuous flow microreactor. *Curr. Appl. Phys.* 2008. 8. 720-724.
- Kanade, K.G., Kale, B.B., Aiyer, R.C. and Das, B.K. Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties. *Mater. Res. Bull.* 2006. 41. 590-600.
- Komarneni, S., Bruno, M. and Mariani, E. Synthesis of ZnO with and without microwaves. *Mater. Res. Bull.* 2000. 35. 1843-1847.
- Li, C., Yu, Z., Fang, S., Wang, H. and Gui, Y. Preparation and performance of ZnO nanoparticle aggregation with porous morphology. *J. Alloys Compd.* 2009. 475. 718-722.
- Li, X., L, K., Deng, K., Tang, J., Su, R., Sun, J. and Chen, L. Synthesis and characterization of ZnO and TiO₂ hollow spheres with enhanced photoreactivity. *Mater. Sci. Eng., B.* 2009. 158. 40-47.
- Ma, C.C.M., Chen, Y.J. and Kuan, H.C. Polystyrene nanocomposite materials: preparation, morphology, and mechanical, electrical, and thermal properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. 98. 2266-2273.
- Ma, X.Y. and Zhang, W.D. Effect of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane, *Polym. Degrad. Stab.* 2009. 94. 1103-1109.
- Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA (1967) Card 36-1451.
- Sahoo, S. and Bhowmick A.K. Influence of ZnO nanoparticles on the cure characteristics and mechanical properties of carboxylated nitrile rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. 106. 3077-3083
- Tang, E., Cheng, G. and Ma, X. Preparation of nano-ZnO/PMMA composite particles via grafting of the copolymer onto the surface of zinc oxide nanoparticles. *Powder technol.* 2006. 161: 209-214.
- Sahoo, S., Maiti, M., Ganguly, A., George, J.J. and Bhowmick, A.K. Effect of zinc oxide nanoparticles as cure activator on the properties of natural rubber and nitrile rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. 105. 2407-2415.
- Singh, A.K., Viswanath, V. and Janu, V.C. Synthesis, effect of capping agent, structural, optical and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles. *J. Lumin.* 2009. 129. 874-878.
- Sun, Z.P., Liu, L., Zhang, L. and Jia, D.Z. Rapid synthesis of ZnO nano-rods by one-step, room temperature, solid-state reaction and gas-sensing properties. *Nanotechnology.* 2006. 17. 2266-2270.
- Suwanboon, S. Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO powder from sol-gel method. *Science Asia* 34 (2008): 31-34.
- Tam, K.H., Djrišić, A.B., Chan, C.M.N., Xi, Y.Y., Tse, C.W., Leung, Y.H., Chan, W.K., Leung, F.C.C. and Au, D.W.T. Antibacterial activity of ZnO nanorod prepared by a hydrothermal method. *Thin Solid Films.* 2008. 516. 6167-6174

- Tang, E., Cheng, G. and Ma, X. Preparation of nano-ZnO/PMMA composite particles via grafting of the copolymer onto the surface of zinc oxide nanoparticles. *Powder technol.* 2006. 161. 209-214.
- Tay, Y.Y., Li, S., Boey, F., Cheng, Y.H. and Liang, M.H. Growth mechanism of spherical ZnO nanostructures synthesized via colloid chemistry. *Physica B.* 2007. 394. 372-376.
- Uekawa, N., Iahii, S., Kojima T., and Kakegawa, K. Formation of porous spherical aggregated structure of ZnO nanoparticles by low-temperature heating of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in diol solution. *Mater. Lett.* 2007. 61. 1729-1734.
- Vicentini, D.S., Jr, A.S. and Laranjeira, M. C.M. Chitosan/poly(vinyl alcohol) films containing ZnO nanoparticles and plasticizers. *Mater. Sci. Eng., C.* 2010. 30. 503-508.
- Wang, C., Shen, E., Wang, E., Gao, L., Kang, Z., Tian, C., Lan, Y. and Zhang, C. Controllable synthesis of ZnO nanocrystals via a surfactant-assisted alcohol thermal process at a low temperature. *Mater. Lett.* 2005. 59. 2867-2871.
- Wang, Y., Li, X., Wang, N., Quan, X. and Chen, Y. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities. *Sep. Purif. Technol.* 2008. 62. 727-732.
- Wei, Y.L. and Chang, P.C. Characteristics of nano zinc oxide synthesized under ultrasonic condition. *J. Phys. Chem. Solids.* 2008. 69. 688-692.
- Wikipedia, the free encyclopedia. 2010. Zinc oxide (Online). Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide (2010. April 7)
- Wikipedia, the free encyclopedia. 2010. Calcination (Online). Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Calcination> (2010. April 7)
- Xu, L., Guo, Y., Liao, Q., Zhang, J. and Xu, D. Morphological control of ZnO nanostructures by electrodecomposition. *J. Phys. Chem.,B.* 2005. 109. 13519-13522.
- Yuan Chu, S., Min Yan, T. and Li Chen, S. Analysis of ZnO varistors prepared by sol-gel method. *Ceram. Int.* 2000. 26. 733-737.
- Zhang, J., Wang, S., Wang, Y., Xu, M., Xia, H., Zhang, S., Huang, W., Guo, X. and Wu, S. ZnO hollow spheres: Preparation, characterization, and gas sensing properties. *Sens. Actuators, B.* 2009. 139. 411-417.
- Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., Povey, M. and York, D. Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). *J. Nanopart. Res.* 2007. 9. 479-489.
- Zhao, J., Jin, Z.G., Li T. and Liu, X.X. Nucleation and growth of ZnO nanorods on the ZnO-coated seed surface by solution chemical method. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. 26. 2769-2775.
- Zhou, Z., Liu, S. and Gu, L. Studies on the strength and wear resistance of tetrapod shaped ZnO whisker-reinforced rubber composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. 80. 1520-1525.



การเตรียมและใช้งานซิงค์ออกไซด์นาโนในยางธรรมชาติ

(Preparation and application of nano zinc oxide in natural rubber)

ศศ.ดร.อรสา อัครไพฑูริย์ชัย, ศศ.ดร.สุเมธ สุวรรณบุรณ์ และภริวัฒน์ จิตติอภรณ์



Introduction

ปัจจุบันนาโนเทคโนโลยีมีการพัฒนาเป็นอย่างมากและเริ่มเข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันของมนุษย์มากขึ้น เช่น นาโนไทท่อน (carbon nanotube) นาโนซิลเวอร์ (nano silver) เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง นาโนซิงค์ออกไซด์ (nano ZnO) เนื่องจากมีสมบัติที่เป็นลักษณะเฉพาะตัวหลายประการ ได้แก่ สมบัติด้านการนำไฟฟ้าและความโปร่งใสสูง (transparency) สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในหลายด้าน เช่น ใส่ออกปลงแสง เลเซอร์ ไดโอด ตัวเร่งปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก วัสดุกรองแสงอัลตราไวโอเลต ทางด้านชีวเวชภัณฑ์ เป็นเซ็นเซอร์เพื่อตรวจวัดก๊าซหรือก๊าซพิษต่างๆ เป็นต้น คุณสมบัติอีกอย่างหนึ่งของซิงค์ออกไซด์คือ มีคุณสมบัติในการต้านเชื้อแบคทีเรีย (antibacterial) นอกจากนี้ในด้านอุตสาหกรรมได้นำซิงค์ออกไซด์มาใช้ประโยชน์ เช่น อาหารสัตว์ ยาและเวชภัณฑ์ เซรามิก เส้นใย และอุตสาหกรรมยาง เป็นต้น

ตัวคุณสมบัติและประโยชน์ของซิงค์ออกไซด์ที่กล่าวมา จึงทำให้งานวิจัยนี้สนใจศึกษากระบวนการในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์และการใช้งานของนาโนซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติในรูปของยางแท่ง เพื่อเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลและคุณสมบัติอื่นๆกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ กระทั่งนำไปในอุตสาหกรรมยาง รวมทั้งศึกษาหาปริมาณโลหะหนักในซิงค์ออกไซด์และศึกษาสมบัติในการต้านเชื้อแบคทีเรียที่พบในยางแท่งของนาโนซิงค์ออกไซด์ ทั้งแบคทีเรียชนิดที่เป็นแกรมบวก (Gram-positive) และแกรมลบ (Gram-negative)

Experimental



การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

กระบวนการโซล-เจล (sol-gel)

Capping agent (PVP หรือ CTAB)

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 0.04 mol

ในน้ำกลั่น 100 ml

NaOH 0.08, 0.16 หรือ 0.32 mol

ในน้ำกลั่น 100 ml

กวนเป็นเวลา 1 ชม.

กระบวนการสภาวะของแข็ง (solid state)

Capping agent (PVP หรือ CTAB)

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 0.04 mol

NaOH 0.08, 0.16 หรือ 0.32 mol

บดเป็นเวลา 1 ชม.

น้ำกลั่น 200 ml

Sonicate 1 ชม.

กรองและล้างด้วยน้ำกลั่น

อบให้แห้ง 60°C 1 ชม.

เผา (Calcine) 600°C 1 ชม.

ได้ ZnO



การเตรียมยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์

ชนิดของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์

สูตรของยางแผ่นที่ใช้ปริมาณและชนิดของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ

ชนิดของซิงค์ออกไซด์	ตัวอย่าง	ขนาดอนุภาค (nm)	รูปร่าง
ซิงค์ออกไซด์ปกติ (เกรดที่ใช้ยาง)	ZRG	304.3 ± 0.08	
นาโนซิงค์ออกไซด์ ทางการค้า	ZoNop®	88.9 ± 12.36	
นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์	ZSS-F	156 ± 0.03	
	ZSS-S	166 ± 0.01	
นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล	ZSG	246 ± 0.03	

ส่วนประกอบ	ZRG (phr)	ZoNop® (phr)	ZSG (phr)	ZSS-S (phr)	ZSG (phr)
STR 5L	100	100	100	100	100
Sulphur	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TMTD	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
MBTS	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
DPG	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Stearic acid	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Wingstay L	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ZnO	5.0	Vary	Vary	Vary	Vary

Compression moulding @ 150°C

Properties Testing

Results & Discussion



การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

กระบวนการโซล-เจล (sol-gel)

NaOH 0.08 mol

NaOH 0.16 mol

NaOH 0.32 mol

กระบวนการสภาวะของแข็ง (solid state)

NaOH 0.08 mol

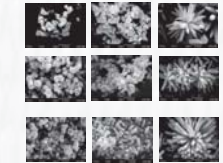
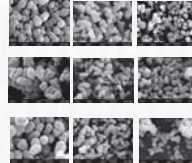
NaOH 0.16 mol

NaOH 0.32 mol

ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร

PVP

CTAB



ชนิดของสารเพิ่มความเสถียร	ปริมาณ NaOH (mol)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm) กระบวนการโซล-เจล	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm) กระบวนการสภาวะของแข็ง
ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร	0.08	236 ± 0.02	166 ± 0.01
	0.16	246 ± 0.03	170 ± 0.02
	0.32	197 ± 0.02	156 ± 0.03
PVP	0.08	346 ± 0.01	197 ± 0.03
	0.16	183 ± 0.03	180 ± 0.03
	0.32	196 ± 0.02	94 ± 0.01
CTAB	0.08	431 ± 0.07	147 ± 0.02
	0.16	217 ± 0.02	143 ± 0.03
	0.32	240 ± 0.02	87 ± 0.01

ผลของความเร็วรอบการกวน

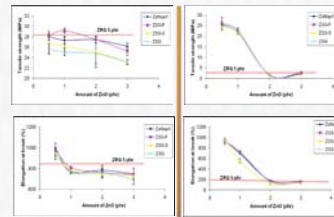
ความเร็วรอบการกวน (rpm)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)	รูปร่างอนุภาค
250	39	142 ± 0.02	
500	41	229 ± 0.03	
1,000	46	329 ± 0.03	

ชนิดและปริมาณธาตุองค์ประกอบของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ

Compound	Contaminate content (%)		
	ZoNop®	ZSS-F	ZRG
Zn	99.93	99.82	99.47
Cr	0.039	0.037	0.039
Cu	0.034	0.035	0.054
Ca	-	0.093	0.081
Mn	-	0.012	-
Fe	-	0.014	-
P	-	-	0.28
Se	-	-	0.082



การเตรียมยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์



อุณหภูมิการทดสอบด้วยวิธีใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆในยางธรรมชาติ

ชนิดของซิงค์ออกไซด์	ปริมาณ (phr)	อุณหภูมิที่ทำการทดสอบด้วยวิธีใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆในยางธรรมชาติ (T _{100%} , °C)				
		0.5	1	2	3	5
ZoNop®	339.02	342.36	338.02	339.44	-	
ZSS-F	339.09	344.60	343.36	344.62	-	
ZSS-S	337.56	340.94	341.88	342.54	-	
ZSG	340.80	343.38	341.12	343.21	-	
ZRG	-	343.22	343.39	342.34	-	

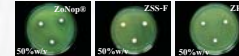


การกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติตามสเกลแบ

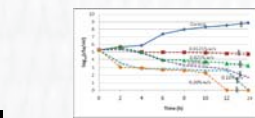
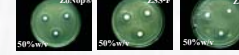


การประยุกต์ใช้ทางด้านการต้านเชื้อแบคทีเรีย

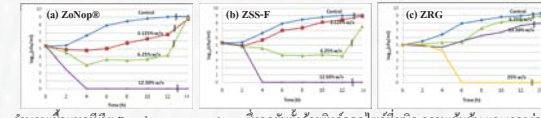
Pseudomonas aeruginosa



Bacillus sp.01



จำนวนเชื้อแบคทีเรีย *Bacillus sp.01* ซึ่งถูกยับยั้งด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้น และเวลาต่างๆ



จำนวนเชื้อแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* ซึ่งถูกยับยั้งด้วยซิงค์ออกไซด์ที่ชนิด ความเข้มข้น และเวลาต่างๆ

Conclusions

การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

กระบวนการโซล-เจล

NaOH 0.08 mol

NaOH 0.16 mol

NaOH 0.32 mol

กระบวนการสภาวะของแข็ง

NaOH 0.08 mol

NaOH 0.16 mol

NaOH 0.32 mol

ความเร็วรอบการกวน

ขนาดผลึกเฉลี่ยและขนาดอนุภาคเฉลี่ย

ไม่มีผลต่อรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์

การเตรียมยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์

การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์เพียง 0.5 phr ซึ่งน้อยกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ 5 phr (ปริมาณที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมยาง) ถึง 10 เท่า มีผลให้สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติหลังการบ่มรมีค่าไม่แตกต่างกับเมื่อเทียบกับก่อนการบ่มรม

References

- Sahoo, S. and Bhowmik A.K. Influence of ZnO nanoparticles on the cure characteristics and mechanical properties of carboxylated nitrile rubber. J. Appl. Polym. Sci., 2007, 106, 3077-3083.
- Suwanboon, S. Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO powder from sol-gel method. Science Asia., 2008, 34, 31-34.
- Xu, J., Pan, Q., Shun, Y. and Tian, Z. Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor. Sens. Actuators, B., 2000, 66, 277-279.
- Yamamoto, O. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. J. Inorg. Mater., 2001, 3, 643-646.
- Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., Povey, M. and York, D. Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). J. Nanopart. Res., 2007, 9, 479-489.

Acknowledgements

- สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ทุนโครงการวิจัยขนาดกลางทางพารา (MPR) สัญญาเลขที่ RDG5250064
- ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- บริษัท นาโน เทคโนโลยีส์ เทคโนโลยี จำกัด