



การสังเคราะห์และการใช้งานของนาโนซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติ  
Synthesis and Application of Nano Zinc Oxide in Natural Rubber

ภูริวัฒน์ จิตติอาภรณ์  
Phuriwat Jitti-a-porn

วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษิตตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirements for the Degree of  
Master of Science in Polymer Science and Technology  
Prince of Songkla University

2554

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

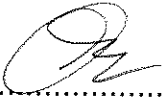
(1)

เลขที่	TS1892	774	2554	น.2
Bib Key	352778			
	17 พ.ย. 2554			


ชื่อวิทยานิพนธ์      การสังเคราะห์และการใช้งานของนาโนซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติ  
ผู้เขียน                นายภูริวัฒน์ จิตติอาภรณ์  
สาขาวิชา                วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

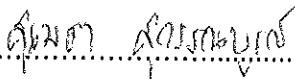
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก


คณะกรรมการสอบ

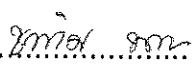
  
..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรสา ภัทรไพบูรณ์ชัย) (รองศาสตราจารย์ ดร.เสาวลักษณ์ พงษ์ไพจิตร)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

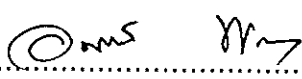
  
.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรสา ภัทรไพบูรณ์ชัย)

  
.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุเมธา สุวรรณเบญจน์) (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุเมธา สุวรรณเบญจน์)

  
.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันชาติ ปรีชาติวงศ์)

  
.....กรรมการ  
(ดร.ชวนพิศ ขาวคง)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับ  
การศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  
พอลิเมอร์

  
.....  
(ศาสตราจารย์ ดร.อมรรัตน์ พงศ์ดารา)  
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์    การสังเคราะห์และการใช้งานของนาโนซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติ  
ผู้เขียน            นายภูริวัฒน์ จิตติอาภรณ์  
สาขาวิชา          วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์  
ปีการศึกษา        2553

### บทคัดย่อ

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

จากการศึกษาผลของขนาดอนุภาคและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ที่ได้สังเคราะห์ขึ้น ในยางธรรมชาติ เปรียบเทียบกับนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) และซิงค์ออกไซด์เกรดที่ใช้ในยาง (ZRG) ต่อเวลาในการวัลคาไนซ์ การทดสอบการบ่มเร่ง ลักษณะการกระจายตัวของนาโนซิงค์ออกไซด์ในเมทริกยางธรรมชาติ และสมบัติเชิงกล ได้แก่ ความต้านทานต่อแรงดึงและความต้านทานการฉีกขาด พบว่าเมื่อนำนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นสารตัวกระตุ้นแทนซิงค์ออกไซด์เกรดที่ใช้ในยาง ทำให้สมบัติเชิงกลดีขึ้น โดยที่สามารถใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณน้อยกว่าซิงค์ออกไซด์เกรดที่ใช้ในยางได้ถึง 10 เท่า นอกจากนี้สมบัติเชิงกลหลังการบ่มเร่งไม่แตกต่างกับก่อนการบ่มเร่ง นอกจากนั้นสมบัติอื่นๆ เช่น เวลาในการวัลคาไนซ์ ความเสถียรทางความร้อน ความแข็ง ความชุ่ม ความหนาแน่นเชื่อมขวางของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ในขณะที่ร้อยละการบวมตัวของยางธรรมชาติลดลง และเวลาในการสกอรัซ (TS2) ไม่แตกต่างกันมากนัก โดยนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวในยางธรรมชาติได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์เกรดที่ใช้ในยาง

สำหรับการประยุกต์ใช้งานด้านโฟโตแคตตาไลติก พบว่ารูปร่างนาโนซิงค์ออกไซด์มีผลต่อการสลายเมทิลีนบลูด้วยแสงภายใต้รังสียูวีเป็นเวลา 240 นาที โดยที่นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมมีประสิทธิภาพการสลายเมทิลีนบลู ถึง 95% ซึ่งมากกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ เนื่องจากมีค่าแถบพลังงานที่มากกว่า

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



**Thesis Title**                    Synthesis and Application of Nano Zinc Oxide in Natural Rubber  
**Author**                            Mr.Phuriwat Jitti-a-porn  
**Major Program**                Polymer Science and Technology  
**Academic Year**                 2010

### **ABSTRACT**

This research is synthesizing nano zinc oxide by sol gel and solid state process from zinc acetate dehydrate, sodium hydroxide with using two capping agents either cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) or poly(vinylpyrrolidone) (PVP). The effect of sodium hydroxide content and type of capping agents on crystalline structure, lattice parameter, average crystallite size, average particles size and shape of nano ZnO was investigated. From x-ray diffraction (XRD) analysis, the obtained products indicated in hexagonal structure. In addition, the shape and particles size were analysis by scanning electron microscope (SEM) which shown as the spherical shape and particles size is about 183-431 nm by Sol-gel process. Moreover, average crystallite and particles size were increased with increasing the stirring speed of the reaction but not significant change in the morphology of ZnO. On the other hand, nano ZnO synthesized by Solid state process was obtained with particles size in the range 87-197 nm of spherical and flower-like nano ZnO which depend on sodium hydroxide content. Furthermore, average crystallite size, particles size and shape of nano ZnO are slightly changed with using commercial grade of reagent as a reactant for the synthesis.

From the study, the effect of these particles size and amount of obtained nano ZnO used in natural rubber (NR) and compared with commercial nanoparticles ZnO (ZoNop®) and 5 phr of commercial rubber grade (ZRG), on cure time, aging test, dispersion of nano ZnO in NR matrix and mechanical properties for instance tensile strength and tear strength. When nano ZnO were used as cure activator with replacement to commercial rubber grade ZnO, the mechanical properties was observed to improve when used amount of nano ZnO 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, all these properties are increased when the amount of nano ZnO is increased whereas the swelling of NR is decreased

and not significant changed in scorch time. Finally, the dispersion of nano ZnO in NR is better than commercial rubber grade ZnO.

For photocatalytic application, the effect of different ZnO morphologies on photocatalytic degradation of methylene blue (MB) under UV light irradiation for 240 minutes was investigated. The results show that the spherical ZnO was 95% potential which higher efficiency than flower shape ZnO for MB pollutant removal because of its higher bandgap energy value.

Antibacterial activity of different concentration and particle size of ZnO against Gram positive and negative bacteria which isolated from foul NR rubber sheets were tested by agar well diffusion assay, colorimetric broth microdilution and time-kill curve. The result is indicated that nano ZnO is more inhibit Gram-positive than Gram-negative bacteria. The efficiency of antibacterial activity is increased with decreasing particles size and increasing concentration of ZnO. For killing *Pseudomonas aeruginosa* (Gram-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-positive) for 24 and 12 hours, respectively.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถบรรลุวัตถุประสงค์และสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรสา ภัทรไพบูลย์ชัย และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุเมธา สุวรรณบุรณ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์เป็นอย่างสูง ที่กรุณาแนะนำแนวทางในการทำวิจัยคอยให้คำปรึกษาและกำลังใจที่ดีมาโดยตลอด จนกระทั่งวิทยานิพนธ์ถูกต้องและเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.เสาวลักษณ์ พงษ์ไพจิตร ที่กรุณาให้เกียรติเป็นประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันชาติ ปรีชาตวิวงศ์ และ ดร.ชวณพิศ ขาวคง ที่กรุณาให้เกียรติเป็นกรรมการสอบและตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้ถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พงศธร อมรพิทักษ์สุข ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ อุปกรณ์ และให้คำปรึกษาแนะนำในการทดลองเรื่องโฟโตแคตตาไลติก ขอขอบคุณ คุณจิตติมา โพธิ์เสนา และ Dr. Brian Hodgson ที่ตรวจสอบความถูกต้องทางภาษาอังกฤษในวิทยานิพนธ์ ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ที่สนับสนุนทุนโครงการวิจัยขนาดกลางยางพารา (MPR) สัญญาเลขที่ RDG5250064 ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับทุนสนับสนุนนักศึกษาระดับบัณฑิตเป็นผู้ช่วยนักวิจัย (Research assistant) พ.ศ.2552 และบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่สนับสนุนทุนอุดหนุนการทำวิจัยเป็นอย่างสูง ขอขอบคุณศูนย์ถ่ายทอดเทคโนโลยีผลิตภัณฑ์ยางพาราและภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุที่ได้อนุเคราะห์สถานที่พร้อมทั้งอุปกรณ์ในการทำวิจัย ขอขอบคุณ สมาชิกห้อง PR504 ทุกคนและภาควิชาจุลชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ขอขอบคุณ บริษัท นาโนแมททีเรียลส์ เทคโนโลยี จำกัด ที่อนุเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) เพื่อใช้ในการศึกษาและวิจัย

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่และครอบครัวด้วยดีด้วยความเคารพยิ่งที่ได้สนับสนุนทางด้านการศึกษาและให้กำลังใจมาโดยตลอด ขอขอบคุณคณาจารย์ทุกท่าน ที่ได้ให้วิชาความรู้แก่ผู้วิจัยจนได้มีโอกาสทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุทุกท่านที่มีได้กล่าวนามไว้ ณ ที่นี้ ที่คอยให้คำแนะนำ และให้ความช่วยเหลือในการวิจัยมาโดยตลอด

ภูริวัฒน์ จิตติอาภรณ์

## สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(8)
รายการตาราง	(13)
รายการภาพ	(15)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(23)
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตและวิธีดำเนินงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 นาโนเทคโนโลยี	4
2.2 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับซิงค์ออกไซด์	7
2.2.1 ประโยชน์ของซิงค์ออกไซด์	9
2.2.2 การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์	10
1). การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์อนุภาคระดับไมครอน	10
2). การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์อนุภาคระดับนาโนเมตร	11
2.3 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับยางธรรมชาติ	20
2.3.1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ	20
2.3.2 สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติ	22
2.3.3 การผสมสารเคมีลงในยาง	24
2.3.4 การใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นสารกระตุ้นร่วมกับยางธรรมชาติ	25
2.3.5 การจัดเตร็ดซิงค์ออกไซด์ที่เป็นสารกระตุ้นในยางธรรมชาติ	28
2.4 การประยุกต์ใช้ซิงค์ออกไซด์ทางด้านโฟโตแคตตาไลติก	29
2.4.1 หลักการของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส	29
2.4.2 องค์ประกอบของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส	29
2.4.3 ชนิดของโฟโตแคตตาไลซิส	29
2.4.4 ชนิดของตัวแคตตาไลสต์	29
	(8)

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.5 ชนิดและรูปแบบของสารกึ่งตัวนำที่ใช้ในกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก	31
2.4.6 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส	32
2.4.7 การใช้กระบวนการโฟโตแคตตาไลซิสในการบำบัด	34
2.5 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับแบคทีเรีย	36
2.5.1 ลักษณะทั่วไปของแบคทีเรีย	36
2.5.2 โครงสร้างของแบคทีเรีย	36
2.5.3 ลักษณะโคโลนีและรูปร่างของแบคทีเรีย	43
2.5.4 การย้อมสีแบคทีเรีย	44
2.5.5 การเจริญและการตายของแบคทีเรีย	46
2.5.6 วิธีการวัดการเจริญและการตายของแบคทีเรีย	47
2.5.7 การควบคุมจุลินทรีย์โดยใช้สารเคมี	48
2.5.8 กลไกในการทำลายจุลินทรีย์	49
2.6 การตรวจเอกสาร	50
2.6.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์	50
2.6.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้งานนาโนซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิเมอร์	59
2.6.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้งานนาโนซิงค์ออกไซด์ด้านโฟโตแคตตาไลซิส	63
2.6.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติจากแบคทีเรีย	68
2.6.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้งานนาโนซิงค์ออกไซด์ด้านการต้านแบคทีเรีย	71
3. วิธีการทดลอง	76
3.1 สารเคมี	76
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือวิจัย	81
3.3 วิธีดำเนินการทดสอบ	89
3.3.1 การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์	90
3.3.1.1 วิธีการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์	90
1). การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล	90
2). การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง	94
3.3.1.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของนาโนซิงค์ออกไซด์	98
1). การหาน้ำหนักและร้อยละผลผลิต (% yield)	98

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2). การวิเคราะห์โครงสร้างตัวอย่างด้วยเทคนิค X-ray diffraction	98
3). การวิเคราะห์ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์	98
4). การหาขนาดผลึกของนาโนซิงค์ออกไซด์	99
5). การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและหาขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์	99
6). การศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย TEM micrographs	99
7). การวิเคราะห์สมบัติการดูดซับของนาโนซิงค์ออกไซด์	100
8). การวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของธาตุในนาโนซิงค์ออกไซด์	100
3.3.2 การเตรียมยางคอมปอนด์ร่วมกับนาโนซิงค์ออกไซด์	101
3.3.2.1 วิธีการและขั้นตอนการผสม	102
3.3.2.2 การศึกษาสมบัติของนาโนซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติ	103
1). การทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์	103
2). การทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงก่อนและหลังการปมเร่ง	104
3). การทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาด	106
4). การวัดความแข็งของยางวัลคาไนซ์	107
5). การหาความหนาแน่นเชื่อมขวางและร้อยละการบวมตัว	107
6). การวัดความขุ่นของยางวัลคาไนซ์	108
7). การทดสอบสมบัติทางความร้อนของยางวัลคาไนซ์	109
8). การศึกษาการกระจายตัวของนาโนซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติ	109
3.3.3 การประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	110
3.3.3.1 วิธีการทดลองปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของนาโนซิงค์ออกไซด์	110
3.3.3.2 วิธีการทดสอบคุณสมบัติและปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของนาโนซิงค์ออกไซด์	111
1). การหาค่าแถบพลังงานของนาโนซิงค์ออกไซด์	111
2). การศึกษาความสามารถในการสลายเมทิลีนบลู	111
3.3.4 การประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ด้านการต้านแบคทีเรีย	112
3.3.4.1 การเตรียมซิงค์ออกไซด์ในการทดสอบการยับยั้งแบคทีเรีย	112
3.3.4.2 การแยกเชื้อแบคทีเรียจากตัวอย่างยางแผ่น	112
3.3.4.3 การระบุเอกลักษณ์ของแบคทีเรีย	113
3.3.4.4 การทดสอบฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียเชิงคุณภาพ	113

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.4.5 การทดสอบฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียเชิงปริมาณ	114
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	116
4.1 การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์	116
4.1.1 อิทธิพลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนานาซิงค์ออกไซด์	116
4.1.2 อิทธิพลของสารเพิ่มความเสถียรต่อนานาซิงค์ออกไซด์	131
4.1.3 อิทธิพลของความเร็วรอบการกวนต่อนานาซิงค์ออกไซด์	134
4.1.4 ผลของชนิดและเกรดสารตั้งต้นในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์	139
4.1.5 ผลของขนาดอนุภาคและรูปร่างนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อสมบัติการดูดซับและขนาดรูพรุน	147
4.2 การเตรียมยางคอมพอนันต์ที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์	149
4.2.1 สมบัติการวัลคาไนซ์	149
4.2.2 สมบัติเชิงกล	152
4.2.3 ความหนาแน่นเชื่อมขวางและร้อยละการบวมตัว	162
4.2.4 ความชุ่มของยางธรรมชาติ	165
4.2.5 สมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติ	167
4.2.6 การกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติ	172
4.3 การประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	178
4.3.1 ผลของรูปร่างอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อค่าแถบพลังงาน	178
4.3.2 ผลของรูปร่างอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อการสลายเมทิลีนบลู	180
4.4 การประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ด้านการต้านแบคทีเรีย	187
4.4.1 ผลของการเตรียมซิงค์ออกไซด์ในรูปดีสเปอร์ชัน	187
4.4.2 ผลการแยกเชื้อแบคทีเรียจากแผ่นยางธรรมชาติ	189
4.4.3 ผลการระบุเอกลักษณ์ของแบคทีเรีย	193
4.4.4 ผลการทดสอบฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียเชิงคุณภาพ	200
4.4.5 ผลการทดสอบฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียเชิงปริมาณ	205
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	218
5.1 สรุปผลการทดลอง	218
5.7 ข้อเสนอแนะ	220

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บรรณานุกรม	221
ภาคผนวก	238
ก. Standard JCPDS file No.36-1451 (ZnO)	239
ข. ข้อมูลทั่วไปของซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®)	242
ค. คุณสมบัติต่างๆของยางวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 120-140 °C	244
ง. การเตรียมอาหารเลี้ยงเชื้อและสารเคมีในการทดสอบการยับยั้งแบคทีเรีย	271
จ. เอกสารการตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานทางวิชาการ	274
ประวัติผู้เขียน	284



## รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การจัดกลุ่มของยางตามค่าความต้านทานต่อการขจัด	23
2.2 อิทธิพลของสารเคมีต่อการ cure ของสารตัวเร่ง	26
2.3 ผลของปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่มีต่อการเกิด crosslink โดยวัดจากค่าโมดูลัส	27
2.4 การเลือกสมบัติของสารกึ่งตัวนำ	32
2.5 การประยุกต์ใช้กระบวนการโฟโตแคตาไลซิสในการบำบัด	34
2.6 มลสารที่สามารถบำบัดด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลซิส	35
2.7 เปรียบเทียบส่วนประกอบของผนังเซลล์ของแบคทีเรีย	39
3.1 ชนิดของตัวแปรต่างๆที่ใช้ศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์	89
3.2 ชนิดของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่ใช้ร่วมกับยางธรรมชาติ	101
3.3 ปริมาณยางและสารเคมีเมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ	102
3.4 ลำดับขั้นตอนและระยะเวลาในการใส่สารเคมีลงในยาง	103
3.5 ขนาดของตัวอย่างทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง	104
4.1 น้ำหนักและร้อยละผลผลิตของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการโซลเจล	117
4.2 น้ำหนักและร้อยละผลผลิตของนาโนซิงค์ออกไซด์จากกระบวนการสภาวะของแข็ง	117
4.3 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการต่างกัน	121
4.4 ขนาดผลึกเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการต่างกัน	122
4.5 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการต่างกัน	124
4.6 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการโซลเจล ที่ความเร็วรอบการกวนต่างๆ	135
4.7 ขนาดผลึกเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลที่ความเร็วรอบการกวนต่างๆ	135
4.8 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลที่ความเร็วรอบการกวนต่างๆ	136
4.9 ชนิดและเกรดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์	139
4.10 ขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นเกรดต่างๆ	140
4.11 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นเกรดต่างๆ	141

## รายการตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.12 ชนิดและปริมาณธาตุองค์ประกอบของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกรดของสารตั้งต้นแตกต่างกัน	146
4.13 เวลาในการสกรอว์ของยางเมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C	150
4.14 300% โมดูลัสหลังบ่มแรงของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C	155
4.15 500% โมดูลัสหลังบ่มแรงของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C	157
4.16 อุณหภูมิการสลายตัวและปริมาณถ่านที่เหลือ เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ในยางธรรมชาติ	168
4.17 สมบัติต่างๆของนาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกที่สังเคราะห์ด้วยไฮเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณต่างๆ	178
4.18 ค่าแถบพลังงานของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างอนุภาคต่างๆ ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก	179
4.19 จำนวนโคโลนีของแบคทีเรียที่แยกจากยางแผ่นบนอาหารเลี้ยงเชื้อต่างกัน	190
4.20 ลักษณะโคโลนีของแบคทีเรียแกรมลบที่แยกจากแผ่นยางบนอาหารเลี้ยงเชื้อต่างกัน	193
4.21 ลักษณะโคโลนีของแบคทีเรียแกรมบวกที่แยกจากแผ่นยางบนอาหารเลี้ยงเชื้อต่างกัน	197
4.22 ความกว้างของเส้นผ่านศูนย์กลางการยับยั้งแบคทีเรียด้วยซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้น 50% w/v ต่อแบคทีเรียที่แยกจากยางแผ่น	201

## รายการรูป

รูปที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบขนาดของสิ่งต่างๆ	5
2.2 ลักษณะผงซิงค์ออกไซด์	7
2.3 โครงสร้างแบบเวอรัทไซต์ของ ZnO	8
2.4 การเตรียมอนุภาคนาโนด้วยการบดแบบต่างๆ (a) แบบธรรมดา (conventional ball milling) และ (b) เครื่องบดด้วยพลังงานสูง (high-energy ball mill)	12
2.5 กระบวนการโซลเจล	13
2.6 กระบวนการที่เกิดขึ้นในการตกตะกอน	14
2.7 แผนผังการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล	16
2.8 กระบวนการพ่นสเปรย์ไพโรลิซิส (Frame spray pyrolysis process, FSP)	18
2.9 สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ	21
2.10 ความแตกต่างของพลังงานแบนด์แก๊ปของโลหะตัวนำ สารกึ่งตัวนำและฉนวน	30
2.11 ค่าพลังงานที่ขอบบนล่างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ	31
2.12 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสบนสารกึ่งตัวนำ	33
2.13 โครงสร้างส่วนต่างๆของแบคทีเรีย	37
2.14 องค์ประกอบของผนังเซลล์ของแบคทีเรียแกรมบวกและแกรมลบ	38
2.15 ลักษณะต่างๆของแฟลกเจลลา	40
2.16 ลักษณะพิวไลของแบคทีเรีย	41
2.17 กลไกการสร้างเอนโดสปอร์ของแบคทีเรีย	42
2.18 โคลิไนซ์ชนิดต่างๆของแบคทีเรีย	43
2.19 ลักษณะรูปร่างต่างๆของแบคทีเรีย	44
2.20 การแบ่งเซลล์ของแบคทีเรีย	47
3.1 โครงสร้างโมเลกุลของพอลิไวนิลไพโรลิโดน	76
3.2 โครงสร้างโมเลกุลของซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์	76
3.3 โครงสร้างโมเลกุลของไดเบนโซไซโคลเฮกซีน ไดซัลไฟด์	77
3.4 โครงสร้างโมเลกุลของเตตระเมทิล ไฮยูเรมไดซัลไฟด์	77
3.5 โครงสร้างโมเลกุลของไดฟีนิล กัวนิตีน	78
3.6 โครงสร้างโมเลกุลของริงสเตย์ แอล	78
3.7 โครงสร้างโมเลกุลของเมทิลีนบลู	78

## รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.8 โครงสร้างโมเลกุลของรีซาชูริน	79
3.9 โครงสร้างโมเลกุลของเจนตามัยซิน	79
3.10 โครงสร้างโมเลกุลของแวนโคมัยซิน	80
3.11 โครงสร้างโมเลกุลของ Tween 80	80
3.12 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชั่น (X-ray diffractometer, XRD)	81
3.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	82
3.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (TEM)	82
3.15 เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซน (XRF)	83
3.16 เครื่องรีโอมิเตอร์ (Moving die rheometer, MDR)	83
3.17 เครื่อง BET surface and pore	85
3.18 เครื่อง UV-VIS spectrophotometer	85
3.19 ตู้ปลอดเชื้อ (Laminar air flow cabinet)	86
3.20 ตู้บ่มเชื้อ (Incubator)	86
3.21 หม้อนึ่งฆ่าเชื้อโรค (Autoclave)	87
3.22 เครื่อง Incubator-shaker	87
3.23 เครื่องปั่นผสม (Vertex mixer)	88
3.24 แผนภูมิการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร ด้วยกระบวนการโซลเจล	91
3.25 แผนภูมิการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ PVP เป็นสารเพิ่มความเสถียร ด้วยกระบวนการโซลเจล	92
3.26 แผนภูมิการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร ด้วยกระบวนการโซลเจล	93
3.27 แผนภูมิการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรด้วยกระบวนการ การสภาวะของแข็ง	95
3.28 แผนภูมิการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ PVP เป็นสารเพิ่มความเสถียร ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง	96
3.29 แผนภูมิการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง	97
3.30 ขั้นตอนทดสอบรูปดัมเบลล์ตามมาตรฐาน ASTM D412 แบบ Die C	104

## รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.31 ลักษณะตัวอย่างขึ้นทดสอบรูปมุม (angle)	107
3.32 ลักษณะแผนผังพาราที่ใช้ในการแยกเชื้อแบคทีเรีย	113
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล โดยใช้สารเพิ่มความเสถียร ที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ (a) ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร (b) ใช้ PVP และ (c) ใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร	119
4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งโดยใช้สารเพิ่มความเสถียร ที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ (a) ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร (b) ใช้ PVP และ (c) ใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร	120
4.3 โครงสร้างผลึกแบบเวอร์ตไซต์ของซิงค์ออกไซด์ (a) ทิศทาง <0001> และ (b) หน้า {1010}	121
4.4 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	127
4.5 กลไกในการเกิดนาโนซิงค์ออกไซด์ทรงกลมที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ	127
4.6 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	128
4.7 กลไกในการเกิดรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ	129
4.8 TEM micrographs ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งโดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต 0.04 โมล โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.32 โมล ที่กำลังขยายต่างๆ (a.) $\times 6,000$ (b.) $\times 20K$ และ (c) รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน	129

## รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลที่ความเร็วรอบการกวนต่างๆ	134
4.10 SEM micrographs ที่กำลังขยาย $\times 50,000$ เท่าของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลที่ความเร็วรอบการกวนต่างๆ (a) 250 rpm (b) 500 rpm และ (c) 1,000 rpm	136
4.11 ไอโซเทอมการดูดซับของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยความเร็วรอบการกวนต่างๆ	137
4.12 ขนาดรูพรุนของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยความเร็วรอบการกวนต่างๆ	138
4.13 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งโดยใช้เกรตของสารตั้งต้นต่างๆ	140
4.14 นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์และกำลังขยายต่างกัน (a). Z(a)N(a) (b). Z(t)N(a) (c). Z(a)N(c) และ (d). Z(t)N(c)	143
4.15 สเปกตรัมแสดงธาตุต่างๆในนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ technical grade ร่วมกับ NaOH analytical grade หรือ Z(t)N(a)	144
4.16 สเปกตรัมแสดงธาตุต่างๆในนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ analytical grade ร่วมกับ NaOH commercial grade หรือ Z(a)N(c)	144
4.17 สเปกตรัมแสดงธาตุต่างๆในนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ analytical grade ร่วมกับ NaOH analytical grade หรือ Z(a)N(a)	145
4.18 สเปกตรัมแสดงธาตุต่างๆในนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ technical grade ร่วมกับ NaOH commercial grade หรือ Z(t)N(c)	145
4.19 ไอโซเทอมการดูดซับของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างและขนาดอนุภาคแตกต่างกัน	148
4.20 เวลาในการวัลคาไนซ์ เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ $150^\circ C$	151
4.21 กลไกการกระตุ้นการวัลคาไนซ์ในระบบกัมมะถันเมื่อใช้และไม่ใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวกระตุ้น	152
4.22 100% โมดูลัสของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ $150^\circ C$ (a) ก่อนปมเร่งและ (b) หลังปมเร่ง	153

## รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.23 300% โมดูลัสของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิ วัลคาไนซ์ 150°C ก่อนการบ่มเร่ง	155
4.24 500% โมดูลัส เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิ วัลคาไนซ์ 150°C ก่อนการบ่มเร่ง	156
4.25 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C (a) ก่อนบ่มเร่งและ (b) หลังบ่มเร่ง	158
4.26 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C (a) ก่อนบ่มเร่งและ (b) หลังบ่มเร่ง	160
4.27 ความต้านทานการฉีกขาดของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C	161
4.28 ความแข็ง (shore A) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C	162
4.29 ความหนาแน่นเชื่อมขวาง (crosslink density) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณ ของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C	163
4.30 ร้อยละการบวมตัว (%swelling) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C	164
4.31 กลไกการเกิดการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติร่วมกับซิงค์ออกไซด์	164
4.32 ปฏิกริยาของซิงค์ต่อ crosslink precursor	164
4.33 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ปริมาณต่างๆ เทียบ กับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอกทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C	166
4.34 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอกทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C	166
4.35 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (ZSS-S) ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอกทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C	166

## รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.36 ความชุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C	167
4.37 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ในปริมาณ 1 phr เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr	169
4.38 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ปริมาณต่างๆ เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr	170
4.39 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการของแข็ง มีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ที่ปริมาณต่างๆ เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr	170
4.40 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการของแข็ง ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (ZSS-S) ที่ปริมาณต่างๆ เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr	171
4.41 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) ที่ปริมาณต่างๆ เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr	171
4.42 ลักษณะการกระจายตัวของ 50% ซิงค์ออกไซด์มาสเตอร์แบทชนิดต่างๆ ในยางธรรมชาติที่กำลังขยายต่างกัน	173
4.43 ผลการวิเคราะห์ธาตุที่กระจายในยางธรรมชาติที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ (a) ZRG 5 phr (b) ZoNop® 3 phr และ (c) ZSS-F 3 phr	175
4.44 การกระจายตัวของธาตุต่างๆ ในยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดและปริมาณต่างๆ (a) ZRG 5 phr (b) ZoNop® 3 phr และ (c) ZSS-F 3 phr โดยที่ (1) ธาตุคาร์บอน (2) ธาตุสังกะสี และ (3) ธาตุออกซิเจน	176
4.45 ทรานสมิตแทนซ์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ	179
4.46 ค่าพลังงานโฟตอนของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ	179
4.47 ความเข้มข้นสีของเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงเมื่อรับแสงยูวีที่เวลา 0 – 240 นาที โดยใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณของ NaOH ต่างๆ เป็นโฟโตแคตตาไลสต์ (a) 0.08 mol (b) 0.16 mol และ (c) 0.32 mol	181



## รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.48 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูที่สลายตัวที่เวลาต่างๆ ภายใต้แสงยูวีโดยใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย NaOH ที่ปริมาณต่างๆ (a) 0.08 mol (b) 0.16 mol และ (c) 0.32 mol	182
4.49 ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกการสลายสารละลายเมทิลีนบลูของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาณของ NaOH และเวลาต่างๆ	183
4.50 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกของซิงค์ออกไซด์	184
4.51 กลไกการสลายเมทิลีนบลูในน้ำด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก	185
4.52 สัณฐานวิทยาของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) (a) ก่อนบดและ (b) หลังบด	187
4.53 สัณฐานวิทยาของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) (a) ก่อนบดและ (b) หลังบด	188
4.54 สัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) (a) ก่อนบดและ (b) หลังบด	188
4.55 ลักษณะโคโลนีของแบคทีเรียบนอาหาร MAC ของยางแผ่นที่ความเจือจางต่างๆ (a) $10^{-1}$ (b) $10^{-2}$ (c) $10^{-3}$ (d) $10^{-4}$ และ (e) $10^{-5}$	191
4.56 ลักษณะโคโลนีของแบคทีเรียบนอาหาร MSA ของยางแผ่นที่ความเจือจางต่างๆ (a) $10^{-1}$ (b) $10^{-2}$ (c) $10^{-3}$ (d) $10^{-4}$ และ (e) $10^{-5}$	192
4.57 ลักษณะโคโลนีของแบคทีเรียที่แยกจากแผ่นยางบนอาหาร NA	194
4.58 ลักษณะจุลสัณฐานภายใต้กล้องจุลทรรศน์ของแบคทีเรียที่แยกจากยางแผ่นที่กำลังขยาย x100 เท่า	196
4.59 กลไกการเสื่อมสภาพทางชีวภาพของยางธรรมชาติด้วยแบคทีเรียด้วยปฏิกิริยา Oxidative cleavage	199
4.60 กลไกการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติด้วยแบคทีเรีย	200
4.61 การยับยั้งแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่ความเข้มข้น 50% w/v ต่อแบคทีเรียแกรมลบที่แยกจากยางแผ่นโดยวิธี agar well diffusion	202
4.62 การยับยั้งแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่ความเข้มข้น 50% w/v ต่อแบคทีเรียแกรมบวกที่แยกจากยางแผ่นโดยวิธี agar well diffusion	203
4.63 การทดสอบการยับยั้งแบคทีเรียเบื้องต้นด้วยวิธีการต่างๆต่อทิศทางการแพร่ของสารยับยั้งบนอาหารเลี้ยงเชื้อ	204

## รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.64 ความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆต่อการยับยั้ง <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ก่อนหยดสี resazurin	206
4.65 ปฏิกริยารีดักชันของสี rezasurin	207
4.66 ความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆต่อการยับยั้ง <i>Pseudomonas aeruginosa</i> หลังหยดสี resazurin	209
4.67 การหาความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆต่อการยับยั้ง <i>Bacillus sp. 01</i> หลังหยดสี resazurin	210
4.68 จำนวนเชื้อแบคทีเรีย <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ซึ่งถูกยับยั้งด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้นและเวลาต่างๆ	213
4.69 จำนวนเชื้อแบคทีเรีย <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ซึ่งถูกยับยั้งด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZSS-F) ที่ความเข้มข้นและเวลาต่างๆ	213
4.70 จำนวนเชื้อแบคทีเรีย <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ซึ่งถูกยับยั้งด้วยซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ที่ความเข้มข้นและเวลาต่างๆ	214
4.71 กลไกการปลดปล่อย H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ของนาโนซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรีย	215
4.72 จำนวนเชื้อแบคทีเรีย <i>Bacillus sp. 01</i> ซึ่งถูกยับยั้งด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้นและเวลาต่างๆ	216

## สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

### ตัวย่อ

ตัวย่อ	ชื่อภาษาอังกฤษ	ชื่อภาษาไทย
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromide	ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์
DPG	Diphenyl guanidine	ไดฟีนิล กัวนิดีน
MBTS	Dibenzothiazyl disulphide	ไดเบนโซไทโซไทอาโซล 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 ไธยูเรมไดซัลไฟด์
XRD	X-ray diffractometer	เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน
XRF	X-ray fluorescence spectrometer	เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซน
ZnO	Zinc oxide	ซิงค์ออกไซด์
%w/v	%weight by volume	เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร

## สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

### สัญลักษณ์

สัญลักษณ์	ชื่อภาษาอังกฤษ	ชื่อภาษาไทย
°C	degree celsius	องศาเซลเซียส
cc/g	cubic centimeter per gram	ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม
eV	electron volt	อิเล็กตรอนโวลต์
g/cm <sup>3</sup>	gram per cubic centimeter	กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
ml	milliliter	มิลลิลิตร
mm	millimeter	มิลลิเมตร
mm <sup>2</sup>	millimeter square	ตารางมิลลิเมตร
mol/m <sup>3</sup>	mole per cubic meter	โมลต่อลูกบาศก์เมตร
MPa	Mega Pascal	เมกะพาสคาล
N	newton	นิวตัน
nm	nanometer	นาโนเมตร
N/mm	newton per millimeter	นิวตันต่อมิลลิเมตร
phr	part per hundred rubber	ส่วนต่อหนึ่งร้อยส่วนของยาง
rpm	round per minute	รอบต่อนาที
sec	second	วินาที
µg/ml	microgram per milliliter	ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 บทนำต้นเรื่อง

ปัจจุบันเทคโนโลยีต่างๆบนโลกมนุษย์ได้ก้าวหน้าอย่างรวดเร็ว นาโนเทคโนโลยีก็เช่นกัน ที่มีการพัฒนาเป็นอย่างมากและเริ่มเข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันของมนุษย์มากขึ้น เช่น เส้นใยนาโน ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotube) นาโนซิลเวอร์ (nano silver) และนาโนซิงค์ออกไซด์ (nano ZnO) เป็นต้น ซึ่งซิงค์ออกไซด์เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่มีความสนใจเป็นอย่างมากจากนักวิจัยในยุคปัจจุบัน ทั้งในรูปของฟิล์มบางและผงที่มีความละเอียดในระดับนาโนเมตร เนื่องจากซิงค์ออกไซด์มีสมบัติที่เป็นลักษณะเฉพาะตัวที่น่าสนใจหลายประการ อันได้แก่ สมบัติด้านการนำไฟฟ้าและความโปร่งใสสูง (transparency) สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในหลายๆด้าน เช่น สามารถนำไปใช้เป็นไดโอดเปล่งแสง เลเซอร์ไดโอด ใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก และวัสดุกรองแสงอัลตราไวโอเล็ต นอกจากนี้สามารถใช้ในงานทางด้านโซล่าเซลล์ ทำเป็นเซ็นเซอร์เพื่อตรวจจับก๊าซได้อีกด้วย ไม่ว่าจะเป็นก๊าซที่เป็นอันตรายหรือก๊าซพิษก็ตาม เช่น ก๊าซคลอรีน ( $Cl_2$ ) ก๊าซออกซิเจน ( $O_2$ ) ก๊าซซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ ( $SF_6$ ) บิวเทน ( $C_4H_{10}$ ) เอทานอล ( $C_2H_5OH$ ) และก๊าซโซลีน ได้เช่นกัน (Xu *et al.*, 2000) คุณสมบัติอีกอย่างหนึ่งที่น่าสนใจของซิงค์ออกไซด์นั่นคือ มีคุณสมบัติในการต้านเชื้อแบคทีเรีย (antibacterial) ได้อีกด้วย (Zhang *et al.*, 2007) นอกจากนี้ด้านอุตสาหกรรมอื่นๆก็ได้นำซิงค์ออกไซด์มาใช้ประโยชน์เช่นเดียวกัน เช่น อาหารสัตว์ ยาและเภสัชกรรม เซรามิก เส้นใย และอุตสาหกรรมยาง เป็นต้น

ในอุตสาหกรรมยาง ซิงค์ออกไซด์เป็นสารให้สี (pigment) อนินทรีย์ที่สำคัญ รวมทั้งเป็นสารกระตุ้น (activator) ที่สำคัญในการทำให้ยางสุก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันในยางธรรมชาติ และในยางสังเคราะห์ ใช้เป็นสารช่วยในการสุก (curing agent) สำหรับอีลาสโตเมอร์บางชนิดที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นคาร์บอกซิลิก ( $-COOH$ ) คลอริค ( $-Cl$ ) และหมู่ฟังก์ชันอื่นๆที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Sahoo *et al.*, 2007) โดยในกรณีที่เป็นสารกระตุ้น เมื่อใส่เข้าไปในยางปริมาณเล็กน้อย จะทำให้ยางมีโมดูลัสสูงขึ้น และซิงค์ออกไซด์จำเป็นในการทำให้ยางสุก (cure) ได้สมบูรณ์ โดยทั่วไปจะใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นสารกระตุ้นในปริมาณตั้งแต่ 3 – 5 phr (พรพรรณ, 2528) และเนื่องจากซิงค์ออกไซด์เป็นโลหะหนักชนิดหนึ่ง หากใช้ในปริมาณที่มากอาจส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมได้ แต่ถ้าซิงค์ออกไซด์มีขนาดอนุภาคเล็ก ก็สามารถลดปริมาณการใช้ให้น้อยลงได้ ดังนั้นซิงค์ออกไซด์ระดับนาโนเมตรซึ่งมีขนาดอนุภาคที่

เล็กกว่าซิงค์ออกไซด์ชนิด white seal ที่ใช้กันทั่วไปในอุตสาหกรรมยาง จึงอาจเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถใช้แทนกัน แต่ยังคงหรือเพิ่มคุณสมบัติเชิงกลในยาง รวมทั้งอาจเป็นการประหยัดต้นทุน เพิ่มมูลค่าให้กับยางและช่วยแก้ปัญหาจากการที่โลหะหนักปนเปื้อนสิ่งแวดล้อมได้อีกด้วย จึงทำให้งานวิจัยนี้สนใจศึกษากระบวนการในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์และการใช้งานของนาโนซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติในรูปของยางแห้ง เพื่อเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลและคุณสมบัติอื่น ๆ กับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ เกรดที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมยาง รวมทั้งศึกษาหาปริมาณโลหะหนักในซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิด การสลายสารละลายเมทิลีนบลูในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ และศึกษาสมบัติในการต้านแบคทีเรียที่พบในยางแผ่นของนาโนซิงค์ออกไซด์ ทั้งแบคทีเรียชนิดที่เป็นแกรมบวก (Gram-positive) และแกรมลบ (Gram-negative)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ระดับนาโนเมตร
2. เพื่อศึกษาผลของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติอื่น ๆ ในยางธรรมชาติ
3. เพื่อศึกษาผลของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก
4. เพื่อศึกษาความสามารถของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในการต้านเชื้อแบคทีเรีย (antibacterial)

## 1.3 ขอบเขตและการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษากระบวนการที่ใช้สังเคราะห์วัสดุนาโน 2 กระบวนการ คือ กระบวนการโซลเจล (Sol-gel) และกระบวนการสภาวะของแข็ง (Solid state)
2. ศึกษาอิทธิพลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่ 0.08 0.16 และ 0.32 mol ร่วมกับซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) ปริมาณ 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), ซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลและกระบวนการสภาวะของแข็งต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติอื่น ๆ ของยางธรรมชาติ

6. ศึกษาหาปริมาณโลหะหนักในซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ
7. ศึกษาผลของรูปร่างอนุภาคและค่าแถบพลังงานของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อการสลายสารละลายเมทิลีนบลูในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก
8. ศึกษาขนาดอนุภาค และความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆต่อความสามารถในการต้านเชื้อแบคทีเรีย (antibacterial) ที่อยู่บนยางแผ่นทั้งแบคทีเรียชนิดแกรมบวก (Gram-positive) และแกรมลบ (Gram-negative)

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เป็นประโยชน์แก่งานทางด้าน การสังเคราะห์วัสดุที่มีขนาดนาโนเมตร
2. สามารถเพิ่มคุณสมบัติต่างๆให้กับยางธรรมชาติ รวมทั้งเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติได้มากขึ้น
3. สามารถเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมยางและอุตสาหกรรมอื่นๆที่เกี่ยวข้องกับซิงค์ออกไซด์ในเชิงการค้าได้
4. เป็นข้อมูลที่มีประโยชน์ในการพัฒนางานวิจัยทางด้านซิงค์ออกไซด์กับพอลิเมอร์ และร่วมกับด้านอื่นๆต่อไปได้
5. สามารถเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับจุลินทรีย์
6. สามารถเผยแพร่ ตีพิมพ์งานวิจัยในวารสารในระดับต่างประเทศ

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology) (สุคนธ์, 2549)

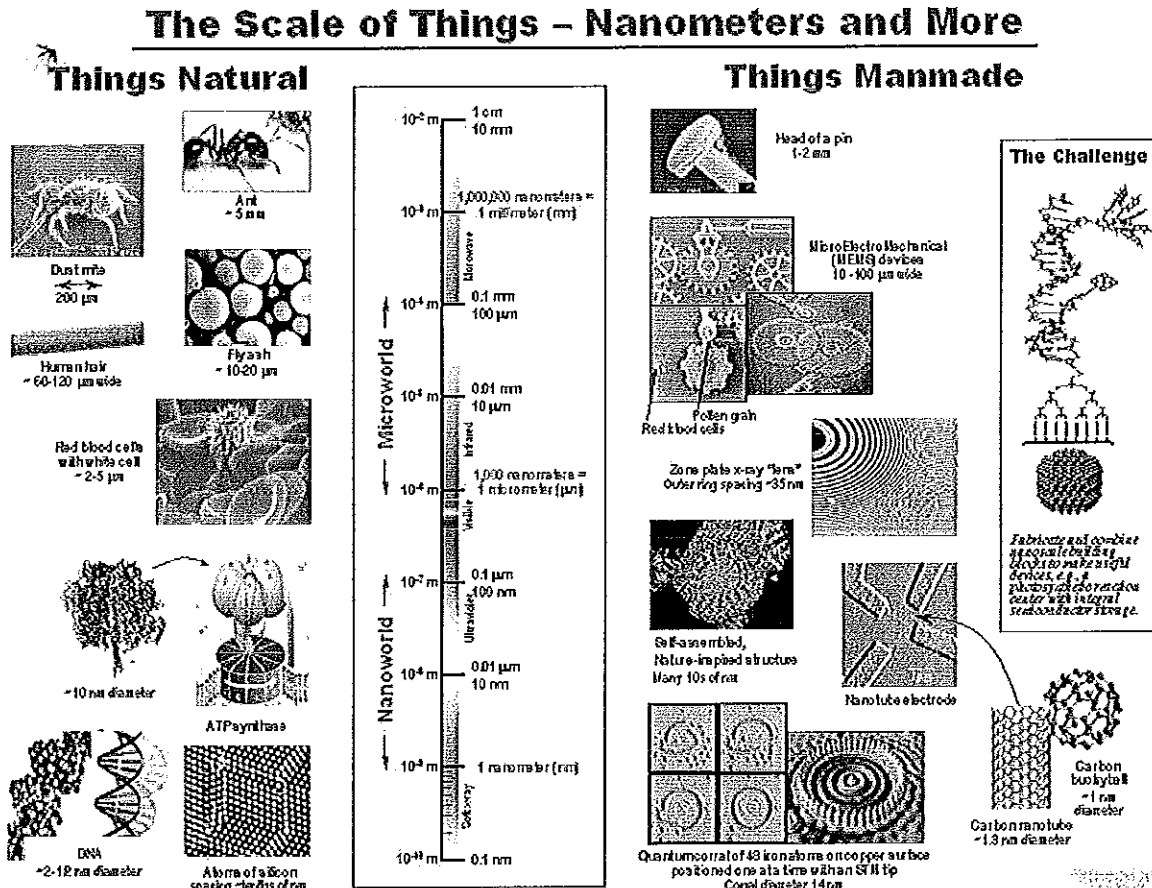
นาโนวิทยา (Nanoscience) และนาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology) เป็นวิทยาการใหม่ที่เกิดจากการบูรณาการของหลายสาขาวิชา อันได้แก่ เคมี ฟิสิกส์ คณิตศาสตร์ ชีววิทยา และวิศวกรรมศาสตร์ การพัฒนางานทางด้านนาโนเป็นแนวทางที่จะเพิ่มขีดสมรรถนะของประเทศในการแข่งขันในระดับสากล ซึ่งปัจจุบันแนวโน้มของการนำวัสดุอุปกรณ์ที่ประยุกต์จากงานด้านนาโนมาใช้ทดแทนวัสดุเดิมในอุตสาหกรรมต่างๆ ทั้งทางด้านชีวภาพ และกายภาพ อาทิ อาหาร การแพทย์ อิเล็กทรอนิกส์ ยานยนต์ พลังงานและสิ่งแวดล้อม กำลังขยายขอบเขตออกไปทั่วโลก ตัวอย่างของวัสดุทางด้านนาโนได้แก่ ท่อนาโนคาร์บอน นำไปใช้เป็น ส่วนประกอบทดแทนวัสดุเดิมในคอมพิวเตอร์เพื่อเพิ่มสมรรถนะการทำงาน การใช้วัสดุนาโนในแบตเตอรี่ ตัวนำไฟฟ้า อุปกรณ์เชิงแสง ตัวเร่งปฏิกิริยา และเซลล์เชื้อเพลิง เพื่อเป็นแหล่งผลิตพลังงานไฟฟ้าสำรองทดแทนการใช้ไฟฟ้าที่ผลิตจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง และถ่านหิน สารอิเล็กทรอนิกส์ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์และเซนเซอร์ต่างๆ นอกจากวัสดุทางด้านนาโนแล้ว งานด้านนาโนเทคโนโลยีจะรวมถึงการประยุกต์เพื่อทำไบโอเซนเซอร์ และเทคโนโลยีทางชีวเวชตรด้วย

นาโนเทคโนโลยี คือ เทคโนโลยีประยุกต์ซึ่งเกี่ยวข้องกับการจัดการ การสร้าง การสังเคราะห์วัสดุ หรือผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร ส่งผลให้โครงสร้างของวัสดุหรือสารต่างๆ มีสมบัติที่พิเศษขึ้นทั้งทางด้านกายภาพ ทางเคมี และทางชีวภาพ ซึ่งทำให้มีประโยชน์ต่อผู้ใช้สอยและเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจได้อีกด้วย

ขนาดของวัสดุนาโน (nanomaterials) จะมีขนาดตั้งแต่ 0.1 – 100 นาโนเมตร ซึ่งมนุษย์สามารถสร้างหรือสังเคราะห์วัสดุให้มีขนาดต่ำกว่าวัสดุในธรรมชาติ เช่น สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.3 นาโนเมตรซึ่งมีขนาดเล็กกว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของ DNA ดังแสดงการเปรียบเทียบขนาดของสิ่งต่างๆ ในรูปที่ 2.1 วัสดุที่มีขนาดนาโนมีองค์ประกอบขนาดเล็กจึงสามารถนำไฟฟ้า ความร้อน และแสงได้ดีกว่าในวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่กว่า นอกจากนี้ยังมีสมบัติทางแม่เหล็ก และการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น ข้อได้เปรียบของวัสดุนาโนเกิดจากการเชื่อมของเกรนจำนวนมากอย่างต่อเนื่อง ทำให้อัตราการเคลื่อนที่ของอนุภาคมีความยืดหยุ่น จึงไม่เกิดการแตกหักได้ง่าย ในกรณีของเซรามิกซึ่งเป็นวัสดุนาโนผสมและการเชื่อมต่อกันเป็นคลัสเตอร์ที่แข็งแรงของอนุภาคขนาดเล็ก ทำให้เกิดการซ้อนทับของกลุ่มเมฆอิเล็กตรอน ซึ่งเหนี่ยวนำปรากฏการณ์ทางควอนตัม ทำให้การนำไฟฟ้า และแสงดีขึ้น วัสดุนาโนประกอบด้วย



อนุภาคนาโน (nanoparticles) เส้นใยนาโน (nanofibers) นาโนเคลย์ (nanoclays) และนาโนคอมโพสิต (nanocomposite) ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotube) โพรงนาโน (nanopores) และฟิล์มบางนาโน (nano-thin films) โดยมีรายละเอียดดังนี้



รูปที่ 2.1 การเปรียบเทียบขนาดของสิ่งต่างๆ

(PBwiki inc., 2005)

อนุภาคนาโนมีสมบัติพิเศษ ได้แก่ พื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง เพิ่มขึ้นตามขนาดที่เล็กลง มีความหนาแน่นต่อหน่วยบรรจุสูง วงไวต่อปฏิกิริยาเคมี โปร่งแสง มีผิวสัมผัสระหว่างหน่วยย่อยสูง ทำให้ความแข็งแรง ทนทานของวัสดุผสม และสามารถแสดงปรากฏการณ์ทางควอนตัมเด่นชัด อนุภาคนาโนมีแนวโน้มทางการวิจัยและการใช้ประโยชน์ ดังต่อไปนี้ (สุคนธ์, 2549)

1. ด้านพลังงาน

- เซลล์แสงอาทิตย์กระตุ้นด้วยสี (dye-sensitized solar cells) เช่น โททาเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>)
- สารประกอบไฮโดรด์ของโลหะสำหรับการเก็บไฮโดรเจน

- ขั้วแอโนดและคาโทดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบของแข็งออกไซด์ (Solid oxide fuel cells)
- ตัวเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์ เช่น ซีเรีย (ceria,  $\text{CeO}_2$ )

## 2. ด้านสิ่งแวดล้อม

- การบำบัดน้ำเสียด้วยโฟโตแคตตาลิสต์ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์
- กระจกและพื้นผิวทำความสะอาดตัวเอง เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์
- สุขภัณฑ์เคลือบอนุภาคนาโน เช่น ซิลเวอร์
- การบำบัดดินด้วยอนุภาคนาโนของเหล็ก

## 3. ด้านการแพทย์และสาธารณสุข

- การรักษาโรคมะเร็ง และเอดส์
- การใช้ยาแบบสูดดม
- การเคลือบผิววัสดุด้วยอนุภาคนาโนที่เข้าได้กับร่างกาย เช่น ไฮดรอกซีอะพาไทต์
- คริมกันแดด เช่น ซิงค์ออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์
- การติดฉลากและการย้อมสีเซลล์ เช่น แคดเมียมเซเรไนด์ ( $\text{CdSe}$ ) และ อินเดียมฟอสไฟด์ ( $\text{InP}$ )
- ระบบนำส่งยา
- การกำจัดเชื้อแบคทีเรียและเชื้อรา เช่น ซิลเวอร์ (Ag) และซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ )
- การถ่ายภาพแมกเนติกเรโซแนนซ์ (magnetic resonance image, MRI) ด้วย ซุปเปอร์พาราแมกเนติก (Superparamagnetic)
- ไบโอเซนเซอร์ เช่น ทอง (Au)

## 4. ด้านวิศวกรรม

- ดอกสว่างและหัวตัด เช่น ทาลเลียมคาร์ไบด์ ( $\text{TaC}$ ) ไททาเนียมคาร์ไบด์ ( $\text{TiC}$ ) และโคบอลต์ (Co)
- เซนเซอร์ตรวจจับสารเคมีและแก๊ส
- หัวเทียนแบบอนุภาคนาโนของโลหะและผงเซรามิก
- ตะแกรงโมเลกุล (molecular sieves)
- การเคลือบผิวป้องกันรอยถลอก เช่น อะลูมิเนียม (Al) ซิลิกอน (Si) อิตเทียม เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{Y-Zr}_2\text{O}_3$ ) กันความร้อน เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์
- สีพิกเมนต์ (pigment) แบบอนุภาคนาโน
- หมึกแบบผงนาโนของโลหะ ซึ่งมีสมบัตินำไฟฟ้าและเป็นสารแม่เหล็ก
- วัสดุเสริมแรง เช่น นาโนเคลย์/พอลิเมอร์

- สารเติมแต่งสำหรับไฮดรอลิกและสารหล่อลื่น เช่น ทองแดง (Cu) และ โมลิบดีนัมซัลไฟด์ (MoS<sub>2</sub>)

#### 5. ด้านอิเล็กทรอนิกส์

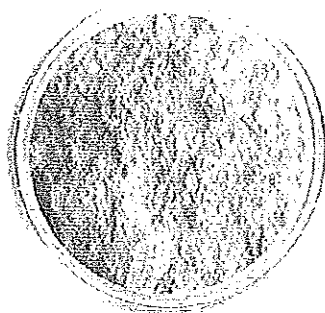
- อนุภาคนาโนของสารแม่เหล็กสำหรับหน่วยเก็บความจำความจุสูง
- วงจรอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ทองแดง และอะลูมิเนียม
- เฟอร์โรฟลูอิด (ferrofluids)
- อุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ เช่น สวิตช์เซรามิกที่เจือโลหะแะร์เอิร์ท (rare-earth metal)
- พื้นผิวและเส้นใยนำไฟฟ้าที่เคลือบด้วยเซรามิกเจือโลหะแะร์เอิร์ท

#### 6. ด้านสินค้าอุปโภคบริโภค

- บรรจุกาอาหาร เช่น ซิลเวอร์
- เสื้อผ้ากันน้ำ
- อุปกรณ์กีฬา เช่น ลูกเทนนิส หัวไม้กอล์ฟ
- กระจก้นรอยขีดข่วน เช่น ซิลิกอน เซรามิก
- กันแสงแดด และกันหมอก เช่น โทเทเนียมไดออกไซด์

### 2.2 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์มีลักษณะเป็นผงสีขาว ดังรูปที่ 2.2 สามารถเตรียมขึ้นมาให้บริสุทธิ์ได้ เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) นอกจากนี้ซิงค์ออกไซด์มีช่องว่างแถบพลังงาน (band gap energy) ที่อุณหภูมิห้องกว้างเท่ากับ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นสารที่มีคุณสมบัติพิเศษทางแสง โดยเรืองแสงได้และมีค่าความต่างศักย์ต่ำ มีความยาวคลื่นสั้นในช่วงแสงสีเขียวกถึงฟ้า จึงนำไปใช้เป็นไดโอดที่เปล่งแสงได้



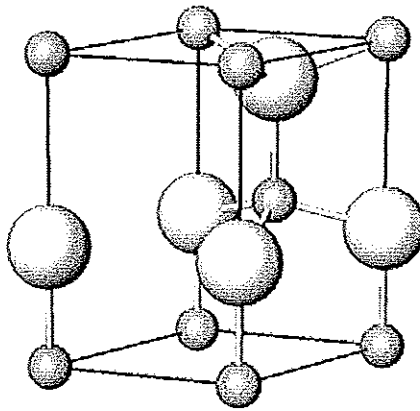
รูปที่ 2.2 ลักษณะผงซิงค์ออกไซด์

(Viking Industries, 2010)

ซิงค์ออกไซด์มีสมบัติทางกายภาพต่างๆไปดังนี้

สูตรโมเลกุล	ZnO
ลักษณะและสี	ผงสีขาวหรือขาวเหลือง
น้ำหนักโมเลกุล	81.389
ความหนาแน่น	5.600 g/cm <sup>3</sup>
ความถ่วงจำเพาะ ณ อุณหภูมิห้อง	5.642
จุดหลอมเหลว (melting point)	2,248°C
จุดเดือด (boiling point)	ระเหิดที่ 1,800°C
ความร้อนจำเพาะ (specific heat)	0.125 cal/g
สภาพนำความร้อน (thermal conductivity)	0.006 cal/cm/K

นอกจากนี้ซิงค์ออกไซด์ มีสมบัติเป็นแอมโฟเทอริก (amphoteric) ละลายน้ำได้น้อยมาก แต่ละลายได้ดีทั้งในกรดและเบส โครงผลึกโดยทั่วไปของซิงค์ออกไซด์ในแบบเวอร์ตไซต์ (wurtzite) หรือเฮกซะโกนอล (hexagonal) โดยมีโครงสร้างผลึกดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 โครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ของ ZnO (เมื่อทรงกลมใหญ่แทนออกซิเจนและทรงกลมเล็กแทนซิงค์) (OHBA's Laboratory in Teikyo University, 2008.)

ลักษณะที่สำคัญของโครงสร้างเวอร์ตไซต์ คือเป็นโครงสร้างสมมาตรที่ไม่มีอะตอมกลาง และลักษณะผิวมีขั้ว โดยมีแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameters)  $a = 0.329$  nm และ  $c = 0.520$  nm โครงสร้างออกไซด์ เกิดจากการยึดเกาะกันของอะตอมโลหะ (ประจุบวก) กับอะตอมของออกซิเจน (ประจุลบ) ด้วยพันธะไอออนิก โดยอะตอมออกซิเจนเรียงตัวยึดกันแน่นชิดกันมากที่สุดแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal close packing) เกิดช่องว่างเตตระฮีดรอล (tetrahedral hole) โดยมีอะตอมของโลหะแทรกอยู่ในช่องว่างเพียงครึ่งหนึ่งของจำนวนช่องว่างที่มีอยู่ทั้งหมดหรือแบบช่องเว้นช่อง ซึ่งในโครงสร้างเวอร์ตไซต์ของซิงค์ออกไซด์ ประกอบไป

ด้วยไอออนบวก ( $Zn^{2+}$ ) จะเกิดการโคออร์ดิเนตกับไอออนลบ ( $O^{2-}$ ) และไอออนชนิดหนึ่งจะถูก ล้อมรอบด้วยไอออนตรงข้ามเป็นแบบเตตระฮีดรอล มีเลขโคออร์ดิเนชัน เท่ากับ 4:4

อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ เป็นหนึ่งในวัสดุที่อยู่ในความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจาก สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลายๆด้าน เช่น สามารถนำไปใช้เป็นไดโอดเปล่งแสงและ เลเซอร์ไดโอด ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นโฟโตแคตตาลิสต์ มีความไวสูงต่อแก๊สที่ความเข้มข้น ต่ำ จึงนำไปใช้เป็นเครื่องตรวจจับแก๊ส (gas sensor) เป็นวัสดุกรองแสงอัลตราไวโอเล็ต เป็น ออกไซด์นำไฟฟ้าที่โปร่งใส (transparent) และใช้เป็นส่วนประกอบในเครื่องมือทาง อิเล็กทรอนิกส์ เช่น แวริสเตอร์ และทรานซิสเตอร์ นอกจากนี้ยังประยุกต์ใช้ในผลิตภัณฑ์ ป้องกันเชื้อรา (antifungal) ยับยั้งแบคทีเรีย (antibacterial) และป้องกันแสงแดด (sunscreen)

การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการดั้งเดิมโดยใช้กระบวนการตกตะกอนของ สารละลายเกลือของซิงค์กับเบสซึ่งได้แก่ NaOH, LiOH และ  $NH_4OH$  ส่วนการสังเคราะห์อนุภาค นาโนซิงค์ออกไซด์มีการใช้กระบวนการต่างๆ เช่น การตกสะสมไอทางเคมี (chemical vapor deposition, CVD) และเทคนิคการระเหยเป็นไอและควบแน่นด้วยเลเซอร์ (laser vaporization and condensation) เป็นต้น ซึ่งกระบวนการเหล่านี้สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง และทำ ในบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจน ซึ่งมีราคาแพง สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออก ไซด์ด้วยกระบวนการทางเคมี ได้แก่ การตกตะกอน แอซีเตต-ซีเตรต เจล โซลเจล สเปร์รี่ไพโร ลิซิส และไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งแต่ละกระบวนการมีข้อดีและข้อจำกัดแตกต่างกันไป

### 2.2.1 ประโยชน์ของซิงค์ออกไซด์ (สุคนธ์, 2550)

ซิงค์ออกไซด์จัดเป็นสารประกอบที่สำคัญที่สุดของสังกะสี ซึ่งใช้ประโยชน์ดังนี้

1. ในการเตรียมรงควัตถุสีขาวและเป็นสีที่ไม่หมองคล้ำในอากาศ
2. ใช้เป็นตัวฟิลเลอร์ในยางและเป็นส่วนประกอบของแก้วหลายชนิด
3. ใช้ในการเตรียมสารเคลือบ (enamel)
4. ใช้ในการเตรียมครีมทาภายนอกที่มีฤทธิ์ต่อต้านจุลินทรีย์ (antiseptic ointments)

และเครื่องสำอางได้ด้วย เช่น แป้งทาหน้า

5. เมื่อซิงค์ออกไซด์รวมตัวกับ  $Cr_2O_3$  จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมเมทานอล จากการเผา synthetic gas ( $CO+H_2$ ) ที่อุณหภูมิ  $400^\circ C$  และความดัน 300 บรรยากาศ

6. ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง

7. ใช้เป็นส่วนประกอบในครีมป้องกันแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) เช่น ชันบลอก (sun block) ซึ่งสามารถป้องกันได้ทั้งรังสี UVA (320-400 นาโนเมตร) และรังสี UVB (290-320 นาโน เมตร)

8. ใช้เป็นส่วนประกอบของแก๊สเซนเซอร์

### 2.2.2 การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์

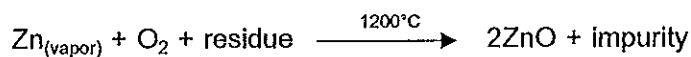
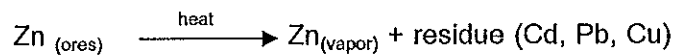
การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์แบ่งได้ 2 แบบใหญ่ๆ ตามขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้คือ ขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดไมครอนและขนาดนาโนเมตร โดยมีวิธีการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้

#### 1). การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์อนุภาคระดับไมครอน (สมาคมนิสิตเก่า

วิศวกรรมศาสตร์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2003)

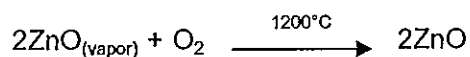
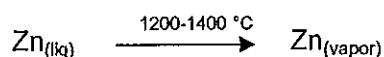
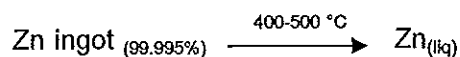
กระบวนการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่มีอนุภาคระดับไมครอนที่นิยมใช้ในปัจจุบัน มี 2 กระบวนการ คือ

#### I). การสังเคราะห์ทางตรง (American process)



วิธีนี้เป็นวิธีการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์โดยตรงจากแร่ที่มีซิงค์เป็นองค์ประกอบได้แก่ ซิงค์ซิลิเกต (zinc silicate,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), ซิงค์ไซด์ (zincite,  $\text{ZnO}$ ), เฮมิมอร์ไฟต์ (hemimorphite,  $\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ ) และสมิทซอไนต์ (smithsonite,  $\text{ZnCO}_3$ ) เป็นต้น ซึ่งพบว่าในกระบวนการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีนี้จะมีการปล่อยสิ่งปนเปื้อน (แคดเมียม ทองแดง และตะกั่ว เป็นต้น) ออกมาสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากวิธีนี้จะมีลักษณะเป็นผงสีขาวปนเทา เนื่องจากมีโลหะหนักและสิ่งปนเปื้อนอยู่มากและโลหะหนักที่มักพบคือ อะลูมิเนียม แคดเมียม ทองแดง เหล็ก แมงกานีส และตะกั่ว โดยซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีความบริสุทธิ์อยู่ที่ 99.0-99.5 % ซึ่งซิงค์ออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์อยู่ในช่วงนี้ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิก สี ยางหรือนำไปใช้ในอุตสาหกรรมที่ไม่ต้องการซิงค์ออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์มากนัก

#### II). การสังเคราะห์ทางอ้อม (French process)



การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีนี้เป็นการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์จากซิงค์อินกอตซึ่งเป็นซิงค์ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.995% ทำให้ซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากวิธีนี้มีความบริสุทธิ์สูงกว่าการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์จากแร่โดยตรง โดยจะเห็นได้ว่าในขั้นตอนของการผลิตซิงค์ออกไซด์โดยเริ่มจากซิงค์อินกอตจนกระทั่งได้ซิงค์ออกไซด์ออกมานั้นพบว่าไม่มีการปล่อยโลหะหนักออกมาสู่สิ่งแวดล้อมในระหว่างกระบวนการผลิตจึงทำให้อุตสาหกรรมส่วนใหญ่นิยมผลิตซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีนี้ โดยซิงค์ออกไซด์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงสีขาวบริสุทธิ์คล้ายแป้ง มีความบริสุทธิ์อยู่ที่ 99.5-99.8% โดยซิงค์ออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์อยู่ในช่วงนี้ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางค์ เลี้ยวสัตว์ ยา เซรามิกหรือในอุตสาหกรรมที่ต้องการซิงค์ออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง

## 2). การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์อนุภาคระดับนาโนเมตร (สุเมธา, 2550)

ช่วงเวลาไม่กี่ปีที่ผ่านมาประเทศต่างๆมีการพัฒนาวิธีการเตรียมอนุภาคนาโนหรือวัสดุนาโนขึ้นมามากมาย โดยการเตรียมอนุภาคนาโนดังกล่าวสามารถจำแนกได้ 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ กระบวนการเตรียมจากบนลงล่าง (top-down approach) และกระบวนการเตรียมจากล่างขึ้นบน (bottom-up approach) ซึ่งการเตรียมอนุภาคนาโนจากกระบวนการทั้งสองนี้มีทั้งข้อได้เปรียบและเสียเปรียบที่แตกต่างกันออกไป

### 1). กระบวนการเตรียมจากบนลงล่าง (top-down approach)

กระบวนการเตรียมวัสดุจากบนลงล่างเป็นกระบวนการที่ทำให้วัสดุที่มีขนาดใหญ่แตกออกเป็นชิ้นเล็กๆ หรือกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กๆ สำหรับกระบวนการเตรียมอนุภาคนาโนของออกไซด์ของโลหะที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ วิธีการบดซึ่งเป็นการเตรียมผงในสภาวะของแข็งโดยระหว่างกระบวนการบดนั้นจะเกิดการประสานกันของอนุภาค (welding) การแตกหักของอนุภาค (fracture) ของอนุภาคเกิดขึ้นซ้ำๆ สำหรับการบดนั้นมีทั้งการบดแบบธรรมดา (conventional ball milling) และบดด้วยพลังงานสูง (high-energy ball mill) ดังแสดงในรูปที่ 2.4

การเตรียมอนุภาคนาโนของโลหะและออกไซด์ของโลหะด้วยการบดนี้ เป็นวิธีหนึ่งที่น่าจะทำได้ง่ายและแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากการเตรียมอนุภาคนาโนด้วยวิธีการบดมีข้อดีที่เห็นได้ชัดเจนดังต่อไปนี้

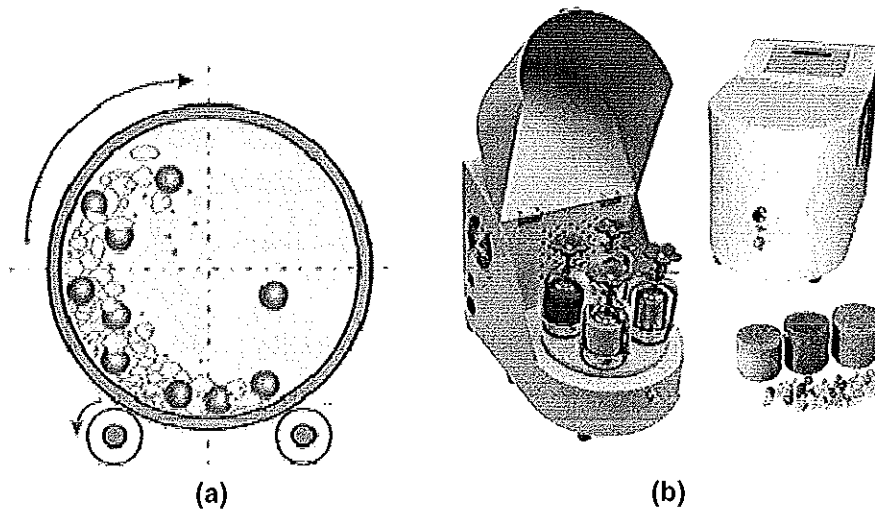
1. การเตรียมอนุภาคด้วยวิธีการบดสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งกระบวนการบดเป็นกระบวนการที่ไม่ต้องให้ทั้งความร้อนและความเย็นแก่ระบบระหว่างบด

2. การเตรียมอนุภาคด้วยวิธีการบดสามารถใช้เตรียมผงในรูปของโลหะผสมหรือออกไซด์ของโลหะผสมที่เป็นที่ต้องการของโรงงานอุตสาหกรรม และวิธีการบดด้วยพลังงานสูงนี้ยังสามารถใช้เตรียมอนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรได้เป็นอย่างดีอีกด้วย

อย่างไรก็ตาม การเตรียมอนุภาคนาโนด้วยเทคนิคนี้ยังมีจุดด้อยอยู่หลายประการ เช่น

1. ผิวของอนุภาคที่เตรียมได้ไม่เรียบ

2. อนุภาคที่ได้อาจจะมีสิ่งเจือปนร่วมอยู่ ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการเลือกใช้หม้อบดและลูกบดที่ไม่เหมาะสม
3. อนุภาคที่เตรียมได้มีความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างและความไม่สมบูรณ์ที่ผิว ซึ่งอาจจะส่งผลต่อสมบัติอื่นๆได้ เช่น สภาพการนำไฟฟ้า เนื่องจากจะเกิดการกระเจิงที่ผิวแบบไม่ยืดหยุ่นส่งผลให้สภาพนำไฟฟ้าลดลง



(MIKRON'S BALL MILL, 2011) (Yangzhou Nuoya Machinery Co., Ltd, 2011)

รูปที่ 2.4 การเตรียมอนุภาคนาโนด้วยการบดแบบต่างๆ (a) แบบธรรมดา (conventional ball milling) และ (b) เครื่องบดด้วยพลังงานสูง (high-energy ball mill)

### III). กระบวนการเตรียมจากล่างขึ้นบน

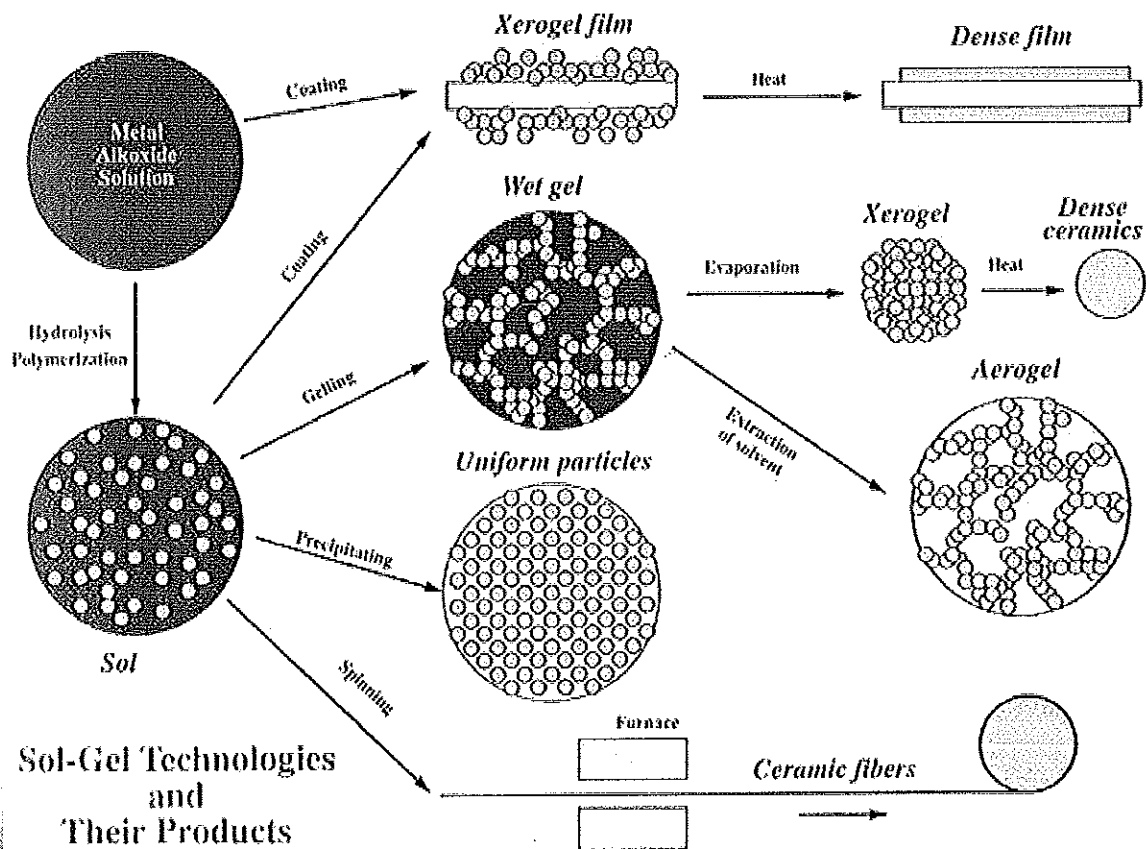
กระบวนการเตรียมวัสดุจากล่างขึ้นบนเป็นกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคที่มีขนาดเล็กจากระดับอะตอมหรือโมเลกุลของสารตั้งต้นโดยการทำปฏิกิริยาทางเคมี รวมถึงการประกอบตัวเอง (self-assembly) และการจัดเรียงอะตอมให้เป็นโครงสร้างใหม่ๆด้วยเครื่องมือที่เฉพาะ

สำหรับกระบวนการเตรียมจากล่างขึ้นบนที่นิยมใช้ในการเตรียมอนุภาคนาโนของออกไซด์โลหะอย่างแพร่หลาย คือ วิธีการทางเคมีสารละลาย เช่น กระบวนการโซลเจล หรือการตกตะกอนจากสารละลาย เป็นต้น

#### 1). การสังเคราะห์วัสดุด้วยกระบวนการโซลเจล

เทคโนโลยีทางโซลเจล สำหรับเซรามิกที่ใช้โซลและเจลเป็นตัวตั้งต้นในการสังเคราะห์สารอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกให้มีลักษณะเป็นผง ไฟเบอร์ แผ่นฟิล์ม และแก้วเซรามิก เป็นต้น สารอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกหลายชนิดที่ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล โดยเตรียมอนุภาคนาโนของออกไซด์โลหะด้วยวิธีโซลเจล จะเกิดผ่านขั้นตอนต่างๆ ตามรูปที่ 2.5 ดังต่อไปนี้





รูปที่ 2.5 กระบวนการโซลเจล

(Sariyusriati, 2008)

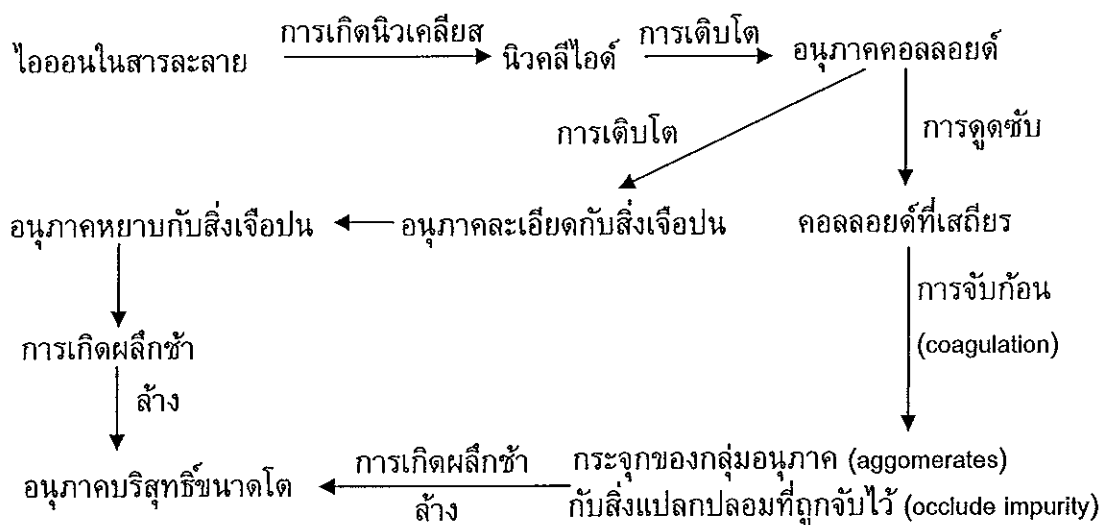
1. การเกิดสารละลายที่เสถียรของเกลือโลหะที่ใช้เป็นสารตั้งต้น เรียกขั้นตอนนี้ว่าการเกิดโซลและปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเกิดขึ้นในขั้นตอนนี้
2. โซลของโลหะเกิดการเปลี่ยนสภาพจากโซลเป็นเจลผ่านการเชื่อมต่อนของโลหะด้วยหมู่ออกซิเจนหรือหมู่ไฮดรอกซิลด้วยการเกิดปฏิกิริยาควบแน่น ส่งผลให้ความหนืดของสารละลายเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน
3. การบ่มเจล ขั้นตอนนี้เป็นการปล่อยให้เจลเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นอย่างต่อเนื่อง เพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเจลเป็นเจลที่แข็งขึ้น ขั้นตอนนี้เจลที่จับตัวกันเป็นโครงร่างตาข่ายจะเกิดการหดตัวและตัวทำละลายจะระเหยออกจากโครงสร้างเจล
4. การทำให้เจลแห้ง ขั้นตอนนี้เป็นการระเหยน้ำและของเหลวอื่น ๆ ออกจากเจล ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเซโรเจล (xerogel) เมื่อระเหยน้ำและของเหลวอื่น ๆ ออกจากที่สภาวะปกติ แต่ถ้าทำการระเหยน้ำและของเหลวอื่น ๆ ออกจากที่สภาวะวิกฤตยิ่งยวด ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเรียกว่า แอโรเจล (aerogel)

5. การเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ซึ่งเป็นการกำจัดน้ำจากโมเลกุล M-OH ที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปขั้นตอนนี้จะเกิดขึ้นระหว่างการเผาแคลไซน์ ทำให้ได้อนุภาคของออกไซด์ของโลหะ MO

6. การเผาซินเตอร์ ขั้นตอนนี้จะทำให้ความหนาแน่นของผลิตภัณฑ์สูงขึ้น เนื่องจากรูพรุนที่เกิดขึ้นได้หายไป โดยทั่วไปขั้นตอนนี้มักใช้ในการเตรียมเซรามิกและแก้ว

## 2). การสังเคราะห์วัสดุด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม (สุคนธ์, 2549)

เทคนิคการตกตะกอนจะอาศัยวิธีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันของสารละลาย เพื่อให้เกิดการตกตะกอนขึ้น ซึ่งกระบวนการหลักที่เกิดขึ้นในการตกตะกอนประกอบด้วยการเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโต (growth) โดยทั่วไปแล้วถ้าระบบมีอัตราการเกิดนิวเคลียสที่สูง แต่อัตราการเติบโตที่ช้า อนุภาคของตะกอนที่ได้ออกมาจะมีขนาดเล็ก ตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อความบริสุทธิ์และลักษณะทางกายภาพของตะกอนที่เตรียมได้ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น pH และอัตราการผสมสารละลาย เป็นต้น



รูปที่ 2.6 กระบวนการที่เกิดขึ้นในการตกตะกอน

การควบคุมการตกตะกอน สามารถทำได้โดยการควบคุมอัตราการผสมกัน อุณหภูมิของสารละลาย ความเข้มข้นของสารละลาย ถ้าความเข้มข้นของสารละลายมากเกินไป จะทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ และค่า pH รวมทั้งการคนสารละลายเช่น ทำการผสมกันในเครื่องอัลตราโซนิก จะทำให้ขนาดอนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กและสม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังต้องมีการตั้งสารละลายทิ้งไว้ให้เกิดตะกอนอย่างสมบูรณ์ บางกรณีจะใช้เวลาเพียง 5 นาที บางกรณีอาจใช้

เวลานานกว่า 24 ชั่วโมง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยา กระบวนการสังเคราะห์ผงด้วยเทคนิคการตกตะกอนสามารถแสดงได้แผนภาพดังรูปที่ 2.6

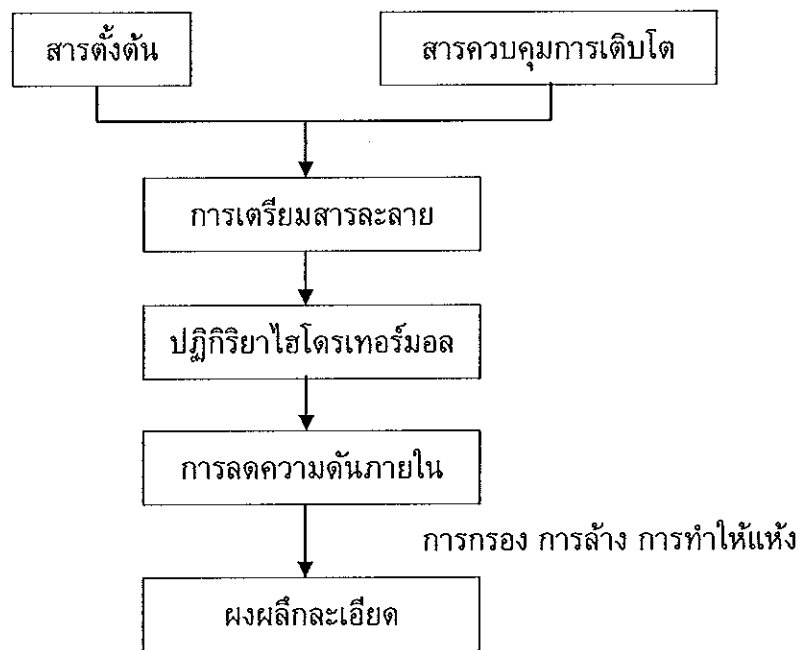
### 3). การสังเคราะห์วัสดุด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (สุคนธ์, 2549)

การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นกระบวนการที่สารละลายหรือสารแขวนลอยของสารตั้งต้นในน้ำ เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงในภาชนะภายใต้ความดัน เป็นการสังเคราะห์ทางเคมีผลึกหรือผงเซรามิกออกไซด์ที่ปราศจากน้ำ ที่แตกต่างจากกระบวนการอื่นๆ เช่น โซลเจล หรือการตกตะกอนร่วม โดยอาศัยอุณหภูมิและความดันในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.7 อุณหภูมิที่ใช้อยู่ระหว่าง  $100^{\circ}\text{C}$  จนถึงอุณหภูมิวิกฤตที่  $374^{\circ}\text{C}$  และความดันสูงถึง 15 MPa สภาวะจำเพาะที่ใช้ขึ้นกับการรักษาเฟสของสารละลายให้เกิดการเคลื่อนย้ายมวล เพื่อเกิดการเปลี่ยนเฟส ผลโดยรวมของความดันและอุณหภูมิสามารถลดพลังงานอิสระสำหรับการเกิดเฟสที่เสถียร ซึ่งไม่สามารถทำให้เสถียรได้ที่ความดันปกติ กลไกของกระบวนการเกิดอนุภาคเซรามิกออกไซด์เป็นกระบวนการละลายและการตกตะกอนหรือกระบวนการเปลี่ยนแปลงภายใน (in-situ) กลไกของการละลายหรือตกตะกอนเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคของสารตั้งต้นซึ่งเป็นออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือองค์ประกอบของออกไซด์สามารถละลายเข้าสู่สารละลาย เกิดเป็นสารละลายอิมัลชัน เกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะดังกล่าวข้างต้น และตกตะกอนเป็นอนุภาคของผลิตภัณฑ์ แรงกระตุ้นที่ทำให้เกิดปฏิกิริยามาจากความแตกต่างของการละลายได้ระหว่างเฟสออกไซด์และสารตั้งต้นที่ละลายน้อยที่สุด หรือสารอินเทอร์มีเดียท

ข้อได้เปรียบของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล สามารถสรุปได้ดังนี้

1. กระบวนการใช้สารเคมีตั้งต้นที่มีราคาไม่แพง ได้แก่ ออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ คลอไรด์ อะซีเตต และไนเตรต หรืออาจจะแอลกอฮอล์
2. สารตั้งต้นที่ระเหยที่อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา สามารถควบคุมระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เพื่อรักษาปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) ของปฏิกิริยาเกิดเป็นผงเฟโรอิเล็กทริกหลายองค์ประกอบที่มีความบริสุทธิ์สูงได้
3. กระบวนการนี้เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $300^{\circ}\text{C}$  ในกรณีที่ใช้เทฟลอนเป็นภาชนะบรรจุสารภายใน จะใช้อุณหภูมิต่ำกว่า  $250^{\circ}\text{C}$  ซึ่งเป็นจุดหลอมเหลวของเทฟลอน การใช้อุณหภูมิต่ำสูงมาก ภายใต้ความดันจะเพียงพอที่ละลายตัวสารตั้งต้นที่เสถียรและป้องกันการเกาะรวมกันของผลิตภัณฑ์ซึ่งมักเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงในปฏิกิริยาโซลิดสเตท (solid-state)
4. กระบวนการนี้สามารถผลิตอนุภาคสารละลายแข็ง (solid solution) ที่ควบคุมการกระจายของขนาดสัณฐานวิทยาและองค์ประกอบทางเคมีที่ซับซ้อน เช่น การสังเคราะห์

- เซรามิกเพอโรฟสไกต์ ( $ABO_3$ ) ที่เจือด้วยโลหะหลายชนิด ได้ขนาดไมโครเมตรหรือนาโนเมตรโดยการควบคุมกระบวนการเกิดนิวเคลียสและการเติบโต
5. ผงเซรามิกที่ผลิตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลไม่ต้องผ่านขั้นตอนพรีซินเตอร์ริงหรือการเผาแคลไซน์ กระบวนการนี้มีความสำคัญต่อการสังเคราะห์ผง PZT ที่มีความบริสุทธิ์สูงและองค์ประกอบที่แน่นอนเพราะ PbO ระเหยที่อุณหภูมิสูงกว่า  $800^{\circ}\text{C}$  และระเหยได้มากขึ้นที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์และซินเตอร์ตามปกติ
  6. การสังเคราะห์กระทำภายใต้ระบบปิด ซึ่งสารเคมีสามารถนำกลับมาใช้ได้ จึงเป็นกระบวนการที่ไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม
  7. กระบวนการนี้สามารถขยายกำลังผลิตสู่ระดับอุตสาหกรรมในราคาต้นทุนต่ำ ผงเซรามิกมีคุณภาพและความบริสุทธิ์สูง



รูปที่ 2.7 แผนผังการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

ข้อด้อยของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ได้แก่

1. เครื่องมือมีราคาค่อนข้างแพง
2. มีข้อควรระวังเกี่ยวกับกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับความดันสูง
3. การสึกกร่อนของเครื่องมือที่เกิดจากกรดหรือเบสที่เป็นมิเนอรัลไลเซอร์

#### 4.) การสังเคราะห์วัสดุด้วยกระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส (สคณธ์, 2549)

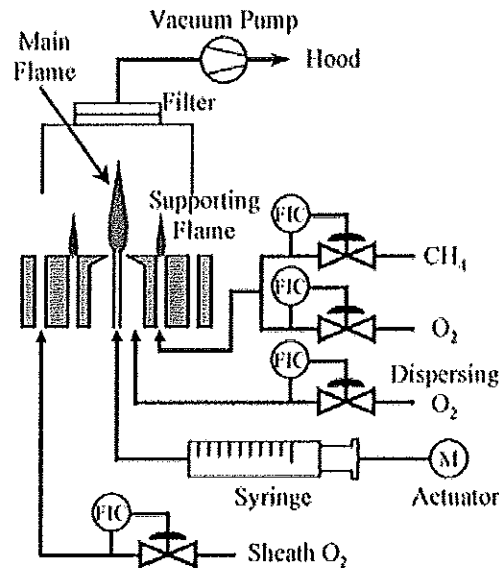
กระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสเป็นกระบวนการผลิตวัสดุนาโนที่สามารถประยุกต์ไปสู่การผลิตในระดับอุตสาหกรรมได้ จึงเป็นวิธีที่เหมาะสมต่อการศึกษาวิจัยทางด้านนาโนเทคโนโลยี โดยที่สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนขนาดเล็ก 5-20 นาโนเมตร ที่มีขนาดสม่ำเสมอ มีความบริสุทธิ์สูงในปริมาณมาก ในระยะเวลาสั้นเพียงขั้นตอนเดียว ปริมาณการผลิตโดยวิธีนี้จะได้อนุภาคนาโน 1.1 กิโลกรัมในเวลา 1 ชั่วโมง

อนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงและการกระจายขนาดสัมพัทธ์ที่แคบสามารถสังเคราะห์อย่างมีประสิทธิภาพในเฟลมแอโรโซลรีแอกเตอร์ รีแอกเตอร์เหล่านี้ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมของวัสดุที่มีประโยชน์ (commodities) เช่น  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และโลหะออกไซด์อื่นๆ โดยการเผาไหม้ของโลหะเฮไลด์และไฮโดรคาร์บอนในขณะที่การเผาไหม้ของสเปรย์จะใช้ได้กว้างขวางกว่าสำหรับสารตั้งต้นของเหลวมากกว่าการเผาไหม้ของแอโรโซล การเผาไหม้ของสารตั้งต้น ของเหลวที่ใช้สังเคราะห์โลหะออกไซด์และโลหะออกไซด์ผสม เรียกว่าเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส (Flame Spray Pyrolysis, FSP) โลหะออกไซด์และโลหะผสมออกไซด์เหล่านี้ได้แก่  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  และ  $\text{ZnO}$

เฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสสามารถผลิตโลหะผสมออกไซด์ในขนาดระหว่าง 1-200 นาโนเมตร จากสารตั้งต้นราคาถูก ในอัตราการผลิตถึง 250 กรัมต่อชั่วโมง ในกระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสดั้งเดิม แสดงดังรูปที่ 2.8 โดยสารละลายเกลือของโลหะ ทำให้เป็นฝอยผ่านเข้าไปในรีแอกเตอร์ที่มีผนังภายในร้อน แอโรซอลจะผ่านกระบวนการระเหย ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่อยู่ภายในจนทำให้แห้ง อนุภาคเกิดการตกตะกอนที่อุณหภูมิสูงเป็นอนุภาคที่กลวงภายใน และในที่สุดเกิดการซินเตอร์เป็นเซรามิกของโลหะออกไซด์ กระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสใช้เปลวไฟเป็นแหล่งของความร้อนโดยที่สเปรย์เกิดเปลวไฟที่เผาไหม้เอง ทำให้เกิดการระเหยและการเผาไหม้ของดรอพเลต นอกจากนี้ยังมีกระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสอื่นเพิ่มเติมจากสารละลายตั้งต้นเช่น แก๊สไฮโดรเจนในเปลวไฟ ออกซี-ไฮโดรเจน ทำให้ดรอพเลตระเหยอย่างรวดเร็ว สารตั้งต้นสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจน กระบวนการหลังนี้นำไปใช้ในการสังเคราะห์ผงของโลหะออกไซด์ผสมเช่น  $\beta\text{-SrMnO}_3$  และ  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  ตัวนำยิ่งยวดและ  $\text{BaTiO}_3$  ในกระบวนการเหล่านี้ได้อนุภาคที่มีความหนาแน่นสูง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 100-500 นาโนเมตร

ข้อได้เปรียบของกระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสรวมถึงความสามารถในการละลายสารตั้งต้นเข้าไปในเชื้อเพลิง ความง่ายของการนำสารตั้งต้นเข้าไปในโซนของการเกิดปฏิกิริยาที่ร้อนในเปลวไฟและความยืดหยุ่นในการใช้เจตสเปรย์ที่มีความเร็วสูงทำให้เกิดแอโรซอลอย่างรวดเร็ว ที่สำคัญที่สุดของกระบวนการนี้คือความสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนภายในขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิสูง โดยไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคและขนาดของอนุภาค

โลหะในกระบวนการแอนนัลลิ่ง ซึ่งจำเป็นในกระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส ในขณะที่เกิดการเปลี่ยนแปลงการสังเคราะห์ด้วยสารละลาย

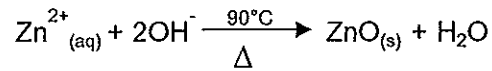


รูปที่ 2.8 กระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส (Frame spray pyrolysis process, FSP)

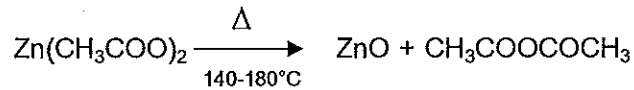
(Tani *et al.*, 2002)

สำหรับการเตรียมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ สามารถใช้สารละลายเกลือของซิงค์ในรูปแบบต่างๆ ดังเช่น  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (Ashoka *et al.*, 2009),  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Xu *et al.*, 2010),  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  (Wang *et al.*, 2008) และ  $ZnCl_2$  (Wei and Chang, 2008) เป็นต้น โดยทำปฏิกิริยาร่วมกับสารจำพวก NaOH (Ansari *et al.*, 2009), LiOH (Xu *et al.*, 2010), KOH (Singh *et al.*, 2009) และ  $NH_4OH$  (Wei and Chang, 2008) เป็นต้น เมื่อสารละลายเบสทำปฏิกิริยากับสารละลายของเกลือโลหะ สารตั้งต้นจะเกิดเป็นออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ของโลหะ ซึ่งในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ได้มีผู้ศึกษาโดยใช้กระบวนการสังเคราะห์ สารตั้งต้น ตัวทำละลาย สารเพิ่มความเสถียร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และสภาวะการทดลองอื่นๆ มากมาย รวมทั้งแสดงปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ตัวอย่างเช่น

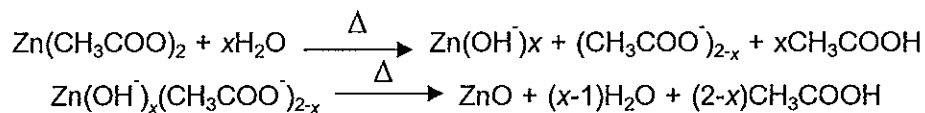
ในงานวิจัยของ Aimable *et al.* (2010) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ซิงค์ไนเตรต ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นสารตั้งต้นที่อุณหภูมิ  $90^\circ C$  โดยศึกษาผลของชนิดของสารเพิ่มความเสถียร 5 ชนิด ได้แก่ พอลิอะคริลิกแอซิดซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล (Mw) ต่างกันที่ 2,000 และ 10,000 พอลิไวนิลไพโรลิโดน (poly(vinylpyrrolodone), PVP) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 8,000 และ 40,000 โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecylsulfate, SDS) ฟรุคโทส ((D)-fructose) และ Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) โดยแสดงปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ดังนี้



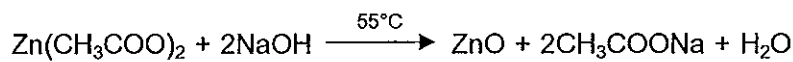
ในงานวิจัยของ Ashoka *et al.* (2009) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล จากซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) โดยแปรปริมาณของเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) รวมทั้งอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $140\text{-}180^\circ\text{C}$



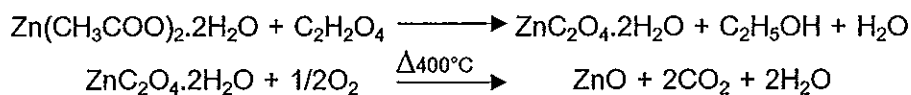
ในงานวิจัยของ Cheng *et al.* (2005) ได้สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจลโดยใช้ซิงค์อะซิเตตดีไฮเดรตเติมลงในไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol) และศึกษาผลของอุณหภูมิในการแอนนัล (anneal) โดยแสดงปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ดังนี้



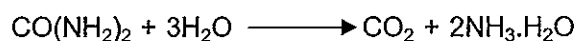
ในงานวิจัยของ Hu *et al.* (2003) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนด้วยซิงค์อะซิเตต ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) ที่อุณหภูมิ  $55^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 8.5 ชั่วโมง โดยแสดงปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ดังนี้

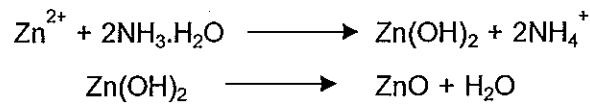


ในงานวิจัยของ Kanande *et al.* (2006) ได้ศึกษาผลของตัวทำละลายต่อการสังเคราะห์และคุณสมบัติของนาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ตัวทำละลาย 3 ชนิดคือ น้ำ เมทานอล และเอทิลีนไกลคอล โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) และกรดออกซาลิก (oxalic acid,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) เป็นสารตั้งต้น โดยแสดงปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ดังนี้



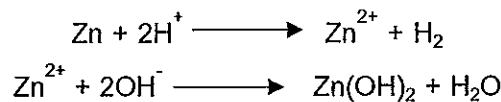
ในงานวิจัยของ Tang J. *et al.* (2003) เตรียมนาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ซิงค์อะซิเตต ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) แอมโมเนีย ยูเรีย และ *N,N*-ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (*N,N*-dimethylformamide) โดยแสดงปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ดังนี้



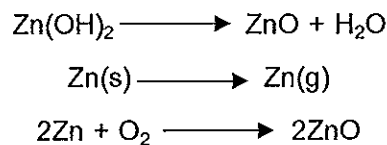


ในงานวิจัยของ Li C. *et al.* (2009) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยตรง (direct precipitation method) โดยใช้ผงซิงค์ (zinc powders) ละลายด้วยกรดซัลฟูริก 0.05 M โดยแสดงปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เกิดขึ้น 2 ดังนี้คือ

ขั้นที่ 1 The coating process



ขั้นที่ 2 Calcination process



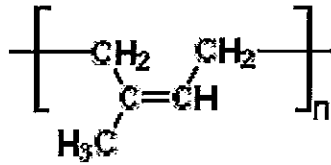
นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการอื่นๆ เช่น solvothermal (Shen *et al.*, 2007), microemulsion (Ahmad *et al.*, 2006), metalorganic chemical vapor deposition (Izaki and Ohmi, 1996), Cathodic electrodeposition (Izaki and Ohmi, 1996) และ thermal decomposition (Vayssieres, 2003) เป็นต้น

## 2.3 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR)

### 2.3.1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมีคือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) กล่าวคือ โมเลกุลยาง 1 โมเลกุลจะประกอบด้วยหน่วยของไอโซพรีน ( $\text{C}_5\text{H}_8$ ) มาต่อกันเป็นสายยาว (แบบเส้นตรง) โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างมาก ยางธรรมชาติมีความหนาแน่นเท่ากับ  $0.93 \text{ g/cm}^3$  ที่อุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}$  และมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, Tg) ประมาณ  $-72^\circ\text{C}$  นั้นหมายความว่า หากนำยางธรรมชาติไปเก็บไว้ในที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า  $-72^\circ\text{C}$  สมบัติของยางธรรมชาติจะเปลี่ยนจากที่เคยยืดหยุ่นไปเป็นของแข็งเปราะคล้ายแก้ว





รูปที่ 2.9 สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ  
(หน่วยเทคโนโลยียาง, 2550)

จากรูปที่ 2.9 จะเห็นได้ว่า 1 หน่วยของไซพรีนจะมีพันธะคู่และมีหมู่อัลฟาเมทิลีน (alpha-methylene) ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาควบรูปด้วยกำมะถันอยู่ ดังนั้นพันธะคู่ที่มีอยู่ในโมเลกุลของยางจึงเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการควบรูปด้วยกำมะถัน อย่างไรก็ตาม พันธะคู่เหล่านี้ยังสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆได้อีก เช่น ออกซิเจน หรือโอโซน ทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพ หรืออาจทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน คลอรีน ไฮโดรเจนคลอไรด์ เป็นต้น ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างยาง (ที่ตำแหน่งพันธะคู่) กับสารเคมีต่างๆเหล่านี้สูงขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

โดยทั่วไป ยางธรรมชาติมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของโมเลกุลแบบอสัณฐาน (amorphous) แต่ในบางสภาวะ เช่น ที่อุณหภูมิต่ำหรือเมื่อยางถูกยืด โมเลกุลบางส่วนสามารถจัดเรียงตัวได้อย่างค่อนข้างเป็นระเบียบ ยางจึงสามารถเกิดผลึก (crystalline) ได้ การเกิดผลึกเนื่องจากอุณหภูมิต่ำหรือที่เรียกว่า "low temperature crystallization" จะพบในกรณีที่เก็บยางไว้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 20°C เป็นเวลานาน โดยยางจะมีอัตราเร็วในการตกผลึกสูงสุดที่อุณหภูมิ 26°C การตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำนี้จะทำให้ยางแข็งมากขึ้น ทำให้ไม่สามารถนำยางไปผสมให้เข้ากับสารเคมีหรือสารตัวเติมอื่นๆได้ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นผลึกที่เกิดขึ้นจะถูกทำลาย ยางจะอ่อนตัวลงและกลับสู่สภาพเดิม ด้วยเหตุนี้ประเทศในเมืองหนาวจึงต้องนำยางธรรมชาติมาอบที่อุณหภูมิประมาณ 50 - 70°C เพื่อให้ยางอ่อนก่อนที่จะนำไปใช้ในกระบวนการผลิตต่อไป ส่วนการเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัวหรือที่เรียกว่า "strain-induced crystallization" จะพบเมื่อยางถูกยืดจนมีความยาวมากกว่าความยาวตั้งต้นประมาณ 2-3 เท่า การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัวของยางจะทำให้ยางมีสมบัติทางกายภาพเปลี่ยนแปลงไปอย่างชัดเจน กล่าวคือ ยางจะเปลี่ยนจากสภาพโปร่งแสง (transparent) ไปเป็นทึบแสง (opaque) ซึ่งจะสังเกตเห็นง่ายในยางควบรูปที่ไม่มีการเติมสารตัวเติม นอกจากนี้การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัวยังทำให้ยางควบรูปมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น นั่นคือ ยางจะมีความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการขูดถูสูงขึ้น

### 2.3.2 สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติ (พงษ์ธร, 2548)

**ความยืดหยุ่น (elasticity)** สมบัติความยืดหยุ่นเป็นลักษณะเด่นอีกประการหนึ่งของยางธรรมชาติ กล่าวคือ ยางธรรมชาติที่คงรูปแล้วจะมีความยืดหยุ่นสูง เมื่อแรงภายนอกที่มากระทำกับยางหมดไป ยางจะกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิม (หรือใกล้เคียง) ได้อย่างรวดเร็ว

**ความเหนียวติดกัน (tack)** ยางธรรมชาติ (ในสภาพที่ยังไม่คงรูป) มีสมบัติดีเยี่ยมในด้านความเหนียวติดกันซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบชิ้นส่วนต่างๆเข้าด้วยกัน เช่น ยางล้อรถยนต์ เป็นต้น

**ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength)** เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีความเป็นระเบียบสูงทำให้ยางธรรมชาติดกผลึกได้ง่ายเมื่อถูกยืด ซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นจะช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับยาง ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงมีค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงมากโดยไม่ต้องใช้สารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วย (~20 MPa หรือสูงกว่านั้น) การเติมสารตัวเติมเสริมแรงลงไปก็จะช่วยให้ค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงขึ้น ซึ่งสมบัตินี้จะแตกต่างจากยางสังเคราะห์ส่วนใหญ่ที่มักมีค่าความทนทานต่อแรงดึงต่ำ จึงไม่สามารถนำไปใช้งานทางวิศวกรรมได้นอกจากจะมีการเติมสารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วยเท่านั้น

**ความทนทานต่อการฉีกขาด (tear strength)** เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถดกผลึกได้เมื่อถูกยืด ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงมีความทนทานต่อแรงฉีกขาดสูงมากทั้งที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิสูง การเติมสารตัวเติมเสริมแรงลงไปก็จะช่วยให้ความทนทานต่อการฉีกขาดสูงขึ้น

**สมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties)** ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงพลวัตที่ดี ยางมีการสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนต่ำในระหว่างการใช้งาน นอกจากนี้ ยางธรรมชาติยังมีความต้านทานต่อการล้า (fatigue resistance) ที่สูงมากอีกด้วย

**ความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance)** ยางธรรมชาติมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูสูงกว่ายาง SBR เล็กน้อย อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบกับยางสังเคราะห์ชนิดอื่นๆพบว่า ยางธรรมชาติมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูอยู่ในกลุ่มที่สูงมากดังแสดงในตารางที่ 2.1

**ความเป็นฉนวนไฟฟ้า (insulation)** ยางธรรมชาติมีความเป็นฉนวนไฟฟ้าสูงมาก โดยค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (specific resistivity) สูงถึง  $10^{15}$  หรือ  $10^{16}$  ohm.cm

**ความทนทานต่อของเหลวและสารเคมี (liquid and chemical resistance)** เนื่องจากองค์ประกอบของยางธรรมชาติเป็นสารไฮโดรคาร์บอนไม่มีขั้ว ดังนั้นยางดิบจึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน เฮกเซน และโทลูอีน เป็นต้น ความสามารถในการละลายนี้จะลดลงถ้ายางเกิดการคงรูปเนื่องจากการเชื่อมโยงทางเคมีของโมเลกุลเกิดเป็นโครงสร้างตาข่าย 3 มิติ ยางคงรูปจะไปขัดขวางกระบวนการละลายของยาง ยางคงรูปจึงเพียงแต่เกิดการบวมตัวในตัวทำละลายเหล่านี้เท่านั้น อย่างไรก็ตาม การบวมตัวของยางดังกล่าวจะทำให้สมบัติเชิงกลของยางด้อยลง ด้วยเหตุนี้ ยางธรรมชาติจึงไม่ทนต่อน้ำมันปิโตรเลียมหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว

ต่างๆ แต่ยางจะทนทานต่อของเหลวที่มีขี้ เช่น อะซิโตน หรือแอลกอฮอล์ นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังทนต่อกรดและด่างเจือจางได้ดี แต่ไม่ทนต่อกรดไนตริกและกรดกำมะถันเข้มข้น

ตารางที่ 2.1 การจัดกลุ่มของยางตามค่าความต้านทานต่อการขูดฉีก

กลุ่มที่	ความต้านทานต่อการขูดฉีก	ยาง
1	สูงมาก	ยางพอลิยูรีเทน (AU/EU) ยางบิวตาไดอีน (BR) ยางสไตรีนบิวตาไดอีน (SBR) ยางไนไตรล์ (NBR) และยางธรรมชาติ (NR)
2	สูง-สูงมาก	ยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน (EPDM) ยางคลอโรพรีน (CR) และยางคลอโรซัลโฟเนตพอลิเอทิลีน (CSM)
3	สูง	ยางบิวไทล์ (IIR) ยางเอทิลีนอะคริลิก (ethylene acrylic elastomer) และยางเอทิลไวน์อะซิเตต (ethyl vinyl acetate elastomer)
4	ต่ำ	ยางซิลิโคน (Q)

การเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน โอโซน และแสงแดด (aging properties) เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่มาก ทำให้ยางว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับออกซิเจน (เรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่าปฏิกิริยาออกซิเดชัน) โดยมีแสงแดดหรือความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังนั้น ยางธรรมชาติจึงถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย นอกจากนี้ยางธรรมชาติไม่ทนต่อโอโซนเพราะเมื่อยางถูกยึดและได้รับโอโซนนานๆ จะเกิดรอยแตกขนาดเล็กเป็นจำนวนมากที่บริเวณพื้นผิวในทิศตั้งฉากกับทิศการยึดตัวของยาง ด้วยเหตุนี้ ในระหว่างการผลิตผลิตภัณฑ์จึงต้องมีการเติมสารเคมีบางชนิด (สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (anti-degradants) และไข (wax)) ลงไปเพื่อยืดอายุการใช้งานของยางธรรมชาติ

การหักงอที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature flexibility) ยางธรรมชาติยังคงรักษาสสมบัติความยืดหยุ่นหรือความสามารถในการหักงอแม้ที่อุณหภูมิต่ำมากๆ ซึ่งยางที่มีสมบัตินี้ที่ดีกว่ายางธรรมชาติมีเพียง 2 ชนิดคือ ยางบิวตาไดอีน (BR) และยางซิลิโคน (Q)

Compression set ยางธรรมชาติมีค่า Compression set ที่อุณหภูมิต่ำปานกลาง อย่างไรก็ตามค่า Compression set ที่อุณหภูมิต่ำของยางธรรมชาติจะสูงขึ้นเนื่องจากยางเกิดการตกผลึกทำให้ความยืดหยุ่นของยางเริ่มสูญเสียไป ในขณะที่ค่า Compression set ที่อุณหภูมิต่ำของยางธรรมชาติจะมีค่าสูงขึ้นเนื่องจากยางธรรมชาติไม่ทนต่อความร้อน ยางจึงเกิดการเสื่อมสภาพ ซึ่งมีผลทำให้สมบัติ Compression set ต่ำลง

การกระด้างกระดอน (*rebound resilience*) ยางธรรมชาติมีสมบัติการกระด้างกระดอนสูง (สูงกว่ายางอื่นๆทั้งหมด ยกเว้นยาง BR) และในระหว่างการเปลี่ยนแปลงของรูปร่าง ยางจะสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนน้อย (มี hysteresis ต่ำ) ยางธรรมชาติจึงมีความร้อนสะสมต่ำเมื่อถูกใช้งานในเชิงพลวัต ยางชนิดนี้จึงเหมาะที่จะใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางที่มีขนาดใหญ่ เช่น ยางรถบรรทุกหรือยางล้อเครื่องบิน เพราะหากใช้ยางที่สะสมความร้อนสูงก็อาจทำให้ยางเกิดการระเบิดได้ง่าย

อุณหภูมิของการใช้งาน (*service temperature*) ยางธรรมชาติสามารถใช้งานได้ตั้งแต่ อุณหภูมิ  $-55^{\circ}\text{C}$  จนถึง  $70^{\circ}\text{C}$  อย่างไรก็ตาม หากเก็บยางไว้ที่อุณหภูมิต่ำนานๆ ยางอาจเกิดการตกผลึกซึ่งจะทำให้ยางแข็งขึ้นและสูญเสียความยืดหยุ่นไป แต่เมื่ออุณหภูมิการใช้งานสูงเกินไป สมบัติเชิงกลต่างๆก็จะด้อยลงเนื่องจากความร้อนทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพ ในบางกรณีที่มีการออกสูตรผสมเคมียางได้เหมาะสม (มีการเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลง) ยางธรรมชาติอาจสามารถนำไปใช้งานได้อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงถึง  $90^{\circ}\text{C}$  หรืออาจสูงถึง  $100^{\circ}\text{C}$  (ในกรณีที่ยางได้รับอุณหภูมิสูงเป็นช่วงๆเท่านั้น)

### 2.3.3 การผสมสารเคมีลงในยาง (Mixing)

ยางดิบตามลำพังจะมีขีดจำกัดในการใช้งานเนื่องจากสมบัติเชิงกลต่ำและมีลักษณะทางกายภาพที่ไม่เสถียร โดยสมบัติต่างๆจะแปรผันตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิอย่างมาก กล่าวคือ ยางจะอ่อนตัวและเหนียวแฉะเมื่อร้อน แต่จะแข็งเปราะที่อุณหภูมิต่ำ ด้วยเหตุนี้ การใช้ประโยชน์จากยางจำเป็นต้องมีการผสมยางกับสารเคมีต่างๆ เช่น กำมะถัน ผงเขม่าดำ และสารตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น หลังจากการผสมเคมียาง ยางผสมที่ได้หรือที่เรียกกันโดยทั่วไปว่ายางคอมพอนด์ (*rubber compound*) จะถูกนำไปขึ้นรูปในแม่พิมพ์ภายใต้ความร้อนและความดัน กระบวนการนี้เรียกว่ากระบวนการคงรูปร่างหรือในทางเทคนิคเรียกว่ากระบวนการวัลคาไนซ์เซชัน (*vulcanization*) ยางที่ผ่านกระบวนการดังกล่าวแล้วจะเรียกว่า “ ยางสุกหรือยางคงรูป (*vulcanizate*) ” ซึ่งสมบัติของยางคงรูปที่ได้นี้จะเสถียร ไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิมากนักและมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น

แม้ว่ายางธรรมชาติสามารถคงรูปได้ด้วยเปอร์ออกไซด์หรือการใช้รังสีที่มีพลังงานสูง แต่ระบบการคงรูปโดยกำมะถันก็ยังเป็นระบบที่ใช้กันมากที่สุดในอุตสาหกรรมยาง เมื่อเปรียบเทียบกับยางสังเคราะห์ ยางธรรมชาติต้องการปริมาณกำมะถันมากกว่าแต่ต้องการปริมาณสารตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า เพราะในยางธรรมชาติมีสารประกอบอินทรีย์บางตัวที่สามารถเร่งปฏิกิริยาคงรูปได้

ยางธรรมชาติเป็นของแข็งที่มีความเหนียวและความหนืดสูงมาก การผสมสารเคมีให้เข้ากับยางจึงเป็นไปได้ยาก ด้วยเหตุนี้ ก่อนการผสมเคมีจึงต้องทำการบดยางหรือลดความหนืดของยางโดยการตัดโมเลกุลของยาง (ลดน้ำหนักโมเลกุล) ด้วยกระบวนการเชิงกล นั่นคือ อาศัยแรง

เนียนในเครื่องรีดแบบ 2 ลูกกลิ้ง (two-roll mill) หรือในเครื่องผสมระบบปิด (internal mixer) ขั้นตอนการบดยางเพื่อลดความหนืดของยางก่อนการผสมเคมีนี้ เรียกว่า “ มาสติเคชัน (mastication) ” ปกติการบดยางที่อุณหภูมิต่ำจะให้ประสิทธิภาพการบดที่ดีเพราะยางจะมีความหนืดสูงส่งผลทำให้เกิดแรงเฉือนสูง โมเลกุลยางก็จะเกิดการฉีกขาดได้ดี แต่ที่อุณหภูมิสูง ยางจะมีความหนืดลดลงซึ่งจะส่งผลทำให้แรงเฉือนที่เกิดขึ้นในระหว่างการผสมลดลงด้วย ประสิทธิภาพในการบดยางอันเนื่องมาจากแรงเชิงกลจึงลดลง แต่ในบางครั้งก็สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการบดยางที่อุณหภูมิสูงได้เช่นกันโดยการเติมสารแปบไพเพเซอร์ (peptizer) ลงไปเล็กน้อย เพราะสารเคมีดังกล่าวจะช่วยทำให้โมเลกุลยางที่ถูกตัดขาดไปแล้วไม่สามารถกลับเข้าไปทำปฏิกิริยารวมตัวกันใหม่

เนื่องจากการบดยางที่มากเกินไปจะทำให้ยางนิ่มเกินไป ซึ่งจะส่งผลทำให้ยางไม่สามารถรับสารตัวเติมได้ในปริมาณมาก ยางคงรูปที่ได้จึงมีความยืดหยุ่น สมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงพลวัตที่ไม่ดี ดังนั้น การบดยางจึงควรทำเท่าที่จำเป็น (ใช้เวลาให้สั้นที่สุดเท่าที่จะทำได้) เพราะนอกจากจะทำให้ยางคงรูปที่ได้มีสมบัติที่ดีแล้ว ยังช่วยลดต้นทุนในการผลิตอีกด้วย

#### 2.3.4 การใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นสารกระตุ้นร่วมกับยางธรรมชาติ (พรพรรณ, 2528)

สารกระตุ้น (activator) คือสารที่ช่วยเสริมให้สารตัวเร่งทำงานมีประสิทธิภาพสูงขึ้น สารกระตุ้นอาจเป็นสารอินทรีย์หรืออนินทรีย์ สารอนินทรีย์ที่เป็นสารกระตุ้นที่สำคัญและนิยมใช้คือ ซิงค์ออกไซด์ ส่วนเลดออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์ก็มีความสำคัญบ้าง ส่วนสารกระตุ้นที่เป็นสารอินทรีย์ที่สำคัญคือ พวกกรดไขมัน เช่น กรดสเตียริก กรดปาล์มมิดิก กรดลอริก เกลือเอมีนกับกรดไขมันข้างต้น พอลิแอลกอฮอล์ และอะมิโนแอลกอฮอล์ ตัวอย่างเช่น เอทิลีนไกลคอลกับไตรเอทาโนลามีน สารกระตุ้นมีคุณสมบัติที่สำคัญคือ เมื่อใส่เข้าไปในยางปริมาณเล็กน้อย จะทำให้ยางมีโมดูลัสสูงขึ้น และบางครั้งถ้าไม่มีสารกระตุ้นก็อาจไม่มีการวัลคาไนซ์เกิดขึ้น สารตัวเร่งที่จำเป็นต้องมีซิงค์ออกไซด์และกรดสเตียริกนั้น ได้แสดงไว้ดังตารางที่ 2.2 จะเห็นได้ว่า สารตัวเร่งเกือบทุกตัวจำเป็นต้องมี แสดงว่าซิงค์ออกไซด์จำเป็นในการทำให้ยาง cure ได้สมบูรณ์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าสารตัวเร่งนั้นเป็นสารประเภทไฮโอไซลแล้ว ยิ่งจำเป็นมากขึ้น

จากการศึกษาพบว่าในกรณีที่ใช้ MBT เป็นสารตัวเร่งเพื่อให้โมดูลัสสูงสุด จำเป็นต้องใช้สังกะสีหนึ่งอะตอมต่อกำมะถันสองอะตอมเสมอ ปริมาณของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในยางจะใช้ประมาณ 1-4 phr การใช้ MBT เป็นสารตัวเร่งและมีกรดสเตียริก 0.5 phr และ 2.2 phr พบว่าจะใช้ซิงค์ออกไซด์ 2 phr จึงจะให้โมดูลัสสูงสุด ซึ่งถ้าใช้ปริมาณเกินกว่านี้ก็ไม่ได้ทำให้ค่าโมดูลัสเปลี่ยนแปลงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.2 อิทธิพลของสารเคมีต่อการ cure ของสารตัวเร่ง

ชนิดของสารตัวเร่ง	ชนิดของการ cure	ความต้องการ		สารเคมีที่กระตุ้นให้ cure เร็วขึ้น	สารเคมีที่ทำให้ cure ช้าลง
		ซิงค์ออกไซด์	กรดสเตียริก		
Ammonium dithio-carbamate	Peak	ต้องการ	ไม่จำเป็น	MBT ZDC	-Litharge -2-Mercapto-benzimidazoline -สารหน่วง
Sodium salt of dithio-carbamate	Peak	ต้องการ	ไม่จำเป็น	MBT ZDC ZMBT	-2-Mercapto-benzimidazoline -สารหน่วง
Zinc salt of dithiocarbamate	Peak	ต้องการ	ไม่จำเป็น	Amine Ammonium dithio-carbamate	-MBTS -TMTD-2-Mercapto-benzimidazoline- สารหน่วง
Thiuram	Peak	ต้องการ	ไม่จำเป็น	DPGo-tolyl biguanide BA, dithio-carbamate	-MBTS -2-Mercapto-benzimidazoline- สารหน่วง
Thiazole	Plateau	ต้องการมาก	ต้องการมาก	Basic acc. Guanidine Thiuram Dithiocarbamate	-สารหน่วง
Sulphenamide	Plateau	ต้องการ	ต้องการน้อย	Polyfunctional amine, Dithiocarbamate	-สารหน่วง

ตารางที่ 2.3 ผลของปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่มีต่อการเกิด crosslink โดยวัดจากค่าโมดูลัส (ยางที่มีปริมาณ crosslink สูง ก็จะทำให้โมดูลัสและความแข็งสูงด้วย)

สูตรที่ใช้ในการทดลอง	ยางธรรมชาติ	100
	HAF	50
	MBT	1.0
	กำมะถัน	3.0
	ซิงค์ออกไซด์	แปรปรวน
	กรดสเตียริก	0.50, 2.20

Cure 30 นาที ที่อุณหภูมิ 142°C

ปริมาณซิงค์ออกไซด์	ปริมาณกรดสเตียริก	300% โมดูลัส (ปอนด์/ตร.นิ้ว)
0.49	0.50	1,300
0.98	0.50	1,700
1.95	0.50	1,920
4.90	0.50	1,890
0.49	2.20	1,420
0.98	2.20	1,775
1.95	2.20	2,280
4.90	2.20	2,140

จากการทดลองแปรปรวนปริมาณซิงค์ออกไซด์จากสูตรต่อไปนี้

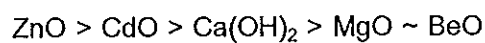
ยางที่อาร์ 20	100
กำมะถัน	2.5
MBT	1.0
กรดสเตียริก	2.0
ซิงค์ออกไซด์	แปรปรวนตั้งแต่ 0.5-10

นำยางดังกล่าวไปหาเวลาในการ cure ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ที่อุณหภูมิ 140°C พบว่าเวลาที่โมดูลัสสูงสุดวัดจากเครื่องรีโอมิเตอร์ เมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ปริมาณตั้งแต่ 0.5-10 phr จะมีค่าประมาณ 40 นาทีใกล้เคียงกันหมด จากนั้นจึงนำยางไป cure ที่ 90% โมดูลัสจากเครื่องรีโอมิเตอร์

มีเตอร์พบว่าโมดูลัสเพิ่มขึ้นตามปริมาณของซิงค์ออกไซด์ เมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ปริมาณเกิน 2.5 phr แล้ว ค่าโมดูลัสจะไม่เปลี่ยนแปลง ส่วน elongation at break จะลดลงตามปริมาณของซิงค์ออกไซด์ จนเมื่อซิงค์ออกไซด์มีปริมาณ 2 phr แล้วก็จะไม่เปลี่ยนแปลง

นอกจากนี้ ค่าโมดูลัสจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น และปริมาณของซิงค์ออกไซด์ที่ให้ค่าโมดูลัสสูงสุด ควรจะใช้ในปริมาณตั้งแต่ 3-5 phr ขึ้นไป โดยไม่คำนึงถึงสารตัวเร่งว่าจะเป็นตัวใดนัก

นอกจากซิงค์ออกไซด์แล้ว โลหะออกไซด์ตัวอื่นก็อาจใช้เป็นตัวกระตุ้นในการวัลคาไนซ์ได้เช่นเดียวกัน จากการทดลองพบว่าโลหะออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพพอที่จะเป็นตัวกระตุ้นได้ในยางธรรมชาตินั้น เรียงตามลำดับความว่องไวดังนี้



จะเห็นได้ว่าโดยทั่วไป นิยมใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นสารกระตุ้นในปริมาณตั้งแต่ 3-5 phr แต่ถ้าซิงค์ออกไซด์มีขนาดอนุภาคเล็ก ก็สามารถลดขนาดการใช้เหลือเพียง 1 phr ได้ ซึ่งจะทำให้ได้ยางที่มีโมดูลัสสูง และได้ยางมีลักษณะโปร่งใส ปริมาณซิงค์ออกไซด์ถ้าใส่เกิน 1 phr จะไม่ละลายในยาง และทำให้ยางขุ่นขาวได้ ถ้าใช้ซิงค์ออกไซด์มีขนาดเล็ก จะทำให้ยางมีโมดูลัสสูงขึ้น สามารถรักษารูปทรงขณะทำการ cure ในเบ้าพิมพ์เปิดได้ (open cure) นอกจากนั้นการใช้ซิงค์ออกไซด์ปริมาณสูง ทำให้การ cure ถ่ายเทความร้อนในยางรวดเร็วยิ่งขึ้น เหมาะแก่การทำยางหนาๆ โดยเฉพาะการ cure แบบใช้อากาศร้อน

เบสิกซิงค์คาร์บอเนต ( $\text{Zn(OH)}_2\text{ZnCO}_3$ ) อาจใช้แทนซิงค์ออกไซด์ได้เพราะมีความสามารถในการละลายในยางได้ดีกว่า ดังนั้นจึงสามารถใช้ในปริมาณมากๆ ได้ โดยที่ยังละลายได้ในยาง จึงเหมาะสำหรับเป็นสารกระตุ้นในยางโปร่งใส (Transparent rubber) ถ้าเบสิกซิงค์คาร์บอเนตถูกบดให้มีขนาดเล็กเราเรียกว่า "transparent zinc oxide" จะทำให้ยางสีใสและโปร่งใสอีกด้วย นอกจากนั้นซิงค์ออกไซด์บางชนิดที่มีอนุภาคเล็ก และอยู่ปนกับออกไซด์ของโลหะตัวอื่นๆ อีกหลายตัวเรียกว่า "active zinc oxide" ก็สามารถใช้กับยางได้ โดยใส่ในปริมาณน้อยจะทำให้ยางใสเช่นเดียวกัน

### 2.3.5 การจัดเกรดซิงค์ออกไซด์ที่ใช้เป็นสารกระตุ้นในยางธรรมชาติ

ซิงค์ออกไซด์สามารถจัดเกรดได้ตามความบริสุทธิ์ เนื่องจากปกติซิงค์ออกไซด์มีตะกั่วปนอยู่ ซึ่งจะทำให้สีของยางคล้ำได้ ดังนั้นการจัดเกรดจะขึ้นกับปริมาณตะกั่วที่เพิ่มขึ้นจะแบ่งเป็น white seal ถ้ามีปริมาณตะกั่วน้อย และ red seal เมื่อปริมาณตะกั่วเพิ่มขึ้น กรณียางสีดำสามารถใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิด red seal ได้ แต่ถ้าต้องการยางที่มีสีขาวหรือยางสีสดแล้ว จะต้องใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิด white seal เป็นต้น



## 2.4 การประยุกต์ใช้ซิงค์ออกไซด์ทางด้านโฟโตแคตตาไลติก

### กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก (Photocatalytic Process)

#### 2.4.1 หลักการของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส (Fundamental of Photocatalysis Reaction) (ระบบบริหารจัดการเว็บไซต์ มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์, 2550)

กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวแคตตาลิสต์ ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยการกระตุ้นด้วยแสง ตัวแคตตาลิสต์นี้ จะทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา

#### 2.4.2 องค์ประกอบของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส

- 1) แคตตาลิสต์ เช่น สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)
- 2) พลังงานแสง ซึ่งมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานโฟตอนของตัวแคตตาลิสต์
- 3) น้ำ
- 4) ออกซิเจน หรือตัวออกซิแดนท์ (Oxidants) อื่นๆ

#### 2.4.3 ชนิดของโฟโตแคตตาไลซิส

โฟโตแคตตาไลซิส สามารถแยกได้ 2 ประเภท เมื่อพิจารณาจากสถานะของตัวแคตตาลิสต์ ดังนี้

- 1) โฟโตแคตตาไลซิสแบบสถานะเดียว (Homogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้แคตตาลิสต์ ซึ่งมีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด (โดยทั่วไปแล้วจะเป็นของเหลว) เช่นการย่อยสลาย 2,4 Dinitrotoluene โดยใช้ UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 2) โฟโตแคตตาไลซิสแบบสถานะต่าง (Heterogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวแคตตาลิสต์ ซึ่งมีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น ย่อยสลาย 2-Chlorophenol โดยใช้ UV/TiO<sub>2</sub>

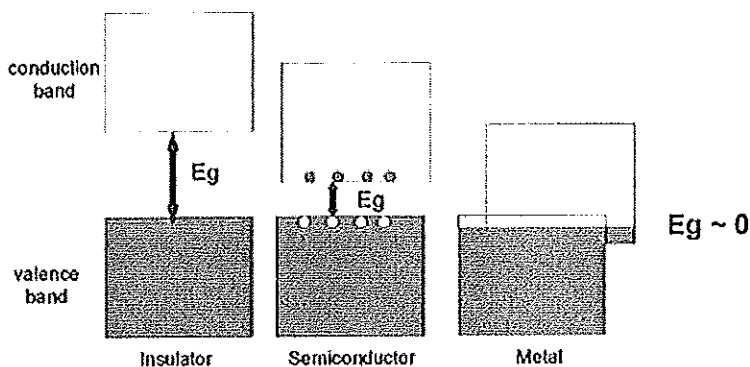
#### 2.4.4 ชนิดของตัวแคตตาลิสต์

สารที่ใช้เป็นตัวแคตตาลิสต์ในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส ได้แก่

- 1) โลหะตัวนำ (Transition Metal) เช่น ทองแดง โคโรเมียม นิกเกิล เป็นต้น
- 2) สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น

องค์ประกอบของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ แสดงในรูปที่ 2.10 ประกอบด้วยวาเลนซ์แบนด์ (valence band) และคอนดักชันแบนด์ (conduction band) ในโลหะตัวนำจะมีวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ติดกัน แต่ในสารกึ่งตัวนำวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์จะไม่

ติดกัน โดยเกิดเป็นช่องว่าง ซึ่งเรียกว่าช่องว่าง (band gap,  $E_g$ ) เมื่ออิเล็กตรอน (electron,  $e^-$ ) ที่อยู่ในวาเลนซ์แบนด์ได้รับพลังงานโฟตอนจากแสง อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ ในขณะที่เดียวกันที่บริเวณวาเลนซ์แบนด์จะเกิดโฮล (hole,  $h^+$ ) ซึ่งเป็นประจุบวกสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระในวาเลนซ์แบนด์ ส่วนคอนดักชันแบนด์ อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากวาเลนซ์แบนด์เคลื่อนที่อย่างอิสระทั่วคอนดักชันแบนด์เช่นกัน ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (electron-hole pairs,  $e^-/h^+$ ) สามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ได้ง่ายและรวดเร็ว เพราะไม่มีช่องว่าง เหตุนี้จึงเป็นสาเหตุให้  $e^-/h^+$  รวมตัวกันใหม่ได้ง่ายสำหรับโลหะตัวนำ ในทางตรงกันข้ามนั้นการรวมตัวกันใหม่ของ  $e^-/h^+$  ในสารกึ่งตัวนำเกิดได้ยาก เพราะว่ามีช่องว่างคั่นอยู่ ทำให้คู่อิเล็กตรอน-โฮล แยกจากกันได้นาน ข้อแตกต่างของพลังงานช่องว่างของโลหะตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนแยกได้ยาก ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายปัจจัย ได้แก่ ระดับพลังงานช่องว่าง ระดับพลังงานคอนดักชันแบนด์ และระดับพลังงานวาเลนซ์แบนด์



รูปที่ 2.10 ความแตกต่างของพลังงานช่องว่างของโลหะตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน  
(The Board of Regents of the University of Wisconsin System, 2006)

ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสในน้ำประกอบด้วยแสงที่ส่องผ่านน้ำไปยังตัวแคตาไลสต์ ซึ่งมีพลังงานโฟตอนที่สูงกว่าพลังงานช่องว่างของตัวแคตาไลสต์ ซึ่งอิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากวาเลนซ์แบนด์ ให้เคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ ผลคือทำให้เกิด  $e^-/h^+$  ซึ่งจะวิ่งกระจายอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ

ปฏิกิริยาที่เกิดบนผิวคอนดักชันแบนด์และปฏิกิริยาที่เกิดในสารละลายเกิดขึ้นดังนี้ อิเล็กตรอนจะเคลื่อนจากคอนดักชันแบนด์ไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) ในสารละลายจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ส่วนอีกด้านหนึ่ง คือ วาเลนซ์แบนด์ซึ่งมี  $h^+$  จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) โดยตัวสารละลายทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor) ในสภาวะปกติความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์ไม่มีศักยภาพพอที่จะบำบัดสารอินทรีย์ได้ แต่เนื่องจากในระบบบำบัด มีออกซิเจนละลายน้ำอยู่ ( $O_2$ ) ออกซิเจนนี้จะเป็นตัวรับอิเล็กตรอน เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ได้เป็น superoxide radical

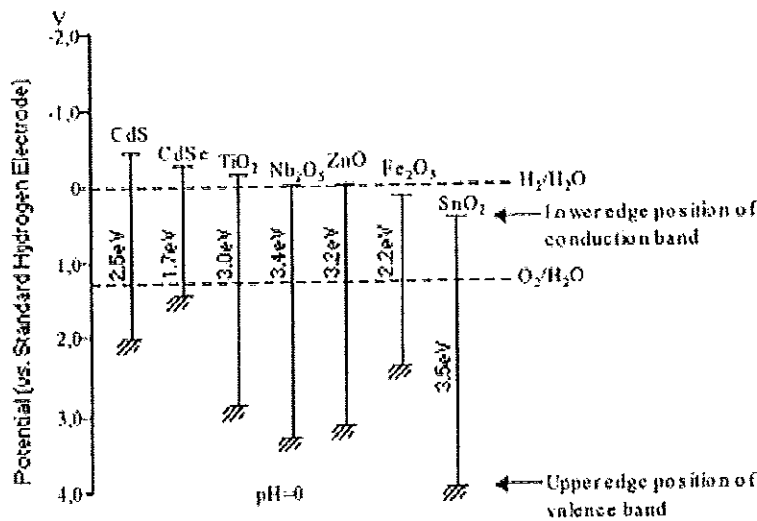
( $O_2^-$ ) ซึ่งเป็นตัวออกซิเดนต์ที่แข็งแรงมาก สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆได้ แต่ในทางตรงกันข้าม  $H^+$  ที่วาเลนซ์แบนด์เป็นตัวออกซิเดนต์ที่แข็งแรงเช่นกัน

#### 2.4.5 ชนิดและรูปแบบของสารกึ่งตัวนำที่ใช้ในกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก

(ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยรามคำแหง, 2550)

สารกึ่งตัวนำที่สามารถนำมาใช้ในงานบำบัดมลพิษโดยกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก มีหลายชนิด เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ), ซิงค์ออกไซด์ ( $ZnO$ ), ทังสเตนออกไซด์ ( $WO_3$ ), เหล็กออกไซด์ ( $Fe_2O_3$ ), สตรอนเทียมไททาเนต ( $SrTiO_3$ ), แคดเมียมซัลไฟด์ ( $CdS$ ), โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ ( $MoS_2$ ), ซิงค์ซัลไฟด์ ( $ZnS$ ), ซิงค์เทลลูไรด์ ( $ZnTe$ ) และแคดเมียมซีลีไนด์ ( $CdSe$ ) เป็นต้น ดังแสดงในตารางที่ 2.4 ในแถวสุดท้ายจะแสดงถึงช่วงความยาวคลื่นของพลังงานแสงที่ต้องการไปกระตุ้นต่อสารกึ่งตัวนำนั้นๆ

ค่าพลังงานที่ขอบบนล่างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ โดยสารกึ่งตัวนำเหล่านี้จะมีช่วงของพลังงานดังแสดงในรูปที่ 2.11



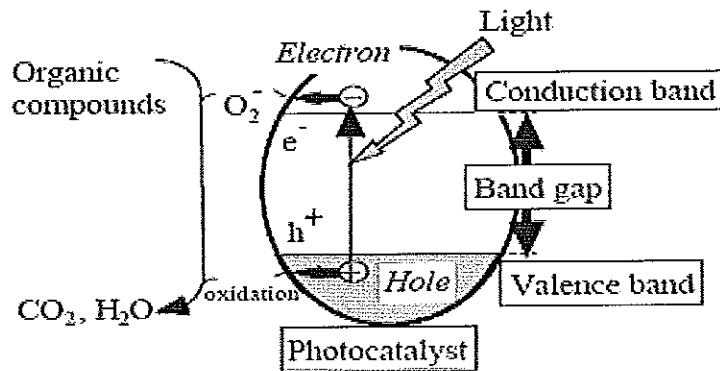
รูปที่ 2.11 ค่าพลังงานที่ขอบบนล่างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ

ตารางที่ 2.4. การเลือกสมบัติของสารกึ่งตัวนำ

วัสดุ	แถบพลังงาน (eV)	ช่วงความยาวคลื่นที่มีผลต่อ แถบพลังงาน (nm)
BaTiO <sub>3</sub>	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO <sub>2</sub>	3.9	318
SrTiO <sub>3</sub>	3.4	365
TiO <sub>2</sub>	3.2	390
WO <sub>3</sub>	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

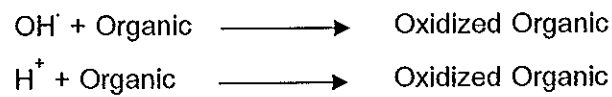
#### 2.4.6 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิส (Mechanism of Photocatalysis Reaction)

ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสในการบำบัดสารอินทรีย์ ซึ่งมีกลไกดังรูปที่ 2.12 คือ ส่วนที่ผิวของสารกึ่งตัวนำที่มี  $h^+$  จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน ( $OH^-$ ) และน้ำ เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล และเรดิคัลตัวอื่น ส่วนที่ผิวสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอน จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่ดูดติดบนผิวสารกึ่งตัวนำ เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ ไอออนเรดิคัลเปอร์ไฮดรอกซิล-เรดิคัล และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) ในขณะที่สภาวะในการทดลองมีออกซิเจนไม่เพียงพอ โฟตอนซึ่งเกิดจากการแตกตัวของน้ำ จะเข้ามามีบทบาทเข้ารับอิเล็กตรอนแทน เกิดเป็นไฮโดรเจนเรดิคัล (hydrogen radical,  $H^+$ ) ไฮดรอกซิลเรดิคัล เป็นสารออกซิเดนต์หลักในปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิส เพราะไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาซึ่งรองจาก  $F^-$  แต่สูงกว่า  $Cl^-$  และทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้ทุกชนิด การเกิดเรดิคัลต่างๆ แสดงไว้ดังต่อไปนี้

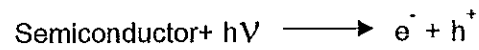


รูปที่ 2.12 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสบนสารกึ่งตัวนำ  
(Believerwoman, 2007)

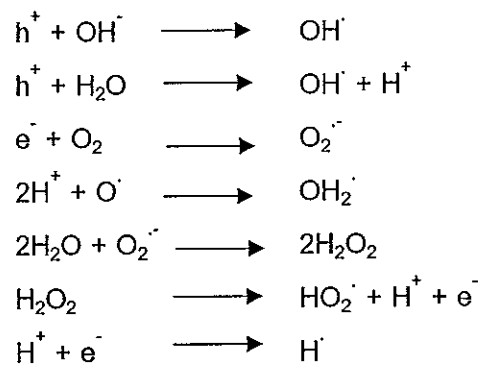
#### การบำบัดสารอินทรีย์



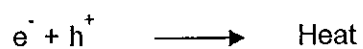
#### การกระตุ้น



#### การเกิดเรดิคอล จาก $e^-/h^+$



#### การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล (Electron-Hole Recombination)



$h^+$  คือ โฮลที่วาเลนซ์แบนด์ (valence band hole)

$e^-$  คือ อิเล็กตรอน (electron)

$OH^\cdot$  คือ ไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical)

$O_2^-$  คือ ซุปเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล (superoxide ion radical)

$OH_2^\cdot$  คือ เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (perhydroxyl radical)

$H^\cdot$  คือ ไฮโดรเจนเรดิคัล (hydrogen radical)

เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคัลและ  $h^+$  ที่ผิวของตัวแคตาลิสต์มีสมบัติเป็นประจุบวก การออกซิไดซ์ของ  $h^+$  กับไฮดรอกไซด์ไอออนได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล และขณะเดียวกัน  $h^+$  เกิดจากการออกซิไดซ์กับสารอินทรีย์ด้วย ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโฟโตแคตาไลซิสจึงเกิดขึ้นได้ทั้ง 2 ทาง คือ

1) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ  $h^+$  กับไฮดรอกไซด์ไอออนหรือน้ำ ได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล และปฏิกิริยาของอิเล็กตรอนกับออกซิเจนหรือไฮโดรเจนไอออนได้ซุปเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัลเปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล หรือไฮโดรเจนเรดิคัล

2) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของสารอินทรีย์ที่ดูดติดบนตัวแคตาลิสต์กับ  $h^+$  ซึ่งความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์มีมากกว่าความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนตัวแคตาลิสต์

#### 2.4.7 การใช้กระบวนการโฟโตแคตาไลซิสในการบำบัด

ปัจจุบันได้มีการนำกระบวนการโฟโตแคตาไลซิสมาใช้ประโยชน์ในการบำบัดของเสียอย่างกว้างขวางเช่น ในการกำจัดมลสารอินทรีย์ มลสารอนินทรีย์ และเชื้อโรคต่างๆ ทั้งในตัวอย่างที่เป็นดิน น้ำ หรืออากาศ ดังแสดงตัวอย่างในตารางที่ 2.5 และ 2.6

#### ตารางที่ 2.5 การประยุกต์ใช้กระบวนการโฟโตแคตาไลซิสในการบำบัด

(ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยรามคำแหง, 2550)

มลสารในสภาวะตัวอย่าง	การประยุกต์ใช้
น้ำ	<ul style="list-style-type: none"> <li>- การลดกลิ่น</li> <li>- การฆ่าเชื้อโรค</li> <li>- การย่อยสลายสารปราบศัตรูพืช</li> <li>- กำจัดมลสารอินทรีย์</li> <li>- ย่อยสลายมลสารอินทรีย์</li> <li>- กำจัดสารตั้งผิว</li> </ul>

มลสารในสภาวะตัวกลาง	การประยุกต์ใช้
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- นำโลหะกลับมาใช้ใหม่</li> <li>- ย่อยสลายสี</li> <li>- สารระเหยอินทรีย์</li> </ul>
อากาศ	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ออกซิเดชันออกไซด์ของไนโตรเจน</li> <li>- ลดกลิ่นภายในอาคาร</li> <li>- ฆ่าเชื้อโรคในอากาศ</li> </ul>
ดิน	<ul style="list-style-type: none"> <li>- บำบัดสารฆ่าแมลงในพื้นที่เกษตร</li> <li>- ลดกลิ่นในพื้นที่เลี้ยงสัตว์</li> </ul>

ตารางที่ 2.6 มลสารที่สามารถบำบัดด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลซิส

ประเภทของมลสาร	มลสารตัวอย่าง
มลสารอินทรีย์	Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene, Phenols, Trichloroethylene และสารระเหยจำพวก halogenated hydrocarbon อื่นๆ polychlorinated biphenyls (PCBs) Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), dioxins, สารฆ่าแมลงและสารปราบวัชพืช ลิกนินจากอุตสาหกรรมกระดาษ อุตสาหกรรมสี ย้อม ออแกโนฟอสเฟต และสารลดแรงตึงผิว alkanes, aliphatic alcohol, aliphatic carboxylic acid, alkenes, phenols, aromatic carboxylic acid, simple aromatic, halogenated alkanes และ alkenes
มลสารอนินทรีย์	Cyanide, Hydrogen sulfide, Mercury, Cadmium, Chromium ( $Cr^{6+}$ ), Sulfite, Manganese, Lead, Zinc, Copper, Arsenic, Gold ( $Au^{3+}$ ), $Pt^{4+}$ , $Rh^{3+}$
เชื้อโรค	<i>Escherichia coli</i> , <i>Lactobacillus acidophilus</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , Fecal coliforms

## 2.5 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับแบคทีเรีย

ในการศึกษาความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ ควรรู้ถึงลักษณะทั่วไปของแบคทีเรีย โครงสร้าง ลักษณะทางสัณฐานวิทยา การวัดการเจริญและการตายของแบคทีเรีย รวมทั้งกลไกในการทำลายจุลินทรีย์ต่างๆ ดังต่อไปนี้

### 2.5.1 ลักษณะทั่วไปของแบคทีเรีย (General characteristics of bacteria) (ศุภยางค์, 2547)

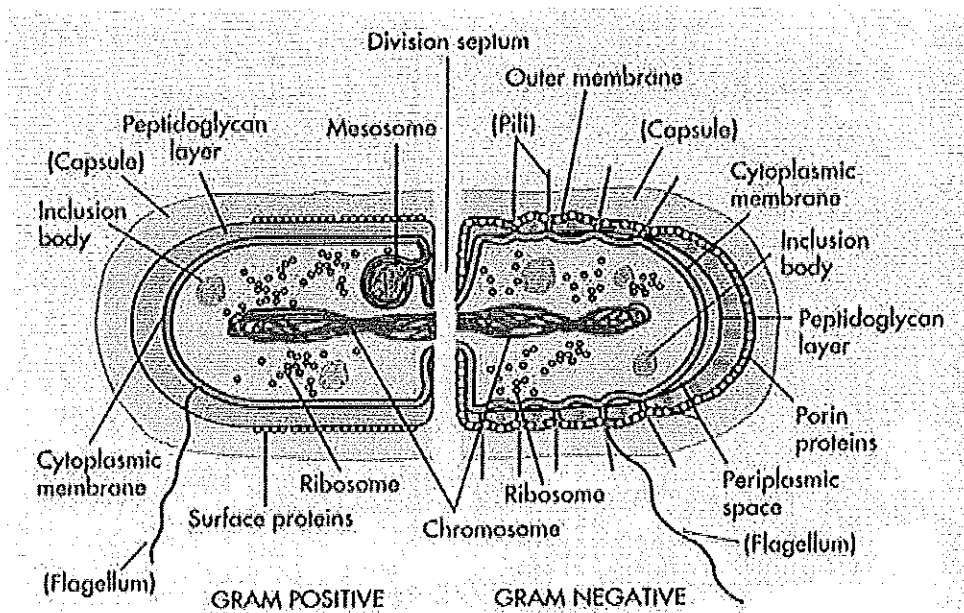
แบคทีเรียได้ถูกจัดอยู่ในกลุ่มของพวกโพรทิสต์ (protist) ชั้นต่ำ ได้แก่ โพรแคริโอต (prokaryote) เนื่องจากมีลักษณะที่สำคัญดังต่อไปนี้

1. ไม่มีนิวเคลียสแท้ (true nucleus) หมายถึง นิวเคลียสของเซลล์ไม่มีผนังหุมนิวเคลียส (nuclear membrane)
2. ขนาดเล็ก มีขนาดตั้งแต่ 0.2 ถึง 2 ไมโครเมตร (micrometer,  $\mu\text{m}$ ) และยาว 1 ถึง 5 ไมโครเมตร
3. ส่วนใหญ่มีเซลล์เดียว (unicellular) แต่อาจพบว่ามีหลายเซลล์ในพวกแบคทีเรียที่เป็นสายคล้ายรา (filamentous bacteria)
4. ไม่มีการแบ่งแยกหน้าที่ของเซลล์อย่างชัดเจน (no cell differentiation)
5. ออร์แกเนลล์ภายในเซลล์มีโครงสร้างที่ง่าย และไม่มีผนังหุ้มออร์แกเนลล์ (organelle membrane)
6. ไม่มีไมโทคอนเดรีย (mitochondria) พบแต่เมโซโซม (mesosome) ซึ่งทำหน้าที่คล้าย mitochondria ในโพรทิสต์ชั้นสูงหรือยูแคริโอต (eukaryote)
7. ไรโบโซม (ribosome) มีค่าคงที่ของการตกตะกอนจากการปั่นแยกด้วยความเร็วสูง (sedimentation constant) 70 สเวดเบิร์ก (Svedberg, S) ส่วนใหญ่ไรโบโซมของ eukaryote มีค่า 80S

### 2.5.2 โครงสร้างของแบคทีเรีย (Structure of bacteria) (ศุภยางค์, 2547)

เนื่องจากแบคทีเรียมีขนาดเล็กมาก ในการศึกษาแบคทีเรียจึงต้องใช้กล้องจุลทรรศน์ที่มีกำลังขยายอย่างน้อย 1,000X เท่า เพราะวัตถุขนาดเล็กที่สุดที่มองเห็นได้ชัดเจนด้วยสายตาปกติของมนุษย์มีขนาด 100  $\mu\text{m}$  มักอาศัยการย้อมสี (staining) ช่วยเพื่อให้เห็นเซลล์แบคทีเรียหรือโครงสร้างอื่นๆ ชัดเจนยิ่งขึ้น และนิยมใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนซึ่งมีกำลังขยายได้มากกว่าล้านเท่าในการศึกษารายละเอียดของส่วนประกอบต่างๆ ของเซลล์ ดังแสดงในรูปที่ 2.13





รูปที่ 2.13 โครงสร้างส่วนต่างๆของแบคทีเรีย

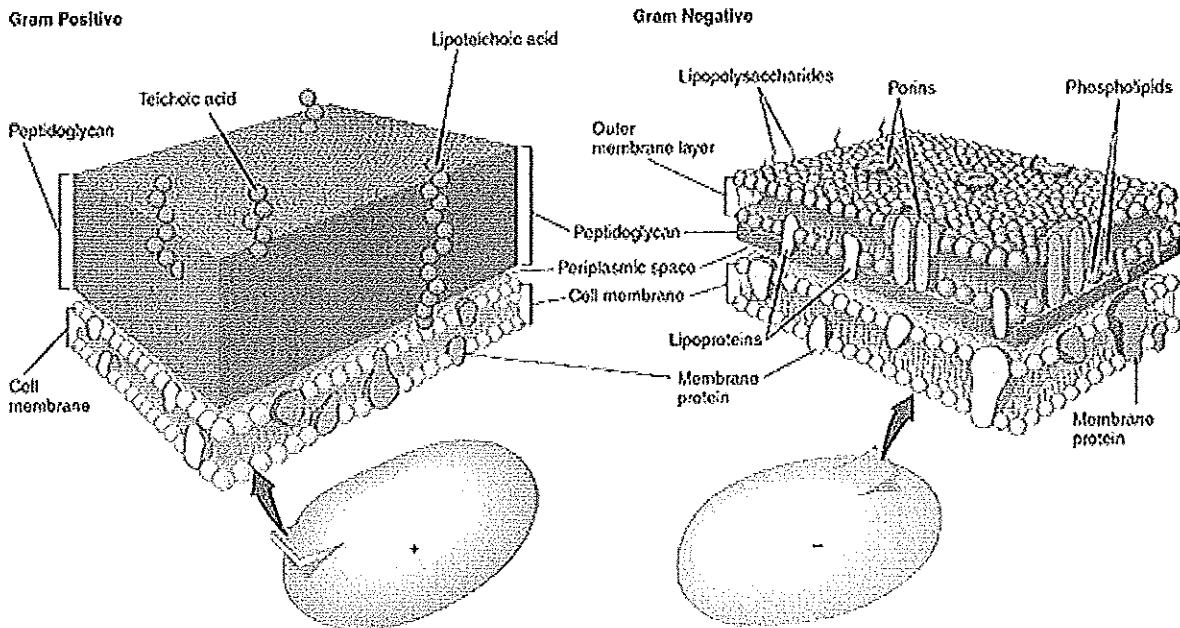
(WikiEducator, 2008)

### 2.5.2.1 โครงสร้างพื้นฐาน (Essential structure)

1. ผนังเซลล์ (Cell wall) ผนังหุ้มเซลล์ของแบคทีเรียของแบคทีเรียที่เรียกว่า "เซลล์เอนเวโลป (cell envelope)" ประกอบด้วยโครงสร้าง 2 ส่วนคือ ผนังเซลล์ซึ่งอยู่ชั้นนอกสุด และเซลล์เมมเบรน (cell membrane) อยู่ถัดมา ผนังเซลล์ของแบคทีเรียเป็นโครงสร้างที่แข็งแรงสามารถทนต่อแรงดันภายในเซลล์ซึ่งมีขนาด 5 ถึง 25 เท่าของบรรยากาศ โครงสร้างผนังเซลล์มีชั้นของเพปทิโดไกลแคน (peptidoglycan) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ของกรดเอ็นอะซิทธิลกลูโคซามีน (N-acetylglucosamine) และกรดเอ็นอะเซทธิลมิวรามิก (N-acetyl muramic acid) ที่สลับโมเลกุลกันเป็นส่วนแกน และมีตัวเชื่อมกับโมเลกุลเป็นเตตระเพปไทด์ (tetrapeptide) และเพนตาไกลซีน (pentaglycine) จากโครงสร้างของผนังเซลล์ที่แตกต่างกัน ทำให้สามารถแบ่งแบคทีเรียออกได้เป็น 2 กลุ่ม ดังรูปที่ 2.14 ได้แก่

1.1 แบคทีเรียแกรมบวก (Gram-positive bacteria) ชั้นของ peptidoglycan ของแบคทีเรียกลุ่มนี้เป็นแผ่นหนาประมาณ 15 ถึง 80 นาโนเมตร (nanometer, nm) มีเพียงชั้นเดียว มีกรดไทโคอิก (teichoic acid) และกรดไทคูโรนิก (teichuronic acid) เป็นองค์ประกอบร่วมที่สำคัญ

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



รูปที่ 2.14 องค์ประกอบของผนังเซลล์ของแบคทีเรียแกรมบวกและแกรมลบ

(Mountain empire community college, 2000)

1.2 แบคทีเรียแกรมลบ (Gram-negative bacteria) โครงสร้างของผนังเซลล์ สลับซับซ้อน ประกอบด้วยชั้นบางของ peptidoglycan อยู่ชั้นในสุด หนาประมาณ 2 nm และ หุ้มด้วยชั้นของลิพอลิแซ็กคาไรด์ (lipopolysaccharide, LPS) และลิโปโปรตีน (lipoprotein) ส่วนที่เป็น lipopolysaccharide นี้ประกอบด้วย polysaccharide และลิพิดเอ (lipid A) เป็น สารพิษที่ปล่อยเมื่อเซลล์แตก เรียกว่า "เอนโดทอกซิน (endotoxin)" พวกแบคทีเรียแกรมลบมี ช่องว่างผนังเซลล์และ cytoplasmic membrane เรียกว่า "เพอริพลาสมิก สเปซ (periplasmic space)" ส่วนของ polysaccharide มีคุณสมบัติเป็นแอนติเจน (antigen, Ag) เรียกว่า "โซ มาติกแอนติเจน หรือโอแอนติเจน (somatic antigen, O antigen)"

ผนังเซลล์ของแบคทีเรียทั้ง 2 กลุ่ม มีส่วนประกอบทางเคมีที่แตกต่างกัน ดังแสดงใน ตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 เปรียบเทียบส่วนประกอบของผนังเซลล์ของแบคทีเรีย

ส่วนประกอบของ แบคทีเรีย	Gram-positive	Gram-negative
Peptidoglycan	40-50%	5-15%
Teichoic acid	มี	ไม่มี
Lipopolysaccharide	ไม่มี	มี
Lipid	2%	20%
Protein	10%	60%

2. เยื่อหุ้มเซลล์หรือเซลล์เมมเบรน (Plasma membrane, Cytoplasmic membrane) ประกอบด้วยสารพวกฟอสโฟลิพิด (phospholipid) 40% และโปรตีน 60% เป็นผนังบางหุ้มไซโทพลาซึม (cytoplasm) ของเซลล์ ไม่พบสเตอรอล (sterol) เหมือนใน eukaryote ทำหน้าที่ควบคุมสารละลายเข้าสู่เซลล์โดยเอนไซม์เพอร์มิเอส (permease enzyme) ภายใน cytoplasmic membrane มีระบบการส่งผ่านอิเล็กตรอน (electron transport chain) แบบใช้ออกซิเจนหรือออกซิเดทีฟฟอสโฟรีเลชัน (oxidative phosphorylation) สำหรับสร้างสารพลังงานสูงอะดีโนซีน ไตรฟอสเฟตหรือเอทีพี (adenosine triphosphate, ATP) นอกจากนี้ cytoplasmic membrane ทำหน้าที่ปล่อยเอนไซม์ (exoenzyme) ออกจากเซลล์ ส่วนของ cell membrane ที่ขดและเว้าเข้าไปใน cytoplasm เรียกว่า "เมโซโซม (mesosome)" ทำหน้าที่เกี่ยวกับการสร้างผนังเซลล์ การหายใจและเป็นจุดเริ่มต้นของการแบ่งเซลล์

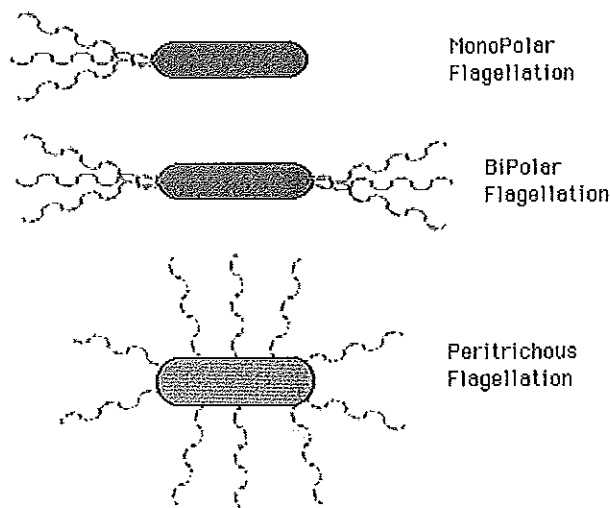
3. ไซโทพลาซึม (Cytoplasm) เป็นส่วนของเซลล์ภายใน cell envelope และรอบนอกของ nucleus ภายใน cytoplasm ประกอบด้วยสารและโครงสร้างที่จำเป็นสำหรับการดำรงชีพของแบคทีเรีย มีไรโบโซม (ribosome) กระจายอยู่เป็นหย่อมๆ ทำหน้าที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์สารพวกโปรตีน นอกจากนี้ยังมี mesosome มีระบบเอนไซม์และมีการสะสมสารอาหารในรูปของแกรนูลส์ (granules) ซึ่งมีลักษณะเป็นเม็ดเล็กๆ

4. นิวคลีออยด์ (Nucleoid) แบคทีเรียไม่มี nuclear membrane มีแต่ส่วนของจีนส์ (genes) ทั้งหมดที่อยู่ภายในเซลล์เรียกว่า "จีโนม (genome)" ซึ่งประกอบด้วยโครโมโซมอลดีออกซีไรโบนิวคลีอิกแอซิดหรือดีเอ็นเอ (chromosomal deoxyribonucleic acid, DNA) มีลักษณะ DNA สายคู่ ขดเป็นวงกลม 1 วง (single circular, double-stranded DNA) มีน้ำหนักโมเลกุล  $2-3 \times 10^9$  แบคทีเรียบางชนิดมี DNA ที่ไม่ได้ยู่รวมกับโครโมโซม (extrachromosomal DNA) เรียกว่า "พลาสมิด (plasmid)" หรือ "อีพีโซม (episome)" ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า chromosome สามารถถ่ายทอด genes ต่างๆ เช่น genes ต่อยาปฏิชีวนะได้

### 2.5.5.2 โครงสร้างเสริม (Accessory structure)

นอกจากองค์ประกอบที่จำเป็นสำหรับเซลล์ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ยังมีโครงสร้างบางอย่างซึ่งอาจพบในแบคทีเรียบางชนิด ได้แก่

1. แฟลเจลลา (Flagellum/ Flagella แปลว่า แฉ่) แบคทีเรียที่เคลื่อนที่ (motile) เนื่องจากมี flagella ซึ่งมีลักษณะเป็นรยางค์ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.1 ถึง 0.3  $\mu\text{m}$  และยาว 3 ถึง 12  $\mu\text{m}$  ปลายข้างหนึ่งติดกับเซลล์โคนของ flagella อยู่ในชั้นของ cytoplasm อีกปลายเป็นอิสระสำหรับจะเคลื่อนที่ไปมา แฟลเจลลาเป็นสารโปรตีน เรียกว่า “แฟลเจลลิน (flagellin)” มีสมบัติเป็น antigen เรียกว่า “เฮซแอนติเจน (H antigen)” มีชนิดของแฟลเจลลาต่าง ๆ กัน เช่น มีเส้นเดี่ยวที่ปลายข้างใดข้างหนึ่งของเซลล์ (monotrichous flagella) แฟลเจลลาที่อยู่รวมกันเป็นกระจุกที่ปลายของเซลล์ข้างเดียว (lophotrichous flagella) แฟลเจลลาที่อยู่รวมกันเป็นกระจุกที่ปลายของเซลล์ทั้งสองข้าง (amphitrichous flagella) และแฟลเจลลาอยู่รอบๆ ตัวเซลล์ (peritrichous flagella) ดังแสดงในรูปที่ 2.15 โดยในการย้อมเซลล์ด้วย Gram-stain ไม่สามารถช่วยให้เห็นแฟลเจลลา ต้องย้อมด้วยสีที่ใช้ย้อมแฟลเจลลาโดยเฉพาะ (flagella stain) การเคลื่อนที่ของแฟลเจลลามีทั้งเคลื่อนที่เข้าหาสารหรือเคลื่อนที่ออกจากสารที่ไม่ต้องการ ซึ่งต้องอาศัยพลังงาน ATP เรียกว่า “เคโมแทกซิส (chemotaxis)”

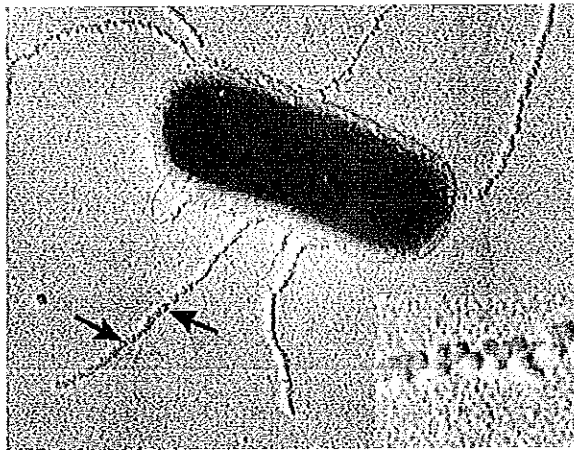


รูปที่ 2.15 ลักษณะต่างๆของแฟลเจลลา

(Thomas M. Terry, 2000)

2. พิลและพิมเบรีย (Pili, Fimbriae; pili แปลว่า ขน, fimbriae แปลว่า ขนที่ขึ้นเป็นช่อ) รูปร่างเป็นรยางค์คล้ายแฟลเจลลา แต่มีขนาดสั้นและบอบบางกว่าและมีจำนวนเส้นมากกว่า (ดังรูปที่ 2.16) โคนของพิลอยู่ในชั้นของ cytoplasmic membrane โครงสร้างส่วนพิลเป็นสารโปรตีนเรียกว่า “พิลิน (pilin)” มีคุณสมบัติเป็นแอนติเจน โครงสร้างส่วนพิลมีขนาดเล็ก

ยาวกว่าพิมเบรีย และมีจำนวนเส้นน้อยกว่า ทำหน้าที่ช่วยในการยึดแบคทีเรียติดกับผิวเซลล์ของโฮสต์ (host) ก่อนที่จะเพิ่มจำนวนแล้วรุกราน (invade) เข้าไปในเซลล์หรือเซลล์บางชนิดอาจมีการสร้างสารพิษ (toxin) หรือเอนไซม์ชนิดต่างๆในกระบวนการพยาธิกำเนิด (pathogenesis) นอกจากนี้ยังมี sex pili ซึ่งทำหน้าที่ช่วยกระบวนการถ่ายโอน genes ระหว่างเซลล์ของแบคทีเรีย (conjugation) รวมทั้งถ่ายทอด genes ที่ดีอย่า ยังไม่ทราบหน้าที่ของพิมเบรียชัดเจน แต่มีหลักฐานว่าช่วยให้แบคทีเรียสามารถเกาะติดผิวของสารได้



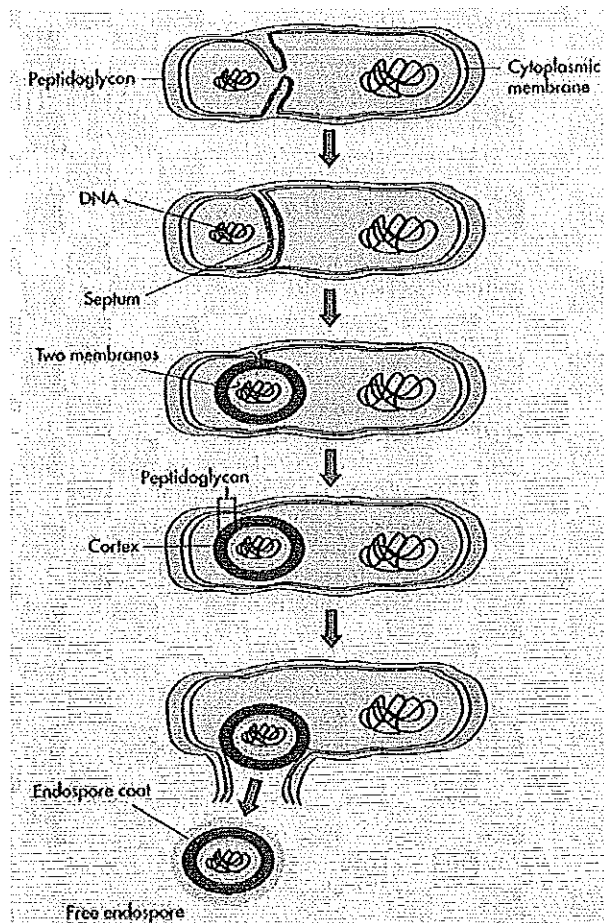
รูปที่ 2.16 ลักษณะฟีลของแบคทีเรีย

(Sjoerd van den Worm, 2003)

3. ไกลโคคาลิกซ์ (glycocalyx) แบคทีเรียบางชนิดสามารถสร้างสารเมือกใสซึ่งเป็นสาร polysaccharide และพอลิเพปไทด์ (polypeptide) บริเวณส่วนนอกสุดของเซลล์ติดอยู่กับผนังเซลล์ อาจเป็นโครงสร้างที่มีขอบเขตชัดเจน เรียกว่า “แคปซูล (capsule)” หรือเป็นแผ่นบางๆแผ่กระจายรอบๆเซลล์เรียกว่า “สไลม์แลร์ (slime layer)” ทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้เซลล์แห้ง ช่วยให้สารอาหารเกาะติดกับเซลล์ ช่วยในการเกาะติดกับเซลล์อื่น และมีหน้าที่เกี่ยวข้องกับความรุนแรงในการก่อโรค (virulence) โดยขัดขวางการกลืนกินของเม็ดเลือดขาว (antiphagocytic activity) แบคทีเรียที่มีแคปซูลจะมีลักษณะของโคโลนีหรือนิคมเป็นเมือกเยิ้ม (mucoid)

4. แกรนูลล์ (Granules) พบในเซลล์บางชนิด แบคทีเรียบางชนิดสามารถสำรองสารอาหารภายในเซลล์ในรูปของแกรนูลล์ ซึ่งทำหน้าที่เก็บสะสมอาหาร ซึ่งจะแตกเมื่อแบคทีเรียขาดแคลนอาหารจากภายนอกเซลล์ มักพบอยู่ในรูปของแป้ง ไกลโคเจน (glycogen granules) พอลิบีตาไฮดรอกซีบิวไทเรต (poly- $\beta$ -hydroxybutyrate granules, PHB) และโวลูติน (volutin granules) ซึ่งประกอบด้วยสารพวกอนินทรีย์ฟอสเฟต (inorganic phosphate) อาจเรียกว่า “พอลิฟอสเฟตแกรนูลล์ (polyphosphate granules) หรือเมแทโครมาติกแกรนูลล์ (metachromatic granules)” ชนิดของแกรนูลล์มีความจำเพาะในแต่ละชนิดหรือสปีชีส์ (species) ของแบคทีเรีย

5. เอนโดสปอร์ (Endospore) ในช่วงระยะการเจริญของเซลล์แบคทีเรียที่มีอัตราการเกิดของเซลล์เท่ากับอัตราการตาย (stationary phase) แบคทีเรียบาง Genus เช่น *Bacillus* และ *Clostridium* สามารถสร้างสปอร์ภายในเซลล์เรียกว่า "เอนโดสปอร์ (endospore)" กระบวนการสร้างเอนโดสปอร์ เริ่มจากการที่ nucleus ของเซลล์เริ่มแยกตัวโดยมีเซลล์เมมเบรนมันตัวหุ้มรอบๆ และสร้างผนังหุ้มเป็นชั้นคอร์เทกซ์ (cortex) และเปลือกหุ้มเอนโดสปอร์ (endospore coat) อยู่รอบนอก แล้วเซลล์จะสลายไปเห็นเป็นเอนโดสปอร์หลุดออกมาเป็นอิสระตั้งรูปที่ 2.17 เมื่อส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์ที่มีกำลังขยาย 1,000 เท่า จะเห็นเป็นส่วนใสที่ไม่ติดสี เพราะมีคุณสมบัติที่ไม่ยอมให้สีผ่านเอนโดสปอร์ มีผนังหนาและแข็งแรง ประกอบด้วยสารแคลเซียมไดไพโคลิเนต (calcium dipicolinate) ซึ่งทนความร้อน ความแห้งแล้งและสารเคมีได้ดี ทำหน้าที่ช่วยในการอยู่รอดของเซลล์ในสภาวะแวดล้อมที่ไม่เหมาะสม เมื่อเซลล์พบสภาวะที่เหมาะสมกับการเจริญอีกครั้ง เอนโดสปอร์ก็จะเจริญ (germinate) เป็นเซลล์แบคทีเรีย รูปร่าง ขนาด และตำแหน่งของเอนโดสปอร์มีหลายแบบ และมีลักษณะเฉพาะในแต่ละสปีชีส์



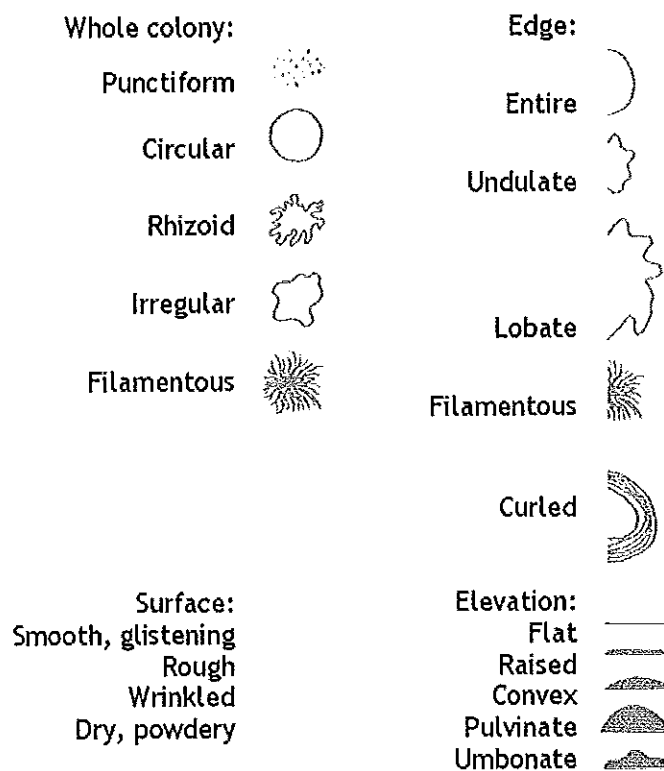
รูปที่ 2.17 กลไกการสร้างเอนโดสปอร์ของแบคทีเรีย (Murray et al., 2002)

### 2.5.3 ลักษณะโคโลนีและรูปร่างของแบคทีเรีย

แบคทีเรียแต่ละชนิดมีลักษณะโคโลนีและลักษณะรูปร่างของเซลล์แตกต่างกันมากมาย ดังนี้

#### 1). ลักษณะโคโลนี (Colony characteristics)

ศึกษาคุณลักษณะของกลุ่มเซลล์ที่เรียกว่า "colony" บนวุ้นเลี้ยงเชื้อ (agar) แบคทีเรียที่เจริญรวมเป็นกลุ่มจะมีลักษณะแตกต่างกันตามชนิด ตั้งแต่ขนาดของ diameter รูปแบบ (form) ส่วนเว้าส่วนโค้งของผิวหน้า (elevation) ขอบ (margin) ตลอดจนรงควัตถุ (pigment) ที่ผลิตซึ่งทำให้โคโลนีของแบคทีเรียหลายชนิดมีสีแตกต่างกันตามธรรมชาติ ดังรูปที่ 2.18

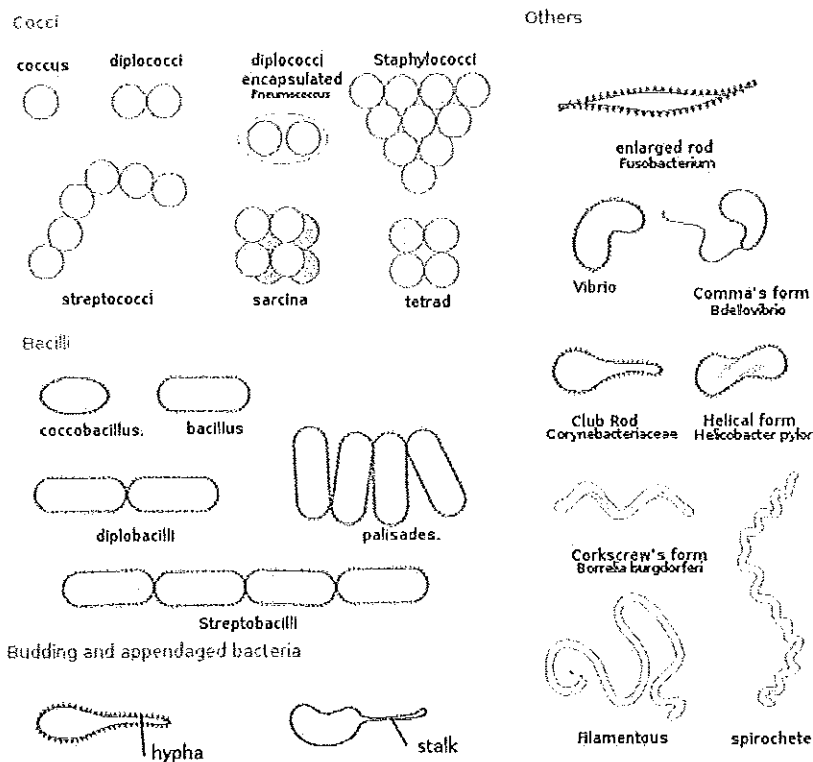


รูปที่ 2.18 โคโลนีชนิดต่างๆของแบคทีเรีย

(Wikibooks, 2010)

2). รูปร่าง (shape) แบคทีเรียมีหลายรูปร่างดังแสดงในรูปที่ 2.19 เช่น รูปกลม (coccus/cocci แปลว่า ผลกลม) รูปแท่ง (bacillus/bacilli แปลว่า แท่ง; rod) แบคทีเรียพวก bacilli หรือ rod อาจจะมีลักษณะเป็นแท่งตรง (regular rod) อาจมีปลายมน (rounded ends) บางชนิดเป็นแท่งกลมสั้นคล้ายรูปไข่ (cocco-bacillus/cocco-bacilli, coccoid) แท่งที่ไม่ตรง (irregular rod) คือมีขนาดความกว้างของเซลล์ที่ไม่สม่ำเสมอทั้งแท่ง เช่น เป็นรูปกระบองหัวท้ายไม่เท่ากัน ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ Genus *Corynebacterium* (coryne แปลว่า กระบอง)

รูปร่างยาวปลายเรียวคล้ายกระสวย (fusiform) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ *Fusobacterium* spp. บางชนิดรูปร่างเป็นแท่งโค้ง (curved rod) หรือเป็นแท่งโค้งเล็กน้อยคล้ายเครื่องหมายจุลภาค (comma-shaped, vibrioid) เช่น *Vibrio cholerae* แบคทีเรียรูปร่างเกลียว (spiral) มีทั้งแบบเกลียวสว่าง (spirochete, helical) เช่น *Spirocheata* spp., *Borrelia* spp., *Treponema* spp., *Leptospira* spp. และแบบเกลียว (spirillum) เช่น *Spirillum* spp. แบคทีเรียรูปร่างบางชนิดมีการแตกกิ่ง (branching) เช่น *Actinomyces* spp., *Nocardia* spp.



รูปที่ 2.19 ลักษณะรูปร่างต่างๆของแบคทีเรีย

(Wikibooks, 2010)

#### 2.5.4 การย้อมสีแบคทีเรีย (staining of bacterial cell)

แบคทีเรียประกอบด้วยสารโพรโทพลาสซึม (protoplasmic matter) ที่ใสและไม่มีสี จุดประสงค์ของการย้อมสีก็เพื่อให้เซลล์ของแบคทีเรียติดสีซึ่งทำให้เห็นได้ง่ายในการศึกษา รูปร่าง (shape) ขนาด (size) การเรียงตัวของเซลล์ (cell arrangement) และโครงสร้างต่างๆ

##### 1. การย้อมสีชนิดเดียว (Simple staining)

1.1 การย้อมสีตัวเซลล์ สีย้อมที่ใช้ย้อมอยู่ในกลุ่มของสีย้อมเบสิกหรือแคตไอออนิก (basic, cationic stain) มีส่วนแสดงสีเป็นประจุบวก ซึ่งจะจับกับผนังเซลล์ของแบคทีเรียด้าน



นอกที่เป็นประจุลบ การย้อมสีแบบนี้เรียกว่า "positive staining" ตัวอย่างของสีย้อมชนิดนี้ เช่น เมทิลีนบลู (methylene blue) คริสตัลไวโอเลต (crystal violet) แซฟรานิน (safranin) และคาร์โบฟูคซิน (carbol fuchsin)

1.2 การย้อมสีพื้น สีที่ใช้เป็นต่าง (acidic, anionic stain) มีส่วนแสดงสีเป็นประจุลบซึ่งจะผลักกับประจุลบที่ผิวด้านนอกของแบคทีเรีย จึงทำให้แบคทีเรียไม่ติดสี แต่พื้นหลังของภาพ (background) ติดสี จึงทำให้เห็นความแตกต่างเกิดเป็นภาพที่ชัด การย้อมสีชนิดนี้เรียกว่า "negative staining" ตัวอย่างของสีย้อมชนิดนี้ เช่น อินเดียอิงค์ (India ink)

2. การย้อมสีเพื่อแสดงความแตกต่าง (Differential staining) การย้อมสีชนิดนี้ช่วยในการจำแนกให้เห็นความแตกต่างระหว่างเซลล์ที่ต่างชนิดกัน differential staining ที่สำคัญได้แก่

2.1 การย้อมสีแกรม (Gram-staining) เป็นการย้อมสีขั้นพื้นฐานที่สำคัญยิ่งในการศึกษาแบคทีเรีย Gram-staining ทำให้สามารถแบ่งแบคทีเรียตามลักษณะการติดสีออกได้เป็น 2 กลุ่มได้แก่ Gram-positive bacteria ซึ่งติดสีม่วงของ crystal violet และ Gram-negative bacteria ซึ่งสีของ crystal violet ถูกล้างออกไปด้วยสารล้างสี และติดสีแดงของ safranin ในขั้นตอนของการย้อมสีถัดไป ขั้นตอนของ Gram-staining มีดังนี้

2.1.1 ย้อมแบคทีเรียด้วย crystal violet

2.1.2 ใส่แกรมไอโอดีน (Gram's iodine) iodine เป็นตัวช่วยให้เซลล์ติดสีของ crystal violet ได้ดีขึ้น โดยจะซึมเข้าเซลล์ร่วมกับ crystal violet ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่ละลายน้ำ ในขั้นตอนนี้สารประกอบที่ซึมผ่านเซลล์มีปริมาณเท่ากันในแบคทีเรียทั้ง 2 กลุ่ม

2.1.3 หยดสารล้างสี (decolourizer) เช่น เอทานอล (ethanol) 95% หรือ แอซีโตน (acetone) การหยด decolourizer ทำให้ผนังเซลล์หดตัว และช่องบนผนังเซลล์ (porin channel) ก็จะหดตัวด้วย Gram-positive bacteria จะยังคงติดสีม่วงของ crystal violet อยู่ เนื่องจากชั้นของ peptidoglycan หนา จึงสามารถกั้นไม่ให้สารประกอบของ crystal violet และ iodine หลุดออกนอกเซลล์ ส่วน Gram-negative bacteria มีชั้น peptidoglycan เป็นแผ่นบาง decolourizer สามารถละลายสีของสารประกอบได้ จึงไม่ติดสีในขั้นตอนนี้

2.1.4 หยด safranin หรือ carbon fuchsin ซึ่งเป็นสีที่สองที่จะทำให้เห็นความแตกต่างของเซลล์ (counter stain) ให้ Gram-negative bacteria ติดสีแดง

2.2 การย้อมสีแอซิดฟาสต์ (Acid-fast staining) แบคทีเรียในสกุล (Genus) *Mycobacterium* ย้อมด้วยวิธี Gram-staining ติดสียาก ต้องย้อมด้วยสี crystal violet นานถึง 24 ชั่วโมง จึงจะติดสี Gram-positive เนื่องจากมีผนังเซลล์หนา ประกอบด้วยสารไขมันเป็นจำนวน

มากถึง 60% ส่วนที่สำคัญได้แก่ กรดไมโคลิก (mycolic acid) และไกลโคลิพิด (glycolipid) เมื่อย้อมด้วย acid-fast staining ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีสีแดงของฟุคซิน (fuchsin) mycolic acid จะทำปฏิกิริยากับ basic fuchsin ได้เป็นฟุคซินไมโคเลต (fuchsinmycolate) และเมื่อล้างด้วย decolourizer ซึ่งเป็นกรดเกลือกับแอลกอฮอล์ (acid-alcohol) สีจะไม่หลุด การที่ทนต่อการล้างสีด้วยกรดเรียกว่า “แอซิดฟาสต์เนส (acid-fastness)” เรียกแบคทีเรียกลุ่มนี้ว่า “แอซิดฟาสต์บาซิลไล หรือเอเฟบี (acid-fast bacilli, AFB)”

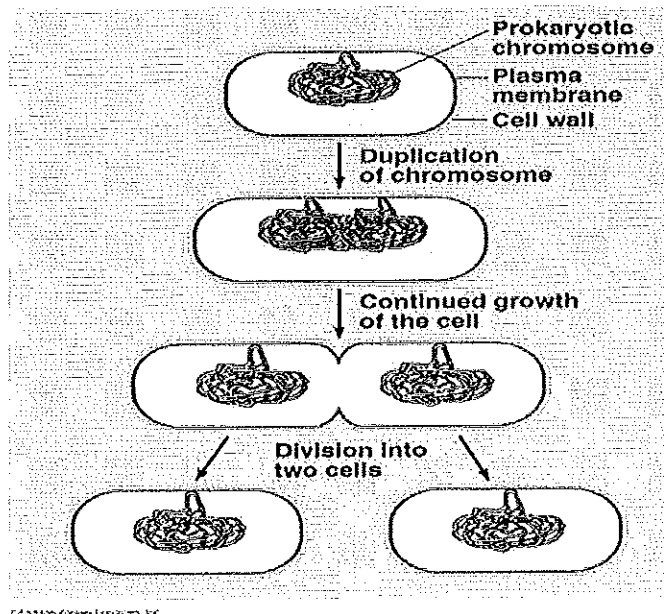
### 2.5.5 การเจริญและการตายของแบคทีเรีย (บัญญัติ, 2525)

การเจริญ (growth) ในทางจุลชีววิทยาหมายถึง การทวีจำนวนของจุลินทรีย์ ซึ่งถือว่าเป็นการเปลี่ยนแปลงในด้านปริมาณมากกว่าการเพิ่มขนาดของเซลล์

ถ้านำแบคทีเรียมาเลี้ยงในอาหารและสภาพแวดล้อมที่เหมาะสม แบคทีเรียจะสร้างเอนไซม์ออกมาย่อยสารอาหารเหล่านี้และดูดซึมเข้าไปภายในเซลล์ เพื่อนำไปใช้ในการสร้างพลังงานและส่วนประกอบของเซลล์เพื่อการทวีจำนวน ดังนั้นถ้านำเซลล์ไปตรวจดูด้วยกล้องจุลทรรศน์จะพบระยะต่างๆกันไปดังรูปที่ 2.20

จากรูปเป็นการแสดงระยะการแบ่งเซลล์แบบ binary fission ของแบคทีเรีย โดยเริ่มจากเซลล์จะเริ่มยืดยาวออกไป จากนั้นจะมีการสร้างเซลล์เมมเบรนและผนังเซลล์เพิ่มขึ้น ผนังเซลล์ที่สร้างขึ้นนี้จะคอดเว้าจนกระทั่งแบ่งเซลล์ออกเป็นสองส่วน แยกออกจากกันเป็นเซลล์อิสระ แต่ละเซลล์ที่ได้ใหม่นี้จะมีการเจริญและทวีจำนวนด้วยวิธีดังกล่าวอีกต่อไป

แบคทีเรียบางชนิดมีการทวีจำนวนในลักษณะที่แตกต่างออกไปเช่น พวก Actinomycetes จะมีการทวีจำนวนด้วยการ fragmentation กล่าวคือ ส่วนที่แตกหักของสายสามารถเจริญเป็นเซลล์ใหม่ได้ สำหรับแบคทีเรียพวก Hyphomicrobium จะทวีจำนวนโดยการแตกหน่อ เป็นต้น



รูปที่ 2.20 การแบ่งเซลล์ของแบคทีเรีย  
(Sarnuk, 2010)

### 2.5.6 วิธีการวัดการเจริญและการตายของแบคทีเรีย

1. Counting chamber method เป็นการนับจำนวนเซลล์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ ซึ่งใช้สไลด์ที่เรียกว่า Petroff Hausser ที่ทำเป็นร่อง ซึ่งทราบขนาดของความกว้างและความลึก เมื่อหยด suspension ของแบคทีเรียแล้วปิดด้วย cover slide นำไปตรวจดูด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบ compound microscope หรือแบบ phase microscope นับจำนวนแบคทีเรียที่พบแล้วคำนวณหาจำนวนแบคทีเรียต่อมิลลิลิตรใน suspension ได้ ข้อดีของวิธีนี้คือ สามารถทราบจำนวนแบคทีเรียได้อย่างรวดเร็วและสามารถสังเกตลักษณะของแบคทีเรียที่นับได้ด้วย ส่วนข้อเสียคือเป็นการนับจำนวนเซลล์แบคทีเรียทั้งหมด ซึ่งไม่สามารถแยกได้ว่าแบคทีเรียนั้นมีชีวิตหรือไม่ และไม่เหมาะที่จะนับจำนวนแบคทีเรียใน suspension ที่มีปริมาณมากหรือน้อยเกินไป

2. Plate count technique เป็นการนับจำนวนเซลล์แบคทีเรียในอาหารเลี้ยงเชื้อ โดยการนำ suspension ของแบคทีเรียจำนวนหนึ่งใส่ในจานเพาะเชื้อแล้วใส่อาหารเลี้ยงเชื้อที่หลอมเหลวลงไป เขย่าให้เชื้อแพร่กระจาย ทั่วให้แข็ง นำไปบ่มเชื้อที่อุณหภูมิเหมาะสมของเชื้อแต่ละชนิดประมาณ 48 ชั่วโมง นับจำนวนโคโลนีที่ได้ โดยถือว่าแบคทีเรียแต่ละโคโลนีได้มาจากการเจริญแบ่งเซลล์ของแบคทีเรียหนึ่งเซลล์เท่านั้น จำนวนโคโลนีในแต่ละจานเพาะเชื้อควรจะมีประมาณ 30-300 เท่านั้น ถ้ามีมากกว่านี้ต้องนำ suspension มาทำให้เจือจางเสียก่อน ข้อดีของวิธีนี้เป็นการนับจำนวนแบคทีเรียที่ถูกต้อง เพราะนับเฉพาะแบคทีเรียที่มีชีวิตเท่านั้น นอกจากนี้ยังทำได้ง่าย รวดเร็ว ส่วนข้อเสียคือ แต่ละโคโลนีของแบคทีเรียที่เจริญในอาหารเลี้ยงเชื้อนั้น บางครั้งอาจไม่ได้เกิดจากเซลล์เดียว แต่เกิดจากหลายๆเซลล์ที่อยู่ใกล้กัน มีการเจริญ

และทวีจำนวนจนเกิดเป็นโคลนนี้เดียวกันได้ ดังนั้นจำนวนแบคทีเรียที่ได้จึงน้อยกว่าจำนวนที่เป็นจริง

3. ดูความหนาแน่นของเซลล์แบคทีเรียใน suspension โดยใช้เครื่องมือวัดที่เรียกว่า spectrophotometer โดยใช้หลักการฉายแสงผ่าน suspension ของแบคทีเรีย แสงส่วนหนึ่งจะถูกเซลล์แบคทีเรียดูดซับ (absorb) ไว้ ซึ่งปริมาณแสงที่ถูกดูดซับไว้จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับขนาดของเซลล์หรือจำนวนแบคทีเรีย กล่าวคือเซลล์แบคทีเรียที่มีขนาดใหญ่จะดูดซับแสงไว้ได้มากกว่าเซลล์ที่มีขนาดเล็กหรือ suspension ที่มีแบคทีเรียจำนวนมากจะสามารถดูดซับแสงไว้ได้มากกว่า suspension ที่มีจำนวนเซลล์น้อยกว่า การวัดปริมาณการเจริญของแบคทีเรียโดยวิธีนี้อาจกล่าวได้ว่าดูจากความขุ่นของ suspension นั้นเอง ข้อดีของวิธีนี้คือ ทำได้สะดวก รวดเร็ว ส่วนข้อเสียคือเป็นการนับเซลล์แบคทีเรียทั้งหมด ซึ่งไม่สามารถแยกได้ว่าแบคทีเรานั้นมีชีวิตหรือไม่

4. วัดหาน้ำหนักแห้งของเซลล์ วิธีนี้เป็นการวัดการเจริญของแบคทีเรีย จากน้ำหนักของเซลล์ที่เพิ่มขึ้น โดยนำ suspension ของแบคทีเรียไปทำให้แห้ง และต้องไม่มีสารอื่น ๆ มาเจือปนด้วย suspension ที่จะมาหาน้ำหนักแห้งของเซลล์นั้น จะต้องมีเซลล์แบคทีเรียอยู่เป็นจำนวนมาก วิธีนี้นิยมใช้มากในงานวิจัยทางจุลชีววิทยา

5. วัดปริมาณสารที่แบคทีเรียผลิตออกมา เมื่อนำแบคทีเรียบางชนิดไปเลี้ยงในอาหารที่มีน้ำตาลแลคโตส จะ ferment น้ำตาลให้ผลิตผลออกมาเป็นกรดหรือบางชนิด ferment น้ำตาลแลคโตสแล้วให้แก๊ส ซึ่งแก๊สหรือกรดที่ได้นี้จะสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของแบคทีเรีย กล่าวคือ ถ้ามีปริมาณแก๊สหรือกรดมาก จะมีแบคทีเรียจำนวนมากด้วย

### 2.5.7 การควบคุมจุลินทรีย์โดยใช้สารเคมี

การใช้สารเคมีในการทำลายหรือยับยั้งการเจริญของจุลินทรีย์นั้น สารเคมีที่ใช้ทำลายจุลินทรีย์ควรมีคุณสมบัติดังนี้

1. เป็นสารที่มีคุณสมบัติทำลายจุลินทรีย์มากกว่ายับยั้งและสามารถทำลายได้ดีโดยใช้ความเข้มข้นต่ำๆ ในสภาพอุณหภูมิปกติเท่านั้น
2. สามารถละลายในน้ำหรือของเหลวอื่นๆ ได้ดี ทำให้สามารถซึมผ่านเข้าสู่ภายในเซลล์ได้ง่าย
3. เป็นพิษต่อจุลินทรีย์เท่านั้น ไม่มีผลต่อมนุษย์ สัตว์ และพืช
4. เป็นสารที่มีอำนาจการแทรกซึมสูง เพื่อเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารต่างๆ ภายในเซลล์มากกว่าจะไปรวมตัวกับสารภายนอกเซลล์

## 2.5.8 กลไกในการทำละลายจุลินทรีย์ ได้แก่

### 1. การทำลายผนังเซลล์

ผนังเซลล์แบคทีเรียถูกทำลายได้ง่ายด้วยเอนไซม์ lysozyme ซึ่งเอนไซม์นี้พบในน้ำมูก น้ำตา น้ำลายและสิ่งที่ยื่อเมื่อก่อสร้างขึ้น นอกจากนี้ยังมียาปฏิชีวนะและสารเคมีบางชนิดที่ยับยั้งการสร้างผนังเซลล์ เช่น penicillin, bacitracin, oxamycin, cycloserine และสี gentian violet เป็นต้น

### 2. การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของเซลล์เมมเบรน

เซลล์เมมเบรนของจุลินทรีย์นอกจากจะทำหน้าที่ห่อหุ้มส่วนของโปรโตพลาสซึมแล้ว ยังมีหน้าที่เกี่ยวกับการคัดเลือกสารเข้าสู่เซลล์แบบ semipermeable membrane อีกด้วย สารเคมีบางชนิดทำลายเซลล์เมมเบรนได้ เป็นผลให้หน้าที่ผิดไปจากปกติ ซึ่งการทำหน้าที่ผิดปกตินี้ถ้าเกิดเพียงเล็กน้อยก็จะยับยั้งการเจริญ แต่ถ้าผิดไปมากจะทำให้เซลล์ตายได้ สารเคมีเหล่านี้ ได้แก่ ผงซักฟอก phenolic compound และยาปฏิชีวนะหลายชนิด เช่น polymyxin B, colistin, nystatin, gramicin ฯลฯ

### 3. การเปลี่ยนแปลงสภาพ colloidal ของโปรโตพลาสซึม

ความร้อนและสารเคมีบางชนิดสามารถทำให้การเปลี่ยนแปลงสภาพของโปรโตพลาสซึมได้ เช่น เมื่อนำเซลล์ไปให้ความร้อนสูงๆ โปรตีนภายในเซลล์จะตกตะกอนหรือเมื่อเซลล์ได้รับสารพวกแอลกอฮอล์เข้มข้นมากๆ จะทำให้โปรตีนรวมตัวกันตกตะกอน เซลล์ไม่สามารถทำหน้าที่และกิจกรรมได้ตามปกติ จึงตายในที่สุด

### 4. การเปลี่ยนแปลงที่กรดนิวคลีอิก

รังสีและสีบางชนิดจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่กรดนิวคลีอิกของเซลล์ได้ สีพวก crystal violet จะรวมตัวกับกรดนิวคลีอิก เกิดเป็นสารประกอบพวกเกลือ ดังนั้นถ้าสีนี้เจือจางก็จะยับยั้งการเจริญ แต่ถ้าเข้มข้นสูงจะทำลายได้ ส่วนรังสีอัลตราไวโอเล็ตจะทำให้เกิดการแตกหักของสายกรดนิวคลีอิก ถ้าเกิดมากๆ เซลล์ตายได้ การเปลี่ยนแปลงที่กรดนิวคลีอิก โดยเฉพาะ DNA จะมีผลต่อการสังเคราะห์โปรตีนของเซลล์โดยทำให้การสังเคราะห์โปรตีนผิดปกติไป โปรตีนที่สำคัญของเซลล์คือเอนไซม์ ซึ่งจำเป็นในขบวนการเมตาบอลิซึม การผิดปกติในหน้าที่และกิจกรรมของเซลล์เป็นผลให้เซลล์ถูกทำลายได้

### 5. ยับยั้งการทำงานของเอนไซม์

เอนไซม์เป็นโปรตีนซึ่งทำให้เปลี่ยนไปจากสภาพปกติ (denature) ได้ด้วยสารเคมีหลายชนิด เช่น ฟีนอล แอลกอฮอล์ โลหะหนักต่างๆ สีย้อมบางชนิด เช่น cibacron blue ยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ RNA polymerase (ใน *Azotobacter vinelandii*) ยากำจัดแมลงและศัตรูพืชบางชนิด เช่น Kepone (มีชื่อทางเคมีว่า decachloro-1,3,4-metheno-2H-cyclobuta (6 d) pentalan-2-one) ยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ lactate dehydrogenase, glutamate dehydrogenase, malate dehydrogenase และ pyridine nucleotide dependent

dehydrogenase นอกจากนี้มียาบางชนิดจะขัดขวางการทำงานของเอนไซม์ด้วย เช่น cycloserine ยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ alanine racemase จึงขัดขวางขบวนการสังเคราะห์ผนังเซลล์และซัลโฟนาไมด์ (sulfonamide) จะรวมกับเอนไซม์ที่เกี่ยวข้องกับการสร้าง folic acid จึงขัดขวางการสังเคราะห์กรดอะมิโนของเซลล์ เพราะ folic acid เป็นวิตามินที่จำเป็นสำหรับขบวนการนี้

## 2.6 การตรวจสอบเอกสาร

### 2.6.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

**Aimable A. et al. (2010)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ซิงค์ไนเตรต ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นสารตั้งต้น โดยศึกษาผลของชนิดของสารเพิ่มความเสถียร 5 ชนิด ได้แก่ พอลิอะคริลิกแอซิดซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล (Mw) ต่างกันที่ 2,000 และ 10,000 พอลิไวนิลไพโรลิโดน (poly(vinylpyrrolidone), PVP) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 8,000 และ 40,000 โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate, SDS) ฟรุคโทส ((D)-fructose) และ Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารเพิ่มความเสถียรทุกชนิด มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคน้อย หรือมีขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ โดยการใช้พอลิอะคริลิกแอซิดและโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต มีผลทำให้ขนาดอนุภาคลดลงและมีพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) เพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่าเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น ค่า pH ของสารละลายในระบบเพิ่มขึ้นเป็น 5.6, 11.2 และ 12.5 ตามลำดับ อนุภาคเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากทรงกลมเป็นรูปร่างที่มีลักษณะคล้ายดอกไม้และมีอัตราส่วนระหว่างความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง (aspect ratio) เพิ่มขึ้น โดยค่า pH ที่เพิ่มขึ้น ยังมีผลให้ขนาดผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยค่า pH เพิ่มขึ้นจาก 5.6 เป็น 12.5 ขนาดผลึกโตขึ้นจาก 24 เป็น 41 นาโนเมตร ส่วนผลของกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) ในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $500^\circ C$  เป็นเวลา 10 นาที ต่อขนาดผลึกและขนาดอนุภาคพบว่าเมื่อผ่านกระบวนการทางความร้อน ทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น

**Ansari S.G. et al. (2009)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นดอกไม้ด้วยกระบวนการโซลเจล (sol-gel method) โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นสารตั้งต้น เพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับยูเรีย โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์คงที่ และแปรความเข้มข้นของซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตที่ 0.3, 0.4 และ 0.5 M พบว่าที่ความเข้มข้นของซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตเพิ่มขึ้น นาโนซิงค์ออกไซด์เปลี่ยนรูปร่างอนุภาคจากเป็นสาย (nanobelt) เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีความไว (sensitivity) ต่อยูเรียในช่วงความเข้มข้น 1-100 mM

**Ashoka S. et al. (2009)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) จากซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต โดยแปรปริมาณของเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) รวมทั้งอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา พบว่าการใช้เอทิลีนไกลคอล มีผลทำให้เกิดนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ โดยต้องใช้อเอทิลีนไกลคอลมากกว่า 20 มิลลิลิตร จึงสามารถเกิดเป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ได้ แต่หากไม่ใช้อเอทิลีนไกลคอลจะทำให้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูปร่างเป็นแท่งสั้น (rod) และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 140-160°C ได้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นดอกไม้มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 300-700 นาโนเมตร

**Caglar Y. et al. (2009)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจลโดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตเติมลงใน 2-methoxyethanol และใช้ monoethanolamine เป็นสารเพิ่มความเสถียร โดยเตรียมในลักษณะเป็นฟิล์มบางลงบนซิลิกาด้วยวิธีการ spin-coating โดยศึกษาอิทธิพลของกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) ต่อขนาดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์โดยแคลไซน์ฟิล์มที่อุณหภูมิ 550, 650 และ 750°C ตามลำดับ พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกมีขนาดใหญ่มากขึ้น ซึ่งจากการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เห็นได้ว่า ก่อนการผ่านกระบวนการทางความร้อน พื้นผิวมีลักษณะเรียบ ไม่มีขอบเกรน (grain) แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น สามารถมองเห็นขอบเกรนของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ได้มากขึ้น มีขนาดเกรนใหญ่ขึ้น และพื้นผิวมีความขรุขระเพิ่มขึ้น

**Cheng H.M et al. (2005)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจลโดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตเติมลงในไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol) และศึกษาผลของอุณหภูมิในการแอนนัล (anneal) โดยศึกษาที่อุณหภูมิ 350 และ 500°C พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการอบเพิ่มขึ้น มีผลทำให้ขนาดผลึกมีขนาดใหญ่มากขึ้นจาก 9 นาโนเมตรเมื่อไม่ทำการแอนนัล เป็น 14 และ 20 นาโนเมตรเมื่อให้อุณหภูมิในการแอนนัลที่ 350 และ 500°C ตามลำดับ นอกจากนี้จากการศึกษาด้วยเทคนิค TEM พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ (monodisperse) ซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 185 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ขนาดเล็กที่เป็นผลึกเดี่ยว (primary single crystal) ซึ่งมีขนาดอนุภาค 6-12 นาโนเมตรเกาะกลุ่มกัน โดยเมื่อศึกษารูปแบบการกระเจิงของอิเล็กตรอน (electron diffraction pattern) ของนาโนซิงค์ออกไซด์สามารถยืนยันได้ว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะเป็นพหุผลึก (polycrystalline) ซึ่งเกิดจากอนุภาคของผลึกเดี่ยวเกาะกลุ่มกัน

**Chu S.Y. et al. (2000)** เตรียมนาโนซิงค์ออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต เอทิลีนไกลคอล *n*-โพรพิลแอลกอฮอล์ (*n*-propyl alcohol) และกลีเซอรอล (glycerol) เป็นสารตั้งต้น โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในการซินเตอร์

(sinter) ที่อุณหภูมิ 900-1,200°C พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 900-1,050°C มีผลให้ความหนาแน่น (density) ขนาดเกรน (grain size) และความต้านทานไฟฟ้า (electrical resistance) เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากกว่า 1,050°C มีผลทำให้ความหนาแน่น ขนาดเกรน และความต้านทานไฟฟ้าลดลง

**Dong Q. et al. (2008)** ทำการสังเคราะห์ฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่มีรูพรุนโดยใช้เปลือกไข่ (eggs shell) ซึ่งมี  $\text{CaCO}_3$  ประกอบอยู่ แล้วจุ่มลงในสารละลายซิงค์ไนเตรด ( $\text{Zn(NO}_3)_2$ ) จากนั้นเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination) โดยศึกษาอุณหภูมิในการเผาที่ 450°C, 550°C และ 700°C พบว่าหากเผาที่อุณหภูมิต่ำที่ 450°C ยังคงมีส่วนที่เป็นอสัณฐาน (amorphous) เหลืออยู่ แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 550°C จึงจะเกิดผลึกของซิงค์ออกไซด์มากขึ้น นอกจากนี้พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงขึ้น มีผลให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) ลดลง ซึ่งเมื่อศึกษาไอโซเทอมการดูดซับและหลุดออกของไนโตรเจน (nitrogen adsorption-desorption isotherms) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีการดูดซับแบบที่ 4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เป็นวัสดุที่มีรูพรุนแบบ mesoporous ซึ่งมีขนาดรูพรุน 20-30 นาโนเมตร

**Hu Z. et al. (2003)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนด้วยซิงค์อะซิเตด ( $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2$ ) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) ที่อุณหภูมิ 55°C เป็นเวลา 8.5 ชั่วโมงพบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม มีขนาดอนุภาคประมาณ 6.5-1.2 นาโนเมตร โดยเมื่อรัศมีของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น มีผลให้ค่าแถบพลังงาน (bandgap) ลดลง โดยค่าแถบพลังงานเพิ่มขึ้น เมื่ออนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดเล็กกว่า 4 นาโนเมตร นอกจากนี้เมื่อทำการสังเคราะห์ในตัวทำละลายแอลกอฮอล์และ 1-โพรพานอล (1-propanol) มีผลให้เกิดกระบวนการ nucleation และ growth ของนาโนซิงค์ออกไซด์อย่างรวดเร็ว โดยเมื่อเกิดกระบวนการทั้งสองอย่างสมบูรณ์ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเนื่องจาก diffusion limited coarsening ซึ่งค่าคงที่ของ coarsening rate เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในระบบเพิ่มขึ้น เนื่องจากอิทธิพลของความหนืดของตัวทำละลาย (solvent viscosity) พลังงานพื้นผิว (surface energy) และความสามารถในการละลายของซิงค์ออกไซด์ (solubility of ZnO)

**Jung J.Y. et al. (2008)** ได้ทำการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธี continuous flow microreactor (CFM) โดยใช้สารละลายซิงค์อะซิเตดไดไฮเดรต 0.005 M ละลายในสารละลายแอมโมเนียมอะซิเตด (ammonium acetate) 0.25 M และแปรความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 และ 0.15 M ที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 5 นาที พบว่าเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จะเปลี่ยนรูปร่างอนุภาคจากทรงกลมเป็นรูปร่างคล้ายดอกไม้ นอกจากนี้ได้ศึกษาอุณหภูมิของสารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60°C, 80°C และ 90°C พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น มีผลให้ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ใหญ่กว่าการสังเคราะห์ที่



อุณหภูมิต่ำ โดยเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น มีผลให้ค่า pH ในระบบลดลง ดังนั้นการใช้อุณหภูมิสูงในการสังเคราะห์เป็นการเร่งการเกิดนาโนซิงค์ออกไซด์

Kanande K.G. *et al.* (2006) ได้ศึกษาผลของตัวทำละลายต่อการสังเคราะห์และคุณสมบัติของนาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ตัวทำละลาย 3 ชนิดคือ น้ำ เมทานอล และเอทิลีนไกลคอล โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) และกรดออกซาลิก (oxalic acid,  $H_2C_2O_4$ ) เป็นสารตั้งต้น พบว่า ทุกชนิดของตัวทำละลายจะให้ร้อยละผลผลิต (%yield) ของนาโนซิงค์ออกไซด์เท่ากันที่ 90% โดยในการศึกษาอุณหภูมิในการสลายตัวจากซิงค์ออกซาลเลตไปเป็นซิงค์ออกไซด์จะอยู่ที่อุณหภูมิ  $450^\circ C$  เมื่อใช้ตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ทั้งสองชนิด แต่หากใช้น้ำเป็นตัวทำละลายจะใช้อุณหภูมิต่ำกว่าที่  $400^\circ C$  นอกจากนี้ยังพบอีกด้วยว่า ชนิดของตัวทำละลายมีผลต่อรูปร่างนั่นคือ นาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จะมีรูปร่างเป็น แท่งคล้ายชิ้นไม้ (rectangular chunk) รูปร่างแท่ง (rod) และเป็นทรงกลม เมื่อใช้น้ำ เมทานอล และเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายตามลำดับ ซึ่งขนาดผลึกและขนาดอนุภาคที่ได้จากการใช้น้ำเป็นตัวทำละลายจะมีขนาดใหญ่กว่าใช้สารอินทรีย์ทั้งสองชนิด

Komarneni S. *et al.* (2000) ศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้และไม่ใช้ไมโครเวฟ ซึ่งใช้ซิงค์ไนเตรต ( $Zn(NO_3)_2$ ) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นสารตั้งต้น โดยศึกษาค่า pH ในระบบ ความดัน อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีร้อยละของผลผลิตหรือ % yield อยู่ในช่วง 70-100% โดยที่ค่า pH ในระบบเท่ากัน อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ต่างกัน ไม่มีผลต่อร้อยละผลผลิตของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ นอกจากนี้พบว่าที่เวลาในการสังเคราะห์เท่ากัน อุณหภูมิ ความดันและค่า pH ในระบบในการสังเคราะห์มีผลต่อร้อยละผลผลิตของนาโนซิงค์ออกไซด์ กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิและความดันในระบบเพิ่มขึ้น ร้อยละผลผลิตของนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ส่วนผลของค่า pH ในระบบที่ 10, 11 และ 12 มีผลต่อร้อยละผลผลิตคือ เมื่อค่า pH ในระบบเพิ่มขึ้นจาก 10 เป็น 11 ร้อยละผลผลิตเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มค่า pH ในระบบจาก 11 เป็น 12 มีผลให้ร้อยละผลผลิตลดลง

Li C. *et al.* (2009) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยตรง (direct precipitation method) โดยการใช้ผงซิงค์ (zinc powders) ละลายด้วยกรดซัลฟูริก 0.05 M แล้วหยุดปฏิกิริยาด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์พบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมที่เกิดจากการเกาะกลุ่มกัน บริเวณพื้นผิวอนุภาคมีรูพรุนซึ่งมีขนาดรูพรุนตั้งแต่ 10-100 นาโนเมตร ซึ่งจากการทดสอบการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล (UV-Visible) นาโนซิงค์ออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงได้ดีที่ความยาวคลื่น 260 นาโนเมตร นอกจากนี้จากการทดสอบการนำนาโนซิงค์ออกไซด์ไปประยุกต์ใช้ทางด้าน

แก๊สเซ็นเซอร์ด้วยก๊าซ  $H_2S$  พบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีความไวสูง (high sensitivity) และตอบสนองโดยใช้เวลานั้น จึงเหมาะในการนำไปใช้เป็นตัวตรวจจับก๊าซ  $H_2S$

**Ning G.H. et al. (2006)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์แบบ mesoporous ด้วยกระบวนการโซลเจลโดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) ลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) และเอทานอลบริสุทธิ์ (absolute ethanol) เป็นสารตั้งต้น ซึ่งละลายใน octadecylamine (ODA) และ dodecylamine (DDA) เป็น template เพื่อปรับปรุงสมบัติด้าน electroluminescence พบว่า เมื่อใช้ ODA และ DDA เป็น template มีผลให้ขนาดผลึกที่คำนวณจากสมการเชอร์เรอร์มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับการไม่ใช้ template นอกจากนี้เมื่อศึกษาไอโซเทอมการดูดซับและหลุดออกไนโตรเจนเป็นแบบที่ 4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เป็นวัสดุแบบ mesoporous ซึ่งมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 3.83 นาโนเมตรและมีพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET)  $94.72 \text{ m}^2/\text{g}$

**Singh A.K. et al. (2009)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (dimethyl sulfoxide, DMSO) เป็นสารตั้งต้น โดยศึกษาผลของชนิดสารเพิ่มความเสถียรได้แก่ ไตรเอทานอลามีน (triethanolamine) กรดโอเลอิก (oleic acid) และไทโอไกลคอล (thioglycol) ต่อการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ พบว่า การใช้ไทโอไกลคอลเป็นสารเพิ่มความเสถียรทำให้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีขนาดเล็ก 3 นาโนเมตรซึ่งเล็กกว่าการใช้เอทานอลามีน และกรดโอเลอิก นอกจากนี้ยังพบว่า การแอนนัล (annealing) นาโนซิงค์ออกไซด์และอุณหภูมิในระบบขณะสังเคราะห์ มีผลต่อขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์คือ เมื่อทำการแอนนัลนาโนซิงค์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 423 K เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และการเพิ่มอุณหภูมิในระบบขณะสังเคราะห์เป็น  $70^\circ\text{C}$  ทำให้อายุขัยของนาโนซิงค์ออกไซด์ใหญ่ขึ้น

**Sun Z.P. et al. (2006)** ได้สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์แบบแท่งขนาดนาโนเมตรอย่างรวดเร็ว ด้วยปฏิกิริยาระดับอนุภาคเดี่ยว ที่อุณหภูมิห้อง ในสภาวะของแข็งและศึกษาสมบัติการเป็นตัวตรวจจับก๊าซ โดยซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรที่มีลักษณะเป็นแท่ง (rod) เมื่อเตรียมด้วยปฏิกิริยาระดับอนุภาคเดี่ยวของซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ที่อุณหภูมิห้อง โดยตัวอย่างที่ได้นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, SEM และ TEM นอกจากนี้ยังเตรียมเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติในการเป็นตัวตรวจจับก๊าซ (gas-sensing) ซึ่งผลของการเตรียมซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีลักษณะเป็นแท่งที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 – 30 นาโนเมตร ความยาวประมาณ 150-250 นาโนเมตร ซึ่งให้สัญญาณการตรวจจับสูง และเป็นตัวตรวจจับก๊าซที่เสถียรเนื่องจากทำมาจากนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นแท่ง ทำให้มีประสิทธิภาพสูงสามารถนำไปพัฒนาเป็นตัวตรวจจับที่ว่องไวแบบใหม่ๆได้

**Suwanboon S. (2008)** ได้ศึกษาถึงโครงสร้างและสมบัติทางด้านแสงของผงซิงค์ออกไซด์ที่มีผลึกระดับนาโนเมตรจากวิธีโซลเจล (Sol-Gel) โดยที่ซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดผลึกระดับนาโนเมตรที่สังเคราะห์โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) และพอลิไวนิลไพโรลิโดน [poly(vinylpyrrolidone), PVP] เป็นสารตั้งต้น ทำการเผา (calcine) ในสภาวะอากาศที่อุณหภูมิ  $600^\circ C$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ซึ่งชี้ให้เห็นว่ามีโครงสร้างแบบเวิร์ดไซต์หรือเฮกซะโกนอล โดยมีขนาดผลึกประมาณ 45 นาโนเมตร รูปจาก TEM แสดงให้เห็นเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเกรนประมาณ 100 นาโนเมตร เมื่อใช้พอลิไวนิลไพโรลิโดน  $3 \times 10^{-4}$  M โดยลักษณะของซิงค์ออกไซด์เปลี่ยนจากลักษณะเป็นแผ่น (platelet like) เป็นรูปแท่ง (rod shape) เมื่อความเข้มข้นของพอลิไวนิลไพโรลิโดนเพิ่มขึ้น ซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีช่องว่างพลังงานประมาณ 3.222-3.237 eV และโฟโตลูมิเนสเซนซ์ ให้ฟิสิกส์ที่ประมาณ 390 นาโนเมตร โดยการดูดกลืนเกิดการเลื่อนไปด้านแสงสีน้ำเงิน เนื่องจากขนาดเกรนเล็กลงเมื่อความเข้มข้นพอลิไวนิลไพโรลิโดนเพิ่มขึ้น

**Tay Y.Y. et al. (2007)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจลโดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) และไดเอทิลีนไกลคอล (diethyleneglycol) จากการศึกษาพบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างอนุภาคทรงกลม ซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 118 นาโนเมตร โดยจากการศึกษาด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาค 118 นาโนเมตรเกิดจากการเกาะกลุ่มกันซึ่งเกิดขึ้นในกระบวนการ nucleation และ growth ของอนุภาคที่มีรูปร่างคล้ายไข่ (ovoid-like) ซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 10 นาโนเมตร ซึ่งมีแรงทางไฟฟ้าไดโพล (dipole) ทำให้อนุภาคที่มีรูปร่างคล้ายไข่จัดเรียงตัวแบบสุ่ม (random) โดยหันประจุบวกของอนุภาคหนึ่งเข้าหาประจุลบของอีกอนุภาคหนึ่ง ทำให้นาโนซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างเป็นทรงกลม

**Uekawa N. et al. (2007)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมโดยใช้ซิงค์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรต ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) สารละลายแอมโมเนีย ( $NH_3$  solution) เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) และแปรอุณหภูมิในการให้ความร้อน พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิ 308 K มีรูปร่างเป็นทรงกลมที่เกิดจากการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนจากอนุภาคที่มีขนาด 9 นาโนเมตร แต่เมื่ออุณหภูมิในการให้ความร้อนแก่ระบบเพิ่มขึ้น มีผลให้ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ใหญ่ขึ้น นอกจากนั้นเมื่อเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเช่นกัน โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบการใช้เอทิลีนไกลคอลกับ 1,3-โพรเพนไดออล (1,3-propanediol) และ 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-butanediol) พบว่า การใช้เอทิลีนไกลคอลในการสังเคราะห์มีผลให้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคเล็กที่สุดและจากกราฟไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนพบว่า นาโน

ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้เอทิลีนไกลคอลมีความสามารถในการดูดซับไนโตรเจน (P/P<sub>0</sub>) มากกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ 1,3-โพรเพนไดออลและ 1,4-บิวเทนไดออล

**Wang C. et al. (2005)** ศึกษาการใช้พอลิไวนิลไพโรลิโดน (poly(vinylpyrrolidone), PVP) ที่มีน้ำหนักโมเลกุล (Mw) 55,000 เป็นสารเพิ่มความเสถียรในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการ solvothermal โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นสารตั้งต้น พบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบเวิร์ดไซด์ตรงตามไฟล์มาตรฐาน JCPDS No. 36-1451 นอกจากนี้จากการศึกษาชนิดของตัวทำละลายในระบบได้แก่ เอทานอลบริสุทธิ์ (absolute ethanol) เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) และสารละลายผสมระหว่างเอทานอลบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลพบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ตัวทำละลายต่างกัน มีผลต่อนาโนซิงค์ออกไซด์คือ การสังเคราะห์ด้วยการใช้เอทานอลบริสุทธิ์มีผลให้นาโนซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างเป็นแท่งสั้น (rod) ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20-30 นาโนเมตร มีความยาวมากกว่า 100 นาโนเมตร ส่วนการใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายในการสังเคราะห์ มีผลให้นาโนซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างเป็นทรงกลม มีขนาดอนุภาคประมาณ 20-30 นาโนเมตร ส่วนการใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล มีผลให้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูปร่างอนุภาคคล้ายดาว (star-like) ซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 100 นาโนเมตร

**Wang Y. et al. (2008)** ได้ศึกษาการควบคุมกระบวนการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (nanoflowers) เพื่อใช้เป็นโฟโตแคตตาลิสต์ โดยสังเคราะห์จากซิงค์ซัลเฟต ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และไฮดราซีน (hydrazine,  $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) โดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ และไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร (surfactants) โดยรูปร่างที่ได้จะมีรูปร่างทั้งที่เป็นแบบแท่ง (rod) และรูปร่างคล้ายดอกไม้ (flowers-like) ซึ่งจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของเบสที่ใช้ซึ่งในที่นี้คือโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างที่คล้ายดอกไม้จะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 5-6 ไมโครเมตร ส่วนนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นแท่ง มีความยาว 1-1.5 ไมโครเมตรและมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 80-150 นาโนเมตร โดยนาโนซิงค์ออกไซด์จะเกิดจากการฟอร์มตัวจากนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เป็นรูปแท่งจำนวนมากรวมกัน เมื่อไม่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์

**Wei Y.L. and Chang P.C. (2008)** ศึกษาคุณลักษณะของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ภายใต้สภาวะอัลตราโซนิก โดยใช้ซิงค์คลอไรด์ ( $ZnCl_2$ ) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $NH_4OH$ ) เป็นสารตั้งต้น โดยศึกษาสารเพิ่มความเสถียร 2 ชนิดคือ ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และไตรเอทาโนลามีน (TEA) พบว่าการใช้ไตรเอทาโนลามีนเป็นสารเพิ่มความเสถียร ให้ขนาดอนุภาคเล็กและมีพื้นที่ผิว (BET) สูงกว่าการใช้ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์เป็นสารเพิ่มความเสถียร และซิงค์

ออกไซด์ปกติ แต่ยังมีขนาดใหญ่กว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า นอกจากนี้จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในระบบขณะสังเคราะห์ภายใต้สภาวะอัลตราโซนิกพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับระบบขณะสังเคราะห์  $50^{\circ}\text{C}$  มีผลให้ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดเล็กลงทั้งที่ใช้ซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์และไตรเอทานอลามีนเป็นสารเพิ่มความเสถียร

Xu J. *et al.* (2000) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการต่างๆคือ กระบวนการตกตะกอนทางเคมี (chemical precipitation) กระบวนการอิมัลชัน (emulsion) และ กระบวนการไมโครอิมัลชัน (microemulsion) โดยใช้ซิงค์ไนเตรด ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) เป็นสารตั้งต้นพบว่ากระบวนการในการสังเคราะห์ที่มีผลให้ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์เล็กที่สุดคือ กระบวนการไมโครอิมัลชัน รองลงมาคือกระบวนการอิมัลชัน และกระบวนการตกตะกอนทางเคมีตามลำดับ นอกจากนี้จากการศึกษาผลของสารเพิ่มความเสถียรต่อขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์พบว่า การใช้สารเพิ่มความเสถียรชนิด anionic surfactants ทำให้ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์เล็กที่สุด รองลงมาคือสารเพิ่มความเสถียรชนิด nonionic surfactants และ cationic surfactants ตามลำดับ และเมื่อนานาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคต่างๆ ทดสอบความสามารถในการตรวจจับก๊าซชนิดต่างๆ ได้แก่  $\text{H}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , gasoline และ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  พบว่า เมื่อขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ใหญ่ขึ้น ความไวต่อการตรวจจับก๊าซชนิดต่างๆ มีประสิทธิภาพลดลง

Xu L. *et al.* (2005) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ลงบนแผ่นอินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin oxide, ITO) (ด้วยกระบวนการ electrodeposition) โดยใช้ซิงค์ไนเตรด ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) และศึกษาการควบคุมรูปร่างของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) แอมโมเนียมฟลูออไรด์ ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) แอมโมเนียมอะซิเตด ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) และเอทิลีนไดอะมีน (ethylenediamine, EDA) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบเวิร์ตไซต์ (wurtzite) โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยการใช้โพแทสเซียมคลอไรด์ 0.06 M มีรูปร่างอนุภาคเป็นเกล็ด (platelets) มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 ไมโครเมตร มีความหนาประมาณ 70-300 นาโนเมตร แต่เมื่อใช้เอทิลีนไดอะมีนที่ความเข้มข้น 0.013 M นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูปร่างคล้ายแท่งเรียวแหลม (taper-like) ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100-500 นาโนเมตร มีความสูง 2 ไมโครเมตร และเมื่อใช้โพแทสเซียมคลอไรด์ 0.06 M ร่วมกับเอทิลีนไดอะมีน 0.01 M พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูปร่างอนุภาคเป็นแท่งสั้น (rod) ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 100-300 นาโนเมตร มีความยาวประมาณ 2 ไมโครเมตร และจากการศึกษาความเข้มข้นของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ต่อรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์พบว่า เมื่อสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยแอมโมเนียมฟลูออไรด์ นาโนซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างอนุภาคแบบ rhombohedral rod ซึ่งความเข้มข้นของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ไม่มีผลทำให้รูปร่างอนุภาคเปลี่ยนแปลง แต่มีผลกับอัตราส่วนระหว่างความยาวต่อความกว้างของอนุภาค

**Zhang J. et al. (2009)** สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) และไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (dimethylformamide, DMF) เป็นสารตั้งต้นลงบน carbon microspheres พบว่า ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบเวิร์ตซ์ซึ่งตรงกับไฟล์มาตรฐานของซิงค์ออกไซด์ JCPDS card 36-1451 ซึ่งจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่า carbon microsphere มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 400-500 นาโนเมตร โดยที่นาโนซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม มีขนาดอนุภาคประมาณ 200-400 นาโนเมตรและมีพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET)  $37 \text{ m}^2/\text{g}$  นอกจากนี้จากการทดสอบประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับก๊าซแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) และก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ ( $\text{NO}_2$ ) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์มีพฤติกรรมการตอบสนองต่อก๊าซทั้งสองชนิดแตกต่างกัน โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตอบสนองก๊าซแอมโมเนียที่อุณหภูมิ  $220^\circ\text{C}$  ในขณะที่อุณหภูมิที่ดีต่อการตอบสนองก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมिन้อยกว่า  $240^\circ\text{C}$  โดยที่ความเข้มข้นที่ 10, 50 และ 100 ppm มีเวลาในการตอบสนองต่อเซ็นเซอร์ 31, 19 และ 9 วินาทีตามลำดับ

**Zhao J. et al. (2006)** ศึกษากลไกการเกิดนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นแท่งด้วยวิธีทางเคมีสารละลาย (solution chemical method) ลงบนแผ่นแก้วด้วยวิธีการเคลือบจุ่ม (dip coating) โดยการใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) และ 2-เมทอกซีอีทานอล-โมโนเอทานอลามีน (2-methoxyethanol-monoethanol amine, MEA) พบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 15, 25 และ 50 นาโนเมตร เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นที่ 300 400 และ  $500^\circ\text{C}$  ตามลำดับ ซึ่งหากใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำกว่า  $300^\circ\text{C}$  บริเวณพื้นผิวของแผ่นแก้วจะมีลักษณะเรียบ ซึ่งไม่ได้เกิดเป็นนาโนซิงค์ออกไซด์เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายซิงค์อะซิเตตอยู่ที่  $240^\circ\text{C}$  โดยเมื่อใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์สูงกว่า  $300^\circ\text{C}$  มีผลทำให้ความหนาแน่นของนิวคลีอัส (density of nuclei) สูง โดยรูปร่างอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของนิวคลีอัสและตำแหน่งบริเวณผิวอนุภาค

**Zobir S.A.M. et al. (2010)** ศึกษาผลของการเติมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้น 0.02–0.08% ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) และเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) เป็นสารตั้งต้นพบว่า เมื่อศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับและหลุดออกไนโตรเจนของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยการใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้นต่างๆ เป็นกราฟไอโซเทอมแบบที่ 4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เป็นวัสดุที่มีรูพรุนแบบ mesoporous โดยที่ความเข้มข้นของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 0.02% มีผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) ของนาโนซิงค์ออกไซด์มากที่สุด แต่เมื่อใช้พอลิแอลกอฮอล์ในปริมาณที่

มากกว่า 0.02% มีผลให้พื้นที่ผิวสัมผัสจำเพาะของซิงค์ออกไซด์ลดลง โดยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์สามารถดูดซับบนผิวของซิงค์ออกไซด์ ทำให้เกิด steric effect ซึ่งช่วยลดการเกาะกลุ่ม (aggregation) ของอนุภาค

### 2.6.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้งานนาโนซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิเมอร์

**Desai H. et al. (2007)** ศึกษาการใช้โลหะออกไซด์สองชนิดคือ ซิงค์ออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์ในการเชื่อมขวางโมเลกุลของยางสังเคราะห์พอลิคลอโรพรีนด้วยกลไกแคทไอออนิก (cationic mechanism) เมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ 5 phr ในการวัลคาไนซ์ยางคลอโรพรีนที่อุณหภูมิ 140°C ที่เวลาต่างๆ พบว่า เมื่อเวลาในการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น ทำให้ความหนาแน่นการเชื่อมขวาง (crosslink density) เพิ่มขึ้น โดยสามารถยืนยันด้วยเปอร์เซ็นต์ที่คลอรีนซึ่งอยู่ในรูปของซิงค์คลอไรด์ ( $ZnCl_2$ ) หลังเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลยางคลอโรพรีน ซึ่งถูกสกัดออกมาด้วย 50/50 เอทานอล/โทลูอีน ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ปริมาณคลอรีนถูกสกัดออกมามากขึ้น เมื่อเวลาในการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลยางคลอโรพรีนด้วยซิงค์ออกไซด์ เพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นการเชื่อมขวาง โดยความหนาแน่นการเชื่อมขวางและปริมาณคลอรีนที่ถูกสกัดออกมามากในช่วงเวลาที่ 20-25 นาที แต่การใช้ซิงค์ออกไซด์ 5 phr ร่วมกับซิงค์คลอไรด์ 2 phr มีผลให้เกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลของยางคลอโรพรีนได้เร็วขึ้น โดยใช้เวลาเพียง 5-10 นาที สำหรับการใช้แมกนีเซียม 4 phr หรือใช้แมกนีเซียมออกไซด์ 4 phr ร่วมกับซิงค์ออกไซด์ 5 phr มีผลให้การเชื่อมขวางโมเลกุลของยางคลอโรพรีนเกิดขึ้นได้ช้า โดยเกิดขึ้นในช่วงเวลา 140 และ 240 นาทีตามลำดับ

**Heideman G. et al. (2005)** ศึกษาปริมาณของซิงค์ออกไซด์ในยางอีดีพีเอ็ม (EDPM) พบว่าเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณมากขึ้น มีผลทำให้ความหนาแน่นเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นและร้อยละการบวมตัวมีแนวโน้มลดลง โดยเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณที่มากกว่า 3 phr ส่งผลให้ความหนาแน่นเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นไม่มากนัก นอกจากนั้นศึกษาการใช้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆร่วมกับยางสไตรีนบิวทีไดอีนชนิด s-SBR โดยวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันพบว่า เมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์มากขึ้น เวลาในการสกอรัชไม่แตกต่างกัน นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ศึกษาการใช้กรดสเตียริกเพียงอย่างเดียวเปรียบเทียบกับการใช้ซิงค์ ออกไซด์ร่วมกับกรดสเตียริกพบว่า เวลาในการสกอรัชไม่แตกต่างกัน แต่มีผลให้เวลาในการวัลคาไนซ์ลดลงครึ่งหนึ่ง เมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ร่วมกับกรดสเตียริก

**Ma C.C.M. et al. (2005)** ได้ศึกษาการเตรียมพอลิซไตรีนเรซินเป็นวัสดุคอมโพสิตร่วมกับนาโนซิงค์ออกไซด์ ด้วยวิธี melt blending โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ใช้มีรูปร่างเป็นทรงกลมและ Whisker นอกจากนี้ยังใช้สารคู่ควบ (coupling agent) ที่เป็นไวนิลไตรเอททอกซิลไซเลน และฟีนิลไตรเอททอกซิลไซเลน เพื่อทำให้นาโนซิงค์ออกไซด์และพอลิซไตรีนเรซินเข้า

กันได้ดียิ่งขึ้น โดยการศึกษาพบว่าเมื่อปริมาณซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ค่า Flexural strength ลดลง แต่ค่า Flexural modulus จะเพิ่มขึ้น ซึ่งที่ปริมาณนาโนซิงค์ออกไซด์เท่ากัน นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมจะให้ค่า Flexural strength และค่า Flexural modulus น้อยกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบ whisker แต่หากทำการใช้สารคู่ควบ (coupling agent) ร่วมด้วยจะทำให้ค่า Flexural strength และค่า Flexural modulus เพิ่มขึ้น โดยหากใช้ไวเนลไตรเอททอกซิลไซเลนจะให้ค่าดังกล่าวมากกว่าการใช้ฟีนิลไตรเอททอกซิลไซเลน นอกจากนี้ได้ศึกษาหาค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (Tg) และอุณหภูมิที่ทำให้พอลิไทรีนนาโนคอมโพสิตสลายตัวไป 10% โดยน้ำหนัก (T<sub>d10</sub>) พบว่า เมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นอุณหภูมิคล้ายแก้ว (Tg) และอุณหภูมิที่ทำให้พอลิไทรีนนาโนคอมโพสิตสลายตัวไป 10% โดยน้ำหนัก (T<sub>d10</sub>) เพิ่มขึ้น โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบ whisker จะให้ค่าดังกล่าวมากกว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างทรงกลมในปริมาณที่เท่ากัน แต่การใช้สารคู่ควบ (coupling agent) ที่เป็นฟีนิลไตรเอททอกซิลไซเลนจะให้ค่าดังกล่าวมากกว่าใช้ไวเนลไตรเอททอกซิลไซเลน

Ma X.Y. et al. (2009) ได้ศึกษาผลของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทน โดยเตรียมพอลิยูรีเทนด้วยวิธี in-situ copolymerization กับนาโนซิงค์ออกไซด์จากผงซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (commercial ZnO powder) โดยทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) นอกจากนี้ยังทำการปรับปรุงนาโนซิงค์ออกไซด์ร่วมกับอะมิโนโพรพิลไตรเอททอกซิลไซเลน (aminopropyltriethoxysilane) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (Flower-like) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 400 นาโนเมตรและความยาวประมาณ 3 ไมโครเมตร จากการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย SEM จะพบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์สามารถกระจายตัวในพอลิยูรีเทนเมทริกได้ดี ซึ่งที่ปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ 4% โดยน้ำหนักจะกระจายตัวได้ดีกว่าที่ 1% โดยน้ำหนัก แต่นอกจากจะกระจายตัวได้ดีแล้วบางบริเวณเกิดการรวมกลุ่มของนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นกลุ่มขนาดใหญ่ ทำให้ประสิทธิภาพในการเสริมแรงแก่พอลิยูรีเทนลดลง จะเห็นได้จากค่าความสามารถในการต้านแรงดึง (Tensile strength) ของพอลิยูรีเทนที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ 1% โดยน้ำหนักจะให้ค่ามากกว่าและค่าความยืด ณ จุดขาด (% Elongation at break) น้อยกว่าที่ปริมาณ 4% โดยน้ำหนัก นอกจากนี้พบว่า เมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น อุณหภูมิที่ทำให้พอลิยูรีเทนนาโนคอมโพสิตสลายตัวไป 50% ลดลง และการบวมตัวในน้ำลดลง เมื่อศึกษาความสามารถในการต้านแบคทีเรียของนาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้แบคทีเรียชนิด *E.cherichia coli* และ *Staphylococcus aureus* จากการศึกษาพบว่า การเจริญเติบโตของแบคทีเรียทั้ง 2 ชนิดลดลง โดยที่ปริมาณนาโนซิงค์ออกไซด์เท่ากัน ความสามารถในการต้านแบคทีเรียชนิด *E. coli* ได้ดีกว่า *S. aureus*

Sahoo S. and Bhowmick A.K. (2007) ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อคุณลักษณะในการทำให้ยางสุกและคุณสมบัติเชิงกลของยางคาร์บอเนลในไตล



ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ซิงค์ในเตรตเฮกซะไฮเดรต ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) แอมโมเนียมคาร์บอเนต ( $(NH_4)_2CO_3$ ) และเอทานอล มีรูปร่างอนุภาคเป็นแท่ง (rod) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 25-50 นาโนเมตรและมีความยาวประมาณ 300-500 นาโนเมตร ซึ่งนอกจากจะใช้นาโนซิงค์ออกไซด์แล้ว ยังใช้เปรียบเทียบกับซิงค์ออกไซด์ที่ใช้กันโดยทั่วไปในอุตสาหกรรมยางที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.12 -2.2 ไมโครเมตร พบว่า การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์จะสามารถกระจายตัวในยาง ใช้เวลาในการวัลคาไนซ์สั้นกว่า ให้สมบัติเชิงกลทั้งที่เป็นความต้านทานต่อแรงดึง ค่าโมดูลัส การบวมตัว และอุณหภูมิคล้ายแก้วที่สูงและดีกว่าซิงค์ออกไซด์ที่ใช้กันโดยทั่วไปในอุตสาหกรรมยาง

**Sahoo S. et al. (2007)** ได้ทำการศึกษาผลของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อคุณลักษณะในการสึกของยางและคุณสมบัติในยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ โดยที่สามารถสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ซิงค์ในเตรตเฮกซะไฮเดรต ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) แอมโมเนียมคาร์บอเนต ( $(NH_4)_2CO_3$ ) และเอทานอล มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 50 นาโนเมตร ซึ่งใช้เปรียบเทียบกับซิงค์ออกไซด์เกรดที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง โดยพบว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์จะสามารถให้คุณสมบัติเชิงกล และคุณลักษณะในการสึกของยางที่ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับซิงค์ออกไซด์เกรดที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง โดยจะเห็นได้ชัดจากค่าความต้านทานในการดึงในยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น 80 % และในยางไนไตรล์เพิ่มขึ้น 70 % นอกจากนี้ยังมีผลต่อสมบัติเชิงความร้อน และความสามารถในการบวมตัวในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดีขึ้นอีกด้วย

**Tang E. et al. (2006)** เตรียมนาโนซิงค์ออกไซด์โดยกราฟต์กับพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต) คอมโพสิตด้วยเทคนิคอีมีลชันพอลิเมอไรเซชัน และได้ศึกษาความเสถียรทางความร้อนจากเทอร์โมแกรมเปรียบเทียบระหว่างพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต) อย่างเดี่ยวและพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต) คอมโพสิตร่วมกับนาโนซิงค์ออกไซด์พบว่าพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต) เพียงอย่างเดียว ใช้อุณหภูมิในการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่  $380^\circ C$  แต่การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต) ต้องใช้อุณหภูมิถึง  $460^\circ C$  ในการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่านาโนซิงค์ออกไซด์มีผลทำให้ความเสถียรทางความร้อนของพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต) เพิ่มขึ้น

**Tang J. et al. (2003)** ได้กระบวนการขึ้นรูปพอลิอะคริไลไนไตรล์-ซิงค์ออกไซด์ นาโนคอมโพสิต โดยใช้ 2 กระบวนการคือ กระบวนการ free-casting และกระบวนการ spinning ซึ่งเตรียมนาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ซิงค์อะซิเตต ( $Zn(CH_3COO)_2$ ) แอมโมเนีย ยูเรีย และ *N,N*-ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (*N,N*-dimethylformamide) ซึ่งพบว่าในกระบวนการขึ้นรูปด้วยวิธี free-casting อนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์สามารถกระจายตัวดีในพอลิเมอร์เมทริก เนื่องจากการใช้อัลตราโซนิคช่วยให้อนุภาคกระจายตัวได้ดีก่อนนำมาขึ้นรูป นอกจากนี้นาโนซิงค์ออกไซด์

ที่ได้มีรูปร่างเป็นทรงกลม ขนาดอนุภาค 50-80 นาโนเมตร ส่วนการขึ้นรูปด้วยกระบวนการ spinning นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นเส้นสาย มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20-35 นาโนเมตรและมีความยาวประมาณ 100-300 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ในพอลิเมอร์เมทริกเพิ่มขึ้น ดัชนีความเป็นผลึกรวมจะเพิ่มขึ้น แต่ดัชนีความเป็นผลึกของพอลิอะคริโลไนไคลดลง

Tjong S.C. *et al.* (2006) ได้ศึกษาผลของ Thermal treatment ของพอลิเอททิลีน ชนิดความหนาแน่นต่ำร่วมกับซิงค์ออกไซด์ในรูปของนาโนคอมโพสิตต่อสมบัติทางไฟฟ้าโดยจะทำการผสมด้วยวิธี melt-blending ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ใช้มีขนาดอนุภาคประมาณ 200 นาโนเมตร ซึ่งวิธีการทำ Thermal treatment ที่ใช้มี 3 วิธีคือ นำตัวอย่างที่ได้จากการผสมไปวัดค่าทันที นำตัวอย่างที่ทำให้เย็นโดยรวดเร็ว (quenching) และตัวอย่างที่นำไปอบ (annealing) ที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 50 ชั่วโมง พบว่าดัชนีของความเป็นผลึก (degree of crystallinity) ของตัวอย่างที่ทำการอบ (annealing) จะมีค่าสูงกว่าการทำให้ตัวอย่างเย็นตัวอย่างรวดเร็ว เนื่องจากมีการฟอร์มเป็นผลึกได้สมบูรณ์กว่า และยังให้ค่าคงที่ไดโพลีเมอริกสูงกว่า แต่ค่าความต้านทานไฟฟ้าจะต่ำกว่าการทำให้ตัวอย่างเย็นตัวอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้พบว่าเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ดัชนีของความเป็นผลึกของพอลิเอททิลีนจะลดลงเล็กน้อย

Vicentini D.S. *et al.* (2010) ศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และไคโตซานด้วยการเติมนาโนซิงค์ออกไซด์เพื่อปรับปรุงสมบัติด้านการต้านแบคทีเรียพบว่า การเติมนาโนซิงค์ออกไซด์ลงในพอลิเมอร์ผสม มีผลให้ความเสถียรทางความร้อนเพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลดีต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านด้านการต้านแบคทีเรียเนื่องจากต้องผ่านกระบวนการทำให้ปราศจากเชื้อ (sterilization) ก่อนนำไปใช้งาน นอกจากนี้การเติมนาโนซิงค์ออกไซด์ลงในพอลิเมอร์ผสม มีผลให้ความยืดหยุ่น จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมและความต้านทานต่อแรงดึงลดลง เปอร์เซ็นต์การบวมตัวในน้ำกลั่นและความสามารถในการเสื่อมสภาพใน Hank' solution เพิ่มขึ้นเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมนาโนซิงค์ออกไซด์ นอกจากนี้เมื่อเติมนาโนซิงค์ออกไซด์ลงในพอลิเมอร์ผสม มีผลให้พอลิเมอร์ผสมมีความสามารถในการทำลายเชื้อแบคทีเรีย *Staphylococcus aureus* เพิ่มขึ้น โดยที่เวลาในการทดสอบการต้านแบคทีเรีย 3 ชั่วโมง สามารถทำลายแบคทีเรียได้หมด ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมนาโนซิงค์ออกไซด์ยังคงมีแบคทีเรียเหลืออยู่

Zhou Z. *et al.* (2001) ได้ทำการศึกษาความแข็งแรงและความต้านทานการสึกหรอของวัสดุคอมโพสิตของยางธรรมชาติเสริมแรงร่วมกับซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบแท่งสี่แฉก (tetrapod-shape ZnO whisker) ทั้งที่ไม่เคลือบและเคลือบสารคู่ควบ (coupling agent) พบว่าเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์มากขึ้น ค่า wear resistance ลดลง แต่ค่าความต้านทานต่อแรงดึง (tensile strength) จะเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งจากการทดสอบก่อนและหลังการปมเร่ง (aging) ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง พบว่า เปอร์เซ็นต์การสูญเสียค่าความต้านทานต่อแรงดึงน้อยลง

เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์มากขึ้น นอกจากนี้จากการศึกษาลักษณะการกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติพบว่า การเคลือบสารคู่ควบบนซิงค์ออกไซด์จะทำให้อนุภาคของซิงค์ออกไซด์ยึดติดกับยางธรรมชาติได้ดีขึ้น

### 2.6.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้งานนาโนซิงค์ออกไซด์ด้านโฟโตแคตตะลิสต์

Barick K.C. *et al.* (2010) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยการเจือด้วยโลหะทรานซิชัน 3 ชนิดคือแมงกานีส (Mn) โคบอล (Co) และนิกเกิล (Ni) เปรียบเทียบกับซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้ทำการเจือด้วยโลหะทรานซิชัน ซึ่งใช้ซิงค์อะซิเตต ( $Zn(CH_3COO)_2$ ) และไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol) เป็นสารตั้งต้น พบว่าการเจือด้วยโลหะทรานซิชันทั้ง 3 ชนิดและไม่เจือมีผลให้รูปร่างอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นทรงกลมซึ่งมีขนาดอนุภาคแตกต่างกันคือ การเจือด้วยโคบอลทำให้ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์เล็กที่สุด รองลงมาคือการเจือด้วยนิกเกิล แมงกานีส และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ไม่เจือตามลำดับ นอกจากนี้จากการศึกษาการสลายสารละลายเมทิลีนบลู (methylene blue, MB) ด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสต์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะทรานซิชันพบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพของการสลายสารละลายเมทิลีนบลู เพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยการเจือนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยโคบอลให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสต์มากที่สุด รองลงมาคือ การเจือด้วยนิกเกิล แมงกานีส และไม่เจือด้วยโลหะทรานซิชันตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดเล็ก พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) มาก ทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสารละลายเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น

Chakrabarti S. and Dutta B.K. (2004) ศึกษาการใช้ซิงค์ออกไซด์ซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 146.7 นาโนเมตรเป็นแคตตะลิสต์ในการย่อยสลายสีจากน้ำเสีย 2 ชนิดคือ เมทิลีนบลู (methylene blue, MB) และ Eosin Y ด้วยกระบวนการโฟโตแคตตะลิสพบว่า เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์ เวลาในการทำปฏิกิริยา ค่า pH ในระบบ และความเข้มของรังสียูวีจากหลอด UV lamp เพิ่มขึ้น มีผลให้ประสิทธิภาพในการสลายสารละลายเมทิลีนบลูและ Eosin Y เพิ่มขึ้น แต่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลูและ Eosin Y น้อย จะทำให้การสลายสารละลายเมทิลีนบลูและ Eosin Y เกิดขึ้นได้เร็วกว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นมาก นอกจากนี้เมื่อนำซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการโฟโตแคตตะลิสต์แล้วกลับมาใช้ซ้ำ (recycle) อีกครั้ง ทำให้ประสิทธิภาพของซิงค์ออกไซด์ในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสต์ลดลง 58.9%

Jang J.S. *et al.* (2008) สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) โดยใช้ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) ทำปฏิกิริยากับไทโอยูเรีย ( $NH_2CSNH_2$ ) และเอทิลีนไดเอมีน ( $NH_2(CH_2)_2NH_2$ ) เกิดเป็นสารเชิงซ้อนของซิงค์ซัลไฟด์-เอทิลีนไดเอมีน ( $ZnS(ethylene\ diamine)_{0.5} complex$ ) โดยเมื่อเผา (calcination) สารเชิงซ้อนของซิงค์ซัลไฟด์-เอทิลีนไดเอมีนที่อุณหภูมิ

400, 500 และ 600°C เพื่อเปลี่ยนสารเชิงซ้อนของซิงค์ซัลไฟด์-เอทิลีนไดเอมีนให้เป็นซิงค์ออกไซด์ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้เผามีผลต่อขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของซิงค์ออกไซด์ พบว่า เมื่อเผาที่อุณหภูมิจาก 400°C ถึง 500°C มีผลให้พื้นที่ผิวทั้งหมด (total surface area) และพื้นที่ผิวเมโซพอร์ (mesopore surface area) เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 600°C ทำให้พื้นที่ผิวลดลงเล็กน้อย นอกจากนี้เมื่อนำมาทดสอบการสลายของสี azo dye acid red 14 (AR 14) ของซิงค์ออกไซด์ด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสพบว่า เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น การสลาย AR 14 เพิ่มขึ้น แต่การใช้ซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคต่างกัน มีผลให้ประสิทธิภาพแตกต่างกัน คือการใช้ซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่

**Jing L. et al. (2001)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการ thermal decomposition โดยใช้ซิงค์ซัลเฟต ( $ZnSO_4$ ) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต ( $NH_4HCO_3$ ) เป็นสารตั้งต้นพบว่า การเผาซิงค์ออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง (calcination) ต่างๆคือ 320°C, 430°C และ 550°C มีผลต่อขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของซิงค์ออกไซด์คือเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ใหญ่ขึ้นและพื้นที่ผิวลดลง นอกจากนี้ได้ศึกษาสลายตัวของฟีนอล (phenol) ด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพในการกำจัดฟีนอลเพิ่มขึ้น โดยเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาที่เวลา 150 นาที นาโนซิงค์ออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า มีประสิทธิภาพในการกำจัดฟีนอลได้ดีกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่ำมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า และมีพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) มากกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิสูง และเมื่อเปรียบเทียบนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้กับซิงค์ออกไซด์ทางการค้าพบว่านาโนซิงค์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการกำจัดฟีนอลมากกว่าซิงค์ออกไซด์ทางการค้า

**Kong J.Z. et al. (2009)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยการเจือ (dope) ด้วยแทนทาลัม (Tantalum, Ta) ด้วยวิธีการ modified polymerizable complex method พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณแทนทาลัม 1% มีผลให้ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ลดลง พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) เพิ่มขึ้น และค่าแถบพลังงาน (bandgap energy) เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณแทนทาลัมเป็น 2, 3 และ 4% มีผลให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง และค่าแถบพลังงานลดลง นอกจากนี้ในการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสต์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแทนทาลัมต่อสารละลายเมทิลีนบลู (MB) พบว่าการเจือนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยแทนทาลัมเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสต์มากขึ้น โดยที่ปริมาณแทนทาลัม 1% ให้ประสิทธิภาพในการสลายสารละลายเมทิลีนบลูมากที่สุด

**Pawinrat P. et al. (2009)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์คอมโพสิตกับทอง (Au) และแพลทินัม (Pt) ด้วยกระบวนการเฟรมสเปรย์ไฟโรไลซิส (flame spray pyrolysis) โดยใช้ซิงค์แนพทาเนต (zinc naphthenate,  $2(C_{11}H_7O_2)Zn$ ) โกลด์(III)คลอไรด์ (gold(III)chloride,  $AuCl_3$ ) แพลทินัมอะซิทิลาซีโทเนต (platinum acetylacetonate,  $C_{10}H_{14}O_4Pt$ ) และเอทานอลเป็นสารตั้งต้น พบว่าการใช้ทองและแพลทินัมที่ปริมาณต่างกัน มีผลต่อขนาดผลึก (crystallite size) เล็กน้อย แต่เมื่อใช้ปริมาณของทองและแพลทินัมเพิ่มขึ้น มีผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) เพิ่มขึ้น นอกจากนี้จากการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสของนาโนซิงค์ออกไซด์คอมโพสิตในการสลายสารละลายเมทิลีนบลู (MB) พบว่าเมื่อเวลาในการดำเนินปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น มีผลให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลง โดยนาโนซิงค์ออกไซด์คอมโพสิตด้วยแพลทินัมที่ปริมาณต่างๆ ไม่มีผลต่อประสิทธิภาพในการสลายสารละลายเมทิลีนบลู แต่การใช้ทองร่วมกับนาโนซิงค์ออกไซด์มีผลต่อการสลายโมเลกุลของสารละลายเมทิลีนบลู คือ เมื่อปริมาณของทองที่ใช้ร่วมกับนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพในการสลายสารละลายเมทิลีนบลู เพิ่มขึ้นเช่นกัน

**Shen W. et al. (2008)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ซิงค์ไนเตรต ( $Zn(NO_3)_2$ ) ด้วยกระบวนการ codeposition และโซลเจลลงบนนาโนซิลิกา ( $ZnO-Si$ ) และเบนเจลแป็ง (starch gel,  $ZnO-C$ ) แล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}C$  พบว่า  $ZnO-Si$  มีขนาดอนุภาค 20-50 นาโนเมตรซึ่งมีอนุภาคของนาโนซิลิกาขนาด 20-30 นาโนเมตรกระจายตัวรอบอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ส่วน  $ZnO-C$  มีขนาดอนุภาคประมาณ 60 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อทดสอบหาไอโซเทอมการดูดซับ (adsorption) และการหลุดออก (desorption) ด้วยไนโตรเจน พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทั้ง  $ZnO-Si$  และ  $ZnO-C$  เป็นวัสดุแบบ mesopores นอกจากนี้จากการศึกษาการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู (MB) ด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสของ  $ZnO-Si$  และ  $ZnO-C$  พบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพในการกำจัดเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่าเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาที่เวลา 60 นาที การกำจัดสารละลายเมทิลีนบลูของ  $ZnO-Si$  มีประสิทธิภาพมากกว่า  $ZnO-C$  เนื่องจาก  $ZnO-Si$  มีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า และมีพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) มากกว่า  $ZnO-C$

**Sun J.H. et al. (2009)** สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างอนุภาคคล้ายดัมเบลล์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $NH_4OH$ ) เป็นสารตั้งต้น ซึ่งซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 ไมโครเมตร ยาว 10 ไมโครเมตร นอกจากนี้ยังศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสของซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดัมเบลล์ในการสลายสี (dyes) 3 ชนิดได้แก่ crystal violet (CV), methyl violet (MV) methylene blue (MB) โดยทำการศึกษาการสลายตัว 2 ส่วนคือ ส่วนที่ 1 ศึกษาความสามารถในการกำจัดสี (decolourization) พบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพในการกำจัดสีทั้ง 3 ชนิดเพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยเมื่อสิ้นสุดเวลาในการทำ

ปฏิกิริยาที่ 75 นาทีพบว่า การใช้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณเท่ากัน ประสิทธิภาพในการกำจัดสี MV และ MB อยู่ที่ 99% และ 98.5% ตามลำดับ ส่วนประสิทธิภาพในการกำจัดสี CV น้อยที่สุดที่ 68% เมื่อสิ้นสุดเวลาทำปฏิกิริยา ในส่วนที่ 2 เป็นการศึกษาความสามารถในการกำจัด total organic carbon (TOC) พบว่าเมื่อสิ้นสุดเวลาในการทำปฏิกิริยา 75 นาที ซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดัมเบลล์มีประสิทธิภาพในการกำจัด TOC ของ MB มากที่สุด รองลงมาคือ MV, CV+MB+MV และ CV ตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้เปรียบเทียบซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดัมเบลล์กับซิงค์ออกไซด์ทางการค้าพบว่า ซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดัมเบลล์มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีและ TOC ได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์ทางการค้าในทุกชนิดของสีที่ใช้ทดสอบ

**Talebian N. and Nilforoushan M.R. (2010)** ศึกษาการสลายสารละลายเมทิลีนบลู (methylene blue, MB) ด้วยแผ่นฟิล์มเซมิคอนดักเตอร์ 4 ชนิดซึ่งเตรียมจาก electron beam evaporation ได้แก่ อินเดียมออกไซด์ ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) สแตนนิกออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) และไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) จากกระบวนการโฟโตแคตตะลิส พบว่าเมื่อเวลาในการฉายรังสี UV เพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยที่ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเท่ากัน อินเดียมออกไซด์มีประสิทธิภาพในการสลายสารละลายเมทิลีนบลูดีที่สุด รองลงมาคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ และสแตนนิกออกไซด์ ตามลำดับ เนื่องจากอินเดียมออกไซด์มีค่าแถบพลังงาน (bandgap) มากที่สุดจึงทำให้มีประสิทธิภาพสูงสุด นอกจากนี้พบว่า ค่า pH ในระบบและความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น มีผลต่อการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู กล่าวคือ ในระบบที่มีค่า pH มาก และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลูน้อย สามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสได้ดีกว่าระบบที่มีค่า pH น้อย และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลูมาก

**Wang Y. et al. (2008)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (flowers-like) และรูปร่างเป็นแท่ง (rod) โดยสังเคราะห์จากซิงค์ซัลเฟต ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) และไฮดราซีน (hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) โดยใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ต่างกันด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและศึกษาสมบัติด้านโฟโตแคตตะลิสต์ในการสลาย 4-chlorophenol (4-CP) ภายใต้รังสี UV พบว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ในการสลาย 4-CP โดยไม่ใช้รังสี UV มีผลให้ความเข้มข้นของ 4-CP เพิ่มขึ้นเล็กน้อยเนื่องจากการระเหยของน้ำในระบบเกิดขึ้นช้า แต่เมื่อใช้รังสี UV โดยไม่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ร่วม มีผลให้ความเข้มข้นของ 4-CP ลดลงเล็กน้อย แต่การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้สามารถสลาย 4-CP ได้สมบูรณ์ในเวลา 120 นาทีแต่นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นแท่งสามารถสลาย 4-CP ได้เพียง 80% เนื่องจากความแตกต่างกันของ oxygen vacancy บนผิวของซิงค์ออกไซด์

Wen M. et al. (2009) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (flowerlike) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ซิงค์ไนเตรด ( $Zn(NO_3)_2$ ) เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน ( $C_6H_{12}N_4$ ) และแอมโมเนีย 25% ในน้ำ เป็นสารตั้งต้น ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดอนุภาค 20 นาโนเมตรถึง 1 ไมโครเมตร และศึกษาการสลายสารละลายเมทิลีนบลู (MB) โดยเปรียบเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ปกติ (normal ZnO) พบว่าการฉายรังสี UV ลงไปในสารละลายเมทิลีนบลูที่ปราศจากซิงค์ออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ มีผลให้เกิดการเสื่อมสภาพของสารละลายเมทิลีนบลูลึกน้อย แต่การใช้ไทเทเนียมให้ประสิทธิภาพในการสลายสารละลายเมทิลีนบลูดีที่สุด โดยที่นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้มีประสิทธิภาพรองลงมาและมีประสิทธิภาพดีกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ นอกจากนี้ยังพบว่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาน้อย มีผลให้ขนาดอนุภาคของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดเล็ก ทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสารละลายเมทิลีนบลูดีกว่าขนาดอนุภาคที่มีขนาดใหญ่

Xu C. et al. (2010) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ซิงค์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรต ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ ซึ่งศึกษาปริมาณการเจือด้วยโคบอล ( $Co^{2+}$ ) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคประมาณ 100 – 300 นาโนเมตร มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม ซึ่งเมื่อปริมาณของโคบอลที่ใช้เจือเพิ่มขึ้น มีผลขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์เล็กลง นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสต์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลในปริมาณต่างกันต่อสารละลายเมทิลออเรน (methyl orange, MO) พบว่า การเจือด้วยโคบอลช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการสลายสารละลายเมทิลออเรน โดยปริมาณของโคบอล 3% ทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสารละลายเมทิลออเรน

Xu W.G. et al. (2010) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) และลิเทียมไฮดรอกไซด์มอนอไฮเดรต ( $LiOH \cdot H_2O$ ) ด้วยกระบวนการโซลเจลลงบน sepiolite พบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคประมาณ 5 นาโนเมตรเกาะอยู่บน sepiolite ซึ่งมีลักษณะเป็นแท่งยาว นอกจากนี้จากการศึกษาการสลายสารละลาย C.I. Reactive Blue 4 ด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสต์พบว่าอัตราส่วนระหว่างนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อ sepiolite 7:3 เป็นอัตราส่วนที่มีประสิทธิภาพที่สุดในการสลายสารละลาย C.I. Reactive Blue 4 โดยเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยา ค่า pH ในระบบ และปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์/ sepiolite เพิ่มขึ้น ผลให้อัตราการสลายตัวของสารละลาย C.I. Reactive Blue 4 เพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อนานาโนซิงค์ออกไซด์/ sepiolite กลับมาใช้ซ้ำ มีผลให้ประสิทธิภาพในการสลายสารละลาย C.I. Reactive Blue 4 ลดลง

#### 2.6.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติจากแบคทีเรีย

**Berekaa M.M. et al. (2000)** ศึกษาการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติที่ไม่วัลคาไนซ์ และวัลคาไนซ์ (ศึกษาจากถุงมือยาง) รวมทั้งยางสังเคราะห์ด้วยแบคทีเรีย *Gordonia* sp. *Micromonospora polyisoprenivorans*, *Mycobacterium fortuitum* และ *Pseudomonas aeruginosa* จากการปลดปล่อย CO<sub>2</sub> และเทคนิค SEM พบว่าเมื่อเวลาในการเสื่อมสภาพด้วยแบคทีเรียเพิ่มขึ้น มีผลให้ปริมาณ CO<sub>2</sub> ที่แบคทีเรียปลดปล่อยเพิ่มมากขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแบคทีเรียเจริญเติบโตได้ดีบนแผ่นยาง โดยยืนยันด้วยภาพถ่าย SEM ส่วนยางธรรมชาติที่ไม่วัลคาไนซ์แต่สกัดส่วนที่ไม่ใช่ยาง (non-rubber) ด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ มีผลให้ปริมาณ CO<sub>2</sub> ที่แบคทีเรียปลดปล่อยลดลง เนื่องจากส่วนที่ไม่ใช่ยางเช่น phenolic compounds และ โปรตีนในยางทำหน้าที่เป็น natural antioxidant จึงทำให้การเสื่อมสภาพของยางด้วยแบคทีเรียเกิดได้เร็วขึ้น นอกจากนี้ในยางสังเคราะห์พอลิไอโซพรีนที่สกัด antioxidant (6PPD) ออก มีผลให้แบคทีเรียสามารถเจริญได้ดีขึ้น

**Bode H.B. et al. (2001)** ศึกษาการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติ ยางสังเคราะห์ชนิดพอลิไอโซพรีน และยางที่ทำการเชื่อมขวาง (ศึกษาจากถุงมือยาง) ด้วยแบคทีเรียแกรมบวกและแกรมลบพบว่าน้ำหนักของยางที่ทำการเชื่อมขวางหายไป 11-18% และปริมาณโปรตีนซึ่งมาจากการเจริญของแบคทีเรียเพิ่มขึ้น 850 µg/ml เมื่อทำใช้แบคทีเรีย *Nocardia* sp. DSMZ43191, *Streptomyces coelicolor*, *Streptomyces griseus*, Bacterial isolate 18a, *Acinetobacter calcoaceticus* และ *Xanthomonas* sp. ส่วนยางสังเคราะห์พอลิไอโซพรีนเมื่อเสื่อมสภาพด้วยแบคทีเรีย มีปริมาณโปรตีนจากการเจริญของแบคทีเรียเพิ่มขึ้น 1,250 µg/ml นอกจากนี้เมื่อเวลาในการเสื่อมสภาพด้วยแบคทีเรียเพิ่มขึ้น มีผลให้น้ำหนักโมเลกุลของยางลดลง โดยเมื่อสิ้นสุดกระบวนการเสื่อมสภาพของยางด้วยแบคทีเรีย จะเกิดเป็น Pyruvate และ Acetyl coenzyme A ซึ่งแบคทีเรียสามารถนำไปใช้ในกระบวนการเมแทบอลิซึมต่อไปได้

**Boonsatit J. et al. (2008)** ศึกษาชนิดของแบคทีเรียในน้ำยางธรรมชาติและใช้สารถนอมน้ำยางธรรมชาติ พบว่าจากการแยกแบคทีเรียในน้ำยางธรรมชาติสดและระบุชนิดของแบคทีเรียด้วย Biochemical test kit method แบคทีเรียที่พบ 9 ชนิดได้แก่ *Bacillus coagulans*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Burkholderia cepacia*, *Serratia ficaria*, *Brevibacillus brevis* และ *Enterobacter aerogenes* ซึ่งมีผลให้ปริมาณกรดไขมันที่ระเหยได้ (Volatile fatty acid, VFA) ซึ่งแบคทีเรียปลดปล่อยออกมาเพิ่มขึ้น หลังจากเก็บน้ำยางธรรมชาติสดไว้ 5 ชั่วโมง

**Cherian E. and Jayachandran K. (2009)** ศึกษาการเสื่อมสภาพของน้ำยางธรรมชาติด้วยแบคทีเรีย *Bacillus* sp. SBS<sup>25</sup> ซึ่งแยกจากดินพบว่า เมื่อเวลาในการเสื่อมสภาพด้วยแบคทีเรียเพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณ CO<sub>2</sub> ที่แบคทีเรียปลดปล่อยมีปริมาณมากขึ้น ส่วน total



organic carbon ลดลง นอกจากนี้จากการทดสอบด้วยเทคนิค Thin layer chromatography (TLC) พบว่ามีตำแหน่งของค่า retention factor ( $R_f$ ) ของยางที่เสื่อมสภาพด้วยแบคทีเรียเพิ่มขึ้น 2 ตำแหน่งเมื่อเทียบกับตัวอย่าง control นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของยางที่เสื่อมสภาพจากแบคทีเรียด้วยเทคนิค FTIR พบว่า เกิดตำแหน่งของพีคที่สำคัญที่  $881 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพันธะคู่ที่เกิดจากการเสื่อมสภาพของโมเลกุลของยางด้วยปฏิกิริยา oxidative cleavage และที่ตำแหน่ง  $1,637 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่แอลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นจากการเสื่อมสภาพ โดยผลผลิต (by produce) ที่เกิดขึ้นเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

Linosa A. et al. (2000) ได้ศึกษาการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์พอลิไอโซพรีนด้วยแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* โดยการวัดปริมาณสารชีวมวล (biomass) ในรูปของ  $\text{CO}_2$  และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าเมื่อเวลาผ่านไปปริมาณ  $\text{CO}_2$  ที่แบคทีเรียปลดปล่อยออกมาเพิ่มมากขึ้น รวมทั้งจำนวนของแบคทีเรียดังกล่าวเพิ่มขึ้นเช่นกัน เนื่องจากแบคทีเรียใช้ยางดังกล่าวเป็นแหล่งคาร์บอนให้แก่เซลล์ โดยที่เวลาเท่ากัน แบคทีเรียในน้ำยางธรรมชาติ (NR latex) มีจำนวนมากกว่ายางธรรมชาติที่ทำการวัลคาไนซ์แล้ว และยางสังเคราะห์พอลิไอโซพรีนตามลำดับ นอกจากนี้จากการศึกษาด้วยกล้อง SEM พบว่าแบคทีเรียดังกล่าวใช้ฟิล (pili) ในการยึดเกาะกับผิวของยาง โดยยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์แล้ว เมื่อเวลาผ่านไป 6 สัปดาห์ เริ่มเกิดไบโอฟิล์มขึ้นที่บริเวณผิวยางเนื่องจากแบคทีเรีย ส่วนในยางสังเคราะห์พอลิไอโซพรีน ใช้เวลาเพียง 4 สัปดาห์เท่านั้นและจากการทดสอบแผ่นยางหลังจากเสื่อมสภาพโดยแบคทีเรียด้วย Schiff's reagent พบว่า เกิดหมู่ aldehyde ขึ้นหลังการเสื่อมสภาพ

Rifaat H.M. and Yosery M.A. (2004) ศึกษาแบคทีเรียที่สามารถใช้ยางธรรมชาติเป็นแหล่งคาร์บอนและแหล่งพลังงาน โดยแยกแบคทีเรียจากดิน น้ำและตะกอนในแม่น้ำไนล์ลงบน rubber latex overlay mineral salt โดยดูจากขนาดของโคโลนีบนอาหารเลี้ยงเชื้อและ clear zone รอบโคโลนีของแบคทีเรียที่อยู่บนอาหารเลี้ยงเชื้อ ได้ 42 ไอโซเลต คือ Streptomyces 31 ไอโซเลต Micromonospora 5 ไอโซเลต Actinoplanes 3 ไอโซเลต Gordona 2 ไอโซเลต และ Nocardia 1 ไอโซเลต

Roy R.V. et al. (2006) ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวางด้วยไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ โดยใช้แบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* พบว่า total organic carbon ลดลง รวมทั้งทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength) ของยางธรรมชาติที่เสื่อมสภาพจากแบคทีเรียเป็นเวลา 5 เดือนลดลง  $60.88\% \text{ MPa}$  ในกรณีที่เป็นยางธรรมชาติไม่ทำการเชื่อมขวางและ  $41.66\% \text{ MPa}$  ในกรณีที่เป็ยางธรรมชาติที่ทำการเชื่อมขวางแล้ว ซึ่งเห็นได้ว่าแบคทีเรียดังกล่าวมีผลต่อยางธรรมชาติที่ไม่เชื่อมขวางมากกว่ายาง

ธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยเปอร์ออกไซด์ นอกจากนี้จากการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติหลังการเสื่อมสภาพด้วยแบคทีเรียพบว่า เกิดพิกที่แสดงหมู่แอลดีไฮด์ขึ้น

**Shah Z. et al. (2009)** ศึกษาการเสื่อมสภาพของยางพอลิไอโซพรีน (ศึกษาจากถุงมือยาง) ด้วยแบคทีเรียซึ่งแยกจากดิน 12 สปีชีส์ พบว่า *Bacillus* sp. S10 เจริญเติบโตได้ดีที่สุดในอาหาร polyisoprene rubber overlay mineral salt agar ที่อุณหภูมิ 37°C pH 7 นอกจากนี้จากการศึกษาการ pretreatment ด้วยรังสี UV, แสงแดด (sunlight) และอะซิโตน พบว่าการทำ pretreatment ด้วยอะซิโตนมีผลทำให้แบคทีเรีย *Bacillus* sp.S10 เจริญเติบโตได้ดีที่สุด เนื่องจากการใช้อะซิโตนเป็นการสกัดเอาโปรตีนและสารประกอบอื่นในยาง ซึ่งเป็น Natural antioxidant ออกไป แบคทีเรียจึงเจริญได้ดี ซึ่งเมื่อวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลของพอลิไอโซพรีนหลังจากการเสื่อมสภาพด้วยแบคทีเรียด้วยเทคนิค FTIR พบว่าหมู่ฟังก์ชันเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม โดยพบตำแหน่งเลขคลื่นที่สำคัญที่  $1,160\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่แอลดีไฮด์และยังเปลี่ยนสีของ Schiff's reagent (ซึ่งเป็นสารใช้ทดสอบหมู่แอลดีไฮด์)

**Tsuchii A. et al. (1979)** ได้ศึกษาการเสื่อมสภาพของยางสังเคราะห์พอลิไอโซพรีนด้วยแบคทีเรีย (*Bacillus*) พบว่ายางสังเคราะห์พอลิไอโซพรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลเชิงจำนวน (Mn) ประมาณ 940 จะเสื่อมสภาพ 60% ภายในระยะเวลาเพียง 4 วัน ซึ่งหากยางสังเคราะห์มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเพิ่มขึ้น การเสื่อมสภาพทางชีวภาพ (biodegradation) ก็จะลดลง นอกจากนี้จากการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลหลังการเสื่อมสภาพของยางสังเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR พบว่ามีปริมาณของโครงสร้างที่เป็นแบบ 3,4 structure เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับยางสังเคราะห์เริ่มต้น เนื่องจากการเสื่อมสภาพของโครงสร้างแบบ 3,4 structure จากแบคทีเรียเกิดได้ยากกว่าโครงสร้างที่เป็น 1,4 structure

**Tsuchii A. et al. (1985)** ศึกษาการเสื่อมสภาพของยางสังเคราะห์ชนิดพอลิไอโซพรีนที่มีปริมาณ *cis*-1,4 ต่างกัน ยางบิวทาไดอีน (Butadiene rubber) ยางคลอโรพรีน (Chloroprene rubber) ยางสไตรีนบิวทาไดอีน (SBR) ยางธรรมชาติที่ทำการวัลคาไนซ์และไม่ทำการวัลคาไนซ์ด้วยแบคทีเรีย actinomycete *Nocardia* sp. Strain 835A พบว่าเวลาในการเสื่อมสภาพด้วยแบคทีเรีย 14 วัน มีผลให้น้ำหนักของยางวัลคาไนซ์ซึ่งศึกษาจากถุงมือยางลดลง 75% นอกจากนี้ที่เวลา 8 สัปดาห์มีผลให้น้ำหนักของยางธรรมชาติที่ไม่วัลคาไนซ์หายไป 100% ส่วนยางสังเคราะห์พอลิไอโซพรีนที่มีปริมาณ *cis*-1,4 น้อยกว่า สามารถทนต่อการเสื่อมสภาพด้วยแบคทีเรียได้ดีกว่ายางสังเคราะห์พอลิไอโซพรีนที่มีปริมาณ *cis*-1,4 มาก ส่วนยางที่วัลคาไนซ์แล้วเช่น rubber band และ Tubing ซึ่งเป็นพวก soft product เสื่อมสภาพได้มากกว่าผลิตภัณฑ์ยางวัลคาไนซ์ที่เป็น stopper และ Tire tread ซึ่งเป็นพวก hard product นอกจากนี้จากการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลหลังการเสื่อมสภาพจากแบคทีเรียด้วยเทคนิค NMR พบว่าหลังจาก

การเสื่อมสภาพเกิดสารจำพวกแอลดีไฮด์และคีโตนขึ้น เนื่องจากการเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการ oxidative cleavage

Warneke S. et al. (2007) ศึกษาการเสื่อมสภาพของยางพอลิไอโซพรีนที่มีโครงสร้างแบบ *trans*-1,4 จาก gutta pecha ด้วยแบคทีเรีย *Nocardia nova*, *Nocardia jiangxiensis*, *Nocardia takedensis*, *Gordonia polyisoprenivorans* และ *Rhodococcus opacus* พบว่าจากการหาปริมาณ CO<sub>2</sub> ที่แบคทีเรียปลดปล่อยออกมา โดยเมื่อเวลาในการเสื่อมสภาพด้วยแบคทีเรียเพิ่มขึ้น ปริมาณ CO<sub>2</sub> จากแบคทีเรียเพิ่มขึ้น ซึ่งแบคทีเรียชนิด *Nocardia takedensis* และ *Nocardia nova* สามารถย่อยสลายพอลิไอโซพรีนได้ทั้งสองไอโซเมอร์ ส่วนแบคทีเรีย *Gordonia polyisoprenivorans* สามารถย่อยสลายพอลิไอโซพรีนที่มีโครงสร้างแบบ *cis*-1,4 แต่ไม่สามารถย่อยสลายพอลิไอโซพรีนที่มีโครงสร้างแบบ *trans*-1,4 ได้ นอกจากนี้จากการศึกษาการเสื่อมสภาพด้วยแบคทีเรียจากภาพถ่าย SEM พบว่าเมื่อเวลาในการเสื่อมสภาพเพิ่มขึ้นสามารถเห็นรูบริเวณพื้นผิวของยางมากขึ้น เมื่อใช้ *Nocardia takedensis* และ *Nocardia nova* ในการย่อยสลายพอลิไอโซพรีนทั้งสองไอโซเมอร์ แต่เมื่อใช้แบคทีเรียชนิด *Gordonia polyisoprenivorans* สามารถเห็นรูบริเวณพื้นผิวของพอลิไอโซพรีนที่มีโครงสร้างแบบ *cis*-1,4 เท่านั้น

#### 2.6.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้งานนาโนซิงค์ออกไซด์ด้านการต้านแบคทีเรีย

Applerot G. et al. (2009) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ซิงค์อะซิเตตเตตระไฮเดรต (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) เอทานอลและแอมโมเนีย ลงบนแผ่นแก้วด้วยการใช้อัลตราโซนิกพบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคประมาณ 300 นาโนเมตรและจากการคำนวณหาค่าแถบพลังงานพบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าแถบพลังงาน 3.39 eV นอกจากนี้จากการศึกษาความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรีย 2 ชนิดคือ คือ *Escherichia coli* และ *Staphylococcus aureus* ด้วยวิธี Kirby-Bauer พบว่าเมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรียทั้งสองชนิดเพิ่มขึ้น โดยที่ปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์เท่ากัน สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียชนิด *E. coli* ได้ดีกว่า *S. aureus* เนื่องจากการเกิด reactive oxygen species จากนาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งสามารถทำลายแบคทีเรียได้

Huo C. and Yang H. (2010) เตรียมวัสดุคอมโพสิตระหว่างนาโนซิงค์ออกไซด์กับ palygorskite โดยทำการเคลือบ (coating) palygorskite ด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งสังเคราะห์จากซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) เอทานอลและกรดอะซิติก พบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์มีขนาดอนุภาค 26 นาโนเมตรเกาะอยู่บน palygorskite ซึ่งมีรูปร่างคล้ายเส้นใย (fibre-like) ที่มีความยาว 0.5-5 ไมโครเมตร มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 80 นาโนเมตร

เมื่อนำนาโนซิงค์ออกไซด์มาเคลือบลงบน palygorskite มีผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) ของ palygorskite ลดลง นอกจากนี้จากการทดสอบความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียชนิด *E. coli* พบว่า ความเข้มข้นที่น้อยที่สุดที่สามารถยับยั้งแบคทีเรียได้ (Minimal Inhibition Concentration, MIC) ของ ZnO/palygorskite คอมโพสิตที่ความเข้มข้น 0.1 g/L ในขณะที่การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์เพียงอย่างเดียวมีค่า MIC 0.25 g/L เนื่องจาก palygorskite มีความสามารถในการดูดซับความชื้น จึงช่วยให้นาโนซิงค์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการปลดปล่อย  $H_2O_2$  ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรงจากบริเวณผิวของนาโนซิงค์ออกไซด์เพื่อทำลายเซลล์ของแบคทีเรีย

Jalal R. et al. (2010) ศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์จากการใช้ไมโครเวฟ โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ในตัวทำละลายอินทรีย์และเตรียมนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวในกลีเซอรอล (glycerol) โดยใช้แอมโมเนียมซิเตรต (ammonium citrate) เป็นสารช่วยในการกระจายตัว (dispersant) ที่ความเข้มข้น 0.125, 0.25 และ 0.5 g/dm<sup>3</sup> ในการยับยั้งการเจริญของเชื้อแบคทีเรีย *E. coli* พบว่าเมื่อความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการยับยั้งแบคทีเรียเพิ่มขึ้น ซึ่งได้อธิบายกลไกในการยับยั้งแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์เนื่องจากการเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) ขึ้นที่ผิวของซิงค์ออกไซด์ ซึ่งสามารถแทรกเข้าสู่เซลล์เมมเบรน จึงทำลายแบคทีเรียได้ นอกจากนี้ยังพบว่า การใช้แอมโมเนียมซิเตรตเป็นสารช่วยในการกระจายตัว มีผลให้ปริมาณแบคทีเรียลดลงเล็กน้อยอย่างไม่มีนัยสำคัญ

Li J.H. et al. (2009) ทำการผสมนาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งสังเคราะห์ด้วยซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) และแอมโมเนียมคาร์บอเนต ( $(NH_4)_2CO_3$ ) โดยนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดอนุภาค 27 นาโนเมตรลงในพอลิยูรีเทนด้วยวิธีผสมสารละลาย (solution blend) และเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มพบว่า เมื่อเติมนาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณ 2% wt มีผลให้ค่ายังค์โมดูลัสและความต้านทานต่อแรงดึงสูงที่สุด แต่มีความยืด หยุ่น จุดขาดน้อยที่สุด โดยเมื่อเพิ่มปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ลงในพอลิยูรีเทนจาก 0-2 %wt มีผลให้ยังค์โมดูลัสและความต้านทานต่อแรงดึงสูงเพิ่มขึ้น และความยืด หยุ่น จุดขาดลดลง แต่เมื่อเติมนาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณที่มากกว่า 2% wt มีผลให้ยังค์โมดูลัสและความต้านทานต่อแรงดึงลดลง แต่ความยืด หยุ่น จุดขาดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย นอกจากนี้จากการทดสอบความสามารถในการต้านเชื้อแบคทีเรีย 2 ชนิดคือ *E. coli* และ *Bacillus subtilis* พบว่าพอลิยูรีเทนที่เติมนาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรียทั้งสองชนิดเพิ่มขึ้น โดยที่ปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ในพอลิยูรีเทนเท่ากัน สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อ *E. coli* ได้ดีกว่า *B. subtilis* โดยกลไกในการยับยั้งแบคทีเรียเกิดจากการปลดปล่อยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) บริเวณพื้นผิวของนาโนซิงค์ออกไซด์

**Sanpo N. et al. (2008)** ได้ศึกษาคุณสมบัติในการต้านเชื้อแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ผสมกับอนุภาคนิยามที่เคลือบบนพื้นผิวด้วยวิธี Cold sprayed coating โดยศึกษาในเชื้อแบคทีเรีย *E. coli* พบว่า การใช้วิธี Cold sprayed coating จะทำให้ได้ความหนาจากการเคลือบสารผสมลงบนพื้นผิว 30-50 ไมครอน โดยทำการผสมนาโนซิงค์ออกไซด์ร่วมกับผงอนุภาคนิยามในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน พบว่า อัตราส่วนผสม Al 20:ZnO 80 จะให้ประสิทธิภาพในการยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียได้ดีที่สุด เนื่องจากยิ่งความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้นประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรียก็ดีขึ้นเช่นเดียวกัน

**Sawai J. et al. (1998)** ศึกษาการยับยั้งแบคทีเรีย *E. coli* ด้วยซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาค 2.6 ไมโครเมตรที่ความเข้มข้น 100 mg/ml เปรียบเทียบกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) ที่ความเข้มข้น 62 และ 310  $\mu\text{g/ml}$  พบว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 100 mg/ml สามารถยับยั้งการเจริญของแบคทีเรียได้ดีกว่าการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 62  $\mu\text{g/ml}$  โดยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากขึ้น สามารถทำลายเชื้อแบคทีเรียดังกล่าวได้มากขึ้น ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถแพร่สู่เซลล์เมมเบรนของแบคทีเรีย จึงทำให้สามารถยับยั้งหรือทำลายแบคทีเรียนั้นได้

**Seven O. et al. (2004)** ศึกษาการใช้ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และไททาเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ) ปริมาณ 0.01 mg/ml ด้วยแสงจากหลอดโซเดียม (sodium lamp) 400 W ในการทำลายเชื้อแบคทีเรียและเชื้อราดังต่อไปนี้คือ *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *S. aureus*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida albicans* และ *Aspergillus niger*. พบว่าซิงค์ออกไซด์และไททาเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพในการทำลายเชื้อได้ทุกชนิด ยกเว้น *A. niger* ทั้งนี้กลไกการทำลายเชื้อจุลินทรีย์เนื่องจากการปลดปล่อย  $O_2^{\cdot-}$ ,  $HO_2^{\cdot}$  และ  $OH^{\cdot}$  บริเวณพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ และไททาเนียมไดออกไซด์ในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก ซึ่งสามารถทำลายเซลล์ของจุลินทรีย์ได้

**Sharma D. et al. (2010)** สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยซิงค์ซัลเฟต เฮปตะไฮเดรต ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โดยศึกษาการใช้และไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรชนิดธรรมชาติ (natural surfactant) ที่สภาวะในการสังเคราะห์ต่างๆ ได้แก่ สภาวะภายในตู้ไมโครเวฟ (1 นาที) ภายใต้ความดัน (5 atm เป็นเวลา 15 นาที) ภายในตู้สุญญากาศ (ที่อุณหภูมิ  $93^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 15 นาที) และที่อุณหภูมิห้อง (เป็นนาทีเวลา 15 ) พบว่าการใช้สารเพิ่มความเสถียรมีผลให้ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ลดลงจาก 28 นาโนเมตรเป็น 3.80 นาโนเมตร โดยที่สภาวะในการสังเคราะห์ด้วยการใช้ความดัน 5 atm มีผลให้ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์เล็กที่สุด รองลงมาคือที่สภาวะในตู้สุญญากาศ ที่สภาวะอุณหภูมิห้อง และสภาวะในตู้ไมโครเวฟ ตามลำดับ โดยรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ใช้และไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร และที่สภาวะในการสังเคราะห์ต่างกัน มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมเหมือนกัน นอกจากนี้

ในการศึกษาความสามารถในการต้านเชื้อแบคทีเรียชนิด *Pseudomonas* sp. และเชื้อราชนิด *Fusarium* sp. ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น  $10^{-1}$  M พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์สามารถยับยั้งแบคทีเรียและเชื้อราได้เมื่อเทียบกับการไม่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์

Tam K.H. et al. (2008) ได้ศึกษาความสามารถในการต้านเชื้อแบคทีเรียของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างแท่ง ซึ่งเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) หรือซิงค์ไนเตรต ( $Zn(NO_3)_2$ ) และเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน (hexamethylen tetramine) ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้มีความยาวประมาณ 250 นาโนเมตรและมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 30-70 นาโนเมตร โดยใช้ในการต้านเชื้อแบคทีเรียแกรมลบชนิด *E. coli* และแบคทีเรียแกรมบวก ชนิด *Bacillus atrophaeus* โดยใช้ความเข้มข้นของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่างกันพบว่า สามารถต้านเชื้อแบคทีเรียได้ทั้งสองชนิด โดยที่เมื่อความเข้มข้นของนาโนซิงค์ออกไซด์มากขึ้น ความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยกลไกที่ใช้ในการต้านแบคทีเรียสามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิค chemiluminescence พบว่าเกิดการปลดปล่อย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) ที่ผิวของนาโนซิงค์ออกไซด์แล้วไปทำลายเยื่อหุ้มเซลล์ของแบคทีเรีย

Tawale J.S. et al. (2010) สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธี simple catalyst-free thermal evaporation ที่อุณหภูมิ  $950^\circ C$  พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นสี่แฉก (tetrapods) ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 600 นาโนเมตรและความยาวประมาณ 1,000 นาโนเมตร นอกจากนี้ได้ทดสอบความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรีย 2 ชนิดคือ *E. coli* และ *S. aureus* ด้วยวิธี Kirby-Bauer พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 15 mM สามารถยับยั้งแบคทีเรียชนิด *E. coli* ได้ดีกว่า *S. aureus* ที่เกิดขึ้น เนื่องจาก *S. aureus* เป็นแบคทีเรียแกรมบวก มีเซลล์เมมเบรนซึ่งมี peptidoglycan เป็นองค์ประกอบที่หนากว่า *E. coli* ซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมลบ โดยกลไกในการยับยั้งแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์เกิดจาก reactive oxygen species เช่น ไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical) ที่เกิดขึ้นบริเวณผิวของซิงค์ออกไซด์สัมผัสกับผนังเซลล์ของแบคทีเรียทำให้เซลล์แตกและตายในที่สุด

Wu C. et al. (2011) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการ thermal decomposition โดยใช้ซิงค์ไนเตรต ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โซเดียมฟลูออไรด์ (NaF) ซึ่งทำการเจือด้วยโซเดียม (Na) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะเป็น nanowires ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคประมาณ 40 นาโนเมตร โดยจากการหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโซเดียมที่ปริมาณต่างกันพบว่า การเจือด้วยโซเดียม 0.6 mol% มีผลให้นาโนซิงค์ออกไซด์มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย นอกจากนี้จากการศึกษาสมบัติการต้านแบคทีเรียชนิด *E. coli* ด้วยการหาค่า MIC พบว่าเมื่อ

เจือด้วยโซเดียมปริมาณเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นที่ใช้ยับยั้งแบคทีเรียน้อยลง เมื่อเทียบกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้ทำการเจือ

**Yamamoto O. (2001)** ได้ศึกษาอิทธิพลของขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ต่อความสามารถในการต้านเชื้อแบคทีเรีย โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 0.1 ถึง 0.8 ไมโครเมตรในการต้านเชื้อแบคทีเรียชนิด *E. coli* และ *S. aureus* โดยวัดจากค่าการเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้าจากแบคทีเรียที่ใช้ พบว่า ความสามารถในการต้านเชื้อแบคทีเรียเพิ่มขึ้น เมื่อขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ลดลง และความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น โดยที่ขนาดอนุภาคจะมีผลต่อแบคทีเรียชนิด *S. aureus* น้อยกว่าแบคทีเรียชนิด *E. coli*

**Yamamoto O. et al. (2004)** ได้ศึกษาผลของค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้คุณสมบัติในการให้ความร้อนและในบรรยากาศที่ต่างกันต่อสมบัติของซิงค์ออกไซด์และความสามารถในการต้านแบคทีเรียชนิด *E. coli* พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ให้ความร้อนเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ลดลง โดยทุกสภาวะการทดลองจะให้ค่าคงที่แลตทิซ  $a_0$  เท่ากัน แต่ค่าคงที่แลตทิซ  $c_0$  เพิ่มขึ้นเมื่อใช้บรรยากาศที่เป็น  $H_2$  อากาศ  $O_2$  และ  $O_2+4\%O_3$  ตามลำดับ นอกจากนี้ผลของความสามารถในการต้านเชื้อ *E. coli* พบว่าที่ผิวของอนุภาคซิงค์ออกไซด์จะเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) ขึ้นซึ่งมีสมบัติในการต้านเชื้อดังกล่าว โดยที่เมื่อขนาดอนุภาคลดลง จะมีปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นตามลำดับเช่นกัน

**Zhang L. et al. (2007)** ได้ศึกษาความสามารถในการต้านแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรในลักษณะที่เป็น nanofluids โดยศึกษาการต้านในเชื้อ *E. coli* จากผลของขนาดอนุภาค ความเข้มข้น และสารที่ช่วยในการกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ในของเหลว (dispersant) โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) และพอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) รวมทั้งศึกษาผลของการใช้ ultrasonication และ Nano-grinding ต่อขนาดอนุภาค พบว่าการใช้สารที่ช่วยในการกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ในของเหลวทั้งสองชนิดมีผลทำให้ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ใหญ่ขึ้น ซึ่งการใช้พอลิไวนิลไพโรลิโดนจะให้ขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่าใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล นอกจากนี้ยังพบอีกด้วยว่า หากทำการใช้ ultrasonication จะทำให้นาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้นมากกว่าการใช้ Nano-grinding ในส่วนผลของความเข้มข้นและขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อการต้านเชื้อแบคทีเรียพบว่า หากความเข้มข้นสูงขึ้น และขนาดอนุภาคที่เล็กลง จะทำให้ประสิทธิภาพในการต้านการเจริญเติบโตของเชื้อ *E. coli* มีประสิทธิภาพขึ้นเนื่องจากนาโนซิงค์ออกไซด์จะมีผลในการทำลายเยื่อหุ้มเซลล์ของแบคทีเรีย

## บทที่ 3

### วิธีการวิจัย

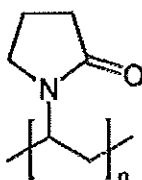
#### 3.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการวิจัยประกอบด้วย

1. ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต (zinc acetate dihydrate,  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) มีลักษณะเป็นเกล็ดสีขาว ทำหน้าที่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ระดับนาโนเมตร ผลิตโดยบริษัท Fluka

2. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH) มีลักษณะเป็นเม็ดกลมเล็กสีขาว ทำหน้าที่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ระดับนาโนเมตร ผลิตโดยบริษัท CARLO ERBA

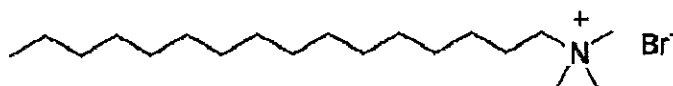
3. พอลิไวนิลไพโรลิโดน (poly(vinylpyrrolidone), PVP) มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 40,000 กรัมต่อโมล ทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเสถียร (stabilizer หรือ capping agent) ในการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ระดับนาโนเมตร ผลิตโดยบริษัท Fluka



รูปที่ 3.1 โครงสร้างโมเลกุลของพอลิไวนิลไพโรลิโดน

(Wikipedia, 2010)

4. ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว มีน้ำหนักโมเลกุล 364.46 กรัมต่อโมล ทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเสถียร (stabilizer หรือ capping agent) ในการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ระดับนาโนเมตร ผลิตโดยบริษัท Fluka



รูปที่ 3.2 โครงสร้างโมเลกุลของซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์

(Wikipedia, 2010)



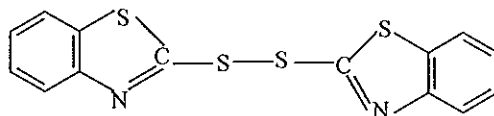
5. ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR) ชนิดยางแท่งเกรด STR 5L จำหน่ายโดย บริษัท ฉลองอุตสาหกรรมน้ำยางชั้น จำกัด

6. กรดสเตียริก (stearic acid,  $C_{18}H_{36}O_2$ ) ความถ่วงจำเพาะ 0.85 มีลักษณะเป็นเกล็ดสีขาว ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น (activator) ผลิตโดยบริษัท Bayer Co., Ltd. จัดจำหน่ายโดยห้างหุ้นส่วนกิจไพบูลย์เคมี จำกัด

7. ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) ชนิด whit seal ความถ่วงจำเพาะ 5.57 มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น (activator) และใช้ในการเตรียมให้อยู่ในรูป 50% ดิสเพิสชัน ในการทดสอบการต้านแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ ผลิตโดยบริษัท Bayer Co., Ltd. จัดจำหน่ายโดยบริษัท Univenture Public Co., Ltd.

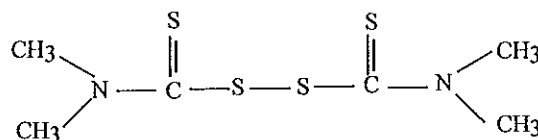
8. ซิงค์ออกไซด์ขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร (zinc oxide nanoparticles, ZoNop®) มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว และในรูป 50% ดิสเพิสชัน ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น (activator) และใช้ในการทดสอบการต้านแบคทีเรีย ผลิตด้วยกระบวนการสเปรย์ไพโรไลซิส โดยบริษัท นาโนแมทเทอริล เทคโนโลยี จำกัด

9. ไดเบนโซไธอาโซล ไดซัลไฟด์ (dibenzothiazyl disulphide, MBTS) ทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่งในยาง (accelerator) มีลักษณะเป็นผงสีเหลืองเปลือกไข่ จำหน่ายโดยห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด



รูปที่ 3.3 โครงสร้างโมเลกุลของไดเบนโซไธอาโซล ไดซัลไฟด์  
(พรพรรณ, 2528)

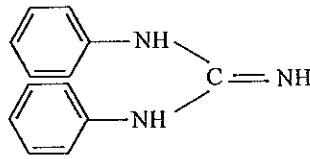
10. เตตระเมทิล ไธยูรามไดซัลไฟด์ (tetramethyl thiuramdisulphide, TMTD) มีลักษณะเป็นผงสีขาว ความถ่วงจำเพาะ 1.42 ทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่งในยาง (accelerator) จำหน่ายโดยห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด



รูปที่ 3.4 โครงสร้างโมเลกุลของเตตระเมทิล ไธยูรามไดซัลไฟด์  
(พรพรรณ, 2528)

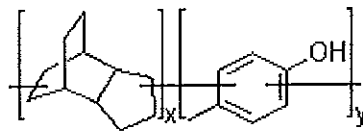
11. กำมะถัน (sulphur, S) ความต่างจำเพาะ 2.0 ขนาดอนุภาค 325 mesh มีลักษณะเป็นผงสีเหลือง ทำหน้าที่เป็นสารวัลคาไนซ์ (vulcanizing agent) ผลิตโดยบริษัท Bayer Co., Ltd. จัดจำหน่ายโดยสยามเคมี จำกัด

12. ไดฟีนิล กัวนิดีน (diphenyl guanidine, DPG) มีลักษณะเป็นแท่งรูปทรงกระบอกเล็ก ๆ ทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่งในยาง (accelerator) จัดจำหน่ายโดยบริษัทพอลิเมอร์ อินโนเวชัน จำกัด



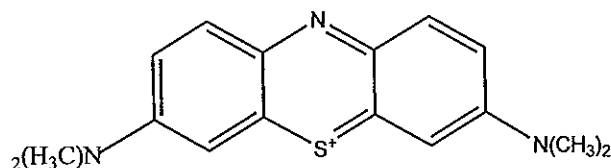
รูปที่ 3.5 โครงสร้างโมเลกุลของไดฟีนิล กัวนิดีน  
(พรพรรณ, 2528)

13. วิงสเตย์ แอล (Wingstay L) หรือ Butyrate reaction product of p-cresol and dichloropentadiene ความต่างจำเพาะ 1.08 มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีครีมหรือสีขาวอมเหลือง ทำหน้าที่เป็นสารป้องกันยางเสื่อมสภาพเนื่องจากออกซิเจน (antioxidant) จำหน่ายโดยห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด



รูปที่ 3.6 โครงสร้างโมเลกุลของวิงสเตย์ แอล  
(Netvertise GmbH, 2000)

14. เมทิลีนบลู (Methylene blue) มีลักษณะเป็นผงสีฟ้า ซึ่งใช้เป็นสี (dyne) ในการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก (photocatalytic) ในการสลายสีเมทิลีนบลู ผลิตโดยบริษัท Ajax



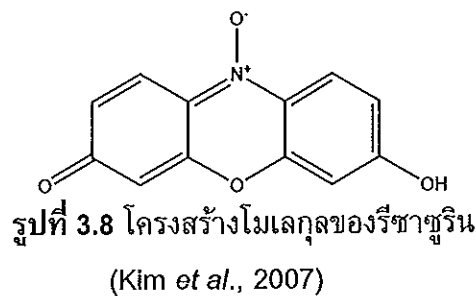
รูปที่ 3.7 โครงสร้างโมเลกุลของเมทิลีนบลู  
(Gupta U. et. al., 2010)

15. โทลูอีน (Toluene,  $C_6H_5CH_3$ ) จุดเดือด  $110.6^{\circ}C$  ความถ่วงจำเพาะ 0.867 มีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ใช้ในการทดสอบหาความหนาแน่นเชื่อมขวาง (crosslink density) และร้อยละการบวมตัว (%swelling) ของยางวัลคาไนซ์ ผลิตโดยบริษัท Lab-Scan

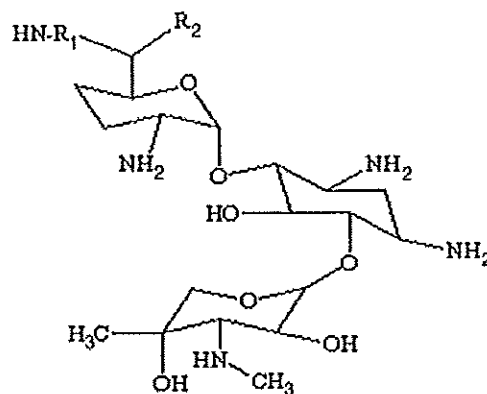
16. อาหารเลี้ยงเชื้อชนิดต่างๆ ได้แก่ Nutrient Agar (NA, Difco), Nutrient Broth (NB, Difco), Mueller-Hinton Agar (MHA, Difco), Mueller-Hinton Broth (MHB, Difco), MacConkey Agar (MAC, MERCK), และ Mannitol Salt Agar (MSA, MERCK) ซึ่งวิธีการเตรียมแสดงในภาคผนวก ง.

17. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride, NaCl) มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด ใช้ในการเตรียมสารละลาย 0.85% NaCl หรือ Normal saline solution เพื่อใช้ในการเตรียมเชื้อที่ความเจือจาง (dilution) ต่างๆ โดยบริษัท CARLO ERBA

18. รีซาซูริน (Resazurin sodium salt หรือ 7-Hydroxy-3H-phenoxazin-3-one 10-oxide) มีลักษณะเป็นผงสีน้ำเงินเข้ม ใช้เป็นสีอินดิเคเตอร์ในการทดสอบหาค่าความเข้มข้นน้อยที่สุดในการยับยั้งแบคทีเรีย (MIC) โดยเตรียมให้อยู่ในรูป 0.18% resazurin ในน้ำกลั่นปราศจากเชื้อ (sterile distilled water) โดยบริษัท Sigma Chemical จำกัด โดยมีวิธีการเตรียมดังภาคผนวก ง.

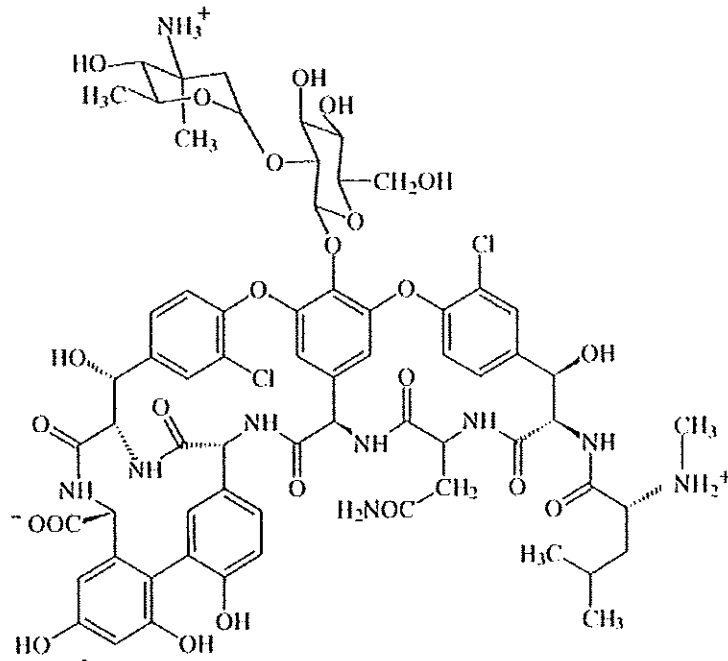


19. เจนตามัยซิน (Gentamicin) เป็นยาที่ใช้ในการต้านเชื้อแบคทีเรียแกรมลบ ใช้เป็น positive control ในการทดสอบการยับยั้งแบคทีเรีย



รูปที่ 3.9 โครงสร้างโมเลกุลของเจนตามัยซิน (Balakumar et al., 2010)

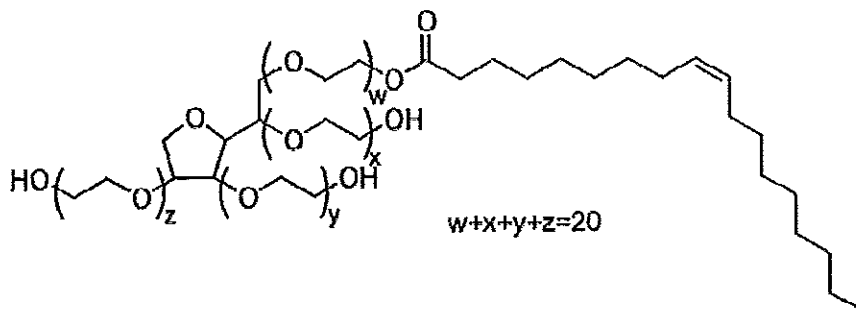
20. แวนโคมัยซิน (Vancomycin) เป็นยาที่ใช้ในการต้านเชื้อแบคทีเรียแกรมบวก ใช้เป็น positive control ในการทดสอบการยับยั้งแบคทีเรีย



รูปที่ 3.10 โครงสร้างโมเลกุลของแวนโคมัยซิน

(Schäfer *et al.*, 1996)

21. Tween 80 หรือ Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (nonionic surfactant) มีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลือง หนืด ใช้ในการแยกแบคทีเรียบนแผ่นยาง มีผลให้แบคทีเรียที่อยู่บนพื้นผิวแผ่นยางหลุดออกมาได้ง่ายขึ้น ผลิตโดย Difco



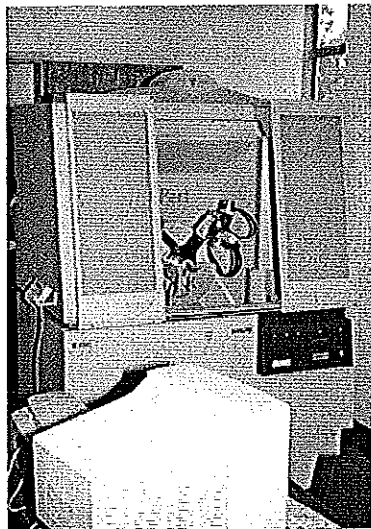
รูปที่ 3.11 โครงสร้างโมเลกุลของ Tween 80

(Wikipedia, 2010)

### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัยประกอบด้วย

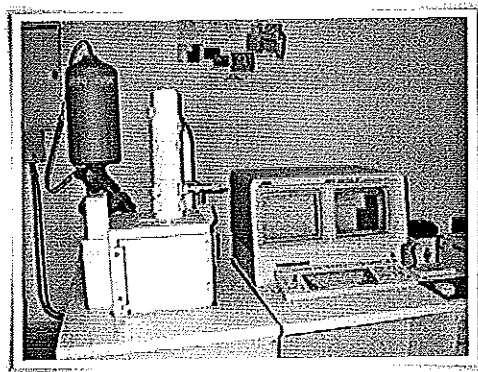
1. เครื่องชั่งระบบดิจิทัลความละเอียด 2 ตำแหน่งและ 4 ตำแหน่ง รุ่น PL 3002 ผลิตโดยบริษัท Mettler Toledo Ltd. ประเทศสวิสเซอร์แลนด์
2. โกร่งบดเซรามิก (Mortar) ใช้ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสถานะของแข็ง (solid state)
3. เครื่องล้างอุปกรณ์ด้วยระบบอัลตราโซนิก (Ultrasonic cleaner) ใช้ในการเตรียมซิงค์ออกไซด์ระดับนาโนเมตร โดย Crestultrasonic รุ่น 575HT
4. ตู้อบความร้อน (Hot air oven) ใช้ในการอบสารเคมีที่ได้จากการสังเคราะห์ให้แห้ง สามารถใช้ได้อุณหภูมิสูงสุด 250°C ขนาด 53 ลิตร ผลิตโดยบริษัท Memmert Co., Ltd
5. เตาเผาอุณหภูมิสูง (Chamber furnace) ใช้ในการเผาสารตัวอย่าง (calcination) ในกระบวนการเตรียมนาโนซิงค์ออกไซด์ ผลิตโดยบริษัท Lenton รุ่น UAF 16/10/24/16 CG
6. เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffractometer, XRD) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์หาสารประกอบในตัวอย่าง ตรวจสอบขนาดผลึก สามารถวิเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงสุด 1,200°C ผลิตโดยบริษัท Philips รุ่น X'Pert MPD



รูปที่ 3.12 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffractometer, XRD)

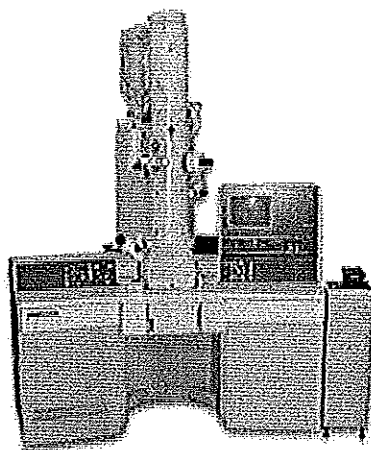
(Binghamton University, 2007)

7. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ใช้ถ่ายภาพโครงสร้างพื้นผิวภายนอกของวัสดุต่างๆสามารถขยายสูงสุด 300,000 เท่า ผลิตโดยบริษัท JEOL รุ่น JSM-5800LV



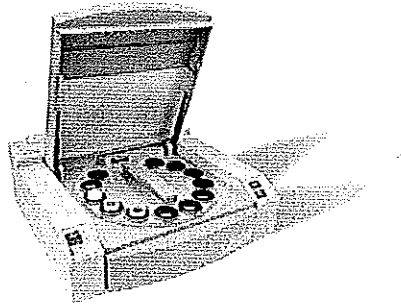
รูปที่ 3.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)  
(ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. 2547)

8. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) ใช้ถ่ายภาพลักษณะโครงสร้างจุลภาคของวัสดุ สามารถขยายได้สูงสุด 1,500,000 เท่า และใช้ปริมาณในสารปริมาณน้อย ผลิตโดยบริษัท JEOL รุ่น JEM-2010



รูปที่ 3.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (TEM)  
(ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. 2547)

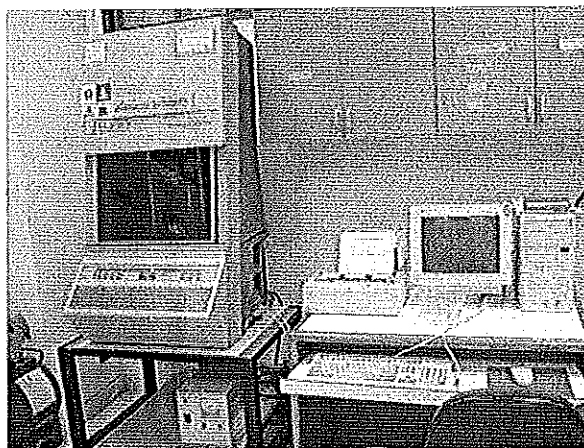
9. เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซน (X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF) เป็นเครื่องวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ความละเอียดต่ำสุดที่สามารถวัดได้ 100 ppm ผลิตโดย Panalytical รุ่น minipal 4



รูปที่ 3.15 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซน (XRF)  
(Azonanotechnology, 2011)

10. เครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการบดผสมยางและสารเคมีต่างๆเข้าด้วยกัน ลูกกลิ้งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 นิ้ว ความยาว 15 นิ้ว จำนวน 2 ลูกหมุนเข้าหากันด้วยอัตราความเร็วลูกกลิ้งหน้าต่อลูกกลิ้งหลัง (friction ratio) เท่ากับ 1:1.22 ผลิตโดยบริษัท Yong Fong Machinery Co., Ltd. ประเทศไต้หวัน รุ่น YFM 160B

11. เครื่องรีโอมิเตอร์ (Moving die rheometer, MDR 2000) ใช้สำหรับการหาเวลาในการวัลคาไนซ์ (cure time) และเวลาที่ยางคอมเปาน์ดสุกก่อนกำหนด (scorch time) ผลิตโดยบริษัท Alpha Technologies Services Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา รุ่น ALPHA TM 36 AIG 2953



รูปที่ 3.16 เครื่องรีโอมิเตอร์ (Moving die rheometer, MDR)

12. เครื่องอัดเบ้า (Compression moulding) เป็นเครื่องมือสำหรับอัดยางเข้าแบบพิมพ์เพื่อใช้ในการขึ้นรูป โดยใช้ระบบไฮดรอลิก ความดันสูงสุด  $200 \text{ kg/cm}^2$  เบ้าพิมพ์ขนาด  $18 \times 18$  นิ้ว ให้ความร้อนด้วยไฟฟ้า ผลิตโดยบริษัท TANG-MASTER Co., Ltd. รุ่น LCC 140

13. เครื่องทดสอบแรงดึง (Universal testing machine) เป็นเครื่องที่ใช้ทดสอบการต้านทานต่อแรงดึง (tensile strength) โมดูลัส (modulus) และความยืดหยุ่นสูงสุด ณ จุดขาด จำหน่ายโดยบริษัท อินโทรเอ็นเตอร์ไพรส์ จำกัด รุ่น LLOYD TM LR 10K ผลิตโดยบริษัท Lloyd Instrument Corp.

14. เครื่องบ่มแรงยางแบบเกียร์ (Gear oven) สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ตั้งแต่ อุณหภูมิห้องจนถึง  $300^\circ\text{C}$  ใช้ในการบ่มแรงยางเพื่อทดสอบสมบัติเชิงกล ผลิตโดยบริษัท Tabia Espec Corp. ประเทศญี่ปุ่น รุ่น GPBH-100

15. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analyzer, TGA) ใช้ในการวิเคราะห์ทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิห้องถึง  $600^\circ\text{C}$  ด้วยอัตราเร็วในการให้ความร้อน  $10^\circ\text{C}$  ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน รวมทั้งศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายสารให้น้ำหนักลดลง 10% ( $T_{10\%}$ ) และ 50% ( $T_{50\%}$ ) จากน้ำหนักเริ่มต้น และหาปริมาณเถ้า (residue) ที่เหลือ ผลิตโดยบริษัทสิทธิ์พรแอสโซซิเอต จำกัด รุ่น Universal V.4 5A TA Instruments

16. เครื่องวัดความแข็ง (Hardness durometer) ใช้วัดความแข็งของยางวัลคาไนซ์ ตามมาตรฐาน ASTM D2240 โดยใช้แรงกดลงบนชิ้นตัวอย่าง 1 กิโลกรัม ใช้หัวกดแบบ shore A สามารถวัดความแข็งของยางวัลคาไนซ์ได้ตั้งแต่ 0-100 โดยบริษัท PTC Instruments ประเทศสหรัฐอเมริกา

17. ตู้อบสุญญากาศ (Vacuum oven) รุ่น NAPCO<sup>®</sup> 5851 ใช้สำหรับอบตัวอย่างที่ทำการทดสอบความหนาแน่นการเชื่อมโยง (crosslink density) และร้อยละการบวมตัวของยางวัลคาไนซ์ เพื่อกำจัดโพลีเมอร์ที่หลุดออกจากพื้นผิวและในยางวัลคาไนซ์ ผลิตโดยบริษัท Percision Scientific

18. เครื่องวัดความหนาของชิ้นตัวอย่าง (Thickness) ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร ใช้วัดความหนาของชิ้นทดสอบ

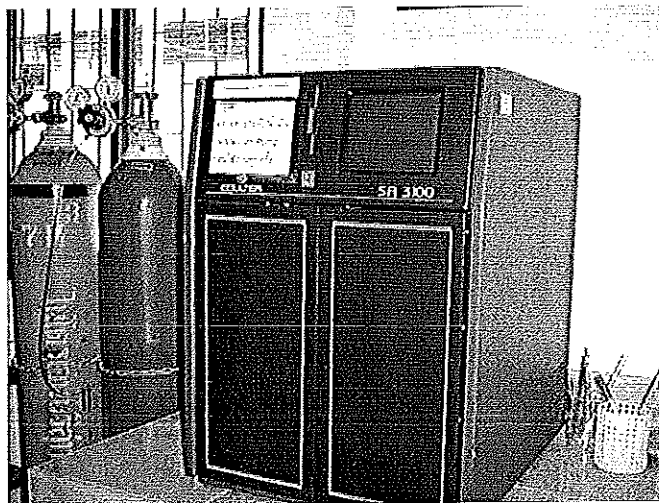
19. เบ้าพิมพ์สแตนเลส ขนาด  $14 \times 14 \times 1.5$  เซนติเมตร ใช้สำหรับเป็นแม่พิมพ์ในการขึ้นรูปชิ้นทดสอบด้วยวิธีการอัดเบ้า เพื่อเตรียมชิ้นทดสอบสมบัติเชิงกล

20. เครื่องตัดชิ้นตัวอย่างรูปดัมเบลล์ แบบไดน์ C (Die C) ใช้สำหรับตัดชิ้นตัวอย่างยางวัลคาไนซ์ตามมาตรฐาน ASTM D412 เพื่อทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง โมดูลัส และความยืดหยุ่นสูงสุด ณ จุดขาด



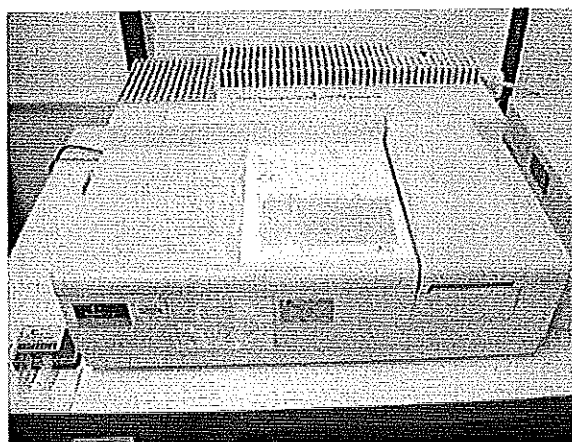
21. เครื่องตัดชิ้นตัวอย่างสำหรับทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาดแบบมุม (Angle) ตามมาตรฐาน ASTM D624

22. เครื่อง BET surface and pore ใช้ในการศึกษาสมบัติด้านการดูดซับในโตรเจน ที่อุณหภูมิต่ำและขนาดรูพรุนของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ รุ่น SA3100 โดยบริษัท Beckman Coulter ประเทศสหรัฐอเมริกา



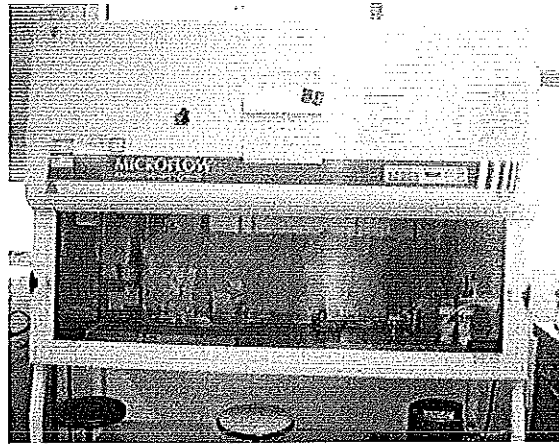
รูปที่ 3.17 เครื่อง BET surface and pore

23. เครื่อง UV-VIS spectrophotometer รุ่น LAMBDA 25 ใช้ในการหาความเข้มข้นของสารโดยวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 190-1100 นาโนเมตร ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้ในการหาความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูในการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก โดยบริษัท PerkinElmer™ Instruments



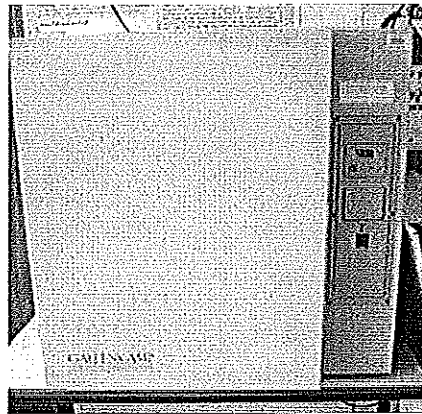
รูปที่ 3.18 เครื่อง UV-VIS spectrophotometer

24. ตู้ปลอดเชื้อ (Laminar air flow cabinet) ใช้ในการปฏิบัติการทดสอบทางจุลชีววิทยาในสภาวะปลอดเชื้อ ช่วยลดการปนเปื้อนของจุลินทรีย์อื่นๆ ในอากาศ รุ่น Microflow Advanced Biosafety cabinet โดยบริษัท Astec Microflow



รูปที่ 3.19 ตู้ปลอดเชื้อ (Laminar air flow cabinet)

25. ตู้ป่มเชื้อ (Incubator) ใช้ในการป่มเชื้อแบคทีเรียที่ใช้ทดสอบ โดยให้อุณหภูมิ 35°C รุ่น Gallenkamp โดยบริษัท ไทยโพลีเมติก จำกัด



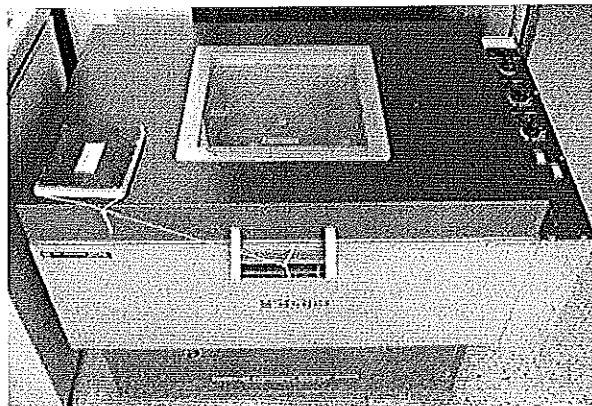
รูปที่ 3.20 ตู้ป่มเชื้อ (Incubator)

26. หม้อนึ่งฆ่าเชื้อโรค (Autoclave) เป็นเครื่องมือที่ใช้ไอน้ำในการทำลายเชื้อโรคบนอุปกรณ์และอาหารเลี้ยงเชื้อต่างๆ ก่อนและหลังการทดลอง โดยใช้ความร้อนที่ 121°C ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 15 นาที ผลิตโดยบริษัท Tomy Seiko จำกัด รุ่น SS-320



รูปที่ 3.21 หม้อนึ่งฆ่าเชื้อโรค (Autoclave)

27. เครื่อง Incubator-shaker ใช้ในการเขย่าเชื้อแบคทีเรียแขวนลอยด์ สามารถควบคุมความเร็วรอบในการเขย่าและควบคุมอุณหภูมิ ผลิตโดยบริษัท LAB-Line Instruments จำกัด รุ่น M.3525.1



รูปที่ 3.22 เครื่อง Incubator-shaker

28. เครื่องปั่นผสม (Vertex mixer) ใช้ในการปั่นผสมสารละลายหรือแบคทีเรียแขวนลอยด์ที่ต้องการด้วยความเร็วสูง ผลิตโดยบริษัท LAB-Line Instruments จำกัด รุ่น 1297



รูปที่ 3.23 เครื่องปั่นผสม (Vertex mixer)

29. กล้องจุลทรรศน์ (Microscope) ใช้ในการศึกษาลักษณะจุลสัณฐานวิทยาของแบคทีเรียที่กำลังขยายสูง ผลิตโดยบริษัท Olympus รุ่น CX 31
30. ไมโครปิเปต (micropipette) ใช้ในการดูดสารที่มีปริมาณน้อยในระดับไมโครลิตร โดยบริษัท eppendorf

### 3.3 วิธีดำเนินการทดลอง

ในการศึกษางานวิจัยในหัวข้อนี้ ผู้วิจัยได้แบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ส่วนใหญ่ๆ ประกอบด้วย ส่วนที่ 1 เป็นการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ส่วนที่ 2 เป็นการนำนาโนซิงค์ออกไซด์ไปใช้ในยางธรรมชาติ และส่วนที่ 3 เป็นการประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางด้านอื่นๆ เช่น โฟโตแคตตาไลติกและการยับยั้งแบคทีเรีย เป็นต้น ซึ่งส่วนที่ 1 เป็นส่วนที่ทำการศึกษาขั้นตอนวิธีการ และกระบวนการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล และกระบวนการสภาวะของแข็ง โดยศึกษาถึงอิทธิพลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ ชนิดของสารเพิ่มความเสถียร (ดังตารางที่ 3.1) ความเร็วรอบการกวน และชนิดและเกรดของสารตั้งต้นต่อคุณลักษณะ และสมบัติของนาโนซิงค์ออกไซด์ เช่น ขนาดผลึก ขนาดอนุภาค รูปร่างอนุภาคและสมบัติอื่นๆ ซึ่งมีวิธีการเตรียมนาโนซิงค์ออกไซด์ดังนี้ต่อไป

ตารางที่ 3.1 ชนิดของตัวแปรต่างๆที่ใช้ศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

กระบวนการสังเคราะห์	ปริมาณ NaOH (mol)	ชนิดของสารเพิ่มความเสถียร
โซลเจล (Sol-gel)	0.08	ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร
	0.16	
	0.32	
	0.08	PVP
	0.16	
	0.32	
	0.08	CTAB
	0.16	
	0.32	
สภาวะของแข็ง (Solid state)	0.08	ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร
	0.16	
	0.32	
	0.08	PVP
	0.16	
	0.32	
	0.08	CTAB
	0.16	
	0.32	

### 3.3.1 การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

#### 3.3.1.1 วิธีการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

ในการศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ใช้ 2 กระบวนการคือ

##### 1). การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล (sol-gel)

การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยไม่ใช้และใช้พอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) และซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) เป็นสารเพิ่มความเสถียร เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์

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

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

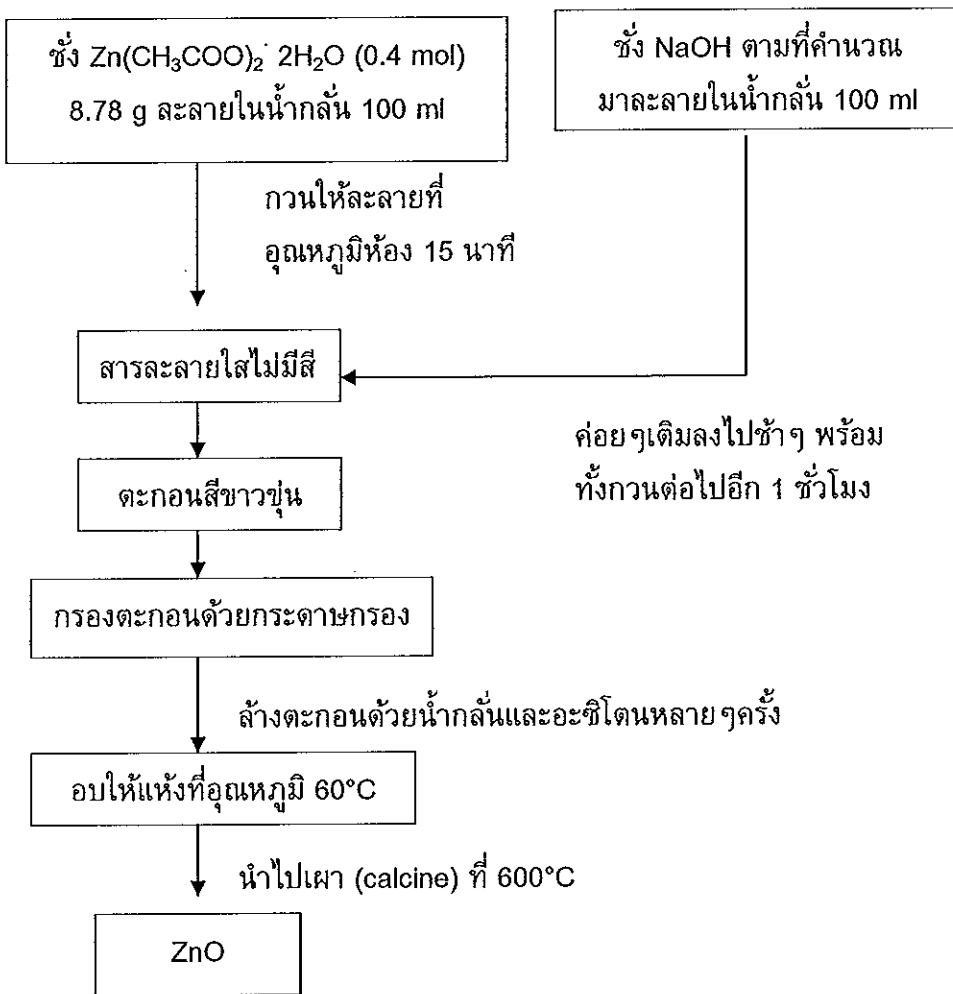
3. หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (โดยละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3.2, 6.4 และ 12.8 กรัมหรือคิดเป็น 0.08, 0.16, 0.32 โมล ตามลำดับ ในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร) ในสารละลายที่เตรียมจากขั้นตอนที่ 1 และ 2 อย่างช้าๆ คนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้องจนได้ตะกอนที่มีสีขาวขุ่น

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

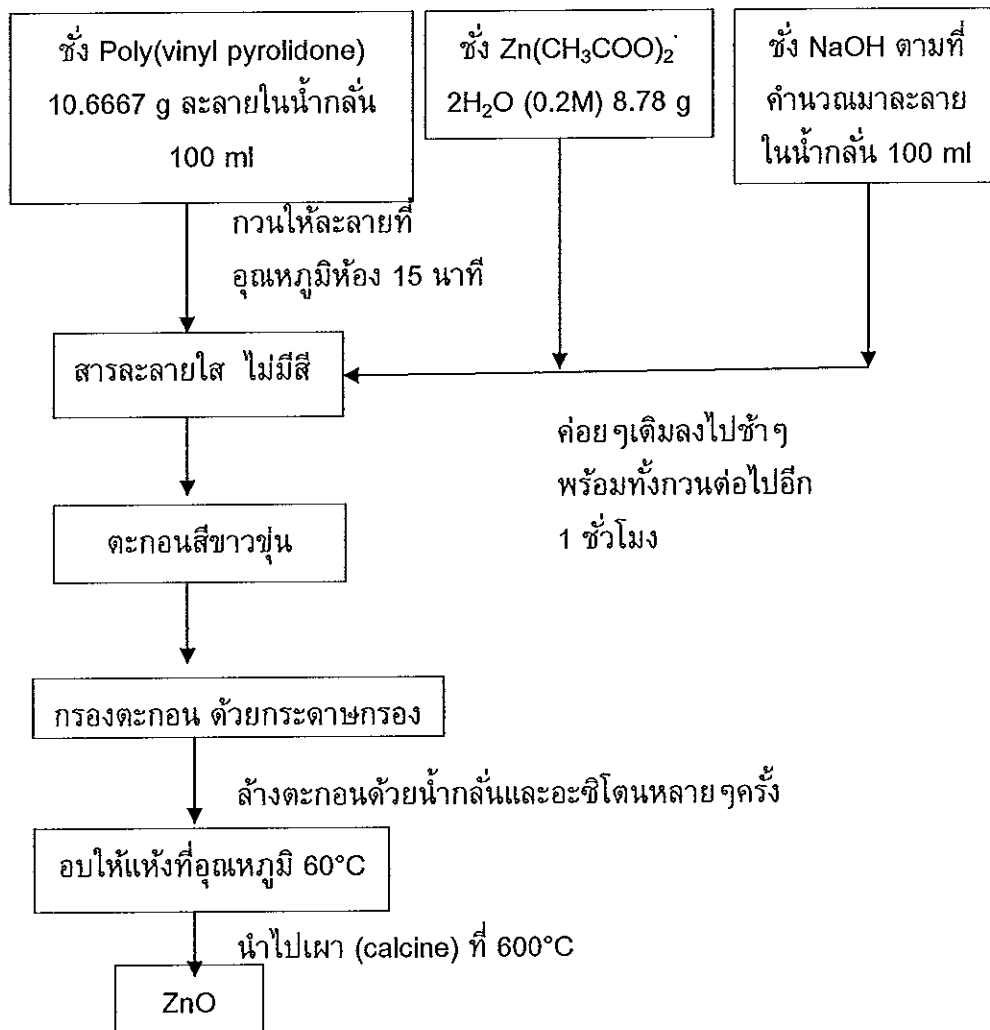
5. นำตัวอย่างที่อบแห้งแล้ว ไปเผาไล่สารอินทรีย์ออกจากตะกอน (calcine) ที่อุณหภูมิ 600°C ในอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และปล่อยให้เย็นในเตาเผาอุณหภูมิสูง

6. นำตัวอย่างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้ไปวิเคราะห์คุณลักษณะต่างๆต่อไป (ดังหัวข้อที่ 3.3.1.2)

**หมายเหตุ** นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของความเร็วยรอบการกวนในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล เลือกศึกษาจากเงื่อนไขที่ใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.16 โมล และไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร โดยความเร็วยรอบการกวนที่ศึกษา คือ 250, 500 และ 1,000 รอบต่อนาที (rpm) ซึ่งมีวิธีการสังเคราะห์เช่นเดียวกัน

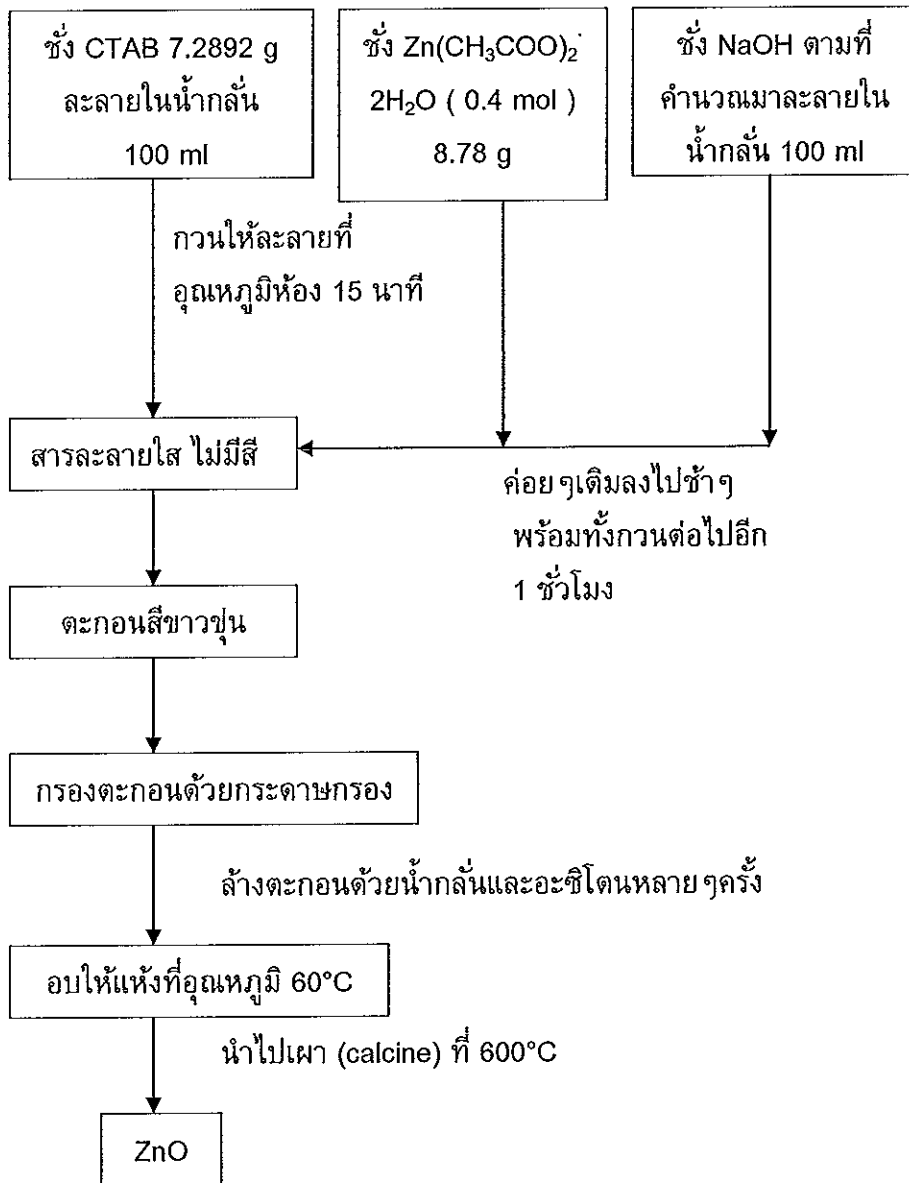


รูปที่ 3.24 แผนภูมิการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรด้วย  
กระบวนการโซลเจล



รูปที่ 3.25 แผนภูมิการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ PVP เป็นสารเพิ่มความเสถียร ด้วยกระบวนการโซลเจล





รูปที่ 3.26 แผนภูมิการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร  
ด้วยกระบวนการโซลเจล

2). การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสถานะของแข็ง (Solid state )

การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยไม่ใช้และใช้สารเพิ่มความเสถียร เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์

1. ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3.2, 6.4 และ 12.8 กรัมหรือคิดเป็น 0.08, 0.16, 0.32 โมล ลงในโถรงบด แล้วบดเม็ดโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ละเอียด

2. ชั่งสารเพิ่มความเสถียร (PVP 0.267 mmol (10.6667 กรัม) หรือ CTAB 0.02 โมล (7.2892 กรัม)) ลงในโถรงบด

3. ชั่งซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต 8.78 กรัมหรือคิดเป็น 0.04 โมล ลงในโถรงบด แล้วทำการบดสารตั้งต้นทั้งหมดเป็นเวลา 50 นาทีที่อุณหภูมิห้อง จนได้ของผสมละเอียดสีขาว

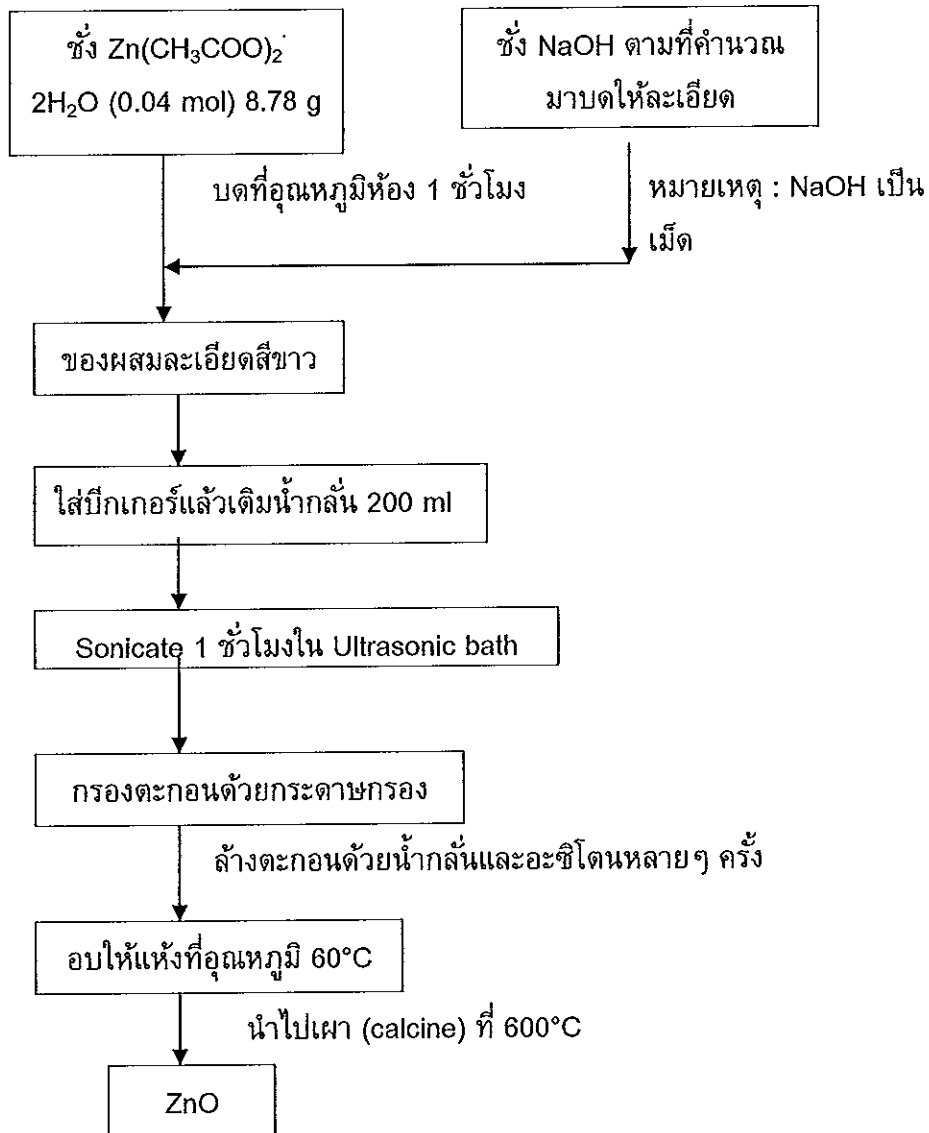
4. นำของผสมที่ได้ใส่บีกเกอร์ เติมน้ำกลั่น 200 มิลลิลิตร

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

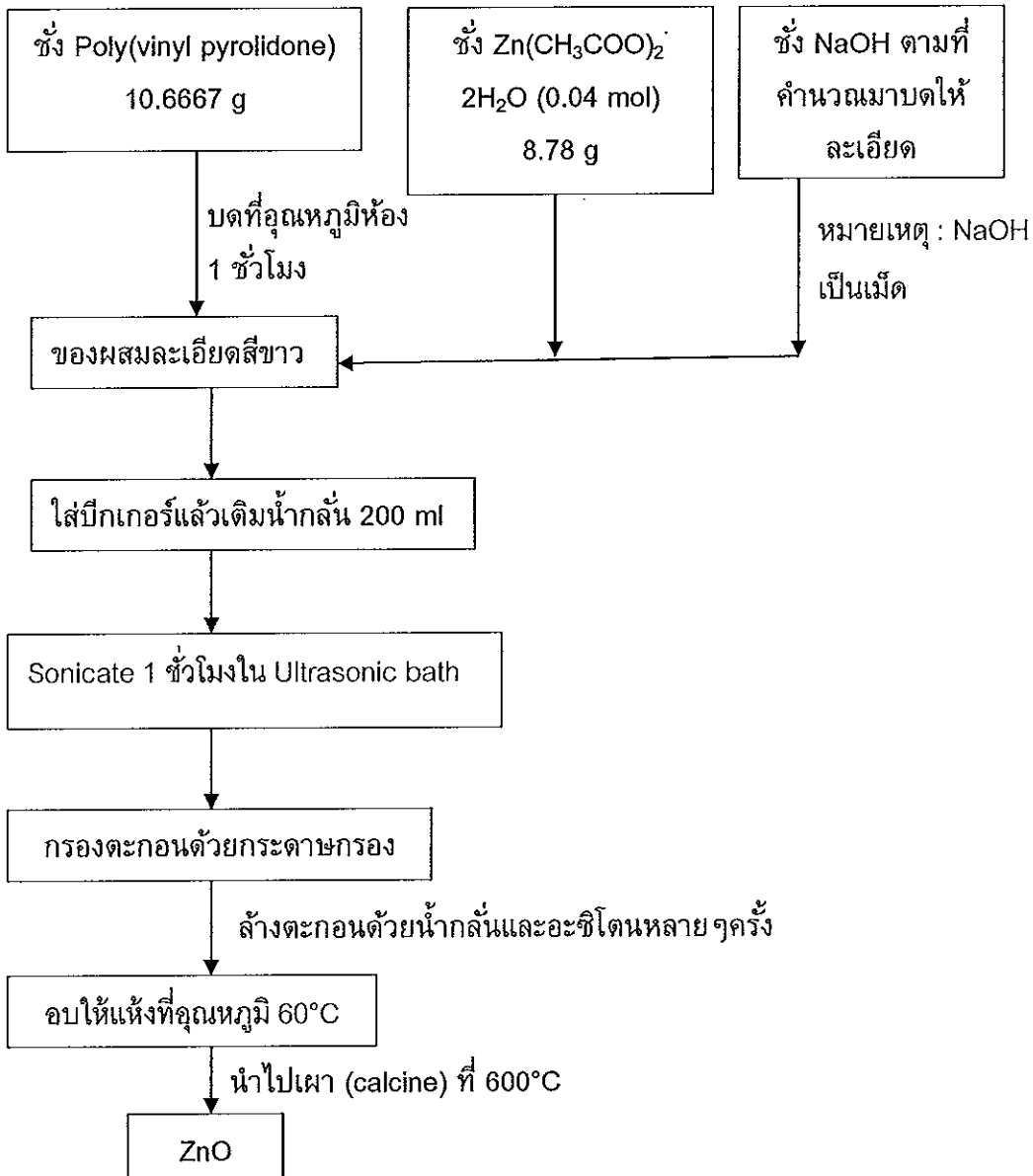
6. นำตะกอนสีขาวขุ่นที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง ล้างด้วยน้ำกลั่นและอะซิโตนซ้ำหลายครั้ง ทิ้งไว้จนแห้งและนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

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

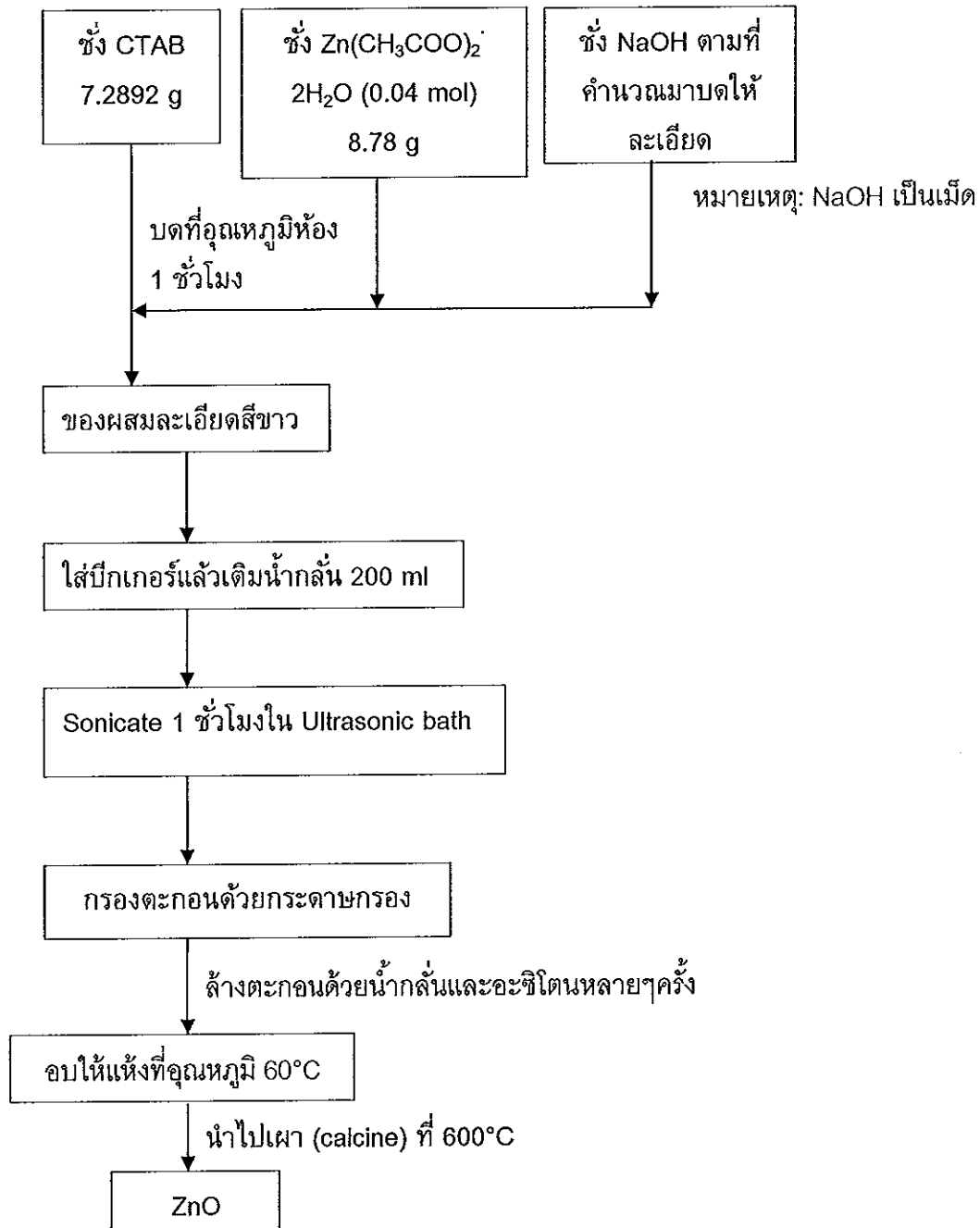
8. นำนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์คุณลักษณะต่างๆต่อไป (ดังหัวข้อที่ 3.3.1.2)



รูปที่ 3.27 แผนภูมิการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง



รูปที่ 3.28 แผนภูมิการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ PVP เป็นสารเพิ่มความเสถียรด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง



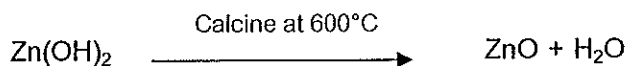
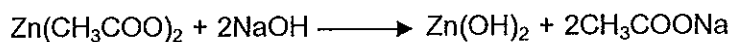
รูปที่ 3.29 แผนภูมิการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง

### 3.3.1.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของนาโนซิงค์ออกไซด์

ทำการทดสอบตัวอย่างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการโซลเจลและกระบวนการสภาวะของแข็ง ซึ่งทำการศึกษาผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ ผลของชนิดของสารเพิ่มความเสถียร ความเร็วรอบการกวน เกรดและชนิดของสารตั้งต้นต่อนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ โดยการทดสอบดังนี้

#### 1). การหาน้ำหนักและร้อยละผลผลิต (% yield)

การหาน้ำหนักและร้อยละผลผลิต (% yield) ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล และกระบวนการสภาวะของแข็ง ด้วยการคำนวณจากน้ำหนักที่ได้ก่อนและหลังจากการเผา (calcine) ซึ่งคำนวณจากสมการเคมีดังนี้



#### 2). การวิเคราะห์โครงสร้างตัวอย่างด้วยเทคนิค X-ray diffraction

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) เพื่อเป็นการยืนยันว่า ผลึกที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นผลึกของซิงค์ออกไซด์ โดยการนำกราฟที่ได้ไปเทียบกับกราฟมาตรฐาน JCPDS file No.36-1451 ZnO และนอกจากนั้นยังสามารถใช้ยืนยันถึงความบริสุทธิ์ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น โดยที่ไม่มีเฟสของสารที่ไม่ต้องการเจือปนอยู่ โดยใช้ตัวอย่างในลักษณะที่เป็นผงในการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน X-ray diffractometer Philips รุ่น X'Pert MPD

#### 3). การวิเคราะห์ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) สามารถนำค่าที่ได้จากการวิเคราะห์มาคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) เพื่อใช้ยืนยันว่าซิงค์ออกไซด์ที่ทำการศึกษามีลักษณะโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอล (hexagonal structure) หรือเวอร์ตไซต์ (wurtzite) ด้วยการคำนวณดังสมการที่ 3.1

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \text{-----} [3.1]$$

เมื่อ  $a$  และ  $c$  คือค่าแลตทิซพารามิเตอร์

$d_{hkl}$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก ณ ตำแหน่ง  $hkl$

#### 4. การหาขนาดผลึก (crystallite size) ของนาโนซิงค์ออกไซด์

ในการหาขนาดผลึกของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้ง 2 กระบวนการสามารถใช้ข้อมูลจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย X-ray Diffraction (XRD) ซึ่งนอกจากสามารถตรวจสอบเฟส ระนาบของผลึกและหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ได้แล้ว ยังสามารถใช้รูปแบบการเลี้ยวเบนในผลึก คำนวณหาขนาดผลึกเฉลี่ยด้วยสมการของเซอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 3.2

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \text{-----}[3.2]$$

เมื่อ  $D$  คือ ขนาดของผลึกเฉลี่ย

$k$  คือ ค่าคงที่ (0.9 หรือ 1.0)

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ตกกระทบ ( $\lambda$  ของ Cu  $K_{\alpha}$  = 0.1506 nm)

$\theta$  คือ มุมของแบรกก์ (Bragg angle)

$\beta$  คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีคสูงสุด (FWHM)

#### 5. การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและหาขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์

ในการศึกษาลักษณะรูปร่างอนุภาคและขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้ง 2 กระบวนการ ทดสอบสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยายสูง โดยเตรียมตัวอย่างได้จากการนำผงตัวอย่างที่จะใช้วิเคราะห์ติดลงบนแท่งทองเหลือง (stub) ซึ่งติดด้วยกระดาษคาร์บอน แล้วทำการฉาบด้วยไอทองคำ แล้วถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM รุ่น JSM-5800 LV ที่กำลังขยายต่างๆ

#### 6. การศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย TEM micrographs

ทำการศึกษาลักษณะรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ รวมทั้งศึกษาขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM, JEOL JEM 2010) รวมทั้งศึกษารูปแบบการกระเจิงของอิเล็กตรอน (electron diffraction pattern) ของผลึกของซิงค์ออกไซด์ด้วย โดยทำการเตรียมตัวอย่างโดยการนำผงตัวอย่างไปกระจายในตัวกลางที่เป็นน้ำในอ่างอัลตราโซนิกแล้ว

ใช้ตะแกรงทองแดงขนาดเล็กๆ (grid) ตักขึ้นมา ทำให้แห้งแล้วนำไปวิเคราะห์ต่อไป (บุญเหลือ, 2551)

#### 7). การวิเคราะห์สมบัติการดูดซับของนาโนซิงค์ออกไซด์

ในการวิเคราะห์สมบัติการดูดซับของนาโนซิงค์ออกไซด์เพื่อหาไอโซเทอมการดูดซับ และขนาดรูพรุนของนาโนซิงค์ออกไซด์ อาศัยการดูดซับของไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำ 77 เคลวิน โดยใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นผงประมาณ 0.1-0.2 กรัม ใส่ลงในหลอดสำหรับใส่ตัวอย่างแล้วทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง BET surface and pore (SA3100, Coulter, U.S.A)

#### 8). การวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของธาตุในนาโนซิงค์ออกไซด์

ทำการวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของธาตุในนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง โดยแปรปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์และเกรดของสารตั้งต้น ในการสังเคราะห์ ทดสอบด้วยเครื่อง X-ray fluorescence spectrometer (XRF, Panalytical minipal 4) โดยใช้ผงนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในปริมาณเล็กน้อย



### 3.3.2 การเตรียมยางคอมปอนด์ที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์

ในส่วนที่ 2 เป็นการศึกษาถึงการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งมีขนาดอนุภาคและรูปร่างแตกต่างกัน (ดังตารางที่ 3.2) ร่วมกับยางธรรมชาติ เพื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติต่างๆของยางธรรมชาติ เช่น สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและสมบัติอื่นๆ กับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ ซึ่งเป็นเกรดที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง โดยทำการผสมสารเคมีต่างๆลงในยางธรรมชาติด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง ดังสูตรในตารางที่ 3.3 และตามลำดับขั้นตอนดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.2 ชนิดของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่ใช้ร่วมกับยางธรรมชาติ

ชนิดของซิงค์ออกไซด์	ตัวย่อ	ขนาดอนุภาค (nm)	รูปร่าง	SEM micrographs
ซิงค์ออกไซด์ปกติ (เกรดที่ใช้ในยาง)	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	

### 3.3.2.1 วิธีการและขั้นตอนผสม

- 1) เตรียมซิงค์ออกไซด์ให้อยู่ในรูปมาสเตอร์แบทช์ (masterbatch) ซิงค์ออกไซด์ 50% ในยางธรรมชาติ STR 5L ผสมด้วยเครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง
- 2) คำนวณน้ำหนักส่วนผสมของยางและสารเคมีที่ใช้ผสมดังตารางที่ 3.3 แล้วชั่งน้ำหนักยางและสารเคมี
- 3) เปิดสวิตช์เครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง และเปิดน้ำหล่อเลี้ยงลูกกลิ้ง
- 4) จัดความกว้างของ nip และ guide ให้พอเหมาะ ให้ยางสามารถพันลูกกลิ้งและให้ยางมีความหนาพอประมาณ รวมทั้งให้มี bank อยู่บนลูกกลิ้งตลอดเวลา โดยทำการบดยางเป็นเวลา 3 นาที
- 5) ทำการใส่สารเคมีลงในยางตามลำดับดังตารางที่ 3.4
- 6) ทิ้งยางคอมเพานด์ไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน
- 7) นำยางคอมเพานด์ที่ได้ไปทดสอบหาเวลาในการสกอรัช (scorch time) และเวลาในการวัลคาไนซ์ (vulcanization time) ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ (MDR 2000) ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C
- 8) ขึ้นรูปยางคอมเพานด์แต่ละสูตรด้วยวิธีการอัดเบ้าโดยใช้ความดัน ตามเวลาในการวัลคาไนซ์ที่หาได้จากเครื่องรีโอมิเตอร์ ที่อุณหภูมิ 150°C โดยทำการขึ้นรูปยางคอมเพานด์ให้มีความหนา 1.5 มิลลิเมตรสำหรับการทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติอื่นๆต่อไป

ตารางที่ 3.3 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 3.4 ลำดับขั้นตอนและระยะเวลาในการใส่สารเคมีลงในยาง

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

### 3.3.2.2 การศึกษาสมบัติของนาโนซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติ

เมื่อนำซิงค์ออกไซด์ผสมลงในยางธรรมชาติและตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน จากนั้นนำยางคอมพอนด์ที่ยังไม่วัลคาไนซ์และวัลคาไนซ์แล้วมาทดสอบสมบัติต่างๆ ดังต่อไปนี้

#### 1). การทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์

การทดสอบอ้างอิงตามมาตรฐาน ASTM D2084 (Rubber property-vulcanization using oscillating disk cure meter) ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ (Moving die rheometer, MDR 2000) ที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 30 นาที เพื่อหาเวลาที่ยางสุกก่อนกำหนด (scorch time,  $t_{s2}$ ) และเวลาในการวัลคาไนซ์ (cure time,  $t_{90}$ ) มีวิธีทดสอบดังนี้คือ นำยางคอมพอนด์ที่ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมงหลังการผสมยางกับสารเคมีด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง ตัดเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสน้ำหนักประมาณ 4.5 - 5 กรัม เตรียมการทดสอบโดยอุ่นห้องใส่ยางที่อุณหภูมิที่ต้องการ เลือกเวลาที่ต้องการทดสอบ หลังจากเครื่องพร้อมที่จะทำงาน วางยางที่ตัดเตรียมไว้บนโรเตอร์จากนั้นทำการทดสอบหลังจากครบเวลาที่ตั้งไว้เครื่องจะบันทึกค่าออกมาในรูปของกราฟและค่าต่างๆ เพื่อนำค่าที่ได้ไปใช้ในการอัดขึ้นรูปยางโดยที่ขึ้นทดสอบยางหนา 1.5 มิลลิเมตร โดยที่

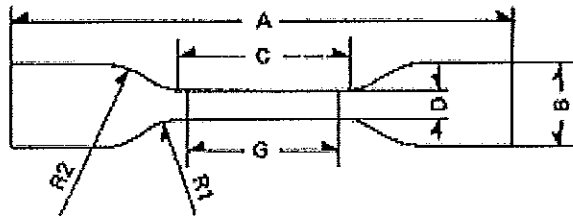
$t_{s2}$  คือ เวลาเริ่มการวัลคาไนซ์ที่ 2 หน่วยของแรงบิดที่เหนือจุดแรงบิดต่ำสุด

$t_{90}$  คือ เวลาการวัลคาไนซ์ที่ 90% ของแรงบิดสูงสุด

## 2). การทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงก่อนและหลังการบ่มเร่ง

เตรียมชิ้นตัวอย่างยาง สำหรับทดสอบความต้านทานแรงดึง ตามมาตรฐาน ASTM D412 (Vulcanized rubber and thermoplastic elastomers-tension) โดยนำแผ่นยางที่วัลคาไนซ์จากการขึ้นรูปโดยการอัดความดัน (compression molding) ที่อุณหภูมิ 150°C ของแต่ละสูตรซึ่งมีความหนา 1.5 มิลลิเมตรมาตัดเป็นรูปดัมเบลล์ โดยเครื่องตัดแบบ die C ดังรูปที่ 3.30 และใช้จำนวนชิ้นตัวอย่างของแต่ละสูตร 6 ชิ้น แล้วนำชิ้นตัวอย่างไปทดสอบด้วยเครื่องทดสอบแรงดึง (Universal testing machine) รุ่น LLOYD TM LR 10K ด้วยอัตราในการดึง 500 มิลลิเมตรต่อนาที บันทึกค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 100% 300% และ 500% รวมทั้งค่าความต้านทานต่อแรงดึง (tensile strength) และความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (% elongation at break)

นอกจากนี้ การทดสอบความต้านทานแรงดึงหลังการบ่มเร่งทดสอบอ้างอิงตามมาตรฐาน ASTM D573 Rubber-deterioration in an air oven) เช่นเดียวกับก่อนบ่มเร่งโดยใช้ชิ้นทดสอบตาม ASTM D412 รูปดัมเบลล์ขนาด die C ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 7 วันในตู้บ่มเร่ง (Gear oven) เมื่อครบกำหนดนำชิ้นทดสอบไปทดสอบค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 100% 300% และ 500% รวมทั้งความต้านทานต่อแรงดึง (tensile strength) และความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (% elongation at break)



รูปที่ 3.30 ชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ตามมาตรฐาน ASTM D412 แบบ Die C  
(Ontario Die International Inc., 2009)

### ตารางที่ 3.5 ขนาดของตัวอย่างทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง

ขนาด Type 1	(มิลลิเมตร)
A (ความยาวทั้งหมด)	115.0
B (ความกว้างทั้งหมด)	25.0 ± 1.0
C (ความยาวส่วนที่คอดขนาน)	33.0 ± 2.0
D (ความกว้างส่วนที่คอดขนาน)	6.0 ± 0.4
R1 (small radius)	14.0 ± 1.0
R2 (large radius)	25.0 ± 2.0
ความหนา	2.0 ± 0.2

## การคำนวณ

1. ค่าโมดูลัสที่การยืด 100% (100% modulus) หน่วยของแรงที่บันทึกได้จากเครื่อง ณ ตำแหน่งที่มีการยืดของชิ้นทดสอบเป็น 100% จากช่วงการยืดที่กำหนดไว้คือ N เมื่อนำมาคำนวณต่อพื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบขณะไม่ยืด ( $\text{mm}^2$ ) ดังแสดงในสมการที่ 3.3 จะได้โมดูลัสที่การยืด 100% มีหน่วยเป็น  $\text{N}/\text{mm}^2$  หรือเมกะเพาสคาล (MPa) ในหน่วย SI ซึ่งเป็นหน่วยเดียวกันกับค่าความต้านทานต่อแรงดึง

$$100\% \text{ modulus} = \frac{F}{A} \text{-----}[3.3]$$

โดย

F = แรงดึงที่ทำให้ชิ้นทดสอบยืด 100% (N)

A = พื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบที่ยังไม่ยืด ( $\text{mm}^2$ )

2. ค่าโมดูลัสที่การยืด 300% (300% modulus) หน่วยของแรงที่บันทึกได้จากเครื่อง ณ ตำแหน่งที่มีการยืดของชิ้นทดสอบเป็น 300% จากช่วงการยืดที่กำหนดไว้คือ N เมื่อนำมาคำนวณต่อพื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบขณะไม่ยืด ( $\text{mm}^2$ ) ดังแสดงในสมการที่ 3.4 จะได้โมดูลัสที่การยืด 300% มีหน่วยเป็น  $\text{N}/\text{mm}^2$  หรือเมกะเพาสคาล (MPa) ในหน่วย SI ซึ่งเป็นหน่วยเดียวกันกับค่าความต้านทานต่อแรงดึง

$$300\% \text{ modulus} = \frac{F}{A} \text{-----}[3.4]$$

โดย

F = แรงดึงที่ทำให้ชิ้นทดสอบยืด 300% (N)

A = พื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบที่ยังไม่ยืด ( $\text{mm}^2$ )

3. ค่าโมดูลัสที่การยืด 500% (500% modulus) หน่วยของแรงที่บันทึกได้จากเครื่อง ณ ตำแหน่งที่มีการยืดของชิ้นทดสอบเป็น 500% จากช่วงการยืดที่กำหนดไว้คือ N เมื่อนำมาคำนวณต่อพื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบขณะไม่ยืด ( $\text{mm}^2$ ) ดังแสดงในสมการที่ 3.5 จะได้โมดูลัสที่การยืด 500% มีหน่วยเป็น  $\text{N}/\text{mm}^2$  หรือเมกะเพาสคาล (MPa) ในหน่วย SI ซึ่งเป็นหน่วยเดียวกันกับค่าความต้านทานต่อแรงดึง

$$500\% \text{ modulus} = \frac{F}{A} \text{-----} [3.5]$$

โดย

F = แรงดึงที่ทำให้ชิ้นทดสอบยืด 500% (N)

A = พื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบที่ยังไม่ยืด ( $\text{mm}^2$ )

4. ความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength) คือ ค่าแรงดึงสูงสุดที่ทำให้ชิ้นทดสอบขาด (หน่วยที่บันทึกได้จากเครื่องคือ นิวตัน, N) เมื่อนำมาคำนวณต่อพื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบขณะไม่มีการยืด มีหน่วยเป็น  $\text{mm}^2$  ดังแสดงในสมการที่ 3.6 จะได้ค่าความต้านทานต่อแรงดึง มีหน่วยเป็น  $\text{N/mm}^2$  หรือเมกะพาสคาล (MPa) ในหน่วย SI ( $1 \text{ N/mm}^2 = 1 \text{ Pa}$ )

$$\text{Tensile strength} = \frac{\text{Maxload}}{A} \text{-----} [3.6]$$

เมื่อ

Max load = แรงดึงสูงสุดที่ทำให้ชิ้นทดสอบขาด (N)

A = พื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบ ขณะที่ยังไม่ยืด ( $\text{mm}^2$ )

5. เปอร์เซ็นต์ความยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) คือ ระยะยืดสูงสุดที่ทำให้ชิ้นตัวอย่างขาดเมื่อเทียบกับระยะเริ่มต้น โดยคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ดังสมการที่ 3.7

$$\% \text{ Elongation at break} = 100 \times [(L - L_0) / L_0] \text{-----} [3.7]$$

เมื่อ

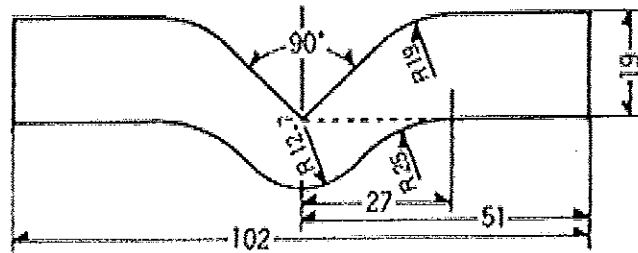
L = ระยะที่ชิ้นทดสอบสามารถยืดตัวได้จนขาด (mm)

$L_0$  = ระยะกำหนดก่อนการทดสอบ (mm)

### 3). การทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาด

การทดสอบอ้างอิงมาตรฐาน ASTM D624 (Tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers) โดยใช้อย่างที่วัลคาไนซ์ ซึ่งมีความหนา 1.5 มิลลิเมตรตัดชิ้นทดสอบรูปมุม (angle) ดังรูปที่ 3.31 แล้วนำตัวอย่างทดสอบด้วยเครื่องทดสอบแรงดึง (Universal testing machine) รุ่น LLOYD TM LR 10K ด้วยอัตราในการดึง 500

มิลลิเมตรต่อนาที บันทึกค่าแรงที่ใช้ดึงจนฉีกตัวอย่างขาด (หน่วยที่บันทึกได้จากเครื่องคือ นิวตัน, N) เมื่อนำมาคำนวณต่อความหนาของชิ้นทดสอบขณะยังไม่มีการยืด มีหน่วยเป็น mm ดังแสดงในสมการที่ 3.8 จะได้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาด มีหน่วยเป็น N/mm



รูปที่ 3.31 ลักษณะตัวอย่างชิ้นทดสอบรูปมุม (angle)  
(Dumbbell Co., Ltd. 2008)

#### การคำนวณค่าความต้านทานต่อการฉีกขาด

$$\text{Tear strength} = \frac{F}{d} \text{-----[3.8]}$$

เมื่อ Tear strength = ความต้านทานต่อการฉีกขาด (N/mm)

F = แรงที่ใช้ดึงจนฉีกตัวอย่างขาด (N)

d = ความหนาของชิ้นทดสอบขณะยังไม่ยืด (mm)

#### 4). การวัดความแข็งของยางวัลคาไนซ์

การทดสอบอ้างอิงมาตรฐาน ASTM D2240 (Standard test method for rubber property: Durometer hardness Type A) โดยใช้ชิ้นทดสอบจากยางวัลคาไนซ์ซึ่งมีความหนา 1.5 มิลลิเมตร จำนวน 3 ชิ้น แล้วนำตัวอย่างทดสอบด้วยเครื่องวัดความแข็งของยางวัลคาไนซ์ (Durometer hardness) โดยใช้แรงกด 1 กิโลกรัมลงบนชิ้นตัวอย่าง อ่านค่าความแข็งของยางวัลคาไนซ์แบบ shore A ที่อุณหภูมิห้อง

#### 5). การหาความหนาแน่นเชื่อมขวางและร้อยละการบวมตัว

นำตัวอย่างยางวัลคาไนซ์น้ำหนักประมาณ 0.8 กรัม แช่ลงในขวดสีชาที่บรรจุโทลูอีน ปริมาตร 80 มิลลิลิตร เก็บไว้ในที่มืดเป็นเวลา 7 วัน จากนั้นนำชิ้นตัวอย่างมาชั่งด้วยกระดาษ

ทึชชู่เพื่อกำจัดโทลูอินที่อยู่บริเวณผิวหน้าออก แล้วชั่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งระบบดิจิทัลแบบทศนิยม 4 ตำแหน่ง แล้วนำชิ้นตัวอย่างไปอบให้แห้งด้วยตู้อบสูญญากาศจนน้ำหนักคงที่ แล้วชั่งน้ำหนักซ้ำอีกครั้ง นำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นของการเชื่อมขวางตามสมการ Flory Rehner ดังสมการที่ 3.9 และร้อยละการบวมตัว (%swelling) ดังสมการที่ 3.10 ตามลำดับ

การคำนวณความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง

$$\rho_c = -\frac{1}{2V_s} \frac{\ln(1-v_r^0) + v_r^0 + \chi_1(v_r^0)^2}{v_r^{0/3} - \frac{v_r^0}{2}} \text{-----[3.9]}$$

เมื่อ

$\rho_c$  = ความหนาแน่นเชื่อมขวาง (mol/m<sup>3</sup>)

$v_s$  = molar volume ของโทลูอิน (1.069x10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup>/mol ที่ 25°C)

$v_r^0$  = The fraction of rubber in the swollen gel

$\chi_1$  = The interaction parameter (gum NR มีค่าเท่ากับ 0.39)

การคำนวณร้อยละการบวมตัว

$$\%swelling = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \text{-----[3.10]}$$

เมื่อ

$W_s$  = น้ำหนักของชิ้นตัวอย่างหลังแช่โทลูอิน (g)

$W_d$  = น้ำหนักของชิ้นตัวอย่างก่อนแช่โทลูอิน (g)

#### 6). การวัดความขุ่นของยางวัลคาไนซ์

ในการเปรียบเทียบความขุ่นของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ชนิดและปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่างๆ กับยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr โดยการนำชิ้นตัวอย่างยางวัลคาไนซ์ที่มีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้า ที่มีความหนาเท่ากับ 1.5 มิลลิเมตร มาวางลงบนกระดาษที่มีเส้นสีดำหนาสามเส้น เพื่อให้เปรียบเทียบความขุ่นของยางจากการมองด้วยตาเปล่า โดยยางวัลคาไนซ์ที่มีความขุ่นน้อย จะสามารถมองเห็นเส้นสีดำดังกล่าวได้ชัดเจนกว่ายางวัลคาไนซ์ที่มีความขุ่นมากกว่า



### 7). การทดสอบสมบัติทางความร้อนของยางวัลคาไนซ์

ทำการทดสอบสมบัติทางความร้อนของยางวัลคาไนซ์โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) เพื่อวิเคราะห์ปริมาณน้ำหนักที่หายไปเนื่องจากการสลายตัวของสารองค์ประกอบที่อุณหภูมิห้องถึง 600°C ด้วยอัตราเร็วในการให้ความร้อน 10°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยทำการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายสารให้น้ำหนักลดลง 10% ( $T_{10\%}$ ) และ 50% ( $T_{50\%}$ ) จากน้ำหนักเริ่มต้น ปริมาณเถ้าที่เหลือ (residue) จากการสลายตัวด้วยความร้อน รวมทั้งเปรียบเทียบกราฟเทอร์โมแกรมเมื่อใช้ชนิดและปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่างๆร่วมกับยางธรรมชาติ

### 8). การศึกษาการกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติ

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

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

การประยุกต์ใช้งานของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางด้านอื่น ๆ

ในส่วนที่ 3 เป็นการศึกษาการนำนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้งานทางด้าน การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง หรือโฟโตแคตตะลิสต์ โดยศึกษาผลของรูปร่างและค่าแถบพลังงานของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ในการสลายสารละลายเมทิลีนบลูที่เวลาต่างๆ นอกจากนี้ยังทำการศึกษาการประยุกต์ใช้งานของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางด้าน การบำบัดน้ำ โดยใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG)

### 3.3.3. การประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางด้านโฟโตแคตตะไลติก

(Photocatalytic)

ซิงค์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่ง ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงหรือปฏิกิริยาโฟโตแคตตะไลติก (Pawinrat *et al.*, 2009) จึงได้ศึกษาความสามารถของนาโนซิงค์ออกไซด์ในการสลายสารละลายเมทิลีนบลูด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตตะไลติก โดยเลือกศึกษาจากนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งด้วยซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต 0.04 โมล โดยใช้พอลิไวนิลไพโรลิโดน (poly(vinylpyrrolidone), PVP) เป็นสารเพิ่มความเสถียรและโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.08, 0.16 และ 0.32 โมลตามลำดับ ซึ่งให้ผลของขนาดอนุภาคและรูปร่างนาโนซิงค์ออกไซด์แตกต่างกัน จากนั้นจึงนำทดสอบการสลายสารละลายเมทิลีนบลูด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตตะไลติกของนาโนซิงค์ออกไซด์ ด้วยวิธีการทดลองดังนี้

#### 3.3.3.1 วิธีการทดลองปฏิกิริยาโฟโตแคตตะไลติกของนาโนซิงค์ออกไซด์

นำผงนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษามา 150 มิลลิกรัมลงในสารละลายเมทิลีนบลู (methylene blue) ที่มีความเข้มข้น  $1 \times 10^{-5}$  M ปริมาตร 150 มิลลิลิตร นำไปกวนในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้อนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์เข้าสู่สมดุลการดูดซับและการหลุดออก (adsorption/desorption equilibrium) ต่อสารละลายเมทิลีนบลู จากนั้นทำการฉายรังสียูวีด้วยแสงยูวีขนาด 50 วัตต์ ที่ความเข้มแสง  $3.89 \text{ mW/cm}^2$  ที่ความยาวคลื่นย่านยูวี (310 - 400 นาโนเมตร) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตะไลติก และเก็บตัวอย่างสารละลายเมทิลีนบลูที่ทำการฉายรังสียูวี 3 มิลลิลิตรทุกๆครึ่งชั่วโมง นำตัวอย่างสารละลายเมทิลีนบลูที่เก็บได้ไปเซนตริฟิวซ์เพื่อแยกนาโนซิงค์ออกไซด์ออกจากสารละลายเมทิลีนบลู นำสารละลายเมทิลีนบลูที่ผ่านการฉายรังสียูวีที่เวลาต่างๆ ไปทดสอบหาความเข้มข้นด้วยเทคนิค UV spectrophotometer เพื่อศึกษาอัตราการลดลงของความเข้มของเมทิลีนบลู เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น โดยเลือกความยาวคลื่น 664 นาโนเมตรในการวัดค่าการดูดกลืนของสารละลายเมทิลีนบลู

### 3.3.3.2 วิธีการทดสอบคุณสมบัติและปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกของนาโนซิงค์ออกไซด์

#### 1) การหาค่าแถบพลังงานของนาโนซิงค์ออกไซด์

ในการหาค่าแถบพลังงาน (band gap energy) ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษาสมบัติทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic) ซึ่งใช้เทคนิค UV-VIS spectroscopy โดยวัดค่า Transmittance ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ความยาวคลื่นในช่วง 200 – 800 นาโนเมตร เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (optical absorption coefficient,  $\alpha$ ) ดังสมการที่ 3.11

$$\alpha = \left(\frac{1}{t}\right) \ln(1/T) \dots\dots\dots[3.11]$$

เมื่อ

t = ความหนาของตัวอย่าง

T = ค่า transmittance

จากนั้นเมื่อได้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแล้ว แทนค่าลงในสมการที่ 3.12 แล้วพล็อตกราฟระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  และค่าพลังงานโฟตอน (photon energy) จากนั้นลากเส้นความชันตัดแกน X จึงได้ค่าแถบพลังงานของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์

$$(\alpha h\nu)^2 = E_D(h\nu - E_{opt}) \dots\dots\dots[3.12]$$

เมื่อ

$\nu$  = frequency of the incident photon

$E_D$  = ค่าคงที่

$E_{opt}$  = ค่าแถบพลังงาน (the direct band gap, eV)

h คือ ค่าของ  $h$  ของพลังค์ (Planck's constant) ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $6.67 \times 10^{-34}$  j.s

#### 2) การศึกษาความสามารถในการสลายเมทิลีนบลู

เมื่อนำนาโนซิงค์ออกไซด์ทดสอบการสลายเมทิลีนบลูด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก ดังหัวข้อที่ 3.3.3.1 โดยนำสารละลายเมทิลีนบลูที่ผ่านกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกที่เวลาต่างๆ มาวัดความเข้มข้นของเมทิลีนบลูด้วยเทคนิค UV-Vis spectrophotometer

ในการศึกษาความสามารถในการละลายของเมทิลีนบลู โดยการเขียนกราฟระหว่าง  $C/C_0$  กับ เวลาในการละลายสารละลายเมทิลีนบลู โดยที่

$C_0$  = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลู)

$C$  = ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู ณ เวลาทดสอบ

### 3.3.4 การประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ด้านการต้านแบคทีเรีย (Antibacterial activity)

นอกจากนาโนซิงค์ออกไซด์สามารถใช้เป็นสารตัวกระตุ้นในยาง และปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านการต้านเชื้อแบคทีเรียซึ่งมีวิธีการทดลองและวิเคราะห์ผลดังต่อไปนี้

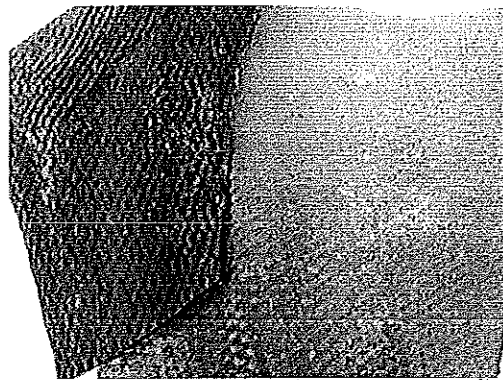
#### 3.3.4.1 การเตรียมซิงค์ออกไซด์ในการทดสอบการยับยั้งแบคทีเรีย

ในการศึกษาการประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรียบนแผ่นยางธรรมชาติ เลือกศึกษาจากซิงค์ออกไซด์ 3 ชนิดที่มีลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาคแตกต่างกัน คือ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าแบบแขวนลอยในน้ำ 50% (ZoNop® dispersion) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งซึ่งมีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งก่อนนาโนซิงค์ออกไซด์มาทดสอบสมบัติด้านการยับยั้งแบคทีเรียได้ทำการเตรียมให้อนุภาคของซิงค์ออกไซด์กระจายตัวในน้ำ (dispersion) ดังนี้คือ ซังผงซิงค์ออกไซด์ (ซึ่งในที่นี้คือนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งซึ่งมีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 50 phr, Vultamol 2 phr และน้ำกลั่น 48 phr ลงในขวดให้ได้ปริมาณรวม 75% ของขวดที่บรรจุลูกแก้วเซรามิกขนาดต่างๆ บดบดบอลมิลล์ (ball mill) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยมีความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ 50% w/v

#### 3.3.4.2 การแยกเชื้อแบคทีเรียจากตัวอย่างยางแผ่น

ในการศึกษาความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ เลือกใช้แบคทีเรียที่พบมากบนแผ่นยาง ดังนั้นจึงต้องแยกแบคทีเรียออกจากแผ่นยางซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 3.32 ด้วยวิธีดังนี้คือ นำตัวอย่างยางแผ่นมาทำการแยกเชื้อแบคทีเรียโดยตัดชิ้นยางแผ่น ด้วยกรรไกรที่จุ่ม 95% แอลกอฮอล์ที่ลนไฟฆ่าเชื้อ ตัดยางแผ่นให้เป็นชิ้นเล็กๆ ชิ้นยางที่ตัดให้น้ำหนัก 10 กรัม ใส่ในน้ำกลั่นที่ฆ่าเชื้อปริมาตร 90 มิลลิลิตรที่มี 0.05% tween 80 จากนั้นเขย่าเป็นเวลา 5 นาที แล้วตั้งไว้ 5 นาที จากนั้นนำสารแขวนลอยที่มีเชื้อแบคทีเรียมาทำการเจือจางเชื้อให้อยู่ในช่วง  $10^{-1}$  ถึง  $10^{-5}$  โดยดูตุสารแขวนลอยที่ความเจือจางต่างๆ ปริมาตร 100

ไมโครลิตรลงบนอาหารวุ้น MacConkey agar (MAC) และ Mannitol salt agar (MSA) จากนั้นทำการกระจายเชื้อด้วยวิธี spread plate แล้วป่มเชื้อที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 1 วัน ทำการนับจำนวนโคโลนีของแบคทีเรียในจานอาหารเลี้ยงเชื้อ แล้วทำการแยกเชื้อให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี streak plate ลงบนอาหารวุ้น NA แล้วป่มเชื้อที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 1 วัน จนได้โคโลนีเดี่ยว (single colony) จากนั้นใช้ห่วงเขี่ยเชื้อทำการเขี่ยเชื้อ 1 โคโลนีลงบน slant ที่มีอาหาร Nutrient agar (NA) ป่มเชื้อใน slant ที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 1 วัน จากนั้นเก็บรักษาเชื้อที่อุณหภูมิ 4°C เพื่อนำไปใช้ในการศึกษาต่อไป



รูปที่ 3.32 ลักษณะแผ่นยางพาราที่ใช้ในการแยกเชื้อแบคทีเรีย

#### 3.3.4.3 การระบุเอกลักษณ์ของแบคทีเรีย

เมื่อทำการแยกเชื้อแบคทีเรียบนแผ่นยางแล้ว ทำการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโคโลนี (macroscopic morphology) โดยสังเกตลักษณะของโคโลนี สี ขอบ ขนาดของโคโลนีเมื่อแบคทีเรียเจริญอยู่บนอาหารเลี้ยงเชื้อ MacConkey agar, MSA และ NA นอกจากนี้ในการศึกษาลักษณะทางจุลสัณฐาน (microscopic morphology) ด้วยการย้อมสีแกรม (Gram-staining) แล้วมองภายใต้กล้องจุลทรรศน์ รวมทั้งนำเชื้อแบคทีเรียตัวอย่างที่แยกได้จากแผ่นยางส่งหน่วยจุลชีววิทยา ภาควิชาพยาธิวิทยา คณะแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ เพื่อทำการระบุเอกลักษณ์ (identify) ของแบคทีเรียโดยวิธีการทดสอบทางชีวเคมี (biochemical test)

#### 3.3.4.4 การทดสอบฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียเชิงคุณภาพ

เมื่อทำการแยกแบคทีเรียจากแผ่นยางแล้ว นำมาทำการศึกษาความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆเชิงคุณภาพเบื้องต้นว่าซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่มีความเข้มข้น 50%w/v มีความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียได้หรือไม่ ด้วยวิธี Agar well diffusion assay ซึ่งมีวิธีการดังนี้คือ นำเชื้อแบคทีเรียที่เก็บรักษาใน slant มาทำการ streak

plate ลงบนอาหาร NA แล้วปมเชื้อที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 1 วัน ให้ได้โคโลนีเดี่ยว เชีย โคโลนีเดี่ยวด้วยห้วงเชียเชื้อจำนวน 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 จุ่มเช็ดบิดให้หมาด ทำการ swab ให้ทั่วอาหารเลี้ยงเชื้อ Mueller-Hinton agar (MHA) เจาะอาหารวุ้นด้วยปลายจับของ sterile Pasteur's pipette ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร แล้วจึงหยดสารยับยั้งแบคทีเรียลงในหลุมที่เจาะไว้ ปริมาตร 80 ไมโครลิตร ปมเชื้อที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 1 วัน แล้ววัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ inhibition zone โดยใช้เวอร์เนียคาลิเปอร์ (หน่วยเป็นมิลลิเมตร)

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

### 3.3.4.5 การทดสอบฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียเชิงปริมาณ

#### 1). การเลือกความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรีย

ก่อนการทดสอบหาเวลาในการทำลายเชื้อแบคทีเรีย (time-kill) จะทำการเลือกความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่ใช้ในการยับยั้งแบคทีเรียโดยดัดแปลงจากวิธี Colorimetric broth microdilution สามารถทำได้โดย นำเชื้อแบคทีเรียที่เก็บรักษาใน slant มาทำการ streak plate ลงบนอาหาร NA แล้วปมเชื้อที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 1 วัน ให้ได้โคโลนีเดี่ยว เชีย โคโลนีเดี่ยวด้วยห้วงเชียเชื้อจำนวน 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 (bacteria suspension) จากนั้นนำซิงค์ออกไซด์ในรูปของดิสเพิลชัน 50%w/v ซึ่งใช้ในการศึกษา มาเจือจางโดยวิธี two-fold dilution 10 ระดับความเข้มข้นโดยการเตรียมสารความเข้มข้นเป็น 2 เท่าของความเข้มข้นสุดท้ายด้วยอาหารเหลว MHB ใน Multiwell microdilution plate (96 U-shape wells) ปริมาตรหลุมละ 50 ไมโครลิตร จากนั้นเติมแบคทีเรียแขวนลอยที่เตรียมไว้ปริมาตร 50 ไมโครลิตร โดยมีชุดควบคุมดังนี้คือ

- Negative control    เติมแบคทีเรียแขวนลอย แต่ไม่เติมสารยับยั้งในอาหาร
- Media control        อาหาร MHB เพียงอย่างเดียว
- Positive control    เติมยา Vancomycin ในกรณีที่ใช้กับแบคทีเรียแกรมบวก  
หรือเติมยา Gentamicin ในกรณีที่ใช้กับแบคทีเรียแกรมลบร่วมกับแบคทีเรียแขวนลอย

จากนั้นนำไปปรมที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาหยอดสี 0.18% resazurin หลุมละ 30 ไมโครลิตรแล้วนำไปปรมต่อที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 3-9 ชั่วโมง อ่านค่าตามสีดังนี้คือ

สีน้ำเงิน-ม่วง = แบคทีเรียไม่สามารถเจริญเติบโตได้

สีชมพู = แบคทีเรียสามารถเจริญเติบโตได้

เลือกความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ในหลุมที่สีน้ำเงิน-ม่วงซึ่งแบคทีเรียไม่สามารถเจริญเติบโตได้เพื่อใช้ศึกษาหาเวลาในการทำลายแบคทีเรียต่อไป

## 2). การหาเวลาในการทำลายแบคทีเรีย (Time-kill) ด้วยซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ

เมื่อได้ความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ ได้จากหัวข้อที่ 3.3.4.5 1). จะทำการหาเวลาในการทำลายเชื้อแบคทีเรียที่ความเข้มข้นดังกล่าว โดยการเตรียมเชื้อแบคทีเรีย จนได้แบคทีเรียในรูปของแบคทีเรียแขวนลอยในทำนองเดียวกับหัวข้อที่ 3.3.4.5 1). จากนั้นนำซิงค์ออกไซด์ในรูปของดีสเพ็ชชันปรับให้ได้ความเข้มข้นเป็นสองเท่าของความเข้มข้นที่ต้องการด้วย MHB ใส่ในหลอดทดลอง 1 มิลลิลิตร จากนั้นเติมเชื้อแบคทีเรียแขวนลอยที่เตรียมไว้ข้างต้น 1 มิลลิลิตรลงในหลอดทดลองที่มีซิงค์ออกไซด์ ทำให้ซิงค์ออกไซด์ถูกเจือจางลงครึ่งหนึ่งจนได้ความเข้มข้นที่ต้องการ จากนั้นนำไปเขย่าใน shaker incubator ด้วยความเร็วรอบ 150 rpm ที่อุณหภูมิ 35°C โดยทำการดูดตัวอย่างทุกๆ 2 ชั่วโมง มาทำการเจือจางเชื้อให้อยู่ในช่วง  $10^{-1}$  ถึง  $10^{-5}$  จากนั้นดูดสารแขวนลอยที่ความเจือจางต่างๆ ปริมาตร 100 ไมโครลิตรลงบนอาหารเลี้ยงเชื้อ NA แล้วทำการกระจายเชื้อด้วยวิธี spread plate แล้วปรมเชื้อที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 1 วัน ทำการนับจำนวนโคโลนีของแบคทีเรียในจานอาหารเลี้ยงเชื้อ แล้วนำไปเขียนกราฟ

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

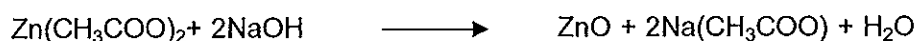
#### 4.1 การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

##### 4.1.1 อิทธิพลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนานาโนซิงค์ออกไซด์

###### 4.1.1.1 ร้อยละของผลผลิต (% yield) ของนาโนซิงค์ออกไซด์

ร้อยละผลผลิตนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล โดยใช้  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  0.04 โมล ร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.08, 0.16 และ 0.32 โมล จากระบบที่มีการเติม/ไม่เติม PVP หรือ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียรแสดงดังตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่า น้ำหนักที่ได้ของนาโนซิงค์ออกไซด์ หลังเผาอยู่ในช่วง 2.5369 ถึง 3.2814 กรัม หรือคิดเป็นร้อยละผลผลิต (% yield) 77.93 ถึง 94.32

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



จากผลการทดลองพบว่าร้อยละผลผลิตต่างกันเมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างกันเนื่องจากซิงค์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นในระบบ ละลายกลับสู่ระบบเมื่อสารละลายเป็นต่างมากขึ้นหรือเมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์มากขึ้น เพราะซิงค์ออกไซด์มีความสามารถในการละลายในสารละลายที่มีสภาพเป็นกรดหรือด่าง (Wikipedia, 2010) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Komarneni *et al.* (2000) ที่ศึกษาเรื่องการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้และไม่ใช้ไมโครเวฟ ที่ pH ต่างๆ คือ 10, 11 และ 12 พบว่าเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้นจาก 10 เป็น 11 ร้อยละผลผลิตเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่ม pH จาก 11 เป็น 12 ร้อยละผลผลิตลดลง นอกจากนี้ Kanade *et al.* (2006) ศึกษาผลของตัวทำละลายต่อการสังเคราะห์และคุณสมบัติของนาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ตัวทำละลาย 3 ชนิด คือ น้ำ เมทานอล และเอทิลีนไกลคอล พบว่าตัวทำละลายทุกชนิด ให้ร้อยละผลผลิต (%yield) ของนาโนซิงค์ออกไซด์เท่ากันที่ 90%



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 เป็นสารเพิ่มความเสถียร ที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.08, 0.16 และ 0.32 โมลตามลำดับ ให้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.2 พบว่า น้ำหนักที่ได้ของนาโนซิงค์

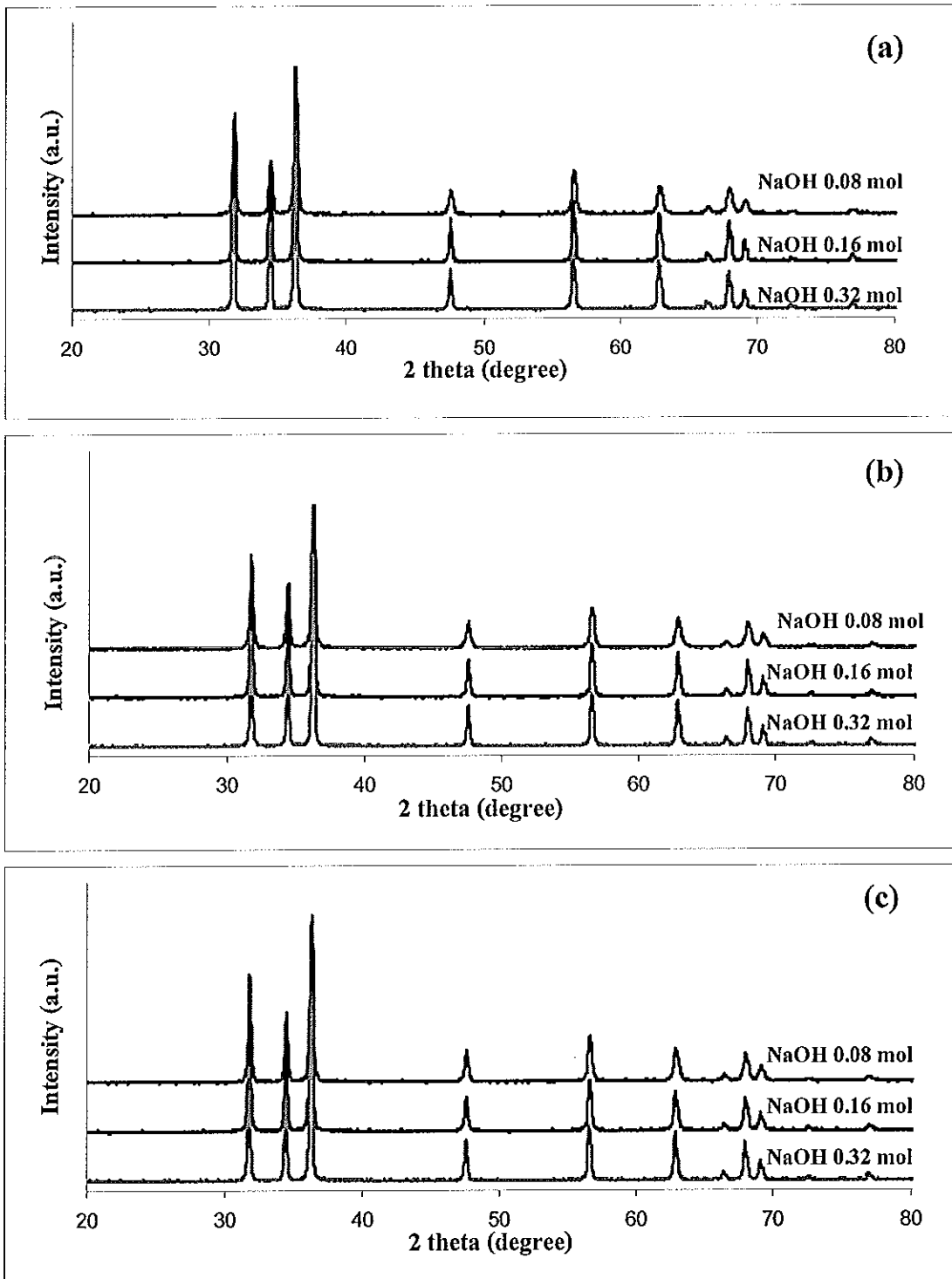
ออกไซด์หลังการเผาอยู่ในช่วง 1.9296 ถึง 3.2262 กรัมหรือคิดเป็นร้อยละผลผลิต 59.28 ถึง 99.11

ร้อยละผลผลิตที่ได้จากการสังเคราะห์เมื่อใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.08 โมล หลังจากการเผา ให้ร้อยละผลผลิตสูงที่สุดในทุกๆเงื่อนไขการทดลอง เนื่องมาจากตะกอนที่ได้มีการละลายกลับสู่ระบบอันเนื่องมาจากสภาวะที่เป็นต่างมากขึ้นเช่นเดียวกันกับการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล

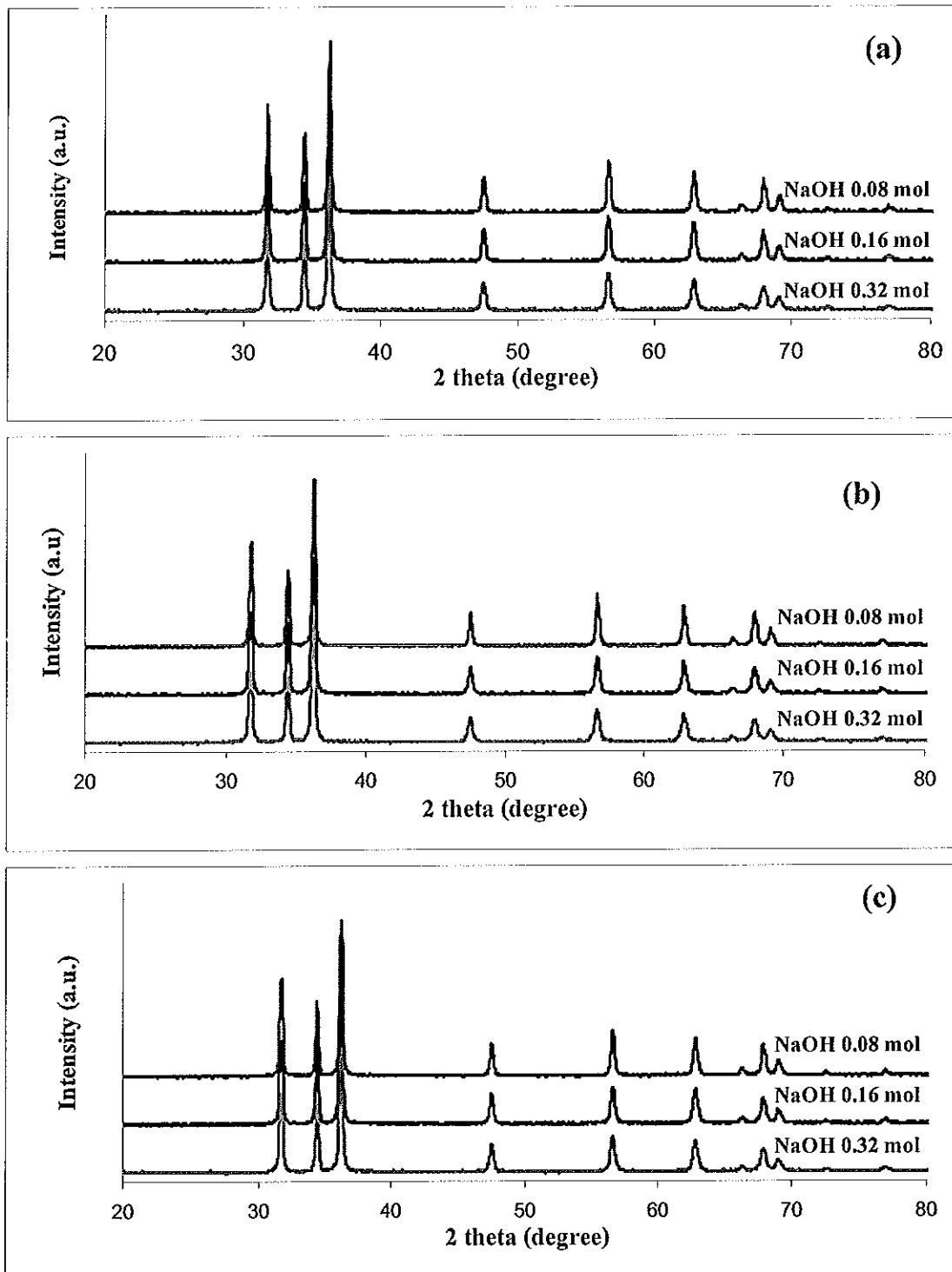
นอกจากนี้สังเกตได้ว่าร้อยละผลผลิตของตะกอนที่ได้ก่อนเผาที่อุณหภูมิ 600°C ไม่ถึง 100 % อาจเนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาที่ยังไม่สมบูรณ์หรืออาจเกิดจากการสูญหายขณะถ่ายเทสู่ภาชนะอื่น

#### 4.1.1.2 โครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์

จากการศึกษาโครงสร้างผลึก (รูปที่ 4.1 และ 4.2) และค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (ตารางที่ 4.3) จากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่า การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจลและกระบวนการสภาวะของแข็ง ทุกๆปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงตำแหน่งระนาบของผลึกจากมุม  $2\theta$  ที่ตำแหน่งระนาบ (hkl) ที่ (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) และ (201) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 36-1451 (ZnO Powder Diffraction File, 1967) และสารตัวอย่างที่สังเคราะห์แสดงตำแหน่งการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับหลายงานวิจัยเช่น ของ Chu *et al.* (2000), Wang *et al.* (2005), Zhang *et al.* (2009) และ Tay *et al.* (2007) เป็นต้น ซึ่งแสดงว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการสังเคราะห์เป็นซิงค์ออกไซด์จริง นอกจากนั้นเมื่อพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ไม่ปรากฏตำแหน่งของสารเจือปน (impurity) เช่น  $\text{Zn(OH)}_2$  (Wang *et al.*, 2005) หรือตำแหน่งของสารเพิ่มความเสถียรที่ดูดซับที่ผิวอนุภาค (Aimable *et al.*, 2010) ทั้งนี้เนื่องจากสารที่นำมาวิเคราะห์ผ่านขั้นตอนการเผาแคลไซน์ (calcination) ซึ่งเป็นกระบวนการทางความร้อน (thermal treatment) ที่สามารถกำจัดส่วนที่ระเหย (volatile fraction) และสารอินทรีย์ออกจากระบบได้ (Wikipedia, 2010) และงานวิจัยนี้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงถึง 600°C



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

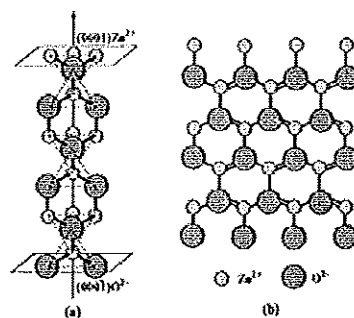


รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งโดยใช้สารเพิ่มความเสถียร ที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ (a) ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร (b) ใช้ PVP และ (c) ใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร

ตารางที่ 4.3 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการต่างกัน

ชนิดของสารเพิ่มความเสถียร	ปริมาณ NaOH (mol)	แลตทิซพารามิเตอร์					
		กระบวนการโซลเจล			กระบวนการสภาวะของแข็ง		
		$a$ (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 ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.1 พบว่าสารตัวอย่างมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  ประมาณ 0.52 นาโนเมตร และค่า  $a$  ประมาณ 0.32 นาโนเมตร และอัตราส่วนระหว่างด้าน  $c/a$  มีค่าประมาณ 1.6 ทุกๆปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงว่าซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีการจัดเรียงตัวแบบเฮกซะโกเนล (hexagonal structure) หรือเวอร์ตไซต์ (wurtzite) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ดังนั้นโครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ได้ ไม่ขึ้นอยู่กับปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์



รูปที่ 4.3 โครงสร้างผลึกแบบเวอร์ตไซต์ของซิงค์ออกไซด์ (a) ทิศทาง  $\langle 0001 \rangle$  และ (b) หน้า  $\{10\bar{1}0\}$  (Xu et al., 2005)

#### 4.1.1.3 ขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystallize size) ของนาโนซิงค์ออกไซด์

จากการคำนวณหาขนาดผลึกเฉลี่ยด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 3.2 พบว่า ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล 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 แต่ขนาดผลึกมีขนาดเล็กลงเล็กน้อย เมื่อไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร ซึ่งยังคงมีขนาดผลึกใหญ่กว่าที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.08 โมล ส่วนในกรณีที่ใช้ PVP เป็นสารเพิ่มความเสถียร เมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.08, 0.16 และ 0.32 โมลตามลำดับ ขนาดผลึกเฉลี่ยที่ได้มีขนาดใหญ่มากขึ้นตามลำดับเช่นกัน

ตารางที่ 4.4 ขนาดผลึกเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการต่างกัน

ชนิดของสารเพิ่มความเสถียร	ปริมาณ NaOH (mol)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	
		กระบวนการโซลเจล	กระบวนการสภาวะของแข็ง
ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร	0.08	36	40
	0.16	47	37
	0.32	41	36
PVP	0.08	38	42
	0.16	42	37
	0.32	44	35
CTAB	0.08	37	40
	0.16	42	38
	0.32	42	35

นอกจากนี้ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ให้ขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ในช่วง 35-42 นาโนเมตร ซึ่งในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการนี้ ให้ขนาดผลึกเฉลี่ยที่เล็กกว่ากระบวนการโซลเจลดังแสดงในตารางที่ 4.4 โดยเมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Aimable *et al.* (2010) ที่ได้ศึกษาการใช้พอลิเมอร์ช่วยในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอน โดยใช้พอลิอะคริลิกแอตติค (Poly(acrylic acid)) เป็นสารเพิ่มความเสถียรที่

สภาวะที่มี pH ต่างๆ พบว่าเมื่อความเป็นด่างหรือค่า pH เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกมีขนาดโตขึ้น โดยค่า pH เพิ่มขึ้นจาก 5.6 เป็น 12.5 ขนาดผลึกใหญ่ขึ้นจาก 24 เป็น 41 นาโนเมตร

ปัจจัยที่มีผลต่อขนาดผลึกมีหลายอย่าง เช่น Caglar Y. *et al.* (2009) ศึกษาอิทธิพลของกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) ต่อขนาดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เคลือบที่อุณหภูมิ 550, 650 และ 750°C ตามลำดับ พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น นอกจากนี้ Aimable *et al.* (2010) ศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์จากระบบที่ใช้พอลิเมอร์เป็นสารเพิ่มความเสถียรด้วยกระบวนการตกตะกอน พบว่าเมื่อเผาสารที่ 500°C เป็นเวลา 10 นาที ขนาดผลึกโตขึ้น 1-4 นาโนเมตร นอกจากนี้ Kanade *et al.* (2006) ศึกษาผลของตัวทำละลายต่อการสังเคราะห์และคุณสมบัติของนาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ตัวทำละลาย 3 ชนิดคือ น้ำ เมทานอล และเอทิลีนไกลคอล พบว่าขนาดผลึกซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมจากการใช้น้ำเป็นตัวทำละลายในการสังเคราะห์ มีขนาดใหญ่กว่าขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมจากการใช้ตัวทำละลายที่เป็นเมทานอลและเอทิลีนไกลคอล ในรายงานของ Suwanboon (2008) ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียร (พอลิไวนิลไพโรลิโดน) ต่อขนาดผลึก พบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของพอลิไวนิลไพโรลิโดนเท่ากับ 0,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$  และ  $3 \times 10^{-4}$  M ให้ขนาดผลึก 49, 56, 48 และ 45 นาโนเมตรตามลำดับ ในงานวิจัยของ Cheng *et al.* (2005) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล และแอนนิล (anneal) ที่อุณหภูมิ 350 และ 500°C พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการอบเพิ่มขึ้น มีผลทำให้ขนาดผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเป็น 9, 14 และ 20 นาโนเมตร ตามลำดับ

#### 4.1.1.4 ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (average particles size) ของนาโนซิงค์ออกไซด์

ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากเทคนิค SEM ดังแสดงในตารางที่ 4.5 พบว่า ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 183-431 นาโนเมตร โดยเมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น ทั้งในกรณีที่ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรและการใช้สารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิด ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์มีแนวโน้มลดลง กล่าวคือในกรณีที่ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร เมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.08 โมลเป็น 0.16 โมล ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีขนาดใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.32 โมล ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเล็กลงอย่างเห็นได้ชัด ส่วนในกรณีที่ใช้ PVP และใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร เมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.08 โมลเป็น 0.16 โมล ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีขนาดเล็กลง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.32 โมล ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีขนาดไม่แตกต่างกันมากนักกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.16 โมล

ตารางที่ 4.5 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการต่างกัน

ชนิดของสาร เพิ่ม ความเสถียร	ปริมาณ NaOH (mol)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)	
		กระบวนการ โซลเจล	กระบวนการ สภาวะของแข็ง
ไม่ใช้สารเพิ่ม ความเสถียร	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

ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 87-197 นาโนเมตร ซึ่งในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการนี้ ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่เล็กกว่ากระบวนการโซลเจล โดยเมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคเฉลี่ยลดลง นอกจากนี้เห็นได้จากตารางที่ 4.4 และ 4.5 ว่าที่สภาวะการทดลองเดียวกัน ขนาดอนุภาคที่วัดได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) มีขนาดใหญ่กว่าขนาดผลึกที่คำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เป็นพหุผลึก (polycrystalline) (Aimable *et al.*, 2010) ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อขนาดอนุภาคเกิดจากหลายปัจจัยด้วยกัน เช่น

1. ชนิดของสารเพิ่มความเสถียร โดยงานวิจัยของ Zhang *et al.* (2007) ศึกษาผลของชนิดของสารเพิ่มความเสถียร (dispersant) พอลิเอททิลีนไกลคอล (PEG) และพอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) ต่อขนาดอนุภาค พบว่าการใช้สารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิดมีผลทำให้ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ใหญ่ขึ้นกว่าการไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร ซึ่งการใช้พอลิไวนิลไพโรลิโดน ให้ขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่าพอลิเอททิลีนไกลคอล นอกจากนั้น Wei and Chang (2008) ได้ศึกษาคุณลักษณะของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ภายใต้สภาวะอัลตราโซนิก โดยใช้สารเพิ่มความเสถียร 2 ชนิดคือ เฮกซะเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และไตรเอทาโนลามีน (TEA) พบว่าการใช้ไตรเอทาโนลามีนเป็นสารเพิ่มความเสถียร ให้ขนาดอนุภาคเล็กและมีพื้นที่ผิว (BET) สูงกว่าการใช้เฮกซะเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์เป็นสารเพิ่มความเสถียร และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) แต่มีขนาดใหญ่กว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า



Singh *et al.* (2009) ได้เปรียบเทียบชนิดของสารเพิ่มความเสถียรโดยใช้ไตรเอทาโนลามีน (Triethanolamine) กับไทโอกลิเซอรอล (Thioglycerol) ที่ปริมาณเท่ากันพบว่า การใช้ไทโอกลิเซอรอลให้ขนาดอนุภาคประมาณ 3 นาโนเมตร ในขณะที่การใช้ไตรเอทาโนลามีนให้ขนาดอนุภาค 20-30 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังได้ทำการเปรียบเทียบสารเพิ่มความเสถียรไตรเอทาโนลามีนกับกรดโอเลอิก (oleic acid) ที่ปริมาณเท่ากัน พบว่า การใช้ไตรเอทาโนลามีนให้ขนาดอนุภาค 15-25 นาโนเมตร ในขณะที่การใช้กรดโอเลอิก ให้ขนาดอนุภาคเพียง 4-5 นาโนเมตร เท่านั้น ทั้งนี้เนื่องมาจากผลของสเตอริก (steric effect) ของอะตอมไนโตรเจนในไตรเอทาโนลามีนส่งผลน้อยกว่าผลสเตอริกของอะตอมของซัลเฟอร์ในไทโอกลิเซอรอล เนื่องจากอะตอมของซัลเฟอร์มีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของไนโตรเจน ทำให้เกิดปรากฏการณ์ดังกล่าวขึ้นได้ดีกว่า

2. ตัวกลางหรือตัวทำละลายในการทำปฏิกิริยา โดย Kanade *et al.* (2006) ได้ศึกษาผลของตัวทำละลาย 3 ชนิดคือ น้ำ เมทานอล (methanol) และเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) ต่อการเตรียมนาโนซิงค์ออกไซด์ พบว่า การใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ให้ขนาดอนุภาค 25 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าการใช้เอทิลีนไกลคอลและเมทานอลโดยให้ขนาดอนุภาค 15 และ 17 นาโนเมตรตามลำดับ นอกจากนี้ Wang *et al.* (2005) ศึกษาผลของตัวกลาง 3 ชนิดคือ เอทานอลบริสุทธิ์ (absolute ethanol) เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) และของผสมระหว่างเอทานอลบริสุทธิ์กับเอทิลีนไกลคอลต่อขนาดของนาโนซิงค์ออกไซด์พบว่า การใช้เอทานอลบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล ให้ขนาดอนุภาคประมาณ 20-30 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าการใช้ของผสมระหว่างเอทานอลบริสุทธิ์กับเอทิลีนไกลคอล ซึ่งให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 100 นาโนเมตร

3. วิธีการในการสังเคราะห์ต่างกันมีผลต่อขนาดอนุภาคเช่นกัน เช่น Tam *et al.* (2008) ได้ศึกษาการเตรียมนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) เพื่อใช้ในการศึกษาด้านการยับยั้งแบคทีเรีย ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้มีความยาวประมาณ 250 นาโนเมตรและมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 30 - 70 นาโนเมตร Sun *et al.* (2006) ได้สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ขนาดนาโนเมตร ด้วยปฏิกิริยาขั้นตอนเดียวด้วยวิธีการสภาวะของแข็ง (Solid state) ที่อุณหภูมิห้อง โดยซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 - 30 นาโนเมตรและความยาวประมาณ 150 - 250 นาโนเมตร

4. อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยในงานวิจัยของ Zhao *et al.* (2006) ศึกษาหลักการเกิดนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นแท่งด้วยวิธีทางเคมีสารละลาย (solution chemical method) พบว่า เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น ในงานวิจัยของ Singh *et al.* (2009) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ไตรเอทาโนลามีนเป็นสารเพิ่มความเสถียรและแอนนีย์ล (anneal) ที่อุณหภูมิ 423 K เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเมื่อแอนนีย์ลที่อุณหภูมิและเวลาดังกล่าว ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 20-30 นาโนเมตรเป็น 40-45 นาโนเมตร และในงานวิจัยของ Aimable *et al.* (2010) ได้สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดย

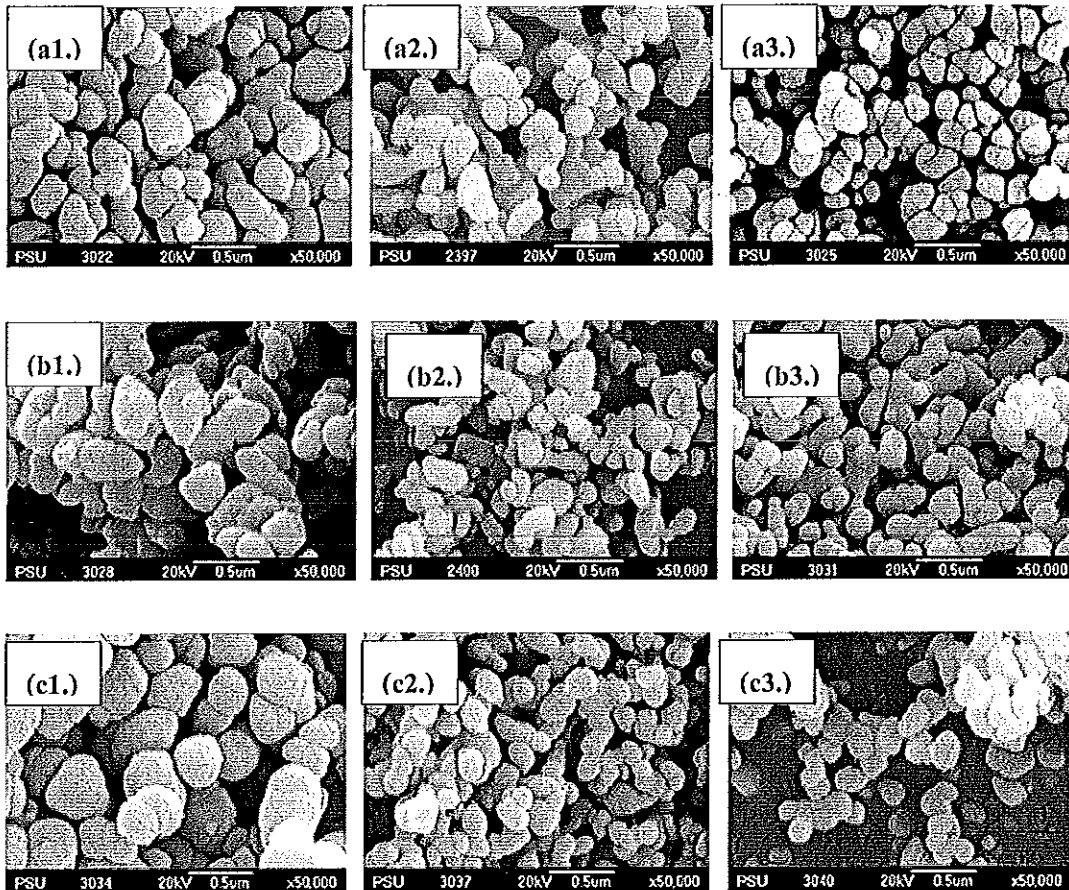
ศึกษาผลของกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 10 นาที ต่อขนาดอนุภาค พบว่าเมื่อผ่านกระบวนการทางความร้อน ทำให้ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยที่นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิอะคริลิกแอซิด (Poly(acrylic acid)) เป็นสารเพิ่มความเสถียรก่อนผ่านกระบวนการทางความร้อนมีขนาดอนุภาค 14 นาโนเมตรและเมื่อผ่านกระบวนการทางความร้อนอนุภาคมีขนาด 73 นาโนเมตร ในงานวิจัยของ Uekawa *et al.* (2007) ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อขนาดอนุภาคโดยใช้ที่อุณหภูมิ 308, 348, 368 และ 408 K เป็นเวลา 24 ชั่วโมงต่อขนาดอนุภาคพบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคโตขึ้นจาก 9 เป็น 19, 22 และ 37 นาโนเมตร ตามลำดับ

#### 4.1.1.5 รูปร่างของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

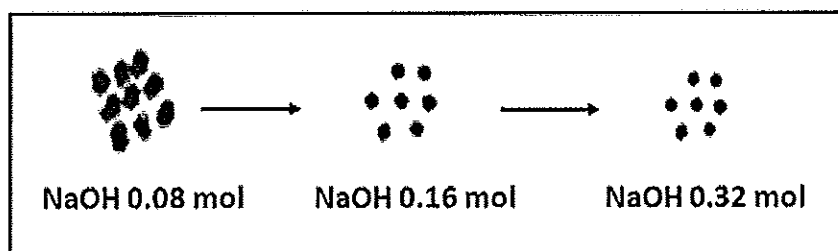
ลักษณะทางสัณฐานของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จาก  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  เข้มข้น 0.04 โมล ในระบบที่มีการใช้/ไม่ใช้ PVP และ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียรร่วมกับ โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.08, 0.16 และ 0.32 โมล ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.4 โดยพบว่า อนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลให้รูปร่างที่มีลักษณะเป็นทรงกลม (sphere) ในทุกปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน (monosize) โดยเห็นได้ชัดที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.32 โมล ทั้งนี้ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรและใช้สารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิด ลักษณะอนุภาคทรงกลมของนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดเล็กกว่าที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.16 และ 0.08 โมลตามลำดับ ซึ่งกลไกการเกิดอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์แสดงดังรูปที่ 4.5

การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์รูปร่างทรงกลมมากมาย เกิดจากการใช้สภาวะในการทดลองต่างกัน เช่น ในงานวิจัยของ Zhang *et al.* (2009) ศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมกลวง (ZnO hollow) ที่มีขนาดอนุภาค 200 - 400 นาโนเมตร โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (dimethylformamide) และให้ความร้อนที่ 450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ส่วนในงานวิจัยของ Li *et al.* (2009) ได้ทำการเตรียมนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมกลวงเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (photocatalyst) จากซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต เอทานอลบริสุทธิ์ (absolute ethanol) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และให้ความร้อนที่ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาด 50 นาโนเมตร ในงานวิจัยของ Cheng *et al.* (2005) ได้สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมด้วยกระบวนการโซลเจลโดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต และไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol) และให้ความร้อนที่ 350 และ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เป็นทรงกลมที่เกิดจากทรงกลมขนาดเล็ก (6-12 นาโนเมตร) เกาะกลุ่มกันและมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 185 นาโนเมตร และในงานวิจัยของ Uekawa *et al.* (2007) ได้สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมโดยใช้ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) สารละลาย

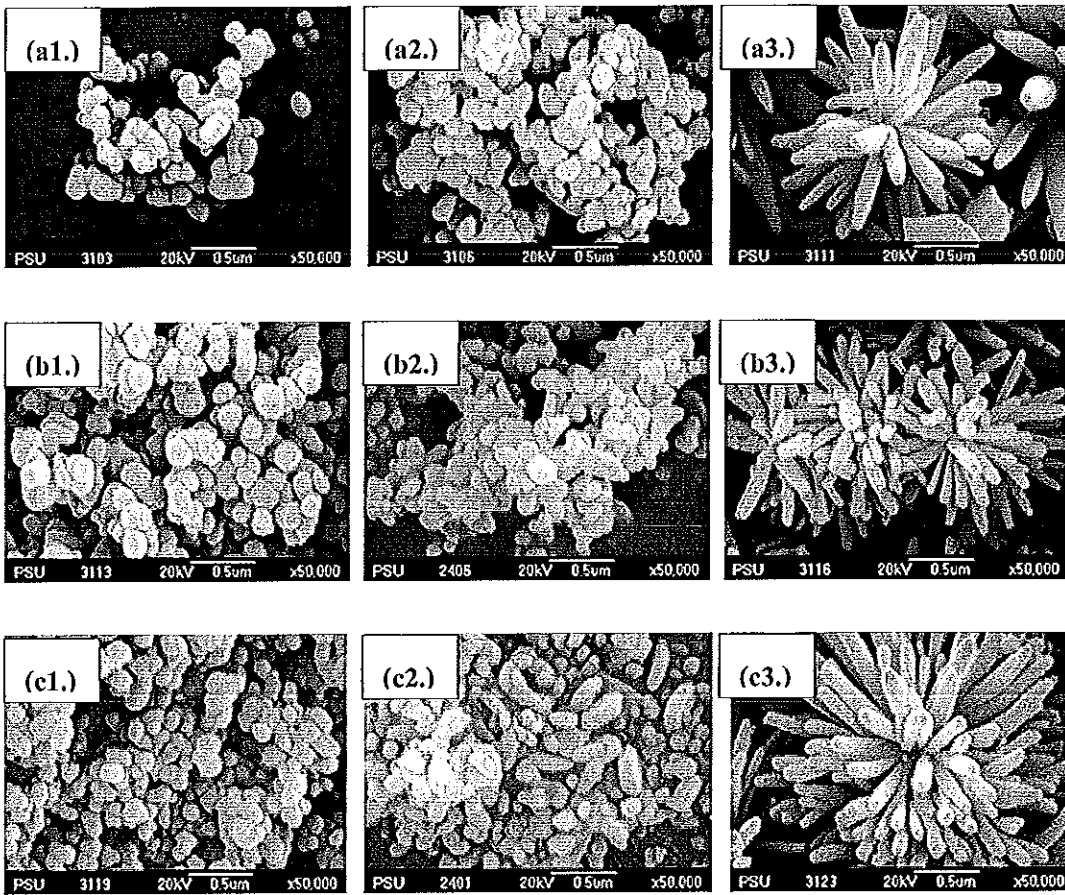
แอมโมเนีย( $\text{NH}_3$ ) เอทิลีนไกลคอล และแปรรูดยุติในการให้ความร้อน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิ 308 K มีรูปร่างเป็นทรงกลมที่เกิดจากการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนจากอนุภาคที่มีขนาด 9 นาโนเมตร



รูปที่ 4.4 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



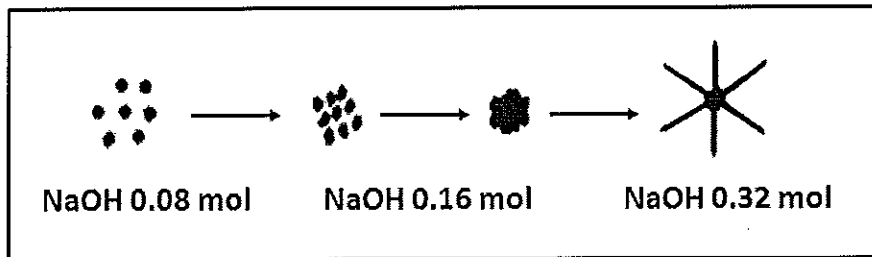
รูปที่ 4.5 กลไกในการเกิดนาโนซิงค์ออกไซด์ทรงกลมที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ



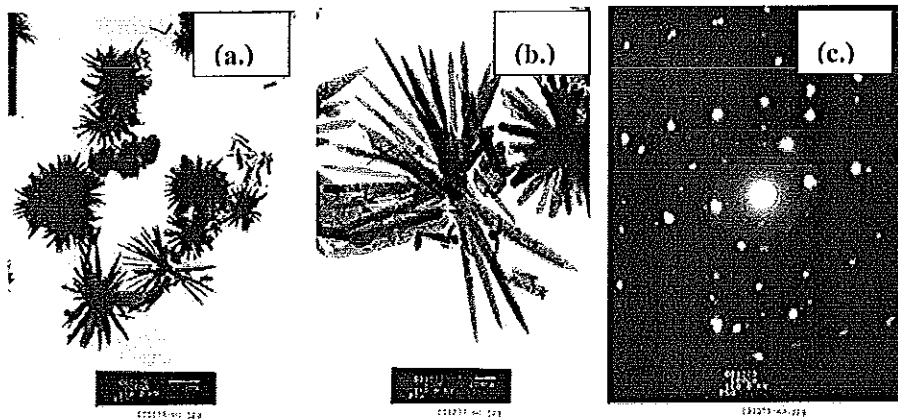
รูปที่ 4.6 SEM micrographs ที่กำลังขยาย  $\times 50,000$  เท่าของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (a) ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร (b) PVP และ (c) CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร โดยที่ (1.) NaOH 0.08 mol (2.) NaOH 0.16 mol และ (3.) NaOH 0.32 mol

สำหรับลักษณะทางสัณฐานของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (Solid state) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์มีรูปร่าง 2 ลักษณะดังแสดงในรูปที่ 4.6 คือลักษณะที่เป็นทรงกลม (sphere) และลักษณะที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (flower-like) โดยเมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 0.08 และ 0.16 โมล ซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างเป็นทรงกลมเมื่อใช้/ไม่ใช้ PVP และ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร และเมื่อเพิ่มปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.32 โมล ซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (flower-like) เมื่อใช้/ไม่ใช้ PVP และ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร นอกจากนี้สังเกตได้ว่า ขนาดอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เป็นทรงกลมมีขนาดใกล้เคียงกัน เมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 0.08 โมล แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.16 โมล อนุภาคที่เป็นทรงกลมเปลี่ยนไปโดยมี

ความยาวของอนุภาคเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเกิดการฟอร์มตัวไปเป็นแท่งที่เกาะกลุ่มกันเป็นลักษณะคล้ายดอกไม้ เมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 0.32 โมล ดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 กลไกในการเกิดรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ



รูปที่ 4.8 TEM micrographs ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต 0.04 โมล โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.32 โมล ที่กำลังขยายต่างๆ (a.)  $\times 6,000$  (b.)  $\times 20K$  และ (c) รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน

นอกจากนี้ลักษณะทางสัณฐานของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งจากซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต 0.04 โมล โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.32 โมล ด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ดังแสดงในรูปที่ 4.8(a) และ (b) เห็นได้ว่า รูปร่างที่ได้มีลักษณะคล้ายดอกไม้ (flower-like) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5-3.5 ไมโครเมตร ซึ่งเกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่เป็นแท่งแต่ละแท่งมารวมกัน โดยแต่ละแท่งมีความยาวประมาณตั้งแต่ 128-339 นาโนเมตร รูปที่ 4.8(c) แสดงรูปแบบการกระเจิงของอิเล็กตรอน (electron diffraction pattern) ซึ่งเห็นได้ว่า จุดสีขาวในผลึกของนาโนซิงค์ออกไซด์มีการเรียงตัวเป็นระเบียบชัดเจน แต่บริเวณที่ทำการศึกษานั้น เป็น

บริเวณของขอบเกรนที่ติดกันจึงแสดงให้เห็นว่านาโนซิงออกไซด์ที่สังเคราะห์มีลักษณะเป็นพหุผลึก (poly crystal) ซึ่งประกอบด้วยผลึกเล็กๆเป็นจำนวนมาก (Cheng *et al.*, 2005)

นาโนซิงออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ สามารถเตรียมได้โดยเงื่อนไขการทดลองต่างกัน เช่นในงานวิจัยของ Aimable *et al.* (2010) ได้สังเคราะห์นาโนซิงออกไซด์โดยใช้พอลิอะคริลิกแอซิด (Poly(acrylic acid)) ในการปรับปรุงสารละลายโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.11, 0.22 และ 1.50 M พบว่า เมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น ค่า pH ของสารละลายในระบบเพิ่มขึ้นเป็น 5.6, 11.2 และ 12.5 ตามลำดับ อนุภาคเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากทรงกลมเป็นรูปร่างที่มีลักษณะคล้ายดอกไม้และมีอัตราส่วนระหว่างความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง (aspect ratio) เพิ่มขึ้น ในงานวิจัยของ Wang *et al.* (2008) ได้สังเคราะห์นาโนซิงออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านโฟโตแคตตาลิซิส โดยใช้ซิงค์ซัลเฟต ( $ZnSO_4$ ) เป็นสารตั้งต้นร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ และไฮดราซีน ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) พบว่านาโนซิงออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 5-6 ไมโครเมตร และเกิดจากอนุภาคที่เป็นแท่ง (rod) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 80-150 นาโนเมตร มีความยาว 1-1.5 ไมโครเมตร ในงานวิจัยของ Ansari *et al.* (2009) ได้ทำการสังเคราะห์นาโนซิงออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นดอกไม้ด้วยกระบวนการสารละลาย (sol-gel method) เพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์ยูเรีย โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ และแปรความเข้มข้นของซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตที่ 0.3, 0.4 และ 0.5 M พบว่าที่ความเข้มข้นของซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตเพิ่มขึ้น นาโนซิงออกไซด์เปลี่ยนรูปร่างจากเป็นสาย (nanobelt) กลายเป็นรูปร่างคล้ายดอกไม้ ในงานวิจัยของ Ashoka *et al.* (2009) ได้สังเคราะห์นาโนซิงออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) จากซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต และทำการแปรปริมาณของเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) รวมทั้งอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา พบว่าเมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลน้อยกว่า 20 มิลลิลิตร ไม่เกิดนาโนซิงออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นดอกไม้ และนาโนซิงออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 140°C เป็นเวลา 1 วัน ได้นาโนซิงออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นดอกไม้มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 300-700 นาโนเมตร ในงานวิจัยของ Jung *et al.* (2008) ได้ทำการสังเคราะห์นาโนซิงออกไซด์ด้วยวิธี continuous flow microreactor โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตและแอมโมเนียมอะซิเตต (ammonium acetate) และเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 และ 0.15 M ที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 5 นาที พบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น จึงทำให้นาโนซิงออกไซด์มีรูปร่างคล้ายดอกไม้เป็นต้น

#### 4.1.2 อิทธิพลของสารเพิ่มความเสถียรต่อนาโนซิงค์ออกไซด์

##### 4.1.2.1 โครงสร้างผลึก และค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์จากข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชัน (รูปที่ 4.1 และ 4.2) พบว่าการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจลและกระบวนการสภาวะของแข็งที่ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร และใช้สารเพิ่มความเสถียรสองชนิดต่างกัน แสดงตำแหน่งของระนาบของผลึกตำแหน่งเดียวกันที่ตำแหน่งระนาบ (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) และ (201) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของซิงค์ออกไซด์มาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 36-1451 (ZnO Powder Diffraction File, 1967) แสดงว่า ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์เป็นซิงค์ออกไซด์จริง นอกจากนั้นจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ไม่ปรากฏตำแหน่งของสารเจือปน (impurity) เช่น ตำแหน่งของสารเพิ่มความเสถียรที่ดูดซับที่ผิวอนุภาค (Aimable *et al.*, 2010) ทั้งนี้เนื่องจากสารที่นำมาวิเคราะห์ผ่านขั้นตอนการแคลไซน์ (calcination) ซึ่งเป็นกระบวนการทางความร้อน (thermal treatment) ที่สามารถกำจัดส่วนที่ระเหย (volatile fraction) ออกจากระบบได้ (Wikipedia, 2010) โดยในงานวิจัยนี้ทำการเผาที่อุณหภูมิสูงถึง 600°C

นอกจากนี้ในตารางที่ 4.3 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของทั้ง 2 กระบวนการในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ (Cullity, 2001) พบว่า ค่าที่ได้มีค่า  $c$  ประมาณ 0.52 นาโนเมตร ค่า  $a$  ประมาณ 0.32 นาโนเมตร และอัตราส่วนระหว่างด้าน  $c/a$  มีค่าประมาณ 1.6 ทุกๆชนิดของสารเพิ่มความเสถียร ซึ่งหมายความว่าซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีการจัดเรียงตัวแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal structure) หรือเวอริตไซต์ (wurtzite) ดังนั้นโครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ได้ ไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเพิ่มความเสถียร

##### 4.1.2.2 ขนาดผลึกเฉลี่ย (Average crystallite size) ของนาโนซิงค์ออกไซด์

ขนาดผลึกเฉลี่ยที่คำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรและใช้สารเพิ่มความเสถียรต่างกัน ดังตารางที่ 4.4 พบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล มีขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ในช่วง 36-47 นาโนเมตร โดยที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากัน นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรมีขนาดผลึกเฉลี่ยใกล้เคียงกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิด ซึ่งการใช้สารเพิ่มความเสถียรแตกต่างกัน คือใช้ PVP และ CTAB ที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากัน ขนาดผลึกเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดใกล้เคียงกัน

นอกจากนี้การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ให้ขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ในช่วง 35-42 นาโนเมตร โดยขนาดผลึกเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดใกล้เคียงกัน ทั้งนี้ทั้งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรและนาโนซิงค์ออก

ไซต์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิด ที่ปริมาณของไซเตียมไฮดรอกไซด์เท่ากัน ซึ่งการใช้สารเพิ่มความเสถียรแตกต่างกัน คือใช้ PVP และ CTAB ที่ปริมาณของไซเตียมไฮดรอกไซด์เท่ากัน ขนาดผลึกเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดใกล้เคียงกัน นอกจากนั้นเห็นได้ชัดว่าที่ปริมาณของไซเตียมไฮดรอกไซด์เท่ากันและใช้ หรือไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรเหมือนกัน นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ให้ขนาดผลึกเฉลี่ยที่เล็กกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล และเมื่อปริมาณของไซเตียมไฮดรอกไซด์เพิ่มมากขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยเพิ่มขึ้นทั้งที่ใช้และไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร จาก 0.08 โมลเป็น 0.16 โมลและจะไม่เพิ่มขึ้นอีกในกระบวนการโซลเจล ขณะที่ในกระบวนการสภาวะของแข็ง ขนาดผลึกเฉลี่ยลดลง เมื่อปริมาณของไซเตียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น

#### 4.1.2.3 ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (Average particles size) ของนาโนซิงค์ออกไซด์

ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล ดังตารางที่ 4.5 มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 183-431 นาโนเมตร ทั้งไม่ใช้และใช้สารเพิ่มความเสถียร และสารเพิ่มความเสถียรมีผลต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ คือ ที่ปริมาณของไซเตียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 0.08 โมล ใช้ เมื่อ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 431 นาโนเมตรซึ่งมีขนาดใหญ่กว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ PVP เป็นสารเพิ่มความเสถียรและไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรตามลำดับ แต่ที่ปริมาณของไซเตียมไฮดรอกไซด์ 0.16 โมลเท่ากัน นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยใหญ่กว่าที่ใช้ PVP และใกล้เคียงกับ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร ส่วนที่ปริมาณของไซเตียมไฮดรอกไซด์ 0.32 โมลเท่ากัน นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรและใช้ PVP เป็นสารเพิ่มความเสถียร มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยใกล้เคียงกันและมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเล็กกว่าการใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร

สำหรับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 87-197 นาโนเมตร ดังตารางที่ 4.5 ซึ่งในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการนี้ ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเล็กกว่ากระบวนการโซลเจล โดยที่ปริมาณของไซเตียมไฮดรอกไซด์ 0.08 และ 0.16 โมล การไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรมีผลให้ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีขนาดอนุภาคแตกต่างกับการใช้สารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิดเพียงเล็กน้อย แต่ที่ปริมาณของไซเตียมไฮดรอกไซด์ 0.32 โมล การไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรมีผลต่อขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์แตกต่างกับการใช้สารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิดอย่างเห็นได้ชัดคือ การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรมีผลให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดใหญ่กว่าการใช้ PVP และ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร แต่การใช้สารเพิ่มความเสถียรต่างกัน ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาด



ใกล้เคียงกันและการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองกระบวนการ เมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น มีผลให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเช่นกัน

#### 4.1.2.4 รูปร่างของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

ลักษณะทางสัณฐานของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่า ที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากัน นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (sphere) และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน (monosize) เช่นเดียวกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ PVP หรือ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร ซึ่งการไม่ใช้หรือใช้สารเพิ่มความเสถียรต่างชนิดกัน ไม่มีผลต่อรูปร่างของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ แต่มีผลกับขนาดอนุภาคทรงกลมของนาโนซิงค์ออกไซด์

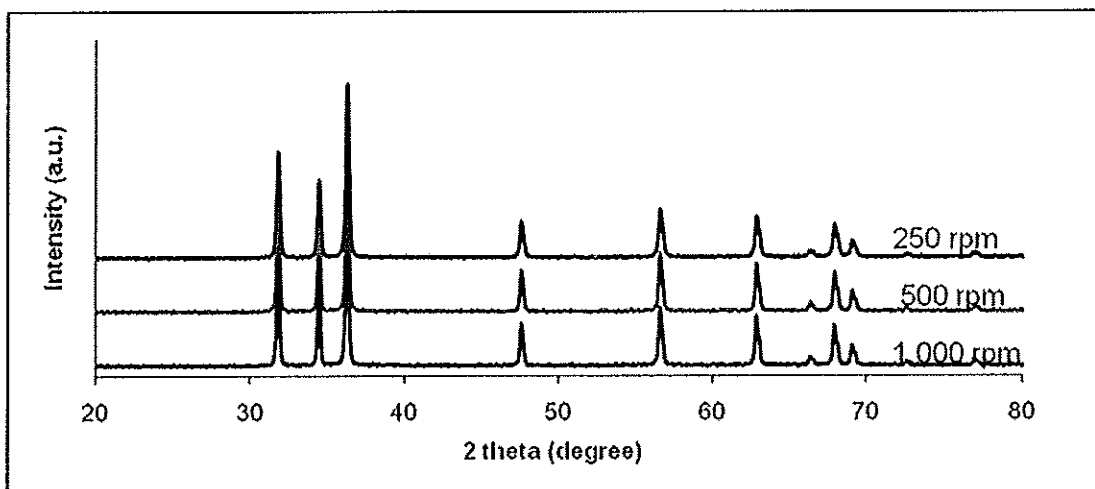
สำหรับลักษณะทางสัณฐานของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ให้รูปร่างอนุภาค 2 ลักษณะคือ ลักษณะที่เป็นทรงกลม (sphere) และลักษณะที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (flower-like) โดยที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากัน นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร มีรูปร่างอนุภาคเหมือนกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิด ซึ่งการไม่ใช้หรือใช้สารเพิ่มความเสถียรต่างชนิดกัน ไม่มีผลต่อรูปร่างของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ แต่ขึ้นอยู่กับปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์และกระบวนการในการสังเคราะห์ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ *Aimable et al.* (2010) ได้รายงานว่าการใช้สารเพิ่มความเสถียรทุกชนิด ได้แก่ พอลิอะคริลิกแอซิด (Poly(acrylic acid)) ซึ่งเป็น anionic polyelectrolyte โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecylsulfate) ซึ่งเป็นสารเพิ่มความเสถียรที่มีประจุลบ (anionic surfactant) พอลิไวนิลไพโรลิโดน (Poly(vinylpyrrolidone)) และไฮดรอกซิลโพรพิลเมทิลเซลลูโลส (hydroxyl propylmethyl cellulose) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีประจุ (non-ionic polymer) ไม่มีผลต่อรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ กล่าวคือ นาโนซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างเป็นทรงกลมเมื่อใช้พอลิเมอร์ทุกชนิดที่กล่าวมาแล้ว แต่ขนาดอนุภาคที่ได้จะต่างกัน ส่วนปัจจัยอื่นๆที่มีผลต่อรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ได้กล่าวไว้แล้วข้างต้นในหัวข้อผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์

#### 4.1.3 อิทธิพลของความเร็วรอบการกวนต่อนาโนซิงค์ออกไซด์

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

##### 4.1.3.1 โครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์

เมื่อนำตัวอย่างที่กวนด้วยความเร็ว 250, 500 และ 1,000 rpm มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค เอ็กซเรย์ดิฟแฟรคชันให้รูปแบบการเลี้ยวเบนดังแสดงในรูปที่ 4.9 โดยสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) และ (201) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 (ZnO Powder Diffraction File, 1967) ซึ่งหมายความว่า ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์เป็นซิงค์ออกไซด์จริง นอกจากนั้นจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ไม่ปรากฏตำแหน่งของสารเจือปน (impurity) เช่นเดียวกับทุกเงื่อนไขก่อนหน้านี้



รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลที่ความเร็วรอบการกวนต่างๆ

นอกจากนี้ในตารางที่ 4.6 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์เมื่อใช้ความเร็วรอบการกวนต่างๆพบว่า ผงซิงค์ออกไซด์มีค่าแลตทิซค่า  $c$  ประมาณ 0.52 นาโนเมตร ค่า  $a$  ประมาณ 0.32 นาโนเมตร และอัตราส่วนระหว่าง  $c/a$  มีค่าประมาณ 1.6 ทุกความเร็วรอบการกวน

ตารางที่ 4.6 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการโซลเจลที่ความเร็วรอบการกวนต่างๆ

ความเร็วรอบการกวน (rpm)	แลตทิซพารามิเตอร์		
	$a$ (nm)	$c$ (nm)	$c/a$
250	0.3252	0.5211	1.6021
500	0.3252	0.5211	1.6021
1,000	0.3253	0.5211	1.6019

#### 4.1.3.2 ขนาดผลึกเฉลี่ย (Average crystallite size) ของนาโนซิงค์ออกไซด์

จากการคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ตามสมการที่ [3.2] ของนาโนซิงค์ออกไซด์ดังตารางที่ 4.7 พบว่า เมื่อความเร็วรอบการกวนเพิ่มขึ้นขนาดผลึกเฉลี่ยที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน โดยขนาดผลึกเฉลี่ยที่ได้ คือ 39, 41 และ 46 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มความเร็วรอบการกวนจาก 250, 500 และ 1,000 รอบต่อนาที (rpm) ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากการกวนระบบด้วยความเร็วรอบการกวนสูง มีผลทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของผลึกซิงค์ออกไซด์ ขนาดผลึกจึงมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยปัจจัยอื่นๆที่มีผลต่อขนาดผลึกได้กล่าวไว้ข้างต้นในหัวข้อผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อขนาดผลึกเฉลี่ย

ตารางที่ 4.7 ขนาดผลึกเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลที่ความเร็วรอบการกวนต่างๆ

ความเร็วรอบการกวน (rpm)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)
250	39
500	41
1,000	46

#### 4.1.2.3 ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (Average particles size) ของนาโนซิงค์ออกไซด์

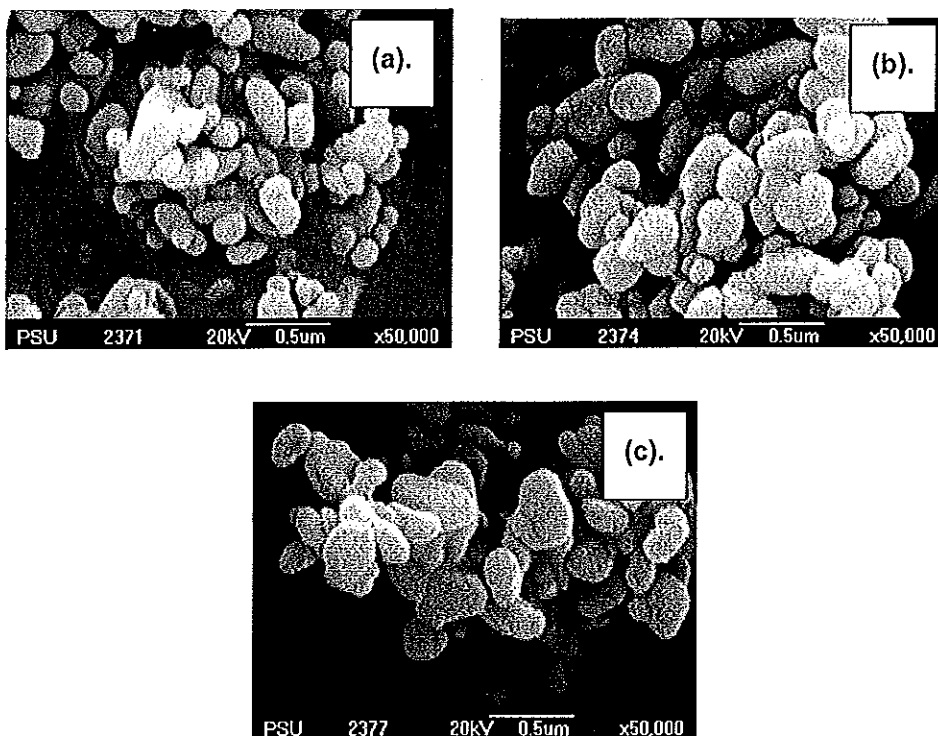
จากการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่เตรียมจากการกวนด้วยความเร็วรอบแตกต่างกัน พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้อยู่ในช่วง  $142 \pm 0.02$  ถึง  $329 \pm 0.03$  นาโนเมตร โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยใหญ่ขึ้น เมื่อความเร็วรอบการกวนเพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 4.8 เนื่องจากการกวนระบบด้วยความเร็วรอบการกวนสูง มีผลทำให้อนุภาคของซิงค์ออกไซด์เกิดการเกาะกลุ่มกัน ขนาดอนุภาคจึงมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ สัชญา และ

คณะ (2545) ที่ศึกษาผลของความเร็วรอบในการกวาดต่อขนาดอนุภาคของอะคริลิก-สไตรีนโคพอลิเมอร์อิมัลชัน โดยทำการแปรความเร็วรอบการกวาดที่ 100-500 รอบต่อนาที (rpm) พบว่าเมื่อใช้ความเร็วรอบในการกวาดเพิ่มขึ้นจาก 150 เป็น 500 รอบต่อนาที ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นเช่นเดียวกัน จาก 0.14 ไมครอนเป็น 0.66 ไมครอน

ตารางที่ 4.8 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลที่ความเร็วรอบการกวาดต่างๆ

ความเร็วรอบการกวาด (rpm)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)
250	142±0.02
500	229±0.03
1,000	329±0.03

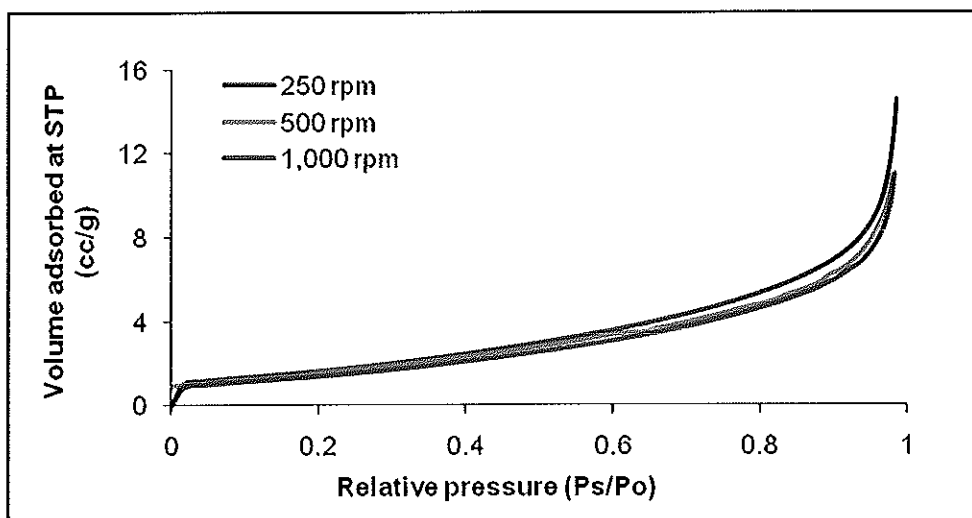
#### 4.1.3.4 รูปร่างของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์



รูปที่ 4.10 SEM micrographs ที่กำลังขยาย  $\times 50,000$  เท่าของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลที่ความเร็วรอบการกวาดต่างๆ (a) 250 rpm (b) 500 rpm และ (c) 1,000 rpm

ลักษณะทางสัณฐานของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล โดยใช้ความเร็วรอบการกวนต่างๆ คือ 250, 500 และ 1,000 รอบต่อนาที (rpm) ดังแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่า ความเร็วรอบการกวนต่างกันไม่มีผลต่อรูปร่างที่เกิดขึ้น โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยความเร็วรอบต่างกัน มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (sphere) ทั้งหมด แต่ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีขนาดแตกต่างกันตามความเร็วรอบการกวน

#### 4.1.3.5 สมบัติการดูดซับและขนาดรูพรุนของนาโนซิงค์ออกไซด์

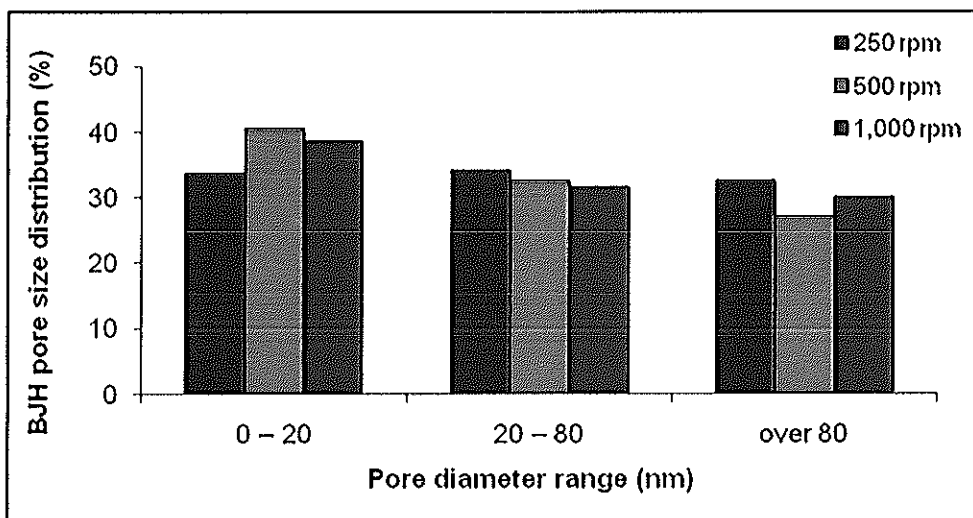


รูปที่ 4.11 ไอโซเทอมการดูดซับของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยความเร็วรอบการกวนต่างๆ

ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยความเร็วรอบการกวนต่างกัน มีผลต่อสมบัติการดูดซับแตกต่างกันดังรูปที่ 4.11 ซึ่งแสดงไอโซเทอมการดูดซับ (adsorption) ก๊าซไนโตรเจน ( $N_2$ ) ที่เป็นการดูดซับทางฟิสิกส์ (physical adsorption) ซึ่งเป็นไอโซเทอมของการดูดซับแลงเมียร์ (Langmuir adsorption) แบบชนิดที่ 4 (IV) ตาม IUPAC nomenclature ซึ่งแสดงให้เห็นว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยความเร็วรอบการกวนต่างกัน เป็นวัสดุแบบ mesoporous โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งหมดสามารถดูดซับก๊าซไนโตรเจนได้เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อ relative pressure ( $P_s/P_o$ ) เพิ่มขึ้น ซึ่งเห็นได้ว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยความเร็วรอบต่างกัน มีความสามารถในการดูดซับต่างกันเล็กน้อยกล่าวคือ นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยความเร็วรอบการกวน 250 rpm มีปริมาณของสารที่ถูกดูดซับ (volume adsorbed) ซึ่งในที่นี้คือการดูดซับก๊าซไนโตรเจนมากกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยความเร็วรอบการกวน 500 และ 1,000 rpm ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยความเร็วรอบการกวนต่ำ ซึ่งในที่นี้คือที่ความเร็วรอบการกวน 250 rpm มีขนาดผลึกและขนาดอนุภาคเฉลี่ยเล็ก

กว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยความเร็วรอบการกวนสูงขึ้นไป 500 และ 1,000 rpm ทำให้มีพื้นที่ผิวในการดูดซับสูงกว่า ทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับดีกว่านั่นเอง (Uekawa *et al.*, 2007)

ในการศึกษาครั้งนี้ ไม่สามารถหา hysteresis loop ซึ่งเป็นการศึกษาสมบัติการหลุดออก (desorption) ได้จากการจากกราฟไอโซเทอมนี้ได้ เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ (Coulter SA 3100 Surface Area and Pore Size Analyzer) ซึ่งใช้ศึกษาได้เพียงแต่สมบัติในการดูดซับ (adsorption) แต่ไม่สามารถใช้ในการศึกษาสมบัติการหลุดออกได้



รูปที่ 4.12 ขนาดรูพรุนของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยความเร็วรอบการกวนต่างๆ

ในการศึกษาขนาดรูพรุนของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลด้วยความเร็วรอบต่างๆคือ 250 500 และ 1,000 รอบต่อนาที (rpm) ดังรูปที่ 4.12 พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยความเร็วรอบ 250 rpm ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนใกล้เคียงกันซึ่งอยู่ที่ประมาณ 30-35% ในทุกช่วงขนาดรูพรุน แต่เมื่อขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเนื่องจากใช้ความเร็วรอบการกวนเพิ่มขึ้นเป็น 500 และ 1,000 rpm มีผลให้การกระจายตัวของขนาดรูพรุนในช่วง 0-20 นาโนเมตรมากที่สุดประมาณ 40% โดยที่ขนาดของรูพรุนในช่วง 20-80 นาโนเมตรและขนาดรูพรุนที่มากกว่า 80 นาโนเมตร มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนใกล้เคียงกันประมาณ 30-35% เมื่อใช้ความเร็วรอบการกวน 500 และ 1,000 rpm

#### 4.1.4 ผลของชนิดและเกรดของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

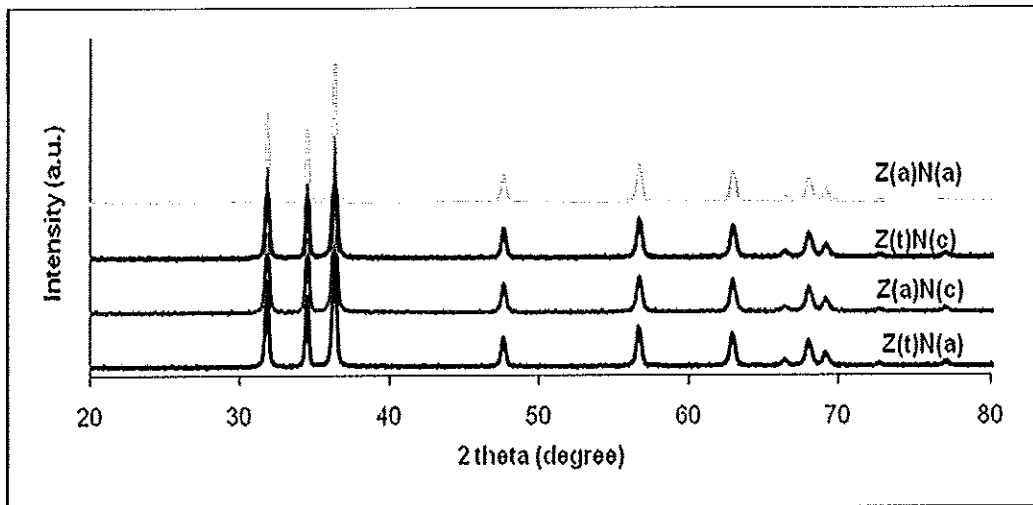
ในการศึกษาผลของเกรดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ โดยทำการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งจากซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต 0.04 โมล โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.32 โมล โดยใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ดังแสดงในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ชนิดและเกรดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์

ชนิดของสารตั้งต้น	เกรดของสารตั้งต้น	ตัวย่อ
$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	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)

##### 4.1.4.1 โครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์

โครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเกรดสารตั้งต้นต่างกันจากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังรูปที่ 4.13 และตารางที่ 4.10. พบว่าการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ทุกๆ เกรดของสารตั้งต้นทั้งโซเดียมไฮดรอกไซด์และซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต แสดงตำแหน่งระนาบของผลึกจากมุม  $2\theta$  ที่ตำแหน่งระนาบ (hkl) ที่ (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) และ (201) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 36-1451 (ZnO Powder Diffraction File, 1967) นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ไม่ปรากฏตำแหน่งของสารเจือปน (impurity) (Wang *et al.*, 2005) หรือตำแหน่งของสารเพิ่มความเสถียรที่ดูดซับที่ผิวอนุภาค (Aimable *et al.*, 2010) เนื่องจากผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงเพื่อกำจัดส่วนที่ระเหยได้ (volatile fraction) ออกจากระบบได้ (Wikipedia, 2010)



รูปที่ 4.13 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งโดยใช้กรดของสารตั้งต้นต่างๆ

ตารางที่ 4.10 ขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นกรดต่างๆ

กรดของสารตั้งต้น	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

นอกจากนั้นค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Cullity B.D., 2001) ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกรดของสารตั้งต้นต่างกัน มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  ประมาณ 0.52 นาโนเมตร และค่า  $a$  ประมาณ 0.32 นาโนเมตร และอัตราส่วนระหว่าง ด้าน  $c/a$  มีค่าประมาณ 1.6 ดังตารางที่ 4.10 ซึ่งแสดงว่าซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีการจัดเรียงตัวแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal structure) หรือเวอร์ตไซต์ (wurtzite) ดังนั้นกรดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ต่างกัน ไม่มีผลต่อโครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของนาโนซิงค์ออกไซด์

#### 4.1.4.2 ขนาดผลึกเฉลี่ย (Average crystallite size) ของนาโนซิงค์ออกไซด์

จากการคำนวณหาขนาดผลึกเฉลี่ยด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกรดของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แตกต่างกัน มีขนาด



ผลึกเฉลี่ยใกล้เคียงกัน ดังตารางที่ 4.10 โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกรดของสารตั้งต้นต่างกันมีขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ในช่วง 33-39 นาโนเมตร ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  analysis grade ร่วมกับ NaOH commercial grade มีขนาดผลึกเฉลี่ยเล็กที่สุด ขนาดผลึกเฉลี่ยที่เล็กรองลงมาคือ นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้น  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  technical grade ร่วมกับ NaOH commercial grade และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นทั้ง  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  และ NaOH ที่เป็น analysis grade ทั้งสองตามลำดับ และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  analysis grade ร่วมกับ NaOH commercial grade มีขนาดผลึกเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ใหญ่ที่สุดคือ 39 นาโนเมตร

#### 4.1.4.3 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์

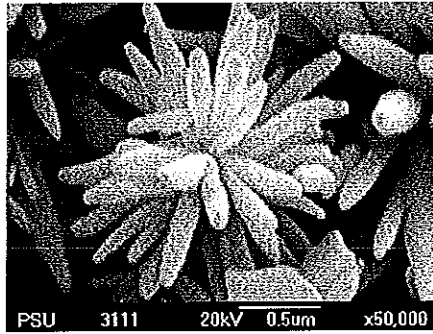
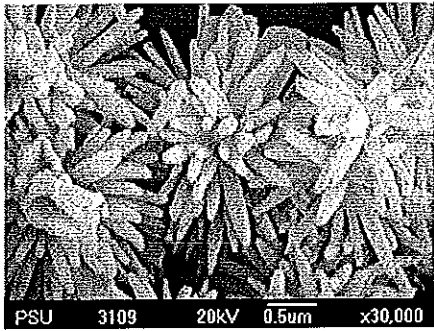
ลักษณะทางสัณฐานของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกรดของสารตั้งต้นแตกต่างกัน มีผลให้รูปร่างและขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้แตกต่างกันดังรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.11 โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้น analytical grade ทั้ง  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  และ NaOH หรือ Z(a)N(a) (รูปที่ 4.14(a)) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างอนุภาคมีลักษณะคล้ายดอกไม้ (flower-like) ที่มีขนาดสม่ำเสมอ โดยมีส่วนผ่านศูนย์กลางของอนุภาค 1.5-3.5 ไมโครเมตร ซึ่งเกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่เป็นแท่งแต่ละแท่งมารวมกัน ซึ่งแต่ละแท่งมีความยาวประมาณตั้งแต่ 128-339 นาโนเมตร นอกจากนี้ นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ที่เป็น technical grade ร่วมกับ NaOH analytical grade เป็นสารตั้งต้นหรือ Z(t)N(a) ดังรูปที่ 4.14(b) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างอนุภาค 2 ลักษณะคือลักษณะเป็นทรงกลมและรูปร่างที่เป็นแท่งสั้นๆ ซึ่ง

ตารางที่ 4.11 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นกรดต่างๆ

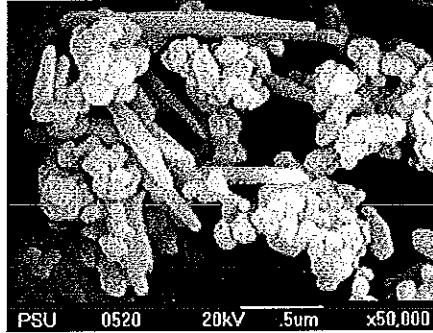
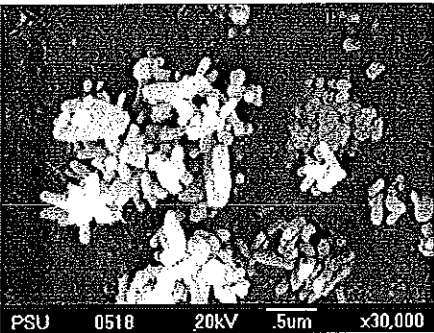
กรดของสารตั้งต้น	ขนาดรูปร่างอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ (nm)				
	2 <sup>nd</sup> particles size Flower-like	Small rod		Sphere	2 <sup>nd</sup> particles size Polymorphic
		diameter	length		
Z(a)N(a)	1500-3500	~156	128-339	-	-
Z(t) N(a)	-	60-140	190-15400	80-240	-
Z(a) N(c)	1350-4320	60-180	1200-3400	-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

นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 80–240 นาโนเมตร ส่วนรูปร่างอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแท่งสั้นๆ มีเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 60-140 นาโนเมตรและมีความยาวของแท่งตั้งแต่ 190 นาโนเมตรถึง 1.54 ไมโครเมตร นอกจากนั้นในรูปที่ 4.14(c) ซึ่งเป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นโดยใช้  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ที่เป็น analytical grade ร่วมกับ NaOH commercial grade หรือ Z(a)N(c) พบว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (flower-like) คล้ายกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้น analytical grade ทั้ง  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  และ NaOH หรือ Z(a)N(a) แต่มีขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอว่า โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคตั้งแต่ 1.35-4.32 ไมโครเมตร ซึ่งเกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่เป็นแท่งแต่ละแท่งมารวมกัน โดยแต่ละแท่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 60-180 นาโนเมตร และความยาวประมาณ 1.2-3.4 ไมโครเมตร นอกจากนี้ยังมีรูปร่างอนุภาคอื่นที่ไม่มีลักษณะคล้ายดอกไม้ และมีขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคตั้งแต่ 90–170 นาโนเมตรเกาะกลุ่มกันเป็นกลุ่มก้อนอนุภาคขนาดใหญ่ (secondary particles) ที่มีขนาดอนุภาค 2.04–4.44 ไมโครเมตร ซึ่งคล้ายกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ที่เป็น technical grade ร่วมกับ NaOH commercial grade เป็นสารตั้งต้นหรือ Z(t)N(c) ดังรูปที่ 4.14(d) โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะอนุภาคคล้ายดอกไม้เช่นกัน แต่มีเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคที่คล้ายดอกไม้ตั้งแต่ 2.82-4.01 ไมโครเมตร ซึ่งเกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่เป็นแท่งสั้นๆ รวมกัน โดยแท่งสั้นๆแต่ละแท่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 80-150 นาโนเมตร และความยาวประมาณ 240 นาโนเมตรถึง 1.95 ไมโครเมตร นอกจากนี้ยังมีอนุภาคที่ไม่สม่ำเสมอที่มีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 100-570 นาโนเมตรรวมกลุ่มกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ (secondary particles) ขนาดตั้งแต่ 4.59-5.56 ไมโครเมตร

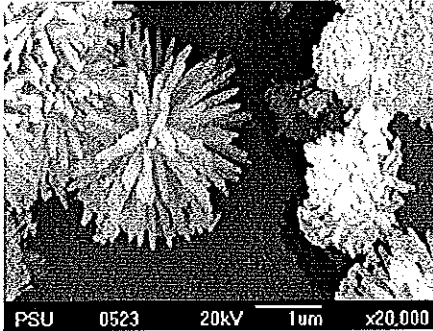
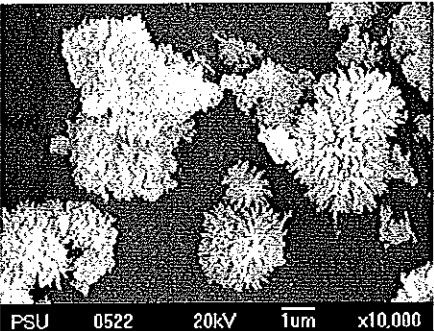
(a). Z(a)N(a)



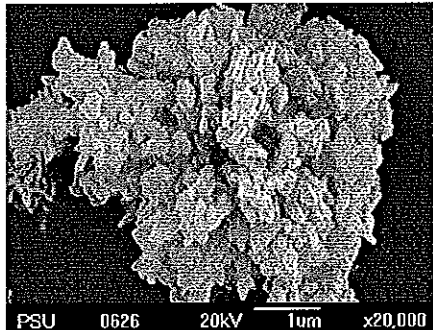
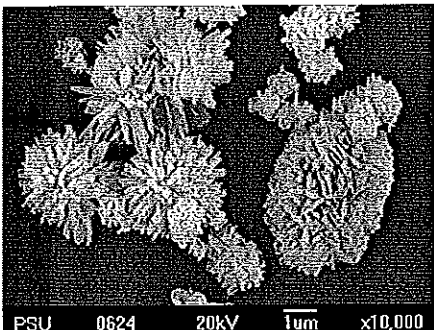
(b). Z(t)N(a)



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

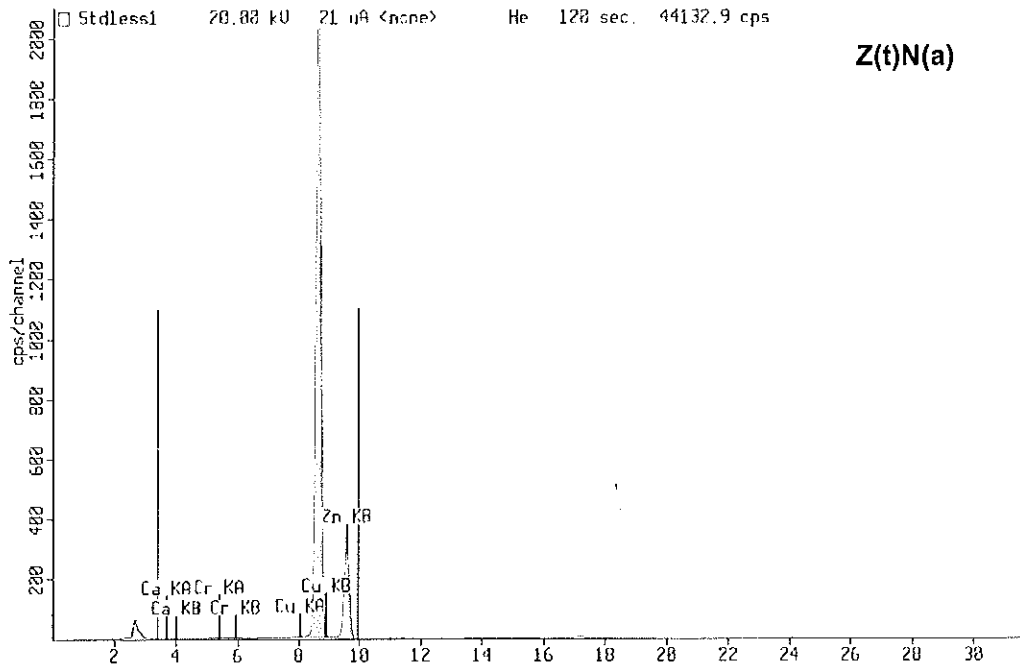


(d). Z(t)N(c)

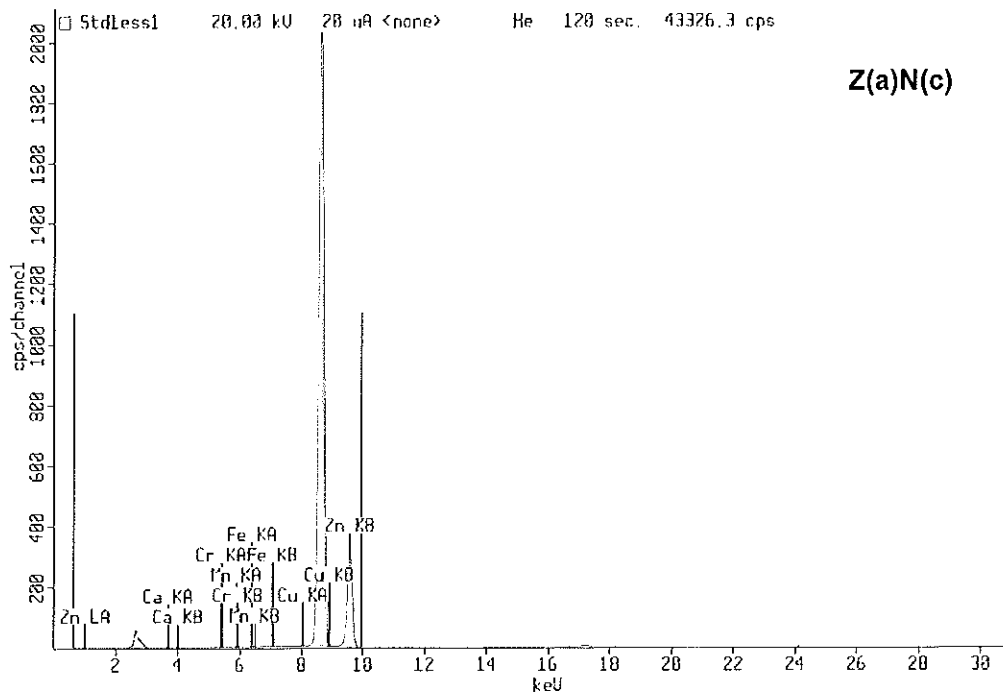


รูปที่ 4.14 นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์และกำลังขยายต่างกันโดยที่ (a). Z(a)N(a) (b). Z(t)N(a) (c). Z(a)N(c) และ(d). Z(t)N(c)

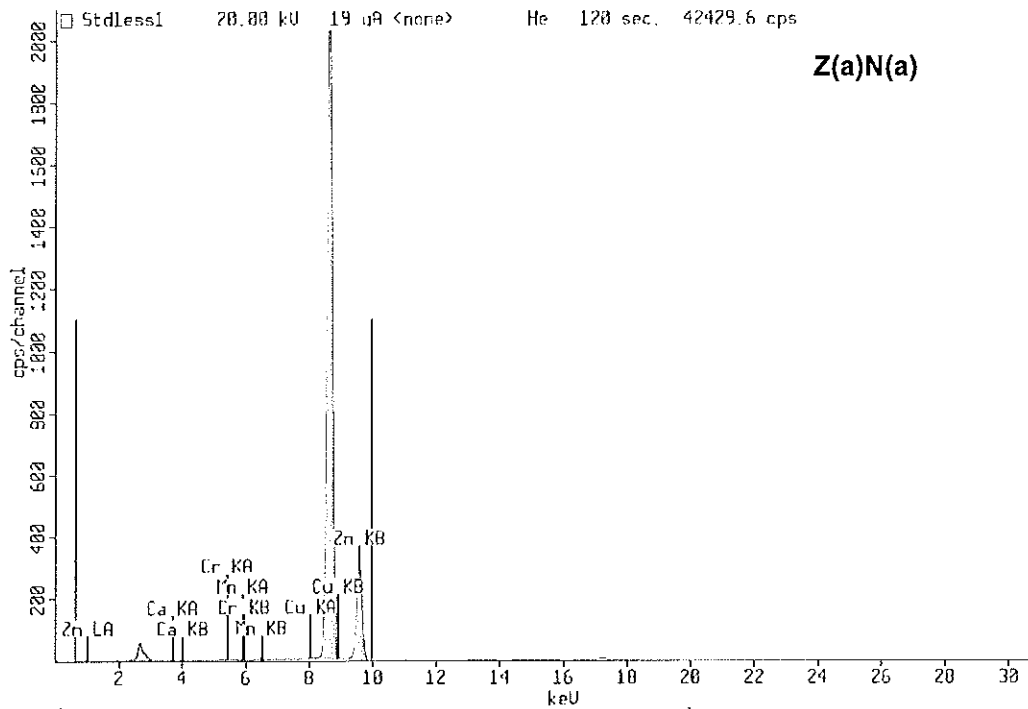
4.1.4.4 ชนิดและปริมาณของธาตุปนเปื้อนต่อนาโนซิงค์ออกไซด์



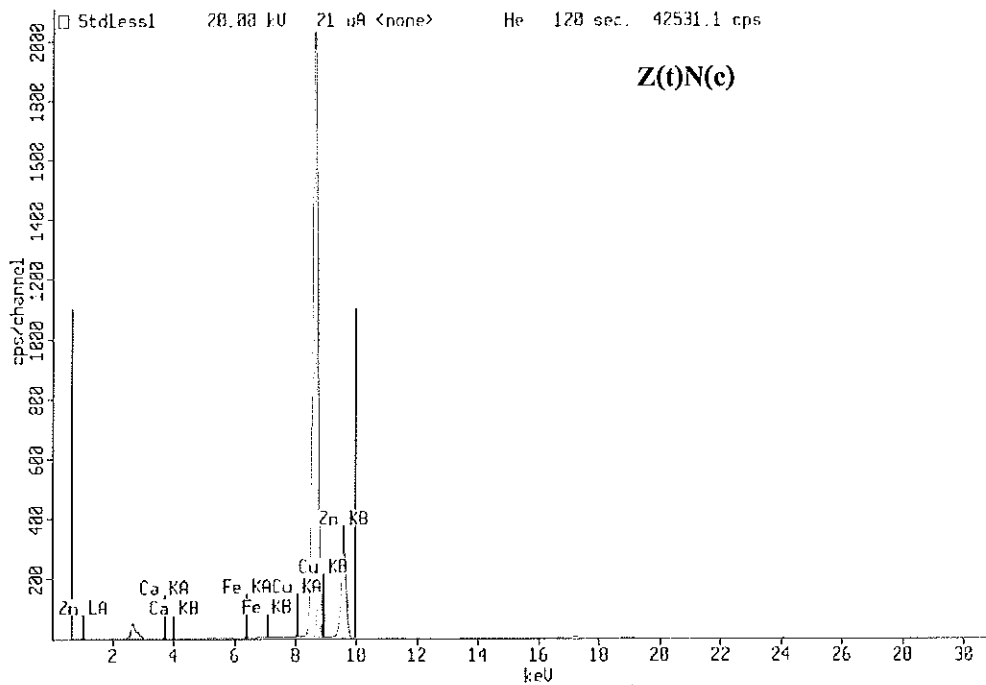
รูปที่ 4.15 สเปกตรัมแสดงธาตุต่างๆในนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  technical grade ร่วมกับ NaOH analytical grade หรือ Z(t)N(a)



รูปที่ 4.16 สเปกตรัมแสดงธาตุต่างๆในนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  analytical grade ร่วมกับ NaOH commercial grade หรือ Z(a)N(c)



รูปที่ 4.17 สเปกตรัมแสดงธาตุต่างๆในนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  analytical grade ร่วมกับ NaOH analytical grade หรือ Z(a)N(a)



รูปที่ 4.18 สเปกตรัมแสดงธาตุต่างๆในนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  technical grade ร่วมกับ NaOH commercial grade หรือ Z(t)N(c)

ตารางที่ 4.12 ชนิดและปริมาณธาตุองค์ประกอบของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกรดของสารตั้งต้นแตกต่างกัน

ชนิดของธาตุ องค์ประกอบ	ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (%)			
	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	-

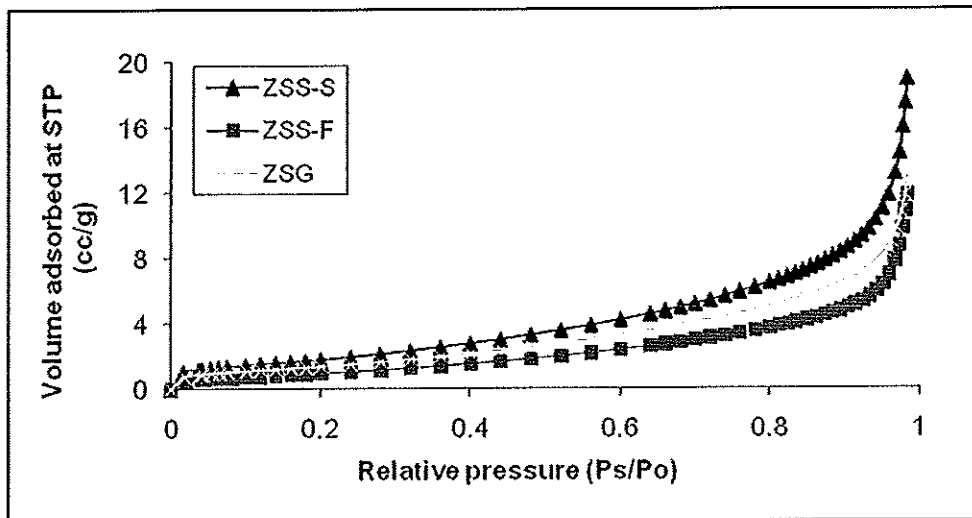
นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้กรดของสารตั้งต้นต่างกัน มีชนิดและปริมาณของธาตุองค์ประกอบต่างๆที่ปนเปื้อนแตกต่างกันดังรูปที่ 4.15 - 4.18 และตารางที่ 4.12 ซึ่งหาด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF) พบว่าการใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกรดต่างกัน ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง 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% โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยใช้  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ที่เป็น technical grade ร่วมกับ NaOH commercial grade เป็นสารตั้งต้น ส่วนนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้น analytical grade ทั้ง  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  และ NaOH หรือ Z(a)N(a) และที่ใช้  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ที่เป็น analytical grade ร่วมกับ NaOH commercial grade หรือ Z(a)N(c) มีชนิดของธาตุองค์ประกอบอื่นๆที่ไม่ใช่สังกะสีเหมือนกัน 5 ชนิดคือ ทองแดง (0.035%) แคลเซียม (0.09%) แมงกานีส (0.01%) โครเมียม (0.036%) และเหล็ก (0.014 และ 0.023% ตามลำดับ) ในปริมาณใกล้เคียงกันมาก และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ที่เป็น technical grade ร่วมกับ NaOH analytical grade เป็นสารตั้งต้นหรือ Z(t)N(a) มีธาตุ

องค์ประกอบที่ไม่ใช่สังกะสีอยู่ 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%) นอกจากนี้พบว่าไม่ปรากฏตำแหน่งพีค 2theta ของธาตุอื่นๆที่ปนเปื้อนของซิงค์ออกไซด์ ในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังรูปที่ 4.13 สาเหตุเนื่องจากปริมาณธาตุอื่นๆนั้นมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับซิงค์ออกไซด์

#### 4.1.5 ผลของขนาดอนุภาคและรูปร่างนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อสมบัติการดูดซับและขนาดรูพรุน

ในการศึกษาผลของรูปร่างและขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อสมบัติการดูดซับและขนาดรูพรุน เลือกศึกษาจากนาโนซิงค์ออกไซด์ 3 ชนิดที่มีรูปร่างและขนาดอนุภาคแตกต่างกัน คือ นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต 0.04 โมล ร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.16 โมล และปราศจากสารเพิ่มความเสถียร ดังรูปที่ 4.4 (a2) ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมเหมือนกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-S) โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต 0.04 โมล ร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.08 โมล และปราศจากสารเพิ่มความเสถียร ดังรูปที่ 4.6 (a1) แต่จะมีขนาดอนุภาคแตกต่างกันดังตารางที่ 4.5 นอกจากนี้ยังเลือกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ซึ่งสังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต 0.04 โมล ร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.32 โมล และปราศจากสารเพิ่มความเสถียรดังรูปที่ 4.6 (a3)

ไอโซเทอมการดูดซับ (adsorption) ก๊าซไนโตรเจน ( $N_2$ ) ที่อุณหภูมิ 77 เคลวินของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดและรูปร่างของอนุภาคแตกต่างกันดังรูปที่ 4.19 เป็นการดูดซับทางฟิสิกส์ (physical adsorption) ซึ่งเป็นไอโซเทอมของการดูดซับแลงเมียร์ (Langmuir adsorption) แบบชนิดที่ 4 (IV) ตาม IUPAC nomenclature ซึ่งแสดงให้เห็นว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์เป็นวัสดุแบบ mesoporous โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งหมดสามารถดูดซับก๊าซไนโตรเจนได้เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อ relative pressure ( $P_s/P_o$ ) เพิ่มขึ้น ซึ่งเห็นได้ว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างอนุภาคแตกต่างกัน มีความสามารถในการดูดซับต่างกันกล่าวคือ นาโนซิงค์ออกไซด์ที่รูปร่างลักษณะเป็นทรงกลมซึ่งสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลและกระบวนการสภาวะของแข็ง มีปริมาณของสารที่ถูกดูดซับ (volume adsorbed) มากกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (flower-like) หรือสามารถดูดซับก๊าซไนโตรเจนได้ดีกว่านั่นเอง ซึ่งปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่ผิว ซึ่งในที่นี้คือก๊าซไนโตรเจน ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่างได้แก่ อุณหภูมิ ธรรมชาติของตัวถูกดูดซับ ความเข้มข้นหรือความดันก๊าซ ธรรมชาติและรูปร่างของตัวดูดซับ (อรรวรรณ, 2543)



รูปที่ 4.19 ไอโซเทอมการดูดซับของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างและขนาดอนุภาคแตกต่างกัน

มีรายการวิจัยหลายงานกล่าวถึงนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ เป็นวัสดุแบบ mesoporous และมีลักษณะของกราฟไอโซเทอมของการดูดซับแบบชนิดที่ 4 (IV) เช่นเดียวกับรูปที่ 4.19 เช่น ในงานวิจัยของ Ning *et al.* (2006) ได้สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์แบบ mesoporous ด้วยกระบวนการโซลเจลโดยใช้ octadecylamine (ODA) และ dodecylamine (DDA) เป็น template เพื่อปรับปรุงสมบัติด้าน electroluminescence ในงานวิจัยของ Zobir *et al.* (2010) ซึ่งศึกษาผลของการเติมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) และในงานวิจัยของ Dong *et al.* (2008) ทำการสังเคราะห์ฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่มีรูพรุน เป็นต้น

นอกจากนี้ขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ยังมีผลต่อสมบัติการดูดซับเช่นกัน โดยเห็นได้ว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (ZSS-S) แต่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 166 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมเช่นกัน แต่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 180 นาโนเมตร มีปริมาณของสารที่ถูกดูดซับมากกว่า ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคที่มีขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิวของตัวดูดซับหรือนาโนซิงค์ออกไซด์มากกว่า ทำให้ความสามารถในการดูดซับตัวถูกดูดซับ (adsorbate) สูงกว่า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Barick *et al.* (2010) ได้ทำการศึกษาผลของการเจือนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยโลหะทรานซิชันได้แก่ Mn, Co และ Ni ต่อความเป็นรูพรุน (porosity) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic) โดยพบว่าการใช้โลหะทรานซิชันในการเจือซิงค์ออกไซด์ต่างกัน มีผลต่อขนาดอนุภาคและความสามารถในการดูดซับในโตรเจนต่างกัน คือการใช้ Co ในการเจือ มีผลให้ขนาดอนุภาคเล็กที่สุด จึงมีความสามารถในการดูดซับในโตรเจนมากกว่าการเจือซิงค์ออกไซด์ด้วย Ni, Mn และไม่เจือตามลำดับ ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า



ในการศึกษาครั้งนี้ ไม่สามารถหา hysteresis loop ซึ่งเป็นการศึกษาสมบัติการหลุดออก (desorption) ได้จากการจากกราฟไอโซเทอมนี้ได้ เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ (Coulter SA 3100 Surface Area and Pore Size Analyzer) ซึ่งใช้ศึกษาได้เพียงแค่สมบัติในการดูดซับ (adsorption) แต่ไม่สามารถใช้ในการศึกษาสมบัติการหลุดออกได้

#### 4.2 การเตรียมยางคอมพอนด์ที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์

หัวข้อต่อไปนี้ ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ขนาดอนุภาค รูปร่าง ปริมาณ และชนิดของซิงค์ออกไซด์ (ดังตารางที่ 3.2) ที่มีผลต่อสมบัติของยางคอมพอนด์โดยทำการผสมสารเคมีต่างๆลงในยางธรรมชาติด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง ตามสูตรในตารางที่ 3.3

##### 4.2.1 สมบัติการวัลคาไนซ์

เมื่อนำซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆมาผสมกับยางธรรมชาติบนเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง โดยแปรปริมาณและชนิดของซิงค์ออกไซด์ในปริมาณ 0.5-3 phr ยกเว้นซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ที่มีการใส่ถึง 5 phr ดังตารางที่ 3.3 แล้วทำการวัลคาไนซ์ยางคอมพอนด์ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ ซึ่งในตารางที่ 4.13 แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการวัลคาไนซ์  $150^{\circ}\text{C}$  นั้น ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ส่งผลต่อเวลาในการสกอรัช (TS2) ไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งหากใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและสถานะของแข็งในปริมาณน้อยกว่า 3 phr ให้เวลาในการสกอรัชน้อยกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ในปริมาณ 5 phr ประมาณ 13-25% ทั้งนี้เนื่องมาจากขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดเล็ก มีรูปร่างสม่ำเสมอ (monosize) มากกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า และมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ นอกจากนี้เมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์เท่ากันที่ 2 phr พบว่า เวลาในการสกอรัชมีค่าใกล้เคียงกัน และไม่ขึ้นกับขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ อย่างไรก็ตาม เวลาในการสกอรัชที่เกิดขึ้นในการศึกษาครั้งนี้น้อยกว่าเวลาในการสกอรัชที่รายงานโดย Sahoo *et al.* (2007) ที่ได้ทำการศึกษาผลของนาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งใช้เป็นสารตัวกระตุ้นร่วมกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์เช่นกัน โดยพบว่ายางธรรมชาติและยางไนไตรล์ที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า ให้เวลาในการสกอรัชที่อุณหภูมิ  $150^{\circ}\text{C}$  ที่สั้นกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) เมื่อใช้ปริมาณของซิงค์ออกไซด์ที่เท่ากัน (5 phr) และในปริมาณที่น้อยกว่า (3phr) นอกจากนี้ในกรณีที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณ 3 phr และ 5 phr ไม่มีผลต่อเวลาในการสกอรัชของยางธรรมชาติ แต่ในกรณีที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ปกติร่วมกับยางไนไตรล์ในปริมาณเท่ากัน เวลาในการสกอรัชของยางไนไตรล์ที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์สั้นกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ทั้งนี้เนื่องจากการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งอนุภาคมีขนาดเล็ก มีพื้นที่สัมผัสกับยางและสารเคมีเพิ่มขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพของ

ซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Sahoo and Bhowmick (2007) ได้ศึกษาอิทธิพลของนาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งใช้เป็นสารตัวกระตุ้นร่วมกับยางคาร์บอนิลเลตไนไตรล์ พบว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ (อนุภาคเป็นแท่ง มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 25-50 นาโนเมตรและมีความยาว 300-500 นาโนเมตร) ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็ก ให้เวลาในการสกอรัซสั้นกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) (ขนาดอนุภาค 0.12-2.2 ไมโครเมตร) โดยทำให้เวลาในการสกอรัซลดลงประมาณ 30% นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Heideman *et al.* (2004) ซึ่งศึกษาการใช้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆร่วมกับยางสไตรีนบิวตะไดอีนชนิด s-SBR โดยวัลคาไนซ์ด้วยระบบก้ำมะถันพบว่า เมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์มากขึ้น แต่เวลาในการสกอรัซไม่แตกต่างกัน นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ศึกษาการใช้กรดสเตียริกเพียงอย่างเดียวเปรียบเทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ร่วมกับกรดสเตียริกพบว่า เวลาในการสกอรัซไม่แตกต่างกัน แต่มีผลให้เวลาในการวัลคาไนซ์ลดลงครึ่งหนึ่ง เมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ร่วมกับกรดสเตียริก

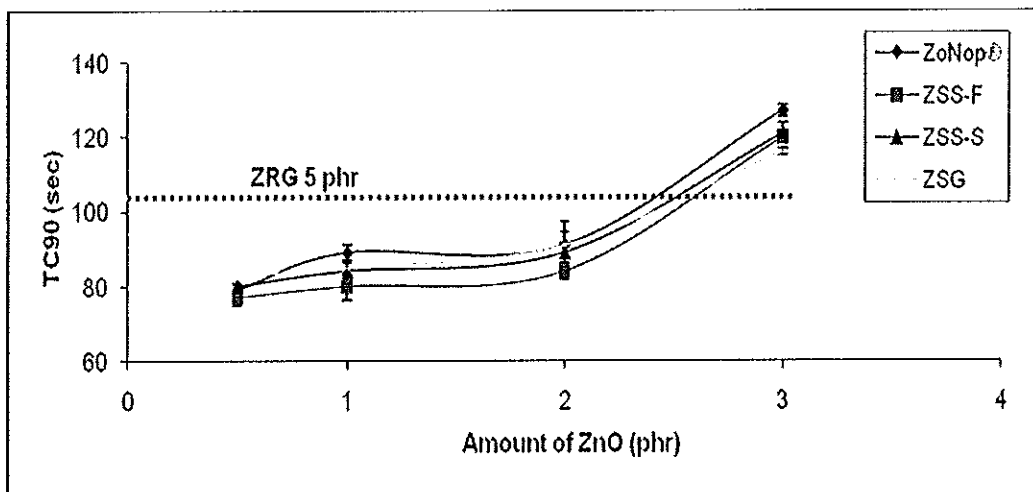
ตารางที่ 4.13 เวลาในการสกอรัซของยางเมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C

ปริมาณ ซิงค์ออกไซด์ (phr)	เวลาในการสกอรัซ (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

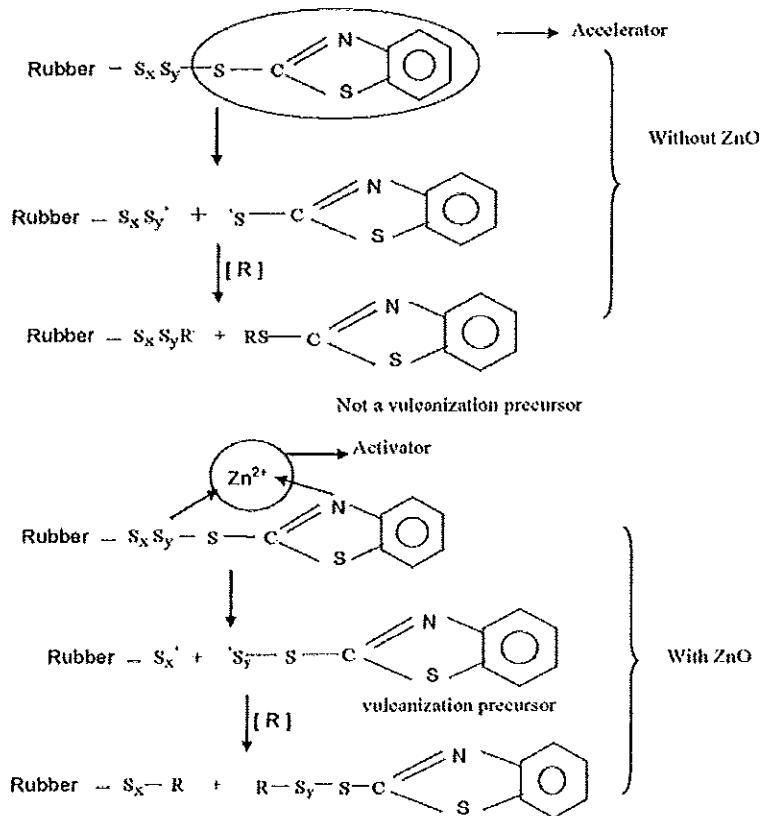
หมายเหตุ : - ไม่ได้หาค่า

ผลของขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ต่อเวลาในการวัลคาไนซ์ (TC90) แสดงดังรูปที่ 4.20 พบว่า ที่อุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ 150°C เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น มีผลทำให้เวลาในการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น และเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากัน นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลและสภาวะของแข็ง มีผลทำให้เวลาในการวัลคาไนซ์น้อยกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าเล็กน้อย นอกจากนี้หากใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและสภาวะของแข็งในปริมาณน้อยกว่า 3 phr ให้เวลาในการวัลคาไนซ์น้อยกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ในปริมาณ 5 phr ซึ่งเป็นปริมาณทั่วไปที่ใช้ในอุตสาหกรรม (พรพรรณ, 2528) เนื่องจากขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดเล็ก มีรูปร่างสม่ำเสมอมากกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG)

ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า และมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ ส่งผลให้ใช้เวลาในการวัลคาไนซ์สั้นกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ปริมาณ 5 phr ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sahoo *et al.* (2007) ที่รายงานว่า การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็ก (30-70 นาโนเมตร) ร่วมกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ ให้เวลาในการวัลคาไนซ์สั้นกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) เล็กน้อย และในงานวิจัยของ Sahoo and Bhowmick (2007) ได้ศึกษาอิทธิพลของนาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งใช้เป็นสารตัวกระตุ้นร่วมกับยางคาร์บอซิลเลตไนไตรล์ พบว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ (อนุภาคเป็นแท่ง มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 25-50 นาโนเมตร และมีความยาว 300-500 นาโนเมตร) ให้เวลาในการวัลคาไนซ์น้อยกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งมีขนาดอนุภาคขนาดใหญ่กว่า (ขนาดอนุภาค 0.12-2.2 ไมโครเมตร) โดยสามารถลดเวลาในการสกอรัลลงประมาณ 30% ซึ่งกลไกการกระตุ้นกระบวนการวัลคาไนซ์จากซิงค์ออกไซด์ร่วมกับสารตัวเร่งดังแสดงในรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.20 เวลาในการวัลคาไนซ์ เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C

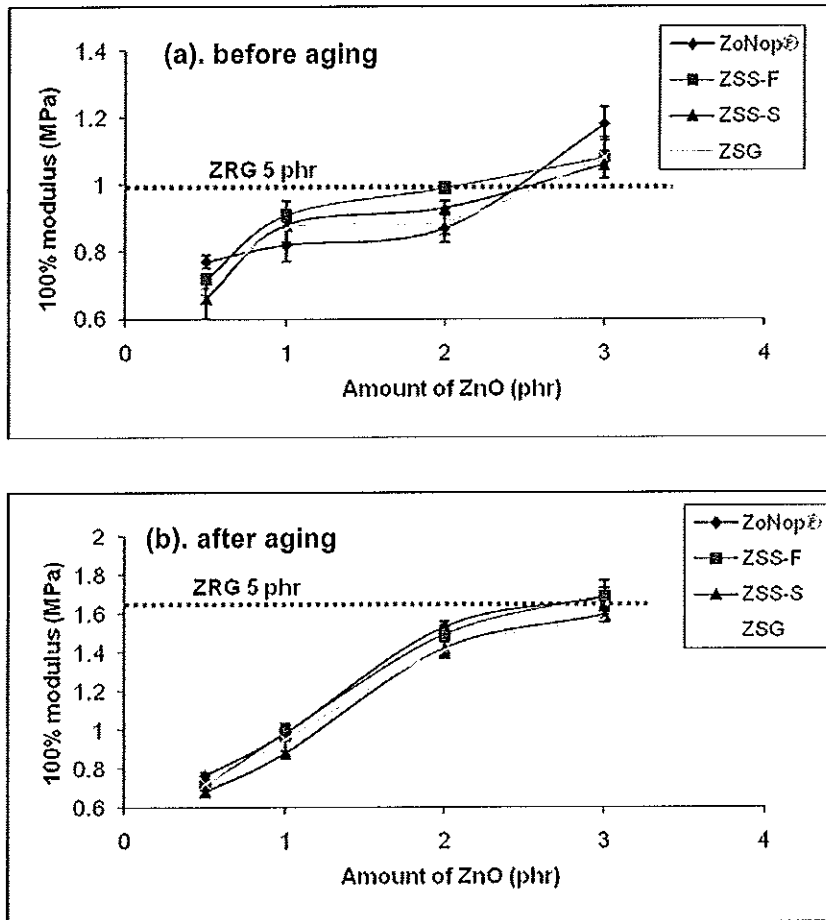


รูปที่ 4.21 กลไกการกระตุ้นการวัลคาไนซ์ในระบบกำมะถันเมื่อใช้และไม่ใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวกระตุ้น (Coran A.Y., 1978)

4.2.2 สมบัติเชิงกล

4.2.2.1 โมดูลัสที่การยืด 100% (100% modulus)

โมดูลัสที่การยืด 100% ก่อนและหลังบ่มแรงที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมงของยางธรรมชาติที่ใช้ซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคและปริมาณต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.22(a) และ (b) ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้ว่าการบ่มแรง เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์มากขึ้น มีผลทำให้ค่า 100% โมดูลัสเพิ่มขึ้น ซึ่งหากใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและสถานะของแข็งในปริมาณ 3 phr ให้ค่า 100% โมดูลัสมากกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ในปริมาณ 5 phr นอกจากนี้ที่ปริมาณเท่ากันที่ 1 phr และ 2 phr ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลและกระบวนการสถานะของแข็ง ให้ค่า 100% โมดูลัสสูงกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าเล็กน้อย โดยที่นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งทางการค้าและที่สังเคราะห์จากสองกระบวนการซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็ก ให้ค่า 100% โมดูลัสใกล้เคียงกัน แต่ให้ค่า 100% โมดูลัสสูงกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่าและรูปร่างไม่สม่ำเสมอ



รูปที่ 4.22 100% โมดูลัสของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิ  
 วัลคาไนซ์ 150°C (a) ก่อนปมเร่งและ (b) หลังปมเร่ง

หลังการปมเร่งที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.22(b) พบว่าเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์มากขึ้น มีผลทำให้ค่า 100% โมดูลัสเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน โดยที่หลังการปมเร่ง ให้ค่า 100% โมดูลัสมากกว่าก่อนปมเร่งเล็กน้อย และเมื่อใช้ปริมาณซิงค์ออกไซด์เท่ากัน นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและสภาวะของแข็ง ให้ค่า 100% โมดูลัสใกล้เคียงกัน เนื่องจากขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์แตกต่างกันไม่มากนัก นอกจากนั้นที่ปริมาณ 3 phr ของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็ก ให้ค่า 100% โมดูลัสสูงกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ในปริมาณ 5 phr ประมาณ 11% และเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากัน หลังการปมเร่งให้ค่า 100% โมดูลัสมากกว่าก่อนปมเร่ง

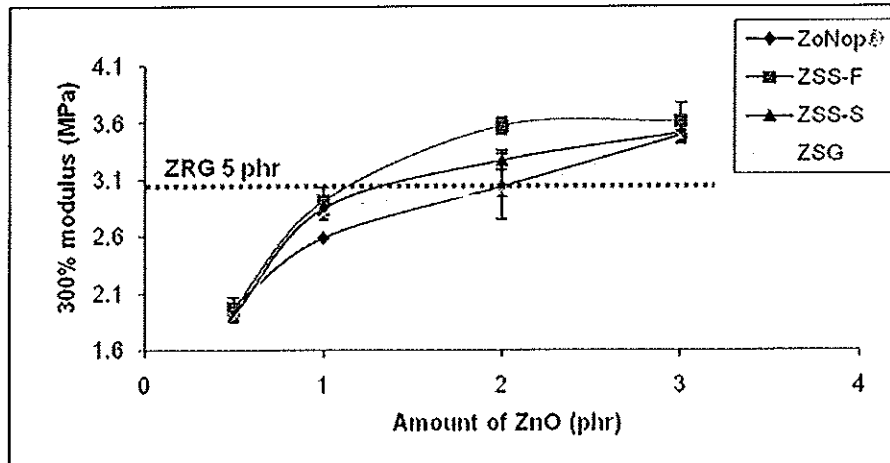
ก่อนหน้านี้ Sahoo *et al.* (2007) ได้ศึกษาผลของนาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งใช้เป็นสารตัวกระตุ้นร่วมกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ พบว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งมีขนาด

อนุภาคเล็ก (30-70 นาโนเมตร) ในปริมาณเท่ากับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าในยางธรรมชาติ ค่า 100% โมดูลัสจากการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์สูงกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) นอกจากนี้การลดปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ลงเหลือ 3 phr เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ในปริมาณ 5 phr พบว่าค่า 100% โมดูลัสจากการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ยังคงสูงกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ในยางไนไตรล์พบว่า การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์เพียง 3 phr ให้ค่า 100% โมดูลัสมากกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr และในงานวิจัยของ Sahoo and Bhowmick (2007) ได้ศึกษาอิทธิพลของนาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งใช้เป็นสารตัวกระตุ้นร่วมกับยางคาร์บอกซีเลตไนไตรล์ พบว่าที่ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากัน การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ (อนุภาคเป็นแท่ง มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 25-50 นาโนเมตรและมีความยาว 300-500 นาโนเมตร) ให้ค่า 100% โมดูลัสมากกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ประมาณ 23% และในงานวิจัยของ Heideman *et al.* (2005) รายงานการศึกษาการใช้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆร่วมกับยางสไตรีนบิวทีไดอีนชนิด s-SBR และยางอีพดีเอ็ม (EPDM) โดยวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันพบว่า ที่ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากัน หลังการป้อนแรงด้วยอุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ให้ค่า 100% โมดูลัสมากกว่าก่อนการป้อนแรงเช่นกัน

#### 4.2.2.2 โมดูลัสที่การยืด 300% (300% modulus)

ค่า 300% โมดูลัสเมื่อใช้ชนิดและปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่างๆเทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr ดังแสดงในรูปที่ 4.23 พบว่า ก่อนการป้อนแรงที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์มากขึ้น มีผลทำให้ค่า 300% โมดูลัสเพิ่มขึ้น ซึ่งหากใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและสภาวะของแข็งในปริมาณ 2 phr ให้ค่า 300% โมดูลัสมากกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติในปริมาณ 5 phr นอกจากนี้ที่ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากัน เห็นได้ว่าการที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ให้ค่า 300% โมดูลัสสูงกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า และนาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดอื่นๆ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sahoo *et al.* (2007) ที่ได้ทำการศึกษาผลของนาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งใช้เป็นสารตัวกระตุ้นร่วมกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ โดยพบว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็ก ที่ปริมาณเท่ากับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าในยางธรรมชาติ ค่า 300% โมดูลัสจากการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์สูงกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ประมาณ 20% ส่วนการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณเท่ากับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ในยางไนไตรล์ ให้ค่า 300% โมดูลัสจากการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์สูงกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ประมาณ 30% และ 15% เมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์เพียง 3 phr เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr และในงานวิจัยของ Sahoo and Bhowmick (2007) รายงานอิทธิพลของนาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งใช้เป็นสารตัวกระตุ้น

ร่วมกับยางคาร์บอนิลเลตไนไตรล์ พบว่าเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากัน การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็ก ให้ค่า 300% โมดูลัสสูงกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ประมาณ 300%



รูปที่ 4.23 300% โมดูลัสของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C ก่อนการบ่มแรง

ตารางที่ 4.14 300% โมดูลัสหลังบ่มแรงของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C

ปริมาณ ซิงค์ออกไซด์ (phr)	300% โมดูลัสหลังบ่มแรง (MPa)			
	ZoNop®	ZSS-F	ZSS-S	ZSG
0.5	2.19±0.03	3.29±0.16	1.82±0.06	1.88±0.11
1	3.44±0.25	4.93±0.19	3.54±0.09	3.43±0.23
2	-	-	-	-
3	-	-	-	-

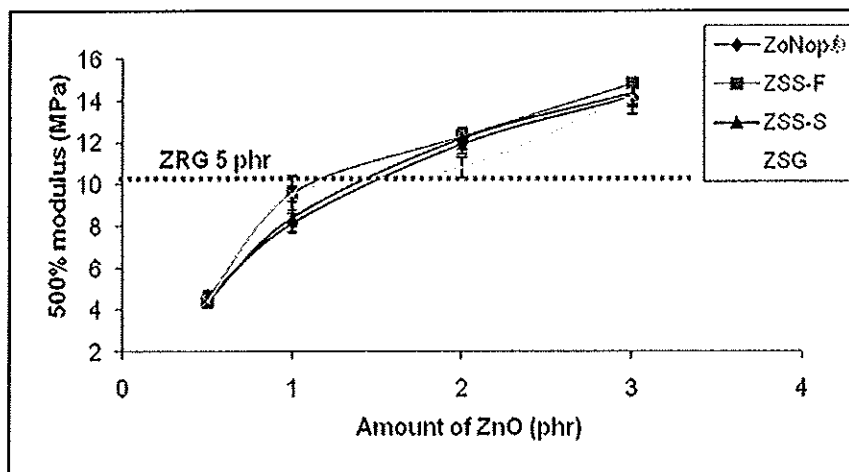
หมายเหตุ : - ไม่สามารถหาค่าได้

300% โมดูลัสของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C หลังการบ่มแรงที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง ตามตารางที่ 4.14 พบว่า เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์มากขึ้นจาก 0.5 phr เป็น 1 phr มีผลทำให้ค่า 300% โมดูลัสเพิ่มขึ้น และค่า 300% โมดูลัส หลังการบ่มแรงสูงกว่าก่อนการบ่มแรงเล็กน้อยที่ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากัน โดยเมื่อเพิ่มปริมาณของซิงค์ออกไซด์มากกว่า 1 phr ไม่สามารถหาค่า 300% โมดูลัสได้ เนื่องจากขึ้นตัวอย่างขาดก่อนระยะยืดที่ 300 % โดย Heideman *et al.* (2005) ได้ศึกษาการใช้

ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ร่วมกับยางสไตรีนบิวตะไดอีนชนิด s-SBR และยางอีพดีเอ็ม (EPDM) โดยวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันพบว่า หลังการบ่มแรงด้วยอุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ยางสไตรีนบิวตะไดอีนชนิด s-SBR ไม่มีค่า 300% โมดูลัส และในยางอีพดีเอ็มเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์มากกว่า 2 phr หลังการบ่มแรง ไม่มีค่า 300% โมดูลัสเช่นกัน

#### 4.2.2.3 โมดูลัสที่การยืด 500% (500% modulus)

ค่า 500% โมดูลัสที่การยืด 500% เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่างๆ เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ปริมาณ 5 phr เห็นได้ว่าการบ่มแรงที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์มากขึ้น มีผลทำให้ค่า 500% โมดูลัสเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.24 และเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและสภาวะของแข็งในปริมาณที่มากกว่า 1 phr ให้ค่า 500% โมดูลัสสูงกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ในปริมาณ 5 phr นอกจากนี้ เมื่อปริมาณซิงค์ออกไซด์เท่ากันพบว่า การใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า รวมทั้งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและสภาวะของแข็งให้ค่า 500% โมดูลัสใกล้เคียงกัน และตารางที่ 4.15 แสดงให้เห็นว่า หลังการบ่มแรงที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง เมื่อปริมาณซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.5 phr เป็น 1 phr มีผลทำให้ค่า 500% โมดูลัสเพิ่มขึ้น และค่า 500% โมดูลัสหลังการบ่มแรงสูงกว่าก่อนการบ่มแรงเล็กน้อย โดยเมื่อปริมาณซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นมากกว่า 1 phr ไม่สามารถหาค่า 500% โมดูลัสได้ เนื่องจากขึ้นตัวอย่างขาดก่อนระยะยืดที่ 500%



รูปที่ 4.24 500% โมดูลัส เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C ก่อนการบ่มแรง



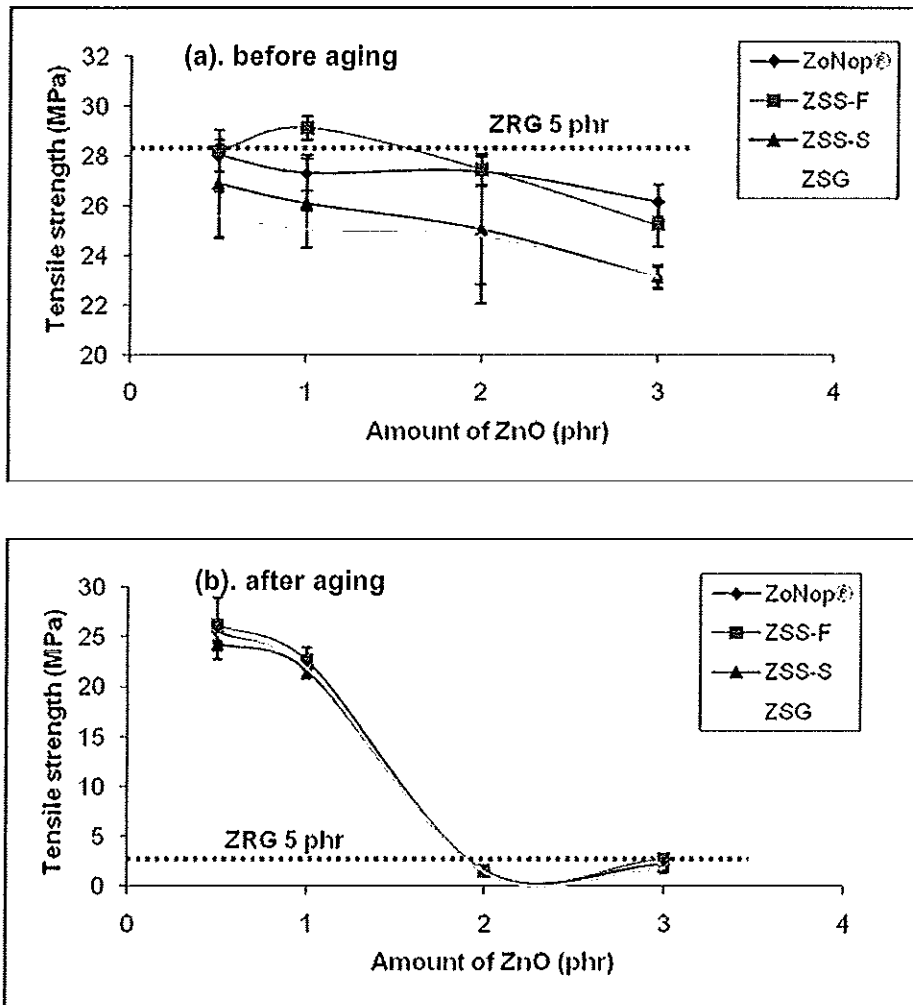
ตารางที่ 4.15 500% โมดูลัสหลังบ่มแรงของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C

ปริมาณ ซิงค์ออกไซด์ (phr)	500% โมดูลัสหลังบ่มแรง (MPa)			
	ZoNop®	ZSS-F	ZSS-S	ZRG
0.5	5.49±0.15	4.73±0.39	4.52±0.39	4.68±0.46
1	14.57±0.31	14.82±0.30	14.01±0.41	14.21±0.18
2	-	-	-	-
3	-	-	-	-

หมายเหตุ : - ไม่สามารถหาค่าได้

#### 4.2.2.4 ความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength)

ความต้านทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคและปริมาณต่างๆ ก่อนและหลังการบ่มแรงที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.25(a) และ (b) ซึ่งเห็นได้ว่าการบ่มแรง เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้น 0.5 phr มีผลทำให้สมบัติการต้านทานต่อแรงดึงมีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้เนื่องจากขนาดอนุภาคที่เล็กของ ZoNop® มีโอกาสจับตัวเป็นกลุ่มก้อนไม่กระจายตัว แต่เมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งชนิดที่เป็น นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) เพียง 0.5 phr ให้สมบัติการต้านทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ในปริมาณ 5 phr แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของซิงค์ออกไซด์เป็น 1 phr พบว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr ประมาณ 3% นอกจากนี้เห็นได้ชัดที่ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากัน นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า ให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงมากกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการทั้งสอง ยกเว้นนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะคล้ายดอกไม้ ทั้งนี้เนื่องมาจากขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าเมื่อเทียบกับซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยทั้งสองกระบวนการ และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งในงานวิจัยนี้ ให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงมากกว่าในงานวิจัยของ Sahoo *et al.* (2007) โดยพบว่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น 80% เมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็ก (30-70 นาโนเมตร) ในปริมาณ 5 phr และความต้านทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น 12% เมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณ 3 phr เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่ปริมาณ 5 phr นอกจากนี้ความต้านทานต่อแรงดึงของยางไนไตรล์



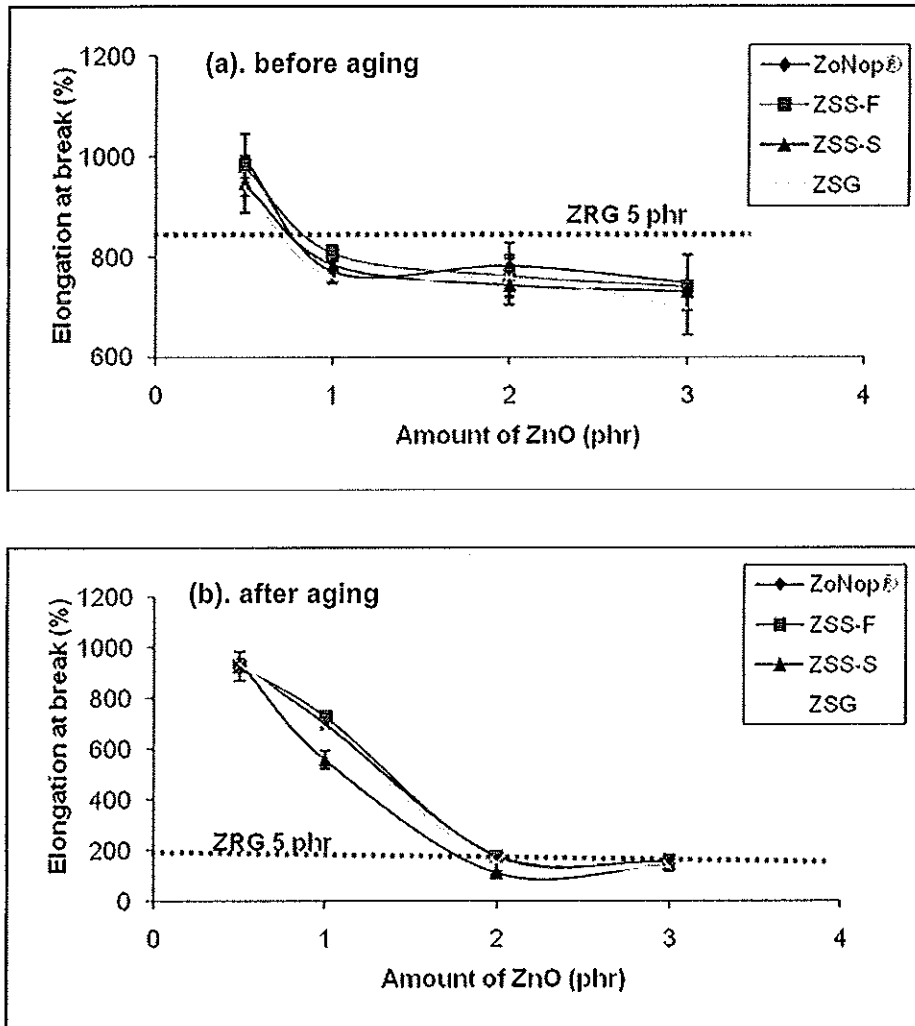
รูปที่ 4.25 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C (a) ก่อนปมเร่งและ (b) หลังปมเร่ง

ไนไตรล์เพิ่มขึ้น 12% เมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณ 3 phr เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr และในงานวิจัยของ Sahoo and Bhowmick (2007) พบว่าที่ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากัน การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ (อนุภาคเป็นแท่ง มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 25-50 นาโนเมตร และมีความยาว 300-500 นาโนเมตร) ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็ก ให้ความต้านทานต่อแรงดึงของยางคาร์บอซิลเลตไนไตรล์เพิ่มขึ้น 120% เมื่อเทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และในงานวิจัยของ Ma and Zhang (2009) ได้ทำการศึกษาการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ร่วมกับน้ำยางพอลิยูรีเทน (waterborn polyurethane) โดยแปรปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์พบว่า เมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นมากกว่า 0.5% โดยน้ำหนัก ให้ความต้านทานต่อแรงดึงของน้ำยางพอลิยูรีเทนลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์มากกว่า 0.5% โดยน้ำหนักเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

สำหรับหลังการบ่มแรงที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.25(b) พบว่า เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น มีผลทำให้สมบัติการต้านทานต่อแรงดึงมีแนวโน้มลดลงเช่นเดียวกัน โดยที่เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 1 phr เป็น 2 phr มีผลทำให้สมบัติการต้านทานต่อแรงดึงลดลงอย่างรวดเร็วประมาณ 93% และสมบัติการต้านทานต่อแรงดึงหลังการบ่มแรงลดลงจากก่อนการบ่มแรงเล็กน้อยเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ปริมาณ 1-2 phr ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhou *et al.* (2001) และ Heideman *et al.* (2005) นอกจากนี้เมื่อใช้ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากันพบว่า การใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ให้สมบัติการต้านทานต่อแรงดึงมากกว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างทรงกลม (ZSS-S) และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล (ZSG) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดเล็กกว่านั่นเอง

#### 4.2.2.5 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (Elongation at break)

ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางธรรมชาติ เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่างๆ เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ปริมาณ 5 phr ก่อนการบ่มแรงที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.26(a) พบว่า เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ระยะยืด ณ จุดขาดมีแนวโน้มลดลง โดยเมื่อเพิ่มปริมาณของซิงค์ออกไซด์จาก 0.5 phr เป็น 1 phr ทำให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดลดลงอย่างรวดเร็ว แต่เมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและสภาวะของแข็งในปริมาณ 0.5 phr ให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดมากกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ในปริมาณ 5 phr เนื่องจากขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดเล็กกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) นอกจากนี้ที่ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากันพบว่า การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองกระบวนการ ให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดใกล้เคียงกัน ในงานวิจัยของ Vicentini *et al.* (2010) ได้ทำการศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และไคโตซานด้วยการเติมนาโนซิงค์ออกไซด์เพื่อปรับปรุงสมบัติด้านการต้านแบคทีเรียพบว่า เมื่อเติมนาโนซิงค์ออกไซด์ 1 กรัมลงในพอลิเมอร์ผสม มีผลให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ลดลง และในงานวิจัยของ Ma and Zhang (2009) ได้ศึกษาการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ร่วมกับน้ำยางพอลิยูรีเทน (waterborn polyurethane) และทดสอบสมบัติเชิงกล พบว่าเมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ 1 % โดยน้ำหนัก ให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของน้ำยางพอลิยูรีเทนสูงที่สุด เนื่องจากเมื่อเติมนาโนซิงค์ออกไซด์มากเกินไปทำให้อนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์เกาะกลุ่มกัน ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของน้ำยางพอลิยูรีเทนลดลง



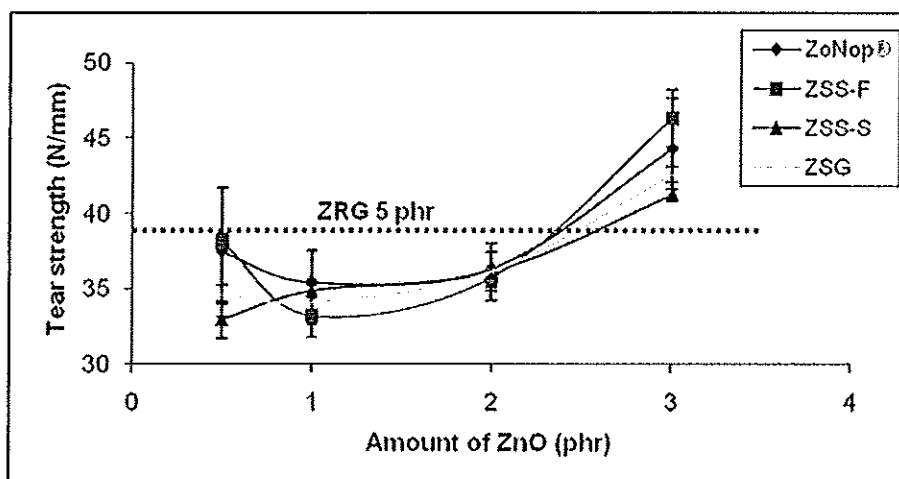
รูปที่ 4.26 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C (a) ก่อนปมแรงและ (b) หลังปมแรง

หลังการปมแรงที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.26(b) พบว่า เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด มีแนวโน้มลดลง เช่นเดียวกัน โดยเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.5 phr เป็น 2 phr มีผลทำให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ลดลงอย่างรวดเร็ว และความยืดสูงสุด ณ จุดขาด หลังการปมแรงน้อยกว่าก่อนการปมแรงเล็กน้อยที่ปริมาณ 0.5-1 phr โดยเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากัน พบว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยทั้งสองกระบวนการ ให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ 0.5-1 phr ให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด มากกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr ประมาณ 4-7 เท่า

#### 4.2.2.6 การต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear strength)

การต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติที่ใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิดและปริมาณต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.27 พบว่า เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.5 phr เป็น 1 phr การต้านทานต่อการฉีกขาดลดลงเล็กน้อย แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของซิงค์ออกไซด์มากกว่า 1 phr การต้านทานต่อการฉีกขาดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณมากกว่า 3 phr การต้านทานต่อการฉีกขาด มากกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิจัยของ Heideman *et al.* (2005) ซึ่งได้ศึกษาการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ชนิด red seal ในปริมาณ 1-4 phr พบว่าการต้านทานต่อการฉีกขาดของยางสไตรีนบิวตะไดอีนชนิด s-SBR และยางอีพิตีเอ็ม (EPDM) มีแนวโน้มลดลง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของซิงค์ออกไซด์เป็น 5 phr ทำให้การต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มสูงขึ้นกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณ 1-4 phr

นอกจากนี้เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เท่ากันที่ 0.5-2 phr การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า ให้ความต้านทานต่อการฉีกขาดมากกว่าหรือใกล้เคียงกับนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งเนื่องจากขนาดอนุภาคที่มีขนาดเล็กของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า แต่เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์ 3 phr นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ มีความต้านทานต่อการฉีกขาดมากกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์อื่นๆ

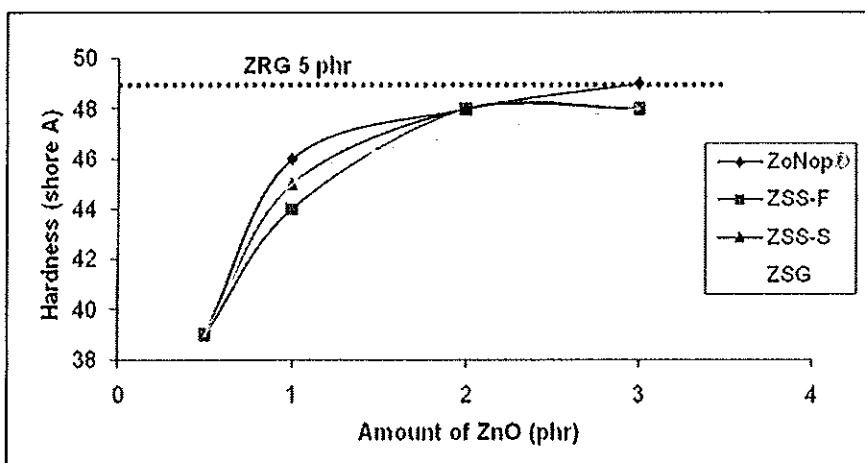


รูปที่ 4.27 ความต้านทานการฉีกขาดของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C

#### 4.2.2.7 ความแข็งของยางธรรมชาติ (Hardness)

สำหรับความแข็งของยางธรรมชาติที่ใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิดและปริมาณต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.28 พบว่า เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์ซึ่งใช้ในยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น ให้ความแข็ง (shore A) เพิ่มขึ้น ซึ่งที่ปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า

(ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) และกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (ZSS-S) และรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ปริมาณ 0.5 phr มีผลให้ความแข็งของยางอยู่ที่ 39 shore A แต่เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.5 phr เป็น 1 phr ความแข็งของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นเป็น 44-46 shore A หรือเพิ่มขึ้นประมาณ 12.8 – 17.9% ซึ่งการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคและรูปร่างต่างกันที่ปริมาณเท่ากัน มีผลให้ความแข็งของยางธรรมชาติไม่แตกต่างกันมากนัก โดยที่ใช้ซิงค์ออกไซด์ปริมาณมากกว่า 1 phr ส่งผลให้ความแข็งของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นไม่มากนัก นอกจากนี้ยังเห็นได้ว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิดที่เป็นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าและนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยทั้งสองกระบวนการในปริมาณ 3 phr ให้ความแข็งของยางธรรมชาติใกล้เคียงกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr โดยในงานวิจัยของ Heideman *et al.* (2005) ได้รายงานว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์เพียง 1 phr มีผลทำให้ความแข็ง (shore A) ของยางอีพดีเอ็ม (EPDM) เพิ่มขึ้นมากกว่าการใช้กรดสเตียริกเพียงอย่างเดียว โดยเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณมากกว่า 1 phr มีผลทำให้ความแข็งของยางอีพดีเอ็มไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเช่นกัน

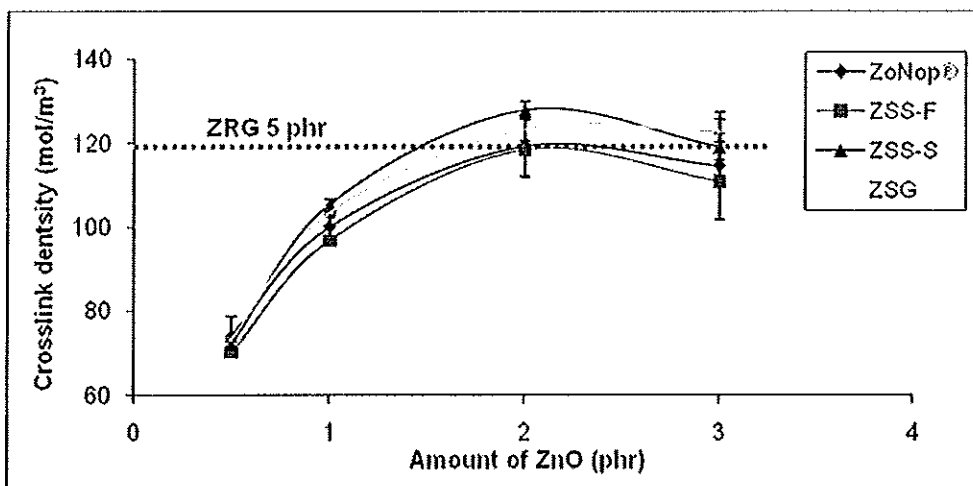


รูปที่ 4.28 ความแข็ง (shore A) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C

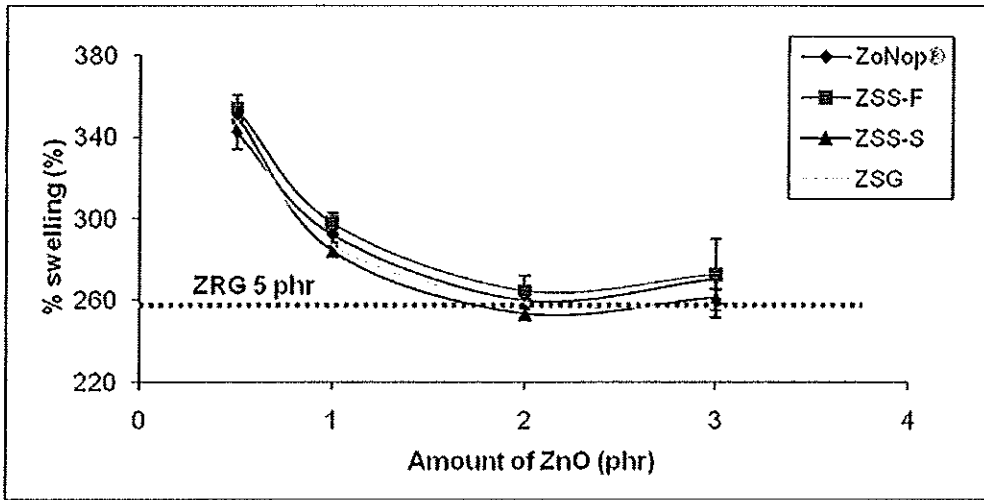
#### 4.2.3 ความหนาแน่นเชื่อมขวางและร้อยละการบวมตัวของยางธรรมชาติ

วัดความหนาแน่นเชื่อมขวาง (crosslink density) และร้อยละการบวมตัว (% swelling) ตามวิธีในหัวข้อที่ 3.3.2.2 ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.29 และ 4.30 ตามลำดับพบว่า เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ให้ความหนาแน่นเชื่อมขวางมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และร้อยละการบวมตัวของยางธรรมชาติในตัวทำละลายโทลูอีนมีแนวโน้มลดลง ซึ่งการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคและรูปร่างต่างกัน ได้แก่ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออก

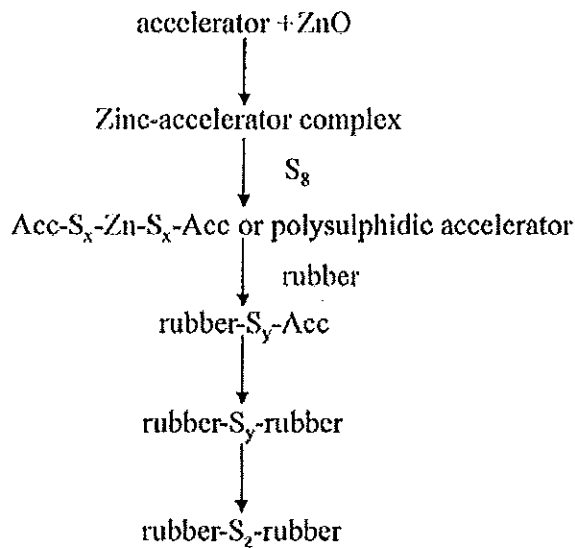
ไซต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) และกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (ZSS-S) และรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ที่ปริมาณเท่ากัน มีผลให้ความหนาแน่นเชื่อมขวางและร้อยละการบวมตัวของยางธรรมชาติไม่แตกต่างกันมากนัก โดยที่ปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ 0.5 phr มีผลให้ความหนาแน่นเชื่อมขวางอยู่ในช่วง 70-74 mol/m<sup>3</sup> และร้อยละการบวมตัวอยู่ในช่วง 342-353% แต่เมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์ทุกชนิดเพิ่มขึ้นจาก 0.5 phr เป็น 1 phr มีผลให้ความหนาแน่นเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง 96-105 mol/m<sup>3</sup> หรือเพิ่มขึ้น 35.13-41.09% และร้อยละการบวมตัวลดลงอยู่ในช่วง 284-297% หรือลดลง 17.12-23.23% นอกจากนี้ยังเห็นว่าเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณ 2 phr ความหนาแน่นเชื่อมขวางของยางวัลคาไนซ์อยู่ในช่วง 119-127 mol/m<sup>3</sup> และร้อยละการบวมตัวของยางวัลคาไนซ์อยู่ในช่วง 253-264% โดยมีค่าใกล้เคียงกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ปริมาณ 5 phr ซึ่งมีความหนาแน่นเชื่อมขวางและร้อยละการบวมตัวของยางวัลคาไนซ์ 119 mol/m<sup>3</sup> และ 258% ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าซิงค์ออกไซด์มีผลให้โมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดการเชื่อมขวางร่วมกับกำมะถันได้ดีขึ้น โดยเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์มากกว่า 2 phr ทำให้ความหนาแน่นเชื่อมขวางลดลงเล็กน้อยและร้อยละการบวมตัวเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเช่นกัน ซึ่งกลไกการทำงานของซิงค์ออกไซด์ซึ่งเป็นสารกระตุ้นร่วมกับตัวเร่งและกำมะถันดังแสดงในรูปที่ 4.31 และการเกิดปฏิกิริยาของซิงค์ต่อ crosslink precursor ดังรูปที่ 4.32



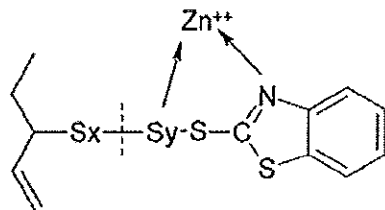
รูปที่ 4.29 ความหนาแน่นเชื่อมขวาง (crosslink density) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C



รูปที่ 4.30 ร้อยละการบวมตัว (%swelling) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C



รูปที่ 4.31 กลไกการเกิดการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติร่วมกับซิงค์ออกไซด์ (Heideman et al., 2005)



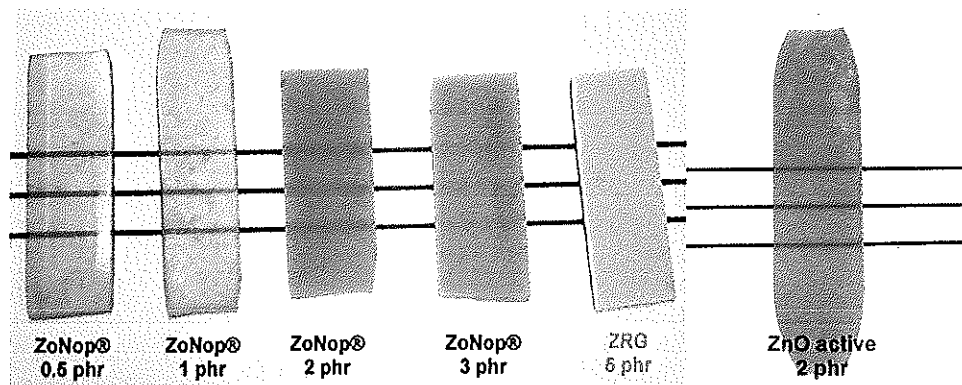
รูปที่ 4.32 ปฏิกริยาของซิงค์ต่อ crosslink precursor (Heideman et al., 2005)



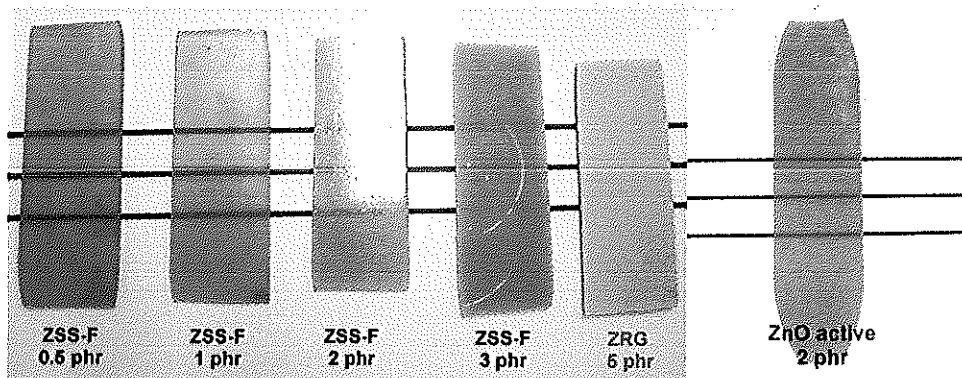
นอกจากนี้ซิงค์ออกไซด์สามารถเป็นสารเชื่อมขวาง (curing agent) โมเลกุลของพอลิเมอไรได้อีกหลายชนิด โดยเฉพาะอย่างยิ่งพอลิเมอไรที่มีหมู่ฟังก์ชันที่มี -Cl และ -COOH (Morton M., 1987) เช่นในรายงานของ Sahoo and Bhowmick (2007) ได้รายงานถึงการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของยางคาร์บอกซิเลตไนไตรล์โดยใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นสารเชื่อมขวาง โมเลกุลบริเวณตำแหน่งของหมู่คาร์บอกซิลของยางคาร์บอกซิเลตไนไตรล์ ในงานวิจัยของ Desai *et al.* (2007) อธิบายกลไกการเชื่อมขวางแบบแคทไอออนิกระหว่างซิงค์ออกไซด์กับยางคลอโรพรีน (chloroprene rubber) รวมทั้งในงานวิจัยของ Heideman *et al.* (2005) ซึ่งใช้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆร่วมกับยางอีดีพีเอ็ม (EDPM) พบว่าเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณมากขึ้น มีผลทำให้ความหนาแน่นเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นและร้อยละการบวมตัวมีแนวโน้มลดลง โดยเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณที่มากกว่า 3 phr ส่งผลให้ความหนาแน่นเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นไม่มากนัก

#### 4.2.4 ความขุ่นของยางธรรมชาติ

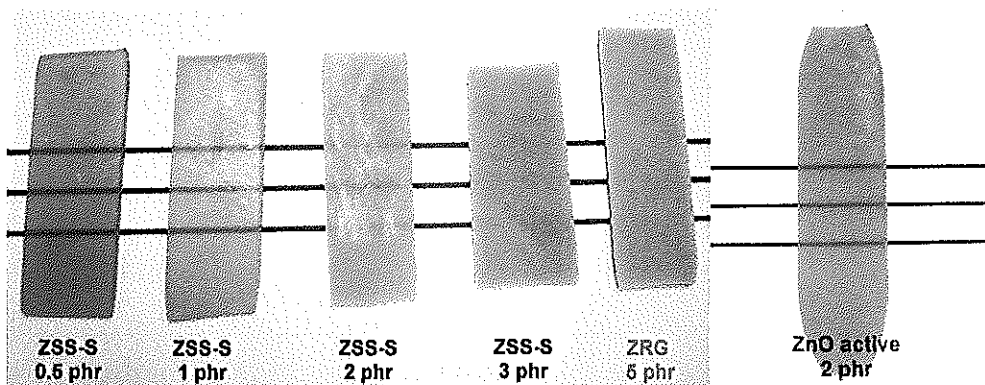
จากการวัดความขุ่นของยางธรรมชาติที่ใช้ชนิดและปริมาณต่างๆของนาโนซิงค์ออกไซด์ ได้แก่ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZRG) และกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (ZSS-S) และรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.33-4.36 พบว่าในทุกชนิดของนาโนซิงค์ออกไซด์ เมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ความขุ่นของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ปริมาณมากกว่า 1 phr เริ่มมีความขุ่นมากขึ้นจนเริ่มมองไม่เห็นเส้นที่ขีดไว้ด้านหลัง ทั้งนี้เนื่องจากถ้าใส่ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณเกิน 1 phr ซิงค์ออกไซด์จะไม่ละลายในยาง และทำให้ยางขาวขุ่นได้ (พรพรรณ, 2528) นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆในปริมาณ 2 phr กับซิงค์ออกไซด์แอคทีฟ (ZnO active) 2 phr พบว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์แอคทีฟมีผลให้ยางวัลคาไนซ์มีความใสมากกว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่ปริมาณเท่ากัน ส่วนการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ในปริมาณ 5 phr ยางธรรมชาติจะมีสีขาวขุ่นจนไม่สามารถมองเห็นเส้นสีดำด้านหลังได้



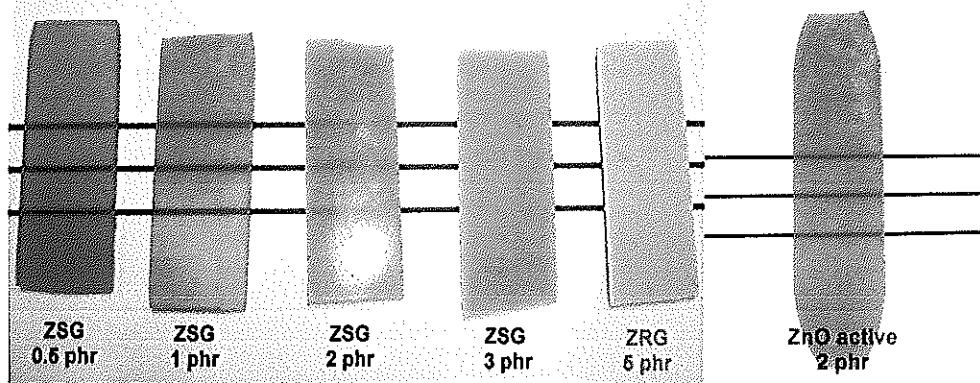
รูปที่ 4.33 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C



รูปที่ 4.34 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C



รูปที่ 4.35 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (ZSS-S) ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C



รูปที่ 4.36 ความชุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 150°C

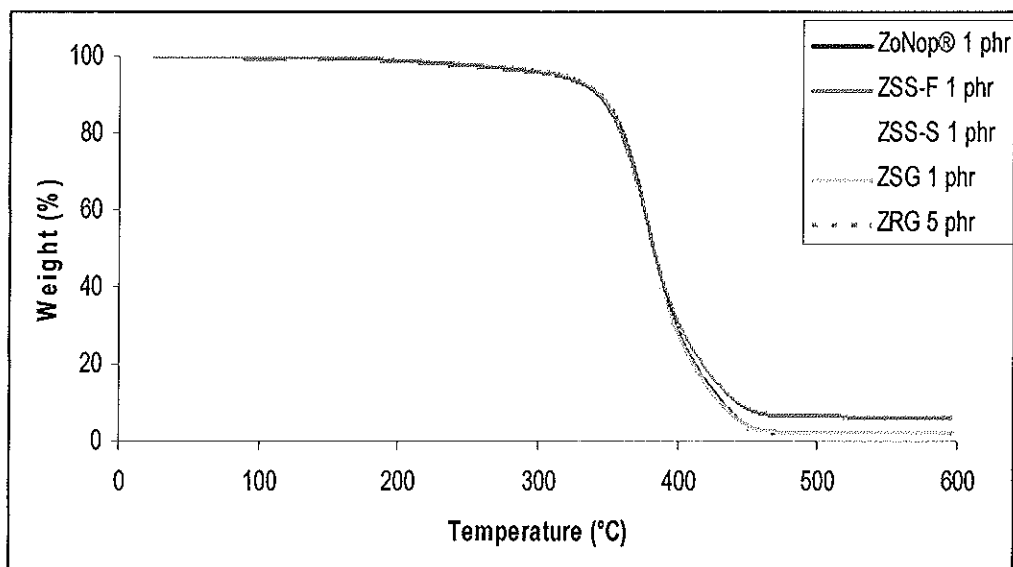
#### 4.2.5 สมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติ

อุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวของยางธรรมชาติ เมื่อใช้ชนิด และปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ โดยทำการทดสอบด้วยการศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อนหรือ Thermal gravimetric analysis โดยศึกษาที่อุณหภูมิห้องถึง 600°C ด้วยอัตราเร็วในการให้ความร้อน 10°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยในตารางได้ทำการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายสารให้น้ำหนักลดลง 10% ( $T_{10\%}$ ) และ 50% ( $T_{50\%}$ ) จากน้ำหนักเริ่มต้น ดังแสดงในตารางที่ 4.16 พบว่า เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการสลายสารให้น้ำหนักลดลง 10% จากน้ำหนักเริ่มต้นเพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งทั้งนี้เนื่องจากซิงค์ออกไซด์เป็นสารอนินทรีย์ จึงแสดงความสามารถในการทนต่อความร้อนได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ma *et al.* (2005) และในงานวิจัยของ Vicentini *et al.* (2010) ซึ่งได้ศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และโคโตะซานร่วมกับนาโนซิงค์ออกไซด์พบว่า การใช้พอลิเมอร์ผสมร่วมกับนาโนซิงค์ออกไซด์มีผลให้ความเสถียรทางความร้อนเพิ่มขึ้น แต่ Ma and Zhang (2009) ซึ่งศึกษาผลของการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ร่วมกับน้ำยางพอลิยูรีเทน (waterborn polyurethane) พบว่าเมื่อปริมาณของนาโนซิงค์ออกไซด์มากขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการสลายสารให้น้ำหนักลดลง 50% จากน้ำหนักเริ่มต้นลดลง โดยเมื่อเติมนาโนซิงค์ออกไซด์เพียง 0.5% โดยน้ำหนัก ทำให้อุณหภูมิที่ใช้สลายลดลงประมาณ 30°C ทั้งนี้เนื่องจากซิงค์ออกไซด์สามารถเกิดเรดิคัลเปอร์ออกไซด์ (peroxide radicals) ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นแคทาไลซิสที่สามารถทำลายสายโซ่ของพอลิเมอร์ได้จึงทำให้ความเสถียรทางความร้อนของน้ำยางพอลิยูรีเทนลดลงเมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์นอกจากนั้นยังมีงานวิจัยของ Tang *et al.* (2006) ได้ทำการเตรียมนาโนซิงค์ออกไซด์โดยกราฟต์กับพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) คอมโพสิตและได้ศึกษาความเสถียรทางความร้อนจากเทอร์โมแกรมเปรียบเทียบระหว่างพอลิ (เมทิลเมทาคริเลต) อย่างเดี่ยวและพอลิ(เมทิล

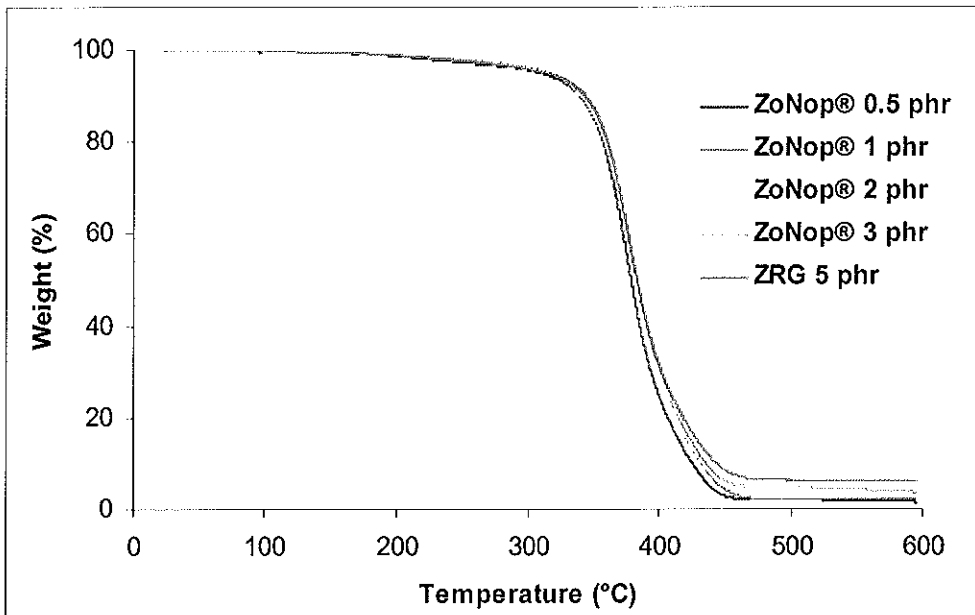


เมทาคริเลต) คอมโพลีเมอร์ร่วมกับนาโนซิงค์ออกไซด์พบว่าพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) เพียงอย่างเดียว ใช้อุณหภูมิในการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่ 380°C แต่การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) ต้องใช้อุณหภูมิถึง 460°C ในการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่านาโนซิงค์ออกไซด์มีผลทำให้ความเสถียรทางความร้อนของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) เพิ่มขึ้น

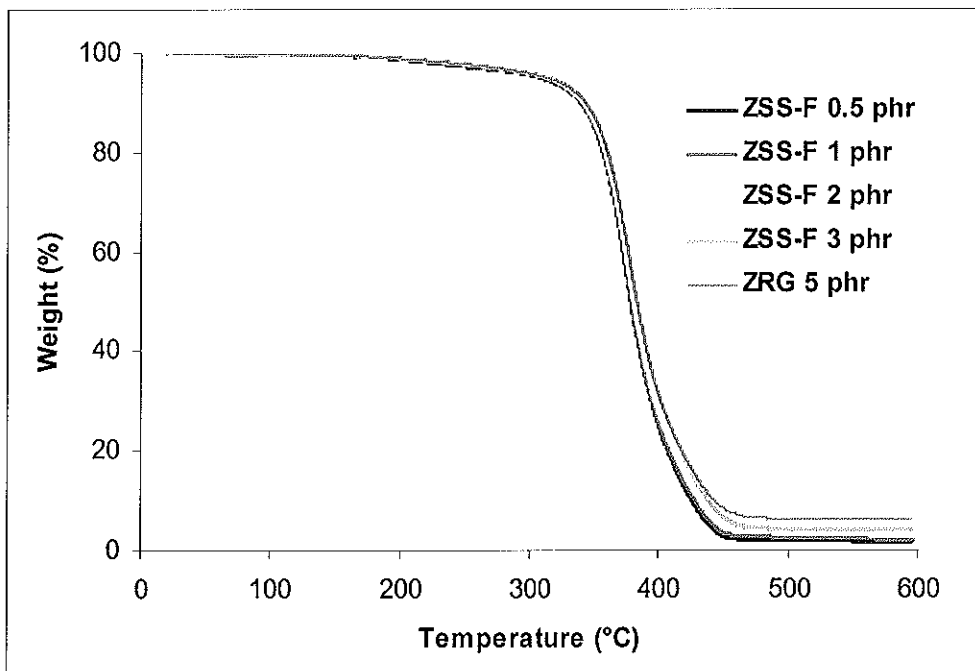
นอกจากนี้การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งทางการค้า และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้งสองกระบวนการเพียง 1 phr (ดังรูปที่ 4.37) ทำให้ยางคอมพอนด์ทนต่อการสลายทางความร้อนได้ใกล้เคียงหรือมากกว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr ยกเว้นในกรณีที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-S) ที่ใช้ในปริมาณถึง 3 phr ทั้งนี้เนื่องมาจากขนาดอนุภาคที่เล็กของนาโนซิงค์ออกไซด์เมื่อเทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) นอกจากนี้ปริมาณแถมที่เหลือหลังจากให้ความร้อนถึง 600°C ดังตารางที่ 4.16 พบว่าปริมาณแถมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการใช้ซิงค์ออกไซด์ และจากรูปที่ 4.38-4.41 ซึ่งแสดงเทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติที่ใช้ชนิดและปริมาณนาโนซิงค์ออกไซด์ต่างๆ และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr เห็นได้ว่า พฤติกรรมการสลายตัวของยางธรรมชาติเกิดขึ้นเพียงขั้นตอนเดียวและมีพฤติกรรมการสลายตัวเหมือนกันทุกชนิดของนาโนซิงค์ออกไซด์



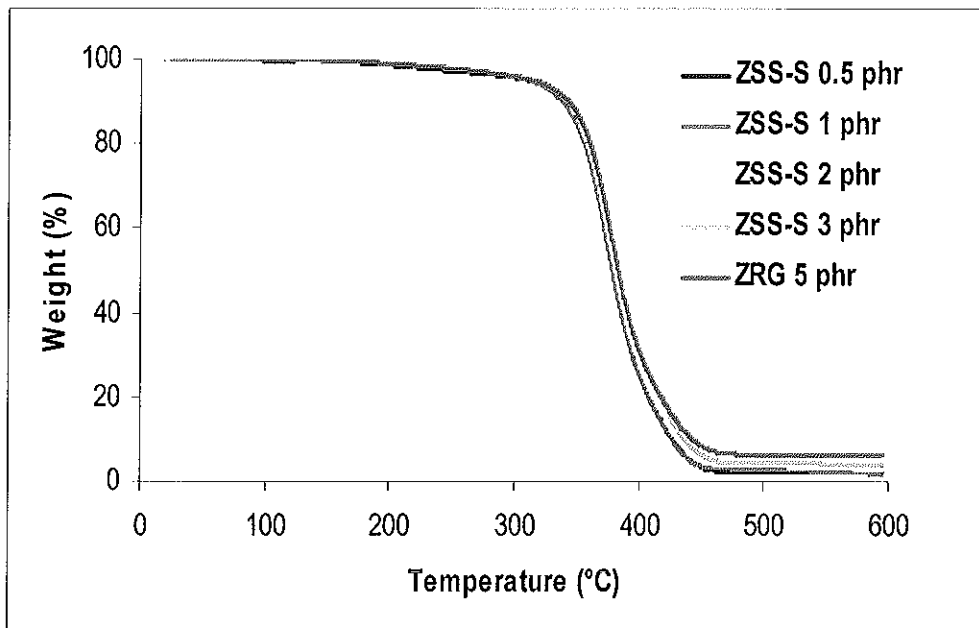
รูปที่ 4.37 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ เทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr



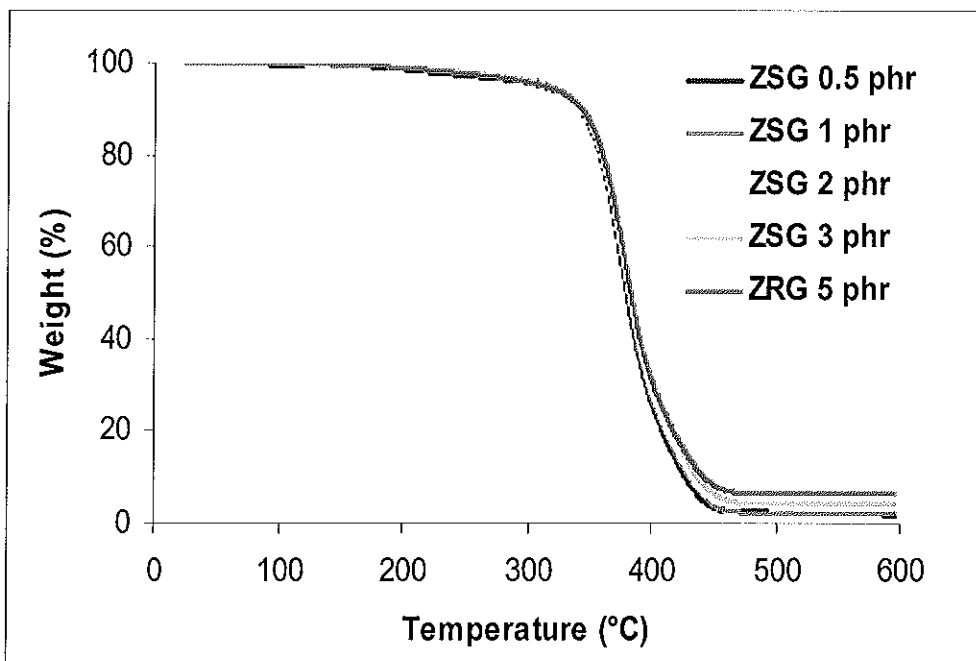
รูปที่ 4.38 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ปริมาณต่างๆเทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr



รูปที่ 4.39 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการของแข็ง มีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ที่ปริมาณต่างๆเทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr



รูปที่ 4.40 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการของแข็ง ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (ZSS-S) ที่ปริมาณต่างๆเทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr



รูปที่ 4.41 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) ที่ปริมาณต่างๆเทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr

#### 4.2.6 การกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติ

##### 4.2.6.1 การกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติมาสเตอร์แบบซิงค์ออกไซด์ 50%

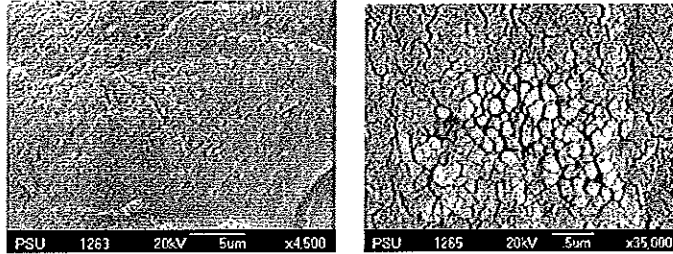
ในการเตรียมยางคอมพอนด์ที่ใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ขนาดอนุภาค รูปร่าง ปริมาณ และชนิดของซิงค์ออกไซด์ ตามตารางที่ 3.2 ต่อสมบัติของยางคอมพอนด์ โดยทำการเตรียมซิงค์ออกไซด์กับยางธรรมชาติเกรด STR 5L ให้อยู่ในรูป 50% มาสเตอร์แบบซิงค์ออกไซด์ ด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง แล้วจึงทำการผสมสารเคมีต่างๆลงในยางธรรมชาติ ตามสูตรในตารางที่ 3.3

ผลของการศึกษาสัณฐานวิทยาของ 50% มาสเตอร์แบบด้วยซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆในยางธรรมชาติ เพื่อศึกษาการกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 4.42 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่า การกระจายตัวของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) (รูปที่ 4.42(a)) รวมทั้งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสถานะของแข็ง (solid state) ซึ่งมีลักษณะรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) และทรงกลม (ZSS-S) (รูปที่ 4.42(b) และ (c) ตามลำดับ) มีการกระจายตัวในยางธรรมชาติได้ดี และสม่ำเสมอกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลและซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งมีการกระจายตัวได้ไม่ดีมากนักรวมทั้งเกิดการเกาะกลุ่มเป็นก้อนอนุภาคขนาดใหญ่ในยางธรรมชาติ (ดังลูกศรชี้ในรูปที่ 4.42(d) และ (e) ตามลำดับ)

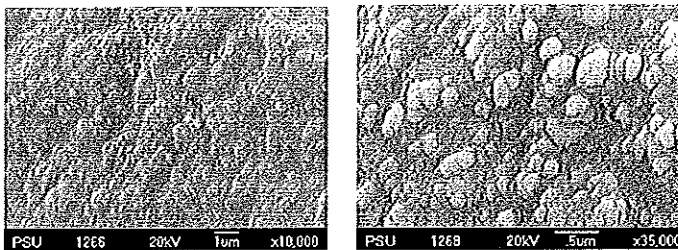
นอกจากนี้พบว่าก่อนและหลังการเตรียมซิงค์ออกไซด์ในรูปของมาสเตอร์แบบร่วมกับยางธรรมชาติ ยังมีผลต่อขนาดและรูปร่างอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ตามตารางที่ 3.2 เมื่อนำมาเตรียมในรูปของมาสเตอร์แบบร่วมกับยางธรรมชาติ มีผลทำให้รูปร่างและขนาดอนุภาคเปลี่ยนไป โดยเปลี่ยนจากรูปร่างคล้ายดอกไม้เป็นลักษณะทรงกลม ซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 90-270 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4.42 (b) ซึ่งเกิดการแตกหักของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ เนื่องจากขั้นตอนในการผสมนาโนซิงค์ออกไซด์ดังกล่าวลงไปในยางธรรมชาติด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง จะเกิดแรงเฉือนระหว่างยางธรรมชาติกับนาโนซิงค์ออกไซด์ขึ้นสูงขณะที่ลูกกลิ้งของเครื่องผสมหมุนเข้าหากันด้วยแรงเฉือน จึงทำให้อนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์คล้ายดอกไม้แตกออกจากกัน



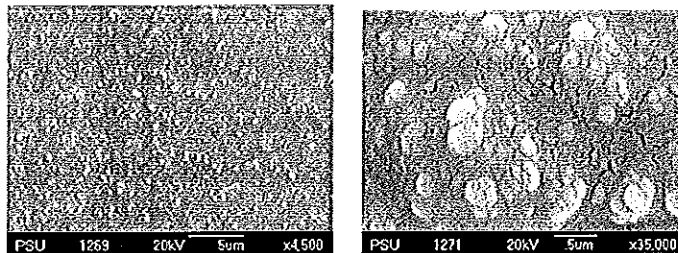
(a). 50% ZoNop® masterbatch



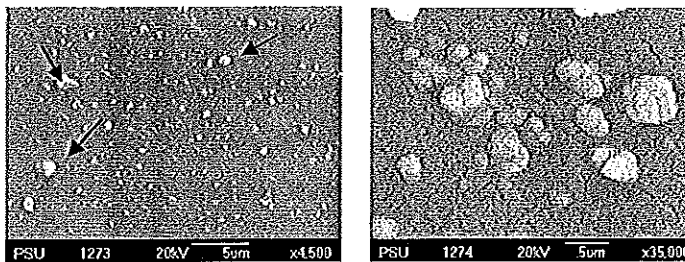
(b). 50% ZSS-F masterbatch



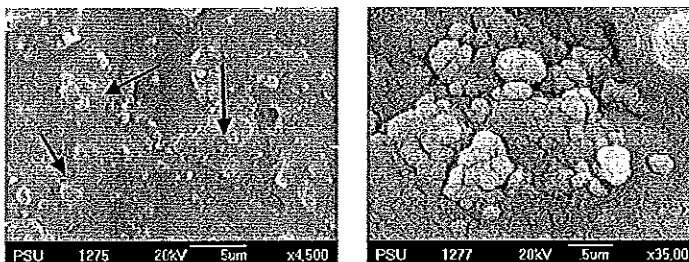
(c). 50% ZSS-S masterbatch



(d). 50% ZSG masterbatch



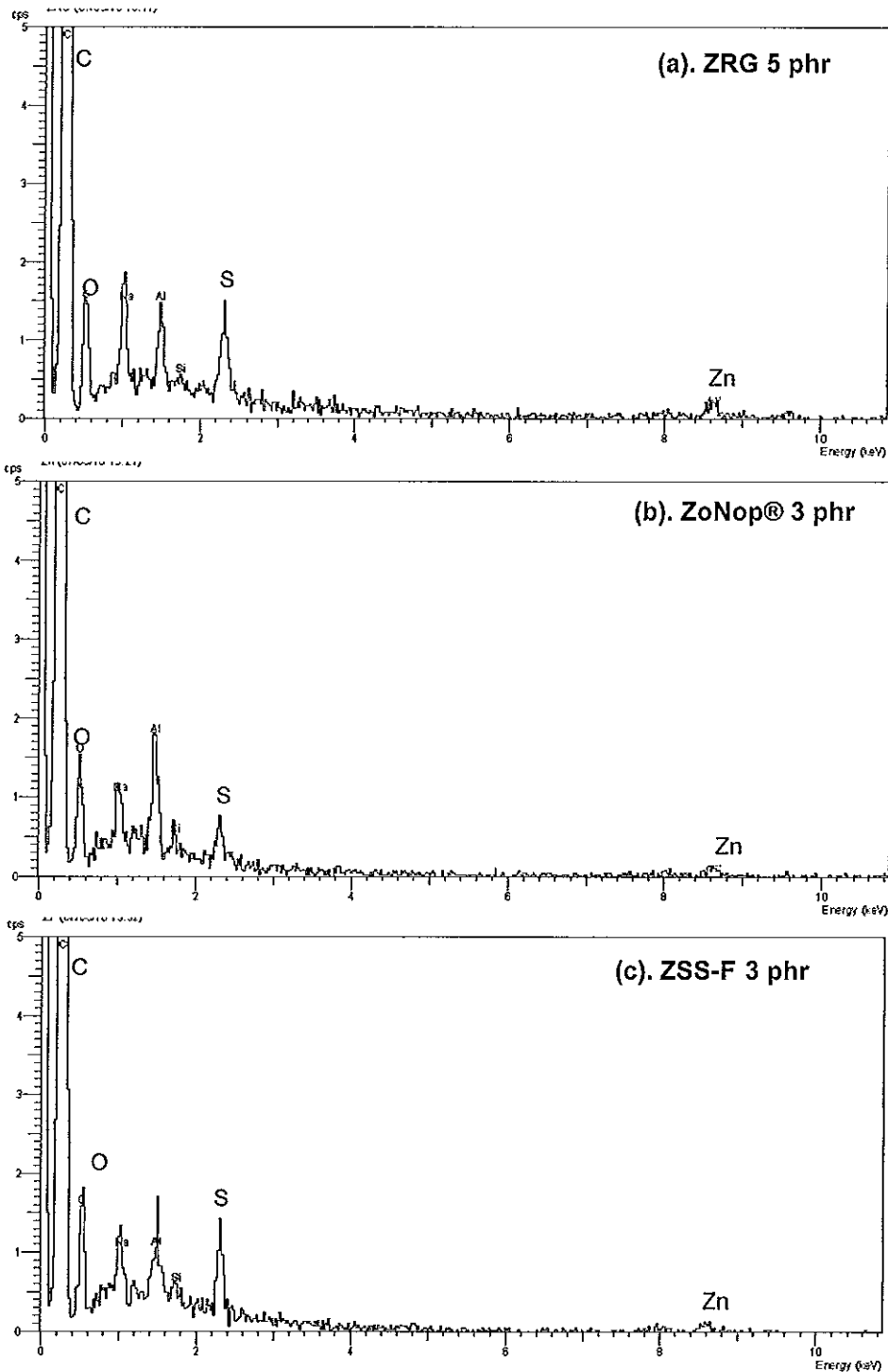
(e). 50% ZRG masterbatch



รูปที่ 4.42 ลักษณะการกระจายตัวของ 50% ซิงค์ออกไซด์มาสเตอร์แบตชนิดต่างๆในยางธรรมชาติที่กำลังขยายต่างกัน

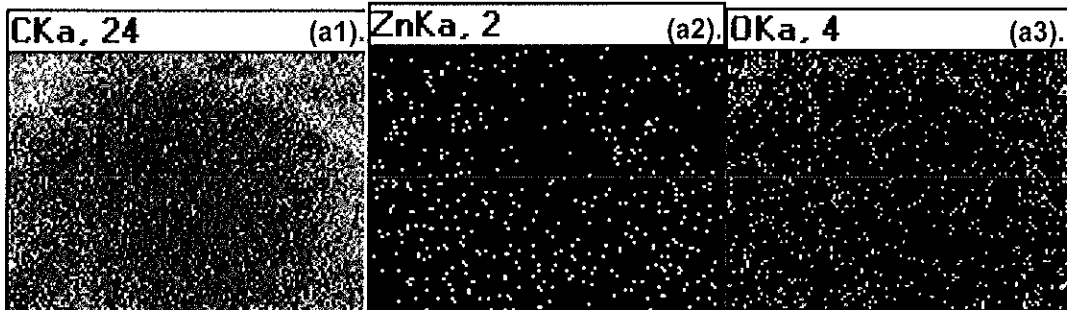
นอกจากนั้นนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการทั้งสองที่มีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลม (ZSS-S และ ZSG) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะรูปร่างของอนุภาคซิงค์ออกไซด์เมื่อเทียบกับอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ก่อนการผสมในยางธรรมชาติ แต่มีผลกับขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์เล็กน้อยกล่าวคือ เมื่อทำการผสมซิงค์ออกไซด์ทุกชนิดลงในยางธรรมชาติ ส่งผลให้ขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อย โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยก่อนการผสมลงในยางธรรมชาติเฉลี่ย 88.9 นาโนเมตร เมื่อทำการผสมแล้วมีขนาดอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์อยู่ในช่วง 70-180 นาโนเมตร ส่วนนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ก่อนการผสม เมื่อทำการผสมลงในยางธรรมชาติ มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 90-300 นาโนเมตร และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมก่อนการผสมในยางธรรมชาติที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-S) และสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 166 และ 246 นาโนเมตรตามลำดับ แต่เมื่อทำการผสมร่วมกับยางธรรมชาติ ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเป็น 110-370 นาโนเมตรและ 120 นาโนเมตรถึง 1.18 ไมโครเมตร เมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-S) และกระบวนการโซลเจล (ZSG) ตามลำดับ นอกจากนี้การใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ผสมลงในยางธรรมชาติ ซิงค์ออกไซด์เกาะกลุ่มเป็นก้อนขนาดใหญ่กว่าการผสมยางธรรมชาติด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสี่ชนิดโดยอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ใหญ่ขึ้นจากขนาดอนุภาคเฉลี่ย 304 นาโนเมตร เป็น 670 นาโนเมตรถึง 3.06 ไมโครเมตร

#### 4.2.6.2 การกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

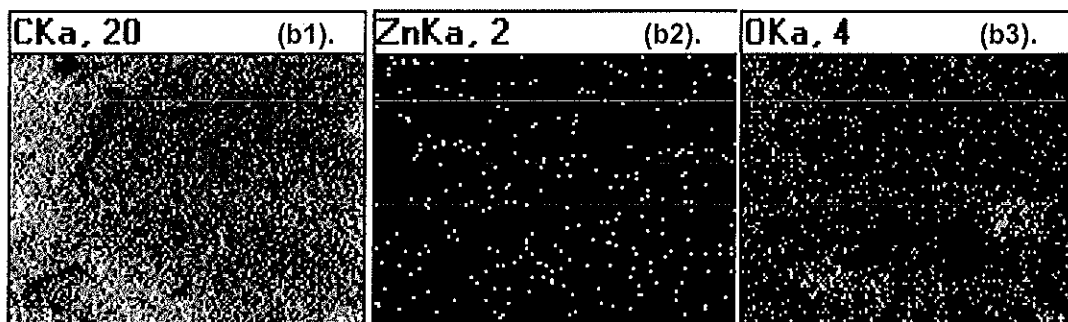


รูปที่ 4.43 ผลการวิเคราะห์ธาตุที่กระจายในยางธรรมชาติที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์  
ต่างๆ (a) ZRG 5 phr (b) ZoNop® 3 phr และ (c) ZSS-F 3 phr

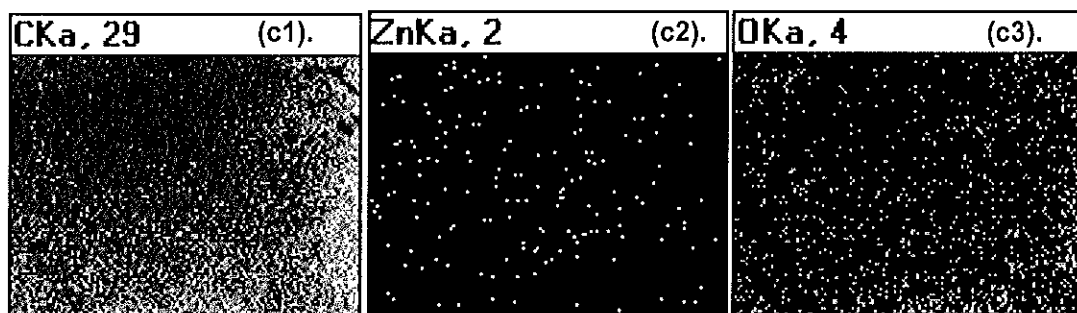
(a). ZRG 5 phr



(b). ZoNop® 3 phr



(c). ZSS-F 3 phr



รูปที่ 4.44 การกระจายตัวของธาตุต่างๆในยางธรรมชาติที่ใช้ไนลิ่งค์ออกไซด์ชนิดและปริมาณต่างๆ (a) ZRG 5 phr (b) ZoNop® 3 phr และ (c) ZSS-F 3 phr โดยที่ (1) ธาตุคาร์บอน (2) ธาตุสังกะสี และ (3) ธาตุออกซิเจน

ก่อนการศึกษาการกระจายตัวของธาตุต่างๆในยางธรรมชาติด้วยเทคนิคจุลวิเคราะห์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) โดยทดสอบแบบแผนที่ธาตุ (X-ray dot mapping) ต้องทำการทดสอบหาธาตุต่างๆ ณ พื้นที่ๆ สนใจ ด้วยวิธี X-ray line scan ลงบนตัวอย่างยางคอมพอนันต์ที่ผสมด้วยซิงค์ออกไซด์ชนิดและปริมาณต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.43

พบว่า ธาตุหลักที่ปรากฏคือ ธาตุคาร์บอน (C) ซึ่งพบในปริมาณสูงสุด โดยมาจากสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติหรือพอลิไอโซพรีน (*cis*-1,4-polyisoprene) ประกอบด้วยคาร์บอนเป็นหลัก นอกจากนี้ปริมาณคาร์บอนยังมาจากสารตัวเร่ง (accelerator) การวัลคาไนซ์ในยางคอมปานด์ เช่น ไดฟีนิลกัวนิติน (diphenyl guanidine, DPG) ไดเบนโซไธอาโซลไดซัลไฟด์ (dibenzothiazyl disulphide, MBTS) เตตระเมทิลไธยูแรมไดซัลไฟด์ (tetramethyl thiuramdisulphide, TMTD) Wingstay L ซึ่งเป็นสารป้องกันการเสื่อมสภาพ (antioxidant) และกรดสเตียริก (stearic acid,  $C_{18}H_{36}O_2$ ) เป็นสารตัวกระตุ้น (activator) เป็นต้น นอกจากนี้ยังปรากฏธาตุกำมะถันหรือซัลเฟอร์ (S) ซึ่งมาจากสารในการเชื่อมขวางหรือวัลคาไนซ์ (vulcanizing agent) และมาจากสารตัวเร่งการวัลคาไนซ์ เช่น MBTS ซึ่งเป็นสารตัวเร่งในกลุ่มไธอาโซล และ TMTD ซึ่งเป็นตัวเร่งในกลุ่มไธยูแรมที่เป็นตัวเร่งที่ให้กำมะถันในตัว (sulphur donor) และนอกจากนี้ยังประกอบด้วยธาตุออกซิเจน (O) ซึ่งมีอยู่ในซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และกรดสเตียริก (พรพรรณ, 2528)

การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคจุลวิเคราะห์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) ในเชิงคุณภาพ โดยทดสอบแบบแผนที่ธาตุ (X-ray dot mapping) เพื่อศึกษาการกระจายตัวของซิงค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติ ดังแสดงในรูปที่ 4.44 โดยที่ (1) แสดงถึงธาตุคาร์บอนซึ่งมาจากเมทริกของยางธรรมชาติ (2) แสดงถึงธาตุสังกะสีหรือซิงค์ ซึ่งมาจากซิงค์ออกไซด์ และ (3) แสดงถึงธาตุออกซิเจน โดยหากตำแหน่งที่มีจุดสีขาวของธาตุสังกะสีและตำแหน่งจุดสีฟ้าของธาตุออกซิเจนเป็นตำแหน่งเดียวกัน แสดงว่าตำแหน่งนั้นเป็นตำแหน่งของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) โดยพบว่า การใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ปริมาณ 5 phr รวมทั้งนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ปริมาณ 3 phr มีการกระจายตัวของธาตุสังกะสี (Zn) ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบในซิงค์ออกไซด์ได้ค่อนข้างดี แต่การใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ปริมาณ 5 phr มีการเกาะกลุ่มของอะตอมของธาตุซิงค์มากกว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดในปริมาณ 3 phr เล็กน้อย เนื่องจากการใช้ปริมาณซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ทำให้อนุภาคของซิงค์ออกไซด์เกาะกลุ่มกันมากขึ้น ซึ่งมีผลทำให้สมบัติเชิงกลและสมบัติอื่นๆของยางธรรมชาติลดลง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ma and Zhang (2009) นอกจากนี้การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า และมีพื้นที่ผิวมากกว่า สามารถกระจายตัวในเมทริกของยางธรรมชาติได้ดีกว่า จึงทำให้สมบัติเชิงกลและสมบัติอื่นๆของยางธรรมชาติดีกว่าซิงค์ออกไซด์ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sahoo and Bhowmick (2007)

#### 4.3 การประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางด้านโฟโตแคตตาไลติก (Photocatalytic)

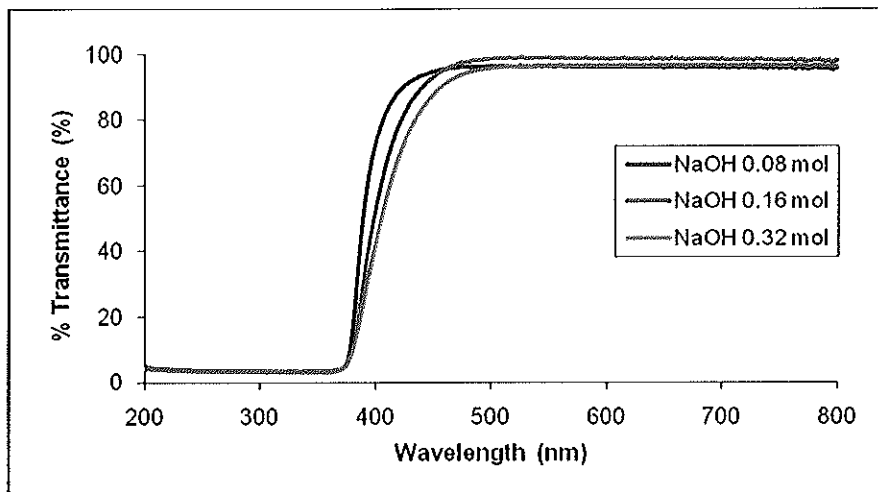
การศึกษาปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง (photocatalytic) ของนาโนซิงค์ออกไซด์ เลือกใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งจากซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต 0.04 โมล โดยใช้พอลิไวนิลไพโรลิโดน (poly(vinylpyrrolidone), PVP) เป็นสารเพิ่มความเสถียร ร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.08, 0.16 และ 0.32 โมลตามลำดับ ซึ่งให้ผลของขนาดอนุภาคและรูปร่างนาโนซิงค์ออกไซด์แตกต่างกัน ดังตารางที่ 4.17

ตารางที่ 4.17 สมบัติต่างๆของนาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกที่สังเคราะห์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณต่างๆ

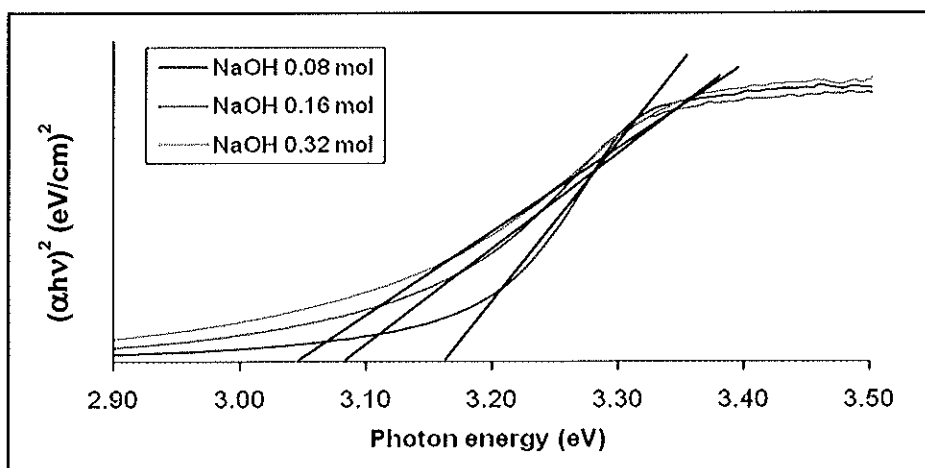
ปริมาณ NaOH (mol)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)	รูปร่าง อนุภาค
0.08	42	197	ทรงกลม
0.16	37	180	ทรงกลม
0.32	35	94	คล้ายดอกไม้

##### 4.3.1 ผลของรูปร่างอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อค่าแถบพลังงาน

ในการหาค่าแถบพลังงาน (band gap energy) ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ ซึ่งใช้เทคนิค UV-VIS spectro photometry โดยวัดค่า transmittance ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ความยาวคลื่นในช่วง 200 – 800 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4.45 เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (optical absorption coefficient) หรือ  $\alpha$  ดังสมการของเบียร์ แลมเบิร์ต (Beer-Lambert) ที่ 3.11 ซึ่งในการคำนวณ หาค่าแถบพลังงานของนาโนซิงค์ออกไซด์ดังสมการที่ 3.12 แล้วพล็อตกราฟระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  และค่าพลังงานโฟตอน (photon energy) แล้วลากเส้นความชันตัดแกน X จะได้ค่าแถบพลังงานของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆดังรูปที่ 4.46 และตารางที่ 4.18 โดยพบว่าทรานสมิตเทนซ์ของนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ประมาณ 365 นาโนเมตร



รูปที่ 4.45 ทรานสมิตแตนซ์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ



รูปที่ 4.46 ค่าพลังงานโฟตอนของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ

ตารางที่ 4.18 ค่าแถบพลังงานของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างอนุภาคต่างๆ ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก

ปริมาณ NaOH (mol)	รูปร่างอนุภาค	ค่าแถบพลังงาน (eV)
0.08	ทรงกลม	3.171
0.16	ทรงกลม	3.092
0.32	คล้ายดอกไม้	3.050

นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณต่างกัน มีผลทำให้ค่าแถบพลังงาน (band gap) ของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้แตกต่างกัน โดยค่าแถบพลังงานของนาโนซิงค์ออกไซด์อยู่ในช่วง 3.050-3.171 eV ซึ่งปกติซิงค์ออกไซด์มีค่าแถบพลังงานเท่ากับ 3.37 eV ที่อุณหภูมิห้อง (สุคนธ์, 2549) ซึ่งสังเกตได้ว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณเพิ่มขึ้น ค่าทรานสมิตเทนซ์เลื่อนไปทางที่มีความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นหรือมีพลังงานต่ำลงหรือเกิดการเลื่อนแบบ blue shift จึงมีผลให้ค่าแถบพลังงานของนาโนซิงค์ออกไซด์ต่ำลงเช่นกัน โดยเมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.08, 0.16 และ 0.32 mol ส่งผลให้ค่าแถบพลังงานลดลงจาก 3.171 3.092 และ 3.050 eV ตามลำดับ ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อค่าแถบพลังงานมีหลายปัจจัยเช่น size quantization effect, ความเป็นผลึกของแคดตะลิส, ค่า pH ของสารละลายในระบบ เป็นต้น (Talebian and Nilforoushan, 2009)

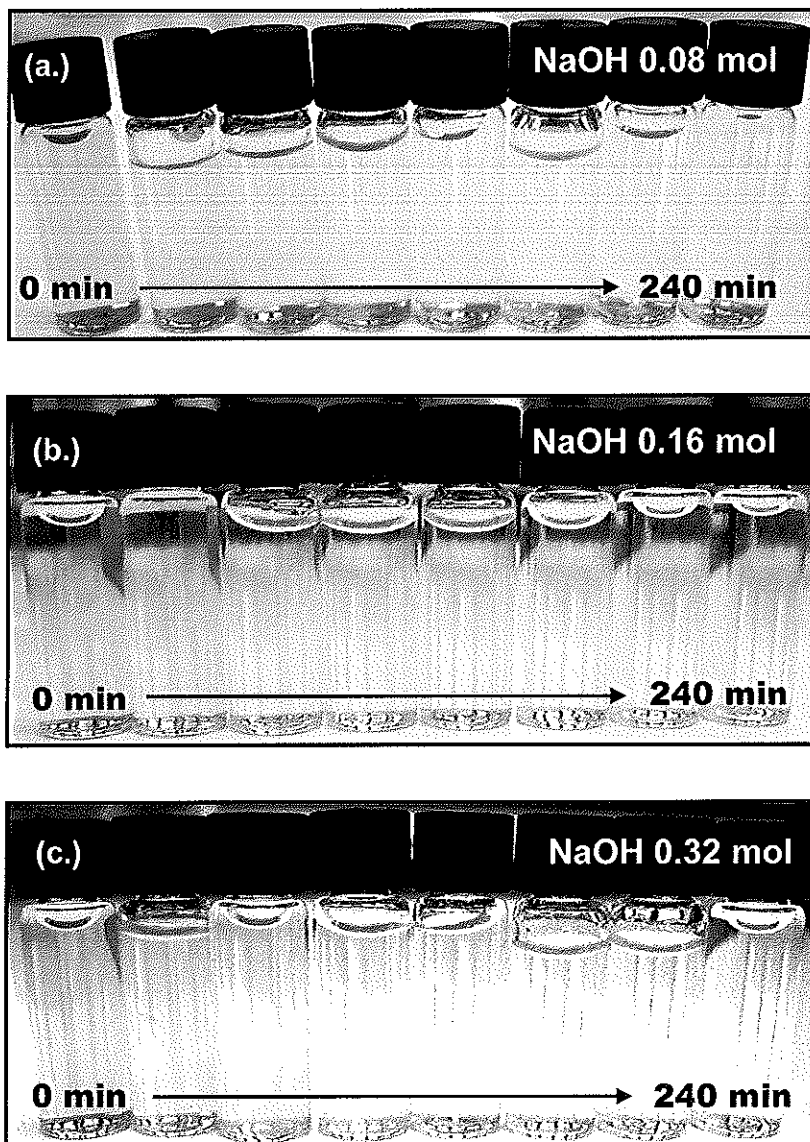
#### 4.3.2 ผลของรูปร่างอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อการสลายเมทิลีนบลู

จากการทดสอบปฏิกิริยาการสลายสีของเมทิลีนบลู โดยใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างกัน หรือมีรูปร่างอนุภาคแตกต่างกัน เป็นโฟโตแคตตะลิสต์ ที่เวลาตั้งแต่ 0 – 240 นาที ดังรูปที่ 4.47 พบว่า เมื่อนาโนซิงค์ออกไซด์ได้รับแสงยูวี ที่เวลา 0 นาทีซึ่งเป็นช่วงที่ทำให้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กับสารละลายเมทิลีนบลูเข้าสู่สมดุลการดูดซับและการหลุดออก (adsorption/desorption equilibrium) โดยไม่ฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ต ลักษณะของสารละลายเมทิลีนบลูมีสีฟ้าเข้ม ทุกปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ทั้งนี้เนื่องจากหากยังไม่ฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ต ปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสต์ยังไม่เกิดขึ้น แต่เมื่อทำการฉายรังสียูวีแก่นาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งทำหน้าที่เป็นโฟโตแคตตะลิสต์และเวลาผ่านไป เห็นได้ว่าสารละลายเมทิลีนบลูมีสีที่จางลงจนมีลักษณะเป็นสารละลายขาวใส ไม่มีสี

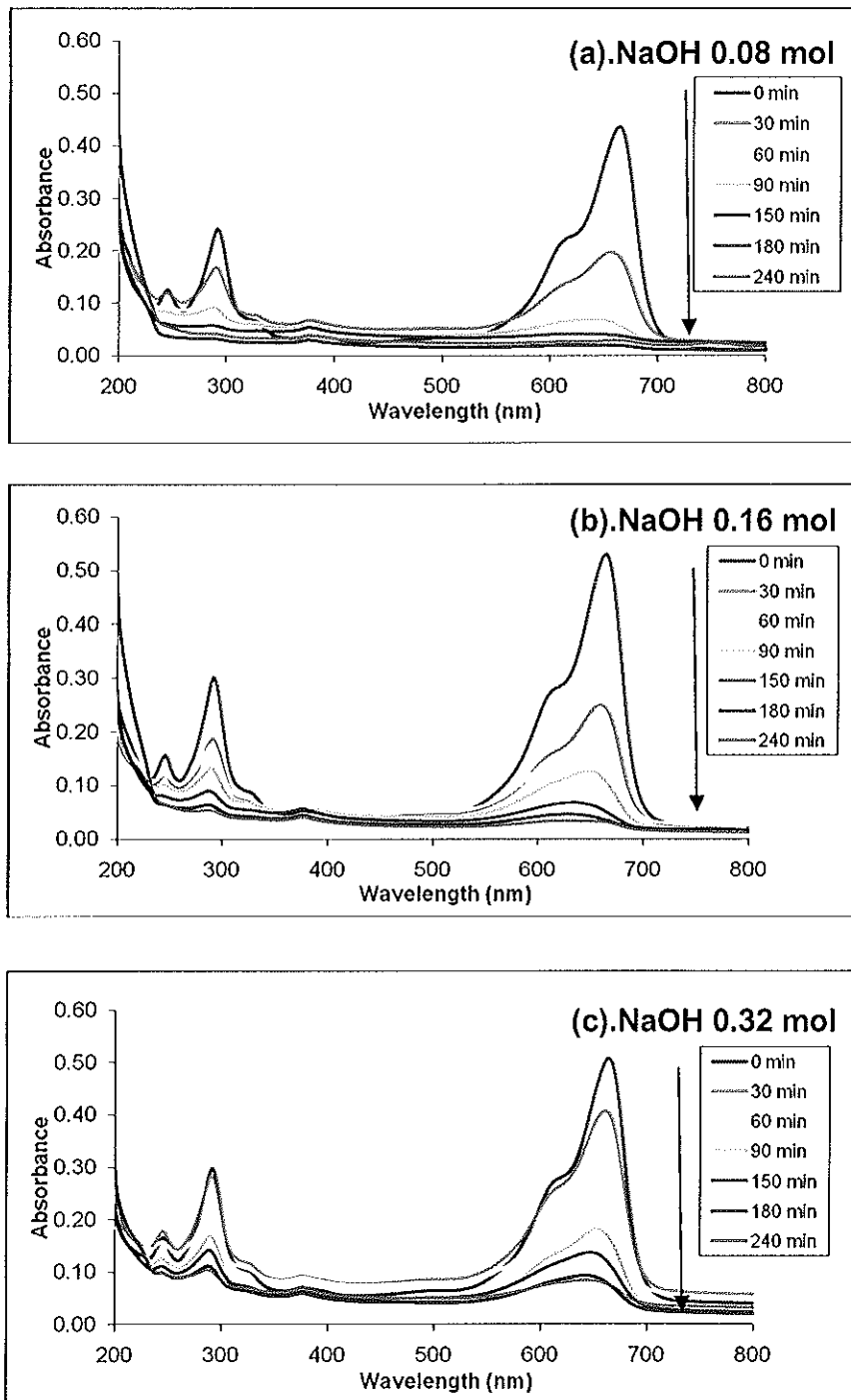
เมื่อนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคยูวี สเปกโตรสโกปี (UV spectroscopy) ช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 200-800 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.48 พบว่า ความยาวคลื่นที่ให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นประมาณ 664 นาโนเมตรทุกความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ซึ่งใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Delgado *et al.* (2009) นอกจากนี้ยังเห็นได้ว่าในรูปที่ 4.48(a) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.08 โมล ซึ่งมีลักษณะรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตะลิสต์ที่เวลา 150 นาที ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตรค่อนข้างต่ำ แต่นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโซเดียมไฮ-



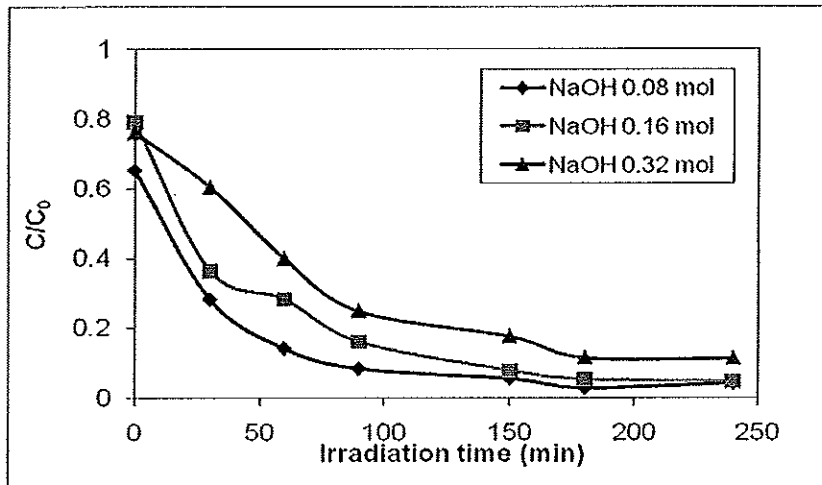
ดรอทไฮด์ที่ปริมาณ 0.32 โมล ซึ่งมีลักษณะรูปร่างของอนุภาคคล้ายดอกไม้ในรูปที่ 4.48(c) ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 150 นาที มีค่าการดูดกลืนแสงสูงกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.08 และ 0.16 โมล ซึ่งต้องใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 180 นาทีจึงทำให้ค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูต่ำ ทั้งนี้สอดคล้องกับลักษณะความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนที่มองด้วยตาเปล่าดังรูปที่ 4.47



รูปที่ 4.47 ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงเมื่อรับแสงยูวีที่เวลา 0 – 240 นาทีโดยใช้ นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณของ NaOH ต่างๆ เป็นโฟโตแคตตะลิสต์ (a) 0.08 mol (b) 0.16 mol และ(c) 0.32 mol



รูปที่ 4.48 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูที่สลายตัวที่เวลาต่างๆภายใต้แสงยูวีโดยใช้ไฮดรอกไซด์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย NaOH ที่ปริมาณต่างๆ (a) 0.08 mol (b) 0.16 mol และ (c) 0.32 mol

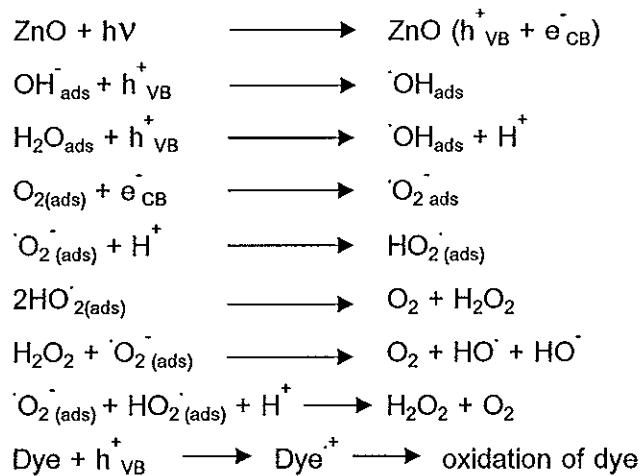


รูปที่ 4.49 ปฏิกริยาโฟโตแคตตาไลติกการสลายสารละลายเมทิลีนบลูของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาณของ NaOH และเวลาต่างๆ

ปฏิกริยาโฟโตแคตตาไลติกการสลายสารละลายเมทิลีนบลูของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาณของไฮดรอกไซด์ที่ 0.08, 0.16 และ 0.32 โมล ที่เวลาดังแต่ 0 - 240 นาที ดังรูปที่ 4.49 เห็นได้ว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลง โดยที่เวลาที่ 0 นาที ก่อนการฉายรังสียูวีซึ่งเป็นช่วงที่นาโนซิงค์ออกไซด์และสารละลายเมทิลีนบลูเข้าสู่สมดุลการดูดซับและการหลุดออก (adsorption/desorption equilibrium) โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.08 โมล มีผลให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลง 35% ซึ่งมีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้ไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.32 และ 0.16 โมล ที่มีผลให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลง 21 และ 24% ตามลำดับ

นอกจากนี้เห็นได้ว่า ในช่วงเวลาในการเกิดปฏิกริยา 0-150 นาที มีผลให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อนำนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาณของไฮดรอกไซด์ต่างกัน โดยที่เวลาเท่ากัน นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมหรือที่สังเคราะห์ด้วยไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.08 และ 0.16 โมล มีประสิทธิภาพในการสลายสารละลายเมทิลีนบลูได้ดีกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.32 โมล ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ ซึ่งเมื่อสิ้นสุดปฏิกริยาที่เวลา 240 นาที ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่ถูกสลายตัวด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.08 และ 0.16 โมล เหลือเพียง 5% หรือมีมีประสิทธิภาพในการสลายสารละลายเมทิลีนบลูประมาณ 95% ในขณะที่ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่สลายตัวด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ที่

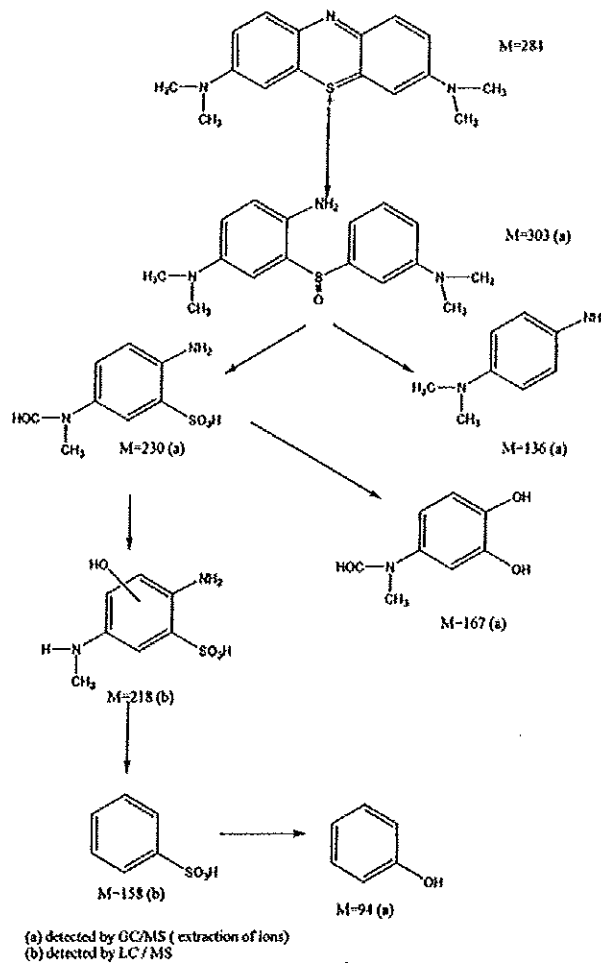
สังเคราะห์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.32 โมล เหลือประมาณ 11% หรือมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลายเมทิลีนบลูเพียง 89% ทั้งนี้เนื่องจากนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.08 และ 0.16 โมล ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมและมีค่าแถบพลังงาน 3.050 และ 3.092 eV ตามลำดับ ซึ่งมีค่าแถบพลังงานมากกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.32 โมล ที่มีค่าแถบพลังงาน 3.171 eV ซึ่งการมีค่าแถบพลังงานที่กว้างกว่า ทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบการนำตกกลับลงสู่โฮลในแถบวาเลนซ์ได้ช้าลง ทำให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันในการสลายสารละลายเมทิลีนบลูนานขึ้น ประสิทธิภาพในการสลายสารละลายเมทิลีนบลูจึงมากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Talebian และ Nilforoushan (2009) ศึกษาการกำจัดเมทิลีนบลูโดยใช้สารกึ่งตัวนำพวกโลหะออกไซด์ที่มีค่าแถบพลังงานต่างกัน พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดเมทิลีนบลูของ  $\text{In}_2\text{O}_3$  มากกว่า  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , และ  $\text{SnO}_2$  ตามลำดับ เนื่องจาก  $\text{In}_2\text{O}_3$  มีค่าแถบพลังงานมากกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น



รูปที่ 4.50 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกของซิงค์ออกไซด์  
(Talebian N. and Nilforoushan M.R., 2010)

กลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงเกิดจากการที่แสงอัลตราไวโอเล็ตซึ่งมีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบพลังงาน ส่งผลให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (valence band, VB) ถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำ (conduction band, CB) ของซิงค์ออกไซด์และเกิดการสร้างโฮล (hole,  $h^+$ ) ในแถบวาเลนซ์ ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (electron-hole pairs,  $e^-h^+$ ) ที่สามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบนำไฟฟ้า โดยในกรณีที่เป็นซิงค์ออกไซด์ซึ่งเป็น

สารกึ่งตัวนำ เกิดการรวมตัวใหม่ของ  $e^-h^+$  ได้ยาก เนื่องจากมีแถบพลังงานคั่นอยู่ นอกจากนี้  $e^-h^+$  ที่เกิดขึ้นนี้มีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน (Talebian and Nilforoushan, 2010) ดังรูปที่ 4.50 โดยกลไกในการเสื่อมสภาพของเมทิลีนบลูในน้ำด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก ดังแสดงในรูปที่ 4.51 ซึ่งเมื่อเมทิลีนบลูรับอิเล็กตรอน เมทิลีนบลูจะเปลี่ยนเป็นลิควิดเมทิลีนบลู (leucomethylene blue) ซึ่งเป็นสารไม่มีสี



รูปที่ 4.51 กลไกการสลายเมทิลีนบลูในน้ำด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก

(Houas *et al.*, 2001)

ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกนอกจากขึ้นอยู่กับค่าแถบพลังงานของแคตตาไลสต์แต่ละชนิดแล้ว ยังขึ้นกับชนิดของตัวแคตตาไลสต์ (Liqiang *et al.*, 2004) ขนาดอนุภาคของแคตตาไลสต์ พื้นที่ผิวจำเพาะของแคตตาไลสต์ ปริมาณของแคตตาไลสต์ ความเข้มข้นของรังสียูวี ซึ่งหากใช้ตัวแคตตาไลสต์ที่มีขนาดอนุภาคเล็ก มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง รวมทั้งปริมาณของแคตตาไลสต์

และความเข้มของรังสียูวีที่มาก มีผลให้ปฏิกิริยาปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น (Jing *et al.*, 2001) (Talebian and Nilforoushan, 2010) ส่วนการนำตัวแคตตาไลติกกลับมาใช้ซ้ำ (recycle) มีผลให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกลดลง (Chakrabarti and Dutta, 2004) นอกจากนั้นค่า pH ในระบบ (Xu *et al.*, 2010) การเจือแคตตาไลสต์ด้วยธาตุอื่นๆเช่น แมงกานีส โคบอล นิกเกิล (Barick *et al.*, 2010) โซเดียม (Wu *et al.*, 2011) และแทนทาลัม (Kong *et al.*, 2009) เป็นต้น รวมทั้งการเกิดช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) และช่องว่างซิงค์ในผลึกของซิงค์ออกไซด์ (zinc vacancy) มีผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกเช่นกัน (Kong *et al.*, 2009)

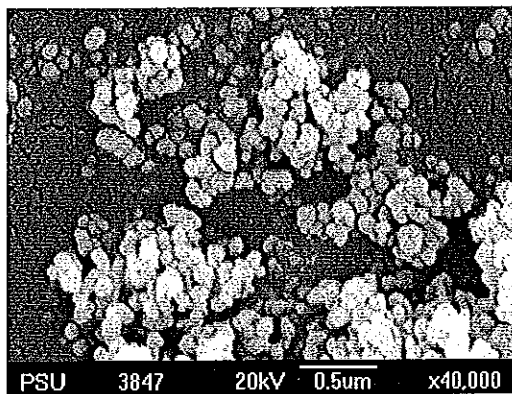
นอกจากซิงค์ออกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกในการสลายเมทิลีนบลู ยังสามารถสลายสี (dyes) และสารอินทรีย์ชนิดอื่นๆได้อีกเช่น Eosin Y (Chakrabarti and Dutta, 2004) Azo dye acid red 14 (Jang *et al.*, 2008) ฟีนอล (Jing *et al.*, 2001) คริสตัลไวโอเลต (crystal violet) เมทิลไวโอเลต (methyl violet) (Sun *et al.*, 2009) 4-คลอโรฟีนอล (4-chlorophenol) (Wang *et al.*, 2008) C.I. Reactive Blue 4 (Xu *et al.*, 2010) และเมทิลออเรน (methyl orange) (Xu *et al.*, 2010) เป็นต้น

#### 4.4 การประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในการต้านแบคทีเรีย

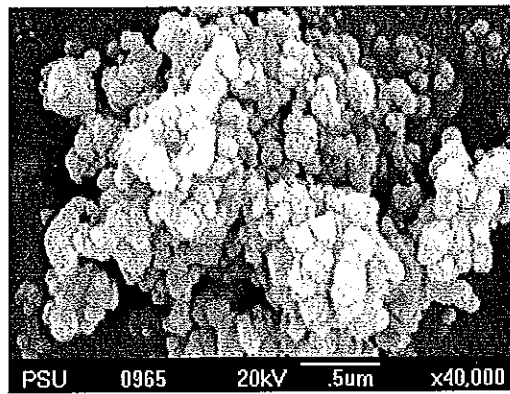
การศึกษาการประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรียบนแผ่นยางธรรมชาติ เลือกใช้ซิงค์ออกไซด์ 3 ชนิดที่มีลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาคแตกต่างกัน คือ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ซึ่งอยู่ในรูปดิสเพอร์ชัน และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งเป็นซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม แต่มีขนาดอนุภาคแตกต่างกัน และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F)

##### 4.4.1 ผลของการเตรียมซิงค์ออกไซด์ในรูปดิสเพอร์ชัน

ก่อนนำซิงค์ออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด ทดสอบสมบัติด้านการยับยั้งแบคทีเรีย โดยใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ซึ่งอยู่ในรูปของ 50% ดิสเพอร์ชัน ที่มีลักษณะอนุภาคและรูปร่างดังรูปที่ 4.52 นอกจากนั้นได้ทำการเตรียมให้อนุภาคซิงค์ออกไซด์กระจายตัวในน้ำ (dispersion) ด้วยการบด (ball mill) ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนอยู่ในรูปของ 50% ดิสเพอร์ชัน ซึ่งมีลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาคก่อนและหลังบดดังรูปที่ 4.53 และ 4.54 ตามลำดับ

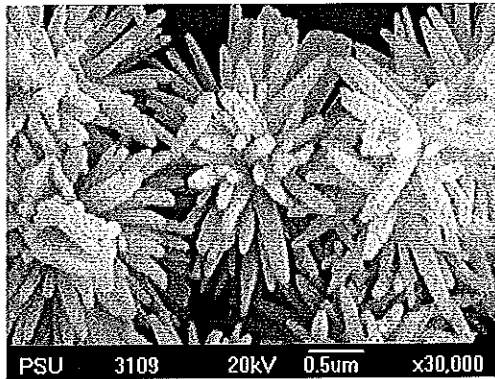


(a.)

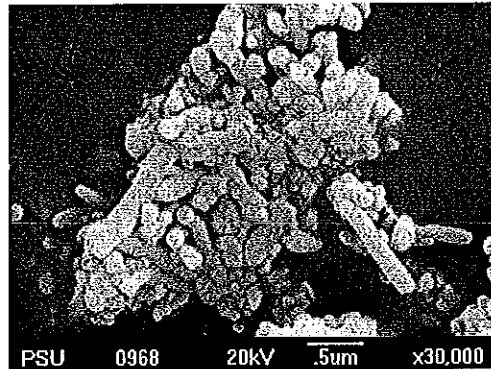


(b).

รูปที่ 4.52 ลักษณะวิทยาของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) (a) ก่อนบดและ (b) หลังบด

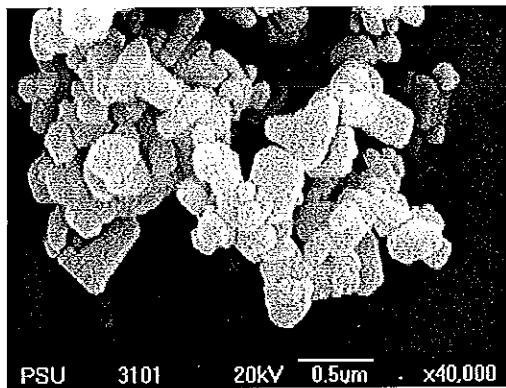


(a.)

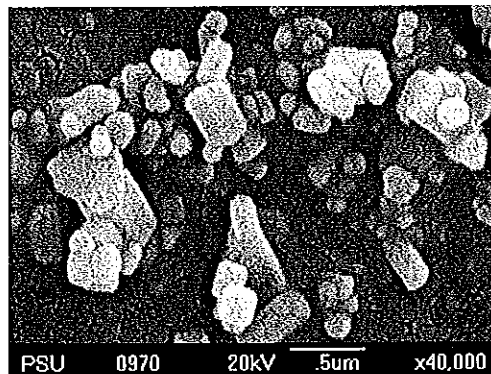


(b).

รูปที่ 4.53 สัณฐานวิทยาของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) (a) ก่อนบดและ (b) หลังบด



(a.)



(b).

รูปที่ 4.54 สัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) (a) ก่อนบดและ (b) หลังบด

ลักษณะสัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์ทั้ง 3 ชนิดที่ใช้ในการศึกษาความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียดังรูปที่ 4.52 - 4.54 โดยสัณฐานวิทยาของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าหรือ ZoNop® ก่อนนำมาทำให้อยู่ในลักษณะกระจายตัวในน้ำ มีลักษณะเป็นผง ซึ่งสังเคราะห์ด้วยกระบวนการสเปรย์ไพโรไลซิส (spray pyrolysis) (บริษัท นาโนแมททีเรียล เทคโนโลยี, 2008) มีลักษณะรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมและมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 89 นาโนเมตร มีลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ ดังรูปที่ 4.52 (a) แต่เมื่อนำมาเตรียมให้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายตัวในน้ำ (50% dispersion) ดังรูปที่ 4.52 (b) พบว่ารูปร่างอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) มีลักษณะเป็นทรงกลม ซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 90 - 140 นาโนเมตร



ส่วนขนาดอนุภาคและรูปร่างอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นผง (powder) ซึ่งสังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งจากซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตเข้มข้น 0.04 โมล โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.32 โมล ก่อนนำไปบดด้วยเทคนิคบอลมิลล์ ดังรูปที่ 4.53(a) โดยมีลักษณะรูปร่างอนุภาคของนาโนซิงค์ออกไซด์คล้ายดอกไม้ (flower-like) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5-3.5 ไมโครเมตร ที่เกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่เป็นแท่งสั้นๆแต่ละแท่งมารวมกัน โดยแต่ละแท่งเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 156 นาโนเมตร ความยาวตั้งแต่ 128-339 นาโนเมตร และเมื่อทำการเตรียมนาโนซิงค์ออกไซด์ดังกล่าวให้อยู่ในลักษณะกระจายตัวในน้ำ (50% dispersion) ด้วยการบดด้วยเทคนิคบอลมิลล์ (ball mill) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.53(b) พบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ประกอบไปด้วยรูปร่างอนุภาค 2 ลักษณะคือ ลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ โดยมีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 80 – 290 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังมีอนุภาคที่มีลักษณะที่เป็นแท่งสั้น (rod) มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 120 – 220 นาโนเมตรและมีความยาวของแท่งแต่ละแท่งประมาณ 610 นาโนเมตรถึง 1.12 ไมโครเมตร ทั้งนี้เนื่องจากการบดมีผลทำให้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้แตกออกจากกัน

นอกจากนี้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งใช้ในการทดสอบสมบัติการต้านแบคทีเรียซึ่งมีลักษณะเป็นผง ก่อนทำการบดดังรูปที่ 4.54(a) พบว่า อนุภาคซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) มีรูปร่างลักษณะแตกต่างกัน คืออนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมและทรงหลายเหลี่ยม ที่มีขนาดอนุภาคแตกต่างกัน โดยมีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 304 นาโนเมตรขึ้นไป และเมื่อทำการเตรียมซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ในลักษณะกระจายตัวในน้ำ (50% dispersion) โดยการบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.54(b) พบว่า ลักษณะรูปร่างของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ที่กระจายตัวในน้ำมีหลายแบบเหมือนกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ที่มีลักษณะเป็นผง คืออนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมและทรงหลายเหลี่ยม ซึ่งมีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 300 นาโนเมตรถึง 1.10 ไมโครเมตร

#### 4.4.2 ผลการแยกเชื้อแบคทีเรียจากแผ่นยางธรรมชาติ

จากการแยกเชื้อแบคทีเรียจากแผ่นยางพาราโดยใช้อาหารเลี้ยงเชื้อ 2 ชนิดที่เป็น selective media คือ MAC สำหรับแยกแบคทีเรียแกรมลบและ MSA สำหรับแยกแบคทีเรียแกรมบวก ซึ่งปรากฏเชื้อแบคทีเรียบนอาหารทั้งสองชนิดที่ความเจือจางต่างๆ โดยพบว่า หลังจากการป้อนเชื้อที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 1 วัน พบเชื้อแบคทีเรียที่แยกจากแผ่นยางที่ความเจือจาง  $10^{-1}$  –  $10^{-3}$  ในอาหารเลี้ยงเชื้อ MAC แต่ไม่ปรากฏเชื้อแบคทีเรียที่ความเจือจาง  $10^{-4}$  และ  $10^{-5}$  ดังแสดงในรูปที่ 4.55 ส่วนในอาหารเลี้ยงเชื้อ MSA ปรากฏเชื้อแบคทีเรียที่ความเจือจาง  $10^{-1}$  –

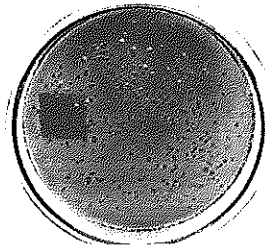
$10^4$  แต่ไม่ปรากฏเชื้อแบคทีเรียที่ความเจือจาง  $10^5$  ดังแสดงในรูปที่ 4.56 โดยปริมาณของแบคทีเรียในอาหารเลี้ยงเชื้อ MSA มากกว่าในอาหารเลี้ยงเชื้อ MAC โดยสามารถคำนวณหาจำนวนโคโลนีของแบคทีเรียดังตารางที่ 4.19 พบแบคทีเรียจากอาหาร MAC  $6.3 \times 10^5$  cfu/g และจำนวนโคโลนีของแบคทีเรียในอาหาร MSA  $1.69 \times 10^7$  cfu/g โดยลักษณะโคโลนีของแบคทีเรียในอาหารเลี้ยงเชื้อต่างชนิดกัน มีลักษณะแตกต่างกัน ดังรูปที่ 4.55 และ 4.56

ตารางที่ 4.19 จำนวนโคโลนีของแบคทีเรียที่แยกจากยางแผ่นบนอาหารเลี้ยงเชื้อต่างกัน

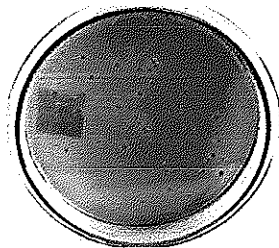
ชนิดของอาหารเลี้ยงเชื้อ	จำนวนโคโลนีของแบคทีเรีย (cfu/g)
MAC	$6.3 \times 10^5$
MSA	$1.69 \times 10^7$

ด้านหน้าจานเพาะเชื้อ

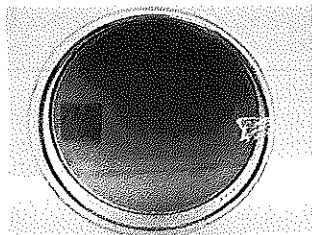
(a).



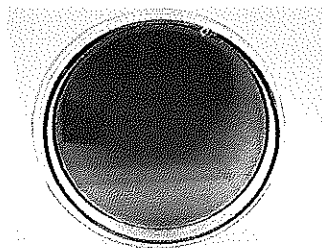
(b).



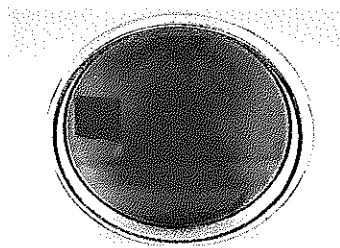
(c).



(d).

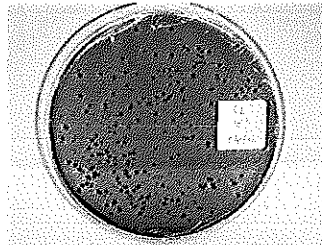


(e).

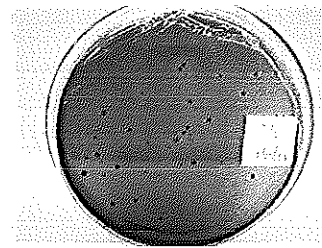


ด้านหลังจานเพาะเชื้อ

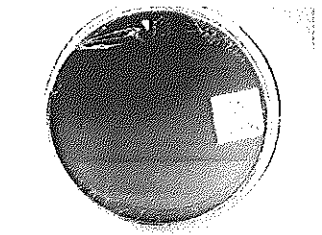
(a).



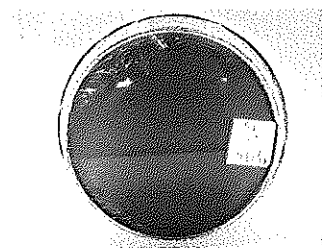
(b).



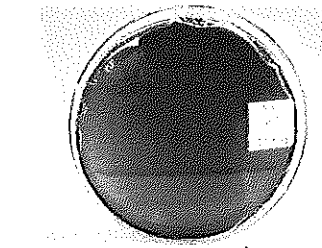
(c).



(d).



(e).

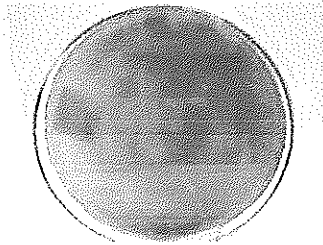


รูปที่ 4.55 ลักษณะโคโลนีของแบคทีเรียบนอาหาร MAC จากยางแผ่นที่ความเจือจางต่างๆ (a)  $10^{-1}$  (b)  $10^{-2}$  (c)  $10^{-3}$  (d)  $10^{-4}$  และ (e)  $10^{-5}$

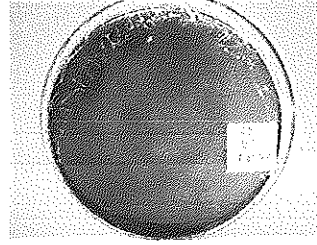
ด้านหน้าจานเพาะเชื้อ

ด้านหลังจานเพาะเชื้อ

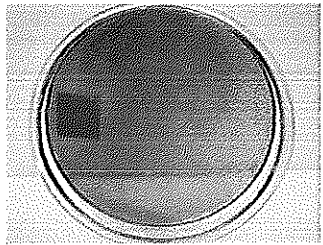
(a).



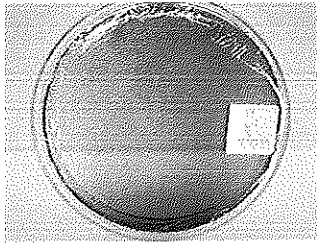
(a).



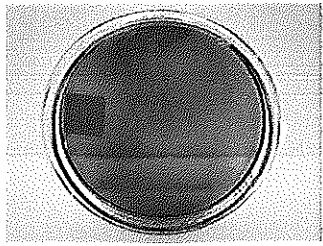
(b).



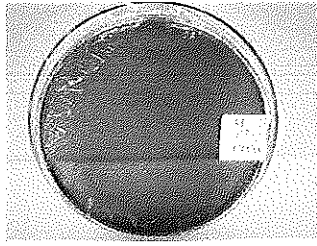
(b).



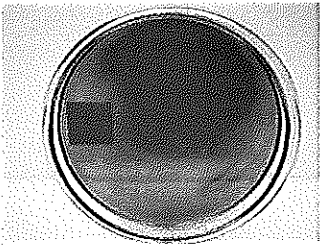
(c).



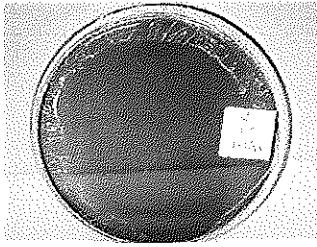
(c).



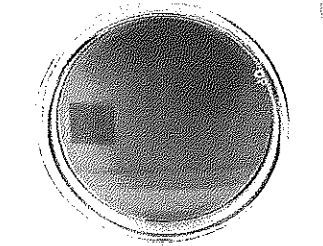
(d).



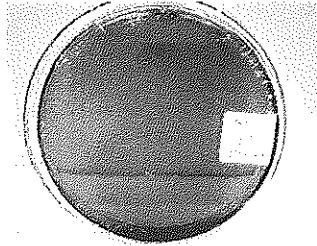
(d).



(e).



(e).



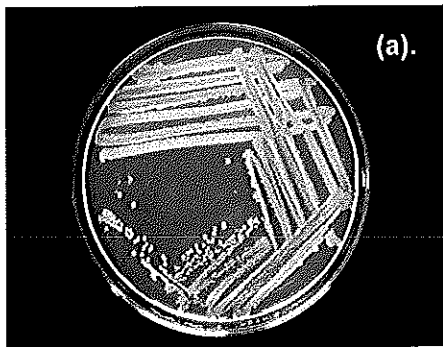
รูปที่ 4.56 ลักษณะโคโลนีของแบคทีเรียบนอาหาร MSA ของยางแผ่นที่ความเจือจางต่างๆ  
(a)  $10^{-1}$  (b)  $10^{-2}$  (c)  $10^{-3}$  (d)  $10^{-4}$  และ (e)  $10^{-5}$

#### 4.4.3 ผลการระบุเอกลักษณ์ของแบคทีเรีย

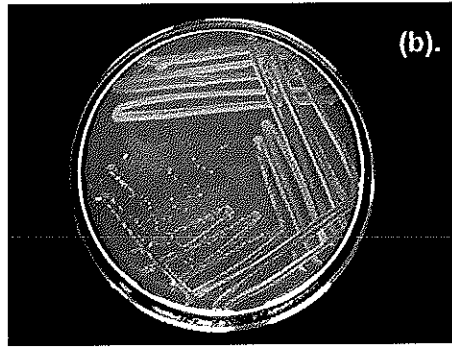
เมื่อทำการกระจายเชื้อแบคทีเรียที่อยู่บนผิวยางแผ่นลงบนอาหาร MAC และ MSA จากนั้นจึงแยกเชื้อแบคทีเรียที่อยู่บนอาหารเลี้ยงเชื้อทั้งสองชนิด ที่มีลักษณะโคโลนีแตกต่างกัน streak ลงบนอาหารเลี้ยงเชื้อ NA จนได้เชื้อแบคทีเรียบริสุทธิ์ จากนั้นจึงทำการย้อมสีแกรมแบคทีเรียเพื่อศึกษาลักษณะรูปร่างโดยการย้อมสีแกรมแบคทีเรีย และส่งตัวอย่างแบคทีเรียแก่หน่วยจุลชีววิทยา ภาควิชาพยาธิวิทยา คณะแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ เพื่อทำการระบุเอกลักษณ์ของแบคทีเรียด้วยวิธีการทดสอบทางชีวเคมีต่อไป ซึ่งจำแนกตามแกรมของแบคทีเรีย โดยแสดงชื่อ ลักษณะโคโลนีบนอาหารเลี้ยงเชื้อต่างๆดังตารางที่ 4.20-4.21 และรูปที่ 4.57

ตารางที่ 4.20 ลักษณะโคโลนีของแบคทีเรียแกรมลบที่แยกจากแผ่นยางบนอาหารเลี้ยงเชื้อต่างกัน

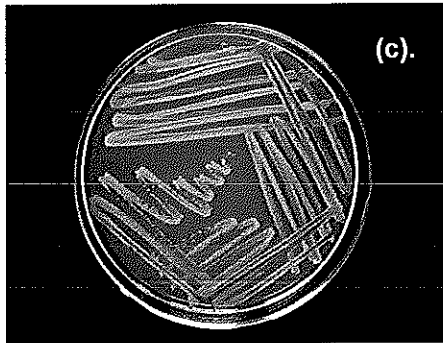
Bacterial	ลักษณะโคโลนีบนอาหาร MAC	ลักษณะโคโลนีบน อาหาร NA
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	กลม สีม่วงเข้ม เยิ้ม ขอบ ขาวขุ่นเรียบ ขนาด ประมาณ 0.3 mm	กลม สีขาวขุ่น ขอบเรียบ ขนาดประมาณ 0.3 mm
<i>Enterobacter agglomerans</i>	กลม สีม่วงอ่อน ตรงกลาง ขาวขุ่น ขอบสีม่วงเรียบ ขนาดประมาณ 0.1 mm	กลม สีขาวขุ่น เยิ้ม ขอบ เรียบ ขนาดประมาณ 0.3 mm
<i>Enterobacter cloacae</i>	กลม สีม่วงอ่อน เยิ้ม ขอบ ขาวขุ่นเรียบ ขนาด ประมาณ 0.3 mm	กลม สีขาวขุ่น เยิ้ม ขอบ เรียบ ขนาดประมาณ 0.3 mm
<i>Sphingobacterium spp.</i>	กลม สีม่วง ขอบเรียบ ขนาดประมาณ 0.1 mm	กลม สีขาวขุ่น เยิ้ม ขอบ เรียบ ขนาดประมาณ 0.4 mm
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	แผ่อก ไม่กลม สีม่วงอ่อน ขอบขาวขุ่นถึงเหลืองอ่อน ขนาดประมาณ 0.3 mm	กลม สีเขียวอ่อน ขอบ เรียบ ขนาดประมาณ 0.3 mm



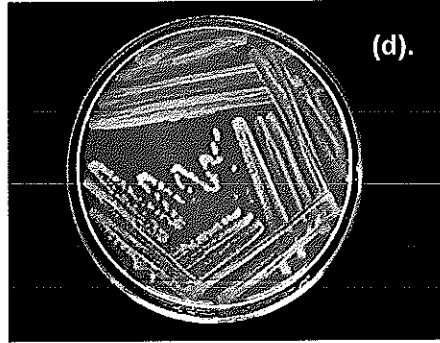
(a) *Klebsiella pneumoniae*



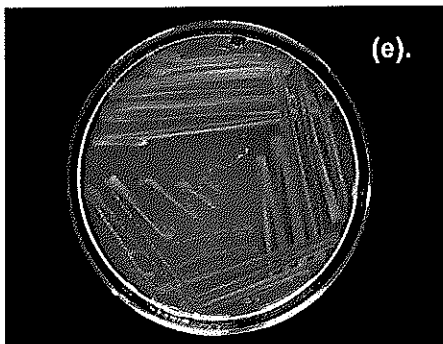
(b) *Enterobacter agglomerans*



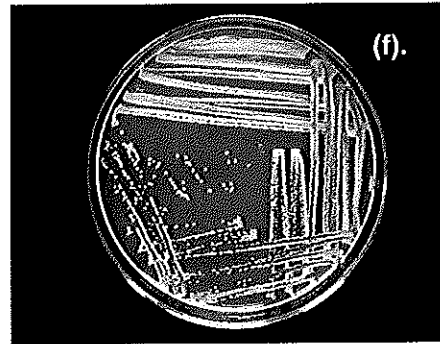
(c) *Enterobacter cloacae*



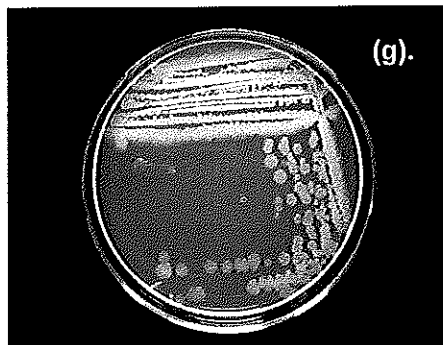
(d) *Sphingobacterium* sp.



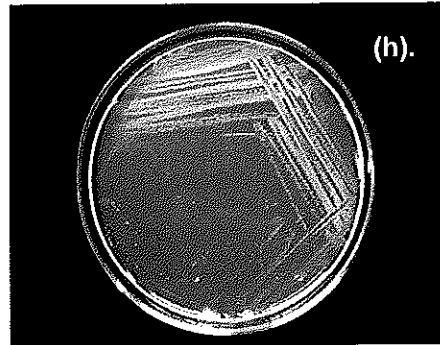
(e) *Pseudomonas aeruginosa*



(f) *Staphylococcus saprophyticus*



(g) *Bacillus* sp.01

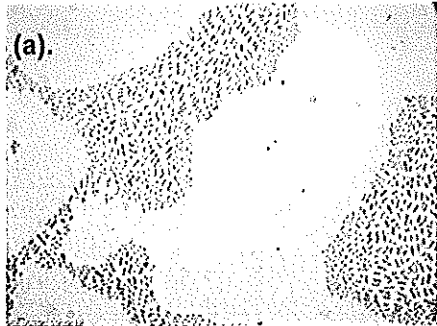


(h) *Bacillus* sp.02

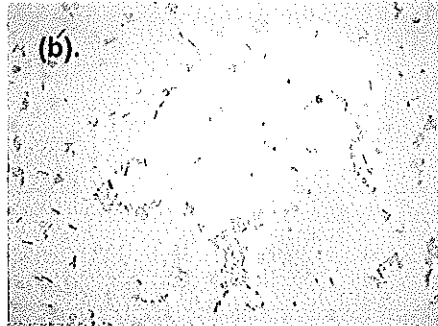
รูปที่ 4.57 ลักษณะโคโลนีของแบคทีเรียที่แยกจากแผ่นยางบนอาหาร NA

ในการจำแนกแบคทีเรียที่อยู่บนแผ่นยางลงในอาหารเลี้ยงเชื้อ MAC และอาหารเลี้ยงเชื้อ MSA แล้วทำการศึกษาลักษณะทางสัณฐานของโคโลนี (macroscopic morphology) จากการย้อมสีแกรม (Gram-staining) เพื่อศึกษาลักษณะทางจุลสัณฐาน (microscopic morphology) และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของแบคทีเรีย (identify) ด้วยการทดสอบทางชีวเคมี พบว่า ปรากฏแบคทีเรียแกรมลบซึ่งย้อมสีแกรมติดสีแดง 5 ชนิดดังรูปที่ 4.57(a)-(e) คือ *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterobacter agglomerans*, *Enterobacter cloacae* และ *Sphingobacterium* sp. และปรากฏแบคทีเรียแกรมบวก 3 ชนิดดังรูปที่ 4.57(f)-(h) คือ *Bacillus* sp.01, *Bacillus* sp.02 และ *Staphylococcus saprophyticus*

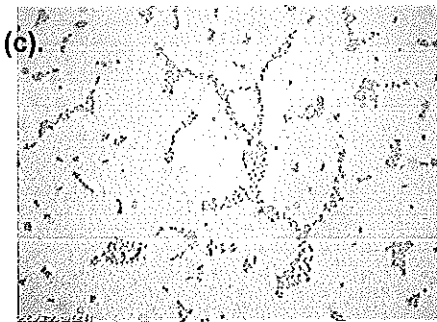
แบคทีเรียแกรมลบ 3 ชนิดอยู่ใน Family *Enterobacteriaceae* คือ *K. pneumoniae*, *E. agglomerans* และ *E. cloacae* ซึ่งมีลักษณะโคโลนี กลม สีขาวขุ่นบนอาหารเลี้ยงเชื้อ NA ดังรูปที่ 4.57(a) (b) และ (c) ตามลำดับ โดยแบคทีเรียใน Family นี้มีรูปร่างของเซลล์แบบแท่ง (bacilli) มีขนาดค่อนข้างสั้น (ดังแสดงในรูปที่ 4.58(a) (b) และ (c) ตามลำดับ) ส่วนแบคทีเรียแกรมลบอีกหนึ่งชนิดคือ *Sphingobacterium* sp. มีลักษณะโคโลนีสีขาวขุ่น กลม ขนาดเล็กบนอาหารเลี้ยงเชื้อ NA ดังรูปที่ 4.57(d) นอกจากนี้ยังมีรายงานที่พบแบคทีเรียจีนัสนี้ในน้ำยางธรรมชาติ (NR latex) นั่นคือ *E. aerogenes* โดยมีผลให้ปริมาณกรดไขมันที่ระเหยง่าย (volatile fatty acid, VFA) ที่แบคทีเรียปลดปล่อยออกมา มีปริมาณเพิ่มขึ้น มีผลให้เสถียรภาพของน้ำยางธรรมชาติลดลง (Boonsatit *et al.*, 2008) ส่วนแบคทีเรียอีกชนิดหนึ่งที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติคือ *P. aeruginosa* ซึ่งมีลักษณะโคโลนีกลม สีเขียวอ่อนบนอาหารเลี้ยงเชื้อ NA ดังรูปที่ 4.57(e) ซึ่งแบคทีเรียชนิดนี้อยู่ใน Family *Pseudomonadaceae* มีรูปร่างเป็นแท่ง (bacilli) หรือแท่งโค้ง (curved rod) ดังแสดงในรูปที่ 4.58(e) ซึ่งมีรายงานวิจัยเกี่ยวกับการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติด้วยแบคทีเรีย *P. aeruginosa* เช่นในงานวิจัยของ Linos และคณะ (2000)



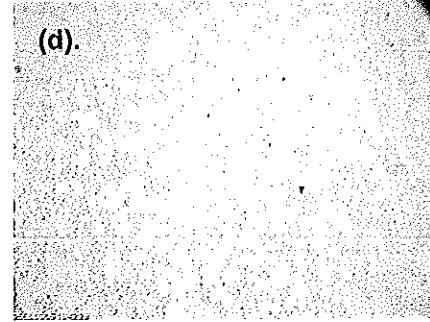
(a) *Klebsiella pneumoniae*



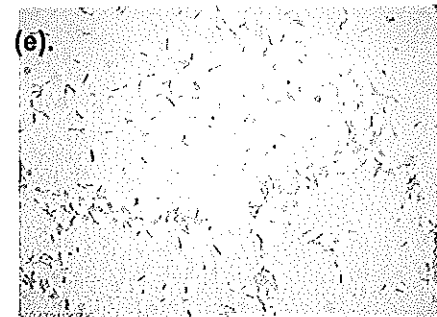
(b) *Enterobacter agglomerans*



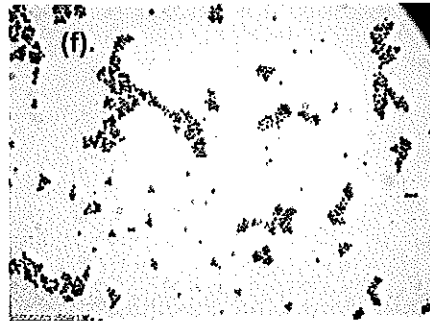
(c) *Enterobacter cloacae*



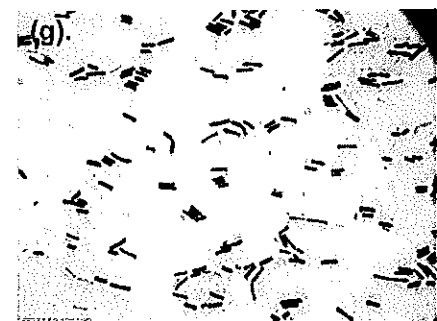
(d) *Sphingobacterium* sp.



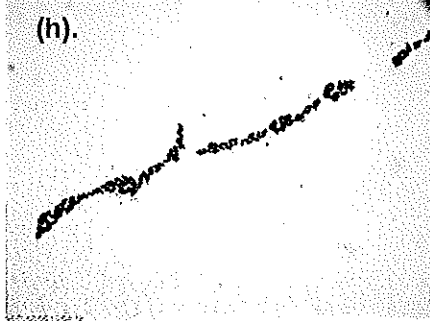
(e) *Pseudomonas aeruginosa*



(f) *Staphylococcus saprophyticus*



(g) *Bacillus* sp.01



(h) *Bacillus* sp.02

รูปที่ 4.58 ลักษณะจุลทรรศน์ภายใต้กล้องจุลทรรศน์ของแบคทีเรียที่แยกจากยางแผ่นที่  
กำลังขยาย x100 เท่า



ตารางที่ 4.21 ลักษณะโคโลนีของแบคทีเรียแกรมบวกที่แยกจากแผ่นยางลงบนอาหารเลี้ยงเชื้อต่างกัน

Bacterial	ลักษณะโคโลนีบนอาหาร MSA	ลักษณะโคโลนีบน อาหาร NA
<i>Staphylococcus saprophyticus</i>	กลม สีขาวขุ่น ขอบสีเหลือง ขนาดประมาณ 0.1-0.3 mm	กลม สีเหลืองครีมขุ่น ขอบ เรียบ ขนาดประมาณ 0.2- 0.3 cm
<i>Bacillus sp.01</i>	กลม สีขาวขุ่น เยิ้ม ขอบสีเหลือง ขนาดประมาณ 0.3 mm	กลม สีขาวขุ่น เยิ้ม ขอบ ไม่เรียบ ขนาดประมาณ 1 cm
<i>Bacillus sp.02</i>	กลม สีขาวขุ่น ขอบสีเหลือง ขนาดประมาณ 0.2 mm	กลม สีขาวขุ่น ขอบเรียบ ขนาดประมาณ 0.2 cm

นอกจากนี้ยังพบแบคทีเรียแกรมบวกซึ่งย้อมติดสีแกรมสีม่วงที่แยกได้จากยางแผ่น 2 ชนิดใหญ่ ๆ คือ *Staphylococcus saprophyticus* โดยมีลักษณะโคโลนีกลม สีเหลืองครีมขุ่น ขอบเรียบ ดังรูปที่ 4.57(f) ซึ่งเซลล์มีรูปร่างแบบแท่งกลมสั้น (cocci) เรียงตัวเป็นกลุ่มที่อยู่กันเป็นระเบียบ (regular clusters) และกลุ่มที่เรียงตัวไม่เป็นระเบียบ (irregular clusters) ดังรูปที่ 4.58(f) ส่วนแบคทีเรียอีกกลุ่มหนึ่งที่พบบนแผ่นยางคือ *Bacillus* spp. โดยในการทดลองนี้ไม่สามารถระบุสปีชีส์ (species) ได้ 2 พวกซึ่งมีลักษณะโคโลนีแตกต่างกันคือ ใน *Bacillus sp.01* มีลักษณะโคโลนีกลม สีขาวขุ่น เยิ้ม ขอบไม่เรียบ มีขนาดใหญ่ดังรูปที่ 4.57(g) แต่ *Bacillus sp.02* มีลักษณะโคโลนีกลม สีขาวขุ่น ขอบเรียบ ขนาดเล็ก ดังรูปที่ 4.57(h) ซึ่งแบคทีเรียเหล่านี้อยู่ใน Family *Bacillaceae* ที่มีลักษณะรูปร่างเป็นแท่ง (rods) ดังรูปที่ 4.58 (g) และ(h) ตามลำดับ นอกจากพบแบคทีเรีย *Bacillus* spp. บนแผ่นยางแล้ว ยังมีรายงานการพบแบคทีเรียดังกล่าวในน้ำยางธรรมชาติ (NR latex) ซึ่งส่งผลให้เสถียรภาพของน้ำยางธรรมชาติลดลง เนื่องจากปริมาณกรดไขมันที่ระเหยง่าย (VFA) ที่แบคทีเรียปลดปล่อยออกมา มีปริมาณสูงขึ้น ซึ่งแบคทีเรียในจลิน์ส์ที่มีรายงานพบในน้ำยางมี 5 สปีชีส์ ได้แก่ *Bacillus coagulans*, *B. licheniformis*, *B. cereus*, *B. subtilis* และ *B. amyloliquefaciens* (Boonsatit et al., 2008)

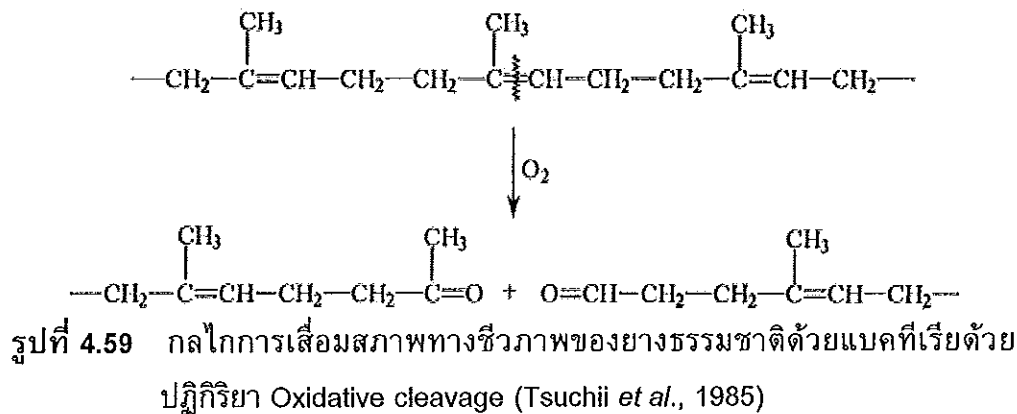
นอกจากพบจุลินทรีย์จำพวกแบคทีเรียในยางธรรมชาติแล้ว ยังพบจุลินทรีย์จำพวกเชื้อรา (fungi) เช่น ในงานวิจัยของสุพรรณษา (2551) ได้ทำการแยกเชื้อราบนแผ่นยาง โดยพบเชื้อราจำพวก *Aspergillus* spp., *Penicillium* spp., *Fusarium* spp., *Cladosporium* spp., *Rhizopus* sp., *Mucor* sp., *Geotrichum* sp., *Trichoderma* spp. และ *Tritirachium* sp. นอกจากนี้ยังมี

รายงานกล่าวถึงเชื้อราที่แยกได้จากเซรัมของน้ำยางเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม 5 ชนิดคือ *Mucor racemosus*, *Mucor* sp., *Aspergillus niger*, *Aspergillus* sp. และ *Rhizopus* sp. (Atagana et al., 1999) เป็นต้น

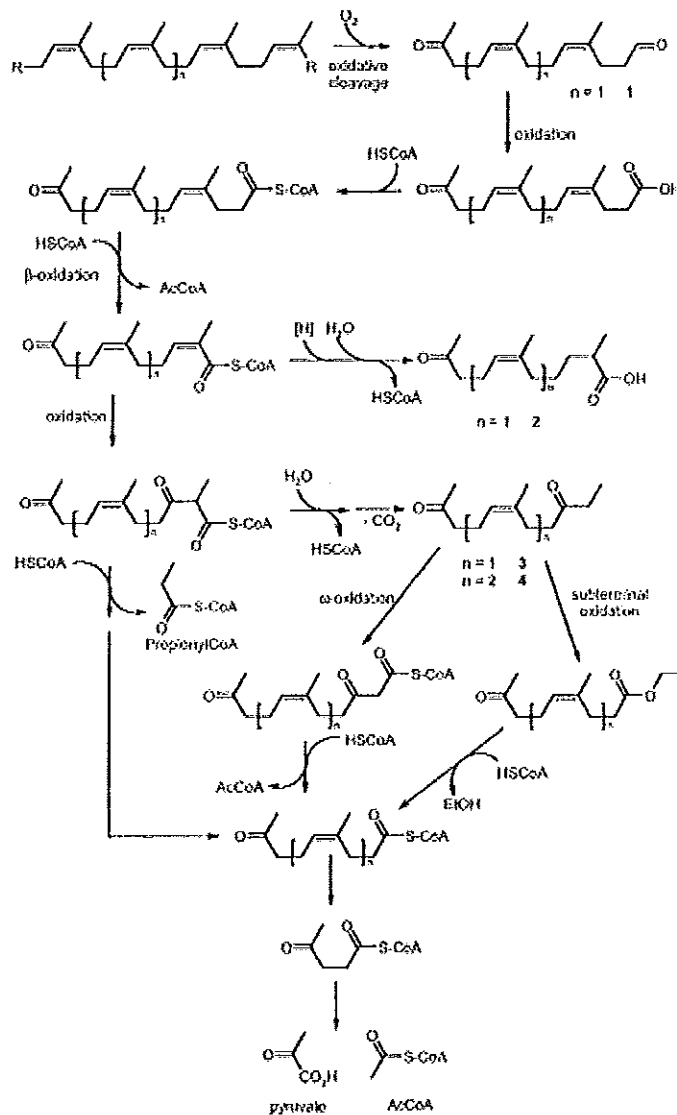
นอกจากเชื้อจุลินทรีย์จะใช้ประโยชน์จากคาร์โบไฮเดรต โปรตีน น้ำตาล ไขมันในยางธรรมชาติเป็นแหล่งพลังงานและแหล่งคาร์บอนให้แก่เซลล์ ยังใช้ประโยชน์จากไฮโดรคาร์บอนซึ่งมีธาตุคาร์บอนในโมเลกุลของพอลิไอโซพรีนซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในยางธรรมชาติอีกด้วย จึงเป็นสาเหตุให้เชื้อจุลินทรีย์ย่อยสลายโมเลกุลของยาง โดยมีรายงานวิจัยที่ศึกษาถึงกลไกความสามารถในการย่อยสลายยางธรรมชาติด้วยจุลินทรีย์หลายชนิด เช่น เชื้อรา มีรายงานวิจัยของ Sato et al. (2004) พบว่าเชื้อราในกลุ่ม Basidiomycete *Ceriporiopsis subvermispora* มีผลในการทำลาย sulfide linkages ภายในโมเลกุลของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ ส่วนจุลินทรีย์จำพวกแบคทีเรียมีสามารถย่อยสลายยางธรรมชาติ ได้แก่ *Xanthomonas* sp. (Braaz et al., 2005), *Gordonia* sp., *Nocardia* sp. (Rifaat and Yosery, 2004) *Streptomyces coelicolor*, *Streptomyces griseus*, *Acinetobacter calcoaceticus* (Bode et al., 2001), *P. aeruginosa* (Linos et al., 2000), *Bacillus* spp. (Shah et al., 2009) เป็นต้น ซึ่งมีผลให้น้ำหนักโมเลกุล (Mn) ของยางธรรมชาติลดลง (Tsuchii et al., 1979) น้ำหนักของยางธรรมชาติลดลง (weight loss) (Tsuchii et al., 1985) ปริมาณโปรตีนซึ่งมาจากจำนวนแบคทีเรียที่เพิ่มขึ้น (Bode et al., 2001) Total organic carbon content ลดลง (Cherian and Jayachandran, 2009) ปริมาณ CO<sub>2</sub> ที่แบคทีเรียปลดปล่อยออกมาเพิ่มขึ้น (Berekaa et al., 2000) นอกจากนี้เมื่อทดสอบผลผลิต (by product) ที่เกิดจากการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติด้วยการทดสอบจาก Schiff's reagent ซึ่งเป็นสารเคมีที่ใช้ทดสอบหมู่แอลดีไฮด์และหาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR รวมทั้ง <sup>1</sup>H และ <sup>13</sup>C NMR พบว่าปริมาณพันธะคู่ของ cis-1,4 ในโมเลกุลของพอลิไอโซพรีนลดลง โดยหลังเกิดการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติด้วยแบคทีเรีย เกิดเป็นโมเลกุลที่มีหมู่แอลดีไฮด์ (aldehyde) และหมู่คีโตน (ketone) ขึ้นเนื่องจากเกิดปฏิกิริยา oxidative cleavage ร่วมกับโมเลกุลออกซิเจน โดยเมื่อโมเลกุลของพอลิไอโซพรีนขาดบริเวณพันธะคู่ ออกซิเจนจะเข้าเกิดปฏิกิริยาบริเวณหมู่คาร์บอนิล (Tsuchii et al., 1985) ดังแสดงในรูปที่ 4.59 นอกจากการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติด้วยปฏิกิริยา oxidative cleavage ยังสามารถเกิดได้จากเอนไซม์ oxygenase จากแบคทีเรียได้อีกด้วย (Tsuchii et al., 1985)

ในการศึกษาการเสื่อมสภาพของพอลิไอโซพรีนจากแบคทีเรียด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) สามารถเห็นรูบนพื้นผิวของพอลิไอโซพรีนมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเวลาในการเสื่อมสภาพด้วยแบคทีเรียนานขึ้น เนื่องจากแบคทีเรียใช้พอลิไอโซพรีนซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอนเป็นแหล่งคาร์บอนและแหล่งพลังงานแก่เซลล์ (Warneke et al., 2007)

นอกจากนี้ยังส่งผลกับสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติทั้งที่ไม่วัลคาไนซ์และวัลคาไนซ์ลดลง เช่น โมดูลัสและความต้านทานต่อแรงดึง (Roy *et al.*, 2006)



นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Bode *et al.* (2001) ได้ศึกษาหาโมเลกุลที่เกิดจากการเสื่อมสภาพทางชีวภาพของยางธรรมชาติจากแบคทีเรียด้วยเทคนิค High Performance Thin layer chromatography หรือ HPTLC ซึ่งพบว่าการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติด้วยปฏิกิริยา oxidative cleavage ระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติร่วมกับออกซิเจน เกิดผลผลิตสุดท้ายของปฏิกิริยา คือ Pyruvate และ Acetyl coenzyme A ดังรูปที่ 4.60 โดย Pyruvate ที่เกิดขึ้นเป็นผลผลิตตัวเดียวกับกับผลผลิตตัวสุดท้ายที่เกิดในกระบวนการไกลโคไลซิส (glycolysis) ซึ่งเป็นกระบวนการหายใจระดับเซลล์แบบใช้ออกซิเจน (aerobic respiration) ที่เกิดการสลายโมเลกุลของกลูโคสเป็น Pyruvic acid นอกจากนี้ยังเกิด Acetyl coenzyme A ซึ่งเป็นสารที่เกิดจากการออกซิไดซ์ (oxidize) Pyruvate ได้เป็น Acetyl coenzyme A เพื่อเข้าสู่วัฏจักรเครบส์ (Kreb's cycle) และกระบวนการโซ่ลำเลียงอิเล็กตรอน (electron transport chain and oxidative phosphorylation) เพื่อให้ได้พลังงานแก่เซลล์ในการดำรงชีวิตต่อไป (ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2548)



รูปที่ 4.60 กลไกการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติด้วยแบคทีเรีย

(Bode et. al., 2001)

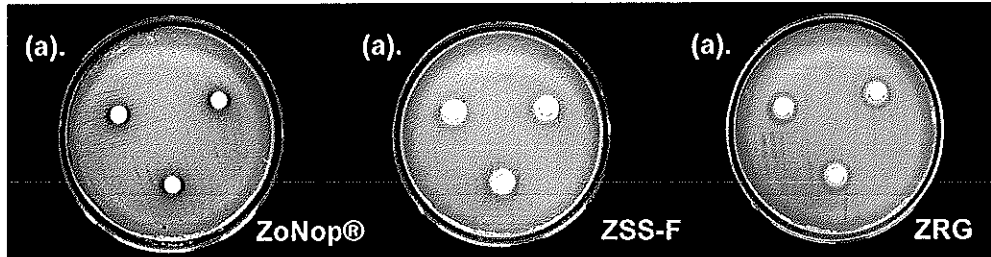
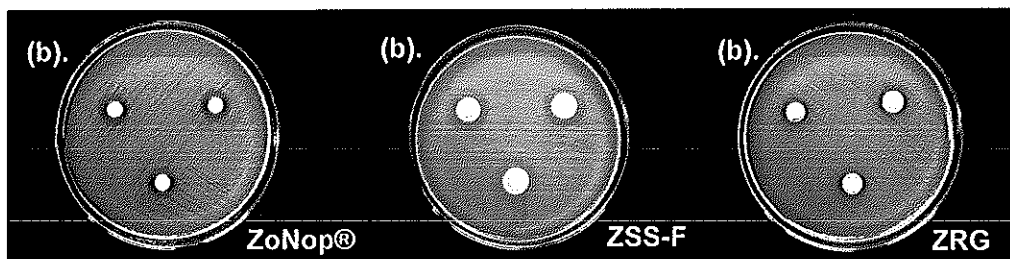
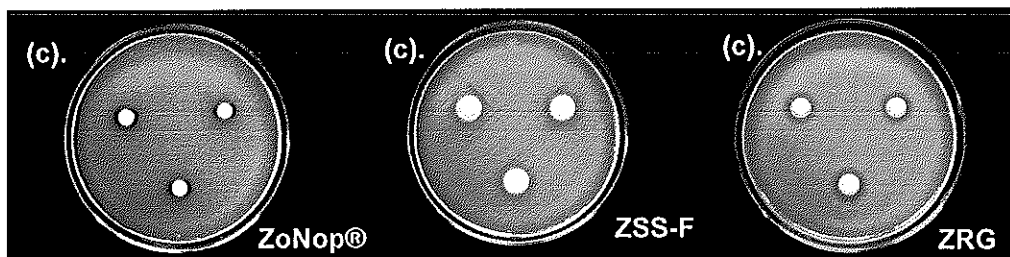
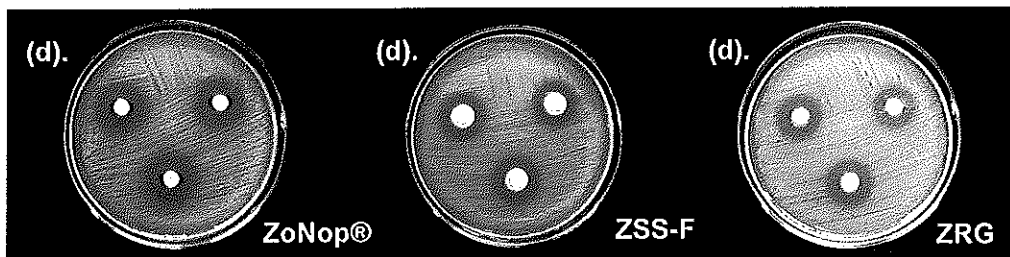
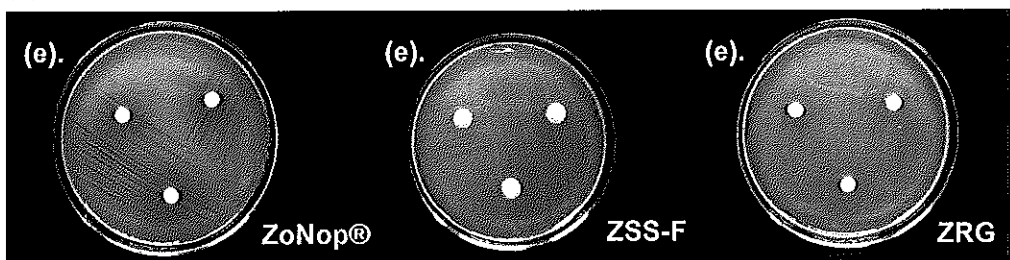
#### 4.4.4 ผลการทดสอบฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียเชิงคุณภาพ

การทดสอบการยับยั้งแบคทีเรียเชิงคุณภาพของซิงค์ออกไซด์ทั้งสามชนิดด้วยวิธี Agar well diffusion assay โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่กระจายตัวในน้ำหรืออยู่ในรูปของดีสเปอร์ชันที่ความเข้มข้น 50%w/v ต่อแบคทีเรียที่แยกได้จากแผ่นยางทั้ง 8 ชนิด โดยทำการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของ clear zone ที่เกิดขึ้น

ตารางที่ 4.22 ความกว้างของเส้นผ่านศูนย์กลางการยับยั้งแบคทีเรียด้วยซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้น 50% w/v ต่อแบคทีเรียที่แยกจากยางแผ่น

Bacteria	Inhibition zone (mm)		
	ZoNop®	ZSS-F	ZRG
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	9.47±0.27	12.00±0.08	11.47±0.15
<i>Enterobacter agglomerans</i>	13.22±0.64	13.40±0.98	13.40±0.13
<i>Enterobacter cloacae</i>	9.45±0.17	12.20±0.25	10.42±0.35
<i>Sphingobacterium</i> spp.	19.80±0.48	18.55±0.22	17.45±0.69
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	19.43±0.55	16.45±0.06	16.92±0.90
<i>Staphylococcus saprophyticus</i>	13.27±0.62	12.70±0.26	10.60±0.41
<i>Bacillus</i> sp.01	17.30±0.43	16.60±0.09	12.10±0.48
<i>Bacillus</i> sp.02	20.98±0.72	18.75±0.25	14.85±0.59

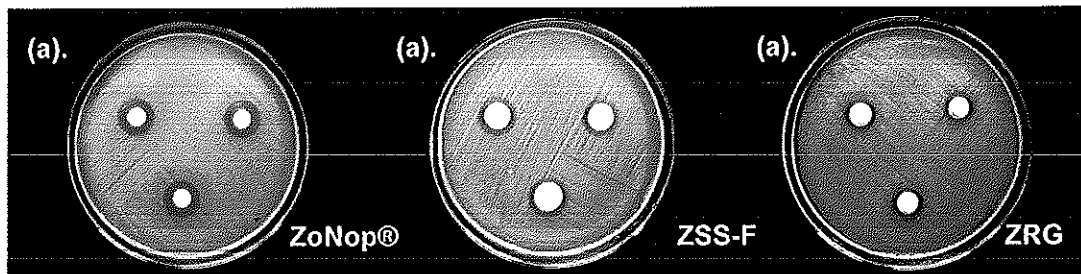
จากการทดสอบการยับยั้งแบคทีเรียเชิงคุณภาพเบื้องต้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ได้แก่ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ที่ความเข้มข้น 50% w/v ดังรูปที่ 4.61, 4.62 และตารางที่ 4.22 แสดงให้เห็นว่า แบคทีเรียที่แยกได้จากยางแผ่นทั้งแบคทีเรียแกรมลบ 5 ชนิด (ได้แก่ *K. pneumoniae*, *E. agglomerans*, *E. cloacae*, *Sphingobacterium* sp. และ *P. aeruginosa*) และแบคทีเรียแกรมบวก 3 ชนิด (ได้แก่ *S. saprophyticus*, *Bacillus* sp.01 และ *Bacillus* sp.02) ถูกยับยั้งได้ด้วยการใช้ทั้งนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดและซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งสามารถตรวจพบ clear zone ที่เกิดจากซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรียทั้งหมดได้อย่างชัดเจน โดยเห็นได้ว่า การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้น 50% w/v ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด สามารถยับยั้งแบคทีเรียแกรมบวกทุกชนิด และแกรมลบ ได้แก่ *P. aeruginosa* และ *Sphingobacterium* sp. ได้ดีกว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งและซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ที่ความเข้มข้นเท่ากัน ซึ่งเห็นได้จากเส้นผ่านศูนย์กลางของ clear zone ที่กว้างกว่า เนื่องจากนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งและซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) มีรูปร่างอนุภาคไม่สม่ำเสมอและมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า จึงทำให้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้ามีประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรียได้ดีกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งและซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG)

(a) *Klebsiella pneumoniae*(b) *Enterobacter agglomerans*(c) *Enterobacter cloacae*(d) *Sphingobacterium* sp.(e) *Pseudomonas aeruginosa*

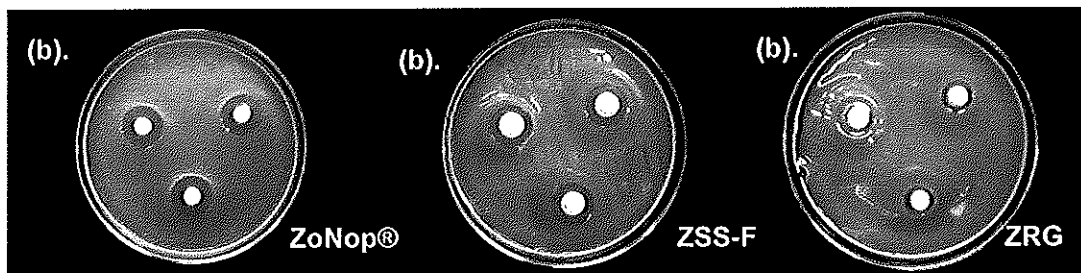
รูปที่ 4.61 การยับยั้งแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่ความเข้มข้น 50% w/v ต่อแบคทีเรียแกรมลบที่แยกจากยางแผ่นโดยวิธี agar well diffusion

นอกจากนี้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดและซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ที่ความเข้มข้น 50% w/v เท่ากัน มีความสามารถในการยับยั้ง *E. agglomerans* ได้ใกล้เคียงกันเนื่องจากมีความกว้างของ clear zone ใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ซิงค์ออกไซด์ทั้ง 3 ชนิดยับยั้งแบคทีเรียแกรมลบชนิด *Sphingobacterium* sp. และแกรมบวกชนิด *Bacillus* spp.02 อย่างชัดเจน สำหรับนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้ง 2 ชนิด สามารถยับยั้งแบคทีเรียแกรมบวกได้มากกว่าแกรมลบอย่างเห็นได้ชัด

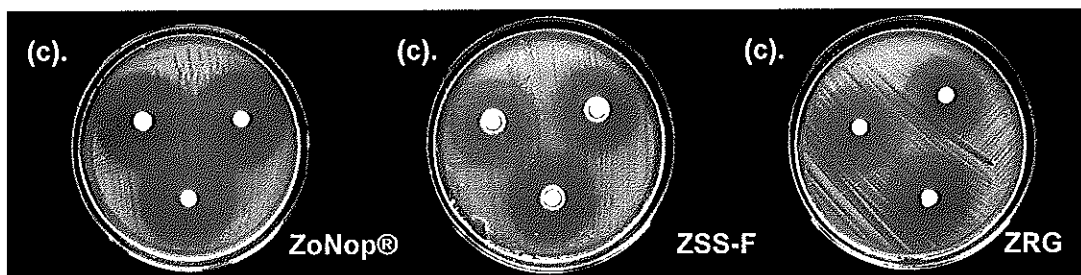
(a) *Staphylococcus saprophyticus*



(b) *Bacillus* spp.01



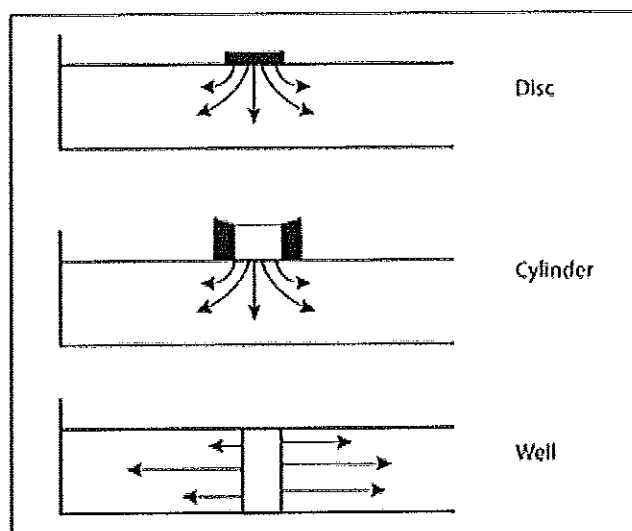
(c) *Bacillus* spp.02



รูปที่ 4.62 การยับยั้งแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่ความเข้มข้น 50% w/v ต่อแบคทีเรียแกรมบวกที่แยกจากยางแผ่นโดยวิธี agar well diffusion

จากการทดสอบความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียด้วยวิธี agar well diffusion เป็นการทดสอบความสามารถในการยับยั้งเบื้องต้นของสารยับยั้งต่อแบคทีเรียเท่านั้น ไม่สามารถสรุปประสิทธิภาพในการยับยั้งได้ด้วยการทดสอบจากวิธีนี้ โดยความกว้างของ clear zone ที่

เกิดขึ้น อาจจะไม่มีความสัมพันธ์กันกับความเข้มข้นของสารที่ใช้ในการยับยั้ง (Orthopedic design & technology, 2005) นอกจากนี้ยังมีข้อจำกัดทางด้านความสามารถในการแพร่ (diffuse) ของสารที่ใช้ในการยับยั้งแบคทีเรียในวัสดุอาหารเลี้ยงเชื้อ ซึ่งนอกจากการทดสอบการยับยั้งของสารยับยั้งต่อแบคทีเรียเบื้องต้นด้วยวิธี agar well diffusion แล้วยังมีวิธีการทดสอบด้วยวิธีอื่นดังแสดงในรูปที่ 4.63 ซึ่งวิธีที่ใช้ทดสอบต่างกัน มีผลต่อการแพร่ของสารยับยั้งต่างกันด้วย และยังเห็นได้ว่าการทดสอบการยับยั้งแบคทีเรียด้วยวิธี agar well diffusion นี้ สารที่ใช้ในการศึกษาและแบคทีเรีย ไม่ได้สัมผัสกันโดยตรง จึงทำให้ประสิทธิภาพของซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรียที่ได้ลดลง นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นๆที่มีผลต่อ clear zone ที่เกิดขึ้นกับแบคทีเรียที่ทดสอบด้วยวิธี agar well diffusion ได้แก่ ความเข้มข้นของสารยับยั้ง ปริมาตรของสารที่ใช้ทดสอบ ความหนาแน่นของเชื้อ (density of the inoculum) ส่วนประกอบของอาหารเลี้ยงเชื้อ อุณหภูมิในการบ่ม และช่วงเวลาที่สารแพร่ก่อนนำไปบ่ม (duration of diffusion phase before-incubation) (กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์, 2551)



รูปที่ 4.63 การทดสอบการยับยั้งแบคทีเรียเบื้องต้นด้วยวิธีการต่างๆต่อทิศทางการแพร่ของสารยับยั้งบนอาหารเลี้ยงเชื้อ (Orthopedic design & technology, 2005)

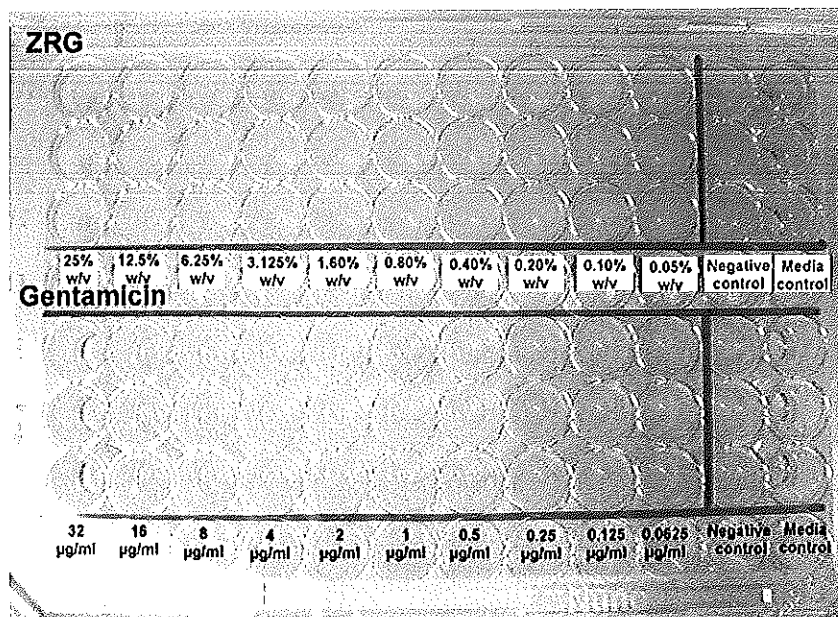
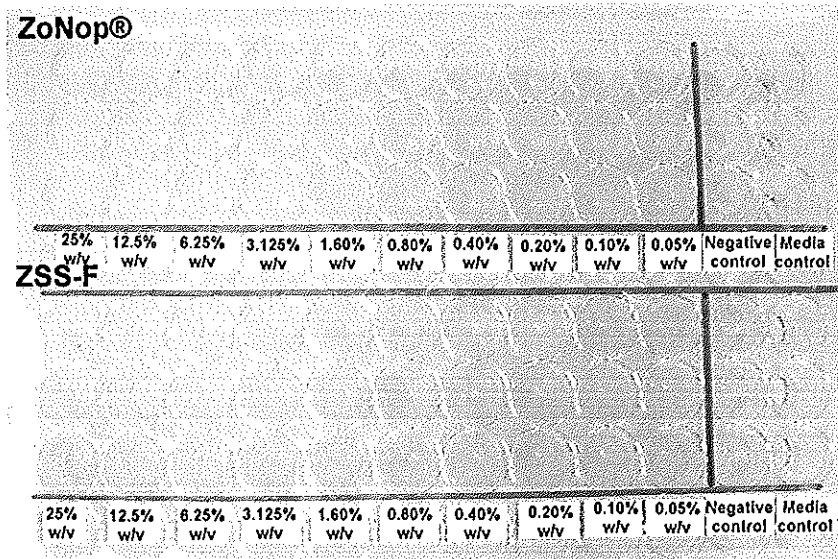


#### 4.4.5 ผลการทดสอบฤทธิ์การยับยั้งแบคทีเรียเชิงปริมาณ

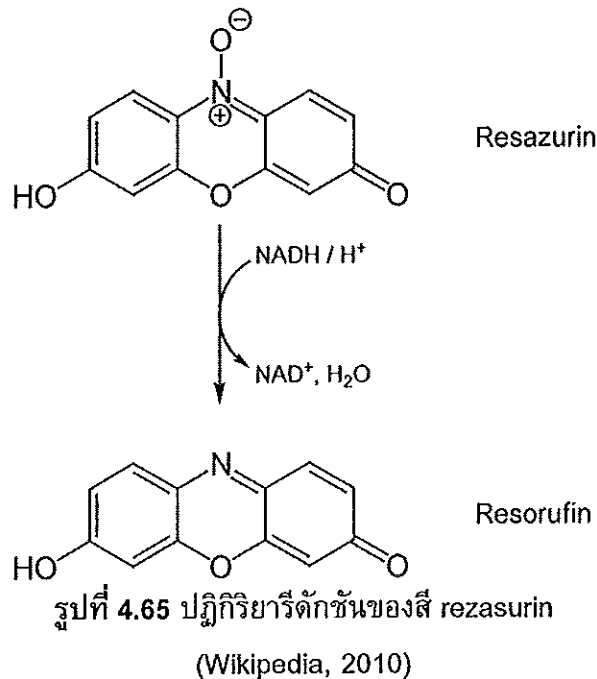
##### 4.4.5.1 การเลือกความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรีย

ก่อนการทดสอบหาเวลาในการทำลายเชื้อแบคทีเรีย จะทำการเลือกความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่ใช้ในการยับยั้งแบคทีเรียโดยดัดแปลงจากวิธี Colorimetric broth microdilution โดยในการทดลองนี้เลือกแบคทีเรียสองชนิดซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมบวกและแกรมลบที่แยกจากแผ่นยางที่พบรายงานว่ามียผลต่อการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติ (Linos *et al.*, 2000) และ Shah *et al.*, 2009) คือ *P. aeruginosa* ซึ่งเป็นตัวแทนของแบคทีเรียแกรมลบ และ *Bacillus sp.01* เป็นตัวแทนของแบคทีเรียแกรมบวก

การเลือกความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่ใช้ในการยับยั้งแบคทีเรียแกรมลบชนิด *P. aeruginosa* ด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสถานะของแข็ง (ZSS-F) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งมีขนาดอนุภาคแตกต่างกัน ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.05 – 25% w/v นอกจากนี้ยังทดสอบด้วยยา Gentamicin ซึ่งเป็นยาที่มีความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียแกรมลบ โดยใช้ที่ความเข้มข้น 0.0625 – 32 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ( $\mu\text{g/ml}$ ) โดยในการทดสอบนี้ใช้เป็นตัวควบคุมชนิดบวก (positive control) จะเห็นได้ว่า ในรูปที่ 4.64 หลังทำการบ่มเชื้อไว้ที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง ก่อนการหยดสี resazurin จะเห็นลักษณะของแบคทีเรีย *P. aeruginosa* ซึ่งมีสีเขียวอ่อนของแบคทีเรียได้ชัดเจนในหลุมที่ซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆมีความเข้มข้นน้อย โดยจะเห็นได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆลดลง ความเข้มของสีเขียวซึ่งเกิดจากแบคทีเรีย *P. aeruginosa* เพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยเห็นสีเขียวได้อย่างชัดเจน เมื่อใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิด และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ในช่วงความเข้มข้น 0.05 – 3.125% w/v ส่วนการใช้อยา Gentamicin สามารถมองเห็นสีเขียวของแบคทีเรีย *P. aeruginosa* ที่ความเข้มข้น 0.0625 – 0.25  $\mu\text{g/ml}$  ได้ชัดเจน รวมทั้งในหลุมที่เป็นตัวควบคุมชนิดลบ (negative control) ซึ่งมีอาหารเหลวกับเชื้อแบคทีเรีย แต่ไม่มีสารยับยั้งแบคทีเรีย โดยสีเขียวที่มองเห็นดังกล่าวเป็นสี (pigments) ที่แบคทีเรียสร้างขึ้น โดย *P. aeruginosa* เป็นแบคทีเรียที่สามารถสร้างสีชนิด soluble pigment ได้ 2 ชนิดคือ สร้าง fluorescent pigment pyoverdine ซึ่งมีสีเขียวแกมเหลือง (yellow-green) และ blue pigment pyocyanin ซึ่งให้สีเขียวแกมน้ำเงิน (blue-green) (Kenneth, 2008) โดยทั่วไปในการอ่านผลการทดสอบโดยวิธีนี้ จะดูจากความขุ่นใส โดยการอ่านค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่ยับยั้งเชื้อได้ (Minimum inhibitory concentration, MIC) ซึ่งก็คือความเข้มข้นสุดท้ายที่เชื้อไม่โตหรือหลุมนั้นยังใสอยู่ แต่ซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ศึกษาซึ่งมีลักษณะเป็นดีสเปอร์ชันสีขาวขุ่น เมื่อวางทิ้งไว้สารจะตกตะกอนที่ก้นหลุม ทำให้ไม่สามารถอ่านค่าจากความขุ่นใสได้ จึงได้เลือกใช้สารสีมาช่วยในการอ่านผล



รูปที่ 4.64 ความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆต่อการยับยั้ง *Pseudomonas aeruginosa* ก่อนหยดสี resazurin

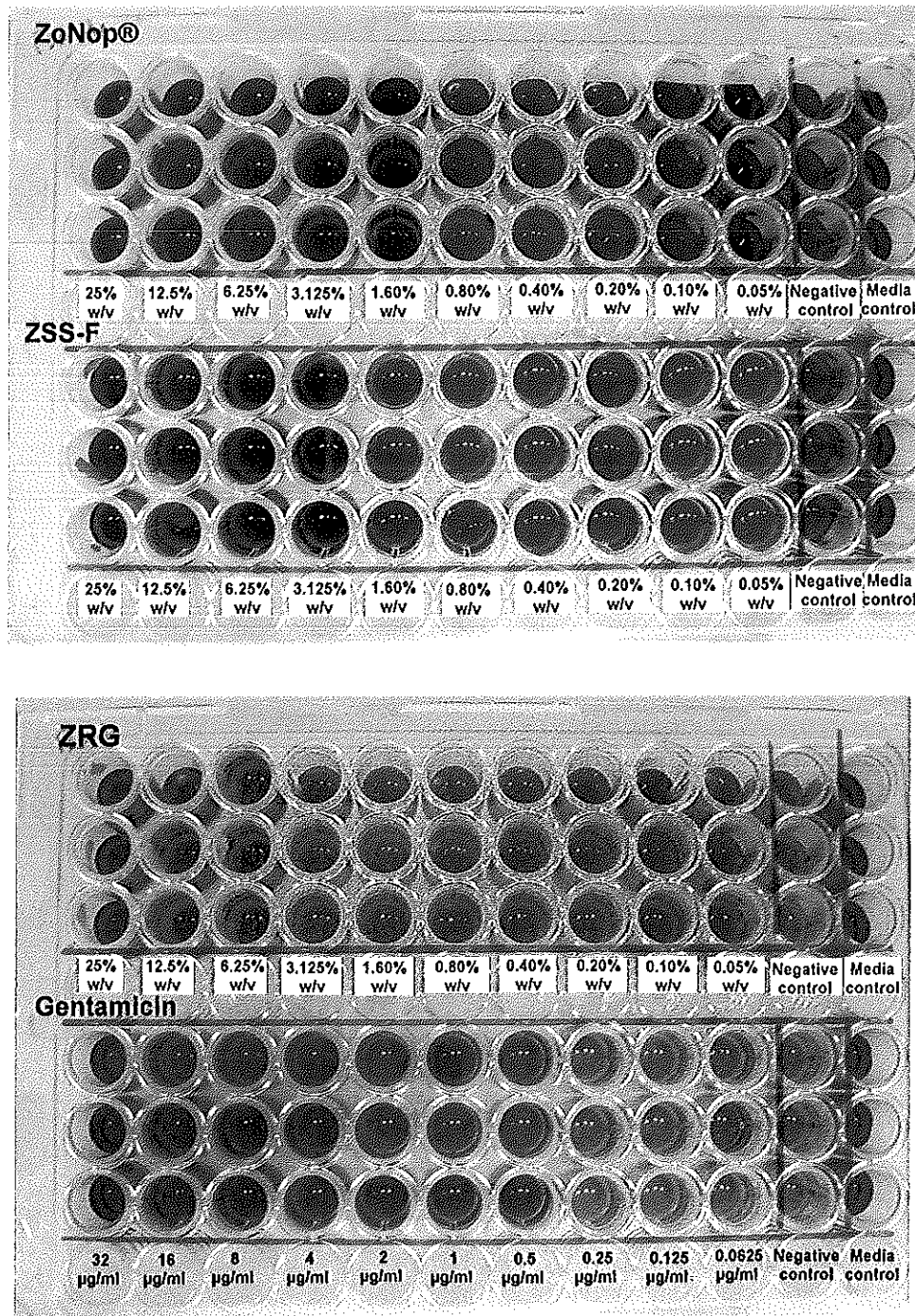


เมื่อทำการปมเชื้อแบคทีเรียครบ 15 ชั่วโมงแล้วจึงหยดสี resazurin จากนั้นนำไปปมต่ออีก 3-9 ชั่วโมงแล้วอ่านผลทดสอบจากสีของ resazurin ซึ่งปกติ resazurin มีลักษณะเป็นสารละลายสีน้ำเงิน โดยสามารถเปลี่ยนเป็นสีชมพูเมื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) กับ  $\text{NADH}/\text{H}^+$  ซึ่งมาจากกระบวนการเมแทบอลิซึมของเซลล์แบคทีเรียที่มีชีวิต ได้เป็น  $\text{NAD}^+/\text{H}_2\text{O}$  ซึ่งสีชมพูดังกล่าวเป็นสีของ resorufin โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.65 อย่างไรก็ตามได้ทำการทดสอบในเบื้องต้นโดยการนับจำนวนเชื้อที่เหลือรอดชีวิตในหลุมที่คาดว่าจะเป็ค่า MIC พบว่ามีจำนวนเชื้อมากกว่าเชื้อเริ่มต้น ดังนั้นในการศึกษาในครั้งนี้จึงไม่อ่านค่า MIC แต่จะนำความเข้มข้นจากหลุมที่คาดว่าจะยับยั้งเชื้อได้ ไปศึกษา time-kill ต่อไป ซึ่งจากผลการทดลองดังรูปที่ 4.66 พบว่า ในหลุมที่เป็น media control ซึ่งมีอาหารเหลว MHB เพียงอย่างเดียว ให้สีของ resazurin เป็นสีน้ำเงิน ซึ่งหมายความว่าอาหารเหลวที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้ ไม่มีการปนเปื้อน (contaminate) จากจุลินทรีย์อื่น ส่วนในหลุมที่เป็น Negative control ซึ่งมีอาหารเหลว MHB กับเชื้อแบคทีเรีย *P. aeruginosa* โดยเห็นได้ว่าให้ผลของสี resazurin เป็นสีชมพู ซึ่งแสดงให้เห็นได้ว่าเชื้อแบคทีเรียสามารถเจริญเติบโตได้ดีในอาหารเหลว MHB นอกจากนี้ในการทดสอบด้วยการใช้ซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรียที่ความเข้มข้น 0.05-25% w/v พบว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) ที่ความเข้มข้นของนาโนซิงค์ ออกไซด์ทั้งสองชนิดตั้งแต่ 0.05–1.60% w/v ให้สีของ resazurin เป็นสีม่วงอมชมพูถึงสีชมพูเข้ม ซึ่งแสดงให้เห็นว่านาโน

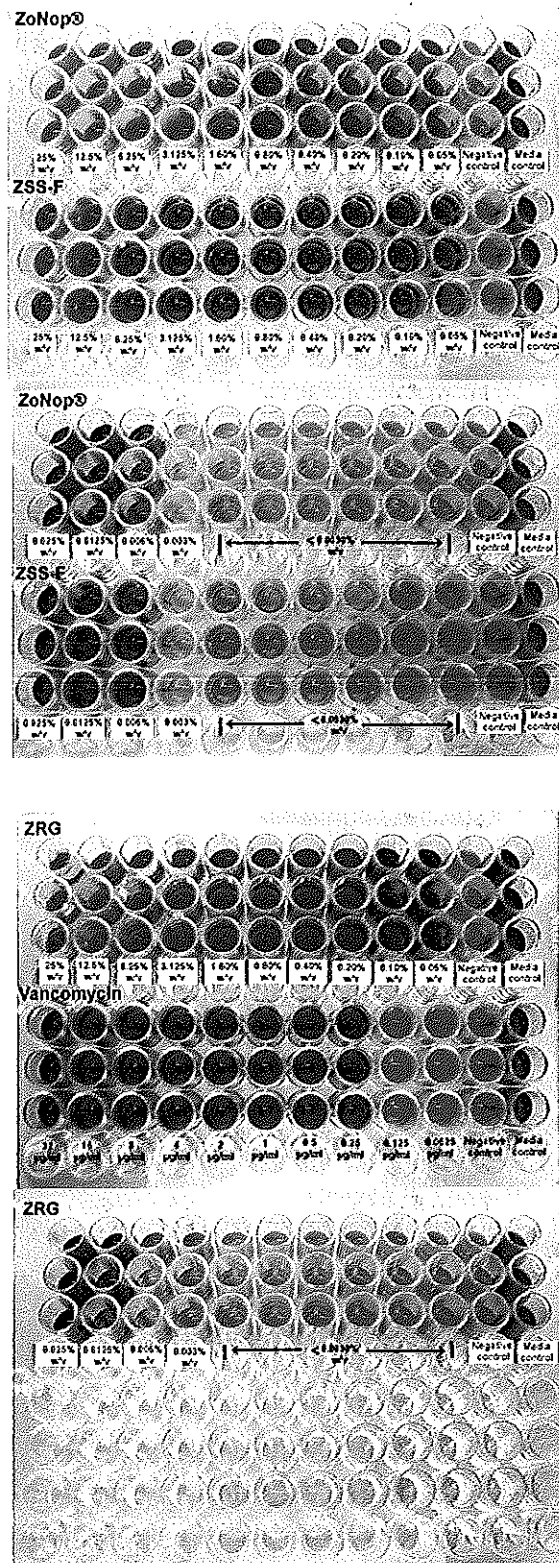
ซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดที่ความเข้มข้น 0.05–1.60% w/v ไม่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย *P. aeruginosa* ได้ แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดมากขึ้น ซึ่งอยู่ในช่วง 3.125–25% w/v ให้สีของ resazurin เป็นสีน้ำเงิน ซึ่งแสดงว่าที่ความเข้มข้นดังกล่าวอาจสามารถยับยั้งการเจริญของแบคทีเรีย *P. aeruginosa* ได้

ส่วนการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิด ให้สีของ resazurin เป็นสีม่วงอมชมพูถึงสีชมพูเข้ม ที่ความเข้มข้นในช่วง 0.05–6.25% w/v แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) อยู่ในช่วง 6.25–25% w/v ให้สีของ resazurin เป็นสีน้ำเงิน-น้ำเงินอมม่วงซึ่งหมายถึงความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 12.5–25% w/v อาจสามารถยับยั้งการเจริญของแบคทีเรีย *P. aeruginosa* ได้ ดังนั้นในการทดสอบหาเวลาในการทำลายเชื้อแบคทีเรียที่เวลาต่างๆ (time-kill) เลือกใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) ที่ความเข้มข้น 3.125–25% w/v และเลือกใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ที่ความเข้มข้น 12.5–25% w/v ในการศึกษาต่อไป

นอกจากนี้ยังเห็นได้ว่า การใช้ยา Gentamicin เป็นตัวควบคุมแบบบวก (positive control) ให้สีของ resazurin สีน้ำเงินที่ความเข้มข้นในช่วง 0.5 – 32 µg/ml ซึ่ง Gentamicin เป็นยาปฏิชีวนะ (antibiotic) ในกลุ่มของ aminoglycosides ในที่นี้ค่า MIC ของยา Gentamicin ต่อเชื้อ *P. aeruginosa* เท่ากับ 0.5 µg/ml ออกฤทธิ์ยับยั้งกับโปรตีน โดยจะจับหน่วยย่อย 30S ของไรโบโซมอย่างถาวรและขัดขวางการเกาะของ aminoacyl-tRNA ที่หน่วยย่อย 30S ทำให้ไม่สามารถสร้างสายของ peptide ขึ้นมาได้ เป็นผลให้ไรโบโซมถูกทำลาย เมื่อเป็นเช่นนั้นๆ ทำให้เซลล์ตายได้ (บัญญัติ, 2525)



รูปที่ 4.66 ความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆต่อการยับยั้ง *Pseudomonas aeruginosa* หลังหยดสี resazurin



รูปที่ 4.67 การหาความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆต่อการยับยั้ง *Bacillus sp. 01* หลังหยดสี resazurin

สำหรับการหาความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ทั้ง 3 ชนิดได้แก่ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ในการยับยั้งแบคทีเรีย *Bacillus sp. 01* ที่ความเข้มข้นน้อยกว่า 0.0003% w/v จนถึง 25% w/v จากการอ่านผลการทดสอบจากสี resazurin ดังรูปที่ 4.67 พบว่า ในหลุมที่เป็น media control ซึ่งมีอาหารเหลว MHB เพียงอย่างเดียว ให้สีของ resazurin เป็นสีน้ำเงิน ซึ่งหมายความว่าอาหารเหลวที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้ ไม่มีการปนเปื้อน (contaminate) จากจุลินทรีย์อื่น ส่วนในหลุมที่เป็น Negative control ซึ่งมีอาหารเหลว MHB กับเชื้อแบคทีเรีย *Bacillus sp. 01* โดยเห็นได้ว่าให้ผลของสี resazurin เป็นสีชมพู ซึ่งแสดงให้เห็นได้ว่าเชื้อแบคทีเรียสามารถเจริญเติบโตได้ดีในอาหารเหลว MHB

นอกจากนั้นในการทดสอบด้วยการใช้ซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรียที่ความเข้มข้นน้อยกว่า 0.0003-25% w/v พบว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) ที่ความเข้มข้นของนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดน้อยกว่า 0.0125% w/v ให้สีของ resazurin เป็นสีชมพู ซึ่งแสดงให้เห็นว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดที่ความเข้มข้นน้อยกว่า 0.0125% w/v ไม่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย *Bacillus sp. 01* ได้ แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดมากขึ้น ซึ่งอยู่ในช่วง 0.0125-25% w/v ให้สีของ resazurin เป็นสีน้ำเงิน ซึ่งแสดงว่าที่ความเข้มข้นดังกล่าวอาจสามารถยับยั้งการเจริญของแบคทีเรีย *Bacillus sp. 01* ได้

ส่วนการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ให้สีของ resazurin เป็นสีชมพู ที่ความเข้มข้นน้อยกว่า 0.025% w/v แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) อยู่ในช่วง 0.025-25% w/v ให้สีของ resazurin ซึ่งหมายถึงความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ 0.025-25% w/v อาจสามารถยับยั้งการเจริญของแบคทีเรีย *Bacillus sp. 01* ได้

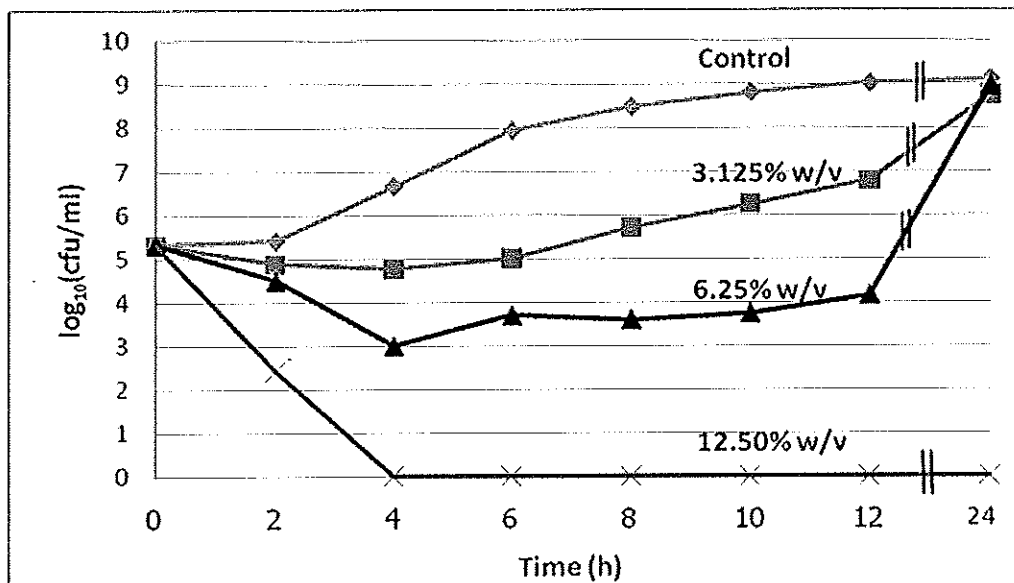
นอกจากนี้ยังเห็นได้ว่า การใช้ยา Vancomycin เป็นตัวควบคุมชนิดบวก (positive control) ให้สีของ resazurin สีน้ำเงินที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.25-32 µg/ml โดยค่า MIC ของยา Vancomycin ต่อเชื้อ *Bacillus sp. 01* คือ 0.25 µg/ml ซึ่ง Vancomycin เป็นยาปฏิชีวนะที่มีผลต่อผนังเซลล์ของแบคทีเรีย ซึ่งผนังเซลล์ของจุลินทรีย์เป็นโครงสร้างที่แข็งแรงและทำให้เซลล์คงรูปร่างอยู่ได้ ตลอดจนช่วยป้องกันอันตรายต่างๆ อันอาจเกิดจากการแตกของเซลล์ เนื่องจากแรงดันออสโมซิสสูงๆ โดยยาปฏิชีวนะ Vancomycin จะมีผลต่อการสร้าง linear mucopeptide chain ของผนังเซลล์ โดยจะยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ merein polymerase ทำให้ขัดขวางกระบวนการ polymerization ของผนังเซลล์ (บัญญัติ, 2525)

#### 4.4.5.2 การหาเวลาในการทำลายแบคทีเรีย (Time-kill)

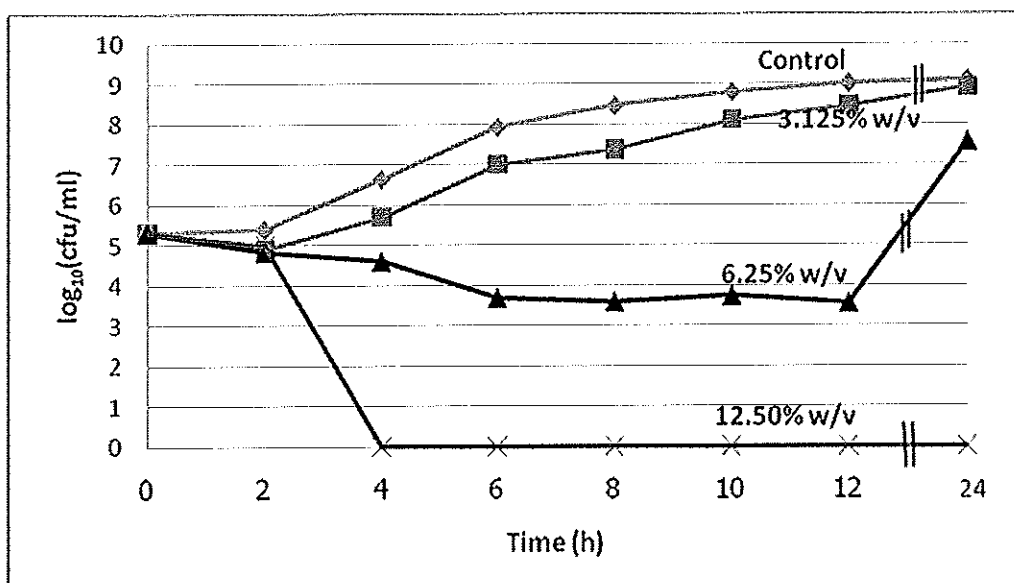
จากการเลือกความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่ใช้ในการยับยั้งแบคทีเรียโดยดัดแปลงจากวิธี Colorimetric broth microdilution ศึกษาการทำลายเชื้อแบคทีเรีย *P. aeruginosa* ที่เวลาต่างๆเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) และนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) ที่ความเข้มข้น 3.125–25% w/v และเลือกใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ที่ความเข้มข้น 3.125–25% w/v ในการศึกษา

การศึกษาเวลาในการทำลายเชื้อแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ทั้งสามชนิดซึ่งมีขนาดอนุภาคแตกต่างกันโดยการนับจำนวนเชื้อแบคทีเรียที่ใช้ซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งที่เวลาต่างๆเป็นเวลา 24 ชั่วโมงพบว่า ในรูปที่ 4.68 เป็นการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้น 3.125, 6.25 และ 12.50% w/v โดยเห็นได้ว่าเมื่อนาโนซิงค์ออกไซด์ในช่วง 0-4 ชั่วโมงที่ทุกความเข้มข้น จำนวนแบคทีเรีย *P. aeruginosa* มีแนวโน้มลดลง แต่เมื่อที่เวลานานกว่า 4 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) 3.125 และ 6.25% w/v จำนวนแบคทีเรีย *P. aeruginosa* มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจนใกล้เคียงกับจำนวนแบคทีเรียที่ไม่มีซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งการเจริญเติบโต (control) ที่เวลา 24 ชั่วโมง แต่ที่ความเข้มข้น 12.50% w/v นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) สามารถทำลายเชื้อแบคทีเรีย *P. aeruginosa* ได้หมดภายในเวลา 4 ชั่วโมง ส่วนการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) ในการยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย *P. aeruginosa* ที่ความเข้มข้นและเวลาต่างๆดังแสดงในรูปที่ 4.69 พบว่า ที่ความเข้มข้น 3.125% w/v ไม่สามารถทำลายเชื้อได้ โดยจำนวนแบคทีเรีย *P. aeruginosa* มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจนมีจำนวนใกล้เคียงกับจำนวนแบคทีเรียที่ไม่มีซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งการเจริญเติบโต (control) ส่วนที่ความเข้มข้น 6.25% w/v จำนวนแบคทีเรียมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยที่ระยะเวลา 0-6 ชั่วโมง โดยที่ช่วงเวลา 6-12 ชั่วโมง จำนวนแบคทีเรียไม่แตกต่างกันมากนัก โดยจำนวนแบคทีเรียเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่เวลา 12-24 ชั่วโมง นอกจากนี้ที่ความเข้มข้น 12.50% w/v นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง (ZSS-F) สามารถทำลายเชื้อแบคทีเรีย *P. aeruginosa* ได้หมดภายในเวลา 4 ชั่วโมงเช่นเดียวกับนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®)

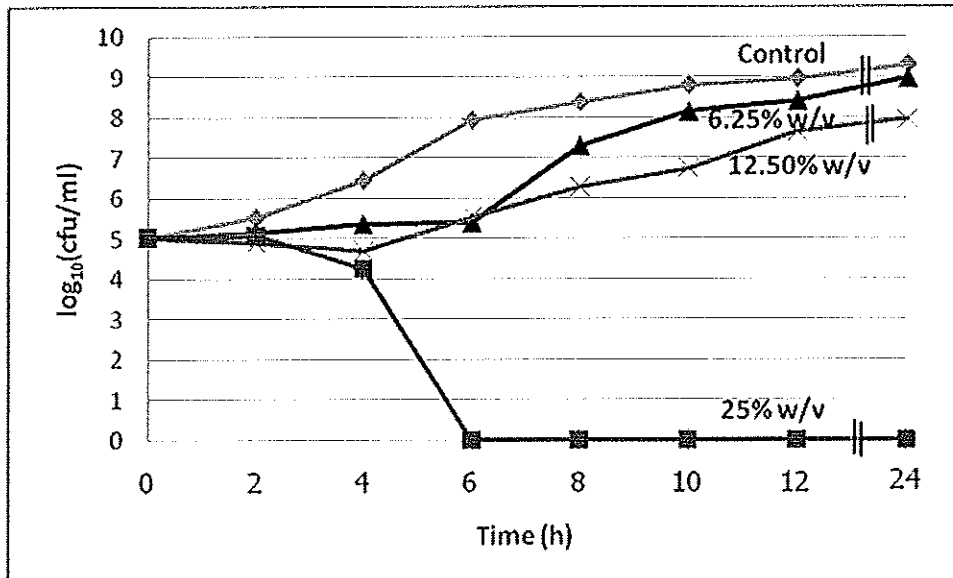




รูปที่ 4.68 จำนวนเชื้อแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* ซึ่งถูกยับยั้งด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้นและเวลาต่างๆ



รูปที่ 4.69 จำนวนเชื้อแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* ซึ่งถูกยับยั้งด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZSS-F) ที่ความเข้มข้นและเวลาต่างๆ

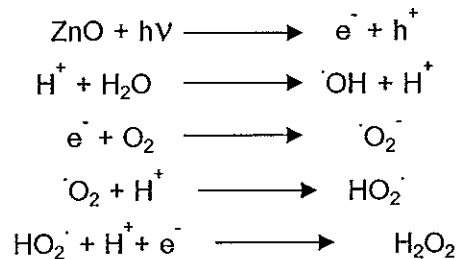


รูปที่ 4.70 จำนวนเชื้อแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* ซึ่งถูกยับยั้งด้วยซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ที่ความเข้มข้นและเวลาต่างๆ

นอกจากนั้นการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่านาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดในการยับยั้งแบคทีเรีย *P. aeruginosa* โดยใช้ความเข้มข้น 6.25, 12.50 และ 25% w/v ที่เวลาต่างๆดังแสดงในรูปที่ 4.70 พบว่า ที่ความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 6.25 และ 12.50% w/v เมื่อเวลานานขึ้น จำนวนแบคทีเรีย *P. aeruginosa* มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับกับจำนวนแบคทีเรียที่ไม่มีซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งการเจริญเติบโต (control) ซึ่งที่เวลา 24 ชั่วโมง การใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 6.25% w/v มีจำนวนแบคทีเรียใกล้เคียงกับจำนวนแบคทีเรียที่ไม่มีซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งการเจริญเติบโต (control) แต่ที่ความเข้มข้น 12.50% w/v ที่เวลา 24 ชั่วโมง มีจำนวนแบคทีเรียน้อยกว่าจำนวนแบคทีเรียที่ไม่มีซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งการเจริญเติบโต (control) เล็กน้อย ส่วนการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ที่ความเข้มข้น 25% w/v สามารถทำลายเชื้อแบคทีเรีย *P. aeruginosa* ได้หมดภายในเวลา 6 ชั่วโมง

ทั้งนี้กลไกในการทำลายเชื้อแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์เกิดจากการปลดปล่อย oxygen species จากผิวของซิงค์ออกไซด์ โดยซิงค์ออกไซด์จะถูกกระตุ้นด้วยรังสี UV หรือ Visible light ทำให้เกิด electron-hole pair ( $e^-h^+$ ) ซึ่งสามารถแยกโมเลกุลของน้ำที่อยู่ในซิงค์ออกไซด์ดีสเปอร์ชันเกิดเป็น  $OH^\cdot$  และ  $H^+$  แล้วเปลี่ยนเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออน (superoxide radical anion,  $O_2^\cdot$ ) จากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยากับ  $H^+$  เกิดเป็น  $HO_2$  ซึ่งเมื่อเกิดปฏิกิริยาต่อไปกับ  $H^+$  และ  $e^-$  ซึ่งมีอยู่ในระบบจะเกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้น ซึ่งสามารถแพร่ผ่านเข้าสู่เซลล์ได้ ดังปฏิกิริยาในรูปที่ 4.71 ส่วน hydroxyl radical และ superoxide ที่อยู่ในระบบไม่

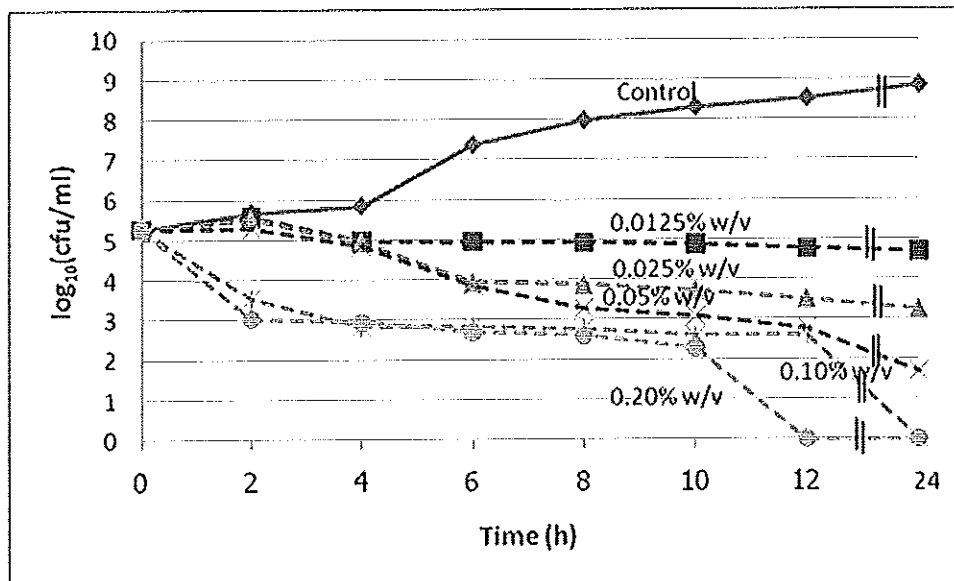
สามารถแพร่ผ่านเข้าสู่เซลล์เมมเบรนได้โดยตรง นอกจากนี้ปริมาณของ  $H_2O_2$  ที่เกิดขึ้นบนบริเวณผิวของซิงค์ออกไซด์มากขึ้น เมื่อความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์และเวลาเพิ่มขึ้น (Yamamoto, 2001)



รูปที่ 4.71 กลไกการปลดปล่อย  $H_2O_2$  ของนาโนซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรีย (Padmavathy and Vijayaraghavan, 2008)

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้น มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) อย่างรุนแรง สามารถทำลายเซลล์ของแบคทีเรียได้ดี โดยจะรวมกับหมู่ SH หรือ S-S ของโปรตีนที่เป็นเอนไซม์หรือโปรตีนที่เซลล์เมมเบรน เซลล์จึงถูกทำลาย นอกจากนี้ยังมีตัวออกซิไดซ์อื่นๆ ที่มีประสิทธิภาพในการทำลายจุลินทรีย์ได้ดีอีกหลายชนิด เช่น คลอรีนและสารประกอบคลอรีน (ได้แก่ กรด hypochlorous และ chloramines) ไอโอดีน (ซึ่งอาจอยู่ในรูปของ sodium iodide หรือ potassium iodide) และฟลูออไรด์ (ซึ่งอาจอยู่ในรูปของ sodium fluoride) เป็นต้น (บัญญัติ, 2525)

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



รูปที่ 4.72 จำนวนเชื้อแบคทีเรีย *Bacillus sp.01* ซึ่งถูกยับยั้งด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้นและเวลาต่างๆ

ในการศึกษาเวลาในการทำลายเชื้อแบคทีเรีย *Bacillus sp.01* ซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมบวกด้วยนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้นและเวลาต่างๆเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.77 พบว่า การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้น 0.0125% w/v เมื่อเวลาผ่านไป 24 ชั่วโมง จำนวนแบคทีเรีย *Bacillus sp.01* ใกล้เคียงกันกับที่เวลาเริ่มต้น 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 และ 12 ชั่วโมงตามลำดับ สามารถทำลายเชื้อแบคทีเรีย *Bacillus sp.01* ได้หมด

การเปรียบเทียบความเข้มข้นของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ใช้ในการยับยั้งแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* ซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมลบและ *Bacillus sp.01* ซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมบวก ดังรูปที่ 4.68 และ 4.72 ตามลำดับ โดยเห็นได้ว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้าในการยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียชนิด *P. aeruginosa* ต้องใช้ความเข้มข้นมากกว่าการยับยั้งแบคทีเรียชนิด *Bacillus sp.01* 62.5 -125 เท่า ทั้งนี้เนื่องจากความแตกต่างของโครงสร้างและความหนาของผนังเซลล์ (cell wall) ของแบคทีเรีย *P. aeruginosa* และ *Bacillus sp.01* โดยแบคทีเรียแกรมลบ มีผนังเซลล์ที่สลับซับซ้อนกว่าแบคทีเรียแกรมบวกคือ แบคทีเรียแกรมลบมี outer membrane ประกอบด้วยชั้นบางของ peptidoglycan อยู่ชั้นในสุดหนาประมาณ 2 nm และหุ้มด้วยชั้นของลิพอโพลิแซ็กคาไรด์

(lipopolysaccharide, LPS) และลิโปโปรตีน (lipoprotein) ส่วนแบคทีเรียแกรมบวกมีชั้นของ peptidoglycan หนาประมาณ 15 ถึง 80 นาโนเมตร มีเพียงชั้นเดียว มีกรดไทโคอิก (teichoic acid) และกรดไทคูโรนิก (teichuronic acid) เป็นองค์ประกอบร่วมที่สำคัญ (ศุภยางค์, 2547) ดังนั้นจึงทำให้แบคทีเรียแกรมลบทนต่อสารยับยั้งการเจริญเติบโตได้ดีกว่าแบคทีเรียแกรมบวก (Tawale *et al.*, 2010) นอกจากนี้ความแตกต่างของโครงสร้างแบคทีเรียที่มีผลต่อความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียของนาโนซิงค์ออกไซด์ ความเข้มข้นของนาโนซิงค์ออกไซด์ก็มีผลต่อเวลาในการออกฤทธิ์ในการทำลายเชื้อแบคทีเรียทั้งหมดเช่นกัน ซึ่งที่ความเข้มข้นสูงสามารถออกฤทธิ์ในการทำลายแบคทีเรียได้เร็วกว่าที่ความเข้มข้นต่ำอีกด้วย

## บทที่ 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) และซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) เป็นสารเพิ่มความเสถียร พบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากทุกเงื่อนไขมีโครงสร้างเฮกซะโกนอลหรือแบบเวอร์ตไซต์ และให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ *c/a* ประมาณ 1.6 นอกจากนี้พบว่า กระบวนการในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ และชนิดของสารเพิ่มความเสถียรมีผลต่อร้อยละผลผลิต ขนาดผลึกเฉลี่ย ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้คือ ร้อยละผลผลิตขึ้นกับความเป็นด่างที่เหมาะสมในระบบหรือปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้การสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งให้รูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ 2 ลักษณะคือ ทรงกลม เมื่อใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ำ และรูปร่างคล้ายดอกไม้ เมื่อใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์สูง ในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล ให้รูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่มีลักษณะทรงกลมเพียงอย่างเดียว ซึ่งขนาดผลึกและขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง มีขนาดเล็กกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล

ความเร็วรอบในการกวนมีผลต่อขนาดผลึกเฉลี่ย และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล เมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณ 0.16 โมล โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร กล่าวคือ เมื่อความเร็วรอบในการกวนเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ย และขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน แต่ความเร็วรอบการกวนไม่มีผลต่อรูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ กล่าวคือ ความเร็วรอบในการกวนต่างกัน รูปร่างของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมเหมือนกัน และยังมีผลต่อสมบัติการดูดซับของนาโนซิงค์ออกไซด์

ในการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตและโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา ซึ่งใช้เกรดของสารตั้งต้นต่างกัน มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลหรือแบบเวอร์ตไซต์และให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ *c/a* ประมาณ 1.6 โดยไม่ขึ้นอยู่กับ

ชนิดและเกรดของสารตั้งต้น นอกจากนี้ขนาดผลึกที่ได้มีขนาดไม่แตกต่างกันมาก แต่มีผลให้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีขนาดอนุภาคและรูปร่างต่างกัน ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเกรดของสารตั้งต้นต่างกัน องค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในนาโนซิงค์ออกไซด์ประกอบด้วยธาตุสังกะสีประมาณ 99% ส่วนธาตุอื่นๆที่พบเช่น ทองแดง แคลเซียม แมงกานีส เหล็ก ฟอสฟอรัส ซิลิเนียม โพแทสเซียม และโครเมียมซึ่งอยู่ในรูปสารประกอบมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับธาตุสังกะสี

### 5.1.2 การเตรียมยางคอมพอนด์โดยใช้นาโนซิงค์ออกไซด์

เมื่อนำนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) และกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างแบบทรงกลม (ZSS-S) และคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ร่วมกับยางธรรมชาติโดยเปรียบเทียบกับนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ซึ่งพบว่า การใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสี่ชนิดน้อยกว่า 1 phr มีผลให้เวลาในการวัลคาไนซ์ สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและสมบัติอื่นๆของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) 5 phr ซึ่งเป็นปริมาณที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมยาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์เพียง 0.5 phr มีผลให้ค่า 100%, 300% และ 500% โมดูลัส รวมทั้งค่าความต้านทานต่อแรงดึงและความยืดสูงสุด ณ จุดขาด หลังการบ่มเร่งด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 168 ชั่วโมง มีค่าไม่แตกต่างกันเมื่อเทียบกับก่อนการบ่มเร่ง ซึ่งเห็นได้ว่าการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณที่น้อยกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ 5 phr ถึง 10 เท่า ยังคงสมบัติเชิงกลและสมบัติอื่นๆของยางธรรมชาติได้ดี นอกจากนี้พบว่ามีผลของนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสี่ชนิดเพิ่มขึ้น มีผลทำให้เวลาในการวัลคาไนซ์ การต้านทานต่อการฉีกขาด ความเสถียรทางความร้อน ความแข็ง ความขุ่น ความหนาแน่นเชื่อมขวางของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น ขณะที่ร้อยละการบวมตัวของยางธรรมชาติลดลง แต่ส่งผลต่อเวลาในการสกอรัซ (TS2) ไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์สามารถกระจายตัวในยางธรรมชาติได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG)

### 5.1.3 การประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางด้านโฟโตแคตตาไลติก

ในการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งซึ่งมีรูปร่างและขนาดอนุภาคต่างกันคือ รูปร่างที่เป็นทรงกลมและรูปร่างคล้ายดอกไม้ต่อการสลายสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้รังสียูวีเป็นเวลา 240 นาทีพบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมมีประสิทธิภาพในการสลายเมทิลีนบลูมากกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้และใช้เวลาในการสลายน้อยกว่า ซึ่งเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาที่เวลา 240 นาที นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลายเมทิลีนบลู 95% ในขณะที่นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้มีประสิทธิภาพเพียง 89% เนื่องจากนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมมีค่าแถบพลังงาน

(band gap energy) มากกว่านาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ จึงทำให้มีประสิทธิภาพในการสลายสารละลายเมทิลีนบลูมากกว่า

#### 5.1.4 การประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ด้านการต้านแบคทีเรีย

จากการแยกแบคทีเรียบนแผ่นยางเพื่อใช้ในการทดสอบการยับยั้งด้วยซิงค์ออกไซด์ พบว่ามีแบคทีเรียแกรมลบ 5 ชนิดได้แก่ *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterobacter agglomerans*, *Enterobacter cloacae* และ *Sphingobacterium* sp. และพบแบคทีเรียแกรมบวก 3 ชนิดคือ *Staphylococcus saprophyticus*, *Bacillus* sp.01 และ *Bacillus* sp.02 ซึ่งจากการทดสอบความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียด้วยซิงค์ออกไซด์ 3 ชนิดที่มีขนาดอนุภาคต่างกัน ได้แก่ นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็งที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) และซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ด้วยวิธี agar well diffusion, colorimetric broth microdilution และการหาเวลาในการทำละลายเชื้อแบคทีเรียพบว่า ประสิทธิภาพในการยับยั้งแบคทีเรียของซิงค์ออกไซด์ขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาค ความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ และชนิดของแกรมแบคทีเรีย โดยนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งสองชนิดที่ความเข้มข้น 12.50% w/v สามารถทำลายเชื้อแบคทีเรีย *Pseudomonas aeruginosa* ได้ในเวลา 4 ชั่วโมง ในขณะที่ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) ใช้ความเข้มข้นถึง 25% w/v จึงสามารถทำลายเชื้อดังกล่าวได้ แต่ใช้เวลาถึง 6 ชั่วโมง นอกจากนี้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ที่ความเข้มข้นเพียง 0.10% w/v และ 0.20% w/v สามารถทำลายแบคทีเรีย *Bacillus* sp.01 ได้ในเวลา 24 และ 12 ชั่วโมงตามลำดับ ซึ่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการทำละลายเชื้อแบคทีเรียแกรมบวกได้ดีกว่าแบคทีเรียแกรมลบ

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1). ควรศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการ ชนิดของสารตั้งต้น สารเพิ่มความเสถียร อุณหภูมิในการเผา และสภาวะการทดลองอื่นๆเพิ่มเติม
- 2). ควรศึกษาการนำนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ใช้ในน้ำยางธรรมชาติ (NR latex) หรือใช้ในยางสังเคราะห์ชนิดอื่นๆ
- 3). ควรศึกษาการประยุกต์ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในการยับยั้งและทำลายเชื้อจุลินทรีย์ชนิดอื่นๆเช่น เชื้อรา (fungi) และยีสต์ (yeast) เป็นต้น
- 4). ควรนำนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ประยุกต์ใช้งานทางด้านอื่นๆเพิ่มเติม เช่น เป็นเซนเซอร์ตรวจจับสารปริมาณน้อย เป็นต้น



### บรรณานุกรม

- กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข. 2551. การนำ method validation ไปใช้ใน งานต่างๆ: งานด้านยา เรื่องการจัดทำสารมาตรฐานยาปฏิชีวนะโดยวิธีทางจุลชีววิทยา Collaborative study on antibiotic reference substance by microbiological assay. [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก: [http://rdpb.dmsc.moph.go.th/micromv/images/ Drug%20Method%20Validation% 201.pdf](http://rdpb.dmsc.moph.go.th/micromv/images/Drug%20Method%20Validation%201.pdf). (วันที่สืบค้น 28/11/10)
- บัญญัติ สุขศรีงาม. 2525. จุลชีววิทยาทั่วไป General Microbiology. พิมพ์ครั้งที่ 2. สำนักพิมพ์ โอเดียนสโตร์: กรุงเทพฯ.
- บุญเหลือ เกาถาวรชัย. 2551. หลักการเบื้องต้นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านสำหรับ งานวัสดุศาสตร์. ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย : กรุงเทพฯ.
- บริษัท นาโนแมททีเรียล เทคโนโลยี. 2008. ผลการวิเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า. [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก: <http://www.nanomaterials.co.th/index2.asp?CType=21> (วันที่สืบค้น 23 พฤศจิกายน 2553)
- พงษ์ธร แซ่อูย. 2548. ยาง ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค): กรุงเทพฯ.
- พรพรรณ นิธิอุทัย. 2528. สารเคมีสำหรับยาง. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี.มหาวิทยาลัย สงขลานครินทร์. หน้า 103-110: ปัตตานี
- ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. 2548. หลักชีววิทยา 1 .โอ เอส พรินดีงเฮาส์ จำกัด: กรุงเทพฯ.
- ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยรามคำแหง. 2550. พื้นฐานกระบวนการโฟโตแคตตะไลซิส. [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก: [http://www.eng.ru.ac.th/envi/aj/EVE410 /photocatalytic.pdf](http://www.eng.ru.ac.th/envi/aj/EVE410/photocatalytic.pdf). (วันที่สืบค้น 23 พฤศจิกายน 2553)

ระบบบริหารจัดการเว็บไซต์ มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์. 2550. กระบวนการ Photocatalytic. [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก: <http://sichon.wu.ac.th/file/envi-shh-20090110-112240-pwrqR.pdf> (วันที่สืบค้น 20 พฤศจิกายน 2553)

ศุภยางค์ วรุฒิกุณชัย. 2547. การพิสูจน์เอกลักษณ์ของแบคทีเรียแกรมบวกและแกรมลบ The Identification of Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria. พิมพ์ครั้งที่ 1. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพฯ.

ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. 2547. ทางด่วน SEM 5800. [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก: [http://www.sec.psu.ac.th/services/5800\\_express.php](http://www.sec.psu.ac.th/services/5800_express.php) (วันที่สืบค้น 20 พฤศจิกายน 2553)

ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. 2547. เครื่องมือวิทยาศาสตร์ วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก: <http://www.sec.psu.ac.th/facilities.php>. (วันที่สืบค้น 20 พฤศจิกายน 2553)

สัชญา เบญจกุล, วิทย์ สุนทรนันท์ และวราคม ไชยยศ. 2545. ผลของความเร็วยรอบในการกวน ต่อสมบัติของอะคริลิก-สไตรีนโคพอลิเมอร์อิมัลชัน. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ.

สมาคมนิสิตเก่าวิศวกรรมศาสตร์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2003 การศึกษาวัฏจักรชีวิตของนาโนซิงค์ออกไซด์และการนำไปใช้ประโยชน์. [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก: <http://www.intania.com/upload/NA10.pdf>. (วันที่สืบค้น 23 พฤศจิกายน 2553)

สุคนธ์ พานิชพันธ์. 2549. การสังเคราะห์วัสดุขนาดต่ำกว่าไมครอนและวัสดุนาโนด้วยกระบวนการทางเคมี Synthesis of Submicro-and Nano-Materials by Chemical Processes. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

สุคนธ์ พานิชพันธ์. 2550. อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์โดยเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสและการใช้งาน Nanoparticles Synthesized by Flame Spray Pyrolysis and Applications. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

สุพรรณษา ชาญด้วยกิจ. 2551. การควบคุมการเจริญของเชื้อราบนยางพาราแผ่นโดยใช้สารเคมี. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวภาพ คณะอุตสาหกรรม เกษตร มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สงขลา.

สุเมธา สุวรรณบุรณ์. 2550. การเตรียมอนุภาคนาโนของสังกะสีออกไซด์ด้วยวิธีการบดและการ ตกตะกอน.วารสารวิทยาศาสตร์ มข. 35 ฉบับที่ 4.

หน่วยเทคโนโลยียาง. 2550. ชนิดของยางและการใช้งาน [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก: <http://rubber.sc.mahidol.ac.th/rubbertech/NR.htm>. (วันที่สืบค้น 23 พฤศจิกายน 2553)

อรรวรรณ ศิริโชติ. 2543. เคมีเชิงฟิสิกส์เบื้องต้น. พิมพ์ครั้งที่ 1. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย สงขลานครินทร์. หน้า 185-190 : สงขลา

Ahmad, T., Vaidya, S. and Sarkar, N. 2006. Zinc oxalate nanorods: a convenient precursor to uniform nanoparticles of ZnO. *Nanotechnology*. 17: 1236-1240.

Aimable, A., Buscalia, M.T., Buscaglia, V. and Bowen, P. 2010. Polymer-assisted precipitation of ZnO nanoparticles with narrow particle size distribution. *Journal of European Ceramic Society*. 30: 591-598.

Ansari, S.G., Wahab, R., Ansari, Z.A., Kim, Y.S. and Khang, G. 2009. Effect of nanostructure on the urea sensing properties of sol-gel synthesized ZnO. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 137(B): 566-573.

Applerot, G., Perkas, N., Amirian, G., Girshevitz, O. and Gedanken, A. 2009. Coating of glass with ZnO via ultrasonic irradiation and study of its antibacterial properties. *Applied Surface Science*. 2565: 53-58.

Ashoka, S., Nagaraju, G., Tharamani, C.N. and Chandrappa, G.T. 2009. Ethylene glycol assisted hydrothermal synthesis of flower like ZnO architectures. *Materials Letters*. 63: 873-876.

Atagana, H.I., Ejechi, B.O. and Ayilumo, A.M. 1999. Fungi associated with degradation of wastes from rubber processing industry. *Environmental Monitoring and Assessment*. 55: 401-408.

Azonanotechnology. 2011. MiniPal2 Benchtop EDXRF Spectrometer from PANalytical. <http://www.azonano.com/equipment-details.asp?EquipID=372> (accessed 16/02/11)

Balakumar, P., Rohilla, A. and Thangathirupathi, A. 2010. Gentamicin-induced nephrotoxicity: Do we have a promising therapeutic approach to blunt it?. *Pharmacological Research*. 62: 179-186.

Barick, K.C., Singh, S., Aslam, M. and Bahadur, D. 2010. Porosity and photocatalytic studies of transition metal doped ZnO nanoclusters. *Microporous and Mesoporous Materials*. 134: 195-202.

Believerwoman. 2007. What is hydrosynthetic photocatalyst?. <http://believerwoman.wordpress.com/2007/08/01/what-is-hydrosynthetic-photocatalyst>. (accessed 23/11/10)

Berekaa, M.M., Linos, A., Reichelt, R., Keller, U. and Steinbüchel, A. 2000. Effect of pretreatment of rubber material on its biodegradability by various rubber degrading bacteria. *FEMS Microbiology Letters*. 184: 199-206.

Binghamton University. 2007. Binghamton X-ray Diffractometer Facility. <http://geology.binghamton.edu/xray.html>. (accessed 24/11/10)

Bode, H.B., Kerckhoff, K. and Jendrossek, D. 2001. Bacterial degradation of natural and synthetic rubber. *Biomacromolecules*. 2: 295-303.

- Boonsatit, J., Bunkum, L., Nawamawat, B. and Sakdapipanich, J. 2008. The study of bacterial type in fresh natural rubber latex and investigating new preservative for natural rubber latex. 34<sup>th</sup> Congress on Science and Technology of Thailand. Queen Sirikit National Convention Center Bangkok Thailand 31 October–2 November 2008.
- Braaz, R., Armbruster, W. and Jendrossek, D. 2005. Heme-dependent rubber oxygenase RoxA of *Xanthomonas* sp. Cleaves the carbon backbone of poly(*cis*-1,4-isoprene) by a dioxygenase mechanism. *Applied and Environmental Microbiology*. 71: 2473-2478.
- Caglar, Y., Ilcan, S., Caglar, M., Yakuphanolu, F., Wu, J., Gao, K., Lu, P. and Xue, D. 2009. Influence of heat treatment on the nanocrystalline structure of ZnO film deposited on p-Si. *Journal of Alloys and Compounds*. 481: 885-889.
- Chakrabarti, S. and Dutta, B.K. 2004. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Material*. B112: 269-278.
- Cheng, H.M., Hsu, H.C., Chen, S.L., Wu, W.T., Kao, C.C., Lin, L.J. and Hsieh, W.F. 2005. Efficient UV photoluminescence from monodispersed secondary ZnO colloidal spheres synthesized by sol-gel method. *Journal of Crystal Growth*. 277: 192-199.
- Cherian, E. and Jayachandran, K. 2009. Microbial degradation of natural rubber latex by a novel species of *Bacillus* sp. SBS<sup>25</sup> isolated from soil. *International Journal of Environmental Research*. 3(4): 599-604.
- Chu, S.Y., Yan, Min, T.M. and Chen, S.L. 2000. Analysis of ZnO varistors prepared by sol-gel method. *Ceramics International*. 26: 733-737.
- Cullity, B. D., Stock, S.R. 2001. *Elements of X-ray Diffraction*. Prentice Hall: New Jersey. p.619.

- Coran, A. Y. 1978. *Science and Technology of Rubber*; Eirich, F. R., Ed.; Academic Press: New York. ; p 291.
- Deigado, G.T., Romero, C.I.Z., Hernández, S.A.M., Pérez, R.C. and Angel, O.Z. 2009. Optical and structural properties of the sol-gel-prepared ZnO thin films and their effect on the photocatalytic activity. *Solar Energy Materials & Solar cells*. 93: 55-59.
- Desai, H., Hendrikse, K.G. and Woolard C.D. 2007. Vulcanization of polychloroprene rubber. I. A revised cationic mechanism for ZnO crosslinking. *Journal of Applied Polymer Science*. 105: 865-876.
- Dong, Q., Su, H., Zhang, C., Zhang, D., Guo, Q. and Kiessling, F. 2008. Fabrication of hierarchical ZnO films with interwoven porous conformations by a bioinspired templating technique. *Chemical Engineering Journal*. 137: 428-435.
- Dumbbell Co., Ltd. 2008. ASTM D-624-C. [http://www1.odn.ne.jp/aal63880/image/DM\\_ASTM%20D624-C.jpg](http://www1.odn.ne.jp/aal63880/image/DM_ASTM%20D624-C.jpg). (accessed 25/11/10)
- Gupta, U., Mohan, D., Ghoshal, S.K. and Nasa, V. 2010. Dual fluorescence of methylene blue encapsulated in silica matrix. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*. 209: 7-11.
- Heideman, G., Datta, R.N., Noordermeer, J.W.M. and Baarle, B.V. 2005. Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization elucidated by model compound studies. *Journal of Applied Polymer Science*. 95: 1388-1404.
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. and Herrmann, J.M. 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 31: 145-157.
- Hu, Z., Oskam, G. and Searson, P.C. 2003. Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 263: 454-460.

- Huo, C. and Yang, H. 2010. Synthesis and characterization of ZnO/palygorskite. *Applied Clay Science*. 50: 362-366.
- Izaki, M. and Ohmi, T. 1996. Electrolyte optimization for cathodic growth of zinc oxide films. *Journal of The Electrochemical Society*. 143: L53-L55.
- Izaki, M. and Ohmi, T. 1996. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Applied Physic Letters*. 68: 2439.
- Jalal, R., Goharshadi, E.K., Abareshi, M., Moosavi, M., Yousefi, A. and Nancarrow, P. 2010. ZnO nanofluids: Green synthesis, characterization, and antibacterial activity. *Materials Chemistry and Physics*. 121: 198-201.
- Jang, J.S., Yu, C.J., Choi, S.H., Ji, S.M., Kim, E.S. and Lee, J.S. 2008. Topotactic synthesis of mesoporous ZnS and ZnO nanoplates and their photocatalytic activity. *Journal of Catalysis*. 245: 144-155.
- Jing, L., Xu, Z., Sun, X. and Shang, J. 2001. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles. *Applied Surface Science*. 180: 308-314.
- Jung, J.Y., Park, N.K., Han, S.Y., Han, G.B., Lee, T.J., Ryu, S.O. and Chang, C.H. 2008. The growth of the flower-like ZnO structure using a continuous flow microreactor. *Current Applied Physics*. 8: 720-724.
- Kanade, K.G., Kale, B.B., Aiyer, R.C. and Das, B.K. 2006. Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties. *Materials Research Bulletin*. 41: 590-600.
- Kenneth Todar. 2008. *Pseudomonas aeruginosa*. <http://www.textbookofbacteriology.net/pseudomonas.html>. (accessed 28/11/10)

- Kim, M.J., Pal, S., Tak, Y.K., Lee, K.H., Yang, T.K., Lee, S.J. and Song, J.M. 2007. Determination of dose-depth distribution of proton beam using resazurin assay *in vitro* and diode laser-induced fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta*. 593: 214-223.
- Komarneni, S., Bruno, M. and Mariani, E. 2000. Synthesis of ZnO with and without microwaves. *Materials Research Bulletin*. 35: 1843-1847.
- Kong, J.Z., Li, A.D., Zhai, H.F., Gong, Y.P., Li, H. and Wu, D. 2009. Preparation, characterization of the Ta-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic activity under visible-light illumination. *Journal of Solid State Chemistry*. 182: 2061-2067.
- Li, C., Yu, Z., Fang, S., Wang, H. and Gui, Y. 2009. Preparation and performance of ZnO nanoparticle aggregation with porous morphology. *Journal of Alloys and Compounds*. 47: 718-722.
- Li, J.H., Hong, R.Y., Li, M.Y., Li, H.Z., Zheng, Y. and Ding, J. 2009. Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*. 64: 504-509.
- Li, X., L, K., Deng, K., Tang, J., Su, R., Sun, J. and Chen, L. 2009. Synthesis and characterization of ZnO and TiO<sub>2</sub> hollow spheres with enhanced photoreactivity. *Materials Science and Engineering*. 158(B): 40-47.
- Linos, A., Reichelt, R., Keller, U. and Steinbüchel, A. 2000. A Gram-negative bacterium, identified as *Pseudomonas aeruginosa* AL98, is a potent degrader of natural rubber and synthetic *cis*-1,4-polyisoprene. *FEMS Microbiology Letters*. 182: 155-161.



Liqiang, J., Xiaojun, S., Jing, S., Weimin, C., Zili, X., Yaoguo, D. and Honggang, F. 2003. Review of surface photovoltage spectra of nano-sized semiconductor and its applications in heterogeneous photocatalysis. *Solar Energy Materials & Solar cells*. 79: 133-151.

Lorian, V. 1996. *Antibiotics in Laboratory Medicine*. (4<sup>th</sup> ed.). Baltimore: Williams & Wilkins. pp.28-32, 57-58.

Ma, C.C.M., Chen, Y.J. and Kuan, H.C. 2005. Polystyrene nanocomposite materials: preparation, morphology, and mechanical, electrical, and thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 98: 2266-2273.

Ma, X.Y. and Zhang, W.D. 2009. Effect of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane, *Polymer Degradation and Stability*. 94: 1103-1109.

MIKRONS BALL MILL. 2011. How Ball Mill work ?. [http://www.ballmill.in/balimill\\_working.html](http://www.ballmill.in/balimill_working.html). (accessed 18/02/11)

Morton, M. In *Rubber Technology*; Stephens, H.L., Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1987; p 43.

Mountain Empire community college. 2000. Lesson 5: Bacteria. [http://water.me.vccs.edu/courses/env108/Lesson5\\_print.htm](http://water.me.vccs.edu/courses/env108/Lesson5_print.htm). (accessed 23/11/10)

Murray PR, et al. 2002. Bacterial Morphology. [http://micro.digitalproteus.com/morphology\\_4.php](http://micro.digitalproteus.com/morphology_4.php). (accessed 23/11/10)

Netvertise GmbH. 2000. Suppliers and producers- Wingstay L. <http://www.buyersguidechem.com/AliefAus.php?pnnumm=983243528193&pname=Wingstay%20L>. (accessed 26/11/10)

Ning, G.H., Zhao, X.P., Li, J. and Zhang, C.Q. 2006. Hugely enhanced electroluminescence from mesoporous ZnO particles. *Optical Materials*. 28: 385-390.

OHBA's Laboratory in Teikyo University. 2008. Crystal Structure. [http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/structure6.html](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html). (accessed 23/11/10)

Ontario Die International Inc. 2009. Tensile Test. <http://www.superdumbbell.com/tech-info-tenstest.htm>. (accessed 24/11/10)

Orthopedic design & technology. 2005. Antimicrobiol silver in orthopedic and wound care product. <http://www.odtmag.com/articles/2008/05/antimicrobial-silver-in-orthopedic-and-wound-care-.php>. (accessed 23/11/10),

Padmavathy, N. and Vijayaraghavan, R., 2008. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles-an antimicrobial study. *Science and Technology of Advanced Materials*. 9: 35004.

Pawinrat, P., Mekasuwandumrong, O. and Panpranot, J. 2009. Synthesis of Au-ZnO and Pt-ZnO nanocomposites by one-step flame spray pyrolysis and its application for photocatalytic degradation of dyes. *Catalysis Communication*. 10: 1380-1385.

PBwiki inc. 2005. The Scale of Things-Nanometers and More <http://dcstem.pbworks.com/w/page/17029143/Nanotechnology>. (accessed 23/11/10)

Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA (1967) Card 36-1451.

Rifaat, H.M. and Yosery, M.A. 2004. Identification and characterization of rubber degradation Actinobacteria. *Applied Ecology and Environmental Research*. 2(1): 63-70.

- Roy, R.V., Das, M. Banerjee, R. and Bhowmick, A. 2006. Comparative studies on crosslinked and uncrosslinked natural rubber biodegradation by *Pseudomonas* sp.. *Bioresource Technology*. 97: 2485-2488.
- Sahoo, S. and Bhowmick A.K. 2007. Influence of ZnO nanoparticles on the cure characteristics and mechanical properties of carboxylated nitrile rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. 106: 3077-3083
- Sahoo, S., Maiti, M., Ganguly, A., George, J.J. and Bhowmick, A.K. 2007. Effect of zinc oxide nanoparticles as cure activator on the properties of natural rubber and nitrile rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. 105: 2407-2415.
- Sanpo, N., Saraswati., Lu, T.M. and Cheang, P. 2008. Anti-Bacterial Property of Cold Sprayed ZnO-Al Coating. *International Conference on BioMedical Engineering and Informatics 2008*. 27 to 30 May 2008 in Sanya, Hainan , China 488-491.
- Sariyusriati. 2008. Sol Gel Technology. <http://sariyusriati.wordpress.com/2008/10/21/sol-gel-technology>. (accessed 23/11/10)
- Sarnuk. 2010. Bacteria and stock exchanges. <http://blog.themistrading.com/?p=1199>. (accessed 9/12/10)
- Sato, S., Honda, Y., Kuwahara, M., Kishimoto, H., Yagi, N., Muraoka, K. and Watanabe T. 2004. Microbial scission of sulfide linkages in vulcanized natural rubber by a white rot basidiomycete, *Ceriporiopsis subvermispora*. *Biomacromolecules*. 5: 511-515.
- Sawai, J., Shoji, S., Igarashi, H., Hashimoto, A., Kokugan, T., Shimizu, M. and Kojima, H. 1998. Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry. *Journal of Fermentation and Bioengineering*. 86(5): 521-522.
- Schäfer, M., Schneider, T.R. and Sheldrick, G.M. 1996. Crystal structure of vancomycin. *Structure*. 4: 1509-1515.

- Seven, O., Dindar, B., Aydemir, S., Metin, D., Ozinel, M.A. and Icli, S. 2004. Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO<sub>2</sub>, ZnO and Sahara desert dust. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 165: 103-107.
- Shah, Z., Shah, A.A., Hameed, A. and Hasan, F. 2009. Effect of pretreatments on enhanced degradation of polyisoprene rubber by newly isolated *Bacillus* sp. Strain S10. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*. 31(4): 638-646
- Sharma, D., Rajput, J., Kaith, B.S., Kaur, M. and Sharma, S. 2010. Synthesis of ZnO nanoparticles and study of their antibacterial and antifungal properties. *Thin Solid Films*. 519: 1224-1229.
- Shen, L., Bao, N., Yanagisawa, K., Gupta, A., Domen, K. and Grimes, C.A. 2007. Controlled synthesis and assembly of nanostructured ZnO architectures by a solvothermal soft chemistry process. *Crystal Growth & Design*. 7(12). 2742-2748.
- Shen, W., Li, Z., Wang, H., Liu, Y., Guo, Q. and Zhang, Y. 2008. Photocatalytic degradation for methylene blue using zinc oxide prepared by codeposition and sol-gel methods. *Journal of Hazardous Materials*. 152: 172-175.
- Singh, A.K., Viswanath, V. and Janu, V.C. 2009. Synthesis, effect of capping agent, structural, optical and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Luminescence*. 129: 874-878.
- Sjoerd van den Worm. 2003. Molecular biology of bacteriophages. <http://wwwchem.leidenuniv.nl/genexpress/ie/vanduin.htm>. (accessed 23/11/10)
- Sun, J.H., Dong, S.Y., Wang, Y.K. and Sun, S.P. 2009. Preparation and photocatalytic property of a novel dumbbell-shaped ZnO microcrystal photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 172: 1520-1526.

- Sun, Z.P., Liu, L., Zhang, L. and Jia, D.Z. 2006. Rapid synthesis of ZnO nano-rods by one-step, room temperature, solid-state reaction and gas-sensing properties. *Nanotechnology*. 17: 2266-2270.
- Suwanboon, S. 2008. Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO powder from sol-gel method. *Science Asia*. 34: 31-34.
- Talebian, N. and Nilforoushan, M.R. 2010. Comparative study of the structural, optical and photocatalytic properties of semiconductor metal oxides toward degradation of methylene blue. *Thin Solid Films*. 518: 2210-2215.
- Tam, K.H., Džirišić, 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. 2008. Antibacterial activity of ZnO nanorod prepared by a hydrothermal method. *Thin Solid Films*. 516: 6167-6174.
- Tang, E., Cheng, G. and Ma, X. 2006. Preparation of nano-ZnO/PMMA composite particles via grafting of the copolymer onto the surface of zinc oxide nanoparticles. *Powder technology*. 161: 209-214.
- Tang, J., Wang, Y., Liu, H., Xia, Y. and Schneider, B. 2003. Effect of Processing on Morphological Structure of Polyacrylonitrile Matrix Nano-ZnO Composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 90: 1053-1057.
- Tani, T., Mädler, L. and Pratsinis, S.E. 2002. Homogeneous ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis. *Journal of Nanoparticle research*. 4: 337-343.
- Tawale, J.S., Dey, K.K., Pasricha, R., Sood, K.N. and Srivastava, A.K. 2010. Synthesis and characterization of ZnO tetrapods for optical and antibacterial applications. *Thin Solid Films*. 519: 1244-1247.
- Tay, Y.Y., Li, S., Boey, F., Cheng, Y.H. and Liang, M.H. 2007. Growth mechanism of spherical ZnO nanostructures synthesized via colloid chemistry. *Physica*. 394(B): 372-376.

- The Board of Regents of the University of Wisconsin System. 2006. LEDs-Light Emitting Diodes. <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/background/LED/band.htm>. (accessed 23/11/10)
- Thomas M. Terry. 2000. Procaryote anatomy: cell envelope, motility, endospores. <http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/library/micro229/terry/229sp00/lectures/cells2.html>. (accessed 23/11/10)
- Tjong, S.C., Liang, G.D. and Bao, S.P. 2006. Electrical Properties of Low Density Polyethylene/ZnO Nanocomposites: The Effect of Thermal Treatments. *Journal of Applied Polymer Science*. 102: 1436-1444.
- Tsuchii, A., Suzuki, T. and Takahara, Y. 1979. Microbial degradation of *cis*-1,4-polyisoprene. *Agricultural and Biological Chemistry*. 43(12): 2441-2446.
- Tsuchii, A., Suzuki, T. and Takeda, K. 1985. Microbial degradation of natural rubber vulcanizates. *Applied and Environmental Microbiology*. 50(4): 965-970.
- Uekawa, N., Iahii, S., Kojima T., and Kakegawa, K. 2007. Formation of porous spherical aggregated structure of ZnO nanoparticles by low-temperature heating of Zn(OH)<sub>2</sub> in diol solution. *Materials Letters*. 61: 1729-1734.
- Vayssieres, L. 2003. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solution. *Advanced Materials*. 15: 464-466.
- Vicentini, D.S., Jr, A.S. and Laranjeira, M. C.M. 2010. Chitosan/poly(vinyl alcohol) films containing ZnO nanoparticles and plasticizers. *Materials Science and Engineering*. 30(C): 503-508.
- Viking Industries. 2010. Zinc Oxide. <http://www.scandiacream.com/agents&protectants/zinc-oxide.html>. (accessed 23/11/10)

- Wang, C., Shen, E., Wang, E., Gao, L., Kang, Z., Tian, C., Lan, Y. and Zhang, C. 2005. Controllable synthesis of ZnO nanocrystals via a surfactant-assisted alcohol thermal process at a low temperature. *Materials Letters*. 59: 2867-2871.
- Wang, Y., Li, X., Wang, N., Quan, X. and Chen, Y. 2008. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities. *Separation and Purification Technology*. 62: 727-732.
- Warneke, S., Arenskötter, M., Tenberge, K.B. and Steinbüchel, A. 2007. Bacterial degradation of poly (*trans*-1,4-isoprene) (gutta percha). *Microbiology*. 153: 347-356.
- Wei, Y.L. and Chang, P.C. 2008. Characteristics of nano zinc oxide synthesized under ultrasonic condition. *Journal of Physics and Chemistry Solids*. 69: 688-692.
- Wen, M., Yang, B., Yan, H., Fu, Z., Cai, C., Liu, K., Chen, Y., Xu, J., Fu, S. and Zhang, S. 2009. Morphology-controlled synthesis of flowerlike ZnO nano/microstructures and their photocatalytic property. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 9: 2038-2044
- Wikibooks. 2010. A-level Applied Science/The Role of the Pathology Service/ Microbiology. [http://en.wikibooks.org/wiki/A-level\\_Applied\\_Science/The\\_Role\\_of\\_the\\_Pathology\\_Service/Microbiology](http://en.wikibooks.org/wiki/A-level_Applied_Science/The_Role_of_the_Pathology_Service/Microbiology). (accessed 23/11/10)
- WikiEducator. 2008. Bacteria structure. [http://wikieducator.org/Bacterial\\_Structure](http://wikieducator.org/Bacterial_Structure). (accessed 23/11/10)
- Wikipedia, the free encyclopedia. 2010. Calcination (Online). Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Calcination> (2010. April 7)
- Wikipedia. the free encyclopedia. 2010. Cetrimonium bromide. [http://en.wikipedia.org/wiki/Cetrimonium\\_bromide](http://en.wikipedia.org/wiki/Cetrimonium_bromide). (accessed 26/11/10)

- Wikipedia. the free encyclopedia. 2010. Polysorbate 80. <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinylpyrrolidone>. (accessed 25/02/11)
- Wikipedia. the free encyclopedia. 2010. Polyvinylpyrrolidone. <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinylpyrrolidone>. (accessed 26/11/10)
- Wikipedia. the free encyclopedia. 2010. *Pseudomonas aeruginosa*. [http://en.wikipedia.org/wiki/Pseudomonas\\_aeruginosa](http://en.wikipedia.org/wiki/Pseudomonas_aeruginosa). (accessed 28/11/10)
- Wikipedia, the free encyclopedia. 2010. Resazurin (Online). Available: <http://de.wikipedia.org/wiki/Resazurin> (2011. March 5)
- Wikipedia, the free encyclopedia. 2010. Zinc oxide (Online). Available: [http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide) (2010. April 7)
- Wu, C., Shen, L., Huang, Q. and Zhang, Y.C. 2011. Synthesis of Na-doped ZnO nanowires and their antibacterial properties. *Powder Technology*. 205: 137-142.
- Xu, C., Cao, L., Su, G., Liu, W., Qu, X. and Yu, Y. 2010. Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO powders. *Journal of Alloys and Compounds*. 497: 373-376.
- Xu, J., Pan, Q., Shun, Y. and Tian, Z. 2000. Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor. *Sensors and Actuators B*. 66: 277-279.
- Xu, L., Guo, Y., Liao, Q., Zhang, J. and Xu, D. 2005. Morphological control of ZnO nanostructures by electrodeposition. *Journal of Physical Chemistry*. 109(B): 13519-13522.
- Xu, W.G., Liu, S.F., Lu, S.X., Kang, S.Y., Zhou, Y. and Zhang, H.F. 2010. Photocatalytic degradation in aqueous solution using quantum-sized ZnO particles supported on sepiolite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 351: 210-216.



- Yamamoto, O. 2001. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. *Journal of Inorganic Materials*. 3: 643-646.
- Yamamoto, O., Komatsu, M., Sawai, J. and Nakagawa Z.E. 2004. Effect of lattice constant of zinc oxide on antibacterial characteristics. *Journal of Materials Science:Materials in Medicine* 15: 847-851.
- Yangzhou Nuoya Machinery Co., Ltd. 2011. NQM Series Planetary Ball Mill. <http://china.noah.en.made-in-china.com/offer/moPnpBNYaLhc/Sell-NQM-Series-Planetary-Ball-Mill.html>. (accessed 18/02/2011)
- Zhang, J., Wang, S., Wang, Y., Xu, M., Xia, H., Zhang, S., Huang, W., Guo, X. and Wu, S. 2009. ZnO hollow spheres: Preparation, characterization, and gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 139: 411-417.
- Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., Povey, M. and York, D. 2007. Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). *Journal of Nanoparticle Research*. 9. 479-489.
- Zhao, J., Jin, Z.G., Li T. and Liu, X.X. 2006. Nucleation and growth of ZnO nanorods on the ZnO-coated seed surface by solution chemical method. *Journal of European Ceramic Society*. 26: 2769-2775.
- Zhou, Z., Liu, S. and Gu, L. 2001. Studies on the strength and wear resistance of tetrapod shaped ZnO whisker-reinforced rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 80: 1520-1525.
- Zobir, S.A.M., Zainal, Z. and Hussein, M.Z. 2010. The effect of polyvinyl alcohol addition on the physicochemical properties of ZnO synthesized by ethylene glycol-hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*. 124: 477-481.

ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก.

## Standard JCPDS file No.36-1451 ZnO

**Name and formula**

Reference code:	36-1451
Mineral name:	Zincite, syn
Common name:	chinese white
PDF index name:	Zinc Oxide
Empirical formula:	OZn
Chemical formula:	ZnO

**Crystallographic parameters**

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63mc
Space group number:	186
a (Å):	3,2498
b (Å):	3,2498
c (Å):	5,2066
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Volume of cell:	47,62
Z:	2,00
RIR:	-

**Subfiles and Quality**

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Corrosion Common Phase Educational pattern Forensic NBS pattern Pharmaceutical Pigment/Dye
Quality:	Star (S)

**Comments**

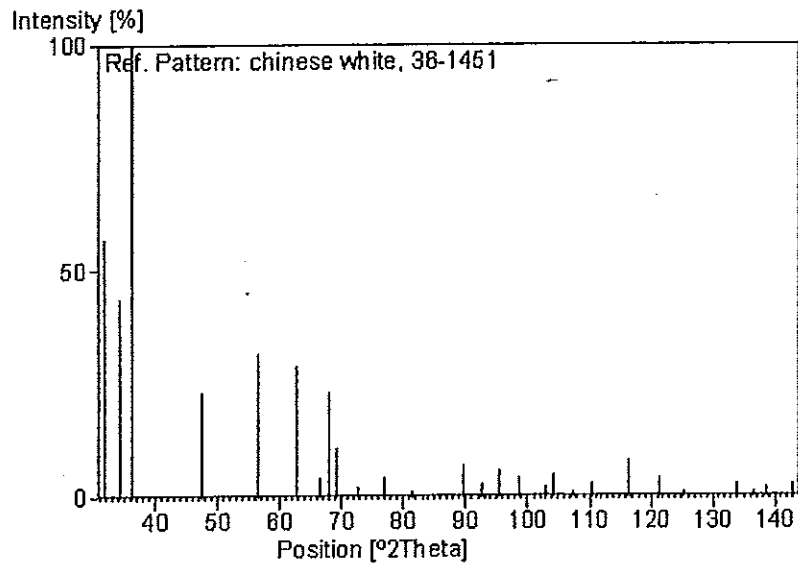
Color: Colorless  
 General comments: The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2).  
 Sample source: The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA.  
 Optical data: B=2.013, Q=2.029, Sign==+  
 Polymorphism: A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radezewski, Schicht (4).  
 Additional pattern: To replace 5-664 (5).  
 Temperature: The approximate temperature of data collection was 26 C.  
 Powder data (additional reference): References to other early patterns may be found in reference (5).

**References**

Primary reference: McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettliger, L., Hubbard, C., *Powder Diffraction*, 1, 76, (1986)  
 Structure: 1. Bragg, W., *Philos. Mag.*, 39, 647, (1920)  
 Optical data: *Dana's System of Mineralogy*, 7th Ed., I, 504  
 Polymorphism: 3. Bates, C., White, W., Roy, R., *Science*, 137, 993, (1962)  
 Additional pattern: 5. Swanson, H., Fuyat, R., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, 2, 25, (1953)

**Peak list**

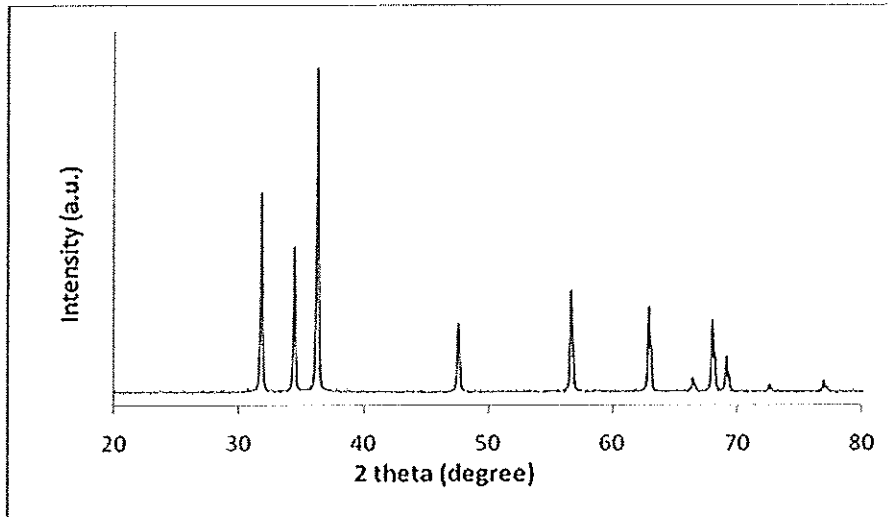
No.	h	k	l	d (Å)	I (%)
1	1	0	0	2,81430	57,0
2	0	0	2	2,60332	44,0
3	1	0	1	2,47592	100,0
4	1	0	2	1,91114	23,0
5	1	1	0	1,62472	32,0
6	1	0	3	1,47712	29,0
7	2	0	0	1,40715	4,0
8	1	1	2	1,37818	23,0
9	2	0	1	1,35825	11,0
10	0	0	4	1,30174	2,0
11	2	0	2	1,23801	4,0
12	1	0	4	1,18162	1,0
13	2	0	3	1,09312	7,0
14	2	1	0	1,06384	3,0
15	2	1	1	1,04226	6,0
16	1	1	4	1,01595	4,0
17	2	1	2	0,98464	2,0
18	1	0	5	0,97663	5,0
19	2	0	4	0,95561	1,0
20	3	0	0	0,93812	3,0
21	2	1	3	0,90694	8,0
22	3	0	2	0,88256	4,0
23	0	0	6	0,86768	1,0
24	2	0	5	0,83703	3,0
25	1	0	6	0,82928	1,0
26	2	1	4	0,82370	2,0
27	2	2	0	0,81247	3,0

**Stick Pattern**

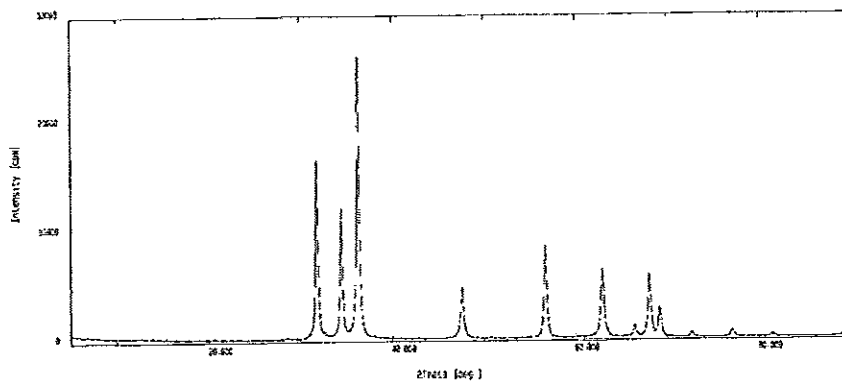
## ภาคผนวก ข.

ข้อมูลทั่วไปของซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®)

## 1.1 โครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์



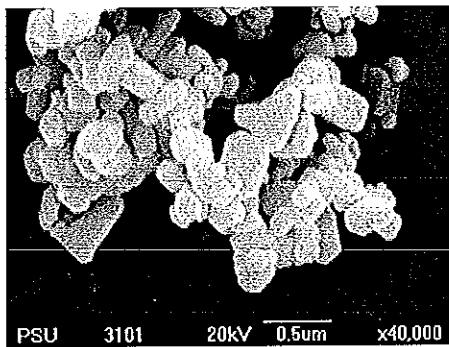
รูปที่ ข.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG)



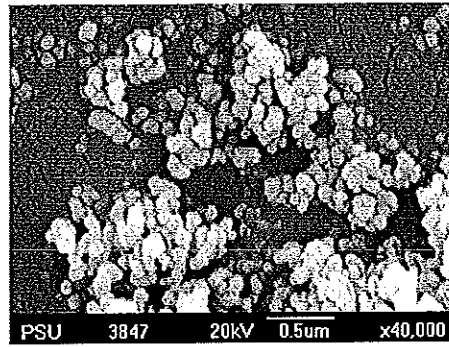
รูปที่ ข.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®)  
(บริษัท นาโนแมททีเรียล เทคโนโลยี, 2008)

ตารางที่ ข.1 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของซิงค์ออกไซด์ปกติและนาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า

ชนิดของซิงค์ออกไซด์	แลตทิซพารามิเตอร์			ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)
	a (nm)	c (nm)	a/c	
ZRG	3.2522	5.2106	1.6022	304.3±0.087
ZoNop®	3.0067	5.2143	1.7345	88.9±12.364



(a)



(b)

รูปที่ ข.3 SEM micrographs ที่กำลังขยาย  $\times 40,000$  เท่าของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ

(a) ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และ (b) นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®)

ตารางที่ ข.2 ชนิดและปริมาณธาตุองค์ประกอบของซิงค์ออกไซด์ชนิดต่างๆ

ชนิดของธาตุองค์ประกอบ	ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (%)	
	ZRG	ZoNop®
Zn	99.47	99.93
Cr	0.039	0.039
Cu	0.054	0.034
Ca	0.081	-
Mn	-	-
Fe	-	-
P	0.28	-
Se	0.082	-

## ภาคผนวก ค.

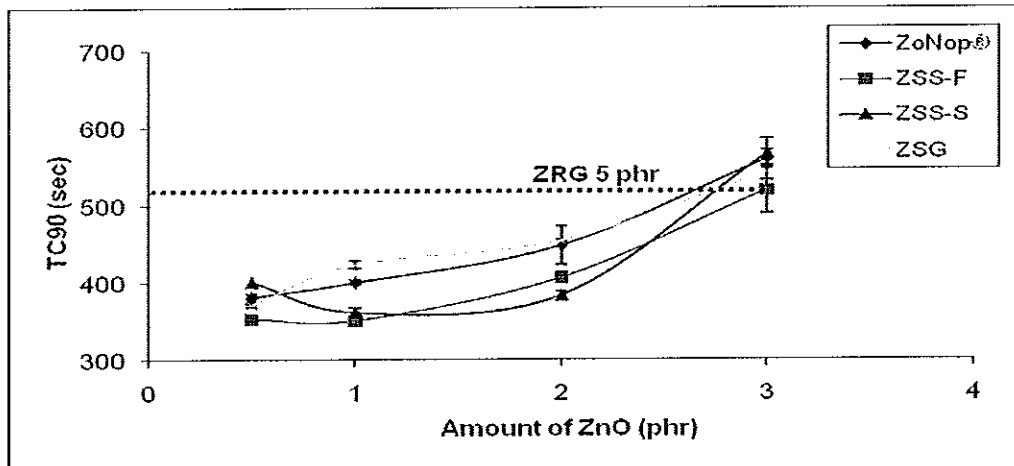
## คุณสมบัติต่าง ๆ ของยางวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 120-140°C

## คุณสมบัติต่าง ๆ ของยางวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 120°C

ตารางที่ ค.1 เวลาในการสกอรัชของยางเมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่  
อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C

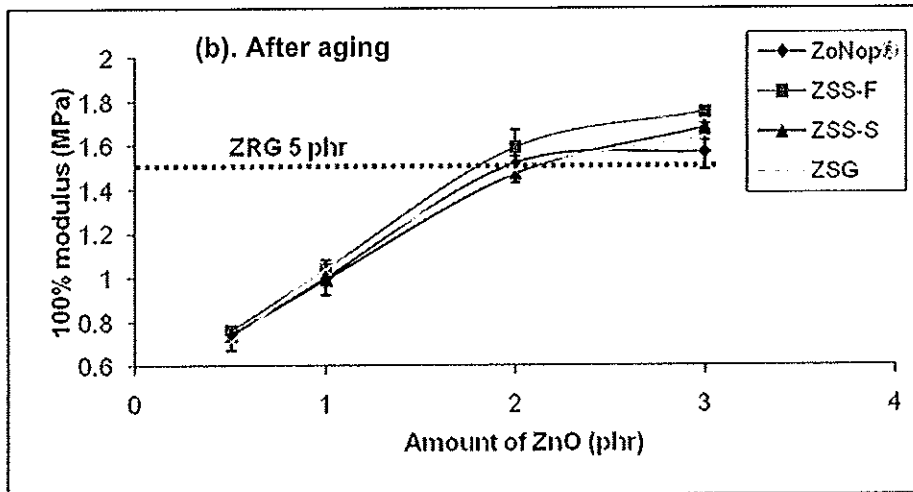
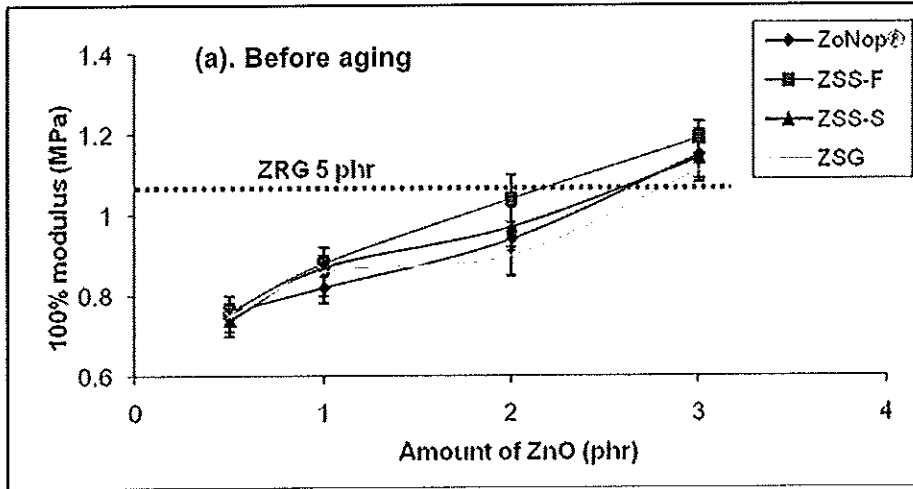
ปริมาณ ซิงค์ออกไซด์ (phr)	เวลาในการสกอรัช (TS2, sec)				
	ZoNop®	ZSS-F	ZSS-S	ZSG	ZRG
0.5	358±5.45	314±3.53	427±8.13	330±0.35	-
1	330±6.01	293±1.77	289±6.36	347±0.71	-
2	360±3.79	291±2.47	355±2.83	343±0.35	395±1.77
3	308±7.42	311±2.12	316±2.47	313±3.89	378±0.00
5	-	-	-	-	400±6.36

หมายเหตุ : - ไม่ได้หาค่า

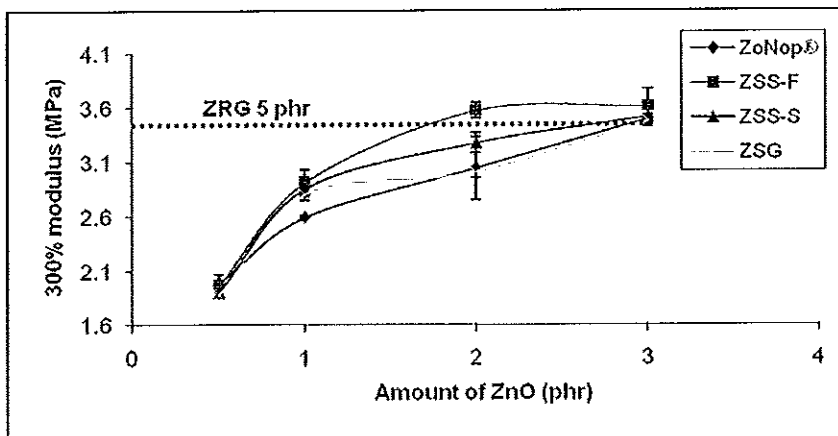


รูปที่ ค.1 เวลาในการวัลคาไนซ์ เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิ  
วัลคาไนซ์ 120°C





รูปที่ ค.2 100% โมดูลัสของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C (a) ก่อนบ่มแรงและ (b) หลังบ่มแรง

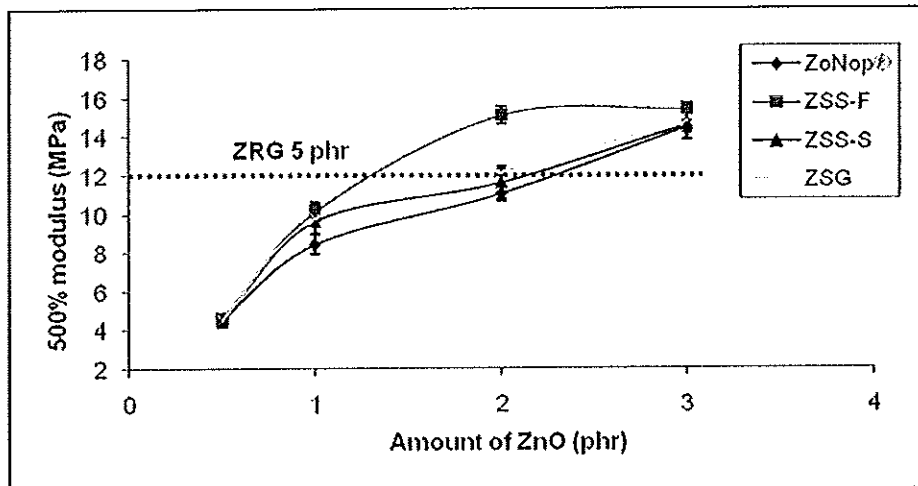


รูปที่ ค.3 300% โมดูลัสของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C ก่อนการบ่มแรง

ตารางที่ ค.2 300% โมดูลัสหลังบ่มแรงของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C

ปริมาณ ซิงค์ออกไซด์ (phr)	300% โมดูลัสหลังบ่มแรง (MPa)			
	ZoNop®	ZSS-F	ZSS-S	ZSG
0.5	1.96±0.04	2.09±0.07	1.93±0.01	1.93±0.03
1	3.42±0.11	3.62±0.08	3.89±0.31	3.62±0.09
2	-	-	-	-
3	-	-	-	-

หมายเหตุ : - ไม่สามารถหาค่าได้

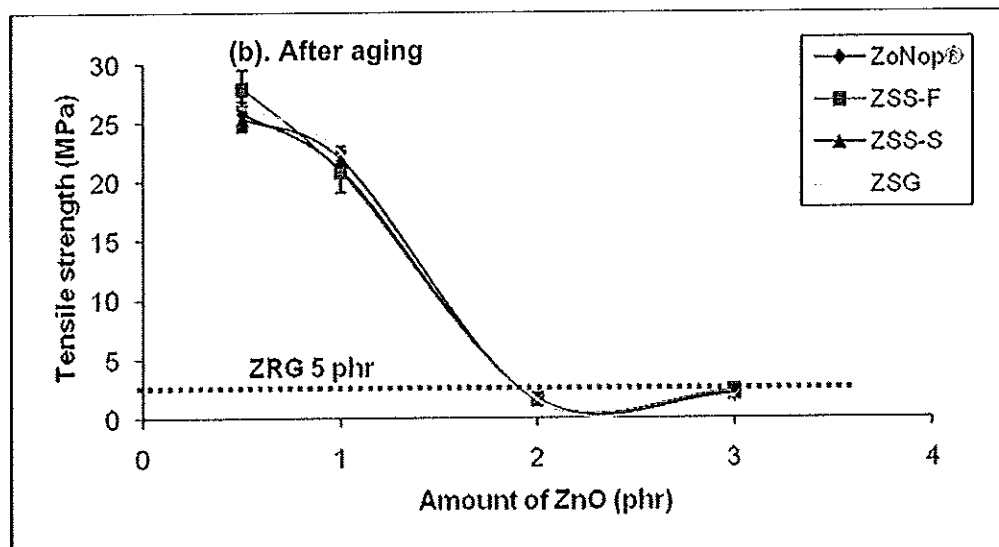
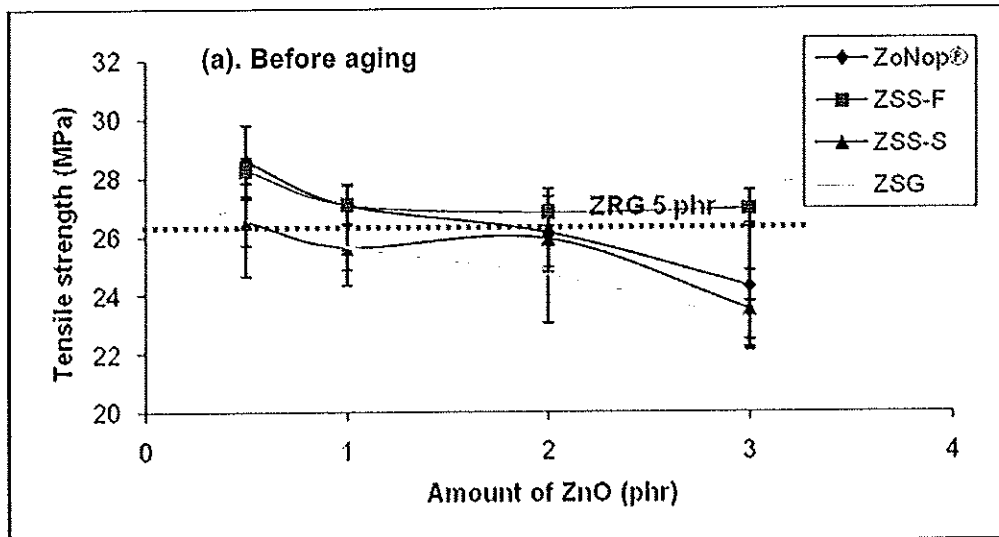


รูปที่ ค.4 500% โมดูลัส เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C ก่อนการบ่มแรง

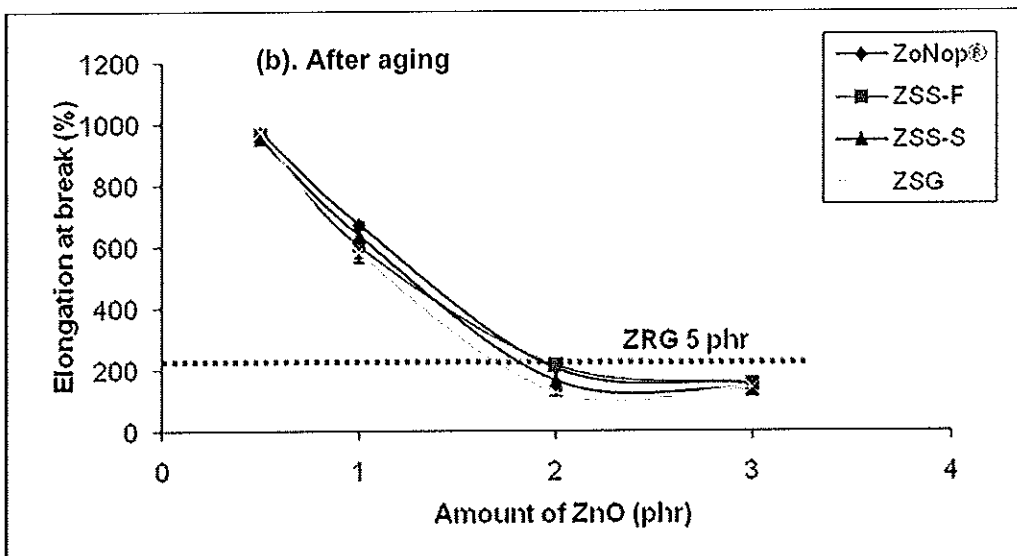
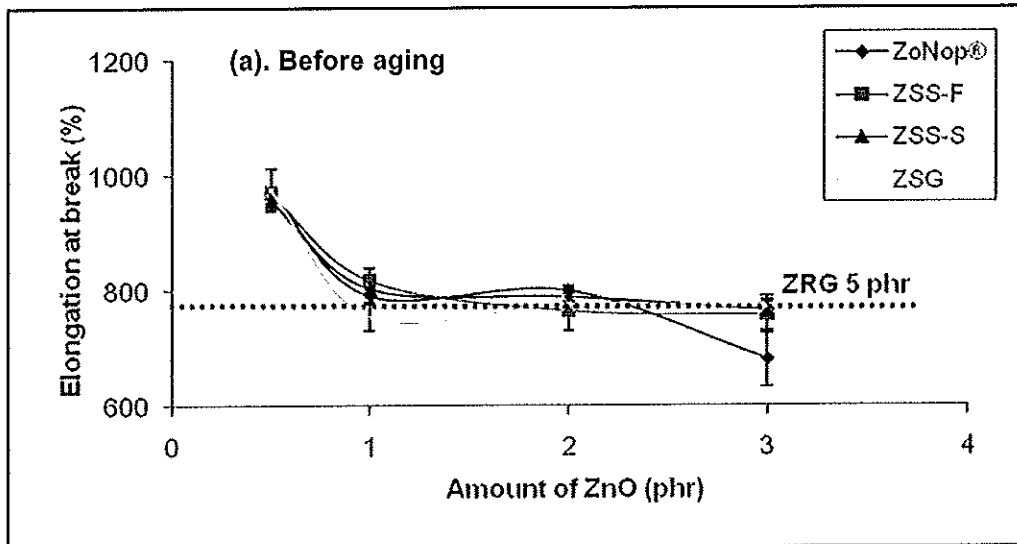
ตารางที่ ค.3 500% โมดูลัสหลังบ่มแรงของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C

ปริมาณ ซิงค์ออกไซด์ (phr)	500% โมดูลัสหลังบ่มแรง (MPa)			
	ZoNop®	ZSS-F	ZSS-S	ZSG
0.5	4.76±0.30	5.53±0.27	4.76±0.24	4.62±0.21
1	14.89±0.45	15.71±0.29	14.68±0.65	15.06±0.68
2	-	-	-	-
3	-	-	-	-

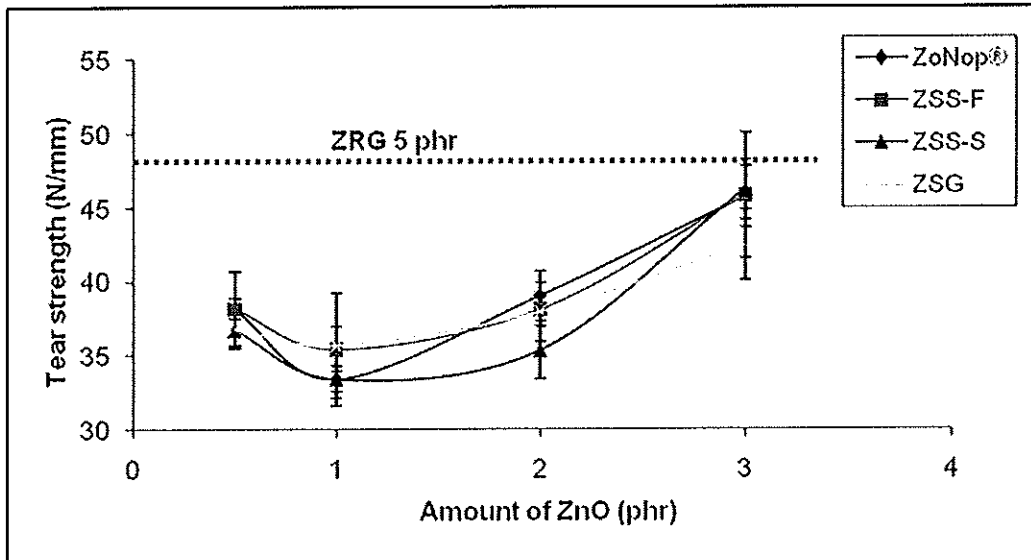
หมายเหตุ : - ไม่สามารถหาค่าได้



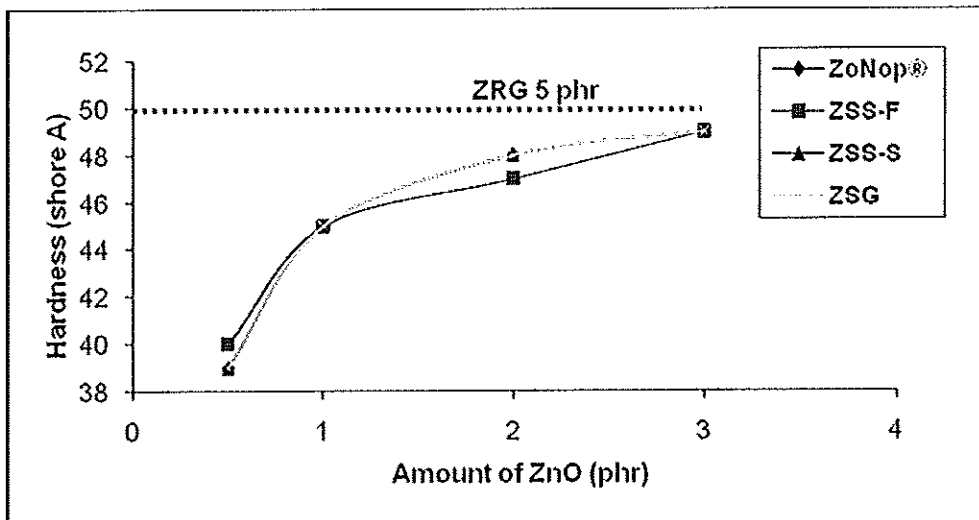
รูปที่ ค.5 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C (a) ก่อนบ่มแรงและ (b) หลังบ่มแรง



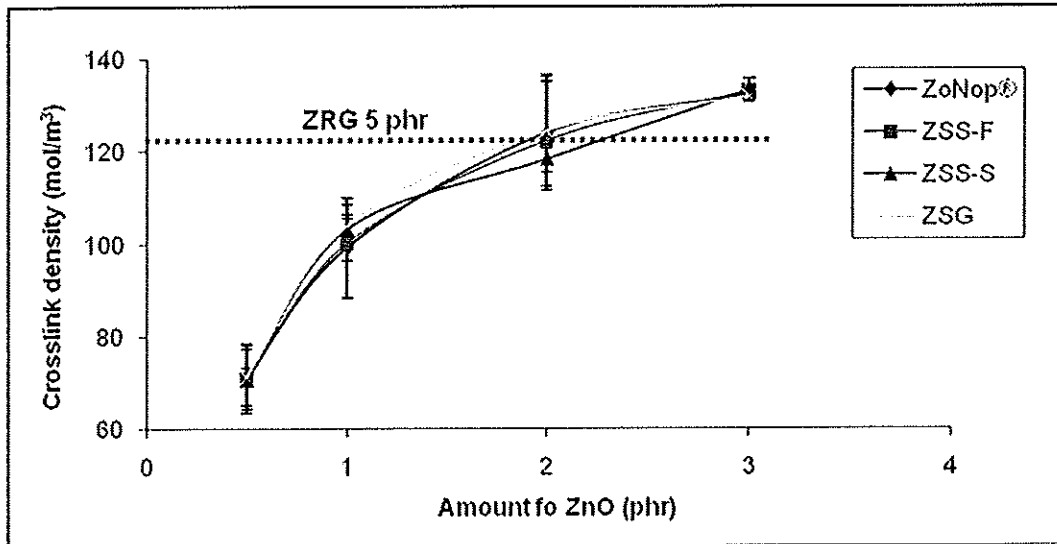
รูปที่ ค.6 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C (a) ก่อนบ่มแรงและ (b) หลังบ่มแรง



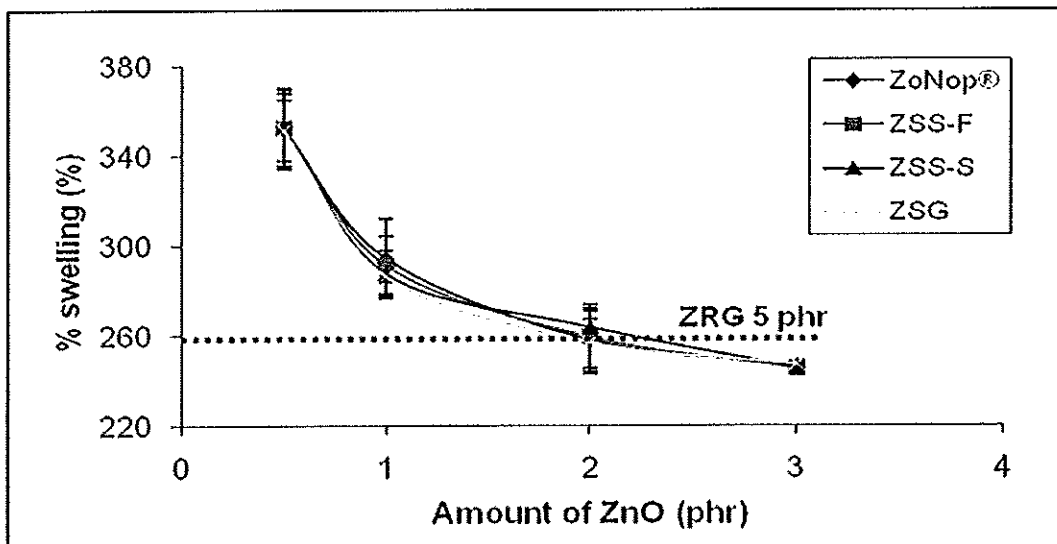
รูปที่ ค.7 ความต้านทานการฉีกขาดของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C



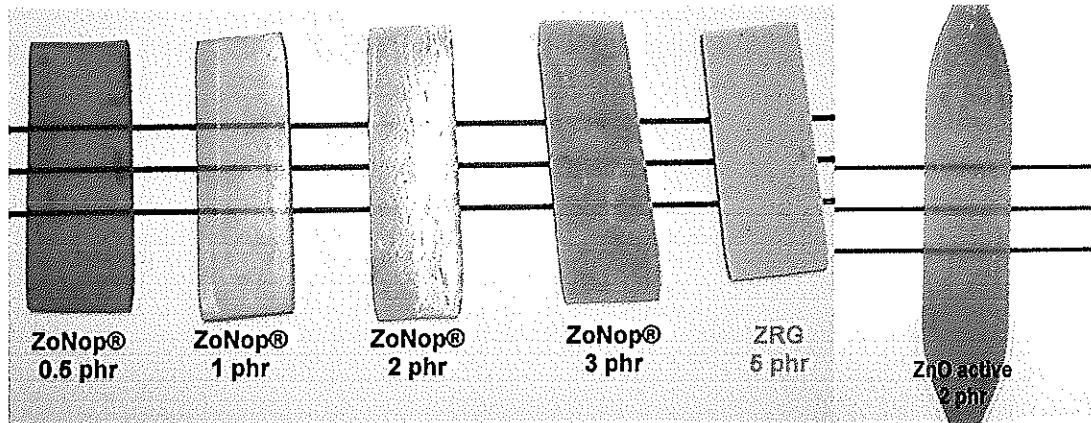
รูปที่ ค.8 ความแข็ง (shore A) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C



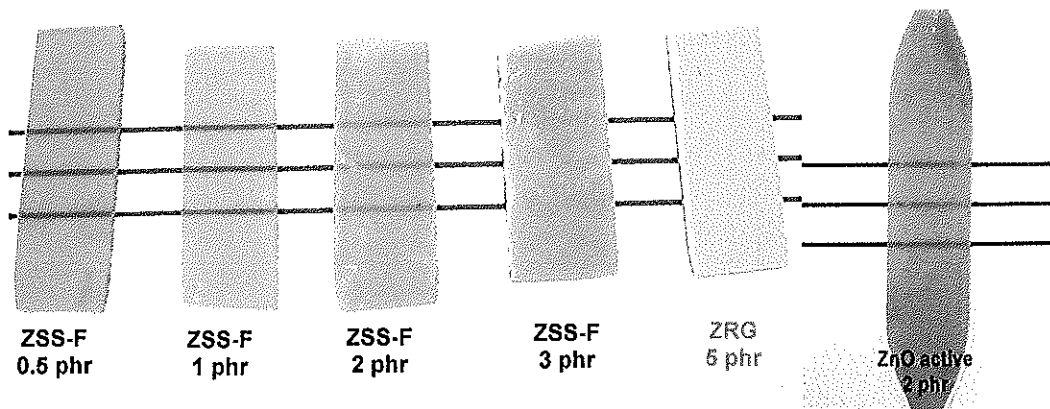
รูปที่ ค.9 ความหนาแน่นเชื่อมขวาง (crosslink density) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C



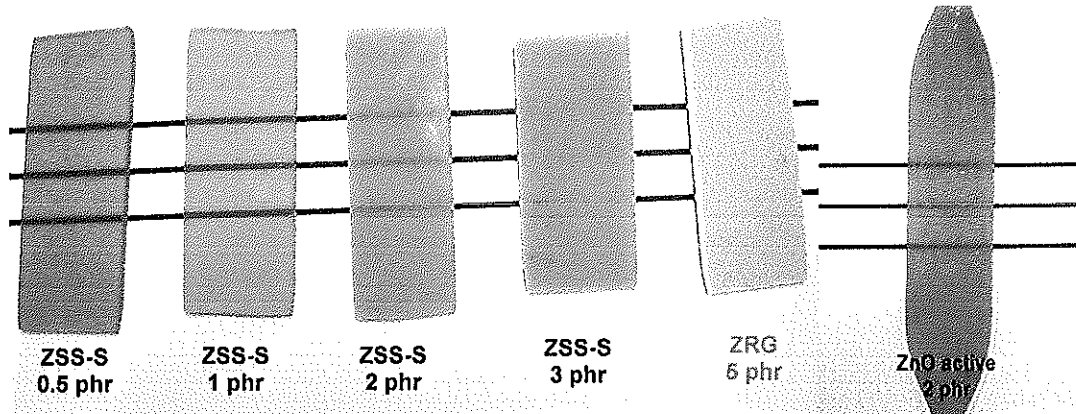
รูปที่ ค.10 ร้อยละการบวมตัว (%swelling) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C



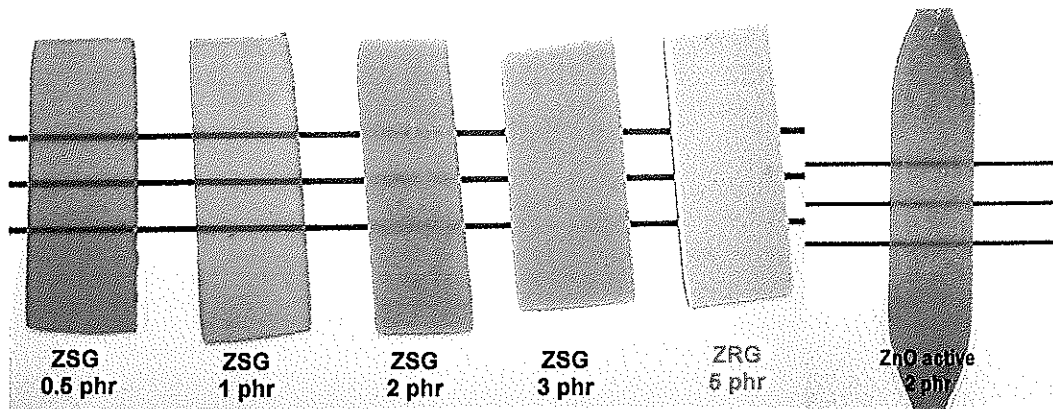
รูปที่ ค.11 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C



รูปที่ ค.12 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสถานะของแข็ง ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C



รูปที่ ค.13 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสถานะของแข็ง ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (ZSS-S) ปริมาณต่างๆเกี่ยวกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C



รูปที่ ค.14 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) ปริมาณต่างๆเกี่ยวกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 120°C

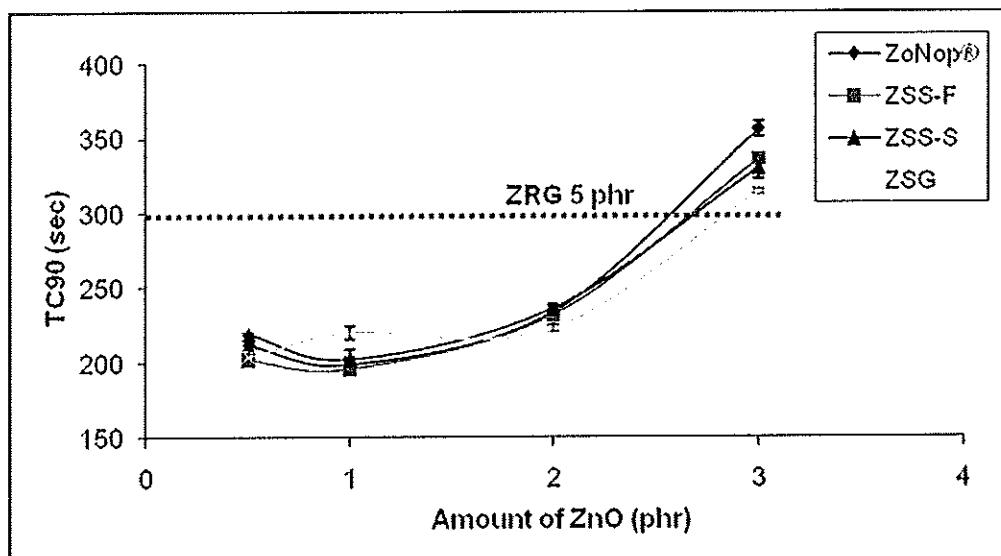


คุณสมบัติต่างๆของยางวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 130°C

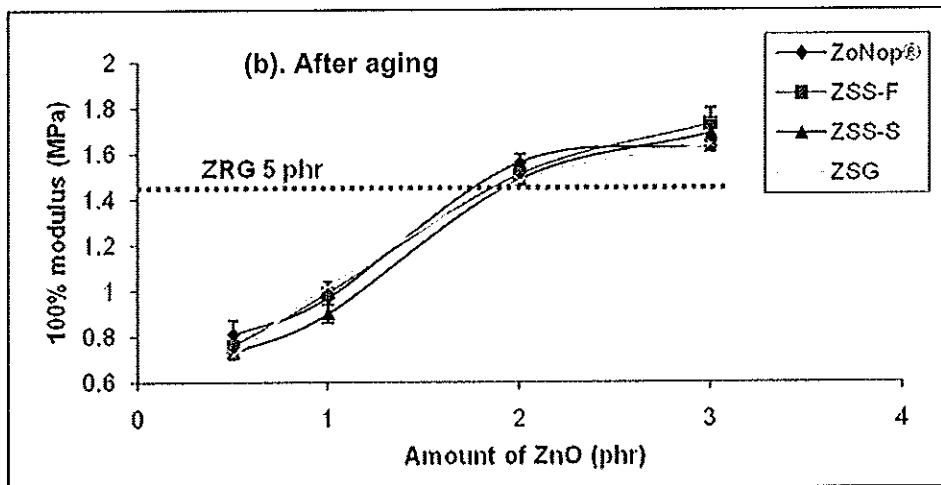
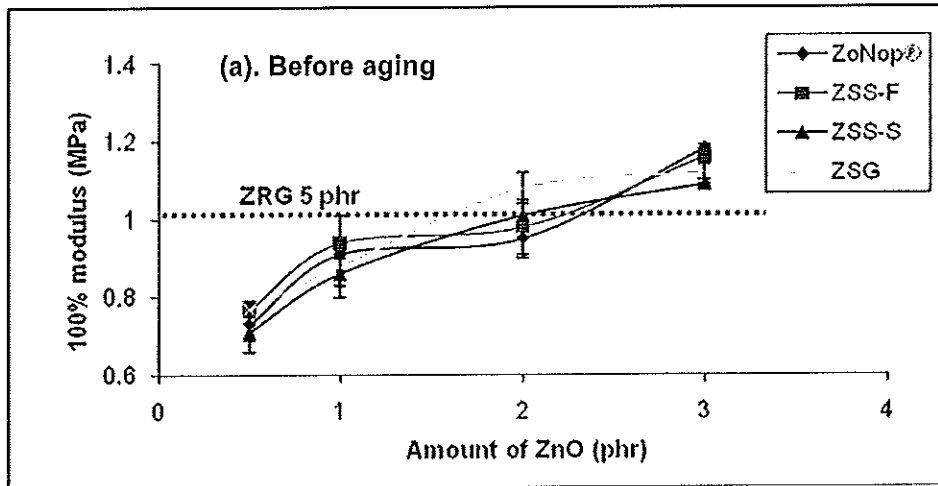
ตารางที่ ค.4 เวลาในการสกรอร์ชของยางเมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 130°C

ปริมาณ ซิงค์ออกไซด์ (phr)	เวลาในการสกรอร์ช (TS2, sec)				
	ZoNop®	ZSS-F	ZSS-S	ZSG	ZRG
0.5	184±6.36	165±2.82	202±4.24	174±0.71	-
1	184±1.41	162±0.71	170±0.71	195±4.24	-
2	183±2.12	184±2.28	177±1.77	195±2.47	205±0.35
3	189±5.30	191±1.06	172±0.00	167±3.18	204±0.00
5	-	-	-	-	219±1.77

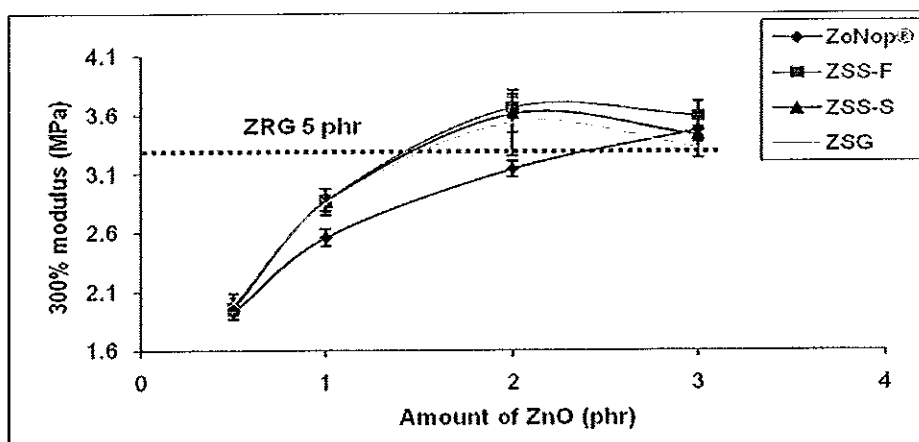
หมายเหตุ : - ไม่ได้หาค่า



รูปที่ ค.15 เวลาในการวัลคาไนซ์ เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 130°C



รูปที่ ค.16 100% โมดูลัสของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิ  
 วัลคาไนซ์ 130°C (a) ก่อนปมแรงและ (b) หลังปมแรง

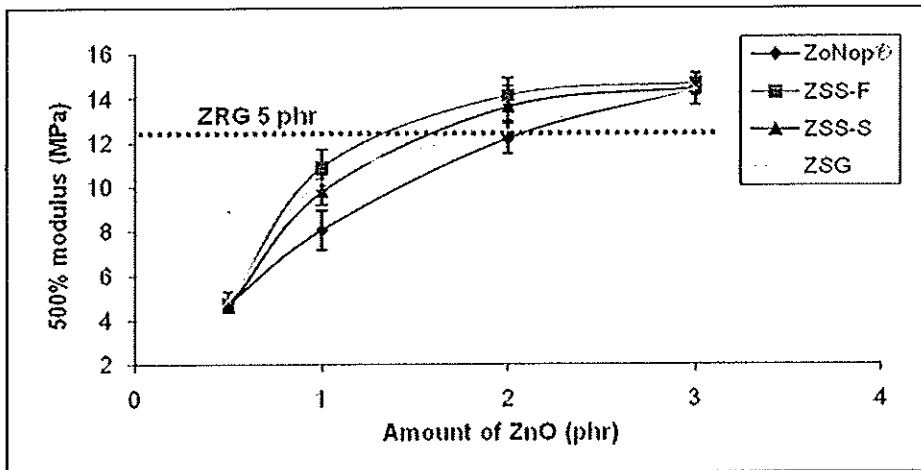


รูปที่ ค.17 300% โมดูลัสของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิ  
 วัลคาไนซ์ 130°C ก่อนการปมแรง

ตารางที่ ค.5 300% โมดูลัสหลังปมแรงของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 130°C

ปริมาณ ซิงค์ออกไซด์ (phr)	300% โมดูลัสหลังปมแรง (MPa)			
	ZoNop®	ZSS-F	ZSS-S	ZSG
0.5	1.99±0.07	2.00±0.01	1.84±0.07	1.94±0.08
1	3.44±0.08	3.69±0.07	3.39±0.05	3.58±0.08
2	-	-	-	-
3	-	-	-	-

หมายเหตุ : - ไม่สามารถหาค่าได้

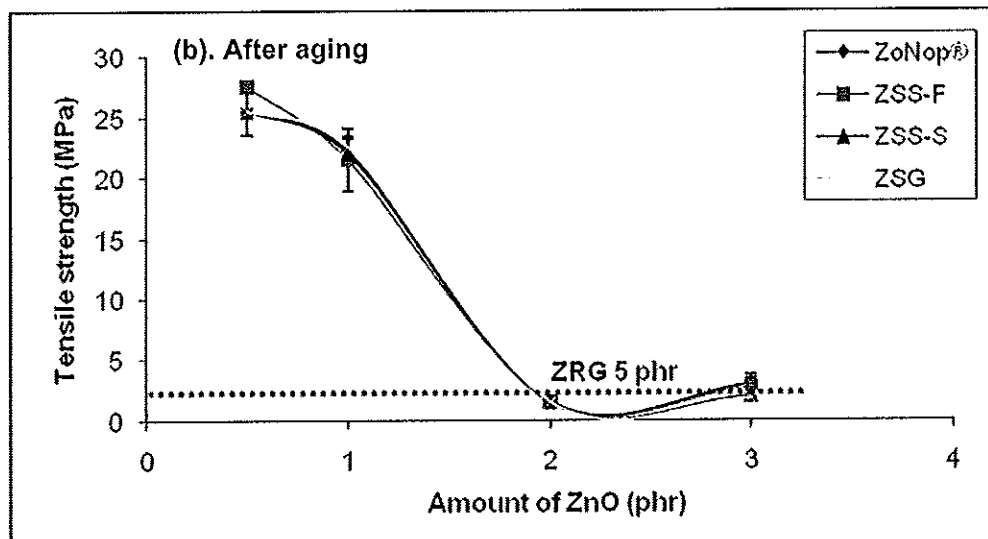
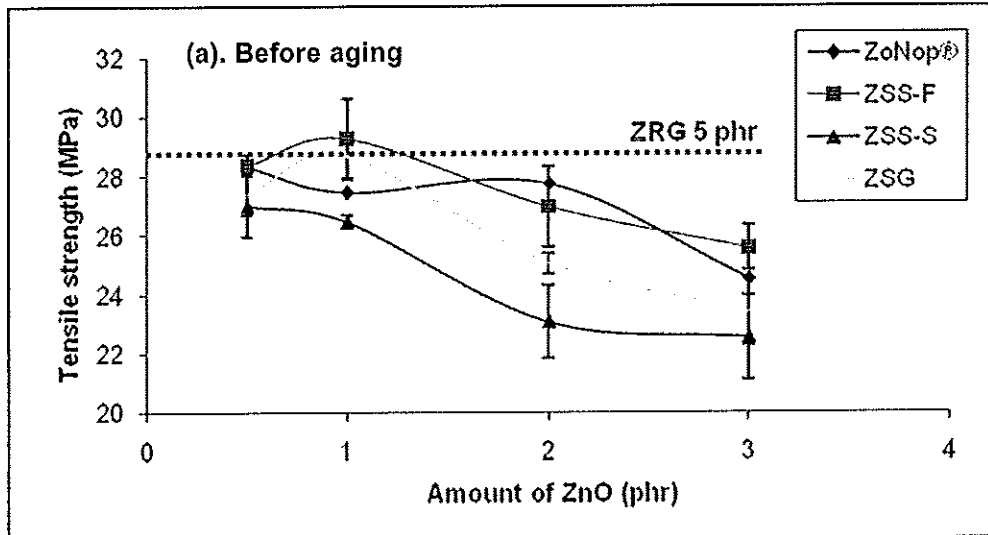


รูปที่ ค.18 500% โมดูลัส เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 130°C ก่อนการปมแรง

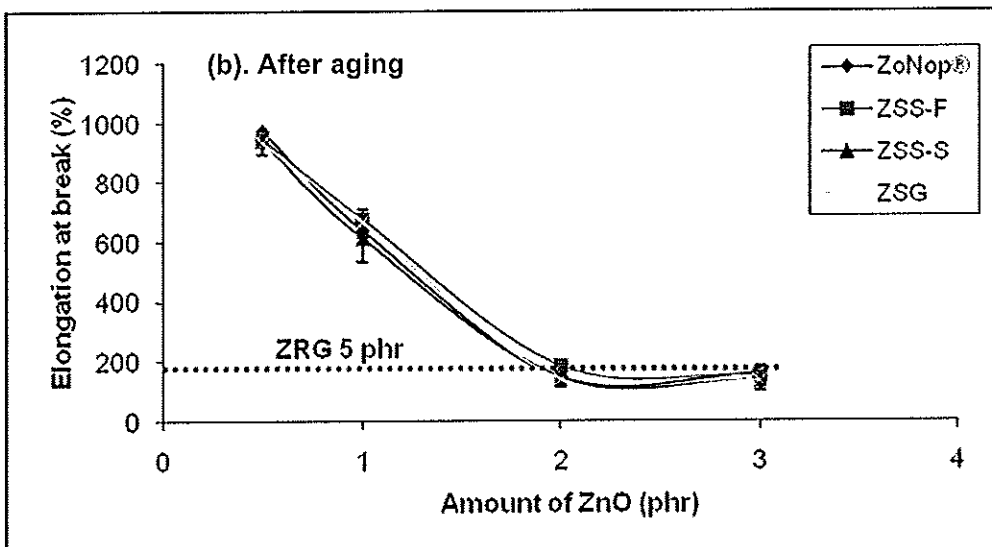
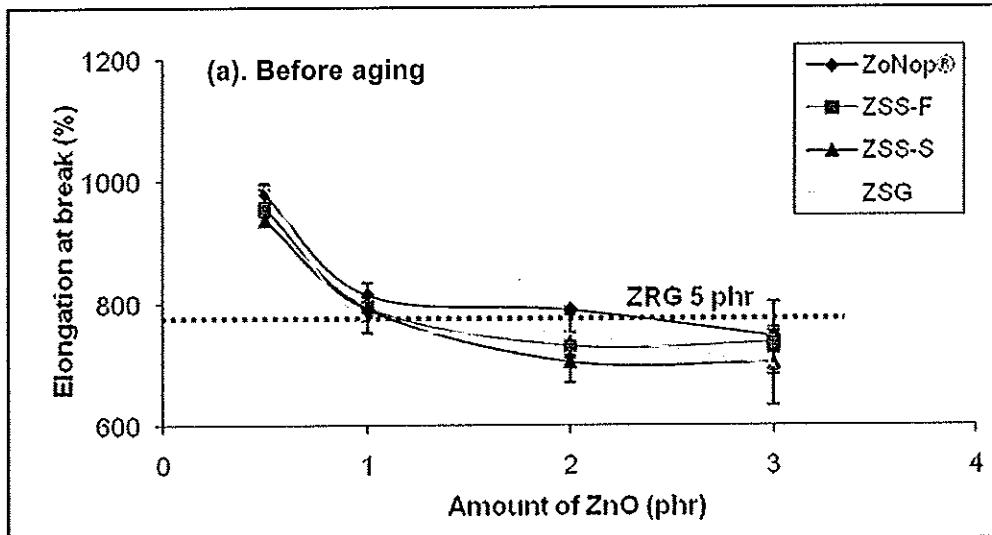
ตารางที่ ค.6 500% โมดูลัสหลังปมแรงของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 130°C

ปริมาณ ซิงค์ออกไซด์ (phr)	500% โมดูลัสหลังปมแรง (MPa)			
	ZoNop®	ZSS-F	ZSS-S	ZSG
0.5	4.99±0.48	5.28±0.33	4.68±0.33	5.04±0.21
1	14.66±0.69	15.61±1.04	14.55±0.06	15.31±0.39
2	-	-	-	-
3	-	-	-	-

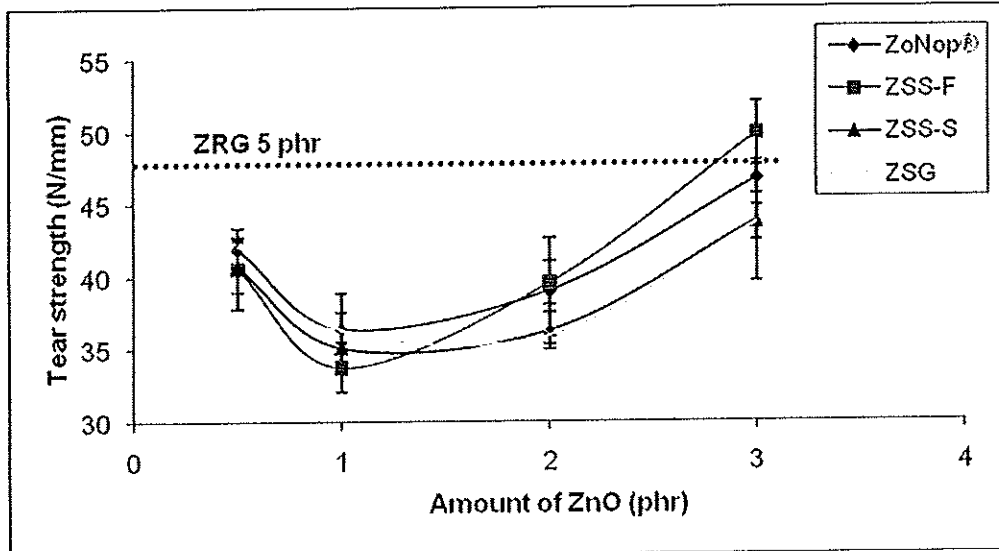
หมายเหตุ : - ไม่สามารถหาค่าได้



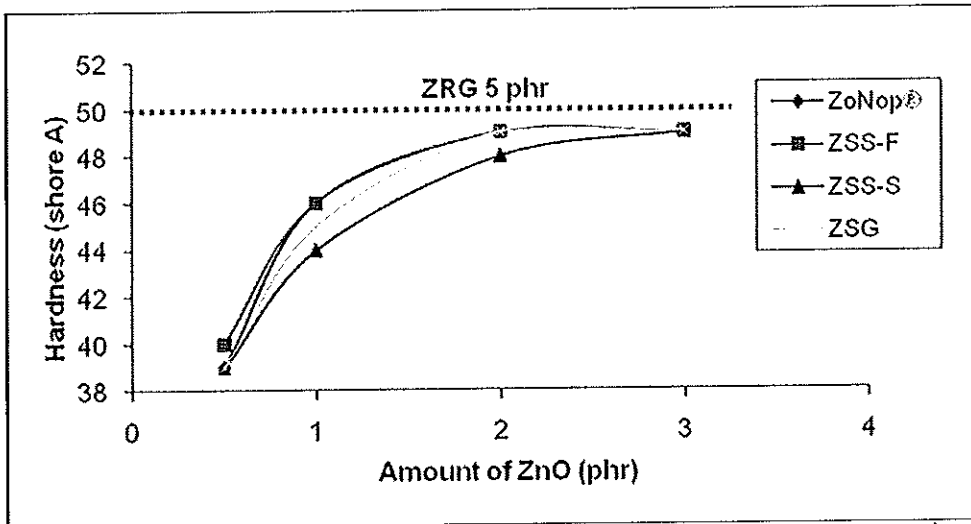
รูปที่ ค.19 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 130°C (a) ก่อนปมแรงและ (b) หลังปมแรง



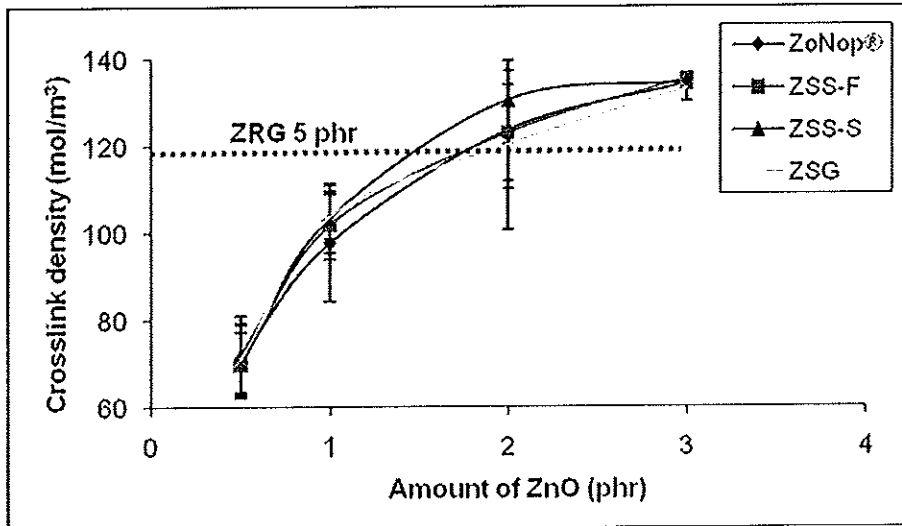
รูปที่ ค.20 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 130°C (a) ก่อนบ่มเร่งและ (b) หลังบ่มเร่ง



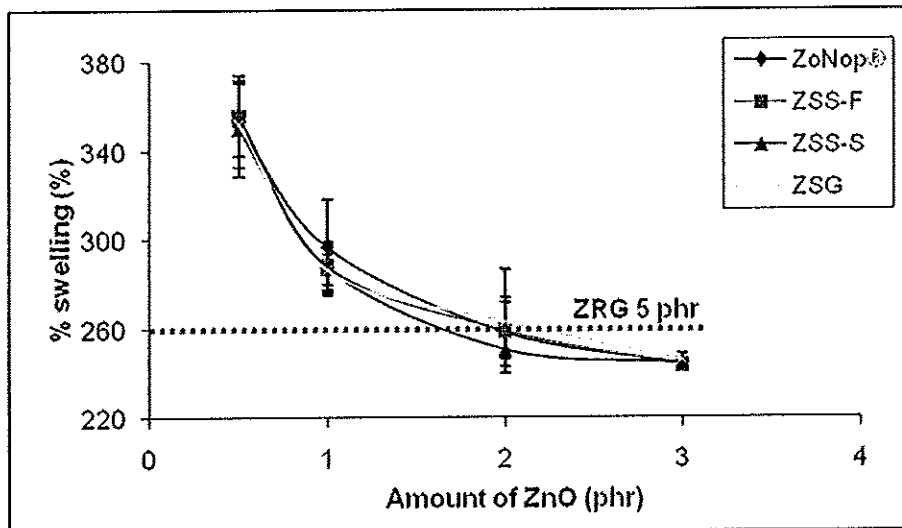
รูปที่ ค.21 ความต้านทานการฉีกขาดของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 130°C



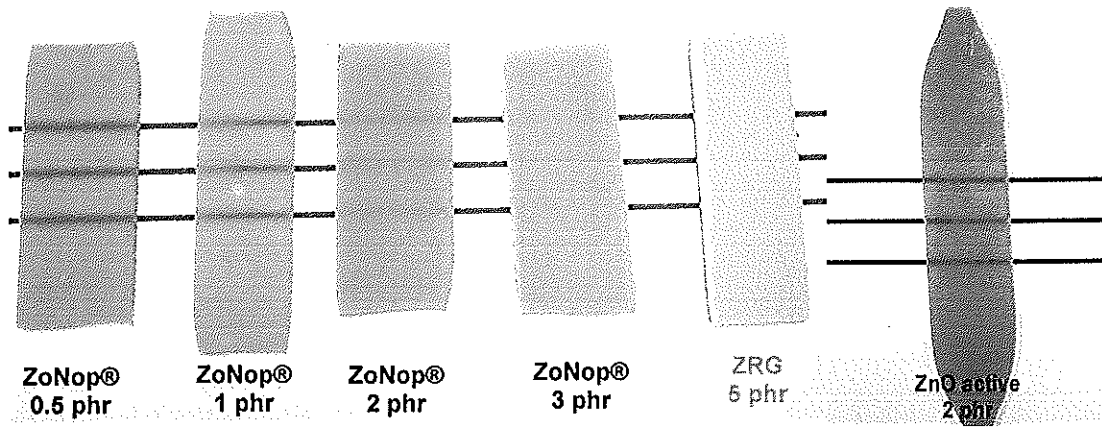
รูปที่ ค.22 ความแข็ง (shore A) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 130°C



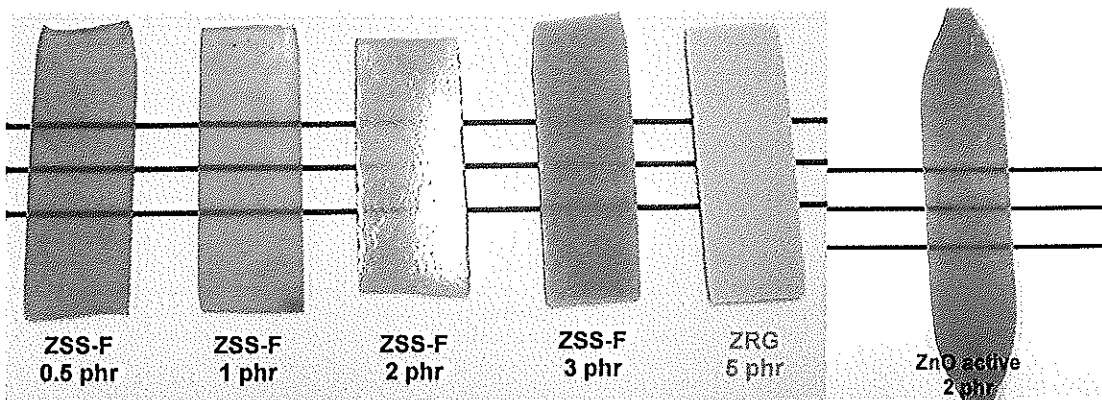
รูปที่ ค.23 ความหนาแน่นเชื่อมขวาง (crosslink density) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 130°C



รูปที่ ค.24 ร้อยละการบวมตัว (%swelling) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 130°C

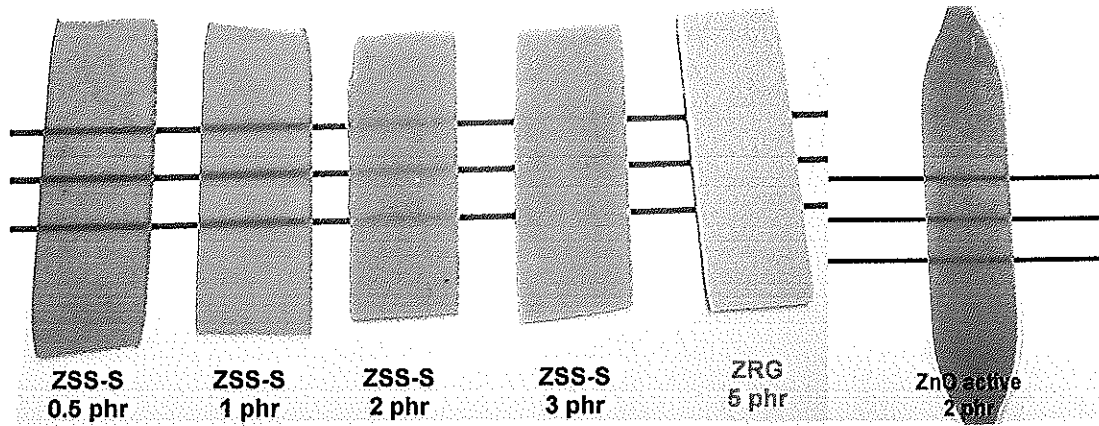


รูปที่ ค.25 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 130°C

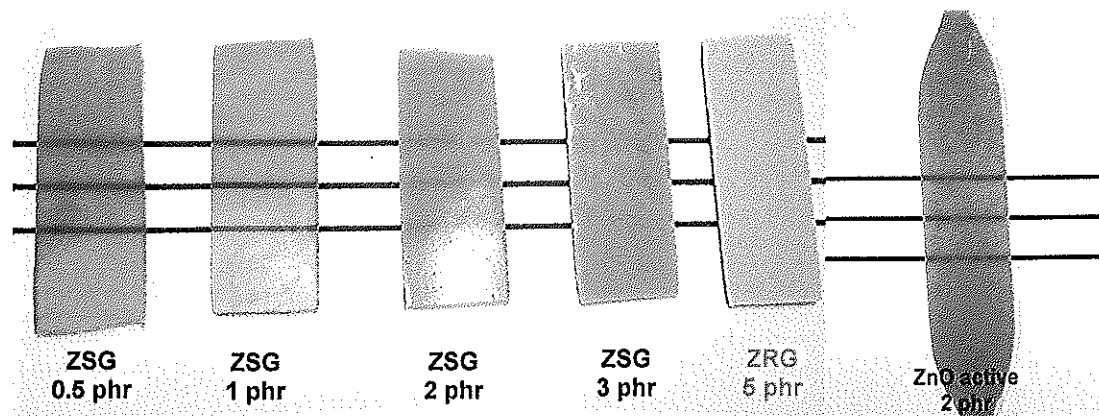


รูปที่ ค.26 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสถานะของแข็งซึ่งมีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 130°C





รูปที่ ค.27 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสถานะของแข็ง ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (ZSS-S) ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 130°C



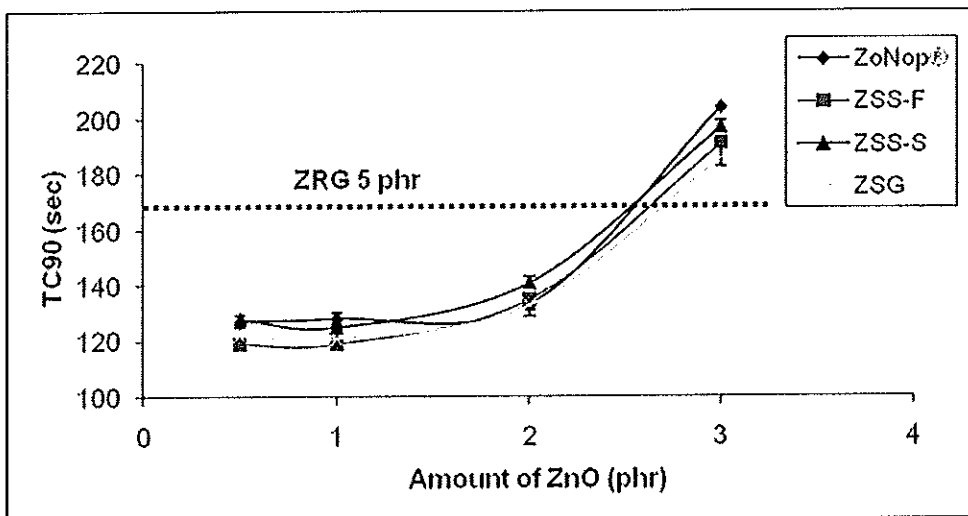
รูปที่ ค.28 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 130°C

คุณสมบัติต่าง ๆ ของยางวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 140°C

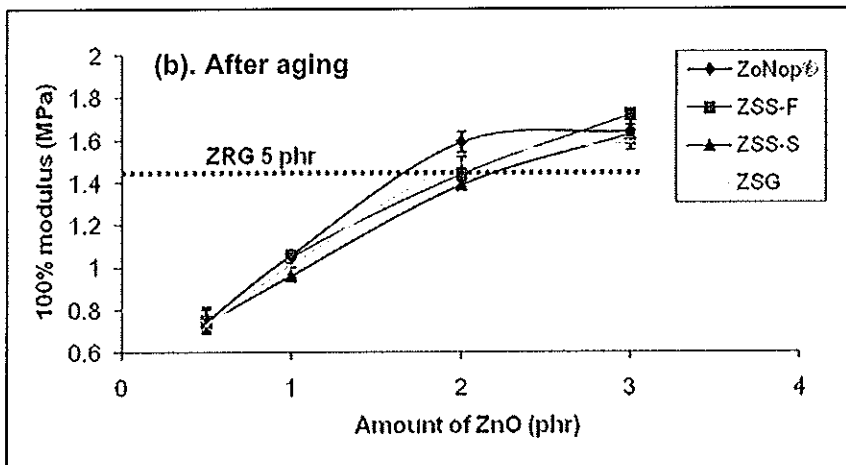
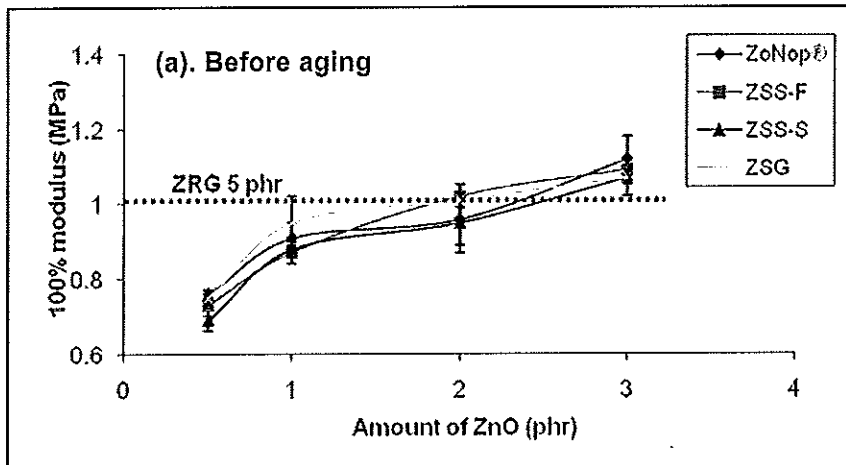
ตารางที่ ค.7 เวลาในการสกอร์ชของยางเมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่  
อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 140°C

ปริมาณ ซิงค์ออกไซด์ (phr)	เวลาในการสกอร์ช (TS2, sec)				
	ZoNop®	ZSS-F	ZSS-S	ZSG	ZRG
0.5	120±9.54	100±0.00	110±0.71	109±1.77	-
1	101±0.71	94±0.71	101±3.53	111±2.47	-
2	111±1.77	110±1.06	103±2.47	116±2.83	117±0.00
3	116±0.35	108±0.00	107±0.71	105±1.06	116.5±0.35
5	-	-	-	-	130±0.00

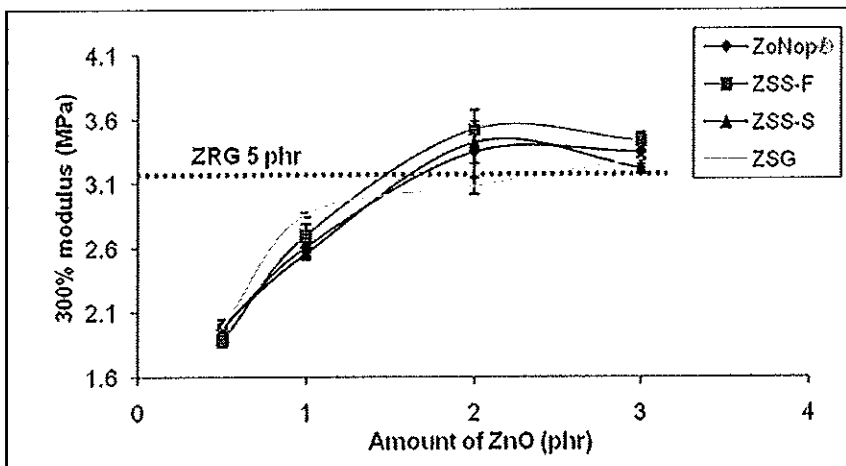
หมายเหตุ : - ไม่ได้หาค่า



รูปที่ ค.29 เวลาในการวัลคาไนซ์ เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิ  
วัลคาไนซ์ 140°C



รูปที่ ค.30 100% โมดูลัสของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิ  
 วัลคาไนซ์ 140°C (a) ก่อนปมแรงและ (b) หลังปมแรง

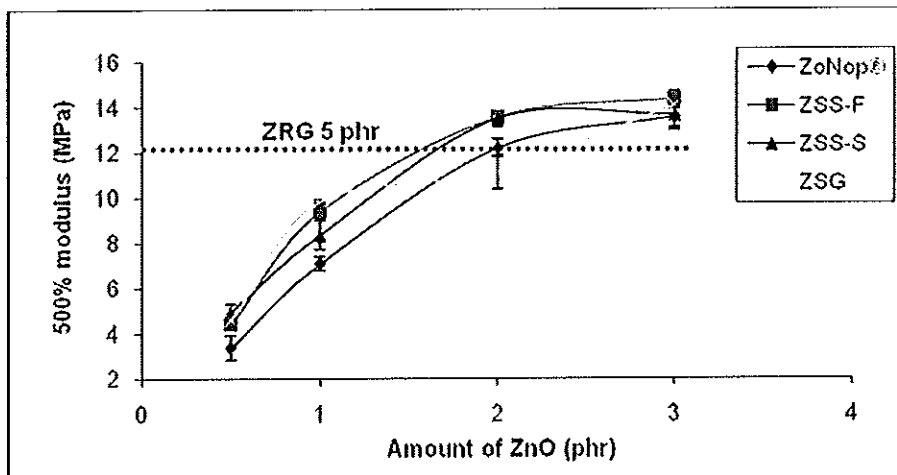


รูปที่ ค.31 300% โมดูลัสของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิ  
 วัลคาไนซ์ 140°C ก่อนการปมแรง

ตารางที่ ค.8 300% โมดูลัสหลังปมเร่งของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่ อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 140°C

ปริมาณ ซิงค์ออกไซด์ (phr)	300% โมดูลัสหลังปมเร่ง (MPa)			
	ZoNop®	ZSS-F	ZSS-S	ZSG
0.5	2.15±0.09	2.08±0.15	1.95±0.06	1.88±0.08
1	3.48±0.21	3.48±0.12	3.52±0.11	3.53±0.09
2	-	-	-	-
3	-	-	-	-

หมายเหตุ : - ไม่สามารถหาค่าได้

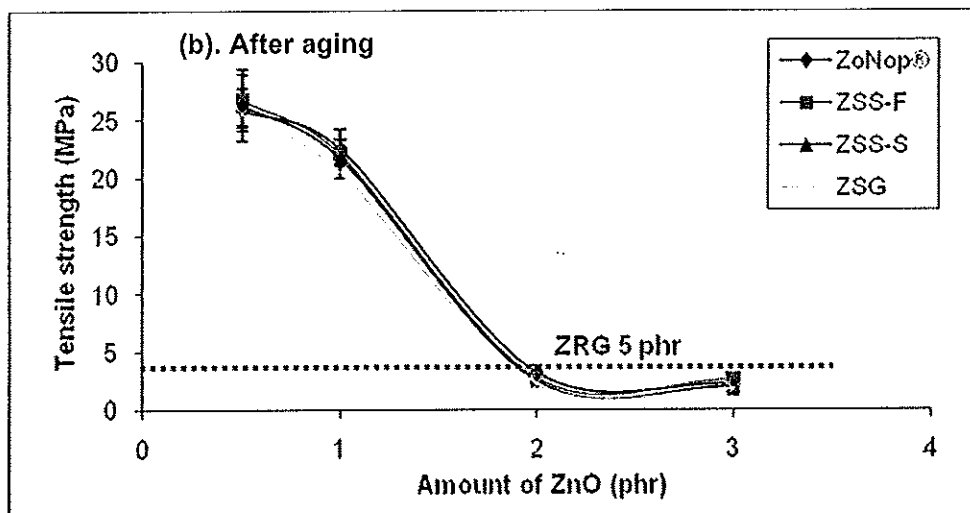
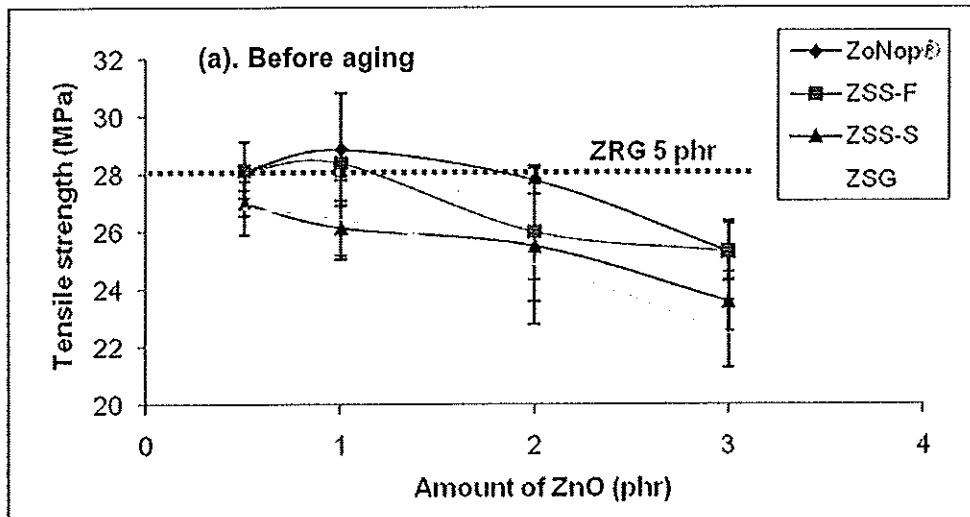


รูปที่ ค.32 500% โมดูลัส เมื่อใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 140°C ก่อนการปมเร่ง

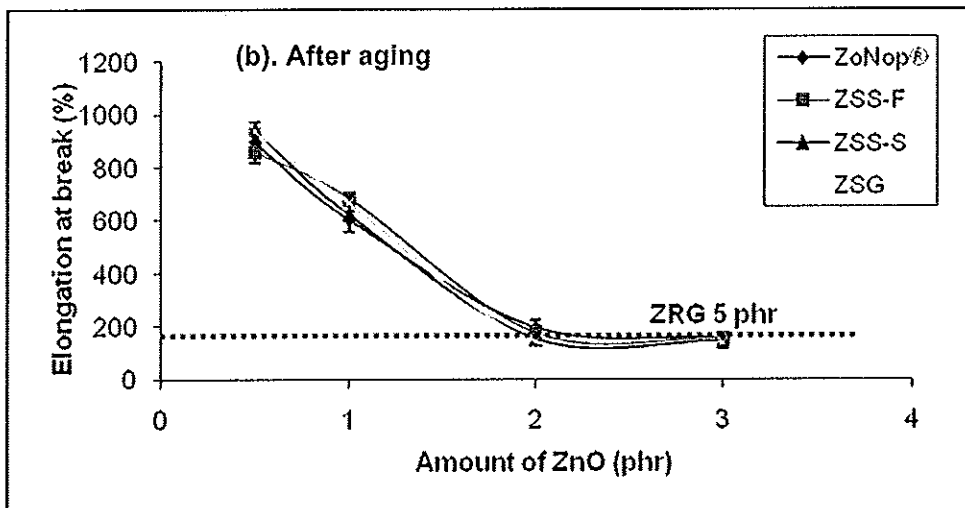
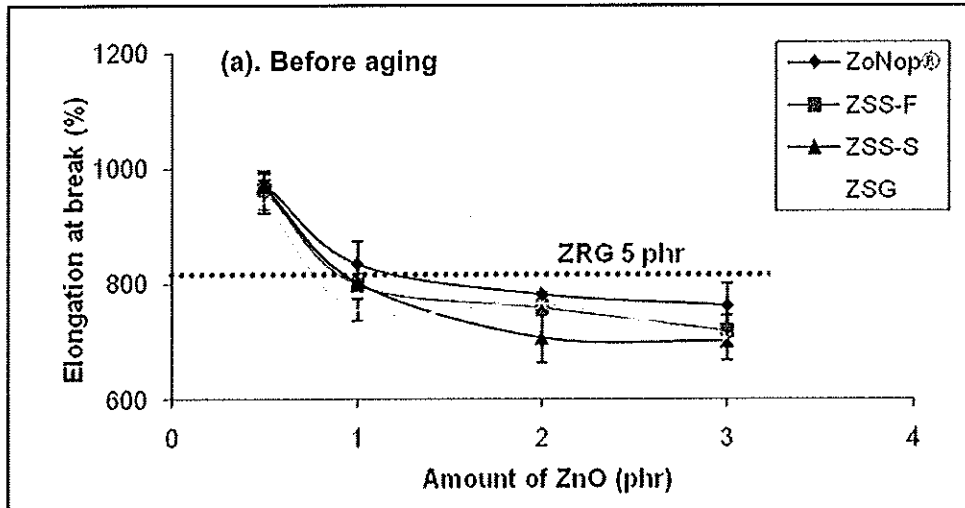
ตารางที่ ค.9 500% โมดูลัสหลังปมเร่งของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆ ที่ อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 140°C

ปริมาณ ซิงค์ออกไซด์ (phr)	500% โมดูลัสหลังปมเร่ง (MPa)			
	ZoNop®	ZSS-F	ZSS-S	ZSG
0.5	5.90±0.33	5.97±1.23	4.72±0.13	4.35±0.20
1	14.05±0.22	14.82±0.18	14.35±0.11	14.06±0.26
2	-	-	-	-
3	-	-	-	-

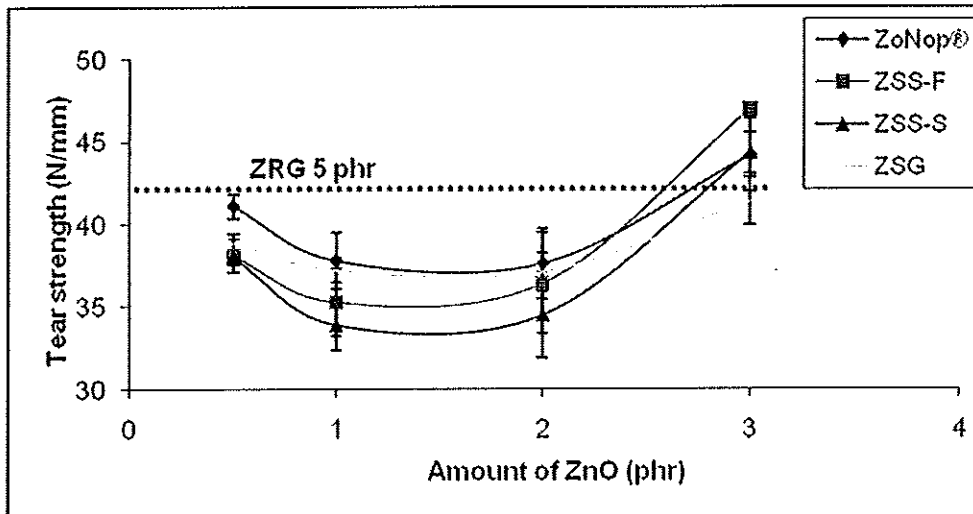
หมายเหตุ : - ไม่สามารถหาค่าได้



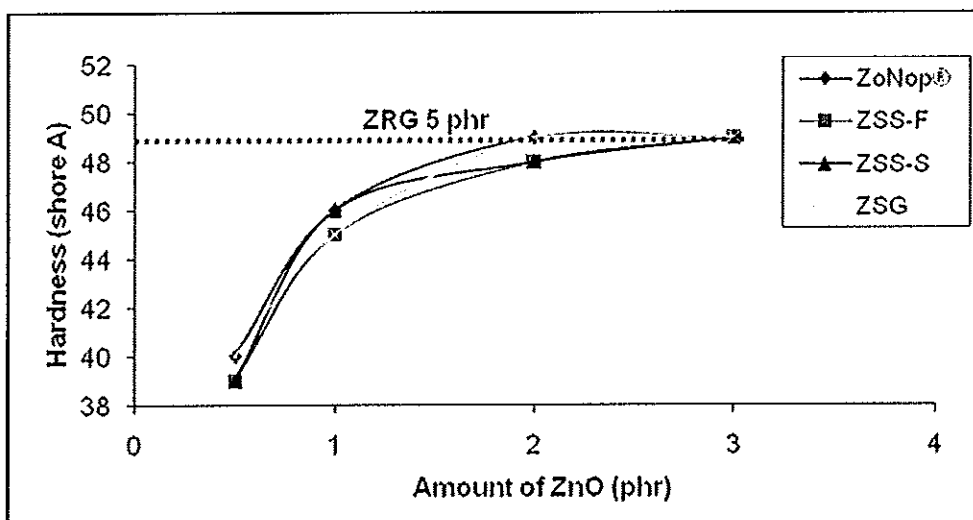
รูปที่ ค.33 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 140°C (a) ก่อนปมแรงและ (b) หลังปมแรง



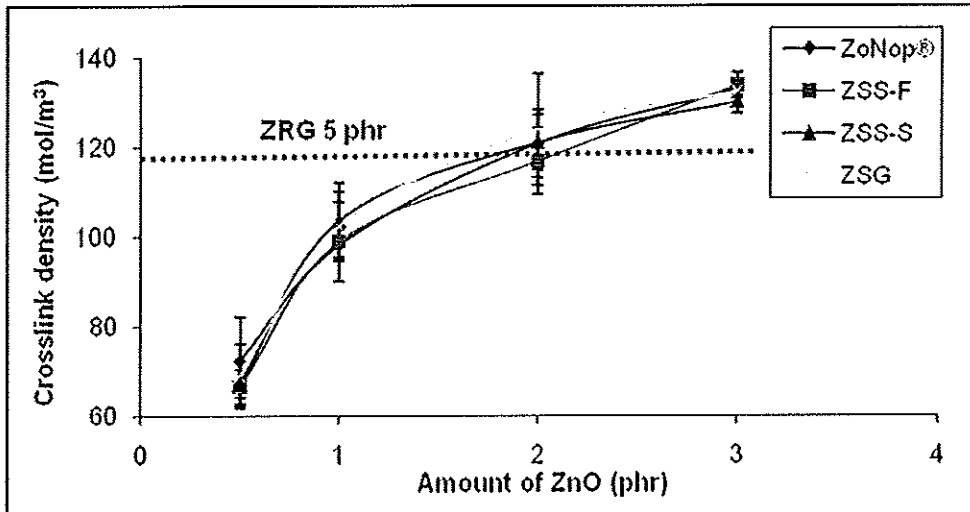
รูปที่ ค.34 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 140°C (a) ก่อนป่นแรงและ (b) หลังป่นแรง



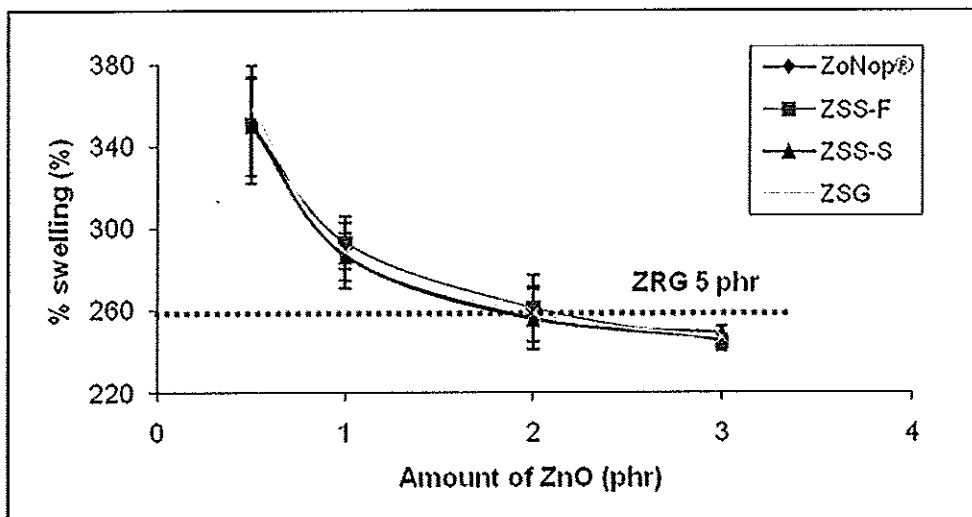
รูปที่ ค.35 ความต้านทานการฉีกขาดของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 140°C



รูปที่ ค.36 ความแข็ง (shore A) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 140°C

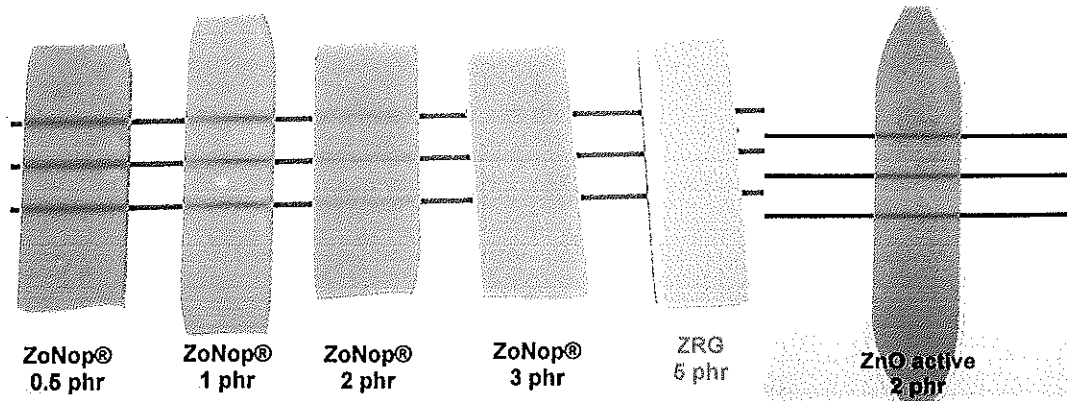


รูปที่ ค.37 ความหนาแน่นเชื่อมขวาง (crosslink density) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 140°C

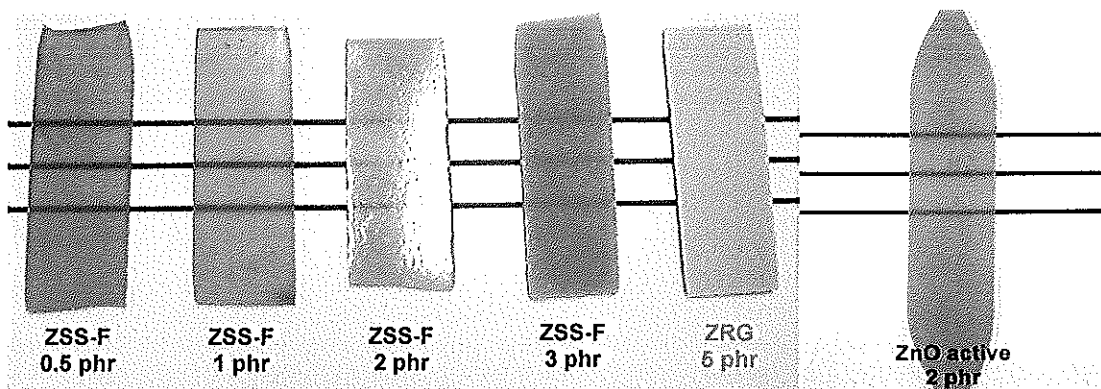


รูปที่ ค.38 ร้อยละการบวมตัว (%swelling) ของยางที่ใช้ชนิดและปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่างๆที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 140°C

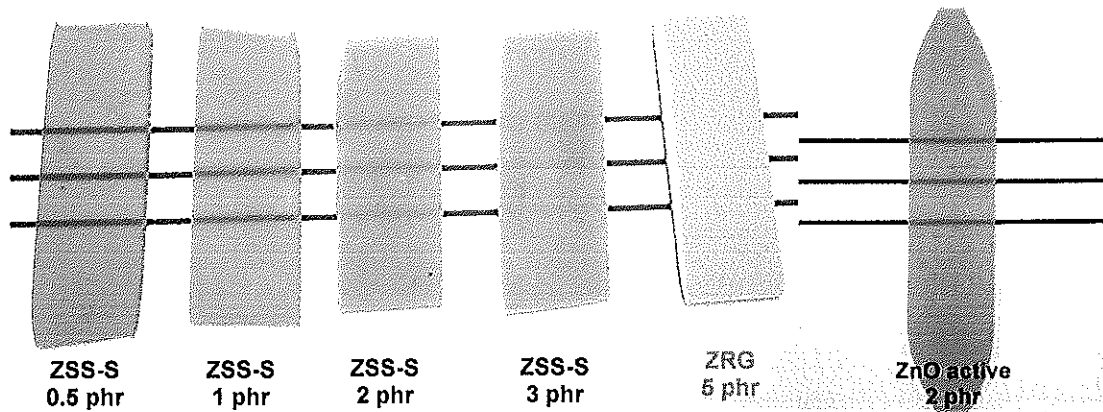




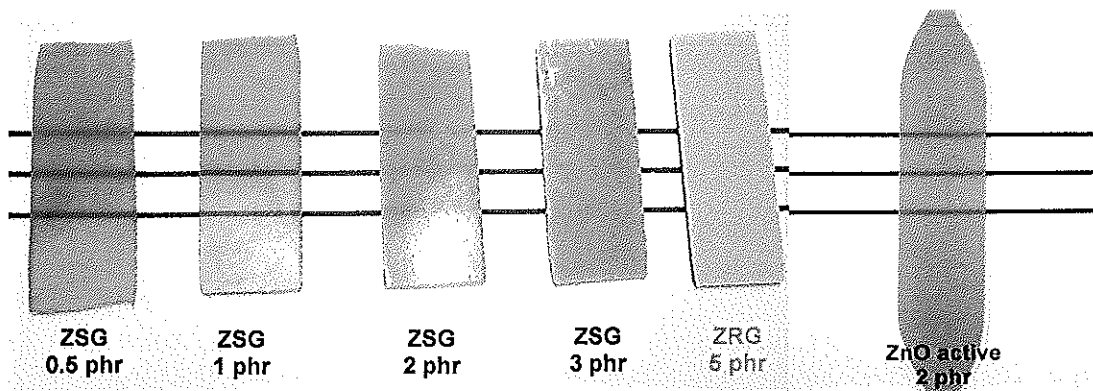
รูปที่ ค.39 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ทางการค้า (ZoNop®) ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 140°C



รูปที่ ค.40 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคคล้ายดอกไม้ (ZSS-F) ปริมาณต่างๆ เทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 140°C



รูปที่ ค.41 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสภาวะของแข็ง ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม (ZSS-S) ปริมาณต่างๆเทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 140°C



รูปที่ ค.42 ความขุ่นของยางที่ใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (ZSG) ปริมาณต่างๆเทียบกับการใช้ซิงค์ออกไซด์ปกติ (ZRG) และซิงค์ออกไซด์แอคทีฟที่อุณหภูมิวัลคาไนซ์ 140°C

## ภาคผนวก ง.

### การเตรียมอาหารเลี้ยงเชื้อและสารเคมีในการทดสอบการยับยั้งแบคทีเรีย

#### 1. การเตรียมอาหารเลี้ยงเชื้อจุลินทรีย์

##### 1.1 Nutrient agar (NA), Difco อาหาร 1 ลิตร ประกอบด้วย

Beef extract 3.0 กรัม

Peptone 5.0 กรัม

Agar 15.0 กรัม

นำส่วนประกอบทั้งหมดมาละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร ต้มให้เดือดเพื่อให้ผงวุ้นละลาย จากนั้นนำไปฆ่าเชื้อในหม้อนึ่งความดันที่อุณหภูมิ 121°C ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 15 นาที

##### 1.2 Nutrient broth (NB), Difco อาหาร 1 ลิตร ประกอบด้วย

Beef extract 3.0 กรัม

Peptone 5.0 กรัม

นำส่วนประกอบทั้งหมดมาละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปฆ่าเชื้อในหม้อนึ่งความดันที่อุณหภูมิ 121°C ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 15 นาที

##### 1.3 Mueller-Hinton Agar (MHA), Difco อาหาร 1 ลิตร ประกอบด้วย

Beef extract powder 2.0 กรัม

Acid digest of casein 17.5 กรัม

Starch 1.5 กรัม

Agar 17.0 กรัม

นำส่วนประกอบทั้งหมดมาละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร ต้มให้เดือดเพื่อให้ผงวุ้นละลาย จากนั้นนำไปฆ่าเชื้อในหม้อนึ่งความดันที่อุณหภูมิ 121°C ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 15 นาที

#### 1.4 Mueller-Hinton Broth (MHB), Difco อาหาร 1 ลิตร ประกอบด้วย

Beef extract powder 2.0 กรัม  
 Acid digest of casein 17.5 กรัม  
 Soluble starch 1.5 กรัม

นำส่วนผสมทั้งหมดมาละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปฆ่าเชื้อในหม้อนึ่งความดันที่อุณหภูมิ 121°C ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 15 นาที

#### 1.5 MacConkey Agar, MERCK อาหาร 1 ลิตร ประกอบด้วย

Peptone from casein 17.0 กรัม  
 Peptone from meat 3.0 กรัม  
 NaCl 5.0 กรัม  
 Lactose 10.0 กรัม  
 Bile salt mixture 1.5 กรัม  
 Neutral red 0.03 กรัม  
 Crystal violet 0.001 กรัม  
 Agar 13.5 กรัม

นำส่วนผสมทั้งหมดมาละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร ต้มให้เดือดเพื่อให้ผงวุ้นละลาย จากนั้นนำไปฆ่าเชื้อในหม้อนึ่งความดันที่อุณหภูมิ 121°C ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 15 นาที

#### 1.6 Mannitol salt agar (MSA), MERCK อาหาร 1 ลิตร ประกอบด้วย

Digest of casein 5.0 กรัม  
 Digest of animal tissue 5.0 กรัม  
 Beef extract 1.0 กรัม  
 D-mannitol 10.0 กรัม  
 Sodium chloride 75.0 กรัม  
 Phenol red 0.025 กรัม  
 Agar 15.0 กรัม

นำส่วนผสมทั้งหมดมาละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร ต้มให้เดือดเพื่อให้ผงวุ้นละลาย จากนั้นนำไปฆ่าเชื้อในหม้อนึ่งความดันที่อุณหภูมิ 121°C ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 15 นาที

## 2. การเตรียมสี 0.18% Resazurin

ชั่ง Resazurin 1.8 กรัมลงในน้ำกลั่นปราศจากเชื้อ 100 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน จากนั้นกรองผ่าน Millipore filter 0.45  $\mu\text{m}$  เก็บใน sterile eppendorf หุ้มด้วยกระดาษฟรอยด์ เซ็นต์ไย่น เมื่อนำมาใช้ นำมาเจือจางด้วยน้ำกลั่นปราศจากเชื้อในอัตราส่วน 1:30

## 3. การเตรียมความขุ่นมาตรฐาน McFarland standard

เตรียมโดยผสมสารละลาย 1% BaCl<sub>2</sub> ร่วมกับสารละลาย 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ดังตารางด้านล่าง

McFarland standard No.	0.5	1	2	3	4
1% Barium chloride (ml)	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4
1% Sulfuric acid (ml)	9.95	9.9	9.8	9.7	9.6
Approx. cell density ( $1 \times 10^8$ cfu/ml)	1.5	3.0	6.0	9.0	12.0
% Transmittance*	74.3	55.6	35.6	26.4	21.5
Absorbance*	0.132	0.257	0.451	0.582	0.669

\* วัดที่ความยาวคลื่น 600 nm

## 4. การเตรียมยามาตรฐานเป็น Positive control

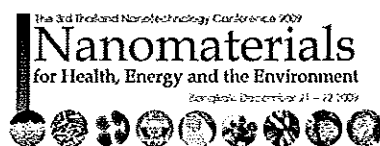
ทำการเตรียมยา Gentamicin สำหรับแบคทีเรียแกรมลบ และยา Vancomycin สำหรับแบคทีเรียแกรมบวก โดยชั่งยามา 0.0160 กรัม ละลายในน้ำกลั่นปราศจากเชื้อ แล้วนำไปกรองผ่าน Millipore filter 0.45  $\mu\text{m}$  ลงใน sterile eppendorf จะได้ยาที่มีความเข้มข้น 16 mg/ml เก็บไว้ในที่เย็น

เมื่อต้องการใช้งาน นำยาที่มีความเข้มข้น 16 mg/ml มา 4  $\mu\text{l}$  ลงในน้ำกลั่นปราศจากเชื้อ 96  $\mu\text{l}$  จะได้ยาที่มีความเข้มข้นใหม่ 0.64 mg/ml ในการใช้ทดสอบ MIC

หลุมที่	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ยา [0.64mg/ml]( $\mu\text{l}$ )	10	50	50	50	50	50	50	50	50	50	-	-
MHB ( $\mu\text{l}$ )	90	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100
Conc. ( $\mu\text{g/ml}$ )	64	32	16	8	4	2	1	0.5	0.25	0.125	-	-
MHB+ยา ( $\mu\text{l}$ )	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	-	-
Inoculum ( $\mu\text{l}$ )	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	-
Final Conc. ( $\mu\text{g/ml}$ )	32	16	8	4	2	1	0.5	0.25	0.125	0.0625	0	0

ภาคผนวก จ.

เอกสารการตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานทางวิชาการ



## REMOVAL OF DYE POLLUTANT UNDER UV LIGHT IRRADIATION BY DIFFERENT ZINC OXIDE MORPHOLOGIES

PHURIVAT JIITI-A-PORN<sup>a</sup>, SUMETHA SUWANBOON<sup>a</sup>, PONGSTON AMORNPIITOKSUK<sup>b</sup> & ORASA PATARAPAIBOOLCHAI<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, THAILAND.

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, THAILAND

### SUMMARY

Nanocrystalline ZnO powders were prepared by solid state method using different NaOH concentrations. For photocatalytic application, ZnO shows a great potential in degradation of environment pollutant. Therefore, the effect of different ZnO morphologies on photocatalytic degradation of methylene blue (MB) was investigated under UV light irradiation.

### 1. INTRODUCTION

Nowaday wastewater pollution from textile, paper and other industries contain residual dyes, which are not readily biodegradable. Adsorption and chemical coagulation are common techniques for wastewater treatment. However, these methods merely transfer dyes from the liquid to the solid phase causing secondary pollution and requiring further treatment [1].

Semiconductors (such as TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO and SiO<sub>2</sub>) have received great attention because of their potential applications in biolabels, sensors, photocatalysis and many other uses. Especially, ZnO is a semiconductor that has shown merits of high photosensitivity, non-toxic nature, low cost, and environmentally friendly features for photocatalytic application [2]. ZnO has a competitive photocatalytic activity greater in some cases than TiO<sub>2</sub>, for example, on the discoloration of Reactive Blue 19, a textile anthraquinone dye in an aqueous suspension and in the oxidation of protocatechuic acid [3]. When ZnO is irradiated with UV light of appropriate energy greater than its band gap, highly mobile electron-hole pairs can be generated. These carriers then migrate to the surface and in turn are trapped by reactants adsorbed on the surface, giving rise to powerful redox chemistry. Therefore, ZnO is of interest as a photocatalyst, especially in the degradation of environmental pollutants [4].

### 2. EXPERIMENTAL DETAILS

Zinc acetate dihydrate (0.04 mol), poly(vinylpyrrolidone) M.W.40,000 (2.67x10<sup>-4</sup> mol) and sodium hydroxide (0.08, 0.16, or 0.32 mol) were mixed in each agate mortar for 50 min at ambient temperature. The mixture was then added into a conical flask contained distilled water of 200 ml and finally sonicated for 1 h. The as-products were washed, filtered with distilled water until the water is neutral. The as-products were dried at 60 °C and calcinated in air at 600 °C for 1 h. For photocatalytic activity, 150 mg of ZnO powders with different morphology was dispersed in a 150 ml of MB (1x10<sup>-5</sup> M). The suspensions were magnetically stirred in the dark for 30 min to ensure the establishment of adsorption/desorption equilibrium of MB on the sample surface. The suspensions were then irradiated and 3 ml of the suspensions was collected at given intervals for measuring the absorbance by UV spectrophotometer.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 XRD analysis

XRD patterns of calcined ZnO powders were presented in Fig.1. All of the diffraction peaks are in accordance with the standard hexagonal phase ZnO (JCPDS Card No.36-1451) with lattice parameters:  $a = 0.3252$  nm and  $c = 0.5215$  nm. The crystallite size was calculated using the following Scherrer's equation:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

where  $D$  is the average crystallite size,  $\lambda$  is the x-ray wavelength,  $\theta$  is the Bragg angle and  $\beta$  is the broadening of the diffraction line measured at half the line maximum intensity.

The crystallite sizes were 42, 37 and 35 nm when 0.08, 0.16 and 0.32 mol NaOH were used, respectively.

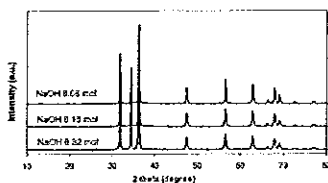


Fig.1 X-ray diffraction patterns of nanocrystalline ZnO powders with different NaOH concentrations.

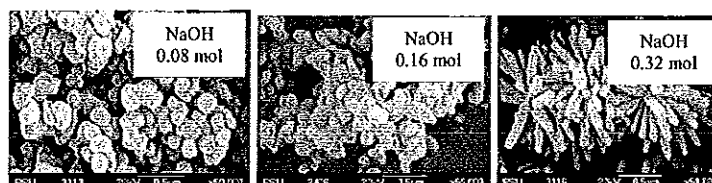


Fig.2 SEM images of nanocrystalline ZnO powders.

### 3.2 Morphological study

Fig.2 shows the SEM images of nanocrystalline ZnO powders at different NaOH concentrations. It was evident that the morphology of ZnO powders changed from spherical (with an average particle size 131 nm) to a uniform flower-like (with an average diameter 110 nm) when NaOH concentration was increased from 0.16 to 0.32 mol.

### 3.3 Optical Properties

Transmittance was measured as a function of wavelength in a range of 200-800 nm. The fundamental absorption may be due either to allow a direct band gap or direct interband transition described by the well know relation as reported in [5].

The band gap is obtained by extrapolation from linear part of a curve of  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  (Fig.3). The values of a direct band gap were about 3.135, 3.028 and 2.966 eV at 0.08, 0.16 and 0.32 mol NaOH, respectively.

### 3.4 Photocatalytic activity

Fig.4 shows the variation of photodegradation activity ( $C/C_0$ ) of methylene blue (MB) using different nanocrystalline ZnO morphologies under a UV irradiation for 240 min. The results indicated that the efficiency of MB pollutant removal for spherical ZnO powders was higher than about four times that of flower-shaped.

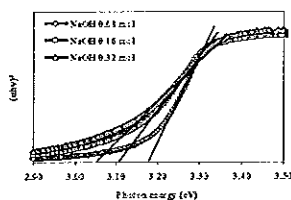


Fig.3 The curves of  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  NaOH with different NaOH concentrations.

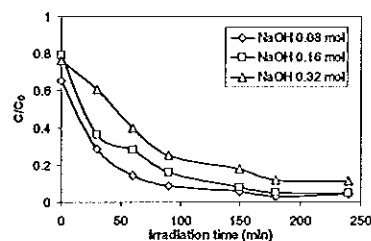


Fig.4 Variation of removal MB with different concentrations in photocatalytic activity.

## 4. CONCLUSIONS

In summary, nanocrystalline ZnO powders have been successfully synthesized by solid state method. The results showed that the morphology of nanocrystalline ZnO powders changed from spherical to flower-like shape when NaOH concentration was increased. The particle size of nanocrystalline ZnO powders was in a range of 110-130 nm and the bandgap value varied in a range of 2.966-3.135 eV depending upon its shape. The photocatalytic degradation of MB was investigated under a UV light irradiation using various shapes of nanocrystalline ZnO powders. The efficiency of MB pollutant removal for spherical ZnO powder was higher than about four times that of flower-shaped ZnO powder.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by The Thailand Research Fund (TRF). The author also would like to acknowledge the Faculty of Science, Prince of Songkla University for RA scholarship.

## REFERENCE

1. S. Chakrabarti and B. K. Dutta, *Journal of Hazardous Materials* B112 (2004), 269-278
2. G. Liu, G. Li, X. Qiu and L. Li, *Journal of Alloys and Compounds* 481 (2009), 492-497
3. G. T. Delgado, C.I. Z. Romero, S.A. M. Hernández, R. C. Pérez and O. Z. Angel, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009), 55-59
4. S. Park, H.J. Park, K. Yoo, J.H. Lee and J.C. Lee, *Colloids and Surfaces A: Eng. Aspects* 300 (2007), 30-34
5. S. Suwanboon, *ScienceAsia* 34 (2008), 031-034



## Effect of particles size and morphology of ZnO on natural rubber properties

Orasa Patarapaiboolchai<sup>1</sup>, Phuriwat Jitti-a-pom<sup>1</sup>, Sumetha Suwanboon<sup>1</sup>

Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University,  
Hatyai, Songkhla, 90112, Thailand,

<sup>1</sup> Phone: 0-7428-8199; Fax: 0-7444-6925 E-mail: orasa.p@psu.ac.th

### Abstract

Zinc oxide (ZnO) nanoflowers were synthesized by solid state method. The products were characterized by SEM shown as flowers-like, XRD and surface area studies showed that the synthesized zinc oxide had particle size about 135 nm and surface area about 3.5m<sup>2</sup>/g. This nano ZnO was used to evaluate possibility in reducing zinc oxide level in natural rubber compound. The cure characteristic, thermal and mechanical properties were compared with those containing conventional rubber grade and commercial nanoparticles ZnO. It was found that a minimum dosage of nanoflowers zinc oxide (0.5 phr) was enough to give equivalent curing and mechanical properties compared to commercial ZnO (5 phr) almost ten times in natural rubber.

### Introduction

In recently year, much effort had been focused on controlling the size and morphology of zinc oxide since these parameters are believed to be key role in identification their physical properties [1]. ZnO is an important inorganic material used in rubber compound as a cost effective cure activator for sulphur vulcanization of natural and synthetic rubbers and as curing agent for some elastomer like neoprene. ZnO nanoparticles had been studied in some rubbers such as XNBR [2], CR [3], IR [4], SBR [5] and NR blend BR [6] and none in only NR. In addition, ZnO nanoflower can be synthesized by solid state method. Hence, this aim of this research is to prepare ZnO nanoflowers and evaluate possibility in reducing zinc oxide content in natural rubber in order to obtain not only improvement mechanical properties of rubber but also a lower metal oxide contaminate to environmental.

### Experimental

#### Synthesis of ZnO nanoflower

Zinc acetate dehydrate (0.04 mol) and sodium hydroxide (0.32 mol) were mixed in agate mortar for 50 min at ambient temperature. The mixture was then added into a conical flask contained distilled water of 200 ml and finally sonicated for 1 h. The as-products were washed, filtered with distilled water until neutral. Then it was dried at 60 °C and calcinated at 600 °C for 1 h.

#### Preparation of rubber compounds

Natural rubber (STR 5L was purchased from local area. Other ingredients were purchased from Polymer innovation Co.Ltd. Thailand. Conventional rubber grade ZnO and commercial nanoparticles ZnO (ZoNop®) were used for comparison with ZnO nanoflower. All the compounds were prepared by mixing in a two-roll mill at a friction ratio of 1:1.22 used formulations in Table 1.

### Results and discussion

#### 1. Characterization of ZnO nanoflowers

#### XRD analysis

All of the ZnO diffraction peaks by XRD patterns are in accordance with the standard hexagonal phase ZnO (JCPDS Card No.36-1451). The crystallite size was calculated follow the Scherer's equation with lattice parameters about: a = 0.3252 nm and c = 0.5215 nm.

Table 1 Formulation and compound designation

Ingredients	ZRG	ZN	ZF
NR (STR 5L)	100	100	100
Sulphur	2	2	2
MBT	0.75	0.75	0.75
DPG	0.75	0.75	0.75
TMTD	0.5	0.5	0.5
Stearic acid	1	1	1
Wingstay L	1	1	1
ZnO	5 Rubber grade	Vary1-3 ZoNop®	Vary1-3 Nano flowers

#### Morphological study

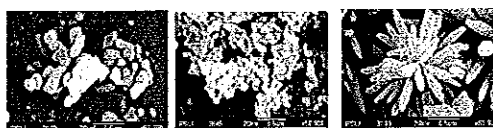


Fig.1 The SEM images of various ZnO powders

Table 2 Properties of different types of ZnO.

Type of ZnO	Crystallite size (nm)	Particles Size (nm)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
ZRG	54.01	304	4.301
ZoNop®	61.93	88	11.902
ZF	36.65	135	3.474

The SEM images of ZnO powders were shown in Fig.1. It was evident that the morphology of ZnO powders for rubber grade is heterogeneous particles size with an average 304 nm (Table 2), and small surface area due to its synthesized method containing higher impurity at the starting material. While, ZoNop® is homogenous spherical shape, particles size with an average 135 nm, and large surface area since it was synthesized by spray pyrolysis method which a powerful technique to synthesize a wide variety of high purity, chemically homogeneous metal oxide. ZnO nanoflower is homogenous flowers shape which average particles size with about 135 nm and smallest crystallite size compared to other ZnO.

#### 2. Characterization of rubber compounds

##### The cure characteristics

Cure characteristics were studied using a Moving Die Rheometer (MDR 2000). Samples (~4.5 g) were tested at the vulcanization temperature 150 °C. The scorch time are observed to improve by 13-19% for NR-ZN and 17-25% for NR-ZF when used less than 3 phr in comparison with 5 phr for NR-ZRG. Moreover, the optimum cure time shows an improvement by 18-28% for NR-ZN and 24-30% for NR-ZF when used less than 2 phr in comparison with 5phr for NR-ZRG. As shown in Table 3.

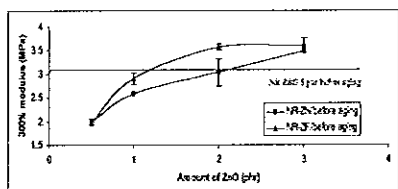
**Table 3** The cure characteristics with difference type and amount of ZnO.

Amount of ZnO (phr)	TS2 (sec)		TC90 (sec)	
	NR-ZN	NR-ZF	NR-ZN	NR-ZF
0,5	71±0.71	68±1.41	79±1.41	77±2.12
1	68±0.71	63±0.00	89±2.12	80±3.53
2	73±1.06	67±0.35	91±0.71	84±2.12
3	72±0.00	69±1.06	127±1.41	120±0.00

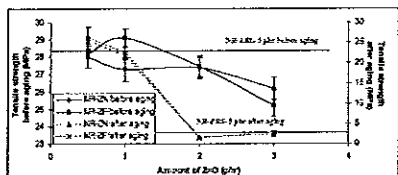
Note: TS2 and TC90 of NR-ZRG were 84±1.06 and 111±2.12 second, respectively.

**Mechanical properties**

The mechanical properties such as 300% modulus (Fig.2), tensile strength (Fig.3) and elongation at break (Fig.4) were tested with the extension rate at 500 mm/min. For thermal ageing specimens were accelerated in a gear oven at 70 °C for 168 h. It was found that 300% modulus increases with increase in ZnO contents. Furthermore, at same content of ZN and ZF give similar 300% modulus; however both NR-ZN and NR-ZF provide higher 300% modulus than NR-ZRG 5 phr when loaded over 1 phr.



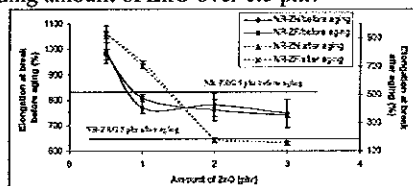
**Fig.2** 300% modulus versus amount of ZnO for NR-ZN and NR-ZF



**Fig.3** Tensile strength versus amount of ZnO for NR-ZN and NR-ZF.

Tensile strength of NR-ZN and NR-ZF is not significant different at same content of ZnO, except at 1 phr loaded. When ZnO content is increased over 0.5 phr for ZN and 1 phr for ZF, the tensile strength is decreased. In addition, the thermal aging of NR-ZN and NR-ZF compound decrease rapidly with increase ZnO content over 1 phr. Elongation at break is decreased with increasing amount of ZnO loaded, and is observed to improve for NR-ZN and NR-ZF when used less than 1 phr in comparison with 5 phr for NR-ZRG. While the

thermal aging was decreased rapidly when was loading amount of ZnO over 0.5 phr.



**Fig.4** %Elongation at break versus amount of ZnO for NR-ZN and NR-ZF.

**Thermal degradation analysis**

Approximately 10 mg of sample was heated from ambient temperature to 600°C at a rate of 10 °C/min in flowing rate 60 ml/min of nitrogen.

**Table 4** Types and ZnO filled rubber content on weight loss and residual

Amount of ZnO (phr)	Decomposition temperature (°C)					
	d <sub>10</sub>			Residual (%)		
	ZN	ZF	ZRG	ZN	ZF	ZRG
0,5	339	339	-	1.54	1.65	-
1	342	345	-	2.14	2.09	-
5	-	-	342	-	-	6.33

It was found that decomposition temperatures at 10% of initial weight loss was shifted into higher range in both higher amount and morphology and apparently improve the char yield (Table 4). d<sub>10</sub> of ZF tend to have higher shift than ZN at same content and ZRG even at higher content.

**Conclusion**

In summary, nanoflowers ZnO powders have been successfully synthesized by solid state method. Both particles size and morphology of zinc oxide have effect on mechanical and thermal properties of NR compounds. The smaller particle sizes the better mechanical and thermal properties. When amount of nano-ZnO (ZN and ZF) less than 1 phr was enough to give equivalent curing and mechanical properties compared to one containing 5 phr of conventional rubber grade ZnO in natural rubber.

**Acknowledgment**

This work was financially supported by The Thailand Research Fund (TRF, No. RDG 5250064). The author also would like to acknowledge the Faculty of Science, Graduated school, Prince of Songkla University.

**References**

- [1] Alivisator, A. P., Science 271(1996) 933.
- [2] Sahoo, S, Bhowmick, A. K. J. Appl Polym Sci 106, 3077-3083 (2007)
- [3] Sabura, P.M., et.al., Journal of Polymeric Materials, 57, 1083-1094 (2008)
- [4] Pysklo, L., et.al., W. On-line Journal of E-MRS Fall Meeting 2006.
- [5] Wang J. and Chen, Y., Journal of Applied Polymer Science, 101, 922-930 (2006)

## Defects and the optical band gap of ZnO nanoparticles prepared by a grinding method

Phuriwat Jitti-a-porn<sup>a</sup>, Sumetha Suwanboon<sup>a,\*</sup>, Pongsaton Amornpitoksuk<sup>b</sup> and Orasa Patarapaiboolchai<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112, Thailand

<sup>b</sup>Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112, Thailand

Zinc oxide (ZnO) nanoparticles with different sizes and shapes were prepared by a grinding method. Phase identification was carried out by XRD, the results showed that all samples exhibited a wurtzite structure. The particle shapes were determined by SEM. A spherical structure changed to a flower shape when the OH<sup>-</sup> concentration increased. The optical band gap was evaluated by measurements of the optical absorption with a UV-Vis spectrophotometer. The optical band gap was dependent strongly on the defect concentration in the ZnO. In this study, the presence of the flower-like structure gave rise to a reduction of the optical band gap due to the increase of oxygen vacancies that could be confirmed by the EPR measurements.

**Key words:** Grinding method, ZnO, Optical properties, Defects, EPR.

### Introduction

Owing to a wide band gap (3.37 eV) and a large exciton binding energy (60 meV), ZnO materials have received considerable attention for many applications such as rubber additives [1], gas sensors [2], optical devices [3] and antimicrobials [4]. These broad applications of ZnO materials depend mainly upon their microstructures, for example; crystallite size, particle size, orientation and shape. To obtain an appropriate microstructure, the most recent challenging research is to produce small sized ZnO particles, with few agglomerates and also a narrow size distribution. At present, ZnO nanoparticles with different sizes and shapes can be prepared by hydrothermal [5], decomposition [6], precipitation [7] and grinding methods [2]. It is not only the method of synthesis, but also the presence of a capping agent that can affect the particle size and shape. A number of capping agents have been investigating, for example, polyvinylpyrrolidone (PVP) [8], triethanolamine (TEA) [9], monoethanolamine (MEA) [10], cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) [2] and polyethylene glycol (PEG) [11]. To date, there have been few reports that deal with the effect of CTAB on the preparation of ZnO nanoparticles by a grinding method, but there have been no reports that present the effect of PVP on controlling the morphology of ZnO nanoparticles. Sun *et al.* [2] could prepare ZnO nanorods with the assistance of CTAB. The as-prepared ZnO nanorods had a diameter of about 10-30 nm and lengths of 150-250 nm. In this study,

the preparation of ZnO nanoparticles with different sizes and shapes through a grinding method but using CTAB and PVP as capping agents is reported. We report the influence of both PVP and CTAB, because PVP is a cheap, bioclean, biocompatible reagent and it has excellent adsorption ability [12] whereas CTAB has many advantages such as having a very low content of impurities and is easily made into a clear, and biodegradable solution and reagent. Moreover, this method is convenient, environmentally friendly, inexpensive and efficient. Therefore, it is an appropriate way to fabricate many nanoscale devices with a low cost.

### Experimental

#### Materials

The entire starting reagents; zinc acetate dihydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Fluka), sodium hydroxide (NaOH, Carlo Erba), polyvinylpyrrolidone (PVP) ( $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ , PVP K 30, Fluka) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ( $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , Fluka) were used as received.

#### Grinding method

In a typical synthesis, 3.2, 6.4 and 12.8 g (0.08, 0.16 and 0.32 mol) NaOH were ground for 10 minutes each in a mortar and 8.78 g (0.04 mol)  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was then added to the previously ground NaOH paste. After the mixtures were ground for 50 minutes, they were washed with 200 ml of distilled water in an ultrasonic bath. The samples obtained were filtered and washed again with acetone and finally dried at 60 °C for 1 h before calcining at 600 °C for 1 h in air.

In order to investigate the effect of the capping agents, 10.6667 g (0.267 mmol) PVP or 7.2892 g (0.02 mol) CTAB

\*Corresponding author:  
Tel : +66-74-28-8250  
Fax: +66-74-28-8395  
E-mail: sssuwanboon@yahoo.com

were ground with 0.08, 0.16 and 0.32 mol NaOH paste before adding 8.78 g (0.04 mol)  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  for each experiment and prepared as above.

### Characterization

The crystal structure of all calcined ZnO nanoparticles were investigated using an X-ray diffractometer (XRD, X'Pert MPD, Philips). The shape and size of the ZnO nanoparticles were determined with a scanning electron microscope (SEM, JSM-5800 LV, JOEL). The optical absorption spectra were recorded on a UV-Vis spectrophotometer (UV-2401, Shimadzu). The defect characteristic of the ZnO nanoparticles was examined by electron paramagnetic resonance (EPR) at the X band (9.8 GHz) (Bruker E 500 CW spectrometer).

## Results and Discussion

### Structural properties

Fig. 1 shows the XRD patterns of ZnO nanoparticles prepared by grinding using various conditions. The diffraction peaks of all samples were identified as having a hexagonal

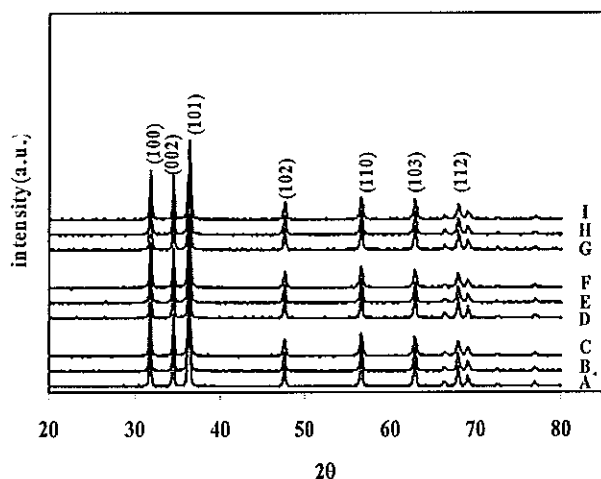


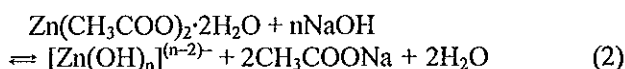
Fig. 1. XRD patterns of ZnO samples prepared using various conditions.

onal or wurzite structure in accordance with the JCPDS Card no. 36-1451. It was obvious that there were no extra peaks of a secondary phase such as  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  appearing in the diffraction patterns. Therefore, it could be said that only a single ZnO phase formed after calcining the samples in air at 600 °C for 1 h. By applying the Debye-Scherrer formula [7], the average crystallite size ( $D$ ) was obtained by measurement of the broadening of the diffraction lines:

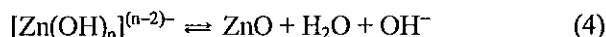
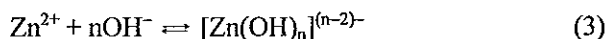
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

where  $\lambda$  is the wavelength of  $\text{CuK}\alpha$  radiation (1.5406 Å),  $\beta$  is the full-width at half-maximum of the peaks and  $\theta$  is the Bragg angle corresponding to the peaks in the XRD patterns. The crystallite size of ZnO nanoparticles as a function of NaOH concentration is presented in Table 1.

Under the experimental condition investigated, the precursor used ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) was in a crystalline form and contained hydration water. Furthermore, NaOH also contains small quantities of water which are sufficient to act as a solvent, also it was found that the precursors ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and NaOH) possess hydroscopicity. Upon grinding the precursors and as the reaction progresses, this water is released from the crystals and it becomes available to act as a solvent. Thus, the reaction involving the formation of ZnO particles could be expressed as follows:



or



For each of the systems, the crystallite size of ZnO particles decreased as a function of NaOH or  $\text{OH}^-$  concentration. It is well-known that the formation of crystals involves a nucleation and a growth process. Particles of a smaller size are usually obtained when the rate of nucleation is

Table 1. Information on the ZnO nanoparticles prepared under various conditions

code	NaOH (mole)	capping agent (mole)		crystallite size (nm)	$E_g$ (eV)	$E_0$	particle shape
		PVP	CTAB				
A	0.08	-	-	41	3.226	0.086	spherical
B	0.16	-	-	39	3.200	0.101	spherical
C	0.32	-	-	37	3.149	0.148	flower
D	0.08	$2.67 \times 10^{-4}$	-	40	3.230	0.084	spherical
E	0.16	$2.67 \times 10^{-4}$	-	38	3.201	0.115	spherical + small rod
F	0.32	$2.67 \times 10^{-4}$	-	36	3.176	0.161	flower
G	0.08	-	0.02	39	3.230	0.077	spherical
H	0.16	-	0.02	38	3.204	0.118	spherical + small rod
I	0.32	-	0.02	36	3.182	0.158	flower

faster than that of their growth. In this study, more ZnO nuclei could be formed more quickly as the  $\text{OH}^-$  concentration was increased, giving rise to the formation of smaller crystallite sizes.

The effects of PVP and CTAB, were to produce a smaller crystallite size at the same amount of  $\text{OH}^-$  concentration used. This is because CTAB and PVP could adsorb onto the surface of the ZnO particles and could thus inhibit the diffusion of growth species from the surrounding solute atoms onto the surface of the growing particles (diffusion-limited growth). So, the growth rate of the ZnO crystals was inhibited [8].

It is well-known that the interaction between the surface of solid particles and capping agent are significantly dependent upon the surface chemistry of the solid, the type of capping agent, the type and concentration of precursors, solvent and temperature. For this reason, different particle shapes occurred when different NaOH concentrations were utilized. It was observed that the spherical-like particles changed to a flower-like shape when the NaOH concentration was increased. Based on the reactions involved, the  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  species with different rates of growth for planes was found to be formed as  $v_{(0001)} > v_{(\bar{1}010)} > v_{(\bar{1}011)} > v_{(000\bar{1})}$  and acted as a growth unit under a strong alkaline solution or high  $\text{OH}^-$  concentration. Therefore, the particles preferred to grow along the  $c$ -axis due to its highest growth velocity [13]. In contrast, the  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  species acted as a growth unit at low  $\text{OH}^-$  concentration. In this case, the growth rate along the (0001) plane of the ZnO nuclei is much slower than that of the other planes [14]. Thus, producing the spherical-like shape as shown in Fig. 2.

### Optical properties

It is well-known that UV absorption is related to the electronic transition from filled valence states to empty conduction states. Therefore, the optical band gap can be defined as the difference between the valence band and conduction band in momentum space. The optical band gap is dependent upon the particle shape, particle size and defect concentration in the crystal. Therefore, the optical band gap of all samples was estimated from the well-known relationship for a transition [15]:

$$\alpha E = A(E - E_g)^{n/2} \quad (5)$$

where  $E (= hc/\lambda)$  is the photon energy,  $\alpha$  is an absorption coefficient,  $A$  is a constant and  $n = 1$  (due to the ZnO being a direct transition).

Fig. 3(a) shows the extrapolation of the straight line down to  $\alpha E = 0$  (where  $E = E_g$ ) for all samples with the results shown in Table 1. It has been observed that the optical band gap of ZnO nanoparticles decreased or shifted to a higher wavelength as a function of NaOH concentration in each system even though their crystallite size decreased. In this study, the reduction of the  $E_g$  values or red-shift in the band gap could be explained by the enhancement of oxygen vacancies [16, 17] that were created in large numbers

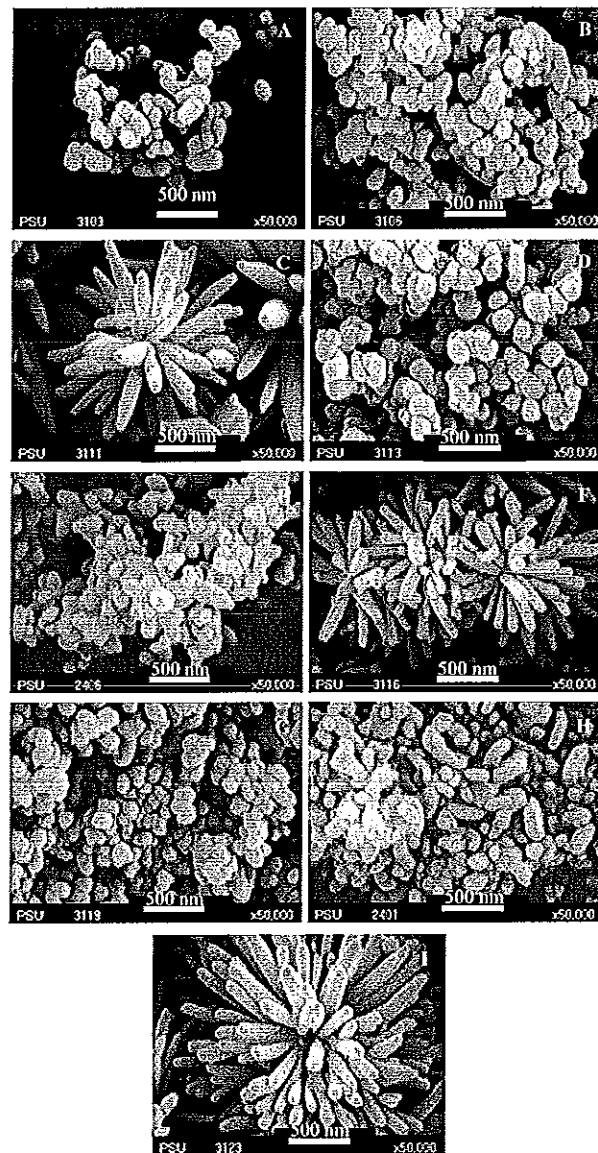


Fig. 2. SEM images of ZnO nanoparticles prepared under various conditions (see Table 1 for specimen codes).

in the calcined ZnO nanoparticles. It is to be noted that the defects or the nature of the disorder in the system brought about a localized energy level inside the band gap or discrete states. This is well-known as the band tailing effect [18]. In general, the absorption coefficient just below the band edge ( $E < E_g$ ) should vary exponentially with the photon energy according to the relationship:

$$\alpha E = \alpha_0 \exp(E/E_0) \quad (6)$$

where  $\alpha_0$  is a constant and  $E_0$  is an empirical parameter depending on the defect concentration, temperature and the structural disorder. The  $E_0$  could be evaluated from the reciprocal of the slope of the linear part from the  $\ln(\alpha)$  vs.  $E$  curve ( $E < E_g$ ) as presented in Fig. 3(b). The red-shift in the band gap is caused by the increase of  $E_0$  as presented in Table 1 owing to the increase of oxygen vacancies.

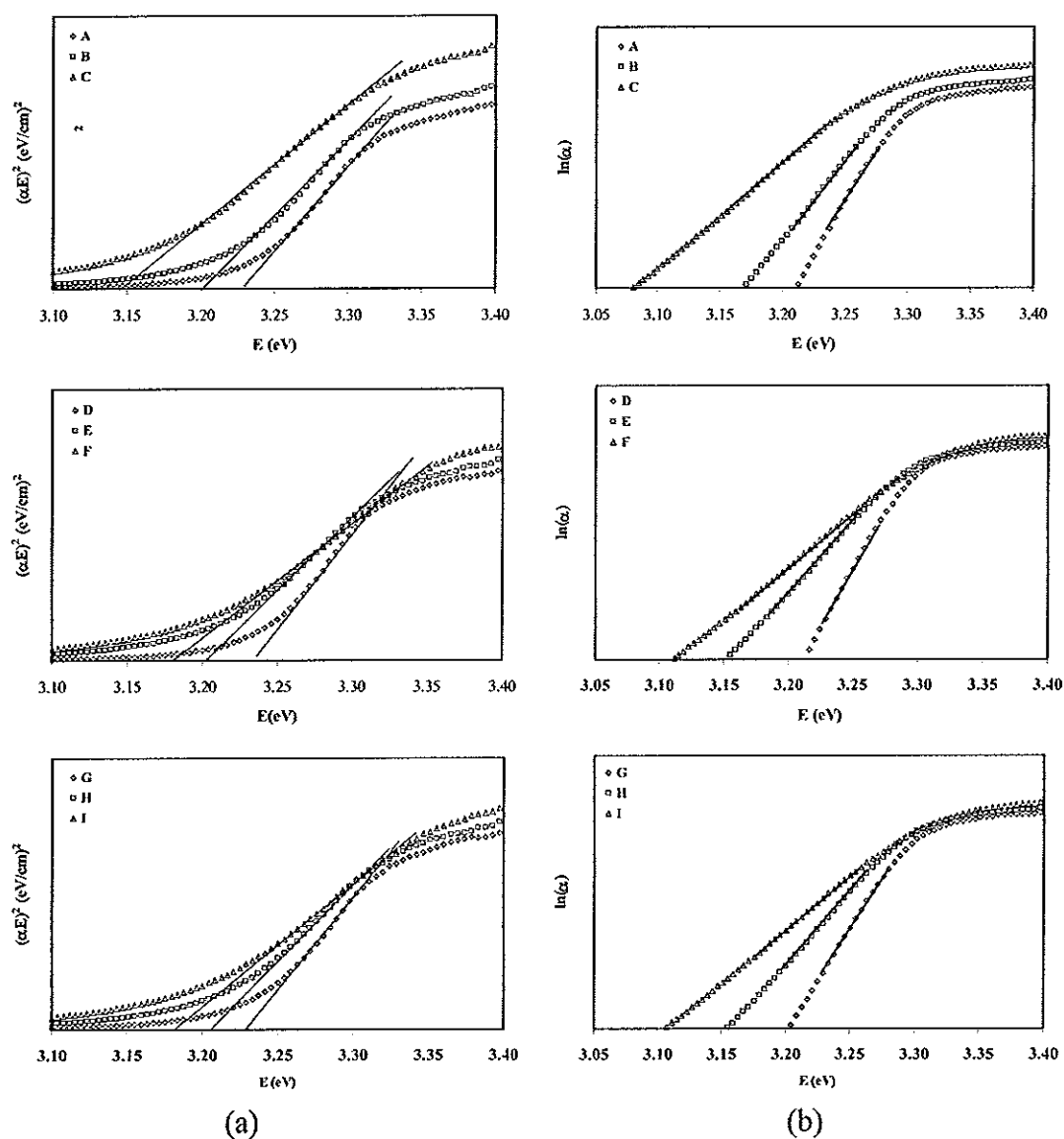


Fig. 3. (a) Evolution of the  $(\alpha E)^2$  vs.  $E$  curves and (b) plots of  $\ln(\alpha)$  vs.  $E$  of all ZnO Samples (see table 1 for specimen codes).

Electron paramagnetic resonance (EPR) measurements were used to investigate the paramagnetic defects in materials. The first-order differential EPR spectrum of a calcined ZnO nanoparticle is presented in Fig. 4.

The EPR spectrum shows a single sharp line at a Landé factor  $g \sim 1.9592$ . This resonance signal was attributed to the singly ionized oxygen vacancy ( $V_{O}^+$ ) defects [19]. Moreover, the presence of the oxygen vacancies was also evident from the expansion of the  $c$ -axis parameter from 5.2199 to 5.2220 and 5.2241 Å when the particle shape of ZnO was altered from being spherical to a mixed spherical-like and small rod-like and to a flower-like shape, respectively [17]. Therefore, it could be summarized that the flower-like structure prepared by the grinding method produced a higher oxygen vacancy concentration than that of the spherical-like shape, giving rise to a reduction in the band gap as mentioned in the previously.

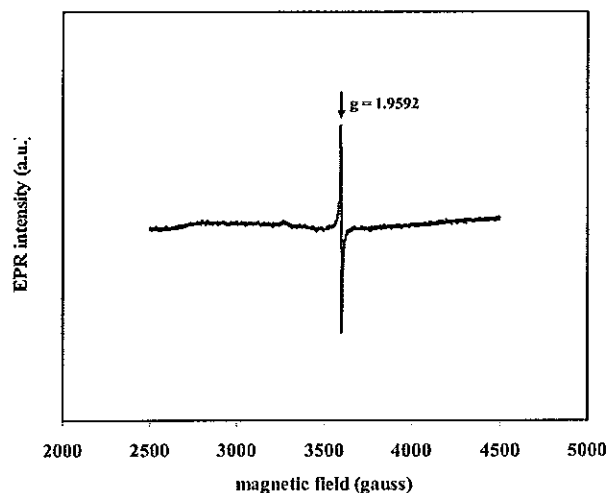


Fig. 4. EPR signal of sample I.

## Conclusions

ZnO nanoparticles prepared by a grinding method produced a hexagonal or wurtzite structure. The shape of the ZnO nanoparticles changed from being spherical to a flower-like structure when the NaOH concentration was increased. The crystallite size of the ZnO decreased as a function of the NaOH concentration and the crystallite size also decreased further when PVP or CTAB was added as a capping agent at the same NaOH concentration. The optical band gap was reduced when the small rod and flower-like structures formed because of the increase of oxygen vacancies in the crystal.

## Acknowledgements

The authors wish to thank the Thailand Research Fund (TRF) for financial support under the contact number RDG 5250064. Faculty of Science, Prince of Songkla University for a research assistant scholarship (2009), the Center for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Commission on Higher Education, Ministry of Education and we would like to thank Dr. Brian Hodgson for English corrections.

## References

1. S. Sahoo and A.K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.* 106[5] (2007) 3077-3083.
2. Z.P. Sun, L. Liu, L. Zhang and D.Z. Jia, *Nanotechnology*. 17[9] (2006) 2266-2270.
3. C.W. Nahm, *Ceram. Int.* 35[2] (2009) 541-546.
4. L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Povey and D. York, *J. Nanopart. Res.* 9 (2007) 479-489.
5. F. Li, L. Hu, Z. Li and X. Huang, *J. Alloys Compd.* 465[1-2] (2008) L14-L19.
6. F. Rataboul, C. Nayral, M.J. Casanove, A. Maisonnat and B. Chaudret, *J. Organomet. Chem.* 643-644 (2002) 307-312.
7. S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Haidoux and J.C. Tedenac, *J. Alloys Compd.* 462[1-2] (2008) 335-339.
8. S. Suwanboon, *ScienceAsia*. 34[1] (2008) 31-34.
9. A. Kajbafvala, M.R. Shayegh, M. Mazloumi, S. Zanganeh, A. Lak, M.S. Mohajerani and S.K. Sadmezhaad, *J. Alloys Compd.* 469[1-2] (2009) 293-297.
10. S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu and J. Cui, *Physica E*. 41[1] (2008) 96-100.
11. M. Bitenc and Z.C. Orel, *Mater. Res. Bull.* 44[2] (2009) 381-387.
12. J. Zhang, H. Liu, Z. Wang and N. Ming, *J. Cryst. Growth*. 310[11] (2008) 2848-2853.
13. J. Liu and X. Huang, *J. Solid State Chem.* 179[3] (2006) 843-848.
14. Q. Ahsanulhaq, J.H. Kim, N.K. Reddy and Y.B. Hahn, *J. Ind. Eng. Chem.* 14[5] (2008) 578-583.
15. S. Dutta, S. Chattopadhyay, A. Sarkar, M. Chakrabarti, D. Sanyal and D. Jana, *Prog. Mater. Sci.* 54[1] (2008) 89-136.
16. S. Dutta, S. Chattopadhyay and D. Jana, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) DOI: 10.1063/1.2401311.
17. S. Dutta, M. Chakrabarti, S. Chattopadhyay and D. Jana, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) DOI: 10.1063/1.2035308.
18. S. Dutta, S. Chattopadhyay, M. Sutradhar, A. Sarkar, M. Chakrabarti, D. Sanyal and D. Jana, *J. Phys: Condens. Matter*. 19 (2007) DOI: 10.1088/0953-8984/19/23/236218.
19. N.O. Dantas, L. Damigo, F. Qu, R. Silva, P.P.C. Sartoratto, K.L. Miranda, E.C. Vilela, F. Pelegrini and P.C. Morais, *J. Non-Cryst. Solids*. 354[42-44] (2008) 4727-4729.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นายภูริวัฒน์ จิตติอาภรณ์	
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5210220059	
วุฒิการศึกษา		
วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตรบัณฑิต (วิทยาศาสตรโพลีเมอร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2551

## ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

ทุนสนับสนุนนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาเป็นผู้ช่วยนักวิจัย (Research Assistant) พ.ศ.2552  
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
ทุนโครงการวิจัยขนาดกลางเรื่องยางพารา (MPR) สกว. สัญญาเลขที่ 52500064

## การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

- 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 3<sup>rd</sup> 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 12<sup>th</sup> International Seminar on Elastomers, 8-11 March 2010 Cha-am, Thailand, pp.92-93
- 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.